

ผลกระทบบของอนุภาคโรเดียมในพอลิ (3-เมทิลไทโอฟีน)  
โพลิฟายเบอร์กลาสคาร์บอนอิเล็กโทรดต่อการกระตุ้นที่แคโทด

EFFECT OF RHODIUM PARTICLE IN POLY (3 METHYLTHIOPHENE)  
(PMeT) MODIFIED GLASSY CARBON ELECTRODE  
TO A CATALYTIC REACTION OF PHENOL.

กุนรดา บัวอินทร์  
KUNRADA BUAIN

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต  
สาขาวิชาเคมี  
บัณฑิตวิทยาลัย  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
พ.ศ. 2546  
ISBN 974-324-745-5

ผลกระทบของอนุภาคโรเดียมในพอลิ (3-เมทิลไทโอฟีน)  
โม่ติฟายด์กลาสติคาร์บอนอิเล็กโทรดต่อการกระตุ้นปฏิกิริยาออกซิเดชันของฟีโนล

EFFECT OF RHODIUM PARTICLE IN POLY (3-METHYLTHIOPHENE)  
(PMeT) MODIFIED GLASSY CARBON ELECTRODE  
TO A CATALYTIC REACTION OF PHENOL.



กุลรดา บัวอินทร์  
KUNRADA BUAIN

เลขหมู่.....  
เลขทะเบียน 48366  
วัน, เดือน, ปี 24 ต.ค. 2546

.b.....
.i.....

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต  
สาขาวิชาเคมี  
บัณฑิตวิทยาลัย  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
พ.ศ. 2546

ISBN 974 - 324 - 745 - 5

**EFFECT OF RHODIUM PARTICLE IN POLY (3-METHYLTHIOPHENE)  
(PMeT) MODIFIED GLASSY CARBON ELECTRODE TO  
A CATALYTIC REACTION OF PHENOL**

**KUNRADA BUAIN**

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

**2003**

**ISBN 974 – 324 – 745 - 5**

**COPYRIGHT 2003**

**SCHOOL OF GRADUATE STUDIES**

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

**บัณฑิตวิทยาลัย**  
**สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง**  
**ใบรับรองวิทยานิพนธ์**

---

**หัวข้อวิทยานิพนธ์** ผลกระทบของอนุภาคโรเดียมในพอลิ(3-เมทิลไทโอฟีน) โมดิฟายด์กลาสส์คาร์บอน อิเล็กโทรดต่อการคะตะไลส์ฟีนอล  
EFFECT OF RHODIUM PARTICLE IN POLY(3-METHYLTHIOPHENE) (PMET) MODIFIED GLASSY CARBON ELECTRODE TO A CATALYTIC REACTION OF PHENOL

**ชื่อนักศึกษา** นางสาวกุลรดา บัวอินทร์

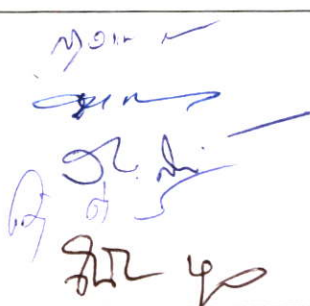
**รหัสประจำตัว** 42065503

**ปริญญา** วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต

**สาขาวิชา** เคมี (เคมีวิเคราะห์)

**อาจารย์ผู้ควบคุมวิทยานิพนธ์** รศ.อรุณี กงศักดิ์ไพศาล

**อาจารย์ผู้ควบคุมวิทยานิพนธ์ร่วม** ผศ.ดร.วีระศักดิ์ สุระเรืองชัย

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์		ลายมือชื่อ
ผศ.ดร.สุวรรณ	ไชยสิทธิ์	
รศ.อรุณี	กงศักดิ์ไพศาล	
ผศ.ดร.วีระศักดิ์	สุระเรืองชัย	
ผศ.กณิดา	ตั้งคณานุรักษ์	
ผศ.ดร.วินัย	นุตมากุล	

วัน/เดือน/ปี ที่สอบ 30 พฤษภาคม 2546 เวลา 13.00-15.00 น.

สถานที่สอบ ณ อาคารจุฬารณวลัยลักษณ์ 1 ชั้น 6 ห้อง 602

บัณฑิตวิทยาลัยรับรองแล้ว

(รศ.ดร.บุญวัฒน์ อัทธู)

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

วันที่..... 20 .....เดือน..... สิงหาคม ..... พ.ศ. 2546 .....

หัวข้อวิทยานิพนธ์	ผลกระทบของอนุภาคโรเดียมในพอลิ (3-เมทิลไทโอเฟน) โมดิฟายด์กลาสคาร์บอนอิเล็กโทรดต่อการกระตุ้นฟีนอล
นักศึกษา	นางสาวกุลรดา บัวอินทร์
รหัสประจำตัว	42065503
ปริญญา	วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต
สาขาวิชา	เคมี (เคมีวิเคราะห์)
พ.ศ.	2546
อาจารย์ผู้ควบคุมวิทยานิพนธ์	รศ.อรุณี กงศักดิ์ไพศาล
อาจารย์ผู้ควบคุมวิทยานิพนธ์ร่วม	ผศ.ดร.วีระศักดิ์ สุระเรืองชัย

### บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาผลกระทบของอนุภาคโรเดียมในฟิล์มพอลิ (3-เมทิลไทโอเฟน) โมดิฟายด์กลาสคาร์บอนอิเล็กโทรดต่อการกระตุ้นฟีนอล การตรึงโรเดียมลงบนฟิล์มพอลิ(3-เมทิลไทโอเฟน) ทำโดยใช้เทคนิคโซลติกโวลแทมเมตรี ให้ศักย์ไฟฟ้าในช่วง +0.1 ถึง -0.9 โวลต์เทียบกับ SCE ปริมาณโรเดียมภายในฟิล์มพอลิ (3-เมทิลไทโอเฟน) ที่เตรียมได้ขึ้นอยู่กับจำนวนรอบในการสแกน เมื่อจำนวนสแกนเพิ่มขึ้นปริมาณโรเดียมภายในฟิล์มจะเพิ่มขึ้น ปริมาณโรเดียมภายในฟิล์มพอลิ (3-เมทิลไทโอเฟน) มีผลต่อกระแสออกซิเดชันของฟีนอล เมื่อมีปริมาณโรเดียมภายในฟิล์มมากขึ้น กระแสออกซิเดชันของฟีนอลก็จะเพิ่มขึ้นด้วย และจากการศึกษาผลของปริมาณโรเดียมต่อการเกิด passivation ของฟีนอลโดยศึกษาความเสถียรของอิเล็กโทรด ใช้เทคนิคแอมเพอโรเมทรีแบบฉีดไหลในการตรวจวัด วัดที่ศักย์ไฟฟ้า +0.7 โวลต์พบว่าที่ความเข้มข้นของฟีนอลในระดับ 20 ไมโครโมลาร์ อิเล็กโทรดที่ใช้จำนวนสแกนในการตรึงโรเดียม 30 รอบ (Rh/PMeT (CV 30) electrode) ซึ่งมีปริมาณโรเดียมมากที่สุดจะมีความเสถียรมากที่สุด โดยกระแสจะลดลง 50 เปอร์เซ็นต์จากเริ่มต้นเมื่อวัดซ้ำ 159 ครั้ง และเมื่อใช้อิเล็กโทรดนี้ในการศึกษาผลของหมู่แทนที่ของสารประกอบฟีนอลต่อการเกิด passivation สามารถเรียงลำดับการเกิด passivation จากมากไปน้อยได้ดังนี้ 2-เมทิลฟีนอล > 2-คลอโรฟีนอล > 2-ไนโตรฟีนอล > ฟีนอล พิสัยเชิงเส้นของฟีนอล 2-เมทิลฟีนอล 2-คลอโรฟีนอล และ 2-ไนโตรฟีนอล อยู่ในช่วง 20 – 1000 , 40 – 800 , 40 – 600 และ 20 – 600 ไมโครโมลาร์ตามลำดับ และความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถตรวจพบได้โดยที่มีความถูกต้องแม่นยำอยู่ในเกณฑ์ยอมรับได้ของฟีนอล 2-เมทิลฟีนอล 2-คลอโรฟีนอล และ 2-ไนโตรฟีนอล คือ 31.80, 51.29, 41.84 และ 27.89 ไมโครโมลาร์ตามลำดับ

<b>Thesis Title</b>	Effect of Rhodium Particle in Poly (3-methylthiophene) (PMeT) Modified Glassy Carbon Electrode to a Catalytic Reaction of Phenol.
<b>Student</b>	Ms. Kunrada Buain
<b>Student ID.</b>	42065503
<b>Degree</b>	Master of Science
<b>Programme</b>	Chemistry (Analytical Chemistry)
<b>Year</b>	2003
<b>Thesis Advisor</b>	Assoc. Prof. Arunee Kongsakphaisal
<b>Thesis Co-advisor</b>	Asst. Prof. Dr. Werasak Surareungchai

### ABSTRACT

This work studied the effect of rhodium particle in Poly (3-methylthiophene) (PMeT) modified glassy carbon electrode to a catalytic reaction of phenol. The rhodium particle was immobilized on PMeT film by cycling the potential between +0.1 and -0.9 V VS SCE. The amount of rhodium in PMeT film was controlled by cycling number. Hence increasing the cycling number the amount of rhodium will increase. The current response was depended on the amount of rhodium in PMeT film. The effect of the amount of rhodium in PMeT film to the passivation of phenol was considered by studying the stability of modified electrode. Using amperometric-FIA measurements at +0.7 V VS SCE. It was found that for 20  $\mu\text{M}$  phenol, the Rh/PMeT (CV 30 ) electrode gave more stability than other electrodes was 159 repetitive flow injections which was observed the current decrease as 50 % of the initial current. For studying of the effect of phenol substituents to the electrode fouling, the Rh/PMeT (CV 30 ) electrode was examine. It was found that the order of passivation was 2-methylphenol > 2-chlorophenol > 2-nitrophenol > phenol respectively. The dynamic range of phenol, 2-methylphenol, 2-chlorophenol and 2-nitrophenol were found to be 20-1000, 40-800, 40-600, 20-600  $\mu\text{M}$ , respectively. The limit of quantitation (LOQ) of phenol, 2-methylphenol, 2-chlorophenol and 2-nitrophenol were found to be 31.80, 51.29, 41.84 and 27.89  $\mu\text{M}$ , respectively.

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้อย่างดี ด้วยคำปรึกษา แนะนำ และแนวทางในการแก้ปัญหาที่ดีจาก รศ. อรุณี กงศักดิ์ไพศาล และ ผศ.ดร. วีระศักดิ์ สุระเรืองชัย ซึ่งเป็นอาจารย์ผู้ควบคุมวิทยานิพนธ์ ผู้วิจัยรู้สึกซาบซึ้งในความอนุเคราะห์จากท่านทั้งสองและขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูง

ขอขอบพระคุณ ผศ.ดร. สุวรรณ ไชยสิทธิ์ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ผศ.ดร. วินัย นุดมากุล และ ผศ. คณิดา ตังคณานุรักษ์ ที่กรุณาสละเวลาอันมีค่ายิ่งในการเป็นกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ พร้อมกับให้ข้อคิดเห็นและข้อเสนอแนะตลอดจนช่วยตรวจรายละเอียดต่างๆ ในวิทยานิพนธ์ฉบับนี้

ขอขอบคุณภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง และห้องปฏิบัติการไบโอเซนเซอร์ คณะทรัพยากรชีวภาพและเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี ที่ให้ความอนุเคราะห์สารเคมี เครื่องมือ และสถานที่สำหรับการทำวิจัย

ขอขอบคุณเพื่อนและรุ่นน้องนักศึกษาปริญญาโท สาขาวิชาเคมีวิเคราะห์ ทุกคนที่คอยช่วยเหลือตลอดช่วงเวลาที่ทำวิจัย ขอขอบคุณเพื่อน ๆ จากสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือทุกคน สำหรับความช่วยเหลือและกำลังใจที่มีให้มาตลอด

สุดท้ายขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา และบุคคลในครอบครัวเป็นอย่างสูง สำหรับความรักที่ยิ่งใหญ่ กำลังใจที่เข้มแข็ง และแรงผลักดันในทุกทาง ที่มีให้มาตลอดจนสำเร็จการศึกษา คุณค่าและประโยชน์อันใดที่เกิดจากวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ผู้วิจัยขอบอบแด่ผู้มีพระคุณทุกท่าน

กุลรดา บัวอินทร์

# สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	II
กิตติกรรมประกาศ.....	III
สารบัญ.....	IV
สารบัญตาราง.....	VII
สารบัญรูป.....	VIII
รายการคำย่อและสัญลักษณ์.....	XI
<b>บทที่ 1 บทนำ.....</b>	<b>1</b>
1.1 ความสำคัญของวิทยานิพนธ์.....	1
1.2 จุดประสงค์ของงานวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
<b>บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....</b>	<b>4</b>
2.1 หลักการทางเคมีไฟฟ้าโดยทั่วไป.....	4
2.1.1 การถ่ายเทมวลในสารละลาย.....	5
2.1.2 กระบวนการที่ผิวหน้าอิเล็กโทรด.....	7
2.2 เทคนิควิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า.....	9
2.2.1 เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี.....	9
2.2.2 แอมเพอโรเมตรี.....	12
2.2.3 โครโนแอมเพอโรเมตรี.....	14
2.3 การประยุกต์ใช้หัววัดเคมีไฟฟ้า.....	15
2.4 พอลิเมอร์ที่มีคุณสมบัติในการนำไฟฟ้า.....	18
2.5 ตัวเร่งปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้า.....	20
2.6 การศึกษากระบวนการดูดซับของสารที่ผิวหน้าอิเล็กโทรด.....	24
2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	26

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
<b>บทที่ 3 การดำเนินงานวิจัย.....</b>	<b>29</b>
3.1 สารเคมี และอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย.....	29
3.1.1 สารเคมี.....	29
3.1.2 เครื่องมือและอุปกรณ์.....	29
3.2 วิธีการวิจัย.....	32
3.2.1 การเตรียมสารละลายที่ใช้ในการทดลอง.....	32
3.2.2 การเตรียมอิเล็กโทรด.....	33
3.2.3 การตรึงโรเดียมด้วยเทคนิคเคมีไฟฟ้า .....	35
3.2.4 การศึกษาลักษณะฟิล์มและปริมาณโรเดียมภายในฟิล์ม พอลิ (3-เมทิลไทโอฟิน).....	35
3.2.5 ศึกษาความเสถียรในการใช้งานของอิเล็กโทรด.....	36
3.2.6 การศึกษาผลของหมู่แทนที่ของสารประกอบพีนอล ต่อการเกิด passivation ที่ผิวหน้าอิเล็กโทรด.....	37
3.2.7 ศึกษาการวิเคราะห์เชิงปริมาณของ Rh/PMeT (CV 30) electrode.....	38
<b>บทที่ 4 ผลการทดลองและอภิปรายผล.....</b>	<b>39</b>
4.1 การเตรียมอิเล็กโทรดทำงาน.....	39
4.1.1 การสร้างฟิล์มพอลิ (3-เมทิลไทโอฟิน).....	39
4.1.2 การตรึงอนุภาคโรเดียมด้วยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้า.....	40
4.2 การศึกษาโวลแทมเมตรีของพีนอล.....	42
4.3 การศึกษาลักษณะฟิล์มและปริมาณ โรเดียมภายในฟิล์มพอลิ (3-เมทิลไทโอฟิน).....	44
4.3.1 การหาปริมาณโรเดียมภายในฟิล์มพอลิ (3-เมทิลไทโอฟิน) เมื่อใช้จำนวนรอบของการสแกนที่แตกต่างกันในขั้นตอน การตรึงโรเดียมด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี.....	44
4.3.2 ศึกษาความสัมพันธ์ของปริมาณ โรเดียมภายในฟิล์ม พอลิ (3-เมทิล ไทโอฟิน) ที่มีต่อกระแสออกซิเดชันของพีนอล.....	46
4.3.3 ศึกษาผลของอัตราสแกน (scan rate) ต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ของพีนอลที่ผิวหน้าอิเล็กโทรดที่มีค่า $\Gamma$ ต่าง ๆ กัน.....	47

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.4 การศึกษาผลของปริมาณโรเดียมภายในฟิล์มพอลิ (3-เมทิลไทโอฟีน) ต่อการเกิด passivation ของฟีนอลที่ผิวหน้าอิเล็กโทรด.....	50
4.5 การศึกษาผลของหมู่แทนที่ของสารประกอบฟีนอล ต่อการเกิด passivation ที่ผิวหน้าอิเล็กโทรด.....	54
4.6 ลักษณะเชิงปริมาณวิเคราะห์ของ Rh/PMeT (CV 30) electrode.....	57
<b>บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....</b>	<b>60</b>
5.1 สรุปผลการวิจัย.....	60
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	62
เอกสารอ้างอิง.....	63
ภาคผนวก ก.....	67
ตัวอย่างโวลแทมโมแกรมที่ได้จากการทดลอง.....	67
ภาคผนวก ข. ....	72
การคำนวณขีดจำกัดการตรวจหา.....	72
ประวัติผู้เขียน.....	82

## สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 เทคนิควิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า.....	9
4.1 เปรียบเทียบศักย์ออกซิเดชันและกระแสออกซิเดชันที่ได้จากอิเล็กโทรดทั้ง 4 ชนิด.....	43
4.2 ผลของจำนวนรอบการสแกนศักย์ที่มีต่อปริมาณประจุ ( $Q$ ), ปริมาณโรเดียมภายในฟิล์มพอลิ (3-เมทิลไทโอฟีน) ( $\Gamma$ ) .....	45
4.3 จำนวนครั้งที่ฉีดตัวอย่างฟินอล (n) จนได้กระแสลดลง 50 % จากกระแสเริ่มต้น.....	50
4.4 แสดงจำนวนครั้งที่ฉีดตัวอย่างอนุพันธ์ของฟินอล 3 ชนิด (n) จนได้กระแสลดลง 50 % จาก กระแสเริ่มต้น.....	54
4.5 ผลการวิเคราะห์ข้อมูลจากกราฟมาตรฐานของฟินอลและอนุพันธ์ทั้ง 3 ชนิด.....	59

## สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 ภาพรวมของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นบริเวณผิวหน้าอิเล็กโทรด.....	5
2.2 การเคลื่อนที่ของไอออนแบบ ไมเกรชัน.....	6
2.3 การนำพามวลจากชั้นสารละลายไปยังผิวหน้าอิเล็กโทรดด้วยการแพร่.....	7
2.4 การนำพามวลจากชั้นสารละลายไปยังผิวหน้าอิเล็กโทรดด้วยการพา.....	7
2.5 รูปแบบแสดงกระบวนการที่ผิวหน้าอิเล็กโทรด.....	8
2.6 ภาพรวมของการทดลองโดยใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี.....	10
2.7 โวลแทมโมแกรมที่เกิดขึ้นเมื่อเปลี่ยนแปลงอัตราสัปดาห์.....	11
2.8 ความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับเวลา โดยใช้เทคนิคแอมเพอโรเมตรี.....	13
2.9 แสดงลักษณะการตรวจวัด โดยใช้เทคนิคแอมเพอโรเมตรีใน thin-layer flow cell.....	13
2.10 การทดลองโคร โนแอมเพอโรเมตรี.....	15
2.11 แสดงกลไกการเกิดพอลิเมอร์เชนของพีนอล.....	17
2.12 แสดงกระบวนการที่เกิดขึ้นที่อิเล็กโทรดซึ่งโมดิไฟด์แล้ว.....	21
2.13 แสดงกระบวนการที่เกิดขึ้นที่ผิวหน้าอิเล็กโทรดในระบบ conducting polymer-microparticle.....	23
2.14 แสดงไซคลิกโวลแทมโมแกรมที่ทำการสแกนซ้ำ ๆ ซึ่งแสดงถึงการก่อตัว ของฟิล์มพอลิเอนิลีนบนผิวหน้าของอิเล็กโทรดแพลทินัม.....	25
2.15 แสดงไซคลิกโวลแทมโมแกรมในอุดมคติ สำหรับชั้นสารที่ถูกดูดซับบนผิวหน้าอิเล็กโทรด .....	25
3.1 ไดอะแกรมการติดตั้งอุปกรณ์ในการวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า.....	30
3.2 ส่วนประกอบของ Flow cell .....	31
3.3 อิเล็กโทรดกลาสคาร์บอนที่ใช้เป็นอิเล็กโทรดทำงาน.....	31
3.4 อิเล็กโทรดแบบแพลทินัมแผ่นบาง.....	34
4.1 การตอบสนองสัญญาณทางเคมีไฟฟ้าของ 3- เมทิลไทโอพีน เมื่อป้อนศักย์ไฟฟ้า +1.9 โวลต์ เป็นเวลา 11 วินาที ใน $\text{CH}_3\text{CN}$ ที่มี TBATFB เข้มข้น 0.1 M เป็นอิเล็กโทรไลต์.....	39
4.2 การตอบสนองสัญญาณทางเคมีไฟฟ้าของอนุภาคโรเดียมบนชั้นฟิล์ม พอลิ (3-เมทิลไทโอพีน) เมื่อป้อนศักย์ไฟฟ้า -0.5 โวลต์ เป็นเวลา 15 วินาที.....	41

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.3 การตอบสนองสัญญาณทางเคมีไฟฟ้าของอนุภาคโพลีเมอร์บนชั้นฟิล์ม พอลิ (3-เมทิลไทโอฟีน) ทำการตรึงโดยใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรีโดยป้อนศักย์ไฟฟ้า ในช่วง +0.1 ถึง -0.9 โวลต์ เทียบกับ SCE ที่อัตราศักย์ 0.05 โวลต์ ต่อวินาที.....	42
4.4 ไซคลิกโวลแทมโมแกรม ของสารประกอบฟีนอล ที่ได้จากอิเล็กโทรด 4 ชนิด .....	43
4.5 ความสัมพันธ์ระหว่างจำนวนรอบในการสแกนกับปริมาณ โพลีเมอร์ ภายในฟิล์มพอลิ (3-เมทิลไทโอฟีน) .....	45
4.6 ความสัมพันธ์ระหว่างค่ากระแสออกซิเดชันของฟีนอล กับจำนวนรอบการสแกนในการตรึง โพลีเมอร์.....	46
4.7 ความสัมพันธ์ระหว่างค่ากระแสออกซิเดชันของฟีนอล กับปริมาณ โพลีเมอร์ภายในฟิล์มพอลิ (3-เมทิลไทโอฟีน) .....	47
4.8 ความสัมพันธ์ระหว่างกระแสออกซิเดชันของฟีนอลกับค่าอัตราศักย์.....	48
4.9 ความสัมพันธ์ระหว่างกระแสออกซิเดชันของฟีนอลกับรากที่สองของอัตราศักย์.....	48
4.10 ความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างกระแสกับรากที่สองของอัตราศักย์.....	49
4.11 เปรียบเทียบกระแสที่ได้จากการวัดฟีนอลเข้มข้น 1 mM โดยใช้อิเล็กโทรด 8 ชนิด.....	51
4.12 กระแสที่ได้จากการวัดฟีนอลเข้มข้น 100 $\mu$ M โดยใช้อิเล็กโทรด 8 ชนิด .....	52
4.13 กระแสที่ได้จากการวัดฟีนอลเข้มข้น 20 $\mu$ M โดยใช้อิเล็กโทรด 5 ชนิด.....	53
4.14 กระแสที่ได้จากการวัดฟีนอลและอนุพันธ์ 3 ชนิด คือ 2- คลอโรฟีนอล, 2-เมทิลฟีนอล และ 2-ไนโตรฟีนอล ที่ความเข้มข้น 1 mM โดยใช้ Rh/PMeT (CV 30) electrode วัดที่ศักย์ไฟฟ้า +0.7 โวลต์ ยกเว้น 2-ไนโตรฟีนอลวัดที่ +0.9 โวลต์.....	55
4.15 กระแสที่ได้จากการวัดฟีนอลและอนุพันธ์ 3 ชนิด คือ 2- คลอโรฟีนอล, 2-เมทิลฟีนอล และ 2-ไนโตรฟีนอล ที่ความเข้มข้น 100 $\mu$ M โดยใช้ Rh/PMeT (CV 30) electrode วัดที่ศักย์ไฟฟ้า +0.7 โวลต์ ยกเว้น 2-ไนโตรฟีนอลวัดที่ +0.9 โวลต์.....	56
4.16 กระแสที่ได้จากการวัดฟีนอล และ 2-ไนโตรฟีนอล ที่ความเข้มข้น 20 $\mu$ M โดยใช้ Rh/PMeT (CV 30) electrode ฟีนอลวัดที่ศักย์ไฟฟ้า +0.7 โวลต์ และ 2-ไนโตรฟีนอลวัดที่ +0.9 โวลต์.....	57

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.17 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นกับกระแสออกซิเดชันของฟีนอลและอนุพันธ์ ทั้ง 3 ชนิด โดยใช้ Rh/PMcT (CV 30) electrode และใช้เทคนิคแอมเพอโรเมทรีแบบ ฉีดไหลในการตรวจวัด ทำการวัดที่อัตราการไหล 1.2 มิลลิลิตรต่อนาที.....	58
4.18 กราฟมาตรฐานของฟีนอลและอนุพันธ์.....	59

## รายการคำย่อและสัญลักษณ์

A	แอมแปร์
AE	อิเล็กโทรดช่วย
A	พื้นที่ผิวหน้าอิเล็กโทรด ( $\text{cm}^2$ )
C	คูลอมป์
$C_A$	ความเข้มข้นของสาร A ในสารละลายทั้งหมด ( $\text{mol cm}^{-3}$ )
$C_O$	ความเข้มข้นของตัวออกซิไดซ์ที่ผิวหน้าอิเล็กโทรด ( $\text{mol l}^{-1}$ )
$C_R$	ความเข้มข้นของตัวรีดิวซ์ที่ผิวหน้าอิเล็กโทรด ( $\text{mol l}^{-1}$ )
$D_A$	สัมประสิทธิ์การแพร่ของสาร ( $\text{cm}^2 \text{S}^{-1}$ )
$D_s$	สัมประสิทธิ์การแพร่ของชั้นสเตรทภายในฟิล์ม
E	ศักย์อิเล็กโทรดมาตรฐาน (V)
$E_{\text{app}}$	ศักย์ไฟฟ้าที่ป้อนแก่เซลล์ (V)
$E_{\text{eq}}$	ศักย์อิเล็กโทรดของเซลล์ที่สมดุล (V)
$E^0$	ศักย์ฟอร์มอล (V)
FIA	การวิเคราะห์แบบฉีดไหล
I	กระแสสูงสุดที่วัดได้ของสาร (A)
$i_p$	กระแส ณ ตำแหน่งที่เกิดพีก (A)
k	ค่าคงที่อัตรา
K	สัมประสิทธิ์การกระจายตัวของชั้นสเตรท
L	ความหนาของฟิล์ม
n	จำนวนอิเล็กตรอนของปฏิกิริยา
O	สารออกซิไดซ์
R	สารรีดิวซ์
P	สารผลิตภัณฑ์
PMeT	พอลิ (3-เมทิลไทโอเฟน)
Q	ประจุไฟฟ้า (C)
R	ค่าคงที่ของก๊าส ( $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )
RE	อิเล็กโทรดอ้างอิง
Rh	โรเดียม

## รายการคำย่อและสัญลักษณ์ (ต่อ)

S	ชั้นสเตรท
$S^\infty$	ความเข้มข้นของชั้นสเตรทในสารละลาย ( $\text{mol cm}^{-3}$ )
SCE	อิเล็กโทรดคลอโรเมอิลอิมตัว
t	เวลา (s)
T	อุณหภูมิเคลวิน (K)
V	โวลต์
WE	อิเล็กโทรดทำงาน
$\delta$	ระยะของ Nernst diffusion layer (cm)
$\Gamma$	ปริมาณฟิล์มเชิงพื้นที่ผิว ( $\text{mol cm}^{-2}$ )
v	อัตราสัณย ( $\text{V s}^{-1}$ )
PMeT electrode	อิเล็กโทรดกลาสคาร์บอนที่โมดิฟายด์ด้วยฟิล์มพอลิ (3-เมทิลไทโอฟีน)
Rh/PMeT (Chrono) electrode	อิเล็กโทรดที่โมดิฟายด์ด้วยฟิล์มพอลิ (3-เมทิลไทโอฟีน) ร่วมกับการตรึงโรเดียมโดยใช้เทคนิคโครโนแอมเพอโรเมทรี
Rh/PMeT (CV 1) electrode	อิเล็กโทรดที่โมดิฟายด์ด้วยฟิล์มพอลิ (3-เมทิลไทโอฟีน) ร่วมกับการตรึงโรเดียมโดยใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี ใช้จำนวนรอบของการสแกน 1 รอบ
Rh/PMeT (CV 5) electrode	อิเล็กโทรดที่โมดิฟายด์ด้วยฟิล์มพอลิ (3-เมทิลไทโอฟีน) ร่วมกับการตรึงโรเดียมโดยใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี ใช้จำนวนรอบของการสแกน 5 รอบ
Rh/PMeT (CV 10) electrode	อิเล็กโทรดที่โมดิฟายด์ด้วยฟิล์มพอลิ (3-เมทิลไทโอฟีน) ร่วมกับการตรึงโรเดียมโดยใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี ใช้จำนวนรอบของการสแกน 10 รอบ
Rh/PMeT (CV 20) electrode	อิเล็กโทรดที่โมดิฟายด์ด้วยฟิล์มพอลิ (3-เมทิลไทโอฟีน) ร่วมกับการตรึงโรเดียมโดยใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี ใช้จำนวนรอบของการสแกน 20 รอบ
Rh/PMeT (CV 30) electrode	อิเล็กโทรดที่โมดิฟายด์ด้วยฟิล์มพอลิ (3-เมทิลไทโอฟีน) ร่วมกับการตรึงโรเดียมโดยใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี ใช้จำนวนรอบของการสแกน 30 รอบ

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความสำคัญของวิทยานิพนธ์

ฟีนอลเป็นสารประกอบที่สำคัญที่สุดในจำนวนทั้งหมดของกลุ่มสารประกอบฟีนอล ซึ่งสามารถใช้เป็นวัตถุดิบสำหรับกระบวนการผลิตผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมจำนวนมากเช่น แอสไพริน พลาสติก และอุตสาหกรรมผลิตกระดาษ เป็นต้น เนื่องจากสารประกอบฟีนอลมีความเป็นพิษสูง และสามารถปนเปื้อนในสิ่งแวดล้อมได้ เช่น ในดิน ในแหล่งน้ำธรรมชาติและในน้ำดื่ม ทำให้เป็นอันตรายต่อสิ่งมีชีวิตได้ องค์การพิทักษ์สิ่งแวดล้อมแห่งสหรัฐอเมริกา (United States Environmental Protection Agency, US-EPA) [1] จึงได้กำหนดปริมาณสารประกอบฟีนอลในสิ่งแวดล้อมตามมาตรฐานบัญชีสารเป็นพิษ (priority pollutant lists) ให้มีปริมาณความเข้มข้นสูงสุดที่ยอมรับได้ในการปนเปื้อนในน้ำดื่มได้ไม่เกิน 0.5 ไมโครกรัมต่อลิตร

วิธีตรวจวัดสารประกอบฟีนอลในปัจจุบันจะใช้วิธีแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatography, GC) โครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง (High Performance Liquid Chromatography, HPLC) [2] แต่วิธีการเหล่านี้มีข้อเสียคือ เครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์มีราคาแพง ใช้เวลาในการวิเคราะห์นานและต้องมีการเตรียมตัวอย่าง (pretreatment) ก่อนการวิเคราะห์ การใช้หัววัด (sensor) เคมีไฟฟ้าเป็นอีกวิธีหนึ่งที่ได้รับความสะดวกและพัฒนาอย่างต่อเนื่อง เนื่องจากเทคนิคนี้มีข้อดีกว่าเทคนิคอื่น ๆ ที่กล่าวมาข้างต้นคือ มีสภาพไว (sensitivity) มีความสามารถเชิงคัดเลือก (selectivity) ดีกว่า เครื่องมือมีราคาถูกกว่า ไม่ต้องมีการเตรียมตัวอย่างก่อนการวิเคราะห์และสามารถนำไปใช้งานในภาคสนามได้ การตรวจวัดสารประกอบฟีนอลในสิ่งแวดล้อม ในอุตสาหกรรม ในอาหารหรือทางการแพทย์ ทำได้สะดวกรวดเร็วโดยใช้เทคนิคทางเคมีไฟฟ้า โดยการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของฟีนอลที่ผิวหน้าอิเล็กโทรด ใช้เทคนิคโวลแทมเมตรีและแอมเพอโรเมตรีในการวิเคราะห์ แต่เทคนิคนี้ก็ประสบปัญหาในการเกิด fouling ที่ผิวหน้าอิเล็กโทรดทำให้ไม่สามารถใช้อิเล็กโทรดนี้ในการวัดซ้ำได้ คือเมื่อเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของฟีนอลที่อิเล็กโทรด จะเกิดอนุมูลอิสระฟีนอลิก (phenolic radical) ที่ว่องไว และสามารถก่อตัวเกิดเป็นฟิล์มพอลิเมอร์บนผิวหน้าอิเล็กโทรด ปรากฏการณ์ดังกล่าวนี้เรียกว่า passivation ซึ่งจะส่งผลให้การตอบสนองสัญญาณทางไฟฟ้าลดลงเมื่อทำการวัดซ้ำ [3] การเกิด fouling ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของฟีนอลและสภาวะในการวิเคราะห์ เพื่อที่จะแก้ปัญหาดังกล่าวนี้ได้มีการใช้เทคนิคการเตรียมผิวหน้าอิเล็กโทรด (surface treatment) และการโมดิฟายด์ผิวหน้าอิเล็กโทรด (surface modification) เพื่อป้องกันการเกิด passivation ขึ้น สำหรับการโมดิฟายด์ผิวหน้าอิเล็กโทรดพบว่าการโมดิฟายด์ด้วยฟิล์มพอลิเมอร์ พอลิ (3-เมทิลไทโอ-ฟีน)(PMeT) สามารถป้องกันการเกิด passivation ได้และยังช่วยยืดอายุการใช้งานอิเล็กโทรดให้นาน

ชั้นได้อีกด้วย [4] ในการโม่คิฟายด์ผิวหน้าอิเล็กโทรดต่อมาได้ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะร่วมกับการใช้ฟิล์มพอลิเมอร์ โดยการตรึงอนุภาคโลหะลงในฟิล์มพอลิเมอร์จะช่วยเพิ่มพื้นที่ในการเร่งปฏิกิริยาทำให้มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาที่ดีขึ้น งานวิจัยก่อนหน้านี้นี้ได้ใช้อิเล็กโทรดกลาสติคาร์บอนตรวจวัดสารฟีนอล โดยทำการตรึงตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้า (electrodeposition) ลงบนชั้นของฟิล์มพอลิเมอร์ ผลจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะเปรียบเทียบกับกัน 3 ชนิดคือ รูทีเนียม (Ru) แพลเลเดียม (Pd) และ โรเดียม (Rh) พบว่าโรเดียมช่วยเพิ่มการตอบสนองสัญญาณได้ดีที่สุด [5] แต่การใช้โลหะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาก็ยังทำให้เกิด passivation บนผิวหน้าอิเล็กโทรดอยู่

ในงานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาผลกระทบของอนุภาคโรเดียมในฟิล์มพอลิ (3-เมทิลไทโอฟีน) โม่คิฟายด์กลาสติคาร์บอนอิเล็กโทรดต่อการคะตะไลส์ฟีนอล และศึกษาผลของปริมาณโรเดียมซึ่งตรึงลงบนฟิล์มพอลิ (3-เมทิลไทโอฟีน) โดยใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี ต่อการเกิด passivation ที่ผิวหน้าอิเล็กโทรด ศึกษาการเกิด passivation ของฟีนอลที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน และศึกษาผลของหมู่แทนที่ของสารประกอบฟีนอลต่อการเกิด passivation ที่ผิวหน้าของอิเล็กโทรด

## 1.2 จุดประสงค์ของงานวิจัย

1. เพื่อสร้างและศึกษาการทำงานของอิเล็กโทรดกลาสติคาร์บอน โม่คิฟายด์ด้วยโรเดียมที่ตรึงลงบนฟิล์มพอลิ (3-เมทิลไทโอฟีน) ต่อการคะตะไลส์ ฟีนอล
2. ศึกษาผลของปริมาณโรเดียมที่ตรึงลงบนฟิล์มพอลิ (3-เมทิลไทโอฟีน) และผลของหมู่แทนที่ของสารประกอบฟีนอลต่อการเกิด passivation ที่ผิวหน้าอิเล็กโทรดที่ความเข้มข้นต่าง ๆ

## 1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1. เตรียมอิเล็กโทรดกลาสติคาร์บอนที่โม่คิฟายด์ด้วยฟิล์มพอลิ (3-เมทิลไทโอฟีน) ซึ่งได้ตรึงโรเดียมลงบนฟิล์มด้วยเทคนิคโครโนแอมเพอโรเมตรีและเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี สำหรับเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีจะใช้จำนวนรอบการสแกนในการตรึงโรเดียมที่แตกต่างกันดังนี้คือ 1, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 75, 85, 100 รอบ
2. ศึกษาปริมาณโรเดียมที่ตรึงลงบน พอลิ (3-เมทิลไทโอฟีน) ที่ครอบคลุมผิวหน้าอิเล็กโทรด (surface coverage,  $\Gamma$ ) เมื่อใช้จำนวนรอบของการสแกนในการตรึงโรเดียมที่ต่างกัน

3. ศึกษาผลของปริมาณโรเดียมที่มีต่อการเกิด passivation ที่ผิวหน้าอิเล็กโทรด โดยศึกษาความเสถียรในการใช้งานโดยใช้เทคนิคแอมเพอโรเมทรีแบบจืดไหล ทดสอบด้วยสารละลายฟีนอลที่ความเข้มข้น 3 ระดับคือ 1 มิลลิโมลาร์ 100 ไมโครโมลาร์ และ 20 ไมโครโมลาร์ ศึกษาและเปรียบเทียบการตอบสนองสัญญาณไฟฟ้าที่ได้จากอิเล็กโทรดดังต่อไปนี้

1. อิเล็กโทรดกลาสคาร์บอนเปลือย (bare electrode)
2. อิเล็กโทรดกลาสคาร์บอนที่โมดิฟายด์ด้วยฟิล์มพอลิ (3-เมทิลไทโอฟีน)

(PMeT electrode)

3. อิเล็กโทรดกลาสคาร์บอนที่โมดิฟายด์ด้วยฟิล์มพอลิ (3-เมทิลไทโอฟีน)

และได้ตรึงอนุภาคโรเดียมลงบนฟิล์ม (Rh/PMeT electrode) ด้วยเทคนิคโครโนแอมเพอโรเมทรี

4. อิเล็กโทรดที่โมดิฟายด์ด้วยฟิล์มพอลิ (3-เมทิลไทโอฟีน) และได้ตรึงอนุภาคโรเดียมลงบนฟิล์ม (Rh/PMeT electrode) ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี สำหรับเทคนิคนี้จะศึกษาความเสถียรในการใช้งานเมื่อใช้จำนวนรอบการสแกนในการตรึงโรเดียมที่แตกต่างกัน

4. ศึกษาผลของหมู่แทนที่ของสารประกอบฟีนอลต่อการเกิด passivation ที่ผิวหน้าอิเล็กโทรด สารที่ศึกษาคือ 2-คลอโรฟีนอล, 2-เมทิลฟีนอล และ 2-ไนโตรฟีนอล ทดสอบโดยใช้เทคนิคแอมเพอโรเมทรีแบบจืดไหล วัดที่ความเข้มข้น 1 มิลลิโมลาร์ 100 ไมโครโมลาร์ และ 20 ไมโครโมลาร์

#### 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. เพื่อความรู้ความเข้าใจระบบของโรเดียมในพอลิ (3-เมทิลไทโอฟีน) โมดิฟายด์กลาสคาร์บอน ต่อการคะตะไลส์ฟีนอล

2. สามารถศึกษาผลของปริมาณโรเดียมที่ตรึงลงบนฟิล์มพอลิ (3-เมทิลไทโอฟีน) และผลของหมู่แทนที่ของสารประกอบฟีนอลต่อการเกิด passivation ที่ผิวหน้าอิเล็กโทรดที่ความเข้มข้นต่าง ๆ

3. ได้วิธีการวิเคราะห์หาสารประกอบในกลุ่มฟีนอลที่มีราคาถูกลงกว่า ใช้งานง่าย สะดวก และรวดเร็วกว่าเทคนิคทางโครมาโทกราฟี

## บทที่ 2

# ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

### 2.1 หลักการทางเคมีไฟฟ้าโดยทั่วไป [6]

เคมีไฟฟ้าเป็นศาสตร์แขนงหนึ่งทางเคมีที่วัดด้วยความสัมพันธ์ระหว่างไฟฟ้ากับการเปลี่ยนแปลงทางเคมี โดยมีการนำมาใช้ประโยชน์ในงานต่าง ๆ เช่น งานวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า การชุบเคลือบ การผลิตพลังงานไฟฟ้า เป็นต้น ประโยชน์ด้านหนึ่งของเคมีไฟฟ้าคือ งานด้านการวิเคราะห์ด้วยหัววัดเคมีไฟฟ้า (electrochemical sensors)

ในทางเคมีไฟฟ้า เซลล์เคมีไฟฟ้าจะต้องประกอบด้วย 3 องค์ประกอบหลักที่สำคัญ ได้แก่ อิเล็กโทรดอย่างน้อย 2 ขั้ว คืออิเล็กโทรดทำงาน (working electrode) และอิเล็กโทรดอ้างอิง (reference electrode) ซึ่งมีการส่งผ่านปริมาณทางไฟฟ้าจากปฏิกิริยาเคมีที่อิเล็กโทรดทำงานเทียบกับอิเล็กโทรดอ้างอิง ส่วนที่สองคืออุปกรณ์ทางเคมีไฟฟ้าทำหน้าที่ตรวจรับหรือให้สัญญาณปริมาณทางไฟฟ้า และส่วนที่สามคือสารละลายที่มีเกลืออิเล็กโทรไลต์ละลายอยู่เพื่อช่วยการนำไฟฟ้าในสารละลาย

หัววัดเคมีไฟฟ้าสามารถนำไปใช้ประโยชน์ในการวิเคราะห์สารต่าง ๆ เช่น การตรวจวัดทองแดงด้วยวิธีทางแอมเพอโรเมทรี การวัดปริมาณโลหะหนักในน้ำบาดาล การวัดฟีนอลในน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรม และการวัดกลูโคสในเลือด เป็นต้น สำหรับด้านปริมาณวิเคราะห์ด้วยหัววัดเคมีไฟฟ้า ตัวอย่างที่เป็นที่รู้จักกันดีคือ ฟิเชออิเล็กโทรด ออกซิเจนอิเล็กโทรด และอิเล็กโทรดเลือกเฉพาะไอออน (ion-selective electrode) ต่าง ๆ โดยทั่วไปหัววัดเคมีไฟฟ้าเป็นอุปกรณ์ที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นที่อิเล็กโทรดด้วยสมบัติดังต่อไปนี้

1. ปฏิกิริยารีดอกซ์ (redox reaction) คือ ปฏิกิริยาที่มีการถ่ายเทอิเล็กตรอนด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน หรือรีดักชัน ตัวอย่างเช่น สมการที่ (2.1) เป็นสมการแสดงปฏิกิริยารีดักชัน



โดย O เป็นสารออกซิไดซ์ และ R เป็นสารรีดิวซ์

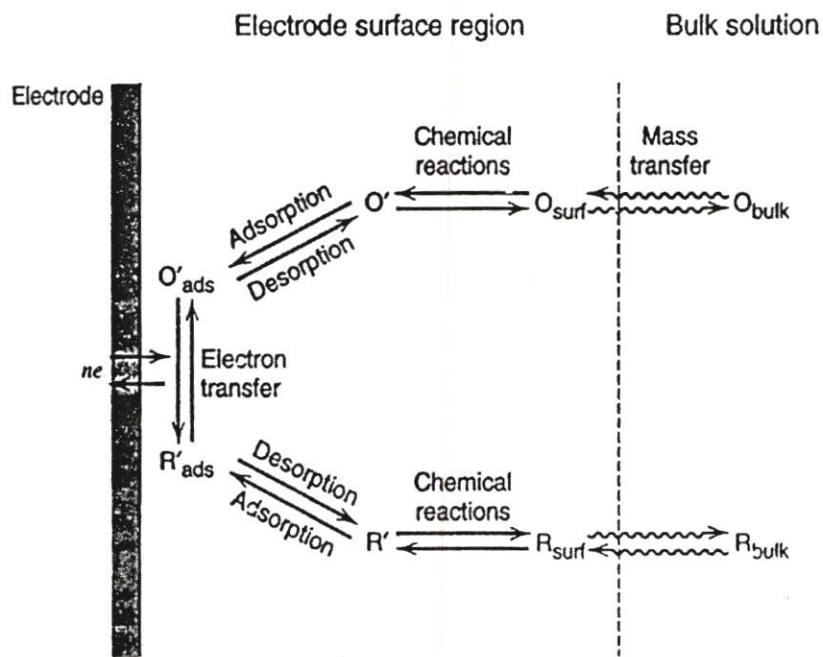
2. ปฏิกิริยา heterogeneous คือ ปฏิกิริยาเกิดขึ้นระหว่างผิวหน้าอิเล็กโทรดกับสารละลาย ด้วยกระบวนการถ่ายเทมวลและอิเล็กตรอน ดังสมการที่ (2.2) ถึง (2.4)





3. กระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาดังกล่าว หรือกระแสไฟฟ้าที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาดังกล่าวจะมีการส่งผ่านสู่เซลล์เคมีไฟฟ้า

4. ปริมาณกระแสไฟฟ้าจะถูกควบคุมด้วยกระบวนการของการถ่ายเทมวล ซึ่งมีด้วยกัน 3 ลักษณะคือ ไมเกรชัน (migration) การแพร่ (diffusion) และการพา (convection) รวมถึงจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาการถ่ายเทอิเล็กตรอน

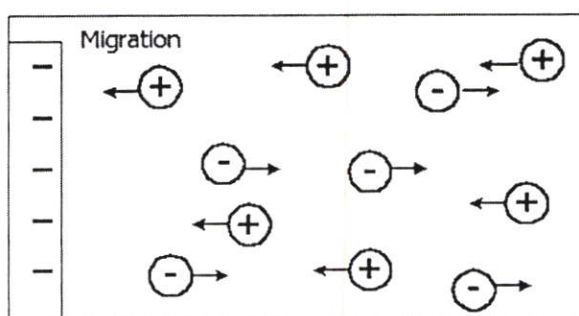


รูปที่ 2.1 ภาพรวมของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นบริเวณผิวหน้าอิเล็กโทรด [7]

### 2.1.1 การถ่ายเทมวลในสารละลาย (mass transfer) [6]

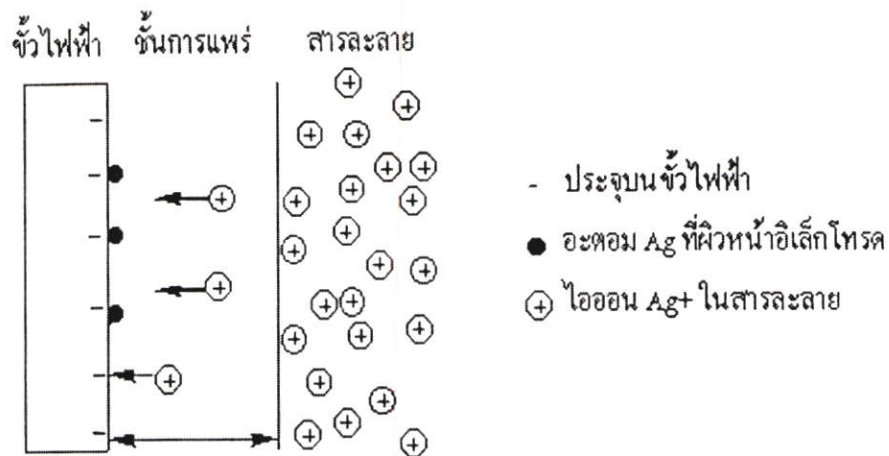
มวลในสารละลายซึ่งอาจเป็นไอออนหรือโมเลกุลถูกพาไปยังผิวหน้าของอิเล็กโทรดได้ด้วย 3 กลไกด้วยกัน คือ ไมเกรชัน การแพร่ และการพา กระบวนการถ่ายเทมวลทั้ง 3 กลไกนี้เกิดขึ้นกับขั้วแอโนดและขั้วแคโทด ตัวอย่างต่าง ๆ ที่ใช้อธิบายต่อไปนี้จะแสดงเฉพาะขั้วแคโทดเท่านั้น

2.1.1.1 ไมเกรชัน (migration) เป็นการเคลื่อนที่ของไอออนภายใต้อิทธิพลของสนามไฟฟ้าที่เกิดขึ้นในสารละลายนั้น โดยไอออนบวกเคลื่อนเข้าหาขั้วลบและไอออนลบเคลื่อนไปทางขั้วบวก ดังรูปที่ 2.2 ความเร็วของการที่ไอออนเคลื่อนเข้าหา หรือเคลื่อนออกจากผิวหน้าของอิเล็กโทรด อาจเพิ่มขึ้นหรือลดลงตามแต่ศักย์ที่ผิวหน้าของอิเล็กโทรดนั้น ซึ่งมีผลทำให้การไหลของกระแสในวงจรอันเนื่องมาจากไอออนที่ต้องการลดลงไปด้วย ในเชิงวิเคราะห์สามารถอาศัยธรรมชาติของการแย่งการเคลื่อนที่แบบไมเกรชันนี้ในการควบคุมการเคลื่อนที่ของไอออนสารวิเคราะห์ให้เป็นไปตามกลไกที่ต้องการเท่านั้น



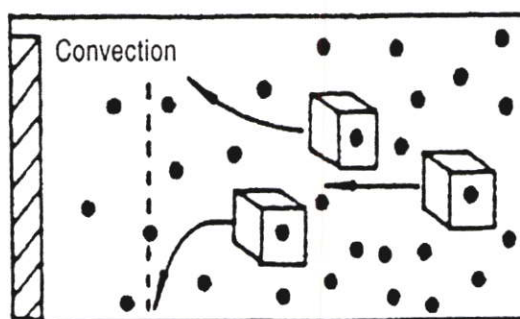
รูปที่ 2.2 การเคลื่อนที่ของไอออนแบบไมเกรชัน [8]

2.1.1.2 การแพร่ (diffusion) เป็นการเคลื่อนที่ของไอออนหรือโมเลกุลในสารละลายจากบริเวณที่มีความเข้มข้นสูงกว่าไปยังบริเวณที่มีความเข้มข้นต่ำกว่า จนกว่าจะไม่เกิดความแตกต่างของความเข้มข้น อัตราความเร็วของการแพร่เป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นที่ต่างกัน ตัวอย่างเช่น การพอกพูนของซิลเวอร์ที่ขั้วแคโทด ดังในรูปที่ 2.3 ในสารละลายซึ่งประกอบด้วย  $Ag^+$  ในความเข้มข้นที่มากกว่าที่ผิวหน้าของอิเล็กโทรด จึงเกิดการแพร่ของ  $Ag^+$  ไปยังผิวหน้าของอิเล็กโทรด ยิ่งความเข้มข้นของ  $Ag^+$  ในสารละลายและที่ผิวหน้าอิเล็กโทรดต่างกันมาก การแพร่ก็ยิ่งเกิดอย่างรวดเร็ว



รูปที่ 2.3 การนำพามวลจากชั้นสารละลายไปยังผิวหน้าอิเล็กโทรดด้วยการแพร่

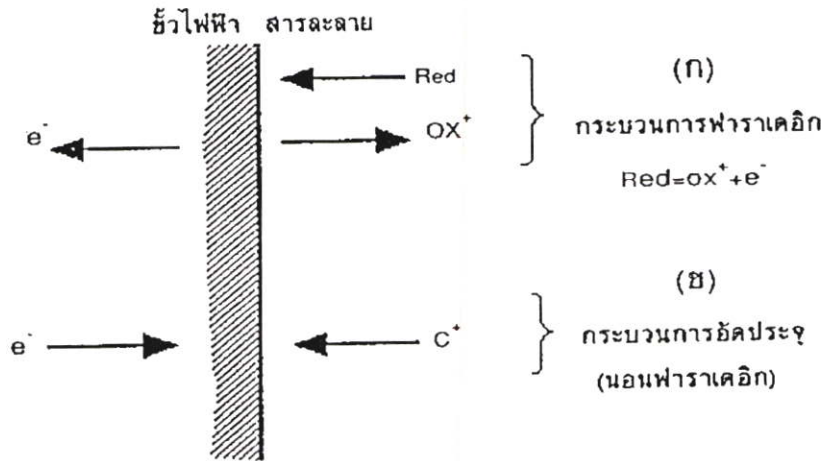
2.1.1.3 การพา (convection) การที่ไอออนหรือโมเลกุลในสารละลายถูกพาเข้าหาหรือออกจากผิวหน้าอิเล็กโทรด อันเป็นผลจากความแตกต่างของอุณหภูมิหรือความหนาแน่นของสารละลาย หรือด้วยกลไกภายนอก เช่น โดยการคนหรือกวนสารละลาย ซึ่งเป็นการเร่งการเคลื่อนตัวของไอออนหรือโมเลกุลภายในสารละลาย



รูปที่ 2.4 การนำพามวลจากชั้นสารละลายไปยังผิวหน้าอิเล็กโทรดด้วยการพา [8]

## 2.1.2 กระบวนการที่ผิวหน้าอิเล็กโทรด

ไม่ว่าไอออนของสารอิเล็กโทรไลต์จะถูกนำพาจากสารละลายมายังผิวหน้าของอิเล็กโทรด ด้วยกลไกใดก็ได้กล่าวมาแล้วก็ตาม กระบวนการที่เกิดขึ้นตรงผิวหน้าของอิเล็กโทรดซึ่งเป็นรอยต่อระหว่างอิเล็กโทรดกับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ เป็นไปได้บางอย่างใดอย่างหนึ่ง ดังแสดงในรูปที่ 2.5 ดังนี้คือ



รูปที่ 2.5 รูปแบบแสดงกระบวนการที่ผิวหน้าอิเล็กโทรด

ถ้าไอออนหรือประจุที่ตรงผิวหน้าอิเล็กโทรดสามารถข้ามรอยต่อระหว่างสารละลายกับผิวหน้าอิเล็กโทรดนั้น และมีปฏิกิริยาของการรับและคายอิเล็กตรอนเกิดขึ้น (ปฏิกิริยารีดอกซ์) ซึ่งเป็นไปตามกฎของฟาราเดย์ เรียกกระบวนการที่เกิดขึ้นนี้ว่า “กระบวนการฟาราเดอิก (Faradaic process)” ผลลัพธ์ของการเกิดกระบวนการฟาราเดอิกที่อิเล็กโทรด ทำให้เกิดการไหลของกระแสในวงจรของเซลล์เคมีไฟฟ้านั้นได้ เรียกว่าเกิด กระแสฟาราเดอิก (Faradaic current)

ถ้าไอออนหรือประจุที่ถูกพาไปที่ผิวหน้าของอิเล็กโทรดเพียงแต่ถูกดูดซับไว้ที่บริเวณรอยต่อของสารละลายกับอิเล็กโทรดไม่มีปฏิกิริยารีดอกซ์เกิดขึ้น โดยประจุที่ถูกดูดซับไว้มีการเรียงตัวตรงบริเวณรอยต่อนั้น ในระหว่างการเกิดการเรียงตัวมีการเปลี่ยนแปลงของกระแสหรือศักย์ไฟฟ้าขึ้นแต่ก็เป็นเพียงชั่วขณะที่การเรียงตัวยังไม่ยุติ เรียกกระบวนการที่เกิดขึ้นนี้ว่า “กระบวนการนอนฟาราเดอิก (Nonfaradaic process)” กระแสชั่วขณะที่เกิดขึ้นเรียกว่า กระแสนอนฟาราเดอิก (Nonfaradaic current)

สำหรับเซลล์เคมีไฟฟ้าหนึ่ง ๆ กระบวนการที่เกิดขึ้นที่อิเล็กโทรดจะเป็นฟาราเดอิก หรือนอนฟาราเดอิก ไม่ได้ขึ้นกับการจัดเซลล์หรือชนิดของเซลล์เคมีไฟฟ้า แต่ขึ้นกับสถานะของการวิเคราะห์ว่ามีเทอร์โมไดนามิกส์หรือจลนศาสตร์ที่เหมาะสมกับการที่จะเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ขึ้นตรงผิวหน้าอิเล็กโทรดนั้นได้หรือไม่เพียงใด

## 2.2 เทคนิควิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า

เทคนิควิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้ามีหลายวิธี เช่น โปเทนชิอเมทรี (potentiometry) โวลแทมเมทรี (voltammetry) แอมเพอโรเมทรี (amperometry) และคูลอมเมทรี (coulometry) เป็นต้น ซึ่งแต่ละวิธีสัญญาณไฟฟ้าที่ป้อนให้วงจร และค่าทางไฟฟ้าที่วัดจะแตกต่างกันดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 เทคนิควิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า [6]

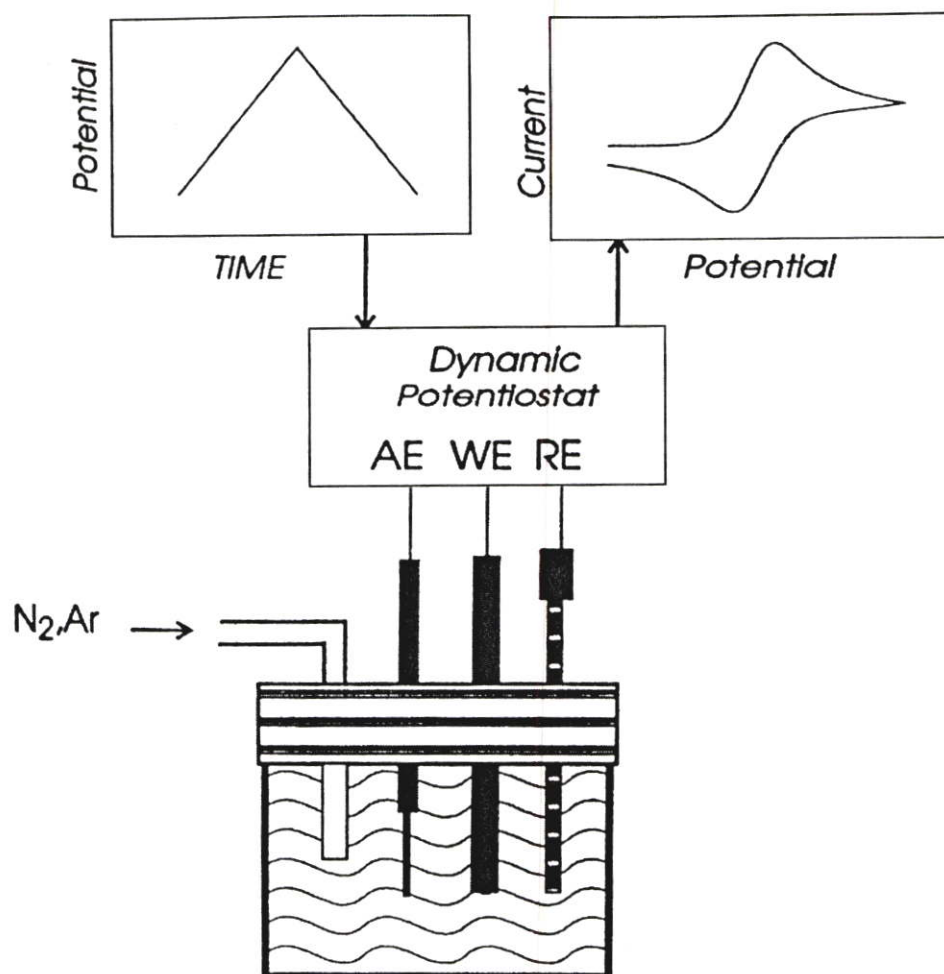
เทคนิค	สัญญาณไฟฟ้าที่ให้	ค่าทางไฟฟ้าที่วัด
โปเทนชิอเมทรี	กระแส = 0	ศักย์
แอมเพอโรเมทรี	ศักย์คงที่	กระแส
โวลแทมเมทรี	ศักย์	กระแส
คูลอมเมทรี	กระแสหรือศักย์	ปริมาณไฟฟ้า

ในงานวิจัยนี้เลือกใช้เทคนิคทางโวลแทมเมทรี ซึ่งสัญญาณไฟฟ้าที่ให้เป็นศักย์ไฟฟ้าและค่าทางไฟฟ้าที่วัดเป็นกระแส เทคนิคทางโวลแทมเมทรีนี้ยังแบ่งออกได้เป็นหลายวิธีแต่ในงานวิจัยนี้ใช้เฉพาะเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี (cyclic voltammetry) โครโนแอมเพอโรเมทรี (chronoamperometry) และแอมเพอโรเมทรี (amperometry) เท่านั้น

### 2.2.1 เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี [9]

เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี สามารถใช้ได้ทั้งการวิเคราะห์ในเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณ กล่าวคือเทคนิคนี้สามารถบอกได้ทั้งเชิงคุณภาพ และเชิงปริมาณจากโวลแทมโมแกรม เมื่อกำหนดช่วงศักย์ไฟฟ้าและอัตราสแกน (scan rate) โวลแทมโมแกรมที่ได้จะทำให้ทราบการเปลี่ยนแปลงของกระแสไฟฟ้าในช่วงศักย์ที่กำหนด พิกที่เกิเกิดขึ้นสามารถบอกถึงการดำเนินไปของปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชัน อีกทั้งบอกถึงศักย์ที่ต้องการจะวัดได้อีกด้วย

เมื่อพิจารณาถึงโวลแทมโมแกรมจำเป็นต้องทราบปฏิกิริยารีดอกซ์ดังสมการ (2.1) ลักษณะการป้อนศักย์ให้แก่เซลล์อิเล็กโทรดจะเป็นสามเหลี่ยม โดยศักย์ไฟฟ้าที่ให้จะค่อย ๆ เพิ่มขึ้นจนถึงศักย์หนึ่งแล้วจะค่อย ๆ ลดลงเท่ากับศักย์เริ่มต้นด้วยอัตราเร็วที่เท่ากัน เมื่อเริ่มป้อนศักย์ก็จะเริ่มมีกระแสเนื่องจากเกิดปฏิกิริยารีดักชันเกิดขึ้น มีลักษณะเป็นพีกและเมื่อลดศักย์ด้วยอัตราเร็วเท่าเดิม กระแสก็จะค่อย ๆ ลดลงจนถึงต่ำสุดเพราะเกิดปฏิกิริยาในทิศทางตรงกันข้าม (ผันกลับได้) มีลักษณะเป็นพีกอีกเช่นกัน แต่กลับทิศทางกับพีกแรกซึ่งมีลักษณะที่สมมาตรกัน ภาพรวมของเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรีแสดงได้ดังรูปที่ 2.6

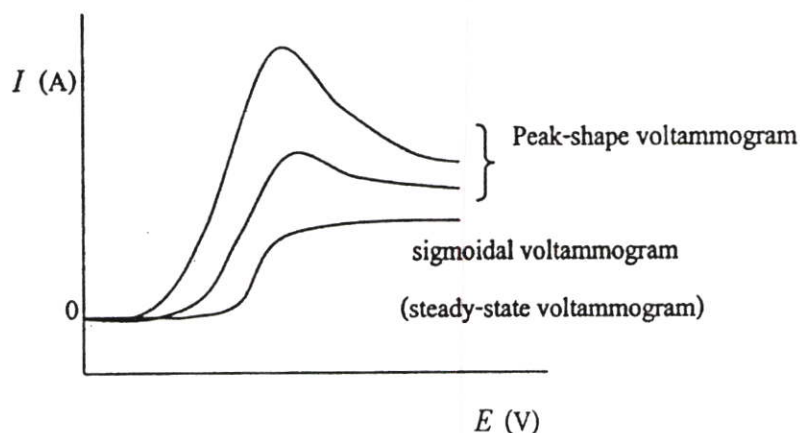


รูปที่ 2.6 ภาพรวมของการทดลองโดยใช้เทคนิคไซคลิก โวลแทมเมตรี [10]

เมื่อป้อนอัตราศักย์ที่มีค่าต่ำหรือป้อนศักย์ให้แก่เซลล์อิเล็กโทรดอย่างช้า ๆ จะปรากฏโวลแทมโมแกรมในลักษณะที่กระแสเข้าสู่สมดุล (steady state voltammogram) และเมื่อเพิ่มอัตราศักย์โวลแทมโมแกรมจะมีลักษณะที่เป็นพีกและมีความสูงเพิ่มขึ้นดังรูปที่ 2.7

ทั้งโวลแทมโมแกรมที่มีกระแสเข้าสู่สมดุลซึ่งป้อนอัตราศักย์อย่างช้า ๆ และโวลแทมโมแกรมที่เป็นพีกซึ่งป้อนอัตราศักย์ที่มีค่าสูงนั้น สารที่ต้องการวัดในสารละลายจะเคลื่อนที่เข้าหาอิเล็กโทรดเพื่อเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ที่ผิวหน้าอิเล็กโทรด ความแตกต่างของความเข้มข้นของสารบริเวณผิวหน้าอิเล็กโทรดจะเกิดขึ้น เนื่องจากความเข้มข้นของสารตั้งต้นจะเริ่มลดลงและความเข้มข้นของสารผลิตภัณฑ์จะเพิ่มขึ้น ผลที่ได้คือการเพิ่มขึ้นหรือลดลงของกระแสที่เกิดจากปฏิกิริยา ซึ่งขึ้นอยู่กับว่าปฏิกิริยานั้นเป็นปฏิกิริยาออกซิเดชันหรือรีดักชัน ถ้าหากการป้อนอัตราศักย์เป็นไปอย่างช้าจะทำให้การเคลื่อนที่ด้วยการแพร่ของสารที่ต้องการวัดเคลื่อนที่เข้าสู่สมดุลที่อิเล็กโทรด ป้อนให้กับอิเล็กโทรด โวลแทมโมแกรมจึงมีลักษณะที่กระแสคงที่ในช่วงหลัง แต่เมื่อใดก็ตามที่มี

การป้อนอัตราศักย์ให้อิเล็กโทรดอย่างรวดเร็ว จะทำให้โวลแทมโมแกรมที่ได้มีลักษณะเป็นพีค เนื่องจากช่วงหลังมีการลดลงของกระแส ด้วยเหตุผลที่สารที่ต้องการวัดไม่สามารถแพร่ไปที่ผิวหน้าอิเล็กโทรดได้ทันศักย์ที่ป้อนให้อิเล็กโทรด ดังแสดงในรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 โวลแทมโมแกรมที่เกิดขึ้นเมื่อเปลี่ยนแปลงอัตราศักย์ [11]

ศักย์ของปฏิกิริยานั้นมีความสัมพันธ์กับความเข้มข้นของสารที่ต้องการวัด ไม่ว่าสารนั้นจะเป็นสารตั้งต้นของปฏิกิริยาออกซิเดชันหรือรีดักชันก็ตาม ดังสมการเนินสต์ที่ (2.5)

$$E_{eq} = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_R}{C_O} \quad (2.5)$$

- เมื่อ  $E_{eq}$  คือ ศักย์อิเล็กโทรดของเซลล์ที่สมดุล (V)  
 $E^0$  คือ ศักย์อิเล็กโทรดมาตรฐาน (V)  
 $R$  คือ ค่าคงที่ของแก๊ส ( $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )  
 $T$  คือ อุณหภูมิเคลวิน (K)  
 $F$  คือ ค่าคงที่ฟาราเดย์ ( $96500 \text{ C mol}^{-1}$ )  
 $n$  คือ จำนวนอิเล็กตรอนของปฏิกิริยา  
 $C_O$  คือ ความเข้มข้นของตัวออกซิไดซ์ที่ผิวหน้าอิเล็กโทรด ( $\text{mol l}^{-1}$ )  
 $C_R$  คือ ความเข้มข้นของตัวรีดิวซ์ที่ผิวหน้าอิเล็กโทรด ( $\text{mol l}^{-1}$ )

### 2.2.2 แอมเพอโรเมทรี [12]

แอมเพอโรเมทรีเป็นกลุ่มหนึ่งของเทคนิคโวลแทมเมทรีโดยมีการให้ศักย์ไฟฟ้าคงที่และบันทึกกระแสโดยเป็นฟังก์ชันกับเวลา ดังรูปที่ 2.8 (A) สารละลายจะถูกกวนตลอดเวลา กระแสจะเพิ่มสูงขึ้นจนเข้าสู่ steady state กระแสนี้จะเป็นฟังก์ชัน โดยตรงกับปริมาณความเข้มข้นของสารที่หาได้จากสมการ (2.6)

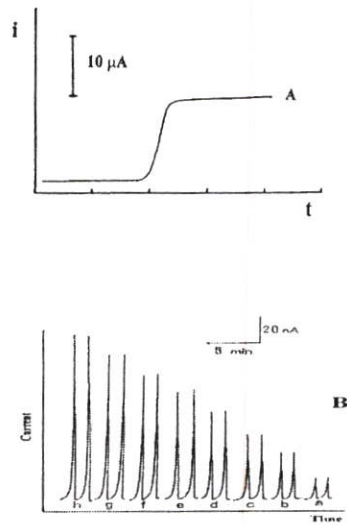
$$I = \frac{nFAD_A C_A}{\delta} \quad (2.6)$$

- เมื่อ  $I$  คือ กระแสสูงสุดที่วัดได้ของสาร (A)  
 $n$  คือ จำนวน โมลของอิเล็กตรอนต่อ โมลของสารที่วัดได้  
 $F$  คือ ค่าคงที่ของฟาราเดย์ ( $96500 \text{ C mol}^{-1}$ )  
 $D_A$  คือ สัมประสิทธิ์การแพร่ของสาร ( $\text{cm}^2 \text{S}^{-1}$ )  
 $A$  คือ พื้นที่ผิวหน้าอิเล็กโทรด ( $\text{cm}^2$ )  
 $C_A$  คือ ความเข้มข้นของสาร A ที่ต้องการหาในสารละลายทั้งหมด ( $\text{mol cm}^{-3}$ )  
 $\delta$  คือ ระยะของ Nernst diffusion layer (cm)

โดยส่วนมากแล้วอุปกรณ์ที่ใช้เทคนิคการตรวจวัดทางแอมเพอโรเมทรี จะใช้หลักการของ thin-layer hydrodynamic chronoamperometry จะใส่อิเล็กโทรดไว้ใน flow cell ซึ่งอยู่ในลักษณะที่เป็นฟิล์มบาง (thin film) โดยความหนาของฟิล์มจะอยู่ในช่วง 15 ถึง 125 ไมโครเมตร

ศักย์ไฟฟ้าที่ป้อนแก่เซลล์ระหว่างอิเล็กโทรดอ้างอิงและอิเล็กโทรดทำงาน จะเป็นแรงขับเคลื่อนให้เกิดปฏิกิริยารีดอกซ์เกิดขึ้นในสารละลายซึ่งมีความเข้มข้นของอิเล็กโทรไลต์ที่เหมาะสม ศักย์ไฟฟ้าที่ป้อนจะผ่านบริเวณที่บางมาก ๆ ของรอยต่อระหว่างผิวหน้าของอิเล็กโทรดทำงานและสารละลาย (bulk solution) สนามไฟฟ้าบริเวณนี้จะมีค่ามาก อยู่ระหว่าง  $10^5$  ถึง  $10^6 \text{ V cm}^{-1}$

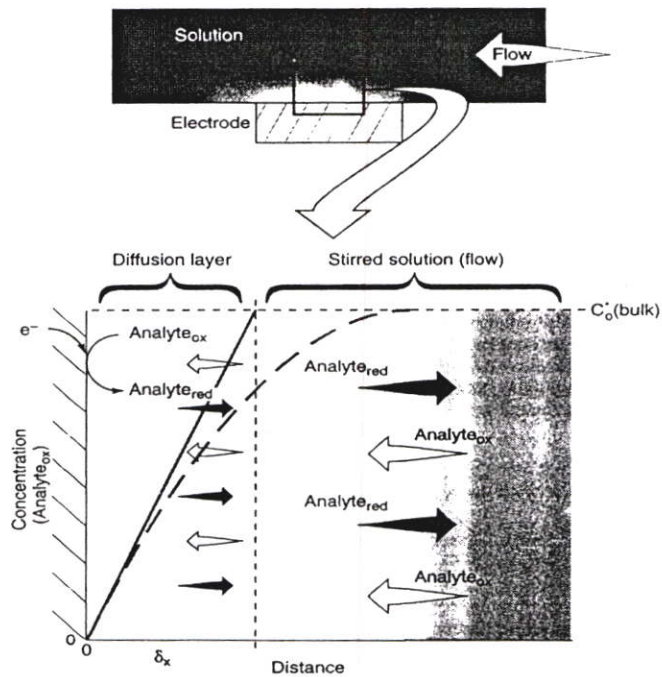
ลักษณะของการตรวจวัดโดยใช้เทคนิคแอมเพอโรเมทรีใน thin-layer flow cell แสดงดังรูปที่ 2.9 สารที่ต้องการวัด  $\text{Analyte}_{\text{ox}}$  จะถูกพาเข้ามาด้วยการไหลของสารละลาย ไปยังบริเวณ diffusion layer ซึ่งอยู่ใกล้กับผิวหน้าอิเล็กโทรด  $\text{Analyte}_{\text{ox}}$  จะแพร่เข้าสู่อิเล็กโทรดและเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ และผลิตภัณฑ์ที่ได้คือ  $\text{Analyte}_{\text{red}}$  จะแพร่กลับเข้าสู่บริเวณ diffusion flow และถูกพาออกไปด้วยการไหลของสารละลาย ศักย์ไฟฟ้าที่อิเล็กโทรดมีค่ามากพอที่จะทำให้สารที่ต้องการวัดทั้งหมดไปถึงผิวหน้าอิเล็กโทรดเพื่อเกิดปฏิกิริยา [13] กระแสที่วัดได้จะอยู่ในรูปของฟิกแสดงดังรูป 2.8 (B)



รูปที่ 2.8 ความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับเวลา โดยใช้เทคนิคแอมเพอโรเมตรี [8]

(A) เป็นแบบธรรมดา

(B) เป็นแบบฉีดไหล



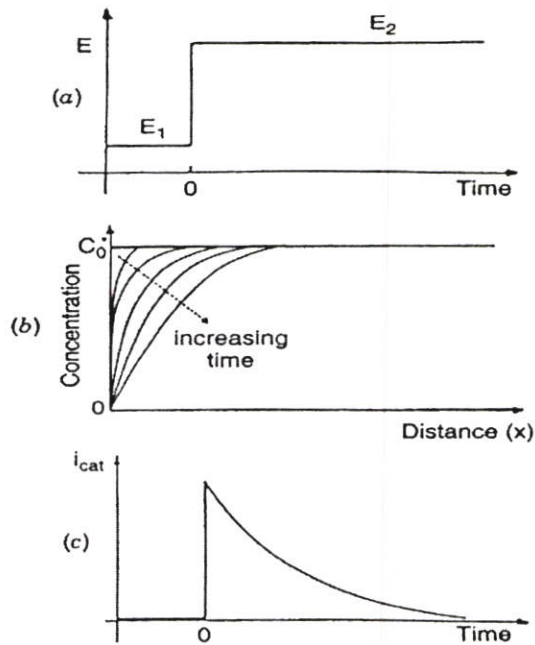
รูปที่ 2.9 แสดงลักษณะการตรวจวัดโดยใช้เทคนิคแอมเพอโรเมตรี ใน thin-layer flow cell (รูปแสดงที่บริเวณใกล้อิเล็กโทรดภายใต้สภาวะที่เป็น hydrodynamic) เส้นทึบแสดงการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นที่ผิวหน้าอิเล็กโทรด เส้นประแสดงการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นที่เกิดขึ้นจริงในทางปฏิบัติ [13]

### 2.2.3 โครโนแอมเพอโรเมทรี [8]

โครโนแอมเพอโรเมทรี คือเทคนิคทางเคมีไฟฟ้าที่อาศัยความสัมพันธ์ระหว่างกระแสซึ่งเป็นฟังก์ชันกับเวลา โดยให้ศักย์ไฟฟ้ากับอิเล็กโทรดทำงานอย่างเป็นลำดับขั้นจากค่าหนึ่งไปยังอีกค่าหนึ่ง คือจากศักย์ไฟฟ้าที่ไม่มีปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าเกิดขึ้นไปยังศักย์ไฟฟ้าที่ทำให้ความเข้มข้นของสารที่ต้องการวัดซึ่งอยู่ที่ผิวหน้าของอิเล็กโทรดมีค่าเป็นศูนย์ ดังรูป 2.10 (a) สถานะที่ใช้ทดลองจะไม่มีกระบวนการละลายและอิเล็กโทรดทำงานจะอยู่กับที่ ทำการวัดค่ากระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นเทียบกับเวลา การถ่ายเทมวลภายใต้สถานะนี้ขึ้นอยู่กับกระบวนการแพร่เท่านั้น ความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับเวลาทำให้เห็นการเปลี่ยนแปลงแกรเดียนต์ของความเข้มข้นที่บริเวณใกล้ผิวหน้าอิเล็กโทรด ซึ่งเกิดจากเมื่อสารตั้งต้นแพร่เข้าสู่ผิวหน้าอิเล็กโทรดจะเกิดปฏิกิริยา ทำให้สารตั้งต้นลดลงไปเรื่อย ๆ ทำให้ค่าการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นเทียบกับระยะทางสูงขึ้นเรื่อย ๆ ขนาดของกระแสต่อพื้นที่หน้าตัดซึ่งขึ้นอยู่กับกระบวนการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นเทียบกับระยะทางก็จะเพิ่มขึ้น Nernst diffusion layer ก็จะขยายตัวมากขึ้น และการที่สารตั้งต้นทำปฏิกิริยาหมดไปเรื่อย ๆ ทำให้ความชันของกราฟการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นเทียบกับระยะทางเมื่อเวลาดำเนินไปลดลง ดังรูป 2.10 (b) ดังนั้นเมื่อเวลาเพิ่มขึ้นกระแสที่วัดได้จึงลดลงดังรูป 2.10 (c) กระแสที่เกิดขึ้นเป็นไปตามสมการ (2.7) ซึ่งเรียกว่า Cottrell equation

$$i(t) = \frac{nFACD^{1/2}}{\pi^{1/2}t^{1/2}} = kt^{-1/2} \quad (2.7)$$

- เมื่อ
- i คือ กระแสไฟฟ้า (A)
  - n คือ จำนวน โมลของอิเล็กตรอนต่อ โมลของสารที่วัดได้
  - F คือ ค่าคงที่ของฟาราเดย์ (96500 C mol<sup>-1</sup>)
  - D คือ สัมประสิทธิ์การแพร่ของสาร (cm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>)
  - A คือ พื้นที่ผิวหน้าอิเล็กโทรด (cm<sup>2</sup>)
  - C คือ ความเข้มข้นของสารที่ต้องการหาในสารละลายทั้งหมด (mol cm<sup>-3</sup>)
  - t คือ เวลา (s)
  - k คือ ค่าคงที่อัตรา



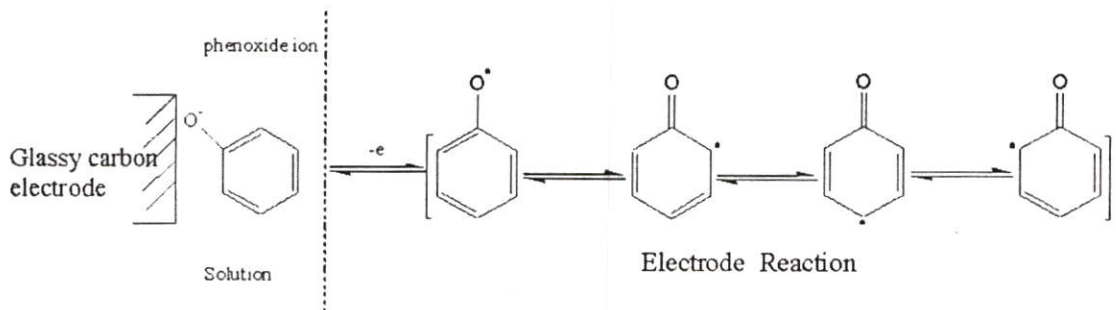
รูปที่ 2.10 การทดลองโครโมเอมเพอโรเมทรี (a) รูปคลื่นศักย์ไฟฟ้า-เวลา (b) การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นกับระยะทาง (c) ความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับเวลา

### 2.3 การประยุกต์ใช้หัววัดเคมีไฟฟ้า

หัววัดเคมีไฟฟ้ามีขอบเขตการใช้งานด้านปริมาณวิเคราะห์ที่กว้างขวาง ทั้งในด้านสิ่งแวดล้อม การแพทย์ อาหาร เครื่องดื่ม และกระบวนการผลิตทางเคมีและชีวภาพ สำหรับสารที่วัดอาจเป็นได้ตั้งแต่สารที่เป็นโมเลกุลง่าย ๆ จนถึงชั้นซับซ้อน ตัวอย่างการประยุกต์ใช้หัววัดเคมีไฟฟ้าในด้านปริมาณวิเคราะห์ที่รู้จักกันดี เช่น การวัดปริมาณออกซิเจนในสารละลายด้วยแอมเพอโรเมทริก ออกซิเจนอิเล็กโทรด การวัดไอออนต่าง ๆ เช่น แคลเซียม แมกนีเซียม หรือฟอสเฟต ด้วยอิเล็กโทรดเลือกเฉพาะไอออน การวัดก๊าซแอมโมเนียและคาร์บอนไดออกไซด์ ด้วยอิเล็กโทรด gas-sensing การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้าใหม่ ๆ ตลอดจนการพัฒนาอิเล็กโทรดให้มีความสามารถเชิงคัดเลือก ด้วยการ โหมดิฟายด์ผิวหน้าอิเล็กโทรดทำให้เกิดอิเล็กโทรดที่ใช้กับตัวอย่างที่หลากหลายมากขึ้น โดยเฉพาะในทางสิ่งแวดล้อม การนำหัววัดเคมีไฟฟ้ามาใช้ในการวิเคราะห์นั้นจะช่วยลดค่าใช้จ่ายในการวิเคราะห์ตัวอย่างลงได้มาก เนื่องจากเครื่องมือที่ใช้มีราคาถูกกว่าเครื่องมือวิเคราะห์โดยทั่วไปในห้องปฏิบัติการ และยังสามารถนำไปใช้งานในภาคสนามได้อีกด้วย สำหรับในงานวิจัยนี้ได้เลือกตรวจวัดปริมาณของสารประกอบฟีนอลเนื่องจากมีความเป็นพิษ

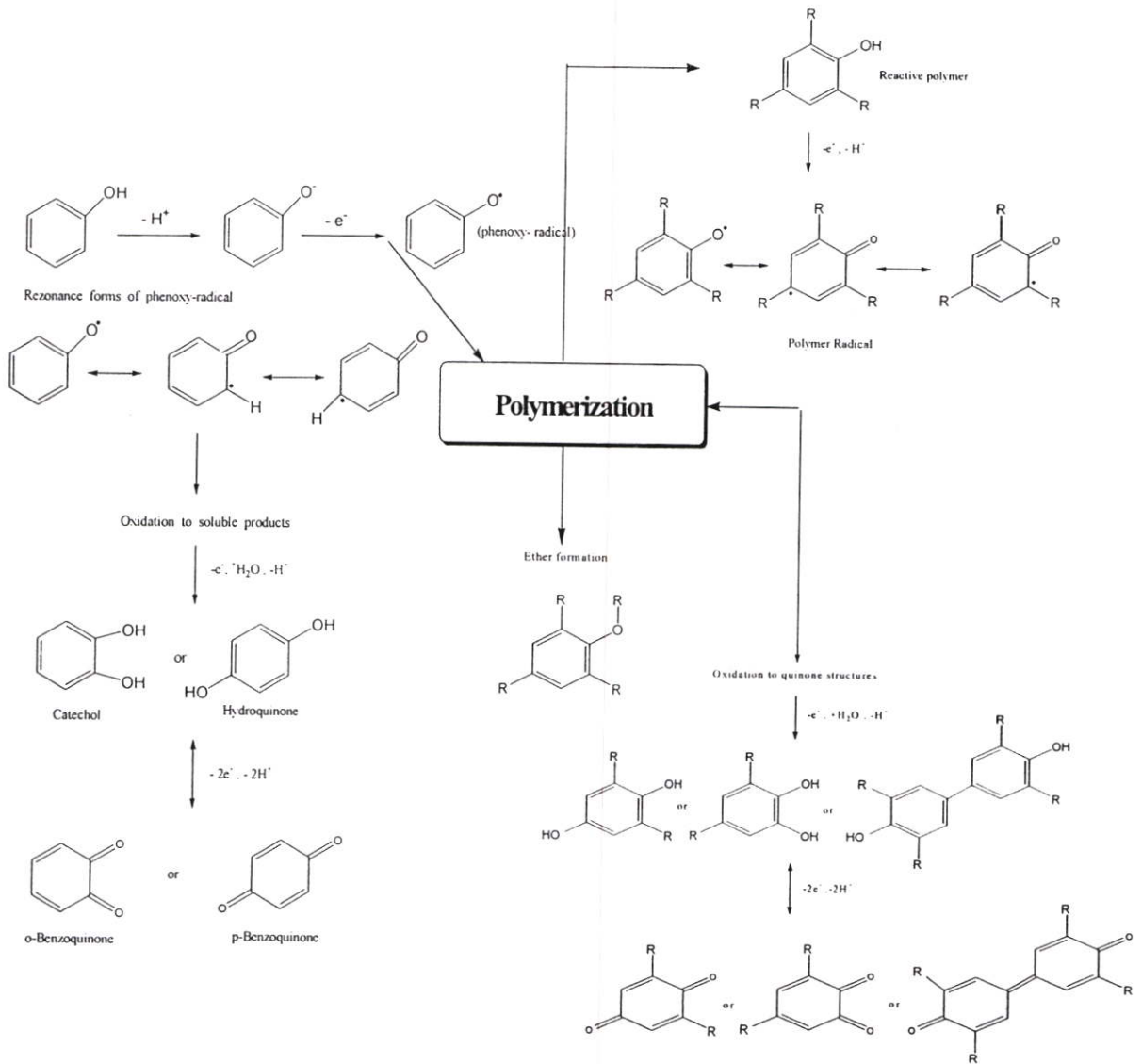
ค่อนข้างสูงและมีแนวโน้มที่จะก่อให้เกิดปัญหามลพิษทางสิ่งแวดล้อมมากขึ้นเรื่อยๆ เนื่องจากมีการขยายตัวของโรงงานอุตสาหกรรมเพิ่มมากขึ้น

ถึงแม้ว่าหัววัดเคมีไฟฟ้านั้นเมื่อเปรียบเทียบกับหัววัดชีวภาพ (biosensor) แล้วพบว่าจะมีความจำเพาะเจาะจงน้อยกว่า เนื่องจากหัววัดทางชีวภาพนั้นจะใช้เอนไซม์ที่มีความจำเพาะเจาะจงกับสารที่ต้องการวัดมากกว่า เช่น ใช้เอนไซม์ไทโรซิเนส (tyrosinase) สำหรับการวัดสารประกอบฟีนอลและอนุพันธ์บางตัวของฟีนอล แต่ก็สามารถเพิ่มความจำเพาะเจาะจงให้กับหัววัดเคมีไฟฟ้าได้โดยการเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา [14] หรือเลือกใช้เมมเบรนที่มีความจำเพาะเจาะจงกับสารนั้นๆ ได้เพราะในการนำมาใช้ประโยชน์ในทางสิ่งแวดล้อมจริงๆ แล้วปริมาณฟีนอลที่ตรวจวัดนั้นจะเป็นปริมาณของฟีนอลและอนุพันธ์ทุกตัวรวมกัน (total phenol) ซึ่งถ้าใช้หัววัดชีวภาพเป็นตัวตรวจวัดก็อาจทำให้ผลที่วัดคลาดเคลื่อนได้ เนื่องจากไม่สามารถวัดสารอนุพันธ์บางตัวของฟีนอลได้เพราะมีความจำเพาะเจาะจงมากเกินไป [15] แต่สามารถตรวจวัดได้เมื่อใช้หัววัดเคมีไฟฟ้า ดังนั้นจึงน่าที่จะพัฒนาหัววัดเคมีไฟฟ้าต่อไป แต่สิ่งที่จะต้องคำนึงถึงมากที่สุดสำหรับการใช้หัววัดเคมีไฟฟ้าในการตรวจวัดสารประกอบฟีนอลนั้นก็คือการเกิด passivation ตามที่ได้กล่าวมาในตอนต้น สำหรับการเกิดปฏิกิริยาของสารประกอบฟีนอลบนอิเล็กโทรด จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยตรงบนผิวหน้าอิเล็กโทรดภายในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ช่วย โดยขั้นแรกฟีนอลจะถูกทำให้เป็นประจุลบ (phenoxide ion) ในสารละลายที่เป็นเบส จากนั้นจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันบนผิวหน้าอิเล็กโทรดดังสมการ (2.8)



เมื่อเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่อิเล็กโทรดจะทำให้เกิดอนุมูลอิสระฟีนอลิก (phenolic radical) ที่ว่องไวและสามารถก่อตัวเกิดเป็นฟิล์มพอลิเมอร์บนผิวหน้าอิเล็กโทรด ซึ่งปรากฏการณ์ดังกล่าวนี้เองที่เรียกว่า passivation เป็นผลให้การตอบสนองสัญญาณทางไฟฟ้าลดลงเมื่อมีการวัดซ้ำ

ในการเกิดพอลิเมอร์เชชันของสารประกอบฟีนอล พบว่าจะเกิดที่ตำแหน่ง *ortho* และ *para* ได้เป็น 1,2,4-, 1,2,6- และ 1,2,4,6-, polyphenol derivatives



(เมื่อ R = hydrogen or an adjacent ring in the polymer structure)

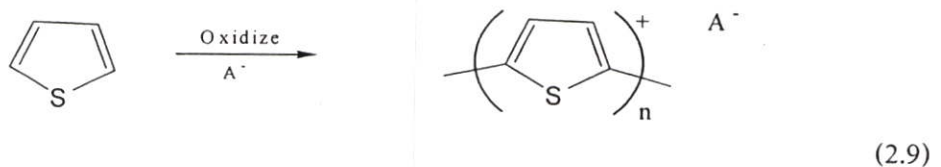
รูปที่ 2.11 แสดงกลไกการเกิดพอลิเมอร์ออกซิเดชันของฟีนอล [16]

อัตราการเกิด passivation บนผิวหน้าอิเล็กโทรดขึ้นอยู่กับหลายปัจจัยด้วยกัน เช่น ความเข้มข้นของสารประกอบฟีนอล ความสามารถในการดูดซับของสารประกอบฟีนอลแต่ละชนิด ธรรมชาติของอิเล็กโทรด ค่า pH ของสารละลาย ตัวทำละลาย สารเติมแต่ง ศักย์ไฟฟ้าของอิเล็กโทรด และความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (current density) [16]

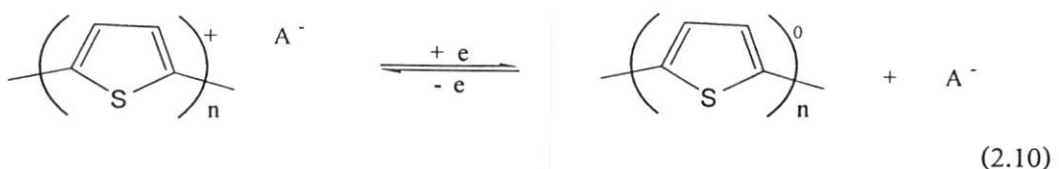
## 2.4 พอลิเมอร์ที่มีคุณสมบัติในการนำไฟฟ้า (Conducting Polymer) [17]

ในการเลือกระบบพอลิเมอร์ที่นำไฟฟ้าได้อย่างมีประสิทธิภาพนั้น สิ่งสำคัญคือควรเลือกพอลิเมอร์ที่สามารถถูกออกซิไดซ์และสามารถเกิดเป็นแคตไอออน (cation) มากกว่าที่จะเกิดลักษณะทางเคมีอย่างอื่น จากการพิจารณาแล้วพบว่าพอลิเมอร์ชนิดที่มีพันธะไม่อิ่มตัวแบบพันธะพาย ( $\pi$ -bond) ซึ่งมีลักษณะเป็นคอนจูเกต (conjugate) มีความเหมาะสมในการที่จะนำมาใช้เป็นพอลิเมอร์ นำไฟฟ้า เพราะว่าพายอิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนที่ได้ง่ายจะทำได้พอลิเมอร์แคตไอออน (polymeric cation) โดยที่ไม่มีการทำลายพันธะซิกมา ( $\sigma$ -bond) ซึ่งเป็นพันธะปฐมภูมิที่ทำให้เกิดการยึดจับระหว่างพอลิเมอร์ด้วยกัน ในทางตรงข้าม การออกซิเดชันพอลิเมอร์ที่อิ่มตัวจะทำให้มีการเคลื่อนที่ของซิกมาอิเล็กตรอน ( $\sigma$ -electron) และทำให้พันธะเกิดการแตกหักและเกิดการสลายตัวทางเคมีได้ การที่พอลิเมอร์นำไฟฟ้ามีอิเล็กตรอนที่อยู่ในระบบพายในโครงสร้างทำให้มีสัมพรรคภาพอิเล็กตรอนสูงและพลังงานการเกิดไอออนต่ำ ซึ่งง่ายต่อการถูกออกซิไดซ์หรือถูกรีดิวซ์เป็นผลให้เกิดการรับหรือให้อิเล็กตรอนภายในโครงสร้าง พอลิเมอร์นำไฟฟ้าสามารถเตรียมได้โดยเทคนิคเคมีไฟฟ้า โดยเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของมอนอเมอร์ เช่น ไพโรล (pyrrole) ไทโอฟิน (thiophene) และแอนิลิน (aniline) ในสารละลายที่เป็นน้ำ หรือตัวทำละลายอินทรีย์ เราเรียกกระบวนการนี้ว่า electrochemical polymerization เนื่องจากตัวฟิล์มพอลิเมอร์เหล่านี้จะมีคุณสมบัติในการเปลี่ยนรูปที่เรียกว่า redox switched ซึ่งจะช่วยให้ตัวพอลิเมอร์เองเป็นทั้งตัวนำไฟฟ้า (conductive) หรือฉนวน (insulating) กลับไปกลับมา [18] ในงานวิจัยนี้ได้เลือกใช้ พอลิ (3-เมทิลไทโอฟิน) เป็นพอลิเมอร์นำไฟฟ้า เนื่องจากงานวิจัยก่อนหน้านี้พบว่า พอลิ (3-เมทิลไทโอฟิน) สามารถแก้ไขปัญหาการเกิด passivation ของฟีนอลได้ [4]

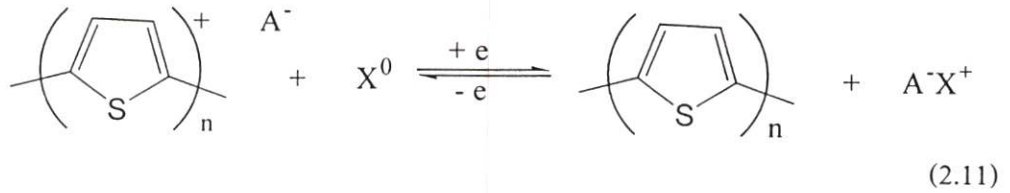
รูปแบบของการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันของไทโอฟิน สามารถแสดงได้ดังสมการ (2.9) [19]



โดยที่  $\text{A}^-$  คือ เคา์นเตอร์ไอออน (counter ion) กระบวนการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันหรือรีดักชันเกิดได้ที่ศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสม ซึ่งแสดงดังสมการที่ (2.10)

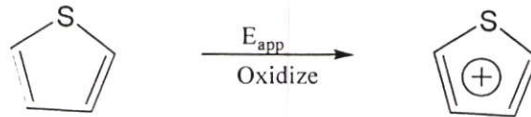


ซึ่งสามารถอธิบายได้โดยการแลกเปลี่ยนประจุที่เรียกว่ากระบวนการแลกเปลี่ยนประจุบวก (cation-exchange processes) ดังสมการ (2.11)



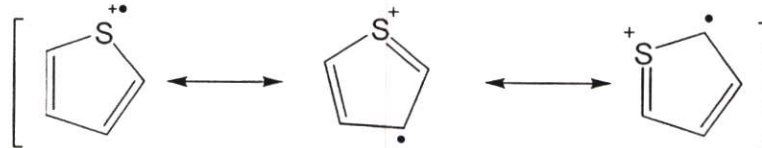
กลไกการเกิดกระบวนการพอลิเมอไรเซชันโดยสารมอโนเมอร์ของไทโอฟีนเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันทำให้เกิดอนุภาคลิเธียสประจุบวกขึ้น เมื่อเกิดการรวมตัวกันจะทำให้ได้เป็นไคเมอร์เกิดขึ้น ผลจากการให้ศักย์ไฟฟ้าต่อเนื่องทำให้ไคเมอร์เกิดปฏิกิริยาการแตกตัวและเกิดการรวมตัวใหม่ตามลำดับ ทำให้ได้พอลิเมอร์เกิดขึ้น แสดงดังสมการ (2.12) ถึง (2.15)

Monomer oxidation



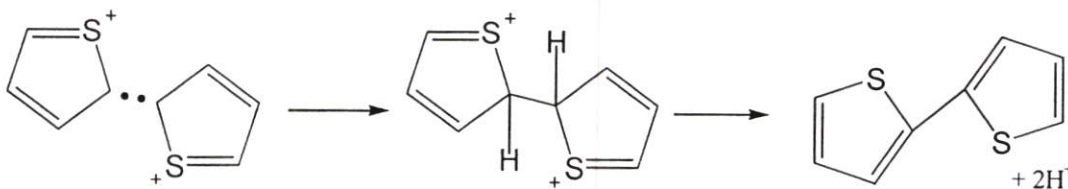
(2.12)

Resonance forms



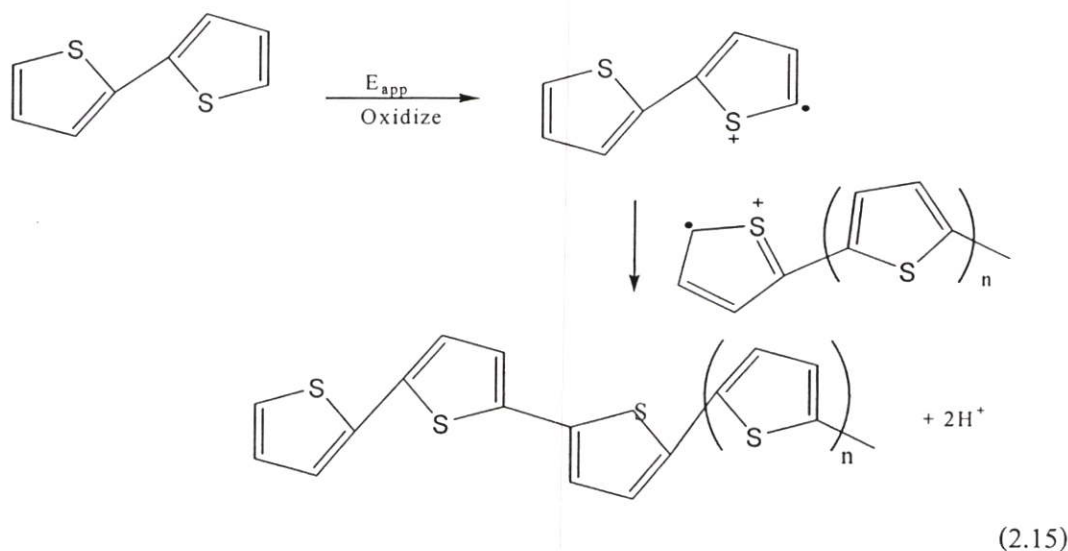
(2.13)

Radical-radical coupling



(2.14)

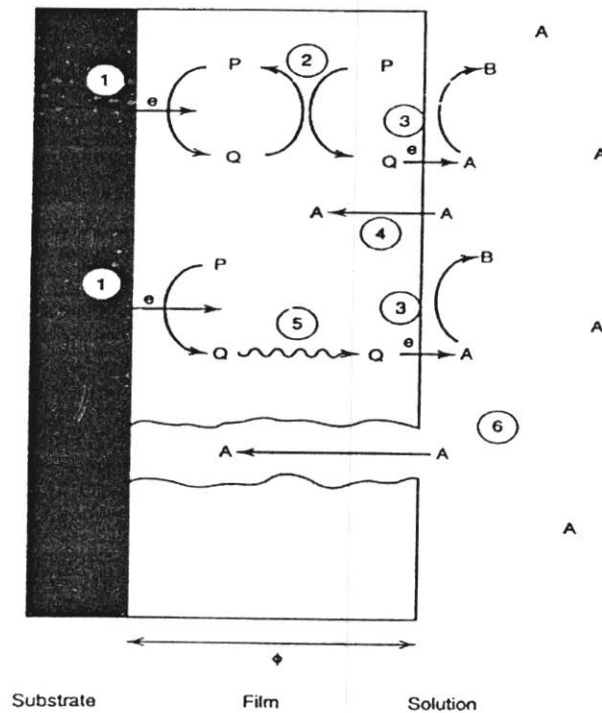
## Chain propagation



## 2.5 ตัวเร่งปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้า (Electrocatalysis) [20]

ปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าแตกต่างจากปฏิกิริยาเคมีทั่วไปตรงที่ค่าคงที่อัตรา (rate constant) ของปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับศักย์ไฟฟ้าของอิเล็กโทรด การถ่ายเทอิเล็กตรอนเป็นแบบ isoenergetic คือพลังงานของอิเล็กตรอนและออร์บิทัลที่รับและให้อิเล็กตรอนมีค่าเท่ากัน ดังนั้นที่ศักย์ไฟฟ้าที่สถานะ isoenergetic การถ่ายเทอิเล็กตรอนควรจะอยู่ในสถานะสมดุล ศักย์ไฟฟ้านี้คือศักย์ฟอร์มอล (Formal potential,  $E^0$ ) ของปฏิกิริยา ในความเป็นจริงเราต้องป้อนศักย์ไฟฟ้าที่มากเกินไป ความต้องการทางเทอร์โมไดนามิกส์เพื่อผลักดันให้เกิดปฏิกิริยา ศักย์ไฟฟ้าที่มากเกินไปนี้เรียกว่า ศักย์ไฟฟ้าเกินตัว (overpotential) โดยทั่วไปแล้ว ถ้าใช้ศักย์ไฟฟ้าที่สูงเกินไปจะไปเพิ่มจำนวนของสารที่จะมารบกวนระบบ การลดศักย์ไฟฟ้าที่ใช้งานจะสามารถลดจำนวนสารที่รบกวนระบบลงได้ ซึ่งการโมดิฟายอิเล็กโทรดจะช่วยทำให้บรรลุวัตถุประสงค์ดังกล่าวนี้ สำหรับการโมดิฟายด้วยสารที่สามารถเกิดการรับและคายอิเล็กตรอน (เกิดปฏิกิริยารีดอกซ์) จะสามารถเร่งปฏิกิริยาที่อิเล็กโทรดได้และยังทำให้มีความจำเพาะเจาะจงสูงขึ้นและมีขีดจำกัดในการตรวจวัดที่ต่ำลง มีวัสดุหลายชนิดที่นำมาตรึงลงบนผิวหน้าของอิเล็กโทรดซึ่งสามารถเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่อิเล็กโทรดได้ อาทิเช่น ใช้โลหะหรืออนุภาคออกไซด์ของโลหะมาตรึงลงบนพอลิเมอร์นำไฟฟ้าอีกทีหนึ่ง

การโมดิฟายอิเล็กโทรดเพื่อใช้สำหรับการวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า โดยทั่วไปจะทำการตรึงสารที่มีบริเวณที่สามารถเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ซึ่งสามารถส่งผ่านอิเล็กตรอนจากสารที่จะวัด โดยผ่านทางอิเล็กตรอนวงนอกสุด กระบวนการนี้แสดงดังรูปที่ 2.12



รูปที่ 2.12 แสดงกระบวนการที่เกิดขึ้นที่อิเล็กโทโรดซึ่งโมดิไฟด์แล้ว [7]

จากรูปที่ 2.12 กระบวนการที่เกิดขึ้นอธิบายได้ดังนี้

เมื่อ P แทนสารออกซิไดซ์ในฟิล์มบนผิวหน้าอิเล็กโทโรด เกิดปฏิกิริยารีดักชัน

Q แทนสารรีดิวซ์ที่อยู่ในฟิล์มเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน

A แทนสารตั้งต้นที่อยู่ในสารละลาย

B แทนผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากสารตั้งต้น A

ขั้นที่ 1 เกิดการถ่ายเทอิเล็กตรอนจากผิวหน้าอิเล็กโทโรดไปยังสาร P ซึ่งอยู่ในสภาพออกซิไดซ์ ทำให้ P อยู่ในรูป Q ซึ่งอยู่ในสภาพรีดิวซ์

ขั้นที่ 2 เกิดการถ่ายเทอิเล็กตรอนจาก Q ไปยัง P ตัวอื่นในฟิล์ม (เกิดการแพร่ของอิเล็กตรอน หรือเกิดการ hop ของอิเล็กตรอนภายในฟิล์ม)

ขั้นที่ 3 เกิดการถ่ายเทอิเล็กตรอนจาก Q ไปยัง A ที่บริเวณรอยต่อระหว่างฟิล์มและสารละลาย

ขั้นที่ 4 สาร A ซึมผ่าน (penetrate) เข้าไปยังฟิล์ม (ซึ่งสามารถเกิดปฏิกิริยากับ Q ภายในฟิล์มหรือรับอิเล็กตรอนที่บริเวณรอยต่อของผิวหน้าอิเล็กโทโรดและฟิล์ม)

ชั้นที่ 5 เกิดการเคลื่อนที่ (mass transfer) ของ Q ภายในฟิล์ม

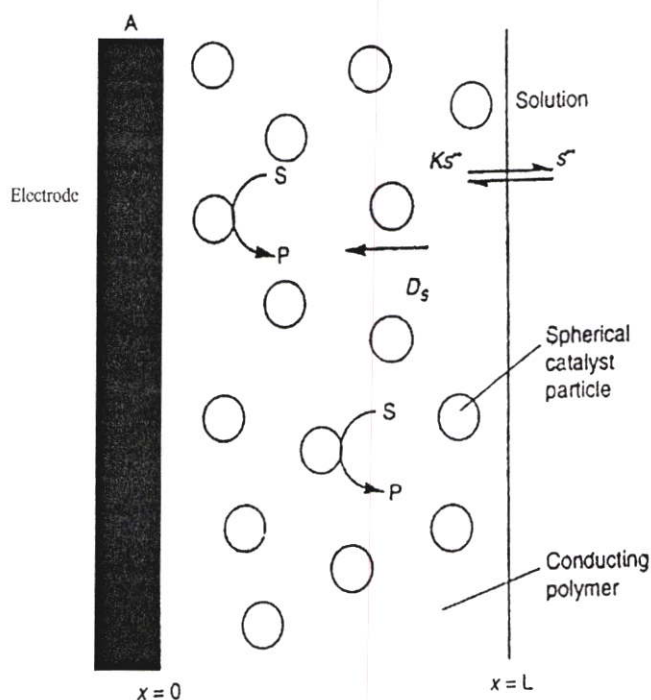
ชั้นที่ 6 เกิดการเคลื่อนที่ของ A ผ่านช่องว่างภายในฟิล์ม ไปปรับอิเล็กตรอนที่ผิวหน้าอิเล็กโทรด

สาร A นั้นสามารถเกิดปฏิกิริยากับ Q ได้ทั้งภายในฟิล์มและที่บริเวณรอยต่อระหว่างฟิล์มและสารละลายได้ [7]

การตอบสนองของอิเล็กโทรดเป็นฟังก์ชันกับความเข้มข้นของสารที่ต้องการวิเคราะห์ ไม่ใช่เกิดจากการเคลื่อนย้ายอิเล็กตรอนในชั้นของฟิล์ม สามารถสรุปได้ว่าเคมีไฟฟ้าที่เกิดขึ้นระหว่างรอยต่อของผิวหน้าอิเล็กโทรดและชั้นของฟิล์มเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วและไม่มีผลต่อกระบวนการทางเคมีไฟฟ้าที่เกิดขึ้นในชั้นฟิล์ม การถ่ายเทอิเล็กตรอนผ่านพอลิเมอร์เกิดจาก electron-hopping คือ อิเล็กตรอนจะกระโดดจากบริเวณที่สามารถเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ (redox active center) หนึ่งไปยังบริเวณถัดไป กระบวนการในการควบคุมการถ่ายเทประจุในชั้นฟิล์มขึ้นอยู่กับธรรมชาติของพอลิเมอร์ที่เคลือบบนผิวหน้าอิเล็กโทรด ซึ่งมีอยู่ 3 กระบวนการคือ การเคลื่อนที่ของพอลิเมอร์ การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน และการเคลื่อนที่ของไอออน กระบวนการทั้ง 3 นี้ชั้นที่เกิดซ้ำสุดจะเป็นชั้นกำหนดอัตรา ในพอลิเมอร์ที่นำไฟฟ้าได้ การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนเกิดขึ้นเร็วมาก ดังนั้นการเคลื่อนที่ของไอออนหรือการเคลื่อนที่ของสายโซ่พอลิเมอร์จะเป็นชั้นกำหนดอัตรา การเคลื่อนที่ของไอออนมีความสำคัญในการเกิดออกซิเดชันของบริเวณที่สามารถเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ เพราะแคตไอออน (counter ions) จะถูกนำเข้าไปยังฟิล์มเพื่อชดเชยกับที่เสียไป [20]

การ โม่คิฟายด์ผิวหน้าอิเล็กโทรดที่ใช้พอลิเมอร์นำไฟฟ้า ร่วมกับการตรึงอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา (catalytic microparticle) เช่น อนุภาคของโลหะลงบนฟิล์มพอลิเมอร์เรียกว่าระบบ microheterogeneous ได้นำมาใช้อย่างแพร่หลายในการ โม่คิฟายด์ผิวหน้าของอิเล็กโทรด เช่น การตรึงอนุภาคของ Pt ลงบน poly(pyrrole) หรือ poly(aniline) ด้วยเทคนิคการตรึงทางเคมีไฟฟ้า โดยระบบนี้ใช้ในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนและเมทานอลและเร่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน ข้อดีของการใช้ระบบ microheterogeneous นี้คือแอกติวิตีในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าคงที่เมื่ออยู่ในสิ่งแวดล้อมที่เป็นพอลิเมอร์และผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงภายใต้สภาวะที่ป้อนศักย์ไฟฟ้าในการทดลอง แอกติวิตีของการเร่งปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าขึ้นอยู่กับรัศมีของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยา และปริมาณของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในฟิล์มพอลิเมอร์ ทำให้สามารถควบคุมแอกติวิตีในการเร่งปฏิกิริยาของระบบได้ อนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถกระจายเป็นเนื้อเดียวกับฟิล์มพอลิเมอร์ได้อย่างสมบูรณ์ เป็นการเพิ่มพื้นที่ในการเร่งปฏิกิริยาให้มากขึ้น และองค์ประกอบของอิเล็กโทรดนี้สามารถนำไฟฟ้าได้มากถึง  $2 - 6 \text{ mA cm}^{-2}$  ในช่วงเวลานาน ๆ โดยที่ไม่ทำให้ฟิล์มเสียหาย [21]

กระบวนการที่เกิดขึ้นในระบบ microheterogeneous ที่ประกอบด้วยพอลิเมอร์นำไฟฟ้าและอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงดังรูปที่ 2.13



รูปที่ 2.13 แสดงกระบวนการที่เกิดขึ้นที่ผิวหน้าอิเล็กโทรดในระบบ conducting polymer-microparticle [21]

จากรูป S คือ ซับสเตรท

P คือ สารผลิตภัณฑ์

$D_s$  คือ สัมประสิทธิ์การแพร่ของซับสเตรทภายในฟิล์ม

$S^\infty$  คือ ความเข้มข้นของซับสเตรทในสารละลาย ( $\text{mol cm}^{-3}$ )

K คือ substrate partition coefficient

L คือ ความหนาของฟิล์ม

กระบวนการที่เกิดขึ้นคือซับสเตรทแพร่เข้าสู่ Nernst diffusion layer ที่ติดกับรอยต่อของผิวหน้าอิเล็กโทรดกับสารละลาย ซับสเตรทบางส่วนจะแพร่เข้าไปภายในฟิล์มพอลิเมอร์ เกิดปฏิกิริยาจาก S ไปเป็น P ที่ผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งอยู่ภายในฟิล์ม

ในงานวิจัยนี้ใช้โรเดียม (Rh) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของฟีนอล โดยได้ทำการตรึงอนุภาคโรเดียมลงบนฟิล์มของ พอลิ (3-เมทิลไทโอเฟน) สำหรับคุณสมบัติของโรเดียม โดยทั่วไปจะมีเลขออกซิเดชันเป็น +1 หรือ +3 โรเดียมสามารถ

เกิดปฏิกิริยา oxidative addition ได้ง่ายไปเป็นสารประกอบ Rh(I) ที่มี 4 โคออร์ดิเนชัน และในปฏิกิริยาผันกลับได้จะเกิดปฏิกิริยา reductive elimination ของ Rh(III) ซึ่งมีรูปร่างเป็น octahedral ปฏิกิริยาผันกลับได้ที่เกี่ยวข้องกับโรเดียมที่มีเลขออกซิเดชัน +1 และ +3 นี้เป็นผลให้โรเดียมได้ถูกนำมาใช้อย่างกว้างขวางในการเร่งปฏิกิริยาของสารอินทรีย์ ศักย์ไฟฟ้าในการเกิดออกซิเดชันของโรเดียมจาก Rh  $\longrightarrow$  Rh<sup>3+</sup> + 3e<sup>-</sup> มีค่าเท่ากับ 0.8 โวลต์ [22]

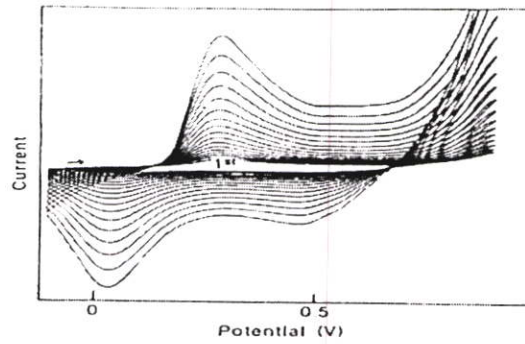
## 2.6 การศึกษากระบวนการดูดซับของสารที่ผิวหน้าอิเล็กโทรด [8]

ในการศึกษาพฤติกรรมของสารในกระบวนการดูดซับสารที่ผิวหน้าอิเล็กโทรด สามารถใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีในการศึกษาได้ ตัวอย่างเช่น ในรูปที่ 2.14 แสดง ไซคลิกโวลแทมโมแกรมที่ทำการสแกนซ้ำ ๆ ซึ่งแสดงถึงการก่อตัวของฟิล์มพอลิเอนิซีนบนผิวหน้าของอิเล็กโทรดแพลทินัม การเพิ่มขึ้นของกระแสแคโทดิกและแอโนดิก แสดงถึงการเพิ่มขึ้นของปริมาณสารที่ถูกดูดซับไว้ที่ผิวหน้าอิเล็กโทรด

กระแสที่ได้จะเป็นสัดส่วนกับปริมาณฟิล์มเชิงพื้นที่ผิว (surface coverage,  $\Gamma$ ) และอัตราศักย์ ซึ่งมีความสัมพันธ์กันดังสมการ

$$i_p = \frac{n^2 F^2 \Gamma A v}{4RT} \quad (2.16)$$

- เมื่อ  $i_p$  คือ กระแส ณ ตำแหน่งที่เกิดพีก (A)  
 $n$  คือ จำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยา (1)  
 $F$  คือ ค่าคงที่ฟาราเดย์ (96500 C mol<sup>-1</sup>)  
 $A$  คือ พื้นที่ผิวหน้าอิเล็กโทรด (cm<sup>2</sup>)  
 $\Gamma$  คือ ปริมาณฟิล์มเชิงพื้นที่ผิว (mol cm<sup>-2</sup>)  
 $R$  คือ ค่าคงที่ของแก๊ส (8.314 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>)  
 $T$  คือ อุณหภูมิเคลวิน (298.15 K)  
 $v$  คือ อัตราศักย์ (mV/s)

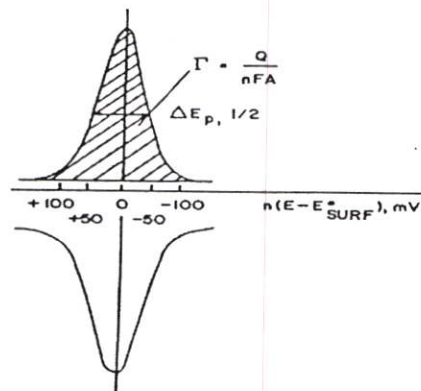


รูปที่ 2.14 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมที่ทำการสแกนซ้ำ ๆ ซึ่งแสดงถึงการก่อตัวของฟิล์มพอลิแอนิซีน บนผิวหน้าของอิเล็กโทรดแพลทินัม [8]

พื้นที่ใต้พีคที่เกิดขึ้นคือปริมาณของประจุไฟฟ้า ( $Q$ ) ที่ใช้ตลอดการเกิดรีดอกชันของสารที่ถูกดูดซับไว้ที่ผิวหน้าอิเล็กโทรด ดังรูปที่ 2.15 สามารถนำมาใช้คำนวณหาปริมาณฟิล์มเชิงพื้นที่ผิวได้ตามสมการ ที่ (2.17)

$$Q = nFA\Gamma \quad (2.17)$$

- เมื่อ  $Q$  คือ ประจุไฟฟ้า (C) หาได้จากพื้นที่ใต้พีค  
 $n$  คือ จำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยา (1)  
 $F$  คือ ค่าคงที่ฟาราเดย์ ( $96500 \text{ C mol}^{-1}$ )  
 $A$  คือ พื้นที่ผิวหน้าอิเล็กโทรด ( $\text{cm}^2$ )  
 $\Gamma$  คือ ปริมาณฟิล์มเชิงพื้นที่ผิว ( $\text{mol cm}^{-2}$ )



รูปที่ 2.15 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมในอุดมคติ สำหรับชั้นสารที่ถูกดูดซับบนผิวหน้าอิเล็กโทรด ปริมาณฟิล์มเชิงพื้นที่ผิว ( $\Gamma$ ) สามารถคำนวณได้จากพื้นที่ใต้พีค [8]

## 2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Ruana และ Urbe [23] ได้ทำการศึกษการวิเคราะห์ปริมาณสารประกอบฟีนอลที่ระดับนาโนกรัมต่อลิตร ในน้ำดื่มและน้ำแม่่น้ำโดยใช้เทคนิคโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง และเปรียบเทียบการตรวจวัดโดยใช้เครื่องยูวี ดีเทคเตอร์ กับการตรวจวัดโดยใช้หัววัดเคมีไฟฟ้า พบว่าการใช้หัววัดเคมีไฟฟ้าสามารถวัดปริมาณสารประกอบฟีนอลได้ในระดับต่ำกว่า คืออยู่ในช่วง 40-600 นาโนกรัมต่อลิตร มีสภาพไว และความสามารถเชิงคัดเลือกที่ดีกว่าเหมาะสำหรับการวัดสารประกอบฟีนอลในน้ำดื่ม แต่การใช้การตรวจวัดแบบเคมีไฟฟ้าต้องทำความสะอาดอิเล็กโทรดทุกครั้งก่อนการวัด เนื่องจากผลของปฏิกิริยาสารประกอบฟีนอลทำให้เกิด passivation ขึ้นที่ผิวหน้าของอิเล็กโทรดซึ่งจะเกิดฟิล์มที่เป็นฉนวนทำให้กระแสที่วัดได้ลดลง

ในการพยายามแก้ปัญหาจากการเกิด passivation ได้มีการใช้เทคนิค laser activation [24, 25] , flame treatment และ anodic polarization [26] เข้ามาแก้ปัญหา Wang และ Slin [27] ทำอิเล็กโทรดกลาสคาร์บอนให้พร้อมใช้งานได้ใหม่ โดยป้อนศักย์เป็นแบบ square-wave พบว่าการใช้เทคนิคนี้ก่อนและหลังการวัดแต่ละครั้งจะลดการเกิด passivation บนผิวหน้าอิเล็กโทรด ซึ่งผลของการเกิด passivation จะทำให้ความสามารถในการวัดลดลง ในงานวิจัยนี้ได้ทดสอบกับสารที่สามารถเกิด passivation ได้ ได้แก่ phenol, dihydronicotinamide adenine dinucleotide (NADH), chlorpromazine, uric acid, butylated hydroxy anisole (BHA) และ dodecyl sodium sulfate

นอกจากนี้แล้วการ โมดิฟาย์อิเล็กโทรดด้วยฟิล์มพอลิเมอร์ที่นำไฟฟ้าบางชนิดก็เป็นอีกวิธีหนึ่งที่สามารถลดปัญหา passivation ได้ Kost และ Bartak [28] ได้ศึกษาการใช้อนุภาคแพลทินัมตรึงลงบนชั้นฟิล์มพอลิแอนิลีนด้วยเทคนิคเคมีไฟฟ้า พบว่าการใช้อนุภาคของแพลทินัมที่มีคุณสมบัติเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของไฮโดรเจนและปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลในตัวกลางที่เป็นกรด ทำให้อิเล็กโทรดมีความไวและมีความเสถียรดีเมื่อใช้งานนาน ๆ

Atta และ คณะ [29] ได้ทำการศึกษการใช้ พอลิ (3-เมทิลไทโอฟีน) ในการโมดิฟาย์อิเล็กโทรดสำหรับวัดสารอินทรีย์และสารชีวโมเลกุลบางชนิด พบว่าการใช้ฟิล์มพอลิ (3-เมทิลไทโอฟีน) ซึ่งเป็นพอลิเมอร์นำไฟฟ้าสามารถเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารที่ทำการศึกษา ได้แก่ ferri/ferrocyanide, catechol, ascorbic acid , hydroquinone, dopamine epinephrine, acetaminophen, p-aminophenol และ NADH

Wang และ Li [4] ได้ทำการศึกษาเปรียบเทียบการใช้ พอลิ (3-เมทิลไทโอฟีน) โมดิฟาย์อิเล็กโทรดกลาสคาร์บอนและอิเล็กโทรดกลาสคาร์บอนเปลือย สำหรับวัดสารฟีนอลและอนุพันธ์โดยใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี ทำการสแกนหลาย ๆ ครั้งพบว่าอิเล็กโทรดกลาสคาร์บอนที่ไม่ได้โมดิฟาย์เมื่อทำการสแกนหลาย ๆ ครั้งพิกของการวัดจะลดลง เนื่องมาจากการเกิด passivation ส่วนการใช้ พอลิ (3-เมทิลไทโอฟีน) โมดิฟาย์อิเล็กโทรดกลาสคาร์บอนสามารถ

ลดการเกิด passivation ได้ทำให้อิเล็กโทรดมีความเสถียรที่ดีขึ้น มีอายุการใช้งานที่นานขึ้นและมีสภาพไวสูงกว่าการใช้อิเล็กโทรดกลาสคาร์บอนเปลือย โดยสภาพไวของอิเล็กโทรดที่โมดิฟายด์ด้วย พอลิ (3-เมทิลไทโอฟีน) มีค่า 71 ไมโครแอมแปร์ต่อนาโนโมลาร์ แต่เมื่อใช้อิเล็กโทรดนี้วัดฟีนอลที่ความเข้มข้นสูง ๆ เช่น  $3 \times 10^{-4}$  โมลาร์ โดยใช้เทคนิคแอมเพอโรเมทรีแบบฉีดไหล เมื่อฉีดซ้ำ 15 ครั้งกระแสที่ได้จะลดลง 37 เปอร์เซ็นต์จากเริ่มต้น

ในปัจจุบันได้มีการศึกษาเกี่ยวกับพอลิเมอร์นำไฟฟ้าหลาย ๆ ชนิดที่สามารถช่วยในการป้องกันการเกิด passivation ของฟีนอลได้ เช่น Carlos และ Patricia [30] แก้ปัญหาการเกิด passivation ของสารประกอบฟีนอลโดยใช้สารผสม Phenol-formaldehyde มาโมดิฟายด์อิเล็กโทรดกลาสคาร์บอน โดยใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรีในการตรึงฟิล์ม และทำการวัดโดยใช้เทคนิคแอมเพอโรเมทรีแบบฉีดไหล จากผลการทดลองอิเล็กโทรดนี้มีพิสัยเชิงเส้นในช่วง 0.1 – 1.0 ไมโครโมลาร์ และมีขีดจำกัดในการตรวจวัด  $2 \times 10^{-8}$  โมลาร์ Lu และคณะ [31] ใช้ polyaniline และ polypyrrole โมดิฟายด์อิเล็กโทรดแพลทินัม ตรวจวัดสารประกอบฟีนอล พบว่าอิเล็กโทรดที่โมดิฟายด์ด้วยฟิล์มพอลิเมอร์ เมื่อวัดฟีนอลที่ความเข้มข้น  $1.0 \times 10^{-4}$  โมลาร์ โดยใช้เทคนิคแอมเพอโรเมทรีแบบฉีดไหล พบว่าสามารถวัดได้ 20 ครั้ง อย่างต่อเนื่องและมีขีดจำกัดการตรวจวัด 50 ppb แต่การโมดิฟายด์ผิวหน้าอิเล็กโทรดด้วยฟิล์มพอลิเมอร์เหล่านี้ยังมีขีดจำกัดในการตรวจวัดสูงเกินกว่าที่จะนำไปใช้ในการวัดตัวอย่างน้ำดื่มซึ่งมีปริมาณความเข้มข้นของฟีนอลต่ำ ๆ ได้

ในการพัฒนาอิเล็กโทรดที่โมดิฟายด์ด้วยฟิล์มพอลิ (3-เมทิลไทโอฟีน) ต่อมาได้เน้นให้อิเล็กโทรดนี้สามารถทำงานได้ที่ศักย์ไฟฟ้าต่ำลง เพื่อหลีกเลี่ยงสารที่ระบกวนระบบ ซึ่งวิธีหนึ่งที่สามารถทำได้ คือการใช้อนุภาคของโลหะทรานซิชัน เช่น แพลทินัม (Pt) [32-33] โรเดียม [34-35] หรือ รูทีเนียม (Ru) [36] เข้ามาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งพบว่าในงานวิจัยที่ผ่านมาสามารถทำให้อนุภาคของโลหะเหล่านี้ตรึงอยู่บนฟิล์มที่สามารถนำไฟฟ้าได้ โดยป้อนศักย์ไฟฟ้าที่เป็นลบเข้าไปเรียกว่าการตรึงโดยใช้เทคนิคทางเคมีไฟฟ้า แต่ปัญหาที่เกิดขึ้นเมื่อโมดิฟายด์อิเล็กโทรดด้วยอนุภาคของโลหะก็จะทำให้เสถียรภาพลดลง O'Connell และคณะ [36] ใช้โลหะทรานซิชันหลายชนิดมาโมดิฟายด์อิเล็กโทรด 3 ชนิดด้วยกันคือ กลาสคาร์บอนอิเล็กโทรด Screen printed electrode (SPE) และ Carbon paste electrode เพื่อใช้ในการศึกษาการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชันของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ( $H_2O_2$ ) พบว่าการใช้โลหะ 2 ชนิดผสมกัน คือ โรเดียม กับ รูทีเนียม เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถทำให้อิเล็กโทรดมีความเสถียรดีขึ้นได้ แต่สามารถใช้ได้ดีกับ SPE และ Carbon paste electrode เท่านั้น สำหรับ กลาสคาร์บอนอิเล็กโทรดพบว่ามีความเสถียรแยกกว่าอิเล็กโทรด 2 ชนิดที่กล่าวมา

นอกจากนี้งานวิจัยของ Somasundrum และคณะ [5] ได้ศึกษาเปรียบเทียบรูปแบบอิเล็กโทรดที่มีตัวเร่งปฏิกิริยากับอิเล็กโทรดที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา 3 ชนิด คือ รูทีเนียม แพลเลเดียม (Pd) และโรเดียม ที่ถูกตรึงด้วยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้าบนชั้นของฟิล์มพอลิ (3-เมทิลไทโอฟีน) ที่ใช้เวลาใน

การเตรียมฟิล์มด้วยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้าแตกต่างกัน พบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะโรเดียม จะให้การตอบสนองสัญญาณที่สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาตัวอื่น แต่การใช้โรเดียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ถึงแม้ว่าจะให้การตอบสนองสัญญาณสูงขึ้นแต่ก็ยังคงเกิด passivation ขึ้นที่ผิวหน้าของอิเล็กโทรด

ในการเกิด passivation ที่ผิวหน้าอิเล็กโทรดนั้นขึ้นอยู่กับหลายปัจจัยด้วยกัน เช่น ความเข้มข้นของสารที่วิเคราะห์ ความสามารถในการดูดซับของสารที่วิเคราะห์ ธรรมชาติของอิเล็กโทรด ค่า pH ของสารละลาย ตัวทำละลาย สารเติมแต่ง ศักย์ไฟฟ้าของอิเล็กโทรด เป็นต้น ซึ่งจากงานวิจัยที่ผ่านมาในการโมดิฟายอิเล็กโทรดด้วยพอลิ (3-เมทิลไทโอฟีน) และใช้โรเดียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ยังไม่ได้ศึกษาถึงผลของปริมาณโรเดียมในพอลิ (3-เมทิลไทโอฟีน) ที่มีต่อการเกิด passivation ของพีนอล และจากงานวิจัยอื่นๆ ที่ศึกษาการเกิด passivation ของพีนอล ยังไม่ได้คำนึงถึงผลของความเข้มข้นของพีนอล และไม่ได้ศึกษาการเกิด passivation ของอนุพันธ์ตัวอื่นที่ความเข้มข้นต่าง ๆ กัน ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้สนใจที่จะศึกษาผลของปริมาณโรเดียมในพอลิ (3-เมทิลไทโอฟีน) ที่มีต่อการเกิด passivation ที่ผิวหน้าอิเล็กโทรด ศึกษาการเกิด passivation ของพีนอลที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน และศึกษาผลของหมู่แทนที่ของสารประกอบพีนอลต่อการเกิด passivation ที่ผิวหน้าอิเล็กโทรด

## บทที่ 3

### การดำเนินงานวิจัย

#### 3.1 สารเคมี และอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย

##### 3.1.1 สารเคมี

1. ฟีนอล (phenol,  $C_6H_5OH$ ), A.R. grade ของบริษัท BDH
2. 2-คลอโรฟีนอล (2-chlorophenol,  $C_6H_5ClO$ ), A.R. grade ของบริษัท Fluka
3. 2-ไนโตรฟีนอล (2-nitrophenol,  $C_6H_5NO_3$ ), A.R. grade ของบริษัท Fluka
4. 2-เมทิลฟีนอล (2-methylphenol, cresol,  $C_7H_8O$ ), A.R. grade ของบริษัท Fluka
5. โซเดียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต ( $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ ), A.R. grade ของบริษัท Merck
6. ไดโซเดียมไฮโดรเจนฟอสเฟต ( $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ ), A.R. grade ของบริษัท Merck
7. โซเดียมคลอไรด์ ( $NaCl$ ), A.R. grade ของบริษัท Merck
8. อะซิโทไนไตรล์ ( $C_2H_3N$ ), HPLC grade ของบริษัท Merck
9. 3-เมทิลไทโอเฟน (3-methylthiophene,  $C_5H_6S$ ), A.R. grade ของบริษัท Fluka
10. เทตระบิวทิลแอมโมเนียมเทตระฟลูออโรโบเรต (TBATFB,  $C_{16}H_{36}BF_4N$ ), A.R. grade ของบริษัท Sigma
11. โรเดียมคลอไรด์ ( $RhCl_3$ ), A.R. grade ของบริษัท Sigma
12. โซเดียมไฮดรอกไซด์ ( $NaOH$ ), A.R. grade ของบริษัท Merck
13. กรดซัลฟิวริก ( $H_2SO_4$ ), A.R. grade ของบริษัท BDH
14. อลูมิเนียมออกไซด์ขนาดอนุภาค 0.015 ไมครอน ของบริษัท BDH
15. กาวอีพอกซี (Epoxy resin) ของบริษัท Alteco
16. น้ำปราศจากไอออน (deionized Milli-Q water,  $18.2 \text{ m}\Omega\text{cm}^{-1}$ )

##### 3.1.2 เครื่องมือและอุปกรณ์

1. ชุดควบคุมศักย์ไฟฟ้า (Potentiostat/galvanostat) Autolab (ประเทศเนเธอร์แลนด์), รุ่น PGSTAT 20 ทำหน้าที่ป้อนศักย์ไฟฟ้า และแสดงผลสัญญาณทางไฟฟ้าด้วยโปรแกรมควบคุม GPES (The General Purpose Electrochemical System version 4.3)
2. อิเล็กโทรด (electrode) 3 ชนิดคือ
  - ขั้วคาโลเมลล์อิ่มตัว (saturated calomel electrode, SCE) ของบริษัทเพนนิฟูล เป็นอิเล็กโทรดอ้างอิง (reference electrode)

- ขั้วกลาสติคาร์บอน ของบริษัท BAS รุ่น MS-2012 เป็นอิเล็กโทรดทำงาน

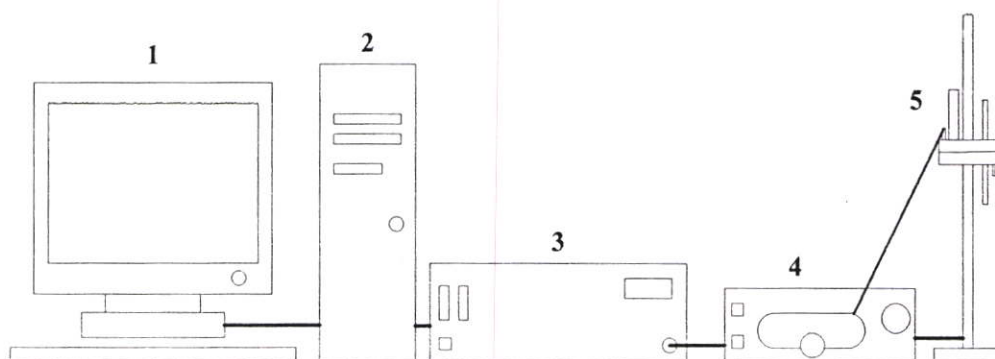
(Working electrode)

- ขั้วแพลทินัมแผ่นบาง (Platinum disk electrode) ที่ทำขึ้นเป็นอิเล็กโทรด

ช่วย (Counter electrode)

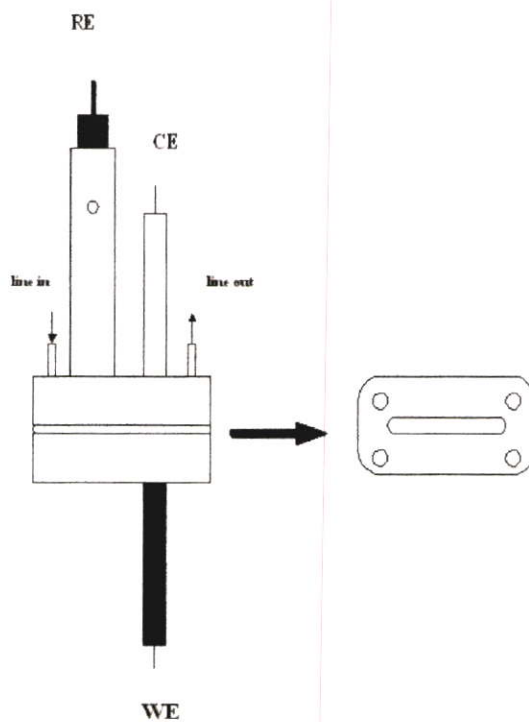
3. ชุดอุปกรณ์การวิเคราะห์แบบฉีดไหล (Flow Injection Analysis, FIA)
4. Ultrasonic cleaner
5. เครื่องวัดพีเอช (pH meter) ของบริษัท Metromh รุ่น 713 pH meter
6. เครื่องชั่งน้ำหนักละเอียดทศนิยม 5 ตำแหน่ง ของบริษัท Sartorius รุ่น BP 210 D
7. ไมโครปิเปต (Micropipetes) ขนาด 10-100  $\mu\text{l}$  ของบริษัท Witeg
8. ไมโครปิเปต (Micropipetes) ขนาด 40-200  $\mu\text{l}$  ของบริษัท Labsystems
9. ไมโครปิเปต (Micropipetes) ขนาด 2-10 ml ของบริษัท Labsystems
10. microsyringe ขนาด 50  $\mu\text{l}$  ของบริษัท ITO Corporation
11. ชุดกลั่นแบบลดความดัน รุ่น N-N Series ของบริษัท EYELA

การติดตั้งอุปกรณ์การวัด แสดงดังไดอะแกรมในรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 ไดอะแกรมการติดตั้งอุปกรณ์ในการวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า

- 1 Computer
- 2 CPU
- 3 Potentiostat
- 4 Peristaltic pump
- 5 Electrochemical cell

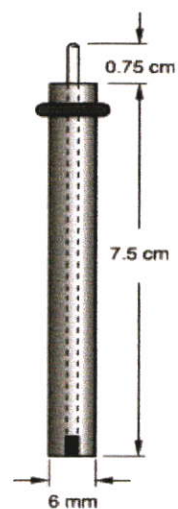


รูปที่ 3.2 ส่วนประกอบของ Flow cell

RE คือ อิเล็กโทรดอ้างอิง (SCE)

CE คือ อิเล็กโทรดช่วย (Pt electrode)

WE คือ อิเล็กโทรดทำงาน (Glassy carbon electrode)



รูปที่ 3.3 อิเล็กโทรดกลาสคาร์บอนที่ใช้เป็นอิเล็กโทรดทำงาน

## 3.2 วิธีการวิจัย

### 3.2.1 การเตรียมสารละลายที่ใช้ในการทดลอง

3.2.1.1 การเตรียมสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ pH 7.0 ที่มี 0.1 โมลาร์โซเดียมคลอไรด์ ผสมอยู่ [37]

เตรียมสารละลายโซเดียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) และสารละลายไดโซเดียมไฮโดรเจนฟอสเฟต ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) ที่ความเข้มข้นอย่างละ 0.2 โมลาร์ ปิเปตสารละลาย  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  มา 39 มิลลิลิตร และสารละลาย  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  มา 61 มิลลิลิตร ปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากไอออน จนได้ปริมาตรเป็น 200 มิลลิลิตร ปรับ pH ให้เท่ากับ 7 หลังจากนั้นเติมโซเดียมคลอไรด์ 1.168 กรัม ละลายให้เข้ากันจึงสามารถนำไปใช้ในการวิเคราะห์นี้

3.2.1.2 การเตรียม 0.05 โมลาร์ 3-เมทิลไทโอฟีน ที่มี 0.1 โมลาร์ TBATFB เป็นอิเล็กโทรไลต์ช่วย

ปิเปต 3-เมทิลไทโอฟีน ซึ่งได้ทำการกลั่นแบบลดความดันแล้ว มา 49 ไมโครลิตร ละลายในอะซิโตนไทรล์ 10 มิลลิลิตร โดยเติม TBATFB 0.3290 กรัม เพื่อเป็นสารอิเล็กโทรไลต์ช่วย (supporting electrolyte) จะได้ความเข้มข้นของ 3-เมทิลไทโอฟีน เป็น 0.05 โมลาร์ และ TBATFB เป็น 0.1 โมลาร์ ในการทดลองปิเปตไปใช้ครั้งละ 5 มิลลิลิตร

3.2.1.3 การเตรียม stock solution 0.2 โมลาร์ โรเดียมคลอไรด์

ชั่งโรเดียมคลอไรด์มา 0.4185 กรัม ใส่ในขวดวัดปริมาตรขนาด 10 มิลลิลิตร ละลายด้วยสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ข้างต้น จะได้สารละลายที่มีความเข้มข้น 0.2 โมลาร์ เก็บไว้ในขวดเก็บสารสีชาในตู้เย็น ในการทดลองปิเปต stock solution มา 125 ไมโครลิตร เจือจางด้วยสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ปรับปริมาตรจนได้ 5 มิลลิลิตร จะได้ความเข้มข้นของโรเดียมคลอไรด์เป็น 5 มิลลิโมลาร์

3.2.1.4 การเตรียม stock solution ของสารละลาย 0.5 โมลาร์ฟีนอล

ชั่งฟีนอลมา 1.1764 กรัม ละลายในอะซิโตนไทรล์ปรับปริมาตรเป็น 25 มิลลิลิตร ด้วยอะซิโตนไทรล์ เก็บไว้ในภาชนะที่บดแสงในตู้เย็น

3.2.1.5 การเตรียม stock solution ของสารละลาย 0.025 โมลาร์ฟีนอล

ชั่งฟีนอลมา 0.2352 กรัม ละลายในอะซิโตนไทรล์ปรับปริมาตรเป็น 100 มิลลิลิตร ด้วยอะซิโตนไทรล์ เก็บไว้ในภาชนะที่บดแสงในตู้เย็น เมื่อต้องการเตรียมฟีนอลที่มีความเข้มข้นต่าง ๆ ปิเปต stock solution ฟีนอลที่เตรียมไว้ ละลายในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ pH 7 ให้ได้ความเข้มข้นตามต้องการ

### 3.2.1.6 การเตรียม stock solution ของสารละลาย 0.025 โมลาร์ 2-คลอโรฟีนอล

ชั่ง 2-คลอโรฟีนอลมา 0.3214 กรัม ละลายในอะซิโตนไทรอิล์ปรับปริมาตรเป็น 100 มิลลิลิตร ด้วยอะซิโตนไทรอิล์ เก็บไว้ในภาชนะทึบแสงในตู้เย็น เมื่อนำไปเตรียม 2-คลอโรฟีนอล ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ปิเปิด stock solution ที่เตรียมไว้ละลายในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ pH 7 ให้ได้ความเข้มข้นตามต้องการ

### 3.2.1.7 การเตรียม stock solution ของสารละลาย 0.025 โมลาร์ 2-เมทิลฟีนอล

ชั่ง 2-เมทิลฟีนอลมา 0.2703 กรัม ละลายในอะซิโตนไทรอิล์ปรับปริมาตรเป็น 100 มิลลิลิตร ด้วยอะซิโตนไทรอิล์ เก็บไว้ในภาชนะทึบแสงในตู้เย็น เมื่อนำไปเตรียม 2-เมทิลฟีนอล ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ปิเปิด stock solution ที่เตรียมไว้ละลายในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ pH 7 ให้ได้ความเข้มข้นตามต้องการ

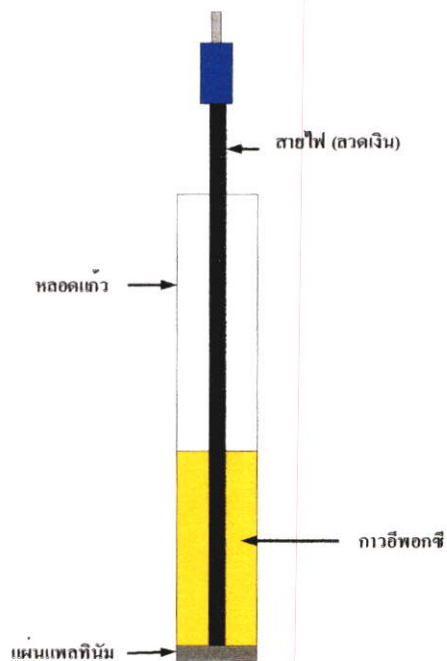
### 3.2.1.8 การเตรียม stock solution ของสารละลาย 0.025 โมลาร์ 2-ไนโตรฟีนอล

ชั่ง 2-ไนโตรฟีนอลมา 0.3477 กรัม ละลายในอะซิโตนไทรอิล์ปรับปริมาตรเป็น 100 มิลลิลิตร ด้วยอะซิโตนไทรอิล์ เก็บไว้ในภาชนะทึบแสงในตู้เย็น เมื่อนำไปเตรียม 2-ไนโตรฟีนอล ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ปิเปิด stock solution ที่เตรียมไว้ละลายในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ pH 7 ให้ได้ความเข้มข้นตามต้องการ

## 3.2.2 การเตรียมอิเล็กโทรด

### 3.2.2.1 การสร้างอิเล็กโทรดช่วยแบบแพลทินัมแผ่นบาง (Platinum disk electrode)

การสร้างอิเล็กโทรดช่วยแบบแพลทินัมแผ่นบางทำได้โดย ตัดแผ่นแพลทินัมที่มีความหนา 1 มิลลิเมตร ให้เป็นวงกลมมีเส้นผ่านศูนย์กลาง 7 มิลลิเมตร เชื่อมกับสายไฟที่ปลอกสายจนเห็นลวดเงินที่อยู่ข้างใน โดยใช้ลวดเชื่อมที่เป็นเงิน แล้วนำมาใส่หลอดแก้วที่ตัดตามขนาดมาสวมโดยให้แผ่นแพลทินัมปิดปากหลอดแก้วได้พอดี นำกาวอีพอกซีที่ผสมแล้วมาใส่จนท่วมส่วนที่เชื่อมกันไว้ ทิ้งไว้จนกาวแข็งตัว หลังจากนั้นนำไปอบที่ 120 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมงเพื่อให้กาวแห้งสนิท จะได้อิเล็กโทรดที่มีลักษณะดังรูปที่ 3.4 ก่อนนำมาใช้นำมาขัดกับผ้าสักหลาดโดยใช้ผงขัดเป็นอลูมิเนียมออกไซด์ขนาดอนุภาค 0.015 ไมครอน



รูปที่ 3.4 อิเล็กโทรดแบบแพลทินัมแผ่นบาง

### 3.2.2.2 การทำความสะอาดอิเล็กโทรดก่อนการใช้งาน

นำอิเล็กโทรดกลาสคาร์บอนและอิเล็กโทรดช่วยแบบแพลทินัมแผ่นบางมาขัดกับอลูมิเนียมออกไซด์ขนาดอนุภาค 0.015 ไมครอน บนผ้าสักหลาด นำอิเล็กโทรดที่ขัดแล้วล้างด้วยน้ำปราศจากไอออน หลังจากนั้นนำไป sonicate ในน้ำปราศจากไอออนเป็นเวลา 5 นาที และล้างด้วยเอทานอลเล็กน้อย และทำความสะอาดหัววัดทุกครั้งก่อนการใช้งาน โดยใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี ทำโดยจุ่มอิเล็กโทรดในสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ให้ศักย์ไฟฟ้าในช่วง  $-0.2$  ถึง  $+1.6$  โวลต์ ที่อัตราศักย์ 0.1 โวลต์ต่อวินาที ได้ไซคลิกโวลแทมโมแกรมที่ปรากฏฟิกจนกระทั่งเสถียร (สแกนทั้งหมด 20 รอบ) เพื่อกำจัดสารอินทรีย์อื่น ๆ ที่จะรบกวนต่อการวิเคราะห์

### 3.2.2.3 การทำอิเล็กโทรพอลิเมอร์ไรเซชัน (Electropolymerization) บนอิเล็กโทรดทำงาน

ในการทำอิเล็กโทรพอลิเมอร์ไรเซชันบนอิเล็กโทรดกลาสคาร์บอนแต่ละครั้ง ทำที่อุณหภูมิห้องโดยใช้โมโนเมอร์ 3-เมทิลไทโอฟีน ความเข้มข้น 0.05 โมลาร์ ที่มี BATFB ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ปริมาตร 5 มิลลิลิตรเป็นสารอิเล็กโทรไลต์ช่วย ในการเตรียมฟิล์มพอลิเมอร์ให้ศักย์ไฟฟ้า  $+1.9$  โวลต์ เทียบกับ SCE เป็นเวลา 11 วินาที [5] โดยไม่มีการกวนสารละลาย หลังจากการเตรียมฟิล์มแล้วนำไปล้างในสารละลายบัฟเฟอร์ทิ้งไว้เป็นเวลา 5 นาที โดยการกวนสารละลาย เพื่อขจัดโมโนเมอร์ที่ไม่เกิดปฏิกิริยาออกไป

### 3.2.3 การตรึงโรเดียมด้วยเทคนิคเคมีไฟฟ้า

นำอิเล็กโทรดที่ได้จากข้อ 3.2.2.3 มาตรึงโรเดียมด้วยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้า การตรึงโรเดียมด้วยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้าแบ่งออกเป็น 2 เทคนิคคือ

#### 3.2.3.1 การตรึงโรเดียมโดยใช้เทคนิคโครโนแอมเพอโรเมทรี

นำอิเล็กโทรดที่เตรียมได้ในข้อ 3.2.2.3 มาจุ่มในบีกเกอร์ซึ่งมีสารละลายปริมาตร 5 มิลลิลิตร ของ 5 มิลลิโมลาร์ โรเดียมคลอไรด์ แช่ทิ้งไว้เป็นเวลา 15 นาที จะทำให้ได้ไอออนของโรเดียม ( $Rh^{3+}$ ) ที่พร้อมจะเกาะที่ผิวหน้าของฟิล์ม หลังจากนั้นทำการตรึงโรเดียมโดยใช้เทคนิคโครโนแอมเพอโรเมทรี โดยให้ศักย์ไฟฟ้า  $-0.5$  โวลต์ เทียบกับ SCE เป็นเวลา 15 วินาที นำอิเล็กโทรดที่ได้ล้างด้วยน้ำปราศจากไอออน จะได้อิเล็กโทรดที่พร้อมใช้งาน (เมื่อไม่ได้ใช้งานแช่อิเล็กโทรดไว้ในสารละลายบัฟเฟอร์ เก็บไว้ในตู้เย็น)

#### 3.2.3.2 การตรึงโรเดียมโดยใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี

นำอิเล็กโทรดที่เตรียมได้ในข้อ 3.2.2.3 มาจุ่มในบีกเกอร์ซึ่งมีสารละลายปริมาตร 5 มิลลิลิตรของ 5 มิลลิโมลาร์ โรเดียมคลอไรด์ แช่ทิ้งไว้เป็นเวลา 15 นาที จะทำให้ได้ไอออนของโรเดียม ( $Rh^{3+}$ ) ที่พร้อมจะเกาะที่ผิวหน้าของฟิล์ม หลังจากนั้นทำการตรึงโรเดียมโดยใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี โดยให้ศักย์ไฟฟ้าในช่วง  $+0.1$  ถึง  $-0.9$  โวลต์ ที่อัตราศักย์  $0.05$  โวลต์ต่อวินาที ใช้จำนวนสแกน 1 รอบ [36] จะเกิดปฏิกิริยารีดักชันของโรเดียมที่ศักย์ไฟฟ้าประมาณ  $-0.6$  โวลต์ นำอิเล็กโทรดที่ได้ล้างด้วยน้ำปราศจากไอออน จะได้อิเล็กโทรดที่พร้อมใช้งาน (เมื่อไม่ได้ใช้งานแช่อิเล็กโทรดไว้ในสารละลายบัฟเฟอร์ เก็บไว้ในตู้เย็น)

### 3.2.4 การศึกษาลักษณะฟิล์มและปริมาณโรเดียมภายในฟิล์มพอลิ (3-เมทิลไทโอฟีน) (surface coverage, $\Gamma$ )

#### 3.2.4.1 การหาปริมาณโรเดียมภายในฟิล์มพอลิ (3-เมทิลไทโอฟีน) ( $\Gamma$ ) เมื่อใช้จำนวนรอบของการสแกนที่แตกต่างกันในขั้นตอนการตรึงโรเดียมด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี

เตรียมอิเล็กโทรดตามหัวข้อ 3.2.3.2 โดยใช้จำนวนสแกน 1 รอบ นำอิเล็กโทรดที่เตรียมได้นี้มาวัดกระแสออกซิเดชันของฟีนอล โดยเทคนิคแอมเพอโรเมทรี ทำได้โดยจุ่มอิเล็กโทรดในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ pH 7 ที่มี 0.1 โมลาร์ โซเดียมคลอไรด์ ปริมาตร 5 มิลลิลิตร เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ช่วย ซึ่งมีการกวนสารละลายตลอดเวลา ป้อนศักย์คงที่ที่  $0.7$  โวลต์ เทียบกับ SCE เดิมฟีนอลความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ ปริมาตร 10 ไมโครลิตร ลงในสารละลายบัฟเฟอร์ วัดค่ากระแสออกซิเดชันของฟีนอลที่ได้ หลังจากนั้นทำความสะอาดอิเล็กโทรดตามข้อ 3.2.2.2 และตรึงอิเล็กโทรดใหม่ตามหัวข้อ 3.2.3.2 โดยเปลี่ยนจำนวนรอบในการสแกนต่าง ๆ กันดังนี้คือ 5, 10, 20, 30, 40, 50, 75, 85 และ 100 รอบ ตามลำดับ และทำการทดลองซ้ำตามขั้นตอนข้างต้น กำหนดหาปริมาณโรเดียมภายในฟิล์มพอลิ (3-เมทิลไทโอฟีน) ( $\Gamma$ ) ของอิเล็กโทรดที่ใช้จำนวนรอบของการ

สแกนในการตรึงโรเดียมที่ต่างกัน ซึ่งคำนวณได้จากพื้นที่ใต้พีกรีดักชันของโรเดียมที่ได้ในขั้นตอนการตรึงตามข้อ 3.2.3.2 หากความสัมพันธ์ของจำนวนรอบของการสแกนกับปริมาณโรเดียมเชิงพื้นที่ผิวที่คำนวณได้

**3.2.4.2 ศึกษาความสัมพันธ์ของปริมาณโรเดียมภายในฟิล์มพอลิ (3-เมทิลไทโอฟีน) ( $\Gamma$ ) ที่มีต่อกระแสออกซิเดชันของฟีนอล**

จากผลการทดลองในข้อ 3.2.4.1 นำค่ากระแสออกซิเดชันของฟีนอลที่วัดโดยอิเล็กโทรดที่ตรึงโรเดียมโดยใช้จำนวนรอบในการสแกนต่าง ๆ กัน คือ 1, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 75, 85, และ 100 รอบ มาสร้างกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณโรเดียมภายในฟิล์ม PMeT กับกระแสออกซิเดชันของฟีนอลที่วัดได้ เปรียบเทียบกระแสที่ได้จากอิเล็กโทรดที่มีค่า  $\Gamma$  ต่าง ๆ กัน

**3.2.4.3 ศึกษาผลของอัตราสัณย (scan rate) ต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของฟีนอลที่ผิวหน้าอิเล็กโทรดที่มีค่า  $\Gamma$  ต่าง ๆ กัน**

เตรียมอิเล็กโทรดตามหัวข้อ 3.2.3.2 โดยใช้จำนวนรอบของการสแกนในการตรึงฟิล์ม 20 รอบ นำอิเล็กโทรดที่ได้มาทดสอบสารฟีนอลที่ความเข้มข้น 1 มิลลิโมลาร์ ในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ pH 7 ที่มี 0.1 โมลาร์ โซเดียมคลอไรด์เป็นอิเล็กโทรไลต์ช่วย ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรีให้ศักย์ไฟฟ้าในช่วง  $-0.2$  ถึง  $+0.8$  โวลต์ เทียบกับ SCE [5] ทำการป้อนศักย์ที่อัตราต่าง ๆ คือ 2, 5, 10, 15, 20, 30, 50, 75 และ 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที เปรียบเทียบโวลแทมโมแกรม ที่ได้และสร้างความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างกระแสออกซิเดชันของฟีนอลกับค่าอัตราสัณย

### 3.2.5 ศึกษาความเสถียรในการใช้งานของอิเล็กโทรด

ในการศึกษาความเสถียรในการใช้งาน (operational stability) ของอิเล็กโทรดที่เตรียมได้ 8 แบบ ทำการทดสอบด้วยสารประกอบฟีนอล ที่ความเข้มข้น 3 ระดับด้วยกันคือ 1 มิลลิโมลาร์ 10 ไมโครโมลาร์ และ 20 ไมโครโมลาร์ โดยใช้เทคนิคแอมเพโรเมทรีแบบชนิดไหล ในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ pH 7 ที่มี 0.1 โมลาร์ โซเดียมคลอไรด์เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ช่วย ป้อนศักย์ไฟฟ้าคงที่ที่  $0.7$  โวลต์ เทียบกับ SCE ทำการวัดหลายครั้งอย่างต่อเนื่องที่อัตราการไหล 1.2 มิลลิลิตรต่อวินาที โดยใช้เวลาในการฉีดสารตัวอย่างแต่ละครั้งห่างกัน 300 วินาที จนกระทั่งกระแสที่วัดได้ลดลงจนเหลือครึ่งหนึ่งของกระแสที่วัดได้ในครั้งแรก สร้างกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับจำนวนครั้งที่ใช้ในการฉีดตัวอย่าง

ในการวิเคราะห์จะแบ่งอิเล็กโทรดออกเป็น 8 แบบด้วยกันคือ

แบบที่ 1 อิเล็กโทรดกลาสติคาร์บอนเปลือย (bare electrode)

แบบที่ 2 อิเล็กโทรดกลาสติคาร์บอนที่โมดิฟายด์ด้วยฟิล์มพอลิ (3-เมทิลไทโอฟีน)

(PMeT electrode)

แบบที่ 3 อิเล็กโทรดที่โมดิฟายด้วยฟิล์มพอลิ (3-เมทิลไทโอฟีน) ร่วมกับการตรึงโรเดียม โดยใช้เทคนิคโครโนแอมเพอโรเมทรี (Rh/PMeT (Chrono) electrode )

แบบที่ 4 อิเล็กโทรดที่โมดิฟายด้วยฟิล์มพอลิ (3-เมทิลไทโอฟีน) ร่วมกับการตรึงโรเดียม โดยใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี ใช้จำนวนรอบของการสแกน 1 รอบ (Rh/PMeT (CV 1) electrode)

แบบที่ 5 อิเล็กโทรดที่โมดิฟายด้วยฟิล์มพอลิ (3-เมทิลไทโอฟีน) ร่วมกับการตรึงโรเดียม โดยใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี ใช้จำนวนรอบของการสแกน 5 รอบ (Rh/PMeT (CV 5) electrode)

แบบที่ 6 อิเล็กโทรดที่โมดิฟายด้วยฟิล์มพอลิ (3-เมทิลไทโอฟีน) ร่วมกับการตรึงโรเดียม โดยใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี ใช้จำนวนรอบของการสแกน 10 รอบ (Rh/PMeT (CV 10) electrode)

แบบที่ 7 อิเล็กโทรดที่โมดิฟายด้วยฟิล์มพอลิ (3-เมทิลไทโอฟีน) ร่วมกับการตรึงโรเดียม โดยใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี ใช้จำนวนรอบของการสแกน 20 รอบ (Rh/PMeT (CV 20) electrode)

แบบที่ 8 อิเล็กโทรดที่โมดิฟายด้วยฟิล์มพอลิ (3-เมทิลไทโอฟีน) ร่วมกับการตรึงโรเดียม โดยใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี ใช้จำนวนรอบของการสแกน 30 รอบ (Rh/PMeT (CV 30) electrode)

สำหรับจำนวนรอบการสแกนที่ใช้ตรึงโรเดียมสำหรับอิเล็กโทรดแบบที่ 4-8 เลือกมาจากผลการทดลองที่ได้จากการทดลองในข้อ 3.2.4.2

เปรียบเทียบผลการทดลองที่ได้จากอิเล็กโทรดทั้ง 8 แบบ และเลือกอิเล็กโทรดที่เหมาะสมเพื่อใช้ในการทดลองหัวข้อต่อไป

### 3.2.6 การศึกษาผลของหมู่แทนที่ของสารประกอบฟีนอลต่อการเกิด passivation ที่ผิวหน้าอิเล็กโทรด

ทำการทดสอบด้วยอนุพันธ์ของสารประกอบฟีนอล 3 ชนิดคือ 2-คลอโรฟีนอล, 2-เมทิลฟีนอล และ 2-ไนโตรฟีนอล โดยใช้ Rh/PMeT (CV 30) electrode ทดสอบที่ความเข้มข้น 3 ระดับด้วยกันคือ 1 มิลลิโมลาร์ 100 ไมโครโมลาร์ และ 20 ไมโครโมลาร์ โดยใช้เทคนิคแอมเพอโรเมทรีแบบฉีดไหล ในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ pH 7 ที่มี 0.1 โมลาร์ โซเดียมคลอไรด์เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ช่วย ป้อนศักย์ไฟฟ้าคงที่ที่ +0.7 โวลต์ เทียบกับ SCE ยกเว้นไนโตรฟีนอลวัดที่ +0.9 โวลต์ ทำการวัดหลายครั้งอย่างต่อเนื่องที่อัตราการไหล 1.2 มิลลิลิตรต่อนาที โดยใช้เวลาในการฉีดสารตัวอย่างแต่ละครั้งห่างกัน 300 วินาที จนกระทั่งกระแสที่วัดได้ลดลงจนเหลือครึ่งหนึ่งของ

กระแสที่วัดได้ในครั้งแรก สร้างกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับจำนวนครั้งที่ใช้ในการจืดสารตัวอย่าง เปรียบเทียบการเกิด passivation ของอนุพันธ์ชนิดต่าง ๆ กับฟีนอล

### 3.2.7 ศึกษาการวิเคราะห์เชิงปริมาณของ Rh/PMeT (CV 30) electrode

เตรียม Rh/PMeT (CV 30) electrode ตามข้อ 3.2.3.2 ใช้จำนวนสแกน 30 รอบ นำมาศึกษา ลักษณะเชิงปริมาณวิเคราะห์โดยใช้เทคนิคแอมเพอโรเมทรีแบบจืดไหล ในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ pH 7 ที่มี 0.1 โมลาร์ โซเดียมคลอไรด์ เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ช่วย ทำการวัดฟีนอลและอนุพันธ์ทั้ง 3 ชนิดคือ 2-คลอโรฟีนอล, 2-เมทิลฟีนอล และ 2-ไนโตรฟีนอล ป้อนศักย์ไฟฟ้าคงที่ ที่ +0.7 โวลต์ เทียบกับ SCE ยกเว้นไนโตรฟีนอลวัดที่ +0.9 โวลต์ วัดอย่างต่อเนื่องที่อัตราการไหล 1.2 มิลลิลิตรต่อนาที โดยใช้เวลาในการจืดสารตัวอย่างแต่ละครั้งห่างกัน 300 วินาที โดยจืดสารมาตรฐานที่มีความเข้มข้นในช่วง 20-2000 ไมโครโมลาร์ ในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ pH 7 สร้างกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับความเข้มข้น โดยกระแสที่วัดได้จากกระยะความสูงจากฐานของแอมเพอโรโวลแทมโมแกรมถึงจุดผกผัน หาพิสัยเชิงเส้น สภาพไว และขีดจำกัดการตรวจหาของสารตัวอย่างแต่ละชนิด

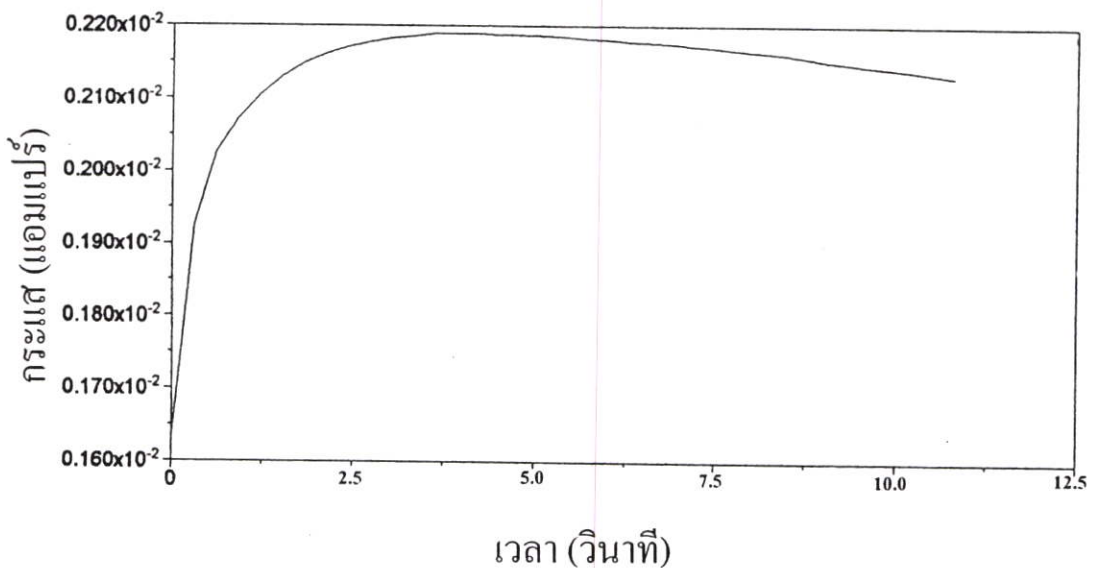
## บทที่ 4

### ผลการทดลองและอภิปรายผล

#### 4.1 การเตรียมอิเล็กโทรดทำงาน

##### 4.1.1 การสร้างฟิล์มพอลิ (3-เมทิลไทโอฟีน)

การสร้างฟิล์มพอลิ (3-เมทิลไทโอฟีน) ด้วยเทคนิคโครโนแอมเพอโรเมทรีเพื่อโมดิฟายด์ผิวหน้าอิเล็กโทรดกลาสคาร์บอน ได้อ้างอิงถึงขั้นตอนการสร้างฟิล์มของ Somasundrum และคณะ [5] ผลการทำอิเล็กโทรพอลิเมอไรเซชันของ 3-เมทิลไทโอฟีนในสารละลาย  $\text{CH}_3\text{CN}$  (HPLC grade) ซึ่งมี 0.1 M TBATFB เป็นอิเล็กโทรไลต์ช่วย ให้ศักย์ไฟฟ้า +1.9 โวลต์ เทียบกับ SCE เป็นเวลา 11 วินาที ได้ผลดังรูปที่ 4.1 พบว่าเมื่อเวลาเพิ่มขึ้นจะมีการเพิ่มขึ้นของกระแสออกซิเดชัน จนกระทั่งกระแสคงที่ซึ่งแสดงถึงสภาวะสมดุล การเพิ่มขึ้นของกระแสออกซิเดชันเป็นผลมาจากการสร้างชั้นของฟิล์มพอลิ (3-เมทิลไทโอฟีน) บนผิวหน้าอิเล็กโทรด



รูปที่ 4.1 การตอบสนองสัญญาณทางเคมีไฟฟ้าของ 3-เมทิลไทโอฟีน เมื่อป้อนศักย์ไฟฟ้า +1.9 โวลต์ เป็นเวลา 11 วินาที ใน  $\text{CH}_3\text{CN}$  ที่มี TBATFB เข้มข้น 0.1 M เป็นอิเล็กโทรไลต์

สามารถคำนวณความหนาของฟิล์มพอลิ (3-เมทิลไทโอฟีน) ได้ดังนี้

จาก

$$Q = nFAc_iL \quad (4.1)$$

ดังนั้น

$$L = \frac{Q}{nFAc_i} \quad (4.2)$$

เมื่อ  $Q$  คือ ประจุไฟฟ้า (C) หาได้จากพื้นที่ใต้กราฟ ( $Q(t) = \int_0^t idt = 20.4 \text{ mC}$ )

$F$  คือ ค่าคงที่ฟาราเดย์ ( $96,500 \text{ C mol}^{-1}$ )

$A$  คือ พื้นที่ผิวหน้าอิเล็กโทรด ( $0.0706 \text{ cm}^2$ )

$c_i$  คือ ความเข้มข้นเชิง uniform ของพอลิเมอร์ ( $0.018 \text{ mol cm}^{-3}$ ) [38]

$n$  คือ จำนวนอิเล็กตรอนที่ใช้ไปต่อหนึ่งหน่วยมอโนเมอร์

ในขณะเกิดเป็นฟิล์มพอลิ (3-เมทิลไทโอฟีน) ( $\approx 0.13$ ) [38]

$L$  คือ ความหนาของฟิล์ม (cm)

สำหรับ  $c_i$  คือ ความเข้มข้นเชิง uniform ของพอลิเมอร์ คำนวณได้จาก [38]

$$c_i = \frac{d}{w} \quad (4.3)$$

เมื่อ  $d$  คือ ความหนาแน่นของพอลิเมอร์ ( $1.5 \text{ g cm}^{-3}$ )

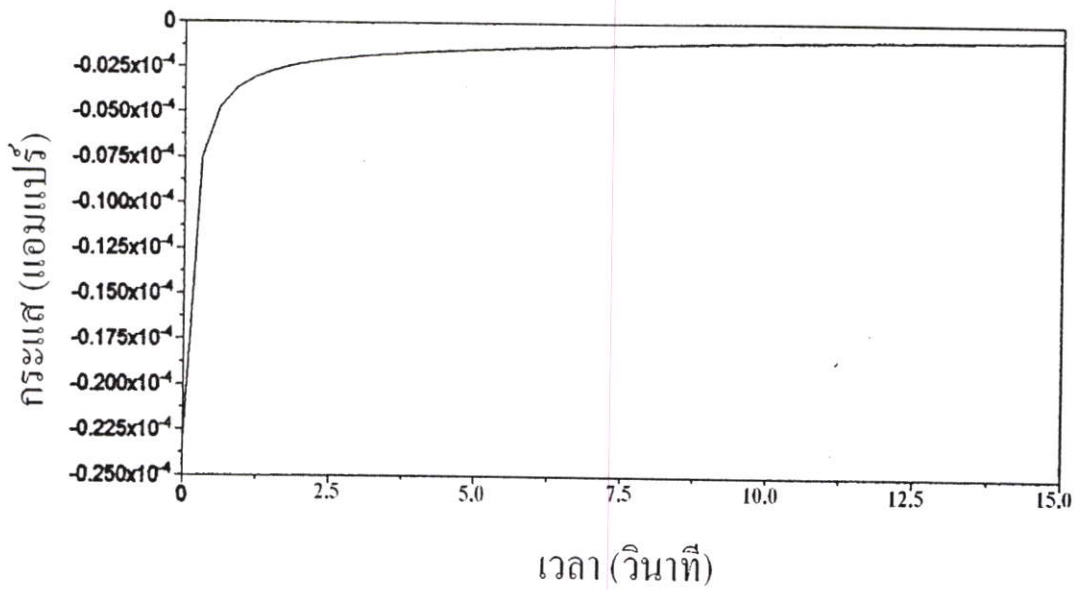
$w$  คือ molar mass ของ มอโนเมอร์ ( $82 \text{ g mol}^{-1}$ )

เมื่อแทนค่าต่าง ๆ ลงในสูตร คำนวณความหนาของฟิล์มพอลิ (3-เมทิลไทโอฟีน) ได้  $12.80 \mu\text{m}$

#### 4.1.2 การตรึงอนุภาคโรเดียมด้วยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้า

##### 4.1.2.1 การตรึง Rh โดยใช้เทคนิคโครโนแอมเพอโรเมทรี

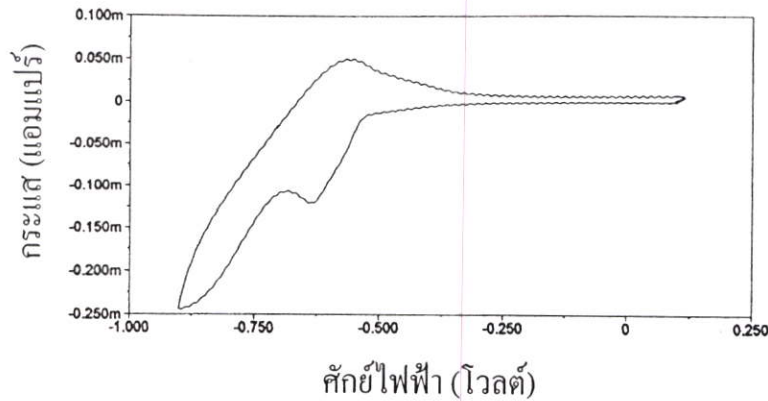
รูปที่ 4.2 แสดงโครโนแอมเพอโรเมทริกโวลแทมโมแกรม ในการเกิดรีดักชันของโรเดียมที่ตรึงด้วยเทคนิคโครโนแอมเพอโรเมทรีโดยนำอิเล็กโทรดซึ่งโมดิฟายด์ด้วยฟิล์มพอลิ (3-เมทิลไทโอฟีน) แล้ว จุ่มในสารละลาย  $\text{RhCl}_3$  เข้มข้น 5 มิลลิโมลาร์ซึ่งละลายในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ pH7 ที่มี  $\text{NaCl}$  0.1 โมลาร์เป็นอิเล็กโทรไลต์ช่วย ปริมาตร 5 มิลลิลิตร เป็นเวลา 15 นาที หลังจากนั้นให้ศักย์ไฟฟ้า  $-0.5$  โวลต์ เทียบกับ SCE เป็นเวลา 15 วินาที [5] จะพบว่ากระแสที่ได้มีค่าเป็นลบเนื่องจากเกิดปฏิกิริยารีดักชันจาก  $\text{Rh}^{3+}$  ไปเป็น  $\text{Rh}^0$



รูปที่ 4.2 การตอบสนองสัญญาณทางเคมีไฟฟ้าของอนุภาคโรเดียมบนชั้นฟิล์มพอลิ (3-เมทิลไทโอฟีน) เมื่อป้อนศักย์ไฟฟ้า  $-0.5$  โวลต์ เป็นเวลา 15 วินาที

#### 4.1.2.2 การตรึง Rh โดยใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี

การตรึงโรเดียมด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี ทำโดยจุ่มอิเล็กโทรดที่โมดิฟายด์ด้วยฟิล์มพอลิ (3-เมทิลไทโอฟีน) แล้วในสารละลาย  $RhCl_3$  เข้มข้น 5 มิลลิโมลาร์ซึ่งละลายในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ pH 7 ที่มี  $NaCl$  0.1 โมลาร์ เป็นอิเล็กโทรไลต์ช่วย ปริมาตร 5 มิลลิลิตร เป็นเวลา 15 นาที หลังจากนั้นป้อนศักย์ไฟฟ้าในช่วง  $+0.1$  ถึง  $-0.9$  โวลต์ เทียบกับ SCE ที่อัตราสัปดาห์ 0.05 โวลต์ต่อวินาที [36] จะได้ โวลแทมโมแกรมดังรูปที่ 4.3 พบว่าการเกิดรีดักชันจาก  $Rh^{3+}$  ไปเป็น  $Rh^0$  โดยเกิดขึ้นที่ศักย์ไฟฟ้าประมาณ  $-0.6$  โวลต์



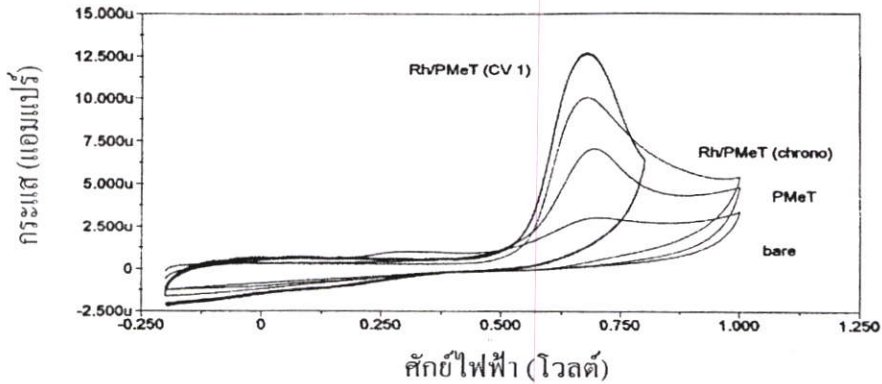
**รูปที่ 4.3** การตอบสนองสัญญาณทางเคมีไฟฟ้าของอนุภาคโพลีเมอร์บนชั้นฟิล์มพอลิ (3-เมทิลไทโอ-ฟีน) ทำการตรึงโดยใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี โดยป้อนศักย์ไฟฟ้าในช่วง +0.1 ถึง -0.9 โวลต์ เทียบกับ SCE ที่อัตราศักย์ 0.05 โวลต์ต่อวินาที

#### 4.2 การศึกษาโวลแทมเมตรีของฟีนอล

จากผลการศึกษาไซคลิกโวลแทมโมแกรมของสารประกอบฟีนอลเมื่อทำการวัดด้วยอิเล็กโทรด 4 ชนิด คือ

1. bare electrode
2. PMeT electrode
3. Rh/PMeT electrode (chrono)
4. Rh/PMeT electrode (CV 1)

ทำการวัดฟีนอลที่ความเข้มข้น 1 มิลลิโมลาร์ ในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ pH 7 ที่มี NaCl 0.1 โมลาร์ เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ช่วย โดยให้ศักย์ไฟฟ้าในช่วง -0.2 ถึง + 0.8 โวลต์ เทียบกับ SCE ที่อัตราศักย์ 0.02 โวลต์ ต่อวินาที ได้โวลแทมโมแกรมแสดงดังรูปที่ 4.4



รูปที่ 4.4 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของสารประกอบฟีนอลที่ได้จากอิเล็กโทรด 4 ชนิด

จากการพิจารณาศักย์ออกซิเดชัน ( $E_{p,a}$ ) เปรียบเทียบระหว่างอิเล็กโทรด 4 ชนิดซึ่งแสดงในตารางที่ 4.1 ศักย์ออกซิเดชันของอิเล็กโทรดที่โมดิฟายด์แล้วคือทั้ง PMeT และ Rh/PMeT electrode ปฏิกริยาจะเกิดขึ้นที่ศักย์ไฟฟ้าต่ำกว่า bare electrode ส่วน Rh/PMeT electrode ปฏิกริยาจะเกิดขึ้นที่ศักย์ไฟฟ้าต่ำที่สุด เนื่องจากอิเล็กโทรดที่มีฟิล์มพอลิ (3-เมทิลไทโอฟิน) จะแสดงคุณสมบัติเป็นตัวเร่งปฏิกริยาทำให้ศักย์ไฟฟ้าน้อยลง ส่วนการมีโรเดียมซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกริยาชนิดหนึ่งเมื่ออยู่บนผิวหน้าของฟิล์มก็จะแสดงคุณสมบัติของตัวเองจึงทำให้ศักย์ไฟฟ้าเคลื่อนไปในทิศทางที่ศักย์ไฟฟ้าน้อยกว่า PMeT electrode [39] เมื่อเปรียบเทียบกระแสออกซิเดชัน ( $I_{p,a}$ ) ที่ได้พบว่า Rh/PMeT electrode จะให้ กระแสสูงกว่า PMeT และ bare electrode ตามลำดับซึ่งเป็นผลมาจากการมีอนุภาคโลหะขนาดจุลภาค (metal microparticles) เป็นตัวช่วยเร่งปฏิกริยา และเมื่อเปรียบเทียบกระแสออกซิเดชันของ Rh/PMeT electrode ที่ตรึงโรเดียมด้วยเทคนิคต่างกัน พบว่าเมื่อตรึงโรเดียมโดยใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรีและใช้จำนวนรอบในการสแกนศักย์ไฟฟ้า 1 รอบ จะให้กระแสออกซิเดชันสูงกว่า Rh/PMeT electrode ที่ตรึงโรเดียมด้วยเทคนิคโครโนแอมเพอโรเมทรี

ตารางที่ 4.1 เปรียบเทียบศักย์ออกซิเดชันและกระแสออกซิเดชันที่ได้จากอิเล็กโทรดทั้ง 4 ชนิด

ชนิดของอิเล็กโทรด	ศักย์ออกซิเดชัน, $E_{p,a}$ (V)	กระแสออกซิเดชัน, $I_{p,a}$ ( $\mu$ A)
Bare electrode	$0.708 \pm 0.001$	$3.231 \pm 0.020$
PMeT electrode	$0.686 \pm 0.003$	$4.470 \pm 0.020$
Rh/PmeT electrode (chrono)	$0.679 \pm 0.002$	$7.700 \pm 0.030$
Rh/PMeT electrode (CV 1)	$0.679 \pm 0.003$	$12.049 \pm 0.040$

หมายเหตุ n = 5

### 4.3 การศึกษาลักษณะฟิล์มและปริมาณโรเดียมภายในฟิล์มพอลิ (3-เมทิลไทโอพีน) ( $\Gamma$ )

ในการตรึงอนุภาคโรเดียมลงบนฟิล์มพอลิ (3-เมทิลไทโอพีน) อนุภาคของโรเดียมสามารถเข้าไปอยู่ได้ 3 บริเวณด้วยกันคือ บนผิวหน้าของอิเล็กโทรดกลาสคาร์บอนโดยตรง ภายในฟิล์มพอลิ (3-เมทิลไทโอพีน) และที่ผิวหน้าของฟิล์มพอลิ (3-เมทิลไทโอพีน) ซึ่งจากงานวิจัยของ Somasundrum และคณะ [40] ได้ศึกษาแล้วพบว่าอนุภาคของโรเดียมจะเข้าไปอยู่ภายในฟิล์มพอลิ (3-เมทิลไทโอพีน) และปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นทั่วทั้งฟิล์ม เพราะเมื่อเพิ่มความหนาของฟิล์มพอลิ (3-เมทิลไทโอพีน) แล้วจะทำให้การตอบสนองสัญญาณสูงขึ้น เพื่อศึกษาถึงผลของปริมาณโรเดียมภายในฟิล์มพอลิ (3-เมทิลไทโอพีน) ที่มีต่อการตอบสนองสัญญาณไฟฟ้า และการเกิด passivation ของฟีนอล ในงานวิจัยนี้จึงได้ควบคุมความหนาของฟิล์มพอลิ (3-เมทิลไทโอพีน) ไว้ที่ค่าหนึ่ง (จากการทดลองข้างต้นได้ฟิล์มพอลิ (3-เมทิลไทโอพีน) ที่มีความหนา  $12.80 \mu\text{m}$ ) ด้วยการใช้เทคนิคโครโนแอมเพอโรเมทรีในการตรึงฟิล์มพอลิ (3-เมทิลไทโอพีน) และเพิ่มปริมาณของโรเดียมในฟิล์มพอลิ (3-เมทิลไทโอพีน) ด้วยการเพิ่มจำนวนรอบในการตรึงโรเดียมโดยใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรีให้มากขึ้น ปริมาณโรเดียมที่เพิ่มขึ้นคำนวณอยู่ในเทอมของค่า  $\Gamma$

#### 4.3.1 การหาปริมาณโรเดียมที่ตรึงลงบนอิเล็กโทรด เมื่อใช้จำนวนรอบของการสแกนที่แตกต่างกันในขั้นตอนการตรึงโรเดียมด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี

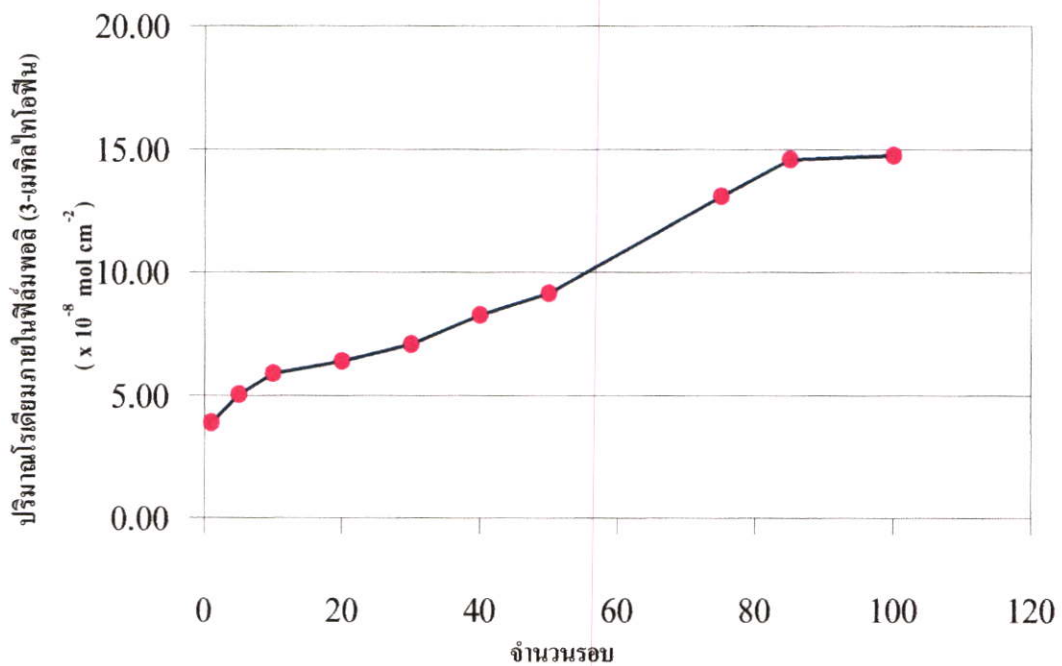
จากการศึกษาปริมาณโรเดียมภายในฟิล์มพอลิ (3-เมทิลไทโอพีน) โดยศึกษาผลของจำนวนรอบการสแกนศักย์ที่ใช้ตั้งแต่ 1 รอบ ถึง 100 รอบที่มีต่อปริมาณประจุ ( $Q$ ) และปริมาณโรเดียมภายในฟิล์ม ( $\Gamma$ ) ได้ผลดังตารางที่ 4.2 พบว่าเมื่อจำนวนรอบของการสแกนศักย์เพิ่มขึ้น ค่า  $Q$  และค่า  $\Gamma$  จะเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ และเริ่มคงที่ที่จำนวนสแกนเท่ากับ 85 รอบ แสดงดังรูปที่ 4.5 โดยค่า  $\Gamma$  คำนวณได้จากสมการที่ (4.4) ซึ่งจากการที่ค่า  $\Gamma$  มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มจำนวนรอบในการสแกน แสดงว่าในฟิล์มจะมีปริมาณของอนุภาคโรเดียมเพิ่มมากขึ้นด้วย

$$\Gamma = \frac{Q}{nFA} \quad (4.4)$$

- เมื่อ  $Q$  คือ ประจุไฟฟ้า (C) หาได้จากพื้นที่ใต้พีค  
 $n$  คือ จำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยา (3)  
 $F$  คือ ค่าคงที่ฟาราเดย์ ( $96500 \text{ C mol}^{-1}$ )  
 $A$  คือ พื้นที่ผิวหน้าอิเล็กโทรด ( $0.0706 \text{ cm}^2$ )  
 $\Gamma$  คือ ปริมาณโรเดียมภายในฟิล์มพอลิ (3-เมทิลไทโอพีน) ( $\text{mol cm}^{-2}$ )

ตารางที่ 4.2 ผลของจำนวนรอบการสแกนศักย์ที่มีต่อปริมาณประจุ ( $Q$ ), ปริมาณ โรเดียมภายในฟิล์มพอลิ (3-เมทิลไทโอฟีน) ( $\Gamma$ )

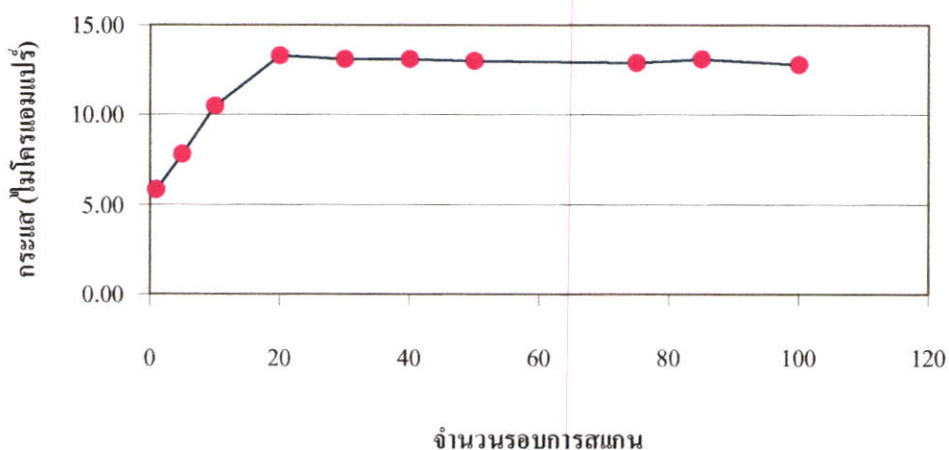
จำนวนรอบของการสแกนศักย์	$Q$ (mC)	$\Gamma \times 10^{-8}$ (mol/cm <sup>2</sup> )
1	0.795	3.889
5	1.029	5.035
10	1.205	5.896
20	1.304	6.380
30	1.446	7.075
40	1.691	8.273
50	1.868	9.139
75	2.674	13.083
85	2.981	14.585
100	3.014	14.746



รูปที่ 4.5 ความสัมพันธ์ระหว่างจำนวนรอบในการสแกนกับปริมาณ โรเดียมภายในฟิล์มพอลิ (3-เมทิลไทโอฟีน)

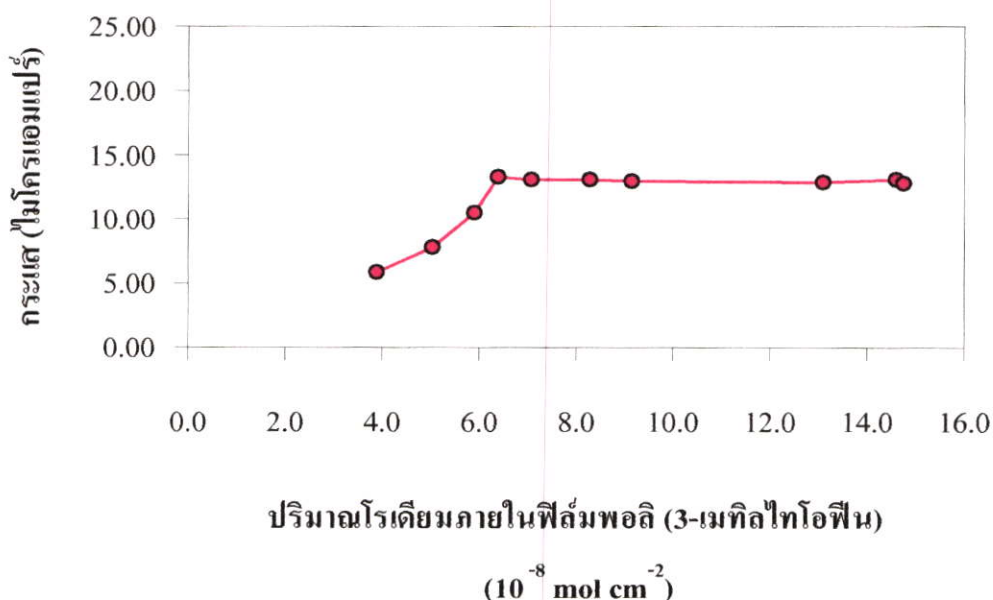
### 4.3.2 ศึกษาความสัมพันธ์ของปริมาณฟิล์มโรเดียมภายในฟิล์มพอลิ (3-เมทิลไทโอฟิน) ( $\Gamma$ ) ที่มีต่อกระแสออกซิเดชันของฟีนอล

จากการศึกษาผลของปริมาณฟิล์ม โรเดียมภายในฟิล์มพอลิ (3-เมทิลไทโอฟิน) ที่มีต่อกระแสออกซิเดชันของฟีนอลโดยใช้อิเล็กโทรดที่ตรึงโรเดียมด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี ซึ่งใช้จำนวนรอบในการสแกนต่างๆ กัน คือ 1, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 75, 85 และ 100 รอบตามลำดับ และใช้เทคนิคแอมเพอโรเมทรี ในการตรวจวัดฟีนอลเข้มข้น 1 มิลลิโมลาร์ที่ศักย์ไฟฟ้า +0.7 โวลต์ ได้ผลแสดงดังรูปที่ 4.6 จะเห็นได้ว่ากระแสที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของฟีนอลซึ่งคะตะไลส์โดยโรเดียมจะมีค่าเพิ่มขึ้นในช่วงแรก คือ จากจำนวนสแกนเท่ากับ 1 ถึง 20 รอบ หลังจากนั้นกระแสจะมีค่าใกล้เคียงกันอยู่ในช่วงประมาณ 13  $\mu\text{A}$



**รูปที่ 4.6** ความสัมพันธ์ระหว่างค่ากระแสออกซิเดชันของฟีนอลกับจำนวนรอบการสแกนในการตรึงโรเดียม

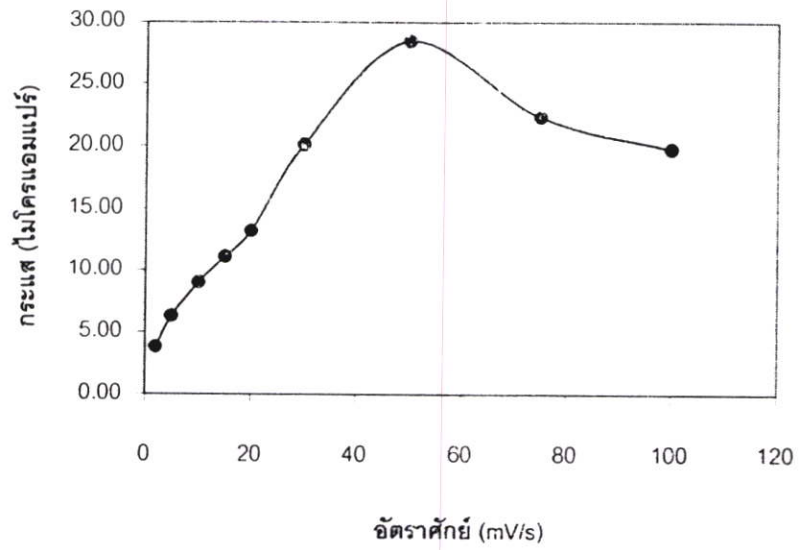
จากกราฟกระแสจะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มจำนวนรอบของการสแกนและจากที่ได้ศึกษามาในตอนต้นว่า เมื่อจำนวนรอบการสแกนเพิ่มขึ้นจะทำให้ปริมาณฟิล์ม โรเดียมที่อิเล็กโทรดเพิ่มขึ้นด้วยนั่นคือในฟิล์มพอลิ (3-เมทิลไทโอฟิน) จะมีปริมาณโรเดียมเพิ่มขึ้น แสดงว่าปริมาณของโรเดียมภายในฟิล์มมีผลต่อการคะตะไลส์ฟีนอล แสดงดังรูปที่ 4.7 เมื่อเพิ่มปริมาณฟิล์มแล้วทำให้กระแสที่วัดได้เพิ่มขึ้น แต่เมื่อปริมาณฟิล์มเพิ่มขึ้นจนถึงประมาณ  $6.380 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$  หรือที่จำนวนรอบที่ใช้ในการสแกนเท่ากับ 20 รอบแล้วกระแสที่วัดได้จะเริ่มคงที่ ดังนั้นจึงเลือกใช้จำนวนรอบในการตรึงฟิล์ม 20 รอบในการศึกษาผลของอัตราสแกน (scan rate) ต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของฟีนอลในหัวข้อต่อไป



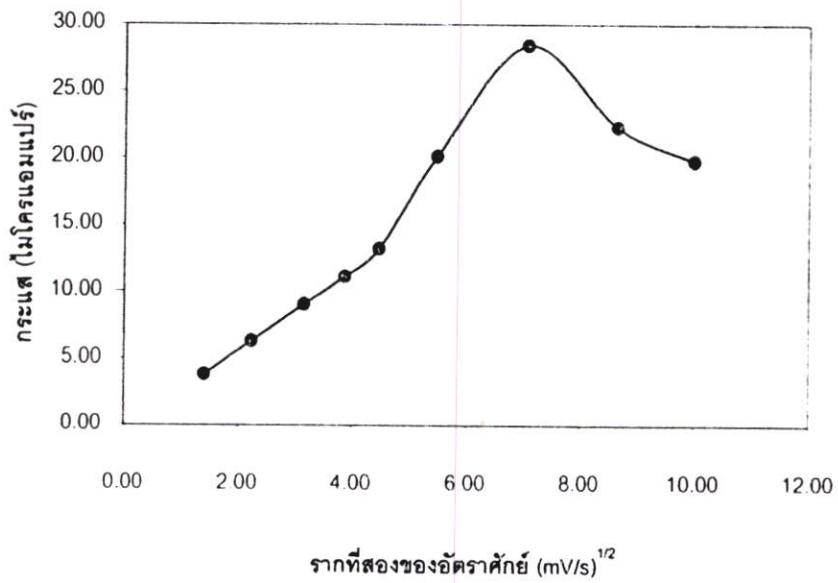
รูปที่ 4.7 ความสัมพันธ์ระหว่างค่ากระแสออกซิเดชันของฟินอลกับปริมาณ โรเดียมภายในฟิล์มพอลิ (3-เมทิลไทโอฟิน)

#### 4.3.3 ศึกษาผลของอัตราการสแกน (scan rate) ต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของฟินอลที่ผิวหน้าอิเล็กโทรดที่มีค่า $\Gamma$ ต่าง ๆ กัน

จากศึกษาผลของอัตราการสแกน ต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของฟินอลที่ผิวหน้าอิเล็กโทรดที่มีค่า  $\Gamma$  ต่าง ๆ กัน โดยใช้จำนวนรอบการสแกนในการตรึงโรเดียม 20 รอบ ทดสอบด้วยฟินอลเข้มข้น 1 mM ในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ pH 7 ที่มี 0.1 M NaCl เป็นอิเล็กโทรไลต์ช่วย ใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี ให้ศักย์ไฟฟ้าในช่วง  $-0.2$  ถึง  $+0.8$  โวลต์ เทียบกับ SCE ทำการป้อนศักย์ที่อัตราต่าง ๆ คือ 2, 5, 10, 15, 20, 30, 50, 75 และ 100 mV/s ความสัมพันธ์ระหว่างกระแสออกซิเดชันและค่าอัตราการสแกนแสดงดังรูปที่ 4.8



รูปที่ 4.8 ความสัมพันธ์ระหว่างกระแสออกซิเดชันของฟีนอลกับค่าอัตราสํักย์



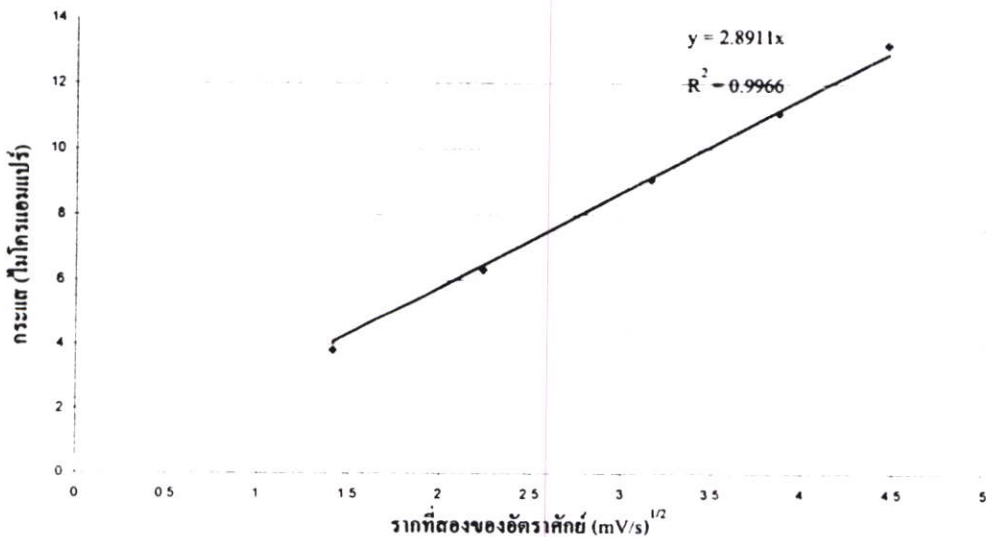
รูปที่ 4.9 ความสัมพันธ์ระหว่างกระแสออกซิเดชันของฟีนอลกับรากที่สองของอัตราสํักย์

เมื่อสร้างกราฟระหว่างกระแสกับอัตราสัปดาห์ จะได้ความสัมพันธ์เป็นเชิงเส้นในช่วงอัตราสัปดาห์ 2-50 mV/s ส่วนที่อัตราสัปดาห์มากกว่า 50 mV/s ค่ากระแสที่วัดได้จะลดลง เนื่องจากอัตราสัปดาห์เร็วเกินกว่าที่ฟิโนลจะเกิดปฏิกิริยาได้หมดทุกโมเลกุล

การโมดิฟายด์ผิวหน้าอิเล็กโทรดด้วยฟิล์มพอลิเมอร์ ฟิล์มที่ได้อาจเป็นได้ทั้งประเภท monolayer หรือ multilayer โดยฟิล์มประเภท monolayer จะให้โวลแทมโมแกรมที่มีลักษณะเป็นสมมาตร และจากสมการที่ (2.16)

$$i_p = \frac{n^2 F^2 \Gamma A v}{4RT} \quad (2.16)$$

เมื่อสร้างกราฟระหว่างค่ากระแสกับอัตราสัปดาห์ จะได้กราฟที่เป็นเชิงเส้นผ่านจุดเริ่มต้น (origin) ขณะที่ฟิล์มประเภท multilayer โวลแทมโมแกรมในปฏิกิริยาแบบผันกลับได้ จะเบี่ยงเบนจากลักษณะสมมาตร และเมื่อสร้างกราฟระหว่างค่ากระแสกับรากที่สองของอัตราสัปดาห์ จึงจะได้รับความสัมพันธ์เป็นเชิงเส้น เช่นเดียวกับฟิล์ม monolayer [41] จากการทดลองพบว่าโวลแทมโมแกรมที่ได้ในการตรึงฟิล์มมีลักษณะไม่สมมาตร และเมื่อพล็อตกราฟระหว่างค่ากระแสกับรากที่สองของอัตราสัปดาห์ ดังรูปที่ 4.9 พบว่าจะได้กราฟที่เป็นเชิงเส้นผ่านจุดเริ่มต้นในช่วงอัตราสัปดาห์ 2 – 20 mV/s แสดงดังรูปที่ 4.10 ดังนั้นการโมดิฟายด์ผิวหน้าอิเล็กโทรดด้วยฟิล์ม Rh/PMcT จะได้ฟิล์มที่มีลักษณะเป็น multilayer โดยปริมาณฟิล์มที่ได้ในการทดลองสำหรับการตรึงโรเดียมที่ใช้จำนวนรอบในการตรึง 20 รอบ มีค่าเป็น  $6.380 \pm 0.060 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$  ( $n = 5$ ) หรือคิดเป็น 638 layers บนผิวหน้าอิเล็กโทรด เมื่อ  $\Gamma$  สำหรับฟิล์ม monolayer มีค่า  $10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$



รูปที่ 4.10 ความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างกระแสกับรากที่สองของอัตราสัปดาห์

#### 4.4 การศึกษาผลของปริมาณโรเดียมต่อการเกิด passivation ของฟีนอลที่ผิวหน้าอิเล็กโทรด

การศึกษาผลของปริมาณโรเดียมที่มีต่อการเกิด passivation ที่ผิวหน้าอิเล็กโทรดทำโดยศึกษาความเสถียรในการใช้งานโดยใช้เทคนิคแอมเพอโรเมทรีแบบจลน์ไหล ทดสอบด้วยสารละลายฟีนอลที่ 3 ความเข้มข้น คือ 1 mM, 100  $\mu$ M และ 20  $\mu$ M และเปรียบเทียบการตอบสนองสัญญาณไฟฟ้าที่ได้จากอิเล็กโทรดดังต่อไปนี้

1. bare electrode
2. PMeT electrode
3. Rh/PMeT (Chrono) electrode
4. Rh/PMeT (CV 1) electrode
5. Rh/PMeT (CV 5) electrode
6. Rh/PMeT (CV 10) electrode
7. Rh/PMeT (CV 20) electrode
8. Rh/PMeT (CV 30) electrode

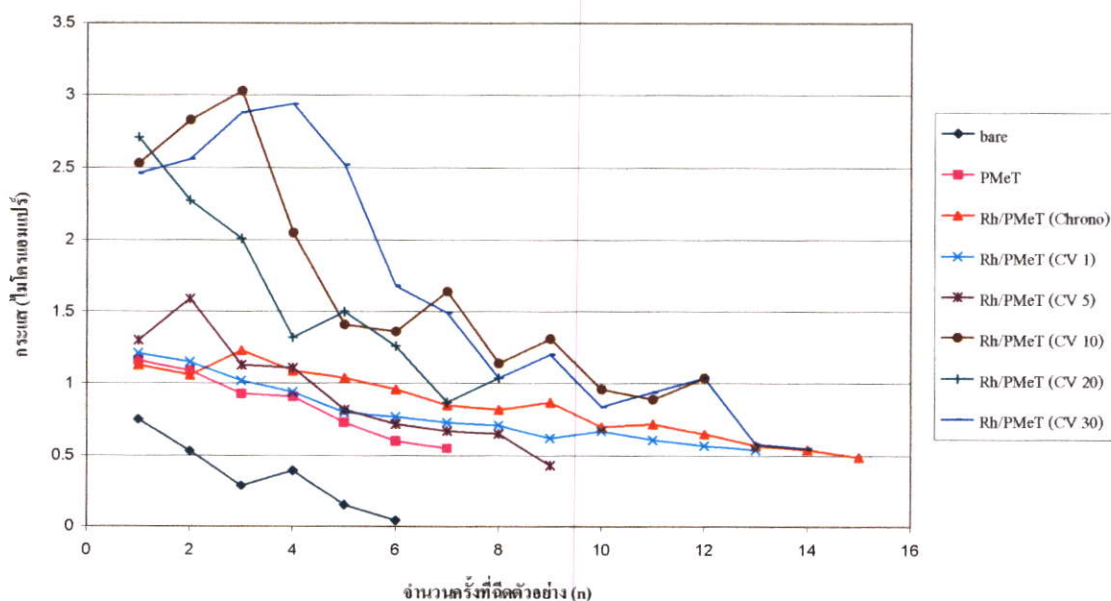
ทำการวัดจนกระทั่งวัดได้ลดลงเป็นครึ่งหนึ่งจากกระแสเริ่มต้น ได้ผลการทดลองดังตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 จำนวนครั้งที่ฉีดตัวอย่างฟีนอล (n) จนได้กระแสลดลง 50 % จากกระแสเริ่มต้น

ชนิดของอิเล็กโทรด	ความเข้มข้น		
	1 mM	100 $\mu$ M	20 $\mu$ M
	n	n	n
Bare	4	5	ND
PMeT	6	57	ND
Rh/PMeT (chrono)	13	29	ND
Rh/PMeT (CV 1)	11	38	26
Rh/PMeT (CV 5)	8	32	73
Rh/PMeT (CV 10)	9	30	76
Rh/PMeT (CV 20)	5	32	94
Rh/PMeT (CV 30)	7	33	159

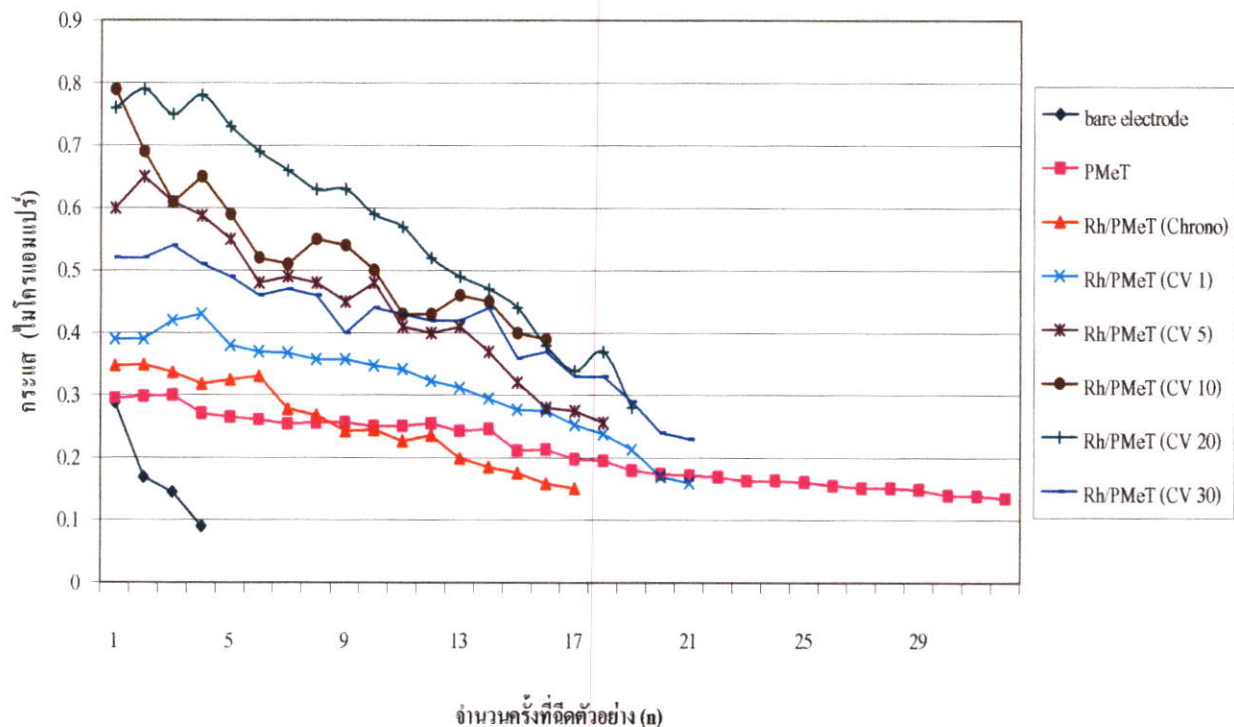
ND – Not Detected

ที่ความเข้มข้น 1 mM ฟีนอล พบว่าอิเล็กโทรดทุกแบบเมื่อฉีดตัวอย่างไปไม่กี่ครั้งจะเกิด passivation อย่างรวดเร็ว เนื่องจากเมื่อความเข้มข้นของ analyte สูง จะทำให้ปฏิกิริยาที่ผิวหน้าอิเล็กโทรดเกิดได้เร็วขึ้น โดยอิเล็กโทรดที่มีอายุการใช้งานสั้นที่สุดคือ bare electrode คือ ฉีดไป 4 ครั้งกระแสที่วัดได้จะลดลงต่ำกว่า 50 % ส่วนอิเล็กโทรดที่มีอายุการใช้งานนานสุดคือ Rh/PMeT electrode ซึ่งตรึงโรเดียมด้วยเทคนิคโครโนแอมเพอโรเมทรี สำหรับอิเล็กโทรดที่ตรึงโรเดียมด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี พบว่าถ้าใช้จำนวนรอบของการสแกนมากขึ้นกระแสที่วัดได้ก็จะสูงขึ้นด้วย แต่เมื่อใช้จำนวนสแกน 30 รอบ กระแสที่วัดได้จะลดต่ำกว่าอิเล็กโทรดที่ตรึงโรเดียมด้วยจำนวนสแกน 20 รอบ ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองในการหาความสัมพันธ์ของปริมาณโรเดียมภายในฟิล์มพอลิ(3-เมทิลไทโอเฟน) กับกระแสออกซิเดชันของฟีนอล จากการทดลองพบว่า PMeT electrode , Rh/PMeT electrode ที่ตรึงโรเดียม ด้วยเทคนิคโครโนแอมเพอโรเมทรี และ Rh/PMeT electrode ที่ตรึงโรเดียมโดยใช้จำนวนสแกน 1 รอบจะมีความเสถียรดีกว่า Rh/PMeT electrode (สังเกตจาก เมื่อฉีดตัวอย่างครั้งถัดไปกระแสที่วัดได้จะลดลงน้อยกว่าอิเล็กโทรดชนิดอื่น) ที่ใช้จำนวนรอบในการตรึงโรเดียมมากขึ้น จากรูปที่ 4.11 จะเห็นว่าเมื่อใช้จำนวนรอบในการตรึงโรเดียมเพิ่มขึ้น กระแสที่เริ่มต้นที่วัดได้จะสูง แต่เมื่อฉีดตัวอย่างครั้งต่อไปกระแสที่วัดได้จะลดลงอย่างรวดเร็วเมื่อเทียบกับอิเล็กโทรดที่ใช้จำนวนรอบในการตรึงโรเดียมน้อย ๆ แสดงว่าในการตรวจวัดที่ความเข้มข้นของฟีนอลสูง ๆ การโมดิฟายอิเล็กโทรดด้วยปริมาณโรเดียมที่เหมาะสมไม่มากเกินไปจะทำให้อิเล็กโทรดมีความเสถียรและมีอายุการใช้งานนานขึ้น



รูปที่ 4.11 เปรียบเทียบกระแสที่ได้จากการวัดฟีนอลเข้มข้น 1 mM โดยใช้อิเล็กโทรด 8 ชนิด

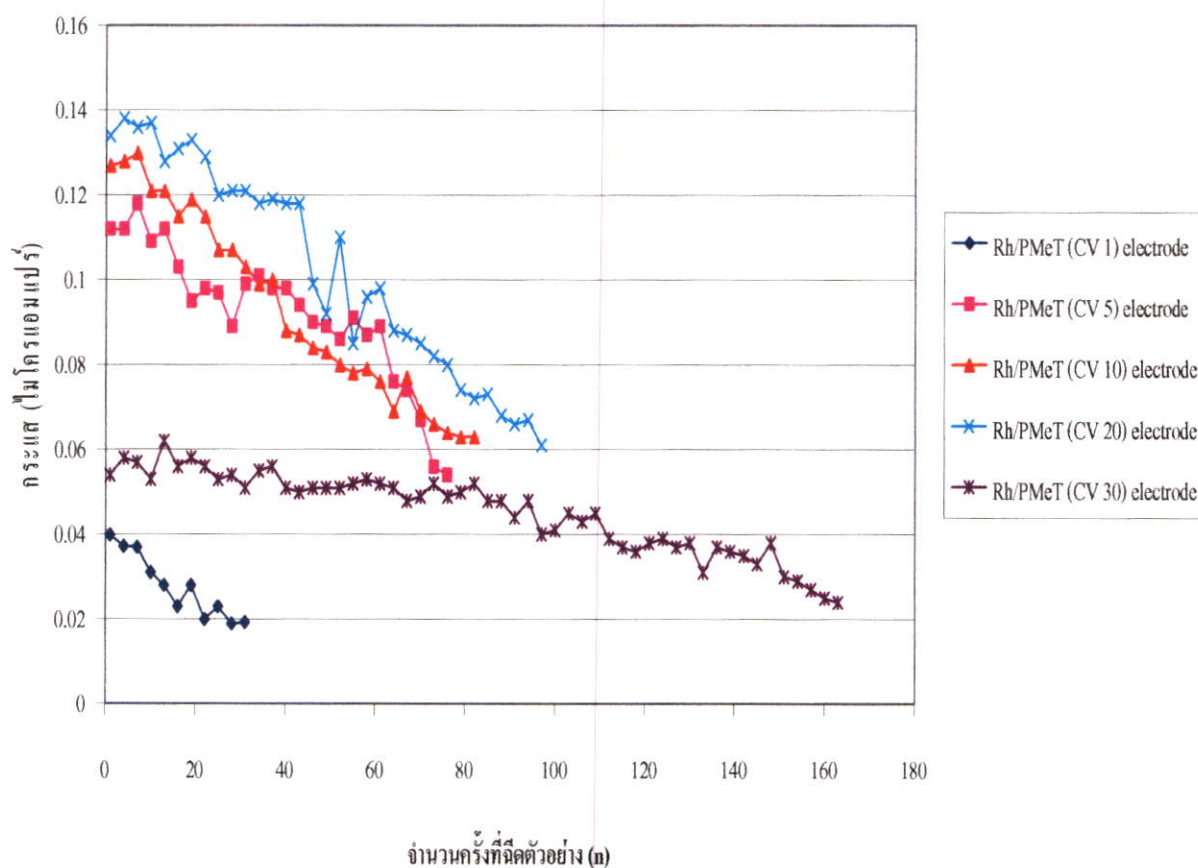
ที่ความเข้มข้น  $100 \mu\text{M}$  ฟีนอล อิเล็กโทรดที่มีอายุการใช้งานนานสุดได้แก่ PMeT electrode แสดงดังรูปที่ 4.12 ซึ่งเป็นผลจากฟิล์มพอลิ (3-เมทิลโทโอฟิน) มีสัณฐาน (morphology) ที่ขัดขวางการเกิดปรากฏการณ์ passivation [27] ทำให้มีความเสถียรในการวัดมากขึ้น ที่ความเข้มข้น  $100 \mu\text{M}$  นี้ อิเล็กโทรดที่โมดิฟายด์ด้วยโรเดียมทั้ง 2 เทคนิคจะมีอายุการใช้งาน โดยเฉลี่ยใกล้เคียงกัน สำหรับกระแสที่วัดได้จะเป็นไปในลักษณะเดียวกับที่ความเข้มข้น  $1 \text{ mM}$  คือเมื่อใช้จำนวนรอบของการสแกนเพิ่มขึ้นกระแสที่วัดได้ก็จะเพิ่มขึ้น แต่กระแสจะลดลงเมื่อใช้จำนวนสแกน 30 รอบเช่นกัน



รูปที่ 4.12 กระแสที่ได้จากการวัดฟีนอลเข้มข้น  $100 \mu\text{M}$  โดยใช้อิเล็กโทรด 8 ชนิด

ที่ความเข้มข้น  $20 \mu\text{M}$  จากรูปที่ 4.13 พบว่า อิเล็กโทรดที่มีอายุการใช้งานนานสุดคือ อิเล็กโทรดที่ตรึงด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรีใช้จำนวนรอบในการตรึง 30 รอบ และพบว่าเมื่อใช้จำนวนรอบในการสแกนในการตรึงโรเดียมเพิ่มขึ้นก็จะทำให้อิเล็กโทรดที่มีอายุการใช้งานนานขึ้น กระแสที่วัดได้ก็เป็นไปในลักษณะเดียวกับที่ความเข้มข้น  $1 \text{ mM}$  และ  $100 \mu\text{M}$  คือเมื่อใช้จำนวนรอบของการสแกนเพิ่มขึ้นกระแสที่วัดได้ก็จะเพิ่มขึ้น และกระแสจะลดลงเมื่อใช้จำนวนสแกน 30 รอบ แต่ที่ความเข้มข้น  $20 \mu\text{M}$  นี้ อิเล็กโทรด bare, PMeT และ Rh/PMeT electrode ที่ตรึงโรเดียมด้วยเทคนิคโครโนแอมเพอโรเมทรี ไม่สามารถวัดสัญญาณได้เนื่องจากให้กระแสที่ต่ำมาก คือให้ค่า signal to noise ratio ต่ำกว่า 3 ถึงแม้ว่าที่ความเข้มข้นในระดับ  $100 \mu\text{M}$  PMeT electrode จะมีความ

เสถียรมากกว่าอิเล็กโทรดชนิดอื่น แต่ถ้าหากต้องการวัดฟีนอลที่ความเข้มข้นในระดับต่ำจะต้องเลือกใช้อิเล็กโทรดที่โมดิฟายด้วยโรเดียมเพราะจะให้การตอบสนองสัญญาณที่สูงกว่า ที่ความเข้มข้นของฟีนอลที่ระดับต่ำ ๆ นี้พบว่าที่อิเล็กโทรดที่ใช้จำนวนรอบในการตรึงโรเดียม 1-20 รอบ เกิด passivation ในลักษณะที่ใกล้เคียงกันซึ่งสังเกตได้จากการลดลงของกระแสในรูปที่ 4.13 แต่สำหรับอิเล็กโทรดที่ใช้จำนวนรอบในการตรึงโรเดียม 30 รอบจะให้ผลที่แตกต่างจากอิเล็กโทรดชนิดอื่น ๆ คือจะเกิด passivation ได้ช้ากว่าทำให้มีอายุการใช้งานนานกว่าอิเล็กโทรดอื่น



รูปที่ 4.13 กระแสที่ได้จากการวัดฟีนอลเข้มข้น 20  $\mu\text{M}$  โดยใช้อิเล็กโทรด 5 ชนิด

#### 4.5 การศึกษาผลของหมู่แทนที่ของสารประกอบฟีนอลต่อการเกิด passivation ที่ผิวหน้าอิเล็กโทรด

ในการทดสอบการเกิด passivation ของอนุพันธ์ชนิดอื่น ๆ ของสารประกอบฟีนอล ได้ทำการทดสอบอนุพันธ์ที่มีหมู่แทนที่แตกต่างกัน 3 ชนิด คือ หมู่ไนโตร หมู่คลอโร และ หมู่เมทิล โดยใช้ 2-ไนโตรฟีนอล, 2-คลอโรฟีนอล และ 2-เมทิลฟีนอล เป็นสารทดสอบ ทำการทดสอบโดยใช้ Rh/PMcT (CV 30) electrode ซึ่งจากหัวข้อที่แล้วพบว่าเมื่อวัดฟีนอลที่ความเข้มข้นในระดับต่ำ ๆ จะมีอายุการใช้งานได้นานที่สุด ทำการทดสอบโดยใช้เทคนิคแอมเพอโรเมทรีแบบจืดไหล และวัดอนุพันธ์ของฟีนอลทั้ง 3 ชนิดนี้ที่ความเข้มข้น 3 ระดับเช่นกันคือ 1 mM, 100  $\mu$ M และ 20  $\mu$ M สำหรับ 2-คลอโรฟีนอล และ 2-เมทิลฟีนอล ทำการวัดที่ศักย์ไฟฟ้า +0.7 โวลต์ เช่นเดียวกับฟีนอล เนื่องจาก 2-คลอโรฟีนอล จะเกิดออกซิเดชันที่อิเล็กโทรดโมดิฟายด์ด้วย Rh/PMcT ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.637 โวลต์ และ 2-เมทิลฟีนอล จะเกิดออกซิเดชันที่อิเล็กโทรดโมดิฟายด์ด้วย Rh/PMcT ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.576 โวลต์ [42] จึงสามารถตรวจวัดที่ศักย์ไฟฟ้าเดียวกับฟีนอลได้ ส่วน 2-ไนโตรฟีนอล ไม่สามารถตรวจวัดที่ศักย์ไฟฟ้า +0.7 โวลต์ได้เนื่องจากเกิดออกซิเดชันที่อิเล็กโทรดโมดิฟายด์ด้วย Rh/PMcT ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.860 โวลต์ [42] จึงต้องทำการตรวจวัดที่ศักย์ไฟฟ้า +0.9 โวลต์ แทน ได้ผลดังตารางที่ 4.4

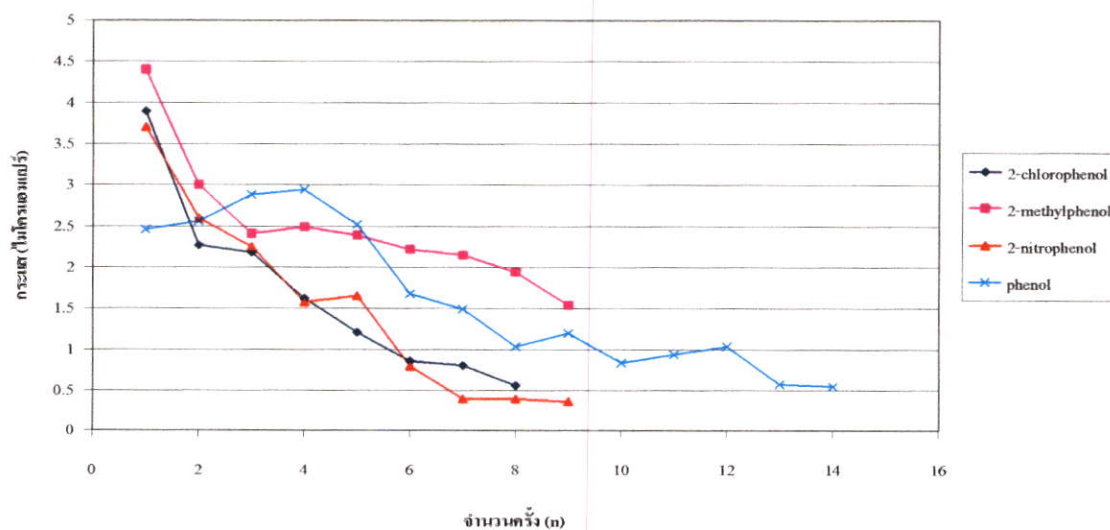
ตารางที่ 4.4 แสดงจำนวนครั้งที่ฉีดตัวอย่างอนุพันธ์ของฟีนอล 3 ชนิด (n) จนได้กระแสลดลง 50 % จากกระแสเริ่มต้น

สารตัวอย่าง	ความเข้มข้น		
	1 mM	100 $\mu$ M	20 $\mu$ M
	n	n	n
ฟีนอล	7	33	159
2-คลอโรฟีนอล	4	28	ND
2-เมทิลฟีนอล	6	31	ND
2-ไนโตรฟีนอล	4	28	20

หมายเหตุ 2-nitrophenol วัดที่ศักย์ไฟฟ้า + 0.9 โวลต์

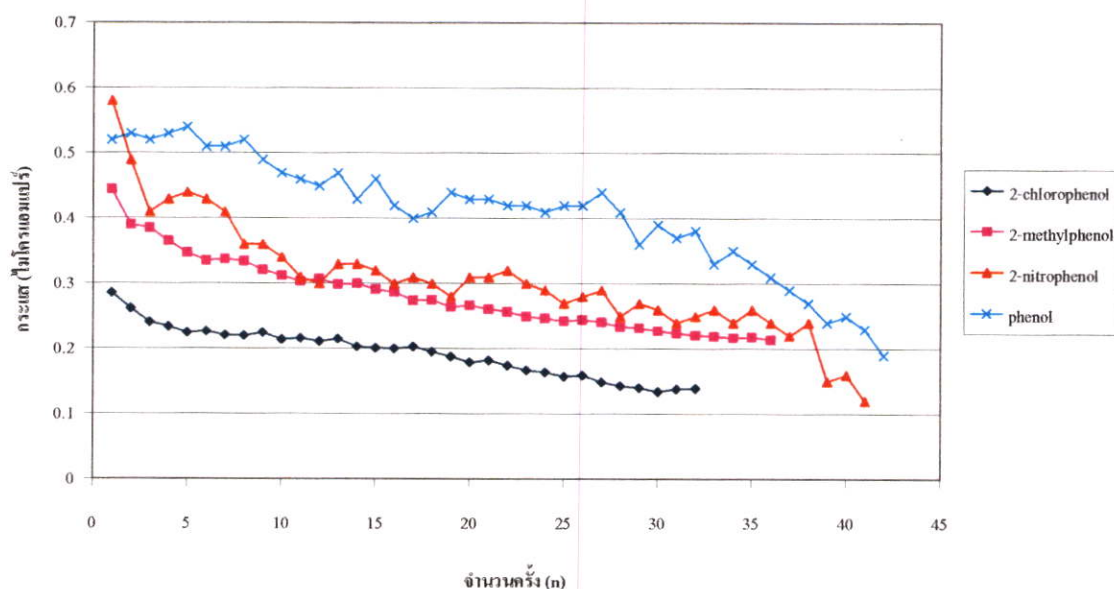
ND = Not Detected

จากตารางที่ 4.4 พบว่าที่ความเข้มข้น 1 mM อนุพันธ์ทั้ง 3 ชนิดของฟีนอล จะเกิด passivation ที่ผิวหน้าอิเล็กโทรดเร็วกว่าฟีนอล โดยกระแสที่วัดได้ในครั้งต่อมาจะลดลงอย่างรวดเร็ว แสดงดังรูปที่ 4.14 ทั้งนี้เนื่องจากหมู่แทนที่ซึ่งเป็นหมู่ เมทิล เป็นหมู่ที่ให้อิเล็กตรอน (electron donating group, EDG) จัดเป็นหมู่กระตุ้น (activating group) มีผลให้ปฏิกิริยาเกิดได้เร็ว เพราะทำให้วงเบนซีนมีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนสูงกว่าปกติ [43-44] ทำให้ศักย์ไฟฟ้าในการเกิดออกซิเดชันต่ำกว่าฟีนอลตามที่ได้กล่าวไปในตอนต้น และปฏิกิริยาออกซิเดชันเกิดได้ดีกว่า ทำให้เกิด passivation มากกว่าฟีนอล ส่วนหมู่คลอโรซึ่งเป็นหมู่ฮาโลเจน จะทำหน้าที่ทั้งดึงและให้อิเล็กตรอนแก่วงเบนซีน การให้อิเล็กตรอนนั้นเป็นผลของเรโซแนนซ์ที่ทำให้เขียนโครงสร้างเรโซแนนซ์ได้เช่นเดียวกับหมู่ให้อิเล็กตรอน แต่การดึงอิเล็กตรอนซึ่งเป็นผลของอินดักทีฟ จะทำให้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนของวงเบนซีนลดลง นอกจากนี้การให้และดึงอิเล็กตรอนนั้นไม่เท่ากัน จากการทดลองพบว่าการให้อิเล็กตรอนมีอิทธิพลมากกว่าการดึงอิเล็กตรอน เป็นผลให้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนสูงกว่าของฟีนอลเล็กน้อย [43-44] จึงเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ศักย์ไฟฟ้าต่ำกว่าฟีนอลเล็กน้อย และเนื่องจากเกิดปฏิกิริยาได้ดีกว่าจึงเกิด passivation ขึ้นที่ผิวหน้าอิเล็กโทรดได้เร็วกว่าเช่นกัน สำหรับหมู่แทนที่ซึ่งเป็นหมู่ใน โทรอนั้น เป็นหมู่ดึงอิเล็กตรอน (electron withdrawing group, EWG) จัดเป็นหมู่ลดการกระตุ้น (deactivating group) จะทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้ช้า เพราะเมื่อหมู่นี้นำอิเล็กตรอนจากวงเบนซีน ทำให้วงมีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนน้อยกว่าปกติ [43-44] จึงเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ศักย์ไฟฟ้าสูงกว่าฟีนอลและอนุพันธ์ตัวอื่น ๆ จึงต้องทดลองที่ศักย์ไฟฟ้าสูงกว่าอนุพันธ์ตัวอื่น



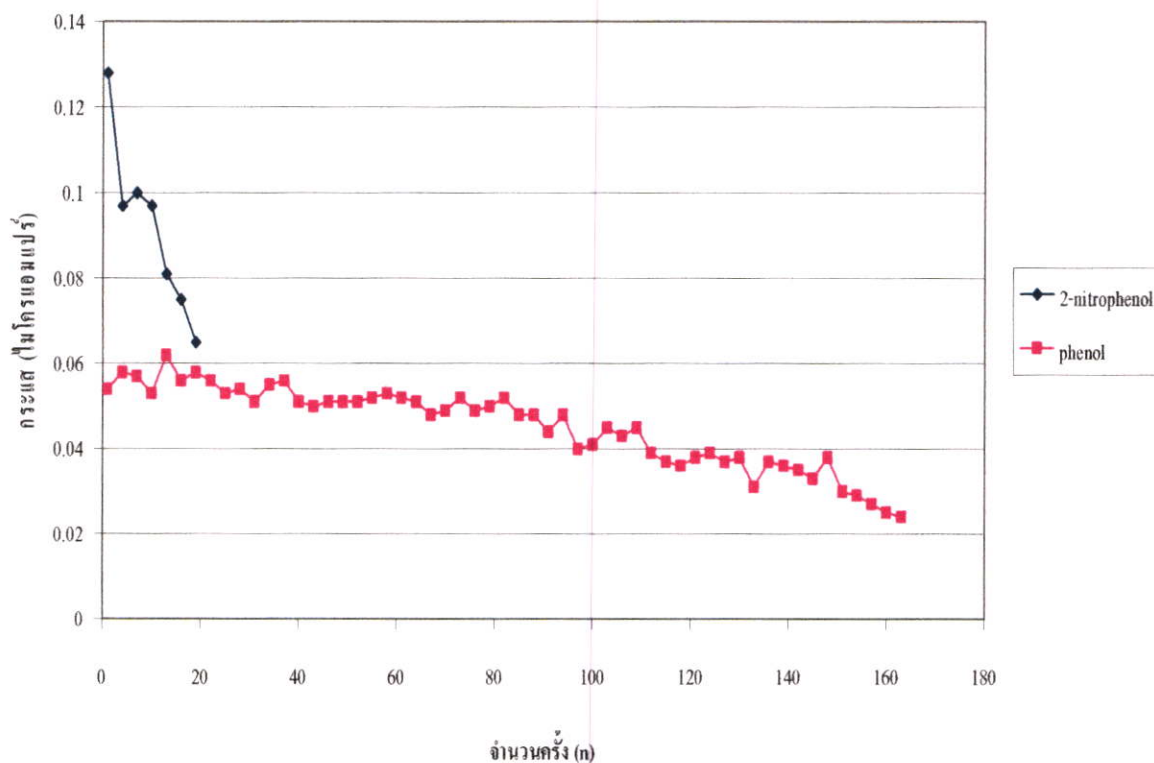
รูปที่ 4.14 กระแสที่ได้จากการวัดฟีนอลและอนุพันธ์ 3 ชนิด คือ 2- คลอโรฟีนอล, 2-เมทิลฟีนอล และ 2-ไนโตรฟีนอล ที่ความเข้มข้น 1 mM โดยใช้ Rh/PMeT (CV 30) electrode วัดที่ ศักย์ไฟฟ้า +0.7 โวลต์ ยกเว้น 2-ไนโตรฟีนอลวัดที่ +0.9 โวลต์

ที่ความเข้มข้น 100  $\mu\text{M}$  การเกิด passivation ของฟีนอลและอนุพันธ์ทั้ง 3 ชนิดจะมีลักษณะใกล้เคียงกัน ดังรูปที่ 4.15 จะเห็นว่ากระแสที่วัดได้จะค่อย ๆ ลดลงทีละน้อย และมีอายุการใช้งานไม่ต่างกันมากนัก ยกเว้น 2-คลอโรฟีนอล ที่มีอายุการใช้งานน้อยที่สุด ทั้งนี้อาจเป็นเพราะ 2-คลอโรฟีนอลมีความไวในการตอบสนองสัญญาณน้อยกว่าสารตัวอื่น ทำให้กระแสที่วัดได้ต่ำกว่าอนุพันธ์ตัวอื่น เมื่อวัดซ้ำไปเรื่อย ๆ จะได้สัญญาณที่ต่ำกว่า 3 เท่าของสัญญาณจาก background ซึ่งจะไม่นับว่าเป็นสัญญาณที่เกิดขึ้น อายุการใช้งานของอิเล็กโทรดชนิดนี้ในการวัด 2-คลอโรฟีนอลจึงน้อยกว่าที่ใช้วัดอนุพันธ์ตัวอื่น



รูปที่ 4.15 กระแสที่ได้จากการวัดฟีนอลและอนุพันธ์ 3 ชนิด คือ 2-คลอโรฟีนอล, 2-เมทิลฟีนอล และ 2-ไนโตรฟีนอล ที่ความเข้มข้น 100  $\mu\text{M}$  โดยใช้ Rh/PMcT (CV 30) electrode วัดที่ ศักย์ไฟฟ้า +0.7 โวลต์ ยกเว้น 2-ไนโตรฟีนอลวัดที่ +0.9 โวลต์

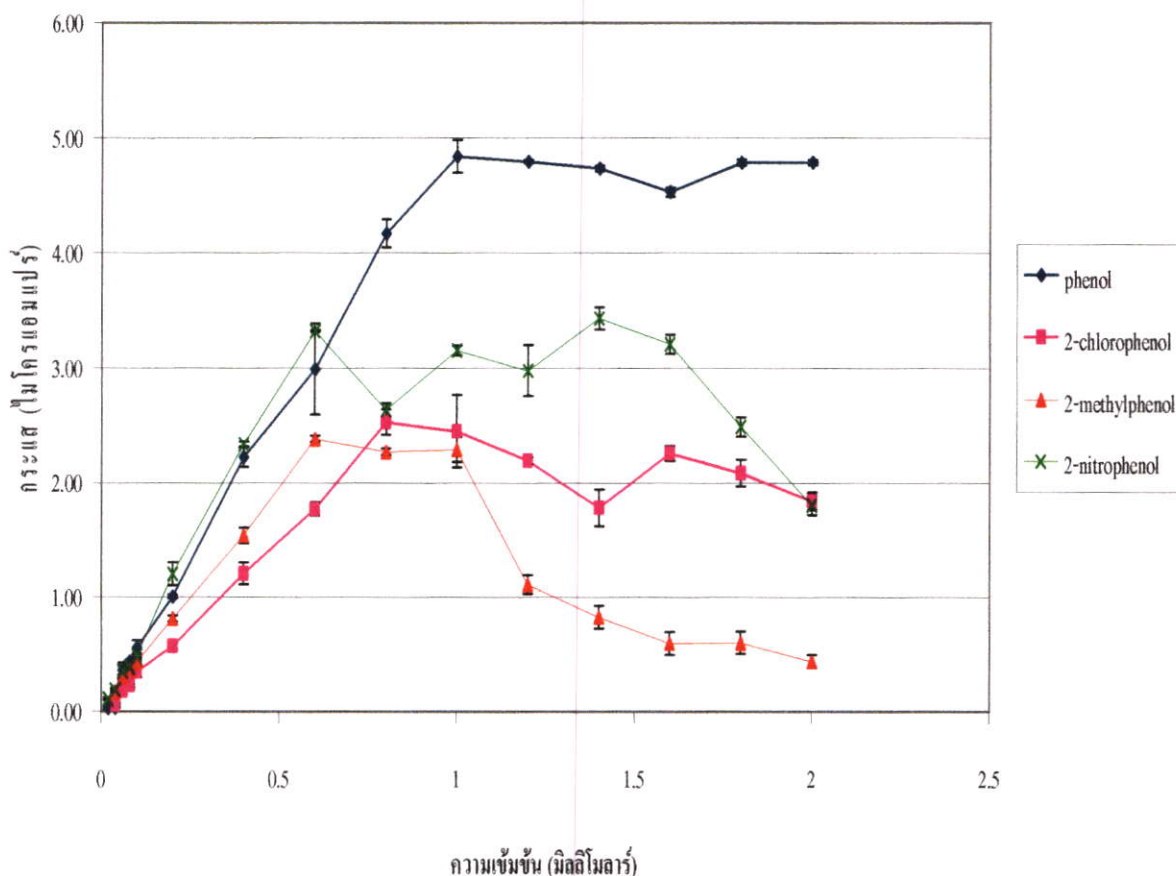
สำหรับที่ความเข้มข้นในระดับต่ำ คือ 20  $\mu\text{M}$  สามารถตรวจวัดได้แค่ ฟีนอล และ 2-ไนโตรฟีนอล เท่านั้น เพราะ 2-คลอโรฟีนอลและ 2-เมทิลฟีนอลให้สัญญาณที่ต่ำกว่า 3 เท่าจากสัญญาณ background จากผลการทดลองในรูปที่ 4.16 พบว่า 2-ไนโตรฟีนอลจะเกิด passivation ได้มากกว่าฟีนอล



**รูปที่ 4.16** กระแสที่ได้จากการวัดฟีนอล และ 2-ไนโตรฟีนอล ที่ความเข้มข้น 20  $\mu\text{M}$  โดยใช้ Rh/PMeT (CV 30) electrode ฟีนอลวัดที่ศักย์ไฟฟ้า +0.7 โวลต์ และ 2-ไนโตรฟีนอลวัดที่ +0.9 โวลต์

#### 4.6 ลักษณะเชิงปริมาณวิเคราะห์ของ Rh/PMeT (CV 30) electrode

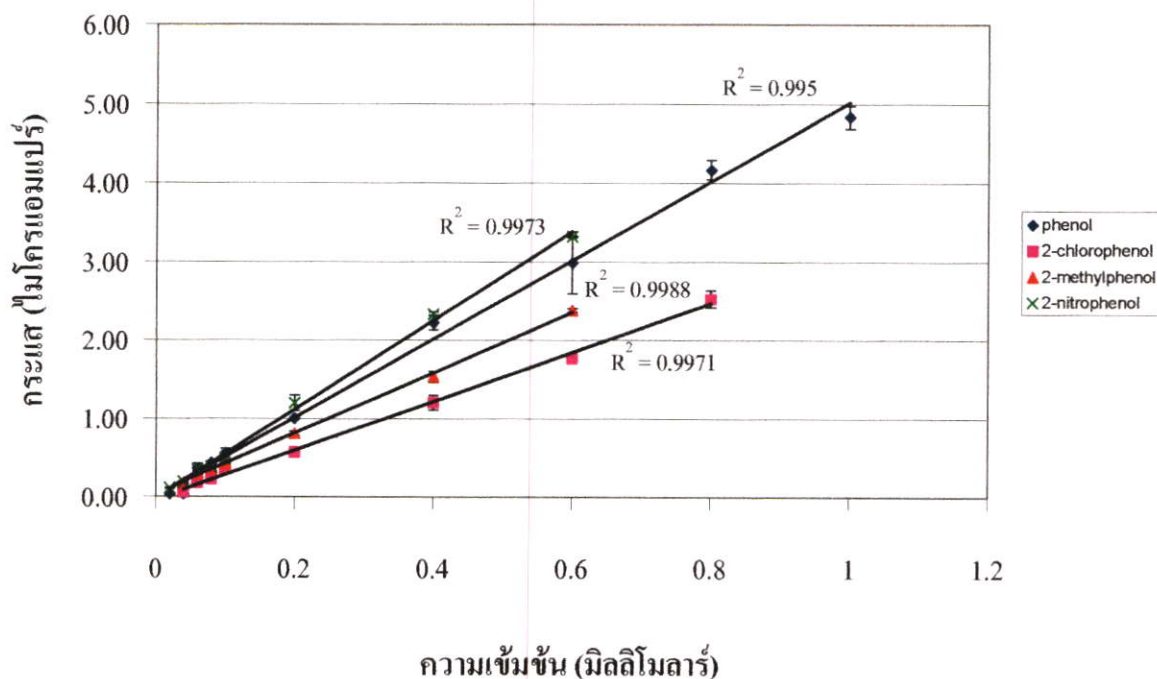
จากการศึกษาความเสถียรของอิเล็กโทรดทั้ง 8 ชนิดพบว่า หากต้องการวัดฟีนอลที่ระดับความเข้มข้นต่ำ ๆ ถ้าใช้ Rh/PMeT (CV 30) electrode จะเกิด passivation ขึ้นที่ผิวหน้าอิเล็กโทรดได้ช้าที่สุดทำให้อิเล็กโทรดมีอายุการใช้งานนานสุด ดังนั้นจึงเลือกใช้ อิเล็กโทรดชนิดนี้ในการวัดปริมาณสารประกอบฟีนอลและอนุพันธ์ ทำการสร้างกราฟมาตรฐานโดยนำ Rh/PMeT (CV 30) electrode มาตรวจวัดสารประกอบ ฟีนอล, 2-คลอโรฟีนอล, 2-เมทิลฟีนอล และ 2-ไนโตรฟีนอล ที่ความเข้มข้นต่างกัน ใช้เทคนิคแอมเพอโรเมทรีแบบฉีดไหล ใช้อัตราการไหล 1.2 มิลลิลิตรต่อนาที ตรวจวัดที่ศักย์ไฟฟ้า +0.7 โวลต์ ยกเว้น 2-ไนโตรฟีนอลทำการตรวจวัดที่ศักย์ไฟฟ้า +0.9 โวลต์ เนื่องจาก 2-ไนโตรฟีนอล จะเกิดออกซิเดชันที่ Rh/PMeT electrode ที่ศักย์ไฟฟ้า ประมาณ +0.860 โวลต์ [42]



**รูปที่ 4.17** ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นกับกระแสออกซิเดชันของฟีนอลและอนุพันธ์ทั้ง 3 ชนิด โดยใช้ Rh/PMeT (CV 30) electrode และใช้เทคนิคแอมเพอโรเมทรีแบบฉีดไหลในการตรวจวัด ทำการวัดที่อัตราการไหล 1.2 มิลลิลิตรต่อนาที

รูปที่ 4.17 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นกับกระแสออกซิเดชันของฟีนอลและอนุพันธ์ทั้ง 3 ชนิด พบว่าการเกิด passivation มีผลต่อการทำกราฟมาตรฐานโดยใช้ Rh/PMeT (CV 30) electrode เนื่องจากเมื่อฉีดสารมาตรฐานที่ความเข้มข้นเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ กระแสที่วัดได้จะลดลง โดยสามารถเรียงลำดับการเกิด passivation จากมากไปน้อยได้ดังนี้คือ

2-เมทิลฟีนอล > 2-คลอโรฟีนอล > 2-ไนโตรฟีนอล > ฟีนอล



รูปที่ 4.18 กราฟมาตรฐานของฟีนอลและอนุพันธ์

ตารางที่ 4.5 ผลการวิเคราะห์ข้อมูลจากกราฟมาตรฐานของฟีนอลและอนุพันธ์ทั้ง 3 ชนิด

ชนิดสาร	ศักย์ที่วัด (V)	พิสัยเชิงเส้น ( $\mu\text{M}$ )	ความชัน ( $\mu\text{A}/\mu\text{M}$ )	Detection limit ( $\mu\text{M}$ )	Limit of Quantitation ( $\mu\text{M}$ )	สัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ ( $R^2$ )
ฟีนอล	+0.7	20-1000	0.0050	9.54	31.8	0.9950
2-คลอโรฟีนอล	+0.7	40-800	0.0031	15.38	51.29	0.9971
2-เมทิลฟีนอล	+0.7	40-600	0.0038	12.55	41.84	0.9988
2-ไนโตรฟีนอล	+0.9	20-600	0.0057	8.37	27.89	0.9973

จากรูปที่ 4.18 สามารถสรุปข้อมูลได้ดังตารางที่ 4.5 พบว่าการมีหมูแทนที่ทำให้พิสัยเชิงเส้นแคบลง ทั้งนี้เป็นผลมาจากการเกิด passivation ขึ้นที่ผิวหน้าอิเล็กโทรด ทำให้กระแสที่วัดได้ลดลง หมูแทนที่ที่เกิด passivation ได้มากก็จะทำให้มีพิสัยเชิงเส้นแคบลง ซึ่งจากผลการทดลองจะเห็นว่า 2-เมทิลฟีนอลซึ่งเกิด passivation มากที่สุดก็จะมีพิสัยเชิงเส้นที่แคบที่สุด และจากกราฟมาตรฐานแสดงให้เห็นถึงความไวของสารทั้ง 4 ชนิด คือ Rh/PMeT (CV 30) electrode โดย 2-ไนโตรฟีนอลจะมีความไวมากที่สุดรองลงมาคือ ฟีนอล 2-เมทิลฟีนอล และ 2-คลอโรฟีนอล ตามลำดับ

## บทที่ 5

# สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

### 5.1 สรุปผลการวิจัย

ในการตรวจวัดสารประกอบฟีนอลโดยใช้อิเล็กโทรด ซึ่งอาศัยการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของฟีนอลโดยตรงบนผิวหน้าอิเล็กโทรด จะประสบปัญหาในการเกิด fouling ที่ผิวหน้าอิเล็กโทรด ทำให้ไม่สามารถวัดซ้ำได้ เนื่องจากเมื่อเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของฟีนอลจะเกิดอนุผลิตภัณฑ์ฟีนอลิกที่ว่องไว และก่อตัวเกิดเป็นฟิล์มพอลิเมอร์บนผิวหน้าอิเล็กโทรด (passivation) ทำให้การตอบสนองสัญญาณไฟฟ้าลดลงเมื่อทำการวัดซ้ำ จากการศึกษาที่ผ่านมาพบว่าการ โมดิฟายด์อิเล็กโทรดด้วย พอลิ(3-เมทิลไทโอฟีน) สามารถช่วยลดการเกิด passivation ได้ ต่อมาได้มีการใช้โรเดียมซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าร่วมกับฟิล์มพอลิ (3-เมทิลไทโอฟีน) เพื่อเพิ่มการตอบสนองของสัญญาณไฟฟ้า [4] แต่การใช้โรเดียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาก็ยังทำให้เกิดการ passivation [5] จุดมุ่งหมายในงานวิจัยครั้งนี้เพื่อศึกษาการทำงานของโรเดียมที่ตรึงลงบนฟิล์มพอลิ (3-เมทิลไทโอฟีน) ต่อการคะตะไลส์ฟีนอลที่ผิวหน้าอิเล็กโทรด และศึกษาผลของปริมาณ โรเดียมในพอลิ (3-เมทิลไทโอฟีน) ที่มีต่อการเกิด passivation ที่ผิวหน้าอิเล็กโทรด

จากการสร้างและศึกษาฟิล์ม Rh/PMcT โดยใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีในการตรึงโรเดียมโดยใช้จำนวนสแกนที่เหมาะสมคือ 20 รอบ จะได้ฟิล์มที่มีปริมาณโรเดียมภายในฟิล์มพอลิ (3-เมทิลไทโอฟีน) เท่ากับ  $6.38 \pm 0.060 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$  ปริมาณโรเดียมที่เตรียมได้ขึ้นอยู่กับจำนวนรอบในการสแกน เมื่อจำนวนรอบการสแกนเพิ่มขึ้นปริมาณโรเดียมภายในฟิล์มพอลิ (3-เมทิลไทโอฟีน) ก็จะเพิ่มขึ้น ปริมาณโรเดียมภายในฟิล์มพอลิ (3-เมทิลไทโอฟีน) มีผลต่อกระแสออกซิเดชันของฟีนอล พบว่าเมื่อปริมาณโรเดียมภายในฟิล์มเพิ่มขึ้นกระแสที่ได้ก็จะเพิ่มขึ้นแสดงว่าการคะตะไลส์ฟีนอลจะเกิดขึ้นทั่วทั้งฟิล์ม และจากการศึกษาอัตราศักย์ทำให้ทราบว่าฟิล์มมีลักษณะเป็นฟิล์ม multilayer

จากการศึกษาผลของปริมาณโรเดียมต่อการเกิด passivation ของฟีนอล โดยศึกษาความเสถียรและอายุการใช้งานโดยใช้เทคนิคแอมเพอโรเมตรีแบบฉัดไหล วัดที่ศักย์ไฟฟ้า +0.7 โวลต์ อัตราการไหล 1.2 ml/min ทดสอบที่ความเข้มข้น 3 ระดับคือ 1 mM, 100  $\mu\text{M}$  และ 20  $\mu\text{M}$  เปรียบเทียบการตอบสนองสัญญาณไฟฟ้าของอิเล็กโทรดทั้ง 8 ชนิดพบว่าที่ความเข้มข้น 1 mM การมีปริมาณโรเดียมที่พอเหมาะไม่มากเกินไปจะทำให้อิเล็กโทรดมีความเสถียรดีและมีอายุการใช้งานนานขึ้น โดยอิเล็กโทรดที่มีความเสถียรดีและมีอายุการใช้งานนานสุดคือ Rh/PMcT (Chrono) electrode ที่ความเข้มข้น 100  $\mu\text{M}$  อิเล็กโทรดที่มีความเสถียรดีที่สุดคือ PMcT electrode ซึ่งเป็นผลจากฟิล์มพอลิ (3-เมทิลไทโอฟีน) มีพื้นฐานที่มีความเกาะก่ต่อการรวมตัวของอนุผลิตภัณฑ์ [27] แต่

ข้อเสียของ PMeT electrode คือไม่สามารถวัดที่ความเข้มข้นระดับต่ำได้ ซึ่งในงานวิจัยนี้ต้องการพัฒนาอิเล็กโทรดให้สามารถวัดปริมาณฟีนอลในระดับต่ำ ๆ ได้ จึงต้องใช้อิเล็กโทรดที่ตรงโรเดียมเพื่อช่วยในการเพิ่มการตอบสนองสัญญาณไฟฟ้า ซึ่งในการทดสอบที่ความเข้มข้นระดับ 20  $\mu\text{M}$  อิเล็กโทรดที่ตรงโรเดียมด้วยเทคนิคโคร โนแอมเพอโรเมทรีก็ไม่สามารถวัดได้ จากผลการทดลองพบว่าเมื่อใช้อิเล็กโทรดที่ตรงโรเดียมด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี ยิ่งปริมาณ โรเดียมเพิ่มขึ้น ก็จะมีอายุการใช้งานเพิ่มขึ้น โดย Rh/PMeT (CV 30) electrode จะมีความเสถียรดีและมีอายุการใช้งานนานที่สุดโดย เมื่อวัดซ้ำ 159 ครั้งกระแสจะลดลงครึ่งหนึ่งจากเริ่มต้น ซึ่งอิเล็กโทรดที่โมดิฟายด์ขึ้นนี้สามารถวัดซ้ำได้มากกว่าในงานวิจัยของ Wang และ Li [4] จึงเลือกใช้อิเล็กโทรดชนิดนี้ในการทดสอบกับอนุพันธ์ตัวอื่น

จากการศึกษาผลของหมู่แทนที่ของสารประกอบฟีนอลต่อการเกิด passivation ที่ผิวหน้าอิเล็กโทรดโดยใช้เทคนิคแอมเพอโรเมทรีแบบฉีดไหล โดยวัดที่ศักย์ไฟฟ้า +0.7 โวลต์ ยกเว้น 2-ไนโตรฟีนอลวัดที่ศักย์ไฟฟ้า +0.9 โวลต์ ทำการวัดที่อัตราการไหล 1.2 ml/min สามารถเรียงลำดับการเกิด passivation จากมากไปน้อยได้ดังนี้ 2-เมทิลฟีนอล > 2-คลอโรฟีนอล > 2-ไนโตรฟีนอล > ฟีนอล อธิบายได้ว่าหมู่แทนที่ที่เป็นหมู่เมทิล เป็นหมู่ที่ให้อิเล็กตรอนและจัดเป็นหมู่กระตุ้น มีผลให้ปฏิกิริยาเกิดได้เร็วที่สุด จึงเกิด passivation ได้มากที่สุด ส่วนหมู่คลอโรซึ่งเป็นหมู่เฮโลเจนจะทำให้หน้าที่ทั้งดึงและให้อิเล็กตรอนแกว่งเบนขึ้น ซึ่งจากการทดลองพบว่า การให้อิเล็กตรอนมีผลมากกว่าการดึงอิเล็กตรอนทำให้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนสูงกว่าฟีนอลเล็กน้อยจึงเกิดปฏิกิริยาได้ดีกว่าและเกิด passivation มากกว่าฟีนอล ส่วนหมู่ไนโตร ซึ่งเป็นหมู่ดึงอิเล็กตรอนจัดเป็นหมู่ลดการกระตุ้น จะทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้ช้า [43-44] ทำให้ต้องวัดที่ศักย์ไฟฟ้าสูงกว่าอนุพันธ์ตัวอื่น ๆ และจากการทดลองพบว่า จะเกิด passivation ได้มากกว่าฟีนอล แต่เนื่องจากทำการตรวจวัดที่ศักย์ไฟฟ้าต่างกันจึงไม่สามารถเปรียบเทียบกันได้อย่างชัดเจนเพราะศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการตรวจวัดเป็นตัวแปรหนึ่งที่ทำให้ผลการตรวจวัดออกมาแตกต่างกัน และที่ศักย์ไฟฟ้า +0.9 โวลต์ สารรบกวนอื่น ๆ อาจถูกออกซิไดซ์ได้มากกว่าที่ ศักย์ไฟฟ้า +0.7 โวลต์ จากการทดลองแสดงว่าอิเล็กโทรดที่โมดิฟายด์ขึ้นนี้จะไม่สามารถวัดฟีนอลและอนุพันธ์ทุกชนิดที่ศักย์ไฟฟ้าเดียวกันได้ ซึ่งถ้าหากจะนำไปวิเคราะห์หาปริมาณฟีนอลที่อยู่ในรูปของปริมาณฟีนอลทั้งหมด (Total phenol) อาจต้องแยกวัดอนุพันธ์ที่มีหมู่ไนโตรที่ศักย์ไฟฟ้าต่างจากอนุพันธ์ตัวอื่น และจากการศึกษาลักษณะเชิงปริมาณวิเคราะห์ของ Rh/PMeT (CV 30) electrode โดยใช้เทคนิคแอมเพอโรเมทรีแบบฉีดไหล วัดที่ ศักย์ไฟฟ้า +0.7 โวลต์ ยกเว้น 2-ไนโตรฟีนอลวัดที่ +0.9 โวลต์ ใช้อัตราการไหล 1.2 ml/min ได้ผล ดังนี้คือ ฟีนอลให้พิสัยเชิงเส้นในช่วง 20 – 1000  $\mu\text{M}$  ความไวในการตอบสนองสัญญาณเท่ากับ 0.005  $\mu\text{A}/\mu\text{M}$  ขีดจำกัดการตรวจหา (LOD) เท่ากับ 9.54  $\mu\text{M}$  และความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถตรวจพบได้โดยที่มีความถูกต้องแม่นยำอยู่ในเกณฑ์ยอมรับได้ (LOQ) มีค่า 31.80  $\mu\text{M}$  2-คลอโรฟีนอลให้พิสัยเชิงเส้นในช่วง 40 – 800  $\mu\text{M}$  ความไวในการตอบสนองสัญญาณเท่ากับ 0.0031

$\mu\text{A}/\mu\text{M}$  ขีดจำกัดการตรวจหาเท่ากับ  $15.38 \mu\text{M}$  และความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถตรวจพบได้โดยที่มีความถูกต้องแม่นยำอยู่ในเกณฑ์ยอมรับได้ มีค่า  $51.29 \mu\text{M}$  2-เมทิลฟีนอลให้พิสัยเชิงเส้นในช่วง  $40 - 600 \mu\text{M}$  ความไวในการตอบสนองสัญญาณเท่ากับ  $0.0038 \mu\text{A}/\mu\text{M}$  มีขีดจำกัดการตรวจหาเท่ากับ  $12.55 \mu\text{M}$  และความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถตรวจพบได้โดยที่มีความถูกต้องแม่นยำอยู่ในเกณฑ์ยอมรับได้ มีค่า  $41.84 \mu\text{M}$  และ 2-ไนโตรฟีนอลให้พิสัยเชิงเส้นในช่วง  $20 - 600 \mu\text{M}$  ความไวในการตอบสนองสัญญาณเท่ากับ  $0.0057 \mu\text{A}/\mu\text{M}$  มีขีดจำกัดการตรวจหาเท่ากับ  $8.37 \mu\text{M}$  และความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถตรวจพบได้โดยที่มีความถูกต้องแม่นยำอยู่ในเกณฑ์ยอมรับได้ มีค่า  $27.89 \mu\text{M}$  พบกว่าการมีหมู่แทนที่ทำให้มีพิสัยเชิงเส้นแคบลงทั้งนี้ เป็นผลจากการเกิด passivation

ในงานวิจัยนี้ประสบความสำเร็จในการวิเคราะห์สารประกอบฟีนอลที่สะดวก ใช้งานง่าย รวดเร็ว และมีราคาถูกกว่าใช้เทคนิคทางโครมาโทกราฟี แต่ขีดจำกัดในการตรวจหามีค่าสูงกว่าในงานวิจัยที่ผ่านมา เนื่องจากในงานวิจัยนี้มุ่งเน้นศึกษาในเรื่องการเกิด passivation จึงเลือกอิเล็กโทรดที่มีอายุการใช้งานที่สุทธมาศึกษาลักษณะเชิงปริมาณวิเคราะห์ แต่ไม่ได้ใช้อิเล็กโทรดแบบที่มีสภาพไวมากที่สุดมาศึกษาลักษณะเชิงปริมาณวิเคราะห์ ทำให้ขีดจำกัดการตรวจหาที่คำนวณได้มีค่าค่อนข้างสูง

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ควรประยุกต์ใช้อิเล็กโทรดที่พัฒนาขึ้นเป็นตัวตรวจวัดสำหรับเครื่อง HPLC เพื่อใช้คอลัมน์ของ HPLC ในการช่วยแยกอนุพันธ์แต่ละตัว ทำให้สามารถตรวจวัดอนุพันธ์แต่ละตัวได้ในการวัดที่ศักย์ไฟฟ้าเดียว
2. ควรมีการศึกษาถึงสารรบกวนต่อการวิเคราะห์ เพื่อเป็นแนวทางในการวิเคราะห์ตัวอย่างจริงได้
3. ควรทำการทดลองตรวจวัดปริมาณฟีนอลและอนุพันธ์ในตัวอย่างจริงเช่น ในน้ำเสีย เป็นต้น

## เอกสารอ้างอิง

- [1] United States Environmental Protection Agency, Toxic Substances Control Act (TSCA), USEPA, Washington DC, 1979.
- [2] Puig D. and Barcelo D. "Determination of Phenolic Compounds in Water and Waste Water." **Trends Anal. Chem.**, vol. 15, no. 8, 1996. pp. 326-374.
- [3] Philip N. B., Peter T. and Claire H. T. "Electrochemical Immobilization of Enzymes.3. Immobilization of Glucose Oxidase in Thin Films of Electrochemically Polymerized Phenols." **Anal. Chem.**, vol. 64, no. 2, January 1992. pp. 138-142.
- [4] Wang J. and Li R. "Highly Stable Voltammetric Measurements of Phenolic Compound at Poly (3-methylthiophene)-Coated Glassy Carbon Electrodes." **Anal. Chem.**, vol. 61, no. 24, December 1989. pp. 2809-2811.
- [5] Somsundrum M., Bootkul D. and Sritongkam P. **Research and Development: Electrochemical Sensor for Phenol Detection**. National Center for Genetic Engineering and Biotechnology (BIOTECH), Bangkok, Thailand, 1999.
- [6] เพ็ญศรี ทองนพเนื่อ. เคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า. พิมพ์ครั้งที่ 2. กรุงเทพมหานคร:สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย. 2542. หน้า 1-16.
- [7] Allen J. Brad and Larry R. Faulkner. **Electrochemical Methods: Fundamentals and Application**. 2<sup>nd</sup> ed. New York : John Wiley & Sons, Inc. 2001. pp. 608-609.
- [8] Wang J. **Analytical Electrochemistry**. 2<sup>nd</sup> ed New York : Wiley – VCH. 2000. pp. 1-99.
- [9] Brett C.M.A. and Brett A.M.O. **Electrochemistry (Principles Methods and Applications)**. Oxford : Oxford University Press. 1993. pp. 82-218.
- [10] David K. and Gosser Jr. **Cyclic Voltammetry Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms**. New York : VCH Publishers Inc. 1993. pp. 1-30.
- [11] Greef R., Peat R., Peter L.M., Pletcher D., Robinson, J. and Kemp P.T.J., Editors. **Instrumental Methods in Electrochemistry** : Ellis Hollywood Limited, 1993. pp.16-212.
- [12] Rieger P.H. **Electrochemistry**. 2<sup>nd</sup> ed. New York : Chapman and Hall. 1993. pp 15-208.
- [13] Frank Settle, Editor. **Hand Book of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry**. New Jersey : Printice-Hall, Inc. 1997. pp. 691-697.

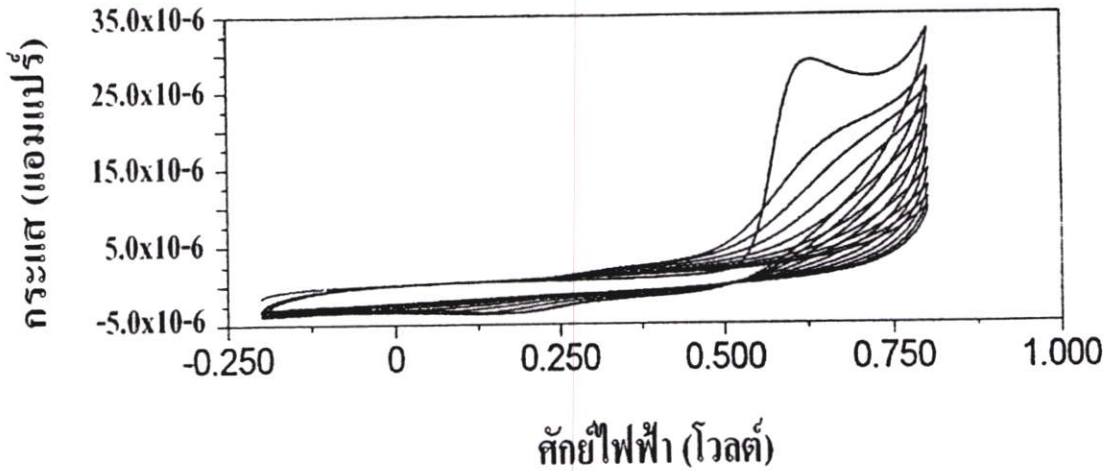
- [14] Fuhrmann B. and Spohn U. "An Enzymatic Amplification Flow Injection Analysis (FIA) System for The Sensitive Determination of Phenol." **Biosens. Bioelectron**, vol. 13, 1998. pp. 895-902.
- [15] Christophersen M.J. and Cardwell T.J. "Determination of Total Phenol in Waters and Waste Waters Using Flow Injection with Electrochemical Detection ; an Alternative to the Standard Colorimetric Procedure." **Anal. Chim. Acta.**, vol. 323, 1996. pp. 39-46.
- [16] Ezerskis Z. and Jusys Z. "Electropolymerization of Chlorinated Phenol on a Pt Electrode in Alkaline Solution Part I : A Cyclic Voltammetry Study." **J. Appl. Electrochem.**, vol. 31, 2001. pp. 1117-1124.
- [17] Kroschwitz S.I. **Concise : Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**. New York : John Wiley & Son, 1986. pp. 172-173.
- [18] Bach C. M. G. and Reynolds J.R. "Rapid Ion Exchange During Redox Switching of Poly (3-methylthiophene) Studied by X-ray Photoelectron Spectroscopy." **J. Phys. Chem.**, vol. 98, no. 51, 1994. pp. 13636-13642.
- [19] Imisides M.D., John R. and Wallace G.G. "Microsensors Based on Conducting Polymers." **CHEMTECH**, May 1996. pp.19.
- [20] Dermot D., Editors. **Principles of Chemical and Biological Sensors**. New York :John Wiley & Sons, Inc. 1998. pp. 112-119.
- [21] Michael E.G. Lyons, "Electrocatalysis Using Electroactive Polymers, Electroactive Composites and Microheterogeneous Systems." **Analyst**, vol. 119, 1994. pp. 805-825.
- [22] Menon M.V.G., Ravindran K., Nayar R.R., Krishnan N.P.G., Padmanabha R.K. and Menon N.A. **Properties of Elemental Materials**. New Delhi : Tata McGraw-Hill Publishing Co.Ltd. 1972. pp. 176-178.
- [23] Ruana J. and Urbe I. "Determination of Phenols at the ng/l Level in Drinking and River Waters by Liquid Chromatography with UV and Electrochemical Detection" **J. Chromatogr. A**, vol. 655, 1993. pp. 217-226.
- [24] Qui F. and Compton R.G. "Laser - Activated Voltammetry : Measurement of the Diffusion Coefficients of Electropassivating Species.Application to Pyrrole and Phenol in Aqueous Solution." **Anal. Chem.**, vol. 72, no. 8, April 2000. pp. 1830-1834.

- [25] Poon M. and McCreery R.L. "Repetitive in Situ Renewal and Activation of Carbon and Platinum Electrode: Application to Pulse Voltammetry." **Anal. Chem.**, vol. 59, no. 13, July 1987. pp. 1615-1620.
- [26] Koile R.C. and Johnson D.C. "Electrochemical Removal of Phenolic Films from a Platinum Anode." **Anal. Chem.**, vol. 51, no. 6, May 1979. pp. 741-744.
- [27] Wang J. and Lin M. S. "In Situ Electrochemical Renewal of Glassy Carbon Electrodes." **Anal. Chem.**, vol. 60, no. 5, March 1988. pp. 499-502.
- [28] Kost K.M. and Bartak D.E. "Electrodeposition of Platinum Microparticles into Polyaniline Films with Electrocatalytic Applications." **Anal. Chem.**, vol. 60, no. 21, November 1988. pp. 2379-2384.
- [29] Atta N. F., Galal A., Karagozler A.E., Russell G.C. and Zimmer H. "Electrochemistry and Detection of Some Organic and Biological Molecules at Conducting Poly (3-methylthiophene) Electrodes." **Biosens. Bioelectron.**, vol. 6, 1999. pp. 333.
- [30] Carlos D. G. and Patricia I.O. "Glassy Carbon Electrodes Modified with Different Electropolymerized Resol Prepolymer Mixtures for Phenol and Derivatives Quantification." **Analytical Sciences.**, vol. 15, May 1999. pp. 461-465.
- [31] Lu W., Wallace G.G. and Imisides M.D. "Development of Conducting Polymer Modified Electrodes for the Detection of Phenol." **Electroanalysis.**, vol. 14, no. 5, 2002. pp. 325-332.
- [32] Wieck H.J. "Electrochemical Platinization of Reticulated Vitreous Carbon Electrodes to Increase Biosensor Response." **Anal. Chem.**, vol. 62, no. 11, June 1990. pp. 1106-1110.
- [33] Mikhaylova A.A., Khazova O.A. and Bagotzky V.S. "Electrocatalytic and Adsorption Properties of Platinum Microparticles Electrodeposition onto Glassy Carbon and into Nafion Films." **J. Electroanal. Chem.**, vol. 480, 2000. pp. 225-232.
- [34] Wang J. and Angnes L. "Miniaturized Glucose Sensors Based on Electrochemical Codeposition of Rhodium and Glucose Oxidase onto Carbon-Fiber Electrodes." **Anal. Chem.**, vol. 64, no. 4, February 1992. pp. 456-459.

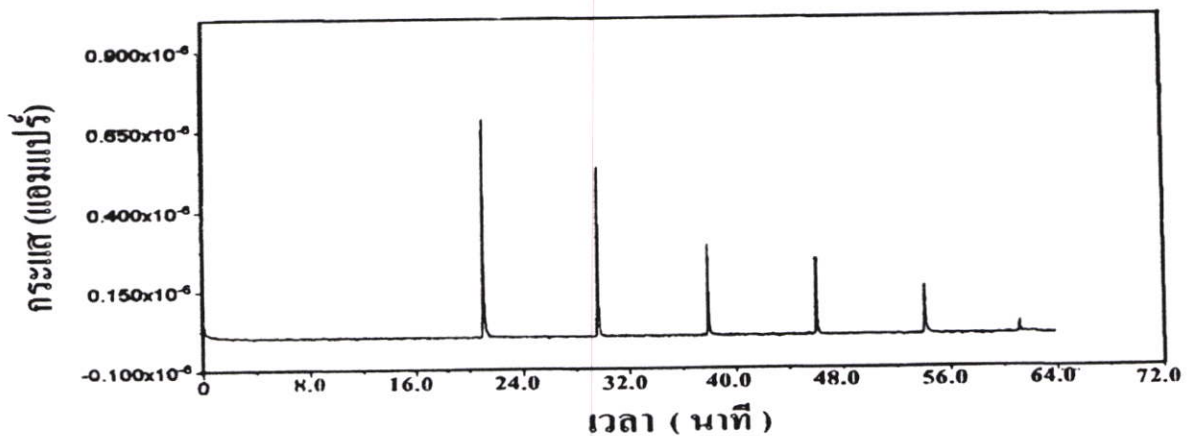
- [35] Pingarron J. M., Hernandez I.O., Gonzalez-Cortes A. and Yanez-Sendeno P. "Carbon Fibre Microelectrodes Modified with Rhodium for the Electrocatalytic Determination of Hydrazine." *Anal. Chim. Acta.*, vol. 439, 2001. pp. 281-290.
- [36] O'Connell P.J., O' Sullivan C.K. and Guilbault G.G. "Electrochemical Metallisation of Carbon Electrodes." *Anal. Chim. Acta*, vol. 373, 1998. pp. 261-270.
- [37] Perrin D. D. and Boyd D. "**Buffer for pH and Metal Ion Control.**" London : Chapman and Hall Ltd. 1974. pp. 138-139.
- [38] Schrebler R., del Valle M.A., Gomez H., Veas C. and Cordov R. "Preparation of Polythiophene-Modified Electrodes by Electrodeposition of Pt and Pt+Pb Application to Formic acid Electro-Oxidation." *J.Electroanal. Chem.*, vol. 380, 1995. pp. 219-227.
- [39] Waltman R.J. and Bargon J. "Electrically Conducting Polymers:A Review of The Electropolymerization Reaction of the Effects of Chemical Structure on Polymer Film Properties, and of Applications Towards Technology." *Can J. Chem.*, vol. 64, 1986. pp. 76.
- [40] Somasundrum M., Tanticharoen M. and Kirtikara K. "H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> from an Oxidase Enzyme can be Detected Cathodically Using Metal Microparticles Dispersed in a Polymeric Film Electrode." *J. Electroanal. Chem.*, vol. 407, 1996. pp. 247-251.
- [41] Bard A.J. "**Electrochemical Charaterization of Modified Electrodes , Integrated Chemical Systems A Chemical Approach to Nanotechnology.**" : A Wiley-Interscience Publication, 1994. pp. 184-225.
- [42] มงคลชัย ปฤษณารุณ. "การศึกษาห้วงวัดทางเคมีไฟฟ้าสำหรับการวิเคราะห์สารประกอบฟีนอล." วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมี บัณฑิตวิทยาลัย, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง. 2543.
- [43] สุนันทา วิบูลย์จันทร์. "เคมีอินทรีย์." พิมพ์ครั้งที่ 3. นนทบุรี : บริษัทเอ็นดับบลิว มีเดีย จำกัด. 2539. หน้า 222-233.
- [44] ชัยขนาด เทพรานนท์. "ปฏิกิริยาเคมีอินทรีย์พื้นฐาน." พิมพ์ครั้งที่ 2. นนทบุรี : ห้างหุ้นส่วนจำกัดพรีเมียร์ ดิชาชน จำกัด. 2533. หน้า 1-10.

ภาคผนวก ก.

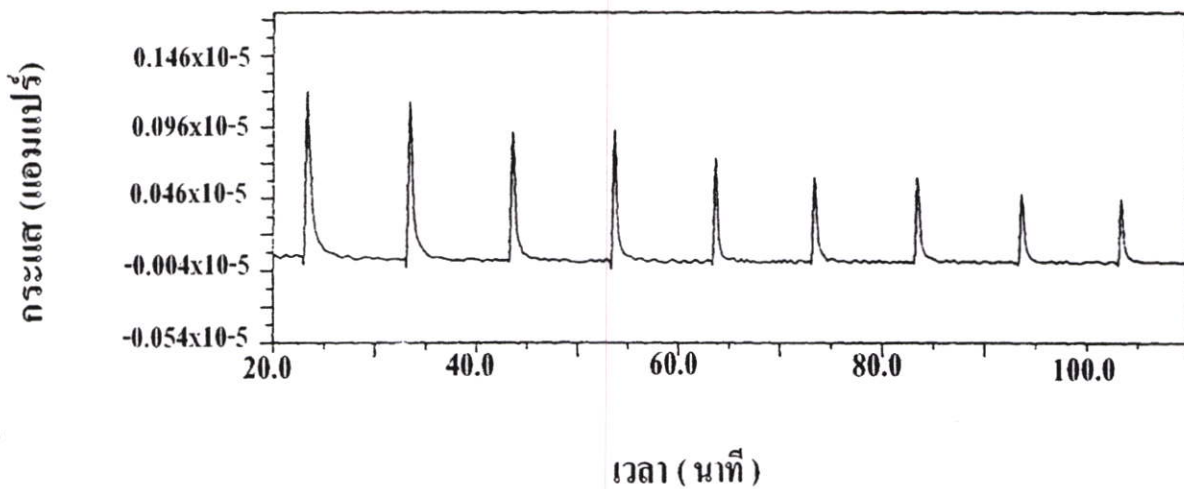
### ตัวอย่างโวลแทมโมแกรมที่ได้จากการทดลอง



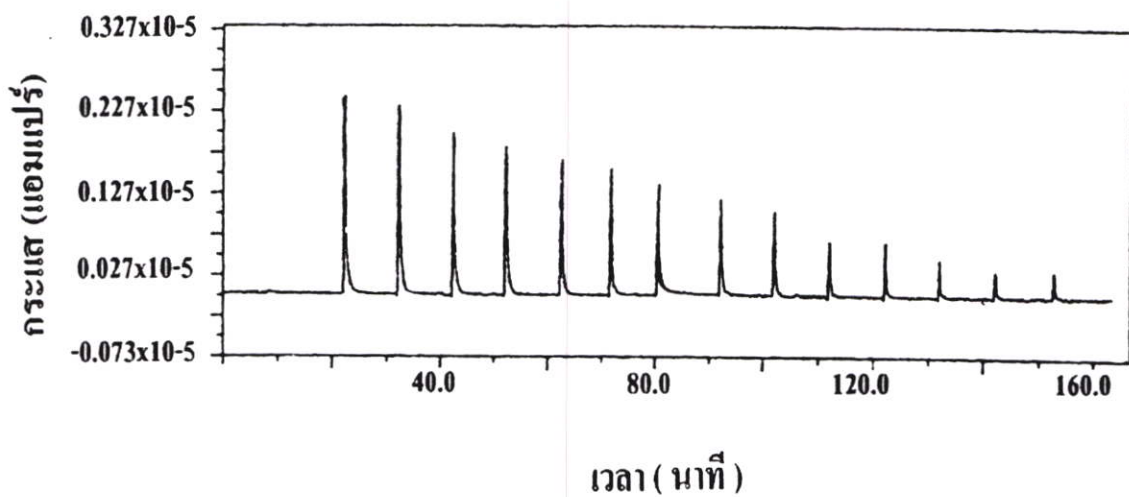
รูปที่ ก.1 ลักษณะไซคลิกโวลแทมโมแกรมของฟีนอล เมื่อวัดด้วย Rh/PMeT electrode เมื่อจำนวนรอบในการสแกนเพิ่มขึ้นกระแสออกซิเดชันที่ได้จะค่อย ๆ ลดลงเนื่องจากเกิด passivation



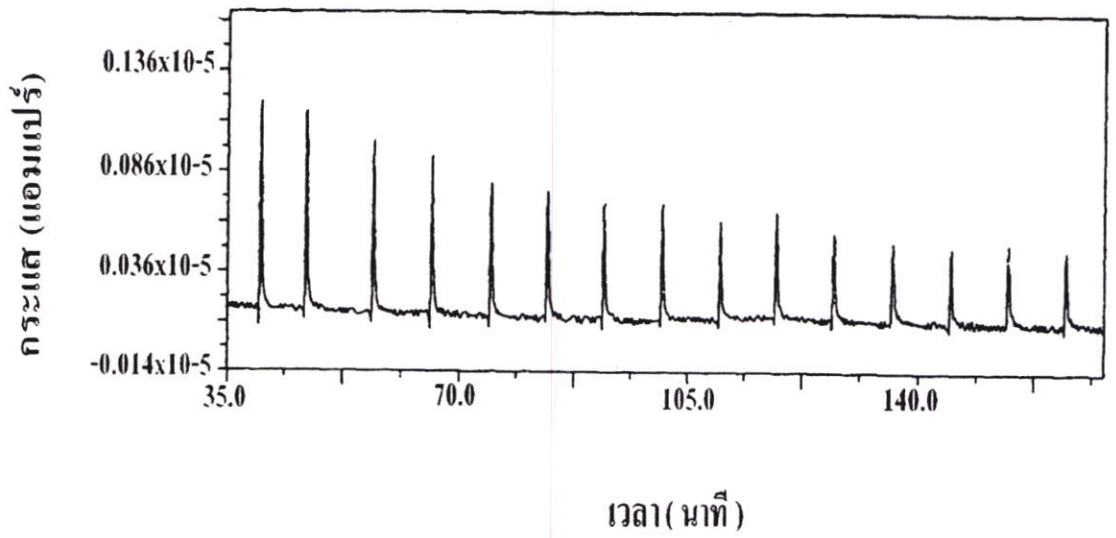
รูปที่ ก. 2 ลักษณะของแอมเพอโรโวลแทมโมแกรมแบบฉีดไหลของอิเล็กโทรดกลาสคาร์บอนเปลี่ยน ในการวัดฟีนอลที่อัตราการไหล 1.2 มิลลิลิตรต่อนาที ศักย์ไฟฟ้า 0.7 โวลต์



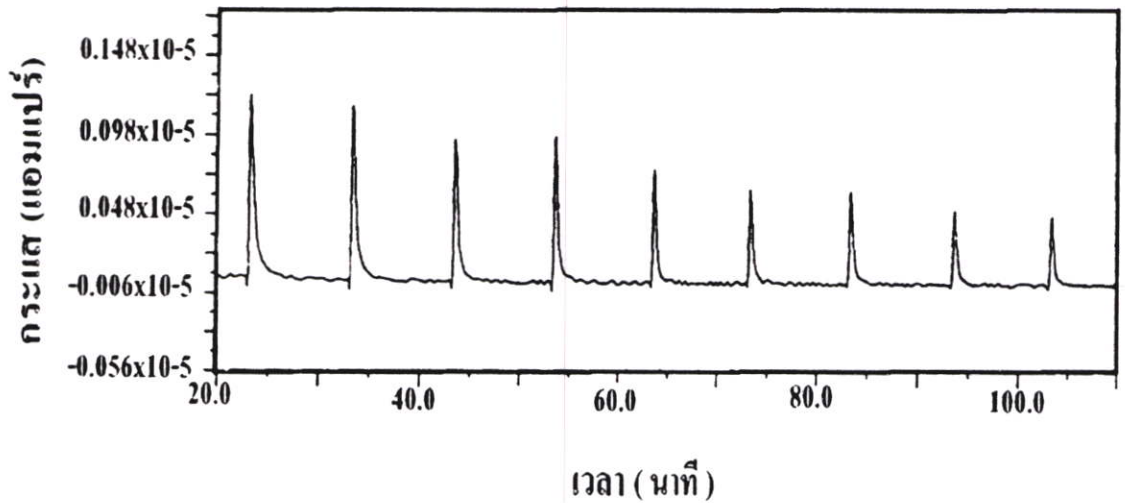
รูปที่ ก. 3 ลักษณะของแอมเพอโรโวลแทมโมแกรมแบบฉีดไหลของ PMeT electrode ในการวัดฟีนอลที่อัตราการไหล 1.2 มิลลิลิตรต่อนาที ศักย์ไฟฟ้า 0.7 โวลต์



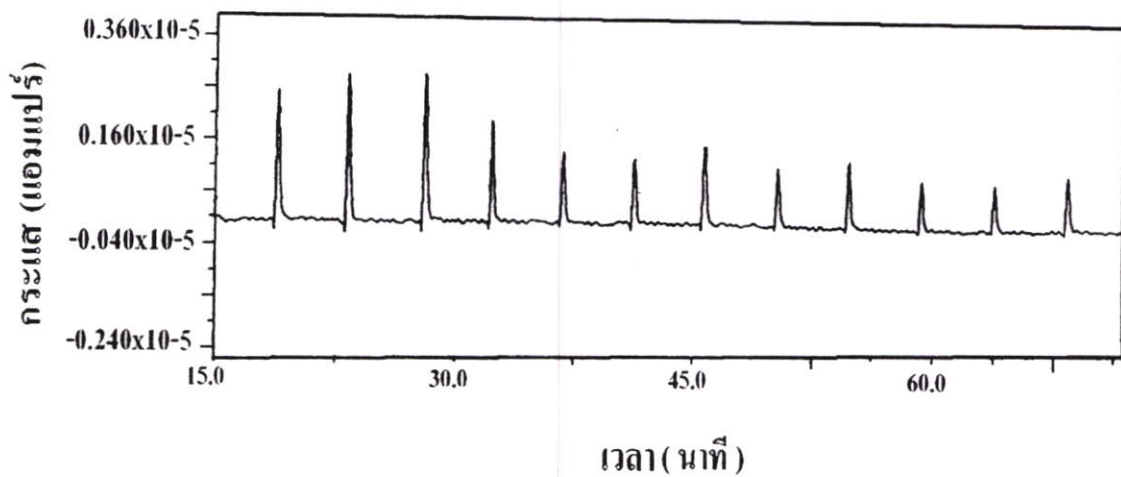
รูปที่ ก. 4 ลักษณะของแอมเพอโรโวลแทมโมแกรมแบบฉีดไหลของ Rh/PMeT (Chrono) electrode ในการวัดฟีนอลที่อัตราการไหล 1.2 มิลลิลิตรต่อนาที ศักย์ไฟฟ้า 0.7 โวลต์



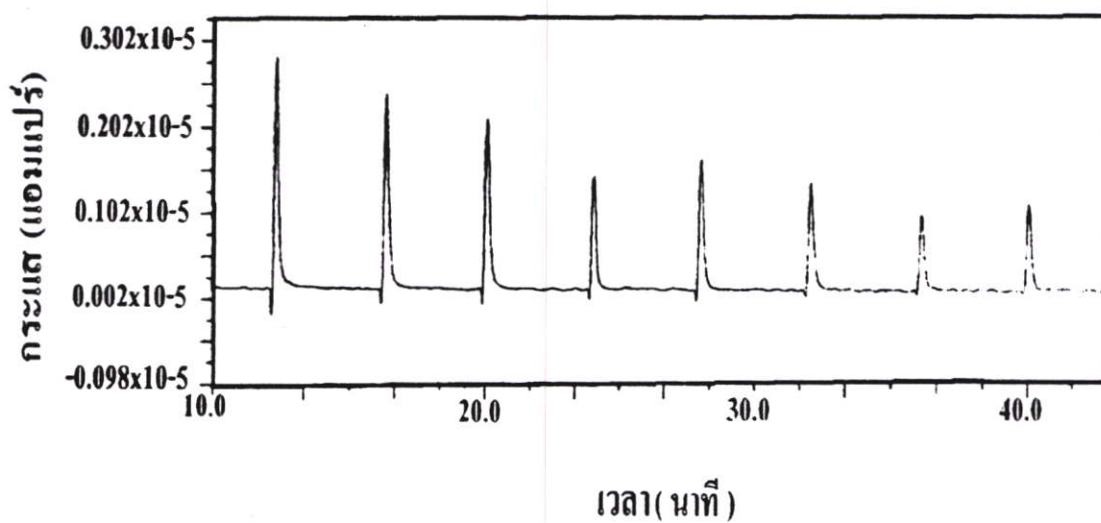
รูปที่ ก. 5 ลักษณะของแอมเพอโรโวลแทมโมแกรมแบบฉัดไหลของ Rh/PMeT (CV 1) electrode ในการวัดฟีนอลที่อัตราการไหล 1.2 มิลลิลิตรต่อนาที ศักย์ไฟฟ้า 0.7 โวลต์



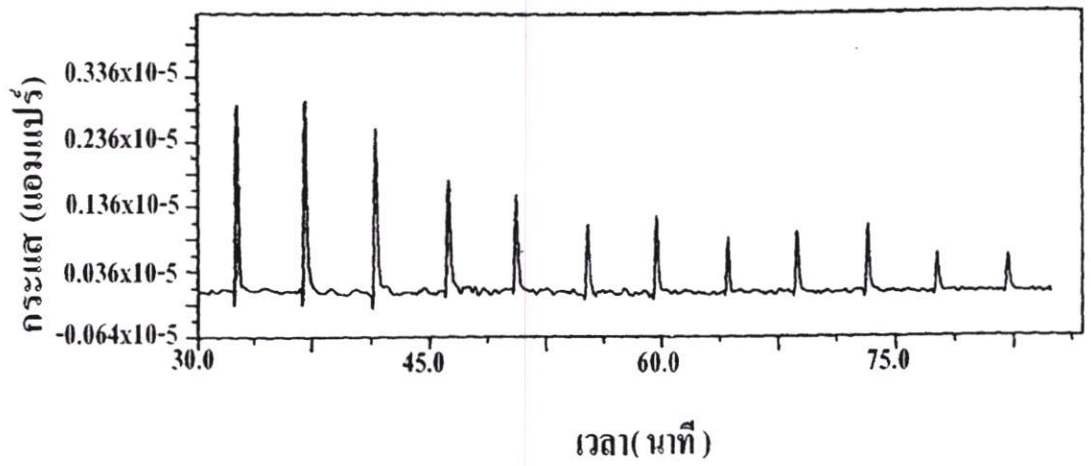
รูปที่ ก. 6 ลักษณะของแอมเพอโรโวลแทมโมแกรมแบบฉัดไหลของ Rh/PMeT (CV 5) electrode ในการวัดฟีนอลที่อัตราการไหล 1.2 มิลลิลิตรต่อนาที ศักย์ไฟฟ้า 0.7 โวลต์



รูปที่ ก. 7 ลักษณะของแอมเพอโรไวลแทมโมแกรมแบบฉัดไหลของ Rh/PMcT (CV 10) electrode ในการวัดฟีนอลที่อัตราการไหล 1.2 มิลลิลิตรต่อนาที ศักย์ไฟฟ้า 0.7 โวลต์



รูปที่ ก. 8 ลักษณะของแอมเพอโรไวลแทมโมแกรมแบบฉัดไหลของ Rh/PMcT (CV 20) electrode ในการวัดฟีนอลที่อัตราการไหล 1.2 มิลลิลิตรต่อนาที ศักย์ไฟฟ้า 0.7 โวลต์



รูปที่ ก. 9 ลักษณะของแอมเพอโร โวลแทม โมแกรมแบบฉีดไหลของ Rh/PMeT (CV 30) electrode ในการวัดฟีนอลที่อัตราการไหล 1.2 มิลลิลิตรต่อนาที ศักย์ไฟฟ้า 0.7 โวลต์

## ภาคผนวก ข.

### การคำนวณขีดจำกัดการตรวจหา

การทดสอบและการคำนวณเพื่อหาขีดจำกัดการตรวจหา ทำการทดสอบและคำนวณตามวิธีของ International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)

สูตรการคำนวณและวิธีทดสอบ

1. เตรียมสารมาตรฐานที่ความเข้มข้นที่แน่นอนต่าง ๆ กัน แล้วนำไปทำการทดลอง นำผลการทดลองที่ได้มาสร้างกราฟระหว่างความเข้มข้นกับกระแสที่วัดได้ จะได้กราฟเส้นตรง สามารถหาความชันของกราฟได้จากสมการ

$$Y = aX + b$$

เมื่อ a คือ ความชันของกราฟ

b คือ จุดตัดแกน Y

2. เมื่อหาความชันของกราฟได้แล้ว นำสารละลายที่ปราศจากสารประกอบฟีนอล (blank solution) นำไปทำการทดลองเช่นเดียวกัน (เป็นจำนวนอย่างน้อย 20 ครั้ง) แล้วนำมาคำนวณหาค่าเฉลี่ย และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน

$$\text{ค่าเฉลี่ย blank } (\bar{Y}_B) = \frac{\sum_{j=1}^{n_B} Y_{B_j}}{n_B}$$

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

3. นำค่าที่ได้ทั้งหมดมาคำนวณหาค่าสัญญาณต่ำสุดที่สามารถวัดได้ และค่าขีดจำกัดการตรวจหา

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

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

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

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

เมื่อ  $Y_L$  คือ สัญญาณต่ำสุดที่วัดได้  
 $\bar{Y}_B$  คือ ค่าเฉลี่ยของสัญญาณจาก Blank  
 $S_B$  คือ ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของ Blank  
 $C_L$  คือ ความเข้มข้นต่ำสุดที่วัดได้  
 $a$  คือ ความชันของกราฟ (สภาพไว)

การคำนวณขีดจำกัดการตรวจหา เมื่อทำการวัดสารประกอบฟีนอลและอนุพันธ์ 3 ชนิดคือ 2-คลอโรฟีนอล 2-เมทิลฟีนอล และ 2-ไนโตรฟีนอล โดยใช้ Rh/PMET (CV 30) electrode วัดสารมาตรฐานที่มีความเข้มข้นในช่วง 20-2000  $\mu\text{M}$  ได้ผลการทดลองดังตารางที่ ข.1

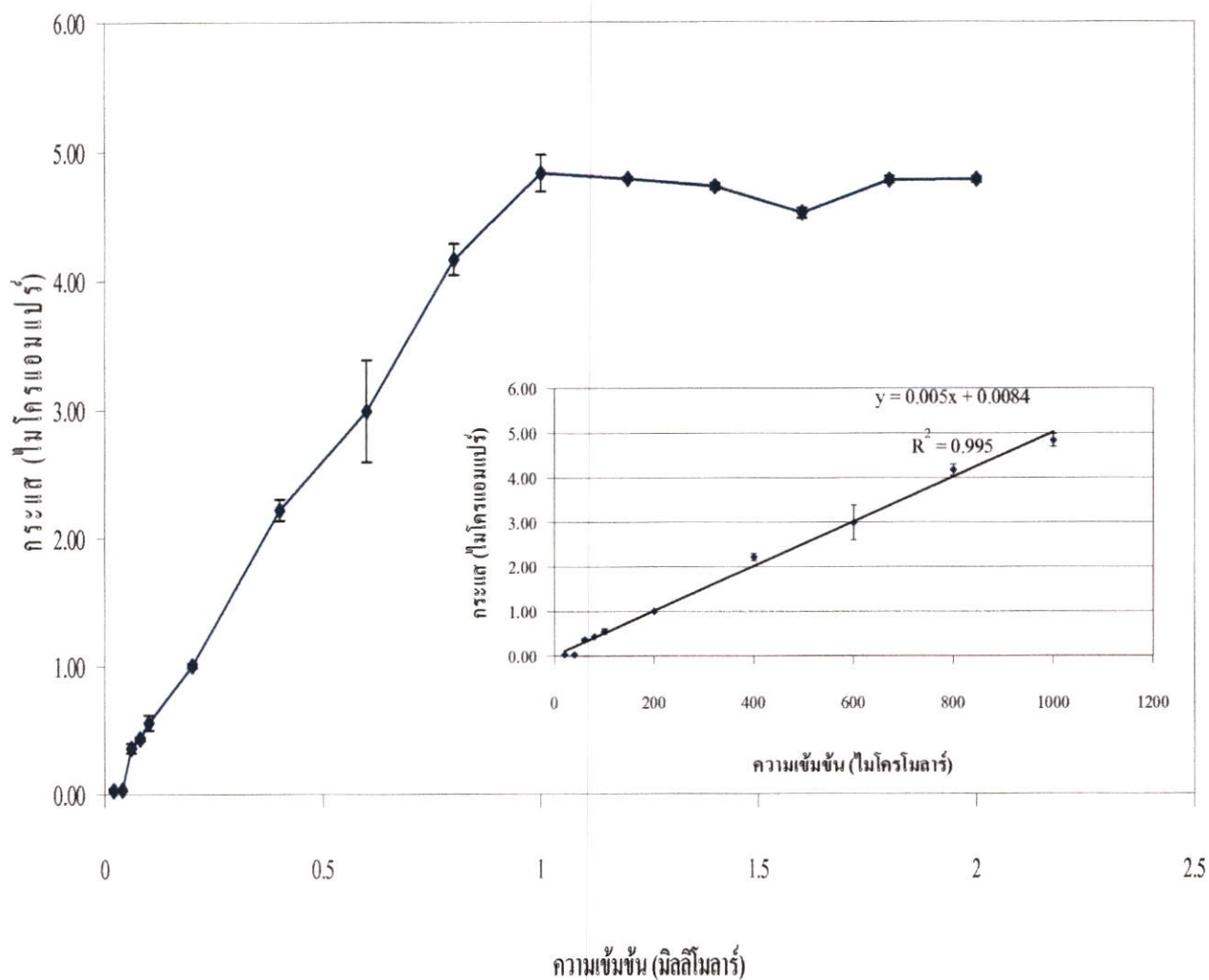
ตารางที่ ข.1 ผลการทดลองการทำกราฟมาตรฐาน ของฟีนอล 2-คลอโรฟีนอล 2-เมทิลฟีนอล และ 2-ไนโตรฟีนอล

ชนิดของสาร	ความเข้มข้น ( $\mu\text{M}$ )	กระแสที่วัดได้ ( $\mu\text{A}$ )				
		ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	เฉลี่ย	$\sigma$
ฟีนอล	20	0.020	0.023	0.043	0.028	0.012
	40	0.032	0.030	0.034	0.032	0.002
	60	0.400	0.350	0.330	0.360	0.036
	80	0.450	0.420	0.430	0.433	0.015
	100	0.490	0.610	0.570	0.556	0.061
	200	1.020	1.000	0.990	1.003	0.015
	400	2.300	2.130	2.230	2.220	0.085
	600	3.400	2.610	2.960	2.990	0.395
	800	4.230	4.030	4.250	4.170	0.121

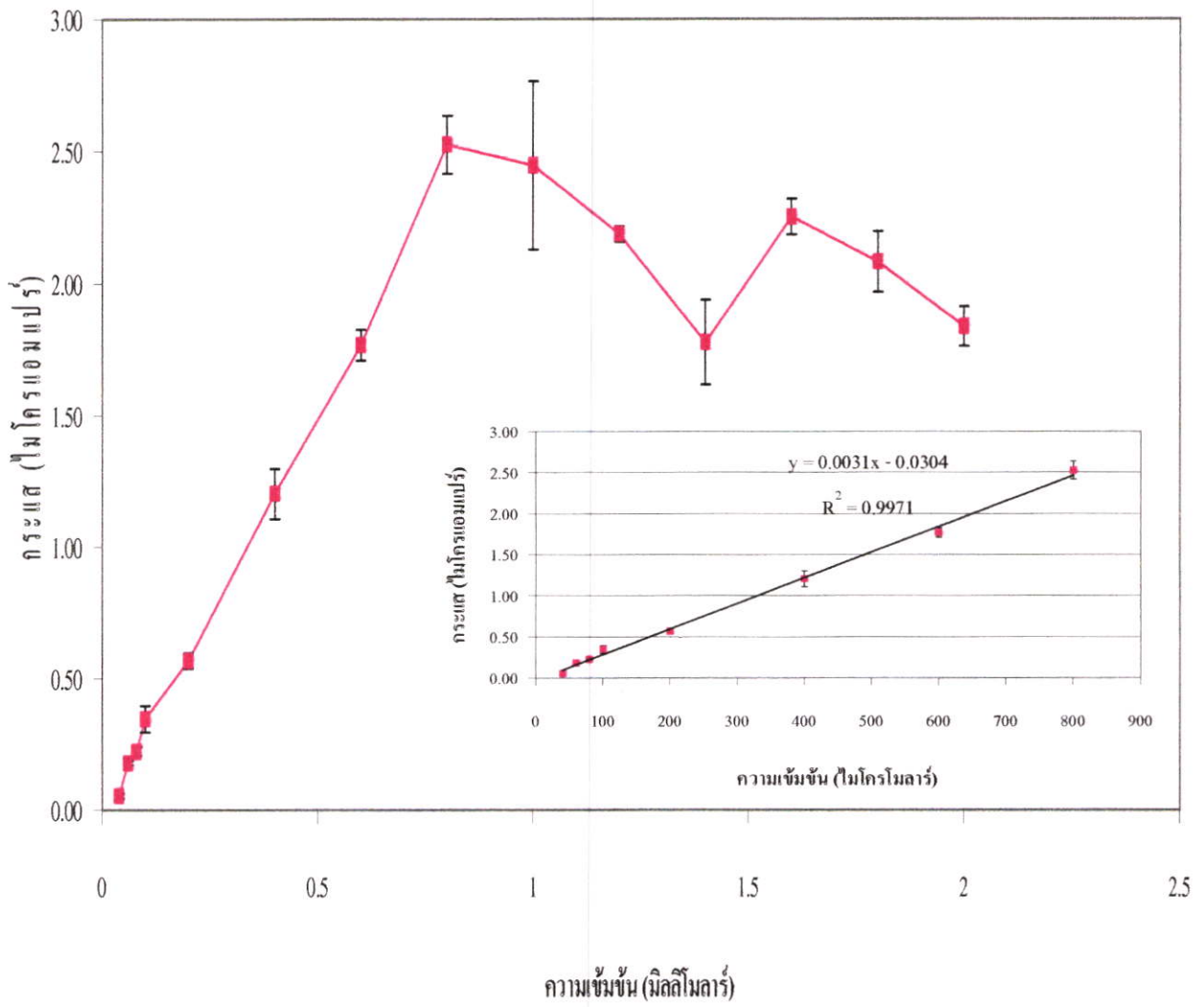
ชนิดของสาร	ความ เข้มข้น ( $\mu\text{M}$ )	กระแสที่วัดได้ ( $\mu\text{A}$ )				
		ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	เฉลี่ย	$\sigma$
	1000	4.990	4.710	4.810	4.833	0.141
	1200	4.780	4.810	4.790	4.793	0.015
	1400	4.709	4.732	4.759	4.733	0.025
	1600	4.567	4.489	4.523	4.526	0.039
	1800	4.755	4.789	4.811	4.785	0.028
	2000	4.769	4.779	4.812	4.786	0.022
<b>2-กลอโรฟีนอล</b>	20	ND	ND	ND	-	-
	40	0.067	0.050	0.047	0.054	0.010
	60	0.189	0.180	0.171	0.180	0.009
	80	0.222	0.241	0.210	0.224	0.015
	100	0.340	0.400	0.300	0.346	0.050
	200	0.543	0.600	0.560	0.567	0.029
	400	1.200	1.300	1.110	1.203	0.095
	600	1.700	1.800	1.804	1.768	0.058
	800	2.400	2.600	2.580	2.526	0.110
	1000	2.260	2.814	2.270	2.448	0.317
	1200	2.160	2.218	2.190	2.189	0.029
	1400	1.600	1.830	1.910	1.780	0.160
	1600	2.180	2.270	2.310	2.253	0.066
	1800	2.080	2.200	1.970	2.083	0.115
	2000	1.850	1.910	1.760	1.840	0.075
<b>2-เมทิลฟีนอล</b>	20	ND	ND	ND	-	-
	40	0.170	0.160	0.180	0.170	0.010
	60	0.300	0.290	0.320	0.303	0.015
	80	0.350	0.380	0.370	0.366	0.015
	100	0.410	0.450	0.430	0.430	0.020
	200	0.840	0.800	0.790	0.810	0.026
	400	1.470	1.530	1.610	1.536	0.070

ชนิดของสาร	ความ เข้มข้น ( $\mu\text{M}$ )	กระแสที่วัดได้ ( $\mu\text{A}$ )				
		ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	เฉลี่ย	$\sigma$
	600	2.390	2.400	2.350	2.380	0.026
	800	2.260	2.300	2.240	2.266	0.030
	1000	2.250	2.410	2.200	2.286	0.109
	1200	1.080	1.200	1.050	1.110	0.079
	1400	0.900	0.710	0.865	0.825	0.101
	1600	0.580	0.700	0.500	0.593	0.100
	1800	0.700	0.600	0.500	0.600	0.100
	2000	0.410	0.500	0.400	0.436	0.055
2-ไนโตรฟีนอล	20	0.100	0.120	0.110	0.110	0.010
	40	0.180	0.200	0.190	0.190	0.010
	60	0.440	0.300	0.310	0.350	0.078
	80	0.370	0.380	0.400	0.383	0.015
	100	0.470	0.500	0.490	0.486	0.015
	200	1.300	1.200	1.100	1.200	0.100
	400	2.310	2.350	2.340	2.333	0.020
	600	3.330	3.320	3.310	3.320	0.010
	800	2.700	2.600	2.600	2.633	0.057
	1000	3.120	3.200	3.140	3.153	0.041
	1200	2.770	3.210	2.950	2.976	0.221
	1400	3.340	3.430	3.530	3.433	0.095
	1600	3.260	3.250	3.110	3.206	0.083
	1800	2.490	2.400	2.570	2.486	0.085
	2000	1.800	1.890	1.718	1.802	0.086

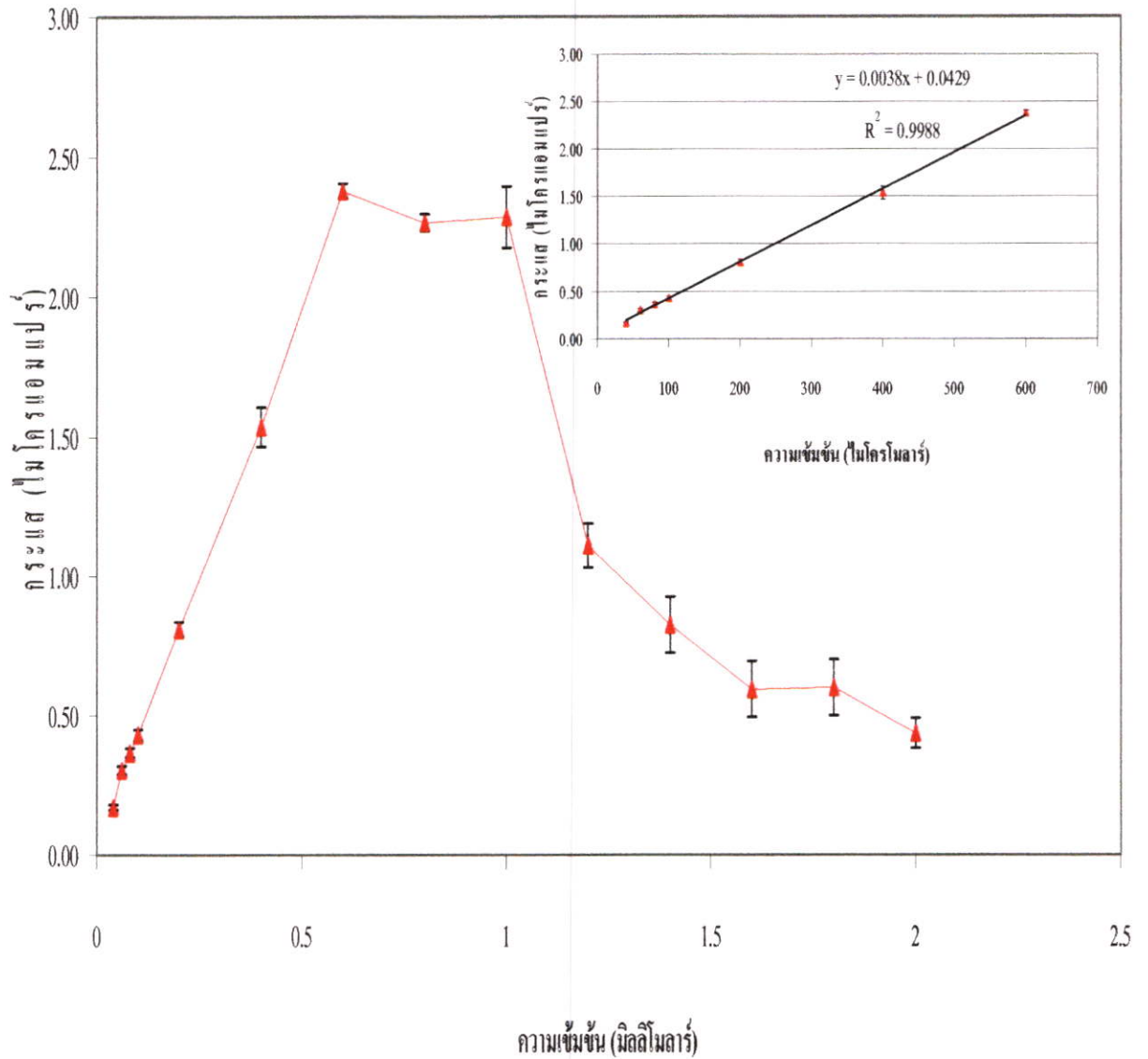
1. นำผลการทดลองมาสร้างกราฟระหว่างความเข้มข้นกับกระแสที่วัดได้จะทราบถึงความ  
ชันและจุดตัดแกน



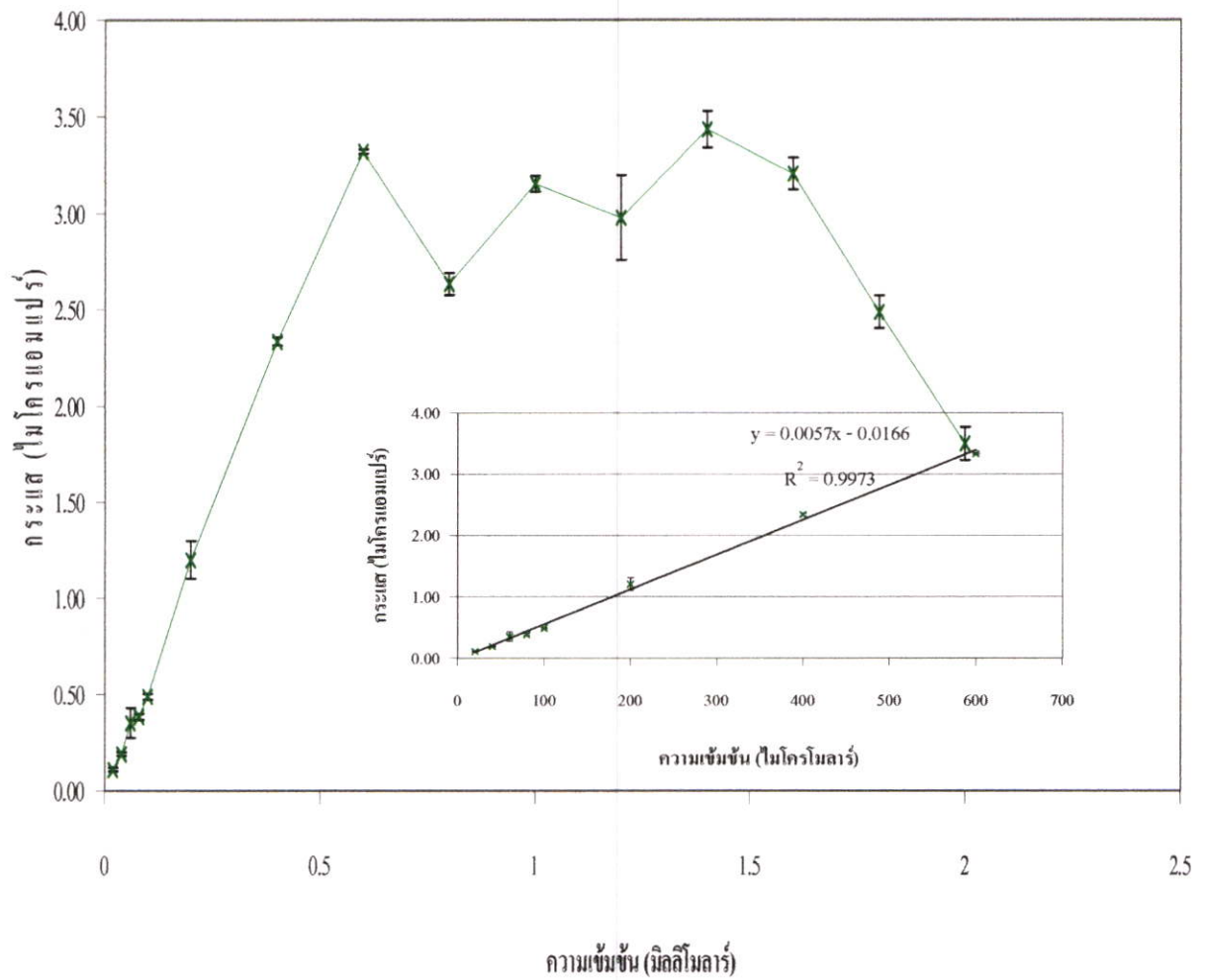
รูปที่ ข.1 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นกับกระแสออกซิเดชันของฟีนอล วัดโดยใช้ Rh/PMcT (CV 30) electrode



รูปที่ ข.2 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นกับกระแสออกซิเดชันของ 2-คลอโรฟีนอล วัดโดยใช้ Rh/PMeT (CV 30) electrode



รูปที่ ข.3 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นกับกระแสออกซิเดชันของ 2-เมทิลฟีนอล วัดโดยใช้ Rh/PMeT (CV 30) electrode



รูปที่ ข.4 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นกับกระแสออกซิเดชันของ 2-ไนโตรฟินอล วัดโดยใช้ Rh/PMeT (CV 30) electrode

สามารถสรุปข้อมูลจากกราฟได้ดังนี้

ชนิดสาร	พิสัยเชิงเส้น ( $\mu\text{M}$ )	ความชัน ( $\mu\text{A}/\mu\text{M}$ )	สัมประสิทธิ์ สหสัมพันธ์ ( $r^2$ )
ฟีนอล	20-1000	0.0050	0.9950
2-คลอโรฟีนอล	40-800	0.0031	0.9971
2-เมทิลฟีนอล	40-600	0.0038	0.9988
2-ไนโตรฟีนอล	20-600	0.0057	0.9973

2. หาค่าเฉลี่ยและค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของกระแส background

ครั้งที่	I ( $\mu\text{A}$ )	ครั้งที่	I ( $\mu\text{A}$ )
1	0.01	11	0.012
2	0.04	12	0.03
3	0.02	13	0.05
4	0.01	14	0.04
5	0.02	15	0.04
6	0.02	16	0.01
7	0.03	17	0.012
8	0.06	18	0.04
9	0.01	19	0.02
10	0.011	20	0.011
SUM	0.496		
EVG	0.025		
STD	0.0159		

3. หาค่าสัญญาณต่ำสุดที่วัดได้ ขีดจำกัดการตรวจหา (Limit of Detection, LOD) และ ปริมาณต่ำสุดที่สามารถตรวจพบได้ โดยที่มีความถูกต้องแม่นยำอยู่ในเกณฑ์ยอมรับได้ (Limit of quantitation, LOQ)

$$\begin{aligned} \text{Limit of Detection} \quad (Y_L) &= \bar{Y}_B + 3(S_B) \\ &= 0.025 + 3(0.0159) \end{aligned}$$

$$= 0.0727 \mu\text{A}$$

ขีดจำกัดการตรวจหา  $C_{LOD} = \frac{3(S_B)}{a}$

ดังนั้นปริมาณต่ำสุดของสารที่ต้องการวิเคราะห์ ที่สามารถตรวจพบได้มีค่าดังนี้

ฟีนอล  $= (3 \times 0.0159)/0.005 = 9.54 \mu\text{M}$

2-คลอโรฟีนอล  $= (3 \times 0.0159)/0.0031 = 15.38 \mu\text{M}$

2-เมทิลฟีนอล  $= (3 \times 0.0159)/0.0038 = 12.55 \mu\text{M}$

2-ไนโตรฟีนอล  $= (3 \times 0.0159)/0.0057 = 8.37 \mu\text{M}$

Limit of Quantitation  $Y_{LOQ} = \bar{Y}_B + 10S_B$

$$C_{LOQ} = \frac{10(S_B)}{a}$$

ดังนั้นปริมาณต่ำสุดที่สามารถตรวจพบได้ โดยที่มีความถูกต้องแม่นยำอยู่ในเกณฑ์ยอมรับได้มีค่าดังนี้

ฟีนอล  $= (10 \times 0.0159)/0.005 = 31.8 \mu\text{M}$

2-คลอโรฟีนอล  $= (10 \times 0.0159)/0.0031 = 51.29 \mu\text{M}$

2-เมทิลฟีนอล  $= (10 \times 0.0159)/0.0038 = 41.84 \mu\text{M}$

2-ไนโตรฟีนอล  $= (10 \times 0.0159)/0.0057 = 27.89 \mu\text{M}$

## ประวัติผู้เขียน

นางสาวกุลรดา บัวอินทร์ เกิดเมื่อวันที่ 18 เมษายน 2522 ที่จังหวัดปทุมธานี สำเร็จ การศึกษาระดับปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาเคมีอุตสาหกรรม เกียรตินิยมอันดับ 2 จากสถาบัน เทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ ปีการศึกษา 2541 และในปีการศึกษา 2542 ได้เข้าศึกษาต่อ ระดับปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมี (เคมีวิเคราะห์) คณะวิทยาศาสตร์ สถาบัน เทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง