

การตรวจวัดซัลเฟอร์ทั้งหมดในดีเซลโดยวิธีทางเคมีไฟฟ้า

นางสาวไพรสวรรณ คณะพันธ์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2555

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยได้รับการในคลังปัญญาจุฬาฯ (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 DIESEL USING
ELECTROCHEMICAL METHOD

Miss Praisuwan Khanaphan

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 2012

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การตรวจวัดซัลเฟอร์ทั้งหมดในดีเซลโดยวิธีทางเคมีไฟฟ้า
โดย	นางสาวไพโรสุวรรณ คณะพันธ์
สาขาวิชา	ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	อาจารย์ ดร.เจริญขวัญ ไกรยา

คณะวิทยาศาสตร์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่ง
ของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

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

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.ธราพงษ์ วิทิตสานต์)

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

.....กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วราวุฒิ ตั้งพสุธาตล)

.....กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อนวัช พินิจศักดิ์กุล)

ไพโรซัลฟอน คะตะพันธ : การตรวจวัดซัลเฟอร์ทั้งหมดในดีเซลโดยวิธีทางเคมีไฟฟ้า.
(DETERMINATION OF TOTAL SULFUR IN DIESEL USING ELECTROCHEMICAL
METHOD) อ. ที่ปริภษาวิทยานิพนธ์หลัก : อ.ดร.เจริญขวัญ ไกรยา, 123 หน้า.

สารประกอบซัลเฟอร์เป็นองค์ประกอบอย่างหนึ่งที่พบมากที่สุดในน้ำมันดีเซล ซึ่งปริมาณซัลเฟอร์ที่อยู่ในน้ำมันจะทำให้เกิดการกัดกร่อนของเครื่องมือและเมื่อถูกเผาไหม้จะเกิดสารประกอบซัลเฟอร์ออกไซด์ (SO_x) เมื่อปล่อยออกสู่อากาศส่งผลทำให้เกิดมลภาวะทางอากาศเป็นพิษส่งผลต่อสุขภาพมนุษย์ และสิ่งแวดล้อม จึงทำให้สหภาพยุโรป (EU) ได้ตระหนักและพยายามควบคุมปริมาณซัลเฟอร์ในน้ำมันดีเซลให้มีปริมาณต่ำลง ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงศึกษาการตรวจวัดปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในดีเซลโดยใช้เทคนิคทางเคมีไฟฟ้า ร่วมกับการพัฒนาขั้วไฟฟ้าเพื่อให้มีความเหมาะสมในการตรวจวัดปริมาณซัลเฟอร์ในดีเซล การศึกษาประกอบด้วยการเลือกตัวทำละลายและอิเล็กโทรไลต์ที่เหมาะสม, ศึกษาสัญญาณไดโอดทิวซัลไฟด์บนขั้วไฟฟ้าชนิดต่างๆ ได้แก่ ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนไฟเบอร์, ขั้วไฟฟ้าทอง, ขั้วไฟฟ้าบิสมัท, ขั้วไฟฟ้าฟิล์มทอง, ขั้วไฟฟ้าฟิล์มปรอท และขั้วไฟฟ้าฟิล์มเงิน, หาค่าพารามิเตอร์ที่เหมาะสมในการเตรียมขั้วไฟฟ้า, และเปรียบเทียบความไวของเทคนิคระหว่างสแควร์เวฟโวลแทมเมตรีและดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมตรี

การวิจัยพบว่า กรดซัลฟิวริก 55 mM ในตัวทำละลายผสมระหว่างโทลูอีนกับเมทานอล ในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 โดยปริมาตร ตรวจวัดสัญญาณด้วยขั้วไฟฟ้าบิสมัท โดยใช้เทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรีให้สัญญาณการตรวจวัดเหมาะสมที่สุด การเตรียมขั้วไฟฟ้าบิสมัทเตรียมในสารละลายบิสมัทความเข้มข้น 0.10 ppm ด้วยศักย์ไฟฟ้าในการเกาะติด -1.0 โวลต์ เป็นเวลา 10 วินาที การทดสอบด้วยเทคนิคโวลแทมเมตรีพบว่าให้ค่าความไวที่ 194.93 nA/ppm, ขีดจำกัดต่ำสุดของการทดสอบเชิงคุณภาพ (LOD) 0.041 ppm และขีดจำกัดต่ำสุดของการทดสอบเชิงปริมาณ (LOQ) 0.135 ppm และวิธีนี้ให้ค่าความเที่ยงดี จากการตรวจวัดปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในตัวอย่งน้ำมันดีเซลที่รวบรวมได้จากพื้นที่ภาคตะวันออกเฉียงเหนือของประเทศไทย จำนวน 10 ตัวอย่าง พบว่าค่าที่ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าบิสมัท โดยใช้เทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี ให้ค่าที่สอดคล้องและอยู่ในเกณฑ์ดีกับค่าที่ได้จากการตรวจวัดด้วยวิธีมาตรฐาน ASTM D 2622 โดยให้ค่าความคลาดเคลื่อนน้อยกว่า 6.67 เปอร์เซ็นต์ และค่าที่ตรวจวัดได้ด้วยเทคนิคนี้มีค่าต่ำกว่ามาตรฐานยุโรป 4 ที่กำหนดใช้ในประเทศไทยตั้งแต่ 1 มกราคม พ.ศ.2555 เป็นต้นมา

สาขาวิชา ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์.....ลายมือชื่อนิสิต.....
ปีการศึกษา 2555.....ลายมือชื่อ อ.ที่ปริภษาวิทยานิพนธ์หลัก.....

5372499023 : MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE

KEYWORDS : BISMUTH / SULFUR / DIESEL / VOLTAMMETRY

PRAISUWAN KHANAPHAN : DETERMINATION OF TOTAL SULFUR IN DIESEL USING ELECTROCHEMICAL METHOD. ADVISOR : CHAROENKWAN KRAIYA, Ph.D., 123 pp.

Sulfur-containing compound is one of the major components presented in commercial diesel fuel. Sulfur-containing compound can cause machine corrosion and can produce SO_x when it is combusted. SO_x is a well-known toxic air pollutant which severely affects human health and environment when released into the atmosphere. Therefore, European Union (EU) have realized and attempted to gradually decrease the sulfur content limit in diesel fuel. In this work, the detection of total sulfur content in diesel fuel by voltammetric technique coupled with a modified electrode for an appropriate detection was studied. The parameters investigated include solvent type, electrolyte, and electrode materials such as carbon fiber, gold, gold film, bismuth, mercury and silver film electrodes. Optimized conditions for electrode preparation and comparison of the total sulfur response obtained from square-wave voltammetry and differential pulse voltammetry were also established.

The results indicate that measurements in 55 mM sulfuric acid in 1:1 toluene:methanol on bismuth electrode using square-wave voltammetry yielded the best response. The bismuth electrode was prepared by electrodeposition at -1.0 V for 10 s in 0.10 ppm bismuth solution. The voltammetric method achieved 194.93 nA/ppm sensitivity, 0.041 ppm LOD, and 0.135 ppm LOQ with good precision. Ten diesel samples collected from northeastern area in Thailand were examined by the proposed method and compared to the standard ASTM D 2622. Less than 6.67% error was achieved, and the detection limit of the proposed method is lower than that of EURO 4 regulation has been enforced in Thailand since January 1, 2012.

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

Academic Year : 2012.....Advisor's Signature

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดี ซึ่งได้รับความอนุเคราะห์ช่วยเหลือจากหน่วยงาน และบุคคลหลายท่าน ผู้วิจัยจึงขอกราบขอบพระคุณต่อผู้ที่ให้ความอนุเคราะห์ดังต่อไปนี้

ขอขอบพระคุณ อาจารย์ ดร. เจริญขวัญ ไกรยา อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ผู้ให้ความรู้ แนะนำแนวทาง พร้อมทั้งให้คำปรึกษาหลักการในการดำเนินงานวิจัยและวิธีในการแก้ปัญหาต่างๆ รวมทั้งการศึกษาค้นคว้าเพิ่มเติมและแก้ไขข้อบกพร่องของงานวิจัยตลอดระยะเวลาการทำวิจัย ซึ่งมีส่วนสำคัญอย่างมากในการทำให้งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

ขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.ธราพงษ์ วิทิตสานต์ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วรารุณี ตั้งพสุธาตล และ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อนวัช พินิจศักดิ์กุล ที่ให้ความกรุณาเป็นคณะกรรมการในการสอบวิทยานิพนธ์ในครั้งนี้ รวมถึงคณาจารย์ทุกท่านในสาขาวิชาปิโตรเคมี และวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ได้ให้ความรู้และอบรมสั่งสอนตลอดหลักสูตรการศึกษา

ขอขอบคุณนายสรเทพ โสมสง ผู้ให้คำแนะนำ และชี้แนะแนวทางในการดำเนินงานวิจัย ตลอดจนเป็นที่ปรึกษาในการแก้ปัญหาต่างๆ

ขอขอบคุณสำนักคุณภาพน้ำมันเชื้อเพลิง กรมธุรกิจพลังงาน กระทรวงพลังงาน เป็นหน่วยงานที่อนุเคราะห์ตัวอย่างน้ำมันดีเซลและข้อมูลต่างๆ เพื่อใช้ในงานวิจัยจนทำให้งานวิจัยสำเร็จลุล่วงได้

ขอขอบคุณภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย สำหรับการสนับสนุนด้านเครื่องมือและอุปกรณ์ในการทำวิจัย

นอกจากนี้ ผู้ทำวิจัยขอขอบคุณ บิดา มารดา ผู้ให้ทุนในการศึกษาตลอดหลักสูตรและครอบครัว เพื่อน พี่ น้องทุกคนที่ให้ความช่วยเหลือ ให้กำลังใจ คำปรึกษาซึ่งกันและกันในระหว่างการทำวิจัยมาโดยตลอด

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ	ช
สารบัญตาราง.....	ฎ
สารบัญรูป	ฅ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย	4
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	4
1.4 สมมุติฐานการวิจัย	4
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	4
บทที่ 2 เอกสาร ทฤษฎี และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	6
2.1 ปีโตรเลียม.....	6
2.1.1 การกำเนิดปีโตรเลียม.....	6
2.1.2 การค้นพบปีโตรเลียมปีโตรเลียม	7
2.1.3 แหล่งกักเก็บปีโตรเลียมปีโตรเลียม	8
2.1.4 การสำรวจและผลิตปีโตรเลียม	9
2.1.5 องค์ประกอบของปีโตรเลียม	11
2.2 ก๊าซธรรมชาติ.....	15
2.3 น้ำมันดิบ.....	15
2.4 น้ำมันดีเซล.....	16
2.4.1 คุณสมบัติของน้ำมันดีเซล	17
2.4.2 การควบคุมปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในน้ำมันดีเซลในประเทศไทย	18

2.4.3	มาตรฐานยูโร 4 (Euro 4)	18
2.5	เคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า.....	19
2.5.1	ชนิดของเซลล์เคมีไฟฟ้า	21
2.5.2	โวลแทมเมตรี (voltammetry)	22
2.6	วิธีมาตรฐานในการตรวจวิเคราะห์ปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในน้ำมันเชื้อเพลิง.....	33
2.7	เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	36
บทที่ 3	เครื่องมือ อุปกรณ์ และวิธีการทดลอง	40
3.1	เครื่องมือ และอุปกรณ์	40
3.2	สารเคมี.....	40
3.3	การเตรียมสารละลาย	41
3.3.1	สารละลายแอซิเตทบัฟเฟอร์ พีเอช 4.5 ในตัวทำละลายผสมระหว่าง โทลูอีนกับเมทานอลในอัตราส่วน 1 ต่อ 1	41
3.3.2	สารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ 200 ppm	41
3.3.3	สารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ 40 ppm	41
3.3.4	สารละลายทอง 50 ppm	42
3.3.5	สารละลายบิสมีท์ 50 ppm	42
3.3.6	สารละลายเมอร์คิวรีคลอไรด์ 5 mM.....	42
3.3.7	สารละลายเงิน 5 mM.....	42
3.4	ขั้วไฟฟ้าและเซลล์เคมีไฟฟ้า	42
3.4.1	การทำความสะอาดขั้วไฟฟ้า.....	42
3.4.2	การเตรียมขั้วไฟฟ้า	42
3.4.3	เซลล์เคมีไฟฟ้า	44
3.5	ขั้นตอนการทดลอง	45
3.5.1	การทดสอบตัวทำละลายและอิเล็กโทรไลต์สำหรับเทคนิคทางเคมีไฟฟ้า.....	45
3.5.2	ศึกษาตัวแปรต่างๆ ที่มีผลต่อสัญญาณไดบิวทิลซัลไฟด์.....	46
3.5.2.1	ทดสอบชนิดของกรด และความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก ที่มีต่อสัญญาณการตรวจวัดไดบิวทิลซัลไฟด์.....	46

3.5.2.2	ทดสอบผลของขั้วไฟฟ้าใช้งาน.....	47
3.5.2.3	ทดสอบผลของสัญญาณกระตุ้น และค่าพารามิเตอร์ที่เกี่ยวข้อง.....	54
3.5.3	การตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีการวัด (Method validation)	57
3.5.3.1	ค่าความไว (Sensitivity)	57
3.5.3.2	ขีดจำกัดต่ำสุดของการทดสอบเชิงคุณภาพ (Limit of detection, LOD) และขีดจำกัดต่ำสุด ของการทดสอบเชิงปริมาณ (Limit of quantitation, LOQ).....	57
3.5.3.3	ความเที่ยง (Reproducibility).....	59
3.5.4	การตรวจวัดในตัวอย่างดีเซลที่จำหน่าย ที่รวบรวมจากตัวแทนจำหน่ายต่างๆ ของจังหวัดนครราชสีมา ในประเทศไทย ช่วงเดือนมกราคม พ.ศ. 2556 พร้อมทั้งเปรียบเทียบผลที่ได้กับวิธีมาตรฐาน.....	59
บทที่ 4	ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง	61
4.1	ผลการทดสอบตัวทำละลายและอิเล็กทรอนิกส์สำหรับเทคนิคทางเคมีไฟฟ้า	61
4.2	ผลการศึกษาดัชนีแปรต่างๆ ที่มีผลต่อสัญญาณไดโอดทิวซัลไฟด์.....	65
4.2.1	ผลของชนิด และความเข้มข้น ที่มีต่อสัญญาณซัลเฟอร์.....	65
4.2.2	ผลของขั้วไฟฟ้าใช้งาน.....	68
4.2.3	ผลของสัญญาณกระตุ้น และค่าพารามิเตอร์ที่เกี่ยวข้อง.....	77
4.3	การตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีการวัด (Method validation)	84
4.3.1	ค่าความไว (Sensitivity).....	85
4.3.2	ขีดจำกัดต่ำสุดของการทดสอบเชิงคุณภาพ (Limit of detection, LOD) และขีดจำกัดต่ำสุดของการทดสอบเชิงปริมาณ (Limit of quantitation, LOQ)	86
4.3.3	ความเที่ยง (Reproducibility).....	88
4.4	การตรวจวัดปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในตัวอย่งน้ำมันดีเซล พร้อมทั้งเปรียบเทียบ ผลที่ได้กับวิธีมาตรฐาน ASTM D2622.....	89
บทที่ 5	สรุปผลการวิจัย และข้อเสนอแนะ.....	93
5.1	สรุปผลการวิจัย	93

5.2 ข้อเสนอแนะ	94
รายการอ้างอิง	95
ภาคผนวก	100
ภาคผนวก ก. ข้อมูลแสดงกระแสสัญญาณเฉลี่ยของไดบริวิตัลซัลไฟด์.....	101
ภาคผนวก ข. ข้อมูลแสดงสแควร์เวฟโวลแทจโมแกรมของไดบริวิตัลซัลไฟด์.....	111
ภาคผนวก ค. ตัวอย่างการคำนวณความเข้มข้นปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในน้ำมันตัวอย่าง	123
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์	124

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1	องค์ประกอบตามน้ำหนักของปิโตรเลียมก่อนผ่านกระบวนการกลั่น.....12
2.2	โมเลกุลไฮโดรคาร์บอนที่พบในน้ำมันดิบ12
2.3	ประเภทและสูตรโครงสร้างเคมีของสารประกอบซัลเฟอร์ในปิโตรเลียม14
2.4	มาตรฐานน้ำมันดีเซล (EN590).....19
2.5	เทคนิควิธีการทางเคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า.....21
3.1	ความเข้มข้นของสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ โดยวิธี Standard addition.....49
3.2	ความเข้มข้นของสารละลายบิสมีท์.....50
4.1	แสดงค่าความชันและสัมประสิทธิ์ความเป็นเส้นตรง (R^2) ที่ได้จากรูปมาตรฐานของ การตรวจวัดสัญญาณไดบิวทิลซัลไฟด์ด้วยขั้วไฟฟ้าชนิดต่างๆ ในสภาวะ ที่มีการกำจัดแก๊สออกซิเจนออกจากสารละลาย.....70
4.2	แสดงค่าความชันและสัมประสิทธิ์ความเป็นเส้นตรง (R^2) ที่ได้จากรูปมาตรฐานของ การตรวจวัดสัญญาณไดบิวทิลซัลไฟด์ด้วยขั้วไฟฟ้าชนิดต่างๆ ในสภาวะ ที่ไม่มีการกำจัดแก๊สออกซิเจนออกจากสารละลาย.....72
4.3	ค่าพารามิเตอร์ที่ใช้ในเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมทรี และสแควร์เวฟโวลแทมเมทรี..... 78
4.4	แสดงสมการเส้นตรงที่ได้จากรูปมาตรฐานของไดบิวทิลซัลไฟด์ ที่ได้จากการตรวจวัดด้วยสัญญาณกระตุ้นต่างๆ บนขั้วไฟฟ้าบิสมีท์.....80
4.5	ค่าพารามิเตอร์ต่างๆ ที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์สารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์85
4.6	การประมาณค่า LOD และ LOQ ของเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมทรี.....86
4.7	การยืนยันค่า LOD ที่คำนวณได้ ของเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมทรี.....87
4.8	การยืนยันค่า LOQ ที่คำนวณได้ ของเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมทรี.....88
4.9	แสดงความเที่ยงของการวิเคราะห์ไดบิวทิลซัลไฟด์ของเทคนิคสแควร์เวฟ โวลแทมเมทรี ด้วยขั้วไฟฟ้าบิสมีท์.....89
4.10	แสดงตัวอย่างน้ำมันดีเซลหมุนเร็วธรรมดา ในพื้นที่จังหวัดนครราชสีมา ของประเทศไทย ช่วงเดือนมกราคม 2556.....90

ตารางที่	หน้า
4.11 ผลการตรวจวัดปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในตัวอย่างน้ำมันดีเซลที่จำหน่าย ณ สถานีบริการ ด้วยวิธีทางเคมีไฟฟ้า เปรียบเทียบกับวิธีมาตรฐาน (ASTM D 2622)	91
ก.1 กระแสสัญญาณเฉลี่ยของไดโบริกซิลไฟด์ 0.50 ppm ในตัวทำละลายผสมระหว่าง โทลูอีนกับเมทานอล ในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 กับ ความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก บนขั้วไฟฟ้าทองตรวจวัดด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมทรี (ข้อมูลประกอบรูปที่ 4.4)..	101
ก.2 กระแสสัญญาณเฉลี่ยของไดโบริกซิลไฟด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ บนขั้วไฟฟ้าทอง ในสภาวะที่กำหนดแก๊สออกซิเจนออกจากสารละลาย ตรวจวัดด้วยเทคนิค สแควร์เวฟโวลแทมเมทรี (ข้อมูลประกอบรูปที่ 4.6).....	101
ก.3 กระแสสัญญาณเฉลี่ยของไดโบริกซิลไฟด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ บนขั้วไฟฟ้าฟิล์มทอง ในสภาวะที่กำหนดแก๊สออกซิเจนออกจากสารละลาย ตรวจวัดด้วยด้วยเทคนิค สแควร์เวฟโวลแทมเมทรี (ข้อมูลประกอบรูปที่ 4.6).....	102
ก.4 กระแสสัญญาณเฉลี่ยของไดโบริกซิลไฟด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ บนขั้วไฟฟ้าบิสมัท ในสภาวะที่กำหนดแก๊สออกซิเจนออกจากสารละลาย ตรวจวัดด้วยด้วยเทคนิค สแควร์เวฟโวลแทมเมทรี (ข้อมูลประกอบรูปที่ 4.6).....	102
ก.5 กระแสสัญญาณเฉลี่ยของไดโบริกซิลไฟด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ บนขั้วไฟฟ้าฟิล์มปรอท ในสภาวะที่กำหนดแก๊สออกซิเจนออกจากสารละลาย ตรวจวัดด้วยด้วยเทคนิค สแควร์เวฟโวลแทมเมทรี (ข้อมูลประกอบรูปที่ 4.6)	103
ก.6 กระแสสัญญาณเฉลี่ยของไดโบริกซิลไฟด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ บนด้วย ขั้วไฟฟ้าฟิล์มเงิน ในสภาวะที่กำหนดแก๊สออกซิเจนออกจากสารละลาย ตรวจวัดด้วยด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมทรี (ข้อมูลประกอบรูปที่ 4.6).....	103
ก.7 กระแสสัญญาณเฉลี่ยของไดโบริกซิลไฟด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ บนขั้วไฟฟ้าทอง ในสภาวะที่ไม่กำหนดแก๊สออกซิเจนในสารละลาย ตรวจวัดด้วยด้วยเทคนิค สแควร์เวฟโวลแทมเมทรี (ข้อมูลประกอบรูปที่ 4.8).....	104
ก.8 กระแสสัญญาณเฉลี่ยของไดโบริกซิลไฟด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ บนขั้วไฟฟ้าฟิล์มทอง ในสภาวะที่ไม่กำหนดแก๊สออกซิเจนในสารละลาย ตรวจวัดด้วยด้วยเทคนิค สแควร์เวฟโวลแทมเมทรี (ข้อมูลประกอบรูปที่ 4.8).....	104

ตารางที่	หน้า	
ก.9	กระแสดัชนีของไดโบริทิลซัลไฟด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ บนขั้วไฟฟ้าฟิล์มบิสมาท ในสภาวะที่ไม่กำจัดแก๊สออกซิเจนในสารละลาย ตรวจวัดด้วยด้วยเทคนิค สแควร์เวฟโวลแทมเมทรี (ข้อมูลประกอบรูปที่ 4.8).....	105
ก.10	กระแสดัชนีของไดโบริทิลซัลไฟด์ 0.50 ppm กับความเข้มข้น ของสารละลายบิสมาทในการเตรียมขั้วไฟฟ้าบิสมาท (ข้อมูลประกอบรูปที่ 4.9).....	105
ก.11	กระแสดัชนีของไดโบริทิลซัลไฟด์ 0.50 ppm กับศักย์ไฟฟ้าในการเตรียม ขั้วไฟฟ้าบิสมาท (ข้อมูลประกอบรูปที่ 4.10).....	106
ก.12	กระแสดัชนีของไดโบริทิลซัลไฟด์ 0.50 ppm กับเวลาในการเตรียม ขั้วไฟฟ้าบิสมาท (ข้อมูลประกอบรูปที่ 4.11).....	106
ก.13	กระแสดัชนีของไดโบริทิลซัลไฟด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ บนขั้วไฟฟ้าบิสมาท ตรวจวัดด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมทรี แบบที่ 1 (ข้อมูลประกอบรูปที่ 4.14).....	107
ก.14	กระแสดัชนีของไดโบริทิลซัลไฟด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ บนขั้วไฟฟ้าบิสมาท ตรวจวัดด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมทรี แบบที่ 2 (ข้อมูลประกอบรูปที่ 4.14).....	107
ก.15	กระแสดัชนีของไดโบริทิลซัลไฟด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ บนขั้วไฟฟ้าบิสมาท ตรวจวัดด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมทรี (ข้อมูลประกอบรูปที่ 4.14).....	108
ก.16	กระแสดัชนีของไดโบริทิลซัลไฟด์ 0.50 ppm กับความถี่ในการสแกน บนขั้วไฟฟ้าบิสมาท ตรวจวัดด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมทรี (ข้อมูลประกอบรูปที่ 4.15).....	108
ก.17	กระแสดัชนีของไดโบริทิลซัลไฟด์ 0.50 ppm กับแอมพลิจูดในการสแกน บนขั้วไฟฟ้าบิสมาท ตรวจวัดด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมทรี (ข้อมูลประกอบรูปที่ 4.16).....	109
ก.18	กระแสดัชนีของไดโบริทิลซัลไฟด์ 0.50 ppm กับศักย์ไฟฟ้าแต่ละชั้น ในการสแกน บนขั้วไฟฟ้าบิสมาท ตรวจวัดด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมทรี (ข้อมูลประกอบรูปที่ 4.18).....	109

ตารางที่	หน้า
ก.19 กระแสสัญญาณเฉลี่ยของไดโบริกัลซัลไฟด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ บนขั้วไฟฟ้าบิสเมท ตรวจวัดด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมทรี (ข้อมูลประกอบรูปที่ 4.19).....	110
ก.20 กระแสสัญญาณเฉลี่ยของไดโบริกัลซัลไฟด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ บนขั้วไฟฟ้าบิสเมท ตรวจวัดด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมทรี สำหรับกราฟมาตรฐาน ในการวิเคราะห์ตัวอย่าง (ข้อมูลประกอบรูปที่ 4.20).....	110

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1	แสดงลักษณะโครงสร้างต่างๆของแหล่งกักเก็บปิโตรเลียม9
2.2	แสดงวิธีวัดคลื่นความสั่นสะเทือนในการสำรวจปิโตรเลียม.....10
2.3	แสดงการเจาะสำรวจหาปิโตรเลียม11
2.4	แสดงการแยกก๊าซธรรมชาติ15
2.5	แสดงการกลั่นและผลิตภัณฑ์ที่ได้จากน้ำมันดิบ.....16
2.6	แสดงอุปกรณ์และเครื่องมือในการทำโวลแทมเมทรี25
2.7	แสดงส่วนประกอบของเซลล์ไฟฟ้าเคมี26
2.8	แสดงผังวงจรโวลแทมเมตริกอะนาไลเซอร์ 1, 2 และ 3 แทน Op-amp27
2.9	ช่วงศักย์ของขั้วไฟฟ้าจุลภาคในสารละลายอิเล็กโทรไลต์เกือบทุกชนิดต่างๆ30
2.10	รูปแบบสัญญาณกระตุ้นแบบลิเนียร์สแกนโวลแทมเมทรี31
2.11	รูปแบบสัญญาณกระตุ้นแบบพัลส์ปกติ31
2.12	รูปแบบสัญญาณกระตุ้นแบบดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์32
2.13	รูปแบบสัญญาณกระตุ้นแบบสแควร์เวฟ.....33
2.14	ชั้นของอิเล็กตรอนในวงโคจรของอะตอม34
2.15	(ก) รั้งสี่เอกซ์พลังงานสูงทำให้อิเล็กตรอนในชั้น K หลุดออกไปจากวงโคจร (ข) อิเล็กตรอนในชั้น L ที่มีพลังงานสูงกว่าลงมาแทนที่ โดยคายรั้งสี่เอกซ์ ที่มีพลังงานจำเพาะออกมา34
2.16	สัญลักษณ์ของรั้งสี่เอกซ์จำเพาะจากการเปลี่ยนชั้นของอิเล็กตรอน.....35
2.17	การจัดต่อประกอบอุปกรณ์การวิเคราะห์โดยเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนส์.....36
3.1	แสดงส่วนประกอบของเซลล์เคมีไฟฟ้า.....45
4.1	สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของไดบิวทิลซัลไฟด์ 0.50 ppm ในตัวทำละลาย และอิเล็กโทรไลต์ 4 ระบบ ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าทอง, แอมพลิจูด 50 มิลลิโวลต์, ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น 15 มิลลิโวลต์ ที่ความถี่ 50 เฮิร์ตซ์.....63
4.2	แสดงกลไกการเกิด oxidative desulfurization (ODS) ของไดบิวทิลซัลไฟด์ 64

รูปที่	หน้า
4.3 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของไดบิวทิลซัลไฟด์ 0.50 ppm ในตัวทำละลายผสมระหว่างโทลูอีนกับเมทานอล อัตราส่วน 1 ต่อ 1 โดยปริมาตร ที่มีต่อชนิดของกรดตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าทอง, แอมพลิจูด 50 มิลลิโวลต์, ศักย์ไฟฟ้าแต่ละชั้น 15 มิลลิโวลต์ ที่ความถี่ 50 เฮิร์ตซ์.....	66
4.4 ผลของความเข้มข้นของกรดซัลฟูริกที่มีต่อความสูงสัญญาณไดบิวทิลซัลไฟด์ 0.50 ppm ในตัวทำละลายผสมระหว่างโทลูอีนกับเมทานอล อัตราส่วน 1 ต่อ 1 โดยปริมาตร ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าทอง, แอมพลิจูด 50 มิลลิโวลต์, ศักย์ไฟฟ้าแต่ละชั้น 15 มิลลิโวลต์ ที่ความถี่ 50 เฮิร์ตซ์.....	67
4.5 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของไดบิวทิลซัลไฟด์ 2.00 ppm ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์กรดซัลฟูริก 55 mM ในตัวทำละลายผสมระหว่างโทลูอีนต่อเมทานอล อัตราส่วน 1 ต่อ 1 โดยปริมาตร ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าชนิดต่างๆ ในสภาวะที่กำจัดแก๊สออกซิเจนออกจากสารละลาย ตรวจวัดด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมทรี, แอมพลิจูด 50 มิลลิโวลต์, ศักย์ไฟฟ้าแต่ละชั้น 15 มิลลิโวลต์ ที่ความถี่ 50 เฮิร์ตซ์.....	69
4.6 กราฟมาตรฐานของไดบิวทิลซัลไฟด์ที่ได้จากการตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าชนิดต่างๆ ในสภาวะที่กำจัดแก๊สออกซิเจนออกจากสารละลาย ตรวจวัดด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมทรี, แอมพลิจูด 50 มิลลิโวลต์, ศักย์ไฟฟ้าแต่ละชั้น 15 มิลลิโวลต์ ที่ความถี่ 50 เฮิร์ตซ์.....	70
4.7 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของไดบิวทิลซัลไฟด์ 2.00 ppm ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์กรดซัลฟูริก 55 mM ในตัวทำละลายผสมระหว่างโทลูอีนต่อเมทานอล อัตราส่วน 1 ต่อ 1 โดยปริมาตร ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าทอง, ฟิล์มทอง และบิสมาท์ ในสภาวะที่กำจัดแก๊สออกซิเจนออกจากสารละลาย ตรวจวัดด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมทรี, แอมพลิจูด 50 มิลลิโวลต์, ศักย์ไฟฟ้าแต่ละชั้น 15 มิลลิโวลต์ ที่ความถี่ 50 เฮิร์ตซ์.....	71
4.8 กราฟมาตรฐานของไดบิวทิลซัลไฟด์ที่ได้จากการตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าทอง, ฟิล์มทอง และบิสมาท์ ในสภาวะที่กำจัดแก๊สออกซิเจนออกจากสารละลาย ตรวจวัดด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมทรี, แอมพลิจูด 50 มิลลิโวลต์, ศักย์ไฟฟ้าแต่ละชั้น 15 มิลลิโวลต์ ที่ความถี่ 50 เฮิร์ตซ์.....	72

รูปที่	หน้า
4.9 อิทธิพลของความเข้มข้นของสารละลายบิสเมทที่ใช้เตรียมขั้วไฟฟ้าบิสเมทต่อความสูงของสัญญาณไดโบบิวทิลซัลไฟด์ 0.50 ppm เมื่อใช้ศักย์ไฟฟ้าในการเกาะติด -1.0 โวลต์ และเวลาในการเกาะติด 60 วินาที.....	74
4.10 ผลของค่าศักย์ไฟฟ้าในการเกาะติดบิสเมทในขั้นตอนการเตรียมขั้วไฟฟ้าบิสเมทที่มีต่อความสูงของสัญญาณไดโบบิวทิลซัลไฟด์ 0.50 ppm เมื่อใช้ความเข้มข้นของสารละลายบิสเมท 0.10 ppm และเวลาที่ใช้ในการเกาะติด 60 วินาที.....	75
4.11 ผลของเวลาที่ใช้ในการเกาะติดบิสเมทในขั้นตอนการเตรียมขั้วไฟฟ้าบิสเมทเมื่อใช้ความเข้มข้นสารละลายบิสเมท 0.10 ppm และศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการเกาะติด -1.0 โวลต์	76
4.12 การเปลี่ยนแปลงความสูงของสัญญาณไดโบบิวทิลซัลไฟด์ความเข้มข้น 0.50 ppm บนขั้วไฟฟ้าบิสเมทที่มีการใช้ซ้ำเป็นจำนวนหลายๆ ครั้ง และขั้วไฟฟ้าบิสเมทเดิมที่มีการทำความสะอาดขั้วด้วยการให้ศักย์ไฟฟ้าที่ 1.0 โวลต์.....	77
4.13 โวลแทมโมแกรมของไดโบบิวทิลซัลไฟด์ที่ความเข้มข้น 2.00 ppm ได้จากการตรวจวัดสัญญาณกระตุ้นแบบเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมทรี แบบที่ 1 เทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมทรี แบบที่ 2 และสแควร์เวฟโวลแทมเมทรีบนขั้วไฟฟ้าบิสเมท.....	79
4.14 กราฟมาตรฐานของไดโบบิวทิลซัลไฟด์ที่ได้จากการตรวจวัดสัญญาณกระตุ้นแบบเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมทรี แบบที่ 1 เทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมทรี แบบที่ 2 และสแควร์เวฟโวลแทมเมทรีบนขั้วไฟฟ้าบิสเมท.....	79
4.15 ผลของความถี่ในสัญญาณกระตุ้นแบบสแควร์เวฟโวลแทมเมทรีที่มีต่อความสูงของสัญญาณไดโบบิวทิลซัลไฟด์ 0.50 ppm เมื่อตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าบิสเมท, แอมพลิจูด 50 มิลลิโวลต์, ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น 15 มิลลิโวลต์	82
4.16 ผลของแอมพลิจูดในสัญญาณกระตุ้นแบบสแควร์เวฟโวลแทมเมทรีที่มีต่อความสูงของสัญญาณไดโบบิวทิลซัลไฟด์ 0.50 ppm เมื่อตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าบิสเมท, ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น 15 มิลลิโวลต์ ที่ความถี่ 50 เฮิรตซ์.....	83
4.17 รูปแบบสัญญาณกระตุ้นแบบสแควร์เวฟโวลแทมเมทรี.....	83

รูปที่	หน้า
4.18 ผลของศักย์ไฟฟ้าแต่ละชั้นในสัญญาณกระตุ้นแบบสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี ที่มีต่อความสูงของสัญญาณไดบริทิลซัลไฟด์ 0.50 ppm เมื่อตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้า บิสมัท, แอมพลิจูด 50 มิลลิโวลต์ และความถี่ 50 เฮิรตซ์.....	84
4.19 กราฟมาตรฐานของไดบริทิลซัลไฟด์เมื่อใช้ขั้วไฟฟ้าบิสมัทเป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน ด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี, แอมพลิจูด 50 มิลลิโวลต์, ศักย์ไฟฟ้าแต่ละชั้น 15 มิลลิโวลต์ ที่ความถี่ 50 เฮิรตซ์.....	85
4.20 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมที่ได้จากการวิเคราะห์ซัลเฟอร์ทั้งหมดในตัวอย่าง น้ำมันดีเซล เมื่อใช้ขั้วไฟฟ้าบิสมัทเป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน, เทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี, แอมพลิจูด 50 มิลลิโวลต์, ศักย์ไฟฟ้าแต่ละชั้น 15 มิลลิโวลต์ ที่ความถี่ 50 เฮิรตซ์.....	92
ข.1 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของไดบริทิลซัลไฟด์ 0.50 ppm ที่ได้จากการตรวจวัดด้วย ขั้วไฟฟ้าทอง (ขั้นตอนการศึกษาความเข้มข้นกรดซัลฟิวริก).....	111
ข.2 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของไดบริทิลซัลไฟด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าทอง (ขั้นตอนการศึกษาชนิดของขั้วไฟฟ้าใช้งาน ในสภาวะที่กำจัดแก๊สออกซิเจนออกจากสารละลาย).....	111
ข.3 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของไดบริทิลซัลไฟด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าฟิล์มทอง (ขั้นตอนการศึกษาชนิดของขั้วไฟฟ้าใช้งาน ในสภาวะที่กำจัดแก๊สออกซิเจนออกจากสารละลาย).....	112
ข.4 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของไดบริทิลซัลไฟด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าบิสมัท (ขั้นตอนการศึกษาชนิดของขั้วไฟฟ้าใช้งาน ในสภาวะที่กำจัดแก๊สออกซิเจนออกจากสารละลาย).....	112
ข.5 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของไดบริทิลซัลไฟด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าฟิล์มปรอท (ขั้นตอนการศึกษาชนิดของขั้วไฟฟ้าใช้งาน ในสภาวะที่กำจัดแก๊สออกซิเจนออกจากสารละลาย).....	113
ข.6 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของไดบริทิลซัลไฟด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าฟิล์มเงิน (ขั้นตอนการศึกษาชนิดของขั้วไฟฟ้าใช้งาน ในสภาวะที่กำจัดแก๊สออกซิเจนออกจากสารละลาย).....	113

รูปที่	หน้า
ข.7 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของไดบิวทิลซัลไฟด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าทอง (ขั้นตอนการศึกษาชนิดของขั้วไฟฟ้าใช้งาน ในสภาวะที่ไม่กำจัดออกซิเจนออกจากสารละลาย).....	114
ข.8 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของไดบิวทิลซัลไฟด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าฟิล์มทอง (ขั้นตอนการศึกษาชนิดของขั้วไฟฟ้าใช้งาน ในสภาวะที่ไม่กำจัดออกซิเจนออกจากสารละลาย).....	114
ข.9 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของไดบิวทิลซัลไฟด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าบิสมาท (ขั้นตอนการศึกษาชนิดของขั้วไฟฟ้าใช้งาน ในสภาวะที่ไม่กำจัดออกซิเจนออกจากสารละลาย).....	115
ข.10 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของไดบิวทิลซัลไฟด์ 0.50 ppm บนขั้วไฟฟ้าบิสมาท (ขั้นตอนการศึกษาความเข้มข้นของสารละลายบิสมาทที่ใช้ในการเตรียมขั้วไฟฟ้า).....	115
ข.11 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของไดบิวทิลซัลไฟด์ 0.50 ppm บนขั้วไฟฟ้าบิสมาท (ในขั้นตอนการศึกษาศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการเตรียมขั้วไฟฟ้าบิสมาท).....	116
ข.12 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของไดบิวทิลซัลไฟด์ 0.50 ppm บนขั้วไฟฟ้าบิสมาท (ในขั้นตอนการศึกษาเวลาที่ใช้ในการเตรียมขั้วไฟฟ้าบิสมาท).....	116
ข.13 ดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมโมแกรมของไดบิวทิลซัลไฟด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าบิสมาท (ขั้นตอนการศึกษารูปแบบสัญญาณกระตุ้น ดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมทรี แบบที่ 1).....	117
ข.14 ดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมโมแกรมของไดบิวทิลซัลไฟด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าบิสมาท (ขั้นตอนการศึกษารูปแบบสัญญาณกระตุ้น ดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมทรี แบบที่ 2).....	117
ข.15 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของไดบิวทิลซัลไฟด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าบิสมาท (ขั้นตอนการศึกษารูปแบบสัญญาณกระตุ้น สแควร์เวฟโวลแทมเมทรี).....	118
ข.16 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของไดบิวทิลซัลไฟด์ 0.50 ppm บนขั้วไฟฟ้าบิสมาท (ในขั้นตอนการศึกษาความถี่ในการสแกน).....	118
ข.17 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของไดบิวทิลซัลไฟด์ 0.50 ppm บนขั้วไฟฟ้าบิสมาท (ในขั้นตอนการศึกษาแอมพลิจูดในการสแกน).....	119

รูปที่	หน้า
ข.18 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของไดบิวทิลซัลไฟด์ 0.50 ppm บนขั้วไฟฟ้าบิสมาท (ในขั้นตอนการศึกษาศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้นในการสแกน)	119
ข.19 กระแสสัญญาณเฉลี่ยของไดบิวทิลซัลไฟด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ บนขั้วไฟฟ้าบิสมาท ตรวจสอบด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมทรี (ในขั้นตอนการความไว).....	120
ข.20 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของไดบิวทิลซัลไฟด์ 0.10 ppm บนขั้วไฟฟ้าบิสมาท (ในขั้นตอนการประมาณค่า LOD และ LOQ).....	120
ข.21 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของไดบิวทิลซัลไฟด์ 0.135 ppm บนขั้วไฟฟ้าบิสมาท (ในขั้นตอนการยืนยันค่า LOD).....	121
ข.22 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของไดบิวทิลซัลไฟด์ 0.50 ppm บนขั้วไฟฟ้าบิสมาท (ในขั้นตอนการหาความเที่ยง).....	121
ข.22 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของไดบิวทิลซัลไฟด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ บนขั้วไฟฟ้าบิสมาท (ในขั้นตอนการเตรียมกราฟมาตรฐานสำหรับขั้นตอนการวิเคราะห์ตัวอย่าง).....	122
ข.23 กราฟมาตรฐานของไดบิวทิลซัลไฟด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ ด้วยขั้วไฟฟ้าบิสมาท (ในขั้นตอนการเตรียมกราฟมาตรฐานสำหรับขั้นตอนการวิเคราะห์ตัวอย่าง).....	122

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ปิโตรเลียม หมายถึง สารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติ โดยมีคาร์บอน (C) และไฮโดรเจน (H) เป็นองค์ประกอบหลัก และมีธาตุอื่น เช่น ซัลเฟอร์ ออกซิเจน และไนโตรเจน อยู่ในโครงสร้างของโมเลกุลด้วย โดยสารประกอบของซัลเฟอร์จะมีปริมาณมากที่สุด (0.01-10%) [1] และรองลงมาคือสารประกอบของออกซิเจนและไนโตรเจนตามลำดับ ตัวอย่างประเภทของสารประกอบซัลเฟอร์ที่พบในปิโตรเลียม ได้แก่ ไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S) ไตซัลไฟด์ (R-S-S-R) พอลิซัลไฟด์ (S_n^{2-}) เมอร์แคปแทน (R-SH) ซัลเฟอร์อิสระ (S^0) เป็นต้น สารเหล่านี้แม้จะมีปริมาณไม่มากนัก แต่ก็มีผลทำให้คุณภาพของผลิตภัณฑ์น้ำมันปิโตรเลียมเปลี่ยนไปจากเดิม เช่น สี กลิ่น เป็นต้น นอกจากนี้ยังทำให้เกิดการกัดกร่อนของเครื่องมือในอุตสาหกรรม และไปลดประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาบางชนิดอีกด้วย สารประกอบของซัลเฟอร์ทุกประเภท เมื่อถูกเผาไหม้จะเกิดเป็นสารประกอบซัลเฟอร์ออกไซด์ (SO_x) ซึ่งเมื่อรวมตัวกับน้ำที่เกิดในปฏิกิริยาการเผาไหม้จะทำให้สารละลายที่มีฤทธิ์เป็นกรดกัดกร่อนโลหะต่างๆ โดยเฉพาะบริเวณท่อไอเสีย และลูกสูบเมื่อเครื่องยนต์เย็นตัวลง รวมทั้งเมื่อปล่อยออกสู่อากาศ จะทำให้เกิดมลภาวะทางอากาศเป็นสาเหตุของการเกิดฝนกรด เมื่อสูดดมก็จะส่งผลเสียต่อร่างกาย

จากเหตุผลที่ได้กล่าวมาข้างต้นพบว่า หากนำผลิตภัณฑ์น้ำมันที่มีปริมาณของสารประกอบซัลเฟอร์ไปใช้โดยไม่มีการกำจัดออกก่อน จะก่อให้เกิดความเสียหายโดยตรงต่อเครื่องยนต์ ภาชนะบรรจุน้ำมัน หรือท่อส่งถ่ายน้ำมัน รวมไปถึงสภาวะแวดล้อมและสุขภาพร่างกายของมนุษย์ได้ ดังนั้นในโรงงานอุตสาหกรรม จึงให้ความสำคัญกับขั้นตอนกระบวนการกลั่นน้ำมันเพื่อกำจัดซัลเฟอร์และสารประกอบของซัลเฟอร์ ก่อนที่จะนำไปพัฒนาเป็นผลิตภัณฑ์สำหรับใช้ในเครื่องยนต์ ซึ่งปริมาณของสารประกอบซัลเฟอร์ทั้งหมด (total sulfur) ที่มีในผลิตภัณฑ์ยังสามารถใช้เป็นตัวบ่งบอกถึงคุณภาพของผลิตภัณฑ์อีกด้วย ซึ่งในประเทศไทยได้ใช้ข้อกำหนดของสำนักคุณภาพน้ำมันเชื้อเพลิง กรมธุรกิจพลังงาน กระทรวงพลังงาน เป็นตัวกำหนดมาตรฐานและคุณภาพของน้ำมันเชื้อเพลิง [2] หนึ่งในข้อกำหนดที่สำคัญ คือ ปริมาณซัลเฟอร์ โดยกรมธุรกิจพลังงานประกาศกำหนดปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดไว้ไม่เกิน 0.035% wt

(350 ppm) สำหรับน้ำมันดีเซลหมุนเร็ว และตั้งแต่วันที่ 1 มกราคม 2555 เป็นต้นไป โรงกลั่นน้ำมันทุกแห่งทั่วประเทศไทยจะต้องผลิตน้ำมันดีเซลหมุนเร็วที่มีคุณภาพเป็นไปตามมาตรฐานของกลุ่มประเทศยุโรประดับ 4 (ยูโร 4) โดยกำหนดปริมาณของซัลเฟอร์ทั้งหมดลดลงจากเดิมเป็นไม่เกิน 0.005% wt (50 ppm) และมีแนวโน้มที่จะปรับให้มีปริมาณซัลเฟอร์ลดต่ำลงเรื่อยๆ สู่มาตรฐานยูโร 5 และยูโร 6 ต่อไปในอนาคต ซึ่งมาตรฐานนี้จะเป็นตัวช่วยควบคุมและปรับปรุงคุณภาพ ตลอดจนมาตรฐานของน้ำมันดีเซลให้ดีขึ้น เพื่อช่วยลดปริมาณสารพิษที่ปล่อยออกจากไอเสียของเครื่องยนต์ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงสนใจที่จะศึกษาวิธีการวิเคราะห์หรือพัฒนาวิธีการวิเคราะห์เพื่อหาปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในน้ำมันดีเซล ให้มีความรวดเร็ว ถูกต้อง (accurate) แม่นยำ (precision) และน่าเชื่อถือ เพื่อใช้เป็นเครื่องมือตรวจสอบคุณภาพน้ำมันให้เป็นไปตามมาตรฐานที่ได้กำหนดไว้

ปัจจุบันการวิเคราะห์หาสารประกอบซัลเฟอร์มีเทคนิคและวิธีการต่างๆ หลายวิธีด้วยกัน เช่น เทคนิคเอเนอร์จีดีสเพอร์ซีฟเอกซ์เรย์ฟลูออเรสเซนส์สเปกโตรสโคปี (energy dispersive X-ray fluorescence spectroscopy, EDXRF) [3] เป็นเทคนิคที่ได้รับความนิยมมาก เนื่องจากมีความแม่นยำมากที่สุด มีการเลือกจำเพาะ (selectivity) รวดเร็ว แต่ข้อเสียคือเครื่องมือมีราคาแพง รองลงมาคือ เทคนิคอัลตราไวโอเล็ตฟลูออเรสเซนส์สเปกโตรสโคปี (ultraviolet fluorescence spectroscopy, UV-fluorescence) [4] ใช้วัดก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO₂) เมื่อนำสารตัวอย่างมาเผาที่ 1075 °C ดังนั้นจึงมีข้อเสียคือ ทำให้การควบคุมอุณหภูมิของเตาเผาสูงขึ้น และใช้เวลาในการวิเคราะห์นาน เทคนิคอะตอมมิกแอบซอร์ปชันสเปกโตรสโคปี (atomic absorption spectroscopy, AAS) [1] เป็นเทคนิคที่ทำการวิเคราะห์โดยอ้อม เนื่องจากซัลเฟอร์เป็นธาตุที่มาจากโมเลกุลที่เสถียรจึงต่อต้านการแตกตัวเป็นอะตอม (atomization) ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 3000 °C ดังนั้นจึงมีการเติมสารละลายแบเรียม (barium) มากเกินพอ แล้ววัดปริมาณแบเรียมซัลเฟต (barium sulfate) จากนั้นจึงคำนวณกลับหาสารประกอบซัลเฟอร์ เทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟี (gas chromatography, GC) [5] ร่วมกับการใช้ดีเทคเตอร์ (detector) ที่ตรวจวัดซัลเฟอร์ได้โดยตรง เช่น เฟลมโฟโตเมตริกดีเทคเตอร์ (flame photometric detector, FPD) และซัลเฟอร์เคมีลูมิเนสเซนซ์ดีเทคเตอร์ (sulfur chemiluminescence detector, SCD) เป็นต้น เทคนิคนี้ให้ค่าความถูกต้องสูง แต่มีข้อเสียคือมีค่าใช้จ่ายสูง เทคนิคอินดักทีฟพลาสมาสเปกโตรสโคปี (inductively coupled plasma spectroscopy, ICP) [6] เป็นเทคนิคที่วิเคราะห์สารตัวอย่างได้โดยตรง รวดเร็ว แต่มีข้อเสียคือ การเตรียมสารตัวอย่างเพื่อการตรวจวัดค่อนข้างยุ่งยาก เช่น ต้องทำการย่อยสาร (digestion) ตัวอย่างก่อน เทคนิคเวฟเลงท์ดีสเพอร์ซีฟ

เอกซ์เรย์ฟลูออเรสเซนส์สเปกโตรสโคปี (wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry, WDXRF) [7] มีข้อดีคือไม่ทำลายสารตัวอย่าง แต่ข้อจำกัดของการทดสอบเชิงปริมาณค่อนข้างสูง เทคนิคคูลอมเมทรี (coulometry) [8] ให้ความไว ความแม่นยำ และความถูกต้องสูง แต่มีข้อเสียคือ ต้องควบคุมกระแสที่ไหลในวงจรให้คงที่ ซึ่งจะมีโอกาสเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง (side reaction) ขึ้นได้ง่ายทำให้ผลวิเคราะห์มีความคลาดเคลื่อน เทคนิคโวลแทมเมทรี (voltammetry) [9] จัดว่าเป็นเทคนิคที่ได้รับความนิยมอย่างมาก เนื่องจากเป็นเทคนิคที่มีความไว (sensitivity) มีการเลือกจำเพาะ เครื่องมือใช้ง่าย ใช้กำลังไฟฟ้าน้อย ราคาไม่แพง และต้นทุนในการวิเคราะห์ต่ำ ตลอดจนง่ายต่อการเตรียมสารตัวอย่างในการวิเคราะห์ และใช้สารตัวอย่างปริมาณน้อย เหมาะกับงานที่ต้องทำเป็นประจำ หรืองานวิเคราะห์ภาคสนาม

การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโวลแทมเมทรี ซึ่งเป็นวิธีการทางเคมีไฟฟ้า นั้น มีอุปกรณ์ที่สำคัญคือ ขั้วไฟฟ้าใช้งาน (working electrode) เนื่องจากบริเวณผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าจะเป็นบริเวณที่เกิดปฏิกิริยารับหรือจ่ายอิเล็กตรอน กับสารที่ทำการวิเคราะห์ โดยขั้วไฟฟ้าที่นิยมใช้ในการวิเคราะห์สารประกอบซัลเฟอร์ คือ ขั้วไฟฟ้าปรอท [10-15] แต่เนื่องจากปรอทจัดว่าเป็นสารที่มีความเป็นพิษสูง ผู้ใช้จึงมีความเสี่ยงที่จะได้รับพิษของปรอทเข้าสู่ร่างกาย ทั้งจากการใช้งาน การควบคุมจัดการ และกำจัดของเสียปรอทที่เกิดขึ้น นอกจากนี้งานวิจัยในปัจจุบันยังเน้นเทคนิควิธีการที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมมากขึ้น ทำให้เกิดแนวคิดในการพัฒนาขั้วไฟฟ้าเพื่อที่จะใช้เส้นทางเลือกใหม่ในการตรวจวิเคราะห์ เพื่อให้ได้ผลการวิเคราะห์ที่ยังคงมีความถูกต้อง แม่นยำ เช่น ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนไฟเบอร์ (carbon fiber electrode) [16] ขั้วไฟฟ้าทอง (gold electrode) [17] ขั้วไฟฟ้าฟิล์มทอง (gold film electrode) [18] ขั้วไฟฟ้าบิสมัท (bismuth electrode) [19, 20] และขั้วไฟฟ้าเงิน (silver electrode) [21]

จากเหตุผลดังกล่าวมาข้างต้น จึงทำให้งานวิจัยนี้ได้แนวคิดในการนำเทคนิคโวลแทมเมทรี มาใช้ในการวิเคราะห์ปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในดีเซล พร้อมทั้งพัฒนาขั้วไฟฟ้าที่มีสมบัติเหมาะสม และเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมมากขึ้น เพื่อใช้ในการตรวจวัดปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดทดแทนการใช้ขั้วไฟฟ้าปรอท นอกจากนี้ยังสนใจที่นำเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์และสแควร์เวฟโวลแทมเมทรี ซึ่งเป็นเทคนิคทางเคมีไฟฟ้าที่สามารถตรวจวัดสารได้ในปริมาณต่ำ มาประยุกต์ใช้ให้เหมาะสมในการวัดปริมาณซัลเฟอร์ เพื่อให้ได้ประสิทธิภาพด้านความไว (sensitivity) การเลือกจำเพาะ (selectivity) รวดเร็ว ถูกต้อง แม่นยำ และสอดคล้องกับมาตรฐานของกลุ่มประเทศยุโรประดับ 4 (ยูโร 4) ที่ใช้ในปัจจุบัน รวมถึงรองรับมาตรฐาน ยูโร 5 และ ยูโร 6 ที่จะนำมาใช้ในอนาคตอีกด้วย

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1.2.1 วิเคราะห์หาปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในดีเซลด้วยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้า

1.2.2 พัฒนาขั้วไฟฟ้าที่มีสมบัติเหมาะสมและเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม เพื่อใช้ในการตรวจวัดซัลเฟอร์ทั้งหมดที่มีปริมาณต่ำในน้ำมันดีเซลทดแทนการใช้ขั้วตรวจวัดปรอท

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

งานวิจัยนี้มุ่งเน้นศึกษาการตรวจวิเคราะห์ปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในดีเซล ด้วยเทคนิคโวลแทมเมทรี โดยใช้ขั้วไฟฟ้าที่มีคุณสมบัติเหมาะสมและเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม ร่วมกับการให้สัญญาณกระตุ้นแบบดิฟเฟอร์เรนเชียลพัลส์และแบบสแควร์เวฟโวลแทมเมทรี เพื่อเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพด้านความไว (sensitivity) การเลือกจำเพาะ (selectivity) รวดเร็ว ถูกต้อง แม่นยำ รวมทั้งสามารถตรวจวัดได้ในปริมาณต่ำ สอดคล้องกับมาตรฐานของกลุ่มประเทศยุโรประดับ 4 (ยูโร 4)

1.4 สมมุติฐานการวิจัย

งานวิจัยที่ผ่านมาได้มีการนำเทคนิคโวลแทมเมทรี มาใช้ในการตรวจวัดหาสารประกอบซัลเฟอร์ในตัวอย่างน้ำมันซึ่งได้แก่ แกโซลีน [10, 11, 14] และ แนฟทา [12] และนอกจากนี้ยังพบงานวิจัยที่ศึกษาธาตุซัลเฟอร์ในตัวอย่างน้ำมันแกโซลีน และ ดีเซล โดยใช้เทคนิคโวลแทมเมทรี โดยใช้ขั้วไฟฟ้าปรอทเป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน [9, 15, 22] จึงทำให้มีแนวคิดที่จะศึกษา พัฒนา และประยุกต์ เทคนิคทางโวลแทมเมทรีสำหรับตรวจวัดปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในดีเซล เนื่องจากเป็นเทคนิคที่มีความไว มีการเลือกจำเพาะ เครื่องมือใช้ง่าย ใช้กำลังไฟฟ้าน้อย ราคาไม่แพง ต้นทุนในการวิเคราะห์ต่ำ และสามารถวิเคราะห์ได้เร็ว พร้อมทั้งพัฒนาขั้วไฟฟ้าที่มีสมบัติเหมาะสมและเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมในการตรวจวัดซัลเฟอร์ทั้งหมดที่มีปริมาณต่ำในน้ำมันดีเซลทดแทนการใช้ขั้วตรวจวัดปรอท จากเหตุผลดังกล่าวแสดงให้เห็นว่ามีแนวโน้มที่เทคนิคโวลแทมเมทรี และการพัฒนาขั้วไฟฟ้าที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม จะสามารถวิเคราะห์หาปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในดีเซลได้

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.5.1 สามารถตรวจวิเคราะห์หาปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในดีเซลด้วยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้า

1.5.2 ได้ข้าวไฟฟ้าที่มีคุณสมบัติเหมาะสม สำหรับตรวจวิเคราะห์ซัลเฟอร์ทั้งหมดที่มีปริมาณต่ำในดีเซล

บทที่ 2

เอกสาร ทฤษฎี และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ปิโตรเลียม (Petroleum)

คำว่า ปิโตรเลียม มีรากศัพท์มาจากภาษาละตินว่า เพทรา (petra) แปลว่า หิน และคำว่า โอลิอุม (oleum) แปลว่า น้ำมัน ดังนั้นปิโตรเลียมตามความหมายของรากศัพท์จึงแปลว่า น้ำมันที่อยู่ในหิน หมายถึงน้ำมันที่แทรกตัวอยู่ในหินที่มีรูพรุนซึ่งอยู่ใต้พื้นดิน

ปิโตรเลียม เป็นสารไฮโดรคาร์บอน (CH) ที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติโดยมีธาตุองค์ประกอบหลัก 2 ชนิด คือ คาร์บอน (C) และไฮโดรเจน (H) ซึ่งอาจมีธาตุโลหะชนิดอื่นปนอยู่ด้วย เช่น กำมะถัน ออกซิเจน ไนโตรเจน ฯลฯ ทั้งนี้ปิโตรเลียมเป็นได้ทั้ง 3 สถานะ คือ ของแข็ง ของเหลว หรือ ก๊าซ โดยจะขึ้นอยู่กับองค์ประกอบของปิโตรเลียม รวมถึงความร้อนและความดันของสภาพแวดล้อมในการเกิดและการกักเก็บปิโตรเลียม

ปิโตรเลียม แบ่งตามสถานะได้เป็น 2 ชนิดหลักๆ คือ น้ำมันดิบ (oil) และ ก๊าซธรรมชาติ (natural gases)

น้ำมันดิบ มีสถานะเป็นของเหลว โดยทั่วไปมีสีดำหรือสีน้ำตาล มีกลิ่นคล้ายน้ำมันเชื้อเพลิงสำเร็จรูป แต่บางชนิดจะมีกลิ่นของสารผสมอื่นด้วย เช่น กลิ่นกำมะถัน และกลิ่นไฮโดรซัลไฟด์ หรือก๊าซไข่เน่า เป็นต้น [23]

ก๊าซธรรมชาติ เป็นปิโตรเลียมที่อยู่ในรูปของก๊าซ ณ อุณหภูมิ และความดันที่ผิวโลก ซึ่งประกอบด้วยสารไฮโดรคาร์บอนเป็นหลัก โดยอาจมีสัดส่วนสูงถึงร้อยละ 95 ส่วนที่เหลือจะเป็นสารจำพวกไนโตรเจน และคาร์บอนไดออกไซด์ บางครั้งอาจจะพบไฮโดรเจนซัลไฟด์ปนอยู่ด้วย โดยจะหมายรวมถึง ก๊าซธรรมชาติเหลว ซึ่งเมื่ออยู่ในแหล่งกักเก็บใต้ผิวโลกซึ่งมีอุณหภูมิและความดันสูงจะมีสภาพเป็นก๊าซ และจะกลายเป็นของเหลวเมื่อขึ้นมาสู่พื้นผิว เนื่องจากประกอบด้วยไฮโดรคาร์บอนในกลุ่มเดียวกันกับก๊าซธรรมชาติ แต่มีจำนวนคาร์บอนอะตอมในโครงสร้างโมเลกุลสูงกว่าก๊าซธรรมชาติ จึงเรียกว่า ก๊าซธรรมชาติเหลว

2.1.1 การกำเนิดปิโตรเลียม [23]

ปัจจุบันนักธรณีวิทยามีความเชื่อว่า ปิโตรเลียมมีต้นกำเนิดมาจากการตายทับถมกันของซากพืชซากสัตว์ภายใต้พื้นโลกเป็นเวลาล้านๆ ปี จนกลายเป็นชั้นหิน และด้วยอุณหภูมิ และความดันที่สูง ซึ่งเป็นผลมาจากการเคลื่อนตัวของชั้นหินและอุณหภูมิใต้พิภพ อีกทั้งยังต้องมีปริมาณของออกซิเจน (O) ต่ำเพื่อป้องกันไม่ให้เกิดการสลายตัวของอินทรีย์สารจากซากสิ่งมีชีวิต

เหล่านี้ จากนั้นสารอินทรีย์ซึ่งมีสารประกอบไฮโดรคาร์บอนเป็นส่วนมาก ก็จะเกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมีอย่างช้าๆ จนในท้ายที่สุดจะแปรสภาพเป็นก๊าซธรรมชาติและน้ำมันดิบสะสมและซึมผ่านในชั้น หินที่มีรูพรุน เช่น ชั้นหินทรายและชั้นหินปูน ซึ่งโดยปกติจะปริมาณการสะสมตัวประมาณ 5.25% ของปริมาตรหิน ทั้งนี้ไฮโดรคาร์บอนดังกล่าวสามารถเคลื่อนย้ายไปตามช่องว่างและรอยแตกในหินข้างเคียงได้

2.1.2 การค้นพบปิโตรเลียม [23]

ในอดีตกาล ชาวจีนได้ค้นพบปิโตรเลียมจากการเจาะบ่อเกลือ และรู้จักใช้ประโยชน์จากปิโตรเลียมเพื่อเป็นเชื้อเพลิงในการต้มน้ำเกลือให้ระเหยจนได้เป็นเกลือสินเธาว์ ชาวอียิปต์โบราณใช้ปิโตรเลียมดองศพก่อนนำไปฝังในสุสาน เพื่อช่วยป้องกันไม่ให้ศพเน่าเปื่อย ในอาณาจักรเมโสโปเตเมีย มีการนำเอาน้ำมันดิบมาเป็นวัสดุเชื่อมประสานก้อนอิฐเข้าด้วยกันในการก่อสร้างและใช้ปลูลาดถนน ในสมัยกรีกและโรมันได้มีการใช้ปิโตรเลียมเป็นเชื้อเพลิงสำหรับตะเกียง และเป็นยาขี้ผึ้งสำหรับรักษาโรค ในพื้นที่ส่วนอื่นๆ ของโลก อาทิเช่น บริเวณรอบๆ ทะเลสาบแคสเปียน โรมาเนีย พม่า และอินเดีย ได้มีการนำปิโตรเลียมมาใช้ประโยชน์ คือ เป็นเชื้อเพลิงสำหรับจุดให้แสงสว่าง และใช้ในการประกอบอาหาร ใช้เป็นวัสดุหล่อลื่น และใช้เป็นยารักษาโรค

บุคคลแรกที่ถือได้ว่าขุดพบน้ำมันคือ ซามูเอล เอ็ม เกียร์ (Samuel M. Kier) โดยในปี พ.ศ. 2391 เขาได้ขุดพบน้ำมันโดยบังเอิญจากบ่อที่เขาขุดขึ้นบนฝั่งแม่น้ำอัลเลเกนี (allegheny) ในมลรัฐเพนซิลวาเนีย (pennsylvania) โดยเขาได้ตั้งชื่อน้ำมันดังกล่าวว่า “น้ำมันซีนิกา” (seneca oil) ซึ่งเป็นชื่อพื้นเมืองอเมริกัน ต่อมาเมื่อเกิดภาวะขาดแคลนน้ำมันปลาวาฬ ซึ่งขณะนั้นนิยมใช้เป็นน้ำมันเชื้อเพลิงให้แสงสว่างกันอย่างแพร่หลาย และใช้เป็นน้ำมันหล่อลื่นสำหรับเครื่องยนต์ต่างๆ จึงเป็นแรงผลักดันให้มีการแสวงหาปิโตรเลียมมาใช้ทดแทน และนำไปสู่การจัดตั้งบริษัทเจาะหาน้ำมันชื่อบริษัทซีนิกาออยล์ (semeca oil company) ขึ้นมา และเอ็ดวิน แอล เดรก (Edwin L. Drake) ก็ถูกส่งไปเจาะสำรวจหาน้ำมันที่เมืองทิตัสวิลล์ (titusville) ในมลรัฐเพนซิลวาเนีย ซึ่งอยู่ห่างจากเมืองพิตส์เบิร์ก (pittsburgh) ไปทางทิศเหนือประมาณ 80 กิโลเมตร หลังจากนั้นประมาณ 2 เดือน เขาก็ขุดน้ำมันที่ระดับความลึก 69.5 ฟุต โดยมีน้ำมันไหลออกมาด้วยอัตราเร็ว 10 บาเรลต่อวัน ในวันที่ 27 สิงหาคม พ.ศ. 2402 และถือได้ว่า “ยุคตื่นน้ำมัน” ได้เริ่มขึ้นในเชิงพาณิชย์ในโลก

สำหรับประเทศไทยนั้นมีหลักฐานปรากฏนับเป็นเวลามากกว่าร้อยปีมาแล้วว่า เจ้าหลวงเชียงใหมได้รับรายงานว่ามีการไหลซึมออกมาของปิโตรเลียมที่ผาง และชาวบ้านในบริเวณนั้นได้ใช้น้ำมันดิบนี้เป็นยาทาแก้โรคผิวหนัง เจ้าหลวงเชียงใหม่จึงได้รับสั่งให้มีการขุดบ่อตื้นขึ้น เพื่อสกัด

เก็บน้ำมันดิบที่ไหลซึมออกมาได้ และเป็นที่ยกขานกันในเวลาต่อมาว่า "บ่อหลวง" ต่อมาในปี พ.ศ. 2464 พระเจ้าบรมวงศ์เธอ กรมพระกำแพงเพชรอัครโยธิน เมื่อครั้งทรงดำรงตำแหน่งผู้บัญชาการรถไฟ ได้ทรงริเริ่มนำเข้าเครื่องเจาะมาเพื่อทำการเจาะสำรวจหาน้ำมันดิบ ในบริเวณที่มีผู้พบน้ำมันดิบไหลขึ้นมาบนผิวดินที่บ่อหลวง และยังทรงว่าจ้างนักธรณีวิทยาชาวอเมริกันเข้ามาสำรวจหาน้ำมันดิบ และถ่านหินในประเทศไทยอีกด้วย

2.1.3 แหล่งกักเก็บปิโตรเลียม [24]

ปิโตรเลียม จะเกิดขึ้นได้ต่อเมื่อมีปัจจัยต่างๆ ซึ่งประกอบด้วยหินต้นกำเนิด (source rocks) ซึ่งเป็นหินดินดาน (shale) เมื่อถูกกดทับมากๆ จนเนื้อหินแน่นขึ้นจะบีบให้ปิโตรเลียมหนีขึ้นสู่ด้านบนไปสะสมอยู่ในหินอุ้มปิโตรเลียม (reservoir rock) จากปิโตรเลียมในหินอุ้มนี้หากไม่มีสิ่งใดกีดขวางก็จะซึมเล็ดลอดขึ้นสู่พื้นผิวและระเหยหายไปเป็นที่สุด ดังนั้นการเกิดปิโตรเลียมต้องมีหินปิดกั้นปิโตรเลียม (cap rock) มาปิดกั้นไว้จนเกินเป็น “แหล่งกักเก็บปิโตรเลียม (petroleum trap)”

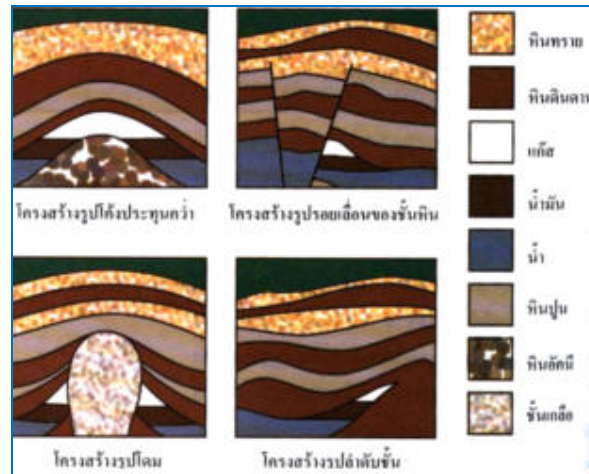
1. ชั้นหินกักเก็บปิโตรเลียมโครงสร้างรูปโค้งประทุนคว่ำ (anticline trap) เกิดจากการหักงอของชั้นหิน ทำให้ชั้นหินมีรูปร่างโค้งคล้ายกระทะคว่ำหรือหลังเต่า น้ำมันและก๊าซธรรมชาติจะไหลขึ้นไปสะสมตัวอยู่บริเวณจุดสูงสุดของโครงสร้าง และมีหินปิดกั้นวางตัวทับอยู่ด้านบน โครงสร้างแบบนี้ถือว่ามีประสิทธิภาพในการกักเก็บน้ำมันได้ดีที่สุด จากสถิติทั่วโลกพบว่า กว่า 80% ของน้ำมันดิบทั่วโลกถูกกักเก็บอยู่ภายใต้โครงสร้างแบบกระทะคว่ำนี้

2. ชั้นหินกักเก็บปิโตรเลียมโครงสร้างรูปรอยเลื่อนของชั้นหิน (fault trap) เกิดจากการหักงอของชั้นหิน ทำให้ชั้นหินเคลื่อนไปคนละแนว ซึ่งทำหน้าที่ปิดกั้นการเคลื่อนตัวของปิโตรเลียมไปสู่ที่สูงกว่า แหล่งน้ำมันและก๊าซธรรมชาติในประเทศไทยมักพบในโครงสร้างกักเก็บชนิดนี้

3. ชั้นหินกักเก็บปิโตรเลียมโครงสร้างรูปโดม (salt dome trap) เกิดจากชั้นหินถูกดันให้โค้งตัวด้วยแร่เกลือจนเกิดลักษณะคล้ายกับโครง สร้างกระทะคว่ำอันใหญ่ และปิโตรเลียมจะมาสะสมตัวในชั้นหินกักเก็บๆ บริเวณรอบๆ โครงสร้างรูปโดม ตัวอย่างเช่น แหล่งน้ำมันในอ่าวเปอร์เซีย และตอนกลาง ของประเทศอิหร่าน เป็นต้น

4. แหล่งกักเก็บปิโตรเลียมแบบเนื้อหินเปลี่ยนแปลง (stratigraphic trap) โดยอาจเป็นการเปลี่ยนแปลงของหินอุ้มปิโตรเลียมเสียเอง ซึ่งเกิดขึ้นในลักษณะที่แนวหินอุ้มปิโตรเลียมดันออกไปเป็นแนวขนานเข้าไปแนวหินที่บีบ ทำให้เกิดเป็นแหล่งกักเก็บ หรืออาจเกิดขึ้น

จากหินอุ้มน้ำมันปิโตรเลียมเปลี่ยนแปลงสภาพและองค์ประกอบกลายเป็นหินที่บิ่นขึ้นมาก และหุ้มส่วนที่เหลือเป็นแหล่งกัก



รูปที่ 2.1 แสดงลักษณะโครงสร้างต่างๆของแหล่งกักเก็บปิโตรเลียม [24]

2.1.4 การสำรวจและผลิตปิโตรเลียม [24]

มีขั้นตอนการสำรวจและพัฒนาแหล่งปิโตรเลียม ดังนี้

1. การสำรวจทางธรณีวิทยา เริ่มด้วยการทำแผนที่ของบริเวณที่สำรวจโดยอาศัยภาพถ่ายทางอากาศ (aerial photograph) เพื่อให้ทราบว่าบริเวณใดมีโครงสร้างทางธรณีวิทยาน่าสนใจควรที่จะทำการสำรวจต่อไปหรือไม่ จากนั้นนักธรณีวิทยาจะเข้าไปทำการสำรวจโดยการตรวจดูเก็บตัวอย่างชนิดของหินและซากพืชซากสัตว์ (fossils) ซึ่งอยู่ในหินเพื่อจะได้ทราบอายุประวัติความเป็นมาของบริเวณนั้น และวัดแนวทิศทางความเอียงเทของชั้นหินเพื่อค้นหาแหล่งกักเก็บของปิโตรเลียม

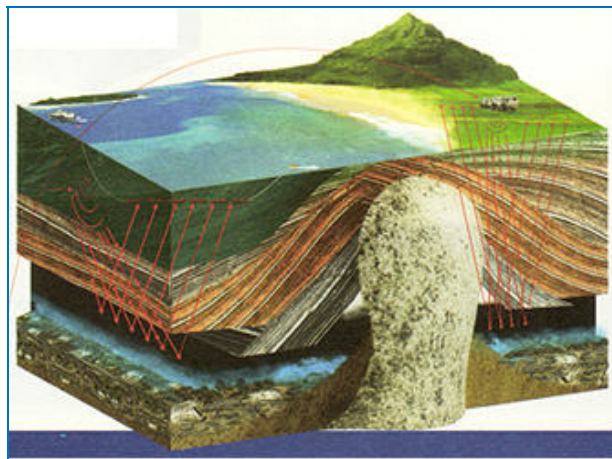
2. การสำรวจทางธรณีฟิสิกส์ แบ่งได้ดังนี้

- 2.1 วิธีวัดค่าสนามแม่เหล็ก (magnetic survey) เป็นการวัดค่าความแตกต่างของสนามแม่เหล็กโลกซึ่งเกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง หรือความสามารถในการดูดซึมแม่เหล็กของหินที่อยู่ใต้ผิวโลก ทำให้ทราบถึงลักษณะโครงสร้างของหินรากฐาน (basement) โดยใช้เครื่องมือวัดค่าสนามแม่เหล็ก (magnetometer) ทำให้เห็นโครงสร้างและขนาดของแหล่งกำเนิดปิโตรเลียมในชั้นต้น

- 2.2 วิธีวัดคลื่นความสั่นสะเทือน (seismic survey) เป็นการส่งคลื่นสั่นสะเทือนลงไปใต้ผิวดิน เมื่อคลื่นสั่นสะเทือนกระทบชั้นหินใต้ดินจะสะท้อนกลับมาบนผิวดิน

เข้าที่ตัวรับคลื่นเสียง (geophone หรือ hydrophone) ซึ่งหินแต่ละชนิดมีคุณสมบัติในการให้คลื่นสั่นสะเทือนผ่านได้ต่างกัน ข้อมูลที่ได้จะสามารถนำมาคำนวณหาความหนาของชั้นหิน และนำมาเขียนเป็นแผนที่แสดงถึงตำแหน่ง และรูปลักษณะโครงสร้างของชั้นหินเบื้องต้นออกมาเป็นภาพในรูปแบบตัดขวาง 2 มิติ และ 3 มิติได้

2.3 วิธีวัดค่าแรงดึงดูดของโลก (gravity survey) เป็นการวัดค่าความแตกต่างแรงโน้มถ่วงของโลกอันเนื่องมาจากลักษณะและชนิดของหินใต้พื้นโล หินต่างชนิดกันจะมีความหนาแน่นต่างกัน หินที่มีความหนาแน่นมากกว่าจะมีลักษณะโค้งขึ้นเป็นรูปประทุนคว่ำ ค่าของแรงดึงดูดโลกตรงจุดที่อยู่เหนือแกนของประทุนจะมากกว่าบริเวณริมโครงสร้าง วิธีวัดคลื่นความสั่นสะเทือน (seismic survey)

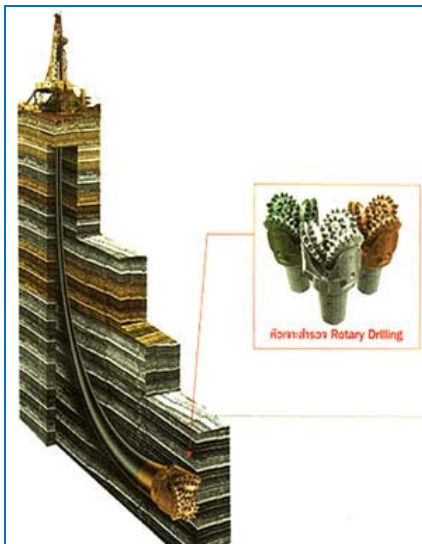


รูปที่ 2.2 แสดงวิธีวัดคลื่นความสั่นสะเทือนในการสำรวจปิโตรเลียม [24]

3. การเจาะสำรวจ เพื่อให้ได้ข้อมูลว่าบริเวณที่ทำการสำรวจปิโตรเลียมมีปิโตรเลียมอยู่หรือไม่ โดยใช้เครื่องมือเจาะที่มีลักษณะเป็นส่วนหมุน (rotary drilling) ติดตั้งอยู่บนฐานเจาะ ใช้หัวเจาะชนิดฟันเฟืองต่อกับก้านเจาะ ซึ่งจะสอดผ่านลงไปในพื้นที่หมุน ขณะเจาะเครื่องยนต์จะขับเคลื่อนแท่นหมุนพาก้านเจาะและหัวเจาะหมุนก้ดบนชั้นหินลงไป น้ำโคลนซึ่งเป็นสารผสมพิเศษของโคลนผงสารเพิ่มน้ำหนักผงเคมี และน้ำ จะถูกสูบอัดลงไปใ้ก้านเจาะเพื่อทำหน้าที่เป็นวัสดุหล่อลื่นและลำเลียงเศษดินทราย จากหลุมเจาะขึ้นมาปากหลุม และยังเป็นตัวป้องกันไม่ให้น้ำมันดิบและก๊าซธรรมชาติดันขึ้นขึ้นมาปากหลุมในขณะที่ทำการเจาะด้วยเมื่อเจาะลึกมากๆ จะต้องใส่ท่อกรุกกันหลุมพังโดยจะสวมกันเป็นช่วงๆ การเจาะสำรวจปิโตรเลียมมีขั้นตอนโดยสังเขป ดังนี้

-ขั้นตอนการเจาะสำรวจ (exploratory well) เป็นการเจาะสำรวจหลุมแรกบนโครงสร้างที่คาดว่าอาจเป็นแหล่งปิโตรเลียมแต่ละแห่ง

-ขั้นตอนการเจาะหาขอบเขต (appraisal well) เป็นการเจาะสำรวจเพิ่มเติมในโครงสร้างที่เจาะพบร่องรอยของปิโตรเลียม จากหลุมสำรวจฯ เพื่อหาขอบเขตพื้นที่ของโครงสร้างแหล่งกักเก็บปิโตรเลียมแต่ละแห่งว่าจะมี ปิโตรเลียมครอบคลุมเนื้อที่เท่าใด



รูปที่ 2.3 แสดงการเจาะสำรวจหาปิโตรเลียม [24]

4. การพัฒนาแหล่งและผลิตปิโตรเลียม เมื่อพบโครงสร้างแหล่งปิโตรเลียมแล้วก็จะทำการทดสอบการผลิต (well testing) เพื่อศึกษาสภาพการผลิต คำนวณหาปริมาณสำรองและปริมาณที่จะผลิตในแต่ละวัน รวมทั้งปิโตรเลียมที่ค้นพบมาตรวจสอบคุณภาพ และศึกษาหาข้อมูลลักษณะโครงสร้างของแหล่งปิโตรเลียมและชั้นหินเพิ่มเติมให้แน่ชัด เพื่อนำข้อมูลมาใช้ในการออกแบบแท่นผลิต และวางแผนเพื่อการผลิตต่อไป

2.1.5 องค์ประกอบของปิโตรเลียม [25]

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

เพื่อความเหมาะสม และคุณภาพของผลิตภัณฑ์ ทั้งนี้ปริมาณของสารไฮโดรคาร์บอนและสารประกอบต่างๆ ก็จะแตกต่างกันไปตามแหล่งที่ได้มาของน้ำมันปิโตรเลียมนั้นๆ

ตารางที่ 2.1 องค์ประกอบตามน้ำหนักของปิโตรเลียมก่อนผ่านกระบวนการกลั่น [25]

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

ดังที่ได้กล่าวมาแล้วในตอนต้นว่า องค์ประกอบส่วนใหญ่ในปิโตรเลียมคือ สารไฮโดรคาร์บอน ซึ่งในอุตสาหกรรมปิโตรเลียมจะแบ่งออกได้ดังตารางที่ 2.2 โดยโมเลกุลไฮโดรคาร์บอนแตกต่างกันสี่แบบพบในน้ำมันดิบ สัดส่วนร้อยละของแต่ละแบบนั้นแตกต่างกันไปในน้ำมันแต่ละชนิด ขึ้นอยู่กับคุณสมบัติของน้ำมันชนิดนั้นๆ

ตารางที่ 2.2 โมเลกุลไฮโดรคาร์บอนที่พบในน้ำมันดิบ [26]

ธาตุ	ปริมาณ (เปอร์เซ็นต์)
พาราฟิน	15 ถึง 60
แนฟทีน	30 ถึง 60
แอโรมาติก	3 ถึง 30
แอสฟัลทีน	ที่เหลือ

2.1.5.1 พาราฟิน (paraffins)

เป็นสารไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัว (saturated hydrocarbons) หรือเรียกว่า แอลเคน (alkanes) มีตั้งแต่ C_1 ถึง C_{40} องค์ประกอบที่มีมากที่สุดในก๊าซธรรมชาติคือ มีเทน ส่วน C_1 ถึง C_5 มีสถานะเป็นก๊าซ C_5 ถึง C_{17} มีสถานะเป็นของเหลว สูงกว่า C_{17} จะมีสถานะเหน็ดจนเป็นของแข็ง ลักษณะคล้ายผึ้ง

2.1.5.2 แนฟทีน (naphthenes)

เป็นสารไฮโดรคาร์บอนที่มีโครงสร้างเป็นวงหรือเรียกว่า ไซโคล แอลเคน (cycloalkanes) ส่วนใหญ่มีลักษณะเป็นวงห้าเหลี่ยม และหกเหลี่ยม ส่วนแนฟทีน ขนาดเจ็ดเหลี่ยม มีปริมาณน้อยมาก แนฟทีนขนาดสามเหลี่ยมปละสี่เหลี่ยม ค่อนข้างไวต่อปฏิกิริยาเคมีเนื่องจากความเครียดของวง จึงมักเปลี่ยนเป็นสารอื่น ทำให้ไม่พบในปิโตรเลียม

2.1.5.3 แอโรมาติก (aromatic)

เป็นสารไฮโดรคาร์บอนที่มีโครงสร้างเป็นวงหกเหลี่ยม มีพันธะคู่สลับกับพันธะเดี่ยว เช่น เบนซีน และอนุพันธ์ของเบนซีน ได้แก่ โทลูอินและไซลีน และสารที่มีวง แอโรมาติก หลายวงติดต่อกัน เช่น แนฟทาลีน และแอนทราซีน เป็นต้น

2.1.5.4 สารประกอบกำมะถัน (sulfur compounds)

หมายถึงสารประกอบที่มีธาตุกำมะถันเป็นองค์ประกอบอยู่ในโมเลกุล สารประกอบกำมะถันเป็นสารปนเปื้อนที่ตรวจพบในน้ำมันดิบมากที่สุด ปริมาณของสารประกอบซัลเฟอร์ในปิโตรเลียมจะทำให้เกิดการกัดกร่อนขึ้นในโลหะชนิดต่างๆ ซึ่งการกัดกร่อนของซัลเฟอร์ในน้ำมันมีด้วยกัน 2 ลักษณะ คือ ลักษณะแรกเกิดจากการกัดกร่อนภายหลังการเผาไหม้เนื่องจากสารประกอบของซัลเฟอร์ทุกประเภท เมื่อถูกเผาไหม้จะเกิดสารประกอบซัลเฟอร์ออกไซด์ (SO_x) ซึ่งเมื่อรวมตัวกับน้ำที่เกิดในปฏิกิริยาการเผาไหม้จะเป็นสารละลายที่มีฤทธิ์เป็นกรดกัดกร่อนโลหะต่างๆ โดยเฉพาะบริเวณท่อไอเสีย และลูกสูบเมื่อเครื่องยนต์เย็นตัวลง รวมทั้งเมื่อปล่อยออกสู่บรรยากาศทำให้มลภาวะทางอากาศเป็นพิษ ส่วนลักษณะที่สองคือเกิดการกัดกร่อนจากคุณสมบัติของสารประกอบซัลเฟอร์บางชนิด นอกจากนี้สารประกอบซัลเฟอร์ในน้ำมันยังลดประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาอีกด้วย ตัวอย่างประเภทของสารประกอบซัลเฟอร์ที่พบในอุตสาหกรรม ดังตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 ประเภทและสูตรโครงสร้างเคมีของสารประกอบซัลเฟอร์ในปิโตรเลียม [27]

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

2.1.5.5 สารประกอบไนโตรเจน (nitrogen compounds)

หมายถึงสารประกอบที่มีธาตุไนโตรเจนเป็นองค์ประกอบอยู่ในโมเลกุลส่วนใหญ่มีจุดเดือดสูงกว่า 400 องศาเซลเซียส ได้แก่ พีรีดีน ควิโนลีน อินโดล พิโรล เป็นต้น

2.1.5.6 สารประกอบออกซิเจน (oxygen compounds)

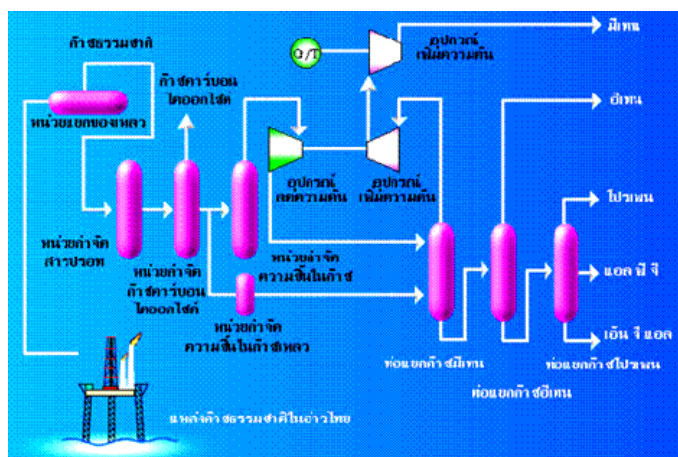
มักอยู่ในรูปของกรดอินทรีย์และมักพบในน้ำมันดิบที่ยังมีอายุการสะสมตัวน้อย มักมีจำนวนคาร์บอนตั้งแต่ 1 ถึง 30 อะตอม พบในรูปแอลกอฮอล์ ฟีนอล คีโตน เอสเทอร์ เป็นต้น

2.1.5.7 สารประกอบออร์แกโนเมทัลลิก (organometallic compounds)

มักอยู่ในรูปของสารประกอบเชิงซ้อนของพอร์ไฟริน (porphyrin) จึงเรียกว่าปิโตรพอร์ไฟริน (petroporphyrins) ซึ่งมีโครงสร้างคล้ายกับคลอโรฟิลล์ ทั้งนี้อาจจะมีโลหะอื่นแทนที่แมกนีเซียมที่อยู่ตรงกลางของวงพอร์ไฟริน โลหะที่พบมากได้แก่ แวนเดียม และ นิกเกิล พบรองลงมาได้แก่ ทองแดง และเหล็ก

2.2 ก๊าซธรรมชาติ (natural gas) [28]

ก๊าซธรรมชาติ หมายถึง ของผสมของสารไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัว หรือทางเคมีเรียกว่า สารแอลเคน (alkanes) เป็นสารที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำและมีสถานะเป็นก๊าซที่อุณหภูมิและความดันปกติ ได้แก่ มีเทน อีเทน โพรเพน และบิวเทน แหล่งกำเนิดของก๊าซธรรมชาติมีสองลักษณะ คือ เป็นก๊าซที่ผลิตได้จากแหล่งก๊าซใต้ดิน (non-Associated Gas) และก๊าซที่ติดมากับน้ำมันดิบจากหลุมน้ำมันดิบ (associated gas)

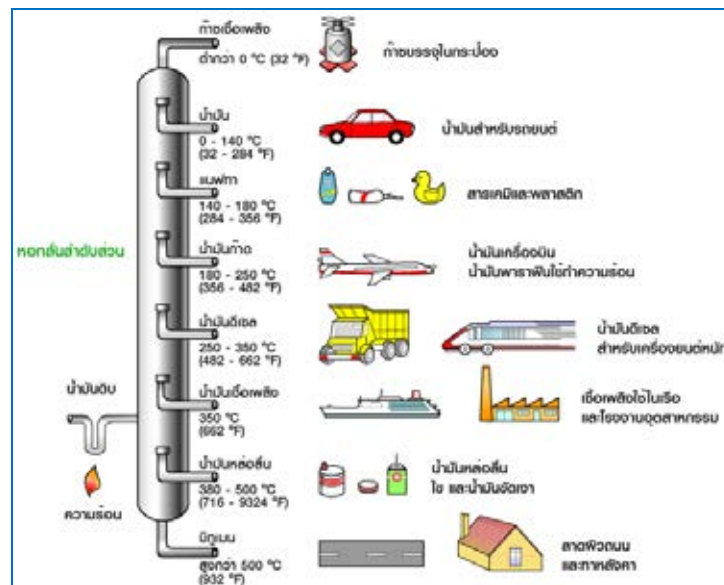


รูปที่ 2.4 แสดงการแยกก๊าซธรรมชาติ [28]

2.3 น้ำมันดิบ (crude oil) [29]

น้ำมันดิบ ประกอบด้วยธาตุไฮโดรเจนและคาร์บอน รวมตัวกันเป็นไฮโดรคาร์บอนอะตอม ซึ่งส่วนใหญ่จะมีจำนวนตั้งแต่ 4 อะตอมขึ้นไป นอกจากนี้ยังมีธาตุหรือสารอื่นๆประกอบอยู่ด้วย เช่น ไนโตรเจน ออกซิเจน กำมะถัน วานาเดียม เหล็ก และนิกเกิล น้ำมันดิบที่เกิดขึ้นในแหล่งกำเนิดที่ต่างกัน อาจมีคุณสมบัติแตกต่างกัน จึงได้มีการจัดประเภทน้ำมันดิบตามลักษณะหรือคุณสมบัติของน้ำมันดิบออกเป็น 3 ประเภท คือ

1. น้ำมันดิบพื้นฐานชนิดที่ไม่มีไขมาก (paraffin base) เช่น น้ำมันดิบจากแหล่งสิริกิติ์ น้ำมันดิบจากราชอาณาจักรซาอุดีอาระเบีย เป็นต้น
2. น้ำมันดิบพื้นฐานชนิดที่มียางมะตอยมาก (asphalt/naphthenic base) เช่น น้ำมันดิบจากแหล่งฝาง เป็นต้น
3. น้ำมันดิบพื้นฐานชนิดผสม (mixed base) เป็นน้ำมันดิบพื้นฐานชนิดผสมกันระหว่างพื้นฐานชนิดมีไขมากและชนิดที่มียางมะตอยมาก [29]



รูปที่ 2.5 แสดงการกลั่นและผลิตภัณฑ์ที่ได้จากน้ำมันดิบ [29]

2.4 น้ำมันดีเซล (diesel oil) [30]

คือ น้ำมันเชื้อเพลิงสำหรับเครื่องยนต์ดีเซล เป็นส่วนหนึ่งของผลิตภัณฑ์น้ำมันดิบที่ได้จากโรงกลั่นเช่นเดียวกับน้ำมันเบนซิน ซึ่งเป็นน้ำมันที่เรียกว่า น้ำมันใส หรือ distillate fuel มีช่วงจุดเดือดประมาณ 250-370 องศาเซลเซียส น้ำมันเชื้อเพลิงสำหรับเครื่องยนต์ดีเซล ซึ่งเป็นเครื่องยนต์แรงอัดสูง (high compression) และจุดระเบิดเอง (self ignition engine) ซึ่งการจุดระเบิดของเชื้อเพลิงเกิดขึ้นจากความร้อนจากแรงอัดสูงของอากาศในกระบอกสูบโดยไม่ต้องใช้หัวเทียน ที่มีจำหน่ายในปัจจุบันนี้แบ่งออกได้เป็น 2 ประเภท คือ

1. น้ำมันดีเซลสำหรับเครื่องยนต์ดีเซลรอบหมุนเร็วที่ใช้กับยานยนต์ (automotive diesel oil หรือ gas oil) เช่น รถยนต์, รถบรรทุก, เรือประมง, เรือโดยสาร, รถแทรกเตอร์ และเครื่องจักรกลหนักทุกชนิดที่มีรอบหมุนเร็วเกิน 1,000 รอบต่อนาที เครื่องยนต์ประเภทนี้ จำเป็นต้องใช้ น้ำมันที่มี

ค่าซีเทนสูงและมีภาวะเหยเร็ว มิฉะนั้นเครื่องยนต์จะเดินไม่สะดวก น้ำมันเชื้อเพลิงประเภทนี้เรียกว่า น้ำมันดีเซลหมุนเร็ว (HSD; high speed diesel oil) แต่ในตลาดเป็นที่รู้จักกันในชื่อของ น้ำมันโซล่า ถ้าใช้กับเรือเดินสมุทรมักเรียกว่า marine gas oil

2. น้ำมันดีเซลสำหรับเครื่องยนต์ดีเซลรอบหมุนปานกลางหรือหมุนช้า (industrial diesel oil) เช่น เครื่องยนต์ดีเซลขับเคลื่อนกำลังติดตั้งอยู่กับที่ตามโรงงานต่างๆ ซึ่งมีรอบการทำงานต่ำ ประมาณ 500-1,000 รอบต่อนาที เครื่องยนต์ประเภทนี้ไม่ต้องการน้ำมันดีเซลที่มีค่าซีเทนสูงมากนัก และการระเหยอาจช้ากว่าได้ น้ำมันเชื้อเพลิงประเภทนี้เรียกว่า น้ำมันดีเซลหมุนช้า (LSD; low speed diesel oil) ซึ่งในตลาดเป็นที่รู้จักกันว่า น้ำมันซีโล่ ถ้าใช้กับเรือเดินสมุทรมักเรียกว่า marine diesel oil) เป็นน้ำมันผสมระหว่างน้ำมันดีเซลหมุนเร็ว (distillate fuel) และน้ำมันเตา (fuel oil, FO หรือ heavy fuel oil, HFO) ในอัตราส่วนที่มีคุณสมบัติตรงตามข้อกำหนดของกระทรวงพาณิชย์

2.4.1 คุณสมบัติของน้ำมันดีเซล

ความต้องการพื้นฐานของน้ำในดีเซล คือ ต้องจุดระเบิดได้เองโดยเร็ว และเผาไหม้ได้หมดภายใต้สภาวะภายในห้องเผาไหม้ของเครื่องยนต์

การจุดระเบิดหรือติดไฟได้เองจะเร็วหรือช้า ขึ้นอยู่กับประเภทของไฮโดรคาร์บอนที่มีอยู่ในน้ำมัน โดย *n*-paraffin จะติดไฟได้เร็วที่สุด หรือ มี ignition delay ต่ำมาก

ค่าซีเทน (cetane number) เป็นตัวเลขที่แสดงผลจากการทดสอบน้ำมันดีเซลในเครื่องยนต์ที่ออกแบบมาโดยเฉพาะเพื่อประเมินค่า ignition delay โดยน้ำมันเชื้อเพลิงอ้างอิง 2 ชนิด คือ *n*-cetane ซึ่งมีคุณสมบัติในการจุดระเบิดดีมาก ให้มีค่าซีเทนเท่ากับ 100 และ α -methyl-naphthalene ซึ่งมี ignition delay นานให้มีค่าซีเทนเท่ากับ 0 ต่อมาใช้ heptamethyl-nonane ซึ่งกำหนดให้มีค่าซีเทนเท่ากับ 15

$$\text{Cetane number} = \text{percent } n\text{-cetane} + 0.15 \text{ percent of heptamethyl-nonane}$$

หากค่า ignition delay สั้น ค่าซีเทนของน้ำมันดีเซลจะสูงขึ้น ปริมาณเชื้อเพลิงที่สะสมในห้องเผาไหม้จะลดลงก่อนการลุกติดไฟ ดังนั้นน้ำมันดีเซลที่มีค่าซีเทนสูง จะทำให้การควบคุมการเผาไหม้ได้ดีขึ้น เป็นผลทำให้ประสิทธิภาพของเครื่องยนต์เพิ่มสูงขึ้น [30]

2.4.2 การควบคุมปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในน้ำมันดีเซลในประเทศไทย

[2]

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) โรงกลั่นน้ำมันทุกแห่งทั่วประเทศไทย จะต้องผลิตน้ำมันดีเซล ที่มีคุณภาพเป็นไปตามมาตรฐานของกลุ่มประเทศยุโรประดับ 4 (ยูโร 4) โดยกำหนดล่วงหน้ามาตั้งแต่ปี พ.ศ.2549 เพื่อให้โรงกลั่นน้ำมันได้มีเวลาในการก่อสร้างและปรับปรุงกระบวนการผลิต ซึ่งได้ปรับปรุงมาตรฐานกำหนดคุณลักษณะของน้ำมันเชื้อเพลิงที่จำหน่ายโดยเฉพาะในเรื่องปริมาณสารมีพิษ เช่น ซัลเฟอร์ แอโรมาติก และเบนซีน ทั้งนี้เพื่อช่วยลดมลพิษที่ปล่อยออกจากไอเสียของเครื่องยนต์ โดยกำหนดปริมาณของซัลเฟอร์สำหรับน้ำมันดีเซลหมุนเร็ว ลดลงจากเดิม 350 ppm เป็นไม่เกิน 50 ppm และมีแนวโน้มที่จะปรับให้มีปริมาณซัลเฟอร์ลดต่ำลงเรื่อยๆ สู่มาตรฐานยูโร 5 และยูโร 6 ต่อไปตามลำดับในอนาคต

2.4.3 มาตรฐานยูโร 4 (Euro 4) [31]

มาตรฐานยูโร หรือ European Emission Standards คือ มาตรฐานควบคุมการปล่อยมลพิษของรถยนต์โดยกลุ่มสหภาพยุโรป ซึ่งกลุ่มประเทศเหล่านี้ได้มีการวางกฎระเบียบต่างๆ ที่เกี่ยวข้องกับการป้องกันและแก้ไขปัญหาด้านสิ่งแวดล้อม สำหรับในด้านการใช้เชื้อเพลิงในภาคการขนส่ง ซึ่งเป็นส่วนหนึ่งที่มีการปล่อยมลพิษให้กับสิ่งแวดล้อมได้ เริ่มมีการควบคุมการปล่อยมลพิษจากยานพาหนะอย่างเป็นระบบตั้งแต่ปี ค.ศ. 1992 (พ.ศ. 2535) โดยได้มีการกำหนดมาตรฐานไอเสียสำหรับยานพาหนะ ควบคู่กับมาตรฐานของเชื้อเพลิง เพื่อให้ยานพาหนะที่ผลิตจำหน่ายออกมาปลดปล่อยไอเสียได้ไม่เกินเกณฑ์มาตรฐานที่กำหนด ผลจากการกำหนดมาตรฐานดังกล่าว ก่อให้เกิดการพัฒนาปรับปรุงเปลี่ยนแปลงทั้งในด้านเทคโนโลยี

ยานพาหนะ เพื่อให้สามารถควบคุมการปลดปล่อยมลพิษให้ไม่เกินเกณฑ์มาตรฐาน และในด้านน้ำมันเชื้อเพลิงซึ่งได้แก่ น้ำมันแก๊ซโซลีน และดีเซลก็ได้มีการพัฒนาเทคโนโลยีการผลิต เพื่อลดองค์ประกอบที่ก่อให้เกิดมลพิษให้น้อยลงไปด้วย มาตรฐานไอเสีย และมาตรฐานน้ำมันเชื้อเพลิงที่กำหนดไว้นั้นได้มีการพัฒนาให้มีความเข้มงวดมากขึ้นเป็นระยะๆ เพื่อให้สอดคล้องกับสภาพสิ่งแวดล้อม และปริมาณมลพิษที่ถูกปลดปล่อยออกมาตามปริมาณการใช้เชื้อเพลิง จึงเรียกชื่อมาตรฐานเหล่านี้ตามลำดับของการกำหนดออกมาบังคับใช้ตั้งแต่ ยูโร 1, ยูโร 2, ยูโร 3, ยูโร 4, ยูโร 5 และยูโร 6 โดยน้ำมันดีเซลจะเป็นไปตามมาตรฐาน EN 590 โดยจะมีการปรับปรุงข้อกำหนดที่เกี่ยวข้องกับสิ่งแวดล้อมมาเป็นระยะๆ แต่ในที่นี้จะขอกล่าวเฉพาะข้อกำหนด เรื่อง ปริมาณกำมะถัน ที่มีการปรับปรุงมาโดยตลอด ดังตารางที่ 2.4

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 น้ำมันแก๊ซโซลีน หรือดีเซล ที่มีคุณภาพตามมาตรฐานของกลุ่มประเทศยุโรประดับ (หรือลำดับ) 4 และต่อไปในอนาคตก็จะมีการนำน้ำมันมาตรฐานยูโร 5 และยูโร 6 มาบังคับใช้ต่อไป

2.5 เคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า [32]

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นโดยมีการถ่ายเทอิเล็กตรอนจากสปีซีหนึ่งไปยังอีกสปีซีหนึ่ง เรียกว่า ปฏิกิริยารีดอกซ์ หรือ ออกซิเดชันรีดักชัน นั่นคือ พื้นฐานของเคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า สามารถนำมาใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณได้โดยวัดคุณสมบัติทางไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยารีดอกซ์ภายในเซลล์เคมีไฟฟ้า (electrochemical cell) ค่าทางไฟฟ้าที่วัดได้นั้นมีความสัมพันธ์โดยตรงกับปริมาณสารที่ต้องการวิเคราะห์ ได้แก่ กระแส (current) ศักย์ไฟฟ้า (voltage) และความต้านทาน (resistance) เมื่อมีวิธีการสร้างเซลล์เคมีไฟฟ้าที่สามารถวัดค่าทางไฟฟ้าต่างๆ นี้ได้ ก็

สามารถวิเคราะห์หาปริมาณได้ มีวิธีการสร้างเซลล์เคมีไฟฟ้าสำหรับวัดค่าทางไฟฟ้าได้หลายแบบ จึงทำให้เกิดเทคนิคต่างๆ ที่ใช้ในการวิเคราะห์ได้หลายวิธี และมีชื่อเรียกการวิเคราะห์นั้นๆ ตามเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์ดังต่อไปนี้

วิธีโพเทนชิโอเมตริก (potentiometric method) วิธีนี้คือ วิธีการวัดศักย์ไฟฟ้าของขั้วชี้บอกที่ไวต่อสปีชีส์ที่ต้องการวิเคราะห์หาปริมาณ ลักษณะของเซลล์ไฟฟ้าเคมีที่ใช้สำหรับวิธีการวิเคราะห์นี้คือ กัลป์วานิกเซลล์ การใช้วิธีโพเทนชิโอเมตริกควบคู่กับเทคนิคของการ ติเตรตเพื่อศึกษาหาจุดยุติของปฏิกิริยาของปฏิกิริยาจากการวัดค่าศักย์ไฟฟ้า ทำให้เกิดเทคนิคของการวิเคราะห์ที่เรียกว่า โพเทนชิโอเมตริกติเตรชัน (potentiometric titration)

วิธีอิเล็กโทรไลติก (electrolytic method) เมื่อประกอบเซลล์ไฟฟ้าเคมีให้เป็นชนิดอิเล็กโทรไลติกเซลล์ จะมีผลทำให้ไอออนของโลหะที่สนใจถูกอิเล็กโทรไลซิส เกิดเป็นโลหะเกาะที่ขั้วแคโทด น้ำหนักของแคโทดที่เพิ่มขึ้น คือน้ำหนักของโลหะที่สนใจ การชั่งน้ำหนักของขั้วก่อนทำอิเล็กโทรไลซิสและหลังทำอิเล็กโทรไลซิสทำให้น้ำหนักของโลหะที่สนใจได้ เรียกวิธีนี้ว่า วิธีอิเล็กโทรกราวิเมตริก (electrogravimetric method) ถ้าการวิเคราะห์ทำโดยวัดปริมาณไฟฟ้าที่ใช้ไปในการทำให้เกิดอิเล็กโทรไลซิสจนสมบูรณ์ เมื่อทราบปริมาณไฟฟ้าก็สามารถคำนวณหาปริมาณของสารที่ถูกอิเล็กโทรไลซิสได้ตามกฎของฟาราเดย์คือ “ปริมาณไฟฟ้าหนึ่งฟาราเดย์ (96487 คูลอมป์) สามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาอิเล็กโทรไลซิสได้ 1 กรัมสมมูล” วิธีวิเคราะห์นี้ เรียกว่า วิธีคูลอมป์ (coulometric method)

วิธีวัดค่าการนำไฟฟ้า (conductometric method) เซลล์ไฟฟ้าเคมีที่มีค่าความต้านทานสูง จะนำไฟฟ้าได้เลว แต่ถ้ามีความต้านทานต่ำจะนำไฟฟ้าได้ดี ค่าความต้านทานของเซลล์ไฟฟ้าเคมีขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของไอออนในสารละลายด้วย ค่าการนำไฟฟ้าที่วัดได้จากสารละลายมิได้เป็นค่าเจาะจงเฉพาะของไอออนชนิดใดชนิดหนึ่งในสารละลาย ไอออนทุกชนิดที่อยู่ในสารละลายสามารถนำไฟฟ้าได้ ดังนั้น การวัดการนำไฟฟ้าโดยตรง จึงใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณไม่ได้ ต้องใช้ควบคู่กับเทคนิคของการติเตรตศึกษาจุดยุติของปฏิกิริยา จึงจะทำให้สามารถวิเคราะห์หาปริมาณได้ เทคนิคของการวิเคราะห์นี้เรียกว่า คอนดักโตเมตริกติเตรชัน (conductometric titration)

วิธีโวลแทมเมตริก (voltammetric method) อาศัยความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับศักย์ไฟฟ้า (current-voltage) ที่เกิดอิเล็กโทรไลซิสขึ้นที่ขั้วทำงานขนาดเล็กและสารละลายหนึ่งปราศจากการคน พบว่า เมื่อให้ศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมแก่อิเล็กโทรไลติกเซลล์ จะเกิดกระแสที่มีความสัมพันธ์กับปริมาณของสาร โดยหลักการของโวลแทมเมตริก ถ้าใช้ขั้วไฟฟ้าใช้งานที่มีขนาด

เล็ก ๆ (micro-electrode) และเกิดการไหลของไอออนได้ง่าย เช่น ขั้วปรอทหยด ทำให้สามารถวัดกระแสเทียบกับศักย์ไฟฟ้าที่ให้แก่เซลล์ วิธีการวิเคราะห์แบบนี้มีชื่อเรียกว่า โพลารอกราฟี (polarography) ถ้าควบคุมให้เซลล์มีกระแสคงที่แล้ววัดศักย์ไฟฟ้าของขั้วทำงานเทียบกับเวลา คือ วิธีการวิเคราะห์ที่เรียกว่า โครโนโพเทนชิโอเมตรี (chronopotentiometry) นอกจากนี้การควบคุมสัญญาณศักย์ไฟฟ้าที่ให้แก่เซลล์เพื่อวัดกระแสที่เกิดขึ้นอีกหลายวิธี เช่น พัลส์โพลารอกราฟี ลิเนียร์สวิตช์โพลารอกราฟี ไซคลิกโวลแทมเมตรี และ วิธีสตริบปีง เป็นต้น ดังสรุปในตารางที่ 2.5

ตารางที่ 2.5 เทคนิควิธีการทางเคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า [33]

เทคนิควิธี	สัญญาณไฟฟ้าที่ให้	ค่าทางไฟฟ้าที่วัด
โพเทนชิโอเมตรี	กระแส=0	ศักย์
แอมแปโรเมตรี	ศักย์คงที่	กระแส
โวลแทมเมตรี	ศักย์	กระแส
คูลอมเมตรี	กระแสหรือศักย์	ปริมาณไฟฟ้า
อิเล็กโทรแกรวิเมตรี	กระแสหรือศักย์	น้ำหนักของสาร

2.5.1 ชนิดของเซลล์เคมีไฟฟ้า [33]

เซลล์เคมีไฟฟ้า แบ่งเป็น 2 ชนิด (ตามหน้าที่ของเซลล์) คือ เซลล์แกลวานิกหรือเซลล์โวลตาอิก และเซลล์อิเล็กโทรไลต์

1. เซลล์แกลวานิกหรือเซลล์โวลตาอิก

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

2. เซลล์อิเล็กโทรไลต์

เซลล์อิเล็กโทรไลต์ เป็นเซลล์ที่ต้องใช้พลังงานไฟฟ้าจากภายนอกในการทำให้เกิดปฏิกิริยาเคมีของสารที่สนใจศึกษา การดำเนินไปของปฏิกิริยาไม่ต่อเนื่องสม่ำเสมอ ขึ้นกับพลังงานไฟฟ้าในรูปของศักย์ที่ได้รับ การใช้ประโยชน์จากเซลล์อิเล็กโทรไลต์ในทางการค้า

เป็นการแยกหรือสังเคราะห์โลหะที่ต้องการ ในด้านการวิเคราะห์ เซลล์อิเล็กโทรไลต์ถูกใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณสารที่ต้องการโดยเทคนิควิธีการวิเคราะห์แบบต่างๆ เช่น โวลแทมเมทรีและอิเล็กโทรแกรวิเมทรี เป็นต้น

2.5.2 โวลแทมเมทรี (voltammetry) [32]

โวลแทมเมทรีเป็นชื่อรวมของกลุ่มวิธีการวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า ที่ข้อมูลของการวิเคราะห์ได้จากความสัมพันธ์ของการเกิดกระแสกับการให้พลังงานศักย์แก่วงจรภายใต้สภาวะการทดลองที่เกิดกระบวนการนอนฟาราเดอิก หรือเกิดโพลาริเซชันขึ้นที่ขั้วไฟฟ้าใช้งาน โดยทำให้ขั้วไฟฟ้าใช้งานมีขนาดเล็กมีพื้นที่ผิวน้อยเรียกว่า “ขั้วไฟฟ้าจุลภาค (microelectrode)” กล่าวคือการทำโวลแทมเมทรีเป็นการให้พลังงานในรูปศักย์แก่วงจร เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาเคมีของสารตัวอย่าง ดังนั้นการจัดเซลล์ของวงจรเป็นแบบอิเล็กโทรไลต์และการไหลของกระแสอยู่ภายใต้สภาวะการเกิดโพลาริเซชันเนื่องจากความเข้มข้น จึงทำให้สามารถนำวิธีนี้มาประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณได้

ตามความเป็นจริงแล้ววิธีการวิเคราะห์ที่เรียกว่าโวลแทมเมทรีได้ถูกนำมาใช้เรียกภายหลัง ในตอนเริ่มต้นนักวิทยาศาสตร์ได้รู้จักใช้เทคนิคและวิธีการที่อาศัยความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับศักย์ไฟฟ้า ในชื่อที่เรียกว่า โพลาริกราฟี (polarography) ตั้งแต่ปี ค.ศ.1920 ต่อมาได้มีการพัฒนาเทคนิคและวิธีการวิเคราะห์ใหม่ๆ ขึ้นอีกหลายวิธี โดยอาศัยความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับศักย์ไฟฟ้าเช่นกัน จึงได้รวมเรียกเทคนิคและวิธีการวิเคราะห์เหล่านี้ว่าโวลแทมเมทรี ดังนั้นวิธีการวิเคราะห์ที่เรียกว่าโพลาริกราฟีจึงถูกนำมาจัดอยู่ในวิธีโวลแทมเมทรีภายหลัง วิธีโวลแทมเมทรีได้ถูกพัฒนาตลอดเวลา จนสามารถประยุกต์ใช้ได้ทั้งทางคุณภาพวิเคราะห์ (qualitative analysis) และทางปริมาณวิเคราะห์ (quantitative analysis) ได้ทั้งสารประกอบอินทรีย์และอนินทรีย์

2.5.2.1 ทฤษฎีของโวลแทมเมทรี [32]

โวลแทมเมทรีเป็นวิธีการวิเคราะห์ที่ใช้เซลล์ไฟฟ้าเคมีชนิดอิเล็กโทรไลต์ติกเซลล์ โดยปกติการทำอิเล็กโทรไลต์สสารละลายโดยการควบคุมศักย์ไฟฟ้า ถ้าใช้ขั้วที่มีขนาดใหญ่ทั้งสองขั้ว และมีการคนสารละลายตลอดเวลาในขณะที่ทำอิเล็กโทรไลต์ เมื่อเพิ่มศักย์ไฟฟ้าให้แก่เซลล์จนกระทั่งถึงศักย์ไฟฟ้าสลายตัวพบว่ากระแสจะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มศักย์ไฟฟ้าโดยไม่จำกัด ถ้าเปลี่ยนสภาวะของการทดลองมาใช้ขั้วทำงานขนาดเล็ก ส่วนขั้วอ้างอิงอีกขั้วหนึ่งเป็นขั้วขนาดใหญ่ โดยปราศจากการคนสารละลาย เมื่อทำการวิเคราะห์โวลแทมเมทรี พบว่า เมื่อให้ศักย์ไฟฟ้าจากภายนอกแก่เซลล์และศักย์ไฟฟ้านั้นยังไม่ถึงค่าศักย์ไฟฟ้าสลายตัว จะมีกระแส

เกิดขึ้นจำนวนหนึ่งเรียกว่ากระแสตกค้าง (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

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

กระแสเนื่องจากการไมเกรทเกิดขึ้นได้เพราะไอออนที่ต้องการวิเคราะห์ในสารละลายถูกดึงเข้าหาขั้วเพื่อรับอิเล็กตรอนด้วยแรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิต (electrostatic attraction) หรือประจุ คือ ขั้วคาโทดจะดึงแคทไอออนเข้าหาขั้ว ส่วนขั้วแอโนดจะดึงแอนไอออนเข้าหาขั้วทำให้เกิดกระแสไมเกรทขึ้นขึ้น ปริมาณกระแสที่เกิดขึ้นจะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นและความสามารถในการเคลื่อนที่ของไอออนนั้นๆ กระแสไมเกรทสามารถถูกทำให้ลดลงได้โดยการเติมอิเล็กโทรไลต์ช่วย เพื่อเป็นตัวกั้นกลางไม่ให้เกิดแรงดึงดูดระหว่างประจุขึ้น ไอออนของอิเล็กโทรไลต์ช่วยจะถูกดึงเข้าหาขั้วแทน แต่ไอออนนั้นจะไม่เกิดปฏิกิริยาที่ขั้วเพราะศักย์ไฟฟ้าที่ขั้วยังไม่สูงพอ จึงทำให้ไม่มีกระแสไมเกรทขึ้นเกิดขึ้น 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 ระยะระหว่างไอออนในสารละลายที่กระจายสู่ผิวของขั้ว เมื่อพิจารณาได้ว่า อัตราเร็วของการแพร่กระจายขึ้นอยู่กับความเข้มข้น ก็แสดงว่ากระแสเนื่องจากการแพร่สัมพันธ์โดยตรงกับความเข้มข้น ดังนี้

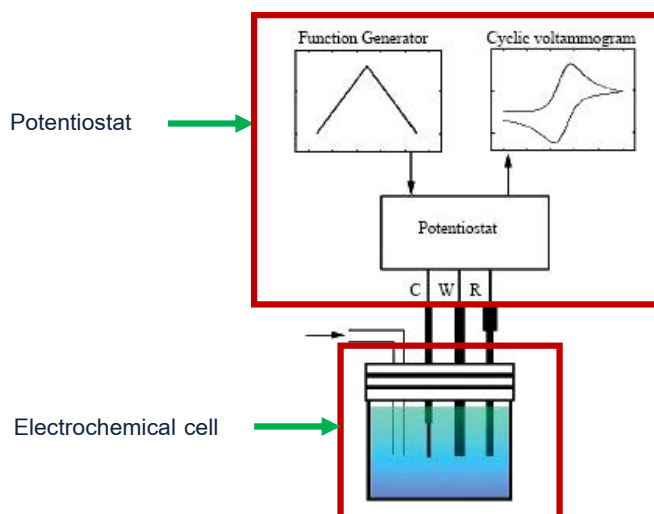
$$i_d \propto C \quad (2.5)$$

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

เนื่องจากขั้วทำงานมีขนาดเล็กกระแสเนื่องจากการแพร่จึงมีขนาดน้อยมาก ดังนั้นในการทำอิเล็กโทรไลซิสด้วยวิธีโวลแทมเมตรีแต่ละครั้งจึงไม่มีผลทำให้ความเข้มข้นของสารที่ต้องการวิเคราะห์เปลี่ยนแปลงไปมากนัก ทำให้การทดลองสามารถใช้สารละลายเดิมทำการวิเคราะห์ซ้ำใหม่ได้

2.5.2.2 อุปกรณ์และเครื่องมือในการทำโวลแทมเมตรี

การวิเคราะห์ด้วยหลักการโวลแทมเมตรี ประกอบด้วยส่วนสำคัญ 2 ส่วน คือ ส่วนของเซลล์เคมีไฟฟ้า และส่วนของเครื่องมือในการควบคุมสัญญาณไฟฟ้า เซลล์เคมีไฟฟ้าในการทำโวลแทมเมตรี มักเรียกเป็น เซลล์โวลแทมเมตรี สำหรับเครื่องมือในการควบคุมสัญญาณไฟฟ้า มักประกอบด้วยอุปกรณ์ในการควบคุมศักย์ที่ให้แกขั้วไฟฟ้า เรียกว่า โปเทนชิออสแตท (potentiostat) และอุปกรณ์ในการอ่านค่ากระแสของวงจร อาจเรียกส่วนของการควบคุมสัญญาณไฟฟ้านี้ว่า โวลแทมเมตริกอะนาไลเซอร์ (voltammetric analyzer) และยังคงประกอบด้วยอุปกรณ์บันทึกแปลงผลข้อมูลด้วย



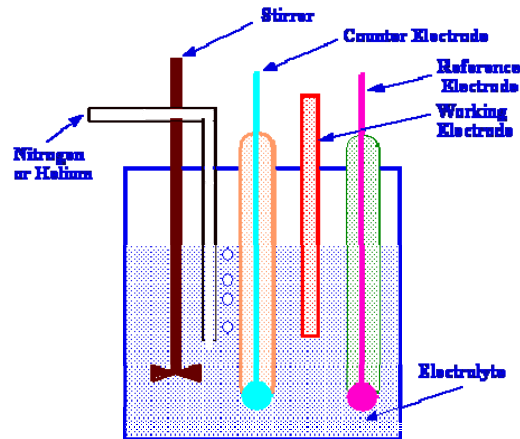
รูปที่ 2.6 แสดงอุปกรณ์และเครื่องมือในการทำโวลแทมเมตรี [39]

2.5.2.2.1 เซลล์สำหรับเทคนิคโวลแทมเมตรี

เซลล์เคมีไฟฟ้าสำหรับเทคนิคโวลแทมเมตรีประกอบด้วย ขั้วไฟฟ้า ซึ่งทำหน้าที่เชื่อมต่อระหว่างสารละลายอิเล็กโทรไลต์แก๊สและอุปกรณ์ตรวจวัดสัญญาณไฟฟ้า โดยทั่วไปเซลล์เคมีไฟฟ้าจำเป็นต้องมีขั้วไฟฟ้าอย่างน้อย 2 ขั้ว คือ ขั้วไฟฟ้าแอนอด และขั้วไฟฟ้าแคโทด ขั้วไฟฟ้าทั้งสองจะมีหน้าที่แตกต่างกันคือ ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (reference electrode) จะมีสมบัติเฉพาะตัวคือ มีค่าศักย์ไฟฟ้าที่แน่นอน ไม่แปรผันตามการเปลี่ยนแปลงของกระแสไฟฟ้าในวงจร ไม่ขึ้นกับส่วนประกอบของสารตัวอย่าง ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงต้องมีส่วนประกอบคงตัวไม่เปลี่ยนแปลงง่ายและไม่เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิ การเปลี่ยนแปลงใดๆ ในสารละลายอันเป็นผลจากการเกิดปฏิกิริยาของสารตัวอย่างจะไม่มีผลต่อศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าอ้างอิง สำหรับอีกขั้วไฟฟ้าหนึ่ง เรียกว่า ขั้วไฟฟ้าใช้งาน (working electrode) ลักษณะเฉพาะของขั้วไฟฟ้าใช้งานคือ ต้องสามารถตอบสนองอย่างรวดเร็วและสม่ำเสมอต่อการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของไอออนหรือกลุ่มไอออนของสารที่วิเคราะห์

สำหรับการวิเคราะห์ในเทคนิคโวลแทมเมตรีจำเป็นต้องมี ขั้วไฟฟ้าต่อเข้ากับวงจร 3 ขั้ว โดยเรียกขั้วไฟฟ้าที่เพิ่มมานี้ว่า ขั้วไฟฟ้าช่วย (auxiliary electrode) หรือขั้วไฟฟ้าวร่วม (counter electrode) ขั้วไฟฟ้าช่วยนี้มีหน้าที่ช่วยในการส่งผ่านอิเล็กตรอนหรือกระแสไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าใช้งานโดยไม่ต้องผ่านขั้วไฟฟ้าอ้างอิงของวงจร เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาเคมีของสารตัวอย่างที่ขั้วไฟฟ้าจุ่มอยู่ ขั้วไฟฟ้าช่วยมักจะมีพื้นผิวมาก ๆ เพื่อให้ผ่านไฟฟ้าได้ดี

ขั้วไฟฟ้าทั้งสามคือ ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ขั้วไฟฟ้าใช้งาน และ ขั้วไฟฟ้าช่วย ดังแสดงในรูปที่ 2.7 แต่ละขั้วไฟฟ้าจะทำหน้าที่ในเซลล์ไฟฟ้าเคมีต่างกัน ดังนั้น ส่วนประกอบที่ใช้ทำขั้วไฟฟ้าจึงไม่เหมือนกัน ซึ่งขึ้นกับวัตถุประสงค์ของการใช้งาน

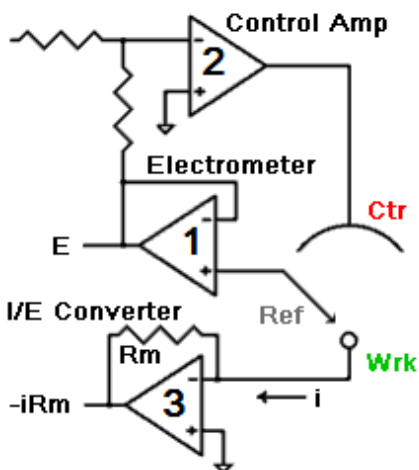


รูปที่ 2.7 แสดงส่วนประกอบของเซลล์ไฟฟ้าเคมี [35]

2.5.2.2.2 โวลแทมเมตริกอะนาไลเซอร์ [33]

โวลแทมเมตริกอะนาไลเซอร์ เป็นส่วนหนึ่งของเครื่องมือการวิเคราะห์ทางโวลแทมเมตรีที่ต่อเข้ากับเซลล์โวลแทมเมตรี ทำหน้าที่ให้ศักย์ไฟฟ้าแก่เซลล์ และอ่านค่ากระแสที่เกิดขึ้นจากเซลล์ โวลแทมเมตริกอะนาไลเซอร์มีการนำเอาโอเพอร์เรชันแนลแอมป์ไฟเออร์ (op amp) มาใช้ในการควบคุมค่าศักย์ไฟฟ้าเช่นเดียวกับในเครื่องโพเทนชิโอมิเตอร์ เพียงแต่ในวงจรการทำโวลแทมเมตรีต้องใช้ op amp ถึง 3 วงจรต่อเชื่อมกัน และใช้ขั้วไฟฟ้า 3 ขั้ว ดังรูปที่ 2.8

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) กับขั้วไฟฟ้าใช้งานจุลภาค (Wrk) ทำให้เกิดปฏิกิริยาเคมีของสารที่ต้องการวิเคราะห์ที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า ขณะเดียวกันส่วนของ Op amp (2) ก็ช่วยรักษาระดับความต่างศักย์ระหว่างขั้วไฟฟ้าอ้างอิงกับขั้วไฟฟ้าใช้งาน กระแสที่เกิดขึ้นจากการดำเนินไปของปฏิกิริยาของสารที่ต้องการวิเคราะห์ถูกส่งไปยัง Op amp (3) ซึ่งต่อกับเครื่องบันทึกผลในการบันทึก หรือสร้างกราฟของค่าศักย์ที่ให้กับวงจรกับกระแสที่เปลี่ยนไป



รูปที่ 2.8 แสดงผังวงจรโวลแทมเมตริกอะนาไลเซอร์ 1,2 และ 3 แทน Op-amp [33]

2.5.2.3 ขั้วไฟฟ้า (electrode) สำหรับเซลล์เคมีไฟฟ้า

สำหรับขั้วไฟฟ้าใช้งานในกลุ่มการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโวลแทมเมทรีจะแตกต่างจากการวิเคราะห์อื่น ๆ ในเรื่องขนาดของขั้วไฟฟ้า เพราะต้องการให้พื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้าที่สัมผัสกับสารตัวอย่างมีน้อยเพื่อให้เกิดสภาวะโพลาร์ไรเซชันตลอดเวลา ขั้วไฟฟ้าจึงต้องมีพื้นผิวน้อย ซึ่งมักเรียกเป็นขั้วไฟฟ้าสำหรับเทคนิคนี้ว่า “ขั้วไฟฟ้าจุลภาค”

ขั้วไฟฟ้าจุลภาคที่ใช้กันทางปฏิบัติมักเป็นโลหะเฉื่อย เช่น แพลทินัม ทอง ไพลไรต์ กลาสซีคาร์บอน และปรอท รูปแบบของขั้วไฟฟ้ามีได้แตกต่างกันไปขึ้นกับชนิดของส่วนประกอบของขั้วไฟฟ้า ความเหมาะสมในการใช้งานวิเคราะห์ หรือการนำไปประยุกต์ใช้กับการวิเคราะห์อื่น ๆ เช่น ขั้วไฟฟ้าที่ส่วนประกอบอัดเป็นแผ่นแบนเล็ก ๆ เรียกว่า ดิสก์อิเล็กโทรด (disk electrode) ขั้วไฟฟ้าแบบนี้ส่วนของแผ่นแบนเล็ก ๆ อาจเป็นแพลทินัม หรือคาร์บอน โดยแผ่นที่ทำหน้าที่เป็นขั้วไฟฟ้านี้ถูกฝังอยู่ในแท่งวัสดุที่ไม่นำไฟฟ้า เช่น เทพลอน และมีลวดตะกั่วเป็นตัวนำไฟฟ้าเสียบติดไว้เพื่อต่อกับวงจรของเซลล์ไฟฟ้าเคมี ปรอทสามารถนำมาทำเป็นขั้วไฟฟ้าแบบแผ่นได้โดยการทำเป็นแผ่นฟิล์มเคลือบบนแผ่นโลหะ แต่ไม่ค่อยนิยมทำกัน

การเลือกใช้ขั้วไฟฟ้าจุลภาค ขั้วไฟฟ้าใช้งานในกลุ่มการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโวลแทมเมทรี มักนิยมใช้ขั้วไฟฟ้าจุลภาคจากแพลทินัม (Pt) คาร์บอน (C) หรือปรอท (Hg) สำหรับวิเคราะห์สารตัวอย่าง เมื่อต่อขั้วไฟฟ้าเหล่านี้เข้ากับเซลล์ไฟฟ้าเคมี จะให้กราฟความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้ากับกระแสไม่เหมือนกัน ดังนั้นในการวิเคราะห์สารตัวอย่างจึงจำเป็นต้องเลือกใช้ขั้วไฟฟ้าจุลภาคที่เหมาะสมโดยสารตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์ต้องสามารถ

เกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ในช่วงศักย์ของขั้วไฟฟ้าที่เลือกใช้นั้น จึงจะสามารถวิเคราะห์สารนั้นได้ ขั้วไฟฟ้าจุลภาคที่นิยมใช้กัน ได้แก่

- ขั้วไฟฟ้าหยดปรอทแขวนตัว (hanging mercury drop electrode, HMDE) โดยปรอทจะถูกเก็บในกระเปาะเล็ก ๆ ที่อยู่ระหว่างหัวปรับกับหลอด รูเล็ก ปรอทจะหยดออกทางหลอดรูเล็กจากการควบคุมโดยหมุนหัวปรับซึ่งมีสเกลบอก เพื่อกำหนดขนาดหยดปรอทตามต้องการ ซึ่งหยดปรอทจะคาติดกับหลอดรูเล็กนั้น

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

ข้อดีของขั้วไฟฟ้าหยดปรอท มีดังนี้

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

2. การใช้แต่ละหยดของปรอททำหน้าที่เป็นขั้วไฟฟ้า ทำให้ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าใหม่อยู่ตลอดเวลา และมีผิวหน้าที่เรียบสะอาดทำให้ปราศจากการรบกวน ไม่ต้องระวังเกิดการสะสมหรือเกาะติดของสารบนผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า นอกจากนี้แต่ละหยดปรอทที่เกิดขึ้นใหม่ส่งผลทำให้เกิดกระแสโดยไม่มีผลจากหยดเดิม

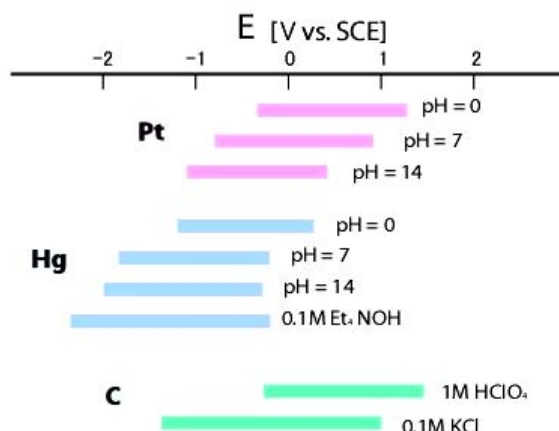
3. หยดปรอทแต่ละหยดมีขนาดเล็ก ทำให้สามารถวิเคราะห์สารตัวอย่างปริมาณน้อยได้

ข้อจำกัดของขั้วไฟฟ้าหยดปรอท มีดังนี้

ปรอทเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ง่าย ที่ศักย์ไฟฟ้ามากกว่า +0.4 โวลต์ ทำให้ไม่เหมาะสำหรับสารที่เกิดปฏิกิริยาที่ศักย์ไฟฟ้าบวกมากกว่า +0.4 โวลต์ ซึ่งเกินขีดจำกัด

ศักย์ด้านบวกของขั้วไฟฟ้าหยุดปรอท ข้อจำกัดสำคัญของการใช้งานขั้วไฟฟ้าหยุดปรอท คือการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนในช่วงศักย์ไฟฟ้าลบซึ่งเป็นช่วงศักย์ไฟฟ้าที่ใช้วิเคราะห์สาร โดยทั่วไป ออกซิเจนในสารละลายจะกลายเป็นสารรบกวนการวิเคราะห์ เนื่องจากออกซิเจนสามารถเกิดปฏิกิริยารีดักชันได้ที่ศักย์ไฟฟ้าเพียง -0.1 โวลต์ เกิดเป็นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ซึ่งผลลัพธ์ของการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน ทำให้เกิดกระแสแคโทดิกไม่น้อยกว่า 5 ไมโครแอมแปร์ ทั้งออกซิเจนและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่เกิดขึ้นสามารถทำปฏิกิริยากับสารอื่น ๆ ในสารตัวอย่างได้ด้วย เช่น การเกิดออกไซด์ของสารบนผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า เป็นผลทำให้การวิเคราะห์ไม่มีความเที่ยงเท่าที่ควร ดังนั้น ในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโพลารอกราฟี หรือโวลแทมเมตรีอื่น ๆ ที่ต้องใช้ขั้วไฟฟ้าหยุดปรอท จึงจำเป็นต้องไล่ออกซิเจนออกจากสารละลายตัวอย่างก่อนเริ่มทำการวิเคราะห์

ปัจจุบันนี้ขั้วไฟฟ้าใช้งานที่นิยมใช้สำหรับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโวลแทมเมทรินั้น ได้แก่ ขั้วไฟฟ้าเคลือบฟิล์มปรอท (mercury film electrode) และขั้วไฟฟ้าหยุดปรอทแขวนตัว (hanging mercury drop electrode) เนื่องจากสมบัติของปรอทที่มีศักย์ไฟฟ้าเกินตัวของไฮโดรเจนสูงมาก ทำให้ปรอทมีขีดจำกัดศักย์ด้านลบได้ถึง -2.0 โวลต์ หรือมากกว่าตามแต่สารละลายเกลือหนูที่ใช้ ดังรูปที่ 2.11 แต่ปรอทมีความเป็นพิษและอันตรายสูงต่อทั้งผู้วิจัยและสิ่งแวดล้อม ทำให้ในบางประเทศประกาศห้ามใช้ปรอทโดยเด็ดขาด และในปัจจุบันเทคนิคการวิเคราะห์มีลักษณะที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมมากขึ้น ทำให้เกิดการพัฒนาและค้นคว้าเพื่อหาวัสดุอุปกรณ์ที่จะนำมาใช้เป็นขั้วไฟฟ้าทางเลือกซึ่งไม่ก่อให้เกิดพิษต่อสิ่งแวดล้อมและให้ผลการวิเคราะห์ที่ถูกต้องแม่นยำ และเมื่อไม่นานมานี้มีการพัฒนาขั้วไฟฟ้าเคลือบฟิล์มบิสมัท (bismuth film electrode) ซึ่งฟิล์มบางบิสมัทจะสะสมอยู่บนคาร์บอนซัสเทรต โดยขั้วไฟฟ้าเคลือบฟิล์มบิสมัทนี้มีประสิทธิภาพในการวิเคราะห์ในเทคนิคโวลแทมเมตรีเทียบเคียงกับขั้วไฟฟ้าเคลือบฟิล์มปรอท เนื่องจากบิสมัทสามารถเกิดเป็นโลหะผสม (alloy) กับโลหะชนิดต่าง ๆ ได้ เหมือนกับปรอทที่สามารถเกิดเป็นโลหะผสม (amalgam) กับโลหะหนักหลายชนิดได้



รูปที่ 2.9 ช่วงศักย์ของขั้วไฟฟ้าจุลภาคในสารละลายอิเล็กโทรไลต์เกือหนุนชนิดต่างๆ [36]

2.5.2.4 สารละลายอิเล็กโทรไลต์เกือหนุน (supporting electrolyte)

คือสารประกอบอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้เติมลงไปในการวัดด้วยวิธีโวลแทมเมตรี โดยเติมในปริมาณที่มากกว่าสารตัวอย่างประมาณ 50-100 เท่า ทั้งนี้ สารอิเล็กโทรไลต์เกือหนุนต้องไม่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาของสารตัวอย่าง แต่ทำหน้าที่เป็นตัวกลางในการทำให้ไอออนของสารตัวอย่างมีการเคลื่อนที่ในสารละลายแบบการแพร่ ไม่ใช่แบบไมเกรชัน และยังช่วยลดผลของความต้านทานของเซลล์ด้วย นอกจากนี้การเลือกชนิดของอิเล็กโทรไลต์เกือหนุนที่เหมาะสม ยังช่วยทำหน้าที่เป็นบัฟเฟอร์ หรือช่วยขจัดโลหะแทรกซ้อนที่ปนมาในสารตัวอย่าง โดยการเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน

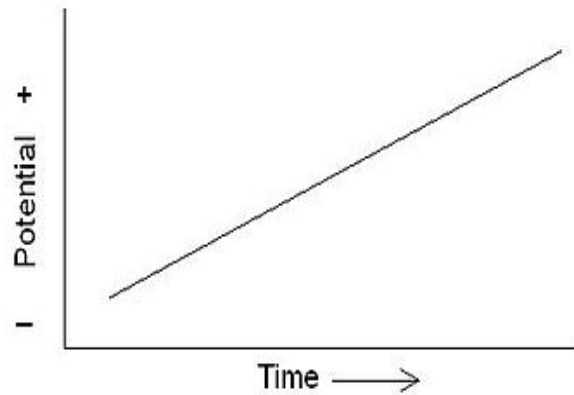
สารละลายอิเล็กโทรไลต์เกือหนุนทั่วไปที่มีคุณสมบัติเป็นกรดแก่ (เช่น กรดไฮโดรคลอริก กรดซัลฟูริก) ต่างแก่ (เช่น โซเดียม หรือ ลิเทียม ไฮดรอกไซด์) หรือ กลีต (เช่น คลอไรด์ เปอร์คลอเรท หรือซัลเฟตของโลหะอัลคาไล หรือไอออนเตตราอัลคิลแอมโมเนียม) หรือเอมีน รวมทั้งแอมโมเนีย ล้วนแต่นำมาใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์เกือหนุนได้ทั้งสิ้น [33]

2.5.2.5 เทคนิควิธีวิเคราะห์ในกลุ่มโวลแทมเมตรี

รูปแบบของสัญญาณกระตุ้นที่ใช้ในเทคนิคโวลแทมเมตรีแบ่งได้เป็น 3 รูปแบบ ดังนี้

2.5.2.5.1 ลิเนียร์สแกนโวลแทมเมตรี (linear-scan voltammetry)

ลิเนียร์สแกนโวลแทมเมตรีเป็นการกระตุ้นสัญญาณแบบดั้งเดิม ซึ่งพลังงานในรูปศักย์ไฟฟ้าถูกให้แก่วงจรในอัตราความเร็วคงที่ คือศักย์ไฟฟ้าเพิ่มขึ้นอย่างเป็นเส้นตรงตามเวลา ดังแสดงในรูปที่ 2.10



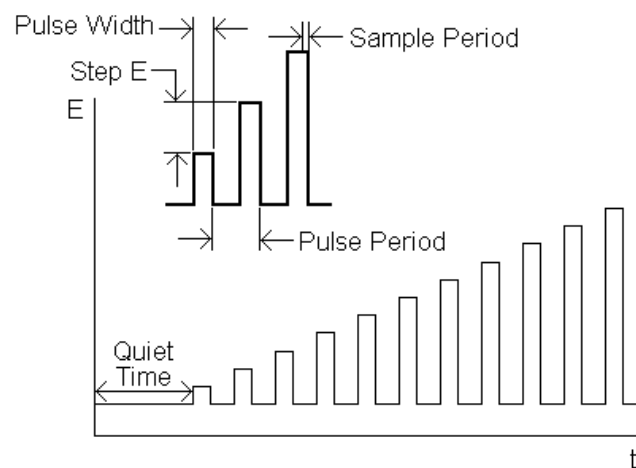
รูปที่ 2.10 รูปแบบสัญญาณกระตุ้นแบบลิเนียร์สแกนโวลแทมเมตรี [37]

2.5.2.5.2 พัลส์โวลแทมเมตรี (pulse voltammetry)

พัลส์โวลแทมเมตรี เป็นการให้ศักย์ไฟฟ้าเป็นช่วงสั้นๆ หรือเป็นการให้สัญญาณกระตุ้นเป็นพัลส์ๆ เรียกการให้สัญญาณเช่นนี้ว่า “พัลส์” สามารถทำได้ 3 ลักษณะ ดังนี้

(1) พัลส์ปกติ (normal pulse)

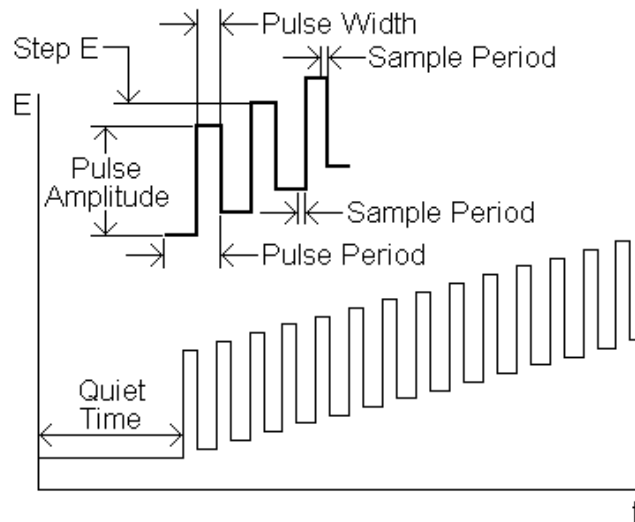
สัญญาณกระตุ้นแบบพัลส์ปกติ เป็นการให้ศักย์ไฟฟ้าในช่วงเวลาสั้นๆ โดยศักย์ไฟฟ้าที่ให้นี้มีขนาดเพิ่มขึ้นกับเวลา และวัดค่ากระแสของทุกช่วงศักย์ไฟฟ้าที่ให้ได้ดังรูปที่ 2.11



รูปที่ 2.11 รูปแบบสัญญาณกระตุ้นแบบพัลส์ปกติ [38]

(2) ดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์ (differential pulse)

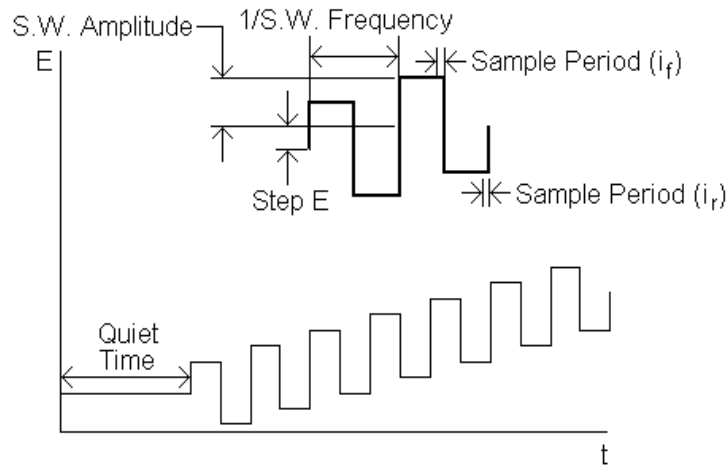
สัญญาณกระตุ้นแบบดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์เป็นการเพิ่มศักย์ไฟฟ้าคงที่ในลักษณะของพัลส์ให้กับขั้วไฟฟ้าที่รับศักย์ไฟฟ้าปกติในแบบลิเนียร์สแกน โดยฐานของแต่ละพัลส์เป็นเส้นศักย์ไฟฟ้าปกติของวงจร ซึ่งค่อย ๆ เพิ่มขึ้นอย่างเป็นเส้นตรง ส่วนของศักย์ที่สูงพื้นฐานคือพัลส์แต่ละพัลส์ ซึ่งเกิดจากการเพิ่มศักย์ขนาดคงที่แก่วงจรในช่วงเวลาสั้นๆ กระแสไฟฟ้าจะถูกวัด 2 ครั้ง โดยวัดครั้งแรก (i_1) ก่อนการเพิ่มศักย์ไฟฟ้าแต่ละพัลส์ และวัดครั้งที่สอง (i_2) ก่อนสิ้นสุดแต่ละพัลส์ ดังรูปที่ 2.12 ค่าผลต่างของกระแสที่วัดได้ ($\Delta i = i_2 - i_1$) ถูกบันทึกตามการเพิ่มศักย์ไฟฟ้าของวงจร



รูปที่ 2.12 รูปแบบสัญญาณกระตุ้นแบบดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์ [39]

(3) สแควร์เวฟ (square wave)

สัญญาณกระตุ้นแบบสแควร์เวฟเป็นสัญญาณกระตุ้นที่ให้กับวงจรแบบพัลส์ช่วงสั้น ๆ ที่แตกต่างไปจากพัลส์ปกติหรือดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์ ศักย์ไฟฟารูปสแควร์เวฟนี้ขึ้นอยู่กับศักย์ไฟฟ้าขั้นบันไดทำให้ผลลัพธ์ของพัลส์เป็นสแควร์เวฟที่ขึ้นขึ้นตามแต่ละขั้นของบันไดศักย์ไฟฟานั้น กระแสถูกวัดค่า 2 ครั้งต่อ 1 สแควร์เวฟ คือที่จุดสิ้นสุดของเวฟพัลส์ และที่จุดก่อนเกิดเวฟพัลส์ใหม่ ดังรูปที่ 2.13 ผลต่างของกระแสจะถูกบันทึกพร้อมกับศักย์เฉลี่ยที่ให้กับแต่ละพัลส์ที่วัดค่า



ความถี่ (Frequency) หมายถึง จำนวนลูกคลื่นที่เกิดขึ้นในหนึ่งหน่วยเวลา
ความถี่มีหน่วยเป็นลูกคลื่นต่อวินาที รอบต่อวินาที หรือ เฮิรตซ์ (Hz)

แอมพลิจูด (Amplitude) คือ การกระจัดสูงสุดของคลื่นจากระดับปกติหรือความสูงของสันคลื่นหรือความสูงของท้องคลื่นจากระดับปกติ แอมพลิจูดอาจเรียกว่า ช่วงกว้างของคลื่น

ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น (Step potential) คือ ผลต่างของศักย์ไฟฟ้าระหว่างความสูงของสันคลื่นในแต่ละลูกคลื่น

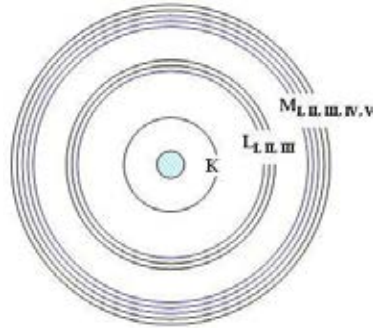
รูปที่ 2.13 รูปแบบสัญญาณกระตุ้นแบบสแควร์เวฟ [40]

2.6 วิธีมาตรฐานในการตรวจวิเคราะห์ปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในน้ำมันเชื้อเพลิง

ปัจจุบันประเทศไทยมีการควบคุมคุณภาพของน้ำมันเชื้อเพลิงที่กำหนดในประเทศไทย โดยสำนักคุณภาพน้ำมันเชื้อเพลิง กรมธุรกิจพลังงาน กระทรวงพลังงาน ซึ่งข้อกำหนดในเรื่องปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมด โดยใช้วิธีการทดสอบตามมาตรฐาน ASTM D 2622 [41] โดยใช้ไดบิวทิลซัลไฟด์ (di-n-butylsulfide) เป็นสารมาตรฐานในการทดสอบ ด้วยเทคนิคทางด้านเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนส์สเปกโตรเมตรี (X-ray fluorescence spectrometry, XRF)

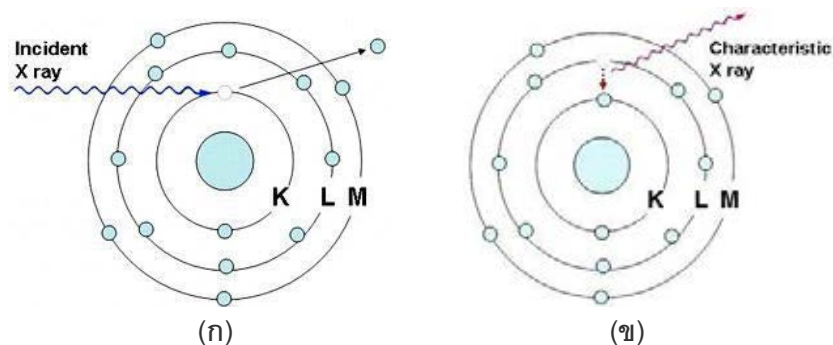
เทคนิคเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนส์สเปกโตรเมตรี เป็นเทคนิคการวิเคราะห์หาชนิดของธาตุและปริมาณธาตุในสารตัวอย่าง โดยอาศัยหลักการที่อิเล็กตรอนในวงโคจรของอะตอม เปลี่ยนระดับชั้นที่มีพลังงานสูงไปยังชั้นที่มีพลังงานต่ำกว่า และคายพลังงานออกมาในรูปของรังสีเอกซ์ที่มีพลังงานจำเพาะ (characteristic X-ray) ของแต่ละธาตุ อิเล็กตรอนในวงโคจรของอะตอมแบ่งเป็นชั้น (shells) โดยชั้นในสุด ได้แก่ ชั้น K มีระดับพลังงาน (energy level) ต่ำสุด ถัดออกมาได้แก่ ชั้น L, M, N, ดังรูปที่ 2.16 ซึ่งจะมีระดับพลังงานสูงขึ้น ตามลำดับ นอกจากอิเล็กตรอนใน

ชั้น K ที่มีระดับพลังงานเดียวแล้ว อิเล็กตรอนในชั้นอื่น ยังแบ่งเป็นชั้นย่อย ได้แก่ LI, LII, LIII และ MI, MII, MIII, MIV, MV ซึ่งอะตอมของธาตุแต่ละชนิดจะมีความแตกต่างของพลังงานของอิเล็กตรอนในแต่ละชั้นไม่เท่ากัน



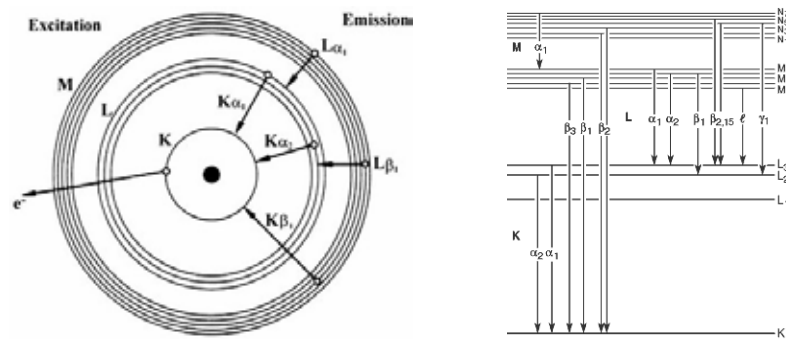
รูปที่ 2.14 ชั้นของอิเล็กตรอนในวงโคจรของอะตอม [42]

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 2.15



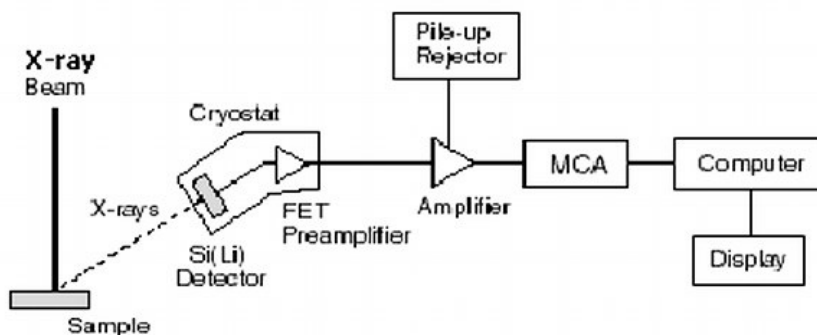
รูปที่ 2.15 (ก) รังสีเอกซ์พลังงานสูงทำให้อิเล็กตรอนในชั้น K หลุดออกไปจากวงโคจร
(ข) อิเล็กตรอนในชั้น L ที่มีพลังงานสูงกว่าลงมาแทนที่ โดยคายรังสีเอกซ์ที่มีพลังงานจำเพาะออกมา [42]

รังสีเอกซ์จำเพาะ (characteristic X-ray) ที่เกิดจากอิเล็กตรอนในชั้นที่สูงกว่า ลงไปแทนที่ว่างในชั้น K เรียกว่า K radiation หรือ K X-ray และเรียกว่า L radiation หรือ L X-ray ถ้าเป็นรังสีเอกซ์ที่เกิดจากอิเล็กตรอน ลงไปแทนที่ว่างในชั้น L โดยส่วนใหญ่อิเล็กตรอนที่หลุดออกไปจากวงโคจรจะเป็นอิเล็กตรอนในชั้น K ทำให้รังสีเอกซ์จำเพาะที่คายออกมา มีความเข้มของ K X-ray มากกว่า L X-ray รังสีเอกซ์จำเพาะจากอิเล็กตรอนในชั้นที่สูงกว่าหนึ่งระดับจะกำกับด้วยเครื่องหมาย α เช่น อิเล็กตรอนจากชั้น L ไป K = $K\alpha$ หรือ อิเล็กตรอนจากชั้น M ไป L = $L\alpha$ รังสีเอกซ์จำเพาะจากอิเล็กตรอนในชั้นย่อยของแต่ละระดับที่ลงไปแทนที่ว่าง จะกำกับเพิ่มด้วยหมายเลข เช่น อิเล็กตรอนจากชั้นย่อยของ LIII ไป K = $K\alpha_1$ และ LII ไป K = $K\alpha_2$ หรือ MIV ไป LIII = $L\alpha_1$ และ MIV ไป LIII = $K\alpha_2$ นอกจากนี้ รังสีเอกซ์จากอิเล็กตรอนจากชั้นอื่นที่ลงมาแทนที่ จะมีเครื่องหมายและหมายเลขกำกับแตกต่างกัน เช่น $K\beta_1$, $K\beta_2$, $L\beta_1$, $L\beta_2$, $L\gamma_1$, $L\gamma_2$ ดังรูปที่ 2.16



รูปที่ 2.16 สัญลักษณ์ของรังสีเอกซ์จำเพาะจากการเปลี่ยนชั้นของอิเล็กตรอน [42]

อุปกรณ์ที่ใช้ในการวัดรังสีเอกซ์โดยทั่วไป ประกอบด้วยหัววัดรังสี (detector) ส่วนสร้างสัญญาณ (preamplifier) ส่วนขยายสัญญาณ (amplifier) ส่วนวิเคราะห์สัญญาณ (multichannel analyzer) หรือ MCA ประกอบกับคอมพิวเตอร์ที่มีโปรแกรมประมวลผลและแสดงผลการวิเคราะห์ ดังรูปที่ 2.17



รูปที่ 2.17 การจัดต่อประกอบอุปกรณ์การวิเคราะห์โดยเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ [42]

2.7 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ปี ค.ศ. 1950 Hall [10] วิเคราะห์หาสารประกอบซัลเฟอร์ในตัวอย่างแก๊สไลน์ โดยใช้เทคนิคไฟฟ้ากระแสสลับ (alternating current; AC) โดยมีขั้วไฟฟ้าหยดปรอท (dropping mercury electrode, DME) เป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน และ ขั้วไฟฟ้าคาโลเมลอิ่มตัว (saturated calomel electrode, SCE) เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (reference electrode) และใช้สารละลายผสมระหว่าง 90 มิลลิลิตร (ml) เมทานอล, 9.5 ml ไพริดีน และ 0.5 ml กรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น เป็นสารละลายเกือบหนืด ซึ่งผู้วิจัยทำการทดสอบความถูกต้องของวิธีวิเคราะห์ (method validation) พบว่าค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการทดสอบเชิงคุณภาพ เท่ากับ 1 มิลลิกรัมต่อลิตร (mg/L) ความถูกต้อง 2% และช่วงความกว้างที่วิเคราะห์ได้ (work range) คือ 1-100 mg/L

ปี ค.ศ. 1956 Drushel และคณะ [11] วิเคราะห์หาสารประกอบซัลเฟอร์ในผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียม โดยใช้เทคนิคไฟฟ้ากระแสสลับ มีขั้วไฟฟ้า DME เป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน และ SCE เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ใช้สารละลายเกือบหนืดเป็น กรดอะซิติกผสมกับแอมโมเนียมอะซิเตต ปริมาตร 3 ต่อ 1 ในสารละลายผสมเบนซีนและเมทานอล พบว่าให้ค่าความแม่นยำ 1% ความถูกต้องน้อยกว่า 5% และช่วงความกว้างที่วิเคราะห์ได้คือ 4-40 mg/L

ปี ค.ศ. 1967 Kashiki และคณะ [12] วิเคราะห์หาไดซัลไฟด์ เมอร์แคปแทน และ ซัลเฟอร์อิสระในแนฟทา (naphtha) โดยใช้เทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี (square wave voltammetry, SWV) มี DME เป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน และ SCE เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ใช้ 2 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร กรดอะซิติก กับ 1.4 โมลาร์ (M) โซเดียมอะซิเตต ในตัวทำละลายเมทานอล เป็นสารละลายเกือบหนืด การวิเคราะห์ให้ค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการทดสอบเชิงคุณภาพ เท่ากับ 0.5 mg/L ความถูกต้อง 6% และช่วงความกว้างที่วิเคราะห์ได้คือ 0.5-30 mg/L

ปี ค.ศ. 1968 Holzapfel และคณะ [13] ใช้เทคนิคโพลาริกราฟี (polarography) ในการวัดหาปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในแก๊ซโซลีน มีขั้วไฟฟ้าใช้ DME เป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน และ SCE เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ใช้สารละลายผสมระหว่าง เมทานอล เบนซีน และน้ำ ในอะซิเตตบัพเฟอร์ เป็นสารละลายเกลือหนูน พบว่าให้ค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการทดสอบเชิงคุณภาพ เท่ากับ 0.003 mg/L ความถูกต้องมากกว่า 20% และช่วงความกว้างที่วิเคราะห์ได้คือ 1-10 mg/L

ปี ค.ศ. 1985 Olofsson และคณะ [14] ใช้เทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมทรี (difference pulse voltammetry, DPV) ตรวจวัดซัลเฟอร์ในน้ำมัน โดยใช้ขั้วไฟฟ้าหยดปรอทแขวนตัว (hanging mercury drop electrode, HMDE) เป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน และขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ (silver silver chloride, Ag/AgCl) เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง และใช้ 0.19 M แอมโมเนียมอะซิเตต ต่อ 0.088 M กรดอะซิติก ในสารละลายผสมของโทลูอีนต่อเมทานอล 1:1 โดยปริมาตร สารละลายเกลือหนูนพีเอช 4.5 พบว่าค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการทดสอบเชิงคุณภาพ เท่ากับ 0.1 mg/L ความถูกต้องน้อยกว่า 5% ความแม่นยำต่ำกว่า 10% และช่วงความกว้างที่วิเคราะห์ได้คือ 2-30 mg/L

ปี ค.ศ. 2000 Sid Kalal และคณะ [15] วิเคราะห์หาปริมาณซัลเฟอร์และไฮโดรเจนซัลไฟด์ในผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียม โดยศึกษาความไว และความแม่นยำ ด้วยเทคนิค DPV และ SWV โดยใช้ขั้วไฟฟ้า DME และขั้วไฟฟ้าหยดปรอทอยู่นิ่ง (static mercury drop electrode, SMDE) เป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน และใช้ SCE เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ใช้ 0.03 M H₂SO₄ ผสมใน 1:1 (v/v) toluene : ethanol เป็นสารละลายเกลือหนูน และได้ศึกษาปัจจัยต่างๆ ได้แก่ อัตราการสแกน (scan rate) ศักย์ไฟฟ้าและเวลาในการเกาะติด ความสูงพัลส์ (pulse height) พบว่าค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการทดสอบเชิงคุณภาพ เท่ากับ 0.0001 mg/L ความถูกต้องน้อยกว่า 5% ความแม่นยำ 3.3% และช่วงความกว้างที่วิเคราะห์ได้คือ 0.0002-0.035 mg/L

ในปี ค.ศ. 2007 Okumura และคณะ [43] วิเคราะห์หาสารประกอบไนโตรเจน เช่น อินโดล (indole) และคาร์บาโซล (carbazole) ในแก๊ซโซลีน และดีเซล ด้วยเทคนิค DPV ใช้ขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอนเป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน ขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง และขั้วไฟฟ้าแพลตินัมเป็นขั้วไฟฟ้าช่วย ใช้ 0.1 M เตตระบิวทิลแอมโมเนียมเตตระฟลูออโรโบเรต (tetrabutylammonium tetrafluoroborate, TBAF₄) ในตัวทำละลายไดเมทิลฟอร์มาไมด์ (dimethylformamide, DMF) พบว่า ช่วงความกว้างที่วิเคราะห์ได้คือ 0.10-300 mg/L ขีดจำกัดต่ำสุดของการทดสอบเชิงคุณภาพ เท่ากับ 7.48 และ 2.66 µg/L สำหรับ อินโดล และคาร์บาโซล ตามลำดับ

ในปี ค.ศ. 2007 Okumura และคณะ [44] วิเคราะห์หาสารประกอบไนโตรเจน เช่น ควิโนลีน (quinoline) และไพริดีน (pyridine) ในแก๊สโซลีน และดีเซล ด้วยเทคนิค DPV ใช้ขั้วไฟฟ้า กลาสซีคาร์บอนเป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน ขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง และ ขั้วไฟฟ้าแพลตินัมเป็นขั้วไฟฟ้าช่วย ใช้ 0.1 M TBAF₄ ในตัวทำละลายไดเมทิลฟอร์มาไมด์ พบว่า ตำแหน่งศักย์ไฟฟ้าของควิโนลีน ที่ -1.95 โวลต์ และ ไพริดีน ที่ -2.52 โวลต์ ช่วงความกว้างที่ วิเคราะห์ได้คือ 0.10-300 mg/L ขีดจำกัดต่ำสุดของการทดสอบเชิงคุณภาพ เท่ากับ 5.05 และ 0.25 µg/L สำหรับควิโนลีน และไพริดีน ตามลำดับ และค่าเปอร์เซ็นต์การกลับคืนอยู่ในช่วง 94-101

ปี ค.ศ. 2008 Serafim และคณะ [45] ใช้เทคนิค SWV ตรวจวัดปริมาณสารประกอบ ซัลเฟอร์ในน้ำมันแก๊สโซลีนประเทศบราซิล โดยใช้ขั้วไฟฟ้าฟิล์มปรอท (mercury film electrode) เป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน ขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ขั้วไฟฟ้าแพลตินัมเป็น ขั้วไฟฟ้าช่วย (counter electrode) และใช้กรดอะซิติกความเข้มข้น 2 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร โซเดียมอะซิเตตความเข้มข้น 1.4 M ผสมกันในตัวทำละลายเมทานอล เป็นสารละลายเกลือหนูน ซึ่งผู้วิจัยทำการทดลองหาสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมขั้วปรอทพบว่าควรให้ศักย์ไฟฟ้า -0.9 โวลต์ เมื่อเทียบกับขั้วซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ ความถี่ของการหมุนขั้ว 1000 รอบต่อนาที เป็น เวลาอย่างน้อย 600 วินาที จะทำให้เกิดแผ่นฟิล์มหนา 4.3 ไมโครเมตร จากนั้นทำการตรวจวัด ปริมาณซัลเฟอร์อิสระ ไดซัลไฟด์ และเมอร์แคปแทนในตัวอย่างน้ำมันแก๊สโซลีน พบว่ามีปริมาณ 3.9×10^{-9} , 1.6×10^{-7} และ 4.9×10^{-7} M ตามลำดับ การวิเคราะห์ให้ค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการ ทดสอบเชิงคุณภาพ เท่ากับ 0.0008 mg/L ความแม่นยำ 0.5% และช่วงความกว้างที่วิเคราะห์ได้ คือ 2.56-20 mg/L

ปี ค.ศ. 2012 Piech และคณะ [22] วิเคราะห์หาธาตุซัลเฟอร์ในผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียม โดยใช้เทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์แคโทดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี (differential pulse cathodic stripping voltammetry, DPCSV) ใช้ฟิล์มปรอทเคลือบบนขั้วไฟฟ้าเงินเป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน ขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง และขั้วไฟฟ้าแพลตินัมเป็นขั้วไฟฟ้าช่วย โดยใช้สารละลายเกลือหนูนระหว่างกรดซัลฟิวริก 30 ไมโครลิตร (µL) ในตัวทำละลายผสมเมทานอลกับเอทานอล ในอัตราส่วน 1 ต่อ 4 พบว่าความเข้มข้นที่สามารถวิเคราะห์ได้อยู่ระหว่าง 5 nM (0.16 µg/L) ถึง 350 nM (11.2 µg/L) เปอร์เซ็นต์เบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (%RSD) เท่ากับ 3.7 เปอร์เซ็นต์ และเปอร์เซ็นต์การกลับคืนอยู่ในช่วง 94-108 เมื่อใช้เวลาในการเพิ่มความเข้มข้นของ

ซัลเฟอร์บนผิวขั้วไฟฟ้าเป็นเวลา 30 วินาที นอกจากนี้ยังวิเคราะห์ในตัวอย่างจริง เช่น แกกโซลิน และดีเซล

ในปี ค.ศ. 2012 Sopha และคณะ [20] วิเคราะห์หาซิลเดนาฟิซิลเตท (sildenafil citrate) หรือไวอากร้า (viagra) ในตัวอย่างยา ด้วยเทคนิคสทริปปิงโวลแทมเมทรี (stripping votammetry) ใช้ขั้วไฟฟ้าฟิล์มบิสมัท ขั้วไฟฟ้าฟิล์มปรอท และฟิล์มตะกั่ว (lead film) เคลือบบนขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอนเป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน ขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง และขั้วไฟฟ้าแพลตินัมเป็นขั้วไฟฟ้าช่วย ในสารละลายเกลือหนูนแอสิตเตทบัฟเฟอร์ 0.1 M พีเอช 4.5 พบว่าขั้วไฟฟ้าบิสมัท ให้ค่าการวิเคราะห์ขีดจำกัดต่ำสุดของการทดสอบเชิงคุณภาพ เท่ากับ 1.8×10^{-8} mol/L ความแม่นยำ 1.5% และช่วงความกว้างที่วิเคราะห์ได้คือ 1.0×10^{-7} ถึง 1.0×10^{-6} mol/L

จากงานวิจัยที่ได้กล่าวมาข้างต้นพบว่า การวิเคราะห์สารประกอบซัลเฟอร์ในผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียมนิยมใช้ขั้วไฟฟ้าปรอทเป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน นอกจากนี้ยังพบงานวิจัยที่วิเคราะห์สารประกอบไนโตรเจนในแกกโซลิน และดีเซล ด้วยขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอน และงานวิจัยด้านอื่นที่ใช้ขั้วไฟฟ้าบิสมัทเป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน ซึ่งพบว่าเทคนิคฟิเฟอร์เรนเซียลพัลส์ และ สแควร์เวฟโวลแทมเมทรี สามารถใช้วิเคราะห์ซัลเฟอร์ปริมาณต่ำๆ ได้ดี ให้ความถูกต้อง และความแม่นยำสูง นอกจากนี้ยังไม่พบรายงานการตรวจวัดซัลเฟอร์ทั้งหมดในดีเซล และเนื่องจากขั้วไฟฟ้าปรอทมีความเป็นพิษสูง ดังนั้นงานวิจัยนี้ จึงมีแนวคิดที่จะทดสอบหาขั้วไฟฟ้าชนิดอื่นๆ เช่น ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนไฟเบอร์ ขั้วไฟฟ้าทอง ขั้วไฟฟ้าฟิล์มทอง ขั้วไฟฟ้าบิสมัท และขั้วไฟฟ้าเงิน ที่มีสมบัติเหมาะสม และเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมมากขึ้น เพื่อใช้ในการตรวจวัดปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดแทนการใช้ขั้วไฟฟ้าปรอท นอกจากนี้ยังสนใจที่จะนำเทคนิคฟิเฟอร์เรนเซียลพัลส์และสแควร์เวฟโวลแทมเมทรี มาประยุกต์ใช้ให้เหมาะสมต่อการวัดปริมาณซัลเฟอร์ระดับต่ำในดีเซลเพื่อให้สอดคล้องกับมาตรฐานยูโร 4

บทที่ 3

เครื่องมือ อุปกรณ์ และวิธีการทดลอง

3.1 เครื่องมือ และอุปกรณ์

เครื่องมือ และอุปกรณ์ที่ใช้ในการศึกษาวิจัย มีดังต่อไปนี้

- 3.1.1 เครื่องโวลแทมเมทรี (PGSTAT101, Metrohm Netherlands)
- 3.1.2 ขั้วไฟฟ้าทอง (Gold electrode) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 40 ไมโครเมตร
- 3.1.3 ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนไฟเบอร์ (Carbon fiber electrode) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 33 ไมโครเมตร
- 3.1.4 ขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl)
- 3.1.5 ขั้วไฟฟ้าแพลตินัม (Pt electrode)
- 3.1.6 พีเอชมิเตอร์ (Mettler Toledo)
- 3.1.7 ผ้าสักหลาด
- 3.1.8 ขวดกำหนดปริมาตร ขนาด 10.00, 50.00 และ 100.00 มิลลิลิตร
- 3.1.9 บีกเกอร์ ขนาด 10, 100, 500 และ 1000 มิลลิลิตร
- 3.1.10 ไมโครปิเปต (Ependroft) ขนาด 10-100, 100-1000 และ 500-5000 ไมโครลิตร
- 3.1.11 เครื่องชั่งน้ำหนัก 4 ตำแหน่ง (Mettler Toledo)
- 3.1.12 เครื่องวัดอุณหภูมิสูง
- 3.1.13 หลอดทดลอง ขนาด 10 มิลลิลิตร

เครื่องแก้วทุกชนิดผ่านการทำความสะอาดด้วยน้ำยาล้างจาน และกลั้วด้วยน้ำกลั่นตามด้วยอะซิโตน ตามลำดับ ทิ้งไว้ให้แห้งก่อนนำมาใช้งาน

3.2 สารเคมี

สารเคมีที่ใช้ทั้งหมดเป็นเกรดสำหรับการวิเคราะห์ (analytical grade) สารเคมีที่ใช้มีดังนี้

- 3.2.1 ไดบิวทิลซัลไฟด์ (di-n-butylsulfide) 500 ppm
- 3.2.2 สารละลายทอง (Gold solution) 1000 ppm
- 3.2.3 สารละลายบิสมัท (Bismuth solution) 1000 ppm
- 3.2.4 ซิลเวอร์ไนเตรต (Silver nitrate)
- 3.2.5 เมอร์คิวรีคลอไรด์ (Mercury chloride)

- 3.2.6 โทลูอีน (Toluene)
- 3.2.7 เมทานอล (Methanol)
- 3.2.8 เอทานอล (Ethanol)
- 3.2.9 เฮปเทน (Heptane)
- 3.2.10 โซเดียมแอซิเตท (Sodium acetate)
- 3.2.11 กรดซัลฟิวริกเข้มข้น (Concentrate sulfuric acid)
- 3.2.12 กรดไนตริกเข้มข้น (Concentrate nitric acid)
- 3.2.13 กรดแอซิติกเข้มข้น (Concentrate acetic acid)
- 3.2.14 อะซิโตน (Acetone)
- 3.2.15 ผงอลูมินา (Alumina powder) ขนาด 1.0 และ 0.3 ไมโครเมตร
- 3.2.16 ตัวอย่างน้ำมันดีเซล ที่รวบรวมจากตัวแทนจำหน่ายต่างๆ ของจังหวัดนครราชสีมา ประเทศไทย ช่วงเดือน มกราคม พ.ศ.2556

3.3 การเตรียมสารละลาย

สารมาตรฐานและสารละลายที่ใช้ สามารถเตรียมได้ดังนี้

3.3.1 สารละลายแอซิเตทบัฟเฟอร์ พีเอช 4.5 ในตัวทำละลายผสมระหว่างโทลูอีนกับเมทานอล ในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 โดยปริมาตร [46]

ชั่งโซเดียมแอซิเตทมา 0.7545 กรัม (CH_3COONa ; น้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 82.03 กรัมต่อโมล) ละลายด้วยตัวทำละลายผสมระหว่างโทลูอีนกับเมทานอล ในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 โดยปริมาตร ในขวดกำหนดปริมาตรขนาด 100.00 มิลลิลิตร จากนั้นนำไปปรับพีเอชให้ได้เท่ากับ 4.5 โดยใช้กรดแอซิติกเข้มข้น

3.3.2 สารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ 200 ppm [45]

ปิเปตสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ 500 ppm มา 4.00 มิลลิลิตร เจือจางด้วยเฮปเทนในขวดกำหนดปริมาตรขนาด 10.00 มิลลิลิตร และปรับระดับจนถึงขีดกำหนดปริมาตร

3.3.3 สารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ 40 ppm

ปิเปตสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ 500 ppm มา 800 ไมโครลิตร เจือจางด้วยเฮปเทนในขวดกำหนดปริมาตรขนาด 10.00 มิลลิลิตร และปรับระดับจนถึงขีดกำหนดปริมาตร

3.3.4 สารละลายทอง 50 ppm

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

3.3.5 สารละลายบิสมีท์ 50 ppm

ปิเปตสารละลายบิสมีท์ 1000 ppm มา 500 ไมโครลิตร เจือจางด้วยตัวทำละลายผสมระหว่างโทลูอีนกับเมทานอล ในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 โดยปริมาตร ในขวดกำหนดปริมาตรขนาด 10.00 มิลลิลิตร และปรับระดับจนถึงขีดกำหนดปริมาตร

3.3.6 สารละลายเมอร์คิวรีคลอไรด์ 5 mM [47]

1) เตรียมกรดไฮโดรคลอริก 2 M

ปิเปตกรดไฮโดรคลอริกมา 16.71 มิลลิลิตร ปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่นในขวดกำหนดปริมาตรขนาด 100.00 มิลลิลิตร และปรับระดับจนถึงขีดกำหนดปริมาตร

2) สารละลายเมอร์คิวรีคลอไรด์

ชั่งเมอร์คิวรีคลอไรด์มา 0.1357 กรัม ละลายด้วยข้อ 1) ในขวดกำหนดปริมาตรขนาด 100.00 มิลลิลิตร และปรับระดับจนถึงขีดกำหนดปริมาตร

3.3.7 สารละลายเงิน 5 mM [47]

ชั่งซิลเวอร์ไนเตรตมา 0.0849 กรัม ละลายด้วยกรดไฮโดรคลอริก 2 M ในขวดกำหนดปริมาตรขนาด 100.00 มิลลิลิตร และปรับระดับจนถึงขีดกำหนดปริมาตร

3.4 การทำความสะอาดขั้วไฟฟ้า การเตรียมขั้วไฟฟ้า และเซลล์เคมีไฟฟ้า

3.4.1 การทำความสะอาดขั้วไฟฟ้า

1) นำขั้วไฟฟ้าคาร์บอนไฟเบอร์ หรือ ขั้วไฟฟ้าทอง มาขัดด้วยสารละลายอลูมินาแบบขุ่น (alumina slurry) ที่ผสมจากน้ำกลั่นและผงอลูมินาขนาด 1.0 ไมโครเมตร บนผ้าสักหลาด แล้วล้างด้วยน้ำกลั่น จากนั้นนำไปเข้าเครื่องสั่นความถี่สูงเป็นเวลา 10 นาที แล้วล้างขั้วไฟฟ้าด้วยน้ำกลั่นอีกครั้ง

2) ทำขั้นตอนในข้อ 1) ซ้ำอีกครั้งด้วยสารละลายอลูมินาแบบขุ่นที่ผสมจากน้ำกลั่นและผงอลูมินาขนาด 0.3 ไมโครเมตร

3.4.2 การเตรียมขั้วไฟฟ้า

3.4.2.1 ขั้วไฟฟ้าฟิล์มทอง

- 1) ปิดเตาตัวทำละลายผสมระหว่างโทลูอีนกับเมทานอล ในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 มา 20.00 มิลลิลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า
- 2) ปิดเตากรดซัลฟิวริกเข้มข้น ปริมาตร 30 ไมโครลิตร ลงในชั้นตอนที่ 1)
- 3) จุ่มขั้วไฟฟ้าคาร์บอนไฟเบอร์ที่เตรียมได้จากข้อ 3.4.1 ลงในสารละลาย ดังรูปที่ 3.1
- 4) ปิดเตาสารละลายทอง 50 ppm มา 202 ไมโครลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า
- 5) กวนสารละลายด้วยอัตราเร็ว 1000 รอบต่อนาที ให้ศักย์ไฟฟ้าที่ -0.8 โวลต์ เป็นเวลา 60 วินาที [17] เพื่อให้ทองเกาะติดบนพื้นผิวของขั้วคาร์บอนไฟเบอร์
- 6) นำขั้วไฟฟ้าที่ได้มาล้าง และเก็บในตัวทำละลายผสมระหว่างโทลูอีนกับเมทานอล ในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 เพื่อรอนำไปใช้

3.4.2.2 ขั้วไฟฟ้าบิสมัท การเตรียมขั้วไฟฟ้าบิสมัทแบบเอ็กซ์-ซิตู (*ex-situ*) ทำได้โดยการเคลือบฟิล์มบิสมัทบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้าก่อนทำการวิเคราะห์สารละลายตัวอย่าง ซึ่งสามารถเตรียมได้ดังนี้

- 1) ปิดเตาตัวทำละลายผสมระหว่างโทลูอีนกับเมทานอล ในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 มา 20.00 มิลลิลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า
- 2) ปิดเตากรดซัลฟิวริกเข้มข้น ปริมาตร 30 ไมโครลิตร ลงในชั้นตอนที่ 1)
- 3) จุ่มขั้วไฟฟ้าคาร์บอนไฟเบอร์ที่เตรียมได้จากข้อ 3.4.1 ลงในสารละลาย ดังรูปที่ 3.1
- 4) ปิดเตาสารละลายบิสมัท 50 ppm มา 202 ไมโครลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า
- 5) กวนสารละลายด้วยอัตราเร็ว 1000 รอบต่อนาที ให้ศักย์ไฟฟ้าที่ -1.0 โวลต์ เป็นเวลา 60 วินาที [20] เพื่อให้บิสมัทเกาะติดบนพื้นผิวของขั้วคาร์บอนไฟเบอร์
- 6) นำขั้วไฟฟ้าที่ได้มาล้าง และเก็บในตัวทำละลายผสมระหว่างโทลูอีนกับเมทานอล ในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 เพื่อรอนำไปใช้

3.4.2.3 ขั้วไฟฟ้าฟิล์มปรอท [47]

- 1) ปิดเตาสารละลายเมอร์คิวรีคลอไรด์ 5 mM มา 20.00 มิลลิลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า

2) จุ่มขั้วไฟฟ้าคาร์บอนไฟเบอร์ที่เตรียมได้จากข้อ 3.4.1 ลงในสารละลาย ดังรูปที่ 3.1

3) ทำการไล่ออกซิเจนในสารละลายด้วยแก๊สไนโตรเจนเป็นเวลา 10 นาที

4) กวนสารละลายด้วยอัตราเร็ว 1000 รอบต่อนาที ให้ศักย์ไฟฟ้าที่ -0.9 โวลต์ เป็นเวลา 60 วินาที เพื่อให้ปรอทเกาะติดบนพื้นผิวของขั้วคาร์บอนไฟเบอร์

6) นำขั้วไฟฟ้าที่ได้มาล้าง และเก็บในน้ำกลั่นเพื่อรอนำไปใช้

3.4.2.4 ขั้วไฟฟ้าฟิล์มเงิน

1) ปิเปตสารละลายเงิน 5 mM มา 20.00 มิลลิลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า

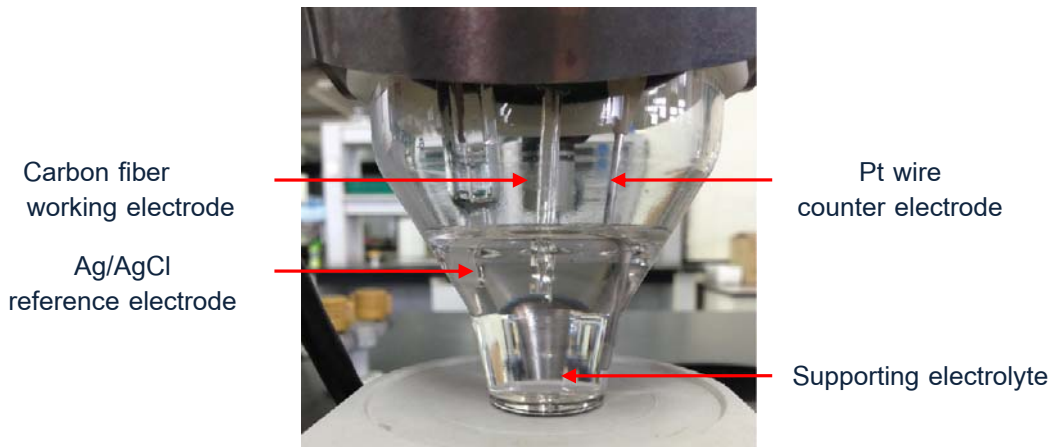
2) จุ่มขั้วไฟฟ้าคาร์บอนไฟเบอร์ที่เตรียมได้จากข้อ 3.4.1 ลงในสารละลาย ดังรูปที่ 3.1

3) กวนสารละลายด้วยอัตราเร็ว 1000 รอบต่อนาที ให้ศักย์ไฟฟ้าที่ -0.4 โวลต์ เป็นเวลา 100 วินาที [21] เพื่อให้เงินเกาะติดบนพื้นผิวของขั้วคาร์บอนไฟเบอร์

6) นำขั้วไฟฟ้าที่ได้มาล้าง และเก็บในน้ำกลั่นเพื่อรอนำไปใช้

3.4.3 เซลล์เคมีไฟฟ้า

เซลล์เคมีไฟฟ้ามักมีลักษณะดังแสดงในรูปที่ 3.1 ประกอบไปด้วย ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนไฟเบอร์ ทำหน้าที่เป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน (working electrode) และเป็นขั้วสแตนด์บายสำหรับการเตรียมขั้วไฟฟ้าฟิล์มทอง ขั้วไฟฟ้าบิสมัท ขั้วไฟฟ้าฟิล์มปรอท และขั้วไฟฟ้าฟิล์มเงินซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (reference electrode) และลวดแพลตินัมทำหน้าที่ขั้วไฟฟ้าช่วย (counter electrode) ขั้วไฟฟ้าทั้ง 3 ชนิดจุ่มอยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (supporting electrolyte)



รูปที่ 3.1 ส่วนประกอบของเซลล์เคมีไฟฟ้า

3.5 ขั้นตอนการทดลอง

ในส่วนนี้รายงานผลการศึกษาคือการตรวจวัดค่าลฟเฟอ์ทั้งหมดในดีเซล โดยใช้ไดบิวทิลซัลไฟด์เป็นสารมาตรฐาน ขั้นตอนการศึกษาประกอบไปด้วย การเลือกตัวทำละลายและอิเล็กโทรไลต์ที่เหมาะสมสำหรับเทคนิคทางเคมีไฟฟ้า, พารามิเตอร์ที่มีผลต่อสัญญาณของสารมาตรฐาน ไดบิวทิลซัลไฟด์ ซึ่งได้แก่ ชนิดของกรด และความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกที่ใช้, เปรียบเทียบสัญญาณไดบิวทิลซัลไฟด์บนขั้วไฟฟ้าชนิดต่างๆ ได้แก่ ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนไฟเบอร์, ขั้วไฟฟ้าทอง, ขั้วไฟฟ้าบิสมาท, ขั้วไฟฟ้าฟิล์มทอง, ขั้วไฟฟ้าฟิล์มปรอท และขั้วไฟฟ้าฟิล์มเงิน, พารามิเตอร์ที่เหมาะสมในการเตรียมขั้วไฟฟ้า, เปรียบเทียบผลของสัญญาณกระตุ้นแบบสแควร์เวฟโวลแทมเมตรีและดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมตรี, ตรวจสอบความใช้ได้ของวิธี และนำค่าพารามิเตอร์ที่เหมาะสมมาทำการตรวจวัดในตัวอย่างจริง ที่รวบรวมจากตัวแทนจำหน่ายต่างๆ เปรียบเทียบกับวิธีมาตรฐาน ASTM D 2622

3.5.1 การทดสอบตัวทำละลายและอิเล็กโทรไลต์สำหรับเทคนิคทางเคมีไฟฟ้า

1) ปิเปตแอสิตเตทบัฟเฟอ์พีเอช 4.5 ในตัวทำละลายผสมระหว่างโทลูอีนกับเมทานอล ในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 มา 20.00 มิลลิลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า

2) จุ่มขั้วไฟฟ้าทองที่ได้จากข้อ 3.4.1 ลงในสารละลาย ดังรูปที่ 3.1

3) ทำการไล่ออกซิเจนในสารละลายด้วยแก๊สไนโตรเจนเป็นเวลา 60 วินาที

4) ตรวจวัดโดยใช้เทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี สแกนจากค่าศักย์ไฟฟ้า 0.0 ถึง -1.5 โวลต์, แอมพลิจูด 50 มิลลิโวลต์, ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น 15 มิลลิโวลต์ และ ความถี่ 50 เฮิร์ตซ์ บันทึกสัญญาณที่ได้ ทำซ้ำอย่างน้อย 3 ครั้ง

5) ปิเปตสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ 200 ppm มา 51 ไมโครลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า

6) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 3) ถึง 4)

7) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 1) ถึง 6) โดยเปลี่ยนอิเล็กโทรไลต์เป็น 30 ไมโครลิตร กรดซัลฟิวริกเข้มข้น ในตัวทำละลายผสมระหว่างโทลูอีนกับเมทานอล ในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 โดยปริมาตร, โทลูอีนกับเอทานอล ในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 โดยปริมาตร และเมทานอลกับเอทานอล ในอัตราส่วน 1 ต่อ 4 โดยปริมาตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้าอันใหม่ ตามลำดับ

3.5.2 ศึกษาตัวแปรต่างๆ ที่มีผลต่อสัญญาณไดบิวทิลซัลไฟด์

3.5.2.1 ทดสอบชนิดของกรด และความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก ที่มีต่อสัญญาณการตรวจวัดไดบิวทิลซัลไฟด์

3.5.2.1.1 ชนิดของกรด

1) ปิเปตตัวทำละลายผสมระหว่างโทลูอีนกับเมทานอล ในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 มา 20.00 มิลลิลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า

2) ปิเปตกรดซัลฟิวริกเข้มข้น ปริมาตร 30 ไมโครลิตร ลงในขั้นตอนที่ 1)

3) จุ่มขั้วไฟฟ้าของที่ได้จากข้อ 3.4.1 ลงในสารละลายดังรูปที่ 3.1

4) ทำการไล่ออกซิเจนในสารละลายด้วยแก๊สไนโตรเจนเป็นเวลา 60 วินาที

5) ตรวจวัดโดยใช้เทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี สแกนจากค่าศักย์ไฟฟ้า 0.0 ถึง -1.5 โวลต์, แอมพลิจูด 50 มิลลิโวลต์, ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น 15 มิลลิโวลต์ และความถี่ 50 เฮิร์ตซ์ บันทึกสัญญาณที่ได้ ทำซ้ำอย่างน้อย 3 ครั้ง

6) ปิเปตสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ 200 ppm มา 51 ไมโครลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า

7) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 4) ถึง 5)

8) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 1) ถึง 7) โดยใช้กรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น, กรดไนตริกเข้มข้น และกรดแอสติคเข้มข้น ปริมาตร 30 ไมโครลิตร แทนกรดซัลฟิวริกเข้มข้น ตามลำดับ

3.5.2.1.2 ความเข้มข้นของกรดซัลฟูริก

- 1) บีเปิดตัวทำละลายผสมระหว่างโทลูอีนกับเมทานอล ในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 มา 20.00 มิลลิลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า
- 2) บีเปิดกรดซัลฟูริกเข้มข้น ปริมาตร 30 ไมโครลิตร ลงใน ชั้นตอนที่ 1)
- 3) จุ่มขั้วไฟฟ้าทองที่ได้จากข้อ 3.4.1 ลงในสารละลายดังรูป ที่ 3.1
- 4) ทำการใส่ออกซิเจนในสารละลายด้วยแก๊สไนโตรเจนเป็นเวลา 60 วินาที
- 5) ตรวจสอบโดยใช้เทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมทรี สแกน จากค่าศักย์ไฟฟ้า 0.0 ถึง -1.5 โวลต์, แอมพลิจูด 50 มิลลิโวลต์, ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น 15 มิลลิโวลต์ และความถี่ 50 เฮิร์ตซ์ บันทึกสัญญาณที่ได้ ทำซ้ำอย่างน้อย 3 ครั้ง
- 6) บีเปิดสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ 200 ppm มา 51 ไมโครลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า
- 7) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 4) ถึง 5)
- 8) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 1) ถึง 7) โดยใช้กรดซัลฟูริกเข้มข้น ปริมาตร 60, 90, 120 และ 150 ไมโครลิตร ตามลำดับ

3.5.2.2 ทดสอบผลของขั้วไฟฟ้าใช้งาน

3.5.2.2.1 ชนิดของขั้วไฟฟ้าใช้งาน

กรณีที่มีไม่มีออกซิเจนในสารละลาย

- 1) บีเปิดตัวทำละลายผสมระหว่างโทลูอีนกับเมทานอล ในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 มา 20.00 มิลลิลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า
- 2) บีเปิดกรดซัลฟูริกเข้มข้น ปริมาตร 60 ไมโครลิตร ลงในชั้นตอนที่ 1)
- 3) จุ่มขั้วไฟฟ้าคาร์บอนไฟเบอร์ที่ได้จากข้อ 3.4.1 ลงใน สารละลายดังรูปที่ 3.1
- 4) ทำการใส่ออกซิเจนในสารละลายด้วยแก๊สไนโตรเจนเป็นเวลา 60 วินาที

5) ตรวจวัดโดยใช้เทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมทรี สแกน จากค่าศักย์ไฟฟ้า 0.0 ถึง -1.5 โวลต์, แอมพลิจูด 50 มิลลิโวลต์, ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น 15 มิลลิโวลต์ และความถี่ 50 เฮิร์ตซ์ บันทึกสัญญาณที่ได้ ทำซ้ำอย่างน้อย 3 ครั้ง

6) ปิเปตสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ 200 ppm มา 10 ไมโครลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า

7) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 4) ถึง 5)

8) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 6) ถึง 7) โดยปิเปตสารมาตรฐาน ไดบิวทิลซัลไฟด์ 200 ppm ลงไปในเซลล์เคมีไฟฟ้าเดิม ด้วยปริมาตร 11, 30, 50 และ 102 ไมโครลิตร ตามลำดับ ค่าความเข้มข้นสุดท้ายของสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ในเซลล์เคมีไฟฟ้าแสดงไว้ในตารางที่ 3.1

9) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 1) ถึง 8) โดยใช้ขั้วไฟฟ้าทองที่เตรียมได้จากข้อ 3.4.1, ขั้วไฟฟ้าฟิล์มทองที่เตรียมได้จากข้อ 3.4.2.1, ขั้วไฟฟ้าบิสมาทที่เตรียมได้จากข้อ 3.4.2.2, ขั้วไฟฟ้าฟิล์มปรอทที่เตรียมได้จากข้อ 3.4.2.3 และขั้วไฟฟ้าฟิล์มเงินที่เตรียมได้จากข้อ 3.4.2.4 ตามลำดับ

กรณีที่มีออกซิเจนในสารละลาย

1) ปิเปตตัวทำละลายผสมระหว่างโทลูอีนกับเมทานอล ในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 มา 20.00 มิลลิลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า

2) ปิเปตกรดซัลฟิวริกเข้มข้น ปริมาตร 60 ไมโครลิตร ลงในขั้นตอนที่ 1)

3) จุ่มขั้วไฟฟ้าทองที่ได้จากข้อ 3.4.1 ลงในสารละลายดังรูปที่ 3.1

4) ตรวจวัดโดยใช้เทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมทรี สแกน จากค่าศักย์ไฟฟ้า 0.0 ถึง -1.5 โวลต์, แอมพลิจูด 50 มิลลิโวลต์, ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น 15 มิลลิโวลต์ และความถี่ 50 เฮิร์ตซ์ บันทึกสัญญาณที่ได้ ทำซ้ำอย่างน้อย 3 ครั้ง

5) ปิเปตสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ 200 ppm มา 10 ไมโครลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า

6) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 4)

7) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 5) ถึง 6) โดยปิเปตสารมาตรฐาน ไดบิวทิลซัลไฟด์ 200 ppm ลงไปในเซลล์เคมีไฟฟ้าเดิม ด้วยปริมาตร 11, 30, 50 และ 102

ไมโครลิตร ตามลำดับ ค่าความเข้มข้นสุดท้ายของสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ในเซลล์เคมีไฟฟ้าแสดงไว้ในตารางที่ 3.1

8) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 1) ถึง 7) โดยใช้ขั้วไฟฟ้าฟิล์มทองที่เตรียมได้จากข้อ 3.4.2.1 และขั้วไฟฟ้าบิสมีทที่เตรียมได้จากข้อ 3.4.2.2 ตามลำดับ

ตารางที่ 3.1 ความเข้มข้นของสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ โดยวิธี Standard addition

ปริมาตรของ 200ppm ไดบิวทิลซัลไฟด์ ที่เติมในแต่ละครั้ง (µL)	ปริมาตรรวมของ 200 ppm ไดบิวทิลซัลไฟด์ที่เติม (µL)	ปริมาตรของ สารละลายทั้งหมด ในเซลล์เคมีไฟฟ้า (µL)	ความเข้มข้น สุดท้ายของได บิวทิลซัลไฟด์ (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

3.5.2.2.2 ตัวแปรที่มีผลต่อการเตรียมขั้วไฟฟ้าบิสมีท

1. ความเข้มข้นของสารละลายบิสมีท

1) ปิเปตตัวทำละลายผสมระหว่างโทลูอีนกับเมทานอล ในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 มา 20.00 มิลลิลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า

2) ปิเปตกรดซัลฟิวริกเข้มข้น ปริมาตร 30 ไมโครลิตร ลงในขั้นตอนที่ 1)

3) จุ่มขั้วไฟฟ้าคาร์บอนไฟเบอร์ที่ได้จากข้อ 3.4.1 ลงในสารละลายดังรูปที่ 3.1

4) ปิเปตสารละลายบิสมีท 50 ppm มา 20 ไมโครลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า

5) กวนสารละลายด้วยอัตราเร็ว 1000 รอบต่อนาที ให้ศักย์ไฟฟ้าที่ -1.0 โวลต์ เป็นเวลา 60 วินาที เพื่อให้บิสมีทเกาะติดบนพื้นผิวของขั้วคาร์บอนไฟเบอร์

6) นำขี้ไฟฟ้าที่ได้มาล้างและเก็บในตัวทำละลายผสมระหว่างโทลูอีนกับเมทานอลในอัตราส่วน 1 ต่อ 1

7) ปิเปตตัวทำละลายผสมระหว่างโทลูอีนกับเมทานอลในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 มา 20.00 มิลลิลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้าอันใหม่

8) ปิเปตกรดซัลฟิวริกเข้มข้น ปริมาตร 60 ไมโครลิตร ลงในชั้นตอนที่ 7)

9) จุ่มขี้ไฟฟ้าที่ได้จากข้อ 6) ลงในสารละลายดังรูปที่ 3.1

10) ตรวจสอบโดยใช้เทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมทรีสแกน จากค่าศักย์ไฟฟ้า 0.0 ถึง -1.5 โวลต์, แอมพลิจูด 50 มิลลิโวลต์, ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น 15 มิลลิโวลต์ และความถี่ 50 เฮิร์ตซ์ บันทึกสัญญาณที่ได้ ทำซ้ำอย่างน้อย 3 ครั้ง

11) ปิเปตสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ 200 ppm มา 51 ไมโครลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า

12) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 10)

13) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 1) ถึง 12) โดยปิเปตสารละลายบิสมีท 50 ppm มา 41, 81, 202, 409 และ 834 ไมโครลิตร ค่าความเข้มข้นของสารละลายบิสมีทในเซลล์เคมีไฟฟ้า แสดงดังตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.2 ความเข้มข้นของสารละลายบิสมีท

ปริมาตรของ 50 ppm สารละลายบิสมีท (μL)	ปริมาตรทั้งหมด (μL)	ความเข้มข้นของสารละลาย บิสมีทในเซลล์เคมีไฟฟ้า (ppm)
20	20,020	0.05
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. ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการเกาะติด (deposition potential)

1) ปิเปตตัวทำละลายผสมระหว่างโทลูอีนกับเมทานอลในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 มา 20.00 มิลลิลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า

- ในชั้นตอนที่ 1)
- 2) ปิเปตกรดซัลฟิวริกเข้มข้น ปริมาตร 30 ไมโครลิตร ลง
 - 3) จุ่มขั้วไฟฟ้าคาร์บอนไฟเบอร์ที่ได้จากข้อ 3.4.1 ลงในสารละลายดังรูปที่ 3.1
 - 4) ปิเปตสารละลายบิสมาท์ 50 ppm มา 51 ไมโครลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า
 - 5) กวนสารละลายด้วยอัตราเร็ว 1000 รอบต่อนาที ให้ศักย์ไฟฟ้าที่ -0.5 โวลต์ เป็นเวลา 60 วินาที เพื่อให้บิสมาท์เกาะติดบนพื้นผิวของขั้วคาร์บอนไฟเบอร์
 - 6) นำขั้วไฟฟ้าที่ได้มาล้างและเก็บในตัวทำละลายผสมระหว่างโทลูอีนกับเมทานอลในอัตราส่วน 1 ต่อ 1
 - 7) ปิเปตตัวทำละลายผสมระหว่างโทลูอีนกับเมทานอลในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 มา 20.00 มิลลิลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้าอันใหม่
 - 8) ปิเปตกรดซัลฟิวริกเข้มข้น ปริมาตร 60 ไมโครลิตร ลง
- ในชั้นตอนที่ 7)
- 9) จุ่มขั้วไฟฟ้าที่ได้จากข้อ 6) ลงในสารละลาย ดังรูปที่ 3.1
 - 10) ตรวจวัดโดยใช้เทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมทรี สแกนจากค่าศักย์ไฟฟ้า 0.0 ถึง -1.5 โวลต์, แอมพลิจูด 50 มิลลิโวลต์, ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น 15 มิลลิโวลต์ และความถี่ 50 เฮิร์ตซ์ บันทึกสัญญาณที่ได้ ทำซ้ำอย่างน้อย 3 ครั้ง
 - 11) ปิเปตสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ 200 ppm มา 51 ไมโครลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า
 - 12) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 10)
 - 13) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 1) ถึง 12) เปลี่ยนค่าศักย์ไฟฟ้าในข้อ 5) เป็น -0.6, -0.7, -0.8, -0.9, -1.0, -1.1 และ -1.2 โวลต์ ตามลำดับ
3. เวลาที่ใช้ในการเกาะติด (deposition time)
- 1) ปิเปตตัวทำละลายผสมระหว่างโทลูอีนกับเมทานอลในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 มา 20.00 มิลลิลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า

- ขั้นตอนที่ 1)
- 2) ปิเปตกรดซัลฟิวริกเข้มข้น ปริมาตร 30 ไมโครลิตร ลงใน
 - 3) จุ่มขั้วไฟฟ้าคาร์บอนไฟเบอร์ที่ได้จากข้อ 3.4.1 ลงใน สารละลายดังรูปที่ 3.1
 - 4) ปิเปตสารละลายบิสมาท์ 50 ppm มา 51 ไมโครลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า
 - 5) กวนสารละลายด้วยอัตราเร็ว 1000 รอบต่อนาที ให้ศักย์ไฟฟ้าที่ -1.0 โวลต์ เป็นเวลา 5 วินาที เพื่อให้บิสมาท์เกาะติดบนพื้นผิวของขั้วคาร์บอนไฟเบอร์
 - 6) นำขั้วไฟฟ้าที่ได้มาล้างและเก็บในตัวทำละลายผสมระหว่างโทลูอีนกับเมทานอลในอัตราส่วน 1 ต่อ 1
 - 7) ปิเปตตัวทำละลายผสมระหว่างโทลูอีนกับเมทานอลในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 มา 20.00 มิลลิลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้าอันใหม่
 - 8) ปิเปตกรดซัลฟิวริกเข้มข้น ปริมาตร 60 ไมโครลิตร ลงในขั้นตอนที่ 7)
 - 9) จุ่มขั้วไฟฟ้าที่ได้จากข้อ 6) ลงในสารละลาย ดังรูปที่ 3.1
 - 10) ตรวจสอบโดยใช้เทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี สแกนจากค่าศักย์ไฟฟ้า 0.0 ถึง -1.5 โวลต์, แอมพลิจูด 50 มิลลิโวลต์, ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น 15 มิลลิโวลต์ และความถี่ 50 เฮิร์ตซ์ บันทึกสัญญาณที่ได้ ทำซ้ำอย่างน้อย 3 ครั้ง
 - 11) ปิเปตสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ 200 ppm มา 51 ไมโครลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า
 - 12) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 10)
 - 13) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 1) ถึง 12) โดยเปลี่ยนเวลาในการเกาะติดในข้อ 5) เป็น 10, 30, 60, 120, 150 และ 240 วินาที ตามลำดับ
4. ความเสถียรและการทำความสะอาดขั้วด้วยศักย์ไฟฟ้า
- 1) ปิเปตตัวทำละลายผสมระหว่างโทลูอีนกับเมทานอลในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 มา 20.00 มิลลิลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า
 - 2) ปิเปตกรดซัลฟิวริกเข้มข้น ปริมาตร 30 ไมโครลิตร ลงในขั้นตอนที่ 1)

- 3) จุ่มขั้วไฟฟ้าคาร์บอนไฟเบอร์ที่ได้จากข้อ 3.4.1 ลงในสารละลายดังรูปที่ 3.1
- 4) ปิดสารละลายบิสมาท 50 ppm มา 51 ไมโครลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า
- 5) กวนสารละลายด้วยอัตราเร็ว 1000 รอบต่อนาที ให้ศักย์ไฟฟ้าที่ -1.0 โวลต์ เป็นเวลา 10 วินาที เพื่อให้บิสมาทเกาะติดบนพื้นผิวของขั้วไฟฟ้าคาร์บอนไฟเบอร์
- 6) นำขั้วไฟฟ้าที่ได้มาล้างและเก็บในตัวทำละลายผสมระหว่างโทลูอีนกับเมทานอลในอัตราส่วน 1 ต่อ 1
- 7) ปิดตัวทำละลายผสมระหว่างโทลูอีนกับเมทานอลในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 มา 20.00 มิลลิลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้าอันใหม่
- 8) ปิดกรดซัลฟิวริกเข้มข้น ปริมาตร 60 ไมโครลิตร ลงในชั้นตอนที่ 7)
- 9) จุ่มขั้วไฟฟ้าที่ได้จากข้อ 6) ลงในสารละลาย ดังรูปที่ 3.1
- 10) ตรวจสอบโดยใช้เทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมทรี สแกนจากค่าศักย์ไฟฟ้า 0.0 ถึง -1.5 โวลต์, แอมพลิจูด 50 มิลลิโวลต์, ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น 15 มิลลิโวลต์ และความถี่ 50 เฮิรตซ์ บันทึกสัญญาณที่ได้ ทำซ้ำอย่างน้อย 3 ครั้ง
- 11) ปิดสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ 200 ppm มา 51 ไมโครลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า
- 12) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 10) ไปเรื่อยๆ จนกระทั่งไม่มีสัญญาณ
- 13) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 1 ถึง 12) อีก 2 ครั้ง
- 14) กวนสารละลายด้วยอัตราเร็ว 1000 รอบต่อนาที ให้ศักย์ไฟฟ้าที่ 1.0 โวลต์ เป็นเวลา 60 วินาที เพื่อให้บิสมาทที่เกาะติดที่ผิวขั้วคาร์บอนไฟเบอร์หลุดออก
- 15) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 1 ถึง 12) บนขั้วไฟฟ้าบิสมาทเดิมที่ผ่านขั้นตอนข้อ 14)
- 16) ทำซ้ำข้อ 15) อีก 2 ครั้ง

3.5.2.3 ทดสอบผลของสัญญาณกระตุ้น และค่าพารามิเตอร์ที่เกี่ยวข้อง
เตรียมขั้วไฟฟ้าบิสมัทด้วยวิธีอิเล็กซ์-ซีทู ดังขั้นตอนต่อไปนี้

- 1) ปิเปตตัวทำละลายผสมระหว่างโทลูอีนกับเมทานอล ในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 มา 20.00 มิลลิลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า
- 2) ปิเปตกรดซัลฟิวริกเข้มข้น ปริมาตร 30 ไมโครลิตร ลงในขั้นตอนที่ 1)
- 3) จุ่มขั้วไฟฟ้าที่ได้จากข้อ 3.4.1 ลงในสารละลาย ดังรูปที่ 3.1
- 4) ปิเปตสารละลายบิสมัท 50 ppm มา 41 ไมโครลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า
- 5) กวนสารละลายด้วยอัตราเร็ว 1000 รอบต่อนาที ให้ศักย์ไฟฟ้าที่ -1.0 โวลต์ เป็นเวลา 10 วินาที เพื่อให้บิสมัทเกาะติดบนพื้นผิวของขั้วคาร์บอนไฟเบอร์
- 6) นำขั้วไฟฟ้าที่ได้มาล้างและเก็บในตัวทำละลายผสมระหว่างโทลูอีนกับเมทานอล ในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 เพื่อรอนำไปใช้

3.5.2.3.1 รูปแบบของสัญญาณกระตุ้น

- 1) ปิเปตตัวทำละลายผสมระหว่างโทลูอีนกับเมทานอล ในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 มา 20.00 มิลลิลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า
- 2) ปิเปตกรดซัลฟิวริกเข้มข้น ปริมาตร 60 ไมโครลิตร ลงในขั้นตอนที่ 1)
- 3) จุ่มขั้วไฟฟ้าบิสมัทที่ได้จากข้อ 3.5.2.3 ลงในสารละลาย ดังรูปที่ 3.1
- 4) ตรวจวัดโดยใช้เทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมทรี สแกนจากค่าศักย์ไฟฟ้า 0.0 ถึง -1.5 โวลต์, แอมพลิจูด 50 มิลลิโวลต์, ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น 15 มิลลิโวลต์ และอัตราเร็วในการสแกน 0.75 โวลต์ต่อวินาที บันทึกสัญญาณที่ได้ ทำซ้ำอย่างน้อย 3 ครั้ง
- 5) ปิเปตสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ 200 ppm มา 10.00 ไมโครลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า
- 6) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 4)
- 7) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 5) ถึง 6) โดยปิเปตสารมาตรฐาน ไดบิวทิลซัลไฟด์ 200 ppm ลงไปในเซลล์เคมีไฟฟ้าเดิม ด้วยปริมาตร 11, 30, 50 และ 102

ไมโครลิตร ตามลำดับ ค่าความเข้มข้นสุดท้ายของสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ในเซลล์เคมีไฟฟ้าแสดงไว้ในตารางที่ 3.1

8) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 1) ถึง 7) ใช้เทคนิคดิฟเฟอร์เรนเชียลพัลส์โวลแทมเมทรี สแกนจากค่าศักย์ไฟฟ้า 0.0 ถึง -1.5 โวลต์, แอมพลิจูด 100 มิลลิโวลต์, ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น 15 มิลลิโวลต์ และอัตราการสแกน 0.75 โวลต์ต่อวินาที และเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมทรี สแกนจากค่าศักย์ไฟฟ้า 0.0 ถึง -1.5 โวลต์, แอมพลิจูด 50 มิลลิโวลต์, ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น 15 มิลลิโวลต์ และความถี่ 50 เฮิร์ตซ์

3.5.2.3.2 ความถี่ (frequency) ในการสแกน

1) ปิเปตตัวทำละลายผสมระหว่างโทลูอีนกับเมทานอล ในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 มา 20.00 มิลลิลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า

2) ปิเปตกรดซัลฟิวริกเข้มข้น ปริมาตร 60 ไมโครลิตร ลงในขั้นตอนที่ 1)

3) จุ่มขั้วไฟฟ้าบิสมาทที่ได้จากข้อ 3.5.2.3 ลงในสารละลาย ดังรูปที่ 3.1

4) ตรวจวัดโดยใช้เทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมทรี สแกนจากค่าศักย์ไฟฟ้า 0.0 ถึง -1.5 โวลต์, แอมพลิจูด 50 มิลลิโวลต์, ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น 15 มิลลิโวลต์ และความถี่ 10 เฮิร์ตซ์ บันทึกสัญญาณที่ได้ ทำซ้ำอย่างน้อย 3 ครั้ง

5) ปิเปตสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ 200 ppm มา 51 ไมโครลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า

6) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 4)

7) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 4) โดยใช้ความถี่เป็น 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 และ 100 เฮิร์ตซ์

3.5.2.3.3 แอมพลิจูด (amplitude) ในการสแกน

1) ปิเปตตัวทำละลายผสมระหว่างโทลูอีนกับเมทานอล ในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 มา 20.00 มิลลิลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า

2) ปิเปตกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 60 ไมโครลิตร ลงในขั้นตอนที่ 1)

3) จุ่มขั้วไฟฟ้าบิสมาทที่ได้จากข้อ 3.5.2.3 ลงในสารละลาย

ดังรูปที่ 3.1

4) ตรวจสอบโดยใช้เทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี สแกน จากค่าศักย์ไฟฟ้า 0.0 ถึง -1.5 โวลต์, แอมพลิจูด 50 มิลลิโวลต์, ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น 15 มิลลิโวลต์ และความถี่ 50 เฮิร์ตซ์ บันทึกสัญญาณที่ได้ ทำซ้ำอย่างน้อย 3 ครั้ง

5) ปิเปตสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ 200 ppm มา 51 ไมโครลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า

6) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 4)

7) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 4) โดยใช้แอมพลิจูดเป็น 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 และ 100 มิลลิโวลต์

3.5.2.3.4 ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น (step potential) ในการสแกน

1) ปิเปตตัวทำละลายผสมระหว่างโทลูอีนกับเมทานอล ในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 มา 20.00 มิลลิลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า

2) ปิเปตกรดซัลฟิวริกเข้มข้น ปริมาตร 60 ไมโครลิตร ลงใน ขั้นตอนที่ 1)

3) จุ่มขั้วไฟฟ้าบิสมาทที่ได้จากข้อ 3.5.2.3 ลงในสารละลาย

ดังรูปที่ 3.1

4) ตรวจสอบโดยใช้เทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี สแกน จากค่าศักย์ไฟฟ้า 0.0 ถึง -1.5 โวลต์, แอมพลิจูด 50 มิลลิโวลต์, ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น 15 มิลลิโวลต์ และความถี่ 50 เฮิร์ตซ์ บันทึกสัญญาณที่ได้ ทำซ้ำอย่างน้อย 3 ครั้ง

5) ปิเปตสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ 200 ppm มา 51 ไมโครลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า

6) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 4)

7) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 4) โดยใช้ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้นเป็น 10, 15, 20, 25, 30 และ 35 มิลลิโวลต์

3.5.3 การตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีการวัด (Method validation) [9, 48, 49]

3.5.3.1 ค่าความไว (Sensitivity)

- 1) ปิเปตตัวทำละลายผสมระหว่างโทลูอีนกับเมทานอล ในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 มา 20.00 มิลลิลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า
- 2) ปิเปตกรดซัลฟิวริกเข้มข้น ปริมาตร 60 ไมโครลิตร ลงในชั้นตอนที่ 1
- 3) จุ่มขั้วไฟฟ้าที่ได้จากข้อ 3.5.2.3 ลงในสารละลาย ดังรูปที่ 3.1
- 4) ตรวจสอบโดยใช้เทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี สแกนจากค่าศักย์ไฟฟ้า 0.0 ถึง -1.5 โวลต์, แอมพลิจูด 50 มิลลิโวลต์, ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น 15 มิลลิโวลต์, และความถี่ 50 เฮิร์ตซ์ บันทึกสัญญาณที่ได้ ทำซ้ำอย่างน้อย 3 ครั้ง
- 5) ปิเปตสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ 200 ppm มา 10 ไมโครลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า
- 6) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 4)
- 7) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 5) ถึง 6) โดยปิเปตสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ 200 ppm ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้าเดิม ด้วยปริมาตร 11, 30, 50 และ 102 ไมโครลิตร ตามลำดับ ค่าความเข้มข้นสุดท้ายของสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ในเซลล์เคมีไฟฟ้าแสดงไว้ในตารางที่ 3.1

3.5.3.2 ขีดจำกัดต่ำสุดของการทดสอบเชิงคุณภาพ (Limit of detection, LOD)

และขีดจำกัดต่ำสุดของการทดสอบเชิงปริมาณ (Limit of quantitation, LOQ)

3.5.3.2.1 การประมาณค่า LOD และ LOQ

- 1) ปิเปตตัวทำละลายผสมระหว่างโทลูอีนกับเมทานอล ในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 มา 20.00 มิลลิลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า
- 2) ปิเปตกรดซัลฟิวริกเข้มข้น ปริมาตร 60 ไมโครลิตร ลงในชั้นตอนที่ 1) แล้วกวนให้สารละลายเข้าด้วยกัน
- 3) จุ่มขั้วไฟฟ้าที่ได้จากข้อ 3.5.2.3 ลงในสารละลาย ดังรูปที่ 3.1
- 4) ตรวจสอบโดยใช้เทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี สแกนจากค่าศักย์ไฟฟ้า 0.0 ถึง -1.5 โวลต์, แอมพลิจูด 50 มิลลิโวลต์, ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น 15 มิลลิโวลต์ และความถี่ 50 เฮิร์ตซ์ บันทึกสัญญาณที่ได้ ทำซ้ำอย่างน้อย 3 ครั้ง
- 5) ปิเปตสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ 200 ppm มา 10 ไมโครลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า

- 6) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 4)
- 7) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 1) ถึง 6) อีก 9 ซ้ำ
- 8) นำค่าปริมาณสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ ที่วิเคราะห์ได้ มาหาค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD) แล้วทำการประมาณค่า LOD และ LOQ โดย $LOD = 3SD$ และ $LOQ = 10SD$

3.5.3.2.2 การยืนยันค่า LOD

- 1) ปิเปตตัวทำละลายผสมระหว่างโทลูอีนกับเมทานอล ในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 มา 20.00 มิลลิลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า ลงในขั้นตอนที่ 1)
- 2) ปิเปตกรดซัลฟิวริกเข้มข้น ปริมาตร 60 ไมโครลิตร ลงในขั้นตอนที่ 1)
- 3) จุ่มขั้วไฟฟ้าที่ได้จากข้อ 3.5.2.3 ลงในสารละลาย ดังรูปที่ 3.1

5) ตรวจสอบโดยใช้เทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี สแกน จากค่าศักย์ไฟฟ้า 0.0 ถึง -1.5 โวลต์, แอมพลิจูด 50 มิลลิโวลต์, ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น 15 มิลลิโวลต์ และความถี่ 50 เฮิร์ตซ์ บันทึกสัญญาณที่ได้ ทำซ้ำอย่างน้อย 3 ครั้ง

- 6) ปิเปตสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ 40 ppm มา 21 ไมโครลิตร (เพื่อให้ได้ความเข้มข้นเท่ากับ LOD ที่คำนวณได้) ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า
- 7) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 5)
- 6) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 1) ถึง 7) อีก 19 ซ้ำ

3.5.3.2.3 การยืนยันค่า LOQ

- 1) ปิเปตตัวทำละลายผสมระหว่างโทลูอีนกับเมทานอล ในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 มา 20.00 มิลลิลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า
- 2) ปิเปตกรดซัลฟิวริกเข้มข้น ปริมาตร 60 ไมโครลิตร ลง ในขั้นตอนที่ 1)
- 3) จุ่มขั้วไฟฟ้าที่ได้จากข้อ 3.5.2.3 ลงในสารละลาย ดังรูปที่ 3.1

4) ตรวจสอบโดยใช้เทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี สแกน จากค่าศักย์ไฟฟ้า 0.0 ถึง -1.5 โวลต์, แอมพลิจูด 50 มิลลิโวลต์, ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น 15 มิลลิโวลต์ และความถี่ 50 เฮิร์ตซ์ บันทึกสัญญาณที่ได้ ทำซ้ำอย่างน้อย 3 ครั้ง

5) ปิเปตสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ 40 ppm มา 68 ไมโครลิตร (เพื่อให้ได้ความเข้มข้นเท่ากับ LOD ที่คำนวณได้) ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า

6) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 4)

7) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 1) ถึง 6) อีก 19 ซ้ำ

8) นำค่าปริมาณสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ที่วิเคราะห์

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

3.5.3.3 ความเที่ยง (reproducibility)

1) ปิเปตตัวทำละลายผสมระหว่างโทลูอีนกับเมทานอล ในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 มา 20.00 มิลลิลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า

2) ปิเปตกรดซัลฟิวริกเข้มข้น ปริมาตร 60 ไมโครลิตร ลงในขั้นตอนที่ 1

3) จุ่มขั้วไฟฟ้าที่ได้จากข้อ 3.5.2.3 ลงในสารละลาย ดังรูปที่ 3.1

4) ตรวจสอบโดยใช้เทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี สแกนจากค่า ศักย์ไฟฟ้า 0.0 ถึง -1.5 โวลต์, แอมพลิจูด 50 มิลลิโวลต์, ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น 15 มิลลิโวลต์, และความถี่ 50 เฮิร์ตซ์ บันทึกสัญญาณที่ได้ ทำซ้ำอย่างน้อย 3 ครั้ง

5) ปิเปตสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ 200 ppm มา 51 ไมโครลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า

6) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 4)

7) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 1) ถึง 5) โดยทำการทดลองในวันที่แตกต่างกัน ทั้งหมดอีก 9 ซ้ำ

3.5.4 การตรวจวัดในตัวอย่างดีเซลที่จำหน่าย ที่รวบรวมจากตัวแทนจำหน่าย ต่างๆ ของจังหวัดนครราชสีมา ในประเทศไทย ช่วงเดือนมกราคม พ.ศ. 2556 พร้อมทั้ง เปรียบเทียบผลที่ได้กับวิธีมาตรฐาน

3.5.4.1 ขั้นตอนการสร้างกราฟมาตรฐาน

1) ปิเปตตัวทำละลายผสมระหว่างโทลูอีนกับเมทานอลในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 มา 20.00 มิลลิลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า

2) ปิเปตกรดซัลฟิวริกเข้มข้น ปริมาตร 60 ไมโครลิตร ลงในขั้นตอนที่ 1

3) จุ่มขั้วไฟฟ้าที่ได้จากข้อ 3.5.2.3 ลงในสารละลาย ดังรูปที่ 3.1

4) ตรวจวัดโดยใช้เทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี สแกนจากค่า ศักย์ไฟฟ้า 0.0 ถึง -1.5 โวลต์, แอมพลิจูด 50 มิลลิโวลต์, ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น 15 มิลลิโวลต์, และความถี่ 50 เฮิรตซ์ บันทึกสัญญาณที่ได้ ทำซ้ำอย่างน้อย 3 ครั้ง

5) ปิเปตสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ 200 ppm มา 10 ไมโครลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า

6) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 4)

7) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 5) ถึง 6) โดยปิเปตสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ 200 ppm ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้าเดิม ด้วยปริมาตร 11, 30, 50 และ 102 ไมโครลิตร ตามลำดับ ค่าความเข้มข้นสุดท้ายของสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ในเซลล์เคมีไฟฟ้าแสดงไว้ในตารางที่ 3.1

3.5.4.2 ขั้นตอนการตรวจวัดตัวอย่าง

1) ปิเปตตัวทำละลายผสมระหว่างโทลูอีนกับเมทานอลในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 มา 20.00 มิลลิลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า

2) ปิเปตกรดซัลฟิวริกเข้มข้น ปริมาตร 60 ไมโครลิตร ลงในขั้นตอนที่ 1

3) จุ่มขั้วไฟฟ้าที่ได้จากข้อ 3.5.2.3 ลงในสารละลาย ดังรูปที่ 3.1

4) ตรวจวัดโดยใช้เทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี สแกนจากค่า ศักย์ไฟฟ้า 0.0 ถึง -1.5 โวลต์, แอมพลิจูด 50 มิลลิโวลต์, ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น 15 มิลลิโวลต์, และความถี่ 50 เฮิรตซ์ บันทึกสัญญาณที่ได้ ทำซ้ำอย่างน้อย 3 ครั้ง

5) ปิเปตตัวอย่างน้ำมันดีเซล 100 ไมโครลิตร ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า คนสารละลายให้เข้ากัน

6) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 4)

7) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 1) ถึง 6) กับตัวอย่างน้ำมันดีเซลอีกจำนวน 9 ตัวอย่าง (เป็นตัวอย่างที่ทราบปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดจากวิธีมาตรฐาน ASTM D 2622)

8) แปลงสัญญาณที่วัดได้ในข้อ 4) เป็นค่าปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมด โดยอาศัยกราฟมาตรฐานที่สร้างได้จากข้อ 3.5.4.1 (ตัวอย่างการคำนวณแสดงไว้ใน ภาคผนวก ค) แล้วทำการเปรียบเทียบค่าที่ได้นี้กับค่าที่วัดด้วยวิธีมาตรฐาน ASTM D 2622

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

ในส่วนนี้รายงานผลการศึกษาคือการตรวจวัดซัลเฟอร์ทั้งหมดในดีเซล ขั้นตอนการศึกษาประกอบไปด้วย การเลือกตัวทำละลายและสารละลายเกือหนุ่นที่เหมาะสมสำหรับเทคนิคทางเคมีไฟฟ้า, พารามิเตอร์ที่มีผลต่อสัญญาณของสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ ซึ่งได้แก่ ชนิดของกรด และความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกที่ใช้, เปรียบเทียบสัญญาณไดบิวทิลซัลไฟด์บนขั้วไฟฟ้าชนิดต่างๆ ได้แก่ ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนไฟเบอร์, ขั้วไฟฟ้าทอง, ขั้วไฟฟ้าบิสมัท, ขั้วไฟฟ้าฟิล์มทอง, ขั้วไฟฟ้าฟิล์มปรอท และขั้วไฟฟ้าฟิล์มเงิน, พารามิเตอร์ที่เหมาะสมในการเตรียมขั้วไฟฟ้า, เปรียบเทียบผลของสัญญาณกระตุ้นแบบสแควร์เวฟโวลแทมเมทรีและดิฟเฟอเรนเชียลโวลแทมเมทรี, ตรวจสอบความใช้ได้ของวิธี และนำค่าพารามิเตอร์ที่เหมาะสมมาทำการตรวจวัดในตัวอย่างจริง ที่รวบรวมจากตัวแทนจำหน่ายต่างๆ เปรียบเทียบกับวิธีมาตรฐาน ASTM D 2622

4.1 ผลการทดสอบตัวทำละลายและอิเล็กโทรไลต์สำหรับเทคนิคทางเคมีไฟฟ้า

จากการรายงานผลการศึกษาของงานวิจัยต่างๆ ที่ทำการวิเคราะห์ซัลเฟอร์ในผลิตภัณฑ์น้ำมันปิโตรเลียม เช่น แกโซลีน และดีเซล ด้วยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้า พบว่ามีการใช้ตัวทำละลายและชนิดของอิเล็กโทรไลต์ที่แตกต่างกัน ดังนี้

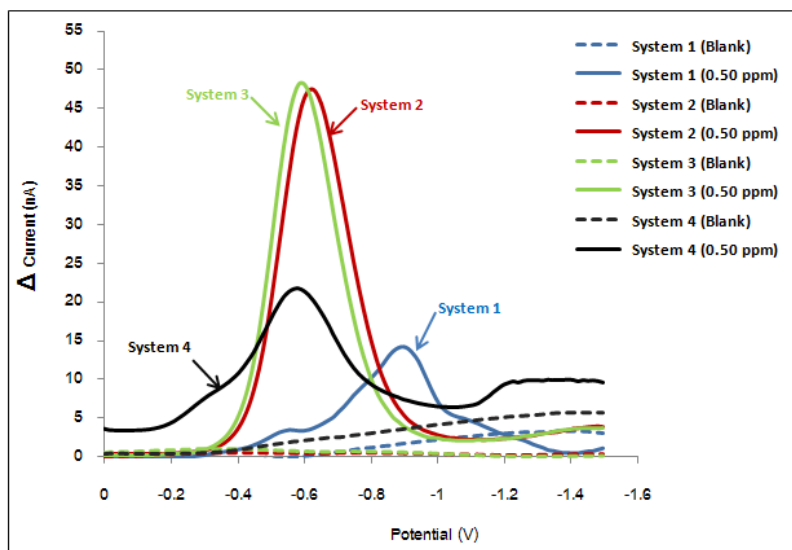
1. แอซีเตทบัฟเฟอร์ พีเอช 4.5 ในตัวทำละลายผสมระหว่างโทลูอีนกับเมทานอล ในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 โดยปริมาตร [46]
2. กรดซัลฟิวริก 28 mM ในตัวทำละลายผสมระหว่างเมทานอลกับเอทานอล ในอัตราส่วน 1 ต่อ 4 โดยปริมาตร [22]
3. กรดแอซีติกความเข้มข้น 2 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร ผสมกับโซเดียมแอซีเตท 1.4 M ในตัวทำละลายเมทานอล [45]
4. กรดซัลฟิวริก 30 mM ในตัวทำละลายผสมระหว่างโทลูอีนกับเอทานอล ในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 โดยปริมาตร [15]
5. กรดไฮโดรคลอริก 0.5 มิลลิลิตร ในตัวทำละลายผสมระหว่างเมทานอลกับไพรีดีน ในอัตราส่วน 90 ต่อ 9.5 มิลลิลิตร โดยปริมาตร [10]
6. กรดอะซีติก 0.05 M ผสมกับแอมโมเนียแอซีเตท 0.1 M ในตัวทำละลายผสมระหว่างเบนซีนกับเมทานอล ในอัตราส่วน 3 ต่อ 1 โดยปริมาตร [11]

7. แอมโมเนียมแอสซิเตท 0.19 M ต่อ กรดแอสซิติค 0.088 M ในตัวทำละลายผสมระหว่าง โทลูอีนกับเมทานอล ในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 โดยปริมาตร [14]

ตัวทำละลายและอิเล็กโทรไลต์จากงานวิจัยที่ได้กล่าวมาข้างต้น ทำให้ได้แนวคิดในการ นำตัวทำละลายและอิเล็กโทรไลต์มาทำการทดสอบสัญญาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในตัวอย่งน้ำมัน ดีเซล โดยใช้ไดบิวทิลซัลไฟด์เป็นสารมาตรฐาน [41] การหาตัวทำละลายและอิเล็กโทรไลต์ได้ อ้างอิงจากงานวิจัย [15, 22 และ 46] เป็นหลัก เนื่องจากตัวทำละลายที่ใช้สามารถสังเคราะห์ได้ ไม่เป็นสารก่อมะเร็ง อย่างเช่น เบนซีน และไม่เป็นอันตรายต่อระบบหายใจจนถึงขั้นทำให้เสียชีวิต ได้ อย่างเช่น ไพรดีน ดังนั้น การทดลองจึงออกแบบระบบตัวทำละลายและ อิเล็กโทรไลต์ออกเป็น 4 ระบบ ดังต่อไปนี้

1. แอสซิเตทบัฟเฟอร์ พีเอช 4.5 ในตัวทำละลายผสมระหว่างโทลูอีนกับเมทานอล ใน อัตราส่วน 1 ต่อ 1 โดยปริมาตร [46]
2. กรดซัลฟิวริก 28 mM ในตัวทำละลายผสมระหว่างโทลูอีนกับเมทานอล ในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 โดยปริมาตร
3. กรดซัลฟิวริก 28 mM ในตัวทำละลายผสมระหว่างโทลูอีนกับเมทานอล ในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 โดยปริมาตร (ใกล้เคียงกับ [15])
4. กรดซัลฟิวริก 28 mM ในตัวทำละลายผสมระหว่างเมทานอลกับเอทานอล ใน อัตราส่วน 1 ต่อ 4 โดยปริมาตร [22]

ทำการศึกษาสัญญาณของสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ 0.50 ppm ในระบบตัวทำ ละลายและอิเล็กโทรไลต์ที่ออกแบบไว้ข้างต้น 4 ระบบ โดยทดสอบสัญญาณที่ได้ด้วยเทคนิค สแควร์เวฟโวลแทมเมทรี ในช่วงค่าศักย์ไฟฟ้าใช้งานที่ 0.0 ถึง -1.5 โวลต์, แอมพลิจูด 50 มิลลิโวลต์, ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น 15 มิลลิโวลต์ และความถี่ 50 เฮิรตซ์ โดยมีขั้วไฟฟ้าทองเป็น ขั้วไฟฟ้าใช้งาน ได้โวลแทมโมแกรมแสดงดังรูปที่ 4.1



รูปที่ 4.1 สแควร์วอลโวลแทมโมแกรมของไดบิวทิลซัลไฟด์ 0.50 ppm ในตัวทำละลายและอิเล็กโทรไลต์ 4 ระบบ

(—) ระบบที่ 1 แอซิเตทบัฟเฟอร์ พีเอช 4.5 ในโทลูอินต่อเมทานอล (1 ต่อ 1)

(—) ระบบที่ 2 กรดซัลฟิวริก 28 mM ในโทลูอินต่อเมทานอล (1 ต่อ 1)

(—) ระบบที่ 3 กรดซัลฟิวริก 28 mM ในโทลูอินต่อเอทานอล (1 ต่อ 1)

และ (—) ระบบที่ 4 กรดซัลฟิวริก 28 mM ในเมทานอลต่อเอทานอล (1 ต่อ 4)

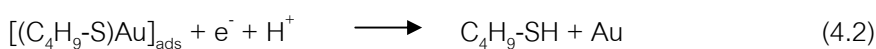
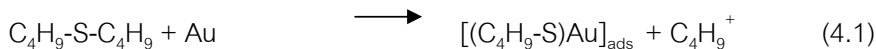
ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าทอง, แอมพลิจูด 50 มิลลิโวลต์, ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น 15 มิลลิโวลต์ ที่ความเร็ว 50 เฮิร์ตซ์

จากโวลแทมโมแกรมในรูปที่ 4.1

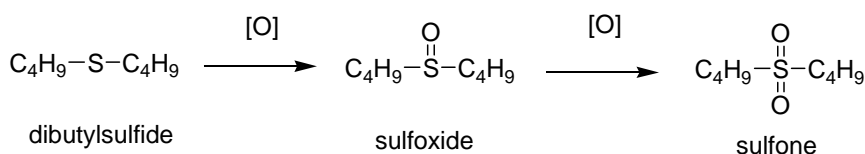
1. พิจารณาผลของอิเล็กโทรไลต์

จากระบบที่ 1 และระบบที่ 2 มีการใช้แอซิเตทบัฟเฟอร์ พีเอช 4.5 และกรดซัลฟิวริก 28 mM เป็นอิเล็กโทรไลต์ ตามลำดับ โดยทั้งสองระบบมีตัวทำละลายเดียวกันคือ ตัวทำละลายผสมระหว่างโทลูอินกับเมทานอล อัตราส่วน 1 ต่อ 1 โดยปริมาตร จากโวลแทมโมแกรมรูปที่ 4.1 พิจารณาในระบบที่ 1 พบสัญญาณไดบิวทิลซัลไฟด์ที่ตำแหน่งศักย์ไฟฟ้าประมาณ -0.9 โวลต์ พิกมีลักษณะไม่สมมาตร และความสูงของสัญญาณไดบิวทิลซัลไฟด์ที่ได้มีค่าต่ำกว่าความสูงของสัญญาณที่ได้จากการตรวจวัดในระบบที่ 2 เนื่องมาจากดีเซลมีขั้วต่ำทำให้การละลายของแอซิเตทบัฟเฟอร์เกิดขึ้นได้ไม่ดีหรือละลายได้น้อยมาก จึงส่งผลทำให้สารประกอบซัลเฟอร์เคลื่อนที่ไปยังขั้วไฟฟ้าด้วยแรงทางไฟฟ้าได้ช้า เป็นผลให้สัญญาณไดบิวทิลซัลไฟด์ที่ตรวจวัดได้

ขยับไปทางด้านศักย์ไฟฟ้าที่มีค่าเป็นลบมากขึ้นและได้ความสูงของสัญญาณต่ำ โดยในระบบนี้ ตรวจวัดสัญญาณไดบิวทิลซัลไฟด์ได้โดยตรงบนผิวของขั้วไฟฟ้าใช้งาน [46] ปฏิกิริยารีดักชันของ ไดบิวทิลซัลไฟด์ที่เกิดขึ้นนี้สามารถแสดงเป็นขั้นตอนได้ดังสมการที่ 4.1 และ 4.2



แตกต่างจากระบบที่ 2 ที่พบสัญญาณที่ตำแหน่งประมาณ -0.7 โวลต์ พีกมีลักษณะสูงและ สมมาตร ทั้งนี้เนื่องมาจากกรดซัลฟิวริกที่ใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์ ยังทำหน้าที่เป็นตัวออกซิไดซ์ สารประกอบซัลเฟอร์ในน้ำมันดีเซลให้เป็นซัลโฟน (sulfone) (รูปที่ 4.2) ซึ่งซัลโฟนเป็นโมเลกุลที่มี ขั้วสูงและให้สัญญาณทางไฟฟ้าได้ดี สัญญาณที่ตรวจวัดได้จึงมีความสูงมากกว่าเมื่อเทียบกับ ระบบที่ 1 โดยการใช้กรดซัลฟิวริกเป็นตัวออกซิไดซ์สารประกอบซัลเฟอร์เป็นซัลโฟน เรียกว่า ออกซิเดทีฟดีซัลเฟอร์ไรเซชัน (oxidative desulfurization, ODS) [50] กลไกการเกิด ODS ของได บิวทิลซัลไฟด์ แสดงดังรูปที่ 4.2



รูปที่ 4.2 แสดงกลไกการเกิด oxidative desulfurization (ODS) ของไดบิวทิลซัลไฟด์ [50]

จากรูปที่ 4.2 ในขั้นตอนแรกไดบิวทิลซัลไฟด์ถูกออกซิไดซ์เป็นซัลฟอกไซด์ (sulfoxide) แล้วจากนั้นซัลฟอกไซด์ถูกออกซิไดซ์อีกครั้งเป็นซัลโฟน ซึ่งสัญญาณที่ตรวจวัดได้อยู่ในรูปของ ซัลโฟน ดังนั้นการใช้กรดซัลฟิวริกเป็นอิเล็กโทรไลต์จึงให้ความไวในการตรวจวัดสัญญาณที่ดี และพีกที่ได้มีลักษณะเป็นพีกแบบสมมาตร จึงทำให้เลือกกรดซัลฟิวริกมาเป็นอิเล็กโทรไลต์ใน งานวิจัยนี้

2. พิจารณาผลของตัวทำละลาย

ในระบบที่ 2, 3 และ 4 ใช้อิเล็กโทรไลต์เหมือนกัน คือ กรดซัลฟิวริก 28 mM แต่ใช้ตัว ทำละลายต่างกัน คือ ระบบที่ 2 และ 3 ใช้ตัวทำละลายผสมระหว่างโทลูอีนกับเมทานอล และ โทลูอีนกับเอทานอล ในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 โดยปริมาตร ตามลำดับ ส่วนระบบที่ 4 ใช้ตัวทำละลาย

ผลระหว่างเมทานอลกับเอทานอล ในอัตราส่วน 1 ต่อ 4 โดยปริมาตร ตามที่ระบุไว้ในงานวิจัย [22] จากโวลแทมโมแกรมที่ 4.1 ในระบบที่ 2 และ ระบบที่ 3 พบสัญญาณไฟฟ้าที่ตำแหน่ง ศักย์ไฟฟ้าประมาณ -0.7 โวลต์ พีคมีลักษณะสูงและสมมาตร ทั้งนี้เนื่องมาจากทั้งสองระบบใช้ตัว ทำละลายผลระหว่างโทลูอีนกับแอลกอฮอล์ โดยพบว่าโทลูอีนเป็นตัวทำละลายที่ละลายได้ดีกับ ดีเซล เป็นผลให้กรดซัลฟิวริกที่ใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์สามารถเคลื่อนที่ไปออกซิไดซ์ไดบิวทิลซัลไฟด์ ในชั้นของดีเซลให้เป็นซัลโฟนได้ดีขึ้น ซึ่งซัลโฟนเป็นโมเลกุลที่ให้สัญญาณทางไฟฟ้าได้ดีกว่าได บิวทิลซัลไฟด์ ดังนั้นสัญญาณไฟฟ้าที่ตรวจวัดได้จึงมีความสูงของสัญญาณมากขึ้นเมื่อเทียบกับ ระบบที่ 4 ในระบบที่ 4 พบความสูงของสัญญาณไดบิวทิลซัลไฟด์ที่ต่ำกว่าระบบที่ 2 และ 3 พีคที่ ได้มีลักษณะเป็นพีคฐานกว้างและไม่สมมาตร เนื่องมาจากระบบนี้ใช้ตัวทำละลายผลระหว่าง เมทานอลกับเอทานอล ซึ่งเป็นตัวทำละลายที่เป็นแอลกอฮอล์ 100% โดยพบว่าตัวทำละลาย แอลกอฮอล์ละลายได้ไม่ค่อยดีกับดีเซล ส่งผลทำให้กรดซัลฟิวริกที่ทำหน้าที่เป็นอิเล็กโทรไลต์ที่ ละลายอยู่ในชั้นของแอลกอฮอล์เคลื่อนที่ออกไปออกซิไดซ์ไดบิวทิลซัลไฟด์ในชั้นของดีเซลให้เป็น ซัลโฟนได้น้อย ทำให้สัญญาณไฟฟ้าที่ตรวจวัดได้มีความสูงของสัญญาณต่ำ จากเหตุผลดังกล่าว สามารถสรุปได้ว่าตัวทำละลายผลระหว่างโทลูอีนกับแอลกอฮอล์ มีความเหมาะสมที่จะใช้เป็น ตัวทำละลาย เพื่อการตรวจวัดปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในน้ำมันดีเซลมากกว่าตัวทำละลายที่เป็น แอลกอฮอล์เพียงอย่างเดียว

เมื่อพิจารณาระบบที่ 2 และ 3 ตัวทำละลายที่ใช้ คือ ตัวทำละลายผลระหว่างโทลูอีน กับเมทานอล และโทลูอีนกับเอทานอล ในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 โดยปริมาตร ตามลำดับ จากรูปที่ 4.1 พบลักษณะและความสูงสัญญาณไฟฟ้าที่วัดได้ที่มีความใกล้เคียงกัน ดังนั้น สำหรับการ ทดลองในขั้นต่อไปจึงเลือกตัวทำละลายผลระหว่างโทลูอีนกับเมทานอล ในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 โดยปริมาตร เนื่องจากเมทานอลมีราคาถูกกว่าเอทานอล จึงทำให้งานวิจัยนี้ใช้ต้นทุนในการ วิเคราะห์ต่ำลง

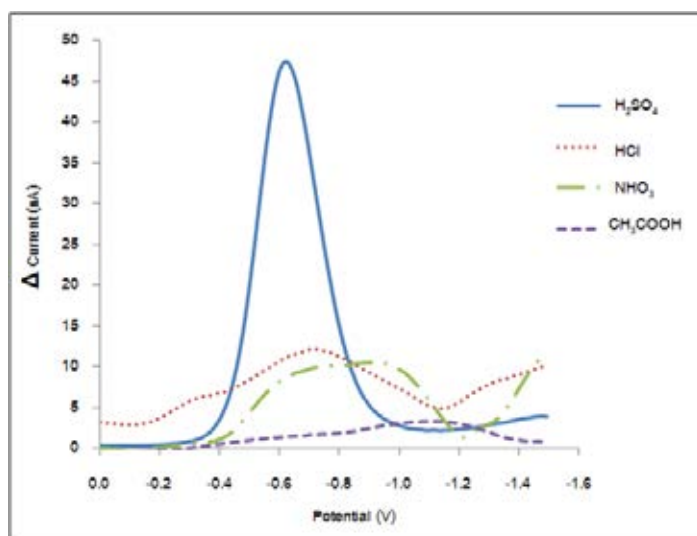
4.2 ผลการศึกษาตัวแปรต่างๆ ที่มีผลต่อสัญญาณไดบิวทิลซัลไฟด์

4.2.1 ผลของชนิด และความเข้มข้นกรด ที่มีต่อสัญญาณซัลเฟอร์

4.2.1.1 ชนิดของกรด

ทำการเปรียบเทียบชนิดของกรดที่มีผลต่อสัญญาณไดบิวทิลซัลไฟด์ 0.50 ppm ในการศึกษาใช้กรดซัลฟิวริก, กรดไฮโดรคลอริก, กรดไนตริก และกรดแอสติค ปริมาตร 30 ไมโครลิตร ซึ่งคิดเป็นความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก, กรดไฮโดรคลอริก, กรดไนตริก และกรด แอสติค เท่ากับ 28, 18, 22 และ 26 mM ตามลำดับ ในตัวทำละลายผลระหว่างโทลูอีนกับ

เมทานอล ในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 โดยปริมาตร ทำการตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าทอง โดยใช้เทคนิค สแควร์เวฟโวลแทมเมทรี ในช่วงศักย์ไฟฟ้าใช้งานที่ 0.0 ถึง -1.5 โวลต์, แอมพลิจูด 50 มิลลิโวลต์, ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น 15 มิลลิโวลต์ และความถี่ 50 เฮิรตซ์ โวลแทมโมแกรมแสดงดังรูปที่ 4.3



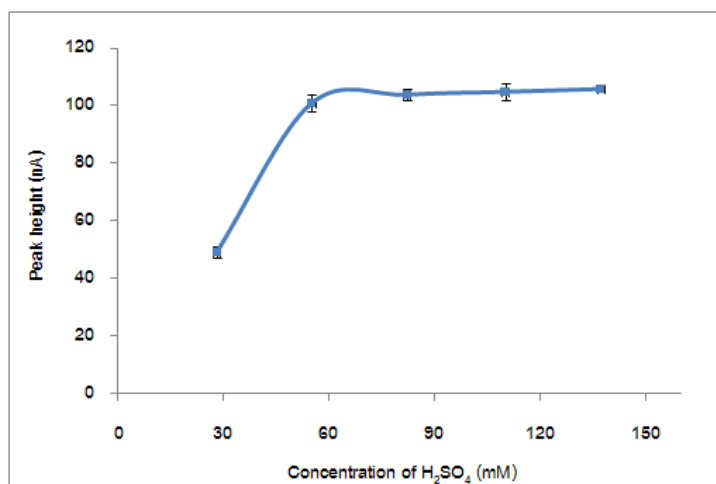
รูปที่ 4.3 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของไดบิวทิลซัลไฟด์ 0.50 ppm ในตัวทำละลายผสมระหว่างโทลูอีนกับเมทานอล อัตราส่วน 1 ต่อ 1 โดยปริมาตร เมื่อใช้กรด (—) ซัลฟิวริก, (.....) ไฮโดรคลอริก, (- · -) ไนตริก และ (- -) แอซิติก ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าทอง, แอมพลิจูด 50 มิลลิโวลต์, ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น 15 มิลลิโวลต์ ที่ความถี่ 50 เฮิรตซ์

จากสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมในรูปที่ 4.3 ไม่ปรากฏสัญญาณไดบิวทิลซัลไฟด์เมื่อใช้กรดแอซิติกเป็นอิเล็กโทรไลต์ ทั้งนี้เนื่องมาจากกรดแอซิติกเป็นกรดอ่อนแตกตัวได้บางส่วน จึงทำให้การเคลื่อนที่ของสารประกอบซัลเฟอร์ไปยังขั้วไฟฟ้าด้วยแรงทางไฟฟ้าเกิดขึ้นได้ไม่ดี จึงไม่พบสัญญาณไดบิวทิลซัลไฟด์เมื่อใช้กรดแอซิติกเป็นอิเล็กโทรไลต์ แตกต่างจากสัญญาณที่ได้จากการใช้กรดไฮโดรคลอริก และกรดไนตริกเป็นอิเล็กโทรไลต์ พบสัญญาณไดบิวทิลซัลไฟด์ที่ตำแหน่งศักย์ไฟฟ้าประมาณ -0.7 โวลต์ สัญญาณที่ได้มีลักษณะกว้าง (broad peak) และไม่สูง แต่ความสูงของสัญญาณที่ได้นี้มีค่าสูงกว่า สัญญาณที่ได้จากการใช้กรดแอซิติกเป็นอิเล็กโทรไลต์ ทั้งนี้เนื่องมาจากกรดไฮโดรคลอริก และกรดไนตริก เป็นกรดแก่แตกตัวได้ 100 เปอร์เซ็นต์ ทำให้สารประกอบซัลเฟอร์มีการเคลื่อนที่ไปยังขั้วไฟฟ้าได้ดีกว่าการใช้กรดแอซิติก ส่งผลให้ความสูงของพีกที่ตรวจวัดได้มีค่าสูงขึ้น แต่เมื่อพิจารณาสัญญาณไฟฟ้าที่ได้จากการใช้กรดซัลฟิวริกเป็นอิเล็กโทรไลต์ พบสัญญาณที่ตำแหน่งศักย์ไฟฟ้าประมาณ -0.7 โวลต์ มีลักษณะ

เป็นพิกแบบสมมาตร และมีความสูงของพิกที่สูงที่สุด ทั้งนี้เนื่องมาจากไดบิวทิลซัลไฟด์ถูกออกซิไดซ์เป็นซัลโฟนโดยการออกซิเดชันของกรดซัลฟูริกเป็นตัวออกซิไดซ์ ทำให้สัญญาณที่ตรวจวัดได้มีค่าสูงที่สุด ซึ่งผลที่ได้นี้สอดคล้องกับทฤษฎี ODS ที่อธิบายไว้ก่อนหน้านี้ ดังนั้นในการทดลองขั้นต่อไปจึงเลือกกรดซัลฟูริกเป็นอิเล็กโทรไลต์

4.2.1.2 ความเข้มข้นของกรดซัลฟูริกที่ใช้

ผลของความเข้มข้นกรดซัลฟูริกที่ใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์ในตัวทำละลายผสมระหว่างโทลูอีนกับเมทานอล ในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 โดยปริมาตร ที่มีต่อความสูงสัญญาณของไดบิวทิลซัลไฟด์ 0.50 ppm การทดลองใช้ความเข้มข้นกรดซัลฟูริก 28, 55, 82, 110 และ 137 mM ตามลำดับ ทำการตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าทอง โดยใช้เทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมทรี ในช่วงศักย์ไฟฟ้าใช้งานที่ 0.0 ถึง -1.5 โวลต์, แอมพลิจูด 50 มิลลิโวลต์, ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น 15 มิลลิโวลต์ และความถี่ 50 เฮิร์ตซ์ โวลแทมโมแกรมแสดงดังรูปที่ 4.4



รูปที่ 4.4 ผลของความเข้มข้นของกรดซัลฟูริกที่มีต่อความสูงสัญญาณไดบิวทิลซัลไฟด์ 0.50 ppm ในตัวทำละลายผสมระหว่างโทลูอีนกับเมทานอล อัตราส่วน 1 ต่อ 1 โดยปริมาตร ทำการตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าทอง, แอมพลิจูด 50 มิลลิโวลต์, ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น 15 มิลลิโวลต์ ที่ความถี่ 50 เฮิร์ตซ์

จากโวลแทมโมแกรมในรูปที่ 4.4 พบความสูงของสัญญาณไดบิวทิลซัลไฟด์ 0.50 ppm เพิ่มขึ้นเมื่อใช้ความเข้มข้นกรดซัลฟูริกที่ 28 ถึง 55 mM ทั้งนี้เป็นผลเนื่องมาจากความเข้มข้นกรดซัลฟูริกที่ใช้ 28 mM ยังไม่เพียงพอในการออกซิไดซ์สารประกอบซัลเฟอร์ที่มีอยู่ไปเป็นซัลโฟนได้หมดที่ความเข้มข้นไดบิวทิลซัลไฟด์ 0.50 ppm เมื่อเพิ่มความเข้มข้นกรดซัลฟูริกมากขึ้นเป็น 55 mM สัญญาณที่ตรวจวัดได้สูงขึ้น แต่อย่างไรก็ตามเมื่อใช้

ความเข้มข้นกรดซัลฟิวริกมากกว่า 55 mM พบว่าความสูงของสัญญาณไดโบริทิลซัลไฟด์มีแนวโน้มคงที่ ทั้งนี้เนื่องมาจากการใช้ความเข้มข้นกรดซัลฟิวริก 55 mM เพียงพอในการออกซิไดซ์ไดโบริทิลซัลไฟด์ความเข้มข้น 0.50 ppm ไปเป็นซัลโฟนได้หมด การเพิ่มความเข้มข้นกรดซัลฟิวริกมากกว่า 55 mM จึงไม่มีผลต่อการออกซิไดซ์สารประกอบซัลเฟอร์ไปเป็นซัลโฟนได้เพิ่มขึ้น จึงทำให้สัญญาณที่วัดได้มีการเปลี่ยนแปลงค่อนข้างน้อย ดังนั้นจึงเลือกความเข้มข้นกรดซัลฟิวริก 55 mM มาใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์สำหรับงานวิจัยนี้

4.2.2 ผลของขั้วไฟฟ้าใช้งาน

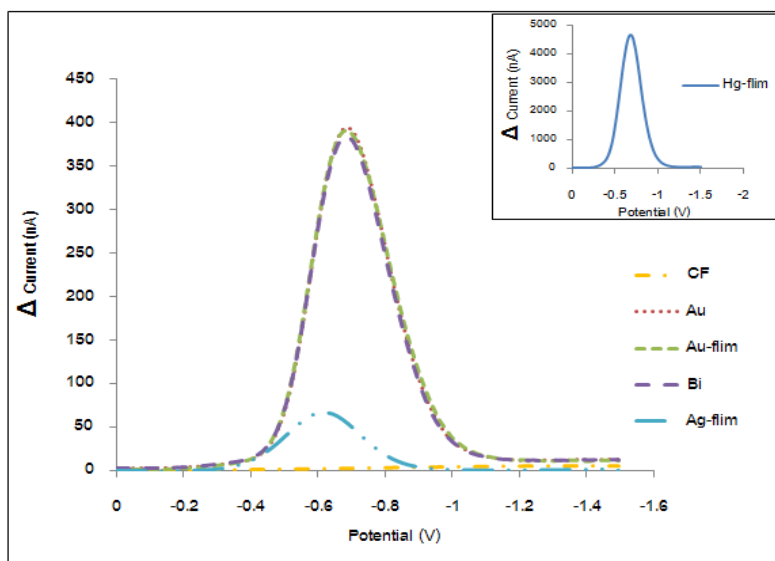
4.2.2.1 ชนิดของขั้วไฟฟ้าใช้งาน

4.2.2.1.1 สภาวะที่มีการกำจัดออกซิเจนออกจากสารละลาย

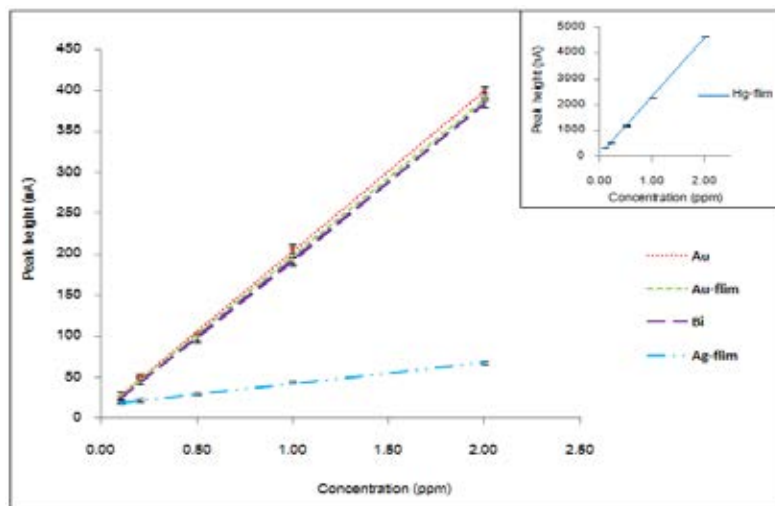
เปรียบเทียบลักษณะและตำแหน่งสัญญาณของสารมาตรฐานไดโบริทิลซัลไฟด์ 2.00 ppm ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์กรดซัลฟิวริก 55 mM ในตัวทำละลายผสมระหว่างโทลูอีนต่อเมทานอล ในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 โดยปริมาตร บนขั้วไฟฟ้าใช้งานชนิดต่างๆ ดังนี้ ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนไฟเบอร์, ขั้วไฟฟ้าทอง, ขั้วไฟฟ้าบิสมัท, ขั้วไฟฟ้าฟิล์มทอง, ขั้วไฟฟ้าฟิล์มปรอท และขั้วไฟฟ้าฟิล์มเงิน ในสภาวะที่กำจัดแก๊สออกซิเจนออกจากสารละลายโดยการ purge ในโตรเจน เป็นเวลา 60 วินาที ขั้วไฟฟ้าฟิล์มปรอทถูกนำมาใช้เป็นขั้วอ้างอิงในการเปรียบเทียบสัญญาณที่ได้จากการตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าชนิดอื่นๆ ทำการตรวจวัดด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี ในช่วงค่าศักย์ไฟฟ้าใช้งานที่ 0.0 ถึง -1.5 โวลต์, แอมพลิจูด 50 มิลลิโวลต์, ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น 15 มิลลิโวลต์, และความถี่ 50 เฮิร์ตซ์ โวลแทมโมแกรมแสดงดังรูปที่ 4.5

จากสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมในรูปที่ 4.5 ไม่พบสัญญาณของสารมาตรฐานไดโบริทิลซัลไฟด์ เมื่อตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าคาร์บอนไฟเบอร์ แต่ปรากฏสัญญาณไดโบริทิลซัลไฟด์เมื่อตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าทอง, ขั้วไฟฟ้าฟิล์มทอง, ขั้วไฟฟ้าบิสมัท, ขั้วไฟฟ้าฟิล์มปรอท และขั้วไฟฟ้าฟิล์มเงิน เป็นขั้วไฟฟ้าใช้งานโดยสัญญาณที่ตรวจวัดได้เป็นพีคฐานกว้างที่ตำแหน่งประมาณ -0.6 ถึง -0.7 โวลต์ และพีคมีลักษณะสมมาตร นอกจากนี้ยังพบความสูงของพีคเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของไดโบริทิลซัลไฟด์เพิ่มขึ้นแบบความสัมพันธ์เส้นตรง ดังแสดงในรูปที่ 4.6 ซึ่งค่าความชันของสมการเส้นตรง และค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์เป็นเส้นตรง แสดงในตารางที่ 4.1 จากกราฟในรูปที่ 4.6 พบว่าการตรวจวัดสัญญาณด้วยขั้วไฟฟ้าฟิล์มปรอทให้ความไวในการตรวจวัดสัญญาณไดโบริทิลซัลไฟด์สูงสุด รองลงมาคือขั้วไฟฟ้าทอง, ขั้วไฟฟ้าฟิล์มทอง และขั้วไฟฟ้าบิสมัท ตามลำดับ และขั้วไฟฟ้าฟิล์มเงินมีความไวในการตรวจวัดสัญญาณต่ำที่สุด

เมื่อเทียบกับขั้วไฟฟ้าชนิดอื่น จึงทำให้ขั้วไฟฟ้าฟิล์มเงินไม่เหมาะสมที่จะนำมาใช้วิเคราะห์หาสารตัวอย่างที่มีความเข้มข้นต่ำๆ แต่อย่างไรก็ตามปรอทจัดว่าเป็นสารที่มีความเป็นพิษสูง ทำให้ผู้ใช้มีความเสี่ยงที่จะได้รับพิษเข้าสู่ร่างกาย รวมทั้งการกำจัดของเสียปรอทที่เกิดขึ้น จึงทำให้ผู้วิจัยหลีกเลี่ยงการตรวจวัดสัญญาณด้วยขั้วไฟฟ้าฟิล์มปรอท และเมื่อพิจารณาค่าจากตารางที่ 4.1 พบว่าขั้วไฟฟ้าทอง, ขั้วไฟฟ้าฟิล์มทอง และขั้วไฟฟ้าบิสมัท มีค่าความชันของสมการเส้นตรงและค่าสัมประสิทธิ์ความเป็นเส้นตรงของสัญญาณไดโอบิวทิลซัลไฟด์ที่ได้จากตรวจวัดใกล้เคียงกัน ดังนั้นจึงเลือกขั้วไฟฟ้าทอง, ขั้วไฟฟ้าฟิล์มทอง และขั้วไฟฟ้าบิสมัท มาทำการทดลองเพื่อเลือกหาขั้วไฟฟ้าที่เหมาะสมในขั้นตอนต่อไป



รูปที่ 4.5 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของไดโอบิวทิลซัลไฟด์ 2.00 ppm ในกรดซัลฟิวริก 55 mM ในตัวทำละลายผสมระหว่างโทลูอีนต่อเมทานอล อัตราส่วน 1 ต่อ 1 โดยปริมาตร ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้า (---) คาร์บอนไฟเบอร์, (.....) ทอง, (- - -) ฟิล์มทอง, (— —) บิสมัท, (— · ·) ฟิล์มเงิน และในภาพเล็ก (—) ฟิล์มปรอท ในสภาวะที่มีการกำจัดแก๊สออกซิเจนออกจากสารละลายแล้ว ตรวจวัดสัญญาณด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมทรี, แอมพลิจูด 50 มิลลิโวลต์, ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น 15 มิลลิโวลต์ ที่ความถี่ 50 เฮิร์ตซ์



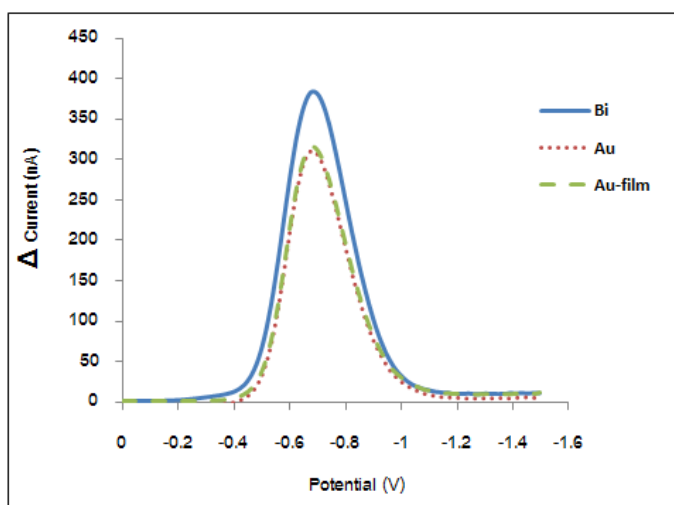
รูปที่ 4.6 กราฟมาตรฐานของไดโบริทิลซัลไฟด์ที่ได้จากการตรวจวัดด้วยไฟฟ้า (.....) ทอง, (- -) ฟิล์มทอง, (- -) บิสมัท, (- · ·) ฟิล์มเงิน และในภาพเล็ก(—) ฟิล์มปรอท ในสถานะที่กำจัดแก๊สออกซิเจนออกจากสารละลายแล้ว ตรวจวัดสัญญาณด้วยเทคนิค สแควร์เวฟโวลแทมเมทรี, แอมพลิจูด 50 มิลลิโวลต์, ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น 15 มิลลิโวลต์ ที่ความถี่ 50 เฮิร์ตซ์

ตารางที่ 4.1 แสดงค่าความชันและสัมประสิทธิ์ความเป็นเส้นตรง (R^2) ที่ได้จากกราฟมาตรฐานของการตรวจวัดสัญญาณไดโบริทิลซัลไฟด์ด้วยไฟฟ้าชนิดต่างๆ ในสถานะที่มีการกำจัดแก๊สออกซิเจนออกจากสารละลาย

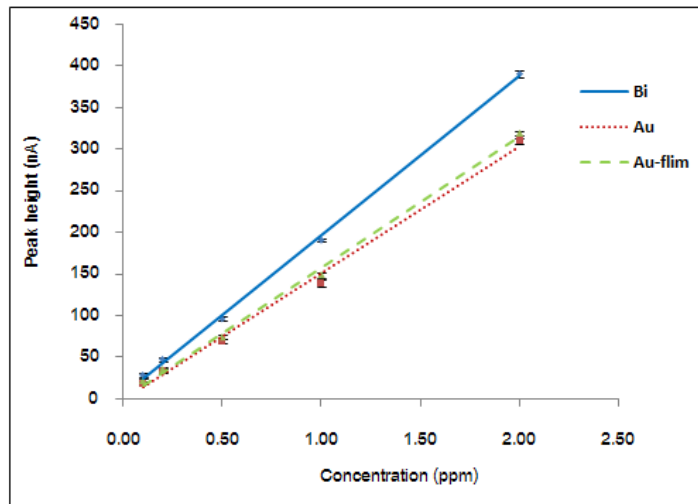
ขั้วไฟฟ้า	ค่าความชันของสมการเส้นตรง (nA/ppm)	ค่าสัมประสิทธิ์ความเป็นเส้นตรง (R^2)
ขั้วไฟฟ้าทอง	195.63	0.9994
ขั้วไฟฟ้าฟิล์มทอง	190.75	0.9992
ขั้วไฟฟ้าบิสมัท	189.40	0.9995
ขั้วไฟฟ้าฟิล์มปรอท	2261.60	0.9996
ขั้วไฟฟ้าฟิล์มเงิน	25.66	0.9966

4.2.2.1.2 สภาวะที่ไม่กำจัดออกซิเจนออกจากสารละลาย

รูปที่ 4.7 แสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของไดบิวทิลซัลไฟด์ 2.00 ppm ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์กรดซัลฟิวริก 55 mM ในตัวทำละลายผสมระหว่างโทลูอีนต่อเมทานอล อัตราส่วน 1 ต่อ 1 โดยปริมาตร ทำการตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าทอง, ขั้วไฟฟ้าฟิล์มทอง และขั้วไฟฟ้าบิสมัท ในสภาวะที่ไม่กำจัดแก๊สออกซิเจนออกจากสารละลาย (ไม่มีการ purge ไนโตรเจน เพื่อกำจัดออกซิเจน) ด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมทรี ในช่วงค่าศักย์ไฟฟ้าใช้งานที่ 0.0 ถึง -1.5 โวลต์, แอมพลิจูด 50 มิลลิโวลต์, ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น 15 มิลลิโวลต์ และความถี่ 50 เฮิรตซ์



รูปที่ 4.7 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของไดบิวทิลซัลไฟด์ 2.00 ppm ในกรดซัลฟิวริก 55 mM ในตัวทำละลายผสมระหว่างโทลูอีนต่อเมทานอล อัตราส่วน 1 ต่อ 1 โดยปริมาตร ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้า (.....) ทอง, (- - -) ฟิล์มทอง และ(—) บิสมัท ในสภาวะที่ไม่กำจัดออกแก๊สออกซิเจนออกจากสารละลาย, แอมพลิจูด 50 มิลลิโวลต์, ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น 15 มิลลิโวลต์ ที่ความถี่ 50 เฮิรตซ์



รูปที่ 4.8 กราฟมาตรฐานของไดบิวทิลซัลไฟด์ที่ได้จากการตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้า (.....) ทอง, (- - -) ฟิล์มทอง และ(—) บิสมัท ในสภาวะที่ไม่กำจัดแก๊สออกซิเจนออกจากสารละลาย ตรวจวัดด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี, แอมพลิจูด 50 มิลลิโวลต์, ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น 15 มิลลิโวลต์ ที่ความถี่ 50 เฮิรตซ์

ตารางที่ 4.2 แสดงค่าความชันและสัมประสิทธิ์ความเป็นเส้นตรง (R^2) ที่ได้จากกราฟมาตรฐานของการตรวจวัดสัญญาณไดบิวทิลซัลไฟด์ด้วยขั้วไฟฟ้าชนิดต่างๆ ในสภาวะที่ไม่กำจัดแก๊สออกซิเจนออกจากสารละลาย

ขั้วไฟฟ้า	ค่าความชันของสมการเส้นตรง (nA/ppm)	ค่าสัมประสิทธิ์ความเป็น เส้นตรง (R^2)
ขั้วไฟฟ้าทอง	152.56	0.9954
ขั้วไฟฟ้าฟิล์มทอง	156.81	0.9974
ขั้วไฟฟ้าบิสมัท	190.75	0.9989

สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมในรูปที่ 4.7 แสดงสัญญาณของสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ความเข้มข้น 2.00 ppm เมื่อตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าทอง และขั้วไฟฟ้าฟิล์มทอง เป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน พบว่าสัญญาณไดบิวทิลซัลไฟด์ที่ได้ต่ำกว่าสัญญาณที่ได้จากการตรวจวัดในสภาวะที่มีการกำจัดออกซิเจนออกจากสารละลายแล้ว (รูปที่ 4.5) เล็กน้อย ทั้งนี้เนื่องมาจากขั้วไฟฟ้าทอง และขั้วไฟฟ้าฟิล์มทองมีความไวต่อออกซิเจนที่อยู่ในสารละลาย โดยผิวทองสามารถเกิดออกไซด์กับออกซิเจนในอากาศหรือในสารละลาย เกิดเป็นโกลด์ออกไซด์ (AuO) ส่งผลทำให้ผิวขั้วไฟฟ้าส่วนนั้นมีความไวต่อสารที่เราสนใจน้อยลง สัญญาณของไดบิวทิล

ซัลไฟด์ที่ตรวจวัดได้ด้วยวิธีดังกล่าวจึงมีค่าต่ำลง ในขณะที่สัญญาณไดโบริทิลซัลไฟด์ที่ตรวจวัดด้วยวิธีไฟฟ้าบิสมีท์ทั้งในสภาวะที่มีการกำจัด และไม่กำจัดแก๊สออกซิเจนออกจากสารละลาย มีค่าคงเดิม ไม่เปลี่ยนแปลง นั่นคือ วิธีไฟฟ้าบิสมีท์ไม่มีความไวต่อออกซิเจนที่ละลายอยู่ในสารละลาย และสามารถใช้ตรวจวัดปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในตัวอย่างได้โดยตรง โดยไม่จำเป็นต้องเสียเวลา และค่าใช้จ่ายในการกำจัดออกซิเจนออกจากสารละลายหรือตัวอย่าง

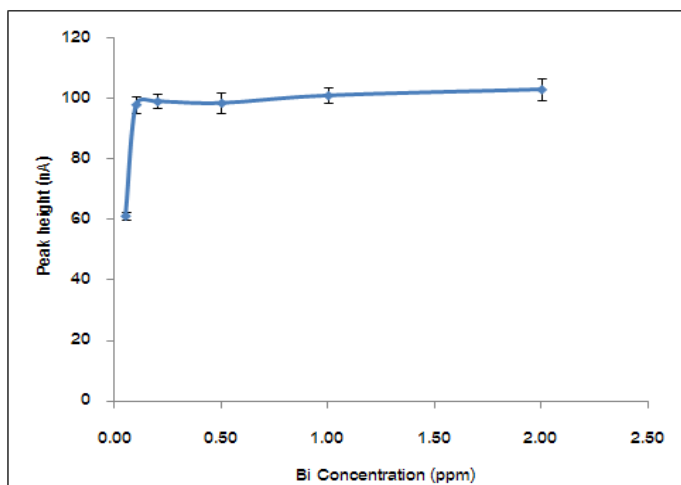
กราฟมาตรฐานในรูปที่ 4.8 แสดงการเปรียบเทียบผลการทดลองให้เห็นความชัดเจนยิ่งขึ้น ซึ่งค่าที่ถูกพิจารณาจากกราฟมาตรฐานแสดงดังตารางที่ 4.2 เมื่อพิจารณาค่าสัมประสิทธิ์ความเป็นเส้นตรงและค่าความชันของสมการเส้นตรงของสัญญาณไดโบริทิลซัลไฟด์เมื่อตรวจวัดด้วยวิธีไฟฟ้าบิสมีท์ ในสภาวะที่มีการกำจัด และไม่กำจัดออกซิเจนออกจากสารละลาย พบว่าค่าสัมประสิทธิ์ความเป็นเส้นตรง คือ 0.9995 และ 0.9989 ตามลำดับ และค่าความชันของสมการเส้นตรง คือ 189.40 nA/ppm และ 190.75 nA/ppm ตามลำดับ ซึ่งค่าที่ได้จากสภาวะที่มีการกำจัด และไม่กำจัดออกซิเจนออกจากสารละลายนั้นมีค่าไม่แตกต่างกัน จากผลการทดลองดังกล่าวจึงเลือกวิธีไฟฟ้าบิสมีท์เป็นวิธีไฟฟ้าใช้งานสำหรับการทดลองในขั้นต่อไป

4.2.2.2 ตัวแปรที่มีผลต่อการเตรียมวิธีไฟฟ้าบิสมีท์

4.2.2.2.1 ความเข้มข้นของสารละลายบิสมีท์

รูปที่ 4.9 แสดงผลการทดสอบหาความเข้มข้นของสารละลายบิสมีท์ที่ใช้ในการเตรียมวิธีไฟฟ้าบิสมีท์ ที่มีผลต่อสัญญาณของสารมาตรฐานไดโบริทิลซัลไฟด์ 0.50 ppm โดยใช้ศักย์ไฟฟ้าและเวลาในการเตรียมวิธีไฟฟ้าบิสมีท์ คือ -1.0 โวลต์ และ 60 วินาที ตามลำดับ ในการศึกษาผลของความเข้มข้นของสารละลายบิสมีท์ในช่วง 0.05 ถึง 2.00 ppm พบว่าความสูงของพีคไดโบริทิลซัลไฟด์ความเข้มข้น 0.50 ppm เพิ่มขึ้น หรือเกิดการเปลี่ยนแปลงในแนวโน้มที่เห็นได้ชัดเจน เมื่อความเข้มข้นของสารละลายบิสมีท์ที่ใช้ในการเตรียมวิธีไฟฟ้าเพิ่มขึ้นจาก 0.05 เป็น 0.10 ppm ทั้งนี้เนื่องมาจากเมื่อสารละลายที่ใช้ในการเตรียมวิธีไฟฟ้ามีความเข้มข้นสูงขึ้น โอกาสที่บิสมีท์จะเข้ามาเกาะติดที่ผิวของขั้วคาร์บอนไฟเบอร์จึงมีมากขึ้น เป็นผลทำให้วิธีไฟฟ้าที่เตรียมได้มีพื้นที่ผิวของบิสมีท์ในการตรวจวัดสัญญาณมากกว่าวิธีไฟฟ้าที่เตรียมโดยใช้ความเข้มข้นของสารละลายบิสมีท์ต่ำ ส่งผลทำให้ไดโบริทิลซัลไฟด์สามารถถูกดูดซับ (adsorbed) บนผิวของขั้วไฟฟ้าบิสมีท์ได้มากขึ้น ทำให้ตรวจวัดสัญญาณไดโบริทิลซัลไฟด์ได้มากกว่าวิธีไฟฟ้าที่เตรียมโดยใช้ความเข้มข้นของสารละลายบิสมีท์ที่ต่ำ อย่างไรก็ตามเมื่อใช้ความเข้มข้นของสารละลายบิสมีท์มากกว่า 0.10 ppm พบว่าความสูงของพีค

ไดโบริทิลซัลไฟด์มีการเปลี่ยนแปลงค่อนข้างน้อย ทั้งนี้อาจเป็นผลเนื่องมาจากการเกาะติดของบิสมัทเต็มพื้นผิวของขั้วไฟฟ้าคาร์บอนไฟเบอร์แล้วการเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายบิสมัท จึงไม่มีผลทำให้บิสมัทเกิดการเกาะติดมากขึ้นบนพื้นที่ผิวของคาร์บอนไฟเบอร์ที่มีจำกัดได้อีก ส่งผลให้ความสูงของพีคไดโบริทิลซัลไฟด์ที่วัดได้เกิดการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อย ดังนั้นความเข้มข้นของสารละลายบิสมัทที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมขั้วไฟฟ้าบิสมัท บนผิวของขั้วไฟฟ้าคาร์บอนไฟเบอร์ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 33 ไมโครเมตร นี้ คือ 0.10 ppm

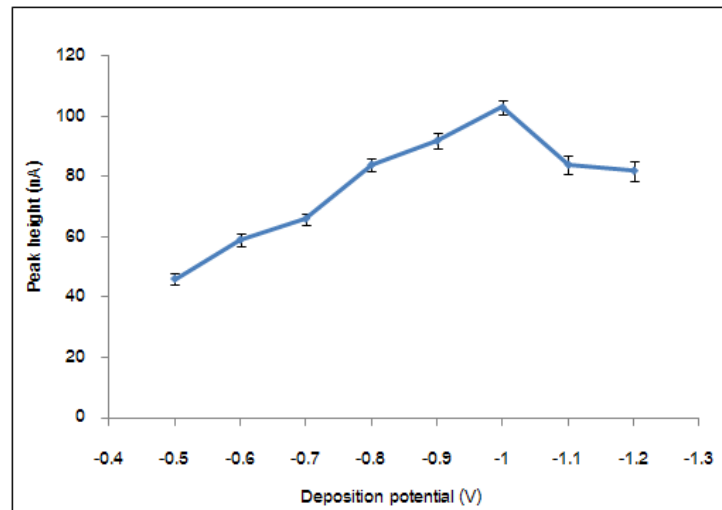


รูปที่ 4.9 อิทธิพลของความเข้มข้นสารละลายบิสมัทที่ใช้เตรียมขั้วไฟฟ้าบิสมัทต่อความสูงของสัญญาณไดโบริทิลซัลไฟด์ 0.50 ppm เมื่อใช้ศักย์ไฟฟ้าในการเกาะติด -1.0 โวลต์ และเวลาในการเกาะติด 60 วินาที

4.2.2.2.2 ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการเกาะติด

รูปที่ 4.10 แสดงผลการทดสอบหาค่าศักย์ไฟฟ้าในการเกาะติดบิสมัทลงบนผิวของขั้วไฟฟ้าคาร์บอนไฟเบอร์ ที่มีต่อสัญญาณของสารมาตรฐานไดโบริทิลซัลไฟด์ โดยใช้ความเข้มข้นของสารละลายบิสมัท 0.10 ppm และเวลาในการเกาะติด 60 วินาที ในการศึกษาค่าศักย์ไฟฟ้าต่างๆ กันจาก -0.5 ถึง -1.2 โวลต์ รูปที่ 4.11 แสดงความสูงของพีคไดโบริทิลซัลไฟด์ความเข้มข้น 0.50 ppm ที่เพิ่มขึ้นเมื่อค่าศักย์ไฟฟ้าในการเกาะติดบิสมัทมีค่าเป็นลบมากขึ้นจาก -0.5 ถึง -1.0 โวลต์ ทั้งนี้เนื่องจากบิสมัทไอออนมีประจุเป็นบวก (Bi^{3+}) จะถูกดึงดูดและยึดเกาะบนพื้นผิวที่มีประจุเป็นลบได้ดีด้วยแรงดึงดูดระหว่างประจุ ดังนั้นเมื่อให้ค่าศักย์ไฟฟ้าเป็นลบมากขึ้น (มีประจุลบบนพื้นผิวขั้วไฟฟ้ามากขึ้น) บิสมัทจึงสามารถเกาะติดบนพื้นผิวขั้วไฟฟ้าได้มากขึ้นและดีขึ้น ส่งผลทำให้ขั้วไฟฟ้าสามารถตรวจวัดสัญญาณของไดโบริทิลซัลไฟด์ได้

มากขึ้น แต่อย่างไรก็ตามเมื่อให้ค่าศักย์ไฟฟ้าเป็นลบมากกว่า -1.0 โวลต์ พบว่าสัญญาณของไดโบรทิลซัลไฟด์มีแนวโน้มลดลง ทั้งนี้อาจเป็นผลมาจากค่าศักย์ไฟฟ้าพื้นผิวที่เป็นลบมากขึ้นทำให้เพิ่มโอกาสให้มีไอออนประจุบวกต่ำชนิดอื่นๆ เข้ามาร่วมเกาะบนพื้นผิวขั้วไฟฟ้าในขั้นตอนการเตรียมขั้วด้วย ทำให้เสียพื้นที่ผิวขั้วคาร์บอนไฟเบอร์ไปบางส่วน ส่งผลให้บิสมัทเกาะติดได้ไม่เต็มพื้นที่ผิวขั้วที่มีจำกัด จึงทำให้ความไวในการตรวจวัดสัญญาณของขั้วไฟฟ้าลดลงด้วย ดังนั้นค่าศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมในการเกาะติดบิสมัทในขั้นตอนการเตรียมขั้วไฟฟ้าบิสมัท คือ -1.0 โวลต์

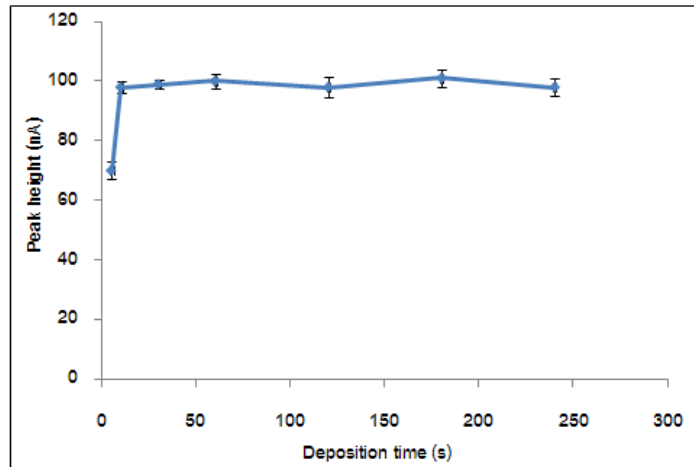


รูปที่ 4.10 ผลของค่าศักย์ไฟฟ้าในการเกาะติดบิสมัทในขั้นตอนการเตรียมขั้วไฟฟ้าบิสมัท ที่มีต่อความสูงของสัญญาณไดโบรทิลซัลไฟด์ 0.50 ppm เมื่อใช้ความเข้มข้นของสารละลายบิสมัท 0.10 ppm และเวลาการเกาะติด 60 วินาที

4.2.2.2.3 เวลาที่ใช้ในการเกาะติด

รูปที่ 4.11 แสดงผลของเวลาที่ใช้ในการเกาะติดบิสมัทด้วยไฟฟ้าในขั้นตอนการเตรียมขั้วไฟฟ้าบิสมัท ที่มีต่อความสูงของพีคสัญญาณไดโบรทิลซัลไฟด์ โดยใช้ความเข้มข้นของสารละลายบิสมัท 0.10 ppm และศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการเกาะติด -1.0 โวลต์ จากกราฟพบว่าความสูงพีคไดโบรทิลซัลไฟด์ 0.50 ppm เพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มเวลาในการเกาะติดบิสมัทเพิ่มขึ้นจาก 5 ถึง 10 วินาที แสดงให้เห็นว่าบิสมัทสามารถเกาะติดบนขั้วคาร์บอนไฟเบอร์ได้มากขึ้น เมื่อให้เวลาในการเกาะติดเพิ่มขึ้น ส่งผลทำให้ความไวในการตรวจวัดสัญญาณไดโบรทิลซัลไฟด์เพิ่มขึ้น แต่อย่างไรก็ตามเมื่อให้เวลาในการเกาะติดบิสมัทมากกว่า 10 วินาที พบว่าความสูงของพีคไดโบรทิลซัลไฟด์มีแนวโน้มค่อนข้างคงที่ ซึ่งอาจเป็นผลเนื่องมาจากการให้เวลาเพียง 10

วินาที ทำให้บิสมัทเกาะติดเต็มพื้นที่ผิวขั้วไฟฟ้าแล้ว ดังนั้นเมื่อเพิ่มเวลาในการเกาะติดมากกว่า 10 วินาที จึงไม่มีผลทำให้บิสมัทเกิดการเกาะติดบนพื้นผิวขั้วไฟฟ้าได้อีก จึงส่งผลทำให้ค่าความสูงของพีคไดบริวทิลซัลไฟด์ที่วัดได้มีลักษณะที่ค่อนข้างคงที่ ดังนั้นเวลาในการเกาะติดบิสมัทที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมขั้วไฟฟ้าบิสมัท ในความเข้มข้นของสารละลายบิสมัท 0.10 ppm คือ 10 วินาที

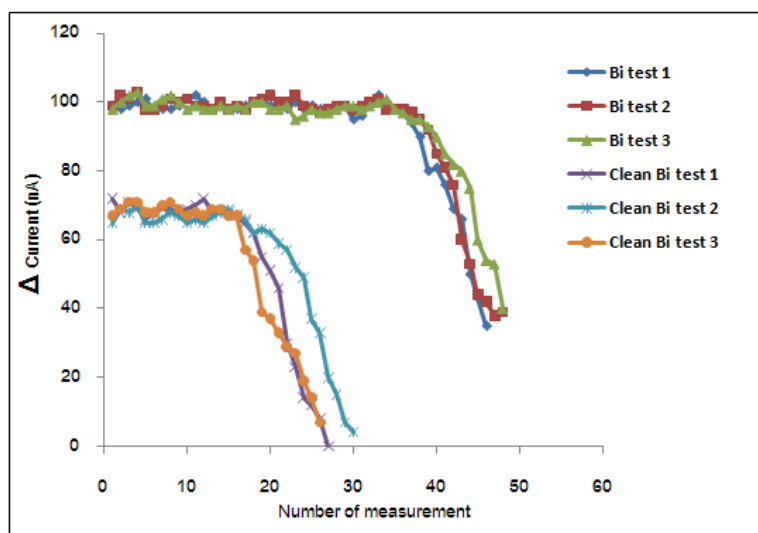


รูปที่ 4.11 ผลของเวลาที่ใช้ในการเกาะติดบิสมัทในขั้นตอนการเตรียมขั้วไฟฟ้าบิสมัท ต่อความสูงของสัญญาณไดบริวทิลซัลไฟด์ 0.50 ppm เมื่อใช้ความเข้มข้นสารละลายบิสมัท 0.10 ppm และศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการเกาะติด -1.0 โวลต์

4.2.2.2.4 ความเสถียรและการทำความสะอาดผิวขั้วด้วยศักย์ไฟฟ้า

จากรูปที่ 4.12 แสดงการเปลี่ยนแปลงความสูงของสัญญาณไดบริวทิลซัลไฟด์ความเข้มข้น 0.50 ppm เมื่อทำการตรวจวัดซ้ำหลายๆครั้ง บนผิวของขั้วไฟฟ้าบิสมัทที่ผ่านการขัดทำความสะอาดผิวขั้วด้วยผงอลูมินา และขั้วไฟฟ้าบิสมัทที่ผ่านการทำความสะอาดผิวขั้วด้วยศักย์ไฟฟ้า จากรูปที่ 4.12 พบว่าการตรวจวัดซ้ำหลายๆครั้ง ด้วยใช้ขั้วไฟฟ้าบิสมัทที่ผ่านการทำความสะอาดผิวขั้วด้วยผงอลูมินา สามารถวัดค่าสัญญาณที่เสถียรและมีความน่าเชื่อถือประมาณ 35 ซ้ำ และเมื่อพิจารณาขั้วไฟฟ้าบิสมัทที่ผ่านการทำความสะอาดผิวขั้วด้วยศักย์ไฟฟ้าที่ 1.0 โวลต์ เป็นเวลา 30 วินาที ซึ่งการให้ศักย์ไฟฟ้าที่มีค่าเป็นบวก 1.0 โวลต์ จะทำให้เกิดแรงผลักระหว่างประจุที่เหมือนกัน จึงทำให้ทำให้บิสมัทหลุดออกจากผิวของขั้วไฟฟ้าคาร์บอนไฟเบอร์ แล้วจากนั้นจึงทำการเคลือบสารละลายบิสมัทใหม่อีกครั้ง เมื่อทำการตรวจวัดสัญญาณไดบริวทิลซัลไฟด์ได้ค่าสัญญาณที่มีความเสถียรประมาณ 15 ซ้ำ และความสูง

ของสัญญาณที่วัดได้มีค่าต่ำ และไม่มีควมน่าเชื่อถือ โดยเมื่อพิจารณาระยะเวลาในการขัดขั้วใหม่ด้วยผงอลูมินาและขั้นตอนการเคลือบสารละลายบิสมาท์ พบว่าใช้เวลาไม่นานมากนัก (ประมาณ 5 นาที) จึงเลือกทำความสะอาดขั้วด้วยการขัดขั้วไฟฟ้าแทนการทำความสะอาดผิวขั้วด้วยศักย์ไฟฟ้า



รูปที่ 4.12 การเปลี่ยนแปลงความสูงของสัญญาณไดโบบิวทิลซัลไฟด์ความเข้มข้น 0.50 ppm บนขั้วไฟฟ้าบิสมาท์ที่ผ่านการขัดทำความสะอาดผิวขั้วด้วยผงอลูมินาที่มีการใช้ซ้ำเป็นจำนวนหลายๆ ครั้ง ทดสอบครั้งที่ (—●—) 1, (—■—) 2 และ (—▲—) 3 และขั้วไฟฟ้าบิสมาท์ที่ผ่านการทำความสะอาดผิวขั้วด้วยการให้ศักย์ไฟฟ้าที่ 1.0 โวลต์ ทดสอบครั้งที่ (—×—) 1, (—*—) 2 และ (—○—) 3

4.2.3 ผลของสัญญาณกระตุ้น และค่าพารามิเตอร์ที่เกี่ยวข้อง

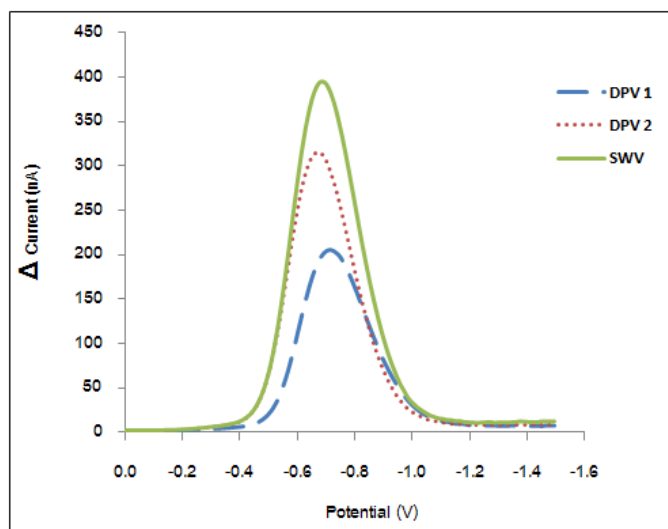
4.2.3.1 รูปแบบของสัญญาณกระตุ้น

เปรียบเทียบลักษณะและตำแหน่งสัญญาณของสารมาตรฐานไดโบบิวทิลซัลไฟด์ เมื่อให้สัญญาณกระตุ้นในรูปแบบดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมทรี และสแควร์เวฟโวลแทมเมทรี บนขั้วไฟฟ้าบิสมาท์ ค่าพารามิเตอร์ที่ใช้ แสดงในตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 ค่าพารามิเตอร์ที่ใช้ในเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมทรี และสแควร์เวฟโวลแทมเมทรี

พารามิเตอร์	ดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์ แบบที่ 1	ดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์ แบบที่ 2	สแควร์เวฟ
แอมพลิจูด (มิลลิโวลต์)	50	100	50
ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น (มิลลิโวลต์)	-15	-15	-15
ความถี่ (เฮิรตซ์)	-	-	50
อัตราการสแกน (โวลต์ต่อวินาที)	750	750	750

เปรียบเทียบสัญญาณกระตุ้นทั้ง 3 ชุด ภายใต้สภาวะเดียวกัน โดยประกอบด้วยศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น (step potential) 15 มิลลิโวลต์ และอัตราการสแกน (scan rate) 750 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ค่าพารามิเตอร์ที่กำหนดใช้สัญญาณกระตุ้นดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมทรี แบบที่ 1 เหมือนกับค่าพารามิเตอร์ที่ใช้ในสัญญาณกระตุ้นแบบสแควร์เวฟโวลแทมเมทรีทุกประการ สัญญาณกระตุ้นดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมทรี แบบที่ 2 ถูกปรับให้มีค่าแอมพลิจูดของพัลส์สูงกว่าสัญญาณกระตุ้นดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมทรี แบบที่ 1 (1 เท่าตัว) เพื่อให้ตำแหน่งในการเก็บข้อมูล (sampling point) ในแต่ละรอบคลื่นมีผลต่างเท่ากับผลต่างของตำแหน่งการเก็บข้อมูลในแต่ละรอบคลื่นของสัญญาณกระตุ้นแบบสแควร์เวฟโวลแทมเมทรี ลักษณะและตำแหน่งสัญญาณของสารมาตรฐาน ไดบิวทิลซัลไฟด์ 2.00 ppm ที่ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าบิสมาทโดยใช้สัญญาณกระตุ้นทั้ง 3 รูปแบบ แสดงดังรูปที่ 4.13

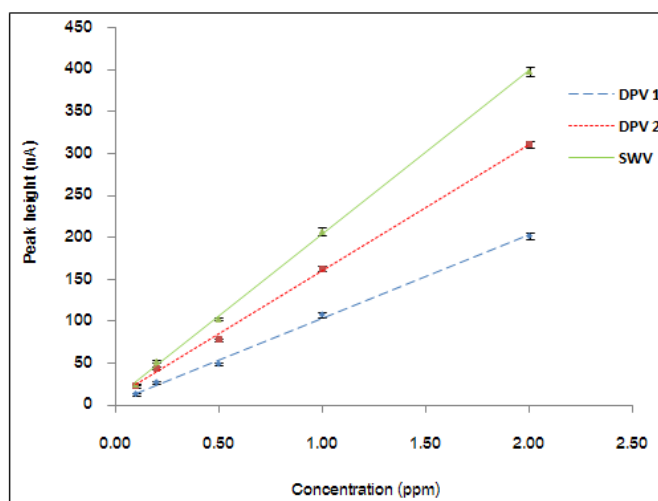


รูปที่ 4.13 โวลแทมโมแกรมของไดบิวทิลซัลไฟด์ที่มีความเข้มข้น 2.00 ppm ที่ได้จากการตรวจวัดด้วยสัญญาณกระตุ้น

(— —) ดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมทรี แบบที่ 1

(.....) ดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมทรี แบบที่ 2

และ (—) สแควร์เวฟโวลแทมเมทรี บนขั้วไฟฟ้าบิสมาท, ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น 15 มิลลิโวลต์, อัตราเร็วในการสแกน 750 โวลต์ต่อวินาที



รูปที่ 4.14 กราฟมาตรฐานของไดบิวทิลซัลไฟด์ที่ได้จากการตรวจวัดด้วยสัญญาณกระตุ้น

(— —) ดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมทรี แบบที่ 1

(.....) ดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมทรี แบบที่ 2

และ (—) สแควร์เวฟโวลแทมเมทรี บนขั้วไฟฟ้าบิสมาท, ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น 15 มิลลิโวลต์, อัตราเร็วในการสแกน 750 โวลต์ต่อวินาที

ตารางที่ 4.4 แสดงสมการเส้นตรงที่ได้จากกราฟมาตรฐานของไดบิวทิลซัลไฟด์ ที่ตรวจวัดด้วย
สัญญาณกระตุ้นต่างๆ บนขั้วไฟฟ้าบิสเมท

รูปแบบสัญญาณกระตุ้น	ข้อมูลที่ได้จากกราฟมาตรฐาน
ดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมทรี แบบที่ 1	$y = 99.48x + 4.1907$ slope = 99.48 nA/ppm, $R^2 = 0.9977$
ดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมทรี แบบที่ 2	$y = 151.19x + 8.8988$ slope = 151.19 nA/ppm, $R^2 = 0.9986$
สแควร์เวฟโวลแทมเมทรี	$y = 194.78x + 8.9292$ slope = 194.78 nA/ppm, $R^2 = 0.9993$

จากโวลแทมโมแกรมที่ 4.13 พบสัญญาณของสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ 2.00 ppm ที่ตำแหน่งประมาณ -0.7 โวลต์ เมื่อตรวจวัดสัญญาณด้วยขั้วไฟฟ้าบิสเมท ภายใต้สัญญาณกระตุ้นทั้ง 3 แบบ พบว่าสัญญาณไดบิวทิลซัลไฟด์ที่ได้จากการตรวจวัดสัญญาณกระตุ้นสแควร์เวฟโวลแทมเมทรี ให้ความไวในการตรวจวัดสูงกว่า สัญญาณกระตุ้นแบบดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมทรี แบบที่ 1 และ แบบที่ 2 กราฟมาตรฐานรูปที่ 4.14 แสดงสัญญาณของไดบิวทิลซัลไฟด์ที่ได้จากเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมทรี แบบที่ 1, แบบที่ 2 และสแควร์เวฟโวลแทมเมทรี พบว่าความสูงของพีคเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของไดบิวทิลซัลไฟด์เพิ่มขึ้น ซึ่งค่าความสูงที่ได้ของสัญญาณมีความสัมพันธ์กับค่าความเข้มข้นในลักษณะเป็นเส้นตรง ซึ่งข้อมูลที่ได้จากกราฟมาตรฐานแสดงดังตารางที่ 4.4 พบว่าค่าสัมประสิทธิ์ความเป็นเส้นตรง (R^2) ที่ได้จากเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมทรี แบบที่ 1, แบบที่ 2 และสแควร์เวฟโวลแทมเมทรีให้ค่าที่ใกล้เคียงกัน คือ 0.9977, 0.9986 และ 0.9993 ตามลำดับ ซึ่งเป็นค่าที่ยอมรับได้ (มากกว่า 0.995) เมื่อพิจารณาถึงค่าความชันของกราฟเส้นตรง พบว่า เทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมทรี แบบที่ 1, แบบที่ 2 และสแควร์เวฟโวลแทมเมทรีให้ค่าความชันที่ 99.48, 151.19 และ 194.78 nA/ppm ตามลำดับ ซึ่งจากค่าที่ได้แสดงให้เห็นว่าเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมทรีมีความไวในการตรวจวิเคราะห์สูงกว่าเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมทรี ดังนั้นเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมทรีจึงถูกเลือกใช้สำหรับการทดลองในขั้นต่อไป

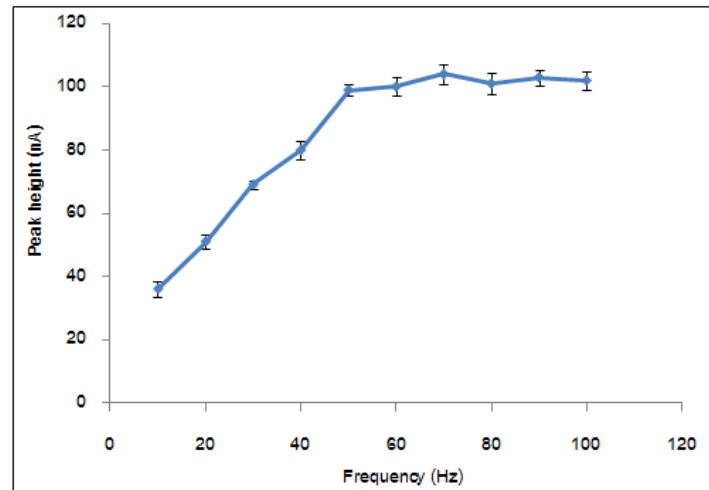
4.2.3.2 ความถี่ในการสแกน

จากรูปที่ 4.15 แสดงผลของความถี่ของสัญญาณกระตุ้นแบบสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี ที่มีต่อสัญญาณของสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ความเข้มข้น 0.50 ppm ทำการตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าบิสเมท, แอมพลิจูด 50 มิลลิโวลต์ และศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น 15 มิลลิโวลต์ ทำการศึกษาความถี่ในการสแกนจาก 10 ถึง 100 เฮิร์ตซ์ จากรูปพบความสูงของพีคไดบิวทิลซัลไฟด์เพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัดเจน เมื่อความถี่ของสัญญาณกระตุ้นที่ใช้เพิ่มขึ้นจาก 10 ไปถึง 50 เฮิร์ตซ์ ทั้งนี้เนื่องมาจากเมื่อพิจารณาสมการที่ 4.1 และ 4.2 โดยกำหนดให้ค่าต่างๆคงที่ ความถี่ในการสแกนมากขึ้นสัมพันธ์กับค่า t_p (pulse width) ที่น้อยลง (ตามสมการที่ 4.2) และส่งผลให้ค่า Δi_p (ผลต่างกระแส) หรือความสูงของพีคมีค่าเพิ่มขึ้น (สมการที่ 4.1) แต่อย่างไรก็ตาม จากผลการทดลองเมื่อความถี่ในการสแกนมากกว่า 50 เฮิร์ตซ์ความสูงพีคของไดบิวทิลซัลไฟด์มีการเปลี่ยนแปลงค่อนข้างน้อย ดังนั้นค่าความถี่ที่ให้ความไวในการตรวจวัดสัญญาณของไดบิวทิลซัลไฟด์ที่เหมาะสม คือ 50 เฮิร์ตซ์

$$\Delta i_p = \frac{nFA D_0^{1/2} C_0 \Delta \psi_p}{\pi^{1/2} t_p^{1/2}} \quad (4.1)$$

$$f = 1/(2t_p) \quad (4.2)$$

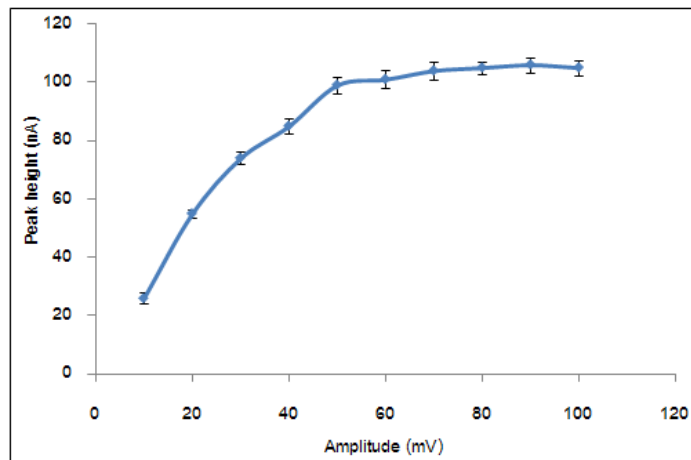
โดย	Δi_p	คือ กระแสไฟฟ้าที่วัดได้ (A)
	n	คือ จำนวนอิเล็กตรอน
	F	คือ ค่าคงที่ของฟาราเดย์ (96485 C/mol)
	A	คือ พื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้า (cm ²)
	D_0	คือ สัมประสิทธิ์การแพร่ (cm ² /s)
	C_0	คือ ความเข้มข้น (mol/cm ³)
	t_p	คือ เวลาที่ใช้ในการกระตุ้นสัญญาณ (second)
	$\Delta \psi_p$	คือ dimensionless peak current
	f	คือ ความถี่ในการสแกน (Hz)



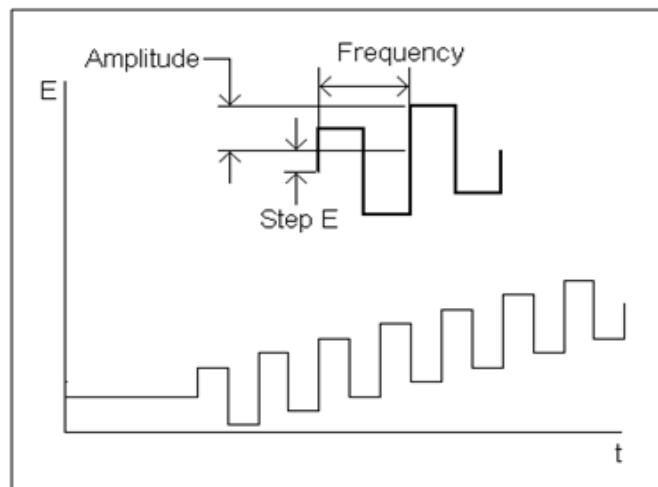
รูปที่ 4.15 ผลของความถี่ในสัญญาณกระตุ้นแบบสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี ที่มีต่อความสูงของสัญญาณไดบริวทิลซัลไฟด์ 0.50 ppm เมื่อตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าบิสมัท, แอมพลิจูด 50 มิลลิโวลต์, ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น 15 มิลลิโวลต์

4.2.3.3 แอมพลิจูดในการสแกน

จากรูปที่ 4.16 แสดงผลของแอมพลิจูดของสัญญาณกระตุ้นแบบสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี ที่มีต่อสัญญาณของสารมาตรฐานไดบริวทิลซัลไฟด์ความเข้มข้น 0.50 ppm ทำการตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าบิสมัท, ความถี่ 50 เฮิร์ตซ์ และศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น 15 มิลลิโวลต์ โดยศึกษาแอมพลิจูดในการสแกนอยู่ในช่วง 10 ถึง 100 มิลลิโวลต์ จากรูปพบว่าความสูงของพีคไดบริวทิลซัลไฟด์เพิ่มขึ้น เมื่อแอมพลิจูดของสัญญาณกระตุ้นเพิ่มขึ้นจาก 10 ไปถึง 50 มิลลิโวลต์ ทั้งนี้เนื่องมาจากเมื่อพิจารณารูปที่ 4.17 พบว่าเมื่อเพิ่มแอมพลิจูดมากขึ้น ทำให้มีผลต่อตำแหน่งในการเก็บข้อมูลของสัญญาณในแต่ละรอบคลื่น เมื่อนำค่าที่ได้มาลบกันทำให้มีผลต่างมากขึ้น ส่งผลให้ค่า Δi (ผลต่างกระแส) หรือความสูงของพีคมีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อแอมพลิจูดในการสแกนเพิ่มขึ้น จะทำให้ความสูงของพีคไดบริวทิลซัลไฟด์เพิ่มขึ้น แต่อย่างไรก็ตามเมื่อแอมพลิจูดในการสแกนมากกว่า 50 มิลลิโวลต์ ความสูงพีคของไดบริวทิลซัลไฟด์มีการเปลี่ยนแปลงค่อนข้างน้อย ดังนั้นค่าแอมพลิจูดที่ให้ความไวในการตรวจวัดสัญญาณของไดบริวทิลซัลไฟด์ที่เหมาะสม คือ 50 มิลลิโวลต์



รูปที่ 4.16 ผลของแอมพลิจูดในสัญญาณกระตุ้นแบบสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี ที่มีต่อความสูงของสัญญาณไดโบวิทิลซัลไฟด์ 0.50 ppm เมื่อตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าบิสเมท, ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น 15 มิลลิโวลต์ ที่ความถี่ 50 เฮิรตซ์

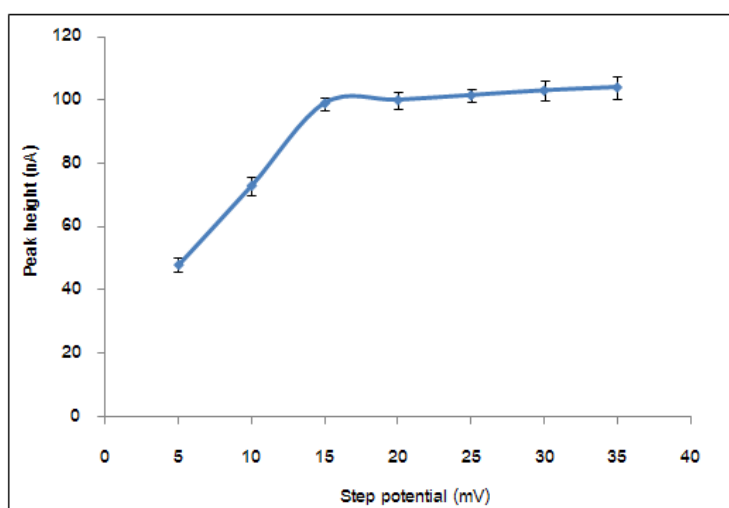


รูปที่ 4.17 รูปแบบสัญญาณกระตุ้นแบบสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี [40]

4.2.3.4 ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้นในการสแกน

จากรูปที่ 4.18 แสดงผลของศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้นของสัญญาณกระตุ้นแบบสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี ที่มีต่อสัญญาณของสารมาตรฐานไดโบวิทิลซัลไฟด์ความเข้มข้น 0.50 ppm ทำการตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าบิสเมท, แอมพลิจูด 50 มิลลิโวลต์ และความถี่ 50 เฮิรตซ์ โดยศึกษาศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้นในการสแกนอยู่ในช่วง 5 ถึง 35 มิลลิโวลต์ จากรูปพบว่าความสูง

ของพีคไดบิวทิลซัลไฟด์เพิ่มขึ้น เมื่อศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้นของสัญญาณกระตุ้นเพิ่มขึ้นจาก 5 ไปถึง 15 มิลลิโวลต์ ทั้งนี้เนื่องมาจากการเพิ่มศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้นมากขึ้นส่งผลทำให้สัญญาณกระตุ้นของพัลส์ในรูปแบบสแควร์เวฟมีค่าความชันมากขึ้นตามศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้นที่เพิ่มขึ้น ตำแหน่งในการเก็บข้อมูลของสัญญาณในแต่ละ 1 เวฟพัลส์จึงมีค่าเพิ่มขึ้น ทำให้สัญญาณที่ตรวจวัดได้มีค่าเพิ่มขึ้น แต่อย่างไรก็ตามเมื่อศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้นในการสแกนมีค่ามากกว่า 15 มิลลิโวลต์ ความสูงพีคของไดบิวทิลซัลไฟด์มีการเปลี่ยนแปลงค่อนข้างน้อย ดังนั้นค่าศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้นที่ให้ความไวในการตรวจวัดสัญญาณของไดบิวทิลซัลไฟด์ที่เหมาะสม คือ 15 มิลลิโวลต์



รูปที่ 4.18 ผลของศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้นในสัญญาณกระตุ้นแบบสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี ที่มีต่อความสูงของสัญญาณไดบิวทิลซัลไฟด์ 0.50 ppm เมื่อตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าบิสมาท, แอมพลิจูด 50 มิลลิโวลต์ ที่ความถี่ 50 เฮิรตซ์

4.3 ตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีการตรวจวัด

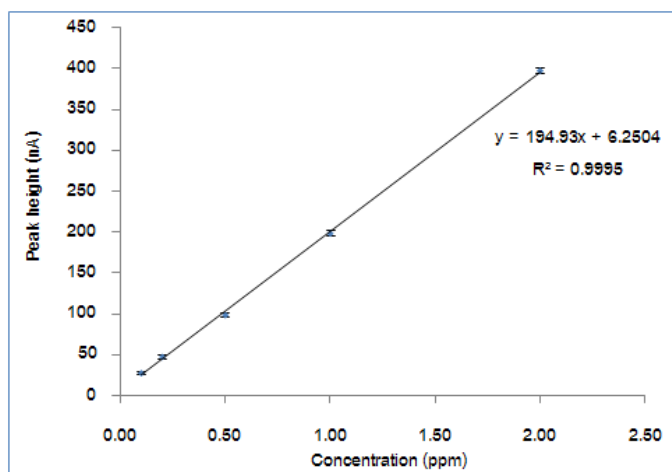
จากการทดลองเพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมขั้วไฟฟ้าบิสมาท และพารามิเตอร์ต่างๆ ที่มีผลต่อสัญญาณของสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ พบว่าพารามิเตอร์ที่เหมาะสมแสดงดังตารางที่ 4.5 ดังนั้นการทดลองต่อไปจึงใช้พารามิเตอร์ที่ได้ทำการทดลอง คือ การหาค่าความไว (sensitivity), ขีดจำกัดต่ำสุดของการทดสอบเชิงคุณภาพ (Limit of detection; LOD) และขีดจำกัดต่ำสุดของการทดสอบเชิงปริมาณ (Limit of quantitation; LOQ)

ตารางที่ 4.5 ค่าพารามิเตอร์ต่างๆ ที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์สารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์

ขั้นตอน	พารามิเตอร์	ค่าที่เหมาะสม
การเตรียมขั้วไฟฟ้าบิสเมท	ความเข้มข้นของสารละลายบิสเมท (ppm)	0.1
	ศักย์ไฟฟ้าในการเกาะติด (โวลต์)	-1.0
	เวลาในการเกาะติด (วินาที)	10
การตรวจวัดด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมทรี	ความถี่ (เฮิรตซ์)	50
	แอมพลิจูด (มิลลิโวลต์)	50
	ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น (มิลลิโวลต์)	-15

4.3.1 ค่าความไว

รูปที่ 4.19 แสดงกราฟมาตรฐานของไดบิวทิลซัลไฟด์ เมื่อใช้ขั้วไฟฟ้าบิสเมทเป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน ทำการตรวจวัดสัญญาณด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมทรี, แอมพลิจูด 50 มิลลิโวลต์, ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น 15 มิลลิโวลต์ และความถี่ 50 เฮิรตซ์ พบว่าความสูงของสัญญาณมีความสัมพันธ์กับค่าความเข้มข้นในลักษณะเส้นตรง โดยมีค่าสัมประสิทธิ์ความเป็นเส้นตรง เท่ากับ 0.9995 และค่าความไวในการตรวจวัดสัญญาณไดบิวทิลซัลไฟด์เมื่อตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าบิสเมท มีค่าเท่ากับ 194.93 nA/ppm



รูปที่ 4.19 กราฟมาตรฐานของไดบิวทิลซัลไฟด์เมื่อใช้ขั้วไฟฟ้าบิสเมทเป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน ด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมทรี, แอมพลิจูด 50 มิลลิโวลต์, ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น 15 มิลลิโวลต์ ที่ความถี่ 50 เฮิรตซ์

4.3.2 ขีดจำกัดต่ำสุดของการทดสอบเชิงคุณภาพ (Limit of detection, LOD) และ
ขีดจำกัดต่ำสุดของการทดสอบเชิงปริมาณ (Limit of quantitation, LOQ)

4.3.2.1 การประมาณค่า LOD และ LOQ [9]

ตารางที่ 4.6 แสดงการประมาณค่า LOD และ LOQ จากการทดลอง
หาค่าความเข้มข้นของไดบิวทิลซิลไฟด์ความเข้มข้น 0.10 ppm ทำการทดลอง 10 ซ้ำเพื่อหาค่า
เบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD) พบว่าได้ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานเท่ากับ 0.014 เมื่อประมาณค่า LOD
ซึ่งเท่ากับ 3SD และ LOQ เท่ากับ 10SD จะได้ค่า LOD เท่ากับ 0.041 และ LOQ เท่ากับ 0.135
ppm ตามลำดับ

ตารางที่ 4.6 การประมาณค่า LOD และ LOQ ของเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมทรี

ลำดับ	ความเข้มข้นที่เติม (ppm)	ความเข้มข้นที่วิเคราะห์ได้ (ppm)
1	0.10	0.103
2	0.10	0.096
3	0.10	0.112
4	0.10	0.117
5	0.10	0.122
6	0.10	0.127
7	0.10	0.096
8	0.10	0.100
9	0.10	0.132
10	0.10	0.127
	SD	0.014
	3SD	0.041
	10SD	0.135

4.3.2.2 การยืนยันค่า LOD ที่คำนวณได้

ตารางที่ 4.7 แสดงการยืนยันค่า LOD ที่คำนวณได้จากการประมาณค่าในขั้นตอนที่ 4.3.2.1 โดยการทดลองวิเคราะห์หาความเข้มข้นของไดบิวทิลซัลไฟด์ 0.041 ppm ทำการทดลอง 20 ซ้ำ พบว่าสามารถวิเคราะห์สารมาตรฐานทั้ง 20 ซ้ำ ได้ค่าที่สอดคล้องกับค่าที่ประมาณ แสดงว่าค่า LOD ที่คำนวณได้มีความถูกต้อง ซึ่งมีค่า LOD เท่ากับ 0.041 ppm

ตารางที่ 4.7 การยืนยันค่า LOD ที่คำนวณได้ ของเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมทรี

ลำดับ	ความเข้มข้นที่เติม (ppm)	ความเข้มข้นที่วิเคราะห์ได้ (ppm)
1	0.041	0.045
2	0.041	0.040
3	0.041	0.039
4	0.041	0.041
5	0.041	0.037
6	0.041	0.045
7	0.041	0.045
8	0.041	0.042
9	0.041	0.047
10	0.041	0.037
11	0.041	0.039
12	0.041	0.044
13	0.041	0.047
14	0.041	0.040
15	0.041	0.043
16	0.041	0.042
17	0.041	0.039
18	0.041	0.039
19	0.041	0.043
20	0.041	0.046

4.3.2.3 การยืนยันค่า LOQ ที่คำนวณได้

ตารางที่ 4.8 แสดงการยืนยันค่า LOQ ที่คำนวณได้จากการประมาณค่าในขั้นตอนที่ 4.3.2.1 โดยการทดลองวิเคราะห์หาความเข้มข้นของไดบีวทิลซัลไฟด์ 0.135 ppm ทำการทดลอง 10 ซ้ำ พบว่า เปอร์เซ็นต์การคืนกลับ (%recovery) อยู่ในช่วง 94.81 ถึง 102.03, เปอร์เซ็นต์เบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (%RSD) เท่ากับ 2.58 พบว่าทั้งเปอร์เซ็นต์การคืนกลับและเปอร์เซ็นต์เบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์อยู่ในช่วงที่สามารถยอมรับได้ [48, 49] แสดงว่าค่า LOQ ที่คำนวณได้มีความถูกต้อง คือ มีค่าเท่ากับ 0.135 ppm

ตารางที่ 4.8 การยืนยันค่า LOQ ที่คำนวณได้ ของเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี

ลำดับ	ความเข้มข้นที่เติม (ppm)	ความเข้มข้นที่วิเคราะห์ได้ (ppm)	%Recovery
1	0.135	0.138	102.03
2	0.135	0.135	99.75
3	0.135	0.132	97.85
4	0.135	0.137	101.65
5	0.135	0.136	101.08
6	0.135	0.134	98.99
7	0.135	0.128	94.81
8	0.135	0.138	102.03
9	0.135	0.130	95.95
10	0.135	0.136	100.89
	Average	0.134	99.50
	SD	0.003	2.57
	%RSD	2.58	2.58

จากการทดลองพบว่าการตรวจวัดสัญญาณไดบีวทิลซัลไฟด์ด้วยขั้วไฟฟ้าบิสมีท โดยใช้เทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรีให้ค่าความไว LOD และ LOQ มีค่าเท่ากับ 194.93 nA/ppm, 0.041 และ 0.135 ppm ตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบว่าค่าที่ได้ มีค่าต่ำกว่าเกณฑ์มาตรฐานยูโร 4 ซึ่งเป็นเกณฑ์กำหนดของปริมาณซัลเฟอร์ที่กำหนดให้มีได้ในดีเซลไม่เกิน 50 ppm

4.3.3 ความเที่ยง

ตารางที่ 4.9 แสดงความเที่ยงของการวิเคราะห์ไดโบวิติลซัลไฟด์ 0.50 ppm ตรวจวัดด้วยวิธีไฟฟ้าปัสมาท และใช้เทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมทรี โดยทำการทดลองในวันและเวลาที่ต่างกัน พบว่า ค่าเปอร์เซ็นต์การคืนกลับของวิธีการวิเคราะห์ (%recovery) อยู่ในช่วง 95.06 ถึง 102.34 และค่าเปอร์เซ็นต์เบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (%RSD) เท่ากับ 2.48 ซึ่งนับว่าทั้งเปอร์เซ็นต์การคืนกลับของวิธีการวิเคราะห์ และเปอร์เซ็นต์เบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ อยู่ในช่วงที่สามารถยอมรับได้ [48, 49] แสดงว่าวิธีวิเคราะห์นี้มีความเที่ยงตรงดี

ตารางที่ 4.9 แสดงความเที่ยงของการวิเคราะห์ไดโบวิติลซัลไฟด์ของเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมทรี ด้วยวิธีไฟฟ้าปัสมาท

ลำดับ	ความเข้มข้นที่เติม (ppm)	ความเข้มข้นที่วิเคราะห์ได้ (ppm)	%Recovery
1	0.50	0.481	96.19
2	0.50	0.475	95.06
3	0.50	0.480	96.09
4	0.50	0.496	99.27
5	0.50	0.501	100.29
6	0.50	0.512	102.34
7	0.50	0.476	95.16
8	0.50	0.486	97.21
9	0.50	0.491	98.24
10	0.50	0.499	99.78
	Average	0.490	97.96
	SD	0.012	2.43
	%RSD	2.48	2.48

4.4 การตรวจวัดปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในตัวอย่างน้ำมันดีเซล พร้อมทั้งเปรียบเทียบผลที่ได้กับวิธีมาตรฐาน ASTM D 2622

ตารางที่ 4.10 แสดงตัวอย่างน้ำมันดีเซลหมุนเร็วธรรมดา ที่รวบรวมได้จากตัวแทนจำหน่ายต่างๆ ในพื้นที่อำเภอต่างๆ ของจังหวัดนครราชสีมา ในประเทศไทย ช่วงเดือนมกราคม 2556 รวมจำนวนทั้งสิ้น 10 ตัวอย่าง

ตารางที่ 4.10 แสดงตัวอย่างน้ำมันดีเซลหมุนเร็วธรรมดา ในพื้นที่ของจังหวัดนครราชสีมา ประเทศไทย ช่วงเดือนมกราคม 2556

ลำดับ	ตัวอย่าง*	อำเภอ	ตัวแทนจำหน่าย	สัญลักษณ์ ตัวอย่าง
1	ดีเซลหมุนเร็วธรรมดา	ชุมพวง	ปตท.	A
2	ดีเซลหมุนเร็วธรรมดา	เมือง	อิสระ	B
3	ดีเซลหมุนเร็วธรรมดา	โชคชัย	บางจาก	C
4	ดีเซลหมุนเร็วธรรมดา	โนนแดง	ปตท.	D
5	ดีเซลหมุนเร็วธรรมดา	โนนแดง	บางจาก	E
6	ดีเซลหมุนเร็วธรรมดา	เมือง	ปตท.	F
7	ดีเซลหมุนเร็วธรรมดา	ปากช่อง	ปตท.	G
8	ดีเซลหมุนเร็วธรรมดา	เมือง	คาลเท็กซ์	H
9	ดีเซลหมุนเร็วธรรมดา	เมือง	ปตท.	I
10	ดีเซลหมุนเร็วธรรมดา	ปากช่อง	ปตท.	J

* ได้รับการสนับสนุนตัวอย่างน้ำมันดีเซลจาก สำนักคุณภาพน้ำมันเชื้อเพลิง กรมธุรกิจพลังงาน กระทรวงพลังงาน

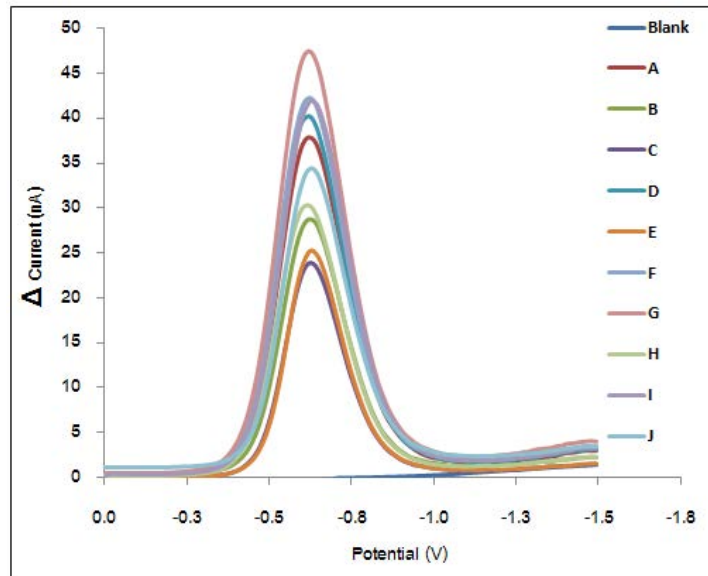
ตารางที่ 4.11 ผลการตรวจวัดปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในตัวอย่างน้ำมันดีเซลที่จำหน่าย ณ สถานีบริการ ด้วยวิธีทางเคมีไฟฟ้า เปรียบเทียบกับวิธีมาตรฐาน (ASTM D 2622)

ตัวอย่าง	ซัลเฟอร์ทั้งหมด (ppm)		เปอร์เซ็นต์ ความคลาดเคลื่อน
	ASTM D 2622* [41]	สแควร์เวฟโวลแทมเมทรี	
A	33	32	3.03
B	23	22	4.35
C	17	18	5.88
D	34	35	2.94
E	18	19	5.56
F	39	37	5.13
G	42	41	2.38
H	25	24	4.00
I	36	35	2.78
J	30	28	6.67

*ได้รับการสนับสนุนข้อมูลมาจาก สำนักคุณภาพน้ำมันเชื้อเพลิง กรมธุรกิจพลังงาน กระทรวงพลังงาน

รูปที่ 4.20 แสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมที่ได้จากการวิเคราะห์ซัลเฟอร์ทั้งหมดในตัวอย่างน้ำมันดีเซล ที่รวบรวมได้จากตัวแทนจำหน่ายต่างๆ ในพื้นที่อำเภอต่างๆ ของจังหวัดนครราชสีมา ประเทศไทย ตรวจวัดสัญญาณด้วยขั้วไฟฟ้าบิสมีท โดยใช้เทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมทรี ซึ่งตัวอย่างที่ได้มาจากตัวแทนจำหน่ายต่างๆ ทราบความเข้มข้นจากวิธีมาตรฐาน ASTM D 2622 จากกราฟพบสัญญาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในตัวอย่างน้ำมันดีเซล ที่ค่าศักย์ไฟฟ้าประมาณ -0.7 โวลต์ พิกมีลักษณะสมมาตร เมื่อนำความสูงของสัญญาณมาเปรียบเทียบกับกราฟมาตรฐานที่สร้างไว้ ทำให้ทราบค่าความเข้มข้นของซัลเฟอร์ทั้งหมดในแต่ละตัวอย่างดังแสดงในตารางที่ 4.11 นำค่าที่ได้มาเปรียบเทียบกับวิธีมาตรฐาน ASTM D 2622 พบว่าค่าความเข้มข้นที่ได้จากเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมทรี ให้ค่าที่สอดคล้องกับค่าที่ได้จากการตรวจวัดด้วยวิธีมาตรฐาน ASTM D 2622 ซึ่งมีค่าความคลาดเคลื่อนน้อยกว่า 6.67% ดังนั้นเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมทรี สามารถนำมาใช้ตรวจวัดปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในตัวอย่าง

น้ำมันดีเซลได้จริง นอกจากนี้ยังพบว่าความเข้มข้นที่ตรวจวัดได้ของเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมทรี สามารถตรวจวัดได้ต่ำกว่า 50 ppm ซึ่งเป็นค่าที่ประเทศไทยกำหนดใช้ตามเกณฑ์มาตรฐานยูโร 4 ตั้งแต่วันที่ 1 มกราคม พ.ศ. 2555 เป็นต้นมา



รูปที่ 4.20 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมที่ได้จากการวิเคราะห์ซีลเฟอร์ทั้งหมดในตัวอย่งน้ำมันดีเซล เมื่อใช้ขั้วไฟฟ้าบิสมัทเป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน ตรวจวัดด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมทรี, แอมพลิจูด 50 มิลลิโวลต์, ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น 15 มิลลิโวลต์ ที่ความถี่ 50 เฮิร์ตซ์

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัย และข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้ศึกษาการวิเคราะห์ปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในดีเซล โดยใช้เทคนิคทางเคมีไฟฟ้า การศึกษาในครั้งนี้ใช้ไดโบบิวทิลซัลไฟด์เป็นสารมาตรฐาน ผลการทดลองพบว่าตัวทำละลายและอิเล็กโทรไลต์ที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์สัญญาณไดโบบิวทิลซัลไฟด์ในดีเซล คือ กรดซัลฟิวริก 55 mM ในตัวทำละลายผสมระหว่างโทลูอีนกับเมทานอล ในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 โดยปริมาตร พบสัญญาณฟีกไดโบบิวทิลซัลไฟด์ที่ตำแหน่ง -0.7 โวลต์ ฟีกมีลักษณะสมมาตรเมื่อตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าทอง นอกจากนี้ยังเปรียบเทียบการตรวจวัดสัญญาณไดโบบิวทิลซัลไฟด์ด้วยขั้วไฟฟ้าชนิดอื่นๆ ได้แก่ ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนไฟเบอร์ ขั้วไฟฟ้าทอง ขั้วไฟฟ้าบิสมาท ขั้วไฟฟ้าฟิล์มทอง ขั้วไฟฟ้าฟิล์มปรอท และขั้วไฟฟ้าฟิล์มเงิน พบว่าขั้วไฟฟ้าที่เหมาะสมทั้งในด้านความไวในการวิเคราะห์สารปริมาณต่ำและไม่มีผลรบกวนจากออกซิเจนที่ละลายอยู่ในสารละลาย ตลอดจนได้ขั้วไฟฟ้าที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม คือ ขั้วไฟฟ้าบิสมาท จากการทดลองพบค่าพารามิเตอร์ที่เหมาะสมในการเตรียมขั้วไฟฟ้าบิสมาท คือ การเตรียมขั้วไฟฟ้าในสารละลายบิสมาทที่ความเข้มข้น 0.10 ppm ด้วยศักย์ไฟฟ้าในการเกาะติด -1.0 โวลต์ เป็นเวลา 10 วินาที ในการตรวจวัดสัญญาณไดโบบิวทิลซัลไฟด์พบว่าเทคนิคที่เหมาะสมในการวิเคราะห์ คือ เทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี เนื่องจากให้ค่าความไวในการตรวจวัดสูงกว่าเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมตรี และค่าพารามิเตอร์ที่มีผลทำให้สัญญาณของสารมาตรฐานมีความไวสูงสุด คือ แอมพลิจูด 50 มิลลิโวลต์, ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น 15 มิลลิโวลต์ และความถี่ในการสแกน 50 เฮิร์ตซ์ สูดทำยตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีการตรวจวัด พบว่าเทคนิคและขั้วไฟฟ้าที่เลือกใช้ให้ค่าความไวในการตรวจวัดปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดที่ 194.93 nA/ppm, ขีดจำกัดต่ำสุดของการทดสอบเชิงคุณภาพ (LOD) 0.041 ppm, ขีดจำกัดต่ำสุดของการทดสอบเชิงปริมาณ (LOQ) 0.135 ppm โดยมีค่าความเที่ยงของสัญญาณไดโบบิวทิลซัลไฟด์ที่ดี และจากการทดสอบกับตัวอย่างน้ำมันดีเซล ที่รวบรวมจากตัวแทนจำหน่ายต่างๆ ของจังหวัดนครราชสีมา ในประเทศไทย ช่วงเดือนมกราคม พ.ศ. 2556 จำนวน 10 ตัวอย่าง พบว่า การวัดปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมด

ในตัวอย่งน้ำมันดีเซล ด้วยวิธีทางเคมีไฟฟ้าและขั้วไฟฟ้าที่เลือกใช้นี้ให้ค่าที่สอดคล้องและอยู่ในเกณฑ์ดีกับค่าที่ได้จากการตรวจวัดด้วยวิธีมาตรฐาน ASTM D 2622 [41]

5.2 ข้อเสนอแนะ

การวิเคราะห์ปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในน้ำมันดีเซล สามารถวิเคราะห์ได้โดยใช้เทคนิคทางเคมีไฟฟ้า ร่วมกับการพัฒนาขั้วไฟฟ้าที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมและมีราคาถูก สามารถวิเคราะห์ปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดได้ในปริมาณที่ต่ำและให้ค่าที่สอดคล้องกับวิธีมาตรฐาน (ASTM D 2622) คือ ขั้วไฟฟ้าบิสมัท ถึงแม้วิธีทางเคมีไฟฟ้าจะสามารถตรวจวัดได้เร็ว และเครื่องมือราคาถูกเมื่อเทียบกับเครื่องเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์สเปกโตรเมทรี แต่เนื่องจากการเตรียมขั้วไฟฟ้าบิสมัทเพื่อนำมาใช้ตรวจวัดในขั้นตอนการวิเคราะห์ซัลเฟอร์ในตัวอย่งน้ำมันดีเซล มีการใช้งานด้านการวัดซ้ำๆ ค่อนข้างต่ำ จึงไม่เหมาะสมที่จะตรวจวัดซัลเฟอร์ในน้ำมันที่มีจำนวนตัวอย่งหลายๆ รวมทั้งการออกตรวจสอบคุณภาพน้ำมันนอกพื้นที่ (mobile lab) อาจจะยุ่งยากในการเตรียมขั้วไฟฟ้า และเตรียมอุปกรณ์ส่วนของเซลล์เคมีไฟฟ้า ดังนั้นจำเป็นต้องพัฒนาขั้วไฟฟ้าบิสมัทให้มีจำนวนการใช้งานที่มากขึ้น เพื่อลดเวลาในการเตรียมขั้วไฟฟ้าลง หรืออาจจะพัฒนาขั้วไฟฟ้าชนิดอื่นมาทดแทนขั้วไฟฟ้าบิสมัท

รายการอ้างอิง

- [1] Kowalewska, Z. Feasibility of high-resolution continuum source molecular absorption spectrometry in flame and furnace for sulphur determination in petroleum products. Spectrochim. Acta Part B 66 (2011): 546-556.
- [2] พลังงาน, กระทรวง. กรมธุรกิจพลังงาน. กฎหมายสำนักงานคุณภาพน้ำมันเชื้อเพลิง [ออนไลน์].2556. แหล่งที่มา : <http://elaw.doeb.go.th/doeb/web> [13 เมษายน 2556]
- [3] Pessayre, S., Bacaud, R., Geantet, C. and Vrinat, M. Deep hydrodesulfurization of diesel oils. Matrix effect in the analysis of low sulfur diesel oils by energy dispersive X-ray fluorescence spectroscopy. Fuel 78 (1999): 857-860.
- [4] Santelli, R, E., Oliveira, E, P., Bezerra, M, A. and Freire, A, S. Total sulfur determination in gasoline, kerosene and diesel fuel using inductively coupled plasma optical emission spectrometry after direct sample introduction as detergent emulsions Spectrochim. Acta Part B 63 (2008): 800-804.
- [5] Stanislaus, A., Marafi, A. and Rana, M, S., Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production. Catalysis Today 153 (2010): 1-68.
- [6] Boulyga, S, F., Heilmann, J. and Heumann, K, G. Isotope dilution ICP-MS with laser-assisted sample introduction for direct determination of sulfur in petroleum products. Analytical and Bioanalytical Chemistry 328 (2005): 1808-1814
- [7] Christopher, J., Patel, M, B., Ahmed, S. and Basu, B. Determination of sulphur in trace level in petroleum products by wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectroscopy. Fuel 80 (2001): 1975-1979.
- [8] Farroha, S, M., Habboush, A, E. and Micheal, M, N. Determination of milligram amounts of sulfur in hydrocarbons by constant Current coulometry. Analytical Chemistry 56 (1984): 1182-1183.

- [9] 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. Fuel 39 (2009): 1655-1663.
- [10] Hall, M, E. Polarographic determination of elemental sulfur in petroleum fractions. Analytical Chemistry 22 (1950): 1137-1139.
- [11] Drushel, H, V. and Miller, J, F. The polarographic determination of elemental sulfur in petroleum and its fractions. Analytica Chimica Acta 15 (1956): 394-400.
- [12] Kashiki, M. and Ishida, K. The S. W. polarographic determination of disulfide, mercaptan and free sulfur in petroleum naphtha. Bulletin of the Chemical Society of Japan 40 (1967): 97-101.
- [13] Holzapfel, H. and Schone, K. Polarographische bestimmung des schwefels in benzin. Talanta 15 (1968): 391-402.
- [14] Olofsson, B, R. Determination of elemental sulfur in jet fuel by differential pulse polarography. Analytica Chimica Acta 77 (1985): 167-173.
- [15] Sid Kalal, H., Miran Beigi, A, A., Farazmand, M. and Tash, Sh, 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.
- [16] Oliveira, M, B, F, T., Becker, H., Longhinotti, E., Souza, D., Lima-Neto, P., and Correia, N, A., Carbon-fibre microelectrodes coupled with square-wave voltammetry for the direct analysis of dimethomorph fungicide in natural waters. Microchemical 109 (2013): 84-92.
- [17] 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.
- [18] Munoz, A, A, R., Correia, R, M, P., Nascimento, N, A., Silva, S, C., Oliveira, V, P., and Angnes, L. Electroanalysis of crude oil and petroleum-based fuel for trace metals: evaluation of different microwave-assisted sampled decompositions and stripping techniques. Energy & Fuels 21 (2007): 295-302.

- [19] 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.
- [20] Sopha, H., Hocevar, B, S., Pihlar, B. and Ogorevc, B. Bismuth film electrode for stripping voltammetric measurement of sildenafil citrate. Electrochimica Acta 60 (2012): 274-277.
- [21] Liu, B., Hu, X., Deng, Y., Yang, S. and Sun, C. Electrocatalytic dechlorination of chloroacetic acids by silver nanoparticles modified glassy carbon electrode. Solid State Electrochem 16 (2012): 927-930.
- [22] Piech, R., Bas, B., Kubiak, W, W. and Paczosa-Bator, B. Fast cathodic stripping voltammetric determination of elemental sulfur in petroleum fuels using renewable mercury film based electrode. Fuel. 97 (2012): 876-878.
- [23] บริษัท แทงค์โก้ บี อาร์ เค 2002 จำกัด. น้ำมันดิบ [ออนไลน์].2556. แหล่งที่มา : <http://www.tanko.co.th> [1 เมษายน 2556]
- [24] บทความวิชาการดอทคอม. การกำเนิดปิโตรเลียม [ออนไลน์].2556. แหล่งที่มา : <http://www.trueplookpanya.com> [2 เมษายน 2556]
- [25] คลังความรู้สู่ความเป็นเลิศ. องค์ประกอบของปิโตรเลียม [ออนไลน์].2556. แหล่งที่มา : <http://www.scimath.org> [3 เมษายน 2556]
- [26] วิกิพีเดีย, สารานุกรมเสรีไทย. ปิโตรเลียม [ออนไลน์].2556. แหล่งที่มา : <http://www.scimath.org> [3 เมษายน 2556]
- [27] ปราโมทย์ ไชยเวช. ปิโตรเลียมเทคโนโลยี. พิมพ์ครั้งที่ 2. กรุงเทพมหานคร: จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2548.
- [28] โรงเรียนหนองนาคำวิทยาาคม. ปิโตรเลียม [ออนไลน์].2556. แหล่งที่มา : <http://www.scimath.org> [3 เมษายน 2556]
- [29] มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคล, คณะวิทยาศาสตร์. ภาควิชาฟิสิกส์. น้ำมันดิบ [ออนไลน์].2556. แหล่งที่มา : <http://www.rmutphysics.com> [3 เมษายน 2556]
- [30] ไทยกู๊ดวิวดอทคอม. คุณสมบัติขิงน้ำมันดีเซลหมุนเร็ว [ออนไลน์].2556. แหล่งที่มา : <http://www.thaigoodview.com> [3 เมษายน 2556]

- [31] พลังงาน, กระทรวง. กรมธุรกิจพลังงาน. ธุรกิจพลังงานรอบรู้ความรู้เกี่ยวกับมาตรฐาน EURO-4 [ออนไลน์]. 2555 .แหล่งที่มา : <http://www.doeb.go.th/knowledge/data/euro4.pdf> [2 เมษายน 2556]
- [32] มหาวิทยาลัยรามคำแหง, เอกสารออนไลน์. รายวิชา CM 33 เคมีวิเคราะห์ 2. เคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า [ออนไลน์].2556. แหล่งที่มา : <http://e-book.ram.edu/e-book/inside/html/dlbook.asp?code=CM333> [3 เมษายน 2556]
- [33] เพ็ญศรี ทองนพเนื้อ. เคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า. พิมพ์ครั้งที่ 4. กรุงเทพมหานคร: จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2552.
- [34] ALS-Japan. Cyclic Voltammetry [Online]. 2010. Available from : <http://www.als-japan.com> [2013, April 4]
- [35] Scott, R.P.W. Basic electrochemistry [Online]. 2012. Available from : <http://physicalchemistryresources.com> [2013, April 4]
- [36] Biologic Science. Electrode [Online]. 2011. Available from : <http://www.biologic.info> [2013, April 4]
- [37] Wikipedia. Linear Sweeping Voltammetry [Online]. 2010. Available from : <http://en.wikipedia.org> [2013, April 4]
- [38] Pulse Voltammetric Techniques. Normal pulse [Online]. 2010. Available from <http://www.basinc.com> [2013, April 4]
- [39] Pulse Voltammetric Techniques. Differential pulse [Online]. 2010. Available from : <http://www.basinc.com> [2014, April 4]
- [40] CSI Potentiostat, Monash University Chemistry. Potentiostat [Online]. 2008. Available from : <http://www.chem.monash.edu.au/csi/potentiostat> [2013, April 5]
- [41] ASTM D2622-08. Standard test method for sulfur in petroleum products by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry, ASTM International, Vol 05.01.
- [42] นิวเคลียร์แห่งประเทศไทย,สมาคม. การวิเคราะห์โดยวิธีเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ [ออนไลน์] 2556 .แหล่งที่มา: <http://www.nst.or.th> [2 เมษายน 2556]

- [43] Okumura, L, L. and Stradiotto, R, N. Simultaneous determination of neutral nitrogen compounds in gasoline and diesel by differential pulse voltammetry. Talanta 72 (2007): 1106-1113.
- [44] Okumura, L, L. and Stradiotto, R, N. Simultaneous determination of quinoline and pyridine compounds in gasoline and diesel by differential pulse voltammetry. Electrolysis19 (2007): no 6, 709-716.
- [45] 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.
- [46] สรเทพ โสมสง, “การตรวจวัดซัลเฟอร์ทั้งหมดในแก๊สโซลีนด้วยพัลส์โวลแทมเมตรี”, วิทยานิพนธ์ปริญญาโท สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2554.
- [47] Dinc, E., Akyilmaz, E. and Ertas, N, F. Sulfite determination using sulfite oxidase biosensor based glassy carbon electrode coated with thin mercury film. Food Chemistry 101 (2007): 1540–1544.
- [48] 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.
- [49] The Fitness for Purpose of Analytical Method – A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics. EURACHEM Guide, 1st edition. 1998.
- [50] Srivastava, C, V. An evaluation of desulfurization technologies for sulfur removal from liquid fuels. Food Chemistry 101 (2007): 1540–1544.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก.

ข้อมูลแสดงกระแสสัญญาณเฉลี่ยของไดโบบิวทิลซัลไฟด์

ตารางที่ ก.1 กระแสสัญญาณเฉลี่ยของไดโบบิวทิลซัลไฟด์ 0.50 ppm ในตัวทำละลายผสมระหว่างโทลูอีนกับเมทานอล ในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 โดยปริมาตร กับ ความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก บนขั้วไฟฟ้าทองตรวจวัดด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี (ข้อมูลประกอบรูปที่ 4.4)

H ₂ SO ₄ (mM)	Peak height (nA)
28	48.03±2.01
55	901.92±1.02
82	104.37±2.10
110	105.80±1.98
137	106.32±3.19

ตารางที่ ก.2 กระแสสัญญาณเฉลี่ยของไดโบบิวทิลซัลไฟด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ บนขั้วไฟฟ้าทองในสภาวะที่กำจัดแก๊สออกซิเจนออกจากสารละลาย ตรวจวัดด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี (ข้อมูลประกอบรูปที่ 4.6)

Concentration (ppm)	Peak height (µA)
0.00	0.00±0.00
0.02	24.67±1.52
0.10	52.16±2.04
0.20	103.33±1.69
0.50	207.33±5.05
1.00	398.67±5.68

ตารางที่ ก.3 กระแสสัญญาณเฉลี่ยของไดโอบิวทิลซัลไฟด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ บนขั้วไฟฟ้าฟิล์มทอง ในสภาวะที่กำจัดแก๊สออกซิเจนออกจากสารละลาย ตรวจวัดด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี (ข้อมูลประกอบรูปที่ 4.6)

Concentration (ppm)	Peak height (nA)
0.00	0.00±0.00
0.10	29.02±2.93
0.20	49.17±3.01
0.50	99.81±4.02
1.00	193.90±5.23
2.00	392.54±4.64

ตารางที่ ก.4 กระแสสัญญาณเฉลี่ยของไดโอบิวทิลซัลไฟด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ บนขั้วไฟฟ้าบิสเมท ในสภาวะที่กำจัดแก๊สออกซิเจนออกจากสารละลาย ตรวจวัดด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี (ข้อมูลประกอบรูปที่ 4.6)

Concentration (ppm)	Peak height (nA)
0.00	0.00±0.00
0.10	24.94±2.81
0.20	45.81±3.93
0.50	97.32±4.53
1.00	191.45±5.81
2.00	385.71±5.69

ตารางที่ ก.5 กระแสสัญญาณเฉลี่ยของไดโอบิวทิลซัลไฟด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ บนขั้วไฟฟ้าฟิล์มปรอท ในสภาวะที่กำจัดแก๊สออกซิเจนออกจากสารละลาย ตรวจวัดด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี (ข้อมูลประกอบรูปที่ 4.6)

Concentration (ppm)	Peak height (nA)
0.00	0.00±0.00
0.10	348.03±1.58
0.20	532.24±1.02
0.50	1201.34±2.74
1.00	2291.83±1.17
2.00	4633.50±3.64

ตารางที่ ก.6 กระแสสัญญาณเฉลี่ยของไดโอบิวทิลซัลไฟด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ บนขั้วไฟฟ้าฟิล์มเงิน ในสภาวะที่กำจัดแก๊สออกซิเจนออกจากสารละลาย ตรวจวัดด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี (ข้อมูลประกอบรูปที่ 4.6)

Concentration (ppm)	Peak height (nA)
0.00	0.00±0.00
0.10	18.51±1.07
0.20	22.20±1.80
0.50	29.73±1.22
1.00	44.71±1.77
2.00	67.24±1.92

ตารางที่ ก.7 กระแสสัญญาณเฉลี่ยของไดโอบิวทิลซัลไฟด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ บนขั้วไฟฟ้าทอง ในสถานะที่ไม่กำจัดแก๊สออกซิเจนในสารละลาย ตรวจสอบวัดด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมทรี (ข้อมูลประกอบรูปที่ 4.8)

Concentration (ppm)	Peak height (nA)
0.00	0.00±0.00
0.10	19.23±2.54
0.20	34.32±2.88
0.50	70.78±3.53
1.00	139.74±4.19
2.00	310.31±3.84

ตารางที่ ก.8 กระแสสัญญาณเฉลี่ยของไดโอบิวทิลซัลไฟด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ บนขั้วไฟฟ้าฟิล์มทอง ในสถานะที่ไม่กำจัดแก๊สออกซิเจนในสารละลาย ตรวจสอบวัดด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมทรี (ข้อมูลประกอบรูปที่ 4.8)

Concentration (ppm)	Peak height (nA)
0.00	0.00±0.00
0.10	21.67±2.10
0.20	35.80±2.19
0.50	74.58±2.50
1.00	149.68±3.58
2.00	319.01±3.94

ตารางที่ ก.9 กระแสสัญญาณเฉลี่ยของไดบิวทิลซัลไฟด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ บนขั้วไฟฟ้าฟิล์มบิสมัท ในสถานะที่ไม่กำจัดแก๊สออกซิเจนในสารละลาย ตรวจวัดด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี (ข้อมูลประกอบรูปที่ 4.8)

Concentration (ppm)	Peak height (nA)
0.00	0.00±0.00
0.10	28.53±2.59
0.20	47.44±1.56
0.50	96.25±2.39
1.00	190.83±2.77
2.00	390.98±3.46

ตารางที่ ก.10 กระแสสัญญาณเฉลี่ยของไดบิวทิลซัลไฟด์ 0.50 ppm กับความเข้มข้นของสารละลายบิสมัทในการเตรียมขั้วไฟฟ้าบิสมัท (ข้อมูลประกอบรูปที่ 4.9)

Bi Concentration (ppm)	Peak height (nA)
0.05	61.01±1.28
0.10	98.41±2.81
0.20	99.33±2.34
0.50	98.54±3.21
1.00	101.27±2.51
2.00	103.81±3.45

ตารางที่ ก.11 กระแสสัญญาณเฉลี่ยของไดโอบิวทิลซัลไฟด์ 0.50 ppm กับศักย์ไฟฟ้าในการเตรียม
ขั้วไฟฟ้าบิสมัท (ข้อมูลประกอบรูปที่ 4.10)

Deposition potential (V)	Peak height (nA)
-0.5	46.31±1.78
-0.6	59.00±1.99
-0.7	66.23±1.80
-0.8	84.55±2.02
-0.9	92.54±2.50
-1.0	103.34±2.22
-1.1	84.41±3.09
-1.2	82.77±3.24

ตารางที่ ก.12 กระแสสัญญาณเฉลี่ยของไดโอบิวทิลซัลไฟด์ 0.50 ppm กับเวลาในการเตรียม
ขั้วไฟฟ้าบิสมัท (ข้อมูลประกอบรูปที่ 4.11)

Deposition time (s)	Peak height (nA)
5	70.01±2.83
10	98.52±1.94
30	99.02±1.40
60	100.11±2.45
120	98.24±3.33
180	101.89±2.99
240	98.72±2.86

ตารางที่ ก.13 กระแสสัญญาณเฉลี่ยของไดโอบิวทิลซัลไฟด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ บนขั้วไฟฟ้าบิสมัท ตรวจสอบด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมตรี แบบที่ 1 (ข้อมูลประกอบรูปที่ 4.14)

Concentration (ppm)	Peak height (nA)
0.00	0.00±0.00
0.02	13.91±2.08
0.10	27.73±1.52
0.20	49.02±2.01
0.50	108.18±3.04
1.00	202.56±3.56

ตารางที่ ก.14 กระแสสัญญาณเฉลี่ยของไดโอบิวทิลซัลไฟด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ บนขั้วไฟฟ้าบิสมัท ตรวจสอบด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมตรี แบบที่ 2 (ข้อมูลประกอบรูปที่ 4.14)

Concentration (ppm)	Peak height (μ A)
0.00	0.00±0.00
0.02	23.56±2.90
0.10	44.01±1.52
0.20	78.05±1.98
0.50	163.76±2.87
1.00	311.21±4.16

ตารางที่ ก.15 กระแสสัญญาณเฉลี่ยของไดโอบิวทิลซัลไฟด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ บนขั้วไฟฟ้าบิสมาท ตรวจสอบด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี (ข้อมูลประกอบรูปที่ 4.14)

Concentration (ppm)	Peak height (μA)
0.00	0.00 \pm 0.00
0.02	24.67 \pm 1.52
0.10	53.16 \pm 2.04
0.20	103.33 \pm 1.69
0.50	206.33 \pm 5.05
1.00	397.67 \pm 5.68

ตารางที่ ก.16 กระแสสัญญาณเฉลี่ยของไดโอบิวทิลซัลไฟด์ 0.50 ppm กับความถี่ในการสแกนบนขั้วไฟฟ้าบิสมาท ตรวจสอบด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี (ข้อมูลประกอบรูปที่ 4.15)

Frequency (Hz)	Peak height (nA)
10	36.45 \pm 2.30
20	51.00 \pm 2.19
30	69.71 \pm 1.53
40	80.22 \pm 2.88
50	99.50 \pm 1.71
60	100.55 \pm 2.94
70	104.63 \pm 3.16
80	101.84 \pm 3.24
90	103.71 \pm 2.48
100	102.44 \pm 3.03

ตารางที่ ก.17 กระแสสัญญาณเฉลี่ยของไดโอบิทิลซัลไฟด์ 0.50 ppm กับแอมพลิจูดในการสแกนบนขั้วไฟฟ้าบิสมาท์ ตรวจสอบด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี (ข้อมูลประกอบรูปที่ 4.16)

Amplitude (V)	Peak height (nA)
0.01	26.43±1.81
0.02	55.01±1.21
0.03	74.76±2.11
0.04	85.53±2.50
0.05	99.99±2.84
0.06	101.82±3.14
0.07	104.47±3.09
0.08	105.33±2.12
0.09	106.25±2.53
0.10	105.42±2.75

ตารางที่ ก.18 กระแสสัญญาณเฉลี่ยของไดโอบิทิลซัลไฟด์ 0.50 ppm กับศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้นในการสแกนบนขั้วไฟฟ้าบิสมาท์ ตรวจสอบด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี (ข้อมูลประกอบรูปที่ 4.18)

Step potential (mV)	Peak height (nA)
5	48.59±2.08
10	73.44±2.94
15	99.47±2.03
20	100.89±2.81
25	101.56±1.98
30	103.68±2.99
35	104.77±3.44

ตารางที่ ก.19 กระแสสัญญาณเฉลี่ยของไดโอบิวทิลซัลไฟด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ บนขั้วไฟฟ้าบิสเมท ตรวจสอบวัดด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมทรี (ข้อมูลประกอบรูปที่ 4.19)

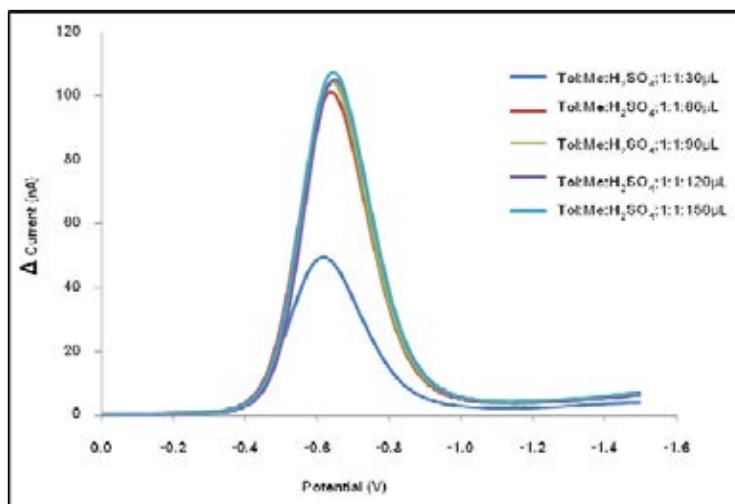
Concentration (ppm)	Peak height (nA)
0.00	0.00±0.00
0.10	28.53±2.11
0.20	48.82±2.04
0.50	99.76±2.51
1.00	199.33±2.94
2.00	398.48±3.22

ตารางที่ ก.20 กระแสสัญญาณเฉลี่ยของไดโอบิวทิลซัลไฟด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ บนขั้วไฟฟ้าบิสเมท โดยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมทรี สำหรับกราฟมาตรฐานในการวิเคราะห์ตัวอย่าง (ข้อมูลประกอบรูปที่ 4.20)

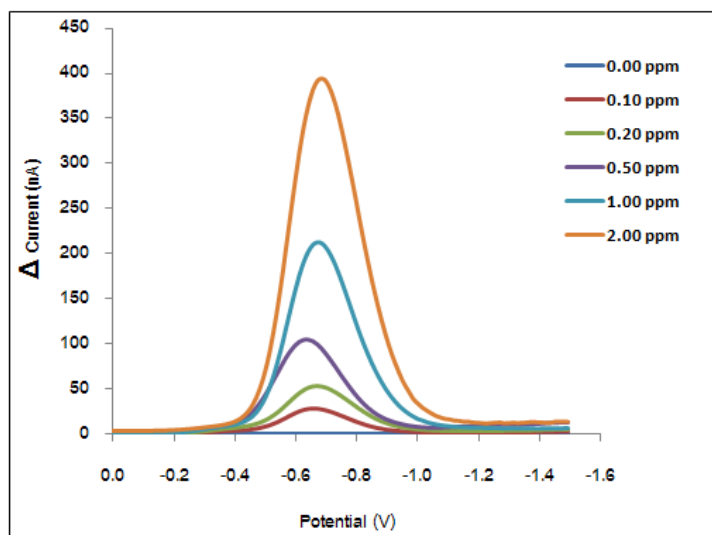
Concentration (ppm)	Peak height (nA)
0.00	0.00±0.00
0.10	29.54±2.31
0.20	48.87±2.44
0.50	99.29±3.57
1.00	199.34±2.84
2.00	399.81±3.42

ภาคผนวก ข.

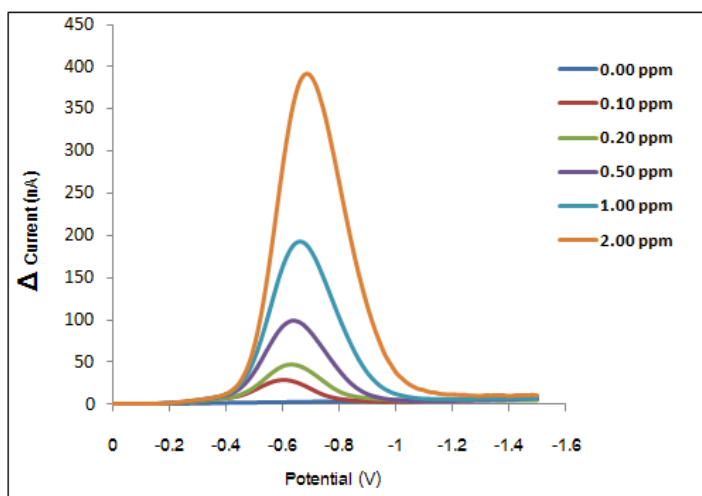
ข้อมูลแสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของไดบิวทิลซัลไฟด์



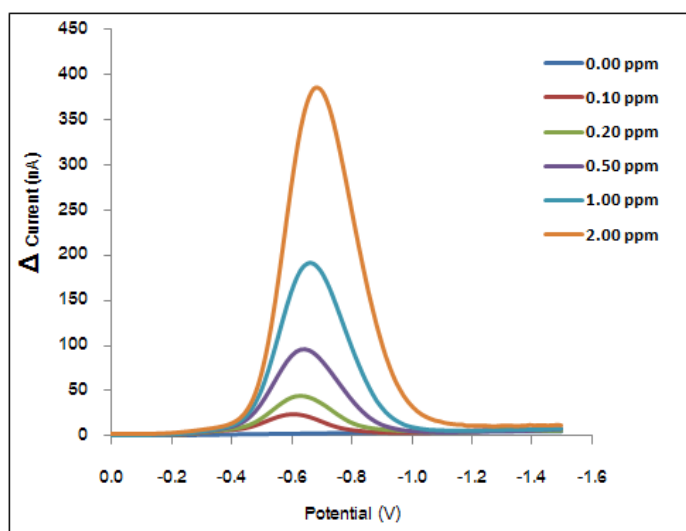
รูปที่ ข.1 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของไดบิวทิลซัลไฟด์ 0.50 ppm ที่ได้จากการตรวจวัดด้วย ขั้วไฟฟ้าทอง (ขั้นตอนการศึกษาความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก)



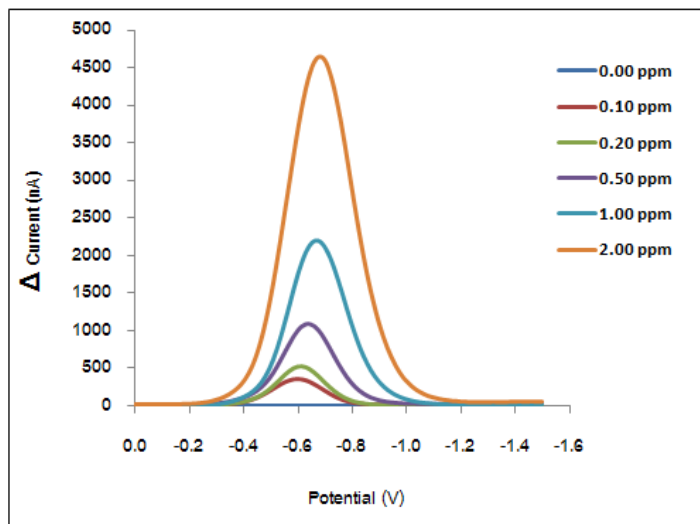
รูปที่ ข.2 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของไดบิวทิลซัลไฟด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ ตรวจวัดด้วย ขั้วไฟฟ้าทอง (ขั้นตอนการศึกษานิตของขั้วไฟฟ้าใช้งาน ในสภาวะที่กำจัดแก๊สออกซิเจนออกจากสารละลาย)



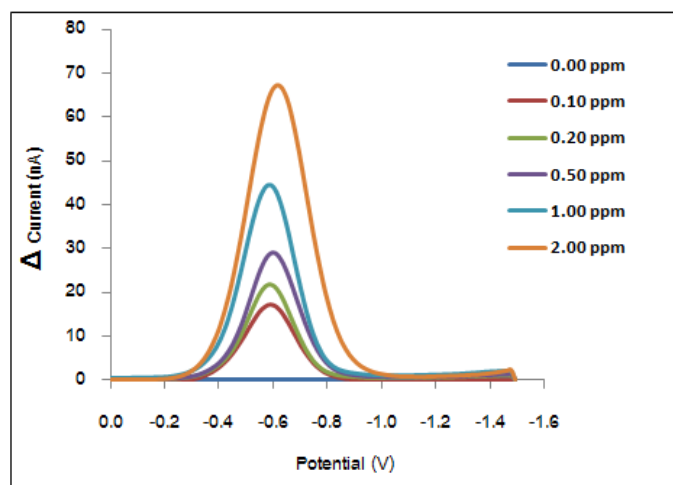
รูปที่ ๓.3 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของไดบิวทิลซิลไฟด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ ตรวจสอบด้วย ขั้วไฟฟ้าฟิล์มทอง (ขั้นตอนการศึกษาชนิดของขั้วไฟฟ้าใช้งาน ในสภาวะที่กำจัดแก๊ส ออกซิเจนออกจากสารละลาย)



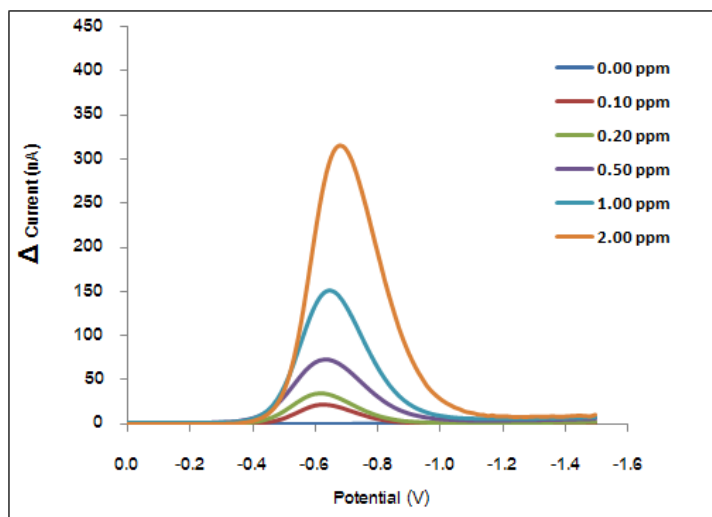
รูปที่ ๓.4 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของไดบิวทิลซิลไฟด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ ตรวจสอบด้วย ขั้วไฟฟ้าบิสมัท (ขั้นตอนการศึกษาชนิดของขั้วไฟฟ้าใช้งาน ในสภาวะที่กำจัดแก๊สออกซิเจนออกจากสารละลาย)



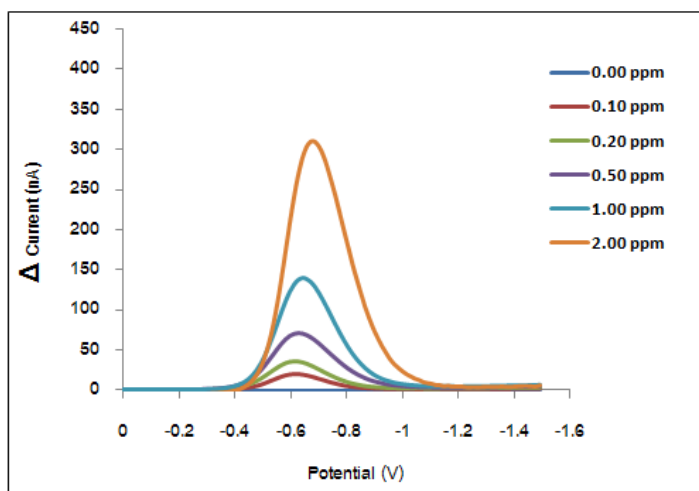
รูปที่ ข.5 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของไดบิวทิลซัลไฟด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าฟิล์มปรอท (ขั้นตอนการศึกษาชนิดของขั้วไฟฟ้าใช้งาน ในสภาวะที่กำหนดแก๊สออกซิเจนออกจากสารละลาย)



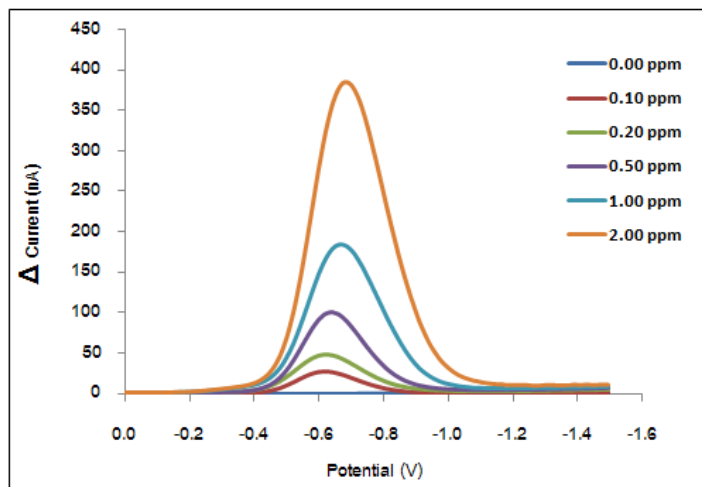
รูปที่ ข.6 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของไดบิวทิลซัลไฟด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าฟิล์มเงิน (ขั้นตอนการศึกษาชนิดของขั้วไฟฟ้าใช้งาน ในสภาวะที่กำหนดแก๊สออกซิเจนออกจากสารละลาย)



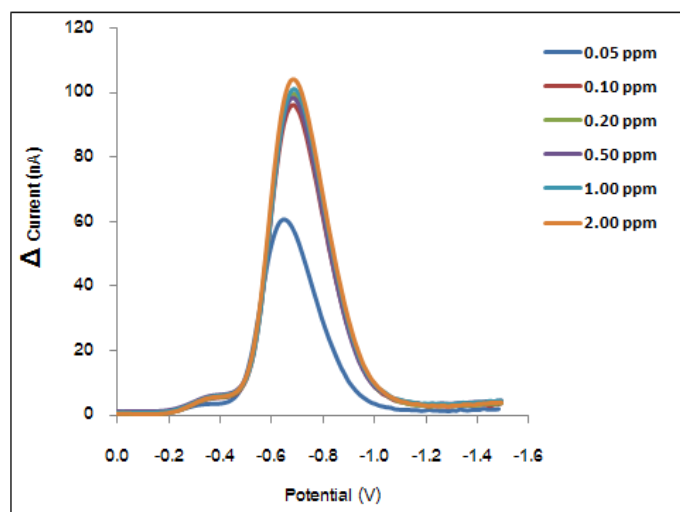
รูปที่ ข.7 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของไดบิวทิลซิลไฟด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ ตรวจสอบด้วย ขั้วไฟฟ้าทอง (ขั้นตอนการศึกษานิดของขั้วไฟฟ้าใช้งาน ในสภาวะที่ไม่กำจัดแก๊สออกซิเจนออกจากสารละลาย)



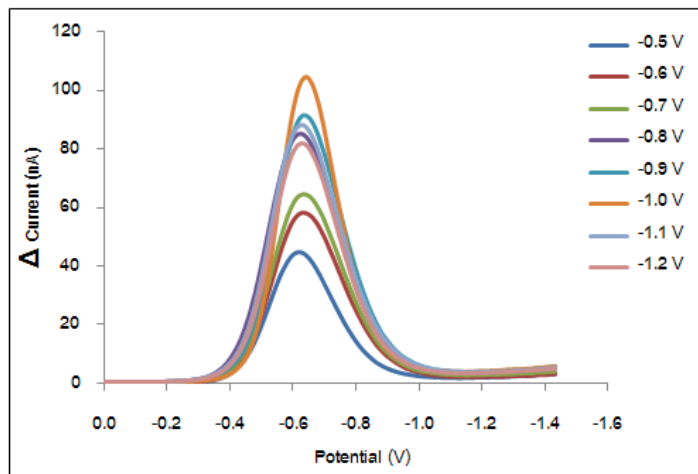
รูปที่ ข.8 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของไดบิวทิลซิลไฟด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ ตรวจสอบด้วย ขั้วไฟฟ้าฟิล์มทอง (ขั้นตอนการศึกษานิดของขั้วไฟฟ้าใช้งาน ในสภาวะที่ไม่กำจัดแก๊สออกซิเจนในสารละลาย)



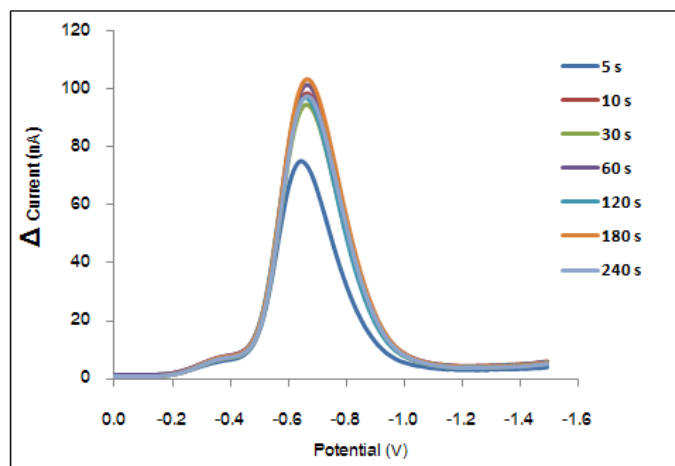
รูปที่ ข.9 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของไดบิวทิลซัลไฟด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าบิสมัท (ขั้นตอนการศึกษาชนิดของขั้วไฟฟ้าใช้งาน ในสภาวะที่ไม่กำจัดแก๊สออกซิเจนในสารละลาย)



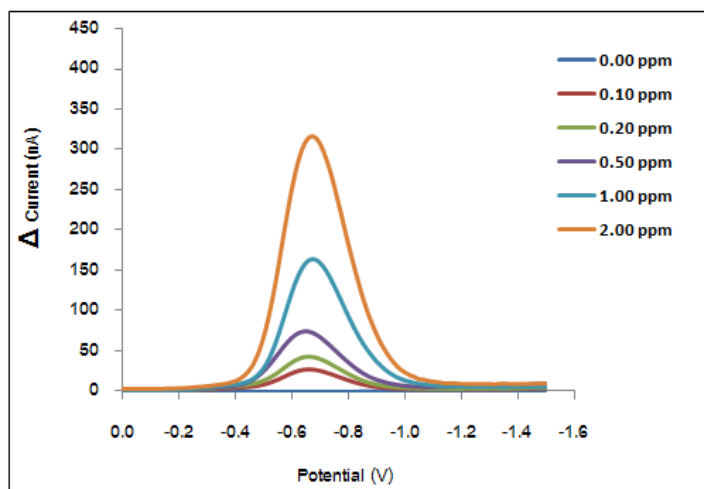
รูปที่ ข.10 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของไดบิวทิลซัลไฟด์ 0.50 ppm บนขั้วไฟฟ้าบิสมัท (ในขั้นตอนการศึกษาความเข้มข้นของสารละลายบิสมัทที่ใช้ในการเตรียมขั้วไฟฟ้า)



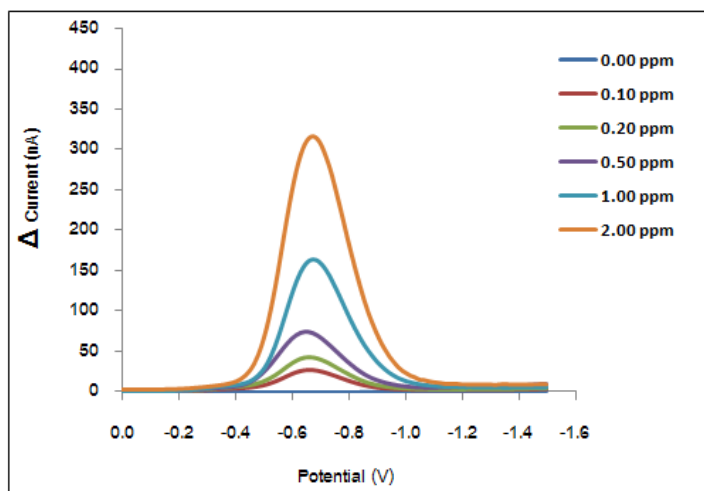
รูปที่ ข.11 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของไดบิวทิลซัลไฟด์ 0.50 ppm บนขั้วไฟฟ้าบิสมัท
(ในขั้นตอนการศึกษาศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการเตรียมขั้วไฟฟ้าบิสมัท)



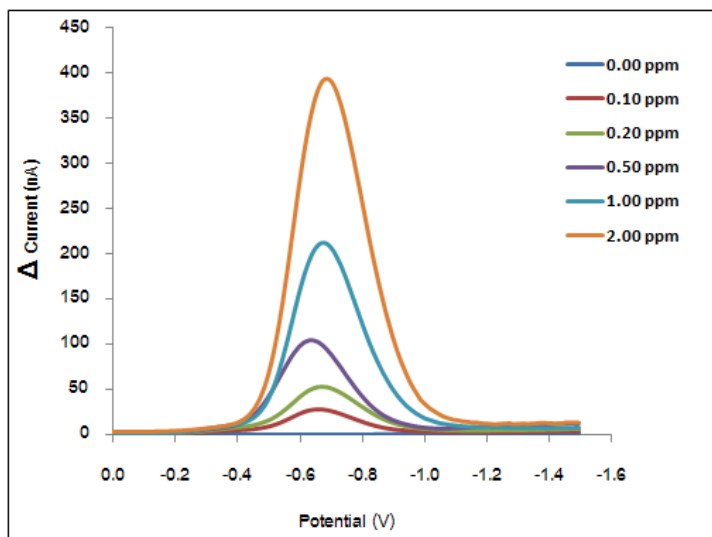
รูปที่ ข.12 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของไดบิวทิลซัลไฟด์ 0.50 ppm บนขั้วไฟฟ้าบิสมัท
(ในขั้นตอนการศึกษาเวลาที่ใช้ในการเตรียมขั้วไฟฟ้าบิสมัท)



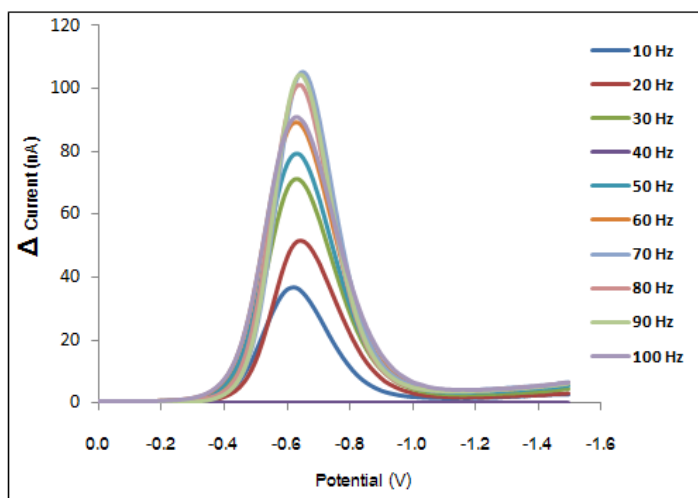
รูปที่ ข.13 ดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมโมแกรมของไดบิวทิลซิลไฟด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าบิสมัท (ขั้นตอนการศึกษารูปแบบสัญญาณกระตุ้นดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมตรี แบบที่ 1)



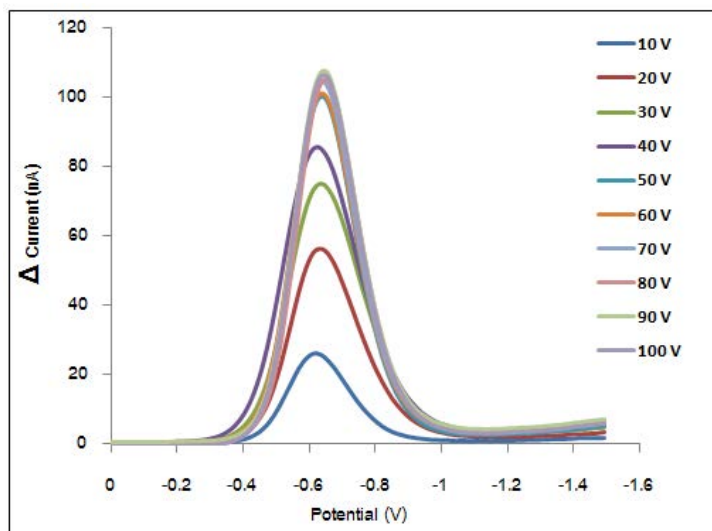
รูปที่ ข.14 ดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมโมแกรมของไดบิวทิลซิลไฟด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าบิสมัท (ขั้นตอนการศึกษารูปแบบสัญญาณกระตุ้นดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมตรี แบบที่ 2)



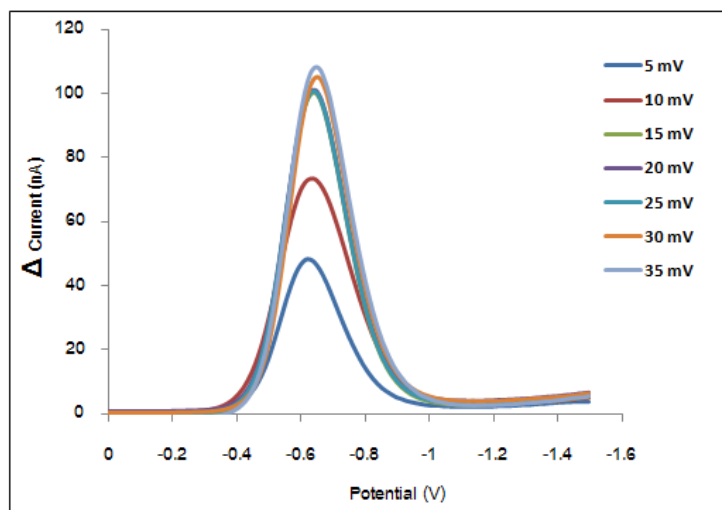
รูปที่ ข.15 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของโคบิลทิลซัลไฟด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ ตรวจสอบด้วย
ขั้วไฟฟ้าบิสมัท (ขั้นตอนการศึกษารูปแบบสัญญาณกระตุ้นสแควร์เวฟโวลแทมเมทรี)



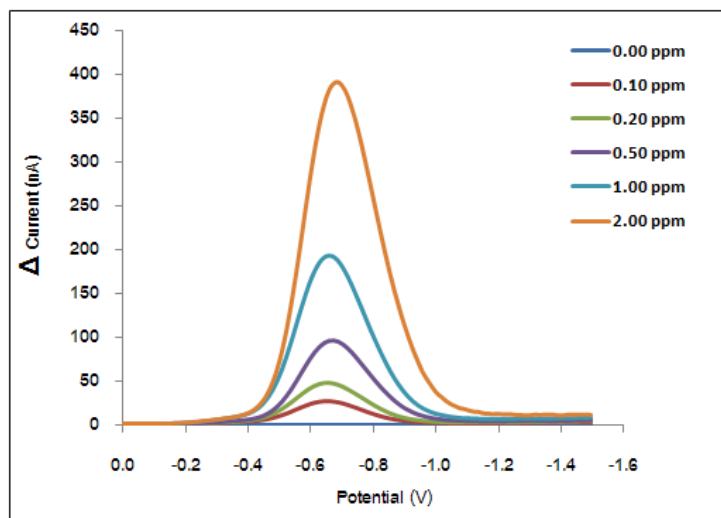
รูปที่ ข.16 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของโคบิลทิลซัลไฟด์ 0.50 ppm บนขั้วไฟฟ้าบิสมัท
(ในขั้นตอนการศึกษาความถี่ในการสแกน)



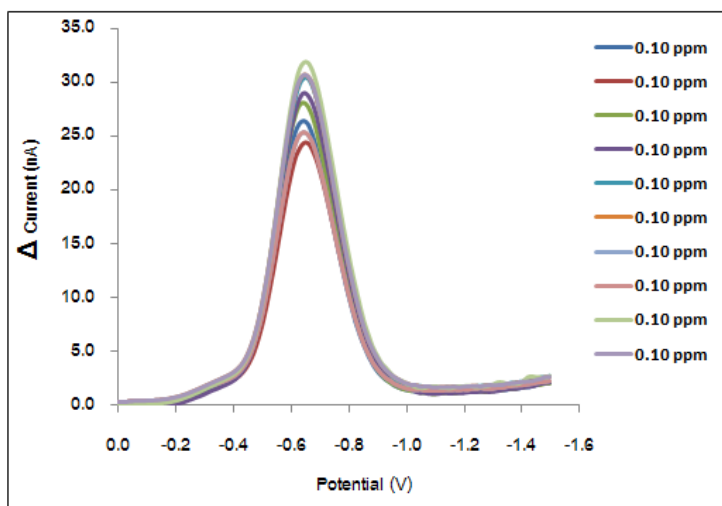
รูปที่ ข.17 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของไดบิวทิลซัลไฟด์ 0.50 ppm บนขั้วไฟฟ้าบิสมัท
(ในขั้นตอนการศึกษาแอมพลิจูดในการสแกน)



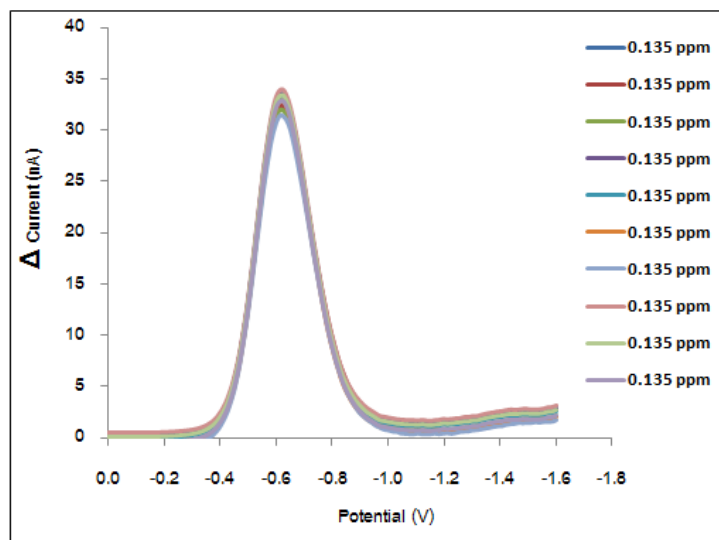
รูปที่ ข.18 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของไดบิวทิลซัลไฟด์ 0.50 ppm บนขั้วไฟฟ้าบิสมัท
(ในขั้นตอนการศึกษาศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้นในการสแกน)



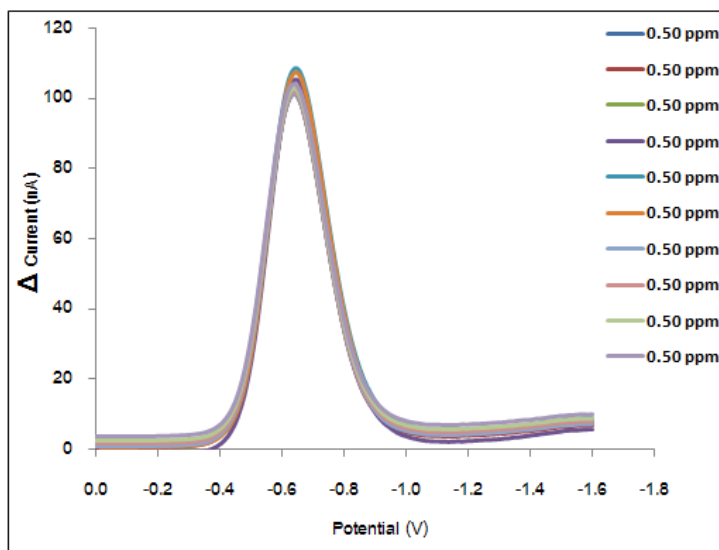
รูปที่ ข.19 กระแสสัญญาณเฉลี่ยของไดบิวทิลซัลไฟด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ บนขั้วไฟฟ้าบิสมีท ตรวจวัดด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี (ในขั้นตอนการความไว)



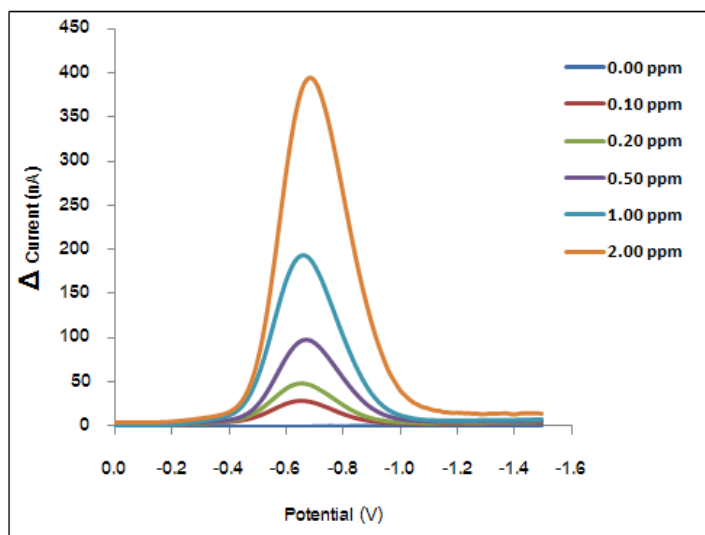
รูปที่ ข.20 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของไดบิวทิลซัลไฟด์ 0.10 ppm บนขั้วไฟฟ้าบิสมีท (ในขั้นตอนการการประมาณค่า LOD และ LOQ)



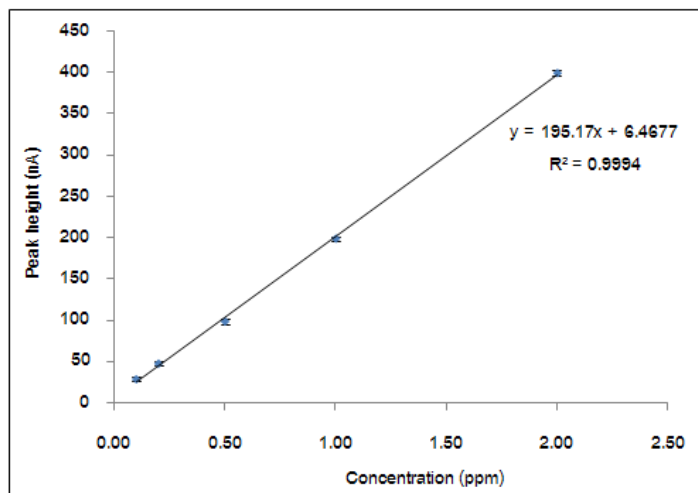
รูปที่ ข.21 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของไดเอทิลซัลไฟด์ 0.135 ppm บนขั้วไฟฟ้าบิสมัท (ในขั้นตอนการการยืนยันค่า LOQ)



รูปที่ ข.22 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของไดเอทิลซัลไฟด์ 0.50 ppm บนขั้วไฟฟ้าบิสมัท (ในขั้นตอนการหาความเที่ยง)



รูปที่ ข.23 สแควร์โวลโวลแทมโมแกรมของโคบิลทิลซัลไฟด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ บนขั้วไฟฟ้าปิทมัท (ในขั้นตอนการเตรียมกราฟมาตรฐานสำหรับวิเคราะห์ตัวอย่าง)



รูปที่ ข.24 กราฟมาตรฐานของโคบิลทิลซัลไฟด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ ตรวจสอบด้วยขั้วไฟฟ้าปิทมัท (ในขั้นตอนการเตรียมกราฟมาตรฐานสำหรับวิเคราะห์ตัวอย่าง)

ภาคผนวก ค.

ตัวอย่างการคำนวณความเข้มข้นปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในน้ำมันตัวอย่างดีเซล

จากกราฟมาตรฐานรูปที่ ข.24 สมการเส้นตรงที่ได้คือ $y = 195.17x - 6.4677$

โดย x แทน ความเข้มข้นของปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในเซลล์เคมีไฟฟ้า (ppm)

และ y แทน ความสูงของสัญญาณ (nA)

จากขั้นตอนที่ 3.5.4 เมื่อได้ความสูงของสัญญาณ (หน่วย nA) จากโวลแทมโมแกรม นำมาแทนค่า y ในสมการเส้นตรง คำนวณค่า x ซึ่งเป็นความเข้มข้นของปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในเซลล์เคมีไฟฟ้า (หน่วย ppm) ตัวอย่างเช่น ได้ความสูงของสัญญาณ 37.5395 nA สามารถคำนวณความเข้มข้นได้ดังนี้

$$\text{จาก } y = 195.17x - 6.4677$$

แทนค่า $y = 37.5395$ nA เพื่อหาค่า x ในสมการเส้นตรง

$$\text{จะได้ } 37.5395 = 195.17x - 6.4677$$

$$x = (37.5395 + 6.4677) / 195.17 = 0.1592$$

ดังนั้น จะได้ว่าความเข้มข้นของปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในเซลล์เคมีไฟฟ้าเท่ากับ 0.1592 ppm

แต่เนื่องจากขั้นตอนที่ 3.5.4 ได้ปิเปตน้ำมันตัวอย่างปริมาตร 100 ไมโครลิตร ลงในสารละลายเกือบหนูนปริมาณ 20.00 มิลลิลิตร (20,000 ไมโครลิตร) ในเซลล์เคมีไฟฟ้า ดังนั้นเมื่อต้องการคำนวณปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในตัวอย่างน้ำมัน จึงสามารถคำนวณได้ดังนี้

$$\text{จากสูตร } M_1V_1 = M_2V_2$$

$$\text{แทนค่า } (0.1592 \text{ ppm}) \times (20,000 + 100 \mu\text{L}) = M_2 \times (100 \mu\text{L})$$

$$M_2 = (0.1592 \times 20,100) / 100 = 31.99 \text{ ppm}$$

ดังนั้น จะได้ว่าความเข้มข้นของปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในตัวอย่างน้ำมันเท่ากับ 32 ppm

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวไพรสุวรรณ คณะพันธ์ เกิดวันที่ 16 ตุลาคม 2530 อายุ 26 ปี ภูมิลำเนา 25 หมู่ 6 บ้านพืชอุดม ตำบลบุเปือย อำเภอน้ำยืน จังหวัดอุบลราชธานี 34260 ประเทศไทย สำเร็จการศึกษาปริญญาตรีจากภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี ในปี 2552 และเข้าศึกษาต่อในระดับปริญญาโทในสาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปีการศึกษา 2553 หมายเลขโทรศัพท์ที่ติดต่อได้ 080-1658814

การประชุมทางวิชาการ

26-27 April 2012

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