

การตรวจวัดทางเทคนิคโวลแทมเมตรีของกรดซิตริกในอุตสาหกรรมอาหารโดยใช้
ขั้วไฟฟ้าหินออกไซด์เจือฟลูออรีนที่ปรับปรุงด้วยนาโนคอมโพสิตสังกะสีออกไซด์
ร่วมกับพอลิอะนิลีน

VOLTAMMETRIC DETERMINATION OF CITRIC ACID IN FOOD
INDUSTRY USING ZnO/POLYANILINE NANOCOMPOSITES
MODIFIED FLUORINE DOPED TIN OXIDE ELECTRODE

นางสาวทณิกา	ม่อนแก้วธรรม
นางสาวพรพิชชา	จันทร์บาน
นางสาวสุภาวดี	สมชาติ

โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาค้นคว้าหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต
สาขาวิชาเคมีอุตสาหกรรม
คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ปีการศึกษา ๒๕๕๖

การตรวจวัดทางเทคนิคโวลแทมเมตรีของกรดซิตริกในอุตสาหกรรมอาหารโดยใช้
ขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีนที่ปรับปรุงด้วยนาโนคอมโพสิตซิงค์ออกไซด์
ร่วมกับพอลิอะนิลีน

VOLTAMMETRIC DETERMINATION OF CITRIC ACID IN FOOD
INDUSTRY USING ZnO/POLYANILINE NANOCOMPOSITES
MODIFIED FLUORINE DOPED TIN OXIDE ELECTRODE

นางสาวพนิดา	หมั่นเที่ยงธรรม
นางสาวพรพิชชา	ชินบาน
นางสาวสุภาวดี	สมชื่อ

โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต
สาขาวิชาเคมีอุตสาหกรรม
คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ปีการศึกษา 2556

**VOLTAMMETRIC DETERMINATION OF CITRIC ACID IN FOOD
INDUSTRY USING ZnO/POLYANILINE NANOCOMPOSITES
MODIFIED FLUORINE DOPED TIN OXIDE ELECTRODE**

MISS PANIDA

KONTHINGTHOM

MISS PORNPITCHA

CHUENBAN

MISS SUPAWADEE

SOMCHUE

**A SPECIAL PROJECT SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT
OF THE REQUIRMENT FOR THE DEGREE OF BACHELOR OF SCIENCE IN
DEPARTMENT OF CHEMISTRY
FACULTY OF SCIENCE
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG
ACADEMIC YEAR 2013**

หัวข้อโครงการพิเศษ การตรวจวัดทางเทคนิค โวลแทมเมทรีของกรดซิตริกในอุตสาหกรรมอาหาร โดยใช้ขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีนที่ปรับปรุงด้วยนาโนคอมโพสิตอาหารซิงค์ ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีน

Voltammetric determination of citric acid in food industry using ZnO/polyaniline nanocomposites modified fluorine doped tin oxide electrode

นักศึกษา


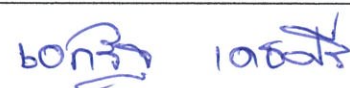
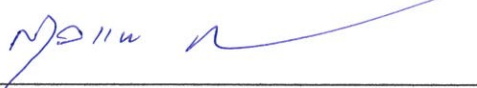
นางสาวพนิดา	ฉื่อนเที่ยงธรรม	53050285
นางสาวพรพิชชา	ชินบาน	53050287
นางสาวสุภาวดี	สมชื่อ	53050385

ปริญญา วิทยาศาสตรบัณฑิต

สาขาวิชา เคมีอุตสาหกรรม

อาจารย์ที่ปรึกษา รศ.ดร.สุวรรณ ไชยสิทธิ์

คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง อนุมัติให้โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร วิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาเคมีอุตสาหกรรม ประจำปีการศึกษา 2556

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

ลิขสิทธิ์ของคณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

หัวข้อโครงการพิเศษ	การตรวจวัดทางเทคนิคโวลแทมเมตรีของกรดซิตริกในอุตสาหกรรมอาหาร โดยใช้ขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีนที่ปรับปรุงด้วยนาโนคอมโพสิต ซิงค์ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีน		
นักศึกษา	นางสาวพนิดา	ฉันทะเกียรติธรรม	53050285
	นางสาวพรพิชชา	ชื่นบาน	53050287
	นางสาวสุภาวดี	สมชื่อ	53050385
ปริญญา	วิทยาศาสตรบัณฑิต		
สาขาวิชา	เคมีอุตสาหกรรม		
ปีการศึกษา	2556		
อาจารย์ที่ปรึกษา	รศ.ดร.สุวรรณ ไชยสิทธิ์		

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการพัฒนาขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตชนิดซิงค์ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีน โดยวิธีการเกาะติดทางไฟฟ้าลงบนขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีนเพื่อใช้ในการตรวจวัดกรดซิตริก โดยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี มีสภาวะการทดลองดังนี้ ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้อยู่ในช่วง -0.9 ถึง +0.9 โวลต์ โดยใช้อะนิลีน เข้มข้น 0.5 โมลาร์ ในสารละลายกรดไฮโดรคลอริก เข้มข้น 1.0 โมลาร์ มีอัตราการสแกนที่ (Scan Rate) 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ในการตรวจสอบคุณลักษณะทางกายภาพของขั้วไฟฟ้าโดยจะใช้เครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (Fourier Transform Infrared Spectrometer, FT-IR), เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโทมิเตอร์ (X-ray Diffractometer, XRD), เครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (Ultra Violet-Visible Spectrophotometer, UV-VIS), กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope, TEM) และนำขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตชนิดซิงค์ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีนมาตรวจวัดสารละลายกรดซิตริกโดยใช้เทคนิคคิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมตรี เทียบกับขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl) ใช้เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิงขั้วแพลทินัมเป็นขั้วไฟฟ้าช่วย ใช้สารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 1.0 โมลาร์ เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ จากการทดลองได้ช่วงความเป็นเส้นตรงของการตรวจวัด 1.2×10^{-2} ถึง 1.186×10^{-1} ไมโครโมลาร์ มีสมการเชิงเส้นเป็นดังนี้ $y = 251.02x + 0.2599$ ($R^2 = 0.9999$) ขีดจำกัดการตรวจวัด เท่ากับ 2.14×10^{-4} ไมโครโมลาร์ ($S/N = 3$) ขีดจำกัดการวิเคราะห์ เท่ากับ 7.13×10^{-4} ไมโครโมลาร์ ค่าร้อยละส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ เท่ากับ 0.008 เมื่อนำไปตรวจวัดสารตัวอย่างน้ำส้ม 2 ตัวอย่าง และน้ำชาดำรสมะนาว 1 ตัวอย่าง มีค่าร้อยละการคืนกลับเท่ากับ 81.080 ถึง 120.488 จากนั้นนำผลการทดลองมาเปรียบเทียบกับขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีนพบว่าขั้วไฟฟ้าที่ปรับปรุงมีความไว (Sensitivity) ในการตรวจวัด

กรดซिटริกได้ดีกว่า จึงสามารถที่จะนำข้าวไฟฟ้าที่ปรับปรุงนำไปประยุกต์ใช้ในงานด้านการควบคุมและตรวจวัดปริมาณกรดซिटริกได้ต่อไป

คำสำคัญ : กรดซिटริก, นาโนซิงค์ออกไซด์, พอลิอะนิลีน, ข้าวไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน, ข้าวไฟฟ้านาโนคอมโพสิต

Title	Voltammetric determination of citric acid in food industry using ZnO/polyaniline nanocomposites modified fluorine doped tin oxide electrode		
Students	Miss Panida	Konthingthom	53050285
	Miss Pornpitcha	Chuenban	53050287
	Miss Supawadee	Somchue	53050385
Degree	Bachelor of Science		
Major Program	Industrial Chemistry		
Academic year	2013		
Advisor	Assoc.Prof.Dr.Suwan Chaiyasith		

ABSTRACT

In this work, a fluorine doped tin oxide (FTO) modified with ZnO nanoparticle and polyaniline was constructed and used for determination of citric acid. The ZnO/PANI/FTO was prepared by cyclic voltammetry at potential range - 0.9 to +0.9 V using 0.5 M aniline in 1.0 M HCl solution and scan rate 100 mV/s. The results, nanocomposites of ZnO/PANI/FTO were analyzed by X-ray Diffractometer (XRD), Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM) and Transmission Electron Microscope (TEM). The modified electrodes, Ag/AgCl reference electrode and carbon auxiliary electrode were used to detect citric acid in 0.1 M HCl by differential pulse voltammetry. The result show the linear response exists from 1.2×10^{-2} to 1.186×10^{-1} μM ($y = 251.02x + 0.2599$, $R^2 = 0.9999$). The detection limit was 2.14×10^{-4} μM (S/N=3). The quantitation limit was 7.13×10^{-4} μM . The percent relative standard deviation was 0.008. The sensitivity of modified electrode is higher than bare electrode. The percent recovery of citric acid in samples by electrode were 81.080 to 120.488. The proposed sensor has been utilized for the determination of citric acid in food industry samples.

Keywords : Citric acid, Zinc oxide nano, Polyaniline, Fluorine-doped tin oxide electrode, Nanocomposite electrode

กิตติกรรมประกาศ

โครงการพิเศษฉบับนี้สำเร็จได้อย่างดีด้วยการได้รับคำแนะนำและคำปรึกษาจากรศ.ดร. สุวรรณ ไชยสิทธิ์ ซึ่งเป็นอาจารย์ที่ปรึกษาโครงการ ที่ให้ความช่วยเหลือ ชี้แนะ ตลอดจนให้ความรู้และประสบการณ์ที่ดีในการทำงาน

ขอกราบขอบพระคุณ ผศ.ดร.วิบูลย์ ประดิษฐ์เวียงคำ และ ดร.เอกรัฐ เดชศรีที่กรุณาสละเวลาอันมีค่ายิ่งในการเป็นกรรมการสอบโครงการพิเศษ พร้อมทั้งให้ข้อคิดเห็นและข้อเสนอแนะ ตลอดจนช่วยตรวจรายละเอียดต่าง ๆ ในโครงการฉบับนี้ให้เป็นไปอย่างถูกต้อง

ขอกราบขอบพระคุณคณาจารย์ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังทุกท่านที่ได้มอบความรู้อันมีค่ายิ่งให้แก่ข้าพเจ้า

ขอขอบคุณนักวิทยาศาสตร์และเจ้าหน้าที่ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังทุกท่านที่ให้ความอนุเคราะห์ด้านสารเคมี อุปกรณ์ เครื่องมือ และคำแนะนำต่างๆ

ขอขอบคุณพี่อภิญญา พวงจันทร์และพี่ ๆ นักศึกษาปริญญาโทสาขาเคมีวิเคราะห์ทุกท่านที่ให้คำแนะนำทั้งในขั้นตอนการทำการทดลอง ตลอดจนช่วยตรวจสอบเล่มในการทำโครงการพิเศษฉบับนี้ และขอขอบคุณเพื่อน ๆ ทุกคนที่เป็นกำลังใจที่ดีตลอดมา

และสุดท้ายนี้ขอขอบคุณครอบครัวที่เป็นกำลังใจและคอยสนับสนุนในทุก ๆ ด้าน คุณค่าและประโยชน์อันพึงมาจากโครงการพิเศษเล่มนี้ ขอมอบแด่ผู้มีพระคุณทุกท่าน

นางสาวพนิดา ษ์อ่อนเที่ยงธรรม

นางสาวพรพิชชา ชื่นบาน

นางสาวสุภาวดี สมชื่อ

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	III
กิตติกรรมประกาศ	IV
สารบัญ	V
สารบัญตาราง	XI
สารบัญรูปภาพ	XIII
คำย่อและสัญลักษณ์	XXI
บทที่ 1 บทนำ	
1.1 ความเป็นมาและที่มาของงานวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย	3
1.4 ประโยชน์ที่ได้รับ	3
1.5 คำจำกัดความ	3
บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	
2.1 กรดซिटริก	4
2.2 พอลิเมอร์นำไฟฟ้า	9
2.3 การสังเคราะห์พอลิอะนิลีนและอนุพันธ์	13
2.3.1 การสังเคราะห์ทางเคมี	13
2.3.2 การสังเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า	14
2.3.3 การสังเคราะห์โดยใช้แสง	15
2.3.4 การสังเคราะห์โดยใช้เอนไซม์เป็นตัวเร่ง	15
2.4 อนุภาคนาโน	16
2.5 อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์	19
2.6 ขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน	20
2.7 หลักการทางเคมีไฟฟ้าโดยทั่วไป	21
2.7.1 การถ่ายเทมวลในสารละลาย	22
2.7.1.1 ไมเกรชัน	22
2.7.1.2 การแพร่	23

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.7.1.3 การพา	24
2.7.2 กระบวนการที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า	24
2.8 การวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า	26
2.8.1 เซลล์โวลแทมเมตรี	26
2.8.2 ขั้วไฟฟ้า	28
2.8.3 เทคนิคโวลแทมเมตรี	29
2.8.3.1 เทคนิคการวิเคราะห์ในกลุ่มโวลแทมเมตรี	30
2.9 เทคนิคการเกาะติดทางไฟฟ้า	40
2.10 ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	41
บทที่ 3 วิธีดำเนินการทดลอง	
3.1 สารเคมีและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย	49
3.1.1 สารเคมี	49
3.1.2 อุปกรณ์	49
3.2 ขั้นตอนการดำเนินงาน	50
3.2.1 ศึกษาการสังเคราะห์พอลิอะนิลีนทางเคมี	50
3.2.1.1 สังเคราะห์พอลิอะนิลีน	50
3.2.2 ศึกษาการสังเคราะห์อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ทางเคมี	51
3.2.2.1 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์	51
3.2.3 การเตรียมขั้วไฟฟ้าด้วยวิธีการเกาะติดทางไฟฟ้าบนขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน	51
3.2.3.1 การเตรียมขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีนสำหรับการเตรียมขั้วไฟฟ้าซิงค์ออกไซด์, ขั้วไฟฟ้าพอลิอะนิลีน และขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตชนิดซิงค์ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีน	51
3.2.3.2 ศึกษาความเข้มข้นของสารละลายอะนิลีนที่เหมาะสม ในการเกาะติดทางไฟฟ้าบนขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีนด้วยวิธีทางไซคลิกโวลแทมเมตรี	52
3.2.3.3 การเตรียมขั้วไฟฟ้าซิงค์ออกไซด์ด้วยวิธีการเกาะติดทางไฟฟ้าบนขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน	52

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.2.3.4 การเตรียมขั้วไฟฟ้าพอลิอะนิลีนด้วยวิธีการเกาะติดทางไฟฟ้าบน ขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน	53
3.2.3.5 การเตรียมขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตชนิดซิงค์ออกไซด์ร่วมกับ พอลิอะนิลีนด้วยวิธีการเกาะติดทางไฟฟ้าบนขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์ เจือฟลูออรีน	54
3.2.4 ศึกษาลักษณะทางกายภาพของการสังเคราะห์พอลิอะนิลีนทางเคมี, การ สังเคราะห์อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์, ขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน, ขั้วไฟฟ้าซิงค์ออกไซด์, ขั้วไฟฟ้าพอลิอะนิลีน และขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิต ชนิดซิงค์ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีน โดยวิธีการเกาะติดทางไฟฟ้าบนขั้ว ไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน	55
3.2.5 ศึกษาความสามารถของขั้วไฟฟ้า ในการตรวจวัดสารละลายมาตรฐาน โพแทสเซียมเฮกซะไซยาโนเฟอไรต์ (III) เข้มข้น 1.0 มิลลิโมลาร์ ด้วยเทคนิค ไซคลิกโวลแทมเมตรี	56
3.2.6 ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการตรวจวัดกรดซิตริก	56
3.2.6.1 ศึกษาสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่เหมาะสมในการตรวจวัดกรด ซิตริก	56
3.2.6.2 ศึกษาอัตราการสแกนที่เหมาะสม	57
3.2.7 การตรวจวัดกรดซิตริกด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมตรี	58
3.2.7.1 สร้างกราฟมาตรฐานของสารละลายมาตรฐานกรดซิตริก	58
3.2.7.2 การตรวจวัดหาปริมาณกรดซิตริกในตัวอย่าง	59
3.2.8 ศึกษาช่วงความเป็นเส้นตรงของการตรวจวัดกรดซิตริก	59
3.2.9 ศึกษาขีดจำกัดของการตรวจวัด และขีดจำกัดของการวิเคราะห์	59
3.2.10 การวิเคราะห์ค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์	60
3.2.11 การประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์สารตัวอย่างที่มีกรดซิตริก	60
3.2.12 การวิเคราะห์ค่าร้อยละของการคืนกลับ	60
บทที่ 4 ผลการวิจัยและอภิปรายผล	
4.1 ผลการศึกษาลักษณะทางกายภาพ	61
4.1.1 ผลจากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องฟูรีเยร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์	61

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.1.2 ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟร็กโทมิเตอร์	62
4.1.3 ผลการวิเคราะห์การดูดกลืนแสงด้วยเครื่องยูวี-วิซิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์	64
4.1.4 ผลการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด	65
4.1.4.1 ขั้วไฟฟ้าเชิงค็อกซ์ด้วยวิธีการเกาะติดบนขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์ เจือฟลูออรีน	65
4.1.4.2 ขั้วไฟฟ้าพอลิอะนิลีนด้วยวิธีการเกาะติดบนขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์ เจือฟลูออรีน	65
4.1.4.3 ขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตชนิดเชิงค็อกซ์ร่วมกับพอลิอะนิลีนด้วย การเกาะติดบนขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน	66
4.1.5 ผลจากการศึกษาขนาดอนุภาคนาโนเชิงค็อกซ์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน แบบส่องผ่าน	67
4.2 ผลการศึกษาความเข้มข้นของสารละลายอะนิลีนที่เหมาะสมในการเตรียมขั้วไฟฟ้านาโน คอมโพสิตชนิดเชิงค็อกซ์ร่วมกับพอลิอะนิลีนด้วยวิธีการเกาะติดบนขั้วไฟฟ้าทิน ออกไซด์เจือฟลูออรีนด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี	68
4.3 ผลการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการตรวจวัดกรดซิตริก	69
4.3.1 ผลศึกษาสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่เหมาะสม	69
4.3.2 ผลการศึกษาอัตราการสแกนที่เหมาะสม	71
4.4 ผลการศึกษาความสามารถของขั้วไฟฟ้าในการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานโพแทสเซียม เฮกซะไซยาโนเฟอรัต (III) ที่ความเข้มข้น 1.0 มิลลิโมลาร์	73
4.5 ผลการตรวจวัดกรดซิตริกด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมตรี	74
4.5.1 ผลการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานกรดซิตริก	74
4.5.1.1 ตรวจวัดโดยใช้ขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตชนิดเชิงค็อกซ์ร่วมกับ พอลิอะนิลีนด้วยวิธีการเกาะติดบนขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือ ฟลูออรีนในช่วงความเข้มข้น 0.0120 ถึง 0.1186 ไมโครโมลาร์	74
4.5.1.2 ตรวจวัดโดยขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีนในช่วงความเข้มข้น 0.0120 ถึง 0.1186 ไมโครโมลาร์	76
4.5.2 ผลการตรวจวัดกรดซิตริกในตัวอย่างน้ำส้มที่มีกรดซิตริก 0.15% w/v	78

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.5.2.1 ตรวจวัดโดยใช้ขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตชนิดซิงค์ออกไซด์ร่วมกับ พอลิอะนิลีนด้วยวิธีการเกาะติดบนขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือ ฟลูออรีน	78
4.5.2.2 ตรวจวัดโดยใช้ขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน	80
4.5.3 ผลการตรวจวัดกรดซัลฟูริกในตัวอย่างน้ำชาดำรสมะนาวที่มีกรดซัลฟูริก 0.2% w/v	82
4.5.3.1 ตรวจวัดโดยใช้ขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตชนิดซิงค์ออกไซด์ร่วมกับ พอลิอะนิลีนด้วยวิธีการเกาะติดบนขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือ ฟลูออรีน	82
4.5.3.2 ตรวจวัดโดยใช้ขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน	84
4.5.4 ผลการตรวจวัดกรดซัลฟูริกในตัวอย่างน้ำส้มที่มีกรดซัลฟูริก 0.126% w/v	86
4.5.4.1 ตรวจวัดโดยใช้ขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตชนิดซิงค์ออกไซด์ร่วมกับ พอลิอะนิลีนด้วยวิธีการเกาะติดบนขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน	86
4.5.4.2 ตรวจวัดโดยใช้ขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน	88
4.6 ศึกษาช่วงความเป็นเส้นตรง ชีดจำกัดการตรวจวัด ชีดจำกัดการวิเคราะห์ ค่าร้อยละของค่า ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ และค่าร้อยละของการคืนกลับ	90
4.6.1 ผลการศึกษาช่วงความเป็นเส้นตรง	90
4.6.2 ผลการศึกษาขีดจำกัดการตรวจวัด และขีดจำกัดการวิเคราะห์	90
4.6.3 ผลการศึกษาค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์	91
4.6.4 ผลการศึกษาค่าร้อยละการคืนกลับ	92
บทที่ 5 สรุปงานวิจัยและข้อเสนอแนะ	
5.1 สรุปผลการวิจัย	94
5.2 ข้อเสนอแนะ	94
เอกสารอ้างอิง	95
ภาคผนวก ก การเตรียมสารละลายมาตรฐาน	
ก.1 การเตรียมสารละลายอะนิลีน เข้มข้น 0.1,0.2, 0.3,0.4 และ 0.5 โมลาร์	100
ก.2 การเตรียมสารละลายกรดไฮโดรคลอริก เข้มข้น 1.0 โมลาร์	100
ก.3 การเตรียมสารละลายกรดอะซิติก เข้มข้น 0.1 โมลาร์	100
ก.4 การเตรียมสารละลายกรดฟอสฟอริก เข้มข้น 0.1 โมลาร์	100

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
ก.5 การเตรียมสารละลายโพแทสเซียมคลอไรด์เข้มข้น 0.1 โมลาร์	101
ก.6 การเตรียมสารละลายโซเดียมคลอไรด์เข้มข้น 0.1 โมลาร์	101
ก.7 การเตรียมสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 0.1 โมลาร์	101
ก.8 การเตรียมสารละลายมาตรฐานกรดซिटริกเข้มข้น 10.0 ไมโครโมลาร์	101
ภาคผนวก ข แสดงกราฟของเครื่องฟูรีเยร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์	
ข.1 แสดงกราฟของเครื่องฟูรีเยร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์	103
ภาคผนวก ค แสดงกราฟของเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกโทมิเตอร์	
ค.1 แสดงกราฟของเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกโทมิเตอร์	106
ภาคผนวก ง แสดงกราฟของเครื่องยูวี-วิซิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์	
ง.1 แสดงกราฟเครื่องยูวี-วิซิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์	111
ภาคผนวก จ ผลการคำนวณกลับหาปริมาณสารละลายกรดซिटริกในตัวอย่างต่าง ๆ	
จ.1 ผลการคำนวณปริมาณกรดซिटริกในตัวอย่างต่าง ๆ	114
ภาคผนวก ช การวิเคราะห์ค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์	126
ภาคผนวก ซ แสดงค่าร้อยละของการคืนกลับตามข้อกำหนด AOAC	
ซ.1 การคำนวณหาค่าร้อยละของการคืนกลับ	129
ซ.1.1 ผลการคำนวณหาค่าร้อยละของการคืนกลับโดยใช้ขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตชนิดซิงค์ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีนด้วยวิธีการเกาะติดบนขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน	130
ซ.1.2 ผลการคำนวณหาค่าร้อยละของการคืนกลับโดยขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน	133

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.1 แสดงคุณสมบัติทางเคมีของกรดซิตริก	5
ตารางที่ 2.2 แสดงปริมาณของกรดซิตริกที่ใช้ในอาหาร	6
ตารางที่ 2.3 แสดงสมบัติของนาโนซิงค์ออกไซด์	20
ตารางที่ 3.1 แสดงสภาวะที่ใช้ในการศึกษาหาความเข้มข้นที่เหมาะสมของสารละลายอะนิลีน	52
ตารางที่ 3.2 แสดงสภาวะที่ใช้ในการศึกษาสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่เหมาะสม	57
ตารางที่ 3.3 แสดงสภาวะที่ใช้ในการศึกษาหาอัตราการสแกนที่เหมาะสม	58
ตารางที่ 4.1 แสดงช่วงความเป็นเส้นตรงขีดจำกัดการตรวจวัด ขีดจำกัดการวิเคราะห์และค่าร้อยละของค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์	91
ตารางที่ 4.2 แสดงการเปรียบเทียบประสิทธิภาพของเซนเซอร์ต่าง ๆ ด้วยค่าขีดจำกัดของการตรวจวัดขีดจำกัดของการวิเคราะห์ และค่าความแม่นยำ ของการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานกรดซิตริก	92
ตารางที่ ข.1 แสดงค่ากระแสสารละลายมาตรฐานกรดซิตริกในช่วงความเข้มข้น 0.0120 ถึง 0.1186 ไมโครโมลาร์ วัดได้จากเทคนิคคิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมตรี, ค่าเฉลี่ย และค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน	126
ตารางที่ ข.1 แสดงค่าร้อยละของการคืนกลับของการวิเคราะห์กรดซิตริกตัวอย่างการคำนวณค่าร้อยละของการคืนกลับของการวิเคราะห์ในสารละลายตัวอย่างน้ำส้มที่มีกรดซิตริก 0.15% w/v	130
ตารางที่ ข.2 แสดงค่าร้อยละของการคืนกลับของการวิเคราะห์กรดซิตริกตัวอย่างการคำนวณค่าร้อยละของการคืนกลับของการวิเคราะห์ในสารละลายตัวอย่างน้ำชาดำรสมะนาวที่มีกรดซิตริก 0.2% w/v	131
ตารางที่ ข.3 แสดงค่าร้อยละของการคืนกลับของการวิเคราะห์กรดซิตริกตัวอย่างการคำนวณค่าร้อยละของการคืนกลับของการวิเคราะห์ในสารละลายตัวอย่างน้ำส้มที่มีกรดซิตริก 0.126% w/v	132
ตารางที่ ข.4 แสดงค่าร้อยละของการคืนกลับของการวิเคราะห์กรดซิตริกตัวอย่างการคำนวณค่าร้อยละของการคืนกลับของการวิเคราะห์ในสารละลายตัวอย่างน้ำส้มที่มีกรดซิตริก 0.15% w/v	133

สารบัญตาราง (ต่อ)

	หน้า
ตารางที่ ซ.5 แสดงค่าร้อยละของการคืนกลับของการวิเคราะห์กรดซिटริกตัวอย่างการคำนวณค่า ร้อยละของการคืนกลับของการวิเคราะห์ในสารละลายตัวอย่างน้ำชาดำรสมะนาวที่มี กรดซिटริก 0.2% w/v	134
ตารางที่ ซ.6 แสดงค่าร้อยละของการคืนกลับของการวิเคราะห์กรดซिटริกตัวอย่างการคำนวณค่า ร้อยละของการคืนกลับของการวิเคราะห์ในสารละลายตัวอย่างน้ำส้มที่มีกรดซिटริก 0.126% w/v	135
ตารางที่ ซ.7 แสดงค่าร้อยละการคืนกลับที่เป็นที่ยอมรับตามข้อกำหนด AOAC	136

สารบัญรูปภาพ

	หน้า
รูปที่ 2.1 สูตรโครงสร้างของ citric acid monohydrate	4
รูปที่ 2.2 ค่าการนำไฟฟ้าของโลหะบางตัวและพอลิเมอร์นำไฟฟ้าที่ผ่านกระบวนการ โด๊ป	9
รูปที่ 2.3 สูตรโครงสร้างทั่วไปของพอลิอะเซทิลีน พอลิพิโรล พอลิอะนิลีน พอลิพาราฟินิลีน และพอลิไทออฟิน	10
รูปที่ 2.4 โครงสร้างทางเคมีของพอลิอะนิลีนแบบต่าง ๆ ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยารีดอกซ์	11
รูปที่ 2.5 โครงสร้างทั่วไปของอนุพันธ์พอลิอะนิลีนที่มีหมู่ซัลโฟเนตเป็นหมู่แทนที่บนวงเบนซีน ในสถานะที่เป็น (A) กลาง (B) กรดและ (C) ด่าง	11
รูปที่ 2.6 โครงสร้างทั่วไปของอนุพันธ์พอลิอะนิลีนนำไฟฟ้าที่มีการ โด๊ปตัวเองแต่ละชนิด	12
รูปที่ 2.7 การสังเคราะห์พอลิอะนิลีนและอนุพันธ์ด้วยวิธีการทางเคมี	14
รูปที่ 2.8 แสดงอนุภาคนาโนทรงกลม	18
รูปที่ 2.9 แสดงอนุภาคนาโนแบบท่อน	18
รูปที่ 2.10 แสดงอนุภาคนาโนแบบถ้วย	18
รูปที่ 2.11 ลักษณะของขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์	21
รูปที่ 2.12 แสดงการเคลื่อนที่ของไอออนแบบ ไมเกรชัน	22
รูปที่ 2.13 แสดงการนำพามวลจากชั้นสารละลายไปยังผิวหน้าขั้วไฟฟ้าด้วยการแพร่	23
รูปที่ 2.14 แสดงการนำพามวลจากชั้นสารละลายไปยังผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าด้วยการพา	24
รูปที่ 2.15 รูปแบบแสดงกระบวนการที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า ก. กระบวนการฟาราเดอิก $\text{Red} \rightleftharpoons \text{OX}^+ + \text{e}^-$ ข. กระบวนการอัดประจุ (นอนฟาราเดอิก)	25
รูปที่ 2.16 แสดงกระบวนการดูดซับหรือกระบวนการอัดประจุที่รอยต่อเมื่อให้ศักย์ไฟฟ้าเป็นค่าลบ กับขั้วไฟฟ้า	25
รูปที่ 2.17 แสดงช่วงศักย์ไฟฟ้าที่สามารถให้แกขั้วไฟฟ้าแพลทินัม คาร์บอน และเมอร์คิวรี ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ช่วย ชนิดต่าง ๆ	29
รูปที่ 2.18 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้ากับเวลาแบบเทคนิค โพลารोगราฟี	30
รูปที่ 2.19 โพลารोगรามของเทคนิค โพลารोगราฟี	30
รูปที่ 2.20 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับเวลา เมื่อมีการหยุดปรอท	31
รูปที่ 2.21 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับศักย์ไฟฟ้า โดยการทำแทสท์โพลารोगราฟี	31

สารบัญรูปภาพ (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 2.22 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้ากับเวลาของเทคนิคแอมเพอโรเมทรี	31
รูปที่ 2.23 กราฟที่ได้จากการวิเคราะห์โดยเทคนิคแอมเพอโรเมทรี	32
รูปที่ 2.24 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้ากับเวลาของพัลส์โวลแทมเมทรีแบบพัลส์ปกติ	32
รูปที่ 2.25 กราฟแสดงโวลแทม โมแกรมของพัลส์โวลแทมเมทรีแบบพัลส์ปกติ	33
รูปที่ 2.26 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้ากับเวลาของพัลส์โวลแทมเมทรี แบบดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์	33
รูปที่ 2.27 กราฟแสดงโวลแทม โมแกรมของพัลส์โวลแทมเมทรีแบบดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์	33
รูปที่ 2.28 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้ากับเวลาของพัลส์โวลแทมเมทรีแบบสแควร์เวฟ	34
รูปที่ 2.29 กราฟแสดงโวลแทม โมแกรมของพัลส์โวลแทมเมทรีแบบสแควร์เวฟ	34
รูปที่ 2.30 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้ากับเวลาของเทคนิคสทริปปิง โวลแทมเมทรี	34
รูปที่ 2.31 โวลแทม โมแกรมที่ได้ของเทคนิคสทริปปิง โวลแทมเมทรี	35
รูปที่ 2.32 โวลเทจ โปแกรมของไซคลิกโวลแทมเมทรี	35
รูปที่ 2.33 แสดงไซคลิกโวลแทม โโมแกรม	36
รูปที่ 2.34 ไซคลิกโวลแทม โโมแกรมของปฏิกิริยาแบบผันกลับได้ แสดงวิธีการหาความสูงพีค เมื่อ i_p, E_p คือ ความสูงและตำแหน่งศักย์พีคที่เกิดจากปฏิกิริยารีดักชันตามลำดับ ส่วน i_{pa}, E_{pa} คือ ความสูงกระแสและตำแหน่งศักย์พีคที่เกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชัน ตามลำดับ	37
รูปที่ 2.35 ไซคลิกโวลแทม โโมแกรมของปฏิกิริยาที่ผันกลับไม่ได้ และผันกลับได้ไม่สมบูรณ์	39
รูปที่ 2.36 เปรียบเทียบไซคลิกโวลแทม โโมแกรมของปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ กับที่ผันกลับไม่ได้และ ผันกลับได้ไม่สมบูรณ์	39
รูปที่ 4.1 แสดงสเปกตรัมการสร้างพันธะ ก.อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ และ ข.พอลิอะนิลีน	61
รูปที่ 4.2 สเปกตรัมแสดงลักษณะทางกายภาพของ ก.แผ่นกระจกทินออกไซด์เจือฟลูออรีน ข.พอลิอะนิลีน ค.อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ และ ง.ขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตชนิดซิงค์ ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีนบนขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีนที่มุม 2θ	63
รูปที่ 4.3 แสดงสเปกตรัมค่าการดูดกลืนแสงของ ก.พอลิอะนิลีน และ ข.อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์	64
รูปที่ 4.4 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่กำลังขยาย 100,000 เท่าของ ขั้วไฟฟ้าซิงค์ออกไซด์ด้วยวิธีการเกาะติดบนขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน	65

สารบัญรูปภาพ (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 4.5 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่กำลังขยาย 100,000 เท่า ของ ขั้วไฟฟ้าพอลิอะนิลีนด้วยวิธีการเกาะติดบนขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน	66
รูปที่ 4.6 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่กำลังขยาย 100,000 เท่า ก. ขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน ข. ขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตซิงค์ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีนด้วยวิธีการเกาะติดบน ขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน	67
รูปที่ 4.7 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของพื้นผิวอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์	67
รูปที่ 4.8 แสดงไซคลิกโวลแทมโมแกรมของขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีนในสารละลายอะนิลีน ที่ความเข้มข้น ก. 0.1 โมลาร์ ข. 0.2 โมลาร์ ค. 0.3 โมลาร์ ง. 0.4 โมลาร์ และ จ. 0.5 โมลาร์ ผสมกับกรดไฮโดรคลอริก เข้มข้น 1.0 โมลาร์ (เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ซิลเวอร์/ซิลเวอร์ คลอไรด์) อัตราการสแกน 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที	68
รูปที่ 4.9 แสดงไซคลิกโวลแทมโมแกรมของการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานกรดซิตริกที่เข้มข้น 10.0 ไมโครโมลาร์ ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ เข้มข้น 0.1 โมลาร์ ได้แก่ สารละลายกรด อะซิติก, สารละลายกรดฟอสฟอริก, สารละลายโพแทสเซียมคลอไรด์, สารละลายโซเดียม คลอไรด์ และ สารละลายกรดไฮโดรคลอริก โดยใช้ขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตชนิดซิงค์ ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีนด้วยวิธีการเกาะติดบนขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์) ที่ศักย์ไฟฟ้า -0.9 ถึง +0.9 โวลต์ ด้วย อัตราการสแกน 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที	70
รูปที่ 4.10 ปฏิกริยาหน้าขั้วไฟฟ้า เมื่อทำการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานกรดซิตริกที่เข้มข้น 10.0 ไมโครโมลาร์ ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์กรดไฮโดรคลอริก เข้มข้น 0.1 โมลาร์	71
รูปที่ 4.11 แสดงไซคลิกโวลแทมโมแกรมของการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานกรดซิตริกที่เข้มข้น 10.0 ไมโครโมลาร์ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์กรดไฮโดรคลอริกที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ที่อัตราการสแกนต่าง ๆ	72
รูปที่ 4.12 แสดงไซคลิกโวลแทมโมแกรมของการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานมาตรฐาน โพแทสเซียมเฮกซะไซยานาโนเฟอร์เรต (III) ที่เข้มข้น 1.0 มิลลิโมลาร์ ที่ศักย์ไฟฟ้า -0.9 ถึง +0.9 โวลต์ ด้วยอัตราการสแกน 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที โดยใช้ขั้วไฟฟ้าชนิดต่าง ๆ	73

สารบัญรูปภาพ (ต่อ)

หน้า

- รูปที่ 4.13 แสดงดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลเทจแอมโอมแกรมของการตรวจวัดสารละลายมาตรฐาน กรดซิทริกที่มีความเข้มข้น 10.0 ไมโครโมลาร์ โดยการเติมครั้งละ 30 ไมโครโมลาร์ ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ กรดไฮโดรคลอริก เข้มข้น 0.1 โมลาร์ (เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์) โดยใช้ขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตชนิดเชิงค็อกซ์ออกไซด์ ร่วมกับพอลิอะนิลีนด้วยวิธีการเกาะติดบนขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีนตรวจวัด 75
- รูปที่ 4.14 กราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแส (ไมโครแอมแปร์) และความเข้มข้น (ไมโครโมลาร์)ของการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานกรดซิทริกที่มีความเข้มข้น 10.0 ไมโครโมลาร์ โดยการเติมครั้งละ 30 ไมโครโมลาร์ ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์กรดไฮโดรคลอริก เข้มข้น 0.1 โมลาร์ โดยใช้ขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตเชิงค็อกซ์ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีนด้วยวิธีการเกาะติดบนขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีนตรวจวัด 75
- รูปที่ 4.15 แสดงดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลเทจแอมโอมแกรมของการตรวจวัดสารละลายมาตรฐาน กรดซิทริกที่มีความเข้มข้น 10.0 ไมโครโมลาร์ โดยการเติมครั้งละ 30 ไมโครโมลาร์ ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์กรดไฮโดรคลอริก เข้มข้น 0.1 โมลาร์ (เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์) โดยใช้ขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีนตรวจวัด 76
- รูปที่ 4.16 กราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแส (ไมโครแอมแปร์) และความเข้มข้น (ไมโครโมลาร์) ของการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานกรดซิทริกที่มีความเข้มข้น 10.0 ไมโครโมลาร์ โดยการเติมครั้งละ 30 ไมโครโมลาร์ ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์กรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 0.1 โมลาร์ โดยใช้ขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีนตรวจวัด 76
- รูปที่ 4.17 กราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแส (ไมโครแอมแปร์) และความเข้มข้น (ไมโครโมลาร์) ของการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานกรดซิทริกที่มีความเข้มข้น 10.0 ไมโครโมลาร์ โดยใช้ขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีนเปรียบเทียบกับขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตชนิดเชิงค็อกซ์ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีนด้วยวิธีการเกาะติดบนขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีนตรวจวัด 77

สารบัญรูปลภาพ (ต่อ)

หน้า

- รูปที่ 4.18 แสดงดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมโมแกรม ของการตรวจวัดกรดซिटริกในน้ำส้มที่มีกรดซिटริก 0.15% w/v โดยการเติมสารละลายมาตรฐานกรดซिटริกที่เข้มข้น 10.0 ไมโครโมลาร์ ครั้งละ 30 ไมโครลิตร จำนวน 10 ครั้ง ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์กรดไฮโดรคลอริก เข้มข้น 0.1 โมลาร์ (เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์) โดยใช้ขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตซิงค์ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีนด้วยวิธีการเกาะติดบนขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีนตรวจวัด 78
- รูปที่ 4.19 กราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแส (ไมโครแอมแปร์) และความเข้มข้น (ไมโครโมลาร์) ของการตรวจวัดกรดซिटริกในน้ำส้มที่มีกรดซिटริก 0.15% w/v โดยการเติมสารละลายมาตรฐานกรดซिटริกที่เข้มข้น 10.0 ไมโครโมลาร์ ครั้งละ 30 ไมโครลิตร จำนวน 10 ครั้ง ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์กรดไฮโดรคลอริก เข้มข้น 0.1 โมลาร์ โดยใช้ขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตซิงค์ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีนด้วยวิธีการเกาะติดบนขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีนตรวจวัด 79
- รูปที่ 4.20 แสดงดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมโมแกรม ของการตรวจวัดกรดซिटริกในน้ำส้มที่มีกรดซिटริก 0.15% w/v โดยการเติมสารละลายมาตรฐานกรดซिटริกที่เข้มข้น 10.0 ไมโครโมลาร์ ครั้งละ 30 ไมโครลิตร จำนวน 10 ครั้ง ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์กรดไฮโดรคลอริก เข้มข้น 0.1 โมลาร์ (เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์) โดยใช้ขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีนตรวจวัด 80
- รูปที่ 4.21 กราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแส (ไมโครแอมแปร์) และความเข้มข้น (ไมโครโมลาร์) ของการตรวจวัดกรดซिटริกในน้ำส้มที่มีกรดซिटริก 0.15% w/v โดยการเติมสารละลายมาตรฐานกรดซिटริกที่เข้มข้น 10.0 ไมโครโมลาร์ ครั้งละ 30 ไมโครลิตร จำนวน 10 ครั้ง ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์กรดไฮโดรคลอริก เข้มข้น 0.1 โมลาร์ โดยใช้ขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีนตรวจวัด 80
- รูปที่ 4.22 กราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแส (ไมโครแอมแปร์) และความเข้มข้น (ไมโครโมลาร์) ของการตรวจวัดตัวอย่างน้ำส้มที่มีกรดซिटริก 0.15% w/v โดยใช้ขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีนเปรียบเทียบกับขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตซิงค์ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีน ด้วยวิธีการเกาะติดบนขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน 81

สารบัญรูปร่างภาพ (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 4.23 แสดงดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทจโมแกรม ของการตรวจวัดกรดซิตริกในน้ำชาดำรส มะนาวที่มีกรดซิตริก 0.2% w/v โดยการเติมสารละลายมาตรฐานกรดซิตริกที่เข้มข้น 10.0 ไมโครโมลาร์ ครั้งละ 30 ไมโครลิตร จำนวน 10 ครั้ง ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ กรดไฮโดรคลอริก เข้มข้น 0.1 โมลาร์ (เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์) โดยใช้ขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตเชิงคัลออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีนด้วยวิธีการเกาะติดบน ขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีนตรวจวัด	82
รูปที่ 4.24 กราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแส (ไมโครแอมแปร์) และความเข้มข้น (ไมโครโมลาร์) ของการตรวจวัดกรดซิตริกในน้ำชาดำรสมะนาวที่มีกรดซิตริก 0.2% w/v โดยการเติมสารละลายมาตรฐานกรดซิตริกที่เข้มข้น 10.0 ไมโครโมลาร์ ครั้งละ 30 ไมโครลิตร จำนวน 10 ครั้ง ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์กรดไฮโดรคลอริก เข้มข้น 0.1 โมลาร์ โดยใช้ขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตเชิงคัลออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีนด้วยวิธีการเกาะ ติดบนขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีนตรวจวัด	83
รูปที่ 4.25 แสดงดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทจโมแกรม ของการตรวจวัดกรดซิตริกในน้ำชาดำรส มะนาวที่มีกรดซิตริก 0.2% w/v โดยการเติมสารละลายมาตรฐานกรดซิตริกที่เข้มข้น 10.0 ไมโครโมลาร์ ครั้งละ 30 ไมโครลิตร จำนวน 10 ครั้ง ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์กรด ไฮโดรคลอริก เข้มข้น 0.1 โมลาร์ (เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์) โดยใช้ขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีนตรวจวัด	84
รูปที่ 4.26 กราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแส (ไมโครแอมแปร์) และความเข้มข้น (ไมโครโมลาร์) ของการตรวจวัดกรดซิตริกในน้ำชาดำรสมะนาวที่มีกรดซิตริก 0.2% w/v โดยการเติมสารละลายมาตรฐานกรดซิตริกที่เข้มข้น 10.0 ไมโครโมลาร์ ครั้งละ 30 ไมโครลิตร จำนวน 10 ครั้ง ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์กรดไฮโดรคลอริก เข้มข้น 0.1 โมลาร์ โดยใช้ขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีนตรวจวัด	84
รูปที่ 4.27 กราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแส (ไมโครแอมแปร์) และความเข้มข้น (ไมโครโมลาร์) ของการตรวจวัดตัวอย่างน้ำชาดำรสมะนาวที่มีกรดซิตริก 0.2% w/v โดย ใช้ขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีนเปรียบเทียบกับขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตเชิงคัลออกไซด์ ร่วมกับพอลิอะนิลีน ด้วยวิธีการเกาะติดบนขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน	85

สารบัญรูปร่างภาพ (ต่อ)

หน้า

- รูปที่ 4.28 แสดงดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทจโมแกรมของการตรวจวัดกรดซิตริกในน้ำส้มที่มีกรดซิตริก 0.126 % w/v โดยการเติมสารละลายมาตรฐานกรดซิตริกที่เข้มข้น 10.0 ไมโครโมลาร์ ครั้งละ 30 ไมโครลิตร จำนวน 10 ครั้ง ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์กรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 0.1 โมลาร์ (เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์) โดยใช้ขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตชนิดซิงค์ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีนด้วยวิธีการเกาะติดบนขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีนตรวจวัด 86
- รูปที่ 4.29 กราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแส (ไมโครแอมแปร์) และความเข้มข้น (ไมโครโมลาร์) ของการตรวจวัดกรดซิตริกในน้ำส้มที่มีกรดซิตริก 0.126% w/v โดยการเติมสารละลายมาตรฐานกรดซิตริกที่เข้มข้น 10.0 ไมโครโมลาร์ ครั้งละ 30 ไมโครลิตร จำนวน 10 ครั้ง ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์กรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 0.1 โมลาร์โดยใช้ขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตชนิดซิงค์ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีนด้วยวิธีการเกาะติดบนขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีนตรวจวัด 87
- รูปที่ 4.30 แสดงดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทจโมแกรม ของการตรวจวัดกรดซิตริกในน้ำส้มที่มีกรดซิตริก 0.126% w/v โดยการเติมสารละลายมาตรฐานกรดซิตริกที่เข้มข้น 10.0 ไมโครโมลาร์ ครั้งละ 30 ไมโครลิตร จำนวน 10 ครั้ง ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์กรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 0.1 โมลาร์ (เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์) โดยใช้ขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีนตรวจวัด 88
- รูปที่ 4.31 กราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแส (ไมโครแอมแปร์) และความเข้มข้น (ไมโครโมลาร์) ของการตรวจวัดกรดซิตริกในน้ำส้มที่มีกรดซิตริก 0.126% w/v โดยการเติมสารละลายมาตรฐานกรดซิตริกที่เข้มข้น 10.0 ไมโครโมลาร์ ครั้งละ 30 ไมโครลิตร จำนวน 10 ครั้ง ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์กรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 0.1 โมลาร์ โดยใช้ขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีนตรวจวัด 88
- รูปที่ 4.32 กราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแส (ไมโครแอมแปร์) และความเข้มข้น (ไมโครโมลาร์) ของการตรวจวัดตัวอย่างน้ำส้มที่มีกรดซิตริก 0.126% w/v โดยใช้ขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีนเปรียบเทียบกับขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตชนิดซิงค์ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีน ด้วยวิธีการเกาะติดบนขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน 89

สารบัญรูปภาพ (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ ข.1 กราฟจากเครื่องฟูรีเยร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ แสดงสเปกตรัม การสร้างพันธะอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์	103
รูปที่ ข.2 กราฟจากเครื่องฟูรีเยร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ แสดงสเปกตรัม การสร้างพันธะพอลิอะนิลีน	104
รูปที่ ค.1 กราฟจากเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโทมิเตอร์ของแผ่นกระจกทินออกไซด์เจือฟลูออรีน ที่มุม 2θ	106
รูปที่ ค.2 กราฟจากเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโทมิเตอร์ของพอลิอะนิลีน ที่มุม 2θ	107
รูปที่ ค.3 กราฟจากเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโทมิเตอร์ของอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ที่มุม 2θ	108
รูปที่ ค.4 กราฟจากเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโทมิเตอร์ของขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตชนิดซิงค์ออกไซด์ ร่วมกับพอลิอะนิลีนด้วยวิธีการเกาะติดบนขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีนที่มุม 2θ	109
รูปที่ ง.1 กราฟจากเครื่องยูวี-วิซิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ แสดงสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของ อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์	111
รูปที่ ง.2 กราฟจากเครื่องยูวี-วิซิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ แสดงสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของ พอลิอะนิลีน	112

คำย่อและสัญลักษณ์

R^2	ค่าความเป็นเส้นตรง (Relative coefficient)
mM	มิลลิโมลาร์
M	โมลาร์
%w/w	หน่วยความเข้มข้นร้อยละน้ำหนักต่อน้ำหนัก (Weight by Weight)
%v/v	หน่วยความเข้มข้นร้อยละปริมาตรต่อปริมาตร (Volume by Volume)
%w/v	หน่วยความเข้มข้นร้อยละน้ำหนักต่อปริมาตร (Weight by Volume)
nm	นาโนเมตร
μA	ไมโครแอมแปร์
V	โวลต์
mV/s	มิลลิโวลต์ต่อวินาที
μM	ไมโครโมลาร์
%Recovery	ค่าร้อยละของการคืนกลับ
%RSD	ค่าร้อยละส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์
ppm	หนึ่งในล้านส่วน
$^{\circ}\text{C}$	องศาเซลเซียส
g/mole	กรัมต่อโมล
g/cc	กรัมต่อซีซี
GHz	กิกะเฮิรตซ์
Å	อังสตรอม

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและที่มาของงานวิจัย

ในปัจจุบันพอลิเมอร์สังเคราะห์กำลังกลายเป็นที่นิยมและมีการนำไปประยุกต์ใช้งานมากกว่าพอลิเมอร์ที่ได้จากธรรมชาติ พอลิเมอร์สังเคราะห์ส่วนใหญ่มีสมบัติเป็นฉนวนไฟฟ้า แต่มีพอลิเมอร์บางกลุ่มที่แสดงสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำหรือนำไฟฟ้าได้ [1-4] ความสามารถในการนำไฟฟ้าขึ้นอยู่กับชนิดของพอลิเมอร์วิธีการสังเคราะห์และการโด๊ป (Doping process) กระบวนการการโด๊ป (Doping process) ทำให้พอลิเมอร์นำไฟฟ้า (Conducting polymer) ซึ่งอาศัยปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันหรือรีดอกซ์ (Oxidation-reduction or Redox reaction) การโด๊ป (Doping process) ทำให้พอลิเมอร์เหล่านี้ ซึ่งจากเดิมเป็นฉนวนเปลี่ยนเป็นวัสดุที่สามารถนำไฟฟ้าได้ดีเสมือนเป็นโลหะ [5] เนื่องจากพอลิอะนิลีน (Polyaniline, PANI) มีวิธีการสังเคราะห์ที่ง่าย มีความเสถียรต่อสภาพบรรยากาศและความชื้นสูง และราคาถูก ทำให้พอลิอะนิลีน (Polyaniline, PANI) เป็นพอลิเมอร์ที่ได้รับความสนใจและมีการนำมาใช้ประโยชน์อย่างมาก โดยเฉพาะอย่างยิ่งการนำไปทำเซนเซอร์ (Sensors) เช่น ตรวจวัดแก๊สแอมโมเนีย (Ammonia, NH_3) [6] ตรวจวัดปริมาณวิตามินซีหรือกรดแอสคอร์บิก (Ascorbic acid) [7,8] ตรวจวัดปริมาณกรดมะนาวหรือกรดซิตริก (Citric acid) [9] และการผลิตถ่านชาร์จิลิเทียม (Lithium-ion rechargeable batteries) [10-12]

การตรวจวัดกรดซิตริก (Citric acid) มีความสำคัญเป็นอย่างมากเนื่องจากมีการใช้เป็นตัวเติมอาหาร (Food additive) ที่ใช้อย่างกว้างขวางในอาหารและเครื่องดื่ม ซึ่งกรดซิตริก (Citric acid) เป็นกรดอ่อน (Weak acid) พบตามธรรมชาติในอาหารหลายชนิดได้แก่ พืชตระกูลส้ม (Citrus) เช่น ส้ม มะนาว และผลไม้หลายชนิด มะนาวมีกรดซิตริก (Citric acid) เป็นส่วนประกอบ 7-9 เปอร์เซ็นต์ กรดซิตริก (Citric acid) เคยผลิตจากน้ำมะนาว ปัจจุบันกรดซิตริก (Citric acid) ส่วนใหญ่ผลิตจากเชื้อรา *Aspergillus niger* โดยวัตถุดิบที่ใช้ในการหมัก คือ กากน้ำตาล [13]

ออกไซด์นาโนมีหลายชนิด เช่น เซอร์โคเนียมเปอร์ออกไซด์ (ZrO_2), คอปเปอร์ออกไซด์ (CuO), ทินออกไซด์ (SnO), ไอรอน(III)ออกไซด์ (FeO_3) และ ซิงค์ออกไซด์ (ZnO) [14] เป็นต้น ซึ่งได้เลือกใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ (ZnO nano) ในการเพิ่มประสิทธิภาพขั้วไฟฟ้าด้วยวิธีทางไซคลิกโวลแทมเมทรี (Cyclic Voltammetry) เนื่องจากนาโนซิงค์ออกไซด์ (ZnO nano) มีราคาถูก จุดเดือด จุดหลอมเหลวไม่สูงมาก จึงได้มีการเลือกใช้นาโนซิงค์ออกไซด์ (ZnO nano)

การเตรียมขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตชนิดซิงค์ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีน (Polyaniline/ZnO nanocomposite) ด้วยวิธีการเกาะติดบนขั้วทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide, FTO) ซึ่งเป็นเทคนิคที่ใช้สารละลายคอลลอยด์ (Colloid) เกาะติดบนแผ่นซับสเตรท (Substrate) เช่น อินเดียมทินออกไซด์ (Indium Tin Oxide, ITO) , ทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide, FTO) เป็นต้น โดยใช้วิธีไซคลิกโวลแทมเมตรี (Cyclic Voltammetry) และมีการตรวจลักษณะทางกายภาพของหน้าขั้ว โดยจะใช้เครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (Fourier Transform Infrared Spectrometer, FT-IR), เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโทมิเตอร์ (X-ray Diffractometer, XRD), เครื่องยูวี-วิซิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (Ultra Violet-Visible Spectrophotometer, UV-VIS), กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope, TEM) และยังนำขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้ไปประยุกต์ใช้ในการตรวจวัดกรดซิตริก (Citric acid) ด้วยวิธีดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมตรี (Differential pulse Voltammetry) ซึ่งเป็นเทคนิคที่ใช้ตรวจวัดสารที่มีปริมาณน้อย ๆ และเป็นวิธีที่เพิ่มศักยภาพที่อีกด้วย

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. เพื่อสร้างขั้วไฟฟ้าชนิดนาโนคอมโพสิตชนิดซิงค์ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีน (Polyaniline/ZnO nanocomposite) สำหรับตรวจวัดกรดซิตริก (Citric acid)
2. เพื่อศึกษาลักษณะขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตโดยซิงค์ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีน (Polyaniline/ZnO nanocomposite) ด้วยตรวจสอบการสร้างพันธะของสารโดยใช้เครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (Fourier Transform Infrared Spectrometer, FT-IR), เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโทมิเตอร์ (X-ray Diffractometer, XRD), ตรวจวัดการดูดกลืนแสงด้วยเครื่องยูวี-วิซิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (Ultra Violet-Visible Spectrophotometer, UV-VIS), ตรวจสอบลักษณะพื้นผิวตัวอย่างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM), และตรวจวัดด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope, TEM)

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1. เตรียมขั้วไฟฟ้าโดยใช้เทคนิคการเกาะติดทางไฟฟ้า (Electrochemical deposition)
2. เพิ่มประสิทธิภาพขั้วไฟฟ้าชนิดนาโนคอมโพสิตซิงค์ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีน (Polyaniline/ZnO nanocomposite)
3. ศึกษาประสิทธิภาพการตรวจวัดกรดซิตริก (Citric acid) ของขั้วไฟฟ้าชนิดนาโนคอมโพสิตซิงค์ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีน (Polyaniline/ZnO nanocomposite)

1.4 ประโยชน์ที่ได้รับ

1. สามารถเตรียมขั้วไฟฟ้าชนิดนาโนคอมโพสิตซิงค์ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีน (Polyaniline/ZnO nanocomposite) ได้
2. สามารถนำขั้วไฟฟ้าที่ปรับปรุงไปตรวจวัดกรดซิตริก (Citric acid)

1.5 คำจำกัดความ

1. กรดซิตริก (Citric acid) คือ กรดอ่อน (Weak acid) มีสูตรโมเลกุล $C_6H_{10}O_8$ พบตามธรรมชาติในอาหารหลายชนิดได้แก่ พืชตระกูลส้ม (Citrus) เช่น ส้ม มะนาว และผลไม้หลายชนิด
2. นาโนซิงค์ออกไซด์ (ZnO nano) คือ ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการเปลี่ยนขนาดอนุภาคซิงค์ออกไซด์ให้มีขนาดเล็กลงอยู่ในระดับอนุภาคนาโนเมตร (10^{-9} เมตร) มีลักษณะเป็นผงอนุภาคละเอียด มีความบริสุทธิ์สูง มีสีขาวและไม่เปลี่ยนสี สามารถป้องกันรังสี UV-A และ UV-B ด้านทานแบคทีเรีย (Anti-bacteria) ระวังกลิ่นอันไม่พึงประสงค์นำไปใช้ในอุตสาหกรรมต่าง ๆ ได้
3. พอลิอะนิลีน (Polyaniline, PANI) คือ พอลิเมอร์นำไฟฟ้าชนิดหนึ่ง ซึ่งมีความหลากหลายของโครงสร้างทางเคมีที่เปลี่ยนไปตามค่าความเป็นกรด-ด่าง (pH) ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยารีดอกซ์ (Redox reaction)

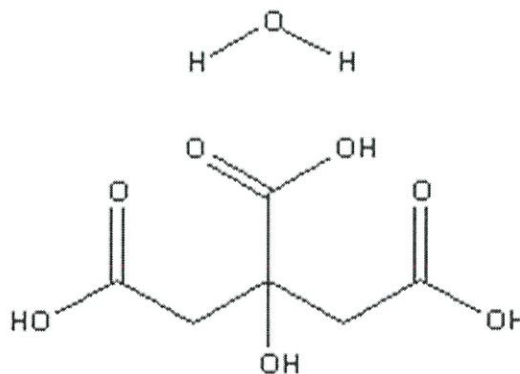
บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

โครงการพิเศษเรื่องการสังเคราะห์พอลิอะนิลีน (Synthesis of polyaniline) และการเตรียม ขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตชนิดซิงค์ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีน (Polyaniline/ZnO nanocomposite) ด้วยวิธีการเกาะติดบนขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide, FTO) สำหรับ ตรวจวัดกรดซิตริก (Citric acid) ผู้วิจัยศึกษาทฤษฎี วารสาร และบทความในประเทศและต่างประเทศ เพื่อเป็นแนวทางในการวิจัยคั้งหัวข้อต่อไปนี้

- 2.1 กรดซิตริก (Citric acid)
- 2.2 พอลิเมอร์นำไฟฟ้า (Conducting polymer)
- 2.3 การสังเคราะห์พอลิอะนิลีนและอนุพันธ์ (Synthesis of polyaniline and derivatives)
- 2.4 อนุภาคนาโน (Nanoparticles)
- 2.5 อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ (ZnO nanoparticles, ZnO-NPs)
- 2.6 ขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine -doped Tin Oxide, FTO)
- 2.7 หลักการทางเคมีไฟฟ้าทั่วไป (Principles of electrochemistry)
- 2.8 การวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า (Analysis of electrochemistry)
- 2.9 เทคนิคการเกาะติดทางไฟฟ้า (Electrochemical deposition)
- 2.10 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 กรดซิตริก (Citric acid)



รูปที่ 2.1 สูตรโครงสร้างของ citric acid monohydrate [9]

กรดซิตริก (Citric acid) [9] เป็นกรดอ่อน (Weak acid) มีสูตรโมเลกุล $C_6H_{10}O_8$ พบตามธรรมชาติในอาหารหลายชนิด ได้แก่ พืชตระกูลส้ม (Citrus) เช่น ส้ม มะนาว และผลไม้หลายชนิด มีสัดส่วนกรดซิตริก (Citric acid) เป็นองค์ประกอบสูง ในระยะแรก ๆ การผลิตกรดซิตริก (Citric acid) ทำโดยคั้นมะนาวโดยตรงเพื่อให้ได้น้ำมะนาว ซึ่งจะส่วนประกอบมีกรดซิตริก (Citric acid) ประมาณร้อยละ 7-9 แต่ในปัจจุบันมีโรงงานผลิตกรดซิตริก (Citric acid) จำนวนน้อยกว่า 100 โรงงาน ทั่วโลกซึ่งนิยมผลิตด้วยวิธีการสังเคราะห์กรดซิตริก (Citric acid) จากน้ำตาลกลูโคสผ่านวิถีไกลโคไลซิส (Glycolysis Pathway) ได้เป็นสารออกซาโลอะซิเตท (Oxaloacetate) แล้วสะสมเป็นกรดซิตริก (Citric acid) โดยจุลินทรีย์ที่นิยมใช้ในการผลิตแบ่งเป็น 2 ประเภทคือเชื้อรา *Aspergillus Niger* และยีสต์ *Candida Lypholitica*

คุณสมบัติทางเคมีของกรดซิตริก [16]

มีสีใส ไม่มีกลิ่น มีรสเปรี้ยว มีความสามารถละลายในน้ำเย็นมากกว่าการละลายในน้ำร้อน

ตารางที่ 2.1 แสดงคุณสมบัติทางเคมีของกรดซิตริก

รายละเอียด	Anhydrous	Monohydrate
Molecular Weight	192.12 g/mol	210.14 g/mol
Specific Gravity	1.665 g/cm ³	1.542 g/cm ³
Melting Point	153 °C	70-75 °C
Boiling Point	310 °C	175 °C

การใช้ในอาหาร

กรดซิตริก (Citric acid) ใช้ประโยชน์เพื่อการถนอมอาหาร โดยมีบทบาทสำคัญในการเพิ่มรสชาติให้กับอาหารให้มรสเปรี้ยวและมีกลิ่นหอมชวนรับประทาน ได้รับการยอมรับโดยทั่วไปว่ามีความปลอดภัยในการบริโภค สามารถเติมลงไปในการอาหารโดยไม่เกิดอันตรายและสามารถย่อยสลายได้ง่ายและไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม มีการใช้อย่างกว้างขวางในอาหารและเครื่องดื่ม

หน้าที่ในอาหาร

1. กรดซิตริก (Citric acid) ใช้เพื่อปรับภาวะความเป็นกรดโดยใช้ปรับค่าความเป็นกรด-ด่าง (pH) ของอาหารให้เป็นอาหารปรับกรด (Acidified food) การประมาณค่าความเป็นกรด-ด่าง (pH) ของกรดซิตริก (Citric acid) ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ดูได้จาก <http://www.sensorex.com/support/educ...calculator.html> ตัวอย่างเช่น สารละลายกรดซิตริก (Citric acid) ความเข้มข้นร้อยละ 5 มีค่าความเป็นกรด-ด่าง (pH) เท่ากับ 1.87

2. ปรุงแต่ง กลิ่นรส (Flavoring agent) ปรุงให้อาหารมีรสเปรี้ยว ใช้ในเครื่องปรุงรส (Seasoning) ลูกอม ลูกกวาด วัตถุที่ใช้เพื่อปรับความเป็นกรด – ค่าง (Acid regulators)
3. เป็นสารกันหืน (Antioxidant)
4. เป็นสารกันเสีย (Preservative)
5. เป็นสารจับโลหะ (Chelating agent)
6. เป็นสารทำความสะอาด (Cleaning agent)

ตารางที่ 2.2 แสดงปริมาณของกรดซिटริกที่ใช้ในอาหาร

อาหาร	ปริมาณสูงสุดที่ให้ใช้ได้ (มิลลิกรัมต่อ 1 กิโลกรัม) เว้นแต่ได้ระบุปริมาณเฉพาะไว้แล้ว
มะกอกดอง	15,000
อาหารเสริมสำหรับเด็กชนิดแข็ง	25,000 จำนวนในสภาพที่ปราศจากน้ำ
โพรเซสชีส (Processed cheese)	40,000 ใช้อย่างเดียวหรือใช้ร่วมกับสารกลุ่มฟอสเฟต และปริมาณฟอสเฟตต้องไม่เกิน 9,000 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม จำนวนเป็นฟอสเฟอรัส
ผลิตภัณฑ์นม ยกเว้น นมจืดชนิดเหลว นมเปรี้ยว ไม่ปรุงแต่ง ครีมพาสเจอร์ไรซ์ ครีมสเตอริไลส์ ครีมยูเอชที วิปป์ครีม ครีมไขมันต่ำ และ โพรเซสชีส	ปริมาณที่เหมาะสม
ผลิตภัณฑ์ประเภทน้ำผสมน้ำมัน (อิมัลชัน) เช่น เนยเทียม มินารีน รวมทั้งขนมหวาน	ปริมาณที่เหมาะสม
ไอศกรีม	ปริมาณที่เหมาะสม
ผลไม้ที่ผ่านกรรมวิธี เช่น ผลไม้แห้ง ผลไม้ผ่าน กรรมวิธีบรรจุกระป๋อง (Canning)	ปริมาณที่เหมาะสม
ผลิตภัณฑ์ประเภทซอส ซุป สลัด และผลิตภัณฑ์ โปรตีนสกัด	ปริมาณที่เหมาะสม
ผลิตภัณฑ์ขนมหวาน เช่น ลูกอม ลูกกวาด ช็อกโกแลต หมากฝรั่ง เป็นต้น	ปริมาณที่เหมาะสม

ตารางที่ 2.2 แสดงปริมาณของกรดซิตริกที่ใช้ในอาหาร (ต่อ)

อาหาร	ปริมาณสูงสุดที่ใช้ได้ (มิลลิกรัมต่อ 1 กิโลกรัม) เว้นแต่ได้ระบุปริมาณเฉพาะไว้แล้ว
ผลิตภัณฑ์จากเมล็ดธัญพืช (Cereal grain) ได้แก่ ผลิตภัณฑ์ธัญพืชอาหารเช้า ขนมหวานจากธัญพืช แป้งสำหรับซูปอาหารทอด และผลิตภัณฑ์จากถั่วเหลือง	ปริมาณที่เหมาะสม
ผลิตภัณฑ์ขนมอบ เช่น ขนมปัง ขนมเค้ก คุกกี้ ขนมพาย เป็นต้น	ปริมาณที่เหมาะสม
ผลิตภัณฑ์เนื้อ ยกเว้นเนื้อสด	ปริมาณที่เหมาะสม
สัตว์น้ำและผลิตภัณฑ์สัตว์น้ำ ยกเว้นสัตว์น้ำสด และสัตว์น้ำเยือกแข็ง	ปริมาณที่เหมาะสม
อาหารสำหรับผู้ที่ต้องการควบคุมน้ำหนักและผลิตภัณฑ์เสริมอาหาร	ปริมาณที่เหมาะสม
กรรมวิธี เช่น พืชผักแห้ง พืชผักที่ผ่านกรรมวิธีบรรจุกระป๋อง พืชผักแช่เยือกแข็ง เป็นต้น ยกเว้นมะกอกดอง	ปริมาณที่เหมาะสม
เครื่องดื่มยกเว้นน้ำแร่ธรรมชาติ ชา กาแฟ เครื่องดื่มสมุนไพรชนิดขงและเครื่องดื่มจากธัญพืช	ปริมาณที่เหมาะสม
พืชผัก สาระ่าย ถั่วเปลือกแข็งและเมล็ดพืชต่าง ๆ ที่ผ่านกรรมวิธี เช่น พืชผักแห้ง พืชผักที่ผ่านกรรมวิธีบรรจุกระป๋อง พืชผักแช่เยือกแข็ง เป็นต้น ยกเว้นมะกอกดอง	ปริมาณที่เหมาะสม

หมายเหตุ: ตารางการใช้วัตถุเจือปนอาหาร แนบท้ายประกาศสำนักงานคณะกรรมการอาหารและยา เรื่อง ข้อกำหนดการใช้วัตถุเจือปนอาหาร ลงวันที่ 3 พฤศจิกายน 2547

การผลิตกรดมะนาว [17]

การผลิตกรดมะนาว (Citric acid) ทำได้โดยใช้วัตถุดิบจำพวกน้ำตาลหรือแป้งและเติมเชื้อราหรือยีสต์ที่สามารถผลิตกรดมะนาว (Citric acid) ได้ทั้งไว้ที่อุณหภูมิและเวลาที่เหมาะสม จะเกิดกรดมะนาวในอาหารที่เติมเชื้อ การผลิตเพื่อให้ได้ปริมาณกรดมะนาว (Citric acid) สูงขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายอย่าง ได้แก่

- ประสิทธิภาพของเชื้อราหรือยีสต์ ที่ใช้ในการผลิตกรดมะนาว
- ความเหมาะสมของวัตถุดิบต่อเชื้อราหรือยีสต์
- ชนิดเกลืออนินทรีย์ที่เติมลงในวัตถุดิบ
- ความเป็นกรด-ด่าง (pH)
- ปริมาณออกซิเจน
- อุณหภูมิ

ซึ่งปัจจัยต่าง ๆ ดังกล่าวข้างต้นจะต้องมีความสัมพันธ์กันจึงจะสามารถผลิตกรดมะนาวได้ ประสิทธิภาพสูง

การผลิตกรดมะนาว (Citric acid) มี 2 วิธี คือ การผลิตกรดมะนาว (Citric acid) โดยการเลี้ยงเชื้อบนถาดหรือพื้น (Solid state) หรือโดยการเลี้ยงเชื้อในอาหารเหลว (Liquid culture หรือ Submerged culture)

เชื้อราที่ใช้ในการผลิตกรดมะนาว (Citric acid) ได้แก่ *Aspergillus niger*, *A. clavatus*, *A. foetidus*, *Penicillium luteum*, *P. citrinum*, *P. janthinellum*, *P. restrictum*, *Paecilomyces divaricatum*, *Mucor piriformis* และ *Mucor sp.*

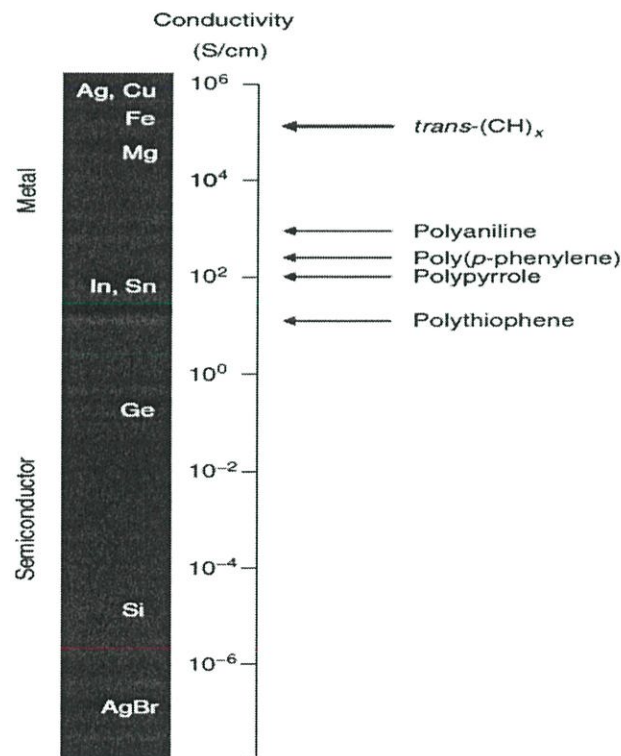
เชื้อยีสต์ที่ใช้ในการผลิตกรดมะนาว (Citric acid) ได้แก่ *Candida albicans*, *C. zeylanoides*, *C. guilliermondii* และ *Dekkera lambicus* เป็นต้น

ประโยชน์ของกรดมะนาวนำไปใช้ในอุตสาหกรรมต่าง ๆ

1. อุตสาหกรรมอาหาร ใช้เป็นส่วนผสมในการทำลูกกวาด น้ำหวาน น้ำผลไม้ น้ำอัดลม แยม
2. อุตสาหกรรมการผลิตยา ใช้เติมลงในยาบางชนิด เพื่อควบคุมความเป็นกรด-ด่าง (pH) และทำให้เกิดกลิ่นรสที่ดี
3. อุตสาหกรรมเครื่องสำอาง ใช้เป็นส่วนผสมของครีมนวดผผ โคลชั่น ซึ่งกรดมะนาว (Citric acid) จะควบคุมระดับความเป็นกรด-ด่าง (pH) ของผลิตภัณฑ์ และยังมีผลทำให้เกิดความแวววาวและความอ่อนนุ่มต่อการใช้
4. อุตสาหกรรมอื่น ๆ ใช้เป็นส่วนผสมในน้ำยาขัดโลหะ น้ำยาล้างสนิม เป็นต้น

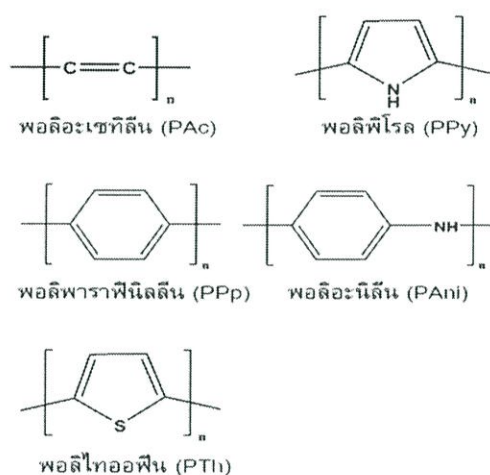
2.2 พอลิเมอร์นำไฟฟ้า (Conducting polymer) [1-6]

ในปัจจุบันพอลิเมอร์สังเคราะห์กลายเป็นที่นิยมและมีการนำไปประยุกต์ใช้งานมากกว่าพอลิเมอร์ที่ได้จากธรรมชาติทั้งในด้านวิทยาศาสตร์เทคโนโลยีและอุตสาหกรรมเป็นที่รู้จักกันมากกว่าร้อยปีพอลิเมอร์สังเคราะห์ส่วนใหญ่มีสมบัติเป็นฉนวนไฟฟ้าแต่มีพอลิเมอร์บางกลุ่มที่แสดงสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำหรือนำไฟฟ้าได้พอลิเมอร์นำไฟฟ้า (Conducting polymer) ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ชนิดใหม่นี้ถูกค้นพบเมื่อปี ค.ศ.1976 โดยอแลนเจฮีเกอร์ (Alan J. Heeger) อแลนจีแมกไดอาร์มิด (Alan G. MacDiarmid) และฮิเดคิชิรากาวา (Hideki Shirakawa) และต่อมาทั้งสามท่านได้รับรางวัลโนเบลสาขาเคมีร่วมกันในปี ค.ศ.2000 ที่ร่วมกันค้นพบและศึกษาการสังเคราะห์พอลิอะเซทิลีนผลึก (Crystalline polyacetylene) ที่มีค่าการนำไฟฟ้าเทียบเท่าโลหะ การค้นพบของทั้งสามท่านทำให้เกิดการตื่นตัวในบรรดานักวิทยาศาสตร์เป็นอย่างมากในการพัฒนาพอลิเมอร์นำไฟฟ้า (Conducting polymer) ชนิดใหม่ให้มีคุณสมบัติตามความต้องการที่จะนำไปใช้งานซึ่งอาจกล่าวได้ว่าในศตวรรษที่ 21 โลกกำลังจะเปลี่ยนโฉมครั้งใหญ่จากศาสตร์ของแบบแข็ง ๆ ไปเป็นศาสตร์ของแบบอ่อน ๆ หรือกล่าวอีกนัยหนึ่งว่าโลกกำลังเปลี่ยนจากศตวรรษของฟิสิกส์ไปสู่ศตวรรษของเคมีและนำอุตสาหกรรมสารกึ่งตัวนำที่มีอยู่ในโลกไปสู่ยุคอุตสาหกรรมใหม่ซึ่งไม่มีใครเคยคิดมาก่อนเลยว่าอุตสาหกรรมสารกึ่งตัวนำไฟฟ้าจะมาจากสารอินทรีย์



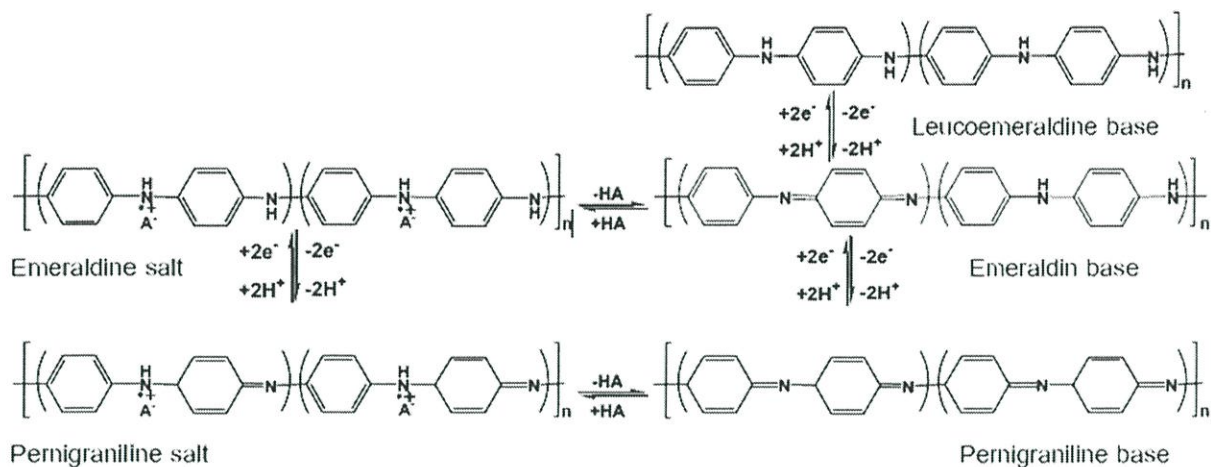
รูปที่ 2.2 ค่าการนำไฟฟ้าของโลหะบางตัวและพอลิเมอร์นำไฟฟ้าที่ผ่านกระบวนการโด๊ป [5-6]

โครงสร้างทางเคมีที่สำคัญของพอลิเมอร์กลุ่มนี้คือมีระบบแบบไพคอนจูเกต (π -conjugated system) ซึ่งเป็นอะตอมของคาร์บอนต่อกันอยู่ด้วยพันธะคู่สลับกับพันธะเดี่ยวหรือมีวงแหวนอะโรมาติก (Aromatic ring) หรือมีอะตอมของธาตุไนโตรเจน (N) และกำมะถัน (S) อยู่ในวงแหวนทำให้พอลิเมอร์กลุ่มนี้มีคุณสมบัติในการกระจายอิเล็กตรอนได้ดีนอกจากนั้นแล้วความสามารถในการนำไฟฟ้าขึ้นอยู่กับชนิดของพอลิเมอร์วิธีการสังเคราะห์และการโด๊ป (Doping process) กระบวนการโด๊ป (Doping process) ทำให้พอลิเมอร์นำไฟฟ้า (Conducting polymer) ซึ่งอาศัยปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชัน หรือรีดอกซ์ (Oxidation-reduction or Redox reaction) การโด๊ป (Doping process) ทำให้พอลิเมอร์เหล่านี้ซึ่งจากเดิมเป็นฉนวนเปลี่ยนเป็นวัสดุที่สามารถนำไฟฟ้าได้ดีเสมือนเป็นโลหะ ดังแสดงในรูปที่ 2.2 แต่อย่างไรก็ตามสภาพตัวนำและฉนวนไฟฟ้าของพอลิเมอร์กลุ่มนี้สามารถผันกลับได้



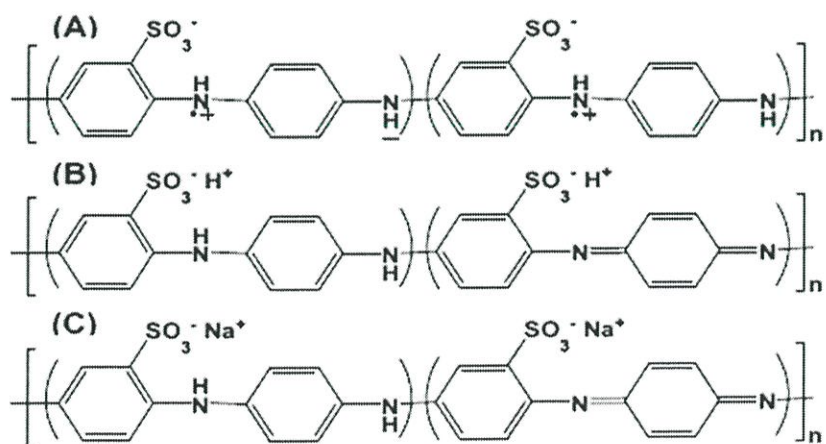
รูปที่ 2.3 สูตรโครงสร้างทั่วไปของพอลิอะเซทิลีน (PAC) พอลิไพโรล (PPy) พอลิอะนิลีน (PAni) พอลิพาราฟีนิลีน (PPp) และพอลิไทออฟีน (PTh) [6]

พอลิเมอร์นำไฟฟ้าที่รู้จักกันดีได้แก่พอลิอะเซทิลีน (Polyacetylene, PAC) พอลิไพโรล (Polypyrrole, PPy) พอลิอะนิลีน (Polyaniline, PAni) พอลิพาราฟีนิลีน (Poly(*p*-phenylene), PPp) และพอลิไทออฟีน (Polythiophene, PTh) เป็นต้นสูตรโครงสร้างทั่วไปของพอลิเมอร์ดังกล่าวแสดงในรูปที่ 2.3 ในบรรดาพอลิเมอร์ที่นำไฟฟ้านี้พอลิอะนิลีน (Polyaniline, PANI) มีคุณสมบัติเฉพาะที่พิเศษกว่าตัวอื่น ๆ กล่าวคือ มีความหลากหลายของโครงสร้างทางเคมีที่เปลี่ยนไปตามค่าความเป็นกรด-ด่าง (pH) ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยารีดอกซ์ (Redox reaction) ดังแสดงในรูปที่ 2.4 แต่อย่างไรก็ตามเกลือเอมเมอร์ลิติน (Emeraldine salt, ES) เป็นโครงสร้างทางเคมีของพอลิอะนิลีน (Polyaniline, PANI) เพียงแบบเดียวเท่านั้นที่นำไฟฟ้าได้ดีนอกจากนั้นแล้วพอลิอะนิลีน (Polyaniline, PANI) ยังมีความหลากหลายของสี (เหลือง-เขียว-น้ำเงิน-ม่วง) ซึ่งเกิดจากกระบวนการการเปลี่ยนกลับไปมาของสีภายใต้อิทธิพลของศักย์ไฟฟ้าที่เปลี่ยนไปซึ่งเรียกว่าสมบัติอิเล็กโตรโครมิก (Electrochromic properties)



รูปที่ 2.4 โครงสร้างทางเคมีของพอลิอะนิลีนแบบต่าง ๆ ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยารีดอกซ์ [6]

เนื่องจากมีวิธีการสังเคราะห์ที่ง่ายมีความเสถียรต่อสภาพบรรยากาศและความชื้นสูงและราคาถูกทำให้พอลิอะนิลีน (Polyaniline, PANI) เป็นพอลิเมอร์ที่ได้รับความสนใจและมีการนำมาใช้ประโยชน์อย่างมากแต่ข้อจำกัดของการนำพอลิอะนิลีน (Polyaniline, PANI) ไปใช้งานซึ่งเหมือนกับพอลิเมอร์นำไฟฟ้า (Conducting polymer) ส่วนใหญ่คือความสามารถในการละลายที่ต่ำในตัวทำละลายอินทรีย์ทั่วไปและการหลอมเหลวที่ทำได้ยากเนื่องมาจากระบบแบบไพคอนจูเกตที่มีแรงยึดเหนี่ยวไพ-ไพ (π - π interactions) ระหว่างโครงสร้างหลักของสายโซ่พอลิอะนิลีน (Polyaniline, PANI) ที่แข็งแรงมากทำให้การนำไปขึ้นรูปยากซึ่งเป็นอุปสรรคสำคัญในการนำไปใช้ประโยชน์

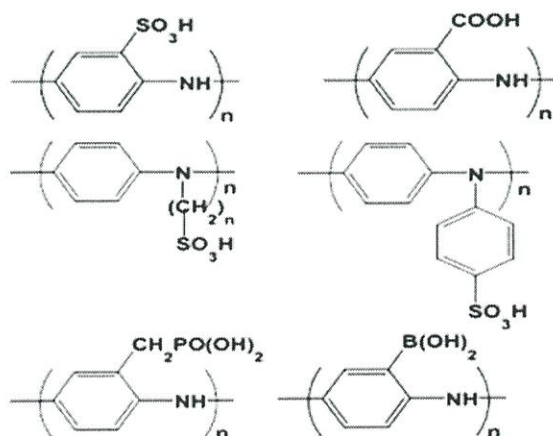


รูปที่ 2.5 โครงสร้างทั่วไปของอนุพันธ์พอลิอะนิลีนที่มีหมู่ซัลโฟเนตเป็นหมู่แทนที่บนวงเบนซีนในสถานะที่เป็น (A) กลาง (B) กรดและ (C) ด่าง [5]

เพื่อปรับปรุงคุณสมบัติให้เหมาะสมต่อการนำไปใช้งานนักวิทยาศาสตร์ได้พยายามพัฒนาวิธีการสังเคราะห์พอลิอะนิลีนและอนุพันธ์ (Synthesis of polyaniline and derivatives) โดยการเติมหมู่แทนที่ (Substituents) ต่างๆ บนสายโซ่หลักของพอลิอะนิลีน (Polyaniline, PANI) ตัวอย่างของหมู่แทนที่ที่นิยมได้แก่ อัลคิล (Alkyl, -R) เอริล (Aryl, -Ar) อัลคอกซี (Alkoxy, -OR) ไฮดรอกซิล (Hydroxyl, -OH) อะมิโน (Amino, -NH₂) หรือเฮโลเจน (Halogens, -X) เป็นต้น กระบวนการนี้สามารถช่วยให้พอลิอะนิลีน (Polyaniline, PANI) ละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ทั่วไปได้ดียิ่งขึ้นแต่อย่างไรก็ตามเนื่องจากผลของสเตอริก (Steric effect) การเปลี่ยนแปลงดังกล่าวเป็นผลให้พอลิอะนิลีน (Polyaniline, PANI) มีค่าการนำไฟฟ้าและมวลโมเลกุลที่ต่ำ

ถึงแม้ว่าการเติมหมู่แทนที่ต่าง ๆ จะทำให้พอลิอะนิลีน (Polyaniline, PANI) ละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ทั่วไปได้ดียิ่งขึ้นแต่ยังมีปัจจัยอื่นๆ เช่น การไม่ละลายในน้ำ การนำไฟฟ้าที่ขึ้นอยู่กับความเป็นกรด-ด่าง (pH) ความสามารถเชิงไฟฟ้าเคมีที่เป็นข้อจำกัดในการนำอนุพันธ์พอลิอะนิลีนไปใช้งานด้วยเช่นกัน เพื่อที่จะเอาชนะข้อจำกัดต่าง ๆ เหล่านี้ นักวิทยาศาสตร์จึงได้พยายามคิดหาวิธีการที่จะช่วยให้พอลิอะนิลีน (Polyaniline, PANI) ละลายในน้ำแต่ยังคงคุณสมบัติในการนำไฟฟ้าและความสามารถเชิงไฟฟ้าเคมีในปี ค.ศ. 1990 Jaing และ Epstein เป็นคณะวิจัยแรกที่ได้รายงานอนุพันธ์พอลิอะนิลีนที่ละลายในน้ำโดยมีหมู่ซัลโฟเนต (Sulfonate groups, -SO₃⁻) ทำหน้าที่เป็นตัวโด๊ป

ไอออนลบภายในโมเลกุลให้กับไอออนบวกไนโตรเจนอะตอมที่ถูกโปรโตเนตบนสายโซ่ของพอลิเมอร์กระบวนการนี้เรียกว่าการโด๊ปตัวเองของพอลิเมอร์ (Self-doped polymer) ในสถานะที่เป็นกลางอนุพันธ์พอลิอะนิลีนที่มีหมู่ซัลโฟเนต (Sulfonate groups, -SO₃⁻) เป็นหมู่แทนที่บนวงเบนซีน (Benzene ring) จะมีโครงสร้างดังแสดงในรูปที่ 2.5A สิ่งที่แตกต่างกันไปจากพอลิอะนิลีน (Polyaniline, PANI) คืออนุพันธ์ตัวนี้สามารถละลายได้ทั้งในสถานะที่เป็นกรดและด่างเมื่ออยู่ในสถานะที่เป็นกรดจะมีโครงสร้างดังแสดงในรูปที่ 2.5B และเมื่ออยู่ในสถานะที่เป็นด่างจะมีโครงสร้างดังแสดงในรูปที่ 2.5C ตามลำดับ



รูปที่ 2.6 โครงสร้างทั่วไปของอนุพันธ์พอลิอะนิลีนนำไฟฟ้าที่มีการโด๊ปตัวเองแต่ละชนิด [5]

การโด๊ปตัวเองของพอลิเมอร์นำไฟฟ้า (Self-doped conducting polymer) สามารถทำได้ทั้งการเติมหมู่แทนที่ลงบนมอนอเมอร์ก่อนกระบวนการพอลิเมอไรเซชัน (Polymerization) และพอลิเมอร์หลังกระบวนการพอลิเมอไรเซชัน หมู่แทนที่ต่างๆ ที่มีการนำมาใช้ในการสังเคราะห์อนุพันธ์ของพอลิอะนิลีนที่มีการโด๊ปตัวเองได้แก่ซัลโฟนิกแอซิด (Sulfonic acid) คาร์บอกซิลิกแอซิด (Carboxylic acid) อัลคิลและอัลคอกซีซัลโฟนิกแอซิด (Alkyl and alkoxy sulfonic acid) ฟอสโฟนิกแอซิด (Phosphonic acid) และโบโรนิกแอซิด (Boronic acid) ข้อดีของการโด๊ปด้วยหมู่แทนที่ต่างๆ เหล่านี้คือทำให้อนุพันธ์ของพอลิอะนิลีนที่มีการโด๊ปตัวเองละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ทั่วไป เช่น ไชลีน (Xylene) คลอโรฟอร์ม (Chloroform) หรือเมตา-ครีซอล (*m*-Cresol) ได้ดีขึ้น

2.3 การสังเคราะห์พอลิอะนิลีนและอนุพันธ์ (Synthesis of polyaniline and derivatives)

การสังเคราะห์พอลิเมอร์เป็นการรวมมอนอเมอร์ซึ่งเป็นโมเลกุลที่เป็นหน่วยย่อยเชื่อมเข้ากันด้วยพันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond) ในระหว่างกระบวนการเกิดพอลิเมอร์หมู่ทางเคมีบางตัวจะหลุดออกจากหน่วยย่อยและได้พอลิเมอร์ที่เกิดจากหน่วยย่อยซ้ำ ๆ กัน โดยทั่วไปการสังเคราะห์พอลิเมอร์นำไฟฟ้า (Conducting polymer) ซึ่งรวมพอลิอะนิลีนและอนุพันธ์ (Polyaniline and derivatives) มีวิธีการสังเคราะห์ที่สำคัญ ๆ ได้แก่ การสังเคราะห์ทางเคมี (Chemical polymerization) การสังเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemical polymerization) การสังเคราะห์โดยใช้แสง (Photochemical-initiated polymerization) และการสังเคราะห์โดยใช้เอนไซม์เป็นตัวเร่ง (Enzyme-catalyzed polymerization) ดังรายละเอียดต่อไปนี้

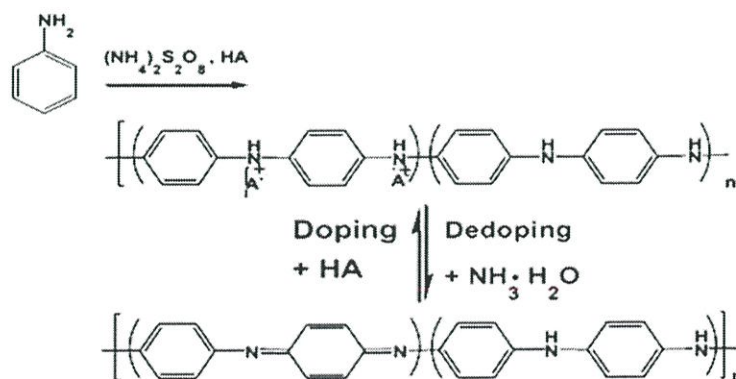
2.3.1 การสังเคราะห์ทางเคมี (Chemical polymerization) [18]

การสังเคราะห์ทางเคมีเป็นวิธีการที่ง่ายและสะดวกในการสังเคราะห์พอลิอะนิลีนและอนุพันธ์ (Synthesis of polyaniline and derivatives) และได้รับความนิยมอย่างมากในการสังเคราะห์พอลิเมอร์เชิงการค้าโดยทั่วไปการสังเคราะห์ทางเคมี (Chemical polymerization) สามารถทำได้โดยใช้สารเคมีที่มีคุณสมบัติเป็นตัวออกซิเดนต์ (Oxidants) ที่แรง เช่น แอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต (Ammonium persulfate, APS) เฟอร์ริกไอออน (Ferric ions, Fe^{3+}) เปอร์แมงกานेटไอออน (Permanganate ions, MnO_4^-) หรือไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Hydrogen peroxide, H_2O_2) เป็นต้นแอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต (Ammonium persulfate, APS) เป็นตัวออกซิเดนต์ (Oxidants) ที่ได้รับความนิยมและถูกนำมาใช้ในการสังเคราะห์พอลิอะนิลีนและอนุพันธ์ (Synthesis of polyaniline and derivatives) มากที่สุดโดยทั่วไปพอลิอะนิลีนและอนุพันธ์ (Polyaniline and derivatives) ไม่ละลายในน้ำแต่ละลายในกรด (HA) เช่น กรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid, HCl) หรือกรดซัลฟิวริก (Sulfuric acid, H_2SO_4) ดังแสดงในรูปที่ 2.5 เพราะฉะนั้นในกระบวนการสังเคราะห์ไอออนลบ HSO_4^- หรือ SO_4^{2-} จะทำหน้าที่เป็นตัวโด๊ปให้กับสายโซ่หลักของพอลิเมอร์อุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับกระบวนการสังเคราะห์ทางเคมี (Chemical polymerization) อยู่

ในช่วง 1-5 องศาเซลเซียส (degree Celsius, °C) ซึ่งจะทำให้ได้พอลิอะนิลีนและอนุพันธ์ (Polyaniline and derivatives) ที่มีมวลโมเลกุลอยู่ในช่วง 30,000 – 60,000 กรัม/โมล

2.3.2 การสังเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemical polymerization)

การสังเคราะห์พอลิอะนิลีนและอนุพันธ์ (Synthesis of polyaniline and derivatives) ด้วยวิธีการทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemical methods) เป็นวิธีการที่มีประโยชน์อย่างมากในการเตรียมแผ่นฟิล์มที่ติดอยู่บนผิวของขั้วไฟฟ้า (Electrode) ข้อดีของวิธีการทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemical methods) คือกระบวนการสังเคราะห์ทำได้ง่าย รวดเร็ว สามารถสังเคราะห์ทั้งสถานะที่มีน้ำและไม่ใช่น้ำเป็นตัวทำละลาย จึงได้รับความนิยมอย่างมากในงานด้านเคมีวิเคราะห์ แต่ข้อเสียของวิธีการทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemical methods) คือต้องการเครื่องมือทางเคมีไฟฟ้าต้องการขั้วไฟฟ้าใช้งาน (Working electrode, WE) ขั้วไฟฟ้าตรงข้าม (Counter electrode, CE) และขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode, RE) ขั้วไฟฟ้าใช้งาน (Working electrode, WE) ที่ใช้ต้องเป็นวัสดุที่นำไฟฟ้าได้ เช่น ขั้วกลาสซีคาร์บอน (Glassy carbon, GC) ขั้วโลหะทอง (Gold, Au) ขั้วแพลทินัม (Platinum, Pt) หรือขั้วอินเดียมดีบุกออกไซด์ (Indium Tin Oxide, ITO) ที่เคลือบบนกระจก รวมทั้งขนาดและรูปร่างของขั้วไฟฟ้า (Electrode) ต้องเหมาะสมกับเครื่องมือด้วยโดยทั่วไปมอนอเมอร์อะนิลีนและอนุพันธ์ (Aniline and derivatives) ไม่ละลายในน้ำแต่ละลายในสารละลายกรด (HA) ซึ่งเกิดจากหมู่อะมิโน (-NH₂) ของพอลิอะนิลีนและอนุพันธ์ (Aniline and derivatives) ทำปฏิกิริยากับกรด (HA) เกิดเป็นเกลือแอมโมเนียม (-NH₃⁺A⁻) เมื่อมีการให้ศักย์ไฟฟ้าที่ประมาณ 0.9 – 1.1 โวลต์ (vs. Ag/AgCl) มอนอเมอร์อะนิลีนและอนุพันธ์ (Aniline and derivatives) จะถูกออกซิไดซ์ (Oxidized) และเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน (Polymerization) ในที่สุดเนื่องจากสังเคราะห์ในสารละลายกรด (HA) พอลิเมอร์ที่ได้จะอยู่ในสภาพที่ถูกโด๊ป และอยู่ในรูปเกลือแอมเมอร์ลิติน (Emeraldine salt, ES) ซึ่งนำไฟฟ้าได้พร้อมที่จะนำไปประยุกต์ใช้งานด้านอื่น ๆ เช่น ใช้เป็นขั้วไฟฟ้า (Electrode) ใช้งานในงานด้านเซนเซอร์ (Sensors) เป็นต้น



รูปที่ 2.7 การสังเคราะห์พอลิอะนิลีนและอนุพันธ์ด้วยวิธีการทางเคมี [18]

2.3.3 การสังเคราะห์โดยใช้แสง (Photochemical-initiated polymerization) [19,20]

นอกจากวิธีการสังเคราะห์ทางเคมีและเคมีไฟฟ้าแล้วการสังเคราะห์พอลิอะนิลีนและอนุพันธ์โดยใช้แสง (Photochemical-initiated polymerization) เป็นอีกหนึ่งวิธีการที่กำลังได้รับความสนใจจากนักวิทยาศาสตร์เมื่อเปรียบเทียบกับวิธีการสังเคราะห์ทางเคมีและเคมีไฟฟ้าการสังเคราะห์โดยใช้แสงมีข้อดีคือเป็นกระบวนการที่ไม่เป็นภัยต่อสุขภาพของผู้ทดลองสถานะการทดลองเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อมน้อยกว่าอีกทั้งยังมีต้นทุนในกระบวนการสังเคราะห์ต่ำกว่าการสังเคราะห์โดยใช้แสง (Photochemical-initiated polymerization) เป็นอีกหนึ่งวิธีการที่มีประโยชน์อย่างมากในการเตรียมแผ่นฟิล์มที่ติดอยู่บนผิวของขั้วไฟฟ้า (Electrode) ซึ่งทำได้โดยการฉายแสงลงบนแผ่นฟิล์มที่มี $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ และเมทิลไวโอโลเจน (methylviologen, MV^{2+}) เมื่อ $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ ดูดกลืนแสงที่ 452 nm จะทำให้เกิด $^*[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ หลังจากนั้นการถ่ายโอนอิเล็กตรอนจาก $^*[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ ไปยัง MV^{2+} จะได้ $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{3+}$ ซึ่งเป็นตัวออกซิไดซ์ (Oxidize) ที่แรงพอจะทำให้เกิดกระบวนการพอลิเมอไรเซชัน (Polymerization) ของพอลิอะนิลีนและอนุพันธ์ (Synthesis of polyaniline and derivatives) ได้นอกจากการใช้ $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ แล้วยังมีการนำสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะรูทีเนียมตัวอื่นๆเช่น $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$ มาใช้ในกระบวนการสังเคราะห์

2.3.4 การสังเคราะห์โดยใช้เอนไซม์เป็นตัวเร่ง (Enzyme-catalyzed polymerization) [21,22]

เมื่อไม่นานมานี้การสังเคราะห์พอลิอะนิลีนและอนุพันธ์โดยใช้เอนไซม์ (Enzyme-catalyzed polymerization) เช่น ฮอรัสเรดิคเพอร์ออกซิเดส (Horseradish peroxidase, HRP) สามารถนำมาใช้เป็นตัวเร่งในกระบวนการพอลิเมอไรเซชัน (Polymerization) แทนการใช้ตัวออกซิเดนต์ (Oxidants) ต่างๆ ถึงแม้วิธีการนี้จะมีประโยชน์คือเป็นกระบวนการที่ไม่เป็นภัยต่อสุขภาพของผู้ทดลองสถานะการทดลองไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อมเช่นเดียวกันกับการสังเคราะห์โดยใช้แสง (Photochemical-initiated polymerization) แต่พอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้มักจะมีมวลโมเลกุลต่ำและยังมีกิ่งก้านสาขาเป็นจำนวนมากดังนั้นการสังเคราะห์โดยใช้เอนไซม์เป็นตัวเร่ง (Enzyme-catalyzed polymerization) จึงไม่เป็นที่นิยมในกลุ่มนักวิทยาศาสตร์

การประยุกต์ใช้งานพอลิอะนิลีนและอนุพันธ์

ด้วยข้อดีหลายประการอาทิ เช่น มีวิธีการสังเคราะห์ที่หลากหลายมีกระบวนการสังเคราะห์ที่ง่ายมีความเสถียรต่อสภาพบรรยากาศและความชื้นสูงและราคาถูกทำให้พอลิอะนิลีนและอนุพันธ์ (Polyaniline and derivatives) กลายเป็นพอลิเมอร์ที่ได้รับความสนใจและมีการนำมาใช้ประโยชน์ทั้งในด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีเป็นอย่างมากโดยเฉพาะอย่างยิ่งการนำไปทำเซนเซอร์ (Sensors) และการผลิตถ่านชาร์จลิเทียม (Lithium-ion rechargeable batteries) ดังต่อไปนี้

1. เซนเซอร์(Sensors) [6-8]

การวิเคราะห์เพื่อตรวจวัดปริมาณสารต่างๆมีความสำคัญมากในงานทางเคมีวิเคราะห์ ดังนั้น เซนเซอร์ (Sensors) จึงเป็นอุปกรณ์ที่จำเป็นในห้องปฏิบัติการที่ทำหน้าที่แปลงสัญญาณจากปฏิกิริยาเคมี เป็นสัญญาณไฟฟ้าที่สามารถตรวจวัดและบันทึกได้ เซนเซอร์ (Sensors) ที่ใช้ฟิล์มของพอลิเมอร์นำไฟฟ้า (Conducting polymer) โดยเฉพาะพอลิอะนิลีนและอนุพันธ์ (Polyaniline and derivatives) มีการนำมาประยุกต์ใช้ในกระบวนการที่หลากหลายตั้งแต่การควบคุมคุณภาพทางสิ่งแวดล้อมไปจนถึงการวินิจฉัยโรคทางการแพทย์ในช่วงหลายปีที่ผ่านมา เซนเซอร์ (Sensors) ที่ใช้ฟิล์มของพอลิอะนิลีนและอนุพันธ์ (Polyaniline and derivatives) ได้ถูกนำมาใช้เป็นทั้งตัวตรวจวัดโมเลกุลสารทางเคมี (Chemical sensors) เช่น ตรวจวัดแก๊สแอมโมเนีย (Ammonia, NH_3) ตรวจวัดปริมาณวิตามินซีหรือกรดแอสคอร์บิก (Ascorbic acid) และตัวตรวจวัดโมเลกุลสารทางชีวภาพ (Biosensors) เช่น กลูโคส (Glucose) เป็นต้น จุดเด่นของเซนเซอร์ (Sensors) ชนิดนี้คือสามารถใช้งานได้หลากหลายที่อุณหภูมิต่าง ๆ ตัวเซนเซอร์ (Sensors) มีความไวสูงในการตอบสนองสามารถตรวจวัดโมเลกุลที่มีความเข้มข้นระดับต่ำ ๆ และมีความเสถียรในระหว่างที่ใช้งาน

2. ถ่านชาร์จิลิเทียม (Lithium-ion rechargeable batteries) [10-12]

เนื่องจากลิเทียมเป็นโลหะที่บางเบาที่สุดและให้ศักย์ไฟฟ้าที่สูงทำให้ถ่านลิเทียมถูกนำมาใช้อย่างแพร่หลายในโทรศัพท์มือถือหรือเครื่องบินเล็กบังคับวิทยุ เป็นต้น แต่อย่างไรก็ตามถ่านลิเทียมแบบธรรมดา มีข้อจำกัด คือ เสื่อมง่ายและไม่สามารถชาร์จซ้ำได้อีก เพื่อให้ถ่านทำงานได้อย่างปลอดภัยมีอายุการใช้งานที่ยาวนานและนำมาชาร์จซ้ำได้หลาย ๆ ครั้ง จึงจำเป็นต้องมีการพัฒนาถ่านลิเทียมให้มีคุณภาพดีขึ้นจากงานวิจัยหลาย ๆ ชิ้นพบว่าถ่านชาร์จิลิเทียมพอลิอะนิลีน (Polyaniline/Lithium-ion rechargeable batteries) มีประสิทธิภาพสูงกว่าถ่านลิเทียมแบบธรรมดา นอกจากนั้นแล้วถ่านชาร์จิลิเทียมพอลิเมอร์ (Polymer/Lithium-ion rechargeable batteries) นี้ยังง่ายต่อการผลิตมีความแข็งแรงปลอดภัยและบาง ทำให้สามารถผลิตถ่านชาร์จิลิเทียมพอลิเมอร์ (Polymer/Lithium-ion rechargeable batteries) ให้มีรูปทรงต่าง ๆ ตามความต้องการใช้งาน

2.4 อนุภาคนาโน (Nanoparticles)

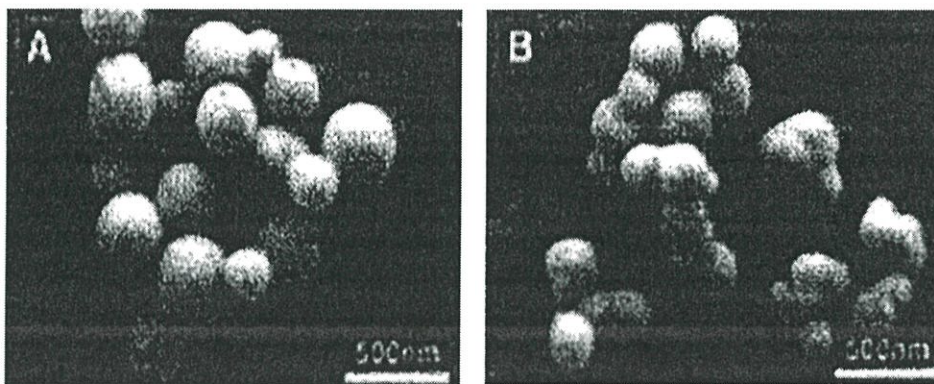
คำว่า นาโน (Nano) [23] รากศัพท์มาจากภาษากรีก หมายถึง 1 ส่วนใน 1,000 ล้านส่วน นาโนเมตร หมายถึง 1 เมตรใน 1,000 ล้านเมตร หรือเล็กประมาณ 50,000 เท่าของขนาดเส้นผมมนุษย์ 1 เส้น นาโนเทคโนโลยี (Nanotechnology) คือ เทคโนโลยีที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการจัดการ การสร้าง การวิเคราะห์วัสดุ อุปกรณ์ เครื่องจักร ผลิตภัณฑ์ การออกแบบเครื่องมือเพื่อใช้สร้างหรือวิเคราะห์วัสดุในระดับที่เล็กมาก ๆ ส่งผลให้โครงสร้างของวัสดุหรืออุปกรณ์มีสมบัติพิเศษขึ้น และสามารถนำไปใช้ให้เกิดประโยชน์

อนุภาคนาโน (Nanoparticles) จัดเป็นอนุภาคระดับจุลทรรศน์ซึ่งเราไม่สามารถมองเห็นได้โดยตรงด้วยตาเปล่า มีหลายสิ่งหลายอย่างที่เรามองไม่เห็นได้ด้วยตาเปล่า แต่สิ่งเหล่านั้นก็ไม่ได้ถูกนำมารวมเป็นอนุภาคนาโนทั้งหมด เพราะอนุภาคนาโน (Nanoparticles) นั้นต้องมีขนาดในระดับนาโนเมตรเท่านั้น (nm = Nanometres) โดยทั่วไปอนุภาคนาโน (Nanoparticles) ถูกสร้างมาจากสารกึ่งตัวนำ (Semiconductor nanocrystal) ซึ่งหมายถึงผลึกของแข็งของสารกึ่งตัวนำที่ประกอบไปด้วยขนาดของอะตอมที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางราว 10-20 nm หรือ ประมาณ 10-50 Å รวมทั้งมีอิเล็กตรอนเป็นองค์ประกอบตั้งแต่ 100-1,000 อิเล็กตรอน

อนุภาคนาโน (Nanoparticles) คือความสัมพันธ์ระหว่างอะตอมกับพื้นที่ผิวของอนุภาคขนาดเล็ก โดยปริมาณของอะตอมที่พื้นที่ผิวมีนัยสำคัญกับขนาดของอนุภาคในระดับนาโน นอกจากนี้แล้วอนุภาคนาโน (Nanoparticles) สามารถอยู่ในรูปของสารแขวนลอยได้เช่นกัน เนื่องจากแรงระหว่างพื้นที่ผิวของอนุภาคนาโนในตัวทำละลายมีมากเพียงพอที่จะทำให้อนุภาคนาโน (Nanoparticles) นี้ลอยตัวอยู่ได้

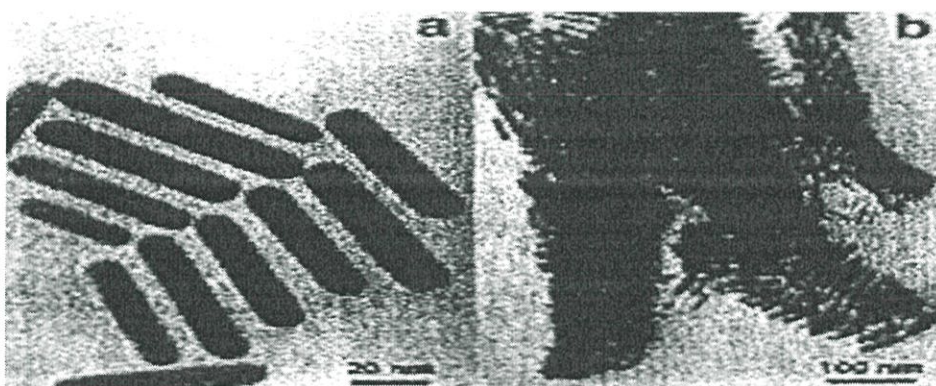
อนุภาคนาโน (Nanoparticles) เป็นอนุภาคที่สำคัญอย่างยิ่งในวงการวิทยาศาสตร์เนื่องจากเป็นสะพานเชื่อมของอะตอม โครงสร้างระดับโมเลกุล และวัสดุได้เป็นอย่างดี วัสดุที่มีขนาดใหญ่จะมีสมบัติทางฟิสิกส์คงตัวตามขนาดของวัตถุนั้น แต่ในวัสดุระดับนาโนไม่เป็นเช่นนั้นเนื่องจากมีสมบัติอื่น ๆ ด้วยได้แก่ การกักกันควอนตัม (Quantum confinement) การสั่นพ้องผิวพลาสมอน (Surface Plasmon resonance) และแม่เหล็กพาราพิเศษ (Superparamagnetism)

สมบัติของวัสดุมีการเปลี่ยนแปลงเมื่อมีขนาดเล็กลงในระดับนาโน เช่น การโค้งงอของขดลวดทองแดงยังคงเกิดขึ้นได้เมื่ออะตอมของทองแดงอยู่ในระดับ 50 nm แต่เมื่อใดก็ตามที่อนุภาคทองแดงมีขนาดเล็กกว่า 50 nm ทองแดงอันนี้จะกลายเป็นทองแดงที่แข็งมากจนไม่สามารถจะโค้งงอได้ อนุภาคนาโนบางชนิดมีขนาดเล็กมากทำให้เกิดการสะท้อนของแสงที่เราสามารถมองเห็นได้ด้วยตาเปล่า เช่น อนุภาคนาโนของทอง (Gold nanoparticles, Au-NPs) ซึ่งปรากฏให้เห็นเป็นสีแดงที่เรียกกันว่าทับทิม (Ruby) หรือ ม่วงแดง (Burgundy) อนุภาคนาโน (Nanoparticles) ยังคงเกี่ยวโยงไปถึงกลุ่ม (Clusters) เล็ก ๆ ของอะตอมหรือ โมเลกุลนั่นเอง สมบัติเกี่ยวกับ วัสดุไดอิเล็กทริก (Dielectric material) (สารที่มีแรงต้านอย่างสูงต่อการไหลของกระแสไฟฟ้า เช่น ฉนวนไฟฟ้า) และความสามารถของการเป็นสารกึ่งตัวนำของอนุภาคนาโน (Nanoparticles) นั้น เป็นโครงสร้างผสมที่สร้างขึ้นมาเพื่อนำไปประยุกต์ใช้งานในการเพิ่มประสิทธิภาพให้สูงขึ้นในหลายด้าน เช่น นำไฟสร้างเป็นแกนหรือแกนของอนุภาคนาโน (Core-shell nanoparticles) ยิ่งไปกว่านั้นเราสามารถออกแบบให้อนุภาคนาโน (Nanoparticles) ให้มีรูปร่างแตกต่างกันไป เช่น อนุภาคนาโนรูปทรงกลม (Nanospheres) ที่มีขนาด 500 nm ดังแสดงในรูปที่ 2.8



รูปที่ 2.8 แสดงอนุภาคนาโนทรงกลม

ที่มา : <http://www.sciencedialy.com.encyclopedia/Nanoparticle> (30/12/2010)



รูปที่ 2.9 แสดงอนุภาคนาโนแบบท่อน

ที่มา : <http://www.sciencedialy.com.encyclopedia/Nanoparticle> (30/12/2010)



รูปที่ 2.10 แสดงอนุภาคนาโนแบบถ้วย

ที่มา : <http://www.sciencedialy.com.encyclopedia/Nanoparticle> (30/12/2010)

ควอนตัมดอท และผลึกนาโน (Nanocrystal) ถูกจัดเป็นอนุภาคนาโน (Nanoparticles) เช่นกัน การนำอนุภาคนาโน (Nanoparticles) มาประยุกต์งานนั้นสามารถนำมาใช้ได้หลาย ๆ ด้าน เช่น หุ่นยนต์ วงจรไฟฟ้า เครื่องกล รวมไปถึงทางด้านชีววิทยา และวงการแพทย์ ต่างก็สนใจที่จะนำเอาอนุภาคนาโน (Nanoparticles) นี้มาประยุกต์ใช้เพื่อผลิตงานที่มีคุณค่านำไปใช้ประโยชน์ได้มากขึ้น การศึกษาสมบัติ ลักษณะรูปร่างของอนุภาคนาโนเป็นปัจจัยสำคัญที่จะต้องเรียนรู้ก่อนที่จะนำไปใช้งาน ซึ่งเทคนิค อุปกรณ์ต่าง ๆ ที่ใช้ในการศึกษา ได้แก่ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM) กล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม (Atomic force microscope, AFM) เครื่องวิเคราะห์วัสดุ (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโทมิเตอร์ (X-ray Diffractometer, XRD) และเครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (Fourier Transform Infrared Spectrometer, FT-IR) ต้องคู่ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่มีกำลังขยายสูงมาก

ปัจจุบันมีโรงงานอุตสาหกรรมต่าง ๆ นำอนุภาคนาโน (Nanoparticles) ไปเป็นส่วนประกอบสำคัญของผลิตภัณฑ์ทางการค้า เช่น ตู้เย็น เครื่องซักผ้า ที่นำอนุภาคนาโนของเงิน (Silver Nanoparticles, Ag-NPs) มาเป็นตัวช่วยในการทำลายเชื้อจุลินทรีย์ที่ติดมากับเสื้อผ้าและอาหาร โดยที่เราไม่สามารถมองเห็นได้ ช่วยยืดอายุอาหารที่เราแช่ตู้เย็นที่มีองค์ประกอบของอนุภาคนาโน (Nanoparticles) นี้ได้นานขึ้นกว่าตู้เย็นปกติ ส่วนในเครื่องซักผ้าชิ้นเสื้อผ้าก็ถูกทำความสะอาดจนจรดปลอดภัยโรคตกค้าง

2.5 อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ (ZnO nanoparticles, ZnO-NPs)

ซิงค์ (Zinc) หรือสังกะสี [14] นอกจากจะเป็นโลหะชนิดหนึ่งแล้วสังกะสีที่อยู่ในรูปออกไซด์ ถูกนำมาใช้เป็นยาและยังเป็นธาตุองค์ประกอบที่สำคัญต่อการดำรงอยู่ของสิ่งมีชีวิตสังกะสีเป็นหนึ่งในสารอาหารที่สำคัญต่อร่างกายมนุษย์คือเป็นองค์ประกอบสำคัญของเอนไซม์หลายชนิดในร่างกายมนุษย์ ช่วยในการเจริญเติบโตและระบบต่างๆของมนุษย์ส่งเสริมการทำงานของระบบภูมิคุ้มกันของร่างกาย

อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ (ZnO nanoparticles, ZnO-NPs) เป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการเปลี่ยนขนาดอนุภาคซิงค์ออกไซด์ (ZnO particles) ให้มีขนาดเล็กลงอยู่ในระดับอนุภาคนาโนเมตร (10^{-9} เมตร) มีลักษณะเป็นผงอนุภาคละเอียดมีความบริสุทธิ์สูงมีสีขาวและไม่เปลี่ยนสีสามารถป้องกันรังสี UV-A และ UV-B ด้านต้านแบคทีเรีย (Anti-bacteria) ระวังกลิ่นอันไม่พึงประสงค์ นำไปใช้ในอุตสาหกรรมต่าง ๆ ได้

โดยกระบวนการสังเคราะห์อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ (Synthesis of ZnO Nanoparticles) มี 4 วิธี คือ Coprecipitation , Sol-gel, Hydrothermal และ Flame spray Pyrolysis

ตารางที่ 2.3 แสดงสมบัติของนาโนซิงค์ออกไซด์

Product Name	Zinc Oxide Nano Particles
Molecule formula	ZnO
Molecule Weight	81.39 g/mole
Appearance	White powder
Crystal Phase	Zincite (hexagonal)
Purity	99.5+ %
Average Particles Size	20-40 nm
Specific Surface Area	26.22 M ² /g
Bulk Density	0.14 g/cc
True Density	5.6 g/cc
pH.	7-8
Boiling Point	-
Melting Point	1975 °C

2.6 ชั้นไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide, FTO)

สมบัติทั่วไปของทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide, FTO)

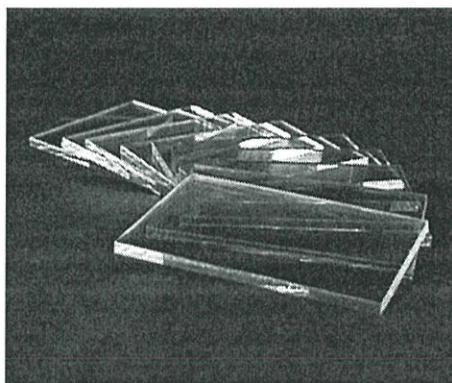
ทินไดออกไซด์ (Tin Oxide) มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบรูไทล์ (Rutile) หน่วยเซลล์เตตระโกนัล (Tetragonal unit cell) มีอะตอมของทินอยู่ตรงกลางและอยู่ที่มุมทั้ง 8 มุมและมีอะตอมของออกซิเจน (O) อยู่ที่กึ่งกลางด้านทั้งหน่วยที่เล็กที่สุดของผลึกจะเรียกว่าเซลล์ดั้งเดิม (Primitive cell) เป็นปริมาตรรูปสี่เหลี่ยมสามารถประกอบขึ้นมาเป็นผลึกได้พอดี

ทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide, FTO) เกิดจากการเจือทินออกไซด์ (Tin Oxide) ด้วยฟลูออรีน (Fluorine) โดยฟลูออรีน (Fluorine) จะเข้าไปแทนที่ในตำแหน่งของออกซิเจน (O) ทำให้เกิดอิเล็กตรอนอิสระซึ่งส่งผลให้ค่าการนำไฟฟ้าสูงขึ้น และมีสภาพเป็นสารกึ่งตัวนำ เรียกสารประกอบออกไซด์ที่นำไฟฟ้านี้ว่า n-type transparent conducting oxide จากนั้นนำสารประกอบของทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide, FTO) มาเคลือบลงบนซับสเตรท (Substrate) ที่เป็นกระจกเพื่อนำมาใช้เป็นชั้นไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide, FTO)

เทคนิคที่ใช้ในการเคลือบทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide, FTO) มีหลายเทคนิคด้วยกัน เช่น วิธีการแยกสลายด้วยความร้อนด้วยระบบไพโรซอล การเคลือบด้วยวิธีการจุ่ม (Dip-coating technique) หรือเทคนิคสเปรย์ไพโรไลซิส (Spray pyrolyzed) เป็นต้น

คุณสมบัติสำคัญของขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีนมีดังนี้

- 1.สามารถส่องผ่านแสงในช่วงที่ตามองเห็น (380-700นาโนเมตร) ได้สูงถึง 90 เปอร์เซ็นต์
- 2.มีค่าความต้านทานต่ำที่สุดประมาณ 5×10^{-3} โอห์ม
- 3.มีโครงสร้างเป็นเตตระโกนอล มีระนาบการจัดเรียงตัว (2 1 1)
- 4.สามารถใส่ปริมาณฟลูออรีน:คิบุกมากที่สุดได้ประมาณร้อยละ 3 โดยโมล



รูปที่ 2.11 ลักษณะของขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์

2.7 หลักการทางเคมีไฟฟ้าโดยทั่วไป (Principles of electrochemistry) [24]

เคมีไฟฟ้าเป็นความสัมพันธ์ระหว่างไฟฟ้ากับการเปลี่ยนแปลงทางเคมี เซลล์เคมีไฟฟ้าจะต้องประกอบด้วยสามองค์ประกอบหลักที่สำคัญ ได้แก่ ขั้วไฟฟ้าอย่างน้อย 2 ขั้ว คือ ขั้วไฟฟ้าทำงาน (Working electrode, WE) และขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode, RE) ซึ่งปริมาณทางไฟฟ้ามีการส่งผ่านจากปฏิกิริยาเคมีที่ขั้วไฟฟ้าทำงานเทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode, RE) ส่วนที่สองคือ อุปกรณ์ทางเคมีไฟฟ้า ทำหน้าที่ตรวจรับหรือให้สัญญาณปริมาณทางไฟฟ้าและส่วนที่สามคือ สารละลายที่มีเกลืออิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) ละลายอยู่เพื่อการนำไฟฟ้าในสารละลาย

โดยทั่วไปหัวใจเคมีไฟฟ้าเป็นอุปกรณ์ที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นที่ขั้วไฟฟ้าด้วยสมบัติดังต่อไปนี้

1. ปฏิกิริยารีดอกซ์ (Redox reaction) คือ ปฏิกิริยาที่มีการถ่ายโอนอิเล็กตรอนด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันหรือรีดักชัน ตัวอย่างเช่น สมการต่อไปนี้



โดย O เป็นสารออกซิไดซ์ (Oxidize) เกิดปฏิกิริยารีดักชัน (Reduction) และ R เป็นสารรีดิวซ์ (Reduce) เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation)

2. ปฏิกิริยา Heterogeneous คือ ปฏิกิริยาเกิดขึ้นระหว่างผิวหน้าขั้วไฟฟ้ากับสารละลาย ด้วยกระบวนการถ่ายเทมวลและอิเล็กตรอน ดังสมการต่อไปนี้



3. กระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาดังกล่าว หรือกระแสไฟฟ้าเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาดังกล่าวจะมีการส่งผ่านสู่เซลล์เคมีไฟฟ้า

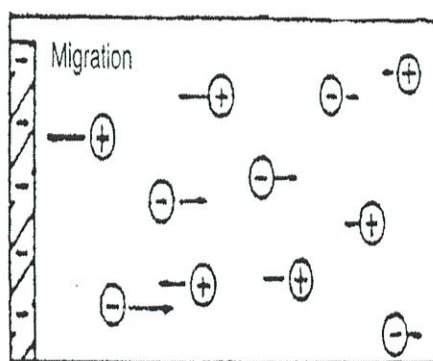
4. ปริมาณกระแสไฟฟ้าจะถูกควบคุมด้วยกระบวนการถ่ายเทมวล ซึ่งมีด้วยกัน 3 ลักษณะ คือ ไมเกรชัน (Migration) การแพร่ (Diffusion) และการพา (Convection) รวมถึงจลศาสตร์ของปฏิกิริยาการถ่ายเทอิเล็กตรอน

2.7.1 การถ่ายเทมวลในสารละลาย (Mass transfer)

มวลในสารละลายซึ่งอาจจะเป็น ไอออนหรือโมเลกุลถูกพาไปยังผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าได้ด้วยทั้ง 3 กลไกนี้เกิดขึ้นกับขั้วไฟฟ้าบวก (Anode) และขั้วไฟฟ้าลบ (Cathode) ตัวอย่างต่าง ๆ ที่ใช้อธิบายต่อไปนี้จะแสดงเฉพาะขั้วไฟฟ้าบวก (Anode) เท่านั้น

2.7.1.1 ไมเกรชัน (Migration)

ไมเกรชัน (Migration) เป็นการเคลื่อนที่ของไอออนหรือสปีชีส์ต่าง ๆ ที่มีประจุเข้าหาขั้วไฟฟ้า (Electrode) ตามแรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิตหรือภายใต้สนามไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจากศักย์ไฟฟ้าภายนอกที่ให้กับขั้วไฟฟ้า (Electrode) คือพวกที่มีประจุบวกเคลื่อนที่ไปยังขั้วไฟฟ้าลบ (Cathode) และพวกที่มีประจุไฟฟ้าลบเคลื่อนที่ไปยังขั้วไฟฟ้าบวก (Anode) ดังแสดงในรูปที่ 2.12



รูปที่ 2.12 แสดงการเคลื่อนที่ของไอออนแบบไมเกรชัน [24]

กระแสที่เกิดขึ้นเรียกว่า กระแสไมเกรชัน (Migration current) ซึ่งเป็นกระแสที่ไม่มีความสำคัญในการวิเคราะห์เชิงเคมีไฟฟ้า (Analysis of electrochemistry) บางวิธีวิเคราะห์ที่ต้องต้องการกำจัดสารที่เคลื่อนที่แบบนี้ของสารที่ต้องการวิเคราะห์โดยเติมสารละลายอิเล็กโทรไลต์เกลือหนุ่ (Supporting electrolyte) ซึ่งเป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) แก่และเนื่องต่อการเกิดปฏิกิริยา โดยต้องเติมในปริมาณที่เข้มข้นมากกว่าสารละลายตัวอย่าง 50 ถึง 100 เท่า ซึ่งจะได้กล่าวรายละเอียดต่อไปในวิธีวิเคราะห์ที่ต้องมีการลดกระแสไมเกรชัน (Migration current)

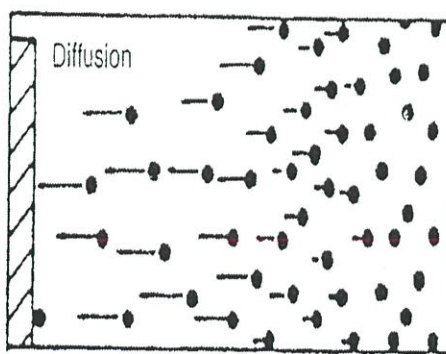
2.7.1.2 การแพร่(Diffusion)

การแพร่ (Diffusion) คือ เป็นการเคลื่อนที่ของไอออนหรือสปีชีส์ต่างๆ ที่มีประจุเข้าหาขั้วไฟฟ้า (Electrode) ที่เกิดขึ้นได้เอง เนื่องจากความแตกต่างของความเข้มข้น โดยเคลื่อนที่จากบริเวณที่สารละลายมีความเข้มข้นสูงไปยังบริเวณที่สารละลายมีความเข้มข้นต่ำกว่าเพื่อลดความแตกต่างของความเข้มข้นดังแสดงในรูปที่ 2.13 เป็นการเคลื่อนที่ของไอออนสารละลายไปยังขั้วไฟฟ้า (Electrode) ทำให้เกิดกระแสที่เรียกว่า กระแสแพร่ จัดเป็นกระแสฟาราเดิก (Faradaic current) กระแสการแพร่นี้ขึ้นกับอัตราการเคลื่อนที่ของไอออนและอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้า จัดเป็นกระแสที่มีความสำคัญในการวิเคราะห์เชิงเคมีไฟฟ้า (Analysis of electrochemistry)

ปัจจัยที่มีผลต่อการแพร่ ได้แก่

1. ความเข้มข้นของสาร คือ สารที่เข้มข้นสูงจะแพร่ได้มาก
2. อุณหภูมิ คือ การเพิ่มอุณหภูมิทำให้การแพร่เป็นไปได้เร็วขึ้น
3. ความดัน คือ การเพิ่มความดันช่วยให้โมเลกุลหรือไอออนของสารเคลื่อนที่ได้ดีขึ้น
4. สิ่งเจือปนอื่นๆ คือ ที่ปนอยู่ในสารจะเป็นอุปสรรคขัดขวางทำให้การแพร่เกิดช้าลง
5. การดูดติดของสารอื่น คือ ถ้าโมเลกุลหรือไอออนของสารที่แพร่ถูกดูดติดด้วยองค์ประกอบ

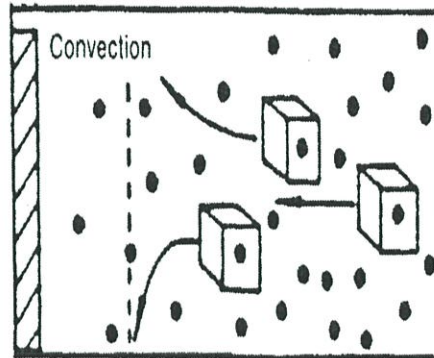
ของสารต่าง ๆ จะทำให้ความสามารถในการแพร่ลดลง



รูปที่ 2.13 แสดงการนำพามวลจากชั้นสารละลายไปยังผิวหน้าขั้วไฟฟ้าด้วยการแพร่ [24]

2.7.1.3 การพา (Convection)

การพา (Convection) เป็นการเคลื่อนที่เนื่องจากแรงทางกายภาพทำให้เกิดการไหลเวียนของสารละลายเช่นการคน หรือการกวนสารละลาย การหมุน หรือ การลั่นของขั้วไฟฟ้า (Electrode) หรือเนื่องจากความแตกต่างของความหนาแน่นของสาร ทำให้เกิดการเคลื่อนที่แบบการพา เรียกว่า การพาโดยธรรมชาติ (Natural convection) ดังแสดงในรูปที่ 2.14



รูปที่ 2.14 แสดงการนำพามวลจากชั้นสารละลายไปยังผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าด้วยการพา [24]

กระแสที่เกิดขึ้นเรียกว่า กระแสการพาหรือกระแสคอนเวกชัน (Convection current) ซึ่งเป็นกระแสที่ไม่ค่อยมีความสำคัญเท่าใดนักในการวิเคราะห์เชิงเคมีไฟฟ้า บางวิธีวิเคราะห์อาจต้องมีการกำจัดเคลื่อนที่แบบนี้โดยการหยุดคนหรือกวนสารละลายขณะการวัด

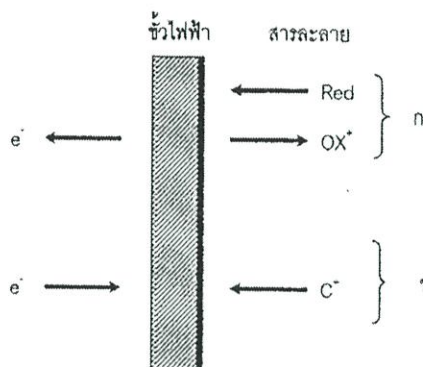
2.7.2 กระบวนการที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า

กระบวนการที่เกิดขึ้นที่ขั้วไฟฟ้า (Electrode) แบ่งเป็นประเภทใหญ่ๆ ได้ 2 ประเภทดังนี้

1. ในกระบวนการที่เกี่ยวข้องกับการถ่ายโอนอิเล็กตรอนระหว่างขั้วไฟฟ้า (Electrode) กับสารละลายที่ต้องการวิเคราะห์โดยผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation) ที่ขั้วไฟฟ้า (Electrode) หนึ่ง และปฏิกิริยารีดักชัน (Reduction) ที่อีกขั้วไฟฟ้า (Electrode) หนึ่ง กระบวนการแบบนี้เรียกว่า กระบวนการฟาราเดอิก (Faradaic current process) และกระแสที่เกิดขึ้น เรียกว่า กระแสฟาราเดอิก (Faradaic current, I_{far}) ซึ่งเป็นไปตามกฎของฟาราเดย์ที่กล่าวว่า “ปริมาณของประจุ (อิเล็กตรอน) ที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าเป็นสัดส่วนตรงกับกระแส”

เมื่อวัดกระแสฟาราเดอิก (Faradaic current, I_{far}) ที่เกิดขึ้นจากสารที่ต้องการวิเคราะห์ซึ่งถูกรีดิวซ์ (Reduced) ดังแสดงในรูปที่ 2.15 ก หรือถูกออกซิไดซ์ (Oxidized) ที่ขั้วไฟฟ้า (Electrode) ทำให้ทราบจำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยาและสามารถนำไปหาปริมาณสารที่ต้องการวิเคราะห์ได้ตามหลักปริมาณสารสัมพันธ์ ดังนั้นกระแสฟาราเดอิก (Faradaic current, I_{far}) จึงจัดเป็นสัญญาณการ

วิเคราะห์ (Analytical signal) ชนิดหนึ่งที่ถูกวัดในเทคนิคการวิเคราะห์เชิงเคมีไฟฟ้า (Analysis of electrochemistry)

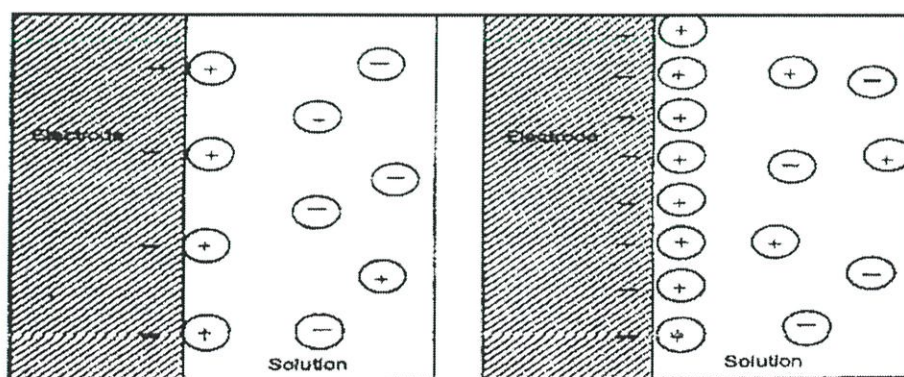


รูปที่ 2.15 รูปแบบแสดงกระบวนการที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า

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

ข. กระบวนการอัดประจุ (นอนฟาราเดอิก) [24]

2. กระบวนการที่เกี่ยวข้องกับการดูดซับ (Adsorption) ของไอออนที่มีประจุตรงข้ามกับขั้วไฟฟ้า (Electrode) ที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า (Electrode) แต่ไม่ข้ามรอยต่อระหว่างขั้วไฟฟ้า (Electrode) กับสารละลายและไม่มีปฏิกิริยาการถ่ายโอนอิเล็กตรอนเกิดขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 2.15 ข กระบวนการนี้ทำให้บริเวณรอยต่อเปรียบเสมือนตัวเก็บประจุ (Electric capacitor) ดังแสดงในรูปที่ 2.16 จึงเรียกกระบวนการนี้ว่า กระบวนการอัดประจุ (Charging process) หรือ กระบวนการนอนฟาราเดอิก (Nonfaradaic process) เป็นกระบวนการที่เกิดขึ้นในช่วงระยะเวลาสั้นๆ



รูปที่ 2.16 แสดงกระบวนการดูดซับหรือกระบวนการอัดประจุที่รอยต่อเมื่อให้ศักย์ไฟฟ้าเป็นค่าลบกับขั้วไฟฟ้า [24]

องค์ประกอบของสารละลายที่ไม่ใช่ของค์ประกอบที่ต้องการวิเคราะห์มักเกิดกระบวนการอัดประจุ (Charging process) ดังนั้นกระแสที่เกิดขึ้นจึงเป็นสัญญาณรบกวนของการวิเคราะห์ด้วยเทคนิควิเคราะห์เชิงไฟฟ้าเคมี (Analysis of electrochemistry) ดังนั้นต้องนำกระแสที่วัดได้ (I) มาหักลบด้วยกระแสอนฟาราเดอิก (I_{chg}) จึงจะได้กระแสที่เกิดจากปฏิกิริยาการถ่ายโอนอิเล็กตรอนของสารที่ต้องการวิเคราะห์หรือกระแสฟาราเดอิก (I_{far}) ดังสมการต่อไปนี้

$$I_{\text{far}} = I - I_{\text{chg}} \quad (2.6)$$

2.8 การวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า (Analysis of electrochemistry)

2.8.1 เซลล์โวลแทมเมทรี (Cell voltammetry)

เซลล์โวลแทมเมทรี (Cell voltammetry) [25] เป็นเทคนิคที่มักใช้เรียกเซลล์เคมีไฟฟ้าในกลุ่มการวิเคราะห์โวลแทมเมทรี ประกอบด้วยขั้วไฟฟ้า (Electrode) และสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) ที่แตกต่างไปจากการทำโพเทนชิโอเมทรี (Potentiometry) ตรงที่ว่าขั้วไฟฟ้าในการทำโวลแทมเมทรี (Voltammetry) ประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode, RE) ขั้วไฟฟ้าใช้งาน (Working electrode, WE) และขั้วไฟฟ้าช่วย หรือขั้วไฟฟาร่วม (Auxiliary electrode, AE) ที่จุ่มอยู่ในสารละลายที่มีสารตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์ และสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) ที่ไม่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งมักเรียกว่าเป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ช่วย หรือเกลือหนุน โดยสารละลายอิเล็กโทรไลต์ช่วย (Supporting electrolyte) มักใช้ในปริมาณที่มากเกินไปนอกจากนี้ยังมีระบบกำจัดแก๊สออกซิเจน

1. การกำจัดออกซิเจน

โดยปกติออกซิเจนมีอยู่ทั่วไปในบรรยากาศในรูปแก๊สและละลายอยู่ในสารละลาย สำหรับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้า (Analysis of electrochemistry) ออกซิเจน(O) จะสามารถละลายได้ในตัวทำละลายทุกชนิด เช่น น้ำ ออกซิเจน(O) สามารถละลายในน้ำได้ดี (ประมาณ 10^{-3} โมลาร์) ออกซิเจนที่อยู่ในสารละลายเป็นสารรบกวนต่อการวิเคราะห์เพราะจะเกิดกระแสเนื่องจากการแพร่ (Diffusion) อยู่สองส่วน ส่วนแรกออกซิเจน (O) ในสารละลายที่มีตัวทำละลายเป็นน้ำเกิดปฏิกิริยารีดักชัน (Reduction) โมเลกุลของน้ำไปเป็นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) ซึ่งมีศักย์ไฟฟ้าครึ่งคลื่นเท่ากับ -0.14 โวลต์ (เปรียบเทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง Saturated calomel electrode, SCE) และส่วนไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Hydrogen peroxide, H_2O_2) ที่ถูกรีดิวซ์ (Reduced) ได้น้ำเกิดขึ้นที่ศักย์ไฟฟ้าประมาณ -0.9 โวลต์ดังสมการ





ผลจากการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน (Reduction) ของแก๊สออกซิเจนทั้งสองปฏิกิริยาดังกล่าว เกิดขึ้นในช่วงศักย์ไฟฟ้า 0 ถึง -1 โวลต์ โดยเฉพาะที่ศักย์ไฟฟ้า -0.14 โวลต์ นั้นถือว่าต่ำมาก ทำให้เกิดกระแสแคโทดิก (Cathodic current) ได้ไม่น้อยกว่า 5 ไมโครแอมแปร์ และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Hydrogen peroxide, H_2O_2) ที่เกิดขึ้นยังสามารถที่จะทำปฏิกิริยากับสารอื่น ๆ ในสารตัวอย่างได้ ดังนั้นในการวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า (Analysis of electrochemistry) จึงจำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องกำจัดออกซิเจนออกจากสารละลายที่จะทำการตรวจวัดก่อน โดยการผ่านแก๊สเฉื่อยที่บริสุทธิ์ เช่น แก๊สไนโตรเจน หรือแก๊สอาร์กอน ลงไปในสารละลายที่จะทำการวัดประมาณ 10 ถึง 15 วินาที ก่อนเริ่มทำการวิเคราะห์ และผ่านแก๊สปกคลุมบรรยากาศบริเวณเหนือสารตัวอย่างตลอดการวิเคราะห์ เพื่อให้แน่ใจว่าไม่มีการละลายของออกซิเจนลงไปในพื้นที่เหนือสารตัวอย่างขณะทำการวิเคราะห์

2. สารละลายอิเล็กโทรไลต์ช่วย (Supporting electrolyte)

สารละลายในเซลล์โวลแทมเมตรี นอกจากจะมีสารละลายตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์แล้วยังต้องมีสารละลายอิเล็กโทรไลต์ช่วย (Supporting electrolyte) โดยใช้ปริมาณมากกว่าสารละลายตัวอย่าง 50 ถึง 100 เท่า เพื่อที่จะให้เกิดกระบวนการแพร่ (Diffusion) ของไอออนตรงผิวหน้าขั้วไฟฟ้า (Electrode) มากที่สุดและให้เกิดกระบวนการไมเกรชัน (Migration) ของไอออนตรงผิวหน้าขั้วไฟฟ้าน้อยที่สุดหรือแทบจะไม่เกิดขึ้นเลย นั่นคืออัตราส่วนของกระแสไมเกรชัน (I_m) ต่อกระแสของการแพร่ (I_d) มีค่าน้อยมากๆ สารละลายอิเล็กโทรไลต์ช่วย (Supporting electrolyte) ควรเตรียมจากสารที่มีความบริสุทธิ์สูงและไม่ถูกออกซิไดส์ (Oxidized) หรือถูกรีดิวซ์ (Reduced) ได้ง่าย ความเข้มข้นของสารละลายที่อยู่ในช่วง 0.1 ถึง 1.0 โมลาร์

หน้าที่ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ช่วย มีดังนี้

- ช่วยลดความต้านทานของสารละลาย
- ช่วยนำไฟฟ้าในกรณีสารตัวอย่างนำไฟฟ้าได้น้อย
- ช่วยขจัดโลหะไอออนแทรกซ้อนที่ปนมาในสารตัวอย่าง
- ช่วยป้องกันการเกิดไมเกรชัน (Migration)
- ช่วยทำหน้าที่เป็นสารละลายบัฟเฟอร์ (ช่วยปรับหรือรักษาความเป็นกรด-ด่าง (pH) ของสารละลายให้คงที่)

2.8.2 ขั้วไฟฟ้า (Electrode)

1. ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode, RE)

ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode, RE) เป็นขั้วที่จำเป็นต้องมีเพื่อใช้ในการเทียบศักย์ไฟฟ้า เนื่องจากศักย์ไฟฟ้าที่อ่านได้จากวงจร เป็นค่าของความต่างศักย์ของขั้วไฟฟ้า (Electrode) ทั้งสองขั้ว จึงเรียกได้ว่าเป็นค่าศักย์ไฟฟ้าสัมพัทธ์ (Relative potential) ในการใช้งานจะมีค่าศักย์ขั้วไฟฟ้าคงที่ตลอดการทดลองและควบคุมค่าศักย์ของขั้วไฟฟ้าใช้งานด้วย โดยทั่วไปขั้วไฟฟ้าอ้างอิงจะมีใช้กันหลายชนิด เช่น ขั้วไฟฟ้าคาโลเมล (Saturated calomel electrode, SCE) ขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl electrode) เป็นต้น

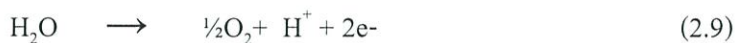
2. ขั้วไฟฟาร่วม หรือขั้วไฟฟ้าช่วย (Auxiliary electrode, AE)

ขั้วไฟฟ้าช่วย (Auxiliary electrode, AE) ทำหน้าที่เป็นตัวนำไฟฟ้าที่ดี เป็นขั้วที่รับพลังงานไฟฟ้าจากขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode, RE) ส่งต่อผ่านสารละลายไปยังขั้วไฟฟ้าใช้งาน (Working electrode, WE) เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาเคมีของสารตัวอย่างระหว่างการวิเคราะห์ขั้วไฟฟ้าช่วย (Auxiliary electrode, AE) นี้มักมีพื้นที่ผิวมากๆ เพื่อให้การนำไฟฟ้าเป็นไปได้ดี และลดการเกิดศักย์จากโอห์มของวงจร

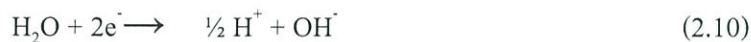
3. ขั้วไฟฟ้าใช้งาน (Working electrode, WE)

ขั้วไฟฟ้าใช้งาน (Working electrode, WE) ในกลุ่มการวิเคราะห์โวลแทมเมทรี (Voltammetry) จะแตกต่างจากการวิเคราะห์อื่น คือขนาดของขั้วไฟฟ้า (Electrode) ต้องเล็กเพื่อให้พื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้า (Electrode) ในการสัมผัสกับสารตัวอย่างมีน้อย เกิดสถานะของโพลาไรเซชัน (Polarization) ตลอดการวิเคราะห์โดยส่วนใหญ่จะนิยมที่ทำมาจากแพลทินัม (Pt) หรือคาร์บอน (C) หรือปรอท (Hg) เป็นต้น ซึ่งขั้วไฟฟ้าใช้งาน (Working electrode, WE) ที่ดีควรจะให้ค่าสัญญาณต่อสัญญาณรบกวนที่สูง รวมทั้งมีการตอบสนองที่คงที่ เชื่อถือได้ตลอดอายุการใช้งาน และสิ่งที่ควรพิจารณาในการเลือกวัสดุที่ใช้ทำขั้วไฟฟ้าใช้งาน (Working electrode, WE) คือ ลักษณะของปฏิกิริยารีดอกซ์ (Redox reaction) ของสารตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์และกระแสพื้นในช่วงศักย์ไฟฟ้าที่ใช้งาน โดยปัจจัยย่อยอื่น ๆ ที่นำมาพิจารณาคือ เช่น ช่วงของศักย์ไฟฟ้าที่ใช้งานได้ ค่าการนำไฟฟ้า ราคาความยากง่ายในการหา และความเป็นพิษ เป็นต้น

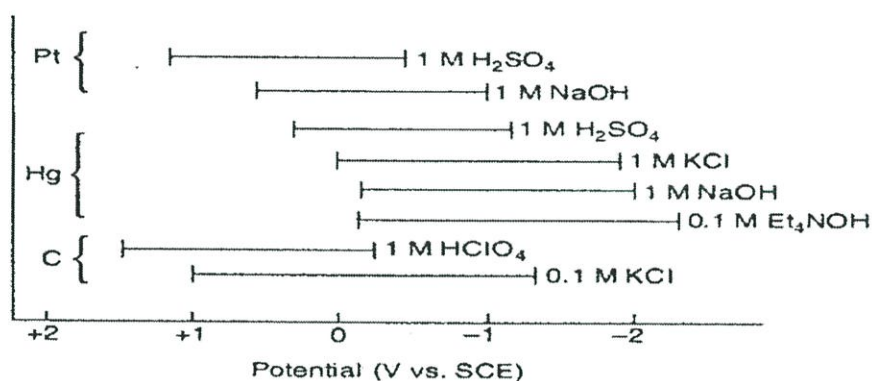
โดยทั่วไปตัวทำละลายของสารตัวอย่างมักเป็นน้ำ ช่วงศักย์ไฟฟ้าใช้งานของแต่ละขั้วไฟฟ้า หาได้จากการใช้พลังงานไฟฟ้าในรูปศักย์แก่เซลล์เคมีไฟฟ้าที่มีขั้วไฟฟ้าที่ต้องการศึกษาเป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน (Working electrode, WE) และมีขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode, RE) รวมอยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) ศักย์ที่ให้กับวงจรจนเกิดการไหลของกระแส อันเป็นผลจากปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation) ของน้ำ และให้โมเลกุลออกซิเจนเป็นชนิดจำกัดศักย์ไฟฟ้าทางบวก



ขณะเดียวกันชนิดจำกัดศักย์ไฟฟ้าทางลบเกิดจากปฏิกิริยารีดักชัน (Reduction) ของน้ำ และได้โมเลกุลไฮดรอกไซด์



นอกจากชนิดจำกัดศักย์ทั้งบวกและลบของขั้วไฟฟ้าใช้งาน (Working electrode, WE) จะแตกต่างกันตามชนิดของขั้วไฟฟ้า (Electrode) แล้ว ยังแตกต่างกันตามแต่ชนิดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ช่วย (Supporting electrolyte) สรุปได้ในรูปที่ 2.17



รูปที่ 2.17 แสดงช่วงศักย์ไฟฟ้าที่สามารถให้แก่ขั้วไฟฟ้าแพลทินัม (Pt) คาร์บอน (C) และเมอร์คิวรี (Hg) ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ช่วย ชนิดต่าง ๆ [25]

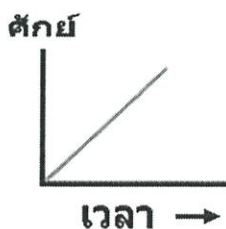
2.8.3 เทคนิคโวลแทมเมทรี (Voltammetry)

โวลแทมเมทรี (Voltammetry) เป็นเทคนิคการวิเคราะห์ทางเคมี ที่ต้องให้ศักย์ไฟฟ้าคงที่เข้าไปในวงจรและวัดกระแสที่เกิดขึ้น เซลล์เคมีไฟฟ้าของเทคนิคโวลแทมเมทรี (Voltammetry) จัดเป็นเซลล์อิเล็กโทรไลต์ (Cell electrolyte) สำหรับขั้วไฟฟ้าที่ใช้สำหรับเทคนิคนี้ จะแตกต่างจากเทคนิคโพเทนชิอเมทรี (Potentiometry) คือ มีการใช้ขั้วไฟฟ้าช่วย (Auxiliary electrode, AE) ซึ่งส่วนมากมักเป็นขั้วไฟฟ้าช่วยแพลทินัม (Platinum wire auxiliary electrode) นอกจากนี้ขั้วไฟฟ้าใช้งาน (Working electrode, WE) สำหรับเทคนิคนี้ มักเป็นขั้วไฟฟ้าจุลภาค (Microelectrode) ทั้งนี้เพื่อให้เกิดโพลาไรเซชัน (Polarization) ที่ขั้วไฟฟ้าใช้งาน (Working electrode, WE)

2.8.3.1 เทคนิคการวิเคราะห์ในกลุ่มโวลแทมเมทรี [26]

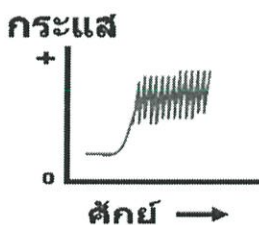
1. โพลาริกราฟี (Polarography)

โพลาริกราฟี (Polarography) เป็นเทคนิคของกลุ่มโวลแทมเมทรี (เป็นเทคนิคแรกของการวิเคราะห์โดยโวลแทมเมทรี) ที่มีการใช้ขั้วไฟฟ้าแบบหยดปรอท (Dropping mercury electrode, DME) เป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน (Working electrode, WE) เทคนิคนี้เป็นที่นิยมอย่างแพร่หลายและเป็นวิธีที่ง่ายที่สุด สำหรับการวิเคราะห์โดยโพลาริกราฟี (Polarography) นี้ศักย์ที่ให้กับขั้วไฟฟ้าจะเป็นแบบ Linear-scan นั่นคือ ให้ศักย์กับวงจรในอัตราเร็วที่คงที่หรืออาจกล่าวได้ว่าเป็นการเพิ่มศักย์อย่างเป็นเส้นตรงตามเวลา



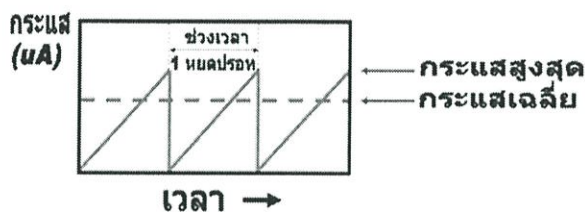
รูปที่ 2.18 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้ากับเวลาแบบเทคนิคโพลาริกราฟี [26]

สำหรับศักย์ที่ให้กับวงจรจะต้องเลือกให้เหมาะสมโดยใช้ Voltammetric analyzer เป็นตัวควบคุมรวมถึงวัดกระแสที่เกิดขึ้นด้วย โพลาริแกรม (Polarogram) ของวิธีโพลาริกราฟี (Polarography) แสดงดังรูปที่ 2.19



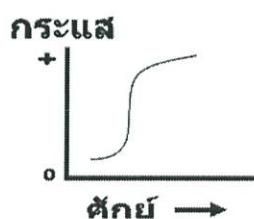
รูปที่ 2.19 โพลาริแกรมของเทคนิคโพลาริกราฟี [26]

สาเหตุที่โพลาริแกรม (Polarogram) ที่ได้เป็นแบบฟันเลื่อย ก็เนื่องมาจากการเปลี่ยนแปลงของกระแสระหว่างการหยดปรอทเกิดการแกว่งของกระแสขึ้น โดยกระแสเริ่มเกิดเมื่อมีการปล่อยปรอทจากปลายหลอดครุเล็กและกระแสขึ้นสูงสุด เมื่อปรอทถูกปล่อยออกมาเต็มหยดพร้อมที่จะหยดลงในสารละลาย



รูปที่ 2.20 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับเวลา เมื่อมีการหยดปรอท [26]

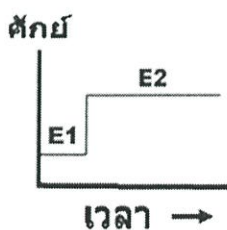
เพื่อแก้ปัญหาดังกล่าวจึงมีการพัฒนาวิธีโพลารอกราฟี (Polarography) แบบใหม่ ที่เรียกว่า การทำแทสต์โพลารอกราฟี โดยการควบคุมบันทึกกระแสก่อนที่จะหยดออกมาจากปลาย หลอดรูเล็กในแต่ละหยด ทำให้โพลารแกรม (Polarogram) ที่ได้ไม่เกิดสภาพพื้นเลื้อย



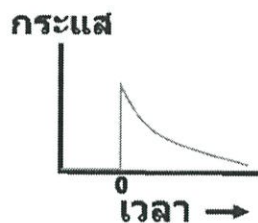
รูปที่ 2.21 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับศักย์ไฟฟ้า โดยการทำให้แทสต์โพลารอกราฟี [26]

2. แอมเพอโรเมทรี (Amprometry)

เทคนิคแอมเพอโรเมทรี (Amprometry) เป็นเทคนิคการวิเคราะห์โดยให้ศักย์ คงที่แก่ขั้วไฟฟ้าใช้งาน (Working electrode, WE) โดยค่าศักย์ที่ให้แก่วงจรนั้นต้องมีค่าที่เพียงพอที่จะ ทำให้สารตัวอย่างสามารถเกิดปฏิกิริยาที่ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า (Electrode) ได้



รูปที่ 2.22 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้ากับเวลาของเทคนิคแอมเพอโรเมทรี [26]



รูปที่ 2.23 กราฟที่ได้จากการวิเคราะห์โดยเทคนิคแอมเพอโรเมทรี [26]

จะเห็นว่าเมื่อเวลาผ่านไปกระแสจะลดลง ทั้งนี้เนื่องจากความเข้มข้นของสารตั้งต้นลดลงหรืออาจไม่มีสารตั้งต้นเหลืออยู่เลยก็เป็นได้ ความสัมพันธ์ของค่ากระแสที่ลดลงต่อเวลาที่เพิ่มขึ้น แสดงความสัมพันธ์ทางคณิตศาสตร์ได้ดังสมการ

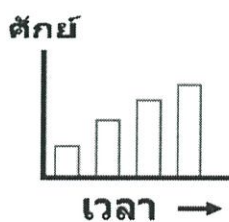
$$I(t) = kt^{-1/2} \quad (2.11)$$

เมื่อ i = กระแส
 t = เวลา
 k = ค่าคงที่

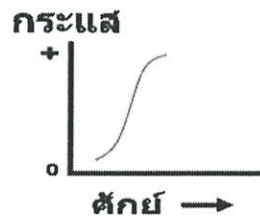
3. พัลส์โวลแทมเมทรี (Pulse Voltammetry)

3.1 พัลส์ปกติ (Normal pulse)

เป็นการให้ศักย์กับวงจรไฟฟ้าในช่วงเวลาสั้นๆ ต่อทุกปรอทหยด โดยศักย์ที่ให้นี้มีขนาดเพิ่มขึ้นอย่างสม่ำเสมอกับเวลา สำหรับการวัดกระแสต้องวัดในช่วงเวลาที่หยดปรอทใกล้จะหยดออกจากปลายแก้ว



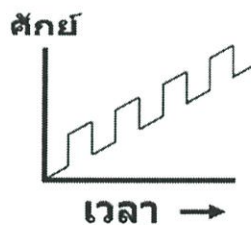
รูปที่ 2.24 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้ากับเวลาของพัลส์โวลแทมเมทรีแบบพัลส์ปกติ [26]



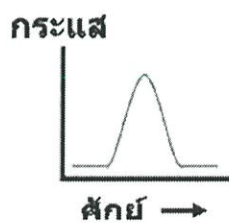
รูปที่ 2.25 กราฟแสดงโวลแทมโมแกรมของพัลส์โวลแทมเมทรีแบบพัลส์ปกติ [26]

3.2 ดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์ (Differential pulse Voltammetry)

เทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมทรี (Differential pulse Voltammetry) เป็นเทคนิคที่มีประโยชน์อย่างมากในการตรวจวัดสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ที่มีปริมาณน้อยๆ สำหรับสัญญาณกระตุ้นในลักษณะของดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์ (Differential pulse) เป็นการเพิ่มศักย์ที่คงที่ ในลักษณะของพัลส์ให้กับขั้วไฟฟ้าที่รับศักย์ปกติในรูปลิเนียร์-สแกนอยู่แล้ว



รูปที่ 2.26 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้ากับเวลาของพัลส์โวลแทมเมทรีแบบดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์ [26]

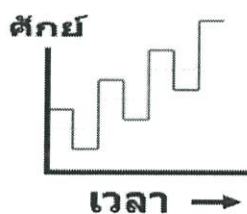


รูปที่ 2.27 กราฟแสดงโวลแทมโมแกรมของพัลส์โวลแทมเมทรีแบบดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์ [26]

3.3 สแควร์เวฟ (Square wave)

สแควร์เวฟโวลแทมเมทรี (Square wave Voltammetry) จะให้สัญญาณกระตุ้น (ศักย์ที่ต่างจากพัลส์ทั้งสองแบบที่กล่าวมาคือ ให้สัญญาณกระตุ้นกับวงจรไฟฟ้าเป็นช่วง ๆ) สำหรับวิธีนี้จะให้หยดปรอทแค่นั้นหยดเป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน (Working electrode, WE) และเวลาที่ใช้ใน

การวิเคราะห์เป็นช่วงเวลาสั้น ๆ รูปแบบสัญญาณกระตุ้นแบบสแควร์เวฟพัลส์ (Square wave pulse) แสดงดังรูปที่ 2.28



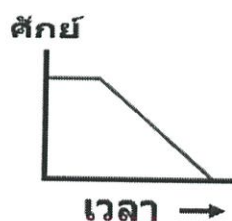
รูปที่ 2.28 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้ากับเวลาของพัลส์โวลแทมเมตรีแบบสแควร์เวฟ [26]



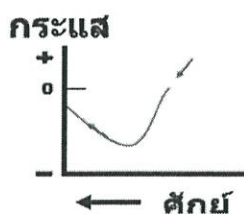
รูปที่ 2.29 กราฟแสดงโวลแทมโมแกรมของพัลส์โวลแทมเมตรีแบบสแควร์เวฟ [26]

4. สทริปปิงโวลแทมเมตรี (Stripping Voltammetry)

สทริปปิงโวลแทมเมตรี (Stripping Voltammetry) เป็นเทคนิคที่มีความสามารถในการวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้าสูงมากนั่นคือ สามารถวิเคราะห์สารตัวอย่างโลหะปริมาณน้อยๆ ได้ โดยเทคนิคนี้จะเพิ่มขั้นตอนที่ทำให้สารตัวอย่างมีความเข้มข้นเพิ่มขึ้นก่อนที่จะทำการวิเคราะห์โดยวิธีโวลแทมเมตรี (Voltammetry) ต่อไป รูปแบบสัญญาณกระตุ้นแบบสทริปปิง (Stripping) แสดงดังรูปที่ 2.30



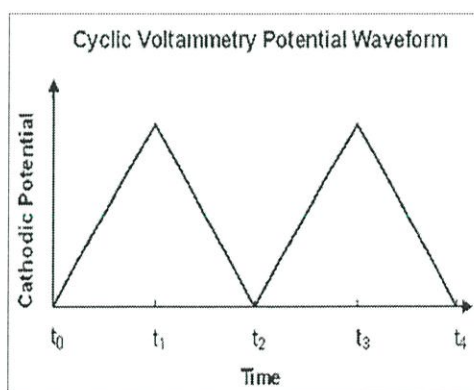
รูปที่ 2.30 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้ากับเวลาของเทคนิคสทริปปิงโวลแทมเมตรี [26]



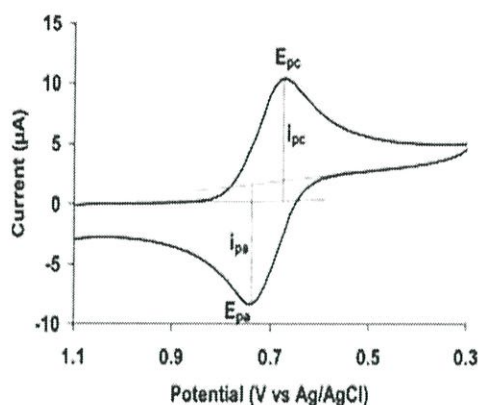
รูปที่ 2.31 โวลแทมโมแกรมที่ได้ของเทคนิคสทริปปิงโวลแทมเมทรี [26]

5. ไซคลิกโวลแทมเมทรี (Cyclic Voltammetry)

ไซคลิกโวลแทมเมทรี (Cyclic Voltammetry) [27] เป็นเทคนิคที่ให้ศักย์ไฟฟ้าในลักษณะสามเหลี่ยมหน้าจั่วแก่ขั้วไฟฟ้าทำงาน (Working electrode, WE) เป็นเทคนิคที่ได้รับความนิยมอย่างมากเพื่อใช้ในการศึกษาการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าของสารบริเวณผิวหน้าขั้วไฟฟ้าทำงาน (Working electrode, WE) ตลอดจนใช้ในการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมของการวิเคราะห์โดยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้าอื่นๆต่อไป การบันทึกกระแสไฟฟ้าที่ได้จากการให้ศักย์ไฟฟ้าแก่ขั้วทำงาน (Working electrode, WE) โดยจะทำการพลอตค่ากระแสไฟฟ้ากับศักย์ไฟฟ้า ซึ่งเรียกว่าไซคลิกโวลแทมโมแกรม (Cyclic voltammogram) การให้ศักย์ไฟฟ้าในไซคลิกโวลแทมเมทรี (Cyclic Voltammetry) จะเป็นการให้ศักย์ไฟฟ้าตามค่าอัตราการสแกน (Scan rate) เมื่อเทียบกับเวลาจนถึงจุดสูงสุดและลดศักย์ไฟฟ้าในทิศทางตรงข้ามอัตราการสแกน (Scan rate) ด้วย



รูปที่ 2.32 โวลเทจโปรแกรมของไซคลิกโวลแทมเมทรี [27]



รูปที่ 2.33 แสดงไซคลิกโวลแทมโมแกรม [27]

ไซคลิกโวลแทมโมแกรม (Cyclic voltammogram) ที่ได้สำหรับปฏิกิริยาที่ผันกลับได้มีลักษณะดังรูปที่ 2.33 อธิบายกระแสที่เกิดขึ้นได้ดังนี้

เมื่อเริ่มให้ศักย์ไฟฟ้าที่เป็นค่าลบเพิ่มขึ้นจากเวลา t_0 ไปถึง t_1 ตัวออกซิไดส์ (Ox) หรือสารที่ต้องการวิเคราะห์จะถูกรีดิวซ์ (Red) ที่ขั้วไฟฟ้าทำงาน (Working electrode, WE) ดังปฏิกิริยา 2.12

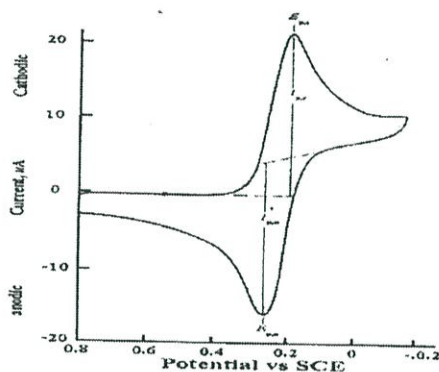


กระแสที่เกิดขึ้นเป็นกระแสแคโทดิก (Cathodic current) จะมีค่าเพิ่มขึ้นจนถึงจุดสูงสุด ณ จุดนี้ตัวออกซิไดส์ (Oxidize) จะถูกรีดิวซ์ (Reduced) จนหมด ทำให้ปริมาณตัวออกซิไดส์ (Oxidize) ที่ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าทำงาน (Working electrode, WE) ลดน้อยลง กระแสจะลดลงถึงค่าต่ำสุดเมื่อเวลา t_1 โวลแทมโมแกรม (Voltammogram) จึงมีลักษณะเป็นพีก เรียกว่าแคโทดิกพีก (Cathodic peak) กระแสแคโทดิก (Cathodic current) ที่วัดจากเส้นฐานพีกของจุดเริ่มต้นไปถึงจุดสูงสุดของพีก เรียกว่ากระแสแคโทดิกพีก (Peak cathodic current, I_{pc}) และศักย์ไฟฟ้า ณ จุดที่กระแสแคโทดิกมีค่าเท่ากับ I_{pc} คือ E_{pc} (Peak cathodic potential) พิจารณาได้จากรูปที่ 2.33

หลังจากเวลา t_1 จะลดศักย์ไฟฟ้าที่ให้ไปในทิศทางที่เป็นบวก (หรือเป็นศักย์ไฟฟ้าที่ผันกลับกับตอนแรก) ดังแสดงในไซคลิกโวลแทมโมแกรม (Cyclic voltammogram) รูปที่ 2.33 แต่ก็ยังมีกระแสแคโทดิก (Cathodic current) เกิดขึ้นอยู่ เพราะศักย์ไฟฟ้ายังเป็นค่าลบเพียงพอที่จะเกิดรีดักชัน (Reduction) จนกระทั่งศักย์ไฟฟ้าเริ่มเข้าสู่ค่าที่เป็นบวก ตัวรีดิวซ์ (Reduce) ที่เป็นผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยารีดักชัน (Reduction) ที่อยู่ใกล้ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าทำงาน (Working electrode, WE) เริ่มถูกออกซิไดส์ (Oxidized) ดังปฏิกิริยา



กระแสที่เกิดขึ้นเรียกว่า กระแสแอโนดิก (Anodic current) กระแสนี้จะมีค่าเพิ่มขึ้นจนกระทั่งความเข้มข้นรอบๆ ขั้วไฟฟ้าของตัวรีดิวซ์ (Reduce) ลดลงเป็นศูนย์ ขณะนี้กระแสแอโนดิก (Anodic current) จะมีค่าสูงสุด และจะลดลงไปเรื่อยๆ จนถึงเวลา t_2 โวลแทมโมแกรม (Voltammogram) มีลักษณะเป็นพีก เรียกว่า แอโนดิกพีก (Anodic peak) กระแสแอโนดิกที่วัดได้จากเส้นฐานพีกที่ลากจากเวลา t_1 ไปถึงจุดสูงสุดของพีกเรียกว่า กระแสแอโนดิกพีก (Peak anodic current, I_{pa}) และศักย์ไฟฟ้า ณ จุดที่กระแสแอโนดิกมีค่าเท่ากับ I_{pa} คือ E_{pa} (Peak anodic potential)



รูปที่ 2.34 ไชคลิกโวลแทมโมแกรมของปฏิกิริยาแบบผันกลับได้ แสดงวิธีการหาความสูงพีก เมื่อ i_p , E_p คือ ความสูงและตำแหน่งศักย์พีกที่เกิดจากปฏิกิริยารีดักชันตามลำดับ ส่วน i_{pa} , E_{pa} คือ ความสูงกระแสและตำแหน่งศักย์พีกที่เกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันตามลำดับ [27]

$$i_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} ACD^{1/2} V^{1/2} \quad (2.14)$$

- เมื่อ i_p = กระแสพีก(A)
 n = จำนวนอิเล็กตรอนในปฏิกิริยา
 C = ความเข้มข้นของสารในสารละลายบัลค์ (mol/cm^3)
 D = สัมประสิทธิ์การแพร่ของสาร (cm^2/s)
 V = อัตราการสแกน (V/s)
 A = พื้นที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า (cm^2)

$$E_p = E^o - \frac{RT}{\alpha n_a F} \left[0.78 - \ln \frac{k^o}{D^{1/2}} + \ln \left(\frac{\alpha n_a F v}{RT} \right)^{1/2} \right] \quad (2.15)$$

เมื่อ α = สัมประสิทธิ์ในการแลกเปลี่ยนประจุ
 n_a = จำนวนอิเล็กตรอนในการแลกเปลี่ยนประจุ
 k^o = ค่าคงที่อัตรามาตรฐาน

$$\text{และ} \quad i_p = 2.99 \times 10^5 n (\alpha n_a) ACD^{1/2} V^{1/2} \quad (2.16)$$

เมื่อนำค่า i_p มาเขียนพลอตกับค่า $V^{1/2}$ ซึ่งถ้าได้กราฟที่เป็นเส้นตรงแสดงว่ากระบวนการนี้เป็นแบบดิฟฟิวชัน คอนโทรล (Diffusion-control) คือกระแสที่ได้จากปฏิกิริยา ซึ่งเป็นกระแสที่ถูกควบคุมโดยการแพร่หมายความว่าปฏิกิริยารีดอกซ์ (Redox reaction) ที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า (Electrode) เกิดขึ้นได้เร็ว จนไม่ได้เป็นขั้นกำหนดปฏิกิริยาแต่ไอออน โมเลกุลหรืออนุภาคของอิเล็กโทรแอคทีฟ สปีชีส์ (Electroactive species) เคลื่อนที่จากชั้นสารละลายบัลค์ (Bulk solution) โดยการแพร่ (Diffusion) เข้าสู่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าจะแพร่ช้ากว่าการเกิดปฏิกิริยาที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้ากระแสที่เกิดขึ้น ซึ่งจะมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับการแพร่ (Diffusion) เข้ามาของไอออน โมเลกุลหรืออนุภาคของอิเล็กโทรแอคทีฟ สปีชีส์ (Electroactive species) ดังกล่าว ดังนั้นจึงเรียกปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นว่าเป็นแบบดิฟฟิวชัน คอนโทรล (Diffusion-control)

ในกรณีที่มีการเกิดสารผลิตภัณฑ์ หรือมีอิเล็กโทรแอคทีฟ สปีชีส์ (Electroactive species) ติดอยู่ที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า (Electrode) กระแสฟิคที่เกิดขึ้นสามารถหาได้จากสมการ 2.17 [22]

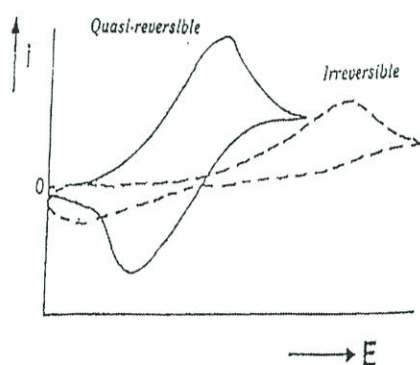
$$i_p = \frac{n^2 F^2 A \Gamma v}{4RT} \quad (2.17)$$

เมื่อ i_p = กระแสฟิค(A)
 Γ = ปริมาณฟิล์มเชิงเส้นพื้นที่ผิว (mol/cm²)

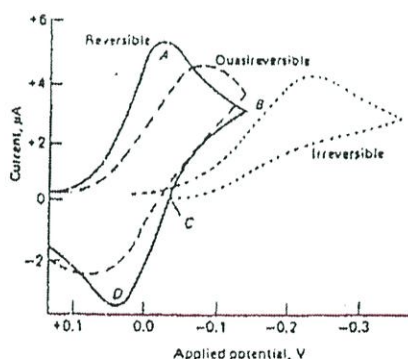
เมื่อนำค่า i_p มาเขียนพลอตกับค่า V ถ้าได้กราฟที่เป็นเส้นตรงแสดงว่ากระบวนการเป็นแบบเซอร์เฟส คอนโทรล (Surface-control) หมายความว่า ปฏิกิริยารีดอกซ์ (Redox reaction) ที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า (Electrode) เกิดช้าจนกลายเป็นขั้นกำหนดความเร็วของปฏิกิริยา เพราะว่าไอออน โมเลกุลหรืออนุภาคของอิเล็กโทรแอคทีฟ สปีชีส์ (Electroactive species) ที่เคลื่อนที่ได้เร็วพอๆ กับการเกิดปฏิกิริยา

รีดอกซ์ (Redox reaction) ที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า (Electrode) ดังนั้นกระแสที่เกิดขึ้นจึงถูกควบคุมโดยความเร็วของปฏิกิริยาที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า (Electrode) จึงเรียกปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นว่าเป็นแบบเซอร์เฟส คอนโทรล (Surface-control)

การแยกพิจารณาเป็นปฏิกิริยาแบบดิฟฟิวชัน คอนโทรล (Diffusion-control) หรือว่าเป็นปฏิกิริยาแบบเซอร์เฟส คอนโทรล (Surface-control) ทำได้โดยการพลอตกราฟระหว่าง $\log i_p$ กับ $\log V$ ซึ่งจะได้กราฟที่เป็นเส้นตรงแล้วพิจารณาจากความชันของเส้นกราฟ ซึ่งถ้าเส้นกราฟมีความชันเท่ากับ 0.5 แสดงว่าปฏิกิริยาเป็นแบบดิฟฟิวชัน คอนโทรล (Diffusion-control) ส่วนถ้าเส้นกราฟมีความชันเท่ากับ 1 แสดงว่าปฏิกิริยาเป็นแบบเซอร์เฟส คอนโทรล (Surface-control) แล้วถ้ากราฟมีความชันเท่ากับ 1 ที่อัตราการสแกนต่ำและมีความชันเท่ากับ 0.5 ที่อัตราการสแกนสูงหมายความว่า ปฏิกิริยาเป็นแบบผสมระหว่างเซอร์เฟส คอนโทรล (Surface-control) กับดิฟฟิวชัน คอนโทรล (Diffusion-control)



รูปที่ 2.35 ไชคลิก โวลแทมโมแกรมของปฏิกิริยาที่ผันกลับไม่ได้ และผันกลับได้ไม่สมบูรณ์ [27]



รูปที่ 2.36 เปรียบเทียบไชคลิก โวลแทมโมแกรมของปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ กับที่ผันกลับไม่ได้และผันกลับได้ไม่สมบูรณ์ [27]

แสดงว่าการเกิดปฏิกิริยามีผลต่อลักษณะโวลแทมโมแกรม (Voltammogram) ดังนั้นนอกจากจะใช้วิธีไซคลิกโวลแทมเมทรี (Cyclic Voltammetry) ในการวิเคราะห์เชิงปริมาณและเชิงคุณภาพแล้ว ยังสามารถใช้ศึกษากลไกของการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ (Redox reaction) และจลศาสตร์ของกระบวนการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชัน (Oxidation-Reduction reaction) โดยเฉพาะปฏิกิริยาของสารประกอบอินทรีย์และสารประกอบระหว่างโลหะกับสารอินทรีย์

ขั้วไฟฟ้าทำงาน (Working electrode, WE) ที่ใช้ได้กับวิธีไซคลิกโวลแทมเมทรี (Cyclic Voltammetry) คือ อิเล็กโทรดจุลภาค (Microelectrode) เป็นขั้วไฟฟ้าที่มีขนาดเล็ก เส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 1 ไมโครเมตร อาจทำจากแพลทินัม ทอง หรือ คาร์บอนไฟเบอร์ (Carbon Fiber Microelectrode) ที่เคลือบด้วยเมมเบรน (Membrane) ที่แลกเปลี่ยนไอออนได้ตัวอย่างเช่น คาร์บอนไฟเบอร์อิเล็กโทรด (Carbon fiber electrode) ที่เคลือบด้วยเมมเบรน (Membrane) ที่แลกเปลี่ยนไอออนได้ที่มีชื่อว่า Nafion เป็นต้น การใช้ขั้วจุลภาค (Microelectrode) นี้ทำให้วิธีไซคลิกโวลแทมเมทรี (Cyclic Voltammetry) ไม่จำเป็นต้องมีการไล่แก๊สออกซิเจนออกก่อนการวิเคราะห์ทำให้ประหยัดเวลาและค่าใช้จ่าย

2.9 เทคนิคการเกาะติดทางไฟฟ้า (Electrochemical deposition)

การเกาะติดทางไฟฟ้า (Electrochemical deposition) [28] เป็นเทคนิคที่ใช้สารละลายคอลลอยด์ (Colloid) ในกระบวนการผลิตเซรามิกส์มีข้อดีหลากหลาย เช่น ใช้เวลาในการขึ้นรูปน้อยไม่มีข้อจำกัดในด้านรูปร่างของซับสเตรท (Substrate) เหมาะสมกับการทำงานในปริมาณมากๆ โดยหลักการทำงานคือ ให้ประจุอนุภาคของสารตั้งต้นในคอลลอยด์ (Colloid) เพื่อที่จะให้อนุภาคเดินทางไปเคลือบบนผิวของขั้วไฟฟ้า (Electrode) ที่เป็นโลหะหรือวัสดุที่สามารถนำไฟฟ้าได้ ด้วยกระแสไฟฟ้าตรงที่ให้เข้าไป เนื่องจากในคอลลอยด์ (Colloid) จะไม่มีองค์ประกอบของสารอินทรีย์จึงทำให้อนุภาคสามารถเดินทางไปยังขั้วไฟฟ้า (Electrode) ได้ อัตราเร็วในการเกิดฟิล์มมีค่าประมาณ 1 มิลลิเมตรต่อนาที่การเคลือบผิวจะเกิดได้ทุกตำแหน่งของขั้วไฟฟ้า (Electrode) สารละลายสามารถใช้ได้หลายชนิด เช่น แอซิทิลแอซีโตน (Acetylacetone) แอลกอฮอล์ (Alcohol) และแอซีโตน (Acetone) เป็นต้น

การเกาะติดทางไฟฟ้า (Electrochemical deposition) เป็นที่นิยมมากในกระบวนการทางอุตสาหกรรม ซึ่งรวมถึง Electrocoating, E-coating, Cathodic electrodeposition และ Electrophoretic coating หรือ Electrophoretic painting โดยคุณสมบัติลักษณะของกระบวนการนี้ก็คือ คอลลอยด์ (Colloid) ซึ่งเป็นอนุภาคแขวนลอยในของเหลว สามารถโยกย้ายภายใต้อิทธิพลของสนามไฟฟ้า (Electrophoresis) และฝากไปยังอนุภาคเพื่อเดินทางไปเคลือบบนผิวของขั้วไฟฟ้าที่เป็นโลหะหรือวัสดุ ซึ่งตัวอย่างของคอลลอยด์ (Colloid) ได้แก่ เม็ดสีเซรามิกส์ และโลหะ เป็นต้น

กระบวนการเกาะติดทางไฟฟ้า (Electrochemical deposition) ด้วยไฟฟ้านี้ จะใช้สำหรับการใช้เคลือบต่างๆ ในผลิตภัณฑ์โลหะ ซึ่งได้รับการใช้อย่างกว้างขวางในโรงงานอุตสาหกรรมที่เกี่ยวกับการ

เคลือบหุ้มตัวถังรถยนต์และชิ้นส่วนรถแทรกเตอร์ และเครื่องจักรกลหนักสวิทซ์เกียร์ไฟฟ้าเครื่องใช้ เฟอร์นิเจอร์โลหะภาชนะบรรจุเครื่องดื่มและหลายผลิตภัณฑ์ อุตสาหกรรมอื่น ๆ ซึ่งกระบวนการนี้มีจำนวนของข้อได้เปรียบกว่ากระบวนการอื่น ๆ ที่มีใช้กันอย่างแพร่หลาย ได้แก่

1. สามารถควบคุมความหนาของการเคลือบได้
2. สามารถเคลือบวัตถุที่มีรูปร่างที่ซับซ้อน ได้ง่าย
3. มีการเคลือบที่รวดเร็ว
4. ความบริสุทธิ์ค่อนข้างสูง
5. ใช้กับวัสดุอื่น ๆ ได้ เช่น โลหะ เซรามิกส์ พอลิเมอร์และอื่น ๆ
6. สามารถควบคุมการเคลือบได้
7. กระบวนการเป็นไปโดยอัตโนมัติและต้องใช้แรงงานคนน้อยกว่ากระบวนการอื่นๆ
8. ประสิทธิภาพสูงในการเคลือบผิววัสดุและใช้ต้นทุนลดลงเมื่อเทียบกับกระบวนการอื่นๆ

2.10 ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Yongjun He [29] ได้ศึกษาการเตรียมพอลิอะนิลีน/นาโนซิงค์ออกไซด์ (Polyaniline/nano ZnO) ด้วยวิธี novel solid-stabilized (Pickering emulsion) นำพอลิอะนิลีน/นาโนซิงค์ออกไซด์ (Polyaniline/nano ZnO) ที่เตรียมได้ไปศึกษาลักษณะทางกายภาพโดยใช้เครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (Fourier Transform Infrared Spectrometer, FT-IR), เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโทมิเตอร์ (X-ray Diffractometer, XRD), กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM), กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope, TEM), เครื่องวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสาร โดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อน (Thermogravimetric Analysis, TGA), เครื่องวิเคราะห์ขนาดอนุภาค (Diffraction Particle size analyzer) และ Optical microscope ซึ่งพอลิอะนิลีน/นาโนซิงค์ออกไซด์ (Polyaniline/nano ZnO) มีรูปร่างเป็นแบบพอลิฮีดรอล (Polyhedral) พวกเขาศึกษาจากรูปร่างทรงกลมกลวงโดยการรวมตัวหยดเล็กๆ ของ Pickering emulsion ที่พื้นที่ผิว การเพิ่มขึ้นของอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ (ZnO nanoparticles, ZnO-NPs) ทำให้เส้นผ่านศูนย์กลางของหลุมทรงกลมลดลงและพอลิอะนิลีน/นาโนซิงค์ออกไซด์ คอมโพสิต (Polyaniline/nano ZnO composite) มีความเสถียรต่อความร้อนสูงกว่าพอลิอะนิลีน (Polyaniline, PANI)

Sajeela Awasthi และคณะ [30] ได้ศึกษาทางเคมีไฟฟ้าของกรดซิตริก (Citric acid) และควินินไฮโดรคลอไรด์ (Quinine hydrochloride) โดยใช้ขั้วไฟฟ้าพอลิไพโรลเพนตะไซยาโนโรสเฟอโรส/แพลตินัม (Polypyrrole-pentacyanonitrosylferrate/platinum electrode) ในสารละลายที่เป็นกลาง ผลการวิเคราะห์ที่มีความเป็นเส้นตรง ความเข้มข้นอยู่ในช่วงระหว่าง 1.0 - 9.0 มิลลิโมลาร์ ซิดจำกัด

ต่ำสุดของการตรวจวัด เท่ากับ 1.17×10^{-4} โมลาร์ และ 1.08×10^{-5} โมลาร์ นอกจากนี้ยังได้มีการสังเกต การแพร่ของไอออนบริเวณผิวหน้าขั้วไฟฟ้าพอลิไพโรลเพนตะไซยานอนในโตรซิลเฟอเรต/แพลทินัม (Polypyrrole-pentacyanonitrosylferrate/platinum electrode) สามารถตรวจวิเคราะห์ที่ความเข้มข้นต่ำสุด ที่ 1.0 มิลลิโมลาร์

Raphael Fonseca do Nascimento และคณะ [31] ได้ศึกษา Electro-catalytic activity ของ โคบอลต์(II)ฟิทาโลไซยานิน (Cobalt (II)-phthalocyanine) ที่ทำให้หยดนิ่งในขั้วไฟฟ้าคาร์บอนเพสต์ (Carbon paste electrode) สำหรับกรดซิตริก (Citric acid) ภายใต้กระบวนการทางเคมี โดยควบคุมการ แพร่ (Diffusion) ได้มีการพัฒนาโดยเลือกใช้วิธีฟลาวอินเจกชันแอมเพโรเมทรี (Flow injection amperometric analysis method) ภายใต้สภาวะที่เหมาะสม ซึ่งรวดเร็วและเชื่อถือได้ สามารถหาปริมาณ กรดซิตริกในน้ำผลไม้ที่มีเครื่องหมายทางการค้า 65 ตัวอย่างต่อชั่วโมง ผลการวิเคราะห์มีความเป็น เส้นตรงจาก 0.25-15.00 มิลลิโมลาร์ ($R^2=0.9979$) ขีดจำกัดต่ำสุด เท่ากับ 0.117 มิลลิโมลาร์ การ เลือกจำเพาะและความไวสามารถพัฒนาอยู่ในช่วง ไมโครโมลาร์ ประกอบด้วย ความเป็นเส้นตรง อยู่ในช่วง 3.18-91.2 ไมโครโมลาร์ ($R^2=0.9993$) ขีดจำกัดต่ำสุด เท่ากับ 2.54 ไมโครโมลาร์ โดย ใช้สแควร์เวฟโวลแทมเมทรี (Square wave Voltammetry)

Volkan Eskizeybek และคณะ [32] ได้ศึกษาการสังเคราะห์พอลิอะนิลีน (Polyaniline, PANI) โสโมพอลิเมอร์และนาโนคอมโพสิตชนิดซิงค์ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีน (Polyaniline/ZnO nanocomposite) ในสารละลายไดเอทิลีนไกลคอล (Diethylene glycol) และศึกษา ลักษณะทางกายภาพด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (Fourier Transform Infrared Spectrometer, FT-IR), เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโทมิเตอร์ (X-ray Diffractometer, XRD), กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM), กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope, TEM) และเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Ultra Violet-Visible Spectrophotometer, UV-VIS) ศึกษา Photocatalytic activity ของพอลิอะนิลีน (Polyaniline, PANI) โสโมพอลิเมอร์และนาโนคอมโพสิตชนิดซิงค์ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีน (Polyaniline/ZnO nanocomposite) โดยศึกษาการลดลงของเมทิลีนบลู (Methylene blue, MB) และ มาลาไคท์กรีน (Malachite green, MG) แห่งภายใต้แสงธรรมชาติและแสงยูวี (Ultra Violet, UV) ผลทำให้ทราบว่า การเติมอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ (ZnO nanoparticle) ทำให้ ประสิทธิภาพ Photocatalytic พอลิอะนิลีน (Polyaniline, PANI) โสโมพอลิเมอร์เพิ่มขึ้นและจำนวนนาโนคอมโพสิตชนิดซิงค์ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีน (Polyaniline/ZnO nanocomposite) ลดลงเล็กน้อย

V.Perez-Herranz และคณะ [33] ได้ศึกษาการของปริมาณของ ทิน(II) ในทิน(IV) วิธีนี้ใช้เทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โพลารोगราฟี (Differential pulse Polarography) บนขั้วปรอทหยด (Dropping mercury electrode, DME) ผลของความเข้มข้นกรดซิตริก (Citric acid) และกรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid, HCl) ก็ได้ทำการศึกษา สามารถหาปริมาณทิน (Sn) ใน 1.0 โมลาร์ กรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid, HCl) ซึ่งเป็นสภาวะที่เหมาะสม อัตราส่วนความเข้มข้นไม่มีผลต่อความสูงของพีคและศักย์ไฟฟ้า ในสารละลาย 0.2 โมลาร์ กรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid, HCl) และ 0.2 โมลาร์ กรดซิตริก (Citric acid) สามารถหาปริมาณทิน(II) ในทิน(IV) ได้ ภายใต้สภาวะนี้ ทิน(IV) ไม่ปรากฏโพลารोगราฟี (Polarography) วิธีนี้ได้มีการนำมาประยุกต์ใช้สำหรับการหาปริมาณทิน(II) และปริมาณทินทั้งหมด

Demetrius G. Themelisci และ Paraskevas D. Tzanavaras [34] ได้ศึกษาการหาปริมาณกรดซิตริก (Citric acid) ในเครื่องคีมและในยา โดยใช้วิธีรีเอเจนอิงเจกชัน (Reagent injection) อยู่บนพื้นฐานอิทธิพลด้วยปัจจัยของกรดซิตริก (Citric acid) บนเหล็ก(III) ของ 2,4-ไดอะมีโนฟีนิล (2,4-Diaminophenol) โดยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Hydrogen peroxide, H_2O_2) รูปกรดซิตริก (Citric acid) ที่เสถียรจะจับตัวกับเหล็ก(III) ช่วงการเกิดออกซิเดชัน (Oxidation) การดูดกลืนแสงลดลงที่ 500 นาโนเมตร กราฟมาตรฐานของกรดซิตริก (Citric acid) ประกอบด้วย 0-1000 มิลลิกรัม/ลิตร ความเที่ยง เท่ากับ ร้อยละ 1.9 และขีดจำกัดต่ำสุด เท่ากับ 0.96 มิลลิกรัม/ลิตร สามารถตรวจวัดได้ 90 ตัวอย่าง/ชั่วโมง ความแม่นยำ เท่ากับ ร้อยละ 0.96 วิธีนี้สามารถนำไปประยุกต์ใช้หาปริมาณกรดซิตริก (Citric acid) ในเครื่องคีมและยา

M. Hassan Khaskhali และ M. Iqbal Bhangar, F.D. Khand [35] ได้ศึกษาการหาปริมาณของกรดออกซาลิก (Oxalic acid) และกรดซิตริก (Citric acid) ในปัสสาวะด้วยเครื่อง HPLC โดยใช้ Reversed-phase ซึ่งเฟสเคลื่อนที่ คือ สารละลายประกอบด้วยโพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต (KH_2PO_4) ร้อยละ 0.25 และเตตระบิวทิลแอมโมเนียมไฮโดรเจนซัลเฟต (Tetrabutyl ammonium hydrogensulfate) 2.5 มิลลิโมล ที่ความเป็นกรด-ด่าง (pH) 2.0 ภายใต้เงื่อนไขนี้ทำให้สารละลายละลายได้ดีและตรวจพบที่ 210 นาโนเมตร ค่าร้อยละคืนกลับของออกซาลิก (Oxalic acid) และกรดซิตริก (Citric acid) เท่ากับ 97 และ 102 ตามลำดับ วิธีนี้สามารถประยุกต์ใช้ในการสารเหล่านี้ในปัสสาวะ เพราะเป็นวิธีที่ง่าย จึงได้นำมาใช้ตรวจสอบความเข้มข้นของกรดออกซาลิก (Oxalic acid) และกรดซิตริก (Citric acid) ในการก่อดวงของนิ้วไต

Encarnacion Luque-Perez และคณะ [36] ได้ศึกษาการหาปริมาณกรดซิตริก (Citric acid) ในเครื่องดื่ม โดยใช้ระบบ Flow-injection สำหรับการหาปริมาณเป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างกรดซิตริก (Citric acid) และเหล็ก(III) เมื่ออาบด้วยแสงหรือรังสียูวี (Ultra Violet, UV) เหล็ก(III) จะถูกรีดิวซ์ (Reduced) โดยกรดซิตริก (Citric acid) ไปเป็นเหล็ก(II) ซึ่งทำปฏิกิริยากับ 1,10-Phenanthroline ซึ่งโครงสร้างสามารถตรวจวัดทางแสง ที่ความยาวคลื่น 512 นาโนเมตร และสัญญาณสัมพันธ์กับความเข้มข้นของกรดซิตริก (Citric acid) ในสารตัวอย่าง วิธีนี้มีช่วงความเป็นเส้นตรงระหว่าง 1.0 – 120.0 ไมโครกรัมต่อมิลลิลิตร และร้อยละของค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (%RSD) เท่ากับ 2.8 และสามารถตรวจวัดสารตัวอย่าง 40 ตัวอย่างต่อชั่วโมง

Demetrius G. Themelis และ Paraskevas D. Tzanavaras [37] ได้ศึกษาการหาปริมาณของกรดซิตริก (Citric acid) ในเครื่องดื่มและยา โดยใช้ Reagent-Injection Spectrophotometric วิธีการนี้จะขึ้นกับการยับยั้งของกรดซิตริก (Citric acid) บนเหล็ก (III) ตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation) ของ 2,4-Diaminophenol (DAP) โดยใช้ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Hydrogen peroxide, H_2O_2) กรดซิตริก (Citric acid) จะฟอร์มตัวกับเหล็ก (III) เป็นโครงสร้างที่เสถียร ซึ่งลดผลกระทบของตัวเร่งปฏิกิริยา การลดลงของการดูดกลืนแสงของผลิตภัณฑ์ออกซิเดชัน (Oxidation) คือการตรวจสอบที่ 500 นาโนเมตร สารเคมีต่างๆและตัวแปรทางกายภาพเป็นระบบ FI ได้รับการปรับให้เหมาะสม และการศึกษาการรบกวนของไอออนความเป็นเส้นตรง 0-1000 มิลลิกรัมต่อลิตร ความเที่ยงดีเท่ากับ ร้อยละ 1.9 และขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัดเท่ากับ 0.96 มิลลิกรัมต่อลิตร สารตัวอย่างมีการไหล 90 ตัวอย่างต่อชั่วโมง การประเมินความแม่นยำเท่ากับ ร้อยละ 0.96 วิธีนี้มีความเลือกจำเพาะต่อไอออนที่ต้องการตรวจวัด ประสบความสำเร็จสำหรับการประยุกต์ใช้หากรดซิตริก (Citric acid) ในเครื่องดื่มและยา

He Zhike และคณะ [38] ได้พัฒนาวิธีเคมีลูมิเนสเซนสำหรับการหาปริมาณกรดซิตริก (Citric acid) วิธีนี้อาศัยการพอกพูนของกรดซิตริก (Citric acid) บนเคมีลูมิเนสเซน การคายแสงของ tris-(2,2%-bipyridine)ruthenium(II) การปรากฏของ tris-(2,2%-bipyridine)ruthenium(II) ภายใต้การเพิ่มของ Ce(IV) มีการคายแสงที่รุนแรง ความเข้มของแสงที่ปล่อยออกมาเพิ่มขึ้นจากการปรากฏตัวของกรดซิตริก (Citric acid) ความเป็นเส้นตรงและขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัดของกรดซิตริก (Citric acid) คือ 3.0×10^{-8} - 6.0×10^{-6} โมลาร์ และ 3.0×10^{-8} โมลาร์ ตามลำดับ ความเที่ยงของวิธีนี้เท่ากับ 1.0×10^{-7} โมลาร์ และร้อยละของค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (%RSD) เท่ากับ 3.0 กลไกการเพิ่มของกรดซิตริก (Citric acid) ได้ถูกศึกษาโดยค่าร้อยละคืนกลับ (%Recovery) ด้วยการศึกษาปัสสาวะและน้ำส้ม ซึ่งผลที่ได้เป็นที่น่าพอใจ

Alireza Ghassempour และคณะ [39] ได้ศึกษาการปริมาณกรดซิตริก (Citric acid) ในการหมักโดยใช้ Pyrolysis mass spectrometry (Py-MS) วิธีมีความจำเพาะ เลือกใช้โหมด Selected ion monitoring (SIM) สำหรับการหาปริมาณ และมวลต่อประจุของกรดซิตริก (Citric acid) เท่ากับ 175 และ 3-nitroaniline เท่ากับ 138 คือ Internal standard ที่เลือกใช้ ซึ่งขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัด เท่ากับ 1 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร และช่วงความเป็นเส้นตรง เท่ากับ 10-100 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตรร้อยละของค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (%RSD) เท่ากับ 0.84 นอกจากนี้ยังวิเคราะห์ค่าความเป็นกรด-ด่าง (pH) ความเข้มข้นของกากน้ำตาล เวลาและการเขย่าของการผลิตกรดซิตริก (Citric acid) โดยเชื้อรา *Aspergillus niger*

Viatcheslav Volotovskiy และ Namsoo Kim [40] ได้ศึกษาไบโอเซนเซอร์ (Biosensors) Two-ISFET ซึ่งประกอบด้วย การตรึง peroxidase ไปยังเจล BSA และตรึง co-immobilized ไปยังพอลิเมอร์ฟิล์ม สามารถนำมาใช้หาปริมาณกลูโคส (Glucose) กรดแอสคอร์บิก (Ascorbic acid) และกรดซิตริก (Citric acid) ในน้ำผลไม้และเครื่องดื่ม ช่วงไดนามิกของกลูโคส (Glucose) กรดแอสคอร์บิก (Ascorbic acid) และกรดซิตริก (Citric acid) เท่ากับ 1-10 มิลลิโมลาร์, 0.25-2 มิลลิโมลาร์และ 5-100 มิลลิโมลาร์ตามลำดับ ขณะที่เครื่องคั้นน้ำผลไม้มีสปีชีส์ค่อนข้างสูง แต่ไบโอเซนเซอร์ (Biosensors) ก็สามารถตรวจวัดได้และมีแนวโน้มที่จะมีการนำมาใช้ในงานปัจจุบันอีกด้วย

Chaoying Qiu และคณะ [41] ได้ศึกษาผลของกลไกการสลายตัวของกรดซิตริก (Citric acid) ต่อสมบัติทางกายภาพของโปรตีนจากข้าวสาลี ในการทดสอบทำโดยการย่อยตัวอย่างภายในหลอดทดลอง ผลการศึกษาพบว่ากลไกการสลายตัวของกรดซิตริก (Citric acid) กรดที่เพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญทำให้กลูเทน (Gluten) สามารถละลายเพิ่มขึ้นและพื้นผิวเป็นพวกไม่ชอบน้ำ ที่มีค่าความเป็นกรด-ด่าง (pH) เป็นกลาง กลไกการสลายตัวเกิดการเปลี่ยนแปลงการกระจายน้ำหนักโมเลกุลของโปรตีนที่มี Proteolysis น้อย ผลจากเครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (Fourier Transform Infrared Spectrometer, FT-IR) ซึ่งให้เห็นว่า a-helix และ b-turn ของกลไกการสลายตัวกลูเทน (Gluten) เพิ่มขึ้นโดยการลดลงของโครงสร้าง b-sheet หลังจากเกิดกลไกการสลายตัวในหลอดทดลองการย่อยของน้ำย่อยโปรตีนจากข้าวสาลี ลดลงในขณะที่ในหลอดทดลองย่อย Pancreatin เพิ่มขึ้น จำนวน Lys และ จำนวน AAs จำเป็นทั้งหมด ซึ่งให้เห็นคุณค่าทางโภชนาการของโปรตีนจากข้าวสาลี หลังจากการสลายตัวอาจจะมีการเพิ่มขึ้น

Bhupendra K. Sharma และคณะ [42] ได้ศึกษาฟิล์มของพอลิอะนิลีน (Polyaniline, PANI) และวัสดุผสมซิงค์ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีน (Polyaniline/ZnO composites) ที่ได้รับการสังเคราะห์โดยเทคนิคการเคลือบด้วยวิธีการหล่อและหมุน ผงซิงค์ออกไซด์ (ZnO) ที่มีขนาดอนุภาค 100-200 นาโนเมตร ถูกสังเคราะห์โดยเทคนิคโซลเจล (Sol-gel) และพอลิอะนิลีน (Polyaniline, PANI) ถูกสังเคราะห์โดยวิธีออกซิเดทีฟพอลิเมอไรเซชัน (Oxidative polymerization) ของอะนิลีน (Aniline) ซึ่งสามารถตรวจสอบโดยวิธีเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟร็กโทมิเตอร์ (X-ray Diffractometer, XRD), กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM) และเครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (Fourier Transform Infrared Spectrometer, FT-IR) ผลที่ได้รับเมื่อเทียบกับฟิล์มพอลิอะนิลีน (Polyaniline, PANI) คุณสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มพอลิอะนิลีน (Polyaniline, PANI) และวัสดุผสมซิงค์ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีน (Polyaniline/ZnO composites) ได้รับการตรวจสอบระหว่างช่วงความถี่ 8.5 และ 13.0 กิกะเฮิรตซ์ (GHz) พบว่าพารามิเตอร์ a ของซิงค์ออกไซด์เพิ่มขึ้นและพารามิเตอร์ c พบว่าจะลดลงหลังจากวัสดุผสมซิงค์ออกไซด์ (ZnO) ร่วมกับพอลิอะนิลีน (Polyaniline/ZnO composites) เกิดขึ้น ลักษณะ IR สเปกตรัมของพอลิอะนิลีน (Polyaniline, PANI) พบว่าจะมีเลขคลื่นที่สูงกว่าในวัสดุผสมซิงค์ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีน (Polyaniline/ZnO composites) เมื่อสังเกตจะพบว่ามีการเปลี่ยนแปลงของอนุภาคซิงค์ออกไซด์ (ZnO) กับสายโซ่โพลิเมอร์ของพอลิอะนิลีน (Polyaniline, PANI) ค่าคงที่ไฟฟ้าของฟิล์มวัสดุผสมซิงค์ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีน (Polyaniline/ZnO composites) จะพบว่า มีค่าน้อยกว่าฟิล์มพอลิอะนิลีน (Polyaniline, PANI) การลดลงของค่าคงที่ไฟฟ้าในฟิล์มวัสดุผสมซิงค์ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีน (Polyaniline/ZnO composites) เมื่อเทียบกับพอลิอะนิลีน (Polyaniline, PANI) เป็นผลมาจากการเชื่อมต่อที่เกิดขึ้นระหว่างอนุภาค ซิงค์ออกไซด์ (ZnO) และพอลิอะนิลีน (Polyaniline, PANI)

Manawwer Alam และคณะ [43] สังเคราะห์นาโนคอมโพสิตชนิดซิงค์ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีน (Polyaniline/ZnO nanocomposites) ที่มีเส้นผ่าศูนย์กลาง 40-50 นาโนเมตร โดยวิธีการตกตะกอนร่วมของซิงค์ออกไซด์ (ZnO) ผ่านทางกระบวนการพอลิเมอไรเซชัน (Polymerization) ของพอลิอะนิลีน (Polyaniline, PANI) อย่างประสบความสำเร็จ ได้ทำการศึกษาโดยวิธีเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟร็กโทมิเตอร์ (X-ray Diffractometer, XRD), กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านความแยกชัดสูง (High resolution transmission electron microscope, HRTEM), เครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (Fourier Transform Infrared Spectrometer, FT-IR), เครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Ultra Violet-Visible Spectrophotometer, UV-VIS), เครื่องวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อน (Thermogravimetric Analysis, TGA) และสมบัติทางไฟฟ้า ผลการศึกษาของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านความแยกชัดสูง (High resolution transmission

electron microscope, HRTEM) แสดงให้เห็นว่าอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ (ZnO nanoparticles) ที่เตรียมได้กระจายตัวอย่างสม่ำเสมอและมีความเสถียรสูงตลอดสายโซ่พอลิเมอร์และวัสดุนาโนคอมโพสิตชนิดโลหะออกไซด์ร่วมกับพอลิเมอร์นำไฟฟ้า (Conducting polymer/Oxide metal nanocomposite) ที่เกิดขึ้นเหมือนกัน การศึกษาสเปกตรัมในการดูดกลืนแสงของนาโนคอมโพสิตชนิดซิงค์ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีน (Polyaniline/ZnO nanocomposites) เป็นการตรวจสอบพฤติกรรมของแสงหลังจากทำการได้ป้อนอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์เข้าไปในพอลิเมอร์เมทริกซ์ (Polymer matrix) และรวมไปถึงอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ก่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงในการเคลื่อนไปทางช่วงสีแดง (Redshift) ของ $\pi-\pi^*$ transition ของพอลิอะนิลีน (Polyaniline, PANI) นาโนคอมโพสิต (Nanocomposite) พบว่ามีความร้อนที่เสถียรไม่เกิน 130 องศาเซลเซียส และค่าการนำไฟฟ้าอยู่ที่ 3.0×10^{-2} ซีเมนส์ต่อเซนติเมตร

Milica M. Gvozdenović และคณะ [44] แม้ว่าพอลิอะนิลีน (Polyaniline, PANI) เป็นพอลิเมอร์นำไฟฟ้า (Conducting polymer) ชนิดแรกที่น่าสนใจ ในการศึกษาครั้งนี้ยังคงมีอยู่เนื่องจากคุณสมบัติที่แตกต่างและไม่ซ้ำกันที่สามารถเป็นประโยชน์ในการนำไปใช้งานต่างๆ พอลิเมอร์นำไฟฟ้า (Conducting polymer) ของอะนิลีน (Aniline) และอนุพันธ์อะนิลีน (Derivatives of aniline) ถูกตรวจสอบอย่างละเอียดปัจจัยต่างๆ เช่นวัสดุที่ทำขั้วไฟฟ้า, แอนไอออนเจือปน, องค์ประกอบของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte), ชนิดโมโนเมอร์, ความเป็นกรด-ด่าง (pH) เป็นต้น ได้รับการพิสูจน์แล้วโดยแสดงให้เห็นถึงอิทธิพลในกระบวนการอิเล็กโทรพอลิเมอร์ไรเซชัน (Electropolymerization) และสมบัติของพอลิเมอร์ที่ต้องการ การสังเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemical polymerization) ของพอลิอะนิลีน (Polyaniline, PANI) คล้ายในทางเคมีมักจะดำเนินการอยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) ที่มีความเป็นกรุนแรง, ตามกลไกรากฐานและพอลิเมอร์ถูกกักเก็บบนขั้วแอโนดและให้วิธีที่ง่ายสำหรับการวิเคราะห์ต่อไป ทำที่ที่สุดการศึกษาของกระบวนการโค-พอลิเมอร์ไรเซชัน (Co-polymerization) ของอะนิลีนและอนุพันธ์ (Aniline and derivatives) กับหมู่ฟังก์ชันที่เป็นกรดก็จะถูกดำเนินการร่วมกัน นำไปสู่การเรียกว่า การได้พอลิอะนิลีนด้วยตัวเอง (Self-doped polyaniline) ที่มีประโยชน์ต่อการใช้งานทางเคมีไฟฟ้าแม้ในสารละลายจะมีค่าความเป็นกรดสูง

Amir Mostafaei และ Ashkan Zolriasatein [45] นาโนคอมโพสิตพอลิอะนิลีน (Polyaniline nanocomposites) ที่เติมไปด้วยแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ (ZnO nanorods) ถูกเตรียมขึ้นโดยวิธีการออกซิเดชัน (Oxidation) ทางเคมีในตัวกลางที่เป็นกรดกับแอมโมเนียมเปอร์ออกไซด์ซัลเฟต (Ammonium peroxydisulphate, APS) เป็นตัวออกซิเดนต์ (Oxidant) ประกอบสัณฐานวิทยาและโครงสร้างของพอลิเมอร์และวัสดุผสมนาโน (Nanocomposites) มีการตรวจวัดโดยเครื่องฟูเรียร์ทรานส์

ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (Fourier Transform Infrared Spectrometer, FT-IR), เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโทมิเตอร์ (X-ray Diffractometer, XRD), กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope, TEM), กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM), เครื่องวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อน (Thermogravimetric Analysis, TGA), เครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (Ultra Violet-Visible Spectrophotometer, UV-VIS) และสมบัติการนำไฟฟ้า ลักษณะของสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของพอลิอะนิน (Polyaniline, PANI) พบว่า เกิดการเปลี่ยนไปของเลขคลื่นในนาโนคอมโพสิตชนิดซิงค์ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิน (Polyaniline/ZnO nanocomposites) เนื่องจากการสะสมของพันธะไฮโดรเจน (H-bond) ส่วนจำนวนที่แตกต่างกันของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ (ZnO nanorods) นั้นถูกนำมาใช้ในการตรวจสอบผลกระทบกับลักษณะของวัสดุที่สังเคราะห์ขึ้นผลกระทบที่สังเกตเหล่านี้ได้รับการบันทึกให้มีปฏิสัมพันธ์กันระหว่างของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ (ZnO nanorods) กับสายโซ่โมเลกุลของพอลิอะนิน (Polyaniline, PANI) ผลที่ได้รับจากการตรวจวัดด้วยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโทมิเตอร์ (X-ray Diffractometer, XRD) พบว่าผลึกของพอลิอะนิน (Polyaniline, PANI) เติบโตมากขึ้นหลังจากการเพิ่มแท่งนาโน (Nanorods) เข้าไป ขณะที่ความเข้มของพีกก็เพิ่มขึ้นโดยการเพิ่มแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ (ZnO nanorods) เข้าไป ค่าการนำไฟฟ้าของฟิล์มนาโนคอมโพสิตชนิดซิงค์ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิน (Polyaniline/ZnO nanocomposites) พบว่ามีค่าน้อยกว่าฟิล์มพอลิอะนิน (Polyaniline, PANI) การลดลงของการนำไฟฟ้าในฟิล์มนาโนคอมโพสิตชนิดซิงค์ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิน (Polyaniline/ZnO nanocomposites) เมื่อเทียบกับพอลิอะนิน (Polyaniline, PANI) เป็นผลมาจากการเชื่อมต่อที่เกิดขึ้นระหว่างออกซิเจน (O) ของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ (ZnO nanorods) และไฮโดรเจน (H) ของพอลิอะนิน (Polyaniline, PANI) นอกจากนี้ผลจากการตรวจวัดด้วยเครื่องวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อน (Thermogravimetric Analysis, TGA) แสดงให้เห็นถึงการสลายตัวของนาโนคอมโพสิตชนิดซิงค์ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิน (Polyaniline/ZnO nanocomposites) ได้น้อยกว่าพอลิอะนิน (Polyaniline, PANI) บริสุทธิ์ ซึ่งยืนยันได้จากการสังเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ประสบความสำเร็จและพอลิเมอร์นำไฟฟ้า (Conducting polymer) เหล่านี้สามารถนำมาใช้เป็นสารเติมแต่งสีในเชิงพาณิชย์ได้

บทที่ 3

วิธีดำเนินการทดลอง

3.1 สารเคมีและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย

3.1.1 สารเคมี

1. โดเดซิลเบนซีนซัลโฟนิคแอซิด (Dodecylbenzene sulfonic acid, DBSA) บริษัท Sigma-Aldrich, ประเทศอังกฤษ
2. แอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต (Ammonium persulfate, APS) บริษัท Sigma-Aldrich, ประเทศอังกฤษ
3. โซเดียมโดเดซิลซัลเฟต (Sodium dodecylsulfate, SDS) บริษัท Sigma-Aldrich, ประเทศอังกฤษ
4. อะนิลีน (Aniline, $C_6H_5NH_2$) บริษัท เอ็มเอ็มซี เคมีคอล จำกัด
5. น้ำปราศจากไอออน (Deionized water, DI water)
6. อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ (ZnO nanoparticles, ZnO-NPs) บริษัท Yuri (Shanghai) Chemical CO., Ltd, ประเทศจีน
7. ไดเมทิลฟอร์มามาร์ไมด์ (Dimethylformamide, $(CH_3)_2NC(O)H$)
8. โซเดียมคลอไรด์ (Sodium chloride, NaCl) บริษัท CARLO ERBA REAGENTI, ประเทศอิตาลี
9. กรดอะซิติก (Glacial Acetic acid, CH_3COOH) บริษัท CARLO ERBA REAGENTI, ประเทศอิตาลี
10. กรดฟอสฟอริก (Phosphoric acid, H_3PO_4) บริษัท CARLO ERBA REAGENTI, ประเทศอิตาลี
11. โพแทสเซียมคลอไรด์ (Potassium chloride, KCl) บริษัท CARLO ERBA REAGENTI, ประเทศอิตาลี
12. กรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น ร้อยละ 37 โดยมวล (Glacial Hydrochloric acid, HCl) บริษัท CARLO ERBA REAGENTI, ประเทศอิตาลี
13. เอทานอล (Ethanol, C_2H_5OH)

3.2.2 อุปกรณ์

1. ครอปเปอร์ (Dropper)
2. ปิเปต (Pipette)
3. ลูกยาง (Rubber Bulb)
4. ช้อนตักสาร (Spatula)
5. แท่งแม่เหล็ก (Magnetic bar)
6. เครื่องให้ความร้อนพร้อมปั่นกวน (Hot plate Stirrer)

7. เทอร์โมมิเตอร์ (Thermometer)
8. กระจกนำไฟฟ้า FTO (Fluorine-doped tin oxide, SnO₂: F)
9. เต้าอบไฟฟ้า (Thermostatic) บริษัท กรีนเทค พลัส จำกัด
10. เครื่องอัลตราโซนิก (Ultrasonic cleaner) รุ่น Tramsonic 570/H บริษัท Metler electronics
11. เครื่องชั่งละเอียด 4 ตำแหน่ง (Analysis balance), PRECISA Models 404 MSCS
12. เครื่องกวนแม่เหล็กพร้อมแท่งกวนรุ่น 728 Stirrer, Metrohm ประเทศเนเธอร์แลนด์
13. เครื่องวัดพีเอช (pH) Methrohm รุ่น 716 DMS Titrino บริษัท Ecochemie ประเทศไทย
14. ไมโครปิเปต (Micropipette) บริษัท Vipro
15. เครื่องปั่นเหวี่ยงหนีศูนย์กลาง (Centrifuge)
16. เครื่องทำน้ำปราศไออน รุ่น Milli-Q Milford, MA, ประเทศสหรัฐอเมริกา
17. ขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine – doped Tin Oxide, FTO)
18. เครื่อง Potentiostat/Galvanostat รุ่น Anova1.8, Metrohm ประเทศเนเธอร์แลนด์
19. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM) รุ่น JSM-7001F บริษัท Agilent technology ประเทศแคนาดา
20. เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโทมิเตอร์ (X-ray Diffractometer, XRD) รุ่น Smartlab บริษัท Rigaku ประเทศสหรัฐอเมริกา
21. เครื่องยูวี-วิซิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (Ultra Violet-Visible Spectrophotometer, UV-VIS) รุ่น JascoV630, ประเทศสหรัฐอเมริกา
22. เครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (Fourier Transform Infrared Spectrometer, FT-IR) บริษัท PerkinElmer ประเทศสหรัฐอเมริกา
23. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope, TEM) บริษัท Hitachi ประเทศสหรัฐอเมริกา

3.2 ขั้นตอนการดำเนินงาน

3.2.1 ศึกษาการสังเคราะห์พอลิอะนิลีนทางเคมี (Chemical polymerization of Polyaniline)

3.2.1.1 สังเคราะห์พอลิอะนิลีน (Synthesis of polyaniline)

1. เติมน้ำ 2.3571 มิลลิลิตร ของโดเดซิลเบนซีนซัลโฟนิคแอซิด (Dodecylbenzene sulfonic acid, DBSA) ในน้ำปราศจากไออน (Deionized water, DI water) 40 มิลลิลิตร แล้วปั่นกวนด้วยเครื่องกวนแม่เหล็กพร้อมแท่งกวนที่อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส จนละลายเป็นเนื้อเดียวกัน
2. เติมน้ำ 0.3636 กรัม ของแอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต (Ammonium Persulfate, APS) ลงไป แล้วตามด้วย 0.6 มิลลิลิตร ของสารละลายอะนิลีน (Aniline) ที่กั่นไว้ และปั่นกวนด้วยเครื่องกวนแม่เหล็กพร้อมแท่งกวน เป็นเวลา 2.5 ชั่วโมง

3. เติม 0.7208 กรัมโซเดียมโดเดซิลซัลเฟต (Sodium Dodecyl Sulfate, SDS) ลงในสารละลายผสมโดเดซิลเบนซีนซัลโฟนิกแอซิด (Dodecylbenzene Sulfonic Acid, DBSA) /แอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต (Ammonium Persulfate, APS)/อะนิลีน (Aniline) จะได้สารละลายที่ข้นและมีสีเขียวอมดำ

4. จากนั้นทิ้งไว้เป็นเวลา 48 ชั่วโมง แล้วนำสารละลายที่ได้ไปกรองแบบลดความดัน

5. นำส่วนที่เป็นตะกอนไปอบเป็นเวลา 12 ชั่วโมง

3.2.2 ศึกษาการสังเคราะห์อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ทางเคมี

3.2.2.1 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ (Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticle)

1. เติม 1.0 โมลาร์ ของซิติล ไตรเมทิลแอมโมเนียม โบรไมด์ และเฮปทิลแอลกอฮอล์ 95.0 มิลลิลิตร, 0.5 โมลาร์ ของซิงค์อะซิเตท 12.0 มิลลิลิตร และ 0.18 โมลาร์ ของเมทิลออกซาเลท 12.0 มิลลิลิตร ลงในขวดก้นกลม

2. ทำการรีฟลักซ์ ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

3. จากนั้นนำสารละลายที่ได้ไปกรองแบบลดความดัน ล้างตะกอนด้วยเมทิลแอลกอฮอล์

4. นำตะกอนที่ได้ ไปอบ ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

5. แล้วนำไปเผา ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

3.2.3 การเตรียมขั้วไฟฟ้าด้วยวิธีการเกาะติดทางไฟฟ้า (Electrochemical deposition) บนขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide, FTO)

3.2.3.1 การเตรียมขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide, FTO) สำหรับการเตรียมขั้วไฟฟ้าซิงค์ออกไซด์ (ZnO), ขั้วไฟฟ้าพอลิอะนิลีน (Polyaniline, PANI) และขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตชนิดซิงค์ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีน (Polyaniline/ZnO nanocomposite)

1. ตัดขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide, FTO) ขนาด 1x1 เซนติเมตร

2. ล้างขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide, FTO) ด้วยสารละลายเอทานอล (Ethanol, EtOH) ผสมกับน้ำปราศจากไอออน (Deionized water, DI water) ในอัตราส่วน 1:1 โดยปริมาตร ในเครื่องอัลตราโซนิก (Ultrasonic cleaner) เป็นเวลา 15 วินาที

3. นำขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide, FTO) ออกจากสารละลายผสม แล้วทิ้งให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง

3.2.3.2 ศึกษาความเข้มข้นของสารละลายอะนิลีน (Aniline) ที่เหมาะสม ในการ เกาะติดทางไฟฟ้า (Electrochemical deposition) บนขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine- doped Tin Oxide, FTO) ด้วยวิธีทางไซคลิกโวลแทมเมทรี (Cyclic Voltammetry)

การศึกษาความเข้มข้นของสารละลายอะนิลีน (Aniline) ในสารละลายกรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid, HCl) ที่ความเข้มข้น 1.0 โมลาร์ที่เหมาะสมในการเกาะติดทางไฟฟ้า (Electrochemical deposition) บนขั้วไฟฟ้า จะศึกษาปริมาณกระแสไฟฟ้าและลักษณะพีคที่เกิดขึ้น โดยใช้ช่วงศักย์ไฟฟ้า -0.9 ถึง +0.9 โวลต์ สภาวะการทดลองแสดงในตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 แสดงสภาวะที่ใช้ในการศึกษาหาความเข้มข้นที่เหมาะสมของสารละลายอะนิลีน

ความเข้มข้นของสารละลาย อะนิลีน (โมลาร์)	ความเข้มข้นของสารละลาย ไฮโดรคลอริก (โมลาร์)	ปริมาณ สารละลายที่ใช้ (มิลลิลิตร)	อัตราการสแกน (มิลลิโวลต์ต่อ วินาที)
0.1	1.0	10.0	100
0.2	1.0	10.0	100
0.3	1.0	10.0	100
0.4	1.0	10.0	100
0.5	1.0	10.0	100

หมายเหตุ: การเตรียมสารละลายอะนิลีน (Aniline) ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ในสารละลายกรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid, HCl) ที่เข้มข้น 1.0 โมลาร์ [ภาคผนวก ก.1 และ ก.2]

3.2.3.3 การเตรียมขั้วไฟฟ้าซิงค์ออกไซด์ (ZnO) ด้วยวิธีการเกาะติดทางไฟฟ้า (Electrochemical deposition) บนขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide, FTO)

1. นำขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide, FTO) ที่ได้จาก
ข้อ 3.2.3.1 กำหนดพื้นที่สำหรับการเกาะติดทางไฟฟ้า (Electrochemical deposition) ให้มีพื้นที่หน้าตัด
ขนาด 3x3 มิลลิเมตร โดยหุ้มขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide, FTO) ด้วย
ฉนวน

2. นำสารละลายกรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid, HCl) เข้มข้น 1.0 โมลาร์
ผสมอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ (ZnO nanoparticles, ZnO-NPs) 50 มิลลิกรัม

3. กำจัดก๊าซออกซิเจน (O₂) โดยการผ่านก๊าซไนโตรเจน (N₂) ลงในสารละลายเป็นเวลา
15 วินาที

4. นำขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide, FTO) ซึ่งใช้เป็นขั้วทำงาน (Working electrode, WE) ขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl electrode) เป็นขั้วอ้างอิง (Reference electrode, RE) และ ขั้วแพลทินัม (Pt) เป็นขั้วช่วย (Counter electrode, CE) จุ่มลงในสารละลาย

5. ทำการเตรียมขั้วโดยใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี (Cyclic Voltammetry) ที่ให้ศักย์ไฟฟ้าเป็นรอบด้วยเครื่อง Potentiostat/Galvanostat รุ่น Anova 1.8 ทำการให้ศักย์ไฟฟ้าระหว่าง -0.9 ถึง +0.9 โวลต์ เป็นจำนวน 20 รอบ ด้วยอัตราการสแกน (Scan rate) 100 มิลลิโวลต์/วินาที

6. หลังจากนั้นปล่อยให้แห้งที่อุณหภูมิห้องจะได้ขั้วไฟฟ้าซิงค์ออกไซด์ (ZnO) โดยวิธีการเกาะติดทางไฟฟ้า (Electrochemical deposition) บนขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide, FTO)

3.2.3.4 การเตรียมขั้วไฟฟ้าพอลิอะนิลีน (Polyaniline, PANI) ด้วยวิธีการเกาะติดทางไฟฟ้า (Electrochemical deposition) บนขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide, FTO)

1. นำขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide, FTO) ที่ได้จากข้อ 3.2.3.1 กำหนดพื้นที่สำหรับการเกาะติดทางไฟฟ้า (Electrochemical deposition) ให้มีพื้นที่หน้าตัดขนาด 3x3 มิลลิเมตร โดยหุ้มขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide, FTO) ด้วยฉนวน

2. นำสารละลายอะนิลีน (Aniline) เข้มข้น 0.5 โมลาร์ ที่ได้จากข้อ 3.2.2.2 ผสมกับสารละลายกรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid, HCl) เข้มข้น 1.0 โมลาร์

3. กำจัดก๊าซออกซิเจน (O_2) โดยการผ่านก๊าซไนโตรเจน (N_2) ลงในสารละลายเป็นเวลา 15 วินาที

4. นำขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide, FTO) ซึ่งใช้เป็นขั้วทำงาน (Working electrode, WE) ขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl electrode) เป็นขั้วอ้างอิง (Reference electrode, RE) และ ขั้วแพลทินัม (Pt) เป็นขั้วช่วย (Counter electrode, CE) จุ่มลงในสารละลาย

5. ทำการเตรียมขั้วโดยใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี (Cyclic Voltammetry) ที่ให้ศักย์ไฟฟ้าเป็นรอบด้วยเครื่อง Potentiostat/Galvanostat รุ่น Anova 1.8 ทำการให้ศักย์ไฟฟ้าระหว่าง -0.9 ถึง +0.9 โวลต์ เป็นจำนวน 20 รอบ ด้วยอัตราการสแกน (Scan rate) 100 มิลลิโวลต์/วินาที

6. หลังจากนั้นปล่อยให้แห้งที่อุณหภูมิห้องจะได้ขั้วไฟฟ้าพอลิอะนิลีน (Polyaniline, PANI) โดยวิธีการเกาะติดทางไฟฟ้า (Electrochemical deposition) บนขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide, FTO)

3.2.3.5 การเตรียมขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตชนิดซิงค์ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีน (Polyaniline/ZnO nanocomposite) ด้วยวิธีการเกาะติดทางไฟฟ้า (Electrochemical deposition) บนขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide, FTO)

1. นำขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide, FTO) ที่ได้จากข้อ 3.2.3.1 กำหนดพื้นที่สำหรับการเกาะติดทางไฟฟ้า (Electrochemical deposition) ให้มีพื้นที่หน้าตัดขนาด 3x3 มิลลิเมตร โดยหุ้มขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide, FTO) ด้วยฉนวน

2. นำสารละลายอะนิลีน (Aniline) เข้มข้น 0.5 โมลาร์ที่ได้จากข้อ 3.2.2 ผสมกับสารละลายกรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid, HCl) เข้มข้น 1.0 โมลาร์ และอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ (ZnO nanoparticles, ZnO-NPs) 50 มิลลิกรัม

3. กำจัดก๊าซออกซิเจน (O_2) โดยการผ่านก๊าซไนโตรเจน (N_2) ลงในสารละลายเป็นเวลา 15 วินาที

4. นำขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine – doped Tin Oxide, FTO) ซึ่งใช้เป็นขั้วทำงาน (Working electrode, WE) ขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl electrode) เป็นขั้วอ้างอิง (Reference electrode, RE) และ ขั้วแพลทินัม (Pt) เป็นขั้วช่วย (Counter electrode, CE) จุ่มลงในสารละลาย

5. ทำการเตรียมขั้วโดยใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (Cyclic Voltammetry) ที่ให้ศักย์ไฟฟ้าเป็นรอบด้วยเครื่อง Potentiostat/Galvanostat รุ่น Anova 1.8 ทำการให้ศักย์ไฟฟ้าระหว่าง -0.9 ถึง +0.9 โวลต์ เป็นจำนวน 20 รอบ ด้วยอัตราการสแกน (Scan rate) 100 มิลลิโวลต์/วินาที

6. หลังจากนั้นปล่อยให้แห้งที่อุณหภูมิห้องจะได้ขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตชนิดซิงค์ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีน (Polyaniline/ZnO nanocomposite) โดยวิธีการเกาะติดทางไฟฟ้า (Electrochemical deposition) บนขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide, FTO)

3.2.4 ศึกษาลักษณะทางกายภาพของการสังเคราะห์พอลิอะนิลีนทางเคมี (Chemical polymerization of Polyaniline), การสังเคราะห์อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ (Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticle), ชั้นไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide, FTO), ชั้นไฟฟ้าซิงค์ออกไซด์ (ZnO), ชั้นไฟฟ้าพอลิอะนิลีน (Polyaniline, PANI) และชั้นไฟฟ้านาโนคอมโพสิตชนิดซิงค์ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีน (Polyaniline/ZnO nanocomposite) โดยวิธีการเกาะติดทางไฟฟ้า (Electrochemical deposition) บนชั้นไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide, FTO)

1. เครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (Fourier Transform Infrared Spectrometer, FT-IR)

นำอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ (ZnO nanoparticles, ZnO-NPs) และพอลิอะนิลีน (Polyaniline, PANI) ที่ได้จากการสังเคราะห์ทางเคมี มาตรวจสอบเพื่อยืนยันสูตรโครงสร้างของสาร ด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (Fourier Transform Infrared Spectrometer, FT-IR)

2. เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโทมิเตอร์ (X-ray diffractometer, XRD)

นำอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ (ZnO nanoparticles, ZnO-NPs) และพอลิอะนิลีน (Polyaniline, PANI) ที่ได้จากการสังเคราะห์ทางเคมี, ชั้นไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide, FTO) และชั้นไฟฟ้านาโนคอมโพสิตชนิดซิงค์ออกไซด์กับพอลิอะนิลีน (Polyaniline/ZnO nanocomposite) บนชั้นไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide, FTO) มาศึกษารูปแบบโครงสร้างผลึกด้วยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโทมิเตอร์ (X-ray diffractometer, XRD) เพื่อเปรียบเทียบโครงสร้างของผลึกบนผิวหน้าชั้นไฟฟ้า

3. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM)

นำชั้นไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide, FTO), ชั้นไฟฟ้าซิงค์ออกไซด์ (ZnO), ชั้นไฟฟ้าพอลิอะนิลีน (Polyaniline, PANI) และชั้นไฟฟ้านาโนคอมโพสิตชนิดซิงค์ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีน (Polyaniline/ZnO nanocomposite) โดยวิธีการเกาะติดทางไฟฟ้า (Electrochemical deposition) บนชั้นไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide, FTO) มาศึกษารูปร่างลักษณะทางกายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM) เพื่อเปรียบเทียบขนาดและรูปร่างของผลึกที่บริเวณผิวของชั้นไฟฟ้า

4. เครื่องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope, TEM)

นำอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ (ZnO nanoparticles, ZnO-NPs) ที่ได้จากการสังเคราะห์ทางเคมี มาศึกษารูปแบบโครงสร้างผลึกด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope, TEM) เพื่อเปรียบเทียบโครงสร้างของผลึกบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้า

3.2.5 ศึกษาความสามารถของขั้วไฟฟ้า ในการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมเฮกซะไซยาโนเฟอร์เรต (III) (Potassium Hexacyanoferrate (III), $K_3Fe(CN)_6$) เข้มข้น 1.0 มิลลิโมลาร์ ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (Cyclic Voltammetry)

- เตรียมสารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมเฮกซะไซยาโนเฟอร์เรต (III) ที่ความเข้มข้น 1.0 มิลลิโมลาร์
- นำขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide, FTO) ขั้วไฟฟ้าซิงค์ออกไซด์ (ZnO), ขั้วไฟฟ้าพอลิอะนิลีน (Polyaniline, PANI) และนาโนคอมโพสิตชนิดซิงค์ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีน โดยวิธีการเกาะติดทางไฟฟ้า (Electrochemical deposition) บนขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide, FTO) ไปตรวจวัดสารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมเฮกซะไซยาโนเฟอร์เรต (III) (Potassium Hexacyanoferrate (III), $K_3Fe(CN)_6$) ที่ความเข้มข้น 1.0 มิลลิโมลาร์ เพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพของขั้วไฟฟ้า

3.2.6 ศึกษาสถานะที่เหมาะสมในการตรวจวัดกรดซิตริก (Citric acid)

การศึกษานานาโนคอมโพสิตชนิดซิงค์ออกไซด์กับพอลิอะนิลีน (Polyaniline/ZnO nanocomposite) โดยวิธีการเกาะติดบนขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide, FTO) โดยศึกษาปริมาณกระแสไฟฟ้าและลักษณะของพิกที่เกิดขึ้น โดยสแกนช่วงศักย์ไฟฟ้า -0.9 ถึง +0.9 โวลต์ สถานะที่ใช้ในการทดลองแสดงในตารางที่ 3.2

3.2.6.1 ศึกษาสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) ที่เหมาะสมในการตรวจวัดกรดซิตริก (Citric acid)

การศึกษานานาโนคอมโพสิตชนิดซิงค์ออกไซด์กับพอลิอะนิลีน (Polyaniline/ZnO nanocomposite) โดยวิธีการเกาะติดบนขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide, FTO) โดยศึกษาปริมาณกระแสไฟฟ้าและลักษณะของพิกที่เกิดขึ้น โดยสแกนช่วงศักย์ไฟฟ้า -0.9 ถึง +0.9 โวลต์ สถานะที่ใช้ในการทดลองแสดงในตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.2 แสดงสถานะที่ใช้ในการศึกษาสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่เหมาะสม

สารละลายอิเล็กโทรไลต์	ความเข้มข้น (โมลาร์)	ปริมาณสารละลายที่ใช้ (มิลลิลิตร)	ความเข้มข้นของกรดซิตริก (ไมโครโมลาร์)	อัตราการสแกน (มิลลิโวลต์ต่อวินาที)
กรดอะซิติก	0.1	25.0	10.0	100
กรดฟอสฟอริก	0.1	25.0	10.0	100
โพแทสเซียมคลอไรด์	0.1	25.0	10.0	100
โซเดียมคลอไรด์	0.1	25.0	10.0	100
กรดไฮโดรคลอริก	0.1	25.0	10.0	100

หมายเหตุ: การเตรียมสารละลายกรดซิตริก (Citric acid) 10.0 ไมโครโมลาร์ ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ต่าง ๆ [ภาคผนวก ก.3 – ก.8]

3.2.6.2 ศึกษาอัตราการสแกน (Scan rate) ที่เหมาะสม

การศึกษ้อัตราการสแกนที่เหมาะสมในการตรวจวัดกรดซิตริก (Citric acid) จะศึกษาโดยการเปรียบเทียบปริมาณกระแสไฟฟ้าที่วัดได้กับค่าอัตราการสแกนที่ให้แก่วัสดุไฟฟ้านาโนคอมโพสิตชนิดซิงค์ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีน (Polyaniline/ZnO nanocomposite) โดยวิธีการเกาะติดบนขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide, FTO) เป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน (Working electrode, WE) โดยสแกนช่วงศักย์ไฟฟ้า -0.9 ถึง +0.9 โวลต์ สถานะในการทดลองแสดงในตารางที่ 3.3

ตารางที่ 3.3 แสดงสถานะที่ใช้ในการศึกษาหาอัตราการสแกนที่เหมาะสม

อัตราการสแกน (มิลลิโวลต์ต่อวินาที)	ความเข้มข้นของ กรดไฮโดรคลอริก (โมลาร์)	ความเข้มข้นของ กรดซิตริก (ไมโครโมลาร์)	ปริมาณสารละลายที่ใช้ (มิลลิลิตร)
10	0.1	10.0	25.0
20	0.1	10.0	25.0
30	0.1	10.0	25.0
40	0.1	10.0	25.0
50	0.1	10.0	25.0
60	0.1	10.0	25.0
70	0.1	10.0	25.0
80	0.1	10.0	25.0
90	0.1	10.0	25.0
100	0.1	10.0	25.0
110	0.1	10.0	25.0
120	0.1	10.0	25.0

3.2.7 การตรวจวัดกรดซิตริก (Citric acid) ด้วยเทคนิคไฟฟ้าเพอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมทรี (Differential pulse Voltammetry)

3.2.7.1 สร้างกราฟมาตรฐานของสารละลายมาตรฐานกรดซิตริก (Citric acid)

- เตรียมสารละลายมาตรฐานกรดซิตริก (Citric acid) เข้มข้น 10.0 ไมโครโมลาร์
- เตรียมสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) ที่เหมาะสมที่ตรวจวัดได้ในข้อ 3.2.6.1 ปริมาตร 25.0 มิลลิลิตร
- เทสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) ที่เตรียมไว้ ลงในถ้วยแก้ว
- ทำการตรวจวัด โดยใช้เทคนิคไฟฟ้าเพอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมทรี (Differential pulse Voltammetry) โดยเครื่อง Potentiostat/Galvanostat รุ่น Anova 1.8 ที่ศักย์ไฟฟ้า (Set potential) +0.5 โวลต์, ศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้น (Initial potential) -0.9 โวลต์, ศักย์ไฟฟ้าสิ้นสุด +0.9 โวลต์, ศักย์ที่เพิ่มให้กับวงจร (Step potential) 4 มิลลิโวลต์, แอมพลิจูด (Amplitude) 20 มิลลิโวลต์ และความถี่ 25 เฮิร์ต
- เปิดสารละลายมาตรฐานกรดซิตริก (Citric acid) เข้มข้น 10.0 ไมโครโมลาร์ จำนวน 30.0 ไมโครลิตร ลงไปในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ลงไปจำนวน 10 ครั้ง แล้วทำการตรวจวัดและบันทึกข้อมูล ทำซ้ำเช่นนี้จำนวน 6 ครั้ง
- นำข้อมูลที่ได้ไปสร้างกราฟมาตรฐาน

3.2.7.2 การตรวจวัดหาปริมาณกรดซิตริก (Citric acid) ในตัวอย่าง

1. นำตัวอย่างไปกรอง เพื่อแยกตะกอนออกจากตัวอย่าง
2. เตรียมสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) ที่เหมาะสมที่ตรวจวัดได้ในข้อ 3.2.6.1 ปริมาตร 25.0 มิลลิลิตร
3. เตรียมสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) ที่เตรียมไว้ ลงในถ้วยแก้ว
4. ทำการตรวจวัด โดยใช้เทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์ โวลแทมเมทรี (Differential pulse Voltammetry) โดยเครื่อง Potentiostat/Galvanostat รุ่น Anova 1.8 ที่ศักย์ไฟฟ้า (Set potential) +0.5 โวลต์, ศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้น (Initial potential) -0.9 โวลต์, ศักย์ไฟฟ้าสิ้นสุด +0.9 โวลต์, ศักย์ที่เพิ่มให้กับบวจร (Step potential) 4 มิลลิโวลต์, แอมพลิจูด (Amplitude) 20 มิลลิโวลต์, ความถี่ 25 เฮิร์ต
5. ปิเปตสารตัวอย่างที่ผ่านการเจือจาง 70 มิลลิลิตร เป็น 100 มิลลิลิตร จำนวน 30.0 ไมโครลิตร ลงไปในถ้วยแก้ว แล้วทำการตรวจวัด
6. ปิเปตสารละลายมาตรฐานกรดซิตริก ที่มีความเข้มข้น 10.0 ไมโครโมลาร์ ครั้งละ 30.0 ไมโครลิตร ลงไปจำนวน 10 ครั้ง แล้วทำการตรวจวัดและบันทึกข้อมูล ทำซ้ำเช่นนี้จำนวน 6 ครั้ง
7. นำข้อมูลที่ได้ไปสร้างกราฟ

3.2.8 ศึกษาช่วงความเป็นเส้นตรง (Linearity) ของการตรวจวัดกรดซิตริก (Citric acid)

ทำการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานกรดซิตริก (Citric acid) ในช่วงความเข้มข้น 0.0120 - 0.1186 ไมโครโมลาร์ วัดซ้ำ 6 ครั้ง โดยวัดค่ากระแสไฟฟ้า และนำข้อมูลที่ได้ไปสร้างกราฟมาตรฐาน แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นกับค่ากระแสไฟฟ้าที่วัดได้ในแต่ละความเข้มข้น

3.2.9 ศึกษาขีดจำกัดของการตรวจวัด (Limit of Detection, LOD) และ ขีดจำกัดของการวิเคราะห์ (Limit of Quantitation, LOQ)

การศึกษาศักยภาพขีดจำกัดของการตรวจวัด (Limit of Detection, LOD) ทำการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานกรดซิตริก (Citric acid) ในช่วงความเข้มข้น 0.0120 - 0.1186 ไมโครโมลาร์ วัดซ้ำ 6 ครั้ง และตรวจวัดสารละลายอิเล็กโทรไลต์กรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid, HCl) เข้มข้น 0.1 โมลาร์ วัดซ้ำ 6 ครั้ง จากนั้นนำค่ากระแสที่วัดได้คำนวณหาค่าขีดจำกัดของการตรวจวัด (Limit of Detection, LOD)

การศึกษาศักยภาพขีดจำกัดของการวิเคราะห์ (Limit of Quantitation, LOQ) ทำการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานกรดซิตริก (Citric acid) ในช่วงความเข้มข้น 0.0120 - 0.1186 ไมโครโมลาร์ วัดซ้ำ 6 ครั้ง และตรวจวัดสารละลายอิเล็กโทรไลต์กรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid, HCl) เข้มข้น 0.1 โมลาร์ วัดซ้ำ 6 ครั้ง จากนั้นนำค่ากระแสที่วัดได้คำนวณหาค่าขีดจำกัดของการวิเคราะห์ (Limit of Quantitation, LOQ)

3.2.10 การวิเคราะห์ค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (%RSD)

ทำการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานกรดซิตริก (Citric acid) ในช่วงความเข้มข้น 0.0126 - 0.1186 โมลาร์ วัดซ้ำ 6 ครั้ง โดยวัดค่ากระแสไฟฟ้า และนำข้อมูลที่ได้ไปคำนวณหาค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (% RSD)

3.2.11 การประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์สารตัวอย่างที่มีกรดซิตริก (Citric acid)

การวิเคราะห์หาปริมาณกรดซิตริก (Citric acid) จากตัวอย่าง น้ำส้มที่มีกรดซิตริก (Citric acid) ร้อยละ 0.15 w/v, น้ำชาดำผสมมะนาวที่มีกรดซิตริก (Citric acid) ร้อยละ 0.2 w/v และน้ำส้มที่มีกรดซิตริก ร้อยละ 0.126 w/v ไปตรวจวัดด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมทรี (Differential pulse Voltammetry) ซึ่งใช้ขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตชนิดซิงค์ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีน (Polyaniline/ZnO nanocomposite) โดยวิธีการเกาะติดทางไฟฟ้า (Electrochemical deposition) บนขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide, FTO) เปรียบเทียบกับขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide, FTO) ในการตรวจวัดสารตัวอย่างในสารละลายไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid, HCl) ที่มีความเข้มข้น 0.10 โมลาร์ จากนั้นทำการบันทึกค่ากระแสไฟฟ้า แล้วนำไปคำนวณหาความเข้มข้นของสารตัวอย่างโดยอาศัยกราฟมาตรฐาน

3.2.12 การวิเคราะห์ค่าร้อยละของการคืนกลับ (%Recovery)

การคำนวณหาค่าร้อยละของการคืนกลับ (%Recovery) ของสารละลายมาตรฐานกรดซิตริก (Citric acid) ช่วงความเข้มข้น 0.0120 - 0.1186 โมลาร์ ในสารละลายตัวอย่าง วัดซ้ำ 6 ครั้ง โดยใช้เทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมทรี (Differential pulse Voltammetry) ซึ่งนำค่ากระแสไฟฟ้าที่ตรวจวัดได้ มาคำนวณหาค่าร้อยละของการคืนกลับ (%Recovery)

บทที่ 4

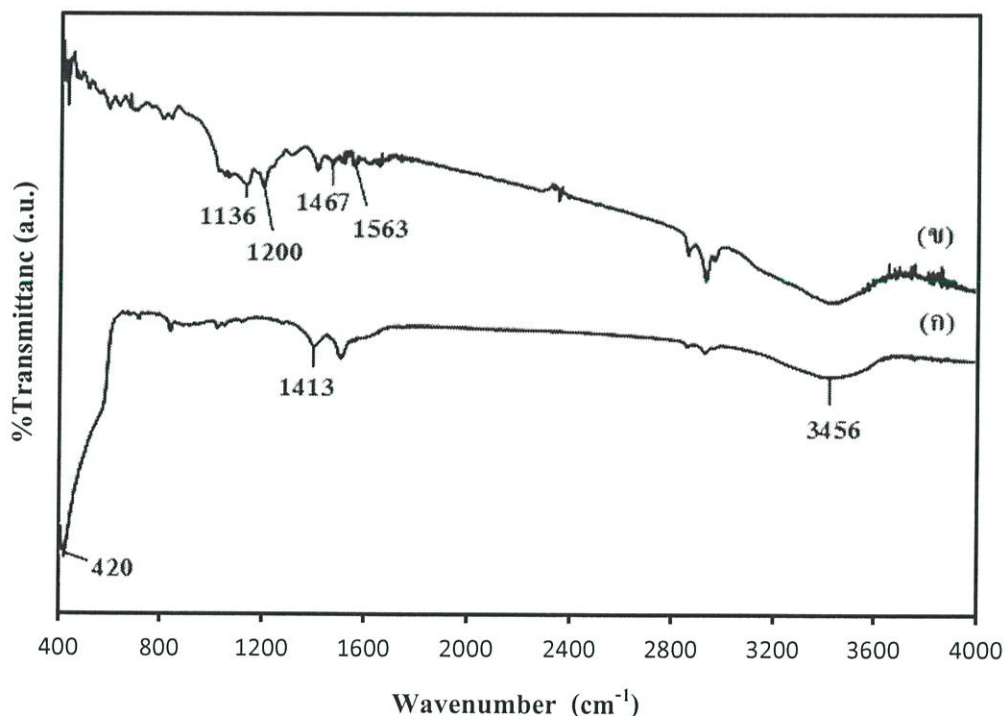
ผลการวิจัยและอภิปรายผล

จากการผลทดลองจะทำการอภิปรายผลของการสังเคราะห์พอลิอะนิลีน (Synthesis of polyaniline) และการเตรียมชั้นไฟฟ้านาโนคอมโพสิตชนิดซิงค์ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีน (Polyaniline/ZnO nanocomposite) ด้วยวิธีการเกาะติดบนชั้นไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide, FTO) ด้วยวิธีทางเคมีไฟฟ้าเพื่อนำไปประยุกต์ใช้ในการตรวจวัดปริมาณกรดซิตริก (Citric acid) โดยจะทำการศึกษาสภาวะในการตรวจวัดด้วย

4.1 ผลการศึกษาลักษณะทางกายภาพ

4.1.1 ผลจากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (Fourier Transform Infrared Spectrometer, FT-IR)

สำหรับการวิเคราะห์พันธะของซิงค์ออกไซด์ (ZnO) และพอลิอะนิลีน (Polyaniline, PANI) ที่ได้จากกระบวนการสังเคราะห์ทางเคมี (Chemical polymerization) ทำการเผาที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จะพบลักษณะทางกายภาพดังรูปที่ 4.1



รูปที่ 4.1 แสดงสเปกตรัมการสร้างพันธะ ก.อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ และ ข.พอลิอะนิลีน

เมื่อพิจารณารูปที่ 4.1(ก) พบสเปกตรัมของอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ ที่เลขคลื่นต่าง ๆ ดังนี้

- ที่เลขคลื่นประมาณ 420 เซนติเมตร⁻¹ แสดงให้เห็นการดูดกลืนของการสร้างพันธะระหว่าง Zn-O

[46]

- ที่เลขคลื่นประมาณ 1413 เซนติเมตร⁻¹ แสดงการสั่นแบบโค้งงอ (Bending) ของน้ำ [46]

- ที่เลขคลื่นประมาณ 3456 เซนติเมตร⁻¹ แสดงการยืดหดพันธะแบบเส้นตรง (Stretching) ของน้ำ [46]

และเมื่อพิจารณารูปที่ 4.1(ข) แสดงให้เห็นการดูดกลืนที่เด่นชัดของการสร้างพันธะของพอลิอะนิลีน พบสเปกตรัมที่เลขคลื่นต่าง ๆ ดังนี้

- ที่เลขคลื่น 1136 เซนติเมตร⁻¹ แสดงการดูดกลืนของพันธะ N=Q=N (เมื่อ Q คือ วงควินอยด์) [46]

- ที่เลขคลื่นประมาณ 1200 เซนติเมตร⁻¹ แสดงการดูดกลืนของพันธะ C-N แบบเส้นตรง (Stretching)

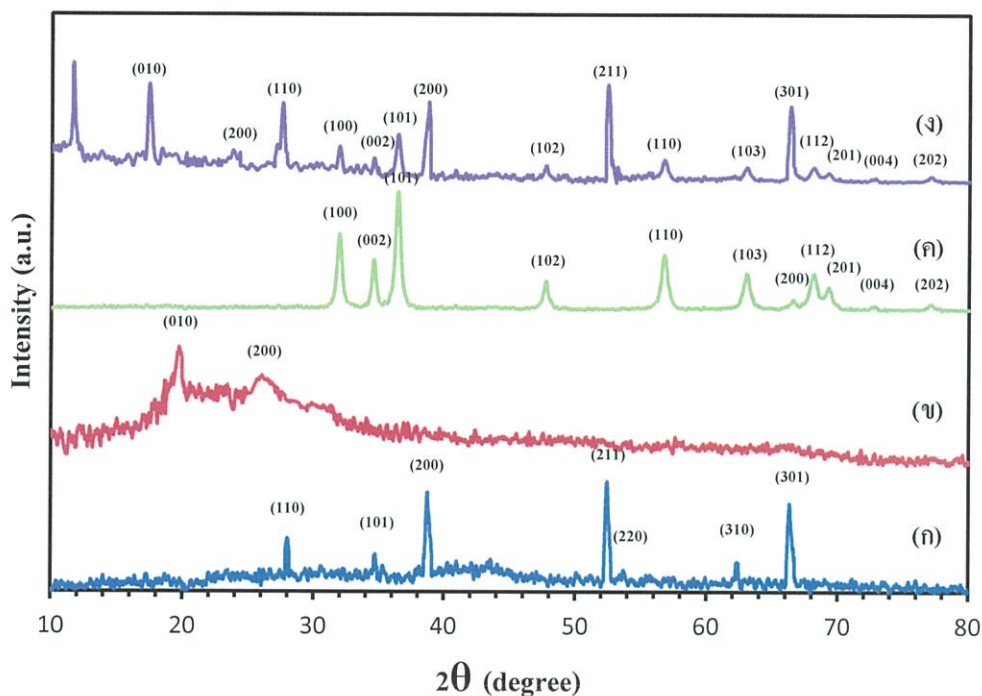
[46]

- ที่เลขคลื่นประมาณ 1467 เซนติเมตร⁻¹ แสดงการดูดกลืนของพันธะ C=C แบบเส้นตรง (Stretching) ของวงเบนซีนอยด์ (Benzenoid rings) [46]

- ที่เลขคลื่นประมาณ 1563 เซนติเมตร⁻¹ แสดงการดูดกลืนของพันธะ C=C แบบเส้นตรง (Stretching) ของวงควินอยด์ (Quinoid rings) [46]

4.1.2 ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโทมิเตอร์ (X-ray Diffractometer, XRD)

ผลจากการศึกษาคุณลักษณะทางกายภาพของแผ่นกระจกทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide, FTO), พอลิอะนิลีน (Polyaniline, PANI) ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการทางเคมี (Chemical polymerization), อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ (ZnO nanoparticles, ZnO-NPs) และขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตชนิดซิงค์ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีน (Polyaniline/ZnO nanocomposite) ด้วยวิธีการเกาะติดบนขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide, FTO) โดยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี (Cyclic Voltammetry) จะพบลักษณะทางกายภาพของดังรูปที่ 4.2

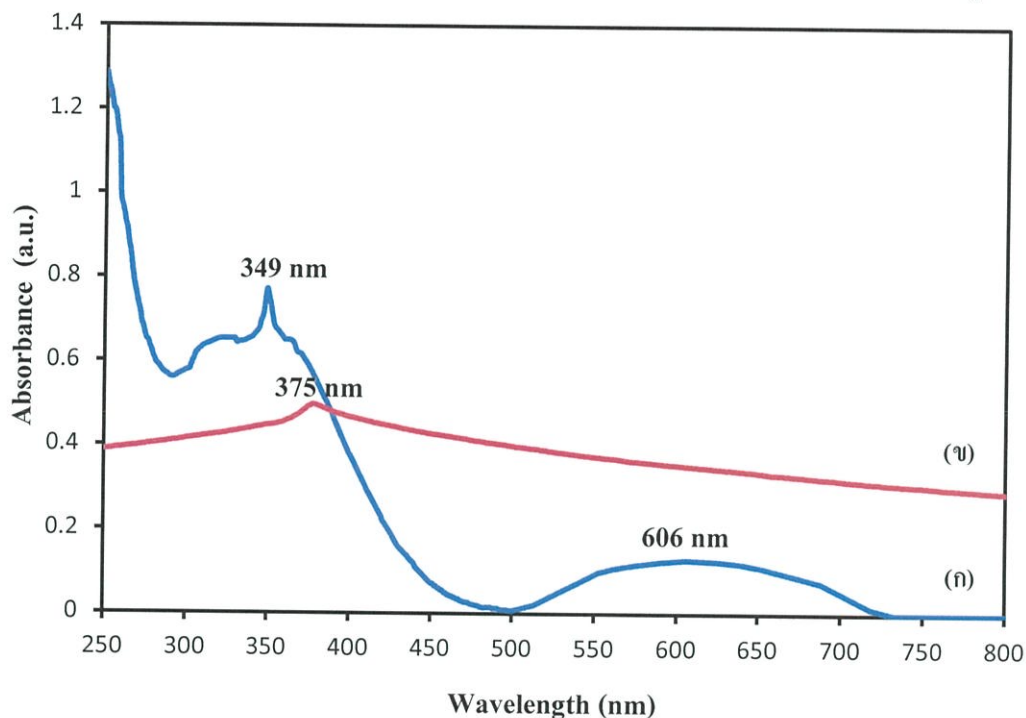


รูปที่ 4.2 สเปกตรัมแสดงลักษณะทางกายภาพของ ก.แผ่นกระจกทินออกไซด์เจือฟลูออรีน ข.พอลิอะนิลีน ค.อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ และ ง.ขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตชนิดซิงค์ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีน บนขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีนที่มุม 2θ

เมื่อพิจารณารูปที่ 4.2 (ก) แสดงผลการตรวจวัดแผ่นกระจกทินออกไซด์เจือฟลูออรีนพบว่าที่ตำแหน่งมุม 2θ มีพีกที่เห็นเด่นชัดได้แก่ 38.62° (200), 52.34° (211) และ 66.26° (301) แสดงว่าแผ่นกระจกทินออกไซด์เจือฟลูออรีนมีโครงสร้างเป็นผลึกสูง [47] จากรูปที่ 4.2 (ข) แสดงผลการตรวจวัดของพอลิอะนิลีน ที่ตำแหน่งมุม 2θ มีค่าประมาณ 19.56° (010) คล้ายคลึงกับข้อมูลมาตรฐาน (Standard Data) (JCPDS No.78-1285 & 86) [45] ซึ่งแสดงให้เห็นว่าพอลิอะนิลีนที่สังเคราะห์ได้มีความเป็นผลึกต่ำ จากรูปที่ 4.2 (ค) แสดงผลการตรวจวัดของอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ มีลักษณะคล้ายคลึงกับข้อมูลมาตรฐาน (standard data) (JCPDS 36-1451) [32] จากสเปกตรัมจะเห็นว่าพีกซิงค์ออกไซด์ที่ตำแหน่งมุม 2θ มีค่าประมาณ 36.3° (101) ซึ่งเป็นพีกที่สำคัญที่บ่งบอกว่าอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มีรูปร่างแบบเฮกซะโกนอล (Hexagonal) มีความบริสุทธิ์และความเป็นผลึกสูง และจากรูปที่ 4.2 (ง) แสดงลักษณะทางกายภาพของขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตซิงค์ออกไซด์กับพอลิอะนิลีน (Polyaniline/ZnO nanocomposite) บนกระจกนำไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ (Fluorine-doped Tin Oxide, FTO) โดยที่องค์ประกอบทุกชนิดบนขั้วไฟฟ้าถูกตรวจพบ

4.1.3 ผลการวิเคราะห์การดูดกลืนแสงด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (Ultra Violet-Visible Spectrophotometer, UV-VIS)

สำหรับการตรวจสอบการดูดกลืนแสงของอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ (ZnO nanoparticles, ZnO-NPs) และพอลิอะนิลีน (Polyaniline nanoparticles, PANI-NPs) ที่ได้จากกระบวนการสังเคราะห์ทางเคมี (Chemical polymerization) ในช่วงความยาวคลื่น 250 – 800 นาโนเมตร ดังแสดงในรูปที่ 4.3



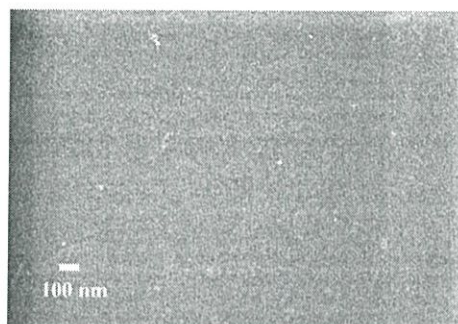
รูปที่ 4.3 แสดงสเปกตรัมค่าการดูดกลืนแสงของ ก.พอลิอะนิลีน และ ข.อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์

เมื่อพิจารณารูปที่ 4.3 จะเห็นได้ว่าสเปกตรัมรูป (ก) ที่เกิดขึ้นมีลักษณะเป็นพีกที่แหลม (Sharp peak) โดยเกิดการดูดกลืนแสงมากที่สุดที่ความยาวคลื่น 349 นาโนเมตร ซึ่งแสดงให้เห็นถึงการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานไพ-ไพสตาร์ ทรานซิชัน ($\pi-\pi^*$ transitions) ของวงเบนซีนอยด์ (Benzenoid rings) และที่ความยาวคลื่น 606 นาโนเมตร ซึ่งแสดงให้เห็นถึงการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานเอ็น-ไพสตาร์ ทรานซิชัน ($n-\pi^*$ transitions) วงเบนซีนอยด์ (Benzenoid rings) ถึง ของวงควินนอยด์ (Quinoid rings) และยังแสดงการเกิดอนุมูลอิสระของประจุบวก (Radical cation or Polaron) เข้าสู่การนำไฟฟ้าของพอลิอะนิลีน (Polyaniline, PANI) [46] และสเปกตรัมรูป (ข) ที่เกิดขึ้นมีลักษณะเป็นพีกที่แหลม (Sharp peak) และเด่นชัด โดยเกิดการดูดกลืนแสงมากที่สุดที่ความยาวคลื่น 375 นาโนเมตรซึ่งแสดงให้เห็นว่าในกระบวนการสังเคราะห์มีอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ (ZnO nanoparticles, ZnO-NPs) [32] รูปร่างแบบหกเหลี่ยม (Hexagonal) เกิดขึ้น

4.1.4 ผลการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM)

4.1.4.1 ชั้นไฟฟ้าซิงค์ออกไซด์ (ZnO) ด้วยวิธีการเกาะติดบนชั้นไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine – doped Tin Oxide, FTO)

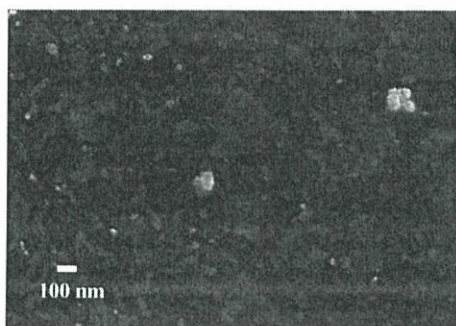
สำหรับการตรวจสอบลักษณะพื้นผิวของชั้นไฟฟ้าซิงค์ออกไซด์ (ZnO) ด้วยวิธีการเกาะติดบนชั้นไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide, FTO) ที่กำลังขยาย 100,000 เท่า จะพบลักษณะทางกายภาพบนพื้นผิวซิงค์ออกไซด์ (ZnO) มีลักษณะเป็นผลึกทรงกลมขนาดเล็กจำนวนมาก ซึ่งมีลักษณะที่ละเอียดมาก มีการเรียงตัวกันอย่างหนาแน่น ดังแสดงในรูปที่ 4.4



รูปที่ 4.4 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่กำลังขยาย 100,000 เท่าของชั้นไฟฟ้าซิงค์ออกไซด์ด้วยวิธีการเกาะติดบนชั้นไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน

4.1.4.2 ชั้นไฟฟ้าพอลิอะนิลีน (Polyaniline, PANI) ด้วยวิธีการเกาะติดบนชั้นไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine – doped Tin Oxide, FTO)

สำหรับการตรวจสอบลักษณะพื้นผิวของชั้นไฟฟ้าพอลิอะนิลีน (Polyaniline, PANI) ด้วยวิธีการเกาะติดบนชั้นไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine – doped Tin Oxide, FTO) ที่กำลังขยาย 100,000 เท่า จะพบลักษณะทางกายภาพบนพื้นผิวพอลิอะนิลีนมีลักษณะเป็นผลึกขนาดเล็กและมีช่องว่างของผลึกจำนวนมาก ดังแสดงในรูปที่ 4.5



รูปที่ 4.5 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่กำลังขยาย 100,000 เท่า ของขั้วไฟฟ้าพอลิอะนิลีนด้วยวิธีการเกาะติดบนขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน

4.1.4.3 ขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตชนิดซิงค์ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีน (Polyaniline/ZnO nanocomposite) ด้วยการเกาะติดบนขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide, FTO)

สำหรับการตรวจสอบลักษณะพื้นผิวของขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตชนิดซิงค์ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีน (Polyaniline/ZnO nanocomposite) ด้วยวิธีการเกาะติดบนขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide, FTO) ที่ซึ่งเตรียมจากกระบวนการทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemical polymerization) โดยใช้กรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid, HCl) เข้มข้น 1.0 โมลาร์เป็นตัวโคปและใช้อะนิลีน (Aniline) เข้มข้น 0.5 โมลาร์ โดยให้ศักย์ไฟฟ้าตั้งแต่ -0.9 ถึง +0.9 โวลต์ ด้วยอัตราการสแกน 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที จากผลการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่ความต่างศักย์ 5 กิโลโวลต์ จะพบลักษณะทางกายภาพของพอลิอะนิลีน (Polyaniline, PANI) และซิงค์ออกไซด์ (ZnO) บนขั้วไฟฟ้ามีลักษณะเกรนเป็นแบบเม็ดกลม มีขนาดทั้งเล็กและใหญ่ปนกันไป กระจายตัวไปทั่วทั้งแผ่นของขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide, FTO) แต่อาจจะมีปริมาณในแต่ละพื้นผิวไม่เท่ากัน ซึ่งเป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาถ่ายโอนอิเล็กตรอนดังแสดงในรูปที่ 4.6ก และ 4.6ข



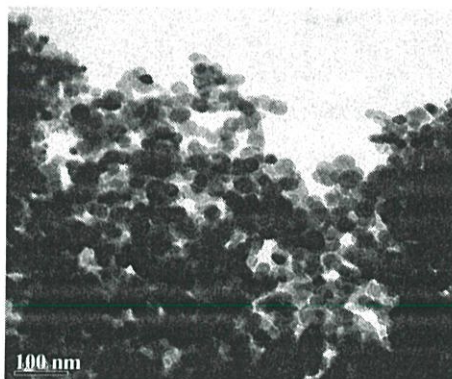
รูปที่ 4.6 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่กำลังขยาย 100,000 เท่า

ก. ขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน

ข. ขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตซิงค์ออกไซด์ร่วมกับพอลิเอทิลีนด้วยวิธีการเกาะติดบนขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน

4.1.5 ผลจากการศึกษาขนาดอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ (ZnO nanoparticles, ZnO-NPs) ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope, TEM)

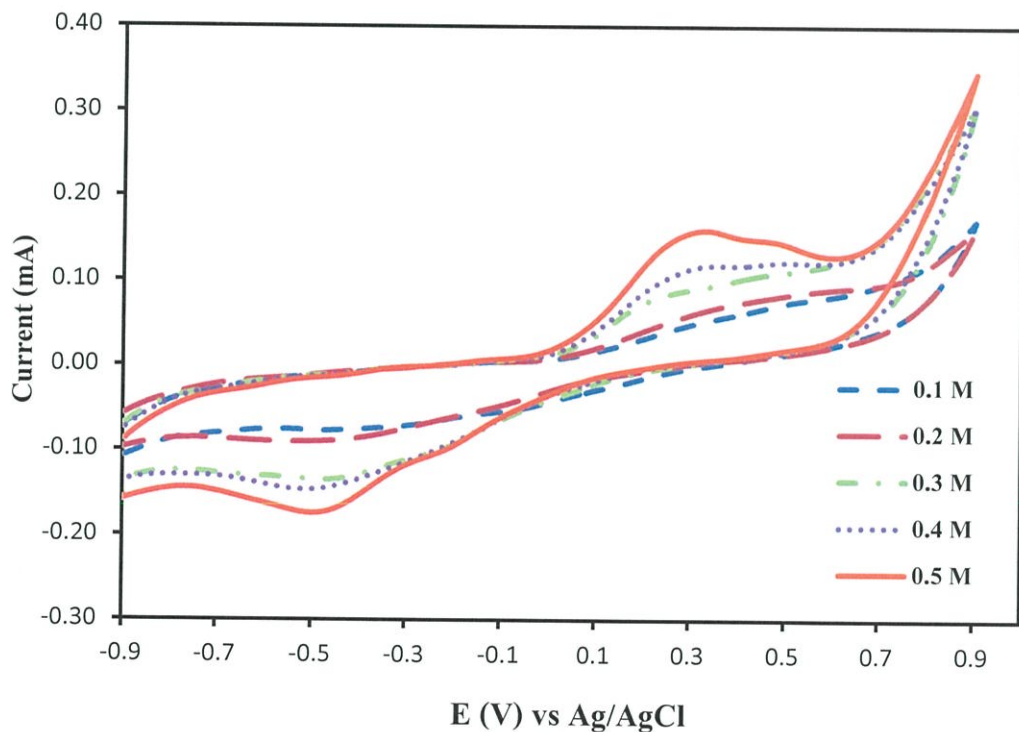
สำหรับการตรวจสอบลักษณะพื้นผิวซิงค์ออกไซด์ (ZnO) ลักษณะเกรนเป็นแบบเม็ดกลม เป็นผลึกขนาดเล็กจำนวนมากเรียงตัวกัน มีขนาดประมาณ 30-40 นาโนเมตรดังแสดงในรูปที่ 4.7



รูปที่ 4.7 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของพื้นผิวอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์

4.2 ผลการศึกษาความเข้มข้นของสารละลายอะนิลีน (Aniline) ที่เหมาะสมในการเตรียม ขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตชนิดซิงค์ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีน (Polyaniline/ZnO nanocomposite) ด้วยวิธีการเกาะติดบนขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide) ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี (Cyclic Voltammetry)

สำหรับการศึกษาความเข้มข้นของสารละลายอะนิลีนที่เหมาะสมสำหรับการเตรียม ขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตชนิดซิงค์ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีน (Polyaniline/ZnO nanocomposite) ด้วยวิธีการเกาะติดบนขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide) โดยใช้สารละลายอะนิลีน (Aniline) ที่ความเข้มข้น 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 และ 0.5 โมลาร์ ผสมกับสารละลายกรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid, HCl) ที่ความเข้มข้น 1.0 โมลาร์ ความเข้มข้นของสารละลายอะนิลีน (Aniline) ที่เหมาะสม คือ 0.5 โมลาร์ ซึ่งพิกที่ได้มีลักษณะที่สมมาตรกันและเกิดปฏิกิริยาได้อย่างสมบูรณ์ พิกที่ได้จึงมีลักษณะเด่นชัด ดังแสดงในรูปที่ 4.8



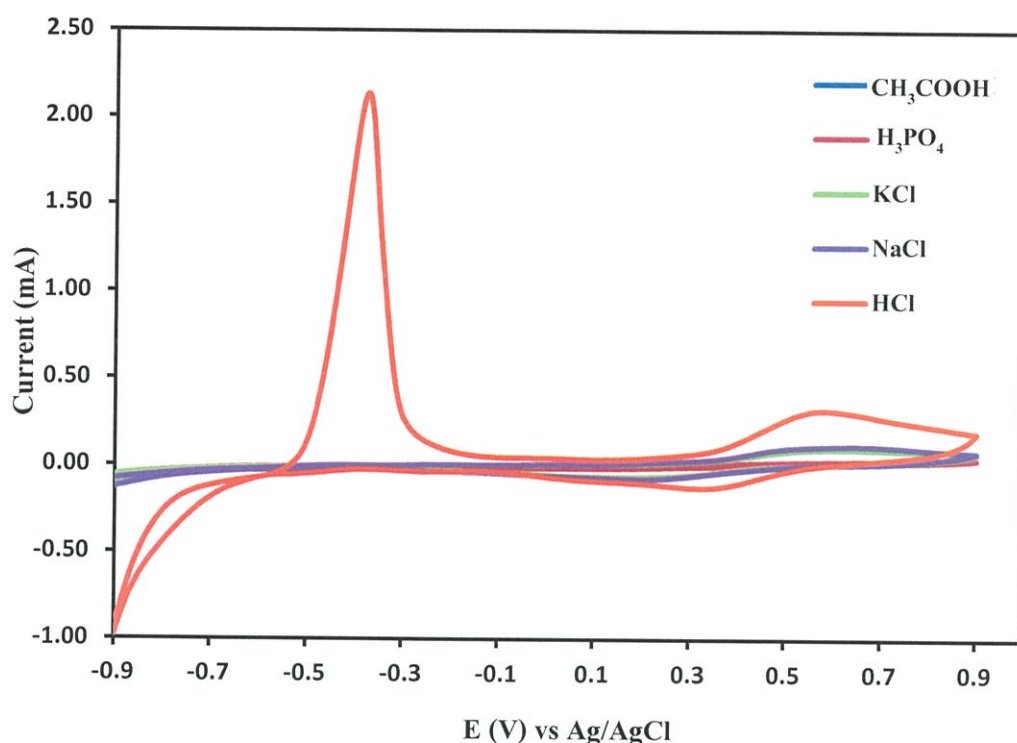
รูปที่ 4.8 แสดงไซคลิกโวลแทมโมแกรมของขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีนในสารละลายอะนิลีน ที่ความเข้มข้น ก. 0.1 โมลาร์ ข. 0.2 โมลาร์ ค. 0.3 โมลาร์ ง. 0.4 โมลาร์ และ จ. 0.5 โมลาร์ ผสมกับ กรดไฮโดรคลอริก เข้มข้น 1.0 โมลาร์ (เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์) อัตรา การสแกน 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที

เมื่อพิจารณารูปที่ 4.8 ไชคลิกโวลแทมโมแกรม(Cyclic Voltammogram) ของปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน (Polymerization) ของอะนิลีน(Aniline) และกรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid, HCl) ที่ได้จากการทดลอง จะเกิดขึ้นในช่วงศักย์ไฟฟ้า -0.9 ถึง +0.9 โวลต์ อัตราการสแกน 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที และเกิดพีกแอโนดิก (ปฏิกิริยาออกซิเดชัน) ที่ศักย์ไฟฟ้า+0.30 โวลต์ และพีกแคโทดิก (ปฏิกิริยารีดักชัน) ที่ศักย์ไฟฟ้า -0.48 โวลต์ ดังนั้นจึงใช้ความเข้มข้นของสารละลายอะนิลีน (Aniline) ที่ 0.5 โมลาร์ ในการเตรียมขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตชนิดซิงค์ออกไซด์ ร่วมกับพอลิอะนิลีน (Polyaniline/ZnO nanocomposite) ด้วยวิธีการเกาะติดบนขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ (Fluorine-doped Tin Oxide)

4.3 ผลการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการตรวจวัดกรดซิตริก (Citric acid)

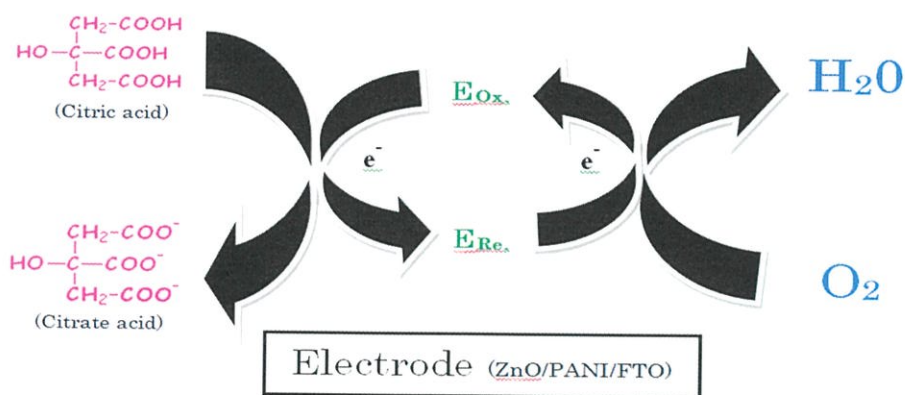
4.3.1 ผลศึกษาสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) ที่เหมาะสม

จากผลการศึกษาสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) ที่เหมาะสมสำหรับการตรวจวัดสารละลายกรดซิตริก (Citric acid) ที่ความเข้มข้น 10.0 ไมโครโมลาร์ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) ต่าง ๆ ที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ โดยใช้ขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตชนิดซิงค์ออกไซด์ ร่วมกับพอลิอะนิลีน (Polyaniline/ZnO nanocomposite) ด้วยวิธีการเกาะติดบนขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide) ที่เตรียมขึ้นเป็นขั้วทำงาน (Working electrode, WE) ขั้วซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl) เป็นขั้วอ้างอิง (Reference electrode, RE) และขั้วแพลตินัม(Pt) เป็นขั้วช่วย (Counter electrode, CE) ด้วยเทคนิคไชคลิกโวลแทมเมทรี (Cyclic Voltammetry) ที่ศักย์ไฟฟ้า-0.9 ถึง +0.9 โวลต์ ด้วยอัตราการสแกน (Scan rate) 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ผลที่ได้แสดงไชคลิกโวลแทมโมแกรม (Cyclic Voltammogram) ดังรูปที่ 4.9



รูปที่ 4.9 แสดงไซคลิกโวลแทมโมแกรมของการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานกรดซิตริกที่เข้มข้น 10.0 ไมโครโมลาร์ ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์เข้มข้น 0.1 โมลาร์ ได้แก่ สารละลาย กรดอะซิติก, สารละลายกรดฟอสฟอริก, สารละลายโพแทสเซียมคลอไรด์, สารละลายโซเดียมคลอไรด์ และ สารละลายกรดไฮโดรคลอริก โดยใช้ขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตชนิดซิงค์ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีนด้วยวิธีการเกาะติดบนขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์) ที่ศักย์ไฟฟ้า -0.9 ถึง +0.9 โวลต์ ด้วยอัตราการสแกน 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที

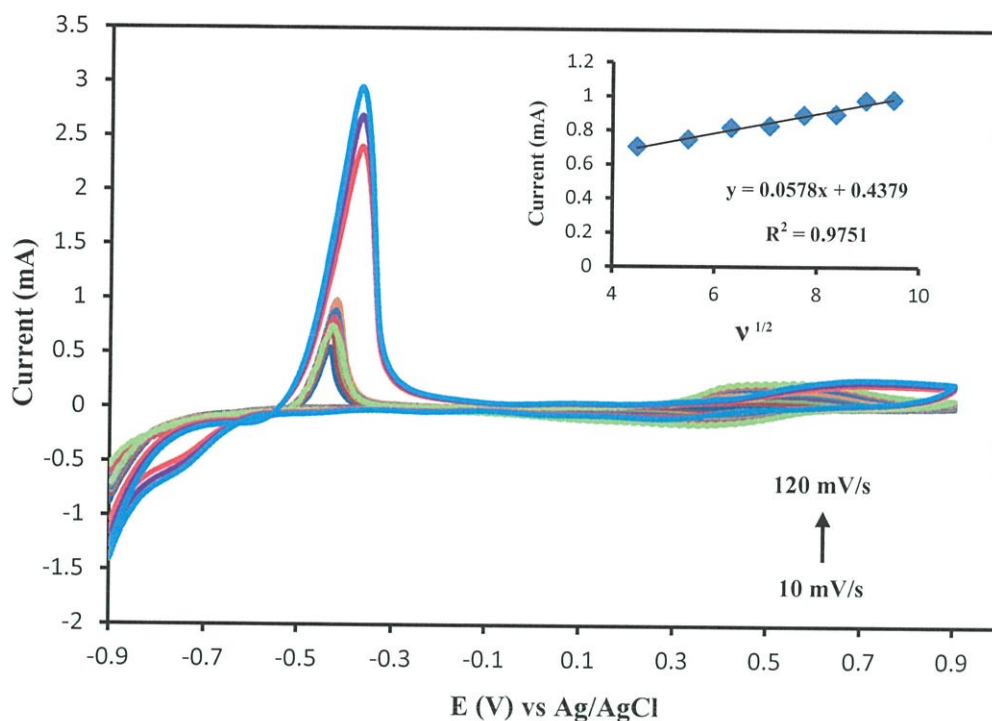
เมื่อพิจารณารูปที่ 4.9 ไซคลิกโวลแทมโมแกรม (Cyclic Voltammogram) แสดงให้เห็นว่าเมื่อใช้สารละลายกรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid, HCl) ที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) ในการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานกรดซิตริก (Citric acid) ที่ความเข้มข้น 10.0 ไมโครโมลาร์ พบว่าสารละลายกรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid, HCl) จะเกิดฟลักออกซิเดชันได้ชัดเจนมากที่สุด แสดงถึงการเกิดปฏิกิริยาที่สมบูรณ์ และได้ค่ากระแสไฟฟ้าที่สูง ดังนั้นสำหรับการตรวจวัดหาปริมาณกรดซิตริก (Citric acid) โดยใช้ขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตชนิดซิงค์ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีน (Polyaniline/ZnO nanocomposite) ด้วยวิธีการเกาะติดบนขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide) จะใช้กรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid, HCl) เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte)



รูปที่ 4.10 ปฏิกิริยาหน้าขั้วไฟฟ้า เมื่อทำการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานกรดซิตริกที่เข้มข้น 10.0 ไมโครโมลาร์ ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์กรดไฮโดรคลอริก เข้มข้น 0.1 โมลาร์

4.3.2 ผลการศึกษาอัตราการสแกน (Scan rate) ที่เหมาะสม

จากผลการศึกษาอัตราการสแกน (Scan rate) ที่เหมาะสมสำหรับการตรวจวัดสารละลายกรดซิตริก (Citric acid) ที่ความเข้มข้น 10.0 ไมโครโมลาร์ ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) กรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid, HCl) ที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ โดยใช้ขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตชนิดซิงค์ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีน (Polyaniline/ZnO nanocomposite) ด้วยวิธีการเกาะติดบนขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide) ที่เตรียมขึ้นเป็นขั้วทำงาน (Working electrode, WE) ขั้วซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl) เป็นขั้วอ้างอิง (Reference electrode, RE) และขั้วแพลตินัม (Pt) เป็นขั้วช่วย (Counter electrode, CE) ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (Cyclic Voltammetry) ที่ศักย์ไฟฟ้า -0.9 ถึง +0.9 โวลต์ ด้วยอัตราการสแกน (Scan rate) 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110 และ 120 มิลลิโวลต์ต่อวินาที โดยอัตราการสแกน (Scan rate) ที่เหมาะสม คือ 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาทีดังแสดงในรูปที่ 4.11



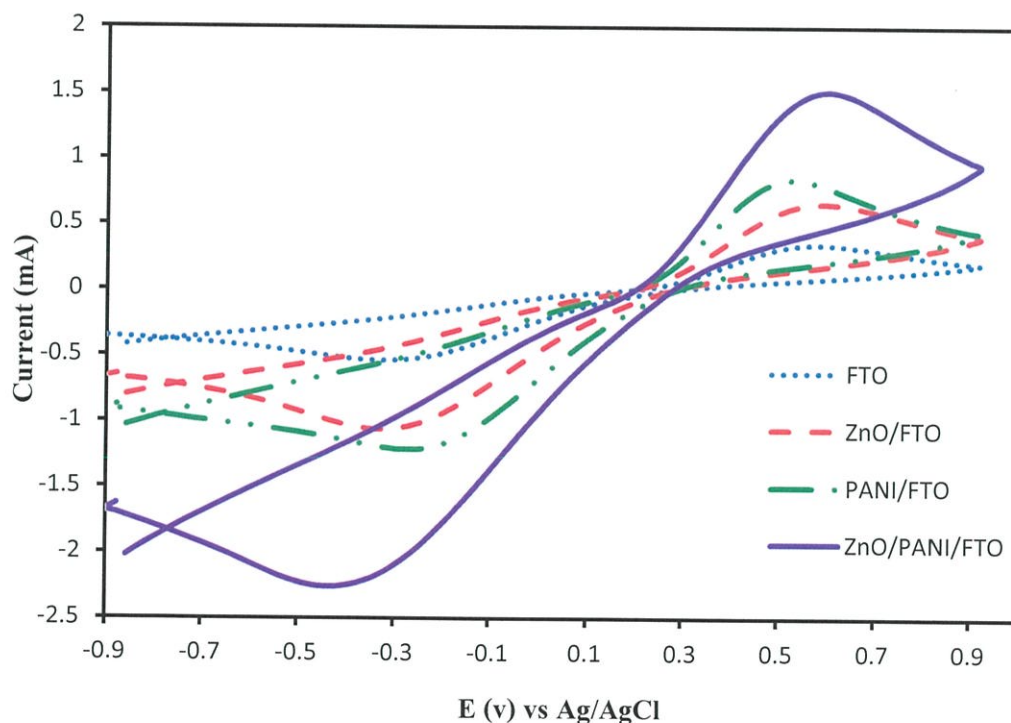
รูปที่ 4.11 แสดงไซคลิกโวลแทมโมแกรมของการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานกรดซิตริกที่เข้มข้น 10.0 ไมโครโมลาร์ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์กรดไฮโดรคลอริกที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ที่อัตราการสแกนต่าง ๆ

จากรูปที่ 4.11 พบว่าไซคลิกโวลแทมโมแกรม (Cyclic Voltammogram) นั้น เมื่อเพิ่มศักย์ไฟฟ้าเข้าไป จะทำให้กระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้น แต่ที่อัตราการสแกน (Scan rate) 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที จะให้พีคออกซิเดชันที่สมบูรณ์ที่สุด

จากรูปแทรก เป็นการพลอตระหว่างค่ากระแส (Current) กับ รากที่สองของอัตราการสแกน ($\text{Scan rate}^{1/2}$, $\text{V}^{1/2}$) พบว่ามีความสัมพันธ์แบบเชิงเส้นที่อัตราการสแกน (Scan rate) 20 ถึง 90 มิลลิโวลต์ต่อวินาที มีค่า $R^2 = 0.9751$ แสดงว่ากลไกในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation) ของสารละลายกรดซิตริก (Citric acid) บนหน้าขั้วไฟฟ้าเป็นแบบ Diffusion control (i vs $\text{V}^{1/2}$)

4.4 ผลการศึกษาความสามารถของขั้วไฟฟ้าในการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมเฮกซะไซยาโนเฟอเรต(III) (Potassium Hexacyanoferrate(III), $K_3Fe(CN)_6$) ที่ความเข้มข้น 1.0 มิลลิโมลาร์

จากผลการศึกษาความสามารถของขั้วไฟฟ้า ในการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมเฮกซะไซยาโนเฟอเรต(III) (Potassium Hexacyanoferrate(III), $K_3Fe(CN)_6$) ที่ความเข้มข้น 1.0 มิลลิโมลาร์ โดยใช้ขั้วไฟฟ้าชนิดต่าง ๆ ที่เตรียมขึ้น ได้แก่ ขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide) ขั้วไฟฟ้าพอลิอะนิลีน (Polyaniline, PANI) ขั้วไฟฟ้าซิงค์ออกไซด์ (ZnO) และขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตซิงค์ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีน (Polyaniline/ZnO nanocomposite) ด้วยวิธีการเกาะติดบนขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide) เป็นขั้วทำงาน (Working electrode, WE) ขั้วซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl) เป็นขั้วอ้างอิง (Reference electrode, RE) และขั้วแพลตินัม (Pt) เป็นขั้วช่วย (Counter electrode, CE) ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี (Cyclic Voltammetry) ที่ศักย์ไฟฟ้า -0.9 ถึง +0.9 โวลต์ ด้วยอัตราการสแกน (Scan rate) 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ผลที่ได้แสดงไซคลิกโวลแทมโมแกรม (Cyclic Voltammogram) แสดงดังรูปที่ 4.12



รูปที่ 4.12 แสดงไซคลิกโวลแทมโมแกรมของการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานมาตรฐานโพแทสเซียมเฮกซะไซยาโนเฟอเรต(III) (Potassium Hexacyanoferrate(III), $K_3Fe(CN)_6$) ที่เข้มข้น 1.0 มิลลิโมลาร์ที่ศักย์ไฟฟ้า -0.9 ถึง +0.9 โวลต์ ด้วยอัตราการสแกน 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที โดยใช้ขั้วไฟฟ้าชนิดต่าง ๆ

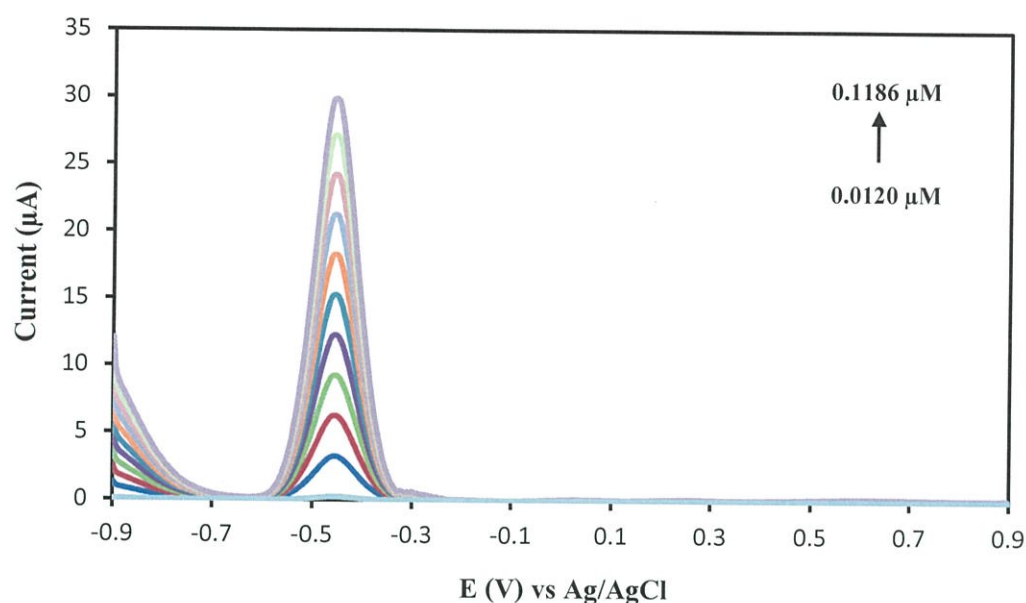
เมื่อพิจารณารูปที่ 4.12 ไซคลิกโวลแทมโมแกรม (Cyclic Voltammogram) ของการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมเฮกซะไซยาโนเฟอเรต(III) (Potassium Hexacyanoferrate(III), $K_3Fe(CN)_6$) ที่เข้มข้น 1.0 มิลลิโมลาร์โดยใช้ขั้วไฟฟ้าชนิดต่าง ๆ เปรียบเทียบกัน เมื่อใช้ขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพลีเมอร์ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีน (Polyaniline/ZnO nanocomposite) ด้วยวิธีการเกาะติดบนขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide) ตรวจวัดจะเห็นพีกออกซิเดชันและรีดักชันได้ดีที่สุด จึงเลือกใช้ขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพลีเมอร์ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีน (Polyaniline/ZnO nanocomposite) ด้วยวิธีการเกาะติดบนขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide) ใช้ในการตรวจสอบสารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมเฮกซะไซยาโนเฟอเรต(III) (Potassium Hexacyanoferrate(III), $K_3Fe(CN)_6$) ได้ดีที่สุด

4.5 ผลการตรวจวัดกรดซิตริก (Citric acid) ด้วยเทคนิคโวลแทมเมตรี (Differential pulse Voltammetry)

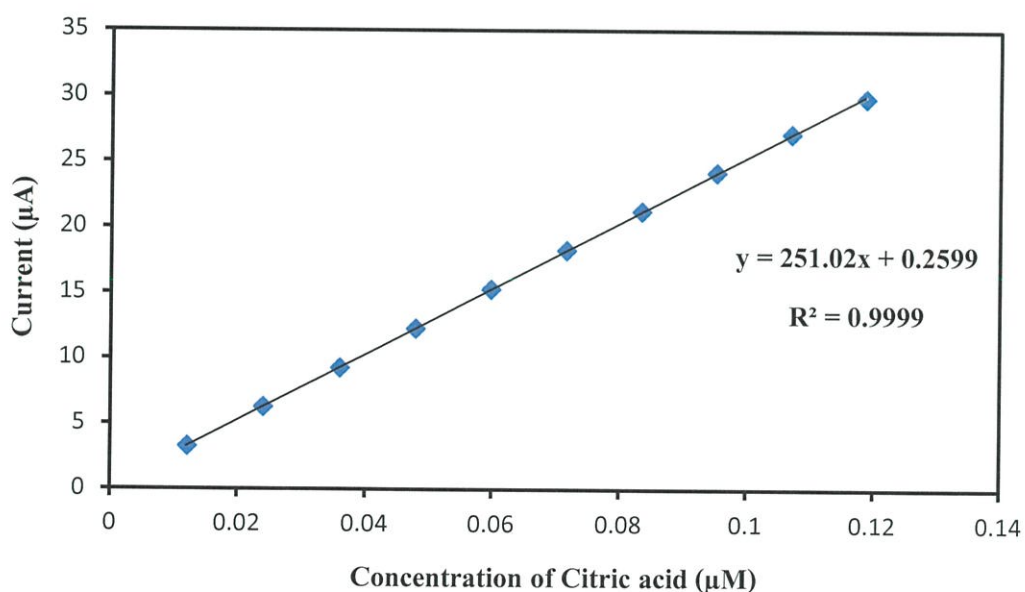
จากผลการตรวจวัดกรดซิตริก (Citric acid) ในสารละลายมาตรฐานกรดซิตริก (Citric acid) และสารตัวอย่างต่าง ๆ ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) กรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid, HCl) ที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ โดยใช้ขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพลีเมอร์ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีน (Polyaniline/ZnO nanocomposite) ด้วยวิธีการเกาะติดบนขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide) เปรียบเทียบกับขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide) ที่เตรียมขึ้นเป็นขั้วทำงาน (Working electrode, WE) ขั้วซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl) เป็นขั้วอ้างอิง (Reference electrode, RE) และขั้วแพลตินัม (Pt) เป็นขั้วช่วย (Counter electrode, CE) ด้วยเทคนิคโวลแทมเมตรี (Differential pulse Voltammetry) สแกนช่วงศักย์ไฟฟ้า -0.9 ถึง +0.9 โวลต์ ด้วยอัตราการสแกน (Scan rate) 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที

4.5.1 ผลการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานกรดซิตริก (Citric acid)

4.5.1.1 ตรวจวัดโดยใช้ขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพลีเมอร์ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีน (Polyaniline/ZnO nanocomposite) ด้วยวิธีการเกาะติดบนขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide) ในช่วงความเข้มข้น 0.0120 ถึง 0.1186 ไมโครโมลาร์



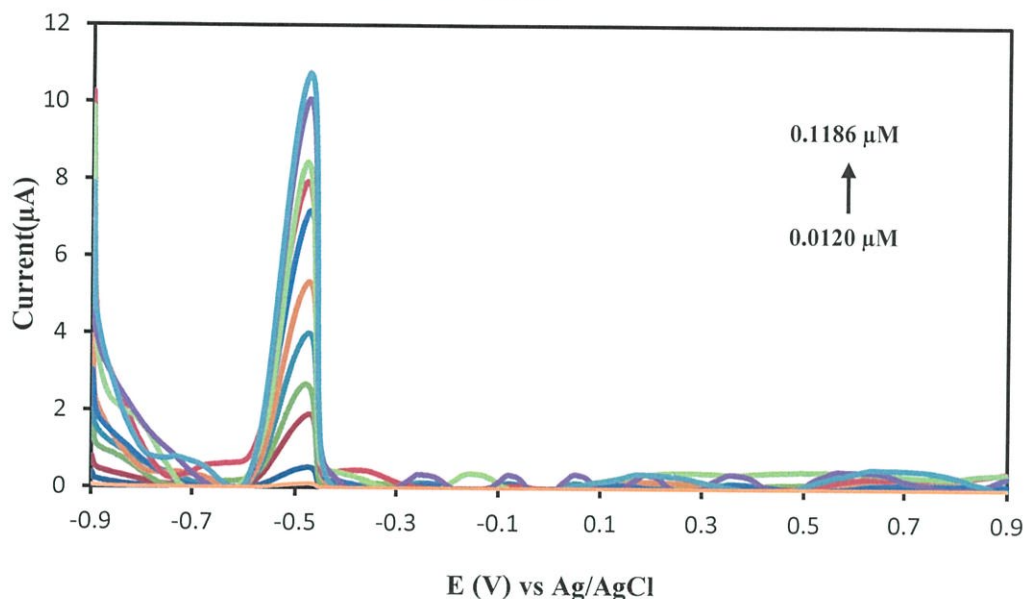
รูปที่ 4.13 แสดงกราฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลเทมโมแกรมของการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานกรดซิตริกที่มีความเข้มข้น 10.0 ไมโครโมลาร์ โดยการเติมครั้งละ 30 ไมโครโมลาร์ ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์กรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 0.1 โมลาร์ (เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิงซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์) โดยใช้ขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตชนิดซิงค์ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีนด้วยวิธีการเกาะติดบนขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีนตรวจวัด



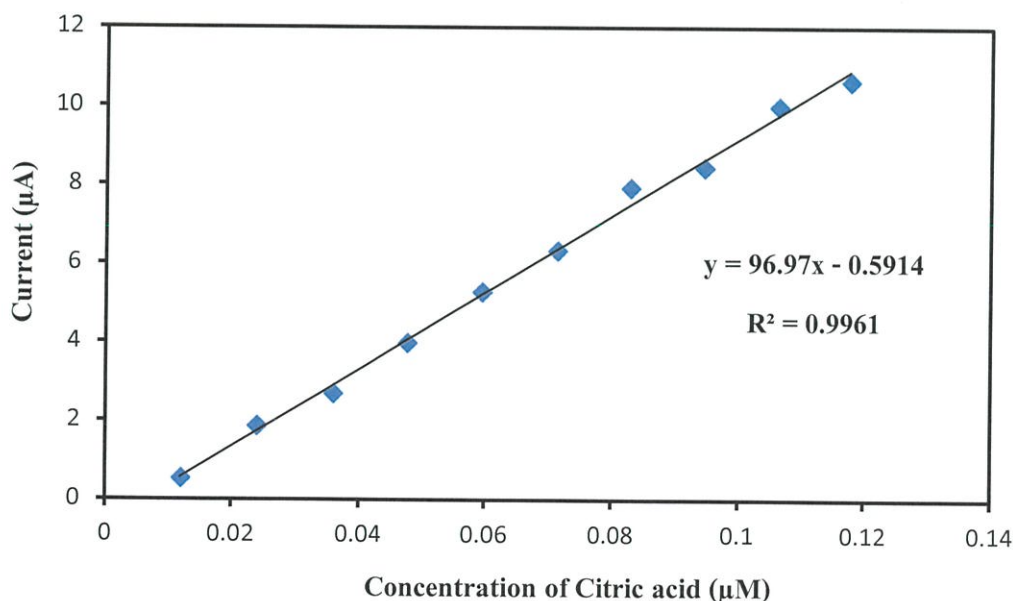
รูปที่ 4.14 กราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแส (ไมโครแอมแปร์) และความเข้มข้น (ไมโครโมลาร์) ของการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานกรดซิตริกที่มีความเข้มข้น 10.0 ไมโครโมลาร์ โดยการเติมครั้งละ 30 ไมโครโมลาร์ ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์กรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 0.1 โมลาร์ โดยใช้ขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตชนิดซิงค์ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีนด้วยวิธีการเกาะติดบนขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีนตรวจวัด

4.5.1.2 ตรวจวัดโดยขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide)

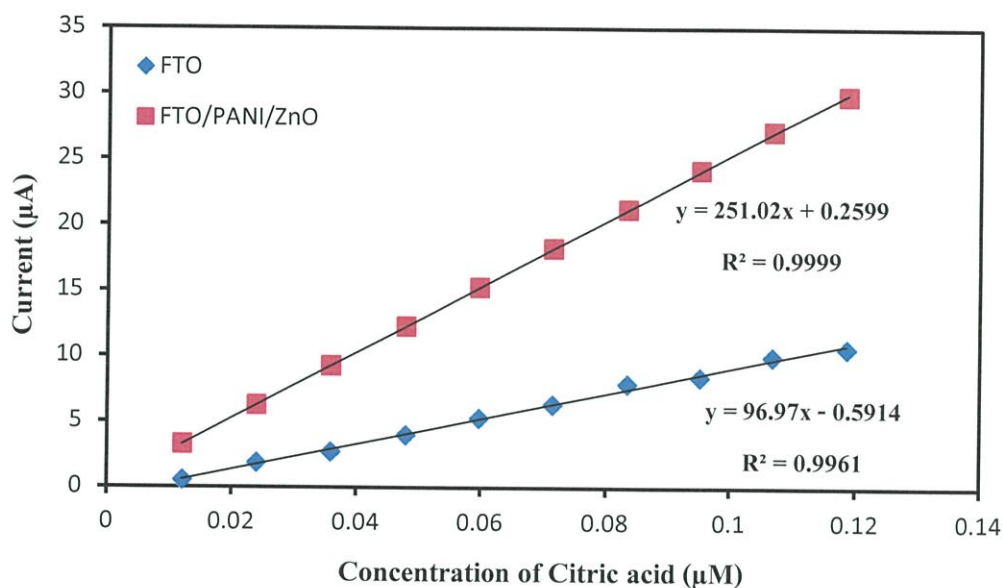
ในช่วงความเข้มข้น 0.0120 ถึง 0.1186 ไมโครโมลาร์



รูปที่ 4.15 แสดงคิฟเฟอเรนเชียลพลัสโวลแทมโมแกรมของการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานกรดซิตริกที่มีความเข้มข้น 10.0 ไมโครโมลาร์ โดยการเติมครั้งละ 30 ไมโครโมลาร์ ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์กรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 0.1 โมลาร์ (เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์) โดยขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีนตรวจวัด



รูปที่ 4.16 กราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแส (ไมโครแอมแปร์) และความเข้มข้น (ไมโครโมลาร์) ของการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานกรดซิตริกที่มีความเข้มข้น 10.0 ไมโครโมลาร์ โดยการเติมครั้งละ 30 ไมโครโมลาร์ ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์กรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 0.1 โมลาร์ โดยขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีนตรวจวัด



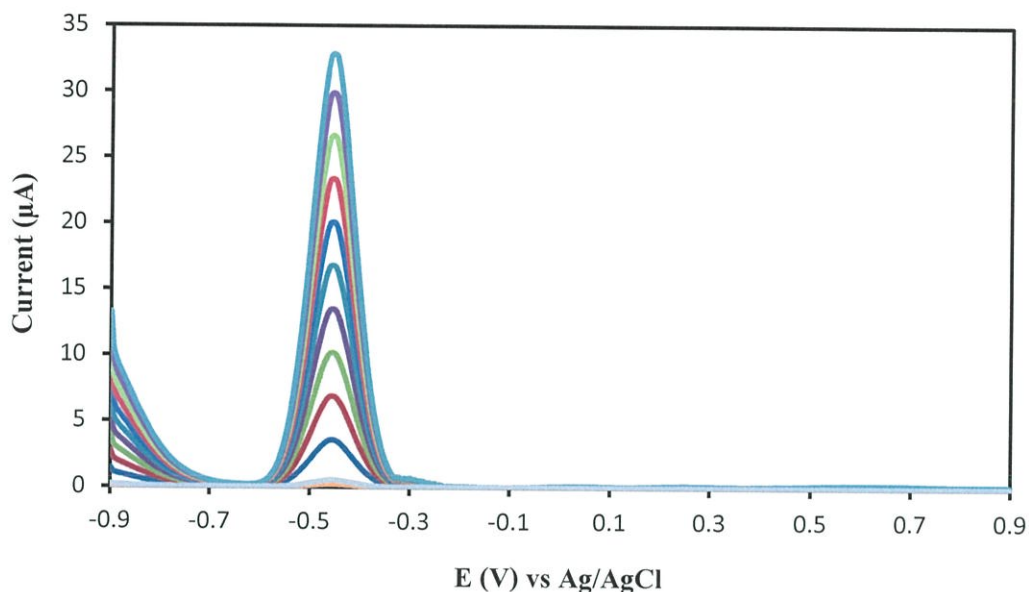
รูปที่ 4.17 กราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแส (ไมโครแอมแปร์) และความเข้มข้น (ไมโคร โมลาร์) ของการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานกรดซิตริกที่มีความเข้มข้น 10.0 ไมโคร โมลาร์ โดยขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีนเปรียบเทียบกับขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตชนิดซิงค์ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีนด้วยวิธีการเกาะติดบนขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีนตรวจวัด

จากรูปที่ 4.13-4.14 เป็นการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานกรดซิตริก (Citric acid) ด้วยขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตชนิดซิงค์ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีน (Polyaniline/ZnO nanocomposite) ด้วยวิธีการเกาะติดบนขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide) และจากรูปที่ 4.15-4.16 เป็นการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานกรดซิตริก (Citric acid) ขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน พบว่าเมื่อเปรียบเทียบกราฟมาตรฐานของขั้วไฟฟ้าทั้งสอง ดังแสดงในรูปที่ 4.17 พบว่าขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตชนิดซิงค์ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีน (Polyaniline/ZnO nanocomposite) ด้วยวิธีการเกาะติดบนขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide) มีค่า $R^2 = 0.9999$ ซึ่งมากกว่าขั้วทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide) ที่มีค่า $R^2 = 0.9961$ และมีความไว (Sensitivity) สูงกว่า แสดงให้เห็นว่าขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตชนิดซิงค์ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีน (Polyaniline/ZnO nanocomposite) ด้วยวิธีการเกาะติดบนขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide) มีความสามารถในการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานกรดซิตริก (Citric acid) ได้ดีกว่าขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide)

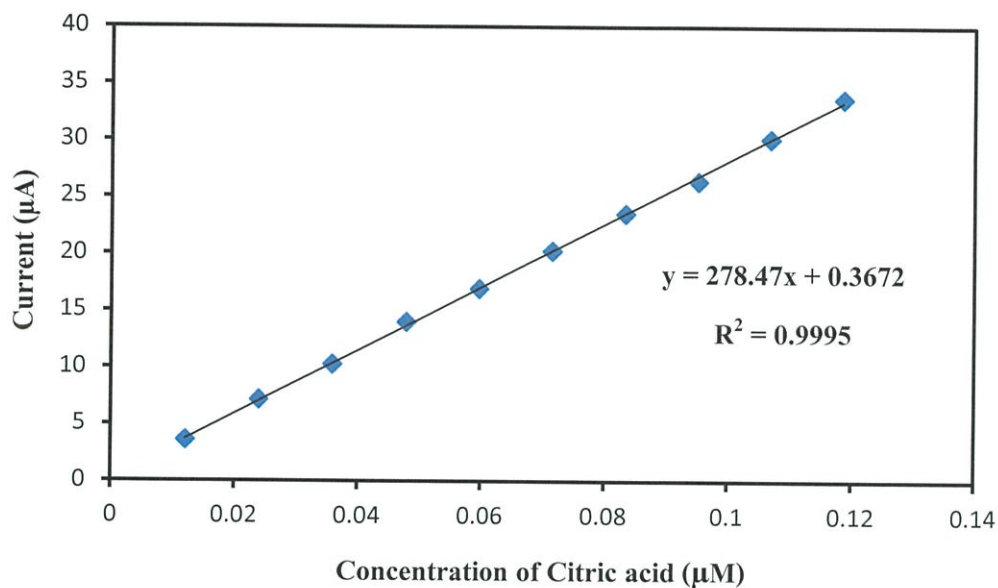
4.5.2 ผลการตรวจวัดกรดซิตริก (Citric acid) ในตัวอย่างน้ำส้มที่มีกรดซิตริก 0.15% w/v

4.5.2.1 ตรวจวัดโดยใช้ขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตชนิดซิงค์ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีน

(Polyaniline/ZnO nanocomposite) ด้วยวิธีการเกาะติดบนขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide)

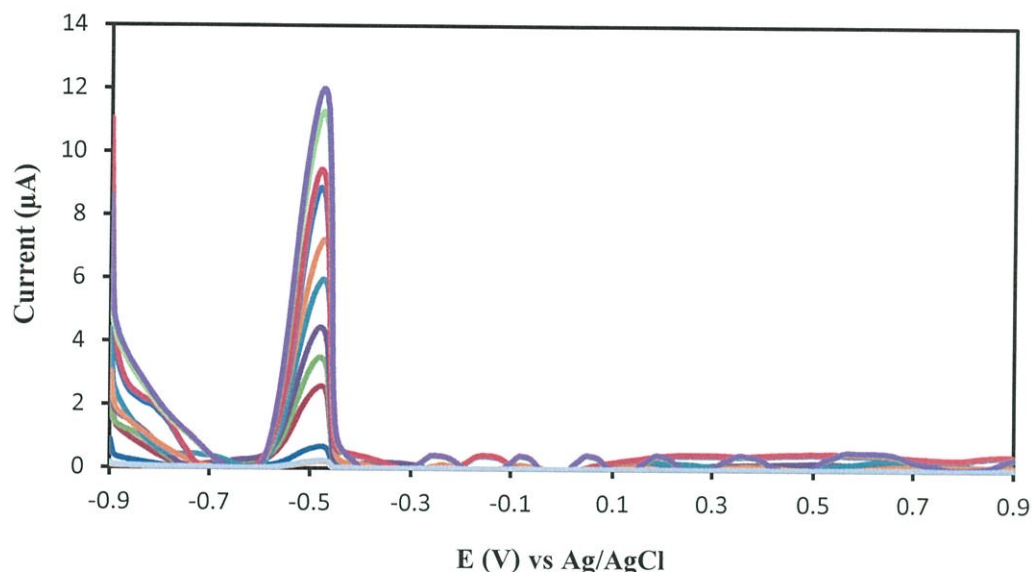


รูปที่ 4.18 แสดงดิฟเฟอเรนเชียลพลัสโวลแทมโมแกรม ของการตรวจวัดกรดซิตริกในน้ำส้มที่มีกรดซิตริก 0.15% w/v โดยการเติมสารละลายมาตรฐานกรดซิตริกที่เข้มข้น 10.0 ไมโครโมลาร์ ครั้งละ 30 ไมโครลิตร จำนวน 10 ครั้ง ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์กรดไฮโดรคลอริก เข้มข้น 0.1 โมลาร์ (เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์) โดยใช้ขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตชนิดซิงค์ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีนด้วยวิธีการเกาะติดบนขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีนตรวจวัด

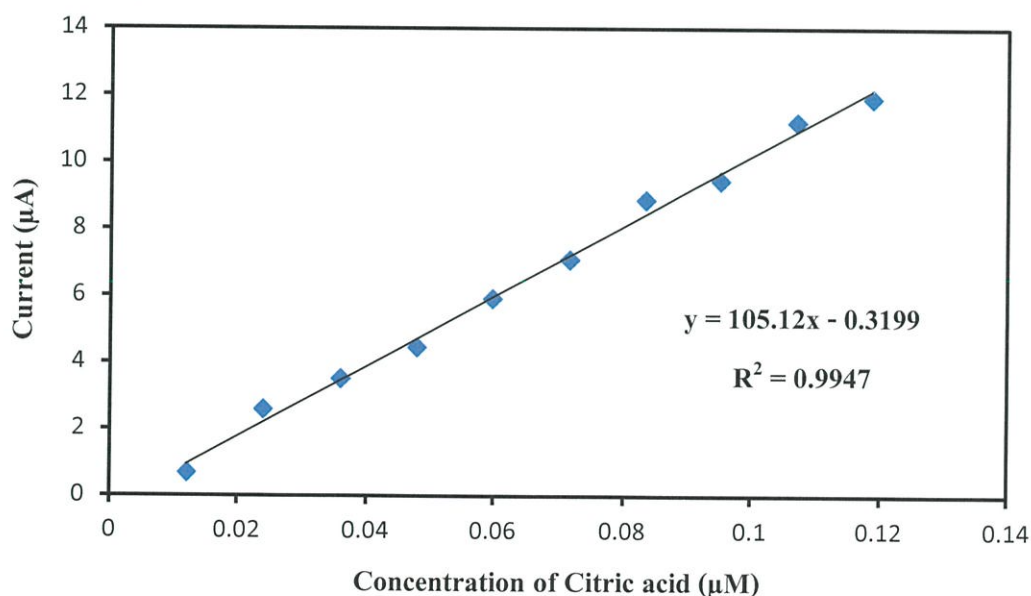


รูปที่ 4.19 กราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแส (ไมโครแอมแปร์) และความเข้มข้น (ไมโครโมลาร์) ของการตรวจวัดกรดซิตริกในน้ำส้มที่มีกรดซิตริก 0.15% w/v โดยการเติมสารละลายมาตรฐานกรดซิตริกที่เข้มข้น 10.0 ไมโครโมลาร์ ครั้งละ 30 ไมโครลิตร จำนวน 10 ครั้ง ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์กรดไฮโดรคลอริก เข้มข้น 0.1 โมลาร์โดยใช้ขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตซิงค์ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีนด้วยวิธีการเกาะติดบนขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีนตรวจวัด

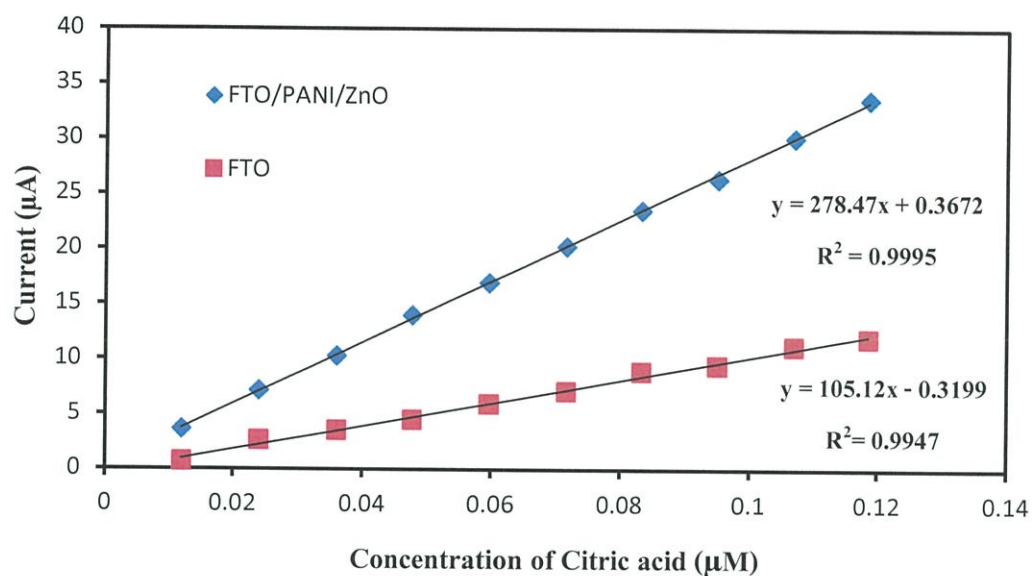
4.5.2.2 ตรวจวัดโดยใช้ขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide)



รูปที่ 4.20 แสดงดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมโมแกรม ของการตรวจวัดกรดซิตริกในน้ำส้มที่มีกรดซิตริก 0.15% w/v โดยการเติมสารละลายมาตรฐานกรดซิตริกที่เข้มข้น 10.0 ไมโครโมลาร์ ครั้งละ 30 ไมโครลิตร จำนวน 10 ครั้ง ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์กรดไฮโดรคลอริก เข้มข้น 0.1 โมลาร์ (เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์) โดยใช้ขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีนตรวจวัด



รูปที่ 4.21 กราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแส (ไมโครแอมแปร์) และความเข้มข้น (ไมโครโมลาร์) ของการตรวจวัดกรดซิตริกในน้ำส้มที่มีกรดซิตริก 0.15% w/v โดยการเติมสารละลายมาตรฐานกรดซิตริกที่เข้มข้น 10.0 ไมโครโมลาร์ ครั้งละ 30 ไมโครลิตร จำนวน 10 ครั้ง ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์กรดไฮโดรคลอริก เข้มข้น 0.1 โมลาร์ โดยใช้ขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีนตรวจวัด

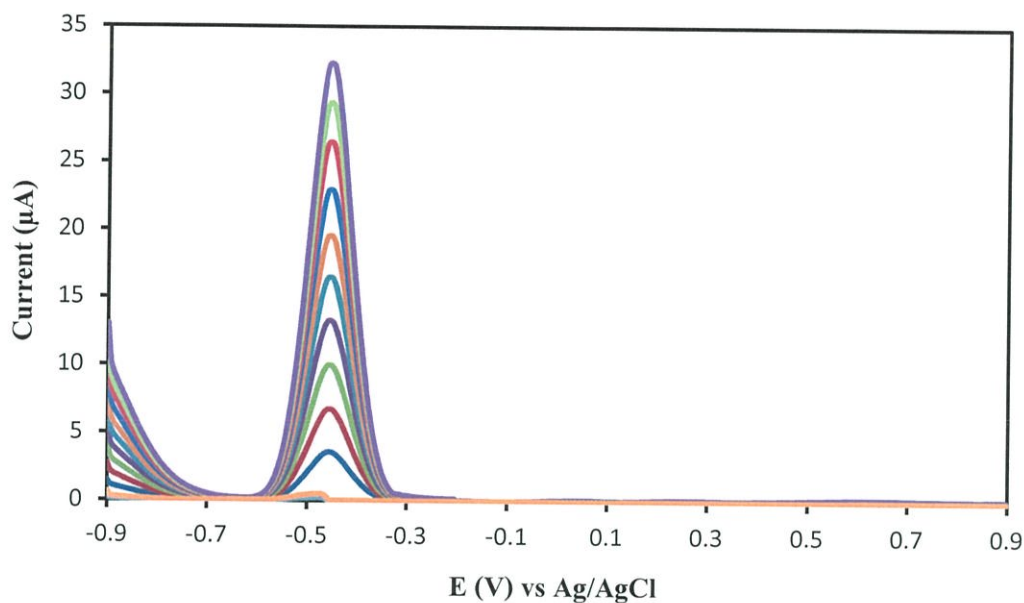


รูปที่ 4.22 กราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแส (ไมโครแอมแปร์) และความเข้มข้น (ไมโครโมลาร์) ของการตรวจวัดตัวอย่างน้ำส้มที่มีกรดซิตริก 0.15% w/v โดยขั้วไฟฟ้าหินออกไซด์เจือฟลูออรีนเปรียบเทียบกับขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตซิงค์ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีน ด้วยวิธีการเกาะติดบนขั้วไฟฟ้าหินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide)

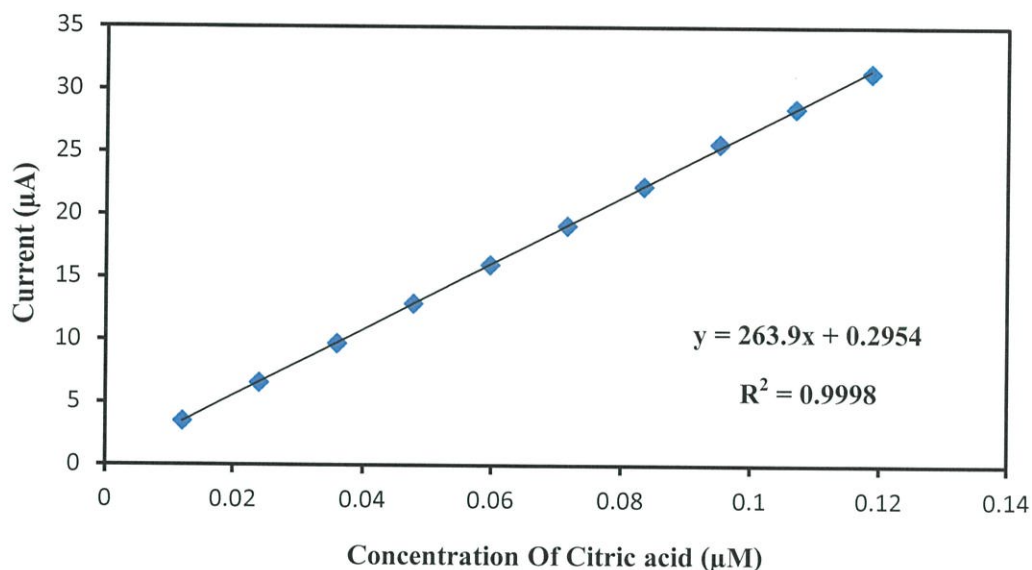
4.5.3 ผลการตรวจวัดกรดซิตริก (Citric acid) ในตัวอย่างน้ำชาดำรสมะนาวที่มีกรดซิตริก 0.2% w/v

4.5.3.1 ตรวจวัดโดยใช้ขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตชนิดซิงค์ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีน

(Polyaniline/ZnO nanocomposite) ด้วยวิธีการเกาะติดบนขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide)

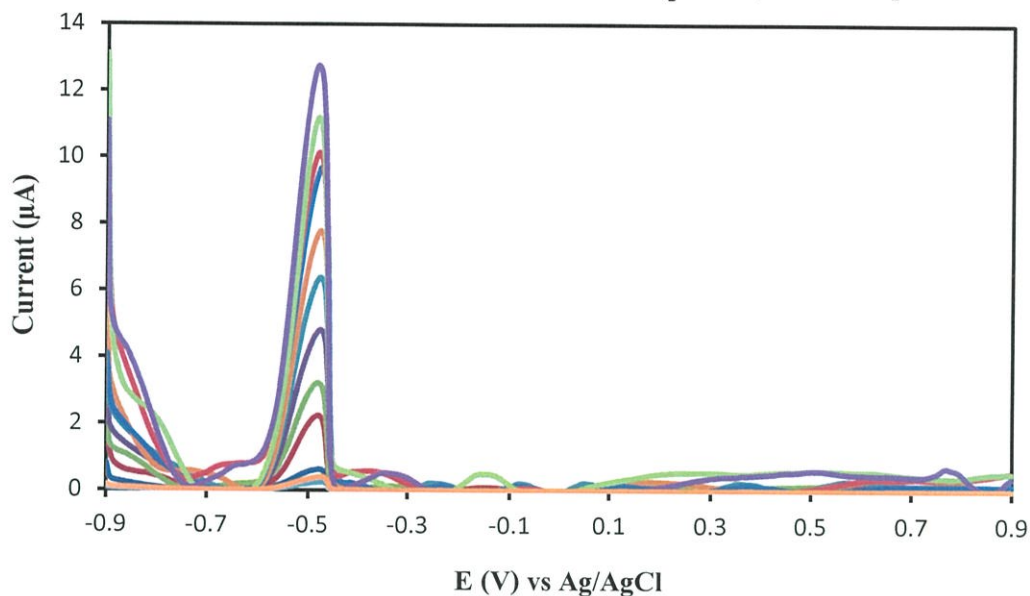


รูปที่ 4.23 แสดงดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมโมแกรม ของการตรวจวัดกรดซิตริกในน้ำชาดำรสมะนาวที่มีกรดซิตริก 0.2% w/v โดยการเติมสารละลายมาตรฐานกรดซิตริกที่เข้มข้น 10.0 ไมโครโมลาร์ ครั้งละ 30 ไมโครลิตร จำนวน 10 ครั้ง ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์กรดไฮโดรคลอริก เข้มข้น 0.1 โมลาร์ (เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์) โดยใช้ขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตชนิดซิงค์ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีนด้วยวิธีการเกาะติดบนขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีนตรวจวัด

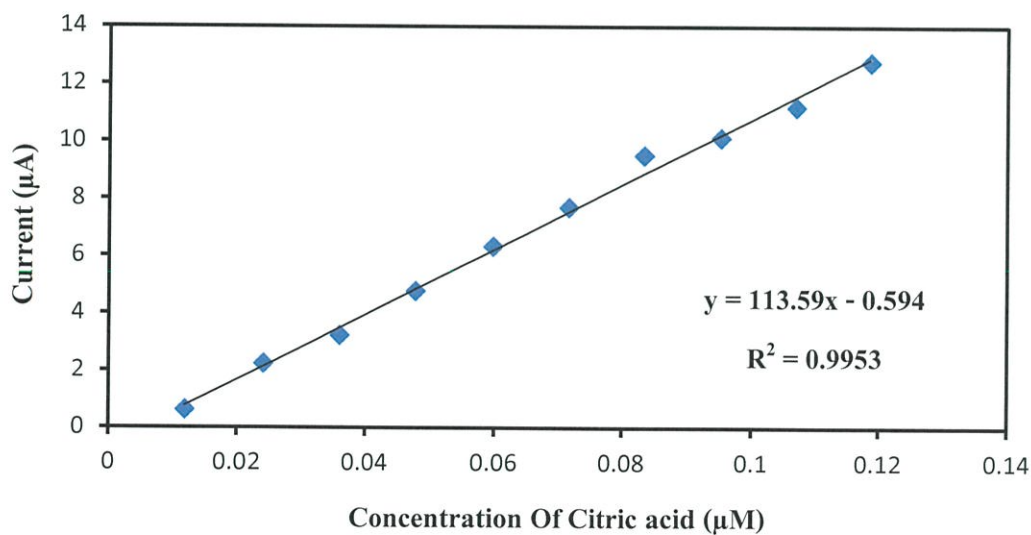


รูปที่ 4.24 กราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแส (ไมโครแอมแปร์) และความเข้มข้น (ไมโครโมลาร์) ของการตรวจวัดกรดซิตริกในน้ำชาดำรสมะนาวที่มีกรดซิตริก 0.2% w/v โดยการเติมสารละลายมาตรฐานกรดซิตริกที่เข้มข้น 10.0 ไมโครโมลาร์ ครั้งละ 30 ไมโครลิตร จำนวน 10 ครั้ง ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์กรดไฮโดรคลอริก เข้มข้น 0.1 โมลาร์ โดยใช้ขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตซิงค์ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีนด้วยวิธีการเกาะติดบนขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีนตรวจวัด

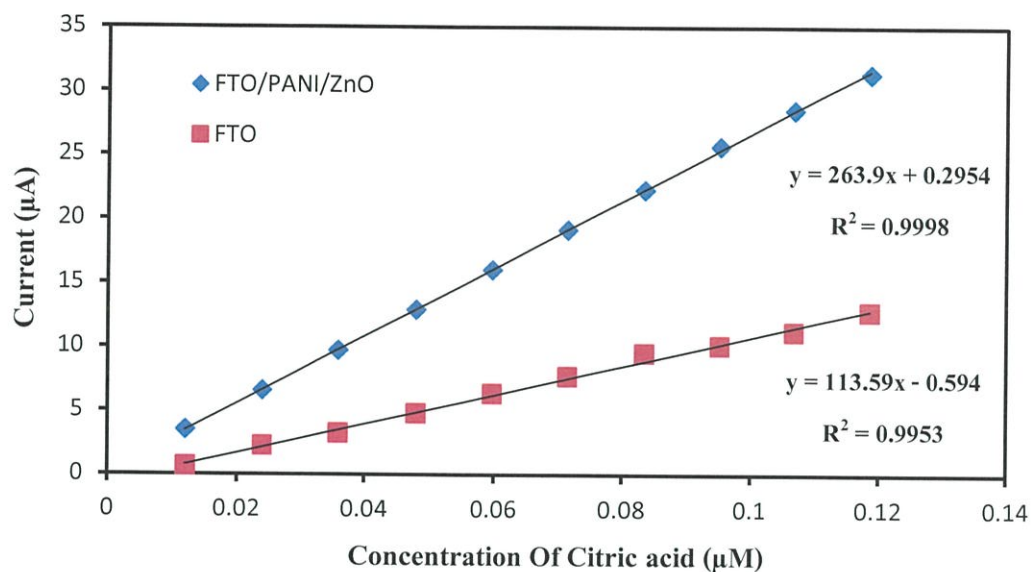
4.5.3.2 ตรวจวัดโดยใช้ขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide)



รูปที่ 4.25 แสดงดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมโมแกรม ของการตรวจวัดกรดซิตริกในน้ำชาดำรสมะนาวที่มีกรดซิตริก 0.2% w/v โดยการเติมสารละลายมาตรฐานกรดซิตริกที่เข้มข้น 10.0 ไมโครโมลาร์ ครั้งละ 30 ไมโครลิตร จำนวน 10 ครั้ง ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์กรดไฮโดรคลอริก เข้มข้น 0.1 โมลาร์ (เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์) โดยใช้ขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีนตรวจวัด



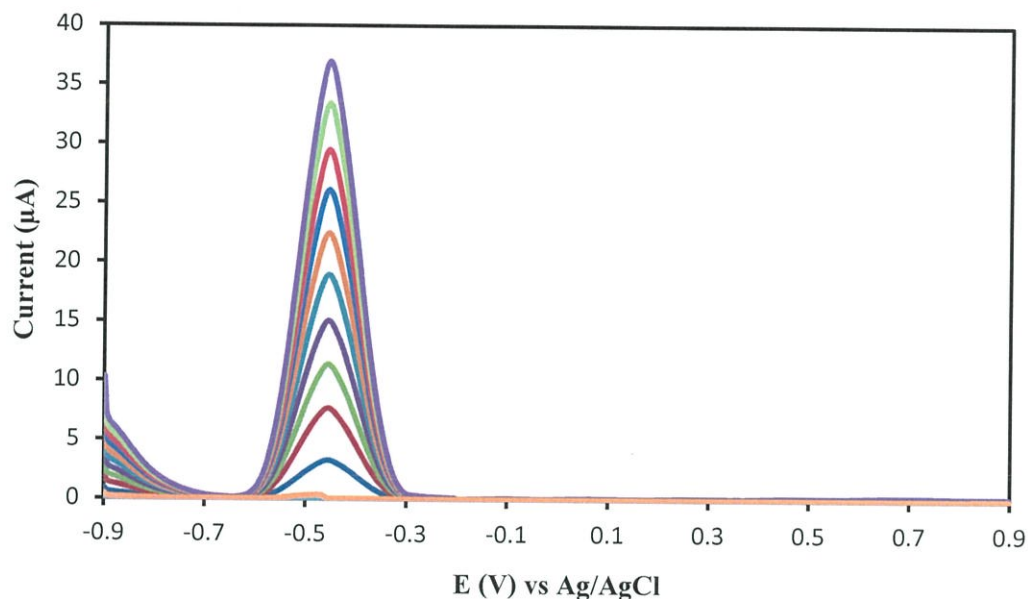
รูปที่ 4.26 กราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแส (ไมโครแอมแปร์) และความเข้มข้น (ไมโครโมลาร์) ของการตรวจวัดกรดซิตริกในน้ำชาดำรสมะนาวที่มีกรดซิตริก 0.2% w/v โดยการเติมสารละลายมาตรฐานกรดซิตริกที่เข้มข้น 10.0 ไมโครโมลาร์ ครั้งละ 30 ไมโครลิตร จำนวน 10 ครั้ง ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์กรดไฮโดรคลอริก เข้มข้น 0.1 โมลาร์ โดยใช้ขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีนตรวจวัด



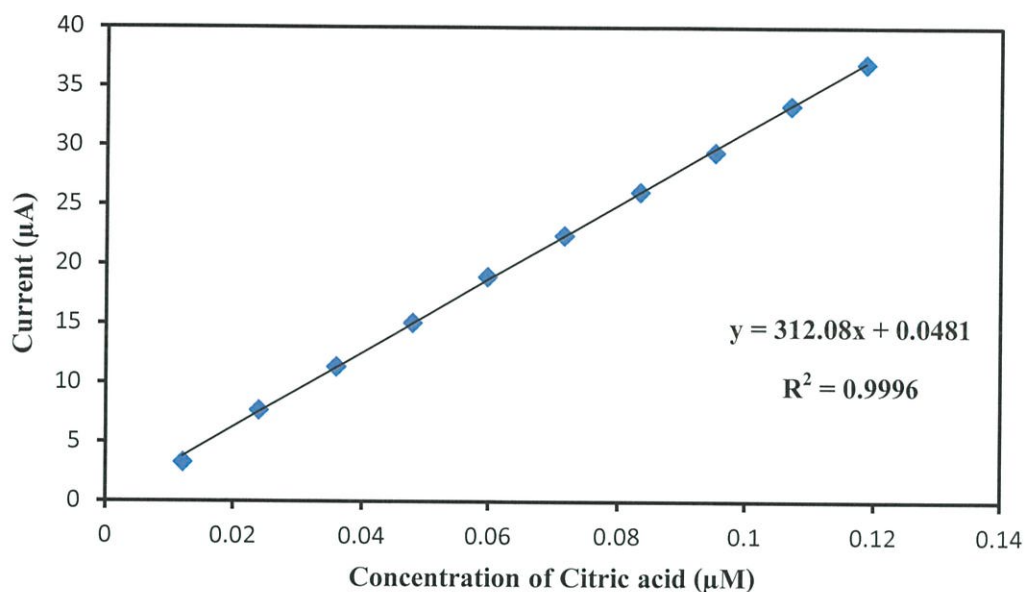
รูปที่ 4.27 กราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแส (ไมโครแอมแปร์) และความเข้มข้น (ไมโครโมลาร์) ของการตรวจวัดตัวอย่างน้ำชาดำรสมะนาวที่มีกรดซิตริก 0.2%w/v โดยขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีนเปรียบเทียบกับขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตซิงค์ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีน ด้วยวิธีการเกาะติดบนขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide)

4.5.4 ผลการตรวจวัดกรดซิตริก (Citric acid) ในตัวอย่างน้ำส้มที่มีกรดซิตริก 0.126% w/v

4.5.4.1 ตรวจวัดโดยใช้ขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตชนิดซิงค์ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิน (Polyaniline/ZnO nanocomposite) ด้วยวิธีการเกาะติดบนขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide)

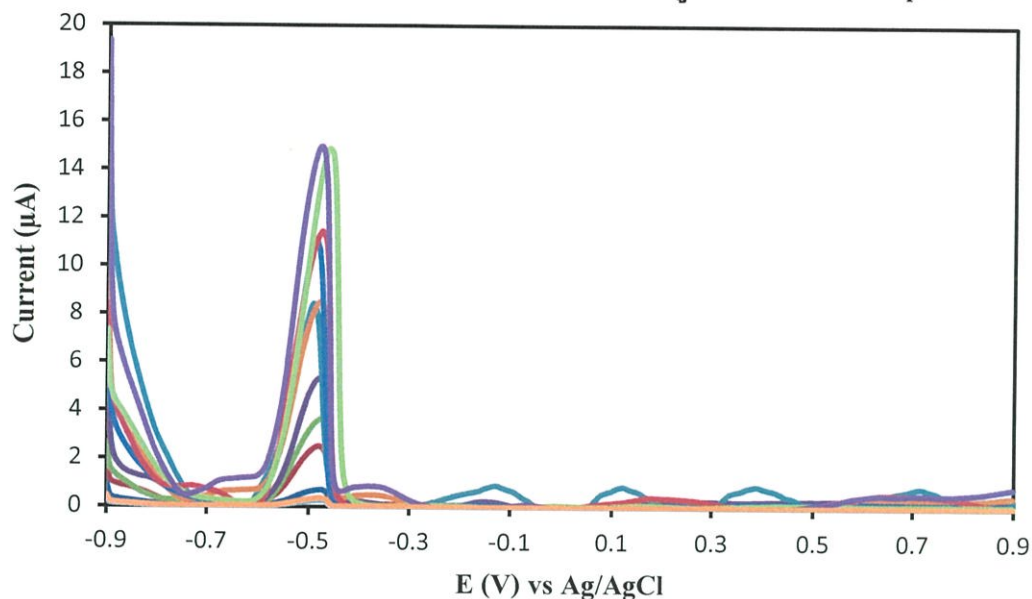


รูปที่ 4.28 แสดงดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมโมแกรมของการตรวจวัดกรดซิตริกในน้ำส้มที่มีกรดซิตริก 0.126 % w/v โดยการเติมสารละลายมาตรฐานกรดซิตริกที่เข้มข้น 10.0 ไมโครโมลาร์ ครั้งละ 30 ไมโครลิตร จำนวน 10 ครั้ง ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์กรดไฮโดรคลอริก เข้มข้น 0.1 โมลาร์ (เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์) โดยใช้ขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตชนิดซิงค์ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนินด้วยวิธีการเกาะติดบนขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีนตรวจวัด

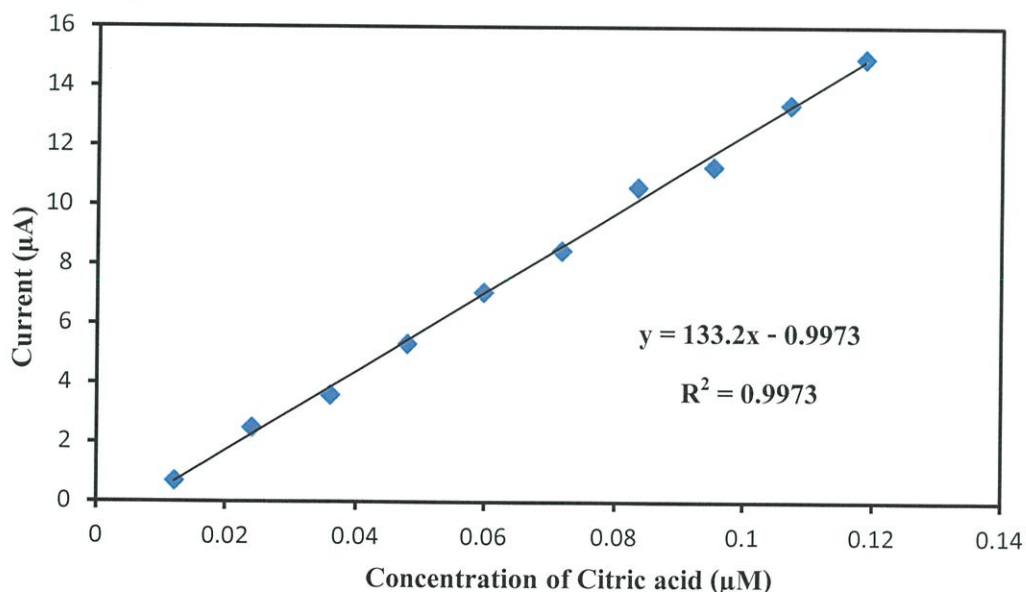


รูปที่ 4.29 กราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแส (ไมโครแอมแปร์) และความเข้มข้น (ไมโครโมลาร์) ของการตรวจวัดกรดซิตริกในน้ำส้มที่มีกรดซิตริก 0.126% w/v โดยการเติมสารละลายมาตรฐานกรดซิตริกที่เข้มข้น 10.0 ไมโครโมลาร์ ครั้งละ 30 ไมโครลิตร จำนวน 10 ครั้ง ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์กรดไฮโดรคลอริก เข้มข้น 0.1 โมลาร์โดยใช้ขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตซิงค์ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีนด้วยวิธีการเกาะติดบนขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีนตรวจวัด

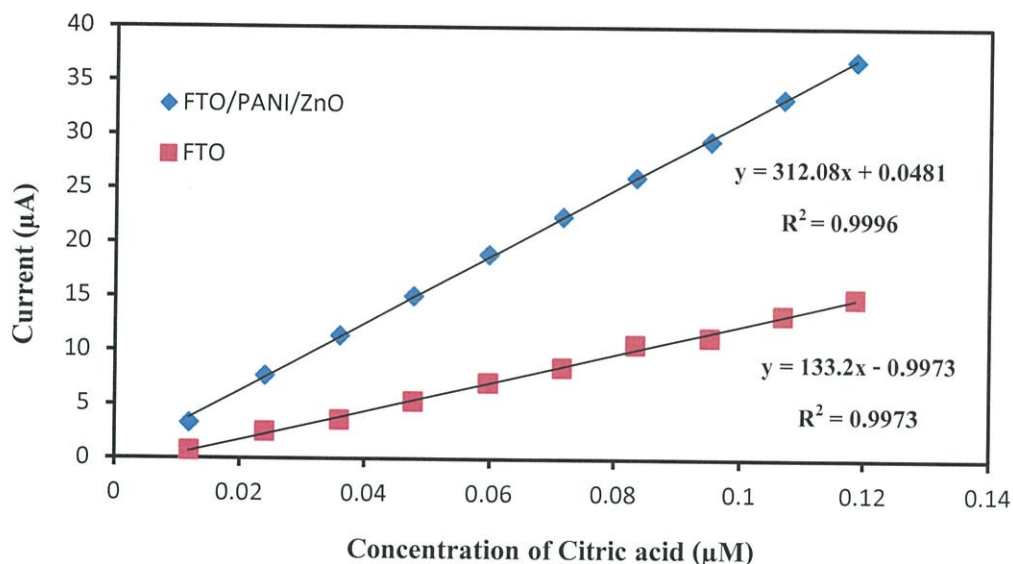
4.5.4.2 ตรวจวัดโดยใช้ขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped TinOxide)



รูปที่ 4.30 แสดงดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมโมแกรม ของการตรวจวัดกรดซิตริกในน้ำส้มที่มีกรดซิตริก 0.126% w/v โดยการเติมสารละลายมาตรฐานกรดซิตริกที่เข้มข้น 10.0 ไมโครโมลาร์ ครั้งละ 30 ไมโครลิตร จำนวน 10 ครั้ง ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์กรดไฮโดรคลอริก เข้มข้น 0.1 โมลาร์ (เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์) โดยใช้ขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีนตรวจวัด



รูปที่ 4.31 กราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแส (ไมโครแอมแปร์) และความเข้มข้น (ไมโครโมลาร์) ของการตรวจวัดกรดซิตริกในน้ำส้มที่มีกรดซิตริก 0.126% w/v โดยการเติมสารละลายมาตรฐานกรดซิตริกที่เข้มข้น 10.0 ไมโครโมลาร์ ครั้งละ 30 ไมโครลิตร จำนวน 10 ครั้ง ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์กรดไฮโดรคลอริก เข้มข้น 0.1 โมลาร์ โดยใช้ขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีนตรวจวัด



รูปที่ 4.32 กราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแส (ไมโครแอมแปร์) และความเข้มข้น (ไมโครโมลาร์) ของการตรวจวัดตัวอย่างน้ำส้มที่มีกรดซิตริก 0.126% w/v โดยขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีนเปรียบเทียบกับขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตซิงค์ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีน ด้วยวิธีการเกาะติดบนขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide)

จากรูปที่ 4.18-4.19, 4.23-4.24 และ 4.28-4.29 เป็นการตรวจวัดกรดซิตริก (Citric acid) ในตัวอย่างด้วยขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตซิงค์ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีน (Polyaniline/ZnO nanocomposite) ด้วยวิธีการเกาะติดบนขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide) และจากรูปที่ 4.20-4.21, 4.25-4.26 และ 4.30-31 เป็นการตรวจวัดกรดซิตริก (Citric acid) ในตัวอย่างด้วยขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน พบว่าเมื่อเปรียบเทียบกราฟมาตรฐานของขั้วไฟฟ้าทั้งสอง ดังแสดงในรูปที่ 4.22, 4.27 และ 4.32 พบว่าขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตซิงค์ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีน (Polyaniline/ZnO nanocomposite) ด้วยวิธีการเกาะติดบนขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide) มีค่า $R^2 = 0.9995$, $R^2 = 0.9998$ และ $R^2 = 0.9996$ ตามลำดับ ซึ่งมากกว่าขั้วทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide) ที่มีค่า $R^2 = 0.9947$, $R^2 = 0.9953$ และ $R^2 = 0.9973$ ตามลำดับ และมีความไว (Sensitivity) สูงกว่า แสดงให้เห็นว่าขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตซิงค์ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีน (Polyaniline/ZnO nanocomposite) ด้วยวิธีการเกาะติดบนขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide) มีความสามารถในการตรวจวัดกรดซิตริก (Citric acid) ในตัวอย่างได้ดีกว่าขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide)

จากการทดลองเมื่อนำขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตซิงค์ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีน (Polyaniline/ZnO nanocomposite) ด้วยวิธีการเกาะติดบนขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide) ไปตรวจวัดหาปริมาณสารละลายกรดซิตริก (Citric acid) ในตัวอย่าง ทั้ง 3 ยี่ห้อ พบว่าน้ำส้ม (ที่มีกรดซิตริก 0.15% w/v) มีกรดซิตริก 0.0951 มิลลิกรัม, น้ำชาดำผสม มะนาว (ที่มีกรดซิตริก 0.2% w/v) มีกรดซิตริก 0.8592 มิลลิกรัม และน้ำส้ม (ที่มีกรดซิตริก 0.126% w/v) มีกรดซิตริก 0.0124 มิลลิกรัม [ภาคผนวก จ]

4.6 ศึกษาช่วงความเป็นเส้นตรง (Linearity) ขีดจำกัดการตรวจวัด (Limit of Detection) ขีดจำกัดการวิเคราะห์ (Limit of Quantitation) ค่าร้อยละของค่าส่วนเบี่ยงเบน มาตรฐานสัมพัทธ์ (%RSD) และ ค่าร้อยละของการคืนกลับ (%Recovery)

4.6.1 ผลการศึกษาช่วงความเป็นเส้นตรง (Linearity)

ผลจากการศึกษาช่วงความเป็นเส้นตรง (Linearity) จากข้อ 4.5.1 พบว่าช่วงความเป็นเส้นตรงในการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานกรดซิตริก (Citric acid) ในช่วงความเข้มข้น 0.0120 ถึง 0.1186 ไมโครโมลาร์ โดยเทคนิคคิฟเฟอร์เรนเชียลพัลส์โวลแทมเมทรี (Differential pulse Voltammetry) ด้วยขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตซิงค์ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีน (Polyaniline/ZnO nanocomposite) ด้วยวิธีการเกาะติดบนขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide) ให้ค่า $R^2 = 0.9999$ และเมื่อตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide) ให้ค่า $R^2 = 0.9961$ ดังแสดงในตารางที่ 4.1 (ดูรายละเอียดในข้อ 4.5.1)

4.6.2 ผลการศึกษาขีดจำกัดการตรวจวัด (Limit of Detection, LOD) และขีดจำกัดการ วิเคราะห์ (Limit of Quantitation, LOQ)

ผลจากการศึกษาขีดจำกัดการตรวจวัดและขีดจำกัดการวิเคราะห์สารละลายมาตรฐานกรด ซิตริก (Citric acid) ในช่วงความเข้มข้น 0.0120 ถึง 0.1186 ไมโครโมลาร์ ในสารละลายไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid, HCl) ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ โดยเทคนิคคิฟเฟอร์ เรนเชียลพัลส์โวลแทมเมทรี (Differential pulse Voltammetry) ด้วยขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตซิงค์ ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีน (Polyaniline/ZnO nanocomposite) ด้วยวิธีการเกาะติดบน ขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide) จะสามารถหาขีดจำกัดการ ตรวจวัด (Limit of Detection, LOD) และขีดจำกัดการวิเคราะห์ (Limit of Quantitation) ได้จาก การคำนวณสมการเส้นตรง จะพบว่าได้ค่าเท่ากับ 2.14×10^{-4} ไมโครโมลาร์ และ 7.13×10^{-4} ไมโคร โมลาร์ ตามลำดับ และผลจากการตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide) จะสามารถหาขีดจำกัดการตรวจวัด (Limit of Detection, LOD) และขีดจำกัด

การวิเคราะห์ (Limit of Quantitation) ได้จากการคำนวณสมการเส้นตรง จะพบว่าได้ค่าเท่ากับ 4.38×10^{-4} ไมโครโมลาร์ และ 1.46×10^{-3} ไมโครโมลาร์ ตามลำดับ ดังแสดงในตารางที่ 4.1 [ภาคผนวก ฉ]

4.6.3 ผลการศึกษาค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (%RSD)

ผลจากการศึกษาค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (%RSD) จะพิจารณาจากสารละลายมาตรฐานกรดซิตริก (Citric acid) ช่วงความเข้มข้น 0.0120 ถึง 0.1186 ไมโครโมลาร์ ผลการตรวจวัดโดยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมทรี (Differential pulse Voltammetry) ด้วยขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตชนิดซิงค์ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีน (Polyaniline/ZnO nanocomposite) ด้วยวิธีการเกาะติดบนขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide) และผลการตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide) เท่ากับ 0.008 และ 0.025 ตามลำดับ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตชนิดซิงค์ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีน (Polyaniline/ZnO nanocomposite) ด้วยวิธีการเกาะติดบนขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide) มีความสามารถในการวิเคราะห์ที่ดีและมีความเที่ยงมากกว่าขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide) ดังแสดงในตารางที่ 4.1 [ภาคผนวก ช]

ตารางที่ 4.1 แสดงช่วงความเป็นเส้นตรงขีดจำกัดการตรวจวัด ขีดจำกัดการวิเคราะห์และค่าร้อยละของค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์

ขั้วไฟฟ้า	ช่วงความเป็นเส้นตรง (μM)	ขีดจำกัดการตรวจวัด (μM)	ขีดจำกัดการวิเคราะห์ (μM)	ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (%RSD)
ขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน	0.0120 ถึง 0.1186 ($R^2 = 0.9961$)	4.38×10^{-4}	1.46×10^{-3}	0.025
ขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตชนิดซิงค์ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีนด้วยวิธีการเกาะติดบนขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน	0.0120 ถึง 0.1186 ($R^2 = 0.9999$)	2.14×10^{-4}	7.13×10^{-4}	0.008

4.6.4 ผลการศึกษาค่าร้อยละการคืนกลับ (%Recovery)

การศึกษาค่าร้อยละของการคืนกลับจะพิจารณาจากช่วงการเติมสารละลายมาตรฐานกรดซิตริก ความเข้มข้น 10.0 ไมโครโมลาร์ โดยเติมครั้งละ 30 ไมโครลิตร จำนวน 10 ครั้ง ที่ศักย์ไฟฟ้า -0.9 ถึง +0.9 โวลต์ โดยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมทรี (Differential pulse Voltammetry) ค่าร้อยละของการคืนกลับ(%Recovery) ของการวิเคราะห์กรดซิตริก (Citric acid) ด้วยขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตชนิดซิงค์ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีน(Polyaniline/ZnO nanocomposite) ด้วยวิธีการเกาะติดบนขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide) พบว่าค่าร้อยละของการคืนกลับ (%Recovery) ของการตรวจวัดน้ำส้มที่มีกรดซิตริก 0.15% w/v เท่ากับ 94.997 ถึง 110.932 , น้ำชาดำรสมะนาวที่มีกรดซิตริก 0.2% w/v เท่ากับ 91.844 ถึง 103.294 และน้ำส้มที่มีกรดซิตริก 0.126% w/v เท่ากับ 81.080 ถึง120.488 และผลการตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide) พบว่าค่าร้อยละของการคืนกลับ (%Recovery) ของการตรวจวัดน้ำส้มที่มีกรดซิตริก 0.15% w/v เท่ากับ 86.212 ถึง 109.805 , น้ำชาดำรสมะนาวที่มีกรดซิตริก 0.2% w/v เท่ากับ 80.577 ถึง 118.072 และน้ำส้มที่มีกรดซิตริก 0.126% w/v เท่ากับ 80.700 ถึง137.955 แสดงให้เห็นว่าขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตชนิดซิงค์ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีน(Polyaniline/ZnO nanocomposite) ด้วยวิธีการเกาะติดบนขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide) มีความสามารถในการวิเคราะห์ที่ดีและมีความถูกต้องสูงกว่าขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide) [ภาคผนวก ซ]

ตารางที่ 4.2 แสดงการเปรียบเทียบประสิทธิภาพของเซนเซอร์ต่าง ๆ ด้วยค่าขีดจำกัดของการตรวจวัด ขีดจำกัดของการวิเคราะห์ และค่าความแม่นยำ ของการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานกรดซิตริก

Sensors	Linearity (μM)	LOD (μM)	LOQ (μM)	%RSD	Ref.
Polypyrrole-pentacyanoferrate/Platinum (PPY-PCNFe/Pt) electrode	$1.0 \times 10^3 - 9.0 \times 10^3$	1.17×10^2	-	-	[30]
Carbon paste	3.18 - 91.2	2.54	-	-	[31]
Reagent-Injection Spectrophotometric	0 - 1000 ppm	0.96 ppm	-	-	[38]
Chemiluminescence method	$3.0 \times 10^{-2} - 6.0$	3.0×10^{-2}	-	-	[39]

ตารางที่ 4.2 แสดงการเปรียบเทียบประสิทธิภาพของเซนเซอร์ต่าง ๆ ด้วยค่าขีดจำกัดของการตรวจวัด ขีดจำกัดของการวิเคราะห์ และค่าความแม่นยำ ของการตรวจวัดสารละลายมาตรฐาน กรดซิตริก (ต่อ)

Sensors	Linearity (μM)	LOD (μM)	LOQ (μM)	%RSD	Ref.
Pyrolysis mass spectrometry (Py-MS)	$10 - 1.0 \times 10^5$ ppm	1 ppm	-	-	[40]
Fluorine doped tin oxide electrode (FTO)	$1.2 \times 10^{-2} - 1.186 \times 10^{-1}$ ($R^2 = 0.9961$)	4.38×10^{-4}	1.46×10^{-3}	0.025	This work
Modified fluorine doped tin oxide electrode by nanocomposite ZnO with polyaniline	$1.2 \times 10^{-2} - 1.186 \times 10^{-1}$ ($R^2 = 0.9999$)	2.14×10^{-4}	7.13×10^{-4}	0.008	This work

ในการทดลองนี้สามารถสรุปได้ว่าขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตชนิดซิงค์ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีน (Polyaniline/ZnO nanocomposite) ด้วยวิธีการเกาะติดบนขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide) สามารถตรวจวัดกรดซิตริก (Citric acid) ในสารละลายกรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid, HCl) ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ที่ความเข้มข้นกรดซิตริก (Citric acid) ต่ำกว่าขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide) ดังนั้นขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตชนิดซิงค์ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีน (Polyaniline/ZnO nanocomposite) ด้วยวิธีการเกาะติดบนขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide) มีประสิทธิภาพในการตรวจวัดสูงกว่าเนื่องจากการได้พอลิอะนิลีน ทำให้ความสามารถในการนำไฟฟ้าของพอลิอะนิลีน (Polyaniline, PANI) ดีขึ้น ซึ่งทางคณะวิจัย จึงได้คิดเพิ่มประสิทธิภาพการนำไฟฟ้าของพอลิอะนิลีน (Polyaniline, PANI) ให้ดีขึ้น ด้วยการเติมอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ (ZnO nanoparticles, ZnO-NPs) และเนื่องด้วยซิงค์ออกไซด์ มีขนาดระดับนาโน จึงสามารถแทรกเข้าไปอยู่ในพอลิอะนิลีน (Polyaniline, PANI) ได้อย่างดี มีผลทำให้ขั้วไฟฟ้าที่ปรับปรุงมีประสิทธิภาพดียิ่งขึ้น ซึ่งได้เปรียบเทียบผลการทดลองกับเซนเซอร์อื่น ๆ ดังแสดงในตารางที่ 4.2

บทที่ 5

สรุปงานวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

ขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตสามารถทำการปรับปรุงประสิทธิภาพการตรวจวัดได้โดยการเกาะติดทางไฟฟ้า(Electrochemical deposition) ของซิงค์ออกไซด์ (ZnO) และพอลิอะนิลีน (Polyaniline, PANI) โดยใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี (Cyclic Voltammetry) พบว่าความเข้มข้นของอะนิลีน (Aniline) ที่เหมาะสมสำหรับการขึ้นขั้วคือ 0.5 โมลาร์ และความเข้มข้นของกรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid, HCl) ที่เหมาะสมสำหรับใช้เป็นตัวได้ปคือ 1.0 โมลาร์ น้ำหนักอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ (ZnO nanoparticles, ZnO-NPs) สำหรับการเกาะติดทางไฟฟ้า(Electrochemical deposition) คือ 50 มิลลิกรัม สแกนศักย์ไฟฟ้าในช่วง -0.9 ถึง +0.9 โวลต์มีอัตราการสแกน (Scan rate) 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที (เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิงซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์) ทำการขึ้นขั้วไฟฟ้าโดยใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี (Cyclic Voltammetry) ซึ่งนำขั้วไฟฟ้าที่ได้ไปประยุกต์ใช้ในการตรวจวัดกรดซิตริก (Citric acid) โดยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมทรี(Differential pulse Voltammetry) ใช้สารละลายกรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid, HCl) ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ สแกนศักย์ไฟฟ้าในช่วง -0.9 ถึง +0.9 โวลต์ ค่าความเป็นเส้นตรงของการตรวจวัดกรดซิตริก (Citric acid) 1.2×10^{-2} ถึง 1.186×10^{-1} ไมโครโมลาร์ สมการเชิงเส้น $y = 251.02x + 0.2599$, $R^2=0.9999$ ขีดจำกัดการตรวจวัดเท่ากับ 2.14×10^{-4} ไมโครโมลาร์ ขีดจำกัดการวิเคราะห์ เท่ากับ 7.13×10^{-4} ไมโครโมลาร์ ค่าร้อยละส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ เท่ากับ 0.0080 จากนั้นนำขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตปรับปรุงประสิทธิภาพการตรวจวัดได้โดยการเกาะติดทางไฟฟ้า (Electrochemical deposition) ของซิงค์ออกไซด์ (ZnO) และพอลิอะนิลีน (Polyaniline, PANI) ไปประยุกต์ใช้ในการตรวจวัดกรดซิตริก (Citric acid) ในสารละลายตัวอย่าง น้ำส้มที่มีกรดซิตริก 0.15% w/v, น้ำชาดำรสมะนาวที่มีกรดซิตริก 0.2% w/v และน้ำส้มที่มีกรดซิตริก 0.126% w/v ได้อย่างถูกต้อง (Accuracy) พบว่ามีโดยค่าร้อยละของการคืนกลับ (% Recovery) เท่ากับ 94.997-110.932, 91.844-103.294 และ 81.080-120.488 ตามลำดับ

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ขณะตรวจวัดความเข้มข้นของกรดซิตริก (Citric acid) ด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมทรี (Differential pulse Voltammetry) จะถูกรบกวนจากสัญญาณอื่น ๆ ทำให้กราฟที่ออกมาไม่มีความสมบูรณ์ จึงควรตัดสัญญาณรบกวนด้วยการใช้ฟาราเดย์คัท เพื่อลดสัญญาณรบกวนที่อาจเกิดขณะทำการทดลอง

เอกสารอ้างอิง

- [1] C.K. Chiang, C.R. Fincher, Jr., Y.W. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J. Louis, S.C. Gau, A.G. MacDiarmid. **Electrical conductivity in doped polyacetylene**. Physical Review Letter 39 (1997), 1098-1101.
- [2] A.J. Heeger. **Semiconducting and metallic polymers: The fourth generation of polymeric materials (nobel lecture)**. Angew. Chem. Int. Ed. 40 (2001), 2591-2611.
- [3] A.G. MacDiarmid. **Synthetic metals: A novel role for organic polymers (nobel lecture)**. Angew. Chem. Int. Ed. 40 (2001), 2581-2590.
- [4] H. Shirakawa. **The discovery of polyacetylene film: The dawning of an era of conducting polymers (nobel lecture)**. Synthetic Metals 125 (2002), 3-10.
- [5] S. Bhadra, D. Khastgir, N.K. Singha, and J.H.Lee . **Progress in preparation, processing and applications of polyaniline**. Progress in Polymer Science 34 (2009), 783-810.
- [6] S.K. Dhawan, D. Kumar, M.K. Ram, S. Chandra, D.C. Trivedi. **Application of Conducting polyaniline as sensor material for ammonia**. Sensors and Actuators 40 (1997), 99-103.
- [7] A. Ambrosi, A. Morrin, M.R. Smyth, A.J. Killard. **The application of conducting polymer nanoparticle electrodes to the sensing of ascorbic acid**. Analytica Chimica Acta 609 (2008), 37-43.
- [8] S. Chairam, W. Sriraksa, M. Amatatongchai, E. Somsook. **Electrocatalytic oxidation of ascorbic acid using a poly(aniline-co-m-ferrocenylaniline) modified glassy carbon electrode**. Sensors 11 (2011), 10166-10179.
- [9] [Online].Available : <http://www.ocsb.go.th/upload/journal/fileupload/146-6034.pdf>
<http://www.welove-cooking.com/product/15.html>
- [10] T. Sotomura, H. Uemachi, K. Takeyama, K. Naoi, N. Oyama. **New organodisulfide-polyaniline composite cathode for secondary lithium battery**. Electrochimica Acta 37 (1992), 1851-1854.
- [11] N. Oyama, T. Tatsuma, T. Sato, T. Sotomura. **Dimercaptan-polyaniline composite electrodes for lithium batteries with high energy density**. Nature 373 (1995), 598-600.
- [12] E.M. Genieès, S. Picart. **Is the use of polyaniline associated with sulfur compounds of interest for battery electrodes?**. Synthetic Metals 69 (1995), 165-166.
- [13] [Online].Available : <http://www.foodnetworksolution.com/wiki/word/1339/citric-acid>

- [14] [Online].Available : <http://ryusaki.siam2web.com/?cid=627646>
- [15] Shalini Mourya, K. S. Jauhri. **Production of citric acid from starch-hydrolysate by *Aspergillus niger***. Microbiological Research 155 (2000), 37-44.
- [16] [Online].Available : <http://www.coursewares.mju.ac.th:81/e-learning50/FT320/pdf/08.pdf>
- [17] [Online].Available : <http://www.budmgt.com/industry/idy01/citric-acid.html>
- [18] J. Stejskal, I. Sapurina, M. Trchová. **Polyaniline nanostructures and the role of aniline oligomers in their formation**. Progress in Polymer Science 35 (2010), 1420-1481.
- [19] Z. Shi, V.K. Johns, C. Alber, Y. Liao. **Photoinduced protonation of polyaniline assisted by hydrogen-bonding materials**. Synthetic Metals 161 (2011), 1420-1423.
- [20] C.R.K. Rao, M. Vijayan. **Ruthenium (II)-mediated synthesis of conducting polyaniline (PAni): A novel route for PAni-RuO₂ composite**. Synthetic Metals 158 (2008), 516-519.
- [21] M.R. Nabid, M. Golbabaee, A.B. Moghaddam, R. Dinarvand, R. Sedghi. **Polyaniline/TiO₂ nanocomposite: enzymatic synthesis and electrochemical properties**. International Journal of Electrochemical. Science 3 (2008), 1117-1126.
- [22] Z. Jin, Y. Su, Y. Duan. **A novel method for polyaniline synthesis with the immobilized horseradish peroxidase enzyme**. Synthetic Metals 122 (2001), 237-242.
- [23] [Online].Available :<http://www.nanomaterials.co.th/index2.asp?CType=3>
- [24] รศ.คณิตา ตังคณานุกฤษ์. **เคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า**. เคมีวิเคราะห์ 1 โครงการตำรา คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.
- [25] รศ.เพ็ญศรี ทองนพเนื้อ. **เคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า**. จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
- [26] [Online].Available : http://www.il.mahidol.ac.th/e-media/electrochemistry/web/Eanal/analmedia/media/electrochemistry/web/Eanal/anal_votammetry1.htm
http://www.il.mahidol.ac.th/e-media/electrochemistry/web/Eanal/anal_votammetry2.htm
http://www.il.mahidol.ac.th/e-media/electrochemistry/web/Eanal/anal_votammetry3.htm
http://www.il.mahidol.ac.th/e-media/electrochemistry/web/Eanal/anal_votammetry4.htm
- [27] [Online].Available : http://www.chemsystems.com/about/cs/news/items/PERP%200708_3_Hydrogen%20Peroxide.cfm
- [28] **Electrophoretic deposition (EPD)**. [Online].Available: http://www.thapra.lib.su.ac.th/objects/thesis/fulltext/snamcn/Khongrat_Tragolrat/Chapter2.pdf. 2005.
- [29] Yongjun He. **Preparation of polyaniline/nano-ZnO composites via a novel Pickering emulsion route**. Powder Technology 147 (2004), 59– 63.

- [30] Sajeela Awasthia, Alok Srivastava, M.L. Singla. **Voltammetric determination of citric acid and quinine hydrochloride using polypyrrole–pentacyanonitrosylferrate/platinum electrode.** *Synthetic Metals* 161 (2011), 1707– 1712.
- [31] Raphael Fonseca do Nascimento, Thiago Matheus Guimaraes Selva, Williane Farias Ribeiro, Monica Freire Belian, Lucio Angnes, Valberes Bernardo do Nascimento. **Flow-injection electrochemical determination of citric acid using a cobalt(II)–phthalocyanine modified carbon paste electrode.** *Talanta* 105 (2013), 354–359.
- [32] Volkan Eskizeybek, Fahriye Sari, Handan Gulceb, Ahmet Gulceb, Ahmet Avcı. **Preparation of the new polyaniline/ZnO nanocomposite and its photocatalytic activity for degradation of methylene blue and malachite green dyes under UV and natural sun lights irradiations.** *Applied Catalysis B: Environmental* 119 (2012), 197– 206.
- [33] V. Pérez-Herranz, M. Garcia-Gabaldón, J.L. Guiñón, J. Garcia-Antón. **Effect of citric acid and hydrochloric acid on the polarographic behaviour of tin Application to the determination of tin(II) in presence of tin(IV) in the activating solutions of the electroless plating of polymers.** *Analytica Chimica Acta* 484 (2003), 243–251.
- [34] Demetrius G. Themelis, Paraskevas D. Tzanavaras. **Reagent-injection spectrophotometric determination of citric acid in beverages and pharmaceutical formulations based on its inhibitory effect on the iron(III) catalytic oxidation of 2,4-diaminophenol by hydrogen peroxide.** *Analytica Chimica Acta* 428 (2001), 23–30.
- [35] M. Hassan Khaskhali, M. Iqbal Bhangar, F.D. Khand. **Simultaneous determination of oxalic and citric acids in urine by high-performance liquid chromatography.** *Journal of Chromatography B* 675 (1996), 147-151.
- [36] Encarnacio An Luque-PeArez, Angel RoAos, Miguel ValcaArcel. **Flow-injection Spectrophotometric determination of citric acid in beverages based on a photochemical reaction.** *Analytica Chimica Acta* 366 (1998), 231-240.
- [37] Demetrius G. Themelis, Paraskevas D. Tzanavaras. **Reagent-injection spectrophotometric determination of citric acid in beverages and pharmaceutical formulations based on its inhibitory effect on the iron(III) catalytic oxidation of 2,4-diaminophenol by hydrogen peroxide.** *Analytica Chimica Acta* 428 (2001), 23–30.

- [38] He Zhike , Gao Hua, Yuan Liangjie, Lu Shaofang, Meng Hui, Li Xiaoyan, Zeng Yun'e. **Pulse injection analysis with chemiluminescence detection: determination of citric acid using tris-(2,2'-bipyridine) ruthenium(II)**. *Talanta* 47 (1998), 301–304.
- [39] Alireza Ghassempour, Nahid Mashkouri Najafi ,Ali Asghar Amiri b. **Determination of citric acid in fermentation media by pyrolysis mass spectrometry**. *Journal Analytical and Applied Pyrolysis* 70 (2003), 251-261.
- [40] Viatcheslav Volotovskiy, Namsoo Kim. **Determination of glucose, ascorbic and citric acids by two-ISFET multienzyme sensor**. *Sensors and Actuators B* 49(1998), 253–257.
- [41] Chaoying Qiu, Weizheng Sun, Chun Cui, Mouming Zhao. **Effect of citric acid deamidation on invitro digestibility and antioxidant properties of wheat gluten**. *Food Chemistry* 141 (2013), 2772–2778.
- [42] Bhupendra K. Sharma, Ajai K. Gupta, Neeraj Kharea, S.K. Dhawan, H.C. Gupta. **Synthesis and characterization of polyaniline–ZnO composite and its dielectric behavior**. *Synthetic Metals* 159 (2009), 391–395.
- [43] Manawwer Alam, NaserM. Alandis, Anees A. Ansari, Mohammed Rafi Shaik. **Optical and Electrical Studies of Polyaniline/ZnO Nanocomposite**. *Journal of Nanomaterials* (2013), 1-5.
- [44] [Online]. Available :www.intechopen.com
- [45] Amir Mostafaei, Ashkan Zolriasatein. **Materials International, Synthesis and characterization of conducting polyaniline nanocomposites containing ZnO nanorods**. *Progress in Natural Science* 22(2012), 273-280.
- [46] C.C. Pla Cid, E.R. Spada, M.L. Sartorell. **Effect of the cathodic polarization on structural and morphological properties of FTO and ITO thin films**. *Applied Surface Science* 273 (2013), 603–606.
- [47] Sadia Ameen, M. Shaheer Akhtar , S.G. Ansari , O-Bong Yang, Hyung-Shik Shin. **Electrophoretically deposited polyaniline/ZnO nanoparticles for p-n heterostructure diodes**. *Superlattices and Microstructures* 46 (2009), 872-880.

ภาคผนวก ก

การเตรียมสารละลายมาตรฐาน

ก.1 การเตรียมสารละลายอะนิลีน (Aniline) เข้มข้น 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 และ 0.5 โมลาร์

เนื่องจากในขวดของสารละลายอะนิลีนมีความเข้มข้น 99.5 % (w/v) มีความหนาแน่น 1.0217 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร และมวลโมเลกุล เท่ากับ 93.13 กรัมต่อโมล ดังนั้นจะได้ว่าความเข้มข้นของอะนิลีน เท่ากับ 10.92 โมลาร์

ปิเปตสารละลายอะนิลีนที่มีความเข้มข้น 10.92 โมลาร์ มา 9.158 มิลลิลิตร ใส่ขวดวัดปริมาตรขนาด 100.0 มิลลิลิตร ปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากไอออนเขย่าให้เข้ากัน จะได้สารละลายอะนิลีนที่มีความเข้มข้นเท่ากับ 1.0 โมลาร์ จากนั้นใช้ปิเปตดูสารละลายอะนิลีนที่มีความเข้มข้นเท่ากับ 1.0 โมลาร์ จำนวน 5.0, 10.0, 15.0, 20.0 และ 25.0 มิลลิลิตร ใส่ขวดวัดปริมาตรขนาด 50.0 มิลลิลิตร จำนวน 5 ขวด ตามลำดับ ปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากไอออนเขย่าให้เข้ากัน จะได้สารละลายอะนิลีนที่มีความเข้มข้นเท่ากับ 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 และ 0.5 โมลาร์ ตามลำดับ

ก.2 การเตรียมสารละลายกรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid, HCl) เข้มข้น 1.0 โมลาร์

เนื่องจากในขวดของสารละลายกรดไฮโดรคลอริกมีความเข้มข้น 37 % (w/v) มีความหนาแน่น 1.18 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร และมวลโมเลกุล เท่ากับ 36.46 กรัมต่อโมล ดังนั้นจะได้ว่าความเข้มข้นของกรดไฮโดรคลอริก เท่ากับ 11.98 โมลาร์

ปิเปตสารละลายกรดไฮโดรคลอริกที่มีความเข้มข้นเท่ากับ 11.98 โมลาร์ มา 20.87 มิลลิลิตร ใส่ในขวดวัดปริมาตรขนาด 250.0 มิลลิลิตร ปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากไอออน เขย่าให้เข้ากันจะได้สารละลายกรดไฮโดรคลอริกที่มีความเข้มข้นเท่ากับ 1.0 โมลาร์

ก.3 การเตรียมสารละลายกรดอะซิติก (Acetic acid, CH₃COOH) เข้มข้น 0.1 โมลาร์

เนื่องจากในขวดของสารละลายกรดอะซิติกมีความเข้มข้น 99.5% (w/v) มีความหนาแน่น 1.049 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร และมวลโมเลกุล เท่ากับ 60.05 กรัมต่อโมล ดังนั้นจะได้ว่าความเข้มข้นของกรดอะซิติก เท่ากับ 17.38 โมลาร์

ปิเปตสารละลายกรดอะซิติกที่มีความเข้มข้นเท่ากับ 17.46 โมลาร์ มา 2.877 มิลลิลิตร ใส่ในขวดวัดปริมาตรขนาด 500.0 มิลลิลิตร ปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากไอออน เขย่าให้เข้ากัน จะได้สารละลายกรดอะซิติกที่มีความเข้มข้นเท่ากับ 0.1 โมลาร์

ก.4 การเตรียมสารละลายกรดฟอสฟอริก (Phosphoric acid, H₃PO₄) เข้มข้น 0.1 โมลาร์

เนื่องจากในขวดของสารละลายกรดฟอสฟอริก มีความเข้มข้น 85 % (w/v) มีความหนาแน่น 1.685 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร และมวลโมเลกุล เท่ากับ 98.0 กรัมต่อโมล ดังนั้นจะได้ว่าความเข้มข้นของกรดฟอสฟอริก เท่ากับ 14.62 โมลาร์

ปีเปตสารละลายกรดฟอสฟอริกที่มีความเข้มข้นเท่ากับ 14.62 โมลาร์ มา 3.422 มิลลิลิตร ใส่ในขวดวัดปริมาตรขนาด 500.0 มิลลิลิตร ปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากไอออน เขย่าให้เข้ากัน จะได้สารละลายกรดฟอสฟอริกที่มีความเข้มข้นเท่ากับ 0.1 โมลาร์

ก.5 การเตรียมสารละลายโพแทสเซียมคลอไรด์ (Potassiumchloride, KCl) เข้มข้น 0.1 โมลาร์

ชั่งโพแทสเซียมคลอไรด์ 3.728 กรัม ใส่ในบีกเกอร์ละลายด้วยน้ำปราศจากไอออนเทใส่ในขวดวัดปริมาตรขนาด 500.0 มิลลิลิตร ปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากไอออนเขย่าให้เข้ากัน จะได้สารละลายโพแทสเซียมคลอไรด์ที่มีความเข้มข้นเท่ากับ 0.1 โมลาร์

ก.6 การเตรียมสารละลายโซเดียมคลอไรด์ (Sodiumchloride, NaCl) เข้มข้น 0.1 โมลาร์

ชั่งโซเดียมคลอไรด์ 2.922 กรัม ใส่ในบีกเกอร์ละลายด้วยน้ำปราศจากไอออนเทใส่ในขวดวัดปริมาตรขนาด 500.0 มิลลิลิตรปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากไอออนเขย่าให้เข้ากัน จะได้สารละลายโซเดียมคลอไรด์ที่มีความเข้มข้นเท่ากับ 0.1 โมลาร์

ก.7 การเตรียมสารละลายกรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid, HCl) เข้มข้น 0.1 โมลาร์

เนื่องจากในขวดของสารละลายกรดไฮโดรคลอริกมีความเข้มข้น 37 % (w/v) มีความหนาแน่น 1.18 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร และมวลโมเลกุล เท่ากับ 36.46 กรัมต่อโมล ดังนั้นจะได้ว่าความเข้มข้นของกรดไฮโดรคลอริก เท่ากับ 11.98 โมลาร์

ปีเปตสารละลายกรดไฮโดรคลอริกที่มีความเข้มข้นเท่ากับ 11.98 โมลาร์ มา 4.174 มิลลิลิตร ใส่ในขวดวัดปริมาตรขนาด 500.0 มิลลิลิตร ปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากไอออน เขย่าให้เข้ากันจะได้สารละลายกรดไฮโดรคลอริกที่มีความเข้มข้นเท่ากับ 0.1 โมลาร์

ก.8 การเตรียมสารละลายมาตรฐานกรดซิตริก (Citric acid) เข้มข้น 10.0 ไมโครโมลาร์

ชั่งกรดซิตริก (แอนไฮดรัส) 0.4803มิลลิกรัม ใส่ในบีกเกอร์ละลายในน้ำปราศจากไอออนเทใส่ในขวดวัดปริมาตรขนาด 250.0 มิลลิลิตร ปรับปริมาตรด้วยสารละลายอิเล็กโทรไลต์ต่าง ๆ เข้มข้น 0.1 โมลาร์ เขย่าให้เข้ากันจะได้สารละลายกรดซิตริกที่มีความเข้มข้นเท่ากับ 10.0 ไมโครโมลาร์

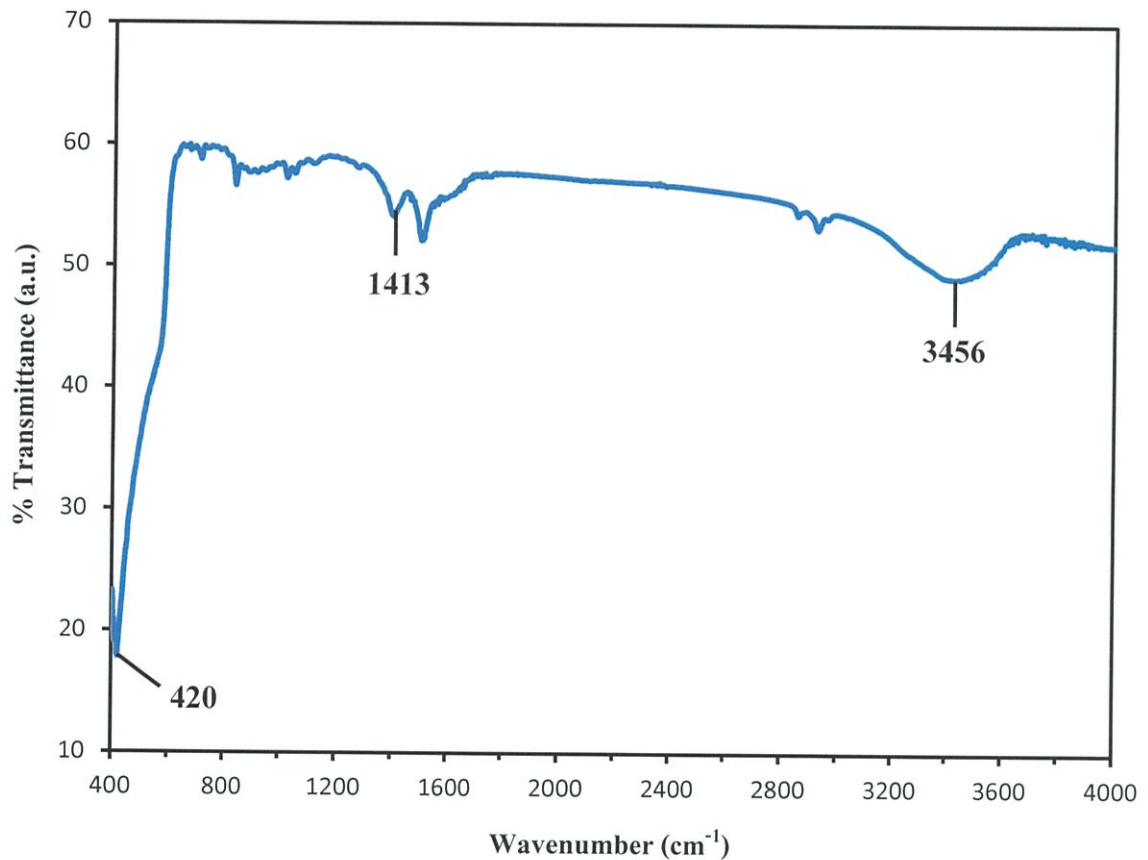
ภาคผนวก ข

แสดงกราฟของเครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์

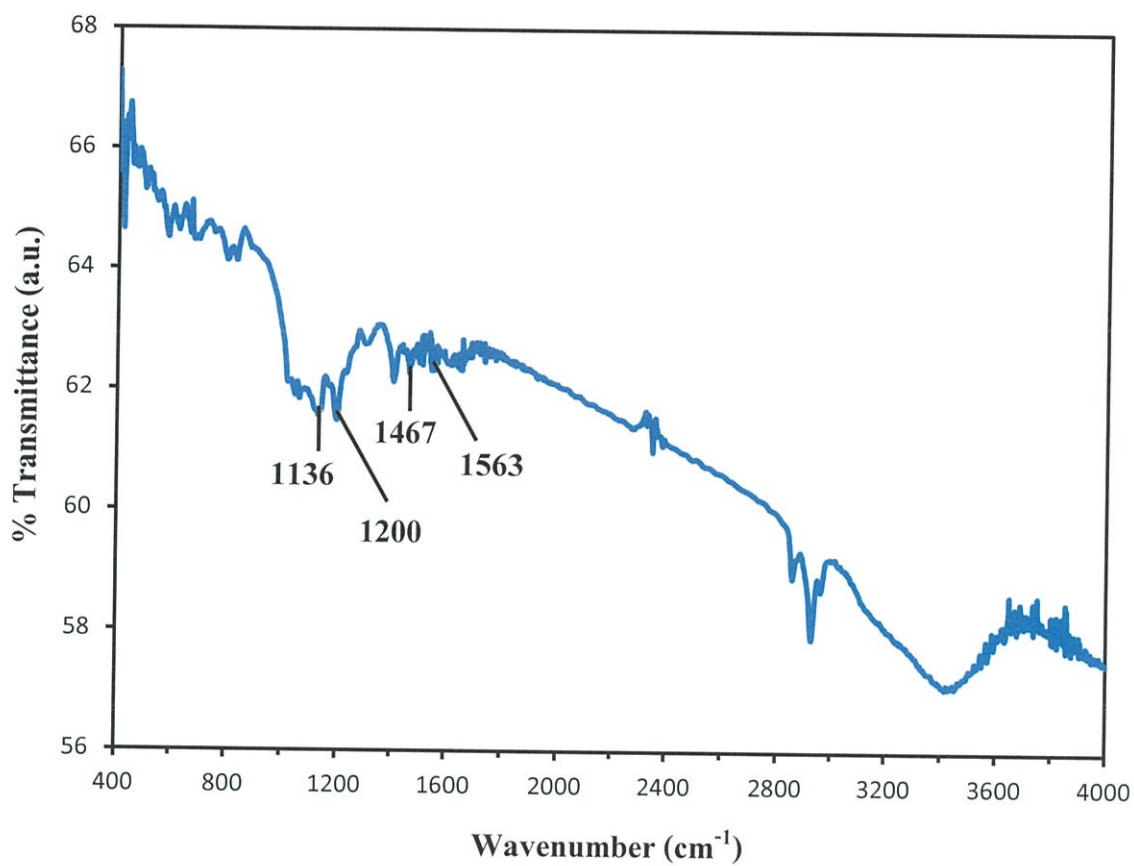
(Fourier Transform Infrared Spectrometer, FT-IR)

ข.1 แสดงกราฟของเครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (Fourier Transform Infrared Spectrometer, FT-IR)

สำหรับการวิเคราะห์พันธะของซิงค์ออกไซด์ ที่ได้จากกระบวนการสังเคราะห์ทางเคมี และการวิเคราะห์พันธะของพอลิอะนิลีนที่ได้จากกระบวนการสังเคราะห์ทางเคมี ทำการเผาที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จะพบลักษณะทางกายภาพดังรูปที่ ข.1 และ ข.2



รูปที่ ข.1 กราฟจากเครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ แสดงสเปกตรัมการสร้างพันธะอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์

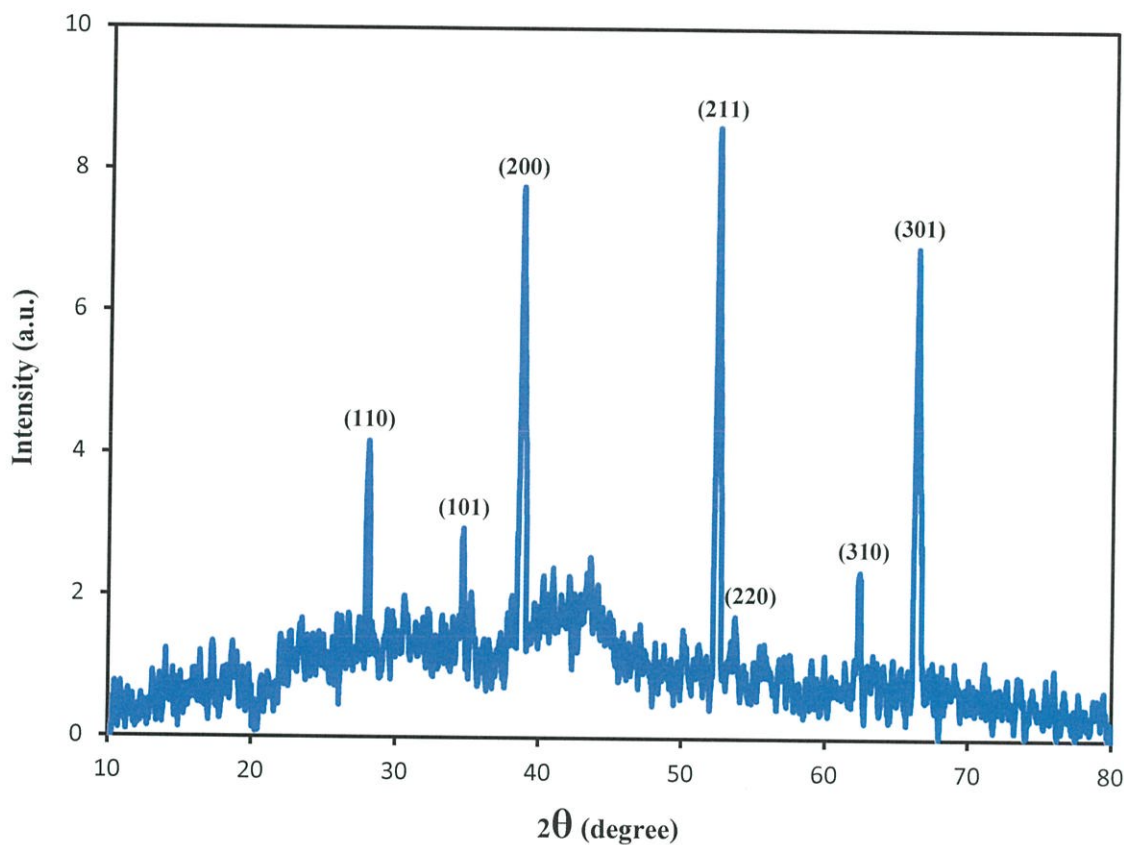


รูปที่ ข.2 กราฟจากเครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ แสดงสเปกตรัมการสร้างพันธะพอลิอะนิลีน

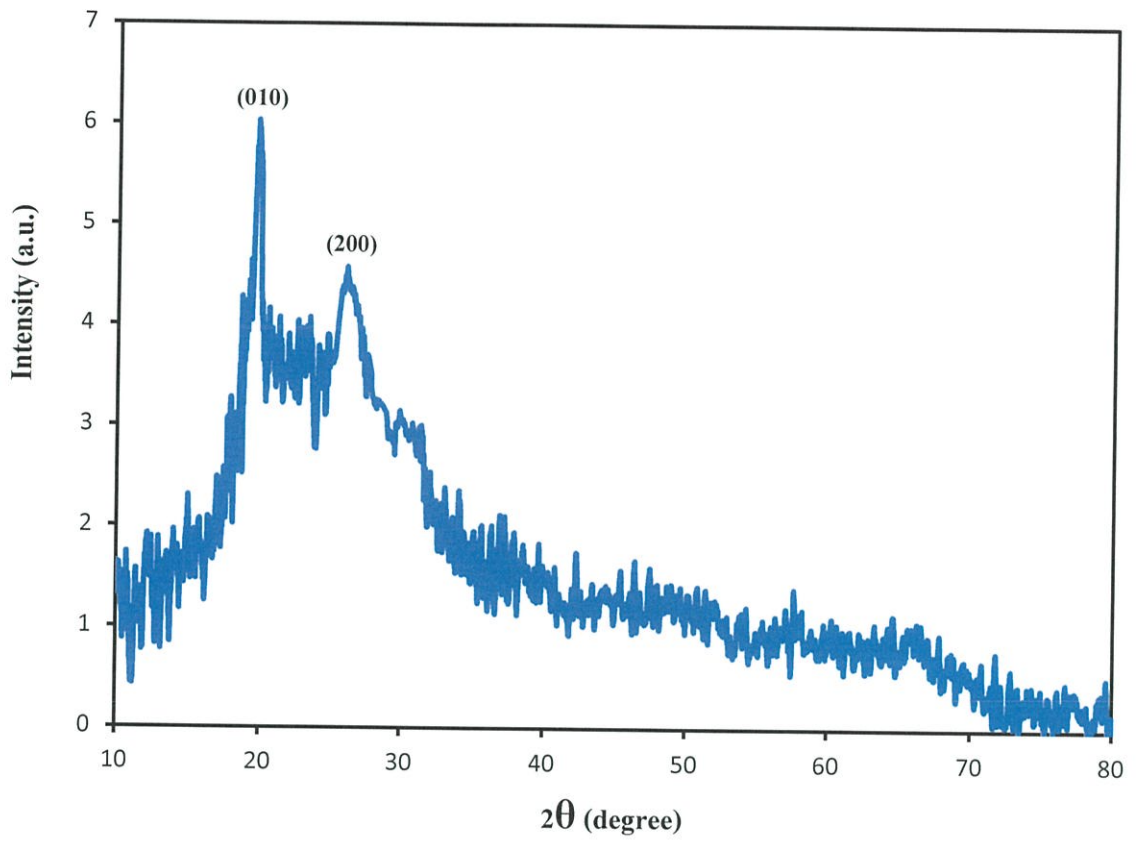
ภาคผนวก ค
แสดงกราฟของเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโทมิเตอร์
(X-ray Diffractometer, XRD)

ค.1 แสดงกราฟของเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโทมิเตอร์

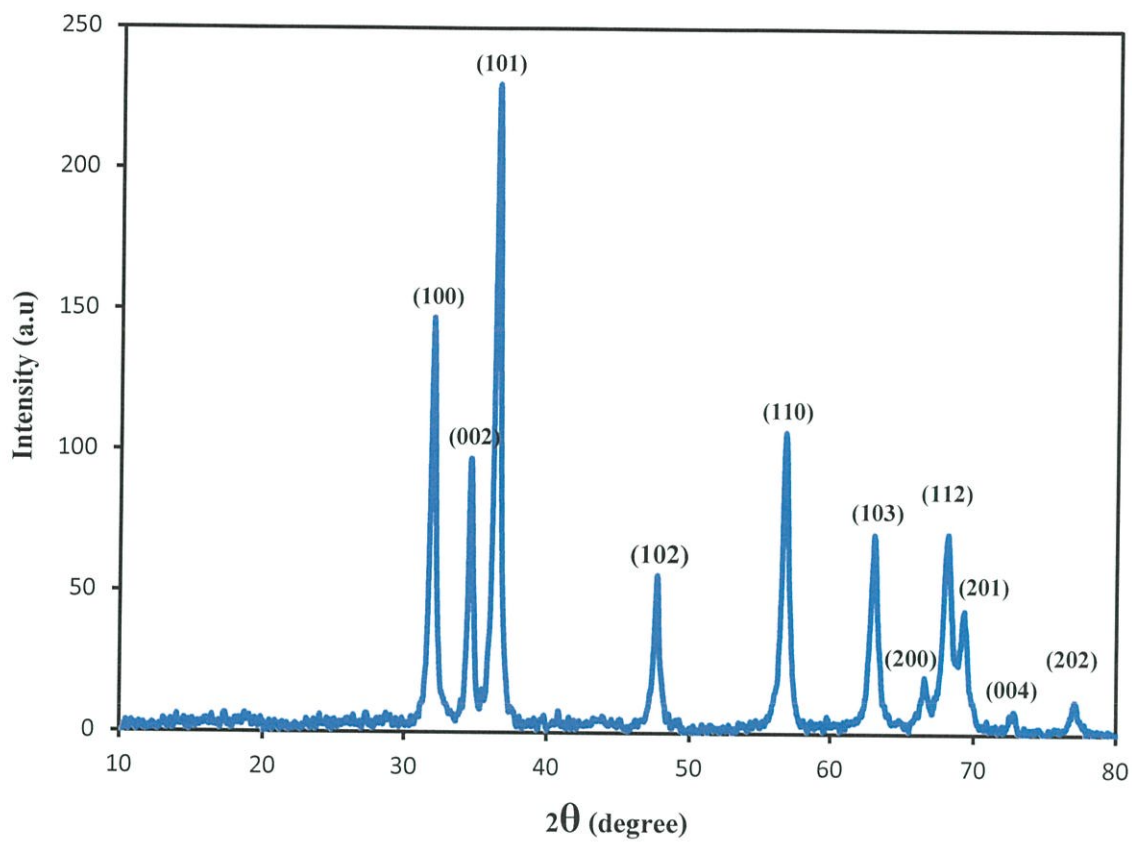
จากการศึกษาการเตรียมขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตชนิดซิงค์ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีนด้วยวิธีการเกาะติดบนขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน สามารถยืนยันโครงสร้างขององค์ประกอบต่าง ๆ โดยการนำไปทดสอบด้วยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโทมิเตอร์แสดงดังรูปที่ ค.1, ค.2, ค.3 และค.4



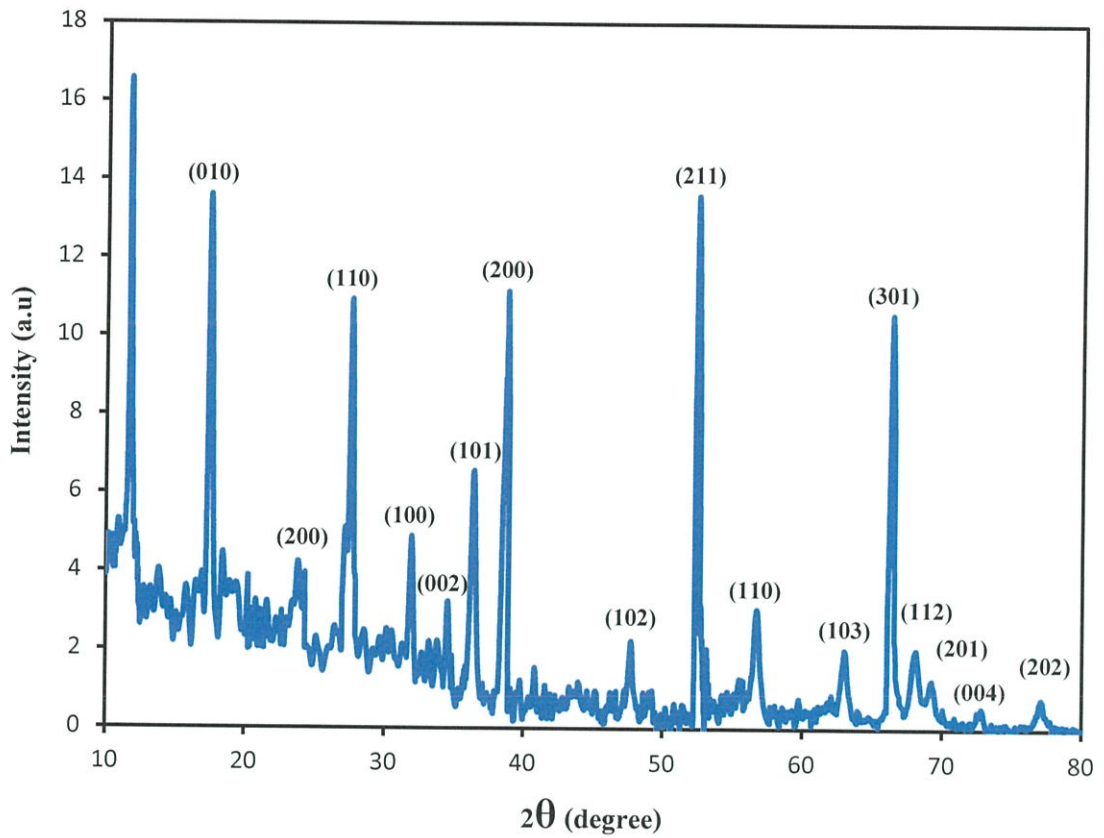
รูปที่ ค.1 กราฟจากเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโทมิเตอร์ของแผ่นกระจกทินออกไซด์เจือฟลูออรีนที่มุม 2θ



รูปที่ ค.2 กราฟจากเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโทมิเตอร์ของพอลิเอทิลีน ที่มุม 2θ



รูปที่ ค.3 กราฟจากเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโทมิเตอร์ของอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ที่มุม 2θ



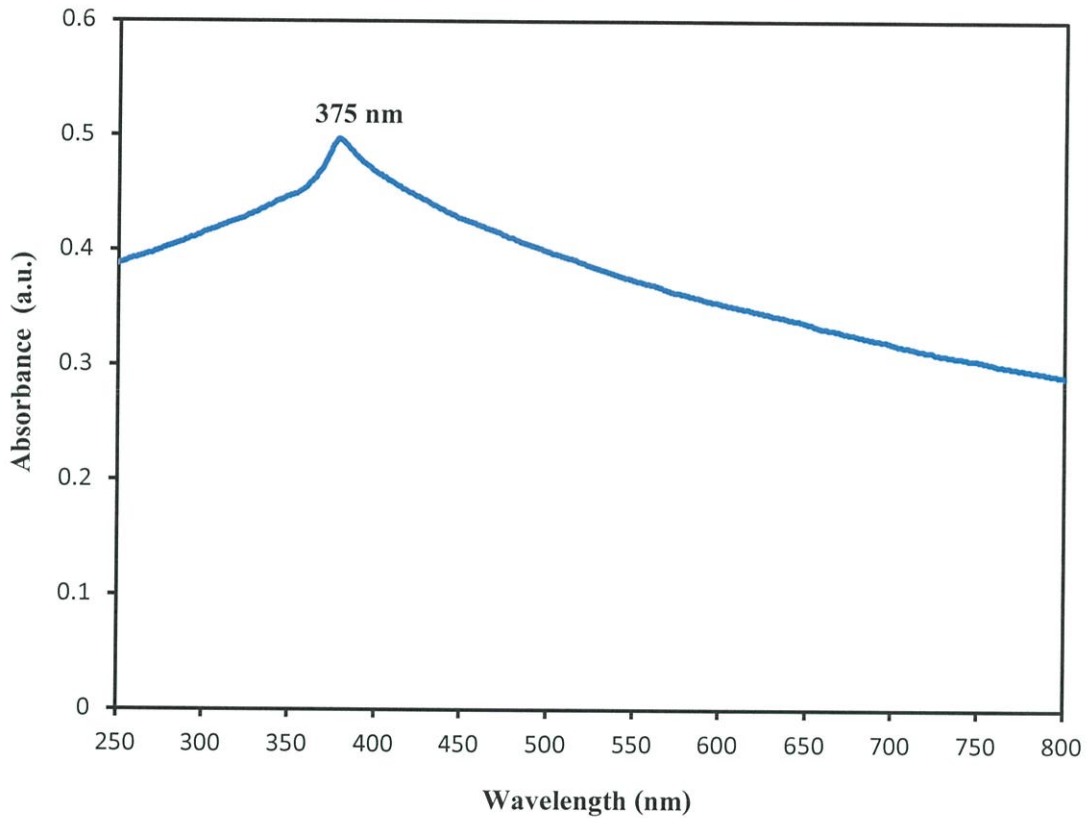
รูปที่ ค.4 กราฟจากเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโทมิเตอร์ของขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตชนิดซิงค์ออกไซด์ ร่วมกับพอลิอะนิลีนด้วยวิธีการเกาะติดบนขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีนที่มุม 2θ

ภาคผนวก ง

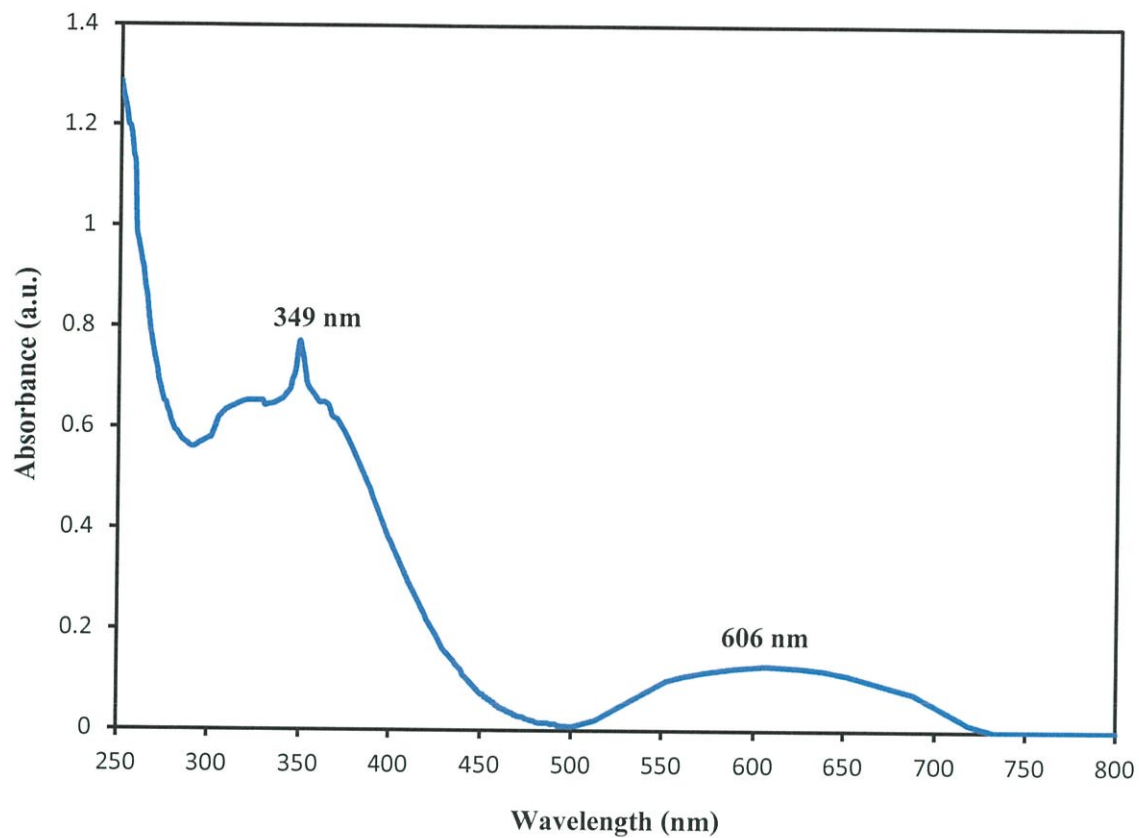
แสดงกราฟของเครื่องยูวี-วิซิบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์
(Ultra Violet-Visible Spectrophotometer, UV-VIS)

ง.1 แสดงกราฟเครื่องยูวี-วิซิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์

สำหรับการตรวจสอบการดูดกลืนแสงของอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ ที่ได้จากกระบวนการทางเคมี และพอลิอะนิลีนที่ได้จากกระบวนการสังเคราะห์ทางเคมีในช่วงความยาวคลื่น 250 – 800 นาโนเมตร ดังแสดงในรูปที่ ง.1 และ ง.2



รูปที่ ง.1 กราฟจากเครื่องยูวี-วิซิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ แสดงสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์



รูปที่ ง.2 กราฟจากเครื่องเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ แสดงสเปกตรัมดูดกลืนแสงของ พอลิอะครีลอนไทรล

ภาคผนวก จ

ผลการคำนวณกลับหาปริมาณสารละลายกรดซิตริก (Citric acid)

ในตัวอย่างต่าง ๆ (Samples)

จ.1 ผลการคำนวณปริมาณกรดซิตริกในตัวอย่างต่าง ๆ

ตัวอย่างน้ำชาดำรสมะนาวที่มีกรดซิตริก 0.2% w/v ที่ตรวจวัดโดยขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ (Fluorine-doped Tin Oxide, FTO)

$$\text{จากสมการ Standard addition} \quad y = 113.59x - 0.594$$

$$\begin{aligned} \text{เมื่อ } y = 0 \quad x &= \frac{0.594}{113.59} \\ &= 5.23 \times 10^{-3} \mu\text{M} \end{aligned}$$

ความเข้มข้นที่ได้คือความเข้มข้นในถ้วยแก้ว ดังนั้นความเข้มข้นจริงคือ

จากสูตร

$$\begin{aligned} C_1 V_1 &= C_2 V_2 \\ C_1 (30 \times 10^{-3} \text{ ml}) &= (5.23 \times 10^{-3}) (25.03 \text{ ml}) \\ C_1 &= 4.3636 \mu\text{M} \end{aligned}$$

เมื่อ C_1 คือ ความเข้มข้นก่อน spike

V_1 คือ ปริมาตรที่ spike

C_2 คือ ความเข้มข้นหลัง spike ลงถ้วยแก้ว

V_2 คือ ปริมาตรรวมของ Blank และ ตัวอย่าง

คิดเป็นปริมาตร คือ ใน 1000 mL มี 4.3636 μmol

$$\begin{aligned} \text{ใน } 30 \mu\text{L} \text{ มี} &= \frac{4.3636 \mu\text{mol} \times 30 \times 10^{-6} \text{ l}}{1000 \times 10^{-3} \text{ l}} \\ &= 1.3091 \times 10^{-4} \mu\text{mol} \end{aligned}$$

ถ้าปีเปตมา 30 μL มี [Citric acid] = $1.3091 \times 10^{-4} \mu\text{mol}$

ถ้าปีเปตมา 100 mL มี [Citric acid] = $\frac{1.3091 \times 10^{-4} \mu\text{mol} \times 100 \times 10^{-3} \text{ l}}{30 \times 10^{-6} \text{ l}}$

$$= 0.4364 \mu\text{mol}$$

$$\text{จาก} \quad n = \frac{g}{Mw}$$

$$0.4364 \times 10^{-6} \text{ mol} = \frac{g}{192.124 \frac{g}{\text{mol}}}$$

$$g = 8.38429 \times 10^{-5} \text{ g}$$

$$= 0.0000838429 \text{ g}$$

$$\text{ถ้า } 100 \text{ ml} \quad \text{มี [Citric acid]} = 0.0000838429 \text{ g}$$

$$\text{ถ้า } 480 \text{ ml} \quad \text{มี [Citric acid]} = \frac{0.0000838429 \mu\text{mol} \times 480 \text{ ml}}{100 \text{ ml}}$$

$$= 0.000402 \text{ g}$$

ตัวอย่างน้ำชาดำรสมะนาวที่มีกรดซิตริก 0.2% w/v ที่ตรวจวัดโดยขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิต ซิงค์ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีนบนขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ (ZnO/PANI/FTO)

$$\text{จากสมการ Standard addition} \quad y = 263.9x + 0.2955$$

$$\text{เมื่อ } y = 0 \quad x = \frac{-0.2955}{263.9}$$

$$= -1.1197 \times 10^{-3} \mu\text{M}$$

ความเข้มข้นที่ได้คือความเข้มข้นในถ้วยแก้ว ดังนั้นความเข้มข้นจริงคือ

จากสูตร

$$C_1 V_1 = C_2 V_2$$

$$C_1 (30 \times 10^{-3} \text{ ml}) = (1.1197 \times 10^{-3}) (25.03 \text{ ml})$$

$$C_1 = 0.9342 \mu\text{M}$$

เมื่อ C_1 คือ ความเข้มข้นก่อน spike

V_1 คือ ปริมาตรที่ spike

C_2 คือ ความเข้มข้นหลัง spike ลงถ้วยแก้ว

V_2 คือ ปริมาตรรวมของ Blank และ ตัวอย่าง

คิดเป็นปริมาตร คือ ใน 1000 mL มี $0.9342 \mu\text{mol}$

$$\begin{aligned} \text{ใน } 30 \mu\text{L} \quad \text{มี} &= \frac{0.9342 \mu\text{mol} \times 30 \times 10^{-6} \text{ l}}{1000 \times 10^{-3} \text{ l}} \\ &= 2.8026 \times 10^{-5} \mu\text{mol} \end{aligned}$$

ถ้าปีเปตมา 30 μL มี [Citric acid] = $2.8026 \times 10^{-5} \mu\text{mol}$

$$\begin{aligned} \text{ถ้าปีเปตมา } 100 \text{ mL} \quad \text{มี [Citric acid]} &= \frac{2.8026 \times 10^{-5} \mu\text{mol} \times 100 \times 10^{-3} \text{ l}}{30 \times 10^{-6} \text{ l}} \\ &= 0.09342 \mu\text{mol} \end{aligned}$$

$$\text{จาก} \quad n = \frac{\text{g}}{\text{Mw}}$$

$$0.09342 \times 10^{-6} \text{ mol} = \frac{\text{g}}{192.124 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}$$

$$g = 17.9482 \times 10^{-6} \text{ g}$$

$$= 0.000179 \text{ g}$$

$$\text{ถ้า } 100 \text{ ml} \quad \text{มี [Citric acid]} = 0.000179 \text{ g}$$

$$\begin{aligned} \text{ถ้า } 480 \text{ ml} \quad \text{มี [Citric acid]} &= \frac{0.000179 \text{ g} \times 480 \text{ ml}}{100 \text{ ml}} \\ &= 0.0008592 \text{ g} \end{aligned}$$

ตัวอย่างน้ำส้มที่มีกรดซิตริก 0.15 % w/v ที่ตรวจวัดโดยขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ (Fluorine doped tin oxide, FTO)

$$\text{จากสมการ Standard addition} \quad y = 105.11x - 0.3195$$

$$\begin{aligned} \text{เมื่อ } y = 0 \quad x &= \frac{0.3195}{105.11} \\ &= 3.097 \times 10^{-3} \mu\text{M} \end{aligned}$$

ความเข้มข้นที่ได้คือความเข้มข้นในถ้วยแก้ว ดังนั้นความเข้มข้นจริงคือ

จากสูตร

$$C_1 V_1 = C_2 V_2$$

$$C_1 (30 \times 10^{-3} \text{ ml}) = (3.097 \times 10^{-3}) (25.03 \text{ ml})$$

$$C_1 = 2.5839 \mu\text{M}$$

เมื่อ C_1 คือ ความเข้มข้นก่อน spike

V_1 คือ ปริมาตรที่ spike

C_2 คือ ความเข้มข้นหลัง spike ลงถ้วยแก้ว

V_2 คือ ปริมาตรรวมของ Blank และ ตัวอย่าง

คิดเป็นปริมาตร คือ ใน 1000 mL มี 2.5839 μmol

$$\begin{aligned} \text{ใน } 30 \mu\text{L} \quad \text{มี} &= \frac{2.5839 \mu\text{mol} \times 30 \times 10^{-6} \text{ l}}{1000 \times 10^{-3} \text{ l}} \\ &= 7.7517 \times 10^{-5} \mu\text{mol} \end{aligned}$$

ถ้าปีเปตมา 30 μL มี [Citric acid] = $7.7517 \times 10^{-5} \mu\text{mol}$

ถ้าปีเปตมา 100 mL มี [Citric acid] = $\frac{7.7517 \times 10^{-5} \mu\text{mol} \times 100 \times 10^{-3} \text{ l}}{30 \times 10^{-6} \text{ l}}$
= 0.25839 μmol

$$\begin{aligned} \text{จาก} \quad n &= \frac{g}{Mw} \\ 0.25839 \times 10^{-6} \text{ mol} &= \frac{g}{192.124 \frac{g}{\text{mol}}} \\ g &= 49.64 \times 10^{-6} \text{ g} \\ &= 0.0004964 \text{ g} \\ \text{ถ้า } 100 \text{ ml} \quad \text{มี [Citric acid]} &= 0.0004964 \text{ g} \\ \text{ถ้า } 450 \text{ ml} \quad \text{มี [Citric acid]} &= \frac{0.0004964 \text{ g} \times 450 \text{ ml}}{100 \text{ ml}} \\ &= 0.002234 \text{ g} \end{aligned}$$

ตัวอย่างน้ำส้มที่มีกรดซิตริก 0.15 % w/v ที่ตรวจวัดโดยขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตเชิงกึ่งออกไซด์ ร่วมกับพอลิอะนิลีนบนขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ (ZnO/PANI/FTO)

$$\begin{aligned} \text{จากสมการ Standard addition} \quad y &= 278.47x + 0.3667 \\ \text{เมื่อ } y &= 0 \quad x = \frac{-0.3667}{278.47} \\ &= -1.3168 \times 10^{-3} \mu\text{M} \end{aligned}$$

ความเข้มข้นที่ได้คือความเข้มข้นในถ้วยแก้ว ดังนั้นความเข้มข้นจริงคือ

$$\begin{aligned} \text{จากสูตร} \quad C_1 V_1 &= C_2 V_2 \\ C_1 (30 \times 10^{-3} \text{ ml}) &= (1.3168 \times 10^{-3}) (25.03 \text{ ml}) \\ C_1 &= 1.0986 \mu\text{M} \end{aligned}$$

เมื่อ C_1 คือ ความเข้มข้นก่อน spike

V_1 คือ ปริมาตรที่ spike

C_2 คือ ความเข้มข้นหลัง spike ลงถ้วยแก้ว

V_2 คือ ปริมาตรรวมของ Blank และ ตัวอย่าง

$$\begin{aligned} \text{คิดเป็นปริมาตร คือ ใน } 1000 \text{ mL} \quad \text{มี} \quad &1.0986 \mu\text{mol} \\ \text{ใน } 30 \mu\text{L} \quad \text{มี} \quad &= \frac{1.0986 \mu\text{mol} \times 30 \times 10^{-6} \text{ l}}{1000 \times 10^{-3} \text{ l}} \\ &= 0.00003296 \mu\text{mol} \end{aligned}$$

ถ้าปีเปตมา 30 μL มี [Citric acid] = 0.00003296 μmol

$$\begin{aligned} \text{ถ้าปีเปตมา } 100 \text{ mL} \quad \text{มี [Citric acid]} &= \frac{0.00003296 \mu\text{mol} \times 100 \times 10^{-3} \text{ l}}{30 \times 10^{-6} \text{ l}} \\ &= 0.10986 \mu\text{mol} \end{aligned}$$

$$\text{จาก} \quad n = \frac{g}{Mw}$$

$$0.10986 \times 10^{-6} \text{ mol} = \frac{\text{g}}{192.124 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}$$

$$\text{g} = 21.11 \times 10^{-6} \text{ g}$$

$$= 0.00002111 \text{ g}$$

$$\text{ถ้า } 100 \text{ ml} \text{ มี [Citric acid]} = 0.00002111 \text{ g}$$

$$\text{ถ้า } 450 \text{ ml} \text{ มี [Citric acid]} = \frac{0.00002111 \text{ g} \times 450 \text{ ml}}{100 \text{ ml}}$$

$$= 0.0000950 \text{ g}$$

ตัวอย่างน้ำส้มที่มีกรดซิตริก 0.126 % w/v ที่ตรวจวัดโดยขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์

(Fluorine doped tin oxide, FTO)

$$\text{จากสมการ Standard addition} \quad y = 133.2x - 0.9309$$

$$\text{เมื่อ } y = 0$$

$$x = \frac{0.9309}{133.2}$$

$$= 6.9887 \times 10^{-3} \mu\text{M}$$

ความเข้มข้นที่ได้คือความเข้มข้นในถ้วยแก้ว ดังนั้นความเข้มข้นจริงคือ

จากสูตร

$$C_1 V_1 = C_2 V_2$$

$$C_1 (30 \times 10^{-3} \text{ ml}) = (6.9887 \times 10^{-3}) (25.03 \text{ ml})$$

$$C_1 = 5.8309 \mu\text{mol}$$

เมื่อ C_1 คือ ความเข้มข้นก่อน spike

V_1 คือ ปริมาตรที่ spike

C_2 คือ ความเข้มข้นหลัง spike ลงถ้วยแก้ว

V_2 คือ ปริมาตรรวมของ Blank และ ตัวอย่าง

คิดเป็นปริมาตร คือ ใน 1000 mL มี 5.8309 μmol

$$\text{ใน } 30 \mu\text{L} \text{ มี} = \frac{5.8309 \mu\text{mol} \times 30 \times 10^{-6} \text{ l}}{1000 \times 10^{-3} \text{ l}}$$

$$= 1.7493 \times 10^{-4} \mu\text{mol}$$

ถ้าปีเปตมา 30 μL มี [Citric acid] = $1.7493 \times 10^{-4} \mu\text{mol}$

ถ้าปีเปตมา 100 mL มี [Citric acid] = $\frac{1.7493 \times 10^{-4} \mu\text{mol} \times 100 \times 10^{-3} \text{ l}}{30 \times 10^{-6} \text{ l}}$

$$= 0.5831 \mu\text{mol}$$

$$\text{จาก} \quad n = \frac{g}{Mw}$$

$$0.5831 \times 10^{-6} \text{ mol} = \frac{g}{192.124 \frac{g}{\text{mol}}}$$

$$g = 112.02 \times 10^{-6} \text{ g}$$

$$= 0.000112 \text{ g}$$

$$\text{ถ้า } 100 \text{ ml} \quad \text{มี [Citric acid]} = 0.000112 \text{ g}$$

$$\begin{aligned} \text{ถ้า } 500 \text{ ml} \quad \text{มี [Citric acid]} &= \frac{0.000112 \text{ g} \times 500 \text{ ml}}{100 \text{ ml}} \\ &= 0.00056 \text{ g} \end{aligned}$$

ตัวอย่างน้ำส้มที่มีกรดซิตริก 0.126 % w/v ที่ตรวจวัดโดยขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตซิงค์ออกไซด์ ร่วมกับพอลิอะนิลีนบนขั้วไฟฟ้าฟลูออรีนเจือทินออกไซด์ (ZnO/PANI/FTO)

$$\text{จากสมการ Standard addition} \quad y = 312.08x + 0.0475$$

$$\begin{aligned} \text{เมื่อ } y = 0 \quad x &= \frac{-0.0475}{312.08} \\ &= -1.52 \times 10^{-4} \mu\text{M} \end{aligned}$$

ความเข้มข้นที่ได้คือความเข้มข้นในถ้วยแก้ว ดังนั้นความเข้มข้นจริงคือ

จากสูตร

$$C_1V_1 = C_2V_2$$

$$C_1(30 \times 10^{-3} \text{ ml}) = (1.52 \times 10^{-4})(25.03 \text{ ml})$$

$$C_1 = 0.1268 \mu\text{M}$$

เมื่อ C_1 คือ ความเข้มข้นก่อน spike

V_1 คือ ปริมาตรที่ spike

C_2 คือ ความเข้มข้นหลัง spike ลงถ้วยแก้ว

V_2 คือ ปริมาตรรวมของ Blank และ ตัวอย่าง

คิดเป็นปริมาตร คือ ใน 1000 mL มี 0.1268 μmol

$$\begin{aligned} \text{ใน } 30 \mu\text{L} \quad \text{มี} &= \frac{0.1268 \mu\text{mol} \times 30 \times 10^{-6} \text{ l}}{1000 \times 10^{-3} \text{ l}} \\ &= 3.804 \times 10^{-6} \mu\text{mol} \end{aligned}$$

ถ้าปีเปตมา 30 μL มี [Citric acid] = $3.804 \times 10^{-6} \mu\text{mol}$

ถ้าปีเปตมา 100 mL มี [Citric acid] = $\frac{3.804 \times 10^{-6} \mu\text{mol} \times 100 \times 10^{-3} \text{ l}}{30 \times 10^{-6} \text{ l}}$
= 0.0127 μmol

$$\text{ຈາກ} \quad n = \frac{g}{Mw}$$

$$0.0127 \times 10^{-6} \text{ mol} = \frac{g}{192.127 \frac{g}{\text{mol}}}$$

$$g = 2.4400 \times 10^{-6} \text{ g}$$

$$= 0.00000244 \text{ g}$$

$$\text{ຖ້າ } 100 \text{ ml} \quad \text{ມີ [Citric acid]} = 0.00000244 \text{ g}$$

$$\text{ຖ້າ } 500 \text{ ml} \quad \text{ມີ [Citric acid]} = \frac{0.00000244 \text{ g} \times 500 \text{ ml}}{100 \text{ ml}}$$

$$= 0.0000122 \text{ g}$$

ภาคผนวก ฉ

การคำนวณขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัด (LOD)

และขีดจำกัดต่ำสุดของการวิเคราะห์ (LOQ)

ฉ. 1 การคำนวณขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัด (LOD) และขีดจำกัดต่ำสุดของการวิเคราะห์ (LOQ)

การตรวจสอบ และการคำนวณเพื่อหาขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัดนั้นทำการทดสอบจากการป้อนศักย์ที่เหมาะสมในแต่ละครั้ง โดยทำการตรวจสอบ และคำนวณตามวิธีการของ International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)

ทำการศึกษาค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัด (LOD) และขีดจำกัดต่ำสุดของการวิเคราะห์ (LOQ) ของสารละลายมาตรฐานกรดซิตริก (Citric acid) ในช่วงความเข้มข้น 0.0120 ถึง 0.1186 ไมโครโมลาร์ ในสารละลายไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid, HCl) ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ผลการตรวจวัดของขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตชนิดซิงค์ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีน (Polyaniline/ ZnO nanocomposite) ด้วยวิธีการเกาะติดบนขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide) จะได้สมการเชิงเส้น และสัมประสิทธิ์การตัดล้นใจ เท่ากับ $y = 251.02x + 0.2599$ และ $R^2 = 0.9999$ ตามลำดับ ซึ่งเปรียบเทียบกับผลการตรวจวัดของขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide) จะได้สมการเชิงเส้น และสัมประสิทธิ์การตัดล้นใจ เท่ากับ $y = 96.97x - 0.5814$ และ $R^2 = 0.9961$ ตามลำดับ

ตารางที่ ฉ.1 แสดงความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานกรดซิตริก (Citric acid) ที่เติมลงไป และค่ากระแสที่วัดได้จากเทคนิคโวลแทมเมตรีเชิงพัลส์ (Differential pulse Voltammetry)

ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานกรดซิตริก (ไมโครโมลาร์)	ขั้วไฟฟ้า ZnO/PANI/FTO	ขั้วไฟฟ้า FTO
	ค่ากระแสไฟฟ้า (ไมโครแอมแปร์)	ค่ากระแสไฟฟ้า (ไมโครแอมแปร์)
0.0120	3.250	0.520
0.0239	6.250	1.861
0.0359	9.250	2.683
0.0478	12.230	3.972
0.0596	15.250	5.271
0.0715	18.240	6.274
0.0833	21.220	7.922
0.0951	24.173	8.431
0.1068	27.160	9.990
0.1186	29.870	10.630

ตารางที่ ๓.2 แสดงค่ากระแสของสารละลายเบลงค์ (Blank) วัดได้จากเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์ โวลแทมเมตรี (Differential pulse Voltammetry), ค่าเฉลี่ย และ ค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน

สารละลายเบลงค์ (กรดไฮโดรคลอริก เข้มข้น 0.1 โมลาร์)		
ครั้งที่	ขั้วไฟฟ้า ZnO/PANI/FTO	ขั้วไฟฟ้า FTO
	ค่ากระแสไฟฟ้า (ไมโครแอมแปร์)	ค่ากระแสไฟฟ้า (ไมโครแอมแปร์)
1	0.36	0.21
2	0.35	0.22
3	0.37	0.19
4	0.35	0.23
5	0.39	0.20
6	0.34	0.21
ค่าเฉลี่ย (\bar{y})	0.36	0.24
ค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD)	0.01789	0.01414
3SD	0.05367	0.04243
10SD	0.17889	0.14142

ซึ่งสามารถคำนวณขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัด (LOD) และขีดจำกัดต่ำสุดของการวิเคราะห์ (LOQ) ได้จากสมการ

$$\text{ขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัด (LOD)} = \frac{3 \text{ SD of Blank}}{\text{Slope}}$$

ผลการตรวจวัดของขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตชนิดซิงค์ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีน (Polyaniline/ZnO nanocomposite) ด้วยวิธีเกาะติดบนขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide)

แทนค่าในสูตร

$$\text{LOD} = \frac{0.05367}{251.02}$$

$$\text{LOD} = 2.14 \times 10^{-4} \text{ ไมโครโมลาร์}$$

ผลการตรวจวัดของขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide)

$$\text{แทนค่าในสูตร} \quad \text{LOD} = \frac{0.04243}{96.97}$$

$$\text{LOD} = 4.38 \times 10^{-4} \text{ ไมโครโมลาร์}$$

$$\text{ขีดจำกัดต่ำสุดของการวิเคราะห์ (LOQ)} = \frac{10 \text{ SD of Blank}}{\text{Slope}}$$

ผลการตรวจวัดของขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตชนิดซิงค์ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีน (Polyaniline/ ZnO nanocomposite) ด้วยวิธีเกาะติดบนขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide)

$$\text{แทนค่าในสูตร} \quad \text{LOQ} = \frac{0.17889}{251.02}$$

$$\text{LOQ} = 7.13 \times 10^{-4} \text{ ไมโครโมลาร์}$$

ผลการตรวจวัดของขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide)

$$\text{แทนค่าในสูตร} \quad \text{LOQ} = \frac{0.14142}{96.97}$$

$$\text{LOQ} = 1.46 \times 10^{-3} \text{ ไมโครโมลาร์}$$

จากสมการคำนวณหาค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัด (LOD) และขีดจำกัดต่ำสุดของการวิเคราะห์ (LOQ) ของการตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตชนิดซิงค์ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีน (Polyaniline/ ZnO nanocomposite) ด้วยวิธีเกาะติดบนขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide) ได้เท่ากับ 2.14×10^{-4} และ 7.13×10^{-4} ไมโครโมลาร์ ตามลำดับ และค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัด (LOD) และขีดจำกัดของการวิเคราะห์ (LOQ) ของการตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide) ได้เท่ากับ 4.38×10^{-4} และ 1.46×10^{-3} ไมโครโมลาร์ ตามลำดับ

ภาคผนวก ข

การวิเคราะห์ค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (%RSD)

การคำนวณค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (Relative standard deviation, %RSD) ของการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานกรดซิตริก (Citric acid) ซ้ำ ในช่วงความเข้มข้น 0.0120 ถึง 0.1186 ไมโครโมลาร์ โดยขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตชนิดซิงค์ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีน (Polyaniline/ZnO nanocomposite) ด้วยวิธีการเกาะติดบนขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide, FTO) เปรียบเทียบกับขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide, FTO) โดยสแกนช่วงศักย์ไฟฟ้า -0.9 ถึง +0.9 โวลต์ อัตราการสแกน 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมตรี (Differential pulse Voltammetry) โดยดูจากค่าสัมประสิทธิ์ความแปรปรวน (Coefficient of validation, CV) ซึ่งเป็นค่าที่แสดงความคลาดเคลื่อนของวิธีที่เกิดขึ้นเป็นครั้งคราว เช่นเดียวกับค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (Standard deviation, SD) แต่ CV เป็นค่าสัมพัทธ์ นิยมแสดงเป็นค่าร้อยละ จึงใช้บอกความเที่ยงของวิธีได้

ตารางที่ ข.1 แสดงค่ากระแสสารละลายมาตรฐานกรดซิตริก (Citric acid) ในช่วงความเข้มข้น 0.0120 ถึง 0.1186 ไมโครโมลาร์ วัดได้จากเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมตรี (Differential pulse Voltammetry), ค่าเฉลี่ย และ ค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน

สารละลายมาตรฐานกรดซิตริก		
ความเข้มข้น (ไมโครโมลาร์)	ขั้วไฟฟ้า ZnO/PANI/FTO	ขั้วไฟฟ้า FTO
	ค่ากระแสไฟฟ้า (ไมโครแอมแปร์)	ค่ากระแสไฟฟ้า (ไมโครแอมแปร์)
0.0120	3.250	0.520
0.0239	6.250	1.861
0.0359	9.250	2.683
0.0478	12.230	3.972
0.0596	15.250	5.271
0.0715	18.240	6.274
0.0833	21.220	7.922
0.0951	24.173	8.431
0.1068	27.160	9.990
0.1186	29.870	10.630
ค่าเฉลี่ย (\bar{y})	16.689	5.755
ค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD)	0.00134	0.00144

นำค่าที่ได้มาคำนวณหาเพื่อหาส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (Relative standard deviation, %RSD) จากสมการ

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

ผลการตรวจวัดของขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตชนิดซิงค์ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีน (Polyaniline/ ZnO nanocomposite) ด้วยวิธีเกาะติดบนขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide)

แทนค่าในสูตร $\%RSD = (0.00134/16.689)*100$

$$\%RSD = 0.008$$

ผลการตรวจวัดของขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide)

แทนค่าในสูตร $\%RSD = (0.00144/5.755)*100$

$$\%RSD = 0.025$$

จากสมการคำนวณหาค่าร้อยละส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (Relative standard deviation, %RSD) ของการตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตชนิดซิงค์ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีน (Polyaniline/ ZnO nanocomposite) ด้วยวิธีเกาะติดบนขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide) เท่ากับ 0.008 และผลของการตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide) เท่ากับ 0.025

ภาคผนวก ซ
แสดงค่าร้อยละของการคืนกลับ (%Recovery)
ตามข้อกำหนด AOAC

ซ.1 การคำนวณค่าร้อยละของการคืนกลับ (%Recovery)

การคำนวณค่าร้อยละของการคืนกลับ (%Recovery) ของการตรวจวัดกระแสของการเติมสารละลายมาตรฐานกรดซิตริก (Citric acid) ที่ความเข้มข้น 10.0 ไมโครโมลาร์ โดยเติมครั้งละ 30.0 ไมโครลิตร จำนวน 10 ครั้ง ลงในถ้วยแก้วที่มีสารตัวอย่างผสมกับสารละลายอิเล็กโทรไลต์กรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid, HCl) เข้มข้น 0.1 โมลาร์ โดยใช้ขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตชนิดซิงค์ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีน (Polyaniline/ZnO nanocomposite) ด้วยวิธีการเกาะติดบนขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide, FTO) และผลการตรวจวัดโดยใช้ขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide, FTO) สแกนช่วงศักย์ไฟฟ้า -0.9 ถึง +0.9 โวลต์ อัตราการสแกน 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ด้วยเทคนิคคิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมตรี (Differential pulse Voltammetry)

$$\% \text{ Recovery} = \frac{I_{\text{spiked sample}} - I_{\text{sample}}}{I_{\text{standard}}} \times 100\%$$

$I_{\text{spiked sample}}$ = กระแสของ Spiked sample

I_{sample} = กระแสของตัวอย่าง (Sample)

I_{standard} = กระแสของสารละลายมาตรฐาน (Standard)

ข.1.1 ผลการคำนวณหาค่าร้อยละของการคืนกลับ (%Recovery) โดยใช้ขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิตชนิดซิงค์ออกไซด์ร่วมกับพอลิอะนิลีน (Polyaniline/ZnO nanocomposite) ด้วยวิธีการเกาะติดบนขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide, FTO)

ตารางที่ ข.1 แสดงค่าร้อยละของการคืนกลับของการวิเคราะห์กรดซिटริกตัวอย่างการคำนวณค่าร้อยละของการคืนกลับของการวิเคราะห์ในสารละลายตัวอย่างน้ำส้มที่มีกรดซिटริก 0.15% w/v

ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานกรดซิทริก (ไมโครโมลาร์)	กระแสของตัวอย่าง (ไมโครแอมแปร์)	กระแสของตัวอย่างและสารละลายมาตรฐาน (ไมโครแอมแปร์)	กระแสของสารละลายมาตรฐาน (ไมโครแอมแปร์)	ร้อยละของการคืนกลับ (%Recovery)
0.0120	0.520603	3.608	3.25	94.99683
0.0239	0.520603	7.138	6.25	105.8784
0.0359	0.520603	10.268	9.25	105.3773
0.0478	0.520603	13.99	12.25	109.9543
0.0596	0.520603	16.9275	15.25	107.5862
0.0715	0.520603	20.246	18.24	108.1436
0.0833	0.520603	23.554	21.22	108.5457
0.0951	0.520603	26.398	24.17	107.0641
0.1068	0.520603	30.148	27.16	109.0847
0.1186	0.520603	33.656	29.87	110.932

ตารางที่ ข.2 แสดงค่าร้อยละของการคืนกลับของการวิเคราะห์กรดซิติริกตัวอย่างการคำนวณค่าร้อยละของการคืนกลับของการวิเคราะห์ในสารละลายตัวอย่างน้ำชาดำรสมะนาวที่มีกรดซิติริก 0.2% w/v

ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานกรดซิติริก (ไมโครโมลาร์)	กระแสดของตัวอย่าง (ไมโครแอมแปร์)	กระแสดของตัวอย่างและสารละลายมาตรฐาน (ไมโครแอมแปร์)	กระแสดของสารละลายมาตรฐาน (ไมโครแอมแปร์)	ร้อยละของการคืนกลับ (%Recovery)
0.0120	0.510054	3.495	3.25	91.84449
0.0239	0.510054	6.563	6.25	96.84713
0.0359	0.510054	9.713	9.25	99.49131
0.0478	0.510054	12.893	12.25	101.0853
0.0596	0.510054	16.013	15.25	101.6587
0.0715	0.510054	19.152	18.24	102.2037
0.0833	0.510054	22.281	21.22	102.5964
0.0951	0.510054	25.69	24.17	104.1785
0.1068	0.510054	28.518	27.16	103.122
0.1186	0.510054	31.364	29.87	103.2941

ตารางที่ ข.3 แสดงค่าร้อยละของการคืนกลับของการวิเคราะห์กรดซัลฟิวริกตัวอย่างการคำนวณค่าร้อยละของการคืนกลับของการวิเคราะห์ในสารละลายตัวอย่างน้ำส้มที่มีกรดซัลฟิวริก 0.126% w/v

ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานกรดซัลฟิวริก (ไมโครโมลาร์)	กระแสของตัวอย่าง (ไมโครแอมแปร์)	กระแสของตัวอย่างและสารละลายมาตรฐาน (ไมโครแอมแปร์)	กระแสของสารละลายมาตรฐาน (ไมโครแอมแปร์)	ร้อยละของการคืนกลับ (%Recovery)
0.0120	0.962339	3.5975	3.25	81.0801
0.0239	0.962339	7.6875	6.25	107.6106
0.0359	0.962339	11.3775	9.25	112.6017
0.0478	0.962339	15.0675	12.25	115.1483
0.0596	0.962339	18.9575	15.25	118.0043
0.0715	0.962339	22.4352	18.24	117.7229
0.0833	0.962339	26.1006	21.22	118.4668
0.0951	0.962339	29.466	24.17	117.9299
0.1068	0.962339	33.4068	27.16	119.4575
0.1186	0.962339	36.9401	29.87	120.4475

ข.1.2 ผลการคำนวณหาค่าร้อยละของการคืนกลับ (%Recovery) โดยขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีน (Fluorine-doped Tin Oxide, FTO)

ตารางที่ ข.4 แสดงค่าร้อยละของการคืนกลับของการวิเคราะห์กรดซัลฟิวริกตัวอย่างการคำนวณค่าร้อยละของการคืนกลับของการวิเคราะห์ในสารละลายตัวอย่างน้ำส้มที่มีกรดซัลฟิวริก 0.15% w/v

ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานกรดซัลฟิวริก (ไมโครโมลาร์)	กระแสของตัวอย่าง (ไมโครแอมแปร์)	กระแสของตัวอย่างและสารละลายมาตรฐาน (ไมโครแอมแปร์)	กระแสของสารละลายมาตรฐาน (ไมโครแอมแปร์)	ร้อยละของการคืนกลับ (%Recovery)
0.0120	0.233699	0.682	0.52	86.21173
0.0239	0.233699	2.413	1.861	117.1038
0.0359	0.233699	3.362	2.683	116.5971
0.0478	0.233699	4.446	3.972	106.0499
0.0596	0.233699	5.902	5.271	107.5375
0.0715	0.233699	7.078	6.274	109.0899
0.0833	0.233699	8.87	7.922	109.0167
0.0951	0.233699	9.442	8.431	109.2196
0.1068	0.233699	11.189	9.99	109.6627
0.1186	0.233699	11.906	10.63	109.8053

ตารางที่ ข.5 แสดงค่าร้อยละของการคืนกลับของการวิเคราะห์กรดซัลฟิวริกตัวอย่างการคำนวณค่าร้อยละของการคืนกลับของการวิเคราะห์ในสารละลายตัวอย่างน้ำชาดำรสสมนาวที่มีกรดซัลฟิวริก 0.2% w/v

ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานกรดซัลฟิวริก (ไมโครโมลาร์)	กระแสของตัวอย่าง (ไมโครแอมแปร์)	กระแสของตัวอย่างและสารละลายมาตรฐาน (ไมโครแอมแปร์)	กระแสของสารละลายมาตรฐาน (ไมโครแอมแปร์)	ร้อยละของการคืนกลับ (%Recovery)
0.0120	0.205001	0.624	0.52	80.57673
0.0239	0.205001	2.232	1.861	108.9199
0.0359	0.205001	3.216	2.683	112.2251
0.0478	0.205001	4.764	3.972	114.7784
0.0596	0.205001	6.324	5.271	116.088
0.0715	0.205001	7.684	6.274	119.2062
0.0833	0.205001	9.504	7.922	117.382
0.0951	0.205001	10.116	8.431	117.5543
0.1068	0.205001	11.188	9.99	109.9399
0.1186	0.205001	12.756	10.63	118.0715

ตารางที่ ข.6 แสดงค่าร้อยละของการคืนกลับของการวิเคราะห์กรดซัลฟูริกตัวอย่างการคำนวณค่าร้อยละของการคืนกลับของการวิเคราะห์ในสารละลายตัวอย่างน้ำส้มที่มีกรดซัลฟูริก 0.126% w/v

ความเข้มข้นของ สารละลายมาตรฐาน กรดซัลฟูริก (ไมโครโมลาร์)	กระแสของ ตัวอย่าง (ไมโครแอมแปร์)	กระแสของตัวอย่าง และสารละลาย มาตรฐาน (ไมโครแอมแปร์)	กระแสของ สารละลาย มาตรฐาน (ไมโครแอมแปร์)	ร้อยละของการ คืนกลับ (%Recovery)
0.0120	0.277362	0.697	0.52	80.69955
0.0239	0.277362	2.492	1.861	119.0026
0.0359	0.277362	3.591	2.683	123.5049
0.0478	0.277362	5.32	3.972	126.9546
0.0596	0.277362	7.062	5.271	128.7163
0.0715	0.277362	8.469	6.274	130.5648
0.0833	0.277362	10.613	7.922	130.4675
0.0951	0.277362	11.296	8.431	130.6919
0.1068	0.277362	13.387	9.99	131.2276
0.1186	0.277362	14.942	10.63	137.9552

ตารางที่ ข.7 แสดงค่าร้อยละการคืนกลับที่เป็นที่ยอมรับตามข้อกำหนด AOAC

ความเข้มข้นของสารที่ทำการวิเคราะห์	ค่าร้อยละของการคืนกลับ
100%	98-102
> 10%	98-102
> 1%	97-103
> 0.1%	95-105
100 ppm	90-107
10 ppm	80-110
1 ppm	80-110
100 ppb	80-110
10 ppb	60-115
1ppb	40-120