

การศึกษาหัววัดทางเคมีไฟฟ้าสำหรับการวิเคราะห์
สารประกอบฟีนอล

THE STUDY OF ELECTROCHEMICAL SENSOR FOR
PHENOLIC COMPOUNDS ANALYSIS

มงคลชัย ปฤษณาารณ
MONGKOLCHAI PRIDSANAROON

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาเคมี (เคมีวิเคราะห์)
บัณฑิตวิทยาลัย
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
พ.ศ. ๒๕๔๘
ISBN 974-622-965-6

การศึกษาห้วงวัดทางเคมีไฟฟ้าสำหรับสารวิเคราะห์
สารประกอบฟีนอล

THE STUDY OF ELECTROCHEMICAL SENSOR FOR
PHENOLIC COMPOUNDS ANALYSIS



นายมงคลชัย ปฤษณารุณ

MONGKOLCHAI PRIDSANAROON

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาเคมี (เคมีวิเคราะห์)
บัณฑิตวิทยาลัย

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ. 2543

ISBN 974-622-965-6

เลขที่.....
เลขทะเบียน..... 38520
วัน, เดือน, ปี..... 5 ส.ค. 2544

**THE STUDY OF ELECTROCHEMICAL SENSOR FOR
PHENOLIC COMPOUNDS ANALYSIS**

MONGKOLCHAI PRIDSANAROON

**A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT
OF THE REQUIREMENT FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE IN CHEMISTRY (ANALYTICAL CHEMISTRY)
SCHOOL OF GRADUATE STUDIES**

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

2000

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ISBN 974-622-965-6

COPYRIGHT 2000

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับกรใช้วงเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

SCHOOL OF GRADUATE STUDIES

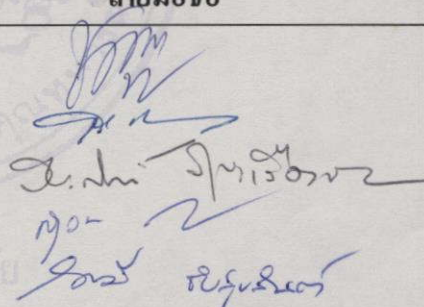
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

บัณฑิตวิทยาลัย
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ใบรับรองวิทยานิพนธ์

หัวข้อวิทยานิพนธ์ การศึกษาหัตถตรวจวัดทางเคมีไฟฟ้าสำหรับการวิเคราะห์สารประกอบฟีนอล
THE STUDY OF ELECTROCHEMICAL SENSOR FOR PHENOLIC
COMPOUNDS ANALYSIS

ชื่อนักศึกษา นายมงคลชัย ปฤษณารุณ
รหัสประจำตัว 39065461
ปริญญา วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชา เคมี
อาจารย์ผู้ควบคุมวิทยานิพนธ์ รศ.อรุณี คงศักดิ์ไพศาล
อาจารย์ผู้ควบคุมวิทยานิพนธ์ร่วม ดร.วีระศักดิ์ สุระเรืองชัย

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์		ลายมือชื่อ
ดร.ชมพูนุท	ไชยรักษ์	
รศ.อรุณี	คงศักดิ์ไพศาล	
ดร.วีระศักดิ์	สุระเรืองชัย	
ดร.สุวรรณ	ไชยสิทธิ์	
ดร.รัศมี	ชัยสุขสันต์	

วัน/เดือน/ปี ที่สอบ 28 มิถุนายน 2543 เวลา 16.30 น. เป็นต้นไป
สถานที่สอบ ณ ห้อง 424 ห้องประชุม-สัมมนา

บัณฑิตวิทยาลัยรับรองแล้ว



(รศ.ดร.บุญวัฒน์ อัทธู)

รักษาราชการแทนคณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

วันที่ 30 เดือน พฤษภาคม พ.ศ. 2543

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาค้นคว้าเท่านั้น ไม่อนุญาตให้เผยแพร่เอกสารนี้
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อวิทยานิพนธ์

การศึกษาห้วงวัดทางเคมีไฟฟ้าสำหรับการวิเคราะห์สาร
ประกอบฟีนอล

นักศึกษา

นายมงคลชัย ปฤษณารุณ

รหัสประจำตัว

39065461

ปริญญา

วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต

สาขาวิชา

เคมี(เคมีวิเคราะห์)

พ.ศ.

2543

อาจารย์ผู้ควบคุมวิทยานิพนธ์

รศ. อรุณี คงศักดิ์ไพศาล

อาจารย์ผู้ควบคุมวิทยานิพนธ์ร่วม

ดร.วีระศักดิ์ สุระเรืองชัย

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาอิทธิพลของสารฟีนอลและอนุพันธ์ที่มีต่ออิเล็กโทรดที่โมดิฟายด์ด้วยฟิล์มของ poly(3-methylthiophene) งานวิจัยก่อนหน้านี้ได้ชี้ให้เห็นถึงฟิล์มพอลิเมอร์ที่สามารถช่วยลดผลของ passivation ที่เกิดจากอนุมูลอิสระฟีนอลิก แต่งานวิจัยไม่ได้กล่าวถึงการวิเคราะห์อนุพันธ์ของฟีนอลเลย ด้วยเหตุนี้ในงานวิจัยจึงได้ทำการศึกษาอนุพันธ์ที่มีหมู่แทนที่ที่เป็นหมู่คลอโร หมู่เมทิล และ หมู่ไฮโดร โดยใช้อิเล็กโทรด 3 ชนิด คือ อิเล็กโทรดกลาสคาร์บอนเปลือย อิเล็กโทรดโมดิฟายด์ด้วย poly(3-methylthiophene) และอิเล็กโทรดโมดิฟายด์ด้วยโรเดียมที่ขีดไว้บนฟิล์ม poly(3-methylthiophene) ทำการเปรียบเทียบสิ่งที่บอกถึงสมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์ ผลของศักย์ออกซิเดชัน ($E_{p,a}$) ของสารฟีนอลและอนุพันธ์อยู่ในช่วง 0.530 ถึง 0.630 โวลต์เทียบกับ อิเล็กโทรดคาโทดอิ่มตัว โดยขึ้นกับหมู่แทนที่ อิเล็กโทรดที่โมดิฟายด์สามารถลดการเกิด passivation เมื่อทำการสแกนศักย์ซ้ำอย่างต่อเนื่องด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี และอิเล็กโทรด Rh/PMcT ทำให้กระแสฟลักแอโนดิกสูงขึ้น

การศึกษาค่าเสถียรภาพของอิเล็กโทรดทำการวัดโดยใช้การวัดด้วยเทคนิคแอมเพอโรเมตรีแบบโพลินเจกชันทำการวัดต่อเนื่อง 15 ครั้ง สำหรับผลการศึกษาคคุณลักษณะของห้วงวัดในการวัดสารฟีนอลและอนุพันธ์ จะให้พิสัยเชิงเส้นในช่วง 10 ถึง 400 ไมโครโมลาร์ กับสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ในช่วง 0.9981 ถึง 0.9999 และมีขีดจำกัดการตรวจหาของสารประกอบฟีนอลในช่วง 0.78 ถึง 1.27 ไมโครโมลาร์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Thesis Title	The study of Electrochemical Sensor for Phenolic Compounds Analysis
Student	Mr.Mongkonchai Pridsanaroon
Student ID.	39065461
Degree	Master of Science
Programme	Chemistry (Analytical Chemistry)
Year	2000
Thesis Advisor	Assoc. Prof.Arune Kongsakphaisal
Thesis Co-advisor	Dr.Werasak Surareungchai

ABSTRACT

The work aims to study influence of phenol and its derivatives to poly(3-methylthiophene) modified electrodes. Previous works have been elucidated that the polymer film was able to reduce the effect of passivation from phenolic radicals with no attempt to investigate the derivatives. Thus, derivatives with substituents of chloro-, methyl-, and nitro- were studied. Three types of electrode i.e., bare glassy carbon electrode, poly(3-methylthiophene) modified electrode, and rhodium immobilized poly(3-methylthiophene) (Rh/PMeT) modified electrode were compared with thermodynamic informations. Result of oxidation potentials($E_{p,a}$) of phenols were found between 0.530 to 0.630 V vs SCE, depending on substituents. The modified electrodes were able to reduce the passivation when observed with repetitive scan of CV, whereas Rh/PMeT electrodes enhanced anodic peak currents.

Stability was also studied by amperometric-FIA measurements. It was found that 15 times. Sensor characteristics for phenols have linear range 10 to 400 μ M, with a correlation coefficient (r^2) 0.9981 to 0.9999 and detection limits of phenols is 0.78 to 1.27 μ M.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับกรใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้อย่างดี ด้วยคำแนะนำ คำปรึกษา และแนวทางในการแก้ไขปัญหาที่ดีในช่วงการทำวิทยานิพนธ์ตลอดมา จาก รศ.อรุณี คงศักดิ์ไพศาล และ ดร.วีระศักดิ์ สุระเรืองชัย ซึ่งเป็นอาจารย์ผู้ควบคุมวิทยานิพนธ์

ขอขอบพระคุณ ดร.ชมพูนุท ไชยรักษ์ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ผศ.ดร.สุวรรณ ไชยสิทธิ์ และ ดร.รัศมี ชัยสุขสันต์ ที่กรุณาสละเวลาอันมีค่ายิ่งในการเป็นกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ พร้อมกับให้ข้อคิดเห็นและข้อเสนอแนะ ตลอดจนช่วยตรวจรายละเอียดต่างๆในวิทยานิพนธ์ฉบับนี้

ขอขอบคุณภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง และภาควิชาเทคโนโลยีชีวภาพ คณะทรัพยากรชีวภาพและเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี ที่ได้ให้ความอนุเคราะห์สารเคมี เครื่องมือ และสถานที่สำหรับการวิจัยในครั้งนี้

ทำนุ้ข้าพเจ้าขอกราบขอบพระคุณคุณพ่อ คุณแม่ และบุคคลในครอบครัว ที่ให้ความรัก ความเข้าใจและเป็นกำลังใจมาตลอดจนสำเร็จการศึกษา

มงคลชัย ปฤษณารุณ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	II
กิตติกรรมประกาศ.....	III
สารบัญ.....	IV
สารบัญตาราง.....	VI
สารบัญรูป.....	VII
รายการสัญลักษณ์.....	X
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความสำคัญและที่มาของวิทยานิพนธ์.....	1
1.2 วัตถุประสงค์งานวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 เคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า โดยสังเขป.....	4
2.1.1 เซลล์ไฟฟ้าเคมี.....	4
2.1.2 เทคนิควิเคราะห์ทางไฟฟ้าเคมี.....	7
2.2 ปฏิกริยาออกซิเดชันของสารฟีนอลที่อิเล็กโทรด.....	10
2.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	11
2.4 พอลิเมอร์ poly(3-methylthiophene).....	13
บทที่ 3 การดำเนินงานวิจัย.....	16
3.1 สารเคมี และอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย.....	16
3.2 ขั้นตอนดำเนินการวิจัย.....	21
บทที่ 4 ผลการทดลองและอภิปรายผล.....	25
4.1 การสร้างอิเล็กโทรดทำงานและต้องล้นฉนวนกับของเหลวการทดลองที่มีกระแสไฟฟ้า.....	25
4.2 ไชคลิกโวลแทมเมตรีของสารประกอบฟีนอล.....	29

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.3 การทำ Repetitive Scan ของอิเล็กทรอนิกส์โดยไซคลิกโวลเทจเมทรี.....	41
4.4 การวัดสารฟีนอลโดยเทคนิคแอมเพอโรเมทรีแบบโพลินเจอร์ชัน.....	43
4.5 ศึกษาเสถียรภาพในการใช้งานของอิเล็กทรอนิกส์.....	45
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	47
5.1 สรุปผลการวิจัย.....	47
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	48
เอกสารอ้างอิง.....	49
ภาคผนวก.....	51
ภาคผนวก ก. ผลการทดลองอื่นๆ.....	52
ภาคผนวก ข. การคำนวณขีดจำกัดการตรวจหา.....	57
ประวัติผู้เขียน.....	60

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 เทคนิควิธีวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า.....	7
4.1 การเปรียบเทียบอิเล็กโทรดทั้ง 3 แบบ ในการวัดสารฟีนอลที่ความเข้มข้น 0.4 mM อัตราการไหล 1 ml/min โดยใช้เทคนิคแอมเพอโรเมทรีแบบโพลอินเจกชัน เทียบกับ SCE.....	43
4.2 ผลการวิเคราะห์ข้อมูลจากกราฟมาตรฐาน.....	45

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 เซลล์ไฟฟ้าเคมีแบบกัลวานิกเซลล์.....	5
2.2 การจัดเซลล์ไฟฟ้า.....	6
2.3 ลักษณะการป้อนศักย์ของไซคลิกโวลแทมเมตรี.....	8
2.4 ลักษณะของไซคลิกโวลแทมโมแกรม.....	8
2.5 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับเวลา โดยใช้เทคนิคแอมเพอโรเมตรี ..	10
2.6 ลักษณะโครงสร้างของสารประกอบฟีนอลทั้ง 11 ชนิด ตามบัญชีสารพิษของ US-EPA.....	15
3.1 ไดอะแกรมการติดตั้งอุปกรณ์ในการวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า.....	18
3.2 รูปของอิเล็กโทรดที่ใช้ในการทดลอง.....	19
3.3 ส่วนประกอบของชุดอุปกรณ์ Flow Injection Analysis (FIA).....	20
3.4 ส่วนประกอบของอิเล็กโทรดใช้งาน.....	22
3.5 ส่วนประกอบของโพลีเมอร์เจกชัน.....	24
4.1 การตอบสนองสัญญาณทางเคมีไฟฟ้าของ 3-methylthiophene เมื่อป้อนศักย์ไฟฟ้า +1.9 โวลต์ เป็นเวลา 11 วินาที ใน acetonitrile ที่มี TBATFB เข้มข้น 0.1 โมลาร์ เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ..	26
4.2 การตอบสนองสัญญาณทางเคมีไฟฟ้าของอนุภาคโพลีเมอโรเดียมบนชั้นฟิล์ม PMeT เมื่อป้อนศักย์ไฟฟ้า -0.5 โวลต์ เป็นเวลา 15 วินาที ในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ 0.1 โมลาร์ pH 7 ที่มีโซเดียมคลอไรด์ 0.1 โมลาร์ เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ช่วย.....	27
4.2 background voltammogram ของอิเล็กโทรดทั้ง 3 ชนิด คือ bare electrode, PMeT electrode และ Rh/PMeT electrode ในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์เข้มข้น 0.1 โมลาร์ pH 7 ที่มีโซเดียมคลอไรด์ 0.1 โมลาร์ เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ช่วย อัตราศักย์ 0.02 โวลต์ต่อนาที.....	28
4.4 ไซคลิกโวลแทมโมแกรม เปรียบเทียบสารประกอบฟีนอลที่มีหมู่แทนที่ที่แตกต่างกัน ต่างกัน โดยใช้ bare electrode ในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (0.1 M) pH 7 ที่มี โซเดียมคลอไรด์ 0.1 โมลาร์ เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ช่วย ที่อัตราศักย์ 0.02 โวลต์ต่อนาที.....	30

เอกสารนี้เป็นลิขสิทธิ์ของสำนักงานส่งเสริมการค้าในต่างประเทศ ณ นครเชียงใหม่ ไม่อนุญาตให้เผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาต
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.5	ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของphenol ที่ความเข้มข้น 1mM เปรียบเทียบอิเล็กโทรดทั้ง 3 แบบ ในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์(0.1 M) pH 7 ที่มีโซเดียมคลอไรด์ 0.1 โมลาร์ เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ช่วย ที่อัตราศักย์ 0.02 โวลต์ต่อนาที.....31
4.6	ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ2-methylphenol ที่ความเข้มข้น 1mM เปรียบเทียบอิเล็กโทรดทั้ง 3 แบบ ในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (0.1 M) pH 7 ที่มีโซเดียมคลอไรด์ 0.1 โมลาร์ เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ช่วย ที่อัตราศักย์ 0.02 โวลต์ต่อนาที.....32
4.7	ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ2,4-dimethylphenol ที่ความเข้มข้น 1mM เปรียบเทียบอิเล็กโทรดทั้ง 3 แบบ ในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์(0.1 M) pH 7 ที่มีโซเดียมคลอไรด์ 0.1 โมลาร์ เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ช่วย ที่อัตราศักย์ 0.02 โวลต์ต่อนาที.....33
4.8	ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ2-chlorophenol ที่ความเข้มข้น 1mM เปรียบเทียบอิเล็กโทรดทั้ง 3 แบบ ในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (0.1 M) pH 7 ที่มีโซเดียมคลอไรด์ 0.1 โมลาร์ เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ช่วย ที่อัตราศักย์ 0.02 โวลต์ ต่อนาที.....34
4.9	ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ2,4-dichlorophenol ที่ความเข้มข้น 1mM เปรียบเทียบ ขั้วไฟฟ้าทั้ง 3 แบบ ในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (0.1 M) ที่มีโซเดียมคลอไรด์ 0.1 โมลาร์ เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ช่วยที่อัตราศักย์ 0.02 โวลต์ต่อนาที.....35
4.10	ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ2,4,6-trichlorophenol ที่ความเข้มข้น 1mM เปรียบเทียบ ขั้วไฟฟ้าทั้ง 3 แบบ ในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (0.1 M) ที่มีโซเดียมคลอไรด์ 0.1 โมลาร์ เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ช่วยที่อัตราศักย์ 0.02 โวลต์ต่อนาที.....36
4.11	ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ4-chloro-3-methylphenol ที่ความเข้มข้น 1mM เปรียบเทียบ ขั้วไฟฟ้าทั้ง 3 แบบ ในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (0.1 M) ที่มีโซเดียมคลอไรด์ 0.1 โมลาร์ เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ช่วยที่อัตราศักย์ 0.02 โวลต์ต่อนาที.....37
4.12	สรุปผลของศักย์พีก ($E_{p,a}$) ที่ได้จากไซคลิกโวลแทมโมแกรมสารประกอบฟีนอล ที่ความเข้มข้น 1 mM อัตราศักย์ 0.02 โวลต์ต่อวินาที.....39
4.13	สรุปผลของกระแสออกซิเดชัน($I_{p,a}$)ที่ได้จากไซคลิกโวลแทมโมแกรมสารประกอบฟีนอลที่ความเข้มข้น 1.0 mM อัตราศักย์ 0.02 โวลต์ต่อวินาที.....40

เอกสารนี้เผยแพร่โดยกรมส่งเสริมการค้าระหว่างประเทศ กระทรวงพาณิชย์
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.14	กราฟของเปอร์เซ็นต์กระแสหลังจากการวัด Repetitive scan กับ สารประกอบฟีนอลทั้ง 11ชนิด โดยทำการเปรียบเทียบอิเล็กโทรดทั้ง 3ชนิด.....41
4.15	กราฟมาตรฐานของอิเล็กโทรด Rh/PMeT ในการวัดสารฟีนอลและอนุพันธ์ ที่อัตราการไหล 1 มิลลิลิตรต่อนาที.....44
4.16	เปอร์เซ็นต์ความเสถียรภาพของอิเล็กโทรดที่อัตราการไหล 1 มิลลิลิตรต่อนาที.....46
ก.1	ลักษณะของไซคลิกโวลแทมโมแกรมของสารละลายกรดซัลฟูริก ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ที่ช่วงศักย์ไฟฟ้า -0.2 ถึง +1.6 โวลต์ อัตราศักย์ที่ 0.1 โวลต์ต่อวินาที.....52
ก.2	ลักษณะของแอมเพอโรโวลแทมโมแกรมแบบโพลีเจกชันของอิเล็กโทรด Rh/PMeT ในการวัดฟีนอลโดยใช้เทคนิคแอมเพอโรเมทรีแบบโพลีอินเจกชันที่อัตราการไหล 1 มิลลิลิตรต่อนาที.....53
ก.3	ลักษณะของแอมเพอโรโวลแทมโมแกรมแบบโพลีเจกชันของอิเล็กโทรด Rh/PMeT ในการวัด 2-methylphenol โดยใช้เทคนิคแอมเพอโรเมทรีแบบโพลีอินเจกชันที่ อัตราการไหล 1 มิลลิลิตรต่อนาที.....53
ก.4	ลักษณะของแอมเพอโรโวลแทมโมแกรมแบบโพลีเจกชันของอิเล็กโทรด Rh/PMeT ในการวัด 2,4-dimethylphenol โดยใช้เทคนิคแอมเพอโรเมทรีแบบโพลีอินเจกชัน ที่อัตราการไหล 1 มิลลิลิตรต่อนาที.....54
ก.5	ลักษณะของแอมเพอโรโวลแทมโมแกรมแบบโพลีเจกชันของอิเล็กโทรด Rh/PMeT ในการวัด 2-chlorophenol โดยใช้เทคนิคแอมเพอโรเมทรีแบบโพลีอินเจกชัน ที่อัตราการไหล 1 มิลลิลิตรต่อนาที.....54
ก.6	ลักษณะของแอมเพอโรโวลแทมโมแกรมแบบโพลีเจกชันของอิเล็กโทรด Rh/PMeT ในการวัด 2,4-dichlorophenol โดยใช้เทคนิคแอมเพอโรเมทรีแบบโพลีอินเจกชัน ที่อัตราการไหล 1 มิลลิลิตรต่อนาที.....55
ก.7	ลักษณะของแอมเพอโรโวลแทมโมแกรมแบบโพลีเจกชันของอิเล็กโทรด Rh/PMeT ในการวัด 2,4,6-trichlorophenol โดยใช้เทคนิคแอมเพอโรเมทรีแบบโพลีอินเจกชัน ที่อัตราการไหล 1 มิลลิลิตรต่อนาที.....55
ก.8	ลักษณะของแอมเพอโรโวลแทมโมแกรมแบบโพลีเจกชันของอิเล็กโทรด Rh/PMeT ในการวัด 4-chloro-3-methylphenol โดยใช้เทคนิคแอมเพอโรเมทรีแบบโพลีอินเจกชัน ที่อัตราการไหล 1 มิลลิลิตรต่อนาที.....56

รายการสัญลักษณ์

A	แอมแปร์
nA	นาโนแอมแปร์
μ A	ไมโครแอมแปร์
4-c-3-mp	4-คลอโร-3-เมทิลฟีนอล
2-cp	2-คลอโรฟีนอล
2,4-dcp	2,4-ไดคลอโรฟีนอล
2,4,6-tcp	2,4,6-ไตรคลอโรฟีนอล
phenol	ฟีนอล
2-mp	2-เมทิลฟีนอล
2,4-dmp	2,4-ไดเมทิลฟีนอล
2-np	2-ไนโตรฟีนอล
pH	พีเอช หรือความเป็นกรด-ด่าง
SCE	อิเล็กโทรดคาโทดอิ่มตัว
RE	อิเล็กโทรดอ้างอิง
AE	อิเล็กโทรดช่วย
WE	อิเล็กโทรดทำงาน
FIA	การวิเคราะห์แบบฟลูออโรเมตริก
PMeT	โพลี(3-เมทิลไทโอฟีน)
Rh	โรเดียม
E_{pa}	ศักย์พีคแอนอดิก
I	กระแส
I_{pa}	กระแสแอนอดิก
M	โมลาร์
mL	มิลลิลิตร
mM	มิลลิโมลาร์
μ M	ไมโครโมลาร์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของวิทยานิพนธ์

ปัจจุบันปัญหาของสารประกอบฟีนอลในสิ่งแวดล้อม ยังคงมีแนวโน้มว่าจะก่อให้เกิดมลพิษทางสิ่งแวดล้อมเพิ่มสูงขึ้น เนื่องมาจากการขยายตัวของโรงงานอุตสาหกรรม เช่น อุตสาหกรรมกลั่นน้ำมัน และ อุตสาหกรรมกระดาษ เป็นต้น ซึ่งเป็นต้นเหตุที่ทำให้เกิดน้ำเสียที่ปนเปื้อนโดยสารประกอบฟีนอลและส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมในบริเวณนั้น รวมถึงการกระจายตัวสู่แหล่งน้ำใต้ดินและแหล่งน้ำอื่นๆ ได้ การวัดและวิเคราะห์สารฟีนอลและอนุพันธ์ฟีนอลในน้ำดื่มและแหล่งน้ำธรรมชาติจึงมีความสำคัญ เนื่องจากสารเหล่านี้จะมีความเป็นพิษค่อนข้างสูง (toxicity) องค์การพิทักษ์สิ่งแวดล้อมแห่งสหรัฐอเมริกา (United States Environmental Protection Authority, US-EPA) [1] ได้ออกข้อกำหนดปริมาณสารประกอบฟีนอลในสิ่งแวดล้อมตามมาตรฐานบัญชีสารเป็นพิษ (priority pollutant lists) ให้มีปริมาณความเข้มข้นสูงสุดที่ยอมรับได้ในการปนเปื้อนในน้ำดื่มได้ไม่เกิน 0.5 ไมโครกรัมต่อลิตร

วิธีการตรวจวัดสารประกอบฟีนอลในปัจจุบันได้แก่ วิธีแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatography, GC) และโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง (High Performance Liquid Chromatography, HPLC) [2] วิธีการเหล่านี้ต้องมีการเตรียมตัวอย่าง (pretreatment) ก่อนการนำไปวิเคราะห์ ทำให้สูญเสียเวลาและค่าใช้จ่าย นอกจากนี้เครื่องมือ GC และ HPLC มีราคาแพง การใช้งานค่อนข้างซับซ้อนต้องการผู้ชำนาญงานโดยเฉพาะ หัววัด (sensor) เซมิคอนดักเตอร์เป็นอีกทางเลือกหนึ่งที่ดีกว่าในข้อจำกัดข้างต้น รวมถึงความไว (sensitivity) ในการวัด และการใช้งานนอกสถานที่ หัววัด เซมิคอนดักเตอร์สำหรับสารประกอบฟีนอล โดยอาศัยการเกิดออกซิเดชันด้วยศักย์ไฟฟ้าที่ปริมาณหนึ่งเป็นผลให้เกิดกระแสที่สัมพันธ์กับปริมาณความเข้มข้นของสารประกอบฟีนอล [3] อย่างไรก็ตาม เมื่อเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่อิเล็กโทรด จะก่อให้เกิดอนุมูลอิสระฟีนอลิก (phenolic radical) ที่ว่องไว และสามารถก่อตัวเกิดเป็นฟิล์มพอลิเมอร์บนผิวหน้าอิเล็กโทรดได้ เรียกปรากฏการณ์ดังกล่าวว่า passivation เป็นผลให้การตอบสนองสัญญาณทางไฟฟ้าลดลงเมื่อทำการวัดซ้ำ

ความพยายามที่จะแก้ปัญหาดังกล่าวนั้นได้มีการกล่าวถึงคือ การโมดิฟายอิเล็กโทรดด้วยฟิล์มพอลิเมอร์ poly(3-methylthiophene)(PMeT) ซึ่งพบว่าสามารถป้องกันการเกิด passivation ของอิเล็กโทรดที่เกิดจากการวัดในระบับความเข้มข้นสูงได้ ทำให้อิเล็กโทรดมีอายุการใช้งานยาวนานขึ้น [4] แต่งานวิจัยดังกล่าวนี้ไม่ได้มีการศึกษาผลกระทบของอนุพันธ์ฟีนอลที่แตกต่างกัน ทำให้

ความเป็นไปได้ในการนำมาใช้งานจริง อาจไม่สามารถใช้งานได้กับสารตัวอย่างเมื่อมีอนุพันธ์ฟีนอลหลายชนิดปะปนกัน

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมีวัตถุประสงค์ในการศึกษาอิทธิพลของสารประกอบฟีนอลทั้ง 11 ชนิด ที่มีหมู่แทนที่ (substitute group) แตกต่างกัน ที่มีผลต่อการตอบสนองสัญญาณของอิเล็กโทรด ทั้ง 3 ชนิด คือ อิเล็กโทรดกลาสคาร์บอนเปลือย อิเล็กโทรดโพลิไพร์โรลด้วย poly(3-methylthiophene) และอิเล็กโทรดโพลิไพร์โรลด้วยโรเดียมที่ยัดไว้บนฟิล์ม poly(3-methylthiophene) โดยจะศึกษาด้วยข้อมูลที่ได้จากเทคนิคโวลแทมเมทรี (voltammetry) และศึกษาเสถียรภาพของหัววัดที่ได้จากการวัดด้วยเทคนิคแอมเพอโรเมทรี (amperometry) แบบฟลิวอินเจกชัน (flow injection analysis)

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. เพื่อศึกษาการตอบสนองสัญญาณของอิเล็กโทรด ทั้ง 3 ชนิด คือ อิเล็กโทรดกลาสคาร์บอนเปลือย อิเล็กโทรดโพลิไพร์โรลด้วย poly(3-methylthiophene) และอิเล็กโทรดโพลิไพร์โรลด้วยโรเดียมที่ยัดไว้บนฟิล์ม poly(3-methylthiophene) โดยศึกษาผลของหมู่อนุพันธ์และตำแหน่งที่แตกต่างกันในสารประกอบฟีนอล ทั้ง 11 ชนิด
2. เพื่อศึกษาถึงคุณลักษณะสมบัติของหัววัด (sensor characteristics) โดยใช้การวิเคราะห์แบบฟลิวอินเจกชัน

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1. การเตรียมอิเล็กโทรด โดยเตรียมอิเล็กโทรด 3 ชนิด คือ อิเล็กโทรดกลาสคาร์บอนเปลือย อิเล็กโทรดโพลิไพร์โรลด้วย poly(3-methylthiophene) และอิเล็กโทรดโพลิไพร์โรลด้วยโรเดียมที่ยัดไว้บนฟิล์ม poly(3-methylthiophene)
2. ศึกษาผลการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าของสารประกอบฟีนอล โดยจะศึกษาด้วยข้อมูลที่ได้รับจากโวลแทมเมทรี
3. ศึกษาถึงคุณลักษณะของหัววัด โดยการใช้เทคนิคแอมเพอโรเมทรีแบบฟลิวอินเจกชัน ซึ่งป้อนศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมกับสารประกอบฟีนอลทั้ง 11 ชนิด
4. ศึกษาอิทธิพลหมู่แทนที่แตกต่างกันของสารประกอบฟีนอลทั้ง 11 ชนิด เพื่อเป็นแนวทางในการใช้งานต่อไป

เอกสารนี้เป็นเอกสารสงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะตีพิมพ์สิ่งอื่น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. สามารถทำการศึกษาอิทธิพลของสารประกอบฟีนอลทั้ง 11 ชนิดที่มี หมู่แทนที่ (substitute group) ต่างกัน ที่มีผลต่อการตอบสนองสัญญาณของอิเล็กโทรด ทั้ง 3 ชนิด คือ อิเล็กโทรดกลาสคาร์บอนเปลือย อิเล็กโทรดโพลิไพร์โรลด้วย poly(3-methylthiophene) และอิเล็กโทรดโพลิไพร์โรลด้วยโรเดียมที่ขึ้นไว้บนฟิล์ม poly(3-methylthiophene) โดยจะศึกษาด้วยข้อมูลที่รับจากโวลแทมเมทรี (voltammetry)
2. สามารถศึกษาเสถียรภาพของหัววัดที่ได้จากการวัดด้วยเทคนิคแอมเพอโรเมทรี (amperometry) แบบโพลีอินเจกชัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 เคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า โดยสังเขป

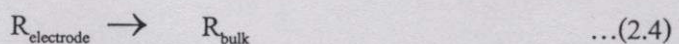
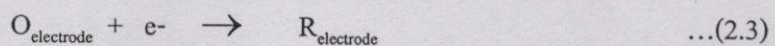
พื้นฐานของเคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้าเป็นความสัมพันธ์ระหว่างปฏิกิริยาเคมีและผลของสมบัติทางไฟฟ้า [5] สามารถนำมาใช้ในการทำปริมาณวิเคราะห์ (quantitative analysis) โดยวัดสมบัติทางไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยารีดอกซ์ภายในเซลล์เคมีไฟฟ้า (electrochemical cell) ค่าทางไฟฟ้าที่วัดได้ ได้แก่ กระแส (current) ศักย์ไฟฟ้า (voltage) และความต้านทาน (resistance) ซึ่งมีความสัมพันธ์โดยตรงกับปริมาณสารที่ต้องการวิเคราะห์ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่อิเล็กโทรดมีลักษณะดังต่อไปนี้

1. เป็นปฏิกิริยารีดอกซ์ (redox reaction) คือมีการถ่ายเทอิเล็กตรอนจากสารหนึ่งไปยังอีกสารหนึ่ง ด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันหรือรีดักชัน ดังสมการที่(2.1)



โดย O เป็นสารออกซิไดซ์เกิดปฏิกิริยารีดักชัน (\rightarrow) และ R เป็นสารรีดิวซ์เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (\leftarrow)

2. เป็นปฏิกิริยา heterogenous คือปฏิกิริยาเกิดขึ้นระหว่างผิวหน้าอิเล็กโทรดกับสารละลายด้วยกระบวนการถ่ายโอนมวลและถ่ายโอนอิเล็กตรอนดังสมการที่(2.2)ถึง(2.4)



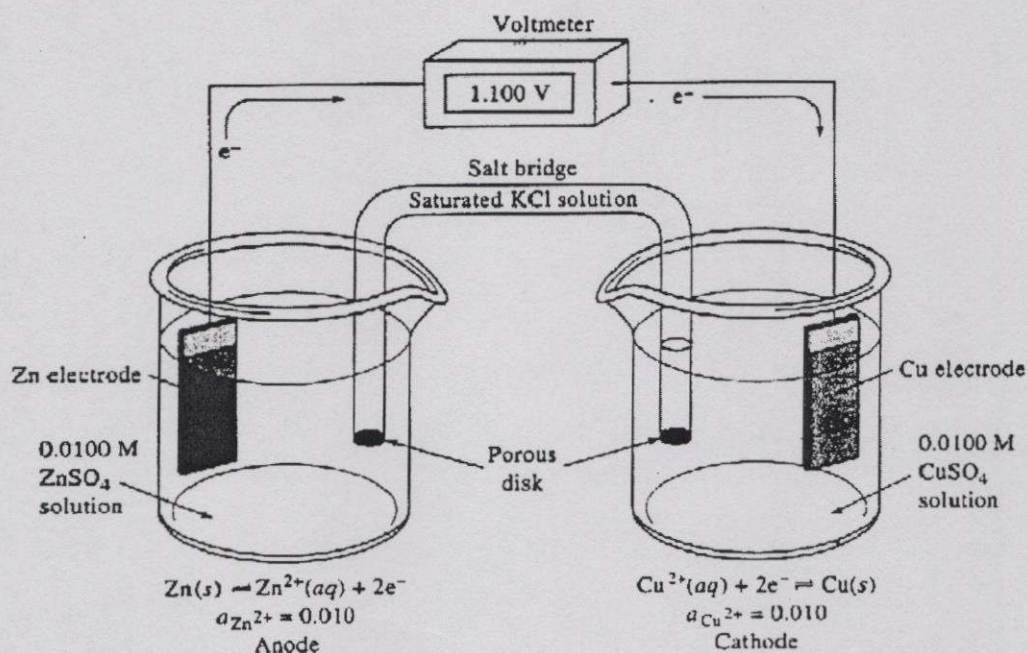
3. กระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยา หรือกระแสไฟฟ้าที่ให้เพื่อเกิดปฏิกิริยาดังกล่าวจะมีการส่งผ่านสู่เซลล์เคมีไฟฟ้า

4. ปริมาณกระแส (current) จะถูกควบคุมด้วยกระบวนการเคลื่อนที่ของสารไปยังผิวหน้าอิเล็กโทรด ซึ่งประกอบไปด้วยกัน 3 ลักษณะคือการไมเกรท (migration) การแพร่ (diffusion) และการพา (convection) รวมถึงจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาการถ่ายโอนอิเล็กตรอน

2.1.1 เซลล์เคมีไฟฟ้า

เซลล์เคมีไฟฟ้า (electrochemical cell) [6] ประกอบไปด้วย ตัวนำไฟฟ้า (electrical conductors) สองตัว ที่เรียกว่า อิเล็กโทรด (electrode) ซึ่งแต่ละอิเล็กโทรดจะจุ่มในสารละลายอิเล็ก

โพลีโอดีที่เหมะสม ในเซลล์จำเป็นต้องมีตัวนำโลหะ (metal conductor) ที่ต่อเข้ากับอิเล็กโทรดทั้งสอง การเกิดปฏิกิริยาการรับและส่งอิเล็กตรอน (ปฏิกิริยารีดอกซ์) ในสารละลาย ทำให้เกิดการไหลของกระแสในวงจรได้ ต้องเกิดขึ้นที่ผิวหน้าของอิเล็กโทรด โดยไอออนจากสารละลายอิเล็กโทรไลต์ต้องมีการเคลื่อนย้ายหรือถูกนำพามายังผิวหน้าของอิเล็กโทรด ก่อนที่จะเกิดกระบวนการส่งผ่านประจุหรืออิเล็กตรอนข้ามรอยต่อระหว่างสารละลายกับผิวหน้าของอิเล็กโทรดนั้น ดังรูปที่ 2.1 แสดงตัวอย่างง่ายๆของเซลล์ไฟฟ้าเคมีที่ประกอบไปด้วยแท่งสังกะสีจุ่มในสารละลายซิงค์ซัลเฟต และแท่งทองแดงจุ่มอยู่ในสารละลายคอปเปอร์ซัลเฟต สารละลายทั้งสองจะถูกเชื่อมต่อกันด้วยสะพานเกลือ (salt bridge) ซึ่งเป็นแท่งแก้วกลางที่จุ่มเป็นรูปตัวยูคว่ำ ภายในประกอบไปด้วยสารละลายอิมิตัวของโพแตสเซียมคลอไรด์หรือบางครั้งใช้สารอิเล็กโทรไลต์ความเข้มข้นสูงๆอื่นๆ ปลายหลอดทั้งสองข้างจะปิดด้วยวัสดุที่มีรูพรุน (porous plugs) ที่ยอมให้ไอออนไหลผ่าน แต่ป้องกันไม่ให้สารอิเล็กโทรไลต์ไหลข้ามไปอีกข้างหนึ่งเมื่อเกิดกระแสไหลในเซลล์ (ไอออนของทองแดงไปทำปฏิกิริยากับขั้วสังกะสี) เราเรียกว่า liquid junctions

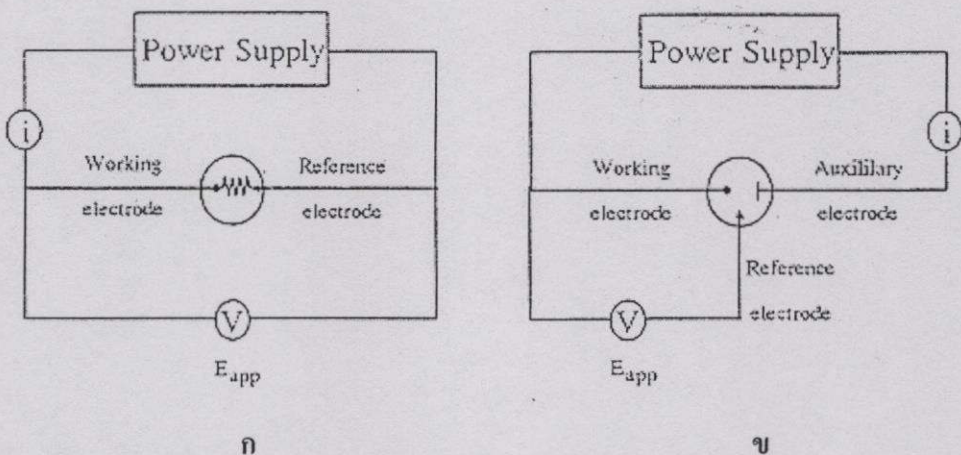


รูปที่ 2.1 เซลล์ไฟฟ้าเคมีแบบกัลวานิกเซลล์

เอกสารนี้ การต่อเซลล์ไฟฟ้าเคมีถ้าต่อเซลล์ไฟฟ้าครบวงจรแล้วพบว่าเกิดปฏิกิริยา และให้กระแสเกิดขึ้นเอง เรียกเซลล์ไฟฟ้าชนิดนี้ว่า กัลวานิกเซลล์ (galvanic cell) แต่ถ้าต้องให้ศักย์ไฟฟ้าภายนอกแก่เซลล์จึงจะทำให้เกิดปฏิกิริยาทำให้กระแสเกิดขึ้นภายในเซลล์ได้ เรียกเซลล์ไฟฟ้าชนิดนี้ว่า อิเล็ก

โพลีอิเล็กโทรไลต์ (electrolytic cell) เซลล์ไฟฟ้าเคมีโดยทั่วๆ ไป ประกอบด้วย 2 ครึ่งเซลล์ (half cell) ครึ่งเซลล์หนึ่งทำหน้าที่เป็นแคโทด จะเกิดปฏิกิริยารีดักชัน คือ รับอิเล็กตรอน ส่วนอีกครึ่งเซลล์ทำหน้าที่เป็น แอโนด จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน คือ ให้อิเล็กตรอนและปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่แคโทดและแอโนด เรียก ครึ่งปฏิกิริยา (half reaction)

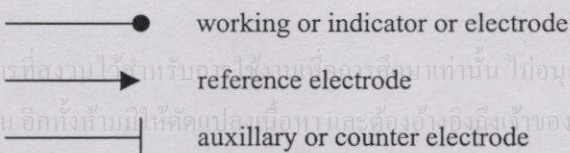
ในการจัดการวิเคราะห์หนึ่งๆเพื่อให้ครบวงจรไฟฟ้าจำเป็นต้องมีอิเล็กโทรดอย่างน้อย 2 อิเล็กโทรด โดยอิเล็กโทรดหนึ่งจะถูกใช้เป็นเพียงขั้วที่ให้ครบวงจรไฟฟ้าเท่านั้น เรียกอิเล็กโทรดนี้ว่า “อิเล็กโทรดอ้างอิง (reference electrode)” ลักษณะเฉพาะของอิเล็กโทรดอ้างอิง คือ ค่าศักย์ของอิเล็กโทรดมีค่าเฉพาะที่ไม่แปรตามการไหลของกระแสในวงจร จัดเป็นอิเล็กโทรดแบบนอนโพลารไรซ์ ในอุดมคติ การเปลี่ยนแปลงใดๆในสารละลายอันเป็นผลมาจากการเกิดปฏิกิริยาของสารตัวอย่าง จะไปมีผลต่อค่าศักย์ของอีกอิเล็กโทรดหนึ่ง ซึ่งทำหน้าที่เป็นขั้วทำงานของเซลล์ เรียกว่า “อิเล็กโทรดทำงาน (working electrode) หรือขั้วไฟฟ้าชี้บอก (indicating electrode)” แต่ในเทคนิคการวิเคราะห์โวลแทมเมตรีมีการใช้อิเล็กโทรดอีกหนึ่งขั้ว เรียกว่า “อิเล็กโทรดช่วย (auxiliary electrode) หรืออิเล็กโทรดร่วม (counter electrode)” หน้าที่ของอิเล็กโทรดช่วย คือ เป็นผู้ช่วยในการส่งผ่านอิเล็กตรอน หรือกระแส โดยไม่ต้องผ่านอิเล็กโทรดอ้างอิงของวงจร การจัดเซลล์ไฟฟ้าจัดได้ 2 แบบ คือแบบ 2 อิเล็กโทรด และแบบ 3 อิเล็กโทรด แสดงดังรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 การจัดเซลล์ไฟฟ้าจัดได้ 2 แบบ คือ

(ก) แบบ 2 อิเล็กโทรด

(ข) แบบ 3 อิเล็กโทรด



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับรับทราบใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่าจะฉีกใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหาและข้อมูลอันใดอันหนึ่งของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.1.2 เทคนิควิเคราะห์ทางไฟฟ้า

เทคนิควิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้านั้นมีหลายวิธี เช่น โปเทนชิอเมทรี (potentiometry) โวลแทมเมทรี (voltammetry) และคูลอมเมทรี (coulometry) เป็นต้น ซึ่งแต่ละวิธีสัญญาณไฟฟ้าที่ป้อนให้วงจร และค่าทางไฟฟ้าที่วัดจะแตกต่างกันดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 เทคนิควิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า [5]

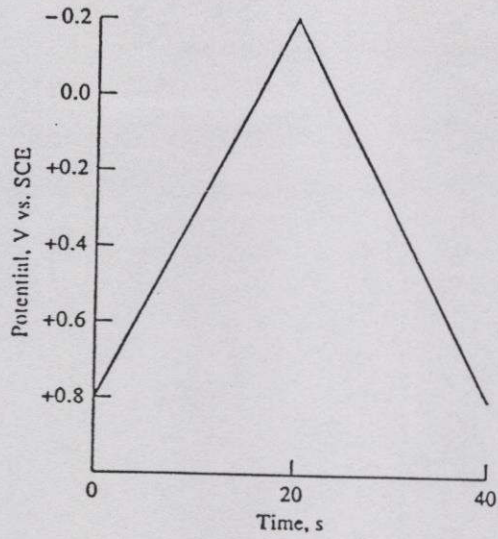
เทคนิค	สัญญาณไฟฟ้าที่ให้	ค่าทางไฟฟ้าที่วัด
โปเทนชิอเมทรี	กระแส=0	ศักย์
โวลแทมเมทรี	ศักย์	กระแส
คูลอมเมทรี	กระแสหรือศักย์	ปริมาณไฟฟ้า

สำหรับงานวิจัยนี้เลือกใช้เทคนิคทางโวลแทมเมทรี ซึ่งสัญญาณไฟฟ้าที่ให้เป็นศักย์ไฟฟ้า และค่าทางไฟฟ้าที่วัดเป็นกระแส เทคนิคทางโวลแทมเมทรีนี้ยังแบ่งออกได้หลายวิธีแต่จะกล่าวเฉพาะวิธีไซคลิกโวลแทมเมทรี (cyclic voltammetry) และแอมเพอโรเมทรี (amperometry) ที่ใช้ใน งานวิจัยเท่านั้น

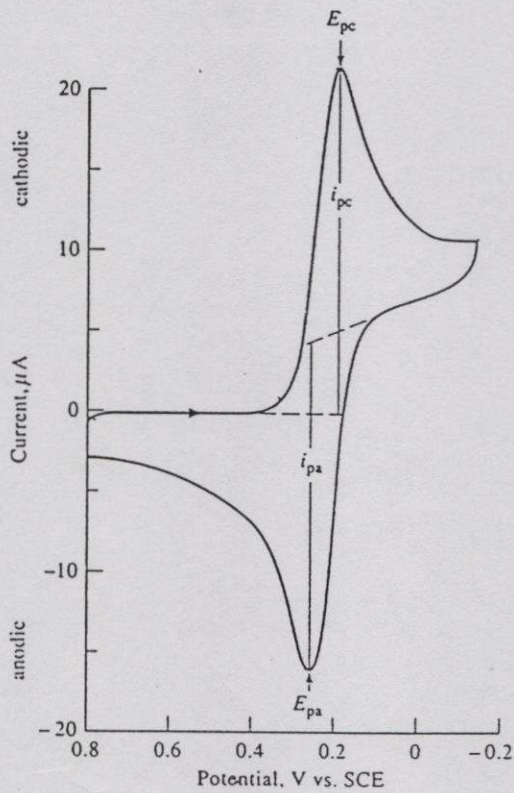
ก. เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี [7]

การใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี เพื่อใช้ในการศึกษานั้นสามารถใช้ได้ทั้งการวิเคราะห์ในเชิงคุณภาพและปริมาณ กล่าวคือเทคนิคนี้สามารถบอกได้ทั้งเชิงคุณภาพ และเชิงปริมาณจากโวลแทมโมแกรม เมื่อกำหนดช่วงศักย์ไฟฟ้า และอัตราการสแกน (scan rate) โวลแทมโมแกรมที่ได้จะทำให้ทราบการเปลี่ยนแปลงของกระแสไฟฟ้าในช่วงศักย์ที่กำหนด พิกที่ที่เกิดขึ้นสามารถบอกถึงการดำเนินไปของปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชัน

เมื่อพิจารณาถึงโวลแทมโมแกรมจำเป็นต้องทราบปฏิกิริยารีดอกซ์ดังสมการ (2.1) ลักษณะการป้อนศักย์ให้แก่เซลล์อิเล็กโทรดจะเป็นสามเหลี่ยม ดังรูปที่ 2.3 ศักย์ที่ให้จะค่อยๆเพิ่มขึ้นจนถึงศักย์หนึ่ง แล้วจะค่อยๆลดลงเท่ากับศักย์เริ่มต้น ด้วยอัตราเร็วที่เท่ากัน เมื่อเริ่มสแกนศักย์ก็จะเริ่มมีกระแสเกิดขึ้น เมื่อให้ศักย์สูงสุด (ถึงยอดของสามเหลี่ยม) ก็จะมีกระแสเนื่องจากเกิดปฏิกิริยารีดักชันเกิดขึ้นสูงสุดมีลักษณะเป็นพีกและเมื่อลดศักย์ด้วยอัตราเร็วเท่าเดิมกระแสก็จะค่อยๆลดลงจนถึงต่ำสุดเพราะเกิดปฏิกิริยาในทิศทางตรงกันข้าม (ผันกลับได้) มีลักษณะเป็นพีกอีกเช่นกัน แต่กลับทิศทางกับพีกแรก ซึ่งมีลักษณะที่สมมาตรกันดังแสดงในรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.3 ลักษณะการป้อนศักย์ของไซคลิก โวลแทมเมตรี



รูปที่ 2.4 ลักษณะของไซคลิก โวลแทมโมแกรม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ศักย์ของปฏิกิริยานั้นมีความสัมพันธ์ความเข้มข้นของสารที่ต้องการวัด ไม่ว่าสารนั้นจะเป็นสารตั้งต้นของปฏิกิริยาออกซิเดชันหรือรีดักชันก็ตามคังสมการเนินสต์ที่ (2.5)

$$E_{eq} = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_R}{C_o} \quad \dots(2.5)$$

โดย E_{eq} คือ ศักย์อิเล็กโทรดของเซลล์ที่สมดุล(V)

E° คือ ศักย์อิเล็กโทรดมาตรฐาน (V)

R คือ ค่าคงที่ของก๊าซ ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

T คือ อุณหภูมิเคลวิน (K)

F คือ ค่าคงที่ฟาราเดย์ = 96500 C mol^{-1}

n คือ จำนวนอิเล็กตรอนของปฏิกิริยา

O คือ สารออกซิไดซ์

R คือ สารรีดิวซ์

C_o คือ ความเข้มข้นของตัวออกซิไดซ์ที่ผิวหน้าอิเล็กโทรด(mol/l)

C_R คือ ความเข้มข้นของตัวรีดิวซ์ที่ผิวหน้าอิเล็กโทรด(mol/l)

ข. แอมเพอโรเมทรี (amperometry) [8]

แอมเพอโรเมทรีเป็นกลุ่มหนึ่งของเทคนิคโวลแทมเมทรีที่การให้ศักย์ไฟฟ้าคงที่ และบันทึกกระแสโดยเป็นฟังก์ชันกับเวลา ดังรูปที่ 2.5 สารละลายจะถูกกวน (stirring) ตลอดเวลา กระแสจะเพิ่มสูงขึ้นจนเข้าสู่ steady state กระแสนี้จะเป็นฟังก์ชัน โดยตรงกับปริมาณความเข้มข้นของสารที่จะหาจากสมการ (2.6)

$$I = \frac{nFAD_A C_A}{\delta} \quad \dots(2.6)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดย I คือ กระแสสูงสุดที่วัดได้ของสาร(A)

n คือ จำนวนโมลของอิเล็กตรอนต่อโมลของสารที่วัดได้

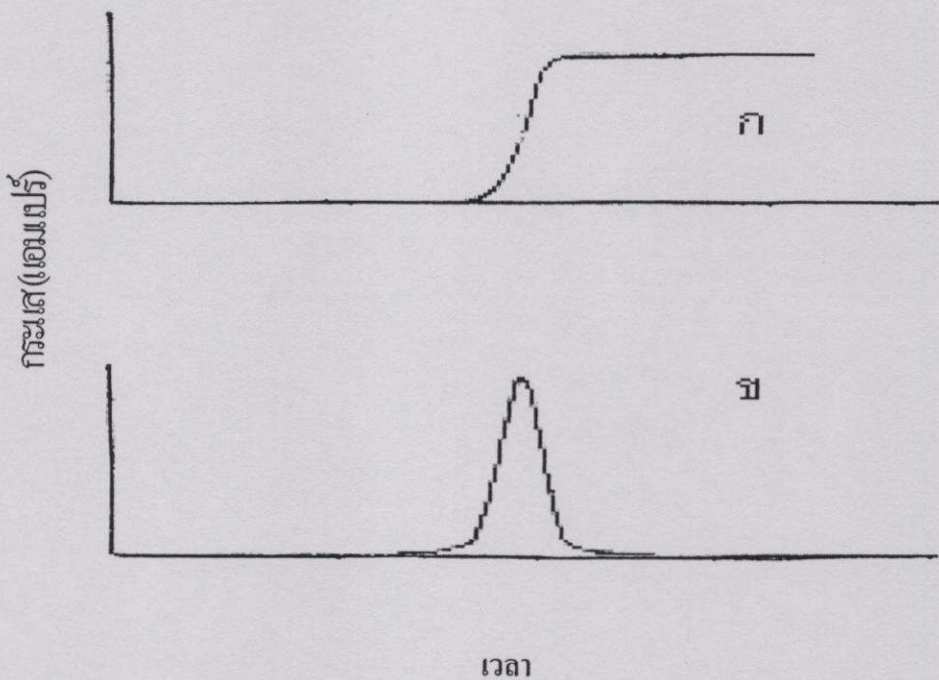
F คือ ค่าคงที่ของฟาราเดย์ ($C \text{ mol}^{-1}$)

D_A คือ สัมประสิทธิ์การแพร่ของสาร ($\text{cm}^2 \text{S}^{-1}$)

A คือ พื้นที่ผิวหน้าอิเล็กโทรด (cm^2)

C_A คือ ความเข้มข้นของสาร A ที่ต้องการหาในสารละลายทั้งหมด (mol / cm^3)

δ คือ ระยะของ Nernst diffusion layer (cm)



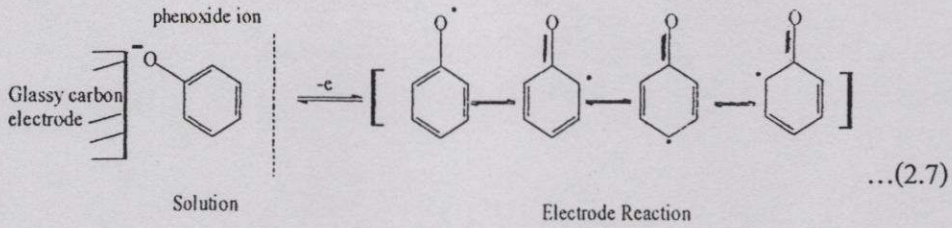
รูปที่ 2.5 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับเวลา โดยใช้เทคนิคแอมเพอโรเมตรี

(ก) เป็นแบบธรรมดา

(ข) เป็นแบบโพลินเจกชัน

2.2 ปฏิกริยาออกซิเดชันของสารฟีนอลที่อิเล็กโทรด

สำหรับการเกิดปฏิกิริยาของสารประกอบฟีนอลบนอิเล็กโทรด[9]จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยตรงบนผิวหน้าอิเล็กโทรด ภายในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ช่วย โดยขั้นแรกสารฟีนอลจะถูกทำให้เกิดประจุ เป็น phenoxide ion ในสารละลายที่เป็นเบส จากนั้นจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันบนผิวหน้าอิเล็กโทรดดังสมการ (2.7)



เมื่อเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่อิเล็กโทรด จะทำให้เกิดอนุมูลอิสระฟีนอลิก (phenolic radical) ที่ว่องไวและสามารถก่อตัวเกิดเป็นฟิล์มพอลิเมอร์บนผิวหน้าอิเล็กโทรด เรียกปรากฏการณ์ดังกล่าวว่า passivation เป็นผลให้การตอบสนองสัญญาณทางไฟฟ้าลดลงเมื่อทำการวัดซ้ำ

2.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Ruana และ Urbe [10] ได้ทำการศึกษาการหาปริมาณสารประกอบฟีนอลที่ระดับนาโนกรัมต่อลิตรในน้ำดื่มและน้ำในแม่น้ำโดยใช้เทคนิคลิควิด โครมาโทกราฟี เปรียบเทียบการตรวจวัดแบบยูวีสเปกโตรโฟโตเมทรีและแบบหัววัดเคมีไฟฟ้า พบว่าการใช้หัววัดทางเคมีไฟฟ้าสามารถวัดปริมาณสารประกอบฟีนอลได้ระดับต่ำกว่าการใช้การตรวจวัดแบบยูวีสเปกโตรโฟโตเมทรี ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการใช้หัววัดทางเคมีไฟฟ้าจะมีความว่องไวดีกว่า และ selectivity ที่ดีกว่า เหมาะสมกับการวัดสารประกอบฟีนอลในน้ำดื่ม แต่การใช้การตรวจวัดแบบเคมีไฟฟ้าต้องมีการทำความสะอาดหัวตรวจวัดทุกครั้งก่อนการวัด เนื่องจากผลของปฏิกิริยาสารประกอบฟีนอลทำให้เกิด passivation ขึ้น

ความพยายามที่จะแก้ปัญหาดังกล่าวนั้น Poon และ McCreery [11] ทำความสะอาดผิวหน้าอิเล็กโทรดขึ้นใหม่ทุกครั้งภายหลังการใช้งานของอิเล็กโทรดคาร์บอนและแพลทินัม โดยเทคนิคเลเซอร์พัลส์โวลแทมเมทรี พบว่าการใช้แสงเลเซอร์ทำให้ชั้นฟิล์มและชั้นของสารออกไซด์ที่เกาะที่ผิวหน้าอิเล็กโทรดกลาสคาร์บอนและแพลทินัมที่เป็นผลจากการเกิดปฏิกิริยาทำให้ผิวหน้าเกิด passivation ถูกขจัดออกไป โดยทำการทดสอบกับสารอินทรีย์ดังต่อไปนี้ phenol, dopamine, ascorbic acid และ hydroquinone

นอกจากนั้น Wang และ Lin [12] ได้ทำการศึกษาการทำอิเล็กโทรดกลาสคาร์บอนให้พร้อมใช้งานได้ใหม่ โดยป้อนศักย์เป็นแบบ square-wave พบว่าการใช้เทคนิคนี้ก่อนและหลังการวัดแต่ละครั้ง สามารถทำให้ลดการเกิด passivation บนผิวหน้าอิเล็กโทรด ซึ่งผลของการเกิด passivation นั้นจะทำให้ความสามารถในการวัดลดลง ซึ่งวิธีการนี้เป็นวิธีหนึ่งที่ย่างและใช้ในการ

กำจัดสิ่งสกปรกหลังจากการวัดไปแล้ว โดยวิธีการนี้จะเป็นทางเลือกหนึ่งนอกจากการใช้แสงเลเซอร์ทำความสะอาดอิเล็กโทรด ซึ่งได้ทดสอบกับสารที่สามารถเกิด passivation ได้ ได้แก่ phenol, dihydronicotinamide adenine dinucleotide (NADH), chlorpromazine, uric acid, butylated hydroxy anisole (BHA), หรือ dodecyl sodium sulfate

นอกจากนี้แล้วการ โมดิฟายอิเล็กโทรดด้วยฟิล์มพอลิเมอร์บางชนิดก็เป็นอีกวิธีการหนึ่งที่สามารถลดปัญหา passivation ได้ โดย Kost และคณะ [13] ได้ทำการศึกษาการใช้อนุภาคแพลทินัมตรึงบนชั้นฟิล์ม polyaniline ด้วยเทคนิคเคมีไฟฟ้า พบว่าการใช้อนุภาคของแพลทินัมที่มีคุณสมบัติเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของไฮโดรเจนและปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอล ทำให้อิเล็กโทรดมีความไวและจะมีความเสถียรดีในการใช้งานนานๆ ในตัวกลางที่เป็นกรด

Atta และคณะ [14] ได้ทำการศึกษาการใช้ poly(3-methylthiophene) ใช้ปรับปรุงอิเล็กโทรด สำหรับวัดสารอินทรีย์และสารชีวโมเลกุลบางชนิด พบว่าการใช้ฟิล์ม poly(3-methylthiophene) ซึ่งเป็นพอลิเมอร์นำไฟฟ้าสามารถเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารที่ทำการศึกษาได้แก่ ferri/ferrocyanide, catechol, ascorbic acid, hydroquinone, dopamine epinephrine, acetaminophen, p-aminophenol และ NADH ในงานวิจัยนี้ยังทำการศึกษ้อื่นๆ เช่น การศึกษาผลของสารละลายอิเล็กโทรไลต์, pH และความหนาของฟิล์ม นอกจากนี้ยังใช้เทคนิค FIA มาทำการศึกษา

Wang และ Li [14] ได้ทำการศึกษาการใช้ poly(3-methylthiophene) โมดิฟายอิเล็กโทรดกลาสคาร์บอนและไม่ได้โมดิฟายอิเล็กโทรด สำหรับวัดสารฟีนอลและอนุพันธ์โดยใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีทำการสแกนหลายๆครั้ง พบว่าอิเล็กโทรดกลาสคาร์บอนที่ไม่ได้โมดิฟายเมื่อทำการสแกนหลายๆครั้งพิคของการวัดจะลดลง เนื่องมาจากการเกิด passivation การใช้ poly(3-methylthiophene) โมดิฟายอิเล็กโทรดกลาสคาร์บอน สามารถลดการเกิด passivation ได้

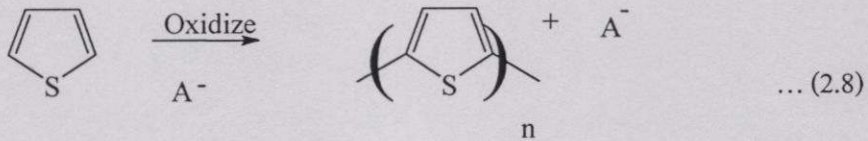
นอกจากนี้งานวิจัยของ Somasundrum และคณะ [15] ได้ทำการศึกษาการเปรียบเทียบรูปแบบอิเล็กโทรดที่มีตัวเร่งปฏิกิริยากับอิเล็กโทรดที่ปราศจากตัวเร่งปฏิกิริยา ทั้ง 3 ชนิด คือ รูทีเนียม (Ru) แพลเลเดียม (Pd) และโรเดียม (Rh) ที่ถูกตรึงด้วยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้าบนชั้นของฟิล์ม PMeT ที่มีการใช้เวลาในการเตรียมฟิล์มพอลิเมอร์ด้วยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้าแตกต่างกัน พบว่าจากการหาสถานะที่เหมาะสมในการเตรียมฟิล์ม PMeT จะใช้เวลาที่ 11 วินาที ที่ศักย์ไฟฟ้าคงที่ +1.9 โวลต์ ซึ่งจะทำให้การตอบสนองกระแสสัญญาณสูงที่สุด จากนั้นขั้นตอนต่อมาคือ การตรึงตัวเร่งปฏิกิริยาบนชั้นของฟิล์ม โดยใช้เวลาในการตรึง คือ 15 วินาที ที่ศักย์ไฟฟ้า -0.5 โวลต์ นอกจากนั้นการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ โลหะโรเดียม จะเหมาะสมที่สุดที่ทำให้การตอบสนองสัญญาณที่สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาตัวอื่น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น. อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.4 พอลิเมอร์ poly(3-methylthiophene)

พอลิเมอร์นำไฟฟ้า [16] จะมีอิเล็กตรอนที่อยู่ในระบบ π ในโครงสร้าง ทำให้มีพลังงานสัมพรรคภาพอิเล็กตรอนสูง และพลังงานการเกิดไอออนต่ำ ซึ่งง่ายต่อการถูกออกซิไดซ์หรือถูกรีดิวซ์ เป็นผลให้เกิดการรับหรือให้อิเล็กตรอนภายในโครงสร้าง พอลิเมอร์นำไฟฟ้าสามารถเตรียมได้โดยใช้เทคนิคเคมีไฟฟ้า โดยเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของโมโนเมอร์ (pyrrole, thiophene และ aniline) ในสารละลายที่เป็นน้ำ หรือตัวทำละลายอินทรีย์ จากกระบวนการทำให้เกิดพอลิเมอร์ เราเรียกกระบวนการนี้ว่า *electrochemical polymerization* เนื่องจากตัวฟิล์มพอลิเมอร์เหล่านี้ จะมีคุณสมบัติการแลกเปลี่ยนที่เรียกว่า *redox switched* ซึ่งจะทำให้ตัวพอลิเมอร์เองเป็นทั้งตัวนำไฟฟ้า (conductive) หรือฉนวน (insulating) กลับไปกลับมา [17]

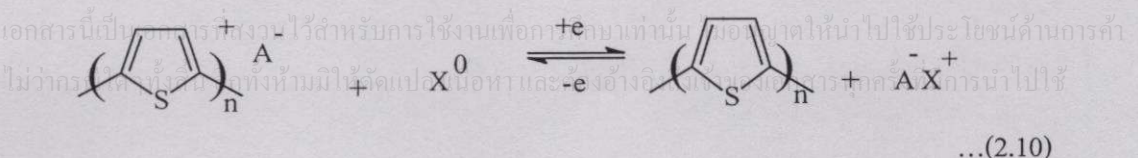
รูปแบบของการเกิดพอลิเมอร์โซ่ของ thiophene [18] สามารถแสดงได้ดังสมการ (2.8)



โดยที่ A^- คือ เคา์นเตอร์ไอออน (counter ion) กระบวนการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน หรือปฏิกิริยารีดักชัน เกิดได้ที่ศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสม ซึ่งสามารถแสดงได้ดังสมการ (2.9)

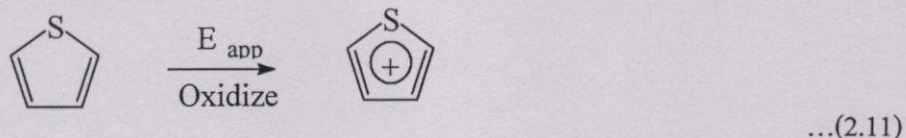


ซึ่งสามารถอธิบายได้โดยการแลกเปลี่ยนประจุที่เรียกว่ากระบวนการการแลกเปลี่ยนประจุบวก (cation-exchange processes) ดังสมการ (2.10)

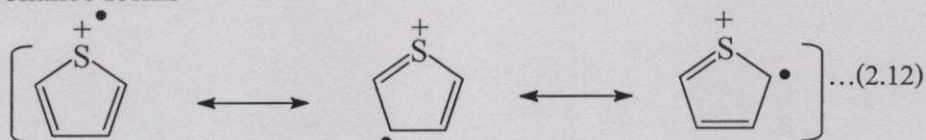


กลไกการเกิดกระบวนการพอลิเมอไรเซชัน โดยสารโมโนเมอร์ของ thiophene เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันทำให้เกิดอนุมูลอิสระประจุบวกขึ้น เมื่อเกิดการรวมตัวกันจะทำให้ได้เป็นไดเมอร์เกิดขึ้น ผลจากการให้ศักย์ไฟฟ้าต่อเนื่องทำให้ไดเมอร์เกิดปฏิกิริยาการแตกตัวและเกิดการรวมตัวใหม่ตามลำดับ ทำให้ได้พอลิเมอร์เกิดขึ้น แสดงดังสมการ (2.11) ถึง (2.14)

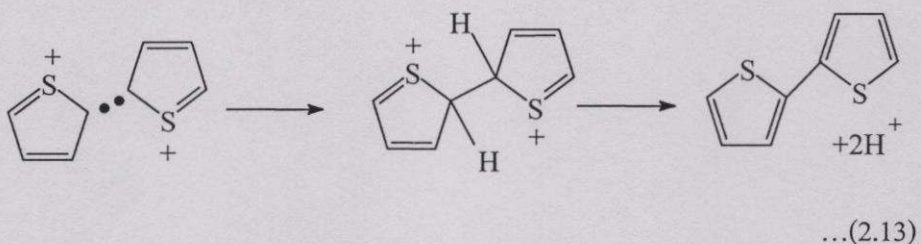
Monomer oxidation



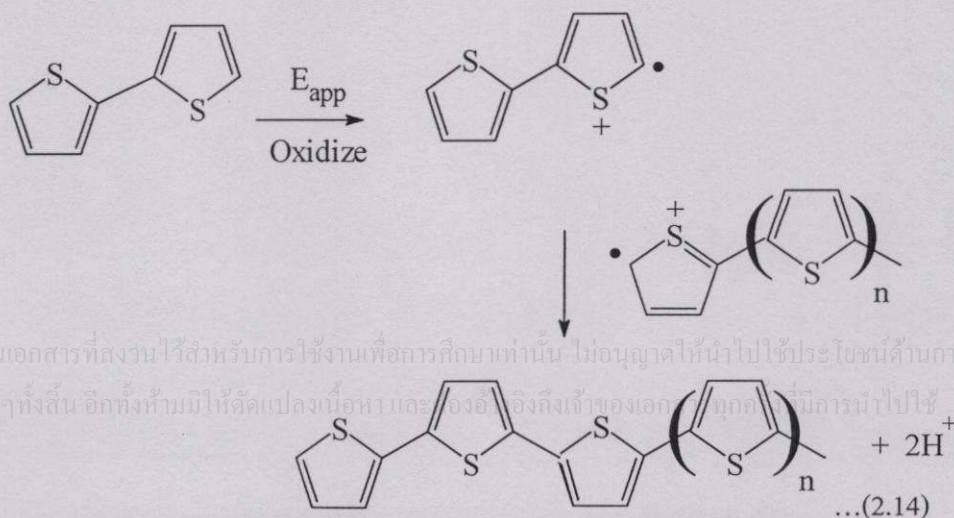
Resonance forms



Radical-radical coupling

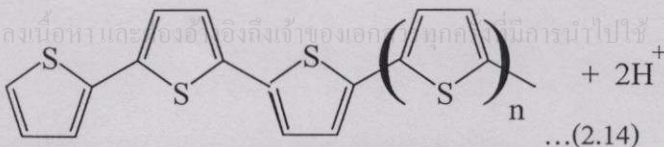


Chain propagation

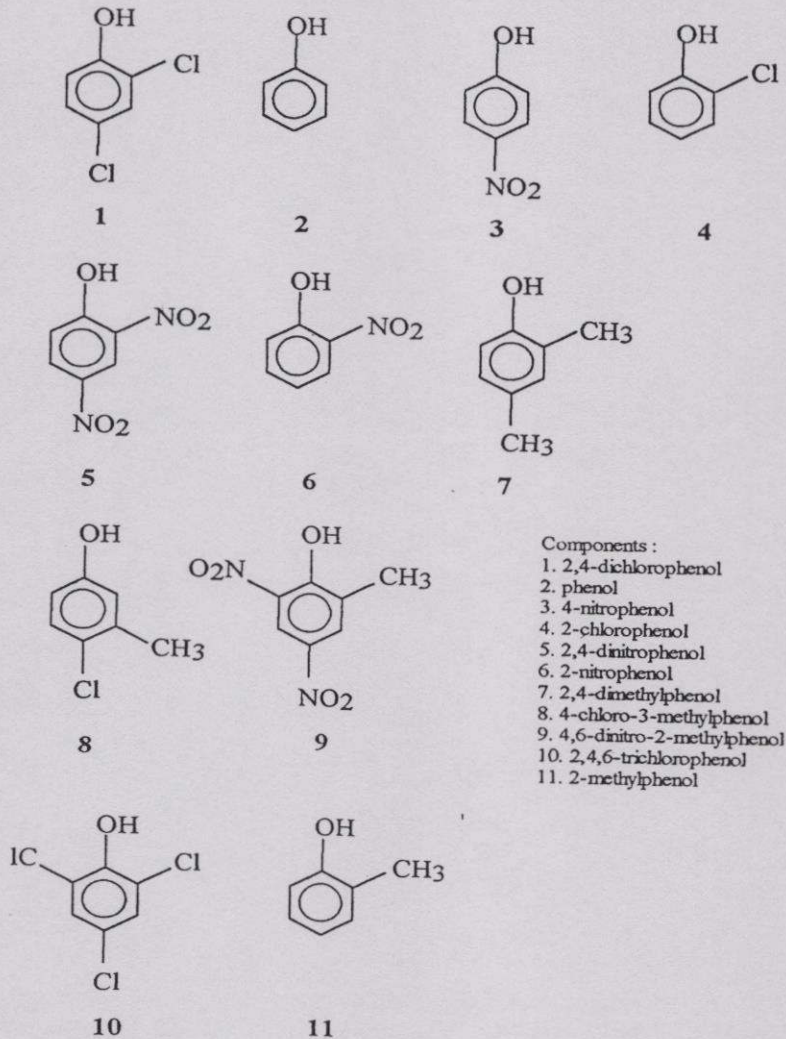


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหาและข้อมูลอื่นใดของเอกสารนี้ไปใช้



งานวิจัยนี้สนใจที่จะศึกษาสารประกอบฟีนอลที่มีอยู่ในบัญชีสารพิษของ US-EPA [19] ทั้งหมด 11 ชนิด ดังต่อไปนี้ คือ phenol, 2-methylphenol, 2,4-dimethylphenol, 2-chlorophenol, 2,4-dichlorophenol, 2,4,6-trichlorophenol, 4-chloro-3-methylphenol, 2-nitrophenol, 4-nitrophenol, 2,4-dinitrophenol และ 4,6-dinitro-2-methylphenol ซึ่งทั้งหมดนี้มีสูตรโครงสร้างดังรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 ลักษณะ โครงสร้างของสารประกอบฟีนอลทั้ง 11 ชนิด ตามบัญชีสารพิษของ US-EPA

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 3

การดำเนินงานวิจัย

3.1 สารเคมี และอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย

3.3.1 สารเคมี

1. สารประกอบฟีนอลที่มีในบัญชีสารพิษที่ใช้ศึกษา (priority pollutants lists) ของ US-EPA (EPA 604) มีทั้งหมด 11 สาร เป็นชนิด A.R. grade ทั้งหมด ดังรายการต่อไปนี้

- 1) ฟีนอล (phenol, C_6H_5OH), A.R. grade ของบริษัท BDH
- 2) 2-คลอโรฟีนอล (2-chlorophenol, C_6H_5ClO), A.R. grade ของบริษัท Fluka
- 3) 2-ไนโตรฟีนอล (2-nitrophenol, $C_6H_5NO_3$), A.R. grade ของบริษัท Fluka
- 4) 2,4-ไดเมทิลฟีนอล (2,4-dimethylphenol, $C_8H_{10}O$), A.R. grade ของบริษัท Fluka
- 5) 2,4-ไดคลอโรฟีนอล (2,4-dichlorophenol, $C_6H_4Cl_2O$), A.R. grade ของบริษัท Fluka
- 6) 4-คลอโร-3-เมทิลฟีนอล (4-chloro-3-methylphenol, C_7H_7ClO), A.R. grade ของบริษัท Fluka
- 7) 2,4,6-ไตรคลอโรฟีนอล (2,4,6-trichlorophenol, $C_6H_4Cl_3O$), A.R. grade ของบริษัท Fluka
- 8) 2,4-ไดไนโตรฟีนอล (2,4-dinitrophenol, $C_6H_4N_2O_5$), A.R. grade ของบริษัท Fluka
- 9) 4-ไนโตรฟีนอล (4-nitrophenol, $C_6H_5NO_3$), A.R. grade ของบริษัท Fluka
- 10) 2-เมทิล-4,6-ไดไนโตรฟีนอล (2-methyl-4,6-dinitrophenol, $C_7H_6N_2O_5$), A.R. grade ของบริษัท Fluka
- 11) 2-เมทิลฟีนอล (2-methylphenol, cresol, C_7H_8O), A.R. grade ของบริษัท Fluka

2. โซเดียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต (NaH_2PO_4), A.R. grade ของบริษัท Merck

3. ไดโซเดียมไฮโดรเจนฟอสเฟต (Na_2HPO_4), A.R. grade ของบริษัท Merck

4. โซเดียมคลอไรด์ ($NaCl$), A.R. grade ของบริษัท Merck

5. อะซิโตนไนไตรด์ (C_2H_3N), HPLC grade ของบริษัท Merck

6. 3-เมทิลไทโอเฟน (3-methylthiophene, C_5H_6S), A.R. grade ของบริษัท Fluka

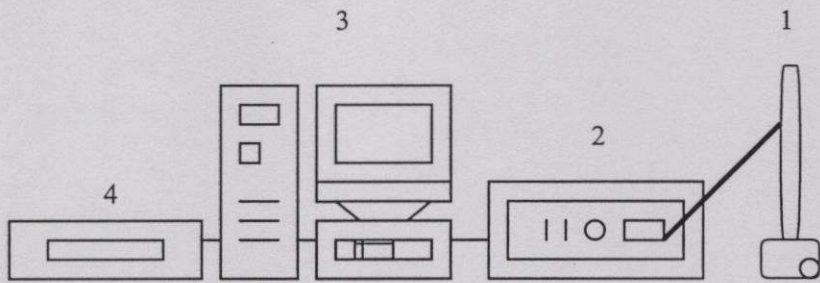
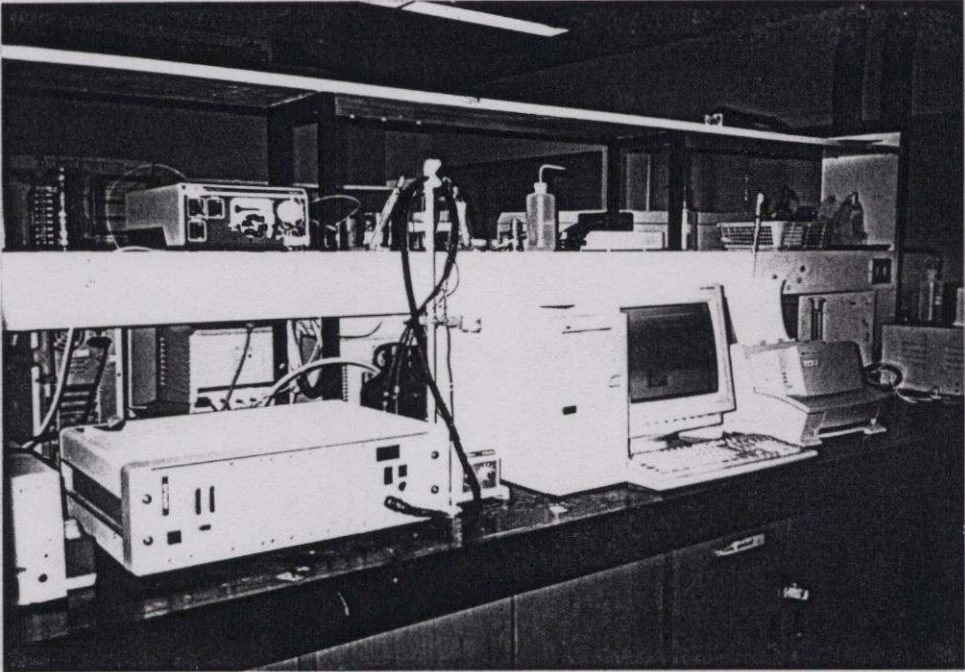
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาร่วมกัน ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งยังมีไว้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงชื่อของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

7. เทตระบิวทิวแอมโมเนียมเทตระฟลูออโรโบเรต (TBATFB, $C_{16}H_{36}BF_4N$), A.R. grade ของบริษัท Sigma
8. โรเดียมคลอไรด์ ($RhCl_3$), A.R. grade ของบริษัท Sigma
9. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH), A.R. grade ของบริษัท Merck
10. กรดซัลฟูริก (H_2SO_4), A.R. grade ของบริษัท BDH

3.3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์

1. ชุดควบคุมศักย์ไฟฟ้า (Potentiostat/galvanostat) AutoLab (ประเทศเนเธอร์แลนด์), รุ่น PGSTAT20 ควบคุมด้วยคอมพิวเตอร์ และเครื่องพิมพ์ผล
 2. อิเล็กโทรด (electrode) เป็นแบบ 3 อิเล็กโทรด
 - ขั้วคาโลเมลอิ่มตัว (saturated calomel electrode, SCE) เป็นอิเล็กโทรด อ้างอิง (reference electrode)
 - ขั้วโมดิฟายด์กลาสคาร์บอน (รายละเอียดอยู่ในหัวข้อที่ 3.2.1 และ 3.2.4) เป็นอิเล็กโทรดทำงาน (Working Electrode)
 - ขั้วแพลทินัมแผ่นบาง (platinum disk auxiliary electrode) ที่ทำขึ้นเป็นอิเล็กโทรดช่วย (Counter Electrode)
 3. ชุดอุปกรณ์การวิเคราะห์แบบฟลูอิดอินเจกชัน (flow injection analysis , FIA)
 4. เครื่องเขย่า (shaking Machine) Heto รุ่น Hetofrig CB60VS
 5. เครื่องวัดพีเอช (pH meter) Metromh รุ่น 713 pH meter
 6. เครื่องชั่งน้ำหนักละเอียดทศนิยม 4 ตำแหน่ง (analytical balance) Precisa 205 A
 7. เตาแผ่นความร้อน (hot plate)
 8. ไมโครปิเปต (Micropipets) ขนาด 20 ถึง 500 μ L ของ Gilson
- การติดตั้งอุปกรณ์การวัด แสดงดังไดอะแกรมในรูปที่ 3.1

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.1 ไลอะแกรมการติดตั้งอุปกรณ์ในการวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า

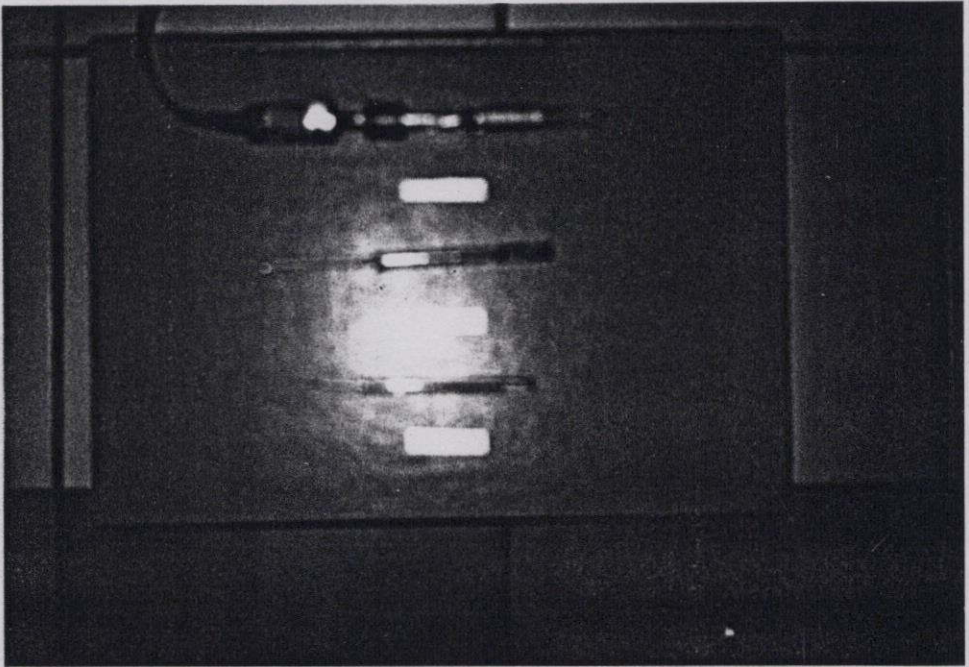
1 = electrochemical cell

2 = potentiostat

3 = computer

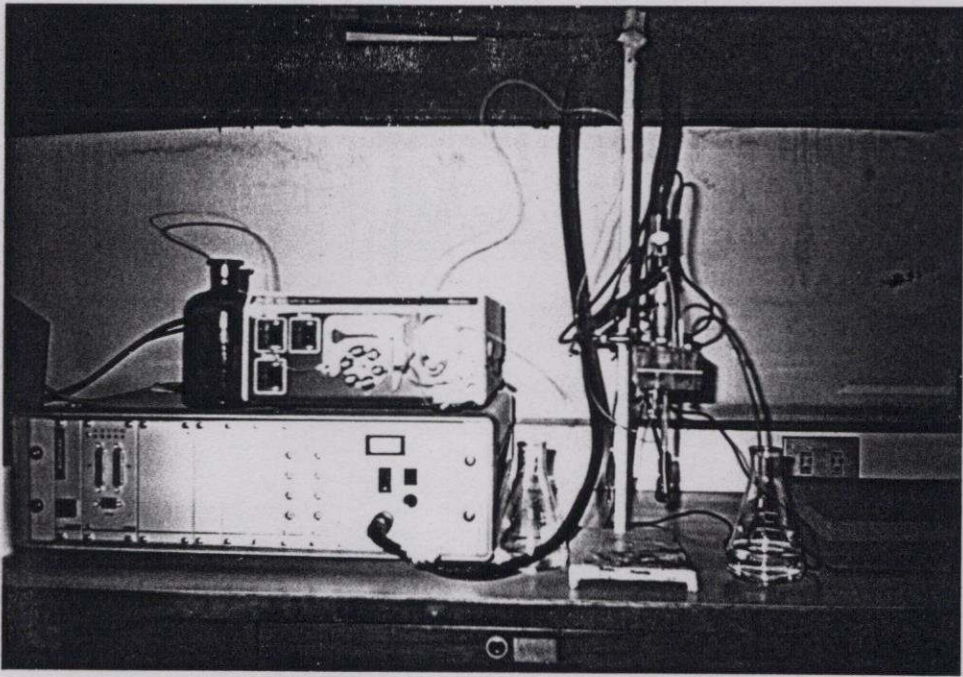
4 = printer

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับกรใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีกรนำไปใช้

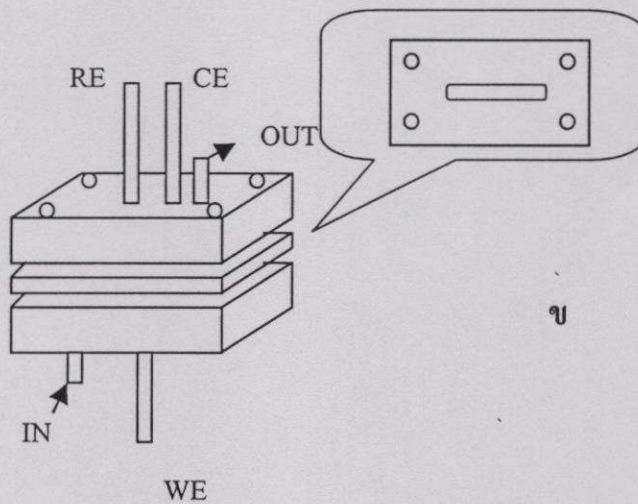


รูปที่ 3.2 รูปของอิเล็กโทรดที่ใช้ในการทดลอง
 โดย (รูปบน) เป็นขั้วคาโทดอลัมดีน
 (รูปกลาง) เป็นขั้วโมดิฟายด์กลาสคาร์บอน
 (รูปล่าง) เป็นขั้วแพลทินัมแผ่นบาง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ก



ข

รูปที่ 3.3 ส่วนประกอบของชุดอุปกรณ์ Flow Injection Analysis (FIA)

(ก) คือ ส่วนประกอบของอุปกรณ์

(ข) คือ ส่วนประกอบของ Flow cell

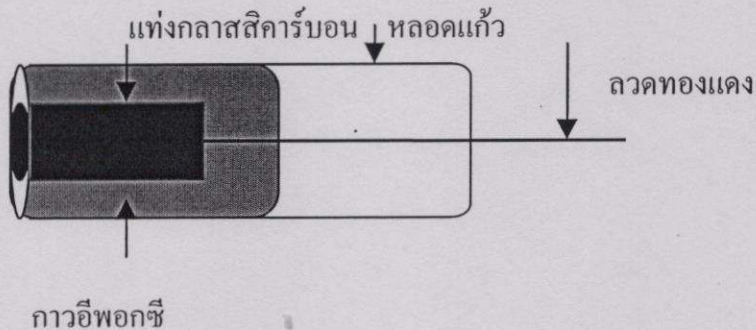
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการ RE คือ อิเล็กโทรดอ้างอิง อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอก AE คือ อิเล็กโทรดช่วยทำงานของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

WE คือ อิเล็กโทรดทำงาน

3.2 ขั้นตอนดำเนินการวิจัย

3.2.1 การสร้างอิเล็กโทรดทำงาน

การสร้างอิเล็กโทรดใช้งานกระทำได้ โดยใช้ใบมีดหัวเพชรตัดแท่งกลาสติคาร์บอน (glassy carbon) เส้นผ่าศูนย์กลาง 3 มิลลิเมตร ให้มีความหนา 2 มิลลิเมตร แล้วนำไปแช่ในเอทานอลเป็นเวลา 3 ชั่วโมง นำมาล้างด้วยน้ำกลั่น ทิ้งไว้ให้แห้งในบรรยากาศ ที่อุณหภูมิห้อง นำสายไฟที่ปลอกสายจนเห็นลวดทองแดงมาพันไว้บริเวณส่วนหลังของแท่งกลาสติคาร์บอน ติดด้วยกาวนำไฟฟ้า (conductive adhesive) นำไปอบที่ 120°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมงเพื่อให้กาวแห้ง นำออกมาจากตู้อบทิ้งให้เย็น แล้วนำมาใส่ในหลอดแก้วที่ตัดตามขนาดมาสวมให้แท่งกลาสติคาร์บอนอยู่ตรงกลางของหลอดแก้วพอดี นำกาวอีพอกซีที่ผสมแล้วมาใส่จนท่วมแท่งกลาสติคาร์บอนทิ้งไว้ให้แห้งตัว จากนั้นนำมาขัดกับกระดาษทรายน้ำ (เบอร์ 600 และ 1000 ตามลำดับ) จะทำให้ได้ผิวหน้าประมาณ 0.171 cm^2 ดังรูปที่ 3.3



รูปที่ 3.4 ส่วนประกอบของอิเล็กโทรดใช้งาน

3.2.2 การเตรียมสารละลายที่ใช้เตรียมอิเล็กโทรด

การเตรียมสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ pH 7.0 ที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ มีโซเดียมคลอไรด์ ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ผสมอยู่ เตรียมจากสารละลายโซเดียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต (NaH_2PO_4) และสารละลายไดโซเดียมไฮโดรเจนฟอสเฟต (Na_2HPO_4) ที่ความเข้มข้นอย่างละ 0.2 โมลาร์ โดยปีเปตสารละลาย NaH_2PO_4 มา 39 มิลลิลิตร และสารละลาย Na_2HPO_4 มา 61 มิลลิลิตร ทำการปรับปริมาตรด้วยน้ำ DI จนได้ปริมาตรเป็น 200 มิลลิลิตร หลังจากนั้นปรับ pH ให้ได้ pH 7 จึงเติมโซเดียมคลอไรด์ 1.168 กรัม ละลายให้เข้ากันจึงสามารถนำไปใช้ในการวิเคราะห์ขั้นต่อไปได้

การเตรียมความเข้มข้นของ 3-methylthiophene โดยปีเปต 3-methylthiophene มา 24.5 ไมโครลิตร ละลายใน acetonitrile จำนวน 5 มิลลิลิตร โดยเติม TBATFB ลงไป 0.16465 กรัม เป็น

สารอิเล็กโทรไลต์ (supporting electrolyte) ทำให้ได้ความเข้มข้นของ 3-methylthiophene เป็น 0.05 โมลาร์ และ TBATFB เป็น 0.1 โมลาร์

ส่วนการเตรียมความเข้มข้นของโรเดียมคลอไรด์ ชั่งโรเดียมคลอไรด์มา 0.02063 กรัม ละลายด้วยสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ข้างต้นมา 0.5 มิลลิลิตร ทำเป็น stock solution หลังจากนั้น นำ stock solution มา 125 ไมโครลิตร เจือจางด้วยสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์จนได้ปริมาตร 5 มิลลิลิตร ทำให้ได้ความเข้มข้นของโรเดียมคลอไรด์ เป็น 5 มิลลิลิตร

3.2.3 การทำความสะอาดอิเล็กโทรดก่อนการใช้งาน

นำขั้วกลาสคาร์บอนที่ทำขึ้นมาขัดกับ อลูมิเนียมออกไซด์ (Al_2O_3) ขนาดอนุภาค 0.3 และ 0.018 มิลลิเมตร นำขั้วที่ขัดแล้วล้างด้วยน้ำกลั่น นำไป sonicate เป็นเวลา 5 นาที และล้างด้วยเอทานอลเล็กน้อย ทำความสะอาดหัววัดทุกครั้งก่อนการใช้งาน โดยใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี ที่จุ่มหัววัดในสารละลายกรดซัลฟูริก ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ที่ช่วงศักย์ไฟฟ้า -0.2 ถึง $+1.6$ โวลต์ ที่อัตราศักย์ 0.1 โวลต์ต่อวินาที ได้ไซคลิกโวลแทมโมแกรมที่ปรากฏที่คนจนกระทั่ง stable เมื่อทำการสแกนทั้งหมด 5 รอบ เพื่อกำจัดสารอินทรีย์อื่นๆที่จะรบกวนต่อการวิเคราะห์ (ดังภาคผนวก ก)

3.2.4 การทำพอลิเมอร์เซชัน (polymerization) และการตรึงโลหะโรเดียมบนอิเล็กโทรดทำงาน [20]

ในการทำพอลิเมอร์เซชันบนอิเล็กโทรดแต่ละครั้งทำที่อุณหภูมิห้องโดยใช้สาร 3-methylthiophene ความเข้มข้น 0.05 โมลาร์ ละลายใน acetonitrile 5 มิลลิลิตร โดยใช้ TBATFB ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ ในการเตรียมฟิล์มพอลิเมอร์ให้ศักย์ไฟฟ้า $+1.9$ โวลต์ เทียบกับ SCE เป็นเวลา 11 วินาที โดยไม่มีการกวนสารละลาย หลังจากการเตรียมฟิล์มแล้วนำไปล้างในสารละลายบัฟเฟอร์ทิ้งไว้เป็นเวลา 5 นาที โดยการกวนสารละลาย เพื่อขจัดโมโนเมอร์ที่ไม่เกิดปฏิกิริยาออกไป

ขั้นตอนที่สอง ทำการตรึงโลหะโรเดียมอิเล็กโทรดใช้งานหลังจากการทำพอลิเมอร์เซชัน โดยจุ่มในสารละลายโรเดียมคลอไรด์ ($RhCl_3$) ความเข้มข้น 5 มิลลิโมลาร์ ในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ 0.1 M (pH 7) ก่อนการตรึงโลหะโรเดียม แช่ทิ้งไว้เป็นเวลา 15 นาที จะทำให้ได้ไอออนของโรเดียม (Rh^{3+}) ที่พร้อมที่จะเกาะที่ผิวหน้าของฟิล์ม หลังจากนั้นทำให้เกิดปฏิกิริยารีดักชันของอนุภาคของโลหะโรเดียมที่ให้ศักย์ไฟฟ้า -0.5 โวลต์ เป็นเวลา 15 วินาที นำขั้วไฟฟ้าที่ได้ล้างด้วยน้ำกลั่น ก่อนการใช้งาน (เมื่อไม่ได้ใช้งานเก็บอิเล็กโทรดไว้ในสารละลายบัฟเฟอร์ที่อุณหภูมิห้องว่าอุณหภูมิใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามให้เกิดการเปลี่ยนแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้ ศูนย์องศาเซลเซียส ในตู้ควบคุมอุณหภูมิ)

การวิเคราะห์จะแบ่งอิเล็กโทรดออกเป็น 3 แบบ ที่ใช้ในการวิเคราะห์ คือ

แบบที่ 1 อิเล็กโทรดกลาสคาร์บอนเปลือย (bare electrode)

แบบที่ 2 อิเล็กโทรดกลาสคาร์บอนที่โมดิฟายด์ด้วยฟิล์ม PMeT (PMeT electrode)

แบบที่ 3 อิเล็กโทรดที่โมดิฟายด์ด้วยฟิล์ม PMeT ร่วมกับการตรึงโรเดียม (Rh/PMeT electrode)

3.2.5 โวลแทมเมตรีของสารประกอบฟีนอล

ทดสอบสารฟีนอลและอนุพันธ์ที่ความเข้มข้น 1 มิลลิโมลาร์ ในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ pH 7 โดยมีสารละลายโซเดียมคลอไรด์ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ช่วย ด้วยเทคนิคไซคลิก โวลแทมเมตรีที่อัตราสัปดาห์ 0.02 โวลต์ต่อวินาที ช่วงศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ -0.2 ถึง $+0.8$ โวลต์ เทียบกับ SCE

3.2.6 ศึกษาความคงตัวในการใช้งานของหัววัด

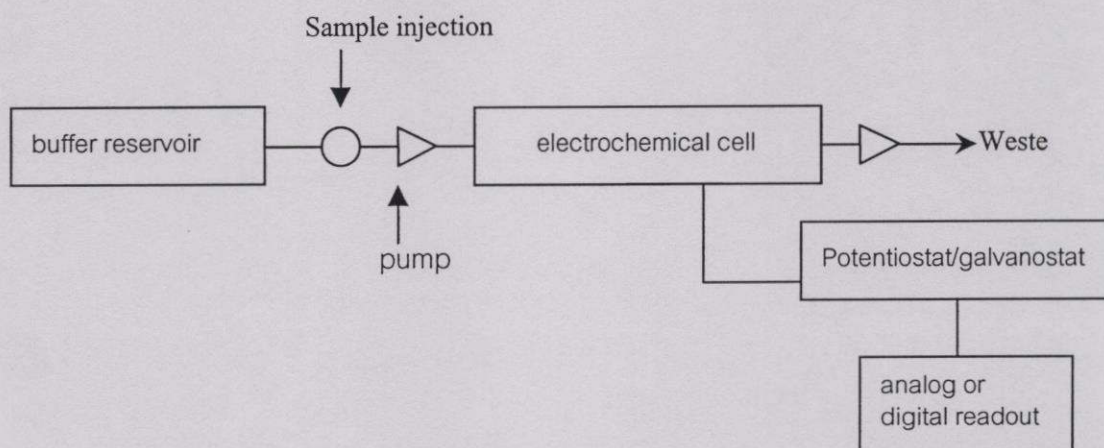
ในการศึกษาเสถียรภาพหรือความคงตัวในการใช้งาน (operational stability) ของหัววัด ทดสอบด้วยสารประกอบฟีนอล ที่ความเข้มข้น 1 มิลลิโมลาร์ โดยใช้เทคนิคแอมเพอโรเมทรีแบบโพลินเจกชัน ในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ pH 7 โดยมีโซเดียมคลอไรด์ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ช่วย ทำการวัด 15 ครั้งอย่างต่อเนื่อง ที่อัตราการไหล 1 มิลลิลิตรต่อนาที โดยใช้เวลาการวัดแต่ละครั้งห่างกัน 1 นาที

3.2.7 ศึกษาลักษณะเชิงปริมาณวิเคราะห์

โดยใช้เทคนิคแอมเพอโรเมทรีแบบโพลินเจกชัน ในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ pH 7 โดยมีโซเดียมคลอไรด์ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ช่วย กราฟมาตรฐาน (calibration graph) เป็นความสัมพันธ์ระหว่างกระแสฟีด (peak current) กับความเข้มข้นของสารประกอบฟีนอล โดยกระแสฟีดวัดจากระยะความสูงจากฐานของแอมเพอโรโวลแทมโมแกรมถึงจุดผกผัน และความเข้มข้นของสารประกอบฟีนอลแต่ละชนิดอยู่ในช่วงความเข้มข้นตั้งแต่ 0.01-0.4 มิลลิโมลาร์ ในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ pH 7 โดยมีโซเดียมคลอไรด์ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ช่วย การเตรียมสารละลายของสารประกอบฟีนอลที่ละลายยากให้ใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ละลายเล็กน้อย การวิเคราะห์แบบโพลินเจกชันจะใช้อัตราการไหลที่ 1 มิลลิลิตรต่อนาที หลังจากการวัดสารตัวอย่างแล้วนำผลที่ได้ไปทำกราฟมาตรฐาน และนำกราฟมาตรฐานเทียบหาค่าพิสัยเชิงเส้น ชีดจำกัดการตรวจหา และสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ต่อไป

3.2.8 การต่อระบบโพลินเจกชัน

ใช้ peristaltic pump ดูดสารละลายบัฟเฟอร์จาก buffer reservoir ผ่านส่วนของวาล์วฉีดสารตัวอย่าง 50 μL (injection valve 50 μl loop) และผ่าน electrochemical cell โดยส่วนนี้จะมีอิเล็กโทรดที่ต่อเข้ากับชุดควบคุมศักย์ไฟฟ้า (potentiostat/galvanostat) ที่ดังรูปที่ 3.5 ในส่วนของ cell ดังรูปที่ 3.3 จะทำจากแท่งเรซินอย่างไร โดยแท่งจะถูกกั้นด้วยแผ่นยางขนาดความหนา 2 มิลลิเมตร



รูปที่ 3.5 ส่วนประกอบของระบบโพลินเจกชัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 4

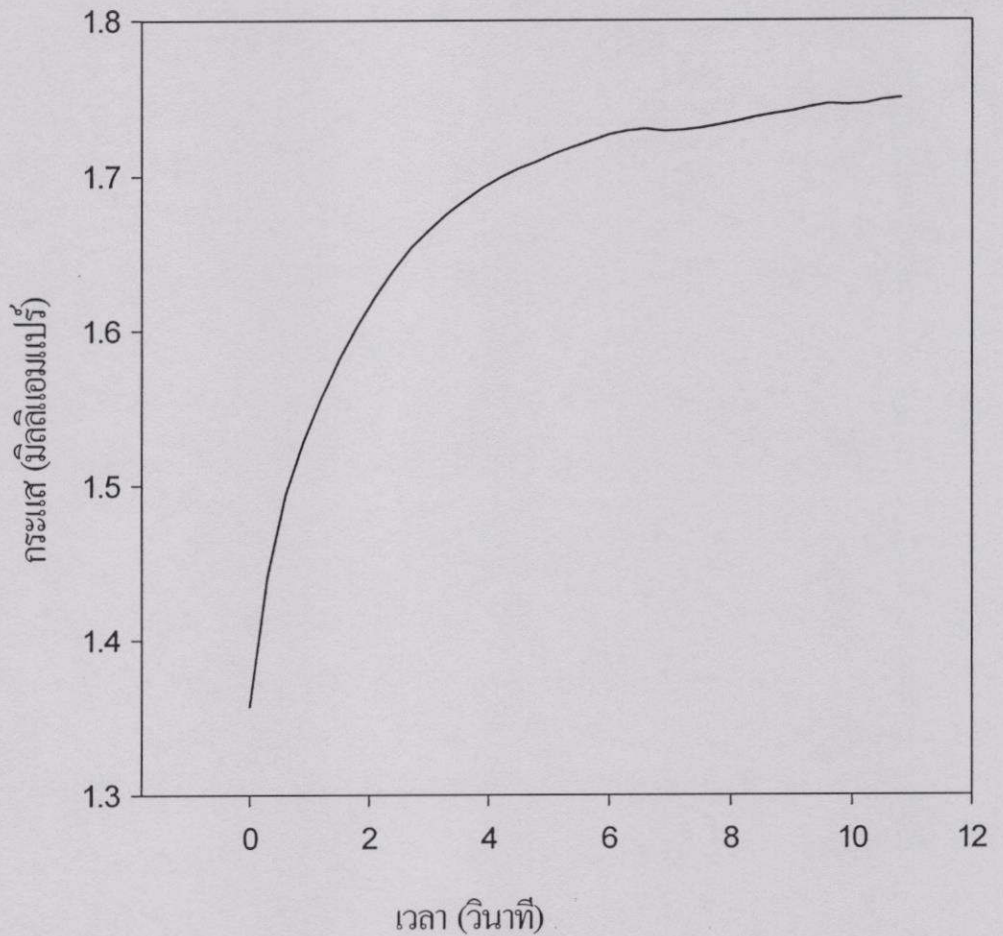
ผลการทดลองและอภิปรายผล

4.1 การสร้างอิเล็กโทรดทำงาน

ในการทดลองการสร้างฟิล์มพอลิเมอร์และการตรึงโรเดียมเพื่อเคลือบผิวหน้าอิเล็กโทรดกลาสคาร์บอนนั้นได้อ้างอิงถึงขั้นตอนการสร้างฟิล์มของ Somasundrum et. al. [15] โดยใช้เทคนิคแอมเพอโรเมทรี ผลการสร้างฟิล์มพอลิเมอร์ของ PMeT ใช้ศักย์ไฟฟ้า +1.9 โวลต์ เป็นเวลา 11 วินาที ส่วนการตรึงอนุภาคโรเดียมบนชั้นฟิล์มใช้ศักย์ไฟฟ้า -0.5 โวลต์ เป็นเวลา 15 วินาที ดังรูปที่ 4.1 และ 4.2 ตามลำดับ แสดงให้ทราบถึงพฤติกรรมของฟิล์ม PMeT และอนุภาคโรเดียม ต่อการตอบสนองสัญญาณเมื่อเวลาเพิ่มขึ้น จะเห็นว่าการเพิ่มขึ้นของกระแสออกซิเดชันเป็นผลมาจากการสร้างชั้นของฟิล์มและการเกาะของโรเดียมบนชั้นฟิล์มตามลำดับ จะทำให้กระแสออกซิเดชันเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ จนกระทั่งกระแสที่ ซึ่งแสดงถึงสถานะสมดุล

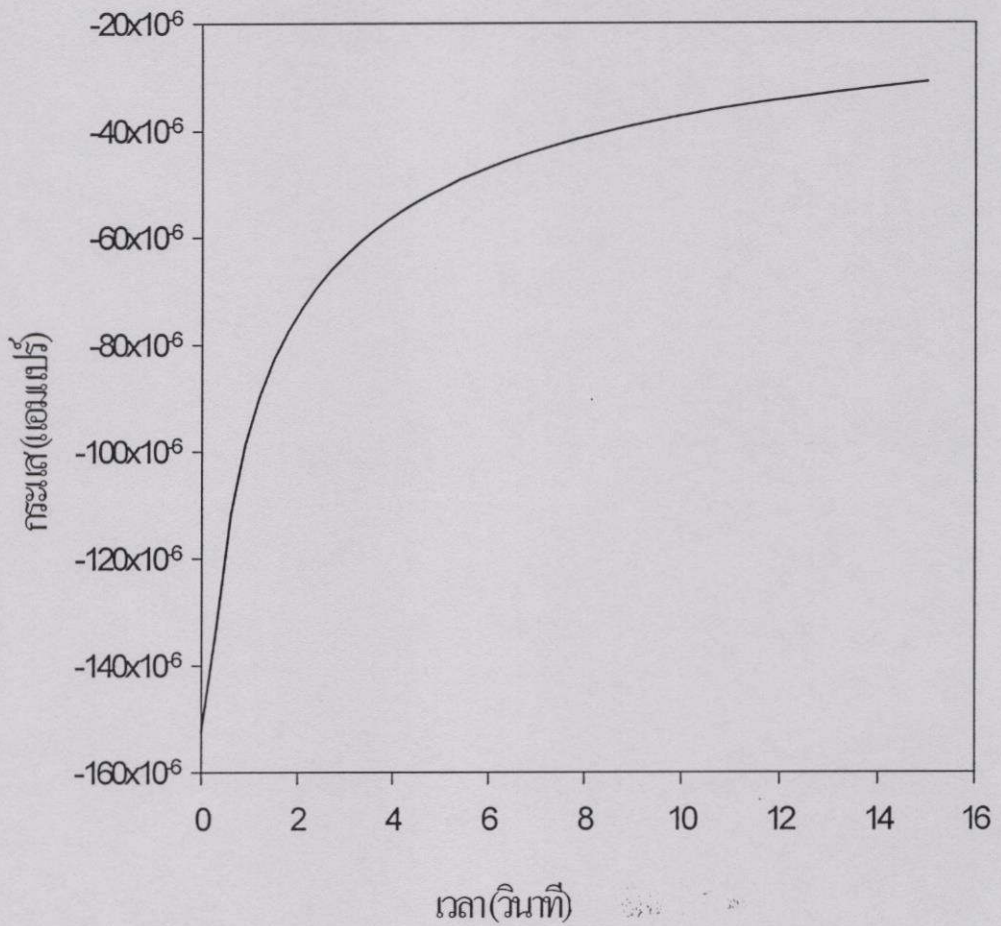
ผลของการทดสอบ background voltammogram เปรียบเทียบระหว่าง bare eletrode, PMeT eletrode และ Rh/PMeT eletrode ในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ ดังรูปที่ 4.3 แสดงลักษณะของช่วงศักย์ของอิเล็กโทรด พบว่าช่วงศักย์ของ bare eletrode จะมีช่วงศักย์ที่กว้างกว่า Rh/PMeT eletrode และ PMeT eletrode ตามลำดับ อันเนื่องมาจากเมื่อใช้ศักย์เป็นบวกสูง จะทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำ และให้โมเลกุลออกซิเจน ($H_2O \rightarrow \frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^-$) [21] เป็นขีดจำกัดของศักย์ทางบวก ซึ่งคาดว่าอิเล็กโทรดที่มีฟิล์ม PMeT จะแสดงคุณสมบัติตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ศักย์ไฟฟ้าเคลื่อนไปในทิศทางที่ศักย์ลดลง ส่วนการมีโรเดียมซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดหนึ่งเมื่ออยู่บนผิวหน้าของชั้นฟิล์มก็จะแสดงคุณสมบัติของตัวเอง จึงทำให้ศักย์ไฟฟ้าเคลื่อนไปในทิศทางที่ศักย์ลดลงน้อยกว่า PMeT eletrode [22]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



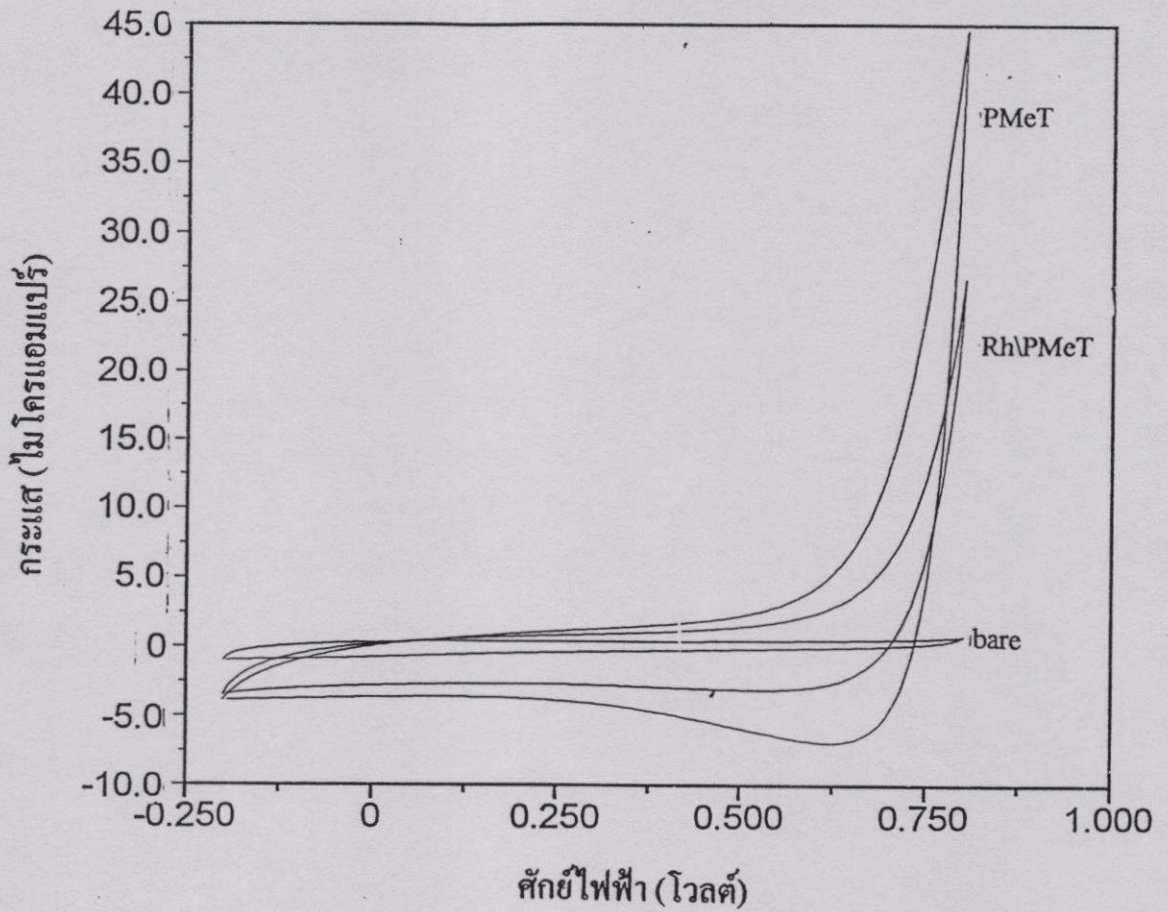
รูปที่ 4.1 การตอบสนองสัญญาณทางเคมีไฟฟ้าของ 3-methylthiophene เมื่อป้อนศักย์ไฟฟ้า +1.9 โวลต์ เป็นเวลา 11 วินาที ใน acetonitrile ที่มี TBATFB เข้มข้น 0.1 โมลาร์ เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.2 การตอบสนองสัญญาณทางเคมีไฟฟ้าของอนุภาคโโรเดียมบนชั้นฟิล์ม PMeT เมื่อป้อนศักย์ไฟฟ้า -0.5 โวลต์ เป็นเวลา 15 วินาที ในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ 0.1 โมลาร์ pH 7 ที่มีโซเดียมคลอไรด์ 0.1 โมลาร์ เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ช่วย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



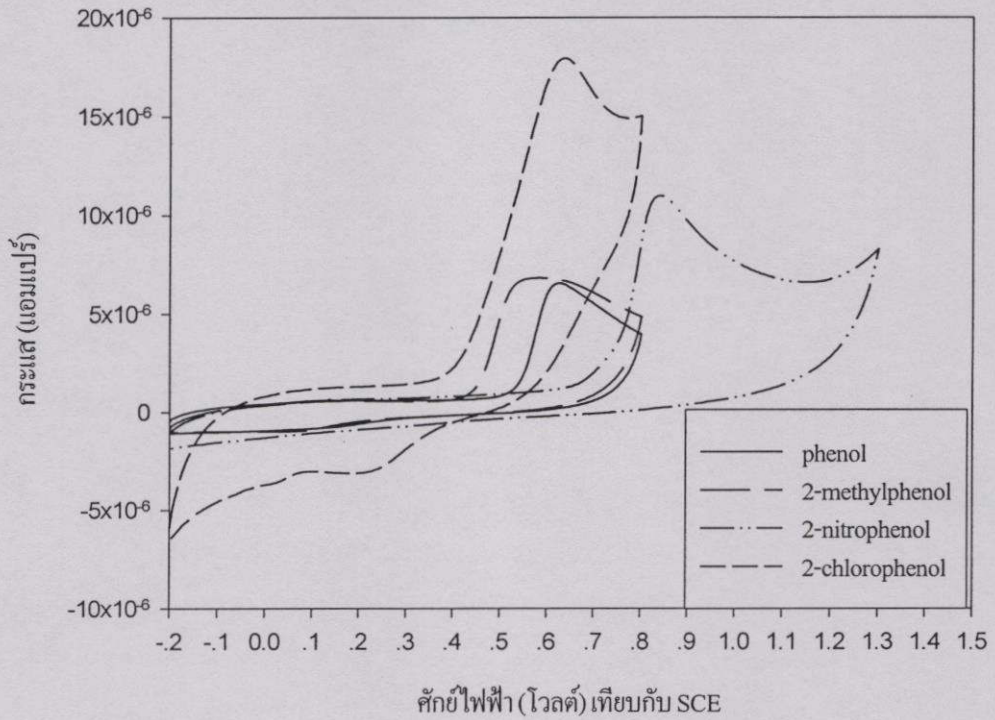
รูปที่ 4.3 background voltammogram ของอิเล็กโทรดทั้ง 3 ชนิด คือ bare electrode, PMeT electrode และ Rh/PMeT electrode ในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์เข้มข้น 0.1 โมลาร์ pH 7 ที่มีโซเดียมคลอไรด์ 0.1 โมลาร์ เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ช่วย อัตราสัปดาห์ 0.02 โวลต์ต่อนาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.2 ไชคลิกโวลแทมเมตรีของสารประกอบฟีนอล

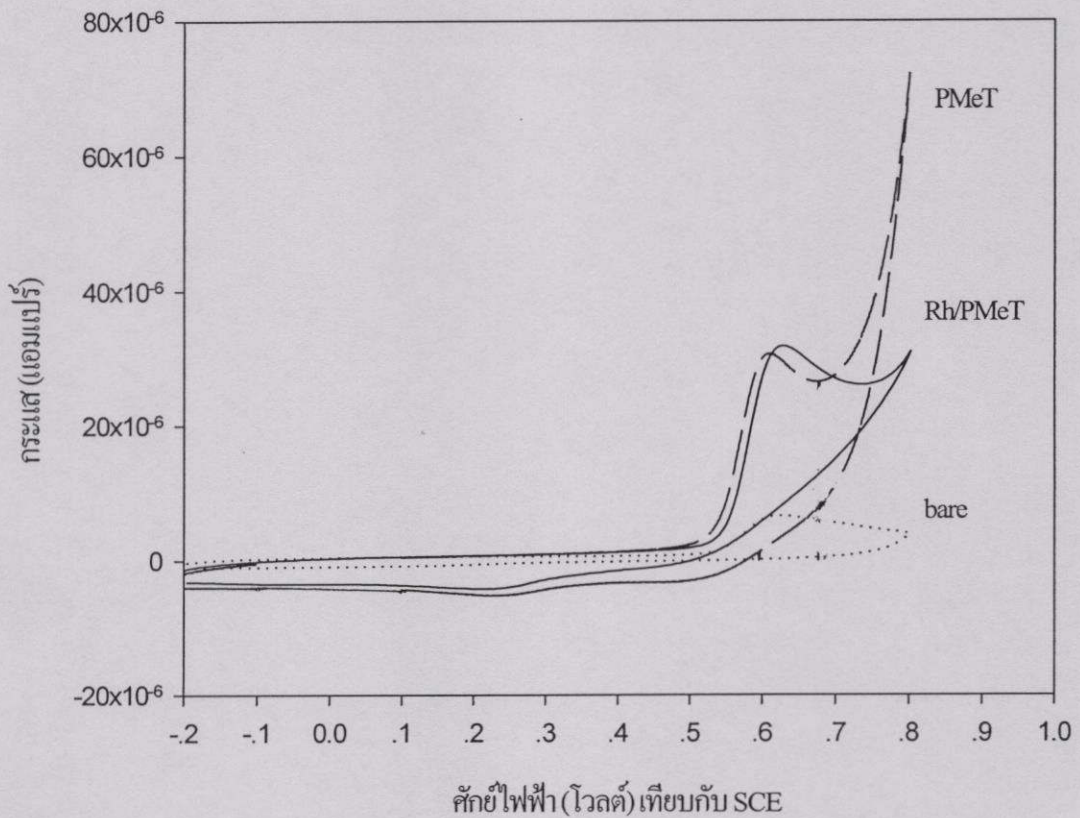
จากผลการศึกษา ไชคลิกโวลแทมโมแกรมโดยกลาสคาร์บอนอิเล็กโทรด (bare electrode) ดังรูปที่ 4.4 แสดงลักษณะโวลแทมโมแกรมของ phenol, 2-chlorophenol, 2-methylphenol และ 2-nitrophenol พบว่าสารฟีนอลที่มีหมู่แทนที่ [23] คือ หมู่เมทิล หมู่อคลอโร และหมู่ไนโตร จะเกิดศักย์พีก ($E_{p,a}$) ที่แตกต่างกันคือ phenol ที่ 0.624 โวลต์, 2-methylphenol ที่ 0.576 โวลต์, 2-chlorophenol ที่ 0.637 โวลต์ และ 2-nitrophenol ที่ 0.860 โวลต์ อธิบายได้ว่าหมู่แทนที่ที่เป็นหมู่เมทิล ซึ่งเป็นหมู่ให้อิเล็กตรอน (electron donating group, EDG) ทำให้เกิดปฏิกิริยาได้เร็วกว่าฟีนอล เรียกหมู่นี้ว่า หมู่กระตุ้น (activating group) การที่เป็นเช่นนี้ เพราะเมื่อหมู่ดังกล่าวให้อิเล็กตรอนแก่วงเบนซีนทำให้วงเบนซีนมีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนสูงกว่าปกติ ทำให้ศักย์ไฟฟ้าลดลงต่ำกว่าฟีนอล ส่วนหมู่ไนโตร ซึ่งเป็นหมู่ดึงอิเล็กตรอน (electron withdrawing group, EWG) ทำให้เกิดปฏิกิริยาช้ากว่าฟีนอล เรียกหมู่นี้ว่า หมู่ลดการกระตุ้น (deactivation group) การที่เป็นเช่นนี้ เพราะเมื่อหมู่ดังกล่าวดึงอิเล็กตรอนจากวงเบนซีนทำให้วงมีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนน้อยกว่า ทำให้ศักย์ไฟฟ้าสูงกว่าฟีนอล และส่วนผลของหมู่อคลอโร ซึ่งเป็นหมู่ฮาโลเจน ทำหน้าที่ทั้งให้และดึงอิเล็กตรอนแก่วงเบนซีน การให้อิเล็กตรอนเป็นผลของเรโซแนนซ์ ที่ทำให้เขียนโครงสร้างเรโซแนนซ์ได้เช่นเดียวกับหมู่ให้อิเล็กตรอน แต่การดึงอิเล็กตรอน ซึ่งเป็นผลของอินดักทีฟ ทำให้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนของวงลดลง นอกจากนี้การให้และการดึงอิเล็กตรอนนั้นมีไม่เท่ากัน จากการทดลอง พบว่าการให้อิเล็กตรอนมีอิทธิพลมากกว่าการดึงอิเล็กตรอน เป็นผลให้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนบนวงเบนซีนมีมากกว่าฟีนอลเล็กน้อย ทำให้ศักย์ไฟฟ้าลดลงต่ำกว่าฟีนอลเล็กน้อย จากผลการทดลองสารที่มีหมู่แทนที่ที่เป็นหมู่ไนโตรมีศักย์พีกของการเกิดปฏิกิริยาที่ค่อนข้างสูง ซึ่งอยู่ในช่วงของศักย์ไฟฟ้าที่เกินขีดจำกัด ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงไม่ได้ทำการศึกษา

ส่วนผลของการศึกษาเปรียบเทียบอิเล็กโทรดทั้ง 3 ชนิด bare electrode, PMeT electrode และ Rh/PMeT electrode ที่มีต่อศักย์พีกของสารประกอบฟีนอล ดังต่อไปนี้ phenol, 2-methylphenol, 2,4-dimethylphenol, 2-chlorophenol, 2,4-dichlorophenol, 2,4,6-trichlorophenol, 4-chloro-3-methylphenol แสดงโดยเทคนิคไชคลิกโวลแทมเมตรี ที่ความเข้มข้น 1.0 mM ในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (0.1 M) pH 7 ที่มีโซเดียมคลอไรด์ 0.1 โมลาร์ เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ช่วย โดยใช้อัตราศักย์ 0.02 โวลต์/วินาที ผลของโวลแทมโมแกรม แสดงดังรูปที่ 4.5 ถึง 4.11 ผลการทดลองพบว่า เเทอร์โมไดนามิกส์ของอิเล็กโทรดจากการพิจารณาศักย์อิเล็กโทรดที่กระแสออกซิเดชัน ($E_{p,a}$) เปรียบเทียบระหว่างชนิดของอิเล็กโทรด $E_{p,a}$ อิเล็กโทรดที่โมดิฟายด์ (PMeT electrode และ Rh/PMeT electrode) จะให้ศักย์ที่ต่ำกว่าที่เป็นอิเล็กโทรดเปลือย (bare electrode) ไรก็ตาม $I_{p,a}$ ที่อิเล็กโทรดโมดิฟายด์ จะให้กระแสที่สูงกว่าอิเล็กโทรดเปลือย (เปรียบเทียบกับ PMeT และ Rh/PMeT)



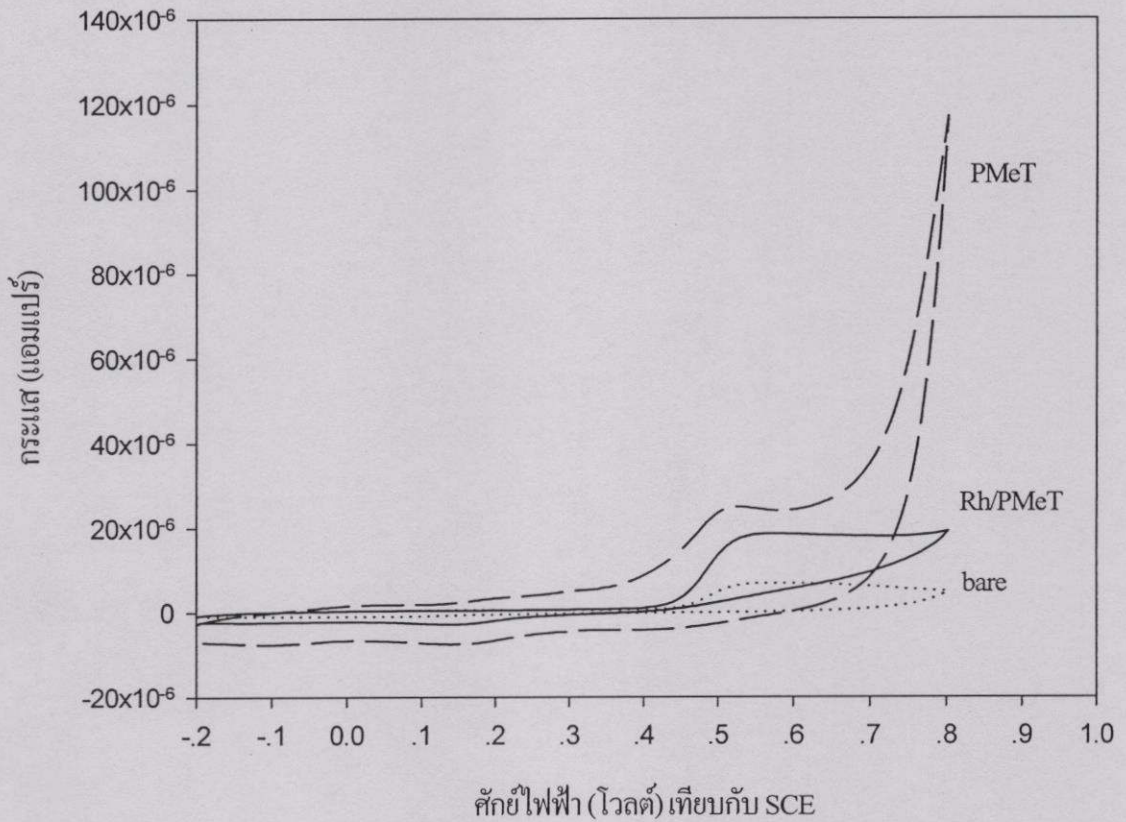
รูปที่ 4.4 ไซคลิกโวลแทมโมแกรม เปรียบเทียบสารประกอบฟีนอลที่มีหมู่แทนที่ที่แตก
ต่างกัน โดยใช้ bare electrode ในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (0.1 M) pH 7 ที่มี
โซเดียมคลอไรด์ 0.1 โมลาร์ เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ช่วย ที่อัตราศักย์ 0.02 โวลต์ต่อ
นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

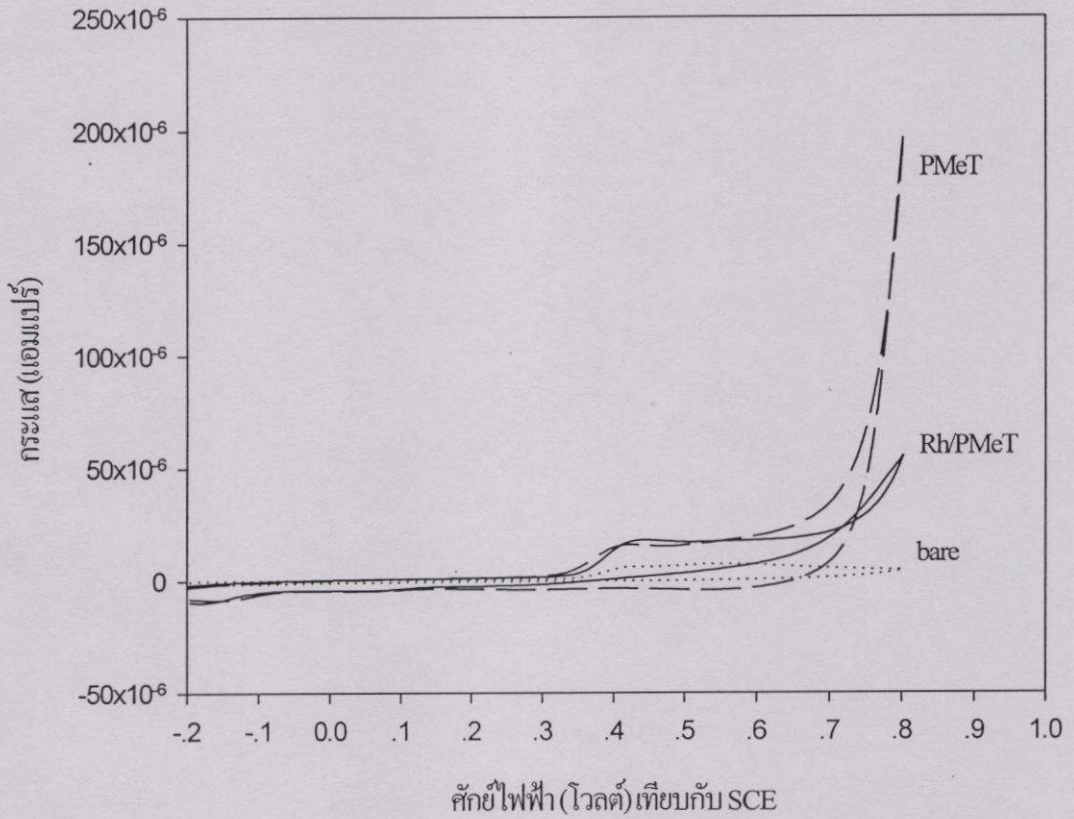


รูปที่ 4.5 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของphenol ที่ความเข้มข้น 1mM เปรียบเทียบ อิเล็กโทรด ทั้ง 3 แบบ ในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์(0.1 M) pH 7 ที่มีโซเดียมคลอไรด์ 0.1 โมลาร์ เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ช่วย ที่อัตราสัปดาห์ 0.02 โวลต์ต่ออนาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะครั้งใดก็ตาม อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

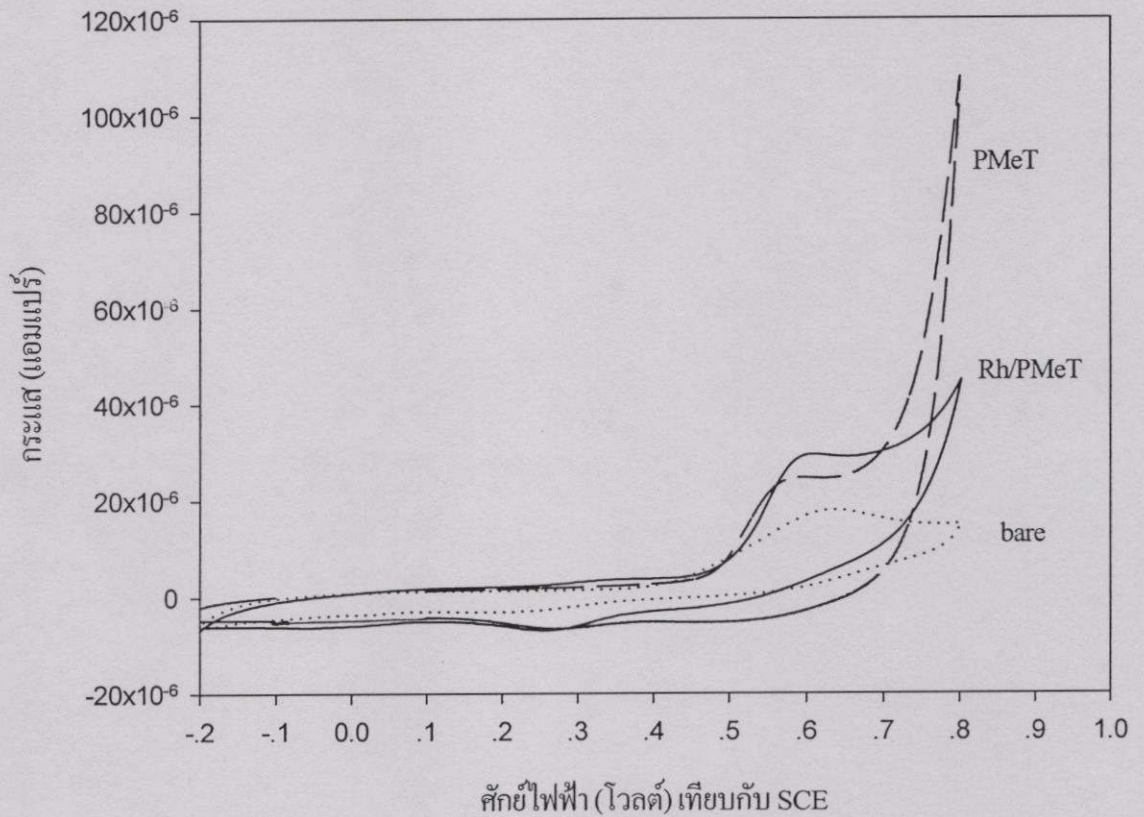


รูปที่ 4.6 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ 2-methylphenol ที่ความเข้มข้น 1mM เปรียบเทียบ อิเล็กโทรดทั้ง 3 แบบ ในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (0.1 M) pH 7 ที่มีโซเดียม คลอไรด์ 0.1 โมลาร์ เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ช่วย ที่อัตราสัปดาห์ 0.02 โวลต์ต่อนาที



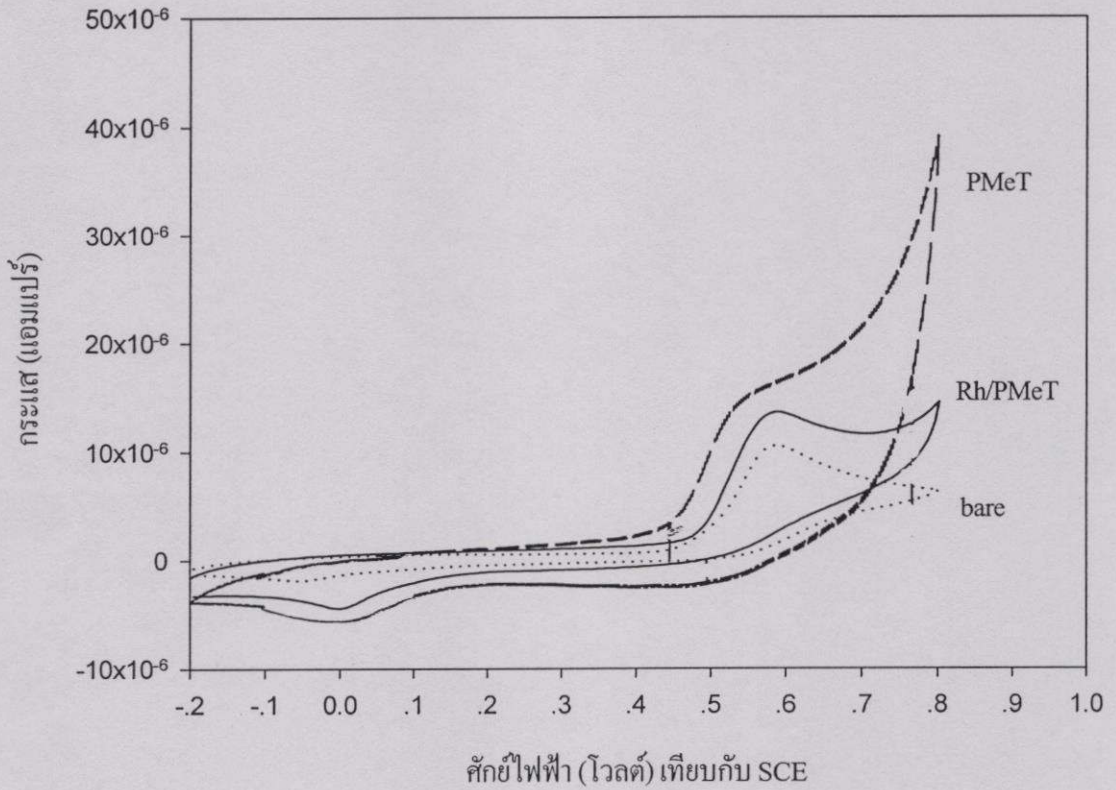
รูปที่ 4.7 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ 2,4-dimethylphenol ที่ความเข้มข้น 1mM เปรียบเทียบ อิเล็กโทรดทั้ง 3 แบบ ในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (0.1 M) pH 7 ที่มี โซเดียมคลอไรด์ 0.1 โมลาร์ เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ช่วย ที่อัตราสัปดาห์ 0.02 โวลต์ต่อวินาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



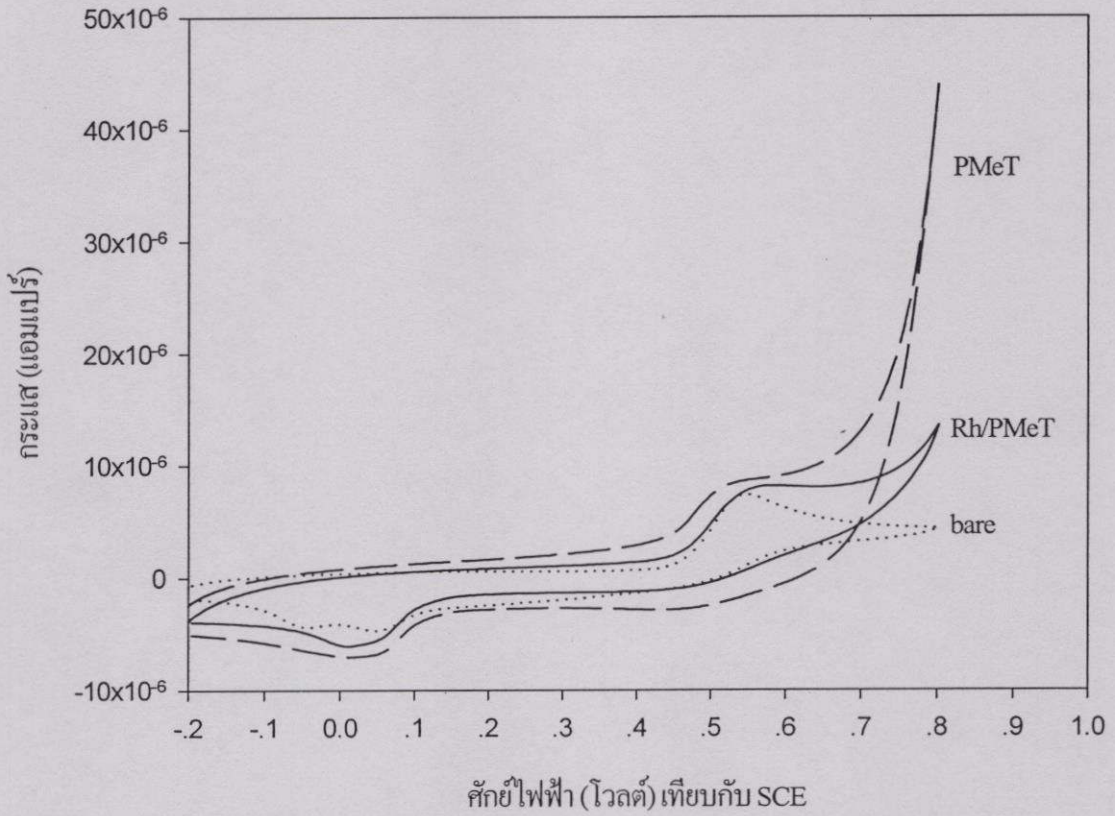
รูปที่ 4.8 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ 2-chlorophenol ที่ความเข้มข้น 1mM เปรียบเทียบ อิเล็กโทรดทั้ง 3 แบบ ในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (0.1 M) pH 7 ที่มีโซเดียม คลอไรด์ 0.1 โมลาร์ เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ช่วย ที่อัตราสัปดาห์ 0.02 โวลต์ต่อนาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



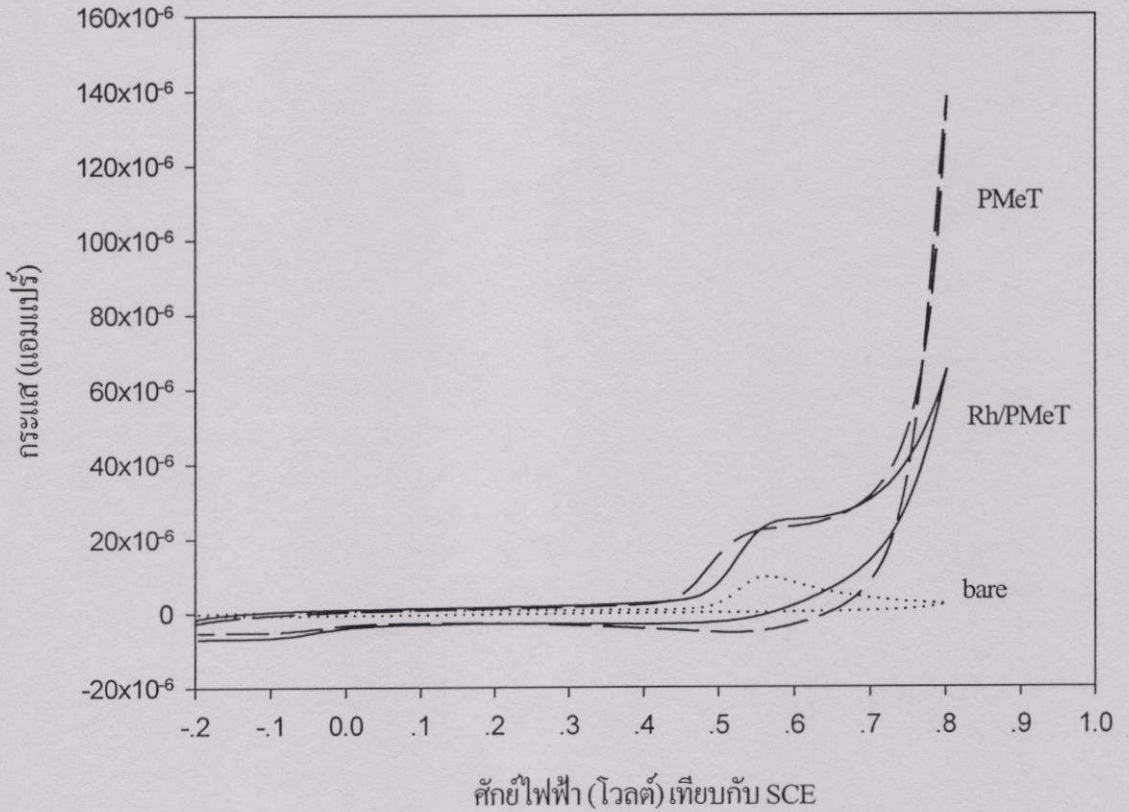
รูปที่ 4.9 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ 2,4-dichlorophenol ที่ความเข้มข้น 1mM เปรียบเทียบ อิเล็กโทรดทั้ง 3 แบบ ในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (0.1 M) pH 7 ที่มีโซเดียมคลอไรด์ 0.1 โมลาร์ เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ช่วย ที่อัตราศักย์ 0.02 โวลต์ต่อนาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.10 ไชคลิกโวลแทมโมแกรมของ 2,4,6-trichlorophenol ที่ความเข้มข้น 1mM เปรียบเทียบ อิเล็กโทรดทั้ง 3 แบบ ในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (0.1 M) pH 7 ที่มี โซเดียมคลอไรด์ 0.1 โมลาร์ เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ช่วย ที่อัตราศักย์ 0.02 โวลต์ต่อวินาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะณใดก็ตาม อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



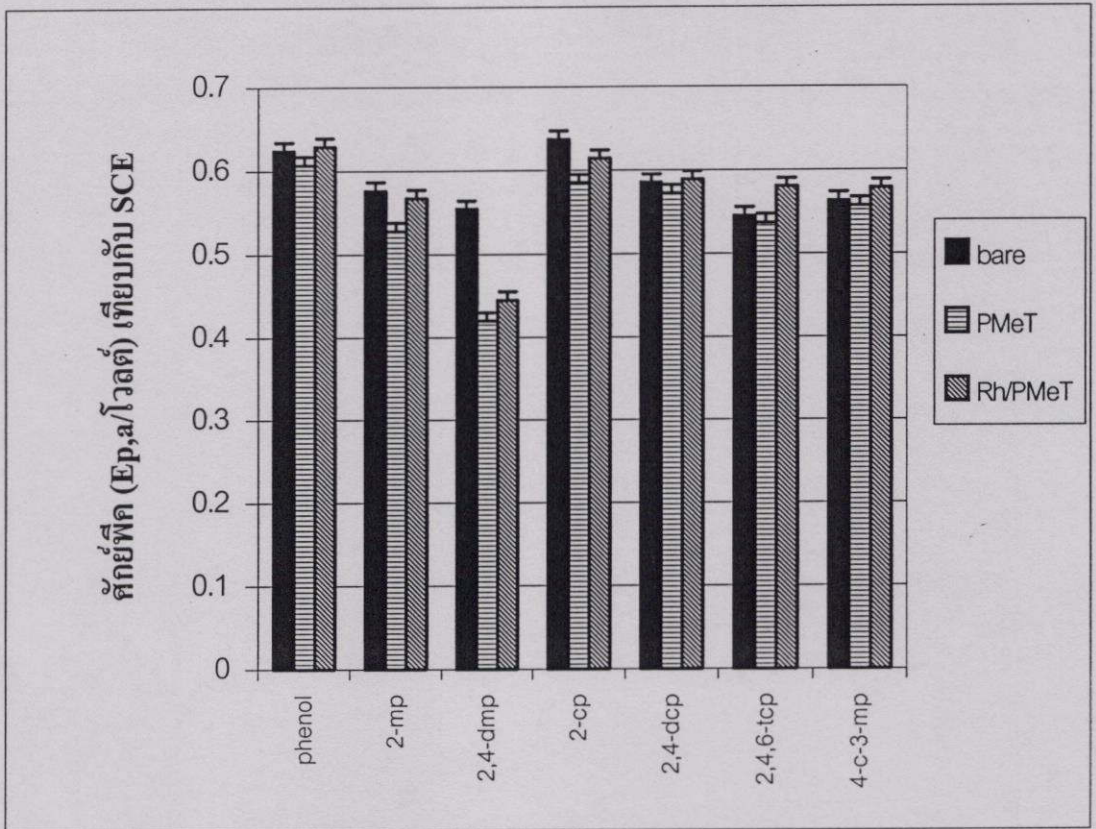
รูปที่ 4.11 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ 4-chloro-3-methylphenol ที่ความเข้มข้น 1mM เปรียบเทียบ อิเล็กโทรดทั้ง 3 แบบ ในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (0.1 M) pH 7 ที่มีโซเดียมคลอไรด์ 0.1 โมลาร์ เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ช่วย ที่อัตราสัปดาห์ 0.02 โวลต์ ต่อนาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ดังนั้นผลของหมู่แทนที่มีต่อศักย์ฟิชของสารประกอบฟินอลที่ทำการศึกษาเปรียบเทียบกับอิเล็กโทรดทั้ง 3 ชนิด แสดงโดยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี แสดงผลสรุปในรูปแบบที่ 4.12 และ รูปที่ 4.13 โดยรูปที่ 4.12 แสดงศักย์ฟิชที่เปลี่ยนแปลงไปเป็นผลมาจากสารประกอบฟินอล

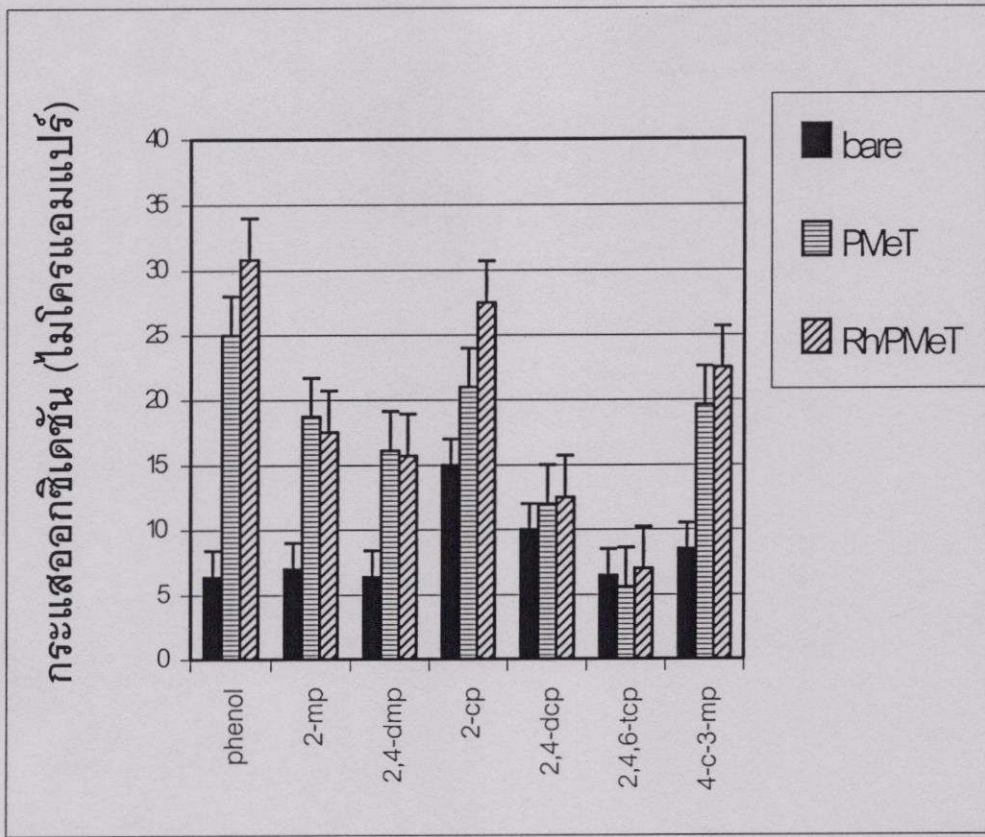
นอกจากนั้นผลสรุปของกระแสออกซิเดชัน แสดงดังรูปที่ 4.13 แสดงให้เห็นผลการวัดสารฟินอลและอนุพันธ์ที่ทำให้กระแสออกซิเดชันที่แตกต่างกัน โดยเปรียบเทียบกับอิเล็กโทรด 3 ชนิด พบว่า ซึ่งมีหมู่อนุพันธ์จำนวนมากขึ้นจะทำให้กระแสออกซิเดชันลดลง ซึ่งคาดว่าเป็นผลมาจากการเคลื่อนมวลของสารไปยังผิวหน้าอิเล็กโทรดเกิดขึ้นแตกต่างกัน เป็นผลมาจากขนาดและความเกะกะของโมเลกุล โดยหมู่อนุพันธ์ที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่จะเกิดการเคลื่อนมวลได้ช้ากว่าโมเลกุลขนาดเล็ก และจะเกิดความเกะกะ (steric effect) ที่ผิวหน้าอิเล็กโทรดมาก เมื่อเกิดการเคลื่อนมวลได้ช้าและมีความเกะกะมากจึงทำให้ที่บริเวณผิวหน้าอิเล็กโทรดมีสารที่จะวัดจำนวนน้อย ทำให้เกิดปริมาณกระแสลดลง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสาร ทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.12 สรุปผลของศักย์พีค ($E_{p,a}$) ที่ได้จากไซคลิกโวลแทมโมแกรมสารประกอบฟีนอล ที่ความเข้มข้น 1 mM อัตราสัปดาห์ 0.02 โวลต์ต่อวินาที โดย 2-mp คือ 2-methylphenol, 2,4-dmp คือ 2,4-dimethylphenol, 2-cp คือ 2-chlorophenol, 2,4-dcp คือ 2,4-dichlorophenol, 2,4,6-tcp คือ 2,4,6-trichlorophenol และ 4-c-3-mp คือ 4-chloro-3-methylphenol

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

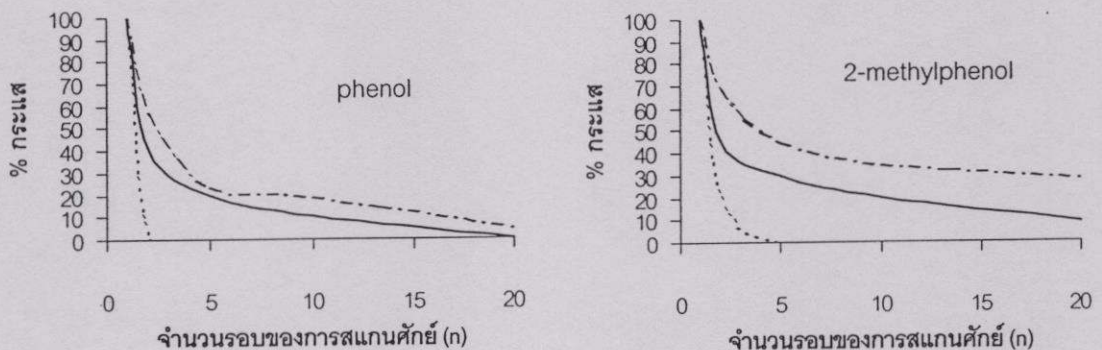


รูปที่ 4.13 สรุปผลของกระแสออกซิเดชัน ($I_{p,a}$) ที่ได้จากไซคลิกโวลแทมโมแกรมสารประกอบฟีนอลที่ความเข้มข้น 1.0 mM อัตราสัณย 0.02 โวลต์ต่อวินาที โดย 2-mp คือ 2-methylphenol, 2,4-dmp คือ 2,4-dimethylphenol, 2-cp คือ 2-chlorophenol, 2,4-dcp คือ 2,4-dichlorophenol, 2,4,6-tcp คือ 2,4,6-trichlorophenol และ 4-c-3-mp คือ 4-chloro-3-methylphenol

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะโดยทางใดก็ตาม อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.3 การวัด Repetitive Scan ของอิเล็กโทรดโดยไซคลิกโวลแทมเมตรี

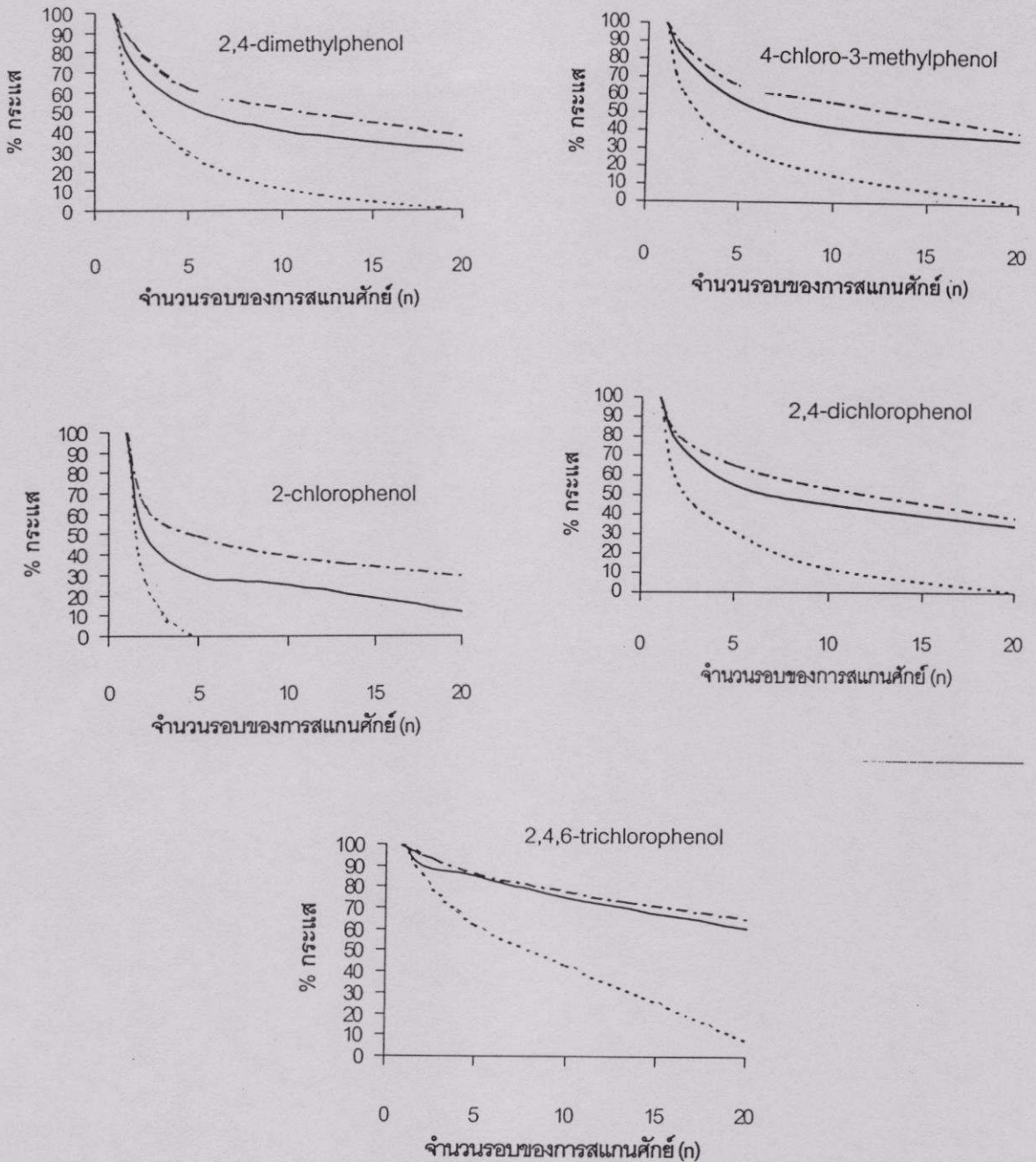
ในการสแกนศักย์อย่างต่อเนื่อง จะสังเกตเห็นการลดลงของกระแสออกซิเดชัน ซึ่งเกิดจากปรากฏการณ์ที่เรียกว่า passivation ที่เกิดขึ้นกับอิเล็กโทรดทั้ง 3 ชนิด ดังรูปที่ 4.14 แสดงเปอร์เซ็นต์กระแสของสารประกอบฟีนอล ที่ความเข้มข้น 1 มิลลิโมลาร์ ในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (0.1 M) pH 7 ที่มีโซเดียมคลอไรด์เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ช่วย อัตราสัปดาห์ 0.02 โวลต์ต่อวินาที พบว่าที่อิเล็กโทรดเปลือย (bare electrode) จะมีเปอร์เซ็นต์กระแสที่ลดลงมากกว่า อิเล็กโทรดโมดิฟายด์ ซึ่งคาดว่าเป็นผลมาจากฟิล์มPMeTที่มีสัญญาณ (morphology) ขัดขวางต่อการเกิดปรากฏการณ์ passivation ได้ทำให้ความคงตัวต่อการวัดมีมากขึ้น เมื่อเปรียบเทียบผลระหว่าง PMeT กับ Rh/PMeT พบว่า Rh/PMeT จะมีเปอร์เซ็นต์กระแสลดลงน้อยกว่า PMeT ซึ่งคาดว่าเป็นผลของโรเดียมที่ผิวหน้าของชั้นฟิล์ม นอกจากนั้นแล้วเมื่อเปรียบเทียบ ผลของสารที่ทำการวัดพบว่า สารที่มีโครงสร้างที่แตกต่างกันจะทำให้การเกิด passivation ที่ต่างกันไปโดยขึ้นกับขนาด ยิ่งมีขนาดโมเลกุลใหญ่มากจะทำให้เกิดความเกาะเกาะมากทำให้มีผลต่อการเกิดปรากฏการณ์ passivation เปอร์เซ็นต์กระแสลดลงน้อยกว่าอนุพันธ์ฟีนอลที่มีขนาดโมเลกุลเล็กกว่า



รูปที่ 4.14 กราฟของเปอร์เซ็นต์กระแสหลังจากการวัด Repetitive scan กับสารประกอบฟีนอลทั้ง 11 ชนิด โดยทำการเปรียบเทียบอิเล็กโทรดทั้ง 3 ชนิด

..... bare electrode
 ————— PMeT electrode
 - - - - - Rh/PMeT electrode

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแบบลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.14 (ต่อ) กราฟของเปอร์เซ็นต์กระแสหลังจากการวัด Repetitive scan กับสารประกอบฟีนอลทั้ง 11 ชนิด โดยทำการเปรียบเทียบอิเล็กโทรดทั้ง 3 ชนิด

..... bare electrode

———— PMeT electrode

———— Rh/PMeT electrode

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับใช้ภายในงานที่การศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.4 การวัดสารฟีนอลโดยเทคนิคแอมเพอโรเมทรีแบบโพลอินเจกชัน

4.4.1 การทดสอบอิเล็กโทรดกับการวิเคราะห์แบบโพลอินเจกชัน(FIA)

เนื่องจากการใช้เทคนิคการวิเคราะห์แบบโพลอินเจกชัน(FIA) เป็นวิธีการหนึ่งที่เกิดการเกิด passivation ได้ อันเนื่องมาจากการไหลของสารละลายตลอดเวลาทำให้ผลผลิตที่เกิดจากปฏิกิริยาถูกชะล้างออกจากบริเวณที่เกิดปฏิกิริยา ดังนั้นในการทดลองต่อไปต้องมีการใช้เทคนิคแอมเพอโรเมทรีแบบโพลอินเจกชัน ซึ่งเป็นเทคนิคที่มีความไวและใช้เวลาสั้นในการวิเคราะห์ ก่อนการทดลอง จึงต้องมีการทดสอบอิเล็กโทรดทั้ง 3 ชนิดกับเทคนิคนี้ก่อน การทดสอบจะทดสอบกับสารฟีนอล ที่ความเข้มข้น 0.4 มิลลิโมลาร์ ที่อัตราการไหล 1 มิลลิลิตรต่อนาที ในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ที่ความเข้มข้น 1.0 โมลาร์ ที่มีโซเดียมคลอไรด์ 0.1 โมลาร์เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ช่วย ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ 0.7 V ซึ่งเป็นศักย์ที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยา (จากผลการทดลอง 4.2) ผลการทดลองดังตารางที่ 4.2 แสดงให้เห็นว่าการใช้ Rh/PMeT electrode จะให้การตอบสนองสัญญาณสูงที่สุด จากผลการทดลองสรุปได้ว่าการใช้ Rh/PMeT electrode ให้การตอบสนองสัญญาณสูงที่สุดเหมาะสมกับการใช้เทคนิคแบบฉีดไหลต่อไปได้

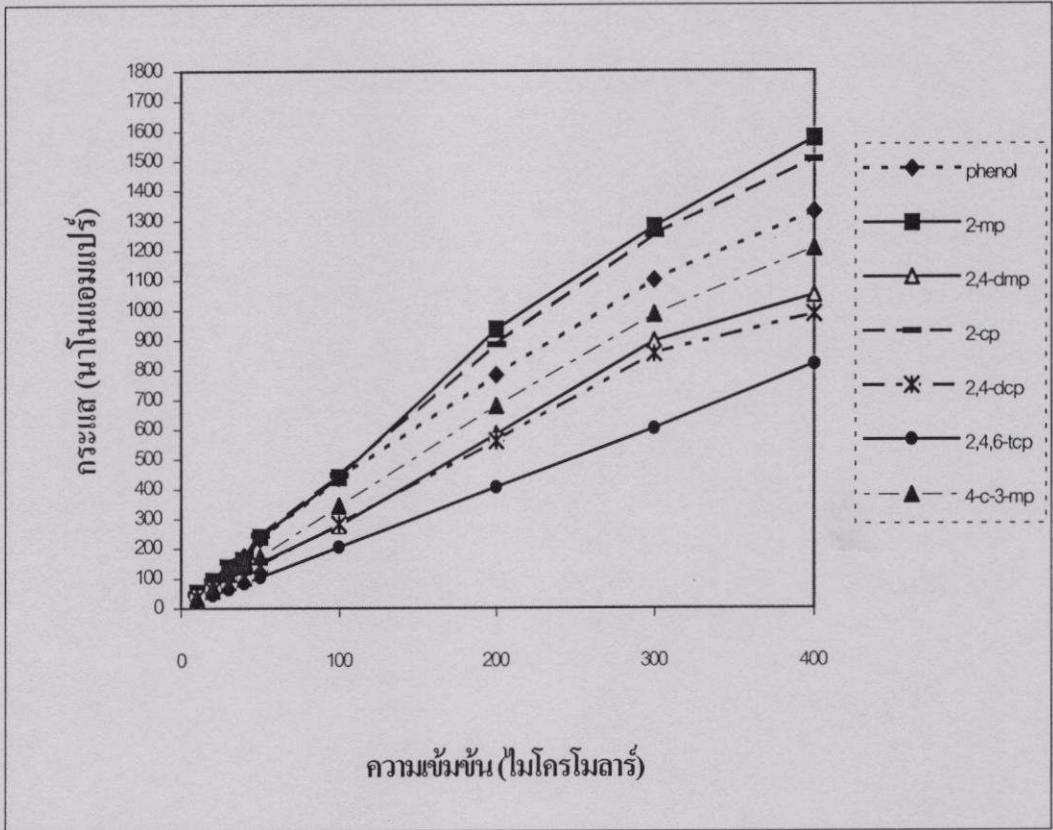
ตารางที่ 4.1 การเปรียบเทียบอิเล็กโทรดทั้ง 3 แบบ ในการวัด phenol ที่ความเข้มข้น 0.4 mM อัตราการไหล 1 ml/min โดยใช้เทคนิคแอมเพอโรเมทรีแบบโพลอินเจกชัน เทียบกับ SCE

ชนิด	กระแสออกซิเดชัน ($I_{p,a}$, μA)		
	Bare	PMeT	Rh/PMeT
phenol	0.56	0.87	1.53

4.4.2 การสร้างการฟมาตรฐาน

การศึกษากกราฟมาตรฐานโดยนำ Rh/PMeT electrode มาตรวจวัดสารประกอบฟีนอลที่อัตราการไหล 1.0 มิลลิลิตรต่อนาที ที่ความเข้มข้นต่างกัน ที่ศักย์ไฟฟ้าของปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยเทคนิคแอมเพอโรเมทรีแบบโพลอินเจกชัน โดยความสัมพันธ์ระหว่างกระแสและความเข้มข้นต่างๆ ของสารประกอบฟีนอลดังรูปที่ 4.15 แสดงให้เห็นถึงความไวของสารประกอบฟีนอลที่แตกต่างกัน โดยดูจากความชันพบว่า phenol จะมีความชัน 4.35 nA/ μM , 2-methylphenol มีความชัน 4.38 nA/ μM , 2-chlorophenol มีความชัน 4.41 nA/ μM , 2,4-dimethylphenol มีความชัน 2.70 nA/ μM , 2,4-dichlorophenol มีความชัน 2.77 nA/ μM , 4-chloro-3-methylphenol มีความชัน 3.38 nA/ μM และ 2,4,6-trichlorophenol มีความชัน 2.02 nA/ μM แสดงให้เห็นว่าสารฟีนอลและอนุพันธ์จะมีความ

ชั้นที่แตกต่างกัน โดยอนุพันธ์ที่มีหมู่แทนที่มากขึ้นจะทำให้ความไวในการตอบสนองสัญญาณลดลง



รูปที่ 4.14 กราฟมาตรฐานของอิเล็กโทรด Rh/PMcT ในการวัดสารประกอบฟีนอล

โดยใช้เทคนิคแอมเพอโรเมตรีแบบโพลินเจกชันที่อัตราการไหล 1 มิลลิลิตรต่อนาที โดย 2-mp คือ 2-methylphenol, 2,4-dmp คือ 2,4-dimethylphenol, 2-cp คือ 2-chlorophenol, 2,4-dcp คือ 2,4-dichlorophenol, 2,4,6-tcp คือ 2,4,6-trichlorophenol และ 4-c-3-mp คือ 4-chloro-3-methylphenol

จากการศึกษาพบว่า เมื่อนำหัววัดที่โมดิฟายด้วยวัสดุสารฟีนอลและอนุพันธ์ จะได้กราฟที่มีพิสัยเชิงเส้นที่แตกต่างกันไป ดังตารางที่ 4.2 แสดงให้เห็นว่าขีดจำกัดของการตรวจหา และพิสัยเชิงเส้นของการวัด phenol และอนุพันธ์ โดยผลที่ได้พบว่าอนุพันธ์ยังมีหมู่แทนที่มากขึ้นจะทำให้พิสัยเชิงเส้นกว้างขึ้น แต่ขีดจำกัดของการตรวจหาสูงขึ้นทำให้ไม่สามารถวัดได้ระดับความเข้มข้นต่ำๆ

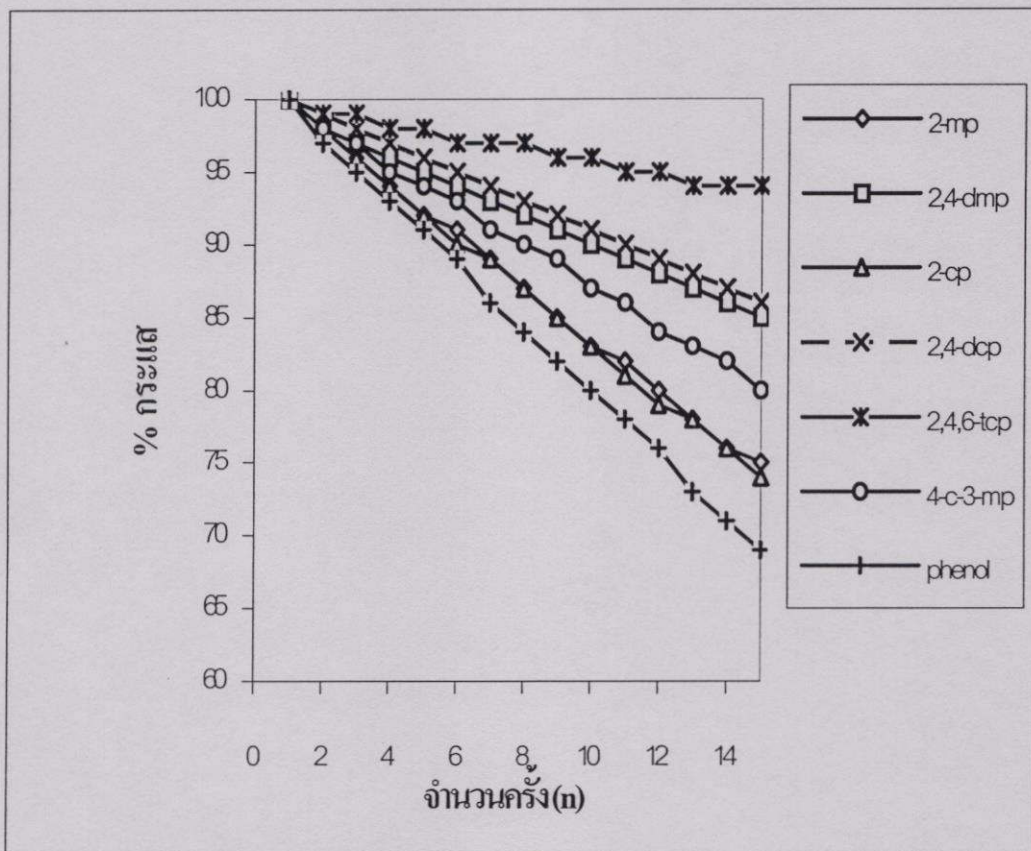
ตารางที่ 4.2 ผลการวิเคราะห์ข้อมูลจากกราฟมาตรฐาน(ในภาคผนวก ข.)

ชนิดของสาร	ขีดจำกัดการตรวจหา (μM)	พิสัยเชิงเส้น(μM)	สัมประสิทธิ์ สหสัมพันธ์(r^2)
Phenol	0.79	10-200	0.9981
2-methylphenol	0.78	10-200	0.9985
2,4dimethylphenol	1.27	10-300	0.9996
2-chlorophenol	0.78	10-200	0.9995
2,4-dichlorophenol	1.24	10-300	0.9998
2,4,6-trichlorophenol	1.70	10-400	0.9999
4-chloro-3-methylphenol	1.02	10-300	0.9997

4.5 ศึกษาเสถียรภาพในการใช้งานของอิเล็กโทรด

จากการทดลองทำการวัดสารประกอบฟีนอลซ้ำอย่างต่อเนื่อง โดยใช้ Rh/PMeT electrode ทำการวัดที่อัตราการไหล 1 มิลลิลิตรต่อนาที โดยใช้เทคนิคแอมเพอโรเมทรีแบบโพลินเจกซ์ที่มีความเข้มข้น 1 mM ของสารประกอบฟีนอลฟีนอล ผลการทดลอง ดังรูปที่ 4.16 แสดงการตอบสนองสัญญาณของสารประกอบฟีนอลที่มีกระแสสัญญาณลดลงอย่างต่อเนื่องเป็นผลมาจากการเกิด passivation ผลการทดลองหาเปอร์เซ็นต์กระแสสัญญาณหลังจากการวัดซ้ำที่ 15 ครั้งอย่างต่อเนื่องพบว่าเปอร์เซ็นต์การลดลงของกระแสสัญญาณหลังจากการวัดซ้ำแตกต่างกันไป โดย phenol จะมีเปอร์เซ็นต์การลดลง 69.0, 2-chlorophenol มีเปอร์เซ็นต์การลดลง 74.0, 2-methylphenol มีเปอร์เซ็นต์การลดลง 75.0, 2,4-dimethylphenol มีเปอร์เซ็นต์การลดลง 85.0, 2,4-dichlorophenol มีเปอร์เซ็นต์การลดลง 86.0, 4-chloro-3-methylphenol มีเปอร์เซ็นต์การลดลง 81.0 และ 2,4,6-trichlorophenol มีเปอร์เซ็นต์การลดลง 94.0 ซึ่งคาดว่าความเกาะกะของหมู่อนุพันธ์จะมีผลต่อความเสถียรของอิเล็กโทรด โดยหมู่ที่มีขนาดใหญ่กว่าและความเกาะกะของโครงสร้างมากกว่า จะทำให้เกิด passivation ลดลงมากกว่า เป็นผลทำให้หัววัดมีอายุการใช้งานยาวนานขึ้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.16 เปอร์เซนต์กระแสของ Rh/PMcT electrode ที่อัตราการไหล 1 มิลลิลิตรต่อนาที ใช้เทคนิคแอมเพอโรเมทรีแบบโพลินเจกชันในการวัด โดยที่ 2-mp คือ 2-methylphenol, 2,4-dmp คือ 2,4-dimethylphenol, 2-cp คือ 2-chlorophenol, 2,4-dcp คือ 2,4-dichlorophenol, 2,4,6-tcp คือ 2,4,6-trichlorophenol และ 4-c-3-mp คือ 4-chloro-3-methylphenol

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

ได้มีการศึกษาการวัดทางเคมีไฟฟ้าสำหรับวัดปริมาณของสารประกอบฟีนอลโดยอาศัย การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยตรงบนผิวหน้าอิเล็กโทรด เนื่องจากสารประกอบฟีนอลแสดงพฤติกรรมของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ทำให้เกิดการผลิตอนุมูลอิสระฟีนอลิก เมื่อเกิดการรวมตัวกัน สามารถทำให้เกิดฟิล์มพอลิเมอร์ที่รบกวนการวัด (passivation) พบว่าการ โหมดิฟายด์อิเล็กโทรด ด้วย poly(3-methylphenol) สามารถช่วยลดการเกิด passivation ได้ เป็นผลมาจากผลมาจากฟิล์ม PMeT ที่มีสัญญาณ (morphology) ที่มีความเกาะเกาะต่อการรวมตัวของอนุมูลอิสระ [12] นอกจากนี้ การใช้โรเดียมซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยามาใช้ร่วมเพื่อเพิ่มการตอบสนองกระแสสัญญาณ จุดมุ่งหมาย ในงานวิจัยครั้งนี้เพื่อศึกษาการตอบสนองของสารประกอบฟีนอลที่มีต่ออิเล็กโทรดที่โหมดิฟายด์กับ สามารถตอบสนองที่แตกต่างกันไปของหมู่แทนที่ (substitute group) ที่ขึ้นกับชนิด และจำนวน ของหมู่แทนที่

การศึกษาโดยใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี(CV)อธิบายถึงศักย์ที่คของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารประกอบฟีนอล พบว่าอนุพันธ์ฟีนอลที่มีหมู่แทนที่เป็นหมู่เมทิล จะทำให้ศักย์ไฟฟ้าเลื่อนลดลงน้อยกว่าหมู่คลอโร และฟีนอลตามลำดับ การมีหมู่แทนที่มากทำให้การเลื่อนของ ศักย์ไฟฟ้ามาก การใช้CV สแกนศักย์ช้าๆอย่างต่อเนื่อง พิสูจน์ให้เห็นว่าการใช้ฟิล์มPMeT และ อนุภาคโรเดียม สามารถลดการเกิด passivation นอกจากนั้นความเกาะเกาะของโครงสร้างของอนุพันธ์ ของสารประกอบฟีนอลช่วยลดการเกิด passivation แต่เนื่องจากการทดลองกระทำแบบทีละตัว อย่างทำให้เกิด passivation กับอิเล็กโทรดได้เร็วดังนั้นการใช้เทคนิคโพลินเจกชัน (FIA) เป็นทางเลือกหนึ่งของการลดการเกิด passivation ได้

การใช้เทคนิคแอมเพอโรเมทรีแบบโพลินเจกชันในการหาคณลักษณะของอิเล็กโทรด จากผลการทดสอบ แสดงให้เห็นว่าการใช้อิเล็กโทรดทั้ง 3 ชนิด โดย Rh/PMeT electrode จะให้การตอบสนองสัญญาณสูงที่สุด ดังนั้นจึงนำมาทำการศึกษาคุณลักษณะของอิเล็กโทรด พบว่าจะให้พิสัยเชิงเส้นในช่วง 10 ถึง 400 ไมโครโมลาร์ กับสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ในช่วง 0.9981 ถึง 0.9999 และมีขีดจำกัดการตรวจหาของสารประกอบฟีนอลในช่วง 0.78 ถึง 1.27 ไมโครโมลาร์ ประโยชน์ด้านการค้า อย่างไรก็ตาม การใช้ Rh/PMeT electrode ไม่ได้ทำการศึกษาสารที่มีหมู่แทนที่ที่เป็นหมู่ไฮโดรเจน เนื่องจากมีศักย์ที่คของการเกิดปฏิกิริยาที่ค่อนข้างสูง ซึ่งอยู่ในช่วงของศักย์ไฟฟ้าที่เกินขีดจำกัด ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงไม่ได้ทำการศึกษา เป็นผลทำให้ทราบได้ว่าในการทดลอง เมื่อตั้งช่วงศักย์ไฟ

ฟ้าที่ต่ำกว่า 0.7 โวลต์ จะไม่สามารถวัดอนุพันธ์ฟีนอลที่เป็นหมู่ไนโตรได้ ส่วนการที่จะวัดอนุพันธ์ฟีนอลอื่นๆ เช่น หมู่คลอโรจะใช้ช่วงศักย์ 0.58-0.63 โวลต์ และหมู่เมทิลจะใช้ช่วงศักย์ 0.44-0.57 โวลต์ โดยศักย์พีคของฟีนอลอยู่ในช่วง 0.63-0.64 โวลต์

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ควรมีการนำ Rh/PMeT electrode ไปเป็นตัวตรวจวัดในเทคนิคโครมาโตกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง(HPLC) เพื่อทำการวิเคราะห์สารประกอบฟีนอลและอนุพันธ์ต่อไป
2. ควรมีการศึกษาถึงสารรบกวนต่อการวิเคราะห์ เพื่อเป็นแนวทางในการวิเคราะห์สารต่อไป

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอกสารอ้างอิง

- [1] United States Environmental Protection Authority, Toxic Substances Control Act(TSCA), USEPA,washington DC,1979.
- [2] Puig D. And Barcelo D., “Determination of Phenolic compounds in water and waste water.” *Trends Anal. Chem.*, 15(1996)362.
- [3] Bartlett, P.N., Tebbutt, P. and Tyrrell, C.H., “Electrochemical Immobilization of Enzymes. 3. Immobilization of Glucose Oxidase in Thin Films of Electrochemically Polymerized Phenols.” *Anal.Chem.*,64(1992)138.
- [4] Wang, J. and Li, R. “Highly Stable Voltammetric Measurements of Phenolic Compounds at Poly(3-methylthiophene)-Coated Glassy Carbon Electrodes.” *Anal. Chem.* 61(1989) 2809.
- [5] เพ็ญศรี ทองนพเนื้อ, เคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า.กรุงเทพมหานคร:สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.2539.
- [6] Skoog D.A., James Holler F. and Nieman T.A., **Principles of Instrumental Analysis**. Saunders College Publishing,1998.
- [7] Brett C.M.A. and Brett A.M.O., **Electrochemistry (Principles, Methods and Applications)**. Oxford: Oxford University Press,1993.
- [8] Rieger P.H., **Electrochemistry**. 2nd ed. New York. : Chapman and Hall,1993.
- [9] Zou Y. and Mo J., “The 2.5th order differential voltammetric determination of phenol with a composite carbon paste/polyamide electrode.” *Anal. Chim. Acta*, 353 (1997) 71.
- [10] Ruana J. and Urbe I., “Detemination of phenols at the ng/l level in drinking and river waters by liquid chromatography with UV and electrochemical detection.” *J. Chromatogr A*, 655 (1993) 217.
- [11] Poon M. and McCreery R.L., “Repetitive in Situ Renewal and Activation of Carbon and Platinum Electrodes : Applications to Pulse Voltammetry.” *Anal. Chem.*,59(1989)1615.
- [12] Wang J. and Lin M.S., “In Situ Electrochemical Renewal of Glassy Carbon Electrodes.” *Anal. Chem.*,60(1988)499.
- [13] Kost K.M. and Bartak D.E., “Electrodeposition of Platinum Microparticles into Polyaniline Films with Electrocatalytic Applications.” *Anal. Chem.*,60(1988)2379.
- [14] Atta N.F., Galal A., Karagozler A.E., Russell G.C. and Zimmer H., “Electrochemistry

and detection of some orhanic and biological molecules at conducting poly(3-methylthiophene) electrodes.” *Biosens. Bioelectron.*, 6 (1999) 333.

- [15] Somsundrum M., Bootkul D., Sritong kam P., **Research and Development : Electrochemical Sensor for Phenol Detection.** National center for Genetic Engineering and Biotechnology (BIOTECH), Bangkok, Thailand, 1999.
- [16] Kroschwitz S.I., **Concise: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering.** New York : John Wiley & Sons, 1986.
- [17] Bach, C.M.G. and Reynolds, J.R., “Rapid Ion Exchange during Redox Switching of Poly(3-methylthiophene) Studied by X-ray Photoelectron Spectroscopy.” *J. Phys. Chem.* 98(1994)13636.
- [18] Imisides M.D., John R. and Wallace G.G., “Microsensors based on conduction polymers.” *CHEMTECH May* ., 1996, 19.
- [19] Environmental Quality Standard Divistion, office of the National Environmental Board, Law Sand Standard on Pollution Control in Thailand, 2nd ed. 1989.
- [20] Somasundrum M., Tanticharoen M. and Kirtikara K., “H₂O₂ from an oxidase enzyme can be detected cathodically using metal microparticles dispersed in a polymeric film electrode.” *J. Electroanal. Chem.*, 407 (1996) 247.
- [21] Garcia C.D. and Ortiz P.I., “Glassy Carbon Electrodes Modified with different Electropolymerized Resol Prepolymer Mixtures for Phenol and Derivatives Quantification.” *Anal. Sci.*, 15(1999)461.
- [22] Waltman R. J. and Bargon J., “Electrically conducting polymers: a review of the electropolymerization reaction, of the effects of chemical structure on polymer film properties, and of applications towards technology.” *Can. J. Chem.*, 64(1986)76.
- [23] Tang H.T., Lunte C.E., Halsall H.B. and Heinwman W.R., “p-Aminophenyl Phosphate: an Inproved Substrate for Electrochemical Enzyme Immunoassay.” *Anal. Chim. Acta.* 214 (1988)187.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

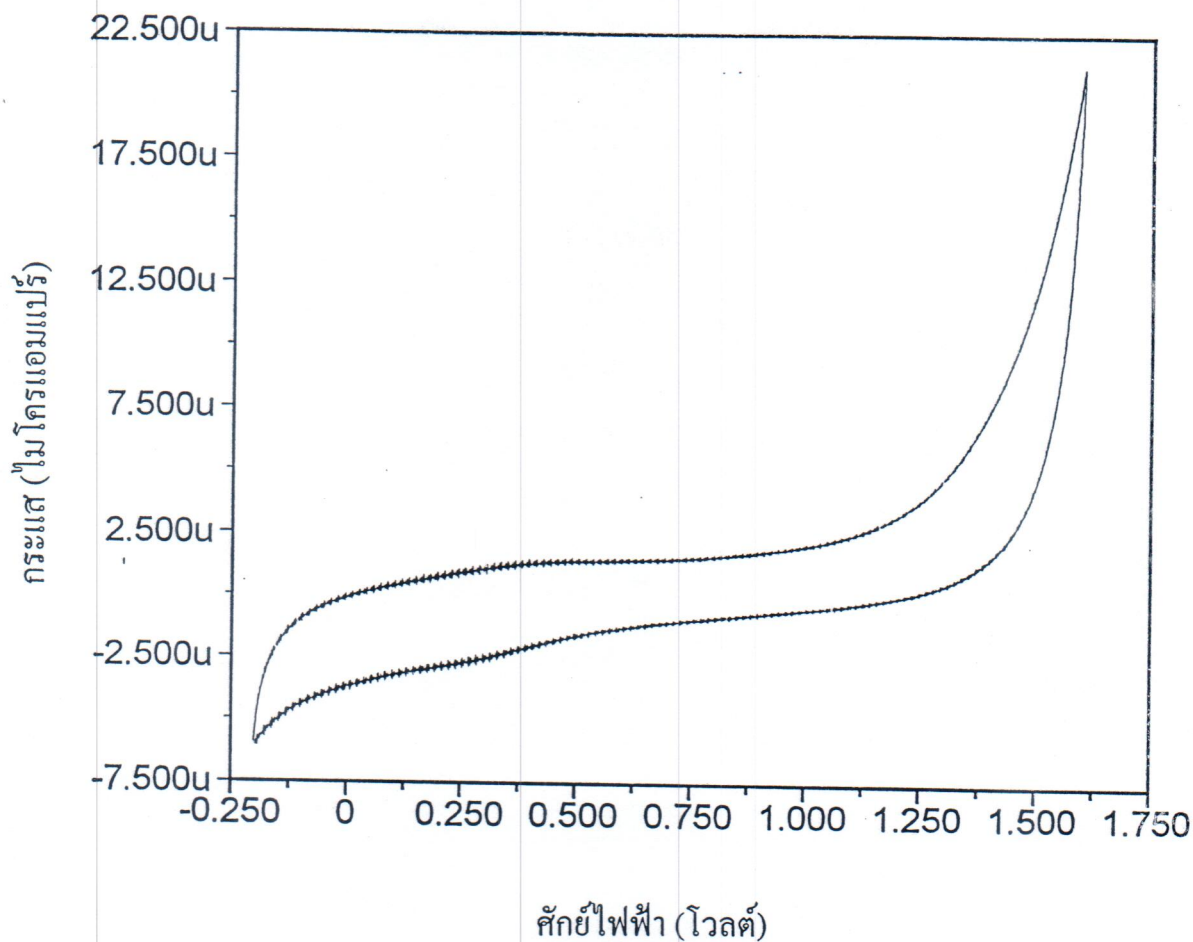
ภาคผนวก
ผลการดำเนินงาน

ภาคผนวก



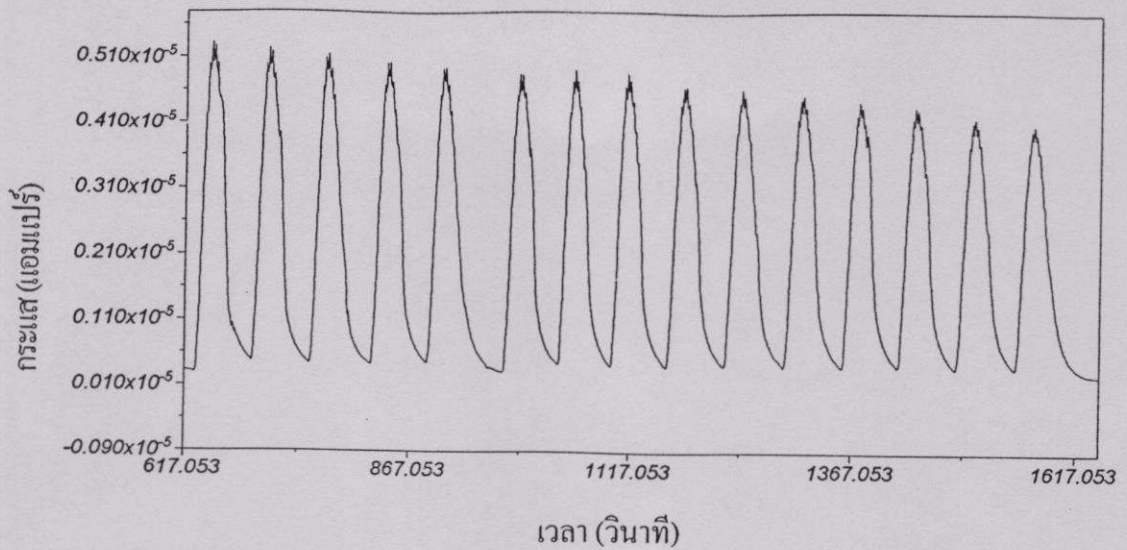
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ก.
ผลการทดลองอื่นๆ

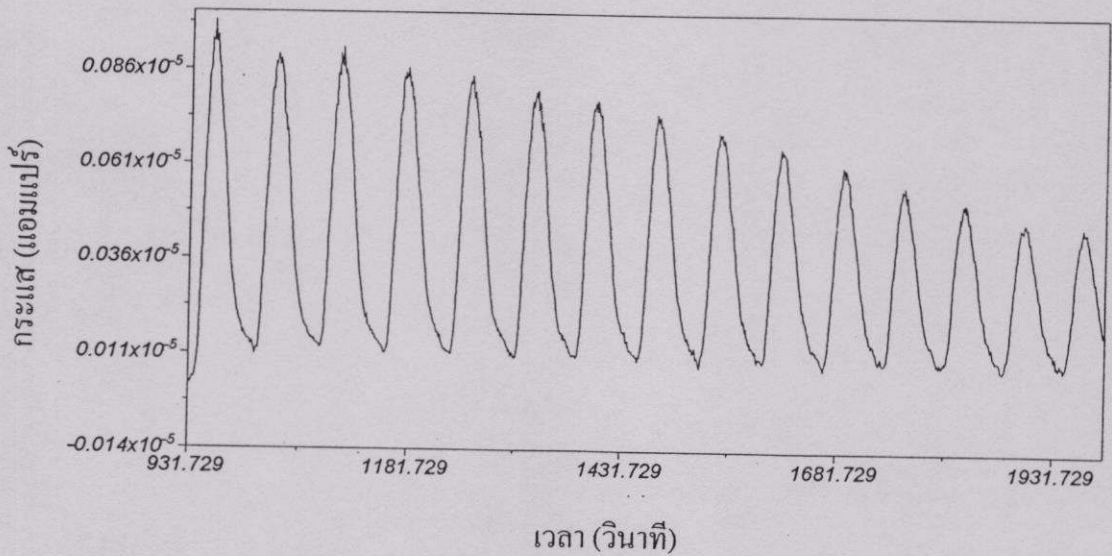


รูปที่ ก.1 ลักษณะของไซคลิกโวลแทมโมแกรมของสารละลายกรดซัลฟูริก ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ที่ช่วงศักย์ไฟฟ้า -0.2 ถึง +1.6 โวลต์ อัตราศักย์ที่ 0.1 โวลต์ต่อวินาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

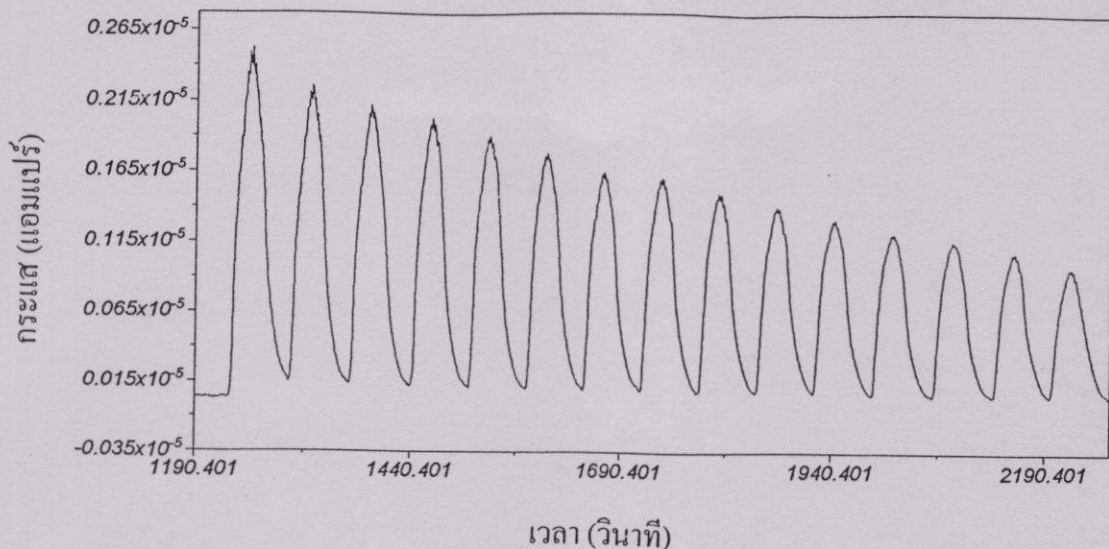


รูปที่ ก.2 ลักษณะของแอมเพอโรโวลแทจโมแกรมแบบโพลีเจกชันของอิเล็กโทโรด Rh/PMeT ในการวัดฟีนอลโดยใช้เทคนิคแอมเพอโรเมทรีแบบโพลีอินเจกชันที่อัตราการไหล 1 มิลลิลิตรต่อนาที

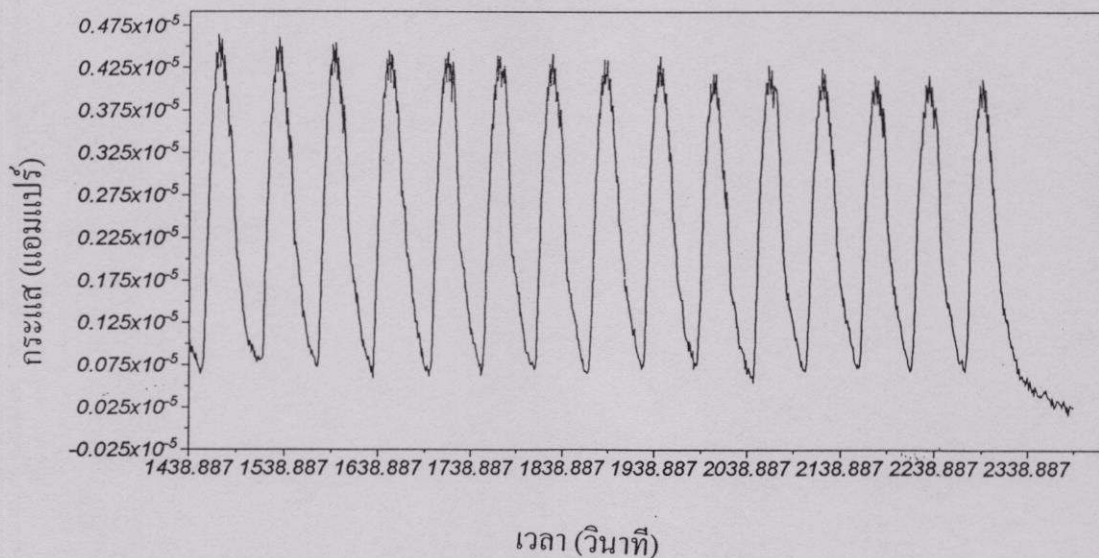


รูปที่ ก.3 ลักษณะของแอมเพอโรโวลแทจโมแกรมแบบโพลีเจกชันของอิเล็กโทโรด Rh/PMeT ในการวัด 2-methylphenol โดยใช้เทคนิคแอมเพอโรเมทรีแบบโพลีอินเจกชันที่อัตราการไหล 1 มิลลิลิตรต่อนาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

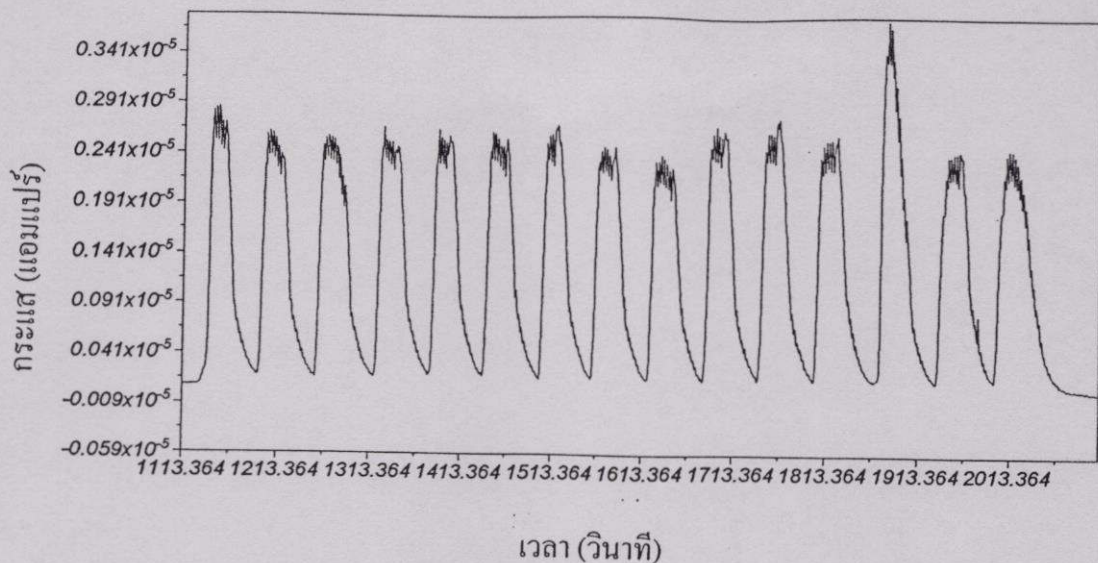


รูปที่ ก.4 ลักษณะของแอมเพอโรโวลแทมโมแกรมแบบโพลีเจกชันของอิเล็กโทรด Rh/PMeT ในการวัด 2,4-dimethylphenol โดยใช้เทคนิคแอมเพอโรเมทรีแบบโพลีอินเจกชันที่อัตราการไหล 1 มิลลิลิตรต่อนาที

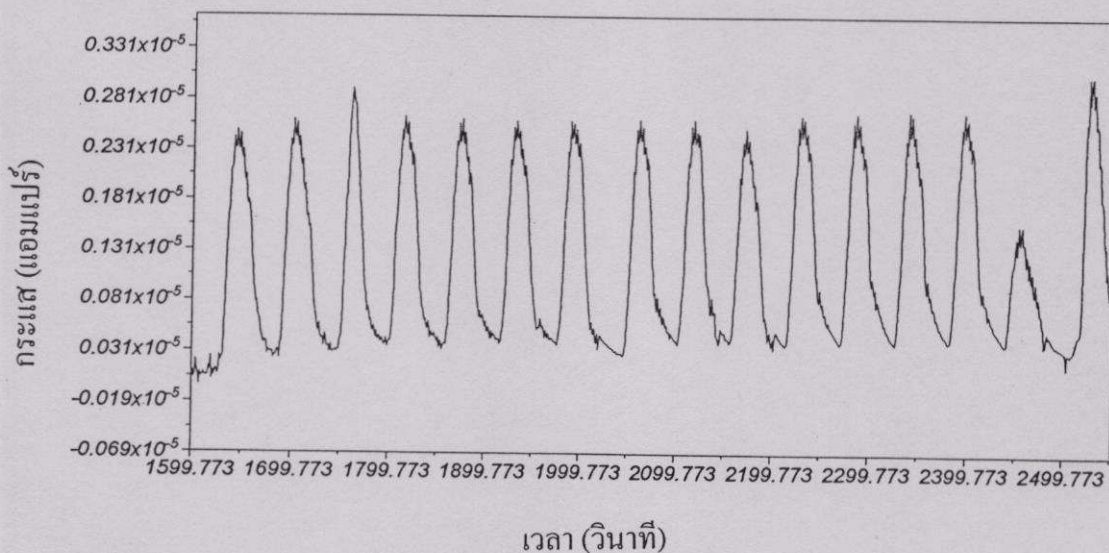


รูปที่ ก.5 ลักษณะของแอมเพอโรโวลแทมโมแกรมแบบโพลีเจกชันของอิเล็กโทรด Rh/PMeT ในการวัด 2-chlorophenol โดยใช้เทคนิคแอมเพอโรเมทรีแบบโพลีอินเจกชันที่อัตราการไหล 1 มิลลิลิตรต่อนาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

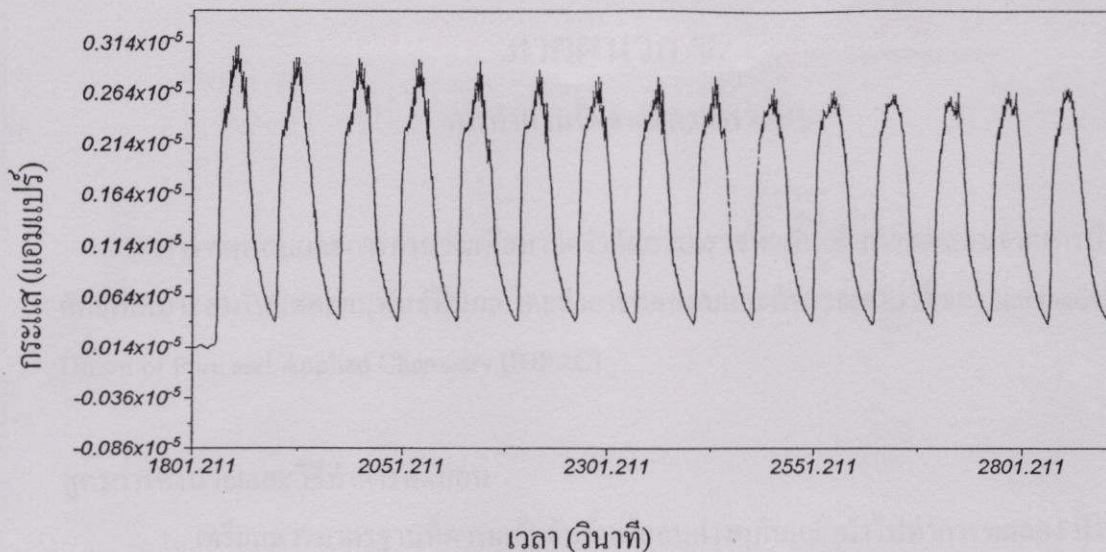


รูปที่ ก.6 ลักษณะของแอมเพอร์โวลแทจโมแกรมแบบโพลีเอเจนชันของอิเล็กโทรด Rh/PMeT ในการวัด 2,4-dichlorophenol โดยใช้เทคนิคแอมเพอร์เมทรีแบบโพลีเอเจนชันที่อัตราการไหล 1 มิลลิลิตรต่อนาที



รูปที่ ก.7 ลักษณะของแอมเพอร์โวลแทจโมแกรมแบบโพลีเอเจนชันของอิเล็กโทรด Rh/PMeT ในการวัด 2,4,6-trichlorophenol โดยใช้เทคนิคแอมเพอร์เมทรีแบบโพลีเอเจนชันที่อัตราการไหล 1 มิลลิลิตรต่อนาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ ก.8 ลักษณะของแอมเพอโรโวลแทมโมแกรมแบบโพลีเจกชันของอิเล็กโทรด

Rh/PMeT ในการวัด 4-chloro-3-methylphenol โดยใช้เทคนิคแอมเพอโรเมทรีแบบโพลี
อินเจกชันที่อัตราการไหล 1 มิลลิลิตรต่อนาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\text{Standard Deviation of blank } (S_B) = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^{n_B} (Y_{Bj} - \bar{Y}_B)^2}{(n_B - 1)}}$$

3. นำค่าที่ได้ทั้งหมดมาคำนวณหาค่าสัญญาณต่ำสุดที่สามารถวัดได้ และค่าขีดจำกัดการตรวจหา

$$\text{สัญญาณต่ำสุดที่วัดได้ } (Y_L) = \bar{Y}_B + 3(S_B)$$

(3 คือ k = confidence Level of 99.86 % เมื่อ $Y_L \geq \bar{Y}_B + 3(S_B)$)

$$\text{Detection Limit } (C_L) = \frac{(Y_L - \bar{Y}_B)}{a}$$

หรือ

$$C_L = \frac{3(S_B)}{a}$$

การคำนวณขีดจำกัดการตรวจหา เมื่อทำการวัดสารประกอบฟินอลทั้ง 11 ชนิด

1. จากผลการทดลองจะทราบถึงความชันและจุดตัดแกนตั้ง

ความเข้มข้น(μM)	10	20	30	40	50	100	Slope	Intercept
Phenol (nA)	47	90	124	175	231	435	4.35	2.32
2-methylphenol (nA)	53	92	125	150	240	440	4.38	0.65
2,4-dimethylphenol (nA)	36	60	92	112	151	278	2.70	8.59
2-chlorophenol (nA)	48	93	156	181	245	447	4.41	10.90
2,4-dichlorophenol (nA)	34	59	87	103	143	282	2.77	2.42
2,4,6-trichlorophenol (nA)	23	43	63	84	104	205	2.02	2.65
4-chloro-3methylphenol (nA)	36	70	114	138	172	343	3.38	4.31

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2. หาค่าเฉลี่ยและค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน ของกระแส background

จำนวน(ครั้ง)	กระแส (nA)	จำนวน(ครั้ง)	กระแส (nA)
1	9.18	11	7.21
2	7.10	12	8.30
3	10.23	13	6.25
4	7.15	14	8.15
5	7.06	15	7.33
6	8.50	16	8.24
7	6.90	17	6.31
8	8.4	18	7.28
9	8.32	19	10.19
10	7.98	20	9.46
SUM	159.54		
AVER	7.977		
SD	1.1494		

3. หาค่าสัญญาณต่ำสุดที่วัดได้และค่าขีดจำกัดการตรวจหา

$$\text{ค่าสัญญาณต่ำสุดที่วัดได้} = 7.977 + (3 \times 1.1494) = 11.43 \text{ nA}$$

Detection Limit

$$\text{Phenol} = (3 \times \text{SD})/a = (3 \times 1.1494)/4.35 = 0.79 \mu\text{M}$$

$$\text{2-methylphenol} = (3 \times 1.1494)/4.38 = 0.78 \mu\text{M}$$

$$\text{2,4-dimethylphenol} = (3 \times 1.1494)/2.70 = 1.27 \mu\text{M}$$

$$\text{2-chlorophenol} = (3 \times 1.1494)/4.41 = 0.78 \mu\text{M}$$

$$\text{2,4-dichlorophenol} = (3 \times 1.1494)/2.77 = 1.24 \mu\text{M}$$

$$\text{2,4,6-trichlorophenol} = (3 \times 1.1494)/2.02 = 1.70 \mu\text{M}$$

$$\text{4-chloro-3-methylphenol} = (3 \times 1.1494)/3.38 = 1.02 \mu\text{M}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับกรใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ประวัติผู้เขียน

นายมงคลชัย ปฤษณารุณ เกิดวันที่ 4 ตุลาคม พ.ศ. 2516 ที่จังหวัดนครปฐม สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาเคมี จากสถาบันราชภัฏจันทรเกษม ปีการศึกษา 2539 และในปี พ.ศ. 2539 ได้เข้าศึกษาต่อระดับปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมี (เคมีวิเคราะห์) คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งยังมีให้คัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้