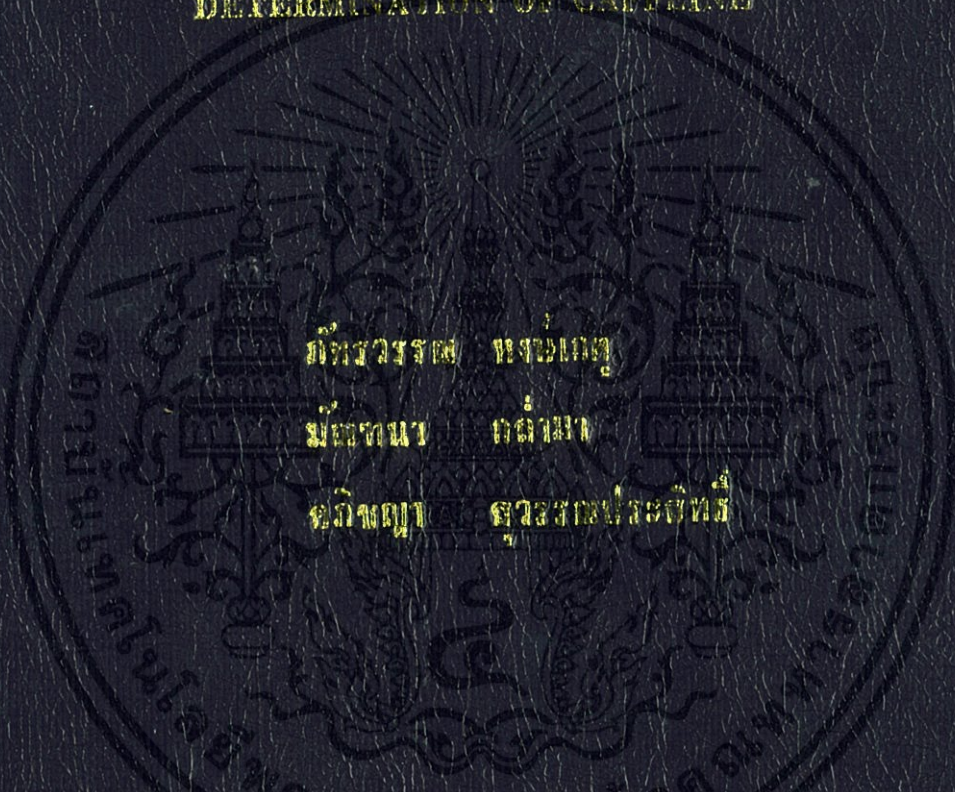


การปรับปรุงขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตไฮดรอกซีฟลูออไรด์ร่วมกับทังสเตน  
บนขั้วไฟฟ้าทองคำเคลือบด้วยออกไซด์ โดยวิธีโวลแทมเมตรีสำหรับวิเคราะห์แคปไซซิน

ZrO<sub>2</sub> /PANI NANOCOMPOSITE MODIFIED FLUORINE DOPED TIN  
OXIDE ELECTRODE AS VOLTAMMETRIC SENSOR FOR  
DETERMINATION OF CAPSAICIN



ภัทรวรรณ ทองเบญจ  
มีธนาภา ก่อแก้ว  
อภิญญา สุวรรณประสิทธิ์

โครงการที่เสนอเป็นส่วนหนึ่งของงานวิทยานิพนธ์ระดับปริญญาตรี  
สาขาวิชาเคมีอุตสาหกรรม  
คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ปีการศึกษา 2556

การปรับปรุงขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตเซอร์โคเนียมออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีน  
บนขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ โดยวิธีโวลแทมเมตรีสำหรับศึกษาคาเฟอีน

**ZrO<sub>2</sub>/PANI NANOCOMPOSITE MODIFIED FLUORINE DOPED TIN  
OXIDE ELECTRODE AS VOLTAMMETRIC SENSOR FOR  
DETERMINATION OF CAFFEINE**



โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีอุตสาหกรรม

คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ปีการศึกษา 2556

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

**ZrO<sub>2</sub>/PANI NANOCOMPOSITE MODIFIED FLUORINE DOPED TIN  
OXIDE ELECTRODE AS VOLTAMMETRIC SENSOR FOR  
DETERMINATION OF CAFFEINE**



**A SPECIAL PROJECT SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT  
OF THE REQUIRMENT FOR THE DEGREE OF BACHELOR OF SCIENCE  
IN MAJOR OF INDUSTRIAL CHEMISTRY**

**FACULTY OF SCIENCE**

**KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG**

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ACADEMIC YEAR 2013  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อโครงการพิเศษ การปรับปรุงขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตเซอร์โคเนียมออกไซด์ร่วมกับ  
พอลิอะนิลีนบนขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์โดยวิธีโวลแทมเมทรี  
สำหรับศึกษาคาเฟอีน

ZrO<sub>2</sub>/PANI Nanocomposite Modified Fluorine Doped Tin Oxide  
Electrode as Voltammetric Sensor for Determination of Caffeine




ชื่อนักศึกษา นางสาวภัทรวรรณ หงษ์เกตุ 53050305  
นางสาวมณฑนา กล้ามา 53050312  
นางสาวอภิญา สุวรรณประสิทธิ์ 53050390

ปริญญา วิทยาศาสตร์บัณฑิต

สาขาวิชา เคมีอุตสาหกรรม

อาจารย์ที่ปรึกษา รศ.ดร.สุวรรณ ไชยสิทธิ์

คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง อนุมัติให้  
โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร วิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาวิชาเคมี -  
อุตสาหกรรม ประจำปีการศึกษา 2556

คณะกรรมการสอบ	ลายมือชื่อ
ผศ.ดร.วิบูลย์ ประดิษฐ์เวียงคำ	
ดร.เอกรัฐ เดชศรี	
รศ.ดร.สุวรรณ ไชยสิทธิ์	

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ลิขสิทธิ์ของคณะวิทยาศาสตร์  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

หัวข้อโครงการพิเศษ	การปรับปรุงขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตเซอร์โคเนียมออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีนบนขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์โดยวิธีโวลแทมเมทรีสำหรับศึกษาคาเฟอีน
ชื่อนักศึกษา	นางสาวภัทรวรรณ หงษ์เกตุ นางสาวมัทนา กล้ามา นางสาวอภิขญา สุวรรณประสิทธิ์
ปริญญา	วิทยาศาสตร์บัณฑิต
สาขาวิชา	เคมีอุตสาหกรรม
อาจารย์ที่ปรึกษา	รศ.ดร.สุวรรณ ไชยสิทธิ์

### บทคัดย่อ

การเตรียมขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตเซอร์โคเนียมออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีนบนขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ ( $ZrO_2/PANI/FTO$ ) โดยกระบวนการเกาะติดทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemical deposition) ด้วยวิธีไซคลิกโวลแทมเมทรี (Cyclic voltammetry) ซึ่งประกอบด้วยเซอร์โคเนียมออกไซด์นาโนที่สังเคราะห์จากกระบวนการโซลเจล โดยนำไปวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (FTIR), เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโทมิเตอร์ (XRD), เครื่องอัลตราไวโอเลตและวิซิเบิลสเปกโตรมิเตอร์ (UV-Vis), กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนไมโครสโคปแบบส่องกราด (FE-SEM) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ผสมกับอะนิลีนที่ทำการได้ด้วยกรดไนตริก (pH 2) หลังจากนั้นนำขั้วไฟฟ้าที่ปรับปรุงได้ไปทำการวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพด้วยเอกซเรย์ดิฟแฟรคโทมิเตอร์ (XRD) และตรวจสอบขนาดของอนุภาคที่เกาะบนขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ (Fluorine doped tin oxide, FTO) ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนไมโครสโคปแบบส่องกราด (FE-SEM) ต่อมานำขั้วไฟฟ้าที่ปรับปรุงได้ไปทำการตรวจวัดคาเฟอีนในเครื่องดื่มโดยใช้วิธีสแควร์เวฟโวลแทมเมทรี (Square wave voltammetry) พบว่าเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ดีในช่วงความเป็นเส้นตรงในการตรวจวัด คือ 7.98-78.74 ไมโครโมลาร์ ( $R^2=0.9999$ ), มีค่าขีดจำกัดต่ำสุดในการตรวจวัดเท่ากับ 0.1577 ไมโครโมลาร์ (S/N=3), ค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจหาเท่ากับ 11.0897 ไมโครโมลาร์ (S/N=10), ค่าความแม่นยำ เท่ากับ 0.28827 (%RSD) (n=12) และค่าร้อยละการคืนกลับ เท่ากับ 85.02-117.11 ขั้วไฟฟ้า  $ZrO_2/PANI/FTO$  ที่ปรับปรุงขึ้นมีประสิทธิภาพในการตรวจวัดที่ดี เช่น มีความไวในการตรวจวัดและมีความเสถียรมากกว่าขั้ว FTO

ไม่ว่ากรณีใดๆก็ตาม หากมีข้อผิดพลาดประการใด ขออภัยเป็นอย่างสูง และต้องอ้างถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

คำสำคัญ : อนุภาคนาโนเซอร์โคเนียมออกไซด์, คาเฟอีน, พอลิอะนิลีน, ขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิต

<b>Title</b>	ZrO <sub>2</sub> /PANI Nanocomposite Modified Fluorine Doped Tin Oxide Electrode as Voltammetric Sensor for Determination of Caffeine
<b>Students</b>	Phattharawan Hongket Manthana Klamma Apitchaya Suwanprasit
<b>Degree</b>	Bachelor of Science
<b>Major Program</b>	Industrial Chemistry
<b>Academic Year</b>	2013
<b>Advisor</b>	Assoc. Prof. Dr.Suwan Chaiyasith

### ABSTRACT

The ZrO<sub>2</sub>/Polyaniline (PANI) nanocomposite consisting of polyaniline and ZrO<sub>2</sub> nano particles can be easily synthesized by sol gel. ZrO<sub>2</sub> nanoparticles was confirm by Fourier transform infrared spectrometer (FTIR), X-ray diffractometer (XRD), UV-Vis spectrometer, Field emission scanning micrometer (FE-SEM) and Transmission electron micrometer (TEM) It was fabricated by electrochemical polymerization with the cyclic voltammetric method. Fluorine doped tin oxide by PANI and ZrO<sub>2</sub> nanoparticle as a binder was investigated with voltammetric methods in a nitric acid (HNO<sub>3</sub>) solution at pH 2. The nanocomposite of ZrO<sub>2</sub>/PANI was confirmed by X-ray diffractometer (XRD) and Field emission scanning microscope (FE-SEM). The oxidation peak current showed good linear relationship with the caffeine concentration in the range from 7.98-78.74 μM (Correlation coefficient, R<sup>2</sup>=0.9999) with the detection limits of 0.1577 μM (S/N=3), quantitation limit of 11.0897 μM (S/N=10), %RSD = 0.28827 (n=12) and the recovery was 85.02-117.11. The ZrO<sub>2</sub>/PANI/FTO nanocomposite showed the advantage such as excellent sensitivity improved performance and better stability than FTO.

**Keywords :** ZrO<sub>2</sub> nanoparticles, Caffeine, Polyaniline, Nanocomposite electrode

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## กิตติกรรมประกาศ

โครงการพิเศษฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้อย่างดีด้วยคำแนะนำ คำปรึกษาและแนวทางในการแก้ไขปัญหาที่ดีจาก รศ.ดร.สุวรรณ ไชยสิทธิ์ ซึ่งเป็นอาจารย์ที่ปรึกษาโครงการพิเศษที่ให้ความช่วยเหลือ ให้คำชี้แนะ ช่วยแก้ปัญหา ตลอดจนให้ความรู้และประสบการณ์ที่ดีในการทำงาน

ขอกราบขอบพระคุณ ผศ.ดร.วิบูลย์ ประดิษฐ์เวียงคำ ประธานกรรมการสอบโครงการพิเศษ ดร.เอกรัฐ เดชศรีและรศ.ดร.สุวรรณ ไชยสิทธิ์ ที่กรุณาสละเวลาอันมีค่ายิ่งในการเป็นกรรมการสอบโครงการพิเศษพร้อมทั้งให้ข้อคิดเห็นและข้อเสนอแนะ ตลอดจนช่วยตรวจรายละเอียดต่างๆ ในโครงการพิเศษฉบับนี้ให้เป็นไปอย่างสมบูรณ์และถูกต้อง

ขอกราบขอบพระคุณคณาจารย์ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ทุกท่านที่ได้ให้ความรู้และวิชาแก่กลุ่มของข้าพเจ้า

ขอขอบคุณนักวิทยาศาสตร์และเจ้าหน้าที่ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ทุกท่านที่ให้ความอนุเคราะห์ด้านสารเคมี อุปกรณ์ เครื่องมือ และคำแนะนำต่างๆ ที่เป็นประโยชน์ต่อการทำโครงการพิเศษฉบับนี้

ขอขอบคุณเพื่อภิญญา พวงจันทร์ ที่คอยให้คำปรึกษา คอยช่วยเหลือ และให้คำปรึกษาตลอดการทำโครงการพิเศษจนสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

ขอขอบคุณพี่ๆ เพื่อนๆ และน้องๆ ทุกคนที่คอยช่วยเหลือ คอยให้คำแนะนำ และเป็นกำลังใจที่ดีเสมอมา

สุดท้ายนี้กลุ่มของข้าพเจ้าต้องขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา และครอบครัวที่เป็นกำลังใจและให้การสนับสนุนในทุกๆ เรื่องตลอดจนสำเร็จการศึกษา จนทำให้สามารถทำโครงการพิเศษฉบับนี้ลุล่วงไปได้ด้วยดี

ภัทรวรรณ หงษ์เกตุ

มณฑนา กล้ามา

อภิขญา สุวรรณประสิทธิ์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	II
กิตติกรรมประกาศ	III
สารบัญ	I
สารบัญตาราง	XI
สารบัญรูป	XIII
คำย่อและสัญลักษณ์	XXII

## บทที่ 1 บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญของงานวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	3
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย	3
1.4 ประโยชน์คาดว่าจะได้รับ	4

## บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 เซอร์โคเนียมออกไซด์	5
2.2 วิธีการสังเคราะห์อนุภาคนาโนแบบ โซลเจล (Sol gel)	6
2.3 พอลิอะนิลีน (Polyaniline)	8
2.3.1 พอลิเมอร์ที่มีสมบัติในการนำไฟฟ้า (Electrically conducting polymer)	9
2.3.2 ทฤษฎีแถบพลังงาน (Band theory)	11
2.3.3 ค่าการนำไฟฟ้าและการโด๊ป (Dope)	15
2.4 วิธีการเตรียมพอลิเมอร์นำไฟฟ้า	16
2.4.1 การเตรียมพอลิเมอร์ด้วยวิธีทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemically initiated polymerization )	17
2.4.2 ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน (Polymerization) บนผิวขั้วไฟฟ้า อิเล็กโทรด (Electrode)	18
2.5 การเกาะติดทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemical deposition)	20
2.6 เครื่องมือวิเคราะห์สมบัติเฉพาะ	22
2.6.1 การวิเคราะห์ด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (Fourier Transform Infrared Spectrometer, FTIR)	22

## สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
2.6.2 เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโทมิเตอร์ (X-ray diffractometer, XRD)	25
2.6.3 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนไมโครสโคปแบบส่องกราด (Field emission scanning microscope, FE-SEM)	28
2.6.4 การวิเคราะห์การดูดกลืนแสงด้วยเครื่องอัลตราไวโอเล็ตและ วิซิบิลสเปกโทรมิเตอร์ (UV-Vis spectrometer)	30
2.6.5 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope, TEM)	34
2.7 คาเฟอีน (Caffeine)	35
2.8 การวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า	37
2.8.1 หลักการทางเคมีไฟฟ้าโดยทั่วไป	37
2.8.2 การวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemical)	42
2.8.2.1 อุปกรณ์และเครื่องมือการทำโวลแทมเมตรี (Voltammetry)	43
2.8.2.2 เทคนิคการวิเคราะห์โวลแทมเมตรี (Voltammetry)	46
2.9 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	59
<b>บทที่ 3 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย</b>	
3.1 สารเคมี	71
3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ	71
3.3 ขั้นตอนการดำเนินงาน	72
3.3.1 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนเซอร์โคเนียมออกไซด์	72
3.3.1.1 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนเซอร์โคเนียมออกไซด์	72
3.3.1.2 ศึกษาลักษณะทางกายภาพของอนุภาคนาโน เซอร์โคเนียมออกไซด์	73
3.3.2 การเตรียมขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตชนิดเซอร์โคเนียมออกไซด์ร่วมกับ ฟลูออรีนโดปเจอร์เนียมออกไซด์ (Fluorine doped tin oxide) โดยกระบวนการเกาะติดทางเคมีไฟฟ้า (Electrodeposit chemical) โดยวิธีไซคลิกโวลแทมเมตรี (Cyclic voltammetry)	74

## สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
3.3.2.1 ศึกษาความเข้มข้นของสารละลายอะนิติน โดยวิธี ไซคลิกโวลแทมเมตรี (Cyclic voltammetry)	74
3.3.2.2 ศึกษาวิธีในการเตรียมขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตเซอร์- โคเนียมออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิตินบนขั้วไฟฟ้าฟลูออรีน เจือทินออกไซด์(Fluorine doped tin oxide, FTO)โดย วิธีไซคลิกโวลแทมเมตรี (Cyclic voltammetry)	74
3.3.2.3 ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการตรวจวัดคาเฟอีน โดย วิธีไซคลิกโวลแทมเมตรี (Cyclic voltammetry)	76
3.3.3 การตรวจวัดคาเฟอีนด้วยวิธีสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี (Square wave voltammetry)	77
3.3.3.1 สร้างกราฟมาตรฐานของสารละลายมาตรฐานคาเฟอีน	77
3.3.3.2 การตรวจวัดหาปริมาณคาเฟอีนในตัวอย่าง	78
3.3.4 ศึกษาช่วงความเป็นเส้นตรงของการตรวจวัดสารมาตรฐานคาเฟอีน (Linearity range)	78
3.3.5 ศึกษาขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัด (Limit of detection, LOD)	79
3.3.6 ศึกษาขีดจำกัดต่ำสุดของการวิเคราะห์ (Limit of quantitation, LOQ)	79
3.3.7 ศึกษาค่าร้อยละของการคืนกลับ (%Recovery)	79
3.3.8 ศึกษาค่าความแม่นยำ	80
<b>บทที่ 4 ผลการวิจัยและอภิปรายผล</b>	<b>81</b>
4.1 ผลการศึกษาลักษณะทางกายภาพของอนุภาคนาโนเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่ สังเคราะห์และขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตเซอร์โคเนียมออกไซด์ร่วมกับ พอลิอะนิตินบนขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ (ZrO <sub>2</sub> /PANI/FTO)	81
4.1.1 ผลจากการวิเคราะห์อนุภาคนาโนเซอร์โคเนียมออกไซด์ด้วย เครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (Fourier transform spectrometer, FTIR)	81

## สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
4.1.2 ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคโทมิเตอร์ (X-ray diffractometer, XRD)	82
4.1.3 ผลการวิเคราะห์การดูดกลืนแสงด้วยเครื่องอัลตราไวโอเลตและ วิชีเบิลสเปกโทรมิเตอร์ (UV-Vis spectrometer)	83
4.1.4 ผลการวิเคราะห์ห่ออนุภาคนาโนเซอร์โคเนียมออกไซด์ด้วยกล้อง จุลทรรศน์อิเล็กตรอน ไมโครสโคปแบบส่องกราด (Field emission scanning microscope, FE-SEM)	84
4.1.4.1 อนุภาคนาโนเซอร์โคเนียมออกไซด์	84
4.1.4.2 ขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตเซอร์โคเนียมออกไซด์ ร่วมกับพอลิอะนิลีนบนขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทิน ออกไซด์ (ZrO <sub>2</sub> /PANI/FTO)	85
4.1.5 ผลการวิเคราะห์ห่ออนุภาคนาโนเซอร์โคเนียมออกไซด์ ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope , TEM)	87
4.2 ผลการเตรียมขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตชนิดเซอร์โคเนียมออกไซด์ร่วมกับ พอลิอะนิลีนบนขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์บนฟลูออรีน (ZrO <sub>2</sub> /PANI/FTO) โดยวิธีไซคลิกโวลแทมเมทรี (Cyclic voltammetry)	87
4.2.1 ผลการศึกษาความเข้มข้นของสารละลายอะนิลีนโดยวิธีไซคลิก โวลแทมเมทรี (Cyclic voltammetry)	87
4.2.2 ผลการศึกษารเตรียมขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตเซอร์- โคเนียมออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีนบนขั้วไฟฟ้าฟลูออรีน เจือทินออกไซด์ (ZrO <sub>2</sub> /PANI/FTO) โดยวิธี ไซคลิกโวลแทมเมทรี (Cyclic voltammetry)	89
4.2.3 ผลการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการตรวจวัดคาเฟอีนโดยเทคนิค ไซคลิกโวลแทมเมทรี (Cyclic voltammetry)	91
4.2.3.1 ศึกษาสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) ที่เหมาะสม	91
4.2.3.2 ผลการศึกษาค่าพีเอช (pH) ที่เหมาะสม	92
4.2.3.3 ผลการศึกษ้อัตราการสแกน (Scan rate) ที่เหมาะสม	94

## สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
4.3 ผลการตรวจวัดคาเฟอีนโดยวิธีแควร์เวฟโวลแทมเมทรี (Square wave voltammetry)	96
4.3.1 ผลการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานคาเฟอีน	96
4.3.1.1 ตรวจวัดโดยใช้ขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ (Fluorine doped tin oxide, FTO)	96
4.3.1.2 ตรวจวัดโดยใช้ขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพลิตเซอร์โคเนียม- ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีนบนขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือ- ทินออกไซด์ (ZrO <sub>2</sub> /PANI/FTO)	97
4.3.1.3 การเปรียบเทียบประสิทธิภาพของขั้วไฟฟ้านาโน คอมโพลิตเซอร์โคเนียมออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีน บนขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ (ZrO <sub>2</sub> /PANI/FTO) และขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ (FTO)	100
4.3.2 ผลการตรวจวัดคาเฟอีนในตัวอย่างกาแฟ	101
4.3.2.1 ตรวจวัดโดยใช้ขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ (Fluorine doped tin oxide, FTO)	101
4.3.2.2 ตรวจวัดโดยใช้ขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพลิตเซอร์โคเนียม- ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีนบนขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือ- ทินออกไซด์ (ZrO <sub>2</sub> /PANI/FTO)	103
4.3.2.3 การเปรียบเทียบประสิทธิภาพของขั้วไฟฟ้านาโน คอมโพลิตเซอร์โคเนียมออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีนบน ขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ (ZrO <sub>2</sub> /PANI/FTO) และขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ (FTO)	105
4.3.3 ผลการตรวจวัดคาเฟอีนในตัวอย่างเครื่องดื่มชูกำลัง	106
4.3.3.1 ตรวจวัดโดยใช้ขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ (Fluorine doped tin oxide, FTO)	106
4.3.3.2 ตรวจวัดโดยใช้ขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพลิตเซอร์โคเนียม- ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีนบนขั้วไฟฟ้าฟลูออรีน เจือทินออกไซด์ (ZrO <sub>2</sub> /PANI/FTO)	108

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับใช้ในวงจำกัดเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้นำเอกสารฉบับนี้ไปเผยแพร่หรือทำซ้ำโดยไม่ได้รับอนุญาตทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ(ต่อ)

หน้า

4.3.3.3 การเปรียบเทียบประสิทธิภาพของขั้วไฟฟ้านาโน คอมโพสิตเซอร์โคเนียมออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีน บนขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ (ZrO <sub>2</sub> /PANI/FTO) และขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ (FTO)	110
4.3.4 ผลการตรวจวัดคาเฟอีนในตัวอย่างชา	111
4.3.4.1 ตรวจวัดโดยใช้ขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ (Fluorine doped tin oxide, FTO)	111
4.3.4.2 ตรวจวัดโดยใช้ขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตเซอร์โคเนียม- ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีนบนขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือ- ทินออกไซด์ (ZrO <sub>2</sub> /PANI/FTO)	113
4.3.4.3 การเปรียบเทียบประสิทธิภาพของขั้วไฟฟ้านาโน คอมโพสิตเซอร์โคเนียมออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีน บนขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ (ZrO <sub>2</sub> /PANI/FTO) และขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ (FTO)	115
<b>บทที่ 5 สรุปผลการดำเนินงานวิจัย</b>	119
5.1 สรุปผลการทดลอง	119
5.2 คำแนะนำ	119
<b>เอกสารอ้างอิง</b>	121
<b>ภาคผนวก</b>	128
ภาคผนวก ก รูปการทดลองอื่น	128
ภาคผนวก ข ผลการทดลองและการคำนวณคุณลักษณะวิธี	139
ข1 การคำนวณขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัด (Limit of detection, LOD) และขีดจำกัดต่ำสุดของการวิเคราะห์ (Limit of quantitation, LOQ)	140
ข2 ศึกษาค่าร้อยละของการคืนกลับ (%Recovery)	143
ข3 ผลค่าความแม่นยำ	151

## สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
ข4 ผลการคำนวณปริมาณคาเฟอีนในตัวอย่างต่างๆ	156
ภาคผนวก ค การเตรียมสารละลายต่างๆ	163
ค1 การเตรียมสารละลายอะนิลีนที่ความเข้มข้น 0.1, 0.3, 0.6 และ 0.9 โมลาร์	164
ค2 การเตรียมสารละลายอิเล็กโทรไลต์ต่างๆ	165
ค3 การเตรียมสารละลายมาตรฐานคาเฟอีน	168
ภาคผนวก ง การใช้เครื่องโพเทนทิโอสเตท/กัลวานอสเตท รุ่น อโนวา 1.8 (Potentiostat/Galvanostat รุ่น Anova 1.8)	169



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 4.1 แสดงผลของการตรวจวัดคาเฟอีนในตัวอย่างต่างๆ โดยใช้ไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ (Fluorine doped tin oxide, FTO) ขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตเซอร์โคเนียมออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีนบนขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ ( $ZrO_2/PANI/FTO$ )	116
ตารางที่ 4.2 แสดงการเปรียบเทียบคุณลักษณะวิธีของขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ (Fluorine doped tin oxide, FTO) และขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตเซอร์โคเนียมออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีนบนขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ ( $ZrO_2/PANI/FTO$ ) ในการตรวจวัดตัวอย่างต่างๆ	117
ตารางที่ 4.3 แสดงการเปรียบเทียบคุณลักษณะวิธีของขั้วไฟฟ้าต่างๆ สำหรับการตรวจวัดคาเฟอีน	118
ตารางที่ ข1.1 แสดงค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัด (LOD) และขีดจำกัดต่ำสุดของการวิเคราะห์ (LOQ) ของสารละลายมาตรฐาน	142
ตารางที่ ข2.1 ตารางแสดงค่าร้อยละของการคืนกลับ (%Recovery) ของการตรวจวัดคาเฟอีนในตัวอย่างกาแฟโดยใช้ขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ (Fluorine doped tin oxide, FTO)	144
ตารางที่ ข2.2 ตารางแสดงค่าร้อยละของการคืนกลับ (%Recovery) ของการตรวจวัดคาเฟอีนในตัวอย่างกาแฟโดยใช้ขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตเซอร์โคเนียมออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีนบนขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ ( $ZrO_2/PANI/FTO$ )	145
ตารางที่ ข2.3 ตารางแสดงค่าร้อยละของการคืนกลับ (%Recovery) ของการตรวจวัดคาเฟอีนในตัวอย่างเครื่องดื่มชูกำลังโดยใช้ขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ (Fluorine doped tin oxide, FTO)	146
ตารางที่ ข2.4 ตารางแสดงค่าร้อยละของการคืนกลับ (%Recovery) ของการตรวจวัดคาเฟอีนในตัวอย่างเครื่องดื่มชูกำลังโดยใช้ขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตเซอร์โคเนียมออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีนบนขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ ( $ZrO_2/PANI/FTO$ )	147

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่จัดทำขึ้นเพื่อใช้ในการศึกษาวิจัยเท่านั้น ไม่ควรนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น ถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการไปใช้

## สารบัญตาราง(ต่อ)

	หน้า
ตารางที่ ข2.5 ตารางแสดงค่าร้อยละของการคืนกลับ (%Recovery) ของ การตรวจวัดคาเฟอีนในตัวอย่างชาโดยใช้ขั้วไฟฟ้าฟลูออรีน เจือทินออกไซด์ (Fluorine doped tin oxide, FTO)	148
ตารางที่ ข2.6 ตารางแสดงค่าร้อยละของการคืนกลับ(%Recovery) ของการ ตรวจวัดคาเฟอีนในตัวอย่างชาโดยใช้ขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิต เซอร์โคเนียมออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีนบนขั้วไฟฟ้าฟลูออรีน เจือทินออกไซด์ (ZrO <sub>2</sub> /PANI/ FTO)	149
ตารางที่ ข2.7 ตารางแสดงค่าร้อยละของการคืนกลับที่เป็นที่ยอมรับตาม ข้อกำหนด AOAC	150
ตารางที่ ข3.1 ตารางแสดงค่าความแม่นยำของการตรวจวัดสารมาตรฐานคาเฟอีน ตัวอย่างกาแฟ เครื่องดื่มชูกำลังและชาโดยใช้ขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือ- ทินออกไซด์ (Fluorine doped tin oxide, FTO)	153
ตารางที่ ข3.2 ตารางแสดงค่าความแม่นยำของการตรวจวัดสารมาตรฐานคาเฟอีน ตัวอย่างกาแฟ เครื่องดื่มชูกำลัง และชาโดยใช้ขั้วไฟฟ้านาโน คอมโพสิตเซอร์โคเนียมออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีนบนขั้วไฟฟ้า ฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ (ZrO <sub>2</sub> /PANI/ FTO)	154
ตารางที่ ข3.3 ตารางแสดงค่าความแม่นยำที่ยอมรับตามข้อกำหนด AOAC	155

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# สารบัญรูป

	หน้า
รูปที่ 2.1 แสดงโครงสร้างของเซอร์โคเนียมออกไซด์ (Zirconium oxide)	5
รูปที่ 2.2 แสดงลักษณะโครงสร้างภายในของสารในการเกิดโซลเจล (Sol gel)	8
รูปที่ 2.3 แสดงกระบวนการเกิดสารละลายโซลเจล	8
รูปที่ 2.4 แสดงโครงสร้างของพอลิอะนิลีน	9
รูปที่ 2.5 แสดง Band structureของวัสดุประเภทต่างๆ	12
รูปที่ 2.6 แสดงการเกิดแถบพลังงานที่มีอิเล็กตรอนบรรจุไม่เต็ม (Partially filled band) (ก) เนื่องจากขนาดช่องว่างพลังงาน ( $E_g$ ) มีค่าน้อยๆ และ (ข) เนื่องจาก ระดับพลังงานซ้อนทับกันขนาดช่องว่างพลังงานมีค่าเป็นศูนย์ ( $E_g = 0$ )	13
รูปที่ 2.7 แสดงทิศทางการเกิดอิเล็กโทรไลซิสด้วยวิธีทางเคมีไฟฟ้า	17
รูปที่ 2.8 แสดงลักษณะของเซลล์อิเล็กโทรไลติก (Electrolytic cell) ในกระบวนการ การเกาะติดทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemical deposition)	20
รูปที่ 2.9 แสดงเครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (Fourier transform infrared spectrometer, FTIR)	22
รูปที่ 2.10 แสดงแผนผังแสดงส่วนประกอบของฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (Fourier transform infrared spectrometer, FTIR)	23
รูปที่ 2.11 แสดงลักษณะของเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโทมิเตอร์ (X-ray diffractometer, XRD)	26
รูปที่ 2.12 แสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ตามกฎของแบรกก์ (Brag's law)	27
รูปที่ 2.13 แสดงกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Field emission scanning microscope, FE-SEM)	28
รูปที่ 2.14 แสดงการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Field emission scanning microscope, FE-SEM)	29
รูปที่ 2.15 แสดงเครื่องอัลตราไวโอเลตและวิสิเบิลสเปกโทรมิเตอร์	31
รูปที่ 2.16 องค์ประกอบของเครื่องอัลตราไวโอเลตและวิสิเบิลสเปกโทรมิเตอร์ แบบลำแสงเดี่ยว (Sing-beam UV-Vis spectrometer, UV-Vis)	32
รูปที่ 2.17 องค์ประกอบของเครื่องอัลตราไวโอเลตและวิสิเบิลสเปกโทรมิเตอร์ แบบลำแสงคู่ (Double beam UV-Vis spectrometer, UV-Vis)	33

## สารบัญรูป(ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 2.18 แสดงกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope, TEM)	34
รูปที่ 2.19 แสดงส่วนประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope, TEM)	35
รูปที่ 2.20 แสดงโครงสร้างของคาเฟอีน	36
รูปที่ 2.21 แสดงการเคลื่อนที่ของไอออนแบบไมเกรชัน (Migration)	38
รูปที่ 2.22 แสดงการนำพามวลจากชั้นสารละลายไปยังผิวหน้าอิเล็กโทรด ด้วยการแพร่ (Diffusion)	39
รูปที่ 2.23 แสดงการนำพามวลจากชั้นสารละลายไปยังผิวหน้าอิเล็กโทรด ด้วยการพา (Convection)	40
รูปที่ 2.24 รูปแบบแสดงกระบวนการที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า	41
รูปที่ 2.25 แสดงกระบวนการดูดซับหรือกระบวนการอัดประจุที่รอยต่อเมื่อ ให้ศักย์ไฟฟ้าเป็นค่าลบกับอิเล็กโทรด	42
รูปที่ 2.26 แสดงช่วงศักย์ไฟฟ้าที่สามารถให้แก่วัสดุไฟฟ้าเพลทินัมคาร์บอนและเมอร์คิวรี	44
รูปที่ 2.27 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้ากับเวลาแบบเทคนิคโพลารोगราฟี	47
รูปที่ 2.28 โพลารोगราม (Polarogram) ของเทคนิคโพลารोगราฟี (Polarography)	47
รูปที่ 2.29 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับเวลาเมื่อมีการหยุดปรอท	48
รูปที่ 2.30 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับศักย์ไฟฟ้าโดยการทำ เทสต์โพลารोगราฟี (Test polarography)	48
รูปที่ 2.31 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้ากับเวลาของพัลส์ โวลแทมเมตรีแบบพัลส์ปกติ (Normal pulse voltammetry)	49
รูปที่ 2.32 กราฟแสดงโวลแทมโมแกรม (Voltammogram) ของพัลส์โวลแทมเมตรี แบบพัลส์ปกติ (Normal pulse voltammetry)	49
รูปที่ 2.33 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้ากับเวลาของพัลส์ โวลแทมเมตรี (Pulse Voltammetry)	50
รูปที่ 2.34 กราฟแสดงโวลแทมโมแกรม (Voltammogram) ของพัลส์โวลแทมเมตรี แบบดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์ (Differential pulse Voltammetry)	50

## สารบัญรูป(ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 2.35 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้ากับเวลาของพัลส์โวลแทมเมตรี (Pulse voltammetry)	51
รูปที่ 2.36 กราฟแสดงโวลแทมโมแกรมของพัลส์โวลแทมเมตรีสแควร์เวฟ (Square wave voltammetry)	51
รูปที่ 2.37 แสดงโวลเตจโปรแกรมในการทำราพิดสแกนโพลารอกราฟี (Rapid scan polarography)	53
รูปที่ 2.38 โวลเตจโปรแกรมของไซคลิกโวลแทมเมตรี (Cyclic voltammetry)	54
รูปที่ 2.39 แสดงไซคลิกโวลแทมโมแกรม (Cyclic voltammogram)	54
รูปที่ 2.40 ไซคลิกโวลแทมโมแกรม (Cyclic voltammogram) ของปฏิกิริยาที่ผันกลับไม่ได้และผันกลับได้ไม่สมบูรณ์	57
รูปที่ 2.41 เปรียบเทียบไซคลิกโวลแทมโมแกรม (Cyclic voltammogram) ของ A.ปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ B.ปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ไม่สมบูรณ์ C.ปฏิกิริยาที่ผันกลับไม่ได้	58
รูปที่ 2.42 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้ากับเวลาของเทคนิคสทริปปิงโวลแทมเมตรี (Stripping voltammetry)	59
รูปที่ 2.43 โวลแทมโมแกรม (Voltammogram) ที่ได้ของเทคนิคสทริปปิงโวลแทมเมตรี (Stripping voltammetry)	59
รูปที่ 4.1 แสดงสเปกตรัมของอนุภาคนาโนเซอร์โคเนียมออกไซด์	81
รูปที่ 4.2 สเปกตรัมแสดงลักษณะทางกายภาพที่มุม 2θ ของขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ (Fluorine-doped tin oxide,FTO) ของพอลิอะนิลีน, เซอร์โคเนียมออกไซด์นาโนและขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตเซอร์โคเนียมออกไซด์กับพอลิอะนิลีนบนขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ (ZrO <sub>2</sub> /PANI/FTO)	82
รูปที่ 4.3 แสดงสเปกตรัมค่าการดูดกลืนแสงของอนุภาคนาโนเซอร์โคเนียมออกไซด์	84
รูปที่ 4.4 ภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนไมโครสโคปแบบส่องกราด (Field Emission Scanning Microscope, FE-SEM) ที่กำลังขยาย 100,000 เท่า ของอนุภาคนาโนเซอร์โคเนียมออกไซด์	85

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับใช้ภายในห้องปฏิบัติการเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญรูป(ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 4.5 ภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน ไมโครสโคปแบบส่องกราด (Field Emission Scanning Microscope, FE-SEM) ที่กำลังขยาย 100,000 เท่า	86
รูปที่ 4.6 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope, TEM ) ของอนุภาคนาโนเซอร์โคเนียมออกไซด์	87
รูปที่ 4.7 แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาเฟอีน	87
รูปที่ 4.8 แสดงไซคลิกโวลแทมโมแกรม (Cyclic voltammogram) ของอะนิตินเข้มข้น 0.1, 0.3, 0.6 และ 0.9 โมลาร์ผสมกับกรดไนตริกเข้มข้น 1 โมลาร์	88
รูปที่ 4.9 แสดงไซคลิกโวลแทมโมแกรมของวิธีในการเตรียมฟิล์มบางนาโนคอมโพสิต $ZrO_2/PANI/FTO$ , $PANI/FTO$ และ $ZrO_2/FTO$	89
รูปที่ 4.10 แสดงไซคลิกโวลแทมโมแกรมของการตรวจวัดสารละลายเหล็ก Hexacyanoferrate ที่ความเข้มข้น 10 มิลลิโมลาร์ โดยใช้ขั้วไฟฟ้า $FTO$ , $ZrO_2/FTO$ , $PANI/FTO$ และ $ZrO_2/PANI/FTO$	90
รูปที่ 4.11 แสดงไซคลิกโวลแทมโมแกรมของการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานคาเฟอีนที่ความเข้มข้น 1 มิลลิโมลาร์ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ชนิดต่างๆ	91
รูปที่ 4.12 แสดงไซคลิกโวลแทมโมแกรมของการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานคาเฟอีนที่เข้มข้น 1 มิลลิโมลาร์ ในสารละลายอะซิเตทบัฟเฟอร์ที่พีเอชต่างๆ	92
รูปที่ 4.13 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับค่าพีเอช 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0 และ 8.0 ของการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานคาเฟอีนที่เข้มข้น 1 มิลลิโมลาร์	93
รูปที่ 4.14 แสดงไซคลิกโวลแทมโมแกรมของการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานคาเฟอีนที่เข้มข้น 1 มิลลิโมลาร์ที่อัตราสแกนต่างๆ	94
รูปที่ 4.15 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับอัตราสแกน 20-200 มิลลิโวลต์ต่อวินาทีของการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานคาเฟอีนที่เข้มข้น 1 มิลลิโมลาร์	95

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้เพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญรูป(ต่อ)

หน้า

- รูปที่ 4.16 แสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของการตรวจวัดสารละลาย  
มาตรฐานคาเฟอีนที่ความเข้มข้น 0.005 โมลาร์ที่เติมลงใน  
สารละลายอะซิเตทบัฟเฟอร์ พีเอช 4 ปริมาตร 25 มิลลิลิตร  
ครั้งละ 40 ไมโครลิตร จำนวน 10 ครั้ง ที่ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้า FTO 96
- รูปที่ 4.17 กราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นและ  
กระแส ของการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานคาเฟอีนที่ความเข้มข้น  
7.987, 15.949, 23.885, 31.797, 39.683, 47.544, 55.380, 63.191, 70.978  
และ 78.74 ไมโคร โมลาร์ที่ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้า FTO 97
- รูปที่ 4.18 แสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของการตรวจวัดสารละลาย  
มาตรฐานคาเฟอีนที่ความเข้มข้น 0.005 โมลาร์ที่เติมลงในสารละลาย  
อะซิเตทบัฟเฟอร์ พีเอช 4 ปริมาตร 25 มิลลิลิตร ครั้งละ 40 ไมโครลิตร  
จำนวน 10 ครั้ง ที่ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้า  $ZrO_2/PANI/FTO$  98
- รูปที่ 4.19 กราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นและ  
กระแส ของการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานคาเฟอีนที่ความเข้มข้น  
7.987, 15.949, 23.885, 31.797, 39.683, 47.544, 55.380, 63.191,  
70.978 และ 78.74 ไมโคร โมลาร์ที่ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้า  $ZrO_2/PANI/FTO$  99
- รูปที่ 4.20 กราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นและกระแส  
ของการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานคาเฟอีนที่ความเข้มข้น 7.987, 15.949,  
23.885, 31.797, 39.683, 47.544, 55.380, 63.191, 70.978 และ 78.74  
ไมโคร โมลาร์ที่ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้า  $ZrO_2/PANI/FTO$  และขั้วไฟฟ้า FTO 100
- รูปที่ 4.21 แสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของการตรวจวัดคาเฟอีนใน  
ตัวอย่างกาแฟที่เติมสารละลายมาตรฐานคาเฟอีนเข้มข้น 5 มิลลิโมลาร์  
ครั้งละ 40 ไมโครลิตร จำนวน 10 ครั้ง ที่ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้า FTO 101
- รูปที่ 4.22 กราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นและกระแส  
ของการตรวจวัดคาเฟอีนในตัวอย่างกาแฟที่เติมสารละลายมาตรฐาน  
คาเฟอีนเข้มข้น 5 มิลลิโมลาร์ ครั้งละ 40 ไมโครลิตร จำนวน 10 ครั้ง  
ที่ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้า FTO 102

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้เผยแพร่ไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญรูป(ต่อ)

หน้า

- รูปที่ 4.23 แสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของการตรวจวัดคาเฟอีน  
ในตัวอย่างกาแฟที่เติมสารละลายมาตรฐานคาเฟอีนเข้มข้น 5 มิลลิโมลาร์  
ครั้งละ 40 ไมโครลิตร จำนวน 10 ครั้ง ที่ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้า  
ZrO<sub>2</sub>/PANI/FTO 103
- รูปที่ 4.24 กราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นและกระแส  
ของการตรวจวัดคาเฟอีนในตัวอย่างกาแฟที่เติมสารละลายมาตรฐานคาเฟอีน  
เข้มข้น 5 มิลลิโมลาร์ ครั้งละ 40 ไมโครลิตร จำนวน 10 ครั้ง  
ที่ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้า ZrO<sub>2</sub>/PANI/FTO 104
- รูปที่ 4.25 กราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นและกระแส  
ของการตรวจวัดคาเฟอีนในตัวอย่างกาแฟที่เติมสารละลายมาตรฐานคาเฟอีน  
เข้มข้น 5 มิลลิโมลาร์ ครั้งละ 40 ไมโครลิตร จำนวน 10 ครั้ง  
ที่ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้า ZrO<sub>2</sub>/PANI/FTO และขั้วไฟฟ้า FTO 105
- รูปที่ 4.26 แสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของการตรวจวัดคาเฟอีนใน  
ตัวอย่างเครื่องดื่มชูกำลังที่เติมสารละลายมาตรฐานคาเฟอีน  
เข้มข้น 5 มิลลิโมลาร์ ครั้งละ 40 ไมโครลิตร จำนวน 10 ครั้ง  
ที่ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้า FTO 106
- รูปที่ 4.27 กราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นและ  
กระแสของการตรวจวัดคาเฟอีนในตัวอย่างเครื่องดื่มชูกำลังที่เติม  
สารละลายมาตรฐานคาเฟอีนเข้มข้น 5 มิลลิโมลาร์ ครั้งละ 40 ไมโครลิตร  
จำนวน 10 ครั้ง ที่ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้า FTO 107
- รูปที่ 4.28 แสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของการตรวจวัดคาเฟอีนในตัวอย่าง  
เครื่องดื่มชูกำลังที่เติมสารละลายมาตรฐานคาเฟอีนเข้มข้น 5 มิลลิโมลาร์  
ครั้งละ 40 ไมโครลิตร จำนวน 10 ครั้ง ที่ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้า  
ZrO<sub>2</sub>/PANI/FTO 108
- รูปที่ 4.29 กราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นและกระแส  
ของการตรวจวัดคาเฟอีนในตัวอย่างเครื่องดื่มชูกำลังที่เติมสารละลาย  
มาตรฐานคาเฟอีนเข้มข้น 5 มิลลิโมลาร์ ครั้งละ 40 ไมโครลิตร  
จำนวน 10 ครั้ง ที่ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้า ZrO<sub>2</sub>/PANI/FTO 109

## สารบัญรูป(ต่อ)

หน้า

- รูปที่ 4.30 กราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นและกระแสของการตรวจวัดคาเฟอีนในตัวอย่างเครื่องดื่มชูกำลังที่เติมสารละลายมาตรฐานคาเฟอีนเข้มข้น 5 มิลลิโมลาร์ ครั้งละ 40 ไมโครลิตร จำนวน 10 ครั้ง ที่ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้า  $ZrO_2/PANI/FTO$  และขั้วไฟฟ้า FTO 110
- รูปที่ 4.31 แสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของการตรวจวัดคาเฟอีนในตัวอย่างชาที่เติมสารละลายมาตรฐานคาเฟอีนเข้มข้น 5 มิลลิโมลาร์ ครั้งละ 40 ไมโครลิตร จำนวน 10 ครั้ง ที่ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้า FTO 111
- รูปที่ 4.32 กราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นและกระแสของการตรวจวัดคาเฟอีนในตัวอย่างชาที่เติมสารละลายมาตรฐานคาเฟอีนเข้มข้น 5 มิลลิโมลาร์ ครั้งละ 40 ไมโครลิตร จำนวน 10 ครั้ง ที่ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้า FTO 112
- รูปที่ 4.33 แสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของการตรวจวัดคาเฟอีนในตัวอย่างชาที่เติมสารละลายมาตรฐานคาเฟอีนเข้มข้น 5 มิลลิโมลาร์ ครั้งละ 40 ไมโครลิตร จำนวน 10 ครั้ง ที่ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้า  $ZrO_2/PANI/FTO$  113
- รูปที่ 4.34 กราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นและกระแสของการตรวจวัดคาเฟอีนในตัวอย่างชาที่เติมสารละลายมาตรฐานคาเฟอีนเข้มข้น 5 มิลลิโมลาร์ ครั้งละ 40 ไมโครลิตร จำนวน 10 ครั้ง ที่ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้า  $ZrO_2/PANI/FTO$  114
- รูปที่ 4.35 กราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นและกระแสของการตรวจวัดคาเฟอีนในตัวอย่างชาที่เติมสารละลายมาตรฐานคาเฟอีนเข้มข้น 5 มิลลิโมลาร์ ครั้งละ 40 ไมโครลิตร จำนวน 10 ครั้ง ที่ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้า  $ZrO_2/PANI/FTO$  และขั้วไฟฟ้า FTO 115
- รูปที่ ก สเปกตรัมแสดงลักษณะทางกายภาพของขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ (Fluorine doped tin oxide, FTO) ที่มุม 2 $\theta$  ที่ตรวจวัดโดยวิธีเอกซเรย์ดิฟแฟรคโทมิเตอร์ (X-ray diffractometer) 129
- รูปที่ ก2 สเปกตรัมแสดงลักษณะทางกายภาพของพอลิอะนิลีนที่มุม 2 $\theta$  ที่ตรวจวัดโดยวิธีเอกซเรย์ดิฟแฟรคโทมิเตอร์ (X-ray diffractometer) 130

## สารบัญรูป(ต่อ)

	หน้า
รูปที่ ก3 สเปกตรัมแสดงลักษณะทางกายภาพของอนุภาคนาโนเซอร์โคเนียมออกไซด์ ที่มุม 2θ ที่ตรวจวัดโดยวิธีเอกซเรย์ดิฟแฟรคโทมิเตอร์ (X-ray diffractometer)	131
รูปที่ ก4 สเปกตรัมแสดงลักษณะทางกายภาพของอนุภาคนาโน เซอร์โคเนียมออกไซด์ที่มุม 2θ ที่ตรวจวัดโดย วิธีเอกซเรย์ดิฟแฟรคโทมิเตอร์ (X-ray diffractometer)	132
รูปที่ ก5 แสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรม (Square wave voltammogram) ของการหาค่าร้อยละของการคืนกลับ (%Recovery) ของการตรวจวัด คาเฟอีนในกาแฟโดยใช้ขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ (Fluorine doped tin oxide, FTO)	133
รูปที่ ก6 แสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรม (Square wave voltammogram) ของการหาค่าร้อยละของการคืนกลับ (%Recovery) ของการตรวจวัด คาเฟอีนในกาแฟโดยใช้ขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตเซอร์โคเนียมออกไซด์ ร่วมกับพอลิอะนิลีนบนขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ (ZrO <sub>2</sub> /PANI/FTO)	134
รูปที่ ก7 แสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรม (Square wave voltammogram) ของการหาค่าร้อยละของการคืนกลับ (%Recovery) ของการตรวจวัด คาเฟอีนในเครื่องดื่มชูกำลังโดยใช้ขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ (Fluorine doped tin oxide, FTO)	135
รูปที่ ก8 แสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรม (Square wave voltammogram) ของการหาค่าร้อยละของการคืนกลับ (%Recovery) ของการตรวจวัด คาเฟอีนในเครื่องดื่มชูกำลังโดยใช้ขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตเซอร์โคเนียม- ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีนบนขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ (ZrO <sub>2</sub> /PANI/FTO)	136
รูปที่ ก9 แสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรม (Square wave voltammogram) ของการหาค่าร้อยละของการคืนกลับ (%Recovery) ของการตรวจวัด คาเฟอีนในชาโดยใช้ขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ (Fluorine doped tin oxide, FTO)	137

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับใช้เพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งยังมีเหตุผลเบื้องเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญรูป(ต่อ)

หน้า

รูปที่ ก10 แสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรม (Square wave voltammogram) ของการหาค่าร้อยละของการคืนกลับ (%Recovery) ของการตรวจวัดคาเฟอีนในชาโดยใช้ขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตเซอร์โคเนียมออกไซด์ ร่วมกับพอลิอะนิลีนบนขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ (ZrO<sub>2</sub>/PANI/FTO)

138



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## คำย่อและสัญลักษณ์

ZrO <sub>2</sub>	เซอร์โคเนียมออกไซด์
PANI	พอลิอะนิลีน
FTO	ขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์
HNO <sub>3</sub>	กรดไนตริก
ZrO <sub>2</sub> /PANI/FTO	ขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตเซอร์โคเนียมออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีนบนขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์
FTIR	เครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์
UV-Vis	เครื่องอัลตราไวโอเลตและวิซิเบิลสเปกโทรมิเตอร์
XRD	เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโทมิเตอร์
FE-SEM	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนไมโครสโคปแบบส่องกราด
TEM	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน
NaOH	โซเดียมไฮดรอกไซด์
HCl	กรดไฮโดรคลอริก
KOH	โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์
NaCl	โซเดียมคลอไรด์
Ag/AgCl	ขั้วซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์
LOD	ขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัด
LOQ	ขีดจำกัดต่ำสุดของการวิเคราะห์
%RSD	ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์
cm <sup>-1</sup>	ต่อเซนติเมตร
2θ	มุม 2 ที่ตำแหน่ง
nm	นาโนเมตร
E	ศักย์ไฟฟ้า
V	โวลต์
μA	ไมโครแอมแปร์
I	ค่ากระแส
pH	พีเอช
mv/s	มิลลิโวลต์ต่อวินาที
R <sup>2</sup>	ค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับใช้ภายในเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
 ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกหรือทำซ้ำ และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## คำย่อและสัญลักษณ์(ต่อ)

M	โมลาร์
$\mu\text{l}$	ไมโครลิตร
$\mu\text{M}$	ไมโครโมลาร์



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญ

คาเฟอีนเป็นสารได้รับความสนใจมากในการนำมาวิเคราะห์หาปริมาณเนื่องจากเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีความสำคัญในทางธุรกิจและเป็นที่ต้องการของตลาด เช่น เครื่องดื่ม (กาแฟ, ชา, โคล่า, โกโก้ และเครื่องดื่มชูกำลัง) ผลิตภัณฑ์ที่ทำจากช็อกโกแลตและยารักษาโรค ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่ผู้บริโภคนิยม การบริโภคผลิตภัณฑ์ที่มีคาเฟอีนผสมอยู่มีทั้งประโยชน์และโทษ โดยจะทำให้ร่างกายรู้สึกกระปรี้กระเปร่า มีกำลังวังชาขึ้น ไม่ง่วงนอน แต่ก็อาจทำให้เกิดอาการมือสั่น ใจสั่น กระวนกระวาย หัวใจเต้นเร็ว ความดันโลหิตสูงและอาจเกิดอาการชักได้หากบริโภคไปปริมาณที่สูง มีผลต่อการหลังกรดและน้ำย่อยในกระเพาะอาหารสูงขึ้น [1]

ในงานทางด้านเคมีวิเคราะห์การตรวจวัดปริมาณสารต่างๆมีความสำคัญมากและคาเฟอีนก็เป็นสารอีกชนิดหนึ่งที่ได้รับ ความสนใจและมีความจำเป็นต้องตรวจวิเคราะห์ ซึ่งในงานวิจัยได้ทำการวิเคราะห์หาปริมาณคาเฟอีนด้วยวิธีต่างๆ เช่น สเปกโตรโฟโตเมทรี (Spectrophotometry) [2] ทินเลเยอร์โครมาโทกราฟี (Thin layer chromatography) [3] คาปิลลารีอิเล็กโทรโฟรีซิส (Electrophoresis) [4] แก๊สโครมาโทกราฟี (Gas chromatography) [5] และโครมาโทกราฟีของเหลวความดันสูง (High performance liquid chromatography) [6] ซึ่งเป็นวิธีที่แพง ใช้เวลานาน ซับซ้อนและต้องมีการเตรียมตัวอย่าง ซึ่งแตกต่างไปจากวิธีทางเคมีไฟฟ้าซึ่งเป็นวิธีที่ไม่ซับซ้อน มีความไวสูงและใช้งานง่าย ดังนั้น จึงพัฒนาวิธีในการตรวจวัดคาเฟอีนที่ง่าย รวดเร็ว เที่ยงตรง และเป็นวิธีที่เชื่อถือได้ [7]

วัสดุนาโนสามารถปฏิบัติงานทางด้านวัสดุศาสตร์ให้เกิดประโยชน์อย่างมหาศาล โดยทั่วไปสมบัติทางกายภาพของวัสดุจะเปลี่ยนแปลงจากผลของการเปลี่ยนแปลงในโครงสร้าง ดังนั้น การลดลงของอนุภาคซึ่งสอดคล้องกัน โดยเฉพาะการเรียงตัวของอะตอมที่บริเวณผิวสัมผัส จึงเป็นเหตุผลสำคัญในการกำหนดสมบัติทางกายภาพของวัสดุนั้นๆ ด้วยเหตุผลดังกล่าวจึงทำให้วัสดุนาโนมีสมบัติที่สมบูรณ์แบบ ตัวอย่างเช่น มีความแข็งแรงและเหนียวแน่นกว่าวัสดุที่มีเกรนขนาดใหญ่ ทั้งนี้เนื่องจากวัสดุนาโนดังกล่าวมีการเพิ่มขึ้นของบริเวณที่เป็นผิวสัมผัสที่ส่งผลกระทบต่อสมบัติทางเคมีและกายภาพของวัสดุ นอกจากนี้ยังทำให้วัสดุนาโนมีสมบัติทางไฟฟ้า สมบัติทางแสงและสมบัติทางแม่เหล็กดีกว่าวัสดุที่มีเกรนขนาดใหญ่ คุณสมบัติที่เปลี่ยนแปลงดังกล่าวถูกนำมาใช้ประโยชน์ในอุตสาหกรรมการเร่งปฏิกิริยาหรือตัวคะตะลิสต์และยังมีความสำคัญต่ออุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ เช่น การพัฒนาวัสดุสำหรับโฟโตเซลล์ [8] (Photo cell) หรือวัสดุเซนเซอร์ [9] ซึ่งการคำนวณใช้สารกึ่งตัวนำประเภทโลหะออกไซด์มาพัฒนาให้มีประสิทธิภาพในการตรวจวัดที่รวดเร็ว

และไว (Sensitive) เช่น ซิงค์ออกไซด์ (ZnO) [10] ไททานเนียมออกไซด์ (TiO) [11] ไอรอนออกไซด์ (FeO)[12] ทินออกไซด์ (SnO<sub>2</sub>) [13] และเซอร์โคเนียมออกไซด์ (ZrO<sub>2</sub>) [14]

เซอร์โคเนียมออกไซด์เป็นโลหะออกไซด์ประเภทหนึ่งที่ได้รับ ความสนใจในการนำมาประยุกต์ใช้เป็นอย่างมาก เนื่องจากมีความเสถียรต่อความร้อนและปฏิกิริยาทางเคมี ยกต่อการถูกออกซิไดส์หรือรีดิวซ์ มีค่าการนำไฟฟ้าและความต้านทานที่ดี [15] ความเป็นพิษที่ต่ำและทนทาน [16] ส่วนเทคโนโลยีสำหรับเตรียมอนุภาคนาโนมีหลากหลายแนวทาง เช่น วิธีอิเล็กตรอนบีม (Electron beam evaporation) [17] วิธีการตกตะกอน (Precipitation method) [18] วิธีไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal method) [19] วิธีการทำให้แห้งแบบละออง (Spray drying method) [20] วิธีการทำให้แห้งแบบเยือกแข็ง (Freeze drying method) [21] และรีเวอร์สไมเซลล์ (Reverse micelles) [22] เป็นต้น การเตรียมอนุภาคนาโนด้วยกระบวนการโซลเจล (Sol gel) [23] เป็นกระบวนการเตรียมทางเคมีประเภทหนึ่งที่ได้รับ ความนิยมอย่างมาก เนื่องจากเป็นเทคนิคที่มีประสิทธิภาพสูง คือ สารประกอบที่ได้มีความบริสุทธิ์สูง อนุภาคมีขนาดเล็กและละเอียดมากส่งผลให้มีพื้นที่ผิวมาก สามารถเตรียมได้ที่บรรยากาศปกติ ทำได้ง่าย ไม่ยุ่งยากซับซ้อนและราคาถูก [24]

ปัจจุบันนี้พอลิเมอร์สังเคราะห์กลายเป็นที่นิยมนำมาประยุกต์ใช้งานมากกว่าพอลิเมอร์ธรรมชาติ ซึ่งพอลิเมอร์ส่วนใหญ่ไม่นำไฟฟ้า แต่มีบางกลุ่มที่แสดงสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำหรือนำไฟฟ้าได้ พอลิเมอร์นำไฟฟ้าเป็นชนิดใหม่ที่ถูกค้นพบขึ้น โครงสร้างทางเคมีของพอลิเมอร์เป็นแบบไพคอนจูเกต ( $\pi$  conjugated) ที่สายโซ่ประกอบด้วยพันธะเดี่ยวสลับพันธะคู่ นอกจากนั้นการนำไฟฟ้าขึ้นอยู่กับชนิดของพอลิเมอร์ วิธีการสังเคราะห์ซึ่งทำได้โดยกระบวนการสังเคราะห์ทางเคมีหรือทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemically initiated polymerization) โดยเกิดกระบวนการพอลิเมอไรเซชัน (Polymerization) ของมอนอเมอร์ (Monomer) ที่ทำการโด๊ป (Dope) ด้วยสารที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำและไวต่อการนำไฟฟ้าพอลิเมอร์นำไฟฟ้าที่รู้จักกัน ได้แก่ พอลิอะเซทิลีน (Polyacetylene, PAc) พอลิไพโรล (Polypyrrole, PPy) พอลิอะนิลีน (Polyaniline) พอลิพาราฟีนิลีน (Poly(p-phenylene), Ppp) และพอลิไทออฟีน (Polythiophene, PTh) เป็นต้น [25] ในบรรดาพอลิเมอร์ที่นำไฟฟ้าพอลิอะนิลีนมีคุณสมบัติเฉพาะที่พิเศษกว่าตัวอื่น กล่าวคือ มีความหลากหลายของโครงสร้างทางเคมีที่เปลี่ยนไปตามค่าพีเอชซึ่งเกิดจากปฏิกิริยารีดอกซ์ (Redox) แต่อย่างไรก็ตามเกลือเอมเมอร์ลิติน (Emeraldine salt, ES) เป็นโครงสร้างทางเคมีของพอลิอะนิลีนแบบเดี่ยวเท่านั้นที่นำไฟฟ้าได้ดี นอกจากนั้นแล้ว ยังมีความหลากหลายของสี เนื่องจากวิธีการสังเคราะห์ที่ง่าย มีความเสถียรต่อสภาพบรรยากาศ ความชื้นสูงและราคาถูก จึงได้รับความสนใจและนำมาประยุกต์ใช้งานเป็นอย่างมาก [26]

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการพัฒนาวิธีในการตรวจวัดค่าเฟอิน โดยปรับปรุงขั้วไฟฟ้าด้วยนาโนคอมโพสิตเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซลเจล (Sol gel) ร่วมกับพอลิอะนิลีนบนขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ (Fluorine doped tin oxide, FTO) ซึ่งอยู่ในกลุ่มของออกไซด์นำไฟฟ้าที่มีลักษณะเป็นฟิล์มบางใส (Transparent conducting oxide, TCO) แต่ในบาง

งานวิจัยจะใช้อินเดียมเจือทินออกไซด์ (Indium doped tin oxide, ITO) [27] หรือกลาสคาร์บอน (Glassy carbon, GC) [28] เป็นขั้วไฟฟ้าที่ใช้ในการตรวจวัดสารต่างๆ โดยเมื่อเปรียบเทียบกับฐานรองรับตัวอื่น (Substrate) ขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ (Fluorine doped tin oxide, FTO) มีสมบัติในการนำไฟฟ้าที่สูง [29] เสถียรต่อความร้อนและปฏิกิริยาเคมี [30] ราคาถูกและไม่เป็นอันตราย [31] ซึ่งในการพัฒนาวิธีในการตรวจวัดคาเฟอีนสถานะที่เหมาะสมมีความสำคัญต่อการตรวจวัดเป็นอย่างมาก ซึ่งในการปรับปรุงขั้วไฟฟ้าทำด้วยกระบวนการเกาะติดทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemical deposition) ด้วยวิธีไซคลิก โวลแทมเมตรี (Cyclic voltammetry) นอกจากนั้นสถานะที่เหมาะสมในการตรวจวัดมีความสำคัญเป็นอย่างมาก จึงศึกษาหาสถานะที่เหมาะสม เช่น ความเข้มข้นของอะนิติน ค่าศักย์ไฟฟ้า สารละลายอิเล็กโทรไลต์ ค่าพีเอช (pH) และอัตราการสแกน (Scan rate) แล้วนำขั้วไฟฟ้าที่ปรับปรุงขึ้นไปตรวจวัดปริมาณคาเฟอีนในตัวอย่างต่างๆ โดยใช้เทคนิคสแควร์เวฟ โวลแทมเมตรี (Square wave voltammetry)

## 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. เพื่อสังเคราะห์อนุภาคนาโนเซอร์โคเนียมออกไซด์ด้วยกระบวนการโซลเจล (Sol gel)
2. การเตรียมขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตเซอร์โคเนียมออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิตินด้วยกระบวนการเกาะติดทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemical deposition) บนขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ (Fluorine doped tin oxide, FTO)
3. เพื่อศึกษาสัณฐานวิทยาของขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้น โดยใช้เครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (Fourier transform infrared spectrometer, FTIR), ศึกษาสมบัติความเป็นผลึกโดยใช้เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโทมิเตอร์ (X-ray diffractometer, XRD), ตรวจวัดการดูดกลืนแสงด้วยเครื่องอัลตราไวโอเลตและวิซิเบิลสเปกโตรมิเตอร์ (UV-Vis spectrometer), ตรวจสอบลักษณะพื้นผิวตัวอย่างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนไมโครสโคปแบบส่องกราด (Field mission scanning micrometer, FE-SEM) และศึกษารายละเอียดขององค์ประกอบในตัวอย่างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope, TEM)
4. เพื่อทดสอบประสิทธิภาพของขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้น โดยนำไปวิเคราะห์หาปริมาณคาเฟอีน

## 1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1. สังเคราะห์อนุภาคนาโนเซอร์โคเนียมออกไซด์โดยกระบวนการโซลเจล (Sol gel)
2. ศึกษากระบวนการและสถานะในการเตรียมขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตเซอร์โคเนียมออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิตินบนขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ (Fluorine doped tin oxide,

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกข้อมูล และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

FTO)

3. ศึกษาสัณฐานวิทยาของขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้น โดยใช้เครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (Fourier transform infrared spectrometer, FTIR), ศึกษาสมบัติความเป็นผลึกโดยใช้เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโทมิเตอร์ (X-ray diffractometer, XRD), ตรวจสอบการดูดกลืนแสงด้วยเครื่องอัลตราไวโอเลตและวิชิเบิลสเปกโตรมิเตอร์ (UV-Vis spectrometer), ตรวจสอบลักษณะพื้นผิวตัวอย่างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนไมโครสโคปแบบส่องกราด (Field emission scanning microscope, FE-SEM) และศึกษารายละเอียดขององค์ประกอบในตัวอย่างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope, TEM)

4. ทดสอบในการตรวจวัดปริมาณคาเฟอีน

#### 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ทราบถึงกระบวนการในการสังเคราะห์นาโนเซอร์โคเนียมออกไซด์
2. ทราบถึงสัณฐานวิทยาของขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้น
3. สามารถตรวจวัดปริมาณคาเฟอีนด้วยขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้น
4. สามารถอธิบายอิทธิพลของสภาวะต่างๆในการตรวจวัดปริมาณคาเฟอีนได้

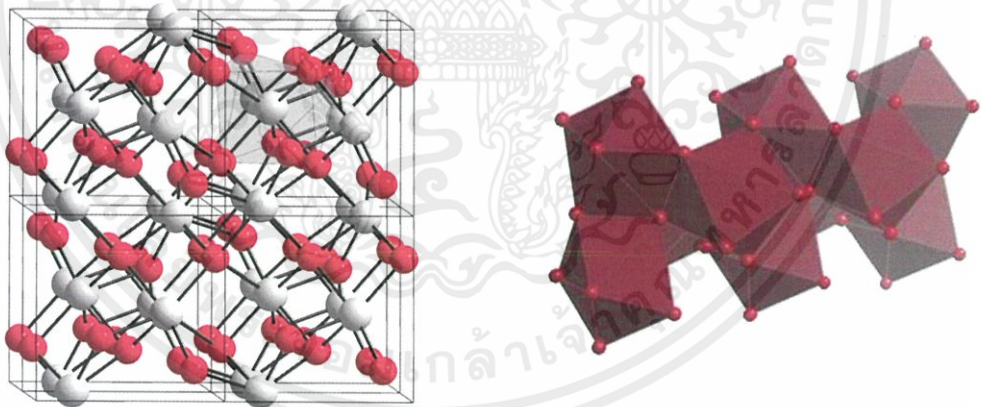
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 2

# ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

### 2.1 เซอร์โคเนียมออกไซด์ [32]

เซอร์โคเนียมออกไซด์ (เซอร์โคเนีย;  $ZrO_2$ ) เป็นออกไซด์ชนิดหนึ่งของโลหะทรานซิชัน (Transition metal oxide) ที่น่าสนใจและเป็นออกไซด์ที่สำคัญตัวหนึ่งของแร่เซอร์คอน ( $ZrO_2(SiO_2)$  หรือ  $ZrSiO_4$ ) ใช้เป็นองค์ประกอบของแก้วและเซรามิกส์ที่ทนกรดและเบส เป็นวัสดุทนไฟสูง เป็นตัวนำประจุที่สูง (High ionic conductivity) นำไฟฟ้าได้เพราะช่องว่างระหว่างแถบวาเลนซ์ (Valence band) กับแถบการนำไฟฟ้า (Conducting band) ที่ใกล้ที่สุดกว้างประมาณ 5-7 อิเล็กตรอนโวลต์ ทนทานต่อความร้อนสูง (High thermal stability) เพราะมีจุดหลอมเหลวและจุดเดือดสูง ประมาณ 3700 องศาเซลเซียส และ 4300 องศาเซลเซียสตามลำดับ มีความแข็งแรงที่ดีเยี่ยม (Excellent mechanical properties) สามารถเข้ากันได้ดีทางชีวภาพ (Biocompatibility) มีความสามารถเรืองแสงได้ (Luminescent) เพราะมีพลังงานที่ใช้ในการสั่นของโมเลกุลต่ำ (Phonon energy)



รูปที่ 2.1 แสดงโครงสร้างของเซอร์โคเนียมออกไซด์ (Zirconiumoxide)

เซอร์โคเนียมบริสุทธิ์มีโครงสร้างโมโนคลินิก (Monoclinic) ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 1170 องศาเซลเซียส โครงสร้างโมโนคลินิกจะเปลี่ยนเป็นโครงสร้างเตตระโกนอล (Tetragonal) ที่อุณหภูมิระหว่าง 1170 ถึง 2370 องศาเซลเซียสและเปลี่ยนเป็นโครงสร้างคิวบิก (Cubic) ที่อุณหภูมิสูงกว่า 2370 องศาเซลเซียส หรือโครงสร้างรอมบิก (Rombic) ที่ความดันสูงและหลอมเหลวที่อุณหภูมิประมาณ 2710

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับความรู้ส่วนบุคคลเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น หากท่านมีข้อสงสัยหรือต้องการข้อมูลเพิ่มเติม กรุณาติดต่อทางห้องสมุดของเอกสารทุกครั้งเพื่อการนำไปใช้

องศาเซลเซียสแต่การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเหล่านี้สามารถผันกลับได้ (Reversible transformation)



ส่วนเทคโนโลยีสำหรับเตรียมมีหลากหลายแนวทาง เช่น วิธีอิเล็กตรอนบีม (Electron beam evaporation) [15], วิธีการตกตะกอน (Precipitation method) [16], วิธีไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal method) [17], วิธีทำให้แห้งแบบละออง (Spray drying method) [18], วิธีทำให้แห้งแบบเยือกแข็ง (Freeze drying method) [19], รีเวอร์สไมเซลล์ (reverse micelles) [20] และ โซลเจล (Sol gel) [21] เป็นต้น

## 2.2 วิธีการสังเคราะห์อนุภาคนาโนแบบโซลเจล (Sol gel)

กระบวนการเตรียมแบบโซลเจล (Sol gel) [21] เป็นกระบวนการเตรียมทางเคมีประเภทหนึ่งที่มีความนิยมนอย่างมาก เนื่องจากเป็นเทคนิคที่มีประสิทธิภาพสูง คือ การรวมตัวของโมเลกุลเป็นเนื้อเดียวกัน สารประกอบที่ได้มีความบริสุทธิ์สูง อนุภาคมีขนาดเล็กและละเอียดมาก ส่งผลให้มีพื้นที่ผิวมากสามารถเตรียมได้ที่บรรยากาศปกติ โดยทั่วไปกระบวนการโซลเจล (Sol gel) คือ กระบวนการเปลี่ยนสถานะจากของเหลวที่เรียกว่า โซล (Sol) ซึ่งอยู่ในรูปคอลลอยด์เปลี่ยนเป็นสารที่มีความหนืดสูงขึ้นเรียกว่า เจล (Gel) ปฏิกิริยาที่สำคัญในกระบวนการโซลเจลมี 3 ขั้นตอน คือ ไฮโดรไลซิส (Hydrolysis), การควบแน่นของน้ำ (Water Condensation) และการควบแน่นของแอลกอฮอล์ (Alcohol condensation) ดังสมการ 2.1, 2.2 และ 2.3



สารประกอบที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาควบแน่นต่อไปจะเกิดการเชื่อมโยงเป็นร่างตาข่าย (Network) อยู่ในสถานะที่เรียกว่าเจล (Gel) จึงเรียกปฏิกิริยาดังกล่าวว่า ปฏิกิริยาโพลีคอนเดนเซชัน (Polycondensation)



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะตีพิมพ์หรือสิ่งอื่นใดที่มุ่งหวังให้คัดลอกเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้ เมื่อ M แทนโลหะ ได้แก่ Si, Ti, Zr, Al, Sn, Ce และ OR

ซึ่งการเตรียมฟิล์มด้วยวิธีโซลเจล (Sol gel) นั้นจะต้องประกอบด้วยขั้นตอนหลักดังต่อไปนี้

1. เตรียมโซล (Sol) จากการผสมสารตั้งต้นที่มีขนาดอนุภาคเล็กกว่า 0.1 ไมโครเมตรชนิดต่างๆ ในปริมาณที่เหมาะสมลงในของเหลวแล้วทำให้อนุภาคเหล่านี้มีการกระจายตัวทั่วของเหลวที่สภาพเป็นคอลลอยด์อย่างเสถียร สารตั้งต้นที่นิยมใช้เป็นสารประกอบพวกโลหะและกึ่งโลหะที่ล้อมรอบด้วยลิแกนด์ (Ligand) ที่ไวต่อการเกิดปฏิกิริยา เช่น พวกโลหะแอลคอกไซด์ (Alkoxide) ที่อยู่ในแอลกอฮอล์ที่เหมาะสม โดยที่พวกโลหะแอลคอกไซด์ (Alkoxide) เหล่านี้จะมีสูตรทั่วไปว่า  $M(OR)_x$  ซึ่งอาจจะได้มาจากพวกไฮดรอกไซด์ (Hydroxide) ของโลหะ  $M(OH)_x$  หรืออาจจะมาจากพวกแอลกอฮอล์ (ROH) ที่มี R เป็นสารในกลุ่มแอลคิลที่มีโลหะ M เข้าไปแทรกอยู่แทนที่ไฮดรอกซิลโปรตอน (Hydrxyl proton)

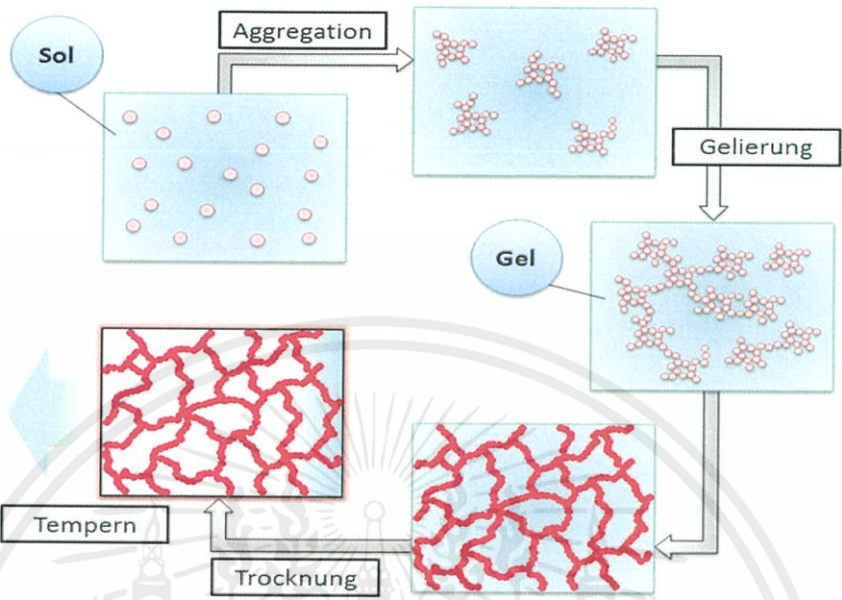
2. ทำการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นด้วยการระเหยของเหลวบางส่วนออก ปล่อยให้แห้งเป็นเวลานาน และเติมสารนำไฟฟ้า (Electrolyte) ที่เหมาะสมลงไปเพื่อเหนี่ยวนำให้เกิดการสร้างพันธะเชื่อมต่อกันเป็นโครงข่ายต่อเนื่องในสามมิติคล้ายการเกิดพอลิเมอร์ (Polymerization) ซึ่งจะทำให้โซล (Sol) หนืดขึ้นเรื่อยๆ จนกลายเป็นเจล (Gel) (มวลกึ่งแข็ง) กระบวนการที่คล้ายการเกิดพอลิเมอร์นี้จะเป็นกลไกสำคัญที่คอยควบคุมการการยึดเกาะกันขององค์ประกอบทางเคมีและช่วยป้องกันไม่ให้เกิดมีการแยกออกไปกองอยู่ข้างใดข้างหนึ่งมากเกินไปนั้นจะอาศัยกลไกการแยกสลายน้ำ (Hydrolysis) และการควบแน่น (Condensation) เป็นสำคัญ

3. ทำการระเหยของเหลวที่อยู่ในเจล (Gel) ออกไป (Dehydration) ความแข็งแรงของตัวเจลจะช่วยป้องกันไม่ให้อะตอมย้ายตำแหน่งหรือหลุดแยกออกจากกันด้วยเครื่องกวนสารละลายชนิดแม่เหล็กพร้อมให้ความร้อน (Magnetic stirrer with hot plate) ในระหว่างทำให้เจล (Gel) แห้งจึงช่วยให้สามารถรักษาความสม่ำเสมอเป็นเนื้อเดียวกันในระดับโมเลกุลให้คงอยู่ได้ นอกจากนี้การจำกัดของเหลวออกจากเจลภายใต้สภาวะวิกฤตยวดยิ่ง (Supercritical) หรือสภาวะวิกฤตเกิน (Hypercritical) นั้นแทบจะไม่ทำให้เกิดการหดตัวขึ้นเลย เจล (Gel) ที่แห้งจะไม่มีการเกาะกลุ่มกันแน่นจนมีขนาดใหญ่ทำให้มีความเปราะจึงสามารถบดย่อยให้กลายเป็นผงละเอียดได้ง่าย

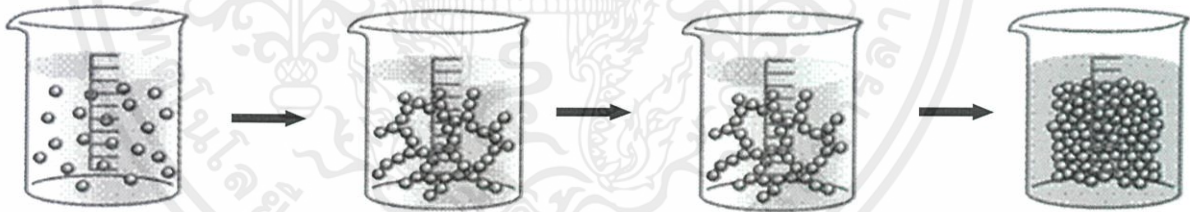
4. ทำการเผาเจล (Gel) ที่ปราศจากน้ำให้เปลี่ยนไปเป็นสารประกอบตามต้องการต่อไป ผงที่เตรียมได้จากวิธีการโซลเจล (Sol gel) จะมีขนาดอนุภาคเล็กมากและมีพื้นที่ผิวมาก การเผาผลึกทำให้เกิดการแน่นตัวจึงสามารถกระทำได้ด้วยการใช้อุณหภูมิต่ำกว่าในกรณีของผงที่เตรียมได้จากวิธีการเตรียมเชิงกลแบบดั้งเดิม

การเกิดเป็นพอลิเมอร์โดยอาศัยกลไกการแยกสลายด้วยน้ำ (Hydrolysis) และการควบแน่น (Condensation) แล้วเกิดมีการเชื่อมข้ามสายจนเกิดการพันกันเป็นโครงข่ายสามมิติ จะทำให้สารผสมมีความหนืดสูงมากขึ้นเรื่อยๆ จนเข้าสู่สภาพที่เรียกว่า เจล (Gel)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.2 แสดงลักษณะโครงสร้างภายในของสารในการเกิดโซลเจล (Sol gel)



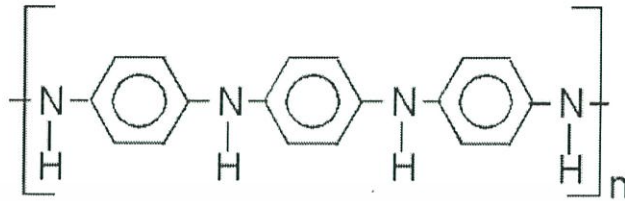
รูปที่ 2.3 แสดงกระบวนการเกิดสลายโซลเจล (Sol gel)

### 2.3 พอลิอะนิลีน (Polyaniline)

พอลิอะนิลีน [33] เป็นพอลิเมอร์ที่มีพันธะไพ คอนจูเกต ( $\pi$  conjugate) ในโซ่หลัก ประจุที่อยู่บนโซ่หลักของพอลิเมอร์ที่ถูกโด๊ป (Dope) จะมีการเปลี่ยนตำแหน่งของอะตอมเกิดเป็น 3 รูปแบบ ได้แก่ โซลิตัน (Soliton) โพลารอน (Polaron) และไบโพลารอน (Bipolaron) ซึ่งทำให้นำไฟฟ้าได้ พอลิอะนิลีนประกอบด้วยหน่วยซ้ำมากกว่าหรือเท่ากับ 1,000 หน่วย มีค่าการนำไฟฟ้าตั้งแต่  $10^{-11}$  ถึง  $10$  ซีเมนต์ต่อเซนติเมตร เสถียรต่อน้ำและออกซิเจน มีคุณสมบัติทางแสงที่ดีและไม่ละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ สารละลายกรดหรือแอลคาไลน์ (Alkaline) แต่ละลายได้ดีที่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อุณหภูมิห้อง ในสารละลายเอ็นเมทิลทูไพโรลิโดน (1-methyl-2-pyrrolidene, NMP) และกรดซัลฟิวริกเข้มข้น โครงสร้างของพอลิอะนิลีนขึ้นกับการโปรโตเนชัน (Protonation) และดีโปรโตเนชัน (Deprotonation) ของไนโตรเจนอะตอมในโซ่หลัก



รูปที่ 2.4 แสดงโครงสร้างของพอลิอะนิลีน

พอลิอะนิลีนสามารถสังเคราะห์ได้โดยวิธีการทางเคมีหรือวิธีการออกซิเดชันด้วยเคมีไฟฟ้า (Electrochemical oxidation) โดยใช้อะนิลีนมอนอเมอร์ ( $C_6H_5NH_2$ ) ซึ่งมีรูปโครงสร้างที่ไม่แน่นอน เช่น อะนิลีนแบล็ค (Aniline black), เอ็มเมอร์อัลดีน (Emeraldine) ฯลฯ ถ้าอะนิลีนถูกออกซิไดส์ด้วยวิธีการเคมีไฟฟ้าหรือตัวออกซิเดนต์ เช่น โซเดียมเปอร์ออกไซด์ (Sodiumperoxide) ในตัวกลางที่เป็นกรดจะได้พอลิเมอร์ที่อยู่ในรูปที่นำไฟฟ้าได้

### 2.3.1 พอลิเมอร์ที่มีคุณสมบัติในการนำไฟฟ้า ( Electrically conducting polymer ) [34]

พอลิเมอร์ที่นำไฟฟ้าได้จะมีลักษณะเป็นคอนจูเกต (Conjugate) หรือดีโลคาไลซ์ดับเบิลบอนด์ (Delocalize double bond) โดยทั่วไปธรรมชาติของสารพอลิเมอร์อินทรีย์ที่มีลักษณะเป็นคอนจูเกต (Conjugate) จะมีสมบัติเป็นฉนวนหรือในบางครั้งเป็นสารกึ่งตัวนำ อิเล็กตรอนไม่สามารถเคลื่อนที่ผ่านสายโซ่พอลิเมอร์ตลอดทั้งวัสดุได้เพราะขาดประจุที่เป็นตัวพาและเกิดจากความแตกต่างของความยาวพันธะตลอดทั้งสายโซ่พอลิเมอร์การที่จะทำให้พอลิเมอร์นำไฟฟ้าได้นั้นต้องมีการเหนี่ยวนำทำให้เกิดมีประจุตัวพาขึ้น การกระทำดังกล่าวนี้เรียกว่า การโด๊ป (Dope) โดยจะทำให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ไปสู่โครงสร้างที่เป็นดีโลคาไลซ์ (Delocalized) หรือทำให้อิเล็กตรอนออกจากโฮล (Hole) ที่เป็นบวก (Positive hole)

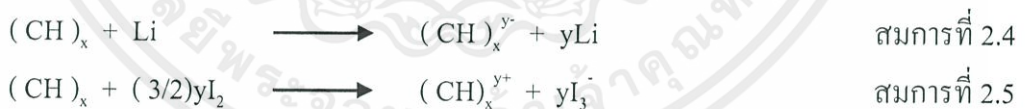
พอลิเมอร์สามารถนำไฟฟ้าด้วยวิธีต่างๆ ดังนี้

#### 1. การทำให้เกิดดีโลคาไลซ์เซชัน (Introducing delocalization) ทำปฏิกิริยาเพื่อทำให้เกิด

โครงสร้างคอนจูเกตพอลิอิน (Conjugate polyine) ได้แก่ พอลิเมอร์ที่มีองศาการคอนจูเกต (Conjugate) ในโซ่หลักมาก เช่น พอลิอะเซทิลีน (Polyacetylene) พอลิฟินิลีน (Polyphenylene) เป็นต้น การนำไฟฟ้าจะทำให้องศาการคอนจูเกต (Conjugate) ในโซ่หลักเกิดความว่องไวทำให้มีความเป็นระนาบของสายโซ่ (Chain planarity)

2. ทำให้เกิดหมู่ว่องไว (Introducing electrically active pendant group) เช่น หมู่เอมีน (Amine) ที่ถูกแทนที่ด้วยอะโรมาติกหรือหมู่อะโรมาติกขนาดใหญ่ที่มีไพออิเล็กตรอน ( $\pi$  electrons) ขนาดใหญ่
3. การโด๊ป (Dope) ด้วยวิธีทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemical) โด๊ปพอลิเมอร์ที่เป็นฉนวนไฟฟ้าด้วยสารที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำและไวต่อการนำไฟฟ้าโดยจะทำให้เกิดการเคลื่อนย้ายของประจุ (Charge transfer interaction)

การเคลื่อนที่ของไฟฟ้าในพอลิเมอร์จะเกิดขึ้นที่โมเลกุลของพอลิเมอร์ที่มีพันธะคอนจูเกต (Conjugate) ถ้าค่าความเป็นฉนวนน้อยกว่า  $10^{-11}$  ซีเมนต์ต่อเซนติเมตรค่าการนำไฟฟ้าจะอยู่ในช่วง  $10^{-5} - 10^{-9}$  ซีเมนต์ต่อเซนติเมตรเมื่อพอลิเมอร์ถูกโด๊ป (Dope) ด้วยสารที่ให้อิเล็กตรอน (Electron donor) (โลหะอัลคาไลน์ (Alkaline) เช่น ลิเทียม (Lithium)) จะเกิดเป็นประจุบวกหนึ่ง (Monovalent cation) และโพลีคาร์โบแอนไอออน (Polycarboanion) ที่เสถียร เมื่อเติมอิเล็กตรอนจะทำให้โซลิตันที่เป็นกลาง (Neutral soliton) เปลี่ยนเป็นโซลิตันที่เป็นลบ (Negative soliton) ดังสมการที่ 2.4 การนำไฟฟ้าจะเกี่ยวข้องกับตัวพาประจุลบ เรียกการโด๊ป (Dope) ชนิดนี้ว่าเอ็น-ไทป์ (N-type) เมื่อพอลิเมอร์ถูกโด๊ป (Dope) ด้วยสารที่รับอิเล็กตรอน (Electron acceptors) (ฮาโลเจน เช่น ไอโอดีน (Iodine) อาร์ซีนิกเพนตะฟลูออไรด์ (Arsenicpentafluoride)) จะเกิดเป็นประจุลบหนึ่ง (Monovalent anion) และโพลีคาร์โบเนียมไอออนที่เสถียร (Polycarboanion) ตัวที่ใช้โด๊ป (Dope) จะเคลื่อนย้ายสปินอิสระของ  $(CH)_x$  ซึ่งเป็นโซลิตันที่เป็นกลาง (Neutral soliton) และเปลี่ยนให้เป็นโซลิตันที่เป็นบวก (Neutral soliton) ดังสมการที่ 2.5 การนำไฟฟ้าจะเกี่ยวข้องกับตัวพาประจุบวก เรียกการโด๊ป (Dope) ชนิดนี้ว่า พี-ไทป์ (P-type)



หลังจากที่พอลิเมอร์ถูกโด๊ป (Dope) จะมีคุณสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำถึงความเป็นโลหะ ค่าการนำไฟฟ้าประมาณ  $10^{-6} - 10^{-4}$  ซีเมนต์ต่อเซนติเมตร การนำไฟฟ้าจะเกิดขึ้นได้ถ้ามีการเคลื่อนย้ายอิเล็กตรอนจากตัวให้ (Donor) ไปยังตัวรับ (Acceptor) การเคลื่อนย้ายประจุจะเกิดขึ้นที่แคทไอออน (Cation) หรือแอนไอออน (Anion) โดยค่าการนำไฟฟ้าของพอลิเมอร์ที่โด๊ป (Dope) ขึ้นกับโครงสร้างทางเคมีพอลิเมอร์องศาของการโด๊ป (Dope) เพราะค่าการนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นที่เพิ่มขึ้นของตัวที่ใช้โด๊ป (Dope) และธรรมชาติของโคแพนชัน (Dopantion)

ข้อดีของการโด๊ป (Dope) ด้วยวิธีทางเคมีไฟฟ้า คือ สามารถรักษาระดับการโด๊ป (Dope) และควบคุมได้อย่างเที่ยงตรง

### 2.3.2 ทฤษฎีแถบพลังงาน (Band theory)

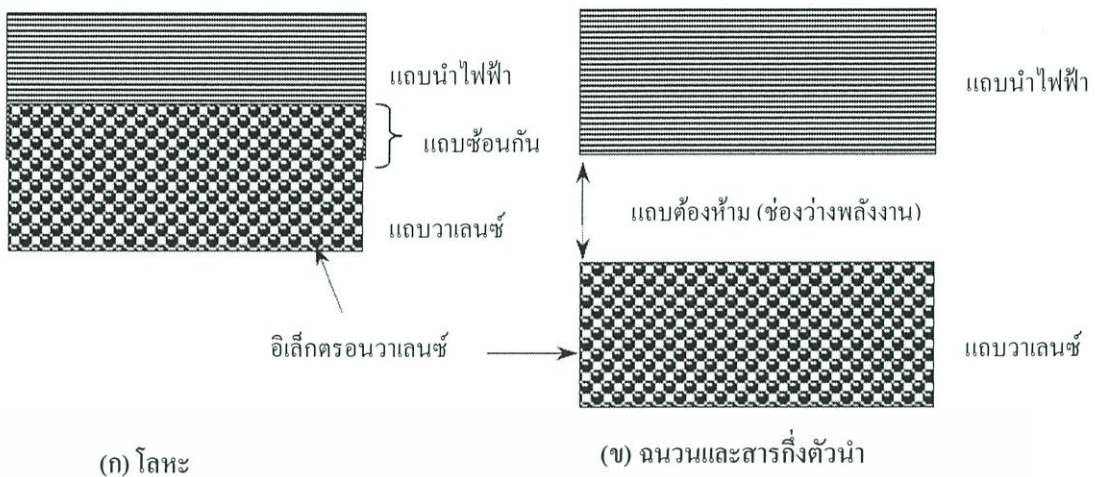
การนำไฟฟ้าของพอลิเมอร์เกิดจากอิเล็กตรอนเคลื่อนที่ออกจากผิวหน้าผ่านโมเลกุลและโครงสร้างโซลิตสเทท (Solid state structure) เมื่อโมเลกุลมีขนาดใหญ่กระบวนการนี้จะเกิดขึ้นเพราะมีดีโลคาไลซ์ (Delocalize) ของสารไม่อิ่มตัว สมบัติดังกล่าวเกิดได้ในโครงสร้างของอิเล็กตรอน (ที่มีพันธะคู่, พันธะสามต่อกับตัวอื่นอยู่มาก) ซึ่งไม่อาจพบในโมเลกุลแบบง่ายที่มีขนาดเล็ก คุณสมบัติการนำไฟฟ้าของวัสดุต่างๆเป็นผลมาจากโครงสร้างของอิเล็กตรอนที่มีความแตกต่างกัน

การเกิดพันธะของโมเลกุลที่มีลักษณะซับซ้อนก็มีลักษณะเหมือนกับแบบง่ายพันธะที่เกิดขึ้นประกอบไปด้วยระดับพลังงานที่เกิดการเชื่อมของพันธะ (Bonding) และไม่เกิดการเชื่อมของพันธะ (Antibonding) ของการจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอนทั้งหมด จำนวนอะตอมที่มีอยู่มากจะเกิดการซ้อนเข้าด้วยกันในโมเลกุลหรือโครงสร้างที่มีความซับซ้อนทำให้จำนวนออร์บิทัล (Orbital) ที่เกิดการเชื่อมของพันธะ (Bonding) และไม่เกิดการเชื่อมของพันธะ (Antibonding) มากขึ้น ในพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงหรือในระบบโซลิตสเทท (Solid state) อะตอมจำนวนหนึ่งแสนหรือหนึ่งล้านอะตอมมารวมกันและจำนวนของโมเลกุลออร์บิทัล (Orbital) มารวมกันจนมีขนาดใหญ่

นอกเหนือจากขนาดของโมเลกุลออร์บิทัล (Orbital) ที่เกิดการเชื่อมพันธะ (Bonding orbital) ที่รวมเป็นกลุ่มเข้าด้วยกัน ช่องว่างระดับพลังงานจะมีการจัดเรียงตัวกันใกล้ชิดกันมากขึ้น การจัดเรียงตัวกันในลักษณะนี้เรียกว่าแถบบอนดิง (Bonding band) หรือในทางโซลิตสเทท (Solid state) เรียกว่า แถบวาเลนซ์ (Valence band, VB) ทำให้พลังงานภายในเกิดขึ้นอย่างต่อเนื่องซึ่งอิเล็กตรอนสามารถมีการแลกเปลี่ยนตำแหน่งกันและเคลื่อนที่ได้อย่างอิสระรอบๆวัสดุ มีลักษณะเหมือนกับการรวมกันเป็นกลุ่มและการเกิดพันธะนี้จะเกิดพันธะแบบโมเลกุลออร์บิทัลที่ไม่เกิดการเชื่อมพันธะ (Antibonding orbital) ขึ้นด้วยโดยสามารถอธิบายได้เหมือนกับการเกิดเป็นแถบวาเลนซ์ (Valence band) เราเรียกแถบที่เกิดขึ้นใหม่นี้ว่า แถบนำไฟฟ้า (Conducting band, CB) ความสูงที่ใช้แยก ระดับชั้นพลังงาน เรียกว่า ช่องว่างระหว่างระดับชั้นพลังงาน (Band gap)

ถ้าวัสดุเป็นฉนวน [35] สารกึ่งตัวนำ โลหะหรือกึ่งโลหะ การเติมอิเล็กตรอนบนแถบวาเลนซ์ (Valence band, VB) และความสูงของช่องว่างระดับชั้นพลังงาน มีลักษณะเป็นไปดังรูปที่ 2.5 ถึงแม้ว่าอิเล็กตรอนในแถบอิเล็กตรอนทั้งหมดจะไม่เกิดการเคลื่อนที่จะมีเพียงอิเล็กตรอนชั้นบนของระดับชั้นพลังงานเกิดการเคลื่อนที่ไปยังระดับพลังงานที่ว่างเกิดเป็นอิเล็กตรอนคู่โคตเดี่ยว

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



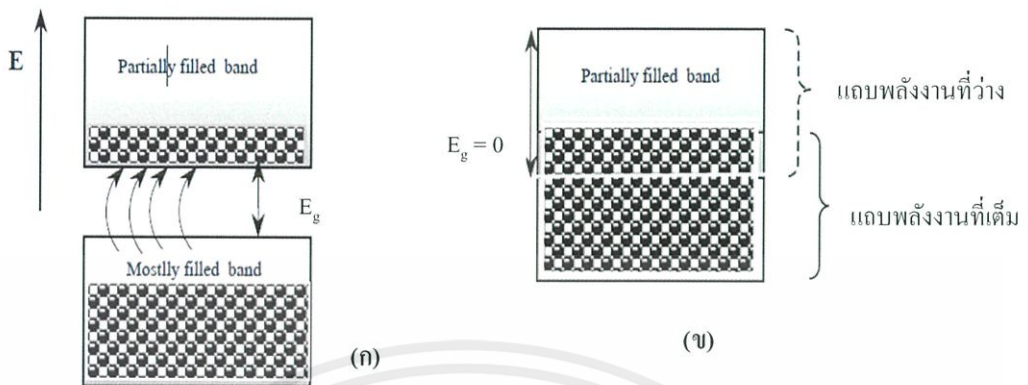
รูปที่ 2.5 แสดง Band structure ของวัสดุประเภทต่างๆ

จากลักษณะ โครงสร้างแถบพลังงานในสารของแข็งสามารถสรุปได้ว่าแถบพลังงานที่สำคัญสามแถบซึ่งเป็นตัวกำหนดคุณสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุต่างๆ ไปได้แก่แถบนำไฟฟ้า (Conducting band) ช่องว่างพลังงานและแถบวาเลนซ์ (Valence band) ดังที่เคยแสดงไว้ในรูปที่ 2.5 และจากการพิจารณาขนาดของความกว้างช่องว่างพลังงาน ( $E_g$ ) ทำให้เราสามารถจัดแบ่งวัสดุออกเป็นประเภทใหญ่ๆ ได้ 3 ประเภทหรือ 3 กลุ่ม คือ วัสดุนำฉนวนและสารกึ่งตัวนำวัสดุแต่ละประเภทจะมีความกว้างของช่องว่างแถบพลังงานที่ต่างกันทำให้มีคุณสมบัติทางไฟฟ้าที่ต่างกันอย่างชัดเจน ซึ่งสามารถอธิบายได้ด้วยแถบพลังงาน (Band energy) นอกจากนี้แล้วการนำกระแสไฟฟ้าของวัสดุใดๆ จะเกิดขึ้นได้ลักษณะแถบพลังงาน (Band energy) ของวัสดุนั้นจะต้องมีเงื่อนไขดังต่อไปนี้

1. จะต้องมีแถบพลังงาน (Band energy) ซึ่งมีอิเล็กตรอนเข้าครอบครองสถานะบางส่วน (Partially filled with electrons) ของแถบนั้นและเนื่องจากอิเล็กตรอนจะอยู่ที่แถบพลังงาน (Band energy) ที่ต่ำสุดเป็นลำดับแรกดังนั้นแถบพลังงาน (Band energy) ที่มีลักษณะเช่นนี้จะอยู่ใกล้ๆ หรืออยู่ที่ส่วนบนสุดของแถบพลังงาน (Band energy)

2. จะต้องมีสนามไฟฟ้าในแถบพลังงานตามข้อที่ 1. เพื่อทำให้อิเล็กตรอนมีความเร่งและการเคลื่อนที่อิเล็กตรอนที่มีความเร่งจะมีพลังงานเพิ่มขึ้นแถบพลังงานที่จะมีลักษณะ (ซึ่งมีอิเล็กตรอนเข้าครอบครองสถานะบางส่วน) เช่นนี้อาจเกิดได้สองกรณีคือเกิดจากการที่อิเล็กตรอนจากแถบพลังงานที่มีอิเล็กตรอนอยู่เต็มทุกสถานะ (Completely filled band) ได้รับพลังงานแล้วเปลี่ยนระดับไปอยู่ในแถบพลังงานที่มีแต่สถานะว่างเปล่า (Completely empty band) ดังแสดงในรูปที่ 2.5 (ก) หรืออีกกรณีหนึ่งก็คือการที่แถบพลังงานที่ว่าง (Empty band) ไปทับซ้อนกับแถบพลังงานที่เต็ม (Filled band) ซึ่งกรณีนี้ทำให้ไม่มีช่องว่างพลังงานดังแสดงในรูปที่ 2.5 (ข) สำหรับแถบพลังงานที่ว่างและแถบพลังงานที่เต็มอย่างสมบูรณ์ไม่สามารถนำไฟฟ้าได้

ที่เต็ม (Filled band) ซึ่งกรณีนี้ทำให้ไม่มีช่องว่างพลังงานดังแสดงในรูปที่ 2.5 (ข) สำหรับแถบพลังงานที่ว่างและแถบพลังงานที่เต็มอย่างสมบูรณ์ไม่สามารถนำไฟฟ้าได้



รูปที่ 2.6 แสดงการเกิดแถบพลังงานที่มีอิเล็กตรอนบรรจุไม่เต็ม (Partially filled band) (ก) เนื่องจากขนาดช่องว่างพลังงาน ( $E_g$ ) มีค่าน้อยๆ และ (ข) เนื่องจากระดับพลังงานซ้อนทับกัน ขนาดช่องว่างพลังงานมีค่าเป็นศูนย์ ( $E_g = 0$ )

### 2.3.2.1 วัสดุตัวนำ (Conductor)

วัสดุประเภทนี้ได้แก่โลหะชนิดต่างๆขนาดของช่องว่างพลังงาน ( $E_g$ ) ของวัสดุตัวนำจะมีค่าน้อยมากหรือโลหะบางชนิดอาจไม่มีช่องว่างพลังงานเลยคือขนาดช่องว่างพลังงาน ( $E_g$ ) มีค่าเท่ากับศูนย์อิเล็กตรอน โวลต์เนื่องจากแถบพลังงานนำไฟฟ้า (Conducting band) และแถบวาเลนซ์ (Valence band) ทับซ้อนกันอยู่ดังแสดงในรูปที่ 2.26 (ข) ในโลหะบางชนิดที่ไม่มีช่องว่างพลังงานแม้ที่อุณหภูมิต่ำๆก็มีอิเล็กตรอนอิสระอยู่ในแถบนำไฟฟ้า (Conducting band) ได้และพร้อมที่จะนำไฟฟ้าทันทีที่ได้รับสนามไฟฟ้าจากภายนอกทำให้วัสดุประเภทตัวนำสามารถนำไฟฟ้าได้ดีหรือมีความนำไฟฟ้าสูง (High conductivity) จึงถูกนำไปใช้งานเป็นสะพานไฟฟ้าหรือทางเดินไฟฟ้าเช่น สายไฟฟ้าชนิดต่างๆ โลหะที่ต่างชนิดกันจะมีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนนำไฟฟ้าไม่เท่ากัน โลหะที่มีความหนาแน่นอิเล็กตรอนอิสระสูงกว่าจะนำไฟฟ้าได้ดีกว่า

### 2.3.2.2 วัสดุฉนวน (Insulator)

ตัวอย่างของวัสดุประเภทนี้ได้แก่ออกไซด์ของโลหะต่างๆแก้วพลาสติกกระเบื้องเป็นต้นในวัสดุเหล่านี้ลักษณะของช่องว่างพลังงาน ( $E_g$ ) จะมีขนาดกว้างมากหรือประมาณ  $E_g \gg kT$  เช่นมีค่ามากกว่า 5 อิเล็กตรอน โวลต์ในกรณีของซิลิคอนไดออกไซด์ ( $\text{SiO}_2$ ) ช่องว่างพลังงานมีค่ามากกว่า 8 อิเล็กตรอน โวลต์ที่อุณหภูมิห้องหรือใกล้ 0 เคลวินอิเล็กตรอนทั้งหมดจะไม่ได้รับพลังงานจากภายนอกดังนั้นจึงอยู่เฉพาะในแถบวาเลนซ์ (Valence band) เท่านั้นในแถบนำไฟฟ้า (Conducting band) จึงเป็นแถบที่ว่างเปล่าไม่มีอิเล็กตรอนวัสดุนี้จึงไม่นำไฟฟ้าหรือเป็นฉนวนไฟฟ้านั่นเองแม้อุณหภูมิที่สูงมากกว่า 0 เคลวินเพียงเล็กน้อยหรือที่อุณหภูมิห้องพลังงานจากความร้อนก็ยังไม่เพียงพอ

ในกรณีอุณหภูมิสูงๆอยู่มาก) เพราะช่องว่างพลังงานมีขนาดกว้างดังนั้นวัสดุประเภทนี้จึงนำไฟฟ้าได้ไม่ดีหรืออาจไม่นำไฟฟ้าเลยก็ได้ เช่น วัสดุฉนวนชั้นดีทำให้วัสดุประเภทนี้มีค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าสูง (High Resistivity) และถูกนำไปใช้งานเป็นตัวตัดทางเดินไฟฟ้าหรือฉนวน

### 2.3.2.3 วัสดุสารกึ่งตัวนำ (Semiconductor)

วัสดุประเภทนี้จะมีคุณสมบัติทางไฟฟ้าอยู่ระหว่างตัวนำและฉนวนกล่าวคือมีค่าสภาพนำไฟฟ้าน้อยกว่าตัวนำแต่มากกว่าฉนวนทั้งนี้เนื่องจากมีลักษณะของช่องว่างพลังงานที่มีขนาดไม่แคบหรือกว้างจนเกินไปก็คือมีค่าอยู่ในช่วง 1-3 อิเล็กตรอนโวลต์ ( $0 < E_g < 3\text{eV}$ ) ดังนั้นที่อุณหภูมิต่ำมากๆหรือใกล้ 0 เคลวินอิเล็กตรอนจะอยู่เฉพาะแถบวาเลนซ์ (Valence band) และถูกเรียกว่าแถบเต็ม (Full band หรือ Filled band) จึงทำให้แถบนำไฟฟ้า (Conducting band) มีลักษณะว่างเปล่าและถูกเรียกว่าแถบว่าง (Empty band) ในขณะนี้สารกึ่งตัวนำจะมีสภาพคล้ายฉนวนมีค่าความต้านทานสูงมากเพราะไม่มีอิเล็กตรอนอิสระในแถบนำไฟฟ้า (Conducting band) เลยแต่ที่อุณหภูมิที่มากกว่า 0 เคลวินหรือที่อุณหภูมิห้องซึ่งพลังงานจากความร้อนมีค่ามากพอที่จะทำให้อิเล็กตรอนจากแถบวาเลนซ์ (Valence band) บางส่วนถูกกระตุ้นและสามารถข้ามช่องว่างพลังงานขึ้นไปอยู่ในแถบนำไฟฟ้า (Conducting band) ได้กลายเป็นอิเล็กตรอนนอกจากนี้เรายังพบว่าในวัสดุสารกึ่งตัวนำนอกจากมีอิเล็กตรอนอิสระเป็นพาหะนำไฟฟ้า (Carrier) แล้วยังมีพาหะนำไฟฟ้าอีกชนิดหนึ่งซึ่งเรียกว่าโฮล (Hole) สามารถนำไฟฟ้าได้เช่นเดียวกับอิเล็กตรอนโฮล (Hole) มีประจุไฟฟ้าเท่ากับอิเล็กตรอนแต่เป็นชนิดบวกทุกครั้งทีอิเล็กตรอนวาเลนซ์ (Valence electron) ถูกกระตุ้นขึ้นไปอยู่ที่แถบนำไฟฟ้า (Valence band) จะทำให้เกิดโฮล (Hole) ที่แถบวาเลนซ์อิเล็กตรอนนำไฟฟ้า (Valence band) และโฮล (Hole) จะเกิดขึ้นพร้อมๆกันเราเรียกว่าคู่อิเล็กตรอนโฮล (Electron-Hole Pairs, EHP) เมื่อโฮล (Hole) ได้รับความร้อนไฟฟ้าจะเคลื่อนที่ทำให้เกิดกระแสไฟฟ้าได้เช่นเดียวกับอิเล็กตรอนจะเห็นได้ว่าความนำไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำสามารถเปลี่ยนแปลงได้และขึ้นอยู่กับพลังงานจากภายนอกเช่นพลังงานจากความร้อนหรืออาจเป็นพลังงานของโฟตอน (Photon) จากแสงซึ่งทำให้สารกึ่งตัวนำเป็นที่น่าสนใจและสามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้อย่างกว้างขวางเช่นสร้างเป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ (Electronics Devices) และนิยมเรียกลักษณะที่ประดิษฐ์สารกึ่งตัวนำหรืออุปกรณ์สารกึ่งตัวนำ (Semiconductor Devices) ทำให้งานด้านวิศวกรรมไฟฟ้าสาขาต่างๆเจริญก้าวหน้าไปอย่างรวดเร็วจนถึงทุกวันนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 2.3.3 ค่าการนำไฟฟ้าและการโด๊ป (Dope) [36]

พอลิเมอร์ที่บริสุทธิ์จะมีค่าการนำไฟฟ้าอยู่ในเกณฑ์ที่ต่ำ พอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างเป็นซิส-ทราน (Sis-trans) มีค่าการนำไฟฟ้าเท่ากับ  $10^{-9}$  และ  $10^{-5}$  ซีเมนต์ต่อเซนติเมตรสำหรับพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างเป็นแบบทราน (Trans) ค่าดังกล่าวนี้จะอยู่ในช่วงที่เป็นฉนวนและสารกึ่งตัวนำต่อมามีการพบว่าพอลิอะเซทิลีนเมื่อถูกรีดิวซ์ด้วยโลหะแอลคาไลน์ (Alkaline) จะได้อนุมูลอิสระแอนออน (Anion) หรือถ้าใช้วิธีทางเคมีไฟฟ้าหรือออกซิเดชันด้วยตัวที่รับอิเล็กตรอน (Acceptor) เช่น อะซีนิก (Arsenic) เพนตะฟลูออไรด์ (Pentafluoride) แอนติโมนี (Antimoni) และไอโอดีน (Iodine) จะทำให้มีค่าการนำไฟฟ้าที่สูงขึ้น ในบางกรณีค่าการนำไฟฟ้าอาจสูงถึง  $10^6$  ซีเมนต์ต่อเซนติเมตรหลังจากที่ทำการโด๊ป (Dope) นอกจากนี้ยังพบอีกว่ากรดแก่ เช่น เปอร์คลอริก (Perchloric) ซัลฟิวริก (Sulfuric) หรือไตรฟลูออโรมีเทนซัลโฟนิค (Trifluoromethanesulfonic) จะมีส่วนทำให้ค่าการนำไฟฟ้าสูงขึ้นอยู่ในช่วง  $10^3$  ซีเมนต์ต่อเซนติเมตร

การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของพอลิเมอร์ที่ทำให้ลำดับความยาวของสายโซ่ที่ต่อกันหรือองศาความเป็นผลึก (Degree of crystallinity) รวมทั้งความเป็นระนาบของสายโซ่ (Planarity of the chains) ต่ำจะทำให้ค่าการนำไฟฟ้าลดต่ำลงไปด้วย ตัวอย่างเช่น พอลิเมอร์ที่มีองศาความเป็นผลึกสูง (Degree of crystallinity) และมีองศาการเชื่อมโยงต่ำจะมีค่าการนำไฟฟ้าหลังจากที่ทำการโด๊ป (Dope) มีค่าสูงถึง  $1.5 \times 10^5$  ซีเมนต์ต่อเซนติเมตร (ประมาณหนึ่งส่วนสามของค่าการนำไฟฟ้าของทองแดง) นอกจากนี้พอลิเมอร์ที่ได้ยังเสถียรในสภาวะบรรยากาศ

พอลิเมอร์ที่นำไฟฟ้าได้จะมีโครงสร้างเป็นคอนจูเกต (Conjugate) หรือดีโลคาไลซ์ดับเบิลบอนด์ (Delocalize double bond) ซึ่งมีพันธะเป็นไพออร์บิทัล ( $\pi$  orbital) ที่ทำให้มีการเคลื่อนที่ของไพอิเล็กตรอน ( $\pi$  electron) ระหว่างพันธะของสายโซ่ลักษณะดังกล่าวนี้ทำให้มีส่วนคล้ายกับโครงสร้างของโลหะและอาจมีการเติมอิเล็กตรอนคู่โคโคเดี่ยวลงในระดับที่ว่างของแถบนำไฟฟ้า (Conducting band) ส่งผลทำให้ค่าการนำไฟฟ้าสูงขึ้น

ผลของการโด๊ป (Dope) (เกิดการออกซิเดชัน (Oxidation) หรือรีดักชัน (Reduction)) พอลิเมอร์สามารถอธิบายได้ดังนี้ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะส่งผลทำให้อิเล็กตรอนคู่โคโคเดี่ยวขึ้นไปยังระดับพลังงานที่ต่ำที่สุดของแถบนำไฟฟ้า (Conducting band) และมีการไหลของกระแสขึ้นในทางกลับกันปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation) จะมีการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนที่อยู่ชั้นบนของแถบวาเลนซ์ (Valence band) เกิดเป็นช่องว่างประจุบวกขึ้นลง มีอิเล็กตรอนคู่โคโคเดี่ยวเหลืออยู่ซึ่งทำให้เกิดการไหลของกระแส แต่หลักฐานที่ได้จากการทดลองอิเล็กตรอนสปินเรโซแนนซ์ (Electron spin resonance) ที่ได้อธิบายขัดแย้งกับการอธิบายของทฤษฎีแถบพลังงาน (Band theory) เนื่องจากพอลิเมอร์ที่ถูกโด๊ป (Dope) จะมีค่าการนำไฟฟ้าที่สูงขึ้น หมายความว่า เมื่อวัดจำนวนอิเล็กตรอนคู่โคโคเดี่ยวจากการทดลองอิเล็กตรอนสปินเรโซแนนซ์ (Electron spin resonance) น่าจะมีอิเล็กตรอนคู่

โคดเดี่ยวมักแต่พบว่าอิเล็กตรอนคู่โคดเดี่ยวของพอลิเมอร์ที่ยังไม่มีการโด๊ป (Dope) มีมากกว่าจากข้อสังเกตดังกล่าวนี้ นำไปสู่การหาข้อสรุปที่ขัดแย้งกับทฤษฎีที่มีอยู่เดิม

สมมติฐานนี้สรุปขึ้นว่าอิเล็กตรอนที่เพิ่มเข้าไปในพอลิเมอร์ที่ต้องการโด๊ป (Dope) นั้นไม่มีการเคลื่อนที่ไปยังแถบนำไฟฟ้า (Valence band, VB) แต่จะอยู่ที่สถานะที่มีอิเล็กตรอนเป็นตัวกลาง (Intermediate electron state) ในช่องว่างของระดับชั้นพลังงาน (Band gap) จากปฏิกิริยารีดักชัน (Reduction) จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นอนุมูลแอนไอออน (Anion) ระดับพลังงานที่เกิดขึ้นจากอิเล็กตรอนสองตัวจากพันธะไพ (π bond) และอิเล็กตรอนหนึ่งตัวที่เติมเข้าไปด้วยปฏิกิริยารีดักชัน (Reduction) ที่สภาวะนี้เรียกว่า โพลารอน (Polaron) การเติมอิเล็กตรอนตัวที่สองลงที่ตำแหน่งเดียวกันทำให้เกิดประจุลบสองตัว เรียกปรากฏการณ์นี้ว่า ไบโพลารอน (Bipolaron) ในสภาวะโพลารอน (Polaron) นี้ จะไม่มีอิเล็กตรอนคู่โคดเดี่ยวเหลืออยู่แต่จะทำให้ช่องว่างของระดับชั้นพลังงานสามารถทำให้อิเล็กตรอนกระโดดไปยังแถบนำไฟฟ้า (Conducting band) ได้ง่ายจึงเกิดการไหลของกระแส

## 2.4 วิธีการเตรียมพอลิเมอร์นำไฟฟ้า

การเตรียมพอลิเมอร์นำไฟฟ้ามีอยู่ 2 วิธี คือ วิธีทางเคมี (Chemical) และวิธีทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemically initiated polymerization) การเลือกวิธีการสังเคราะห์พอลิเมอร์ขึ้นอยู่กับความต้องการใช้งานและค่าการนำไฟฟ้า

1. การสังเคราะห์พอลิเมอร์ด้วยวิธีทางเคมี (Chemical) ทำโดยนำมอนอเมอร์ (Monomer) ที่ต้องการสังเคราะห์มาทำให้เกิดการพอลิเมอไรซ์ (Polymerize) ในสารละลายกรดที่มีน้ำเป็นตัวทำละลายและมีสารออกซิแดนต์ (Oxidant) ที่แรง เช่น แอมโมเนียมเปอร์ออกซิไดซัลเฟต (Ammonia-peroxidesulphate) โพแทสเซียมไดโครเมต (Potassium Dichromate) [37] เปอร์ซัลเฟต (Persulphate) [38] เปอร์คลอเรต (Perchlorate) และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Hydrogenperoxide) [39] พอลิเมอร์ที่เตรียมจากวิธีนี้มีปริมาณมาก ใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยาสั้นแต่ควบคุมปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นได้ยาก พอลิเมอร์ที่ได้มีลักษณะเป็นผงแต่ค่าการนำไฟฟ้าที่ได้จะน้อยกว่าพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีทางเคมีไฟฟ้า (Chemical) [40]

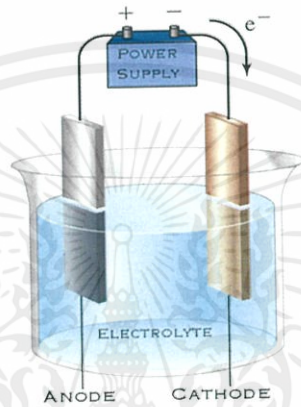
2. การสังเคราะห์พอลิเมอร์ด้วยวิธีทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemically Initiated Polymerization) ใช้สารละลายกรดที่มีน้ำเป็นตัวทำละลายหรือใช้สารอินทรีย์เป็นตัวโด๊ป (Dope) โดยใช้เทคนิคโพเทนทิโอเมตริก (Potentiometric) กัลวานิก (Galvanic) โพเทนเชียล (Potential) และไซคลิก

โวลแทมเมทรี (Cyclic voltammetry) [41] พอลิเมอร์ที่เกาะเป็นแผ่นฟิล์มจะเกาะกันอย่างหนาแน่น

เอกสารนี้ ผนวฟิล์มที่เรียบและมีคุณสมบัติทางแสง [42] นอกจากนี้สามารถควบคุมความหนาของแผ่นฟิล์มได้ ไม่ว่าจะผลิตตามต้องการด้วยการควบคุมประจุไฟฟ้าที่ใช้ในการเกิดอิเล็กโทรไลซิส (Electrolysis) [43]

2.4.1 การเตรียมพอลิเมอร์ด้วยวิธีทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemically initiated polymerization) [34]

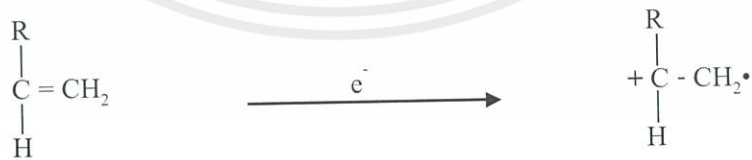
การถ่ายเทอิเล็กตรอนจากขั้วแคโทด (Cathod) ไปยังขั้วแอโนด (Anode) ในระบบที่มีสารละลายอยู่ระหว่างที่เกิดอิเล็กโทรไลซิส (Electrolysis) กระแสที่เกิดขึ้นจะถูกส่งผ่านสารละลายในรูปของไอออน เป็นผลทำให้เกิดการไหลของกระแสไฟฟ้าดังแสดงในรูปที่ 2.7



ที่ 2.7 แสดงทิศทางการเกิดอิเล็กโทรไลซิสด้วยวิธีทางเคมีไฟฟ้า

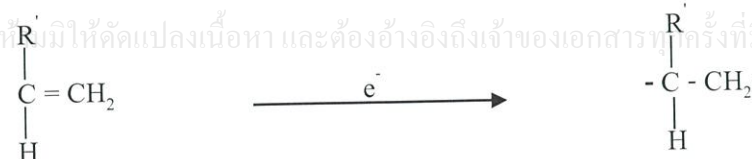
ถ้าในสารละลายมีมอนอเมอร์ (Monomer) ที่ไม่อิ่มตัวอยู่ อิเล็กตรอนจากขั้วแคโทด (Cathode) จะส่งผ่านไปยังมอนอเมอร์ (Monomer) ทำให้เกิดอนุมูลแอนไอออน (Anion) ขึ้นที่ขั้วแอโนด (Anode) อิเล็กตรอนจากสารประกอบไม่อิ่มตัวถูกกำจัดออกทำให้เกิดอนุมูลแคตไอออน (Cation) ขึ้นดังแสดงที่สมการ 2.6

สมการที่ 2.6



เอกสารนี้เป็นสมการที่ 2.7 งานไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งยังมีให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ในทางปฏิบัติไวน์มอนอเมอร์ (Vinylmonomer) มีค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชัน (Reduction) ต่ำทำให้การถ่ายโอนอิเล็กตรอนจากขั้วอิเล็กโทรด (Electrode) ไปสู่มอนอเมอร์ (Monomer) ในมอนอเมอร์ (Monomer) ที่มีหมู่ดึงอิเล็กตรอน (Withdrawing group) จะเกิดรีดักชัน (Reduction) ได้ง่ายและมีค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชัน (Reduction) ที่ต่ำ ในทางกลับกันถ้ามีหมู่ให้อิเล็กตรอนที่เข้ามาจะทำให้ค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชัน (Reduction) เพิ่มขึ้นแต่ศักย์ไฟฟ้าออกซิเดชัน (Oxidation) ที่ขั้วแอโนด (Anode) จะลดลงมอนอเมอร์ (Monomer) ที่แสดงในสมการที่ 2.7 และที่สามารถเกิดปฏิกิริยาแอนไอออนิก (Anionic) หรือสายโซ่อนุมูลอิสระได้ กลไกการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชัน (Polymerization) ไม่สามารถบอกได้อย่างถูกต้อง

#### 2.4.2 ปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชัน (Polymerization) บนผิวขั้วไฟฟ้า (Electrode)

วิธีพอลิเมอร์ไรเซชันด้วยไฟฟ้า (Electropolymerization) เป็นวิธีการสร้างฟิล์มพอลิเมอร์ที่นำไฟฟ้าที่ไม่ละลายที่ผิวอิเล็กโทรด (Electrode) โดยแผ่นฟิล์มแยกออกโดยการลอก ปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation) ทางเคมีไฟฟ้าของโมเลกุลอะโรมาติกที่เสถียรโดยการเรโซแนนซ์ (Resonance stabilized aromatic molecule) [44] เป็นวิธีการเตรียมพอลิเมอร์ที่นำไฟฟ้าได้ที่มีโครงสร้างที่โซ่หลักเป็นคอนจูเกต (Conjugate) และสามารถถูกออกซิไดซ์ (Oxidize) ทางเคมีไฟฟ้าได้ จะเตรียมบนขั้วไฟฟ้า (Electrode) ที่อยู่ในสารละลายที่มีอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) และมอนอเมอร์ (Monomer) อยู่เมื่อฟิล์มพอลิเมอร์เกาะบนขั้วไฟฟ้า (Electrode) แล้วมันสามารถถูกทำซ้ำให้อยู่ในสถานะที่ถูกออกซิไดซ์ (Oxidize) และสถานะที่เป็นกลางได้หลายรอบ พอลิเมอร์ที่อยู่ในสถานะที่ถูกออกซิไดซ์ (Oxidize) จะนำไฟฟ้าได้ดีมาก เพราะเกิดโพลารอน (Polaron) และไบโพลารอน (Bipolaron) พอลิเมอร์ที่อยู่ในสถานะที่ถูกรีดิวซ์ (Reduce) จะเป็นฉนวนไฟฟ้าหรืออยู่ในสถานะที่เป็นกลาง เทคนิคทางเคมีไฟฟ้าถูกนำมาใช้ในการตรวจสอบธรรมชาติของการออกซิเดชัน (Oxidation) หรือการถูกโด๊ป (Dope) ซึ่งจะควบคุมระดับการนำไฟฟ้าได้ วิธีการเหล่านี้ ได้แก่ ไซคลิกโวลแทมเมตรี (Cyclic voltammetry) และคลอโนเมตรี (Chronometry) เพราะง่ายที่จะนำประจุมาใช้งานและสามารถควบคุมให้พอลิเมอร์อยู่ในสถานะออกซิเดชัน (Oxidation) ได้อย่างถูกต้อง

ถ้ามอนอเมอร์ (Monomer) มีช่วงความยาวของคอนจูเกต (Conjugate) เป็นช่วงกว้างอย่างน้อย 4 หน่วยฟังก์ชันของการเกิดออกซิเดชัน (Oxidation) ในการโด๊ป (Dope) มอนอเมอร์ (Monomer) และพอลิเมอร์จะสามารถแยกออกจากกันได้ จะเห็นเป็นฟังก์ชันออกซิเดชัน (Oxidation) เด่นชัดเพียงฟังก์ชันเดียว สาเหตุที่ทำให้ฟังก์ชันกว้างเนื่องจากมีความยาวของคอนจูเกต (Conjugate) แตกต่างกัน เช่น ปฏิกิริยาของอะนิลีนที่แพลทินัมอิเล็กโทรด (Pt electrode) โดยมีสารอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) จะทำให้เกิดฟิล์มที่นำไฟฟ้าได้

ปฏิกิริยาของมอนอเมอร์ (Monomer) จะทำให้เกิดอนุมูลแคตไอออน (Radical cation) หลังจากนั้นก็จะเชื่อมกันเกิดเป็นไดเมอร์ (Dimer) ซึ่งสามารถถูกออกซิไดส์ (Oxidize) ด้วยศักย์ไฟฟ้าต่ำๆ กลายเป็นไดเมอร์ของอนุมูลแคตไอออน (Radical cation dimer) ที่มีความหนาแน่นของสปิน (Spin) สูงที่สุด ไดเมอร์ของเรดิคัลไอออน (Dimer radical ion) (โอลิโกเมอร์ (Oligomer)) อาจจะเชื่อมต่อกับมอนอเมอร์ของเรดิคัลไอออน (Radical ion monomer, Dimer) หรือโอลิโกเมอร์ (Oligomer) อันเกิดเป็นฟิล์มที่มีสมบัติไม่ละลายได้ คุณสมบัตินี้ทำให้พอลิเมอร์มีสายโซ่หลักเป็นระนาบพอลิคอนจูเกต (Polyconjugate planar) คุณสมบัติในด้านระนาบที่ทำให้พลังงานในการซ้อนทับกันของไพออร์บิทัล ( $\pi$  orbital) น้อยเพื่อจะทำให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ไปตามสายโซ่ได้

ฟิล์มของพอลิเมอร์ที่นำไฟฟ้าได้ดีที่สุดเตรียมในบรรยากาศของก๊าซเฉื่อย ใช้ขั้วไฟฟ้า (Electrode) 3 ขั้ว ชนิดตัวโด๊ป (Dope) ที่ใช้หรือแอนไอออน (Anion) ที่ใช้สังเคราะห์จะปรับปรุงคุณสมบัติเคมีทางกายภาพ ทางเคมีไฟฟ้าและค่าการนำไฟฟ้าของฟิล์มพอลิเมอร์ ฟิล์มที่มีคุณสมบัติเชิงกลสูงขึ้น (ความเรียบและความยืดหยุ่น) จะมีค่าการนำไฟฟ้าสูงขึ้น คุณสมบัติเชิงกลนี้เกี่ยวข้องกับขนาดของแอนไอออน (Anion) การเตรียมพอลิเมอร์ให้มีคุณสมบัติสูงขึ้นทำได้โดยการเพิ่มสายพอลิเมอร์ระหว่างการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชัน (Polymerization) และการยึดเกาะบนอิเล็กโทรด (Electrode) ถ้าความเข้มข้นของกรดที่ใช้เป็นแอนไอออน (Anion) ใช้โด๊ป (Dope) มาก ค่าการนำไฟฟ้าจะเพิ่มขึ้น ตัวที่ใช้โด๊ปเป็นสารเคมีขนาดใหญ่จะทำให้การตอบสนองทางเคมีไฟฟ้ามีคุณภาพดีขึ้นและทำให้ค่าการนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้นด้วยธรรมชาติของแคตไอออน (Cation) มีผลต่อพฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าของพอลิเมอร์ แต่ไม่มีผลต่อโครงสร้าง

ตัวแปรในการทดลองที่มีผลต่อคุณสมบัติของพอลิเมอร์ที่นำไฟฟ้า ได้แก่

1. วิธีการสังเคราะห์พอลิเมอร์ที่แตกต่างกัน เช่น ป้อนศักย์ไฟฟ้าคงที่ ให้กระแสไฟฟ้าคงที่
2. โปเทนทีโอสวิป (Potential sweep)
3. ชนิดของตัวทำละลาย
4. สภาพของบรรยากาศ เช่น ภายใต้อากาศของไนโตรเจนหรืออากาศ
5. วัสดุที่ใช้ขั้วไฟฟ้า (Electrode) เช่น แพลตตินัม (Platinum) ทองคำ (Gold)

อินเดียมเจือทินออกไซด์ (Indium-tin oxide, ITO) อิเล็กโทรดประเภทฟิล์มโปร่งแสง (Optically transparent electrode, OT) และกลาสซีคาร์บอน (Glassy carbon)

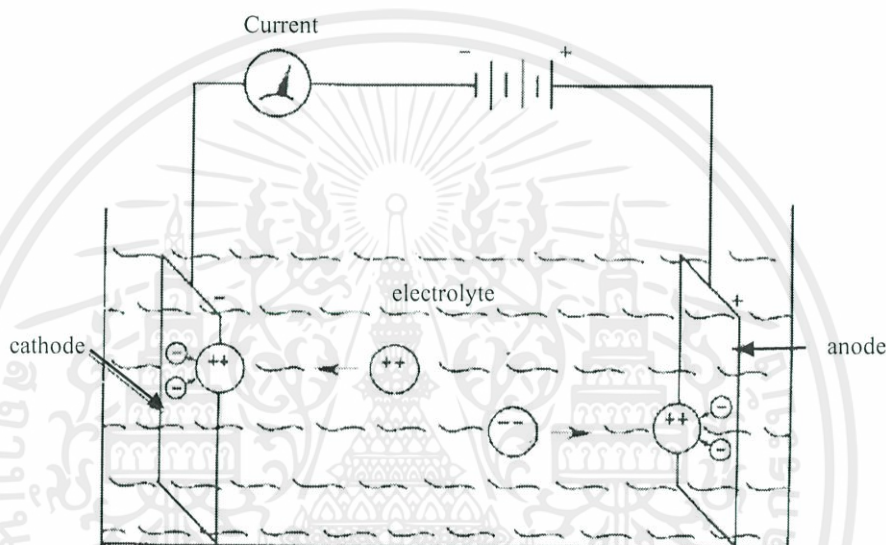
6. ชนิดของพอลิเมอร์
7. ปริมาณของไพคอนจูเกต ( $\pi$  conjugated)
8. องศาการโปรโตเนชัน (Degree of protonation)

9. องศาการออกซิเดชัน (Degree of oxidation)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2.5 การเกาะติดทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemical deposition) [45]

การเกาะติดทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemical deposition) หรือเรียกอีกชื่อหนึ่งว่า อิเล็กโทรเพลตติง (Electroplating) ซึ่งมาจากคำว่า อิเล็กโทรไลทริก ดีพอสิชัน (Electrolytic deposition) แต่ที่จริงแล้วอาจกล่าวได้ว่าอิเล็กโทรเพลตติง (Electroplating) มาจากกระบวนการเกาะติดทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemical deposition) ซึ่งเป็นกระบวนการที่มีการให้กระแสไฟฟ้าเข้าไปในวงจรเพื่อทำให้สาร (Material) ที่อยู่ในสารละลายถูกรีดิวซ์ได้ไอออนบวก (Cation) และเคลือบ (Coat) อยู่บนฐานรองรับที่นำไฟฟ้า (Conductive substrate) ในลักษณะที่เป็นฟิล์ม (Thin film) ดังแสดงในรูปที่ 2.8



รูปที่ 2.8 แสดงลักษณะของเซลล์อิเล็กโทรไลทริก (Electrolytic cell) ในกระบวนการเกาะติดทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemical deposition)

สารละลายที่บรรจุอยู่ในเซลล์อิเล็กโทรไลทริก (Electrolytic cell) จะมีทั้งประจุบวก (Positively charged, Cation) และประจุลบ (Negatively charged, Anion) ของสารซึ่งเป็นพวกโลหะ ภายใต้การให้สนามไฟฟ้าจากภายนอก (Electric field) โดยประจุบวกจะเคลื่อนที่ไปยังขั้วลบ (Cathode) ที่มีการให้อิเล็กตรอนออกมาแล้วเกิดการสะสมของสารที่บนผิวหน้าขั้วไฟฟ้า

ความหนาของฟิล์มบางบนฐานรองรับ (Substrate) ขึ้นอยู่กับระยะเวลาคือ ถ้าใช้เวลาในการทำอิเล็กโทรเพลตติง (Electroplating) ที่นานก็จะทำให้ฐานรองรับ (Substrate) มีความหนาเพิ่มขึ้น โดยทั่วไปจะมีความหนาอยู่ในช่วง 0.1 ถึง 30 ไมครอน (Microns) การทำอิเล็กโทรเพลตติง (Electroplating) จะใช้โลหะเพียงชนิดเดียว แต่จะใช้ 2 ตัวหรือมากกว่าก็ได้ แต่ต้องอยู่ภายใต้การให้

ศักย์ไฟฟ้าและการเกิดโพลาริเซชัน (Polarization) ที่เหมาะสม โดยจะเรียกกระบวนการแบบนี้ว่า การเกาะติคร่วม (Co-deposition)

### การประยุกต์ใช้งาน

เมื่อมีการค้นพบกระบวนการนี้ในปีคริสต์ศักราช 1850 โดยลุยจีเบร์กเนตตี (Luigi Brugnatelli) ซึ่งเป็นนักเคมีชาวอิตาลี กระบวนการอิเล็กโทรเพลตติง (Electroplating) ถูกนำมาใช้กันอย่างกว้างขวางในอุตสาหกรรมที่ต้องใช้เทคโนโลยีในการเคลือบ (Coating) โดยการนำไปประยุกต์ใช้งานแบ่งได้เป็น 4 กลุ่ม ดังนี้

1. เครื่องประดับ โดยจะทำการเคลือบโลหะที่มีราคาแพงลงบนวัสดุที่เราต้องการเพื่อปรับปรุงรูปลักษณ์และเพิ่มมูลค่า เช่น จิวเวลรี่ (Jewelry) ชิ้นส่วนขนาดเล็กของเฟอร์นิเจอร์ อุปกรณ์ฮาร์ดแวร์และเครื่องใช้หรือภาชนะในการรับประทานอาหาร
2. การป้องกัน โดยจะเคลือบลงบนวัสดุต่างๆ เพื่อป้องกันหรือชะลอการสึกกร่อน เช่น การเคลือบโครเมียมในชิ้นส่วนโทรศัพท์มือถือ เครื่องใช้ภายในบ้านและอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์
3. อิเล็กโทรฟอร์มมิง (Electroforming) เป็นเทคนิคหนึ่งในการขึ้นรูปชิ้นงานสามมิติโดยใช้เทคนิคการเคลือบ เช่น การผลิตตระแกรง แม่พิมพ์และแม่แบบ เป็นต้น
4. การปรับปรุงคุณสมบัติ เป็นการเคลือบเพื่อปรับปรุงคุณสมบัติของวัสดุให้มีการนำไฟฟ้า การนำความร้อนและการสะท้อนแสงที่ดีขึ้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2.6 เครื่องมือวิเคราะห์สมบัติเฉพาะของฟิล์มบาง

### 2.6.1 การวิเคราะห์ด้วยเครื่องฟูรีเยร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (Fourier transform infrared spectrometer, FTIR) [46]



รูปที่ 2.9 แสดงเครื่องฟูรีเยร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (Fourier transform infrared spectrometer, FTIR)

เครื่องฟูรีเยร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (Fourier Transform Infrared Spectrometer, FTIR) เป็นเครื่องมือวิเคราะห์เชิงคุณภาพ เพื่อการยืนยันสูตร โครงสร้างของสารตัวอย่าง โดยการพิจารณาเปรียบเทียบจากอินฟราเรดสเปกตรัม (Infrared spectrum) ของสารประกอบมาตรฐานและตัวอย่างที่วัดในตัวกลางชนิดเดียวกัน เมื่อนำมาเปรียบเทียบกันพิกัดพิกัดตรงกันเหมือนกันย่อมแสดงว่าเป็นสารชนิดเดียวกัน โดยวัดจากค่าการดูดกลืนแสง (Absorption) การให้แสงผ่าน (Transmission) หรือค่าการสะท้อนแสง (Reflection)

#### การทำงานของเครื่องฟูรีเยร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ [47]

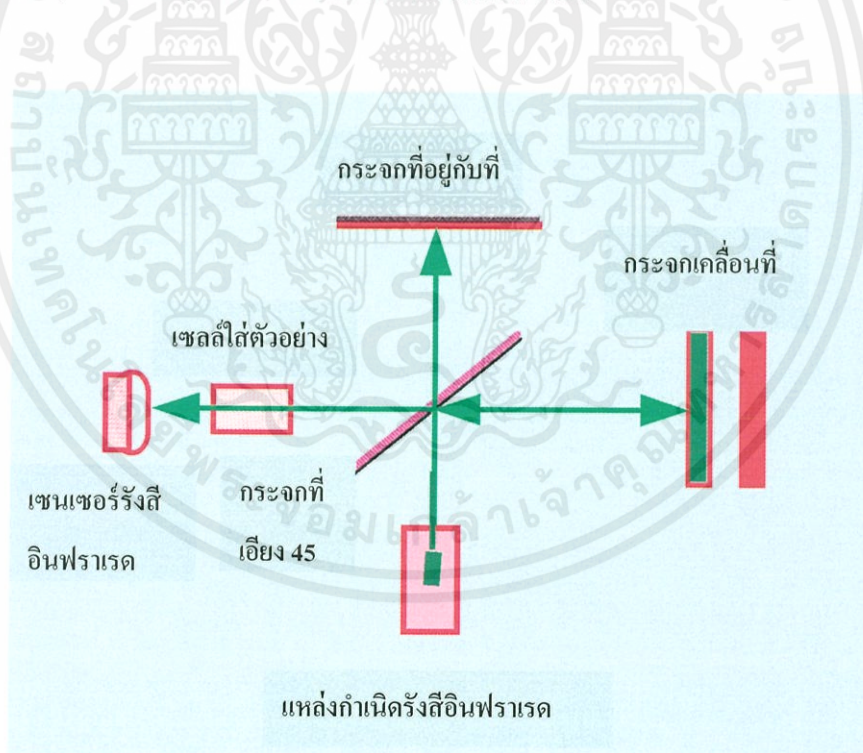
เครื่องมือหลักๆจะถูกรวบรวมมาอย่างง่ายารังสีอินฟราเรดจากแหล่งกำเนิดจะถูกฉายไปยังอินเตอร์เฟอโรเมทรี (Interferometry) ซึ่งตัวที่นิยมใช้ คืออินเตอร์เฟอโรมิเตอร์ชนิดไมเคิลสัน (Michelson interferometer) ซึ่งประกอบด้วยกระจกที่สามารถเคลื่อนที่ได้ที่กระจกที่ตรึงอยู่กับที่ โดยทั้งสองตั้งฉากซึ่งกันและกันและตัวแยกแสงซึ่งเป็นอุปกรณ์กึ่งสะท้อนแสงโดยส่วนใหญ่ทำมาจากฟิล์มบางเจอร์มาเนียมวางลงบนโพแทสเซียมโบรไมด์

ที่ตัวแยกแสง ลำรังสีครึ่งหนึ่งจะทะลุผ่านไปยังกระจกที่ตรึงอยู่กับที่และอีกครึ่งหนึ่งจะสะท้อนไปยังกระจกที่สามารถเคลื่อนที่ได้หลังจากนั้นลำรังสีก็จะสะท้อนจากกระจกกลับมารวมกัน

ที่ตัวแยกแสงเกิดการแทรกสอดขึ้นหลังจากนั้นลำรังสีก็จะผ่านไปยังตัวอย่างและในที่สุดก็จะตกลงบนเครื่องตรวจวัด

ความต่างของระยะทาง (Path difference) ระหว่างลำรังสีที่ถูกแยกออกเกิดขึ้นจากระยะทางสัมผัสระหว่างกระจกทั้ง แขนยึดกระจกทั้งสองข้างของอินเตอร์เฟอโรมิเตอร์ (Interferometer) ขาวเท่ากัน ลำรังสีทั้งสองก็จะเดินทางด้วยระยะทางที่เท่ากัน มีเฟสตรงกันทำให้สัญญาณที่ไปถึงเครื่องตรวจวัดมีค่ามากที่สุด เมื่อกระจกเคลื่อนที่เป็นระยะทาง  $\lambda/4$  ระยะทางเดินของรังสีจะเปลี่ยนเป็น  $\lambda/2$  รังสีทั้งสองมีเฟสต่างกัน 180 องศาการแทรกสอดจะอยู่ในตำแหน่งหักล้างเมื่อเคลื่อนกระจกเป็นระยะทางอีก  $\lambda/4$  ระยะทางเดินของรังสีจะเปลี่ยนเป็น  $\lambda$  รังสีทั้งสองก็จะกลับมามีเฟสตรงกัน

เมื่อกระจกเคลื่อนที่ด้วยความเร็วคงที่ความเข้มของสัญญาณที่เครื่องตรวจวัดวัดได้จะมีลักษณะของ อินเตอร์เฟอโรแกรม (Interferogram) เป็นรูปคลื่นไซน์ (Sine) โดยกราฟจะพล็อตระหว่างการตอบสนองที่เครื่องสามารถตรวจวัดบันทึกได้และเวลาที่กระจกมีการเคลื่อนที่ถ้าตัวอย่างเกิดการดูดกลืนรังสีที่ค่าความถี่นี้ ขนาดของแอมพลิจูด (Amplitude) ก็จะลดลงโดยสัมพันธ์กับปริมาณของตัวอย่าง หลังจากนั้นใช้ฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มเป็นฟังก์ชันทางคณิตศาสตร์ในการแปลงผลที่ได้ (ขึ้นกับเวลา) ให้กลายเป็นค่าความเข้มกับความถี่



### รูปที่ 2.10 แสดงแผนผังแสดงส่วนประกอบของฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า (Fourier transform Infrared spectrometer, FTIR)

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## การเตรียมตัวอย่าง

ตัวอย่างหลายๆชนิดสามารถให้สเปกตรัมในช่วงอินฟราเรดไม่ว่าจะเป็นของแข็ง ของเหลว หรือแก๊สแต่อย่างไรก็ตามมีวัสดุอีกหลายชนิดที่ไม่ยินยอมให้รังสีอินฟราเรดทะลุผ่านจึงต้องทำการละลายในสารที่ยินยอมให้รังสีทะลุผ่านนอกจากนี้อาจใช้วิธีการตรวจวัดการสะท้อนหรือการแผ่ของสเปกตรัมจากตัวอย่างเหล่านี้ได้โดยตรง

เซลล์สำหรับใส่ของเหลวได้ถูกนำมาใส่สารละลายตัวอย่างที่เป็นของแข็งซึ่งถูกละลายด้วยตัวทำละลายที่ยินยอมให้รังสีอินฟราเรดทะลุผ่าน โดยตัวทำละลายที่นิยมใช้ ได้แก่ คาร์บอนเตตระคลอไรด์ ซึ่งอยู่ในช่วงระหว่าง 4000-1330 เซนติเมตร<sup>1</sup> และคาร์บอนไดซัลไฟด์ ซึ่งอยู่ในช่วง 1330-625 เซนติเมตร<sup>1</sup> สารทั้งสองนี้มีความเป็นพิษสูง ดังนั้น จึงต้องใช้อย่างระมัดระวังหรืออาจใช้เตตระคลอโรเอทิลีนหรือเมทิลีนคลอไรด์ซึ่งมีความเป็นพิษน้อยกว่ามาแทนที่คาร์บอนเตตระคลอไรด์และแทนที่คาร์บอนไดซัลไฟด์ด้วยนอร์มัลเฮกเซนหรือแทนที่ด้วยนอร์มัลเฮปแทนส่วนสารที่มีขี้ว เช่น น้ำหรือแอลกอฮอล์จะไม่นิยมนำมาใช้เป็นตัวทำละลายเพราะจะดูดกลืนรังสีอินฟราเรดในช่วงความยาวคลื่นกลางอย่างรุนแรงและมีปฏิกิริยากับอัลคาไลโอไซด์เช่น โซเดียมคลอไรด์ ซึ่งมักจะใช้ทำเซลล์และหน้าต่าง (Window) ดังนั้นตัวอย่างที่มีน้ำเป็นตัวทำละลายจึงต้องใช้เซลล์ชนิดพิเศษ เช่น แบเรียมฟลูออไรด์ซิลเวอร์คลอไรด์หรือสารผสมระหว่างแคลเซียม โบรไมด์และแคลเซียมไอโอดี (KRS-5) และตรวจวัดด้วยเอททินิวโททรีเฟลกแทนซ์ (Attenuated total reflectance, ATR)

โดยทั่วไปการวิเคราะห์สารละลายที่มีความเข้มข้นประมาณ 0.05-10 เปอร์เซ็นต์จะใช้เซลล์ที่มีความหนา 0.1-1 มิลลิเมตรถ้าเป็นสารบริสุทธิ์มักจะใช้เซลล์ที่มีความหนา 0.01-0.025 มิลลิเมตร

แผ่นเกลือที่อยู่บนวัสดุที่ยินยอมให้อินฟราเรดทะลุผ่านถูกนำมาใช้กับตัวอย่างที่เป็นของเหลวทั้งระเหยหรือไม่ระเหยโดยแผ่นของโซเดียมคลอไรด์จะเป็นตัวที่นิยมใช้มากที่สุด โดยเฉพาะสำหรับของเหลวที่ไม่ละลายน้ำในขณะที่แผ่นซิลเวอร์คลอไรด์หรือแผ่นแบเรียมฟลูออไรด์จะนิยมใช้สำหรับสารละลายหรือเป็นตัวอย่างที่มีปฏิกิริยากับโซเดียมคลอไรด์ ตัวอย่างจะถูกหยดลงระหว่างแผ่นเกลือสองแผ่นจนเกิดเป็นฟิล์มที่มีความหนาประมาณ 0.01 มิลลิเมตร แผ่นเกลือทั้งสองจะติดกันด้วยแรงแคปิลารีหรือถูกหนีบไว้ด้วยสกรูไทเทเนียม (Screw-tightened holder) หรือยึดไว้ด้วยโอริงซัพพอร์ตโฮลเดอร์ (O-ring supported holder) หรืออาจจะใช้วิธีหลอมด้วยอุณหภูมิที่เป็นจุดหลอมเหลวของของแข็งที่มีจุดหลอมเหลวต่ำแล้วหยดลงบนแผ่นเกลือ

การอัดตัวอย่างเหมาะสำหรับตัวอย่างของแข็งที่หลอมเหลวหรือละลายได้ยากตัวอย่างปริมาณเล็กน้อย (0.5-1.0 มิลลิกรัม) ผสมกับผงโพแทสเซียมโบรไมด์แห้งหรืออัลคาไลด์เฮไลด์ (Alkali halide) ชนิดอื่นๆ ประมาณ 100 มิลลิกรัม สารผสมจะถูกอัดลงบนแผ่นใส (Transparent disk) ที่ความดันสูงเพื่อไม่ให้เกิดผลจากการกระเจิงรังสีตัวอย่างต้องมีขนาดไม่เกิน 2 ไมครอน แม้ว่ากรรมวิธีทั้งสามวิธีข้างต้นมีข้อดีและข้อเสีย และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้ สเปกตรัมที่ได้จากเทคนิคนี้จะอยู่ในช่วงระหว่าง 3450-1640 เซนติเมตร<sup>1</sup>

การบดเป็นอีกทางเลือกหนึ่งสำหรับตัวอย่างที่เป็นของแข็ง ตัวอย่างประมาณ 1-5 มิลลิกรัม จะถูกบดแล้วทำการหยดน้ำมันมิเนอร์ล (Mineral oil) หรือที่เรียก นูจอล (Nujol) หรือสารอื่นๆ เช่น ฟลูออโรลัป เฮกซะคลอโรบิวทอะไดอิน ลงไป 1-2 หยด แล้วทำการบดต่อจนเป็นเนื้อเดียวกัน เพื่อที่จะให้ได้แถบสเปกตรัมทั้งหมดจึงต้องใช้สารต่างๆเหล่านี้หลายชนิดเพราะสารแต่ละตัวจะดูดกลืนรังสีอินฟราเรดที่ความยาวคลื่นต่างๆกัน

เซลล์สำหรับใส่แก๊สจะใช้กับตัวอย่างที่เป็นแก๊สหรือของเหลวที่มีจุดเดือดต่ำ เซลล์ประเภทนี้สามารถเพิ่มระยะทางเดินของรังสีจากเพียงไม่กี่เซนติเมตรไปจนถึง 120 เมตร ได้โดยการสะท้อนรังสีอินฟราเรดด้วยกระจกที่ติดอยู่ตรงปลายของเซลล์เข้าไปเข้ามาเพื่อให้ได้สเปกตรัมที่เหมาะสมความดันของแก๊สจะขึ้นกับการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของตัวอย่างและระยะทางเดินของรังสีโดยทั่วไปค่าความดันจะอยู่ที่ 50 ทอร์ ที่ระยะทาง 10 เซนติเมตร

### ข้อดี-ข้อจำกัด

ฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (Fourier transform infrared spectrometer, FTIR) ให้ผลการวิเคราะห์ที่รวดเร็วและมีความไวสูง (โดยส่วนใหญ่จะใช้เวลาในการวิเคราะห์ประมาณ 1-5 นาที) โดยมีอัตราส่วนของสัญญาณต่อสัญญาณรบกวน (Signal-to-noise, S/N) ต่ำ อัตรา S/N จะแปรผันกับรากที่สองของปริมาณสัญญาณที่ตรวจวัดได้ทั้งหมดความไวของเครื่องตรวจวัดสามารถเพิ่มขึ้นได้ด้วยการเพิ่ม S/N ร่วมกับการเพิ่มจำนวนรอบของสแกน มีการใช้อุปกรณ์ที่มีลักษณะเป็นรูวงกลม (Circular optical aperture) แทนที่สลิตที่เป็นทางเข้าของแสง (Entrance slit) ทำให้ลำรังสีมีขนาดมากกว่าแบบกระจาย (Dispersive) ถึง 75-100 เท่า มีกำลังแสงสูงขึ้น เหมาะสำหรับตัวอย่างหรือเทคนิคบางเทคนิคที่มีข้อจำกัดของกำลังแสง นอกจากนี้ยังให้ประสิทธิภาพในการแยกสูงรวมทั้งมีความถูกต้องไม่ต่ำกว่า 0.01 เซนติเมตร<sup>-1</sup> มีกลไกการทำงานที่ง่ายแต่มีข้อจำกัดในการเตรียมตัวอย่างบางเทคนิคที่ต้องใช้สารละลายที่ยินยอมให้รังสีทะลุผ่านแลตัวอย่างจะต้องไวในช่วงอินฟราเรด นอกจากนี้เครื่องมือที่ใช้มีราคาค่อนข้างสูงและมีค่าใช้จ่ายในการบำรุงรักษาสูง

### 2.6.2 เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟร็กโทมิเตอร์ (X-ray diffractometer, XRD) [32]

เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟร็กโทมิเตอร์ (X-ray diffractometer, XRD) เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ที่ไม่ทำลายสารตัวอย่าง (Non-destructive method) โดยใช้หลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ตกกระทบหน้าผลึกของสารตัวอย่างที่มุมต่างๆกัน ผลการวิเคราะห์จะถูกนำไปเปรียบเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐานเพื่อระบุวิฤภาคองค์ประกอบของสารตัวอย่างกราฟที่ได้จากการตรวจสอบฟิล์มบางเป็นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของรังสีเอกซ์ต่อมุมเลี้ยวเบน

ภายในผลึก ซึ่งธาตุและสารประกอบแต่ละชนิดมีมุมและลักษณะการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่แตกต่างกันออกไป ดังนั้น จึงสามารถบอกลักษณะ โครงสร้างและชนิดของฟิล์มได้



รูปที่ 2.11 แสดงลักษณะของเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกโทมิเตอร์ (X-ray diffractometer, XRD)

วัสดุที่เป็นผลึกคือวัสดุที่มีการจัดเรียงตัวของอะตอมภายในโครงสร้างอย่างเป็นระเบียบ ซึ่งการจัดเรียงตัวของอะตอมภายในผลึกจะมีลักษณะเป็นระนาบเส้นตรงขนานกันซึ่งแต่ละระนาบจะอยู่ห่างกันเป็นระยะ  $d$  ดังแสดงในรูปที่ 2.12 ซึ่งค่าระยะห่าง  $d$  จะมีค่าแตกต่างกันไปขึ้นกับธรรมชาติของผลึก

ความสามารถในการตรวจวิเคราะห์ของเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกโทมิเตอร์ (X-ray diffractometer, XRD) จะแบ่งดังนี้ [48]

1. วิเคราะห์สมบัติทางโครงสร้างสารตัวอย่างเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน (Phase analysis) รูปแบบการเลี้ยวเบนของโครงสร้างที่เป็นผลึกจะมีลักษณะที่แตกต่างกันขึ้นอยู่กับการเรียงตัวของอะตอมในผลึก ดังนั้นรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์จึงสามารถใช้เป็นตัวบ่งชี้ได้ว่าสารตัวอย่างนั้นประกอบด้วยโครงสร้างที่เป็นผลึกชนิดใด

2. วิเคราะห์องค์ประกอบในสารตัวอย่างในเชิงปริมาณ (Quantitative analysis) ความเข้มของฟลักการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์จะเป็นค่าที่แปรผันตามปริมาณองค์ประกอบที่เป็นผลึกภายในสาร

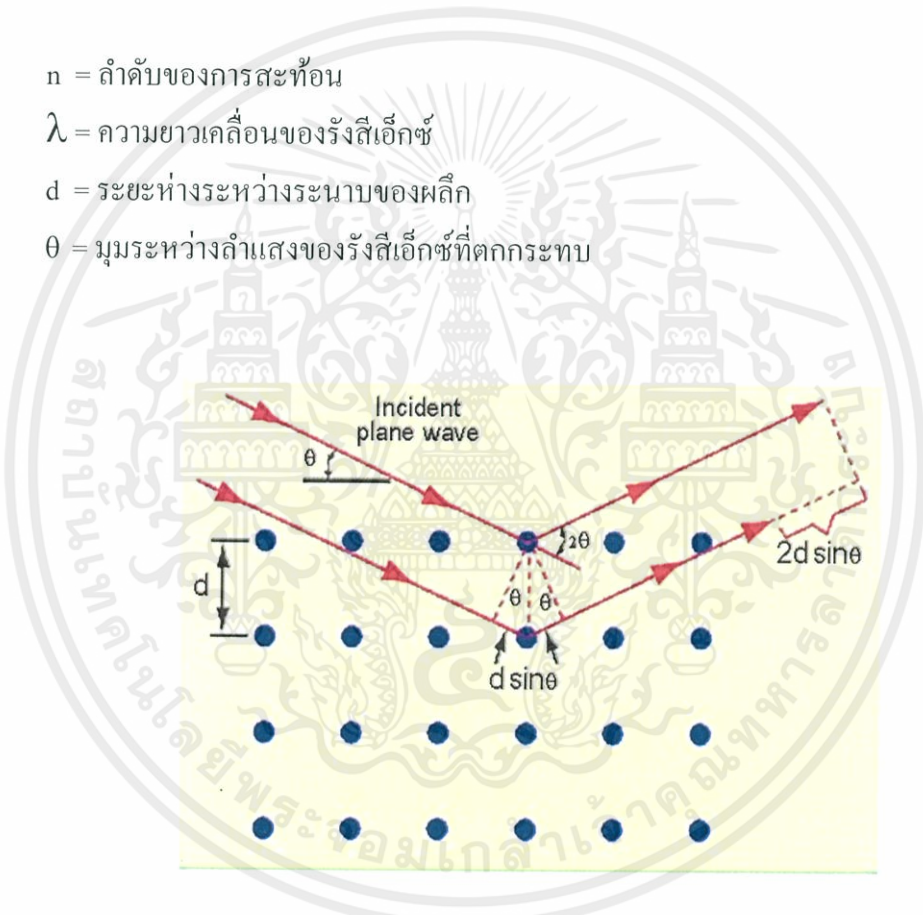
ตัวอย่าง ดังนั้น จึงสามารถใช้ค่าความเข้มของพิกค่านวนหาปริมาณของสารองค์ประกอบต่างๆในสารตัวอย่างได้

3. วิเคราะห์ขนาดของผลึก (Crystallite size) และความเครียดระดับจุลภาค (Microstrain) ความกว้างของพิก การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ เป็นผลเนื่องมาจากเครื่องมือและลักษณะทางกายภาพของสารตัวอย่าง ได้แก่ ความเครียดจุลภาค ข้อบกพร่องของผลึกและขนาดของตัวอย่าง ดังนั้นจึงสามารถคำนวณหาขนาดผลึกและความเครียดจุลภาคจากความกว้างของพิกการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ได้

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

สมการที่ 2.8

- เมื่อ  $n$  = ลำดับของการสะท้อน  
 $\lambda$  = ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์  
 $d$  = ระยะห่างระหว่างระนาบของผลึก  
 $\theta$  = มุมระหว่างลำแสงของรังสีเอ็กซ์ที่ตกกระทบ



รูปที่ 2.12 แสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ตามกฎของแบรกก์ (Brag's law)

การทำงานของเครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ [55] รังสีเอ็กซ์ภายในเครื่องเกิดจากการให้กระแสไฟฟ้ากับเส้นลวดฟิลาเมนต์ (Filament) อยู่ภายใต้สภาวะบรรยากาศในหลอดกำเนิดรังสีเอ็กซ์เมื่อเส้นลวดร้อนขึ้นเคลื่อนที่จากเส้นลวดฟิลาเมนต์ที่เป็นขั้วแคโทดพุ่งเข้าชนขั้วแอโนดที่ใช้ทำจากโลหะทองแดง อิเล็กตรอนที่พุ่งเข้า ทำให้อิเล็กตรอนวงในสุดของอะตอมทองแดง (K-shell) จึงเกิดเป็นช่องว่างส่งผลให้อิเล็กตรอนวงนอกที่อยู่ถัดมา (L และ M-shell) เกิดการลดระดับชั้นพลังงานลงมาแทนที่อิเล็กตรอนในช่องว่างนั้นและคายพลังงานออกมาในรูปรังสีเอ็กซ์ แล้วจะไป

ตกกระทบตัวอย่าง และรังสีเอ็กซ์ที่เลี้ยวเบนออกจากสารตัวอย่างจะถูกตรวจจับด้วยอุปกรณ์ตรวจจับรังสีเอ็กซ์ (Detector) กฎของแบรกก์ในทางผลึกวิทยา (Crystallography) สามารถมองผลึกว่าประกอบด้วยระนาบของผลึกต่างๆและในแต่ละระนาบต่างๆในผลึกไม่ได้ก่อให้เกิดการเลี้ยวเบนเสมอไป ระนาบใดที่รังสีเอ็กซ์ตกกระทบแล้วกระเจิงออกมาสอดคล้องกับกฎของแบรกก์ เรียกว่าระนาบแบรกก์ (Bragg plane) มุมที่รังสีสะท้อนทำกับระนาบที่ขนานกับรังสีตกกระทบ เรียกว่า มุมเลี้ยวเบน (Diffraction angle) ซึ่งมีค่าเป็น 2 เท่าของมุมสะท้อน เมื่อนำฟิล์มบางที่เตรียมขึ้นมาไปวัดด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ด้วยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคชันความเข้มของรังสีเอ็กซ์ที่เลี้ยวเบนและมุมเลี้ยวเบนต่างๆจะถูกตรวจหา ค่าทั้งสองจะนำไปวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของฟิล์มบาง

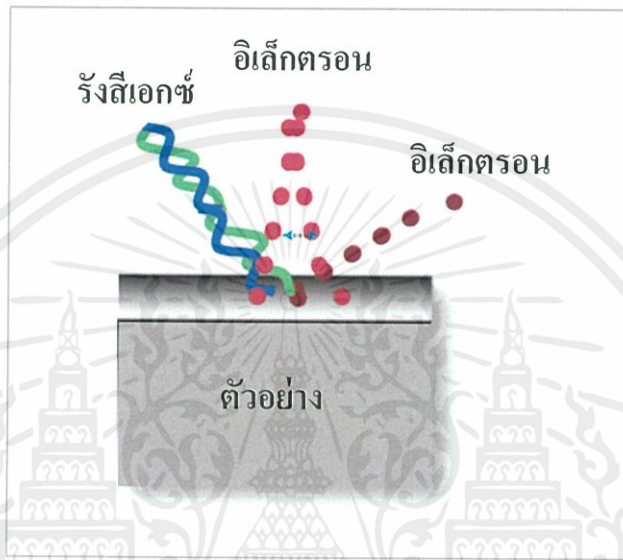
### 2.6.3 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนไมโครสโคปแบบส่องกราด (Field emission scanning microscope, FE-SEM) [49]



รูปที่ 2.13 แสดงกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Field emission scanning microscope, FE-SEM)

เป็นเครื่องมือที่มีประโยชน์ในการศึกษาโครงสร้างขนาดเล็กระดับจุลภาคและเป็นอุปกรณ์ที่ใช้กันอย่างแพร่หลายทั้งในการวิจัยและการผลิตภาคอุตสาหกรรมกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนไมโครสโคปแบบส่องกราดเป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่มีกำลังขยายสูงถึงระดับ 1,000,000 เท่า ทำให้สามารถศึกษาโครงสร้างขนาดเล็กระดับไมโครหรือนาโนได้และยังสามารถเชื่อมต่อกับอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (Energy dispersive x-ray spectrometer, EDS) ซึ่งช่วยในการศึกษาชนิดปริมาณและการกระจายขององค์ประกอบธาตุของวัสดุที่ศึกษาได้อีกทั้งยังสามารถเชื่อมต่อกับอุปกรณ์หรือหัววัดอื่นๆเพื่อใช้ศึกษาวิเคราะห์ตามวัตถุประสงค์ที่ต่างกันออกไป เช่น

เชื่อมต่อกับอุปกรณ์วิเคราะห์การเรียงตัวของผลึกโดยใช้สัญญาณจากการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนกระเจิงกลับ (Electron backscatter diffraction, EBSD) นอกจากนี้ยังสามารถประยุกต์โดยเชื่อมต่อกับชุดอุปกรณ์ควบคุมลำอิเล็กตรอนเพื่อใช้เขียนลวดลายขนาดเล็กลงบนชิ้นงาน (Electron beam lithography)



รูปที่ 2.14 แสดงการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Field emission scanning microscope, FE-SEM)

การสร้างภาพ [50] จะต้องทำการบีบลำอิเล็กตรอนด้วยเลนส์ออฟเฟกทีฟจะมีลักษณะเป็นปืนของลำอิเล็กตรอน (Electron gun) โฟกัสลงบนชิ้นงานสัญญาณอิเล็กตรอนจึงเกิดเฉพาะจุดที่ปลายโพรบของอิเล็กตรอน (Electron probe) ตกกระทบการสร้างภาพไม่สามารถฉายไปบนฉากเรืองแสงจึงจำเป็นต้องอาศัยระบบส่องกราดบนที่กำหนดบนชิ้นตัวอย่างและเลือกรับสัญญาณอิเล็กตรอนชนิดใดๆ จุดต่อจุดที่ปลายโพรบของอิเล็กตรอนเอนไปเพื่อนำไปสร้างภาพขยายที่เข้าจังหวะกัน (Synchronize) บนพื้นที่ของจอภาพแคโทดเรย์เครื่องเอกซเรย์แบบกระจายพลังงานโดยทั่วไปแล้วได้ถูกติดตั้งคู่กับกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดหรือกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านที่ใช้วิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของสารตัวอย่าง โดยการใช้การเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนกระเจิงกลับเป็นเทคโนโลยีระดับไมโครที่มีพื้นฐานมาจากลักษณะเฉพาะของอิเล็กตรอนซึ่งก่อให้เกิดขดคลื่น เมื่อลำอิเล็กตรอนพลังงานสูงกระทบกับตัวอย่างเนื่องจากธาตุแต่ละชนิดจะให้ลายพิมพ์ของสเปกตรัมที่มีลักษณะเฉพาะจึงใช้ระบุชนิดของธาตุที่มีอยู่ในตัวอย่างได้

ความหนาแน่นของยอดสเปกตรัมอาจใช้หาความเข้มข้นของธาตุแต่ละชนิดในตัวอย่างได้สัญญาณเอ็กซ์เรย์จะถูกตรวจจับโดยหัววัดซิลิกอนลิเทียม (Siliconlithium) ในการสร้างให้มีประสิทธิภาพต้องตั้งหัววัดในระดับต่ำกว่าเลขอะตอมของธาตุที่จะนำมาวัดโดยทั่วไปธาตุที่หนักกว่าคาร์บอน ( $Z=5$ ) จะสามารถวัดได้

หลักการทำงาน คือ เมื่ออิเล็กตรอนชนกับตัวอย่างจะเกิดการถ่ายเทพลังงานทำให้อิเล็กตรอนมีพลังงานสูงขึ้นหากพลังงานนั้นมากพอจนสามารถเอาชนะแรงยึดเหนี่ยวของนิวเคลียสได้อิเล็กตรอนจะหลุดออกมาจากอะตอมกลายเป็นอิเล็กตรอนอิสระ อิเล็กตรอนในระดับพลังงานที่สูงกว่าจะเข้ามาแทนที่และปลดปล่อยพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปของรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าเรียกว่ารังสีเอ็กซ์ ดังนั้นเมื่อนำหัววัดมาวัดความเข้มและพลังงานของรังสีเอ็กซ์ที่เกิดขึ้นแล้วเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของรังสีเอ็กซ์การแยกแยะชนิดของธาตุต่างๆทำได้โดยการพิจารณาค่าพลังงานของพีคที่กระจายพลังงานรังสีเอ็กซ์แล้วระบุค่าพลังงานของรังสีเอ็กซ์ที่เกิดขึ้นเป็นของธาตุอะไรเพราะว่าในแต่ละค่าพลังงานของรังสีเอ็กซ์ในแต่ละธาตุที่มีค่าแน่นอน

#### 2.6.4 การวิเคราะห์การดูดกลืนแสงด้วยเครื่องอัลตราไวโอเลตและวิซิเบิลสเปกโตรมิเตอร์ (UV-Vispectrometer) [51]

เป็นเครื่องมือที่ใช้ในวิเคราะห์สาร โดยอาศัยหลักการดูดกลืนรังสีของสารที่อยู่ในช่วงอัลตราไวโอเลตและวิซิเบิลความยาวคลื่นประมาณ 190-900 นาโนเมตรส่วนใหญ่เป็นสารอินทรีย์ สารประกอบเชิงซ้อนหรือสารอนินทรีย์ทั้งที่มีสีและไม่มีสี สารแต่ละชนิดจะดูดกลืนรังสีในช่วงความยาวคลื่นที่แตกต่างกันและปริมาณการดูดกลืนรังสีก็ขึ้นอยู่กับความเข้มของสารนั้น การดูดกลืนแสงของสารต่างๆเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นของสารจึงสามารถวิเคราะห์ได้ในเชิงคุณภาพและปริมาณเป็นเทคนิคที่ให้สภาพไวที่ดีและใช้กันอย่างแพร่หลายผลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้จะแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสง (Absorbance) และค่าความยาวคลื่น (Wavelength) ซึ่งเรียกว่า สเปกตรัมดังรูปที่ 2.15

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

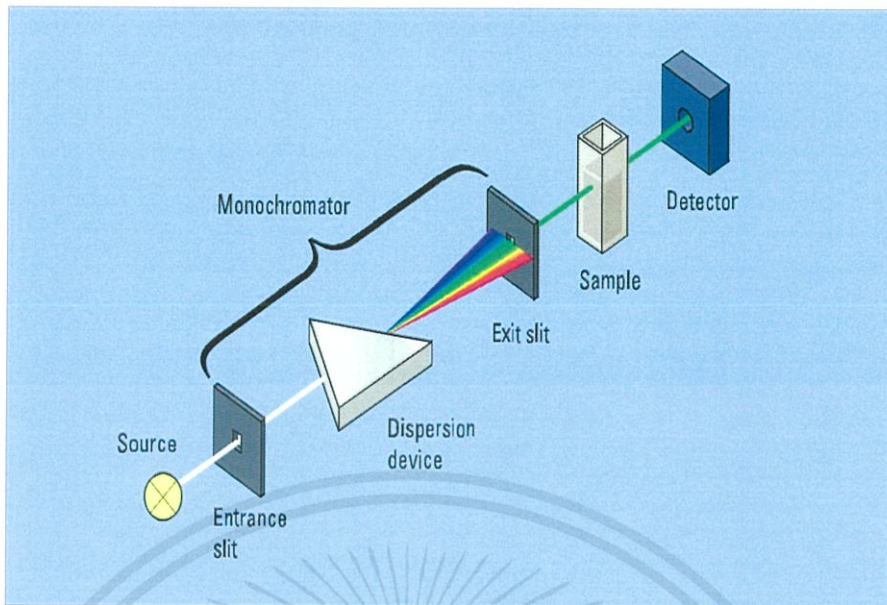


รูปที่ 2.15 แสดงเครื่องอัลตราไวโอเล็ตและวิสิเบิลสเปกโตรมิเตอร์ (UV-Vis spectrometer)

ส่วนประกอบที่สำคัญของเครื่องอัลตราไวโอเล็ตและวิสิเบิลสเปกโตรมิเตอร์ประกอบไปด้วย

1. แหล่งกำเนิดแสง (Light source) แหล่งกำเนิดรังสีเป็นส่วนที่ให้รังสีในช่วงความยาวคลื่นที่ต้องการออกมาอย่างต่อเนื่องและคงที่ รวมทั้งมีความเข้มแสงที่มากพอ หลอดกำเนิดรังสีมีหลายชนิดตามความยาวคลื่นรังสีที่เปล่งออกมา เช่น ช่วงอัลตราไวโอเล็ตจะใช้หลอดไฮโดรเจน ( $H_2$ ) และคิวทิเลียม ( $D_2$  lamp) ให้ความยาวคลื่นอยู่ในย่าน 160-380 นาโนเมตรและช่วงวิสิเบิลใช้หลอดทังสแตน/ฮาโลเจน ให้ความยาวคลื่นในช่วง 240-2,500 นาโนเมตร เป็นต้น
2. ตัวแยกแสง (Monochromator) เป็นส่วนที่ใช้ควบคุมแสงโดยจะทำให้แสงที่ออกมาจากต้นกำเนิดแสงซึ่งเป็นพอลิโครเมติก ให้เป็นแสงโมนโครเมติกซึ่งเป็นแถบแสงแคบๆ หรือมีความยาวคลื่นเดียวใช้ฟิลเตอร์ปริซึมหรือเกรตติง
3. เซลล์ใส่ตัวอย่าง (Cell sample) เซลล์ที่ใช้บรรจุสารละลายตัวอย่าง บางครั้งอาจเรียกว่าคิวเวต (Cuvettes) ที่ใช้กันทั่วไป ได้แก่ เซลล์ที่ทำด้วยแก้วจะใช้ได้เฉพาะช่วงวิสิเบิลเพราะแก้วจะดูดกลืนรังสีในช่วงยูวีได้และเซลล์ที่ทำด้วยซิลิกาและควอร์ตซ์ซึ่งใช้ได้ทั้งช่วงยูวีและวิสิเบิล
4. เครื่องตรวจจับ (Detector) ทำหน้าที่ในการวัดความเข้มของรังสีที่ถูกดูดกลืนโดยการแปลงพลังงานคลื่นรังสีเป็นพลังงานไฟฟ้า เครื่องวัดรังสีมีหลายชนิดที่นิยม ได้แก่ หลอดโฟโตมัลติพลายเออร์ (Photomultiplier tube) และเครื่องวัดแสงชนิดซิลิกอนไดโอด (Silicon diode detector)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



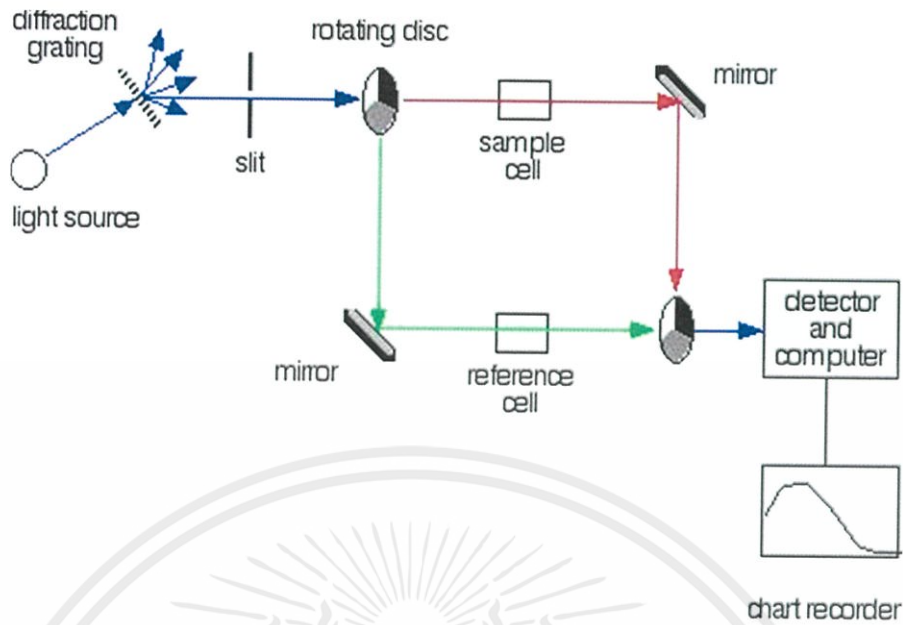
รูปที่ 2.16 องค์ประกอบของเครื่องเครื่องอัลตราไวโอเลตและวิสิเบิลสเปกโตรมิเตอร์แบบลำแสงเดียว (Single beam UV-Vis spectrometer)

เครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ที่ใช้โดยทั่วไปแบ่งออกเป็น 2 ประเภท ได้แก่

1. สเปกโตรมิเตอร์แบบลำแสงเดียว (Single beam spectrophotometer) ดังแสดงในรูปที่ 2.16 เมื่อดำรงสีออกจากแหล่งกำเนิดรังสีจะผ่านเลนส์ประเภทนี้ใช้ลำรังสีเพียงลำเดียวผ่านจากโมโนโครเมเตอร์ไปสู่สารละลายที่ต้องการวัดลำรังสีนี้จะไปสู่อุปกรณ์ตรวจจับสัญญาณเลยการวัดแต่ละครั้งจึงต้องใช้เซลล์ 2 เซลล์ให้ลำรังสีผ่านสลับกัน

2. สเปกโตรมิเตอร์แบบลำแสงคู่ (Double beam spectrophotometer) ดังแสดงในรูปที่ 2.17 และความละเอียดมากขึ้น เมื่อออกจากสลิตที่เป็นทางออก (Exit slit) แล้วลำรังสีจะไปสู่อุปกรณ์ตัดลำรังสี (Beam chopper) ก็จะสะท้อนไปผ่านสารตัวอย่าง ในขณะที่เดียวกันลำรังสีจะผ่านไปผ่านสารอ้างอิงด้วยวิธีนี้ ลำรังสีลำเดียวที่ผ่านโมโนโครเมเตอร์จะถูกอุปกรณ์ตัดลำรังสีแยกออกเป็นลำรังสีสองลำที่มีความเข้มเท่ากันตลอดเวลา เมื่อดำรงสีทั้งสองนี้ไปตกกระทบหลอดโฟโตความแตกต่างของความเข้มจะกลายเป็นสัญญาณส่งต่อไปยังอุปกรณ์บันทึกสัญญาณต่อไปในการใช้สเปกโตรโฟโตมิเตอร์แบบลำรังสีคู่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.17 องค์ประกอบของเครื่องเครื่องอัลตราไวโอเล็ตและวิสิเบิลสเปกโตรมิเตอร์แบบลำแสงคู่  
(Doublebeam UV-Vis spectrometer)

ความสามารถในการให้บริการวิเคราะห์ทดสอบ

1. การดูดกลืนของแสง (Absorbance)
2. ร้อยละของการทะลุผ่านของแสง (%Transmittance)
3. ร้อยละของการสะท้อนของแสง (%Reflectance)
4. ร้อยละของสัมประสิทธิ์การส่งผ่านของแสง (Diffuse %T)
5. ร้อยละของสัมประสิทธิ์การสะท้อนของแสง (Diffuse %R)
6. ร้อยละของมุมของการส่ง (Variable Angle %T)
7. ร้อยละของค่าการสะท้อนแสงของสเปกคิวลาร์ (Specular %R)
8. ร้อยละของการสะท้อนแสงรวม (Total %R)

ประโยชน์

1. ใช้วิเคราะห์ปริมาณสารอินทรีย์ในผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ เช่น พอร์มัลดีไฮด์ สารกรองรังสียูวี ฟีนอลซีซีเอ็มและสารเชิงซ้อนต่างๆ

2. ใช้วิเคราะห์หาปริมาณซัลเฟต ซิลิกาฟอสเฟตเหล็กไนเตรต ฯลฯ ในตัวอย่างน้ำดื่ม น้ำใช้

สารสีน้ำตาล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้สำหรับบริการเชิงพาณิชย์เท่านั้น มิฉะนั้นผู้ใดที่นำเอกสารไปใช้โดยไม่ขออนุญาต

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3. ใช้หาค่าความยาวคลื่นที่สารดูดกลืนแสงมากที่สุด และหาค่าคงที่ของการดูดกลืนแสง (Molar absorptivity) ของสาร

### 2.6.6 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope, TEM) [52]

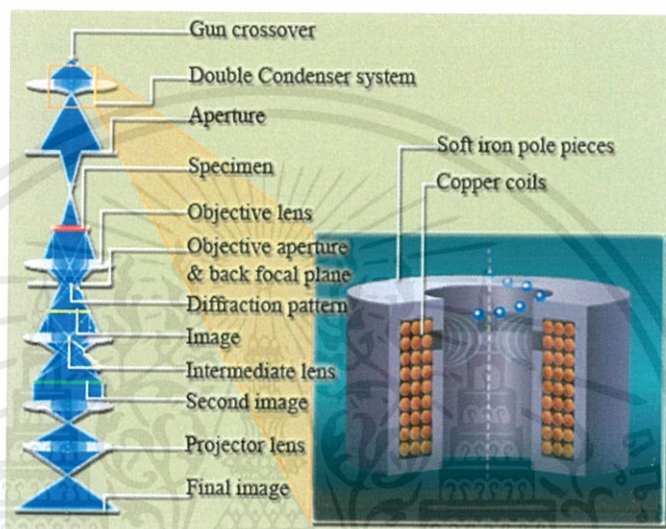
เป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่ใช้ศึกษาตัวอย่างชนิดบางซึ่งเตรียมขึ้น โดยวิธีพิเศษ เพื่อให้ลำอนุภาคอิเล็กตรอนผ่านทะลุได้ การสร้างภาพจากกล้องประเภทนี้จะทำได้โดยการตรวจวัดอิเล็กตรอนที่ทะลุผ่านตัวอย่างนั่นเอง เหมาะสำหรับศึกษารายละเอียดขององค์ประกอบภายในของตัวอย่าง เช่น องค์ประกอบภายในเซลล์ ลักษณะของเยื่อหุ้มเซลล์ ผนังเซลล์ เป็นต้น ซึ่งจะให้รายละเอียดสูงกว่ากล้องจุลทรรศน์ชนิดอื่นๆ เนื่องจากมีกำลังขยายและประสิทธิภาพในการแจกแจงรายละเอียดสูงมาก (กำลังขยายสูงสุดประมาณ 0.1 นาโนเมตร)



รูปที่ 2.18 แสดงกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope, TEM)

หลักการทำงานจะประกอบด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนซึ่งทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอนเพื่อป้อนให้กับระบบ โดยกลุ่มอิเล็กตรอนที่ได้จากแหล่งกำเนิดจะถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้า จากนั้นกลุ่มอิเล็กตรอนจะผ่านเลนส์รวบรวมรังสี (Condenser lens) เพื่อทำให้กลุ่มอิเล็กตรอนกลายเป็นลำอิเล็กตรอนซึ่งสามารถปรับให้ขนาดของลำอิเล็กตรอนใหญ่หรือเล็กได้ตามต้องการ จากนั้นลำอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ผ่านตัวอย่างที่จะศึกษา (Specimen) ไป ซึ่งตัวอย่างที่จะศึกษาจะต้องมี

ลักษณะที่แบนและบางมาก (บ่อยครั้งที่พบว่าอยู่ในช่วงระหว่าง 1-100 นาโนเมตร) จากนั้นจะเกิดการกระเจิงอนุภาคขึ้นเมื่ออิเล็กตรอนทะลุผ่านตัวอย่างไปและอิเล็กตรอนที่ทะลุผ่านตัวอย่างนี้ก็จะถูกปรับโฟกัสของภาพโดยเลนส์ใกล้วัตถุ (Objective lens) ซึ่งเป็นเลนส์ที่ทำหน้าที่ขยายภาพให้ได้รายละเอียดมากที่สุด จากนั้นจะได้รับการขยายด้วยเลนส์ทอดภาพไปสู่จอรับ (Projector lens) และปรับโฟกัสของลำอนุภาคอิเล็กตรอนให้ยาวพอดีที่จะปรากฏบนฉากเรืองแสงสุดท้ายจะเกิดการสร้างภาพขึ้นมาได้

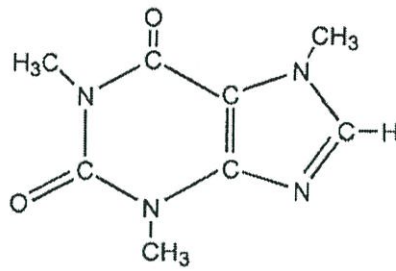


รูปที่ 2.19 แสดงส่วนประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope, TEM)

## 2.7 คาเฟอีน (Caffeine) [53]

ชื่อ IUPAC ของคาเฟอีน คือ 3,7-dihydro-1,3,7-trimethyl-1H-purine-2,6-dione เป็นสารเมทิลแซนทีน (Methylxanthine) ซึ่งเป็นแซนทีนแอลคาลอยด์ เป็นสารที่มีรสขม (Bitter) ไม่มีกลิ่น สูตรโครงสร้างทางเคมีของสารคาเฟอีน มีลักษณะที่เป็นวงแหวน (Cyclic) สารที่ไม่มีขั้ว (Nonpolar) ดังแสดงในรูปที่ 2.20

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



Caffeine

### รูปที่ 2.20 แสดงโครงสร้างของคาเฟอีน

คาเฟอีนละลายได้เล็กน้อยในน้ำเย็นและละลายได้อย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส คาเฟอีนที่มีสูตรโครงสร้างคล้ายคลึงกับแอดีนโนซีน (Adenosine) ซึ่งเป็นสารสื่อประสาทชนิดหนึ่งในสมองมีฤทธิ์กระตุ้นระบบประสาทส่วนกลาง มีผลทางบวก คือ ทำให้ร่างกายเกิดความตื่นตัวลดความง่วงได้และทำให้เกิดการหลั่งของกรดในกระเพาะอาหาร [39] และจะพบคาเฟอีนในพืชซึ่งจะมีคุณสมบัติเหมือนเป็นยาฆ่าแมลงตามธรรมชาติ ถ้าแมลงกินพืชชนิดนี้จะทำให้เป็นอัมพาตและอาจตายได้ [40] อย่างไรก็ตามการที่ได้รับคาเฟอีนในปริมาณมากเกินไปเป็นสาเหตุของการเกิดอาการคลื่นไส้ เกิดความตื่นกลัวอาจเกิดลมชักได้ [41] และยังทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของดีเอ็นเอ [42] ถ้าได้รับปริมาณคาเฟอีนมากกว่า 10 กรัม (ประมาณ 170 มิลลิกรัมต่อน้ำหนักตัวหนึ่งกิโลกรัม) นอกจากนี้ยังมีความเสี่ยงที่จะทำให้เป็นโรคที่เกี่ยวข้องกับหัวใจ ไตและโรคสมาธิสั้น (Hyperactive) [43] คาเฟอีนนิยมนำไปใช้เป็นส่วนผสมในยาเพื่อรักษาอาการปวดหัว อาการที่เกิดหลังจากการได้รับบาดเจ็บ อาการหลังการผ่าตัด การทำฟันและยังใช้ในการรักษาอาการปวดหัวข้างเดียวร่วมกับยาชนิดอื่น เช่น แอสไพริน (Aspirin) พาราเซตามอล (Paracetamol) และกรดแอสคอร์บิก (Ascorbic acid) [44]

#### แหล่งของคาเฟอีน

1. กาแฟ (Coffee) เป็นพืชที่เป็นแหล่งของคาเฟอีนที่สำคัญ ปริมาณคาเฟอีนในกาแฟขึ้นอยู่กับพันธุ์กาแฟ กาแฟพันธุ์อะราบิกา (Arabica) จะมีปริมาณคาเฟอีนน้อยกว่ากาแฟพันธุ์โรบัสตา (Robusta) โดยกาแฟพันธุ์อะราบิกามีคาเฟอีนร้อยละ 1.2 ส่วนกาแฟพันธุ์โรบัสตามีคาเฟอีนร้อยละ 2.2 การชงและกรรมวิธีการแปรรูปกาแฟมีผลต่อปริมาณคาเฟอีน เมื่อผ่านความร้อนปริมาณคาเฟอีนจะลดลง การคั่วเมล็ดกาแฟจนเป็นสีเข้มจะมีปริมาณคาเฟอีนน้อยกว่าเมล็ดที่คั่วไม่นานเนื่องจากคาเฟอีนสามารถสลายตัวไปได้ระหว่างการคั่ว

2. ชา (Tea) เป็นแหล่งของคาเฟอีนที่สำคัญอีกแหล่งหนึ่ง พบว่าจะมีคาเฟอีนมากกว่ากาแฟในปริมาณที่เท่ากัน แต่วิธีชงดื่มของชาทำให้ปริมาณคาเฟอีนลดลงไปมาก แต่ชาจะมีปริมาณของทีโอฟิลลีนอยู่มากและพบอนุพันธ์อีกชนิดของคาเฟอีน คือ ทีโอบโรมีน (Theobromine) อยู่เล็กน้อย

ด้วย ชนิดของใบชาและกระบวนการเตรียมเป็นปัจจัยสำคัญต่อปริมาณของคาเฟอีนในน้ำชา สีของน้ำชาไม่ได้เป็นลักษณะบ่งชี้ถึงปริมาณคาเฟอีนในน้ำชา เช่น ในชาเขียวญี่ปุ่นจะมีปริมาณคาเฟอีนสูงกว่าชาดำและชาอู่หลงบางชนิด

3. เมล็ดโกโก้ (Cocoa) ก็เป็นแหล่งของคาเฟอีนเช่นเดียวกัน แต่ในปริมาณที่น้อยกว่าเมล็ดกาแฟและใบชา แต่เนื่องจากในเมล็ดโกโก้มีสารธีโอฟิลลีนและธีโอโบรมีนอยู่มาก จึงมีฤทธิ์อ่อนๆ ในการกระตุ้นประสาท อย่างไรก็ตามปริมาณของสารดังกล่าวนี้ก็ยังมีน้อยเกินไปที่จะให้เกิดผลกระตุ้นประสาทเช่นเดียวกับกาแฟในปริมาณที่เท่ากัน

4. น้ำอัดลมและเครื่องดื่มชูกำลัง เป็นเครื่องดื่มที่พบคาเฟอีนได้มากเช่นเดียวกันน้ำอัดลมทั่วไปจะมีคาเฟอีนประมาณ 10-50 มิลลิกรัมต่อหนึ่งหน่วยบริโภคขณะที่เครื่องดื่มชูกำลัง เช่น กระทิงแดง จะมีคาเฟอีนอยู่มากถึง 80 มิลลิกรัมต่อหนึ่งหน่วยบริโภค คาเฟอีนที่ผสมอยู่ในเครื่องดื่มเหล่านี้ อาจมาจากพืชที่เป็นแหล่งผลิตแต่ส่วนใหญ่จะได้จากคาเฟอีนที่สกัดออกระหว่างการผลิตกาแฟร่อนคาเฟอีน (Decaffeination)

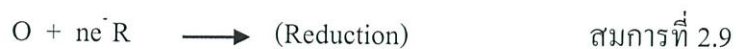
## 2.8 การวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า

### 2.8.1 หลักการทางเคมีไฟฟ้าโดยทั่วไป

เคมีไฟฟ้า [54] เป็นความสัมพันธ์ระหว่างไฟฟ้ากับการเปลี่ยนแปลงทางเคมีเซลล์เคมีไฟฟ้าจะต้องประกอบด้วยสามองค์ประกอบหลักที่สำคัญ ได้แก่ ขั้วไฟฟ้าอย่างน้อย 2 ขั้วคือ ขั้วไฟฟ้าทำงาน (Working electrode) และขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode) ซึ่งปริมาณทางไฟฟ้ามีการส่งผ่านจากปฏิกิริยาเคมีที่ขั้วไฟฟ้าทำงานเทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ส่วนที่สอง คือ อุปกรณ์ทางเคมีไฟฟ้าทำหน้าที่ตรวจรับหรือให้สัญญาณปริมาณทางไฟฟ้าและส่วนที่สาม คือ สารละลายที่มีเกลืออิเล็กโทรไลต์ละลายอยู่เพื่อการนำไฟฟ้าในสารละลาย

โดยทั่วไปหัววัดเคมีไฟฟ้าเป็นอุปกรณ์ที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นที่ขั้วไฟฟ้าด้วยสมบัติดังต่อไปนี้

1. ปฏิกิริยารีดอกซ์ (Redox reaction) คือ ปฏิกิริยาที่มีการถ่ายโอนอิเล็กตรอนด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation) หรือรีดักชัน (Reduction) ตัวอย่างดังสมการต่อไปนี้

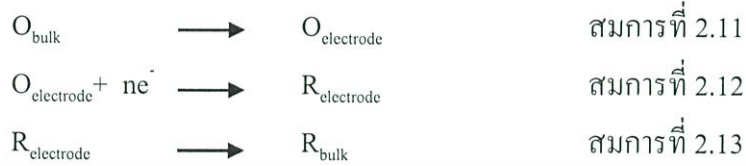


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นอนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



โดย O เป็นสารออกซิไดซ์เกิดปฏิกิริยารีดักชันและ R เป็นสารรีดิวซ์เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน

2. ปฏิกิริยาเฮเทอโรจีนัส (Heterogenous) คือ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างผิวหน้าขั้วไฟฟ้ากับสารละลายด้วยการถ่ายเทมวลและอิเล็กตรอน ดังสมการต่อไปนี้



3. กระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาดังกล่าว หรือกระแสไฟฟ้าเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาดังกล่าวจะมีการส่งผ่านสู่เซลล์เคมีไฟฟ้า

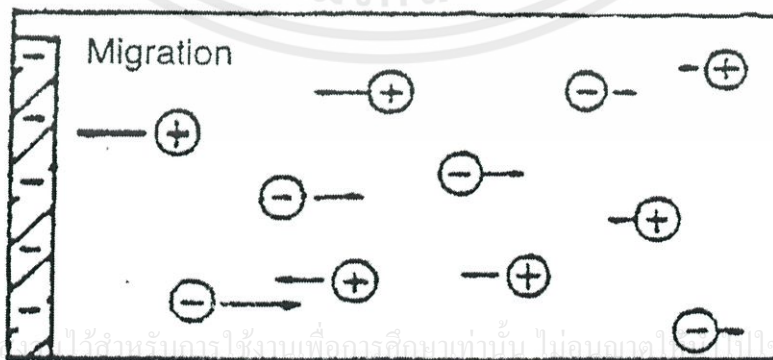
4. ปริมาณกระแสไฟฟ้าจะถูกควบคุมด้วยกระบวนการถ่ายเทมวล ซึ่งมีด้วยกัน 3 ลักษณะ คือ ไมเกรชัน (Migration) การแพร่ (Diffusion) และการพา (Convection) รวมถึงจลศาสตร์ของปฏิกิริยาการถ่ายเทอิเล็กตรอน

#### 1. การถ่ายเทมวลในสารละลาย (Mass transfer)

มวลในสารละลายซึ่งอาจจะเป็นไอออนหรือโมเลกุลถูกพาไปยังผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าได้ด้วยกันคือ ไมเกรชัน การแพร่ และการพา กระบวนการถ่ายเทมวลทั้ง 3 กลไกนี้เกิดขึ้นกับขั้วแอโนดและขั้วแคโทด ตัวอย่างต่างๆ ที่ใช้อธิบายต่อไปนี้จะแสดงเฉพาะขั้วแอโนดเท่านั้น

##### 1.1 ไมเกรชัน (Migration)

ไมเกรชัน เป็นการเคลื่อนที่ของไอออนหรือสปีชีส์ต่างๆ ที่มีประจุเข้าหาขั้วไฟฟ้าตามแรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิตหรือภายใต้สนามไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจากศักย์ไฟฟ้าภายนอกที่ให้กับขั้วไฟฟ้า คือพวกที่มีประจุบวกเคลื่อนที่ไปยังขั้วไฟฟ้าลบและพวกที่มีประจุไฟฟ้าลบเคลื่อนที่ไปยังขั้วไฟฟ้าบวก ดังแสดงในรูปที่ 2.21



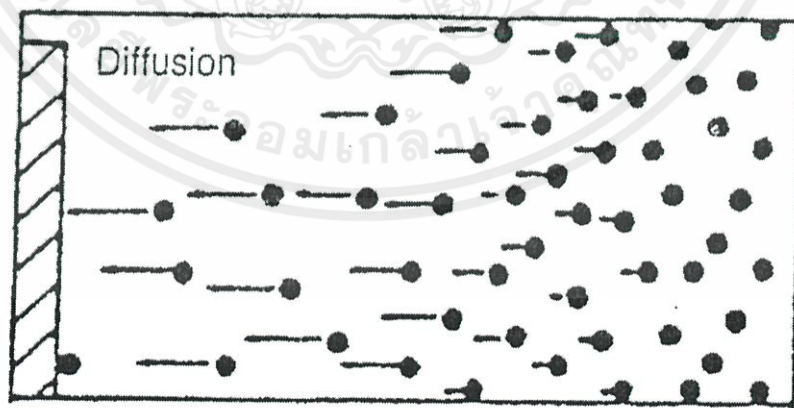
รูป 2.21 แสดงการเคลื่อนที่ของไอออนแบบไมเกรชัน (Migration) ที่มีการนำไปใช้

กระแสที่เกิดขึ้นเรียกว่า กระแสไมเกรชัน ซึ่งเป็นกระแสที่ไม่มีความสำคัญในการวิเคราะห์เชิงเคมีไฟฟ้า บางวิธีวิเคราะห์ต้องต้องการการจัดการเคลื่อนที่แบบนั้นของสารที่ต้องการวิเคราะห์ โดยเติมสารละลายอิเล็กโทรไลต์เกลือหนุน (Supporting electrolyte) ซึ่งเป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์แก่และเพื่อป้องกันการเกิดปฏิกิริยา โดยต้องเติมในปริมาณที่เข้มข้นมากกว่าสารละลายตัวอย่าง 50 ถึง 100 เท่า ซึ่งจะได้กล่าวรายละเอียดต่อไปในวิธีวิเคราะห์ที่ต้องมีการลดกระแสไมเกรชัน

## 1.2 การแพร่ (Diffusion)

การแพร่ คือ เป็นการเคลื่อนที่ของไอออนหรือสปีชีส์ต่างๆที่มีประจุเข้าหาขั้วไฟฟ้าที่เกิดขึ้นได้เอง เนื่องจากความแตกต่างของความเข้มข้น โดยเคลื่อนที่จากบริเวณที่สารละลายมีความเข้มข้นสูงไปยังบริเวณที่สารละลายมีความเข้มข้นต่ำกว่า เพื่อลดความแตกต่างของความเข้มข้น ดังแสดงในรูปที่ 2.22 เป็นการเคลื่อนที่ของไอออนสารละลายไปยังขั้วไฟฟ้าทำให้เกิดกระแสที่เรียกว่า กระแสแพร่ จัดเป็นกระแสฟาราเดิก (Faradaic current) กระแสการแพร่นี้ขึ้นกับอัตราการเคลื่อนที่ของไอออนและอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าจัดเป็นกระแสที่มีความสำคัญในการวิเคราะห์เชิงเคมีไฟฟ้าปัจจัยที่มีผลต่อการแพร่ ได้แก่

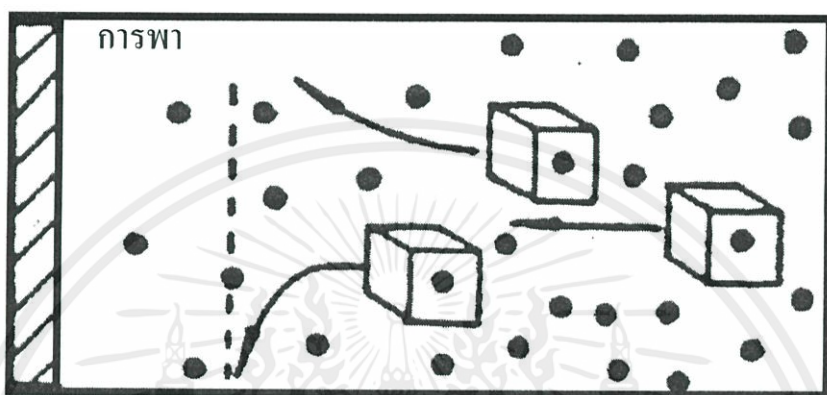
1. ความเข้มข้นของสาร - สารที่เข้มข้นสูงจะแพร่ได้มาก
2. อุณหภูมิ - การเพิ่มอุณหภูมิทำให้การแพร่เป็นไปได้เร็วขึ้น
3. ความดัน - การเพิ่มความดันช่วยให้โมเลกุลหรือไอออนของสารเคลื่อนที่ได้ดีขึ้น
4. สิ่งเจือปนอื่นๆ - ที่ปนอยู่ในสารจะเป็นอุปสรรคขัดขวางทำให้การแพร่เกิดได้ช้าลง
5. การดูดติดของสารอื่น - ถ้าโมเลกุลหรือไอออนของสารที่แพร่ถูกดูดติดด้วยของค์ประกอบของสารต่างๆ จะทำให้ความสามารถในการแพร่ลดลง



เอกสารที่รูปที่ 2.22 แสดงการนำพามวลจากชั้นสารละลายไปยังผิวหน้าอิเล็กโทรดด้วยการแพร่ (Diffusion) ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 1.3 การพา (Convection)

การพาเป็นการเคลื่อนที่เนื่องจากแรงทางกายภาพทำให้เกิดการไหลเวียนของสารละลาย เช่น การคน การกวนสารละลาย การหมุนหรือการสั่นของอิเล็กโทรด หรือเนื่องจากความแตกต่างของความหนาแน่นของสารทำให้เกิดการเคลื่อนที่แบบการพาเรียกว่า การพาโดยธรรมชาติ (Natural convection)



รูปที่ 2.23 แสดงการนำพามวลจากชั้นสารละลายไปยังผิวหน้าอิเล็กโทรดด้วยการพา (Convection)

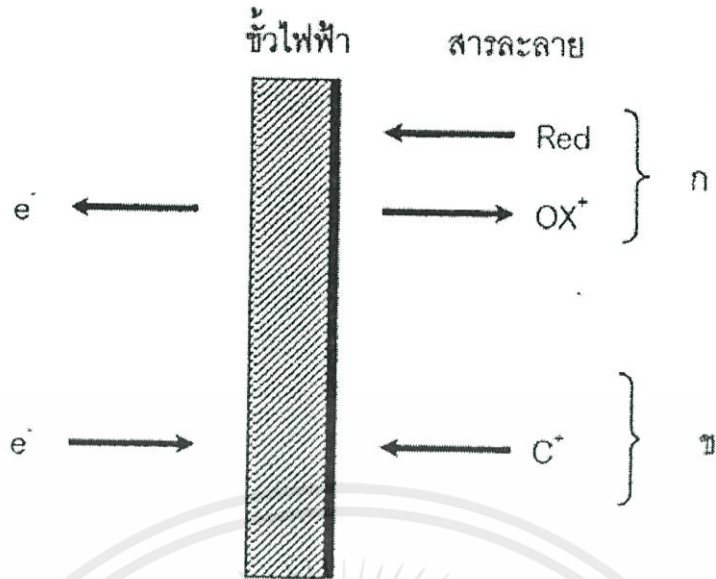
กระแสที่เกิดขึ้นเรียกว่า กระแสการพาหรือกระแสคอนเวกชัน (Convection current) ซึ่งเป็นกระแสที่ไม่ค่อยมีความสำคัญเท่าใดนักในการวิเคราะห์เชิงเคมีไฟฟ้า บางวิธีวิเคราะห์อาจต้องมีการกำจัดเคลื่อนที่แบบนี้โดยการหยุดคนหรือกวนสารละลายขณะการวัด

#### 2. กระบวนการที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า

กระบวนการที่เกิดขึ้นที่อิเล็กโทรดแบ่งเป็นประเภทใหญ่ๆ ได้ 2 ประเภทดังนี้

1. ในกระบวนการที่เกี่ยวข้องกับการถ่ายโอนอิเล็กตรอนระหว่างอิเล็กโทรดกับสารละลายที่ต้องการวิเคราะห์ โดยผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชันที่อิเล็กโทรดหนึ่งและปฏิกิริยารีดักชันที่อีกอิเล็กโทรดหนึ่ง กระบวนการแบบนี้เรียกว่า กระบวนการฟาราเดอิก (Faradaic current process) และกระแสที่เกิดขึ้น เรียกว่า กระแสฟาราเดอิก (Faradaic current,  $I_{far}$ ) ซึ่งเป็นไปตามกฎของฟาราเดย์ที่กล่าวว่า ปริมาณของประจุ (อิเล็กตรอน) ที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าเป็นสัดส่วนตรงกับกระแส

เมื่อวัดกระแสฟาราเดย์ที่เกิดขึ้นจากสารที่ต้องการวิเคราะห์ซึ่งถูกรีดิวซ์ดังแสดงในรูปที่ 2.24 ก หรือถูกออกซิไดซ์ที่อิเล็กโทรดทำให้ทราบจำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยาและสามารถนำไปหาปริมาณสารที่ต้องการวิเคราะห์ได้ตามหลักปริมาณสารสัมพันธ์ ดังนั้น กระแสฟาราเดย์จึงจัดเป็นสัญญาณการวิเคราะห์ (Analytical signal) ชนิดหนึ่งที่ถูกวัดในเทคนิคการวิเคราะห์เชิงเคมีไฟฟ้า



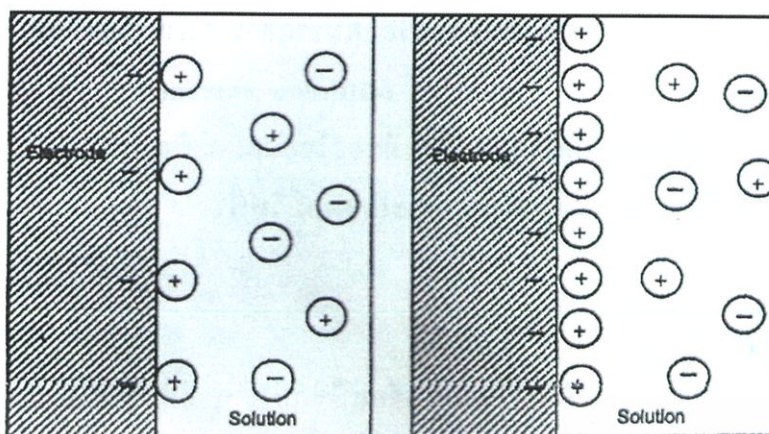
รูปที่ 2.24 รูปแบบแสดงกระบวนการที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า

ก.กระบวนการฟาราเดอิก  $\text{Red} \rightleftharpoons \text{OX}^+ + e^-$

ข.กระบวนการอัดประจุ (นอนฟาราเดอิก)

2. กระบวนการที่เกี่ยวข้องกับการดูดซับ (Adsorption) ของไอออนที่มีประจุตรงข้ามกับอิเล็กโทรดที่ผิวหน้าอิเล็กโทรดแต่ไม่ข้ามรอยต่อระหว่างอิเล็กโทรดกับสารละลายและไม่มีปฏิกิริยาการถ่ายโอนอิเล็กตรอนเกิดขึ้นกระบวนการนี้ทำให้บริเวณรอยต่อเปรียบเหมือนตัวเก็บประจุ (Electric capacitor) ดังแสดงในรูปที่ 2.25 จึงเรียกกระบวนการนี้ว่า กระบวนการอัดประจุ (Charging process) หรือกระบวนการนอนฟาราเดอิก (Nonfaradaic process) เป็นกระบวนการที่เกิดขึ้นในช่วงระยะเวลาสั้นๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.25 แสดงกระบวนการดูดซับ (Adsorption) หรือกระบวนการอัดประจุ (Charging process) ที่รอยต่อเมื่อให้ศักย์ไฟฟ้าเป็นค่าลบกับอิเล็กโทรด

องค์ประกอบของสารละลายที่ไม่ใช่ของค์ประกอบที่ต้องการวิเคราะห์มักเกิดกระบวนการอัดประจุ ดังนั้น กระแสที่เกิดขึ้นจึงเป็นสัญญาณรบกวนของการวิเคราะห์ด้วยเทคนิควิเคราะห์เชิงไฟฟ้าเคมี ดังนั้น ต้องนำกระแสที่วัดได้ ( $I$ ) มาหักลบด้วยกระแสอนฟาราเดอิก ( $I_{\text{chg}}$ ) จึงจะได้กระแสที่เกิดจากปฏิกิริยาการถ่ายโอนอิเล็กตรอนของสารที่ต้องการวิเคราะห์หรือกระแสฟาราเดอิก ( $I_{\text{far}}$ ) ดังสมการต่อไปนี้

$$I_{\text{far}} = I - I_{\text{chg}}$$

สมการที่ 2.14

## 2.8.2. การวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemical)

### โวลแทมเมตรี (Voltmetry) [55]

โวลแทมเมตรี (Voltmetry) เป็นวิธีการวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้าเทคนิคหนึ่งโดยอาศัยความสัมพันธ์ระหว่างกระแส ณ จุดต่างๆ เทียบกับศักย์ไฟฟ้าที่ให้กับวงจรภายใต้สภาวะการทดลองที่เกิดกระบวนการนอนฟาราเดอิก (Non faradaic) หรือเกิดโพลาไรเซชัน (Polarization) ขึ้นที่ขั้วชี้บอกหรือขั้วทำงาน (Indicating or working electrode) โดยขั้วไฟฟ้าใช้งานมีขนาดเล็กมีพื้นที่ผิวน้อยมากเพียงไม่กี่ตารางมิลลิเมตร ดังนั้น ขั้วไฟฟ้าใช้งานที่ใช้ในเทคนิคโวลแทมเมตรีจึงเรียกเป็นขั้วไฟฟ้าจุลภาคหรือไมโครอิเล็กโทรด (Microelectrode) และประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode) และขั้วไฟฟ้าช่วยหรือขั้วไฟฟ้าวร่วม (Counter electrode) ที่จุ่มอยู่ในสารละลายตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์และสารอิเล็กโทรไลต์ที่ไม่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาซึ่งมักเรียกว่าเป็นสาร

อิเล็กโทรไลต์ช่วยหรือเกือหนุน (Supporting electrolyte) โดยสารอิเล็กโทรไลต์ช่วยมักใช้ใน ปริมาณที่มากเกินไปนอกจากนี้ยังมีระบบกำจัดแก๊สออกซิเจน

### 2.8.2.1 อุปกรณ์และเครื่องมือการทำโวลแทมเมทรี (Voltammetry)

การวิเคราะห์ด้วยหลักการโวลแทมเมทรี (Voltammetry) ไม่ว่าจะเป็นเทคนิคการวิเคราะห์ แบบใดย่อมประกอบไปด้วยส่วนสำคัญ 2 ส่วน คือ ส่วนของเซลล์เคมีไฟฟ้าและส่วนของเครื่องมือ ในการควบคุมสัญญาณไฟฟ้า เซลล์เคมีไฟฟ้าในการทำโวลแทมเมทรี มักเรียกเป็น เซลล์โวลแทมเมทรี เพราะมีความแตกต่างจากเซลล์สำหรับเครื่องมือในการควบคุมสัญญาณไฟฟ้ามักประกอบด้วย อุปกรณ์ในการควบคุมศักย์ไฟฟ้า เรียก โปเทนชิออสเตท (Potentiostat) และอุปกรณ์ในการอ่าน ค่ากระแสของวงจร อาจเรียกส่วนควบคุมสัญญาณไฟฟ้านี้ว่า โวลแทมเมทริก อะนาไลเซอร์ (Voltammetric analyzer) ในเครื่องมือของการทำโวลแทมเมทรีที่ใช้ในงานวิเคราะห์ต่างๆ ยังมัก ประกอบด้วยอุปกรณ์บันทึก แปลผลข้อมูลและอาจสร้างสัณนิภาพได้ด้วย

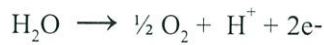
#### 1. ขั้วไฟฟ้า (Electrode)

1.1 ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode) ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง เป็นขั้วที่จำเป็นต้องมีเพื่อใช้ในการ เทียบศักย์ไฟฟ้า เนื่องจากศักย์ไฟฟ้าที่อ่าน ได้จากวงจรเป็นค่าของความต่างศักย์ของขั้วไฟฟ้า ทั้ง สองขั้ว จึงเรียกได้ว่าเป็นค่าศักย์ไฟฟ้าสัมพัทธ์ (Relative potential) ในการใช้งานจะมีค่าศักย์ขั้วไฟฟ้า คงที่ตลอดการทดลองและควบคุมค่าศักย์ของขั้วไฟฟ้าใช้งานด้วยโดยทั่วไปขั้วไฟฟ้าอ้างอิงจะมีใช้ กันหลากหลายชนิด เช่น ขั้วไฟฟ้าคาโลเมลล์ ขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ เป็นต้น

1.2 ขั้วไฟฟาร่วมหรือขั้วไฟฟ้าช่วย (Counter electrode) ขั้วไฟฟ้าช่วยทำหน้าที่เป็นตัวนำ ไฟฟ้าที่ดี เป็นขั้วที่รับพลังงาน ไฟฟ้าจากขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode) ส่งต่อผ่านสารละลาย ไปยังขั้วไฟฟ้าใช้งาน (Working electrode) เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาเคมีของสารตัวอย่างระหว่างการ วิเคราะห์ขั้วไฟฟาร่วมนี้มักมีพื้นที่ผิวมากๆ เพื่อให้การนำไฟฟ้าเป็นไปได้ดีและลดการเกิดศักย์จาก โอห์มของวงจร

1.3 ขั้วไฟฟ้าใช้งาน (Working electrode) ในกลุ่มการวิเคราะห์โวลแทมเมทรี (Voltammetry) จะแตกต่างจากการวิเคราะห์อื่น คือ ขนาดของขั้วไฟฟ้าต้องเล็กเพื่อให้พื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้าในการ สัมผัสกับสารตัวอย่างมีน้อย เกิดสถานะของโพลาริเซชันตลอดการวิเคราะห์โดยส่วนใหญ่จะนิยม ที่ทำมาจากแพลทินัม (Pt) คาร์บอน (C) หรือปรอท (Hg) เป็นต้น ซึ่งขั้วไฟฟ้าใช้งานที่ดีควรจะให้ค่า สัญญาณต่อสัญญาณรบกวนที่สูง รวมทั้งมีการตอบสนองที่คงที่ เชื่อถือได้ตลอดอายุการใช้งานและ สิ่งที่ควรพิจารณาในการเลือกวัสดุที่ใช้ทำขั้วไฟฟ้าใช้งาน คือ ลักษณะของปฏิกิริยารีดอกซ์ของสาร ตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์และกระแสพื้น ในช่วงศักย์ไฟฟ้าที่ใช้งาน โดยปัจจัยย่อยอื่นๆ ที่นำมา พิจารณาด้วย เช่น ช่วงของศักย์ไฟฟ้าที่ใช้งานได้ ค่าการนำไฟฟ้า ราคา ความยากง่ายในการหาและ ความเป็นพิษ เป็นต้น โดยทั่วไปตัวทำละลายของสารตัวอย่างมักเป็นน้ำ ช่วงศักย์ไฟฟ้าใช้งานของ แต่ละขั้วไฟฟ้าหาได้จากการใช้พลังงานไฟฟ้าในรูปศักย์แก่เซลล์เคมีไฟฟ้าที่มีขั้วไฟฟ้าที่ต้องการ

ศึกษาเป็นขั้วไฟฟ้าใช้งานและมีขั้วไฟฟ้าอ้างอิงรวมอยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ศักย์ที่ให้กับวงจรจนเกิดการไหลของกระแส อันเป็นผลจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำและให้โมเลกุลออกซิเจนเป็นชนิดจำกัดศักย์ไฟฟ้าทางบวก



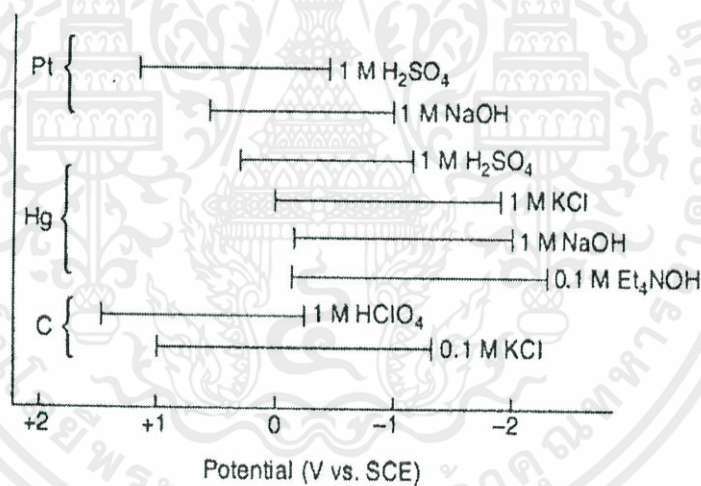
สมการที่ 2.15

ขณะเดียวกันชนิดจำกัดศักย์ไฟฟ้าทางลบเกิดจากปฏิกิริยารีดักชันของน้ำและได้โมเลกุลไฮโดรเจน



สมการที่ 2.16

นอกจากชนิดจำกัดศักย์ทั้งบวกและลบของขั้วไฟฟ้าใช้งานจะแตกต่างกันตามชนิดของขั้วไฟฟ้าแล้วยังแตกต่างกันตามแต่ละชนิดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ช่วย ซึ่งสรุปได้ในรูปที่ 2.26



รูปที่ 2.26 แสดงช่วงศักย์ไฟฟ้าที่สามารถให้แก่ขั้วไฟฟ้าแพลทินัมคาร์บอนและเมอร์คิวรี

## 2. สารอิเล็กโทรไลต์ช่วย (Supporting electrolyte)

คือ สารประกอบอิเล็กโทรไลต์ (electrolyte) ที่ใช้เติมลงไปในสารละลายตัวอย่างในการวิเคราะห์ทางโวลแทมเมตรี (Voltammetry) โดยใช้ปริมาณมากกว่าสารละลายตัวอย่าง 50 ถึง 100 เท่า ทั้งนี้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) ช่วยนี้ต้องไม่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาของสารตัวอย่าง โดยหน้าที่ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ช่วยมีดังนี้

1. เป็นตัวกลางในการทำให้ไอออนของสารตัวอย่างมีการเคลื่อนที่ในสารละลายแบบการแพร่ตรงผิวหน้าขั้วไฟฟ้ามากที่สุด

2. ช่วยป้องกันการเกิดไมเกรชัน คือ อัตราส่วนของกระแสไมเกรชัน ( $I_m$ ) ต่อกระแสของการแพร่ ( $I_d$ ) มีค่าน้อยมากๆ
3. ช่วยลดความต้านทานของสารละลาย
4. ช่วยนำไฟฟ้าในกรณีสารตัวอย่างนำไฟฟ้าได้น้อย
5. ช่วยขจัดโลหะไอออนแทรกซ้อนที่ปนมาในสารตัวอย่าง
6. ช่วยทำหน้าที่เป็นสารละลายบัฟเฟอร์ (ช่วยปรับหรือรักษาพีเอชของสารละลายให้คงที่)

สารประกอบอเล็กโทรไลต์ทั่วไปที่มีคุณสมบัติเป็นกรดแก่ (เช่น กรดไฮโดรคลอริก กรดซัลฟิวริก) ค่างแก่ (เช่น โซเดียมหรือลิเทียมไฮดรอกไซด์) หรือเกลือ (เช่น คลอไรด์ เปอร์คลอเรท-ซัลเฟตของโลหะอัลคาไลด์หรือไอออนเตตราอัลทิลแอมโมเนียม) หรือสารก่อเชิงซ้อน (เช่น ทาร์เทรท, ซิเตรท, โซยานินด์, ฟลูออไรด์หรือเอมีน รวมทั้งแอมโมเนีย และเอทิลีนไดอะมีนเตตระอะซิติกเอซิด (Ethylene diamine tetra-acetic acid, EDTA) ล้วนแต่นำมาใช้เป็นอเล็กโทรไลต์ช่วยทั้งสิ้น

การเลือกใช้สารอเล็กโทรไลต์ช่วยมักต้องคำนึงถึงการทำให้เกิดสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์นั้นๆ ด้วย เพราะการทำหน้าที่ของอเล็กโทรไลต์ช่วยอยู่ที่การใช้อเล็กโทรไลต์นั้นในปริมาณที่มากๆ ขณะเดียวกันคุณสมบัติของสารอเล็กโทรไลต์ในปริมาณที่มากนี้ย่อมมีผลต่อสภาวะการทำการวิเคราะห์ด้วย

### 3. การกำจัดออกซิเจน

โดยปกติออกซิเจนมีอยู่ทั่วไปในบรรยากาศในรูปแก๊สและละลายอยู่ในสารละลายสำหรับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้า ออกซิเจนจะสามารถละลายได้ในตัวทำละลายทุกชนิด เช่น น้ำ ออกซิเจนสามารถละลายในน้ำได้ดี (ประมาณ  $10^{-3}$  โมลาร์) ออกซิเจนที่อยู่ในสารละลายเป็นสารรบกวนต่อการวิเคราะห์เพราะจะเกิดกระแสเนื่องจากการแพร่อยู่สองส่วน ส่วนแรกออกซิเจนในสารละลายที่มีตัวทำละลายเป็นน้ำเกิดปฏิกิริยารีดักชันโมเลกุลของน้ำไปเป็นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ซึ่งมีศักย์ไฟฟ้าครึ่งคลื่นเท่ากับ  $-0.14$  โวลต์ เปรียบเทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Saturated calomel electrode, SCE) และส่วนไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ถูกรีดิวซ์ได้น้ำเกิดขึ้นที่ศักย์ไฟฟ้าประมาณ  $-0.9$  โวลต์ดังสมการที่ 2.17 และ 2.18



ผลจากการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของแก๊สออกซิเจนทั้งสองปฏิกิริยาดังกล่าว เกิดขึ้นในช่วงศักย์ไฟฟ้า 0 ถึง  $-1$  โวลต์ โดยเฉพาะที่ศักย์ไฟฟ้า  $-0.14$  โวลต์นั้นถือว่าต่ำมาก ทำให้เกิดกระแสแคโทดิกได้ไม่น้อยกว่า 5 ไมโครแอมแปร์ และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่เกิดขึ้นยังสามารถที่จะทำ

ปฏิกิริยากับสารอื่นๆ ในสารตัวอย่างได้ ดังนั้น ในการวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้าจึงจำเป็นต้องทำเป็นอย่างยั้งที่จะต้องกำจัดออกซิเจนออกจากสารละลายที่จะทำการตรวจวัดก่อน โดยการผ่านแก๊สเฉื่อยที่บริสุทธิ์ เช่น แก๊สไนโตรเจนหรือแก๊สอาร์กอน ลงไปในสารละลายที่จะทำการวัดประมาณ 10 ถึง 15 นาที ก่อนเริ่มทำการวิเคราะห์และผ่านแก๊สปกคลุมบรรยากาศบริเวณเหนือสารตัวอย่างตลอดการวิเคราะห์ เพื่อให้แน่ใจว่าไม่มีการละลายของออกซิเจนลงไปบริเวณเหนือสารตัวอย่างขณะทำการวิเคราะห์

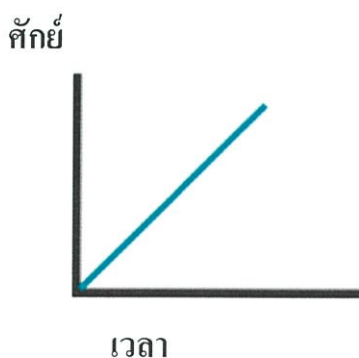
### 2.8.2.2 เทคนิคการวิเคราะห์โวลแทมเมทรี (Voltammetry)

โวลแทมเมทรีเป็นเทคนิคการวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้าที่ต้องให้ศักย์ไฟฟ้าคงที่เข้าไปในวงจรและวัดกระแสที่เกิดขึ้น เซลล์เคมีไฟฟ้าของเทคนิคโวลแทมเมทรี (Voltammetry) จัดเป็นเซลล์อิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) สำหรับขั้วไฟฟ้าที่ใช้สำหรับเทคนิคนี้จะแตกต่างจากเทคนิคโพเทนชิโอเมทรี (Potentiometry) คือ มีการใช้ขั้วไฟฟ้าช่วย (Auxiliary electrode) ซึ่งส่วนมากมักเป็นขั้วไฟฟ้าช่วยแพลตตินัม (Platinum wire auxiliary electrode) นอกจากนี้ขั้วไฟฟ้าใช้งานสำหรับเทคนิคนี้ มักเป็นขั้วไฟฟ้าจุลภาค ทั้งนี้เพื่อให้เกิดโพลาริเซชัน (Polarization) ที่ขั้วไฟฟ้าใช้งานและเทคนิคที่สำคัญสำหรับการวิเคราะห์โดยใช้โวลแทมเมทรี (Voltammetry) คือ

#### 1. เคอร์เรนท์แซมเปิลโพลาริกราฟี (Current sample polarography)

วิธีการง่าย ๆ ในการปรับปรุงเทคนิคโพลาริกราฟีคลาสสิกโดยเครื่องมือใหม่จะทำการวัดกระแสช่วงเวลาที่ใกล้เคียงปรอทจากปลายคาปิลลารี ช่วงเวลาประมาณ 5 - 20 มิลลิวินาทีก่อนปรอทหยด โดยมีเครื่องค็อกเกอร์ (Mechanical cocker) ทำให้ปรอทหยดออกมาหลังจากปรอทก่อดั้วเป็นหยดในช่วงเวลาที่ทำให้เกิด เวลาในการทำซ้ำ (Reproducible time) สูง (ประมาณ 0.5 - 5 วินาที) ในโพลาริกราฟีคลาสสิกจะให้ศักย์แก่เซลล์เพิ่มขึ้นเป็นเส้นตรงด้วยอัตรา 5 มิลลิโวลต์ต่อวินาที แทนที่จะวัดกระแสต่อเนื่องตลอดเวลา จะทำการวัดตัวอย่างในช่วงเวลา 5-20 มิลลิวินาทีก่อนที่แต่ละหยดปรอทจะหลุดออกจากหลอดคาปิลลารี ในระหว่างช่วงเวลาวัดตัวอย่างเครื่องจะทำการบันทึกระดับกระแสสุดท้ายของตัวอย่าง โดยศักย์ที่ให้กับขั้วไฟฟ้าจะเป็นแบบลิเนียร์สแกน (Linear scan) นั่นคือให้ศักย์กับวงจรในอัตราเร็วที่คงที่หรืออาจกล่าวได้ว่าเป็นการเพิ่มศักย์อย่างเป็นเส้นตรงตามเวลา

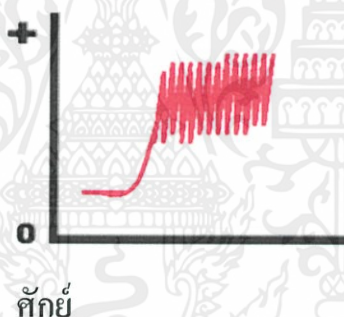
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.27 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้ากับเวลาแบบเทคนิคโพลารอกราฟี

สำหรับศักย์ที่ให้กับวงจรจะต้องเลือกให้เหมาะสมโดยใช้ตัววิเคราะห์แบบโวลแทมเมตริก (Voltammetric analyzer) เป็นตัวควบคุมรวมถึงวัดกระแสที่เกิดขึ้นด้วยโพลารแกรม (Polarogram) ของวิธีโพลารอกราฟี (Polarography) แสดงดังรูปที่ 2.28

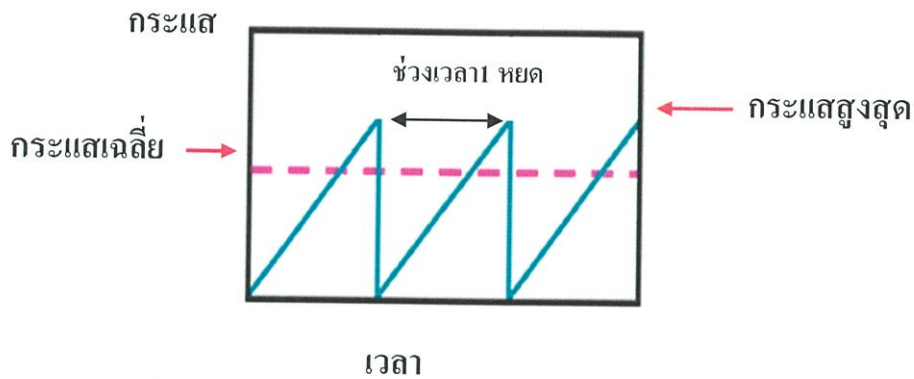
กระแส



รูปที่ 2.28 โพลารแกรม (Polarogram) ของเทคนิคโพลารอกราฟี (Polarography)

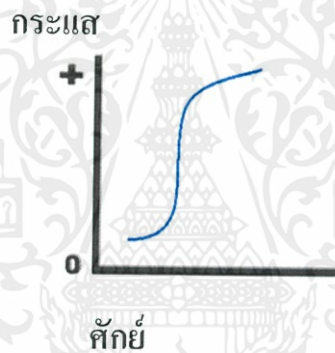
สาเหตุที่โพลารแกรม (Polarogram) ที่ได้เป็นแบบฟันเลื่อยก็เนื่องมาจากการเปลี่ยนแปลงของกระแสระหว่างการหยุดปรอทเกิดการแกว่งของกระแสขึ้น โดยกระแสเริ่มเกิดเมื่อมีการปล่อยปรอทจากปลายหลอดรูเล็กและกระแสขึ้นสูงสุด เมื่อปรอทถูกปล่อยออกมาเต็มหยุดพร้อมที่จะหยุดลงในสารละลาย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.29 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับเวลา เมื่อมีการหยุดปรอท

เพื่อแก้ปัญหาดังกล่าวจึงมีการพัฒนาวิธีโพลารอกราฟี (Polarography) แบบใหม่ที่เรียกว่า การทำแทสต์โพลารอกราฟี (Tast polarography) โดยการควบคุมบันทึกกระแสก่อนที่จะหยดออกมาจากปลายหลอดรูเล็กในแต่ละหยดทำให้โพลารแกรม (Polarogram) ที่ได้ไม่เกิดสภาพพื้นเลื้อย



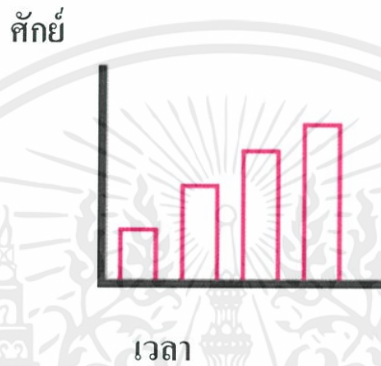
รูปที่ 2.30 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับศักย์ไฟฟ้าโดยการทำแทสต์โพลารอกราฟี (Test polarography)

ข้อได้เปรียบของเทคนิคนี้ คือ จะลดการเกิดกระแสขึ้นๆลงๆ (Current fluctuation) เนื่องจากการแพร่ก่อดั้วของหยดปรอทและการหลุดออกของหยดปรอท และกระแสที่ใกล้จุดที่ปรอทหยดออกจากหลอดเล็กๆจะมีค่าคงที่ เป็นผลให้ได้เคอร์ฟที่เรียบ เราเรียกเทคนิคนี้ว่า เคอร์เรนท์แซมเปิลโพลารอกราฟี (Current sample voltammetry)

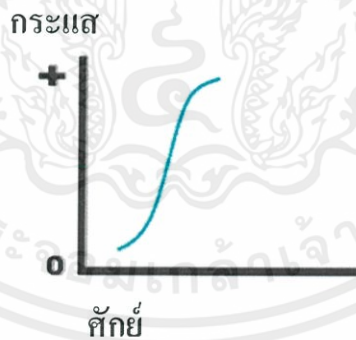
## 2. พัลส์โวลแทมเมตรี (Pulse votammetry)

เอกสาร 2.1 พัลส์ปกติ (Normal pulse) เป็นการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นอนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ เป็นการให้ศักย์กับขั้วไฟฟ้าในช่วงเวลาสั้นประมาณ 40-60 มิลลิวินาทีต่อทุก 1 หยดของปรอท (2 มิลลิโวลต์ต่อวินาที) โดยศักย์ที่ให้นี้มีขนาดเพิ่มขึ้นอย่างเป็นเส้นตรงกับเวลา (โดยทั่วไป

ประมาณ 5 มิลลิโวลต์ต่อวินาที) ในเคอร์เรนท์แซมเปิลโพลารกราฟี (Current sample polarography) จะวัดค่ากระแสของแต่ละหยดปรอทที่ครึ่งหลังของช่วงสัคย์ที่ให้ (ประมาณ 5 - 20 มิลลิวินาทีของหยดปรอท) ซึ่งเป็นช่วงเวลาที่หยดปรอทใกล้จะหยดออกจากปลายหลอดแก้ว ในขณะที่การเพิ่มขึ้นของกระแสเนื่องมาจากการเพิ่มพื้นที่ผิวขั้วอิเล็กโทรดลดลง ดังนั้น การเปลี่ยนแปลงอย่างมากของโพลารแกรมคลาสสิกจะถูกทำให้ลดลงและได้เคอร์ฟเหมือนกับวิธีนอร์มัลเคอร์เรนท์แซมเปิลโพลารกราฟี (Normal current sample polarography) นอกจากนี้เทคนิคนี้ยังเพิ่มสภาพไวอีกด้วย รูปแบบสัญญาณและโวลแทมโมแกรมของพัลส์ปกติได้ แสดงไว้ดังรูปที่ 2.31



รูปที่ 2.31 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างสัคย์ไฟฟ้ากับเวลาของพัลส์โวลแทมเมตรีแบบพัลส์ปกติ (Normal pulse voltammetry)



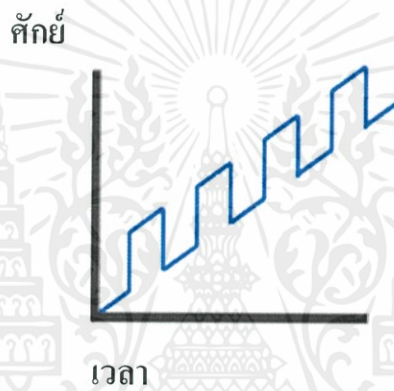
รูป 2.32 กราฟแสดงโวลแทมโมแกรม (Voltammogram) ของพัลส์โวลแทมเมตรีแบบพัลส์ปกติ (Normal pulse voltammetry)

## 2.2 ดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์ (Differential pulse voltammetry)

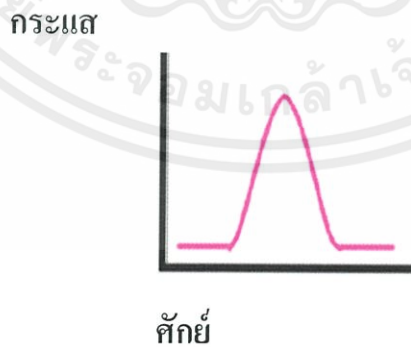
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับใช้เฉพาะในพิธีการเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

สัญญาณกระตุ้นในลักษณะของดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์ (Differential pulse voltammetry) เป็นการเพิ่มสัคย์ที่คงที่ในลักษณะของพัลส์ให้กับขั้วไฟฟ้าที่รับสัคย์ปกติในรูปลิเธียร์สแกน

(Linear scan) อยู่แล้ว ฐานของแต่ละพัลส์เป็นเส้นสัณยัปคติของวงจรซึ่งค่อยๆ เพิ่มขึ้นอย่างเป็นเส้นตรงในอัตรา 5 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ส่วนของสัณยัที่สูงพื้นฐาน คือ พัลส์แต่ละพัลส์เกิดจากการเพิ่มสัณยัที่ระหว่าง 20-100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที แก่วงจรในช่วงเวลาสั้นๆ ประมาณ 60 มิลลิวินาที ก่อนหยุดปรอทหยุดหลุดจากปลายหลอดครูลึก (1-2 วินาทีต่อหยุด) กระแสถูกวัดค่า 2 ครั้งต่อหนึ่งหยุดปรอทครั้งแรก ( $i_1$ ) ที่ประมาณ 20 มิลลิวินาทีก่อนการเพิ่มสัณยัแต่ละพัลส์ ครั้งที่ 2 ( $i_2$ ) ที่ประมาณ 20 มิลลิวินาทีก่อนสิ้นสุดแต่ละพัลส์นั้น ค่าผลต่างของกระแสที่วัดได้จะถูกบันทึกตามการเพิ่มสัณยัของวงจรแบบเส้นตรง ดิฟเฟอเรนเชียลเคอร์ฟที่วัดได้จะปรากฏพิคซึ่งความสูงแปรผันตามความเข้มข้นของสารตัวอย่าง รูปแบบสัญญาณและ โวลแทมโมแกรมของดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์ได้แสดงไว้ดังรูป 2.34



รูปที่ 2.33 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้ากับเวลาของพัลส์โวลแทมเมตรี (Pulse voltammetry)



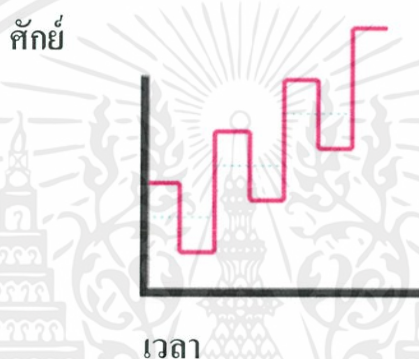
รูปที่ 2.34 กราฟแสดงโวลแทมโมแกรม (Voltammogram) ของพัลส์โวลแทมเมตรีแบบดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์ (Differential pulse voltammetry)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเฉพาะเท่านั้น มิใช่เพื่อเผยแพร่สู่สาธารณะหรือเพื่อการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกหรือทำซ้ำโดยไม่ได้รับอนุญาตจากเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ข้อได้เปรียบประการหนึ่งของเทคนิคนี้ คือ จะสามารถสังเกตเห็นพีกสูงสุดของโพลาโรแกรมของสารตัวอย่างที่มีศักย์ครึ่งคลื่นแตกต่างกันน้อยประมาณ 0.04 โวลต์ได้ ซึ่งต่างจากวิธีโพลารอกราฟฟีแบบคลาสสิกและพัลส์ปกติซึ่งต้องใช้ความแตกต่างของศักย์ครึ่งคลื่นอย่างน้อย 0.2 โวลต์ สำหรับการแยกของคลื่น 2 คลื่น

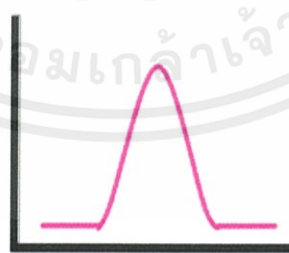
### 2.3 สแควร์เวฟ (Square wave)

เป็นสัญญาณกระตุ้นที่ให้กับวงจรเป็นช่วงสั้นๆ (พัลส์) ที่แตกต่างไปจากพัลส์ปกติหรือดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์ตรงที่ว่าการวิเคราะห์สารตัวอย่างทำได้เสร็จสิ้นภายในเวลาของการหยุดปรอท 1 หยด ในการทำหน้าที่ขั้วไฟฟ้า นั่นคือเวลาที่ใช้ต่อหนึ่งตัวอย่างเป็นเพียงไม่กี่วินาทีเท่านั้น รูปแบบสัญญาณเป็นแบบโวลแทมโมแกรมของสแควร์เวฟ (Square wave) เป็นดังรูปที่ 2.35



รูปที่ 2.35 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้ากับเวลาของพัลส์โวลแทมเมทรี (Pulse voltammetry)

ผลต่างกระแส



ศักย์

รูปที่ 2.36 กราฟแสดงโวลแทมโมแกรมของพัลส์โวลแทมเมทรีสแควร์เวฟ (Square wave voltammetry)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดยทั่วไปเวลาต่อการหยด 1 หยดของปรอทถูกปรับให้นานขึ้น (ประมาณ 5 วินาทีหรือมากกว่า) สัญญาณกระตุ้นของรูปแบบถูกให้กับวงจรพร้อมๆกันในช่วงเวลาระหว่างครึ่งหลังของอายุปรอทหยด ศักย์ถูกเพิ่มให้กับวงจรครั้งละ 10 มิลลิโวลต์ ( $\Delta E_s$ ) ทุก 5 มิลลิวินาทีในช่วงศักย์ 1 โวลต์ซึ่งกินเวลาประมาณ 0.05 วินาทีศักย์ที่นี้มีลักษณะเป็นขั้นบันได ขณะเดียวกันศักย์ในลักษณะของสแควร์เวฟ ( $E_{sw}$ ) ถูกให้กับวงจรในความถี่ประมาณ 200 เฮิร์ต (โดยทั่วไปอาจใช้ความถี่ได้ระหว่าง 100-1000 เฮิร์ต) ด้วยขนาดศักย์ประมาณ 50 มิลลิโวลต์ในเวลา 5 มิลลิวินาทีเท่ากับ 1 ขั้นบันได ศักย์ในรูปสแควร์เวฟซ้อนอยู่บนศักย์ขั้นบันได ทำให้ผลลัพธ์ของพัลส์เป็นสแควร์เวฟที่ชันขึ้นตามศักย์ตามแต่ละขั้นของศักย์บันไดนั้น ขนาดของศักย์ที่ให้กับวงจรนี้เพียงที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาของสารตัวอย่างที่ผิวหน้าหยดปรอทได้ กระแสถูกวัดค่า 2 ครั้งต่อ 1 สแควร์เวฟ คือที่จุดสิ้นสุดของเวฟพัลส์เป็น  $i_{11}$  และที่จุดก่อนเกิดเวฟพัลส์ใหม่ เป็น  $i_{12}$  ผลต่างของกระแส ( $\Delta i = i_2 - i_1$ ) ถูกบันทึกพร้อมกับศักย์เฉลี่ยที่ให้กับแต่ละพัลส์ที่วัดค่า ของมูลทั้งหมดได้จากเส้นอายุของหยดปรอทเท่านั้น

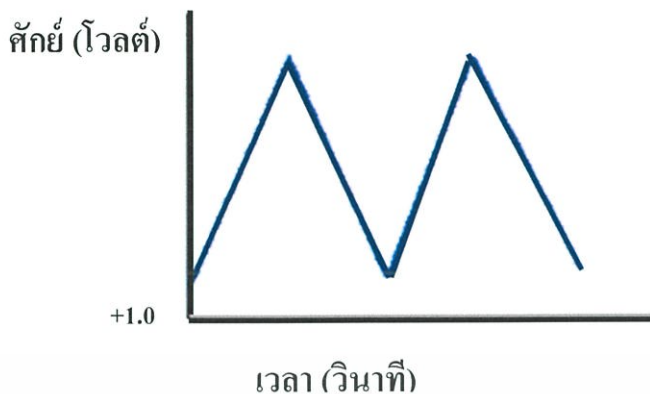
### 3. เอซีโพลาร์กราฟี (AC Polarography) [56]

การใช้ศักย์ไฟฟ้ากระแสสลับ (AC potential) ในการทำโพลาร์กราฟีก็เป็นที่ยอมรับอย่างกว้างขวาง เช่น แอมพลิจูด (Amplitude) ของศักย์ไฟฟ้ากระแสสลับที่ให้ความมีค่าอยู่ระหว่าง 10 - 50 มิลลิโวลต์ ความถี่ของศักย์ไฟฟ้ากระแสสลับควรอยู่ระหว่าง 10-100 เฮิร์ต เมื่อให้ศักย์ไฟฟ้ากระแสสลับแก่เซลล์ก็จะมีผลทำให้เกิดกระแสสลับขึ้นในเซลล์เช่นกัน กระแสสลับที่เกิดขึ้นจะถูกวัดและนำมาพลอตกราฟเทียบกับศักย์ไฟฟ้ากระแสตรง (DC potential)

### 4. ลิเนียร์สวีปโพลาร์กราฟี (Linear sweep polarography)

วิธีลิเนียร์สวีปโพลาร์กราฟีบางที่เรียกว่า วิธีราพิดสแกน (Rapid scan) หรือเรียกว่าออสซิลโลกราฟีโพลาร์กราฟี (Osillography polarography) โวลเตจโปรแกรมที่ให้แก่เซลล์มีลักษณะเป็นสามเหลี่ยมศักย์ไฟฟ้าที่ห้อยค่อยๆเพิ่มขึ้นจนถึง 0.5 โวลต์ภายใน 2 วินาที แล้วจะลดลงเท่ากับศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้นทันที หลังจากนั้นค่อยๆเพิ่มขึ้นจนถึง 0.5 โวลต์อีกภายใน 2 วินาที แสดงว่าการสแกนโวลเตจนี้ต้องเป็นไปได้อย่างรวดเร็ว (Rapid scan) โวลเตจโปรแกรมต้องสแกนในช่วงเวลาที่ปรอทยังไม่หยดออกจากหลอดคาปิลลารีเมื่อใช้ขั้วปรอทหยดหรืออาจจะใช้ขั้วที่มีหยดปรอทแขวนอยู่ทดแทนก็ได้ เรียก ขั้วปรอทหยดแขวน (Hanging mercury drop electrode, HDME) ซึ่งมีลักษณะเป็นหยดแขวนอยู่ที่ปลายคาปิลลารีหรือที่หลอดแพลตทินัมการวัดกระแสที่เกิดขึ้นต้องกระทำอย่างรวดเร็วภายในเวลา 2 วินาทีที่มีการสแกน โวลเตจ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.37 แสดงโวลเตจโปรแกรมในการทำราฟิดสแกนโพลารोगราฟี่ (Rapid scan polarography)

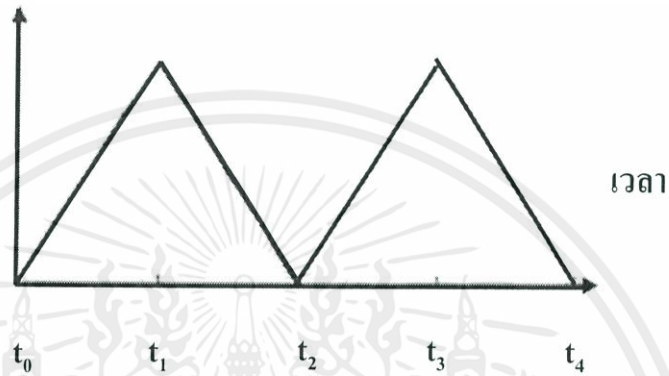
การสแกน โวลเตจโดยใช้ขั้วปรอทหยด (DME) หรือขั้วปรอทหยดแขวน (HDME) เป็นขั้วทำงานหรือขั้วจับออกแล้ววัดกระแสที่เกิดขึ้น จะเรียกว่า ลิเนียร์สวิตโพลารोगราฟี่ แต่ถ้าเปลี่ยนจากขั้วปรอทมาเป็นขั้วแพลทินัม ทองหรือคาร์บอนที่มีขนาดเล็กแทนจะเรียกวีธีวิเคราะห์ว่าลิเนียร์สวิตโวลเตจเทมเมตรีสำหรับโพลารोगราฟี่ได้จะมีลักษณะเป็นพีกหรือมีส่วนยอดกระแสที่เกิดขึ้นคือกระแสที่วัดได้จากส่วนยอด กระแสที่เกิดขึ้นคือกระแสที่วัดได้จากส่วนยอดของพีกถึงฐาน ในกรณีนี้สารละลายมีสปีชีส์ที่ไวต่อขั้วมากกว่าหนึ่งชนิด พีกที่ปรากฏในโพลารोगราฟี่ก็จะเกิดขึ้นได้ตามจำนวนของสปีชีส์ ถ้าสปีชีส์ทั้งสองมีศักย์ไฟฟ้าครั้งคลื่นต่างกันมากพอ (อย่างน้อย 0.50 โวลต์) วิถีของลิเนียร์สวิตโพลารोगราฟี่ที่มีความไวสูงมาก กระแสที่วัดได้จะมีค่ามากกว่ากระแสจากการแพร่และในขณะเดียวกันกระแสตกค้าง (Residual current) จะมีค่าลดลงซึ่งทำให้การวิเคราะห์มีความไวสูงขึ้นเมื่อเทียบกับวิธีอื่นๆ การวิเคราะห์หาปริมาณสามารถใช้กับสารที่เจือจางมากถึง  $10^{-7}$  โมลาร์ และมีข้อดีกว่าวิธีโพลารोगราฟี่มีแบบธรรมดาคือไม่จำเป็นต้องไปออกซิเจนออกจากสารละลายสำหรับการวิเคราะห์อ่อนบางตัวที่สามารถเลือกสภาวะของการทดลองและตัวกลางของสารละลายได้เหมาะสม พบว่าสามารถวิเคราะห์สารละลายได้เจือจางมากถึง  $10^{-8}$ - $10^{-11}$  โมลาร์ ทั้งนี้เพราะสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่เติมไปเป็นตัวกลางของสารละลาย สามารถทำให้เกิดคะตะไลติกเวฟ (Catalytic waves) หรือแอดซอร์บชัน (Adsorptive waves) ที่มีความไวสูงขึ้น

## 5. ไชคลิกโวลเตจเมทรี (Cyclic voltammetry) [55]

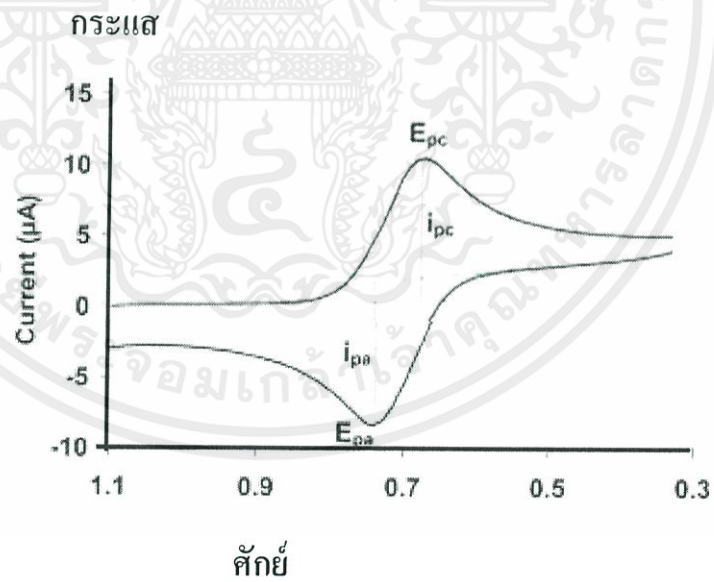
ไชคลิกโวลเตจเมทรีเป็นเทคนิคที่ให้ศักย์ไฟฟ้าในลักษณะสามเหลี่ยมหน้าจั่วแก่ขั้วไฟฟ้าทำงาน เป็นเทคนิคที่ได้รับความนิยมอย่างมากเพื่อใช้ในการศึกษาการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าของสารบริเวณผิวหน้าขั้วไฟฟ้าทำงานตลอดจนใช้ในการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมของการวิเคราะห์ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งยังมีเทคนิคแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มาใช้ โดยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้าอื่นๆต่อไป การบันทึกกระแสไฟฟ้าที่ได้จากการให้ศักย์ไฟฟ้าแก่ขั้วทำงาน โดยจะทำการพลอตค่ากระแสไฟฟ้ากับศักย์ไฟฟ้า ซึ่งเรียกว่าไชคลิกโวลเตจเมทรี (Cyclic

voltammogram) การให้ศักย์ไฟฟ้าในไซคลิกโวลแทมเมตรี (Cyclic voltammetry) จะเป็นการให้ศักย์ไฟฟ้าตามค่าสแกนเรท (Scan rate) เมื่อเทียบกับเวลาจนถึงจุดสูงสุดและลดศักย์ไฟฟ้าในทิศทางตรงข้ามด้วยสแกนเรท (Scan rate) เดียวกัน

ศักย์



รูปที่ 2.38 โวลเทจโปรแกรมของไซคลิกโวลแทมเมตรี (Cyclic voltammetry)



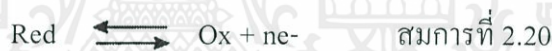
รูปที่ 2.39 แสดงไซคลิกโวลแทมโมแกรม (Cyclic voltammogram)

เอกสารนี้เป็นเอกสารไซคลิกโวลแทมโมแกรม (Cyclic voltammogram) ที่ได้สำหรับปฏิกิริยาที่ผันกลับได้มีไม่ว่าการ ลักษณะดังรูปที่ 2.39 อธิบายกระแสที่เกิดขึ้นได้ดังนี้ เมื่อเริ่มให้ศักย์ไฟฟ้าที่เป็นค่าลบเพิ่มขึ้นจาก

เวลา  $t_0$  ไปถึง  $t_1$  ตัวออกซิไดส์ (Oxidize) หรือสารที่ต้องการวิเคราะห์จะถูกรีดิวซ์ (Reduce) ที่ขั้วไฟฟ้าทำงาน (Working electrode) ดังปฏิกิริยา



กระแสที่เกิดขึ้นเป็นกระแสแคโทดิก (Cathodic current) จะมีค่าเพิ่มขึ้นจนถึงจุดสูงสุด ณ จุดนี้ตัวออกซิไดส์จะถูกรีดิวซ์จนหมด ทำให้ปริมาณตัวออกซิไดส์ที่ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าทำงานลดน้อยลง กระแสจะลดลงถึงค่าต่ำสุดเมื่อเวลา  $t_1$  โวลแทมโมแกรมจึงมีลักษณะเป็นพีค เรียกว่าแคโทดิกพีค (Cathodic peak) กระแสแคโทดิกที่วัดจากเส้นฐานพีคของจุดเริ่มต้น ไปถึงจุดสูงสุดของพีค เรียกว่า กระแสแคโทดิกพีค (Peak cathodic current,  $I_{pc}$ ) และศักย์ไฟฟ้า ณ จุดที่กระแสแคโทดิกมีค่าเท่ากับ  $I_{pc}$  คือ  $E_{pc}$  (Peak cathodic potential) หลังจากเวลา  $t_1$  จะลดศักย์ไฟฟ้าที่ให้ไปในทิศทางที่เป็นบวก (หรือเป็นศักย์ไฟฟ้าที่ผันกลับกับตอนแรก) ดังแสดงในไซคลิกโวลแทมโมแกรมรูปที่ 2.37 แต่ก็ยังมีกระแสแคโทดิกเกิดขึ้นอยู่ เพราะศักย์ไฟฟ้ายังเป็นค่าลบเพียงพอที่จะเกิดรีดักชัน จนกระทั่งศักย์ไฟฟ้าเริ่มเข้าสู่ค่าที่เป็นบวก ตัวรีดิวซ์ที่เป็นผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยารีดักชันที่อยู่ใกล้ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าทำงานเริ่มถูกออกซิไดส์ ดังปฏิกิริยา



กระแสที่เกิดขึ้นเรียกว่า กระแสแอนโนดิก (Anodic current) กระแสนี้จะมีค่าเพิ่มขึ้นจนกระทั่งความเข้มข้นรอบๆ ขั้วไฟฟ้าของตัวรีดิวซ์ลดลงเป็นศูนย์ ขณะนี้กระแสแอนโนดิกจะมีค่าสูงสุดและจะลดลงไปเรื่อยๆ จนถึงเวลา  $t_2$  โวลแทมโมแกรมมีลักษณะเป็นพีค เรียกว่า แอนโนดิกพีค (Anodic peak) กระแสแอนโนดิกที่วัดได้จากเส้นฐานพีคที่ลากจากเวลา  $t_1$  ไปถึงจุดสูงสุดของพีค เรียกว่า กระแสแอนโนดิกพีค (Peak anodic current,  $I_{pa}$ ) และศักย์ไฟฟ้า ณ จุดที่กระแสแอนโนดิกมีค่าเท่ากับ  $I_{pa}$  คือ  $E_{pa}$  (Peak anodic potential)

แสดงวิธีการหาความสูงพีค เมื่อ  $i_p$ ,  $E_p$  คือ ความสูงและตำแหน่งศักย์พีคที่เกิดจากปฏิกิริยารีดักชันตามลำดับ ส่วน  $i_{pa}$ ,  $E_{pa}$  คือ ความสูงกระแสและตำแหน่งศักย์พีคที่เกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันตามลำดับ

$$i_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} ACD^{1/2} V^{1/2} \quad \text{สมการที่ 2.21}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งยังมีให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อ  $i_p$  = กระแสพีค(A)

$n$  = จำนวนอิเล็กตรอนในปฏิกิริยา

$C$  = ความเข้มข้นของสารในสารละลายบัลค์ ( $\text{mol/cm}^3$ )

$D$  = สัมประสิทธิ์การแพร่ของสาร ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )

$V$  = อัตราการสแกน ( $\text{V/s}$ )

$A$  = พื้นที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า ( $\text{cm}^2$ )

$$E_p = E^o - \frac{RT}{\alpha n_a F} \left[ 0.78 - \ln \frac{k^o}{D^{1/2}} + \ln \left( \frac{\alpha n_a F v}{RT} \right)^{1/2} \right] \quad \text{สมการที่ 2.22}$$

เมื่อ  $\alpha$  = สัมประสิทธิ์ในการแลกเปลี่ยนประจุ

$n_a$  = จำนวนอิเล็กตรอนในการแลกเปลี่ยนประจุ

$k^o$  = ค่าคงที่อัตรามาตรฐาน

และ  $i_p = 2.99 \times 10^5 n (\alpha n_a) A C D^{1/2} V^{1/2} \quad \text{สมการที่ 2.23}$

เมื่อนำค่า  $i_p$  มาเขียนพลอตกับค่า  $V^{1/2}$  ซึ่งถ้าได้กราฟที่เป็นเส้นตรงแสดงว่ากระบวนการนี้เป็นแบบ ดิฟฟิวชันคอนโทรล (Diffusion-control) คือกระแสที่ได้จากปฏิกิริยาซึ่งเป็นกระแสที่ถูกควบคุมโดยการแพร่หมายความว่าปฏิกิริยารีดอกซ์ที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าเกิดขึ้นได้เร็ว จนไม่ได้เป็นขั้นกำหนดปฏิกิริยา แต่ไอออน โมเลกุลหรืออนุภาคของผลิตภัณฑ์ที่ว่องไวต่อไฟฟ้า (Electroactive species) เคลื่อนที่จากชั้นสารละลายบัลค์ (Bulk solution) โดยการแพร่เข้าสู่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าจะแพร่ช้ากว่าการเกิดปฏิกิริยาที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้ากระแสที่เกิดขึ้นซึ่งจะมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับการแพร่เข้ามาของไอออน โมเลกุลหรืออนุภาคของอนุภาคของผลิตภัณฑ์ที่ว่องไวต่อไฟฟ้าดังกล่าว ดังนั้นจึงเรียกปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นว่าเป็นแบบดิฟฟิวชันคอนโทรล (Diffusion-control) ในกรณีที่มีการเกิดสารผลิตภัณฑ์หรือมีผลิตภัณฑ์ที่ว่องไวต่อไฟฟ้าผลิตภัณฑ์ที่ว่องไวต่อไฟฟ้าติดอยู่ที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้ากระแสฟิคที่เกิดขึ้นสามารถหาได้จากสมการ 2.22

$$i_p = \frac{n^2 F^2 A \Gamma v}{4RT} \quad \text{สมการที่ 2.24}$$

เมื่อ  $i_p$  = กระแสฟิค(A)

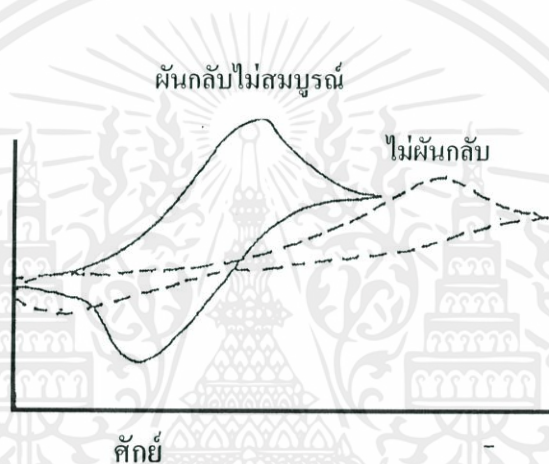
$\Gamma$  = ปริมาณฟิล์มเชิงเส้นพื้นที่ผิว ( $\text{mol/cm}^2$ )

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

เมื่อนำค่า  $i_p$  มาเขียนพลอตกับค่า  $V$  ถ้าได้กราฟที่เป็นเส้นตรงแสดงว่ากระบวนการเป็นแบบเซอร์เฟสคอนโทรล (Surface control) หมายความว่า ปฏิกิริยารีดอกซ์ที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าเกิดขึ้น

กลายเป็นขั้นกำหนดความเร็วของปฏิกิริยาเพราะว่าไอออน โมเลกุลหรืออนุภาคของผลิตภัณฑ์ที่ว่องไวต่อไฟฟ้าที่เคลื่อนที่ได้เร็วพอๆ กับการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า ดังนั้นกระแสที่เกิดขึ้นจึงถูกควบคุมโดยความเร็วของปฏิกิริยาที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าจึงเรียกปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นว่าเป็นแบบเซอร์เฟสคอนโทรล การแยกพิจารณาว่าเป็นปฏิกิริยาแบบแบบดิฟฟิวชันคอนโทรลหรือว่าเป็นปฏิกิริยาแบบเซอร์เฟสคอนโทรล ทำได้โดยการพลอตกราฟระหว่าง  $\log i_p$  กับ  $\log V$  ซึ่งจะได้กราฟที่เป็นเส้นตรงแล้วพิจารณาจากความชันของเส้นกราฟ ซึ่งถ้าเส้นกราฟมีความชันเท่ากับ 0.5 แสดงว่าปฏิกิริยาเป็นแบบดิฟฟิวชันคอนโทรล ส่วนถ้าเส้นกราฟมีความชันเท่ากับ 1 แสดงว่าปฏิกิริยาเป็นแบบเซอร์เฟสคอนโทรลแล้วถ้ากราฟมีความชันเท่ากับ 1 ที่อัตราการสแกนต่ำและมีความชันเท่ากับ 0.5 ที่อัตราการสแกนสูงหมายความว่า ปฏิกิริยาเป็นแบบผสมระหว่าง เซอร์เฟสคอนโทรลกับดิฟฟิวชันคอนโทรล

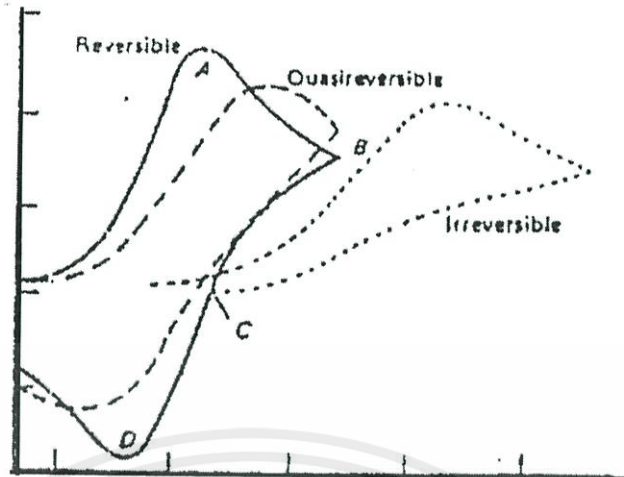
กระแส



รูปที่ 2.40 ไชคลิกโวลแทมโมแกรม (Cyclic voltammogram) ของปฏิกิริยาที่ผันกลับไม่ได้และผันกลับได้ไม่สมบูรณ์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## กระแส



## ศัพท์

รูปที่ 2.41 เปรียบเทียบไซคลิกโวลแทมโมแกรม (Cyclic voltammogram) ของ A. ปฏิกริยาที่ผันกลับได้ B. ปฏิกริยาที่ผันกลับได้ไม่สมบูรณ์ C. ปฏิกริยาที่ผันกลับไม่ได้

แสดงว่าการเกิดปฏิกริยามีผลต่อลักษณะ โวลแทมโมแกรม ดังนั้นนอกจากจะใช้วิธีไซคลิกโวลแทมเมทรีในการวิเคราะห์เชิงปริมาณและเชิงคุณภาพแล้ว ยังสามารถใช้ศึกษากลไกของการเกิดปฏิกริยารีดอกซ์ และจลศาสตร์ของกระบวนการเกิดปฏิกริยาออกซิเดชันรีดักชัน โดยเฉพาะปฏิกริยาของสารประกอบอินทรีย์และสารประกอบระหว่างโลหะกับสารอินทรีย์

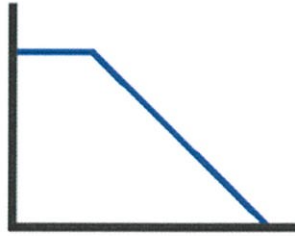
ขั้วไฟฟ้าทำงานที่ใช้ได้ดีกับวิธีไซคลิกโวลแทมเมทรี คือ อิเล็กโทรดจุลภาค (Micro electrode) เป็นขั้วไฟฟ้าที่มีขนาดเล็ก เส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 1 ไมโครเมตรอาจทำจากแพลตทินัม ทอง หรือ คาร์บอนไฟเบอร์ (Carbon fiber microelectrode) ที่เคลือบด้วยเมมเบรนที่แลกเปลี่ยนไอออนได้ตัวอย่างเช่น คาร์บอนไฟเบอร์อิเล็กโทรดที่เคลือบด้วยเมมเบรนที่แลกเปลี่ยนไอออนได้ที่มีชื่อว่า เนฟลอน (Nafion) เป็นต้น การใช้ขั้วจุลภาคนี้ทำให้วิธีไซคลิกโวลแทมเมทรีไม่จำเป็นต้องมีการไล่แก๊สออกซิเจนออกก่อนการวิเคราะห์ทำให้ประหยัดเวลาและค่าใช้จ่าย

## 6. สทริปปิงโวลแทมเมทรี (Stripping voltammetry)

สทริปปิงโวลแทมเมทรีเป็นเทคนิคที่มีความสามารถในการวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้าสูงมาก นั่นคือ สามารถวิเคราะห์สารตัวอย่างโลหะปริมาณน้อยๆ ได้ โดยเทคนิคนี้จะเพิ่มขึ้นตอนที่ทำการวิเคราะห์ที่มีความเข้มข้นเพิ่มขึ้นก่อนที่จะทำการวิเคราะห์โดยวิธีโวลแทมเมทรีต่อไป รูปแบบสัญญาณกระตุ้นแบบสทริปปิง (Stripping) แสดงดังรูปที่ 2.43

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

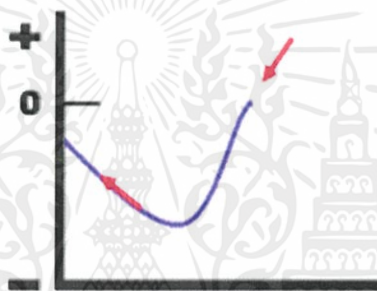
ศักย์



เวลา

รูปที่ 2.42 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้ากับเวลาของเทคนิคสทริปปิงโวลแทมเมทรี (Stripping voltammetry)

กระแส



ศักย์

รูปที่ 2.43 โวลแทมโมแกรม (Voltammogram) ที่ได้ของเทคนิคสทริปปิงโวลแทมเมทรี (Stripping voltammetry)

## 2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

K.L.Foo และคณะ [57] ทำการศึกษาการตรวจวัดบนพื้นฐานทางรังสีอัลตราไวโอเล็ตของ ซิงค์ออกไซด์นาโนเป็นการให้ความร้อนโดยการออกซิไดส์บนฐานรองรับซิลิกอนการเคลือบฟิล์ม ซิงค์ออกไซด์ (ZnO) ระดับนาโนโดยกระบวนการ โพลีเมอร์เตรียมสารละลายได้จากเมทานอลกับ ไอโซโพรพานอลพื้นผิวของฟิล์มที่ได้จากการเตรียมฟิล์มนำไปหาลักษณะพิเศษได้โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลือนกราด (FE-SEM) จากนั้นจะนำไปวิเคราะห์หาโครงสร้างลักษณะของฟิล์มโดยใช้เอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน (X-ray Diffraction, XRD) และอัลตราไวโอเล็ตและวิสิเบิลสเปกโทรเมทรี (UV-vis spectrometry) ฟิล์มบางเซอร์โคเนียมออกไซด์ (ZrO) ที่เตรียมในไอโซโพรพานอลจะเป็นพื้นฐานของการตรวจวัด โครงสร้างและสมบัติทางแสงโดยอัลตราไวโอเล็ตโฟโตดีเทคเตอร์หลังจากการทดลองเกิดการเปลี่ยนแปลงของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมออกไซด์อยู่ในช่วง

แสงสีดําและเกิดการเปลี่ยนแปลงความเข้มช่วงอัลตราไวโอเล็ต (UV) จากการวิจัยนี้พบว่าพื้นผิวของซิลิกอนเกิดความเป็นไปได้ที่จะนำไปประยุกต์ใช้ในการตรวจวัดช่วงแสงสีม่วง (UV)

Tarique Anwer และคณะ [12] ทำการศึกษาการเตรียมไมเซลล์ของโดเดซิลเบนซีนซัลโฟนิกแอซิด (Dodecylbenzene sulfonic acid, DBSA) สำหรับนาโนคอมพอสิตเซอร์โคเนียมออกไซด์กับพอลิอะนิลีนแบบอินซิทู (Insitu) โดยใช้โพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟต ( $K_2S_2O_8$ ) เป็นตัวออกซิไดส์ (oxidize) แล้วตรวจสอบอัต-ลักษณะโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM), ฟลูเรียทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโคปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR), เอกซ์เรย์ดิฟแฟรคชัน (X-ray Diffractometer, XRD) และอัลตราไวโอเล็ตและวิสิเบิลสเปกโทรเมทรี (UV-vis spectrometry) จากการตรวจสอบอัตลักษณะสังเกตุดูได้ว่านาโนคอมพอสิตเซอร์โคเนียมออกไซด์กับพอลิอะนิลีนมีความเสถียรมากกว่าพอลิอะนิลีนที่ภายใต้แสงอัลตราไวโอเล็ต (UV) และจากการศึกษาค่าการนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิคงที่ (Isothermal) และไซคลิกเอจิง (Cyclic ageing) พบว่านาโนคอมพอสิตเซอร์โคเนียมออกไซด์กับพอลิอะนิลีนมีความเสถียรมากกว่าพอลิอะนิลีนที่บรรยากาศบรรยากาศที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส

D.D.Borole และคณะ [58] ได้ศึกษาอิทธิพลของสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ที่ใช้เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) โดยตรวจวัดค่าการนำไฟฟ้าและสมบัติทางแสงของฟิล์มบางพอลิอะนิลีน (Polyaniline, PA), พอลิ(โอ-โทลูดีน) (Poly(o-toluidine), PA-POT) ฟิล์มบางถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีทางเคมีไฟฟ้าโดยการรวมตัวเป็นโคพอลิเมอร์ (Copolymer) ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี (Cyclic voltammetry, CV) ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) ที่เป็นอนินทรีย์คือ กรดซัลฟิวริก (Sulfuric), กรดไฮดรอกลอริก (Hydrochloric), กรดไนตริก (Nitric) และกรดเปอร์คลอริก (Perchloric) และที่เป็นอินทรีย์คือกรดเบนโซอิก (Benzoic), กรดซินนามิก (Cinnamic), กรดออกซาลิก (Oxalic), กรดมาโลนิก (Malonic), กรดซัคซินิก (Succinic) และกรดอะดิปิก (Adipic) ที่อุณหภูมิห้อง การตรวจสอบอัตลักษณะของฟิล์มบางโดยใช้ไซคลิกโวลแทมเมทรี (Cyclic voltammetry), อัลตราไวโอเล็ต สเปกโทรสโคปี (UV-Vis spectroscopy) และเครื่องตรวจวัดค่าการนำไฟฟ้า จากผลการตรวจสอบอัตลักษณะพบว่า ความหนาแน่นของกระแสขึ้นอยู่กับชนิดและขนาดของประจุในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) จากค่าการดูดกลืนแสงซึ่งให้ข้อมูลที่ว่า สารละลายอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) ที่เป็นอนินทรีย์ไม่มีอิทธิพลทำให้เกิดเป็นเกลือเอมเมอร์ลดีน (Emeraldine salt, ES) ซึ่งแตกต่างจากสารละลายอิเล็กโทรไลต์อิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) ที่เป็นอินทรีย์ และจากข้อมูลของไซคลิกโวลแทมเมทรี (Cyclic voltammetry) ซึ่งให้เห็นว่าเฉพาะกรดออกซาลิก (Oxalic) เท่านั้นที่มีอิทธิพลทำให้เกิดเป็นเกลือเอมเมอร์ลดีน (Emeraldine salt, ES)

Veronica Sima และคณะ [59] ศึกษาการพัฒนาขั้วไฟฟ้าโดยอาศัยการตรึงฮอร์เซราดิสเปอร์ออกไซด์ (Horseradish peroxide, HRP) กับเซอร์โคเนียมเฮลคอกไซด์พอลิเอทิลีนไมิน (Zirconium alkoxide polyethyleneimine) โดยบนขั้วไฟฟ้าสกรีนปริ้นท์ (Screenprinted electrode, SPE)

เพื่อใช้เป็นตัวตรวจหาและวัดปริมาณของอะซีตามิโนเฟิน (Acetaminophen) ในผลิตภัณฑ์ทางเภสัชกรรมวิธีการสร้างขั้วไฟฟ้าใช้น้ำออสัยการติดตามไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Hydrogen peroxide) โดยการตรึงเอนไซม์เกิดจากการจับตัวกันของแอลคอกไซด์พอลิเอทิลีนนิไมน์กับเซอร์โคเนียมแอลคอกไซด์ (Polyethylenimine zirconium alkoxide) ที่เป็นฟิล์มเจลซึ่งมีลักษณะเป็นรูพรุน เทคนิคนี้ตรวจวัดได้ดีและยังป้องกันการรบกวนจากสิ่งแวดล้อมเนื่องจากคุณสมบัติการไฮเดรชันของชั้นที่ตรึงเอนไซม์บนขั้วไฟฟ้าสกรีนพริ้นท์ (Screen printed electrode, SPE) มีข้อดีคือ การใช้งานไม่ยุ่งยาก ต้นทุนค่อนข้างต่ำ และสามารถตรวจสอบอัตลักษณ์ได้ดีกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับขั้วไฟฟ้าแบบเดิม เซอร์โคเนียมแอลคอกไซด์ (Zirconium alkoxide) ในโครงสร้างแบบนี้พิสูจน์ให้เห็นว่าเหมาะสมกับงานด้านเคมีไฟฟ้ามีค่าขีดจำกัดในการตรวจวัด (Detection limit) เท่ากับ  $6.21 \times 10^{-8}$  โมลาร์ และช่วงความเป็นเส้นตรง (Linearity range) อยู่ระหว่าง  $4.35 \times 10^{-7}$  โมลาร์ และ  $4.98 \times 10^{-6}$  โมลาร์ ขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาได้ถูกนำไปประยุกต์ใช้งานทางด้านปริมาณวิเคราะห์และคุณภาพวิเคราะห์ ในการวิเคราะห์หาอะซีตามิโนเฟิน (Acetaminophen) ในยาเม็ดเพอร์โดแลน (Perdolan tablets)

Peng Wang และคณะ [60] สร้างไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Hydrogen peroxide) ไปโอเซนเซอร์โดยผสมสารละลายระหว่างฮอร์เซราดิสเปอร์ออกไซด์ (Horseradish peroxide, HRP) และพอลิอะนิลีนโดยใช้กลูตารัลดีไฮด์ (Glutaraldehyde) เป็นตัวเชื่อม (ทำปฏิกิริยา) ระหว่างขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ (Fluorine dope tin oxide, FTO) พอลิอะนิลีนถูกสังเคราะห์ในสารละลายที่เป็นสารอินทรีย์ที่เป็นพอลิเมอร์ที่มีพีเอชมากกว่า 6 กระแสที่ตรวจวัดได้จะเพิ่มขึ้นอย่างเป็นเส้นตรงเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Hydrogen peroxide) ถึง 20 มิลลิโมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร กระแสที่ตรวจวัดได้สูงสุด ( $I_{max}$ ) และค่าคงที่ของมิเชลิสเมนเทน (Michaelis Memten constant,  $k'_m$ ) เท่ากับ 1.189 ไมโครแอมแปร์และ 27.11 มิลลิโมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตรตามลำดับ กระแสที่ตรวจวัดได้จะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิไปไม่ต่ำกว่า 40 องศาเซลเซียส พลังงานกระตุ้น ( $E_a$ ) ของปฏิกิริยาฮอร์เซราดิส เปอร์ออกไซด์ (Horseradish peroxide, HRP) ที่ 39.1 กิโลจูลต่อโมลล์ในบัฟเฟอร์

Rajendra N Goyal และคณะ [61] ทำการพัฒนาวิธีทางอิเล็กโทรเคมีที่ง่ายและมีความไวในการอธิบายอะซิติลซาลิไซลิกแอซิด (acetyl salicylic acid) หรือแอสไพรินและคาเฟอีน โดยใช้ขั้วไฟฟ้าเป็นไพโรไลติกกราไฟท์ (pyrolytic graphite) ที่พีเอช 7.2 เมื่อนำไปตรวจวัดจะปรากฏพีคที่ประมาณ 1225 มิลลิโวลต์และที่ 1335 มิลลิโวลต์เป็นของแอสไพรินและคาเฟอีนตามลำดับ ในช่วงความเข้มข้น 0.02 – 100 ไมโครโมลาร์โดยพีคแอนโอดิกจะมีกระแสเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นเพิ่มขึ้นด้วยความไว (sensitive) 0.16 และ 0.17 ไมโครแอมแปร์/ไมโครโมลาร์ตามลำดับ โดยขีดจำกัดในการตรวจวัด (Detection limit) คือ 0.01 และ 0.08 ไมโครโมลาร์ ตามลำดับ

Muluku Aklilu และคณะ [62] โดยงานวิจัยนี้ใช้วิธีทางอิเล็กโทรเคมีซึ่งง่ายและมีความไวสูงสำหรับใช้ในการตรวจวัดคาเฟอีนโดยใช้ 1,4-เบนควิโนน (1,4-benzoquinone) ใน

การปรับปรุงขั้วไฟฟ้าคาร์บอนโดยใช้เทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมทรี (Square wave voltammetry) และไซคลิกโวลแทมเมทรี (Cyclic voltammetry) โดยพิกของคาเฟอีนที่ปรากฏเมื่อทำการวัดซ้ำก็จะปรากฏที่ตำแหน่งเดิมและสวยงาม จากผลการทดลองที่ได้จะมีช่วงความเป็นเส้นตรง 2 ช่วง คือ 0 -0.5 มิลลิโมล/ลิตร และ 0.5 -8.0 มิลลิโมล/ลิตร ซีดจำกัดในการตรวจวัดอยู่ในช่วง 0.3 -5.1 ไมโครโมล/ลิตร โดยวิธีนี้สามารถนำไปใช้ในการตรวจหาคาเฟอีนในตัวอย่างกาแฟได้ โดยพบว่าผลของค่าพีเอช, ส่วนประกอบของขั้วไฟฟ้า, ชั้นของศักย์ไฟฟ้า (Step potential), พัลส์แอมพลิจูด (Pulse amplitude) และความถี่มีผลต่อการตรวจวัด

Ana Paula pires Eisele และคณะ [63] ทำการศึกษาวิธีทางอิเล็กโทรเคมีคอล (Electrochemical) ในการตรวจวัดพาราเซตามอล คาเฟอีนและออร์ฟีโนดรีน (Orphenodrine) โดยใช้เทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมทรี (Square wave voltammetry) โดยพัฒนาขั้วไฟฟ้าโบรอนเจือเพชร (Boron dope diamond) โดยจะทำการตรวจวัดพาราเซตามอล คาเฟอีนและออร์ฟีโนดรีน (Orphenodrine) ในช่วงความเข้มข้น  $5.4 \times 10^{-7}$  -  $6.1 \times 10^{-5}$ ,  $7.8 \times 10^{-7}$  -  $3.5 \times 10^{-5}$  และ  $7.8 \times 10^{-7}$  -  $3.5 \times 10^{-5}$  โมลาร์ตามลำดับ วิธีนี้ประสบความสำเร็จในการตรวจวัดตัวอย่างยาต่างๆ

Bruna Claudia Lourencao และคณะ [64] ทำการพัฒนาขั้วไฟฟ้าโบรอนที่เจือด้วยเพชร (boron dope diamond) โดยใช้วิธีทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemical) ซึ่งเป็นวิธีที่ง่ายและมีความเลือกเฉพาะ (Selective) ทำการตรวจวัดพาราเซตามอลและคาเฟอีนในอะซิเตทบัฟเฟอร์ (Acetate buffer) ที่พีเอช 4.5 โดยใช้เทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมทรี (square wave voltammetry) และดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมทรี (Differential pulse voltammetry) ในการตรวจวัดสารผสมของพาราเซตามอลและคาเฟอีนจะปรากฏที่กออกซิเดชันระหว่างสารทั้งสองที่ 550 มิลลิโวลต์ โดยมีขีดจำกัดในการตรวจวัด (Limite of detection) ของพาราเซตามอลและคาเฟอีน คือ  $4.9 \times 10^{-7}$  โมล/ลิตรและ  $3.5 \times 10^{-8}$  โมล/ลิตรตามลำดับ วิธีนี้ประสบความสำเร็จในการนำไปตรวจวัดพาราเซตามอลและคาเฟอีน โดยผลการวิเคราะห์ที่ได้จะคล้ายกับที่ทำการวิเคราะห์ด้วยโครมาโตกราฟีเหลวความดันสูง (High Performance Liquid Chromatography, HPLC) (ที่ระดับความเชื่อมั่น 95 %)

Luis A และคณะ [65] ทำการศึกษาวิธีในการเตรียมอนุภาคเซอร์โคเนียม(ไฮดรอกไซด์)ออกไซด์นาโน (Zirconium (hydrous) oxide) โดยจะใช้อุณหภูมิที่ต่ำในการเกิดปฏิกิริยาที่รวดเร็วโดยไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว (Surfactant) แต่จะใช้สารอนินทรีย์ (Inorganic) ที่เป็นเกลือของเซอร์โคเนียม แล้วจะทำการตรวจหาโครงสร้างผลึก, ขนาดของอนุภาค, สมบัติทางอิเล็กโทไคเนติก (Electrokinetic), ความเสถียรและลักษณะทางความร้อนในการเตรียมอนุภาค โดยใช้เครื่องอัลตราโซนิคเพื่อศึกษาการกระจายตัวของคอลลอยด์ที่มีผลต่อโครงสร้างผลึกของตัวอย่าง

Latha Kumari และคณะ [66] ได้ทำการสังเคราะห์อนุภาคเซอร์โคเนียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลรูท (Hydrothermal route) จากการคั่วพื้นผิวรูปร่างที่ได้มีลักษณะเป็นแท่ง (Nanobar) และเป็นก้อนกลม (Nanodisce) ที่เป็นแบบเฮกซะโกนอนอล (Hexagonol) จากการวิเคราะห์โครงสร้างเป็นการ

ยืนยันว่าเซอร์โคเนียมออกไซด์มีความบริสุทธิ์และมีรูปร่างเป็น โมโนคลินิก (Monoclinic) เป็นผลึกที่มีขนาด 25 นาโนเมตร เป็นโมโนดิสเพอร์ส (Monodispersed) จากการวิเคราะห์ด้วยอัลตราไวโอเลตและวิสิเบิลสเปกโทรเมทรี (UV-vis spectrometry) มีการดูดกลืนแสงที่ 292 นาโนเมตร และเกิดการคายแสงโดยมีช่องว่างระดับพลังงาน (Band gap) ประมาณ 3.54 อิเล็กตรอนโวลต์ ส่วนโฟโตลูมิเนสเซนสเปกตรัม (Photoluminescencespectrum) จะเกิดเป็นพีกที่เด่นชัด (Strong peak) และพีกที่กว้าง (Broad peak) ที่มีการคายแสงประมาณ 410 นาโนเมตรที่อุณหภูมิห้อง

K. Geethalakshmi และคณะ [67] ทำการสังเคราะห์เซอร์โคเนียมออกไซด์นาโนที่มีรูปร่างเป็น โมโนคลินิก (Monoclinic) โดยกระบวนการตกตะกอนและทำการเผาที่อุณหภูมิที่แตกต่างกัน และตรวจวัดลักษณะต่างๆด้วยวิธีต่างๆดังนี้ เอกซ์เรย์ดิฟแฟรคชัน (X-ray Diffractometer, XRD), ฟูเรียทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (Fourier Transform Infrared Spectrometer, FTIR), อัลตราไวโอเลตและวิสิเบิลสเปกโทรเมทรี (UV-Vis spectrometry) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (Scanning Electron Microscopy, SEM) ค่าไดอิเล็กทริก (Dielectric) และความสามารถในการประจุกระแสไฟฟ้า (Capacitance) จะทำการตรวจวัดโดยใช้ความถี่ (Frequency) ที่อุณหภูมิห้อง

Yougjun Chen และคณะ[68] ได้ทำการสังเคราะห์อนุภาคเซอร์โคเนียมออกไซด์นาโนโดยกระบวนการโซลเจล (Sol gel) โดยใช้สารลดแรงตึงผิวตัวใหม่โดยใช้คีเลตติงเอเจนต์ (Chelating agent) คือ อะซิทิลอะซิโตน (Acetyl acetone) และทวิน 20 (Tween 20) ไปควบคุมโครงสร้างแล้วทำการตรวจวัดโดยใช้เอกซ์เรย์ดิฟแฟรคชัน (X-ray Diffractometer, XRD), กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (Scanning Electron Microscopy, SEM), เทคนิคการวัดการกระเจิงของแสงที่มุมเล็ก ๆ (Small Angle X-ray Scattering, SAXS), กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านความแยกชัดเจน (High resolution transmission electron microscopy, HRTEM) และการดูดกลืนแสงของไนโตรเจน ( $N_2$  adsorption) จากการทำการวิเคราะห์พบว่าทวิน 20 (Tween 20) จะไปขัดขวางการเกิดรอยร้าวของฟิล์ม ทำให้อนุภาคบางส่วนเกิดการเติบโตช้าลง ลักษณะของผลึกที่ได้เป็นแบบเตตระโกนอล (Tetragonal) ที่มีขนาดเล็กและกระจายตัวไปทั่ว ดังนั้นจึงทำการปรับปรุงขั้วไฟฟ้าที่เป็นคาร์บอน โดยสร้างฟิล์มของเซอร์โคเนียมออกไซด์บนขั้วไฟฟ้านี้โดยใช้ทวิน 20 (Tween 20) 1.10 กรัม และสารละลายเซอร์โคเนียม 1 มิลลิลิตร โดยใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี (Cyclic voltammetry)

V. Santos และคณะ [69] จุดประสงค์ของงานวิจัยนี้คือการตรวจหาความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์เซอร์โคเนียมออกไซด์นาโนรูปร่างเป็นเตตระโกนอล (Tetragonal) โมโนคลินิก (Monoclinic) โดยกระบวนการโซลเจล (Sol gel) เซอร์โคเนียมออกไซด์นาโนเตรียมได้โดยใช้เซอร์โคเนียมเฮกซะฟลูออไรด์ (Zirconium hexafluoride) ละลายในโพพรานอล ที่พีเอช (pH) 5 แล้วทำการรีฟลักซ์โดยกวนสารละลายตลอด เวลาและควบคุมอุณหภูมิจาก นั้นนำไปอบและเผาที่อุณหภูมิสูงกว่า 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จากการสังเกตเซอร์โคเนียมที่เผาที่อุณหภูมิมากกว่า 400 องศาเซลเซียส มีรูปร่างเป็นเตตระโกนอล (Tetragonal) ส่วนรูปร่างโมโน

คลินิก (Monoclinic) จะใช้อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส จากกระบวนการนี้เซอร์เนียมออกไซด์ที่ได้ มีขนาด 30 นาโนเมตร

S.Jaykumar และคณะ [70] ศึกษาผลึกเซอร์โคเนียออกไซด์นาโนทำการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการพลาสมา (Plasma) ซึ่งจะทำการศึกษาวิเคราะห์โดยเอกซเรย์ดิฟแฟรคชัน (X-ray Diffractometer, XRD), รามานสเปกโทรสโคปี (Raman Spectroscopy), กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope, TEM) และฟูเรียทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (Fourier Transform Infrared Spectrometer, FTIR) เซอร์โคเนียออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มีรูปร่างแบบเตตระโกนอล (Tetragonal) และ โมโนคลินิก (Monoclinic) ผสมอยู่ จากการคำนวณขนาดของผลึกด้วยเอกซเรย์ดิฟแฟรคชัน (X-ray Diffractometer, XRD) พบว่ามีขนาด 20 นาโนเมตรหรือต่ำกว่า 20 นาโนเมตรของรูปร่างแบบเตตระโกนอล (Tetragonal) และ โมโนคลินิก (Monoclinic) ตามลำดับ ผลการวิเคราะห์โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope, TEM) ผลที่ได้มีรูปร่างทรงกลม (Spherical morphology) ที่กระจายตัวเป็นขนาดเล็กๆ ที่ประมาณ 15-30 nm

S. Asadi และคณะ [71] ทำการศึกษาพบว่าเซอร์โคเนียที่เสถียรจะมีความแตกต่างจากการวิเคราะห์ทองแดงโดยกระบวนการโซลเจล (Sol gel) ตัวอย่างเตรียมได้โดยกระบวนการไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) และการควบแน่น (Condensation) ของสารละลายที่เป็นสารประกอบโลหะที่เป็นสารอินทรีย์ (Organometallic) หลังจากนั้นนำเจล (Gel) ที่ได้ไปทำให้แห้งที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสและทำการเผาเพื่อไล่ไอน้ำที่อุณหภูมิต่างกัน ความแตกต่างของอุณหภูมิที่วิเคราะห์จะถูกนำไปวิเคราะห์โดยดิฟเฟอเรนเชียลเทอร์มอล (Differential thermal analysis, DTA), เอกซเรย์ดิฟแฟรคชัน (X-ray Diffractometer, XRD), กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนไมโครสโคปแบบส่องกราด (Field Emission Scanning Microscope, FE-SEM) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope, TEM) การวิเคราะห์ผลทั้งหมดนั้นจะแสดงผลที่ระดับนาโนเมตร โดยเซอร์โคเนียที่เป็น โมโนคลินิก (Monoclinic) จะไม่เสถียรที่อุณหภูมิห้องและผงของ  $ZrO_2-CuO$  ที่เป็นคิวบิก (Cubic) และเตตระโกนอล (Tetragonal) จะเสถียรที่อุณหภูมิห้องหลังจากกระบวนการเผาเพื่อไล่ไอน้ำออก (Calcinations) จะได้ความเสถียรของพื้นผิวลักษณะเตตระโกนอล (Tetragonal) หรือคิวบิก (Cubic) ที่อุณหภูมิห้องและจะเสถียรมากขึ้นโดยใส่ตัวเติม (Dopant) ที่ปริมาณน้อยลง

Vivek Talwar และคณะ [72] ทำการสังเคราะห์พอลิอะนิลีนนาโนไฟเบอร์ (Polyaniline nanofibers) รับประทานปริมาณของซิงค์ออกไซด์ พอลิอะนิลีนนาโนไฟเบอร์ (PANI nanofiber) และซิงค์ออกไซด์ จะถูกเตรียมให้เป็นเนื้อเดียวกันบนแผ่น (Template) และทำการศึกษาทางกายภาพโดยเอกซเรย์ดิฟแฟรคชัน (X-ray Diffractometer, XRD), อัลตราไวโอเลตและวิสเบิลสเปกโทรเมทรี (UV-vis spectrometry), อินฟราเรดสเปกโทรสโคปี (Infrared spectroscopy, IR)

และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนไมโครสโคปแบบเลื่อนกราด (Field emission scanning microscope, FE-SEM) โดยจะเกิดการเกาะติด (Deposit) ของพอลิอะนิลีนเป็นฟิล์มบางอยู่บนแผ่นอะลูมินา (Alumina substrate) และใช้ในการตรวจวัดแก๊ส โดยสภาพที่เหมาะสมในการเตรียมคือใช้ผงซิงออกไซด์ 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โดยเซนเซอร์ที่เตรียมนี้เหมาะสมที่จะนำไปตรวจวัดแก๊สแอมโมเนียเพราะมีความเลือกเฉพาะ (Selectivity) กับแก๊สแอมโมเนีย

Guoxiang Tong และคณะ [30] ทำการเกาะติด (Deposit) วานาเดียมลงบนขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ (Fluorine dope tin oxide, FTO) ในอาร์กอนที่อุณหภูมิห้อง สารตัวอย่างถูกนำไปทำให้หลอมที่ 410 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมงในเตาเผาอุณหภูมิสูง ฟิล์มวานาเดียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้บนขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ (Fluorine dope tin oxide, FTO) สามารถส่องผ่านได้สูงสุดประมาณ 40% ที่ช่วง 900-1250 นาโนเมตรที่อุณหภูมิห้อง และในช่วงนี้เมื่อเปลี่ยนเป็นแสงที่สามารถมองเห็นได้สามารถส่องผ่านได้ 25% ระหว่างสถานะสารกึ่งตัวนำและโลหะ ฟิล์มบางวานาเดียมไดออกไซด์สามารถเปลี่ยนแปลงเป็นสารกึ่งตัวนำและโลหะกลับไปมาได้ ที่อุณหภูมิประมาณ 51 องศาเซลเซียสโดยช่วงความกว้าง (Loop) ของการให้ความร้อนประมาณ 8 องศาเซลเซียส

Yongjun Chen และคณะ [14] ได้ดัดแปลงอิเล็กโทรดคาร์บอนชนิดใหม่ที่ถูกพัฒนาขึ้นโดยการเคลือบฟิล์มเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่ได้จากโซลเจลลงบนอิเล็กโทรดแกรไฟต์คาร์บอน ซึ่งแสดงให้เห็นว่ามีกิจกรรมทางไฟฟ้าเคมีที่ดีและมีความสามารถในการผันกลับได้ในปฏิกิริยารีดอกซ์ของ catechol ในสารละลายที่มีความเป็นกรด ( $H_2SO_4$ , 0.1 M) แม้มีการปรากฏของกรดแอสคอร์บิก (ascorbic acid) (การรบกวนทั่วไป) พฤติกรรมทางไฟฟ้าเคมีที่ดีรวมทั้งมีการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ค่อนข้างต่ำและการลดการแยกของฟีก ( $\Delta E_p = 71$  mV) ความไวที่เพิ่มขึ้นและมีความเสถียรในการดำเนินการที่ดีและมีความสามารถในการวิเคราะห์ซ้ำ สามารถอธิบายได้ด้วยคุณสมบัติทางเคมีกายภาพที่มีความจำเพาะของฟิล์ม เซอร์โคเนียมออกไซด์ที่ได้จากโซลเจล คุณสมบัติดังกล่าวประกอบด้วย โครงสร้างผลึกแบบเครือข่ายที่มีการเชื่อมโยงกันอย่างแข็งแรงด้วยเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่มีความบริสุทธิ์สูง พื้นที่ผิว BET/ปริมาตรรูพรุนค่อนข้างสูง พื้นที่สัมผัสระหว่างพื้นผิวสัมผัสมีขนาดใหญ่และการยึดเกาะที่ระหว่างฟิล์มเซอร์โคเนียมออกไซด์และวัสดุโซโนเจลกราฟไฟต์คาร์บอน (Sonogel graphite carbon) การศึกษานี้ได้แสดงให้เห็นว่าฟิล์มเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่เตรียมขึ้นจากกระบวนการโซลเจลเป็นวัสดุอิเล็กโทรดที่มีความน่าสนใจในการพัฒนาอิเล็กโทรดนำไฟฟ้าชนิดใหม่จากโซโนเจล กราไฟต์ คาร์บอนในการตรวจวัดสารสื่อประสาท

X Pang และคณะ [13] ได้ทำการศึกษาการยึดเกาะที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าแคโทดของฟิล์มคอมโพสิตเซอร์โคเนียมร่วมกับพอลิไดอัลลิลไดเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์ (Zirconia-poly(diallyldimethylammonium chloride), PDDA) โดยเริ่มจากสารละลายเซอร์โคนิลคลอไรด์ ( $ZrOCl_2$ ) ที่อยู่ในตัวทำละลายเมทานอลผสมกับน้ำซึ่งมี PDDA วิธีการจับตัวกันด้วยไฟฟ้าขึ้นอยู่กับ

การสังเคราะห์เซอร์โคเนียและ PDDA ด้วยไฟฟ้า วิธีสังเคราะห์ผลึกเซอร์โคเนียที่อนุภาคมีขนาดโนนาในเมทริกซ์พอลิเมอร์สามารถดำเนินการได้ที่อุณหภูมิห้อง ปริมาณของผลึกและขนาดอนุภาคของเซอร์โคเนียได้รับอิทธิพลจากตัวทำละลายและ PDDA การใช้ PDDA ช่วยป้องกันการแตกร้าวทำให้มีการหดตัวเมื่อทำให้แห้งและได้ฟิล์มที่มีความหนาและดีดแน่น การเผาผลึกที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสเป็นผลให้ PDDA ถูกเผาและเกิดเป็นฟิล์มเซอร์โคเนียที่มีรูปร่างเป็นกตตะระโกนอล (Tetragonal zirconia) ทำการศึกษาการยึดเกาะที่ได้โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและส่องผ่าน (Scanning Electron Microscopy, SEM และ Transmission Electron Microscope, TEM ตามลำดับ) กล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม (Atomic Force Microscope, AFM) การวิเคราะห์ความเสถียรเมื่อได้รับความร้อน (Thermogravimetric Analysis, TGA) และการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffractometer, XRD) แล้ววิเคราะห์กลไกของการยึดเกาะ

N. Clament Sagaya Selvam และคณะ [73] ทำการสังเคราะห์ผลึกเซอร์โคเนียมออกไซด์ขนาดนาโนด้วยวิธีการเผาด้วยรังสีไมโครเวฟ (Microwave combustion method, MCM) โดยใช้ยูเรียเป็นเชื้อเพลิงและไม่มีการใช้เทมเพลต (Template) ตัวเร่งปฏิกิริยา หรือสารลดแรงตึงผิวใดๆ สำหรับวัตถุประสงค์ในการเปรียบเทียบจะต้องมีการเตรียมขึ้นโดยใช้วิธีคอนเวนชันนอลคอมบิวชัน (Conventional combustion method, CCM) เซอร์โคเนียมออกไซด์ที่สังเคราะห์จะถูกตรวจสอบคุณลักษณะด้วยเทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรคชัน (X-ray diffraction, XRD), ฟูเรียทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี (Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่มีประสิทธิภาพในการจำแนกสูง (High-resolution scanning electron microscopy, HR-SEM) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TRM) การวิเคราะห์หาธาตุด้วยเอกซเรย์ (Energy dispersive X-ray, EDX), ดิฟฟิวส์ รีเฟลคแตนซ์ สเปกโตรสโคปี (Diffuse reflectance spectroscopy, DRS) และฟลูออเรสเซนซ์ สเปกโตรสโคปี (Photoluminescence (PL) spectroscopy) ผลที่ได้แสดงให้เห็นว่าผลึกเซอร์โคเนียมขนาดนาโนที่ได้จากวิธีการ MCM มีปริมาณผลึกสูงและมีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคเป็นไปในทิศทางเดียวกันมากกว่าผลึกที่ได้จากวิธีการ CCM ดังนั้นอิทธิพลของวิธีการเตรียมที่มีต่อโครงสร้าง สัณฐานวิทยา และกิจกรรมทางแสงของเซอร์โคเนียมจะได้รับการตรวจสอบอย่างเป็นระบบ การย่อยสลายโดยการเร่งด้วยแสง (PCD) ของ 4-คลอโรฟีนอล (4-Chlorophenol, 4-CP) ที่มีการรบกวนต่อมไร้ท่ออย่างมีศักยภาพ จะได้รับการตรวจสอบโดยผลึกเซอร์โคเนียมขนาดนาโนที่ได้จากวิธีการ MCM จลนศาสตร์ของ PCD พบว่าเป็นแบบสตูโด เฟิร์ส ออเดอร์ (Pseudo first-order) มีการยอมรับว่า เซอร์โคเนียมมีกิจกรรมในการเร่งด้วยแสง นอกจากนี้ยังมีการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์แบบผสม  $ZrO_2-TiO_2$  ในกระบวนการ PCD ของ 4-CP

S Pudir และคณะ [74] ได้สร้างขั้วไฟฟ้าที่ใช้ในการตรวจวัดคลอรีน (Choline) แบบ Bienzymatic ขึ้นจากการตรึงอะซิทิลโคลอรีนเอสเทอร์เรส (Acetylcholinesterase, AChE) และ

คลอรีนออกซิเดส (cholineoxidase, ChO) ลงบนขั้วไฟฟ้าโดยทำเป็นนาโนคอมโพสิตคาร์บอนกึ่งเลทมิวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์ (Carboxylatedmultiwalledcarbon nanotubes (c-MWCNTs)) ร่วมกับเซอร์โคเนียมออกไซด์ (zirconium oxide) ที่มีอนุภาคนาโนและมีการยึดเกาะอยู่บนพื้นผิวของกลาสคาร์บอน (glassy carbon electrode, GCE) ด้วยวิธีทางเคมีไฟฟ้าแล้วใช้เป็นขั้วทำงาน ใช้ซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl) เป็นขั้วอ้างอิงและใช้ลวดแพลตตินัม (Pt) เป็นขั้วช่วย โดยทำการเชื่อมต่อผ่านเครื่องโพเทนทิโอสเตท (Potentiostat) และทำการตรวจคุณลักษณะของขั้วไฟฟ้าด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Eletron Microscopy, SEM), ฟลูเรียทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR) และไซคลิกโวลแทมเมทรี (Cyclic voltammetry, CV) เพื่อหาค่าที่เหมาะสม ขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้มีการตอบสนองภายใน 4 วินาที ที่ศักย์ไฟฟ้า +0.2 โวลต์, พีเอช 7.4 และอุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ขีดจำกัดการตรวจวัด (Detection limit) และช่วงการทำงาน (Working rang) มีค่าเป็น 0.01 ไมโครโมลาร์และ 0.05-200 ไมโครโมลาร์ตามลำดับ ค่าครึ่งชีวิตของขั้วไฟฟ้าแบบเอนไซม์มีค่าเป็น 60 วัน ที่อุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียส ระดับของเซรัมคลอรีนในคนที่มีสุขภาพดีจากการตรวจวัดด้วยตัวตรวจวัดชีวภาพมีค่าเป็น 9.0-12.8 ไมโครโมล/ลิตรและในคนที่มีอาการของโรคอัลไซเมอร์มีค่าเป็น 5.0-8.4 ไมโครโมล/ลิตร อิเล็กโทรดแบบเอนไซม์จะไม่ได้รับผลกระทบจากปริมาณสารที่เป็นเซรัม

Kaiqing Luoc และคณะ [75] ได้ทำการสังเคราะห์อนุภาคเซอร์โคเนียมขนาดนาโนที่มีปริมาณผลึกสูงซึ่งถูกทำให้มีสมบัติเฉพาะตัวด้วย 3-(เอ็น-อะมิโนเอสทิล)อะมิโนโพรพิลไตรเมทอกซิลาน์ (3-(N-aminoethyl)aminopropyltrimethoxysilane, AAPTMS) แล้วให้มีการแพร่ในน้ำที่ระดับขนาดอนุภาคปฐมภูมิภายใต้เงื่อนไขที่เป็นเบส (พีเอช 13-14) อนุภาคเซอร์โคเนียมออกไซด์ขนาดนาโนที่มีการแพร่ในน้ำจะถูกห่อหุ้มลงบนชั้นฐานรองรับโพลีคาร์บอเนต (Polycarbonate substrate) โดยมี 1,4-บิวเทนไดออลไดกิลซิลอีเทอร์ (1,4-butanedioldiglycidyl ether) เป็นครอสลิงเกอร์ (Cross-linker) ฟิล์มอนุภาคนาโนที่มีปริมาณเซอร์โคเนียมสูงถึง 81 wt.% ได้จากการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียสแก่อนุภาคที่มีการกระจายตัวและห่อหุ้มซึ่งมีความโปร่งใสสูง ค่าดัชนีหักเหอยู่ในช่วง 1.70-1.77 ที่ความยาวคลื่น 632 นาโนเมตรเมื่อมีการลดปริมาณของ AAPTMS ที่ยึดเกาะกับอนุภาคเซอร์โคเนียมขนาดนาโน การทดสอบการกดในระดับนาโนแสดงให้เห็นว่าความแข็งของฟิล์มมีค่า 1.7 GPa นอกจากนี้การขัดด้วยเทปกระดาษและการทดสอบการขีดข่วนในระดับนาโนแสดงให้เห็นว่าฟิล์มมีศักยภาพในการทนต่อการขีดข่วนอย่างเห็นได้ชัด

Reza Karimiและคณะ [7] ทำการเตรียม การตรวจสอบคุณลักษณะ และการประยุกต์ใช้เซนเซอร์ชนิดใหม่ในการตรวจวัดฟอสเฟตในเซรัมเลือดด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี (Cyclic voltammetry, CV), อิเล็กโทรเคมีคัล อิมพีแดนซ์ สเปกโทรสโกปี (Electrochemical impedance spectroscopy, EIS)และออสเทอร์ยังส์สแควร์เวฟโวลแทมเมทรี (Osteryoungsquarewave voltammetry, OSWV)เมื่อมีการปรากฏของโพรบ (Probe)ที่ตรวจวัดการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ที่

เหมาะสม การทำงานของเซนเซอร์ขึ้นอยู่กับ การดูดซับไอออนฟอสเฟตของเซอร์โคเนียม (Zr(IV)) ที่ตรึงอยู่บนอิเล็กโทรดโกลด์-เมอร์แคปโทโพรพิโอนิกแอซิด เซลล์ฟอสเฟตแบบลด โมโนเลเยอร์ (Gold-mercaptpropionic acid self-assembled monolayer, (Au-MPA-Zr(IV) SAM) ทำการหาค่าตัวแปรที่เหมาะสมที่มีอิทธิพลต่อวิธีการ มีการสังเกตพบเส้นโค้งปรับเทียบเชิงเส้นเมื่อฟอสเฟตอยู่ในช่วง  $1.0 \times 10^{-7}$  -  $1.0 \times 10^{-6}$  โมลาร์ โดยมีขีดจำกัดการตรวจวัดอยู่ที่  $5.30 \times 10^{-8}$  โมลาร์และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (R.S.D) มีค่าเฉลี่ยอยู่ที่ 2.75% สำหรับ  $n = 4$  ในเงื่อนไขที่ดีที่สุดที่มีการทดสอบด้วยเทคนิค OSWV นอกจากนี้ยังมีการตรวจสอบการรบกวนที่เป็นไปได้จากไอออนที่มีอยู่เดิม ผลที่ได้แสดงให้เห็นว่าเซนเซอร์สามารถใช้ในการตรวจวัดฟอสเฟตเมื่อมีการปรากฏไอออนชนิดต่างๆ การปรับสภาพพื้นผิวมีการดำเนินการที่ประสบความสำเร็จด้วยการโซนิเคชัน (Sonication) ในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 0.1 โมลาร์เป็นเวลา 5 นาที แล้วจากนั้นทำการบ่มในเซอร์โคเนียม  $1.0 \times 10^{-3}$  โมลาร์เป็นเวลา 1 นาทีซึ่งมีความสามารถในการวิเคราะห์ซ้ำที่ดี มีค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (R.S.D.) = 1.47% สำหรับ  $n = 4$  เมื่อมีการทดสอบด้วยเทคนิค OSWV การทวนสอบวิธีการและความสามารถในการนำไปใช้งานของเซนเซอร์ได้รับการทดสอบโดยประสบความสำเร็จในการตรวจวัดฟอสเฟตในเซรัมเลือดหลังจากทำการกำจัดโปรตีนในตัวอย่างไม่มีการรบกวนจากเมทริกซ์ตัวอย่าง ทำการศึกษาความเสถียรของอิเล็กโทรดเมื่อมีการเก็บรักษาไว้เป็นระยะเวลานาน ข้อมูลจากการทดสอบมีการแสดงและอภิปรายจากการตรวจสอบคุณลักษณะของเซนเซอร์ชนิดใหม่

Pornpatkul Yingod [23] งานวิจัยนี้กล่าวถึงพอลิอะนิลีนเป็นพอลิเมอร์นำไฟฟ้าที่มีประโยชน์มากชนิดหนึ่ง เนื่องจากมีสมบัติการนำไฟฟ้าที่ดี เสถียรต่อสภาวะแวดล้อม สักระยะง่าย มีสมบัติทั้งรีดอกซ์และพีเอชสวิทชิงและราคาถูก จึงมีการนำไปใช้ประโยชน์ในด้านต่างๆ อย่างไรก็ตามพอลิอะนิลีนมีสมบัติคล้ายกับพอลิเมอร์นำไฟฟ้าชนิดอื่นๆ คือไม่สามารถหลอมและไม่ละลายในตัวทำละลายทั่วไป จึงขึ้นรูปได้ยาก การเตรียมดิสเพอร์ชัน (Dispersion) ของอนุภาคนาโนของพอลิอะนิลีนจึงเป็นทางเลือกหนึ่งที่จะมาปรับปรุงวิธีการขึ้นรูปของพอลิอะนิลีน จากสารละลายในน้ำทำให้สามารถนำไปใช้งานได้โดยตรง โดยสามารถเตรียมได้โดยการสังเคราะห์แบบดิสเพอร์ชัน (Dispersion) และแบบอิมัลชัน (Emulsion) ที่ใช้สารเพิ่มความเสถียรและสารลดแรงตึงผิวที่เหมาะสม สมบัติของพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ เช่น ขนาดอนุภาค สัณฐานวิทยาและเสถียรภาพขึ้นกับชนิดของสารเพิ่มความเสถียรและสามารถลดแรงตึงผิวและสภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์ นอกจากนี้สารเพิ่มความเสถียรและสารลดแรงตึงผิวบางชนิดยังทำหน้าที่เป็นสารโด๊ปได้ด้วย

Chairum Saner [24] งานวิจัยนี้กล่าวถึงพอลิอะนอลีนซึ่งเป็นพอลิเมอร์นำไฟฟ้าชนิดหนึ่ง พอลิอะนิลีนและอนุพันธ์ถูกนำมาใช้ประโยชน์ในงานหลายๆด้านเป็นอย่างมาก เนื่องจากมีวิธีการสังเคราะห์ที่ง่าย เสถียรต่อสภาพบรรยากาศและความชื้นสูงและราคาถูก โครงสร้างทางเคมีที่สำคัญของพอลิเมอร์กลุ่มพอลิอะนิลีน มีระบบแบบไพคอนจูเกต ( $\pi$  conjugated) และวงแหวนอะโรมาติก

ที่อะตอมของธาตุไนโตรเจนอยู่ในวงแหวน เนื่องด้วยโครงสร้างที่มีสมบัติรีดอกซ์และเปลี่ยนไปตามค่าของพีเอช ทำให้พอลิอะนิลีนเป็นพอลิเมอร์อินทรีย์นำไฟฟ้าที่มีการศึกษามากที่สุด การสังเคราะห์พอลิอะนิลีนและอนุพันธ์ มีวิธีการสังเคราะห์โดยทั่วไป ได้แก่ การสังเคราะห์ทางเคมี การสังเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า การสังเคราะห์โดยใช้แสงและการสังเคราะห์โดยใช้เอนไซม์เป็นตัวเร่งด้วยข้อดีหลายประการทำให้พอลิเมอร์และอนุพันธ์เป็นพอลิเมอร์ที่มีการพัฒนาและนำไปใช้ประโยชน์ทั้งทางด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีเป็นอย่างมากในปัจจุบัน

Mearged Amarel และคณะ [76] ได้นำกรด 4-อะมิโน-3-ไฮดรอกซีแนฟทาลีน ซัลโฟนิก (4-Amino-3-hydroxynaphthalene sulfonic acid, AHNSA) เป็นอิเล็กโทรพอลิเมอร์ไรซ์ (Electropolymerized) บนแท่งแก้วอิเล็กโทรด ขั้วอิเล็กโทรดที่จุ่ม (Deposited) จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับคาเฟอีน (Caffeine) ขั้วที่สร้างขึ้นแสดงผลให้เห็นถึงความไว (Sensitive) ความจำเพาะ (Selectivity) และความเสถียรสูง (Stability) ในการตรวจวัดคาเฟอีนได้ช่วงความเป็นเส้นตรง (Linearity range) ของคาเฟอีน (Caffeine) ที่  $6 \times 10^{-8}$  ถึง  $4 \times 10^{-5}$  โมลต่อลิตร, ขีดจำกัดของการตรวจวัด (Limite of detectio, LOD)  $1.37 \times 10^{-7}$  โมลต่อลิตร จากการวิเคราะห์คาเฟอีน (Caffeine) ในกาแฟแสดงผลใกล้เคียงกับสารประกอบข้างต้น และแสดงค่าการวิเคราะห์คืนกลับ (Recovery) ระหว่าง  $93.75 \pm 2.32$  และ  $100.75 \pm 3.32$  จากกาแฟเข้มข้น

Biuck Habibi และคณะ [77] ทำการตรวจวัดหาค่าของสารผสมระหว่างโคดีอีน (Codeine) และคาเฟอีน (Caffeine) โดยใช้ท่อนาโนคาร์บอนที่ประกอบด้วยคาร์บอนเซรามิกอิเล็กโทรด (Single-walled carbon nanotubes modified carbon-ceramic electrode, SWCNT/CCE) เตรียมได้จากวิธีพื้นฐานเรียบง่ายไม่ยุ่งยากและจะแสดงผลทางเคมีไฟฟ้าของกระบวนการคะตะไลติก (Catalytic) โดยเกิดออกซิเดชันของสารประกอบบนขั้ว คาร์บอนเซรามิกอิเล็กโทรด (Carbon-ceramic electrode, CCE) เกิดแอโนดิก (Anodic) ที่ 1.05 และ 1.38 โวลต์กับขั้วอิเล็กโทรด เกิดออกซิเดชันของโคดีอีน (Codeine) และคาเฟอีน (Caffeine) ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าเกิดจากการใช้ความเข้มข้นของโคดีอีน (Codeine) และคาเฟอีน (Caffeine) ที่ระดับไมโครโมลาร์ในสภาวะที่เหมาะสมจะพบว่ากราฟมาตรฐาน (Calibration curve) จะแสดงความเป็นเส้นตรงที่ 0.2-230 และ 0.4-300 ไมโครโมลาร์ตามลำดับ ขีดจำกัดในการตรวจวัด (Limited of detection, LOD) 0.11 และ 0.25 ไมโครโมลาร์สำหรับโคดีอีน (Codeine) และคาเฟอีน (Caffeine) ในเครื่องดื่มหูกำลัง

Buakeao Akkachai [78] ศึกษาโครงเลี้ยงเซลล์กระดูกที่เตรียมจากวัสดุผสมชนิดใหม่โดยให้ความสนใจในการเติมเซอร์โคเนียลงในแคลเซียมฟอสเฟตด้วยเทคนิคโซลเจล (Sol gel) ในตัวกลางที่เป็นสารละลายคาร์บอเนต บัฟเฟอร์ (Carbonate buffer) จากการตรวจสอบคุณลักษณะของวัสดุผสมพบว่าประกอบด้วยไฮดรอกซีอะพาไทต์ (Hydroxyapatite) และไตรแคลเซียมฟอสเฟต (Tricalciumphosphate) และมีเซอร์โคเนียแทรกอยู่ระหว่างสารทั้งสอง การทดสอบสมบัติทางชีวภาพของโครงเลี้ยงเซลล์กระดูก จะเป็นการเหนี่ยวนำให้เกิดชั้นอะพาไทต์ (Apatite) บนพื้นผิว

ภายในและภายนอกของโครงเลี้ยงเซลล์กระดูกในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (PBS) พบว่าชิ้นงานทำานการเผาซินเตอร์ (Sinter) ที่อุณหภูมิ 1,250 องศาเซลเซียสและมีอัตราส่วน 12% โดยน้ำหนักของเซอร์โคเนียจะเกิดชั้นอะพาไทต์ (Apatite) ลักษณะเป็นแท่งขนาดนาโนที่ดี การใช้เซอร์โคเนียและเตรียมโครงเลี้ยงกระดูกให้มีรูพรุนขนาดใหญ่และมีการเชื่อมต่อกันภายในจะสามารถเพิ่มสมบัติทางชีวภาพของแคลเซียมฟอสเฟต จัดว่าเป็นกลยุทธ์ใหม่ในการปรับปรุงวัสดุที่นำมาเตรียมโครงเลี้ยงกระดูก

Lubomir Svorci และคณะ [79] ทำการศึกษาคาเฟอีน (Caffeine) เนื่องจากเป็นสารออกฤทธิ์ต่อประสาทที่พบในชีวิตประจำวันของมนุษย์ซึ่งมีบทบาทสำคัญในอุตสาหกรรมอาหารและเคมียา เครื่องดื่มอย่างกาแฟ ชา โคล่า หรือคาร์บอเนต เป็นผลิตภัณฑ์ทางเศรษฐกิจที่มีความสำคัญ และผลิตภัณฑ์ที่มีคุณภาพสูงสุดเป็นที่ต้องการในภาคธุรกิจระหว่างประเทศ เนื่องจากการเพิ่มจำนวนตัวอย่าง วิธีการวิเคราะห์ใหม่ๆ และมีความน่าสนใจในการตรวจสอบคาเฟอีนโดยให้ผลที่แม่นยำและเชื่อถือได้นั้นจึงเป็นที่ต้องการ วิธีการทางไฟฟ้าเคมี (Electrochemical) ถูกนำมาใช้ประโยชน์อย่างแพร่หลายเนื่องจากเป็นวิธีการทางเลือกที่มีราคาไม่แพง รวดเร็ว และง่าย นอกเหนือไปจากวิธีการแยกและวิธีการเชิงสเปกตรัมที่ทันสมัย อย่างไรก็ตามในทุกวันนี้ยังไม่มีการรายงานการตรวจสอบที่ครอบคลุมการตรวจวัดคาเฟอีน (Caffeine) ด้วยวิธีการทางไฟฟ้าเคมี (Electrochemical) ในงานวิจัยนี้ได้ให้ข้อสรุปเกี่ยวกับสถานะปัจจุบันในขอบข่ายนี้ ซึ่งโดยหลักเป็นการใช้อิเล็กโทรดคาร์บอนธรรมชาติและที่มีการดัดแปลงให้เป็นโวลแทมเมตริก เซ็นเซอร์ (Voltammetric sensors) ในการตรวจวัดคาเฟอีน (Caffeine) นอกจากนี้ในการทดสอบนี้ยังมีการอภิปรายถึงวิธีการแอมเพโรเมตริก (Amperometric), โปเทนชิโอเมตริก (Potentiometric) และวิธีพิโซอิเล็กทริก (Piezoelectric methods) ด้วย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 3

### ขั้นตอนการดำเนินการวิจัย

#### 3.1 สารเคมี

1. เซอร์โคเนียมไนเตรตเพนตะไฮเดรต (Zirconium(IV)nitrate pentahydrate,  $Zr(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$ ) 99.9 % บริษัท Green stone ประเทศจีน
2. เอทานอล (Ethanol,  $CH_3CH_2OH$ ) บริษัท RCI labscan limited
3. เอทานอลามีน (Etthanolamine) บริษัท RCI labscan limited
4. อะนิลีน (Aniline) บริษัท Sigma-Aldrich
5. กรดไนตริก (65 % Nitric acid,  $HNO_3$ ) บริษัท Carlo erba reagents
6. โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต (Potassium dihydrogenphosphate,  $KH_2PO_4$ ) บริษัท Carlo erba reagents
7. ไดโพแทสเซียมฟอสเฟต (Dipotassium phosphate,  $K_2HPO_4$ ) บริษัท Carlo erba reagents
8. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide, NaOH) บริษัท Sigma-Aldrich
9. โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (Potassiumhydroxide, KOH) บริษัท Sigma-Aldrich
10. กรดไฮโดรคลอริก (37% Glacial Hydrochloric acid, HCl) บริษัท Carlo erba reagents
11. โพแทสเซียมคลอไรด์ (Potassium chloride, KCl) บริษัท Carlo erba reagents
12. โซเดียมอะซิเตทไตรไฮเดรต (Sodium acetate trihydrate,  $CH_3COONa$ ) บริษัท Fisher scientific
13. กรดอะซิติก (Glacial acetic acid,  $CH_3COOH$ ) บริษัท Carlo erba reagents
11. คาเฟอีน (3,7-dihydro-1,3,7-trimethyl-1H-purine-2,6-dione) บริษัท Sigma-Aldrich
12. น้ำปราศจากไอออน (Deionized water, DI) บริษัท MIT Technology
13. ไอโซโพรพานอล (Isopropanol) บริษัท Sigma-Aldrich
14. โพแทสเซียมเฮกซะไซยาโนเฟอร์เรต ( $K_3Fe(CN)_6$ ) บริษัท Gammaco

#### 3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ

1. ผลิตภัณฑ์เครื่องแก้ว (Laboratory glassware)
2. ครอปเปอร์ (Dropper)
3. ปิเปต (Pipette)
4. ลูกยาง (Rubber bulb)
5. กระจกนาฬิกา (Watch glass)
6. ครุซีเบิล (Crucible)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ หากมีข้อผิดพลาดประการใด ขออภัยและต้องอภัยถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

7. ช้อนตักสาร (Spatula)
8. แท่งแม่เหล็ก (Magnetic bar)
9. เทอร์โมมิเตอร์ (Thermometer)
10. ชุดอุปกรณ์ในการรีฟลักซ์ (Reflux)
11. ขี้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ (Fluorine doped tin oxide, FTO)
11. เตาเผาอุณหภูมิสูง (Electric muffle furnace รุ่น CHF 1200) บริษัท Sciencetific promotion ประเทศไทย
13. เตาอบไฟฟ้า (Thermostatic) บริษัท Lab companion
14. เครื่องอัลตราโซนิค (Ultrasonic cleaner) บริษัท Metler electronics
15. เครื่องชั่งละเอียด 4 ตำแหน่ง (Analysis balance) บริษัท PreciS Models 404 MSCS
16. เครื่องให้ความร้อนพร้อมปั่นกวน (Hot plate Stirrer) บริษัท Chatcharee holding
17. เครื่องกวนแม่เหล็กพร้อมแท่งกวนรุ่น 728 Stirrer (Magnetics stirrer) บริษัท Metrohm ประเทศเนเธอร์แลนด์
18. เครื่องวัดพีเอชรุ่น 716 DMS Titrino (pH meter) บริษัท Ecochemie ประเทศไทย
20. ไมโครปิเปต (Micropipette) บริษัท Vipro
21. เครื่องโพเทนทีโอสเตท/กัลวานอสเตท รุ่น อโนวา 1.8 (Potentiostat/Galvanostat รุ่น Anova 1.8) บริษัท Metrohm ประเทศเนเธอร์แลนด์
22. เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโทมิเตอร์ รุ่น Smartlab (X-ray Diffractometer, XRD) บริษัท Rigagu ประเทศสหรัฐอเมริกา
23. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนไมโครสโคปแบบส่องกราด รุ่น JSM-7001F (Field emission scanning microscope, FE-SEM) บริษัท Agilent technology ประเทศแคนาดา
24. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน รุ่น HF-3300 (Transmission electron microscope, TEM) บริษัท Hitachi ประเทศสหรัฐอเมริกา
25. เครื่องมือฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ รุ่น (Fourier transform infrared spectrophotometer, FTIR) บริษัท Perkinelmer ประเทศสหรัฐอเมริกา
26. เครื่องมืออัลตราไวโอเลตและวิซิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ รุ่น (UV-VIS spectrophotometer, บริษัท Shimadzu ประเทศจีน

### 3.3 ขั้นตอนการดำเนินงาน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

#### 3.3.1 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนเซอร์โคเนียมออกไซด์ [57]

ไม่ว่ากรรมใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมีเหตุใดเปลี่ยนแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.3.1.1 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนเซอร์โคเนียมออกไซด์

1. ชั่งเซอร์โคเนียมไนเตรดเพนตะไฮเดรต (Zirconium (IV) nitrate pentahydrate,  $Zr(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$ ) 0.17173 กรัม
2. นำผงเซอร์โคเนียมที่เตรียมในข้อที่ 1 ละลายในไอโซโพรพานอล (Isopropanol) 40 มิลลิลิตร
3. เติมเอทานอลามีน (Ethanolamine) ลงไป 20.36 มิลลิลิตร
4. ทำการรีฟลักซ์ (Reflux) เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส
5. นำสารละลายที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส
6. แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง

### 3.3.1.2 ศึกษาลักษณะทางกายภาพของอนุภาคนาโนเซอร์โคเนียมออกไซด์

1. เครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (Fourier transform infrared spectrometer, FTIR) นำอนุภาคเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่ทำการสังเคราะห์ได้จากกระบวนการโซลเจล (Sol gel) ไปตรวจวัดเพื่อเป็นการยืนยันสูตรโครงสร้างของเซอร์โคเนียมออกไซด์โดยการพิจารณาเปรียบเทียบกับฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกตรัม (Fourier transform infrared spectrum) ของสารมาตรฐานและเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่วัดในตัวกลางชนิดเดียวกัน
2. เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโทมิเตอร์ (X-ray diffractometer, XRD) นำอนุภาคนาโนเซอร์โคเนียมที่ทำการสังเคราะห์ได้จากกระบวนการโซลเจล (Sol gel) ไปตรวจวัดเพื่อเป็นการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ของเซอร์โคเนียมออกไซด์ว่ามีโครงสร้างผลึกเป็นแบบใดโดยนำไปเปรียบเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐานเพื่อระบุวิฤภาคองค์ประกอบของสารตัวอย่าง
3. เครื่องอัลตราไวโอเลตและวิซิเบิลสเปกโทรมิเตอร์ (UV-Vis spectrometer) นำอนุภาคเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่ทำการสังเคราะห์ได้จากกระบวนการโซลเจล (Sol gel) ไปตรวจวัดที่ความยาวคลื่น 190-900 นาโนเมตร สารแต่ละชนิดจะดูดกลืนรังสีในช่วงความยาวคลื่นที่แตกต่างกันและปริมาณการดูดกลืนรังสีก็ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารนั้น ดังนั้น จึงนำมาศึกษาค่าการดูดกลืนแสงของเซอร์โคเนียมออกไซด์เพื่อเป็นการยืนยันการเกิดของเซอร์โคเนียมออกไซด์
4. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนไมโครสโคปแบบส่องกราด (Field emission scanning microscope, FE-SEM) นำอนุภาคนาโนเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่ทำการสังเคราะห์ได้จากกระบวนการโซลเจล (Sol gel) ไปตรวจวัดโดยจะวิเคราะห์สมบัติทางพื้นผิวเพื่อเป็นการตรวจสอบรูปร่างลักษณะทางกายภาพของเซอร์โคเนียมออกไซด์
5. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope, TEM)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

นำอนุภาคนาโนเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่ทำการสังเคราะห์ได้จากกระบวนการโซลเจล (Sol gel) ไปตรวจวัดเพื่อทำการศึกษารายละเอียดขององค์ประกอบภายในเซอร์โคเนียมออกไซด์ ซึ่งจะให้รายละเอียดสูงกว่ากล้องจุลทรรศน์ชนิดอื่นๆ เนื่องจากมีกำลังขยายและประสิทธิภาพในการแจกแจงรายละเอียดสูงมาก (กำลังขยายสูงสุดประมาณ 0.1 นาโนเมตร)

### 3.3.2 การเตรียมขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตชนิดเซอร์โคเนียมออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีนบนขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ (Fluorine doped tin oxide) โดยกระบวนการเกาะติดทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemical deposition) โดยวิธีไซคลิกโวลแทมเมทรี (Cyclic voltammetry)

3.3.2.1 ศึกษาความเข้มข้นของสารละลายอะนิลีน โดยวิธีไซคลิกโวลแทมเมทรี (Cyclic voltammetry) โดยทำการหาความเข้มข้นของอะนิลีนและศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตเซอร์โคเนียมออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีนบนขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ ( $ZrO_2/PANI/FTO$ ) ด้วยกระบวนการดังต่อไปนี้

1. เตรียมอะนิลีนที่ความเข้มข้น 0.1, 0.3, 0.6 และ 0.9 โมลาร์ ในขวดวัดปริมาตร 50 มิลลิลิตร แล้วปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากไอออน (DI water)
2. นำอะนิลีนเข้มข้น 0.1 โมลาร์ผสมกับกรดไนตริกเข้มข้น 1 โมลาร์
3. นำขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ (Fluorine doped tin oxide, FTO) ซึ่งใช้เป็นขั้วทำงาน (Working electrode) ขั้วซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ ( $Ag/AgCl$ ) เป็นขั้วอ้างอิง (Reference electrode) และขั้วแพลทินัมเป็นขั้วช่วย (Counter electrode) จุ่มลงในสารละลายที่เตรียม
4. ใช้เครื่องโพเทนทิโอสแตท/กัลวานอสแตท รุ่น อโนวา 1.8 (Potentiostat/Galvanostat รุ่น Anova1.8) ทำการตรวจหาความเข้มข้นของอะนิลีนที่เหมาะสมด้วยอัตราการสแกน (Scan rate) 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที
5. ทำซ้ำข้อ 2 โดยเปลี่ยนความเข้มข้นของอะนิลีน

3.3.2.2 ศึกษาวิธีการในการเตรียมขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตเซอร์โคเนียมออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีนบนขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ ( $ZrO_2/PANI/FTO$ ) โดยวิธีไซคลิกโวลแทมเมทรี (Cyclic voltammetry)

1. การเตรียมขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ (Fluorine doped tin oxide, FTO)

1.1 ตัดให้มีขนาด  $1 \times 4$  เซนติเมตร

1.2 ล้างด้วยเอทานอล (Ethanol) ในเครื่องอัลตราโซนิค (Ultrasonic cleaner) เป็นเวลา 15 นาที

1.3 ล้างด้วยน้ำปราศจากไอออน (DI water) และทิ้งให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง

1.4 หุ้มขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ (Fluorine-doped tin oxide, FTO) บริเวณปลายด้วยฉนวนให้มีพื้นที่หน้าตัดจุ่มอยู่ในสารละลายขนาด  $3 \times 3$  มิลลิเมตร

2. เตรียมขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตเซอร์โคเนียมออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีนบนขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ ( $ZrO_2/PANI/FTO$ )

2.1 นำอะนิลีนที่ความเข้มข้นที่เหมาะสมจากข้อที่ 3.3.2.1 เติมลงในกรดไนตริกเข้มข้น 1 โมลาร์ (PANI/FTO)

2.2 ทำการกำจัดก๊าซออกซิเจนโดยการผ่านก๊าซไนโตรเจนลงไปในการละลายเป็นเวลา 15 วินาที

2.3 นำขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ (Fluorine doped tin oxide, FTO) ที่เตรียมได้ในข้อที่ 1 ใช้เป็นขั้วทำงาน (Working electrode) ขั้วซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl) เป็นขั้วอ้างอิง (Reference electrode) และขั้วแพลทินัมเป็นขั้วช่วย (Counter electrode) จุ่มลงในสารละลายที่เตรียม

2.4 ทำการขึ้นขั้วโดยใช้วิธีไซคลิกโวลแทมเมทรี (Cyclic voltammetry) ที่ศักย์ไฟฟ้าเป็นรอบโดยเครื่องโพเทนทิโอสเตท/กัลวานอสเตท รุ่น อโนวา 1.8 (Potentiostat/Galvanostat รุ่น Anova 1.8) โดยช่วงศักย์ไฟฟ้าที่ได้มาจากไซคลิกโวลแทมโมแกรม (Cyclic voltammogram) ของอะนิลีนในข้อ 3.3.2.1 ด้วยอัตราการสแกน (Scan rate) 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที

2.5 ทำซ้ำตั้งแต่เริ่มต้นโดยเปลี่ยนเป็นกรดไนตริกเข้มข้น 1 โมลาร์ผสมกับอนุภาคนาโนเซอร์โคเนียมออกไซด์ ( $ZrO_2/FTO$ ) และนำอะนิลีนเข้มข้นที่เหมาะสมจากข้อที่ 3.3.2.1 เติมลงในกรดไนตริกเข้มข้น 1 โมลาร์ โดยใส่อนุภาคนาโนเซอร์โคเนียมออกไซด์ ( $ZrO_2/PANI/FTO$ )

2.6 นำขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้ทั้ง 3 ชนิดและขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ไปตรวจวัดสารละลายโพแทสเซียมเฮกซะไซยาโนเฟอร์รุต ( $K_3Fe(CN)_6$ ) ความเข้มข้น 10 มิลลิโมลาร์ โดยวิธีไซคลิกโวลแทมเมทรี

3. ศึกษาลักษณะทางกายภาพของขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตชนิดเซอร์โคเนียมออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีนบนขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ ( $ZrO_2/PANI/FTO$ )

3.1 เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟร็กโทมิเตอร์ (X-ray diffractometer, XRD) นำขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตเซอร์โคเนียมออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีนบนขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ (Fluorine doped tin oxide, FTO) ที่เตรียมได้ในข้อ 3.3.2.2 ไปเพื่อเป็นตรวจวัดการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ของฟิล์มบางนาโนคอมโพสิตเซอร์โคเนียมออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีนว่ามีโครงสร้างผลึกเป็นแบบใดโดย

นำไปเปรียบเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐานเพื่อระบุวิฤภาคองค์ประกอบของสารตัวอย่าง

3.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนไมโครสโคปแบบส่องกราด (Field emission scanning microscope, FE-SEM) นำขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตเซอร์โคเนียมออกไซด์ ร่วมกับพอลิอะนิลีนบนขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ ( $ZrO_2/PANI/FTO$ ) ที่เตรียมได้ในข้อ 3.3.2.2 ไปตรวจวัดเพื่อวิเคราะห์สมบัติทางพื้นผิวเพื่อเป็นการตรวจสอบรูปร่างลักษณะทางกายภาพของฟิล์มบางนาโนคอมโพสิตชนิดเซอร์โคเนียมออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีนบนขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ ( $ZrO_2/PANI/FTO$ )

3.3.2.3 ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการตรวจวัดคาเฟอีนโดยวิธีไซคลิกโวลแทมเมทรี (Cyclic voltammetry)

1. ศึกษาสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) ที่เหมาะสม

1.1 เตรียมสารละลายอิเล็กโทรไลต์ประกอบด้วย อะซิเตทบัฟเฟอร์ (Acetate buffer), โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH), กรดไฮโดรคลอริก (HCl), โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) และโพแทสเซียมคลอไรด์ (KCl) ที่ความเข้มข้น 1 โมลาร์

1.2 เตรียมสารละลายมาตรฐานคาเฟอีนที่ความเข้มข้น 0.1 มิลลิโมลาร์ ในสารละลายอะซิเตทบัฟเฟอร์ 4

1.3 นำขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้ในข้อ 3.3.2.2 ซึ่งใช้เป็นขั้วทำงาน (Working electrode) ขั้วซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl) เป็นขั้วอ้างอิง (Reference electrode) และขั้วแพลทินัมเป็นขั้วช่วย (Counter electrode) ลงในสารละลายมาตรฐานคาเฟอีนที่เตรียมได้

1.4 ทำการขึ้นขั้วโดยใช้วิธีไซคลิกโวลแทมเมทรี (Cyclic voltammetry) ที่ศักย์ไฟฟ้าเป็นรอบโดยเครื่องโพเทนทิโอสแตท/กัลวานอสแตท รุ่น อนอวา 1.8 (Potentiostat/Galvanostat รุ่น Anova 1.8) โดยช่วงศักย์ไฟฟ้าที่ได้มาจากไซคลิกโวลแทมโมแกรม (Cyclic voltammogram) ของอะนิลีนในข้อ 3.3.2.1 ด้วยอัตราการสแกน (Scan rate) 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที

1.5 ทำซ้ำข้อ 2 โดยเปลี่ยนอิเล็กโทรไลต์

2. ศึกษาค่าพีเอช (pH) ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte)

2.1 เตรียมสารละลายที่ได้จากข้อ 1 ที่ความเข้มข้น 1 โมลาร์ ที่พีเอช 1 - 8

2.2 เตรียมสารละลายมาตรฐานคาเฟอีนที่ความเข้มข้น 0.1 มิลลิโมลาร์ ในสารละลายที่ได้จากข้อ 1 ความเข้มข้น 1 โมลาร์ ที่พีเอช 1 - 8

2.3 นำขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้ในข้อ 3.3.2.2 ซึ่งใช้เป็นขั้วทำงาน (Working electrode) ขั้วซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl) เป็นขั้วอ้างอิง (Reference electrode) และขั้วแพลทินัมเป็นขั้วช่วย (Counter electrode) จุ่มลงในสารละลายมาตรฐานคาเฟอีนที่เตรียมในพีเอชต่างๆ

2.4 ทำการตรวจวัดโดยใช้วิธีไซคลิกโวลแทมเมตรี (Cyclic voltammetry) ที่ศักย์ไฟฟ้าเป็นรอบโดยเครื่องโพเทนทิโอสเตท/กัลวานอสเตท รุ่น อโนวา 1.8 (Potentiostat/Galvanostat รุ่น Anova 1.8) โดยช่วงศักย์ไฟฟ้าที่ได้มาจากไซคลิกโวลแทมโมแกรมของอะนิตินในข้อ 3.3.2.1 และอัตราการสแกน (Scan rate) 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที

2.5 ทำซ้ำข้อ 2 โดยเปลี่ยนเป็นพีเอชต่างๆ

### 3. ศึกษาอัตราการสแกน (Scan rate) ที่เหมาะสม

3.1 เตรียมสารละลายมาตรฐานคาเฟอีนที่มีความเข้มข้น 0.1 มิลลิโมลาร์ ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) ที่เหมาะสมที่ศึกษาได้ในข้อ 3.3.2.3

3.2 นำขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้ในข้อ 3.3.2.2 ซึ่งใช้เป็นขั้วทำงาน (Working electrode) ขั้วซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl) เป็นขั้วอ้างอิง (Reference electrode) และขั้วแพลทินัมเป็นขั้วช่วย (Counter electrode) จุ่มลงในสารละลายมาตรฐานคาเฟอีนที่เตรียม

3.3 ทำการตรวจวัดโดยใช้ไซคลิกโวลแทมเมตรี (Cyclic voltammetry) ที่ศักย์ไฟฟ้าเป็นรอบโดยเครื่องโพเทนทิโอสเตท/กัลวานอสเตท รุ่น อโนวา 1.8 (Potentiostat/Galvanostat รุ่น Anova 1.8) โดยช่วงศักย์ไฟฟ้าที่ได้มาจากไซคลิกโวลแทมโมแกรมของอะนิตินข้อ 3.3.2.1 และอัตราการสแกน (Scan rate) 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180 และ 200 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ตามลำดับ

### 3.3.3 การตรวจวัดคาเฟอีนด้วยวิธีสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี (Square wave voltammetry)

#### 3.3.3.1 สร้างกราฟมาตรฐานของสารละลายมาตรฐานคาเฟอีน

1. เตรียมสารละลายมาตรฐานคาเฟอีนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่เหมาะสมที่ตรวจวัดได้ในข้อที่ 3.3.2.3 ที่ความเข้มข้น 5 มิลลิโมลาร์

2. ใส่สารละลายมาตรฐานคาเฟอีนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่เหมาะสมที่ตรวจวัดได้ในข้อที่ 3.3.2.3 ลงในถ้วยแก้ว 25 มิลลิลิตร

3. ทำการตรวจวัดโดยเครื่องโพเทนทิโอสเตท/กัลวานอสเตท รุ่น อโนวา 1.8 (Potentiostat/Galvanostat รุ่น Anova 1.8)

- ศักย์ที่เพิ่มให้กับวงจร (Step potential) 4 มิลลิโวลต์
- แอมพลิจูด (Amplitude) 20 มิลลิโวลต์
- ความถี่ 25 เฮิร์ต
- ศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้น (Initial potential) ศักย์ไฟฟ้าสิ้นสุด (End potential) และ ศักย์ไฟฟ้าที่ตั้งไว้ (Set potential) ที่ได้มาจากไซคลิกโวลแทมโมแกรม (Cyclic voltammogram) ของอะนิตินในข้อ 3.3.2.1

4. เดิมสารละลายมาตรฐานคาเฟอีนเข้มข้น 5 มิลลิโมลาร์ 40 ไมโครลิตร ลงในถ้วยแก้วที่มีสารละลายอิเล็กโทรไลต์อยู่
5. ทำซ้ำตั้งแต่ข้อ 3 โดยจะเดิมสารละลายมาตรฐานคาเฟอีนครั้งละ 40 ไมโครลิตร จำนวน 10 ครั้ง
6. สร้างกราฟมาตรฐานระหว่างความเข้มข้น (ไมโครโมลาร์) และกระแส (ไมโครแอมแปร์)

### 3.3.3.2 การตรวจวัดหาปริมาณคาเฟอีนในตัวอย่าง<sup>1</sup>

1. เตรียมสารละลายคาเฟอีนตัวอย่างในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่เหมาะสมที่ตรวจวัดได้ในข้อที่ 3.3.2.3
2. ใส่สารละลายสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่เหมาะสมที่ตรวจวัดได้ในข้อที่ 3.3.2.3 ลงในถ้วยแก้ว 25 มิลลิลิตร
3. ทำการตรวจวัดโดยเครื่องโพเทนทิโอสเตท/กัลวานอสเตท รุ่น อโนวา 1.8 (Potentiostat/Galvanostat รุ่น Anova 1.8) สภาวะการทดลองที่ใช้เหมือนข้อ 3.3.3.1
4. เดิมสารละลายตัวอย่างคาเฟอีน 40 ไมโครลิตร ลงในถ้วยแก้วที่มีสารละลายอิเล็กโทรไลต์อยู่
5. ทำซ้ำตั้งแต่ข้อ 3 โดยจะเดิมสารละลายมาตรฐานคาเฟอีนครั้งละ 40 ไมโครลิตร จำนวน 10 ครั้ง

หมายเหตุ การเตรียมตัวอย่างทำการเจือจางในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ 100 มิลลิลิตร โดย

- ตัวอย่างคาเฟอีนเจือจาง 5 เท่า
- ตัวอย่างเครื่องดื่มชูกำลัง 25 เท่า
- ตัวอย่างชา 25 เท่า

### 3.3.4 ศึกษาช่วงความเป็นเส้นตรงของการตรวจวัดสารมาตรฐานคาเฟอีน (Linearity range)

การศึกษาช่วงความเข้มข้นที่เป็นเส้นตรงโดยวิธีสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี (Square wave voltammetry) ศึกษาโดยการเปรียบเทียบปริมาณกระแสไฟฟ้า (ไมโครแอมแปร์) กับสารละลายคาเฟอีนที่ความเข้มข้น (ไมโครโมลาร์) ต่างๆ ที่ตรวจวัดได้จากขั้วไฟฟ้าทั้ง 2 ชนิด คือ ขั้วไฟฟ้า

ฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ (Fluorine doped tin oxide, FTO) และขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิต เซอร์โคเนียมออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีนบนขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ ( $ZrO_2/PANI/FTO$ )

### 3.3.5 ศึกษาขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัด (Limit of detection, LOD)

การศึกษาระดับขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัดโดยวิธีสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี (Square wave voltammetry) จะเป็นการศึกษาความเข้มข้นต่ำสุดของคาเฟอีนที่ตรวจวัดได้ โดยใช้กราฟมาตรฐาน ระหว่างความเข้มข้นของสารมาตรฐาน (ไมโครโมลาร์) และกระแสไฟฟ้า (ไมโครแอมแปร์) โดยเปรียบเทียบขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัดของขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ (Fluorine doped tin oxide, FTO) และขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตเซอร์โคเนียมออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีนบนขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ (Fluorine doped tin oxide, FTO)

### 3.3.6 ศึกษาขีดจำกัดต่ำสุดของการวิเคราะห์ (Limit of quantitation, LOQ)

การศึกษาระดับขีดจำกัดต่ำสุดของการวิเคราะห์โดยวิธีสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี (Square wave voltammetry) จะเป็นการศึกษาความเข้มข้นต่ำสุดของคาเฟอีนที่สามารถวิเคราะห์ได้ โดยเปรียบเทียบขีดจำกัดต่ำสุดของการวิเคราะห์ของขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ (Fluorine doped tin oxide, FTO) และขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตเซอร์โคเนียมออกไซด์กับพอลิอะนิลีนบนขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ ( $ZrO_2/PANI/FTO$ )

### 3.3.7 ศึกษาค่าร้อยละของการคืนกลับ (%Recovery)

การศึกษาค่าร้อยละของการคืนกลับของคาเฟอีนในตัวอย่าง โดยการเติมสารมาตรฐาน คาเฟอีนเข้มข้น 5 มิลลิโมลาร์ ลงในตัวอย่างที่ละลายในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ในข้อ 3.3.2.3 แล้วทำการตรวจวัดโดยวิธีสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี (Square wave voltammetry) โดยเปรียบเทียบค่าการวิเคราะห์ที่คืนกลับของขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ (Fluorine doped tin oxide, FTO) และขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตเซอร์โคเนียมออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีนบนขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ ( $ZrO_2/PANI/FTO$ )

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.3.8 ศึกษาค่าความแม่นยำ

การศึกษาค่าความแม่นยำด้วยค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (Relative standard deviation, %RSD) ของคาเฟอีนด้วยวิธีการวัดซ้ำซึ่งดูจากค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (Standard deviation, SD) และค่าเฉลี่ย (Mean,  $\bar{X}$ ) ที่คำนวณได้โดยวิธีสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี (Square wave voltammetry) โดยการเปรียบเทียบค่าศักย์ไฟฟ้า (โวลต์) กับกระแสไฟฟ้า (ไมโครแอมแปร์) โดยเปรียบเทียบค่าการวิเคราะห์ที่คืนกลับของขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ (Fluorine doped tin oxide, FTO) และขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตเซอร์โคเนียมออกไซด์กับพอลิอะนิลีนบนขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ ( $ZrO_2/PANI/FTO$ )



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 4

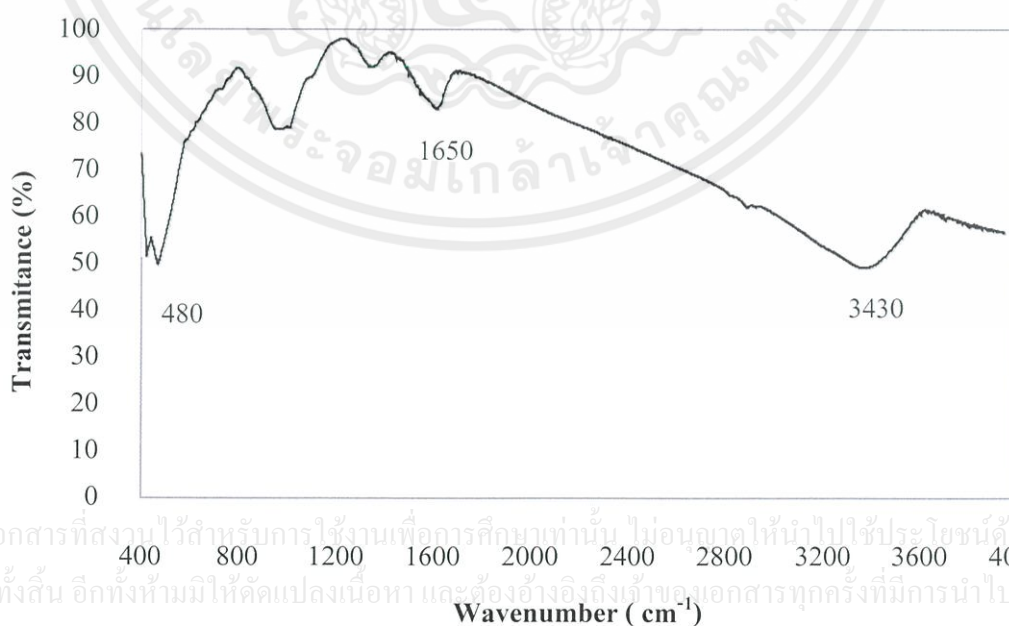
### ผลการวิจัยและอภิปรายผล

จากการทดลองสามารถอภิปรายผลของการสังเคราะห์อนุภาคเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้เพื่อนำไปใช้ในการเตรียมขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตเซอร์โคเนียมออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีนบนขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ (Fluorine doped tin oxide, FTO) ( $ZrO_2/PANI/FTO$ ) ด้วยวิธีทางเคมีไฟฟ้าในการประยุกต์ใช้ตรวจวัดคาเฟอีนและทำการศึกษาสถานะในการตรวจวัด

#### 4.1 ผลการศึกษาลักษณะทางกายภาพของอนุภาคนาโนเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่สังเคราะห์และขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตเซอร์โคเนียมออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีนบนขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ ( $ZrO_2/PANI/FTO$ )

##### 4.1.1 ผลจากการวิเคราะห์อนุภาคเซอร์โคเนียมออกไซด์ด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (Fourier transform spectrometer, FTIR)

สำหรับการวิเคราะห์อนุภาคเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยวิธีโซลเจล (Sol gel) ซึ่งทำเป็นผลึกที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง เพื่อทำการยืนยันโครงสร้างของเซอร์โคเนียมออกไซด์ดังแสดงในรูปที่ 4.1

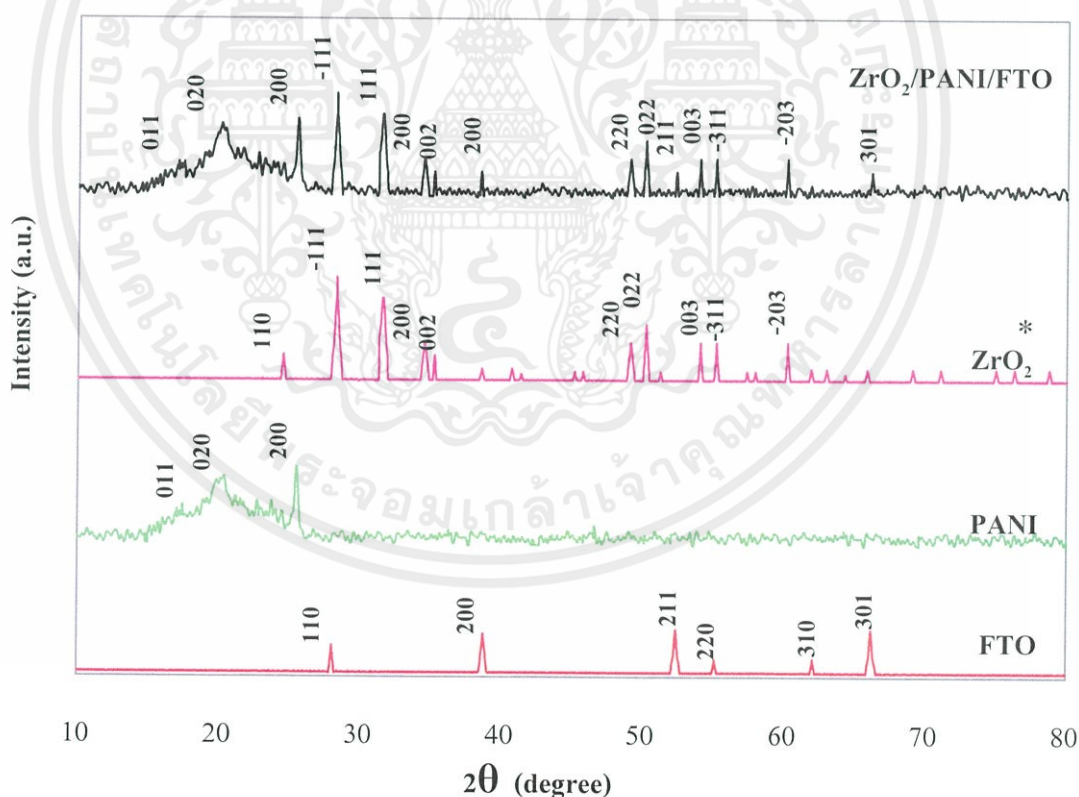


รูปที่ 4.1 แสดง FTIR สเปกตรัมของอนุภาคเซอร์โคเนียมออกไซด์

เมื่อพิจารณารูปภาพที่ 4.1 แสดงให้เห็นสเปกตรัมที่เด่นชัดของพันธะระหว่าง Zr-O [65] ที่เลขคลื่นประมาณ 480 เซนติเมตร<sup>-1</sup> ส่วนพันธะ O - H [70] ที่เกิดการสั่นแบบ โค้งงอ (Bending) และแบบยืดหด (Stretching) ที่เลขคลื่นประมาณ 1650 เซนติเมตร<sup>-1</sup> และ 3430 เซนติเมตร<sup>-1</sup> ตามลำดับซึ่งเป็นโมเลกุลของน้ำ (ความชื้น) ที่ปะปนมาในระหว่างการเก็บรักษาเซอร์โคเนียออกไซด์

#### 4.1.2 ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟกโทมิเตอร์ (X-ray diffractometer, XRD)

จากการศึกษาคุณลักษณะทางกายภาพของขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตเซอร์โคเนียออกไซด์ร่วมกับพอลิเอนิลีนบนขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ (ZrO<sub>2</sub>/PANI/FTO) จากกระบวนการเกาะติดทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemical deposition) โดยวิธีไซคลิกโวลแทมเมทรี (Cyclic voltammetry) ของอนุภาคเซอร์โคเนียออกไซด์นาโนที่ได้จากกระบวนการ โซลเจล (Sol gel) แล้วนำผลึกที่ได้ไปทำการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
รูปที่ 4.2 สเปกตรัมแสดงลักษณะทางกายภาพที่มุม  $2\theta$  ของขั้วไฟฟ้า FTO, PANI, ZrO<sub>2</sub> และ  
ขั้วไฟฟ้า ZrO<sub>2</sub>/PANI/FTO

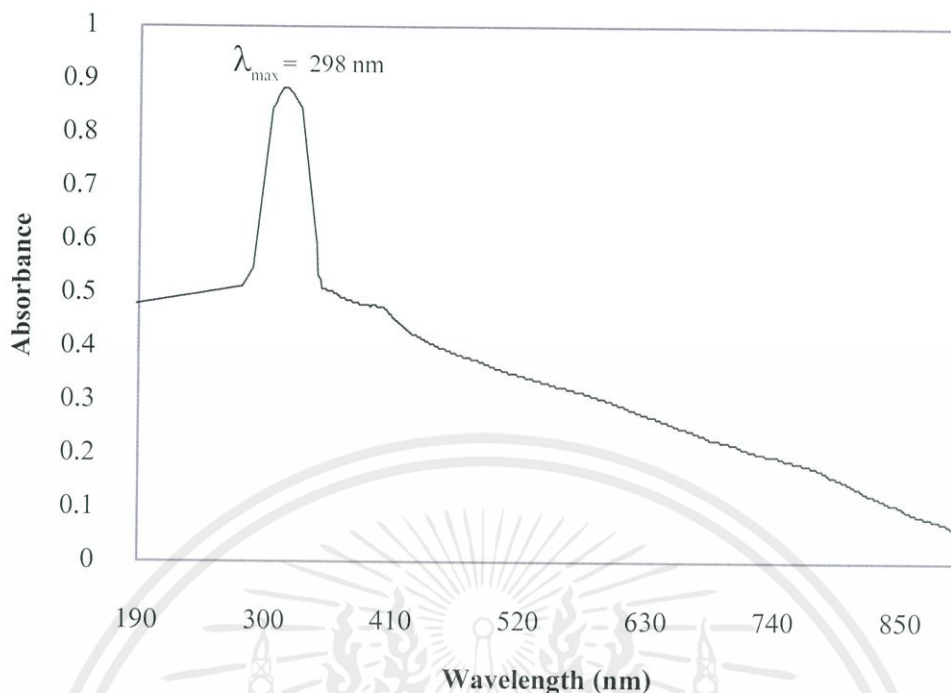
หมายเหตุ \* = สเปกตรัมของอนุภาคนาโนเซอร์โคเนียมออกไซด์ [66] (ดูในภาคผนวก ก4)

เมื่อพิจารณารูปที่ 4.2 จะแสดงลักษณะทางกายภาพของขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิต เซอร์โคเนียมออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีนบนขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ ( $ZrO_2/PANI/FTO$ ) โดยที่องค์ประกอบทุกชนิดบนขั้วไฟฟ้าถูกตรวจพบ โดยขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ (Fluorine doped tin oxide, FTO) ที่นำไปตรวจวัดพิกที่ได้มีลักษณะตรงตามกับข้อมูลมาตรฐาน (Standard data) JCPDS 77-0447 [30] คือ (110), (200), (211), (220), (310) และ (301) ส่วนพอลิอะนิลีนที่เป็นองค์ประกอบอีกชนิดในการเตรียมฟิล์มบางพิกที่ได้มีลักษณะตรงตามกับข้อมูลมาตรฐาน (Standard data) [72] คือ (011), (020) และ (200) พิกของอนุภาคนาโนเซอร์โคเนียมออกไซด์มีลักษณะตรงตามกับข้อมูลมาตรฐาน (Standard data) JCPDS 37-1481 [66] จากสเปกตรัมพิกจะแสดงที่ระนาบ (110), (111), (200), (022), (220), (022), (003), (-311), (-203) และ (-111) ซึ่งเป็นพิกสำคัญที่บ่งบอกว่าเป็นอนุภาคเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มีรูปร่างผลึกแบบโมโนคลินิก (Monoclinic) มีความบริสุทธิ์และความเป็นผลึก

#### 4.1.3 ผลการวิเคราะห์การดูดกลืนแสงด้วยเครื่องอัลตราไวโอเลตและวิซิเบิลสเปกโตรมิเตอร์ (UV-Vis spectrometer)

สำหรับการตรวจสอบการดูดกลืนแสงของอนุภาคนาโนเซอร์โคเนียมออกไซด์ ซึ่งทำเป็นผลึกที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ในช่วงความยาวคลื่น 190 - 900 นาโนเมตร โดยนำอนุภาคนาโนเซอร์โคเนียมออกไซด์ละลายในกรดไนตริกที่ความเข้มข้น 1 โมลาร์ ดังแสดงในรูปที่ 4.3

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.3 แสดงสเปกตรัมค่าการดูดกลืนแสงของอนุภาคเซอร์โคเนียมออกไซด์

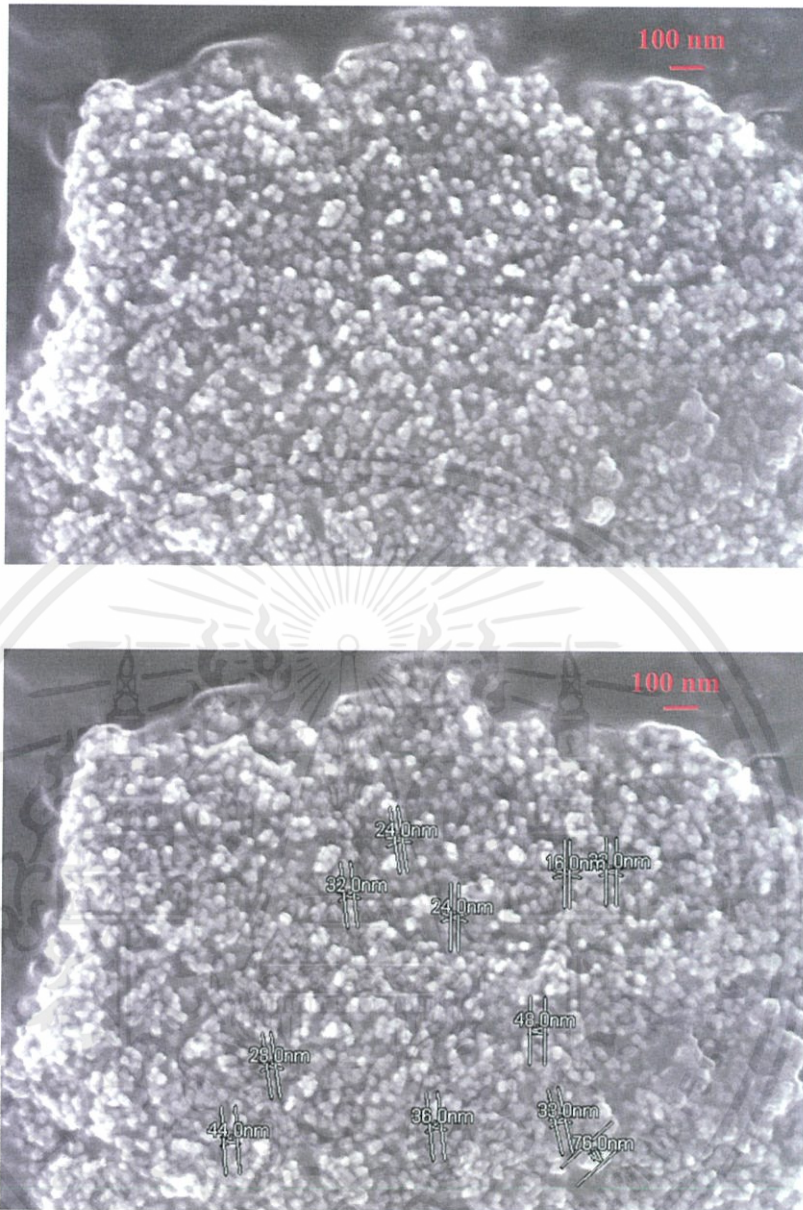
เมื่อพิจารณารูปที่ 4.3 จะเห็นได้ว่าสเปกตรัมที่เกิดขึ้นมีลักษณะเป็นพีกที่แหลม (Sharp peak) โดยเกิดการดูดกลืนแสงมากที่สุดที่ความยาวคลื่น 298 นาโนเมตร [60] ซึ่งแสดงให้เห็นว่าในกระบวนการสังเคราะห์สามารถทำให้เกิดอนุภาคนาโนเซอร์โคเนียมออกไซด์

#### 4.1.4 ผลการวิเคราะห์อนุภาคนาโนเซอร์โคเนียมออกไซด์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนไมโครสโคปแบบส่องกราด (Field emission scanning microscope, FE-SEM)

##### 4.1.4.1 อนุภาคนาโนเซอร์โคเนียมออกไซด์

สำหรับการตรวจสอบลักษณะพื้นผิวของอนุภาคนาโนเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่ได้จากกระบวนการโซลเจล (Sol gel) ซึ่งทำเป็นผลึกที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ที่ความต่างศักย์ 50 กิโลโวลต์ จะพบลักษณะทางกายภาพของอนุภาคนาโนเซอร์โคเนียมออกไซด์ มีลักษณะเกรนเป็นแบบเม็ดกลม เป็นผลึกขนาดเล็กจำนวนมากเรียงตัวกันอย่างหนาแน่น ดังแสดงในรูปที่ 4.4

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.4 ภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนไม่โครสโคปแบบส่องกราด (Field emission scanning microscope, FE-SEM) ที่กำลังขยาย 100,000 เท่า ของอนุภาคนาโนเซอร์โคเนียมออกไซด์

#### 4.1.4.2 ขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตเซอร์โคเนียมออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีนบนขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ ( $ZrO_2/PANI/FTO$ )

สำหรับการตรวจสอบลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางนาโนคอมโพสิตเซอร์โคเนียมออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีนบนขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ ( $ZrO_2/PANI/FTO$ ) ซึ่งเตรียมจากเอกสารนี้ เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาค้นคว้า โดยอนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามให้คัดลอกเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้ กระบวนการทางเคมีไฟฟ้า โดยใช้กรดไนตริกเป็นสารละลายในการเจือกับอะนิลีนที่ความเข้มข้น

0.1 โมลาร์ โดยให้ศักย์ไฟฟ้าในช่วง -0.3 ถึง 0.9 โวลต์ ด้วยอัตราการสแกน (Scan rate) 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ดังแสดงในรูปที่ 4.5 ก. และ ข. จากผลการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนไมโครสโคปแบบส่องกราด (Field emission scanning microscope, FE-SEM) ที่ความต่างศักย์ 50 กิโลโวลต์จะพบว่ารูปที่ 4.5 ก. เป็นขั้วไฟฟ้า FTO ที่มีลักษณะเป็นผลึกที่มีขนาดใหญ่และรูปที่ 4.5 ข. เป็นขั้วไฟฟ้า  $ZrO_2/PANI/FTO$  ที่มีฟิล์มบางพอลิอะนิลีนบน FTO และมีอนุภาคนาโนเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่มีลักษณะเกรนเป็นแบบเม็ดกลม มีขนาดทั้งเล็กและใหญ่ปนกันไปแทรกตัวไปทั่วพื้นผิวของ PANI ซึ่งเป็นส่วนสำคัญที่ทำให้ขั้วไฟฟ้าที่ปรับปรุงขึ้นมีประสิทธิภาพในการตรวจวัดที่ดี



รูปที่ 4.5 ภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนไมโครสโคปแบบส่องกราด (Field emission scanning microscope, FE-SEM) ที่กำลังขยาย 100,000 เท่า

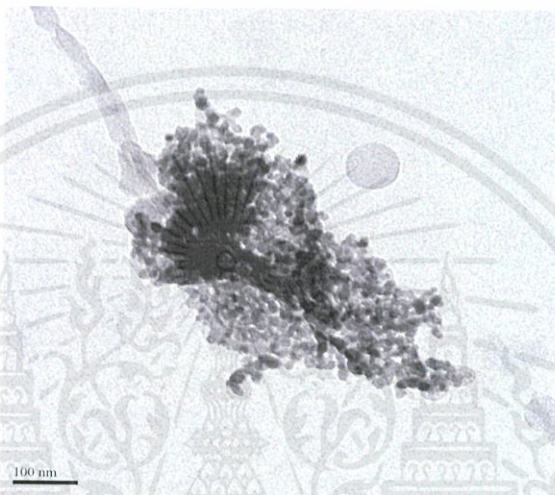
ก. ขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ (Fluorine doped tin oxide, FTO)

ข. ฟิล์มบางนาโนคอมโพสิตเซอร์โคเนียมออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีน ( $ZrO_2/PANI/FTO$ )

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับภายในงานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

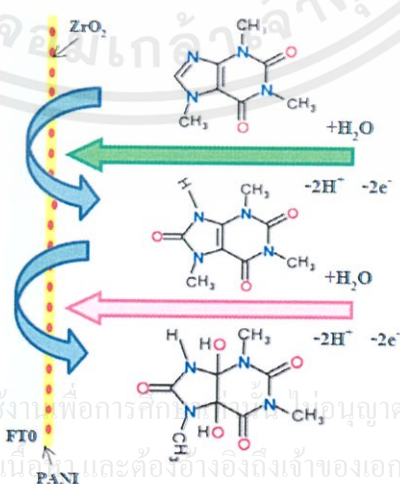
#### 4.1.5 ผลจากการวิเคราะห์ลักษณะอนุภาคนาโนเซอร์โคเนียมออกไซด์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope, TEM)

สำหรับการตรวจสอบลักษณะพื้นผิวของอนุภาคนาโนเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่ได้จากกระบวนการโซลเจล (Sol gel) ซึ่งทำเป็นผลึกที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ลักษณะเกรนเป็นแบบเม็ดกลม เป็นผลึกขนาดเล็กจำนวนมากเรียงตัวกัน มีขนาดเล็กกว่า 20 นาโนเมตรดังแสดงในรูปที่ 4.6



รูปที่ 4.6 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope, TEM) ของอนุภาคนาโนเซอร์โคเนียมออกไซด์

#### 4.2 ผลการเตรียมขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตชนิดเซอร์โคเนียมออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีนบนขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ ( $ZrO_2/PANI/FTO$ ) ด้วยวิธีไซคลิกโวลแทมเมทรี (Cyclic voltammetry)

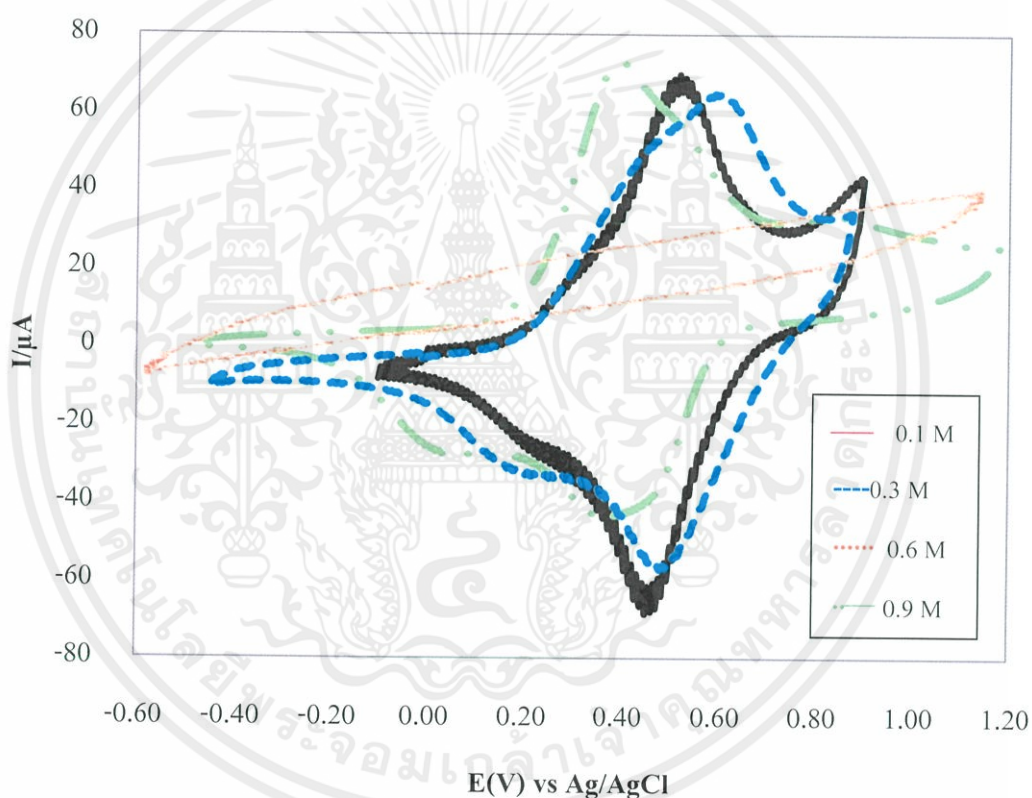


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาค้นคว้าในอนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 4.7 แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาเฟอีน

#### 4.2.1 ผลการศึกษาความเข้มข้นของสารละลายอะนิลีนโดยวิธีไซคลิกโวลแทมเมตรี (Cyclic voltammetry)

การศึกษาความเข้มข้นของอะนิลีนที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิต เซอร์โคเนียมออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีนบนขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ ( $ZrO_2/PANI/FTO$ ) โดยเตรียมอะนิลีนที่มีความเข้มข้น 0.1, 0.3, 0.6 และ 0.9 โมลาร์ผสมกับกรดไนตริกที่มีความเข้มข้น 1 โมลาร์ ความเข้มข้นของอะนิลีนที่เหมาะสม คือ 0.1 โมลาร์ซึ่งพิกที่ได้มีลักษณะการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation) และรีดักชัน (Reduction) ดังแสดงในรูปที่ 4.8



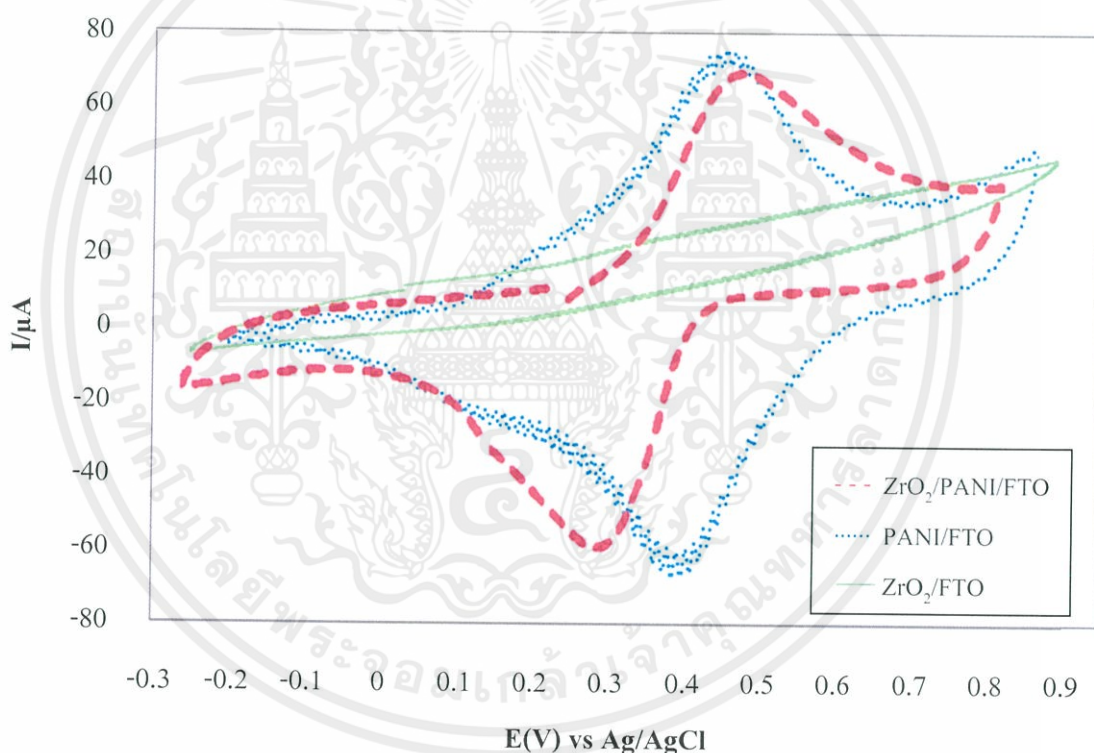
รูปที่ 4.8 แสดงไซคลิกโวลแทมโมแกรมของอะนิลีนเข้มข้น 0.1, 0.3, 0.6 และ 0.9 โมลาร์ ผสมกับกรดไนตริกเข้มข้น 1 โมลาร์

เมื่อพิจารณารูปที่ 4.8 ไซคลิกโวลแทมโมแกรม (Cyclic voltammogram) ของปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน (Polymerization) ของอะนิลีนและกรดไนตริกที่ความเข้มข้น 1 โมลาร์จะเกิดขึ้นในช่วงศักย์ไฟฟ้า -0.3 ถึง 0.9 โวลต์ และเกิดพิกแอโนดิก (Anodic) ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.50 โวลต์ และพิกแคโทดิก (Cathodic) ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.47 โวลต์ ดังนั้นจึงใช้ความเข้มข้นของอะนิลีนที่ 0.1 โมลาร์ใน

การเตรียมขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตเซอร์โคเนียมออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีนบนขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ ( $ZrO_2/PANI/FTO$ )

#### 4.2.2 ผลการศึกษาการเตรียมขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตเซอร์โคเนียมออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีนบนขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ ( $ZrO_2/PANI/FTO$ ) โดยวิธีไซคลิกโวลแทมเมทรี (Cyclic voltammetry)

สำหรับการศึกษาวิธีในการเตรียมฟิล์มบางบนขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ (Fluorine doped tin oxide, FTO) โดยใช้อะนิลีนที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ผสมกับกรดไนตริกที่ความเข้มข้น 1 โมลาร์ โดยมีอนุภาคนาโนเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ผสมอยู่

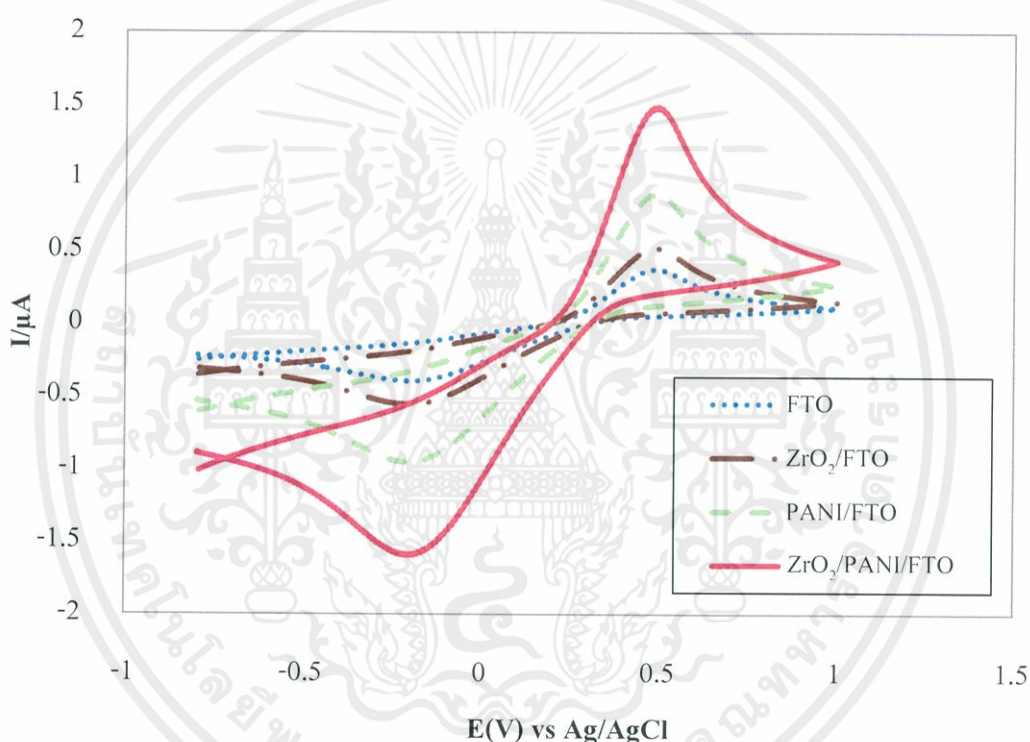


รูปที่ 4.9 แสดงไซคลิกโวลแทมโมแกรมของการเตรียมขั้วไฟฟ้า  $ZrO_2/PANI/FTO$ ,  $PANI/FTO$  และ  $ZrO_2/FTO$

เมื่อพิจารณารูปที่ 4.9 ขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ (Fluorine-doped tin oxide, FTO) ที่ใช้เป็นฐานรองรับ (Substrate) ในการเตรียมขั้วไฟฟ้าสำหรับตรวจวัดคาเฟอีน โดยใช้พอลิอะนิลีน กรดไนตริกและอนุภาคนาโนเซอร์โคเนียมออกไซด์จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Anodic) ที่ศักย์ไฟฟ้า

ประมาณ 0.50 โวลต์ และฟีกแคโทดิก (Cathodic) ที่ศักย์ไฟฟ้าประมาณ 0.28 โวลต์ ส่วนขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากพอลิอะนิลีนและกรดไนตริกจะเกิดฟีกแอนอดิก (Anodic) ที่ศักย์ไฟฟ้าประมาณ 0.49 โวลต์ และฟีกแคโทดิก (Cathodic) ที่ศักย์ไฟฟ้าประมาณ 0.40 โวลต์ และที่เตรียมด้วยกรดไนตริกและอนุภาคนาโนเซอร์โคเนียมออกไซด์จะเกิดปฏิกิริยาที่ไม่สมบูรณ์จึงทำให้เห็นฟีกไม่ชัดเจน แต่ในงานวิจัยนี้เราต้องการเพิ่มประสิทธิภาพของขั้วไฟฟ้าด้วยโลหะออกไซด์ ดังนั้น จึงเตรียมโดยใช้อนุภาคนาโนเซอร์โคเนียมออกไซด์ในพอลิอะนิลีนที่ทำการโด๊ป (Dope) ด้วยกรดไนตริกที่ความเข้มข้น 1 โมลาร์ ซึ่งเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ (Redox) ได้ดี

#### 4.2.2.1 ผลการศึกษาประสิทธิภาพขั้วไฟฟ้าด้วยสารละลายเฮกซะไซยาโนเฟอร์เรด ( $K_3Fe(CN)_6$ )



รูปที่ 4.10 แสดงไซคลิกโวลแทมโมแกรมของการตรวจวัดสารละลายเฮกซะไซยาโนเฟอร์เรด ( $K_3Fe(CN)_6$ ) ที่ความเข้มข้น 10 มิลลิโมลาร์ โดยใช้ขั้วไฟฟ้า FTO,  $ZrO_2/FTO$ , PANI/FTO และ  $ZrO_2/PANI/FTO$

เมื่อพิจารณารูปที่ 4.10 แสดงการตรวจวัดสารละลายเฮกซะไซยาโนเฟอร์เรด ( $K_3Fe(CN)_6$ ) ด้วยขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตเซอร์โคเนียมออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีนบนขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ ( $ZrO_2/PANI/FTO$ ) จะเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ (Redox) ได้อย่างสมบูรณ์และให้ค่ากระแสที่สูงกว่าขั้วไฟฟ้าที่ทำการปรับปรุงด้วยพอลิอะนิลีน (PANI/FTO) ปรับปรุงด้วยนาโนเซอร์โคเนียมออกไซด์ ( $ZrO_2/FTO$ ) และขั้วไฟฟ้าที่ไม่ได้ทำการปรับปรุง (FTO) โดยพบว่า เซอร์โคเนียมออกไซด์มีค่าการนำไฟฟ้าที่สูงกว่าพอลิอะนิลีนเนื่องมาจากธรรมชาติของ

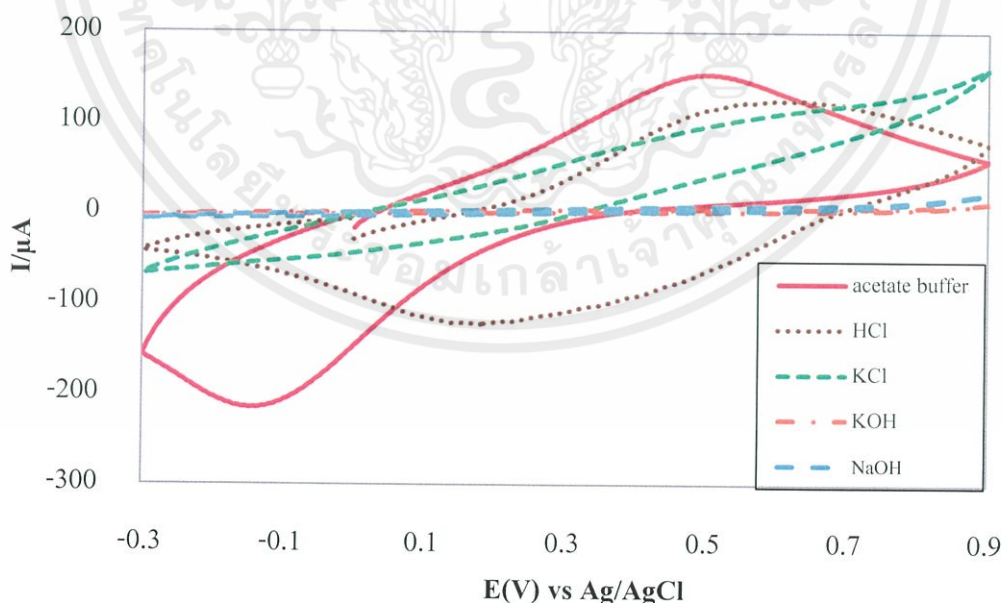
เซอร์โคเนียมที่นำไฟฟ้ารวมทั้งอนุภาคที่มีขนาดเป็นนาโน แต่พอลิอะนิลีนจะมีพื้นผิวที่มากทำให้ค่ากระแสที่ได้สูงกว่า จึงนำทั้งสองส่วนนี้ไปใช้ในการปรับปรุงขั้วไฟฟ้า

สรุปผลจากการปรับปรุงขั้วไฟฟ้าด้วยวิธีต่างๆ แสดงให้เห็นว่าการปรับปรุงขั้วไฟฟ้าด้วยนาโนคอมโพสิตเซอร์โคเนียมออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีนบนขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ ( $ZrO_2/PANI/FTO$ ) มีประสิทธิภาพในการตรวจวัดที่ดี เนื่องจากอนุภาคนาโนเซอร์โคเนียมออกไซด์ช่วยให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation) และรีดักชัน (Reduction) กับสารที่ตรวจวัดได้ดี โดยพอลิอะนิลีนที่เกิดขึ้นจะทำให้มีค่าการนำไฟฟ้าที่สูงขึ้นและให้อนุภาคนาโนเซอร์โคเนียมออกไซด์แทรกตัวอยู่ในพอลิอะนิลีนทำให้เกิดการยึดเกาะได้ดีและมีความเสถียร

#### 4.2.3 ผลศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการตรวจวัดคาเฟอีนโดยวิธีไซคลิกโวลแทมเมทรี (Cyclic voltammetry)

##### 4.2.3.1 ศึกษาสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) ที่เหมาะสม

จากผลการศึกษาสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่เหมาะสมสำหรับการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานคาเฟอีนที่ความเข้มข้น 0.1 มิลลิโมลาร์ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ชนิดต่างๆ ที่ความเข้มข้น 1 โมลาร์ โดยขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตเซอร์โคเนียมออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีนบนขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ ( $ZrO_2/PANI/FTO$ ) ที่เตรียมขึ้นเป็นขั้วทำงาน (Working electrode) ขั้วซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์เป็นขั้วอ้างอิง (Reference electrode) และขั้วแพลตินัมเป็นขั้วช่วย (Counter electrode) โดยวิธีไซคลิกโวลแทมเมทรี ที่ศักย์ไฟฟ้า -0.3 ถึง 0.9 โวลต์ ด้วยอัตราการสแกน (Scan rate) 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ผลที่ได้แสดงไซคลิกโวลแทมโมแกรมดังรูปที่ 4.11

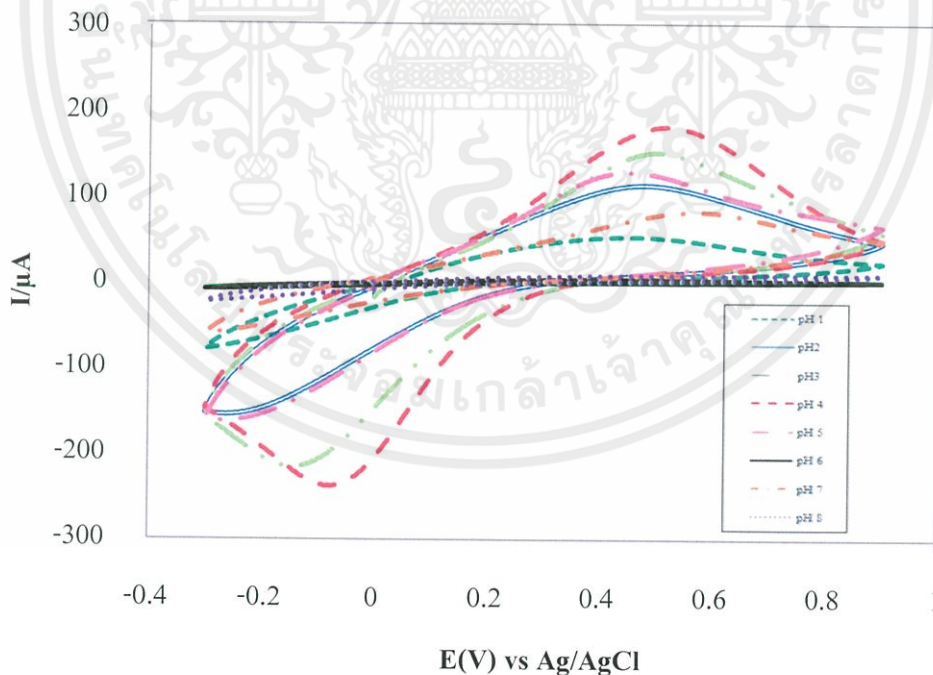


รูปที่ 4.11 แสดงไซคลิกโวลแทมโมแกรมของการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานคาเฟอีนที่ความเข้มข้น 0.1 มิลลิโมลาร์ ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ชนิดต่างๆ

เมื่อพิจารณาโวลแทมโมแกรมแสดงให้เห็นว่าเมื่อใช้สารละลายอะซิเตทบัฟเฟอร์ พีเอช 4 ที่ความเข้มข้น 1 โมลาร์เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ในการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานคาเฟอีนที่ความเข้มข้น 0.1 มิลลิโมลาร์ พบว่าสารละลายอะซิเตทบัฟเฟอร์จะเกิดฟิสิกออกซิเดชัน (Oxidation) ได้ชัดเจนมากที่สุด ดังนั้นสำหรับการตรวจวัดหาปริมาณคาเฟอีนโดยใช้ขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตเซอร์โคเนียมออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีนบนขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ ( $ZrO_2/PANI/FTO$ ) จะใช้อะซิเตทบัฟเฟอร์เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์

#### 4.2.3.2 ผลการศึกษาค่าพีเอช (pH) ที่เหมาะสม

จากผลการศึกษาค่าพีเอชของสารละลายอะซิเตทบัฟเฟอร์ที่เหมาะสมสำหรับการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานคาเฟอีนที่ความเข้มข้น 0.1 มิลลิโมลาร์ในสารละลายอะซิเตทบัฟเฟอร์ พีเอช 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0 และ 8.0 โดยใช้ขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตเซอร์โคเนียมออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีนบนขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ ( $ZrO_2/PANI/FTO$ ) เป็นขั้วทำงาน (Working electrode) ขั้วซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์เป็นขั้วอ้างอิง (Reference electrode) และขั้วแพลตินัมเป็นขั้วช่วย (Counter electrode) โดยวิธีไซคลิกโวลแทมเมทรี (Cyclic voltammetry) ที่ศักย์ไฟฟ้า -0.3 ถึง 0.9 โวลต์ ด้วยอัตราการสแกน (Scan rate) 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ผลที่ได้แสดงไซคลิกโวลแทมโมแกรม (Cyclic voltammogram) ดังรูปที่ 4.12 เมื่อนำค่ากระแสมาพลอตกับค่าพีเอชจะได้ผลดังรูป 4.13



รูปที่ 4.12 แสดงไซคลิกโวลแทมโมแกรมของการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานคาเฟอีนที่เข้มข้น

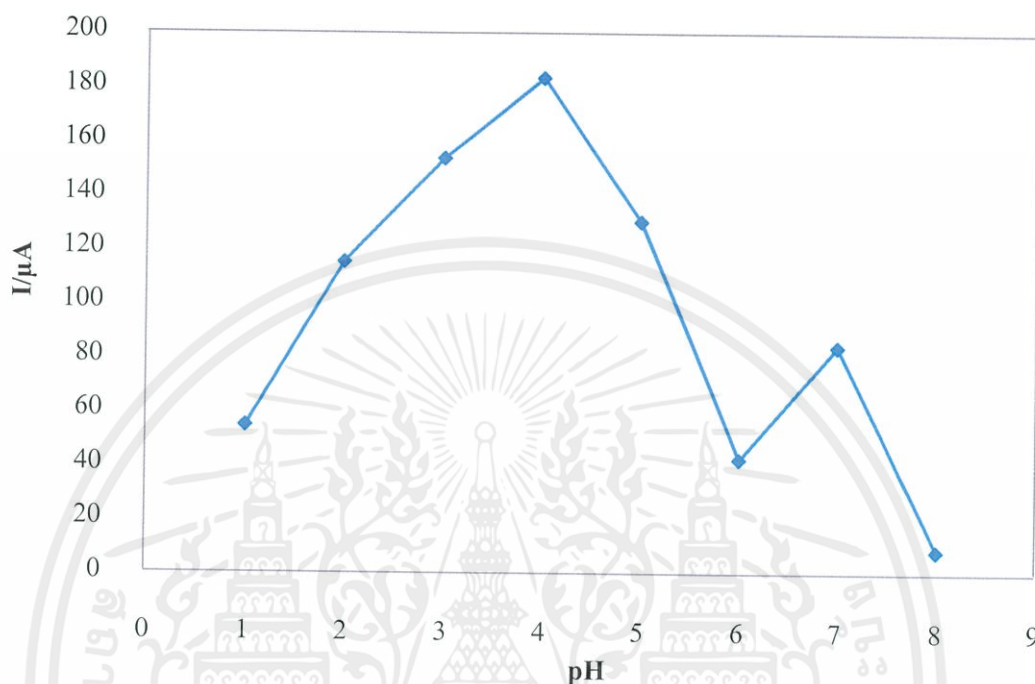
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

1 มิลลิโมลาร์ ในสารละลายอะซิเตทบัฟเฟอร์ที่พีเอชต่างๆ

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น ผู้จัดทำมิให้คำปรึกษาแนะนำ และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อพิจารณา โวลแทมโมแกรม (Cyclic voltammogram) แสดงให้เห็นว่าสารละลายอะซิเตทบัฟเฟอร์ พีเอช 4 ที่ความเข้มข้น 1 โมลาร์ ที่ใช้เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ในการตรวจวัดสาร

ละลายมาตรฐานคาเฟอีนที่ความเข้มข้น 0.1 มิลลิโมลาร์ พบว่าเกิดฟิสิกแอโนดิก (Anodic) (ปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation)) ได้ดี ดังนั้น สำหรับการตรวจวัดหาปริมาณคาเฟอีนโดยใช้ขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตเซอร์โคเนียมออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีนบนขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ ( $ZrO_2/PANI/FTO$ ) พีเอชของสารละลายอะซิเตทบัฟเฟอร์ที่เหมาะสม คือ พีเอช 4



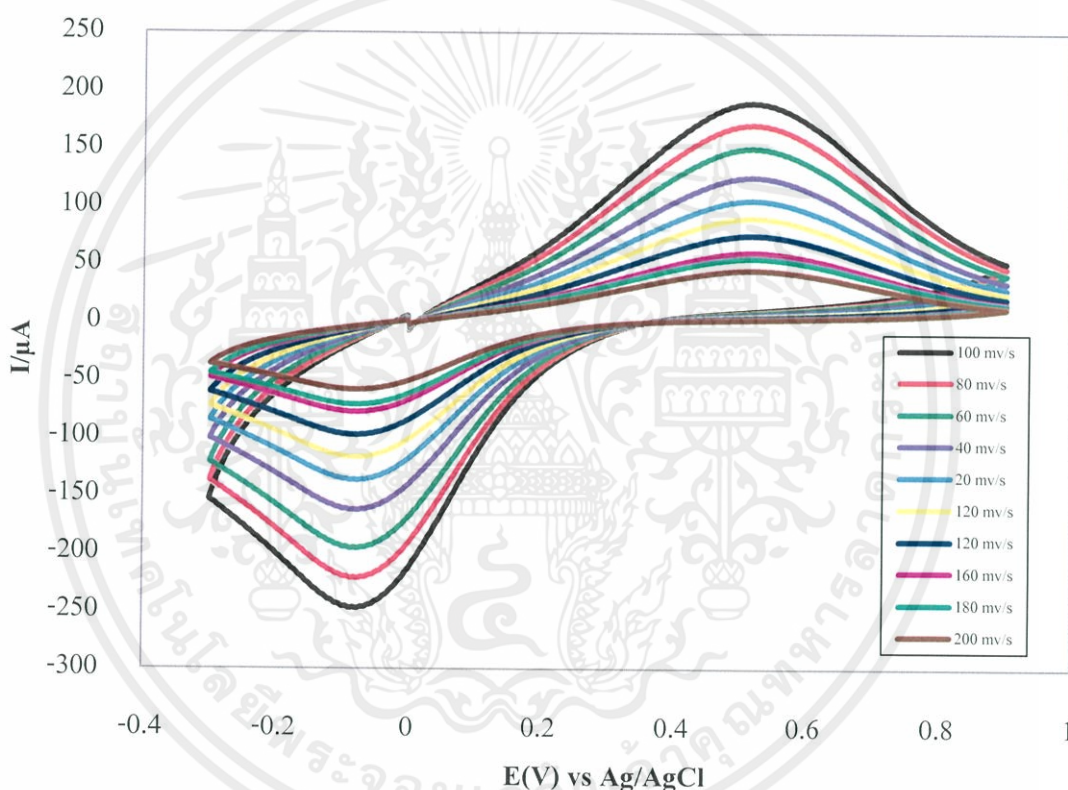
รูปที่ 4.13 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับค่าพีเอชที่ 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0 และ 8.0 ของการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานคาเฟอีนที่เข้มข้น 0.1 มิลลิโมลาร์

เมื่อพิจารณากราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับค่าพีเอชต่างๆ ค่ากระแสที่ได้จะมีค่าแตกต่างกัน พบว่าเมื่อใช้เตรียมสารมาตรฐานคาเฟอีนในสารละลายอะซิเตทบัฟเฟอร์ที่ความเข้มข้น 0.1 มิลลิโมลาร์ ที่พีเอช 1-3 เกิดการละลายของสารมาตรฐานคาเฟอีนแต่จะเกิดฟิสิกแอโนดิก (Anodic) และแคโทดิก (Cathodic) ที่ไม่ชัดเจนแสดงถึงการเกิดปฏิกิริยาไม่สมบูรณ์ และที่พีเอช 5-8 เกิดการละลายของสารมาตรฐานคาเฟอีนได้น้อยแต่ที่พีเอช 4 เกิดการละลายของสารมาตรฐานคาเฟอีนได้ดี ปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation) และรีดักชัน (Reduction) เกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์และได้ค่ากระแสที่สูงดังนั้น สำหรับการตรวจวัดหาปริมาณคาเฟอีนโดยใช้ขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตเซอร์โคเนียมออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีนบนขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ ( $ZrO_2/PANI/FTO$ ) จะใช้อะซิเตทบัฟเฟอร์พีเอช 4 เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 4.2.3.3 ผลการศึกษาอัตราการสแกน (Scan rate) ที่เหมาะสม

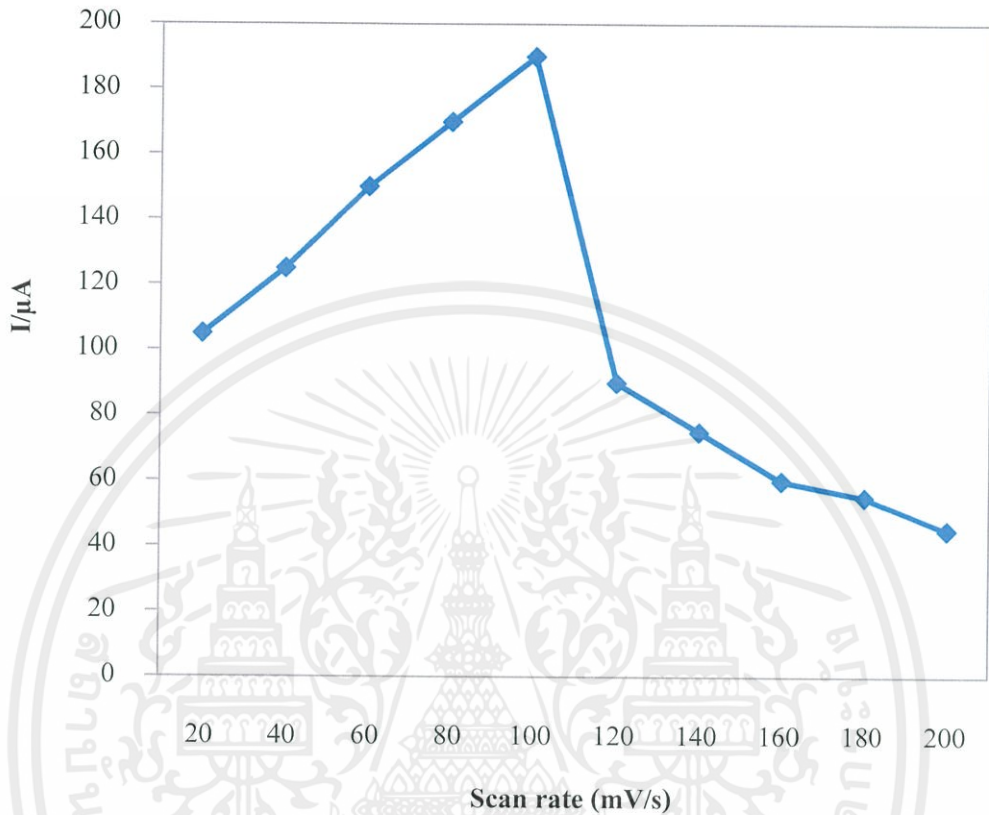
จากผลการศึกษาอัตราการสแกน (Scan rate) ที่เหมาะสมสำหรับการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานคาเฟอีนที่ความเข้มข้น 0.1 มิลลิโมลาร์ในสารละลายอะซิเตท พีเอช 4 ที่ความเข้มข้น 1 โมลาร์ โดยใช้ขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตเซอร์โคเนียมออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีนบนขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ ( $ZrO_2/PANI/FTO$ ) ที่เตรียมขึ้นเป็นขั้วทำงาน (Working electrode) ขั้วซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์เป็นขั้วอ้างอิง (Reference electrode) และขั้วแพลตินัมเป็นขั้วช่วย (Counter electrode) โดยวิธีไซคลิกโวลแทมเมทรี (Cyclic voltammetry) ที่ศักย์ไฟฟ้า -0.3 ถึง 0.9 โวลต์ ด้วยอัตราการสแกน (Scan rate) 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180 และ 200 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ดังแสดงในรูปที่ 4.14



รูปที่ 4.14 แสดงไซคลิกโวลแทมโมแกรมของการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานคาเฟอีนที่เข้มข้น 0.1 มิลลิโมลาร์ ที่อัตราการสแกน (Scan rate) ต่างๆ

จากการทดลองพบว่าเมื่อใช้อัตราการสแกน (Scan rate) ที่ 20-80 มิลลิโวลต์ต่อวินาทีในการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานคาเฟอีนที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ การตรวจวัดจะใช้เวลานาน แต่ที่อัตราการสแกน 120-200 มิลลิโวลต์ต่อวินาที การตรวจวัดจะเป็นไปอย่างรวดเร็วแต่ความละเอียดในการตรวจวัดจะต่ำ ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้ปรับปรุงขั้วไฟฟ้าเพื่อใช้เป็นเซนเซอร์ (Sensor) ในการตรวจวัดคาเฟอีนที่ใช้เวลาในการตรวจวัดที่สั้นและผลที่ได้ต้องมีความถูกต้อง ดังนั้น ในการเตรียมขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตเซอร์โคเนียมร่วมกับพอลิอะนิลีนบนขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์

(ZrO<sub>2</sub>/PANI/FTO) จึงใช้อัตราการสแกน (Scan rate) ที่ 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ซึ่งใช้เวลาในการตรวจวัดที่เร็วมีความละเอียดในการตรวจวัดและให้กระแสที่สูงซึ่งจะครอบคลุมกระแสของตัวอย่างที่จะทำการตรวจวัด



รูปที่ 4.15 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับอัตราการสแกน 20-200 มิลลิโวลต์ต่อวินาทีของการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานคาเฟอีนที่เข้มข้น 1 มิลลิโมลาร์

เมื่อพิจารณากราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับอัตราการสแกน (Scan rate) พบว่าที่อัตราการสแกน 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาทีมีกระแสสูงสุดและครอบคลุมกระแสของตัวอย่างที่ทำการตรวจวัด ดังนั้น จึงใช้อัตราการสแกนนี้ตลอดการทดลอง

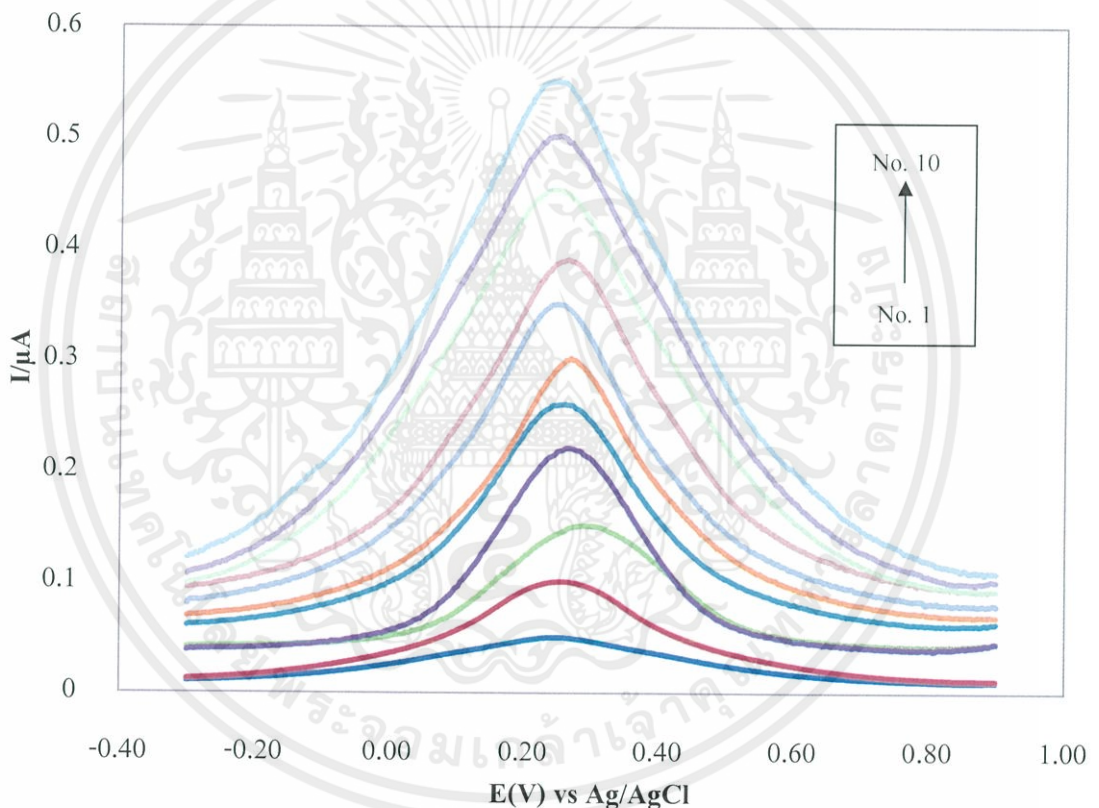
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 4.3 ผลการตรวจวัดคาเฟอีนโดยวิธีสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี (Square wave voltammetry)

#### 4.3.1 ผลการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานคาเฟอีน

##### 4.3.1.1 ตรวจวัดโดยใช้ขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ (Fluorine doped tin oxide, FTO)

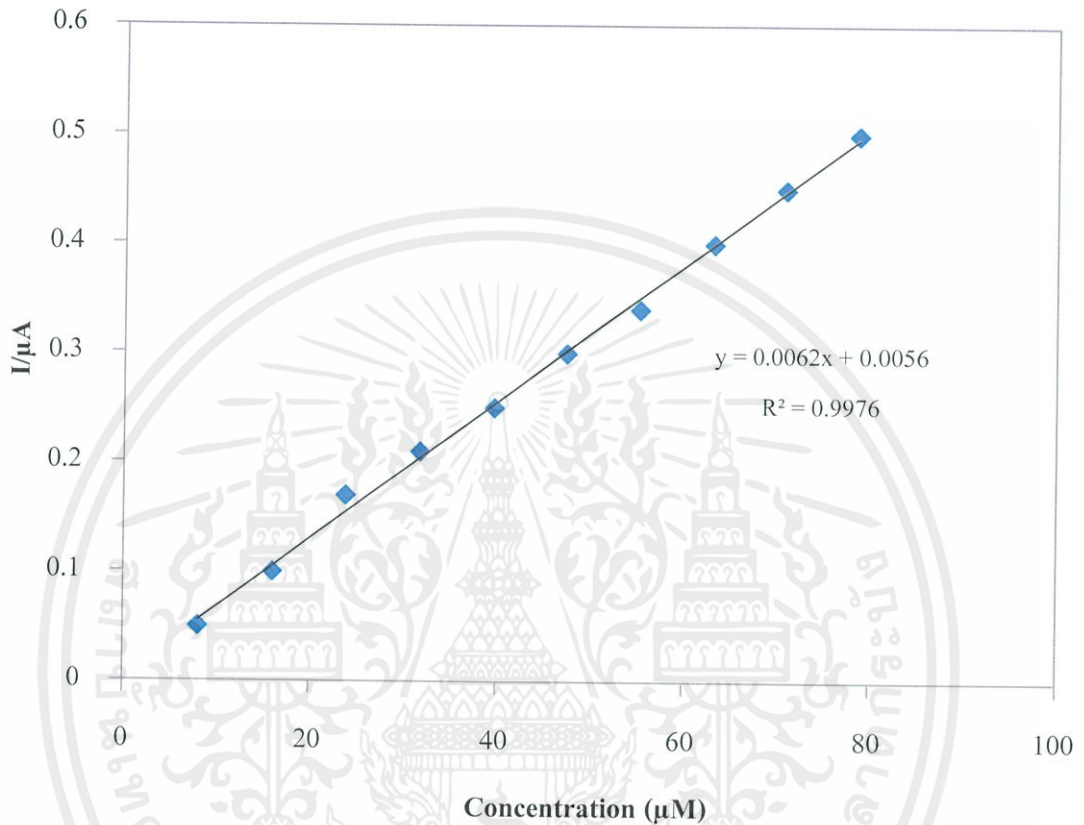
ผลการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานคาเฟอีนที่ความเข้มข้น 5 มิลลิโมลาร์ ที่เติมลงในสารละลายอะซิเตทบัฟเฟอร์ พีเอช 4 ครั้งละ 40 ไมโครลิตร จำนวน 10 ครั้งในช่วงศักย์ไฟฟ้า -0.3 ถึง 0.9 โวลต์และที่ศักย์ไฟฟ้าที่ตั้งไว้ (Set potential) 0.50 โวลต์ ผลที่ได้แสดงดังรูปที่ 4.16



รูปที่ 4.16 แสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานคาเฟอีนที่ความเข้มข้น 5 มิลลิโมลาร์ ที่เติมลงในสารละลายอะซิเตทบัฟเฟอร์ พีเอช 4 ปริมาตร 25 มิลลิลิตร ครั้งละ 40 ไมโครลิตร จำนวน 10 ครั้ง ที่ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้า FTO

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
 เมื่อพิจารณาจากสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรม (Square wave voltammogram) แสดงการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานคาเฟอีนที่ความเข้มข้น 5 มิลลิโมลาร์ ที่เติมลงไปในแต่ละครั้งจะเกิดฟิสิกแอโนดิก (Anodic) (เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation)) ของคาเฟอีนกับขั้วไฟฟ้า ทำให้ตรวจพบ

คาเฟอีนที่ศักย์ไฟฟ้าประมาณ 0.3 โวลต์ [62] และเนื่องจากเป็นขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ (Fluorine doped tin oxide, FTO) ซึ่งไม่ได้มีการปรับปรุง ทำให้โวลแทมโมแกรมที่ตรวจวัดได้จะมีลักษณะที่ซ้อนทับกันและระยะห่างแต่ละความเข้มข้นไม่สม่ำเสมอ

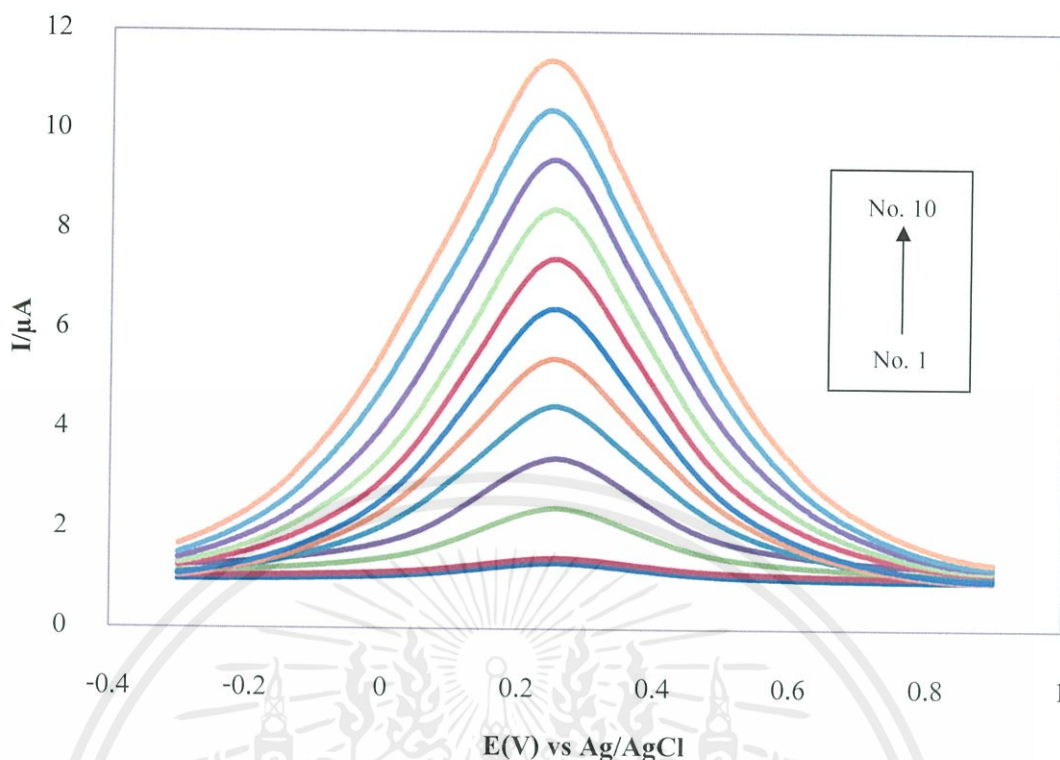


รูปที่ 4.17 กราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นและกระแสของการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานคาเฟอีนที่ความเข้มข้น 7.987, 15.949, 23.885, 31.797, 39.683, 47.544, 55.380, 63.191, 70.978 และ 78.74 ไมโครโมลาร์ ที่ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้า FTO

เมื่อพิจารณากราฟมาตรฐานระหว่างความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานคาเฟอีนและค่ากระแสที่ได้ พบว่าค่ากระแสที่ได้จากการตรวจวัดในแต่ละครั้งไม่อยู่บนเส้นตรง เกิดการเบี่ยงเบน

4.3.1.2 ตรวจวัดโดยใช้ขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตเซอร์โคเนียมออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีนบนขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ ( $ZrO_2/PANI/FTO$ )

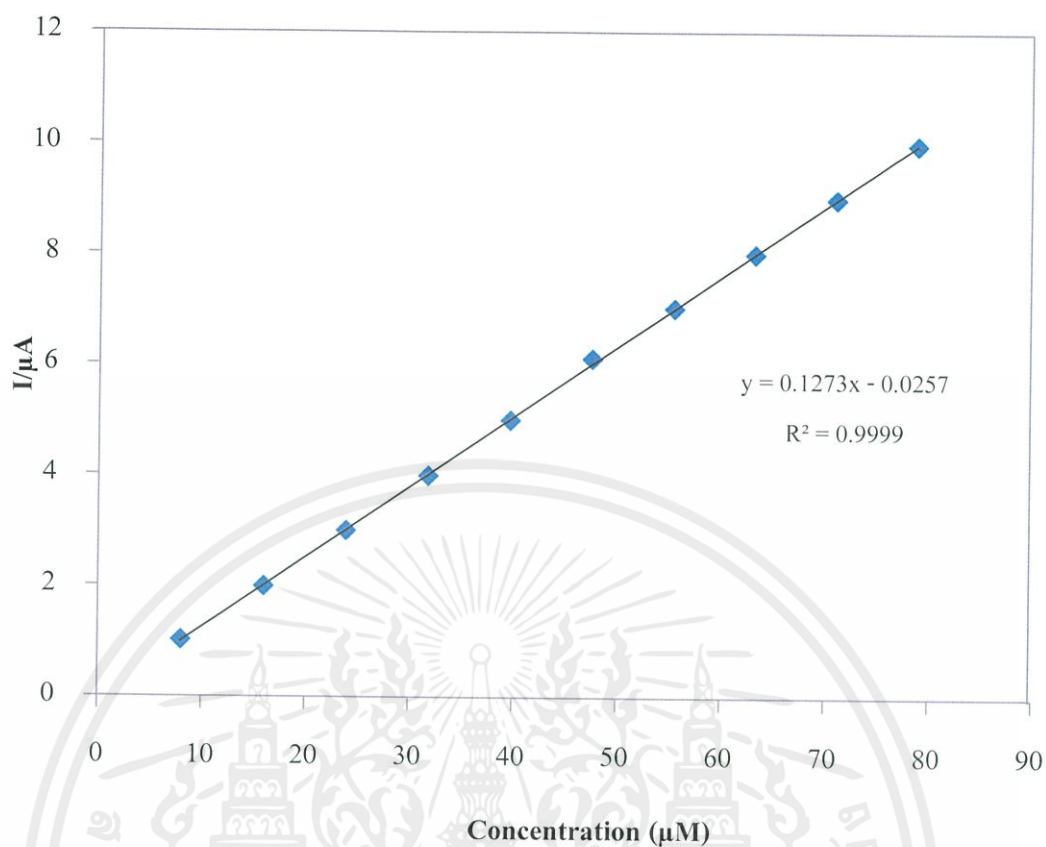
ผลการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานคาเฟอีนที่ความเข้มข้น 5 มิลลิโมลาร์ที่เติมลงในสารละลายอะซิเตทบัฟเฟอร์พีเอช 4 ครั้งละ 40 ไมโครลิตร จำนวน 10 ครั้ง ในช่วงศักย์ไฟฟ้า -0.3 ถึง 0.9 โวลต์และที่ศักย์ไฟฟ้าที่ตั้งไว้ (Set potential) 0.50 โวลต์ ผลที่ได้แสดงดังรูปที่ 4.18



รูปที่ 4.18 แสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานคาเฟอีนที่ความเข้มข้น 5 มิลลิโมลาร์ ที่เติมลงในสารละลายอะซิเตทบัฟเฟอร์ พีเอช 4 ปริมาตร 25 มิลลิลิตร ครั้งละ 40 ไมโครลิตร จำนวน 10 ครั้ง ที่ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้า  $ZrO_2/PANI/FTO$

เมื่อพิจารณาสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรม (Square wave voltammogram) แสดงการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานคาเฟอีนที่ความเข้มข้น 5 มิลลิโมลาร์ ที่เติมลงไปในแต่ละครั้งจะเกิดฟลักแอโนดิก (Anodic) (เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation)) ของคาเฟอีนกับขั้วไฟฟ้า ทำให้ตรวจพบคาเฟอีนที่ศักย์ไฟฟ้าประมาณ 0.3 โวลต์ ซึ่งสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรม (Square wave voltammogram) ที่ได้เรียงซ้อนกันอย่างเป็นระเบียบ โดยระยะห่างของค่ากระแสที่ตรวจวัดได้ในแต่ละครั้งจะสัมพันธ์กับความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานคาเฟอีนที่เพิ่มขึ้นเรื่อยๆ และกระแสที่วัดได้โดยใช้ขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตเซอร์โคเนียมออกไซด์ร่วมกับฟลูออรีนไดนาบนขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ ( $ZrO_2/PANI/FTO$ ) มีค่าสูงกว่าที่ตรวจวัดโดยใช้ขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ (Fluorine dope tin oxide, FTO)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

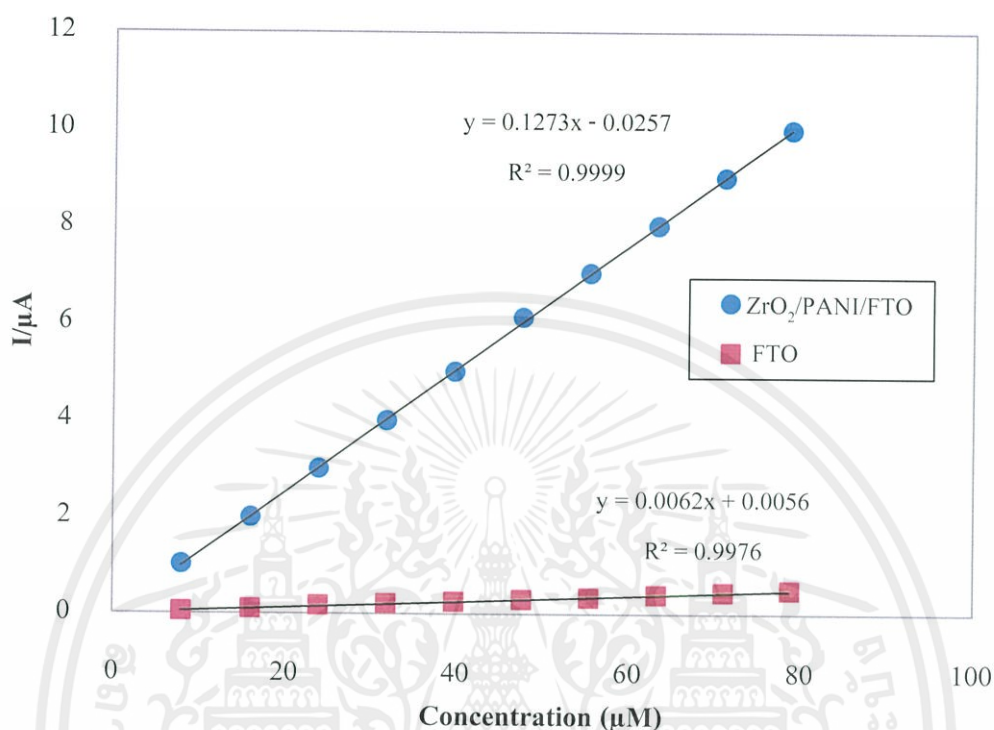


รูปที่ 4.19 กราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นและกระแส ของการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานคาเฟอีนที่ความเข้มข้น 7.987, 15.949, 23.885, 31.797, 39.683, 47.544, 55.380, 63.191, 70.978 และ 78.74 ไมโครโมลาร์ที่ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้า  $ZrO_2/PANI/FTO$

เมื่อพิจารณากราฟมาตรฐานระหว่างความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานคาเฟอีนและค่ากระแสที่ได้พบว่าค่ากระแสที่ได้จากการตรวจวัดในแต่ละครั้งมีสัมพันธ์กันอย่างเป็นเส้นตรง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.3.1.3 การเปรียบเทียบประสิทธิภาพของขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตเซอร์โคเนียมออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีนบนขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ ( $ZrO_2/PANI/FTO$ ) และขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ (FTO)



รูปที่ 4.20 กราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นและกระแสของการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานคาเฟอีนที่ความเข้มข้น 7.987, 15.949, 23.885, 31.797, 39.683, 47.544, 55.380, 63.191, 70.978 และ 78.74 ไมโครโมลาร์ที่ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้า  $ZrO_2/PANI/FTO$  และขั้วไฟฟ้า FTO

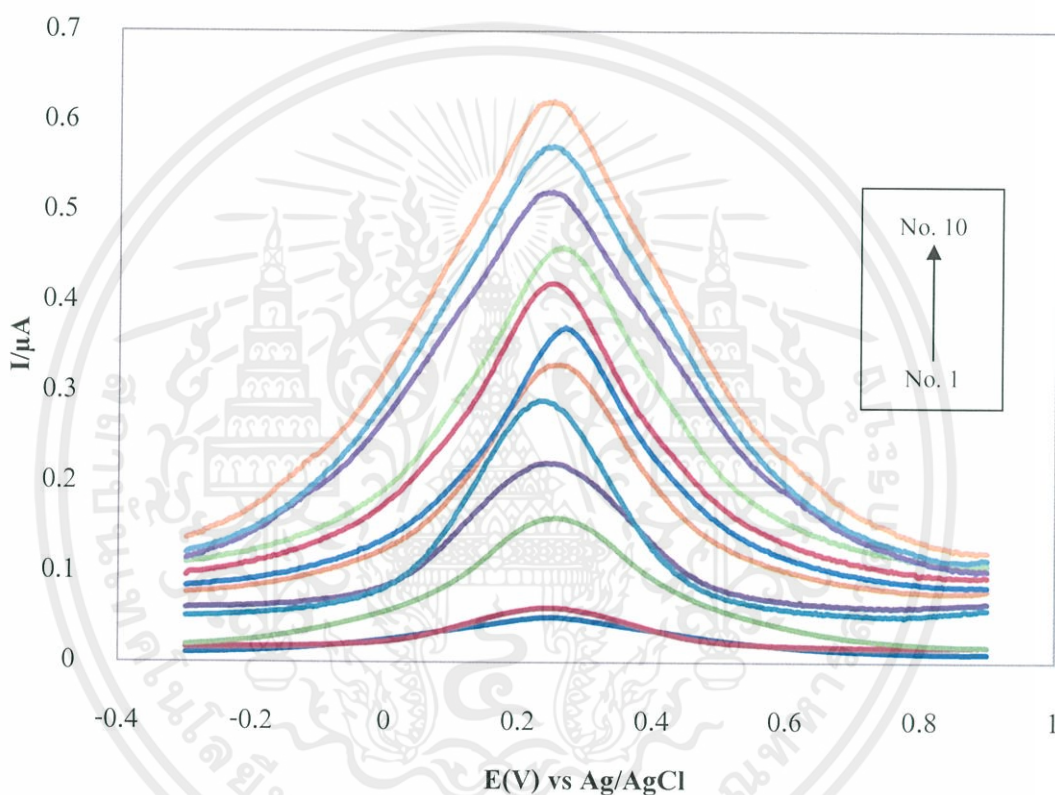
เมื่อพิจารณากราฟแสดงความสัมพันธ์การตรวจวัดสารละลายมาตรฐานคาเฟอีนที่ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตเซอร์โคเนียมออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีนบนขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ ( $ZrO_2/PANI/FTO$ ) มีความไว (Sensitivity) ในการตรวจวัดที่สูงกว่าประมาณ 20 เท่า และค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ ( $R^2$ ) มีค่าสูงกว่าเมื่อเทียบกับขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ (Fluorine doped tin oxide, FTO)

จากผลการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานคาเฟอีนด้วยขั้วไฟฟ้า FTO และขั้วไฟฟ้า  $ZrO_2/PANI/FTO$  พบว่าค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัด (Limit of detection, LOD) มีค่าเท่ากับ 0.7754 และ 0.1577 ตามลำดับ และค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการวิเคราะห์ (Limit of quantitation, LOQ) มีค่าเท่ากับ 14.9154 และ 11.0897 ตามลำดับ ดังแสดงในตารางที่ 4.3

### 4.3.2 ผลการตรวจวัดคาเฟอีนในตัวอย่างกาแฟ

#### 4.3.2.1 ตรวจวัดโดยใช้ขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ (Fluorine doped tin oxide, FTO)

ผลการตรวจวัดคาเฟอีนในตัวอย่างกาแฟในสารละลายอะซิเตทบัฟเฟอร์ พีเอช 4 ที่เติมสารละลายมาตรฐานคาเฟอีนเข้มข้น 5 มิลลิโมลาร์ ครั้งละ 40 ไมโครลิตร จำนวน 10 ครั้ง ในช่วงศักย์ไฟฟ้า -0.3 ถึง 0.9 โวลต์และที่ศักย์ไฟฟ้าที่ตั้งไว้ (Set potential) 0.50 โวลต์ ผลที่ได้ แสดงดังรูปที่ 4.21



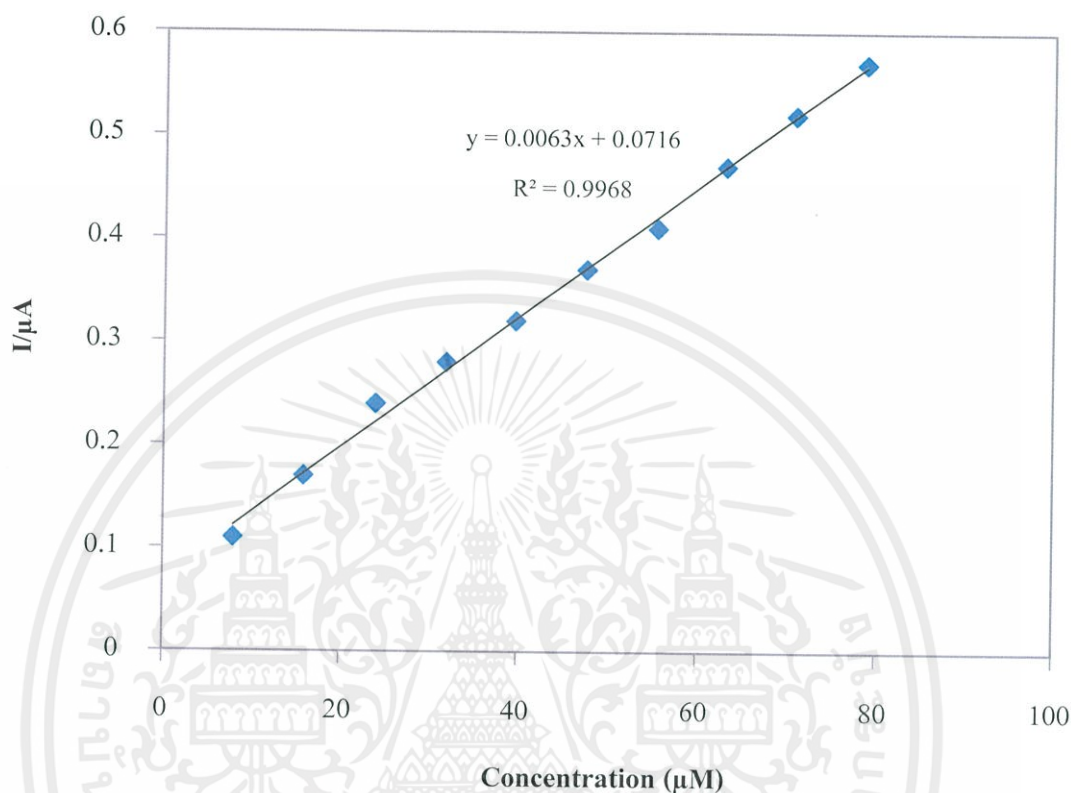
รูปที่ 4.21 แสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของการตรวจวัดคาเฟอีนในตัวอย่างกาแฟที่เติม

สารละลายมาตรฐานคาเฟอีนเข้มข้น 5 มิลลิโมลาร์ ครั้งละ 40 ไมโครลิตร จำนวน 10 ครั้ง ที่ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้า FTO

เมื่อพิจารณาสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมแสดงการตรวจวัดคาเฟอีนในตัวอย่างกาแฟที่เติม

สารละลายมาตรฐานคาเฟอีนเข้มข้น 5 มิลลิโมลาร์ ลงไปในแต่ละครั้งจะเกิดฟลักแอโนดิก (Anodic) (เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation)) ของคาเฟอีนกับขั้วไฟฟ้า ทำให้ตรวจพบคาเฟอีนที่ศักย์ไฟฟ้าประมาณ 0.3 โวลต์ และเนื่องจากเป็นขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ (Fluorine doped tin oxide,

FTO) ซึ่งไม่ได้มีการปรับปรุง ทำให้ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ได้ในแต่ละครั้งของการตรวจวัดเกิดการชิฟ (Shift) มีลักษณะที่ซ้อนทับกันและระยะห่างแต่ละความเข้มข้นไม่สม่ำเสมอ



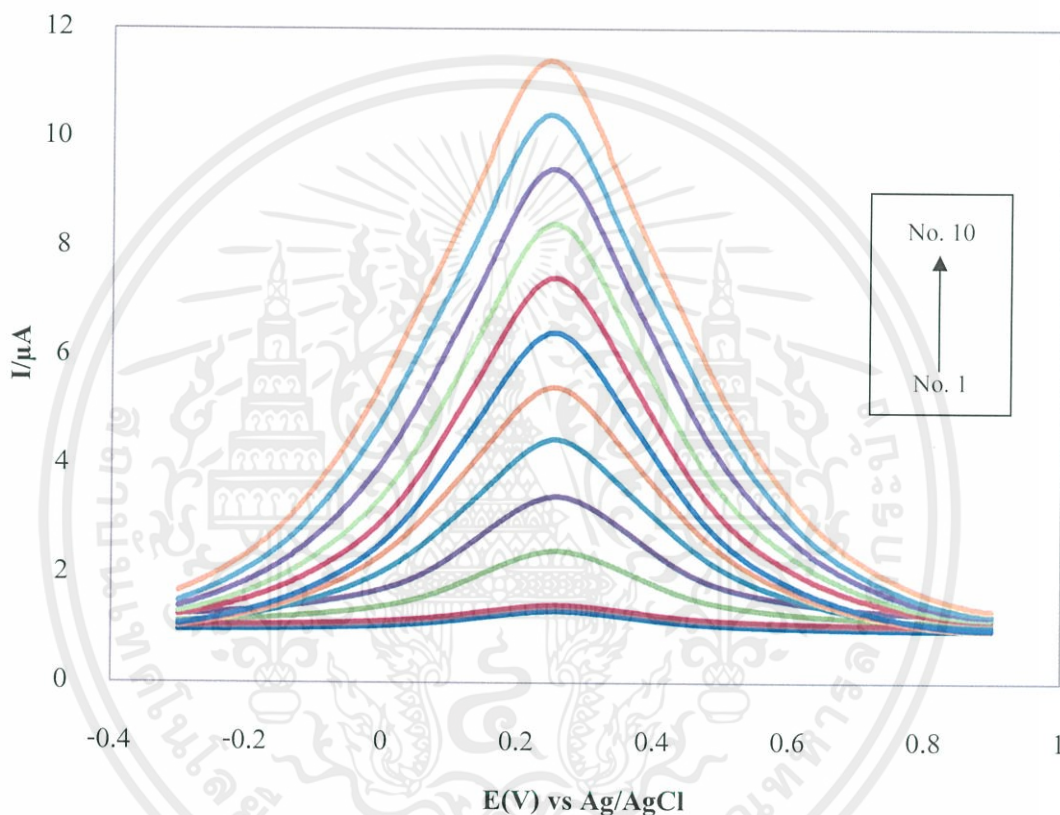
รูปที่ 4.22 กราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นและกระแสของการตรวจวัดคาเฟอีนในตัวอย่างกาแฟที่เติมสารละลายมาตรฐานคาเฟอีน เข้มข้น 5 มิลลิโมลาร์ ครั้งละ 40 ไมโครลิตรจำนวน 10 ครั้ง ที่ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้า FTO

เมื่อพิจารณากราฟมาตรฐานระหว่างความเข้มข้นของกาแฟและค่ากระแสที่ได้พบว่า ค่ากระแสที่ได้จากการตรวจวัดในแต่ละครั้งไม่อยู่บนเส้นตรง เกิดการเบี่ยงเบน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.3.2.2 ตรวจสอบด้วยขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตเซอร์โคเนียมออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีนบนขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ ( $ZrO_2/PANI/FTO$ )

ผลการตรวจวัดคาเฟอีนในตัวอย่างกาแฟในสารละลายอะซิเตทบัฟเฟอร์ พีเอช 4 ที่เติมสารละลายมาตรฐานคาเฟอีนเข้มข้น 5 มิลลิโมลาร์ ครั้งละ 40 ไมโครลิตร จำนวน 10 ครั้ง ในช่วงศักย์ไฟฟ้า -0.3 ถึง 0.9 โวลต์และที่ศักย์ไฟฟ้าที่ตั้งไว้ (Set potential) 0.50 โวลต์ ผลที่ได้แสดงดังรูปที่ 4.23

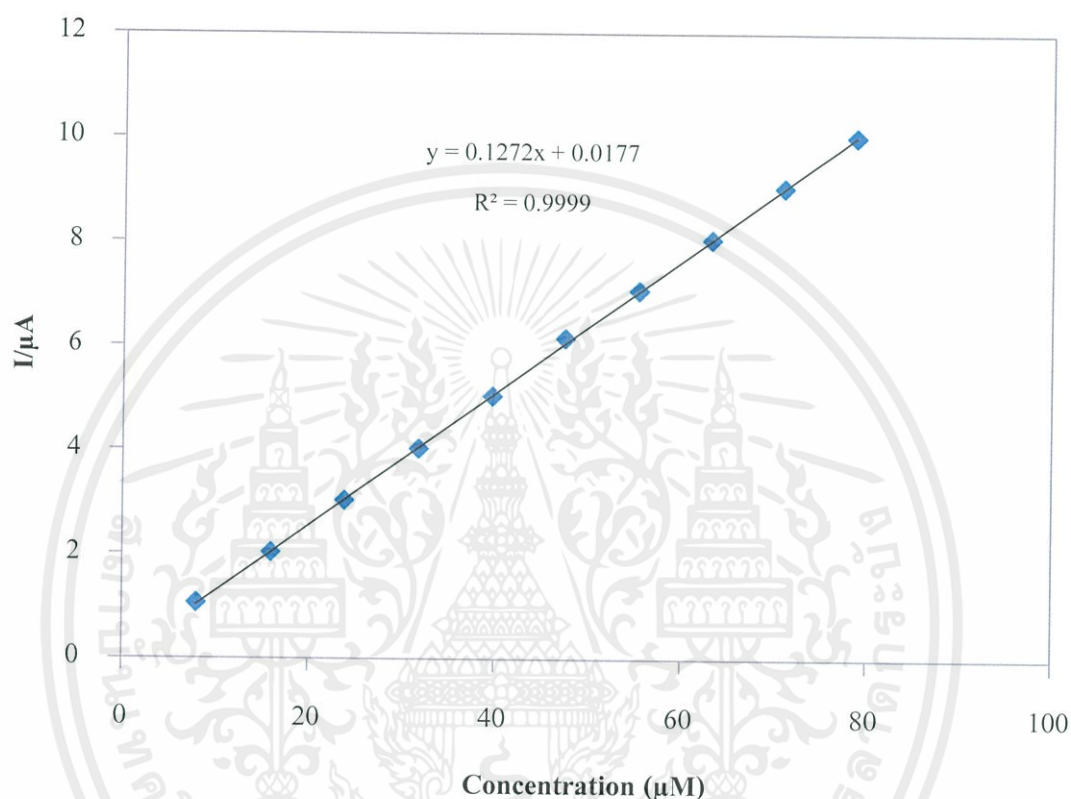


รูปที่ 4.23 แสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของการตรวจวัดคาเฟอีนในตัวอย่างกาแฟที่เติม

สารละลายมาตรฐานคาเฟอีนเข้มข้น 5 มิลลิโมลาร์ ครั้งละ 40 ไมโครลิตร จำนวน 10 ครั้ง ที่ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้า  $ZrO_2/PANI/FTO$

เมื่อพิจารณาสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรม (Square wave voltammogram) แสดงการตรวจวัดคาเฟอีนในตัวอย่างกาแฟที่เติมสารละลายมาตรฐานคาเฟอีนเข้มข้น 5 มิลลิโมลาร์ลงไปในแต่ละครั้งจะเกิดฟิสิกแอโนดิก (Anodic) (เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation)) ของคาเฟอีนกับขั้วไฟฟ้า ทำให้ตรวจพบคาเฟอีนที่ศักย์ไฟฟ้าประมาณ 0.3 โวลต์ ซึ่งโวลแทมโมแกรมที่ได้เรียงซ้อนกันอย่างเป็นระเบียบ โดยระยะห่างของค่ากระแสที่ตรวจวัดได้ในแต่ละครั้งจะสัมพันธ์กับความ

เข้มข้นของสารละลายมาตรฐานคาเฟอีนที่เพิ่มขึ้นเรื่อยๆ และกระแสที่วัดได้โดยใช้ขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตเซอร์โคเนียมออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีนบนขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ ( $ZrO_2/PANI/FTO$ ) มีค่าสูงกว่าที่ตรวจวัดโดยใช้ขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ (Fluorine doped tin oxide, FTO)

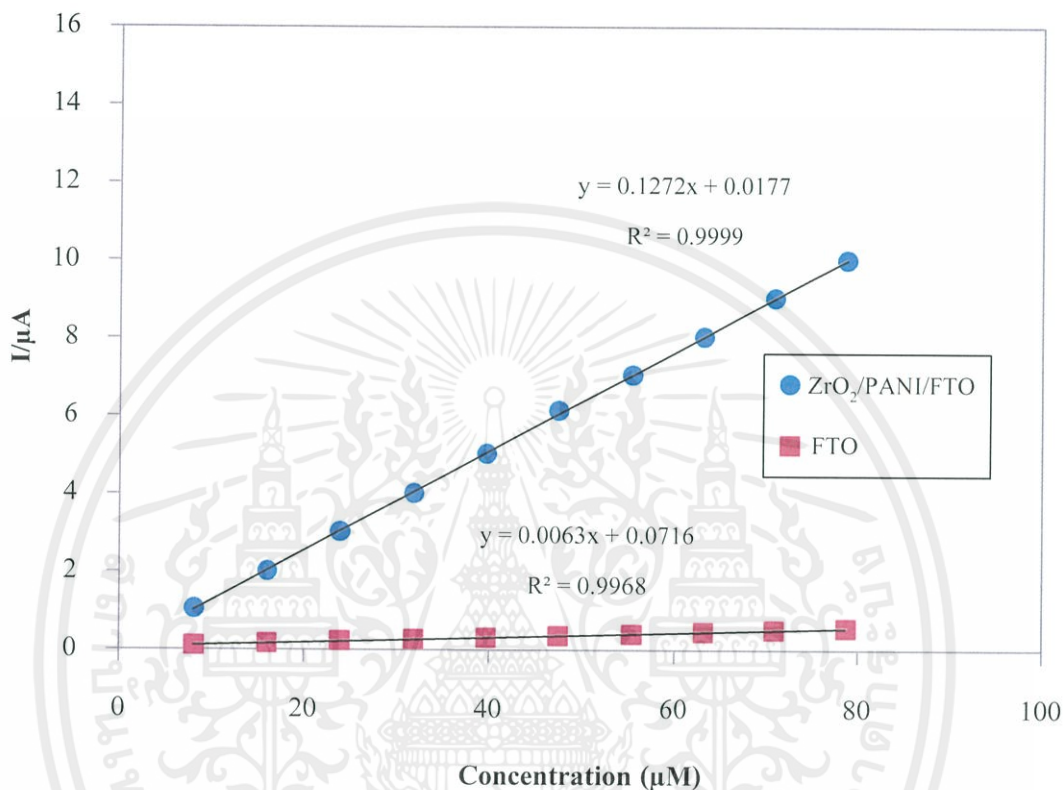


รูปที่ 4.24 กราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นและกระแสของการตรวจวัดคาเฟอีนในตัวอย่างกาแฟที่เติมสารละลายมาตรฐานคาเฟอีนเข้มข้น 5 มิลลิโมลาร์ ครั้งละ 40 ไมโครลิตร จำนวน 10 ครั้ง ที่ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้า  $ZrO_2/PANI/FTO$

เมื่อพิจารณากราฟมาตรฐานระหว่างความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานคาเฟอีนและค่ากระแสที่ได้ พบว่าค่ากระแสที่ได้จากการตรวจวัดในแต่ละครั้งมีสัมพันธ์กันอย่างเป็นเส้นตรง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.3.2.3 การเปรียบเทียบประสิทธิภาพของขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตเซอร์โคเนียมออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีนบนขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ ( $ZrO_2/PANI/FTO$ ) และขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ (FTO)



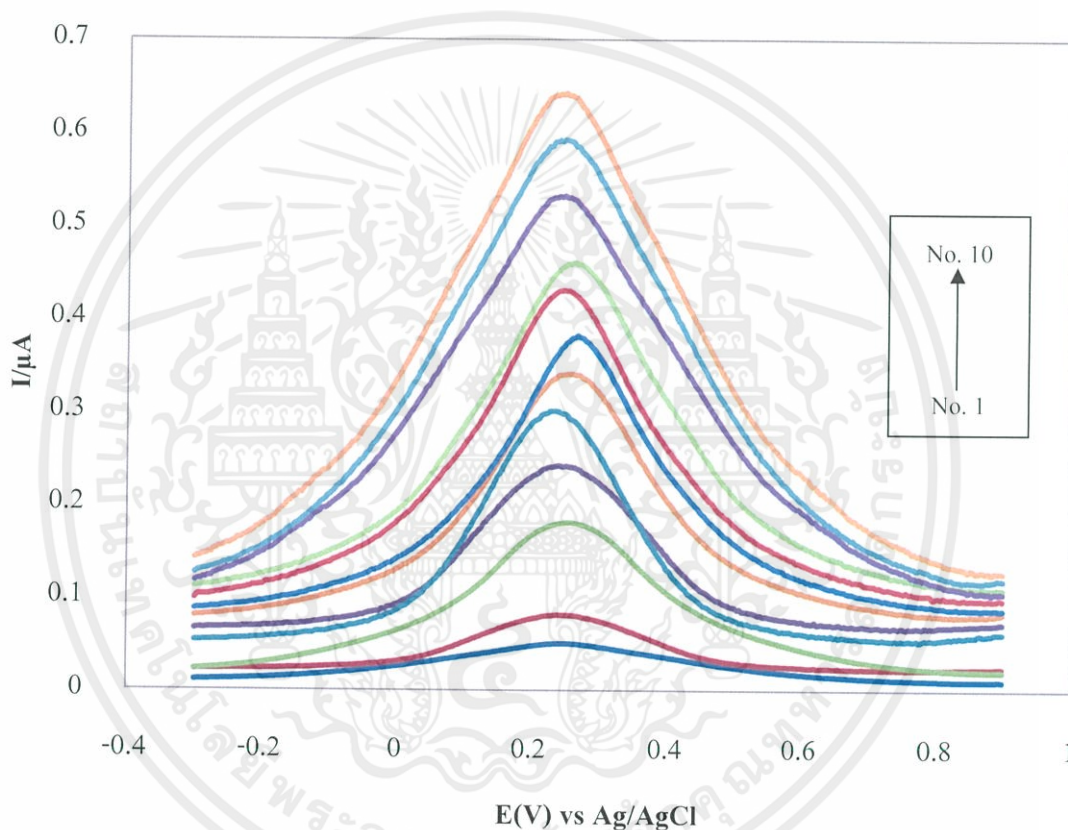
รูปที่ 4.25 กราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นและกระแสของการตรวจวัดคาเฟอีนในตัวอย่างกาแฟที่เติมสารละลายมาตรฐานคาเฟอีนเข้มข้น 5 มิลลิโมลาร์ ครั้งละ 40 ไมโครลิตร จำนวน 10 ครั้ง ที่ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้า  $ZrO_2/PANI/FTO$  และขั้วไฟฟ้า FTO

เมื่อพิจารณากราฟแสดงความสัมพันธ์การตรวจวัดคาเฟอีนในตัวอย่างกาแฟที่ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตเซอร์โคเนียมออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีนบนขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ ( $ZrO_2/PANI/FTO$ ) มีความไว (Sensitivity) ในการตรวจวัดที่สูงกว่าประมาณ 20 เท่าและค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ ( $R^2$ ) มีค่าสูงกว่าเมื่อเทียบกับขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ (Fluorine doped tin oxide, FTO)

### 4.3.3 ผลการตรวจวัดคาเฟอีนในตัวอย่างเครื่องดื่มชูกำลัง

#### 4.3.3.1 ตรวจวัดโดยใช้ขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ (Fluorine doped tin oxide, FTO)

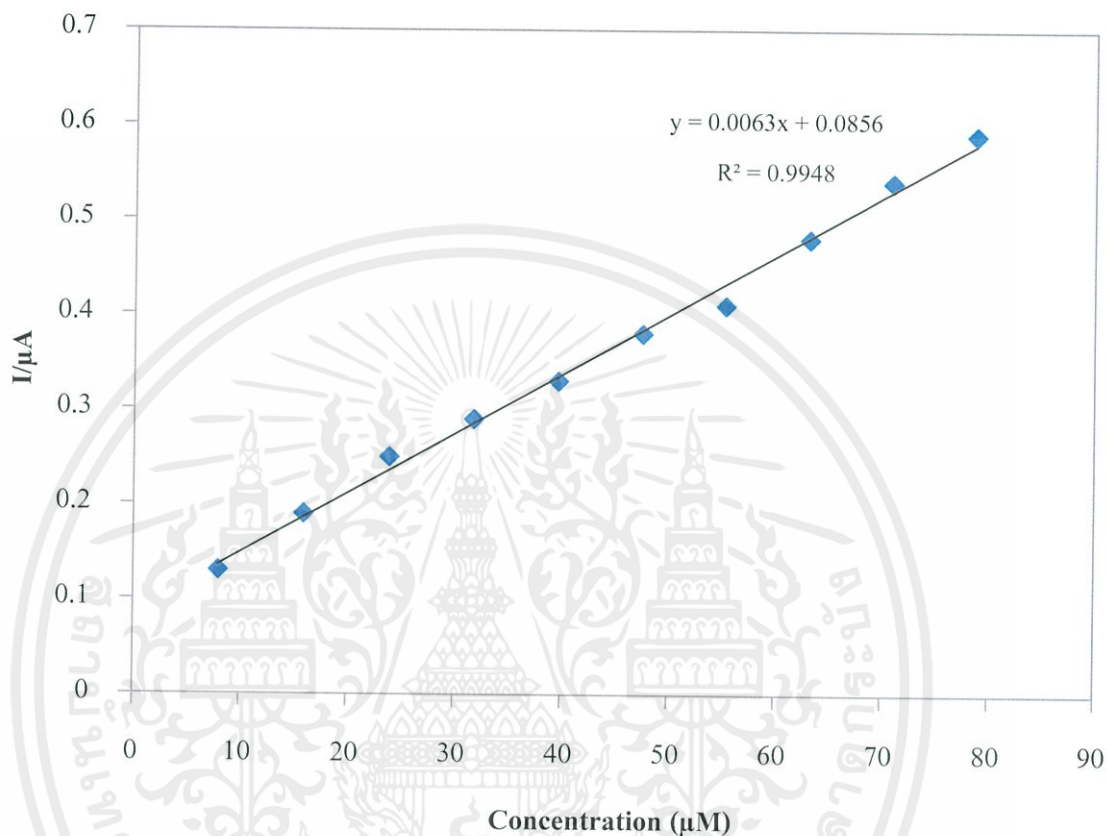
ผลการตรวจวัดคาเฟอีนในตัวอย่างเครื่องดื่มชูกำลังในสารละลายอะซิเตทบัฟเฟอร์พีเอช 4 ที่เติมสารละลายมาตรฐานคาเฟอีนเข้มข้น 5 มิลลิโมลาร์ ครั้งละ 40 ไมโครลิตร จำนวน 10 ครั้ง ในช่วงศักย์ไฟฟ้า -0.3 ถึง 0.9 โวลต์และที่ศักย์ไฟฟ้าที่ตั้งไว้ (Set potential) 0.50 โวลต์ ผลที่ได้แสดงดังรูปที่ 4.26



รูปที่ 4.26 แสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของการตรวจวัดคาเฟอีนในตัวอย่างเครื่องดื่มชูกำลังที่เติมสารละลายมาตรฐานคาเฟอีนเข้มข้น 5 มิลลิโมลาร์ครั้งละ 40 ไมโครลิตร จำนวน 10 ครั้ง ที่ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้า FTO

เมื่อพิจารณาสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรม (Square wave voltammogram) แสดงการตรวจวัดคาเฟอีนในตัวอย่างเครื่องดื่มชูกำลังที่เติมสารละลายมาตรฐานคาเฟอีนเข้มข้น 5 มิลลิโมลาร์ลงไปในแต่ละครั้งจะเกิดฟลักแอโนดิก (Anodic) (เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation)) ของคาเฟอีนกับขั้วไฟฟ้า ทำให้ตรวจพบคาเฟอีนที่ศักย์ไฟฟ้าประมาณ 0.3 โวลต์ และเนื่องจากเป็นขั้วไฟฟ้า

ฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ (Fluorine doped tin oxide, FTO) ซึ่งไม่ได้มีการปรับปรุงทำให้ศักย์ไฟฟ้าที่ได้ในแต่ละครั้งของการตรวจวัดเกิดการชิฟ (Shift) มีลักษณะที่ซ้อนทับกันและระยะห่างแต่ละความเข้มข้นไม่สม่ำเสมอ



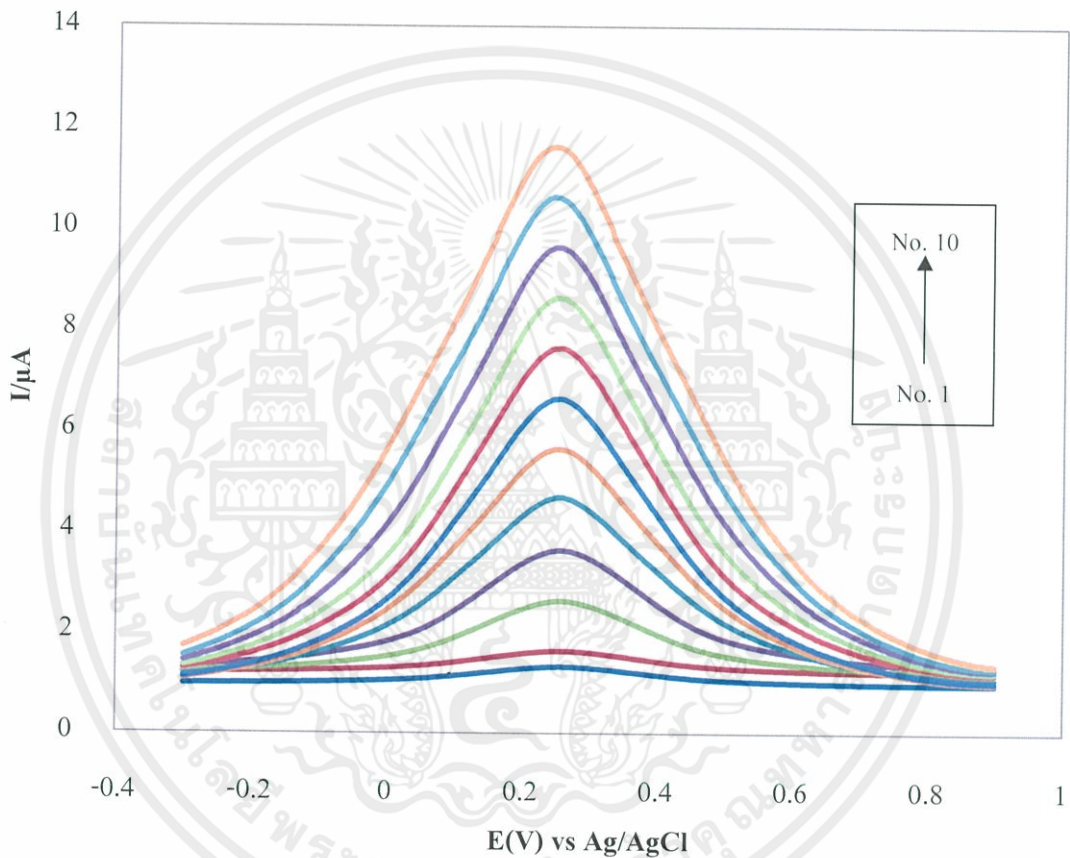
รูปที่ 4.27 กราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นและกระแสของการตรวจวัดคาเฟอีนในตัวอย่างเครื่องดื่มชูกำลังที่เติมสารมาตรฐานเข้มข้น 5 มิลลิโมลาร์ ครั้งละ 40 ไมโครลิตร จำนวน 10 ครั้ง ที่ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้า FTO

เมื่อพิจารณากราฟมาตรฐานระหว่างความเข้มข้นของตัวอย่างเครื่องดื่มชูกำลังและค่ากระแสที่ได้พบว่าค่ากระแสที่ได้จากการตรวจวัดในแต่ละครั้งไม่อยู่บนเส้นตรง เกิดการเบี่ยงเบน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.3.3.2 ตรวจวัดโดยใช้ขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตเซอโรโคเนียมออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีนบนขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ ( $ZrO_2/PANI/FTO$ )

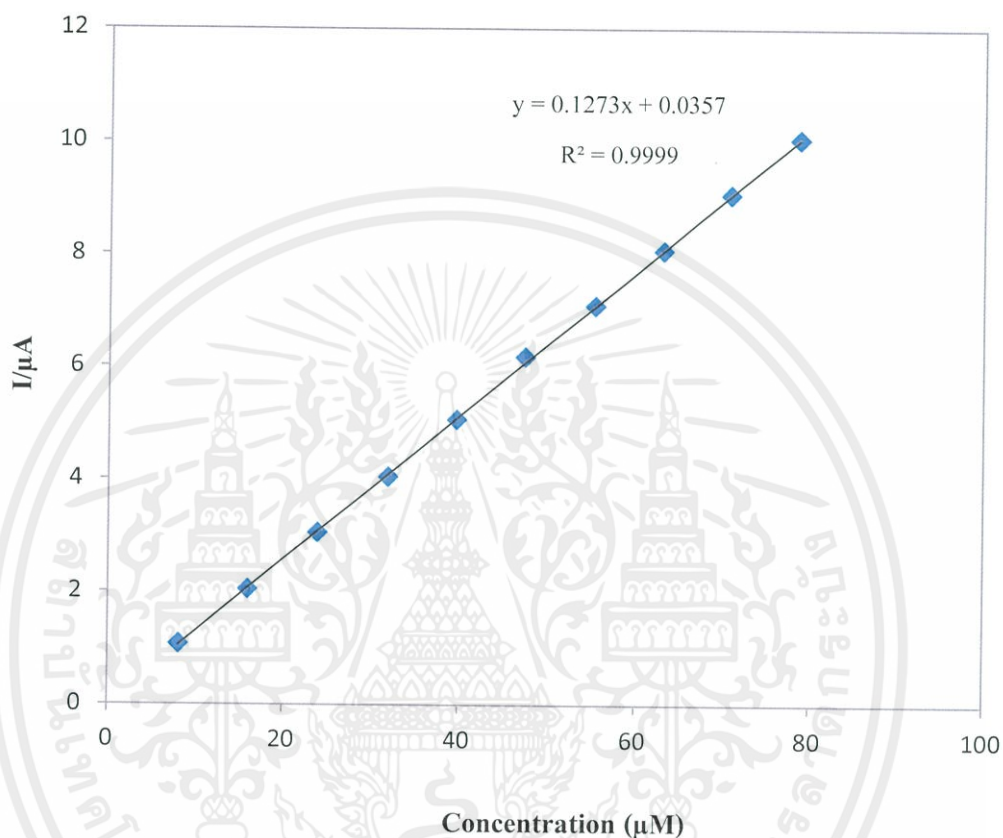
ผลการตรวจวัดคาเฟอีนในตัวอย่างเครื่องดื่มชูกำลังในสารละลายอะซิเตทบัฟเฟอร์พีเอช 4 ที่เติมสารละลายมาตรฐานคาเฟอีนเข้มข้น 5 มิลลิโมลาร์ ครั้งละ 40 ไมโครลิตร จำนวน 10 ครั้ง ในช่วงศักย์ไฟฟ้า -0.3 ถึง 0.9 โวลต์และที่ศักย์ไฟฟ้าที่ตั้งไว้ (Set potential) 0.50 โวลต์ ผลที่ได้แสดงดังรูปที่ 4.28



รูปที่ 4.28 แสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของการตรวจวัดคาเฟอีนในตัวอย่างเครื่องดื่มชูกำลังที่เติมสารละลายมาตรฐานคาเฟอีนเข้มข้น 5 มิลลิโมลาร์ ครั้งละ 40 ไมโครลิตร จำนวน 10 ครั้ง ที่ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้า FTO

เมื่อพิจารณาสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรม (Square wave voltammogram) แสดงการตรวจวัดคาเฟอีนในตัวอย่างเครื่องดื่มชูกำลังที่เติมสารละลายมาตรฐานคาเฟอีนลงไปในแต่ละครั้ง จะเกิดฟลักแอโนดิก (Anodic) (เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation)) ของคาเฟอีนกับขั้วไฟฟ้า ทำให้ตรวจพบคาเฟอีนที่ศักย์ไฟฟ้าประมาณ 0.3 โวลต์ ซึ่งสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรม (Square wave voltammogram) ที่ได้เรียงซ้อนกันอย่างเป็นระเบียบ โดยระยะห่างของค่ากระแสที่ตรวจวัดได้ในแต่

ละครึ่งจะสัมพันธ์กับความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานคาเฟอีนเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ และกระแสที่วัดได้โดยใช้ขั้วไฟฟ้านาโนคอมพอสิตเซอร์โคเนียมออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีนบนขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ ( $ZrO_2/PANI/FTO$ ) มีค่าสูงกว่าที่ตรวจวัดโดยใช้ขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ (Fluorine dope tin oxide, FTO)

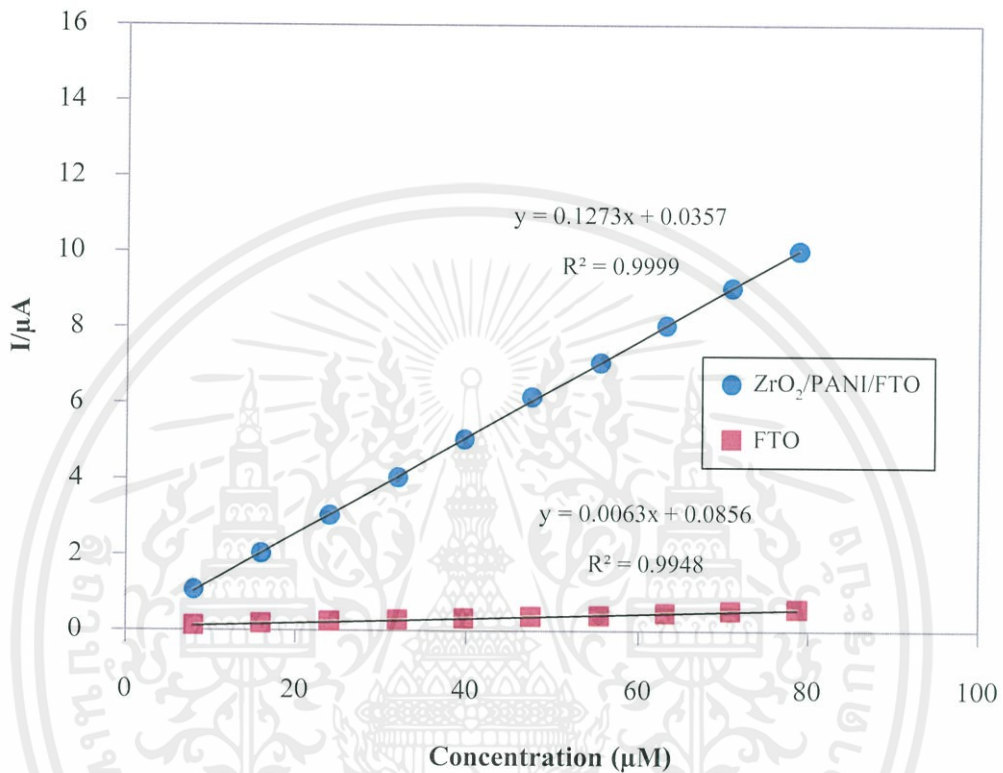


รูปที่ 4.29 กราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นและกระแสของการตรวจวัดคาเฟอีนในตัวอย่างเครื่องดื่มชูกำลังที่เติมสารละลายมาตรฐานเข้มข้น 5 โมลาร์ ครั้งละ 40 ไมโครลิตร จำนวน 10 ครั้ง ที่ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้า  $ZrO_2/PANI/FTO$

เมื่อพิจารณากราฟมาตรฐานระหว่างความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานคาเฟอีนและค่ากระแสที่ได้ พบว่าค่ากระแสที่ได้จากการตรวจวัดในแต่ละครั้งมีสัมพันธ์กันอย่างเป็นเส้นตรง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.3.3.3 การเปรียบเทียบประสิทธิภาพของขั้วไฟฟ้านาโนคอมพอสิตเซอร์โคเนียมออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีนบนขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ ( $ZrO_2/PANI/FTO$ ) และขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ (FTO)



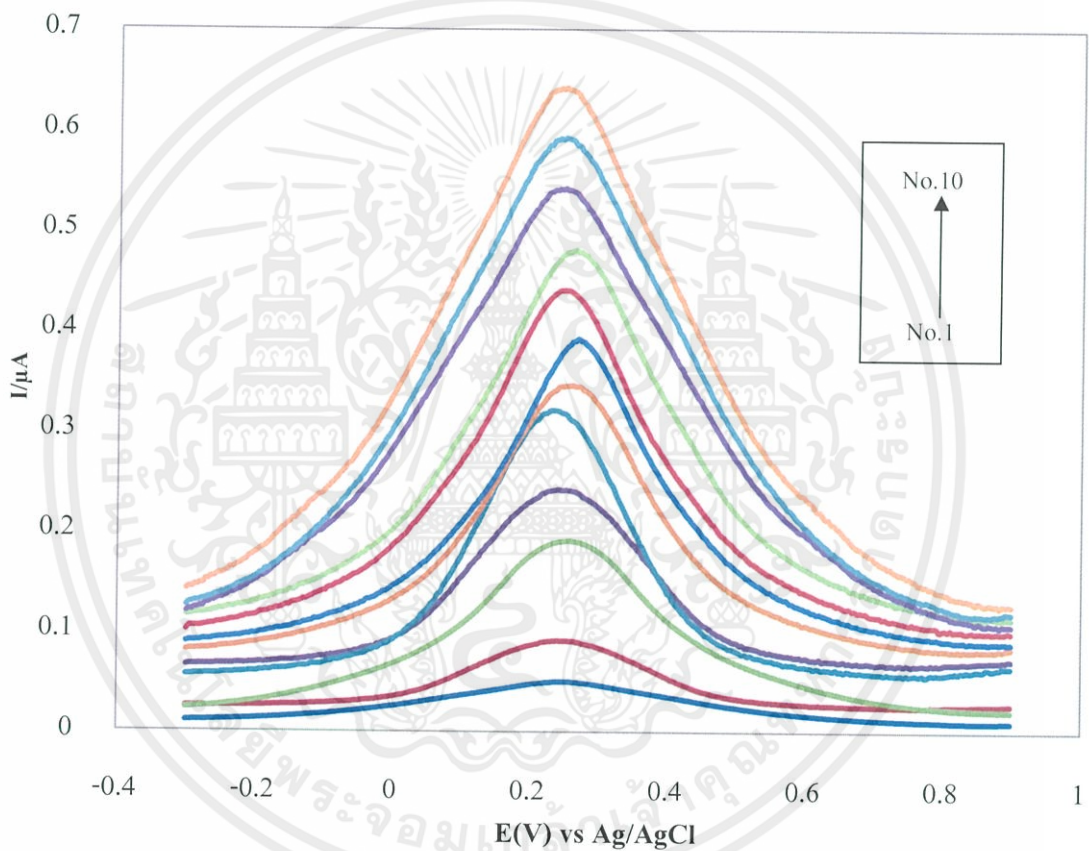
รูปที่ 4.30 กราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นและกระแสของการตรวจวัดคาเฟอีนในตัวอย่างเครื่องดื่มชูกำลังที่เติมสารละลายมาตรฐานคาเฟอีนเข้มข้น 5 มิลลิโมลาร์ ครั้งละ 40 ไมโครลิตร จำนวน 10 ครั้ง ที่ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้า  $ZrO_2/PANI/FTO$  และขั้วไฟฟ้า FTO

เมื่อพิจารณากราฟแสดงความสัมพันธ์การตรวจวัดคาเฟอีนในตัวอย่างเครื่องดื่มชูกำลังที่ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้านาโนคอมพอสิตเซอร์โคเนียมออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีนบนขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ ( $ZrO_2/PANI/FTO$ ) มีความไว (Sensitivity) ในการตรวจวัดที่สูงกว่าประมาณ 20 เท่าและค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ ( $R^2$ ) มีค่าสูงกว่าเมื่อเทียบกับขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ (Fluorine doped tin oxide, FTO)

#### 4.3.4 ผลการตรวจวัดคาเฟอีนในชา

##### 4.3.4.1 ตรวจวัดโดยใช้ขั้วไฟฟ้าไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ (Fluorine doped tin oxide, FTO)

ผลการตรวจวัดคาเฟอีนในตัวอย่างชาในสารละลายอะซิเตทบัฟเฟอร์ พีเอช 4 ที่เติมสารละลายมาตรฐานคาเฟอีนเข้มข้น 5 มิลลิโมลาร์ครั้งละ 40 ไมโครลิตร จำนวน 10 ครั้ง ในช่วงศักย์ไฟฟ้า -0.3 ถึง 0.9 โวลต์และที่ศักย์ไฟฟ้าที่ตั้งไว้ (Set potential) 0.50 โวลต์ ผลที่ได้แสดงดังรูปที่ 4.31

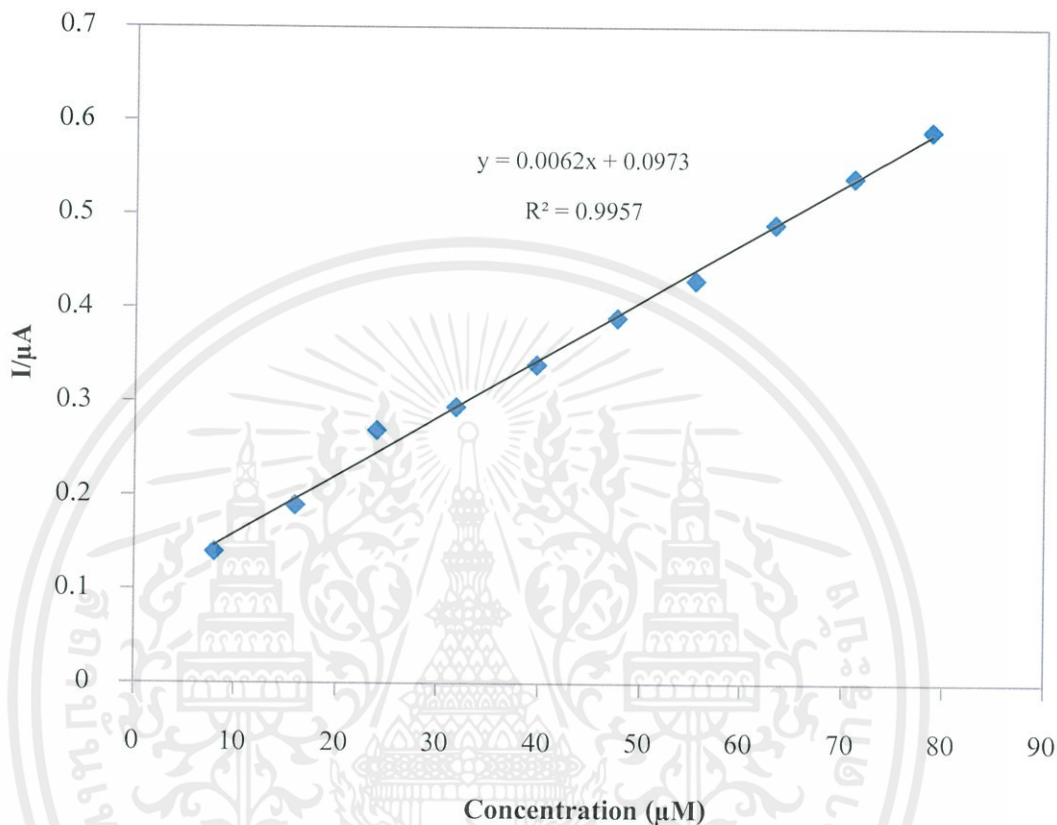


รูปที่ 4.31 แสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของการตรวจวัดคาเฟอีนในตัวอย่างชาที่เติม

สารละลายมาตรฐานคาเฟอีนเข้มข้น 5 มิลลิโมลาร์ ครั้งละ 40 ไมโครลิตร จำนวน 10 ครั้ง  
ที่ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้า FTO

เมื่อพิจารณาสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรม (Square wave voltammogram) แสดงการตรวจวัดคาเฟอีนในตัวอย่างชาที่เติมสารละลายมาตรฐานคาเฟอีนเข้มข้น 5 มิลลิโมลาร์ ลงไปในแต่ละครั้งจะเกิดฟิสิกแอโนดิก (Anodic) (เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation)) ของคาเฟอีนกับขั้วไฟฟ้า ทำให้ตรวจพบคาเฟอีนที่ศักย์ไฟฟ้าประมาณ 0.3 โวลต์ และเนื่องจากเป็นขั้วไฟฟ้าไฟฟ้าฟลูออรีนเจือ

ทินออกไซด์ (Fluorine doped tin oxide, FTO) ซึ่งไม่ได้มีการปรับปรุง ทำให้ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ได้ในแต่ละครั้งของการตรวจวัดเกิดการชิฟ (Shift) มีลักษณะที่ซ้อนทับกัน และระยะห่างแต่ละความเข้มข้นไม่สม่ำเสมอ



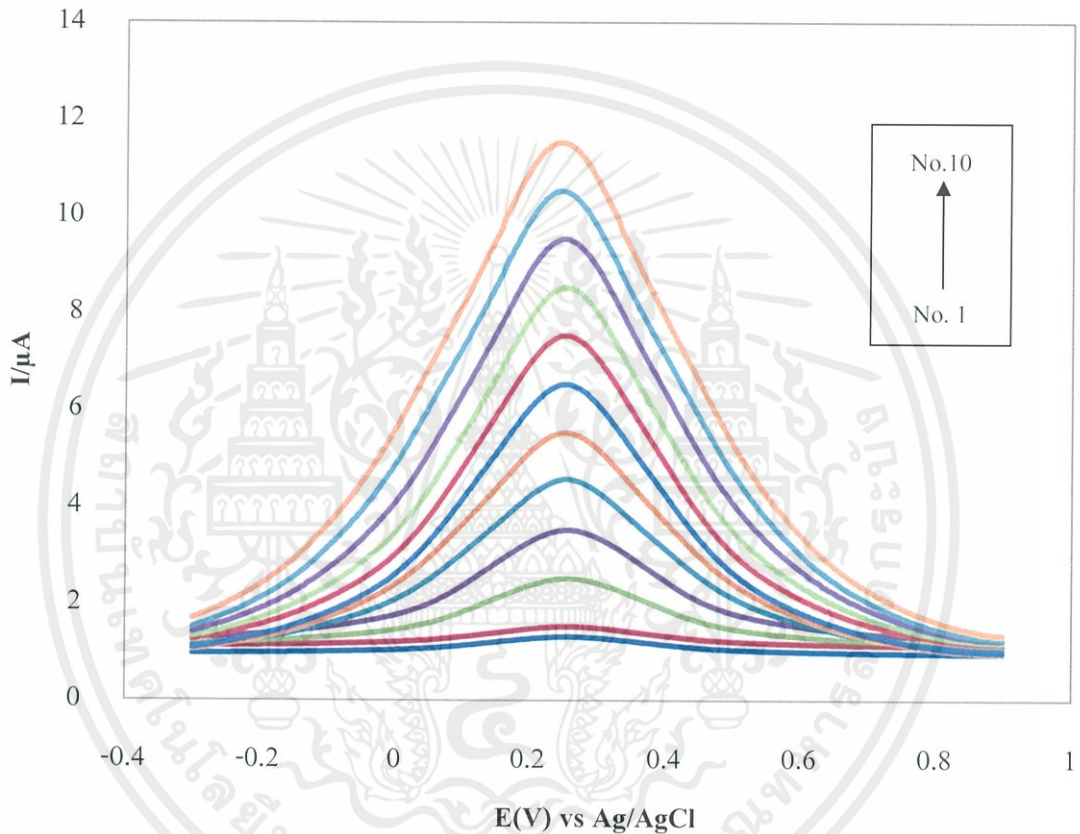
รูปที่ 4.32 แสดงกราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นและกระแสของการตรวจวัดคาเฟอีนในตัวอย่างชาที่เติมสารละลายมาตรฐานคาเฟอีนเข้มข้น 5 มิลลิโมลาร์ ครั้งละ 40 ไมโครลิตร จำนวน 10 ครั้ง ที่ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้า FTO

เมื่อพิจารณากราฟมาตรฐานระหว่างความเข้มข้นของกาแฟและค่ากระแสที่ได้พบว่า ค่ากระแสที่ได้จากการตรวจวัดในแต่ละครั้งไม่อยู่บนเส้นตรง เกิดการเบี่ยงเบน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.3.4.2 ตรวจวัดโดยใช้ขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตเซอร์โคเนียมออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีนบนขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ ( $ZrO_2/PANI/FTO$ )

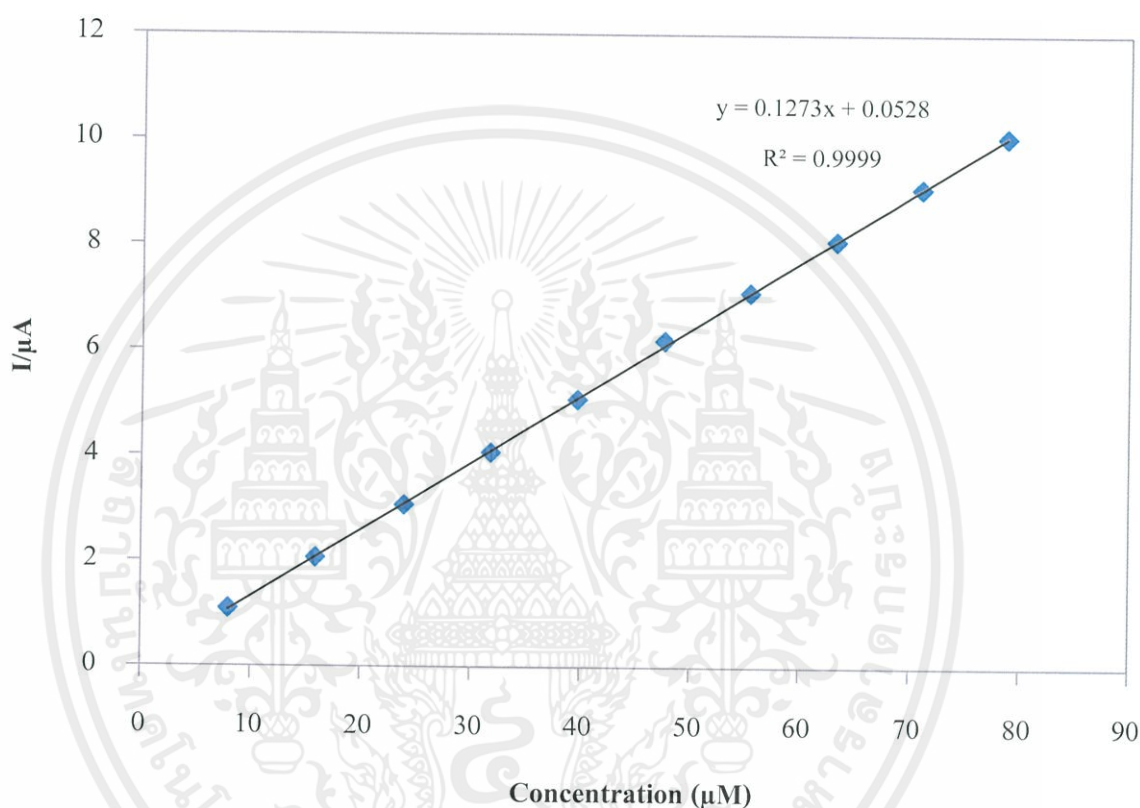
ผลการตรวจวัดคาเฟอีนในตัวอย่างชาในสารละลายอะซิเตทบัฟเฟอร์ พีเอช 4 ที่เติมสารละลายมาตรฐานคาเฟอีนเข้มข้น 5 มิลลิโมลาร์ ครั้งละ 40 ไมโครลิตร จำนวน 10 ครั้ง ในช่วงศักย์ไฟฟ้า -0.3 ถึง 0.9 โวลต์และที่ศักย์ไฟฟ้าที่ตั้งไว้ (Set potential) 0.50 โวลต์ ผลที่ได้แสดงดังรูปที่ 4.33



รูปที่ 4.33 แสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของการตรวจวัดคาเฟอีนในตัวอย่างชาที่เติมสารละลายมาตรฐานคาเฟอีนเข้มข้น 5 มิลลิโมลาร์ ครั้งละ 40 ไมโครลิตร จำนวน 10 ครั้ง ที่ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้า  $ZrO_2/PANI/FTO$

เมื่อพิจารณาสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรม (Square wave voltammogram) แสดงการตรวจวัดคาเฟอีนในตัวอย่างชาที่เติมสารละลายมาตรฐานคาเฟอีนเข้มข้น 5 มิลลิโมลาร์ ลงไปในแต่ละครั้งจะเกิดฟลักแอโนดิก (Anodic) (เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation)) ของคาเฟอีนกับขั้วไฟฟ้า ทำให้ตรวจพบคาเฟอีนที่ศักย์ไฟฟ้าประมาณ 0.3 โวลต์ ซึ่งโวลแทมโมแกรมที่ได้เรียงซ้อน

กันอย่างเป็นระเบียบ โดยระยะห่างของค่ากระแสที่ตรวจวัดได้ในแต่ละครั้งจะสัมพันธ์กับความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานคาเฟอีนเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ และกระแสที่วัดได้โดยใช้ขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตเซอร์โคเนียมออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีนบนขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ ( $ZrO_2/PANI/FTO$ ) มีค่าสูงกว่าที่ตรวจวัดโดยใช้ขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ (Fluorine dope tin oxide, FTO)

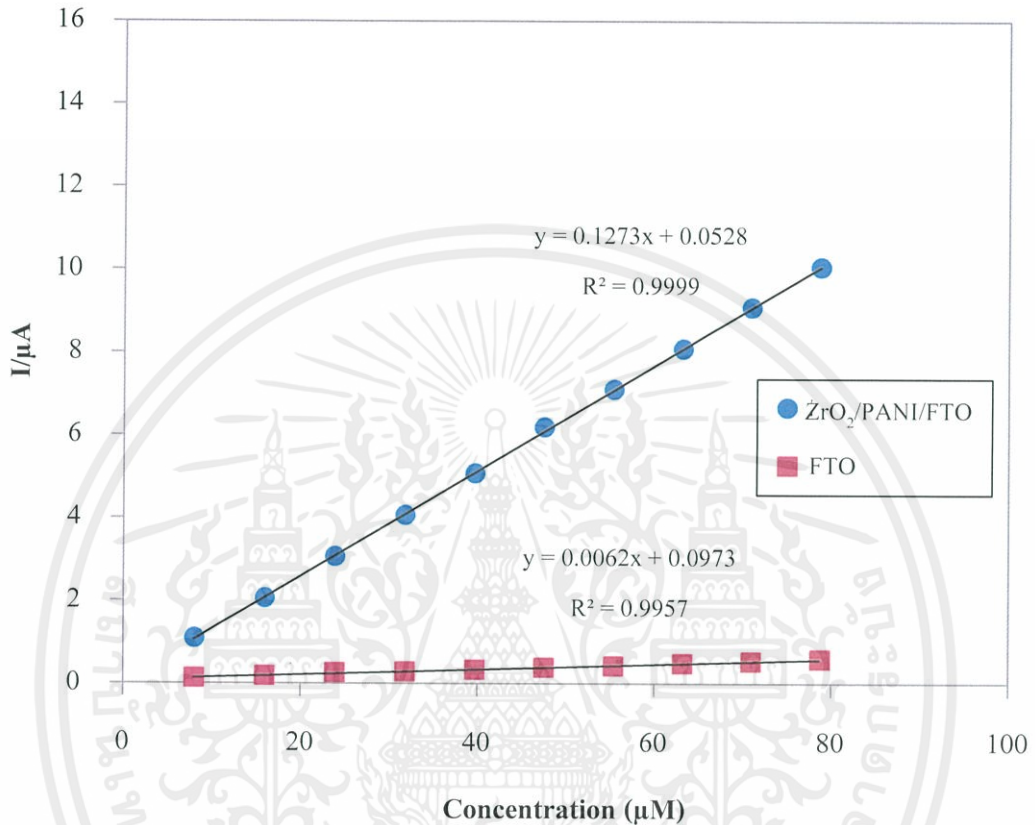


รูปที่ 4.34 กราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นและกระแสของการตรวจวัดคาเฟอีนในตัวอย่างชาที่เติมสารละลายมาตรฐานคาเฟอีนเข้มข้น 5 มิลลิโมลาร์ ครั้งละ 40 ไมโครลิตร จำนวน 10 ครั้ง ที่ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้า  $ZrO_2/PANI/FTO$

เมื่อพิจารณากราฟมาตรฐานระหว่างความเข้มข้นของชาและค่ากระแสที่ได้ พบว่าค่ากระแสที่ได้จากการตรวจวัดในแต่ละครั้งมีสัมพันธ์กันอย่างเป็นเส้นตรง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.3.4.3 การเปรียบเทียบประสิทธิภาพของขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตเซอร์โคเนียมออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีนบนขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ ( $ZrO_2/PANI/FTO$ ) และขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ (FTO)



รูปที่ 4.35 กราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นและกระแสของการตรวจวัดคาเฟอีนในตัวอย่างหาที่เดิมสารละลายมาตรฐานคาเฟอีนเข้มข้น 5 มิลลิโมลาร์ ครั้งละ 40 ไมโครลิตร จำนวน 10 ครั้ง ที่ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้า  $ZrO_2/PANI/FTO$  และขั้วไฟฟ้า FTO

เมื่อพิจารณากราฟแสดงความสัมพันธ์การตรวจวัดคาเฟอีนในตัวอย่างหาที่ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตเซอร์โคเนียมออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีนบนขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ ( $ZrO_2/PANI/FTO$ ) มีความไว (Sensitivity) ในการตรวจวัดที่สูงกว่าประมาณ 20 เท่าและค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ ( $R^2$ ) มีค่าสูงกว่าเมื่อเทียบกับขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์

(Fluorine doped tin oxide, FTO) งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.1 แสดงผลของการตรวจวัดคาเฟอีนในตัวอย่างต่างๆ โดยขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ (Fluorine doped tin oxide, FTO) ขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตเซอร์โคเนียมออกไซด์ ร่วมกับพอลิอะนิลีนบนขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ ( $ZrO_2/PANI/FTO$ )

ตัวอย่าง	ปริมาณคาเฟอีนที่ฉลาก (mg)	ปริมาณคาเฟอีนที่ตรวจพบ (mg)	
		FTO	$ZrO_2/PANI/FTO$
กาแฟ <sup>a</sup>	63/100 ml	3453.0600	42.2864
เครื่องดื่มชูกำลัง <sup>b</sup>	50/150 ml	1238.7340	25.5997
ชา <sup>c</sup>	14.5/100 ml	381.5583	10.0788

หมายเหตุ a = เจือจางตัวอย่างกาแฟ 25 เท่า

b = เจือจางตัวอย่างเครื่องดื่มชูกำลัง 5 เท่า

c = เจือจางตัวอย่างชา 2 เท่า

จากตารางแสดงผลการวิเคราะห์หาปริมาณคาเฟอีนในตัวอย่าง พบว่าปริมาณของคาเฟอีนที่ฉลากมีปริมาณมากกว่าคาเฟอีนที่ทำการตรวจพบด้วยขั้วไฟฟ้า  $ZrO_2/PANI/FTO$  เนื่องมาจากปริมาณของคาเฟอีนที่ระบุในตัวอย่างอาจไม่ใช่ปริมาณที่แท้จริงที่มีอยู่ในผลิตภัณฑ์ เพราะในกระบวนการผลิตที่มีการผลิตเป็นจำนวนมาก เมื่อมีการเติมคาเฟอีนเข้าไปในเครื่องดื่มทำให้เกิดการเจือจางและไม่กระจายไปในทุกบริเวณสม่ำเสมอ เมื่อนำเครื่องดื่มมาบรรจุในบรรจุภัณฑ์จึงมีปริมาณของคาเฟอีนที่น้อยกว่าที่ระบุ และอาจมาจากความผิดพลาดในการเจือจางสารละลายตัวอย่าง การเตรียมตัวอย่างและการเติมตัวอย่างในขั้นตอนการตรวจวัดที่ทำซ้ำหลายครั้ง ดังนั้น จึงทำให้ปริมาณคาเฟอีนที่ตรวจพบมีปริมาณน้อยกว่าที่ระบุ ส่วนปริมาณของคาเฟอีนที่ตรวจพบด้วยขั้วไฟฟ้า FTO มีความผิดพลาดอย่างมาก เนื่องมาจากประสิทธิภาพของขั้วไฟฟ้าร่วมกับความผิดพลาดที่เกิดจากการทำการทดลอง ทั้งความผิดพลาดของเครื่องมือที่เกิดการรบกวนและความผิดพลาดของผู้ทำการทดลองในการเตรียมตัวอย่างและการตรวจวัดตัวอย่าง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.2 แสดงการเปรียบเทียบคุณลักษณะวิธีของขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ (Fluorine doped tin oxide, FTO) และขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตเซอร์โคเนียมออกไซด์กับพอลิอะนิลีนบนขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ ( $ZrO_2/PANI/FTO$ ) ในการตรวจวัดตัวอย่างต่างๆ

Sample	Electrode	% Recovery <sup>a</sup>
Coffee	FTO	109.23-121.57
	$ZrO_2/PANI/FTO$	93.23-117.11
Soft drink	FTO	106.59-113.74
	$ZrO_2/PANI/FTO$	85.02-98.88
Tea	FTO	85.67-93.61
	$ZrO_2/PANI/FTO$	86.58-95.19

หมายเหตุ a = ที่ช่วงความเข้มข้น 7.987 - 78.4 ไมโคร โมลาร์ (ภาคผนวก ข2.7)

จากตารางแสดงการเปรียบเทียบคุณลักษณะวิธีของการตรวจวัดตัวอย่างกาแฟ เครื่องดื่มชูกำลัง และชา ที่ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตเซอร์โคเนียมออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีน บนขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ ( $ZrO_2/PANI/FTO$ ) และขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ (FTO) พบว่าค่าร้อยละของการคืนกลับ (%Recovery) พบว่าขั้วไฟฟ้า  $ZrO_2/PANI/FTO$  ถูกรบกวนด้วยตัวรบกวน (Matrix) น้อยกว่าขั้วที่ไม่ทำการปรับปรุงและจาก %RSD พบว่าความคลาดเคลื่อนจากการวัดตัวอย่างด้วยขั้วไฟฟ้า  $ZrO_2/PANI/FTO$  มีน้อยกว่าขั้วไฟฟ้า FTO ดังนั้น จึงมีความแม่นยำที่สูง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.3 แสดงการเปรียบเทียบคุณลักษณะวิธีของขั้วไฟฟ้าต่างๆ สำหรับการตรวจวัดคาเฟอีน

Electrode	Linearity (M)	LOD ( $\mu\text{M}$ )	LOQ ( $\mu\text{M}$ )	% RSD	Ref.
GCE Nafion/multiwalled CNTs composite	$6.0 \times 10^{-7}$ - $4.0 \times 10^{-7}$	0.23	-	-	[80]
Nafion covered GCE	$9.25 \times 10^{-7}$ - $1.26 \times 10^{-5}$	0.798	-	-	[81]
1,4-Bezoquinone modified carbon paste electrode	$5.0 \times 10^{-4}$ - $8.0 \times 10^{-3}$	5.1	-	-	[82]
Nafion/ruthenium oxide pyrochlore modified GCE	$10.0 \times 10^{-6}$ - $250 \times 10^{-6}$	2.2	-	-	[83]
Nafion-ruthenium oxide pyrochlore CME	$5.0 \times 10^{-6}$ - $2.0 \times 10^{-4}$	2.0	-	-	[84]
FTO	$7.98 \times 10^{-6}$ - $78.74 \times 10^{-6}$	0.7754	14.9154	3.16548	This work
ZrO <sub>2</sub> /PANI/FTO	$7.98 \times 10^{-6}$ - $78.74 \times 10^{-6}$	0.1577	11.0897	0.28827	This work

จากตารางแสดงการเปรียบเทียบคุณลักษณะวิธีของขั้วไฟฟ้าต่างๆ แสดงให้เห็นว่าช่วงความเป็นเส้นตรง (Linearity) ของขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตเซอร์โคเนียมออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีนบนขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ (ZrO<sub>2</sub>/PANI/FTO) มีช่วงที่แคบกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับขั้วอื่น แต่มีขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัด (Limit of detection, LOD) ที่สามารถตรวจวิเคราะห์สารที่ปริมาณต่ำได้ดีกว่า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 5

# สรุปผลการดำเนินงานวิจัย

### 5.1 สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเซอร์โคเนียมออกไซด์จากเซอร์โคเนียมไนเตรดเพนตะไฮเดรต (Zirconium (IV) nitrate pentahydrate,  $Zr(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$ ) ด้วยกระบวนการโซลเจล (Sol gel) แล้วนำไปปรับปรุงชั้นไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ (Fluorine doped tin oxide, FTO) ร่วมกับพอลิอะนิลีนด้วยกระบวนการเกาะติดทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemical deposition) โดยชั้นไฟฟ้าที่เตรียมได้มีอนุภาคนาโนเซอร์โคเนียมออกไซด์กระจายไปทั่วแผ่น มีลักษณะเกรนเป็นแบบเม็ดกลมที่มีขนาดทั้งเล็กและใหญ่จำนวนมากเรียงตัวกัน ซึ่งรูปร่างผลึกของอนุภาคที่ได้เป็นแบบโมโนคลินิก (Monoclinic) ที่มีขนาดน้อยกว่า 20 นาโนเมตรและมีความบริสุทธิ์สูง เมื่อนำชั้นไฟฟ้านาโนคอมโพสิตเซอร์โคเนียมออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีนบนชั้นไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ ( $ZrO_2/PANI/FTO$ ) ไปตรวจวัดสารละลายมาตรฐานคาเฟอีนพบว่าการตรวจวัดในช่วง 7.98 ถึง 78.74 ไมโครโมลาร์ ( $R^2=0.9999$ ) มีค่าขีดจำกัดต่ำสุดในการตรวจวัด (Limit of detection, LOD) เท่ากับ 0.1577 (S/N=3) ค่าขีดจำกัดต่ำสุดในการวิเคราะห์ (Limit of quantitation, LOQ) เท่ากับ 11.0897 (S/N=10) และมีค่าความแม่นยำเท่ากับ 0.28827 (n=12) และจากการตรวจวัดคาเฟอีนในตัวอย่าง ได้แก่ กาแฟ เครื่องดื่มชูกำลังและชา พบว่าร้อยละของการคืนกลับ (% Recovery) เป็น 85.02-117.11 ดังนั้น จากผลการทดลองที่ได้ของชั้นไฟฟ้านาโนคอมโพสิตเซอร์โคเนียมออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีนบนชั้นไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ ( $ZrO_2/PANI/FTO$ ) เมื่อเทียบกับชั้นไฟฟ้าชนิดอื่นจะมีค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัด (Limit of detection, LOD) และค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการวิเคราะห์ (Limit of quantitation, LOQ) ที่ต่ำกว่า มีค่าการทำให้ที่ดี และค่าร้อยละของการคืนกลับ (% Recovery) ที่เป็นไปตามมาตรฐาน จึงสรุปได้ว่า ชั้นไฟฟ้านาโนคอมโพสิตเซอร์โคเนียมออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีนบนชั้นไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ (Fluorine doped tin oxide, FTO) มีประสิทธิภาพดี มีความไว (Sensitive) ความเลือกเฉพาะ (Selectivity) ราคาถูกและวิธีการทำที่ง่าย

### 5.2 คำแนะนำ

จากการศึกษาการเตรียมชั้นไฟฟ้านาโนคอมโพสิตเซอร์โคเนียมออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีนบนชั้นไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ ( $ZrO_2/PANI/FTO$ ) ในการตรวจวัดคาเฟอีนโดยเครื่อง

โพเทนทีโอสเตท/กัลวานอสเตท รุ่น อโนวา 1.8 (Potentiostat/Galvanostat รุ่น Anova 1.8) พบ  
สัญญาณรบกวนเนื่องจากสถานะแวดล้อมในขณะที่ทำการตรวจวัดซึ่งเป็นอุปสรรคในการทดลอง  
ดังนั้น จึงควรหาอุปกรณ์ที่มีประสิทธิภาพสูงในการป้องกันสัญญาณรบกวนเพื่อประสิทธิภาพใน  
การทำการทดลองที่ดี



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## เอกสารอ้างอิง

- [1]ภัทธีรียา บานัญญ. (2551). *กาแฟอินมหันตภัยใกล้ตัว*. จาก [http://www.academic.hcu.ac.th/forum/board\\_posts.asp?FID=327](http://www.academic.hcu.ac.th/forum/board_posts.asp?FID=327)
- [2]E. Dinc, D. Baleanu and F. Onur. *Anal. Lett*, 35 (2002), 545.
- [3]Yu.E. Fatova, N.S. Evtushenko and I.V. Pakhomova. *Farmatsiya*, 40 (1991), 31.
- [4]A. Haque, J.T. Stewart and J. Liq. *Chromatogr. Relat. Technol*, 22 (1999), 1193.
- [5]E.B. Dechene, L.H. Booth, M.J. Caughey and J. Pharm. *Pharmacol*, 21 (1969) 678.
- [6]A.H. Schmidt and J. Liq. *Chromatogr. Relat. Technol*, 29 (2006), 1663.
- [7]Reza Karimi Shervedani and Simam Pourbeyram. Zirconium immobilized on gold-mercaptopropionic acid self-assemble monolayer for trace determination of phosphate in blood serum by using CV, EIS and OSWV. *Biosensor and bioelectronic*, 24 (2009), 2199-2204.
- [8]Kazuya Tada. Annealing effect and film composition dependence of photovoltaic devices using poly (3-hexylthiophene): C<sub>70</sub> composite prepared with chlorine-free solvent. *Solar energy materials and solar cells*, 108 (2013), 82-86.
- [9]Mehmet Lutfi Yola, Lokman Uzun, Nuran Ozaltin and Adil Denizli. Development of molecular imprinted nanosensor for determination of tobramycin in pharmaceuticals and foods. *Talanta*, 120 (2014), 318-324.
- [10]Mulagata B. Wayu, Ryan T. Spidle, Tuphan Devkota, Anup K. Deb, Robert K. Delong, Kartik C. Ghosh, Adam K. Wanekaya and Charies C. Chusei. Morphology of hydrothermally synthesized ZnO nanoparticles tethered to carbon nanotubes affects electrolyte activity for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> detection. *Electrochemical acta*, 97 (2013), 99-104.
- [11]Meng Ni, Michael K.H. Leung, Dennis Y.C. Leung and K. Sumathy. A review and recent developments in photocatalytic water splitting using TiO<sub>2</sub> for hydrogen production. *Renewable and sustainable energy reviews*, 11 (2007), 401-425.
- [12]Jan Hrbac, Vladimir Halouzka, Radek Zboril, Kyriakos Papadopoulos and Theodor Triantis. Carbon electrodes modified by nanoscopic iron(III) oxides to assemble chemical sensors for the hydrogen peroxide amperometric detection. *Electroanalysis*, 17 (2007), 1850-1854.
- [13]N. Cioffi, L. Traversa, N. Ditaranto, A.M. Taurino, M. Epifani, P. Siciliano, T. Bleve-Zacheo, L. Sabbatni, L. Torsi and P.G. Zambonin. Core-shell Pd nanoparticle embedded in SnO<sub>x</sub> film.

Synthesis, analytical characterisation and perspective application in chemiresistor-type sensing devices. *Microelectronic journal*, 37 (2006), 1620-1628.

- [14] Tarique Anwer, Mohd Omaish Ansari and Faiz Mohammad. Dodecylbenzenesulfonic acid micelles assisted in situ preparation and enhanced thermoelectric performance of semiconducting polyaniline-zirconium oxide nanocomposites. *Journal of industrial and engineering chemistry*, 19 (2013), 1653-1658.
- [15] X. Pang, I. Zhitomirsky and M. Niewczas. Cathodic electrolytic deposition of zirconia films. *Surface and coatings technology*, 195 (2005), 138-146.
- [16] Yongjun Chen, Suzanne Lunsford and Dionysios D. Dionysiou. Characterization and electrochemical response of sonogel carbon electrode modified with nanostructured zirconium dioxide film. *Sensors and actuators B*, 137 (2009), 291-296.
- [17] R. Rakesh Kumar, K. Narasimha Rao and A.R. Phani. Growth of silicon nanowires by electron beam evaporation using indium catalyst. *Materials letters*, 66 (2012), 110-112.
- [18] Antoine Leybros, Romain Piolet, Moustapha Ariane, Herve Muhr, Frederic Bernard and Frederic Demoisson. CFD simulation of ZnO nanoparticle precipitation in a supercritical water synthesis reactor. *J. of Supercritical fluids*, 70 (2012), 17-26.
- [19] Ri Chen, Wei Wang, Xiruo Zhang, Sizhu Wu and Feng Li. Rapid hydrothermal synthesis of magnetic  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  nanoparticles and their application on removal of Congo red. *Chemical engineering Journal*, 242 (2014), 226-233.
- [20] Mohammed Reza Loghman-Estarki, Mousa Pourbafrany, Reza Shoja Razavi, Hossein Edris, Saeed Reza Bakhshi, Mohammad Erfanmanesh, Hossein Jamali, Seyed Naveed Hosseini and Morteza Hajizadeh-Oghaz. Preparation of nanostructured YSZ granules by the spray drying method. *Ceramics international*, 40 (2014), 3721-3729.
- [21] Carolina Tallon, Rodrigo Moreno and M Isabel Nieto. Synthesis of  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  nano-powders by freeze-drying. *Materials research bulletin*, 41 (2006), 1520-1529.
- [22] M. Ali Haider, Aaron J. Capizzi, Mitsuhiro Murayama and Steven McIntosh. Reverse micelle synthesis of perovskite oxide nanoparticles. *Solid state ionics*, 196 (2011), 65-72.
- [23] สุพล อนันตดา. กระบวนการประดิษฐ์สำหรับเซรามิกชั้นสูง. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่.
- [24] สุภกร ภูเกิด, อุดม ทิพรราช และ ทิพวรรณ สายพิณ. วัสดุนาโน. วิทยานิพนธ์ปริญญาบัณฑิต สาขาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี.

- [25]ยิ่งพิศ พรพัฒน์กุล. (2554). พอลิเมอร์นำไฟฟ้าพอลิอะนิลีนที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธีดิสเพอร์ชันพอลิเมอไรเซชัน. *วารสารวิชาการพระจอมเกล้าพระนครเหนือ*, 21 (2011), 220-229.
- [26]เสนอ ชัยรัมย์. (2555). พอลิอะนิลีนและอนุพันธ์นำไฟฟ้า: การสังเคราะห์และการประยุกต์ใช้งาน. *วารสารวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี*, 14 (2012), 76-82.
- [27]Yingyi Fu, Fenfen Liang, Huifeng Tian and Jingbo Hu. Nonenzymatic glucose sensor based on ITO electrode modified with gold nanoparticles by implantation. *Electrochemical acta*, 120 (2014), 314-318.
- [28]Mohaddeseh Amiri-Aref, Jahan Bakhsh Raouf and Reza Ojini. A highly sensitive electrochemical sensor for simultaneous voltammetric determination of noradrenaline, acetaminophen, xanthine and caffeine base on a flavonoid nanostructured modified glassy carbon electrode. *Sensor and actuators B*, 192 (2014), 634-641.
- [29]Chi-Hwan Han, Sang-Do Han, Jihye Gwak and S.P. Khatkar. Synthesis of ITO and FTO nano-powder by sol-gel combustion hybrid method. *Materials letters*, 61 (2007), 1701- 1703.
- [30]Guoxiang Tong, Yi Li, Feng Wang, Yize Huang, Baoying Fang, Xiaohua Wang, Huiqun Zhu, Liu Lu, Yujian, Yujian Shen, Qiuxin Zheng, Meng Yan, Yuan Qin and Huiqun Zhu. Thermal oxidation-grown vanadium dioxide thin films on FTO substrate. *Infrared physics and technology*, 61 (2013), 37-41.
- [31]M.P. Miranda, R. del Rio, M.A. del Valle, M. Faundez and F. Armijo. Use of FTO electrodes for lipoic acid determination in dietary supplements. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 668 (2012), 1-6.
- [32]ประภาพรณ พึ่งปฏิภาณ และ อรุณรุ่ง แซ่เบ๊. การเตรียมฟิล์มบางซิลเวอร์นาโนโดยวิธีการ สปินเคลือบ. ปรียญญาพนธ์บัณฑิต สาขาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.
- [33]Hjertberg, T., Salaneck, W.R., Lundstrom, I., Somasiri, N. L. D. and Macdiarmid. A CCP-MAS NMR investigation of polyaniline. *J. Polym. Sci*, 23 (1985), 503-508.
- [34]Allcock, H.R. and Lamp F.W. *Contemporary Polymer Chemistry*, 2 (1992), 558-563.
- [35]ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับสารกึ่งตัวนำ. จาก <http://www.kmitl.ac.th/~kssomkia/semi1/5.pdf>
- [36]Reynolds J.R. Electrically conducting polymer. *Chem tech*, (1988), 440-447.
- [37]Travers J. D., Chroboczek J., Devreux F., Genoud F., Nechtschien N., Syed A., Genies E. M. and Tsintavis. Transport and magnetic resonance studies of polyaniline. *Mol. Cryst. Liq. Cryst*, 121 (1985), 195-199.

- [38] Desurille R., Jozeforicz M., Yu., L.-T., Perichon J. and Buvet R. Electrochemicals of conducting polymers. *Electrochim acta*, 13 (1968), 1451.
- [39] Green, A.G. and Woodhead A.E. Electrochemical of conducting polymers. *J. Chem. Soc. (Trans)*, 97 (1910), 2388.
- [40] Huang, Humphrey and Mac Diarmid. Polyaniline a novel conducting polymer. *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, 82 (1986), 2385-2400.
- [41] Mohilner, Adams and Argensinger. Investigation of the kinetics and mechanism of the anodic oxidation of aniline in aqueous sulfuric acid solution at the platinum electrode. *J. Am. Chem. Soc.*, 84 (1962), 3618-3622.
- [42] Diaz, A.F. and Logan and J.A. Electrochemistry of conducting polymers. *J. Electroanal. chem. Interfacial. Electrochem*, 115 (1980), 111.
- [43] Goldenberg, L.M., Petty, M.C. and Monkman, A.P. A comparative study of the electrochemical properties of dip-coated, spun, and Langmuir-blodgett film of polyaniline. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem*, 141 (1994), 1573.
- [44] Diaz, A.F., Nguyen, M.T., Lecterc, M. *Physical electrochemistry principle method and application*, (1995), 555-585.
- [45] *Electrodeposite*. จาก <http://www.electrochem.cwru.edu/ed/eneycl/art-e01-electrochem.html>
- [46] อรวรรณ ดอนอมเกียรติ. (2555). การเตรียมโซลเจลและการตรวจพิสูจน์ลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางเปลี่ยนสี  $WO_3/Ni$  และการประยุกต์ใช้งาน. วิทยานิพนธ์ปริญญาบัณฑิต สาขาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.
- [47] นูรฮาย์ ศรีสวัสดิ์. FTIR เครื่องมือวิเคราะห์สารด้วยอินฟราเรด. จาก [http://www.thaiscience.com/lab\\_vol/p29/FTIR%20เครื่องมือวิเคราะห์สารด้วยอินฟราเรด.html](http://www.thaiscience.com/lab_vol/p29/FTIR%20เครื่องมือวิเคราะห์สารด้วยอินฟราเรด.html)
- [48] ชนกร ขุมทอง. ผลกระทบของอุณหภูมิการแอนนिलและการเจือด้วยไนโตรเจนต่อสมบัติทางแสงและการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการของฟิล์มบางไททานเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมโดยวิธีการหมุนเคลือบ. วิทยานิพนธ์บัณฑิต สาขาฟิสิกส์ประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.
- [49] ศูนย์วิจัยทางฟิสิกส์ของฟิล์มบาง ภาควิชาฟิสิกส์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย. เครื่อง FESEM Field Emission Scanning Electron Microscope JSM-7001F. จาก [http://www.thepcenter.org/uploadfile/service\\_machine/fe-sem.pdf](http://www.thepcenter.org/uploadfile/service_machine/fe-sem.pdf)
- [50] มหาวิทยาลัยเชียงใหม่. จาก [http://www.archive.lib.cmu.ac.th/full/T/2551/mat0551pt\\_ch3.pdf](http://www.archive.lib.cmu.ac.th/full/T/2551/mat0551pt_ch3.pdf)
- [51] จินดาพร บุญวัฒนา. (2012). UV-Vis spectroscopy. จาก <http://www.mfu.ac.th/center/stic/index.php/component/k2/item/140-uv-visible-spectrophotometer.html>

- [52]สถาบันนวัตกรรมและส่งเสริมกระบวนการเรียนรู้ มหาวิทยาลัยมหิดล. เทคโนโลยีการสร้างระดับนาโน. จาก <http://www.il.mahidol.ac.th/e-media/nano/Page/Unit4-5.html>
- [53]พิมพ์เพ็ญ พรเฉลิมวงศ์ และ นิธิยา รัฐนาปนนท์. *Caffeine/กาแฟอื่น*. จาก <http://www.foodnetworksolution.com/wiki/word/4088/caffeine-กาแฟอื่น>
- [54]คณิตา ตั้งคณานันท์. *เคมีวิเคราะห์ 1*. กรุงเทพฯ: คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.
- [55]เพ็ญศรี ทองนพเนื่อ. *เคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า*. กรุงเทพฯ: จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- [56]อรุณี คงศักดิ์ไพศาล. *เคมีวิเคราะห์ 2*. กรุงเทพฯ: คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.
- [57]K.L. Foo, M.Kashif, U.Hashim and M.E. Ali. Sol-gel derived ZnO nanoparticulate films for ultraviolet photodetector (UV) application. *Optik*, (2013)
- [58]D.D. Borole, U.R. Kapadi, P.P. Khumbhar and D.G. Hundiwale. Influence of inorganic and organic supporting electrolytes on the electrochemical synthesis of polyaniline, poly(o-toluidine) and their copolymer thin films. *Materials letter*, 56 (2002), 685-691.
- [59]Veronica Sima, Cecilia Cristea, Ede Bodoki, Gabriela Dutu. and Robert Sandulescu. Screen-printed electrodes modified with HRP-zirconium alcoxide film for the development of a biosensor for acetaminophen detection. *Central european journal of chemistry*, 8(2010), 1034-1040.
- [60]Peng Wang, Shengqi Li and Jinqing Kan. A hydrogen peroxide biosensor base on polyaniline/FTO. *Sensors and actuators b: chemical*, 137 (2009), 662-668.
- [61]Rajendra N Goyal, Sunita Bishnoi and Bharati Agrawal. Electrochemical sensor for the simultaneous determination of caffeine and aspirin in human urine sample. *Journal of electroanalytical chemistry*, 655 (2011), 97-102.
- [62]Muluken Aklilu, Merid Tessema and Mesfin Redi-Abshiro. Indirect voltammetric determination of caffeine content in coffee using 1,4-benzoquinone modified carbon paste electrode. *Talanta*, 76 (2008), 742-746.
- [63]Ana Paula Pires Eisele, Debora Nobile Clausen, Cesar Ricardo Teixeira Tarley, Luiz Henrique Dall Antonia and Elen Romao Sartori. Simultaneous square-wave voltammetric determination of paracetamol, caffeine and orphenadrine in pharmaceutical formulations using a cathodically pretreated boron-doped diamond electrode. *Electroanalysis*, 7 (2013), 1734-1741.
- [64]Bruna Claudia Lourencao, Roberta Antigo Medeiros, Romeu C. Rocha-Filho, Luiz Henrique Mazo and Orlando Fatibello-Filho. Simultaneous voltammetric determination of paracetamol and

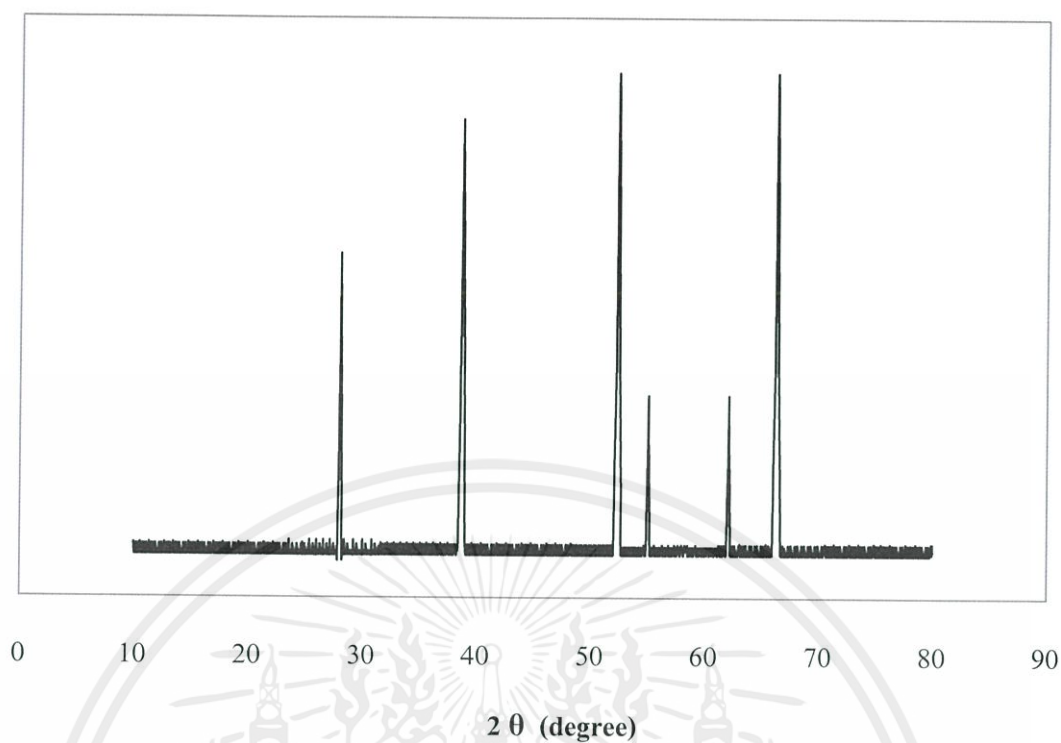
- caffeine in pharmaceutical formulations using boron-doped diamond electrode. *Talanta*, 78 (2009), 748-752.
- [65] Luis A. Perez-Maqueda and Egon Matijevic. Preparation and characterization of nanosized zirconium (hydrous) oxide particles. *Journal of materials research*, 12 (1997), 3286-3292.
- [66] Latha Kumari, G.H. Du, W.Z. Li, R. Selva Vennila, S.K. Saxena and D.Z. Wang. Synthesis, microstructure and optical characterization of zirconium oxide nanostructure. *Ceramics international*, 35 (2009), 2401-2408.
- [67] K. Geethalakshmi, T. Prabhakaran, J. Hemalatha. Dielectric studies on nano zirconium dioxide synthesized through co-precipitation process. *Engineering and Technology*, 64 (2012), 179-182.
- [68] Yongjin Chen, Suzanne K. Lunsford, Yongcheng Song, Huangxian Ju, Polycarpos Falaras, Vlassis Likodimos, Anthanassios G. Kontos and Dionysios D. Dionysiou. Synthesis, characterization and electrochemical properties of mesoporous zirconia nanomaterials prepared by self-assembling sol-gel method with Tween 20 as a template. *Chemical engineering journal*, 170 (2011), 518-524.
- [69] V. Santos, M. Zeni, C.P. Bergman and J.M. Hohemberger. Correlation between thermal treatment and tetragonal/monoclinic nanostructured zirconia powder obtained by sol-gel process. *Review on advanced material science*, 17 (2008), 62-70.
- [70] S. Jayakumar, P.V. Ananthapadmanabhan, K. Perumal, T.K. Thiyagarajan, S.C. Mishra, L.T. Su, A.I.Y. Tok and J Guo. Characterization of nano-crystalline  $ZrO_2$  synthesized via reactive plasma processing
- [71] S. Asadi, H. Abdizadeh and Y. Vahidshad. Effect of crystalline size on the structure of copper doped zirconium nanoparticles synthesized via sol-gel. *Journal of nanostructures*, 2 (2012), 205-212.
- [72] Vivek Talwar, Onkar Singh and Ravi Chand Singh. ZnO assisted polyaniline nanofibers and its application as ammonia gas sensor. *Sensor and actuation b: chemical*, 191 (2014), 276-282.
- [73] N. Clament Sagaya Selvam, A. manikandan, L. Jhon Kennedy and J. Judith Vijaya. Comparative investigation of zirconium oxide ( $ZrO_2$ ) nano and microstructures for structural, optical and photocatalytic properties. *Journal of colloid and interface science*, 389 (2013), 91-98.
- [74] S. Pundir, N. Chauhan and J. Narang. C.S. Pundir. Amperometric chlorine biosensor based on multiwalled carbon nanotubes/zirconium oxide nanoparticles electrodeposited on glassy carbon electrode. *Analytical biochemistry*, 427 (2012), 26-32.
- [75] Kaiqing Luo, Shuxue Zhou, Limin Wu and Bo You. Preparation and properties of cross-linked zirconia nano particle films on polycarbonate. *Thin solid films*, 518 (2012), 6804-6810.

- [76]Meareg Amare and Shimelis Admassie. Polymer modified glassy carbon electrode for the electrochemical determination of caffeine in coffee. *Talanta*, 93 (2012), 122-128.
- [77]Biuck Habibi, Mehri Abazari and Mohammed Hossien Pournaghi-Azar. Simultaneous determination of codeine and caffeine using sing-walled carbon nanotubes modified carbon-ceramic electrode. *Colloids and surfaces B*, 114 (2014), 89-95.
- [78]เอกชัย บัวแก้ว. (2554). เตรียมอนุภาคนาโนของแคลเซียมเซอร์โคเนียมฟอสเฟตด้วยเทคนิคโซลเจลและประเมินสมบัติทางกายภาพของโครงสร้างเซลล์ที่เตรียมขึ้น. วิทยานิพนธ์ปริญญาบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์.
- [79]Lubomir Svorc. Determination of caffeine: A comprehensive review on electrochemical method. *International journal of electrochemical science*, 8 (2013), 5755-5773.
- [80]S. Yang, R. Yang, G. Li, L. Qu, J. Li and L. Yu. *Journal of electroanalytical chemistry*, 639 (2010), 77.
- [81]B. Brunetti, E. Desimoni and P. Casati. *Electroanalysis*, 19 (2007), 385.
- [82]M. Aklilu, M. Tessema and M. Redi-Abshiro. *Talanta*, 76 (2008), 742.
- [83]J.-M. Zen and Y.-S.Ting. *Analytical ChimicaActa*, 342 (1997), 175.
- [84]J.-M. Zen, Y.-S.Ting and Y. Shih. *Analyst*, 123 (1998), 1145.
- [85]W. Santos, M. Santhiago, I. Yoshida and L. Kubota. *Sensors and actuators B*, 166-167 (2012), 739.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

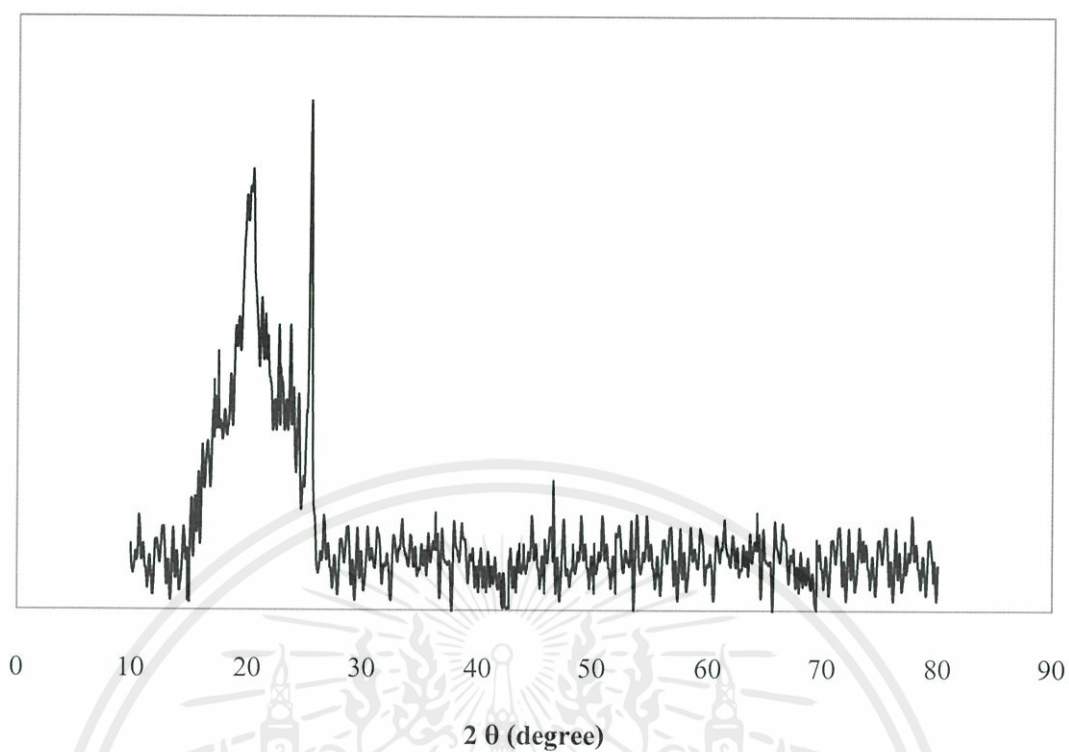


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



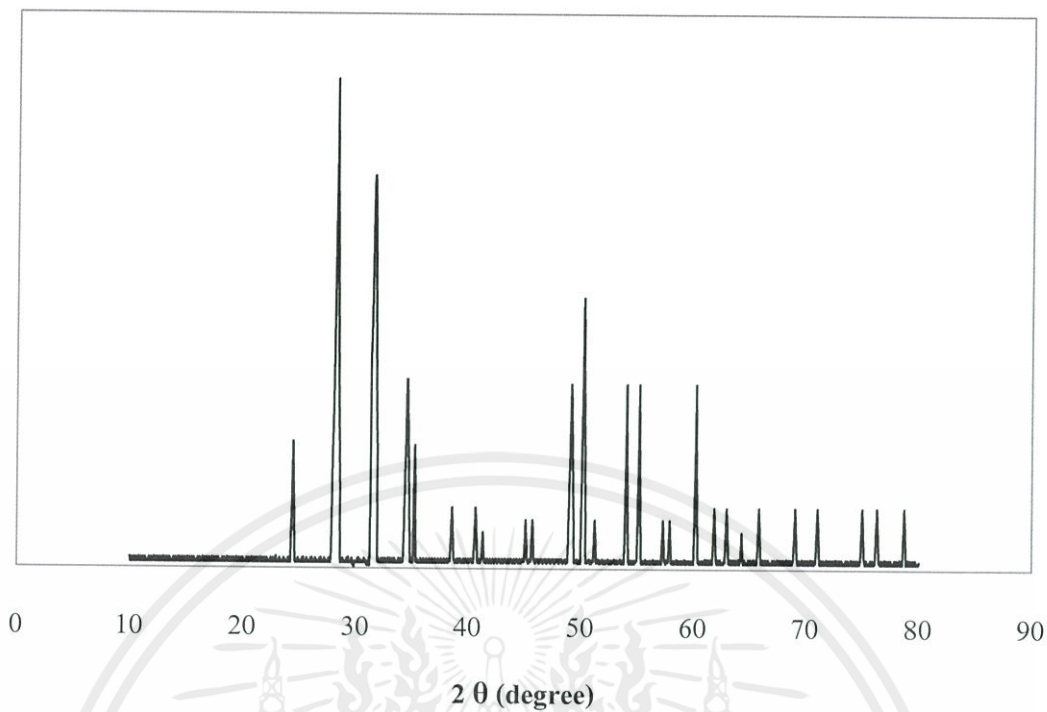
รูปที่ ก1 สเปกตรัมแสดงลักษณะทางกายภาพของชั้นไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ (Fluorine doped tin oxide, FTO) ที่มุม  $2\theta$  ที่ตรวจวัดโดยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ (X-ray diffractometer)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



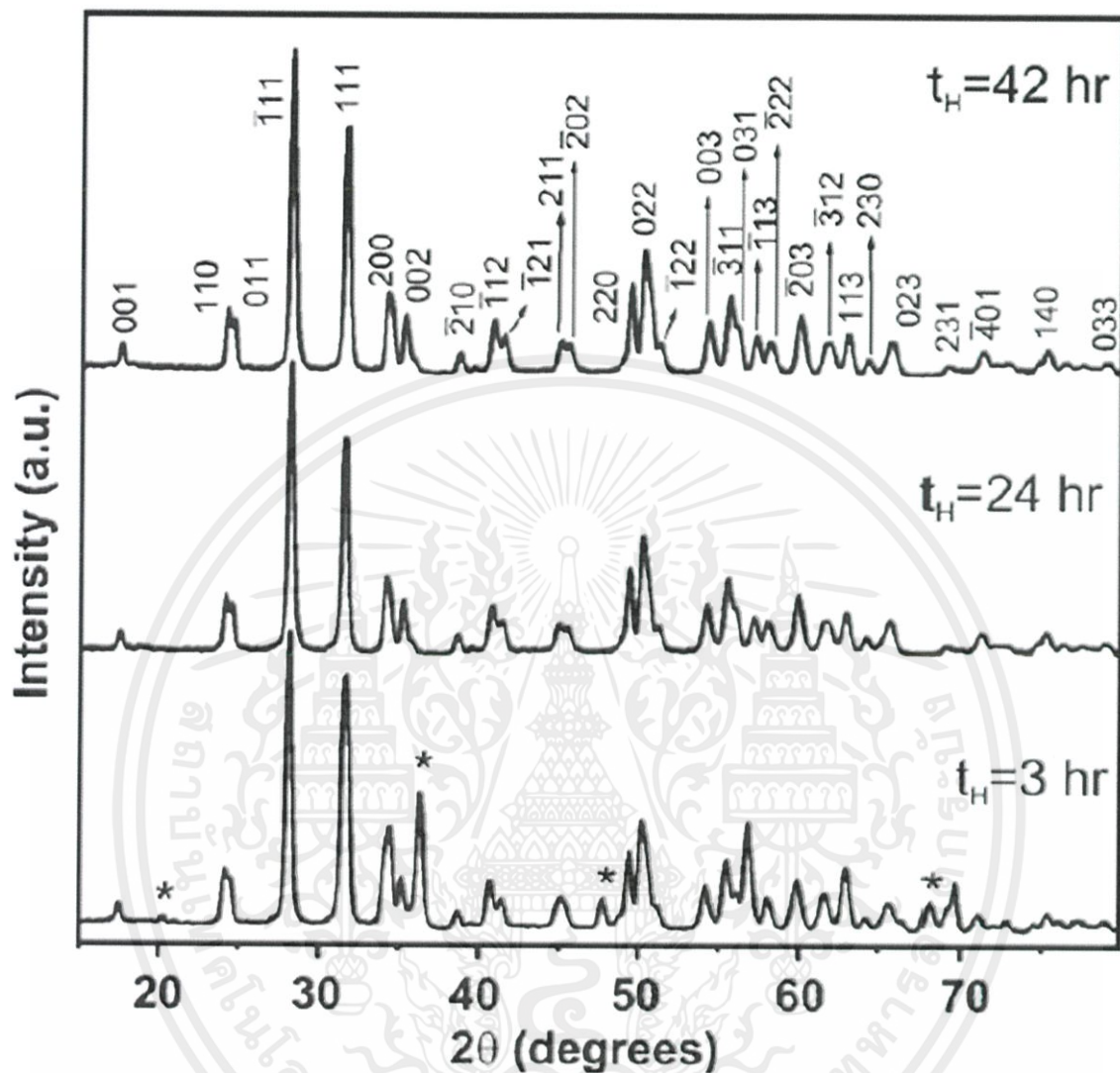
รูปที่ ก2 สเปกตรัมแสดงลักษณะทางกายภาพของพอลิอะนิลีนที่มุม  $2\theta$  ที่ตรวจวัดโดยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโทมิเตอร์ (X-ray diffractometer)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



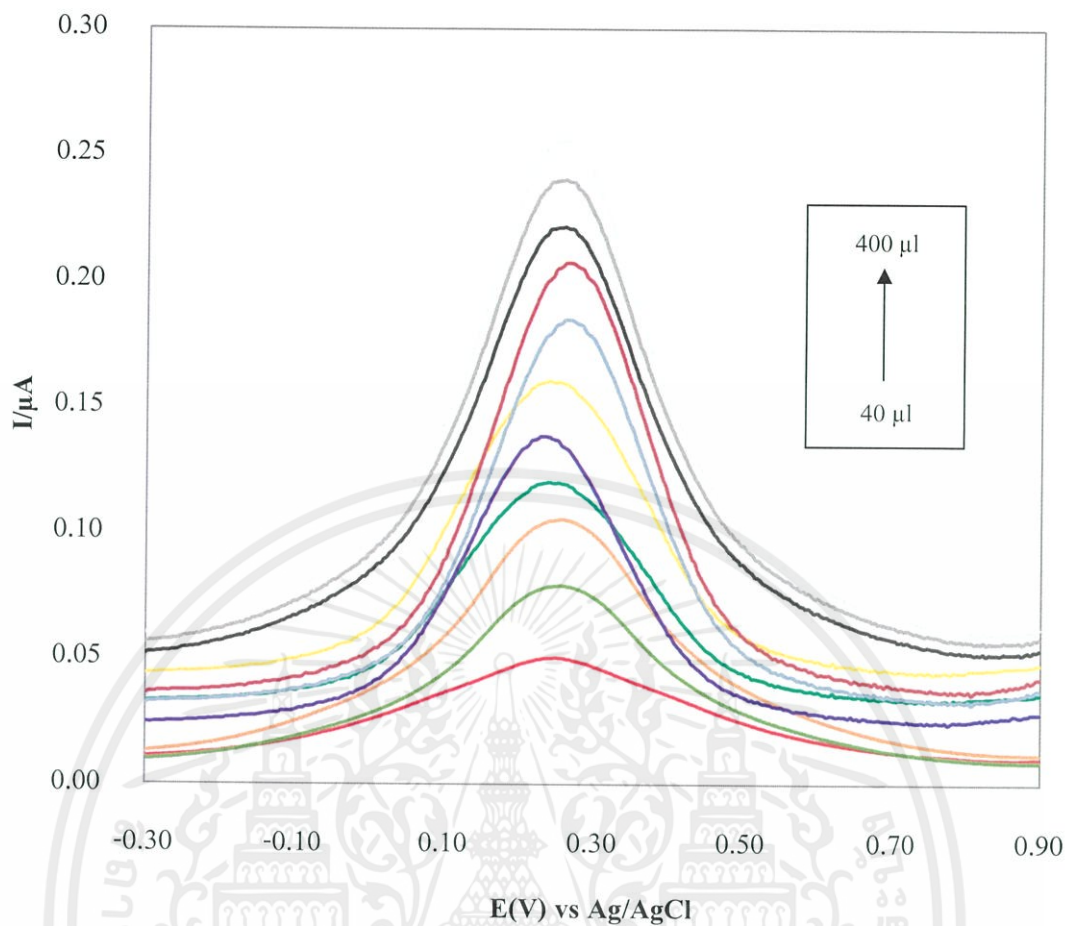
รูปที่ ก3 สเปกตรัมแสดงลักษณะทางกายภาพของอนุภาคนาโนเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่มุม  $2\theta$  ที่ตรวจวัดโดยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโทมิเตอร์ (X-ray diffractometer)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



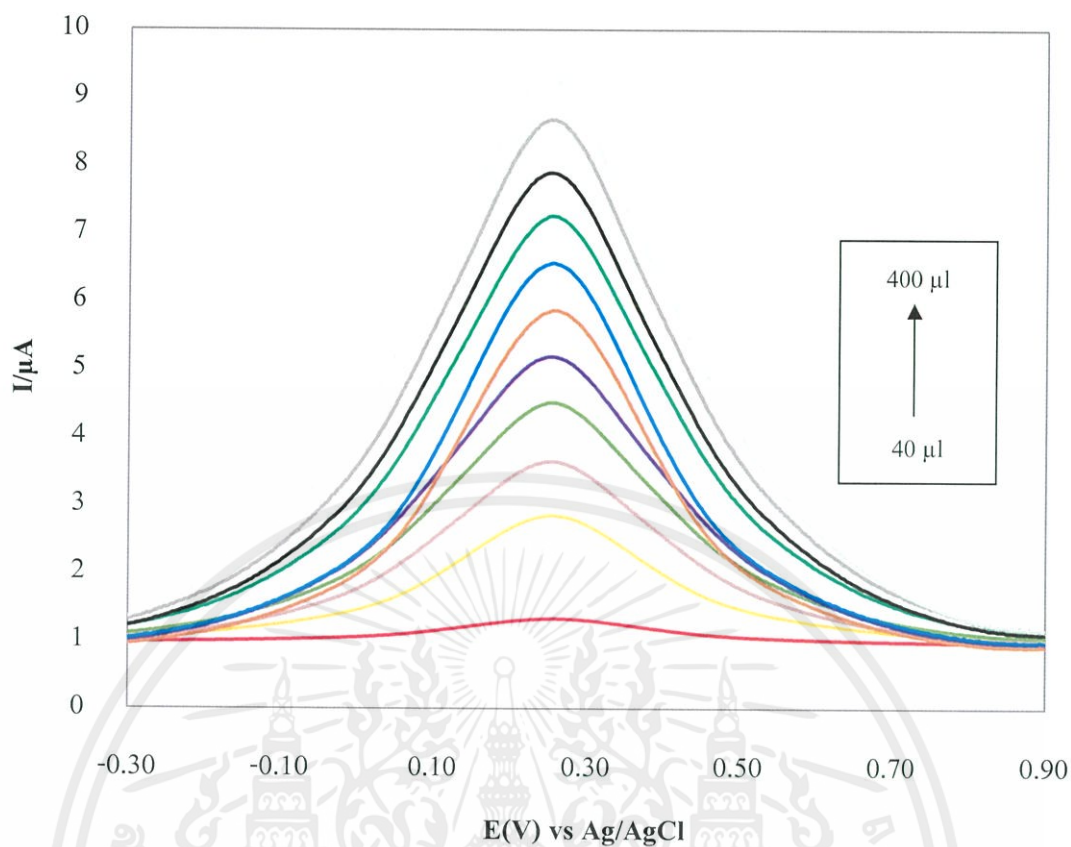
รูปที่ ก4 สเปกตรัมแสดงลักษณะทางกายภาพของอนุภาคนาโนเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่มุม  $2\theta$  ที่ตรวจวัดโดยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโทมิเตอร์ (X-ray diffractometer) [66]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



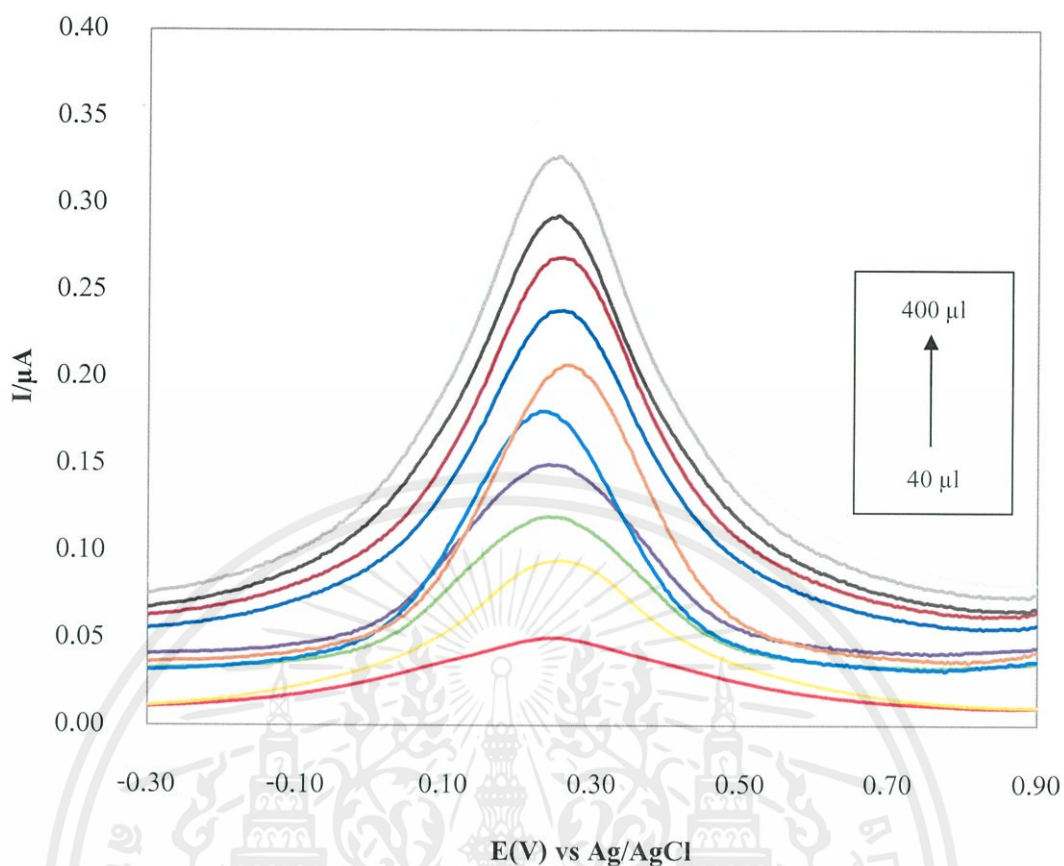
รูปที่ ๓5 แสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรม (Square wave voltammogram) ของการหาค่าร้อยละของการคืนกลับ (%Recovery) ของการตรวจวัดคาเฟอีนในกาแฟโดยใช้ขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ (Fluorine doped tin oxide, FTO)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



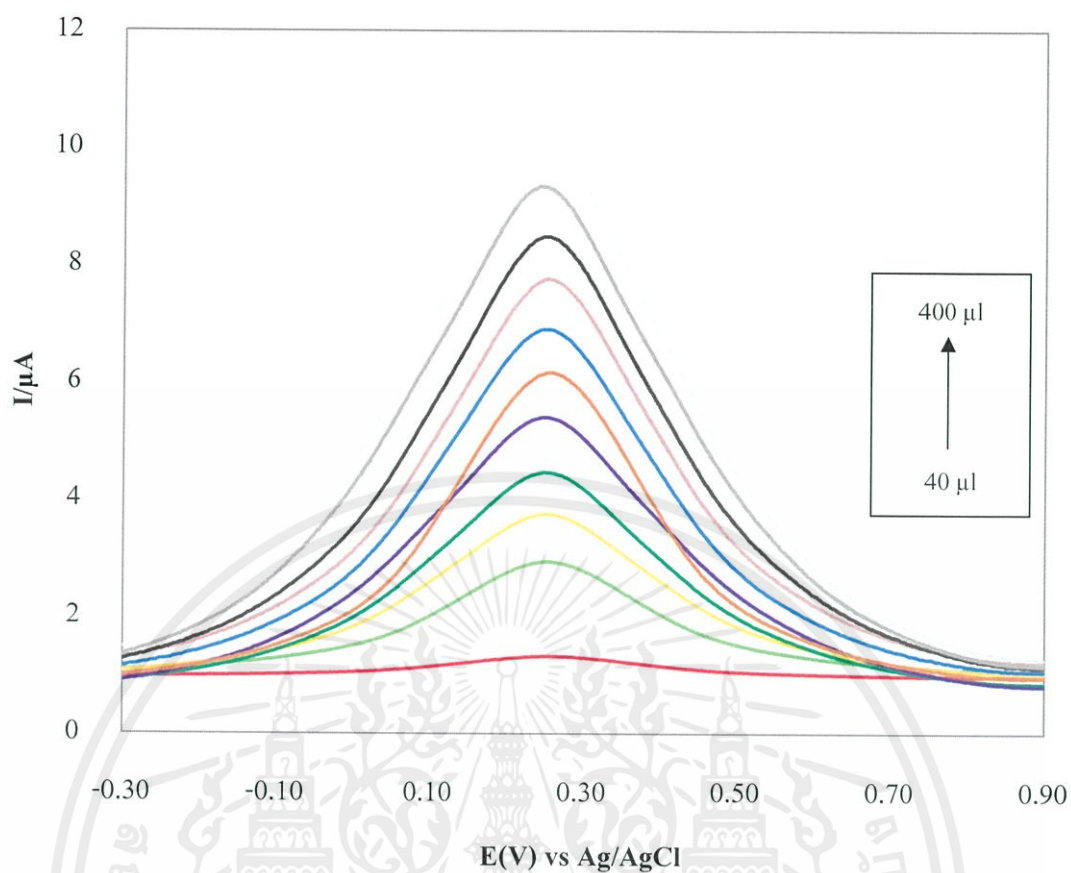
รูปที่ 6 แสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรม (Square wave voltammogram) ของการหาค่าร้อยละของการคืนกลับ (%Recovery) ของการตรวจวัดคาเฟอีนในกาแฟโดยใช้ขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตเซอร์โคเนียมออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีนบนขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ (ZrO<sub>2</sub>/PANI/FTO)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



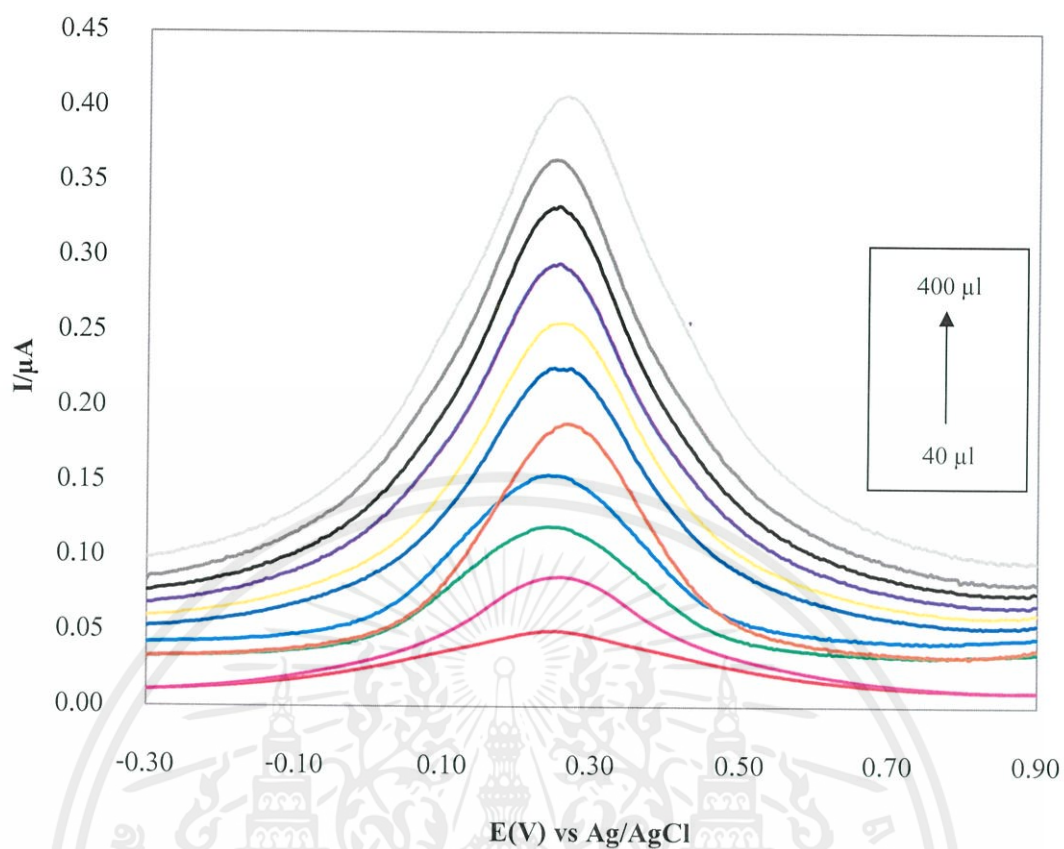
รูปที่ ก7 แสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรม (Square wave voltammogram) ของการหาค่าร้อยละของการคืนกลับ (%Recovery) ของการตรวจวัดคาเฟอีนในเครื่องดื่มชูกำลังโดยใช้ขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ (Fluorine doped tin oxide, FTO)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



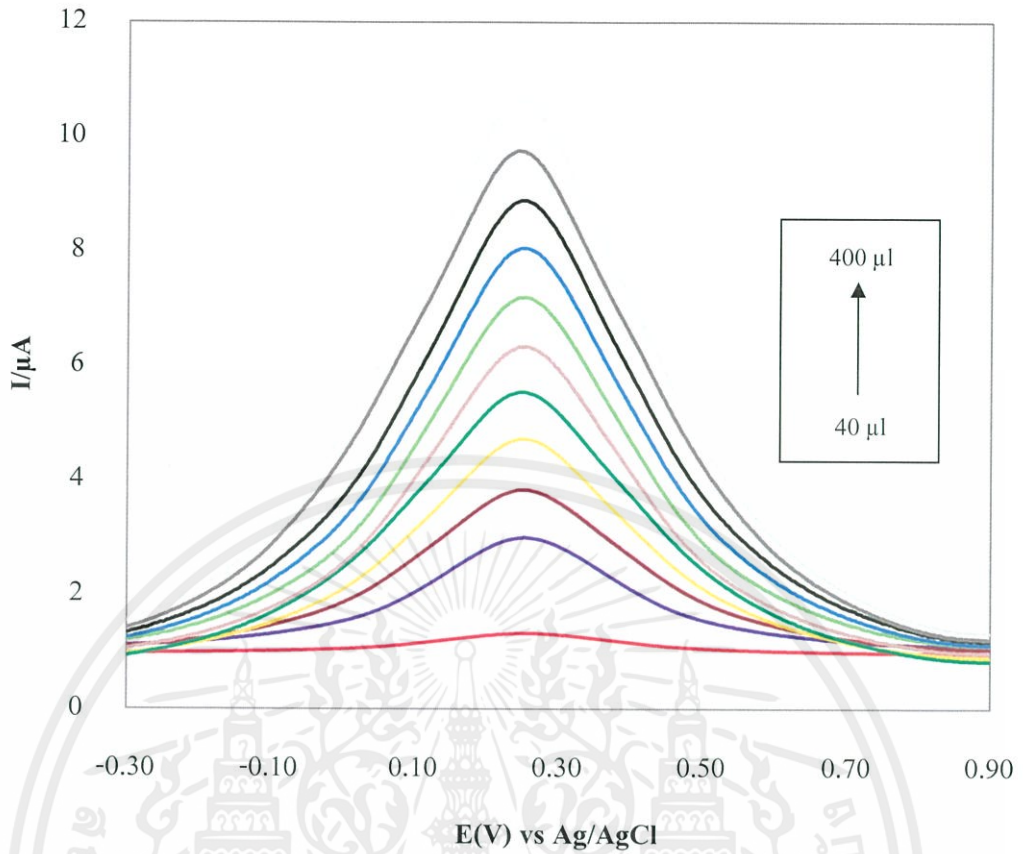
รูปที่ ๓8 แสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรม (Square wave voltammogram) ของการหาค่าร้อยละของการคืนกลับ (%Recovery) ของการตรวจวัดคาเฟอีนในเครื่องดื่มชูกำลังโดยใช้ขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตเซอร์โคเนียมออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีนบนขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ (ZrO<sub>2</sub>/PANI/FTO)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ ก9 แสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรม (Square wave voltammogram) ของการหาค่าร้อยละของการคืนกลับ (%Recovery) ของการตรวจวัดคาเฟอีนในชาโดยใช้ขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ (Fluorine doped tin oxide, FTO)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 10 แสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรม (Square wave voltammogram) ของการหาค่าร้อยละของการคืนกลับ (%Recovery) ของการตรวจวัดคาเฟอีนในชาโดยใช้ขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตเซอร์โคเนียมออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีนบนขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ ( $ZrO_2/PANI/FTO$ )

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาคผนวก ข

ผลการทดลองและการคำนวณคุณลักษณะวิธี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ข1 การคำนวณขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัด (Limit of detection, LOD) และ ขีดจำกัดต่ำสุดของการวิเคราะห์ (Limit of quantitation, LOQ)

การทดสอบและการคำนวณขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัด (Limit of detection, LOD) และขีดจำกัดต่ำสุดของการวิเคราะห์ (Limit of quantitation, LOQ) นั้น ทำการทดสอบโดยให้ศักย์ไฟฟ้าในช่วงที่เหมาะสมในการตรวจวัดคาเฟอีนด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี (Square wave voltammetry)

สูตรการคำนวณและวิธีทำการทดสอบ

1. เตรียมสารมาตรฐานที่มีความเข้มข้นต่างๆแล้วทำการตรวจวัดด้วยวิธีสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี (Square wave voltammetry) และนำผลการทดลองที่ได้มาสร้างกราฟมาตรฐานระหว่างความเข้มข้นกับปริมาณกระแสที่วัดได้ จะได้กราฟเส้นตรงจากนั้นนำมาคำนวณหาความชันจากสมการเส้นตรง

$$y = mx + c$$

$$m = (\bar{y} - c) / \bar{x}$$

$$c = \frac{\sum(x - \bar{x})(y - \bar{y})}{\sum(x - \bar{x})^2}$$

เมื่อ  $m$  คือ ความชันของเส้นกราฟ  
 $c$  คือ จุดตัดแกน  $y$

2. เมื่อหาค่าความชันของเส้นกราฟได้แล้ว นำสารละลายที่ปราศจากคาเฟอีน(Blank)ไปทำการตรวจวัดด้วยวิธีสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี (Square wave voltammetry)

ค่าเฉลี่ยของ blank  $(\bar{y}_b) = \frac{\sum_{j=1}^{n_b} y_b}{n_b}$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการวิจัยเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน  $(SD_b) = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^{n_b} (y_b - \bar{y}_b)^2}{(n_b - 1)}}$  และต้องอ้างอิงผู้เจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3. นำค่าที่ได้มาคำนวณเพื่อหาค่าขีดจำกัดของการตรวจวัด (Limit of detection, LOD) และขีดจำกัดต่ำสุดของการวิเคราะห์ (Limit of quantitation, LOQ)

$$\text{ขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัด} \quad LOD = \frac{3(SD_b)}{m}$$

$$\text{ขีดจำกัดต่ำสุดของการวิเคราะห์} \quad LOQ = \bar{y}_b + 10(SD_b)$$

### ตัวอย่าง

การคำนวณหาขีดจำกัดของการตรวจวัด(LOD)และขีดจำกัดต่ำสุดของการวิเคราะห์ (LOQ) ของสารละลายมาตรฐานคาเฟอีน

$$\begin{aligned} \text{ค่าเฉลี่ยของ blank} &= \frac{1.32+1.31+1.32+1.31+1.32+1.32+1.33+1.32+1.31+1.32+1.33+1.32}{12} \\ &= 1.319167 \mu\text{A} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน} &= \sqrt{\frac{(1.32-1.319167)^2+(1.31-1.319167)^2+(1.32-1.319167)^2+\dots}{11}} \\ &= 0.006686 \mu\text{A} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{ขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัด} \quad LOD &= \frac{3(0.006686)}{0.1273} \\ &= 0.157554892 \mu\text{M} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{ขีดจำกัดต่ำสุดของการวิเคราะห์} \quad LOQ &= 1.3191677 + 10(0.006686) \\ &= 11.08973 \mu\text{M} \end{aligned}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ข1.1 แสดงค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัด (LOD)และขีดจำกัดต่ำสุดของการวิเคราะห์ (LOQ) ของสารละลายมาตรฐาน

No. of Detection	Current( $\mu$ A)	
	ZrO <sub>2</sub> /PANI/FTO	FTO
1	1.32	0.051
2	1.31	0.053
3	1.32	0.049
4	1.31	0.048
5	1.32	0.05
6	1.32	0.051
7	1.33	0.05
8	1.32	0.052
9	1.31	0.053
10	1.32	0.051
11	1.33	0.049
12	1.32	0.052
Average	1.319167	0.05075
SD	0.006686	0.001603
Slope	0.1273	0.0062
LOD	0.157554892	0.775429732
LOQ	11.08973	14.91541

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ข2 ศึกษาค่าร้อยละของการคืนกลับ (%Recovery)

การทดสอบและการคำนวณค่าร้อยละของการคืนกลับการตรวจวัดคาเฟอีน ทำการทดสอบ โดยการเติมสารมาตรฐานคาเฟอีนลงในตัวอย่างและให้ศักย์ไฟฟ้าในช่วงที่เหมาะสมในการตรวจวัด คาเฟอีน โดยวิธีสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี (Square wave voltammetry)

1. เตรียมสารมาตรฐานที่ความเข้มข้นต่างๆแล้วทำการตรวจวัดโดยวิธีสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี (Square wave voltammetry) และนำผลการทดลองที่ได้มาสร้างกราฟมาตรฐานระหว่างความเข้มข้นกับปริมาณกระแสที่วัดได้ แล้วสร้างสมการเส้นตรงสำหรับคำนวณหาค่าความเข้มข้นของสารที่ตรวจวัดได้

$$y = mx + c$$

เมื่อ

$y$  คือ ค่ากระแส (แอมแปร์)

$m$  คือ ความชันของเส้นกราฟ

$x$  คือ ความเข้มข้นของสารมาตรฐาน (ไมโครโมลาร์)

$c$  คือ จุดตัดแกน  $y$

2. นำค่าความเข้มข้นที่ได้มาคำนวณหาร้อยละของการคืนกลับ (%Recovery)

$$\%Recovery = \frac{[Sample+Std.] - [Sample]}{[Std.]} \times 100$$

เมื่อ

$Sample$

คือ ความเข้มข้นของสารตัวอย่าง (ไมโครโมลาร์)

$Sample + Std.$

คือ ความเข้มข้นของสารตัวอย่างรวมกับสารมาตรฐาน (ไมโครโมลาร์)

$Std.$

คือ ความเข้มข้นของสารมาตรฐาน (ไมโครโมลาร์)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษานี้เท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของลิขสิทธิ์ทุกครั้งในการนำไปใช้

## ตัวอย่าง

การคำนวณหาค่าร้อยละของการคืนกลับ (%Recovery) ของสารละลายมาตรฐานกาแฟอื่น

$$\%Recovery = \frac{[12.8536] - [4.129032258]}{[7.987]} \times 100$$

$$= 109.234603 \%$$

ตารางที่ ข2.1 ตารางแสดงค่าร้อยละของการคืนกลับ (%Recovery) ของการตรวจวัดคาเฟอีนในตัวอย่างกาแฟโดยใช้ขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ (Fluorine doped tin oxide, FTO)

No. Sample Coffee	Sample + Std.	Sample	Std.	%Recovery
1	12.8536	4.129032258	7.987	109.234603
2	16.2449	7.35483871	7.987	111.3066394
3	19.4123	10.58064516	7.987	110.5753705
4	22.5664	13.80645161	7.987	109.6775809
5	26.0963	17.03225806	7.987	113.4849372
6	29.8491	20.25806452	7.987	120.0830786
7	32.3834	23.48387097	7.987	111.4251788
8	35.9665	26.70967742	7.987	115.8986175
9	39.6453	29.93548387	7.987	121.5702533
10	42.4119	33.16129032	7.987	115.8208298
			Average	113.9077089

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ข2.2 ตารางแสดงค่าร้อยละของการคืนกลับ (%Recovery) ของการตรวจวัดคาเฟอีนในตัวอย่างกาแฟโดยใช้ขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตเซอร์โคเนียมออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีนบนขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ (ZrO<sub>2</sub>/PANI/FTO)

No. Sample Coffee	Sample + Std.	Sample	Std.	%Recovery
1	13.1471	5.700707	7.987	93.23141366
2	19.3708	11.19953	7.987	102.3071407
3	25.8753	16.69835	7.987	114.8985808
4	31.5509	22.19717	7.987	117.1119064
5	36.8608	27.69599	7.987	114.7465417
6	42.3692	33.19482	7.987	114.8664655
7	47.2475	38.69364	7.987	107.0973197
8	52.8452	44.19246	7.987	108.3353104
9	58.9021	49.69128	7.987	115.3226438
10	63.7932	55.1901	7.987	107.7137583
			Average	109.5631081

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ข2.3 ตารางแสดงค่าร้อยละของการคืนกลับ (%Recovery) ของการตรวจวัดคาเฟอีนในตัวอย่างเครื่องดื่มชูกำลังโดยใช้ขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ (Fluorine doped tin oxide, FTO)

No. Sample M150	Sample + Std.	Sample	Std.	%Recovery
1	14.6579	5.741935484	7.987	111.6309568
2	19.6653	10.58064516	7.987	113.7430179
3	24.2768	15.41935484	7.987	110.8982742
4	29.1883	20.25806452	7.987	111.8096342
5	34.0798	25.09677419	7.987	112.4705873
6	38.7622	29.93548387	7.987	110.5135361
7	43.3856	34.77419355	7.987	107.8177845
8	48.4589	39.61290323	7.987	110.7549364
9	52.9654	44.4516129	7.987	106.5955565
10	57.9344	49.29032258	7.987	108.2268364
			Average	110.446112

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ข2.4 ตารางแสดงค่าร้อยละของการคืนกลับ (%Recovery) ของการตรวจวัดคาเฟอีนในตัวอย่างเครื่องดื่มชูกำลังโดยใช้ขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตเซอร์โคเนียมออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีนบนขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ (ZrO<sub>2</sub>/PANI/FTO)

No. Sample M150	Sample + Std.	Sample	Std.	%Recovery
1	13.9471	6.486253	7.987	93.4123833
2	20.2109	12.77062	7.987	93.1548694
3	25.8459	19.05499	7.987	85.0245622
4	33.1778	25.33936	7.987	98.14002939
5	39.1956	31.62372	7.987	94.80251048
6	44.9424	37.90809	7.987	88.07197792
7	51.0578	44.19246	7.987	85.95644474
8	57.3989	50.47683	7.987	86.66675355
9	64.1589	56.76119	7.987	92.62183511
10	70.9431	63.04556	7.987	98.87990904
			Average	91.67312751

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ข2.5 ตารางแสดงค่าร้อยละของการคืนกลับ (%Recovery) ของการตรวจวัดคาเฟอีนในตัวอย่างชาโดยใช้ขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ (Fluorine doped tin oxide, FTO)

No. Sample Tea	Sample + Std.	Sample	Std.	%Recovery
1	14.0251	6.548387097	7.987	93.61102921
2	19.2712	12.19354839	7.987	88.61464396
3	25.0036	17.83870968	7.987	89.70690275
4	30.5145	23.48387097	7.987	88.025905
5	36.2896	29.12903226	7.987	89.65278255
6	41.9932	34.77419355	7.987	90.38445539
7	47.4121	40.41935484	7.987	87.55158584
8	53.4474	46.06451613	7.987	92.43625731
9	58.5522	51.70967742	7.987	85.67074722
10	64.7121	57.35483871	7.987	92.11545374
			Average	89.7769763

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ข2.6 ตารางแสดงค่าร้อยละของการคืนกลับ (%Recovery) ของการตรวจวัดคาเฟอีนในตัวอย่างชาโดยใช้ขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตเซอร์โคเนียมออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีนบนขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ (ZrO<sub>2</sub>/PANI/FTO)

No. Sample Tea	Sample + Std.	Sample	Std.	%Recovery
1	14.334	6.879026	7.987	93.3388516
2	20.867	13.55617	7.987	91.53416132
3	27.836	20.23331	7.987	95.1883417
4	34.234	26.91045	7.987	91.69340477
5	40.503	33.58759	7.987	86.58334326
6	47.1911	40.26473	7.987	86.72055857
7	53.956	46.94187	7.987	87.81933643
8	60.574	53.61901	7.987	87.07887552
9	67.495	60.29615	7.987	90.13207932
10	74.249	66.97329	7.987	91.09438541
			Average	90.11833379

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ข2.7 ตารางแสดงค่าร้อยละของการคืนกลับที่เป็นที่ยอมรับตามข้อกำหนด AOAC

ความเข้มข้นของสารที่ทำการวิเคราะห์	ความเข้มข้นของสารที่ทำการวิเคราะห์ (โมลาร์)	ค่าร้อยละของการคืนกลับ
100%	$2.94 \times 10^1$	98-102
>10%	$2.94 \times 10^0$	98-102
>1%	$2.94 \times 10^{-1}$	97-103
>0.1%	$2.94 \times 10^{-2}$	95-105
100 ppm	$2.94 \times 10^{-3}$	90-107
10 ppm	$2.94 \times 10^{-4}$	80-110
1 ppm	$2.94 \times 10^{-5}$	80-110
100 ppb	$2.94 \times 10^{-6}$	80-110
10 ppb	$2.94 \times 10^{-7}$	60-115
1 ppb	$2.94 \times 10^{-8}$	40-120

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### ข3 ผลค่าความแม่นยำ

การทดสอบและการคำนวณค่าความแม่นยำของการตรวจวัดคาเฟอีนซ้ำของขั้วไฟฟ้า ทำการทดสอบโดยให้ศักย์ไฟฟ้าในช่วงที่เหมาะสมในการตรวจวัดคาเฟอีนด้วยวิธีสแควร์เวฟโวลแทมเมทรี (Square wave voltammetry) โดยดูจากค่าสัมประสิทธิ์ความแปรปรวน (Coefficient of validation, CV) ซึ่งเป็นค่าที่แสดงความคลาดเคลื่อนของวิธีที่เกิดขึ้นเป็นครั้งคราวเช่นเดียวกับค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (Standard deviation, SD) แต่ CV เป็นค่าสัมพัทธ์ นิยมแสดงเป็นค่าร้อยละจึงใช้เปรียบเทียบความเข้มข้นต่างระดับและบอกความแม่นยำของวิธีได้

สูตรการคำนวณและวิธีทำการทดสอบ

1. เตรียมสารมาตรฐานที่ความเข้มข้นต่างๆ แล้วทำการตรวจวัดด้วยวิธีสแควร์เวฟโวลแทมเมทรี (Square wave voltammetry) โดยแต่ละความเข้มข้นจะทำการวัดซ้ำจำนวน 12 ครั้ง แล้วนำค่ากระแสที่ได้มาคำนวณ ดังนี้

ค่าเฉลี่ย  $(\bar{y}) = \frac{\sum_{j=1}^n y}{n}$

ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน  $(SD) = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (y - \bar{y})^2}{(n-1)}}$

2. นำค่าที่ได้มาคำนวณหาเพื่อหาส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (Relative standard deviation, %RSD)

$$\%RSD = \frac{SD \times 100}{\bar{y}}$$

เมื่อ SD คือ ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (Standard deviation)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
 $\bar{y}$  คือ ค่าเฉลี่ย  
 ไม่ว่าจะฉีกดูทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ตัวอย่าง

การคำนวณหาค่าความแม่นยำ (%RSD) ของสารละลายมาตรฐานคาเฟอีน

$$\begin{aligned} \text{ค่าเฉลี่ยของ blank} &= \frac{2.32+2.31+2.32+2.31+2.32+2.32+2.33+2.32+2.31+2.32+2.33+2.32}{12} \\ &= 2.319167 \mu\text{A} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน} &= \sqrt{\frac{(2.32-2.319167)^2+(2.31-2.319167)^2+(2.32-2.319167)^2+\dots}{11}} \\ &= 0.006686\mu\text{A} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \%RSD &= \frac{0.006686 \times 100}{2.319167} \\ &= 0.288275 \end{aligned}$$



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ข3.1 ตารางแสดงค่าความแม่นยำของการตรวจวัดสารมาตรฐานคาเฟอีน ตัวอย่างกาแฟ เครื่องดื่มชูกำลังและชาโดยใช้ฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ (Fluorine doped tin oxide, FTO)

No. of Detection	Current ( $\mu\text{A}$ )			
	Standard <sup>a</sup>	Coffee <sup>b</sup>	Soft drink <sup>c</sup>	Tea <sup>d</sup>
1	2.32	2	2.1	2.16
2	2.31	2	2.1	2.17
3	2.32	2.05	2.05	2.15
4	2.31	2	2.1	2.16
5	2.32	2	2.15	2.17
6	2.32	1.95	2.1	2.17
7	2.33	1.95	2.1	2.16
8	2.32	2.05	2.15	2.16
9	2.31	2	2.1	2.15
10	2.32	1.95	2.1	2.17
11	2.33	2	2.1	2.16
12	2.32	2	2.1	2.15
Average	2.319167	1.995833	2.104167	2.160833
SD	0.006686	0.033428	0.025746	0.00793
%RSD	0.288275	1.674884	1.223593	0.36697

- หมายเหตุ
- a = สารละลายมาตรฐานที่ความเข้มข้น 0.05 มิลลิโมลาร์
  - b = เจือจาง 25 เท่า จากตัวอย่างกาแฟ
  - c = เจือจาง 5 เท่า จากตัวอย่างเครื่องดื่มชูกำลัง
  - d = เจือจาง 2 เท่า จากตัวอย่างชา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ข3.2 ตารางแสดงค่าความแม่นยำของการตรวจวัดสารมาตรฐานคาเฟอีน ตัวอย่างกาแฟ เครื่องดื่มชูกำลัง และชาโดยใช้ขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตเซอร์โคเนียมออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีน บนขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ ( $ZrO_2/PANI/FTO$ )

No. of Detection	Current ( $\mu A$ )			
	Standard <sup>a</sup>	Coffee <sup>b</sup>	Soft drink <sup>c</sup>	Tea <sup>d</sup>
1	0.051	0.07	0.08	0.085
2	0.053	0.06	0.075	0.09
3	0.049	0.07	0.09	0.085
4	0.048	0.07	0.09	0.08
5	0.05	0.07	0.085	0.085
6	0.051	0.07	0.07	0.085
7	0.05	0.08	0.08	0.08
8	0.052	0.07	0.07	0.09
9	0.053	0.06	0.08	0.09
10	0.051	0.07	0.08	0.085
11	0.049	0.07	0.07	0.08
12	0.052	0.07	0.09	0.09
Average	0.05075	0.069167	0.08	0.085417
SD	0.001603	0.005149	0.007687	0.003965
%RSD	3.157743	7.444752	9.608826	4.641726

- หมายเหตุ
- a = สารละลายมาตรฐานที่ความเข้มข้น 0.05 มิลลิโมลาร์
  - b = เจือจาง 25 เท่า จากตัวอย่างกาแฟ
  - c = เจือจาง 5 เท่า จากตัวอย่างเครื่องดื่มชูกำลัง
  - d = เจือจาง 2 เท่า จากตัวอย่างชา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ข3.3 ตารางแสดงค่าความแม่นยำที่ยอมรับตามข้อกำหนด AOAC

Analyte Conc (%)	Analyte Ratio	Unit	RSD%
100	1	100%	1.3
10	$10^{-1}$	10%	2.8
1	$10^{-2}$	1 %	2.7
0.1	$10^{-3}$	0.1%	3.7
0.01	$10^{-4}$	100 ppm	5.3
0.001	$10^{-5}$	10 ppm	7.3
0.0001	$10^{-6}$	1 ppm	11
0.00001	$10^{-7}$	100 ppb	15
0.000001	$10^{-8}$	10 ppb	21
0.0000001	$10^{-9}$	1 ppb	30

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ข4 ผลการคำนวณปริมาณคาเฟอีนในตัวอย่างต่างๆ

### 1. ตัวอย่างกาแฟ

1.1 ตรวจวัดโดยวิธีไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ (Fluorine doped tin oxide, FTO)

จากสมการ Standard addition  $y = 0.0063x - 0.0716$

$$\text{เมื่อ } y = 0 \quad x = \frac{-0.0716}{0.0063}$$

$$= -11.36508 \mu\text{M}$$

ความเข้มข้นที่ได้คือความเข้มข้นในถ้วยแก้ว ดังนั้น ความเข้มข้นจริง คือ

จากสูตร

$$C_1V_1 = C_2V_2$$

$$C_1(40 \times 10^{-3} \text{ ml}) = (11.36508)(25.04 \text{ ml})$$

$$C_1 = 7114.5396 \mu\text{M}$$

เมื่อ

$C_1$  คือความเข้มข้นก่อน spike

$V_1$  คือปริมาตรที่ spike

$C_2$  คือความเข้มข้นหลัง spike ลงถ้วยแก้ว

$V_2$  คือปริมาตรรวมของ Blank และ ตัวอย่าง

คิดเป็นปริมาตร คือ ใน 1000 mL มี 7114.5396  $\mu\text{mol}$

$$\text{ใน } 40 \mu\text{L} \text{ มี } = \frac{7114.5396 \mu\text{mol} \times 400 \times 10^{-6} \text{ l}}{1000 \times 10^{-3} \text{ l}}$$

$$= 0.28458 \mu\text{mol}$$

ถ้าปีเปตมา 40  $\mu\text{L}$  มี [CF] = 0.28458  $\mu\text{mol}$

ถ้าปีเปตมา 100 mL มี [CF] =  $\frac{0.28458 \mu\text{mol} \times 100 \times 10^{-3} \text{ l}}{40 \times 10^{-6} \text{ l}}$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่ควรนำข้อมูลไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\text{จาก } n = \frac{g}{Mw}$$

$$711.25 \times 10^{-6} \text{ mol} = \frac{g}{194.191 \frac{g}{\text{mol}}}$$

$$\begin{aligned} g &= 138122.6163 \times 10^{-6} \text{ g} \\ &= 0.138132 \text{ g} \end{aligned}$$

เจือจางมา 25 เท่า

$$\begin{aligned} g &= 0.138132 \text{ g} \times 25 \\ g &= 3.45306 \text{ g} \\ &= 3453.06 \text{ mg} \end{aligned}$$

1.2 ตรวจวัดโดยขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตเซอร์โคเนียมออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีนบนขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ (ZrO<sub>2</sub>/PANI/FTO)

$$\text{จากสมการ Standard addition } y = 0.1272x - 0.0177$$

$$\begin{aligned} \text{เมื่อ } y &= 0 & x &= \frac{-0.0177}{0.1272} \\ & & &= -0.1391 \mu\text{M} \end{aligned}$$

ความเข้มข้นที่ได้คือความเข้มข้นในถ้วยแก้ว ดังนั้น ความเข้มข้นจริง คือ

จากสูตร

$$C_1V_1 = C_2V_2$$

$$C_1(40 \times 10^{-3} \text{ ml}) = (0.1391)(25.04 \text{ ml})$$

$$C_1 = 87.1084 \mu\text{M}$$

คิดเป็นปริมาตร คือ ใน 1000 mL มี 87.1084 μmol

$$\text{ใน } 40 \mu\text{L} \text{ มี } = \frac{87.1084 \mu\text{mol} \times 400 \times 10^{-6} \text{ l}}{1000 \times 10^{-3} \text{ l}}$$

$$= 0.003484 \mu\text{mol}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ถ้าปีเปตมา 40 μL มี [CF] = 0.003484 μmol

$$\begin{aligned} \text{ถ้าปีเปดมา } 100 \text{ mL} \quad \text{มี [CF]} &= \frac{0.003484 \mu\text{mol} \times 100 \times 10^{-3} \text{ l}}{40 \times 10^{-6} \text{ l}} \\ &= 8.71 \mu\text{mol} \end{aligned}$$

$$\text{จาก} \quad n = \frac{g}{Mw}$$

$$8.71 \times 10^{-6} \text{ mol} = \frac{g}{194.191 \frac{g}{\text{mol}}}$$

$$\begin{aligned} g &= 1691.4558 \times 10^{-6} \text{ g} \\ &= 0.001691 \text{ g} \end{aligned}$$

เจือจางมา 25 เท่า

$$\begin{aligned} g &= 0.001691 \text{ g} \times 25 \\ g &= 0.0422864 \text{ g} \\ &= 42.2864 \text{ mg} \end{aligned}$$

## 2. ตัวอย่างเครื่องตีหมูกำลัง

2.1 ตรวจวัด โดยขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ (Fluorine doped tin oxide, FTO)

จากสมการ Standard addition  $y = 0.0063x - 0.0856$

$$\begin{aligned} \text{เมื่อ } y &= 0 \quad x = \frac{-0.0856}{0.0063} \\ &= -13.5873 \mu\text{M} \end{aligned}$$

ความเข้มข้นที่ได้คือความเข้มข้นในถ้วยแก้ว ดังนั้น ความเข้มข้นจริง คือ

จากสูตร

$$C_1 V_1 = C_2 V_2$$

$$C_1 (40 \times 10^{-3} \text{ ml}) = (13.5873) (25.04 \text{ ml})$$

$$C_1 = 8505.6507 \mu\text{M}$$

คิดเป็นปริมาตร คือ ใน 1000 mL มี 8505.6507  $\mu\text{mol}$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับใช้งานเพื่อการศึกษา ใน 40  $\mu\text{L}$  มี  $\frac{8505.6507 \mu\text{mol} \times 400 \times 10^{-6} \text{ l}}{1000 \times 10^{-3} \text{ l}}$  ไม่ว่าจะพิมพ์ใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$= 0.3402 \mu\text{mol}$$

$$\text{ถ้าปีเปตมา } 40 \text{ } \mu\text{L} \quad \text{มี [CF]} = 0.03402 \text{ } \mu\text{mol}$$

$$\begin{aligned} \text{ถ้าปีเปตมา } 150 \text{ mL} \quad \text{มี [CF]} &= \frac{0.03402 \text{ } \mu\text{mol} \times 150 \times 10^{-3} \text{ l}}{40 \times 10^{-6} \text{ l}} \\ &= 1275.75 \text{ } \mu\text{mol} \end{aligned}$$

$$\text{จาก} \quad n = \frac{g}{Mw}$$

$$\begin{aligned} 1275.75 \times 10^{-6} \text{ mol} &= \frac{g}{194.191 \frac{g}{\text{mol}}} \\ g &= 247746.82 \times 10^{-6} \text{ g} \\ &= 0.2477468 \text{ g} \end{aligned}$$

เจือจางมา 5 เท่า

$$\begin{aligned} g &= 0.2477468 \text{ g} \times 5 \\ g &= 1.2387341 \text{ g} \\ &= 1238.734 \text{ mg} \end{aligned}$$

2.2 ตรวจวัดโดยวิธีไฟฟ้านาโนคอมโพสิตเซอร์โคเนียมออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีนบน  
ขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ (ZrO<sub>2</sub>/PANI/FTO)

$$\text{จากสมการ Standard addition} \quad y = 0.1273x - 0.0357$$

$$\begin{aligned} \text{เมื่อ } y = 0 \quad x &= \frac{-0.0357}{0.1273} \\ &= -0.2807 \text{ } \mu\text{M} \end{aligned}$$

ความเข้มข้นที่ได้คือความเข้มข้นในถ้วยแก้ว ดังนั้น ความเข้มข้นจริง คือ

จากสูตร

$$C_1V_1 = C_2V_2$$

$$C_1(40 \times 10^{-3} \text{ ml}) = (0.2807)(25.04 \text{ ml})$$

$$C_1 = 175.7668 \text{ } \mu\text{M}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งนี้คิดเป็นปริมาณคือใน 1000 mL เหมี่ ต้อง 175.7668  $\mu\text{mol}$  เอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\begin{aligned} \text{ใน } 40 \mu\text{L} \quad \text{มี} &= \frac{259.6449 \mu\text{mol} \times 400 \times 10^{-6} \text{ l}}{1000 \times 10^{-3} \text{ l}} \\ &= 0.0070306 \mu\text{mol} \end{aligned}$$

$$\text{ถ้าปีเปตมา } 40 \mu\text{L} \quad \text{มี [CF]} = 0.0070306 \mu\text{mol}$$

$$\begin{aligned} \text{ถ้าปีเปตมา } 150 \text{ mL} \quad \text{มี [CF]} &= \frac{0.0070306 \mu\text{mol} \times 150 \times 10^{-3} \text{ l}}{40 \times 10^{-6} \text{ l}} \\ &= 26.3647 \mu\text{mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{จาก} \quad n &= \frac{g}{Mw} \\ 26.3647 \times 10^{-6} \text{ mol} &= \frac{g}{194.191 \frac{g}{\text{mol}}} \\ &= 0.00512 \text{ g} \end{aligned}$$

เจือจางมา 5 เท่า

$$\begin{aligned} g &= 0.00512 \text{ g} \times 5 \\ g &= 0.0255997 \text{ g} \\ &= 25.5997 \text{ mg} \end{aligned}$$

### 3. ตัวอย่างหา

3.1 ตรวจวัดโดยวิธีไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ (Fluorine doped tin oxide, FTO)

$$\text{จากสมการ Standard addition} \quad y = 0.0062x - 0.0973$$

$$\text{เมื่อ } y = 0 \quad x = \frac{-0.0973}{0.0062}$$

$$= -15.6935 \mu\text{M}$$

ความเข้มข้นที่ได้คือความเข้มข้นในถ้วยแก้ว ดังนั้น ความเข้มข้นจริง คือ

จากสูตร

$$C_1 V_1 = C_2 V_2$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเนื้อหาทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$C_1 (40 \times 10^{-3} \text{ ml}) = (15.69355)(25.04 \text{ ml})$$

$$C_1 = 9824.16129 \mu\text{M}$$

คิดเป็นปริมาตร คือ ใน 1000 mL มี 9824.16129  $\mu\text{mol}$

$$\begin{aligned} \text{ใน } 40 \mu\text{L} \text{ มี} &= \frac{9824.16129 \mu\text{mol} \times 40 \times 10^{-6} \text{ l}}{1000 \times 10^{-3} \text{ l}} \\ &= 0.39296 \mu\text{mol} \end{aligned}$$

ถ้าปีเปตมา 40  $\mu\text{L}$  มี [CF] = 0.39296  $\mu\text{mol}$

$$\begin{aligned} \text{ถ้าปีเปตมา } 100 \text{ mL} \text{ มี [CF]} &= \frac{0.39296 \mu\text{mol} \times 100 \times 10^{-3} \text{ l}}{40 \times 10^{-6} \text{ l}} \\ &= 982.4 \mu\text{mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{จาก } n &= \frac{g}{Mw} \\ 982.4 \times 10^{-6} \text{ mol} &= \frac{g}{194.191 \frac{g}{\text{mol}}} \\ g &= 190779.1328 \times 10^{-6} \text{ g} \\ &= 0.190779 \text{ g} \end{aligned}$$

เจือจางมา 2 เท่า

$$\begin{aligned} g &= 0.190779 \text{ g} \times 2 \\ g &= 0.38155 \text{ g} \\ &= 381.5583 \text{ mg} \end{aligned}$$

3.2 ตรวจวัดโดยวิธีไฟฟ้านาโนคอมโพสิตเซอร์โคเนียมออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีนบนขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ ( $\text{ZrO}_2/\text{PANI}/\text{FTO}$ )

$$\text{จากสมการ Standard addition } y = 0.1273x - 0.0528$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
เมื่อ  $y = 0$   $x = \frac{-0.0528}{0.1273}$  อย่างไรก็ตามให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$= -0.4147 \mu\text{M}$$

ความเข้มข้นที่ได้คือความเข้มข้นในถ้วยแก้ว ดังนั้น ความเข้มข้นจริง คือ  
จากสูตร

$$C_1V_1 = C_2V_2$$

$$C_1(40 \times 10^{-3} \text{ ml}) = (0.4147)(25.04 \text{ ml})$$

$$C_1 = 259.6449 \mu\text{M}$$

คิดเป็นปริมาตร คือ ใน 1000 mL มี 259.6449  $\mu\text{mol}$

$$\text{ใน } 40 \mu\text{L} \text{ มี } = \frac{259.6449 \mu\text{mol} \times 40 \times 10^{-6} \text{ l}}{1000 \times 10^{-3} \text{ l}}$$

$$= 0.01038 \mu\text{mol}$$

$$\text{ถ้าปีเปตมา } 40 \mu\text{L} \text{ มี [CF]} = 0.01038 \mu\text{mol}$$

$$\text{ถ้าปีเปตมา } 100 \text{ mL} \text{ มี [CF]} = \frac{0.01038 \mu\text{mol} \times 100 \times 10^{-3} \text{ l}}{40 \times 10^{-6} \text{ l}}$$

$$= 25.95 \mu\text{mol}$$

$$\text{จาก } n = \frac{g}{Mw}$$

$$25.95 \times 10^{-6} \text{ mol} = \frac{g}{194.191 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}$$

$$g = 5039.06 \times 10^{-6} \text{ g}$$

$$= 0.005039 \text{ g}$$

เจือจางมา 2 เท่า

$$g = 0.005185 \text{ g} \times 2$$

$$g = 0.01037 \text{ g}$$

$$= 10.37 \text{ mg}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### ค1 การเตรียมสารละลายอะนิตินที่ความเข้มข้น 0.1, 0.3, 0.6 และ 0.9 โมลาร์

อะนิตินที่ใช้มีความเข้มข้น 99.5 % , มวลโมเลกุล 93.13 กรัม/โมล และความหนาแน่น 1.021 กรัม/มิลลิลิตร

จากสูตร 
$$C = \frac{10 \times \% \times d}{Mw}$$

$$C = \frac{10 \times 99.5 \times 1.021}{93.13} = 10.908 \text{ M}$$

ดังนั้น ความเข้มข้นของอะนิติน คือ 10.908 โมลาร์

เตรียมที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ที่ปริมาตร 50 มิลลิลิตร

จากสูตร 
$$\begin{aligned} C_1V_1 &= C_2V_2 \\ 10.908 \text{ M} \times V_1 &= 0.1 \text{ M} \times 50 \text{ ml} \\ V_1 &= 0.458 \text{ ml} \end{aligned}$$

ดังนั้น การเตรียมต้องปิเปตอะนิตินมา 0.458 มิลลิลิตรและทำการเจือจางในอะซิเตทบัฟเฟอร์ พีเอช 4 ปริมาตร 50 มิลลิลิตร  
หมายเหตุ ที่ความเข้มข้นอื่นก็เตรียมด้วยวิธีเช่นนี้

ที่ความเข้มข้น 0.3 โมลาร์

$$\begin{aligned} 10.908 \text{ M} \times V_1 &= 0.3 \text{ M} \times 50 \text{ ml} \\ V_1 &= 1.375 \text{ ml} \end{aligned}$$

ที่ความเข้มข้น 0.6 โมลาร์

$$\begin{aligned} 10.908 \text{ M} \times V_1 &= 0.6 \text{ M} \times 50 \text{ ml} \\ V_1 &= 2.750 \text{ ml} \end{aligned}$$

ที่ความเข้มข้น 0.9 โมลาร์

$$10.908 \text{ M} \times V_1 = 0.9 \text{ M} \times 50 \text{ ml}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับบท  $V_1$  ซึ่ง = เพื่อ 4.125 ml เท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ก2 การเตรียมสารละลายอิเล็กโทรไลต์ต่างๆ

### 1. สารละลายอะซิเตทบัฟเฟอร์ที่ความเข้มข้น 1 โมลาร์

เตรียมจากกรดอะซิติก ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) 99.5 % ที่มีมวลโมเลกุล 60.05 กรัม/โมล และความหนาแน่น 1.0501 กรัม/มิลลิลิตร ผสมกับ โซเดียมอะซิเตท ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) มวลโมเลกุล 136.08 กรัม/โมล

- เตรียมกรดอะซิติก ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) ที่ความเข้มข้น 1 โมลาร์

จากสูตร 
$$C = \frac{10 \times \% \times d}{Mw}$$

$$C = \frac{10 \times 99.5 \times 1.0501}{60.05} = 17.3997 \text{ M}$$

จากสูตร 
$$C_1V_1 = C_2V_2$$

$$17.3997 \text{ M} \times V_1 = 1 \text{ M} \times 100 \text{ ml}$$

$$V_1 = 5.747 \text{ ml}$$

ดังนั้น การเตรียมกรดอะซิติก ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) ที่ความเข้มข้น 1 โมลาร์ต้องปิเปตกรดอะซิติกมา 5.747 มิลลิลิตรและทำการเจือจางในน้ำปราศจากไอออน ที่ปริมาตร 100 มิลลิลิตร

- เตรียมโซเดียมอะซิเตท ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) ที่ความเข้มข้น 1 โมลาร์

จากสูตร 
$$\frac{CV}{1000} = \frac{g}{Mw}$$

$$\frac{1 \times 100}{1000} = \frac{g}{136.08}$$

$$g = 13.608 \text{ g}$$

ดังนั้น การเตรียมสารละลายโซเดียมอะซิเตท ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) ที่ความเข้มข้น 1 โมลาร์ ต้องชั่งสารมา 13.608 กรัม ละลายในน้ำปราศจากไอออน ที่ปริมาตร 100 มิลลิลิตร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไมออนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- การเตรียมสารละลายอะซิเตทบัฟเฟอร์ พีเอช 4

นำกรดอะซิติก ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) ที่ความเข้มข้น 1 โมลาร์ ปริมาตร 22 มิลลิลิตรผสมกับ  
สารละลายโซเดียมอะซิเตท ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) ที่ความเข้มข้น 1 โมลาร์ ปริมาตร 28 มิลลิลิตร

2. สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้น 1 โมลาร์

เตรียมจากโซเดียมไฮดรอกไซด์ ( $\text{NaOH}$ ) 98 % ที่มีมวลโมเลกุล 40 กรัม/โมล และความหนาแน่น 2.1 กรัม/มิลลิลิตร

$$\begin{aligned} \text{จากสูตร} \quad \frac{CV}{1000} &= \frac{g}{Mw} \times \% \\ \frac{1 \times 100}{1000} &= \frac{g}{40} \times \frac{98}{100} \\ g &= 4.0816 \text{ g} \end{aligned}$$

ดังนั้น การเตรียมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ( $\text{NaOH}$ ) ที่ความเข้มข้น 1 โมลาร์ ต้องชั่ง  
สารมา 4.0816 กรัม ละลายในน้ำปราศจากไอออน ที่ปริมาตร 100 มิลลิลิตร

3. สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้น 1 โมลาร์

เตรียมจากโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ( $\text{KOH}$ ) 85.5 % ที่มีมวลโมเลกุล 56.109 กรัม/โมล  
และความหนาแน่น 2.044 กรัม/มิลลิลิตร

$$\begin{aligned} \text{จากสูตร} \quad \frac{CV}{1000} &= \frac{g}{Mw} \times \% \\ \frac{1 \times 100}{1000} &= \frac{g}{56.109} \times \frac{85.5}{100} \\ g &= 6.5625 \text{ g} \end{aligned}$$

ดังนั้น การเตรียมสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ( $\text{KOH}$ ) ที่ความเข้มข้น 1 โมลาร์

ต้องชั่งสารมา 6.5625 กรัม ละลายในน้ำปราศจากไอออน ที่ปริมาตร 100 มิลลิลิตร  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 4. สารละลายโพแทสเซียมคลอไรด์ที่ความเข้มข้น 1 โมลาร์

เตรียมจากโพแทสเซียมคลอไรด์ (KCl) 99 % ที่มีมวลโมเลกุล 74.555 กรัม/โมล และความหนาแน่น 1.987 กรัม/มิลลิลิตร

$$\begin{aligned} \text{จากสูตร} \quad \frac{CV}{1000} &= \frac{g}{Mw} \times \% \\ \frac{1 \times 100}{1000} &= \frac{g}{74.555} \times \frac{99}{100} \\ g &= 7.5308 \text{ g} \end{aligned}$$

ดังนั้น การเตรียมสารละลายโพแทสเซียมคลอไรด์ (KCl) ที่ความเข้มข้น 1 โมลาร์ ต้องชั่งสารมา 7.5308 กรัม ละลายในน้ำปราศจากไอออน ที่ปริมาตร 100 มิลลิลิตร

#### 5. กรดไฮโดรคลอริกที่ความเข้มข้น 1 โมลาร์

เตรียมจากกรดไฮโดรคลอริก (HCl) 37 % ที่มีมวลโมเลกุล 36.5 กรัม/โมล และความหนาแน่น 1.19 กรัม/มิลลิลิตร

$$\begin{aligned} \text{จากสูตร} \quad C &= \frac{10 \times \% \times d}{Mw} \\ C &= \frac{10 \times 37 \times 1.19}{36.5} = 12.06 \text{ M} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{จากสูตร} \quad C_1V_1 &= C_2V_2 \\ 12.06 \text{ M} \times V_1 &= 1 \text{ M} \times 100 \text{ ml} \\ V_1 &= 8.2919 \text{ ml} \end{aligned}$$

ดังนั้น การเตรียมกรดไฮโดรคลอริก (HCl) ที่ความเข้มข้น 1 โมลาร์ต้องปิเปตกรดไฮโดรริก 8.2919 มิลลิลิตรและทำการเจือจางในน้ำปราศจากไอออน ที่ปริมาตร 100 มิลลิลิตร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### ค3 การเตรียมสารละลายมาตรฐานคาเฟอีน

เตรียมจากคาเฟอีนที่มีมวลโมเลกุล 194.191 กรัม/โมล

- ที่ความเข้มข้น 0.1 มิลลิโมลาร์

$$\begin{aligned} \text{จากสูตร} \quad \frac{CV}{1000} &= \frac{g}{Mw} \\ \frac{0.1 \times 100}{1000} &= \frac{g}{194.191} \\ g &= 1.94191 \text{ mg} \end{aligned}$$

ดังนั้น การเตรียมสารละลายมาตรฐานคาเฟอีนที่ความเข้มข้น 1 โมลาร์ ต้องชั่งสารมา 1.94191 มิลลิกรัม ละลายในสารละลายอะซิเตทบัฟเฟอร์ พีเอช 4 ที่ปริมาตร 100 มิลลิลิตร

- ที่ความเข้มข้น 5 มิลลิโมลาร์

$$\begin{aligned} \text{จากสูตร} \quad \frac{CV}{1000} &= \frac{g}{Mw} \\ \frac{5 \times 100}{1000} &= \frac{g}{194.191} \\ g &= 97.0955 \text{ mg} \end{aligned}$$

ดังนั้น การเตรียมสารละลายมาตรฐานคาเฟอีนที่ความเข้มข้น 1 โมลาร์ ต้องชั่งสารมา 97.0955 มิลลิกรัม ละลายในสารละลายอะซิเตทบัฟเฟอร์ พีเอช 4 ที่ปริมาตร 100 มิลลิลิตร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

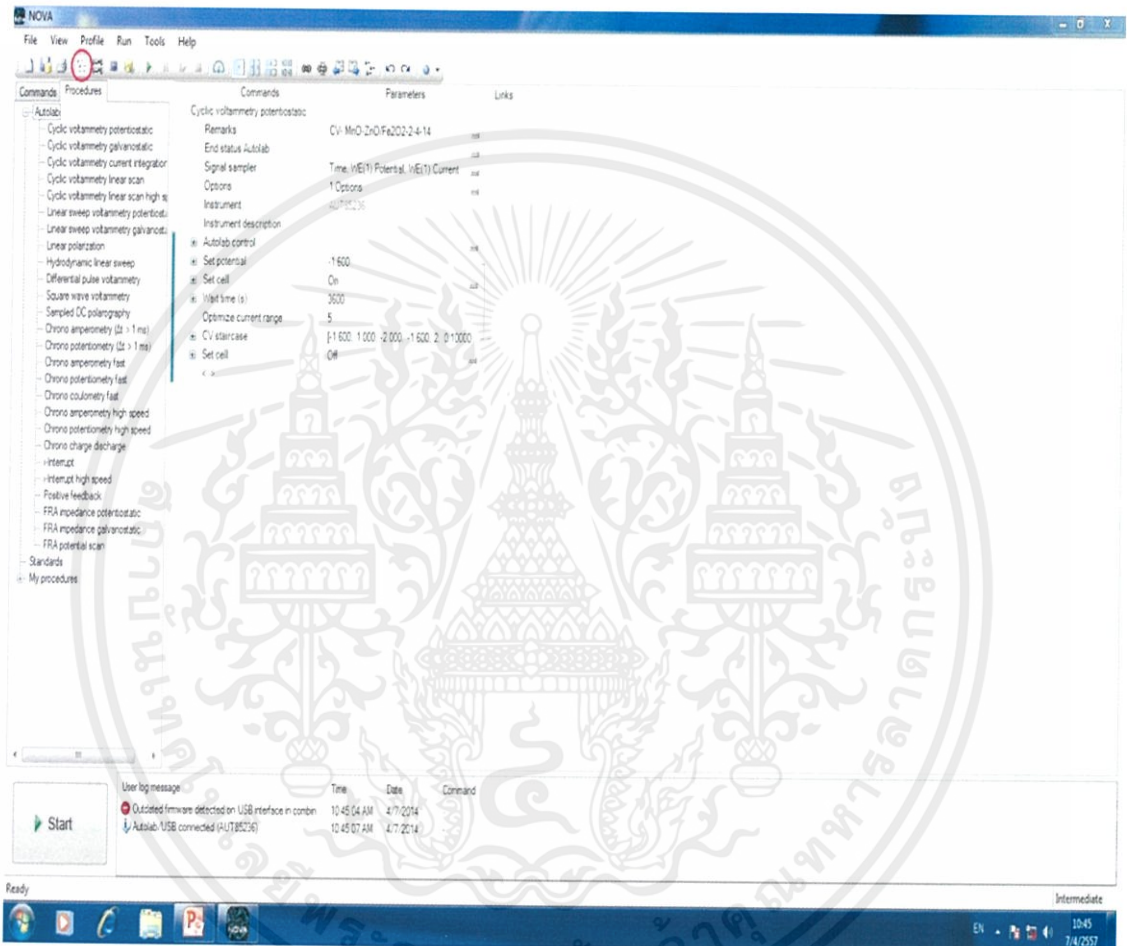


ภาคผนวก ง  
การใช้เครื่องโพเทนทีโอสเตท/กัลวานอสเตท รุ่น อโนวา 1.8  
(Potentiostat/Galvanostat รุ่น Anova 1.8)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

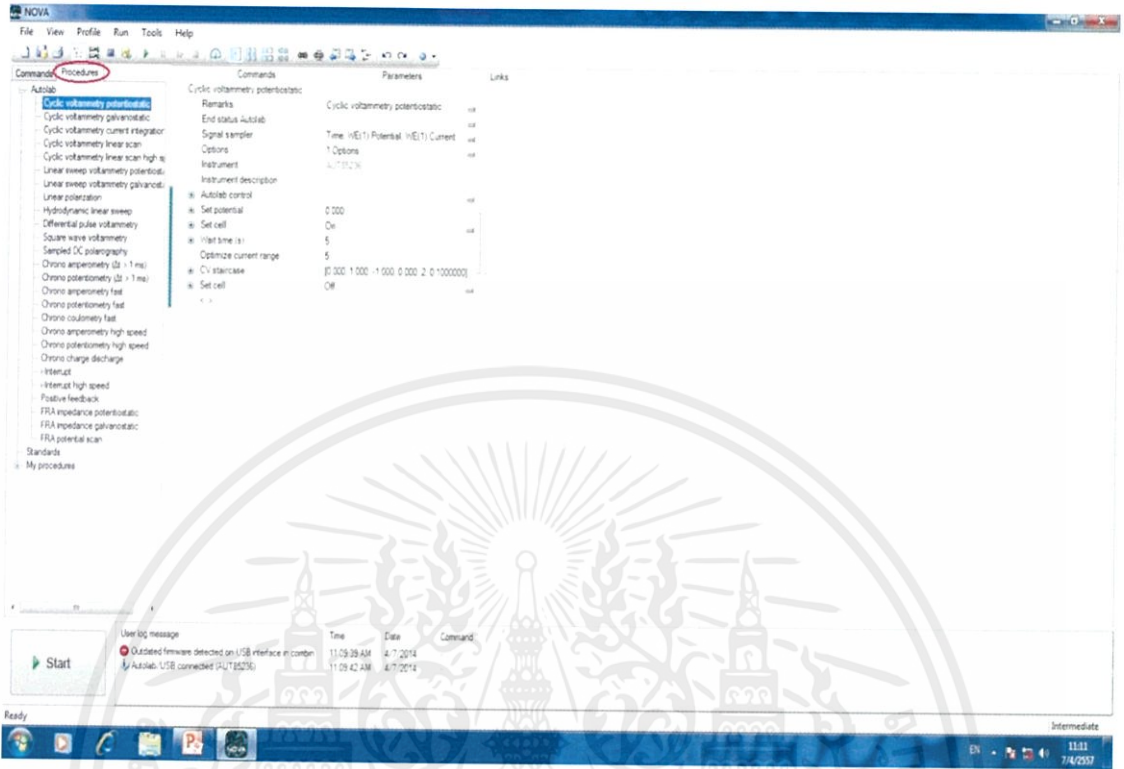
# 1. การตั้งค่าการใช้งานวิธีไซคลิกโวลแทมเมทรี (Cyclic voltammetry)

เปิดเครื่อง → คลิกโปรแกรม  → Setup View 

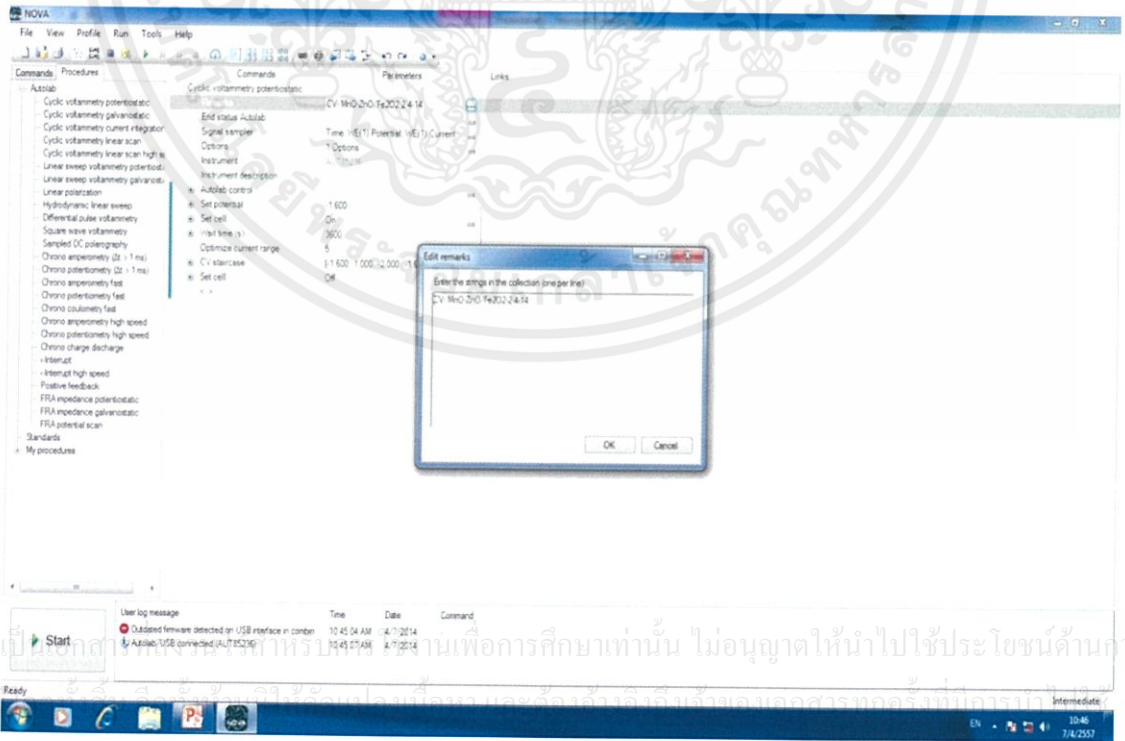


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เลือก Procedures → Cyclic Voltammetry Potentiostatic

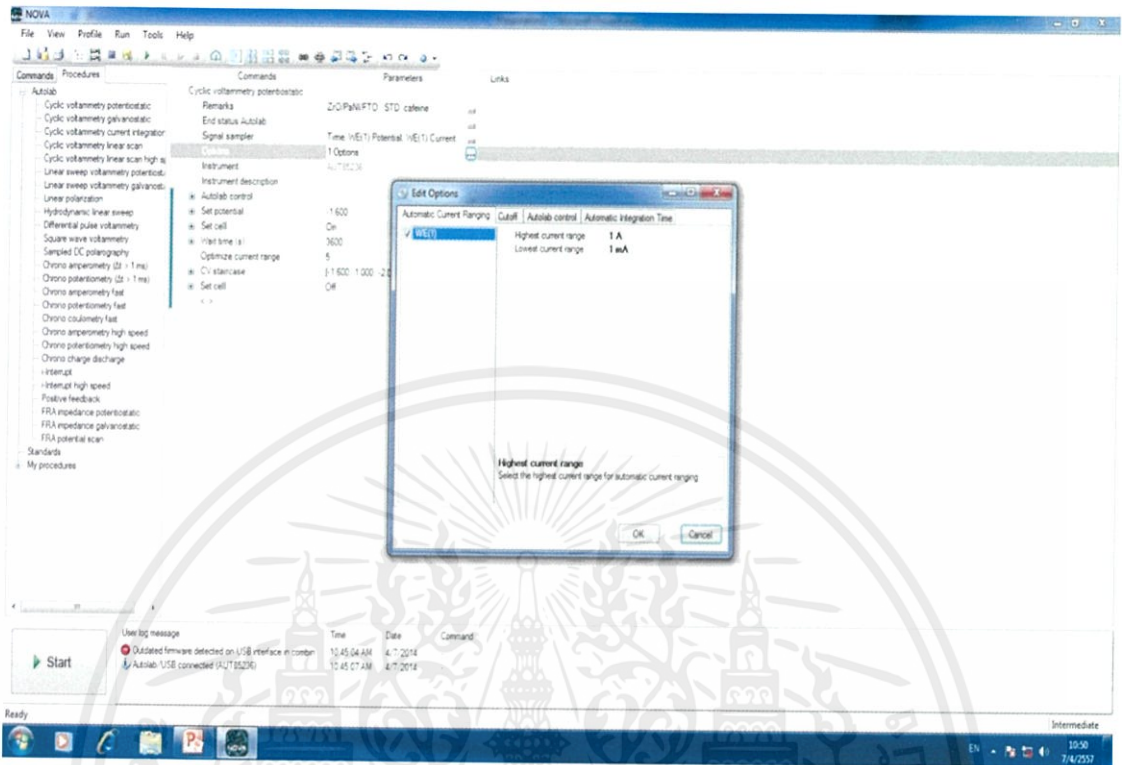


คลิก Remarks → คลิก  เพื่อตั้งชื่อไฟล์ที่ต้องการบันทึก

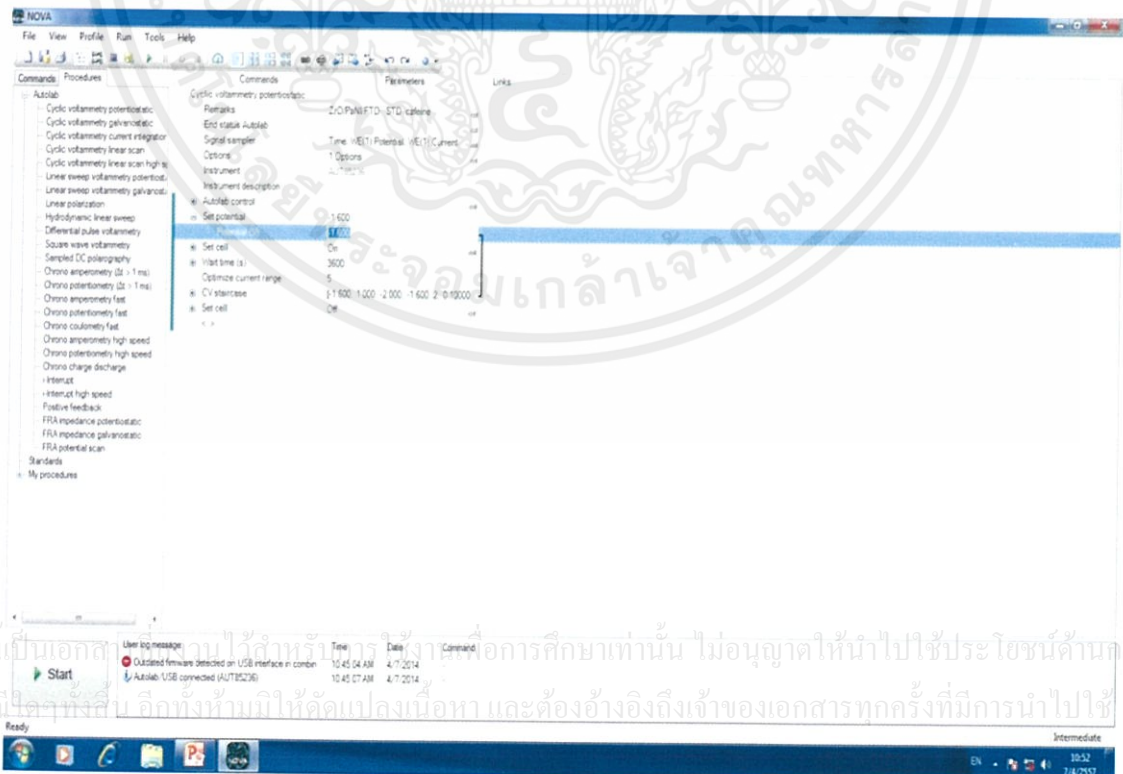


เอกสารนี้เป็นเอกสารลิขสิทธิ์สงวนสำหรับใช้เฉพาะในการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ

คลิก Options → คลิก  เพื่อเลือกช่วงของสัญญาณ

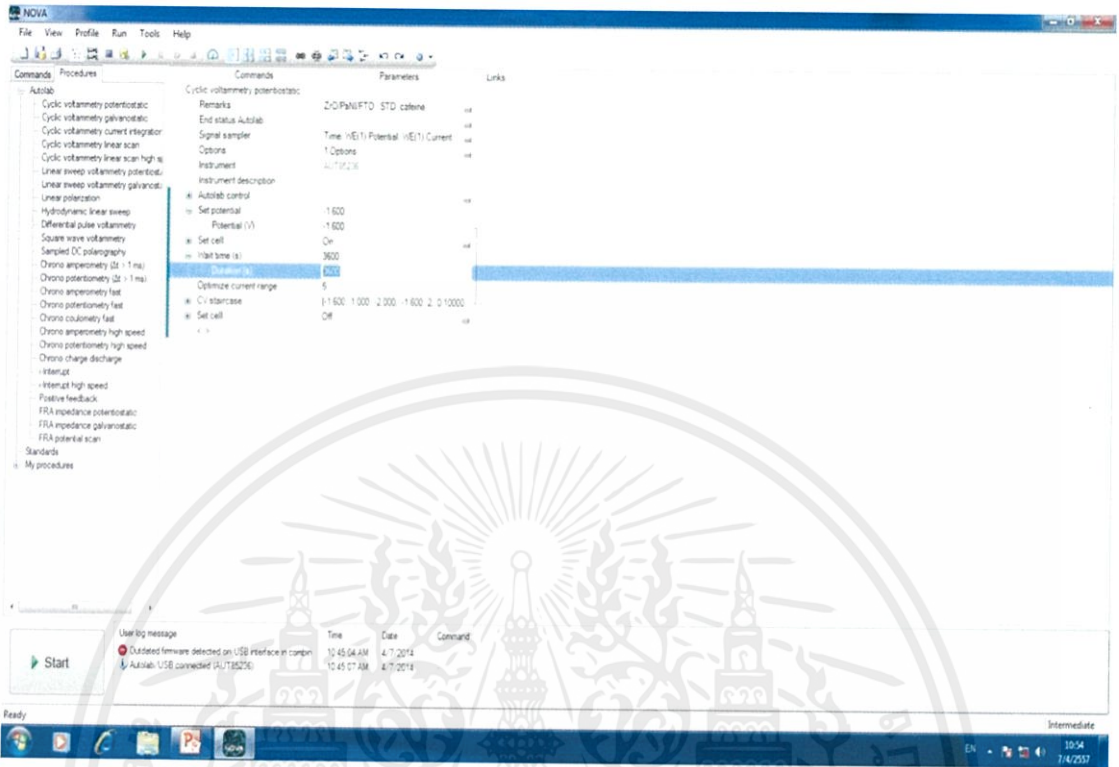


คลิก Set potential → Potential (V) เพื่อตั้งค่าศักย์ไฟฟ้า

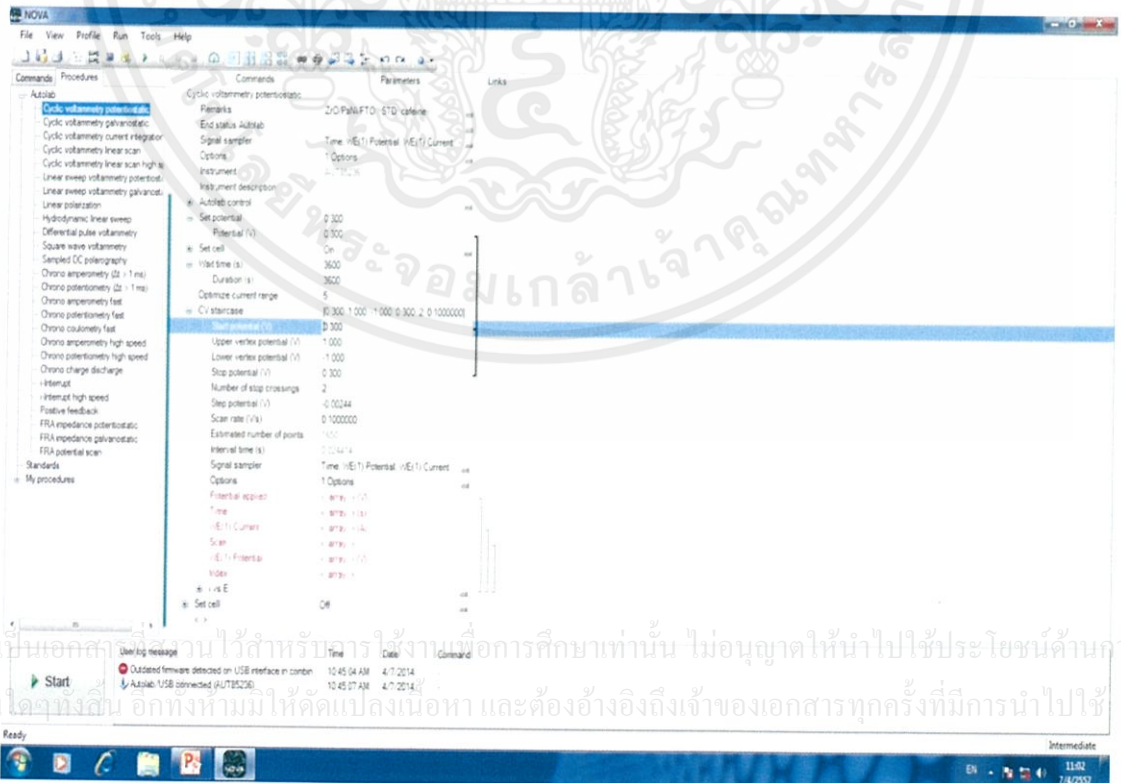


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่จัดทำขึ้นไว้สำหรับใช้ในการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาติให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
 ไม่ว่าจะในรูปแบบใดก็ตาม อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

คลิก Wait time (s) → Duration (s)

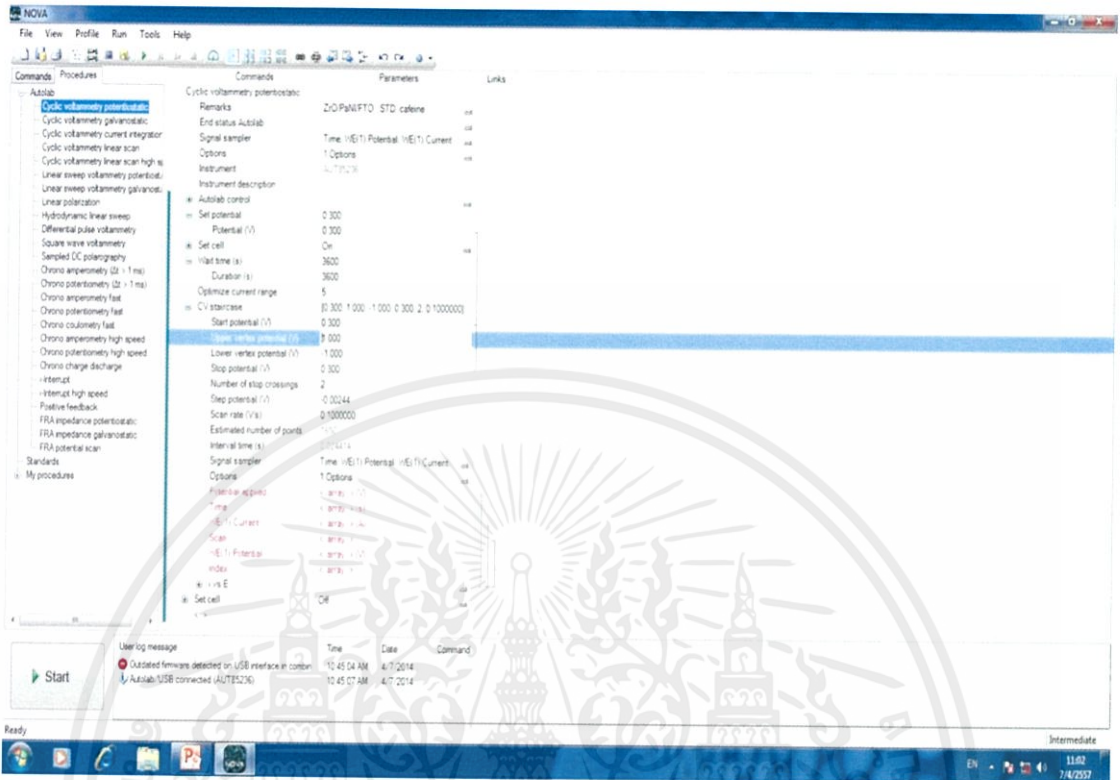


คลิก CV staircase → Start potential (V) เพื่อตั้งค่ากระแสเริ่มต้น

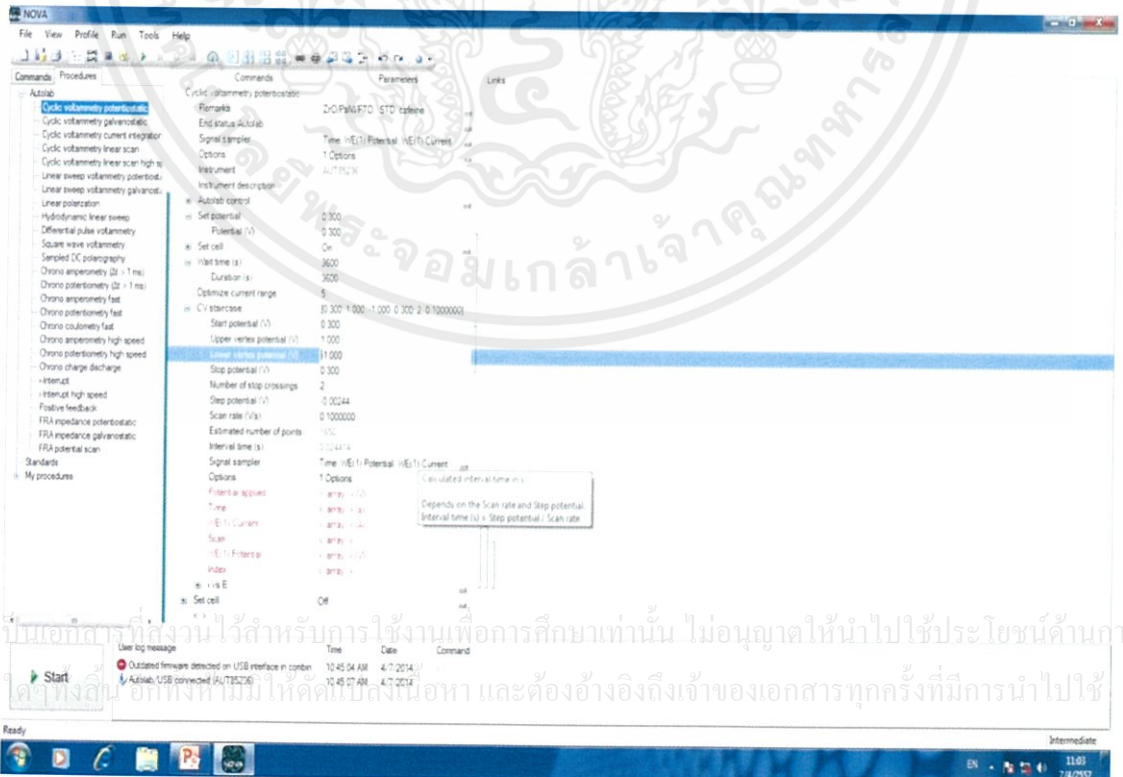


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับใช้ในการทำงานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีกรนำไปใช้

→ Upper vertex potential (V) เพื่อตั้งค่ากระแสสูงสุด



→ Lower vertex potential (V) เพื่อตั้งค่ากระแสต่ำสุด

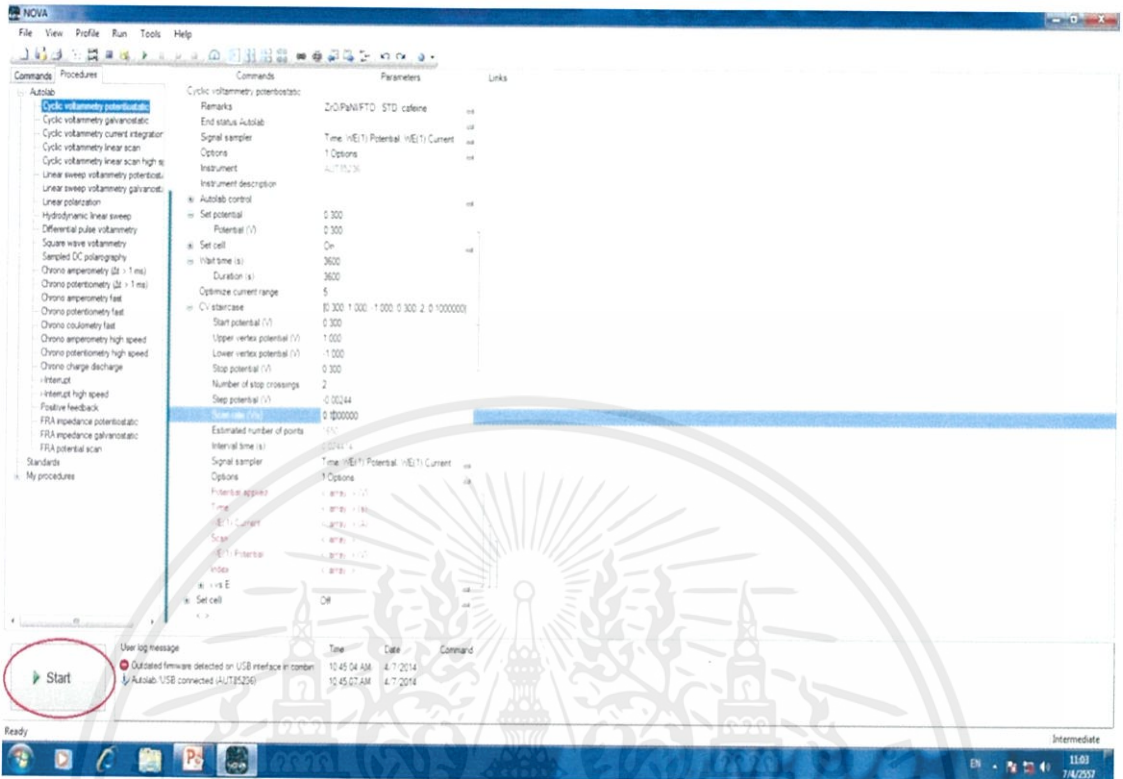


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกสิ่งเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

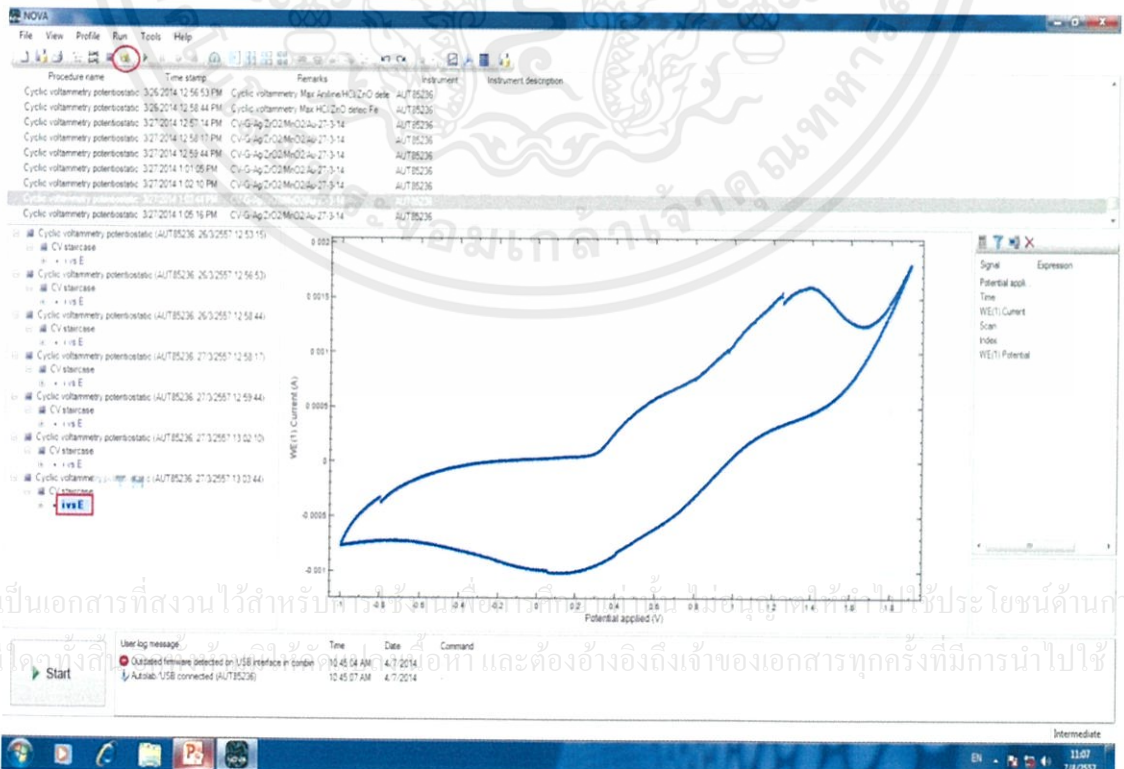
→ Scan rate (V/s) เพื่อตั้งค่าอัตราการสแกน → จากนั้นกดปุ่ม



เพื่อเริ่มการทำงาน



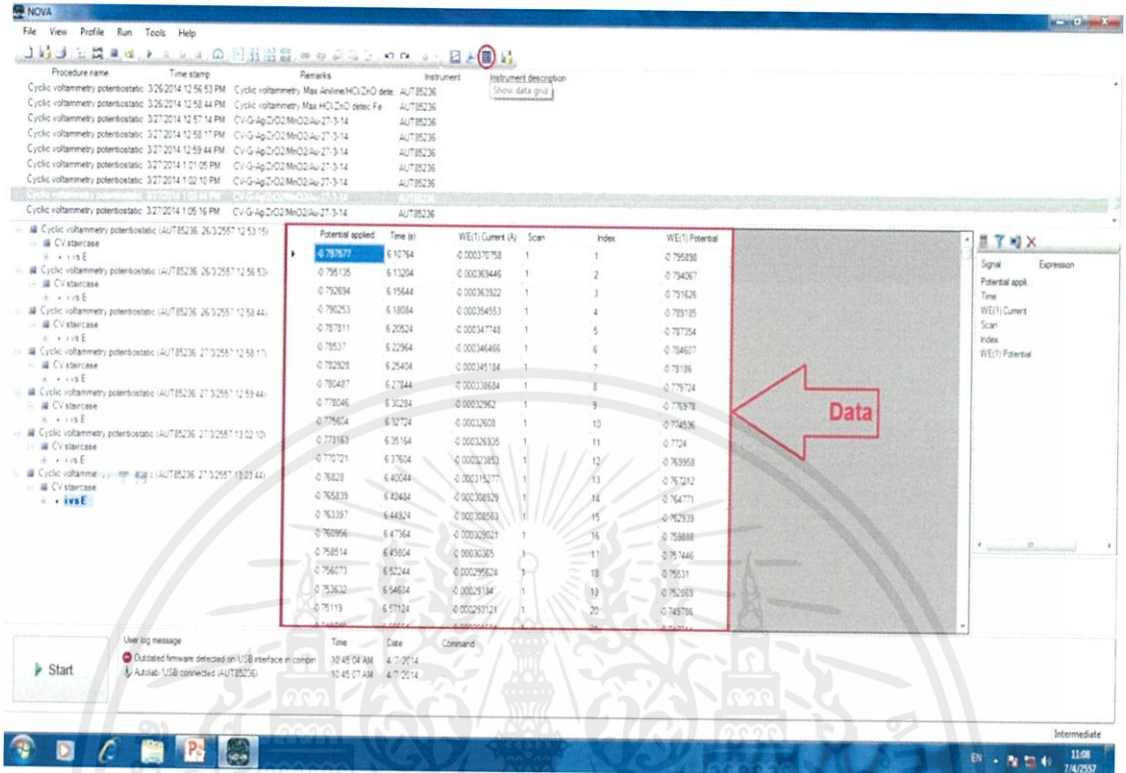
เมื่อเครื่องทำการตรวจวัดเสร็จแล้ว → คลิก → ดับเบิ้ลคลิกไฟล์ที่ตั้งชื่อไว้ข้างต้น  
 → ดับเบิ้ลคลิก **ivsE** จะได้สัญญาณ Cyclic Voltammetry (CV) ดังภาพ



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับใช้ภายในเท่านั้น ไม่สามารถเผยแพร่ได้โดยไม่อนุญาตจากเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีกรณีการใช้งาน

ไม่ว่ากรณีใดๆก็ตาม

จากนั้น คลิก Show data grid  เพื่อ save data ไปพลอตใน Program Microsoft Excel ต่อไป



The screenshot displays the NOVA software interface. The main window shows a list of procedures and a data grid. A red box highlights the data grid, and a red arrow labeled 'Data' points to it. The data grid contains the following information:

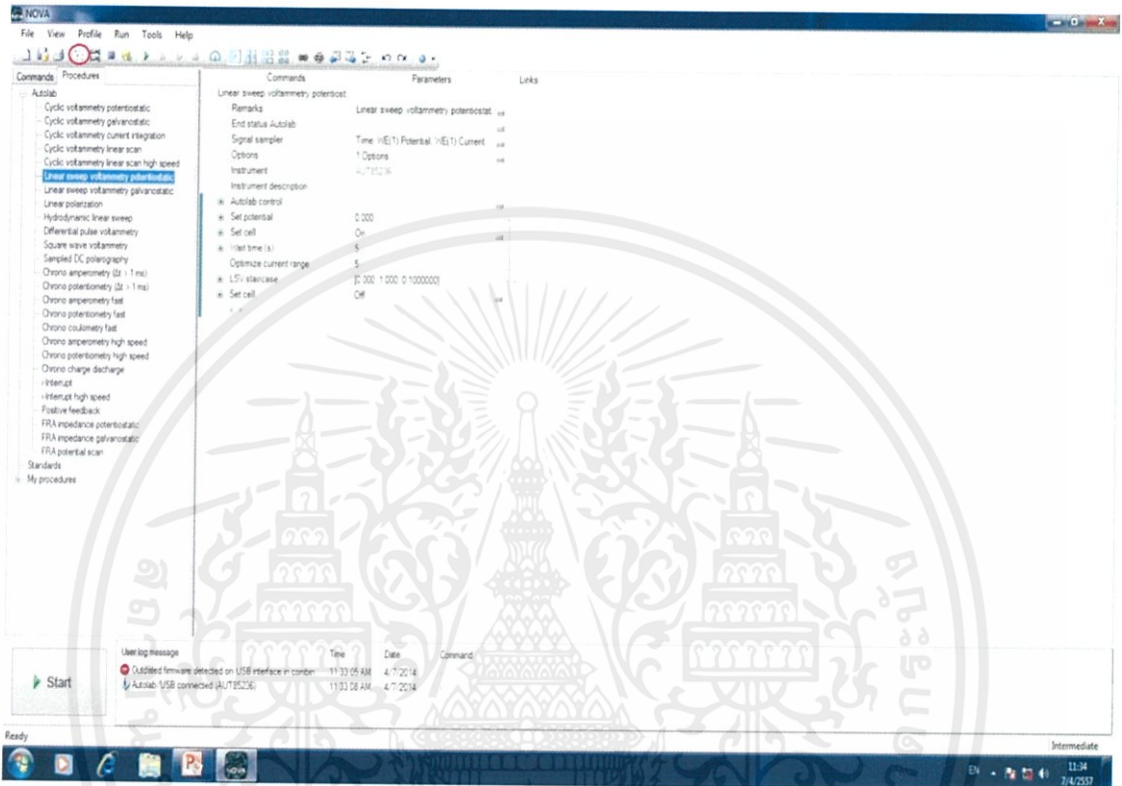
Potential applied	Time (s)	WE(1) Current (A)	Scan	Index	WE(1) Potential
-0.797677	6.12764	-0.000370758	1	1	-0.795288
-0.795135	6.13204	-0.000363446	1	2	-0.794267
-0.792594	6.15644	-0.000363822	1	3	-0.791426
-0.790253	6.18084	-0.000364553	1	4	-0.789195
-0.787811	6.20524	-0.000347748	1	5	-0.787754
-0.78537	6.22964	-0.000346486	1	6	-0.784607
-0.782928	6.25404	-0.000345184	1	7	-0.78186
-0.780487	6.27844	-0.000338804	1	8	-0.779724
-0.778046	6.30284	-0.00032962	1	9	-0.776978
-0.775604	6.32724	-0.000326028	1	10	-0.774836
-0.773163	6.35164	-0.000326326	1	11	-0.7724
-0.770721	6.37604	-0.000323853	1	12	-0.769958
-0.76828	6.40044	-0.000315277	1	13	-0.767242
-0.765839	6.42484	-0.000308829	1	14	-0.764771
-0.763397	6.44924	-0.000308083	1	15	-0.762339
-0.760956	6.47364	-0.000308203	1	16	-0.758888
-0.758514	6.49804	-0.000308285	1	17	-0.757446
-0.756073	6.52244	-0.000299624	1	18	-0.75531
-0.753632	6.54684	-0.00029184	1	19	-0.752693
-0.75119	6.57124	-0.000293121	1	20	-0.748706

The interface also shows a 'User log message' section at the bottom left, indicating that outdated firmware was detected on the USB interface and that the Axtlab USB device is connected.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

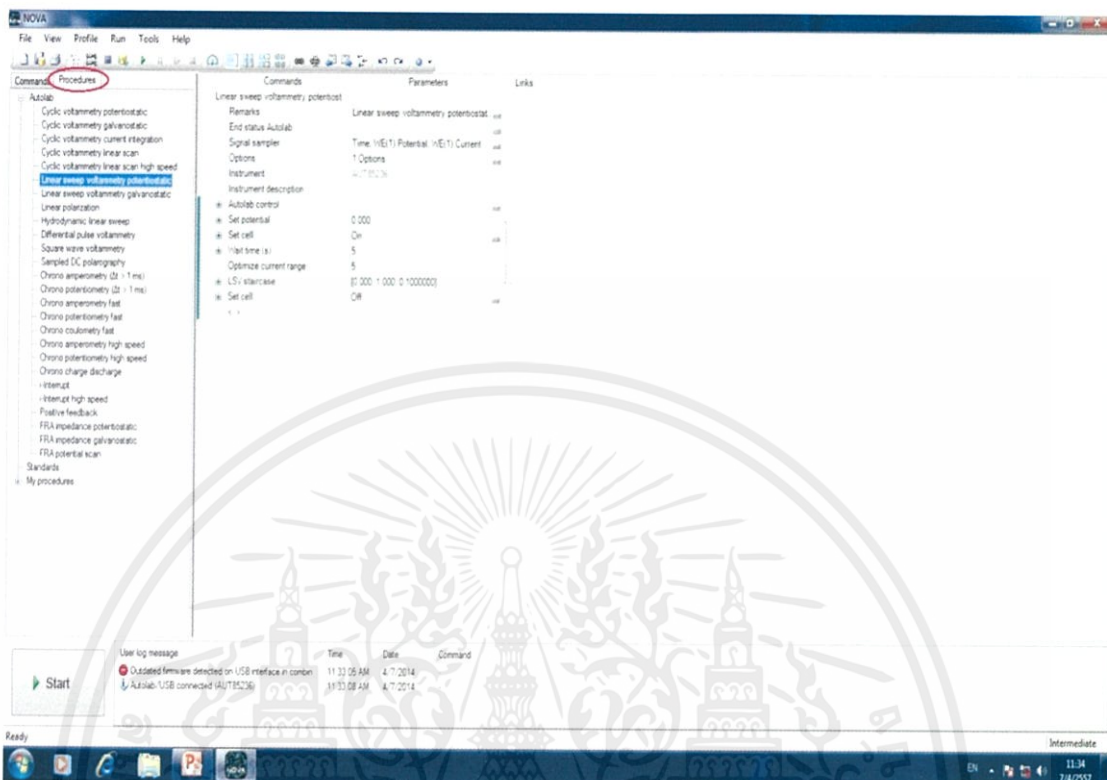
## 2. การตั้งค่าการใช้งานวิธีสแควร์เวฟโวลแทมเมทรี (Square wave voltammetry)

เปิดเครื่อง → คลิกโปรแกรม  → Setup View 



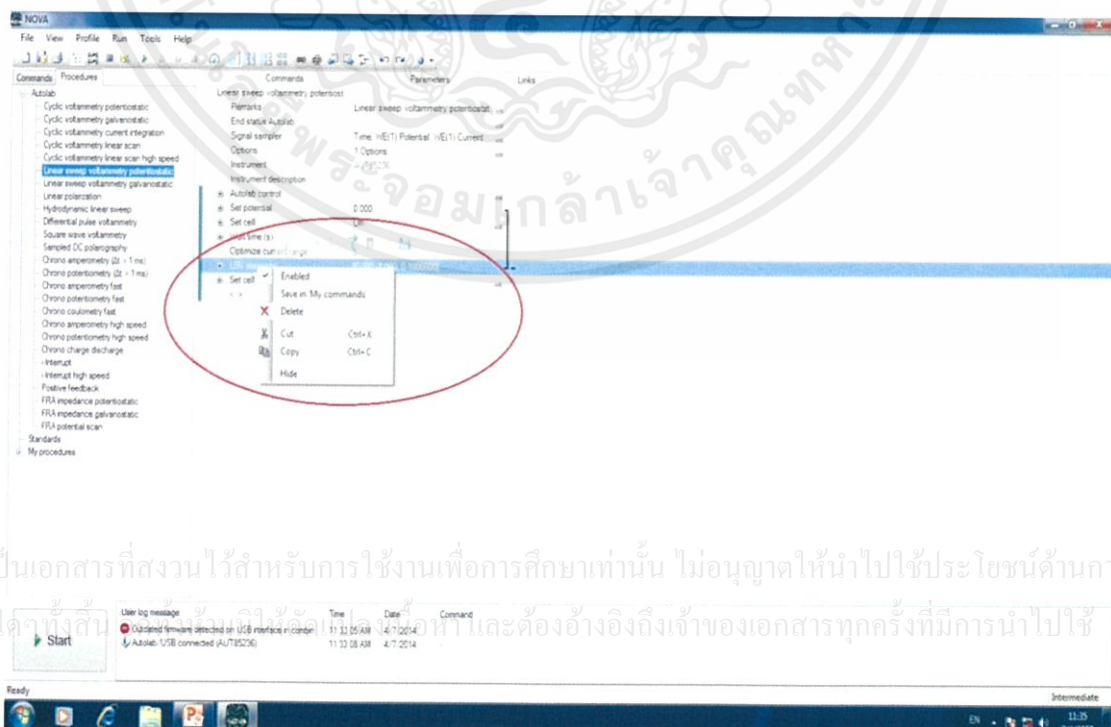
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เลือก Procedures → Linear sweep voltammetry potentiostatic



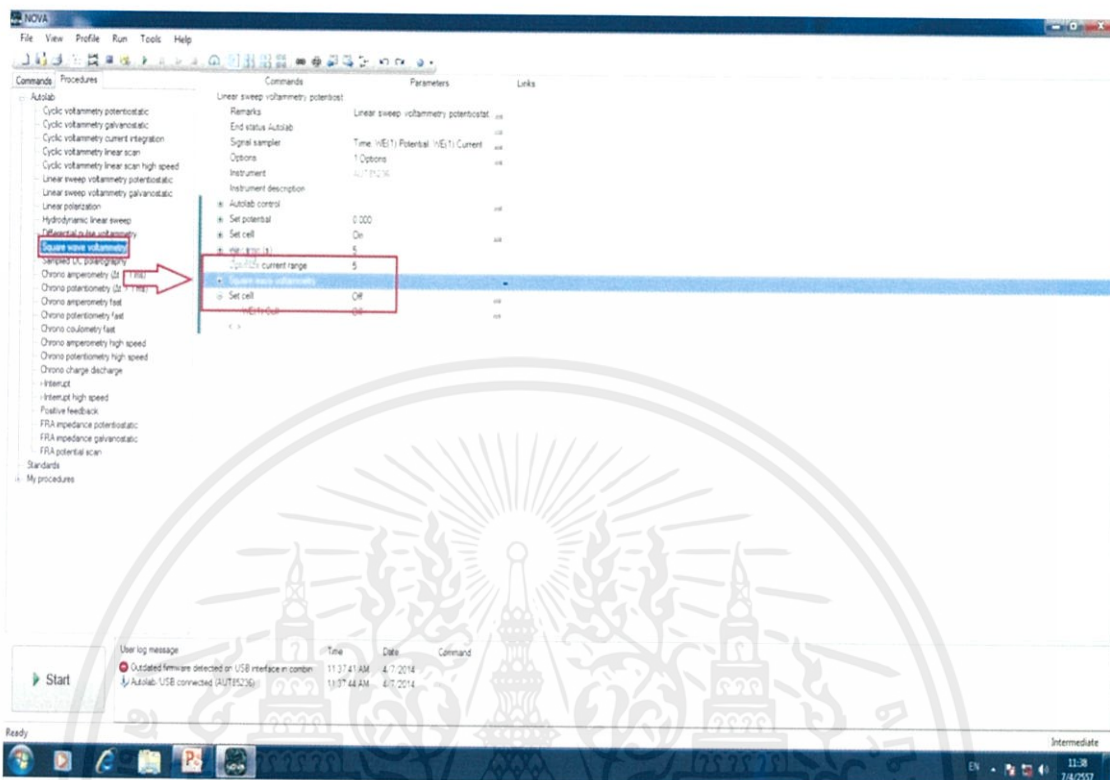
จากนั้นทำการเปลี่ยนชื่อไฟล์ที่จะบันทึกตามวิธี CV (หน้า 171)

คลิกขวาที่ LSV staircase → คลิก Delete

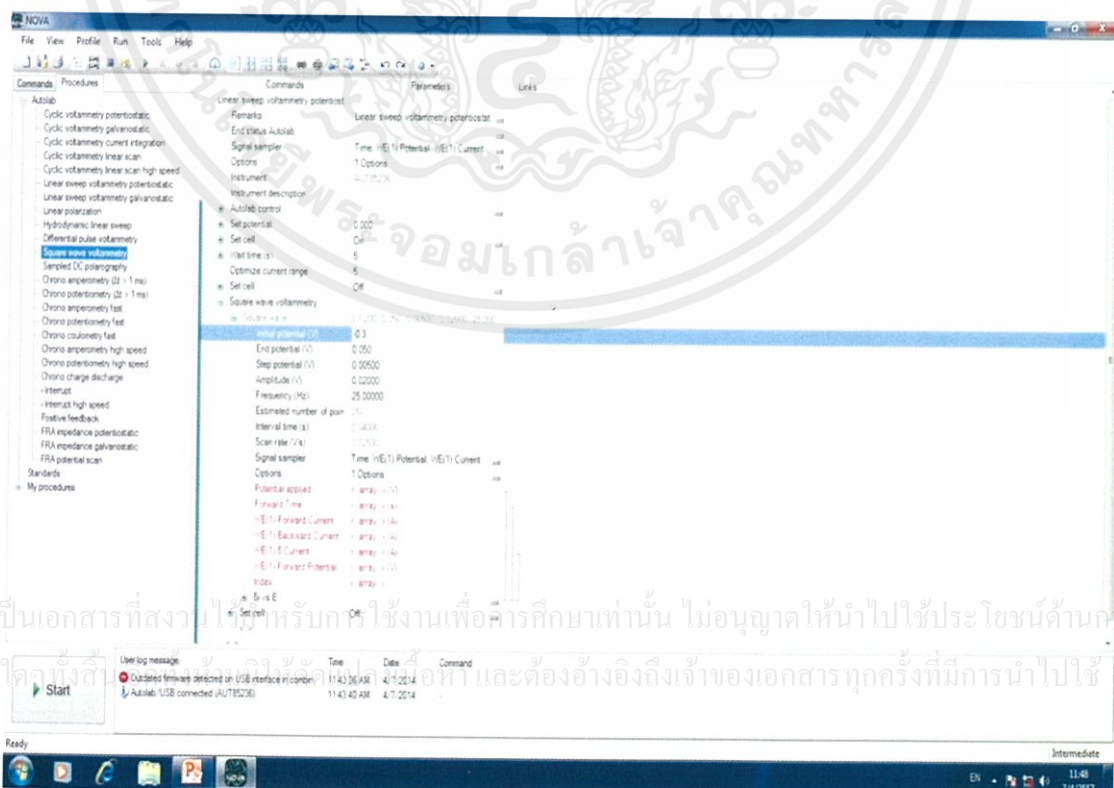


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น หากมีการนำเอกสารนี้ไปใช้โดยไม่ได้รับอนุญาตให้แจ้งเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

คลิก Square wave voltammetry → ลากมาหน้า SWV ด้านขวามือตามภาพ



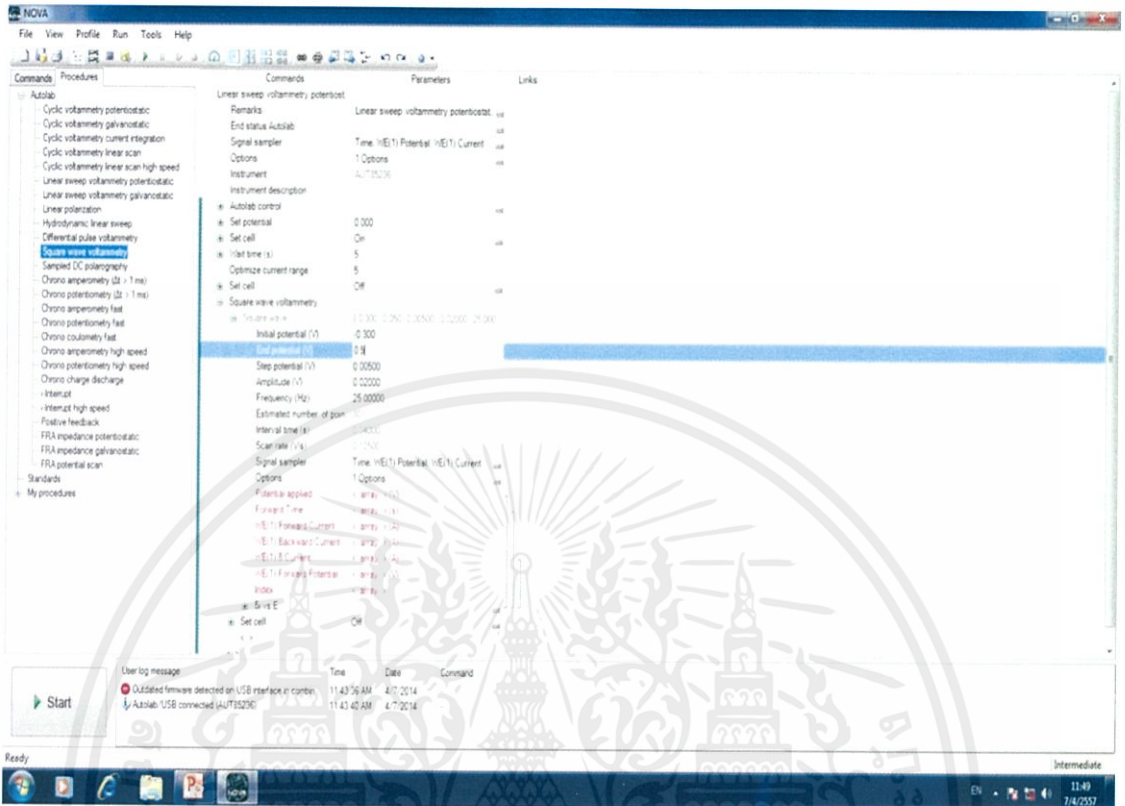
คลิก Square wave → Initial potential (V) เพื่อตั้งค่ากระแสเริ่มต้น



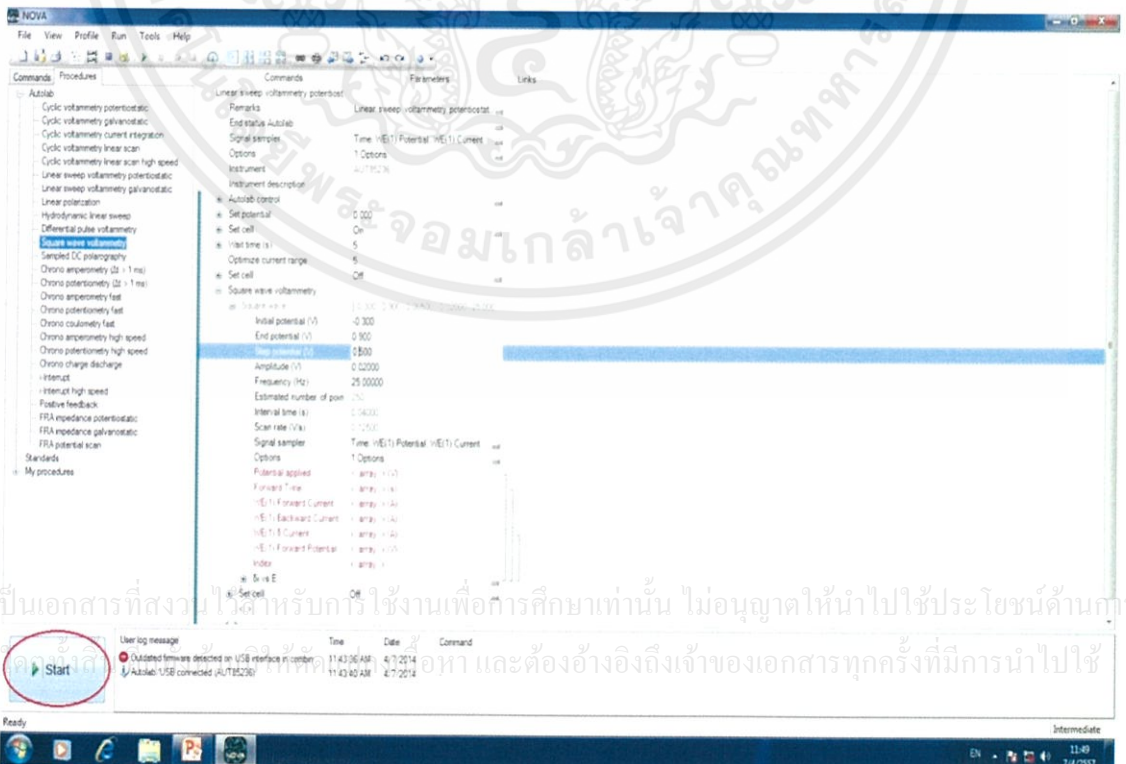
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับนักศึกษาใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆก็ตาม กรุณาแจ้งผู้จัดทำเอกสารนี้หากพบข้อผิดพลาด และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

→ End potential (V) เพื่อตั้งค่ากระแสสุดท้าย




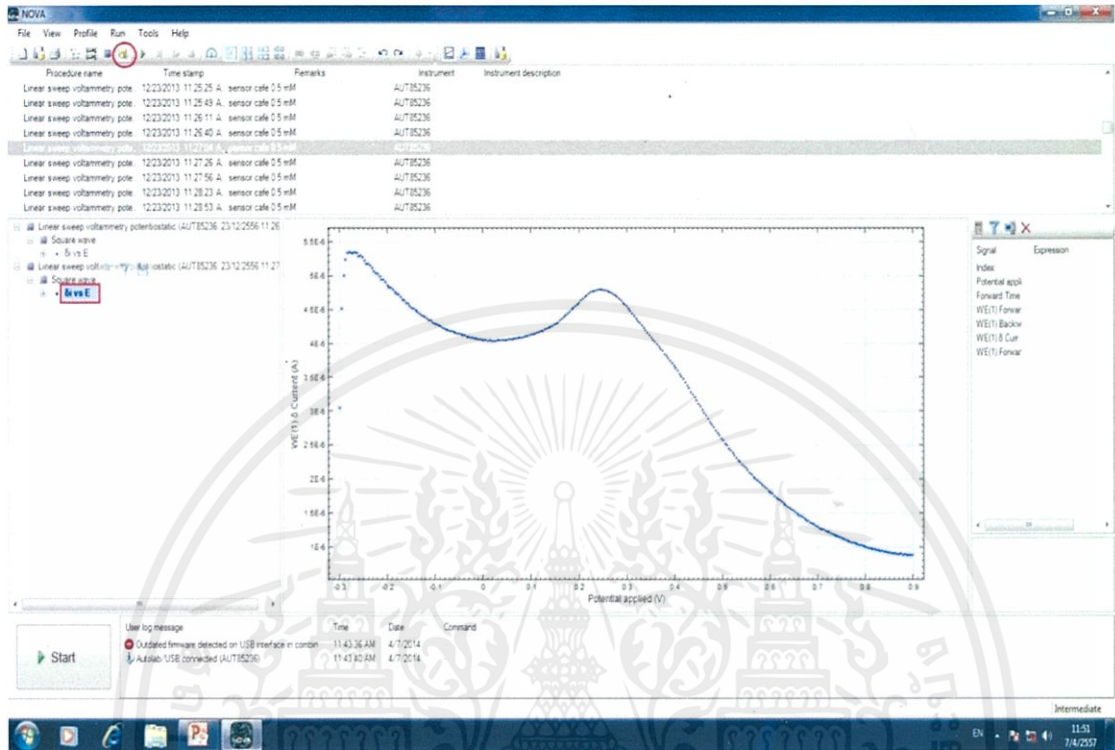
→ Step potential (V) เพื่อตั้งค่าช่วงของกระแส → กดปุ่ม Start เพื่อเริ่มการทำงาน



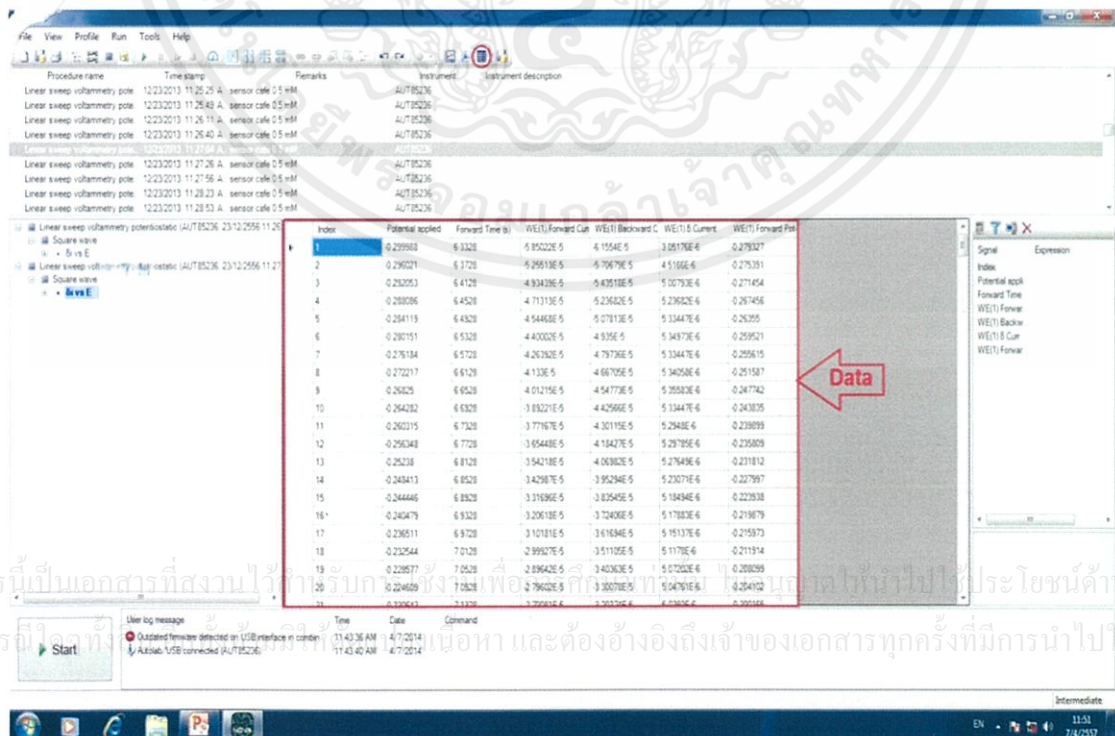
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับนักศึกษาใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ กรุณาแจ้งให้ทราบล่วงหน้า และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อเครื่องทำการตรวจวัดเสร็จแล้ว → คลิก  → ดับเบิลคลิกไฟล์ที่ตั้งชื่อไว้ข้างต้น  
 → ดับเบิลคลิก **ivsE** จะได้สัญญาณ Linear sweep voltam (SWV) ดังภาพ



จากนั้น คลิก Show data grid  เพื่อ save data ไปพลอตใน Program Microsoft Excel ต่อไป



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับใช้งานภายในเท่านั้น เพื่อป้องกันการเผยแพร่ข้อมูลไปยังภายนอกโดยไม่ได้รับอนุญาต  
 ไม่ว่าการที่... และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้