



รายงานการวิจัย

การศึกษาอิมพีแดนซ์สเปกโตรสโคปีเชิงเคมีไฟฟ้าของตัวตรวจวัดพอลิอะนิลีน
สำหรับวัดการนำไฟฟ้าแบบไม่สัมผัส

**Electrochemical Impedance Spectroscopic Study of Polyaniline Sensor
for Contactless Conductivity Measurement**

ผู้วิจัย

นางสาววรรณพรณ พรมศิลา

โครงการวิจัยทุนสนับสนุนงานวิจัยของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลกรุงเทพ

งบประมาณแผ่นดิน ปี พ.ศ. 2556

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลกรุงเทพ

กิตติกรรมประกาศ (Acknowledgement)

งานวิจัยเรื่อง การศึกษาอิมพีแดนซ์สเปกโตรสโคปีเชิงเคมีไฟฟ้าของตัวตรวจวัดฟอสฟอรัสสำหรับวัดการนำไฟฟ้าแบบไม่สัมผัส สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดีโดยได้รับการสนับสนุนจากสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ และมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลกรุงเทพ ในการสนับสนุนงบประมาณ และเวลาในการทำงานวิจัย

ขอกราบขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์อัจฉนา วงศ์ชัยวัฒน์ ที่กรุณาให้คำปรึกษา แนะนำ การทำวิจัยตลอดจนให้ความคิดเห็นเพื่อปรับปรุงแก้ไขการทำวิจัยให้สมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบคุณ อ.อลงกรณ์ อยู่สำราญ ที่ให้คำปรึกษาในเรื่องการเขียนโครงการของงบประมาณ วิจัย ดร.วันทนา มงคลวิสุทธิ์ ดร. อุษารัตน์ คำทับทิม และอ. รัฐพล หงส์เกรียงไกร ที่ให้ความช่วยเหลือในการทำงานวิจัย และเจ้าหน้าที่ของ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลกรุงเทพ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ที่ช่วยเหลือในเรื่องการใช้เครื่องมือวิเคราะห์

และขอบคุณครอบครัว (พ่อ แม่ น้อง และสามี) ที่ให้กำลังใจจนงานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วง

วรพรรณ พรหมศิลา



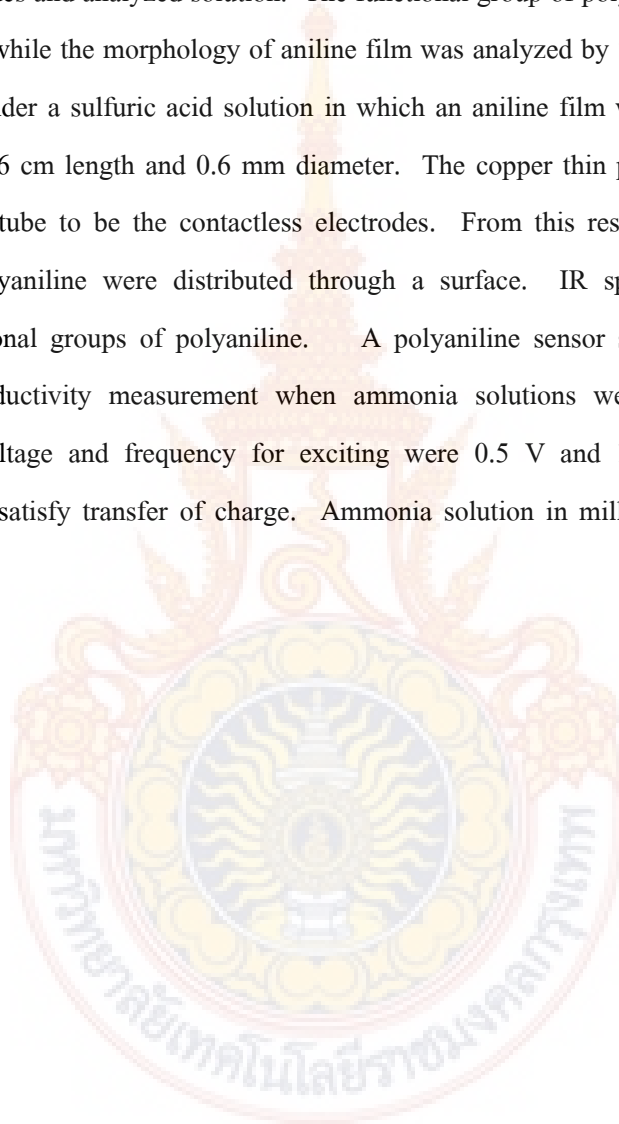
บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้เป็นการศึกษาคุณลักษณะของตัวตรวจวัดพอลิอะนิลีนโดยอาศัยเทคนิคอิมพีแดนซ์ เพื่อใช้ในการวัดการนำไฟฟ้าของสารละลายแอมโมเนียแบบที่ขั้วไฟฟ้าไม่สัมผัสกับสารที่ต้องการวัดโดยตรง รวมถึงทดสอบองค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มพอลิอะนิลีนด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี และคุณลักษณะของพื้นผิวของฟิล์มโดยอาศัยเทคนิคเอตอีเอ็ม การเตรียมตัวตรวจวัดพอลิอะนิลีน ทำได้ในสภาวะกรดกำมะถันเคลือบ เป็นฟิล์มภายในผิวหลอดแก้วยาว 6 เซนติเมตร และเส้นผ่าศูนย์กลาง 6 มิลลิเมตร ใช้โลหะทองแดง พันรอบหลอดแก้ว ทำเป็นขั้วไฟฟ้า จากการวิจัยพบว่า อนุภาค ของพอลิอะนิลีนที่เตรียมได้มีขนาดเล็ก กระจับไมโคร เมตรกระจายอยู่ทั่วไปในหลอดแก้ว สเปกตรัมของฟิล์มพอลิอะนิลีน สอดคล้องกับหมู่ฟังก์ชันที่มีในโครงสร้างทางเคมีของพอลิอะนิลีน ความสามารถในการนำไฟฟ้าของฟิล์มพอลิอะนิลีนเกิดขึ้นได้ ถึงแม้จะเป็นการวัดการนำไฟฟ้าแบบไม่สัมผัสสารภายใต้ สภาวะในการควบคุมศักย์ที่ 0.5 โวลต์ ความถี่ 1000 กิโลเฮิร์ต ยืนยันได้จากโนควิสต์พล็อตที่แสดงให้เห็นถึงการเคลื่อนที่ของไอออนเกิดขึ้นที่เซลล์ไฟฟ้าสามารถวัดปริมาณแอมโมเนียได้ในระดับมิลลิโมลาร์



Abstract

The research is to study an electrochemical property of polyaniline sensor using Impedance method. A sensor was used to measure a conductivity of ammonia without contact between electrodes and analyzed solution. The functional group of polyaniline was confirmed by FT-IR method, while the morphology of aniline film was analyzed by SEM. A polyaniline film was prepared under a sulfuric acid solution in which an aniline film was coated inside of open glass tube with 6 cm length and 0.6 mm diameter. The copper thin plates were placed around outside a glass tube to be the contactless electrodes. From this research, the micro granular particles of polyaniline were distributed through a surface. IR spectrums were confirmed expected functional groups of polyaniline. A polyaniline sensor showed good response in contactless conductivity measurement when ammonia solutions were tested. The optimal condition of voltage and frequency for exciting were 0.5 V and 1000 kHz. Nyquist plot demonstrated a satisfy transfer of charge. Ammonia solution in millimolar (mM) unit can be determined.



สารบัญเรื่อง (Table of Contents)

บทที่ 1 บทนำ (Introduction)

1. ความสำคัญและที่มาของปัญหา	
1.1. แอมโมเนีย	1
1.2. พอลิอะนิลีน	4
1.3. อิมพีแดนซ์สเปกโตรสโกปีเชิงเคมีไฟฟ้า	5
2. วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย	10
3. ขอบเขตของโครงการวิจัย	10
4. ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	11
5. วิธีดำเนินการวิจัย	11

บทที่ 2 การทบทวนวรรณกรรม

1. แอมโมเนีย	15
2. พอลิอะนิลีน	16
3. อิมพีแดนซ์	18

บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย

1. อุปกรณ์และสารเคมี	20
2. การทดลอง	20

บทที่ 4 ผลการวิจัยและ ข้อวิจารณ์

1. การเตรียมฟิล์มพอลิอะนิลีนด้วยวิธีทางเคมี	27
2. การตรวจหามุมฟังก์ชันของพอลิอะนิลีนด้วยเทคนิคอินฟราเรด	28
3. การพื้นผิวของพอลิอะนิลีนด้วย SEM	30
4. การตรวจคุณลักษณะทางไฟฟ้าของพอลิอะนิลีนด้วยเทคนิคอิมพีแดนซ์	33
4.1. การศึกษาผลของศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมให้กับเซลล์เคมีไฟฟ้า	33
4.2. การศึกษาระยะห่างของขั้วไฟฟ้า	35
4.3. การศึกษาผลของแอมโมเนียต่อการตอบสนองของเซลล์เคมีไฟฟ้า	36
4.4. การศึกษาผลของเวลาที่เหมาะสมเพื่อให้สารละลายแอมโมเนียในหลอดอิมมูโน	36

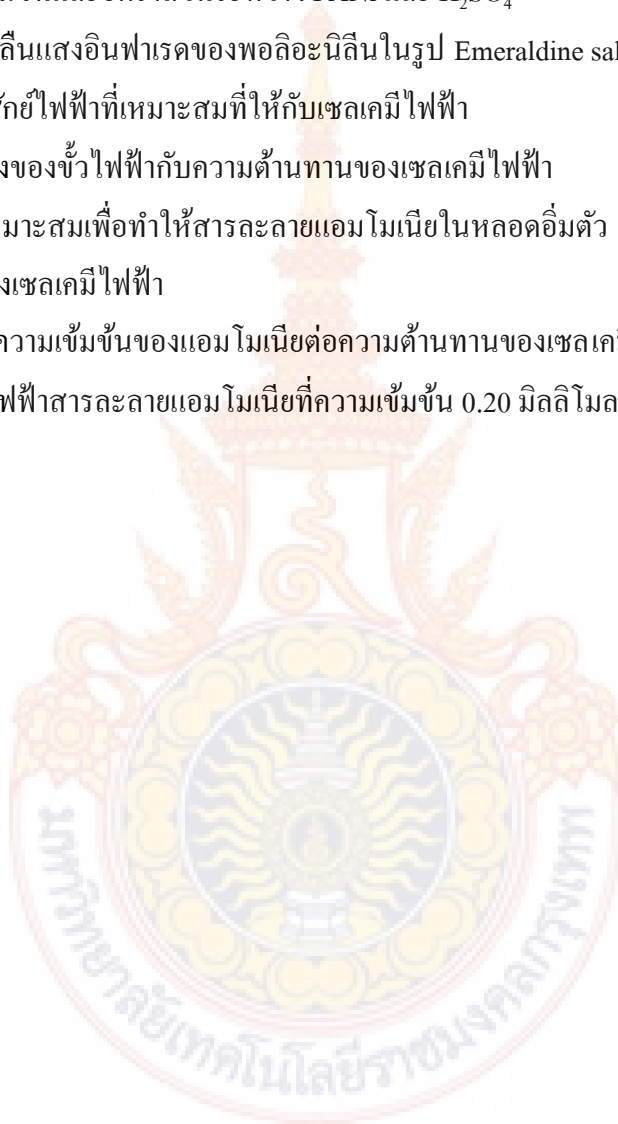
สารบัญเรื่อง (Table of Contents) (ต่อ)

4.5. ศึกษาผลของปริมาตรแอมโมเนียต่อการตอบสนองของตัวตรวจวัด	38
4.6. การตรวจวัดแอมโมเนียในตัวอย่างน้ำที่เตรียมขึ้น	44
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ	
สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ	45
บรรณานุกรม	46
ภาคผนวก	48



สารบัญตาราง (List of Tables)

ตารางที่ 1	ระดับความเข้มข้นของแอมโมเนียและผลกระทบต่อสัตว์น้ำ	2
ตารางที่ 2	องค์ประกอบของวงจรเทียบเท่า	10
ตารางที่ 3	ความเข้มข้นและอัตราส่วนระหว่าง PANi และ H_2SO_4	25
ตารางที่ 4	การดูดกลืนแสงอินฟราเรดของพอลิอะนิลีนในรูปแบบ Emeraldine salt	28
ตารางที่ 5	ผลของศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมที่ให้กับเซลล์เคมีไฟฟ้า	34
ตารางที่ 6	ระยะห่างของขั้วไฟฟ้ากับความต้านทานของเซลล์เคมีไฟฟ้า	35
ตารางที่ 7	เวลาที่เหมาะสมเพื่อให้สารละลายแอมโมเนียในหลอดอิมมูโน กับความต้านทานของเซลล์เคมีไฟฟ้า	37
ตารางที่ 8	ผลของความเข้มข้นของแอมโมเนียต่อความต้านทานของเซลล์เคมีไฟฟ้า	38
ตารางที่ 9	ค่าศักย์ไฟฟ้าสารละลายแอมโมเนียที่ความเข้มข้น 0.20 มิลลิโมลาร์	44



สารบัญภาพ (List of Illustrations)

รูปที่ 1	โครงสร้างทางเคมีของพอลิอะนิลีนในรูปนำไฟฟ้า รูปเกลือเอ็มเมอร์ดีน (Emeraldine Salt, ES)	4
รูปที่ 2	การสังเคราะห์พอลิอะนิลีนในรูปนำไฟฟ้า	4
รูปที่ 3	แสดงค่าต่างเฟสของศักย์ไฟฟ้า (V , E) และกระแส (I)	6
รูปที่ 4	ลักษณะของโนควิสต์พล็อตที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง ค่าอิมพีแดนซ์จินตภาพ (Imaginary Impedance) และอิมพีแดนซ์จริง (Real Impedance)	7
รูปที่ 5	โนควิสต์พล็อตของวงจรไฟฟ้าเทียบเท่าที่ประกอบด้วยตัวต้านทานและตัวเก็บประจุต่อ	8
รูปที่ 6	โนควิสต์พล็อตของวงจรไฟฟ้าเทียบเท่าที่ประกอบด้วยตัวต้านทานและตัวเก็บประจุต่ออนุกรม	8
รูปที่ 7	โนควิสต์พล็อตของวงจรไฟฟ้าเทียบเท่าที่ประกอบด้วยตัวต้านทานโอห์มมิกและความต้านทานจากการถ่ายโอนประจุ และตัวเก็บประจุ	9
รูปที่ 8	อิมพีแดนซ์วอร์เบิร์ก	9
รูปที่ 9	รูปแบบตัวตรวจวัดที่ออกแบบ เป็นแบบ open tubular	12
รูปที่ 10	รูปแสดงการต่อระหว่างแผ่นทองแดงที่เป็นขั้วไฟฟ้ากับตัวบันทึกสัญญาณไฟฟ้า (e-corder)	12
รูปที่ 11	ไดอะแกรมเพื่อวัดการตอบสนองของตัวตรวจวัดต่อปริมาณแอมโมเนีย	13
รูปที่ 12	หน้าตาการตั้งโปรแกรมการใช้งานของเครื่อง Potentiostat	14
รูปที่ 13	โครงสร้างทางเคมีของพอลิอะนิลีน (Undoped form)	16
รูปที่ 14	การสังเคราะห์พอลิอะนิลีน	17
รูปที่ 15	หลอดแก้วสำหรับการเคลือบพอลิอะนิลีน	24
รูปที่ 16	สารละลายสีเขียวของพอลิอะนิลีนในรูป Emeraldine salt จากสารละลายพอลิอะนิลีนจากการผสม 0.1 M PANi ใน 1.0 M HCl กับ 1.0 M ammonium persulfate	25
รูปที่ 17	หลอดแก้วที่เคลือบด้วยพอลิอะนิลีน 0.1 M PANi ใน 1.0 M HCl กับ 0.1 M ammonium persulfate เป็นเวลา 1 ชม	25

สารบัญภาพ (List of Illustrations) (ต่อ)

รูปที่ 19	หลอดแก้วที่เคลือบด้วยพอลิอะนิลีน 0.1 M PANi ใน 1.0 M H ₂ SO ₄ กับ 1.0 M ammonium persulfate ที่เวลาต่างๆกัน 10-60 นาที	27
รูปที่ 20	หลอดแก้วที่เคลือบด้วยพอลิอะนิลีน 0.10 M PANi ใน 1.0 M H ₂ SO ₄ กับ 1.0 M ammonium persulfate ในอัตราส่วน 4:1 ที่เวลาในการเตรียมฟิล์ม 30 นาที	27
รูปที่ 21	โครงสร้างของพอลิอะนิลีนในรูป Emeraldine salt	28
รูปที่ 22	สเปกตรัมการดูดกลืนแสงอินฟราเรดของพอลิอะนิลีนในรูป Emeraldine salt	29
รูปที่ 23	รูปพื้นผิวของพอลิอะนิลีนที่กำลังขยายขนาดต่างๆ	30
รูปที่ 24	การต่อตัวตรวจวัดแบบไม่สัมผัสเทียบกับวงจรไฟฟ้าเทียบเท่า	32
รูปที่ 25	ไนควิสต์พล็อตที่ 10-1000 กิโลเฮิร์ต ศักย์ไฟฟ้าที่ 0.5 โวลต์	33
รูปที่ 26	ผลของศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมที่ให้กับเซลล์ไฟฟ้าเคมี กับความต้านทานของเซลล์	35
รูปที่ 27	เวลาที่เหมาะสมเพื่อทำให้สารละลายแอมโมเนียในหลอดอิมมิดีกับ ความต้านทานของเซลล์ไฟฟ้า	37
รูปที่ 28	ไนควิสต์พล็อตของสารละลายแอมโมเนียที่ความเข้มข้นต่างๆ	39
รูปที่ 29	กราฟมาตรฐานที่พล็อตระหว่างความเข้มข้นกับศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ไฟฟ้า	44

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อที่ใช้ในการวิจัย (List of Abbreviations)

PANi	Polyaniline
ES	Emeraldine Salt
Z	Impedance
R	Resistance
E	Voltage
I	Current
EIS	Electrochemical Impedance Spectroscopy
SEM	Scanning Electron Microscopy
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
Z''	อิมพีแดนซ์ส่วนจินตภาพ
Z'	อิมพีแดนซ์ส่วนจริง



บทที่ 1

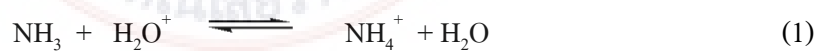
บทนำ (Introduction)

1. ความสำคัญและที่มาของปัญหา

1.1. แอมโมเนีย

แอมโมเนีย (Ammonia) เป็นสารประกอบไนโตรเจน มีลักษณะทั่วไปเป็นแก๊สไม่มีสี มีกลิ่นฉุน สามารถละลายน้ำได้ดี แอมโมเนียสามารถพบได้ในแหล่งน้ำทั่วไป แอมโมเนีย มีทั้งประโยชน์และโทษต่อคุณภาพของแหล่งน้ำ และการเพาะเลี้ยงสัตว์น้ำ กล่าวคือแอมโมเนียเป็นสารประกอบที่สัตว์น้ำใช้ในการเจริญเติบโต และ ถือเป็นตัวชี้วัดที่บ่งบอกถึงคุณภาพในแหล่งเพาะเลี้ยงสัตว์น้ำ แต่ในแหล่งน้ำที่มีการใช้งานนานๆ ไม่มีการเปลี่ยนถ่าย จะมีสารอินทรีย์ที่มีแอมโมเนียสะสมเพิ่มขึ้น อันเนื่องจากการขับถ่ายของสิ่งมีชีวิต ซึ่งการขับถ่ายส่วนใหญ่เกิดขึ้นโดยผ่านทางเหงือกในรูปของแอมโมเนียไม่แตกตัว (NH_3) นอกจากการขับถ่าย ซากสิ่งมีชีวิตที่ตายแล้ว ปุ๋ยและอาหารสัตว์น้ำที่เหลือตกค้าง หรือการปล่อยของเสียที่ปล่อยทิ้งมาจาก แหล่งชุมชนที่อยู่อาศัยและ แหล่ง โรงงานอุตสาหกรรมบางประเภท จะมีสารประกอบไนโตรเจนในรูปของแอมโมเนียปะปนมาด้วย ซึ่งที่กล่าวมาข้างต้นนี้ล้วนเป็นแหล่งกำเนิดแอมโมเนียในแหล่งน้ำทั้งสิ้น

ในทางเคมี แอมโมเนียเกิดการสลายตัวจนกลายเป็นแอมโมเนียอิสระ (Free ammonia; NH_3) และแอมโมเนียมไอออน (ammonium ion; NH_4^+) เราเรียกกระบวนการนี้ว่า แอมโมนิฟิเคชัน (Ammonification) คือ กระบวนการที่เปลี่ยนรูปสารประกอบอินทรีย์ ในไนโตรเจนไปอยู่ในรูปของสารอนินทรีย์ ในบ่อเลี้ยงสัตว์น้ำ หรือแหล่งน้ำธรรมชาติ นั้นแอมโมเนียจะอยู่ในสถานะสมดุลระหว่างแอมโมเนียไม่แตกตัวหรือแอมโมเนียอิสระ (NH_3) กับ แอมโมเนียมไอออน (NH_4^+) ดังสมการที่ 1



1.1. 1. ปัจจัยที่มีผลต่อความเป็นพิษของแอมโมเนีย [นิคมม ออนไลน์]

1. ออกซิเจนละลาย การละลายของออกซิเจนสัมพันธ์กับปริมาณ และความเป็นพิษของแอมโมเนีย คือ ความเป็นพิษของแอมโมเนียเพิ่มขึ้นเมื่อการละลายของออกซิเจนน้อยลง

2. พีเอช พีเอชของน้ำมีผลต่อความเป็นพิษของแอมโมเนียโดยเปลี่ยนสมดุลของแอมโมเนีย คือ เมื่อพีเอชเพิ่มขึ้นทำให้เพิ่มสัดส่วนของแอมโมเนียไม่แตกตัวซึ่งเป็นรูปที่เป็นพิษต่อสัตว์น้ำ มากขึ้น

3. การเคลื่อนไหว กับปริมาณแอมโมเนีย คือ ปลาที่ว่ายน้ำมีระดับแอมโมเนียในร่างกายสูงขึ้นปลาที่ไม่ค่อยมีการเคลื่อนไหว

4. ภาวะเครียด เมื่อสัตว์น้ำเครียดทำให้มีการสร้างแอมโมเนียเพิ่มขึ้น ซึ่งภาวะเครียดนี้อาจเกิดจากการมีสัตว์น้ำหนาแน่นเกินไป ในแหล่งน้ำ พบว่าปลาที่เครียด จะไวต่อแอมโมเนียในน้ำมากกว่าปลาที่ไม่เกิดภาวะเครียด

ดังนั้น ปริมาณแอมโมเนียในน้ำจะหมายถึงแอมโมเนียทั้งหมด หรือผลรวมของแอมโมเนียอิสระกับแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ในน้ำ (NH_3 และ NH_4^+) แอมโมเนียอิสระถือเป็นสารพิษอย่างยิ่งต่อสัตว์น้ำ โดยความเป็นพิษขึ้นอยู่กับปริมาณความเข้มข้น ถ้าแอมโมเนียอิสระมีความเข้มข้นสูงก็จะมีความเป็นพิษมาก ดังตารางที่ 1

ตารางที่ 1 ระดับความเข้มข้นของแอมโมเนียและผลกระทบต่อสัตว์น้ำ

ระดับความเข้มข้นของแอมโมเนีย (มิลลิกรัมต่อลิตร)	ผลกระทบต่อสัตว์น้ำ
01 -0.4	สัตว์ค่าความเป็นกรด-เบสของเลือดสูงผิดปกติ เอนไซม์ในเลือดทำงานผิดปกติ ทำให้สัตว์น้ำเจริญเติบโตช้า
0.5-1.0	สัตว์มีอาการเครียด หายใจเร็ว โดยเฉพาะในกุ้งจะเกิดอาการเครียด และตายได้
2.0-3.0	สัตว์มีอาการเครียด หายใจเร็ว อ่อนแอ เกิดจากการติดเชื้อจากแบคทีเรียและเริ่มตาย
4.0-5.0	อัตราการตายของสัตว์น้ำจะเพิ่ม

1.1.2. เกณฑ์เพื่อควบคุมปริมาณแอมโมเนีย

เพื่อลดผลกระทบต่อการเพาะเลี้ยงสัตว์น้ำในประเทศ ภาครัฐจึงมีการกำหนดเกณฑ์เพื่อควบคุมปริมาณแอมโมเนีย ดังนี้

1. กรมควบคุมมลพิษได้กำหนดความเข้มข้นของแอมโมเนีย ($\text{NH}_3\text{-N}$) ในมาตรฐานคุณภาพน้ำผิวดินประเภทที่ 2 (ใช้ประโยชน์เพื่อการประมง การอนุรักษ์สัตว์น้ำ) สูงสุดไม่เกิน 0.5 mg/L
2. ประกาศกระทรวงทรัพยากรธรรมชาติและสิ่งแวดล้อมเรื่องกำหนดมาตรฐานควบคุมการระบายน้ำทิ้งจากบ่อเพาะเลี้ยงสัตว์น้ำชายฝั่งที่กำหนดให้น้ำทิ้งที่ระบายสู่แหล่งน้ำธรรมชาติต้องมีค่าแอมโมเนีย ($\text{NH}_3\text{-N}$) ไม่เกิน 1.1 mg-N/L
3. ค่ามาตรฐานของแอมโมเนียต่อปลา แสดงเป็น mgNH_3 ต่อมาองค์การด้านสิ่งแวดล้อมของอเมริกา

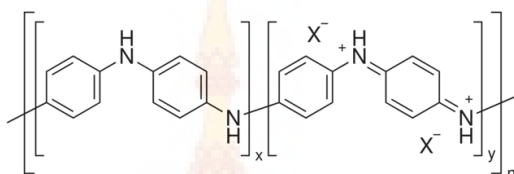
1.1.3. การแก้ปัญหาเบื้องต้นเมื่อปริมาณแอมโมเนียสูง

การแก้ไขเมื่อพบว่าปริมาณแอมโมเนียในบ่อเพาะเลี้ยงสัตว์น้ำ อยู่ในระดับที่จะทำให้เกิดอันตรายต่อสัตว์น้ำทำได้ ดังนี้

1. ควบคุมความเป็นกรด – เบส ให้มีค่าอยู่ระหว่าง 7.5 – 8.0
2. เพิ่มปริมาณออกซิเจนในน้ำให้เต็มที่
3. หยุดการให้อาหาร หรืออาจจะลดการให้ปริมาณอาหารที่ให้แก่สัตว์น้ำ
4. เปลี่ยนถ่ายน้ำ 10 % แล้วทำการเช็กระดับแอมโมเนียภายหลังการเติมน้ำใหม่แล้ว 12 -24 ชั่วโมง และทำการดูดเก็บตะกอนในบ่อเพาะเลี้ยง
5. เติมน้ำยาลดปริมาณแอมโมเนียลงในน้ำ

1.2. พอลิอะนิลีน

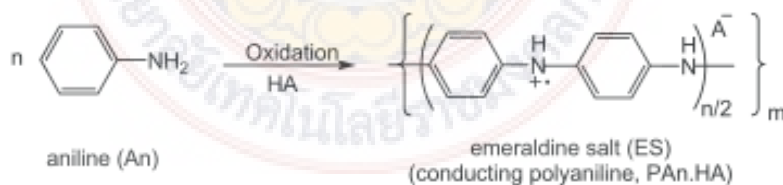
พอลิอะนิลีน (Polyaniline, PANi) นับเป็นพอลิเมอร์นำไฟฟ้าที่มีการศึกษาและการนำไปใช้ประโยชน์หลากหลายมากที่สุดชนิดหนึ่ง เนื่องจากมีคุณสมบัติเด่น คือ สังเคราะห์ได้ง่ายทั้งวิธีทางเคมีและเคมีไฟฟ้า ราคาถูก ทนต่อสภาพแวดล้อมได้ดี โครงสร้างพอลิอะนิลีนที่นำไฟฟ้าได้มีเพียงแบบเดียวเท่านั้น คือ เกลือเอ็มเมอร์ลีน (Emeraldine Salt, ES) โครงสร้างดังรูปที่ 1 [Online 1]



รูปที่ 1 โครงสร้างทางเคมีของพอลิอะนิลีนในรูปนำไฟฟ้า
รูปเกลือเอ็มเมอร์ลีน (Emeraldine Salt, ES)

1.2.1 การสังเคราะห์พอลิอะนิลีนด้วยวิธีทางเคมี

พอลิอะนิลีนจะสามารถสังเคราะห์ได้ง่าย โดยอะนิลีนมอนอเมอร์ซึ่งไม่ละลายน้ำแต่ละลายได้ในสารละลายกรด (เช่น HCl, H₂SO₄) เนื่องจากหมู่เอมีน (-NH₂) จะทำปฏิกิริยากับกรดเกิดเป็นเกลือแอมโมเนียม (-NH₄⁺A⁻) และเมื่อเกลือแอมโมเนียมเมื่อทำปฏิกิริยากับสารออกซิไดซ์ หรือตัวรีดิวซ์ปฏิกิริยา เช่น แอมโมเนียมเปอร์ออกซิ ไดซัลเฟต เพอร์ริกคลอไรด์ และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ จะเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชัน ได้เป็นพอลิอะนิลีนนำไฟฟ้าในรูปของเกลือเอ็มเมอร์ลีน (ES) ซึ่งมีสีเขียวเข้ม สมการแสดงปฏิกิริยา ดังรูปที่ 2 [ยังพิศ, 2554]



รูปที่ 2 การสังเคราะห์พอลิอะนิลีนในรูปนำไฟฟ้า

พอลิอะนิลันที่เกิดขึ้นไม่ละลายในตัวกลาง จึงแขวนลอยเป็นตะกอนอนุภาคขนาดเล็กๆ ในตัวกลาง ที่เราสามารถกรองแยกพอลิเมอร์ออกจากสารละลายได้ง่าย ซึ่งเป็นรูปที่นำไฟฟ้า (ES) นี้มีค่าการนำไฟฟ้าของพอลิอะนิลันระหว่าง 10^{-2} ถึง 10^2 S.cm^{-1} ขึ้นกับสถานะในการสังเคราะห์ ได้แก่ อุณหภูมิ ความเข้มข้นของมอนอเมอร์และสารออกซิไดซ์

1.2.2. การสังเคราะห์พอลิอะนิลันด้วยวิธีทางเคมีไฟฟ้า

พอลิอะนิลันจะสามารถ สังเคราะห์ได้ด้วยวิธีทางเคมีไฟฟ้า โดยการให้ขั้วไฟฟ้าทำงาน แพลตตินัม (Pt) เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิงเงิน/เงินคลอไรด์ (Ag/AgCl) โดยการให้ศักย์ไฟฟ้าในช่วง -0.2 ถึง 0.9 V [L. Niu, 2003] กับสารละลายอะนิลันในกรด เพื่อทำการ electropolymerization เคลือบพอลิอะนิลันให้ติดบนขั้ววัสดุ

1.3. อิมพีแดนซ์สเปกโตรสโกปีเชิงเคมีไฟฟ้า

อิมพีแดนซ์สเปกโตรสโกปีเชิงเคมีไฟฟ้า หรือ เรียกว่า อิเล็กโตรเคมีคอลอิมพีแดนซ์สเปกโตรสโกปี (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) มีชื่อย่อเรียกว่าเทคนิค AC Impedance เป็นเทคนิคการวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้าชนิดหนึ่งที่มีประโยชน์อย่างมากในการวิเคราะห์ลักษณะของระบบเซลล์เคมีไฟฟ้า ได้ถูกนำมาใช้อย่างแพร่หลายในงานด้านวัสดุศาสตร์ เช่น ในการศึกษาลักษณะการเคลือบเบตเตอรี หรือเซลล์เชื้อเพลิง รวมไปถึงการวิเคราะห์การแพร่ของไอออนผ่านเยื่อ และการศึกษารอยต่อของสารกึ่งตัวนำ

หลักการของ AC Impedance คือ การให้ทางกระแสไฟฟ้า สลับในรูปฟังก์ชันไซน์ (Sine wave) โดยการควบคุมศักย์ไฟฟ้า ที่มีค่าแอมพลิจูดของศักย์ไฟฟ้า (Amplitude) ต่ำในระดับ $10 - 50$ มิลลิโวลต์ และปรับเปลี่ยนความถี่ได้ในช่วงระหว่าง $10^{-3} - 10^5$ เฮิรตซ์ เมื่อกำหนดศักย์ไฟฟ้าคงที่ค่าหนึ่งแล้วเพิ่มศักย์ไฟฟ้าในรูปกระแสสลับ ป้อนให้แก่ระบบ แล้ววัดค่ากระแส จากค่ากระแสที่ได้สามารถนำไปวิเคราะห์ค่าอิมพีแดนซ์ของระบบเซลล์เคมีไฟฟ้านั้นๆ ซึ่งค่าอิมพีแดนซ์สามารถใช้บ่งบอกคุณลักษณะการตอบสนองของกระแสไฟฟ้า ศักย์ไฟฟ้า หรือสัญญาณอื่นๆ ทางไฟฟ้าของวัสดุที่สนใจได้

โดยทั่วไปการทดลองอิมพีแดนซ์ของระบบไฟฟ้าจะประกอบด้วย

ก. เครื่องวัดศักย์ไฟฟ้า (Potentiostat) หรือเครื่องวัดกระแส (Galvanostat)

ข. เครื่องวิเคราะห์การตอบสนองค่าความถี่ (Frequency Response Analyzer, FRA)

ค. เซลเคมีไฟฟ้า โดยเซลล์ไฟฟ้า ประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าพื้นฐาน แบบ 3 ขั้ว คือ ขั้วไฟฟ้าทำงาน (Working Electrode, WE) ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference Electrode, RE) และขั้วไฟฟ้าช่วย หรือ ขั้วไฟฟ้าป้อนศักย์ไฟฟ้า (Counter Electrode, CE)

อิมพีแดนซ์ (Impedance) คือ ความต้านทานของไฟฟ้ากระแสสลับ (Alternating Current, AC) ซึ่งสามารถแสดงค่าอิมพีแดนซ์ได้โดยอาศัยกฎของโอห์ม (Ohm law) ตามสมการที่ 2

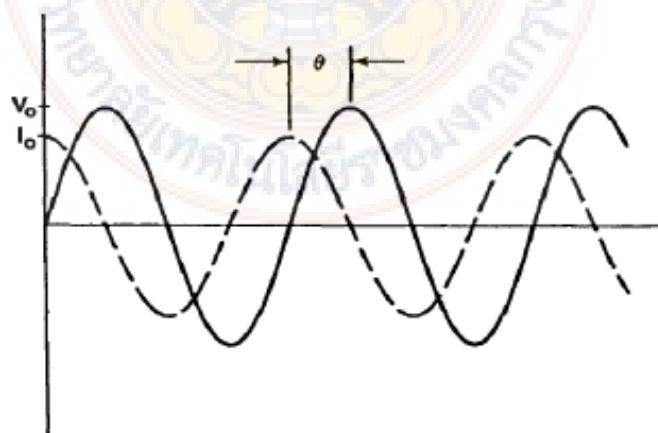
$$E = IZ \quad (2)$$

เมื่อ E คือ ศักย์ไฟฟ้า

I คือ กระแสไฟฟ้า

Z คือ อิมพีแดนซ์ หรือ ความต้านทานในรูปของกระแสสลับ

ค่าอิมพีแดนซ์จะเท่ากับความต้านทาน (Resistance, R) เมื่อค่าต่างเฟส (Phase shift) ของ ศักย์ไฟฟ้า (E) และกระแส (I) มีค่าเท่ากับศูนย์ ซึ่งในไฟฟ้ากระแสสลับจะมีค่าต่างเฟสของ ศักย์ไฟฟ้าและกระแส ดังรูป



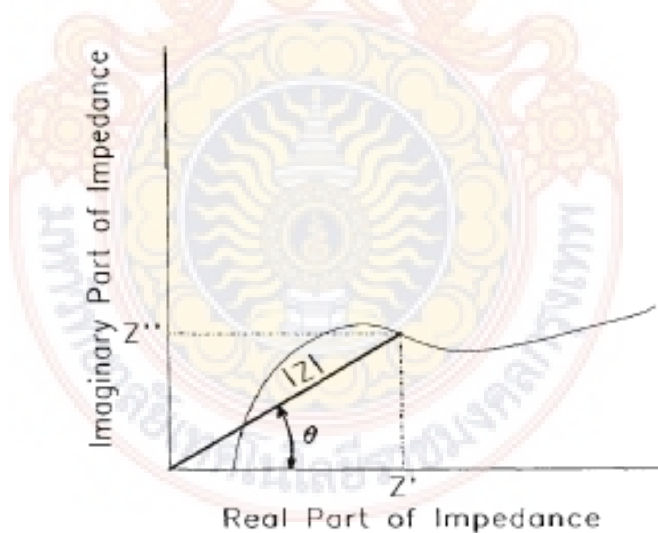
รูปที่ 3 แสดงค่าต่างเฟสของศักย์ไฟฟ้า (V , E) และกระแส (I)

ดังนั้น ในรูปของกระแสลับ ขนาดอิมพีแดนซ์หาได้จากความสัมพันธ์ตามสมการที่ 3

$$Z = \frac{E_0 \sin \omega t}{I_0 \sin(\omega t + \theta t)} \quad (3)$$

เมื่อ ω คือ ความถี่เชิงมุมต่อวินาที มีค่าเท่ากับ $2\pi f$ เมื่อ f คือ ความถี่ที่หน่วยเป็นเฮิร์ต (Hertz)
 θ คือ ความต่างเฟสมีหน่วยเป็นเรเดียน (Radian)

ขนาดอิมพีแดนซ์ประกอบด้วยอิมพีแดนซ์ส่วนจริง (Real Impedance) และอิมพีแดนซ์ส่วนจินตภาพ (Imaginary Impedance) โดยอิมพีแดนซ์ส่วนจริง หมายถึง ค่าศักย์ไฟฟ้า (E) และกระแส (I) จะอยู่เฟสเดียวกับกระแส (In phase) ในทางตรงข้ามอิมพีแดนซ์จินตภาพค่าศักย์ไฟฟ้า (E) และกระแส (I) จะอยู่ต่างเฟสกับกระแส (Out of phase) เมื่อนำค่าอิมพีแดนซ์ทั้งสองมาสร้างกราฟโดยให้ค่าอิมพีแดนซ์จินตภาพ (Imaginary Impedance) บนแกน Y และอิมพีแดนซ์จริง (Real Impedance) บนแกน X จะได้กราฟที่มีลักษณะเฉพาะ เรียกว่า ไนควิสต์พล็อต (Nyquist plot) ลักษณะแตกต่างกัน ดังรูปที่ 4



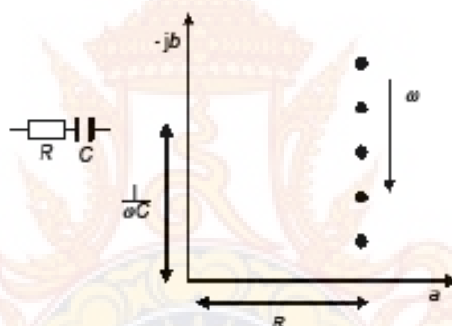
รูปที่ 4 ลักษณะของไนควิสต์พล็อตที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง ค่าอิมพีแดนซ์จินตภาพ (Imaginary Impedance) และอิมพีแดนซ์จริง (Real Impedance) [Online 2]

จะได้ว่า

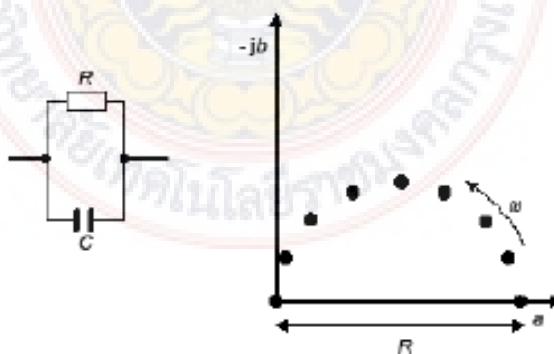
$$Z = Z' + Z''$$

เมื่อ Z คือ ผลรวมอิมพีแดนซ์ของทั้งส่วนจริง (Z') และส่วนจินตภาพ (Z'') และ $\tan\theta = \frac{Z''}{Z'}$

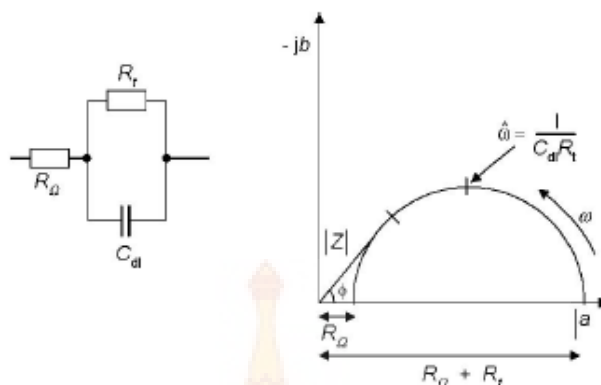
ค่าอิมพีแดนซ์ที่ได้สามารถแปลให้อยู่ในรูปที่สัมพันธ์กับวงจรไฟฟ้าที่เหมาะสม และเป็นข้อมูลคาดคะเนพฤติกรรม หรือสมรรถนะของขั้วไฟฟ้าภายใต้สภาวะที่กำหนด เราจึงสามารถใช้ลักษณะของกราฟในควิสต์ในการเทียบหาวงจรไฟฟ้าที่มีองค์ประกอบต่างๆ ที่เรียกว่า วงจรไฟฟ้าเทียบเท่า หรืออาจเรียกว่า วงจรสมมูล (Equivalent Circuit) ซึ่งแสดงลักษณะในควิสต์พล็อตสัมพันธ์กับแต่ละวงจรไฟฟ้าเทียบเท่า [Online 2] ดังรูป 5-8



รูปที่ 5 ในควิสต์พล็อตของวงจรไฟฟ้าเทียบเท่าที่ประกอบด้วยตัวต้านทาน และตัวเก็บประจุต่อขนาน

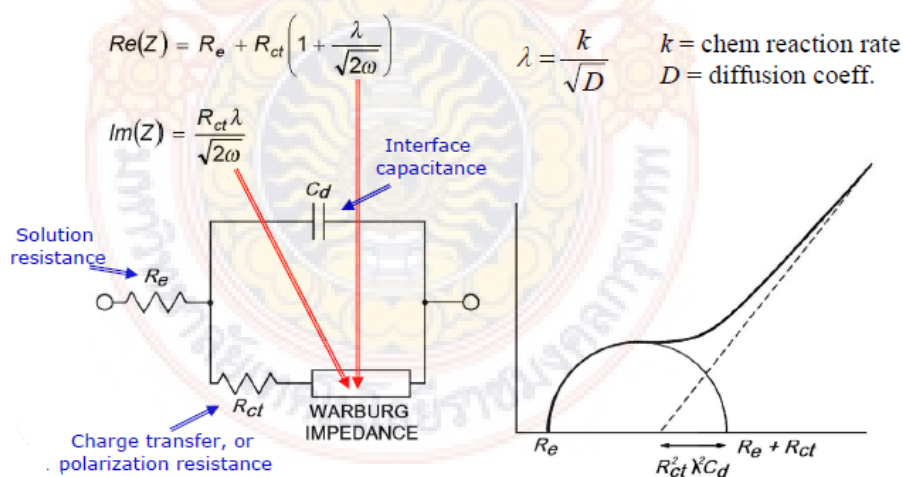


รูปที่ 6 ในควิสต์พล็อตของวงจรไฟฟ้าเทียบเท่าที่ประกอบด้วยตัวต้านทาน และตัวเก็บประจุต่ออนุกรม



รูปที่ 7 ในควิสต์พล็อตของวงจรไฟฟ้าเทียบเท่าที่ประกอบด้วยตัวต้านทานโอห์มิก (R_{Ω}) และความต้านทานจากการถ่ายโอนประจุ (R_t) และตัวเก็บประจุ (C)

เมื่อวงจรไฟฟ้าเทียบเท่ามีองค์ประกอบซับซ้อนขึ้น เนื่องจากมีผลของการแพร่ของไอออน ซึ่งสัมพันธ์กับการเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้า ในช่วงความถี่ต่ำจะทำให้ลักษณะของกราฟในควิสต์มีลักษณะเป็นเส้นตรงทำมุม 45 องศา ซึ่งเรียกอิมพีแดนซ์บริเวณความถี่ต่ำนี้ว่า อิมพีแดนซ์วาร์เบิร์ก (Warburg Impedance) รูปร่างในควิสต์มีลักษณะดังรูปที่ 8



รูปที่ 8 อิมพีแดนซ์วาร์เบิร์ก

เมื่อ R_e หรือ R_{Ω} (Ohmic Resistance) คือ ความต้านทานโอห์มิก คือความต้านทาน ที่ทำให้ศักย์ไฟฟ้าลดลงระหว่างขั้วไฟฟ้าอ้างอิงกับขั้วไฟฟ้าทำงาน

R_t หรือ R_{ct} (Charge Transfer Resistance) คือ ความต้านทานเนื่องจากการแพร่หรือการถ่ายโอนประจุ

จากที่กล่าวจะเห็นว่า วงจรไฟฟ้าเทียบเท่า และในควิส์พล็อต มีประโยชน์ในการแปลข้อมูลอิมพีแดนซ์ ของเซลล์ไฟฟ้าเคมี โดยคิดเทียบจาก วงจรไฟฟ้าเทียบเท่า ที่มี องค์ประกอบต่างๆ เช่น ความต้านทาน ตัวเก็บประจุ และขดลวด เหนี่ยวนำ เป็นต้น ซึ่งองค์ประกอบเหล่านี้อาจต่อกันแบบอนุกรมหรือขนานก็ได้ เพื่อทำให้วงจรมีความสมมูลทางไฟฟ้า ทั้งนี้องค์ประกอบต่างๆแสดงดังตารางที่ 2

ตารางที่ 2 องค์ประกอบของวงจรเทียบเท่า [Online 3]

องค์ประกอบของวงจร	ความสัมพันธ์ระหว่างกระแส (I) กับศักย์ไฟฟ้า (E)	อิมพีแดนซ์
ตัวต้านทาน	$E = IR$	$Z = R$
ตัวเหนี่ยวนำ	$E = L \, di/dt$	$Z = j\omega L$
ตัวเก็บประจุ	$I = C \, dE/dt$	$Z = 1/j\omega C$

2. วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

1. ศึกษาความเป็นไปได้และสร้างตัวตรวจวัดโพลิอะนิลีนสำหรับวัดการนำไฟฟ้าในสารละลายแอมโมเนียแบบไม่สัมผัส
2. ศึกษาสภาวะบางประการที่มีผลต่อการเตรียมฟิล์มโพลิอะนิลีน
3. ศึกษาสมบัติความต้านทานทางเคมีไฟฟ้าของตัวตรวจวัดโพลิอะนิลีน เพื่อทดสอบสมรรถนะของตัวตรวจวัด
4. ทดสอบการใช้งานตัวตรวจวัดโพลิอะนิลีนสำหรับการวัดปริมาณแอมโมเนียในน้ำ

3. ขอบเขตของโครงการวิจัย

1. ออกแบบตัวตรวจวัดโพลิอะนิลีนแบบหลอดปลายเปิด (open tubular) และสร้างตัวตรวจวัดโพลิอะนิลีนที่มีสภาพไวต่อสารที่ต้องการวัดปริมาณแอมโมเนีย
2. สร้างตัวตรวจวัด เพื่อวัดสัญญาณการนำไฟฟ้า โดยการออกแบบวงจรไฟฟ้าแบบไม่สัมผัสสารกับสารที่ต้องการวัด (Contactless measurement) โดยการเคลือบขั้วไฟฟ้าไว้ด้านนอกของหลอดแก้วปลายเปิด (open glass tubular)
3. ศึกษาสภาวะบางประการที่มีผลต่อการเตรียมฟิล์มโพลิอะนิลีน เช่น ความเข้มข้น ค่าพีเอช ระยะเวลาในการแช่ เป็นต้น

4. ศึกษาคุณลักษณะทางเคมี โดยวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของพอลิอะนิลีนที่เตรียมขึ้นด้วยเทคนิคอินฟราเรด (FT-IR Spectroscopy)
5. ศึกษาคุณลักษณะกายภาพ โดยวิเคราะห์พื้นผิวของพอลิอะนิลีนที่เตรียมขึ้นด้วยเทคนิค SEM (Scanning Electron Microscopy)
6. ศึกษาความต้านทานทางไฟฟ้าของตัวตรวจวัดที่สร้างขึ้น เพื่อความสามารถในการนำไฟฟ้าของตัวตรวจวัด
7. ทดสอบการนำไฟฟ้าของตัวตรวจวัดสำหรับตรวจวัดแอมโมเนีย ที่ความเข้มข้นต่างๆในสารละลายที่เตรียมขึ้น

4. ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ได้องค์ความรู้เกี่ยวกับการวัดค่าการนำไฟฟ้าแบบสัมผัสของตัวตรวจวัดพอลิอะนิลีน
2. ได้แนวทางการสร้างตัวตรวจวัดพอลิอะนิลีน สำหรับวัดปริมาณแอมโมเนียโดยการวัดค่าการนำไฟฟ้าแบบไม่สัมผัสสาร
3. ได้แนวทางในการวัดสารอื่นๆ

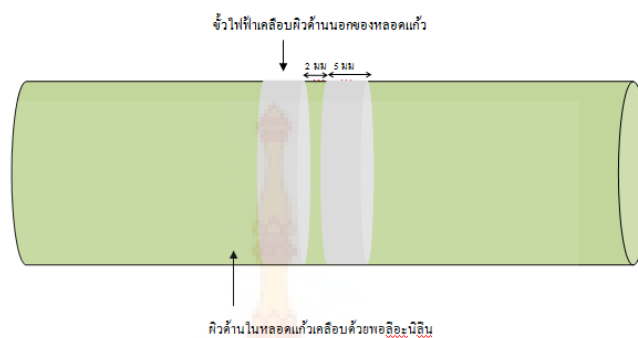
5. วิธีดำเนินการวิจัย

งานวิจัยนี้เป็นการเตรียมฟิล์มพอลิอะนิลีนด้วยวิธีทางเคมีเคลือบผิวด้านในของหลอดแก้ว

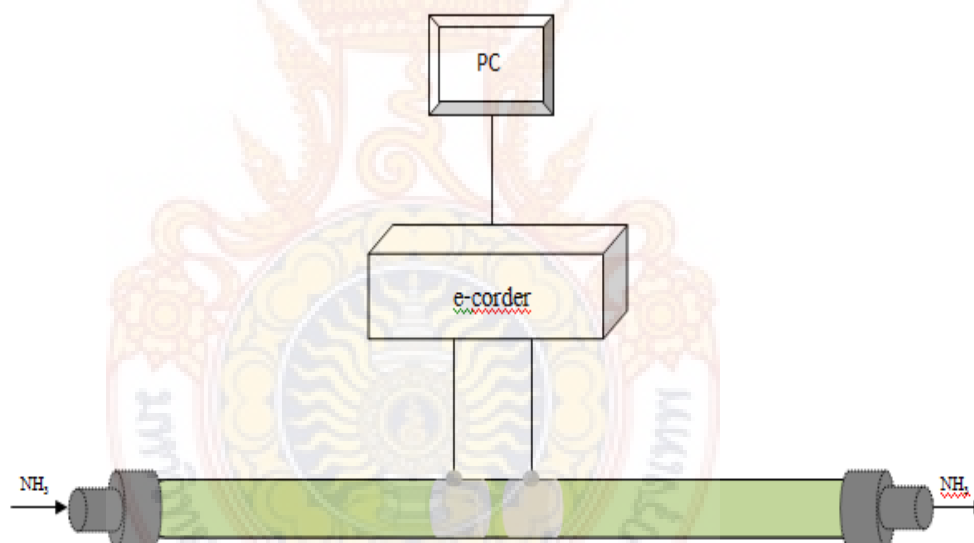
ตอนที่ 1 การเตรียมฟิล์มพอลิอะนิลีน

1. กำหนดขนาดหลอดแก้วเบื้องต้นที่ความยาว 6 เซนติเมตร เส้นผ่าศูนย์กลางของหลอดแก้ว 6 มิลลิเมตร
2. ทำการเคลือบพอลิอะนิลีนด้วยวิธีทางเคมี ซึ่งเป็นวิธีที่ง่าย ไม่ยุ่งยาก [ยิ่งพิศ, 2554] โดยใช้สารละลาย aniline hydrochloride ในสารละลายกรด hydrochloric หรือ sulfuric ผสมกับสารออกซิไดซ์ คือ ammonium persulfate เพื่อทำให้เกิดพอลิอะนิลีนในรูปแบบนำไฟฟ้า Emeraldine salt ให้ได้ฟิล์มพอลิอะนิลีนเคลือบภายในผิวแก้ว
3. จากนั้น เตรียม ขั้วไฟฟ้า เงิน ไว้ด้านนอกหลอดแก้ว โดยใช้แผ่นทองแดง ที่ความกว้างประมาณ 5 มิลลิเมตร ทำเป็นขั้วไฟฟ้า พันรอบหลอดแก้ว เว้นระยะระหว่าง แผ่นทองแดง ประมาณ 0-5 มิลลิเมตร ตามรูปที่ 9
4. ต่อสายไฟ ต่อเชื่อม เข้ากับ แผ่นทองแดงที่เป็นขั้วไฟฟ้าเพื่อใช้ต่อ กับตัวบันทึกสัญญาณไฟฟ้า (e-corder) ตามรูปที่ 10

5. ทำการวัดสารให้ผ่านสารละลายที่ต้องการ วัดเข้าไฟในหลอดแก้วที่เคลือบพอลิ อะนิลีน ซึ่ง
 ขั้วไฟฟ้าจะไม่สัมผัสกับสารละลายที่ต้องการวัดโดยตรง



รูปที่ 9 รูปแบบตัวตรวจวัดที่ออกแบบ เป็นแบบ open tubular



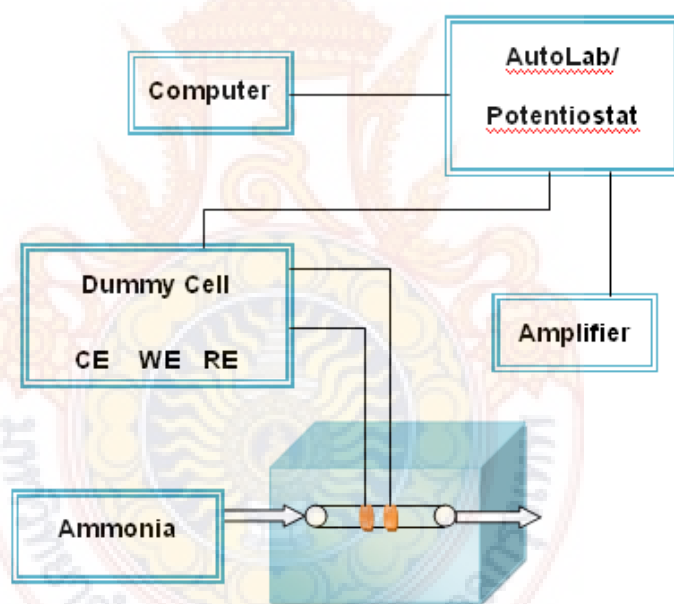
รูปที่ 10 รูปแสดงการต่อระหว่างแผ่นทองแดงที่เป็นขั้วไฟฟ้า
 กับตัวบันทึกสัญญาณไฟฟ้า (e-corder)

ตอนที่ 2 การตรวจคุณลักษณะทางเคมี และการตรวจพื้นผิวของฟิล์มพอลิอะนิลีน

1. โครงสร้างประกอบทางเคมีของพอลิอะนิลีน ด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FT-IR)
2. ศึกษาคุณลักษณะทางกายภาพของพอลิอะนิลีน SEM เพื่อดูลักษณะพื้นผิว

ตอนที่ 3 การตรวจคุณลักษณะทางเคมี และการตรวจพื้นผิวของฟิล์มพอลิอะนิลีน

ศึกษาสมรรถนะของตัวตรวจวัดที่เตรียมขึ้นด้วยเทคนิคอิมพีแดนซ์ โดยการให้ศักย์ไฟฟ้าระหว่าง 0-5 โวลต์ ความถี่ 100-1000 กิโลเฮิร์ต เพื่อใช้ในการวัดสารละลายแอมโมเนีย ที่เตรียมขึ้น ซึ่งแสดงรูปไดอะแกรมการต่ออุปกรณ์ต่างๆ ดังรูปที่ 11 และตั้งโปรแกรมการใช้งานของเครื่อง Potentiostat โดยอาศัยหลักการให้ศักย์ไฟฟ้าแบบ Voltammetry ดังรูปที่ 12



รูปที่ 11 ไดอะแกรมเพื่อวัดการตอบสนองของตัวตรวจวัดต่อปริมาณแอมโมเนีย

Edit procedure

Page 1 Page 2

Pretreatment

First conditioning potential (V): 0
Duration (s): 0
Equilibration time (s): 5

Repeat pretreatment before every: no

Measurement

A.C. mode: single sine

Cell off after measurement: ☒
Standby potential (V): 0
Define potentials w.r.t OCP: ☒
Time to wait for OCP (s): 10

Potential

Potential (V): 0

Title and Subtitle

Zn-CP 6MKOH+0.004PK-E4
freq 0.1Hz 80 point

รูปที่ 12 หน้าต่างการตั้งโปรแกรมการใช้งานของเครื่อง Potentiostat

บทที่ 2

การทบทวนวรรณกรรม (References)

1. แอมโมเนีย

แอมโมเนีย (Ammonia) เป็นสารประกอบอนินทรีย์ในโตรเจนที่มีบทบาทสำคัญในการเพาะเลี้ยงสัตว์น้ำเพราะเป็นทั้งสารพิษต่อสัตว์น้ำ และปุ๋ยสำหรับการเจริญเติบโตของแพลงก์ตอนพืช ซึ่งในบ่อเลี้ยงสัตว์น้ำแอมโมเนียส่วนใหญ่ได้มาจากการขับถ่ายของสัตว์น้ำ และอาหารเหลือตกค้าง เมื่อเลี้ยงสัตว์น้ำไปนาน ๆ ความเข้มข้นของแอมโมเนียในบ่อเลี้ยงจึงสูงขึ้น จนอาจถึงระดับที่เป็นอันตรายต่อสัตว์น้ำได้ ในการเลี้ยงสัตว์น้ำโดยทั่วไปจึงจำเป็นต้องเปลี่ยนถ่ายน้ำ เพื่อควบคุมความเข้มข้นของแอมโมเนียไม่ให้สูงเกินไป แต่การกระทำเช่นนี้อาจไปสร้างผลกระทบต่อแหล่งน้ำธรรมชาติที่รองรับน้ำทิ้งโดยเฉพาะตามพื้นที่ที่มีฟาร์มเลี้ยงสัตว์น้ำ เพราะน้ำทิ้งเหล่านี้มีค่าความเข้มข้นของแอมโมเนียสูงกว่าแหล่งน้ำธรรมชาติ ในการเพาะเลี้ยงสัตว์น้ำจึงได้กำหนดค่าของแอมโมเนียไว้ทั้งในมาตรฐานคุณภาพ น้ำเพื่อการเพาะเลี้ยงสัตว์น้ำและมาตรฐานน้ำทิ้งจากบ่อเพาะเลี้ยงสัตว์น้ำชายฝั่ง แอมโมเนียจึงเป็นพารามิเตอร์หนึ่งที่ห้องปฏิบัติการวิเคราะห์น้ำของหน่วยงานต่างๆวิเคราะห์กันอยู่เป็นประจำ [Online 4]

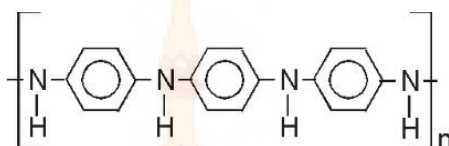
การวิเคราะห์แอมโมเนียในแหล่งน้ำที่ห้องปฏิบัติการของหน่วยงานวิเคราะห์ที่ใช้กันอยู่ในปัจจุบันส่วนใหญ่ใช้วิธีมาตรฐานตามหนังสือ A practical handbook of seawater analysis ของ Strickland and Parsons (1972) โดยอาศัยหลักการทางเคมี ดังนี้ แอมโมเนียในสารละลายที่เป็นด่างจะทำปฏิกิริยากับโซเดียมไฮโปคลอไรต์และฟีนอล โดยโซเดียมไนโตรปริสไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ได้สารประกอบเชิงซ้อนที่มีสีน้ำเงิน จากนั้นวัดค่าการดูดกลืนแสงของสารเชิงซ้อนเพื่อคำนวณหาความเข้มข้นของแอมโมเนียในตัวอย่าง [Online 5]

วิธีวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemical method) เป็นอีกวิธีหนึ่งที่พัฒนาขึ้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งการใช้ตัวตรวจวัดพอลิอะนิลีน (Polyaniline sensor) เนื่องจากพอลิอะนิลีนเป็นพอลิเมอร์ที่มีคุณสมบัติในการนำไฟฟ้าได้ดี จึงนิยมนำมาทำเป็นตัวตรวจวัดสารต่างๆ โดยเฉพาะการตรวจวัดไอของแอมโมเนียในตัวอย่างต่างๆ ทางด้านสิ่งแวดล้อม หรือทางการแพทย์ [J. Huang, 2006; S. Virji, 2008; H. Bai, 2007; อัจฉนาท , 2549] เป็นต้น ซึ่งตัวตรวจวัดส่วนใหญ่จะทำงานได้โดยอาศัยคุณสมบัติการเปลี่ยนแปลงทางเคมีไฟฟ้า เมื่อพอลิเมอร์อะนิลีนสัมผัสกับสาร

ที่ต้องการวัด ดังนั้น วัสดุที่จะนำมาทำเป็นตัวตรวจวัดนอกจากมีสภาพไวทางไฟฟ้าต่อสารตัวอย่าง แล้วจะต้องมีราคาไม่แพง เสถียรต่อสภาวะแวดล้อม และการเตรียมไม่ยุ่งยาก

2. พอลิอะนิลีน

พอลิอะนิลีน (Polyaniline, PANi) มีโครงสร้างทางเคมีดังรูป

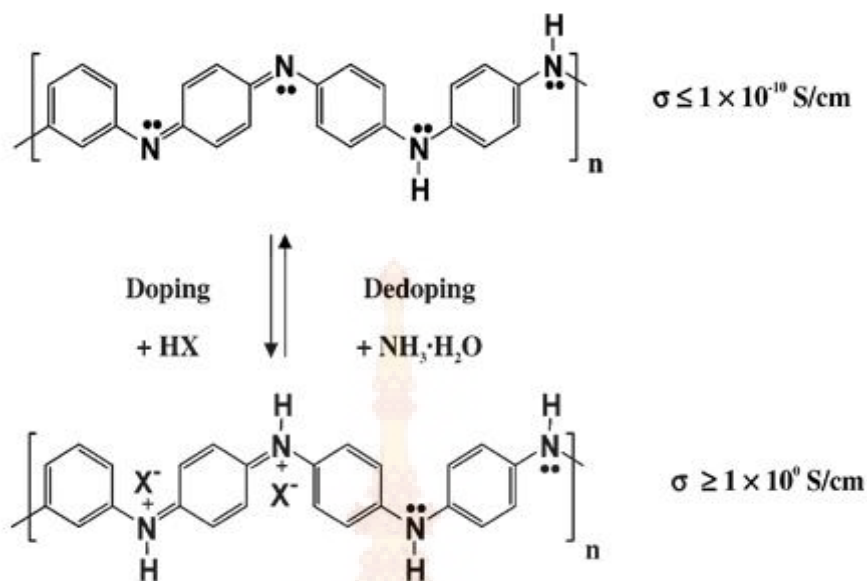


รูปที่ 13 โครงสร้างทางเคมีของพอลิอะนิลีน (Undoped form)

โดยทั่วไปพอลิอะนิลีนที่ยังไม่ผ่านการเติมแต่ง (Undoped form หรือ De-doping form) โครงสร้างแบบนี้จะนำไฟฟ้าได้ไม่ดี แต่ด้วยโครงสร้างของโมเลกุลพอลิอะนิลีนสามารถเติมแต่งให้มีคุณสมบัตินำไฟฟ้า (Doping form) ได้ดีมากขึ้น ความสามารถในการนำไฟฟ้าของพอลิอะนิลีน ขึ้นกับปัจจัย 2 ชนิด ได้แก่

1. องศาของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (degree of oxidation)
2. องศาของการแตกตัวให้ไฮโดรเจนไอออน (degree of protonation)

ในการเตรียมพอลิอะนิลีนนำไฟฟ้า (Doping form) สามารถทำได้โดยอาศัยทางเคมีอย่างง่าย ในสถานะที่เป็นกรด (HCl หรือ H_2SO_4 เป็นต้น) และในทางตรงกันข้ามสภาพนำไฟฟ้าจะลดต่ำลงในสถานะที่เป็นเบส ดังสมการในรูปที่ 14



รูปที่ 14 การสังเคราะห์พอลิอะนิลีน [Online 6]

ความสามารถในการนำไฟฟ้าของพอลิ อะนิลีน ขึ้นกับความสามารถในการพาประจุ เคลื่อนที่ตลอดความยาวของพอลิเมอร์ พอลิ อะนิลีนนำไฟฟ้าในสภาวะกรด จะมีประจุเกิดขึ้นใน โมเลกุล จึงมีคุณสมบัตินำไฟฟ้า โดยโครงสร้างที่นำไฟฟ้าได้ ดีที่สุด คือ แบบเกลือเอมเมอร์ดีน (Emeraldine salt, ES) ซึ่งเป็นสารละลายสีเขียว และในทางตรงข้ามกับพอลิอะนิลีนในสภาวะเบส จะมีคุณสมบัติเป็น นำไฟฟ้าได้น้อย จนเป็น ฉนวนไฟฟ้า ซึ่งพิจารณาจากโครงสร้างจะพบว่า เนื่องจาก โครงสร้างเป็นกลางทางไฟฟ้า ไม่มีประจุเคลื่อนที่ จึงนำไฟฟ้าได้ไม่ดีเท่าโครงสร้างแบบ ES ตาม รูปที่ 14

การเตรียมตัวตรวจวัดพอลิอะนิลีนสามารถทำได้ไม่ยุ่งยากด้วยวิธีทางเคมีไฟฟ้า ให้ฟิล์มพอลิเมอร์เคลือบบนผิวขั้วไฟฟ้า (ขั้วแพลตตินัม หรือ ขั้วไฟเบอร์คาร์บอน เป็นต้น) [L. Niu, 2003] หรือบางกรณีอาจใช้วิธีพอลิเมอไรเซชันแบบต่างเฟส (Hetero phase polymerization) การสร้างตัวตรวจวัดพอลิอะนิลีน สามารถใช้ในการตรวจวัดสารทั้งสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์หลายชนิด ตัวอย่างต่อไปนี้

1. G. Cui และคณะ เตรียมตัวตรวจวัดโพลิอะนิลนเคลือบบนขั้วไฟฟ้า วัดพีเอช เพื่อใช้ในการตรวจวัดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ [G. Cui, 1998]
2. S. Sharma และคณะ เตรียมตัวตรวจวัดทองแดงระดับนาโนผสมกับโพลิอะนิลนในการตรวจวัดแก๊สคลอโรฟอร์มในระดับพีพีเอ็ม [S. Sharma, 2002]
3. ดร.พุทธรักษา วรานุสุภากุล ศึกษาการสร้างตัวตรวจ วัดแก๊สแอมโมเนียด้วยเมมเบรนโพลิอะนิลนผสมกับโพลิไวนิลแอลกอฮอล์ [ดร.พุทธรักษา 2554]
4. H.Wang และคณะ ศึกษาการกักตร่อนของโลหะในงานทางด้านวัสดุ เช่น เคลือบโพลิอะนิลนบนผิวโลหะสแตนเลส และศึกษาทางคุณลักษณะทางเคมีไฟฟ้าโพลิอะนิลนในการยับยั้งการกักตร่อนของโลหะสแตนเลส [H. Wang, 2004]

3. อิมพีแดนซ์

การศึกษาอิมพีแดนซ์สเปกโตรสโกปีเชิงเคมีไฟฟ้า (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) เป็นเทคนิคทางเคมีไฟฟ้าอย่างหนึ่ง ใช้สำหรับบ่งบอกสมรรถนะของขั้วไฟฟ้า [A. S. Sarac, 2008; B. Pejicic, 2006] ซึ่งอิมพีแดนซ์มีลักษณะคล้ายความต้านทานทางเคมีไฟฟ้า ต่างกันที่อิมพีแดนซ์จะไม่มีข้อจำกัดในเกี่ยวกับความถี่ในการใช้งาน เนื่องจากการวัดอิมพีแดนซ์โดยส่วนใหญ่จะวัดโดยการให้กระแสสลับกับเซลล์ไฟฟ้าเคมี จากนั้นวัดกระแสที่ผ่านเซลล์ กระแสที่วัดได้จะแปรตามปริมาณสารที่ต้องการทราบ การวัดอิมพีแดนซ์ทำได้โดยอาศัยการอ่านสัญญาณทางเคมีไฟฟ้าจากการวัดแบบ Cathodic voltammetry (CV) ซึ่งให้ข้อมูลเกี่ยวกับความต้านทานประจุ และความจุไฟฟ้า ซึ่งข้อมูลดังกล่าวสามารถใช้บอกสมรรถนะของขั้วไฟฟ้าได้

การสร้างตัวตรวจวัดโพลิอะนิลนสำหรับวัดสารต่างๆ โดยเฉพาะอย่างยิ่งการวัดแอมโมเนีย นั้น ขั้วไฟฟ้าที่สร้างขึ้นจะ ต้องตอบสนองกับขั้วไฟฟ้าต่อความจุไฟฟ้า หรือ ต่อการนำไฟฟ้า โดยการที่ขั้วไฟฟ้าสัมผัสกับสารตัวอย่างที่ต้องการวัดโดยตรง (Contact mode) ซึ่งในการวัดนั้นจะต้องทำในห้องปฏิบัติการ หรือการสร้างตัวตรวจวัดแบบพกพายังไม่ปรากฏมากนัก อย่างไรก็ตามการสร้างตัวตรวจวัดดังกล่าว ขั้วไฟฟ้าจะสัมผัสกับสารตัวอย่างที่ต้องการวัดโดยตรง (Contact measurement) ซึ่งบางกรณีอาจพบปัญหาเรื่องการกักตร่อนของขั้วไฟฟ้า และมีผลต่ออายุการใช้งานของขั้วไฟฟ้า [Z. Hohercakova, 2005; A.V. Ermakov, 1997] ส่วนเทคนิคการวัดการนำไฟฟ้าแบบไม่สัมผัส มีการนำมาใช้บ้างในการสร้างตัวตรวจวัด (Detector) ซึ่งสามารถใช้ได้ดีกับเทคนิคการวิเคราะห์ต่างๆ โดยเฉพาะเทคนิค Capillary electrophoresis (CE) ที่เรียกว่า CE-C⁴D (Capillary electrophoresis with capacitively coupled contactless conductivity) [W.Pormsila, 2009,

W.Pormsila, 2010; W. Pormsila, 2011] โดยที่สภาพไฟและความเข้มข้นของสารที่ต้องการตรวจวัด มีค่าไม่แตกต่างจากการวัดแบบวัดโดยตรง ต่างกันที่การวัดการนำไฟฟ้าแบบไม่สัมผัส ต้องใช้พลังงานไฟฟ้า (ความถี่) สูงกว่าแบบวัดโดยตรง เพื่อให้สามารถวัดสัญญาณการตอบสนองได้ดีขึ้น

ดังนั้น ผู้ทำการวิจัยมีแนวความคิดการประยุกต์ใช้ ความรู้ทางด้าน CE-C⁴D มาสร้างตัวตรวจวัดพอลิอะนิลีน (Polyaniline sensor) สำหรับวัดแอมโมเนีย แบบที่ขั้วไฟฟ้าไม่สัมผัสสาร (Contactless measurement) ศึกษาความเป็นไปได้ ในการสร้างตัวตรวจวัด แบบหลอดชนิดแก้ว (Open glass tubular) ศึกษาสมรรถนะของขั้วไฟฟ้าชนิดไม่สัมผัสสาร โดยตรง โดยอาศัยเทคนิค อิมพีแดนซ์ หากการออกแบบและการสร้างที่เหมาะสม สามารถต่อยอดมาสร้างตัวตรวจวัดแบบพกพาสำหรับการวัดแอมโมเนียในสิ่งแวดล้อม หรือน้ำตัวอย่าง



บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย (Method)

1.อุปกรณ์และสารเคมี

1.1. อุปกรณ์

- 1) หลอดแก้ว ความยาว 6 เซนติเมตร ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 6 มิลลิเมตร
- 2) ดิจิตอลมัลติมิเตอร์
- 3) เครื่องตรวจสอบสภาพการนำไฟฟ้า
- 4) ชุดเตรียมแก๊ส (บริษัทแกมมาโก)
- 5) ขวดวัดปริมาตร ขนาด 25 , 50 , 100 และ 500 มิลลิเมตร
- 6) บีกเกอร์ ขนาด 50 , 100 และ 500 มิลลิเมตร
- 7) กระบอกตวง ขนาด 10 และ 50 มิลลิเมตร
- 8) ปิเปต ขนาด 5 และ 10 มิลลิเมตร
- 9) แท่งแก้วคนสาร
- 10) เครื่องชั่งน้ำหนัก

1.2. สารเคมี

- 1) Aniline hydrochloride ($C_6H_5NH_2 \cdot HCl$)
- 2) Ammonium chloride (NH_4Cl)
- 3) Ammonium hydroxide (NH_4OH)
- 4) Hydrochloric acid (HCl)
- 5) Sulfuric acid (H_2SO_4)
- 6) Methanol (CH_3OH)
- 7) Ammonium persulfate ($(NH_4)_2S_2O_8$)
- 8) Acetone ($(CH_3)_2CO$)
- 9) Phthalic anhydrous ($C_8H_4O_3$)
- 10) Distilled water (DI-water)

1.3. การเตรียมสารเคมี

- 1) การเตรียมสารละลาย 1.0 M HCl : ปิเปตกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น (37% โดยน้ำหนัก) ปริมาตร 41.40 มล. ลงในขวดปริมาตรขนาด 500.00 มล. จากนั้นปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่น
- 2) การเตรียมสารละลาย 1.0 M H_2SO_4 : ปิเปตกรดซัลฟูริกเข้มข้น (98% โดยน้ำหนัก) ปริมาตร 27.20 มล. ลงในขวดปริมาตรขนาด 500.00 มล. จากนั้นปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่น
- 3) การเตรียมสารละลาย 1.0 M Ammonium persulfate : ชั่ง Ammonium persulfate จำนวน 11.41 กรัม ใส่ลงในบีกเกอร์ เติม 1.0 M HCl เล็กน้อยแล้วคนให้ละลาย เทลงในขวดปริมาตรขนาด 50.00 มล. จากนั้นปรับปริมาตรด้วย 1.0 M HCl
- 4) การเตรียมสารละลาย 1.0 M Ammonium persulfate : ชั่ง Ammonium persulfate จำนวน 11.41 กรัม ใส่ลงในบีกเกอร์ เติม 1.0 M H_2SO_4 เล็กน้อยแล้วคนให้ละลาย เทลงในขวดปริมาตรขนาด 50.00 มล. จากนั้นปรับปริมาตรด้วย 1.0 M H_2SO_4
- 5) การเตรียมสารละลาย 0.1 M Aniline hydrochloride : ชั่ง Ammonium persulfate จำนวน 0.32 กรัม ใส่ลงในบีกเกอร์ เติม 1.0 M HCl เล็กน้อยแล้วคนให้ละลาย เทลงในขวดปริมาตรขนาด 25.00 มล. จากนั้นปรับปริมาตรด้วย 1.0 M HCl
- 6) การเตรียมสารละลาย 0.25 M Aniline hydrochloride : ชั่ง Ammonium persulfate จำนวน 0.81 กรัม ใส่ลงในบีกเกอร์ เติม 1.0 M HCl เล็กน้อยแล้วคนให้ละลาย เทลงในขวดปริมาตรขนาด 25.00 มล. จากนั้นปรับปริมาตรด้วย 1.0 M HCl
- 7) การเตรียมสารละลาย 0.1 M และ 0.25 M Aniline hydrochloride ตามข้อ 3 และ 4 แต่เปลี่ยนจากการเติมกรด HCl เป็น H_2SO_4
- 8) การเตรียมสารละลาย 40,000 ppm Ammonium chloride : ชั่ง Ammonium chloride จำนวน 12.52 กรัม ใส่ลงในบีกเกอร์ น้ำกลั่นเล็กน้อยแล้วคนให้ละลาย เทลงในขวดปริมาตรขนาด 100.00 มล. จากนั้นปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่น
- 9) การเตรียมสารละลาย 40,000 ppm Ammonium hydroxide : ชั่ง Ammonium hydroxide จำนวน 12.52 กรัม ใส่ลงในบีกเกอร์ น้ำกลั่นเล็กน้อยแล้วคนให้ละลาย เทลงในขวดปริมาตรขนาด 100.00 มล. จากนั้นปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่น

2. การทดลอง

2.1. การเตรียมฟิล์มพอลิอะนิลีนด้วยวิธีทางเคมี

วิธีการเตรียมฟิล์มอ้างอิงจากการเตรียมตัวตรวจวัดด้วยวิธีทางเคมี [อัจฉนา, 2549]

1) ทำความสะอาดหลอดแก้วหลอดแก้ว ที่มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 6 มิลลิเมตร ความยาว 6 เซนติเมตร ด้วยน้ำกลั่น และแช่ใน สารละลาย 1.0 M HCl หรือ H_2SO_4 (ขึ้นกับชนิดของกรดที่ใช้เป็นตัวทำละลาย) ประมาณ 5 นาที ล้างด้วยน้ำกลั่น ตามด้วยเมทานอล ทิ้งไว้ให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง

2) นำสารละลาย 0.10 M aniline hydrochloride ในสารละลาย 0.1 , 0.5 และ 1.0 M HCl เติมสารละลาย 1.0 M $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ในอัตราส่วนที่เหมาะสมลงไปนบีกเกอร์ ลงไปในบีกเกอร์ แล้วใช้แท่งแก้วผสมให้เข้ากัน หลังจากนั้นจะเกิดสารละลายสีเขียวของ พอลิอะนิลีน รูปกรดของ Emeraldine salt (PANi-ES) ในขณะที่เกิด polymerization นำชิ้นหลอดแก้วที่ปิดผิวด้านนอก จุ่มลงในสารละลายเพื่อให้พอลิอะนิลีนเคลือบที่ผิวด้านในของหลอดแก้วเป็นเวลา 30 – 120 นาที แล้วตั้งทิ้งไว้ให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง

3) ทำซ้ำข้อ 2 แต่เปลี่ยนจาก 0.25 M aniline hydrochloride

4) นำสารละลาย 0.10 M aniline hydrochloride ในสารละลาย 0.1 , 0.5 และ 1.0 M H_2SO_4 เติมสารละลาย 1.0 M $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ในอัตราส่วนที่เหมาะสม ลงไปในบีกเกอร์ แล้วใช้แท่งแก้วผสมให้เข้ากัน หลังจากนั้นจะเกิดสารละลายสีเขียวของ polyaniline รูปกรดของ Emeraldine salt (PANi-ES) ในขณะที่เกิด polymerization นำชิ้นหลอดแก้วที่ปิดผิวด้านนอก จุ่มลงในสารละลายเพื่อให้พอลิอะนิลีนเคลือบที่ผิวด้านในของหลอดแก้วเป็นเวลา 10-60 นาที แล้วตั้งทิ้งไว้ให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง

5) ใช้แผ่นทองแดงขนาดความกว้าง 5 มิลลิเมตร พันแผ่นทองแดงรอบหลอดแก้วด้านนอกเพื่อใช้เป็นขั้วไฟฟ้า ต่อสายไฟเชื่อมขั้วไฟฟ้า กำหนดให้ขั้วไฟฟ้าสามารถปรับระยะห่างของขั้วไฟฟ้าได้ให้สามารถปรับได้ตั้งแต่ 0 - 5 มิลลิเมตร

6) นำไปทดสอบห่มู่ฟังก์ชันทางเคมี พื้นผิว และทดสอบสมรรถนะของตัวตรวจวัด ตามหัวข้อ 2.2 ต่อไป

2.2. การเตรียมศึกษาสมรรถนะของตัวตรวจวัดพอลิอะนิลีน

1) ทดสอบสมรรถนะของขั้วไฟฟ้าที่ได้ตอบสนอง ต่อปริมาณแอมโมเนียในตัวอย่าง โดยวิธีทางเคมีไฟฟ้า อาศัยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้าที่เรียกว่าเทคนิคอิมพีแดนซ์สเปกโตรสโคปี เพื่อศึกษาการตอบสนองของขั้วไฟฟ้าที่สร้างขึ้นกับสัญญาณไฟฟ้าที่ให้เข้าไป ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.5 – 5 โวลต์ และความถี่ 100 - 1000 กิโลเฮิร์ต

2) ทดลองวัดปริมาณแอมโมเนียที่เตรียมขึ้น (อาจอยู่ในรูปสารละลายหรือแก๊ส ขึ้นอยู่กับการตอบสนองของสัญญาณที่ได้) โดยเตรียมแอมโมเนียที่ความเข้มข้นต่างๆ เพื่อดูการเปลี่ยนสี ระหว่างพอลิอะนิลีนในสภาวะกรดกับเบส เลือกความเข้มข้นต่ำสุด เพื่อใช้หาสัญญาณ การตอบสนอง ทางไฟฟ้าของแอมโมเนีย จากการวัดการนำไฟฟ้าแบบไม่สัมผัส

3) ทดสอบวัดปริมาณแอมโมเนียในตัวอย่างน้ำที่เตรียมขึ้น



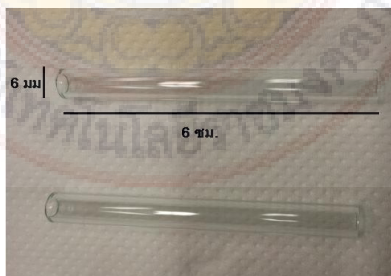
บทที่ 4

ผลการวิจัย (Result) และ ข้อวิจารณ์ (Discussion)

ผลการวิจารณ์และวิจารณ์ผล

1 การเตรียมฟิล์มพอลิอะนิลีนด้วยวิธีทางเคมี

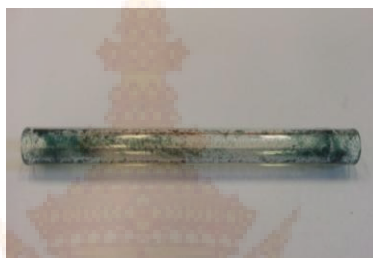
การเตรียมฟิล์มพอลิอะนิลีนจาก 0.1 M PANi ใน 1.0 M HCl กับ 1.0 M ammonium persulfate ได้สารละลาย Emeraldine salt สีเขียวของ พอลิอะนิลีน โดยใช้ หลอดแก้วขนาด เส้นผ่าศูนย์กลาง 6 มิลลิเมตร ยาว 6 เซนติเมตร ตามรูปที่ 15 มาใช้ในการทดลองมาทำการเคลือบ ฟิล์มพอลิอะนิลีน แบบจุ่มแช่ที่เวลาต่างๆ ซึ่งความกว้างและความยาว ของหลอดแก้ว เหมาะสม สามารถ เคลือบแบบจุ่มและเพียงพอต่อการทำเป็นตัวอย่างวัด เพราะ ความยาวที่มากเกินไปหรือ เส้นผ่าศูนย์กลางเล็กเกินไปอาจมีผลต่อการเคลือบฟิล์มที่ไม่สม่ำเสมอตลอดความยาวของหลอดแก้ว ในทางตรงกันข้าม เส้นผ่าศูนย์กลางที่มากเกินไปมีส่งผลต่อ คุณสมบัติทางไฟฟ้าเมื่อต้องเตรียม ขั้วไฟฟ้าแบบไม่สัมผัสสาร จากการเคลือบฟิล์มหลอดแก้วตามขนาดดังกล่าว พบว่า สารละลายที่ เตรียมจากพอลิอะนิลีนจาก 0.1 M PANi ใน 1.0 M HCl กับ 1.0 M ammonium persulfate ได้ สารละลาย Emeraldine salt สีเขียวของ พอลิอะนิลีน ดังรูป 16 เมื่อทำการจุ่มแช่หลอดแก้วใน สารละลายดังกล่าว ที่เวลาต่างๆ จะได้ ฟิล์มพอลิอะนิลีนในกรด HCl ที่ได้หลังจากทำความสะอาด ด้วยน้ำกลั่น ผิวฟิล์มไม่ติดอย่างสม่ำเสมอ หลุดออกเมื่อทำการล้าง ดังรูป 17 ซึ่งพบว่าเป็นผลมา จากความแรงของกรดไม่มากพอ การเพิ่มความเข้มข้นของกรด HCl ไม่สามารถช่วยให้ฟิล์มติดได้ดี ขึ้น จึงทำการทดลองเปลี่ยนชนิดของกรด ซึ่งในการเตรียม สารละลาย Emeraldine salt สามารถ เตรียมในกรด HCl, H₂SO₄ หรือ HClO₄



รูปที่ 15 หลอดแก้วสำหรับการเคลือบพอลิอะนิลีน



รูปที่ 16 สารละลายสีเขียวของพอลิอะนิลีนในรูป Emeraldine salt จากสารละลายพอลิอะนิลีนจากการผสม 0.1 M PANi ใน 1.0 M HCl กับ 1.0 M ammonium persulfate

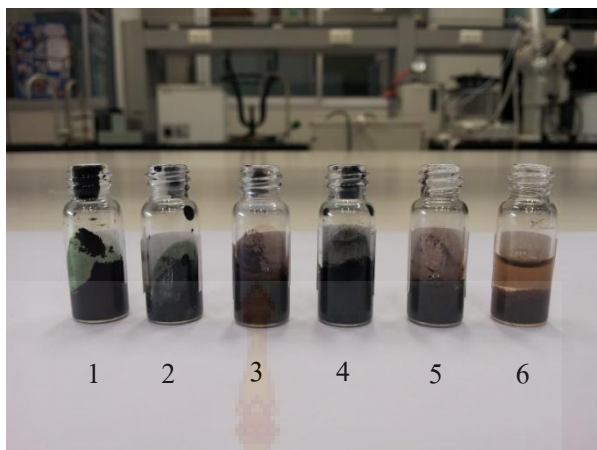


รูปที่ 17 หลอดแก้วที่เคลือบด้วยพอลิอะนิลีน 0.1 M PANi ใน 1.0 M HCl กับ 1.0 M ammonium persulfate เป็นเวลา 1 ชม

ดังนั้น ทำการเปลี่ยนชนิดของกรดจาก HCl เป็น H_2SO_4 เนื่องจากมีความแรงมากกว่า HCl ราคาไม่แพงและปลอดภัยกว่าการใช้ HClO_4 ซึ่งสารละลายสีเขียวของพอลิอะนิลีนในรูป Emeraldine salt ในกรด H_2SO_4 ที่อัตราส่วนต่างๆ ได้เตรียมขึ้น ดังนี้

ตารางที่ 3 ความเข้มข้นและอัตราส่วนระหว่าง PANi และ H_2SO_4

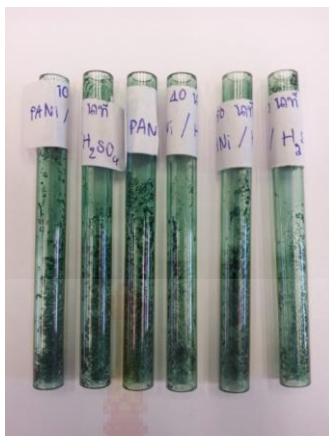
ขวดที่	ความเข้มข้น PANi (โมลาร์, M)	ความเข้มข้น H_2SO_4 (โมลาร์, M)	อัตราส่วนของ PANi ต่อ H_2SO_4
1	0.25	1.0	4 ต่อ 1
2			2 ต่อ 1
3			1 ต่อ 1
4	0.10	1.0	4 ต่อ 1
5			2 ต่อ 1
6			1 ต่อ 1



รูปที่ 18 สารละลายสีเขียวของพอลิอะนิลีนในรูป Emeraldine salt
ในกรด H_2SO_4 ที่ความเข้มข้นและอัตราส่วนต่างๆ

จากรูปจะเห็นได้ว่าอัตราส่วนของ PANi และ H_2SO_4 มีผลต่อสารละลาย พอลิอะนิลีนในรูป Emeraldine salt อย่างยิ่ง เพราะเมื่ออัตราส่วนต่างกันสีของสารละลายและการกระจายตัวของอนุภาคแตกต่างกัน พบว่า พิล์มพอลิอะนิลีนในกรด H_2SO_4 อัตราส่วนของ 0.10 M PANi และ 1.0 M H_2SO_4 ในอัตราส่วน 4:1 เป็นอัตราส่วนและความเข้มข้นที่เหมาะสมเนื่องจากได้สารละลายสีเขียว มีการกระจายตัวของอนุภาคนาโนเล็กอย่างเสถียรในน้ำ ไม่มีการตกตะกอนหรือเปลี่ยนสีของสารละลายที่ได้

ดังนั้น สัดส่วนของความเข้มข้นของสารต่างๆและสภาวะในการสังเคราะห์ มีผลอย่างยิ่งต่อการทำให้ได้พอลิอะนิลีนที่มีอนุภาคนาโนเล็กและเสถียร จากความเข้มข้นที่ได้นั้นทำการเคลือบฟิล์มลงบนหลอดแก้วที่เวลาต่างๆ และ ทำความสะอาดด้วยน้ำกลั่น แผ่นฟิล์มสีเขียวฟิล์มไม่หลุดออก [ดังรูปที่ 19] สอดคล้องกับอ้างอิง 1 กล่าวว่าการใช้กรดซัลฟิวริกละลายพอลิอะนิลีนมีข้อดีคือจะได้พอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างส่วนใหญ่เป็นเส้นใยระดมกลุ่มก้อนขนาดใหญ่



รูปที่ 19 หลอดแก้วที่เคลือบด้วยพอลิอะนิลีน 0.1 M PANi ใน 1.0 M H_2SO_4 กับ 1.0 M ammonium persulfate ที่เวลาต่างๆกัน 10-60 นาที

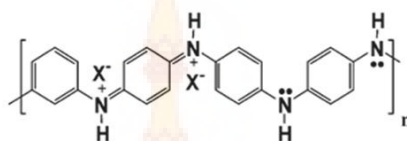
เมื่อเคลือบฟิล์มบนหลอดแก้ว และ ทำความสะอาดด้วยน้ำหลายครั้ง หรือจุ่มในน้ำกลั่น หรือในสารละลายที่มีค่าพีเอชแตกต่างกัน เช่นในสารละลาย 0.1 M ของ HCl, MeOH หรือ NH_4OH สลับไปมาและตามด้วยการทำความสะอาดด้วยน้ำหลายครั้ง พบว่าหลอดแก้วเคลือบฟิล์มที่เวลา 30 นาที มีความคงทนต่อการเปลี่ยนชนิด (หรือพีเอช) ของสารละลาย ได้ดีกว่าที่ 10 นาที อีกทั้งใช้เวลาในการเตรียมฟิล์มไม่นาน จึงใช้ หลอดแก้วที่เคลือบด้วยพอลิ อะนิลีน 0.10 M PANi ใน 1.0 M H_2SO_4 กับ 1.0 M ammonium persulfate ในอัตราส่วน 4:1 ที่เวลาในการเตรียมฟิล์ม 30 นาที



รูปที่ 20 หลอดแก้วที่เคลือบด้วยพอลิอะนิลีน 0.10 M PANi ใน 1.0 M H_2SO_4 กับ 1.0 M ammonium persulfate ในอัตราส่วน 4:1 ที่เวลาในการเตรียมฟิล์ม 30 นาที

2. การตรวจหมู่ฟังก์ชันของพอลิอะนิลีนด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี

หลังจากทำการเปลี่ยนรูปพอลิอะนิลีนในให้อยู่ในรูป Emeraldine salt ซึ่งเป็นสารละลายสีเขียว แล้วนำสารละลายดังกล่าวเคลือบผิวด้านในของหลอดแก้วที่ใช้เป็นตัวตรวจวัด นำหลอดแก้วที่เคลือบฟิล์มไปวิเคราะห์ หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี (FT-IR) จากโครงสร้างของพอลิอะนิลีนในรูป Emeraldine salt ดังรูปที่ 21

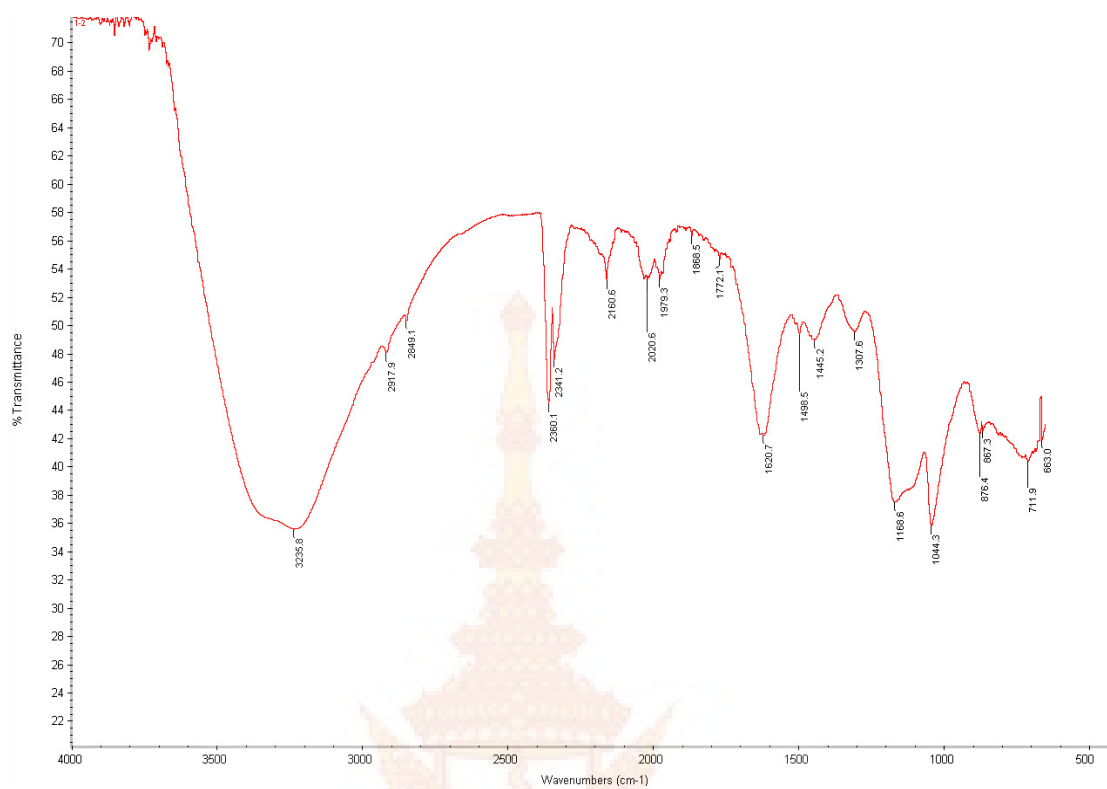


รูปที่ 21 โครงสร้างของพอลิอะนิลีนในรูป Emeraldine salt

จากการวิเคราะห์ พบค่าการดูดกลืนแสงอินฟราเรดของพอลิอะนิลีนในรูป Emeraldine salt (IR spectrum) ที่ตำแหน่งต่างๆ 3235.8 2917.9 1620.7 1498.5 1307.6 1168.6 และ 876.4 cm^{-1} ซึ่งสอดคล้องกับหมู่ฟังก์ชัน แสดงดังตารางที่ 4

ตารางที่ 4 การดูดกลืนแสงอินฟราเรดของพอลิอะนิลีนในรูป Emeraldine salt [Online 3]

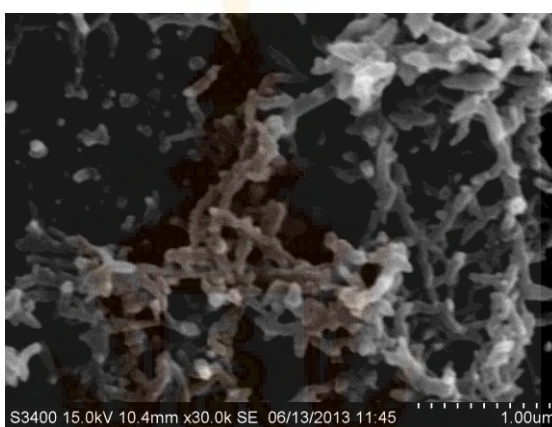
เลขคลื่น cm^{-1}	หมู่ฟังก์ชัน
3235.8	Vibration ของ secondary amine N-H stretching vibration of secondary amine
2917.9	C-H stretching ของ aromatic ring
1620.7	C=C stretching ของ quinone ring
1498.5	C=C stretching ของ aromatic amine
1307.6	C-N stretching ของ aromatic amine
1168.6	Vibration ของ quinone ring
1044.3	C-N stretching
876.4	Vibration ของ benzene ring
771.9	N-H bending out of plane ของ amine



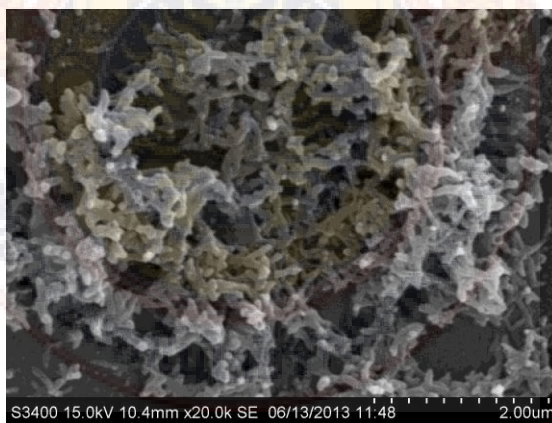
รูปที่ 22 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงอินฟราเรดของพอลิอะนิลีนในรูป Emeraldine salt

3. การพื้นผิวของพอลิอะนิลีนด้วย SEM

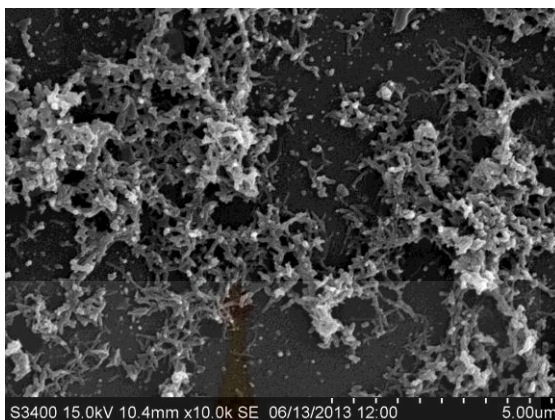
เนื่องจากการเคลือบฟิล์มเป็นแบบการจุ่มหลอดแก้วลงในสารละลาย พอลิ อะนิลีนในรูป Emeraldine salt จากการตรวจพื้นผิวของฟิล์มพอลิ อะนิลีนที่เคลือบภายในหลอดแก้วด้วยเทคนิค SEM พบว่ามีการกระจายของอนุภาคสีเขียวทั่วหลอด แก้ว แต่ความสม่ำเสมออาจแตกต่างกันบ้าง เนื่องจากการเคลือบแบบจุ่มแช่ อย่างไรก็ตามขนาดอนุภาคของพอลิอะนิลีนมีอนุภาคนขนาดเล็กอยู่ระดับไมโครกระจายอยู่ทั่วไปในหลอดแก้ว มีลักษณะเป็นเม็ดเล็กๆระดับไมโคร (Micro Granular) ที่เชื่อมต่อกันเป็นโครงร่างตาข่าย ดังรูป



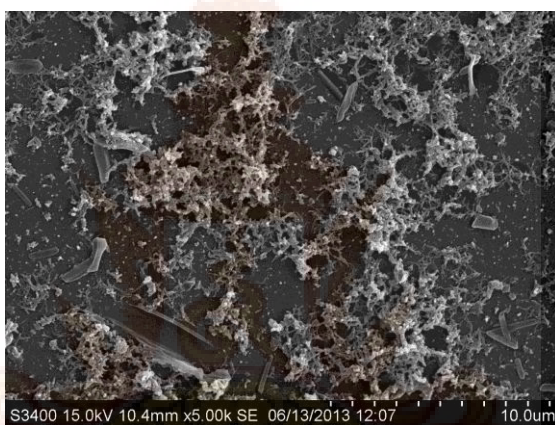
รูปที่ 23 ก.



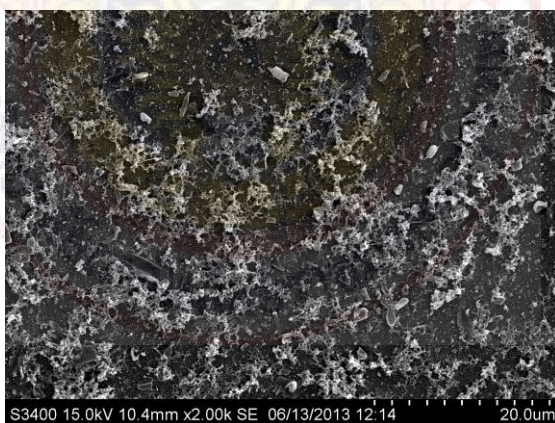
รูปที่ 23 ข.



รูปที่ 23 ค.



รูปที่ 23 ง.



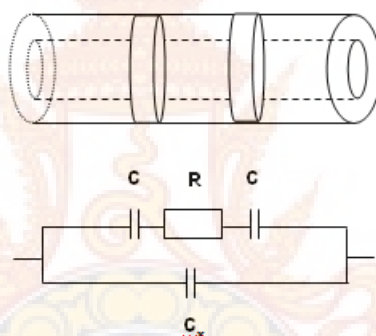
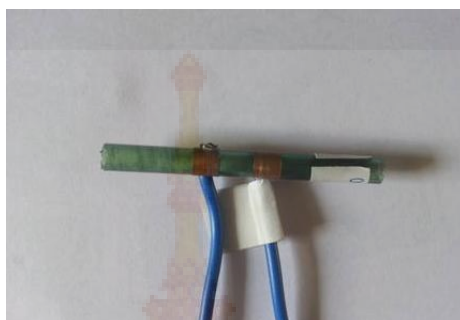
รูปที่ 23 จ.

รูปที่ 23 รูปพื้นผิวของพอลิอะนิลีนที่กำลังขยายขนาดต่างๆ

ก. 1 ไมโครเมตร ข. 2 ไมโครเมตร ค. 5 ไมโครเมตร ง. 10 ไมโครเมตร และ จ. 20 ไมโครเมตร

4. การตรวจคุณลักษณะทางไฟฟ้าของพอลิอะนิลีนด้วยเทคนิคอิมพีแดนซ์

เมื่อต่อตัวขั้วไฟฟ้าทองแดงภายนอกหลอดแก้วที่ใช้เป็นตรวจวัดพอลิอะนิลีน สามารถเทียบได้กับวงจรไฟฟ้าเทียบเท่า (Equivalent circuit) ดังรูปที่ 24



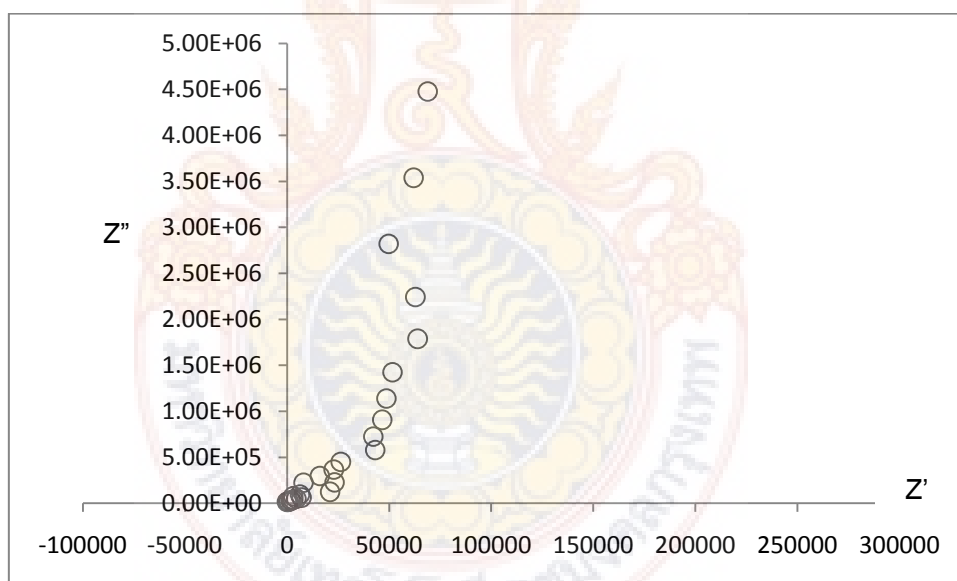
รูปที่ 24 การต่อตัวตรวจวัดแบบไม่วัสดุเทียบกับวงจรไฟฟ้าเทียบเท่า

จากรูปที่ 24 การจัดเซลล์เคมีไฟฟ้าของตัวตรวจวัดพอลิอะนิลีนแบบหลอดแก้ว ปลายเปิด เทียบได้กับวงจรไฟฟ้า เทียบเท่า พบว่า องค์ประกอบของวงจร ประกอบด้วยตัวเก็บประจุ (Capacitor) และตัวต้านทาน (Resistor) ต่อกันดังรูป กล่าวคือ บริเวณรอยต่อของขั้วไฟฟ้าที่อยู่ภายนอกกับสารละลายที่อยู่ด้านใน จะทำให้บริเวณรอยต่อดังกล่าวมีพฤติกรรมคล้ายตัวเก็บประจุ มีการควบคู่กันระหว่างไอออนของขั้วไฟฟ้าที่อยู่ภายนอกหลอด กับไอออนในสารละลายภายในหลอด ขณะที่ความต้านทานเกิดขึ้นเนื่องจากความสามารถในการนำไฟฟ้าของสารละลาย ภายในหลอดแก้ว ซึ่งการนำไฟฟ้าจะขึ้นกับชนิดและความเข้มข้นสาร ส่วนค่าประจุ (C_x) ก็คือค่าประจุแฝงที่เรียกว่า Parasitic stray capacitance

4. การตรวจคุณลักษณะทางเคมีไฟฟ้าของพอลิอะนิลีนด้วยเทคนิคอิมพีแดนซ์

4.1. การศึกษาผลของศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมให้กับเซลล์เคมีไฟฟ้า

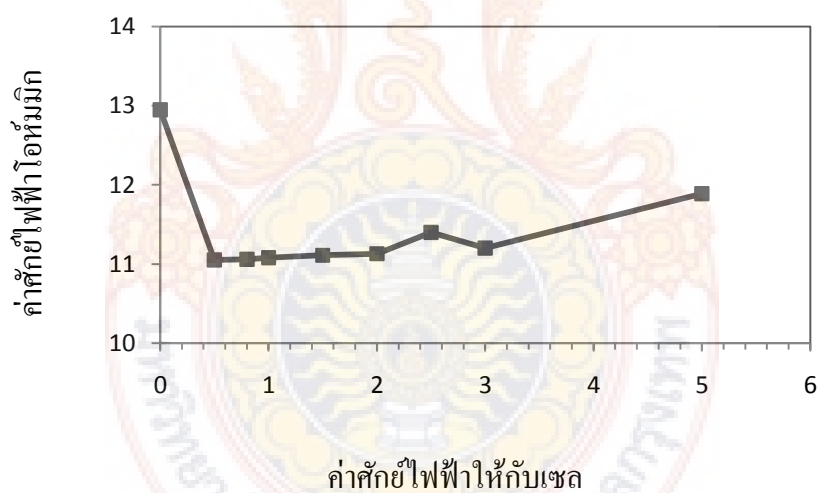
เมื่อได้หลอดแก้วที่เคลือบฟิล์มพอลิ อะนิลีน ทำการต่อขั้วไฟฟ้าแผ่นทองแดงความกว้าง 5 มิลลิเมตร พันรอบหลอดแก้วดังรูป โดยขั้วไฟฟ้าทองแดงไม่ให้พันรอบแน่นเกินไป เนื่องจากต้องการเลื่อนเพื่อปรับระยะห่างระหว่างขั้วไฟฟ้า เพื่อศึกษา ค่าศักย์ไฟฟ้าให้กับตัวตรวจวัด โดยกำหนดค่าศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้นที่ 0.0 จนถึงค่าสูงสุดที่เครื่องสามารถให้ได้ ที่ 5.0 โวลต์ เลือกใช้ความถี่ที่ 1000 กิโลเฮิร์ต เนื่องจากเป็นความถี่ที่สูง เหมาะกับการวิเคราะห์แบบ ไม่สัมผัส (contactless mode) รวมถึงได้โนควิสต์พล็อต (แกนนอน คือ อิมพีแดนซ์ของทั้งส่วนจริง, Z' และแกนตั้ง คือ อิมพีแดนซ์ส่วนจินตภาพ, Z'') ที่เห็นการเคลื่อนที่ของไอออนได้ชัดเจนกว่าที่ความถี่ต่ำ ดังรูปที่ 25 จากนั้น ปรับระยะของขั้วไฟฟ้าให้ห่างจากกันที่ 3 เซนติเมตร จากนั้นต่อสายยางเพื่อฉีดสารละลายแอมโมเนียที่ความเข้มข้น 0.001 M จากการการศึกษาค่าผลของศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมให้กับเซลล์ไฟฟ้าเคมีได้ข้อมูลดังตารางที่ 5



รูปที่ 25 โนควิสต์พล็อตที่ 10-1000 กิโลเฮิร์ต ศักย์ไฟฟ้าที่ 0.5 โวลต์

ตารางที่ 5 ผลของศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมที่ให้กับเซลล์เคมีไฟฟ้า

ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ให้กับเซลล์ (โวลต์)	ค่าศักย์ไฟฟ้าโอห์มมิก (โวลต์)
0.0	12.95
0.5	11.05
0.8	11.06
1.0	11.08
1.5	11.11
2.0	11.13
2.5	11.40
3.0	11.20
5.0	11.89



รูปที่ 26 ผลของศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมที่ให้กับเซลล์ไฟฟ้าเคมี กับความต้านทานของเซลล์

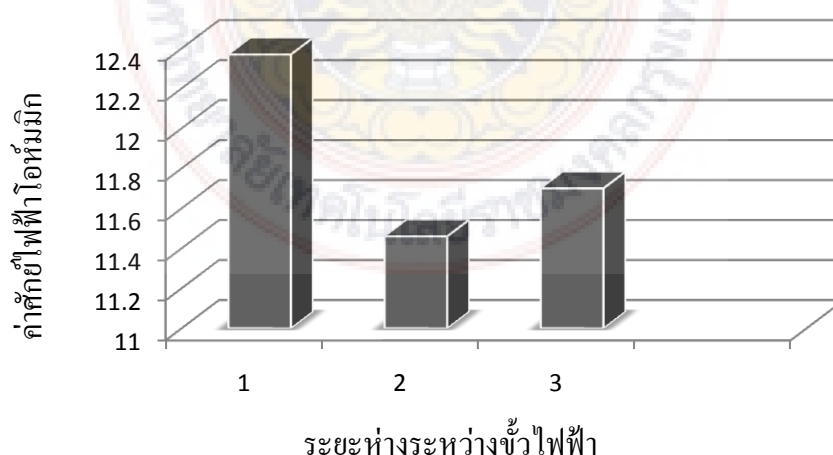
จากการทดลอง ความต้านทานโอห์มมิก คือ ความต้านทานที่ทำให้ศักย์ไฟฟ้าลดลงระหว่างขั้วไฟฟ้าอ้างอิงกับขั้วไฟฟ้าทำงานศักย์ที่อ่านได้ เป็นศักย์ไฟฟ้าที่เกิดจากความต้านทานของตัวเซลล์ตามกฎของโอห์ม เมื่อมีศักย์ไฟฟ้าผ่านเซลล์ ศักย์ไฟฟ้าที่อ่านได้มีค่าสูง หมายความว่าเซลล์มีความต้านทานมาก กระแสไหลผ่านได้น้อย และเมื่อไม่ให้ศักย์ไฟฟ้ากับเซลล์ วัดความต้านทานของตัวเอง พบว่า กลับอ่านค่าศักย์ได้สูง และเกือบถึงค่าสูงสุดของเครื่องที่สามารถใช้งานได้ นั่นหมายความว่าในตัวเซลล์ที่สร้างขึ้นมีความต้านทานสูง การให้ศักย์ไฟฟ้าบังคับกับเซลล์จะช่วยให้ความต้านทานลดลง ดังนั้น ศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมที่จะเลือกใช้งานในระดับต่อไป คือ 0.5 โวลต์ เพราะความต้านทานของเซลล์มีค่าต่ำสุด

4.2. การศึกษาระยะห่างของขั้วไฟฟ้า

ศึกษาระยะห่างของขั้วไฟฟ้า โดยกำหนดค่าศักย์ไฟฟ้าที่ให้กับเซลล์ที่ 0.5 โวลต์

ตารางที่ 6 ระยะห่างของขั้วไฟฟ้ากับความต้านทานของเซลล์เคมีไฟฟ้า

ระยะห่างของขั้วไฟฟ้า (เซนติเมตร)	ค่าศักย์ไฟฟ้าที่อ่านได้ (โวลต์)
0.5	ศักย์ไฟฟ้าไม่นิ่ง
1.0	12.37
2.0	11.46
3.0	11.70



รูปที่ 26 ผลของระยะห่างระหว่างขั้วไฟฟ้ากับความต้านทานของเซลล์เคมีไฟฟ้า

จากการทดลองเปลี่ยนระยะห่างระหว่างขั้วไฟฟ้า พบว่า เมื่อขั้วไฟฟ้าทั้งสองมาอยู่ใกล้ กัน จะเกิดการควบคู่ของประจุที่เกิดจากขั้วไฟฟ้า ทั้งสองอัน มีผลให้ความต้านทานสูงขึ้น เกือบถึงค่าสูงสุดของเครื่องที่ใช้งานปกติ (ที่ไม่เกิน 13.0 โวลต์) และส่งผลให้ค่าศักย์ไฟฟ้าที่อ่านได้มีค่าไม่นิ่ง ค่าศักย์ไฟฟ้า แกว่งไปมา อันเนื่องจากการควบคู่ของประจุ เมื่อเลื่อนขั้วไฟฟ้าให้ห่างกันระยะหนึ่ง ซึ่งเป็นระยะที่เหมาะสม จะ มีผลให้ความต้านทานของเซลล์ลดลงต่ำ ลง พบว่าระยะห่างของขั้วไฟฟ้ามีค่าเท่ากับ 2.0 เซนติเมตร ให้ค่าความต้านทานของเซลล์น้อยที่สุด ดังนั้น จึงเลือกที่ระยะห่างขั้วไฟฟ้าเป็น 2 เซนติเมตรในการทำการทดลองในตอนต่อไป

4.3. การศึกษาผลของแอมโมเนียต่อการตอบสนองของเซลล์เคมีไฟฟ้า

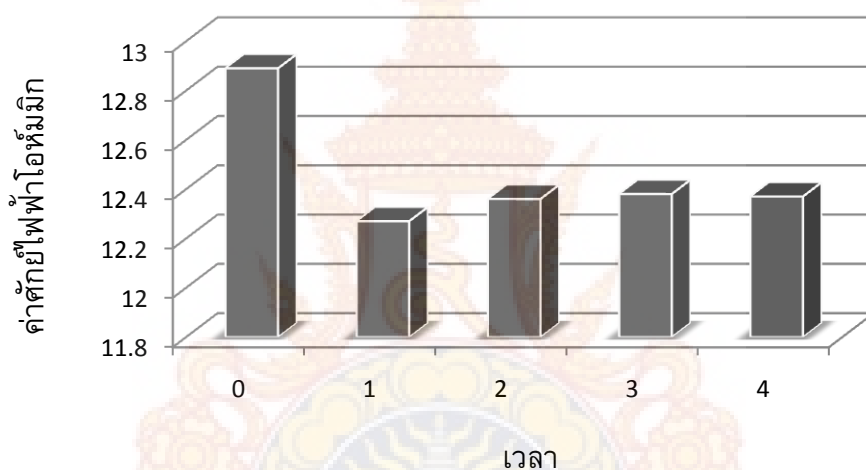
ศึกษาปริมาณสารละลายแอมโมเนียที่ความเข้มข้น 0.001 โมลาร์ ซึ่งเป็นความเข้มข้นต่ำสุดที่ไม่สามารถเห็นการเปลี่ยนสีของพอลิ อะนิลีนด้วยตาเปล่า ให้ถือเป็นความเข้มข้นเริ่มต้นที่จะใช้งานวิเคราะห์ด้านอิมพีแดนซ์ เนื่องจากการศึกษาอิมพีแดนซ์เราต้องให้ศักย์ไฟฟ้าที่แอมพลิจูดไม่สูงมาก การใช้ความเข้มข้นของแอมโมเนียต่ำ จะช่วยให้เห็นสัญญาณการตอบสนองที่ แอมพลิจูดต่ำๆ ได้ดี ดังนั้น จากการทดลองพบว่าความเข้มข้นต่ำสุดที่ไม่เห็นการเปลี่ยนสี เข้มข้น 0.0001 โมลาร์ จึงใช้สารละลายแอมโมเนียความเข้มข้น 0.0001 โมลาร์ (0.1 มิลลิโมลาร์) ที่ปริมาตรต่างๆ 0.1-1.6 มิลลิลิตร เพื่อคู่ค่าศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้นของเซลล์ เคมีไฟฟ้า ที่อ่านได้ มีการตอบสนองต่อปริมาตรแอมโมเนียที่แตกต่างกันหรือไม่

4.4. การศึกษาผลของเวลาที่เหมาะสมเพื่อทำให้สารละลายแอมโมเนียในหลอดอิมตัว

การศึกษาผลของเวลาที่เหมาะสมเพื่อทำให้สารละลายแอมโมเนียในหลอดอิมตัว โดย การกำหนดความเข้มข้น สารละลายแอมโมเนีย 0.0001 โมลาร์ (0.1 มิลลิโมลาร์) ปริมาตรแอมโมเนียที่ฉีดลงในหลอดเป็น 0.1 มิลลิลิตร จากนั้นทำการอ่านค่าศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้นของเซลล์ เคมีไฟฟ้า อ่านค่าทุก 1 นาที จนกระทั่งศักย์ไฟฟ้าคงที่ โดยกำหนดศักย์ไฟฟ้าให้กับเซลล์เป็น 0.5 โวลต์ และระยะห่างระหว่างขั้วไฟฟ้าเป็น 2 เซนติเมตร ได้ผลการทดลองของเวลาที่เหมาะสม (Equilibrate time) ก่อนที่ทำการวิเคราะห์ ดังตารางที่ 7

ตารางที่ 7 เวลาที่เหมาะสมเพื่อให้สารละลายแอมโมเนียในหลอดอ้อมตัว กับความต้านทานของเซลล์ไฟฟ้า

เวลา (นาท)	ค่าศักย์ไฟฟ้าที่อ่านได้ (โวลต์)
0.0	12.89
1.0	12.27
2.0	12.36
3.0	12.38
4.0	12.37



รูปที่ 27 เวลาที่เหมาะสมเพื่อให้สารละลายแอมโมเนียในหลอดอ้อมตัว กับความต้านทานของเซลล์ไฟฟ้า

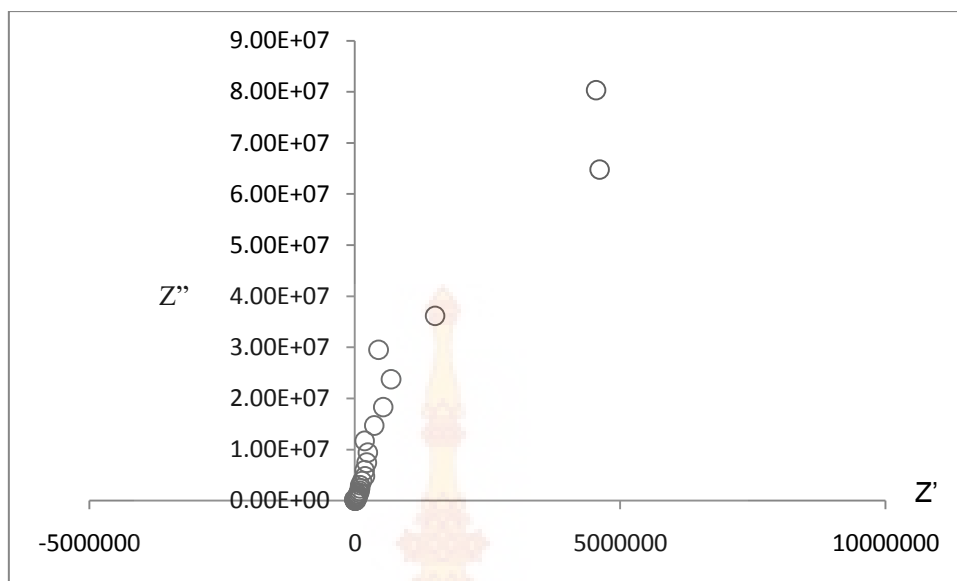
การนึ่งสารละลายเข้าไปในหลอด และทำให้ในหลอดอ้อมตัวด้วยสารที่ต้องการวัด ในกรณี ที่สารมีความเข้มข้นต่ำมาก ๆ จะเป็นเพิ่มเพิ่มความเข้มข้นของสารได้ดี (Pre-concentration) ทำให้ ภายในหลอดอ้อมตัวด้วยไอและสารละลายของสารที่ต้องการวิเคราะห์ จากการทดลองจะเห็นว่า ศักย์ไฟฟ้าเริ่มคงที่ตั้งแต่เวลาที่ 2 ดังนั้น กำหนดให้นึ่งสารละลายแอมโมเนียที่ปริมาตรต่างๆ ทั้งไว้ในหลอด 3 นาที ก่อนทำการศึกษาการตอบสนองของตัวตรวจวัดพลีอะนิลีน

4.5. ศึกษาผลของปริมาตรแอมโมเนียต่อการตอบสนองของตัวตรวจวัด

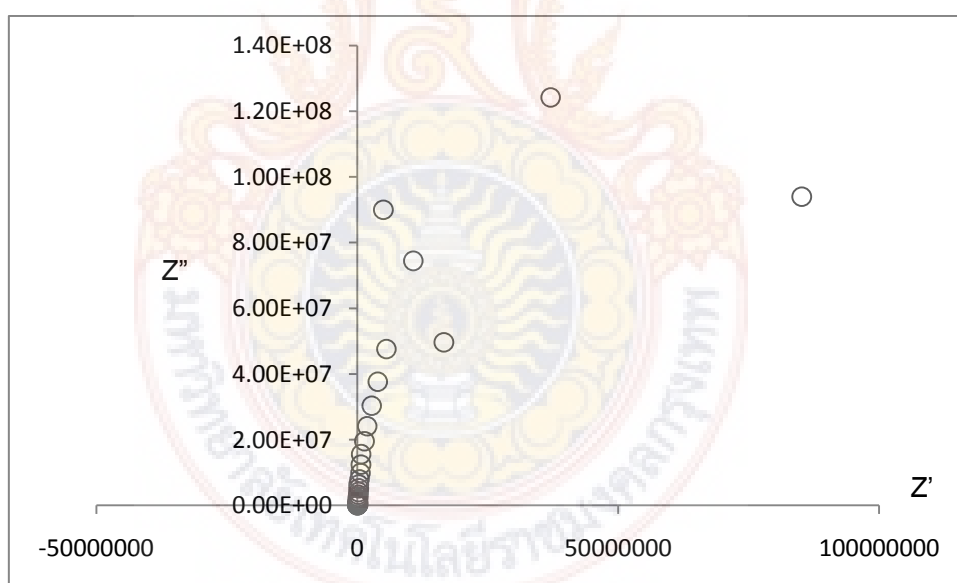
ทำการศึกษาปริมาตรแอมโมเนียที่ฉีดเข้าไปในหลอดพอลิ อะนิลีน โดยการกำหนดความเข้มข้น สารละลายแอมโมเนีย 0.1 มิลลิโมลาร์ ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ให้กับเซลล์เป็น 0.5 โวลต์ ระยะห่างของขั้วไฟฟ้าเป็น 2 เซนติเมตร ผ่านสารละลายแอมโมเนียเป็นเวลา 3 นาที เพื่อให้ในหลอดมีตัวด้วยไอของแอมโมเนียด้วย จากนั้นจึงทำการวัดการตอบสนองของเซลล์ หากค่าศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้นจากการวัด ซึ่งจะแสดงถึงความต้านทานของเซลล์ในขณะนั้น ผลของความเข้มข้นของแอมโมเนียต่อความต้านทานของเซลล์ แสดงดังตารางที่ 8

ตารางที่ 8 ผลของความเข้มข้นของแอมโมเนียต่อความต้านทานของเซลล์มีไฟฟ้า

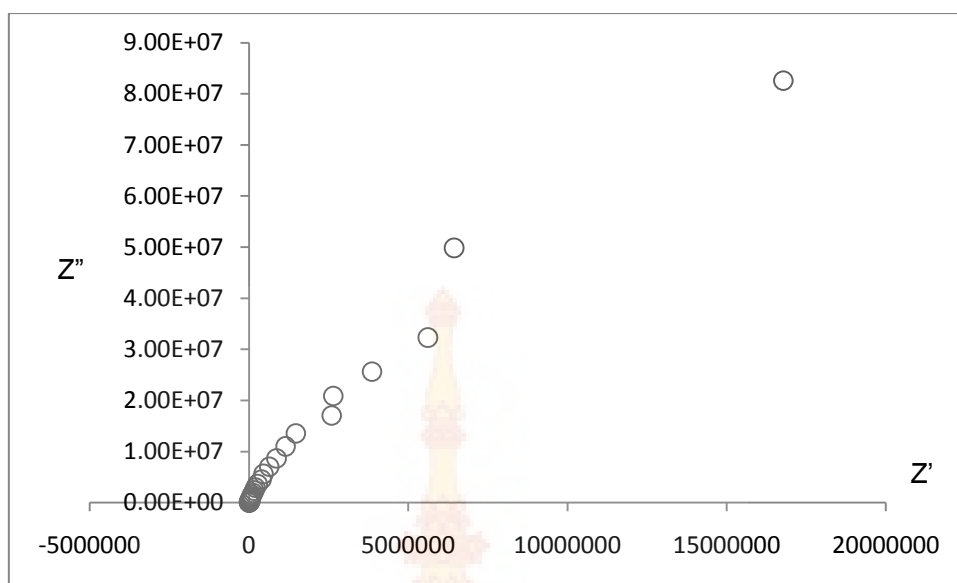
ปริมาตรของแอมโมเนีย (มิลลิลิตร)	ความเข้มข้นของแอมโมเนีย (มิลลิโมลาร์)	ค่าศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้นที่ได้จากการ วิเคราะห์ กิโลโอห์ม Initial Ohm
0.1	0.015	0.803
0.4	0.060	0.954
0.8	0.090	1.148
1.0	0.150	1.581
1.2	0.180	2.257
1.4	0.210	1.967
1.6	0.260	1.148



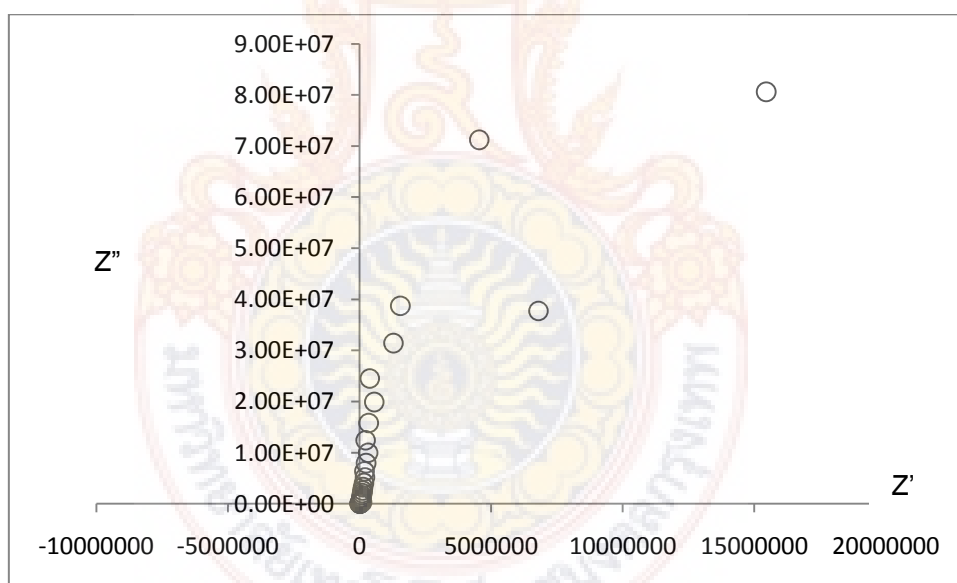
รูปที่ 28 ก. ในควิสต์พล็อตของสารละลายแอมโมเนียที่ความเข้มข้น 0.015 มิลลิโมลาร์



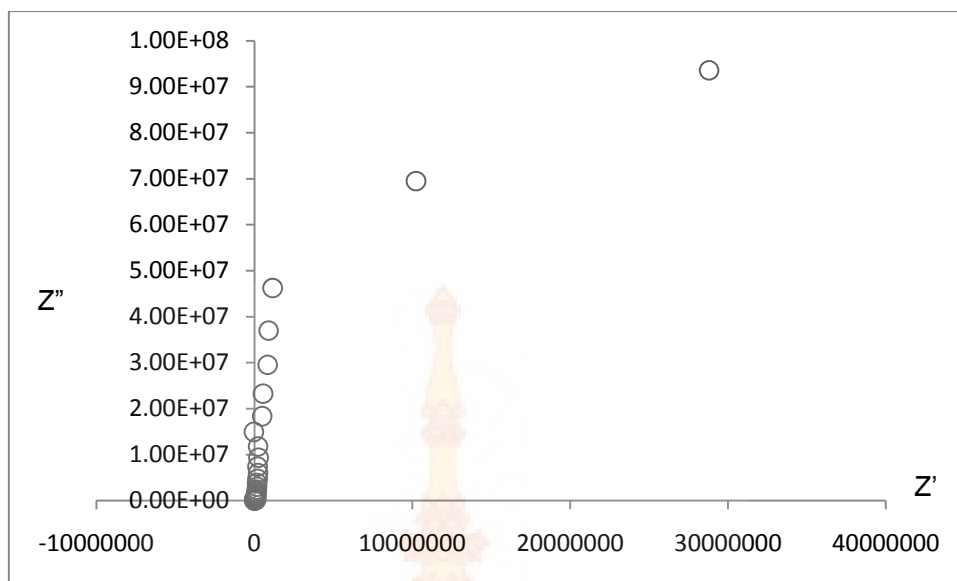
รูปที่ 28 ข. ในควิสต์พล็อตของสารละลายแอมโมเนียที่ความเข้มข้น 0.060 มิลลิโมลาร์



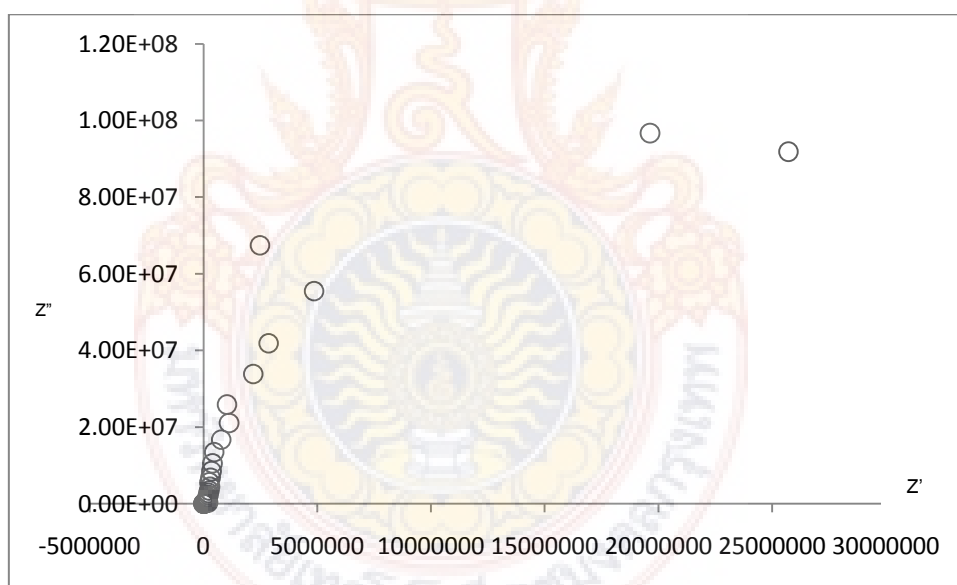
รูปที่ 28 ก. ในควิสต์พล็อตของสารละลายแอมโมเนียที่ความเข้มข้น 0.090 มิลลิโมลาร์



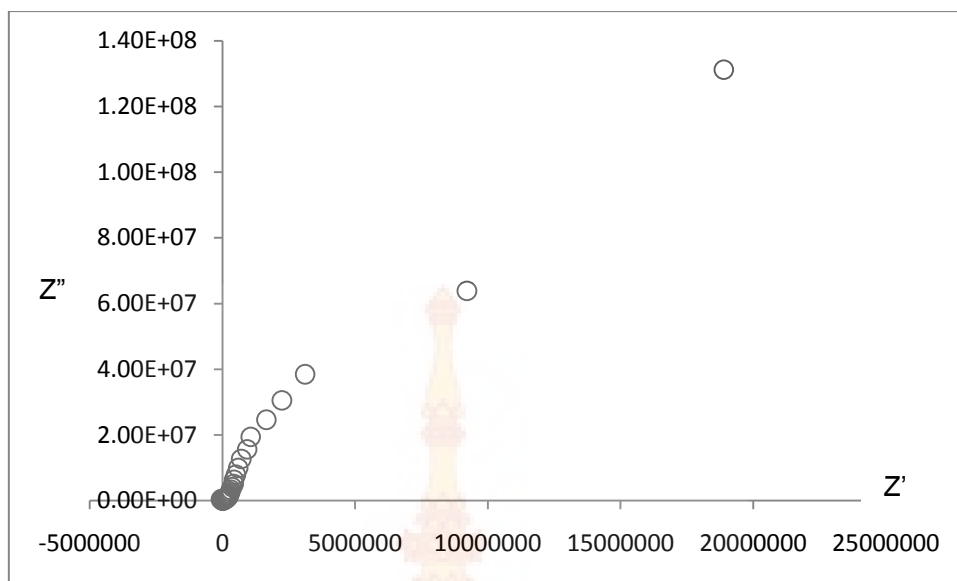
รูปที่ 28 ง. ในควิสต์พล็อตของสารละลายแอมโมเนียที่ความเข้มข้น 0.060 มิลลิโมลาร์



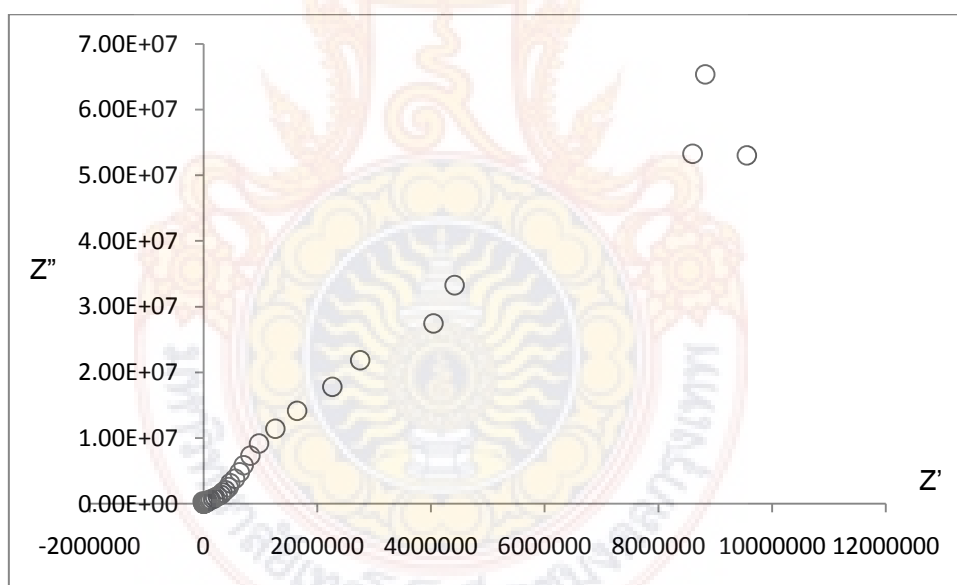
รูปที่ 28 จ. ไนควิสต์พล็อตของสารละลายแอมโมเนียที่ความเข้มข้น 0.150 มิลลิโมลาร์



รูปที่ 28 ฉ. ไนควิสต์พล็อตของสารละลายแอมโมเนียที่ความเข้มข้น 0.180 มิลลิโมลาร์



รูปที่ 28 ข. ไนควิสต์พล็อตของสารละลายแอมโมเนียที่ความเข้มข้น 0.210 มิลลิโมลาร์



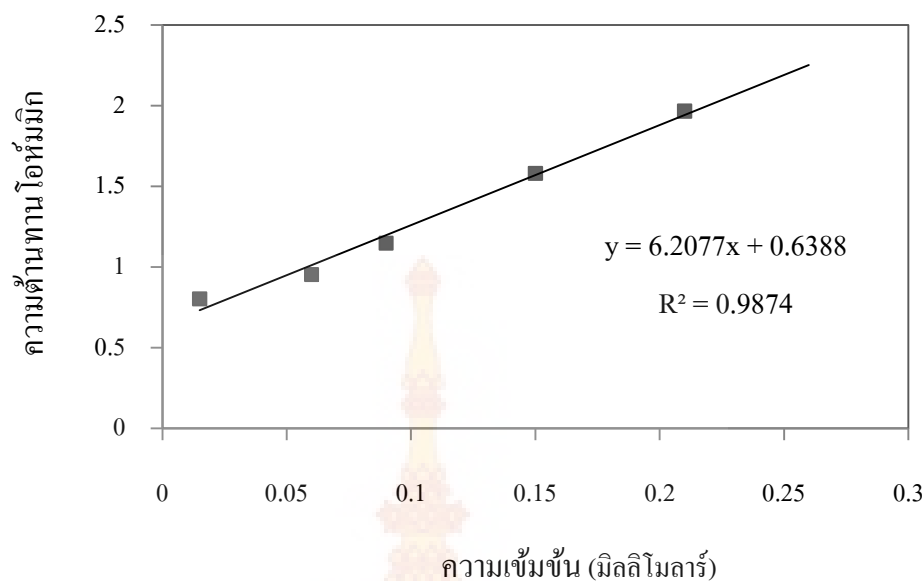
รูปที่ 28 ข. ไนควิสต์พล็อตของสารละลายแอมโมเนียที่ความเข้มข้น 0.260 มิลลิโมลาร์

จากรูปจะเห็นได้ว่าในควิสต์พล็อต (แกนตั้ง คือ Z'' แกนนอน คือ Z') ช่วงแรกมีลักษณะเป็นครึ่งวงกลมขนาดเล็ก (Semicircle) เป็นผลจากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน (electron transfer) ช่วงสองค่าอิมพีแดนซ์จะสูงขึ้นเป็นเส้นตรง เนื่องจากการเคลื่อนที่ของประจุ (mass transfer) มีลักษณะพล็อตแบบอิมพีแดนซ์วอร์เบิร์ก แสดงว่า ตัวตรวจวัดที่สร้างขึ้นโดยชีวไฟฟ้าไม่สัมผัสสาร สามารถวัดการเคลื่อนที่ของไอออนในสารละลายได้

จากการทดลองเปลี่ยนปริมาตรแอมโมเนียความเข้มข้น 0.1 มิลลิโมลาร์ เข้าไปในหลอดที่ปริมาตร 0.1-1.6 มิลลิลิตร เพื่อดูการตอบสนองของสัญญาณ (ค่าความต้านทานโอห์มมิก) ต่อปริมาณแอมโมเนียที่แตกต่างกัน อันเป็นผลเนื่องจากการถ่ายโอนประจุของแอมโมเนีย พบว่า ค่าความต้านทานโอห์มมิกสูงขึ้นเมื่อปริมาณแอมโมเนียมากขึ้น ซึ่ง ป็นไปตามที่ตั้งสมมุติฐาน เนื่องจากเมื่อปริมาณแอมโมเนียมากพอ ลิเธียมอะนิลีนจะอยู่ในรูป Emerald salt ที่นำไฟฟ้าได้น้อย ดังนั้น เมื่อปริมาณแอมโมเนียมาก ความต้านทานจะสูงขึ้น และการตอบสนองเพิ่มขึ้นเป็นเส้นตรง จนปริมาตรที่คิดเป็น 1.2 มิลลิลิตร

กราฟระหว่าง ค่าศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้นที่ได้จากการวิเคราะห์ (แกน y) และปริมาตรแอมโมเนีย (แกน x) ได้สมการเส้นตรงดังรูป 29 ตามสมการ $y = 6.0277x + 0.6388$ และมีค่าความเป็นเส้นตรง เท่ากับ 0.9874 แสดงว่าตัวตรวจวัดที่สร้างขึ้นให้สัญญาณตอบสนองกับ ปริมาตรของแอมโมเนีย อย่างไรก็ตามค่าความต้านทานลดลงเมื่อปริมาตรมากกว่า 1.4 มิลลิลิตร ดังนั้น ในการทดลองต่อไปจะเลือกใช้ปริมาตรของแอมโมเนียที่ 1 มิลลิลิตร ซึ่งอยู่ในช่วงความเป็นเส้นตรง

จากความสัมพันธ์ดังกล่าวจะทำให้เราสามารถใช้ในการหาความเข้มข้นของแอมโมเนียในตัวอย่างได้ แต่อย่างไรก็ตามความเข้มข้นที่ได้จากการทดลองอยู่ในระดับมิลลิโมลาร์ ซึ่งอาจอยู่ในระดับที่สูง (ความเข้มข้นต่ำสุดที่วัดได้ มีค่ามาก) อาจยังไม่เหมาะกับการวิเคราะห์แอมโมเนียในตัวอย่างทางสิ่งแวดล้อม จึงใช้วิธีเตรียมความเข้มข้นของแอมโมเนียเพื่อทดสอบความถูกต้องของตัวตรวจวัด



รูปที่ 29 กราฟมาตรฐานที่พล็อตระหว่างความเข้มข้นกับศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ไฟฟ้า

4.6. การตรวจวัดแอมโมเนียในตัวอย่างน้ำที่เตรียมขึ้น

เตรียมสารละลายแอมโมเนียที่ความเข้มข้น 0.20 มิลลิโมลาร์ นำเข้าหลอดพอลิ อะนิลีน ปริมาตร 1.0 มิลลิลิตร แล้วอ่านค่าศักย์ไฟฟ้า ได้ค่าดังตารางที่ 9

ตารางที่ 9 ค่าศักย์ไฟฟ้าสารละลายแอมโมเนียที่ความเข้มข้น 0.20 มิลลิโมลาร์

ปริมาตรของแอมโมเนีย มิลลิลิตร	ความเข้มข้นของแอมโมเนีย มิลลิโมลาร์	ค่าศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้นที่ได้จากการ วิเคราะห์ กิโลโห์ม Initial Ohm
1.0	0.20	2.083

จากค่าศักย์ไฟฟ้าที่อ่านได้ เทียบกับสมการสมการเส้นตรงที่ พบว่า ความเข้มข้นที่คำนวณได้มีค่าเท่ากับ 0.24 มิลลิโมลาร์ คิดเป็นร้อยละความถูกต้อง เท่ากับ 120 และคิดเป็นร้อยละความผิดพลาดเท่ากับ 20

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ (Conclusion and Recommendation)

พอลิอะนิลีนในรูปแบบ Emeraldine salt (PANi-ES) สามารถเตรียมได้ง่ายด้วยวิธีทางเคมี แต่ยังพบปัญหาในเรื่องของการเตรียมฟิล์มพอลิ อะนิลีนภายในหลอดแก้ว อาจด้วยความสะอาดของหลอดแก้ว อัตราส่วน เวลาในการเกิด polymerization จึงต้องมีการศึกษาวิธีการเตรียมฟิล์มใหม่ โดยลองเติมตัวยึดเกาะพวกพอลิเมอร์ เช่น polyvinyl alcohol เพื่อช่วยในการยึดเกาะและเกิดฟิล์ม จนถึงการเปลี่ยนวิธีการเตรียมฟิล์มใหม่ตาม วิธี IUPAC [J.Stejskal, 2002] หรือการสังเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า ซึ่งต้องมีการศึกษาเพิ่มเติมเพื่อให้ได้เนื้อฟิล์มสม่ำเสมอ อย่างไรก็ตามจากสถานะที่ได้ในการเตรียมฟิล์มดังกล่าว ถือว่ามีวิธีการเตรียมไม่ยุ่งยาก

การเตรียมขั้วไฟฟ้าแบบหลอดปลายเปิด open tubular สำหรับวัดค่าการนำไฟฟ้าโดยแบบที่ขั้วไฟฟ้าไม่สัมผัสสาร ไม่เพียงแต่ใช้งานได้ดีในงานวิเคราะห์ด้วยเทคนิค CE แต่ยังสามารถนำมาประยุกต์ใช้งานด้านตัวตรวจวัด Sensor อย่างไรก็ตาม ขนาดหลอดแก้ว เส้นผ่าศูนย์กลาง ความยาว รวมถึงระยะห่างระหว่างอิเล็กโทรดเป็นปัจจัยสำคัญอย่างยิ่งในการพิจารณาสร้างตัวตรวจวัดแบบไม่สัมผัสสาร เนื่องจากตัวแปลดังกล่าวมีอิทธิพลต่อการตอบสนองทางไฟฟ้า ซึ่งเราสามารถวิเคราะห์ได้จากในควิส์ต์พล็อต

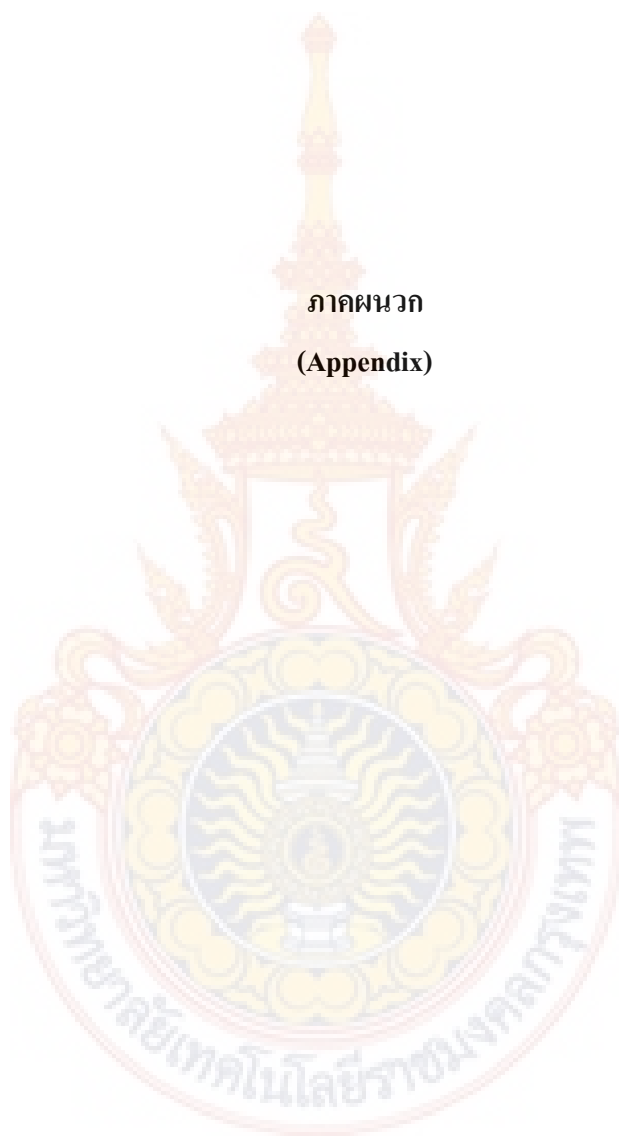
สำหรับการสร้างตัวตรวจวัดพอลิอะนิลีนที่เคลือบภายในหลอดแก้ว และใช้โลหะทองแดงพันรอบทำเป็นขั้วไฟฟ้า แทนที่จะใช้กาวยเงินเป็นขั้วไฟฟ้า พบว่า ค่าศักย์ไฟฟ้าที่อ่านได้เปลี่ยนแปลงตามความเข้มข้นของแอมโมเนีย แต่จากที่กล่าวข้างต้น ยังไม่ค่อยมีงานวิจัยในลักษณะนี้มาก่อน อย่างไรก็ตาม การทำขั้วไฟฟ้าง่ายกว่า จะต้องพันไม่แน่นหรือหลวมจนเกินไป ซึ่งการพันแต่ละครั้งย่อมมีความแตกต่างตามความชำนาญของผู้ทำ ณ เวลานั้น ผู้วิจัยเห็นว่าหากใช้กาวยเงินแทนการใช้ลวดทองแดง จะช่วยให้ขั้วไฟฟ้ายึดกับหลอดแก้วได้ดีกว่าแผ่นทองแดง ซึ่งอาจมีผลต่อการตอบสนองของ สัญญาณที่แตกต่างกันออกไป อย่างไรก็ตาม ผู้วิจัย จึงมุ่งเน้นศึกษาความเป็นไปได้ในการสร้างตัวตรวจวัดแบบขั้วไฟฟ้าไม่สัมผัสสาร และศึกษาสมรรถนะของขั้วไฟฟ้าและเซลล์เคมีไฟฟ้า โดยอาศัยเทคนิคอิมพีแดนซ์มากกว่าเน้นการวิเคราะห์ปริมาณ ซึ่งถือว่าการตอบสนองต่อสัญญาณทางไฟฟ้า ของตัวตรวจวัดอยู่ในระดับที่น่าพอใจ สัญญาณตอบสนองเป็นเส้นตรงเมื่อเทียบกับปริมาณแอมโมเนียที่เปลี่ยนแปลง อีกทั้งเมื่อทดสอบกับสารละลายแอมโมเนียที่เตรียมขึ้น ร้อยละความถูกต้องอยู่ในระดับที่ยอมรับได้

บรรณานุกรม (Bibliography)

- 1) นิคม ละอองศิริวงศ์ และคณะ สถาบันวิจัยการเพาะเลี้ยงสัตว์น้ำชายฝั่ง สำนักวิจัยและพัฒนาประมงชายฝั่ง แอมโมเนียกับการเพาะเลี้ยงสัตว์น้ำ Online 1:
<http://www.coastalaqua.com/files/ammonia>
- 2) Online 1 : <http://www.sigmaaldrich.com>
- 3) ยิ่งพิศ พรพัฒน์กุล วารสารวิชาการพระจอมเกล้าพระนครเหนือ ปีที่ 21 ฉบับที่ 1 ม.ค. - เม.ย. 2554 พอลิเมอร์นำไฟฟ้าพอลิอะนิลีนที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธีดิสเพอร์ชันพอลิเมอร์ไรเซชัน
- 4) L.Niu and et.al. Journal of the Chinese Chemical Society, 2003, 50, 1165-1170, Study on the Impedance Characteristic and Electrocatalytic Activity of Platinum-modified Polyaniline Film.
- 5) Online 2 : <http://www.gamry.com/assets/Application-Notes/Basics-of-EIS.pdf>
- 6) Online 3 : https://www.jlab.org/conferences/tfsrf/Thursday/Th2_1-EIS%20intro%20Reece.pdf
- 7) Online 4: <http://www.farmrachan.com/MarineShrimp>
- 8) Online 5 : http://www.aquatoyou.com/index.php?option=com_content&view=article&catid=54:2010-03-29-03-57-47&id=549:-strickland-and-parsons-1972
- 9) J. Huang, Syntheses and applications of conducting polymer polyaniline nanofibers, Pure Appl Chem, 2006, 78, 15-27
- 10) S. Virji and B. H. Weiller, Construction of a polyaniline nanofiber gas sensor, J. of Chem Edu, 2008, 85, 1102-1104
- 11) H. Bai and G. Shi, Gas sensors based on conducting polymers, Sensors, 2007, 7, 267-307
- 12) อัจฉนา วงศ์ชัยสุวัฒน์ และคณะ โครงการวิจัยทุนอุดหนุน มก. 2549 รหัส SRU 20.49 การพัฒนาเซ็นเซอร์สำหรับการตรวจวัดปริมาณแก๊สที่ละลายน้ำ
- 13) Online 6: <http://cnsi.ctrl.ucla.edu/nanoscience/pages/nanowire>
- 14) G. Cui and et.al. The Analyst 1998, 123, 1855-1859 Potentiometric pCO₂ sensor using polyaniline-coated pH-sensitive electrodes.
- 15) S. Sharma and et.al. Sensors and Actustors B 2002, 85, 131-136 Chloroform vapour sensor based on copper/polianiline nanocomposite.

- 16) ดร.พุทธรักษา วรานุศุภากุล โครงการวิจัยสำนักงานคณะกรรมการอุดมศึกษาและสำนัก
กองทุนสนับสนุนงานวิจัย 2554 รหัสโครงการ MRG 5080118 การตรวจวัดแก๊สแอมโมเนียด้วยเม
มเบรนพอลิอะนิลีน ผสมกับพอลิไวนิลแอลกอฮอล์
- 17) H. Wang. and et.al. Chinese Chemical Letters 2004, 15, 4 486-488 An Electrochemical
Study on the Corrosion Inhibition of Stainless Steel by Polyaniline Film
- 18) A. S. Sarac, *et.al*, Electrochemical impedance spectroscopic study of polyaniline on
platinum, glassy carbon and carbon fiber microelectrode, Int. J. Electrochem. Sci, 2008, 3, 777-
786
- 19) B. Pejic, R. D. Marco, Impedance spectroscopy: Over 35 years of electrochemical
sensor optimization, Electrochimica Acta 51 (2006) 6217–6229
- 20) Z. Hohercakova and F. Opekar, A contactless conductivity detection cell for flow
injection analysis: Determination of total inorganic carbon, Anal Chim Acta, 2005, 551, 132-136
- 21) A.V. Ermakov and B.J. Hinch, Application of a novel contactless conductivity sensor in
chemical vapor deposition of aluminum film, Rev. Sci. Instrum, 1997, 68, 1571-1574
- 22) W. Pormsila, S. Krähenbühl and P.C. Hauser. Capillary electrophoresis with contactless
conductivity detection for uric acid determination in biological fluids, Anal.Chim.Acta, 636
(2009) 224-228
- 23) W. Pormsila, X.Y. Gong and P.C. Hauser. Determination of the enantiomers of α -
hydroxy- and α -amino acids in capillary electrophoresis with contactless conductivity detection,
Electrophoresis, 31 (2010) 2044-2048
- 24) W. Pormsila, S.Krähenbühl and P.C. Hauser. Determination of carnitine in food and food
supplements by capillary electrophoresis with contactless conductivity detection, Electrophoresis,
31 (2010) 2186-2191
- 25) W. Pormsila, R. Morand, S. Krähenbühl and P.C. Hauser. Quantification of plasma
lactate concentration using capillary electrophoresis with contactless conductivity detection,
Electrophoresis, 32 (2011) 884-889
- 26) W. Pormsila, R. Morand, S. Krähenbühl and P.C. Hauser. Capillary electrophoresis with
contactless conductivity detection for the determination of carnitine and acylcarnitines in clinical
samples, Journal of Chromatography B : Analytical technologies in the biomedical and life
sciences, 879 (2011) 921-926

ภาคผนวก
(Appendix)





รูปอิมพีแดนซ์พล็อตที่ความถี่ 1000 กิโลเฮิรต์ สักยไฟฟ้า 5 โวลต์