

การตรวจวัดยาปราบศัตรูพืชกลุ่มออร์กาโนฟอสเฟตด้วยเทคนิคโพลีอิเล็กโทรด
อะนาลิซิสโดยใช้ขั้วไฟฟ้าสกรีน-พริ้นท์ดัดแปรด้วยคาร์บอนนาโนทิวบ์

DETERMINATION OF ORGANOPHOSPHATE PESTICIDES BY FLOW INJECTION
ANALYSIS USING SCREEN-PRINTED MODIFIED CARBON NANOTUBE
ELECTRODE

ชาญชัย ตรีเพชร
CHIANGCHAI TRIPETCH

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาคณะศึกษาศาสตร์ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาเคมี
บัณฑิตวิทยาลัย

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ. 2551

KMITL-2008-SC-M-012-336

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

การตรวจวัดยาปราบศัตรูพืชกลุ่มออร์กาโนฟอสเฟตด้วยเทคนิคโฟลว์อินเจกชัน
อะนาไลซิสโดยใช้ขั้วไฟฟ้าสกรีน-พรีนที่ดัดแปรด้วยคาร์บอนนาโนทิวบ์

DETERMINATION OF ORGANOPHOSPHATE PESTICIDES BY FLOW INJECTION
ANALYSIS USING SCREEN-PRINTED MODIFIED CARBON NANOTUBE
ELECTRODE



ชาญชัย ตรีเพชร

CHANCHAI TRIPETCH

กษ.
๖๒๕๗
๒๕๕๑

เลขหมู่.....
เลขทะเบียน..... 81360
วัน,เดือน,ปี... 1.1 อ.ย. 2551

b. 11931309
i.

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ. 2551

KMITL-2008-SC-M-012-336

DETERMINATION OF ORGANOPHOSPHATE PESTICIDES BY FLOW
INJECTION ANALYSIS USING SCREEN-PRINTED MODIFIED CARBON
NANOTUBE ELECTRODE

CHANCHAI TRIPETCH

A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT
OF THE REQUIREMENT FOR THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
IN CHEMISTRY
SCHOOL OF GRADUATE STUDIES
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

2008

KMITL-2008-SC-M-012-336

COPYRIGHT 2008

SCHOOL OF GRADUATE STUDIES

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

บัณฑิตวิทยาลัย
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ใบรับรองวิทยานิพนธ์

หัวข้อวิทยานิพนธ์ การตรวจวัดยาปราบศัตรูพืชกลุ่มออร์กาโนฟอสเฟตด้วยเทคนิคโฟลว์อินเจคชันอะนาไลซิสโดยใช้ขั้วไฟฟ้าสกรีน-พริ้นท์ดัดแปรด้วยคาร์บอนนาโนทิวบ์
Determination of Organophosphate Pesticides by Flow Injection Analysis using Screen-Printed Modified Carbon Nanotube Electrode

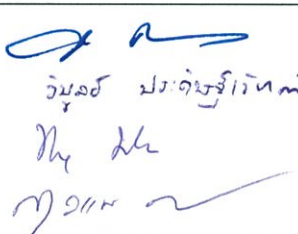
ชื่อนักศึกษา นายชาญชัย ตรีเพชร

รหัสประจำตัว 46063805

ปริญญา วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชา เคมี

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ รศ.ดร.สุวรรณ ไชยสิทธิ์

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์		ลายมือชื่อ
รศ.อรุณี	คงศักดิ์ไพศาล	
ดร.วิบูลย์	ประดิษฐ์เวียงคำ	
รศ.ดร.พรพิมล	ม่วงไทย	
รศ.ดร.สุวรรณ	ไชยสิทธิ์	

วัน/เดือน/ปี ที่สอบ 28 พฤษภาคม 2551 เวลา 09.00 น. เป็นต้นไป

สถานที่สอบ ณ อาคารจุฬารณวลัยลักษณ์ 1 ห้อง 603

บัณฑิตวิทยาลัยรับรองแล้ว

(รศ.ดร.รวีวรรณ ชินะตระกูลด)
คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

วันที่ 30 เดือน พฤษภาคม พ.ศ. 2551

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การตรวจวัดยาปราบศัตรูพืชกลุ่มออร์กาโนฟอสเฟตด้วยเทคนิค โพลัวอินเจกชันโดยใช้ขั้วไฟฟ้าสกรีน-พรีนที่ดัดแปรด้วยคาร์บอน นาโนทิวบ์
นักศึกษา	นายชาญชัย ศรีเพชร
รหัสประจำตัว	46063805
ปริญญา	วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต
สาขาวิชา	เคมี (เคมีวิเคราะห์)
พ.ศ.	2551
อาจารย์ผู้ควบคุมวิทยานิพนธ์	รศ.ดร.สุวรรณ ไชยสิทธิ์

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ทำการออกแบบและสร้างขั้วไฟฟ้าสกรีน-พรีนที่ใช้พลาสติกพีวีซีเป็นตัวฐานทั้งหมด 4 แบบ สกรีนขั้วไฟฟ้าโดยใช้หมึกซิลเวอร์ในการสกรีนลายนำไฟฟ้า หมึกคาร์บอนเป็นขั้วใช้งาน หมึกซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์ เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง เลือกแบบขั้วไฟฟ้าสกรีน-พรีนที่ดีที่สุดโดยเปรียบเทียบความชันของกราฟมาตรฐานที่ได้จากการทำไซคลิกโวลแทมเมทรีของสารละลาย $K_3Fe(CN)_6$ เข้มข้น 10 20 และ 30 mM พบว่าขั้วไฟฟ้าสกรีน-พรีน แบบที่ 1 ให้ความชันของกราฟมาตรฐานสูงสุด ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการปรับปรุงผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าสกรีน-พรีนด้วยมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวป์พบว่า ขั้วไฟฟ้าสกรีน-พรีนที่ดัดแปรด้วยมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวป์ใน DMF เข้มข้น 1 mg/mL ให้ประสิทธิภาพในการตรวจวัดปริมาณพาราออกซอนในสารละลายบอเรตบัฟเฟอร์ pH 12 สูงที่สุด อัตราการสแกนในการเกิดปฏิกิริยาที่เหมาะสมของพาราออกซอน คือ 10 mV/s จากการวัด โดยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลโวลแทมเมทรี สแกนศักย์ไฟฟ้าในช่วง +1.0 V ถึง -1.2 V (เทียบกับขั้วอ้างอิง Ag/AgCl) จะได้ช่วงความสัมพันธ์ที่ให้สัญญาณเป็นเส้นตรงของพาราออกซอนอยู่ในช่วง 0 ถึง 100 ppm (มีขีดจำกัดในการตรวจวัด เป็น 0.906 ppm ; $R^2 = 0.993$) จากการวัดโดยเทคนิคโพลัวอินเจกชันอะนาลิซิส ที่ศักย์ไฟฟ้า -0.875 V (เทียบกับ Ag/AgCl) ที่ใช้ 0.1 M บอเรตบัฟเฟอร์ pH 12 อัตราการไหล 1.5 mL/min เป็นกระแสตัวพา ลึกลับสารตัวอย่างปริมาตร 50 μ L มีช่วงความสัมพันธ์ที่เป็นเส้นตรงในการตรวจวัดพาราออกซอนอยู่ในช่วง 1 ถึง 50 ppm ($R^2 = 0.991$) กระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาแปรผันตามความเข้มข้นของพาราออกซอนในสารละลายตัวอย่าง

Thesis Title	DETERMINATION OF ORGANOPHOSPHATE PESTICIDES BY FLOW INJECTION ANALYSIS USING SCREEN-PRINTED MODIFIED CARBON NANOTUBE ELECTRODE
Student	Mr.Chanchai Tripetch
Student ID	46063805
Degree	Master of Science
Programme	Chemistry (Analytical Chemistry)
Year	2008
Thesis Advisor	Assoc.Prof.Dr.Suwan Chaiyasith

ABSTRACT

The design and development of a screen printed carbon electrode (SPCE) on a polyvinyl chloride substrate as a sensor is described. Four configurations were designed on silk screen frames. The SPCEs were printed with four inks: silver ink as the conducting track, carbon ink as the working and counter electrodes, silver/silver chloride ink as the reference electrode and insulating ink as the insulator layer. Selection of the best configuration was done by comparing slopes from the calibration plots generated by the cyclic voltammograms at 10, 20 and 30 mM $K_3Fe(CN)_6$ for each configuration. The electrodes with similar configurations gave similar slopes. The first configuration was the best electrode that gave the highest slope. Modifying the best SPCE configuration for use as a sensor, multi-wall carbonnanotube (MWNTs) was selected as a modified material in the matrix of N,N-Dimethylformamide (DMF). Sensors of 1 mg/mL DMF modified SPCE electrode were used in the voltammetric detection of paraoxon in a solution of 0.1 M borate buffer pH 12 show linear dynamic range from 0 to 100 ppm (detection limits of 0.906 ppm ; $R^2 = 0.993$) The amperometric detection of paraoxon in a solution of 0.1 M borate buffer, pH 12, by applying a potential of -0.875 V (Vs Ag/AgCl) at the working electrode, flow rate 1.5 mL/min, sample volume 50 μ L show linear dynamic range from 0 to 50 ppm (detection limits of 1.106 ppm ; $R^2 = 0.999$). The sensors showed an immediate response to paraoxon.

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้ดี ด้วยคำแนะนำ คำปรึกษา และแนวทางในการแก้ไขปัญหาคือในช่วงการทำวิทยานิพนธ์ตลอดมาจาก รศ.ดร.สุวรรณ ไชยสิทธิ์ ซึ่งเป็นอาจารย์ผู้ควบคุมวิทยานิพนธ์

ขอขอบคุณ รศ.อรุณี กงศักดิ์ ไพศาล ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ดร.วิบูลย์ ประดิษฐ์เวียงคำ และ รศ.ดร.พรพิมล ม่วงไทย กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาสละเวลาอันมีค่ายิ่งในการเป็นกรรมการสอบวิทยานิพนธ์พร้อมทั้งให้ข้อคิดเห็นและข้อเสนอแนะ ตลอดจนช่วยตรวจรายละเอียดต่าง ๆ ในวิทยานิพนธ์ฉบับนี้

ขอขอบคุณ ผศ.ดร.เผชิญชัย ไชยสิทธิ์ ที่ให้ความอนุเคราะห์ผู้วิจัยในการใช้ห้องพักของอาจารย์ ตลอดระยะเวลาการทำวิจัย

ขอขอบคุณ ดร.วเรศ วีระสัย และ ดร.ธานี นแดงวรัมย์ ที่สอนและให้คำแนะนำเกี่ยวกับการสร้างข้อไฟฟ้าสกรีน-พรีนท์ และภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังที่ได้ให้ความอนุเคราะห์สารเคมี เครื่องมือ และสถานที่สำหรับการวิจัยในครั้งนี้

ขอขอบคุณภรรยาของข้าพเจ้า คุณลักษณะ ทรีเพชร ที่เป็นเสมือนคู่คิดและเป็นกำลังใจที่ดีเสมอมา

ขอขอบคุณ คุณสุภลักษณ์ ชนะงาม และ คุณวีระชน ภูหินกอง ที่ช่วยพิมพ์วิทยานิพนธ์ฉบับนี้

ท้ายนี้ข้าพเจ้าขอกราบขอบพระคุณ คุณพ่อ คุณแม่และบุคคลในครอบครัว ที่ให้ความรัก ความเข้าใจ และให้กำลังใจผู้วิจัยตลอดมา และขอบคุณเจ้าหน้าที่ ตลอดจนเพื่อนร่วมงานที่มหาวิทยาลัยราชภัฏสวนดุสิตที่ให้ความช่วยเหลือตลอดการทำงาน

ชาญชัย ทรีเพชร

สารบัญ

บทคัดย่อภาษาไทย	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	II
สารบัญ	III
สารบัญตาราง	IV
สารบัญรูป	V
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา	1
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย	2
1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย	2
1.4 ผลสำเร็จของการวิจัยที่คาดว่าจะได้รับ	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	4
2.1 สารประกอบออร์กาโนฟอสเฟต (Organophosphate Compound)	4
2.2 คาร์บอนนาโนทิวบ์ (Carbon nanotubes; CNTs)	7
2.3 หลักการทางเคมีไฟฟ้าโดยทั่วไป	21
2.4 เทคนิควิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemical Methodologies)	25
2.5 หลักการของโพลินิเจอร์ชันอะนาไลซิส (FIA)	34
2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	62
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย	64
3.1 เครื่องมือ อุปกรณ์และสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง	64
3.2 การจัดตั้งอุปกรณ์การวิจัย.....	66
3.3 วิธีการทดลอง.....	67
บทที่ 4 ผลการวิจัยและการอภิปรายผล	76
4.1 ผลการการสร้างขั้วไฟฟ้าสกรีน-พริ้นท์	76
4.2 ผลการคัดแปรผิวหน้าขั้วไฟฟ้าสกรีน-พริ้นท์ด้วยมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์.....	81

สารบัญ (ต่อ)

บทที่ 5 สรุปงานวิจัยและข้อเสนอแนะ	104
5.1 สรุปงานวิจัย.....	104
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	104
เอกสารอ้างอิง.....	105
ภาคผนวก.....	109
ภาคผนวก ก.....	109
ภาคผนวก ข.....	111

สารบัญตาราง

ตารางที่ 2.1	แสดงลักษณะโครงสร้างต่าง ๆ ของ $^{12}_6\text{C}$	8
ตารางที่ 2.2	แสดงคุณสมบัติที่วัดได้จากการทดลองและจากการคำนวณทางทฤษฎีของ คาร์บอนนาโนทิวบ์	12
ตารางที่ 2.3	สรุปคุณลักษณะของการสังเคราะห์ที่อ่อนานาโนคาร์บอน.....	18
ตารางที่ 2.4	สรุปเทคนิคการทำให้ CNTs บริสุทธิ์.....	19
ตารางที่ 2.5	พารามิเตอร์ต่าง ๆ ที่ใช้ในระบบ FIA.....	40
ตารางที่ 2.6	ผลของปริมาตรการฉีดสารตัวอย่างที่มีต่อค่าสัมประสิทธิ์การกระจาย.....	45
ตารางที่ 2.7	การใช้งานของท่อที่ทำจากวัสดุต่าง ๆ	54
ตารางที่ 3.1	แบบเลขอร์ของขั้วไฟฟ้าสกรีน-พรีนต์.....	70
ตารางที่ 4.1	ค่าความต้านทานไฟฟ้าและพื้นที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้า สกรีน-พรีนต์ เทียบกับขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอน.....	77
ตารางที่ 4.2	แสดงศักย์ไฟฟ้าและความไวในการวิเคราะห์ของขั้วไฟฟ้า สกรีน-พรีนต์ ทั้ง 4 แบบ...	80
ตารางที่ 4.3	ค่ากระแสของปฏิกิริยารีดักชันของพาราออกซอน เมื่อใช้อัตราการไหลของกระแส ตัวพา 0.1 M บอเรตบัฟเฟอร์ pH 12 แตกต่างกัน.....	98
ตารางที่ 4.4	ลักษณะของการวิเคราะห์สารละลายมาตรฐานพาราออกซอน โดยใช้อัตราการไหล ของกระแสตัวพาต่าง ๆ กัน	99

สารบัญรูป

รูปที่ 2.1	สูตรโครงสร้างทั่วไปของสารกำจัดแมลงกลุ่มออร์แกโนฟอสเฟต.....	4
รูปที่ 2.2	โครงสร้างของพาราออกซอน.....	5
รูปที่ 2.3	แสดงโครงสร้างของ Fullerenes	7
รูปที่ 2.4	SWCNTs ที่มีลักษณะการเชื่อมต่อแบบต่างๆ.....	10
รูปที่ 2.5	แสดงความหนาแน่นอิเล็กทรอนิกส์ของ MWCNTs ที่มีโครงสร้างแบบ armchair และ zigzag.....	11
รูปที่ 2.6	แสดงกระบวนการเกิดเป็นท่อนาโนคาร์บอนที่เป็นไปได้.....	13
รูปที่ 2.7	แสดงการจัดอุปกรณ์การสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน โดยเทคนิค arc discharge.....	14
รูปที่ 2.8	แสดงการจัดตำแหน่งขั้วในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน โดยเทคนิค arc discharge.....	14
รูปที่ 2.9	แสดงการจัดอุปกรณ์การสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน โดยเทคนิค arc discharge ในระบบที่เป็นไนโตรเจนเหลว.....	15
รูปที่ 2.10	แสดงการจัดอุปกรณ์การสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน โดยเทคนิค arc discharge ในระบบที่เป็นน้ำ.....	15
รูปที่ 2.11	แสดงการจัดอุปกรณ์การสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน โดยเทคนิค arc discharge ในระบบที่เป็นน้ำ.....	16
รูปที่ 2.12	แสดงการจัดอุปกรณ์การสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน โดยเทคนิค Laser ablation	16
รูปที่ 2.13	แสดงการจัดอุปกรณ์การสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน.....	17
รูปที่ 2.14	การเคลื่อนที่ของไอออนแบบไมเกรชัน	22
รูปที่ 2.15	การนำพามวลจากชั้นสารละลายไปยังผิวหน้าอิเล็กโทรดด้วยการแพร่	23
รูปที่ 2.16	การนำพามวลจากชั้นสารละลายไปยังผิวหน้าขั้วไฟฟ้าด้วยการพา	23
รูปที่ 2.17	รูปแบบแสดงกระบวนการที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า.....	24
รูปที่ 2.18	แผนผังการจัดอุปกรณ์ใน voltammetry.....	26
รูปที่ 2.19	แสดงภาพรวมของการใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี	28
รูปที่ 2.20	ไซคลิกโวลแทม โมแกรมในเทคนิค cyclic voltammetry (CV).....	28

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่ 2.21	แสดงลักษณะการตรวจวัดโดยใช้เทคนิคแอมเพอโรเมทรี แบบ thin-layer flow cell ...	31
รูปที่ 2.22	Amperometric detection ใน thin-layer flow cell	32
รูปที่ 2.23	แสดงลักษณะการตรวจวัดโดยใช้เทคนิคแอมเพอโรเมทรี แบบ wall-jet flow cell	33
รูปที่ 2.24	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับเวลาที่ได้จากเทคนิคแอมเพอโรเมทรี แบบโพลินเจกชัน	33
รูปที่ 2.25	ผลการค้นคว้าวิจัยที่ใช้ในการพัฒนาไปสู่เทคนิคโพลินเจกชันอะนาไลซิส	36
รูปที่ 2.26	การเปลี่ยนแปลงสัญญาณของความเข้มข้นของ sample zone ในกระแสตัวพา ที่กำลังไหลเป็นฟังก์ชันของเวลาและรูปร่างของสัญญาณจากการวิเคราะห์ที่ได้ แต่ละแบบ	38
รูปที่ 2.27	ระบบพื้นฐานของ FIA และตัวอย่างสัญลักษณ์ของ FIA	39
รูปที่ 2.28	ตัวอย่าง FIA manifold แบบต่าง ๆ แบบที่ II, III, IV สามารถใช้กับ ตัวทำละลายที่เป็นสารอินทรีย์ได้	41
รูปที่ 2.29	รูปแบบการไหลของของเหลวภายในท่อ	41
รูปที่ 2.30	การกระจายตัวของตัวอย่างเมื่อเกิดการไหลภายในท่อและลักษณะสัญญาณที่ได้	42
รูปที่ 2.31	การกระจายตัวของ Sample zone และสัญญาณที่ได้จากเครื่องบันทึกสัญญาณ	43
รูปที่ 2.32	ผลของปริมาตรการฉีดสารตัวอย่างที่มีต่อค่าสัมประสิทธิ์การกระจาย	44
รูปที่ 2.33	ลักษณะสัญญาณที่ได้จากระบบ FIA เมื่อใช้ท่อผสมที่มีความยาวแตกต่างกัน แต่มีขนาด เส้นผ่านศูนย์กลางภายในและอัตราการไหลเท่ากัน	45
รูปที่ 2.34	รูปแบบการไหลของของเหลวในท่อที่พันรอบแกนที่เป็นวงกลม	46
รูปที่ 2.35	รูปแบบการไหลของของเหลวในท่อที่เป็นรูปตัว Z	46
รูปที่ 2.36	ลักษณะสัญญาณที่ได้เมื่อใช้อัตราการไหลแตกต่างกัน	48
รูปที่ 2.37	แสดงการจัดวางอุปกรณ์พื้นฐานของการวิเคราะห์ด้วยระบบ FIA	48
รูปที่ 2.38	แสดงส่วนประกอบต่างๆ ของระบบ FIA	49
รูปที่ 2.39	HPLC pump รุ่น LC-9A ของบริษัท SHIMADZU	50
รูปที่ 2.40	แสดงเพอร์ริสตาลดิกปีปป์	51
รูปที่ 2.41	แสดงขวดแรงดันอากาศเพื่อใช้ในการขับเคลื่อนสารละลายที่เป็นตัวทำละลายอินทรีย์	51
รูปที่ 2.42	ส่วนฉีดสารตัวอย่างของระบบ FIA แบบต่าง ๆ	53
รูปที่ 2.43	ตัวเชื่อมชนิดต่าง ๆ	55

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่ 2.44	แสดงการต่อระหว่างท่อของปั๊มกับท่อของระบบ FIA.....	56
รูปที่ 2.45	ชนิดของท่อผสม.....	57
รูปที่ 2.46	ท่อผสมที่มีโซ่หมุกบรรจุภายใน.....	57
รูปที่ 2.47	แสดงชุดทำปฏิกิริยาแบบลูกโซ่.....	58
รูปที่ 2.48	แบบของ flow through cell ที่สามารถสร้างได้จาก Perspex plastic.....	59
รูปที่ 2.49	(a) โพลีเซลล์รูปตัว Z (b) โพลีเซลล์รูปตัว U	60
รูปที่ 2.50	ระบบตรวจวัดที่เป็นขั้วเลือกเฉพาะ ไอออนของระบบ FIA	60
รูปที่ 2.51	การติดตั้งตัวตรวจวัดเพื่อวัดคุณสมบัติการเรืองแสงของสารในระบบ FIA.....	60
รูปที่ 2.52	รูปแบบทางเดินของแสงในระบบ FIAที่มีการตรวจวัดสมบัติเชิงแสงของสารตัวอย่าง..	61
รูปที่ 2.53	สัญญาณลักษณะต่าง ๆ และการวัดสัญญาณที่ใช้ในการวัดด้วยระบบ FIA	61
รูปที่ 3.1	แสดง FIA manifold	68
รูปที่ 3.2	แสดงแผนภาพขั้นตอนการสกรีนขั้วไฟฟ้าสกรีน-พรีนท์ ทั้ง 4 แบบ.....	69
รูปที่ 3.3	แสดงส่วนประกอบของ Wall-jet flow through cell.....	71
รูปที่ 4.1	ภาพขั้วไฟฟ้าสกรีน-พรีนท์ ทั้ง 4 แบบ ที่สร้างขึ้น.....	76
รูปที่ 4.2	ภาพส่วนประกอบโดยละเอียดและขนาดของขั้วไฟฟ้าสกรีน-พรีนท์ ทั้ง 4 แบบที่ 1.....	76
รูปที่ 4.3	ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ (a) 0 mM (b) 10 mM (c) 20 mM (d) 30 mM ของสารละลาย $K_3Fe(CN)_6$ ใน 0.1 M KCl ของขั้วไฟฟ้า สกรีน-พรีนท์ แบบที่ 1 ที่อัตราการสแกน 100 mVs^{-1}	78
รูปที่ 4.4	ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ (a) 0 mM (b) 10 mM (c) 20 mM (d) 30 mM ของสารละลาย $K_3Fe(CN)_6$ ใน 0.1 M KCl ของขั้วไฟฟ้า สกรีน-พรีนท์ แบบที่ 2 ที่อัตราการสแกน 100 mVs^{-1}	78
รูปที่ 4.5	ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ (a) 0 mM (b) 10 mM (c) 20 mM (d) 30 mM ของสารละลาย $K_3Fe(CN)_6$ ใน 0.1 M KCl ของขั้วไฟฟ้า สกรีน-พรีนท์ แบบที่ 3 ที่อัตราการสแกน 100 mVs^{-1}	79
รูปที่ 4.6	ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ (a) 0 mM (b) 10 mM (c) 20 mM (d) 30 mM ของสารละลาย $K_3Fe(CN)_6$ ใน 0.1 M KCl ของขั้วไฟฟ้า สกรีน-พรีนท์ แบบที่ 4 ที่อัตราการสแกน 100 mVs^{-1}	79
รูปที่ 4.7	Wall-jet flow through cell ที่สร้างขึ้นจากแผ่นอะคลิลิก.....	81

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่ 4.8	แสดงการกระจายตัวของ MWNTs ใน (DMF1) 1 mg MWNTs/mL DMF (DMF2) 2 mg MWNTs/mL DMF และ (DMF3) 4 mg MWNTs/mL DMF ที่เตรียมขึ้นใหม่	82
รูปที่ 4.9	แสดงการกระจายตัวของ MWNTs ใน (DMF4) 1 mg MWNTs/mL DMF (DMF5) 2 mg MWNTs/mL DMF และ (DMF6) 4 mg MWNTs/mL DMF หลังจากตั้งทิ้งไว้ 30 นาที.....	82
รูปที่ 4.10	แสดงการกระจายตัวของ MWNTs ใน (Naf1) 1 mg MWNTs/mL 1% Nafion (Naf2) 2 mg MWNTs/mL 1% Nafion และ (Naf3) 4 mg MWNTs/mL 1% Nafion ที่เตรียมขึ้นใหม่.....	83
รูปที่ 4.11	แสดงการกระจายตัวของ MWNTs ใน (Naf1) 1 mg MWNTs/mL 1% Nafion (Naf2) 2 mg MWNTs/mL 1% Nafion และ (Naf3) 4 mg MWNTs/mL 1% Nafion หลังจากตั้งทิ้งไว้ 30 นาที	83
รูปที่ 4.12	ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของพาราออกซอน 25 ppm ในสารละลายบัฟเฟอร์ต่างๆ ได้แก่ (.....) อะซีเตตบัฟเฟอร์ pH 6 (— · —) 0.1 M HCl (——) ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ pH 12 (— · ·) บอเรตบัฟเฟอร์ pH 12 (— — —) 0.1 M NaOH ด้วยขั้ว SPCE ₁ สแกนศักย์ไฟฟ้าในช่วง -1.20 V ถึง +1.0 V (เทียบกับขั้วอ้างอิง Ag/AgCl) อัตราการสแกน 10 mV/s.....	85
รูปที่ 4.13	ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของพาราออกซอน 25 ppm ใน 0.1 M บอเรตบัฟเฟอร์ pH 12.....	85
รูปที่ 4.14	กลไกการเกิดปฏิกิริยารีดักชันที่ขั้วไฟฟ้า SPCE ₁ ของ พาราออกซอน ในสารละลายบอเรตบัฟเฟอร์ pH 12.....	86
รูปที่ 4.15	ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของพาราออกซอนเข้มข้น 5 ppm ในสารละลายบอเรตบัฟเฟอร์ pH 2-7 ด้วยขั้ว SPCE ₁ สแกนศักย์ไฟฟ้าในช่วง -1.20 V ถึง +1.20 V (เทียบกับขั้วอ้างอิง Ag/AgCl) อัตราการสแกน 10 mV/s.....	87
รูปที่ 4.16	ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของพาราออกซอนเข้มข้น 5 ppm ในสารละลายบอเรตบัฟเฟอร์ pH 7-12 ด้วยขั้ว SPCE ₁ สแกนศักย์ไฟฟ้าในช่วง -1.20 V ถึง +1.20 V (เทียบกับขั้วอ้างอิง Ag/AgCl) อัตราการสแกน 10 mV/s.....	87
รูปที่ 4.17	ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของพาราออกซอนเข้มข้น 5 ppm ในสารละลายบอเรตบัฟเฟอร์ pH 12 ด้วย (a —) SPCE ₁ (b —) ขั้ว SPCE ₁ /MWNT ₅ /DMF และขั้ว (c —) SPCE ₁ /MWNT ₅ / 1% Nafion สแกนศักย์ไฟฟ้าในช่วง -1.20 V ถึง +1.00 V (เทียบกับขั้วอ้างอิง Ag/AgCl) อัตราการสแกน 10 mV/s.....	88

สารบัญรูป (ต่อ)

- รูปที่ 4.18 ไชคลิกโวลแทมโมแกรมของพาราออกซอนเข้มข้น 5 ppm ในสารละลายบอเรตบัฟเฟอร์ pH 12 ด้วยขั้ว SPCE₁ / MWNT₅ / DMF ที่ความเข้มข้นของสารแขวนลอยมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวส์เท่ากับ (a —) 1 (b —) 2 (c —) 4 mg/mL ปริมาตร 4 ไมโครลิตร และ (d —) bare SPCE₁ สแกนศักย์ไฟฟ้าในช่วง -1.20 V ถึง +1.00 V (เทียบกับขั้วอ้างอิง Ag/AgCl) อัตราการสแกน 10 mV/s..... 90
- รูปที่ 4.19 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพีคกระแสที่ตำแหน่งศักย์ไฟฟ้าต่าง ๆ ของพาราออกซอนที่ความเข้มข้น 5 ppm ในสารละลายบอเรตบัฟเฟอร์ pH ด้วยขั้ว SPCE₁/MWNT₅/DMF ที่ความเข้มข้นของสารแขวนลอยมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวส์เท่ากับ 0 1 2 และ 4 mg/mL ปริมาตร 4 ไมโครลิตร..... 90
- รูปที่ 4.20 ไชคลิกโวลแทมโมแกรมของพาราออกซอนเข้มข้น 25 ppm ในสารละลายบอเรตบัฟเฟอร์ pH 12 ด้วยขั้ว SPCE₁ สแกนศักย์ไฟฟ้าในช่วง -1.20 V ถึง +1.20 V (เทียบกับขั้วอ้างอิง Ag/AgCl) อัตราการสแกน (a-o) 1 5 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100 120 150 และ 200 mV/s..... 91
- รูปที่ 4.21 ไชคลิกโวลแทมโมแกรมของพาราออกซอนเข้มข้น 5 ppm ในสารละลายบอเรตบัฟเฟอร์ pH 12 ด้วยขั้ว SPCE₁/MWNT₅/DMF ที่เข้มข้น 1 mg/ml ปริมาตร 4 ไมโครลิตร สแกนศักย์ไฟฟ้าในช่วง -1.20 V ถึง +1.20 V (เทียบกับขั้วอ้างอิง Ag/AgCl) อัตราการสแกน 1 5 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100 120 150 และ 200 mV/s..... 92
- รูปที่ 4.22 กราฟแสดงความสัมพันธ์ ระหว่างรากที่สองของอัตราการสแกนกระแสไฟฟ้าที่ตำแหน่งศักย์ไฟฟ้าต่างๆ ของพาราออกซอนเข้มข้น 25 ppm ในสารละลายบอเรตบัฟเฟอร์ pH 12 ด้วยขั้ว SPCE₁ และ SPCE₁/MWNT/DMF..... 92
- รูปที่ 4.23 กราฟแสดงความสัมพันธ์ ระหว่างค่าลอกกาติ้มของอัตราการสแกนกับค่าลอกกาติ้มของกระแสไฟฟ้าที่ตำแหน่งศักย์ไฟฟ้าของพาราออกซอนเข้มข้น 5 ppm ในสารละลายบอเรตบัฟเฟอร์ pH 12 ด้วยขั้ว SPCE₁ และ SPCE₁/MWNT/DMF..... 93
- รูปที่ 4.24 โวลแทมโมแกรมของพาราออกซอนที่ความเข้มข้น (a) 1 (b) 5 (c) 10 (d) 20 (e) 50 (f) 100 (g) 200 และ (h) 500 ppm ในสารละลายบอเรตบัฟเฟอร์ pH 12 ด้วยขั้ว SPCE₁/MWNTs/DMF สแกนศักย์ไฟฟ้าในช่วง +1.0 V ถึง -1.2 V (เทียบกับขั้วอ้างอิง Ag/AgCl) อัตราการสแกน 10 mV/s และ pulse amplitude 25 mV..... 96

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่ 4.25	กราฟแสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของพาราออกซอน กับกระแสไฟฟ้าของพาราออกซอนในสารละลายบอเรตบัฟเฟอร์ pH 12 ทำการตรวจวัดด้วยเทคนิคคิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมทรี จากการสแกนศักย์ไฟฟ้าในช่วง +1.0 V ถึง -1.2 V (เทียบกับขั้วอ้างอิง Ag/AgCl) อัตราการสแกน 10 mV/s ในระบบเบทซ์	97
รูปที่ 4.26	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของพาราออกซอนในช่วงความเข้มข้นที่ให้สัญญาณเป็นเส้นตรง กับกระแสไฟฟ้าของพาราออกซอนในสารละลายบอเรตบัฟเฟอร์ pH 12 ทำการตรวจวัดด้วยเทคนิคคิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมทรี จากการสแกนศักย์ไฟฟ้าในช่วง +1.0 V ถึง -1.2 V (เทียบกับขั้วอ้างอิง Ag/AgCl) อัตราการสแกน 10 mV/s	99
รูปที่ 4.27	กราฟแสดงค่ากระแสของปฏิกิริยารีดักชันของพาราออกซอน เมื่อใช้อัตราการไหลของกระแสตัวพาต่าง ๆ กัน.....	99
รูปที่ 4.28	ความสัมพันธ์ระหว่างความชัน กับ อัตราการไหลของกระแสตัวพา (mL / min)	100
รูปที่ 4.29	ลักษณะสัญญาณแอมเพอโรแกรมจากการฉีดพาราออกซอน 25 ppm ปริมาตร 50 μ L ในกระแสตัวพา 0.1 M บอเรตบัฟเฟอร์ pH 12 ที่อัตราการไหล (a) 0.5 (b) 1.0 (c) 1.5 และ (d) 2 mL / min.....	101
รูปที่ 4.30	เอฟไอเอแกรมของพาราออกซอนที่ความเข้มข้น (a) 1 (b) 5 (c) 10 (d) 20 (e) 50 (f) 100 และ (g) 200 ppm ในสารละลายบอเรตบัฟเฟอร์ pH 12 ด้วยขั้ว SPCE ₁ /MWNTs/DMF	102
รูปที่ 4.31	กราฟแสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นต่างๆ กับกระแสไฟฟ้าของพาราออกซอนในสารละลายบอเรตบัฟเฟอร์ pH 12 ด้วยขั้ว SPCE ₁ /MWNTs/DMF....	103
รูปที่ 4.32	กราฟแสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นกับกระแสไฟฟ้าของพาราออกซอนในสารละลายบอเรตบัฟเฟอร์ pH 12 ด้วยขั้ว SPCE ₁ /MWNTs/DMF....	103

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ยาปราบศัตรูพืช ถือได้ว่าเป็นมีความสำคัญมากในประเทศกสิกรรม เนื่องจากช่วยเพิ่มผลผลิตทางการเกษตรได้เป็นอย่างดี ดังนั้นจึงมีการใช้ยาปราบศัตรูพืชในประเทศดังกล่าวค่อนข้างสูง ประเทศไทยเป็นประเทศหนึ่งที่ประชากรส่วนใหญ่ยึดอาชีพกสิกรรมเป็นอาชีพหลัก จึงมีการใช้ยาปราบศัตรูพืชในปริมาณสูงเช่นกัน

ยาปราบศัตรูพืชที่มีการใช้อย่างแพร่หลายในการเกษตร คือ กลุ่มออร์กาโนฟอสเฟต (organophosphate) และคาร์บาเมต (carbamate) เนื่องจากมีคุณสมบัติที่เป็นพิษสูงและสลายตัวในธรรมชาติได้รวดเร็วเมื่อเทียบกับกลุ่มออร์กาโนคลอรีน (organochlorine) ซึ่งยาปราบศัตรูพืชกลุ่มออร์กาโนฟอสเฟตนี้มีความเป็นพิษสูง ถูกดูดซึมเข้าสู่ร่างกายมนุษย์จากการสัมผัสโดยตรง โดยปนเปื้อนมากับอากาศ อาหารและน้ำ [1] เมื่อเข้าสู่ร่างกายจะเข้าไปสะสมในเนื้อเยื่อ เมื่อสะสมจนมีความเข้มข้นสูงถึงระดับหนึ่ง จะไปยับยั้งการทำงานของเอนไซม์อะเซทิลโคลีนเอสเตอเรส ทำให้เกิดอาการเจ็บป่วย และก่อให้เกิดปัญหาด้านพิษวิทยาขึ้น [2] นอกจากนี้มีผลกระทบต่อระบบนิเวศน์และสภาวะแวดล้อมด้วยเช่นกัน

เนื่องจากพบว่ามีสารสะสมหรือตกค้างของสารพิษชนิดดังกล่าวในสิ่งแวดล้อม จึงมีการคิดค้นพัฒนาวิธีการตรวจวัดปริมาณยาปราบศัตรูพืชกลุ่มออร์กาโนฟอสเฟตที่ตกค้างตามแหล่งต่าง ๆ วิธีที่ใช้ตรวจวัดยาปราบศัตรูพืชกลุ่มนี้ในปัจจุบันมักใช้วิธีทางเคมี เช่น การวิเคราะห์โดยวิธีสเปกโตรโฟโตเมตริก (spectrophotometric) แก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโตรเมทรี (gas chromatography-mass spectrometry; GC-MS) โครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง (high performance liquid chromatography; HPLC) โครมาโทกราฟีแบบชั้นบาง (thin layer chromatography) และ โซลิด-เฟสเอ็กซ์แทรกชัน-ลิควิด โครมาโทกราฟี-อิเล็กโตรสเปย์-แมสสเปกโตรเมทรี (solid-phase extraction-liquid chromatography-electrospray-mass spectrometry; SPE-LC-ESI-MS) [3-10] วิธีการเหล่านี้ต้องมีการเตรียมตัวอย่าง (pretreatment) ก่อนนำไปวิเคราะห์ ทำให้สูญเสียเวลาและค่าใช้จ่าย นอกจากนี้เครื่องมือโดยเฉพาะ GC และ HPLC มีราคาแพงทำให้ค่าใช้จ่ายในการวิเคราะห์สูง การใช้งานค่อนข้างซับซ้อนและต้องการผู้ชำนาญงานโดยเฉพาะ เพื่อหลีกเลี่ยงข้อจำกัดเหล่านี้ จึงมีการพัฒนาวิธีการตรวจวัดที่อาศัยกระบวนการทางเคมีไฟฟ้า ซึ่งมีความเที่ยงตรง รวดเร็ว และสามารถวัดซ้ำได้

จากการศึกษาสมบัติของยาปราบศัตรูพืชกลุ่มออร์กาโนฟอสเฟตเบื้องต้นพบว่า ยาปราบศัตรูพืชกลุ่มออร์กาโนฟอสเฟตสามารถเกิดปฏิกิริยา electrochemical oxidation ได้แต่กระแสที่

ตรวจวัดทางเคมีไฟฟ้ามีค่าน้อย [11] ดังนั้นจึงจำเป็นต้องพัฒนาตัวตรวจวัด เพื่อเพิ่มความไว (sensitivity) ในการตรวจวัด จากการศึกษางานวิจัยที่ผ่านมายังพบอีกว่าคาร์บอนนาโนทิวบ์มีคุณสมบัติในการส่งผ่านอิเล็กตรอนได้ดี สามารถนำมาปรับปรุงผิวหน้าขั้วสำหรับการวิเคราะห์ ปริมาณสารต่างๆ โดยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้าได้อย่างกว้างขวาง

ดังนั้นในการวิจัยนี้จึงมีความเป็นไปได้ที่จะพัฒนาวิธีการวิเคราะห์ยาปราบศัตรูพืชกลุ่ม ออร์กาโนฟอสเฟตด้วยวิธีทางเคมีไฟฟ้า โดยดัดแปรผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าสกรีน-พริ้นท์ด้วยคาร์บอน นาโนทิวบ์ ออกแบบและสร้างโพลีเมอร์เซลล์สำหรับการวิเคราะห์ในระบบต่อเนื่อง โดยสามารถ นำไปใช้ในการวิเคราะห์ปริมาณยาปราบศัตรูพืชกลุ่มออร์กาโนฟอสเฟตได้

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

1.2.1 ศึกษาการสร้างขั้วไฟฟ้าสกรีน-พริ้นท์ที่ดัดแปรผิวหน้าด้วยคาร์บอนนาโนทิวบ์ และ โพลีเมอร์เซลล์เป็นอุปกรณ์ตรวจวัดในเทคนิคโพลีเมอร์เซลล์อะนาลิซิส

1.2.2 เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมในการตรวจวัดยาปราบศัตรูพืชกลุ่มออร์กาโนฟอสเฟตด้วย เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าสกรีน-พริ้นท์ที่ดัดแปรผิวหน้าด้วยคาร์บอนนาโนทิวบ์

1.2.3 เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมในการตรวจวัดยาปราบศัตรูพืชกลุ่มออร์กาโนฟอสเฟตด้วย เทคนิคโพลีเมอร์เซลล์อะนาลิซิส

1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย

1.3.1 ออกแบบและสร้างขั้วไฟฟ้าสกรีน-พริ้นท์และเลือกแบบของขั้วไฟฟ้าสกรีน-พริ้นท์ที่ดีที่สุด โดยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี

1.3.2 ออกแบบและสร้างโพลีเมอร์เซลล์สำหรับการวิเคราะห์ยาปราบศัตรูพืชกลุ่มออร์กาโน ฟอสเฟตในระบบต่อเนื่อง

1.3.3 ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการดัดแปรขั้วไฟฟ้าสกรีน-พริ้นท์ ด้วยมัลติวอลล์คาร์บอน นาโนทิวบ์ ได้แก่ ชนิดของตัวทำละลายในการเตรียมสารแขวนลอย และความเข้มข้นของสาร แขวนลอยมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์

1.3.4 ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการตรวจวัดยาปราบศัตรูพืชกลุ่มออร์กาโนฟอสเฟตใน ระบบแบบทซ์ ได้แก่ ชนิดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ pH ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ อัตราการ สแกน ช่วงความเป็นเส้นตรง สภาพไว และขีดจำกัดในการตรวจวัด

1.3.5 ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการตรวจวัดยาปราบศัตรูพืชกลุ่มออร์กาโนฟอสเฟตใน ระบบต่อเนื่อง ได้แก่ อัตราการไหลของกระแสตัวพา ปริมาตรในการฉีดสารตัวอย่าง ช่วงความเป็น เส้นตรง สภาพไว และขีดจำกัดในการตรวจวัด

1.4 ผลสำเร็จของการวิจัยที่คาดว่าจะได้รับ

1.4.1 สามารถใช้ขั้วไฟฟ้าที่ดัดแปรด้วยคาร์บอนนาโนทิวบ์เป็นตัวตรวจวัดในระบบต่อเนื่องสำหรับวิเคราะห์สารกำจัดแมลงกลุ่มออร์กาโนฟอสเฟตได้

1.4.2 สามารถพัฒนาอุปกรณ์ตรวจวัดและพัฒนาเทคนิคการวิเคราะห์สารกำจัดแมลงกลุ่มออร์กาโนฟอสเฟตในระบบต่อเนื่องแทนวิธีการแบบเดิมที่ต้องใช้เครื่องมือราคาแพงและบุคลากรที่มีความชำนาญในการวิเคราะห์เฉพาะด้าน

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

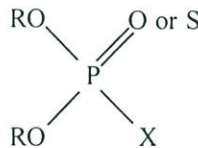
2.1 สารประกอบออร์กาโนฟอสเฟต (Organophosphate Compound)

สารกำจัดแมลงกลุ่มออร์กาโนฟอสเฟตเป็นสารกำจัดแมลงที่นิยมใช้กันมากที่สุด เนื่องจากมีคุณสมบัติที่เป็นพิษสูงและสลายตัวในธรรมชาติได้รวดเร็ว เมื่อเทียบกับกลุ่มออร์กาโนคลอรีน ที่ใช้เวลาในการสลายตัวนานนับปี

สารประกอบออร์กาโนฟอสเฟตได้ถูกสังเคราะห์ครั้งแรกเมื่อต้นปี ค.ศ. 1800 เมื่อ Lassaigne ทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ด้วยกรดฟอสฟอริก หลังจากนั้นในปี ค.ศ. 1934 Lange ชาวเบลจิก และ Schrader นักเคมีของบริษัท Bayer AG ประเทศเยอรมนี ค้นพบว่าสารประกอบออร์กาโนฟอสเฟตสามารถใช้เป็นยาฆ่าแมลงได้ และได้ถูกทหารเยอรมันนำมาพัฒนาเป็น Tabun Sarin และ Soman ซึ่งใช้แทนสารอาร์เซนอลในสงครามเคมี

2.1.1 โครงสร้างของสารกำจัดแมลงกลุ่มออร์กาโนฟอสเฟต [12]

สารกำจัดแมลงและกลุ่มออร์กาโนฟอสเฟต ได้แก่ สารอินทรีย์ที่มีฟอสฟอรัสเป็นองค์ประกอบสำคัญ โดยมีสูตรโครงสร้างทั่วไป ดังนี้



รูปที่ 2.1 สูตรโครงสร้างทั่วไปของสารกำจัดแมลงกลุ่มออร์กาโนฟอสเฟต

R คือ หมู่เมทิล (methyl) หรือหมู่เอทิล (ethyl)

X คือ สารประกอบเชิงซ้อนประเภทอะลิฟาติก (aliphatic) โฮโมไซคลิก (homocyclic) หรือเฮเทอโรไซคลิก (heterocyclic)

หมู่ X จัดได้ว่าเป็นหมู่หลุดออกง่าย (leaving group) ในบางครั้งหมู่นี้คืออะตอมของคาร์บอนเชื่อมต่อเข้าโดยตรงกับอะตอมของฟอสฟอรัส บางครั้งจะเชื่อมต่อโดยเกิดพันธะเอสเทอร์ (ester linkage) หรือพันธะไทโอเอสเทอร์ (thioester linkage) ได้แก่ P-O-X หรือ P-S-X

ระบบการเรียกชื่อสารกำจัดแมลงและกลุ่มออร์กาโนฟอสเฟต จะขึ้นอยู่กับหมู่ที่เกาะติดกับอะตอมของฟอสฟอรัส เช่น

- ก. ออกซิเจน 4 อะตอม จัดเรียงตัวอยู่รอบๆ อะตอมของฟอสฟอรัส เรียกว่า ฟอสเฟต
- ข. ออกซิเจน 3 อะตอม และซัลเฟอร์ 1 อะตอม จัดเรียงตัวอยู่รอบๆ อะตอมของฟอสฟอรัส เรียกว่า ไทโอฟอสเฟต (thiophosphates)
- ค. ออกซิเจน 2 อะตอม และซัลเฟอร์ 2 อะตอม จัดเรียงตัวอยู่รอบๆ อะตอมของฟอสฟอรัส เรียกว่า ไดไทโอฟอสเฟต (dithiophosphates)
- ง. ซัลเฟอร์อยู่ที่พันธะคู่ เรียกว่า ไทออนฟอสเฟต (thiophosphates)
- จ. หมู่หลุดออกจากง่ายของอะตอมของคาร์บอนเป็นหมู่ X เรียกว่า ฟอสโฟเนต (phosphonates)

2.1.2 พาราออกซอน (paraoxon) [13]

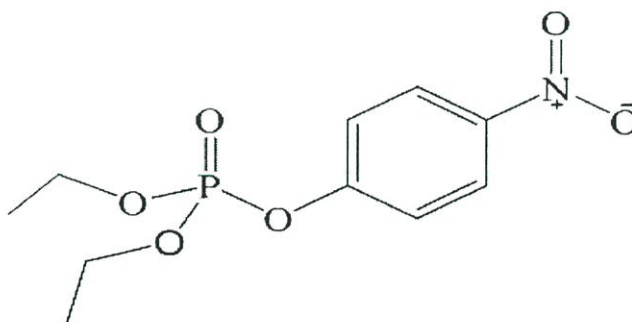
ชื่อเรียกอื่นๆ : *O,O*-diethyl-*O-p*-nitrophenylphosphoric acid, diethyl-*p*-nitrophenyl phosphate; diethyl paraoxon; phosphoric acid diethyl 4-nitrophenyl ester

สูตร โครงสร้าง : $C_{10}H_{14}NO_6P$

มวลโมเลกุล : 275.2

จุดเดือด : 126 °ซ

จุดหลอมเหลว : 54-55 °ซ



รูปที่ 2.2 โครงสร้างของพาราออกซอน

2.1.3 ความเป็นพิษของสารกำจัดแมลงกลุ่มออร์กาโนฟอสเฟต

สารกำจัดแมลงและกลุ่มออร์กาโนฟอสเฟตนิยมใช้ในรูปผงละลายน้ำ ของเหลวเข้มข้น หรือเป็นเม็ด ที่ถูกไฮโดรไลซ์หรือออกซิไดซ์ได้ง่ายในสภาพแวดล้อมต่างๆ ไปที่มีความชื้นแสงแดด หรือในตัวกลางที่เป็นต่าง

ออร์กาโนฟอสเฟตยับยั้งการทำงานของเอนไซม์อะซิติล โคลีนเอสเทอเรส (acetyl cholinesterase; AChE) ทำให้เกิดอาการผิดปกติมากมายเนื่องจากผลของการกระตุ้นมากเกินไปที่ระบบโคลิเนอร์จิก (cholinergic system) ซึ่งสามารถแบ่งได้ 3 ลักษณะ ดังนี้

- ก. ยับยั้งการทำงานของเอนไซม์อะซิติล โคลีนเอสเทอเรสบริเวณรอยต่อของเซลล์ประสาทกล้ามเนื้อ (neuromuscular junction) มีผลให้ร่างกายอ่อนเพลียมาก เนื่องมาจากการหดตัวของกล้ามเนื้อ ถ้าอาการเป็นมากอาจเกิดอัมพาต เมื่อเกิดพิษเฉียบพลันจะมีผลต่อกล้ามเนื้อส่วนที่สำคัญ คือ กล้ามเนื้อที่เกี่ยวข้องกับการหายใจ ได้แก่ กล้ามเนื้อหัวใจจะเกิดอัมพาตทำให้การหายใจล้มเหลว
- ข. อาการเป็นพิษที่ระบบประสาทอัตโนมัติ (autonomic nervous system) ทำให้มีอาการปวดท้อง ท้องเดิน ปวดปัสสาวะ ขับเสมหะในระบบหายใจ กล้ามเนื้อเรียบในทางเดินหายใจบีบตัว การหดตัวของรูม่านตา
- ค. ความเป็นพิษต่อระบบประสาทส่วนกลาง (central nervous system) ทำให้เกิดอาการมือสั่น ความคิดสับสน พูดไม่เป็นภาษา ขาดการควบคุม ถ้าได้รับสารพิษมากจะเกิดอาการชักอย่างรุนแรง

ปฏิกิริยาทางชีวเคมีในร่างกายต่อเอนไซม์อะซิติลโคลีนเอสเทอเรสซึ่งเป็นเอนไซม์ที่สำคัญของการสื่อประสาท (neurotransmitter) ในร่างกาย โดยทั่วไปเอนไซม์อะซิติลโคลีนเอสเทอเรสจะทำให้เอนไซม์อะซิติลโคลีนถูกไฮโดรไลซ์เป็นโคลีนและกรดอะซิติล ดังสมการที่ 2.1 เอนไซม์ดังกล่าวแบ่งออกเป็น 2 ประเภท คือ specific enzyme ที่พบได้ในปมประสาทที่รอยต่อของประสาทกับกล้ามเนื้อ (nervous ganglionic synapses of neuromuscular tissues) และเอนไซม์เอดแดง ส่วน non-specific enzyme หรือ pseudocholinesterase จะพบได้ในน้ำเลือดและตับ ออร์แกโนฟอสเฟตจะยับยั้งการทำงานของเอนไซม์ทั้ง 2 ชนิด ในภาวะปกติการเกิดไฮโดรลีสของอะซิติลโคลีนมีครึ่งชีวิต 2.3×10^{-6} นาที เมื่อออร์กาโนฟอสเฟตทำให้เกิดฟอสฟอริเลชัน (phosphorylation) ของ cholinesterase esteric binding site ทำให้ครึ่งชีวิตของ dimethylphosphorylation นานขึ้นเป็น 50 นาที และ diethyl phosphorylated เป็น 60 นาที กระบวนการดังกล่าวส่งผลให้ระดับอะซิติลโคลีนที่เพอริเฟอรอลแองกลีโอนิก (peripheral ganglionic) และปลายประสาทส่วนกลางหรือไซแนปส์ (synapses) มีปริมาณเพิ่มขึ้น ทำให้เกิดการตื่นตัวของมัสคารินิก (muscarinic) และตัวรับนิโคตินิกโคลีน (nicotinic-choline receptors) ที่ส่วนปลายสุดของเส้นประสาทของอวัยวะที่ใช้ในการตอบสนอง (effector organs) [14]



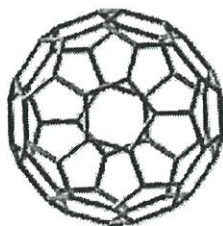
การรักษาความเป็นพิษของออร์กาโนฟอสเฟต ทำโดยการให้สารอะโทรปีนซัลเฟต (atropine sulfate) ซึ่งช่วยต่อต้านหรือลดการทำงานของโคลิเนอร์จิก และการให้สาร 2-pyrimidine aldoxime methiodide (2-PAM) จะช่วยเร่ง [hosphorylated enzyme] ให้เกิดการไฮโดรไลซิสเพื่อไล่ออก ฟอสเฟตให้หลุดออกไป และเอนไซม์อะซิติล โคลีนเอสเทอเรสจะกลับมาทำงานได้ตามปกติ ผลของ 2-PAM จะช่วยให้อาการดีขึ้นเพียงใดนั้นขึ้นอยู่กับเอนไซม์ที่ถูกฟอสฟอริเลตเปลี่ยนรูปไปจนทำงาน ไม่ได้อย่างถาวร (aged) หรือยัง

2.2 คาร์บอนนาโนทิวบ์ (Carbon nanotubes; CNTs) [15-17]

2.2.1 ประวัติของ CNTs

ในปี 1985 Kroto และ Smalley ค้นพบ fullerenes โดยบังเอิญในระหว่างขั้นตอนการระเหยตัวอย่างที่เป็นคาร์บอน โดยพบจากผลของ mass spectra ที่แปลกออกไปจากผลปกติ ซึ่ง fullerenes มีลักษณะเป็นกลุ่มก้อนขนาดใหญ่ของคาร์บอน (C_{60} และ C_{70}) ที่มีช่องว่างตรงกลางและมีสมบัติพิเศษที่ไม่สามารถพบได้ในสารประกอบตัวอื่นๆ ก่อนหน้าที่ Kroto และ Smalley จะสังเคราะห์ fullerenes ได้ นั้น fullerenes เป็นที่รู้จักในลักษณะที่เป็นเพียงโมเลกุลของคาร์บอนขนาดใหญ่ที่มีช่องว่างตรงกลางและไม่มีความเสถียร อย่างไรก็ตามนักวิทยาศาสตร์ชาวรัสเซียได้พบว่าจากการคำนวณ C_{60} ในสถานะแก๊สจะเสถียรและมี band gap ขนาดใหญ่

ต่อมาในปี 1991 Lijima และคณะสามารถสังเคราะห์ CNTs ได้เป็นครั้งแรก และ CNTs ได้เป็นที่สนใจของนักวิจัยอื่นๆทั่วโลก เนื่องจากคุณสมบัติเด่นของ CNTs ที่มีความยาวมาก (ในระดับไมครอน) และมีเส้นผ่านศูนย์กลางที่น้อย (1-2 นาโนเมตร) เป็นผลให้ CNTs มีอัตราส่วนของด้านสูงจนคล้ายกับมีลักษณะเป็น fullerenes ที่มี 1 มิติ (one-dimensional) เพราะฉะนั้น CNTs เป็นวัสดุที่ได้รับความสนใจในการนำไปศึกษาในด้าน electronic mechanic และ molecular properties

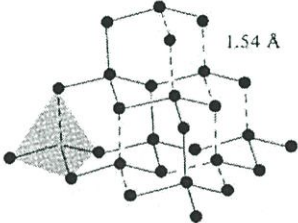
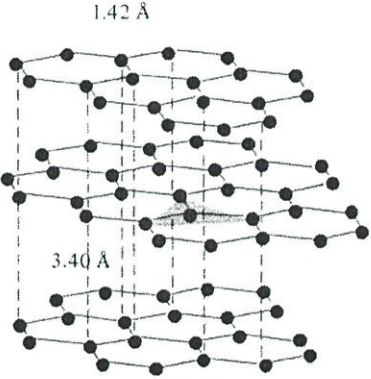


รูปที่ 2.3 แสดง โครงสร้างของ Fullerenes

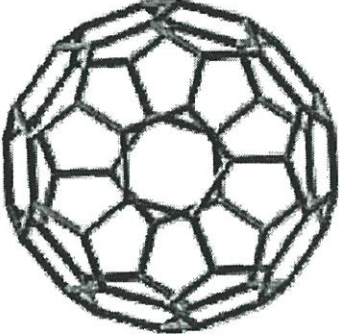
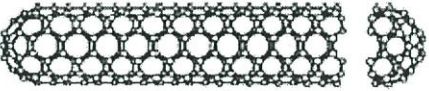
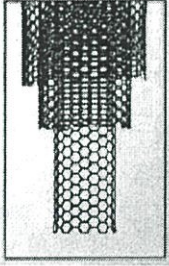
2.2.2 โครงสร้างของ CNTs

fullerenes สามารถปรากฏโครงสร้างได้หลายลักษณะ ได้แก่เป็นลูกทรงกลม รูปโคนท้อและ เป็นโครงสร้างที่แปลกๆได้หลายลักษณะ ในที่นี้จะกล่าวถึงโครงสร้างที่รู้จักกันดีคือ Single Walled Carbon Nanotubes (SWCNTs) และ multi-walled nanotubes (MWNT)

ตารางที่ 2.1 แสดงลักษณะโครงสร้างต่างๆ ของ $^{12}_6\text{C}$

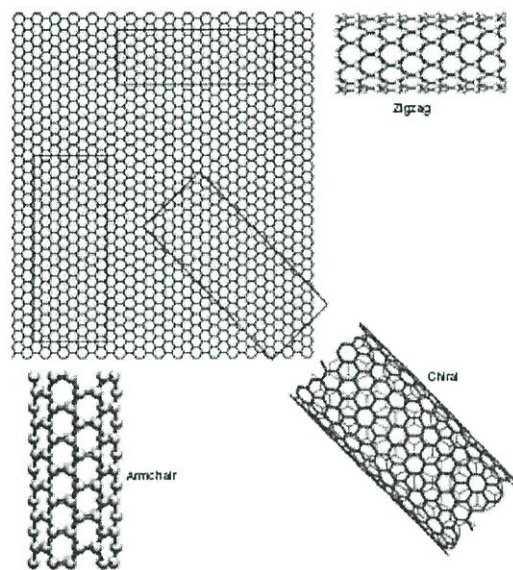
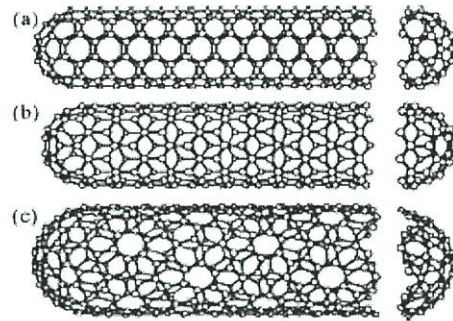
โครงสร้าง	คุณลักษณะ
 <p data-bbox="382 910 498 938">Diamond ;</p>	<p data-bbox="719 634 1194 774">each C is bonded tetrahedrally to four others through sp^3-sp^3 σ- bonds (1.52 Å)</p>
 <p data-bbox="382 1370 491 1398">Graphite ;</p>	<p data-bbox="719 959 1218 1051">C atoms are linked (1.42 Å) in plane by sp^2-sp^2 σ- bonds.</p> <p data-bbox="719 1129 1110 1270">Electrons move freely through the π-bonding network in this planes, but they do not jump between planes</p>

ตารางที่ 2.1 (ต่อ)

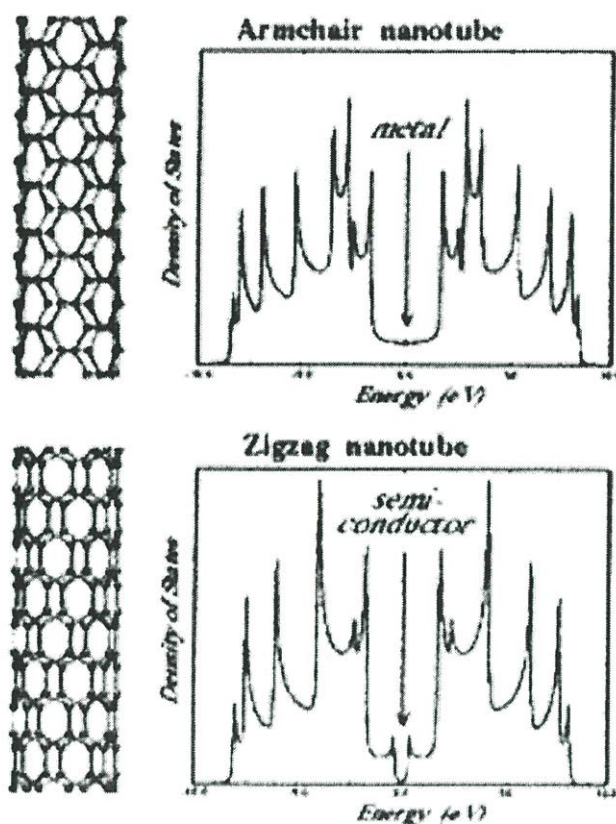
โครงสร้าง	คุณลักษณะ
 <p data-bbox="382 708 511 740">Fullerenes ;</p>  <p data-bbox="204 861 690 893">Single Walled Carbon Nanotubes (SWCNTs)</p>  <p data-bbox="204 1191 690 1223">multi-walled Carbon Nanotubes (MWCNTs),</p>	<p data-bbox="724 329 1224 634">fullerene, is a closed-cage carbon molecule with three-coordinate carbon atoms tiling the spherical or nearly spherical surfaces, the best known example being C_{60} with a truncated icosahedral structure formed by twelve pentagonal rings and twenty hexagonal rings.</p> <p data-bbox="724 761 1224 846">single-walled nanotubes (SWNT) there is only the tubule and no graphitic layers</p> <p data-bbox="724 925 1224 1064">a central tubule of nanometric diameter surrounded by graphitic layers separated by $\sim 3.4 \text{ \AA}$.</p>

Single Walled Carbon Nanotubes (SWCNTs)

SWCNTs มีลักษณะเหมือนม้วนของแผ่น graphene ที่ยาวมาก มีอัตราส่วนของความยาวต่อเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 1000 ดังนั้น จึงพิจารณาว่ามีโครงสร้างเข้าใกล้โครงสร้าง 1 มิติ



รูปที่ 2.4 SWCNTs ที่มีลักษณะการเชื่อมต่อแบบ (a) armchair structure (b) zigzag structure และ (c) chiral structure ตามลำดับ [18]



รูปที่ 2.5 แสดงความหนาแน่นอิเล็กตรอนของ MWCNTs ที่มีโครงสร้างแบบ armchair และ zigzag

2.2.3 คุณสมบัติพิเศษของ CNTs

2.2.3.1 ความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาเคมี (chemical reactivity)

ความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาเคมีของ CNTs จะเปรียบเทียบกับได้คล้ายกับแผ่น graphene แต่จะมีประสิทธิภาพสูงกว่าเป็นผลมาจากการมีผิวหน้าที่เป็นรูปโค้งของ CNTs ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาของ CNTs จะสัมพันธ์กับ ไพ-ออร์บิทัล (π -orbital) เพราะฉะนั้นบริเวณที่เกิดปฏิกิริยาได้ดีจะเป็นที่ผนังข้างและบริเวณปลายปิดของ CNTs จากเหตุผลนี้ทำให้ CNTs ที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางเล็กจะมีปลายปิดของ CNTs โดยการเกิดพันธะโควาเลนต์ กับสารอื่น

2.2.3.2 ความสามารถในการนำไฟฟ้า (Electrical conductivity)

คุณสมบัติจะขึ้นอยู่กับ chiral vector ของโครงสร้างของ CNTs ซึ่ง CNTs ที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางเล็กๆ จะมีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำ (semi-conductor) หรือเป็นโลหะ (metallic) คุณสมบัติในการนำไฟฟ้าที่ต่างกันมีสาเหตุมาจากโครงสร้างของโมเลกุลที่มี band gap แตกต่างกันและค่าการต้าน

การนำไฟฟ้าจะหาจาก quantum mechanic และได้พิสูจน์โดย quantum mechanic แล้วว่าค่าการต้านการนำไฟฟ้าจะไม่ขึ้นต่อความยาวของ CNTs

2.2.3.3 คุณสมบัติทางแสง (Optical activity)

จากการศึกษาทางทฤษฎีพบว่า เมื่อ CNTs มีขนาดใหญ่ขึ้น Optical activity ของ chiral nanotube จะหายไปเพราะฉะนั้นคุณสมบัติทางฟิสิกส์อื่นๆ จะได้รับอิทธิพลจากตัวแปรนี้ด้วย

2.2.3.4 ความแข็งแรง (Mechanical strength)

ค่า young modulus ตามแนวแกน (แนวยาว) ของ CNTs มีค่าสูงมากและ CNTs ส่วนใหญ่มีความยืดหยุ่นสูงเนื่องจากความยาวของมันนั่นเอง เพราะฉะนั้น CNTs จึงมีแนวโน้มที่จะถูกนำไปใช้ในงานที่ต้องการคุณสมบัติทางด้านความยืดหยุ่นแข็งแรง

ตารางที่ 2.2 แสดงคุณสมบัติที่วัดได้จากการทดลองและจากการคำนวณทางทฤษฎีของคาร์บอนนาโนทิวบ์

สมบัติ	คาร์บอนนาโนทิวบ์	กราไฟต์
Lattice structure	(Cylindrical) hexagonal lattice helicity Nanotubes: ropes, tubes arranged in triangular lattice with lattice parameter of $a = 1.7 \text{ nm}$, tube –tube distance = 0.315	Planar hexagonal, plane – to-plane distance $c = 0.335$
Specific gravity	0.8 -1.8 g cc^{-1} (theoretical)	2.26 g cc^{-1}
Elastic modulus	$\sim 1 \text{ TPa}$ for SWNT $\sim 0.3 - 1 \text{ TPa}$ for MWNT	1 TPa (in –plane)
Strength	50-500 GPa for SWNT, 10-60 GPa for MWNT	
Resistivity	5-50 micro –ohm-cm	50 (in –plane)
Thermal conductivity	3000 $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ (theoretical)	3000 $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ (in –plane) 6 $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ (c axis)
Thermal expansion	Negligible (theoretical)	$-1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (in –plane) $29 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (c axis)
Oxidation in air	700 $^{\circ}\text{C}$	450-650 $^{\circ}\text{C}$

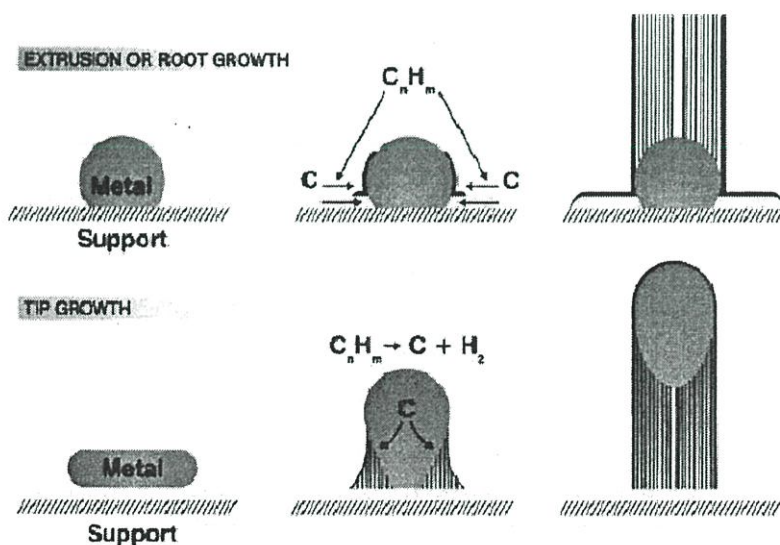
2.2.4 การสังเคราะห์ CNTs

โดยทั่วไปการสังเคราะห์ CNTs จะนิยมใช้เทคนิค arc discharge, laser ablation และ chemical vapour deposition แม้วานักวิทยาศาสตร์จะวิจัยพัฒนาการสังเคราะห์ให้มีประสิทธิภาพและมีต้นทุนต่ำ แต่ก็ยังมีปัญหาที่เกิดขึ้นในกระบวนการวิเคราะห์ โดยในกระบวนการ arc discharge จะเกิดความดันขึ้นสูงมากในระหว่างขั้นตอนการ arc discharge ระหว่างขั้วแคโทดและแอโนดที่เป็นคาร์บอนไม่ว่าจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาหรือไม่ก็ตามและ CNTs ที่ได้อาจเกิด self-assemble และในเทคนิค laser ablation จะยังแสงเลเซอร์พลังงานสูงไปยังคาร์บอนที่มีแก๊สมีเทนหรือคาร์บอนมอนอกไซด์เป็น feedstock gas ซึ่งเทคนิคนี้จะได้ CNTs ที่มีความบริสุทธิ์สูงแต่จะได้ปริมาณน้อยมากในขณะที่เทคนิค arc discharge จะให้ CNTs ที่มีสิ่งเจือปนสูง ส่วนในเทคนิค chemical vapour deposition จะให้ผลิตภัณฑ์เป็น MWCNTs หรือ SWCNTs คุณภาพต่ำ มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางไม่สม่ำเสมอยากแก่การควบคุม

Growth mechanism

กระบวนการเกิดเป็นท่อนาโนคาร์บอนยังไม่เป็นที่ทราบอย่างแน่ชัด ซึ่งยังคงเป็นหัวข้อที่ต้องค้นหาคำตอบโดยที่นักวิทยาศาสตร์ได้พิจารณากลไกการเกิดเป็นท่อนาโนคาร์บอนว่ามี 2 ส่วนคือ

- 1) เกิดเป็น precursor (C_n) ขึ้นที่ผิวของอนุภาคโลหะที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและเกิดเป็น metastable carbide particle จากนั้นจึงเกิดเป็นท่อคาร์บอนยาวขึ้น
- 2) เกิดเป็นแผ่นกราฟไฟต์ชั้นซ้ำๆ ที่ผนังของอนุภาค ซึ่งขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางจะขึ้นกับขนาดของอนุภาคที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

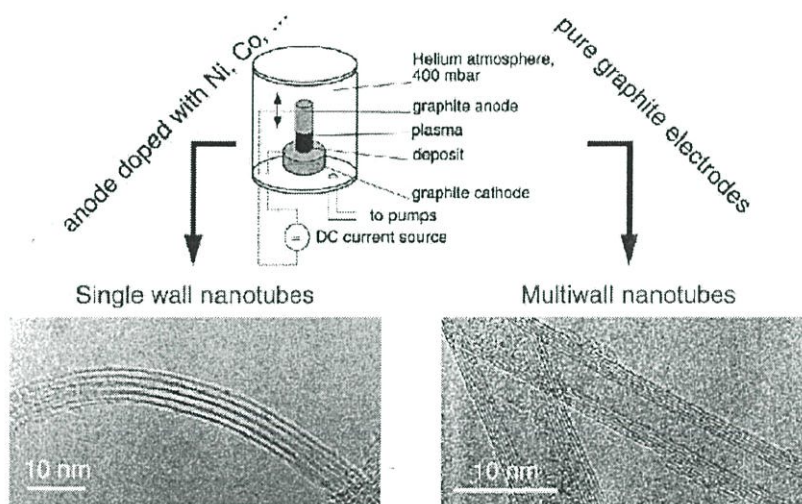


รูปที่ 2.6 แสดงกระบวนการเกิดเป็นท่อนาโนคาร์บอนที่เป็นไปได้

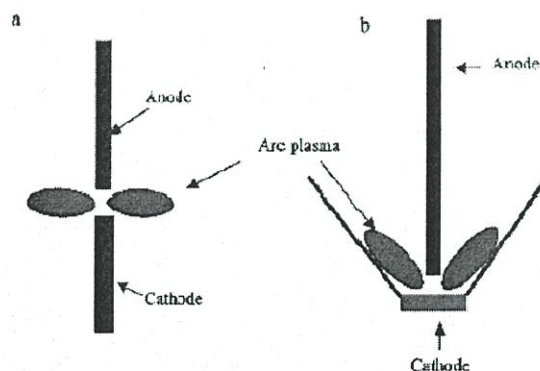
2.2.4.1 Arc discharge

ในช่วงแรก ๆ จะใช้วิธีนี้สำหรับสังเคราะห์ C_{60} fullerenes เพราะว่าเป็นวิธีที่ง่ายและรวดเร็ว แต่ข้อเสียของวิธีนี้คือผลิตภัณฑ์ที่ได้จะเป็นของผสมที่ไม่มีควมบริสุทธิ์ ต้องการขั้นตอนในการแยกท่อนาโนคาร์บอนและโลหะตัวเร่งออกจาก crude products

วิธีนี้จะใช้ขั้วคาร์บอน 2 ขั้วหันหัวเข้าหากันให้มีช่องว่างประมาณ 1 mm ในภาชนะปิดที่บรรจุก๊าซเฉื่อย (ฮีเลียมหรืออาร์กอน) ความดันต่ำ (ระหว่าง 50-700 μ bar) จ่ายกระแส 50-100 A ความต่างศักย์ประมาณ 20 V เกิดเป็นพลาสมาอุณหภูมิสูงระหว่างขั้วทั้งสอง ร้อยละของผลผลิตจะขึ้นกับ uniformity ของ plasma arc และอุณหภูมิของพลาสมา



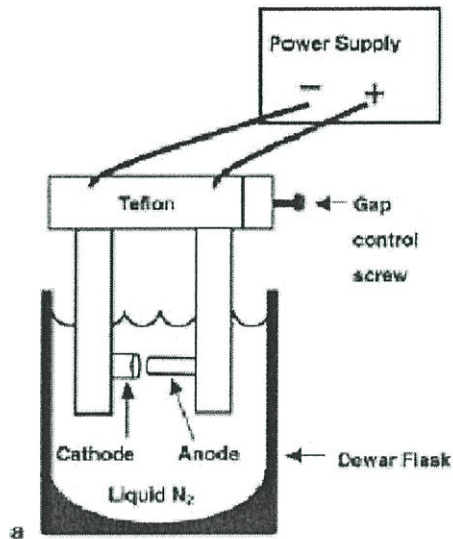
รูปที่ 2.7 แสดงการจัดอุปกรณ์การสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน โดยเทคนิค arc discharge



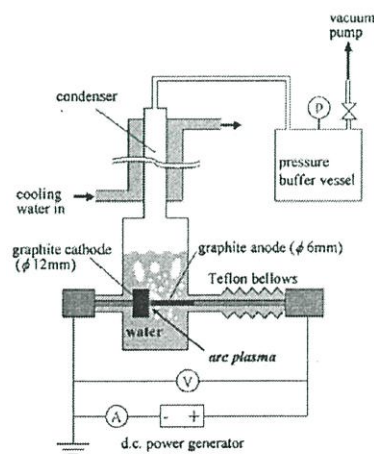
รูปที่ 2.8 แสดงการจัดตำแหน่งขั้วในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน โดยเทคนิค arc discharge

a) การจัดแบบทั่วไป b) bowl-like cathode

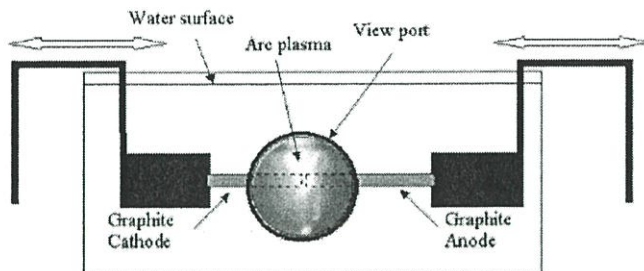
ในช่วง 2 ปีมานี้ได้มีการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนในระบบที่เป็นของเหลว ซึ่งมีข้อดีคือ ไม่ต้องการแก๊สเฉื่อย ไม่ต้องมีระบบลดความดันและสังเคราะห์ได้ปริมาณมาก โดยในปี 2003 Jung และคณะได้สังเคราะห์ MWCNTs ในไนโตรเจนเหลว ส่วน Sano และคณะรวมทั้ง Lange และคณะได้สังเคราะห์ CNTs ในระบบที่เป็นน้ำ



รูปที่ 2.9 แสดงการจัดอุปกรณ์การสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนโดยเทคนิค arc discharge ในระบบที่เป็นไนโตรเจนเหลว [19]



รูปที่ 2.10 แสดงการจัดอุปกรณ์การสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนโดยเทคนิค arc discharge ในระบบที่เป็นน้ำ [20]

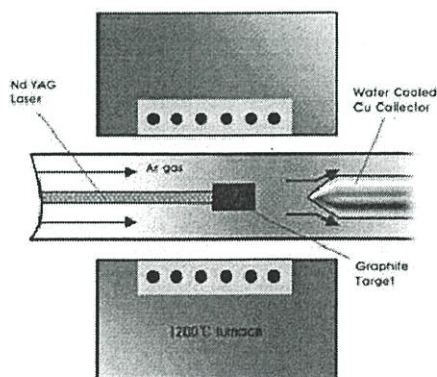


รูปที่ 2.11 แสดงการจับอุปกรณ์การสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน โดยเทคนิค arc discharge ในระบบที่เป็นน้ำ [21]

ในปี 2003 Jong Lee และคณะได้สังเคราะห์ MWCNTs ด้วยเทคนิค Plasma rotating arc discharge โดยจะหมุนขั้วแอโนดที่เป็นคาร์บอนในอัตราเร็ว 5000 rpm พบว่าอุณหภูมิของพลาสมา 1025 °C ได้ผลผลิตร้อยละ 60 เมื่อเพิ่มอัตราเร็วพบว่าอุณหภูมิของพลาสมาเป็น 1150 °C ได้ผลผลิตร้อยละ 90 ซึ่งการหมุนขั้วแอโนดจะทำให้ไอของคาร์บอนที่หลุดออกมาเกิดความปั่นป่วนทำให้พลาสมาที่เกิดขึ้นมีความเสถียรมากขึ้น

2.2.4.2 Laser ablation

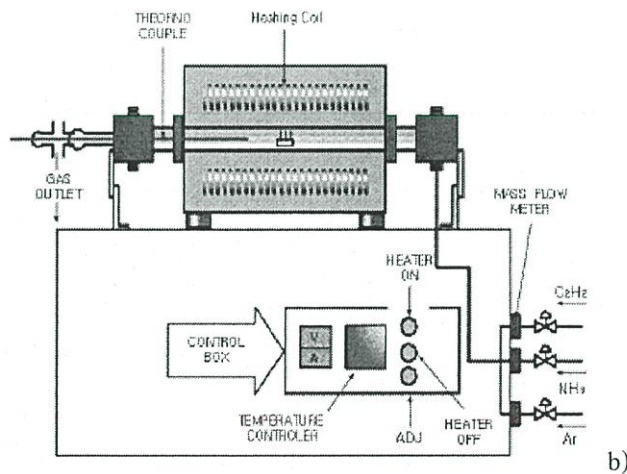
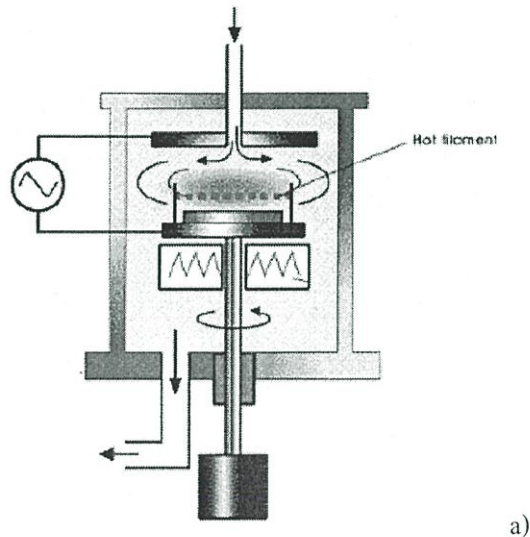
ในปี 1995 กลุ่มของ Smalley ได้สังเคราะห์ CNTs โดยเทคนิค Laser vaporization เครื่องมือที่ใช้ในการสังเคราะห์แสดงในรูป 10 ซึ่งจะใช้ลำแสงเลเซอร์ต่อเนื่อง (continuous laser) หรือเป็นพัลส์ (pulsed) ยิ่งไปยิ่งเป้าหมายที่เป็นกราฟไฟต์ดูบที่มีอุณหภูมิ 1200 °C ที่บรรจุด้วยก๊าซฮีเลียมหรืออาร์กอนความดัน 500 Torr ไอร้อนของคาร์บอนที่ระเหยจะถูกทำให้เย็นอย่างรวดเร็วและควบแน่นจับเป็นก้อนเกิดเป็น fullerenes และ SWCNTs การสังเคราะห์ CNTs ด้วยเทคนิคนี้ให้ร้อยละผลผลิตสูงและมีความบริสุทธิ์สูง



รูปที่ 2.12 แสดงการจับอุปกรณ์การสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน โดยเทคนิค Laser ablation

2.2.4.3 Chemical vapour deposition (CVD)

เทคนิคนี้จะใช้แหล่งคาร์บอนที่อยู่ในสถานะแก๊สและใช้แหล่งพลังงาน เช่น พลาสมา ลวดให้ความร้อน เพื่อส่งผ่านพลังงานความร้อนไปยังโมเลกุลคาร์บอนในสถานะแก๊ส โดยทั่วไปแหล่งคาร์บอนในสถานะแก๊สที่นิยมใช้ คือ methane carbon monoxide และ acetylene แหล่งพลังงานความร้อนจะทำหน้าที่แตกโมเลกุลให้อยู่อะตอมคาร์บอนที่ว่องไวต่อปฏิกิริยา จากนั้นคาร์บอนจะแพร่ไปจับกับสับเซสตรที่ร้อนและเคลือบด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา (ส่วนใหญ่เป็นธาตุทรานซิชันคาบแรก เช่น นิกเกิล เหล็ก โคบอลต์) แล้วเกิดเป็น CNTs ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของ CNTs จะควบคุมได้ตามขนาดของอนุภาคที่ใช้เป็นสับเซสตร



รูปที่ 2.13 แสดงการจัดอุปกรณ์การสังเคราะห์ท่อคาร์บอน

- a) Plasma enhanced chemical vapour deposition
- b) Thermal chemical vapour deposition

ตารางที่ 2.3 สรุปคุณลักษณะของการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน

Method	Arc discharge method	Chemical vapour deposition	Laser ablation (vaporization)
Who	Ebbesen and Ajayan, NEC, Japan 1992	Endo, Shinshu University, Nagano, Japan	Smalley, Rice, 1995
How	Connect two graphite rods to a power supply, place them a few millimetres apart, and throw the switch. At 100 amps, carbon vaporises and forms a hot plasma.	Place substrate in oven, heat to 600 °C, and slowly add a carbon-bearing gas such as methane. As gas decomposes it frees up carbon atoms, which recombine in the form of NTs	Blast graphite with intense laser pulses; use the laser pulses rather than electricity to generate carbon gas from which the NTs form; try various conditions until hit on one that produces prodigious amounts of SWNTs
Typical yield	30 to 90%	20 to 100 %	Up to 70%
SWNT	Short tubes with diameters of 0.6 - 1.4 nm	Long tubes with diameters ranging from 0.6-4 nm	Long bundles of tubes (5-20 microns), with individual diameter from 1-2 nm.
MWNT	Short tubes with inner diameter of 1-3 nm and outer diameter of approximately 10 nm	Long tubes with diameter ranging from 10-240 nm	Not very much interest in this technique, as it is too expensive, but MWNT synthesis is possible.

ตารางที่ 2.3 สรุปคุณลักษณะของการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน (ต่อ)

Method	Arc discharge method	Chemical vapour deposition	Laser ablation (vaporization)
Pro	Can easily produce SWNT, MWNTs. SWNTs have few structural defects; MWNTs without catalyst, not too expensive, open air synthesis possible	Easiest to scale up to industrial production; long length, simple process, SWNT diameter controllable, quite pure	Primarily SWNTs, with good diameter control and few defects. The reaction product is quite pure.
Con	Tubes tend to be short with random sizes and directions; often needs a lot of purification	NTs are usually MWNTs and often riddled with defects	Costly technique, because it requires expensive lasers and high power requirement, but is improving

2.2.5 การทำ CNTs ให้บริสุทธิ์

การทำให้ CNTs บริสุทธิ์ มีหลายวิธี ซึ่งได้รวบรวมไว้ในตารางที่ 2.4

ตารางที่ 2.4 สรุปเทคนิคการทำให้ CNTs บริสุทธิ์

Technique	SWNT	Carbon particles, graphite	Short fullerenes C ₆₀ , C ₇₀ etc	Metal catalyst	Yield	Purity	Short description of the technique
Thermal Oxidation	0	-	-	+	No record	No record	Heating from 350-600 C Metal is used as oxidation catalyst.
Wet Oxidation (H ₂ O ₂)	0	0	0	+	No record	No record	Reflux in hydrogen peroxide. Process makes it easier to remove metal catalyst

ตารางที่ 2.4 (ต่อ)

Technique	SWNT	Carbon particles, graphite	Short fullerenes C60 , C 70etc	Metal catalyst	Yield	Purity	Short description of the technique
Pure Oxygen Oxidation (Size selective)	-	-	-	+	Poor	Very few carbon impurities	Preferentially burns SWNT with smaller diameter. P= 1,5-5, 10 -6 mbar, T= 723-873 K
Wet Air Oxidation (HiPco)	0	-	-	+	Good	Very few carbon impurities, metal expose	Air bubbled through water oxidies and expose the metal
Microwave Treatment	0	-	-	-	Very good	Very few carbon impurities, metal expose	Oxidation and rupturing of the carbon passivation layer
Mild Oxidation	0	-	-	+	Good	Less defects	Oxidation in H ₂ SO ₄ and H ₂ O ₂ Shortens the tubes and consume sidewall defects
HNO ₃ Treatment	+	+	+	-	Good	Up to <0.1 wt % metal	Reflux or sonication in nitric acid catalyst will solvent.
HCl Treatment	0	0	0	-	Good	Up to <0.1 wt % metal	Reflux or sonication in hydroglogic acid catalyst will solvent.
Mild Acid Treatment	+	+	+	-	Very good	Up to <0.2 wt % metal	Remove most of the metal, when the metal surface is totally exposed to acid. (4M HCl reflux)

ตารางที่ 2.4 (ต่อ)

Technique	SWNT	Carbon particles, graphite	Short fullerenes C60 , C 70etc	Metal catalyst	Yield	Purity	Short description of the technique
Functionalisation (In diethylether)	+	+	+	+	SWNTs 100%	0.4 % metal	Functionalised with 1,3 dipolar cycloaddition and then solvted
Funtionalisation (GPC)	+	+	+	+	SWNTs 74%	Very pure	Functionalised with Octadecylamine ize separation by GPC

2.3 หลักการทางเคมีไฟฟ้าโดยทั่วไป [22]

เคมีไฟฟ้าเป็นความสัมพันธ์ระหว่างไฟฟ้ากับการเปลี่ยนแปลงทางเคมี เซลล์เคมีไฟฟ้าจะต้องประกอบด้วย 3 องค์ประกอบหลักที่สำคัญ ได้แก่ ขั้วไฟฟ้าอย่างน้อย 2 ขั้ว คือขั้วไฟฟ้าทำงาน (working electrode) และขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (reference electrode) ซึ่งปริมาณทางไฟฟ้ามีการส่งผ่านจากปฏิกิริยาเคมีที่ขั้วไฟฟ้าทำงานเทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ส่วนที่สองคืออุปกรณ์ทางเคมีไฟฟ้า ทำหน้าที่ตรวจรับหรือให้สัญญาณปริมาณทางไฟฟ้า และส่วนที่สามคือ สารละลายที่มีเกลืออิเล็กโทรไลต์ละลายอยู่เพื่อการนำไฟฟ้าในสารละลาย

โดยทั่วไปห้วงเคมีไฟฟ้าเป็นอุปกรณ์ที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นที่ขั้วไฟฟ้าด้วยสมบัติดังต่อไปนี้

1. ปฏิกิริยารีดอกซ์ (redox reaction) คือ ปฏิกิริยาที่มีการถ่ายโอนอิเล็กตรอนด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันหรือรีดักชัน ตัวอย่างเช่น สมการที่ (2.2) เป็นสมการแสดงปฏิกิริยารีดักชัน



โดย O เป็นสารออกซิไดซ์เกิดปฏิกิริยารีดักชันและ R เป็นสารรีดิวซ์เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน

2. ปฏิกิริยา heterogenous คือ ปฏิกิริยาเกิดขึ้นระหว่างผิวหน้าขั้วไฟฟ้ากับสารละลายด้วยกระบวนการถ่ายเทมวลและอิเล็กตรอน ดังสมการที่ (2.3) ถึง (2.5)



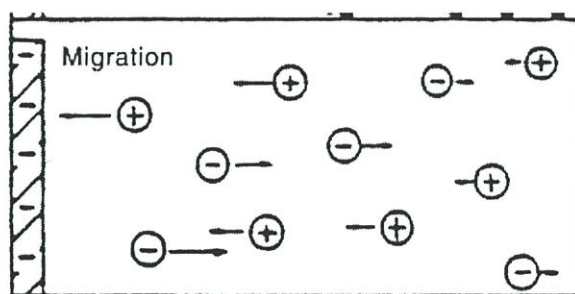
3. กระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาดังกล่าว หรือกระแสไฟฟ้าที่เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาดังกล่าว จะมีการส่งผ่านสู่เซลล์เคมีไฟฟ้า

4. ปริมาณกระแสไฟฟ้าจะถูกควบคุมด้วยกระบวนการถ่ายเทมวล ซึ่งมีด้วยกัน 3 ลักษณะ คือ ไมเกรชัน (migration) การแพร่ (diffusion) และการพา (convection) รวมถึงจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาการถ่ายเทอิเล็กตรอน

2.3.1 การถ่ายเทมวลในสารละลาย (mass transfer) [22]

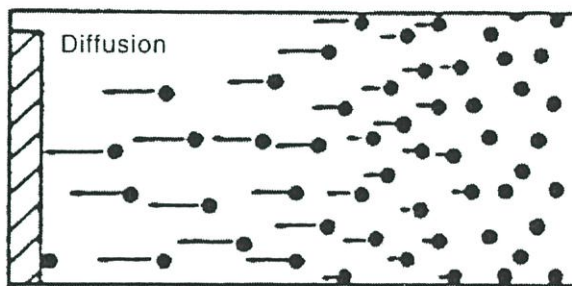
มวลในสารละลายซึ่งอาจจะเป็นไอออนหรือ โมเลกุลถูกพาไปยังผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าได้ด้วย 3 กลไกด้วยกันคือ ไมเกรชัน การแพร่ และการพา กระบวนการถ่ายเทมวลทั้ง 3 กลไกนี้เกิดขึ้นกับขั้วแอโนดและขั้วแคโทด ตัวอย่างต่างๆ ที่ใช้อธิบายต่อไปนี้จะแสดงเฉพาะขั้วแอโนดเท่านั้น

2.3.1.1 ไมเกรชัน (migration) เป็นการเคลื่อนที่ของไอออน ภายใต้อิทธิพลของสนามไฟฟ้าที่เกิดขึ้นในสารละลายนั้น โดยไอออนบวกเคลื่อนที่เข้าหาขั้วลบ และไอออนบวกเคลื่อนที่เข้าหาขั้วบวก ดังรูปที่ 2.14 ความเร็วของการเคลื่อนที่เข้าหา หรือเคลื่อนที่ออกจากผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า อาจเพิ่มขึ้นหรือลดลงตามแต่ศักย์ที่ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้านั้น ซึ่งมีผลทำให้การไหลของกระแสในวงจรอันเนื่องมาจากไอออนที่ต้องการลดลงไปด้วย ในเชิงวิเคราะห์สามารถอธิบายธรรมชาติของการแย่งการเคลื่อนที่แบบไมเกรชันนี้ในการควบคุมการเคลื่อนที่ของไอออนสารวิเคราะห์ให้เป็นไปตามกลไกที่ต้องการเท่านั้น



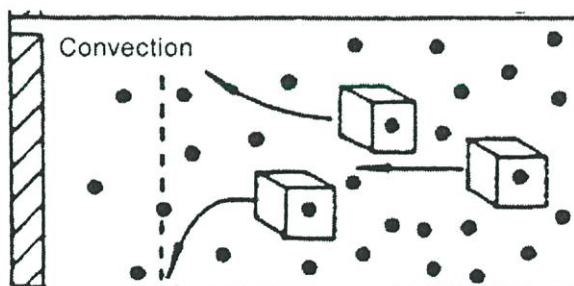
รูปที่ 2.14 การเคลื่อนที่ของไอออนแบบไมเกรชัน [23]

2.3.1.2 การแพร่ (diffusion) เป็นการเคลื่อนที่ของไอออนหรือโมเลกุลในสารละลาย จากบริเวณที่มีความเข้มข้นสูงกว่าไปยังบริเวณที่มีความเข้มข้นต่ำกว่า จนกว่าไม่เกิดความแตกต่างของความเข้มข้น อัตราความเร็วของการแพร่เป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นที่ต่างกัน ตัวอย่างเช่นในรูปที่ 2.15 ในสารละลายซึ่งประกอบด้วย Ag^+ ในความเข้มข้นที่มากกว่าผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า จึงเกิดการแพร่ของ Ag^+ ไปยังผิวหน้าของอิเล็กโทรด ยิ่งความเข้มข้นของ Ag^+ ในสารละลายและที่ผิวหน้าอิเล็กโทรดต่างกันมาก การแพร่ก็ยิ่งเกิดอย่างรวดเร็ว



รูปที่ 2.15 การนำพามวลจากชั้นสารละลายไปยังผิวหน้าอิเล็กโทรดด้วยการแพร่ [23]

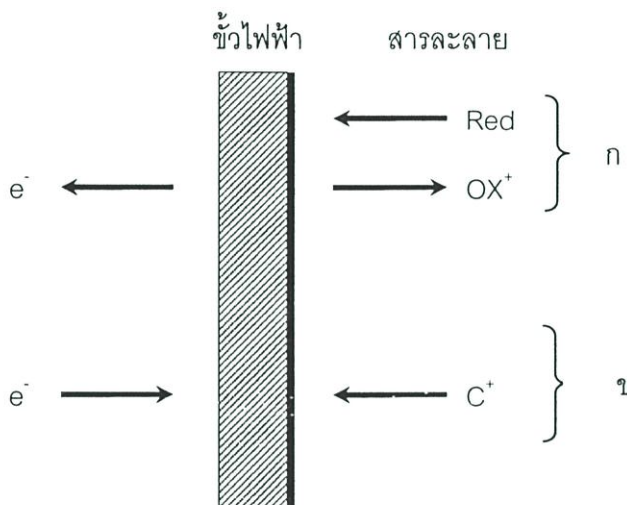
2.1.1.3 การพา (convection) การที่ไอออนหรือโมเลกุลในสารละลายถูกพาเข้าหา หรือออกจากผิวหน้าขั้วไฟฟ้า อันเป็นผลจากความแตกต่างของอุณหภูมิหรือความหนาแน่นของสารละลาย หรือด้วยกลไกภายนอก เช่น โดยการคน หรือการกวนสารละลาย ซึ่งเป็นการเร่งการเคลื่อนตัวของไอออนหรือโมเลกุล ภายในสารละลาย



รูปที่ 2.16 การนำพามวลจากชั้นสารละลายไปยังผิวหน้าขั้วไฟฟ้าด้วยการพา [23]

2.3.2 กระบวนการที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า

เมื่อไอออนของสารอิเล็กโทรไลต์ ถูกนำพาจากสารละลายมายังผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าไม่ว่าจะด้วยกลไกใดก็ตาม กระบวนการที่เกิดขึ้นตรงผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า ซึ่งเป็นรอยต่อระหว่างขั้วไฟฟ้ากับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ เป็นไปได้โดยใดอย่างหนึ่ง ดังแสดงในรูปที่ 2.17 ดังนี้คือ



รูปที่ 2.17 รูปแบบแสดงกระบวนการที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า

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

ข. กระบวนการอัดประจุ (นอนฟาราเดอิก)

ถ้าไอออนหรือประจุที่ตรงผิวหน้าขั้วไฟฟ้า สามารถข้ามรอยต่อระหว่างสารละลาย กับผิวหน้าขั้วไฟฟ้านั้น และมีปฏิกิริยาของการรับและคายอิเล็กตรอนเกิดขึ้น (ปฏิกิริยารีดอกซ์) ซึ่งเป็นไปตามกฎของฟาราเดย์ เรียกกระบวนการที่เกิดขึ้นนี้ว่า “กระบวนการฟาราเดอิก (Faradaic process)” ผลลัพธ์ของการเกิดกระบวนการฟาราเดอิก ที่อิเล็กโทรด ทำให้เกิดการไหลของกระแสในวงจรของเซลล์เคมีไฟฟ้านั้นได้ เรียกว่าเกิด กระแสฟาราเดอิก (Faradaic current)

ถ้าไอออนหรือประจุที่ถูกพาไปยังผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า เพียงแต่ถูกดูดซับไว้ที่บริเวณรอยต่อของสารละลายกับขั้วไฟฟ้า ไม่มีปฏิกิริยารีดอกซ์เกิดขึ้น โดยประจุที่ถูกดูดซับไว้มีการเรียงตัวตรงบริเวณรอยต่อนั้น ในระหว่างการเกิดการเรียงตัวมีการเปลี่ยนแปลงของกระแสหรือศักย์ไฟฟ้าขึ้นแต่ก็เป็นเพียงชั่วขณะที่การเรียงตัวยังไม่ยุติ เรียกกระบวนการที่เกิดขึ้นนี้ว่า “กระบวนการนอนฟาราเดอิก (Nonfaradaic process)” กระแสชั่วขณะที่เกิดขึ้นเรียกว่า กระแสนอนฟาราเดอิก (Nonfaradaic current)

สำหรับเซลล์เคมีไฟฟ้าหนึ่งๆ กระบวนการที่เกิดขึ้นที่ขั้วไฟฟ้าจะเป็นฟาราเดอิก หรือนอนฟาราเดอิก ไม่ได้ขึ้นกับการจัดเซลล์หรือชนิดของเซลล์เคมีไฟฟ้า แต่ขึ้นกับสถานะของการวิเคราะห์ว่า มีเทอร์โมไดนามิกส์หรือจลนศาสตร์ที่เหมาะสมกับการที่จะเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ขึ้นตรงผิวหน้าขั้วไฟฟ้านั้นได้หรือไม่เพียงใด

2.4 เทคนิควิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemical Methodologies)

เคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้าเป็นความสัมพันธ์ระหว่างปฏิกิริยาเคมีและผลของสมบัติทางไฟฟ้าสามารถนำมาใช้ในการทำปริมาณวิเคราะห์ (Quantitative Analysis) โดยวัดสมบัติทางไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยารีดอกซ์ภายในเซลล์เคมีไฟฟ้า (Electrochemical Cell) ค่าทางไฟฟ้าที่วัดได้ ได้แก่ กระแส (Current) ศักย์ไฟฟ้า (Voltage) และความต้านทาน (Resistance) ซึ่งมีความสัมพันธ์โดยตรงกับปริมาณสารที่ต้องการวิเคราะห์

เคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้าเป็นการนำหลักการทางเคมีไฟฟ้ามาใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณ หรือความเข้มข้นของสารที่ต้องการ โดยวิธีวิเคราะห์จะเกี่ยวข้องกับการวัดการตอบสนองทางไฟฟ้าของสารตัวอย่าง อันเป็นผลจากการเปลี่ยนแปลงทางเคมีของสารนั้น ต้องประกอบด้วยส่วนประกอบสำคัญอย่างน้อยที่สุด 3 ส่วนคือ [23]

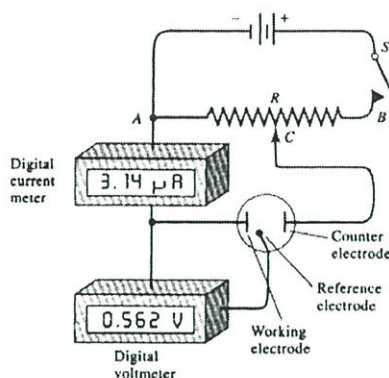
- ส่วนของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งมีส่วนประกอบทางเคมีที่สามารถนำกระแสได้
- ส่วนของขั้วไฟฟ้าซึ่งเป็นตัวนำที่ต่อเชื่อมระหว่างอุปกรณ์การวัด และสารละลายอิเล็กโทรไลต์
- อุปกรณ์ตรวจวัดสัญญาณไฟฟ้า ซึ่งอาจเป็นศักย์ หรือกระแส

ในที่นี้จะกล่าวถึงเฉพาะวิธีไซคลิกโวลแทมเมตรี (cyclic voltammetry) และแอมเพอโรเมตรี (Amperometry) ซึ่งเป็นเทคนิคที่ใช้ในงานวิจัย

2.4.1 โวลแทมเมตรี (Voltametry) [24]

Voltametry เป็นเทคนิคการวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้าที่พัฒนามาจากโพลารอกราฟี จะต้องมีการจัดเซลล์เป็นแบบเซลล์อิเล็กโทรไลต์ และบันทึกกระแสที่เป็นฟังก์ชันกับศักย์ไฟฟ้าที่ให้แก่เซลล์ ในเทคนิคนี้ได้มีการคัดแปลงวิธีการในการบันทึกกระแสและศักย์ที่แตกต่างกันไป ศักย์ที่ให้กับวงจรในช่วงเวลาหนึ่งเป็นสัญญาณกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันหรือรีดักชัน และเกิดการไหลของกระแส อัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันหรือรีดักชัน ของสารตัวอย่างจะถูกจำกัดโดยอัตราการขนถ่ายมวล (mass transfer) ของสารตัวอย่างมายังผิวของขั้ว ซึ่งขั้วที่ใช้จะต้องเป็นขั้วจุลภาค (มีพื้นที่ผิวของขั้ว 1-2 mm²) การให้สัญญาณกระตุ้นแตกต่างกันไป ย่อมทำให้เกิดการ

ตอบสนองของกระแสที่แตกต่างกัน เกิดเป็นเทคนิควิเคราะห์ที่ต่างกัน ซึ่งจะกล่าวถึงในส่วนที่เกี่ยวข้องกับการทดลองดังนี้



รูปที่ 2.18 แผนผังการจัดอุปกรณ์ใน voltammetry

เซลล์โวลแทมเมตรี ประกอบด้วยขั้วไฟฟ้า และสารละลายอิเล็กโทรไลต์

1) ขั้วไฟฟ้า (Electrode) ประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ขั้วไฟฟ้าใช้งานและขั้วไฟฟ้าช่วยจุ่มอยู่ในสารละลายที่มีสารตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์ และสารอิเล็กโทรไลต์ที่ไม่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยามักเรียกเป็นสารอิเล็กโทรไลต์ช่วย (Supporting electrolyte) โดยสารอิเล็กโทรไลต์ช่วยมักมีในปริมาณที่มากเกินไป

1.1) ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode) จะมีค่าศักย์ที่แน่นอนไม่แปรหรือขึ้นกับการเปลี่ยนแปลงของกระแสในวงจร ไม่ขึ้นกับส่วนประกอบของสารตัวอย่าง ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงที่ดีต้องมีส่วนประกอบคงตัว ไม่เปลี่ยนแปลงง่ายเมื่อเก็บไว้ และไม่แปรเปลี่ยนตามอุณหภูมิด้วย

ในการวิเคราะห์เชิงเคมีไฟฟ้าจำเป็นต้องมีขั้วไฟฟ้าอ้างอิง เพื่อให้ครบวงจรของเซลล์เคมีไฟฟ้า ปกติแล้วค่าศักย์ของวงจรที่อ่านได้จากอุปกรณ์วัดสัญญาณไฟฟ้าเป็นค่าที่เกิดจากผลต่างของศักย์จากขั้วไฟฟ้าทั้งสองของวงจร อาจเรียกค่าศักย์ของวงจรที่วัดได้นี้ว่า ค่าศักย์สัมพัทธ์ (Relative potentials) ถ้าขั้วไฟฟ้าตัวหนึ่งของวงจรเป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิงที่รู้ค่าศักย์แน่นอน ย่อมทำให้สามารถหาค่าศักย์ของอีกขั้วไฟฟ้าที่ต่อในวงจรซึ่งเป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน นั่นคือ ไฟฟ้าที่เกิดกับขั้วไฟฟ้าใช้งานอันเนื่องมาจากการเกิดปฏิกิริยาเคมีของสารตัวอย่าง ทำให้วิเคราะห์หาปริมาณของสารตัวอย่างได้

1.2) ขั้วไฟฟ้าช่วย (Counter electrode) จะมีคุณลักษณะที่เฉพาะคือ ทำหน้าที่เป็นตัวนำไฟฟ้าที่ดีเป็นขั้วที่รับพลังงานไฟฟ้าจากขั้วไฟฟ้าอ้างอิงส่งต่อผ่านสารละลายไปยังขั้วไฟฟ้าใช้งาน

เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาเคมีของสารตัวอย่างที่ขั้วไฟฟ้าจุ่มอยู่โดยขั้วไฟฟ้าช่วยนี้ไม่มีส่วนเกี่ยวข้อง หรือไม่มีการเปลี่ยนแปลงใด ๆ เกิดขึ้น ในขณะที่เกิดปฏิกิริยาของสารตัวอย่างระหว่างการวิเคราะห์

ขั้วไฟฟ้าช่วยมักมีพื้นที่ผิวมาก ๆ เพื่อให้การนำไฟฟ้าเป็นไปได้ดี เช่น ขดลวด แพลทินัมหรือแผ่นแพลทินัม และแท่งของกลาสคาร์บอน

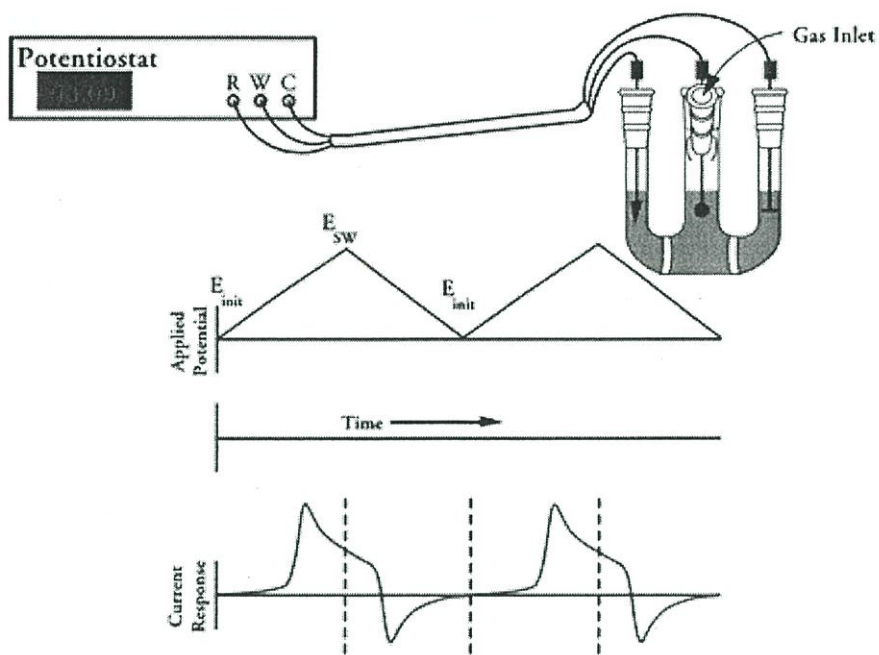
1.3) ขั้วไฟฟ้าใช้งาน (Working electrode) จะมีขนาดของขั้วไฟฟ้าที่ขนาดเล็ก เพื่อให้มีพื้นที่ผิวในการสัมผัสกับสารตัวอย่างน้อย ๆ ทำให้สามารถเกิดสภาวะของโพลาริเซชันตลอดการวิเคราะห์ เรามักจะใช้ขั้วไฟฟ้าที่เป็นโลหะเฉื่อย เช่น แพลทินัมหรือทอง ไพโรไลติกกราไฟต์ หรือ กลาสคาร์บอน และปรอท

2) อิเล็กโทรไลต์ช่วย คือ สารประกอบอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้เติมลงไปในการวิเคราะห์ โดยเติมในปริมาณที่มากกว่าสารตัวอย่างประมาณ 50-100 เท่า อิเล็กโทรไลต์ช่วยต้องไม่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาของสารตัวอย่าง แต่ทำหน้าที่เป็นตัวกลางในการทำให้ไอออนเคลื่อนที่ ในสารละลายแบบการแพร่ไม่ใช่แบบไมเกรชันและช่วยลดผลของความต้านทานของเซลล์ การเลือกชนิดของอิเล็กโทรไลต์ช่วยที่เหมาะสมจะช่วยทำหน้าที่เป็นบัฟเฟอร์ หรือช่วยกำจัดโลหะแทรกซ้อนที่ปนมาในสารตัวอย่าง

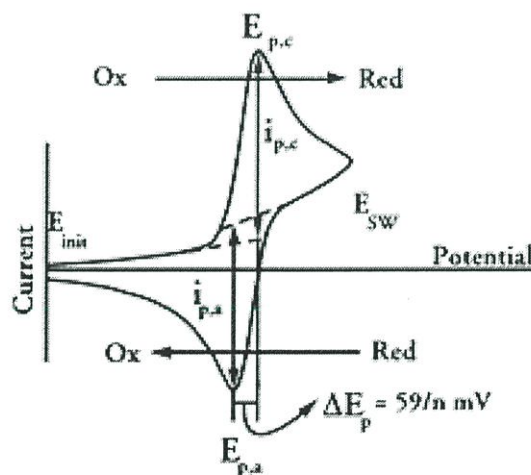
2.4.2 เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี [25]

การใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี เพื่อใช้ในการศึกษานั้นสามารถใช้ได้ทั้งการวิเคราะห์ในเชิงคุณภาพและปริมาณ กล่าวคือ เทคนิคนี้สามารถบอกได้ทั้งในเชิงปริมาณและเชิงคุณภาพจาก โวลแทมโมแกรม เมื่อกำหนดช่วงศักย์ไฟฟ้าและอัตราการสแกน (Scan rate) โวลแทมโมแกรมที่ได้จะทำให้ทราบการเปลี่ยนแปลงของกระแสไฟฟ้าในช่วงศักย์ที่กำหนด พิกที่ที่เกิดขึ้นสามารถบอกการดำเนินไปของปฏิกิริยาออกซิชันและรีดักชัน

เมื่อพิจารณาโวลแทมโมแกรม จำเป็นต้องทราบปฏิกิริยารีดอกซ์ดังสมการที่ (2.2) ลักษณะการป้อนศักย์ให้แก่เซลล์ขั้วไฟฟ้าจะเป็นสามเหลี่ยม โดยศักย์ไฟฟ้าที่ให้จะค่อยๆ เพิ่มขึ้นจนถึงศักย์หนึ่ง แล้วจะค่อยๆ ลดลงเท่ากับศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้นด้วยอัตราเร็วที่เท่ากัน เมื่อเริ่มป้อนศักย์ก็จะมีกระแสเนื่องจากเกิดปฏิกิริยารีดักชันเกิดขึ้น มีลักษณะเป็นพีก และเมื่อลดศักย์ด้วยอัตราเร็วเท่าเดิมกระแสจะค่อยๆ ลดลงจนถึงต่ำสุดเพราะเกิดปฏิกิริยาในทิศทางตรงกันข้าม (ผันกลับได้) มีลักษณะเป็นพีกในทิศทางกลับกันกับพีกแรก ซึ่งมีลักษณะสมมาตรกัน ภาพรวมของเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีแสดงได้ดังรูปที่ 2.19



รูปที่ 2.19 แสดงภาพรวมของการใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี



รูปที่ 2.20 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมในเทคนิค cyclic voltammetry (CV)

เมื่อป้อนอัตราศักย์ที่มีค่าต่ำหรือป้อนศักย์ให้กับเซลล์อิเล็กโทรดอย่างช้าๆ จะปรากฏโวลแทมโมแกรมในลักษณะที่กระแสเข้าสู่สมดุล (steady state voltammogram) และเมื่อเพิ่มอัตราศักย์โวลแทมโมแกรมจะมีลักษณะที่เป็นพีกและมีความสูงเพิ่มขึ้น ทั้งโวลแทมโมแกรมที่มีกระแสเข้าสู่สมดุลซึ่งป้อนอัตราศักย์อย่างช้าๆ และโวลแทมโมแกรมที่เป็นพีกซึ่งป้อนอัตราศักย์ที่มีค่าสูง

นั้น สารที่ต้องการวัดในสารละลายจะเคลื่อนที่เข้าหาอิเล็กโทรดเพื่อเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ ที่ผิวหน้าอิเล็กโทรด ความแตกต่างของความเข้มข้นของสารบนผิวหน้าอิเล็กโทรดจะเกิดขึ้น เนื่องจากความเข้มข้นของสารตั้งต้นจะเริ่มลดลงและความเข้มข้นของสารผลิตภัณฑ์จะเพิ่มขึ้น ผลที่ได้คือการเพิ่มขึ้นหรือลดลงของกระแสที่เกิดจากปฏิกิริยาซึ่งขึ้นอยู่กับว่าปฏิกิริยานั้นเป็นปฏิกิริยาออกซิเดชันหรือรีดักชัน ถ้าหากการป้อนอัตราศักย์เป็นไปอย่างช้าๆ จะทำให้การเคลื่อนที่ด้วยการแพร่ของสารที่ต้องการวัดเคลื่อนที่เข้าสู่สมดุลทันตักย์ที่ถูกป้อนให้กับอิเล็กโทรดโวลแทมโมแกรม จึงมีลักษณะที่กระแสคงที่ในช่วงหลัง แต่เมื่อใดก็ตามที่มีการป้อนอัตราศักย์ให้อิเล็กโทรดอย่างรวดเร็ว จะทำให้โวลแทมโมแกรมที่ได้มีลักษณะเป็นพีก เนื่องจากช่วงหลังมีการลดลงของกระแส ด้วยเหตุผลที่สารที่ต้องการวัดไม่สามารถแพร่ไปที่ผิวหน้าอิเล็กโทรดได้ทันตักย์ที่ป้อนให้อิเล็กโทรด

$$E_p = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_R}{C_O} \quad (2.6)$$

โดย	E_p	คือ	ศักย์ขั้วไฟฟ้าของเซลล์ (V)
	E^0	คือ	ศักย์ขั้วไฟฟ้ามาตรฐาน (V)
	R	คือ	ค่าคงที่ของก๊าซ ($8.314 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
	T	คือ	อุณหภูมิเคลวิน (K)
	F	คือ	ค่าคงที่ฟาราเดย์ = 96500 Cmol^{-1}
	n	คือ	จำนวนอิเล็กตรอนของปฏิกิริยา
	O	คือ	สารออกซิไดซ์
	R	คือ	สารรีดิวซ์
	C_O	คือ	ความเข้มข้นของตัวออกซิไดซ์ที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า (mol/l)
	C_R	คือ	ความเข้มข้นของตัวรีดิวซ์ที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า (mol/l)

2.4.3 แอมเพอโรเมทรี (amperometry)

แอมเพอโรเมทรีเป็นวิธีวิเคราะห์กลุ่มหนึ่งของเทคนิคโวลแทมเมทรี มีหลักการตรวจวัดคือการให้ศักย์ไฟฟ้าคงที่ และบันทึกกระแสเป็นฟังก์ชันกับเวลา เมื่อสารละลายถูกกวนตลอดเวลา กระแสจะเพิ่มขึ้นจนเข้าสู่ steady state กระแสนี้จะเป็นฟังก์ชันโดยตรงกับปริมาณความเข้มข้นของสารที่หาได้จากสมการ (2.7)

$$I = \frac{nFD_A C}{\delta} \quad (2.7)$$

โดย	I	คือ	กระแสสูงสุดที่วัดได้ของสาร (A)
	N	คือ	จำนวนโมลของอิเล็กตรอนต่อโมลของสารที่วัดได้
	F	คือ	ค่าคงที่ฟาราเดย์ = 96500 Cmol ⁻¹
	D _A	คือ	สัมประสิทธิ์การแพร่ของสาร (cm ² S ⁻¹)
	A	คือ	พื้นที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า (cm ²)
	C _A	คือ	ความเข้มข้นของสาร A ที่ต้องการหาในสารละลายทั้งหมด (mol/cm ³)
	δ	คือ	ระยะของ Nernst diffusion layer (cm)

โดยส่วนมากแล้วอุปกรณ์ที่ใช้ในเทคนิคแอมเพอโรเมทรีใช้หลักการเดียวกันกับ thin-layer hydrodynamic chronoamperometry ที่ใส่ขั้วไฟฟ้าไว้ใน flow cell เมื่อขั้วไฟฟ้าทำงานอยู่ในระบบการไหล (flow system) ซึ่งสารละลายถูกกวน (stirring) ตลอดเวลา จะทำให้เกิดชั้นฟิล์มบางที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า ความหนาของฟิล์มจะอยู่ในช่วง 15-125 ไมโครเมตร

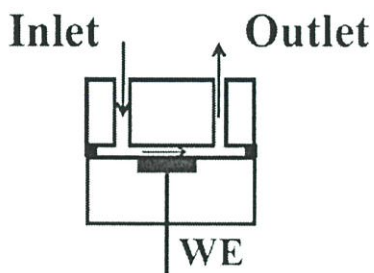
ศักย์ไฟฟ้าที่ป้อนให้กับเซลล์ไฟฟ้าเคมี เป็นแรงขับเคลื่อนให้เกิดปฏิกิริยารีดอกซ์เกิดขึ้นในสารละลาย ซึ่งมีความเข้มข้นของอิเล็กโทรไลต์ที่เหมาะสม ศักย์ไฟฟ้าที่ป้อนจะผ่านบริเวณที่บางมากๆ ของรอยต่อระหว่างผิวหน้าขั้วไฟฟ้าทำงานและสารละลาย (bulk solution) สนามไฟฟ้าบริเวณนี้จะมีค่ามาก อยู่ระหว่าง 10⁵ ถึง 10⁶ V cm⁻¹ วิธีการ Amperometric เป็นวิธีการที่วัดกระแสจำกัด หรือกระแสที่สูงที่สุดในระบบคงที่ขององค์ประกอบทางเคมีที่คล้ายกัน ซึ่งวัดในสภาวะที่เป็นระบบที่มีการเคลื่อนที่ของสารละลาย ขนาดของกระแสจะขึ้นเป็นไปตามสภาวะ hydrodynamic ที่ผิวของขั้ววัด กระแสที่เกิดขึ้นนั้นเกิดจากกระบวนการของการแพร่และการเกิด convection ของสารละลายที่ทำการวิเคราะห์ สมการที่ใช้อธิบายการเกิดกระแสของขั้ววัดที่เป็นของแข็งสามารถแสดงได้ดังนี้

$$i_l = knFD(Sc)^{1/3} \omega (Re_x)^\alpha \quad (2.8)$$

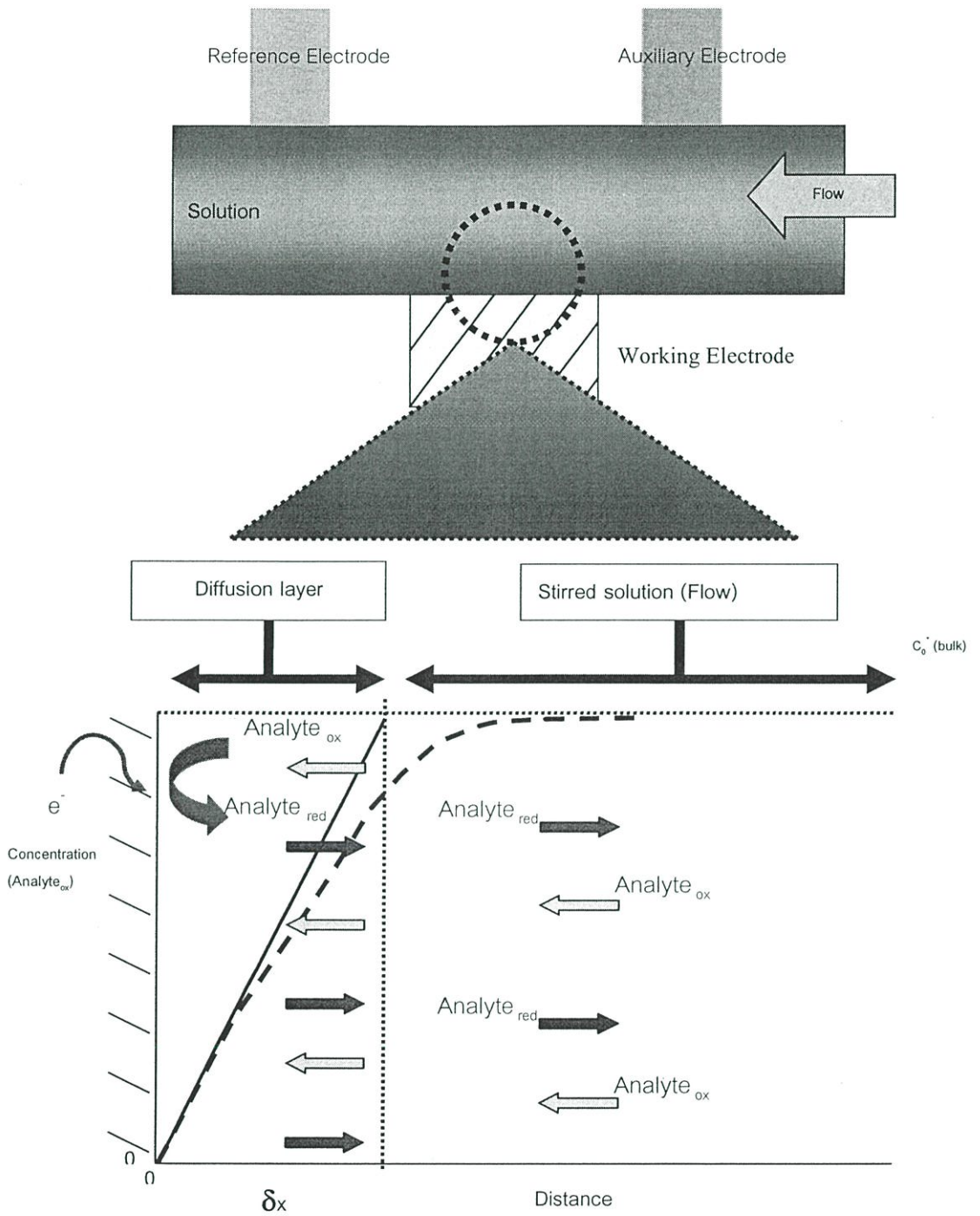
เมื่อ	i_l	=	ค่ากระแสจำกัด
	k	=	ค่าคงที่
	n	=	จำนวน e ⁻ ที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วทำงาน
	F	=	ค่าคงที่ของ faraday
	D	=	ค่าการแพร่ของสารที่ต้องการวิเคราะห์
	Sc	=	Schmidt number มีค่าเท่ากับ VD^{-1}

ν	=	kinematics viscosity
ω	=	เป็นค่าที่ขึ้นกับหัววัดแต่ละชนิด
Re_x	=	เป็นค่า modified Reynolds number มีค่าเท่ากับ U/ν
U	=	เป็นค่าเฉลี่ยของ linear velocity ของสารละลาย
l	=	เป็นความยาวของหัววัด
α	=	ค่าคงที่ของ flow cell แต่ละชนิด

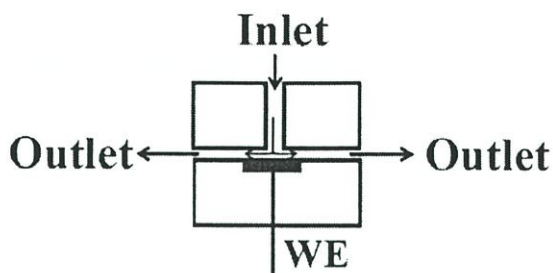
จากรูป 2.21 แสดงการตรวจวัดกระแสไฟฟ้า (Amperometric detection) ใน thin-layer flow cell (เป็นภาพที่เกิดขึ้นใกล้ขั้วไฟฟ้าภายใต้ hydrodynamic condition) Analyte_{ox} ถูกพาโดย flow stream ไปยัง diffusion layer boundary ใกล้กับผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า Analyte_{ox} แพร่ไปยังขั้วไฟฟ้า และเกิด electrochemical reaction (ในตัวอย่างนี้เกิดปฏิกิริยา reduction) และ ผลิตภัณฑ์ขึ้น (Analyte_{red}) แล้ว Analyte_{red} จะแพร่กลับไปยัง diffusion flow boundary ศักย์ไฟฟ้าที่ขั้วไฟฟ้านั้นมีเพียงพอที่ทำให้ analyte ทั้งหมดมาถึงผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าแล้วเกิด electrochemical reaction diffuse layer (δ) ถูกอธิบายโดย concentration gradient ที่ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า ดังที่แสดงโดย solid line ส่วน dashed line แสดงให้เห็นถึง ความเข้มข้นที่แท้จริงในปริมาณที่มากกว่า



รูปที่ 2.21 แสดงลักษณะการตรวจวัดโดยใช้เทคนิคแอมเพอโรเมตรี แบบ thin-layer flow cell

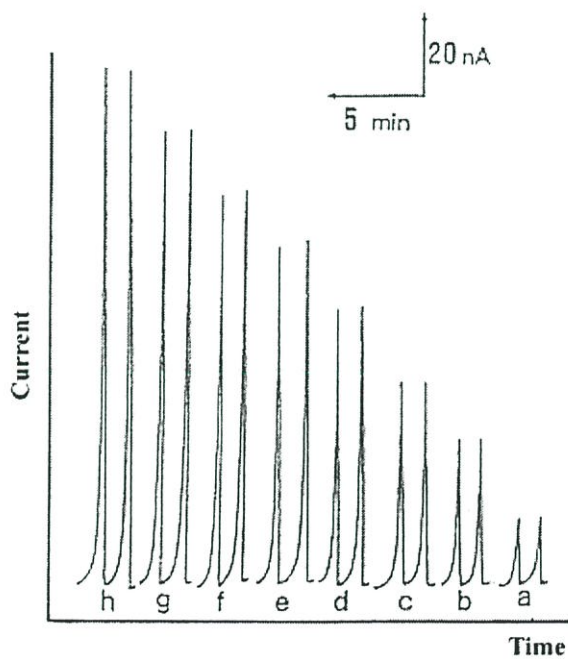


รูปที่ 2.22 รูปแบบการตรวจวัดสารในกระแสการไหลของสารละลายโดยเทคนิค Amperometry



รูปที่ 2.23 แสดงลักษณะการตรวจวัดโดยใช้เทคนิคแอมเพอโรเมตรี แบบ wall-jet flow cell

ลักษณะของการตรวจวัดโดยใช้เทคนิคแอมเพอโรเมตรีใน thin-layer flow cell สารที่ต้องการวัด $\text{Analyte}_{\text{ox}}$ จะถูกพามาด้วยการไหลของสารละลาย ไปยังบริเวณ diffusion layer ซึ่งอยู่ใกล้กับผิวหน้าขั้วไฟฟ้า $\text{Analyte}_{\text{ox}}$ จะแพร่เข้าสู่ขั้วไฟฟ้าและเกิดปฏิกิริยารีดักชัน ผลิตภัณฑ์ที่ได้คือ $\text{Analyte}_{\text{red}}$ จะแพร่กลับเข้าสู่ diffusion flow และถูกพาไปด้วยการไหลของสารละลาย ศักย์ไฟฟ้าที่ขั้วไฟฟ้ามีค่ามากพอที่จะทำให้สารที่ต้องการวัดทั้งหมดไปถึงผิวหน้าขั้วไฟฟ้าเพื่อเกิดปฏิกิริยากระแสที่วัดได้มีลักษณะดังรูปที่ 2.24



รูปที่ 2.24 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับเวลาที่ได้จากเทคนิคแอมเพอโรเมตรีแบบ โพลินเจกชัน

2.5 หลักการของโฟลอินเจกชันอะนาไลซิส (FIA) [26-28]

โฟลอินเจกชันอะนาไลซิส เป็นเทคนิควิเคราะห์ทางเคมีแบบการไหลอย่างต่อเนื่อง (continuous flow analysis) แบบหนึ่ง ผู้ที่ทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้ครั้งแรก คือ J. Ruzicka และ E.H. แห่ง Technical University of Lyngby ประเทศเดนมาร์ก ในระหว่างปี ค.ศ. 1974 – 1975 หลังจากนั้น เทคนิคการวิเคราะห์แบบ Flow injection analysis ได้ถูกพัฒนาอย่างรวดเร็วเนื่องจากเทคนิคนี้มีข้อดีเหนือกว่าเทคนิคการวิเคราะห์แบบธรรมดา คือ ให้ผลการวิเคราะห์ที่รวดเร็ว โดยทั่วไปใช้เวลา น้อยกว่า 1 นาที ในการวิเคราะห์ 1 ตัวอย่าง มีความถูกต้องและความแม่นยำสูง นอกจากนี้ประหยัดสารที่ใช้ในการวิเคราะห์ด้วย จึงได้มีการนำเทคนิคนี้ไปประยุกต์ในการวิเคราะห์ทางเคมีในงานด้านต่าง ๆ

เทคนิค FIA ได้ถูกนำไปประยุกต์ในการวิเคราะห์ ทางด้านน้ำ ด้านการเกษตร ด้านอาหารและเครื่องดื่ม ชนิดต่าง ๆ ในการวิเคราะห์น้ำส่วนใหญ่จะเป็นการวิเคราะห์หาปริมาณคลอไรด์ แอมโมเนีย ไนเตรต ไนไตรท์ ฟอสฟอรัส ฟีนอล ความกระด้าง และ Surfactants เป็นต้น นอกจากนี้เทคนิค FIA ยังสามารถนำมาใช้ร่วมกับการวิเคราะห์ทางเคมีโดยเทคนิคอื่น ๆ ได้อย่างกว้างขวาง

2.5.1 ประวัติความเป็นมา

ประวัติความเป็นมาของเทคนิคโฟลอินเจกชันอะนาไลซิส หรือ เอฟ ไอ เอ นั้น ได้มีผู้ตีพิมพ์ผลงานแสดงความคิดเห็นตามแนวคิดของคนซึ่งแตกต่างกันออกไปในแต่ละบุคคล

Stewart ผู้นำกลุ่มนักวิทยาศาสตร์ชาวอเมริกัน ได้เขียนบทความเกี่ยวกับประวัติความเป็นมาของเทคนิค FIA ตีพิมพ์เป็นครั้งแรกในปี 1974 และ 1976 โดยกล่าวว่าการพัฒนาเทคนิคนี้มาจากการฉีดสารตัวอย่างเข้าไปในกระแสที่ไหลในเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี (gas chromatography) ซึ่งพัฒนาโดย James และ Martin ในปี 1957 และ Stewart เชื่อว่าผลงานตีพิมพ์ของ Skeggs ในปี 1957 เป็นจุดเริ่มต้นของเทคนิคการวิเคราะห์แบบการไหล โดยมีฟองอากาศคั้น (segment flow analysis : SFA) นอกจากนี้ยังได้กล่าวถึงผลงานการค้นคว้าต่าง ๆ ที่เชื่อว่าเป็นผลงานที่แสดงถึงการพัฒนาเทคนิคโฟลอินเจกชันอะนาไลซิส Stewart ได้สรุปในตอนท้ายของบทความว่าเทคนิค FIA นั้นเป็นแนวความคิดที่แฝงอยู่ในเทคนิคทางโครมาโทกราฟี และเทคนิคนี้ก็ได้รับความสนใจและเป็นที่ยอมรับกันตั้งแต่ปี 1974 – 1975

Ruzicka ผู้นำกลุ่มนักวิทยาศาสตร์ชาวเดนมาร์ก ซึ่งเป็นผู้ตั้งชื่อเทคนิค โฟลอินเจกชันอะนาไลซิส ได้เขียนบทความแสดงความคิดเห็นว่าเทคนิค FIA มีลักษณะเฉพาะตัวคือ การฉีดสารตัวอย่าง (sample injection) การแพร่กระจายที่ถูกควบคุม (controlled dispersion) และความแม่นยำในระยะเวลา (reproducible timing) และมีความเห็นว่าเทคนิค FIA นั้นมีความคล้ายคลึงกับเทคนิคโครมาโทกราฟีของเหลว (liquid chromatography) มากกว่าแก๊สโครมาโทกราฟี

ในปัจจุบันนี้เทคนิคFIAได้ถูกนำไปประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์ด้านต่าง ๆ อย่างกว้างขวาง เช่น ใช้ในการวิเคราะห์ทางเคมี เคมีคลินิก เกษตรกรรม การเกษตร สิ่งแวดล้อม ฯลฯ ตัวอย่างการประยุกต์ใช้เทคนิค FIA ในการวิเคราะห์ด้านต่าง ๆ เช่น

Mottola ได้เขียนบทความสรุปเกี่ยวกับประวัติความเป็นมาของ FIA ในปี 1981 ซึ่งได้รับการยอมรับจาก Valcarel และ Castro ว่าเป็นบทความที่ให้ทัศนะที่ถูกต้องและสอดคล้องกับประวัติความเป็นมาของ FIA Mottola ได้ยืนยันว่าเทคนิคนี้ได้มีการค้นคว้า วิจัย และพัฒนาอย่างต่อเนื่องจนนำมาสู่แนวคิด หรือวิธีการของเทคนิค FIA ที่ชัดเจน ตามแนวความคิดของ Mottola นั้น เขาสรุปว่ามี 6 ผลงานที่มีการพัฒนาระบบ FIA ซึ่งระบบดังกล่าวแสดงดังรูปที่ 2.25

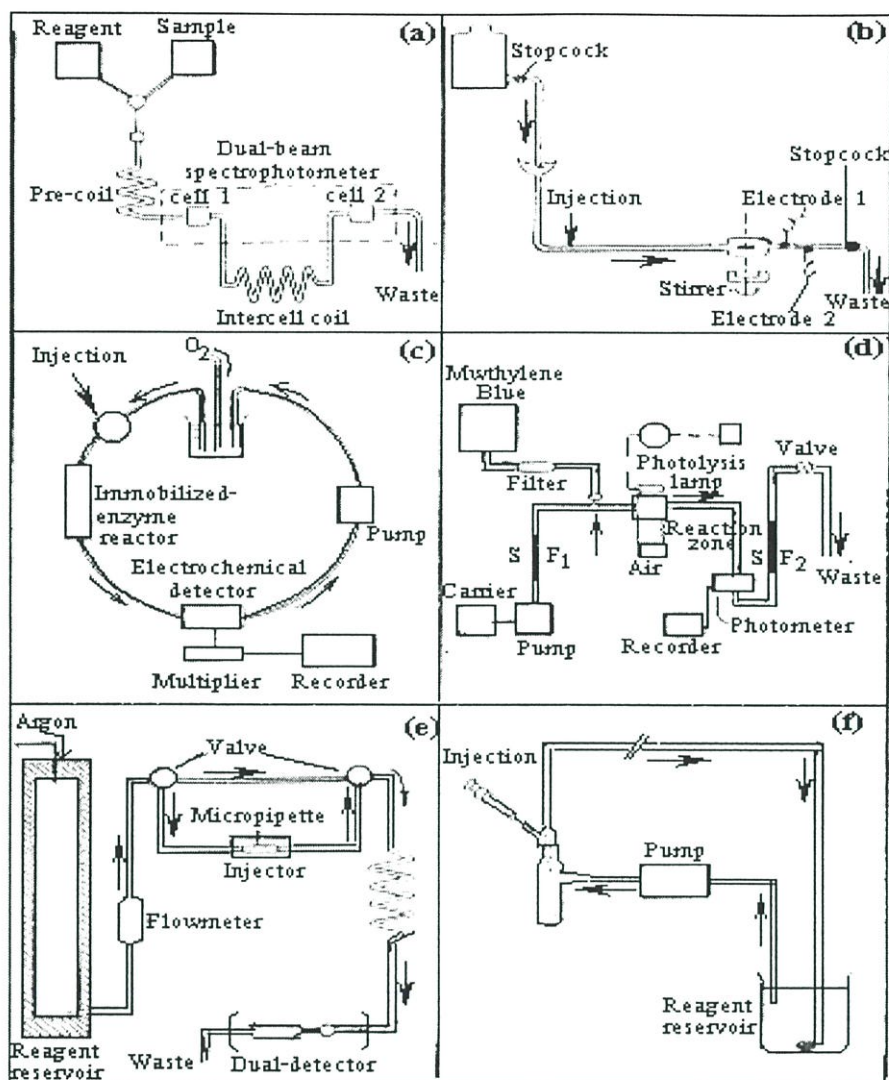
ในปี 1970 Pongor และคณะ ใช้แรงโน้มถ่วง (gravity) ในการทำให้เกิดการไหลของกระแสตัวพาใช้เข็มในการฉีดสารตัวอย่าง ใช้ภาชนะผสมขนาดเล็กติดตั้งในระบบ ทำการตรวจวัดโดยใช้ขั้วไฟฟ้าที่ทำด้วยแกรไฟต์ 2 อัน

ในปี 1973 Farnitz และ Hare ใช้ความดันของแก๊ส ในการทำให้เกิดการไหลของ ammonium molybdate และใช้ระบบการฉีดสารตัวอย่างซิติเกตเข้าไปในทางเลี้ยว (by-pass) ซึ่งจะทำให้การฉีดตัวอย่างต่อเนื่องโดยเทคนิคโฟโตเมตริก

ในปี 1975 Dutt และ Mottola ใช้ปั๊มในการทำให้เกิดการไหลของรีเอเจนต์จากภาชนะบรรจุ โดยระบบการไหลของรีเอเจนต์เป็นแบบวงแหวนปิด สารตัวอย่างจะถูกฉีดเข้าไปในระบบและไหลเข้าสู่โฟโตเมตริกโฟลเซลล์ (photometric flow cell)

ในปี 1975 Ruzicka และ Hansen ฉีดสารตัวอย่างเข้าไปในกระแสตัวพาที่ไม่มีช่องอากาศคั่น และอธิบายเครื่องมือวิเคราะห์โดยเทคนิคการไหลอย่างต่อเนื่องที่ไม่มีอากาศคั่น และตั้งชื่อเทคนิคว่า โฟลอินเจกชันอะนาลิซิส (Flow Injection Analysis, FIA)

จากที่ Ruzicka และ คณะ ได้ขนานนามเทคนิคแบบอัตโนมัติว่าโฟลอินเจกชันอะนาลิซิสแล้วต่อมามีนักวิจัยทั่วโลกต่างก็หันมาทุ่มเทความสนใจในการพัฒนาเทคนิค FIA เพิ่มขึ้นตามลำดับจนถึงปัจจุบันนี้ เครื่องมือ FIA ที่มาขายในท้องตลาดเครื่องแรกคือ FIA 10 ประดิษฐ์โดย Ruzicka และคณะ Ruzicka ได้ประชาสัมพันธ์ถึงการประยุกต์เครื่องมือ FIA ไปทุกประเทศที่เขาได้ร่วมประชุมสัมมนาและเป็นวิทยากร



รูปที่ 2.25 ผลการค้นคว้าวิจัยที่ใช้ในการพัฒนาไปสู่เทคนิคโฟลอินเจกชันอะนาลิซิส

- ระบบที่มีการฉีดสารตัวอย่างและรีเอเจนต์พร้อมกัน
- ระบบที่ใช้แรงโน้มถ่วงทำให้เกิดการไหลของกระแสตัวพาโดยใช้เข็มในการฉีดตัวอย่าง
- ระบบที่ใช้เครื่องสูบทำให้เกิดการไหลของกระแสตัวพา
- ระบบที่ใช้ความดันทำให้เกิดการไหลของกระแสตัวพา
- ระบบที่ใช้ความดันของแก๊สทำให้เกิดการไหลของกระแสตัวพา
- ระบบที่ใช้เครื่องสูบทำให้เกิดการไหลของรีเอเจนต์เป็นวงจรปิด

2.5.2 หลักการของ FIA

ได้มีผู้ศึกษาทฤษฎีของ FIA ก่อนที่จะมีการสร้างและประดิษฐ์เครื่อง FIA ตั้งแต่ปี ค.ศ. 1953 แล้วโดยนักฟิสิกส์ชื่อ Sir Geoffrey Taylor เป็นผู้ตีพิมพ์บทความนี้เป็นจุดเริ่มต้นของหลักการของเทคนิค FIA

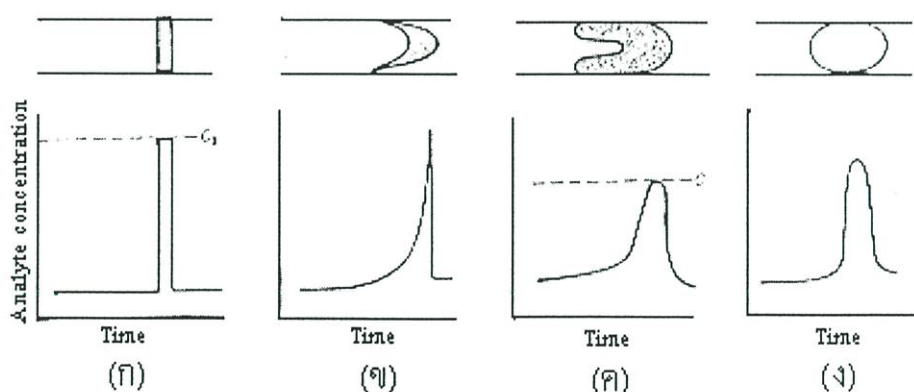
FIA เป็นวิธีการวิเคราะห์ทางเคมีแบบอัตโนมัติวิธีหนึ่ง ซึ่งอาศัยหลักการพื้นฐานคือ ฉีดสารละลายตัวอย่างปริมาณน้อย ๆ (30-200 μL) เข้าไปทาง injection valve หรือ injection port ของเครื่อง FIA (รูปที่ 2.3) เข้าสู่กระแสตัวพาที่เป็นสารเคมี ซึ่งอาจเป็นรีเอเจนต์ (reagent) และ / หรือ ตัวทำละลายที่ไหลอย่างค่อนเนื่องภายในท่อที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางขนาดเล็ก (0.35-0.9 mm.) โดยปราศจากช่องอากาศคั่น ด้วยอัตราการไหลที่เหมาะสมและคงที่ตลอดเวลา ซึ่งควบคุมได้โดยการใช้เพอริสตาติกปั๊ม (peristaltic pump) หรือใช้วิธีการซึ่งอาศัยแรงโน้มถ่วงของโลก สารตัวอย่างจะกระจาย (dispersion – controlled process) อย่างมีความสัมพันธ์กับตัวแปรต่าง ๆ ของระบบคือ ขนาดความยาวของท่อเล็ก ๆ ที่ใช้ อัตราการไหลของตัวพา ปริมาตรของสารตัวอย่าง เส้นผ่านศูนย์กลางของหลอดที่ใช้พัน mixing coil และรูปร่างลักษณะของ mixing part ต่าง ๆ แล้วเกิดการเปลี่ยนแปลงสี การเปลี่ยนแปลงพีเอช และกระแสไฟฟ้า เป็นต้น หลังจากเกิดปฏิกิริยาเคมีแล้ว กระแสตัวพาจะนำสารตัวอย่างหรือผลผลิตที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาระหว่างสารที่จะวิเคราะห์กับ กระแสตัวพาซึ่งเป็น sample zone แพร่ไปตามท่อเล็ก ๆ จนกระทั่งไหลเข้าสู่ โฟลทรูเซลล์ของเครื่องตรวจวัด เพื่อวัดการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้น โดยใช้เครื่องตรวจวัดที่เหมาะสมซึ่งอาจเป็นเครื่องมือที่มีอยู่ในห้องปฏิบัติการ ได้แก่ เครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ชนิดต่าง ๆ (UV-VIS spectrophotometer, spectrofluorimeter, atomic absorption spectrophotometer เป็นต้น) เครื่องมือทางไฟฟ้าเคมี (pH meter, potentiometer, polarograph, voltammograph, conductometer เป็นต้น) เครื่องมือวัดความร้อนเช่น Thermister การที่จะเลือกเครื่องมือวัดชนิดใดนั้นขึ้นอยู่กับสมบัติของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาเคมี

ระยะทางระหว่างจุดฉีดสารตัวอย่างจนกระทั่ง sample zone ถูกพาเข้าสู่เครื่องตรวจวัด นั้น sample zone จะผสมกับสารตัวพาและ / หรือ รีเอเจนต์แล้วเกิดการกระจายตัว (dispersion) และการแพร่บางส่วน และเกิดปฏิกิริยาระหว่างสารตัวพากับกระแสตัวพา การแพร่จะเกิดขึ้นมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับอัตราการไหล, เส้นผ่านศูนย์กลางภายในของท่อ, ความยาวของท่อและสัมประสิทธิ์แห่งการแพร่ของ species ที่มีอยู่ ดังนั้นการกระจายตัวหรือการเจือจางของ sample zone สามารถควบคุมและปรับให้เหมาะสมตามความต้องการของการวิเคราะห์นั้น ๆ โดยเลือกปริมาตรของการฉีดสารตัวอย่างที่เหมาะสม, อัตราการไหลของกระแสตัวพา, ความยาวของ reaction coil และขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางในท่อที่ใช้ให้เหมาะสม สามารถทำให้เกิดปฏิกิริยา ระหว่างสารที่จะวิเคราะห์กับ รีเอเจนต์ ได้โดยให้รีเอเจนต์ไหลผ่านท่อเล็ก ๆ อย่างต่อเนื่อง

การเปลี่ยนแปลงสถานะของความเข้มข้นของ sample zone ในกระแสตัวพาที่กำลังไหลเป็น function ของเวลาและรูปร่างต่าง ๆ ของสัญญาณจากการวิเคราะห์ดังแสดงดังรูปที่ 2.26 จะเห็นได้ว่าทันทีหลังจากฉีดสารละลายตัวอย่างเข้าสู่ระบบ FIA หรือ FIA manifold นั้น sample zone ในเครื่อง FIA จะมี concentration profile เป็นระบบสี่เหลี่ยมมุมฉาก (รูปที่ 2.26 ก) ขณะที่ sample zone เคลื่อนที่ภายในท่อจะเกิด band broadening หรือการกระจายตัวขึ้น รูปร่างของ sample zone นี้เกิดจาก ปรากฏการณ์ 2 อย่าง คือ

- ประการแรกเกิดจากการนำพา (convection) เกิดการไหลแบบ laminar เนื่องจากเมื่อของเหลวไหลผ่านท่อ ความเร็วที่ผนังจะมีค่าเป็นศูนย์ และจุดที่กลางท่อจะมีความเร็วเป็น 2 เท่า ของความเร็วเฉลี่ย ดังนั้นเมื่อมี sample zone นั้นจะมีลักษณะเป็น parabola ดังแสดงในรูปที่ 2.26 ข

- ประการที่สองเกิดจากการแพร่ (diffusion) ซึ่งมี 2 แบบคือ radial diffusion ซึ่งมีทิศทางตั้งฉากกับทิศทางการไหลของสารละลาย และ longitudinal diffusion ซึ่งมีทิศทางการไหลขนานกับทิศทางการไปของสารละลาย สำหรับท่อเล็ก ๆ การแพร่แบบที่ 2 เกิดขึ้นน้อยมาก หากใช้อัตราการไหลต่ำอาจจะทำให้เกิดการกระจายตัว (dispersion) ภายใต้อัตราการไหลต่ำ sample zone จะเป็นแบบสมมาตร และมีลักษณะเป็น Gaussian โดยปกติแล้ว FIA มักทำการทดลองภายใต้สภาวะที่เกิดทั้งการแพร่แบบ radial ทำให้ sample zone มีลักษณะเป็นแบบไม่สมมาตร ดังแสดงในรูปที่ 2.26 ค

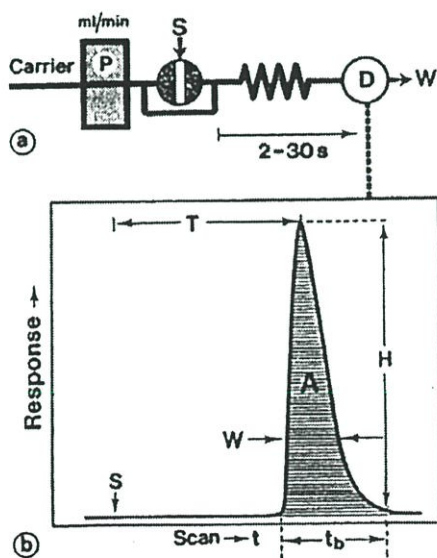


รูปที่ 2.26 การเปลี่ยนแปลงสถานะของความเข้มข้นของ sample zone ในกระแสตัวพาที่กำลังไหลเป็นฟังก์ชันของเวลาและรูปร่างของสัญญาณจากการวิเคราะห์ที่ได้แต่ละแบบ

- ก. ไม่เกิดการแพร่กระจาย
- ข. การแพร่กระจายเนื่องจากการพา
- ค. การแพร่กระจายโดยการพา และการแพร่ตั้งฉากกับการไหล
- ง. การแพร่กระจายเนื่องจากการแพร่

2.5.3 หลักพื้นฐานของ FIA

1. ฉีดสารระดับไมโครลิตรให้ได้ปริมาตรและปริมาณของสารตัวอย่างเท่ากันทุกครั้ง เข้าไปในกระแสตัวพาที่ไหลแบบลามินาร์
2. การเคลื่อนที่ที่คงที่ (stable movement) ของโซนของสารตัวอย่างในระบบพร้อมกับการเกิดกระบวนการทางเคมีเชิงฟิสิกส์ (physicochemical process) ต่าง ๆ เช่นการผสม ปฏิกริยาเคมี ไดอะไลซิส (dialysis) การสกัด เป็นต้น
3. การควบคุมการกระจาย (การแพร่และการเจือจาง) ของสารตัวอย่างที่ฉีดเข้าไปในระบบอย่างเคร่งครัดระหว่างที่สารตัวอย่างถูกขนถ่ายจากระบบเพื่อทำให้เกิดรูปแบบที่แน่นอน (definite scheme) ของพารามิเตอร์ทางเรขาคณิต (geometric parameter) และพารามิเตอร์ทางอุทกพลศาสตร์ (hydrodynamic parameter)
4. ความสม่ำเสมอของระยะเวลาที่สารตัวอย่างอยู่ในระบบที่ใช้ในการวิเคราะห์
5. การตรวจวัด ปริมาณทางกายภาพบางอย่าง อย่างต่อเนื่องและทำการตรวจวัด สัญญาณจากการวิเคราะห์ที่เกิดขึ้นชั่วครู่



รูปที่ 2.27 ระบบพื้นฐานของ FIA และตัวอย่างสัญลักษณ์ของ FIA

t_s = เวลาใช้สำหรับการเคลื่อนที่ของสารตัวอย่างจากจุดฉีด S ไปยังเครื่องตรวจวัด

T = เวลาที่สารตัวอย่างอยู่ในระบบ (residence time)

t_b = ความกว้างของฐานพีค

H = ความสูงของพีค

ตารางที่ 2.5 พารามิเตอร์ต่าง ๆ ที่ใช้ในระบบ FIA

พารามิเตอร์	สภาวะ
ปริมาตรของตัวอย่าง (sample volume)	40-200 ไมโครลิตร
เส้นผ่านศูนย์กลางของท่ออย่าง (tube diameter)	0.35-0.9 มิลลิเมตร
อัตราการไหล (flow rate)	0.5-2.5 มิลลิลิตร / นาที
ความยาวของ coil (coil lengths)	10-200 เซนติเมตร
ปริมาตรของ flow cell (flow cell volume)	8-40 ไมโครลิตร
เวลาในการตอบสนองสัญญาณ (response time)	20-60 วินาที
จำนวนตัวอย่างในการวิเคราะห์ (sample through out)	60-200 ตัวอย่าง/ชั่วโมง

2.5.4 Reverse FIA

วิธี FIA ที่กล่าวมาแล้ว มีการฉีดสารตัวอย่างเข้าสู่กระแสตัวพาซึ่งอาจเป็นรีเอเจนต์หรือตัวทำละลายซึ่งไหลอย่างต่อเนื่องในท่อเล็ก ๆ วิธีนี้เป็นวิธี FIA แบบปกติ (normal FIA ย่อเป็น n-FIA) ซึ่งเหมาะสำหรับวิเคราะห์สารตัวอย่างที่มีปริมาณน้อย และรีเอเจนต์มีราคาสูง ในกรณีที่รีเอเจนต์มีราคาแพงมาก การวิเคราะห์โดยวิธี FIA ไม่คุ้มค่า ต้องใช้วิธี reverse FIA ซึ่งทำได้โดยฉีดสารละลายรีเอเจนต์ปริมาณน้อย ๆ เข้าสู่กระแสตัวพาที่ประกอบด้วยสารตัวอย่างที่มีราคาสูง

จากหลักการที่กล่าวมาแล้ว จะเห็นว่าระบบ FIA เกิดจากการรวมหลักการสำคัญ 3 ประการเข้าด้วยกันคือ

1) การฉีดสารตัวอย่าง (sample injection)

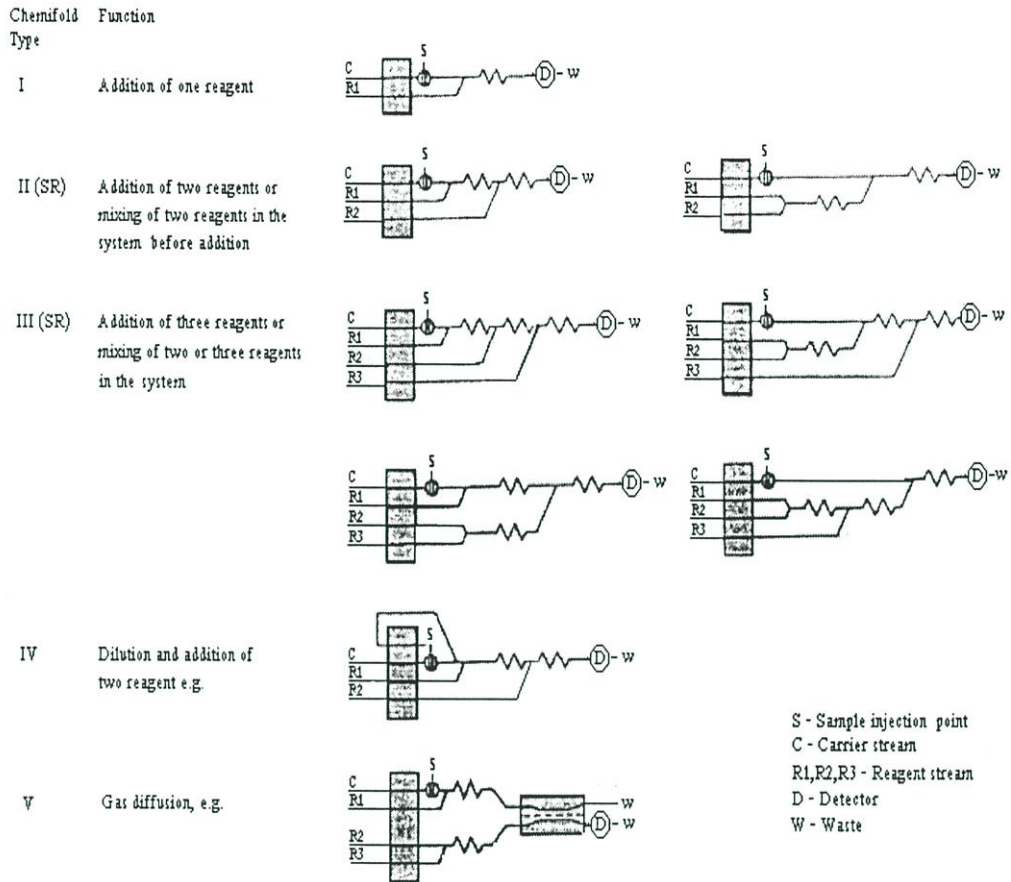
เป็นการนำสารตัวอย่างเข้าสู่กระแสตัวพาที่ไหลอย่างต่อเนื่อง โดยอาศัยอุปกรณ์ที่ดี และเทคนิคที่เหมาะสม เพื่อให้ได้ปริมาณ และปริมาตรของสารตัวอย่างที่ถูกต้องแม่นยำเท่ากันทุกครั้ง

2) เวลาในการฉีดสารที่แม่นยำ (reproducible time)

การฉีดสารตัวอย่างต้องใช้เวลาในการฉีดที่แน่นอน และสม่ำเสมอเท่ากันทุกครั้ง มิฉะนั้นจะมีผลต่อการวัดของเครื่องตรวจวัด ทำให้ residence time ไม่เท่ากันซึ่งเป็นผลจากการที่สารตัวอย่างนั้นทำปฏิกิริยากับกระแสของรีเอเจนต์ในสัดส่วนที่ไม่คงที่

3) การแพร่กระจายที่ถูกควบคุม (controlled dispersion)

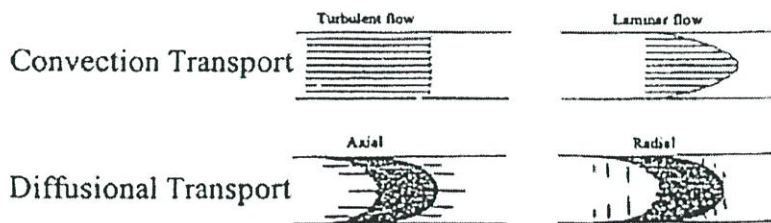
ผลผลิตของสารตัวอย่างที่เกิดขึ้นในช่วง (sample zone) ที่เกิดจากการทำปฏิกิริยานั้นจะถูกควบคุมการแพร่กระจายในระหว่างการไหลอยู่ตามท่อในระบบจนถึงเครื่องตรวจวัดซึ่งสังเกตได้จากพีก (peak) บนกระดาษของ recorder หรือบนจอของคอมพิวเตอร์ ที่เป็นลักษณะของระบบ FIA ขณะนั้น



รูปที่ 2.28 ตัวอย่าง FIA manifold แบบต่าง ๆ แบบที่ II, III, IV สามารถใช้กับตัวทำละลายที่สารอินทรีย์ได้

2.5.5 การกระจาย (dispersion)

พื้นฐานทางกายภาพของระบบเอฟไอเอที่สำคัญคือ การกระจาย ซึ่งเป็นการเจือจางสารตัวอย่างที่ฉีดเข้าสู่ระบบในกระแสน้ำพา ขณะที่ sample zone เคลื่อนที่นั้นมีการกระจายตัวของสารตัวอย่างในท่อจากการพา (convection) และการแพร่ (diffusion) ดังรูปที่ 2.29

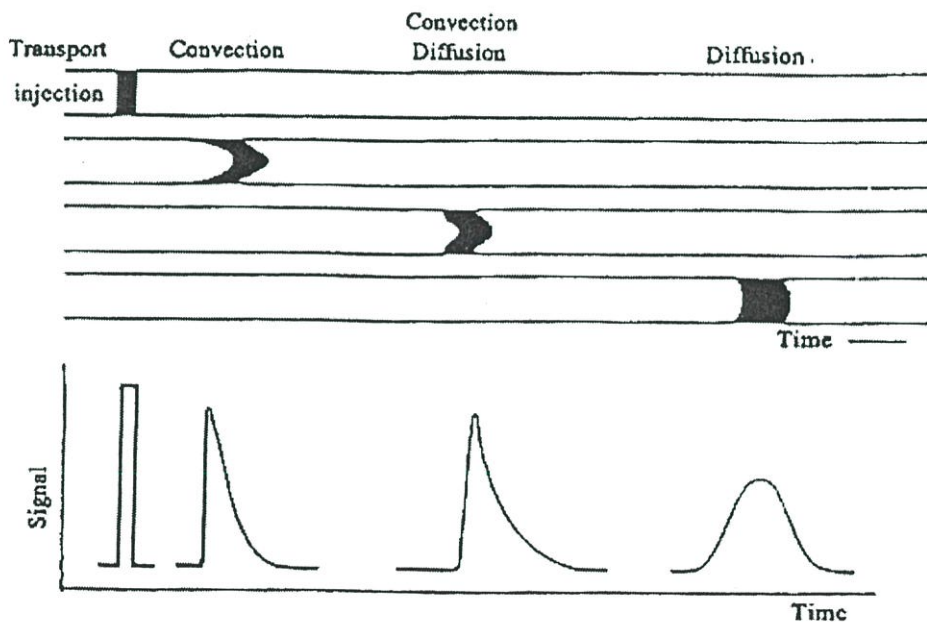


รูปที่ 2.29 รูปแบบการไหลของของเหลวภายในท่อ

การพา (convection) เกิดจากการไหลแบบ laminar ความเร็วที่ผนังท่อมีค่าเท่ากับศูนย์ ที่จุดศูนย์กลางของท่อมีความเร็วเป็น 2 เท่าของความเร็วเฉลี่ย ทำให้สัดส่วนความเข้มข้นของ sample zone มีรูปร่างพาราโบลา

การแพร่ (diffusion) มี 2 แบบคือ radial diffusion คือการแพร่ในทิศทางที่ตั้งฉากกับการไหลของสารละลายและ longitudinal diffusion คือการแพร่ในทิศทางที่ขนานกับการไหลของสารละลายในท่อขนาดเล็ก มีการแพร่ในแบบที่ 2 นี้ได้น้อย

การแพร่และการพาของสารตัวอย่างในกระแสไหลนี้ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสัดส่วนความเข้มข้นของ sample zone เป็น function ของเวลา ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงลักษณะพิกต่างดังรูปที่ 2.30 ในตอนแรกที่ยังไม่เกิดการกระจายตัวอย่างเข้าสู่ระบบเอฟไอเออนั้นจะมี concentration profile เป็นรูปสี่เหลี่ยมที่ยังไม่เกิดการกระจาย หลังจากนั้นจึงเกิดการกระจายเนื่องจากการพา และการแพร่ในทิศทางที่ตั้งฉากกับการไหลของสารละลาย และในที่สุดเกิดการกระจายจากการพาเพียงอย่างเดียว



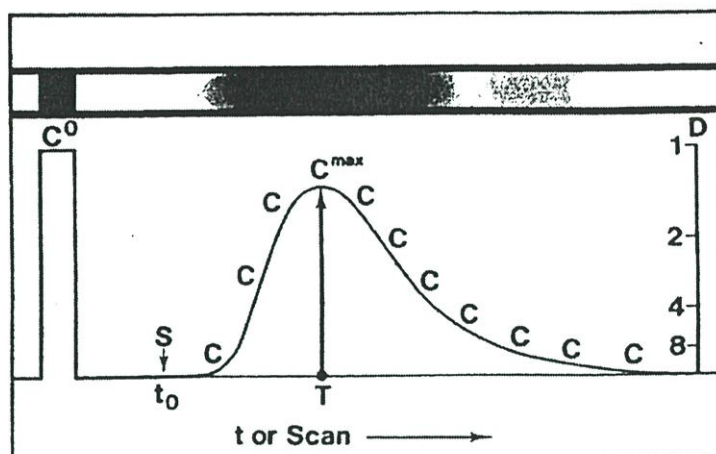
รูปที่ 2.30 การกระจายตัวของตัวอย่างเมื่อเกิดการไหลภายในท่อและลักษณะสัญญาณที่ได้

สัมประสิทธิ์การกระจาย (Dispersion coefficient, D) มีค่าเท่ากับ

$$D = C_0/C \quad (2.9)$$

$$D_{\min} = C_0/C_{\max} \quad (2.10)$$

รูปที่ 2.31 แสดงการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารตัวอย่างที่จุดต่างๆ จากการกระจายของตัวอย่างในกระแสตัวพา



รูปที่ 2.31 การกระจายตัวของ Sample zone และสัญญาณที่ได้จากเครื่องบันทึกสัญญาณ

ในทางปฏิบัติสามารถหา D ได้จากการฉีดสีย้อม เช่น bromothymol blue ให้มีความเข้มข้นเริ่มต้นคือ C_0 และ C_{max} เป็นความเข้มข้นสูงสุดของสีย้อมในกระแสตัวพาที่ตรวจวัดได้สัมประสิทธิ์การกระจาย (Dispersion coefficient, D) เป็นค่าที่ขึ้นกับอัตราการไหลของสารละลาย ความยาวและขนาดท่อ และปริมาตรของสารตัวอย่าง ถ้า D เท่ากับ 1 ในสถานะนี้ไม่มีการผสมของสารตัวอย่างกับสารละลายรีเอเจนต์ การวิเคราะห์แบบเอฟไอเอต้องการให้มีปฏิกิริยาดังนั้น D ต้องมีค่ามากกว่า 1

ในการวิเคราะห์แบบเอฟไอเอ เวลาที่สารตัวอย่างอยู่ในระบบจะแม่นยำเสมอ เมื่ออัตราการไหลของสารละลายที่ควบคุมปั๊มไปได้อย่างคงที่ ทำให้เกิดการกระจายที่ถูกควบคุม (dispersion controlled) การกระจายของสารตัวอย่างในกระแสตัวพาเข้าสู่เครื่องตรวจวัด จะมีการกระจายขนาดต่างที่มีการประยุกต์ใช้งานคือ

$D < 1$ เป็นการทำให้สารตัวอย่างเข้มข้น (preconcentration)

$1 < D < 3$ เป็นการกระจายแบบจำกัด (limited dispersion) ใช้ในการวิเคราะห์ที่ไม่ต้องการให้เกิดปฏิกิริยาเคมี สารละลายที่ใช้เป็นกระแสตัวพา ทำหน้าที่นำสารละลายตัวอย่างเข้าสู่เครื่องตรวจวัดเท่านั้น จึงเหมาะสำหรับการวิเคราะห์โดย FIA-AAS, FIA-ICP-AES และใช้กับเครื่องตรวจวัดชนิดไฟฟ้าเคมี เช่น ISE

$3 < D < 10$ เป็นการกระจายขนาดกลาง (medium dispersion) มีการกระจายได้ในระดับหนึ่งที่เหมาะสมกับการวิเคราะห์ในระบบเอฟไอเอมากเพราะมีการผสมที่ทำให้เกิด

สารประกอบ หรือสารประกอบเชิงซ้อนที่สามารถดูดกลืนรังสีคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าหรือคายแสงแบบฟลูออเรสเซนซ์ (fluorescence) ที่สามารถตรวจวัดได้ ตัวอย่างการวิเคราะห์ก็คือ FIA colorimetry

$D > 10$ มีการกระจายของสารตัวอย่างสูงมาก ถ้าความยาวของท่อที่ใช้ทำ mixing coil หรือ reaction part ระหว่างจุดฉีดสารตัวอย่างถึงจุดตรวจวัดยาวเกินไป จะได้พีคกว้างมาก ความกว้างของพีคที่จุดกึ่งกลางของความสูงเป็นสัดส่วนกับความเข้มข้นของสารตัวอย่าง จึงเหมาะสำหรับ FIA-titration

D ในระบบเอฟไอเอเป็นผลรวมจากการกระจายในส่วนต่างๆในระบบเข้าด้วยกันคือ

$$D = D_{\text{injection}} + D_{\text{transport}} + D_{\text{detector}} \quad (2.11)$$

$D_{\text{injection}}$ เป็นการกระจายจากปริมาตรสารตัวอย่างและรูปร่างของ injection port

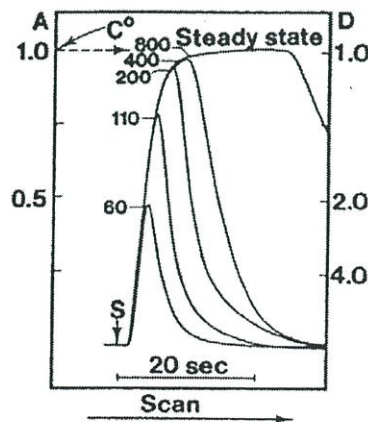
$D_{\text{transport}}$ เป็นการกระจายที่สำคัญที่สุดในระบบเอฟไอเอ จากรูปร่างของส่วนต่างๆที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาเคมีและจากอัตราการไหลของสารละลาย

D_{detector} การกระจายจากรูปร่างของ flow cell

2.5.6 ผลของปริมาตรสารละลายตัวอย่าง (sample volume)

ทำการศึกษาโดยการฉีดสีย้อมในปริมาตรต่างๆเข้าสู่กระแสไหลตามลำดับ จะได้สัญญาณที่แตกต่างกันดังรูปที่ 2.32 แสดงให้เห็นว่าปริมาตรของสารตัวอย่างที่มากขึ้นทำให้การกระจายลดลง ดังตารางที่ 2.6 Ruzicka ได้ให้ความสัมพันธ์ระหว่างการกระจายที่ผกผันกับปริมาตรสารตัวอย่างดังสมการ

$$D = k/V_1 \quad (2.12)$$



รูปที่ 2.32 ผลของปริมาตรการฉีดสารตัวอย่างที่มีต่อค่าสัมประสิทธิ์การกระจาย

ตารางที่ 2.6 ผลของปริมาตรการฉีดสารตัวอย่างที่มีต่อค่าสัมประสิทธิ์การกระจาย

Sample volume (μL)	Dispersion coefficient(D)
40	6.1
100	2.9
200	2.2
400	2.1

2.5.7 ผลของลักษณะและขนาดท่อผสม (mixing parts)

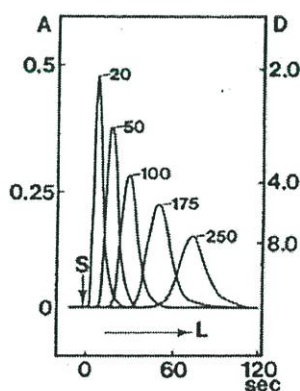
รูปร่างของ mixing parts แบบต่างๆ ขนาดและความยาวของท่อผสมมีผลต่อการกระจายในท่อผสมชนิดตรง เมื่อความยาว (L) เพิ่มมากขึ้น จะทำให้พีคมากขึ้น Ruzicka แสดงความสัมพันธ์ในเชิงสมการได้ว่า

$$D = k L^{1/2} \quad (2.13)$$

พีคที่ได้มีลักษณะดังรูปที่ 2.13 จากการทำนายของ Vanderslice จะเห็นได้ว่า travel time (t_r) และ baseline-to-baseline time (Δt) จะเพิ่มขึ้นเมื่อความยาวท่อผสมเพิ่มขึ้น ดังสมการ

$$t_a = k L^{1.025} \quad (2.14)$$

$$\text{และ } \Delta t = k' L^{0.64} \quad (2.15)$$



รูปที่ 2.33 ลักษณะสัญญาณที่ได้จากระบบ FIA เมื่อใช้ท่อผสมที่มีความยาวแตกต่างกัน แต่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายในและอัตราการไหลเท่ากัน

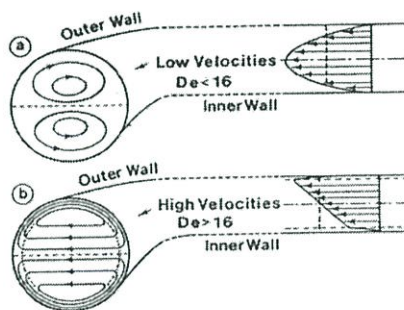
ท่อผสมชนิด coil

คุณลักษณะของ coil (λ) แสดงด้วยสมการ

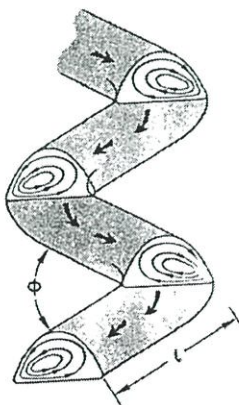
$$\lambda = \text{coil diameter} / \text{tube diameter}$$

ที่ $\lambda = 10$ การกระจายมีค่าเท่ากับ $\frac{1}{4}$ ของท่อชนิดตรง

ท่อผสมชนิดนี้มีลักษณะบิดเป็นเกลียวรอบแกน ทำให้เกิด Centrifugal force สารละลายมีการไหลหมุนวนตลอดความยาวท่อ แสดงการไหลได้ดังรูปที่ 21 ศึกษาโดยการฉีดสี ย้อมเข้าสู่ระบบเอฟไอเอ ที่อัตราการไหลของสารละลายต่ำๆ ผลจาก Centrifugal force มีน้อยมาก sample zone มีสัณฐานความเร็วเป็นรูปพาราโบลา ที่อัตราการไหลของสารละลายสูงๆ โมเลกุลที่ผนังท่อด้านนอกมีความเร็วสูงกว่าที่ผนังด้านใน เรียกการไหลแบบหมุนวนแบบนี้ว่า secondary flow มีผลทำให้เกิดการกระจายในทิศทางที่ตั้งฉากกับการไหลของสารละลาย ท่อผสมชนิด zigzag มีทิศทางการไหลดังรูปที่ 2.34



รูปที่ 2.34 รูปแบบการไหลของของเหลวในท่อที่พันรอบแกนที่เป็นวงกลม



รูปที่ 2.35 รูปแบบการไหลของของเหลวในท่อที่เป็นรูปตัว Z

Single Bead String Reactor, SBSR

Reijn และคณะเป็นกลุ่มที่เสนอต่อผสมชนิดนี้ SBSR ประกอบด้วยท่อเพลลอนหรือท่อพลาสติกที่บรรจุ glass bead ขนาดเล็กอยู่ภายในมีปริมาตรประมาณ 60-80% ของท่อ glass bead มีผลต่อการกระจายในแนวที่ตั้งฉากกับทิศทางการไหลของสารละลาย (radial dispersion) ทำให้มีการเจือจางและการกระจายของสารตัวอย่างได้น้อย การใช้ SBSR ในระบบเฟอไอเอมีข้อดีคือ

1. ค่า D 1/10 ของท่อแบบเปิดที่มีขนาดเท่ากัน
2. ความสูงของพีคหรือการกระจายไม่ขึ้นกับอัตราการไหลของสารละลายในช่วง 0.2-1.5 mL/min
3. Sample rate สูงถึง 500 ตัวอย่างต่อชั่วโมง
4. เกิดการผสมได้ง่าย ทำให้เกิดปฏิกิริยาเคมีระหว่างตัวอย่างกับรีเอเจนต์ได้ดี

2.5.8 ผลของอัตราการไหลของสารละลาย (flow rate)

จากสมการของ Vanderslice ที่แสดงความสัมพันธ์ของ flow rate (q) กับ travel time (t_a) และ baseline-to baseline time (Δt) ดังสมการ

$$t_a = k / q^{1.025} \quad (2.16)$$

$$\text{และ } \Delta t = k' q^{0.64} \quad (2.17)$$

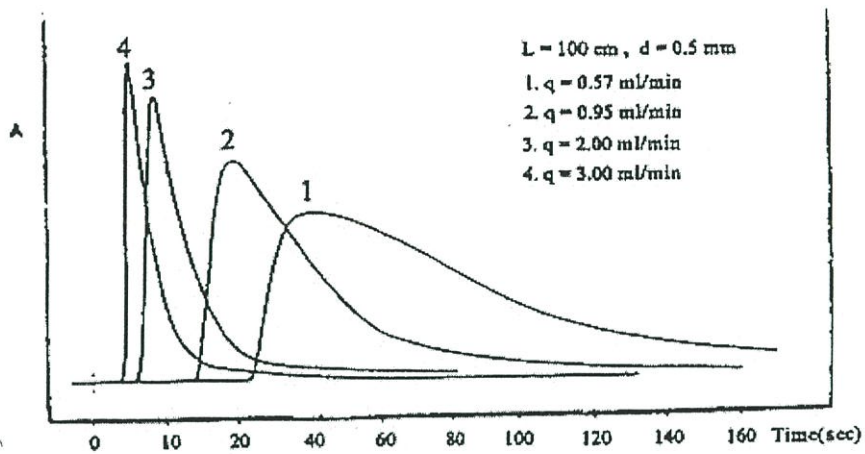
t_a , Δt และ D จะลดลงเมื่อ flow rate เพิ่มขึ้น Ruzicka ได้แสดงความสัมพันธ์ของ D กับอัตราการไหลเชิงเส้น (u) ที่มีความสัมพันธ์แบบพาราโบลา ดังสมการ

$$D = ku^{1/2} \quad (2.18)$$

$$D = kq^{1/2} \quad (2.19)$$

Ruzicka และ Hansen แสดงให้เห็นว่าการกระจายจะลดลงเมื่อ flow rate เพิ่มขึ้นดัง

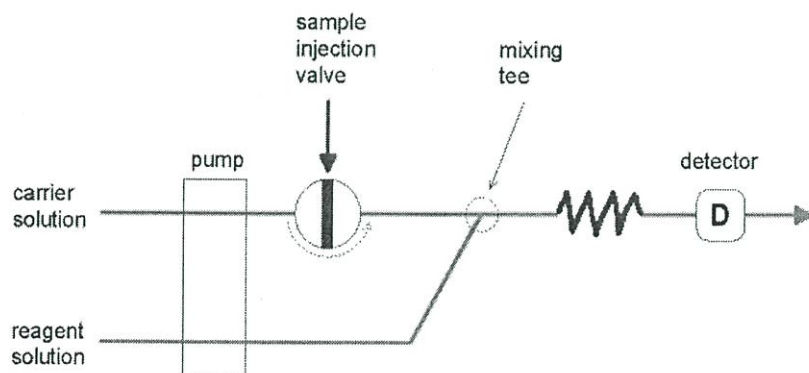
รูปที่ 2.36



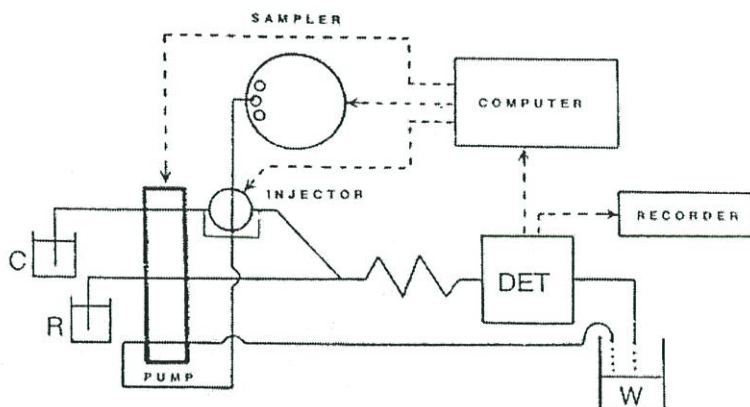
รูปที่ 2.36 ลักษณะสัญญาณที่ได้เมื่อใช้อัตราการไหลแตกต่างกัน

2.5.9 องค์ประกอบพื้นฐานของระบบ FIA

การสร้างเครื่องมือวิเคราะห์ให้เป็นระบบเอโฟไอเอนั้นจะต้องนำอุปกรณ์ต่างมาประกอบเข้าด้วยกันเป็นเครื่องมือที่มีราคาถูก ประสิทธิภาพดี มีความน่าเชื่อถือสูง Ruzicka และ Hansen เป็นผู้ริเริ่มสร้างอุปกรณ์ประกอบต่างๆ จำหน่ายในเชิงการค้าที่มีราคาเริ่มต้นจาก 1,000 บาท จนมีราคาอยู่ระหว่าง 40,000-50,000 บาท ระบบเอโฟไอเอที่มีราคาถูกนั้นจะใช้ในการศึกษาเท่านั้น ระบบเอโฟไอเอที่มีราคาแพง จะมีการควบคุมการทำงานด้วย microprocessor เป็นรูปที่ 2.37 เป็นระบบที่มักจะแสดงในการตีพิมพ์ทางวิทยาศาสตร์ ประกอบไปด้วยภาชนะบรรจุสารละลายต่างๆ เช่น ตัวทำละลาย รีเอเจนต์ หรือใช้เป็นขวดเก็บของเสีย (waste) ซึ่งจะเป็นพลาสติก หรือ แก้ว เครื่องบันทึกสัญญาณจะเป็นชนิดที่บันทึกลงบนกระดาษ ทั้งนี้อาจใช้ computer บันทึกและแสดงผลได้ ดังนั้นระบบเอโฟไอเอที่สมบูรณ์แบบควรจะเป็นดังรูปที่ 2.38



รูปที่ 2.37 แสดงการจัดวางอุปกรณ์พื้นฐานของการวิเคราะห์ด้วยระบบ FIA



รูปที่ 2.38 แสดงส่วนประกอบต่างๆ ของระบบ FIA

ในระบบ FIA โดยทั่วไปมักประกอบด้วยส่วนที่สำคัญอย่างน้อย 4 ส่วนด้วยกัน คือ ระบบการขับเคลื่อน (propelling system) ซึ่งจะทำให้เกิดการไหลของกระแสตัวพาไปยังส่วนต่าง ๆ ของระบบ ระบบที่ใช้ในการขับเคลื่อนในอุดมคติจะต้องไม่ทำให้เกิดพัลส์ (pulse-free) และจะต้องให้ความแม่นยำในการไหลด้วยอัตราความเร็วที่คงที่

ระบบการฉีด (injection system) ซึ่งจะนำสารตัวอย่างปริมาณต่าง ๆ เข้าไปในกระแสตัวพา ด้วยความถูกต้อง และมีความแม่นยำสูง

ระบบการขนส่ง (transport system) ซึ่งใช้เชื่อมต่อองค์ประกอบขึ้นเป็นระบบ FIA และทำให้สารตัวอย่างเกิดการกระจาย หรือเกิดการผสมเมื่อเคลื่อนที่ผ่านระบบขนส่งที่เหมาะสม หากในการทดลองที่มีการกระจายของสารตัวอย่างไม่เหมาะสม และในกรณีที่จะต้องทำให้เกิดปฏิกิริยามากขึ้น หรือในระบบที่ต้องการทำให้เกิดการแยกของกระแส และอาจจะใช้ส่วนประกอบย่อย (accessory) ต่าง ๆ เช่น ภาวะผสมเครื่องปฏิกรณ์และจุดบรรจบของการไหล (merging point) ติดตั้งเข้าไปในระบบ

ระบบการตรวจวัด (detection system) ซึ่งจะทำการตรวจปริมาณของคุณสมบัติใด คุณสมบัตินึ่งของสารตัวอย่าง หรือผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาอย่างต่อเนื่องและให้ข้อมูลเกี่ยวกับคุณสมบัติดังกล่าวทั้งในด้านคุณภาพและปริมาณซึ่งรายละเอียดของระบบต่าง ๆ ดังกล่าวข้างต้นจะได้กล่าวในลำดับต่อไป

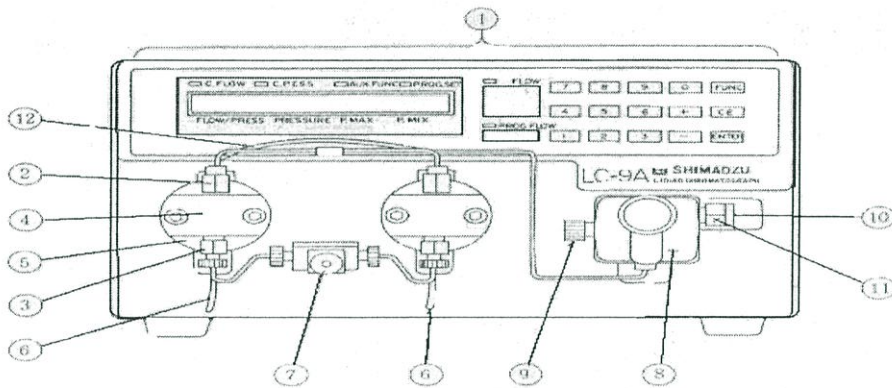
2.5.9.1 ระบบในการขับเคลื่อน

ประสิทธิภาพในการให้อัตราเร็วการไหลที่คงที่ซึ่งถือว่าเป็นแฟลคเตอร์ที่ต้องการที่สำคัญที่สุดของปั๊มที่นิยมใช้ในระบบ FIA และเพอร์ริสตาลติกปั๊ม (peristaltic pump) ก็มีคุณสมบัติดังกล่าวจึงทำให้ปั๊มชนิดนี้เป็นที่นิยมใช้ในระบบ FIA มากที่สุด และปั๊มที่นำมาใช้ได้ดียิ่งอีกชนิดหนึ่งก็คือ ปั๊มของ HPLC ซึ่งสามารถควบคุมอัตราเร็วของการไหลได้ดี ระบบในการ

ขับเคลื่อนอื่น ๆ ที่สามารถใช้ได้แต่ได้รับความนิยมน้อย ได้แก่ อุปกรณ์ที่ใช้ความดันแก๊ส หรือใช้ความดันจากความถ่วงในการขับเคลื่อนกระแสน้ำพา

การใช้แรงดันในการขับเคลื่อนไม่ว่าจะเป็นแรงดันจากแก๊ส หรือแรงโน้มถ่วงของโลกจะไม่ทำให้เกิดพัลส์ของการไหล แต่จะประสบปัญหาในการควบคุมอัตราเร็วของการไหลของกระแส 2 กระแสหรือมากกว่าในเวลาเดียวกัน

ระบบขับเคลื่อนของเหลว เป็นอุปกรณ์ที่มีความสำคัญมากที่สุดในระบบเอฟไอเอทีที่มีความดันต่ำกว่า 10 psi นั้นมีระบบขับเคลื่อนของเหลวที่เหมาะสมอยู่ 3 ชนิดคือ การใช้อากาศดันของเหลวออกจากขวด (pressurized bottle) เพอร์ริสตาลติกปั๊ม และ syringe pump โดยมีการใช้เพอร์ริสตาลติกปั๊มในระบบเอฟไอเออย่างกว้างขวางกว่าชนิดอื่นๆ ในระบบที่ต้องใช้ความดันสูงนั้นสามารถใช้ HPLC pump ดังรูปที่ 2.39 ได้

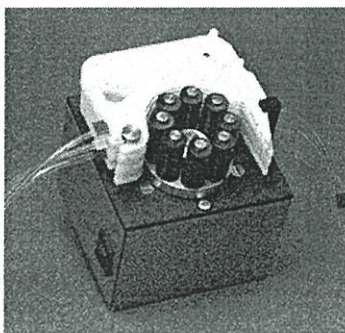


รูปที่ 2.39 HPLC pump รุ่น LC-9A ของบริษัท SHIMADZU

หมายเลข 1 คือ Key board	หมายเลข 2 คือ Check valve OUT
หมายเลข 3 คือ Check valve IN	หมายเลข 4 คือ Pump head
หมายเลข 5 คือ Head holder	หมายเลข 6 คือ Cleaning tube A
หมายเลข 7 คือ Pump inlet	หมายเลข 8 คือ drain valve
หมายเลข 9 คือ Connection port of drain pipe	หมายเลข 10 คือ Pump outlet
หมายเลข 11 คือ Line filter	หมายเลข 12 คือ Cleaning tube B

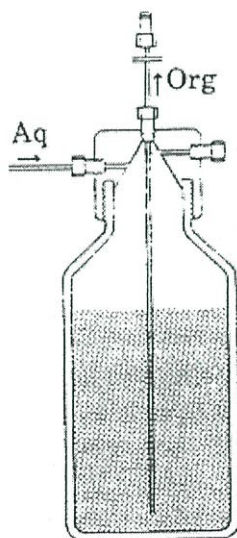
อุปกรณ์ขับเคลื่อนของเหลวที่ดีนั้นจะต้องมีคุณสมบัติดังนี้ มีอัตราการไหลของสารละลายอย่างคงที่ สามารถปรับอัตราการไหลได้ ไม่เกิดพัลส์ (pulse free) ในขณะที่ขับเคลื่อนสารละลาย ใช้งานได้ทนทานและมีราคาถูก

เพอร์ริสตาติกปั๊ม (peristaltic pump) ประกอบด้วยชุดลูกกลิ้งเป็นตัวขับเคลื่อนจะบีบรัดสายยางในขณะที่ลูกกลิ้งหมุนในลักษณะดังรูปที่ 2.40 ความเร็วรอบในการหมุนของลูกกลิ้งจะกำหนดอัตราการไหลของสารละลาย



รูปที่ 2.40 แสดงเพอร์ริสตาติกปั๊ม

ในการขับเคลื่อนสารละลายที่เป็นตัวทำละลายอินทรีย์ (organic solvent) จะใช้วิธีการแทนที่ด้วยน้ำดังรูปที่ 2.41



รูปที่ 2.41 แสดงขวดแรงดันอากาศเพื่อใช้ในการขับเคลื่อนสารละลายที่เป็นตัวทำละลายอินทรีย์

ขวดที่มีแรงดัน (pressurized bottle) อากาศที่ดูดเข้าไปในขวดฝาปิดด้วยปั๊มผู้ปลาทำให้ความดันภายในขวดสูงกว่าด้านนอก ทำให้สารละลายภายในขวดถูกดันออกมา หรือสามารถใช้

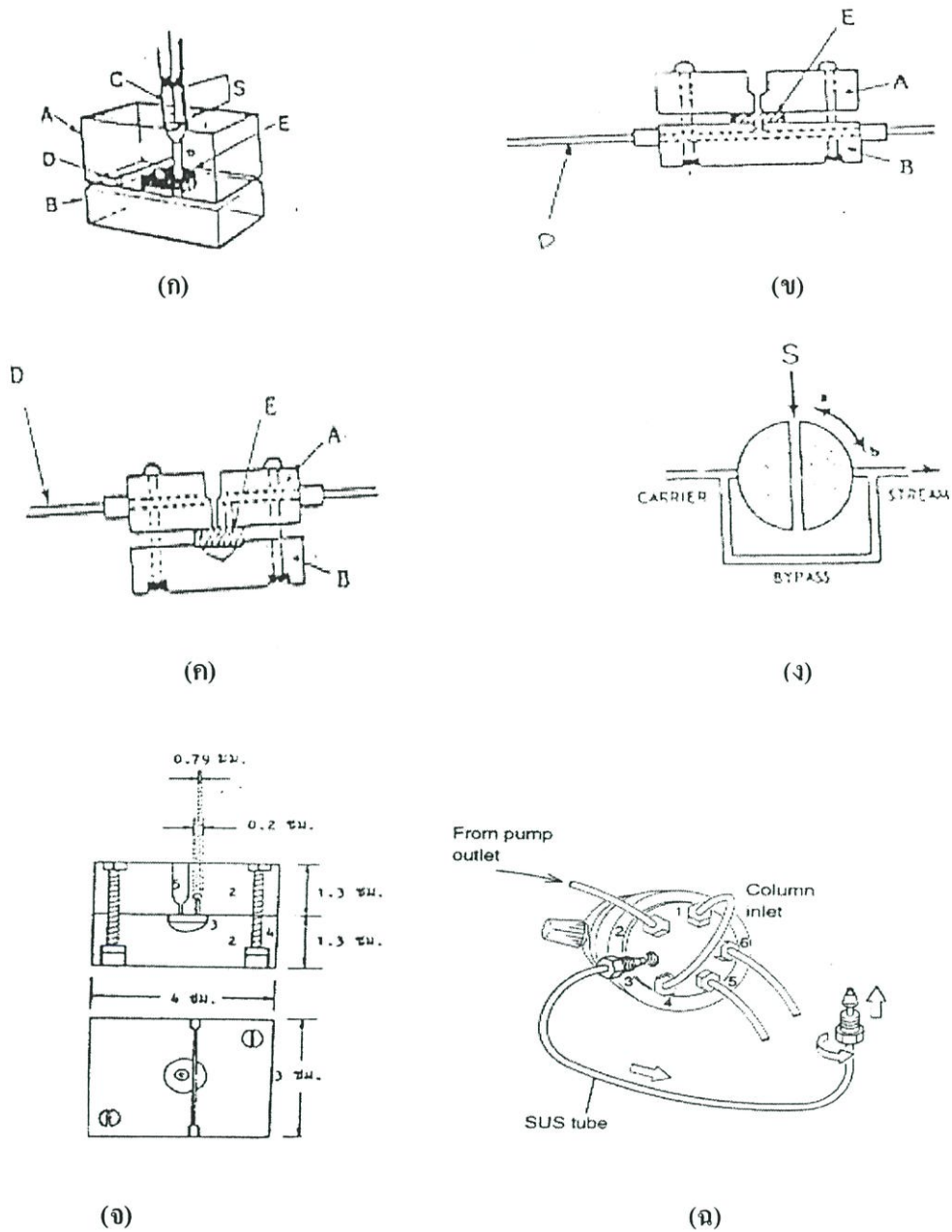
ชนิดต่างๆ เช่นขดรีเอเจนต์พลาสติกที่ล้างให้สะอาด หรือขดพลาสติกกราถูกที่มีขายในท้องตลาดนำมาเจาะรูเล็กๆ ที่ก้นขดแล้วต่อกับท่อพลาสติกหรือท่อเทฟลอนขนาดเล็ก หรือใช้ขดน้ำเกลือบรรจุสารละลายแขวนไว้ในที่สูง สารละลายในขดจะไหลลงสู่ระดับที่ต่ำกว่าแรงโน้มถ่วงของโลกแต่มีข้อเสียคือควบคุมอัตราการไหลได้ยาก

2.5.9.2 ระบบการฉีด

ระบบการฉีดนั้นใช้เพื่อเป็นที่สำหรับนำปลั๊ก (Plug) ของสารตัวอย่างที่จำกัดค่าหนึ่งเข้าไปในกระแสดั้วพาทีกาลังไหล และควรจะต้องมีคุณสมบัติต่าง ๆ ดังต่อไปนี้

- 1) ควรจะนำสารตัวอย่างที่มีปริมาณที่แน่นอนเข้าไปในกระแสดั้วพาทึ่ไหลด้วยความแม่นยำสูง
- 2) สารตัวอย่างควรจะถูกนำเข้าไปในกระแสดั้วพาในลักษณะที่จะไม่ทำให้เกิดการรบกวน (disturbance) ต่อกระแสดั้วพา
- 3) การฉีดควรกระทำได้ง่ายและรวดเร็ว เพื่อให้ได้อัตราเร็วในการฉีดสารตัวอย่างสูง นอกจากนี้ระบบในการฉีดควรจะควบคุมได้ด้วยมอเตอร์ไฟฟ้า (electric motor) คุณสมบัติของระบบฉีดที่ต้องการดังกล่าวทำให้ระบบการดูด (aspiration system) สารตัวอย่างที่ใช้ในเทคนิคการวิเคราะห์การไหลแบบมีฟองอากาศนั้นไม่สามารถที่จะนำมาใช้ได้ในระบบเอฟไอโอเนื่องจากระบบดังกล่าวทำให้เกิดการชักตัวอย่างที่ไม่ค่อยถูกต้องและมีการแปรเปลี่ยน (variation) ของปริมาณของสารตัวอย่างที่ฉีดเข้าไปในช่วง 3-4 % ซึ่งระดับการเปลี่ยนแปลงดังกล่าวจะไม่ก่อให้เกิดปัญหาในระบบการวิเคราะห์ ปฏิกริยาที่เป็นตัวบ่งชี้ (indicator reaction) จะอยู่ในสภาวะสมดุล และปริมาตรที่มีการเปลี่ยนแปลงไปจะมีผลต่อความกว้างของพีคมากกว่าความสูงของพีคที่เป็นพารามิเตอร์ที่สนใจที่แท้จริงในการวิเคราะห์

หน่วยในการฉีดที่ใช้ในยุคแรก ๆ กับเอฟไอโอทำได้โดยใช้กระบอกฉีดยา (syringe) และใช้เข็มไฮโปเดอรั่มิก (hypodermic needle) และปัจจุบันระบบการฉีดมักจะใช้เป็นแบบโรตารีวาล์ว (rotary valve) และพรอปเปอร์ชันนอล อินเจกเตอร์ (proportional injector)



รูปที่ 2.42 ส่วนฉีดสารตัวอย่างของระบบ FIA แบบต่าง ๆ

- ก) ชุดอุปกรณ์สำหรับฉีดตัวอย่างเข้าสู่ระบบ FIA แบบฉีดด้วยมือ
- ข) Injection port แบบของ Ruzicka (1981) ซึ่งเป็นแบบที่ใช้เข็ม
- ค) (ง) และ (จ) Injection port แบบของ Betteridge (1984) ซึ่งเป็นแบบที่ไม่ใช้เข็ม (ใช้เข็มฉีดยาที่ถอดเข็มออก)
- ฉ) Injection port แบบ loop ซึ่งให้ปริมาตรการฉีดที่แม่นยำมาก
 A, B = แผ่น Perspex plastic, C = sample solution,
 D = Tygon or Teflon tubing, E = rubber septum, S = Syringe

2.5.9.3 ระบบขนส่ง

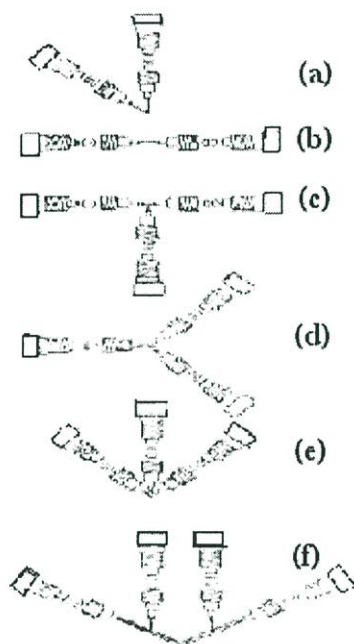
นอกเหนือจากหน้าที่หลักในการขนส่งกระแสที่ไหลไปตามท่อต่าง ๆ และในบางกรณีระบบขนส่งจะทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นในปริมาณที่เหมาะสมแล้ว ระบบขนส่งยังใช้เพื่อเชื่อมต่อส่วนต่าง ๆ ของระบบเอฟไอเอเข้าด้วยกัน

ระบบการขนส่ง โดยปกติมักจะประกอบด้วยท่อกลางขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางขนาดเล็ก ๆ ซึ่งมีค่าอยู่ระหว่าง 0.1 – 2 ml แต่โดยทั่วไปมักจะใช้ท่อที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 0.3, 0.5 , 0.7 ml สำหรับระบบที่มีการกระจายน้อย ปานกลาง และมาก ตามลำดับ ท่อที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางใหญ่กว่านี้มักจะไม่ใช่กันเนื่องจากระบบเอฟไอเอจะไม่ถูกออกแบบให้ใช้กับท่อที่มีขนาดใหญ่ การใช้ท่อที่ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางใหญ่และใช้ข้อต่อประกอบส่วนอื่น ๆ ในระบบที่ย่อลง (compression) จะทำให้เกิดการผิดปกติกไปซึ่งจะมีผลต่อการกระจายเป็นอย่างมาก ส่วนท่อที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางเล็กกว่า 0.3 ml มักจะใช้เฉพาะในวิธีเอฟไอเอที่มีขนาดเล็กน้อย ๆ (miniaturized FIA mode) เช่น ท่อปิลาเรียเอฟไอเอ (capillary FIA) วัสดุที่ใช้ในการทำท่อในระบบเอฟไอเอส่วนใหญ่ ได้แก่ เทฟลอน (teflon) โพลีเอทิลีน (polyethylene) และโพลีโพรพิลีน (polypropylene) ซึ่งวัสดุที่ใช้ในการทำท่อจะเป็นตัวกำหนดการใช้งานกับสารละลายหรือของเหลวชนิดต่าง ๆ ตัวอย่างในการใช้งานของท่อที่ทำจากวัสดุต่าง ๆ รวบรวมไว้ในตารางที่ 2.7

ตารางที่ 2.7 การใช้งานของท่อที่ทำจากวัสดุต่าง ๆ

Classes of liquids and solution	Tubing material (Trade name)
Aqueous solution	PVC ,Tygon
Dilute ethanol solution	PVC ,Tygon
Dilute acid and base	PVC ,Tygon , silicone rubber
Concentrated acid and base	Fluoroplasts (“Acisflex” from Technicon)
Alcohols	Modifide PVC (“Solxaflex” from Technicon)
Lower alcohols	Silicone rubber
Formaldehyde , acetaldehyde	PVC , Tygon
Acetone	Silicone rubber
Acetic acid and anhydride	Silicone rubber
Aliphatic hydrocarbons	Modifide PVC (“Solxaflex” from Technicon)
Aromatic hydrocarbon	Fluoroplasts (“Acisflex” from Technicon)
Chloroform	Fluoroplasts (“Acisflex” from Technicon)
Carbontetrachloride	Modifide PVC (“Solxaflex” from Technicon)

ตัวเชื่อม (connector) ที่ใช้ในการสร้างระบบเอฟไอเอ็นั้น ใช้เพื่อเชื่อมต่อท่อต่าง ๆ จากท่อหนึ่งไปยังอีกท่อหนึ่ง และจากส่วนหนึ่งของระบบไปยังอีกส่วนหนึ่งของระบบ ตัวเชื่อมที่ใช้มีหลายแบบ แต่โดยทั่วไปมักจะเป็นแบบตัวเชื่อมแบบ 2 ทาง (มีทั้งแบบที่เป็นเส้นตรงหรือเป็นรูปตัว V) ตัวเชื่อม 3 ทาง (รูปตัว T ตัว Y หรือ ตัว W) หรือตัวเชื่อม 4 ทางดังแสดงในรูปที่ 2.43

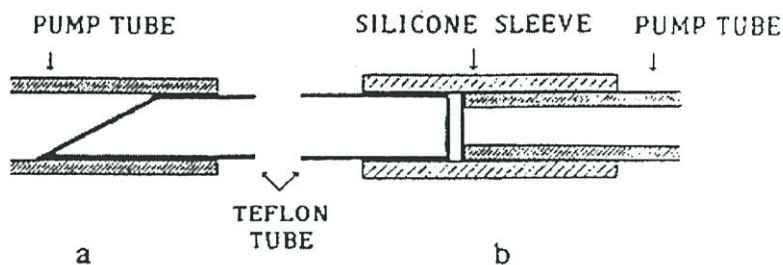


รูปที่ 2.43 ตัวเชื่อมชนิดต่าง ๆ

(a-b) ตัวเชื่อมสองทิศทาง, (c-e) ตัวเชื่อม 3 ทิศทาง,

(f) ตัวเชื่อม 4 ทิศทาง

ท่อต่อเชื่อม (connection tube) ในการเชื่อมต่อองค์ประกอบส่วนประกอบต่างๆ ในระบบเอฟไอเอ็นั้นจำเป็นต้องใช้ท่อพลาสติกในการเชื่อมต่อของรีเอเจนต์ หรือท่อของตัวทำละลายกับ pump tube ในการดูดสารละลายออกจากขวด ใช้ในการเชื่อมต่อระหว่าง pump tube กับ injector และ manifold และใช้เชื่อมต่อระหว่าง detector กับขวดบรรจุของเสีย ท่อพลาสติกที่ใช้เป็นวัสดุประเภท polypropylene, Teflon (PTFE), polyvinyl chloride (PVC) หรือวัสดุอื่นๆ ที่เหมาะสมซึ่งไม่ทำปฏิกิริยากับสารละลาย ลักษณะการเชื่อมต่อด้วยท่อพลาสติกแสดงได้ดังรูปที่ 2.44



รูปที่ 2.44 แสดงการต่อระหว่างท่อของปั๊มกับท่อของระบบ FIA

เครื่องปฏิกรณ์ (reactor) ซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักของระบบขนส่งนั้น จะมีผลต่อเวลาที่สารจะอยู่ในระบบ (residence time) และลักษณะหลักของสารตัวอย่างและถูกออกแบบมา โดยเฉพาะสำหรับระบบที่ศึกษา เครื่องปฏิกรณ์แบบพื้นฐานในระบบ เอฟไอเอ็ม 5 แบบด้วยกัน

1) ท่อเปิด (open tube) จะเป็นท่อตรงซึ่งมีความยาวและเส้นผ่านศูนย์กลางที่แตกต่างกันออกไป จะติดตั้งอยู่ระหว่างจุดฉีดและระบบในการตรวจวัด

2) ขด (coil) เป็นขดเกลียวของท่อรอบวัตถุทรงกระบอกที่แข็ง และมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางที่ต้องการ

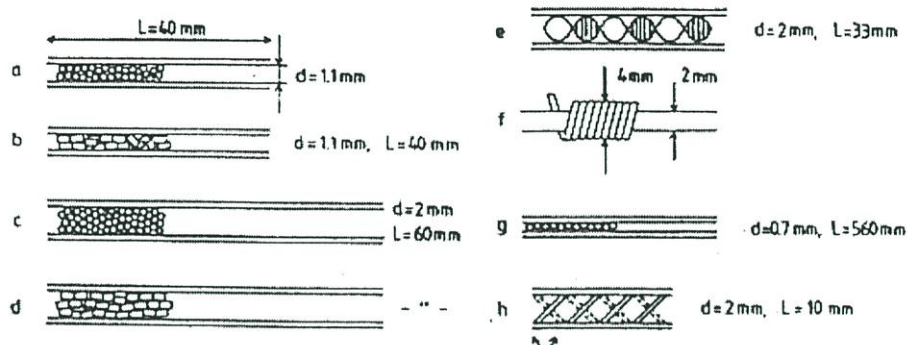
3) เครื่องปฏิกรณ์ที่บรรจุวัสดุหรือสารเคมี (packed reactor) ปกติจะประกอบด้วยท่อยาวซึ่งบรรจุด้วยวัสดุทางเคมีที่มีฤทธิ์ (chemically active material) หรือวัสดุที่เฉื่อย (inert material) เครื่องปฏิกรณ์ชนิดนี้ ไม่เป็นที่นิยมใช้กันอย่างแพร่หลายนักในระบบเอฟไอเอ็ม เนื่องจากการบรรจุวัสดุที่มีขนาดอนุภาคใหญ่จะทำให้เกิดขวางการไหลผ่านอนุภาคนั้น ในขณะที่วัสดุที่มีขนาดอนุภาคเล็กก็จะทำให้เกิดการต้านทานการไหลมากขึ้น ซึ่งทำให้จำเป็นต้องใช้แรงดันที่สูงในการขับเคลื่อน เครื่องปฏิกรณ์ที่บรรจุสารเคมีที่มีฤทธิ์ (การแลกเปลี่ยนไอออนรีดอกซ์ และเอนไซม์) จะเป็นที่นิยมใช้มากกว่าเครื่องปฏิกรณ์ที่บรรจุสารเฉื่อย

4) เครื่องปฏิกรณ์ที่บรรจุด้วยลูกปัดที่เรียงเป็นแถวเดี่ยว (single bead string reaction) หรือ SBSR เป็นเครื่องปฏิกรณ์ที่ประกอบด้วยท่อที่มีความยาวต่าง ๆ กันบรรจุด้วยลูกแก้ว หรือลูกปัดที่ทำจากพอลิเมอร์เฉื่อยที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 60-80% ของท่อ ทำให้ภาคตัดขวางของท่อ (tube cross-section) จะบรรจุด้วยลูกปัดเพียง 1 ลูก เนื่องจากการบรรจุนั้นจะใช้ปริภูมิ (space) ของท่อทำให้ไม่เกิดการต้านทานการไหลมากนัก การใช้เครื่องปฏิกรณ์ชนิดนี้จะทำให้เกิดประโยชน์ เช่น ช่วยเพิ่มระยะเวลาที่สารตัวอย่างจะอยู่ในระบบ ช่วยลดการกระจาย และทำให้เส้นฐานเรียบขึ้น (smooth basely)

5) ภาชนะผสม ภาชนะผสมจะใช้เมื่อต้องการให้มีการผสมดีขึ้น หรือสารตัวอย่างและรีเอเจนต์ผสมเป็นเนื้อเดียวกันอย่างสมบูรณ์ ซึ่งโดยทั่วไปมักจะเป็นกรณีที่ใช้ระบบไฟฟ้า หรือ

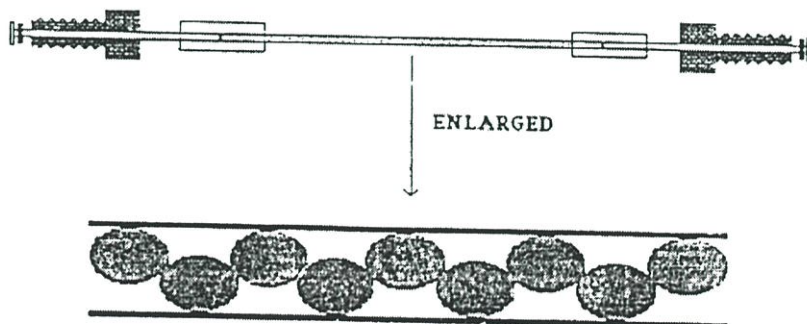
เมื่อมีความแตกต่างกันที่ค่อนข้างมากในความหนืด ความตึงจำเพาะ อุณหภูมิ หรือปริมาณของ ดีเทอร์เจนต์ (detergent) ระหว่างกระแสตัวพาและสารตัวอย่าง และใช้ในระบบเอฟไอเอไอทีเทรชัน

ส่วนที่ใช้สำหรับการเกิดปฏิกิริยา เป็นท่อผสมที่มีรูปร่างต่างๆ ดังรูป 2.45-2.47

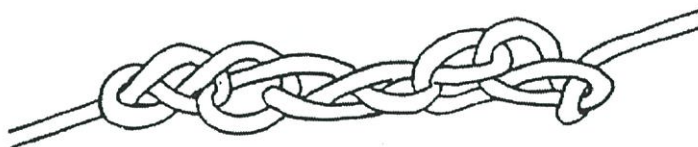


รูปที่ 2.45 ชนิดของท่อผสม

- ท่อผสมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 0.5 mm ที่ภายในบรรจุเม็ดแก้ว
- ท่อผสมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 0.5 mm ที่ภายในบรรจุ PTFE ชิ้นเล็กๆ
- ท่อผสมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 1.5 mm ที่ภายในบรรจุเม็ดแก้ว
- ท่อผสมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 1.5 mm ที่ภายในบรรจุ PTFE ชิ้นเล็กๆ
- ท่อ PTFE ที่ภายในบรรจุท่อโลหะรูปเกลียว
- ท่อ PTFE ที่พื้นรอบหลอดทดสอบ
- ท่อ PTFE ที่บรรจุเม็ดแก้วแบบเรียงเดียว
- ท่อ PTFE ที่บรรจุเส้นลวดโลหะ 6 เส้น



รูปที่ 2.46 ท่อผสมที่มีไข่มุกบรรจุภายใน



รูปที่ 2.47 แสดงชุดทำปฏิกิริยาแบบลูกโซ่

2.5.9.4 ระบบการตรวจวัด

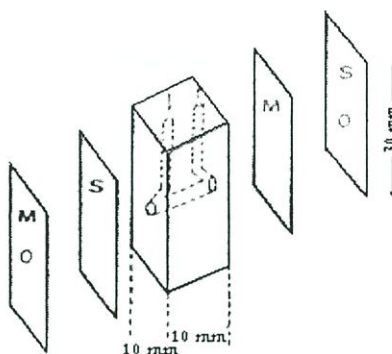
ระบบการตรวจวัดจะตรวจวัดปริมาณสมบัติใดสมบัติหนึ่งของสารตัวอย่างหรือผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาอย่างต่อเนื่อง และให้ข้อมูลที่เกี่ยวข้องกับสมบัติดังกล่าวทั้งด้านคุณภาพและปริมาณคุณสมบัติของเครื่องตรวจสัญญาณในอุดมคติและระบบเอฟ ไอ เอ จะต้องมีความสมบัติดังนี้

- 1) มีการตอบสนองที่รวดเร็ว (โดยทั่วไปประมาณ 5 วินาที)
- 2) มีความจำเพาะ
- 3) มีสัญญาณรบกวนต่ำ และมีความไว (sensitivity) สูง
- 4) สัญญาณที่ได้จากเครื่องตรวจวัดจะต้องไม่ขึ้นกับการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ อัตราเร็วของการไหล และปัจจัยอื่น ๆ
- 5) มีความแม่นยำ และให้สัญญาณที่เสถียร
- 6) ให้สัญญาณที่เป็นสัดส่วนแบบเชิงเส้นกับความเข้มข้นของสารตัวอย่าง
- 7) มีขนาดที่กะทัดรัด
- 8) มีรูปแบบที่ไม่ซับซ้อน

เนื่องจากไม่มีเครื่องตรวจวัดใดที่มีความสมบัติครบตามข้างต้น ดังนั้นการเลือกวิธีการของการตรวจวัดจึงขึ้นกับจุดประสงค์ของการวิเคราะห์สำหรับระบบนั้น ๆ

2.5.9.4.1 เครื่องตรวจวัดเชิงแสง (Optical detectors)

เครื่องตรวจวัดเชิงแสง จัดเป็นเครื่องตรวจวัดที่นิยมใช้กันอย่างแพร่หลาย เครื่องตรวจวัดประเภทนี้สามารถใช้สำหรับการวิเคราะห์ที่จำเพาะของธาตุชนิดต่าง ๆ เป็นจำนวนมาก ในปัจจุบันเครื่องตรวจวัดการเรืองแสงซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาทางเคมี (Chemiluminescent) หรือปฏิกิริยาทางชีวภาพ (bioluminescent) กำลังเป็นที่นิยมใช้กัน ซึ่งทำให้ขีดจำกัดสำหรับการวิเคราะห์มีค่าอยู่ในช่วงความเข้มข้นต่ำถึง $10^{-11} - 10^{-16}$ M



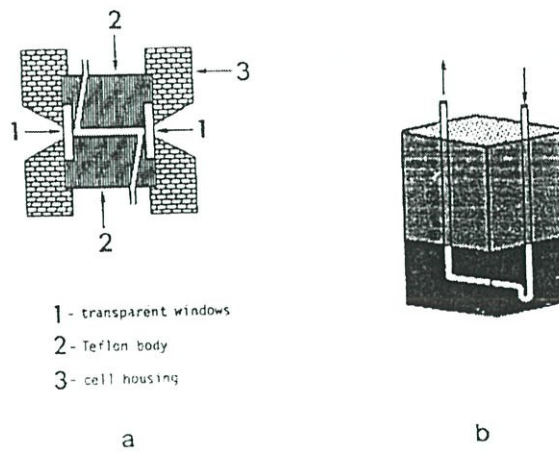
รูปที่ 2.48 แบบของ flow through cell ที่สามารถสร้างได้จาก Perspex plastic

2.5.9.4.2 เครื่องตรวจวัดเคมีไฟฟ้า (Electrochemical Detector)

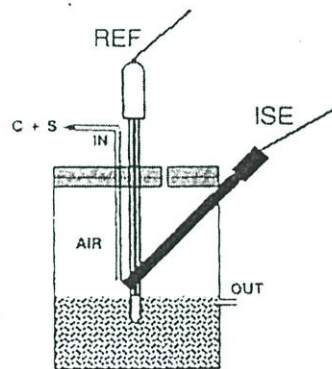
เครื่องตรวจวัดทางเคมีไฟฟ้านั้นมีความไวและให้ความจำเพาะภายใต้สภาวะของเฟอไอเอและเนื่องจากการใช้เครื่องตรวจวัดเคมีไฟฟ้ามีข้อดีหลายประการรวมทั้งอุปกรณ์ไม่ซับซ้อนและการออกแบบเชื่อถือได้ (reliability) ราคาถูก สามารถตรวจปริมาณของสารต่าง ๆ จำนวนมาก ให้การตอบสนองที่รวดเร็ว จึงทำให้การตรวจวัดด้วยวิธีทางเคมีไฟฟ้าได้รับความสนใจมากขึ้น ในการนำมาใช้ในระบบเฟอไอเอ ได้แก่ โวลแทมเมตรี (voltammetry) แอมเพอร์โรเมตรี (amperometry) ซึ่งใช้ขั้วไฟฟ้าที่ได้มีการดัดแปลงทางเคมี (chemical modified electrode) และ โปเทนชิโอเมตรี (potentiometry) ซึ่งใช้ไอออนอิล็กโทรด (ion selective electrode)

นอกจากนี้ยังมีรายงานการใช้สแควร์เวฟ (squares - wave) ดิเฟอเรนเชียลพัลส์ (differential pulse) และไซคลิก โวลแทมเมตรี (cyclic voltammetry) การใช้วิธีการของพัลส์ของเฟอไอเอ ทำให้ได้วิธีการวิเคราะห์ที่ให้ขีดจำกัดของการวิเคราะห์ที่ต่ำ และมีความถูกต้องของผลการทดลองที่สูงทั้งนี้เนื่องจากการขยายสัญญาณ นั้นไม่ขึ้นกับอัตราเร็วของการไหล ส่วนวิธีสตรipping โวลแทมเมตรี (stripping voltammetry) และวิธีสตรipping โปเทนชิโอเมตรี นั้นนำมาใช้ในการวิเคราะห์ธาตุที่มีอยู่ในปริมาณเล็กน้อยที่ต้องการความไวสูง

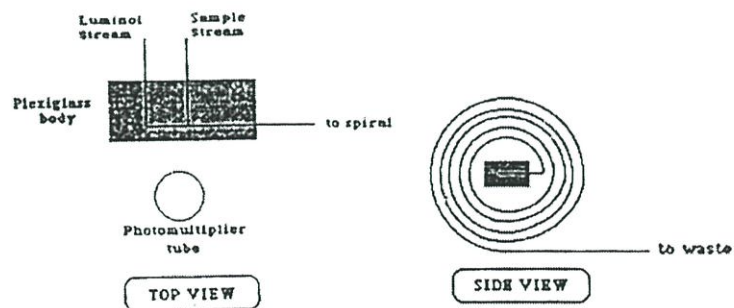
เครื่องตรวจวัด (detector) เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการวัดการเปลี่ยนแปลงโดยอาศัยคุณสมบัติอย่างใดอย่างหนึ่งของสารที่สนใจ เครื่องตรวจวัดที่นำมาใช้ในระบบเฟอไอเอแบบต่างๆ แสดงไว้ในรูป



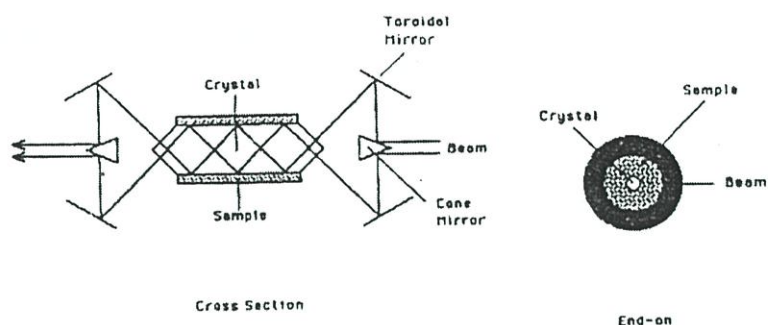
รูปที่ 2.49 (a) โพลีเซลล์รูปตัว Z (b) โพลีเซลล์รูปตัว U



รูปที่ 2.50 ระบบตรวจวัดที่เป็นขั้วเลือกเฉพาะไอออนของระบบ FIA C = สารละลาย, S = สารตัวอย่าง, REF = ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง, ISE = ขั้วเลือกเฉพาะไอออน

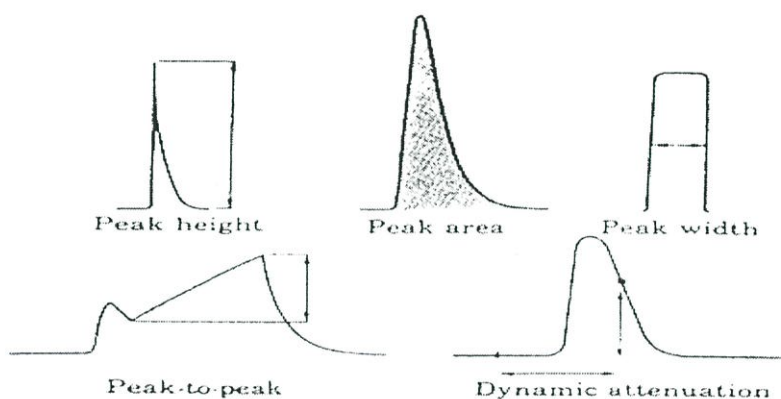


รูปที่ 2.51 การติดตั้งตัวตรวจวัดเพื่อวัดคุณสมบัติการเรืองแสงของสารในระบบ FIA



รูปที่ 2.52 รูปแบบทางเดินของแสงในระบบ FIA ที่มีการตรวจวัดสมบัติเชิงแสงของสารตัวอย่าง

เครื่องบันทึกสัญญาณ (recorder) สำหรับการบันทึกผลที่วัดได้ในรูปแบบต่างๆ เครื่องบันทึกสัญญาณ ได้แก่ chart recorder, microprocessors หรือ computer



รูปที่ 2.53 สัญญาณลักษณะต่างๆ และการวัดสัญญาณที่ใช้ในการวัดด้วยระบบ FIA

2.5.10 ข้อดีของ FIA

1. สะดวกในการวิเคราะห์จากสารตัวอย่างหนึ่งไปเป็นสารตัวอย่างหนึ่ง
2. ใช้ที่ในการจัดตั้งเครื่องมือไม่มากนัก
3. มี sampling rate สูง วิเคราะห์สารตัวอย่างได้มากถึง 300 ตัวอย่าง / ชม.
4. ใช้รีเอเจนต์น้อยกว่าวิธีที่ปฏิบัติกันทั่วไป
5. ใช้สารตัวอย่างปริมาณน้อย (30 – 100 μL)
6. มี carry over ต่ำ
7. ให้ข้อมูลรวดเร็วภายใน 10 วินาที
8. เป็นระบบปิด ใช้กับสารเคมีที่ระเหยได้ หรือใช้กับสารที่มีพิษได้โดยปลอดภัย

9. ให้ข้อมูลที่แม่นยำและมีความถูกต้องสูง (% RSD > 1 – 75 %) ขึ้นกับชนิดและธรรมชาติของสารที่จะวิเคราะห์
10. สร้างและออกแบบเองได้โดยใช้วัสดุที่มีราคาถูกและหาได้ง่าย

2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในปี 1996 Trojanowicz และคณะ [29] ได้สร้างไบโอเซนเซอร์สำหรับตรวจวัดยาปราบศัตรูพืชกลุ่มออร์กาโนฟอสเฟตที่ตกค้างในสิ่งแวดล้อมโดยใช้วิธีอ้อม คือ อาศัยคุณสมบัติของสารกลุ่มออร์กาโนฟอสเฟตที่สามารถยับยั้งแอกติวิตีของเอนไซม์ cholinesterases ซึ่งได้สร้าง potentiometric biosensors และ amperometric biosensors ขึ้น โดย potentiometric biosensors จะสร้างโดยตรึงเอนไซม์ cholinesterases ที่ผิวหน้าของขั้ว pH-sensing electrode ส่วน amperometric biosensors จะใช้เอนไซม์ choline oxidase ขั้วทั้งสองแบบนี้สามารถตรวจวัดยาปราบศัตรูพืชกลุ่มออร์กาโนฟอสเฟตได้โดยการหาปริมาณของ choline ที่เหลือด้วยการวัดปริมาณการเกิดของ hydrogen peroxide

ในปี 1999 Mulchandani และคณะ [30] ได้สร้างไบโอเซนเซอร์สำหรับตรวจวัดยาปราบศัตรูพืชกลุ่มออร์กาโนฟอสเฟตสองชนิดคือ paraoxon และ methyl parathion โดยตรึงเอนไซม์ organophosphate hydrolase ลงบนอิเล็กโทรดแบบพิมพ์เคลือบ (screen printed electrode) ซึ่งสารออร์กาโนฟอสเฟตจะถูกไฮโดรไลซ์โดยเอนไซม์เกิดเป็น *p*-nitrophenol ซึ่งจะเกิดปฏิกิริยา electrooxidation ที่ผิวหน้าของขั้ว ปริมาณกระแสที่เกิดขึ้นจะแปรผันตามความเข้มข้นของ paraoxon และ methyl parathion และความเข้มข้นต่ำสุดที่ตรวจวัดได้เป็น 9×10^{-8} M และ 7×10^{-8} M ตามลำดับ

ในปี 2001 Mulchandani และคณะ [31] ได้พัฒนาวิธีตรวจวัดยาปราบศัตรูพืชกลุ่มออร์กาโนฟอสเฟตสองชนิดคือ paraoxon และ methyl parathion โดยประยุกต์ใช้กับเทคนิคโพลีเมอร์ชั้นอะนาไลซิส และตรึงเอนไซม์ organophosphate hydrolase ลงบน activated aminopropyl controlled pore glass beads ที่บรรจุในคอลัมน์ ตรวจวัดกระแสที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยา electrooxidation ของ *p*-nitrophenol ที่ขั้ว carbon paste working electrode ที่ศักย์ 0.9 V เทียบกับขั้วอ้างอิง silver/silver chloride และมี stainless steel เป็นขั้วช่วย พบว่าในช่วงที่เป็นเส้นตรงของ paraoxon และ methyl parathion เป็น 120 μ M and 140 μ M ความเข้มข้นต่ำสุดที่ตรวจวัดได้เป็น 20 nM และ 20 nM ตามลำดับ

ในปี 2001 Mulchandani และคณะ [32] ได้พัฒนาเทคนิคแอมเพอโรเมทรีสำหรับตรวจวัดยาปราบศัตรูพืชกลุ่มออร์กาโนฟอสเฟตสามชนิดคือ paraoxon parathion และ methyl parathion โดยตรึงเอนไซม์ organophosphate hydrolase ลงบนขั้วคาร์บอนเพสต์ในอัตราส่วนของสารผสม

เอนไซม์ 10 mg ต่อ 100 mg ของคาร์บอน เมื่อวัดกระแสของ paraoxon 0.2 μM และ methyl parathion 1 μM พบว่าให้สัญญาณสูง และขั้วที่สร้างขึ้นนี้มีความเสถียร โดยเมื่อเก็บที่ 4 $^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 45 วันยังให้สัญญาณตอบสนอง 100%

ในปี 2002 Schoning และคณะ [33] ได้ทำการสร้าง dual-transducer flow-injection biosensor ประกอบด้วย potentiometric และ amperometric biosensor โดยเทคนิค thin-film fabrication สำหรับตรวจวัดยาปราบศัตรูพืชกลุ่มออร์กาโนฟอสเฟตโดยอาศัยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส โดยเอนไซม์ organophosphate hydrolase เกิดเป็น *p*-nitrophenol ขั้ว potentiometric biosensor จะสร้างจาก silicon-based pH-sensitive electrolyte-insulator-semiconductor (EIS) transducer ให้ผลตอบสนองกับสารประกอบกลุ่มออร์กาโนฟอสเฟตทุกตัวที่วิเคราะห์ ส่วน amperometric biosensor ให้ผลตอบสนองกับ paraoxon และ parathion เท่านั้น

ในปี 2003 Wang และคณะ [34] ได้พัฒนา amperometric biosensor จากงานก่อนหน้า [33] โดยการตรึงเอนไซม์ organophosphate hydrolase ลงบนขั้วทองคำด้วยเทคนิค cystamine/glutaraldehyde coupling technique พบว่าให้ข้อมูลการตอบสนองต่อสารแต่ละตัวในกลุ่มออร์กาโนฟอสเฟตในลักษณะแตกต่างกัน และให้ความเข้มข้นต่ำสุดที่ตรวจวัดได้ในระดับต่ำกว่า μM

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

3.1 เครื่องมือ อุปกรณ์และสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

3.1.1 เครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

1. FIA manifold (รูปที่ 3.1)
2. เพอร์ริสตาลติกปั๊มปี ; WATSON MARLOW Models 205CA
3. ขั้วไฟฟ้าสกรีน-พรีนท์ที่สร้างขึ้น (รายละเอียดอยู่ในหัวข้อที่ 3.3.1)
4. Wall-jet flow through cell ที่สร้างขึ้น (รายละเอียดอยู่ในหัวข้อที่ 3.3.2)
5. ท่อ PTFE i.d. 0.5 mm. ; SUPELCO 58701
6. Injection valve ; RHCODYNE Incorporated 7125 & 7126
7. ชุดควบคุมศักย์ไฟฟ้า (potentiostat/galvanostat); AutoLab Models PGSTAT20
8. เครื่องคอมพิวเตอร์แบบตั้งโต๊ะที่มีระบบปฏิบัติการวินโดวส์ XP และชุดโปรแกรม General Purpose Electroanalytical System (GPES) Vresion 4.5.007
9. อุปกรณ์ต่อพ่วง IME 663; Metrohm
10. เครื่องคอมพิวเตอร์แบบตั้งโต๊ะที่มีระบบปฏิบัติการวินโดวส์เอ็กพี ชุดโปรแกรม Corel Draw Vresion 12 และ ชุดโปรแกรม Adobe Illustrator Creative Suit 2
11. เครื่องชั่งละเอียด (Analysis balance) ; PRECISA Models 404 MSCS
12. Solvent filtration Apparatus ; SUPELCO Model 5-8061, 5-8062, 5-8079
13. Syringe 100 μ L ; SHIMADZU Hamilton
14. กระดาษกรอง cellulose acetate ; SUPELCO Sellulosic membranes
0.22 μ m x 47 mm
15. pH meter ; SUNTEX Microprocessor 2000 A
16. Ultrasonic bath ; ELMA Tramsonic 570/H

3.1.2 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

3.1.2.1 สารเคมีที่ใช้ในการสร้างขั้วไฟฟ้าสกรีน-พรีนท์และ Wall-jet flow through cell

1. Silver Ink : Electrodag 479SS, Acheson USA
2. Carbon Ink : Electrodag PF-407C, Acheson USA
3. Silver/Silver chloride Ink : Electrodag 7019, Acheson USA

4. Insulator : Chaiyabon Brother
5. PVC Substrate
6. Aluminium frame screen 16 x 20 inch (ขอบใน)
7. ผ้าสกรีน 140T
8. พลาสติก acrylic หน้า 1 นิ้ว
9. silicone rubber

3.1.1.2 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. สารละลายมาตรฐานพาราออกซอน เข้มข้น 0.1 mg / mL (in methanol) ของบริษัท Accu Standard ประเทศสหรัฐอเมริกา
2. Multi Wall Carbonnanotube : ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
3. ไดมethylฟอร์มมาไมด์ (N,N-Dimethyl formamide ; DMF : มวลโมเลกุล 73.09 g/mol ความหนาแน่น 0.949 g/cm³ ความบริสุทธิ์ 99.8% ของบริษัท Lab-Scan Analytical Science)
4. สารละลายแนฟิออน (Nadion Solution : ความหนาแน่น 0.87 g/cm³ เข้มข้น 5% ละลายในแอลกอฮอล์และน้ำ ปริมาตร 25 ml ของบริษัท Fluka)
5. กรดอะซีติก (Acetic Acid ; CH₃COOH : มวลโมเลกุล 60.05 g/mol ความหนาแน่น 1.05 g/cm³ ความบริสุทธิ์ 99.7% ของบริษัท Lab-Scan Analytical Science)
6. กรดบอริก (Boric Acid ; H₃BO₃ : มวลโมเลกุล 61.83 g/mol ความบริสุทธิ์ 99.7% ของบริษัท Carlo Erba REagenti ; RPE)
7. กรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric Acid ; HCl : มวลโมเลกุล 36.46 g/mol ความหนาแน่น 1.18 g/cm³ ความบริสุทธิ์ 37% ของบริษัท Carlo Erba REagenti ; RPE)
8. กรดฟอสฟอริก (Phosphoric Acid ; H₃PO₄ : มวลโมเลกุล 98.00 g/mol ความหนาแน่น 1.685 g/cm³ ความบริสุทธิ์ 87% ของบริษัท Lab-Scan Analytical Science)
9. กรดไนตริก (Nitric Acid ; H NO₃ : มวลโมเลกุล 63.01 g/mol ความหนาแน่น 1.42 g/cm³ ความบริสุทธิ์ 69% ของบริษัท BDH Laboratory Supplies)
10. โซเดียมอะซิเตต (Sodium acetate ; CH₃COONa : มวลโมเลกุล 136.98 g/mol ความบริสุทธิ์ 99% ของบริษัท Carlo Erba REagenti ; RPE)
11. โพแทสเซียมคลอไรด์ (Potassium chloride ; KCl : มวลโมเลกุล 74.55 g/mol ความบริสุทธิ์ >97% ของบริษัท Carlo Erba REagenti ; RPE)

12. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide ; NaOH :มวลโมเลกุล 39.997 g/mol ความบริสุทธิ์ >97 % ของบริษัท Carlo Erba REagenti ; RPE)
13. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide ; NaOH :มวลโมเลกุล 39.997 g/mol ความบริสุทธิ์ >97% ของบริษัท Carlo Erba REagenti ; RPE)
14. โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต (Potassium dihydrogenphosphate ; KH_2PO_4 : มวลโมเลกุล 136.09 g/mol ความบริสุทธิ์ 99 % ของบริษัท Carlo Erba REagenti ; RPE)
15. กรดบอริก (Borax Acid ; : มวลโมเลกุล 39.997 g/mol ความบริสุทธิ์ >97% % ของบริษัท Carlo Erba REagenti ; RPE)
16. โพแทสเซียมเฮกซะไซยาโนเฟอร์เรต (II) ; $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$: มวลโมเลกุล 329.26 g/mol ความบริสุทธิ์ 99 % ของบริษัท MERCK)
17. น้ำปราศจากไอออน

3.2 การจัดตั้งอุปกรณ์การวิจัย

ในการวิจัยนี้มีอุปกรณ์เข้ามาเกี่ยวข้องอยู่ด้วยกันหลายชนิด ดังนั้นจึงจัดตั้งอุปกรณ์การทดลองให้เหมาะสม โดยจะใช้การทดลองแบบ โพลินเจกชันอะนาไลซิส (FIA)

เมื่อฉีดสารละลายตัวอย่าง paraoxon เข้าไปที่จุดฉีดสาร สารละลายจะแพร่เข้าไปสู่กระแสของสารละลายบัฟเฟอร์ ซึ่งไหลด้วยอัตราเร็วคงที่ผ่านไปยังมิกซิงพาร์ต ที่มีขนาด รูปร่างเหมาะสม และจะไหลไปตามท่อเล็ก ๆ แล้วผ่านไปยัง Wall-jet flow through cell ซึ่งมีขั้วไฟฟ้าสกรีน-พรีนต์ คัดแปรด้วยคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่สร้างขึ้นเป็นเครื่องตรวจวัด ซึ่งจะวัดกระแสไฟฟ้าที่เกิดจากปฏิกิริยา electrochemical oxidation ของ paraoxon เมื่อให้ศักย์ไฟฟ้าคงที่ และส่งสัญญาณไปยังเครื่องบันทึกสัญญาณ เพื่อบันทึกการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นในรูปของพีก (peak) ซึ่งจะเป็นฟังก์ชันกับเวลาสารละลายที่ตรวจวัดแล้วจะไหลไปยังท่อทิ้งสารละลาย (waste) ดังรูปที่ 3.1

3.3 วิธีการทดลอง

3.3.1 การสร้างขั้วไฟฟ้าสกรีน-พรีนท์

3.3.1.1 ออกแบบลายสกรีน ซึ่งเป็นการกำหนดขนาด ตำแหน่ง และรูปร่างของขั้วไฟฟ้าโดยใช้โปรแกรม Corel Draw Version 12 และโปรแกรม Adobe Illustrator Creative Suit 2 ซึ่งลายสกรีนจะประกอบด้วยเลเยอร์ทั้งหมด 4 เลเยอร์ เรียงลำดับจากเลเยอร์ล่างสุด คือ

- 1) ลาย Conducting track
- 2) ลายขั้วไฟฟ้าใช้งาน ขั้วไฟฟ้าช่วย และ Contact pads
- 3) ลายขั้วไฟฟ้าอ้างอิง
- 4) ลายฉนวนไฟฟ้า (Insulator)

แบบลายสกรีนทั้ง 4 แบบที่ใช้ศึกษาในการวิจัยครั้งนี้แสดงในตารางที่ 3.1

3.3.1.2 นำแบบที่ได้ไปเตรียมแฟรมสกรีน โดยพิมพ์แม่พิมพ์ด้วยวิธีการกัด จากนั้นจึงนำสกรีนที่พิมพ์แม่พิมพ์แล้วลงบนกรอบอะลูมิเนียม

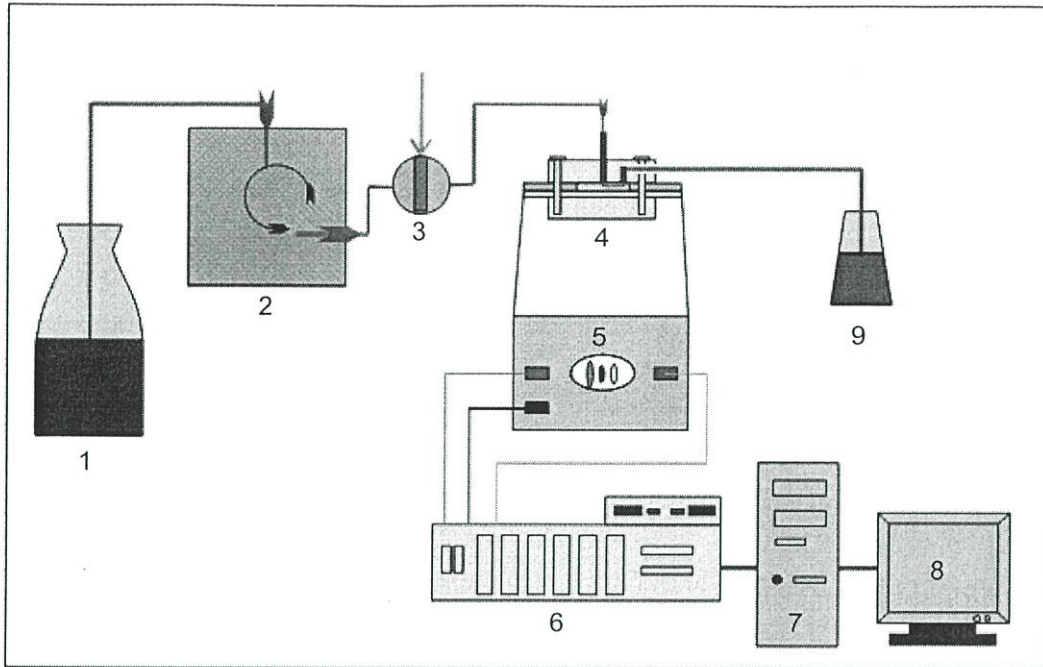
3.3.1.3 ทำการสกรีนลาย Conducting track ด้วย Silver Ink นำไปอบที่อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เพื่อระเหยตัวทำละลายที่อยู่ใน Silver Ink

3.3.1.4 ทำการสกรีนลายขั้วไฟฟ้าใช้งาน ขั้วไฟฟ้าช่วย และ Contact pads ด้วย Carbon Ink นำไปอบที่อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เพื่อระเหยตัวทำละลายที่อยู่ใน Carbon Ink

3.3.1.5 ทำการสกรีนลายขั้วไฟฟ้าอ้างอิงด้วย Silver/Silver chloride Ink นำไปอบที่อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เพื่อระเหยตัวทำละลายที่อยู่ใน Silver/Silver chloride Ink

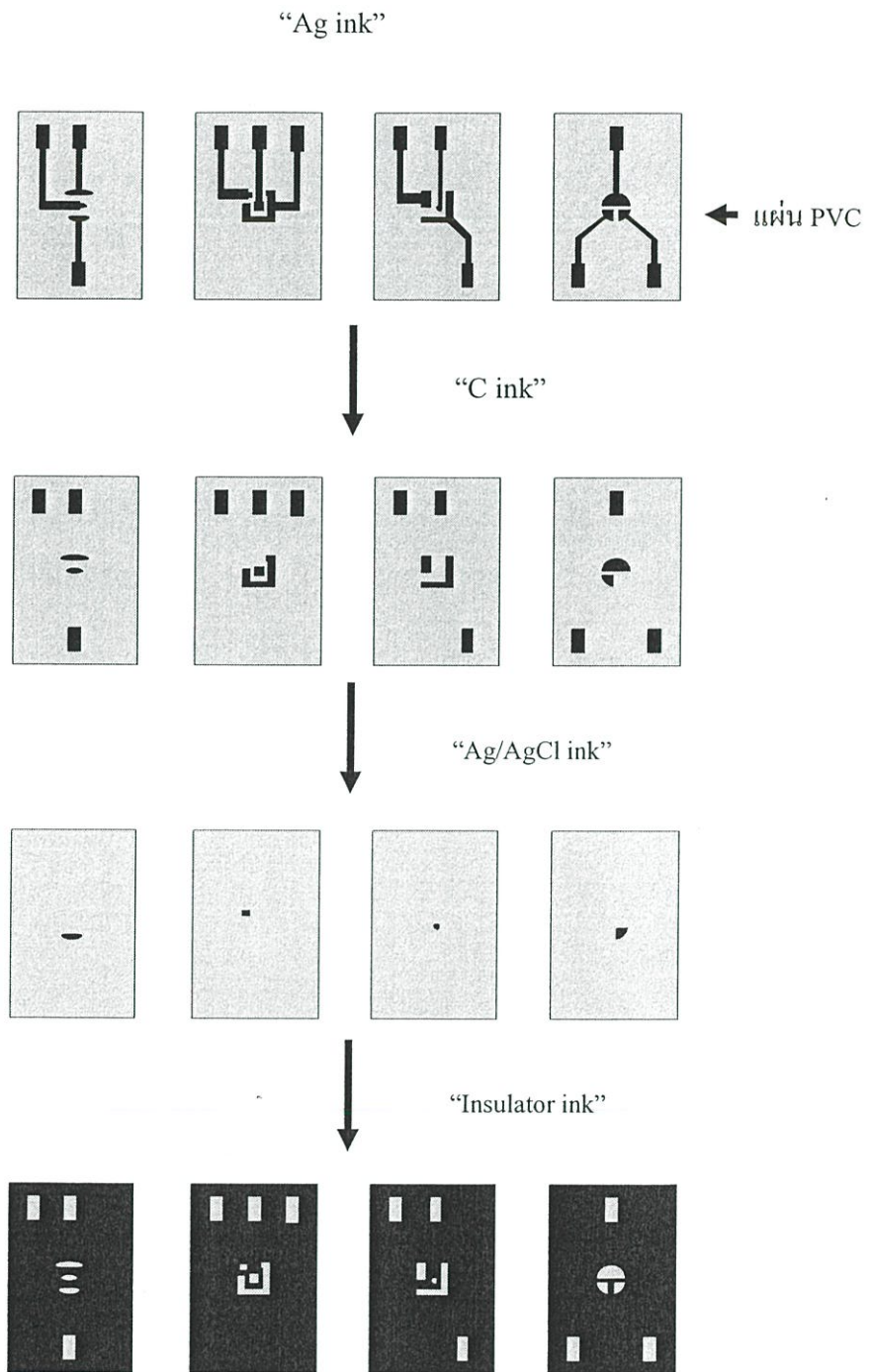
3.3.1.6 ทำการสกรีนลาย Insulator ด้วย สีน้ำมัน นำไปอบที่อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เพื่อระเหยตัวทำละลายที่อยู่ในสีน้ำมัน

3.3.1.7 เช็ดทำความสะอาดขั้วสกรีน-พรีนท์ที่ได้ด้วยเอทิลแอลกอฮอล์ และเก็บในที่ปราศจากความชื้น



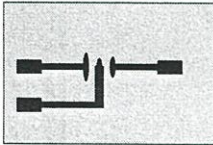
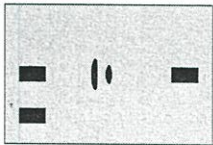
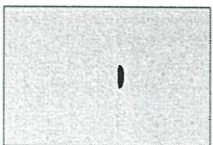
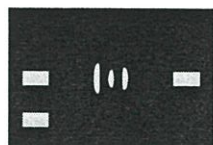
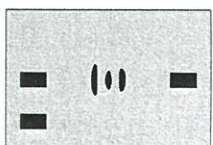
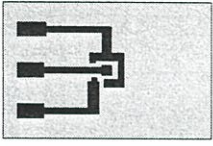
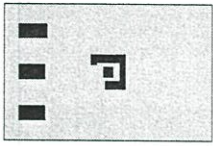
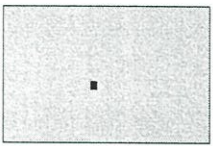
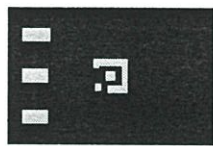

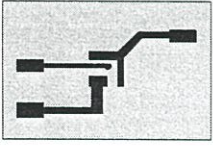
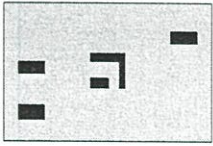
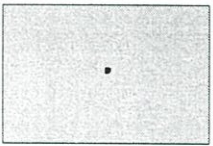
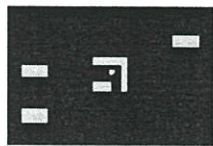
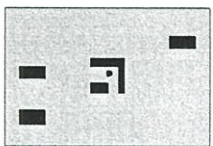
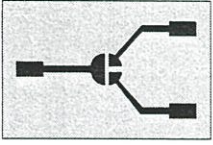
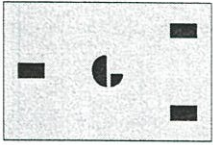
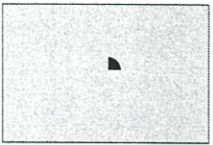
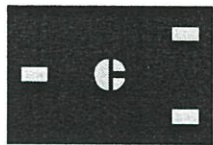
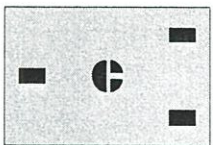
รูปที่ 3.1 แสดง FIA manifold

1. ภาชนะบรรจุสารละลายตัวพา
2. เพอร์ริสตาลติกปั๊ม ; WATSON MARLOW Models 205CA
3. ระบบการฉีดแบบโรตารีวาล์ว ; Rheodye model 7125
4. Wall-jet flow through cell
5. ขั้วไฟฟ้าสกรีน-พรีนท์
6. PGSTAT20 : Metrohm, Switzerland
7. คอมพิวเตอร์
8. มอนิเตอร์
9. ภาชนะสำหรับใส่เวสต์



รูปที่ 3.2 แสดงแผนภาพขั้นตอนการสกรีนขั้วไฟฟ้าสกรีน-พรีนท์ทั้ง 4 แบบ

ตารางที่ 3.1 แบบเลเยอร์ของขั้วไฟฟ้าสกรีน-พริ้นท์

แบบ	เลเยอร์ ลาย Conducting track	ลายขั้วไฟฟ้าใช้งาน ขั้วไฟฟ้าช่วย และ Contact pads	ลายขั้วไฟฟ้าอ้างอิง	ลายฉนวนไฟฟ้า(Insulator)	รวม
Type 1					
Type 2					
Type 3					
Type 4					

3.3.2 การเลือกแบบขั้วไฟฟ้าสกรีน-พรีนท์เพื่อใช้สร้าง Wall-jet flow through cell

เลือกแบบขั้วไฟฟ้าสกรีน-พรีนท์เพื่อใช้สร้าง Wall-jet flow through cell โดยเปรียบเทียบสัญญาณของขั้วไฟฟ้าสกรีน-พรีนท์ที่ได้จากการวิเคราะห์ 10 20 และ 30 mM $K_3Fe(CN)_6$ โดยใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี

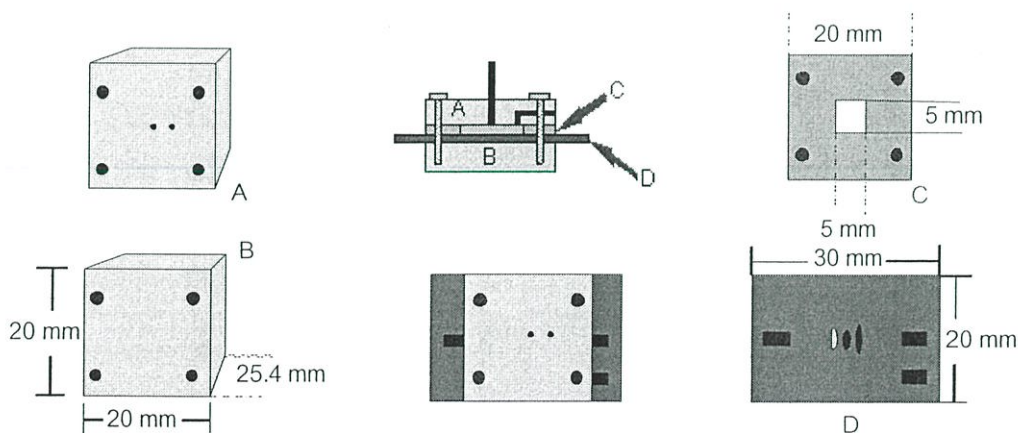
หยดสารละลาย 30 mM $K_3Fe(CN)_6$ ใน 0.1 M KCl ที่ผ่านการพ่นแก๊สไนโตรเจนเป็นเวลา 300 วินาที จำนวน 40 μ L ลงบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้าสกรีน-พรีนท์ แล้วตรวจวัดด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี ที่ศักย์ไฟฟ้าในช่วง -1.0 V ถึง $+1.0$ V ด้วยอัตราการสแกน 100 mV/s จำนวน 5 รอบ บันทึกโวลแทมโมแกรม

ทำซ้ำตั้งแต่ต้น โดยเปลี่ยนแบบของขั้วไฟฟ้าสกรีน-พรีนท์แล้วเปรียบเทียบสัญญาณที่ได้

3.3.3 การสร้าง Wall-jet flow through cell ที่มีขั้วไฟฟ้าสกรีน-พรีนท์เป็นตัวตรวจวัด

นำอะคลิลิกใสขนาด 20 x 20 mm หนา 25.4 mm (รูปที่ 3.3 ส่วน A) มาเจาะรูท่อน้ำเข้า ท่อน้ำออกให้มีขนาดรู 1 mm พร้อมทั้งเจาะช่องสำหรับขันสกรูยึดที่มุมทั้ง 4 ของชิ้นอะคลิลิก

ตัด silicone rubber ให้มีขนาด 20 x 20 mm พร้อมทั้งเจาะช่องขนาด 5 x 5 mm บริเวณตรงกลางของแผ่น silicone rubber ซึ่งเมื่อประกอบเป็น Wall-jet flow through cell แล้วจะมีช่องว่างที่มีปริมาตร 25 μ L และ silicone rubber ยังทำหน้าที่เป็นปะเก็นอีกด้วย



รูปที่ 3.3 แสดงส่วนประกอบของ Wall-jet flow through cell

3.3.4 การดัดแปรผิวหน้าขั้วไฟฟ้าสกรีน-พริ้นท์ด้วยมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์

3.3.4.1 การล้างมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์

นำมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์ 0.0500 กรัม มากวนใน 2 M กรดไนตริกปริมาตร 60 mL นาน 20 ชั่วโมงด้วยความเร็ว 2000 รอบต่อนาที ที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นนำไป sonicated 3 นาที แล้วนำไปกรองด้วยระบบสุญญากาศโดยใช้กระดาษกรองเบอร์ 42 และล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนจนเป็นกลางแล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 60 °C นานประมาณ 8 ชั่วโมงจนแห้ง จากนั้นนำไปเก็บในโถสุญญากาศก่อนนำไปใช้งาน

3.3.4.2 การเตรียมสารแขวนลอยของมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์

เตรียมสารแขวนลอยของมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์ความเข้มข้น 1 mg MWNT/mL DMF เตรียมโดยนำมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์ 1 mg มาผสมกับ DMF 1 ml นำไป sonicated นาน 30 นาที จะได้เป็นสารแขวนลอยสีดำที่เป็นเนื้อเดียวกัน

สำหรับการเตรียมสารแขวนลอยของมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์ ใน 0.1% Nafion ทำเช่นเดียวกับกับ DMF (เตรียม 0.1% Nafion โดยเจือจางจากสารละลาย 5 % Nafion ในเมททิลแอลกอฮอล์)

3.3.4.3 การเตรียมขั้วไฟฟ้าสกรีน-พริ้นท์ที่ดัดแปรผิวหน้าด้วยมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์

นำสารแขวนลอยของมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์ที่เตรียมไว้แล้ว มาหยดลงขั้วไฟฟ้าสกรีน-พริ้นท์ที่ทำความสะอาดแล้ว ทิ้งให้แห้งโดยใช้แสง IR ประมาณ 30 นาที จากนั้นนำไปใช้งานได้

3.3.5 เปรียบเทียบสัญญาณทางเคมีไฟฟ้าระหว่างขั้วไฟฟ้าสกรีน-พริ้นท์ที่ดัดแปรผิวหน้าด้วยมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์กับขั้วไฟฟ้าสกรีน-พริ้นท์ที่ไม่ได้ดัดแปรในสารละลายพาราออกซอน

หาสภาวะทางเคมีไฟฟ้าที่เหมาะสมสำหรับวิเคราะห์พาราออกซอน

3.3.5.1 ชนิดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์

หยดสารละลาย 25 ppm พาราออกซอน ใน 0.1 M NaOH ที่ผ่านการพ่นแก๊สไนโตรเจน 300 วินาที จำนวน 40 μ L ลงบนขั้วไฟฟ้าสกรีน-พริ้นท์แล้วตรวจวัดด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี ที่ศักย์ไฟฟ้าในช่วง -1.2 V ถึง +1.2 V ด้วยอัตราการสแกน 10 mV/s จำนวน 2 รอบ บันทึกโวลแทมโมแกรมที่ได้

ทำซ้ำตั้งแต่ต้น โดยเปลี่ยนสารละลายอิเล็กโทรไลต์ 0.1 M NaOH เป็น 0.1 M HCl 0.1 M ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ pH 12 0.1 M อะซีเตตบัฟเฟอร์ pH 6 และ 0.1 M บอเรตบัฟเฟอร์ pH 12 ตามลำดับ แล้วเปรียบเทียบสัญญาณที่ได้

ทำซ้ำตั้งแต่ต้น โดยเปลี่ยนขั้วไฟฟ้าสกรีน-พรีนท์ที่ดัดแปรผิวหน้าด้วยมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวป์เป็นขั้วไฟฟ้าสกรีน-พรีนท์ที่ไม่ได้ดัดแปร

3.3.5.2 ค่า pH ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์

หยดสารละลาย 25 ppm พาราออกซอน ใน บอเรตบัฟเฟอร์ pH 12 ที่ผ่านการพ่นแก๊สไนโตรเจน 300 วินาที จำนวน 40 μL ลงบนขั้วไฟฟ้าสกรีน-พรีนท์ ที่ไม่ได้ดัดแปรแล้วตรวจวัดด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี ที่ศักย์ไฟฟ้าในช่วง -1.2 V ถึง $+1.2\text{ V}$ ด้วยอัตราการสแกน 10 mV/s จำนวน 2 รอบ บันทึกโวลแทมโมแกรมที่ได้

ทำซ้ำตั้งแต่ต้น โดยเปลี่ยน pH ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์เป็น 2 3 4 5 6 7 8 9 10 และ 11 ตามลำดับ แล้วเปรียบเทียบสัญญาณที่ได้

ทำซ้ำตั้งแต่ต้น โดยเปลี่ยนขั้วไฟฟ้าสกรีน-พรีนท์ที่ไม่ได้ดัดแปรเป็นขั้วไฟฟ้าสกรีน-พรีนท์ที่ดัดแปรผิวหน้าด้วยมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวป์

3.3.5.3 ชนิดของตัวทำละลายที่ใช้ในการเตรียมสารแขวนลอยมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวป์

หยดสารละลาย 25 ppm พาราออกซอน ใน บอเรตบัฟเฟอร์ pH 12 ที่ผ่านการพ่นแก๊สไนโตรเจน 300 วินาที จำนวน 40 μL ลงบนขั้วไฟฟ้าสกรีน-พรีนท์ ที่ไม่ได้ดัดแปร แล้วตรวจวัดด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี ที่ศักย์ไฟฟ้าในช่วง -1.2 V ถึง $+1.2\text{ V}$ ด้วยอัตราการสแกน 10 mV/s จำนวน 2 รอบ บันทึกโวลแทมโมแกรมที่ได้

ทำซ้ำตั้งแต่ต้น โดยเปลี่ยนขั้วไฟฟ้าสกรีน-พรีนท์ ที่ไม่ได้ดัดแปรเป็นขั้วไฟฟ้าสกรีน-พรีนท์ ที่ดัดแปรผิวหน้าด้วยมัลติวอลล์ความเข้มข้น 1 mg/mL ใน 1% Nafion และ ขั้วไฟฟ้าสกรีน-พรีนท์ที่ดัดแปรผิวหน้าด้วยมัลติวอลล์ความเข้มข้น 1 mg/mL ใน DMF แล้วเปรียบเทียบสัญญาณที่ได้

3.3.5.4 ความเข้มข้นของสารแขวนลอยมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวป์

หยดสารละลาย 25 ppm พาราออกซอน ใน บอเรตบัฟเฟอร์ pH 12 ที่ผ่านการพ่นแก๊สไนโตรเจน 300 วินาที จำนวน 40 μL ลงบนขั้วไฟฟ้าสกรีน-พรีนท์ที่ดัดแปรผิวหน้าด้วยมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวป์ความเข้มข้น 1 mg/mL ใน DMF ปริมาตร 4 μL แล้วตรวจวัดด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี ที่ศักย์ไฟฟ้าในช่วง -1.2 V ถึง $+1.2\text{ V}$ ด้วยอัตราการสแกน 10 mV/s จำนวน 2 รอบ บันทึกโวลแทมโมแกรมที่ได้

ทำซ้ำตั้งแต่ต้น โดยเปลี่ยนขั้วไฟฟ้าสกรีน-พรีนท์ที่ไม่ได้ดัดแปร เป็นขั้วไฟฟ้าสกรีน-พรีนท์ที่ดัดแปรผิวหน้าด้วยมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์ความเข้มข้น 1 2 และ 4 mg/mL ใน DMF ตามลำดับ แล้วเปรียบเทียบสัญญาณที่ได้

3.3.5.5 การศึกษาผลของอัตราการสแกนต่อการเกิดปฏิกิริยาในการตรวจวัดพาราออกซอนบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้า

ทำการตรวจวัดพาราออกซอนเข้มข้น 25 ppm ในสารละลายบอเรตบัฟเฟอร์ pH 12 ด้วย SPCE₁ / MWNTs /DMF โดยใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรีสแกนศักย์ไฟฟ้าในช่วง +1.20 V ถึง -1.20 V (เทียบกับขั้วอ้างอิง Ag/AgCl) อัตราการสแกน 10 15 20 30 40 50 60 70 80 90 100 120 และ 150 mV/s จากนั้นนำผลที่ได้มาเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างกราฟที่สองของอัตราการสแกนกับกระแสไฟฟ้าและดูความเป็นเส้นตรงของกราฟดังกล่าว

3.3.5.6 การศึกษาช่วงความสัมพันธ์ที่เป็นเส้นตรงของขั้วไฟฟ้า (Linear range)

ทำการตรวจวัดพาราออกซอนที่ความเข้มข้น 1 5 10 50 100 200 และ 500 ppm ในสารละลายบอเรตบัฟเฟอร์ pH 12 ด้วยขั้ว SPCE₁ ขั้ว SPCE₁ / MWNTs /DMF และทำการตรวจวัดด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมทรี สแกนศักย์ไฟฟ้าในช่วง +1.0 V ถึง -1.2 V (เทียบกับขั้วอ้างอิง Ag/AgCl) อัตราการสแกน 10 mV/s และ pulse amplitude 25 mV

นำค่ากระแสไฟฟ้าที่วัดได้มาเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นต่าง ๆ ของพาราออกซอนกับกระแสไฟฟ้า แล้วเลือกช่วงความเข้มข้นที่ให้สัญญาณเป็นเส้นตรง

3.3.5.7 ค่าขีดจำกัดในการตรวจวัด (Detection limit)

นำขั้ว SPCE₁ / MWNTs /DMF มาตรวจวัดในสารละลายบอเรตบัฟเฟอร์ pH 12 ด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมทรี สแกนศักย์ไฟฟ้าในช่วง +1.0 โวลต์ ถึง -1.2 โวลต์ (เทียบกับขั้วอ้างอิง Ag/AgCl) อัตราการสแกน 10 mV/s และทำการวัดค่ากระแสไฟฟ้าจากสัญญาณ Noise 30 จุด แล้วหาค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน จากนั้นนำค่าความชันของช่วงความสัมพันธ์ที่เป็นเส้นตรงที่ได้จากการทดลอง 3.3.5.6 ไปคำนวณหาค่าขีดจำกัดในการตรวจวัด (การคำนวณในภาคผนวก ข.2)

3.3.6 วิเคราะห์ปริมาณพาราออกซอนโดยใช้ขั้วไฟฟ้าสกรีน-พรีนท์ที่ดัดแปรผิวหน้าด้วยมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์ด้วยเทคนิคโพลีอ็อกซิเจนอะนาไลซิส

3.3.6.1 ทดสอบอัตราการไหลของกระแสตัวพา

นำขั้วไฟฟ้าสกรีน-พรีนท์ที่ดัดแปรผิวหน้าด้วยมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์ตามสภาวะที่เหมาะสมที่ได้จากการทดลองข้างต้นมาสร้างเป็น wall-jet flow through cell ตามวิธีในหัวข้อ 3.3.3

อัตราการไหลของสารละลายเป็นปัจจัยหนึ่งในการควบคุมปฏิกิริยาเคมีหรือสัญญาณที่เกิดขึ้น อัตราการไหลของกระแสตัวพาจะมีผลต่อการแพร่กระจายของสารละลาย เพราะถ้าอัตราการไหลของกระแสตัวพาช้าเกินไปจะทำให้เกิดการแพร่กระจายในช่วงตัวอย่างมาก แต่ถ้าอัตราการไหลเร็วเกินไปจะทำให้สิ้นเปลือง ถ้าอัตราการไหลของกระแสตัวพาเหมาะสมจะทำให้ได้ความไวสูงและไม่สิ้นเปลืองรีเอเจนต์มากเกินไป ดังนั้นในการทดลองนี้ได้ศึกษาอัตราการไหลของกระแสตัวพา 0.5 1.0 1.5 และ 2 mL / min

3.3.6.2 การศึกษาปริมาตรของสารละลายพาราทออกซอน ที่ใช้ในการทดลอง

ปริมาตรของสารตัวอย่างที่ฉีดเป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่มีผลต่อขนาดสัญญาณ เพราะถ้าใช้ปริมาตรที่เหมาะสมจะทำให้เกิดการแพร่กระจายลดลง พิกที่ได้จึงแคบและมีขนาดสัญญาณในการวิเคราะห์สูง แต่ถ้าใช้ปริมาณมากเกินไปจะทำให้สิ้นเปลืองรีเอเจนต์ ในการทดลองนี้ได้ศึกษาปริมาตรของสารตัวอย่างพาราทออกซอนที่ฉีดต่าง ๆ กันคือ 10 20 และ 50 μL และจะใช้อัตราการไหลของกระแสตัวพาที่เหมาะสมที่ได้จากการทดลอง 3.3.6.1

3.3.6.3 การศึกษาช่วงความสัมพันธ์ที่เป็นเส้นตรงของขั้วไฟฟ้า (Linear range)

เตรียมสารละลายมาตรฐานพาราทออกซอน ความเข้มข้น 15 10 20 50 100 200 และ 500 ppm ฉีดวิเคราะห์ปริมาณพาราทออกซอนโดยใช้ขั้วไฟฟ้าสกรีน-พรีนที่ตัดแปรผิวหน้าด้วยมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์ด้วยเทคนิคโพล์อินเจกชันอะนาไลซิส แล้วสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่างกระแสออกซิเดชันที่ได้กับความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานพาราทออกซอนเพื่อหาช่วงความสัมพันธ์ที่เป็นเส้นตรงของขั้วไฟฟ้า

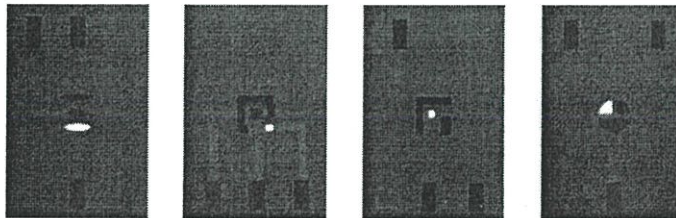
บทที่ 4

ผลการวิจัยและการอภิปรายผล

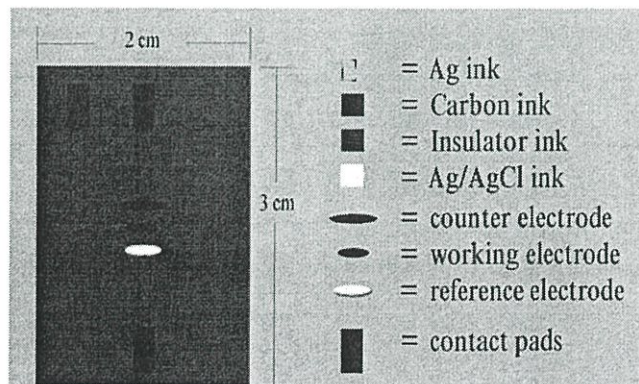
4.1 ผลการสร้างขั้วไฟฟ้าสกรีน-พรีนต์

4.1.1 ผลการสร้างขั้วไฟฟ้าสกรีน-พรีนต์

การออกแบบขั้วไฟฟ้าสกรีน-พรีนต์ทั้ง 4 แบบนั้น ผู้วิจัยได้ออกแบบโดยคำนึงถึงหลักทางทฤษฎี 2 ประการ คือ ประการแรก ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง(RE) ควรจะมีระยะห่างจากขั้วใช้งาน(WE) ให้ น้อยที่สุด เพื่อลดค่าความต้านทานระหว่างขั้วทั้งสองส่งผลให้ศักย์ไฟฟ้ามีเสถียรภาพมากขึ้น และ หลักประการที่สอง คือ ขั้วไฟฟ้าช่วย (CE) ควรมีขนาดใหญ่กว่าขั้วไฟฟ้าอ้างอิงและขั้วไฟฟ้าใช้ งาน เพื่อให้กระแสไฟฟ้าไหลผ่านวงจรได้ดีขึ้น ภาพขั้วไฟฟ้าสกรีน-พรีนต์ทั้ง 4 แบบ ที่สร้างขึ้นดัง แสดงในรูปที่ 4-1 ส่วนประกอบโดยละเอียดพร้อมทั้งขนาดของขั้วไฟฟ้าสกรีน-พรีนต์แบบที่ 1 ดังแสดงในรูปที่ 4-2



รูปที่ 4-1 ภาพขั้วไฟฟ้าสกรีน-พรีนต์ทั้ง 4 แบบ ที่สร้างขึ้น



รูปที่ 4.2 ภาพส่วนประกอบโดยละเอียดและขนาดของขั้วไฟฟ้าสกรีน-พรีนต์แบบที่ 1

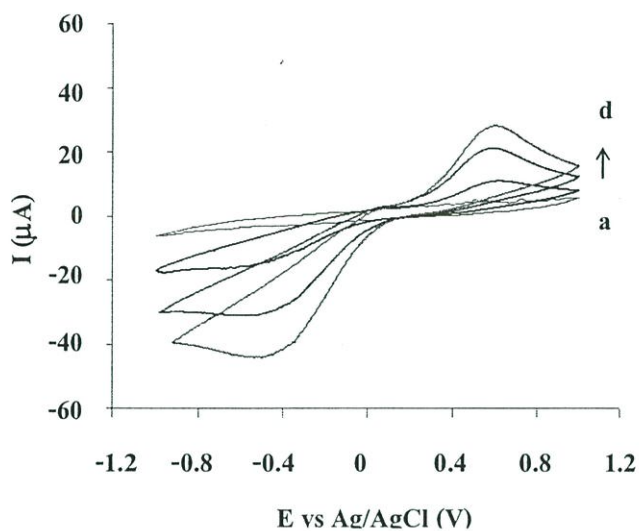
การสกรีนขั้วไฟฟ้าด้วยหมึกเงินในชั้นที่ 1 จะช่วยให้ขั้วมีกระแสแบบควรวินต่ำ ซึ่งค่าความต้านทานไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าใช้งาน (WE) ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (RE) และขั้วไฟฟ้าช่วย (CE) ของขั้วไฟฟ้าสกรีน-พรีนต์ ที่สร้างขึ้นทั้ง 4 แบบ ที่วัดด้วยเครื่องมัลติมิเตอร์ FLUKE โมเดล 45 โดยวัดจากผิวหน้ากึ่งกลางขั้วจนถึงกึ่งกลางของส่วนสัมผัสของขั้ว (Contact pad) เมื่อเทียบกับขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอน ดังแสดงในตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 ค่าความต้านทานไฟฟ้าและพื้นที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้า สกรีน-พรีนต์ เทียบกับขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอน

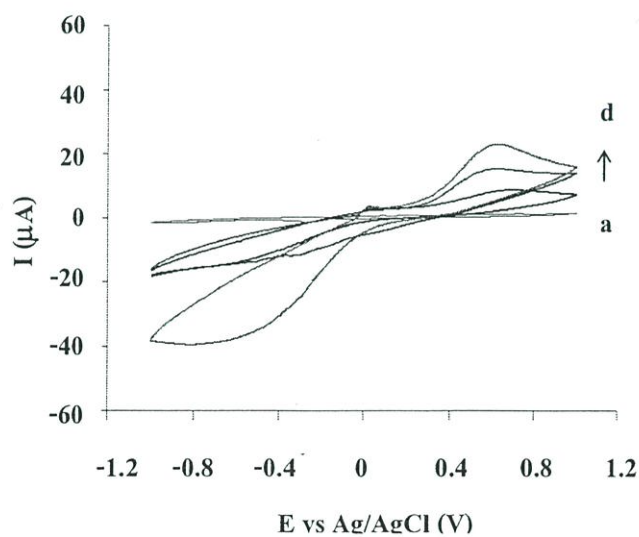
SPCE	SPCE ₁			SPCE ₂			SPCE ₃			SPCE ₄			GCE
	WE	RE	CE	WE	RE	CE	WE	RE	CE	WE	RE	CE	
R(Ohm)	8.78	4.20	5.09	4.63	4.92	8.16	5.00	3.84	4.10	5.65	4.98	3.71	4.5
A(mm ²)	2.36	2.75	3.53	2.25	1.2	11.5	3.75	3.14	9	2.54	2.54	30.41	7.1

4.1.2 ผลการเลือกแบบขั้วไฟฟ้าสกรีน-พรีนต์เพื่อใช้สร้าง Wall-jet flow through cell

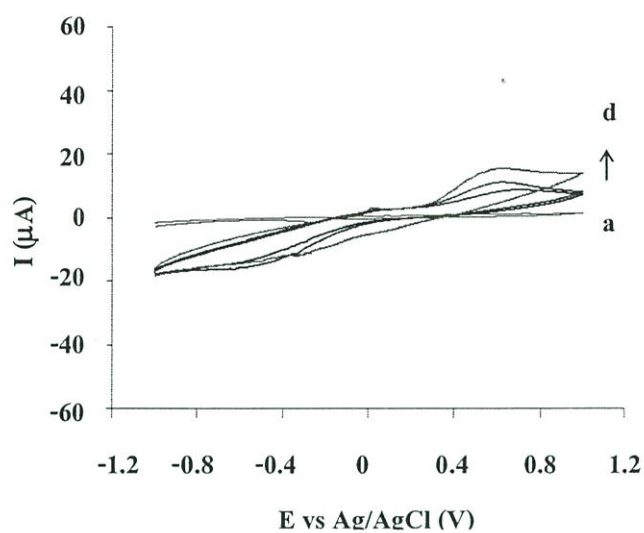
การตรวจสอบประสิทธิภาพของขั้วไฟฟ้า สกรีน-พรีนต์ ทั้ง 4 แบบ ที่สร้างขึ้นจะตรวจสอบโดยอาศัยไซคลิกโวลแทมเมตรีของสารละลาย $K_3Fe(CN)_6$ ความเข้มข้น 10 20 และ 30 mM ซึ่งไซคลิกโวลแทมโมแกรมที่ได้จากขั้วไฟฟ้า สกรีน-พรีนต์ ทั้ง 4 แบบ ดังแสดงในรูป 4.3 4.4 4.5 และ 4.6 ศักย์ไฟฟ้าและความไวในการวิเคราะห์ $K_3Fe(CN)_6$ แสดงในตารางที่ 4.2



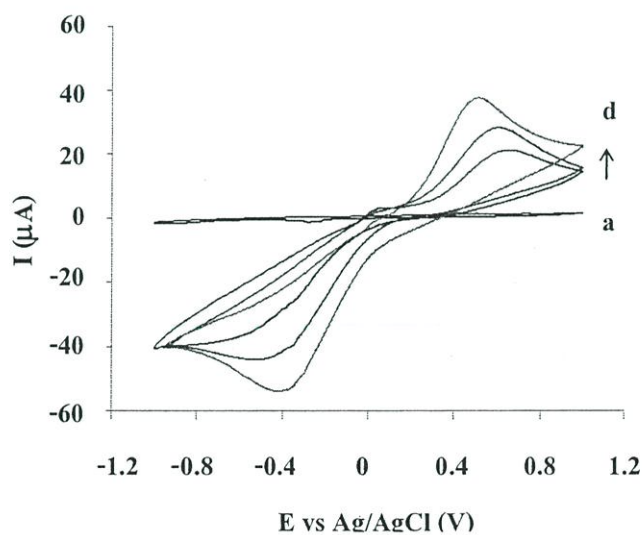
รูปที่ 4.3 ไซคลิกโวลแทโมแกรมของ (a) 0 mM (b) 10 mM (c) 20 mM (d) 30 mM ของสารละลาย $K_3Fe(CN)_6$ ใน 0.1 M KCl ของขั้วไฟฟ้า สกรีน-พรีนที่ แบบที่ 1 ที่อัตราการสแกน 100 mVs^{-1}



รูปที่ 4.4 ไซคลิกโวลแทโมแกรมของ (a) 0 mM (b) 10 mM (c) 20 mM (d) 30 mM ของสารละลาย $K_3Fe(CN)_6$ ใน 0.1 M KCl ของขั้วไฟฟ้า สกรีน-พรีนที่ แบบที่ 2 ที่อัตราการสแกน 100 mVs^{-1}



รูปที่ 4.5 ไซคลิกโวลแทโมแกรมของ (a) 0 mM (b) 10 mM (c) 20 mM (d) 30 mM ของสารละลาย $K_3Fe(CN)_6$ ใน 0.1 M KCl ของขั้วไฟฟ้า สกรีน-พรีนที่ แบบที่ 3 ที่อัตราการสแกน 100 mVs^{-1}



รูปที่ 4.6 ไซคลิกโวลแทโมแกรมของ (a) 0 mM (b) 10 mM (c) 20 mM (d) 30 mM ของสารละลาย $K_3Fe(CN)_6$ ใน 0.1 M KCl ของขั้วไฟฟ้า สกรีน-พรีนที่ แบบที่ 4 ที่อัตราการสแกน 100 mVs^{-1}

ตารางที่ 4.2 แสดงศักย์ไฟฟ้าและความไวในการวิเคราะห์ของขั้วไฟฟ้า สกรีน-พรีนท์ ทั้ง 4 แบบ

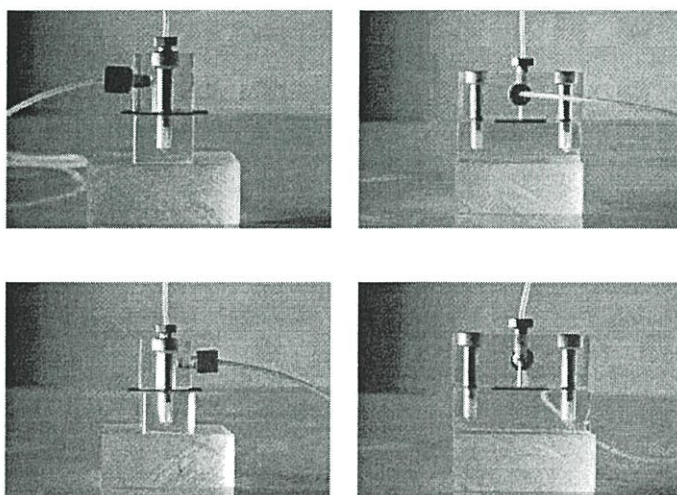
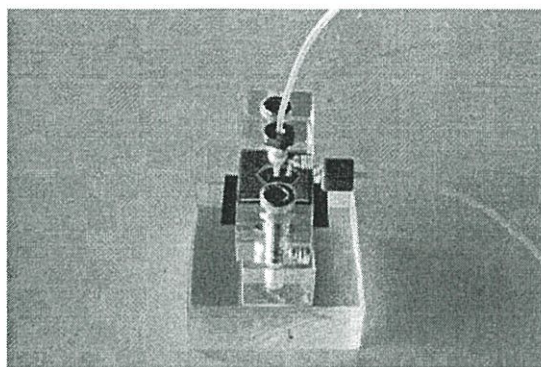
SPCE	Peak potential			% RSD		Sensitivity		เกรด
	V (\pm SD)			of peak current*		$(\mu\text{A mm}^{-2}\text{mM}^{-1})$		
	Oxidation	Reduction	ΔE	Oxidation	Reduction	Oxidation slope (R^2)	Reduction slope (R^2)	
1	0.54 (\pm 0.03)	-0.56 (\pm 0.02)	1.10	4.72	-3.85	0.35 (0.991)	-0.83 (0.998)	A
2	0.60 (\pm 0.03)	0.67 (\pm 0.03)	1.27	5.93	-7.25	0.28 (0.994)	-0.69 (0.994)	B
3	0.58 (\pm 0.08)	-0.65 (\pm 0.07)	1.23	12.45	-14.09	0.35 (0.990)	-0.82 (0.999)	D
4	0.55 (\pm 0.04)	-0.58 (\pm 0.03)	1.13	5.18	-3.84	0.32 (0.992)	-0.78 (0.998)	B+

* n = 3

จากตารางที่ 4.2 จะพบว่าขั้วไฟฟ้าแบบที่ 1 และแบบที่ 4 ให้ค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ของกระแสที่น้อยกว่าแบบที่ 2 และ 3 ซึ่งในการพิจารณาขั้วไฟฟ้าสกรีน-พรีนท์ จะพิจารณาจากขั้วไฟฟ้าที่ให้ความไวในการวิเคราะห์และความเที่ยงสูง และมี ΔE_p ต่ำ ดังนั้นขั้วไฟฟ้าสกรีน-พรีนท์ แบบที่ดีที่สุดได้แก่ SPCE₁, SPCE₄, SPCE₂ และ SPCE₃ ตามลำดับ

4.1.2 ผลการสร้าง Wall-jet flow through cell ที่มีขั้วไฟฟ้าสกรีน-พรีนท์เป็นตัวตรวจวัด

Wall-jet flow through cell ที่สร้างขึ้นจากแผ่นอะคลิลิกและใช้ silicone rubber ที่เจาะรูบริเวณตรงกลางของแผ่น ขนาด 5x5 mm จะมีช่องว่างที่มีปริมาตร 25 μL และ silicone rubber ยังทำหน้าที่เป็นปะเก้นกันสารละลายรั่วได้อีกด้วย รูปแสดงรายละเอียดของ Wall-jet flow through cell ที่สร้างขึ้นแสดงในรูปที่ 4.7

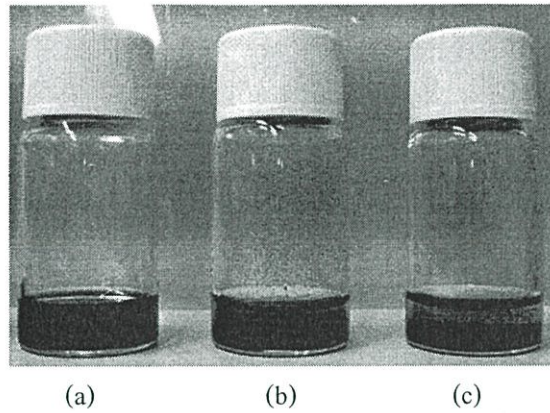


รูปที่ 4.7 Wall-jet flow through cell ที่สร้างขึ้นจากแผ่นอะคลิลิก

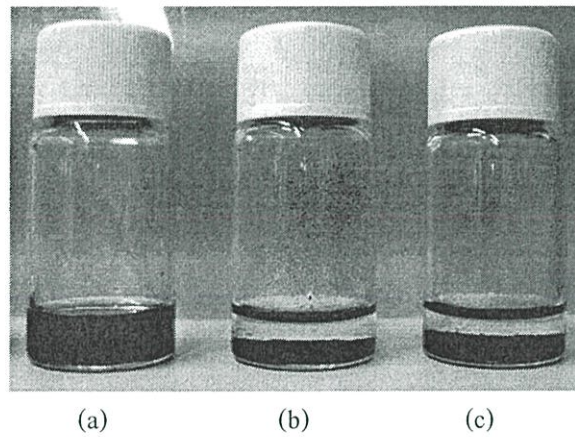
4.2. ผลการดัดแปรผิวหน้าขั้วไฟฟ้าสกรีน-พรีนที่ด้วยมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์

4.2.1 ผลการเตรียมสารแขวนลอยของมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์

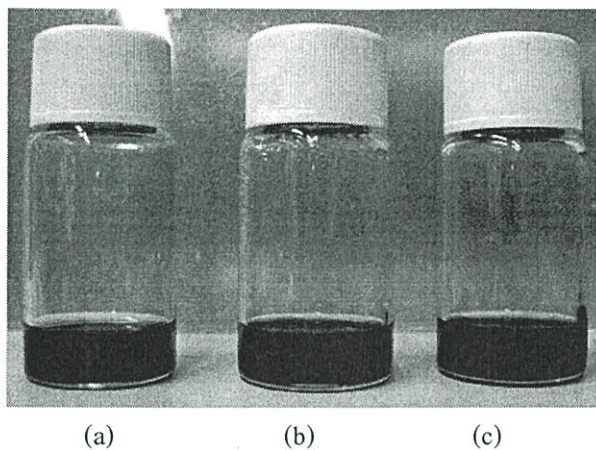
เมื่อเตรียมสารแขวนลอยของมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์ความเข้มข้น 1 mg MWNTs/mL DMF เตรียมโดยนำมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์ 1 mg มาผสมกับ DMF 1 ml นำไป sonicated นาน 30 นาที จะได้เป็นสารแขวนลอยสีดำที่เป็นเนื้อเดียวกัน เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ MWNTs เป็น 2 mg MWNTs/mL DMF และ 4 mg MWNTs/mL DMF ตามลำดับ พบว่า เมื่อความเข้มข้นของ MWNTs มากขึ้นความสามารถในการกระจายตัวของ MWNTs น้อยลงซึ่งเป็นผลมาจากสภาพขั้วของ DMF ที่มีมากกว่า Nafion สำหรับการเตรียมสารแขวนลอยของมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์ ใน 0.1% Nafion ที่ละลายอยู่ในแอลกอฮอล์ พบว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของเมื่อความเข้มข้นของ MWNTs มากขึ้นจะไม่มีผลต่อความสามารถในการกระจายตัวของ MWNTs ดังแสดงในรูปที่ 4.8 – 4.11



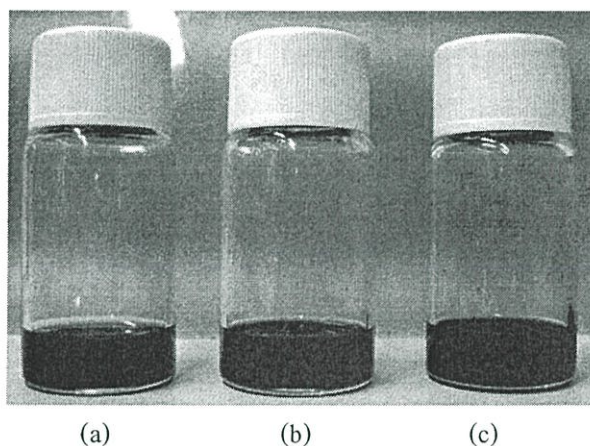
รูปที่ 4.8 แสดงการกระจายตัวของ MWNTs ใน (a) 1 mg MWNTs/mL DMF (b) 2 mg MWNTs/mL DMF และ (c) 4 mg MWNTs/mL DMF ที่เตรียมขึ้นใหม่



รูปที่ 4.9 แสดงการกระจายตัวของ MWNTs ใน (a) 1 mg MWNTs/mL (b) 2 mg MWNTs/mL DMF และ (c) 4 mg MWNTs/mL DMF หลังจากตั้งทิ้งไว้ 30 นาที



รูปที่ 4.10 แสดงการกระจายตัวของ MWNTs ใน (a) 1 mg MWNTs/mL 1% Nafion
(b) 2 mg MWNTs/mL 1% Nafion และ (c) 4 mg MWNTs/mL 1% Nafion ที่เตรียมขึ้นใหม่



รูปที่ 4.11 แสดงการกระจายตัวของ MWNTs ใน (a) 1 mg MWNTs/mL 1% Nafion
(b) 2 mg MWNTs/mL 1% Nafion และ (c) 4 mg MWNTs/mL 1% Nafion
หลังจากตั้งทิ้งไว้ 30 นาที

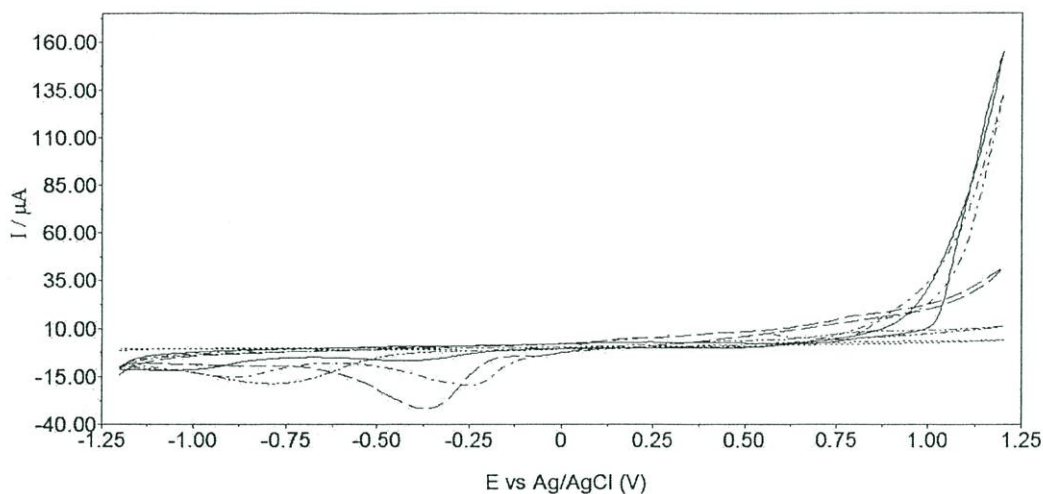
ในการเลือกตัวทำละลายที่ใช้เตรียมสารแขวนลอยของมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์นั้น นอกจากจะพิจารณาความสามารถในการช่วยให้มัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์กระจายตัวได้ดี ยังต้องพิจารณาถึงแรงดึงผิวของสารละลายแขวนลอยมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์ที่นำไปหยดเพื่อตัดแปรรูปร่างขั้วไฟฟ้าสกรีน-พริ้นท์ เพราะจะไม่สามารถควบคุมพื้นที่การหยดของสารละลายที่มีแรงดึงผิวดำได้ ทำให้มัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์กระจายตัวเป็นบริเวณกว้างไม่อยู่ในตำแหน่งบนผิวของขั้วไฟฟ้าสกรีน-พริ้นท์ที่ต้องการได้ จากการทดลองพบว่าสารละลายมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์ใน 1%

Nafion จะมีแรงดึงผิวต่ำกว่าสารละลายมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์ใน DMF เนื่องจาก 1% Nafion เตรียมโดยการเจือจางจาก 5% Nafion ในเอทิลแอลกอฮอล์จึงเป็นผลทำให้สารละลายแขวนลอยมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์ใน 1% Nafion กระจายตัวบนขั้วไฟฟ้าไม่สม่ำเสมอ และยังส่งผลให้ปริมาณของมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์ที่ติดบนขั้วใช้งานมีความผิดพลาดสูง

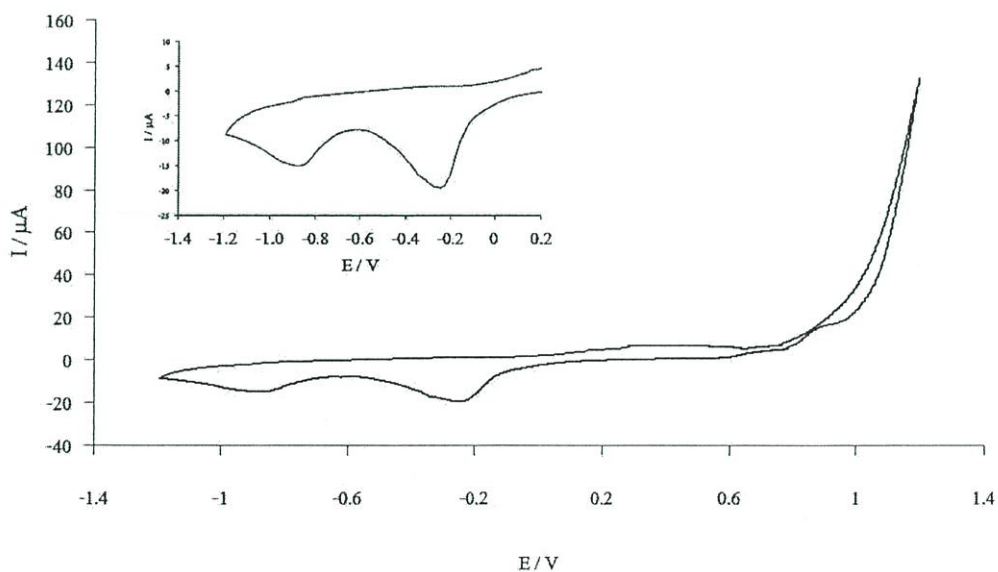
4.2.2 ผลการเปรียบเทียบสัญญาณทางเคมีไฟฟ้าระหว่างขั้วไฟฟ้าสกรีน-พรีนท์ที่ดัดแปรผิวหน้าด้วยมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์กับขั้วไฟฟ้าสกรีน-พรีนท์ที่ไม่ได้ดัดแปรในสารละลายพาราออกซอน

4.2.2.1 ชนิดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์

เมื่อหยดสารละลาย 25 ppm พาราออกซอน ใน 0.1 M อะซิเตตบัฟเฟอร์ pH 6 0.1 M NaOH 0.1 M HCl 0.1 M ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ pH 12 และ 0.1 M บอเรตบัฟเฟอร์ pH 12 ที่ผ่านการพ่นแก๊สไนโตรเจน 300 วินาที จำนวน 40 μL ตามลำดับ ลงบนขั้วไฟฟ้าสกรีน-พรีนท์ แล้วตรวจวัดด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทม เมทรี ที่ศักย์ไฟฟ้าในช่วง -1.2 V ถึง $+1.2\text{ V}$ ด้วยอัตราการสแกน 10 mV/s จำนวน 2 รอบ พบว่าสารละลายบัฟเฟอร์ชนิดต่างๆ ให้พีครีดักชันของพาราออกซอนที่ตำแหน่งไฟฟ้าตำแหน่งศักย์ไฟฟ้าแตกต่างกัน ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของพาราออกซอน 25 ppm ในสารละลายบัฟเฟอร์ต่างๆ แสดงในรูปที่ 4.12 สารละลาย 25 ppm พาราออกซอน ในอะซิเตตบัฟเฟอร์ pH 6 พาราออกซอนจะไม่เกิดปฏิกิริยาโดยจะพบได้จากไม่ปรากฏพีคจากการทำไซคลิกโวลแทมเมทรี ส่วน 0.1 M NaOH มีศักย์ไฟฟ้ารีดักชันที่ -0.4 V มีกระแสรีดักชันเท่ากับ $-25.25\text{ }\mu\text{A}$ และ 0.1 M HCl มีศักย์ไฟฟ้ารีดักชันที่ -0.7 V มีกระแสรีดักชันเท่ากับ $-12.12\text{ }\mu\text{A}$ ตามลำดับ แต่สารละลายบอเรตบัฟเฟอร์ pH 12 และสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ pH 12 จะมีตำแหน่งศักย์ไฟฟ้าที่เกิดปฏิกิริยารีดักชันของพาราออกซอนสองตำแหน่ง คือ 25 ppm พาราออกซอน ในสารละลายบอเรตบัฟเฟอร์ pH 12 มีศักย์ไฟฟ้ารีดักชันที่ -0.232 V และ -0.875 V มีกระแสรีดักชันเท่ากับ -14.56 และ $-6.34\text{ }\mu\text{A}$ ตามลำดับ และ 25 ppm พาราออกซอน ในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ pH 12 มีศักย์ไฟฟ้ารีดักชันที่ -0.4 V และ -1.0 V มีกระแสรีดักชันเท่ากับ $-3.62\text{ }\mu\text{A}$ และ $-2.76\text{ }\mu\text{A}$ ตามลำดับ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงใช้สารละลายบอเรตบัฟเฟอร์ pH 12 เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ในการตรวจวัดพาราออกซอน



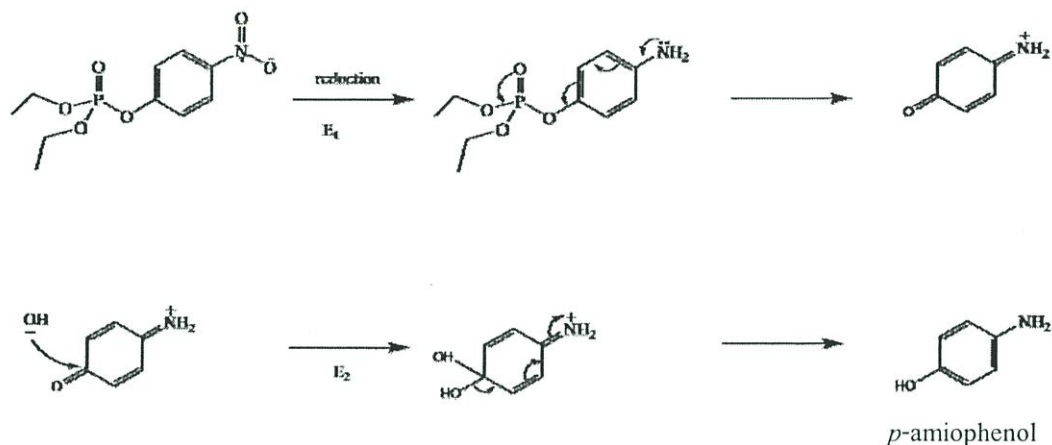
รูปที่ 4.12 ไชคคลิกโวลแทมโมแกรมของพาราออกซอน 25 ppm ในสารละลายบัฟเฟอร์ต่างๆ ได้แก่ (.....) อะซิเตดบัฟเฟอร์ pH 6 (— · —) 0.1 M HCl (—) ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ pH 12 (— · ·) บอเรดบัฟเฟอร์ pH 12 (— — —) 0.1 M NaOH ด้วยขั้ว SPCE₁ สแกน ศักย์ไฟฟ้าในช่วง -1.20 V ถึง +1.0 V (เทียบกับขั้วอ้างอิง Ag/AgCl) อัตราการสแกน 10 mV/s



รูปที่ 4.13 ไชคคลิกโวลแทมโมแกรมของพาราออกซอน 25 ppm ใน 0.1 M บอเรดบัฟเฟอร์ pH 12

จากไชคคลิกโวลแทมโมแกรมในรูปที่ 4.13 ของพาราออกซอนเมื่อตรวจวัดด้วย ขั้วไฟฟ้า SPCE₁ โดยสแกนศักย์ไฟฟ้าในช่วง -1.20 V ถึง +1.2 V (เทียบกับขั้วอ้างอิง Ag/AgCl) ที่อัตราการ

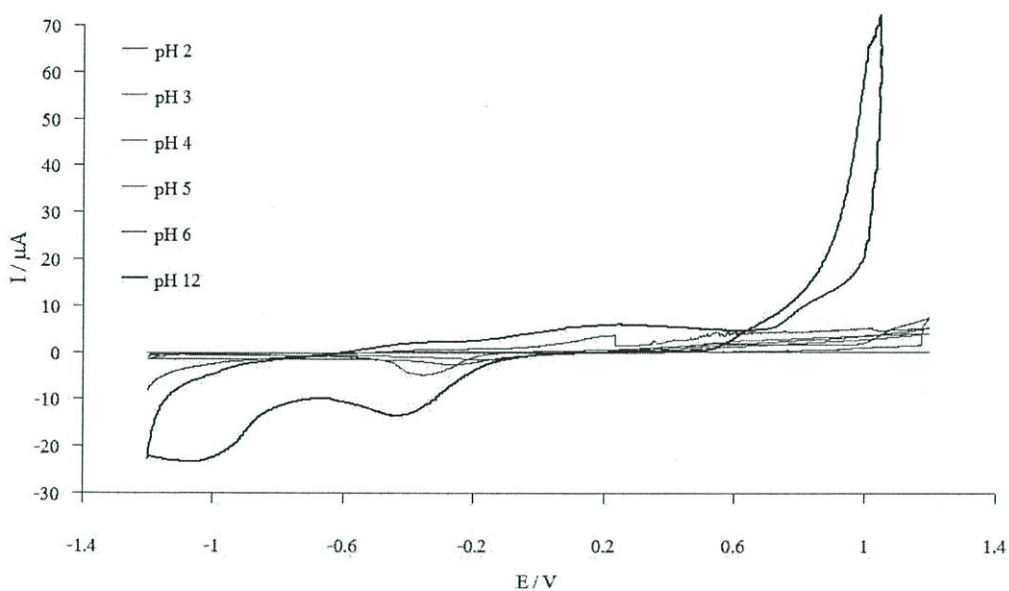
สแกน 10 mV/s พาราออกซอนสามารถเกิดปฏิกิริยารีดักชันสองขั้นตอน คือ ที่ศักย์ไฟฟ้า -0.232 V พาราออกซอนจะเกิดปฏิกิริยารีดักชันของหมู่ไนโตรได้เป็นอนุพันธ์ของเอมีน ที่ศักย์ไฟฟ้า -0.875 V อนุพันธ์ของเอมีนเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสได้เป็น *p*-amiophenol ดังรูปที่ 4.14



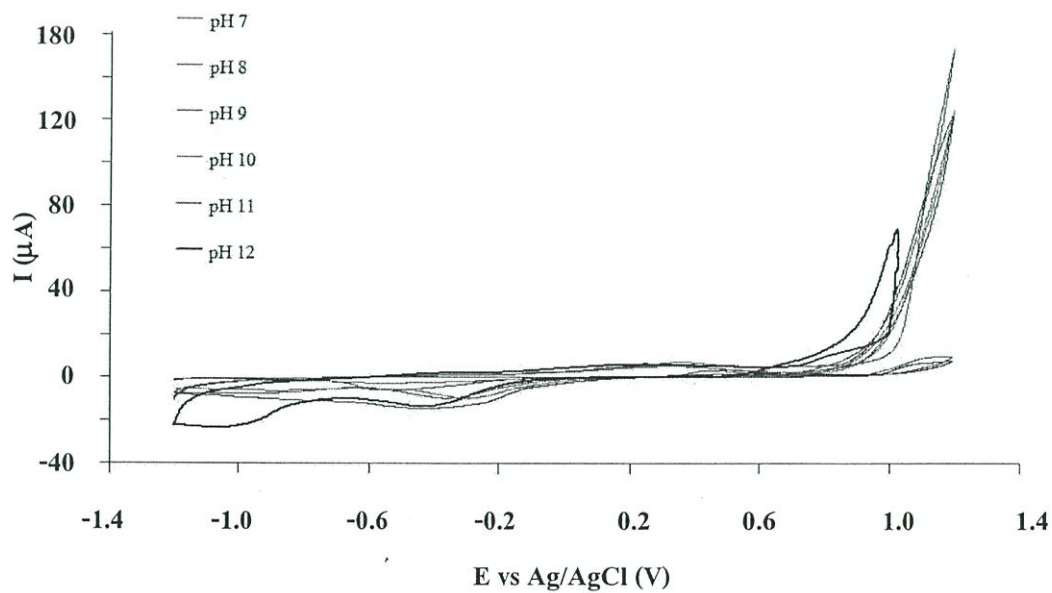
รูปที่ 4.14 กลไกการเกิดปฏิกิริยารีดักชันที่ขั้วไฟฟ้า SPCE₁ ของ พาราออกซอนในสารละลาย บอเรตบัฟเฟอร์ pH 12

4.2.2.2 ผลการศึกษาผล pH ของสารละลายบอเรตบัฟเฟอร์ในการตรวจวัดพาราออกซอน

จากการตรวจวัดพาราออกซอนเข้มข้น 5 ppm ในสารละลายบอเรตบัฟเฟอร์ pH ต่างๆ ได้แก่ 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 และ 12 ด้วยขั้ว SPCE₁ โดยใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี สแกนศักย์ไฟฟ้าในช่วง -1.20 V ถึง $+1.20$ V (เทียบกับขั้วอ้างอิง Ag/AgCl) อัตราการสแกน 10 mV/s และพลอตกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้ากับค่า pH ต่างๆ ได้ผลแสดงดังรูปที่ 4.15 และ 4.16



รูปที่ 4.15 ไชคลิกโวลแทมโมแกรมของพาราออกซอนเข้มข้น 5 ppm ในสารละลายบอเรต บัฟเฟอร์ pH 2-7 และ pH 12 ด้วยขั้ว SPCE₁ สแกนศักย์ไฟฟ้าในช่วง -1.20 V ถึง +1.20 V (เทียบกับขั้วอ้างอิง Ag/AgCl) อัตราการสแกน 10 mV/s

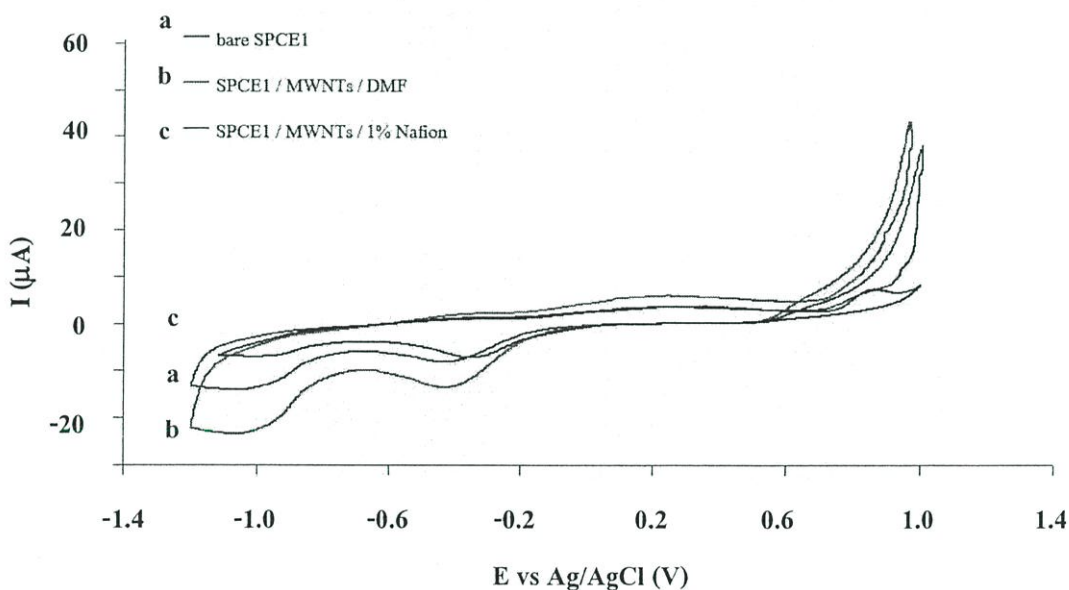


รูปที่ 4.16 ไชคลิกโวลแทมโมแกรมของพาราออกซอนเข้มข้น 5 ppm ในสารละลายบอเรต บัฟเฟอร์ pH 7-12 ด้วยขั้ว SPCE₁ สแกนศักย์ไฟฟ้าในช่วง -1.20 V ถึง +1.20 V (เทียบกับขั้วอ้างอิง Ag/AgCl) อัตราการสแกน 10 mV/s

เนื่องจากบอเรนัฟเฟอร์ ที่ pH ต่างๆ ให้พีคกระแสรีดักชันของพาราออกซอนที่ตำแหน่งศักย์ไฟฟ้าใกล้เคียงกัน และค่ากระแสไฟฟ้าที่ได้แตกต่างกันโดยเมื่อ pH เพิ่มขึ้นค่ากระแสไฟฟ้าที่ได้มีค่าเพิ่มขึ้น และเมื่อเพิ่ม pH ถึง 12 ค่ากระแสที่ได้มีค่าสูงที่สุดเมื่อเทียบกับ pH อื่น ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงใช้บอเรนัฟเฟอร์ pH 12 เป็น pH ที่เหมาะสมในการตรวจวัดพาราออกซอน

4.2.2.3 ผลการศึกษาผลของชนิดสารละลายที่ใช้ในการทำสารแขวนลอยมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์ในการตรวจวัดพาราออกซอน

จากการตรวจวัดพาราออกซอน เข้มข้น 5 ppm ในสารละลายบอเรนัฟเฟอร์ pH 12 ด้วยขั้วกราไฟต์และขั้วกราไฟต์ที่ปรับปรุงด้วยมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์ที่ปรับปรุงในสารละลาย DMF และในสารแขวนลอยมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์เท่ากับ 1 mg/mL ปริมาตร 4 μ L โดยใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทริสแกนศักย์ไฟฟ้าในช่วง -1.20 V ถึง +1.00 V (เทียบกับขั้วอ้างอิง Ag/AgCl) อัตราการสแกน 10 mV/s ได้ผลแสดงดังรูปที่ 4.17



รูปที่ 4.17 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของพาราออกซอนเข้มข้น 5 ppm ในสารละลายบอเรนัฟเฟอร์ pH 12 ด้วย (a —) SPCE₁, (b —) ขั้ว SPCE₁/MWNT_s/DMF และขั้ว (c —) SPCE₁/MWNT_s/ 1% Nafion สแกนศักย์ไฟฟ้าในช่วง -1.20 V ถึง +1.00 V (เทียบกับขั้วอ้างอิง Ag/AgCl) อัตราการสแกน 10 mV/s

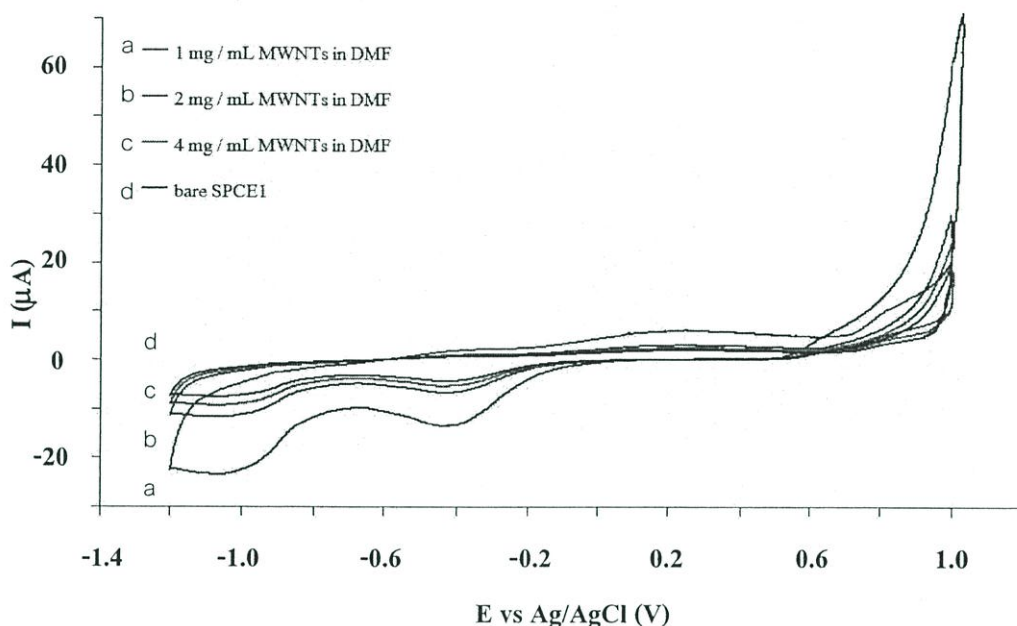
เมื่อเปรียบเทียบขั้ว SPCE₁ และขั้ว SPCE₁ ที่ปรับปรุงด้วยมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์พบว่าขั้ว SPCE₁ ที่ปรับปรุงด้วยมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์ให้พีคกระแสรีดักชันของพาราออก

ซอนสูงกว่าขั้ว SPCE₁ เนื่องจากว่ามัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์จากโครงสร้างที่เป็นท่อกลวงซ้อนกันหลายๆ ชั้น ทำให้มีคุณสมบัติการนำไฟฟ้าได้ดี และยังสามารถช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวที่บริเวณผิวหน้าขั้วไฟฟ้าและเมื่อนำมาปรับปรุงให้กับขั้วกราไฟต์ ทำให้สามารถวัดค่ากระแสไฟฟ้าได้ดี และเมื่อเลือกสารแขวนลอยที่ใช้ปรับปรุงให้กับขั้วกราไฟต์ พบว่าสารละลาย DMF สามารถให้กระแสไฟฟ้าสูงกว่า แนฟีออนเข้มข้น 0.1 % ในเมทานอล เนื่องจากสารทั้งสองต่างเป็นตัวจริงให้มัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์ ยึดติดที่ผิวหน้าขั้วกราไฟต์และยังช่วยในการนำไฟฟ้า ได้ดียิ่งขึ้น

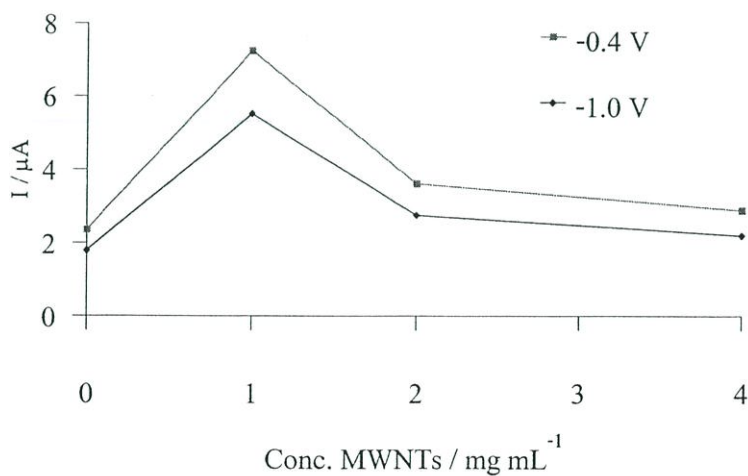
4.2.2.4 ผลการศึกษาความเข้มข้นของสารแขวนลอยมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์ในการตรวจวัดพาราออกซอน

จากการตรวจวัดพาราออกซอน เข้มข้น 5 ppm ในสารละลายบอเรตบัฟเฟอร์ pH 12 ด้วยขั้ว SPCE₁/MWNT₅/DMF ที่ความเข้มข้นของสารแขวนลอยมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์เท่ากับ 1 2 และ 4 mg/ml ปริมาตร 4 μ L โดยใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมโมแกรม สแกนศักย์ไฟฟ้าในช่วง -1.20 V ถึง +1.00 V (เทียบกับขั้วอ้างอิง Ag/AgCl) อัตราการสแกน 10 mV/s และพลอตกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้ากับความเข้มข้นของสารแขวนลอยมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์ ได้ผลแสดงดังรูปที่ 4.18

จากไซคลิกโวลแทมโมแกรมของพาราออกซอนที่ได้จากการใช้ขั้ว SPCE₁ ที่ปรับปรุงด้วยมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์ได้ให้พีคกระแสรีดักชันของพาราออกซอนสูงกว่าขั้ว SPCE₁ และเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ MWNT₅ ค่ากระแสไฟฟ้าที่ได้ก็จะน้อยลง และค่ากระแสไฟฟ้าสูงสุดที่ความเข้มข้นเท่ากับ 1 mg/mL และที่ความเข้มข้น 2 และ 4 mg/mL จะทำให้ค่ากระแสไฟฟ้าลดลงเนื่องจากพื้นที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้ามีความหนาของมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์มากเกินไปจึงทำให้เกิดการเคลือบที่ของอิเล็กตรอนได้ไม่ดี ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงใช้มัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์ที่ปรับปรุงด้วยสารละลาย DMF เข้มข้น ที่ความเข้มข้นของสารแขวนลอยเท่ากับ 1 mg/mL เพื่อช่วยในการตรวจวัดพาราออกซอน



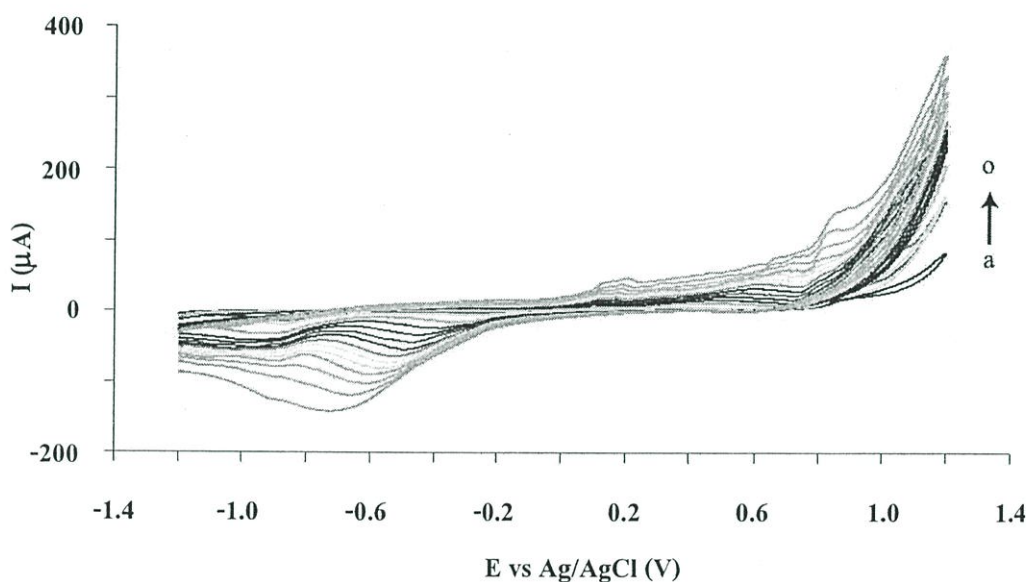
รูปที่ 4.18 ไชคลิกโวลแทมโมแกรมของพาราออกซอนเข้มข้น 5 ppm ในสารละลายบอเรตบัฟเฟอร์ pH 12 ด้วยขั้ว SPCE₁ / MWNT_s / DMF ที่ความเข้มข้นของสารแขวนลอยมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวส์เท่ากับ (a—) 1 (b—) 2 (c—) 4 mg/mL ปริมาตร 4 ไมโครลิตร และ (d—) bare SPCE₁ สแกนศักย์ไฟฟ้าในช่วง -1.20 V ถึง +1.00 V (เทียบกับขั้วอ้างอิง Ag/AgCl) อัตราการสแกน 10 mV/s



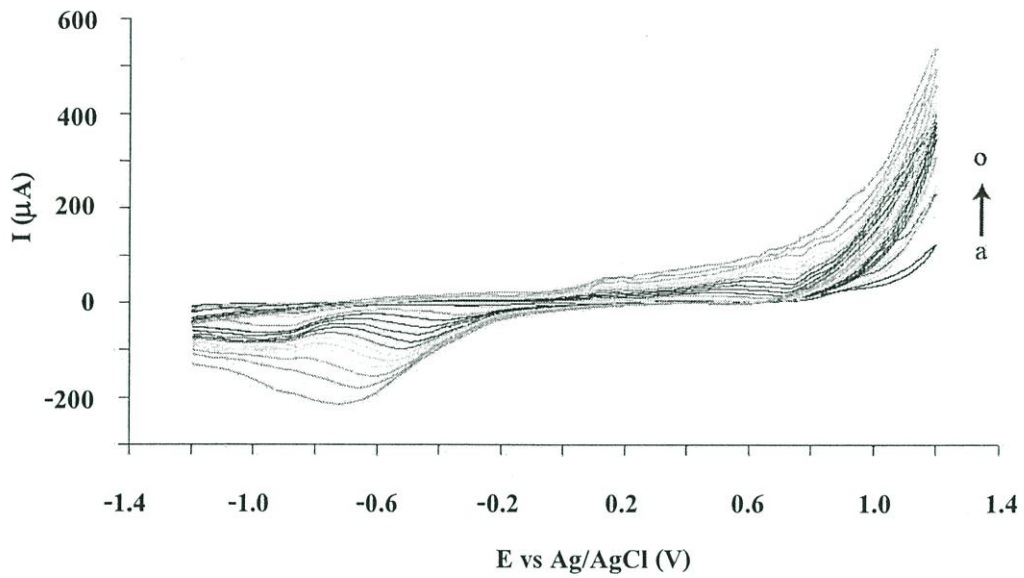
รูปที่ 4.19 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพิกกระแสที่ตำแหน่งศักย์ไฟฟ้าต่างๆ ของพาราออกซอนที่ความเข้มข้น 5 ppm ในสารละลายบอเรตบัฟเฟอร์ pH ด้วยขั้ว SPCE₁/MWNT_s/DMF ที่ความเข้มข้นของสารแขวนลอยมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวส์เท่ากับ 0 1 2 และ 4 mg/mL ปริมาตร 4 μL

4.2.3 ผลการศึกษาอัตราการสแกนต่อการเกิดปฏิกิริยาในการตรวจวัดพาราออกซอนบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้า

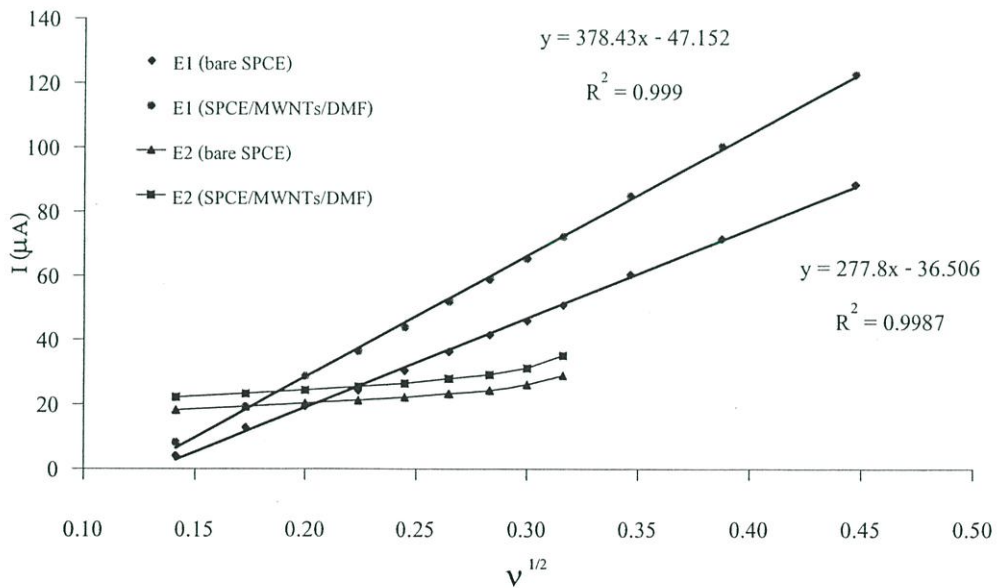
การตรวจวัดพาราออกซอน เข้มข้น 25 ppm ในสารละลายบอเรตบัฟเฟอร์ pH 12 ด้วยขั้ว SPCE₁/MWNT_s in DMF โดยใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมโมแกรม สแกนศักย์ไฟฟ้าในช่วง -1.20 V ถึง +1.20 V (เทียบกับขั้วอ้างอิง Ag/AgCl) อัตราการสแกน 1 5 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100 120 150 และ 200 mV/s และนำผลที่ได้มาเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างรากที่สองของอัตราการสแกนกับกระแสไฟฟ้า และกราฟความสัมพันธ์ระหว่างลอกกาลีทิมของอัตราการสแกนกับลอกกาลีทิมกระแสไฟฟ้า ได้ผลแสดงดังรูปที่ 4.20 ถึง 4.23



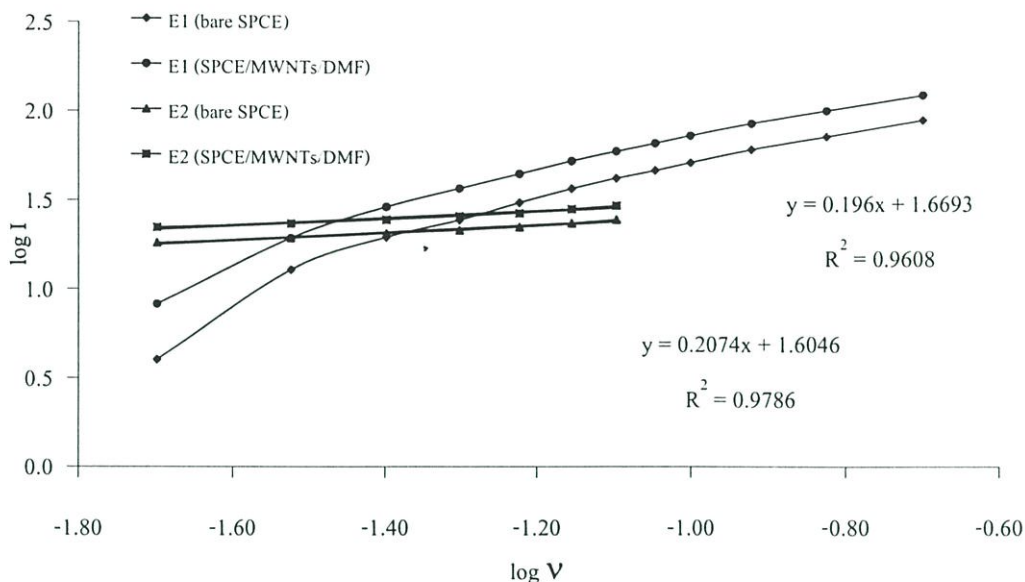
รูปที่ 4.20 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของพาราออกซอน เข้มข้น 25 ppm ในสารละลายบอเรตบัฟเฟอร์ pH 12 ด้วยขั้ว SPCE₁ สแกนศักย์ไฟฟ้าในช่วง -1.20 V ถึง +1.20 V (เทียบกับขั้วอ้างอิง Ag/AgCl) อัตราการสแกน (a-o) 1 5 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100 120 150 และ 200 mV/s



รูปที่ 4.21 ไชคคลิกโวลแทมโมแกรมของพาราออกซอน เข้มข้น 5 ppm ในสารละลายบอเรตบัฟเฟอร์ pH 12 ด้วยขั้ว SPCE₁/MWNT₅/DMF ที่เข้มข้น 1 mg/ml ปริมาตร 4 μ L สแกนศักย์ไฟฟ้าในช่วง -1.20 V ถึง +1.20 V (เทียบกับขั้วอ้างอิง Ag/AgCl) อัตราการสแกน 1 5 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100 120 150 และ 200 mV/s



รูปที่ 4.22 กราฟแสดงความสัมพันธ์ ระหว่างรากที่สองของอัตราการสแกนกระแสไฟฟ้าที่ตำแหน่งศักย์ไฟฟ้าต่างๆ ของพาราออกซอนเข้มข้น 25 ppm ในสารละลายบอเรตบัฟเฟอร์ pH 12 ด้วยขั้ว SPCE₁ และ SPCE₁/MWNT/DMF



รูปที่ 4.23 กราฟแสดงความสัมพันธ์ ระหว่างค่าลอการิทึมของอัตรากระแสแกนกับค่าลอการิทึมของกระแสไฟฟ้าที่ตำแหน่งศักย์ไฟฟ้าของพาราดอกซอน เข้มข้น 5 ppm ในสารละลายบอเรตบัฟเฟอร์ pH 12 ด้วยขั้ว SPCE₁ และ SPCE₁/MWNT/DMF

กระแสฟิสิกที่วัดได้ (i_p) คำนวณได้จากสมการของ Randles-Sevcik โดยความสูงของฟิสิกเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นของ Analyte ซึ่งใช้กับปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ดังสมการ 4.1 [35-37]

$$i_p = 0.4463 n F A C (n F v D / R T)^{1/2} \quad (4.1)$$

เมื่อ i_p คือ การแสฟิสิก (A)

n คือ จำนวนอิเล็กตรอนที่เกิดในครึ่งปฏิกิริยา

F คือ ค่าคงที่ของฟาราเดย์ (Faraday's Constant; 96485 C/mol)

R คือ ค่าคงที่ของแก๊ส (Universal Gas Constant; 8.314 J/mol. K)

T คือ อุณหภูมิสัมบูรณ์ (Absolute Temperature; K)

A คือ พื้นที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า (cm^2)

C คือ ความเข้มข้นของสารในสารละลายบัลค์ (mol/cm^3)

D คือ สัมประสิทธิ์การแพร่ของสาร (cm^2/s)

V คือ อัตราการสแกน (V/s)

ถ้าสมมติให้อุณหภูมิเป็น 25°C (298.15 K) สามารถเขียนสมการของ Randles-Sevcik ได้สมการใหม่ ดังสมการที่ 4.2 คือ

$$i_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} ACD^{1/2} \nu^{1/2} \quad (4.2)$$

ส่วนตำแหน่งศักย์พีค (E_p) และความสูงของกระแสพีค (i_p) ของปฏิกิริยา Quasireversible และ Irreversible โดยใช้สมการ 4.3 และ 4.4 [44, 61]

$$E_p = E^0 - \frac{RT}{\alpha n_a F} \left[0.78 - \ln \frac{k^0}{D^{1/2}} + \ln \left(\frac{\alpha n_a F \nu}{RT} \right)^{1/2} \right] \quad (4.3)$$

เมื่อ α คือ สัมประสิทธิ์ในการแลกเปลี่ยนประจุ
 n_a คือ จำนวนอิเล็กตรอนในการแลกเปลี่ยนประจุ
 k^0 คือ ค่าคงที่อัตรามาตรฐาน

$$i_p = 2.99 \times 10^5 n (\alpha n_a)^{1/2} ACD^{1/2} \nu^{1/2} \quad (4.4)$$

ดังนั้น เมื่อนำค่า i_p มาเขียนพลอตกับค่า $\nu^{1/2}$ ถ้าได้กราฟที่เป็นเส้นตรงแสดงว่ากระบวนการนี้เป็นแบบ Diffusion-control คือกระแสที่ได้จากปฏิกิริยาเป็นกระแสที่ถูกควบคุมโดยการแพร่ หมายความว่าปฏิกิริยารีดอกซ์ที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าเกิดขึ้นได้เร็วจนไม่ได้เป็นขั้นกำหนดปฏิกิริยา แต่ไอออน โมเลกุล หรืออนุภาคที่นำไฟฟ้า (Electroactive species) จะเคลื่อนที่จากชั้นสารละลายบัลค์ (Bulk solution) โดยการแพร่เข้าสู่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าได้ช้ากว่าการเกิดปฏิกิริยาที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า กระแสที่เกิดขึ้นจะมากหรือน้อยจึงขึ้นอยู่กับ การแพร่เข้ามาของ ไอออน โมเลกุล หรืออนุภาคที่นำไฟฟ้างกล่าว ดังนั้นจึงเรียกปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นว่าเป็นแบบ Diffusion-control

ในกรณีที่มีการเกิดสารผลิตภัณฑ์หรือมีอนุภาคที่นำไฟฟ้าติดอยู่ที่ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า กระแสพีคที่เกิดขึ้นสามารถหาได้จากสมการ 4.5 [38]

$$i_p = \frac{n^2 F^2}{4RT} \nu A \Gamma_{ox} \quad (4.5)$$

เมื่อ i_p คือ การแสพีค (A)
 Γ คือ ปริมาณฟิล์มเชิงเส้นพื้นที่ผิว (mol/cm^2)

เมื่อนำ i_p มาพลอตกราฟกับค่า V ถ้าได้กราฟที่เป็นเส้นตรงแสดงว่ากระบวนการเป็นแบบ Surface-control หมายความว่า ปฏิกิริยารีดอกซ์ที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าเกิดขึ้นจนเป็นขั้นกำหนดความเร็วของปฏิกิริยาเพราะว่าไอออน โมเลกุล หรืออนุภาคที่นำไฟฟ้าเคลื่อนที่ได้เร็วพอๆ กับการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า ดังนั้นกระแสที่เกิดขึ้นจึงถูกควบคุมโดยความเร็วของปฏิกิริยาที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าจึงเรียกปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นว่าเป็นแบบ Surface-control

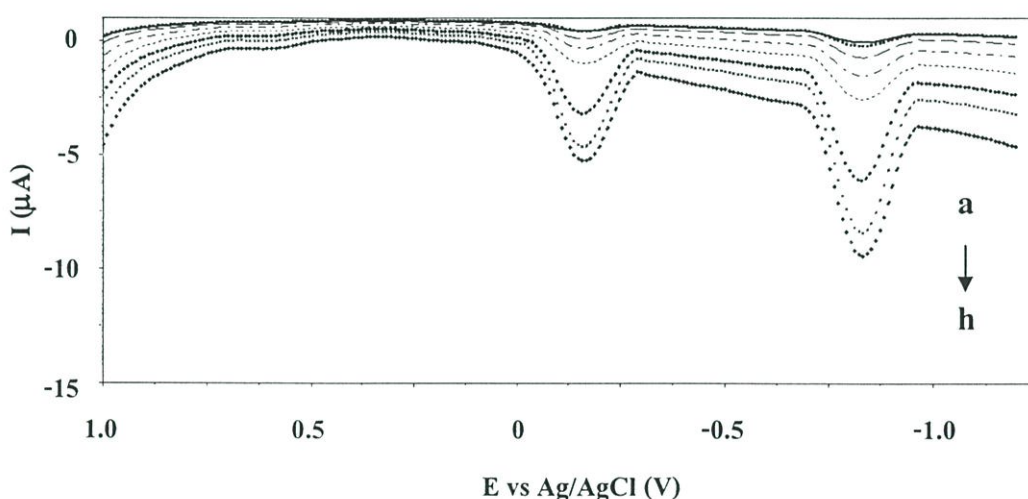
การแยกพิจารณาว่าเป็นปฏิกิริยาแบบ Diffusion-control หรือว่าเป็นปฏิกิริยาแบบ Surface-control ทำได้โดยการพลอตกราฟระหว่าง $\log i_p$ กับ $\log V$ ซึ่งจะได้กราฟที่เป็นเส้นตรงแล้วพิจารณาจากความชันของเส้นกราฟ ถ้าเส้นกราฟมีความชันเท่ากับ 0.5 แสดงว่าปฏิกิริยาเป็นแบบ Diffusion-control และถ้าเส้นกราฟมีความชันเป็น 1 แสดงว่าปฏิกิริยาเป็นแบบ Surface-control ถ้ากราฟมีความชันเท่ากับ 1 ที่อัตราการสแกนต่ำ และมีความชันเท่ากับ 0.5 ที่อัตราการสแกนสูง หมายความว่าปฏิกิริยาเป็นแบบผสมระหว่าง Surface-control กับ Diffusion-control

จากไซคลิกโวลแทมโมแกรมของพาราออกซอน เข้มข้น 25 ppm ในสารละลายบอเรตบัฟเฟอร์ pH 12 ด้วยขั้ว SPCE₁ ขั้ว SPCE₁/MWNT₅/DMF ที่อัตราการสแกนต่างๆ พบว่าเมื่อเพิ่มอัตราการสแกนมากขึ้นทำให้ได้พีคกระแสรีดักชันชัดเจนและมีค่ามากขึ้น แต่เมื่ออัตราการสแกนสูงสุดเท่ากับ 200 mV/s จะทำให้กระแสที่ได้มีค่าเพิ่มขึ้น แต่ความชัดเจนของพีคลดลง พีคกว้างมากขึ้นและเมื่อนำกระแสไฟฟ้าที่ศักย์ไฟฟ้า E1 (-0.4 V) ที่ได้มาพลอตกราฟกับรากที่สองของอัตราการสแกน ($V^{1/2}$) (รูปที่ 4.22) จะได้กราฟเป็นเส้นตรงแสดงว่ากระแสที่ได้เกิดจากกระบวนการ Diffusion-control คือ กระแสไฟฟ้าที่ได้ปฏิกิริยาที่ถูกควบคุมโดยการแพร่ หมายความว่าปฏิกิริยารีดอกซ์ที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าเกิดขึ้นเร็วจนไม่ได้เป็นขั้นปฏิกิริยา แต่ไอออน โมเลกุล หรืออนุภาคที่นำไฟฟ้าจะเคลื่อนที่จากชั้นสารละลายบัลค์โดยการแพร่เข้าสู่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าได้ช้ากว่าการเกิดปฏิกิริยาที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า ดังนั้นกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นนั้นจะมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับอัตราการแพร่ของไอออน โมเลกุล หรืออนุภาคที่นำไฟฟ้า แต่ที่ศักย์ไฟฟ้า E2 (-0.89 V) ความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้ากับรากที่สองของอัตราการสแกน ($V^{1/2}$) ไม่เป็นเส้นตรง ซึ่งเมื่อพลอตกราฟระหว่าง $\log I$ กับ $\log V$ จะได้กราฟที่เป็นเส้นตรง แสดงว่าเป็นปฏิกิริยาแบบ Surface-control

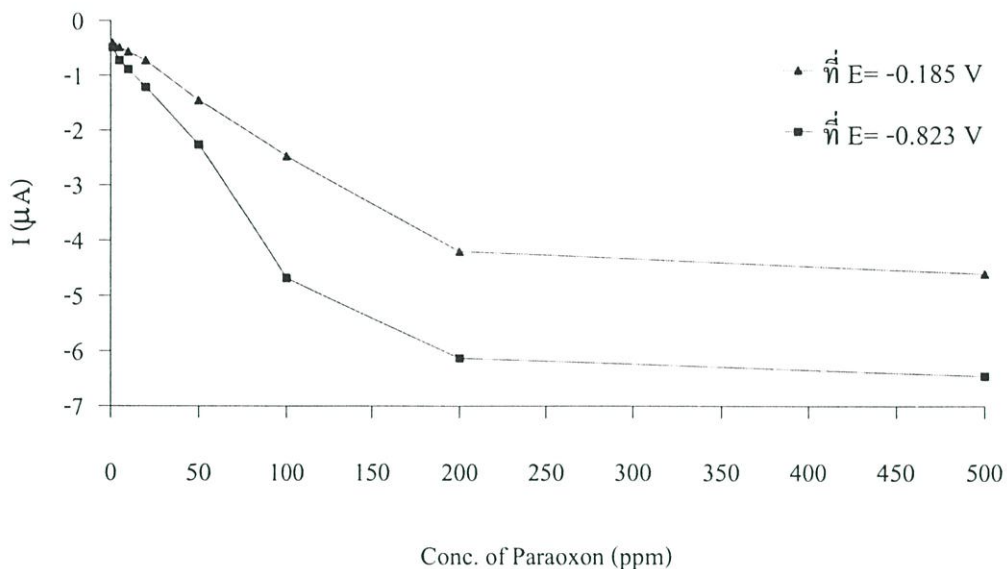
จากข้างต้นสรุปได้ว่าปฏิกิริยาการเกิดรีดักชันที่หมู่ $-NO_2$ ของพาราออกซอนเป็นปฏิกิริยาแบบ Diffusion-control จากนั้นผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาจะสะสมบริเวณผิวขั้ว จนเกิดปฏิกิริยาขั้นที่สองซึ่งจะเป็นปฏิกิริยาแบบ Surface-control จนได้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายคือ *p*-aminophenol

4.2.4 ผลการศึกษาช่วงความสัมพันธ์ที่เป็นเส้นตรงของขั้วไฟฟ้า (Linear range)

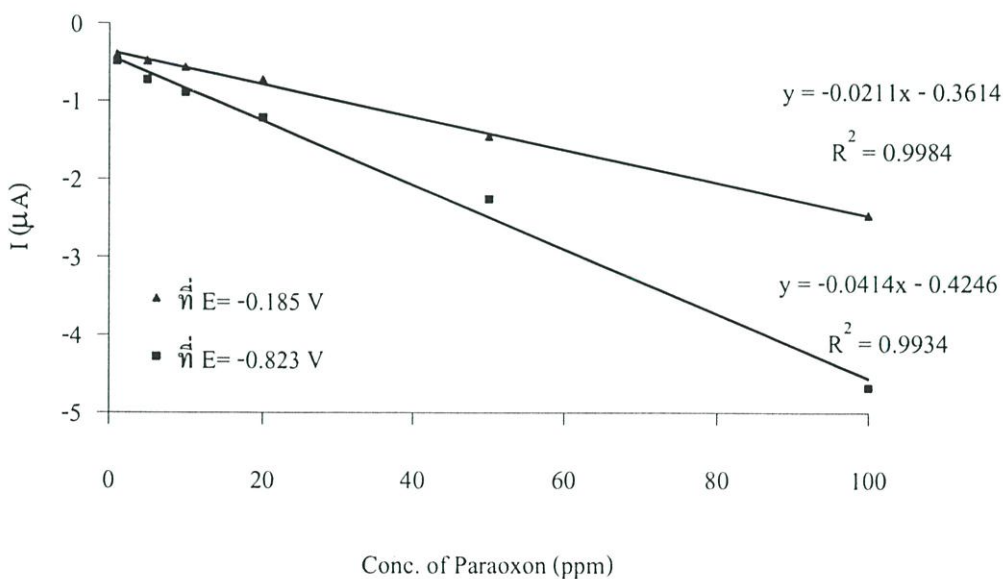
จากการตรวจวัดพารามิเตอร์ที่ความเข้มข้น 1 5 10 50 100 200 และ 500 ppm ในสารละลายบอเรตบัฟเฟอร์ pH 12 ด้วยขั้ว SPCE₁, ขั้ว SPCE₁ / MWNTs / DMF และทำการตรวจวัดด้วยเทคนิคโพเทนชิโวลแทมเมตรี สแกนศักย์ไฟฟ้าในช่วง +1.0 V ถึง -1.2 V (เทียบกับขั้วอ้างอิง Ag/AgCl) อัตราการสแกน 10 mV/s พบว่า กระแสจากปฏิกิริยารีดักชันเป็นสัดส่วนกับความเข้มข้นของสารละลายพารามิเตอร์ดังแสดงในรูปที่ 4.24 และเมื่อนำค่ากระแสไฟฟ้าที่วัดได้มาเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของพารามิเตอร์กับกระแสไฟฟ้า พบว่ามีช่วงความเข้มข้นที่ให้สัญญาณเป็นเส้นตรงที่ความเข้มข้น 1 – 100 ppm ดังแสดงในรูปที่ 4.25



รูปที่ 4.24 โวลแทมโมแกรมของพารามิเตอร์ที่ความเข้มข้น (a) 1 (b) 5 (c) 10 (d) 20 (e) 50 (f) 100 (g) 200 และ (h) 500 ppm ในสารละลายบอเรตบัฟเฟอร์ pH 12 ด้วยขั้ว SPCE₁/MWNTs/DMF สแกนศักย์ไฟฟ้าในช่วง +1.0 V ถึง -1.2 V (เทียบกับขั้วอ้างอิง Ag/AgCl) อัตราการสแกน 10 mV/s และ pulse amplitude 25 mV



รูปที่ 4.25 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของพาราออกซอน กับกระแสไฟฟ้าของพาราออกซอนในสารละลายบอเรตบัฟเฟอร์ pH 12 ทำการตรวจวัดด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมตรี จากการสแกนศักย์ไฟฟ้าในช่วง +1.0 V ถึง -1.2 V (เทียบกับขั้วอ้างอิง Ag/AgCl) อัตราการสแกน 10 mV/s ในระบบแบบพัลส์



รูปที่ 4.26 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของพาราออกซอนในช่วงความเข้มข้นที่ให้สัญญาณเป็นเส้นตรง กับกระแสไฟฟ้าของพาราออกซอนในสารละลายบอเรตบัฟเฟอร์ pH 12 ทำการตรวจวัดด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมตรี จากการสแกนศักย์ไฟฟ้าในช่วง +1.0 V ถึง -1.2 V (เทียบกับขั้วอ้างอิง Ag/AgCl) อัตราการสแกน 10 mV/s

4.2.5 ผลการหาค่าขีดจำกัดในการตรวจวัด (Detection limit)

เมื่อนำ ขั้ว SPCE₁ / MWNTs /DMF มาตรวจวัดในสารละลายบอเรตบัฟเฟอร์ pH 12 ด้วยเทคนิคโพเทนชิโอสแตติกสแกนนิ่งสแกนศักย์ไฟฟ้าในช่วง +1.0 V ถึง -1.2 V (เทียบกับ ขั้วอ้างอิง Ag/AgCl) อัตราการสแกน 10 mV/s และทำการวัดค่ากระแสไฟฟ้าจากสัญญาณ Noise 30 จุด แล้วหาค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน จากนั้นนำค่าความชันของช่วงความสัมพันธ์ที่เป็นเส้นตรงที่ได้จากการทดลอง 3.3.5.6 ไปคำนวณหาค่าขีดจำกัดในการตรวจวัด (การคำนวณในภาคผนวก ข.2) พบว่า ค่าสัญญาณต่ำสุดที่วัดได้ $-0.1307 \mu\text{A}$ และความเข้มข้นต่ำสุดที่วัดได้ 0.906 ppm

4.2.5 ผลทดสอบอัตราการไหลของกระแสตัวพา

เมื่อนำขั้วไฟฟ้าสกรีน-พรีนที่ที่ดัดแปรผิวหน้าด้วยมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์ตามสภาวะที่เหมาะสมที่ได้จากการทดลองข้างต้นมาสร้างเป็น wall-jet flow through cell ตามวิธีในหัวข้อ 3.3.3

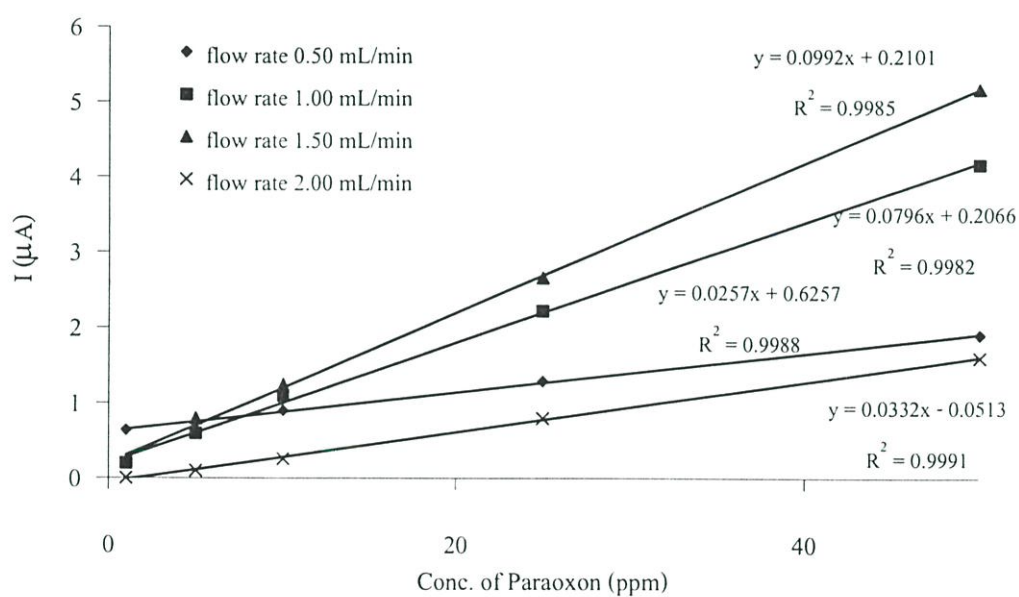
อัตราการไหลของสารละลายเป็นปัจจัยหนึ่งในการควบคุมปฏิกิริยาเคมีหรือสัญญาณที่เกิดขึ้น อัตราการไหลของกระแสตัวพาจะมีผลต่อการแพร่กระจายของสารละลาย เพราะถ้าอัตราการไหลของกระแสตัวพาช้าเกินไปจะทำให้เกิดการแพร่กระจายในช่วงตัวอย่างมาก แต่ถ้าอัตราการไหลเร็วเกินไปจะทำให้สิ้นเปลือง ถ้าอัตราการไหลของกระแสตัวพาเหมาะสมจะทำให้ได้ความไวสูงและไม่สิ้นเปลืองรีเอเจนต์มากเกินไป ดังนั้นในการทดลองนี้ได้ศึกษาอัตราการไหลของกระแสตัวพา 0.5 1.0 1.5 และ 2 mL/min

ตารางที่ 4.3 ค่ากระแสของปฏิกิริยารีดักชันของพาราออกซอน เมื่อใช้อัตราการไหลของกระแสตัวพา 0.1 M บอเรตบัฟเฟอร์ pH 12 แตกต่างกัน

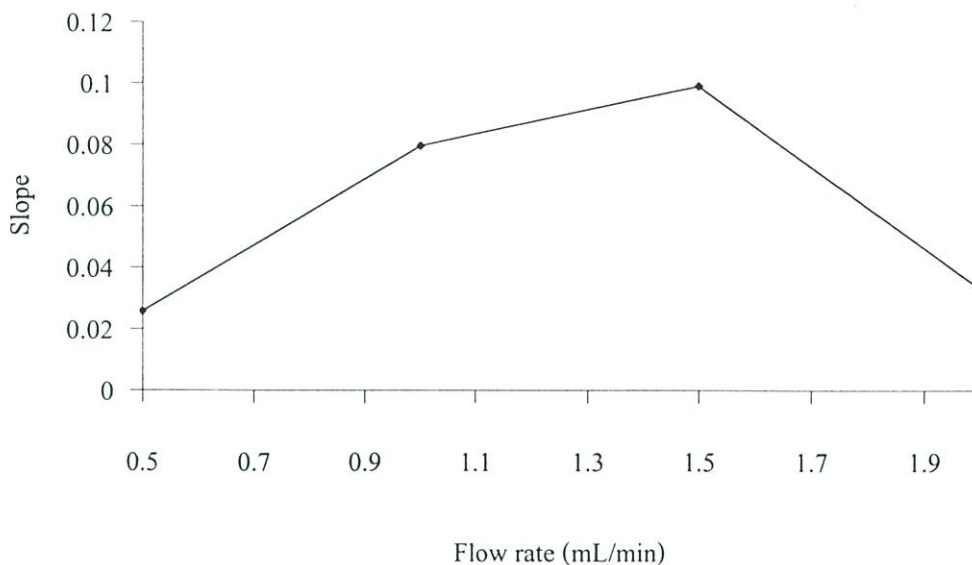
[พาราออกซอน] (ppm)	ค่ากระแสของปฏิกิริยารีดักชันของพาราออกซอน(μA)			
	อัตราการไหล	อัตราการไหล	อัตราการไหล	อัตราการไหล
	0.50 mL / min	1.00 mL / min	1.50 mL / min	2.00 mL / min
1	0.64	0.2	0.2	-
5	0.74	0.6	0.8	0.1
10	0.9	1.1	1.25	0.26
25	1.29	2.22	2.66	0.8
50	1.9	4.16	5.17	1.6

ตารางที่ 4.4 ลักษณะของการวิเคราะห์สารละลายมาตรฐานพาราออกซอน โดยใช้อัตราการไหลของกระแสตัวพาต่าง ๆ กัน

อัตราการไหล (mL / min)	t_{base}	ตัวอย่าง / ชั่วโมง
	Sec.	
0.50	82	44
1.00	60	60
1.50	30	120
2.00	17.5	206

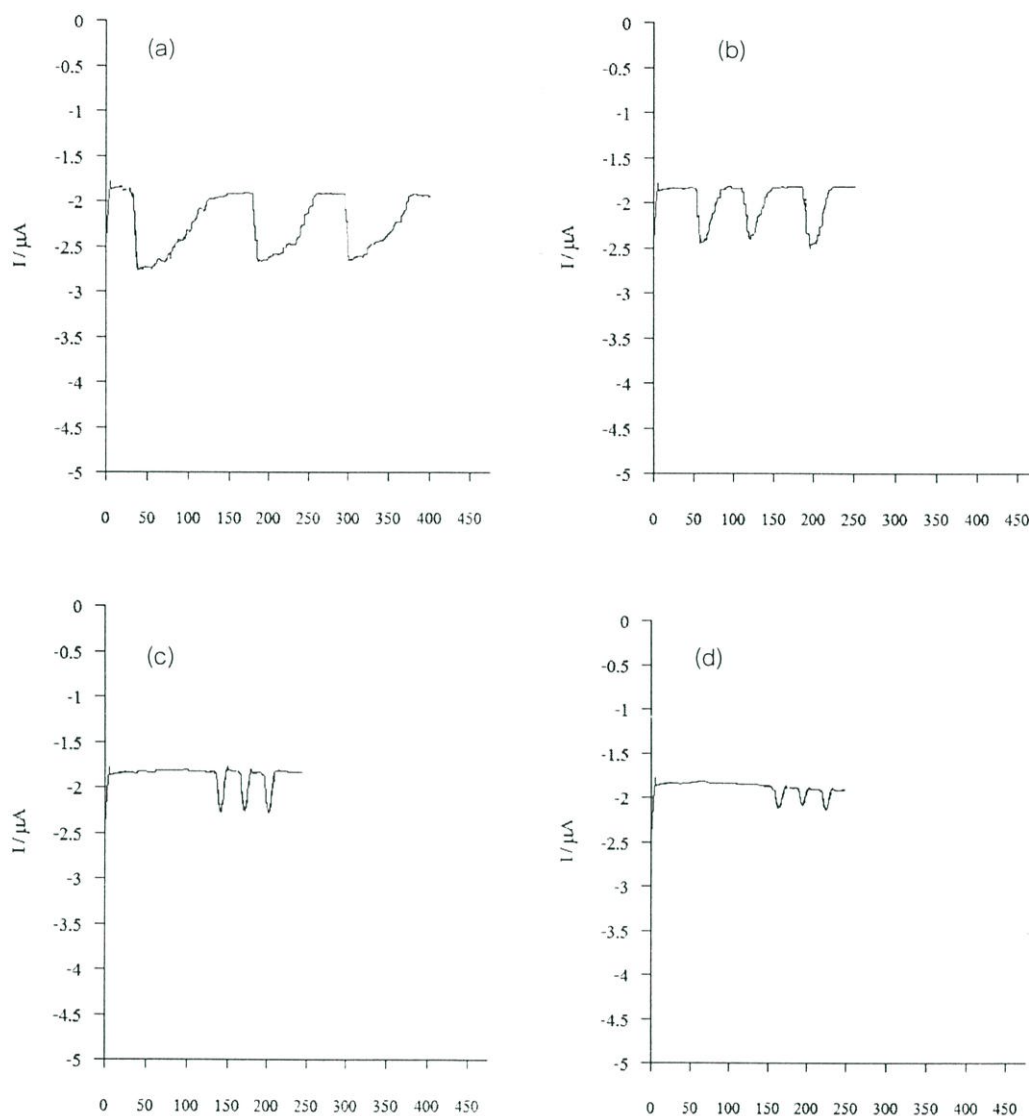


รูปที่ 4.27 กราฟแสดงค่ากระแสของปฏิกิริยารีดักชันของพาราออกซอน เมื่อใช้อัตราการไหลของกระแสตัวพาต่าง ๆ กัน



รูปที่ 4.28 ความสัมพันธ์ระหว่างความชัน กับ อัตราการไหลของกระแสตัวพา (mL / min)

จากรูปที่ 4.27 และ รูปที่ 4.28 พบว่าที่อัตราการไหล 0.5 และ 1.0 mL/min เมื่อนี้ดสารตัวอย่างพาราออกซอน 25 ppm ปริมาตร 50 μ L จะได้สัญญาณของกระแสเป็นแถบที่มีความกว้างของพีคมาก เนื่องจากที่อัตราการไหลของสารละลายต่ำ ทำให้สารตัวอย่างเกิดการแพร่ภายในกระแสดัวพาสูง และเมื่อเพิ่มอัตราการไหลเป็น 2 mL / min พบว่าสารตัวอย่างยังเกิดปฏิกิริยาได้ไม่สมบูรณ์จึงทำให้ได้พีคของกระแสแคบ ดังนั้นจึงเลือกใช้อัตราการไหลของกระแสดัวพาเท่ากับ 1.50 mL / min ซึ่งให้ค่าความชันของกราฟสูงสุดศึกษาสภาวะต่อไป ดังแสดงในรูปที่ 4.26



รูปที่ 4.29 ลักษณะสัญญาณแอมเพอโรแกรมจากการฉีดพาราออกซอน 25 ppm ปริมาตร 50 μL ในกระแสตัวพา 0.1 M บอเรตบัฟเฟอร์ pH 12 ที่อัตราการไหล (a) 0.5 (b) 1.0 (c) 1.5 และ (d) 2 mL / min

4.2.5 ผลการศึกษาปริมาตรของสารละลายพาราออกซอน ที่ใช้ในการทดลอง

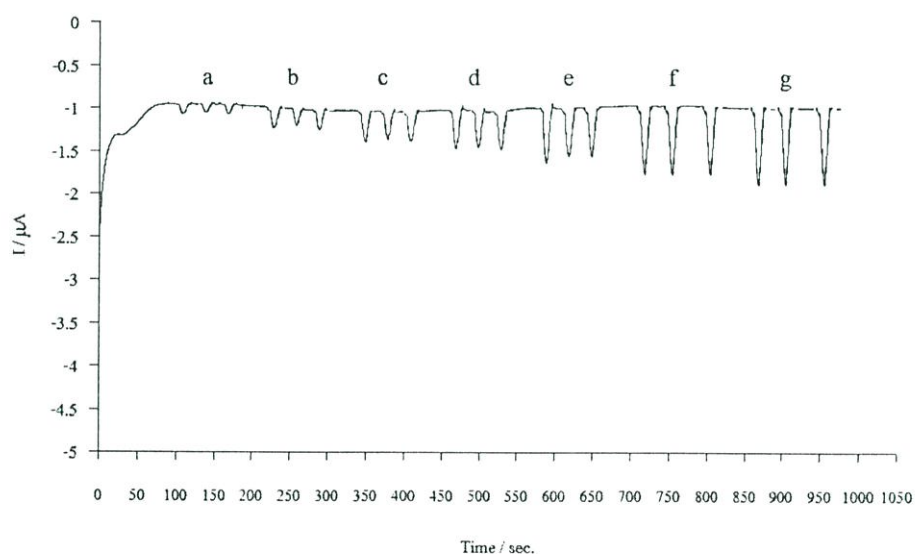
ปริมาตรของสารตัวอย่างที่ฉีดเป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่มีผลต่อขนาดสัญญาณ เพราะถ้าใช้ปริมาตรที่เหมาะสมจะทำให้เกิดการแพร่กระจายลดลง พิกที่ได้จึงแคบและมีขนาดสัญญาณในการวิเคราะห์สูง แต่ถ้าใช้ปริมาณมากเกินไปจะทำให้เส้นเบสไลน์เอียง ในการทดลองนี้ได้ศึกษาปริมาตรของสารตัวอย่างพาราออกซอนที่ฉีดต่าง ๆ กันคือ 10 20 และ 50 μL และจะใช้อัตราการไหลของกระแสตัวพา 1.0 mL / min ที่ได้จากการทดลองข้างต้น พบว่าเมื่อฉีดสารตัวอย่าง พาราออก

ซอน 25 ppm ปริมาตร 10 และ 20 μL จะไม่ปรากฏพีคของสัญญาณ แสดงว่าสารตัวอย่างมีปริมาณน้อยเกินไปจนเกิดการแพร่ทำให้ไม่สามารถตรวจวัดสัญญาณได้ แต่เมื่อฉีดสารตัวอย่าง พาราออกซอน 25 ppm ปริมาตร 50 μL จะพบสัญญาณของกระแสที่เกิดจากปฏิกิริยารีดักชันของพาราออกซอน ดังนั้น ปริมาณการฉีดสารตัวอย่างที่เหมาะสมคือ 50 μL

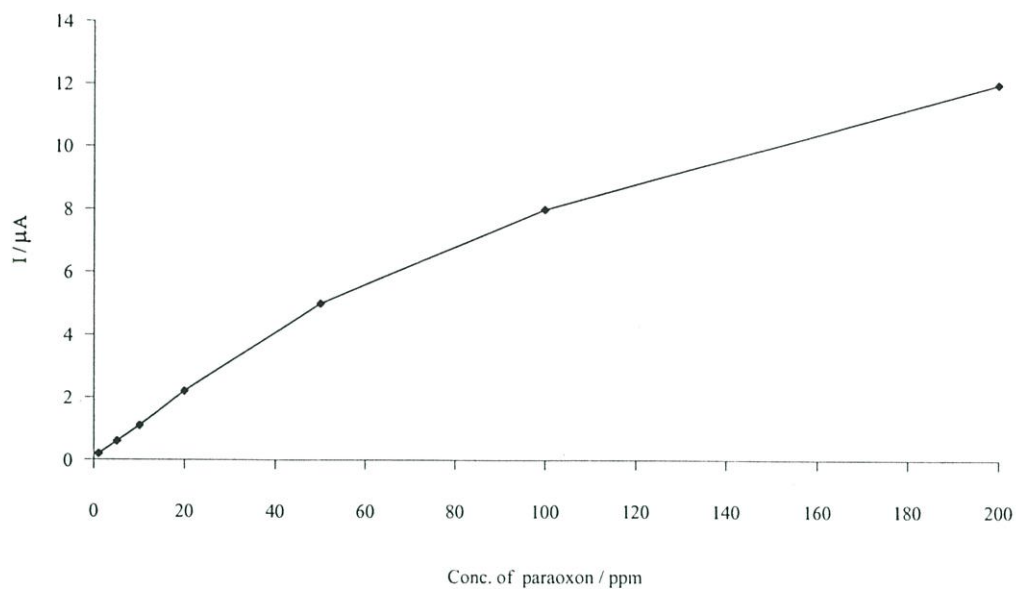
4.2.5 ผลการศึกษาช่วงความสัมพันธ์ที่เป็นเส้นตรงของขั้วไฟฟ้า (Linear range)

จากการตรวจวัดพาราออกซอนที่ความเข้มข้น 1 5 10 20 50 100 และ 200 ppm ในสารละลายบอเรตบัฟเฟอร์ pH 12 ด้วยขั้ว $\text{SPCE}_1/\text{MWNT}_5/\text{DMF}$ โดยใช้ระบบโพลีวินิลแอลกอฮอล์นาลิซิส โดยใช้อัตราการไหลของกระแสตัวพา(สารละลายบอเรตบัฟเฟอร์ pH 12) 1.5 mL/min ปริมาณการฉีดสารตัวอย่าง 50 μL

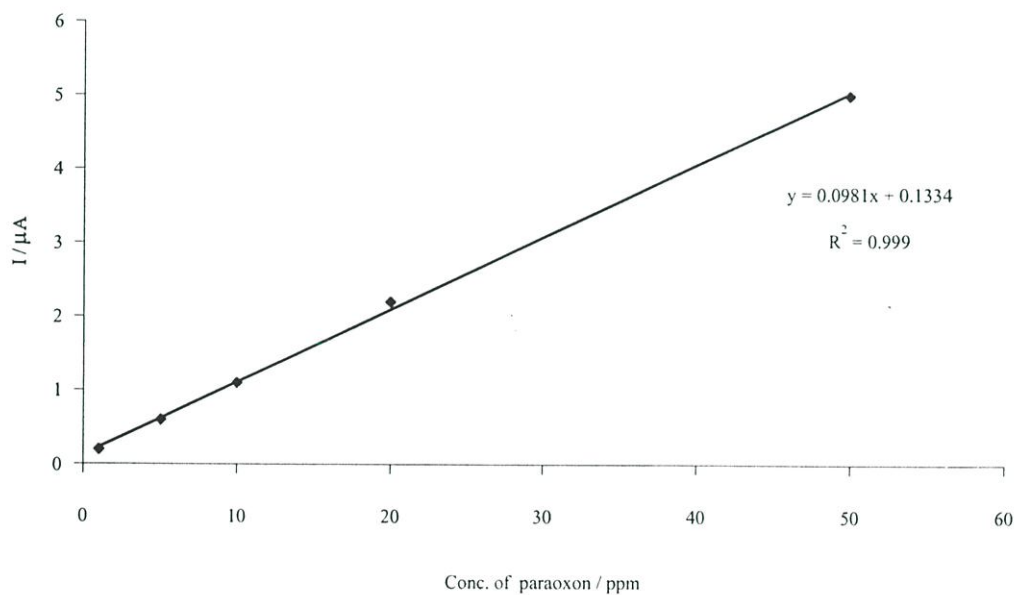
นำค่ากระแสไฟฟ้าที่วัดได้มาเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นต่างๆ ของพาราออกซอนกับกระแสไฟฟ้า แล้วเลือกช่วงความเข้มข้นที่ให้สัญญาณเป็นเส้นตรง ได้ผลแสดงดังรูปที่ 4.26 ตามลำดับ



รูปที่ 4.30 เอฟไอเอแกรมของพาราออกซอนที่ความเข้มข้น (a) 1 (b) 5 (c) 10 (d) 20 (e) 50 (f) 100 และ (g) 200 ppm ในสารละลายบอเรตบัฟเฟอร์ pH 12 ด้วยขั้ว $\text{SPCE}_1/\text{MWNT}_5/\text{DMF}$



รูปที่ 4.31 กราฟแสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของพาราออกซอน กับกระแสไฟฟ้าของพาราออกซอนในสารละลายบอเรตบัฟเฟอร์ pH 12 ด้วยขั้ว SPCE₁/MWNTs/DMF



รูปที่ 4.32 กราฟแสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นกับกระแสไฟฟ้าของพาราออกซอนในสารละลายบอเรตบัฟเฟอร์ pH 12 ด้วยขั้ว SPCE₁/MWNTs/DMF

บทที่ 5

สรุปงานวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

จากการศึกษาการตรวจวิเคราะห์พาราออกซอนด้วยขั้วไฟฟ้ากรีน-พรีนัท ขั้ว SPCE₁/MWNTs/DMF โดยใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรีในสารละลายบอแรกซ์บัฟเฟอร์ pH 12 พบว่าขั้วไฟฟ้าทั้งหมดเกิดปฏิกิริยารีดักชันของพาราออกซอนที่ศักย์ไฟฟ้า -0.232 V และ -0.875 V โดยที่ขั้ว SPCE₁/MWNTs/DMF ให้กระแสไฟฟ้าสูง เนื่องจากคาร์บอนนาโนทิวบ์มีความสามารถในการนำไฟฟ้าได้ดีและยังสามารถเพิ่มพื้นที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าทำให้เกิด Electron transfer reaction ได้ดีขึ้น จากการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการตรวจวิเคราะห์พาราออกซอนด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรีพบว่าสารละลายบอแรกซ์บัฟเฟอร์ pH 12 เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ที่เหมาะสม จากการศึกษาชนิดของสารละลายที่ใช้ทำสารแขวนลอยมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์ระหว่างสารละลายไดเมทิลฟอร์มาไมด์และสารละลายเนฟิออนพบว่าสารละลายไดเมทิลฟอร์มาไมด์ ให้ฟลักกระแสไฟฟ้าสูงและเมื่อใช้สารแขวนลอยมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์เข้มข้น 1 mg/mL ปริมาตร 4 μ L หยดลงบนผิวหน้าขั้วใช้งาน จะทำให้ได้ฟลักกระแสรีดักชันสูง อัตราการสแกนในการเกิดปฏิกิริยาที่เหมาะสมของพาราออกซอน คือ 10 mV/s และ การเกิดปฏิกิริยารีดักชันที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าของพาราออกซอนในสารละลาย 0.1 M บอแรกซ์บัฟเฟอร์ pH 12 เป็นกระบวนการเกิดปฏิกิริยาสองขั้นที่ ศักย์ไฟฟ้าต่างกัน คือ ที่ศักย์ไฟฟ้า -0.232 V พาราออกซอนจะเกิดปฏิกิริยารีดักชันของหมู่ไนโตร ได้เป็นอนุพันธ์ของเอมีน ซึ่งเป็นแบบ Diffusion control ที่ศักย์ไฟฟ้า -0.875 V ปฏิกิริยาเป็นแบบ Surface control อนุพันธ์ของเอมีนเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสได้เป็น *p*-amiphenol ขั้ว SPCE₁/MWNTs/DMF ในระบบแบบทซ์มีช่วงความเข้มข้นที่ให้สัญญาณเป็นเส้นตรงที่ความเข้มข้น 0 – 100 ppm ($R^2 = 0.993$) มีค่าสัญญาณต่ำสุดที่วัดได้ -0.1307 μ A และความเข้มข้นต่ำสุดที่วัดได้ 0.906 ppm ขั้ว SPCE₁/MWNTs/DMF ในระบบโพลีวินเจกชันอะนาลิซิส ที่ใช้ 0.1 M บอแรกซ์บัฟเฟอร์ pH 12 อัตราการไหล 1.5 mL/min เป็นกระแสตัวพา ปริมาตรฉีดสารตัวอย่าง 50 μ L มีช่วงความสัมพันธ์ที่เป็นเส้นตรงในการตรวจวัดพาราออกซอนอยู่ในช่วง 1 ถึง 50 ppm ($R^2 = 0.991$)

5.2 ข้อเสนอแนะ

การปรับปรุงผิวหน้าขั้วไฟฟ้ากรีน-พรีนัท โดยการปรับปรุงภายหลังการสร้างขั้วนั้นทำได้ยาก ดังนั้นในการปรับปรุงขั้วไฟฟ้าจึงควรที่จะผสมสารที่จะเพิ่มประสิทธิภาพ เช่น MWNTs ลงไปในขั้นตอนการสร้างขั้ว

เอกสารอ้างอิง

- [1] Espinosa, M. Atanasov, P. Wilkins, E., 1999. **Electroanalysis** 11 : 1055–1062.
- [2] Chapalamadugu, S., Chaudhry, G.S. 1992. "Microbiological and Biotechnological Aspects of Metabolism of Carbamates and Organophosphates" **Crit. Rev. Biotechnol.** 12, 357–389.
- [3] Sherma, J. (editor), 1989., **Analytical Methods for Pesticides and Plant Growth Regulators**, Academic Press, California.
- [4] Leon-Gonzalez, M.E. and Townshend, A. 1990. "Flow Injection Analysis Determination Of Paraoxon By Inhibition Of Immobilized Acetylcholinesterase." **Anal. Chim. Acta.** 236 : 267-272.
- [5] Takruni. I.A., Almuaibed, A.M. and Townshend, A. 1993. "Flow-Injection Study of Inhibition and Reactivation of Immobilized Acetylcholinesterase: Determination of Pesticides Paraoxon and Carbamoylcholine." **Anal. Chim. Acta.** 282 : 307-312.
- [6] Maria, C.G., Munoz, T.M. and Townshend, A. 1994. "Reactivation of an Immobilized Enzyme Reactor for the Determination of Acetylcholinesterase Inhibitors Flow Injection Determination of Paraoxon." **Anal. Chim. Acta.** 295 : 287-296.
- [7] Rodrigues, T.C., Tubino, M., Godinho, O.E.S. and Neto, G.O. 2001. "Flow-Injection Spectrophotometric Determination of Paraoxon by Its Inhibitory Effect on the Enzyme Acetylcholinesterase." **Analytical Sciences.** 17 : 629-633.
- [8] Bouaid, A., Ramos, L, Gonzalez, M.J., Fernandez, P. and Camara, C. 2001. "Solid-Phase Microextraction Method for the Determination of Atrazine and Four Organophosphorus Pesticides in Soil Samples by Gas Chromatography." **J. Chromatogr A.** 939 : 13-21.

เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- [9] Furukon, N.Y., Furuya, R., Takahata, T. and Tateishi, T. 2002. "Determination of Donepezil, an Acetylcholinesterase Inhibitor, in Human Plasma by High-Performance Liquid Chromatography with Ultraviolet Absorbance Detection." **J Chromatogr B.** 768 : 261 -265.
- [10] Hernandez, F., Sancho, J.V., Pozo, O., Lara, A. and Pitarch, E. 2001. "Rapid Direct Determination of Pesticides and Metabolites in g/L Level by on-Line Solid-Phase Environmental Water Samples at sub-Extraction-Liquid Chromatography-Electrospray Tandem Mass Spectrometry " **J. Chromatogr A** 939 :1-11.
- [11] Guodong L., Yuehe Lin., 2005. "Electrochemical Stripping Analysis of Organophosphate Pesticides And Nerve Agents" **Electrochemistry Communications.** 7 : 339–343
- [12] Hassal A.K., 1990. **The Biochemistry and Uses of Pesticides.** 2nd ed. VCH. New York.
- [13] 2006. **From Paraoxon to p-Nitrophenol and Diethylphosphoric acid.**
[Online]. Available : <http://umbbd.msi.umn.edu/servlets/pageservlet?ptype=r&reacID=r0067>
- [14] รพีพัฒน์ ชคดีประกาศ. ม.ป.ป. "คู่มือการอบรมการใช้สารกำจัดศัตรูพืชและสัตว์อย่างปลอดภัย." หน้า 185-200
- [15] Michael, K., Wolfgang, F., 2004. **Nanotechnology,** WILLY-VCH, Germany.
- [16] Pulickel, M. A., Linda, S. S., Paul, V. B., 2003. **Nanocomposite Science and Technology,** WILLY-VCH, Germany.
- [17] S. Reich, C. Thomsen, J. Maultzsch, 2004. **Carbon Nanotubes,** WILLY-VCH, Germany.
- [18] Yury G., (editor). 2006. **CARBON NANOMATERIALS.** Taylor and Francis Group, NewYork.
- [19] Jung, S.H., Kim, M.R., Jeong, S.H., Kim, S.U., Lee, O.J., Lee, K.H., Suh, J.H., Park, C.K., 2003. "High-Yield Synthesis Of Multi-Walled Carbon Nanotubes By Arc Discharge In Liquid Nitrogen" **Applied Physics A-Materials Science & Processing,** 76, 2 : 285-286

เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- [20] Noriaki, S., Masakazu, N., Manish, C., Takeyuki, K., Satoshi, M., Kenji, I., Haolan, W., Tatsuo, K., Gehan, A.J. Amaratunga., 2003. "Pressure Effects On Nanotubes Formation Using The Submerged Arc In Water Method" **Chemical Physics Lett.** 378 : 29–34
- [21] Lange, H., Sioda, M., Huczko, A., 2003. "Analysis of the Carbon Nano-Structures Formation in Liquid Arcing" **Carbon.** 41 : 1617–1623
- [22] เพ็ญศรี ทองนพเนื่อ, 2539. **เคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า**. สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย. กรุงเทพมหานคร
- [23] Wang, J. 2000, **Analytical Electrochemistry**. 2nd ed. John Wiley & Sons, New York.
- [24] Douglas, A. Skoog, Donald, M. West, F. James Holler, Stanley, R. Crouch, 2004. **Fundamentals of Analytical Chemistry**, 8th ed, Thomson Learning, Singapore.
- [25] Rieger, P. H., 1993. **Electrochemistry**. 2nd ed. Chapman and Hall, New York.
- [26] Karlberg, B., Pacey, G.E., 1989. **Flow Injection Analysis A practical Guide**, Elsevier, New York.
- [27] Ruzicka, J., Hansen, E.H., 1988. **Flow Injection Analysis**, 2nd Edition, Wiley, New York.
- [28] Valcarcel, M., Luque de Castro, M.D., 1981. **Flow Injection Analysis Principle and Application**, Ellis Horwood Ltd., Chichester.
- [29] Trjanowicz, M., Hitchman, M. L., 1996. "Determination of Pesticides Using Electrochemical Bioensors" **trends in analytical chemistry.** 15(1) : 38-45
- [30] Mulchandani, A., Mulchandani, P., Chen, W., Wang, J., Chen, L., 1999. "Amperometric Thick-Film Strip Electrodes for Monitoring Organophosphate Nerve Agents Based on Immobilized Organophosphorus Hydrolase" **Anal. Chem.** 71 : 2246-2249
- [31] Mulchandani, P., Chen, W., Mulchandani, A., 2001. "Flow Injection Amperometric Enzyme Biosensor for Direct Determination of Organophosphate Nerve Agents" **Environ. Sci. Technol.** 35 : 2562-2565

เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- [32] Mulchandani, P., Chen, W., Mulchandani, A., Wang,, J., Rogers K.R., 2001.
“Biosensor for Direct Determination of Organophosphate Pesticides”
Biosensors & Bioelectronics. 16 : 225-230
- [33] Wang, J., Krause, R., Block, K., Musameh, M., Mulchandani, A., Mulchandani, P.,
Chen, W., Schoning, M. J., 2002. “Dual Amperometric-Potentiometric
Biosensor Detection System For Monitoring Organophosphorus Neurotoxins”
Analytica Chimica Acta. 469 : 197-20
- [34] Schoning, M.J., Krause, R., Block, K., Musahmeh, M., Mulchandani, A.,
Wang,, J., 2003 “A dual amperometric/potentiometric FIA-based biosensor
for the distinctive detection of organophosphorus pesticides” **Sensors and
Actuators B.** 95 : 291-296
- [35] Cunningham, A. J., **Introduction to Bioanalytical Sensor.** New York : John Wiley &
Sons. 1998. pp. 234.
- [36] Sawyer, D. T., Sobkowiak, A., and Roberts, J. L. Jr., **Electrochemistry for Chemists.**
2nd ed. New York : John Wiley & Sons. 1995. pp. 330, 333, 444.
- [37] Hall, E. A. H., **Biosensor.** Buckingham : Open University. 1990. pp. 99-101.
- [38] Gosser, D. K. Jr., **Cyclic Voltammetry : Simulation and Analysis of Reaction
Mechanisms.** New York : VCH Publishers. 1994. pp.27-36, 97-100.

ผนวก ก.
การเตรียมสารเคมี

ก1 การเตรียมสารละลายมาตรฐานพาราออกซอน

$$\text{จาก} \quad M_1V_1 = M_2V_2 \quad (\text{ก1})$$

- เมื่อ M_1 คือ ความเข้มข้นของสารละลายพาราออกซอนเริ่มต้น (ppm)
 V_1 คือ ความเข้มข้นของสารละลายพาราออกซอนที่ต้องการ (ppm)
 M_2 คือ ปริมาตรของสารละลายที่ปิเปตมา (mL)
 V_2 คือ ปริมาตรสารละลายพาราออกซอนที่ต้องการ (ml)

$$\text{จะได้} \quad 1000 \text{ ppm} \times V_1 = 25 \text{ ppm} \times 5 \text{ mL}$$
$$V_1 = 0.5 \text{ mL}$$

ปิเปตสารละลายพาราออกซอน 0.125 มิลลิลิตร ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 5 มิลลิลิตร จากนั้นทำการปรับปริมาตรด้วยสารละลายจะได้สารละลายพาราออกซอนเข้มข้น 25 ppm ปริมาตร 5 มิลลิลิตร

ก2 การเตรียมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 1 โมลาร์ ปริมาตร 1000 มิลลิลิตร จากของแข็ง

$$\text{จาก} \quad \frac{g}{M_w} = \frac{MV}{1000} \quad (\text{ก2})$$

- เมื่อ g คือ น้ำหนักของสารที่ต้องการชั่ง (g)
 M_w คือ โมลโมเลกุลของสาร (g/mol)
 M คือ ความเข้มข้นของสารที่ต้องการ (mol/l)
 V คือ ปริมาตรของสารละลายที่ต้องการ (ml)

$$\frac{g}{40} = \frac{1 \times 1000}{1000}$$
$$g = 4$$

ชั่งโซเดียมไฮดรอกไซด์ 4 กรัม ละลายในน้ำปราศจากไอออน เกล่งขวดวัดปริมาตรขนาด 100 มิลลิลิตร ปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากไอออนจะได้สารละลายที่มีความเข้มข้น 1 โมลาร์ ปริมาตร 100 มิลลิลิตร

จากนั้นนำมาเตรียมเป็นสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มีความเข้มข้นต่าง ๆ ปริมาตร 100 มิลลิลิตร โดยใช้สมการ (ก1) จะได้ดังตารางที่ ก1

ตารางที่ ก1 แสดงการเตรียมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มีความเข้มข้นต่าง ๆ ปริมาตร 100 มิลลิลิตร จาก stock solution

stock solution NaOH (M)	ปริมาตรที่ต้องเปิด (มิลลิลิตร)	ปริมาตรที่ต้องการ (มิลลิลิตร)
0.01	1	100
0.1	10	100
0.2	20	100

เปิดโซเดียมไฮดรอกไซด์ ลงขวดวัดปริมาตรขนาด 100 มิลลิลิตร ปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากไอออนจะได้สารละลายที่มีความเข้มข้นตามต้องการ

ก3 การเตรียมสารละลายกรดบอริกเข้มข้น 0.5 โมลาร์ ปริมาตร 100 มิลลิลิตร จากของแข็ง

ชั่งกรดบอริก 3.09 กรัม ละลายในน้ำปราศจากไอออน เกล่งขวดวัดปริมาตรขนาด 100 มิลลิลิตร ปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากไอออนจะได้สารละลายที่มีความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ ปริมาตร 100 มิลลิลิตร

ก4 การเตรียมสารละลายโปแตสเซียมคลอไรด์เข้มข้น 0.1 โมลาร์ ปริมาตร 100 มิลลิลิตร จากของ stock solution

เปิดโปแตสเซียมคลอไรด์ 10 มิลลิลิตร ลงขวดวัดปริมาตรขนาด 100 มิลลิลิตร ปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากไอออนจะได้สารละลายที่มีความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ปริมาตร 100 มิลลิลิตร

ก5 การเตรียมสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ปริมาตร 100 มิลลิลิตร จากของ stock solution

ปิเปตกรดไฮโดรคลอริก 10 มิลลิลิตร ลงขวดวัดปริมาตรขนาด 100 มิลลิลิตร ปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากไอออนจะได้สารละลายที่มีความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ปริมาตร 100 มิลลิลิตร

ภาคผนวก ข.

การคำนวณขีดจำกัดการตรวจหา

การทดสอบและการคำนวณเพื่อหาขีดจำกัดการตรวจหา นั้น ทำการทดสอบจากการป้อนสัคย์ที่เหมาะสมในแต่ละครั้ง โดยทำการทดสอบและคำนวณตามวิธีของ International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)

ข1 สูตรการคำนวณและวิธีทำการทดสอบ

1. เตรียมสารมาตรฐานที่ความเข้มข้นที่แน่นอนต่าง ๆ แล้วนำไปทำการทดลอง นำผลการทดลองที่ได้มาสร้างกราฟระหว่างความเข้มข้นกับปริมาณกระแสที่วัดได้ จะได้กราฟเส้นตรง จากนั้นนำมาคำนวณหาความชันของเส้นสมการ

$$Y = aX + b$$

$$a = (\overline{Y} - b) / \overline{X}$$

$$b = \frac{\sum(X - \overline{X})(Y - \overline{Y})}{\sum(X - \overline{X})^2}$$

เมื่อ a คือ ความชันของเส้นกราฟ

b คือ จุดตัดแกนกระแส

2. เมื่อสามารถหาค่าความชันของเส้นกราฟได้แล้ว นำสารละลายที่ปราศจากสารประกอบพาราออกซอนนำไปทำการทดลอง (เป็นจำนวนอย่างน้อย 20 ครั้ง) แล้วจึงนำมาคำนวณหาค่าเฉลี่ยค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน

$$\text{ค่าเฉลี่ย Blank } (\overline{Y}_B) = \frac{\sum_{j=1}^{n_B} Y_{Bj}}{n_B}$$

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

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

ข2 การคำนวณขีดจำกัดการตรวจหา เมื่อทำการวัดสารประกอบพาราออกซอน

1. จากผลการทดลองจะทราบถึงความชันและจุดตัดแกนตั้ง

ตารางที่ ข1 กระแสของปฏิกิริยารีดักชันของพาราออกซอนสำหรับการคำนวณหาขีดจำกัดในการตรวจวัดพาราออกซอนด้วยเทคนิค โวลแทมเมตรี

ความเข้มข้น (ppm)	กระแสรีดักชัน (μA)	
	E_1 (-0.158 V)	E_2 (-0.823 V)
1	-0.40323	-0.48387
5	-0.48387	-0.72581
10	-0.56452	-0.88710
20	-0.72581	-1.20968
50	-1.45161	-2.25806
100	-2.46774	-4.67742
ความชัน (slope)	-0.0211	-0.0414
จุดตัดแกน (intercept)	-0.3641	-0.4246

2. การค่าเฉลี่ยและค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน ของกระแสพื้น (background)

ตารางที่ ข2 กระแสพื้นของขั้วไฟฟ้า SPCE₁/MWNTs/DMF สำหรับการคำนวณหาขีดจำกัดในการตรวจวัดพาราออกซอนด้วยเทคนิค โวลแทมเมตรี

จำนวน (ครั้ง)	กระแส (nA)
1	-0.1984
2	-0.1923
3	-0.1872
4	-0.1829
5	-0.1797
6	-0.1772
7	-0.1753
8	-0.1734
9	-0.1714
10	-0.1689
11	-0.1661
12	-0.1631
13	-0.16
14	-0.1573
15	-0.155
16	-0.1534
17	-0.1524
18	-0.1522
19	-0.1527
20	-0.1539
21	-0.1557
22	-0.1579
23	-0.1605
24	-0.1632
25	-0.1685

ตารางที่ ข.2 (ต่อ)

จำนวน (ครั้ง)	กระแส (nA)
26	-0.1713
27	-0.1742
28	-0.1771
29	-0.1802
30	-0.1685
SUM	-5.0473
AVERAGE	-0.1682
SD	0.0125

3. หาค่าสัญญาณต่ำสุดที่วัดได้และค่าขีดจำกัดการตรวจหา
- $$\begin{aligned} \text{ค่าสัญญาณต่ำสุดที่วัดได้} &= -0.1682 + (3 \times 0.0125) \\ &= -0.1307 \mu\text{A} \\ \text{ความเข้มข้นต่ำสุดที่วัดได้} &= (3 \times 0.0125) / 0.0414 \\ &= 0.906 \text{ ppm} \end{aligned}$$