

การตรวจวัดศักย์ไฟฟ้าทั้งหมดในแก๊สไลน์ด้วยพัลส์โวลแทมเมตรี

นายสรเทพ ไสมสง

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2554

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)

เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

The abstract and full text of theses from the academic year 2011 in Chulalongkorn University Intellectual Repository (CUIR)

are the thesis authors' files submitted through the Graduate School.

DETERMINATION OF TOTAL SULFUR IN GASOLINE  
USING PULSE VOLTAMMETRY

Mr. Soratape Somsong

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of Master of Science Program in Petrochemistry and Polymer Science  
Faculty of Science  
Chulalongkorn University  
Academic Year 2011  
Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์

การตรวจวัดซัลเฟอร์ทั้งหมดในแก๊สไลน์ด้วยพัลส์โวลแทม-  
เมตรี

โดย

นายสรเทพ โสมสง

สาขาวิชา

ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

อาจารย์ ดร.เจริญขวัญ ไกรยา

---

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่ง  
ของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์  
(ศาสตราจารย์ ดร.สุพจน์ หารหนองบัว)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ  
(ศาสตราจารย์ ดร.ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก  
(อาจารย์ ดร.เจริญขวัญ ไกรยา)

..... กรรมการ  
(รองศาสตราจารย์ ดร.วรวิทย์ ไชยเว่น)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.พันธ์ญา สุรินทร์บุรณ์)

สรทพ โสมสง : การตรวจวัดซัลเฟอร์ทั้งหมดในแก๊สโซลีนด้วยพัลส์โวลแทมเมตรี.  
(DETERMINATION OF TOTAL SULFUR IN GASOLINE USING PULSE VOLTAMMETRY)

อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก : อ.ดร.เจริญขวัญ ไกรยา, 111 หน้า.

สารประกอบซัลเฟอร์เป็นสิ่งที่ไม่พึงประสงค์ในน้ำมันเบนซิน หลากๆองค์กร เช่น สำนักงานปกป้องสิ่งแวดล้อม (EPA) และสหภาพยุโรป (EU) เป็นต้น ได้ตระหนักและพยายามที่จะควบคุมและลดปริมาณของซัลเฟอร์ในน้ำมันเบนซินมาเป็นเวลานานหลายปี ยังผลให้วิธีการตรวจวัดซัลเฟอร์ปริมาณต่ำๆ มีความสำคัญมากขึ้น

งานวิจัยนี้ได้เลือกใช้เทคนิคทางด้านพัลส์โวลแทมเมตรีร่วมกับการพัฒนาขั้วไฟฟ้าเพื่อความเหมาะสมในการตรวจวัดปริมาณซัลเฟอร์ในน้ำมันเบนซิน การศึกษาประกอบด้วย การเลือกตัวทำละลาย, เปรียบเทียบความไวของเทคนิคทางด้านพัลส์โวลแทมเมตรี ระหว่างสแควร์เวฟโวลแทมเมตรีและดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมตรี และศึกษาสัญญาณไฟฟ้าบนขั้วไฟฟ้าชนิดต่างๆ ได้แก่ ขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอน, ขั้วไฟฟ้าทอง และขั้วไฟฟ้าบิสมัท ทั้งยังศึกษาพารามิเตอร์ที่เหมาะสมในการเตรียมขั้วไฟฟ้าและการตรวจวัดปริมาณซัลเฟอร์ รวมทั้งทำการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีการวัด และตรวจวัดในตัวอย่างจริงที่จำหน่าย ณ สถานีบริการ

ผลจากการวิจัยพบว่า สัญญาณการตรวจวัดที่เหมาะสมที่สุดได้มาจากเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรีบนขั้วไฟฟ้าบิสมัทในสารละลายแอสิตเททไฟเฟอร์ พีเอช 5.5 ที่ละลายในตัวทำละลายผสมระหว่างเมทานอลกับโทลูอีน อัตราส่วน 1 ต่อ 1 การทดสอบที่ใช้ขั้นตอนการเพิ่มความเข้มข้นของสารที่บริเวณผิวขั้วไฟฟ้า เป็นเวลา 30 วินาที ให้ค่าความไวที่ 571.81 nA/ppm, ขีดจำกัดต่ำสุดของการทดสอบเชิงคุณภาพ (LOD) 0.024 ppm และขีดจำกัดต่ำสุดของการทดสอบเชิงปริมาณ (LOQ) 0.081 ppm ในส่วนของการทดสอบที่ไม่ใช้ขั้นตอนการเพิ่มความเข้มข้นของสารที่บริเวณผิวขั้วไฟฟ้า ให้ค่าความไวที่ 421.89 nA/ppm, ขีดจำกัดต่ำสุดของการทดสอบเชิงคุณภาพ 0.032 ppm และขีดจำกัดต่ำสุดของการทดสอบเชิงปริมาณ 0.107 ppm ซึ่งทั้งสองวิธีมีค่าความเที่ยงที่ดี และจากการตรวจวัดปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในตัวอย่างน้ำมันเชื้อเพลิง 4 ชนิดที่จำหน่ายในประเทศไทย รวมจำนวน 30 ตัวอย่างโดยใช้เทคนิคทางด้านเคมีไฟฟ้าที่ศึกษานี้เปรียบเทียบกับวิธีมาตรฐาน ASTM D 2622 พบว่าการใช้วิธีทางเคมีไฟฟ้าให้ค่าที่สอดคล้องกับวิธีมาตรฐาน ASTM D 2622 โดยให้ค่าความคลาดเคลื่อนน้อยกว่า 8.02 เปอร์เซ็นต์ นอกจากนี้วิธีทางด้านเคมีไฟฟ้าให้ค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการทดสอบเชิงคุณภาพและขีดจำกัดต่ำสุดของการทดสอบเชิงปริมาณที่ต่ำ สอดคล้องกับมาตรฐานยุโรป 4 ที่ใช้ในประเทศไทยปัจจุบันตั้งแต่ มกราคม พ.ศ.2555 เป็นต้นมา

สาขาวิชา ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์.....ลายมือชื่อ.....  
ปีการศึกษา 2554.....ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....

## 5372502223 : MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE

KEYWORDS : BISMUTH / SULFUR / GASOLINE / VOLTAMMETRY

SORATAPE SOMSONG : DETERMINATION OF TOTAL SULFUR IN GASOLINE USING PULSE VOLTAMMETRY. ADVISOR : CHAROENKWAN KRAIYA, Ph.D., 111 pp.

Sulfur compound in commercial gasoline is one of the undesired species present nowadays. Many organizations such as Environmental Protection Agency (EPA) and European Union (EU) have concerned and attempted to limit the permeable level of the total sulfur in gasoline for years. This has led to a seek for trace sulfur monitoring method.

In this study, a selected pulse voltammetry combined with a developed electrode suitable for gasoline-medium measurement were investigated. This study included a solvent selection, sensitivity comparable between pulse techniques; square-wave voltammetry and differential pulse voltammetry, and electrode types; glassy carbon, gold and bismuth electrodes, optimize conditions for electrode preparation and measurement. Finally, method validation and measurement in real samples were verified.

Results showed that the most enhanced response obtained from applying square-wave signal through a bismuth electrode in acetate buffer pH 5.5 which dissolved in 1:1 methanol:toluene. The method was validated with and without a 30-second electro-preconcentration step. The voltammetric method with the preconcentration step achieved 571.81 nA/ppm sensitivity, 0.024 ppm LOD and 0.081 ppm LOQ while the method without the preconcentration step gave 421.89 nA/ppm sensitivity, 0.032 ppm LOD and 0.107 ppm LOQ. Both methods showed a good reproducibility. The 30 commercial fuel samples of 4 gasoline types distributed in Thailand were collected for the total sulfur determination using the proposed electrochemical method in comparing with a standard ASTM D 2622 method. Results indicated that the electrochemical method yielded similar values to those measured by the standard ASTM D 2622 method, with a error lower than 8.02%. Moreover, our proposed method here showed a promising lower LOD and LOQ limit which suit better to the EURO 4 regulation currently used in Thailand since January 2012.

Field of Study : Petrochemistry and Polymer Science Student's Signature .....

Academic Year : 2011.....Advisor's Signature .....

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงด้วยความอนุเคราะห์ที่ช่วยเหลือจากบุคคลหลายท่าน ผู้วิจัยจึงขอกราบขอบพระคุณต่อผู้ที่ให้ความอนุเคราะห์ดังต่อไปนี้

ขอขอบพระคุณ อาจารย์ ดร. เจริญขวัญ ไกรยา อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ผู้ให้คำปรึกษา แนะนำทาง หลักการในการดำเนินงานวิจัยและการศึกษาค้นคว้า พร้อมทั้งเพิ่มเติมเสนอแนะการแก้ไขข้อบกพร่องของงานวิจัยตลอดระยะเวลาการทำวิจัย ซึ่งมีส่วนสำคัญมากในการทำให้งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

ขอขอบพระคุณ ศาสตราจารย์ ดร.ภัทรพรธน์ ประศาสน์สารกิจ รองศาสตราจารย์ ดร.วรวิทย์ ไฮเว่น และ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.พันธ์ญา สุรินทร์ธรณ์ ที่ให้ความกรุณาเป็นคณะกรรมการในการสอบวิทยานิพนธ์ รวมถึงคณาจารย์ทุกๆ ท่านภายในสาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ได้อบรมสั่งสอนและให้ความรู้ตลอดหลักสูตรการศึกษา

ขอขอบคุณกรมธุรกิจพลังงาน กระทรวงพลังงาน ที่อนุญาตให้ผู้ทำวิจัยได้ศึกษาต่อเพิ่มเติมในระดับปริญญาโท สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ พร้อมทั้งสนับสนุนทุนในการศึกษา และขอบคุณเจ้าหน้าที่สำนักคุณภาพน้ำมันเชื้อเพลิงที่ให้คำแนะนำความรู้ที่เกี่ยวข้อง รวมทั้งอนุเคราะห์ตัวอย่างน้ำมันเชื้อเพลิงเพื่อการวิจัยจนงานวิจัยสำเร็จลุล่วง

อีกทั้ง ขอขอบคุณภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย และสำนักคุณภาพน้ำมันเชื้อเพลิง กรมธุรกิจพลังงาน กระทรวงพลังงานอีกครั้ง สำหรับการสนับสนุนด้านเครื่องมือและอุปกรณ์ในการทำวิจัย

นอกจากนี้ ผู้ทำวิจัยขอขอบคุณ คุณพ่อ คุณแม่ ครอบครัว ญาติ ๆ เพื่อน ๆ และพี่ ๆ น้อง ๆ ทุกคน ที่ให้ความช่วยเหลือ ให้กำลังใจ ให้คำปรึกษา และดูแลกันและกันในช่วงการทำวิจัยมาโดยตลอด

## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย .....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ .....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ .....	ช
สารบัญตาราง.....	ฎ
สารบัญรูป.....	ฏ
<b>บทที่ 1 บทนำ .....</b>	<b>1</b>
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	4
1.3 ขอบเขตของการวิจัย .....	4
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	4
<b>บทที่ 2 เอกสาร ทฤษฎี และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....</b>	<b>5</b>
2.1 ปีโตรเลียม.....	5
2.1.1 สารประกอบซัลเฟอร์ในปีโตรเลียม .....	6
2.1.2 การควบคุมปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในน้ำมันเชื้อเพลิงในประเทศไทย .....	7
2.2 เคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า.....	11
2.2.1 ชนิดของเซลล์เคมีไฟฟ้า.....	12
2.2.2 เทคนิควิธีทางเคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า .....	12
2.2.3 โวลแทมเมตรี (voltammetry) .....	13
2.3 วิธีมาตรฐานในการตรวจวิเคราะห์ปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในน้ำมันเชื้อเพลิง.....	27
2.4 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	28
<b>บทที่ 3 เครื่องมือ อุปกรณ์ และวิธีการทดลอง.....</b>	<b>31</b>
3.1 เครื่องมือ และอุปกรณ์.....	31

3.2 สารเคมี.....	31
3.3 การเตรียมสารละลาย.....	32
3.3.1 สารละลายแอสซิเตทบัฟเฟอร์ พีเอช 4.5 ในเมทานอล.....	32
3.3.2 สารละลายแอสซิเตทบัฟเฟอร์ พีเอช 2.5, 3.5, 4.5, 5.5, 6.5 และ 7.5 ใน ตัวทำละลายผสมระหว่างเมทานอลกับโทลูอีนในอัตราส่วน 1 ต่อ 1.....	32
3.3.3 สารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ 200 ppm.....	32
3.3.4 สารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ 40 ppm.....	32
3.3.5 สารละลายบิสมีท 50 ppm.....	33
3.3.6 สารละลายทอง 50 ppm.....	33
3.3.7 สารละลายเมอร์คิวรีในเตรท 50 $\mu$ M.....	33
3.4 ขั้วไฟฟ้าและเซลล์เคมีไฟฟ้า.....	33
3.4.1 การทำความสะอาดขั้วไฟฟ้า.....	33
3.4.2 เซลล์เคมีไฟฟ้า.....	33
3.5 ขั้นตอนการทดลอง.....	34
3.5.1 การศึกษาพฤติกรรมของสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์.....	34
3.5.2 ทดสอบหาตัวทำละลายที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์.....	35
3.5.3 เปรียบเทียบลักษณะและตำแหน่งสัญญาณของสารมาตรฐานซัลเฟอร์ เมื่อทำการ เปรียบเทียบระหว่างการให้สัญญาณกระตุ้นในรูปแบบดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์ กับสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี.....	36
3.5.4 เปรียบเทียบลักษณะและตำแหน่งสัญญาณของสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ ด้วยขั้วไฟฟ้าใช้งานชนิดต่างๆ.....	37
3.5.5 ศึกษาผลของตัวแปรต่างๆ ที่มีต่อการเตรียมขั้วไฟฟ้าบิสมีทแบบเอ็กซ์-ซีทู.....	41
3.5.6 ศึกษาผลของตัวแปรต่างๆ ที่มีต่อสัญญาณของซัลเฟอร์.....	43
3.5.7 การตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีการวัด (Method validation).....	45
3.5.8 การตรวจวัดในตัวอย่างแก้ไขลินที่จำหน่าย ณ สถานีบริการในประเทศไทย พร้อมทั้งเปรียบเทียบผลที่ได้กับวิธีมาตรฐาน.....	53



<b>บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง</b> .....	55
4.1 ผลการศึกษาพฤติกรรมของสารมาตรฐาน .....	55
4.2 ผลการทดสอบหาตัวทำลายที่เหมาะสม .....	56
4.3 ผลการทดสอบหาเทคนิคสัญญาณพัลส์โวลแทจเมตรีที่เหมาะสม.....	57
4.4 เปรียบเทียบลักษณะและตำแหน่งสัญญาณของสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ บนขั้วไฟฟ้าใช้งานชนิดต่างๆ.....	60
4.4.1 ขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอน .....	60
4.4.2 ขั้วไฟฟ้าทอง .....	61
4.4.3 ขั้วไฟฟ้าบิสมาท .....	62
4.5 ศึกษาผลของตัวแปรต่างๆ ที่มีต่อการเตรียมขั้วไฟฟ้าบิสมาทแบบเอ็กซ์-ซีทู .....	65
4.5.1 ความเข้มข้นของสารละลายบิสมาทที่ใช้ในการเตรียมขั้วไฟฟ้า .....	65
4.5.2 ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการเตรียมขั้วไฟฟ้าบิสมาท .....	66
4.5.3 เวลาที่ใช้ในการเตรียมขั้วไฟฟ้าบิสมาท .....	67
4.6 ศึกษาผลของตัวแปรต่างๆ ที่มีต่อสัญญาณของซัลเฟอร์ .....	69
4.6.1 พีเอชของแอซีเตทบัฟเฟอร์ .....	69
4.6.2 ความถี่ในการสแกน .....	70
4.6.3 ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการเพิ่มความเข้มข้นซัลเฟอร์บริเวณผิวขั้วไฟฟ้า.....	71
4.6.4 เวลาที่ใช้ในการเพิ่มความเข้มข้นซัลเฟอร์บริเวณผิวขั้วไฟฟ้า.....	72
4.7 การตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีการวัด .....	73
4.7.1 ค่าความไว (Sensitivity) .....	73
4.7.2 ขีดจำกัดต่ำสุดของการทดสอบเชิงคุณภาพ (LOD) และขีดจำกัดต่ำสุด ของการทดสอบเชิงปริมาณ (LOQ) .....	74
4.7.3 ความเที่ยง.....	78
4.7.4 ความเสถียรของขั้วไฟฟ้าใช้งาน .....	79
4.8 การตรวจวัดปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในตัวอย่างน้ำมันเชื้อเพลิง .....	83

บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย และข้อเสนอแนะ.....	86
5.1 สรุปผลการวิจัย.....	86
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	87
รายการอ้างอิง.....	88
ภาคผนวก .....	93
ภาคผนวก ก. ข้อมูลแสดงกระแสสัญญาณเฉลี่ยของไดโบริกซิลไซด์ไฟต์.....	94
ภาคผนวก ข. ข้อมูลแสดงสแควร์เวฟโวลแทจโมแกรมของไดโบริกซิลไซด์ไฟต์.....	104
ภาคผนวก ค. ตัวอย่างการคำนวณความเข้มข้นปริมาณซิลเฟอร์ทั้งหมดในน้ำมันตัวอย่าง.....	110
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	111

## สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1	องค์ประกอบตามน้ำหนักของปิโตรเลียมก่อนผ่านกระบวนการกลั่น..... 6
2.2	ประเภทและสูตรโครงสร้างเคมีของสารประกอบซัลเฟอร์ในปิโตรเลียม ..... 7
2.3	มาตรฐานน้ำมันแกโซลีน (EN288)..... 9
2.4	มาตรฐานน้ำมันดีเซล (EN590)..... 9
2.5	เทคนิควิธีการทางเคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า..... 13
3.1	ความเข้มข้นของสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ โดยวิธี Standard addition ..... 37
3.2	ความเข้มข้นของสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ โดยวิธี Standard addition ..... 40
3.3	ความเข้มข้นของสารละลายบิสมีท์ ..... 42
4.1	ค่าพารามิเตอร์ที่ใช้ในเทคนิคดีฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมตรี และสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี..... 57
4.2	แสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของไดบิวทิลซัลไฟด์ที่ระดับความเข้มข้น 0.50 ppm เมื่อตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอน, ขั้วไฟฟ้าทอง และขั้วไฟฟ้าบิสมีท์ ในสถานะที่มีและไม่มีแก๊สออกซิเจนในสารละลาย..... 65
4.3	ค่าพารามิเตอร์ต่างๆ ที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์สารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์..... 73
4.4	การประมาณค่า LOD และ LOQ ของเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี แบบใช้และไม่ใช้ขั้นตอนการเพิ่มความเข้มข้นของสารที่ผิวขั้วไฟฟ้าบิสมีท์ ..... 75
4.5	การยืนยันค่า LOD ที่คำนวณได้ ของเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี แบบใช้และไม่ใช้ขั้นตอนการเพิ่มความเข้มข้นของสารที่ผิวขั้วไฟฟ้าบิสมีท์ ..... 76
4.6	การยืนยันค่า LOQ ที่คำนวณได้ ของเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี แบบใช้และไม่ใช้ขั้นตอนการเพิ่มความเข้มข้นของสารที่ผิวขั้วไฟฟ้าบิสมีท์ ..... 77
4.7	ค่าความไว, ขีดจำกัดต่ำสุดของการทดสอบเชิงคุณภาพ และขีดจำกัดต่ำสุด ของการทดสอบเชิงปริมาณ แบบใช้และไม่ใช้ขั้นตอนการเพิ่มความเข้มข้นของสาร ที่ผิวขั้วไฟฟ้าบิสมีท์ ..... 78
4.8	แสดงความเที่ยงของการวิเคราะห์ไดบิวทิลซัลไฟด์ของเทคนิคสแควร์เวฟ โวลแทมเมตรีด้วยไฟฟ้าแต่ละชั้น 15 mV, แอมพลิจูด 50 mV และความถี่ 50 Hz บนขั้วไฟฟ้าบิสมีท์..... 79

ตารางที่	หน้า
4.9 การตรวจวัดปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในตัวอย่งน้ำมันเชื้อเพลิงที่จำหน่าย ณ สถานีบริการ ด้วยวิธีทางเคมีไฟฟ้าและวิธีมาตรฐาน (ASTM D 2622).....	84
ก.1 กระแสสัญญาณเฉลี่ยของไดโบริกซิลไซด์กับความเข้มข้นบนขั้วไฟฟ้าฟิล์มปรอท โดยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมตรี แบบที่ 1 (ข้อมูลประกอบรูปที่ 4.4) .....	94
ก.2 กระแสสัญญาณเฉลี่ยของไดโบริกซิลไซด์กับความเข้มข้นบนขั้วไฟฟ้าฟิล์มปรอท โดยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมตรี แบบที่ 2 (ข้อมูลประกอบรูปที่ 4.4) .....	94
ก.3 กระแสสัญญาณเฉลี่ยของไดโบริกซิลไซด์กับความเข้มข้นบนขั้วไฟฟ้าฟิล์มปรอท โดยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี (ข้อมูลประกอบรูปที่ 4.4) .....	95
ก.4 กระแสสัญญาณเฉลี่ยของไดโบริกซิลไซด์กับความเข้มข้นบนขั้วไฟฟ้าทอง โดยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี (ข้อมูลประกอบรูปที่ 4.7) .....	95
ก.5 กระแสสัญญาณเฉลี่ยของไดโบริกซิลไซด์กับความเข้มข้นบนขั้วไฟฟ้าบิสมาท โดยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี (ข้อมูลประกอบรูปที่ 4.10) .....	96
ก.6 กระแสสัญญาณเฉลี่ยของไดโบริกซิลไซด์กับความเข้มข้นของสารละลายบิสมาท ในการเตรียมขั้วไฟฟ้าบิสมาท (ข้อมูลประกอบรูปที่ 4.11).....	96
ก.7 กระแสสัญญาณเฉลี่ยของไดโบริกซิลไซด์พัดกับศักย์ไฟฟ้าในการเตรียมขั้วไฟฟ้าบิสมาท (ข้อมูลประกอบรูปที่ 4.12).....	97
ก.8 กระแสสัญญาณเฉลี่ยของไดโบริกซิลไซด์พัดกับเวลาในการเตรียมขั้วไฟฟ้าบิสมาท (ข้อมูลประกอบรูปที่ 4.13).....	97
ก.9 กระแสสัญญาณเฉลี่ยของไดโบริกซิลไซด์พัดกับพีเอชของแอซิเตทบัฟเฟอร์ บนขั้วไฟฟ้าบิสมาท โดยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี (ข้อมูลประกอบรูปที่ 4.14).....	98
ก.10 กระแสสัญญาณเฉลี่ยของไดโบริกซิลไซด์พัดกับความถี่ในการสแกนบนขั้วไฟฟ้าบิสมาท โดยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี (ข้อมูลประกอบรูปที่ 4.15) .....	98
ก.11 กระแสสัญญาณเฉลี่ยของไดโบริกซิลไซด์พัดกับศักย์ไฟฟ้าในการเพิ่มความเข้มข้น ของสารมาตรฐานบริเวณผิวขั้วไฟฟ้าบิสมาท โดยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี (ข้อมูลประกอบรูปที่ 4.16).....	99

ตารางที่	หน้า
ก.12 กระแสสัญญาณเฉลี่ยของไดโบริกซัลไฟด์ กับเวลาในการเพิ่มความเข้มข้นของสารมาตรฐานบริเวณผิวขั้วไฟฟ้าบิสมีท์ โดยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี (ข้อมูลประกอบรูปที่ 4.17).....	99
ก.13 กระแสสัญญาณเฉลี่ยของไดโบริกซัลไฟด์ กับความเข้มข้นบนขั้วไฟฟ้าบิสมีท์ โดยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี กรณีใช้การเพิ่มความเข้มข้นของสารมาตรฐานบริเวณผิวขั้วไฟฟ้า (ข้อมูลประกอบรูปที่ 4.18) .....	100
ก.14 กระแสสัญญาณเฉลี่ยของไดโบริกซัลไฟด์ กับความเข้มข้นบนขั้วไฟฟ้าบิสมีท์ โดยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี กรณีไม่ใช้การเพิ่มความเข้มข้นของสารมาตรฐานบริเวณผิวขั้วไฟฟ้า (ข้อมูลประกอบรูปที่ 4.18) .....	100
ก.15 กระแสสัญญาณเฉลี่ยของไดโบริกซัลไฟด์ กับจำนวนวันในการเก็บรักษาขั้วไฟฟ้าบิสมีท์ โดยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี กรณีเก็บในแอซิเตทบัฟเฟอร์ พีเอช 4.5 (ข้อมูลประกอบรูปที่ 4.20).....	101
ก.16 กระแสสัญญาณเฉลี่ยของไดโบริกซัลไฟด์กับจำนวนวันในการเก็บรักษาขั้วไฟฟ้าบิสมีท์ โดยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี กรณีเก็บในน้ำกลั่น (ข้อมูลประกอบรูปที่ 4.20).....	101
ก.17 กระแสสัญญาณเฉลี่ยของไดโบริกซัลไฟด์กับจำนวนวันในการเก็บรักษาขั้วไฟฟ้าบิสมีท์ โดยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี กรณีเก็บในแอซิเตทบัฟเฟอร์ พีเอช 4.5 ที่อุณหภูมิห้อง (ข้อมูลประกอบรูปที่ 4.21) .....	102
ก.18 กระแสสัญญาณเฉลี่ยของไดโบริกซัลไฟด์กับจำนวนวันในการเก็บรักษาขั้วไฟฟ้าบิสมีท์ โดยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี กรณีเก็บในแอซิเตทบัฟเฟอร์ พีเอช 4.5 ที่อุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียส (ข้อมูลประกอบรูปที่ 4.21).....	102
ก.19 กระแสสัญญาณเฉลี่ยของไดโบริกซัลไฟด์ กับความเข้มข้นบนขั้วไฟฟ้าบิสมีท์ โดยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี สำหรับกราฟมาตรฐานในการวิเคราะห์ตัวอย่าง (ข้อมูลประกอบรูปที่ ข.10).....	103

## สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1	แสดงกระบวนการกลั่นและผลิตภัณฑ์ที่ได้ ..... 10
2.2	แสดงอุปกรณ์และเครื่องมือในการทำโวลแทมเมตรี ..... 16
2.3	ผังแสดงวงจรโวลแทมเมตริกอะนาไลเซอร์ 1,2 และ 3 แทน Op-amp ..... 17
2.4	แสดงส่วนประกอบของเซลล์ไฟฟ้าเคมี..... 18
2.5	ขั้วไฟฟ้าหยดปรอทแขวนตัว..... 19
2.6	ช่วงศักย์ของขั้วไฟฟ้าจุลภาคในสารละลายอิเล็กโทรไลต์เกือบหนูนชนิดต่างๆ ..... 21
2.7	รูปแบบสัญญาณกระตุ้นแบบลิเนียร์สแกนโวลแทมเมตรี ..... 23
2.8	รูปแบบสัญญาณกระตุ้นแบบพัลส์ปกติ ..... 23
2.9	รูปแบบสัญญาณกระตุ้นแบบดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์ ..... 24
2.10	รูปแบบสัญญาณกระตุ้นแบบสแควร์เวฟ ..... 25
2.11	รูปแบบสัญญาณที่ใช้ในวิธีสทริปปิงโวลแทมเมตรี ..... 26
2.12	ชั้นของอิเล็กตรอนในวงโคจรของอะตอม ..... 27
2.13	(ก) รั้งสี่เอกซ์พลังงานสูงทำให้อิเล็กตรอนในชั้น K หลุดออกไปจากวงโคจร ..... 28 (ข) อิเล็กตรอนในชั้น L ที่มีพลังงานสูงกว่าลงมาแทนที่ โดยคายรั้งสี่เอกซ์ ที่มีพลังงานจำเพาะออกมา ..... 28
3.1	แสดงส่วนประกอบของเซลล์เคมีไฟฟ้า..... 34
4.1	ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของแอสิตเททบัฟเฟอร์และไดบิวทิลซัลไฟด์ 0.50 ppm ใน แอสิตเททบัฟเฟอร์ ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าฟิล์มปรอท อัตราเร็วในการสแกน 750 mV/s.... 55
4.2	สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของแอสิตเททบัฟเฟอร์พีเอช 4.5 ในตัวทำละลายเมทานอล และตัวทำละลายผสมระหว่างเมทานอลกับโทลูอีน ในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 บนขั้วไฟฟ้า ฟิล์มปรอท, ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น 15 mV, แอมพลิจูด 50 mV และความถี่ 50 Hz..... 56
4.3	โวลแทมโมแกรมของไดบิวทิลซัลไฟด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ เมื่อทำการตรวจวัดด้วย (ก) เทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมตรี ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น 15 mV, แอมพลิจูด 50 mV และอัตราเร็วในการสแกน 750 mV/s..... 58 (ข) เทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมตรี ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น 15 mV, แอมพลิจูด 100 mV และอัตราเร็วในการสแกน 750 mV/s..... 58

รูปที่	หน้า
(ค) สแควร์เวฟโวลแทมเมตรี ศักย์ไฟฟ้าแต่ละชั้น 15 mV, แอมพลิจูด 50 mV และความถี่ 50 Hz บนขั้วไฟฟ้าฟิล์มปรอท.....	58
4.4 กราฟมาตรฐานของไดบิวทิลซัลไฟด์ที่ได้จากการวัดด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมตรี แบบที่ 1 , ดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมตรี แบบ 2 และสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี บนขั้วไฟฟ้าฟิล์มปรอท .....	59
4.5 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของแอซิเตทบัฟเฟอร์ พีเอช 4.5 และสารมาตรฐาน ไดบิวทิลซัลไฟด์ 0.50 ppm ในแอซิเตทบัฟเฟอร์ พีเอช 4.5บนขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอน..	61
4.6 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของไดบิวทิลซัลไฟด์ ในแอซิเตทบัฟเฟอร์ พีเอช 4.5 เมื่อทำการตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าทอง .....	61
4.7 กราฟมาตรฐานของไดบิวทิลซัลไฟด์ เมื่อใช้ขั้วไฟฟ้าทองเป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน .....	62
4.8 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของแอซิเตทบัฟเฟอร์ พีเอช 4.5 ที่ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้า บิสมัทแบบเอ็กซ์-ซีทิว และอิน-ซีทิว .....	62
4.9 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของไดบิวทิลซัลไฟด์ในแอซิเตทบัฟเฟอร์ พีเอช 4.5 เมื่อทำการตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าบิสมัทแบบเอ็กซ์-ซีทิว.....	63
4.10 กราฟมาตรฐานของไดบิวทิลซัลไฟด์ เมื่อใช้ขั้วไฟฟ้าบิสมัทแบบเอ็กซ์-ซีทิว เป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน .....	63
4.11 ผลของความเข้มข้นของสารละลายบิสมัทที่ใช้เตรียมขั้วไฟฟ้าบิสมัทแบบเอ็กซ์-ซีทิว ที่มีต่อสัญญาณไดบิวทิลซัลไฟด์ 0.50 ppm.....	66
4.12 ผลของค่าศักย์ไฟฟ้าในการเกาะติดบิสมัทในการเตรียมขั้วไฟฟ้าบิสมัทแบบเอ็กซ์-ซีทิว ที่มีต่อความสูงของสัญญาณไดบิวทิลซัลไฟด์ 0.50 ppm .....	67
4.13 ผลของเวลาที่ใช้ในการเกาะติดบิสมัทในการเตรียมขั้วไฟฟ้าบิสมัทแบบเอ็กซ์-ซีทิว ที่มีต่อความสูงของสัญญาณไดบิวทิลซัลไฟด์ 0.50 ppm .....	68
4.14 ผลของพีเอชที่มีต่อความสูงของสัญญาณไดบิวทิลซัลไฟด์ 0.50 ppm เมื่อตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าบิสมัทแบบเอ็กซ์-ซีทิว.....	69
4.15 ผลของความถี่ในสัญญาณกระตุ้นแบบสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี ที่มีต่อความสูงของสัญญาณไดบิวทิลซัลไฟด์ 0.50 ppm เมื่อตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าบิสมัทแบบเอ็กซ์-ซีทิว.....	70

รูปที่	หน้า
4.16 ผลของค่าศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการเพิ่มความเข้มข้นของไดบิวทิลซัลไฟด์บริเวณผิวขั้วไฟฟ้าบิสมาท ที่มีต่อความสูงของสัญญาณไดบิวทิลซัลไฟด์ 0.50 ppm .....	71
4.17 ผลของเวลาที่ใช้ในการเพิ่มความเข้มข้นของไดบิวทิลซัลไฟด์บริเวณผิวของขั้วไฟฟ้าบิสมาท ที่มีต่อความสูงของสัญญาณไดบิวทิลซัลไฟด์ 0.50 ppm .....	72
4.18 กราฟมาตรฐานของไดบิวทิลซัลไฟด์ เมื่อใช้ และไม่ใช้ขั้นตอนการเพิ่มความเข้มข้นของสารมาตรฐานบริเวณผิวขั้วไฟฟ้าบิสมาทก่อนทำการตรวจวัดด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี .....	74
4.19 การเปลี่ยนแปลงความสูงของสัญญาณไดบิวทิลซัลไฟด์ความเข้มข้น 0.50 ppm บนผิวขั้วไฟฟ้าบิสมาทเดิมที่มีการใช้ซ้ำเป็นจำนวนหลายๆ ครั้ง .....	80
4.20 การเปลี่ยนแปลงความสูงของสัญญาณไดบิวทิลซัลไฟด์ความเข้มข้น 0.50 ppm ที่ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าบิสมาทที่เก็บรักษาไว้ในแอซิเตทบัฟเฟอร์ พีเอช 4.5 และน้ำกลั่น เป็นระยะเวลาต่างๆกัน .....	81
4.21 การเปลี่ยนแปลงความสูงของสัญญาณไดบิวทิลซัลไฟด์ความเข้มข้น 0.50 ppm ที่ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าบิสมาทที่เก็บรักษาไว้ในแอซิเตทบัฟเฟอร์ พีเอช 4.5 ณ อุณหภูมิห้อง และอุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลาต่างๆกัน .....	82
4.22 การเปลี่ยนแปลงความสูงของสัญญาณไดบิวทิลซัลไฟด์ความเข้มข้น 0.50 ppm บนผิวของขั้วไฟฟ้าบิสมาทที่มีการใช้ซ้ำหลายๆครั้ง หลังจากถูกเก็บรักษาไว้เป็นระยะเวลาต่างๆกัน ในสารละลายแอซิเตทบัฟเฟอร์ พีเอช 4.5 ณ อุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียส..	83
4.23 ตัวอย่างสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมที่ได้จากการวิเคราะห์ตัวอย่างน้ำมันเชื้อเพลิง .....	85
ข.1 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของไดบิวทิลซัลไฟด์ 0.50 ppm บนขั้วไฟฟ้าบิสมาท (ในขั้นตอนการศึกษาความเข้มข้นของสารละลายบิสมาทที่ใช้ในการเตรียมขั้วไฟฟ้า) .....	104
ข.2 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของไดบิวทิลซัลไฟด์ 0.50 ppm บนขั้วไฟฟ้าบิสมาท (ในขั้นตอนการศึกษาศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการเตรียมขั้วไฟฟ้าบิสมาท) .....	104
ข.3 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของไดบิวทิลซัลไฟด์ 0.50 ppm บนขั้วไฟฟ้าบิสมาท (ในขั้นตอนการศึกษาเวลาที่ใช้ในการเตรียมขั้วไฟฟ้าบิสมาท) .....	105
ข.4 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของไดบิวทิลซัลไฟด์ 0.50 ppm บนขั้วไฟฟ้าบิสมาท (ในขั้นตอนการศึกษาพีเอชของแอซิเตทบัฟเฟอร์) .....	105



รูปที่	หน้า
ข.5 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของไดบิวทิลซัลไฟด์ 0.50 ppm บนขั้วไฟฟ้าบิสมัท (ในขั้นตอนการศึกษาความถี่ในการสแกน) .....	106
ข.6 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของไดบิวทิลซัลไฟด์ 0.50 ppm บนขั้วไฟฟ้าบิสมัท (ในขั้นตอนการศึกษาศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการเพิ่มความเข้มข้นซัลเฟอร์บริเวณผิวขั้วไฟฟ้า) .	106
ข.7 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของไดบิวทิลซัลไฟด์ 0.50 ppm บนขั้วไฟฟ้าบิสมัท (ในขั้นตอนการศึกษavelaไฟฟ้าที่ใช้ในการเพิ่มความเข้มข้นซัลเฟอร์บริเวณผิวขั้วไฟฟ้า) .	107
ข.8 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของไดบิวทิลซัลไฟด์ บนขั้วไฟฟ้าบิสมัท (ในขั้นตอนการศึกษาค่าความไว) .....	108
(ก) ใช้ขั้นตอนการเพิ่มความเข้มข้นของสารที่บริเวณผิวขั้วไฟฟ้า.....	108
(ข) ไม่ใช้ขั้นตอนการเพิ่มความเข้มข้นของสารที่บริเวณผิวขั้วไฟฟ้า .....	108
ข.9 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของไดบิวทิลซัลไฟด์บนขั้วไฟฟ้าบิสมัท (ในขั้นตอนการเตรียมกราฟมาตรฐานสำหรับวิเคราะห์ตัวอย่าง).....	109
ข.10 กราฟมาตรฐานของไดบิวทิลซัลไฟด์บนขั้วไฟฟ้าบิสมัทสำหรับวิเคราะห์ตัวอย่าง.....	109

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ปัจจุบันวิกฤติภาวะโลกร้อนได้ทวีความรุนแรงขึ้นอย่างต่อเนื่อง โดยเฉพาะประเทศที่พัฒนาแล้วและกำลังพัฒนาต่างปล่อยก๊าซเรือนกระจกออกมาจำนวนมาก ซึ่งหลายประเทศรวมทั้งประเทศไทยได้กำหนดเป้าหมายในการลดความเข้มข้นของก๊าซเรือนกระจกในอากาศ โดยการลดใช้พลังงานและปรับเปลี่ยนมาใช้พลังงานสะอาด รวมทั้งการกำหนดมาตรฐานไอเสียสำหรับยานพาหนะควบคู่กับมาตรฐานน้ำมันเชื้อเพลิง เพื่อป้องกันและแก้ไขปัญหาด้านสิ่งแวดล้อม ในด้านมาตรฐานน้ำมันเชื้อเพลิงซึ่งได้แก่ แกโซลีน และดีเซล ก็ได้มีการพัฒนาเทคโนโลยีการผลิตเพื่อลดองค์ประกอบที่ก่อให้เกิดมลพิษให้น้อยลงไปด้วย ได้แก่ ซัลเฟอร์ แอโรมาติก โอลฟิน และเบนซีน โดยเฉพาะปริมาณซัลเฟอร์ที่มีการปรับปรุงมาโดยตลอด และมีการกำหนดมาตรฐานที่มีปริมาณต่ำลงไปเรื่อยๆ

ปิโตรเลียม ประกอบด้วยสารไฮโดรคาร์บอนเป็นส่วนใหญ่ โดยมีธาตุองค์ประกอบหลัก 2 ชนิด คือ คาร์บอน (C) และไฮโดรเจน (H) นอกจากนี้ในน้ำมันปิโตรเลียมยังมีสารประกอบที่มีธาตุอื่นอยู่ในโครงสร้างโมเลกุลด้วย ได้แก่ ซัลเฟอร์ ออกซิเจน และไนโตรเจน โดยสารประกอบของซัลเฟอร์จะมีปริมาณมากที่สุด รองลงมาคือสารประกอบของออกซิเจนและไนโตรเจนตามลำดับ สารเหล่านี้แม้จะมีปริมาณไม่มากนักแต่ก็มีอิทธิพลอย่างมากต่อคุณภาพของผลิตภัณฑ์น้ำมันปิโตรเลียม และเป็นปัจจัยที่จะกำหนดวิธีที่ใช้ในกระบวนการกลั่นเพื่อความเหมาะสม และคุณภาพของผลิตภัณฑ์ ทั้งนี้ปริมาณของสารไฮโดรคาร์บอนและสารประกอบต่างๆ ก็จะแตกต่างกันไปตามแหล่งที่ได้มาของน้ำมันปิโตรเลียมนั้นๆ ตัวอย่างประเภทของสารประกอบซัลเฟอร์ที่พบในอุตสาหกรรม ได้แก่ ไฮโดรเจนซัลไฟด์ ( $H_2S$ ) เมอร์แคปแทน ( $R-SH$ ) ซัลเฟอร์อิสระ ( $S_0$ ) ไดซัลไฟด์ ( $R-S-S-R$ ) และพอลิซัลไฟด์ ( $S_n^{2-}$ ) เป็นต้น

เนื่องจากปริมาณของซัลเฟอร์ในน้ำมันจะทำให้เกิดการกัดกร่อนขึ้นในโลหะชนิดต่างๆ ซึ่งการกัดกร่อนของซัลเฟอร์ในน้ำมันมีด้วยกัน 2 ลักษณะ คือ ลักษณะแรกเกิดจากการกัดกร่อนภายหลังการเผาไหม้ เนื่องจากสารประกอบของซัลเฟอร์ทุกประเภท เมื่อถูกเผาไหม้จะเกิดสารประกอบซัลเฟอร์ออกไซด์ ( $SO_x$ ) ซึ่งเมื่อรวมตัวกับน้ำที่เกิดในปฏิกิริยาการเผาไหม้จะเป็นสารละลายที่มีฤทธิ์เป็นกรดกัดกร่อนโลหะต่างๆ โดยเฉพาะบริเวณท่อไอเสีย และลูกสูบเมื่อเครื่องยนต์เย็นตัวลง รวมทั้งเมื่อปล่อยออกสู่บรรยากาศทำให้มลภาวะทางอากาศเป็นพิษ

ส่วนลักษณะที่สองคือเกิดการกัดกร่อนจากคุณสมบัติของสารประกอบซัลเฟอร์บางชนิด นอกจากนี้สารประกอบซัลเฟอร์ในน้ำมันยังลดประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาอีกด้วย

ดังที่กล่าวมาจะเห็นว่า การนำผลิตภัณฑ์ที่มีปริมาณของสารประกอบซัลเฟอร์ในน้ำมันมากไปใช้จะก่อให้เกิดความเสียหาย โดยจะส่งผลเสียต่อเครื่องยนต์ ภาชนะบรรจุ หรือท่อส่งถ่ายน้ำมันได้ ดังนั้นในกระบวนการกลั่นน้ำมันจึงจำเป็นต้องมีการกำจัดซัลเฟอร์และสารประกอบของซัลเฟอร์ออกไป นอกจากนี้แล้วปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์ที่มีในผลิตภัณฑ์ยังเป็นตัวบ่งบอกคุณภาพของผลิตภัณฑ์ด้วย ซึ่งในปัจจุบันประเทศไทยได้มีการกำหนดมาตรฐาน และควบคุมคุณภาพของน้ำมันเชื้อเพลิงที่กำหนดในประเภท โดยสำนักคุณภาพน้ำมันเชื้อเพลิง กรมธุรกิจพลังงาน กระทรวงพลังงาน โดยการออกประกาศกำหนดมาตรฐานคุณลักษณะต่างๆ ของน้ำมันเชื้อเพลิง [1] หนึ่งในข้อกำหนดที่สำคัญ คือ ปริมาณซัลเฟอร์ ซึ่งในปัจจุบัน (ตั้งแต่วันที่ 1 มกราคม 2555 เป็นต้นมา) โรงกลั่นน้ำมันทุกแห่งทั่วประเทศไทย จะต้องผลิตจำหน่าย น้ำมันแกโซลีน น้ำมันแก๊สโซฮอล์ และน้ำมันดีเซล ที่มีคุณภาพเป็นไปตามมาตรฐานของกลุ่มประเทศยุโรประดับ 4 (ยูโร 4) ซึ่งได้ปรับปรุงมาตรฐานกำหนดคุณลักษณะของน้ำมันเชื้อเพลิงที่กำหนด โดยเฉพาะในเรื่องปริมาณสารมีพิษ เช่น ซัลเฟอร์ แอโรมาติก และเบนซีน ทั้งนี้เพื่อช่วยลดมลพิษที่ปล่อยออกจากไอเสียของเครื่องยนต์ โดยกำหนดปริมาณของซัลเฟอร์ลดลงจากเดิมซึ่งไม่เกิน 0.05% wt (500 ppm) สำหรับน้ำมันแกโซลีน น้ำมันแก๊สโซฮอล์ และ 0.035% wt (350 ppm) สำหรับน้ำมันดีเซลหมุนเร็ว เป็นไม่เกิน 0.005% wt (50 ppm) สำหรับน้ำมันแกโซลีน น้ำมันแก๊สโซฮอล์ และน้ำมันดีเซลหมุนเร็ว ซึ่งมีแนวโน้มที่จะปรับให้มีปริมาณซัลเฟอร์ลดต่ำลงเรื่อยๆ สู่มาตรฐานยูโร 5 และยูโร 6 ต่อไปตามลำดับในอนาคต ดังนั้นเพื่อเป็นการควบคุมปริมาณของซัลเฟอร์และสารประกอบซัลเฟอร์ในผลิตภัณฑ์น้ำมันปิโตรเลียมก่อนที่จะนำไปใช้ จึงจำเป็นต้องมีการพัฒนาวิธีการวิเคราะห์หาปริมาณซัลเฟอร์ และสารประกอบของซัลเฟอร์ที่ได้จากอุตสาหกรรมกลั่นปิโตรเลียมที่เหมาะสม ถูกต้อง แม่นยำ และสามารถตรวจวัดได้ในปริมาณต่ำ รองรับการตรวจวัดตามมาตรฐานที่กล่าวมา

เทคนิคและวิธีการต่าง ๆ ที่ได้มีการนำมาใช้ในการวิเคราะห์สารประกอบซัลเฟอร์มีหลายวิธีด้วยกัน ได้แก่ เทคนิคการไทเทรต (titration) [2] เทคนิคคัลลอรี่-เมทรี (colorimetry) [3] เทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี (gas chromatography) [4] เทคนิคเวฟเลงท์ดีสเพอร์ซีฟเอกซ์เรย์ฟลูออเรสเซนส์สเปกโทรสโกปี (wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectroscopy) [5] เทคนิคอินดักทีฟคัปเพิลพลาสมาแมสสเปกโทรสโกปี (inductive couple plasma-mass spectroscopy) [6] และเทคนิคโวลแทมเมตรี (voltammetry) [7] ซึ่งเทคนิคโวลแทมเมตรี จัดว่า

เป็นเทคนิคที่ได้รับความนิยม เนื่องจากเป็นเทคนิคที่มีความไว (sensitivity) มีการเลือกจำเพาะ (selectivity) ที่ดี เครื่องมือใช้ง่าย ใช้กำลังไฟฟ้าน้อยและราคาไม่แพง เมื่อเทียบกับเทคนิคเวฟเลนซ์ ดิสเพอร์ซีฟเอกซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปีและเทคนิคอินดักทีฟคัพเพิลพลาสมาแมสสเปกโทรสโกปี และเมื่อเปรียบเทียบกับเทคนิคโครมาโทกราฟี จะพบว่าเทคนิคโวลแทมเมตรี จะใช้เวลาในการตรวจวิเคราะห์ที่รวดเร็วกว่ามาก และต้นทุนในการวิเคราะห์ก็ต่ำกว่าด้วย

การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโวลแทมเมตรี ซึ่งเป็นวิธีการทางเคมีไฟฟ้า (electrochemistry) นั้น ชั่วไฟฟ้าถือว่าเป็นส่วนสำคัญต่อการวิเคราะห์ เนื่องจากผิวหน้าของชั่วไฟฟ้าจะเป็นบริเวณที่สารตัวอย่างเข้าเกิดปฏิกิริยารับหรือจ่ายอิเล็กตรอน (redox reaction) ซึ่งชั่วไฟฟ้าที่นิยมใช้ในการวิเคราะห์สารประกอบซัลเฟอร์ คือ ชั่วไฟฟ้าปรอท [8,9,10,11] เนื่องด้วยชั่วไฟฟ้าปรอทมีขีดจำกัด ศักย์ด้านลบที่กว้าง อย่างไรก็ตาม ปรอทจัดว่าเป็นสารที่มีความเป็นพิษสูง ผู้ใช้จึงมีความเสี่ยงที่จะได้รับพิษของปรอท ทั้งจากการใช้งาน การควบคุมจัดการ และการกำจัดของเสียจากปรอทที่เกิดขึ้น นอกจากนี้ ในปัจจุบันการตรวจวิเคราะห์เน้นเทคนิควิธีการที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมมากขึ้น ทำให้เกิดการพัฒนาชั่วไฟฟ้า เพื่อที่จะนำมาใช้เป็นทางเลือก ซึ่งไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม และให้ผลการวิเคราะห์ที่ถูกต้องแม่นยำ เช่น ชั่วไฟฟ้าทอง (gold electrode) [12,13] ชั่วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอน (glassy-carbon electrode) และชั่วไฟฟ้าบิสมัท (bismuth electrode) [14,15,16,17,18] เป็นต้น

การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโวลแทมเมตรีนั้น การให้สัญญาณกระตุ้นแบบพัลส์เหมาะสำหรับใช้วิเคราะห์สารที่มีปริมาณต่ำ (trace analysis) ได้เป็นอย่างดี ซึ่งแบบที่นิยมใช้ ได้แก่ สัญญาณกระตุ้นแบบดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมตรี (differential pulse voltammetry) และแบบสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี (square wave voltammetry)

ดังนั้น เมื่อพิจารณาเทคนิคโวลแทมเมตรี พบว่า มีสมบัติเหมาะสมในการนำมาใช้ตรวจวิเคราะห์ปริมาณซัลเฟอร์และสารประกอบของซัลเฟอร์ในผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียม งานวิจัยนี้จึงมุ่งที่จะนำเสนอทางเลือกในการตรวจวิเคราะห์ปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในแก๊สไลน์ด้วยเทคนิคนี้ โดยใช้ชั่วไฟฟ้าที่ไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อมคือ หลีกเลี่ยงการใช้ชั่วไฟฟ้าปรอท ร่วมกับการใช้สัญญาณกระตุ้นในรูปแบบพัลส์โวลแทมเมตรีในการตรวจวัด เพื่อเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพด้านความไว (sensitivity) การเลือกจำเพาะ (selectivity) และความรวดเร็วให้กับเทคนิควิเคราะห์ รวมทั้งสามารถตรวจวัดได้ถึงแม้ว่าจะมีสารในปริมาณต่ำ สอดคล้องกับมาตรฐานของกลุ่มประเทศยุโรป ระดับ 4 (ยูโร 4)

## 1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1.2.1 พัฒนาขั้วไฟฟ้าที่มีคุณสมบัติเหมาะสมและเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม เพื่อใช้ในการตรวจวัดปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในแก๊สไลน์

1.2.2 ศึกษาวิธีตรวจวัดปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในแก๊สไลน์ รองรับการตรวจวิเคราะห์คุณลักษณะด้านปริมาณซัลเฟอร์ที่ต่ำ สอดคล้องกับมาตรฐานของกลุ่มประเทศยุโรประดับ 4 (ยูโร 4)

## 1.3 ขอบเขตของการวิจัย

งานวิจัยนี้มุ่งที่จะนำเสนอทางเลือกในการตรวจวิเคราะห์ปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในแก๊สไลน์ด้วยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้า โดยใช้ขั้วไฟฟ้าที่ไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม คือ หลิกเลี้ยงการใช้ขั้วไฟฟ้าปรอท ร่วมกับการใช้สัญญาณกระตุ้นในรูปแบบพัลส์โวลแทมเมตรีในการตรวจวัด เพื่อเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพด้านความไว (sensitivity) การเลือกจำเพาะ (selectivity) และความรวดเร็วให้กับเทคนิควิเคราะห์ รวมทั้งสามารถตรวจวัดได้ถึงแม้ว่าจะมีสารในปริมาณต่ำ สอดคล้องกับมาตรฐานของกลุ่มประเทศยุโรประดับ 4 (ยูโร 4)

## 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.5.1 ได้ขั้วไฟฟ้าที่มีคุณสมบัติเหมาะสม และเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม เพื่อใช้ในการตรวจวัดปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในแก๊สไลน์

1.5.2 ได้วิธีการทดสอบเพื่อหาปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดที่มีปริมาณต่ำในแก๊สไลน์ สอดคล้องกับมาตรฐานของกลุ่มประเทศยุโรประดับ 4 (ยูโร 4)

## บทที่ 2

### เอกสาร ทฤษฎี และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1 ปีโตรเลียม

ปัจจุบันความรู้เรื่องการกำเนิดปีโตรเลียมมีการตั้งทฤษฎีขึ้นมากมาย แต่ที่ได้รับความนิยมเชื่อถือมากที่สุด คือ ทฤษฎีทางอินทรีย์เคมี (organic theory) ที่อาศัยหลักการทางอินทรีย์เคมี และชีวเคมีประกอบเข้าด้วยกัน นั่นคือปีโตรเลียมเกิดจากการทับถมและแปรสภาพของซากสิ่งมีชีวิตทั้งพืชและสัตว์ยุคก่อนประวัติศาสตร์ในชั้นหินใต้พื้นผิวโลก กล่าวคือ สิ่งมีชีวิตทั้งพืชและสัตว์ที่เจริญเติบโตและอาศัยอยู่ในโลกนับหลายล้านปีมาแล้ว เมื่อตายลงจะตกตะกอนจมลงหรือถูกระแสน้ำพัดมาจมลง ณ บริเวณที่เป็นทะเลหรือทะเลสาบในขณะนั้นแล้วคลุกเคล้าพร้อมทั้งถูกทับถมด้วยชั้นกรวด ทราย และโคลนตมที่แม่น้ำพัดพามาสลับกันเป็นชั้นๆ ตลอดเวลา เมื่อชั้นตะกอนต่างๆ ถูกทับถมมากขึ้นจนหนาแน่นเป็นร้อยละ พันๆ เมตร เกิดน้ำหนักกดทับกลายเป็นชั้นหินต่างๆ เช่น ชั้นหินทราย, ชั้นหินปูน และชั้นหินดินดาน ความกดดันจากชั้นหินเหล่านี้กับความร้อนใต้ผิวพื้นโลกและการสลายตัวของอินทรีย์สารโดยแบคทีเรียที่ไม่ต้องการอากาศ (anaerobic bacteria) ทำให้ซากพืชและสัตว์สลายตัวกลายเป็นหยดน้ำมันและก๊าซธรรมชาติหรือปีโตรเลียม ปีโตรเลียมที่เกิดขึ้นนี้เมื่อถูกบีบอัดจากน้ำหนักของชั้นหินที่กดทับก็จะเคลื่อนที่เข้าไปตามช่องว่างระหว่างเม็ดทรายหรือชั้นหินที่มีรูพรุน โดยมีชั้นหินเนื้อแน่นปิดทับอยู่ ช่วงเวลาการเกิดปีโตรเลียมใช้เวลานานหลายล้านปี ระหว่างนั้นพื้นผิวโลกมีการเปลี่ยนแปลงอยู่ตลอดเวลา ทะเลตื้นขึ้นเขาเตี้ยลงเป็นปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นอย่างซ้ำๆ ดังนั้นพื้นที่ทะเลที่มีน้ำมันก็อาจจะเปลี่ยนไปกลายเป็นพื้นดินได้และถ้ามีการเปลี่ยนแปลงรุนแรงที่ผิวโลก พื้นที่ทะเลก็อาจจะกลายเป็นภูเขาได้ จึงเป็นเหตุให้พบน้ำมันในบริเวณที่มีสภาพภูมิประเทศต่างๆ กัน เช่น ในป่า, ชายฝั่งทะเลหรือทะเลทราย เป็นต้น เมื่อเกิดน้ำมันขึ้นที่พื้นที่แห่งหนึ่งแล้ว มันมักจะไหลไปสู่แหล่งอื่นโดยอาศัยความดันที่เกิดจากพื้นหินที่ทับถมลงมาบนแอ่งน้ำมันนั้นภายใต้เวลานานๆ น้ำมันก็จะถูกบีบออกจากแหล่งกำเนิด ถ้าหากมีช่องให้ไปได้ตามรูซึมหรือรอยแตกของพื้นหินเข้าไปยังที่ใหม่ได้อาจเป็นด้านบนด้านข้างหรือด้านล่าง ถ้าซึมขึ้นข้างบนอาจจะมาถึงผิวดินทำให้เห็นน้ำมันในที่ต่างๆ ได้ แต่บางที่ก็ไหลซึมได้ไม่ตลอดเพราะเมื่อเข้าไปอยู่ในชั้นหินชนิดที่บีบกันไว้ การที่น้ำมันจะไปรวมกันเป็นแอ่งได้ต้องมีหินพรุนที่มีลักษณะพื้นที่อุ้มน้ำมันไว้ได้ เช่น ชั้นหินทราย และชั้นหินปูน (cracked limestone) ประกอบกับองค์ประกอบทางธรณีวิทยาของหินรอบๆ

แฉ่งน้ำมันนั้นเป็นหินแน่นที่มีลักษณะที่จะกั้นไม่ให้น้ำมันหนีไปที่อื่นได้ ปิโตรเลียมจะอยู่ในหินพรุนเหล่านั้น เช่นเดียวกับน้ำซึมน้ำในทรายหรือน้ำซึมน้ำในรูพรุนของฟองน้ำ

ปิโตรเลียมประกอบด้วยสารไฮโดรคาร์บอนเป็นส่วนใหญ่ โดยมีธาตุองค์ประกอบหลัก 2 ชนิด คือ คาร์บอน (C) และไฮโดรเจน (H) นอกจากนี้ในน้ำมันปิโตรเลียมยังมีสารประกอบที่มีธาตุอื่นอยู่ในโครงสร้างโมเลกุลด้วย ได้แก่ ซัลเฟอร์ ออกซิเจน และไนโตรเจน โดยสารประกอบของซัลเฟอร์จะมีปริมาณมากที่สุด รองลงมาคือสารประกอบของออกซิเจนและไนโตรเจน ดังตารางที่ 2.1 สารเหล่านี้แม้จะมีปริมาณไม่มากนักแต่ก็มีอิทธิพลอย่างมากต่อคุณภาพของผลิตภัณฑ์น้ำมันปิโตรเลียม และเป็นปัจจัยที่จะกำหนดวิธีที่ใช้ในกระบวนการกลั่นเพื่อความเหมาะสม และคุณภาพของผลิตภัณฑ์ ทั้งนี้ปริมาณของสารไฮโดรคาร์บอนและสารประกอบต่างๆ ก็จะแตกต่างกันไปตามแหล่งที่ได้มาของน้ำมันปิโตรเลียมนี้ๆ

ตารางที่ 2.1 องค์ประกอบตามน้ำหนักของปิโตรเลียมก่อนผ่านกระบวนการกลั่น [19]

ธาตุ	ปริมาณ (เปอร์เซ็นต์)
คาร์บอน	83 ถึง 87
ไฮโดรเจน	10 ถึง 14
ไนโตรเจน	0.1 ถึง 2.0
ออกซิเจน	0.1 ถึง 1.5
ซัลเฟอร์	0.5 ถึง 6.0
โลหะ	< 0.1

### 2.1.1 สารประกอบซัลเฟอร์ในปิโตรเลียม

ปริมาณของสารประกอบซัลเฟอร์ในปิโตรเลียมจะทำให้เกิดการกัดกร่อนขึ้นในโลหะชนิดต่างๆ ซึ่งการกัดกร่อนของซัลเฟอร์ในน้ำมันมีด้วยกัน 2 ลักษณะ คือ ลักษณะแรกเกิดจากการกัดกร่อนภายหลังการเผาไหม้ เนื่องจากสารประกอบของซัลเฟอร์ทุกประเภท เมื่อถูกเผาไหม้จะเกิดสารประกอบซัลเฟอร์ออกไซด์ ( $SO_x$ ) ซึ่งเมื่อรวมตัวกับน้ำที่เกิดในปฏิกิริยาการเผาไหม้จะเป็นสารละลายที่มีฤทธิ์เป็นกรดกัดกร่อนโลหะต่างๆ โดยเฉพาะบริเวณท่อไอเสียและลูกสูบเมื่อเครื่องยนต์เย็นตัวลง รวมทั้งเมื่อปล่อยออกสู่บรรยากาศทำให้มลภาวะทางอากาศเป็นพิษ ส่วนลักษณะที่สองคือเกิดการกัดกร่อนจากคุณสมบัติของสารประกอบซัลเฟอร์บางชนิด นอกจากนี้สารประกอบซัลเฟอร์ในน้ำมันยังลดประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาอีกด้วย ตัวอย่างประเภทของสารประกอบซัลเฟอร์ที่พบในอุตสาหกรรม ดังตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 ประเภทและสูตรโครงสร้างเคมีของสารประกอบซัลเฟอร์ในปิโตรเลียม [20]

Sulfur compound	Chemical formular
Hydrogen sulfide	H <sub>2</sub> S
Mercaptans (thiol)	
- Aliphatic	R-SH
- Aromatic	R-Ph-SH
Sulfides	
- Aliphatic	R-S-R
- Cyclic	CH <sub>2</sub> -S-(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>
Disulfideulfides	
- Aliphatic	R-S-S-R
- Aromatic	Ph-S-S-R
Thiophene	CH=S=CH

### 2.1.2 การควบคุมปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในน้ำมันเชื้อเพลิงในประเทศไทย [1]

ปัจจุบันกรมธุรกิจพลังงาน กระทรวงพลังงานเป็นหน่วยงานที่ดูแลเกี่ยวกับการกำกับควบคุมกิจการพลังงานในด้านคุณภาพ ความปลอดภัย และผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม รวมถึงความมั่นคง โดยสำนักความปลอดภัยธุรกิจน้ำมันเชื้อเพลิง ดูแลกิจการน้ำมันเชื้อเพลิง, สำนักความปลอดภัยธุรกิจก๊าซ ดูแลกิจการก๊าซปิโตรเลียมเหลวและก๊าซธรรมชาติ, สำนักคุณภาพน้ำมันเชื้อเพลิง ดูแลธุรกิจพลังงานด้านคุณภาพน้ำมันเชื้อเพลิง และสำนักการค้าและการสำรองน้ำมันเชื้อเพลิง ดูแลธุรกิจพลังงานด้านการค้า การสำรอง การประมวลผลและติดตามสถานการณ์การค้าน้ำมันเชื้อเพลิง



สำนักคุณภาพน้ำมันเชื้อเพลิง กรมธุรกิจพลังงาน กระทรวงพลังงาน ได้ตระหนักถึงปัญหาการปล่อยมลพิษจากการเผาไหม้เชื้อเพลิงจึงได้ออกประกาศกำหนดมาตรฐานคุณลักษณะต่างๆ ของน้ำมันเชื้อเพลิง หนึ่งในข้อกำหนดที่สำคัญ คือ ปริมาณซัลเฟอร์ ซึ่งในปัจจุบัน (ตั้งแต่วันที่ 1 มกราคม 2555 เป็นต้นมา) โรงกลั่นน้ำมันทุกแห่งทั่วประเทศไทยจะต้องผลิตจำหน่าย น้ำมันแกโซลีน น้ำมันแก๊สโซฮอล์ และน้ำมันดีเซล ที่มีคุณภาพเป็นไปตามมาตรฐานของกลุ่มประเทศยุโรประดับ 4 (ยูโร 4) โดยกำหนดลวงหน้ามาตั้งแต่ปี พ.ศ.2549 เพื่อให้โรงกลั่นน้ำมันได้มีเวลาในการก่อสร้างและปรับปรุงกระบวนการผลิต ซึ่งได้ปรับปรุงมาตรฐานกำหนดคุณลักษณะของน้ำมันเชื้อเพลิงที่จำหน่าย โดยเฉพาะในเรื่องปริมาณสารมีพิษ เช่น ซัลเฟอร์ แอโรมาติก และเบนซีน ทั้งนี้เพื่อช่วยลดมลพิษที่ปล่อยออกจากไอเสียของเครื่องยนต์ โดยกำหนดปริมาณของซัลเฟอร์ลดลงจากเดิมซึ่งไม่เกิน 0.05% wt (500 ppm) สำหรับน้ำมันแกโซลีน น้ำมันแก๊สโซฮอล์ และ 0.035% wt (350 ppm) สำหรับน้ำมันดีเซลหมุนเร็ว เป็นไม่เกิน 0.005% wt (50 ppm) สำหรับน้ำมันแกโซลีน น้ำมันแก๊สโซฮอล์ และน้ำมันดีเซลหมุนเร็ว และมีแนวโน้มที่จะปรับให้มีปริมาณซัลเฟอร์ลดลงต่ำลงเรื่อยๆ สู่มาตรฐานยูโร 5 และยูโร 6 ต่อไปตามลำดับในอนาคต

#### 2.1.2.1 มาตรฐานยูโร 4 (Euro 4) [21]

มาตรฐานยูโร หรือ European Emission Standards คือ มาตรฐานควบคุมการปล่อยมลพิษของรถยนต์โดยกลุ่มสหภาพยุโรป ซึ่งกลุ่มประเทศเหล่านี้ได้มีการวางกฎระเบียบต่างๆ ที่เกี่ยวข้องกับการป้องกันและแก้ไขปัญหาด้านสิ่งแวดล้อม สำหรับในด้านการใช้เชื้อเพลิงในภาคการขนส่ง ซึ่งเป็นส่วนหนึ่งที่มีการปล่อยมลพิษให้กับสิ่งแวดล้อมได้ เริ่มมีการควบคุมการปล่อยมลพิษจากยานพาหนะอย่างเป็นระบบตั้งแต่ปี ค.ศ. 1992 (พ.ศ. 2535) โดยได้มีการกำหนดมาตรฐานไอเสียสำหรับยานพาหนะ ควบคู่กับมาตรฐานของเชื้อเพลิง เพื่อให้ยานพาหนะที่ผลิตจำหน่ายออกมาปลดปล่อยไอเสียได้ไม่เกินเกณฑ์มาตรฐานที่กำหนด ผลจากการกำหนดมาตรฐานดังกล่าว ก่อให้เกิดการพัฒนาปรับปรุงเปลี่ยนแปลงทั้งในด้านเทคโนโลยียานพาหนะ เพื่อให้สามารถควบคุมการปลดปล่อยมลพิษให้ไม่เกินเกณฑ์มาตรฐาน และในด้านการใช้น้ำมันเชื้อเพลิงซึ่งได้แก่ น้ำมันแกโซลีน และดีเซลก็ได้มีการพัฒนาเทคโนโลยีการผลิต เพื่อลดองค์ประกอบที่ก่อให้เกิดมลพิษให้น้อยลงไปด้วย มาตรฐานไอเสีย และมาตรฐานน้ำมันเชื้อเพลิงที่ได้กำหนดไว้นั้นได้มีการพัฒนาให้มีความเข้มงวดมากขึ้นเป็นระยะๆ เพื่อให้สอดคล้องกับสภาพสิ่งแวดล้อม และปริมาณมลพิษที่ถูกปลดปล่อยออกมาตามปริมาณการใช้เชื้อเพลิง จึงเรียกชื่อมาตรฐานเหล่านี้ตามลำดับของการกำหนดออกมาบังคับใช้ตั้งแต่ ยูโร 1, ยูโร 2, ยูโร 3, ยูโร 4,

ยูโร 5 และยูโร 6 โดยน้ำมันแกโซลีนจะเป็นไปตามมาตรฐาน EN 228 และน้ำมันดีเซลจะเป็นไปตามมาตรฐาน EN 590 โดยจะมีการปรับปรุงข้อกำหนดที่เกี่ยวข้องกับสิ่งแวดล้อมมาเป็นระยะๆ แต่ในที่นี่จะขอกล่าวเฉพาะข้อกำหนด เรื่อง ปริมาณกำมะถัน ที่มีการปรับปรุงมาโดยตลอด ดังตารางที่ 2.3 และ 2.4

ตารางที่ 2.3 มาตรฐานน้ำมันแกโซลีน (EN288)

มาตรฐานน้ำมันแกโซลีน	เริ่มบังคับใช้ (ค.ศ.)	อะโรมาติก (% Vol)	โอเลฟิน (% Vol)	เบนซีน (% Vol)	กำมะถัน (ppm)
Euro 1	1990	ไม่กำหนด	ไม่กำหนด	ไม่กำหนด	N/A
Euro 2	1996	ไม่กำหนด	ไม่กำหนด	5.0	500
Euro 3	2001	42	18	1.0	150
Euro 4	2006	35	18	1.0	50
Euro 5	2009	35	18	1.0	10
Euro 6	2015	ยังไม่กำหนด	ยังไม่กำหนด	ยังไม่กำหนด	ยังไม่กำหนด

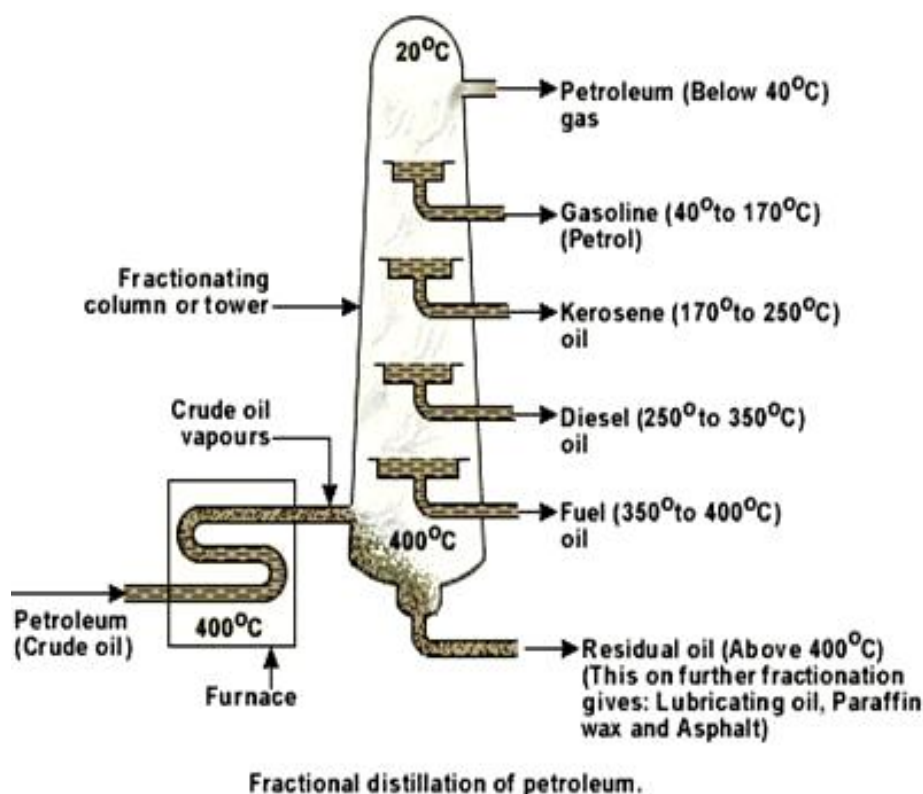
ตารางที่ 2.4 มาตรฐานน้ำมันดีเซล (EN590)

มาตรฐานน้ำมันดีเซล	เริ่มบังคับใช้ (ค.ศ.)	โพลีไซคลิก อะโรมาติก ไฮโดรคาร์บอน PAH (% น้ำหนัก)	กำมะถัน (ppm)
Euro 1	1990	ไม่กำหนด	N/A
Euro 2	1996	ไม่กำหนด	500
Euro 3	2001	11	350
Euro 4	2006	11	50
Euro 5	2009	11	10
Euro 6	2015	ยังไม่กำหนด	ยังไม่กำหนด

ดังนั้น จึงสรุปว่าน้ำมันยูโร 4 คือ น้ำมันแกโซลีน หรือดีเซล ที่มีคุณภาพตามมาตรฐานของกลุ่มประเทศยุโรประดับ (หรือลำดับ) 4 ซึ่งจัดเป็นน้ำมันเชื้อเพลิงสะอาดที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม ถึงแม้ว่าน้ำมันยูโร 4 จะกำหนดขึ้นเพื่อรองรับกับเทคโนโลยีรถยนต์ที่มีการพัฒนาให้ปล่อยมลพิษในระดับมาตรฐานยูโร 4 แต่ก็สามารถใช้ได้กับรถยนต์ที่มีการใช้งานอยู่ในปัจจุบัน โดยไม่ต้องดัดแปลงเครื่องยนต์และไม่มีผลกระทบต่อสมรรถนะด้านการใช้งานแต่อย่างใด แต่กลับส่งผลดีต่อสิ่งแวดล้อมที่รถยนต์ดังกล่าวจะลดการปล่อยมลพิษสู่บรรยากาศ

### 2.1.2.2 น้ำมันแกโซลีน [20]

น้ำมันแกโซลีน (gasoline) หรือเบนซินเป็นเชื้อเพลิงที่ระเหยได้ง่าย ได้มาจากการกลั่นน้ำมันดิบในโรงกลั่น โดยกลั่นหรือตัดเอาส่วนที่เบาพอเหมาะจากส่วนต่างๆ ในกรรมวิธีการกลั่น ดังรูปที่ 4.1 แล้วเอามาผสมกันและปรุงแต่งด้วยสารเพิ่มคุณภาพต่างๆ ไม่ว่าจะเป็น แนฟทา (naphtha), Isomate, Reformate และสารเติมแต่ง (additives) เช่น MTBE (methyl tertiary butyl ether) เป็นต้น เพื่อให้เหมาะสมแก่การใช้เป็นเชื้อเพลิงของเครื่องยนต์เบนซินชนิดสันดาปภายใน โดยมีหัวเทียนเป็นเครื่องจุดระเบิด (spark ignition internal combustion engine) ความสามารถในการระเหยน้ำมันต้องพอเหมาะกับการเผาไหม้ในกระบอกสูบและต้องเป็นไปอย่างสม่ำเสมอต่อเนื่อง



รูปที่ 2.1 กระบวนการกลั่นและผลิตภัณฑ์ที่ได้ [22]

เครื่องยนต์แต่ละชนิดมีความต้องการน้ำมันเชื้อเพลิงที่มีค่าออกเทน เเทนนิ่มเบอร์สูงไม่เท่ากัน ซึ่งน้ำมันเบนซินแบ่งออกเป็น 2 ชนิด (ตามค่าออกเทน) ดังนี้

1. น้ำมันเบนซินพิเศษ (premium motor gasoline) มีค่าออกเทน นิ่มเบอร์ 95 เหมาะสมกับเครื่องยนต์เบนซินที่มีอัตราส่วนกำลังอัดสูง ซึ่งได้แก่ รถยนต์นั่งทั่วไป รถบรรทุกเล็ก เป็นต้น

2. น้ำมันเบนซินธรรมดา (regular motor gasoline) มีค่าออกเทน นัมเบอร์ 91 เหมาะสมกับเครื่องยนต์เบนซินที่มีอัตราส่วนกำลังอัดต่ำ ซึ่งได้แก่ รถยนต์นั่งขนาดเล็ก รถมอเตอร์ไซด์ เครื่องยนต์ขนาดเล็ก เช่น เครื่องปั่นไฟ, รถตัดหญ้า หรือปั้มน้ำขนาดเล็ก เป็นต้น

### 2.1.2.3 น้ำมันแก๊สโซฮอล์ [23]

น้ำมันแก๊สโซฮอล์ คือน้ำมันเชื้อเพลิงที่เป็นส่วนผสมระหว่างน้ำมันเบนซินพื้นฐานกับแอลกอฮอล์ โดยเรียกชื่อจากค่าผสมระหว่าง “แกโซลิน” (gasoline) กับ “แอลกอฮอล์” (alcohol) โดยแอลกอฮอล์ที่ใช้ก็คือ เอทานอลที่มีความบริสุทธิ์ 99.5% ซึ่งผลิตมาจากพืชผลทางการเกษตร เช่น อ้อย มันสำปะหลัง เป็นต้น

น้ำมันแก๊สโซฮอล์ แบ่งเป็น 3 กลุ่ม ได้แก่ น้ำมันแก๊สโซฮอล์อี 10, น้ำมันแก๊สโซฮอล์อี 20 และน้ำมันแก๊สโซฮอล์อี 85 ดังนี้

- น้ำมันแก๊สโซฮอล์อี 10 คือ น้ำมันแก๊สโซฮอล์ที่ได้จากการผสมน้ำมันเบนซินพื้นฐานกับเอทานอลในอัตราส่วน 90:10
- น้ำมันแก๊สโซฮอล์อี 20 คือ น้ำมันแก๊สโซฮอล์ที่ได้จากการผสมน้ำมันเบนซินพื้นฐานกับเอทานอลในอัตราส่วน 80:20
- น้ำมันแก๊สโซฮอล์อี 85 คือ น้ำมันแก๊สโซฮอล์ที่ได้จากการผสมน้ำมันเบนซินพื้นฐานกับเอทานอลในอัตราส่วน 15:85

## 2.2 เคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า

เคมีไฟฟ้า (electrochemistry) เป็นศาสตร์แขนงหนึ่งของวิชาเคมี โดยศึกษาการเคลื่อนย้ายประจุ (charge transfer) ระหว่างสารละลายกับผิวขั้วไฟฟ้า ซึ่งอาศัยความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงทางเคมี หลักการของเคมีไฟฟ้าสามารถนำมาประยุกต์ในทางเคมี เช่น การศึกษากลไกและจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาการสังเคราะห์สารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ เป็นต้น รวมทั้งยังสามารถใช้หลักการเคมีไฟฟ้าในทางเคมีวิเคราะห์ได้ โดยมีชื่อเรียกเฉพาะว่า “เคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า” (electroanalytical chemistry) หรือ “การวิเคราะห์เชิงเคมีไฟฟ้า” (electrochemical analysis)

กระบวนการไฟฟ้าเคมีในการทำวิเคราะห์เชิงไฟฟ้าจะหมายถึง กระบวนการเกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนแปลงทางเคมีโดยอาศัยพลังงานไฟฟ้าจากแหล่งกำเนิดภายนอก ซึ่งประกอบด้วย

ส่วนสำคัญอย่างน้อย 3 ส่วน คือ แหล่งกำเนิดไฟฟ้าจากภายนอก สารละลายอิเล็กโทรไลต์ และขั้วไฟฟ้า

แหล่งกำเนิดกระแสไฟฟ้าภายนอกเป็นส่วนที่ใช้เพื่อจ่ายกระแสไฟฟ้าซึ่งควบคุมปริมาณของกระแสไฟฟ้าหรือศักย์ไฟฟ้าที่ไหลผ่านเข้าระบบตามที่กำหนด ส่วนสารละลายอิเล็กโทรไลต์ทำหน้าที่ส่งผ่านกระแสไฟฟ้า โดยผ่านทางไอออนต่างๆ ที่อยู่ในสารละลาย ซึ่งไอออนเหล่านี้จะทำหน้าที่เป็นตัวกลางในการเดินทางของกระแสผ่านไปขั้วไฟฟ้าทั้ง 2 ขั้ว โดยขั้วไฟฟ้าที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันจะเรียกว่า ขั้วแอโนด ส่วนขั้วไฟฟ้าที่เกิดปฏิกิริยารีดักชันจะเรียกว่า ขั้วแคโทด

## 2.2.1 ชนิดของเซลล์เคมีไฟฟ้า [24]

เซลล์เคมีไฟฟ้า แบ่งเป็น 2 ชนิด (ตามหน้าที่ของเซลล์) คือ เซลล์แกลวานิกหรือเซลล์โวลตาอิก และเซลล์อิเล็กโทรไลต์

### 1. เซลล์แกลวานิกหรือเซลล์โวลตาอิก

เซลล์แกลวานิกหรือเซลล์โวลตาอิก เป็นเซลล์ที่ทำหน้าที่ให้พลังงานไฟฟ้า อันเป็นผลของการเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าทั้งสองของเซลล์อย่างต่อเนื่องสม่ำเสมอ เกิดการไหลของอิเล็กตรอนจากขั้วแอโนดไปยังขั้วแคโทดโดยผ่านตัวนำไฟฟ้าภายนอก ในทางการค้าตัวอย่างของเซลล์แกลวานิก คือ แบตเตอรี่เซลล์เชื้อเพลิง เป็นต้น สำหรับการให้เซลล์แกลวานิกในการวิเคราะห์ เช่น การศึกษาการดำเนินไปของปฏิกิริยาเคมีของสาร เพื่อคำนวณหาค่าคงที่ของการเกิดสมดุล (equilibrium constant) ของปฏิกิริยาที่เซลล์

### 2. เซลล์อิเล็กโทรไลต์

เซลล์อิเล็กโทรไลต์ เป็นเซลล์ที่ต้องใช้พลังงานไฟฟ้าจากภายนอกในการทำให้เกิดปฏิกิริยาเคมีของสารที่สนใจศึกษา การดำเนินไปของปฏิกิริยาไม่ต่อเนื่องสม่ำเสมอ ขึ้นกับพลังงานไฟฟ้าในรูปของศักย์ที่ได้รับ การใช้ประโยชน์จากเซลล์อิเล็กโทรไลต์ในทางการค้าเป็นการแยกหรือสังเคราะห์โลหะที่ต้องการ ในด้านการวิเคราะห์ เซลล์อิเล็กโทรไลต์ถูกใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณสารที่ต้องการโดยเทคนิควิธีการวิเคราะห์แบบต่างๆ เช่น โวลแทมเมตรี และอิเล็กโทรแกรวิเมตรี เป็นต้น

## 2.2.2 เทคนิควิธีทางเคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า

เทคนิคของการวิเคราะห์โดยหลักการทางเคมีไฟฟ้า เป็นการให้สัญญาณไฟฟ้าหนึ่งๆ แก่สารตัวอย่าง แล้ววัดค่าพารามิเตอร์อื่นทางไฟฟ้าของสารละลายที่เกิดการเปลี่ยนแปลง

ทางเคมีขึ้น การให้สัญญาณไฟฟ้าและการวัดค่าทางไฟฟ้าที่แตกต่างกันออกไป ทำให้เกิดเป็นเทคนิควิธีการวิเคราะห์ที่มีชื่อต่างกันไป ดังสรุปในตารางที่ 2.5

ตารางที่ 2.5 เทคนิควิธีการทางเคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า [24]

เทคนิควิธี	สัญญาณไฟฟ้าที่ให้	ค่าทางไฟฟ้าที่วัด
โพเทนชิออมเมตรี	กระแส=0	ศักย์
แอมแปโรเมตรี	ศักย์คงที่	กระแส
โวลแทมเมตรี	ศักย์	กระแส
คูลอมเมตรี	กระแสหรือศักย์	ปริมาณไฟฟ้า
อิเล็กโทรกราวิเมตรี	กระแสหรือศักย์	น้ำหนักของสาร

### 2.2.3 โวลแทมเมตรี (Voltammetry) [24]

โวลแทมเมตรีเป็นชื่อรวมของกลุ่มวิธีการวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า ที่ข้อมูลของการวิเคราะห์ได้จากความสัมพันธ์ของการเกิดกระแสกับการให้พลังงานศักย์แก่วงจรภายใต้สภาวะการทดลองที่เกิดกระบวนการนอนฟาราเดอิก หรือเกิดโพลาริเซชันขึ้นที่ขั้วไฟฟ้าใช้งาน โดยทำให้ขั้วไฟฟ้าใช้งานมีขนาดเล็กมีพื้นที่ผิวน้อยเรียกว่า "ขั้วไฟฟ้าจุลภาค (microelectrode)" กล่าวคือการทำโวลแทมเมตรีเป็นการให้พลังงานในรูปศักย์แก่วงจร เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาเคมีของสารตัวอย่าง ดังนั้นการจัดเซลล์ของวงจรเป็นแบบอิเล็กโทรไลต์และการไหลของกระแสอยู่ภายใต้สภาวะการเกิดโพลาริเซชันเนื่องจากความเข้มข้น จึงทำให้สามารถนำวิธีนี้มาประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณได้

ตามความเป็นจริงแล้ววิธีวิเคราะห์ที่เรียกว่าโวลแทมเมตรีได้ถูกนำมาใช้เรียกภายหลัง ในตอนเริ่มต้นนักวิทยาศาสตร์ได้รู้จักใช้เทคนิคและวิธีการที่อาศัยความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับศักย์ไฟฟ้า ในชื่อที่เรียกว่า โพลาริกราฟี (polarography) ตั้งแต่ปี ค.ศ.1920 ต่อมาได้มีการพัฒนาเทคนิคและวิธีการวิเคราะห์ใหม่ ๆ ขึ้นอีกหลายวิธี โดยอาศัยความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับศักย์ไฟฟ้าเช่นกัน จึงได้รวมเรียกเทคนิคและวิธีการวิเคราะห์เหล่านี้ว่าโวลแทมเมตรี ดังนั้นวิธีการวิเคราะห์ที่เรียกว่าโพลาริกราฟีจึงถูกนำมาจัดอยู่ในวิธีโวลแทมเมตรีภายหลัง วิธีโวลแทมเมตรีได้ถูกพัฒนาตลอดเวลา จนสามารถประยุกต์ใช้ได้ทั้งทางคุณภาพวิเคราะห์ (qualitative analysis) และทางปริมาณวิเคราะห์ (quantitative analysis) ได้ทั้งสารประกอบอินทรีย์และอนินทรีย์

### 2.2.3.1 ทฤษฎีของโวลแทมเมตรี [20]

โวลแทมเมตรีเป็นวิธีวิเคราะห์ที่ใช้เซลล์ไฟฟ้าเคมีชนิดอิเล็กโทรไลติกเซลล์ โดยปกติการทำอิเล็กโทรไลซิสสารละลายโดยการควบคุมศักย์ไฟฟ้า ถ้าใช้ขั้วที่มีขนาดใหญ่ทั้งสองขั้ว และมีการคนสารละลายตลอดเวลาในขณะที่ทำอิเล็กโทรไลซิส เมื่อเพิ่มศักย์ไฟฟ้าให้แก่เซลล์จนกระทั่งถึงศักย์ไฟฟ้าสลายตัวพบว่ากระแสจะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มศักย์ไฟฟ้าโดยไม่จำกัด ถ้าเปลี่ยนสภาวะของการทดลองมาใช้ขั้วทำงานขนาดเล็ก ส่วนขั้วอ้างอิงอีกขั้วหนึ่งเป็นขั้วขนาดใหญ่ โดยปราศจากการคนสารละลาย เมื่อทำการวิเคราะห์โวลแทมเมตรี พบว่า เมื่อให้ศักย์ไฟฟ้าจากภายนอกแก่เซลล์และศักย์ไฟฟ้านั้นยังไม่ถึงค่าศักย์ไฟฟ้าสลายตัว จะมีกระแสเกิดขึ้นจำนวนหนึ่งเรียกว่ากระแสตกค้าง (residual current) ซึ่งเกิดจากไอออนอื่นที่มีปนอยู่ในสารละลาย เมื่อเพิ่มศักย์ไฟฟ้าแก่เซลล์จนถึงค่าศักย์ไฟฟ้าสลายตัวของไอออน ไอออนนั้นจะเริ่มเกิดอิเล็กโทรไลซิส โดยไอออนที่อยู่รอบๆขั้วทำงานจะค่อยๆเกิดปฏิกิริยา ทำให้ความเข้มข้นของไอออนที่อยู่รอบๆขั้วต่างจากความเข้มข้นของไอออนในสารละลาย ทำให้เกิดการแพร่กระจายของไอออนในสารละลายที่มีความเข้มข้นสูงไปยังบริเวณรอบๆขั้วที่มีความเข้มข้นต่ำ ทำให้เกิดกระแสเนื่องจากการแพร่ (diffusion current,  $i_d$ ) เกิดขึ้น ซึ่งอัตราเร็วของการแพร่กระจายจะสัมพันธ์โดยตรงกับกระแสที่เกิดขึ้น ดังนั้น ถ้าอัตราเร็วของการแพร่กระจายสูง กระแสเนื่องจากการแพร่ก็มีค่าสูงด้วย เนื่องจากอัตราเร็วของการแพร่กระจายขึ้นอยู่กับความแตกต่างของความเข้มข้นของไอออนในสารละลายกับความเข้มข้นของไอออนรอบๆขั้ว ดังนั้น เมื่อเพิ่มศักย์ไฟฟ้าให้แก่เซลล์สูงพอที่ทำให้ไอออนรอบๆขั้วเกิดปฏิกิริยาหมด แสดงว่าอัตราเร็วของการแพร่กระจายจะสัมพันธ์โดยตรงกับปริมาณความเข้มข้นของไอออนในสารละลายเพียงอย่างเดียว หรือแสดงได้ว่ากระแสจากการแพร่จะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของไอออนในสารละลายนั่นเอง ภายในอิเล็กโทรไลติกเซลล์นอกจากจะมีกระแสเนื่องจากการแพร่เกิดขึ้นแล้ว ยังมีกระแสเนื่องจากการพา (convection,  $i_c$ ) และกระแสเนื่องจากการไมเกรท (migration,  $i_m$ ) เกิดขึ้นอีกด้วย นั่นคือ

$$i = i_d + i_m + i_c \quad (2.1)$$

เนื่องจากการวิเคราะห์โวลแทมเมตรี คือการศึกษาที่เกี่ยวกับกระแสจากการแพร่ ( $i_d$ ) ดังนั้น ต้องพยายามทำให้กระแสอื่นๆที่เกิดขึ้นให้น้อยที่สุดหรือไม่เกิดเลย กระแสเนื่องจากการพา ( $i_c$ ) เกิดขึ้นได้เมื่อมีการคนสารละลาย ดังนั้นถ้าสารละลายปราศจากการคนจะทำให้ไม่มีกระแสเนื่องจากการพาเกิดขึ้น ดังนั้นกระแสที่เกิดขึ้นภายในเซลล์ของโวลแทมเมตรี คือ

$$i = i_d + i_m \quad (2.2)$$

กระแสเนื่องจากการไม่เกรทเกิดขึ้นได้เพราะไอออนที่ต้องการวิเคราะห์ในสารละลายถูกดึงเข้าหาขั้วเพื่อรับอิเล็กตรอนด้วยแรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิต (electrostatic attraction) หรือประจุ คือ ขั้วคาโทดจะดึงแคทไอออนเข้าหาขั้ว ส่วนขั้วแอโนดจะดึงแอนไอออนเข้าหาขั้วทำให้เกิดกระแสไม่เกรทขึ้นขึ้น ปริมาณกระแสที่เกิดขึ้นจะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นและความสามารถในการเคลื่อนที่ของไอออนนั้นๆ กระแสไม่เกรทสามารถถูกทำให้ลดลงได้โดยการเติมอิเล็กโทรไลต์ช่วย เพื่อเป็นตัวกั้นกลางไม่ให้เกิดแรงดึงดูดระหว่างประจุขึ้น ไอออนของอิเล็กโทรไลต์ช่วยจะถูกดึงเข้าหาขั้วแทน แต่ไอออนนั้นจะไม่เกิดปฏิกิริยาที่ขั้วเพราะศักย์ไฟฟ้าที่ขั้วยังไม่สูงพอ จึงทำให้ไม่มีกระแสไม่เกรทเกิดขึ้น ดังนั้น

$$i = i_d \quad (2.3)$$

นั่นคือกระแสที่สนใจในวิธีโวลแทมเมตรี คือกระแสเนื่องจากการแพร่ ( $i_d$ ) ซึ่งสัมพันธ์โดยตรงกับอัตราเร็วของการแพร่กระจาย อัตราเร็วของการแพร่กระจายขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของไอออนในสารละลายตามกฎของ Fick (Fick's Law) ดังนี้

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2.4)$$

เมื่อ  $D$  คือ สัมประสิทธิ์ของการกระจาย,  $C$  คือ ความเข้มข้น,  $t$  คือ เวลา และ  $x$  คือ ระยะระหว่างไอออนในสารละลายที่กระจายสูผิวของขั้ว เมื่อพิจารณาได้ว่าอัตราเร็วของการแพร่กระจายขึ้นอยู่กับความเข้มข้น ก็แสดงว่ากระแสเนื่องจากการแพร่สัมพันธ์โดยตรงกับความเข้มข้น ดังนี้

$$i_d \propto C \quad (2.5)$$

$$i_d = kC \quad (2.6)$$

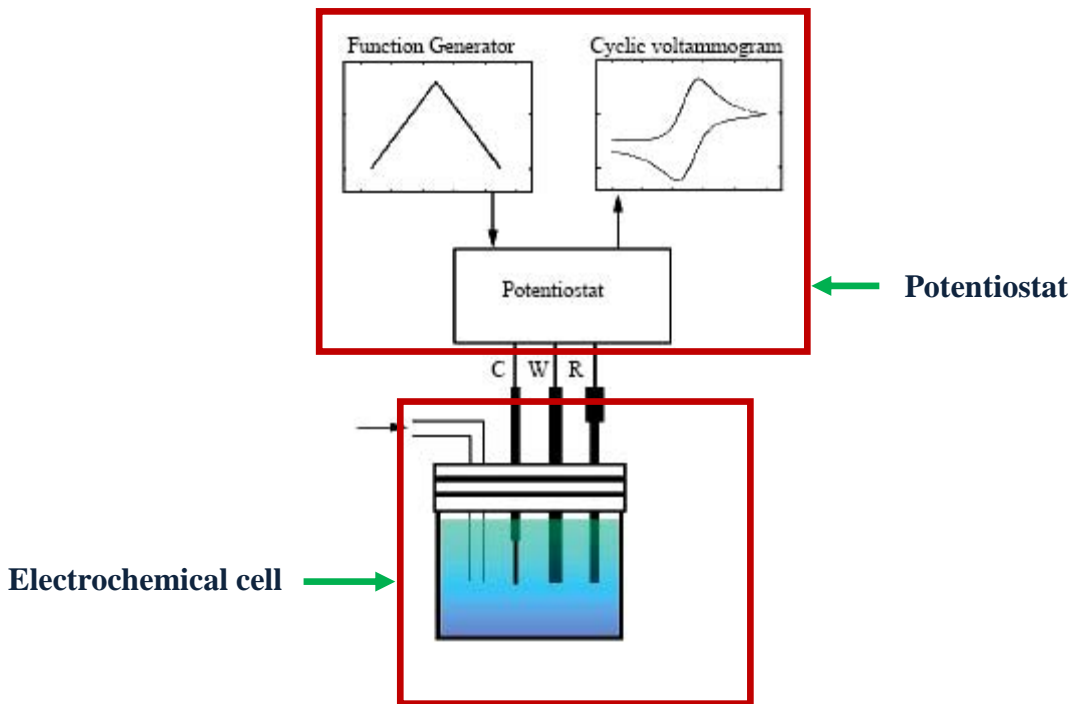
เนื่องจากขั้วทำงานมีขนาดเล็กกระแสเนื่องจากการแพร่จึงมีขนาดน้อยมาก ดังนั้นในการทำอิเล็กโทรไลซิสด้วยวิธีโวลแทมเมตรีแต่ละครั้งจึงไม่มีผลทำให้ความเข้มข้นของสารที่ต้องการวิเคราะห์เปลี่ยนแปลงไปมากนัก ทำให้การทดลองสามารถใช้สารละลายเดิมทำการวิเคราะห์ซ้ำใหม่ได้

### 2.2.3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือในการทำโวลแทมเมตรี

การวิเคราะห์ด้วยหลักการโวลแทมเมตรี ประกอบด้วยส่วนสำคัญ 2 ส่วน คือ ส่วนของเซลล์เคมีไฟฟ้า และส่วนของเครื่องมือในการควบคุมสัญญาณไฟฟ้า เซลล์เคมีไฟฟ้าในการทำโวลแทมเมตรี มักเรียกเป็น เซลล์โวลแทมเมตรี สำหรับเครื่องมือในการควบคุมสัญญาณไฟฟ้า มักประกอบด้วยอุปกรณ์ในการควบคุมศักย์ที่ให้แกขั้วไฟฟ้า เรียกว่า



โพเทนชิออสแตท (potentiostat) และอุปกรณ์ในการอ่านค่ากระแสของวงจร อาจเรียกส่วนของการควบคุมสัญญาณไฟฟ้านี้ว่า โวลแทมเมตริกอะนาไลเซอร์ (voltammetric analyzer) และยังประกอบด้วยอุปกรณ์บันทึกแปลงผลข้อมูลด้วย



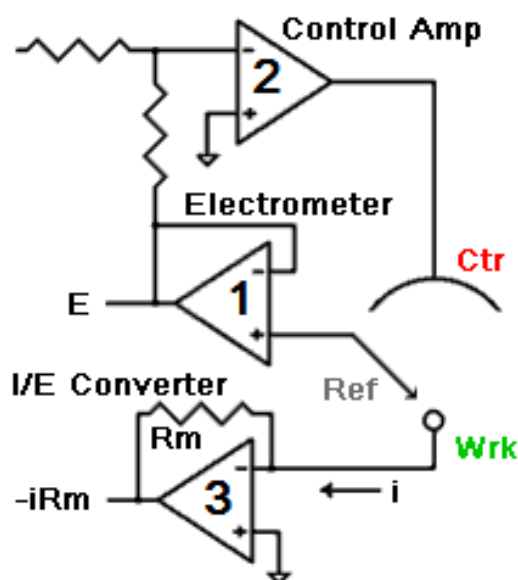
รูปที่ 2.2 แสดงอุปกรณ์และเครื่องมือในการทำโวลแทมเมตรี [25]

### 2.2.3.2.1 โวลแทมเมตริกอะนาไลเซอร์ [24]

โวลแทมเมตริกอะนาไลเซอร์ เป็นส่วนของเครื่องมือการวิเคราะห์ทางโวลแทมเมตรีที่ต่อเข้ากับเซลล์โวลแทมเมตรี ทำหน้าที่ให้ศักย์ไฟฟ้าแก่เซลล์ และอ่านค่ากระแสที่เกิดขึ้นจากเซลล์ โวลแทมเมตริกอะนาไลเซอร์มีการนำเอาโอเพอร์เรชันแนลแอมป์ไฟเออร์ (Op amp) มาใช้ในการควบคุมค่าศักย์ไฟฟ้าเช่นเดียวกับในเครื่องโพเทนชิออสแตท เพียงแต่ในวงจรการทำโวลแทมเมตรีต้องใช้ Op amp ถึง 3 วงจรต่อเชื่อมกัน และใช้ขั้วไฟฟ้า 3 ขั้ว ดังรูปที่ 2.3

การทำงานของผังวงจร Op amp อธิบายได้ดังนี้ เมื่อมีการให้พลังงานไฟฟ้าในรูปแบบของศักย์แก่วงจร ศักย์ถูกส่งไปยัง Op amp(1) ซึ่งควบคุมศักย์ของขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Ref) มิให้เกิดการไหลของกระแสผ่านส่วนนี้ ผลลัพธ์คือ Op amp(1) ถูกส่งไปยัง Op amp(2) เพื่อให้ครบวงจรไฟฟ้า โดยที่ Op amp(2) มีกระแสไหลระหว่างขั้วไฟฟ้าช่วย (Ctr) กับขั้วไฟฟ้าใช้งานจุดภาค (Wrk) ทำให้เกิดปฏิกิริยาเคมีของสารที่ต้องการวิเคราะห์ที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า ขณะเดียวกันส่วนของ Op amp(2) ก็ช่วยรักษาระดับความต่างศักย์ระหว่างขั้วไฟฟ้า

อ้างอิงกับขั้วไฟฟ้าใช้งาน กระแสที่เกิดขึ้นจากการดำเนินไปของปฏิกิริยาของสารที่ต้องการวิเคราะห์ถูกส่งไปยัง Op amp(3) ซึ่งต่อกับเครื่องบันทึกผลในการบันทึก หรือสร้างกราฟของค่าศักย์ที่ให้กับวงจรกับกระแสที่เปลี่ยนไป



รูปที่ 2.3 ผังแสดงวงจรโวลแทมเมตริกอะนาไลเซอร์ 1,2 และ 3 แทน Op-amp [24]

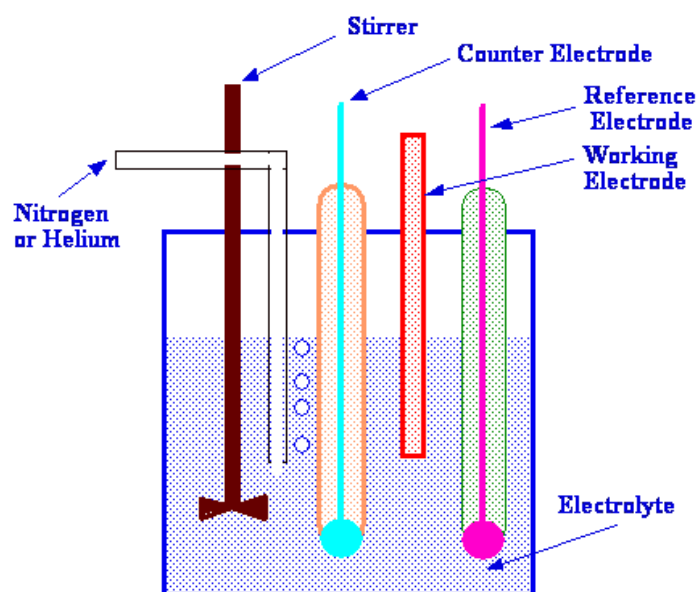
#### 2.2.3.2 เซลล์สำหรับเทคนิคโวลแทมเมตรี

เซลล์เคมีไฟฟ้าสำหรับเทคนิคโวลแทมเมตรีประกอบด้วยขั้วไฟฟ้า ซึ่งทำหน้าที่เชื่อมต่อระหว่างสารละลายอิเล็กโทรไลต์เกือบอิ่มและอุปกรณ์ตรวจวัดสัญญาณไฟฟ้า โดยทั่วไปเซลล์เคมีไฟฟ้าจำเป็นต้องมีขั้วไฟฟ้าอย่างน้อย 2 ขั้ว คือ ขั้วไฟฟ้าแอโนด และขั้วไฟฟ้าแคโทด ขั้วไฟฟ้าทั้งสองจะมีหน้าที่แตกต่างกันคือ ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (reference electrode) จะมีสมบัติเฉพาะตัวคือ มีค่าศักย์ไฟฟ้าที่แน่นอน ไม่แปรผันตามการเปลี่ยนแปลงของกระแสไฟฟ้าในวงจร ไม่ขึ้นกับส่วนประกอบของสารตัวอย่าง ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงต้องมีส่วนประกอบคงตัวไม่เปลี่ยนแปลงง่ายและไม่เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิ การเปลี่ยนแปลงใดๆในสารละลายอันเป็นผลจากการเกิดปฏิกิริยาของสารตัวอย่างจะไม่มีผลต่อศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าอ้างอิง สำหรับอีกขั้วไฟฟ้าหนึ่ง เรียกว่า ขั้วไฟฟ้าใช้งาน (working electrode) ลักษณะเฉพาะของขั้วไฟฟ้าใช้งานคือ ต้องสามารถตอบสนองอย่างรวดเร็วและสม่ำเสมอต่อการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของไอออนหรือกลุ่มไอออนของสารที่วิเคราะห์

สำหรับการวิเคราะห์ในเทคนิคโวลแทมเมตรีจำเป็นต้องมีขั้วไฟฟ้าต่อเข้ากับวงจร 3 ขั้ว โดยเรียกขั้วไฟฟ้าที่เพิ่มมานี้ว่า ขั้วไฟฟ้าช่วย (auxiliary electrode)

หรือขั้วไฟฟาร่วม (counter electrode) ขั้วไฟฟ้าช่วยนี้มีหน้าที่ช่วยในการส่งผ่านอิเล็กตรอน หรือกระแสไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าใช้งานโดยไม่ต้องผ่านขั้วไฟฟ้าอ้างอิงของวงจร เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาเคมีของสารตัวอย่างที่ขั้วไฟฟ้าจุ่มอยู่ ขั้วไฟฟ้าช่วยมักจะมีพื้นผิวมาก ๆ เพื่อให้นำไฟฟ้าได้ดี

ขั้วไฟฟ้าทั้งสามคือ ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ขั้วไฟฟ้าใช้งาน และ ขั้วไฟฟ้าช่วย ดังแสดงในรูปที่ 2.4 แต่ละขั้วไฟฟ้าจะทำหน้าที่ในเซลล์ไฟฟ้าเคมีต่างกัน ดังนั้น ส่วนประกอบที่ใช้ทำขั้วไฟฟ้าจึงไม่เหมือนกัน ซึ่งขึ้นกับวัตถุประสงค์ของการใช้งาน



รูปที่ 2.4 แสดงส่วนประกอบของเซลล์ไฟฟ้าเคมี [26]

### 2.2.3.3 ขั้วไฟฟ้า (electrode) สำหรับเซลล์เคมีไฟฟ้า

สำหรับขั้วไฟฟ้าใช้งานในกลุ่มการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโวลแทมเมตรี จะแตกต่างจากการวิเคราะห์อื่น ๆ ในเรื่องขนาดของขั้วไฟฟ้า เพราะต้องการให้พื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้าที่สัมผัสกับสารตัวอย่างมีน้อยเพื่อให้เกิดสภาวะโพลาร์ไรเซชันตลอดเวลา ขั้วไฟฟ้าจึงต้องมีพื้นผิวน้อย ซึ่งมักเรียกเป็นขั้วไฟฟ้าสำหรับเทคนิคนี้ว่า “ขั้วไฟฟ้าจุลภาค”

ขั้วไฟฟ้าจุลภาคที่ใช้กันเ็นทางปฏิบัติมักเป็นโลหะเฉื่อย เช่น แพลตินัม ทอง ไพลไรต์ กลาสซีคาร์บอน และปรอท รูปแบบของขั้วไฟฟ้ามีได้แตกต่างกันไปขึ้นกับชนิดของส่วนประกอบของขั้วไฟฟ้า ความเหมาะสมในการใช้งานวิเคราะห์ หรือการนำไปประยุกต์ใช้กับการวิเคราะห์อื่น ๆ เช่น ขั้วไฟฟ้าที่ส่วนประกอบอัดเป็นแผ่นแบนเล็ก ๆ เรียกว่า ดิสก์อิเล็กโทรด (disk electrode) ขั้วไฟฟ้าแบบนี้ส่วนของแผ่นแบนเล็ก ๆ อาจเป็นแพลตินัม หรือคาร์บอน โดยแผ่นที่ทำหน้าที่เป็นขั้วไฟฟ้านี้ถูกฝังอยู่ในแท่งวัสดุที่ไม่นำไฟฟ้า เช่น เทพลอน และมีลวดตะกั่ว

เป็นตัวนำไฟฟ้าเสียบติดไว้เพื่อต่อกับวงจรของเซลล์ไฟฟ้าเคมี ปรอทสามารถนำมาทำเป็นขั้วไฟฟ้าแบบแผ่นได้โดยการทำเป็นแผ่นฟิล์มเคลือบบนแผ่นโลหะ

การเลือกใช้ขั้วไฟฟ้าจุลภาค ขั้วไฟฟ้าใช้งานในกลุ่มการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโวลแทมเมตรี มักนิยมใช้ขั้วไฟฟ้าจุลภาคจากแพลทินัม (Pt) คาร์บอน (C) หรือปรอท (Hg) สำหรับวิเคราะห์สารตัวอย่าง เมื่อต่อขั้วไฟฟ้าเหล่านี้เข้ากับเซลล์ไฟฟ้าเคมี จะให้กราฟความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้ากับกระแสไม่เหมือนกัน ดังนั้นในการวิเคราะห์สารตัวอย่างจึงจำเป็นต้องเลือกใช้ขั้วไฟฟ้าจุลภาคให้เหมาะสมโดยสารตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์ต้องสามารถเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ในช่วงศักย์ของขั้วไฟฟ้าที่เลือกใช้นั้น จึงจะสามารถวิเคราะห์สารนั้นได้ ขั้วไฟฟ้าจุลภาคที่นิยมใช้กัน ได้แก่

- ขั้วไฟฟ้าหยดปรอทแขวนตัว (hanging mercury drop electrode, HMDE) ดังรูปที่ 2.5 โดยปรอทจะถูกเก็บในกระเปาะเล็กๆ ที่อยู่ระหว่างหัวปรับกับหลอดรูเล็ก ปรอทจะหยดออกจากหลอดรูเล็กจากการควบคุมโดยหมุนหัวปรับซึ่งมีสเกลบอก เพื่อกำหนดขนาดหยดปรอทตามต้องการ ซึ่งหยดปรอทจะคาติตกับหลอดรูเล็กนั้น



รูปที่ 2.5 ขั้วไฟฟ้าหยดปรอทแขวนตัว [27]

- ขั้วไฟฟ้าหยดปรอท (dropping mercury electrode, DME) เป็นขั้วไฟฟ้าจุลภาคชนิดแรกที่ใช้ในเทคนิคโวลแทมเมตรี ซึ่งการควบคุมขนาดของหยดปรอทและอัตราความเร็วของการหยดทำได้โดย การปรับระยะห่างระหว่างอ่างเก็บปรอทกับปลายหลอดรูเล็ก ซึ่งมีท่อให้ปรอทไหลมาจากอ่างเก็บ ขั้วไฟฟ้าหยดปรอทนี้จะปล่อยหยดปรอทที่มีเส้นผ่าศูนย์กลางระหว่าง 0.5 ถึง 1 มิลลิเมตร ทุก 2 - 6 วินาที หรือประมาณ 10 - 30 หยดต่อนาที ขั้วไฟฟ้าหยด

ปรอทนี้ไม่ต้องอาศัยอุปกรณ์ช่วยในการควบคุมหยุดปรอทเหมือนขั้วไฟฟ้าปรอทแบบแขนตัวที่กล่าวแล้ว

#### ข้อดีของขั้วไฟฟ้าหยุดปรอท มีดังนี้

1. การที่ปรอทมีศักย์ไฟฟ้าเกินตัว (overvoltage) ของการเกิดรีดักชันของไฮโดรเจนไอออนค่อนข้างสูง ทำให้สามารถวิเคราะห์สารต่าง ๆ ที่มีค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานต่างจากศักย์ไฟฟ้าของไฮโดรเจนได้ โดยไม่ถูกรบกวนด้วยการเกิดก๊าซไฮโดรเจน เช่น โลหะสังกะสี โลหะแคดเมียม เป็นต้น นอกจากนี้ขีดจำกัดศักย์ไฟฟ้าด้านลบของปรอทยังเพิ่มมากขึ้นได้อีกตามสารละลายอิเล็กโทรไลต์เกือบทุกชนิดที่ใช้ ทำให้การวิเคราะห์สารต่าง ๆ ได้กว้างมากขึ้น คือสามารถวิเคราะห์ได้ทั้ง โลหะ สารอินทรีย์ และสารอนินทรีย์

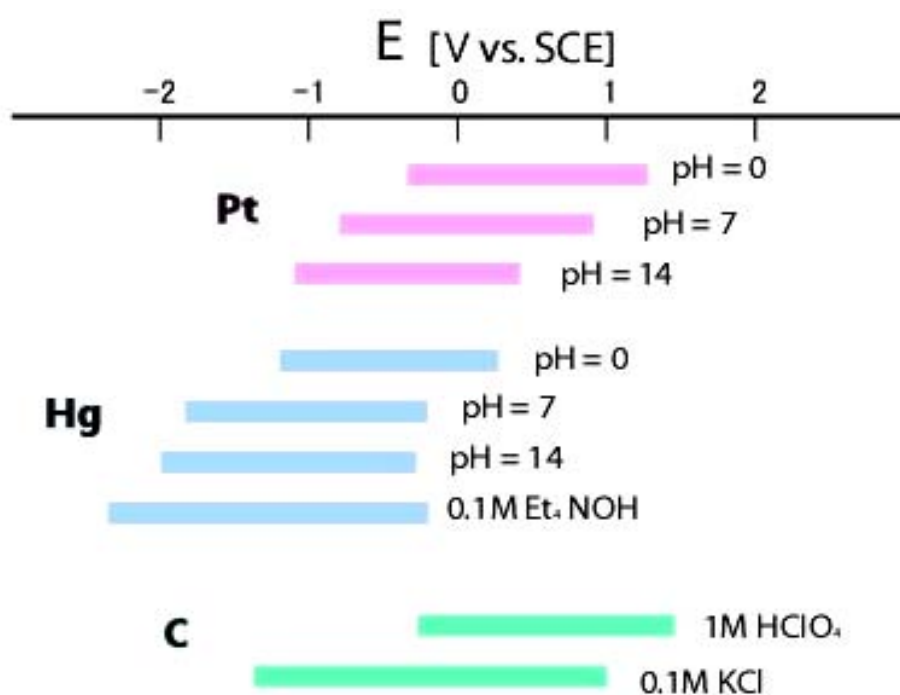
2. การใช้แต่ละหยดของปรอททำหน้าที่เป็นขั้วไฟฟ้า ทำให้ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าใหม่อยู่ตลอดเวลา และมีผิวหน้าที่เรียบสะอาดทำให้ปราศจากการรบกวน ไม่ต้องระวังเกิดการสะสมหรือเกาะติดของสารบนผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า นอกจากนี้แต่ละหยดปรอทที่เกิดขึ้นใหม่ส่งผลทำให้เกิดกระแสโดยไม่มีผลจากหยดเดิม

3. หยดปรอทแต่ละหยดมีขนาดเล็ก ทำให้สามารถวิเคราะห์สารตัวอย่างปริมาตรน้อยได้

#### ข้อจำกัดของขั้วไฟฟ้าหยุดปรอท มีดังนี้

ปรอทเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ง่าย ที่ศักย์ไฟฟ้ามากกว่า +0.4 โวลต์ ทำให้ไม่เหมาะสำหรับสารที่เกิดปฏิกิริยาที่ศักย์ไฟฟ้าบวกมากกว่า +0.4 โวลต์ ซึ่งเกินขีดจำกัดศักย์ด้านบวกของขั้วไฟฟ้าหยุดปรอท ข้อจำกัดสำคัญของการใช้งานขั้วไฟฟ้าหยุดปรอท คือการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนในช่วงศักย์ไฟฟ้าลบซึ่งเป็นช่วงศักย์ไฟฟ้าที่ใช้วิเคราะห์สารโดยทั่วไป ออกซิเจนในสารละลายจะกลายเป็นสารรบกวนการวิเคราะห์ เนื่องจากออกซิเจนสามารถเกิดปฏิกิริยารีดักชันได้ที่ศักย์ไฟฟ้าเพียง -0.1 โวลต์ เกิดเป็นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ซึ่งผลลัพธ์ของการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน ทำให้เกิดกระแสแคโทดิกไม่น้อยกว่า 5 ไมโครแอมแปร์ ทั้งออกซิเจนและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่เกิดขึ้นสามารถทำปฏิกิริยากับสารอื่น ๆ ในสารตัวอย่างได้ด้วย เช่น การเกิดออกไซด์ของสารบนผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า เป็นผลทำให้การวิเคราะห์ไม่มีความเที่ยงเท่าที่ควร ดังนั้น ในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโพลาริกราฟี หรือโวลแทมเมตรีอื่น ๆ ที่ต้องใช้ขั้วไฟฟ้าหยุดปรอท จึงจำเป็นต้องไล่ออกซิเจนออกจากสารละลายตัวอย่างก่อนเริ่มทำการวิเคราะห์

ปัจจุบันนี้ขั้วไฟฟ้าใช้งานที่นิยมใช้สำหรับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโวลแทมเมตรีนั้น ได้แก่ ขั้วไฟฟ้าเคลือบฟิล์มปรอท (mercury film electrode) และขั้วไฟฟ้าหยดปรอทแขวนตัว (hanging mercury drop electrode) เนื่องจากสมบัติของปรอทที่มีศักย์ไฟฟ้าเกินตัวของไฮโดรเจนสูงมาก ทำให้ปรอทมีขีดจำกัดศักย์ด้านลบได้ถึง -2.0 โวลต์ หรือมากกว่าตามแต่สารละลายเกือหนุ่นที่ใช้ ดังรูปที่ 2.6 แต่ปรอทมีความเป็นพิษและอันตรายสูงต่อทั้งผู้วิจัยและสิ่งแวดล้อม ทำให้ในบางประเทศประกาศห้ามใช้ปรอทโดยเด็ดขาด และในปัจจุบันเทคนิคการวิเคราะห์ที่มีลักษณะที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมมากขึ้น ทำให้เกิดการพัฒนาและค้นคว้าเพื่อหาวัสดุอุปกรณ์ที่จะนำมาใช้เป็นขั้วไฟฟ้าทางเลือกซึ่งไม่ก่อให้เกิดพิษต่อสิ่งแวดล้อมและให้ผลการวิเคราะห์ที่ถูกต้องแม่นยำ และเมื่อไม่นานมานี้มีการพัฒนาขั้วไฟฟ้าเคลือบฟิล์มบิสมัท (bismuth film electrode) ซึ่งฟิล์มบางบิสมัทจะสะสมอยู่บนคาร์บอนซึบสเทรต โดยขั้วไฟฟ้าเคลือบฟิล์มบิสมัทนี้มีประสิทธิภาพในการวิเคราะห์ในเทคนิคโวลแทมเมตรีเทียบเคียงกับขั้วไฟฟ้าเคลือบฟิล์มปรอท เนื่องจากบิสมัทสามารถเกิดเป็นโลหะผสม (alloy) กับโลหะชนิดต่าง ๆ ได้ เหมือนกับปรอทที่สามารถเกิดเป็นโลหะผสม (amalgam) กับโลหะหนักหลายชนิดได้



รูปที่ 2.6 ช่วงศักย์ของขั้วไฟฟ้าจูลภาคในสารละลายอิเล็กโทรไลต์เกือหนุ่นชนิดต่างๆ [28]

### 2.2.3.4 สารละลายอิเล็กโทรไลต์เกื้อหนุน (supporting electrolyte) [29]

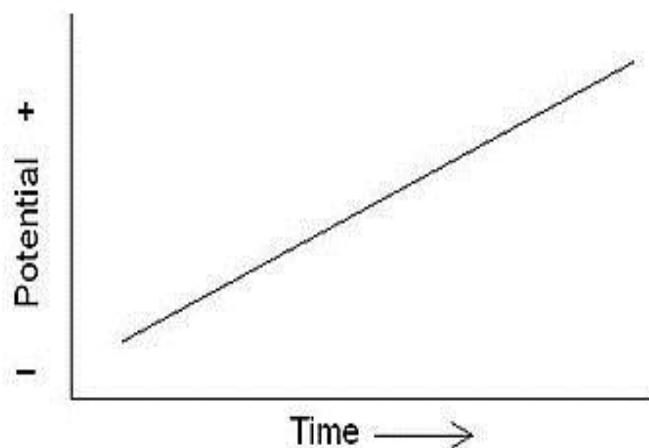
ในกระบวนการทำโวลแทมเมตรีจำเป็นต้องควบคุมสถานะของสารละลายให้เกิดกระแสจากการแพร่เพียงอย่างเดียว ซึ่งสามารถทำได้โดยเติมอิเล็กโทรไลต์เกื้อหนุนให้มีความเข้มข้นสูงๆ เพราะอิเล็กโทรไลต์เกื้อหนุนสามารถทำให้แรงที่เกิดจากการดึงดูดกัน และผลักดันระหว่างขั้วกับไอออนในสารละลายลดลง ทำให้ไม่เกิดกระแสไมเกรชัน การขจัดกระแสไมเกรชันให้หมดไปได้นั้นความเข้มข้นของอิเล็กโทรไลต์เกื้อหนุนควรสูงกว่าความเข้มข้นของไอออนที่ต้องการวิเคราะห์ 50 ถึง 100 เท่า ทั้งนี้สารละลายอิเล็กโทรไลต์เกื้อหนุนนี้ ต้องไม่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาของสารตัวอย่างและขั้วไฟฟ้า แต่ทำหน้าที่เป็นตัวกลางในการทำให้ไอออนของสารตัวอย่างมีการเคลื่อนที่ในสารละลายแบบการแพร่ ไม่ใช่แบบไมเกรชัน และยังช่วยลดผลของความต้านทานของสารละลายด้วย

### 2.2.3.5 เทคนิควิธีวิเคราะห์ในกลุ่มโวลแทมเมตรี

ดังได้กล่าวมาแล้วว่า ข้อมูลของการวิเคราะห์ทางโวลแทมเมตรีได้จากความสัมพันธ์ของการเกิดกระแสกับการให้พลังงานศักย์แก่วงจร ดังนั้น ถ้ากำหนดว่าศักย์ไฟฟ้าที่ให้กับวงจรในช่วงระยะเวลาหนึ่งเป็นเสมือนสัญญาณกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยาเคมีและเกิดการไหลของกระแสไฟฟ้า ดังนั้นสัญญาณกระตุ้นที่มีลักษณะแตกต่างกันไป ก็จะทำให้เกิดการตอบสนองของกระแสไฟฟ้าที่ต่างกัน จึงเกิดเป็นเทคนิควิธีการวิเคราะห์แบบต่าง ๆ รูปแบบของสัญญาณกระตุ้นที่ใช้ในเทคนิคโวลแทมเมตรีแบ่งได้เป็น 3 รูปแบบ ดังนี้

#### 2.2.3.5.1 ลิเนียร์สแกนโวลแทมเมตรี (linear-scan voltammetry)

ลิเนียร์สแกนโวลแทมเมตรีเป็นการกระตุ้นสัญญาณแบบดั้งเดิม ซึ่งพลังงานในรูปศักย์ไฟฟ้าถูกให้แก่วงจรในอัตราความเร็วคงที่ คือศักย์ไฟฟ้าเพิ่มขึ้นอย่างเป็นเส้นตรงตามเวลา ดังแสดงในรูปที่ 2.7



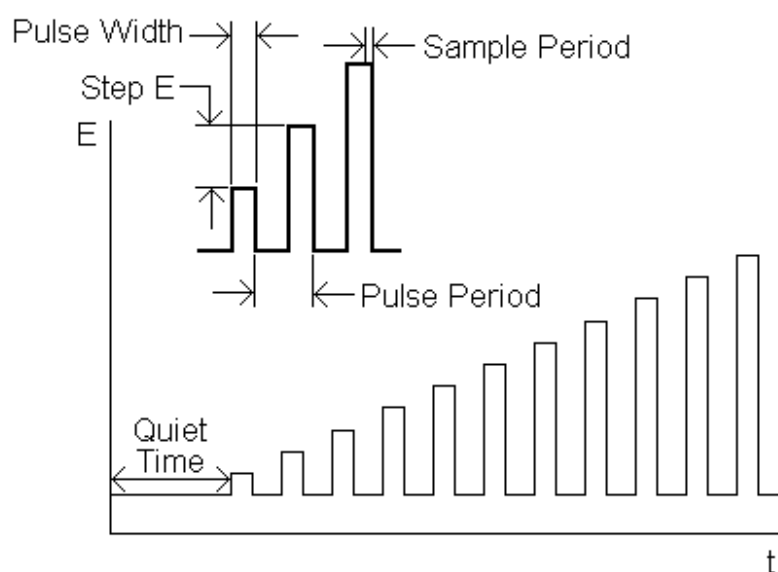
รูปที่ 2.7 รูปแบบสัญญาณกระตุ้นแบบลิเนียร์สแกนโวลแทมเมตรี [30]

#### 2.2.3.5.2 พัลส์โวลแทมเมตรี (pulse voltammetry)

พัลส์โวลแทมเมตรี เป็นการให้ศักย์ไฟฟ้าเป็นช่วงสั้นๆ เรียกการให้สัญญาณเช่นนี้ว่า “พัลส์” สามารถทำได้ 3 ลักษณะ ดังนี้

##### (1) พัลส์ปกติ (normal pulse)

สัญญาณกระตุ้นแบบพัลส์ปกติ เป็นการให้ศักย์ไฟฟ้าในช่วงเวลาสั้นๆ โดยศักย์ไฟฟ้าที่ให้นี้มีขนาดเพิ่มขึ้นกับเวลา และวัดค่ากระแสของทุกช่วงศักย์ไฟฟ้าที่ให้อย่างรูปที่ 2.8

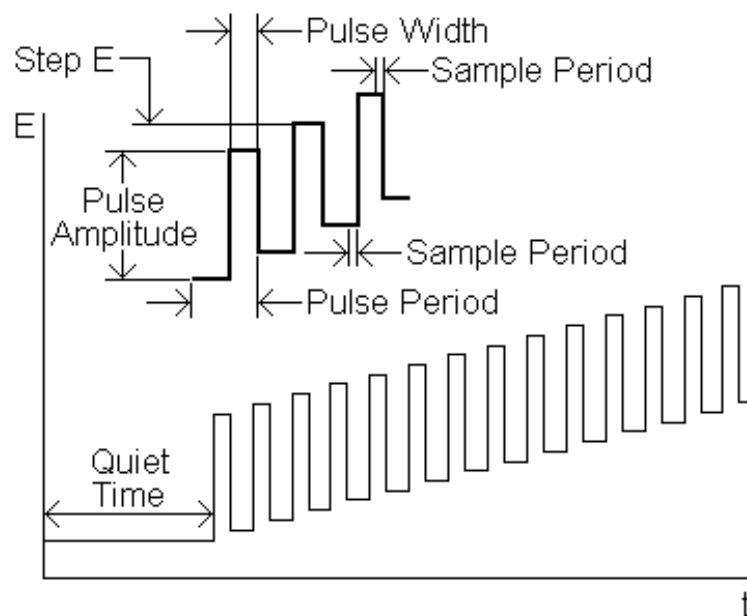


รูปที่ 2.8 รูปแบบสัญญาณกระตุ้นแบบพัลส์ปกติ [31]



## (2) ดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์ (differential pulse)

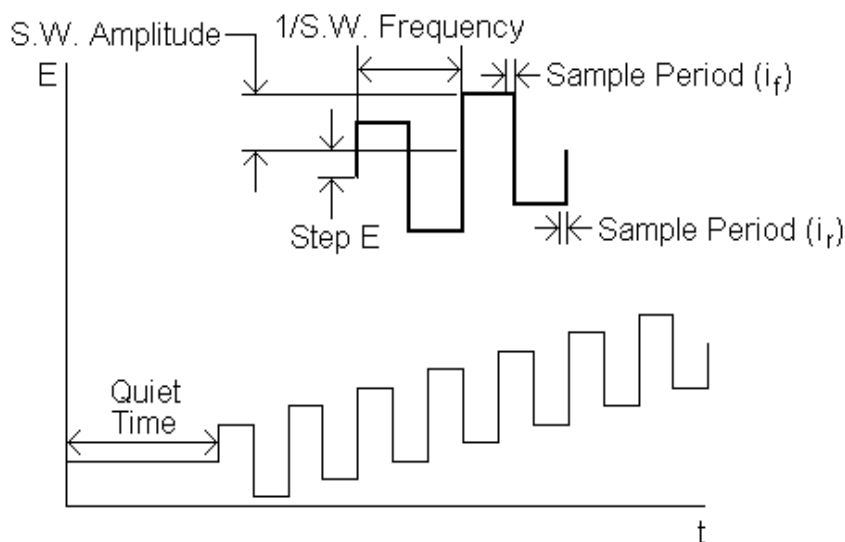
สัญญาณกระตุ้นแบบดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์เป็นการเพิ่ม ศักย์ไฟฟ้าคงที่ในลักษณะพัลส์ให้กับขั้วไฟฟ้าที่รับศักย์ไฟฟ้าปกติในแบบลิเนียร์สแกน โดยฐาน ของแต่ละพัลส์เป็นเส้นศักย์ไฟฟ้าปกติของวงจรถึงค่อย ๆ เพิ่มขึ้นอย่างเป็นเส้นตรง ส่วนของศักย์ที่ สูงพื้นฐานคือพัลส์ กระแสไฟฟ้าจะถูกวัด 2 ครั้ง โดยวัดครั้งแรก ( $i_1$ ) ก่อนการเพิ่มศักย์ไฟฟ้าแต่ละ พัลส์ และวัดครั้งที่สอง ( $i_2$ ) ก่อนสิ้นสุดแต่ละพัลส์ ดังรูปที่ 2.9 ค่าผลต่างของกระแสที่วัดได้ ( $\Delta i = i_2 - i_1$ ) ถูกบันทึกตามการเพิ่มศักย์ไฟฟ้าของวงจรถึง



รูปที่ 2.9 รูปแบบสัญญาณกระตุ้นแบบดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์ [32]

## (3) สแควร์เวฟ (square wave)

สัญญาณกระตุ้นแบบสแควร์เวฟเป็นสัญญาณ กระตุ้นที่ให้กับวงจบบนพัลส์ช่วงสั้น ๆ ที่แตกต่างไปจากพัลส์ปกติหรือดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์ ศักย์ไฟฟารูปสแควร์เวฟนี้ขึ้นอยู่กับศักย์ไฟฟ้าขั้นบันไดทำให้ผลลัพธ์ของพัลส์เป็นสแควร์เวฟ ที่ขึ้นขึ้นตามแต่ละขั้นของบันไดศักย์ไฟฟานั้น กระแสถูกวัดค่า 2 ครั้งต่อ 1 สแควร์เวฟ คือ ที่จุดสิ้นสุดของเวฟพัลส์ และที่จุดก่อนเกิดเวฟพัลส์ใหม่ ดังรูปที่ 2.10 ผลต่างของกระแสจะถูก บันทึกพร้อมกับศักย์ไฟฟ้า



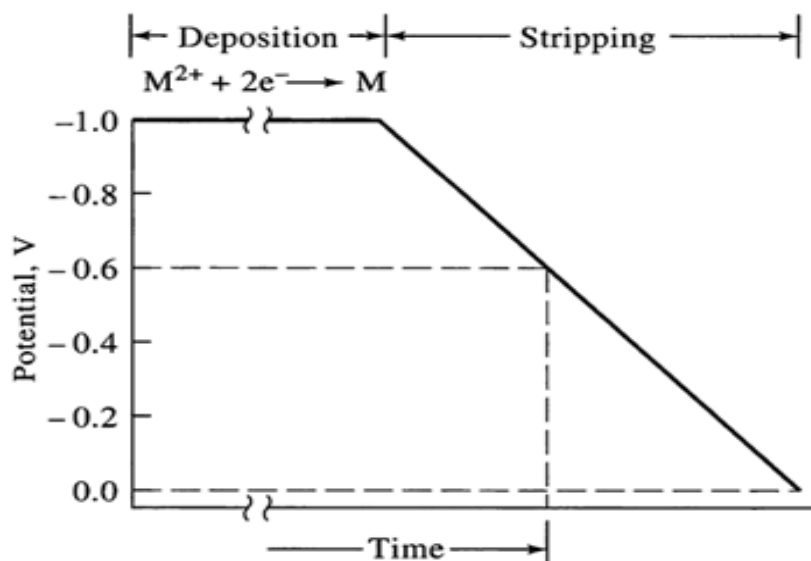
รูปที่ 2.10 รูปแบบสัญญาณกระตุ้นแบบสแควร์เวฟ [33]

### 2.2.3.5.3 สหรีปึงโวลแทมเมตรี (stripping voltammetry)

สหรีปึงโวลแทมเมตรีเป็นเทคนิควิเคราะห์ที่มีขีดความสามารถในการวิเคราะห์สารมากที่สุดในกลุ่มการวิเคราะห์โวลแทมเมตรี สามารถวิเคราะห์สารในปริมาณน้อยมาก ทั้งนี้ในการวิเคราะห์จะเพิ่มขึ้นขั้นตอนของการทำให้สารตัวอย่างมีความเข้มข้นเพิ่มมากขึ้น ก่อนวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโพลาโรกราฟีหรือพัลส์โวลแทมเมตรี

สัญญาณกระตุ้นในการทำสหรีปึง สัญญาณกระตุ้นมีลักษณะเป็น 2 แบบต่อกัน ดังรูปที่ 2.11 ช่วงแรกเป็นการให้ศักย์ไฟฟ้าแก่วงจรในช่วงศักย์ไฟฟ้าที่ใกล้เคียงกับค่าศักย์มาตรฐานของการเกิดปฏิกิริยาของสารตัวอย่างเพื่อให้ถึงจุดศักย์ไฟฟ้าแตกตัว และเกิดปฏิกิริยาอิเล็กโทรไลซิสของสารตัวอย่าง ในขณะที่สารละลายตัวอย่างถูกรบกวนตลอดเวลา เกิดการเกาะตัวของสารตัวอย่างบนขั้วไฟฟ้า เรียกขั้นตอนนี้ว่าขั้นตอนการเกาะติดสาร (deposition step) สารตัวอย่างที่แยกตัวจากสารละลายไปเกาะติดกับขั้วไฟฟ้านั้นเป็นการเพิ่มความเข้มข้นของสารตัวอย่างที่ขั้วไฟฟ้านั้นเอง ช่วงสัญญาณต่อจากสัญญาณกระตุ้นในช่วงแรกเป็นการให้ศักย์ไฟฟ้าแก่วงจรเพื่อให้เกิดการละลายของสารตัวอย่างที่เกาะติดบนผิวของขั้วไฟฟ้า เรียกว่าขั้นตอนนี้ว่าขั้นสหรีปึง (stripping step) หรือขั้นตอนของการวิเคราะห์โวลแทมเมตรี โดยสามารถวิเคราะห์ด้วยเทคนิควิธีโวลแทมเมตรีต่าง ๆ ที่กล่าวไปแล้ว ในรูปที่ 2.11 สัญญาณกระตุ้นช่วงหลังเป็นลิเนียร์สแกน ทั้งนี้สัญญาณกระตุ้นในช่วงนี้อาจเป็นลักษณะพัลส์ในการวิเคราะห์แบบพัลส์โวลแทมเมตรีก็ได้

ในการวิเคราะห์ ถ้าสารตัวอย่างเป็นไอออนบวก จะเกิดปฏิกิริยารีดักชันเกาะติดที่ขั้วไฟฟ้า ขั้วไฟฟ้าทำหน้าที่เป็นแคโทดในช่วงแรก และเป็นแอโนดในขั้นตอนการเกิดสทริปปิง ดังนั้นจึงเรียกรูปนี้ว่า เทคนิคแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี ในทางกลับกันถ้าสารตัวอย่างเป็นไอออนลบในสารละลาย จะเรียกรูปวิเคราะห์ว่า เทคนิคแคโทดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี



รูปที่ 2.11 รูปแบบสัญญาณที่ใช้ในวิธีสทริปปิงโวลแทมเมตรี [34]

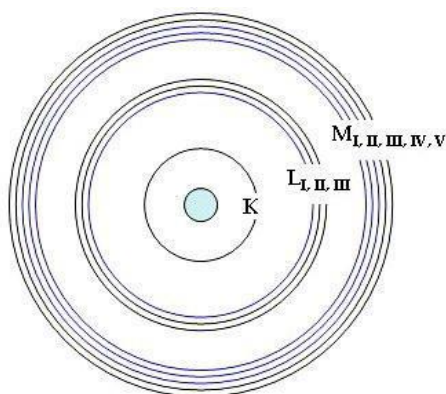
ขั้นตอนการเกาะติดสาร เป็นขั้นตอนที่ทำให้ไอออนของสารตัวอย่างเกิดปฏิกิริยาและเกาะติดที่ขั้วไฟฟ้านั้น ปริมาณการเกาะติดขึ้นกับการควบคุมปัจจัยต่างๆ ที่เกี่ยวข้อง โดยต้องควบคุมปริมาณและขนาดของขั้วไฟฟ้า อัตราเร็วของการคนสารละลาย ความลึกของขั้วไฟฟ้าที่จุ่มอยู่ในสารละลาย และระยะห่างระหว่างแท่งแม่เหล็กสำหรับคนสารละลายและขั้วไฟฟ้า เพื่อเป็นการควบคุมระยะทางหรือความหนาของชั้นที่เกิดการแพร่กับชั้นที่เกิดการคน ตลอดจนการควบคุมขนาดศักย์ไฟฟ้าและเวลาที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้า

ขั้นตอนการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโวลแทมเมตรี เป็นขั้นตอนที่ทำให้ไอออนของสารตัวอย่างที่เกาะติดบนขั้วไฟฟ้า ถูกตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโวลแทมเมตรีแบบต่าง ๆ ทั้งแบบสัญญาณกระตุ้นเป็นลิเนียร์สแกน หรือเป็นพัลส์ประเภทต่าง ๆ ซึ่งทำให้ขีดความสามารถของเทคนิคโวลแทมเมตรีที่ใช้วิเคราะห์สารตัวอย่างมีมากขึ้น

## 2.3 วิธีมาตรฐานในการตรวจวิเคราะห์ปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในน้ำมันเชื้อเพลิง

ปัจจุบันประเทศไทยมีการควบคุมคุณภาพของน้ำมันเชื้อเพลิงที่กำหนดในประเทศไทย โดยสำนักคุณภาพน้ำมันเชื้อเพลิง กรมธุรกิจพลังงาน กระทรวงพลังงาน ซึ่งข้อกำหนดในเรื่องปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมด ใช้วิธีการทดสอบตามมาตรฐาน ASTM D 2622 [35] โดยใช้ไดบิวทิลซัลไฟด์ (di-n-butylsulfide) เป็นสารมาตรฐานในการทดสอบ ด้วยเทคนิคทางด้านเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนส์สเปกโตรเมตรี (X-ray fluorescence spectrometry, XRF)

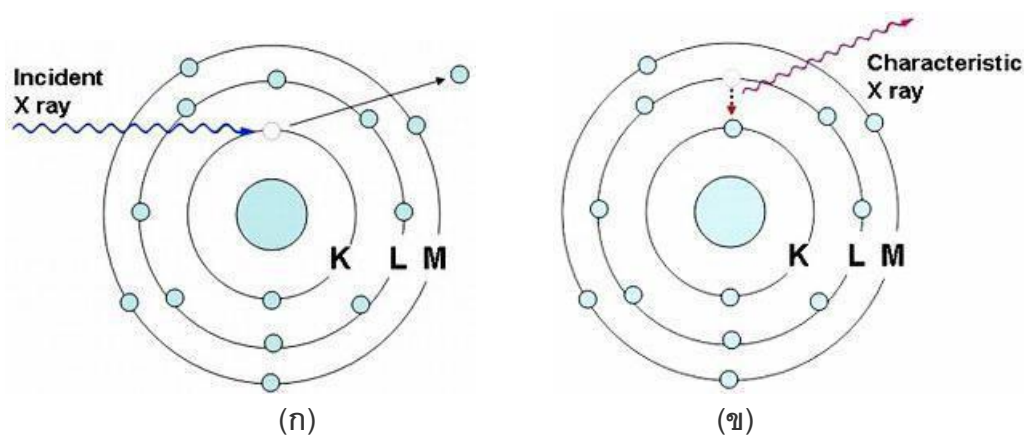
เทคนิคเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนส์สเปกโตรเมตรี เป็นเทคนิคการวิเคราะห์หาชนิดของธาตุและปริมาณธาตุในสารตัวอย่าง โดยอาศัยหลักการที่อิเล็กตรอนในวงโคจรของอะตอม เปลี่ยนระดับชั้นที่มีพลังงานสูงไปยังชั้นที่มีพลังงานต่ำกว่า และคายพลังงานออกมาในรูปของรังสีเอกซ์ที่มีพลังงานจำเพาะ (characteristic X-ray) ของแต่ละธาตุ อิเล็กตรอนในวงโคจรของอะตอม แบ่งเป็นชั้น (shells) โดยชั้นในสุด ได้แก่ ชั้น K มีระดับพลังงาน (energy level) ต่ำสุด ถัดออกมาได้แก่ ชั้น L, M, N, ... ดังรูปที่ 2.12 ซึ่งจะมีระดับพลังงานสูงขึ้น ตามลำดับ นอกจากอิเล็กตรอนในชั้น K ที่มีระดับพลังงานเดียวแล้ว อิเล็กตรอนในชั้นอื่น ยังแบ่งเป็นชั้นย่อย ได้แก่ LI, LII, LIII และ MI, MII, MIII, MIV, MV ซึ่งอะตอมของธาตุแต่ละชนิดจะมีความแตกต่างของพลังงานของอิเล็กตรอนในแต่ละชั้นไม่เท่ากัน



รูปที่ 2.12 ชั้นของอิเล็กตรอนในวงโคจรของอะตอม [36]

อิเล็กตรอนในแต่ละชั้นของวงโคจรมีพลังงานยึดเหนี่ยว (binding energy) ที่ได้รับจากนิวเคลียสแตกต่างกัน อิเล็กตรอนวงในที่อยู่ใกล้นิวเคลียสจะได้รับพลังงานยึดเหนี่ยวมากกว่าอิเล็กตรอนวงนอก และธาตุที่มีเลขอะตอม ( $Z$ ) สูงขึ้น จะมีพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออิเล็กตรอนมากขึ้น เมื่อยิงรังสีเอกซ์ รังสีแกมมา อิเล็กตรอน หรือโปรตอนไปยังอะตอมของธาตุ จะชนกับอิเล็กตรอนในวงโคจรและทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกไปจากอะตอม ทำให้ตำแหน่งนั้นว่าง

อิเล็กตรอนในชั้นที่มีพลังงานสูงกว่าจะเข้ามาแทนที่ เช่น จากชั้น L ไปชั้น K จากชั้น M ไปชั้น K หรือจากชั้น M ไปชั้น L โดยคายพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปของรังสีเอกซ์ที่มีพลังงานจำเพาะ (characteristic X-ray) ของแต่ละธาตุ ดังรูปที่ 2.13



รูปที่ 2.13 (ก) รังสีเอกซ์พลังงานสูงทำให้อิเล็กตรอนในชั้น K หลุดออกไปจากวงโคจร  
(ข) อิเล็กตรอนในชั้น L ที่มีพลังงานสูงกว่าลงมาแทนที่ โดยคายรังสีเอกซ์ที่มีพลังงานจำเพาะออกมา [36]

## 2.4 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในปี ค.ศ. 1999 Beigi และคณะ [37] ศึกษาวิธีการที่มีความไว และความแม่นยำ ในการวัดหาปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในสารประกอบอินทรีย์ โดยสารประกอบซัลเฟอร์จะถูกเปลี่ยนรูปโดย Raney nickel เป็นไฮโดรเจนซัลไฟด์ ( $H_2S$ ) จากนั้นจะตรวจวัดโดยใช้เทคนิคสแควร์เวฟ และดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์ ใช้ขั้วไฟฟ้าหยดปรอทอยู่นิ่ง (static mercury drop electrode) เป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน และได้ศึกษาปัจจัยต่างๆ ได้แก่ อัตราการสแกน (scan rate) ศักย์ไฟฟ้าและเวลาในการเกาะติด ความสูงพัลส์ (pulse height) และความเข้มข้นของอิเล็กโทรไลต์ที่เหมาะสม พบว่าค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการทดสอบเชิงคุณภาพ (detection limit) เป็น 2 และ 25 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร สำหรับเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์และสแควร์เวฟ ตามลำดับ และที่ 1 ไมโครกรัมต่อมิลลิลิตรในไอโซออกเทน ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพันธ์ (relation standard deviations) เท่ากับ  $\pm 1.7$  และ  $\pm 4.5$  เปอร์เซ็นต์ สำหรับเทคนิคสแควร์เวฟและดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์ตามลำดับ

ในปี ค.ศ. 2008 Serafim และคณะ [38] ตรวจวัดปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์ในน้ำมัน แก๊สโซลีนด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าฟิล์มปรอทเป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน (working electrode) ขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (reference electrode) ขั้วไฟฟ้าแพลตินัมเป็นขั้วไฟฟ้าช่วย (counter electrode) และใช้กรดแอสติติก ความเข้มข้น 2 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร โซเดียมแอสติเตทความเข้มข้น 1.4 โมลต่อลิตร ผสมกันใน เมทานอลเป็นสารละลายเกลือหนุน (supporting electrolyte) ซึ่งผู้วิจัยทำการทดลองหาสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมขั้วปรอทพบว่าควรให้ศักย์ไฟฟ้า -0.9 โวลต์เมื่อเทียบกับขั้วซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ ความถี่ของการหมุนขั้ว 1000 รอบต่อนาที เป็นเวลาอย่างน้อย 600 วินาที จะทำให้เกิดแผ่นฟิล์มหนา 4.3 ไมโครเมตร จากนั้นทำการตรวจวัดปริมาณซัลเฟอร์อิสระ ไดซัลไฟด์ และ เมอร์แคปแทนในตัวอย่างน้ำมันแก๊สโซลีนในประเทศบราซิล พบว่ามีซัลเฟอร์  $3.9 \times 10^{-9}$ ,  $1.6 \times 10^{-7}$  และ  $4.9 \times 10^{-7}$  โมลต่อลิตร ตามลำดับ

ในปี ค.ศ. 2009 Fernandes และคณะ [8] ตรวจวัดปริมาณซัลเฟอร์อิสระในตัวอย่าง แนฟทา (Naphtha) ในประเทศบราซิลด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้า หยดปรอทแขวนตัว (Hanging mercury drop electrode) เป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน ขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ขั้วไฟฟ้าแพลตินัมเป็นขั้วไฟฟ้าช่วย และใช้กรดแอสติติก ความเข้มข้น 2 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร โซเดียมแอสติเตทความเข้มข้น 1.4 โมลต่อลิตร ผสมกันใน เมทานอลเป็นสารละลายเกลือหนุน ซึ่งผู้วิจัยทำการทดสอบความถูกต้องของวิธีวิเคราะห์ พบว่า ค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการทดสอบเชิงคุณภาพ (LOD) เท่ากับ 0.003 มิลลิกรัมต่อลิตร, ขีดจำกัดต่ำสุดของการทดสอบเชิงปริมาณ (LOQ) เท่ากับ 0.009 มิลลิกรัมต่อลิตร และได้ recovery ในช่วง 94.0 – 108.6 เปอร์เซ็นต์

ในปี ค.ศ. 2009 Yang และคณะ [12] ตรวจวัดปริมาณไฮโดรเจนซัลไฟด์ โดยการใช้ขั้ว กลาสซีคาร์บอน (GCE) เกาะติดด้วยอนุภาคนาโนทองคำ จากการใช้เครื่องมือเครื่องอิเล็กทรอนิกส์แบบส่องกราด (SEM) พบว่า อนุภาคนาโนทองคำที่ได้มีลักษณะคล้ายดอกไม้ ซึ่งเกิดจาก แท่งทองคำนาโนที่มีความหนาแน่นสูงมีเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ย 20 นาโนเมตร และยาว 80 นาโนเมตร มีขนาดเฉลี่ย 600 นาโนเมตร และกระจายอยู่ทั่วบนพื้นผิวของขั้วกลาสซีคาร์บอน ไฮโดรเจนซัลไฟด์จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันบนขั้วไฟฟ้า โดยมีความสัมพันธ์กันอย่างเป็นเส้นตรงกับผลที่ออกมาในช่วงความเข้มข้น 1-80 ส่วนในล้านส่วน (ppm) และค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการทดสอบเชิงคุณภาพเท่ากับ 0.45 ส่วนในล้านส่วน ซึ่งขั้วไฟฟ้าที่ได้มีความไว การเลือกจำเพาะ และมีความเสถียร

ในปี ค.ศ. 2001 Hutton และคณะ [39] ศึกษาวิธีการเตรียมขั้วไฟฟ้าฟิล์มบิสมาทเพื่อนำมาประยุกต์ใช้ในการตรวจวัดสารอินทรีย์โดยตรง ซึ่งสารอินทรีย์ที่นำมาศึกษา คือ 2-ไนโตรฟินอล และโบรโมฟีโนซีม ผู้วิจัยได้เตรียมขั้วไฟฟ้าฟิล์มบิสมาทโดยนำสารละลายบิสมาทความเข้มข้น 5 มิลลิกรัมต่อลิตร เกาะติดอยู่บนขั้วกลาสซีคาร์บอนด้วยศักย์ไฟฟ้า -1.0 โวลต์ เป็นเวลา 1 นาที นำขั้วไฟฟ้าฟิล์มบิสมาทมาศึกษาลักษณะสัญญาณพื้นหลังโดยใช้สารละลายเกลือหนูในช่วงค่าความเป็นกรดเบส (pH) ระหว่าง 1 – 10 พบว่าค่าความเป็นกรดเบสสูงจะส่งผลต่อช่วงของสัญญาณพื้นหลังในช่วงศักย์ไฟฟ้าทางลบจะกว้างขึ้น จากนั้นเปรียบเทียบประสิทธิภาพขั้วไฟฟ้าฟิล์มบิสมาทกับขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอนและขั้วไฟฟ้าฟิล์มปรอท โดยนำไปวิเคราะห์ 2-ไนโตรฟินอล พบว่าขั้วไฟฟ้าฟิล์มบิสมาทจะปรากฏลักษณะพีกที่ชัดเจนคล้ายกับขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอนและขั้วไฟฟ้าฟิล์มปรอท แต่การใช้ขั้วไฟฟ้าฟิล์มบิสมาทจะให้สัญญาณพื้นหลังที่ต่ำกว่า นอกจากนี้แล้ว ผู้วิจัยยังได้ศึกษาประสิทธิภาพของขั้วไฟฟ้าฟิล์มบิสมาทสำหรับประยุกต์ใช้ในระบบที่ไม่ใช้น้ำ โดยใช้สารผสมระหว่างแอสซีโตรไนโตรนผสมกับแอมโมเนียมแอสซีเตทความเข้มข้น 20 มิลลิโมลต่อลิตร ในอัตราส่วน 3:1 พบว่าขั้วไฟฟ้าฟิล์มบิสมาทให้ผลคล้ายกับการวิเคราะห์ในระบบที่ใช้น้ำ

### บทที่ 3

#### เครื่องมือ อุปกรณ์ และวิธีการทดลอง

##### 3.1 เครื่องมือ และอุปกรณ์

เครื่องมือ และอุปกรณ์ที่ใช้ในการศึกษาวิจัย มีดังต่อไปนี้

- 3.1.1 เครื่องโวลแทมเมตรี (PGSTAT101, Metrohm Netherlands)
- 3.1.2 ขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอน ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1 มิลลิเมตร
- 3.1.3 ขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl)
- 3.1.4 ขั้วไฟฟ้าแพลตินัม
- 3.1.5 พีเอชมิเตอร์ (Mettler Toledo)
- 3.1.6 ฝ้ายสักหลาด
- 3.1.7 ขวดกำหนดปริมาตร ขนาด 10.00, 50.00 และ 100.00 มิลลิลิตร
- 3.1.8 ปีกเกอร์ ขนาด 10, 100, 500 และ 1000 มิลลิลิตร
- 3.1.9 ไมโครปิเปต (Ependroft) ขนาด 10-100, 100-1000 และ 500-5000 ไมโครลิตร
- 3.1.10 เครื่องชั่งน้ำหนัก 4 ตำแหน่ง (Mettler Toledo)
- 3.1.11 เครื่องสั่นความถี่สูง

เครื่องแก้วทุกชนิดผ่านการทำความสะอาดด้วยน้ำยาล้างจาน และกั้วด้วยน้ำกลั่นตามด้วยอะซิโตน ตามลำดับ ทิ้งไว้ให้แห้งก่อนนำมาใช้งาน

##### 3.2 สารเคมี

สารเคมีที่ใช้ทั้งหมดเป็นเกรดสำหรับการวิเคราะห์ (analytical grade) ซึ่งสารเคมีที่ใช้มีดังนี้

- 3.2.1 ไดบิวทิลซัลไฟด์ (di-n-butylsulfide) 1000 ppm
- 3.2.2 โซเดียมแอซิเตท (Sodium acetate)
- 3.2.3 สารละลายบิสมัท (Bismuth solution) 1000 ppm
- 3.2.4 สารละลายทอง (Gold solution) 1000 ppm
- 3.2.5 โทลูอีน (Toluene)
- 3.2.6 เมทานอล (Methanol)
- 3.2.7 กรดแอซิติกเข้มข้น (Concentrate acetic acid)



- 3.2.8 ไอโซออกเทน (Isooctane)
- 3.2.9 เมอร์คิวรีไนเตรท (Mercury nitrate)
- 3.2.10 ลิเทียมคลอไรด์ (Lithium chloride)
- 3.2.11 อะซิโตน (Acetone)
- 3.2.12 กรดไนตริกเข้มข้น (Concentrate nitric acid)
- 3.2.13 ผงอลูมินา (Alumina powder) ขนาด 1.0 และ 0.3 ไมโครเมตร
- 3.2.14 ตัวอย่างน้ำมันแกโซลีน และน้ำมันแก๊สโซฮอล์ที่จำหน่าย ณ สถานีบริการ

ในเขตภาคกลางของประเทศไทย ช่วงเดือนมีนาคม พ.ศ.2555

### 3.3 การเตรียมสารละลาย

สารมาตรฐานและสารละลายที่ใช้ สามารถเตรียมได้ดังนี้

#### 3.3.1 สารละลายแอสิตเททท์เฟอ์ พีเอช 4.5 ในเมทานอล

ชั่งโซเดียมแอสิตเททท์มา 0.7545 กรัม ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ; น้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 82.03 กรัมต่อโมล) ละลายด้วยเมทานอลในขวดกำหนดปริมาตรขนาด 100.00 มิลลิลิตร จากนั้นนำไปปรับพีเอชให้ได้เท่ากับ 4.5 โดยใช้กรดแอสิตติกเข้มข้น

#### 3.3.2 สารละลายแอสิตเททท์เฟอ์ พีเอช 2.5, 3.5, 4.5, 5.5, 6.5 และ 7.5 ในตัวทำละลายผสมระหว่างเมทานอลกับโทลูอีนในอัตราส่วน 1 ต่อ 1

ชั่งโซเดียมแอสิตเททท์มา 0.7545 กรัม ละลายด้วยตัวทำละลายผสมระหว่างเมทานอลกับโทลูอีนในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 ในขวดกำหนดปริมาตรขนาด 100.00 มิลลิลิตร จากนั้นนำไปปรับพีเอชให้ได้เท่ากับ 2.5, 3.5, 4.5, 5.5, 6.5 และ 7.5 โดยใช้กรดแอสิตติกเข้มข้น

#### 3.3.3 สารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ 200 ppm

ปิเปตสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ 1000 ppm มา 2.00 มิลลิลิตร เจือจางด้วยตัวทำละลายผสมระหว่างไอโซออกเทนกับโทลูอีนในอัตราส่วน 3 ต่อ 1 ในขวดกำหนดปริมาตรขนาด 10.00 มิลลิลิตร และปรับระดับจนถึงขีดกำหนดปริมาตร

#### 3.3.4 สารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ 40 ppm

ปิเปตสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ 1000 ppm มา 400 ไมโครลิตร เจือจางด้วยตัวทำละลายผสมระหว่างไอโซออกเทนกับโทลูอีนในอัตราส่วน 3 ต่อ 1 ในขวดกำหนดปริมาตรขนาด 10.00 มิลลิลิตร และปรับระดับจนถึงขีดกำหนดปริมาตร

### 3.3.5 สารละลายบิสมัท 50 ppm

ปิเปตสารละลายบิสมัท 1000 ppm มา 500 ไมโครลิตร เจือจางด้วยตัวทำละลายผสมระหว่างเมทานอลกับโทลูอีนในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 ในขวดกำหนดปริมาตรขนาด 10.00 มิลลิลิตร และปรับระดับจนถึงขีดกำหนดปริมาตร

### 3.3.6 สารละลายทอง 50 ppm

ปิเปตสารละลายทอง 1000 ppm มา 500 ไมโครลิตร เจือจางด้วยตัวทำละลายผสมระหว่างเมทานอลกับโทลูอีนในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 ในขวดกำหนดปริมาตรขนาด 10.00 มิลลิลิตร และปรับระดับจนถึงขีดกำหนดปริมาตร

### 3.3.7 สารละลายเมอร์คิวรีในเตรท 50 $\mu\text{M}$ [38]

#### 1) สารละลายลิเทียมคลอไรด์

ชั่งลิเทียมคลอไรด์มา 0.0420 กรัม ละลายด้วยน้ำกลั่นในขวดกำหนดปริมาตรขนาด 100.00 มิลลิลิตร และปรับระดับจนถึงขีดกำหนดปริมาตร

#### 2) สารละลายเมอร์คิวรีในเตรท

ชั่งเมอร์คิวรีในเตรทมา 0.0561 กรัม ละลายด้วยกรดไนตริกเข้มข้นเล็กน้อย แล้วละลายด้วยน้ำกลั่นในขวดกำหนดปริมาตรขนาด 10.00 มิลลิลิตร และปรับระดับจนถึงขีดกำหนดปริมาตร

นำสารละลายเมอร์คิวรีในเตรท จากข้อ 2) มา 500 ไมโครลิตร เจือจางด้วยสารละลายลิเทียมคลอไรด์ จากข้อ 1) ในขวดกำหนดปริมาตรขนาด 100.00 มิลลิลิตร และปรับระดับจนถึงขีดกำหนดปริมาตร

## 3.4 ขั้วไฟฟ้าและเซลล์เคมีไฟฟ้า

### 3.4.1 การทำความสะอาดขั้วไฟฟ้า

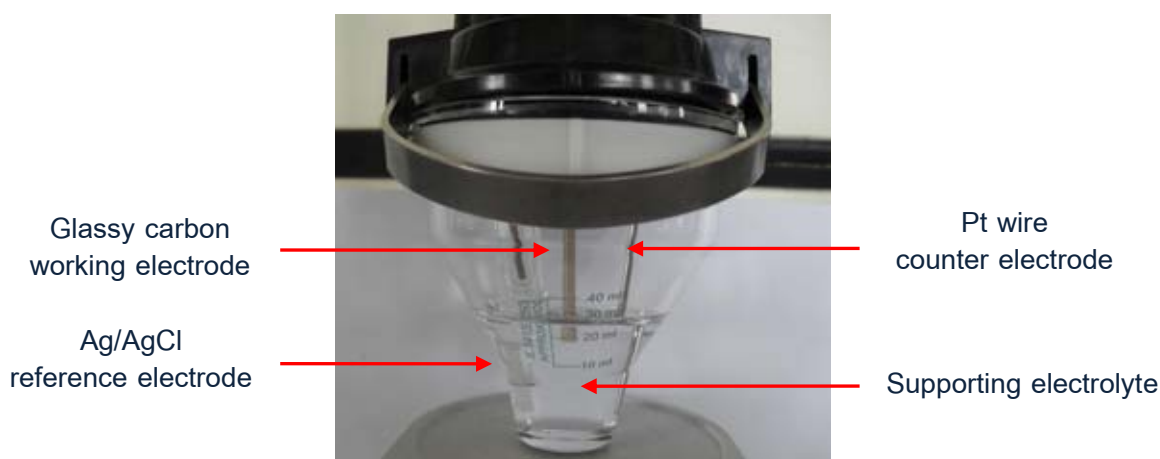
1) นำขั้วกลาสซีคาร์บอนมาขัดด้วยสารละลายอลูมินาแบบขุ่น (alumina slurry) ที่ผสมจากผงอลูมินาขนาด 1.0 ไมโครเมตร บนผ้าสักหลาดแล้วล้างด้วยน้ำกลั่น จากนั้นนำไปเข้าเครื่องสั่นความถี่สูงเป็นเวลา 10 นาที แล้วล้างขั้วไฟฟ้างลาสซีคาร์บอนด้วยน้ำกลั่น

2) ทำขั้นตอนในข้อ 1) ซ้ำอีกครั้งด้วยสารละลายอลูมินาแบบขุ่นที่ผสมจากผงอลูมินาขนาด 0.3 ไมโครเมตร

### 3.4.2 เซลล์เคมีไฟฟ้า

เซลล์เคมีไฟฟ้ามีลักษณะดังแสดงในรูปที่ 3.1 ประกอบไปด้วย ขั้วไฟฟ้างลาสซีคาร์บอน ทำหน้าที่เป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน (working electrode) และเป็นขั้วสเตรทสำหรับการ

เตรียมขั้วไฟฟ้าฟิล์มปรอท ขั้วไฟฟ้าทอง และขั้วไฟฟ้าบิสมัท, ซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์และลวดแพลตินัมทำหน้าที่เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (reference electrode) และขั้วไฟฟ้าช่วย (counter electrode) ตามลำดับ ขั้วไฟฟ้าทั้ง 3 ชนิดจุ่มอยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (supporting electrolyte) ชนิดแอสิตเตทบัฟเฟอร์ (acetate buffer)



รูปที่ 3.1 ส่วนประกอบของเซลล์เคมีไฟฟ้า

### 3.5 ขั้นตอนการทดลอง

ในส่วนนี้เป็นวิธีการศึกษาการตรวจวัดซัลเฟอร์ทั้งหมดในแก๊สไลน์ โดยใช้ไดบิวทิลซัลไฟด์เป็นสารมาตรฐาน การศึกษาประกอบด้วย การศึกษาพฤติกรรมของสารมาตรฐาน, หาตัวทำละลายที่เหมาะสม, เปรียบเทียบเทคนิคการให้สัญญาณกระตุ้นในรูปแบบพัลส์โวลแทมเมตรี, เปรียบเทียบประสิทธิภาพระหว่างขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอน ขั้วไฟฟ้าทอง และขั้วไฟฟ้าบิสมัท, การหาพารามิเตอร์ที่เหมาะสมในการเตรียมขั้วไฟฟ้าบิสมัท, พารามิเตอร์ที่มีผลต่อสัญญาณของสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์, การตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีการตรวจวัด และนำค่าพารามิเตอร์ที่เหมาะสมมาทำการตรวจวัดในตัวอย่งน้ำมันแก๊สไลน์ที่จำหน่าย ณ สถานีบริการในเขตภาคกลางของประเทศไทย ช่วงเดือนมีนาคม พ.ศ.2555 โดยการใช้ขั้วไฟฟ้าและเทคนิคที่เหมาะสมจากการทดลองข้างต้น

#### 3.5.1 การศึกษาพฤติกรรมของสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์

##### 3.5.1.1 ขั้นตอนการเตรียมขั้วไฟฟ้าฟิล์มปรอท [38]

1) บีบสารละลายเมอร์คิวรีในเตรท 50  $\mu\text{M}$  มา 20.00 มิลลิลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า

2) จุ่มขั้วไฟฟ้าที่ได้จากข้อ 3.4.1 ลงในสารละลาย ดังรูปที่ 3.1

3) กวนสารละลายด้วยอัตราเร็ว 1000 รอบต่อนาที ให้ศักย์ไฟฟ้าที่ -0.9 โวลต์ เป็นเวลา 60 วินาที เพื่อให้ปรอทเกาะติดบนพื้นผิวของขั้วกลาสซีคาร์บอน

4) นำขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอนที่ได้มาล้างและเก็บในน้ำกลั่นเพื่อนำไปใช้

#### 3.5.1.2 ขั้นตอนการตรวจวัด

1) เปิดแอซีเตทบัฟเฟอร์พีเอช 4.5 ในตัวทำละลายผสมระหว่างเมทานอลกับไทลูอินในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 มา 20.00 มิลลิลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า

2) จุ่มขั้วไฟฟ้าฟิล์มปรอทที่เตรียมได้จากข้อ 3.5.1.1 ลงในสารละลาย ดังรูปที่ 3.1

3) ทำการไล่ออกซิเจนในสารละลายด้วยแก๊สไนโตรเจนเป็นเวลา 60 วินาที

4) ตรวจวัดโดยใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี สแกนจากค่าศักย์ไฟฟ้า 0.0 ถึง -1.0 โวลต์ และ -1.0 ถึง 0.0 โวลต์ ด้วยอัตราเร็วในการสแกน 0.75 โวลต์ต่อวินาที บันทึกสัญญาณที่ได้

5) เปิดสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ 200 ppm มา 51 ไมโครลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า

6) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 3) ถึง 4)

### 3.5.2 ทดสอบหาตัวทำละลายที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์

#### 3.5.2.1 ขั้นตอนการเตรียมขั้วไฟฟ้าฟิล์มปรอท

ทำตามขั้นตอนที่ 3.5.1.1

#### 3.5.2.2 ขั้นตอนการตรวจวัด

1) เปิดแอซีเตทบัฟเฟอร์พีเอช 4.5 ในเมทานอลมา 20.00 มิลลิลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า

2) จุ่มขั้วไฟฟ้าฟิล์มปรอทที่เตรียมได้จากข้อ 3.5.1.1 ลงในสารละลาย ดังรูปที่ 3.1

3) ทำการไล่ออกซิเจนในสารละลายด้วยแก๊สไนโตรเจนเป็นเวลา 60 วินาที

4) ตรวจสอบด้วยใช้เทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี สแกนจากค่าศักย์ไฟฟ้า 0.0 ถึง -1.0 โวลต์, ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น 15 มิลลิโวลต์, แอมพลิจูด 50 มิลลิโวลต์ และความถี่ 50 เฮิรตซ์ บันทึกสัญญาณที่ได้ ทำซ้ำอย่างน้อย 3 ครั้ง

5) ปิเปตแอซิเตทบัฟเฟอร์พีเอช 4.5 ในตัวทำละลายผสมระหว่างเมทานอลกับโทลูอีนในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 มา 20.00 มิลลิลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้าอันใหม่

6) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 2) ถึง 4)

### 3.5.3 เปรียบเทียบลักษณะและตำแหน่งสัญญาณของสารมาตรฐานซัลเฟอร์เมื่อทำการเปรียบเทียบระหว่างการให้สัญญาณกระตุ้นในรูปแบบดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์กับสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี

3.5.3.1 ขั้นตอนการเตรียมขั้วไฟฟ้าฟิล์มปรอท

ทำตามขั้นตอนที่ 3.5.1.1

3.5.3.2 ขั้นตอนการตรวจวัด

1) ปิเปตแอซิเตทบัฟเฟอร์พีเอช 4.5 ในตัวทำละลายผสมระหว่างเมทานอลกับโทลูอีนในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 มา 20.00 มิลลิลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า

2) จุ่มขั้วไฟฟ้าฟิล์มปรอทที่เตรียมได้จากข้อ 3.5.1.1 ลงในสารละลายดังรูปที่ 3.1

3) ทำการไล่ออกซิเจนในสารละลายโดยด้วยแก๊สไนโตรเจนเป็นเวลา 60 วินาที

4) ตรวจสอบด้วยใช้เทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมตรี สแกนจากค่าศักย์ไฟฟ้า 0.0 ถึง -1.0 โวลต์, ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น 15 มิลลิโวลต์, แอมพลิจูด 50 มิลลิโวลต์ และอัตราการสแกน 0.75 โวลต์ต่อวินาที บันทึกสัญญาณที่ได้ ทำซ้ำอย่างน้อย 3 ครั้ง

5) ปิเปตสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ 40 ppm มา 10 ไมโครลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า

6) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 3) ถึง 4)

7) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 5) ถึง 6) โดยปิเปตสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ 40 ppm ลงไปในเซลล์เคมีไฟฟ้าเดิม ด้วยปริมาตร 41, 50, 153 และ 259 ไมโครลิตร ตามลำดับ ค่าความเข้มข้นสุดท้ายของสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ในเซลล์เคมีไฟฟ้าแสดงไว้ในตารางที่ 3.1

8) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 1) ถึง 7) โดยใช้เทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพลัส โวลแทมเมตรี สแกนจากค่าศักย์ไฟฟ้า 0.0 ถึง -1.0 โวลต์, ศักย์ไฟฟ้าแต่ละชั้น 15 มิลลิโวลต์, แอมพลิจูด 100 มิลลิโวลต์ และอัตราการสแกน 0.75 โวลต์ต่อวินาที และเทคนิคสแควร์เวฟ โวลแทมเมตรี สแกนจากค่าศักย์ไฟฟ้า 0.0 ถึง -1.0 โวลต์, ศักย์ไฟฟ้าแต่ละชั้น 15 มิลลิโวลต์, แอมพลิจูด 50 มิลลิโวลต์ และความถี่ 50 เฮิรตซ์

ตารางที่ 3.1 ความเข้มข้นของสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ โดยวิธี Standard addition

ปริมาตรของ 40 ppm ไดบิวทิลซัลไฟด์ ที่เติมในแต่ละครั้ง (µL)	ปริมาตรรวม ของ 40 ppm ไดบิวทิลซัลไฟด์ที่เติม (µL)	ปริมาตรของ สารละลายทั้งหมด ในเซลล์เคมีไฟฟ้า (µL)	ความเข้มข้นสุดท้าย ของไดบิวทิลซัลไฟด์ (ppm)
0	0	20,000	0.00
10	10	20,010	0.02
41	51	20,051	0.10
50	101	20,101	0.20
153	254	20,254	0.50
259	513	20,513	1.00

3.5.4 เปรียบเทียบลักษณะและตำแหน่งสัญญาณของสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ ด้วยขั้วไฟฟ้าใช้งานชนิดต่างๆ

3.5.4.1 ขั้นตอนการเตรียมขั้วไฟฟ้า

3.5.4.1.1 ขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอน

ใช้ขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอนที่ได้จากขั้นตอนที่ 3.4.1

3.5.4.1.2 ขั้วไฟฟ้าทอง

1) ปิเปตแอสซีเตทบัฟเฟอร์พีเอช 4.5 ในตัวทำละลายผสม ระหว่างเมทานอลกับโทลูอีนในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 มา 20.00 มิลลิลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า

2) จุ่มขั้วไฟฟ้าที่ได้จากข้อ 3.4.1 ลงในสารละลาย

ดังรูปที่ 3.1

3) ปิเปตสารละลายทอง 50 ppm มา 202 ไมโครลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า

4) กวนสารละลายด้วยอัตราเร็ว 1000 รอบต่อนาที ให้ศักย์ไฟฟ้าที่ -0.4 โวลต์ เป็นเวลา 60 วินาที เพื่อให้ทองเกาะติดบนพื้นผิวของขั้วกลาสซีคาร์บอน

5) นำขั้วไฟฟ้าที่ได้มาล้าง และเก็บในตัวทำละลายผสม ระหว่างเมทานอลกับโทลูอีนในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 เพื่อร่อนนำไปใช้

#### 3.5.4.1.3 ขั้วไฟฟ้าบิสมาท [40]

สำหรับวิธีการเตรียมขั้วไฟฟ้าบิสมาทสามารถเตรียมได้ 2 วิธี ดังนี้

- วิธีที่ 1 การเตรียมขั้วไฟฟ้าบิสมาทแบบเอ็กซ์-ซิตู (*ex-situ*) เป็นการเคลือบฟิล์มบิสมาทบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้าก่อนที่จะทำการวิเคราะห์สารละลาย ตัวอย่าง ซึ่งสามารถเตรียมได้ดังนี้

1) ปิเปตแอซิเตทบัฟเฟอร์พีเอช 4.5 ในตัวทำละลาย ผสมระหว่างเมทานอลกับโทลูอีนในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 มา 20.00 มิลลิลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า

2) จุ่มขั้วไฟฟ้าที่ได้จากข้อ 3.4.1 ลงในสารละลาย

ดังรูปที่ 3.1

3) ปิเปตสารละลายบิสมาท 50 ppm มา 202 ไมโครลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า

4) กวนสารละลายด้วยอัตราเร็ว 1000 รอบต่อนาที ให้ศักย์ไฟฟ้าที่ -0.8 โวลต์ เป็นเวลา 60 วินาที เพื่อให้บิสมาทเกาะติดบนพื้นผิวของขั้วกลาสซีคาร์บอน

5) นำขั้วไฟฟ้าที่ได้มาล้าง และเก็บในตัวทำละลาย ผสมระหว่างเมทานอลกับโทลูอีนในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 เพื่อร่อนนำไปใช้

- วิธีที่ 2 การเตรียมขั้วไฟฟ้าบิสมาทแบบอิน-ซิตู (*in-situ*) เป็นวิธีการที่เติมไอออนของบิสมาท ลงในสารละลายตัวอย่างได้เลย และฟิล์มบิสมาทจะถูกเกาะติด ในระหว่างการวิเคราะห์ ซึ่งสามารถเตรียมได้ดังนี้

1) ปิเปตแอซิเตทบัฟเฟอร์พีเอช 4.5 ในตัวทำละลาย ผสมระหว่างเมทานอลกับโทลูอีนในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 มา 20.00 มิลลิลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า

2) จุ่มขั้วไฟฟ้าที่ได้จากข้อ 3.4.1 ลงในสารละลาย

ดังรูปที่ 3.1

3) ปิเปตสารละลายบิสมาท 50 ppm มา 202 ไมโครลิตร และสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ตามต้องการ ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า

4) กวนสารละลายด้วยอัตราเร็ว 1000 รอบต่อนาที ให้ศักย์ไฟฟ้าที่ -0.8 โวลต์ เป็นเวลา 60 วินาที เพื่อให้บิสมีทและสารมาตรฐานเกาะติดบนพื้นผิวของขั้วกลาสซีคาร์บอน

5) ตรวจวัดโดยใช้เทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี สแกนจากค่าศักย์ไฟฟ้า 0.0 ถึง -1.0 โวลต์, ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น 15 มิลลิโวลต์, แอมพลิจูด 50 มิลลิโวลต์ และความถี่ 50 เฮิรตซ์ บันทึกสัญญาณที่ได้ ทำซ้ำอย่างน้อย 3 ครั้ง

#### 3.5.4.2 ขั้นตอนการตรวจวัด

##### 3.5.4.2.1 ขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอน

1) ปิเปตแอสซิเตทบัฟเฟอร์พีเอช 4.5 ในตัวทำละลายผสมระหว่างเมทานอลกับโทลูอีนในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 มา 20.00 มิลลิลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า

2) รุ่มขั้วไฟฟ้าที่ได้จากข้อ 3.4.1 ลงในสารละลาย ดังรูปที่ 3.1

3) ตรวจวัดโดยใช้เทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี สแกนจากค่าศักย์ไฟฟ้า 0.0 ถึง -1.0 โวลต์, ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น 15 มิลลิโวลต์, แอมพลิจูด 50 มิลลิโวลต์ และความถี่ 50 เฮิรตซ์ บันทึกสัญญาณที่ได้ ทำซ้ำอย่างน้อย 3 ครั้ง

4) ปิเปตสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ 200 ppm มา 51 ไมโครลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า

5) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 3)

##### 3.5.4.2.2 ขั้วไฟฟ้าทอง

1) ปิเปตแอสซิเตทบัฟเฟอร์พีเอช 4.5 ในตัวทำละลายผสมระหว่างเมทานอลกับโทลูอีนในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 มา 20.00 มิลลิลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า

2) รุ่มขั้วไฟฟ้าที่ได้จากข้อ 3.5.4.1.2 ลงในสารละลาย ดังรูปที่ 3.1

3) ทำการไล่ออกซิเจนในสารละลายด้วยแก๊สไนโตรเจน เป็นเวลา 60 วินาที

4) ตรวจวัดโดยใช้เทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี สแกนจากค่าศักย์ไฟฟ้า 0.0 ถึง -1.0 โวลต์, ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น 15 มิลลิโวลต์, แอมพลิจูด 50 มิลลิโวลต์ และความถี่ 50 เฮิรตซ์ บันทึกสัญญาณที่ได้ ทำซ้ำอย่างน้อย 3 ครั้ง



5) ปิเปตสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ 200 ppm มา 10 ไมโครลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า

6) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 3) ถึง 4)

7) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 5) ถึง 6) โดยปิเปตสารมาตรฐาน ไดบิวทิลซัลไฟด์ 200 ppm ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้าเดิม ด้วยปริมาตร 11, 30, 50 และ 102 ไมโครลิตร ตามลำดับ ค่าความเข้มข้นสุดท้ายของสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ในเซลล์เคมีไฟฟ้าแสดงไว้ในตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.2 ความเข้มข้นของสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ โดยวิธี Standard addition

ปริมาตรของ 200 ppm ไดบิวทิลซัลไฟด์ที่เติมในแต่ละครั้ง (µL)	ปริมาตรรวมของ 200 ppm ไดบิวทิลซัลไฟด์ที่เติม (µL)	ปริมาตรของ สารละลายทั้งหมด ในเซลล์เคมีไฟฟ้า (µL)	ความเข้มข้นสุดท้ายของไดบิวทิลซัลไฟด์ (ppm)
0	0	20,000	0.00
10	10	20,010	0.10
11	21	20,021	0.20
30	51	20,051	0.50
50	101	20,101	1.00
102	203	20,203	2.00

#### 3.5.4.2.3 ขั้วไฟฟ้าบิสมาทที่เตรียมโดยวิธี ex situ

1) ปิเปตแอซีเตทบัพเฟอร์พีเอช 4.5 ในตัวทำละลาย ผสมระหว่าง เมทานอลกับโทลูอีนในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 มา 20.00 มิลลิลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า

2) จุ่มขั้วไฟฟ้าที่ได้จากข้อ 3.5.4.1.3 ลงในสารละลาย ดังรูปที่ 3.1

3) ตรวจสอบโดยใช้เทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี สแกนจากค่า ศักย์ไฟฟ้า 0.0 ถึง -1.0 โวลต์, ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น 15 มิลลิโวลต์, แอมพลิจูด 50 มิลลิโวลต์ และ ความถี่ 50 เฮิรตซ์ บันทึกสัญญาณที่ได้ ทำซ้ำอย่างน้อย 3 ครั้ง

4) ปิเปตสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ 200 ppm มา 10 ไมโครลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า

5) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 3)

6) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 4) ถึง 5) โดยปีเปตสารมาตรฐาน ไดบิวทิลซัลไฟด์ 200 ppm ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้าเดิม ด้วยปริมาตร 11, 30, 50 และ 102 ไมโครลิตร ตามลำดับ ค่าความเข้มข้นสุดท้ายของสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ในเซลล์เคมีไฟฟ้าแสดงไว้ในตารางที่ 3.2

### 3.5.5 ศึกษาผลของตัวแปรต่างๆ ที่มีต่อการเตรียมขั้วไฟฟ้าบิสมาทแบบเอ็กซ์-ซิโท

#### 3.5.5.1 ความเข้มข้นของสารละลายบิสมาท

- 1) ปีเปตแอซิเตทบัฟเฟอร์พีเอช 4.5 ในตัวทำละลาย ผสมระหว่าง เมทานอลกับโทลูอีนในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 มา 20.00 มิลลิลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า
- 2) จุ่มขั้วไฟฟ้าที่ได้จากข้อ 3.4.1 ลงในสารละลาย ดังรูปที่ 3.1
- 3) ปีเปตสารละลายบิสมาท 50 ppm มา 41 ไมโครลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า
- 4) กวนสารละลายด้วยอัตราเร็ว 1000 รอบต่อนาที ให้ศักย์ไฟฟ้าที่ -0.8 โวลต์ เป็นเวลา 60 วินาที เพื่อให้บิสมาทเกาะติดบนพื้นผิวของขั้วกลาสซีคาร์บอน
- 5) นำขั้วไฟฟ้าที่ได้มาล้างและเก็บในตัวทำละลายผสมระหว่าง เมทานอลกับโทลูอีนในอัตราส่วน 1 ต่อ 1
- 6) ปีเปตแอซิเตทบัฟเฟอร์พีเอช 4.5 ในตัวทำละลายผสมระหว่าง เมทานอลกับโทลูอีนในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 มา 20.00 มิลลิลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้าอันใหม่
- 7) จุ่มขั้วไฟฟ้าที่ได้จากข้อ 5) ลงในสารละลาย ดังรูปที่ 3.1
- 8) ตรวจสอบโดยใช้เทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี สแกนจากค่าศักย์ไฟฟ้า 0.0 ถึง -1.0 โวลต์, ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น 15 มิลลิโวลต์, แอมพลิจูด 50 มิลลิโวลต์ และความถี่ 50 เฮิรตซ์ บันทึกสัญญาณที่ได้ ทำซ้ำอย่างน้อย 3 ครั้ง
- 9) ปีเปตสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ 200 ppm มา 51 ไมโครลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า
- 10) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 8)
- 11) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 1) ถึง 8) โดยปีเปตสารละลายบิสมาท 50 ppm มา 81, 202, 409, 834 และ 2223 ไมโครลิตร ดังตารางที่ 3.3

ตารางที่ 3.3 ความเข้มข้นของสารละลายบิสมีท์

ปริมาตรของ 50 ppm สารละลายบิสมีท์ ( $\mu\text{L}$ )	ปริมาตรทั้งหมด ( $\mu\text{L}$ )	ความเข้มข้นของสารละลาย บิสมีท์ในเซลล์เคมีไฟฟ้า (ppm)
41	20,041	0.1
81	20,081	0.2
202	20,202	0.5
409	20,409	1.0
834	20,834	2.0
2,223	22,223	5.0

## 3.5.5.2 ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการเตรียมขั้วไฟฟ้าบิสมีท์

- 1) ปิเปตแอซิเตทบัฟเฟอร์พีเอช 4.5 ในตัวทำละลาย ผสมระหว่างเมทานอลกับไทลูอินในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 มา 20.00 มิลลิลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า
- 2) จุ่มขั้วไฟฟ้าที่ได้จากข้อ 3.4.1 ลงในสารละลาย ดังรูปที่ 3.1
- 3) ปิเปตสารละลายบิสมีท์ 50 ppm มา 202 ไมโครลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า
- 4) กวนสารละลายด้วยอัตราเร็ว 1000 รอบต่อนาที ให้ศักย์ไฟฟ้าที่  $-0.4$  โวลต์ เป็นเวลา 60 วินาที เพื่อให้บิสมีท์เกาะติดบนพื้นผิวของขั้วกลาสซีคาร์บอน
- 5) นำขั้วไฟฟ้าที่ได้มาล้างและเก็บในตัวทำละลายผสมระหว่างเมทานอลกับไทลูอินในอัตราส่วน 1 ต่อ 1
- 6) ปิเปตแอซิเตทบัฟเฟอร์พีเอช 4.5 ในตัวทำละลายผสมระหว่างเมทานอลกับไทลูอินในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 มา 20.00 มิลลิลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้าอันใหม่
- 7) จุ่มขั้วไฟฟ้าที่ได้จากข้อ 5) ลงในสารละลาย ดังรูปที่ 3.1
- 8) ตรวจสอบโดยใช้เทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี สแกนจากค่าศักย์ไฟฟ้า  $0.0$  ถึง  $-1.0$  โวลต์, ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น  $15$  มิลลิโวลต์, แอมพลิจูด  $50$  มิลลิโวลต์ และความถี่  $50$  เฮิร์ตซ์ บันทึกสัญญาณที่ได้ ทำซ้ำอย่างน้อย  $3$  ครั้ง
- 8) ปิเปตสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ 200 ppm มา 51 ไมโครลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า
- 9) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 8)

10) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 1) ถึง 9) โดยให้ศักย์ไฟฟ้าที่ -0.5, -0.6, -0.7, -0.8, -0.9, -1.0, -1.1 และ -1.2 โวลต์

### 3.5.5.3 เวลาที่ใช้ในการเตรียมขั้วไฟฟ้าบิสมาท

1) ปิเปตแอซิเตทบัฟเฟอร์พีเอช 4.5 ในตัวทำละลายผสมระหว่าง เมทานอลกับโทลูอีนในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 มา 20.00 มิลลิลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า

2) จุ่มขั้วไฟฟ้าที่ได้จากข้อ 3.4.1 ลงในสารละลาย ดังรูปที่ 3.1

3) ปิเปตสารละลายบิสมาท 50 ppm มา 202 ไมโครลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า

4) กวนสารละลายด้วยอัตราเร็ว 1000 รอบต่อนาที ให้ศักย์ไฟฟ้าที่ -1.0 โวลต์ เป็นเวลา 10 วินาที เพื่อให้บิสมาทเกาะติดบนพื้นผิวของขั้วกลาสซีคาร์บอน

5) นำขั้วไฟฟ้าที่ได้มาล้าง และเก็บในตัวทำละลายผสมระหว่าง เมทานอลกับโทลูอีนในอัตราส่วน 1 ต่อ 1

6) ปิเปตแอซิเตทบัฟเฟอร์พีเอช 4.5 ในตัวทำละลายผสมระหว่าง เมทานอลกับโทลูอีนในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 มา 20.00 มิลลิลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้าอันใหม่

7) จุ่มขั้วไฟฟ้าที่ได้จากข้อ 5) ลงในสารละลาย ดังรูปที่ 3.1

8) ตรวจสอบโดยใช้เทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี สแกนจากค่าศักย์ไฟฟ้า 0.0 ถึง -1.0 โวลต์, ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น 15 มิลลิโวลต์, แอมพลิจูด 50 มิลลิโวลต์ และความถี่ 50 เฮิรตซ์ บันทึกสัญญาณที่ได้ ทำซ้ำอย่างน้อย 3 ครั้ง

9) ปิเปตสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ 200 ppm มา 51 ไมโครลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า

10) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 8)

11) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 1) ถึง 10) โดยให้เวลาในการเกาะติดเป็น 30, 60, 100, 150, 300, 600 และ 900 วินาที

## 3.5.6 ศึกษาผลของตัวแปรต่างๆ ที่มีต่อสัญญาณของเซลล์เฟอร์

### 3.5.6.1 พีเอชของสารละลายแอซิเตทบัฟเฟอร์

1) ปิเปตแอซิเตทบัฟเฟอร์พีเอช 2.5 ในตัวทำละลายผสมระหว่าง เมทานอลกับโทลูอีนในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 มา 20.00 มิลลิลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า

2) จุ่มขั้วไฟฟ้าที่ได้จากข้อ 3.5.4.1.3 วิธีที่ 1 ลงในสารละลาย ดังรูปที่ 3.1

3) ตรวจสอบด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี สแกนจากค่าศักย์ไฟฟ้า 0.0 ถึง -1.0 โวลต์, ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น 15 มิลลิโวลต์, แอมพลิจูด 50 มิลลิโวลต์ และความถี่ 50 เฮิรตซ์ บันทึกสัญญาณที่ได้ ทำซ้ำอย่างน้อย 3 ครั้ง

4) เปิดสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ 200 ppm มา 51 ไมโครลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า

5) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 3)

6) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 1) ถึง 5) โดยใช้แอซิเตทบัฟเฟอร์ที่มีพีเอชเป็น 3.5, 4.5, 5.5, 6.5 และ 7.5

#### 3.5.6.2 ความถี่ (Frequency) ในการสแกน

1) เปิดแอซิเตทบัฟเฟอร์พีเอช 4.5 ในตัวทำละลายผสมระหว่างเมทานอลกับโทลูอีนในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 มา 20.00 มิลลิลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า

2) จุ่มขั้วไฟฟ้าที่ได้จากข้อ 3.5.4.1.3 วิธีที่ 1 ลงในสารละลาย ดังรูปที่ 3.1

3) ตรวจสอบด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี สแกนจากค่าศักย์ไฟฟ้า 0.0 ถึง -1.0 โวลต์, ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น 15 มิลลิโวลต์, แอมพลิจูด 50 มิลลิโวลต์ และความถี่ 10 เฮิรตซ์ บันทึกสัญญาณที่ได้ ทำซ้ำอย่างน้อย 3 ครั้ง

4) เปิดสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ 200 ppm มา 51 ไมโครลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า

5) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 3)

6) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 3) โดยใช้ความถี่เป็น 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 และ 100 เฮิรตซ์

3.5.6.3 ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการเพิ่มความเข้มข้นขั้วเฟอร์ริบริเวณผิวของขั้วไฟฟ้า (Preconcentration potential)

1) เปิดแอซิเตทบัฟเฟอร์พีเอช 4.5 ในตัวทำละลายผสมระหว่างเมทานอลกับโทลูอีนในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 มา 20.00 มิลลิลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า

2) จุ่มขั้วไฟฟ้าที่ได้จากข้อ 3.5.4.1.3 วิธีที่ 1 ลงในสารละลาย ดังรูปที่ 3.1

3) กวนสารละลายด้วยอัตราเร็ว 1000 รอบต่อนาที ให้ศักย์ไฟฟ้าที่ 0.1 โวลต์ เป็นเวลา 60 วินาที

4) ตรวจสอบโดยใช้เทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี สแกนจากค่าศักย์ไฟฟ้า 0.0 ถึง -1.0 โวลต์, ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น 15 มิลลิโวลต์, แอมพลิจูด 50 มิลลิโวลต์ และความถี่ 50 เฮิรตซ์ บันทึกสัญญาณที่ได้ ทำซ้ำอย่างน้อย 3 ครั้ง

5) ปิเปตสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ 200 ppm มา 51 ไมโครลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า

6) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 3) ถึง 4)

7) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 3) ถึง 6) โดยให้ศักย์ไฟฟ้าเป็น 0, -0.1, -0.3, -0.5, -0.7, -0.9 และ -1.2 โวลต์

3.5.6.4 เวลาที่ใช้ในการเพิ่มความเข้มข้นซีลเฟอรับริเวณผิวของขั้วไฟฟ้า (Preconcentration time)

1) ปิเปตแอซิเตทบัฟเฟอร์พีเอช 4.5 ในตัวทำละลายผสมระหว่างเมทานอลกับโทลูอีนในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 มา 20.00 มิลลิลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า

2) จุ่มขั้วไฟฟ้าที่ได้จากข้อ 3.5.4.1.3 วิธีที่ 1 ลงในสารละลาย ดังรูปที่ 3.1

3) กวนสารละลายด้วยอัตราเร็ว 1000 รอบต่อนาที ให้ศักย์ไฟฟ้าที่ -0.9 โวลต์ เป็นเวลา 5 วินาที

4) ตรวจสอบโดยใช้เทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี สแกนจากค่าศักย์ไฟฟ้า 0.0 ถึง -1.0 โวลต์, ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น 15 มิลลิโวลต์, แอมพลิจูด 50 มิลลิโวลต์ และความถี่ 50 เฮิรตซ์ บันทึกสัญญาณที่ได้ ทำซ้ำอย่างน้อย 3 ครั้ง

5) ปิเปตสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ 200 ppm มา 51 ไมโครลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า

6) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 3) ถึง 4)

7) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 3) ถึง 6) โดยให้เวลาเป็น 10, 15, 30, 60, 90 และ 120 วินาที

### 3.5.7 การตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีการวัด (Method validation) [41,42]

เตรียมขั้วไฟฟ้าบิสมัทด้วยวิธีเอ็กซ์-ซีทู ดังขั้นตอนต่อไปนี้

1) ปิเปตแอซิเตทบัฟเฟอร์พีเอช 4.5 ในตัวทำละลายผสมระหว่างเมทานอลกับโทลูอีนในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 มา 20.00 มิลลิลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า

2) จุ่มขั้วไฟฟ้าที่ได้จากข้อ 3.4.1 ลงในสารละลาย ดังรูปที่ 3.1

- 3) ปิเปตสารละลายบิสมาท์ 50 ppm มา 202 ไมโครลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า
- 4) กวนสารละลายด้วยอัตราเร็ว 1000 รอบต่อนาที ให้ศักย์ไฟฟ้าที่ -0.9 โวลต์ เป็นเวลา 60 วินาที เพื่อให้บิสมาท์เกาะติดบนพื้นผิวของขั้วกลาสซีคาร์บอน
- 5) นำขั้วไฟฟ้าที่ได้มาล้างและเก็บในตู้ทำละลายผสมระหว่างเมทานอลกับโทลูอีนในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 เพื่อรอนำไปใช้

#### 3.5.7.1 ค่าความไว (Sensitivity)

##### กรณีใช้การเพิ่มความเข้มข้นของซัลเฟอร์

- 1) ปิเปตแอซีเตทบัฟเฟอร์พีเอช 5.5 ในตู้ทำละลายผสมระหว่างเมทานอลกับโทลูอีนในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 มา 20.00 มิลลิลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า
- 2) จุ่มขั้วไฟฟ้าที่ได้จากข้อ 3.5.7 ลงในสารละลาย ดังรูปที่ 3.1
- 3) กวนสารละลายด้วยอัตราเร็ว 1000 รอบต่อนาที ให้ศักย์ไฟฟ้าที่ -0.9 โวลต์ เป็นเวลา 30 วินาที
- 4) ตรวจสอบโดยใช้เทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี สแกนจากค่าศักย์ไฟฟ้า 0.0 ถึง -1.0 โวลต์, ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น 15 มิลลิโวลต์, แอมพลิจูด 50 มิลลิโวลต์ และความถี่ 50 เฮิรตซ์ บันทึกสัญญาณที่ได้ ทำซ้ำอย่างน้อย 3 ครั้ง
- 5) ปิเปตสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ 200 ppm มา 51 ไมโครลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า
- 6) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 3) ถึง 4)
- 7) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 5) ถึง 6) โดยปิเปตสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ 200 ppm ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้าเดิม ด้วยปริมาตร 11, 30, 50 และ 102 ไมโครลิตร ตามลำดับ ค่าความเข้มข้นสุดท้ายของสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ในเซลล์เคมีไฟฟ้าแสดงไว้ในตารางที่ 3.2

##### กรณีไม่ใช้การเพิ่มความเข้มข้นของซัลเฟอร์

- 1) ปิเปตแอซีเตทบัฟเฟอร์พีเอช 5.5 ในตู้ทำละลายผสมระหว่างเมทานอลกับโทลูอีนในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 มา 20.00 มิลลิลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า
- 2) จุ่มขั้วไฟฟ้าที่ได้จากข้อ 3.5.7 ลงในสารละลาย ดังรูปที่ 3.1
- 3) ตรวจสอบโดยใช้เทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี สแกนจากค่าศักย์ไฟฟ้า 0.0 ถึง -1.0 โวลต์, ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น 15 มิลลิโวลต์, แอมพลิจูด 50 มิลลิโวลต์ และความถี่ 50 เฮิรตซ์ บันทึกสัญญาณที่ได้ ทำซ้ำอย่างน้อย 3 ครั้ง

4) ปิเปตสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ 200 ppm มา 51 ไมโครลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า

5) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 3)

6) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 4) ถึง 5) โดยปิเปตสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ 200 ppm ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้าเดิม ด้วยปริมาตร 11, 30, 50 และ 102 ไมโครลิตร ตามลำดับ ค่าความเข้มข้นสุดท้ายของสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ในเซลล์เคมีไฟฟ้าแสดงไว้ในตารางที่ 3.2

3.5.7.2 ขีดจำกัดต่ำสุดของการทดสอบเชิงคุณภาพ (Limit of detection, LOD) และขีดจำกัดต่ำสุดของการทดสอบเชิงปริมาณ (Limit of quantitation, LOQ)

3.5.7.2.1 การประมาณค่า LOD และ LOQ

*กรณีใช้การเพิ่มความเข้มข้นของซัลเฟอร์*

1) ปิเปตแอสซิเตทบัฟเฟอร์พีเอช 5.5 ในตัวทำละลายผสม ระหว่างเมทานอลกับโทลูอีนในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 มา 20.00 มิลลิลิตร ลงในสารละลาย

2) จุ่มขั้วไฟฟ้าที่ได้จากข้อ 3.5.7 ลงในสารละลาย

ดังรูปที่ 3.1

3) กวนสารละลายด้วยอัตราเร็ว 1000 รอบต่อนาที ให้ศักย์ไฟฟ้าที่ -0.9 โวลต์ เป็นเวลา 30 วินาที

4) ตรวจวัดโดยใช้เทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี สแกน จากค่าศักย์ไฟฟ้า 0.0 ถึง -1.0 โวลต์, ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น 15 มิลลิโวลต์, แอมพลิจูด 50 มิลลิโวลต์ และความถี่ 50 เฮิรตซ์ บันทึกสัญญาณที่ได้ ทำซ้ำอย่างน้อย 3 ครั้ง

5) ปิเปตสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ 200 ppm มา 10 ไมโครลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า

6) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 3) ถึง 4)

7) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 1) ถึง 6) อีก 9 ครั้ง

8) นำค่าปริมาณสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ที่วิเคราะห์ ได้มาหาค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD) แล้วทำการประมาณค่า LOD และ LOQ โดย  $LOD = 3SD$  และ  $LOQ = 10SD$



*กรณีไม่ใช้การเพิ่มความเข้มข้นของซัลเฟอร์*

- 1) ปิเปตแอสซิเตทบัฟเฟอร์พีเอช 5.5 ในตัวทำละลายผสมระหว่างเมทานอลกับโทลูอีนในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 มา 20.00 มิลลิลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า
- 2) จุ่มขั้วไฟฟ้าที่ได้จากข้อ 3.5.7 ลงในสารละลายดังรูปที่ 3.1
- 3) ตรวจสอบโดยใช้เทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี สแกนจากค่าศักย์ไฟฟ้า 0.0 ถึง -1.0 โวลต์, ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น 15 มิลลิโวลต์, แอมพลิจูด 50 มิลลิโวลต์ และความถี่ 50 เฮิรตซ์ บันทึกสัญญาณที่ได้
- 4) ปิเปตสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ 200 ppm มา 10 ไมโครลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า
- 5) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 3)
- 6) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 1) ถึง 5) อีก 9 ครั้ง
- 7) นำค่าปริมาณสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ที่วิเคราะห์ได้ มาหาค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD) แล้วทำการประมาณค่า LOD และ LOQ โดย  $LOD = 3SD$  และ  $LOQ = 10SD$

#### 3.5.7.2.2 การยืนยันค่า LOD

*กรณีใช้การเพิ่มความเข้มข้นของซัลเฟอร์*

- 1) ปิเปตแอสซิเตทบัฟเฟอร์พีเอช 5.5 ในตัวทำละลายผสมระหว่างเมทานอลกับโทลูอีนในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 มา 20.00 มิลลิลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า
- 2) จุ่มขั้วไฟฟ้าที่ได้จากข้อ 3.5.7 ลงในสารละลายดังรูปที่ 3.1
- 3) กวนสารละลายด้วยอัตราเร็ว 1000 รอบต่อนาที ให้ศักย์ไฟฟ้าที่ -0.9 โวลต์ เป็นเวลา 30 วินาที
- 4) ตรวจสอบโดยใช้เทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี สแกนจากค่าศักย์ไฟฟ้า 0.0 ถึง -1.0 โวลต์, ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น 15 มิลลิโวลต์, แอมพลิจูด 50 มิลลิโวลต์ และความถี่ 50 เฮิรตซ์ บันทึกสัญญาณที่ได้
- 5) ปิเปตสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ 40 ppm มา 12 ไมโครลิตร (เพื่อให้ได้ความเข้มข้นเท่ากับ LOD ที่คำนวณได้) ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า
- 6) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 3) ถึง 4)

7) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 1) ถึง 6) อีก 19 ซ้ำ

กรณีไม่ใช้การเพิ่มความเข้มข้นของซัลเฟอร์

1) ปิเปตแอสซิเตทบัฟเฟอร์พีเอช 5.5 ในตัวทำละลายผสมระหว่างเมทานอลกับโทลูอีนในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 มา 20.00 มิลลิลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า

2) จุ่มขั้วไฟฟ้าที่ได้จากข้อ 3.5.7 ลงในสารละลาย

ดังรูปที่ 3.1

3) ตรวจสอบโดยใช้เทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี สแกนจากค่าศักย์ไฟฟ้า 0.0 ถึง -1.0 โวลต์, ศักย์ไฟฟ้าแต่ละชั้น 15 มิลลิโวลต์, แอมพลิจูด 50 มิลลิโวลต์ และความถี่ 50 เฮิรตซ์ บันทึกสัญญาณที่ได้

4) ปิเปตสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ 40 ppm มา 16 ไมโครลิตร (เพื่อให้ได้ความเข้มข้นเท่ากับ LOD ที่คำนวณได้) ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า

5) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 3)

6) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 1) ถึง 5) อีก 19 ซ้ำ

#### 3.5.7.2.3 การยืนยันค่า LOQ

กรณีใช้การเพิ่มความเข้มข้นของซัลเฟอร์

1) ปิเปตแอสซิเตทบัฟเฟอร์พีเอช 5.5 ในตัวทำละลายผสมระหว่างเมทานอลกับโทลูอีนในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 มา 20.00 มิลลิลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า

2) จุ่มขั้วไฟฟ้าที่ได้จากข้อ 3.5.7 ลงในสารละลาย

ดังรูปที่ 3.1

3) กวนสารละลายด้วยอัตราเร็ว 1000 รอบต่อนาที ให้ศักย์ไฟฟ้าที่ -0.9 โวลต์ เป็นเวลา 30 วินาที

4) ตรวจสอบโดยใช้เทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี สแกนจากค่าศักย์ไฟฟ้า 0.0 ถึง -1.0 โวลต์, ศักย์ไฟฟ้าแต่ละชั้น 15 มิลลิโวลต์, แอมพลิจูด 50 มิลลิโวลต์ และความถี่ 50 เฮิรตซ์ บันทึกสัญญาณที่ได้

5) ปิเปตสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ 40 ppm มา 41 ไมโครลิตร (เพื่อให้ได้ความเข้มข้นเท่ากับ LOQ ที่คำนวณได้) ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า

6) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 3) ถึง 4)

7) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 1) ถึง 6) อีก 9 ซ้ำ

8) นำค่าปริมาณสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ที่วิเคราะห์ได้มาหาค่า %recovery โดย  $\%recovery = (\text{ปริมาณที่วิเคราะห์ได้} / \text{ปริมาณที่เติม}) \times 100$

กรณีไม่ใช้การเพิ่มความเข้มข้นของซัลเฟอร์

1) ปิเปตแอซิเตทบัฟเฟอร์พีเอช 5.5 ในตัวทำละลายผสมระหว่างเมทานอลกับโทลูอีนในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 มา 20.00 มิลลิลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า

2) จุ่มขั้วไฟฟ้าที่ได้จากข้อ 3.5.7 ลงในสารละลาย

ดังรูปที่ 3.1

3) ตรวจวัดโดยใช้เทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี สแกนจากค่าศักย์ไฟฟ้า 0.0 ถึง -1.0 โวลต์, ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น 15 มิลลิโวลต์, แอมพลิจูด 50 มิลลิโวลต์ และความถี่ 50 เฮิรตซ์ บันทึกสัญญาณที่ได้

4) ปิเปตสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ 40 ppm มา 54 ไมโครลิตร (เพื่อให้ได้ความเข้มข้นเท่ากับ LOQ ที่คำนวณได้) ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า

5) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 3)

6) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 1) ถึง 5) อีก 9 ซ้ำ

7) นำค่าปริมาณสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ที่วิเคราะห์ได้มาหาค่า %recovery โดย  $\%recovery = (\text{ปริมาณที่วิเคราะห์ได้} / \text{ปริมาณที่เติม}) \times 100$

### 3.5.7.3 ความเที่ยง (Reproducibility)

1) ปิเปตแอซิเตทบัฟเฟอร์พีเอช 5.5 ในตัวทำละลายผสมระหว่างเมทานอลกับโทลูอีนในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 มา 20.00 มิลลิลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า

2) จุ่มขั้วไฟฟ้าที่ได้จากข้อ 3.5.7 ลงในสารละลาย ดังรูปที่ 3.1

3) ตรวจวัดโดยใช้เทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี สแกนจากค่าศักย์ไฟฟ้า 0.0 ถึง -1.0 โวลต์, ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น 15 มิลลิโวลต์, แอมพลิจูด 50 มิลลิโวลต์ และความถี่ 50 เฮิรตซ์ บันทึกสัญญาณที่ได้ ทำซ้ำอย่างน้อย 3 ครั้ง

4) ปิเปตสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ 200 ppm มา 51 ไมโครลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า

5) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 3)

6) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 1) ถึง 4) อีก 9 ซ้ำ โดยใช้เวลาในการวิเคราะห์ที่ต่างกัน (คนละวันเวลาในการวิเคราะห์)

### 3.5.7.4 ความเสถียร (Stability) ของขั้วใช้งาน

#### 3.5.7.4.1 จำนวนครั้งของการใช้งาน

- 1) ปิเปตแอสซีเตทบัฟเฟอร์พีเอช 5.5 ในตัวทำละลายผสมระหว่างเมทานอลกับโทลูอีนในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 มา 20.00 มิลลิลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า
- 2) จุ่มขั้วไฟฟ้าที่ได้จากข้อ 3.5.7 ลงในสารละลาย

ดังรูปที่ 3.1

- 3) ตรวจวัดโดยใช้เทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี สแกนจากค่าศักย์ไฟฟ้า 0.0 ถึง -1.0 โวลต์, ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น 15 มิลลิโวลต์, แอมพลิจูด 50 มิลลิโวลต์ และความถี่ 50 เฮิรตซ์ บันทึกสัญญาณที่ได้ ทำซ้ำอย่างน้อย 3 ครั้ง

- 4) ปิเปตสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ 200 ppm มา 51 ไมโครลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า

- 5) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 3) ไปเรื่อยๆ จนกระทั่งไม่มีสัญญาณเกิดขึ้น

#### 3.5.7.4.2 สารละลายในการเก็บรักษาขั้วไฟฟ้า

- 1) ปิเปตแอสซีเตทบัฟเฟอร์พีเอช 4.5 ในตัวทำละลายผสมระหว่างเมทานอลกับโทลูอีนในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 มา 20.00 มิลลิลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า

- 2) จุ่มขั้วไฟฟ้าที่ได้จากข้อ 3.4.1 ลงในสารละลายดังรูปที่ 3.1

- 3) ปิเปตสารละลายบิสมีท 50 ppm มา 202 ไมโครลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า

- 4) กวนสารละลายด้วยอัตราเร็ว 1000 รอบต่อนาที ให้ศักย์ไฟฟ้าที่ -1.0 โวลต์ เป็นเวลา 60 วินาที เพื่อให้บิสมีทเกาะติดบนพื้นผิวของขั้วกลาสซีคาร์บอน

- 5) นำขั้วไฟฟ้าที่ได้มาล้างและเก็บในน้ำกลั่นแล้วนำไปใช้ (เวลาเป็น 0 วัน)

- 6) ปิเปตแอสซีเตทบัฟเฟอร์พีเอช 5.5 ในตัวทำละลายผสมระหว่างเมทานอลกับโทลูอีนในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 มา 20.00 มิลลิลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้าอันใหม่

- 7) จุ่มขั้วไฟฟ้าที่ได้จากข้อ 5) ลงในสารละลายดังรูปที่ 3.1

8) ตรวจวัดโดยใช้เทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี สแกน จากค่าศักย์ไฟฟ้า 0.0 ถึง -1.0 โวลต์, ศักย์ไฟฟ้าแต่ละชั้น 15 มิลลิโวลต์, แอมพลิจูด 50 มิลลิโวลต์ และความถี่ 50 เฮิรตซ์ บันทึกสัญญาณที่ได้ ทำซ้ำอย่างน้อย 3 ครั้ง

9) ปิเปตสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ 200 ppm มา 51 ไมโครลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า

10) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 8)

11) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 1) ถึง 10) โดยให้เวลาในการเก็บชั่ว เป็น 1, 3, 5, 7, 9 และ 11 วัน

12) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 1) ถึง 11) โดยเปลี่ยนสารละลายที่ใช้ เก็บรักษาชั่วไฟฟ้าเป็นแอซิเตทบัฟเฟอร์ พีเอช 4.5 ในตัวทำละลายผสมระหว่างเมทานอลกับ โทลูอีนในอัตราส่วน 1 ต่อ 1

#### 3.5.7.4.3 คุณสมบัติในการเก็บรักษาชั่วไฟฟ้า

1) ปิเปตแอซิเตทบัฟเฟอร์พีเอช 4.5 ในตัวทำละลาย ผสม ระหว่างเมทานอลกับโทลูอีนในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 มา 20.00 มิลลิลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า

2) จุ่มชั่วไฟฟ้าที่ได้จากข้อ 3.4.1 ลงในสารละลาย ดังรูปที่ 3.1

3) ปิเปตสารละลายบิสมัท 50 ppm มา 202 ไมโครลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า

4) กวนสารละลายด้วยอัตราเร็ว 1000 รอบต่อนาที ให้ศักย์ไฟฟ้าที่ -1.0 โวลต์ เป็นเวลา 60 วินาที เพื่อให้บิสมัทเกาะติดบนพื้นผิวของขั้วกลาสซีคาร์บอน

5) นำชั่วไฟฟ้าที่ได้มาล้างและเก็บในแอซิเตทบัฟเฟอร์ พีเอช 4.5 ในตัวทำละลายผสมระหว่างเมทานอลกับโทลูอีนในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 ที่อุณหภูมิห้อง (เวลาเป็น 0 วัน) แล้วนำไปใช้

6) ปิเปตแอซิเตทบัฟเฟอร์พีเอช 5.5 ในตัวทำละลาย ผสมระหว่างเมทานอลกับโทลูอีนในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 มา 20.00 มิลลิลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า อันใหม่

7) จุ่มชั่วไฟฟ้าที่ได้จากข้อ 5) ลงในสารละลาย ดังรูปที่ 3.1

- 8) ตรวจวัดโดยใช้เทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี สแกนจากค่าศักย์ไฟฟ้า 0.0 ถึง -1.0 โวลต์, ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น 15 มิลลิโวลต์, แอมพลิจูด 50 มิลลิโวลต์ และความถี่ 50 เฮิรตซ์ บันทึกสัญญาณที่ได้ ทำซ้ำอย่างน้อย 3 ครั้ง
- 9) ปิเปตสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ 200 ppm มา 51 ไมโครลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า
- 10) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 8)
- 11) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 1) ถึง 10) โดยให้เวลาในการเก็บขั้วเป็น 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13 และ 15 วัน
- 12) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 1) ถึง 11) โดยเปลี่ยนอุณหภูมิที่ใช้เก็บรักษาขั้วไฟฟ้าเป็นที่อุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียส

### 3.5.8 การตรวจวัดในตัวอย่างแก๊สไลน์ที่จำหน่าย ณ สถานีบริการในประเทศไทย พร้อมทั้งเปรียบเทียบผลที่ได้กับวิธีมาตรฐาน

#### 3.5.8.1 ขั้นตอนการสร้างกราฟมาตรฐาน

- 1) ปิเปตแอซิเตทบัฟเฟอร์พีเอช 5.5 ในตัวทำละลายผสมระหว่างเมทานอลกับโทลูอีนในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 มา 20.00 มิลลิลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า
- 2) จุ่มขั้วไฟฟ้าที่ได้จากข้อ 3.5.7 ลงในสารละลาย ดังรูปที่ 3.1
- 3) ตรวจวัดโดยใช้เทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี สแกนจากค่าศักย์ไฟฟ้า 0.0 ถึง -1.0 โวลต์, ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น 15 มิลลิโวลต์, แอมพลิจูด 50 มิลลิโวลต์ และความถี่ 50 เฮิรตซ์ บันทึกสัญญาณที่ได้ ทำซ้ำอย่างน้อย 3 ครั้ง
- 4) ปิเปตสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ 200 ppm มา 10 ไมโครลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า
- 5) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 3)
- 6) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 4) ถึง 5) โดยปิเปตสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ 200 ppm ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้าเดิม ด้วยปริมาตร 11, 30, 50 และ 102 ไมโครลิตร ตามลำดับ ค่าความเข้มข้นสุดท้ายของสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ในเซลล์เคมีไฟฟ้าแสดงไว้ในตารางที่ 3.2

#### 3.5.8.2 ขั้นตอนการตรวจวัดตัวอย่าง

- 1) ปิเปตแอซิเตทบัฟเฟอร์พีเอช 5.5 ในตัวทำละลายผสมระหว่างเมทานอลกับโทลูอีนในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 มา 20.00 มิลลิลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า

- 2) จุ่มขั้วไฟฟ้าที่ได้จากข้อ 3.5.7 ลงในสารละลาย ดังรูปที่ 3.1
- 3) ตรวจวัดโดยใช้เทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี สแกนจากค่าศักย์ไฟฟ้า 0.0 ถึง -1.0 โวลต์, ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น 15 มิลลิโวลต์, แอมพลิจูด 50 มิลลิโวลต์ และความถี่ 50 เฮิร์ตซ์ บันทึกสัญญาณที่ได้ ทำซ้ำอย่างน้อย 3 ครั้ง
- 4) ปิเปตตัวอย่างน้ำมัน 100 ไมโครลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้าคนสารละลายให้เข้ากัน
- 5) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 3)
- 6) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 1) ถึง 5) ในตัวอย่างอีกจำนวน 29 ตัวอย่าง (เป็นตัวอย่างที่ทราบปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดจากวิธีมาตรฐาน ASTM D 2622)
- 7) แปลงสัญญาณที่วัดได้ในข้อ 3) เป็นค่าปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดโดยอาศัยกราฟมาตรฐานที่สร้างได้จากข้อ 3.5.8.1 และค่า dilution factor ของน้ำมันตัวอย่างที่ใช้ (ตัวอย่างการคำนวณแสดงไว้ใน ภาคผนวก ค หน้า 110) แล้วทำการเปรียบเทียบค่าที่ได้ี้กับค่าที่วัดด้วยวิธีมาตรฐาน ASTM D 2622

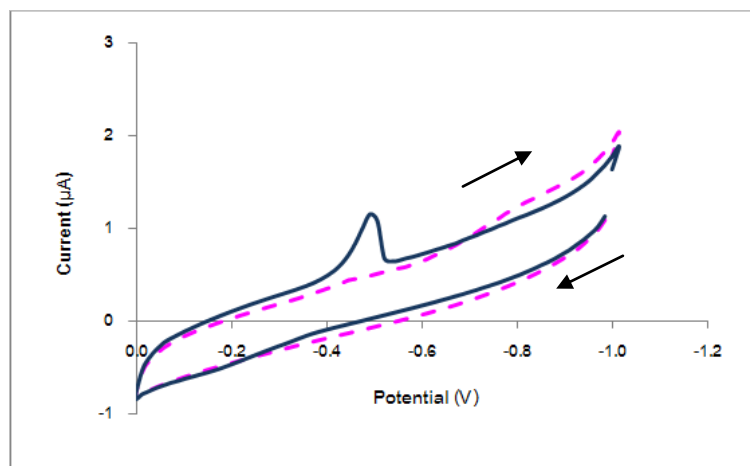
## บทที่ 4

### ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

เนื้อหาในบทนี้นำเสนอผลการศึกษา การตรวจวัดซัลเฟอร์ทั้งหมดในแก๊สไลน์ โดยมีไดบิวทิลซัลไฟด์เป็นสารมาตรฐาน การศึกษาประกอบด้วย การศึกษาพฤติกรรมของสารมาตรฐาน, การเปรียบเทียบระหว่างการใช้ตัวทำละลายที่เป็นเมทานอลและตัวทำละลายผสมระหว่างเมทานอลกับโทลูอีนในอัตราส่วน 1 ต่อ 1, เปรียบเทียบเทคนิคการให้สัญญาณกระตุ้นระหว่างดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมตรีกับสแควร์เวฟโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าฟิล์มปรอท, เปรียบเทียบประสิทธิภาพระหว่างขั้วไฟฟ้าทรงแกลสซีคาร์บอน ขั้วไฟฟ้าทอง และขั้วไฟฟ้าบิสมัท, การหาพารามิเตอร์ที่เหมาะสมในการเตรียมขั้วไฟฟ้าบิสมัท, พารามิเตอร์ที่มีผลต่อสัญญาณของสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์, การตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีการ และนำพารามิเตอร์ที่เหมาะสมมาทำการตรวจวัดปริมาณซัลเฟอร์ในตัวอย่างแก๊สไลน์ที่จำหน่าย ณ สถานีบริการ โดยการใช้เทคนิคและขั้วไฟฟ้าที่เหมาะสมจากการทดลองข้างต้น

#### 4.1 ผลการศึกษาพฤติกรรมของสารมาตรฐาน

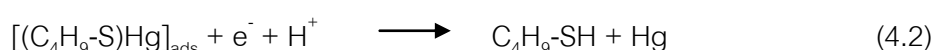
จากการศึกษาพฤติกรรมของสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ในสารละลายเกือหนุ่นแอซีเตทบัฟเฟอร์พีเอช 4.5 ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (Cyclic voltammetry) โดยมีขั้วไฟฟ้าฟิล์มปรอทเป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน พบว่าได้โวลแทมโมแกรมดังแสดงในรูปที่ 4.1



รูปที่ 4.1 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ ( - - - ) แอซีเตทบัฟเฟอร์และ ( — ) ไดบิวทิลซัลไฟด์ 0.50 ppm ในแอซีเตทบัฟเฟอร์ ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าฟิล์มปรอท อัตราเร็วในการสแกน 750 mV/s



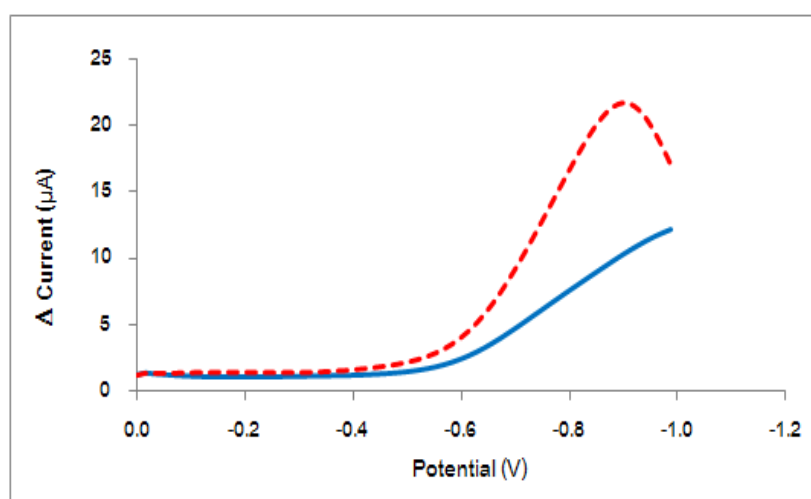
จากโวลแทมโมแกรม ไม่ปรากฏสัญญาณของปฏิกิริยาออกซิเดชันใดๆ ในช่วงค่า ศักย์ไฟฟ้าที่ศึกษา (-1.0 V ถึง 0.0 V) แต่พบสัญญาณของปฏิกิริยารีดักชันที่ตำแหน่งประมาณ -0.5 V หลังจากเติมสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า โดยสัญญาณที่พบ มีลักษณะเป็นพีกแหลมรูปทรงคล้ายสามเหลี่ยม ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของปฏิกิริยาที่มีสารตั้งต้น เป็น species ที่ถูกดูดซับ (adsorbed) อยู่บนผิวของขั้วไฟฟ้าทำงาน ปฏิกิริยารีดักชันของ ไดบิวทิลซัลไฟด์ที่เกิดขึ้นนี้สามารถแสดงเป็นขั้นตอนได้ดังสมการที่ 4.1 และ 4.2



#### 4.2 ผลการทดสอบหาตัวทำละลายที่เหมาะสม

เมทานอล และตัวทำละลายผสมระหว่างเมทานอลกับโทลูอีนในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 ถูกนำมาใช้กันอย่างกว้างขวางในงานวิเคราะห์สารในตัวอย่างแก๊สโครมาโตกราฟี โดยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้า [8,38,43] การทดลองนี้จึงทำขึ้นเพื่อเปรียบเทียบความเหมาะสมของการใช้ตัวทำละลายทั้งสองชนิดในการวัดปริมาณซัลเฟอร์ในแก๊สโครมาโตกราฟี

การทดสอบทำในสารละลายเกลือหนูนแอซีเตทบัฟเฟอร์พีเอช 4.5 ที่ละลายในตัวทำละลายต่างชนิดกัน สัญญาณที่ได้จากเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรีในช่วงศักย์ไฟฟ้าใช้งานที่ 0.0 ถึง -1.0 V แสดงดังรูปที่ 4.2



รูปที่ 4.2 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของแอซีเตทบัฟเฟอร์พีเอช 4.5 ในตัวทำละลาย

( - - ) เมทานอล และ ( — ) ตัวทำละลายผสมระหว่างเมทานอลกับโทลูอีน ในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 บนขั้วไฟฟ้าฟิล์มปรอท, ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น 15 mV, แอมพลิจูด 50 mV และความถี่ 50 Hz

จากรูปที่ 4.2 พบว่า การใช้ตัวทำละลายที่เป็นเมทานอลจะได้สัญญาณพื้นหลัง (baseline) ที่สูงในลักษณะคล้ายพีกในช่วงศักย์ไฟฟ้าประมาณ -0.6 ถึง -1.0 V ซึ่งเป็นช่วงศักย์ไฟฟ้าที่ใกล้เคียงกับสัญญาณของสารประกอบซัลเฟอร์ที่เราสนใจ ในขณะที่ตัวทำละลายผสมระหว่างเมทานอลกับโทลูอีนในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 จะให้สัญญาณพื้นหลังที่เรียบและต่ำกว่า จึงเหมาะที่จะใช้เป็นตัวทำละลายสำหรับการตรวจวัดปริมาณซัลเฟอร์ในแก๊สไลน์มากกว่า เมทานอล ดังนั้นตัวทำละลายผสมนี้จึงถูกเลือกใช้สำหรับการทดลองในขั้นต่อไป

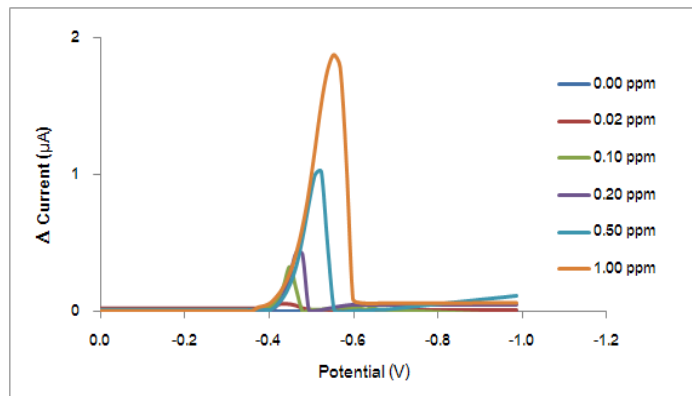
#### 4.3 ผลการทดสอบหาเทคนิคสัญญาณพัลส์โวลแทมเมตรีที่เหมาะสม

เปรียบเทียบลักษณะและตำแหน่งสัญญาณของสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ เมื่อให้สัญญาณกระตุ้นในรูปแบบดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมตรี และสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี ค่าพารามิเตอร์ที่ใช้ แสดงในตารางที่ 4.1

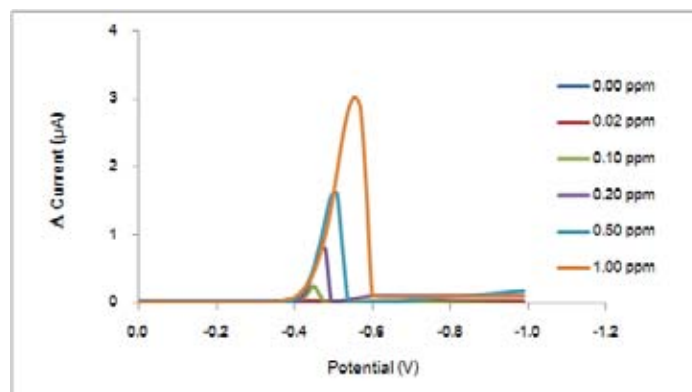
ตารางที่ 4.1 ค่าพารามิเตอร์ที่ใช้ในเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมตรี และสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี

พารามิเตอร์	ดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์ แบบที่ 1	ดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์ แบบที่ 2	สแควร์เวฟ
แอมพลิจูด (โวลต์)	0.05	0.10	0.05
ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น (โวลต์)	-0.015	-0.015	-0.015
ความถี่ (เฮิรตซ์)	-	-	50
อัตราการสแกน (โวลต์ต่อวินาที)	0.75	0.75	0.75

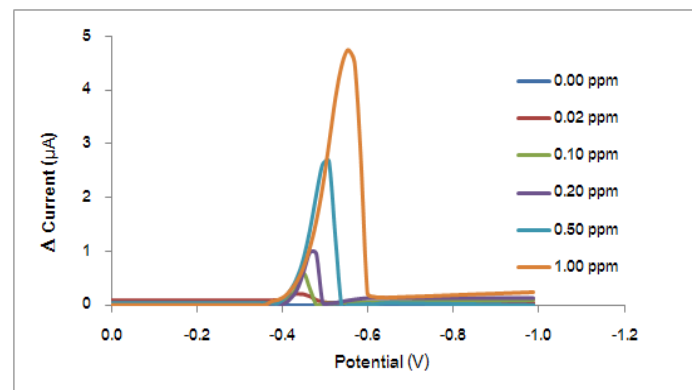
สัญญาณกระตุ้นทั้ง 3 ชุด ถูกนำมาเปรียบเทียบกันภายใต้สภาวะที่มีค่าศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น (Step potential) และอัตราการสแกน (Scan rate) เท่ากันที่ 15 mV และ 750 mV/s ตามลำดับ ค่าพารามิเตอร์ที่กำหนดใช้สัญญาณกระตุ้นดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมตรีแบบที่ 1 จะเหมือนกับที่ใช้ในสัญญาณกระตุ้นแบบสแควร์เวฟโวลแทมเมตรีทุกประการ ลักษณะและตำแหน่งสัญญาณของสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ที่ได้จากการวัดด้วยสัญญาณกระตุ้นทั้ง 2 รูปแบบ แสดงดังรูปที่ 4.3 (ก) และ (ค) ตามลำดับ



(ก)

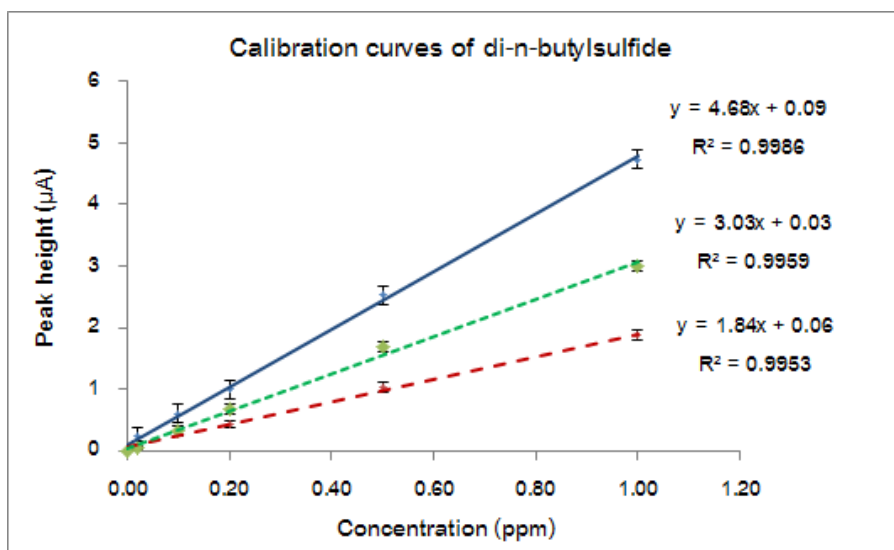


(ข)



(ค)

รูปที่ 4.3 โวลแทมโมแกรมของไดบิวทิลซัลไฟด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ เมื่อทำการตรวจวัดด้วย  
 (ก) เทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมตรี แบบที่ 1 ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น 15 mV, แอมพลิจูด 50 mV และอัตราเร็วในการสแกน 750 mV/s  
 (ข) เทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมตรี แบบที่ 2 ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น 15 mV, แอมพลิจูด 100 mV และอัตราเร็วในการสแกน 750 mV/s  
 และ (ค) สแควร์เวฟโวลแทมเมตรี ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น 15 mV, แอมพลิจูด 50 mV และความถี่ 50 Hz บนขั้วไฟฟ้าฟิล์มปรอท



รูปที่ 4.4 กราฟมาตรฐานของไดบิวทิลซัลไฟด์ที่ได้จากการวัดด้วยเทคนิค

(- -) ดีฟเฟอร์เรนเชียลพัลส์โวลแทมเมตรี แบบที่ 1

(- -) ดีฟเฟอร์เรนเชียลพัลส์โวลแทมเมตรี แบบที่ 2

และ (—) สแควร์เวฟโวลแทมเมตรี บนขั้วไฟฟ้าฟิล์มปรอท

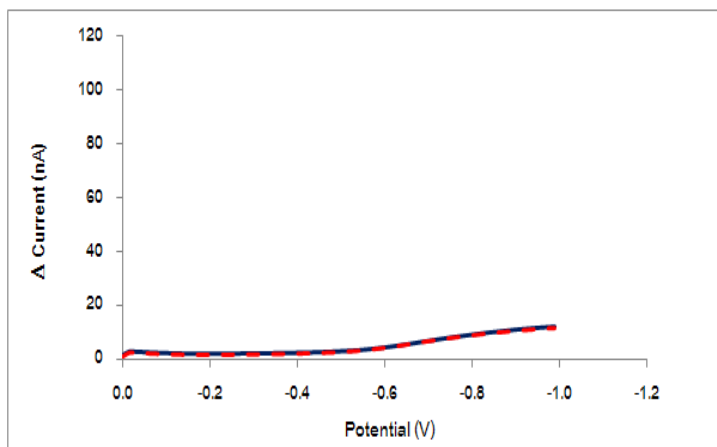
จากโวลแทมโมแกรมที่ได้ พบสัญญาณในลักษณะพีกของสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ ที่ตำแหน่งประมาณ  $-0.5$  V โดยความสูงของพีกดังกล่าวเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของ ไดบิวทิลซัลไฟด์เพิ่มขึ้น ซึ่งค่าความสูงของพีกสัญญาณนี้มีความสัมพันธ์กับค่าความเข้มข้น ในลักษณะเส้นตรง ดังแสดงในรูปที่ 4.4 นอกจากนี้ยังพบว่าตำแหน่งของพีกไดบิวทิลซัลไฟด์มี การขยับออกไปในด้านศักย์ไฟฟ้าที่เป็นลบมากขึ้น เมื่อความเข้มข้นมีค่าเพิ่มขึ้น โดยการเปลี่ยน ตำแหน่งของสัญญาณในลักษณะนี้สนับสนุนการดำเนินไปของปฏิกิริยาดูดซับตามสมการที่ 4.1 ที่ เกิดขึ้นได้ง่าย รวดเร็ว และได้ผลิตภัณฑ์ที่มีความเสถียรในระดับหนึ่ง เมื่อความเข้มข้นของ ไดบิวทิลซัลไฟด์ในสารละลายเพิ่มขึ้น ทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่เสถียรนี้ในปริมาณมากขึ้น เมื่อให้ สัญญาณการกระตุ้นแบบพัลส์โวลแทมเมตรี เพื่อให้เกิดปฏิกิริยารีดักชันตามสมการที่ 4.2 จึง พบว่า ปฏิกิริยารีดักชันเริ่มเกิดขึ้นและให้สัญญาณที่ตำแหน่งฐานพีกบริเวณ  $-0.4$  V เช่นเดียวกัน กับทุกค่าความเข้มข้นที่ต่ำกว่า แต่ด้วยปริมาณของสารตั้งต้นของสมการที่ 4.2 ที่มากกว่า ประกอบ กับอัตราเร็วในการรับอิเล็กตรอนของสารตั้งต้นชนิดนี้ที่ไม่สูงมากนัก (สมการที่ 4.2) จึงเป็นผลให้ ต้องใช้เวลานานขึ้นในการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน ในขณะที่อัตราเร็วในการสแกนมีค่าคงที่ ( $750$  mV/s) เป็นผลให้พีกหรือสัญญาณที่ได้มีฐานที่กว้างขึ้น (broad peak) และตำแหน่งของพีก ขยับไปในด้านค่าศักย์ที่เป็นลบมากขึ้นตามทิศทางของการสแกน

สัญญาณกระตุ้นดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์ แบบที่ 2 ถูกปรับให้มีค่าแอมพลิจูดของพัลส์ สูงกว่าสัญญาณกระตุ้นดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์ แบบที่ 1 (1 เท่าตัว) เพื่อให้ตำแหน่งในการเก็บข้อมูลของสัญญาณ (sampling point) ในแต่ละรอบคลื่นมีผลต่างเทียบกับผลต่างของตำแหน่งการเก็บข้อมูลในแต่ละรอบคลื่นของสัญญาณกระตุ้นแบบสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี เมื่อนำสัญญาณกระตุ้นดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์ แบบที่ 2 ไปใช้ในการตรวจวัดสัญญาณของสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ พบว่าลักษณะและตำแหน่งของสัญญาณที่ได้ รวมถึงการเคลื่อนของตำแหน่งพีกเมื่อความเข้มข้นของสารมาตรฐานสูงขึ้น (รูปที่ 4.3 (ข)) เกิดขึ้นในลักษณะเดียวกันกับที่ได้บรรยายไว้แล้วข้างต้น ดังนั้นเพื่อให้การเปรียบเทียบผลการทดลองมีความชัดเจนยิ่งขึ้น ข้อมูลและรายละเอียดที่ได้จากกราฟมาตรฐานในรูปที่ 4.4 จึงถูกนำมาพิจารณาเปรียบเทียบ ดังนี้ ค่าสัมประสิทธิ์ความเป็นเส้นตรง ( $R^2$ ) ที่ได้จากเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมตรี แบบที่ 1, แบบที่ 2 และสแควร์เวฟโวลแทมเมตรีมีค่าที่ใกล้เคียงกัน คือ 0.9953, 0.9959 และ 0.9986 ตามลำดับ ซึ่งเป็นค่าที่ยอมรับได้ (มากกว่า 0.995) และเมื่อพิจารณาถึงค่าความชัน (Slope) ของกราฟเส้นตรง พบว่า เทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมตรี แบบที่ 1, แบบที่ 2 และสแควร์เวฟโวลแทมเมตรีให้ค่าความชันที่ 1.84, 3.03 และ 4.68  $\mu\text{A}/\text{ppm}$  ตามลำดับ ซึ่งค่าที่ได้แสดงให้เห็นว่าเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรีมีความไวในการตรวจวิเคราะห์สูงกว่าเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมตรี ดังนั้นเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรีจึงถูกเลือกใช้สำหรับการทดลองในขั้นต่อไป

#### 4.4 เปรียบเทียบลักษณะและตำแหน่งสัญญาณของสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ บนขั้วไฟฟ้าใช้งานชนิดต่างๆ

##### 4.4.1 ขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอน

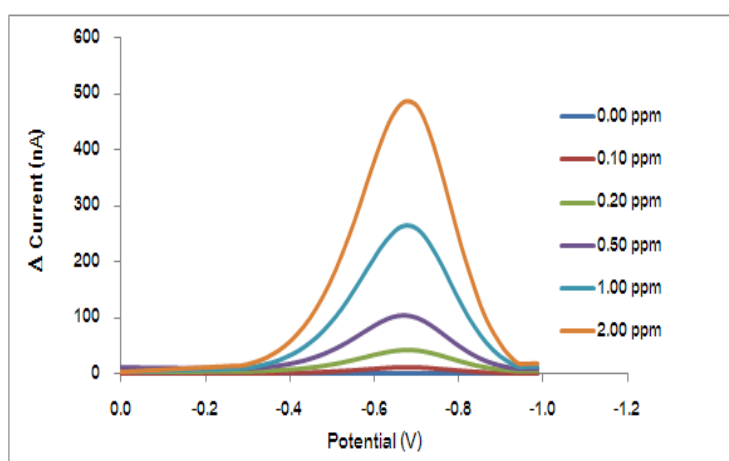
รูปที่ 4.5 แสดงสแควร์เวฟโวลแทมโอมแกรมที่ได้จากการใช้ขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอนเป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน พบว่า จากโวลแทมโอมแกรมที่ได้ไม่ปรากฏสัญญาณของสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ แสดงว่าขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอนไม่สามารถใช้ในการตรวจวัดสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ได้



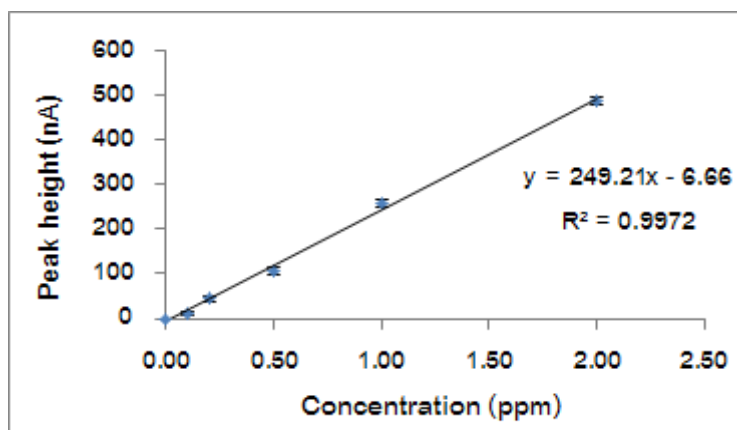
รูปที่ 4.5 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของ ( - - ) แอซีเตทบัฟเฟอร์ พีเอช 4.5 และ ( — ) สารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ 0.50 ppm ในแอซีเตทบัฟเฟอร์ พีเอช 4.5 บนขั้วไฟฟ้าพลาสติกคาร์บอน

#### 4.4.2 ขั้วไฟฟ้าทอง

รูปที่ 4.6 แสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของไดบิวทิลซัลไฟด์ที่ตรวจวัดสัญญาณด้วยขั้วไฟฟ้าทอง จากรูปพบว่า ขั้วไฟฟ้าทองสามารถตรวจวัดสัญญาณของไดบิวทิลซัลไฟด์ได้ โดยสัญญาณที่วัดได้มีลักษณะเป็นพีคฐานกว้างที่ตำแหน่งประมาณ -0.7 V ความสูงของพีคเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของไดบิวทิลซัลไฟด์เพิ่มขึ้นแบบความสัมพันธ์เส้นตรง ดังแสดงในรูปที่ 4.7 ซึ่งหาค่าสัมประสิทธิ์ความเป็นเส้นตรง ( $R^2$ ) ได้ 0.9972 ซึ่งเป็นค่าที่ยอมรับได้ (มากกว่า 0.995) และความชันของสมการเส้นตรง 249.21 nA/ppm



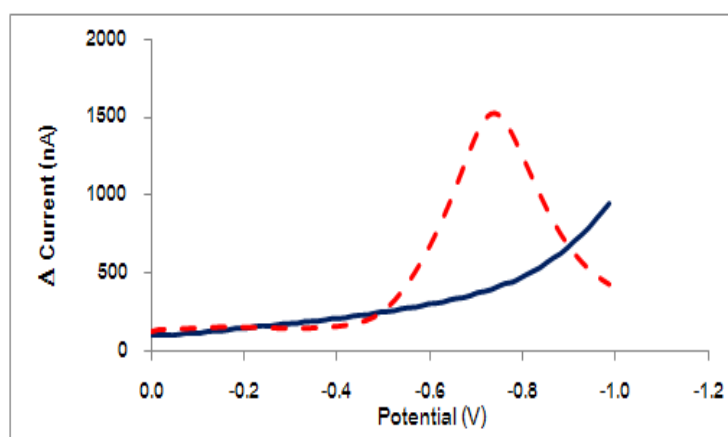
รูปที่ 4.6 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของไดบิวทิลซัลไฟด์ ในแอซีเตทบัฟเฟอร์ พีเอช 4.5 เมื่อทำการตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าทอง



รูปที่ 4.7 กราฟมาตรฐานของไดบิวทิลซัลไฟด์ เมื่อใช้ขั้วไฟฟ้าทองเป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน

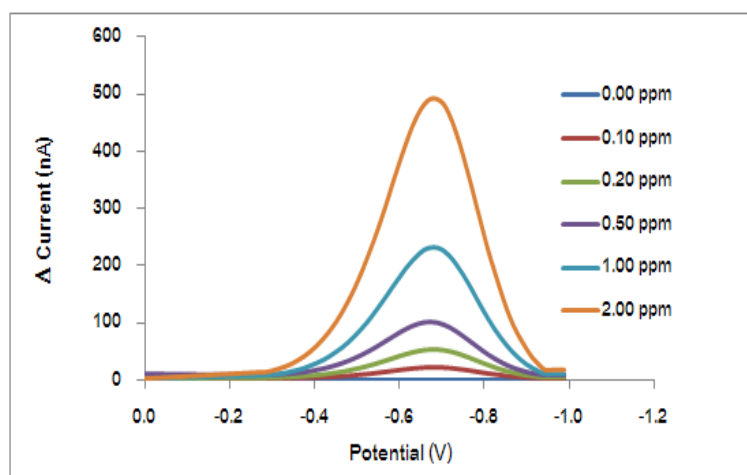
#### 4.4.3 ขั้วไฟฟ้าบิสมาท

รูปที่ 4.8 แสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของแอซิเตทบัฟเฟอร์ พีเอช 4.5 ที่ตรวจวัดสัญญาณด้วยขั้วไฟฟ้าบิสมาทแบบเอ็กซ์-ซีทู และอิน-ซีทู พบว่า การตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าบิสมาทแบบเอ็กซ์-ซีทู ได้สัญญาณพื้นหลังค่อนข้างเรียบ และไม่ปรากฏพีกใดๆ ในช่วงค่าศักย์ไฟฟ้าที่ 0.0 ถึง -1.0 V ในขณะที่การตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าบิสมาทแบบอิน-ซีทู ปรากฏพีกฐานกว้างที่ตำแหน่งประมาณ -0.7 V ซึ่งคาดว่าจะจะเป็นพีกของไอออนบิสมาท โดยที่ตำแหน่งของพีกนี้เกิดขึ้นในช่วงค่าศักย์ไฟฟ้าเดียวกันกับสัญญาณของสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ (ประมาณ -0.5 ถึง -1.0 V) ดังนั้น ขั้วไฟฟ้าบิสมาทแบบอิน-ซีทู จึงไม่เหมาะสมสำหรับการตรวจสอบสัญญาณของสารประกอบซัลเฟออร์ ขั้วไฟฟ้าบิสมาทแบบเอ็กซ์-ซีทู จึงถูกเลือกใช้ในการทดลองขั้นต่อไป

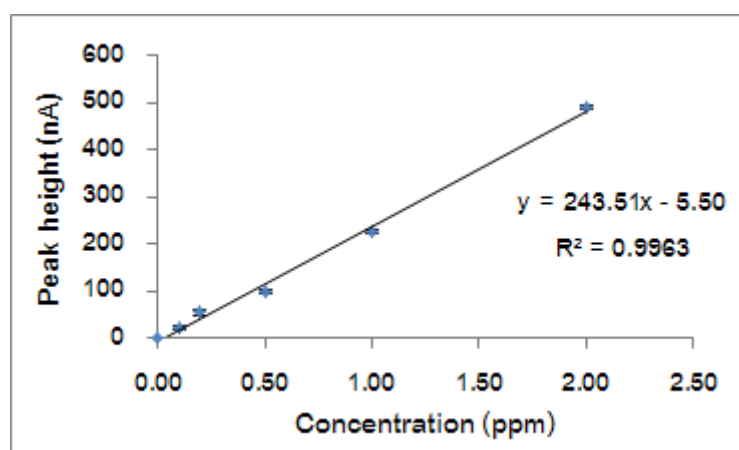


รูปที่ 4.8 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของแอซิเตทบัฟเฟอร์ พีเอช 4.5 ที่ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าบิสมาทแบบ (—) เอ็กซ์-ซีทู และ (---) อิน-ซีทู

รูปที่ 4.9 แสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของไดบิวทิลซัลไฟด์ที่ตรวจวัดสัญญาณด้วยหัวไฟฟ้าปัสมาทแบบเอ็กซ์-ซีทิว จากรูปพบว่า หัวไฟฟ้าปัสมาทแบบเอ็กซ์-ซีทิว สามารถตรวจวัดสัญญาณของไดบิวทิลซัลไฟด์ได้ โดยสัญญาณที่วัดได้มีลักษณะเป็นพีกรูปร่างกว้างที่ตำแหน่งประมาณ  $-0.7$  V ความสูงของพีคเพิ่มขึ้น เมื่อความเข้มข้นของไดบิวทิลซัลไฟด์เพิ่มขึ้นแบบความสัมพันธ์เส้นตรง ดังแสดงในรูปที่ 4.10 ซึ่งหาค่าสัมประสิทธิ์ความเป็นเส้นตรง ( $R^2$ ) ได้ 0.9963 ซึ่งเป็นค่าที่ยอมรับได้ (มากกว่า 0.995) และความชันของสมการเส้นตรง 243.51 nA/ppm



รูปที่ 4.9 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของไดบิวทิลซัลไฟด์ในแอซีเตทบัฟเฟอร์ พีเอช 4.5 เมื่อทำการตรวจวัดด้วยหัวไฟฟ้าปัสมาทแบบเอ็กซ์-ซีทิว

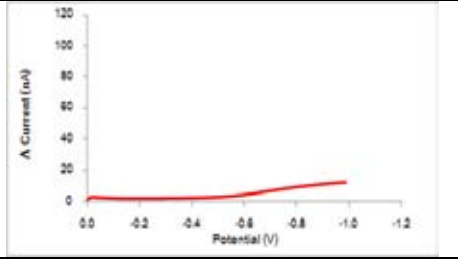
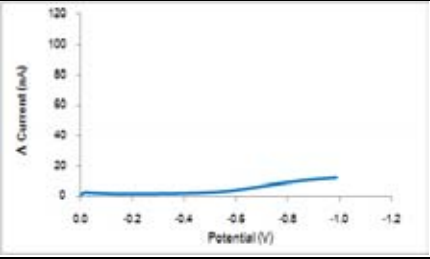
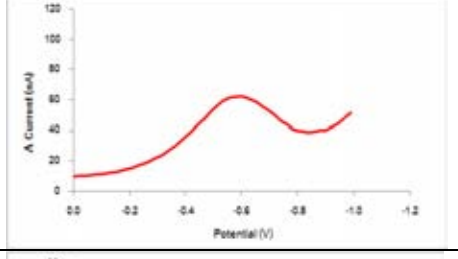
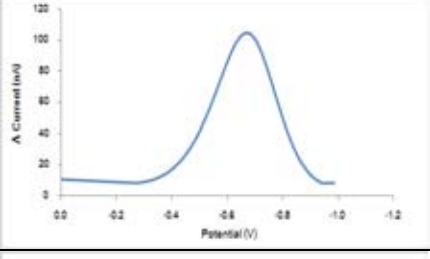
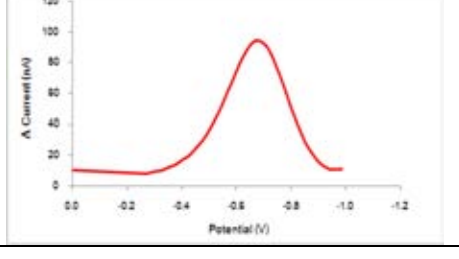
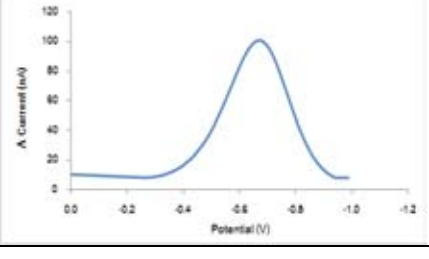


รูปที่ 4.10 กราฟมาตรฐานของไดบิวทิลซัลไฟด์ เมื่อใช้หัวไฟฟ้าปัสมาทแบบเอ็กซ์-ซีทิว เป็นหัวไฟฟ้าใช้งาน



จากการทดลองพบว่า ขั้วไฟฟ้าทองและขั้วไฟฟ้าบิสมัทแบบเอ็กซ์-ซีทู่ สามารถตรวจวัดสัญญาณของสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ได้ แต่เนื่องจากขั้วไฟฟ้าทองว่องไวต่อออกซิเจนที่ละลายอยู่ในสารละลายโดยทองอาจเกิดออกไซด์กับออกซิเจนเป็นโกลด์ออกไซด์ (AuO) เป็นผลให้ผิวของขั้วไฟฟ้าส่วนนั้นมีความว่องไวต่อสารที่เราสนใจน้อยลงดังแสดงในตารางที่ 4.2 ดังนั้นในขั้นตอนของการทดลองจึงจำเป็นต้องไล่ออกซิเจนออกจากสารละลายด้วยแก๊สไนโตรเจนก่อนทำการตรวจวัดสัญญาณของไดบิวทิลซัลไฟด์ ซึ่งทำให้สิ้นเปลืองเวลาในการวิเคราะห์ รวมทั้งต้นทุนในการวิเคราะห์ก็สูงขึ้นด้วย ในขณะที่ขั้วไฟฟ้าบิสมัทไม่ว่องไวต่อออกซิเจนที่ละลายอยู่ในสารละลาย (ตารางที่ 4.2) จึงสามารถข้ามขั้นตอนการกำจัดออกซิเจนซึ่งใช้เวลาค่อนข้างมากได้ และเมื่อพิจารณาค่าสัมประสิทธิ์ความเป็นเส้นตรงและค่าความชันของสมการเส้นตรงของสัญญาณไดบิวทิลซัลไฟด์ที่ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าทอง (0.9972, 249.21 nA/ppm) และขั้วไฟฟ้าบิสมัท (0.9963, 243.51 nA/ppm) พบว่ามีค่าใกล้เคียงกัน ดังนั้นขั้วไฟฟ้าบิสมัทจึงถูกพิจารณาใช้เป็นขั้วไฟฟ้าใช้งานในการทดลองขั้นต่อไป เนื่องจากให้สัญญาณการตรวจวัดซัลเฟอร์ที่ชัดเจนสามารถวิเคราะห์ได้รวดเร็ว และไม่มีผลรบกวนจากสัญญาณของแก๊สออกซิเจนที่ละลายอยู่ในสารละลาย

ตารางที่ 4.2 แสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของไดบิวทิลซัลไฟด์ที่ระดับความเข้มข้น 0.50 ppm เมื่อตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอน, ขั้วไฟฟ้าทอง และขั้วไฟฟ้าบิสมีท ในสภาวะที่มีและไม่มีแก๊สออกซิเจนในสารละลาย

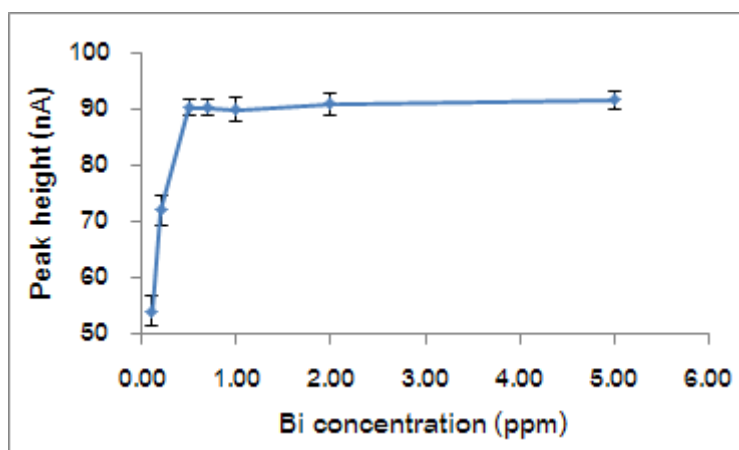
ขั้วไฟฟ้า	ไม่กำจัดออกซิเจน	กำจัดออกซิเจน
ขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอน		
ขั้วไฟฟ้าทอง		
ขั้วไฟฟ้าบิสมีท		

#### 4.5 ศึกษาผลของตัวแปรต่างๆ ที่มีต่อการเตรียมขั้วไฟฟ้าบิสมีทแบบเอ็กซ์-ซีทู

##### 4.5.1 ความเข้มข้นของสารละลายบิสมีทที่ใช้ในการเตรียมขั้วไฟฟ้า

ทดสอบผลของความเข้มข้นสารละลายบิสมีทที่ใช้ในการเตรียมขั้วไฟฟ้าบิสมีทแบบเอ็กซ์-ซีทู ที่มีต่อสัญญาณของสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ รูปที่ 4.11 แสดงการเปลี่ยนแปลงความสูงของพีคสัญญาณไดบิวทิลซัลไฟด์ที่ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าบิสมีทแบบเอ็กซ์-ซีทู ซึ่งเตรียมในสารละลายบิสมีทความเข้มข้นต่างๆ (0.10 ถึง 5.00 ppm) จากรูปพบว่าความสูงของพีคไดบิวทิลซัลไฟด์ความเข้มข้น 0.50 ppm เพิ่มขึ้น เมื่อความเข้มข้นของสารละลายบิสมีทที่ใช้ในการเตรียมขั้วไฟฟ้าเพิ่มขึ้นจาก 0.10 ถึง 0.50 ppm ทั้งนี้เนื่องจากสัญญาณของไดบิวทิลซัลไฟด์ไม่สามารถตรวจพบผ่านผิวของขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอนได้โดยตรง (สอดคล้องกับผลการทดลองหัวข้อ 4.4.1) แต่สามารถตรวจวัดผ่านพื้นผิวของกลาสซีคาร์บอนที่ถูกปรับปรุง (Modified) หรือเกาะติดด้วยบิสมีทแล้วเท่านั้น (ผลการทดลองหัวข้อ 4.4.3) ดังนั้นเมื่อสารละลายบิสมีทที่ใช้ในการเตรียมขั้วไฟฟ้ามีความเข้มข้นสูงขึ้น โอกาสที่บิสมีทจะเข้ามาเกาะติด

ที่ผิวของขั้วกลาสซีคาร์บอนในขั้นตอนการเตรียมพื้นผิวของขั้วไฟฟ้าจึงมีมากขึ้น เป็นผลให้ขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้มีพื้นที่ผิวในการตรวจวัดสัญญาณมากกว่าขั้วไฟฟ้าที่เตรียมโดยใช้ความเข้มข้นของสารละลายบิสมีทน้อย ดังนั้นขั้วไฟฟ้างกล่าวที่เตรียมได้จึงให้ความไวในการตรวจวัดสัญญาณที่ดีกว่า อย่างไรก็ตามเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายบิสมีทมากกว่า 0.50 ppm พบว่าความสูงของพีคไดโอบิวทิลซัลไฟด์มีการเปลี่ยนแปลงค่อนข้างน้อย ทั้งนี้อาจเป็นผลเนื่องมาจากเกิดการเกาะติดของบิสมีทเต็มพื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอนแล้ว การเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายบิสมีทในขั้นตอนการเตรียมพื้นผิวของขั้วไฟฟ้า จึงไม่เป็นผลให้บิสมีทเกิดการเกาะติดมากขึ้นบนพื้นที่ผิวที่จำกัดได้อีก ค่าความสูงของพีคไดโอบิวทิลซัลไฟด์ที่วัดได้จึงไม่เพิ่มขึ้น และมีลักษณะที่ค่อนข้างคงที่ในช่วงของค่าความเข้มข้นสารละลายบิสมีทที่สูงนี้ ดังนั้นความเข้มข้นของสารละลายบิสมีทที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมขั้วไฟฟ้าบิสมีทแบบเอ็กซ์-ซีทุบบนผิวของขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอนขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1 mm นี้ คือ 0.50 ppm

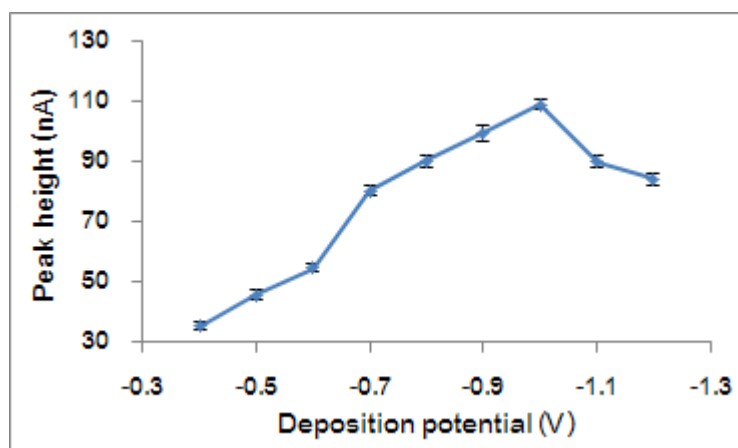


รูปที่ 4.11 ผลของความเข้มข้นของสารละลายบิสมีทที่ใช้เตรียมขั้วไฟฟ้าบิสมีทแบบเอ็กซ์-ซีทุบที่มีต่อสัญญาณไดโอบิวทิลซัลไฟด์ 0.50 ppm

#### 4.5.2 ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการเตรียมขั้วไฟฟ้าบิสมีท

ทดสอบผลของค่าศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการเกาะติดบิสมีทลงบนผิวของขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอนแบบเอ็กซ์-ซีทุบ ที่มีต่อสัญญาณของสารมาตรฐานไดโอบิวทิลซัลไฟด์ รูปที่ 4.12 แสดงการเปลี่ยนแปลงความสูงของพีคสัญญาณไดโอบิวทิลซัลไฟด์ที่ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าบิสมีทแบบเอ็กซ์-ซีทุบ ซึ่งเตรียมโดยการเกาะติดบิสมีท 0.50 ppm ที่ค่าศักย์ไฟฟ้าต่าง ๆ กัน (-0.4 ถึง -1.2 V) จากรูปพบว่า ความสูงของพีคไดโอบิวทิลซัลไฟด์ความเข้มข้น 0.50 ppm เพิ่มขึ้นเมื่อค่าศักย์ไฟฟ้าในการเกาะติดบิสมีทมีค่าเป็นลบมากขึ้น จาก -0.4 ถึง -1.0 V ทั้งนี้เนื่องมาจากบิสมีทไอออน

ซึ่งมีประจุเป็นบวก ( $\text{Bi}^{3+}$ ) จะถูกดึงดูดและยึดเกาะบนพื้นผิวที่มีประจุเป็นลบได้ดีด้วยแรงดึงดูดระหว่างประจุ ดังนั้นเมื่อผิวของขั้วไฟฟ้าถูกกำหนดให้มีค่าศักย์ไฟฟ้าเป็นลบมากขึ้น (มีประจุลบที่พื้นผิวมากขึ้น) บิสมัทจึงสามารถเกาะติดบนพื้นผิวขั้วไฟฟ้าได้มากขึ้นและดีขึ้น เป็นผลให้ขั้วไฟฟ้าสามารถตรวจวัดสัญญาณของไดบิวทิลซัลไฟด์ได้มากขึ้นด้วย แต่อย่างไรก็ตามสัญญาณของไดบิวทิลซัลไฟด์มีแนวโน้มลดลง เมื่อทำการเตรียมขั้วไฟฟ้าโดยการเกาะติดบิสมัทความเข้มข้นเดิมที่ค่าศักย์ไฟฟ้าเป็นลบมากกว่า  $-1.0\text{ V}$  ทั้งนี้อาจเป็นผลมาจาก ณ ค่าศักย์ไฟฟ้าพื้นผิวที่เป็นลบมากขึ้นเป็นการเพิ่มโอกาสให้มีไอออนประจุบวกต่างชนิดอื่นๆ เข้ามาร่วมเกาะบนพื้นผิวขั้วไฟฟ้าในขั้นตอนการเตรียมขั้วด้วย ทำให้เสียพื้นที่ผิวขั้วกลาสซีคาร์บอนไปบางส่วน บิสมัทจึงเกาะติดได้ไม่เต็มพื้นที่ผิวขั้วที่มี ส่งผลให้ความไวในการตรวจวัดสัญญาณของขั้วไฟฟาลดลงด้วย ดังนั้นค่าศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมในการเกาะติดบิสมัทในขั้นตอนการเตรียมขั้วไฟฟ้าบิสมัทแบบเอ็กซ์-ซิทู คือ  $-1.0\text{ V}$

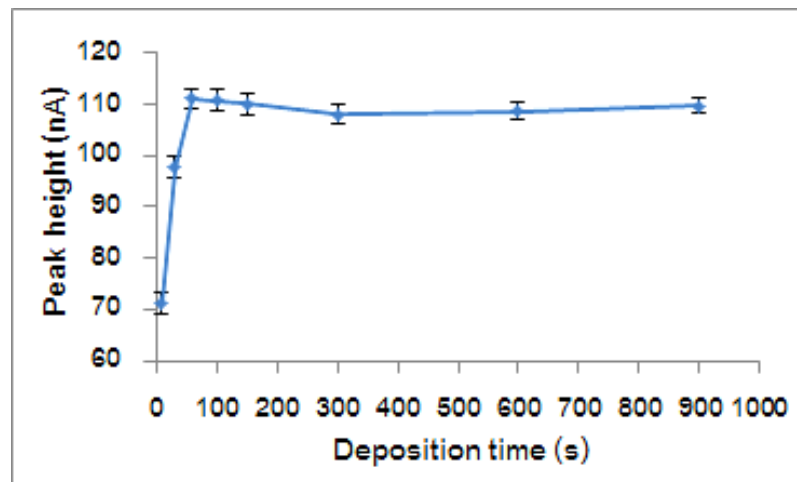


รูปที่ 4.12 ผลของค่าศักย์ไฟฟ้าในการเกาะติดบิสมัทในการเตรียมขั้วไฟฟ้าบิสมัทแบบเอ็กซ์-ซิทู ที่มีต่อความสูงของสัญญาณไดบิวทิลซัลไฟด์ 0.50 ppm

#### 4.5.3 เวลาที่ใช้ในการเตรียมขั้วไฟฟ้าบิสมัท

ผลของเวลาที่ใช้ในการเกาะติดบิสมัทด้วยไฟฟ้า ในขั้นตอนการเตรียมขั้วไฟฟ้าบิสมัทแบบเอ็กซ์-ซิทู ที่มีต่อความสูงของพิกสัญญาณไดบิวทิลซัลไฟด์ความเข้มข้น 0.50 ppm ได้ถูกนำเสนอไว้ในรูปที่ 4.13 จากกราฟพบว่าความสูงพิกไดบิวทิลซัลไฟด์เพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มเวลาในการเกาะติดบิสมัทจาก 10 ถึง 60 วินาที แสดงให้เห็นว่าบิสมัทจำนวนมากขึ้นสามารถเกาะติดบนพื้นผิวขั้วไฟฟ้าได้เมื่อให้เวลาในการเกาะติดมากขึ้น เป็นผลให้ความไวในการตรวจวัดสัญญาณไดบิวทิลซัลไฟด์เพิ่มขึ้นด้วย และเมื่อให้เวลาในการเกาะติดบิสมัทมากกว่า 60 วินาที

พบว่าความสูงของพีกไดโบริวทิลซัลไฟด์มีแนวโน้มค่อนข้างคงที่ ซึ่งอาจเป็นผลเนื่องมาจากการที่บิสมาทเกาะติดเต็มพื้นที่ผิวขั้วไฟฟ้าแล้วด้วยเวลาในการเกาะติดที่ 60 วินาที ดังนั้นเมื่อเพิ่มเวลาในการเกาะติดมากกว่า 60 วินาที จึงไม่เป็นผลให้บิสมาทเกิดการเกาะติดบนพื้นผิวขั้วไฟฟ้าได้อีก ค่าความสูงของพีกไดโบริวทิลซัลไฟด์ที่วัดได้จึงมีลักษณะที่ค่อนข้างคงที่ ดังนั้นเวลาในการเกาะติดบิสมาทที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมขั้วไฟฟ้าบิสมาทในสารละลายบิสมาท 0.50 ppm นี้คือ 60 วินาที

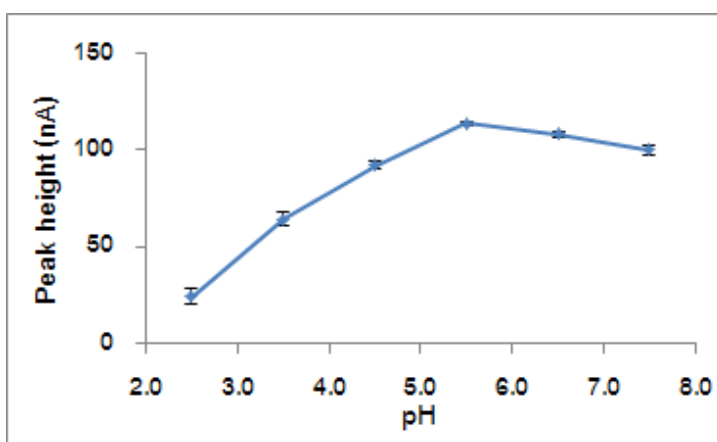


รูปที่ 4.13 ผลของเวลาที่ใช้ในการเกาะติดบิสมาทในการเตรียมขั้วไฟฟ้าบิสมาทแบบเอ็กซ์-ซีทู ที่มีต่อความสูงของสัญญาณไดโบริวทิลซัลไฟด์ 0.50 ppm

#### 4.6 ศึกษาผลของตัวแปรต่างๆ ที่มีต่อสัญญาณของซัลเฟอร์

##### 4.6.1 พีเอชของแอสซีเตทบัฟเฟอร์

รูปที่ 4.14 แสดงผลของค่าพีเอชที่มีต่อสัญญาณของสารมาตรฐาน ไดบิวทิลซัลไฟด์ความเข้มข้น 0.50 ppm จากผลการศึกษาพบว่า ความสูงของพีค ไดบิวทิลซัลไฟด์เพิ่มขึ้น เมื่อพีเอชของสารละลายอิเล็กโทรไลต์เพิ่มขึ้นจาก 2.5 เป็น 5.5 และ ความสูงของพีคลดลงเมื่อค่าพีเอชของสารละลายมีค่ามากกว่า 5.5 ดังนั้นค่าพีเอชที่ 5.5 จึงถูกเลือกใช้ในการวิเคราะห์ปริมาณซัลเฟอร์ในการทดลองต่อไป



รูปที่ 4.14 ผลของพีเอชที่มีต่อความสูงของสัญญาณไดบิวทิลซัลไฟด์ 0.50 ppm เมื่อตรวจวัดด้วยหัวไฟฟ้าปัสมาทแบบเอ็กซ์-ซีทู

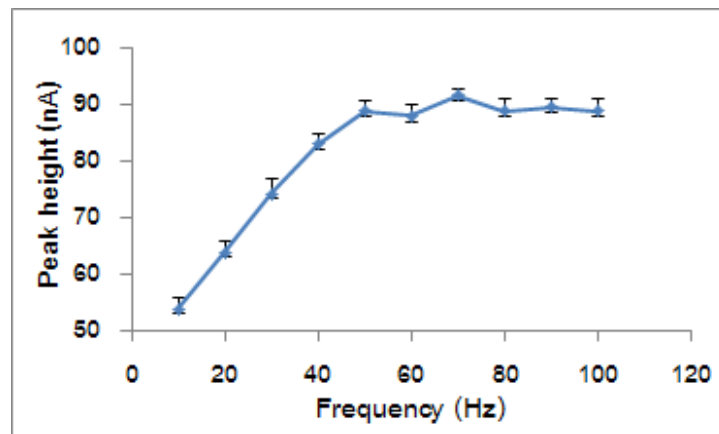
##### 4.6.2 ความถี่ในการสแกน

รูปที่ 4.15 แสดงผลของความถี่ของสัญญาณกระตุ้นแบบสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี ที่มีต่อสัญญาณของสารมาตรฐาน ไดบิวทิลซัลไฟด์ความเข้มข้น 0.50 ppm จากผลการศึกษาพบว่า ความสูงของพีคไดบิวทิลซัลไฟด์เพิ่มขึ้น เมื่อความถี่ของสัญญาณกระตุ้นเพิ่มขึ้นจาก 10 ไปเป็น 50 Hz และความสูงของสัญญาณไดบิวทิลซัลไฟด์เริ่มมีการเปลี่ยนแปลงน้อย เมื่อค่าความถี่สูงกว่า 50 Hz ทั้งนี้เนื่องมาจากเมื่อพิจารณาสมการที่ 4.3 โดยกำหนดให้ค่าต่างๆ คงที่ ความถี่ในการสแกนมากขึ้นจะมีผลให้  $tp$  (pulse width) น้อยลง (ตามสมการที่ 4.4) และส่งผลให้ค่า  $\Delta i$  (ผลต่างกระแส) หรือความสูงของพีคมีค่าเพิ่มขึ้น นั่นคือเมื่อความถี่ในการสแกนเพิ่มขึ้น จะทำให้ความสูงของพีคไดบิวทิลซัลไฟด์เพิ่มขึ้น แต่อย่างไรก็ตามความสูงพีคของ ไดบิวทิลซัลไฟด์มีการเปลี่ยนแปลงค่อนข้างน้อยมากเมื่อความถี่ในการสแกนมากกว่า 50 Hz ดังนั้นค่าความถี่ที่ให้ค่าไวในการตรวจวัดสัญญาณของไดบิวทิลซัลไฟด์สูงที่สุด คือ 50 Hz

$$\Delta i_p = \frac{nFAD_o^{1/2}C_o^*}{\pi^{1/2}t_p^{1/2}} \Delta \psi_p \quad (4.3)$$

$$f = 1/(2tp) \quad (4.4)$$

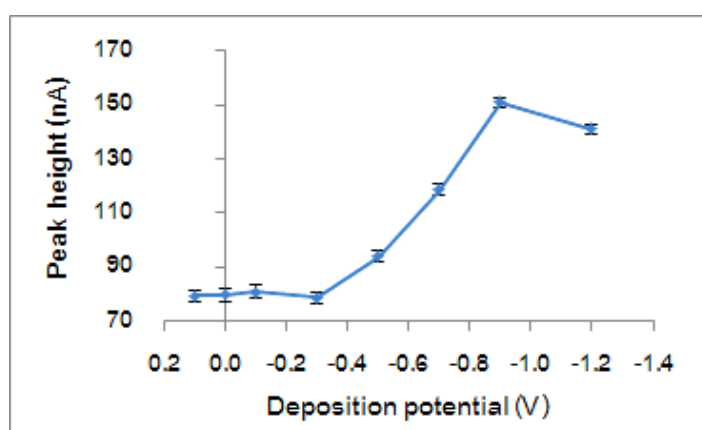
- โดย  $\Delta i_p$  คือ กระแสไฟฟ้าที่วัดได้ (A)  
 $n$  คือ จำนวนอิเล็กตรอน  
 $F$  คือ ค่าคงที่ของฟาราเดย์ (96485 C/mol)  
 $A$  คือ พื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้า (cm<sup>2</sup>)  
 $D_o$  คือ สัมประสิทธิ์การแพร่ (cm<sup>2</sup>/s)  
 $C_o$  คือ ความเข้มข้น (mol/cm<sup>3</sup>)  
 $tp$  คือ เวลาที่ใช้ในการกระตุ้นสัญญาณ (second)  
 $\Delta \psi_p$  คือ dimensionless peak current  
 $f$  คือ ความถี่ในการสแกน (Hz)



รูปที่ 4.15 ผลของความถี่ในสัญญาณกระตุ้นแบบสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี ที่มีต่อความสูงของสัญญาณไดบริวทิลซัลไฟด์ 0.50 ppm เมื่อตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าบิสมัทแบบเอ็กซ์-ซีทุ

#### 4.6.3 ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการเพิ่มความเข้มข้นซัลเฟอร์บริเวณผิวขั้วไฟฟ้า

ทดสอบผลของการใช้ค่าศักย์ไฟฟ้าในการเพิ่มความเข้มข้นของไดบิวทิลซัลไฟด์บริเวณผิวขั้วไฟฟ้าทำงาน โดยการให้ศักย์ไฟฟ้าที่ค่าต่างๆกันเป็นเวลา 60 วินาที แล้วจึงเริ่มให้สัญญาณกระตุ้นแบบสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี จากนั้นทำการวัดความสูงของพีคสัญญาณไดบิวทิลซัลไฟด์ที่ได้ รูปที่ 4.16 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความสูงของพีคที่วัดได้กับค่าศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ จากผลการศึกษาพบว่า ค่าความสูงของพีคไดบิวทิลซัลไฟด์มีการเปลี่ยนแปลงน้อยเมื่อค่าศักย์ไฟฟ้าที่ให้มีความอยู่ในช่วง 0.1 ถึง -0.3 V จากนั้นค่าความสูงของพีคจะเริ่มเพิ่มขึ้นตามค่าศักย์ไฟฟ้าที่เป็นลบมากขึ้น จนถึงค่าศักย์ไฟฟ้าที่ -0.9 V เมื่อค่าศักย์ไฟฟ้าที่ให้มีความเป็นลบมากกว่า -0.9 V พบว่า ความสูงของพีคไดบิวทิลซัลไฟด์ที่วัดได้มีแนวโน้มลดลง ทั้งนี้เนื่องมาจากซัลเฟอร์ไอออนซึ่งมีประจุเป็นบวกจะถูกดึงดูดไปยังบริเวณพื้นผิวที่มีประจุเป็นลบได้ดีด้วยแรงดึงดูดระหว่างประจุ ดังนั้นเมื่อผิวของขั้วไฟฟ้าถูกกำหนดให้มีความศักย์ไฟฟ้าเป็นลบมากขึ้น (มีประจุลบที่พื้นผิวมากขึ้น) ซัลเฟอร์จึงถูกดึงดูดไปยังบริเวณพื้นผิวขั้วไฟฟ้าได้มากขึ้นและดีขึ้นเป็นผลให้สามารถตรวจวัดสัญญาณของไดบิวทิลซัลไฟด์ได้มากขึ้นด้วย แต่อย่างไรก็ตามสัญญาณของไดบิวทิลซัลไฟด์มีแนวโน้มลดลง เมื่อให้ค่าศักย์ไฟฟ้าเป็นลบมากกว่า -0.9 V ทั้งนี้อาจเป็นผลมาจาก ณ ค่าศักย์ไฟฟ้าพื้นผิวที่เป็นลบมากขึ้นเป็นการเพิ่มโอกาสให้มีไอออนประจุบวกตัวอื่นๆ เข้ามาบริเวณพื้นผิวขั้วไฟฟ้า ส่งผลให้ความไวในการตรวจวัดสัญญาณของขั้วไฟฟาลดลงด้วย ดังนั้นค่าศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการเพิ่มความเข้มข้นของไดบิวทิลซัลไฟด์บริเวณผิวขั้วไฟฟ้าก่อนการสแกน ที่ให้ความไวในการตรวจวัดสัญญาณดีที่สุดคือ -0.9 V

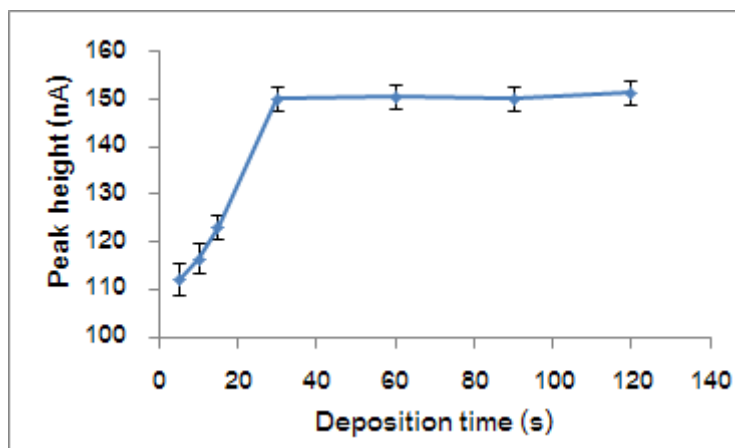


รูปที่ 4.16 ผลของค่าศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการเพิ่มความเข้มข้นของไดบิวทิลซัลไฟด์บริเวณผิวขั้วไฟฟ้าบิสมาท ที่มีต่อความสูงของสัญญาณไดบิวทิลซัลไฟด์ 0.50 ppm



#### 4.6.4 เวลาที่ใช้ในการเพิ่มความเข้มข้นซัลเฟอร์บริเวณผิวขั้วไฟฟ้า

ทดสอบผลของเวลาที่ใช้ในการเพิ่มความเข้มข้นของไดบิวทิลซัลไฟด์บริเวณผิวของขั้วไฟฟ้าบิสมาท โดยการให้ศักย์ไฟฟ้าแก่ขั้วไฟฟ้าที่  $-0.9\text{ V}$  เป็นเวลาต่างกัน จากนั้นเริ่มให้สัญญาณกระตุ้นแบบสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี แล้วจึงทำการวัดความสูงของพีคสัญญาณไดบิวทิลซัลไฟด์ รูปที่ 4.17 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความสูงของพีคที่วัดได้กับเวลาที่ใช้ในการเพิ่มความเข้มข้นด้วยศักย์ไฟฟ้า จากผลการศึกษาพบว่า ความสูงของพีคไดบิวทิลซัลไฟด์เพิ่มขึ้นตามเวลาที่ให้ค่าศักย์ไฟฟ้าคงที่จาก 0 ถึง 30 วินาที จากนั้นค่าความสูงของพีคเริ่มไม่มีการเปลี่ยนแปลง เมื่อเวลาที่ให้ศักย์ไฟฟ้ามีค่ามากกว่า 30 วินาที เนื่องจากในช่วงระยะเวลาสั้นๆ การให้ศักย์ไฟฟ้าคงที่เพื่อเพิ่มความเข้มข้นของซัลเฟอร์บริเวณผิวขั้วไฟฟ้าจะมีผลให้ความเข้มข้นเพิ่มได้น้อย และเมื่อเพิ่มระยะเวลามากขึ้นความเข้มข้นของซัลเฟอร์บริเวณผิวขั้วไฟฟ้าจะมากขึ้น จึงทำให้สัญญาณที่ได้สูงขึ้น แต่พื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาบนขั้วไฟฟ้าใช้งานมีจำกัดจึงทำให้สัญญาณไม่ปรับเพิ่มขึ้น เมื่อให้เวลามากกว่า 30 วินาที ดังนั้นเวลาที่เหมาะสมสำหรับการเพิ่มความเข้มข้นของไดบิวทิลซัลไฟด์บริเวณผิวของขั้วไฟฟ้าบิสมาท ด้วยวิธีทางไฟฟ้า คือ 30 วินาที



รูปที่ 4.17 ผลของเวลาที่ใช้ในการเพิ่มความเข้มข้นของไดบิวทิลซัลไฟด์บริเวณผิวของขั้วไฟฟ้าบิสมาท ที่มีต่อความสูงของสัญญาณไดบิวทิลซัลไฟด์ 0.50 ppm

#### 4.7 การตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีการวัด

จากการทดลองเพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมขั้วไฟฟ้าบิสมัท และพารามิเตอร์ต่างๆ ที่มีผลต่อสัญญาณของสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ พบว่าพารามิเตอร์ที่เหมาะสมเป็นดังตารางที่ 4.3 ซึ่งจะพบว่า มีขั้นตอนของการเพิ่มความเข้มข้นของสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์บริเวณผิวของขั้วไฟฟ้า โดยการให้ศักย์ไฟฟ้า -0.9 โวลต์ เป็นเวลา 30 วินาที ซึ่งเป็นขั้นตอนที่ทำให้วิเคราะห์สารได้ในปริมาณที่ต่ำมากขึ้น แต่ก็เป็นการเพิ่มเวลาในการวิเคราะห์ให้นานขึ้น ดังนั้นการทดลองในขั้นต่อไป คือการหาค่าความไว (sensitivity), ขีดจำกัดต่ำสุดของการทดสอบเชิงคุณภาพ (LOD) และขีดจำกัดต่ำสุดของการทดสอบเชิงปริมาณ (LOQ) ซึ่งได้ทำการเปรียบเทียบระหว่างการใช้และไม่ใช้ขั้นตอนการเพิ่มความเข้มข้นของสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์

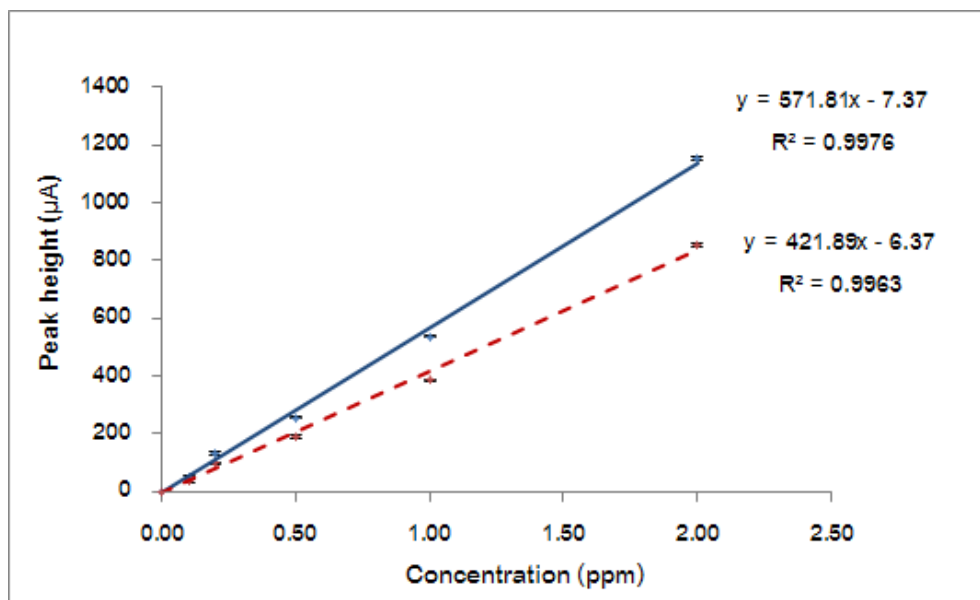
ตารางที่ 4.3 ค่าพารามิเตอร์ต่างๆ ที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์สารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์

ขั้นตอน	พารามิเตอร์	ค่าที่เหมาะสม
การเตรียมขั้วไฟฟ้าบิสมัท	ความเข้มข้นของสารละลายบิสมัท (ppm)	0.5
	ศักย์ไฟฟ้าในการเกาะติด (โวลต์)	-1.0
	เวลาในการเกาะติด (วินาที)	60
พารามิเตอร์ที่มีผลต่อสัญญาณของสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์	พีเอชของแอซิเตทบัฟเฟอร์	5.5
	ความถี่ (เฮิรตซ์)	50
	ศักย์ไฟฟ้าในการเพิ่มความเข้มข้นบริเวณผิวขั้วไฟฟ้า (โวลต์)	-0.9
	เวลาในการเพิ่มความเข้มข้นบริเวณผิวขั้วไฟฟ้า (วินาที)	30

##### 4.7.1 ค่าความไว (Sensitivity)

รูปที่ 4.18 แสดงการเปรียบเทียบกราฟมาตรฐานของไดบิวทิลซัลไฟด์ เมื่อใช้และไม่ใช้ขั้นตอนการเพิ่มความเข้มข้นของสารที่บริเวณผิวขั้วไฟฟ้า ก่อนทำการตรวจวัดสัญญาณด้วยเทคนิคแควร์เวฟโวลแทมเมตรี พบว่า ค่าความชันที่ได้จากสมการเส้นตรงเมื่อใช้และไม่ใช้ขั้นตอนการเพิ่มความเข้มข้นบริเวณผิวขั้วไฟฟ้าเป็น 571.81 และ 421.89 nA/ppm ตามลำดับ และค่าสัมประสิทธิ์ความเป็นเส้นตรงเป็น 0.9976 และ 0.9963 ตามลำดับ ซึ่งมีค่าที่ใกล้เคียงกัน

จะเห็นได้ว่าการมีขั้นตอนการเพิ่มความเข้มข้นของสารบริเวณผิวขั้วไฟฟ้าเป็นเวลา 30 วินาที ทำให้การตรวจวัดมีความไวเพิ่มขึ้นประมาณ 35 เปอร์เซ็นต์



รูปที่ 4.18 กราฟมาตรฐานของไดบีทิลซัลไฟด์ เมื่อ (—) ใช้ และ (- - -) ไม่ใช้ขั้นตอนการเพิ่มความเข้มข้นของสารมาตรฐานบริเวณผิวขั้วไฟฟ้าบิสมัทก่อนทำการตรวจวัดด้วยเทคนิคแควร์เวฟโวลแทมเมตรี

4.7.2 ขีดจำกัดต่ำสุดของการทดสอบเชิงคุณภาพ (LOD) และขีดจำกัดต่ำสุดของการทดสอบเชิงปริมาณ (LOQ)

#### 4.7.2.1 การประมาณค่า LOD และ LOQ

ตารางที่ 4.4 แสดงการประมาณค่า LOD และ LOQ จากการทดลองหาค่าความเข้มข้นของไดบีทิลซัลไฟด์ความเข้มข้น 0.10 ppm ทำการทดลอง 10 ซ้ำเพื่อหาค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD) กรณีที่ใช้และไม่ใช้ขั้นตอนการเพิ่มความเข้มข้นของสารมาตรฐานที่ผิวขั้วไฟฟ้า พบว่าได้ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานเท่ากับ 0.008 และ 0.011 ตามลำดับ และเมื่อประมาณค่า LOD ซึ่งเท่ากับ 3SD และ LOQ เท่ากับ 10SD กรณีที่ใช้และไม่ใช้ขั้นตอนการเพิ่มความเข้มข้นของสารมาตรฐานที่ผิวขั้วไฟฟ้าจะได้ค่า LOD เท่ากับ 0.024 และ 0.032 ppm, LOQ เท่ากับ 0.081 และ 0.107 ppm ตามลำดับ

ตารางที่ 4.4 การประมาณค่า LOD และ LOQ ของเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี

แบบใช้และไม่ใช้ขั้นตอนการเพิ่มความเข้มข้นของสารที่ฉีควัไฟฟ้าปิสมัท

ลำดับ	ความเข้มข้นที่เติม (ppm)	ความเข้มข้นที่วิเคราะห์ได้ (เพิ่มความเข้มข้นสาร ที่ฉีควั)	ความเข้มข้นที่วิเคราะห์ได้ (ไม่เพิ่มความเข้มข้นสาร ที่ฉีควั)
1	0.10	0.085	0.101
2	0.10	0.093	0.105
3	0.10	0.092	0.093
4	0.10	0.093	0.124
5	0.10	0.104	0.111
6	0.10	0.089	0.119
7	0.10	0.078	0.104
8	0.10	0.095	0.115
9	0.10	0.104	0.124
10	0.10	0.099	0.120
	SD	0.008	0.011
	3SD	0.024	0.032
	10SD	0.081	0.107

#### 4.7.2.2 การยืนยันค่า LOD ที่คำนวณได้

ตารางที่ 4.5 แสดงการยืนยันค่า LOD ที่คำนวณได้จากขั้นตอนที่ 4.7.2.1 โดยการทดลองวิเคราะห์หาความเข้มข้นของไดบิวทิลซัลไฟด์ 0.024 และ 0.032 ppm ความเข้มข้นละ 20 ซ้ำ สำหรับการวิเคราะห์แบบใช้และไม่ใช้ขั้นตอนการเพิ่มความเข้มข้นของสารที่ฉีควั ตามลำดับ พบว่าทั้งกรณีที่ใช้และไม่ใช้ขั้นตอนการเพิ่มความเข้มข้นของสารมาตรฐานที่ฉีควั สามารถวิเคราะห์พบสารมาตรฐานทั้ง 20 ซ้ำ แสดงว่าค่า LOD ที่คำนวณได้มีความถูกต้อง โดยกรณีที่ใช้และไม่ใช้การเพิ่มความเข้มข้นของสารมาตรฐานที่ฉีควัได้ LOD เท่ากับ 0.024 และ 0.032 ppm ตามลำดับ

ตารางที่ 4.5 การยืนยันค่า LOD ที่คำนวณได้ ของเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี

แบบใช้และไม่ใช้ขั้นตอนการเพิ่มความเข้มข้นของสารที่ผิวขั้วไฟฟ้าบิสมาท

ลำดับ	มีขั้นตอนการเพิ่มความเข้มข้นสารที่ผิวขั้ว		ไม่มีขั้นตอนการเพิ่มความเข้มข้นสารที่ผิวขั้ว	
	ความเข้มข้นที่เติม (ppm)	ความเข้มข้นที่วิเคราะห์ได้ (ppm)	ความเข้มข้นที่เติม (ppm)	ความเข้มข้นที่วิเคราะห์ได้ (ppm)
1	0.024	0.022	0.032	0.030
2	0.024	0.015	0.032	0.021
3	0.024	0.020	0.032	0.023
4	0.024	0.020	0.032	0.028
5	0.024	0.022	0.032	0.026
6	0.024	0.024	0.032	0.033
7	0.024	0.027	0.032	0.037
8	0.024	0.019	0.032	0.021
9	0.024	0.019	0.032	0.023
10	0.024	0.026	0.032	0.028
11	0.024	0.022	0.032	0.026
12	0.024	0.017	0.032	0.018
13	0.024	0.027	0.032	0.035
14	0.024	0.026	0.032	0.033
15	0.024	0.024	0.032	0.030
16	0.024	0.024	0.032	0.028
17	0.024	0.020	0.032	0.023
18	0.024	0.017	0.032	0.018
19	0.024	0.027	0.032	0.033
20	0.024	0.022	0.032	0.028

4.7.2.3 การยืนยันค่า LOQ ที่คำนวณได้

ตารางที่ 4.6 แสดงการยืนยันค่า LOQ ที่คำนวณได้จากขั้นตอน

ที่ 4.7.2.1 โดยการทดลองวิเคราะห์หาความเข้มข้นของไดบิวทิลซัลไฟด์ 0.081 และ 0.107 ppm

ความเข้มข้นละ 10 ซ้ำ สำหรับการวิเคราะห์แบบใช้และไม่ใช้ขั้นตอนการเพิ่มความเข้มข้นของสารที่ผิวข้าว ตามลำดับ พบว่ากรณีที่ใช้ขั้นตอนการเพิ่มความเข้มข้นสารที่ผิวข้าว เปอร์เซ็นต์การคืนกลับ (%Recovery) อยู่ในช่วง 91.77 ถึง 106.83, เปอร์เซ็นต์เบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (%RSD) เท่ากับ 5.98 และกรณีไม่ใช้ขั้นตอนการเพิ่มความเข้มข้นสารที่ผิวข้าว เปอร์เซ็นต์การคืนกลับอยู่ในช่วง 92.29 ถึง 105.53, เปอร์เซ็นต์เบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์เท่ากับ 5.00 ซึ่งพบว่าทั้งเปอร์เซ็นต์การคืนกลับและเปอร์เซ็นต์เบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ของทั้งสองกรณี อยู่ในช่วงที่สามารถยอมรับได้ [41] แสดงว่าค่า LOQ ที่คำนวณได้มีความถูกต้อง โดยกรณีที่ใช้และไม่ใช้ขั้นตอนการเพิ่มความเข้มข้นของสารมาตรฐานที่ผิวข้าวได้ LOQ เท่ากับ 0.081 และ 0.107 ppm ตามลำดับ

ตารางที่ 4.6 การยืนยันค่า LOQ ที่คำนวณได้ ของเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี

แบบใช้และไม่ใช้ขั้นตอนการเพิ่มความเข้มข้นของสารที่ผิวข้าวไฟฟ้าปัสมาท

ลำดับ	มีขั้นตอนการเพิ่มความเข้มข้นสารที่ผิวข้าว			ไม่มีขั้นตอนการเพิ่มความเข้มข้นสารที่ผิวข้าว		
	ความเข้มข้นที่เติม (ppm)	ความเข้มข้นที่วิเคราะห์ได้ (ppm)	% Recovery	ความเข้มข้นที่เติม (ppm)	ความเข้มข้นที่วิเคราะห์ได้ (ppm)	% Recovery
1	0.081	0.083	102.52	0.107	0.103	96.70
2	0.081	0.078	96.07	0.107	0.099	92.29
3	0.081	0.080	98.22	0.107	0.101	94.50
4	0.081	0.085	104.67	0.107	0.111	103.32
5	0.081	0.087	106.83	0.107	0.113	105.53
6	0.081	0.074	91.77	0.107	0.108	101.12
7	0.081	0.076	93.92	0.107	0.103	96.70
8	0.081	0.087	106.83	0.107	0.113	105.53
9	0.081	0.078	96.07	0.107	0.111	103.32
10	0.081	0.074	91.77	0.107	0.101	94.50
	Average	0.080	98.87	Average	0.106	99.351
	SD	0.005	5.92	SD	0.005	4.968
	%RSD	5.985	5.98	%RSD	5.000	5.000

จากการทดลองพบว่า กรณีที่ใช้และไม่ใช้ขั้นตอนการเพิ่มความเข้มข้นสารที่ผิวขั้ว จะให้ค่าความไว, ขีดจำกัดต่ำสุดของการทดสอบเชิงคุณภาพ (LOD) และขีดจำกัดต่ำสุดของการทดสอบเชิงปริมาณ (LOQ) ดังตารางที่ 4.7 ซึ่งกรณีใช้ขั้นตอนการเพิ่มความเข้มข้นสารที่ผิวขั้วจะมีขั้นตอนของการให้ศักย์ไฟฟ้า -0.9 โวลต์เป็นเวลา 30 วินาที ซึ่งเป็นขั้นตอนที่เพิ่มเวลาในการวิเคราะห์ให้ยาวนานขึ้น รวมทั้งเมื่อพิจารณาเปรียบเทียบค่าความไว, LOD และ LOQ ของทั้ง 2 วิธี พบว่าก็มีค่าที่ต่างกันไม่มาก นอกจากนี้ค่า LOD และ LOQ ของทั้ง 2 วิธียังมีค่าต่ำกว่าเกณฑ์ของปริมาณซัลเฟอร์ที่กำหนดให้มีได้ในแก๊สไลน์ (ไม่เกิน 50 ppm) ตามมาตรฐานยูโร 4 อยู่มาก ดังนั้นในการวิเคราะห์ตัวอย่างแก๊สไลน์ในขั้นต่อไปจึงพิจารณาเลือกที่จะไม่ใช้ขั้นตอนการเพิ่มความเข้มข้นสารที่ผิวขั้วในการวิเคราะห์ เพื่อให้สามารถวิเคราะห์ตัวอย่างได้รวดเร็วขึ้น

ตารางที่ 4.7 ค่าความไว, ขีดจำกัดต่ำสุดของการทดสอบเชิงคุณภาพ และขีดจำกัดต่ำสุดของการทดสอบเชิงปริมาณ แบบใช้และไม่ใช้ขั้นตอนการเพิ่มความเข้มข้นของสารที่ผิวขั้วไฟฟ้าบิสมาท

ขั้นตอน	ความไว (nA/ppm)	LOD (ppm)	LOQ (ppm)
มีขั้นตอนการเพิ่มความเข้มข้นสารที่ผิวขั้ว	571.81	0.024	0.081
ไม่มีขั้นตอนการเพิ่มความเข้มข้นสารที่ผิวขั้ว	421.89	0.032	0.107

#### 4.7.3 ความเที่ยง

ตารางที่ 4.8 แสดงความเที่ยงของการวิเคราะห์ไดบิวทิลซัลไฟด์ ด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี ด้วยขั้วไฟฟ้าบิสมาทแบบเอ็กซ์-ซีทุ โดยใช้เวลาในการวิเคราะห์ที่ต่างกัน (คนละวันเวลาในการวิเคราะห์) พบว่า ค่าเปอร์เซ็นต์การคืนกลับของวิธีการวิเคราะห์ (%Recovery) อยู่ในช่วง 79.73 ถึง 107.60 และค่าเปอร์เซ็นต์เบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (%RSD) เท่ากับ 9.18 ซึ่งนับว่าทั้งเปอร์เซ็นต์การคืนกลับของวิธีการวิเคราะห์ และเปอร์เซ็นต์เบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ อยู่ในช่วงที่สามารถยอมรับได้ [41] แสดงว่าวิธีวิเคราะห์นี้มีความเที่ยงตรงดี

ตารางที่ 4.8 แสดงความเที่ยงของการวิเคราะห์ไดโบริทิลซัลไฟด์ของเทคนิคแควร์เวฟโวลแทมเมตรี ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น 15 mV, แอมพลิจูด 50 mV และความถี่ 50 Hz บนขั้วไฟฟ้าบิสมัท

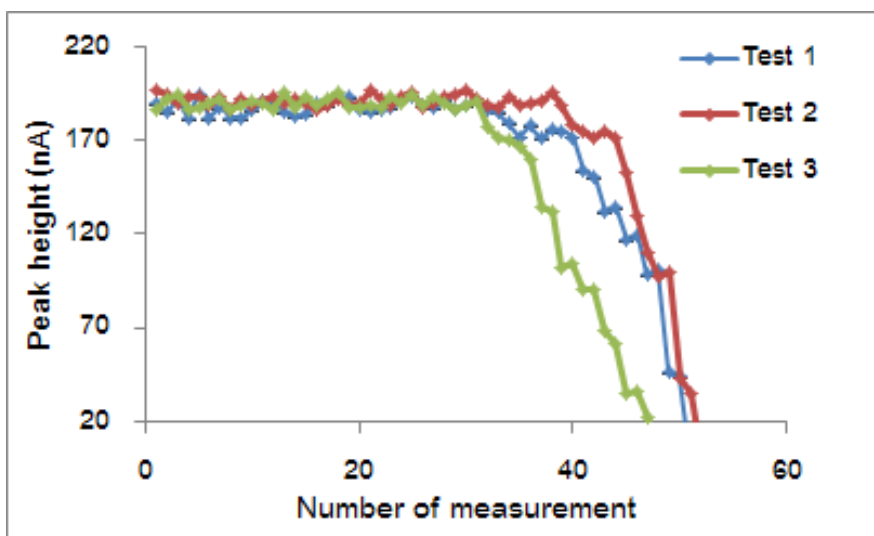
ลำดับ	ความเข้มข้นที่เติม (ppm)	ความเข้มข้นที่วิเคราะห์ได้ (ppm)	%Recovery
1	0.50	0.46	92.95
2	0.50	0.44	88.23
3	0.50	0.43	85.87
4	0.50	0.40	79.73
5	0.50	0.50	100.04
6	0.50	0.54	107.60
7	0.50	0.47	94.37
8	0.50	0.45	90.12
9	0.50	0.51	101.93
10	0.50	0.43	85.87
	Average	0.46	92.67
	SD	0.04	8.51
	%RSD	9.18	9.18

#### 4.7.4 ความเสถียรของขั้วไฟฟ้าใช้งาน

##### 4.7.4.1 จำนวนครั้งของการใช้งาน

รูปที่ 4.19 แสดงการเปลี่ยนแปลงความสูงของสัญญาณไดโบริทิลซัลไฟด์ความเข้มข้น 0.50 ppm เมื่อทำการตรวจวัดซ้ำหลายๆครั้ง บนผิวของขั้วไฟฟ้าบิสมัทเดิม ทำการทดสอบทั้งหมด 3 ครั้ง พบว่าในการเตรียมขั้วไฟฟ้าบิสมัทแต่ละครั้ง สามารถใช้ในการตรวจวัดเพื่อให้ได้ค่าสัญญาณที่เสถียรและมีความน่าเชื่อถือประมาณ 30 ซ้ำ ซึ่งจัดว่าใช้งานได้บ่อยครั้ง เนื่องจากการใช้ซ้ำเกิน 30 ซ้ำ บิสมัทที่เกาะติดบนพื้นผิวกลาสซี-คาร์บอนอาจเกิดการหลุดออกทำให้ค่าสัญญาณที่ได้ไม่เสถียรและลดลงจนกระทั่งไม่มีสัญญาณปรากฏ แต่เมื่อพิจารณาระยะเวลาในการเตรียมขั้วไฟฟ้าบิสมัท พบว่าใช้เวลาในการเตรียมไม่มาก (ประมาณ 1 นาที) ซึ่งนับว่าขั้วนี้สามารถถูกเตรียมขึ้นใช้ได้ใหม่ในเวลาอันรวดเร็ว

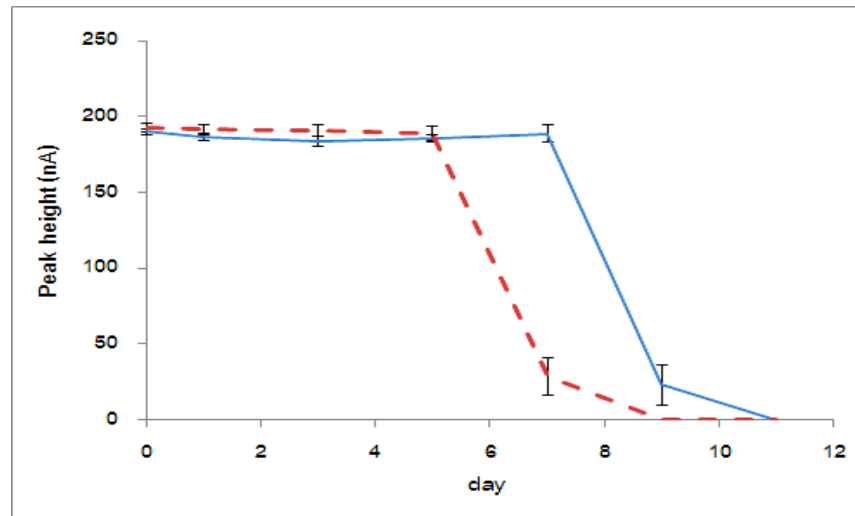




รูปที่ 4.19 การเปลี่ยนแปลงความสูงของสัญญาณไดโอบิวทิลซัลไฟด์ความเข้มข้น 0.50 ppm บนผิวขั้วไฟฟ้าบิสมัทเดิมที่มีการใช้ซ้ำเป็นจำนวนหลายๆ ครั้ง

#### 4.7.4.2 สารละลายในการเก็บรักษาขั้วไฟฟ้า

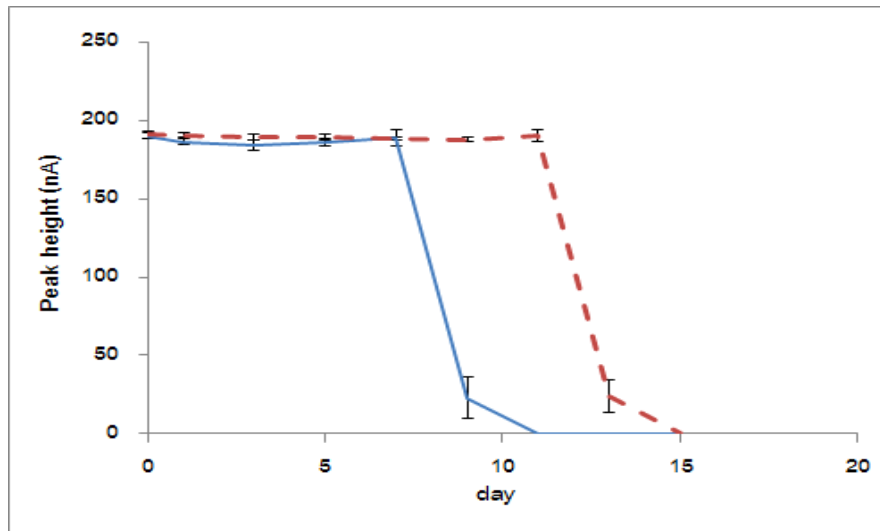
รูปที่ 4.20 แสดงการเปลี่ยนแปลงความสูงของพีคไดโอบิวทิลซัลไฟด์ความเข้มข้น 0.50 ppm เมื่อทำการตรวจวัดสัญญาณด้วยขั้วไฟฟ้าบิสมัทที่เตรียมขึ้นและเก็บรักษาไว้ในตัวทำละลายน้ำกลั่น และสารละลายอิเล็กโทรไลต์แอซีเตทบัฟเฟอร์ พีเอช 4.5 ด้วยระยะเวลาต่างๆกัน จากผลการศึกษาพบว่า การเก็บรักษาขั้วไฟฟ้าบิสมัทในสารละลายอิเล็กโทรไลต์สามารถยืดอายุการใช้งานของขั้วไฟฟ้าได้นานถึง 7 วัน โดยสังเกตจากความคงตัวของสัญญาณพีคไดโอบิวทิลซัลไฟด์ที่ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าบิสมัทที่เตรียมขึ้นและเก็บรักษาไว้เป็นระยะเวลาต่างๆกัน ทั้งนี้ขั้วไฟฟ้าบิสมัทที่เตรียมขึ้นและเก็บรักษาไว้ในน้ำกลั่นมีความคงสภาพใช้งานได้ดีเพียง 5 วันเท่านั้น ดังนั้น การเก็บรักษาขั้วไฟฟ้าเพื่อให้สามารถใช้งานได้ยาวนานขึ้นจึงควรเก็บรักษาไว้ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์



รูปที่ 4.20 การเปลี่ยนแปลงความสูงของสัญญาณไดโบริทิลซัลไฟด์ความเข้มข้น 0.50 ppm ที่ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าบิสมาท์ที่เก็บรักษาไว้ใน ( — ) แอซิเตทบัฟเฟอร์ พีเอช 4.5 และ ( - - ) น้ำกลั่น เป็นระยะเวลาต่าง ๆ กัน

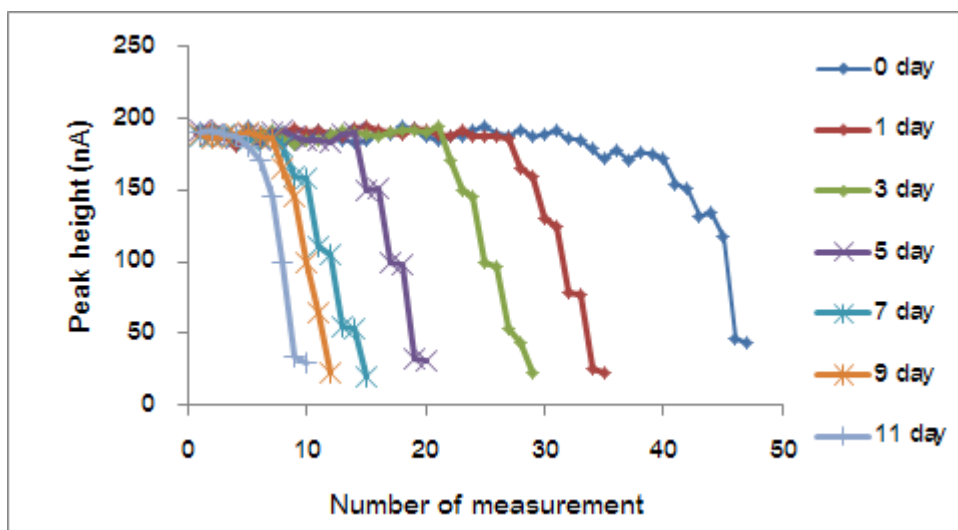
#### 4.7.4.3 คุณภูมิในการเก็บรักษาขั้วไฟฟ้า

รูปที่ 4.21 แสดงการเปลี่ยนแปลงความสูงของพีคไดโบริทิลซัลไฟด์ความเข้มข้น 0.50 ppm เมื่อทำการตรวจวัดสัญญาณด้วยขั้วไฟฟ้าบิสมาท์ที่เก็บรักษาไว้ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (แอซิเตทบัฟเฟอร์ พีเอช 4.5) ณ คุณภูมิห้อง (30 องศาเซลเซียส) และ 4 องศาเซลเซียส จากผลการศึกษาพบว่า การเก็บรักษาขั้วไฟฟ้าบิสมาท์ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่คุณภูมิ 4 องศาเซลเซียส สามารถยืดอายุการใช้งานของขั้วไฟฟ้าได้นานถึง 11 วัน โดยสังเกตจากความคงตัวของสัญญาณไดโบริทิลซัลไฟด์ที่ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าบิสมาท์ที่เตรียมขึ้นและเก็บรักษาไว้เป็นระยะเวลาต่าง ๆ กัน ทั้งนี้ขั้วไฟฟ้าบิสมาท์ที่เก็บรักษาไว้ที่คุณภูมิห้องมีความคงสภาพใช้งานได้ดีเพียง 7 วันเท่านั้น ดังนั้น การเก็บรักษาขั้วไฟฟ้าเพื่อให้สามารถใช้งานได้ยาวนานจึงควรเก็บรักษาไว้ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่คุณภูมิ 4 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.21 การเปลี่ยนแปลงความสูงของสัญญาณไดโบริทิลซัลไฟด์ความเข้มข้น 0.50 ppm ที่ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าบิสเมทท์ที่เก็บรักษาไว้ในแอสซิเตทบัฟเฟอร์ พีเอช 4.5 ณ (—) อุณหภูมิห้อง และ (- -) อุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลาต่างๆกัน

รูปที่ 4.22 แสดงการเปลี่ยนแปลงความสูงของพีคไดโบริทิลซัลไฟด์ความเข้มข้น 0.50 ppm เมื่อทำการตรวจวัดซ้ำหลายๆครั้ง บนผิวของขั้วไฟฟ้าบิสเมทท์ที่เก็บรักษาไว้เป็นระยะเวลาต่างๆกันในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ณ อุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียส จากผลการศึกษาพบว่า จำนวนครั้งของการใช้ขั้วไฟฟ้าซ้ำเพื่อให้ได้มาซึ่งสัญญาณที่มีความน่าเชื่อถือ จะลดลงเมื่อระยะเวลาในการเก็บรักษาขั้วไฟฟ้านานขึ้น ดังนั้นการใช้ขั้วไฟฟ้าที่เตรียมผิวใหม่ทันทีจึงจะดีที่สุด เนื่องจากสัญญาณที่วัดได้มีความน่าเชื่อถือและสามารถใช้ขั้วไฟฟ้านี้ตรวจวัดสัญญาณต่อเนื่องได้เป็นจำนวนมากครั้งกว่า



รูปที่ 4.22 การเปลี่ยนแปลงความสูงของสัญญาณไดโบบิวทิลซัลไฟด์ความเข้มข้น 0.50 ppm บนผิวของขั้วไฟฟ้าบิสมาท์ที่มีการใช้ซ้ำหลายๆครั้ง หลังจากถูกเก็บรักษาไว้เป็นระยะเวลาต่าง ๆ กัน ในสารละลายแอซิเตทบัฟเฟอร์ พีเอช 4.5 ณ อุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียส

#### 4.8 การตรวจวัดปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในตัวอย่างน้ำมันเชื้อเพลิง

ตารางที่ 4.9 แสดงผลการตรวจวัดปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในตัวอย่างน้ำมันเชื้อเพลิง 4 ชนิด ได้แก่ เบนซินออกเทน91, แก๊สโซฮอล์ อี10 ออกเทน91, แก๊สโซฮอล์ อี10 ออกเทน95 และ แก๊สโซฮอล์ อี20 ออกเทน95 ที่รวบรวมมาจากสถานีบริการในเขตภาคกลางของประเทศไทย ช่วงเดือนมีนาคม พ.ศ.2555 รวมจำนวนทั้งสิ้น 30 ตัวอย่าง ผลการตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าบิสมาท์แบบเอ็กซ์-ซีทู โดยใช้เทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี (ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น 15 mV, แอมพลิจูด 50 mV และความถี่ 50 Hz) ถูกแสดงเปรียบเทียบกับผลการตรวจวัดที่ได้จากวิธีมาตรฐาน ASTM D 2622 และตัวอย่างสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมที่ได้จากการวิเคราะห์ตัวอย่างน้ำมันเชื้อเพลิงแสดงดังรูปที่ 4.23 ข้อมูลในตารางที่ 4.9 แสดงให้เห็นว่า ขั้วไฟฟ้าบิสมาท์ที่พัฒนาขึ้นเพื่อใช้กับเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี สามารถนำมาใช้ในการตรวจวัดปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในน้ำมันเชื้อเพลิงตัวอย่างได้จริง โดยค่าที่ตรวจวัดได้จากวิธีนี้มีความแม่นยำสอดคล้องกับค่าที่ตรวจวัดได้โดยวิธีมาตรฐาน ASTM D 2622 (มีความคลาดเคลื่อนน้อยกว่า 8.02%) นอกจากนี้ยังพบว่าเทคนิคทางเคมีไฟฟ้าที่ใช้ สามารถตรวจวัดซัลเฟอร์ปริมาณต่ำกว่า 20 ppm ได้ ในขณะที่วิธีมาตรฐาน ASTM D 2622 มีข้อจำกัดในการตรวจวัดซัลเฟอร์ปริมาณต่ำ

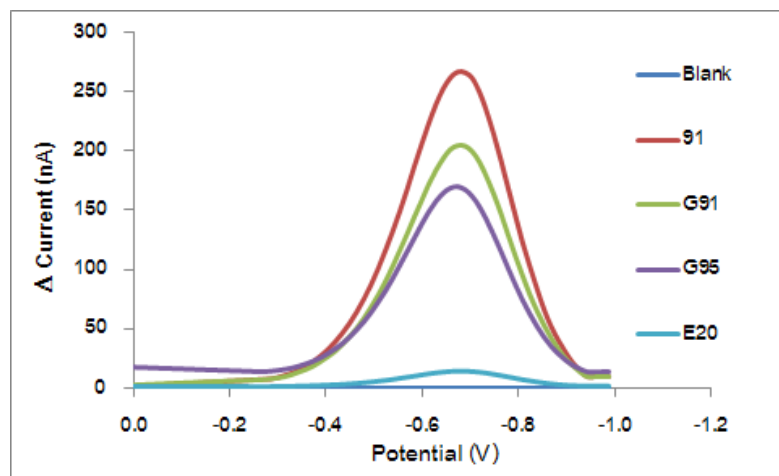
ดังนั้นขั้วไฟฟ้าบิสมีทและเทคนิคทางเคมีไฟฟ้าที่เลือกใช้นี้ มีความเหมาะสมสำหรับการตรวจวัดซัลเฟอร์ทั้งหมดในน้ำมันเชื้อเพลิง เพื่อรองรับมาตรฐานยูโร 4

ตารางที่ 4.9 ผลการตรวจวัดปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในตัวอย่งน้ำมันเชื้อเพลิงที่จำหน่าย ณ สถานีบริการในเขตภาคกลางของประเทศไทยด้วยวิธีทางเคมีไฟฟ้า และวิธีมาตรฐาน (ASTM D 2622)

Sample number	Type	Total sulfur (ppm)		% Error
		ASTM D 2622	Voltammetry	
1	เบนซิน ออกเทน 91	ต่ำกว่า 20	20	-
2	เบนซิน ออกเทน 91	45	48	6.67
3	เบนซิน ออกเทน 91	125	130	4.00
4	เบนซิน ออกเทน 91	102	110	7.84
5	เบนซิน ออกเทน 91	ต่ำกว่า 20	17	-
6	เบนซิน ออกเทน 91	ต่ำกว่า 20	21	-
7	เบนซิน ออกเทน 91	155	162	4.52
8	เบนซิน ออกเทน 91	ต่ำกว่า 20	12	-
9	เบนซิน ออกเทน 91	162	175	8.02
10	เบนซิน ออกเทน 91	32	30	6.25
11	เบนซิน ออกเทน 91	ต่ำกว่า 20	10	-
12	เบนซิน ออกเทน 91	ต่ำกว่า 20	8	-
13	แก๊สโซฮอล์ อี10 ออกเทน 91	42	45	7.14
14	แก๊สโซฮอล์ อี10 ออกเทน 91	ต่ำกว่า 20	15	-
15	แก๊สโซฮอล์ อี10 ออกเทน 91	ต่ำกว่า 20	11	-
16	แก๊สโซฮอล์ อี10 ออกเทน 91	182	188	3.30
17	แก๊สโซฮอล์ อี10 ออกเทน 91	93	100	7.53
18	แก๊สโซฮอล์ อี10 ออกเทน 91	89	91	2.25
19	แก๊สโซฮอล์ อี10 ออกเทน 95	47	50	6.38
20	แก๊สโซฮอล์ อี10 ออกเทน 95	ต่ำกว่า 20	20	-

ตารางที่ 4.9 (ต่อ) ผลการตรวจวัดปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในตัวอย่างน้ำมันเชื้อเพลิงที่กำหนด ณ สถานีบริการในเขตภาคกลางของประเทศไทยด้วยวิธีทางเคมีไฟฟ้า และวิธีมาตรฐาน (ASTM D 2622)

Sample number	Type	Total sulfur (ppm)		% Error
		ASTM D 2622	Voltammetry	
21	แก๊สโซฮอล์ อี10 ออกเทน 95	ต่ำกว่า 20	12	-
22	แก๊สโซฮอล์ อี10 ออกเทน 95	79	84	6.33
23	แก๊สโซฮอล์ อี10 ออกเทน 95	44	47	6.82
24	แก๊สโซฮอล์ อี10 ออกเทน 95	27	25	7.41
25	แก๊สโซฮอล์ อี10 ออกเทน 95	ต่ำกว่า 20	17	-
26	แก๊สโซฮอล์ อี10 ออกเทน 95	103	110	6.80
27	แก๊สโซฮอล์ อี10 ออกเทน 95	34	35	2.94
28	แก๊สโซฮอล์ อี10 ออกเทน 95	ต่ำกว่า 20	18	-
29	แก๊สโซฮอล์ อี10 ออกเทน 95	79	82	3.80
30	แก๊สโซฮอล์ อี20 ออกเทน 95	ต่ำกว่า 20	10	-



รูปที่ 4.23 ตัวอย่างสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมที่ได้จากการวิเคราะห์ตัวอย่างน้ำมันเชื้อเพลิง

91 : เบนซินออกเทน 91 (Sample number 3)

G91 : แก๊สโซฮอล์ อี10 ออกเทน 91 (Sample number 17)

G95 : แก๊สโซฮอล์ อี10 ออกเทน 95 (Sample number 22)

และ E20 : แก๊สโซฮอล์ อี20 ออกเทน 95 (Sample number 30)

## บทที่ 5

### สรุปผลการวิจัย และข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการวิเคราะห์ปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในแก๊สไลน์ โดยใช้เทคนิคพัลส์โวลแทมเมตรี จากการศึกษาโดยใช้ไดโบบิวทิลซัลไฟด์เป็นสารมาตรฐานพบว่า สารมาตรฐานเกิดปฏิกิริยารีดักชันบนขั้วไฟฟ้าฟิล์มปรอทและให้สัญญาณในลักษณะพีกที่ตำแหน่ง -0.5 โวลต์ เมื่อเทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิงชนิดซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์ , ตัวทำละลายที่เหมาะสมสำหรับเตรียมสารละลายเกลือหุนนอซีเตดบัฟเฟอร์ คือ ตัวทำละลายผสมระหว่างเมทานอลกับโทลูอีนในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 และเทคนิคที่เหมาะสมในการวิเคราะห์คือ เทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี ซึ่งให้ค่าความไวสูงกว่าเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมตรี นอกจากนี้จากผลการทดสอบการตรวจวัดสัญญาณด้วยขั้วไฟฟ้าชนิดอื่นๆ ได้แก่ ขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอน ขั้วไฟฟ้าทอง และขั้วไฟฟ้าบิสมัท พบว่าขั้วไฟฟ้าที่เหมาะสมทั้งในด้านการวิเคราะห์ปริมาณต่ำและประหยัดเวลา โดยสามารถข้ามขั้นตอนการกำจัดออกซิเจนออกจากสารละลายได้สำหรับการวิเคราะห์ซัลเฟอร์ทั้งหมดในแก๊สไลน์ คือ ขั้วไฟฟ้าบิสมัท และจากการศึกษาพบว่า ค่าพารามิเตอร์ที่เหมาะสมในการเตรียมขั้วไฟฟ้าบิสมัท คือ การเตรียมขั้วไฟฟ้าแบบเอ็กซ์-ซิทูในสารละลายบิสมัทที่มีความเข้มข้น 0.5 ppm ด้วยศักย์ไฟฟ้าในการเกาะติด -1.0 โวลต์ เป็นเวลา 60 วินาที และค่าพารามิเตอร์ที่มีผลให้สัญญาณของสารมาตรฐานมีความไวสูงสุด คือ แอซีเตดบัฟเฟอร์พีเอช 5.5, ความถี่ในการสแกน 50 เฮิรตซ์, ศักย์ไฟฟ้าในการเพิ่มความเข้มข้นของซัลเฟอร์บนผิวขั้วไฟฟ้าก่อนการตรวจวัด -0.9 โวลต์ เป็นเวลา 30 วินาที สุดท้ายทำการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีการวัด ซึ่งได้แก่ การหาค่าความไว, ขีดจำกัดต่ำสุดของการทดสอบเชิงคุณภาพ, ขีดจำกัดต่ำสุดของการทดสอบเชิงปริมาณ, ความเที่ยง และความเสถียรของขั้วไฟฟ้าบิสมัท พบว่าขั้วไฟฟ้าบิสมัทมีความเหมาะสมที่จะนำไปใช้ในการวิเคราะห์ปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในแก๊สไลน์ โดยสามารถวิเคราะห์ได้แม้สารมีปริมาณต่ำสอดคล้องกับมาตรฐานยูโร 4 และให้ค่าที่ถูกต้องแม่นยำอยู่ในช่วงที่ยอมรับได้ตาม ASTM D 2622 จากการทดสอบกับตัวอย่างน้ำมันเชื้อเพลิงที่จำหน่าย ณ สถานีบริการ ในเขตภาคกลางของประเทศไทย ช่วงเดือนมีนาคม พ.ศ.2555 จำนวน 4 ชนิด รวมทั้งสิ้น 30 ตัวอย่าง พบว่า ค่าที่ได้จากการตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าบิสมัท โดยใช้เทคนิค

สแควร์เวฟโวลแทมเมตรีมีความสอดคล้องอยู่ในเกณฑ์ดีกับค่าที่ได้จากการตรวจวัดด้วยวิธีมาตรฐาน ASTM D 2622 [35]

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

การวิเคราะห์ปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในน้ำมันเชื้อเพลิง มีวัตถุประสงค์เพื่อการควบคุมคุณภาพของน้ำมันเชื้อเพลิง ซึ่งปัจจุบันประเทศไทยมีการควบคุมคุณภาพน้ำมันเชื้อเพลิง โดยสำนักคุณภาพน้ำมันเชื้อเพลิง กรมธุรกิจพลังงาน กระทรวงพลังงาน และเพื่อความรวดเร็วและมีประสิทธิภาพต่อการกำกับดูแลคุณภาพน้ำมันเชื้อเพลิง จำเป็นที่จะต้อง มีหน่วยตรวจสอบคุณภาพน้ำมันเชื้อเพลิงเคลื่อนที่ (Mobile Lab) เพื่อตรวจสอบคุณภาพของน้ำมันเชื้อเพลิง ณ สถานีบริการ ซึ่งงานวิจัยที่ได้ศึกษามานี้แสดงให้เห็นว่า เทคนิคทางเคมีไฟฟ้าสามารถวิเคราะห์ปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดได้ในปริมาณที่ต่ำและให้ค่าที่สอดคล้องกับวิธีมาตรฐาน (ASTM D 2622) แต่เนื่องจากเทคนิคทางด้านเคมีไฟฟ้ามีการเตรียมอุปกรณ์ในส่วนของเซลล์เคมีไฟฟ้าที่ใช้ค่อนข้างที่จะยุ่งยากพอสมควร ทำให้ใช้เวลาที่ค่อนข้างนานและไม่สะดวก จึงไม่เหมาะแก่การนำไปใช้ในหน่วยตรวจสอบคุณภาพน้ำมันเชื้อเพลิงเคลื่อนที่ ดังนั้นควรมีการพัฒนาเซลล์เคมีไฟฟ้าขึ้นมา เพื่อให้สะดวกและรวดเร็วต่อการนำไปใช้งานในหน่วยตรวจสอบคุณภาพน้ำมันเชื้อเพลิงเคลื่อนที่มากขึ้น



## รายการอ้างอิง

- [1] พลังงาน, กระทรวง. กรมธุรกิจพลังงาน. กฎหมายสำนักคุณภาพน้ำมันเชื้อเพลิง [ออนไลน์]. 2555. แหล่งที่มา : <http://elaw.doeb.go.th/doeb/web> [2 เมษายน 2555]
- [2] Burgasser, A. J., Singley, K. F., and Colaruotolo, J. F. Determination of sulfur in organic molecules by spectrophotometric titration. Analytical Chemistry 49 (1977): 1987-1989.
- [3] Grant, W. M. Colorimetric determination of sulfur dioxide. Analytical Chemistry 19 (1947): 345-346.
- [4] Gras, R., Luong, J., Carter, V., Sieben, L., and Cortes, H. Practical method for the measurement of alkyl mercaptans in natural gas by multi-dimensional gas chromatography, capillary flow technology and flame ionization detection. Journal of Chromatography A 1216 (2009): 2776-2782.
- [5] Christopher, J., Patel, M. B., Ahmed, S., and Basu, B. Determination of sulphur in trace levels in petroleum products by wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectroscopy. Fuel 80 (2001): 1975-1979.
- [6] Heilmann, J., and Heumann, K. G. Sulfur trace determination in petroleum products by isotope dilution ICP-MS using direct injection by thermal vaporization (TV-ICP-IDMS). Analytical and Bioanalytical Chemistry 393 (2009): 393-397.
- [7] Rozan, T. F., Theberge, S. M., and Luther, G. Quantifying elemental sulfur, bisulfide and polysulfides using a voltammetric method. Analytical Chimica Acta 415 (2000): 175-184.
- [8] Fernandes, D. R., De Aguiar, P. F., Miranda, J. L., and D'Elia, E. Electrochemical determination of elemental sulfur in brazilian naphtha: method and validation. Journal of Apply Electrochemical 39 (2009): 1655-1663.
- [9] Kalal, H. S., Miran Beigi, A. A., Farazmand, M., and Tash, S. A. Determination of trace elemental sulfur and hydrogen sulfide in petroleum and its distillates by preliminary extraction with voltammetric detection. Analyst 125 (2000): 903-908.

- [10] Kalal, H. S., Ghadiri, M., Miran Beigi, A. A., and Sadjadi, S. A. S. Simultaneous determination of trace amounts of sulfite and thiosulfate in petroleum and its distillates by extraction and differential pulse polarography. Analytical Chimica Acta 502 (2004): 133-139.
- [11] Kashiki, M., and Ishida, K. The S.W. Polarographic Determination of Disulfide, Mercaptan and Free Sulfur in Petroleum Product. Bulletin of The Chemical Society of Japan 40 (1967): 97 – 101.
- [12] Yang, B., Wang, S., Tian, S., and Liu, L. Determination of hydrogen sulfide in gasoline by Au nanoclusters modified glassy carbon electrode. Electrochemistry Communications 11 (2009): 1230-1233.
- [13] Wang, J., and Tian, B. Mercury-Free Disposable Lead Sensors Based on Potentiometric Stripping Analysis at Gold-Coated Screen-Printed Electrodes. Analytical Chemistry 65 (1993): 1529–1532.
- [14] Wang, J., Lu, J., Hocevar, S. B., and Farias, P. A. M. Bismuth-Coated Carbon Electrodes for Anodic Stripping Voltammetry. Analytical Chemistry 72 (2000): 3218–3222.
- [15] Wang, J., Lu, J., Kirgoz, U. A., Hocevar, S. B., and Ogorevc, B. Insights into The Anodic Stripping Voltammetric Behavior of Bismuth Film Electrodes. Analytical Chemistry 434 (2001): 29–34.
- [16] Kefala, G., Economou, A., Voulgaropoulos, A., and Sofoniou, M. A Study of Bismuth Film Electrodes for the Detection of Trace Metals by Anodic Stripping Voltammetry and Their Application to Determination of Pb and Zb in Tapwater and Human Hair. Talanta 61 (2003): 603 - 610.
- [17] Charalambous, A, and Economou, A. A study on the Utility of Bismuth Film Electrodes for the Detection of In (III) in the Presence of Pb (II) and Cd (II) by Square Wave Anodic Stripping Voltammetry. Analytical Chimica Acta 547 (2005): 53 - 58.

- [18] Waite, T. J., Kraiya, C., Trouwborst, R. E., Ma, S., and Luther III, G. W. An Investigation into the Suitability of Bismuth as an Alternative to Gold-Amalgam as a Working Electrode for the *In Situ* Determination of Chemical Redox Species in the Natural Environment. Electroanalysis 18 (2006):1167-1172.
- [19] Wikipedia. Petroleum [Online]. 2010. Available from : <http://en.wikipedia.org> [2012, April 2]
- [20] ปราโมทย์ ไชยเวช. ปิโตรเลียมเทคโนโลยี. พิมพ์ครั้งที่ 2. กรุงเทพมหานคร: จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2548.
- [21] พลังงาน, กระทรวง. กรมธุรกิจพลังงาน. ธุรกิจพลังงานรอบรู้ความรู้เกี่ยวกับมาตรฐาน EURO-4 [ออนไลน์]. 2555. แหล่งที่มา : <http://www.doeb.go.th/knowledge/data/euro4.pdf> [2 เมษายน 2555]
- [22] หน่วยที่ 4, พลังงานกับชีวิต. พลังงานกับชีวิต [ออนไลน์]. 2555. แหล่งที่มา : <http://www2.udru.ac.th/~sci102/Data/Unit4/Unit4-2.htm> [2 เมษายน 2555]
- [23] พลังงาน, กระทรวง. กรมธุรกิจพลังงาน. ธุรกิจพลังงานรอบรู้น้ำมันแก๊สโซฮอล์ [ออนไลน์]. 2555. แหล่งที่มา : <http://www.doeb.go.th/knowledge/gasohol.htm> [2 เมษายน 2555]
- [24] เพ็ญศรี ทองนพเนื่อ. เคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า. พิมพ์ครั้งที่ 4. กรุงเทพมหานคร: จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2552.
- [25] ALS-Japan. Cyclic Voltammetry [Online]. 2010. Available from : <http://www.als-japan.com> [2012, April 2]
- [26] Scott, R.P.W. Basic electrochemistry [Online]. 2012. Available from : <http://physicalchemistryresources.com> [2012, April 2]
- [27] Mercury'2004. HMDE [Online]. 2012. Available from : <http://www.ichf.edu.pl> [2012, April 2]
- [28] Biologic Science. Electrode [Online]. 2011. Available from : <http://www.biologic.info> [2012, April 2]
- [29] ธวัชชัย ศรีวิบูลย์. เคมีวิเคราะห์ 2. พิมพ์ครั้งที่ 8. กรุงเทพมหานคร : มหาวิทยาลัยรามคำแหง, 2541.

- [30] Wikipedia. Linear Sweeping Voltammetry [Online]. 2010. Available from : <http://en.wikipedia.org> [2012, April 2]
- [31] Pulse Voltammetric Techniques. Normal pulse [Online]. 2010. Available from : <http://www.basinc.com> [2012, April 2]
- [32] Pulse Voltammetric Techniques. Differential pulse [Online]. 2010. Available from : <http://www.basinc.com> [2012, April 2]
- [33] Pulse Voltammetric Techniques. Square wave [Online]. 2010. Available from : <http://www.basinc.com> [2012, April 2]
- [34] CSI Potentiostat, Monash University Chemistry. Potentiostat [Online]. 2008. Available from : <http://www.chem.monash.edu.au/csi/potentiostat> [2012, April 2]
- [35] ASTM D2622-08. Standard test method for sulfur in petroleum products by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry, ASTM International, Vol 05.01.
- [36] นิวเคลียร์แห่งประเทศไทย,สมาคม. การวิเคราะห์โดยวิธีเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ [ออนไลน์]. 2555. แหล่งที่มา : <http://www.nst.or.th/article/article494/article49418.htm> [2 เมษายน 2555]
- [37] Miran Beigi, A. A., Teymouri, M., Bagheri, A., Tash, S. A., and Saraji, M. Determination of trace total sulfur in organic compounds by Raney nickel reduction with voltammetric detection. Analytical Chimica Acta 381 (1999): 117-127.
- [38] Serafim, D. M., and Stradiotto, N. R. Determination of sulfur compounds in gasoline using mercury film electrode by square wave voltammetry. Fuel 87 (2008): 1007-1013.
- [39] Hutton, E. A., Ogorevc, B., Hocevar, S. B., Weldon, F., Smyth, M. R., and Wang, J. An introduction to bismuth film electrode for use in cathodic electrochemical detection. Electrochemistry Communications 3 (2001): 707- 711.
- [40] Economou, A. Bismuth-Film Electrodes: Recent Developments and Potentialities for Electroanalysis. Trends in Analysis Chemistry 24 (2005): 334 – 340.

- [41] Washington, D. C. Joint FAO/WHO food standards programme codex committee on residues of veterinary drugs in foods. Codex Alimentarius Commission, 4-7 March 2003.
- [42] The Fitness for Purpose of Analytical Methods – A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics. EURACHEM Guide, 1<sup>st</sup> edition. 1998.
- [43] Olofsson, B. R. Determination of elemental sulfur in jet fuel by differential pulse polarography. Analytical Chimica Acta 177 (1985): 167-173.

ภาคผนวก

## ภาคผนวก ก.

## ข้อมูลแสดงกระแสสัญญาณเฉลี่ยของไดโบบิวทิลซัลไฟด์

ตารางที่ ก.1 กระแสสัญญาณเฉลี่ยของไดโบบิวทิลซัลไฟด์กับความเข้มข้นบนขั้วไฟฟ้าฟิล์มปรอท โดยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมตรี แบบที่ 1 (ข้อมูลประกอบรูปที่ 4.4)

Concentration (ppm)	Peak height ( $\mu\text{A}$ )
0.00	0.00 $\pm$ 0.00
0.02	0.08 $\pm$ 0.08
0.10	0.32 $\pm$ 0.08
0.20	0.43 $\pm$ 0.06
0.50	1.02 $\pm$ 0.08
1.00	1.88 $\pm$ 0.08

ตารางที่ ก.2 กระแสสัญญาณเฉลี่ยของไดโบบิวทิลซัลไฟด์กับความเข้มข้นบนขั้วไฟฟ้าฟิล์มปรอท โดยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมตรี แบบที่ 2 (ข้อมูลประกอบรูปที่ 4.4)

Concentration (ppm)	Peak height ( $\mu\text{A}$ )
0.00	0.00 $\pm$ 0.00
0.02	0.04 $\pm$ 0.02
0.10	0.32 $\pm$ 0.08
0.20	0.68 $\pm$ 0.09
0.50	1.68 $\pm$ 0.08
1.00	3.00 $\pm$ 0.09

ตารางที่ ก.3 กระแสสัญญาณเฉลี่ยของไดโบบิวทิลซัลไฟด์กับความเข้มข้นบนขั้วไฟฟ้าฟิล์มปรอท โดยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี (ข้อมูลประกอบรูปที่ 4.4)

Concentration (ppm)	Peak height ( $\mu$ A)
0.00	0.00 $\pm$ 0.00
0.02	0.23 $\pm$ 0.14
0.10	0.61 $\pm$ 0.15
0.20	1.00 $\pm$ 0.15
0.50	2.53 $\pm$ 0.14
1.00	4.74 $\pm$ 0.15

ตารางที่ ก.4 กระแสสัญญาณเฉลี่ยของไดโบบิวทิลซัลไฟด์กับความเข้มข้นบนขั้วไฟฟ้าทอง โดยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี (ข้อมูลประกอบรูปที่ 4.7)

Concentration (ppm)	Peak height (nA)
0.00	0.00 $\pm$ 0.00
0.10	11.00 $\pm$ 5.00
0.20	44.33 $\pm$ 6.51
0.50	106.33 $\pm$ 7.23
1.00	258.33 $\pm$ 7.64
2.00	487.00 $\pm$ 7.55



ตารางที่ ก.5 กระแสสัญญาณเฉลี่ยของไดโบบิวทิลซัลไฟด์กับความเข้มข้นบนขั้วไฟฟ้าบิสมัท  
โดยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี (ข้อมูลประกอบรูปที่ 4.10)

Concentration (ppm)	Peak height (nA)
0.00	0.00±0.00
0.10	21.00±5.00
0.20	54.67±5.03
0.50	100.00±5.00
1.00	226.67±5.77
2.00	490.00±5.00

ตารางที่ ก.6 กระแสสัญญาณเฉลี่ยของไดโบบิวทิลซัลไฟด์กับความเข้มข้นของสารละลายบิสมัท  
ในการเตรียมขั้วไฟฟ้าบิสมัท (ข้อมูลประกอบรูปที่ 4.11)

Bi Concentration (ppm)	Peak height (nA)
0.1	54.00±2.65
0.2	72.00±2.65
0.5	90.33±1.53
0.7	90.33±1.53
1.0	90.00±2.00
2.0	91.00±2.00
5.0	91.67±1.53

ตารางที่ ก.7 กระแสสัญญาณเฉลี่ยของไดโอบิทิลซัลไฟด์กับศักย์ไฟฟ้าในการเตรียมขั้วไฟฟ้าบิสเมท  
(ข้อมูลประกอบรูปที่ 4.12)

Deposition potential (V)	Peak height (nA)
-0.4	35.33±1.53
-0.5	45.67±1.53
-0.6	54.67±1.15
-0.7	80.33±1.53
-0.8	90.33±2.08
-0.9	99.67±2.52
-1.0	109.00±1.73
-1.1	90.00±2.00
-1.2	84.33±2.08

ตารางที่ ก.8 กระแสสัญญาณเฉลี่ยของไดโอบิทิลซัลไฟด์กับเวลาในการเตรียมขั้วไฟฟ้าบิสเมท  
(ข้อมูลประกอบรูปที่ 4.13)

Deposition time (s)	Peak height (nA)
10	71.33±2.08
30	97.67±2.08
60	111.00±1.73
100	110.67±2.08
150	110.00±2.00
300	108.00±2.00
600	108.67±1.53
900	109.67±1.53

ตารางที่ ก.9 กระแสสัญญาณเฉลี่ยของไดโบริกัลเซลล์ไฟด์กับพีเอชของแอซิเตทบัฟเฟอร์ บนขั้วไฟฟ้าบิสมัท โดยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี (ข้อมูลประกอบรูปที่ 4.14)

pH	Peak height (nA)
2.5	24.00±4.00
3.5	64.00±3.61
4.5	92.00±2.00
5.5	113.67±1.15
6.5	108.00±2.00
7.5	100.33±2.52

ตารางที่ ก.10 กระแสสัญญาณเฉลี่ยของไดโบริกัลเซลล์ไฟด์กับความถี่ในการสแกน บนขั้วไฟฟ้าบิสมัท โดยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี (ข้อมูลประกอบรูปที่ 4.15)

Frequency (Hz)	Peak height (nA)
10	54.00±2.00
20	64.00±2.00
30	74.33±2.52
40	83.00±2.00
50	89.00±1.73
60	88.00±2.00
70	91.67±1.15
80	89.00±2.00
90	89.67±1.53
100	89.00±2.00

ตารางที่ ก.11 กระแสสัญญาณเฉลี่ยของไดโอบิวทิลซัลไฟด์ กับศักย์ไฟฟ้าในการเพิ่มความเข้มข้นของสารมาตรฐานบริเวณผิวขั้วไฟฟ้าบิสเมท โดยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี (ข้อมูลประกอบรูปที่ 4.16)

Deposition potential (V)	Peak height (nA)
0.1	79.33±2.08
0.0	79.67±2.52
-0.1	81.00±2.65
-0.3	78.67±2.31
-0.5	94.00±2.00
-0.7	118.67±2.31
-0.9	151.00±1.73
-1.2	141.00±1.73

ตารางที่ ก.12 กระแสสัญญาณเฉลี่ยของไดโอบิวทิลซัลไฟด์ กับเวลาในการเพิ่มความเข้มข้นของสารมาตรฐานบริเวณผิวขั้วไฟฟ้าบิสเมท โดยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี (ข้อมูลประกอบรูปที่ 4.17)

Deposition time (s)	Peak height (nA)
0	106.00±3.60
5	111.93±3.25
10	116.44±3.10
15	123.00±2.46
30	150.06±2.46
60	150.47±2.56
90	150.06±2.46
120	151.29±2.46

ตารางที่ ก.13 กระแสสัญญาณเฉลี่ยของไดโอบิวทิลซัลไฟด์ กับความเข้มข้นบนขั้วไฟฟ้าบิสมัท โดยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี กรณีใช้การเพิ่มความเข้มข้นของสารมาตรฐานบริเวณผิวขั้วไฟฟ้า (ข้อมูลประกอบรูปที่ 4.18)

Concentration (ppm)	Peak height (nA)
0.00	0.00±0.00
0.10	50.00±5.00
0.20	133.00±4.36
0.50	255.33±4.51
1.00	537.33±4.62
2.00	1153.00±5.20

ตารางที่ ก.14 กระแสสัญญาณเฉลี่ยของไดโอบิวทิลซัลไฟด์ กับความเข้มข้นบนขั้วไฟฟ้าบิสมัท โดยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี กรณีไม่ใช้การเพิ่มความเข้มข้นของสารมาตรฐานบริเวณผิวขั้วไฟฟ้า (ข้อมูลประกอบรูปที่ 4.18)

Concentration (ppm)	Peak height (nA)
0.00	0.00±0.00
0.10	37.04±4.41
0.20	98.52±4.27
0.50	190.37±4.24
1.00	384.81±4.49
2.00	854.20±5.03

ตารางที่ ก.15 กระแสสัญญาณเฉลี่ยของไดโบริกซัลไฟด์ กับจำนวนวันในการเก็บรักษาขั้วไฟฟ้าบิสมัท โดยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี กรณีเก็บในแอซิเตทบัฟเฟอร์ พีเอช 4.5 (ข้อมูลประกอบรูปที่ 4.20)

Day	Peak height (nA)
0	190.00±2.00
1	186.33±2.08
3	184.00±3.46
5	185.67±2.52
7	188.67±5.51
9	23.00±13.53

ตารางที่ ก.16 กระแสสัญญาณเฉลี่ยของไดโบริกซัลไฟด์กับจำนวนวันในการเก็บรักษาขั้วไฟฟ้าบิสมัท โดยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี กรณีเก็บในน้ำกลั่น (ข้อมูลประกอบรูปที่ 4.20)

Day	Peak height (nA)
0	192.67±2.52
1	192.00±2.65
3	191.00±3.61
5	189.00±5.00
7	28.33±12.58

ตารางที่ ก.17 กระแสสัญญาณเฉลี่ยของไดโบริกัลฟิลด์กับจำนวนวันในการเก็บรักษาข้าวไฟฟ้าบิสมัท โดยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี กรณีเก็บในแอซิเตทบัฟเฟอร์ พีเอช 4.5 ที่อุณหภูมิห้อง (ข้อมูลประกอบรูปที่ 4.21)

Day	Peak height (nA)
0	190.00±2.00
1	186.33±2.08
3	184.00±3.46
5	185.67±2.52
7	188.67±5.51
9	23.00±13.53

ตารางที่ ก.18 กระแสสัญญาณเฉลี่ยของไดโบริกัลฟิลด์กับจำนวนวันในการเก็บรักษาข้าวไฟฟ้าบิสมัท โดยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี กรณีเก็บในแอซิเตทบัฟเฟอร์ พีเอช 4.5 ที่อุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียส (ข้อมูลประกอบรูปที่ 4.21)

Day	Peak height (nA)
0	190.67±2.08
1	190.33±1.53
3	189.00±2.00
5	189.00±2.00
7	188.00±1.00
9	187.67±1.53
11	190.00±4.00
13	24.33±10.50

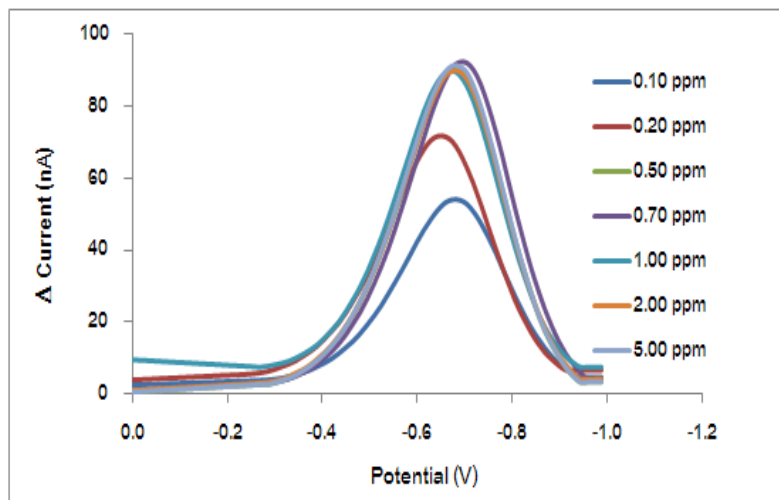
ตารางที่ ก.19 กระแสสัญญาณเฉลี่ยของไดโอบิลซัลไฟด์ กับความเข้มข้นของไฟฟ้าสัมผัส โดยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี สำหรับกราฟมาตรฐานในการวิเคราะห์ตัวอย่าง (ข้อมูลประกอบรูปที่ ข.10)

Concentration (ppm)	Peak height (nA)
0.00	0.00±0.00
0.10	36.37±4.17
0.20	97.85±3.12
0.50	189.04±3.65
1.00	382.15±2.98
2.00	850.86±3.42

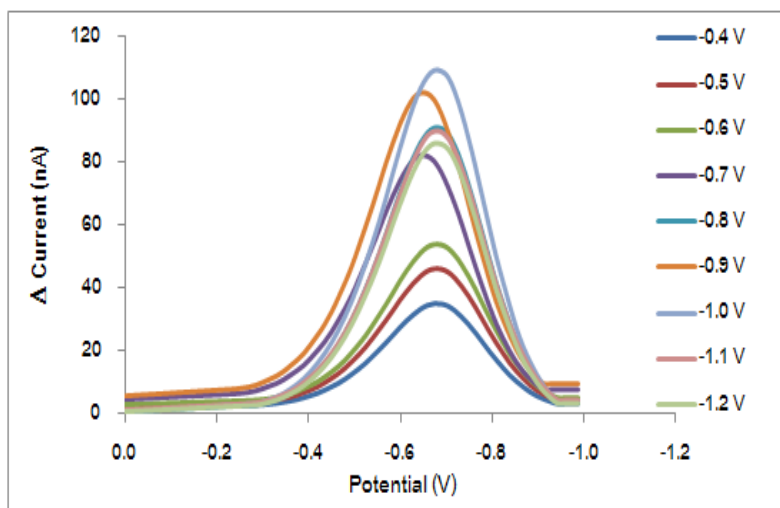


## ภาคผนวก ข.

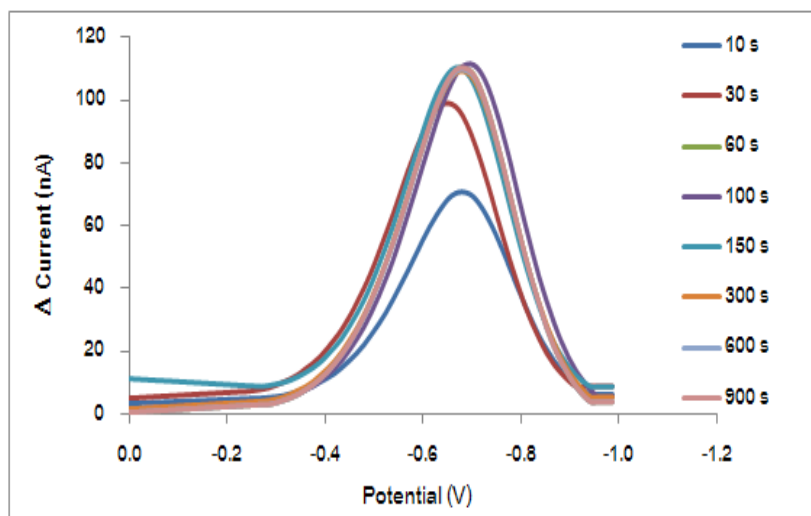
ข้อมูลแสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของไดบิวทิลซัลไฟด์



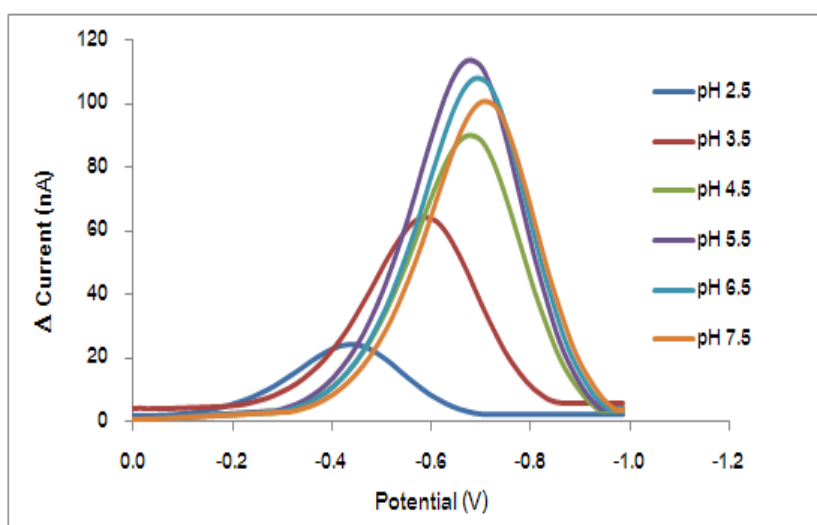
รูปที่ ข.1 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของไดบิวทิลซัลไฟด์ 0.50 ppm บนขั้วไฟฟ้าบิสมาท (ในขั้นตอนการศึกษาความเข้มข้นของสารละลายบิสมาทที่ใช้ในการเตรียมขั้วไฟฟ้า)



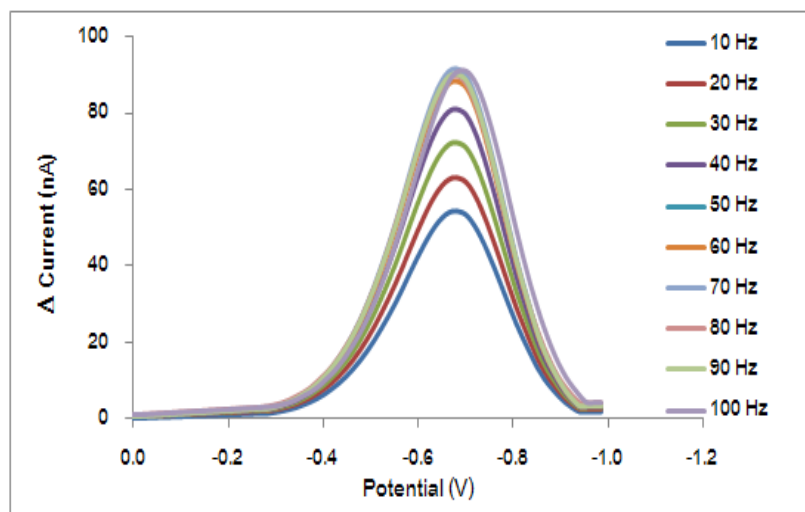
รูปที่ ข.2 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของไดบิวทิลซัลไฟด์ 0.50 ppm บนขั้วไฟฟ้าบิสมาท (ในขั้นตอนการศึกษาศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการเตรียมขั้วไฟฟ้าบิสมาท)



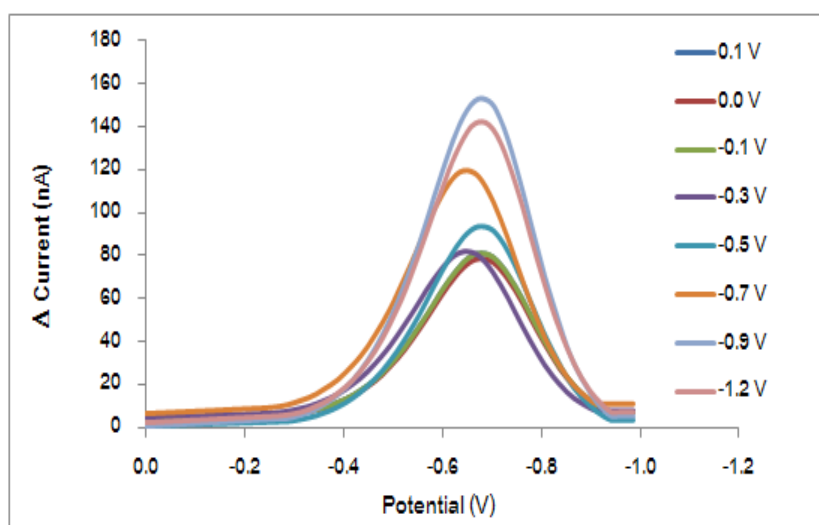
รูปที่ ข.3 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของไดเอทิลซิลส์ไฟด์ 0.50 ppm บนขั้วไฟฟ้าบิสมาท (ในขั้นตอนการศึกษาเวลาที่ใช้ในการเตรียมขั้วไฟฟ้าบิสมาท)



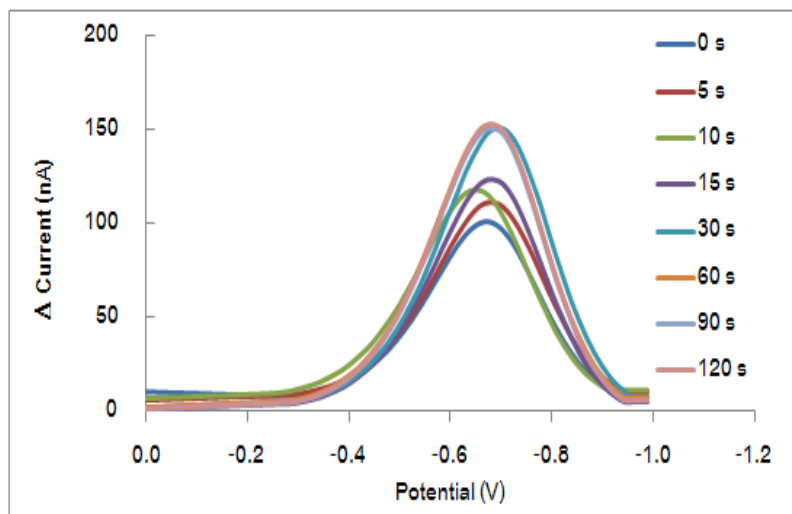
รูปที่ ข.4 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของไดเอทิลซิลส์ไฟด์ 0.50 ppm บนขั้วไฟฟ้าบิสมาท (ในขั้นตอนการศึกษาพีเอชของแอซิดเททบัฟเฟอร์)



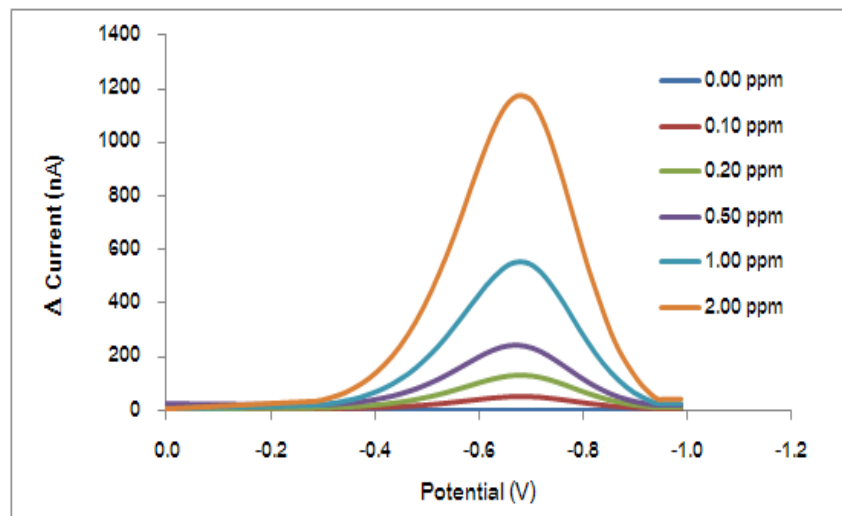
รูปที่ 1.5 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของไดบิวทิลซัลไฟด์ 0.50 ppm บนขั้วไฟฟ้าบิสมาท (ในขั้นตอนการศึกษาความถี่ในการสแกน)



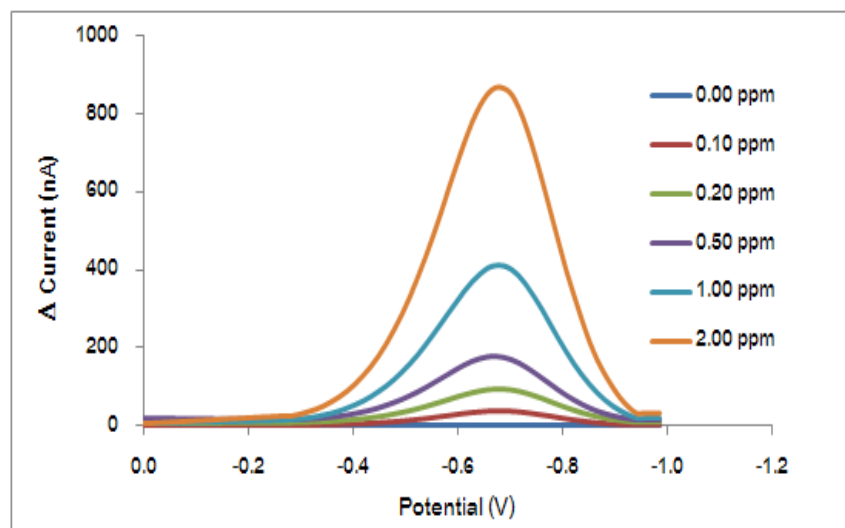
รูปที่ 1.6 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของไดบิวทิลซัลไฟด์ 0.50 ppm บนขั้วไฟฟ้าบิสมาท (ในขั้นตอนการศึกษาศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการเพิ่มความเข้มข้นซัลเฟอร์บริเวณผิวขั้วไฟฟ้า)



รูปที่ ข.7 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของโดบิวทิลซัลไฟด์ 0.50 ppm บนขั้วไฟฟ้าบิสมาท (ในขั้นตอนการศึกษาเวลาไฟฟ้าที่ใช้ในการเพิ่มความเข้มข้นซัลเฟอร์บริเวณผิวขั้วไฟฟ้า)

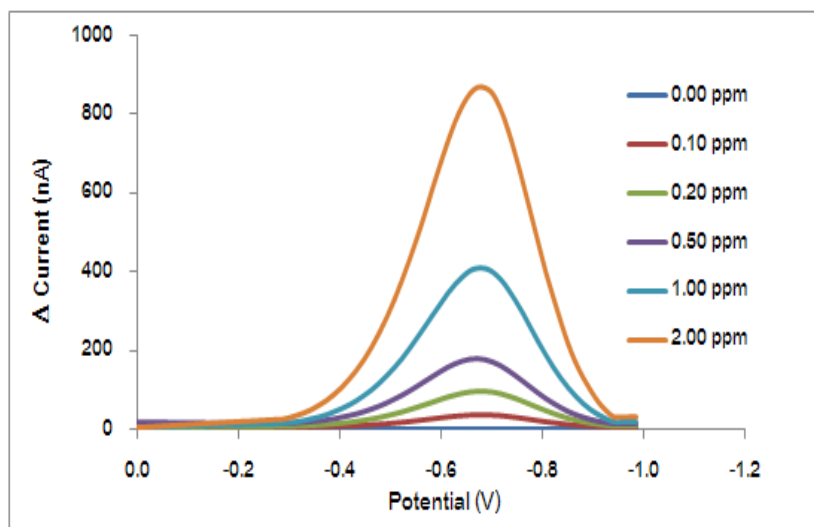


(ก)

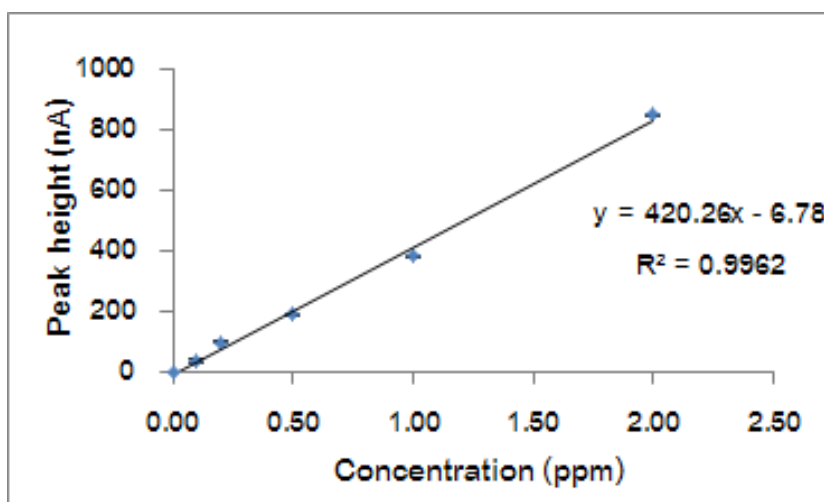


(ข)

รูปที่ ข.8 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของไดบิวทิลซัลไฟด์ บนขั้วไฟฟ้าบิสมัท (ในขั้นตอนการศึกษาค่าความไว) (ก) ใช้ขั้นตอนการเพิ่มความเข้มข้นของสารที่บริเวณผิวขั้วไฟฟ้า (ให้ศักย์ไฟฟ้าคงที่ -0.9 โวลต์เป็นเวลา 30 วินาที) (ข) ไม่ใช้ขั้นตอนการเพิ่มความเข้มข้นของสารที่บริเวณผิวขั้วไฟฟ้า



รูปที่ ข.9 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของโคบิวทิลซัลไฟด์บนขั้วไฟฟ้าบิสมัท (ในขั้นตอนการเตรียมกราฟมาตรฐานสำหรับวิเคราะห์ตัวอย่าง)



รูปที่ ข.10 กราฟมาตรฐานของโคบิวทิลซัลไฟด์ด้วยขั้วไฟฟ้าบิสมัทสำหรับวิเคราะห์ตัวอย่าง

### ภาคผนวก ค.

#### ตัวอย่างการคำนวณความเข้มข้นปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในน้ำมันตัวอย่าง

จากกราฟมาตรฐานรูปที่ ข.10 สมการเส้นตรงที่ได้คือ  $y = 420.26x - 6.78$

โดย  $x$  แทน ความเข้มข้นของปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในเซลล์เคมีไฟฟ้า (ppm)

และ  $y$  แทน ความสูงของสัญญาณ (nA)

จากขั้นตอนที่ 3.5.8 เมื่อได้ความสูงของสัญญาณ (หน่วย nA) จากโวลแทมโมแกรม นำมาแทนค่า  $y$  ในสมการเส้นตรง คำนวณหาค่า  $x$  ซึ่งเป็นความเข้มข้นของปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในเซลล์เคมีไฟฟ้า (หน่วย ppm) ตัวอย่างเช่น ได้ความสูงของสัญญาณ 75 nA สามารถคำนวณความเข้มข้นได้ดังนี้

$$\text{จาก } y = 420.26x - 6.78$$

แทนค่า  $y = 75 \text{ nA}$  เพื่อหาค่า  $x$  ในสมการเส้นตรง

$$\text{จะได้ } 75 = 420.26x - 6.78$$

$$x = (75 + 6.78) / 420.26 = 0.19$$

ดังนั้น จะได้ว่าความเข้มข้นของปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในเซลล์เคมีไฟฟ้าเท่ากับ 0.19 ppm

แต่เนื่องจากขั้นตอนที่ 3.5.8 ได้ปิเปตน้ำมันตัวอย่างปริมาตร 100 ไมโครลิตร ลงในสารละลายเกือบหนูนปริมาตร 20.00 มิลลิลิตร (20,000 ไมโครลิตร) ในเซลล์เคมีไฟฟ้า ดังนั้น เมื่อต้องการคำนวณปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในตัวอย่างน้ำมัน จึงสามารถคำนวณได้ดังนี้

$$\text{จากสูตร } M_1V_1 = M_2V_2$$

$$\text{แทนค่า } (0.19 \text{ ppm}) \times (20,000 + 100 \mu\text{L}) = M_2 \times (100 \mu\text{L})$$

$$M_2 = (0.19 \times 20,100) / 100 = 38 \text{ ppm}$$

ดังนั้น จะได้ว่าความเข้มข้นของปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในตัวอย่างน้ำมันเท่ากับ 38 ppm

หรือนำความเข้มข้นของปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในเซลล์เคมีไฟฟ้า (ppm) คูณด้วยค่า dilution factor ซึ่งมีค่าเท่ากับ  $(20,000 + 100) / 100 = 201$  ซึ่งจากตัวอย่างข้างต้นจะได้ว่าความเข้มข้นของปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในตัวอย่างน้ำมันเท่ากับ  $0.19 \times 201 = 38 \text{ ppm}$

## ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายสรเทพ โสมสง เกิดวันที่ 10 ธันวาคม 2522 มีภูมิลำเนาที่จังหวัดตรัง ประเทศไทย สำเร็จการศึกษาปริญญาตรีจากภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ในปี 2545 ประวัติการทำงาน ทำงานที่ บริษัท เบ็ทเทอร์ฟาร์มา จำกัด ในปี 2545 เป็นระยะเวลา ประมาณ 2 ปี และบริษัท ห้องปฏิบัติการกลาง (ประเทศไทย) จำกัด ในปี 2547 เป็นระยะเวลา ประมาณ 4 ปี และตั้งแต่ปี 2551 ถึงปัจจุบันรวมระยะเวลาประมาณ 4 ปี รับราชการในตำแหน่ง นักวิทยาศาสตร์ สำนักคุณภาพน้ำมันเชื้อเพลิง กรมธุรกิจพลังงาน กระทรวงพลังงาน และ เข้าศึกษาต่อในระดับปริญญาโทมหาบัณฑิต ในสาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปีการศึกษา 2553 ที่อยู่ปัจจุบัน อาคารชุดลุมพินี คอนโดทาวน์รัชดาภิเษก เลขที่ 138/4 หมู่ 5 ตำบลบางกระสอบ อำเภอเมือง จังหวัดนนทบุรี รหัสไปรษณีย์ 11000 หมายเลขโทรศัพท์ที่ติดต่อได้ 085-3667276

### การประชุมทางวิชาการ

26-27 April 2012

Poster presentation at 2012 International Conference on Sustainable Environmental Technologies (ICSET), Century Park Hotel, Bangkok, Thailand.