

การตรวจวัดปริมาณซัลเฟอร์ในน้ำมันเบนซิน

Sulfur Determination in Gasoline



โดย

นางสาวเมวีญา จันทะวงษ์

นางสาวสุดธิดา ฝ่งตระกูล

ภาควิชาเคมี

รายงานนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร

ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2557

เรื่อง การตรวจวัดปริมาณซัลเฟอร์ในน้ำมันเบนซิน

โดย นางสาวเมวีญา จันทะวงษ์ และนางสาวสุดิศา ผังตระกูล

ได้รับอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา

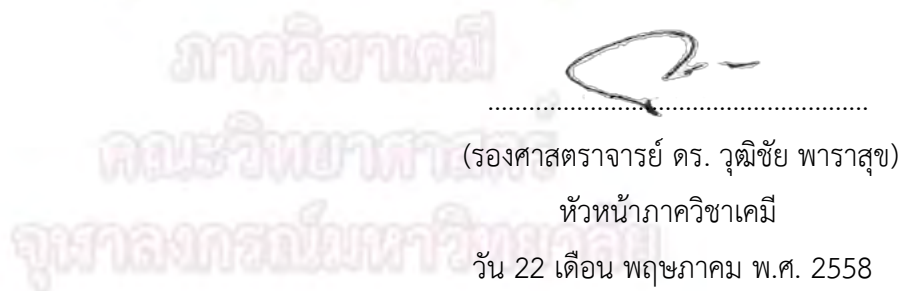
ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาเคมี

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

คณะกรรมการสอบโครงการ


.....ประธานกรรมการ
(อาจารย์ ดร. นิปกา สุขภิรมย์)
.....อาจารย์ที่ปรึกษา
(อาจารย์ ดร. เจริญขวัญ ไกรยา)
.....กรรมการ
(อาจารย์ ดร. ดวงกมล ตุงคะสมิต)

รายงานฉบับนี้ได้รับความเห็นชอบและอนุมัติโดยหัวหน้าภาควิชาเคมี


.....
(รองศาสตราจารย์ ดร. วุฒิชัย พาราสุข)
หัวหน้าภาควิชาเคมี
วัน 22 เดือน พฤษภาคม พ.ศ. 2558

คุณภาพของการเขียนรายงานเล่มนี้อยู่ในระดับ ดีมาก ดี พอใช้

Title Sulfur Determination in Gasoline

Student names Mayweeya Chantawong ID 5433132423
Sutthida Fongtragool ID 5433151323

Advisor Dr. Charoenkwan Kraiya

Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Academic year 2014

Abstract

Sulfur compounds are considered to be one of the major problems in petroleum industry. They cause damage even at very low concentration because the sulfur compounds are corrosive. In many countries, an allowable sulfur level in petroleum products has been reduced from not more than 500 ppm down to 10 ppm. Thus, the method for trace sulfur determination in petroleum medium is necessary. This study presents a use of square-wave voltammetry for trace sulfur detection in gasoline. Effects of solvent, pH, electrode size and dissolved oxygen on the sulfur signal were investigated. The results reveal that the best sensitive signal was obtained in methanol at pH 6 on a 40 micrometer gold electrode without oxygen dissolution. Then, the condition was applied on commercial gasoline samples. The measurement shows that all the samples contain less than 5 ppm sulfur which agrees well with the EURO 4 regulation that currently applied in Thailand.

Keywords: Sulfur, Voltammetry, Gasoline

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงด้วยความช่วยเหลือ และสนับสนุนจากบุคคลหลายๆ ท่านดังต่อไปนี้

ขอขอบพระคุณ อาจารย์ ดร. เจริญขวัญ ไกรยา ซึ่งเป็นที่ปรึกษาโครงการที่กรุณาช่วยให้คำแนะนำ ความรู้ และอุปกรณ์เครื่องมืออำนวยความสะดวกต่างๆ ตลอดจนถึงแนวทางแก้ไขปัญหาที่เกิดขึ้น ซึ่งมีส่วนสำคัญที่ทำให้ งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

ขอขอบพระคุณ อาจารย์ ดร. นิปกา สุขภิรมย์ ประธานกรรมการสอบ และอาจารย์ ดร. ดวงกมล ตุงคะสมิต กรรมการสอบ ที่สละเวลาในการซักถามปัญหา และชี้แนวทางในการพัฒนางานวิจัยนี้ รวมถึงคณาจารย์ทุกท่านใน ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ได้อบรม สั่งสอน ให้มีความรู้ตลอดหลักสูตรการศึกษา ซึ่ง ทำให้ผู้วิจัยได้รับความรู้ และหลักการต่างๆในงานวิจัยนี้

ขอขอบพระคุณ นายสรเทพ โสมสง รุ่นพี่คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย และกรมธุรกิจพลังงาน กระทรวงพลังงานที่ให้การอนุเคราะห์สารตัวอย่างที่ใช้ในการทำงานวิจัยนี้ทำให้งานวิจัยสำเร็จได้สมบูรณ์

ขอขอบคุณ พี่ๆ ทุกคนที่อยู่ในหน่วยปฏิบัติการเคมีไฟฟ้าที่ให้คำปรึกษา ช่วยแนะนำ แนวทางแก้ไขปัญหา ต่างๆ และขอขอบคุณเพื่อนๆ ในภาควิชาเคมีที่ให้ความช่วยเหลือ และกำลังใจตลอดการทำวิจัยนี้

สุดท้ายนี้ ผู้วิจัยขอขอบพระคุณผู้ที่มีส่วนช่วยทุกๆ ท่านที่ไม่ได้กล่าวถึง มา ณ ที่นี้ด้วย

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ค
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ง
กิตติกรรมประกาศ	จ
สารบัญ	ฉ
สารบัญรูปภาพ	ช
สารบัญตาราง	ฅ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา	1
1.2 วัตถุประสงค์ และขอบเขตการวิจัย	2
1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	2
1.4 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง	2
1.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	5
บทที่ 2 การทดลอง	9
2.1 เครื่องมือและอุปกรณ์	9
2.2 สารเคมี	9
2.3 การเตรียมสารละลาย	10
2.4 ขั้วไฟฟ้า และเซลล์ไฟฟ้าเคมี	11
2.5 ขั้นตอนการทดลอง	12
บทที่ 3 ผลการทดลอง และวิจารณ์ผลการทดลอง	16
3.1 ผลการทดสอบหาตัวทำละลายที่เหมาะสม	16
3.2 ผลของออกซิเจนที่มีต่อการวิเคราะห์	18
3.3 ผลการทดสอบประสิทธิภาพของขนาดขั้วไฟฟ้าทอง	19
3.4 ผลของพีเอชที่มีต่อสัญญาณของซัลเฟอร์	21
3.5 การตรวจวัดปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในตัวอย่างน้ำมันเบนซิน	22
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง	25
4.1 สรุปผลการทดลอง	25
4.2 ข้อเสนอแนะ	26
เอกสารอ้างอิง	27
ภาคผนวก	30
ประวัติผู้ทำโครงการ	41

สารบัญรูปภาพ

	หน้า
รูปที่ 1.1 รูปแบบสัญญาณกระตุ้นแบบพัลส์ปกติ	4
รูปที่ 1.2 รูปแบบสัญญาณกระตุ้นแบบดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์	4
รูปที่ 1.3 รูปแบบสัญญาณกระตุ้นแบบสแควร์เวฟ	5
รูปที่ 2.1 ส่วนประกอบของเซลล์เคมีไฟฟ้า	12
รูปที่ 3.1 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ 0.30 ppm ในตัวทำละลายทั้ง 3 ระบบตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าทองขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 40 ไมโครเมตร, แอมพลิจูด 50 มิลลิโวลต์, ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น 15 มิลลิโวลต์ ที่ความถี่ 50 เฮิร์ตซ์	17
รูปที่ 3.2 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของไดบิวทิลซัลไฟด์ความเข้มข้น 0.30 ppm ในสารละลายแอสซีเทท พีเอช 6 ในตัวทำละลายผสมระหว่างกรดแอสซีติก 2 เปอร์เซ็นต์กับเมทานอล ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าทองมีขนาด เส้นผ่านศูนย์กลาง 25 ไมโครเมตร, 40 ไมโครเมตร และ 2 มิลลิเมตร	19
รูปที่ 3.3 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของไดบิวทิลซัลไฟด์ความเข้มข้น 0.30 ppm ในสารละลายแอสซีเทท พีเอช 6 ในตัวทำละลายผสมระหว่างกรดแอสซีติก 2 เปอร์เซ็นต์กับเมทานอล ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าทองอัลตราไมโครขนาด เส้นผ่านศูนย์กลาง 25 และ 40 ไมโครเมตร	19
รูปที่ 3.4 การแพร่ของสารบริเวณพื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้า	20
รูปที่ 3.5 ผลของพีเอชที่มีต่อความสูงของสัญญาณไดบิวทิลซัลไฟด์ 0.30 ppm เมื่อตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าทองขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 40 ไมโครเมตร	21
รูปที่ 3.6 กราฟมาตรฐานที่ได้จากการวิเคราะห์หาปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดใน ตัวอย่างน้ำมันเบนซิน (A, B, C, D และ E) โดยใช้วิธี Standard addition ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าทองขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 40 ไมโครเมตร	23
รูปที่ ข. 1 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของไดบิวทิลซัลไฟด์ 0.30 ppm บนขั้วไฟฟ้าทอง	34
รูปที่ ข. 2 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมที่ได้จากการวิเคราะห์หาปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมด ในตัวอย่างน้ำมัน A โดยใช้วิธี Standard addition	35

รูปที่ ข. 3 กราฟมาตรฐานที่ได้จากการวิเคราะห์หาปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมด ในตัวอย่างน้ำมัน A โดยใช้วิธี Standard addition	35
รูปที่ ข. 4 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมที่ได้จากการวิเคราะห์หาปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมด ในตัวอย่างน้ำมัน B โดยใช้วิธี Standard addition	36
รูปที่ ข. 5 กราฟมาตรฐานที่ได้จากการวิเคราะห์หาปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมด ในตัวอย่างน้ำมัน B โดยใช้วิธี Standard addition	36
รูปที่ ข. 6 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมที่ได้จากการวิเคราะห์หาปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมด ในตัวอย่างน้ำมัน C โดยใช้วิธี Standard addition	37
รูปที่ ข. 7 กราฟมาตรฐานที่ได้จากการวิเคราะห์หาปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมด ในตัวอย่างน้ำมัน C โดยใช้วิธี Standard addition	37



	หน้า
รูปที่ ข. 8 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมที่ได้จากการวิเคราะห์หาปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมด ในตัวอย่างน้ำมัน D โดยใช้วิธี Standard addition	38
รูปที่ ข. 9 กราฟมาตรฐานที่ได้จากการวิเคราะห์หาปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมด ในตัวอย่างน้ำมัน D โดยใช้วิธี Standard addition	38
รูปที่ ข. 10 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมที่ได้จากการวิเคราะห์หาปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมด ในตัวอย่างน้ำมัน E โดยใช้วิธี Standard addition	39
รูปที่ ข. 11 กราฟมาตรฐานที่ได้จากการวิเคราะห์หาปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมด ในตัวอย่างน้ำมัน E โดยใช้วิธี Standard addition	39



สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.1 แสดงปริมาณของสารละลายต่างๆ ที่อยู่ในเซลล์เคมีไฟฟ้า	15
ตารางที่ 3.1 แสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของสัญญาณเบสไลน์ ในสภาวะก่อน และหลังการกำจัดออกซิเจนออกจากระบบ	18
ตารางที่ 3.2 ค่าพารามิเตอร์ต่างๆ ที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์หาปริมาณ ซัลเฟอร์ในน้ำมันเบนซิน ด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมทรี	22
ตารางที่ 3.3 แสดงชนิดของตัวอย่าง, ค่าความชัน, สัมประสิทธิ์ความเป็นเส้นตรง (R^2) และปริมาณซัลเฟอร์ที่วิเคราะห์ได้จากกราฟมาตรฐานด้วยวิธี Standard addition ตรวจวัดด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมทรี	23
ตารางที่ ก. 1 กระแสสัญญาณเฉลี่ยของซัลเฟอร์ในตัวอย่างน้ำมันเบนซิน A โดยวิธี Standard addition	31
ตารางที่ ก. 2 กระแสสัญญาณเฉลี่ยของซัลเฟอร์ในตัวอย่างน้ำมันเบนซิน B โดยวิธี Standard addition	31
ตารางที่ ก. 3 กระแสสัญญาณเฉลี่ยของซัลเฟอร์ในตัวอย่างน้ำมันเบนซิน C โดยวิธี Standard addition	32
ตารางที่ ก. 4 กระแสสัญญาณเฉลี่ยของซัลเฟอร์ในตัวอย่างน้ำมันเบนซิน D โดยวิธี Standard addition	32
ตารางที่ ก. 5 กระแสสัญญาณเฉลี่ยของซัลเฟอร์ในตัวอย่างน้ำมันเบนซิน E โดยวิธี Standard addition	33

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

น้ำมันเบนซิน (gasoline) เป็นผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียมที่ใช้กันอย่างแพร่หลายสำหรับรถยนต์ที่ใช้เครื่องยนต์เบนซิน และรถจักรยานยนต์ โดยน้ำมันเบนซินเป็นน้ำมันเชื้อเพลิงที่ได้จากการกลั่นน้ำมันดิบในโรงกลั่น แล้วนำมาเพิ่มคุณภาพด้วยสารเพิ่มคุณภาพ และสารเติมแต่งต่างๆ ซึ่งน้ำมันเบนซินเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีคาร์บอน (C) และไฮโดรเจน (H) เป็นธาตุองค์ประกอบหลัก แต่ก็ยังมีธาตุอื่นๆ ผสมอยู่ในโมเลกุลด้วย เช่น ซัลเฟอร์ (S) ออกซิเจน (O) และ ไนโตรเจน (N) เป็นต้น สารประกอบซัลเฟอร์เป็นสารที่พบมากที่สุด (0.005 – 6.0 %) [1] สารประกอบซัลเฟอร์ที่มักพบในผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียม ได้แก่ ไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S) สารประกอบไธโอไฟด์ (R-S-S-R) สารประกอบไทออล (R-SH) และซัลเฟอร์อิสระ (S^0) สารประกอบซัลเฟอร์เป็นสิ่งแปลกปลอมที่ปนอยู่ในน้ำมันเบนซิน ถึงแม้จะมีปริมาณไม่มากนัก แต่ก็อันตรายต่ออุปกรณ์ต่างๆ อาทิ เครื่องยนต์ ภาชนะบรรจุน้ำมัน ท่อส่งถ่ายน้ำมัน นอกจากนี้ สารประกอบซัลเฟอร์ทุกชนิด เมื่อเกิดการเผาไหม้จะเกิดเป็นสารประกอบซัลเฟอร์ออกไซด์ (SO_x) เมื่อรวมกับออกซิเจน และไอน้ำในอากาศจะเกิดเป็นก๊าซพิษที่มีฤทธิ์เป็นกรด ทำให้เกิด การระคายเคือง และอักเสบต่ออวัยวะต่างๆ สร้างความเสียหายให้กับสุขภาพร่างกายของมนุษย์ อีกทั้งก่อให้เกิดความเสียหายต่อสิ่งแวดล้อม ทำให้มลภาวะอากาศเป็นพิษเป็นสาเหตุให้เกิดฝนกรด ดังนั้นในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี จึงให้ความสำคัญกับขั้นตอนการกำจัดสารประกอบซัลเฟอร์ ในกระบวนการกลั่นน้ำมัน ก่อนที่จะนำไปพัฒนาเป็นผลิตภัณฑ์สำหรับเครื่องยนต์ ซึ่งสารประกอบซัลเฟอร์ทั้งหมดที่มีในผลิตภัณฑ์น้ำมันเป็นตัวบ่งบอกคุณภาพน้ำมันได้ด้วย โดยในประเทศไทยใช้ข้อกำหนดลักษณะ และคุณภาพน้ำมันเบนซินของสำนักคุณภาพน้ำมันเชื้อเพลิง กรมธุรกิจพลังงาน กระทรวงพลังงาน เป็นตัวกำหนดมาตรฐานและคุณภาพของน้ำมันเบนซิน หนึ่งในข้อกำหนดที่สำคัญคือ ปริมาณซัลเฟอร์ โดยสำนักคุณภาพน้ำมัน กรมธุรกิจพลังงาน กำหนดให้มีปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดไม่เกิน 0.005 %wt (50 ppm) สำหรับน้ำมันเบนซิน [2] ซึ่งในปัจจุบันโรงกลั่นน้ำมันทุกแห่งทั่วประเทศจะต้องผลิตน้ำมันเบนซินที่มีคุณภาพเป็นไปตามมาตรฐานของกลุ่มประเทศยุโรประดับ 4 (ยูโร 4) และมีแนวโน้มที่จะปรับให้มีปริมาณซัลเฟอร์ลดลงเพื่อนำไปสู่มาตรฐานยูโร 5 และยูโร 6 ต่อไปในอนาคต ซึ่งมาตรฐานนี้จะเป็นตัวชี้วัดการควบคุม และปรับปรุงคุณภาพน้ำมันเบนซินให้ดีขึ้น เพื่อช่วยลดปริมาณสารพิษที่ถูกปล่อยออกมาจากท่อไอเสียรถยนต์

ปัจจุบันมีเทคนิคที่ใช้ตรวจวิเคราะห์หาปริมาณสารประกอบซัลเฟอร์ในผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียมจำนวนมาก ซึ่งวิธีมาตรฐานที่ใช้ในประเทศไทยโดยสำนักคุณภาพน้ำมัน กรมธุรกิจพลังงาน กระทรวงพลังงาน คือ เทคนิคเวฟเลงท์ดิสเพอร์ซีฟเอกซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์สเปกโตรสโคปี (Wavelength dispersive x-ray fluorescence spectroscopy, WDXRF) ซึ่งเป็นวิธีการทดสอบมาตรฐาน ASTM D2622 [3] โดยใช้ไดบริวทิลซัลไฟด์เป็นสารมาตรฐาน มีข้อดี คือไม่ทำลายสารตัวอย่าง แต่มีข้อเสียคือ ค่าใช้จ่ายในการวิเคราะห์สูง และเครื่องมือมีขนาดใหญ่ซึ่งไม่สะดวกต่อการออกหน่วยเคลื่อนที่ (Mobile lab)

จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่ามีผู้นำเทคนิคโวลแทมเมตรี (Voltammetry) [4] มาตรวจวัดปริมาณซัลเฟอร์ในน้ำมันเบนซิน ซึ่งเทคนิคดังกล่าวสามารถตรวจวัดซัลเฟอร์ได้ในปริมาณที่ต่ำ (ppm) มีความไว (Sensitivity) และเลือกจำเพาะ (Selectivity) ที่ดี มีค่าใช้จ่ายไม่สูงเมื่อเปรียบเทียบกับเทคนิคอื่นๆ ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงสนใจทำการตรวจวัดปริมาณซัลเฟอร์ในน้ำมันเบนซินด้วยเทคนิคโวลแทมเมตรี เพื่อตรวจวัดปริมาณซัลเฟอร์ที่มีปริมาณต่ำในตัวอย่างน้ำมัน

1.2 วัตถุประสงค์ และขอบเขตการวิจัย

- 1.2.1 ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมที่ใช้ตรวจวัดปริมาณซัลเฟอร์ในน้ำมันเบนซินด้วยเทคนิคโวลแทมเมตรี
- 1.2.2 ตรวจวัดปริมาณซัลเฟอร์ในตัวอย่างน้ำมันเบนซินที่จำหน่ายในประเทศไทย

1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1.3.1 ทราบสภาวะที่มีความไวดีที่สุดสำหรับการหาปริมาณซัลเฟอร์ในน้ำมันเบนซินตัวด้วยเทคนิคโวลแทมเมตรี
- 1.3.2 ทราบความเข้มข้นซัลเฟอร์ทั้งหมดในน้ำมันเบนซินตัวอย่างจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเคมีไฟฟ้า

1.4 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง [5]

เคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้าเป็นหนึ่งในเทคนิคการวิเคราะห์ทางเคมีที่เกี่ยวข้องกับ กระแส ศักย์ไฟฟ้า และการถ่ายโอนอิเล็กตรอนระหว่างสารเคมี ซึ่งปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้อง คือ ปฏิกิริยารีดักชัน และปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยค่าศักย์ไฟฟ้าขึ้นอยู่กับชนิดของสารที่นำมาวิเคราะห์ เซลล์ไฟฟ้าเคมีมีขั้วไฟฟ้าที่สำคัญสองขั้วคือ ขั้วแคโทด และขั้วแอโนด

เทคนิควิธีการวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้ามีหลายวิธีได้แก่ โพอเทนชิอเมตรี, แอมแปโรเมตรี, คูลอมเมตรี, อิเล็กโทรแกรวิเมตรี และโวลแทมเมตรี เป็นต้น โดยเทคนิคโวลแทมเมตรีเป็นเทคนิคที่นิยมอย่างแพร่หลายเหมาะสำหรับการวิเคราะห์หาเชิงปริมาณ (Quantitative analysis) และเชิงคุณภาพ (Qualitative analysis) และสามารถทำการวิเคราะห์ได้อย่างรวดเร็ว

1.4.1 โวลแทมเมทรี

โวลแทมเมทรีเป็นชื่อรวมของกลุ่มวิธีการวิเคราะห์หนึ่งทางเคมีไฟฟ้า ข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์แสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสที่เกิดขึ้น กับพลังงานศักย์ไฟฟ้าที่ให้แก่วงจรภายใต้สภาวะการทดลองที่เกิดโพลาไรเซชันที่ขั้วไฟฟ้าทำงาน ซึ่งในวงจรประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าสามขั้ว คือ ขั้วไฟฟ้าทำงาน (Working electrode) ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode) และขั้วไฟฟ้าร่วม (Counter electrode) โดยทั้งสามขั้วมีหน้าที่แตกต่างกันดังนี้

1.4.1.1 ขั้วไฟฟ้าทำงาน

เป็นขั้วไฟฟ้าที่มีการตอบสนองต่อสารที่เราทำการวิเคราะห์ (analyte) ผ่านปฏิกิริยารีดักชัน หรือปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยขั้วไฟฟ้าสำหรับเทคนิคโวลแทมเมทรีจะมีขนาดพื้นที่ผิวน้อย เมื่อเทียบกับปริมาตรของสารละลาย (อัตราส่วนพื้นที่ผิวขั้วกับปริมาตรของสารละลายต่ำ) โดยทั่วไปขั้วไฟฟ้าใช้งานมีหลายชนิด เช่น ขั้วไฟฟ้าปรอทหยด ขั้วไฟฟ้าคาร์บอน ขั้วไฟฟ้าทอง เป็นต้น

1.4.1.2 ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง

ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงเป็นขั้วไฟฟ้าที่มีค่าศักย์ไฟฟ้าคงที่ไม่เปลี่ยนแปลงตามสภาวะที่ใช้ในการทดลอง ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงที่นิยมใช้ เช่น ขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์ เนื่องจากสะดวกต่อการใช้งาน และการรักษา มีอายุการใช้งานนาน

1.4.1.3 ขั้วไฟฟ้าร่วม

ขั้วไฟฟ้าร่วม หรือขั้วไฟฟ้าช่วย (Auxillary electrode) มีหน้าที่ช่วยเป็นทางผ่านของอิเล็กตรอน หรือกระแสไฟฟ้าจากขั้วไฟฟ้าทำงานโดยที่กระแสไฟฟ้าไม่ต้องผ่านขั้วไฟฟ้าอ้างอิง

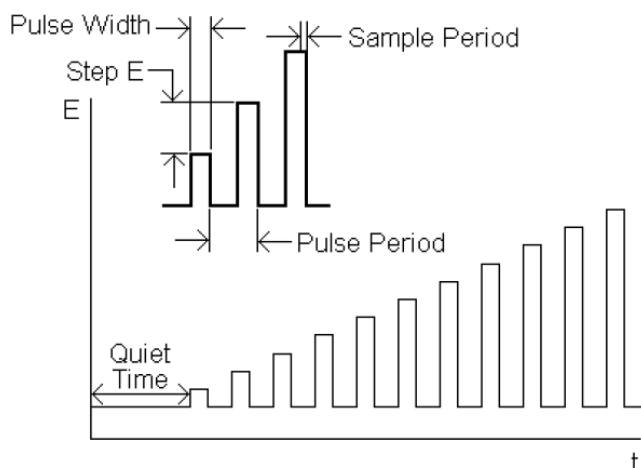
1.4.2 รูปแบบสัญญาณกระตุ้นในเทคนิคโวลแทมเมทรี

สัญญาณกระตุ้นในเทคนิคโวลแทมเมทรีคือ มีการให้ศักย์ไฟฟ้าที่เปลี่ยนไปตามเวลากับระบบ ซึ่งเป็นการกระตุ้นให้สารเกิดปฏิกิริยารีดักชัน หรือออกซิเดชัน โดยแบ่งลักษณะของการใช้ศักย์ไฟฟ้าได้ 3 ลักษณะ ได้แก่ ลิเนียร์สแกน (Linear scan), สทริปปิงโวลแทมเมทรี (Stripping voltammetry) และพัลส์โวลแทมเมทรี (Pulse voltammetry) โดย พัลส์โวลแทมเมทรีเป็นเทคนิควิเคราะห์ที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์สารที่มีปริมาณต่ำ มีความไวในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน หรือรีดักชัน

1.4.2.1 พัลส์โวลแทจเมทรี [6]

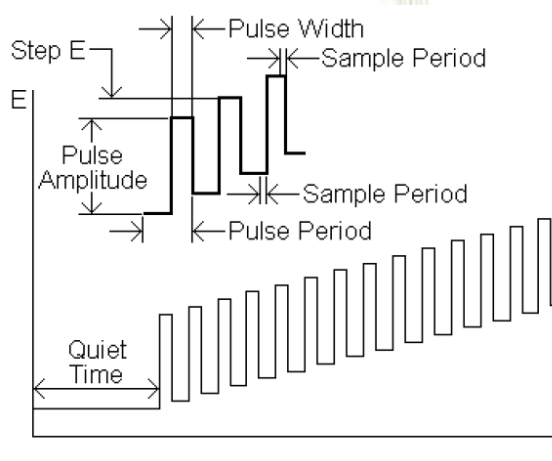
พัลส์โวลแทจเมทรีได้รับการพัฒนามาจากลิเนียร์สแกน สัญญาณกระตุ้นแบบพัลส์โวลแทจเมทรีเกิดได้รวดเร็ว มีลักษณะเป็นช่วงๆ (Pulse) โดยรูปแบบของสัญญาณพัลส์แบ่งได้เป็น 3 ลักษณะ คือ

1. พัลส์แบบปกติ (Normal pulse) เป็นการให้ศักย์ไฟฟ้าในช่วงเวลาสั้นๆ โดยบริเวณศักย์ไฟฟ้าสูงสุดที่ให้มีขนาดเพิ่มขึ้นในทุกๆ รอบของการกระตุ้น และวัดค่ากระแสไฟฟ้า 1 ครั้ง ต่อ 1 รอบ ของการกระตุ้นดังรูปที่ 1.1



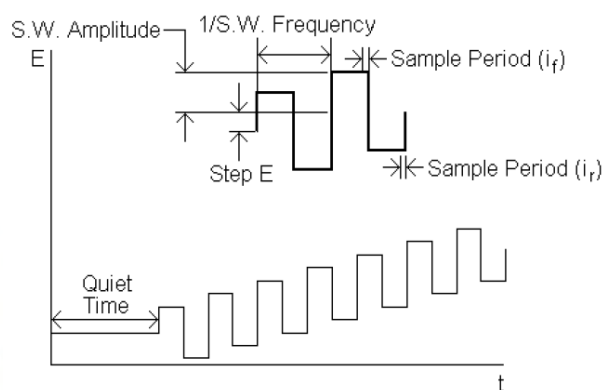
รูปที่ 1.1 รูปแบบสัญญาณกระตุ้นแบบพัลส์ปกติ

2. ดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์ (Differential pulse) เป็นการเพิ่มศักย์ที่คงที่ในลักษณะของพัลส์ให้กับขั้วไฟฟ้าที่รับศักย์ปกติในรูปของลิเนียร์สแกน โดยกระแสจะถูกวัด 2 ครั้งต่อ 1 รอบของการกระตุ้นคือวัดครั้งแรกก่อนการเพิ่มศักย์ไฟฟ้าแต่ละพัลส์ และวัดครั้งที่สองก่อนสิ้นสุดแต่ละพัลส์ ดังรูปที่ 1.2 ค่าผลต่างของกระแสที่วัดได้ถูกบันทึกตามการเพิ่มศักย์ไฟฟ้าของวงจร



รูปที่ 1.2 รูปแบบสัญญาณกระตุ้นแบบดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์

3. สแควร์เวฟ (Square wave) เป็นสัญญาณกระตุ้นที่ให้กับวงจรแบบพัลส์ช่วงสั้นๆ ที่แตกต่างไปจากพัลส์แบบปกติ และดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์ ซึ่งสามารถวิเคราะห์สารได้เร็วกว่า และมีความไวสูง ศักย์ไฟฟ้ารูปสแควร์เวฟนี้ ซ่อนอยู่บนศักย์ไฟฟ้าขั้นบันไดทำให้ผลลัพธ์ของพัลส์เป็นสแควร์เวฟที่ชันขึ้นตามแต่ละขั้นของบันไดศักย์ไฟฟ้านั้น กระแสถูกวัดค่า 2 ครั้งต่อ 1 สแควร์เวฟ คือ ที่จุดสิ้นสุดของเวฟพัลส์ และที่จุดก่อนเกิดเวฟพัลส์ใหม่ ดังรูปที่ 1.3 โดยผลต่างของกระแสจะถูกบันทึกพร้อมกับศักย์ไฟฟ้า



รูปที่ 1.3 รูปแบบสัญญาณกระตุ้นแบบสแควร์เวฟ

1.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

งานวิจัยของ Hall, M. E. [7] วิเคราะห์หาสารประกอบซัลเฟอร์ในผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียมโดยใช้เทคนิคไฟฟ้ากระแสสลับ (alternating current; AC) โดยมีขั้วไฟฟ้าหยดปรอท (dropping mercury electrode, DME) เป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน และขั้วไฟฟ้าคาโลเมลอิ่มตัว (saturated calomel electrode, SCE) เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (reference electrode) โดยใช้สารละลายผสมระหว่าง 90 ml เมทานอล, 9.5 ml ไพริดีน และ 0.5 ml กรดไฮโดรคลอริกเข้มข้นเป็นสารละลายเกลือหนูน ซึ่งผู้วิจัยทำการทดสอบความถูกต้องของวิธีวิเคราะห์ (method validation) พบว่าค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการทดสอบเชิงคุณภาพ เท่ากับ 1 mg/L ความถูกต้อง 2% และช่วงความกว้างที่วิเคราะห์ได้ (work range) คือ 1-100 mg/L (1950)

งานวิจัยของ Drushel, H. V. และคณะ [8] วิเคราะห์หาสารประกอบซัลเฟอร์ในผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียม โดยใช้เทคนิคไฟฟ้ากระแสสลับ มีขั้วไฟฟ้าหยดปรอทเป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน และขั้วไฟฟ้าคาโลเมลอิ่มตัวเป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ใช้สารละลายเกลือหนูนเป็นกรดแอสิติกผสมกับแอมโมเนียมแอสิตเทท ในสารละลายผสมระหว่างเบนซีนและเมทานอล อัตราส่วน 3 ต่อ 1 จากผลการวิจัยพบว่าค่าความแม่นยำเท่ากับ 1% ความถูกต้องน้อยกว่า 5% และช่วงความกว้างที่วิเคราะห์ได้คือ 4- 40 mg/L (1956)

งานวิจัยของ Kashiki, M. และคณะ [9] วิเคราะห์หาไดซัลไฟด์ เมอร์แคปแทน และซัลเฟอร์อิสระในแนฟทา (naphtha) โดยใช้เทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี (square wave voltammetry, SWV) โดยใช้ขั้วไฟฟ้าหยดปรอท เป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน และขั้วไฟฟ้าคาโลเมลอิมิตัวเป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ใช้สารละลายเกลือหนูนเป็น 2 เปอร์เซ็นต์โดย ปริมาตรกรดแอสติก กับ 1.4 M โซเดียมแอสเตท ในตัวทำละลายเมทานอล การวิเคราะห์นี้ให้ค่าขีดจำกัดต่ำสุดของ การทดสอบเชิงคุณภาพ เท่ากับ 0.5 mg/L ความถูกต้อง 6% และช่วงความกว้างที่วิเคราะห์ได้คือ 0.5- 30 mg/L

งานวิจัยของ Oleofsson, B, R. [10] วิเคราะห์หาปริมาณซัลเฟอร์ในน้ำมันสำหรับเครื่องบินไอพ่น ด้วย เทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โพลารกราฟี (difference pulse polarography, DPP) ในงานวิจัยนี้ใช้สารละลาย เกลือหนูนที่ประกอบไปด้วย แอมโมเนียมแอสเตท 0.19 M และกรดแอสติก 0.088 M ในตัวทำละลายผสมระหว่างเมทานอลกับโทลูอีน อัตราส่วน 1 ต่อ 1 ผลการวิจัยพบว่า สัญญาณของสารเกิดขึ้นที่ตำแหน่งศักย์ไฟฟ้า -0.56 โวลต์ เมื่อเทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิงชนิดซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์ ช่วงความเป็นเส้นตรงของกราฟมาตรฐานอยู่ที่ 2- 30 ppm ขีดจำกัดต่ำสุดของการทดสอบเชิงคุณภาพ (LOD) เท่ากับ 0.1 ppm ความถูกต้องน้อยกว่าร้อยละ 5 ซึ่งการทดลองนี้ ถือว่ามีความไวในการตรวจวัดสูงทำให้เหมาะสมกับการตรวจวัดสารในปริมาณน้อยๆ (1985)

งานวิจัยของ Beigi, A. A. M. และคณะ [11] วิเคราะห์หาปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในสารประกอบอินทรีย์ โดย เปลี่ยนรูปของสารประกอบซัลเฟอร์ไปเป็นไฮโดรเจนซัลไฟด์ มีตัวเร่งปฏิกิริยารีนีล นิกเกิล โดยใช้เทคนิค สแควร์เวฟโวลแทมเมตรี (SWV) และดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์ แคโทดิก สทริปปิง โวลแทมเมตรี (DPCSV) ตรวจวัดด้วยขั้วปรอทหยด สม่ำเสมอ เพื่อหาปริมาณซัลไฟด์ไอออน โดยปัจจัยที่ทำการศึกษ ได้แก่ อัตราการสแกน (scan rate), ค่าศักย์ไฟฟ้า และเวลาในการเกาะติดสาร (deposition time and potential), ความสูงพัลส์ (pulse height) และความเข้มข้น ของสารละลายเกลือหนูน พบว่า ปริมาณซัลเฟอร์ที่ตรวจวัดได้จากเทคนิค DPCSV และSWV เท่ากับ 2 และ 25 2 $\mu\text{g/mL}$ ตามลำดับ ที่ความเข้มข้นซัลเฟอร์ 1 $\mu\text{g/mL}$ ในไอโซออกเทนให้ค่าความคาดเคลื่อนที่ ± 1.7 % ในเทคนิค สแควร์เวฟโวลแทมเมตรี และ ± 4.5 % ในเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์ แคโทดิก สทริปปิง โวลแทมเมตรี (1999)

งานวิจัยของ Sid Kalal และคณะ [12] วิเคราะห์หาปริมาณซัลเฟอร์และไฮโดรเจนซัลไฟด์ในผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียม โดยศึกษาความไวและความแม่นยำ ด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลโวลแทมเมตรี และเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี โดยใช้ขั้วไฟฟ้าหยดปรอท และขั้วไฟฟ้าหยดปรอทอยู่นิ่ง (static mercury drop electrode, SMDE) เป็นขั้วไฟฟ้าใช้งานและใช้ขั้วไฟฟ้าคาโลเมลอิมิตัวเป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ในงานวิจัยนี้ใช้กรดซัลฟิวริก 0.03 M ในตัวทำละลายผสมระหว่างเมทานอลและโทลูอีน อัตราส่วน 1 ต่อ 1 เป็นสารละลายเกลือหนูน และได้ศึกษาปัจจัยต่างๆ ได้แก่ อัตราการสแกน (scan rate) ศักย์ไฟฟ้าและเวลาในการเกาะติด ความสูงพัลส์ (pulse height) จากผลการวิจัยพบว่า ค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการทดสอบเชิงคุณภาพ เท่ากับ 0.0001 mg/L ความถูกต้องน้อยกว่า 5% ความแม่นยำ 3.3% และช่วงความกว้างที่วิเคราะห์ได้คือ 0.0002- 0.035 mg/L (2000)

งานวิจัยของ Serafim, D. M. และคณะ [13] วิเคราะห์หาปริมาณของสารประกอบซัลเฟอร์ในน้ำมันเบนซิน โดยใช้ขั้วฟิล์มปรอท ด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมทรีซึ่งเขาได้วัดสารดังนี้ สารที่มีซัลเฟอร์เป็นองค์ประกอบ ตรวจวัดได้ 3.0×10^{-9} M, ไตบิวทิลซัลไฟด์ วัดได้ 1.6×10^{-7} M และเมอร์แคปแทน วัดได้ 4.9×10^{-7} M โดยใช้สารละลายเกลือหนูน (supporting electrolyte) เป็น โซเดียมแอสซิเตท 1.4 M และ กรดแอสติค 2เปอร์เซ็นต์ในตัวทำละลายเมทานอล พารามิเตอร์ที่ใช้คือ ศักย์ไฟฟ้าที่ -0.9 โวลต์, ความถี่ของการหมุนขั้ว 1000 รอบต่อนาที เป็นเวลาอย่างน้อย 600 วินาที เกิดแผ่นฟิล์มหนา 4.3 ไมโครเมตร (2008)

งานวิจัยของ Yang, B. และคณะ [14] ปรับปรุงพัฒนาขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอน (glassy carbon electrode) โดยใช้อนุภาคนาโนทองคำเพื่อวิเคราะห์หาปริมาณไฮโดรเจนซัลไฟด์ในน้ำมันเบนซินใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี พบว่าช่วงความเป็นเส้นตรงของความเข้มข้นของไฮโดรเจนซัลไฟด์อยู่ที่ 1- 80 ppm วัดได้ต่ำสุดเท่ากับ 0.45 ppm โดยใช้สารละลายเกลือหนูนที่ประกอบไปด้วย แอมโมเนียมแอสซิเตท 0.2 M, กรดแอสติค 0.1M ในตัวทำละลายที่มีอัตราส่วนของ เมทานอลต่อโทลูอีน 1:1 พารามิเตอร์ที่ใช้คือ เริ่มที่ศักย์ไฟฟ้า -0.8 โวลต์ ถึง 0.6 โวลต์ อัตราในการให้ศักย์ไฟฟ้า 50 มิลลิโวลต์ต่อวินาที จำนวน 30 รอบ ซึ่งการทดลองนี้สามารถประยุกต์ใช้กับผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียมชนิดอื่นๆ ได้อีกด้วย (2009)

งานวิจัยของ Fernandes, D. R. และคณะ [15] หาปริมาณองค์ประกอบของซัลเฟอร์ในสารตัวอย่างเนฟทา ที่ประเทศบราซิล โดยใช้เทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมทรีใช้ขั้วไฟฟ้าหยดปรอท ซึ่งมีความไวในการตรวจวัด และใช้เวลาน้อย พบว่าค่าต่ำสุดที่ตรวจวัดได้ เท่ากับ 0.003 mg/L และปริมาณความเข้มข้นของซัลเฟอร์ที่ตรวจวัดได้เท่ากับ 0.009 mg/L ค่าร้อยละความสำเร็จ (%recovery) อยู่ในช่วง 94.0 – 108.6 % โดยองค์ประกอบด้วย เมอร์แคปแทน และไดซัลไฟด์ที่เป็นวงแอมโรแมติก และสายโซ่ (2009)

งานวิจัยของ Andrade, C. E. และคณะ [16] วิเคราะห์หาปริมาณซัลเฟอร์ในสารตัวอย่างเนฟทา โดยใช้เทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมทรีตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าอัลตราไมโครแพลทินัมเคลือบด้วยปรอท ซึ่งวิธีนี้จะขึ้นกับปริมาณของปรอทที่ปรากฏอยู่บนพื้นผิวของขั้วไฟฟ้า สามารถลดการเกิด โห้หม ดรอป (ohmic drops) ในสารละลายที่มีความต้านทานได้ ซึ่งพบว่า ผลที่ได้มีความเป็นเส้นตรง และวิธีการนี้เป็นการพัฒนาความแม่นยำในการวิเคราะห์ สามารถตรวจวัดได้ต่ำสุด เท่ากับ 0.010 mg/L ศักย์ไฟฟ้าที่ปรากฏสามารถพิสูจน์ได้ว่า เป็นสารตัวอย่างเนฟทา ประกอบด้วย เมอร์แคปแทน และซัลไฟด์ (2012)

งานวิจัยของ Piech, R. และคณะ [17] วิเคราะห์หาสารประกอบซัลเฟอร์ในเชื้อเพลิงปิโตรเลียมโดยใช้เทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์แคโทดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรีใช้ขั้วไฟฟ้าเงินที่เคลือบด้วยแผ่นฟิล์มปรอท พบว่ากราฟมาตรฐานที่มีความเป็นเส้นตรงอยู่ในช่วง 5 nM ($0.16 \mu\text{gL}^{-1}$) ถึง 350 nM ($11.2 \mu\text{gL}^{-1}$) วัดค่าความเข้มข้นของซัลเฟอร์ได้ต่ำที่สุดที่ 1.3 nM ($0.04 \mu\text{gL}^{-1}$) โดยใช้สารละลายเกลือหนุ่นเป็นเมทานอล 2 มิลลิลิตร เอทานอล 8 มิลลิลิตร และกรดซัลฟิวริก 30 ไมโครลิตร พารามิเตอร์ที่ใช้คือ ศักย์ไฟฟ้าที่ -1.0 โวลต์ ศักย์ไฟฟ้าเพิ่มขึ้นช่วงละ 4 มิลลิโวลต์, ศักย์ไฟฟ้าพัลส์ 50 มิลลิโวลต์ ตัวอย่างที่ใช้ในการวัดได้แก่ น้ำมันเบนซิน และน้ำมันดีเซล ซึ่งการทดลองนี้มีประโยชน์ต่องานที่ใช้ระบบตรวจจับ (sensor system) (2012)



บทที่ 2

การทดลอง

2.1 เครื่องมือ และอุปกรณ์

เครื่องมือ และอุปกรณ์ที่ใช้ในการศึกษาทดลอง มีดังต่อไปนี้

- 2.1.1 เครื่องโวลแทมเมทรี (PGSTAT101 Metrohm Netherlands)
- 2.1.2 ขั้วไฟฟ้าทอง ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 2 มิลลิเมตร, 40 ไมโครเมตร และ 25 ไมโครเมตร
- 2.1.3 ขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag-AgCl)
- 2.1.4 ขั้วไฟฟ้าแพลทินัม
- 2.1.5 พีเอชมิเตอร์ (Mettler Toledo)
- 2.1.6 ผ้าสักหลาด
- 2.1.7 ขวดกำหนดปริมาตร ขนาด 10.00, 50.00 และ 100.00 มิลลิลิตร
- 2.1.8 ปีกเกอร์ ขนาด 10, 100, 500 และ 1000 มิลลิลิตร
- 2.1.9 ไมโครปิเปตต์ (Eppendorf) ขนาด 10-100, 100-1000 และ 500-5000 ไมโครลิตร
- 2.1.10 เครื่องชั่งน้ำหนัก 4 ตำแหน่ง (Mettler Toledo)
- 2.1.11 เครื่องสั่นความถี่สูง

เครื่องแก้วทุกชนิดผ่านการทำความสะอาดด้วยน้ำยาล้างจาน และกลั้วด้วยน้ำกลั่น ตามด้วยอะซิโตน ตามลำดับ
ทิ้งไว้ให้แห้งก่อนนำมาใช้งาน

2.2 สารเคมี

สารเคมีที่ใช้ทั้งหมดเป็นเกรดสำหรับการวิเคราะห์ (analytical grade) ซึ่งสารเคมีที่ใช้มีดังนี้

- 2.2.1 ไดบิวทิลซัลไฟด์ (di-n-butylsulfide) 1000 ppm
- 2.2.2 โซเดียมแอซิเตท (Sodium acetate)
- 2.2.3 โทลูอีน (Toluene)
- 2.2.4 เมทานอล (Methanol)
- 2.2.5 กรดแอซิติกเข้มข้น (Concentrate acetic acid)

2.2.6 ไอโซออกเทน (Isooctane)

2.2.7 อะซีโตน (Acetone)

2.2.8 กรดไนตริกเข้มข้น (Concentrate nitric acid)

2.2.9 ผงอะลูมินา (Alumina powder) ขนาด 1.0 และ 0.3 ไมโครเมตร

2.2.10 ตัวอย่างน้ำมันเบนซิน ที่จำหน่าย ณ สถานีบริการในเขตภาคกลางของประเทศไทย

2.3 การเตรียมสารละลาย

สารมาตรฐานและสารละลายที่ใช้ สามารถเตรียมได้ดังนี้

2.3.1 สารละลายแอสีเตท พีเอช 6 ในตัวทำละลายผสมระหว่างกรดแอสีติก 2 เปอร์เซนต์กับ เมทานอล

ซิงโครเดียมแอสีเตทมา 0.8203 กรัม (CH_3COONa ; น้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 82.03 กรัมต่อโมล) ละลายด้วยกรดแอสีติกเข้มข้นปริมาตร 2 มิลลิลิตรในขวดกำหนดปริมาตรขนาด 100.00 มิลลิลิตร จากนั้นเติมเมทานอลลงไปจนถึงขีดกำหนดปริมาตร

2.3.2 สารละลายแอสีเตท พีเอช 6 ในตัวทำละลายเมทานอล

ซิงโครเดียมแอสีเตทมา 0.8203 กรัม (CH_3COONa ; น้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 82.03 กรัมต่อโมล) ละลายด้วยตัวทำละลายเมทานอลในขวดกำหนดปริมาตรขนาด 100.00 มิลลิลิตร จากนั้นนำไปปรับพีเอชให้ได้เท่ากับ 6 โดยใช้กรดแอสีติกเข้มข้น

2.3.3 สารละลายแอสีเตท พีเอช 6 ในตัวทำละลายผสมระหว่างเมทานอลกับโทลูอีนในอัตราส่วน 1 ต่อ 1

ซิงโครเดียมแอสีเตทมา 0.8203 กรัม (CH_3COONa ; น้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 82.03 กรัมต่อโมล) ละลายด้วยตัวทำละลายผสมระหว่างเมทานอลกับโทลูอีนในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 ในขวดกำหนดปริมาตรขนาด 100.00 มิลลิลิตร จากนั้นนำไปปรับพีเอชให้ได้เท่ากับ 6 โดยใช้กรดแอสีติกเข้มข้น

2.3.4 สารละลายแอสีเตท พีเอช 4, 5, 7 และ 8 ในตัวทำละลายผสมระหว่างกรดแอสีติก 2 เเปอร์เซ็นต์กับเมทานอล

ซิงโครเดียมแอสีเตทมา 0.8203 กรัม (CH_3COONa ; น้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 82.03 กรัมต่อโมล) ละลายด้วยกรดแอสีติกเข้มข้นปริมาตร 2 มิลลิลิตรในขวดกำหนดปริมาตรขนาด 100.00 มิลลิลิตร จากนั้นเติมเมทานอลลงไปจนถึงขีดกำหนดปริมาตร นำไปปรับพีเอชให้ได้เท่ากับ 4, 5, 7 และ 8 โดยใช้กรดแอสีติกเข้มข้น

2.3.5 สารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ 200 ppm

ปิเปตต์สารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ 1000 ppm มา 2.00 มิลลิลิตร เจือจางด้วยตัวทำละลายผสมระหว่างไอโซออกเทนกับโทลูอีน อัตราส่วน 3 ต่อ 1 ในขวดกำหนดปริมาตรขนาด 10.00 มิลลิลิตร

2.4 ขั้วไฟฟ้าและเซลล์เคมีไฟฟ้า

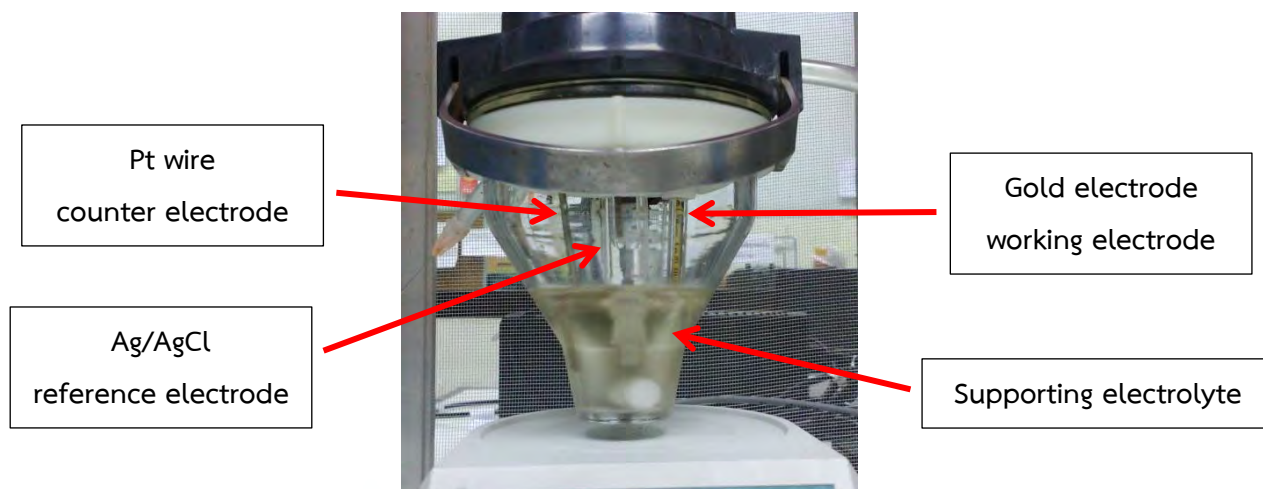
2.4.1 การทำความสะอาดขั้วไฟฟ้า

1) นำขั้วไฟฟ้าทอง มาขัดด้วยสารละลายอะลูมินาแบบขุ่น (alumina slurry) ที่ผสมจากผงอะลูมินาขนาด 1.0 ไมโครเมตร บนผ้าสักหลาดแล้วล้างด้วยน้ำกลั่นจากนั้นนำไปเข้าเครื่องสั่นความถี่สูงเป็นเวลา 10 นาที แล้วล้างขั้วไฟฟ้าทองด้วยน้ำกลั่นอีกครั้ง

2) ทำขั้นตอนในข้อ 1) ซ้ำอีกครั้งด้วยสารละลายอะลูมินาแบบขุ่นที่ผสมจากผงอะลูมินาขนาด 0.3 ไมโครเมตร

2.4.2 เซลล์เคมีไฟฟ้า

เซลล์เคมีไฟฟ้ามีลักษณะดังแสดงในรูปที่ 2.1 ประกอบไปด้วย ขั้วไฟฟ้าทองทำหน้าที่เป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน (working electrode) ส่วนขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์และลวดแพลทินัมทำหน้าที่เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (reference electrode) และขั้วไฟฟ้าช่วย (counter electrode) ตามลำดับ ขั้วไฟฟ้าทั้ง 3 ชนิดจุ่มอยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (supporting electrolyte)



รูปที่ 2.1 ส่วนประกอบของเซลล์เคมีไฟฟ้า

2.5 ขั้นตอนการทดลอง

ในส่วนนี้เป็นวิธีการศึกษาการตรวจวัดปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในน้ำมันเบนซิน โดยใช้ไดโบบิวทิลซัลไฟด์เป็นสารมาตรฐาน [18] การศึกษาประกอบด้วย การหาตัวทำละลายที่เหมาะสม, เปรียบเทียบผลของขนาดขั้วไฟฟ้าทองระหว่างขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 2 มิลลิเมตร 40 ไมโครเมตร และ 25 ไมโครเมตร, การทดสอบพีเอชของสารละลายแอสีเตทที่มีผลต่อสัญญาณซัลเฟอร์, การตรวจวัดปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในตัวอย่งน้ำมันเบนซินที่จำหน่าย ณ สถานีบริการในเขตภาคกลางของประเทศไทย

2.5.1 ทดสอบหาตัวทำละลายที่เหมาะสม

- 1) ปิเปตต์สารละลายแอสีเตทพีเอช 6 ในเมทานอลมา 20.00 มิลลิลิตร ใส่ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า
- 2) จุ่มขั้วไฟฟ้าทองขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 40 ไมโครเมตร ลงในสารละลายดังรูปที่ 2.1
- 3) ทำการไล่ออกซิเจนในสารละลายด้วยแก๊สไนโตรเจนเป็นเวลา 5 นาที
- 4) ตรวจวัดโดยใช้เทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี สแกนจากค่าศักย์ไฟฟ้า 0.0 ถึง -1.0 โวลต์, ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น 15 มิลลิโวลต์, แอมพลิจูด 50 มิลลิโวลต์ และความถี่ 50 เฮิรตซ์ บันทึกสัญญาณที่ได้ทำซ้ำอย่างน้อย 3 ครั้ง
- 5) ปิเปตต์สารละลายแอสีเตทพีเอช 6 ในตัวทำละลายผสมระหว่างเมทานอลกับโทลูอินในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 มา 20.00 มิลลิลิตร ใส่ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้าอันใหม่
- 6) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 2) ถึง 4)

7) ปิเปตต์สารละลายแอสซีเตทพีเอช 6 ในตัวทำละลายผสมระหว่างกรดแอสซิติค 2 เเปอร์เซ็นต์กับเมทานอล มา 20.00 มิลลิลิตร ใส่ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้าอันใหม่

8) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 2) ถึง 4)

2.5.2 ทดสอบผลของแก๊สออกซิเจนที่มีต่อการวิเคราะห์

1) ปิเปตต์สารละลายแอสซีเตทพีเอช 6 ในตัวทำละลายผสมระหว่างกรดแอสซิติค 2 เเปอร์เซ็นต์กับเมทานอล มา 20.00 มิลลิลิตร ใส่ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า

2) จุ่มขั้วไฟฟ้าทองขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 40 ไมโครเมตร ลงในสารละลายดังรูปที่ 2.1

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

4) ทำการไล่ออกซิเจนในสารละลายด้วยแก๊สไนโตรเจนเป็นเวลา 5 นาที

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

2.5.3 เปรียบเทียบผลของขนาดขั้วไฟฟ้าทองระหว่างขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 2.0 มิลลิเมตร 40 ไมโครเมตร และ 25 ไมโครเมตร ที่มีต่อการวิเคราะห์

1) ปิเปตต์สารละลายแอสซีเตทพีเอช 6 ในตัวทำละลายผสมระหว่างกรดแอสซิติค 2 เเปอร์เซ็นต์กับเมทานอล มา 20.00 มิลลิลิตร ใส่ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า

2) จุ่มขั้วไฟฟ้าทองขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 2.0 มิลลิเมตร ลงในสารละลายดังรูปที่ 2.1

3) ทำการไล่ออกซิเจนในสารละลายด้วยแก๊สไนโตรเจนเป็นเวลา 5 นาที

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

5) ทำซ้ำข้อ 1) ถึง 4) แต่เปลี่ยนขั้วไฟฟ้าทองจากขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 2.0 มิลลิเมตร เป็น 40 ไมโครเมตร

6) ทำซ้ำข้อ 1) ถึง 4) แต่เปลี่ยนขั้วไฟฟ้าทองจากขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 40 ไมโครเมตร เป็น 25 ไมโครเมตร

2.5.4 การทดสอบพีเอชของสารละลายแอสีเตทที่มีผลต่อสัญญาณของซัลเฟอร์

- 1) ปิเปตต์สารละลายแอสีเตทพีเอช 4 ในตัวทำละลายผสมระหว่างกรดแอสีติก 2 เปอร์เซ็นต์กับเมทานอล มา 20.00 มิลลิลิตร ใส่ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า
- 2) จุ่มขั้วไฟฟ้าทองขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 40 ไมโครเมตร ลงในสารละลายดังรูปที่ 2.1
- 3) ทำการไล่ออกซิเจนในสารละลายด้วยแก๊สไนโตรเจนเป็นเวลา 5 นาที
- 4) ตรวจสอบโดยใช้เทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี สแกนจากค่าศักย์ไฟฟ้า 0.0 ถึง -1.0 โวลต์, ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น 15 มิลลิโวลต์, แอมพลิจูด 50 มิลลิโวลต์ และความถี่ 50 เฮิร์ตซ์ บันทึกสัญญาณที่ได้ ทำซ้ำอย่างน้อย 3 ครั้ง
- 5) ปิเปตต์สารละลายมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ 200 ppm มา 30 ไมโครลิตร ใส่ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า
- 6) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 4)
- 7) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 1) ถึง 6) โดยใช้สารละลายแอสีเตทที่มีพีเอช เป็น 5, 6, 7, และ 8 ในเซลล์เคมีไฟฟ้า อันใหม่

2.5.5 การตรวจวัดปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในตัวอย่งน้ำมันเบนซินด้วยวิธี Standard addition

ตัวอย่างน้ำมันเบนซิน ที่จำหน่าย ณ สถานีบริการในเขตภาคกลางของประเทศไทย ในช่วงเดือนธันวาคม พุทธศักราช 2557

- 1) ปิเปตต์สารละลายแอสีเตทพีเอช 6 ในตัวทำละลายผสมระหว่างกรดแอสีติก 2 เปอร์เซ็นต์กับเมทานอล ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า (ปริมาตรดังแสดงในตารางที่ 2.1)
- 2) จุ่มขั้วไฟฟ้าทองขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 40 ไมโครเมตร ลงในสารละลายดังรูปที่ 2.1
- 3) ทำการไล่ออกซิเจนในสารละลายด้วยแก๊สไนโตรเจนเป็นเวลา 5 นาที
- 4) ตรวจสอบโดยใช้เทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี สแกนจากค่าศักย์ไฟฟ้า 0.0 ถึง -1.0 โวลต์, ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น 15 มิลลิโวลต์, แอมพลิจูด 50 มิลลิโวลต์ และความถี่ 50 เฮิร์ตซ์ บันทึกสัญญาณที่ได้ ทำซ้ำอย่างน้อย 3 ครั้ง
- 5) ปิเปตต์สารตัวอย่างน้ำมันเบนซินลงในเซลล์เคมีไฟฟ้าเดิม (ปริมาตรดังแสดงในตารางที่ 2.1)

- 6) ปิเปตต์สารละลายมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ 200 ppm ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้าเดิม (ปริมาตรดังแสดงในตารางที่ 2.1)
- 7) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 4)
- 8) สร้างกราฟมาตรฐานระหว่างความสูงของสัญญาณกับความเข้มข้นของสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์
- 9) แปลงสัญญาณที่วัดได้ เป็นค่าปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมด
- 10) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 1) ถึง 9) ในตัวอย่างน้ำมันเบนซินอีกจำนวน 4 ตัวอย่าง

ตารางที่ 2.1 แสดงปริมาตรของสารละลายต่างๆ ที่อยู่ในเซลล์เคมีไฟฟ้า

ลำดับของ เซลล์ เคมีไฟฟ้า	ปริมาตรของ สารละลายแอสซีเตท (μL)	ปริมาตรของสาร ตัวอย่างน้ำมันเบนซิน (μL)	ปริมาตรของ 200 ppm ไดบิวทิล ซัลไฟด์ (μL)	ปริมาตรของ สารละลายทั้งหมดใน เซลล์เคมีไฟฟ้า (μL)
1	19,500	500	0	20,000
2	19,495	500	5	20,000
3	19,490	500	10	20,000
4	19,485	500	15	20,000
5	19,480	500	20	20,000
6	19,470	500	30	20,000

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 3

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

เนื้อหาในบทนี้จะนำเสนอผลการศึกษา การตรวจวัดปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในน้ำมันเบนซินด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมทรี โดยมีไดบิวทิลซัลไฟด์เป็นสารมาตรฐาน การศึกษาประกอบด้วย การศึกษาผลของตัวทำละลายที่มีความเหมาะสมสำหรับเทคนิคทางเคมีไฟฟ้า, ผลของแก๊สออกซิเจนที่มีต่อสัญญาณของซัลเฟอร์, การเปรียบเทียบผลของขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของขั้วไฟฟ้าทอง, การศึกษาผลของพีเอชที่มีต่อสัญญาณของซัลเฟอร์ และตรวจวัดปริมาณซัลเฟอร์ในตัวอย่างน้ำมันเบนซินที่จำหน่าย ณ สถานีบริการในเขตภาคกลางของประเทศไทย

3.1 ผลการทดสอบหาตัวทำละลายที่เหมาะสม

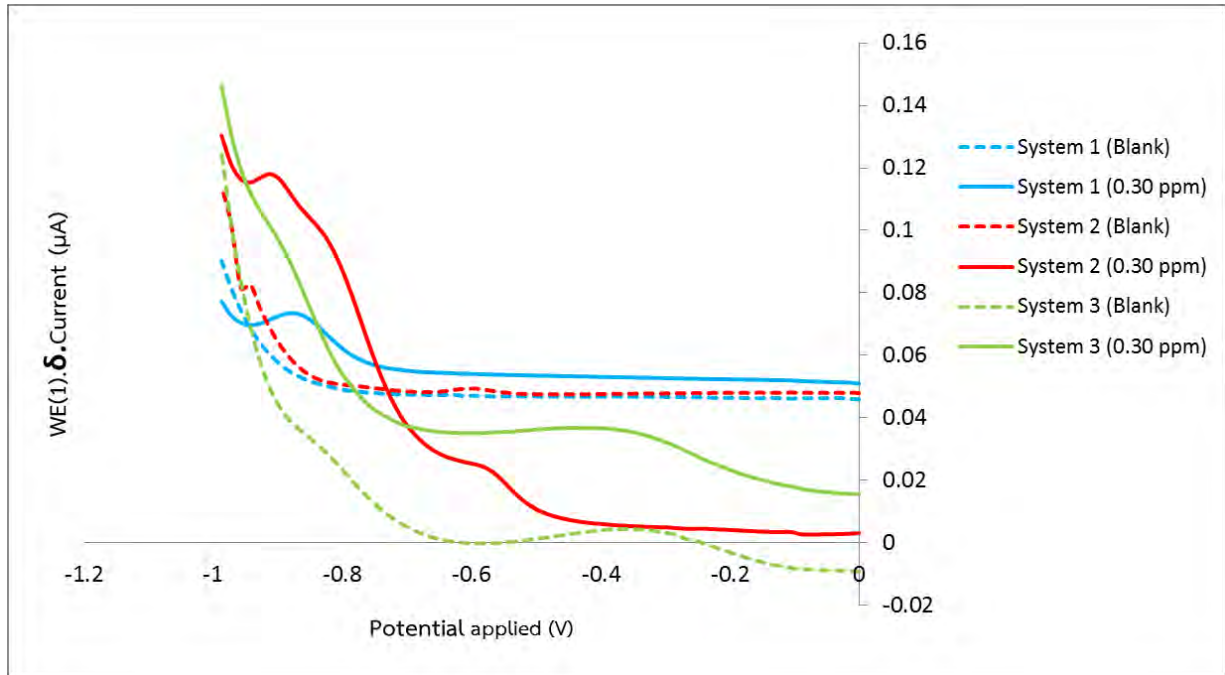
จากการรวบรวมข้อมูลของงานวิจัยต่างๆ ที่ผ่านมาเกี่ยวกับการวิเคราะห์หาปริมาณซัลเฟอร์ในน้ำมันปิโตรเลียม เช่น น้ำมันเบนซิน และน้ำมันดีเซล ด้วยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้า พบว่ามีการใช้ชนิดของตัวทำละลายและชนิดของอิเล็กโทรไลต์ที่แตกต่างกัน ดังนี้

1. แอมโมเนียมแอสซิเตท 0.2 M ผสมกับกรดแอสซิติค 0.1 M ในตัวทำละลายผสมระหว่างเมทานอลกับโทลูอีน ในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 โดยปริมาตร [14]
2. โซเดียมแอสซิเตท 1.4 M ในตัวทำละลายผสมระหว่างกรดแอสซิติค 2 เปอร์เซ็นต์กับเมทานอล [13]
3. กรดซัลฟิวริก 0.05 M ในตัวทำละลายผสมระหว่างเมทานอลกับเอทานอลในอัตราส่วน 1 ต่อ 4 โดยปริมาตร [17]

จากข้อมูลที่รวบรวมได้ข้างต้น ผู้วิจัยจึงได้ทำการออกแบบระบบตัวทำละลายเพื่อใช้ทดสอบการวัดสัญญาณซัลเฟอร์ในน้ำมันเบนซิน 3 ระบบ โดยมีการปรับใช้อิเล็กโทรไลต์เป็นชนิดเดียวกันทั้ง 3 ระบบ คือ โซเดียมแอสซิเตท 0.1 M และมีการปรับพีเอชให้เท่ากันทุกระบบ ดังนี้

1. โซเดียมแอสซิเตท 0.1 M ในตัวทำละลายผสมระหว่างกรดแอสซิติค 2 เปอร์เซ็นต์กับเมทานอล พีเอช 6 (ใกล้เคียงกับ [13])
2. โซเดียมแอสซิเตท 0.1 M ในตัวทำละลายผสมระหว่างเมทานอลกับโทลูอีน ในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 โดยปริมาตร พีเอช 6 (ใกล้เคียงกับ [14])
3. โซเดียมแอสซิเตท 0.1 M ในตัวทำละลายเมทานอล พีเอช 6 (ใกล้เคียงกับ [14]) แต่มีการปรับตัวทำละลาย)

ทำการศึกษาสัญญาณของสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ 0.30 ppm ในระบบตัวทำละลายทั้ง 3 ระบบ โดยทดสอบสัญญาณด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี มีขั้วไฟฟ้าทองขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 40 ไมโครเมตร เป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน ได้โวลแทมโมแกรมดังแสดงในรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ 0.30 ppm ในตัวทำละลายทั้ง 3 ระบบ

- (—) ระบบที่ 1 โซเดียมแอสซิเตท 0.1 M ในตัวทำละลายผสมระหว่างกรดแอสซิดิก 2 เปอร์เซนต์กับเมทานอล
- (—) ระบบที่ 2 โซเดียมแอสซิเตท 0.1 M ในตัวทำละลายผสมระหว่างเมทานอลกับโทลูอิน ในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 โดยปริมาตร
- (—) ระบบที่ 3 โซเดียมแอสซิเตท 0.1 M ในตัวทำละลายเมทานอล

ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าทองขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 40 ไมโครเมตร, แอมพลิจูด 50 มิลลิโวลต์, ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น 15 มิลลิโวลต์ที่ความถี่ 50 เฮิรตซ์

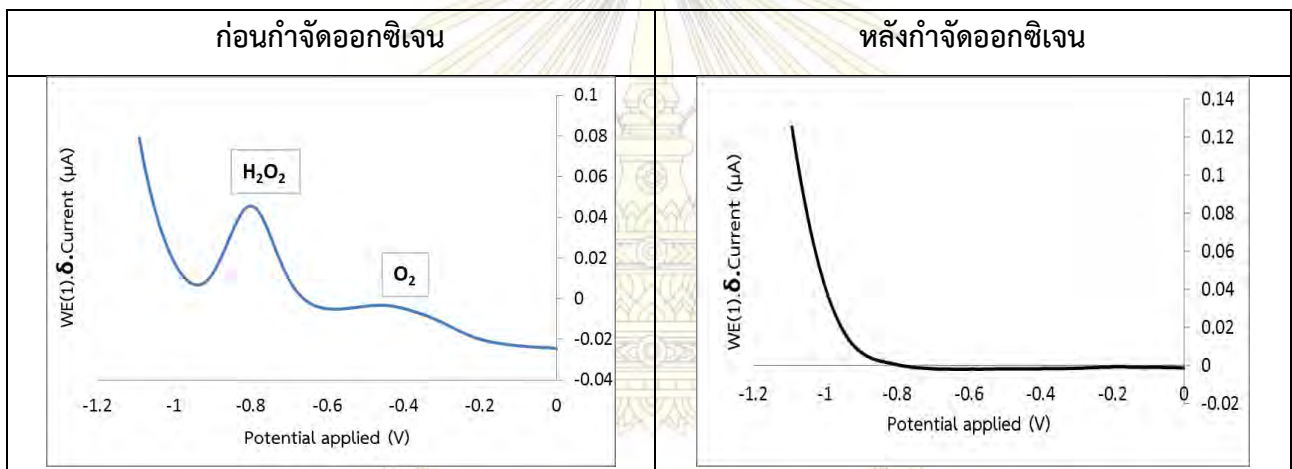
จากรูปที่ 3.1 ระบบที่ 1, 2 และ 3 มีการใช้อิเล็กโทรไลต์ชนิดเดียวกัน ในตัวทำละลายที่ต่างกัน เมื่อพิจารณาสัญญาณไฟฟ้าของเบสไลน์ (Baseline) และสัญญาณไฟฟ้าของสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ ในระบบที่ 1 พบว่าสัญญาณไฟฟ้าของเบสไลน์มีความเรียบ และนี่ เมื่อเติมสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ลงไปในระบบแล้วพบสัญญาณไฟฟ้าที่ตำแหน่งศักย์ไฟฟ้าประมาณ -0.85 โวลต์ สัญญาณมีลักษณะสมมาตร ในระบบที่ 2 สัญญาณไฟฟ้าของเบสไลน์มีความเรียบคล้ายกับในระบบที่ 1 แต่มีสัญญาณไฟฟ้าที่ตำแหน่งศักย์ไฟฟ้าประมาณ -0.60 โวลต์เล็กน้อย และเมื่อเติมสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ลงไปในระบบ พบว่าสัญญาณไฟฟ้าปรากฏขึ้น 2 ตำแหน่งที่ศักย์ไฟฟ้าประมาณ -0.60 โวลต์

และ -0.95 โวลต์ สัญญาณมีลักษณะไม่สมมาตร และในระบบที่ 3 สัญญาณไฟฟ้าของเบสไลน์ไม่เรียบ และแตกต่างจากในระบบที่ 1 และ 2 มาก เมื่อเติมสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ลงไปในระบบพบว่า ไม่ปรากฏสัญญาณไฟฟ้าของสารที่ตำแหน่งใดๆ

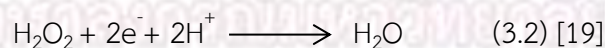
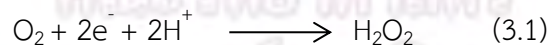
เมื่อพิจารณาสัญญาณจากระบบทั้ง 3 ระบบ พบว่าตัวทำละลายในระบบที่ 1 ให้สัญญาณไฟฟ้าดีที่สุด ดังนั้นสำหรับการทดลองในขั้นต่อไป จึงเลือกใช้ตัวทำละลายผสมระหว่างกรดแอสติก 2 เปอร์เซ็นต์กับเมทานอล

3.2 ผลของออกซิเจนที่มีต่อการวิเคราะห์

ตารางที่ 3.1 แสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของสัญญาณเบสไลน์ ในสภาวะก่อน และหลังการกำจัดออกซิเจนออกจากระบบ

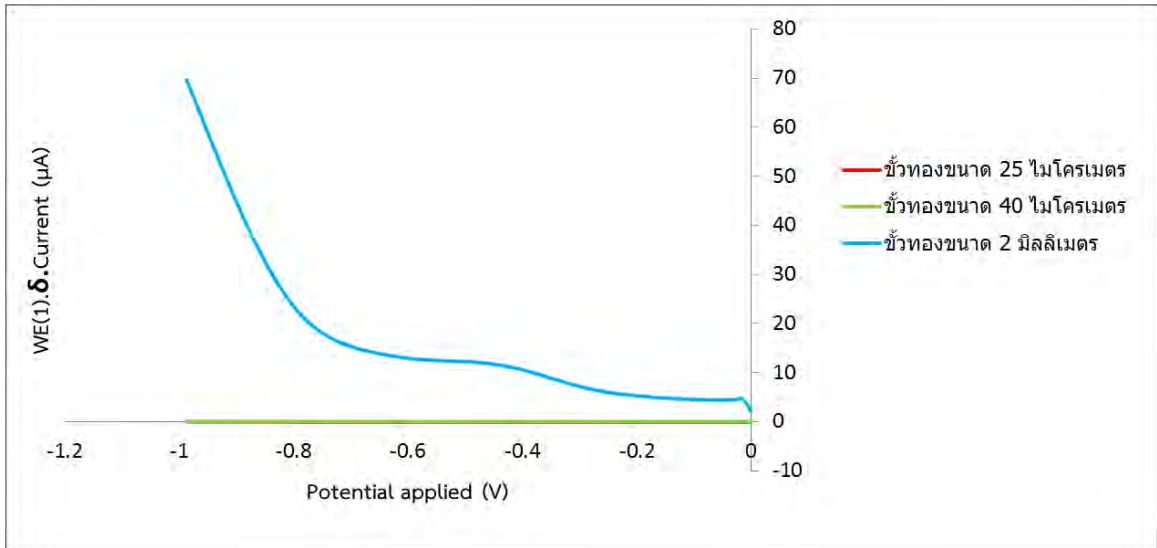


จากตารางที่ 3.1 พบว่า ในสภาวะก่อนกำจัดแก๊สออกซิเจนพบสัญญาณไฟฟ้าเกิดขึ้นที่ตำแหน่งศักย์ไฟฟ้าประมาณ -0.50 โวลต์ และที่ตำแหน่ง -0.80 โวลต์ ซึ่งเป็นสัญญาณรีดักชันของแก๊สออกซิเจน (สมการที่ 3.1) และสัญญาณรีดักชันของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (สมการที่ 3.2) ตามลำดับ

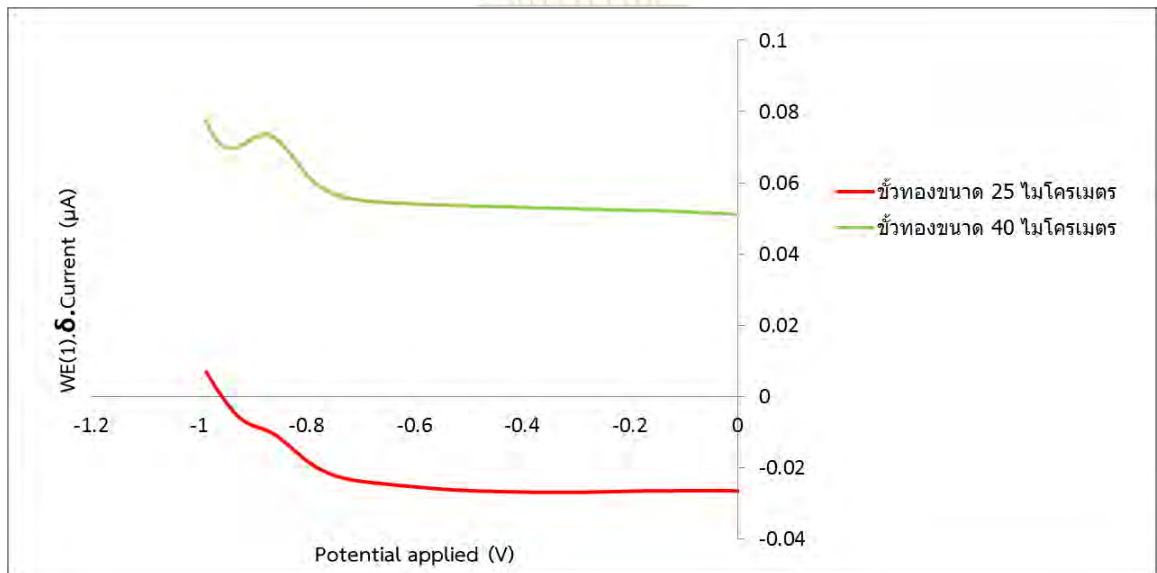


ขั้วไฟฟ้าทองมีความไวต่อแก๊สออกซิเจนมาก ซึ่งจะส่งผลกระทบต่อวิเคราะห์สัญญาณซัลเฟอร์ ดังนั้นจึงต้องกำจัดแก๊สออกซิเจนออกจากระบบด้วยการผ่านแก๊สไนโตรเจนเข้าไปแทนที่ในระบบ สภาวะหลังการกำจัดแก๊สออกซิเจนแล้วเบสไลน์จะมีลักษณะเรียบไม่พบสัญญาณของสารใดๆ ในช่วงศักย์ที่ใช้งานอีก สภาวะนี้จึงเหมาะสำหรับการใช้วิเคราะห์หาปริมาณซัลเฟอร์

3.3 ผลการทดสอบประสิทธิภาพของขนาดขั้วไฟฟ้าทอง



รูปที่ 3.2 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของไดบิวทิลซัลไฟด์ความเข้มข้น 0.30 ppm ในสารละลายแอสิตเทท พีเอช 6 ในตัวทำละลายผสมระหว่างกรดแอสิติก 2 เปอร์เซ็นต์กับเมทานอล ตรวจสอบด้วยขั้วไฟฟ้าทองมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 25 ไมโครเมตร, 40 ไมโครเมตร และ 2 มิลลิเมตร



รูปที่ 3.3 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของไดบิวทิลซัลไฟด์ความเข้มข้น 0.30 ppm ในสารละลายแอสิตเทท พีเอช 6 ในตัวทำละลายผสมระหว่างกรดแอสิติก 2 เปอร์เซ็นต์กับเมทานอล ตรวจสอบด้วยขั้วไฟฟ้าทองอัลตราไมโครขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 25 และ 40 ไมโครเมตร

จากรูปที่ 3.2 เมื่อเปรียบเทียบสัญญาณไฟฟ้าของสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ โดยใช้ขั้วไฟฟ้าทองที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางต่างกัน 2 ชนิด คือขั้วไฟฟ้าทองอัลตราไมโคร (ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 25 และ 40 ไมโครเมตร) กับขั้วไฟฟ้าทองไมโคร (ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 2 มิลลิเมตร) พบว่าเมื่อเปรียบเทียบในสเกล (Scale) เดียวกัน ขั้วไฟฟ้าทองไมโครให้สัญญาณกระแสไฟฟ้าที่สูง แต่ไม่ปรากฏสัญญาณของสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ ในขณะที่ขั้วไฟฟ้าทองอัลตราไมโครปรากฏสัญญาณกระแสไฟฟ้าที่ต่ำมากจนปรากฏเป็นเส้นสัญญาณที่เรียบ เนื่องจากว่าพื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้าทองไมโครมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางมากกว่าขั้วไฟฟ้าทองอัลตราไมโคร ซึ่งทำให้วัดกระแสไฟฟ้าได้มากกว่า รวมถึงกระแสไฟฟ้าอันเนื่องมาจากสัญญาณของเบสไลน์ด้วย จึงเป็นไปได้ว่าสัญญาณของสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ที่มีอยู่ในปริมาณต่ำถูกบดบังโดยสัญญาณของอิเล็กโทรไลต์ในระบบ ทำให้ไม่พบสัญญาณของสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์เมื่อทำการวัดด้วยขั้วไฟฟ้าทองไมโคร นอกจากนี้ปัจจัยที่ทำให้ขั้วไฟฟ้าทองไมโคร และขั้วไฟฟ้าทองอัลตราไมโครให้สัญญาณไฟฟ้าที่แตกต่างกัน คือ การแพร่ (diffusion) [20,21] ซึ่งเกิดจากการเคลื่อนที่ของสารบริเวณพื้นผิวของขั้วไฟฟ้ากับบริเวณของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ โดยการแพร่บนพื้นผิวของขั้วไฟฟ้าทองไมโครจะมีลักษณะเป็นเส้นตรง (Linear diffusion) ตั้งฉากกับพื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้าทอง ดังรูป 3.4 a. ส่วนการแพร่บนพื้นผิวของขั้วไฟฟ้าทองอัลตราไมโครมีลักษณะเป็นเส้นโค้ง (hemispherical diffusion) กับพื้นที่ผิวขั้วไฟฟ้าทอง ดังรูป 3.4 b. ซึ่งทำให้ขั้วไฟฟ้าทองอัลตราไมโครมีทิศทางการแพร่ของสารได้มากกว่า ดังนั้นขั้วไฟฟ้าทองขนาดเล็ก หรือขั้วไฟฟ้าทองอัลตราไมโครเหมาะสำหรับการวิเคราะห์สารที่มีปริมาณความเข้มข้นต่ำ (Trace analysis)



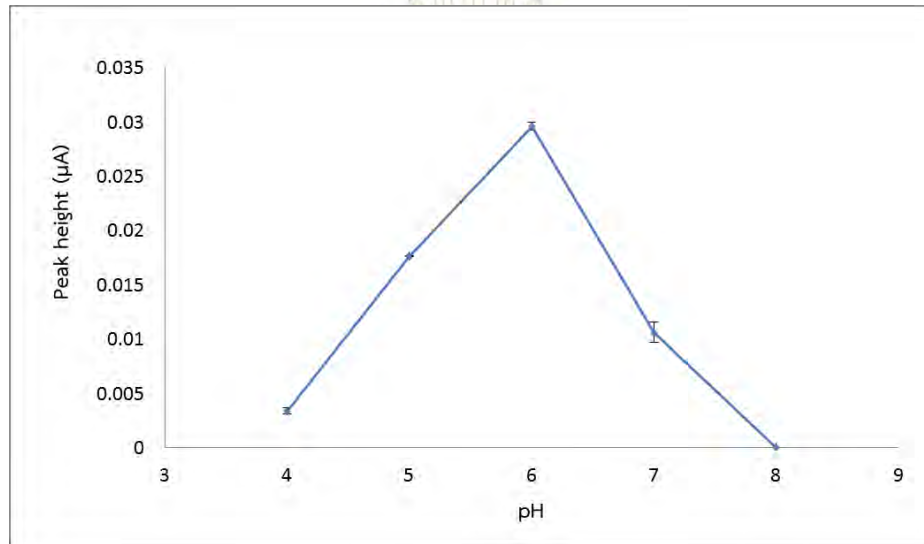
รูปที่ 3.4 การแพร่ของสารบริเวณพื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้า

จากนั้นพิจารณาขั้วไฟฟ้าทองอัลตราไมโครที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางต่างกัน 2 ขนาด คือขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 25 ไมโครเมตร และ 40 ไมโครเมตร จากรูปที่ 3.3 พบว่า ขั้วไฟฟ้าทองอัลตราไมโครขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 25 ไมโครเมตรให้สัญญาณกระแสไฟฟ้าของสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ที่ต่ำกว่าขั้วไฟฟ้าทองอัลตราไมโครขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 40 ไมโครเมตร ซึ่งเป็นผลมาจากพื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้า เมื่อพื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้ามากจะทำให้สามารถถ่ายเทอิเล็กตรอนบริเวณผิวขั้วไฟฟ้าได้มากเป็นผลทำให้เกิดกระแสไฟฟ้าได้มากขึ้น ซึ่งความสัมพันธ์ของกระแสไฟฟ้า (I) กับพื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้า (A) เป็นไปตามสมการที่ 3.3

$$I = nFAc\sqrt{\frac{D}{\pi t}} \quad (3.3) [22]$$

ดังนั้น สำหรับการทดลองต่อไปในงานวิจัยนี้ จึงเลือกใช้ขั้วไฟฟ้าใช้งานเป็นขั้วไฟฟ้าทองอัลตราไมโครขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 40 ไมโครเมตร

3.4 ผลของพีเอชที่มีต่อสัญญาณของซัลเฟอร์



รูปที่ 3.5 ผลของพีเอชที่มีต่อความสูงของสัญญาณไดบิวทิลซัลไฟด์ 0.30 ppm เมื่อตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าทองขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 40 ไมโครเมตร

จากการศึกษาผลของพีเอชที่มีต่อสัญญาณของสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ ความเข้มข้น 0.30 ppm ในช่วงพีเอชตั้งแต่ 4 ถึง 8 พบว่า ความสูงของสัญญาณของไดบิวทิลซัลไฟด์เพิ่มขึ้น เมื่อพีเอชของสารละลายอิเล็กโทรไลต์เพิ่มขึ้น จาก 4 เป็น 6 และความสูงของสัญญาณลดลงเมื่อค่าพีเอชของสารละลายมีค่ามากกว่า 6 ดังแสดงรูปที่ 3.5 ดังนั้น ค่าพีเอชที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์ปริมาณซัลเฟอร์ในการทดลองต่อไป คือ พีเอช เท่ากับ 6

3.5 การตรวจวัดปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในตัวอย่างน้ำมันเบนซิน

จากการทดลองเพื่อหาพารามิเตอร์ต่างๆ ที่มีผลต่อการวิเคราะห์หาปริมาณซัลเฟอร์ในน้ำมันเบนซิน พบว่าพารามิเตอร์ที่เหมาะสมแสดงดังตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.2 ค่าพารามิเตอร์ต่างๆ ที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์หาปริมาณซัลเฟอร์ในน้ำมันเบนซิน ด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมทรี

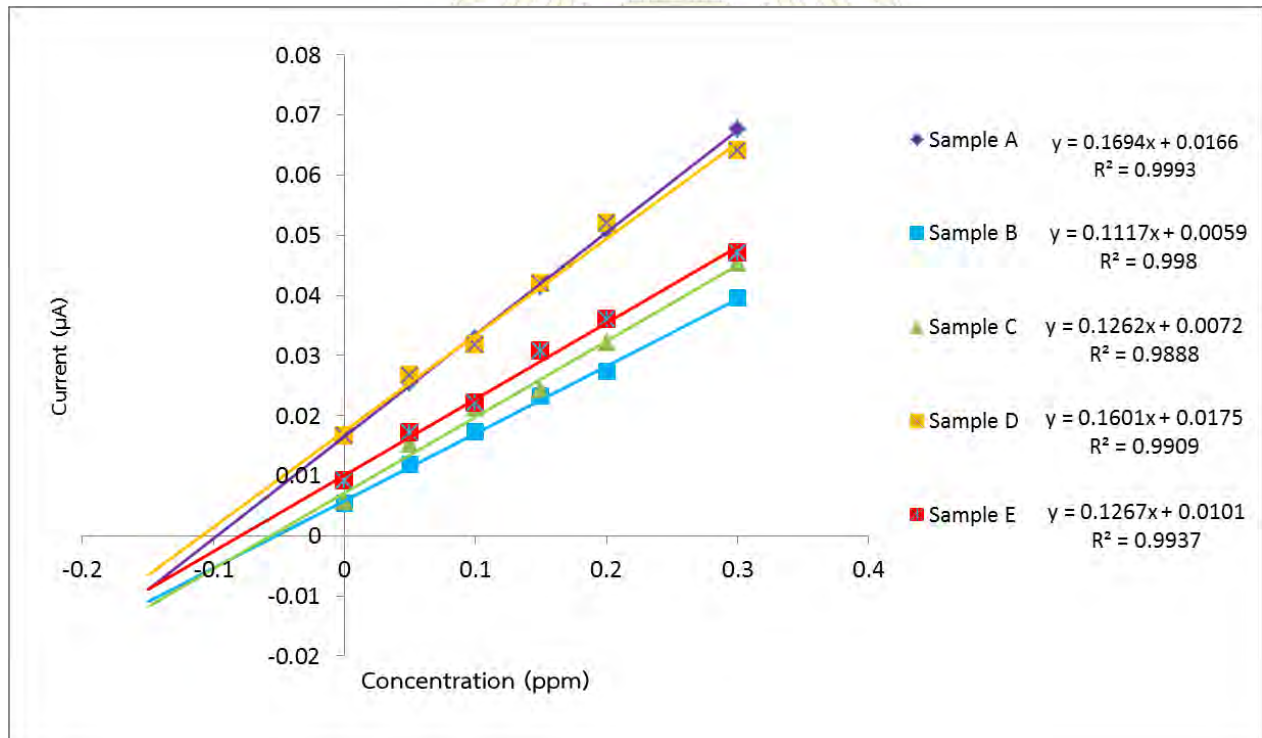
พารามิเตอร์	ค่าที่เหมาะสม
ขนาดของขั้วไฟฟ้าทองที่ใช้เป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน (ไมโครเมตร)	40
อิเล็กโทรไลต์	0.1 M CH_3COONa ในตัวทำละลายผสมระหว่างกรดแอสติก 2 เปอร์เซ็นต์กับเมทานอล
เวลาในการผ่านแก๊สไนโตรเจน (นาที)	5
พีเอช	6
ความถี่ (เฮิรตซ์)	50
แอมพลิจูด (มิลลิโวลต์)	50
ศักย์ไฟฟ้าแต่ละขั้น (มิลลิโวลต์)	-15

จากตารางที่ 3.2 จึงได้นำสภาวะที่ได้มาใช้ในการหาปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในตัวอย่างน้ำมันเบนซินที่จำหน่าย ณ สถานีบริการในเขตภาคกลางของประเทศไทย ในช่วงเดือน ธันวาคม พุทธศักราช 2557 จำนวน 4 ชนิด รวมทั้งหมด 5 ตัวอย่าง ดังแสดงในตารางที่ 3.3

ตารางที่ 3.3 แสดงชนิดของตัวอย่าง, ค่าความชัน, สัมประสิทธิ์ความเป็นเส้นตรง (R^2) และปริมาณซัลเฟอร์ที่วิเคราะห์ได้จากกราฟมาตรฐานด้วยวิธี Standard addition ตรวจสอบด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี

สารตัวอย่าง	ชนิดของตัวอย่าง	ความชันของกราฟมาตรฐาน ($\mu\text{A/ppm}$)	สัมประสิทธิ์ความเป็นเส้นตรง (R^2)	ปริมาณซัลเฟอร์ที่วิเคราะห์ได้ (ppm)
A	น้ำมันเบนซิน	0.1694	0.9993	3.91
B	น้ำมันเบนซิน	0.1117	0.9980	2.12
C	น้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91	0.1262	0.9888	2.27
D	น้ำมันแก๊สโซฮอล์ 95	0.1601	0.9909	4.36
E	น้ำมันแก๊สโซฮอล์ อี20	0.1267	0.9937	3.18

*ได้รับการสนับสนุนตัวอย่างน้ำมันเบนซิน จาก สำนักคุณภาพน้ำมันเชื้อเพลิง กรมธุรกิจพลังงาน กระทรวงพลังงาน



รูปที่ 3.6 กราฟมาตรฐานที่ได้จากการวิเคราะห์หาปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในตัวอย่างน้ำมันเบนซิน (A, B, C, D และ E) โดยใช้วิธี Standard addition ตรวจสอบด้วยขั้วไฟฟ้าทองขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 40 ไมโครเมตร

จากตารางที่ 3.3 และรูปที่ 3.6 พบว่าตัวอย่างน้ำมันเบนซินทั้ง 5 ตัวอย่างมีค่าความไวในการตรวจวัดอยู่ที่ประมาณ 0.1 - 0.2 $\mu\text{A/ppm}$ และมีค่าความเชื่อมั่นในการทดลอง (R^2) มากกว่า 0.98 ซึ่งมีปริมาณซัลเฟอร์ที่ตรวจวัดได้ 2-5 ppm ซึ่งค่าดังกล่าวนี้สอดคล้องกับเกณฑ์มาตรฐานยูโร 4 (ปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในน้ำมันเบนซินไม่เกิน 50 ppm) ที่ประเทศไทยประกาศใช้ตั้งแต่วันที่ 1 มกราคม พ.ศ. 2555 เป็นต้นมา และรองรับกับเกณฑ์มาตรฐานยูโร 5 (ปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในน้ำมันเบนซินไม่เกิน 10 ppm) ที่จะประกาศใช้ในอนาคตต่อไป



บทที่ 4

สรุปผลการทดลอง และข้อเสนอแนะ

4.1 สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้เป็นการวิเคราะห์หาปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในน้ำมันเบนซิน ด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมทรี โดยการศึกษาสภาวะต่างๆ ที่เหมาะสมในการหาปริมาณซัลเฟอร์ และใช้ไดบิวทิลซัลไฟด์เป็นสารมาตรฐาน พบว่า ตัวทำละลายที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมสารละลายเกือหนุ่นแอสีเตท คือ ตัวทำละลายผสมระหว่างกรดแอสีติก 2 เปอร์เซ็นต์กับเมทานอลที่พีเอช 6 โดยผ่านแก๊สไนโตรเจนเพื่อกำจัดแก๊สออกซิเจนออกจากระบบเป็นเวลา 5 นาที ซึ่งสัญญาณไฟฟ้าที่เกิดจากปฏิกิริยารีดักชันของซัลเฟอร์บนขั้วไฟฟ้าทองคำขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 40 ไมโครเมตร ได้สัญญาณไฟฟ้าที่ดีที่สุดเกิดขึ้นที่ตำแหน่งศักย์ไฟฟ้า -0.85 โวลต์ การวิเคราะห์หาปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในตัวอย่งน้ำมันเบนซินที่จำหน่าย ณ สถานีบริการในเขตภาคกลางของประเทศไทย จำนวน 4 ชนิด รวมทั้งหมด 5 ตัวอย่าง ด้วยวิธี Standard addition พบว่า ปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดที่ตรวจวัดได้ด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมทรีนี้มีค่าไม่เกินเกณฑ์มาตรฐาน ยูโร 4 (ปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในน้ำมันเบนซินไม่เกิน 50 ppm) ที่ประเทศไทยประกาศใช้ตั้งแต่วันที่ 1 มกราคม พ.ศ. 2555 เป็นต้นมา และรองรับกับเกณฑ์มาตรฐานยูโร 5 (ปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในน้ำมันเบนซินไม่เกิน 10 ppm) ที่จะประกาศใช้ในอนาคตต่อไป

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

4.2 ข้อเสนอแนะ

ในปัจจุบันหลายประเทศทั่วโลกมีการควบคุมปริมาณซัลเฟอร์ในน้ำมันเบนซิน ซึ่งประเทศไทยควบคุมโดยสำนักคุณภาพน้ำมันเชื้อเพลิง กรมธุรกิจพลังงาน กระทรวงพลังงาน โดยทำการตรวจสอบด้วยเทคนิคเวฟเลงท์ดิสเพอร์ซีฟเอกซ์เรย์ฟลูออเรสเซนส์สเปกโตรสโคปี [3] ซึ่งมีข้อจำกัดในเรื่องความสะดวก และระยะเวลาในการตรวจวัด เพื่อเพิ่มความรวดเร็วในการตรวจวัดสามารถใช้เทคนิคทางเคมีไฟฟ้าหาปริมาณซัลเฟอร์ในน้ำมันเบนซินได้ เพราะสามารถนำเครื่องมือไปตรวจวัด ณ สถานที่บริการได้ เนื่องจากน้ำมันเชื้อเพลิงเป็นสารที่ระเหยง่าย หากมีการเก็บตัวอย่างน้ำมันเชื้อเพลิงเข้ามาตรวจวัดในห้องทดลอง อาจส่งผลให้ปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดที่มีอยู่ในน้ำมันเชื้อเพลิงมีการเปลี่ยนแปลงไป ดังนั้นการนำเครื่องมือออกไปตรวจวัด ณ สถานที่บริการ จึงช่วยให้ตรวจวัดค่าปริมาณซัลเฟอร์ได้ถูกต้องและแม่นยำมากยิ่งขึ้น เทคนิคทางเคมีไฟฟ้าสามารถตรวจวัดปริมาณซัลเฟอร์ได้ในปริมาณที่ต่ำ และสอดคล้องกับมาตรฐาน ยูโร 4 ที่ประเทศไทยได้กำหนดใช้ในปัจจุบัน นอกจากนี้สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในงานวิจัยต่อไป โดยประยุกต์ใช้กับขั้วไฟฟ้าใช้งานชนิดอื่นๆ เพื่อลดปัญหาการรบกวนจากแก๊สออกซิเจนที่มีต่อขั้วไฟฟ้าทอง และควรพัฒนาเซลล์ไฟฟ้าให้มีความสะดวกในการวิเคราะห์ต่อการนำไปใช้งานในสถานีวิจัยตรวจสอบคุณภาพน้ำมันเชื้อเพลิงเคลื่อนที่มากขึ้น

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

เอกสารอ้างอิง

1. วิกิพีเดีย, สารานุกรมเสรีไทย. ปีโตเลียม [ออนไลน์].2556. แหล่งที่มา : [http:// www.th.wikipedia.org](http://www.th.wikipedia.org)
[3 มกราคม 2557]
2. พลังงาน, กระทรวง. กรมธุรกิจพลังงาน. กฎหมายสำนักงานคุณภาพน้ำมันเชื้อเพลิง [ออนไลน์].2556.
แหล่งที่มา : <http://elaw.go.th/doeb/web> [3 มกราคม 2557]
3. Chistopher, J.; Patel, M. B.; Ahmed, S.; Basu, B. Determination of Sulphur in Trace level in Petroleum products by Wavelength dispersive X-ray fluorescence spectroscopy. *Fuel*. **2001**, *80*, 1975-1979.
4. Somsong, S. Determination of total sulfur in gasoline using pulse votammety. Ph.D. Petrochemistry and Polymer Science, Faculty of Science, Chulalongkorn University, **2011**
5. เพ็ญศรี ทองนพเนื่อ. *เคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า*. พิมพ์ครั้งที่ 4. กรุงเทพมหานคร: จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2552.
6. Bioanalytical Systems. Pulse Voltammetric Techniques: Bioanalytical Systems, Inc. http://www.basinc.com/mans/EC_epsilon/Techniques/Pulse/pulse.html (accessed Apr 5, 2015)
7. Hall, M, E. Polarographic determination of elemental sulfur in petroleum fractions. *Analytical Chemistry*. **22**, 1950, 1655- 1663.
8. Drushel, H, V.; Miller, J, F. The polarographic determination of elemental sulfur in petroleum and its fractions. *Analytica Chimica Acta*. **15**, 1956, 394- 400.

9. Kashiki, M.; 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.
10. Olofsson, B, R. Determination of elemental sulfur in jet fuel by differential pulse polarography. *Analytica Chimica Acta*. **177**, 1985, 167-173.
11. Beigi, A. A. M.; Teymouri, M.; Bagheri, A.; Tash, Sh. A.; Saraji, M. Determination of trace total sulfur in organic compounds by Raney nickel reduction with voltammetric detection. *Analytica Chimica Acta*. **381**, 1999, 117-127.
12. Sid Kalal, H.; Miran Beigi, A. A.; Farazmand, M.; 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.
13. Serafim, D. M.; Stradiotto, N. R. Determination of sulfur compounds in gasoline using mercury film electrode by square wave voltammetry. *Fuel*. **2008**, 87, 1007-1013.
14. Yang, B.; Wang, S.; Tain, S.; Liu, L. Determination of hydrogen sulfide in gasoline by Au nanoclusters modified glassy carbon electrode. *Electrochemistry Communications*. **2009**, 11, 123-1233.
15. Fernandes, D. R.; Aguir, P. F.; Miranda, J. L.; Elia, E. D. Electrochemical determination of elemental sulfur in Brazilian naphtha: method and validation. *J Appl Electrochem*. **2009**, 39, 1655-1663.

16. Andrade, C. E.; Souza, F. C.; Fernandes, D. R.; Machado, S. A. S.; Elia, E. D. Use of Hg-electroplated-Pt Ultramicroelectrode for determining elemental sulphur in naphtha samples. *Journal of Analytical Methods in Chemistry*. **2012**, 1, 1-7.
17. Piech, R.; Bas, B.; Kubiak W. W.; Paczosa-Bator, B. Fast cathodic stripping voltammetric determination of elemental sulfur in petroleum fuels using renewable mercury film silver based electrode. *Fuel*. **2012**, 97, 876-878.
18. ASTM D2622-07. Standard test method for sulfur in petroleum products by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry. *ASTM International*. **2007**, 02.03, 1003-1012
19. Waite, T. J.; Kraiya, C.; Trouwborst, R. E.; Ma, S.; Luther III, G. W. An Investigation into the Suitability of Bismuth as an Alternative to Gold-Amalgam as a Working Electrode for the In Situ Determination of Chemical Redox Species in the Natural Environment. *Electroanalysis* **18**. **2006**, 12, 1167-1172.
20. Bolt, A. B. Mass transport. *Bioanalytical systems*, West Lafayette, IN, 1996, 104-109.
21. Montenegro, M. I.; Queirós, M. A.; Daschbach, J. L. *Microelectrode: Theory and Applications*; NATO Asi series : Netherland, 1991; p 3-16
22. Amatore, C.; Pebay C.; Thouin, L.; Wang, A. Warkocz, J. S. Difference between Ultramicroelectrodes and Microelectrodes: Influence of Natural Convection. *Analytical Chemistry*. **2010**, 82, 6933-6939.



ภาคผนวก

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ก.

ข้อมูลแสดงกระแสสัญญาณเฉลี่ยของซัลเฟอร์ในตัวอย่งน้ำมันเบนซิน

ตารางที่ ก. 1 กระแสสัญญาณเฉลี่ยของซัลเฟอร์ในตัวอย่งน้ำมันเบนซิน A โดยวิธี Standard addition
(ข้อมูลประกอบรูปที่ ข. 2)

ความเข้มข้นของสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ (ppm)	ความสูงของสัญญาณเฉลี่ย (μA)
0.00	0.0168 ± 0.0028
0.05	0.0255 ± 0.0008
0.10	0.0328 ± 0.0001
0.15	0.0414 ± 0.0009
0.20	0.0508 ± 0.0062
0.30	0.0676 ± 0.0029

ตารางที่ ก. 2 กระแสสัญญาณเฉลี่ยของซัลเฟอร์ในตัวอย่งน้ำมันเบนซิน B โดยวิธี Standard addition
(ข้อมูลประกอบรูปที่ ข. 4)

ความเข้มข้นของสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ (ppm)	ความสูงของสัญญาณเฉลี่ย (μA)
0.00	0.0054 ± 0.0091
0.05	0.0119 ± 0.0171
0.10	0.0172 ± 0.0220
0.15	0.0232 ± 0.0307
0.20	0.0274 ± 0.0360
0.30	0.0396 ± 0.0471

ตารางที่ ก. 3 กระแสสัญญาณเฉลี่ยของซัลเฟอร์ในตัวอย่งน้ำมันเบนซิน C โดยวิธี Standard addition
(ข้อมูลประกอบรูปที่ ข. 6)

ความเข้มข้นของสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ (ppm)	ความสูงของสัญญาณเฉลี่ย (μA)
0.00	0.0059 ± 0.0017
0.05	0.0152 ± 0.0003
0.10	0.0212 ± 0.0008
0.15	0.0243 ± 0.0022
0.20	0.0321 ± 0.0033
0.30	0.0454 ± 0.0019

ตารางที่ ก. 4 กระแสสัญญาณเฉลี่ยของซัลเฟอร์ในตัวอย่งน้ำมันเบนซิน D โดยวิธี Standard addition
(ข้อมูลประกอบรูปที่ ข. 8)

ความเข้มข้นของสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ (ppm)	ความสูงของสัญญาณเฉลี่ย (μA)
0.00	0.0166 ± 0.0001
0.05	0.0266 ± 0.0002
0.10	0.0317 ± 0.0002
0.15	0.0420 ± 0.0006
0.20	0.0519 ± 0.0010
0.30	0.0639 ± 0.0015

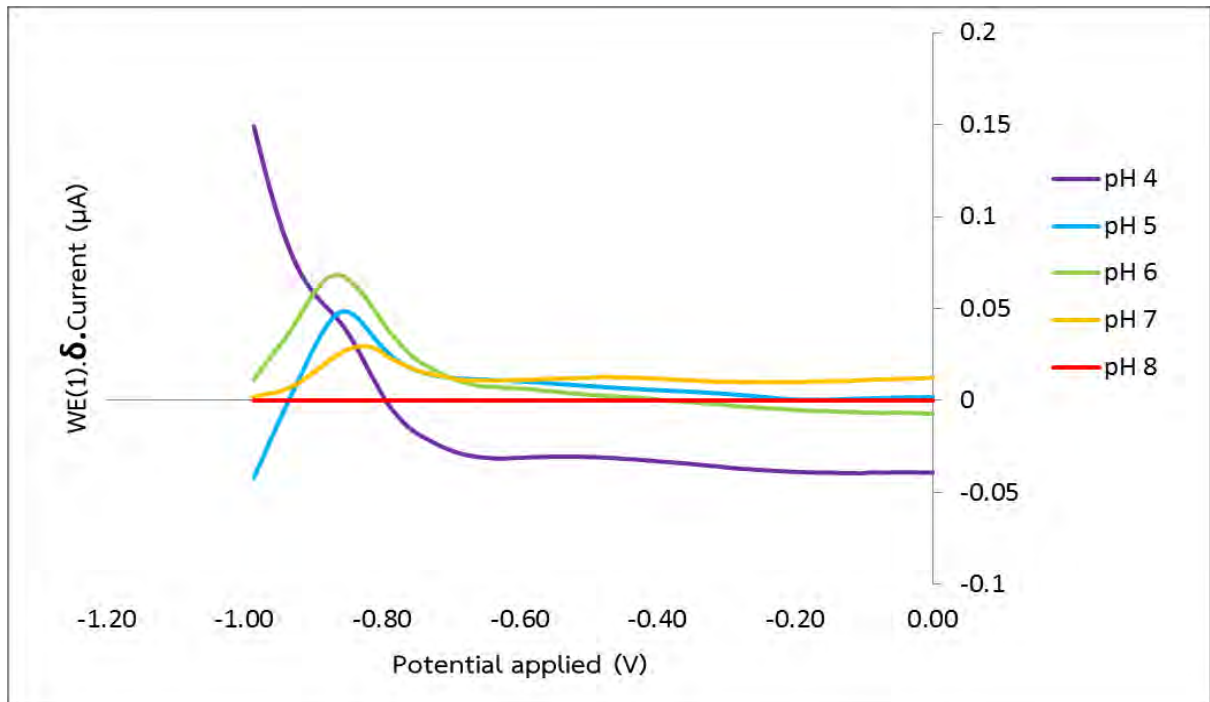
ตารางที่ ก. 5 กระแสสัญญาณเฉลี่ยของซัลเฟอร์ในตัวอย่างน้ำมันเบนซิน E โดยวิธี Standard addition
(ข้อมูลประกอบรูปที่ ข. 10)

ความเข้มข้นของสารมาตรฐานไดบิวทิลซัลไฟด์ (ppm)	ความสูงของสัญญาณเฉลี่ย (μA)
0.00	0.0091 ± 0.0003
0.05	0.0171 ± 0.0003
0.10	0.0220 ± 0.0007
0.15	0.0307 ± 0.0014
0.20	0.0360 ± 0.0014
0.30	0.0471 ± 0.0004



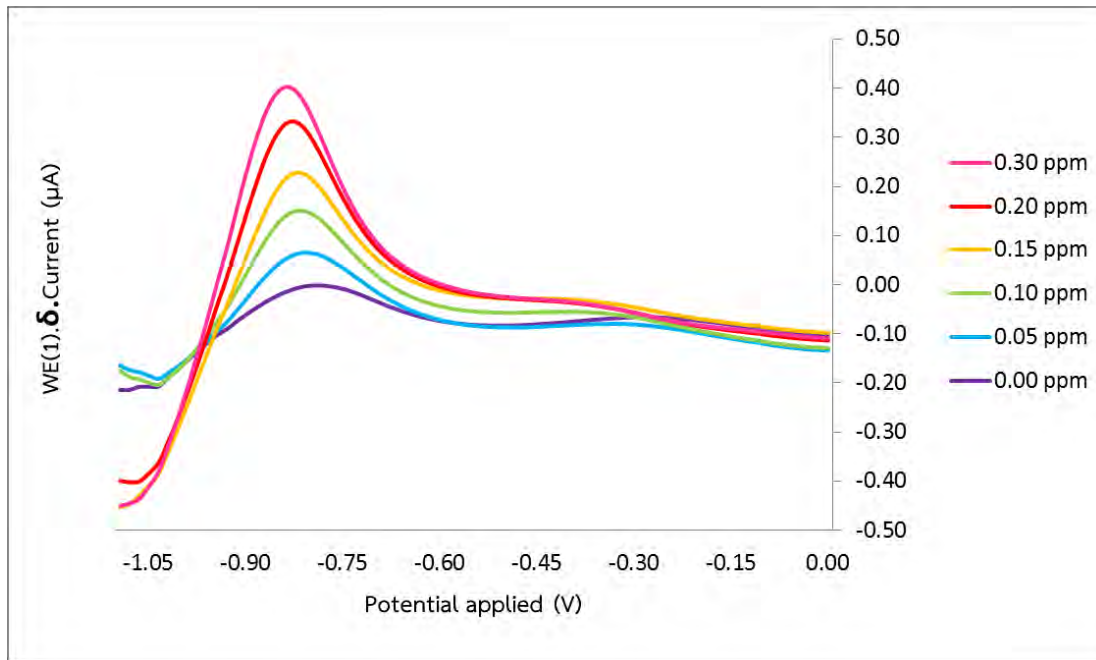
ภาคผนวก ข.

ข้อมูลแสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมและกราฟมาตรฐานที่ได้จากการทดลอง

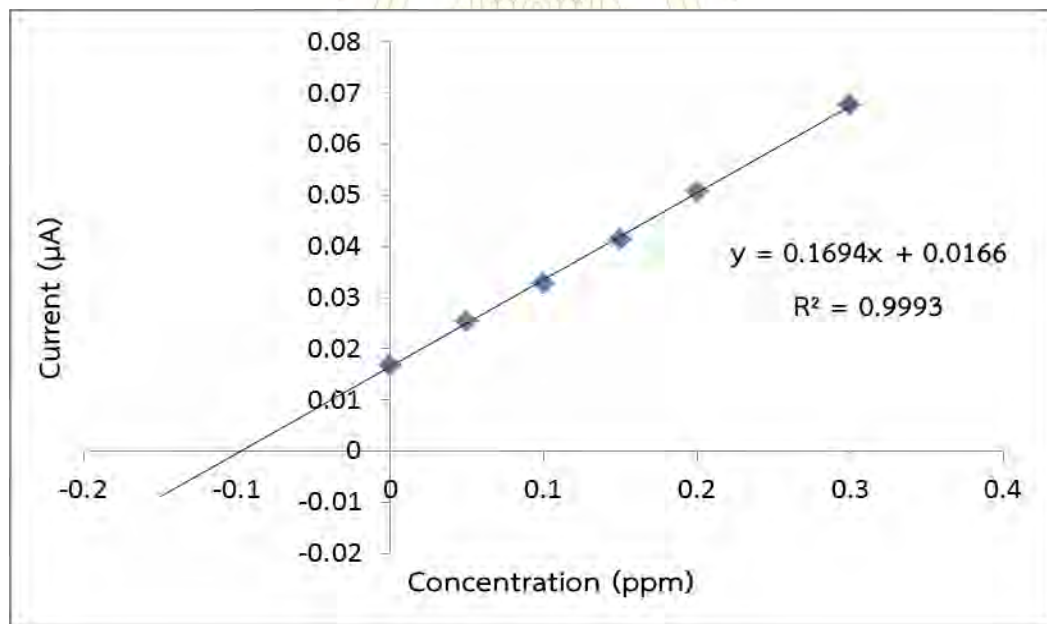


รูปที่ ข. 1 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของไดบิวทิลซัลไฟด์ 0.30 ppm บนขั้วไฟฟ้าทอง
(ในขั้นตอนที่ 3.4 การศึกษาพีเอชของสารละลายอิเล็กโทรไลต์)

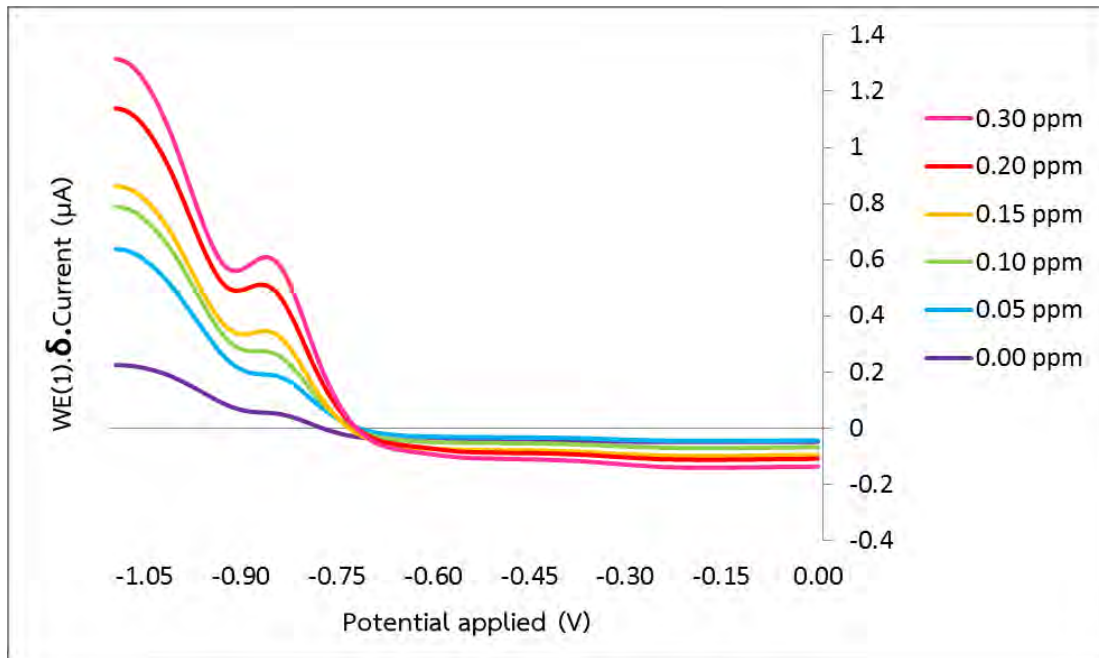
ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



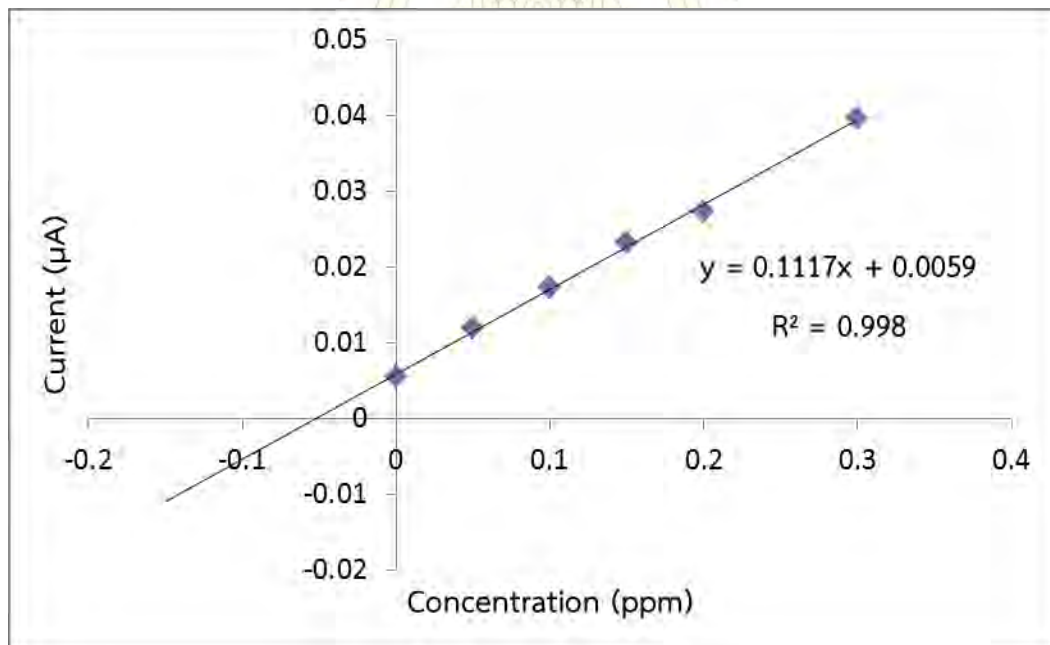
รูปที่ ข. 2 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมที่ได้จากการวิเคราะห์หาปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในตัวอย่างน้ำมัน A โดยใช้วิธี Standard addition (ในขั้นตอนที่ 3.5 การตรวจวัดปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในตัวอย่างน้ำมันเบนซิน)



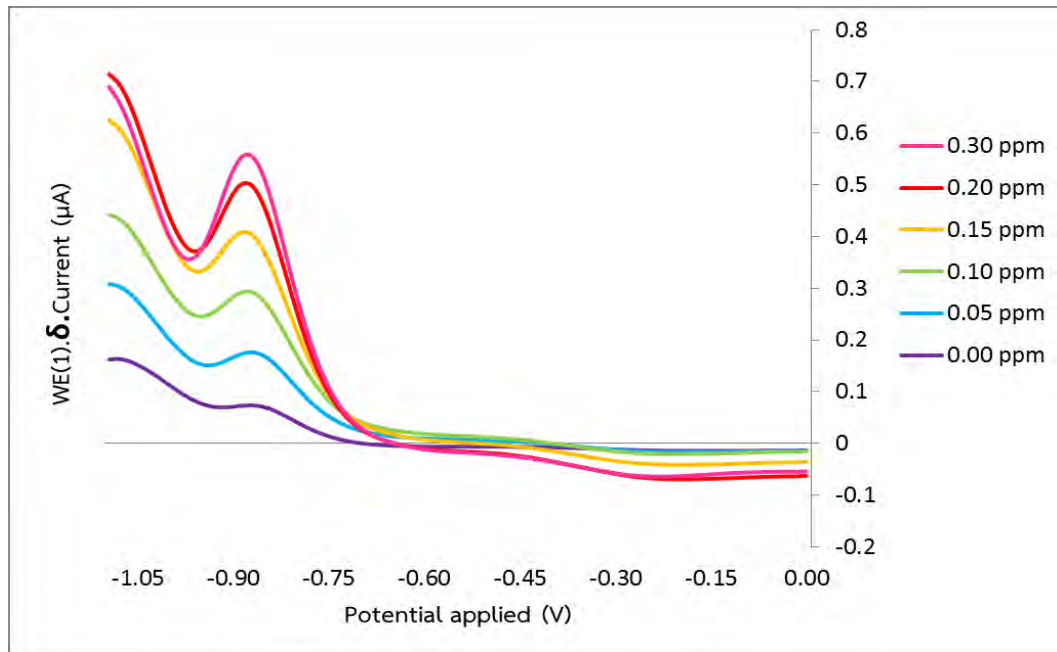
รูปที่ ข. 3 กราฟมาตรฐานที่ได้จากการวิเคราะห์หาปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในตัวอย่างน้ำมัน A โดยใช้วิธี Standard addition (ในขั้นตอนที่ 3.5 การตรวจวัดปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในตัวอย่างน้ำมันเบนซิน)



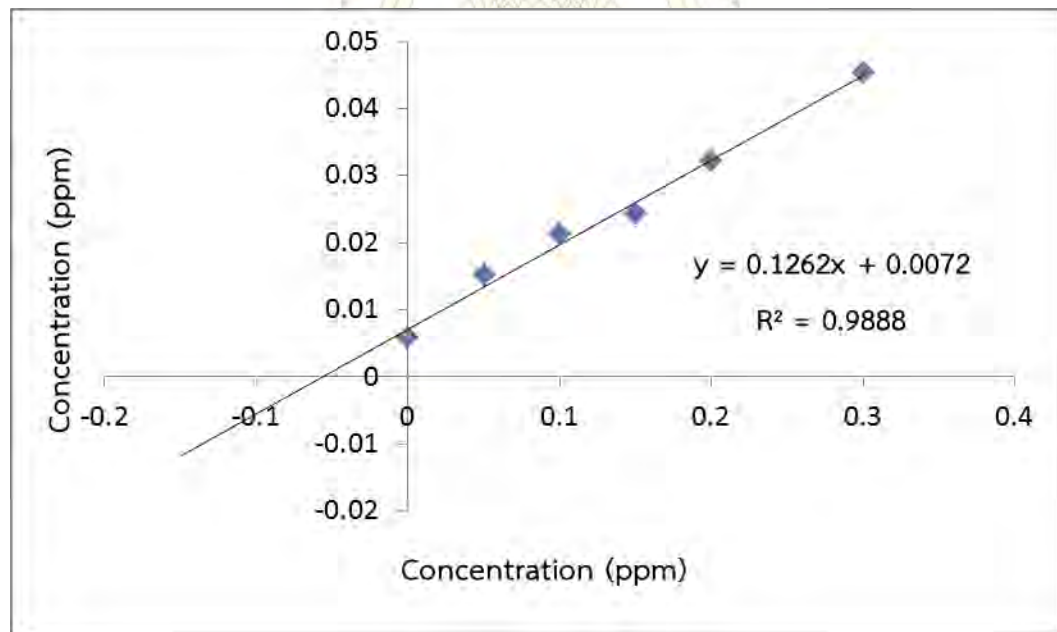
รูปที่ ข. 4 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมที่ได้จากการวิเคราะห์หาปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในตัวอย่างน้ำมัน B โดยใช้วิธี Standard addition (ในขั้นตอนที่ 3.5 การตรวจวัดปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในตัวอย่างน้ำมันเบนซิน)



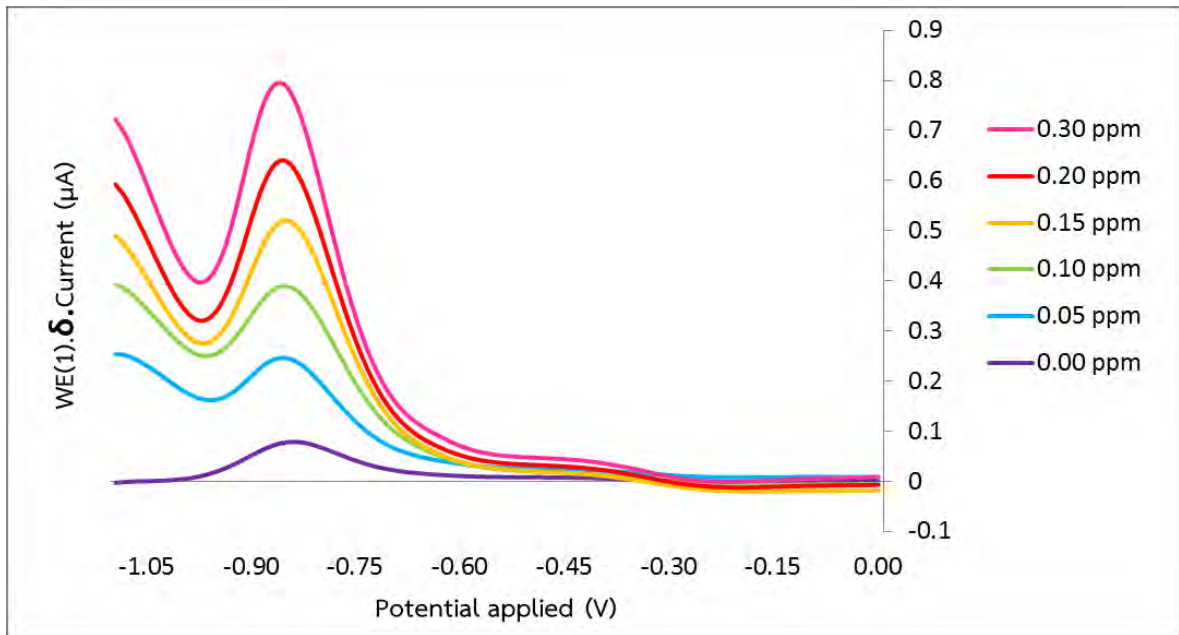
รูปที่ ข. 5 กราฟมาตรฐานที่ได้จากการวิเคราะห์หาปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในตัวอย่างน้ำมัน B โดยใช้วิธี Standard addition (ในขั้นตอนที่ 3.5 การตรวจวัดปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในตัวอย่างน้ำมันเบนซิน)



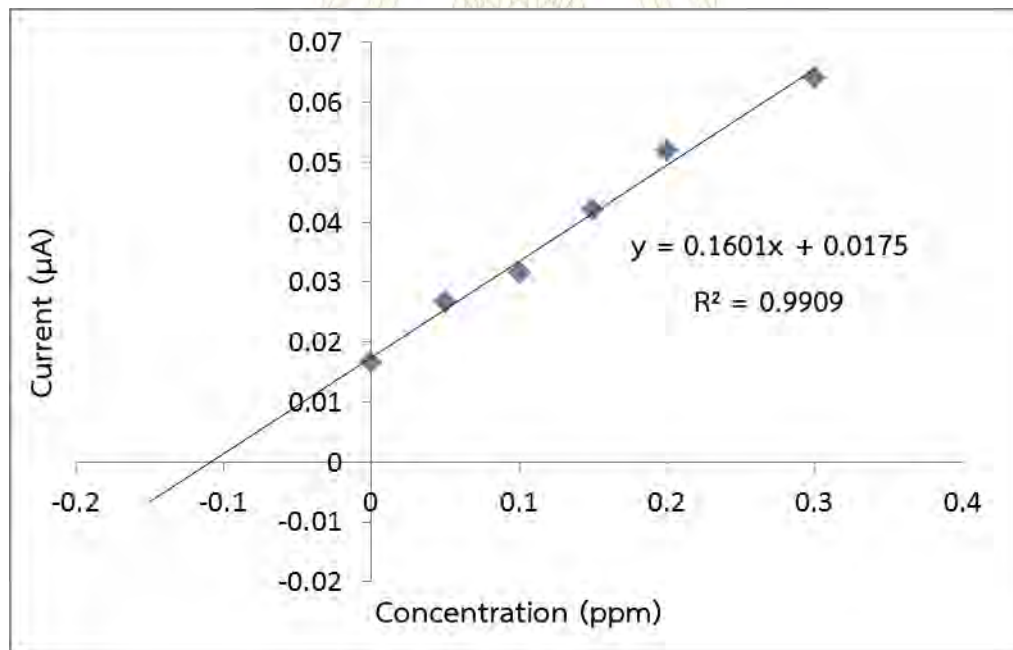
รูปที่ ข. 6 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมที่ได้จากการวิเคราะห์หาปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในตัวอย่างน้ำมัน C โดยใช้วิธี Standard addition (ในขั้นตอนที่ 3.5 การตรวจวัดปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในตัวอย่างน้ำมันเบนซิน)



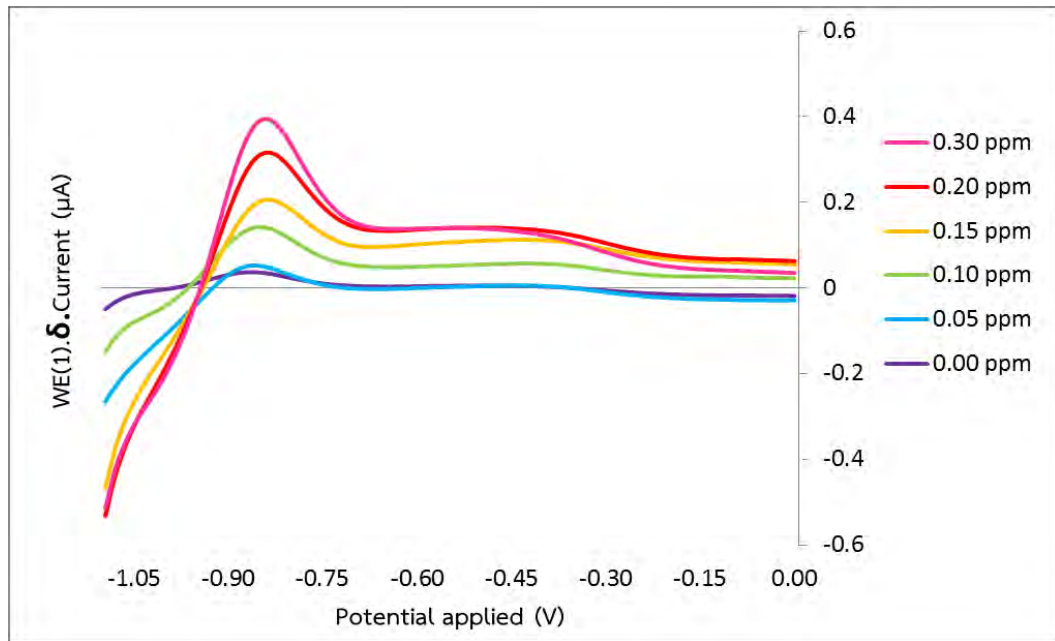
รูปที่ ข. 7 กราฟมาตรฐานที่ได้จากการวิเคราะห์หาปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในตัวอย่างน้ำมัน C โดยใช้วิธี Standard addition (ในขั้นตอนที่ 3.5 การตรวจวัดปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในตัวอย่างน้ำมันเบนซิน)



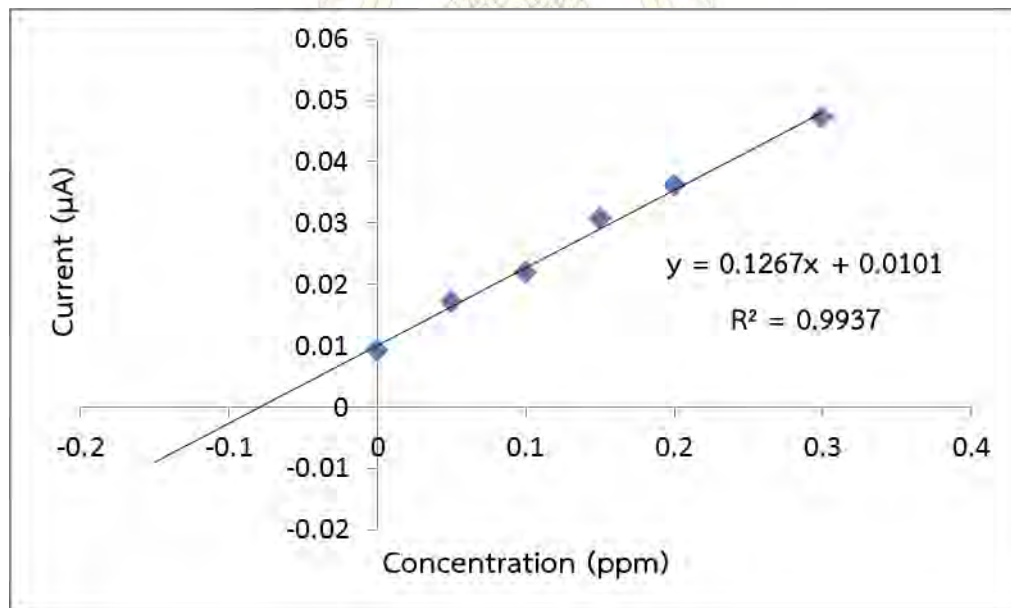
รูปที่ ข. 8 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมที่ได้จากการวิเคราะห์หาปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในตัวอย่างน้ำมัน D โดยใช้วิธี Standard addition (ในขั้นตอนที่ 3.5 การตรวจวัดปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในตัวอย่างน้ำมันเบนซิน)



รูปที่ ข. 9 กราฟมาตรฐานที่ได้จากการวิเคราะห์หาปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในตัวอย่างน้ำมัน D โดยใช้วิธี Standard addition (ในขั้นตอนที่ 3.5 การตรวจวัดปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในตัวอย่างน้ำมันเบนซิน)



รูปที่ ข. 10 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมที่ได้จากการวิเคราะห์หาปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในตัวอย่างน้ำมัน E โดยใช้วิธี Standard addition (ในขั้นตอนที่ 3.5 การตรวจวัดปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในตัวอย่างน้ำมันเบนซิน)



รูปที่ ข. 11 กราฟมาตรฐานที่ได้จากการวิเคราะห์หาปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในตัวอย่างน้ำมัน E โดยใช้วิธี Standard addition (ในขั้นตอนที่ 3.5 การตรวจวัดปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในตัวอย่างน้ำมันเบนซิน)

ภาคผนวก ค.

ตัวอย่างการคำนวณความเข้มข้นของปริมาณซัลเฟอร์ในน้ำมันตัวอย่าง

(ตัวอย่างการคำนวณปริมาณซัลเฟอร์ในน้ำมันตัวอย่าง A)

จากกราฟมาตรฐานรูปที่ ข. 3 สมการเส้นตรงที่ได้คือ $Y = 1.6943 \times 10^{-7}X + 1.6563 \times 10^{-8}$

โดย X แทน ความเข้มข้นของซัลเฟอร์ในน้ำมันตัวอย่าง

Y แทน ความสูงของสัญญาณ

$$\text{จากสมการ} \quad Y = 1.6943 \times 10^{-7}X + 1.6563 \times 10^{-8}$$

หาจุดตัดแกน X ด้วยการแทนค่า $Y = 0$

$$0 = 1.6943 \times 10^{-7}X + 1.6563 \times 10^{-8}$$

$$X = (-1.6563 \times 10^{-8}) / 1.6943 \times 10^{-7}$$

$$X = -0.09776$$

ดังนั้น ปริมาณของสารในตัวอย่าง เท่ากับ 0.09776 ppm

แต่เนื่องจากในขั้นตอนที่ 2.5.4 ได้เปิดน้ำมันตัวอย่างปริมาตร 500 ไมโครลิตร ลงในสารละลายเกลือหนุ่น ปริมาตรรวม 20.00 มิลลิตร (20,000 ไมโครลิตร) ในเซลล์เคมีไฟฟ้า ดังนั้น เมื่อต้องการคำนวณปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในตัวอย่างน้ำมัน จึงสามารถคำนวณได้ดังนี้

$$\text{จากสูตร} \quad M_1V_1 = M_2V_2$$

$$\text{แทนค่า} \quad M_1 \times (500 \mu\text{L}) = (0.09776 \text{ ppm}) \times (20,000 \mu\text{L})$$

$$M_1 = (0.09776 \times 20,000) / 500$$

$$M_1 = 3.91 \text{ ppm}$$

ดังนั้น จะได้ว่าความเข้มข้นของปริมาณซัลเฟอร์ทั้งหมดในตัวอย่างน้ำมัน A เท่ากับ 3.91 ppm

ประวัติผู้ทำโครงการ

นางสาวเมวีญา จันทะวงษ์ เกิดเมื่อวันที่ 23 เดือนพฤษภาคม พ.ศ. 2536 ที่จังหวัดกรุงเทพมหานคร สำเร็จการศึกษาชั้นมัธยมปลายจากโรงเรียนพิริยาลัย จังหวัดแพร่ เมื่อปีการศึกษา 2553 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตร์บัณฑิต ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปีการศึกษา 2554 ที่อยู่ที่สามารถติดต่อได้ บ้านเลขที่ 92 ซอยสะพานเตี้ย ถนนสี่พระยา แขวงมหาพฤฒาราม เขตบางรัก กรุงเทพมหานคร รหัสไปรษณีย์ 10500 อีเมล Mayvy.mayweeya@gmail.com

นางสาวสุทธิดา ฝั่งตระกูล เกิดเมื่อวันที่ 22 เดือนธันวาคม พ.ศ. 2535 ที่จังหวัดอุดรธานี สำเร็จการศึกษาชั้นมัธยมปลายจากโรงเรียนดอนบอสโกวิทยา จังหวัดอุดรธานี เมื่อปีการศึกษา 2553 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตร์บัณฑิต ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปีการศึกษา 2554 ที่อยู่ที่สามารถติดต่อได้ บ้านเลขที่ 313/16 ซอยประชาอุทิศ 33 ถนนประชาอุทิศ แขวงบางมด เขตทุ่งครุ กรุงเทพมหานคร รหัสไปรษณีย์ 10140 อีเมล pond.std@gmail.com

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย