



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการวิจัย:

การพัฒนาวิธีวิเคราะห์อย่างง่ายสำหรับวัดปริมาณเอทานอลในแก๊สโซฮอลล์
(Development of Simple Method for Determination of Ethanol in Gasohol)

โดย

ดร. นवलละออ รัตนวิมานวงศ์

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

พฤษภาคม 2554

หัวข้อโครงการ: การพัฒนาวิธีการวิเคราะห์อย่างง่ายสำหรับวัดปริมาณเอทานอลในแก๊สไซฮอลล์
หัวหน้าโครงการ: ดร. นวลละออ รัตนวิมานวงศ์
ที่อยู่: ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ สุขุมวิท 23
กรุงเทพฯ 10110
โทรศัพท์: 02-649-5606 โทรสาร: 02-218-7598
E-mail: nuanlaorr@swu.ac.th
ระยะเวลาโครงการ: 1 ปี (2551-2552)

บทคัดย่อ

งานนี้เสนอการพัฒนาวิธีวิเคราะห์อย่างง่ายสำหรับวัดปริมาณเอทานอล โดยอาศัยหลักการของการแตกตัวของเมธิลอร์เรนจ์ในสารละลายเอทานอลที่มีน้ำเป็นตัวทำละลาย การดูดกลืนแสงของเมธิลอร์เรนจ์ในสภาวะเบสจะแปรตามความเข้มข้นของสารละลายเอทานอล ทำการศึกษาในระบบโฟลอินเจคชั่นโดยการฉีดสารตัวอย่างที่ปริมาตร 300 ไมโครลิตรผ่านเข้าไปทางวาล์วลงในกระแสของสารละลายตัวพาซึ่งเป็นน้ำก่อนที่ไปผสมกับเมธิลอร์เรนจ์ในสารละลายอะซิเตตบัฟเฟอร์ pH 3.4 เมื่อเกิดการแตกตัวของเมธิลอร์เรนจ์แล้วสีของสารละลายจางลง ทำการวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ลดลงด้วยหลอด LED สีเขียวซึ่งมีความยาวคลื่นที่ 528 นาโนเมตร จากระบบที่พัฒนาได้ สามารถวิเคราะห์ปริมาณเอทานอลในช่วง 5-50% โดยปริมาตร ($y = 0.0087x - 0.0162$) ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์เท่ากับ 1.08% สำหรับปริมาณเอทานอลที่ 40% โดยปริมาตร ($n=5$) ปริมาณสารตรวจวัดต่ำสุดที่วิเคราะห์ได้ (5σ) เท่ากับ เอทานอลเข้มข้น 1.89% โดยปริมาตร นำวิธีที่พัฒนาขึ้นมาประยุกต์ใช้กับตัวอย่างแก๊สไซฮอลล์ พบว่าการวิเคราะห์ถูกรบกวนจากองค์ประกอบของตัวอย่าง มีแนวโน้มที่ให้ผลวิเคราะห์น้อยกว่าค่าจริง เมื่อทำการศึกษาเพิ่มเติมสำหรับการวิเคราะห์ตัวอย่างประเภทอื่น คือเครื่องดื่มแอลกอฮอล์ประเภทไม่มีสี พบว่า ให้ผลการทดลองที่มีความถูกต้อง โดยให้ค่าสอดคล้องกับเทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟี อย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่น 95% การวิเคราะห์ทำได้สะดวก รวดเร็วและประหยัด อีกทั้งยังเป็นการใช้สารเคมีที่มีความเป็นพิษต่ำเมื่อเทียบกับการใช้ปฏิกิริยาไดโครเมตแบบเดิม

คำสำคัญ: Ethanol, Methyl orange, Dissociation constant, Flow injection analysis

Project title: Development of Simple Method for Determination of Ethanol in Gasohol
Investigator: Dr. Nuanlaor Ratanawimarnwong
Address: Department of Chemistry, Faculty of Science, Srinakharinwirot University,
Sukhumwit 23, Bangkok, Thailand 10110.
Tel: +662-649-5606 Fax: +662-218-7598
E-mail: nuanlaorr@swu.ac.th
Project Period: 1 Years (2008-2009)

Abstract

This work presents a development of simple method for ethanol determination. Dissociation of methyl orange in aqueous ethanol solvent was employed as detection principle. Visible light absorption of methyl orange in basic form reverses variation with concentration of aqueous ethanol solvent. The experiments were carried out by means of the flow injection system. A constant 300 μL sample volume was injected via injection valve into stream of de-ionized water prior merging with another stream of methyl orange in an acetate buffer at pH 3.4. This resulted in changing color from orange to yellow. Absorbance at 528 nm measured by green LED colorimeter was recorded. The developed system provides working range of 5-50 % (v/v) ethanol ($y = 0.0087x - 0.0162$) and standard deviation of 1.08% at 40 % (v/v) ethanol ($n=5$). Limit of detection (5σ) at 1.89 % (v/v) ethanol was achieved. Application for ethanol analysis in gasohol was carried out. Negative error was obtained. This error might be due to the matrix of gasohol. Another sample, which was alcoholic beverage, was investigated. Validation using *paired t*-test was shown that there was no significance different between the results of the developed method and those of gas chromatography at 95% confidence limit. The developed method was simple, rapid and low cost. Using of this proposed method was relatively less toxic compared to conventional dichromate reaction.

Keywords: Ethanol, Methyl orange, Dissociation constant, Flow injection analysis

ประกาศคุณูปการ

ขอขอบคุณมหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ ที่ได้ให้โอกาสในการสร้างงานวิจัยชิ้นนี้ โดยให้การสนับสนุนเป็นเงินทุนอุดหนุนการวิจัยจากเงินรายได้มหาวิทยาลัย ประจำปีงบประมาณ 2551 และขอขอบคุณ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ ที่ได้สนับสนุนอุปกรณ์และเครื่องมือต่างๆ ในการทำวิจัย

ผู้วิจัยขอขอบคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ดวงใจ นาคะปรีชา ที่ได้ให้ข้อคิดและคำแนะนำต่างๆ รวมถึงเอื้อเฟื้ออุปกรณ์ Gas diffusion unit สำหรับระบบการไหลอย่างต่อเนื่อง และการเชื่อมต่อสัญญาณจากตัวตรวจวัดเข้ากับคอมพิวเตอร์ และขอขอบคุณ ดร.กาญจนา อุไรสินธุ์ และ ดร.ณัฐภูมิ เชิงชั้น สำหรับข้อคิดเห็นต่างๆ ในการทำวิจัย ขอคุณนิตยปริญาโท ผู้มีส่วนร่วมในงานวิจัยที่ได้ อุทิศตนทำงานอย่างเต็มที่ ทำให้งานวิจัยและการเสนอผลงานในระดับต่างๆ ประสบความสำเร็จด้วยดี



สารบัญ

		หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย		ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ		ข
ประกาศคุณูปการ		ค
บัญชีตาราง		ฉ
บัญชีภาพประกอบ		ช
บทที่ 1	บทนำ.....	1
บทที่ 2	การทบทวนวรรณกรรม เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	3
	2.1 การวิเคราะห์เอทานอลในตัวอย่างเครื่องดื่มแอลกอฮอล์.....	3
	2.2 การวิเคราะห์เอทานอลในตัวอย่างน้ำมันแก๊สโซฮอล์.....	4
	2.3 ผลของความเข้มข้นของเอทานอลที่มีต่อค่าคงที่การแตกตัวของ Organic dye.	6
บทที่ 3	ระเบียบวิธีการดำเนินการวิจัย.....	8
	3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์.....	8
	3.2 สารเคมี.....	8
	3.3 การศึกษา organic dyes ที่เหมาะสมในการวิเคราะห์ปริมาณเอทานอล.....	8
	3.4 การทำงานของระบบวิเคราะห์.....	9
	3.4 การศึกษาคุณลักษณะของระบบวิเคราะห์ (Analytical performance).....	10
	3.5 การเปรียบเทียบผลทดสอบจากระบบที่พัฒนาขึ้นกับวิธีทดสอบมาตรฐาน (GC).....	10
บทที่ 4	ผลการวิเคราะห์ข้อมูล	11
	4.1 การศึกษา organic dyes ที่เหมาะสมในการวิเคราะห์ปริมาณเอทานอล.....	11
	4.2 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสงของ Methyl orange กับความเข้มข้นของเอทานอล.....	13
	4.3 การศึกษาสภาวะที่เหมาะสมของการทดลอง.....	15
	4.4 คุณลักษณะของระบบการวิเคราะห์ (Analytical performance).....	21
	4.5 การประยุกต์ระบบวิเคราะห์ที่พัฒนาขึ้นในการวิเคราะห์ปริมาณเอทานอลในตัวอย่างน้ำมันแก๊สโซฮอล์และเครื่องดื่มที่มีแอลกอฮอล์.....	22

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
บทที่ 5 สรุป อภิปรายผล และข้อเสนอแนะ	24
บรรณานุกรม.....	25
ประวัติย่อผู้วิจัย.....	27



บัญชีตาราง

ตาราง		หน้า
2.1	ค่า pK_a ของเมธิลออร์เรนจ์ในสารละลายเอทานอลซึ่งมีน้ำเป็นตัวทำละลาย ที่อุณหภูมิ 25°C	7
4.1	ผลการเปรียบเทียบสีระหว่างสารละลาย organic dyes ชนิดต่างๆ ในน้ำและใน 50%(v/v) เอทานอล.....	11
4.2	ความเข้มข้นของ methyl orange ในรูปฟอร์มกรด (MO.H) และเบส (MO^-) ที่ความเข้มข้นของ methyl orange ที่ใช้ เท่ากับ 0.08 M และ $\text{pH} = 3.4$	14
4.3	สภาวะที่เหมาะสมสำหรับระบบการวิเคราะห์เอทานอลแบบรักษาสิ่งแวดล้อม.....	20
4.4	คุณลักษณะของระบบการวิเคราะห์แบบไหลอย่างต่อเนื่องสำหรับการวัดปริมาณเอทานอล.....	21
4.5	ผลการวิเคราะห์เอทานอลในตัวอย่างเครื่องดื่มด้วยระบบที่พัฒนาขึ้นเปรียบเทียบกับเทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟี.....	23

บัญชีภาพประกอบ

ภาพ		หน้า
3.1	ระบบวิเคราะห์แบบไหลอย่างต่อเนื่องสำหรับการตรวจวัดเอทานอล S: Sample injection value, P: Peristaltic pump, W: waste, Carrier: H ₂ O, Mixed reagent: 0.03 M Buffer (Sodium acetate) pH 3.4, 0.8 mM Methyl Orange.....	9
4.1	กราฟมาตรฐานที่ได้จากการศึกษาความเป็นไปได้เบื้องต้นของการใช้ Methyl orange และ Rhodamine B เพื่อวิเคราะห์ปริมาณเอทานอล โดยวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 460 และ 550 nm สำหรับการวิเคราะห์ Methyl orange และ Rhodamine B ตามลำดับ (ผลการทดลองได้จาก volumetric analysis และยังไม่ได้ศึกษาหาสภาวะการทดลองที่เหมาะสมที่สุด).....	12
4.2	สเปกตรัมของเมธิลออร์เรนจ์ที่แตกตัวเมื่ออยู่ในสารละลายเอทานอลที่ความเข้มข้นต่างๆ, ภาพแทรก: กราฟมาตรฐานของสารละลายเอทานอลกับค่าการดูดกลืนแสงของเมธิลออร์เรนจ์.....	15
4.3	ความชันของกราฟมาตรฐานระหว่างสัญญาณที่ลดลงกับความเข้มข้นของเอทานอล (10-40%v/v) ที่ได้จากสารละลายบัฟเฟอร์ ณ ความเข้มข้นต่างๆ กัน.....	16
4.4	สัญญาณการดูดกลืนแสงของสารละลาย Methyl orange ที่ความเข้มข้นต่างๆ เมื่อทำปฏิกิริยากับเอทานอล.....	16
4.5	สัญญาณการดูดกลืนแสงของสารละลาย Methyl orange เมื่อทำปฏิกิริยากับเอทานอลในสารละลายอะซิเตตบัฟเฟอร์ pH ต่างๆ.....	17
4.6	ผลของอัตราการไหลต่อสัญญาณการดูดกลืนแสงของสารละลาย Methyl orange เมื่อทำปฏิกิริยากับเอทานอล.....	18
4.7	ผลของปริมาตรสารตัวอย่างต่อสัญญาณการดูดกลืนแสงของสารละลาย Methyl orange เมื่อทำปฏิกิริยากับเอทานอล.....	19
4.8	ผลของความยาวของ Mixing coil ต่อสัญญาณการดูดกลืนแสงของสารละลาย Methyl orange เมื่อทำปฏิกิริยากับเอทานอล.....	20
4.9	ภาพถ่ายระบบวิเคราะห์แบบไหลอย่างต่อเนื่องสำหรับการตรวจวัดเอทานอล.....	21
4.10	สัญญาณที่ได้จากการฉีดสารละลายเอทานอล 2 ถึง 50 % v/v ลงในระบบวิเคราะห์ที่พัฒนาขึ้น (ฉีดซ้ำ 3 ครั้ง).....	21
4.11	สัญญาณที่ได้จากการฉีดชั้นน้ำที่สกัดตัวอย่างน้ำมันแก๊สโซฮอลล์ จากบริษัทต่างๆ 5 บริษัท (ฉีดซ้ำ 3 ครั้ง).....	22

บทที่ 1

บทนำ

ในปัจจุบัน ปัญหาการขาดแคลนน้ำมันเชื้อเพลิงได้ส่งผลกระทบต่อประเทศต่างๆทั่วโลก รวมถึงประเทศไทย ซึ่งมีการบริโภคน้ำมันเบนซินประมาณ 7,300 ล้านลิตรต่อปี โดยต้องนำเข้าน้ำมันเชื้อเพลิงทั้งน้ำมันดิบและน้ำมันสำเร็จรูปจากต่างประเทศคิดเป็นร้อยละ 85 ของปริมาณการจัดหาทั้งหมด [1] ปัญหาการขาดแคลนนี้ ทำให้เกิดวิกฤตการณ์ราคาน้ำมันเชื้อเพลิงที่สูงขึ้นอย่างต่อเนื่อง อีกทั้งน้ำมันเชื้อเพลิงที่ใช้ส่วนใหญ่ผลิตได้จากฟอสซิล ซึ่งเป็นทรัพยากรธรรมชาติที่มีอยู่ในปริมาณจำกัด และมีไม่เพียงพอต่อไปในอนาคต ดังนั้น ในหลายประเทศจึงมีความพยายามที่จะคิดค้นน้ำมันเชื้อเพลิงในรูปแบบใหม่ขึ้นมาเพื่อใช้ทดแทนน้ำมันเชื้อเพลิงที่ได้จากฟอสซิล สำหรับประเทศไทย กระทรวงพลังงานได้ประกาศให้ เอทานอล และไบโอดีเซล เป็นน้ำมันเชื้อเพลิงเหลวชีวภาพ Biofuel [2] โดยในส่วนของเชื้อเพลิงจากเอทานอลนั้นอาจใช้เป็นเชื้อเพลิงโดยตรงหรือใช้ผสมกับน้ำมันเชื้อเพลิงก็ได้ ซึ่งในปัจจุบัน ได้มีการนำเอทานอลที่ผลิตได้จากพืชผลทางการเกษตร เช่น อ้อยและมันสำปะหลัง มาผสมกับน้ำมันเบนซินพื้นฐาน ได้เป็นผลิตภัณฑ์น้ำมันเชื้อเพลิงแบบใหม่สำหรับยานยนต์ที่เรียกว่า “แก๊สโซฮอลล์”

ความเป็นมาของแก๊สโซฮอลล์ในประเทศไทย เกิดขึ้นจากแนวพระราชดำรินในพระบาทสมเด็จพระเจ้าอยู่หัวที่ทรงเล็งเห็นถึงปัญหาการขาดแคลนน้ำมันเชื้อเพลิงที่อาจจะเกิดขึ้นในอนาคต จึงทรงมอบหมายให้โครงการส่วนพระองค์สวนจิตรลดาเริ่มทำการพัฒนาขึ้นเมื่อปี พ.ศ. 2528 ต่อมาภาคอุตสาหกรรมปิโตรเคมีต่างๆ ในประเทศไทย ได้สืบสานพระราชดำริ โดยทำการผลิตและจำหน่ายน้ำมันแก๊สโซฮอลล์ในเชิงพาณิชย์ ซึ่งมีจำหน่ายทั้งชนิดที่มีค่าออกเทน 95 และ ชนิดที่มีค่าออกเทน 91 เพื่อใช้เป็นน้ำมันเชื้อเพลิงทางเลือกทดแทนสำหรับยานยนต์พาหนะ โดยน้ำมันแก๊สโซฮอลล์ที่มีจำหน่ายตามสถานีบริการน้ำมันนั้นเป็นประเภท E10 ซึ่งหมายถึง มีปริมาณเอทานอลร้อยละ 10 และมีปริมาณน้ำมันเบนซินพื้นฐานร้อยละ 90 โดยปริมาตรซึ่งตามประกาศในราชกิจจานุเบกษาของกรมธุรกิจพลังงาน ได้กำหนดคุณภาพของน้ำมันแก๊สโซฮอลล์ไว้ว่า ต้องมีปริมาณเอทานอลอยู่ไม่ต่ำกว่าร้อยละ 9 และ ไม่สูงกว่าร้อยละ 10 โดยปริมาตร [3] ซึ่งจะเห็นได้ว่า มีความจำเป็นที่จะต้องมีการเตรียมพร้อมทั้งวิธีวิเคราะห์สำหรับวัดปริมาณเอทานอลและวัดปริมาณน้ำในแก๊สโซฮอลล์ที่มีประสิทธิภาพ เพื่อคุ้มครองสิทธิประโยชน์ของผู้บริโภคและเพื่อควบคุมคุณภาพทางอุตสาหกรรม นอกจากนี้การผสมเอทานอลลงในน้ำมันเบนซินพื้นฐานนั้น จะผสมในลักษณะของสารเติมแต่ง

เพื่อปรับปรุงค่า oxygenated และค่าออกเทนของน้ำมันเบนซิน ซึ่งเอทานอลที่เติมลงไปเพื่อผลิตแก๊สโซฮอล์นี้ ถูกใช้ทดแทนสารที่ใช้เพิ่มค่าออกเทนตัวเดิม คือ Methyl-tertiary-butyl-ether (MTBE) ด้วย

อย่างไรก็ดี ระหว่างการเก็บรักษาเพื่อรอจำหน่ายปริมาณเอทานอลอาจเปลี่ยนแปลงไป หากความเข้มข้นลดลงก็จะทำให้ค่าออกเทนต่ำลงได้ทำให้เชื้อเพลิงไม่ได้คุณภาพหรือหากมีการเติมเอทานอลเกินกว่าร้อยละ 10 โดยปริมาตรนั้น ก็จะไม่เหมาะสมกับสภาพเครื่องยนต์ที่ใช้ในประเทศไทยในปัจจุบัน อันจะก่อให้เกิดผลเสียต่อเครื่องยนต์ได้ ซึ่งการควบคุมคุณภาพนั้นทำโดยการวัดความเข้มข้นของเอทานอลในแก๊สโซฮอล์ ณ คลังน้ำมันแหล่งผลิตและติดตามตรวจสอบตามสถานีบริการน้ำมันต่างๆทั่วประเทศซึ่งต้องทำอย่างสม่ำเสมอและตลอดทั้งปีเพื่อควบคุมคุณภาพและมาตรฐานของน้ำมันแก๊สโซฮอล์

ในปัจจุบันเครื่องมือที่ใช้เพื่อวัดปริมาณเอทานอล ได้แก่ เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ ซึ่งถึงแม้จะเป็นวิธีที่ให้ผลลัพธ์วิเคราะห์ถูกต้องและแม่นยำ แต่การใช้เครื่องมือนี้สำหรับการควบคุมคุณภาพแก๊สโซฮอล์ มีข้อเสียคือเป็นเครื่องมือขนาดใหญ่ที่ใช้ได้เฉพาะในห้องปฏิบัติการเท่านั้น ไม่สามารถนำไปใช้วิเคราะห์แบบภาคสนามในสถานที่ต่างๆ ได้ อีกทั้งยังต้องนำเข้าเครื่องนี้จากต่างประเทศทำให้มีราคาสูง (ประมาณ 2.5 ล้านบาท) นอกจากนี้ การใช้เครื่องมือนี้ เพื่อวิเคราะห์ปริมาณเอทานอลในน้ำมันตาม American standard and testing method (ASTM) [4] นั้น จำเป็นที่จะต้องใช้อุปกรณ์ประกอบพิเศษที่เฉพาะเจาะจง ได้แก่ คอลัมน์ชนิดพิเศษที่ใช้แยกเอทานอล ออกจากสารประกอบอื่นๆ ซึ่งทำให้การวิเคราะห์ปริมาณเอทานอลด้วยวิธีแก๊สโครมาโทกราฟี มีความซับซ้อนและการใช้เครื่องต้องเป็นผู้ที่มีความชำนาญการสูง นอกจากนี้ เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ ก็ได้ถูกใช้เพื่อแยกสารต่างๆ จากเชื้อเพลิงเพื่อตรวจวัดที่เครื่องวัดท้ายคอลัมน์แยก เพื่อวิเคราะห์ปริมาณสารอื่นๆ อีกหลายชนิดทำให้ได้ผลวิเคราะห์ช้า และจะช้ายิ่งขึ้นโดยเฉพาะกรณีที่ต้องเก็บตัวอย่างจำนวนมากจากนอกสถานที่ ที่ใช้เวลาระยะช่วงหนึ่งแล้วก่อนจะมาถึงห้องปฏิบัติการ และต้องรอการตรวจวิเคราะห์เนื่องจากมี Parameters อื่นๆ ด้วยเช่นกันที่ต้องใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟวัด

ผู้วิจัยจึงได้สนใจจะพัฒนาวิธีการตรวจวิเคราะห์ปริมาณเอทานอลในแก๊สโซฮอล์ ด้วยระบบการตรวจวัดที่มีประสิทธิภาพสูง ให้ผลการวิเคราะห์ที่ถูกต้องแม่นยำ และเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม โดยใช้สารเคมีที่ไม่ทำอันตรายต่อคนและสภาพแวดล้อมใกล้เคียง สามารถเทียบผลการวิเคราะห์ได้กับผลการวิเคราะห์จากเครื่อง GC แต่เครื่องมือที่พัฒนาขึ้นจะมีราคาที่ถูกลง และยังช่วยลดปริมาณงานวิเคราะห์ด้วยเครื่อง GC ทำให้ยืดอายุการทำงานของคอลัมน์ในเครื่อง GC และลดค่าบำรุงรักษาที่ค่อนข้างแพงอีกด้วย

บทที่ 2

การทบทวนวรรณกรรม เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในงานวิจัยนี้ มุ่งเน้นที่พัฒนาระบบวิเคราะห์แบบไหลอย่างง่ายร่วมกับการตรวจวัดการดูดกลืนแสง เพื่อการตรวจวัดปริมาณเอทานอลในน้ำมันแก๊สโซฮอล์ บทที่ 2 นี้ ได้สรุปเทคนิคการวิเคราะห์ต่างๆ เพื่อวัดปริมาณเอทานอลที่ได้เคยมีรายงานมาก่อนหน้านี้ นอกจากนี้ยังอธิบายถึงความสัมพันธ์ของความเข้มข้นของเอทานอลต่อค่าคงที่การแตกตัวของ organic dye อีกด้วย

2.1 การวิเคราะห์เอทานอลในตัวอย่างเครื่องดื่มแอลกอฮอล์

การวิเคราะห์เอทานอลในตัวอย่างเครื่องดื่มแอลกอฮอล์นั้น ส่วนมากมักจะนิยมใช้เทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟี โดยมีเครื่องตรวจวัดชนิด Flame Ionization เนื่องจากเอทานอลเป็นสารที่ระเหยได้ง่าย มีจุดเดือดต่ำ จึงสามารถตรวจวัดด้วยเทคนิคนี้ได้ นอกจากนี้ การอาศัยปฏิกิริยาเคมีในการตรวจวัดสี เป็นอีกหนึ่งวิธีวิเคราะห์เอทานอล ในปี ค.ศ. 2007 N.Choengchan และคณะ [5] พัฒนาอุปกรณ์แบบไร้เชื้อเลือกผ่านร่วมกับเทคนิคการไหลสำหรับการตรวจวัดสีของสารผลิตภัณฑ์เมื่อเอทานอลทำปฏิกิริยากับไดโครเมตในสารละลายกรด ที่ความยาวคลื่น 590 nm โดยที่อุปกรณ์ที่พัฒนาขึ้นมานี้มีประสิทธิภาพในเรื่องของ mass transfer ที่ดีกว่าอุปกรณ์แก๊สดีฟิวชัน

แสงอินฟราเรด [6] สามารถนำมาประยุกต์ เพื่อวิเคราะห์หาปริมาณเอทานอลได้เช่นกัน โดยติดตามการเปลี่ยนแปลงที่ความยาวคลื่น 2305 nm ซึ่งในงานนี้ได้ทำการสกัดเอทานอลลงในชั้นของคลอโรฟอร์มก่อนแล้วทำการฉีดตัวอย่างผ่านวาล์วในระบบการไหลอย่างต่อเนื่อง ช่วงการใช้งานคือ 20 ถึง 50 %(v/v) สามารถประยุกต์ได้ทั้งตัวอย่างที่มีสีและไม่มีสี ในปี ค.ศ. 2003 Leonardo S. และคณะ [7] ศึกษาหาปริมาณเอทานอลในตัวอย่างเครื่องดื่มและน้ำมันแก๊สโซฮอล์ด้วยเทคนิครามานสเปกโตรสโกปี พิกเอกลักษณะของเอทานอลที่ติดตามซึ่งเปลี่ยนแปลงตามความเข้มข้น คือ ที่เลขคลื่น 882 cm^{-1} ช่วงการใช้งานครอบคลุมตั้งแต่ 0 ถึง 100 %(v/v) ผลการทดลองที่ได้จากเทคนิคนี้ไม่แตกต่างอย่างมีนัยสำคัญเมื่อเทียบกับเทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟี

ในปี ค.ศ. 1988 Marion. Guillou และ Charles. Tellier [8] ได้ใช้เทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ (NMR) ชนิด low-resolution ในการวิเคราะห์ปริมาณเอทานอลในตัวอย่างเครื่องดื่ม ในงานนี้ได้ทำการเปรียบเทียบกับ NMR ชนิด high-resolution พบว่าประสิทธิภาพการวิเคราะห์ไม่แตกต่างกัน นอกจากนี้เทคนิคนี้สามารถวิเคราะห์เอทานอลได้ถึงความเข้มข้น 70 % (v/v)

2.2 การวิเคราะห์เอทานอลในตัวอย่างน้ำมันแก๊สโซฮอล์

การวิเคราะห์หาปริมาณเอทานอลในน้ำมันแก๊สโซฮอล์นั้น วิธีที่ใช้เป็นวิธีมาตรฐาน สำหรับ American Standard and Testing Method (ASTM) ได้แก่ วิธีแก๊สโครมาโทกราฟี [4] ที่ใช้เครื่องตรวจจับชนิด Thermal conductivity หรือชนิด Flame ionization อย่างใดอย่างหนึ่งก็ได้ โดยคอลัมน์สำหรับการวิเคราะห์เป็นประเภท WCOT Methyl Silicone ซึ่งวิธีนี้จะทำการฉีดตัวอย่างน้ำมันแก๊สโซฮอล์ปริมาตร 1-3 ไมโครลิตร โดยปริมาตรที่ฉีดนี้สามารถปรับได้เพื่อให้ตรวจวัดปริมาณเอทานอลในช่วงความเข้มข้นตั้งแต่ร้อยละ 0.1 ถึง 12.0 โดยมีผล วิธีนี้ให้ Retention time ของเอทานอลอยู่ที่ 3.3 นาที

นอกจากวิธีการใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีแล้ว ยังพบว่า มีรายงานการวิเคราะห์ปริมาณเอทานอลด้วยเทคนิคคลิวิตโครมาโทกราฟีอีกด้วย โดยเมื่อปี ค.ศ. 1984 M. Zinbo [9] ได้เสนอการใช้เทคนิค Size exclusion ร่วมกับเทคนิค adsorption chromatography ขึ้น เพื่อวิเคราะห์ปริมาณเอทานอลในน้ำมันแก๊สโซฮอล์ที่ผสมแอลกอฮอล์ วิธีนี้ใช้คอลัมน์ประเภท Ultrastyrigel โดยมีโทลูอีนเป็น mobile phase และใช้เครื่องวัดค่าดัชนีความหักเหเป็นหน่วยตรวจจับ ซึ่งวิธีนี้สามารถแยกแอลกอฮอล์ประเภท C₁-C₃ รวมถึงน้ำออกจากกันได้และช่วงความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์ได้คือความเข้มข้นร้อยละ 0.005 โดยปริมาตร โดยในส่วนของเอทานอลนั้นมี retention time ที่ 21.38 นาที

หลักการทางสเปกโตรสโกปีเป็นอีกหลักการหนึ่ง ซึ่งได้ถูกนำมาประยุกต์ใช้เพื่อวิเคราะห์หาปริมาณเอทานอลในน้ำมัน การวิเคราะห์ในลักษณะนี้ อาศัยการตรวจวัดอันตรกิริยาที่เกิดขึ้นเมื่อโมเลกุลของเอทานอลได้รับพลังงานจากคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าในช่วงต่างๆ โดยเมื่อปี ค.ศ. 1981 D. R. Battiste และคณะ [10] ได้เสนอการนำคลื่น Infrared (IR) ไปวิเคราะห์หาปริมาณเอทานอลในตัวอย่างน้ำมันแก๊สโซฮอล์ โดยเสนอให้ติดตามสัญญาณของเอทานอลที่เลขคลื่น 880 cm⁻¹ เนื่องจากที่เลขคลื่นนี้ไม่ปรากฏสัญญาณของแอลกอฮอล์ประเภทอื่นๆ (ได้แก่ เมทานอล ไอโซโพรพานอล และบิวทานอล)

ต่อมาในปี ค.ศ. 2003 L. S. Mendes และคณะ [11] ได้ประยุกต์ใช้เทคนิค Fourier transform near infrared (FT-NIR) รวมถึงเทคนิค Raman spectroscopy เพื่อวิเคราะห์หาปริมาณเอทานอลในเชื้อเพลิงเอทานอล ซึ่งพบว่าทั้งสองวิธีให้ผลลัพธ์วิเคราะห์ใกล้เคียงกับผลลัพธ์วิเคราะห์ที่ได้จากเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี และในปีเดียวกันนี้ Z. M. Xiang และคณะ [12] ได้เสนอการใช้เทคนิค FT-NIR เพื่อวิเคราะห์หาปริมาณเอทานอลเช่นเดียวกัน แต่ประยุกต์ใช้กับตัวอย่างน้ำมันแก๊สโซฮอล์

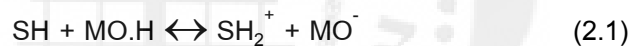
นอกจากช่วงคลื่น IR แล้ว ยังพบว่ายังมีนักวิจัยบางกลุ่มใช้ช่วงคลื่น visible เพื่อนำมาใช้วิเคราะห์หาปริมาณเอทานอลในน้ำมันอีกด้วย โดยเมื่อปี ค.ศ. 2004 E. M. Alahdeff และคณะ [13] ได้พัฒนาการตรวจวัดทางสีโดยใช้คอลัมน์ขนาดเล็กพร้อมกับเทคนิควิเคราะห์แบบ Flow injection analysis (FIA) [14] โดยในคอลัมน์ดังกล่าวจะบรรจุเม็ดแก้วขนาดเล็กซึ่งถูกตรึงด้วยเอนไซม์แอลกอฮอล์ดีไฮโดรจีเนส สารตัวกลางที่ผ่านออกจากคอลัมน์นี้จะไปทำปฏิกิริยากับ phenol และ 4-aminophenazone เพื่อให้เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีสีแดงซึ่งสามารถดูดกลืนแสงได้ในช่วง visible ที่ความยาวคลื่น 555 นาโนเมตร จากวิธีนี้พบว่าสามารถนำไปวิเคราะห์หาปริมาณเอทานอลในตัวอย่างเชื้อเพลิงชีวภาพ และน้ำมันแก๊สโซฮอล์ได้ โดยช่วงความเข้มข้นของเอทานอลที่สามารถวิเคราะห์ได้คือ 0.05 ถึง 1.5 กรัมเอทานอลต่อลิตร ต่อมาในปี ค.ศ. 2005 กลุ่มนักวิจัยเดิม [15] ได้อาศัยหลักการเดียวกันไปใช้วิเคราะห์หาปริมาณเอทานอลในน้ำมันแก๊สโซฮอล์แต่ใช้เทคนิค Sequential injection analysis [16] แทน FIA โดยพบว่าวิเคราะห์เอทานอลในแก๊สโซฮอล์ได้ในช่วงความเข้มข้น 10.0 ถึง 238.9 กรัมเอทานอลต่อลิตร

นอกจากการวิเคราะห์หาปริมาณเอทานอลในตัวอย่างน้ำมัน โดยอาศัยหลักการดังกล่าวข้างต้นซึ่งเหมาะสำหรับการวิจัยในห้องปฏิบัติการแล้ว ยังมีกลุ่มนักวิจัย ที่นำเสนอวิธีวิเคราะห์เอทานอลในตัวอย่างน้ำมันแบบภาคสนาม โดยอาศัยหลักการวิเคราะห์แบบอื่น ๆ อีกด้วย โดยในปี D. A. Reed และคณะ [17] ได้นำเสนอสิ่งประดิษฐ์ที่อาศัยหลักการละลายและการสกัด เพื่อใช้วิเคราะห์หาปริมาณเอทานอลในตัวอย่างน้ำมัน โดยสิ่งประดิษฐ์ดังกล่าวมีลักษณะคล้ายกระบอกตวงที่มีจุกปิด วิธีการทดลองทำได้โดย ปิเปตตัวอย่างน้ำมันและน้ำใส่กระบอกตวงปิดจุก แล้วจึงเขย่าเพื่อสกัดให้เอทานอลในชั้นน้ำมันละลายลงสู่ชั้นน้ำ จากนั้นจึงตั้งทิ้งไว้เพื่อให้เกิดการแยกชั้นของน้ำมันและน้ำอย่างสมบูรณ์แล้วจึงวัดปริมาตรของชั้นน้ำที่เปลี่ยนแปลงไป เพื่อนำไปคำนวณหาปริมาณเอทานอลต่อไป

2.3 ผลของความเข้มข้นของเอทานอลที่มีต่อค่าคงที่การแตกตัวของ Organic dye

ในปี ค.ศ. 1998 Fan และคณะ [18] ได้ศึกษาถึงผลของความเข้มข้นแอลกอฮอล์ชนิดต่างๆ คือ methanol, ethanol, iso-propanol และ tert-butanol ที่มีต่อค่าคงที่การแตกตัวของ methyl orange ทำการศึกษาที่อุณหภูมิ 25°C และสารละลายที่มีค่า ionic strength เท่ากับ 0.1 mol.L⁻¹ ด้วยวิธีทางสเปกโตรสโกปี พบว่า สารละลายที่มีความเข้มข้นแอลกอฮอล์ต่างกันนั้น ส่งผลต่อสเปกตรัมการดูดกลืนแสงและค่าคงที่การแตกตัวของ methyl orange ค่า pK_a จะลดลงเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของแอลกอฮอล์ โดยเรียงลำดับชนิดของแอลกอฮอล์ที่มีผลความแตกต่างจากมากไปน้อย เป็นดังนี้ tert-butanol > iso-propanol > ethanol > methanol > water

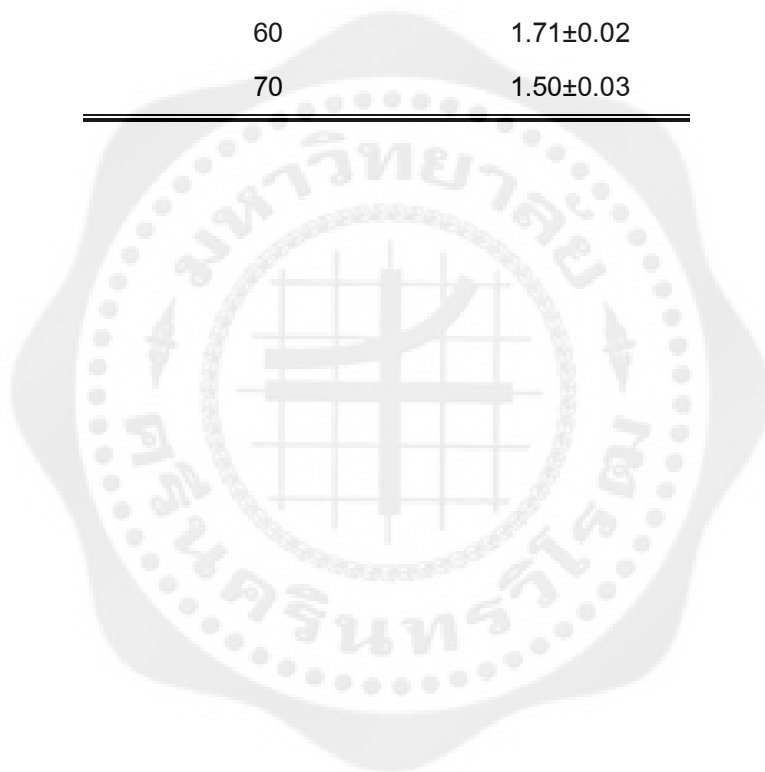
การศึกษาในทำนองเดียวกันได้นำเสนอโดย Boily และคณะ [19] ในปี ค.ศ. 2005 ได้เสนอการอธิบายเพิ่มเติมถึงสาเหตุของค่าคงที่การแตกตัวของ methyl orange ที่เปลี่ยนไปตามความเข้มข้นของแอลกอฮอล์ โดยอาศัยการเกิด intramolecular dihydrogen bonding ซึ่ง methyl orange จะแตกตัวในสารละลายแอลกอฮอล์ซึ่งมีน้ำเป็นตัวทำละลาย ดังแสดงในสมการที่ 1



การแตกตัวของเมธิลอร์เรนจ์สามารถเกิดขึ้นได้ในสารละลายแอลกอฮอล์ความเข้มข้น 0-70% โดยน้ำหนัก ซึ่งค่าคงที่การแตกตัวจะแสดงอยู่ในรูปของ pK_a โดยที่ตารางที่ 4.1 แสดงค่า pK_a ของเมธิลอร์เรนจ์ในสารละลายเอทานอลซึ่งมีน้ำเป็นตัวทำละลาย ที่อุณหภูมิ 25°C [19] จากตารางสามารถที่จะใช้ในการคำนวณค่าความเข้มข้นของเมธิลอร์เรนจ์ในรูป MO.H และ MO⁻ ได้

ตาราง 2.1 ค่า pK_a ของเมธิลอร์เรนจ์ในสารละลายเอทานอลในน้ำ ที่อุณหภูมิ 25°C

เอทานอล (% โดยน้ำหนัก)	ค่า pK_a
0	3.39±0.03
10	3.19±0.02
20	2.91±0.02
30	2.49±0.02
40	2.14±0.02
50	1.85±0.01
60	1.71±0.02
70	1.50±0.03



บทที่ 3

ระเบียบวิธีการดำเนินการวิจัย

3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์

- 3.1.1 Peristaltic pump (Istamec, Switzerland)
- 3.1.2 Pump tubing and connector
- 3.1.3 Injection valve (Rhyodyne, Switzerland)
- 3.1.4 Colorimeter ชนิดหลอด LED สีเขียว (Bangkok Highlab Co., Ltd, Thailand)
- 3.1.5 Flow-through cell ที่มี pathlength 1 cm
- 3.1.6 UV-Visible spectrophotometer

3.2 สารเคมี

- 3.2.1 เอทานอล (Ethanol)
- 3.2.2 เมทิลออร์เรนจ์ (Methyl orange)
- 3.2.3 โรดามีน บี (Rhodamine B)
- 3.2.4 โซเดียมอะซิเตต (Sodium acetate)

3.3 การศึกษา organic dyes ที่เหมาะสมในการวิเคราะห์ปริมาณเอทานอล

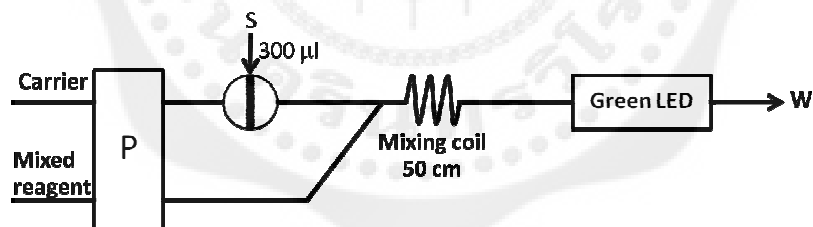
ศึกษาปฏิกิริยาที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์เอทานอล โดยทำการทดสอบการเปลี่ยนสีของ organic dye ต่างๆ ที่ใช้ในห้องปฏิบัติการทั่วไป 8 ชนิด คือ Bromocresol purple, Rhodamin B, Cresol red, Phenol red, Chromazurol H, Bromothymol blue, Methyl orange และ Methyl red เมื่อละลายอยู่ในน้ำและสารละลายเอทานอล 50%(v/v) ที่ pH ต่างๆ คือ 2, 4, 6, 8, 10 เปรียบเทียบสีของสารละลายน้ำและสารละลายเอทานอลที่ pH เดียวกันด้วยตาเปล่า ผลการทดลองดังแสดงในตามรางที่ 4.1

จากนั้น เลือกเฉพาะสภาวะการทดลองที่เห็นการเปลี่ยนแปลงสีของ organic dye ในน้ำและในแอลกอฮอล์ มาทำการสแกนสเปกตรัม ซ้ำอีกครั้งด้วยเครื่อง UV-Visible spectrophotometer ในช่วง 380-800 nm จากการศึกษาเบื้องต้นนี้พบว่า Rhodamin B และ Methyl orange มีแนวโน้มที่ดีในการนำมาใช้วัด

ปริมาณเอทานอลได้ จึงนำมาศึกษาความสัมพันธ์ของสีของ Rodamin B และ Methyl orange ที่เปลี่ยนไปที่ความเข้มข้นของเอทานอลต่างๆ โดยมีขั้นตอนการทดลองดังนี้ ปิเปตสารละลายบัฟเฟอร์ pH ที่ต้องการ (pH 6 และ pH 4 สำหรับ Rhodamin B และ Methyl orange ตามลำดับ) ปริมาตร 10.00 mL ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 50.00 mL เติม 0.1%(w/v) dye ปริมาตร 1 mL ลงไปเขย่าให้เข้ากัน จากนั้นปิเปตเอทานอล 99.9% ลงไปในปริมาตร 1, 2, 3, 4 และ 5 mL จากนั้นปรับปริมาตรสารละลายให้ครบ 50.0 mL ด้วยน้ำกลั่น นำสารละลายที่ได้ไปวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 555 และ 460 สำหรับ Rhodamin B และ Methyl orange ตามลำดับ ผลการทดลองแสดงดังภาพที่ 4.1

3.4 การทำงานของระบบวิเคราะห์

ระบบการวิเคราะห์แบบไหลอย่างต่อเนื่องที่พัฒนาขึ้นเพื่อวิเคราะห์ปริมาณเอทานอลแสดงดังรูปที่ 1 การทำงานของระบบเริ่มจากฉีดตัวอย่างที่มีเอทานอลเป็นองค์ประกอบผ่าน injection valve ลงในกระแสของตัวพา (carrier) ในการทดลองนี้ คือ น้ำ จากนั้นท่อนตัวอย่างจะผสมกับรีเอเจนต์ผสม (mixed reagent) คือ สารละลาย 0.8 mM Methyl orange ใน 0.03 M Sodium acetate buffer (pH 3.4) เกิดการผสมภายในท่อ (mixing coil) ความยาว 50 เซนติเมตร การเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นสามารถตรวจวัดด้วย colorimeter ขนาดเล็กมีแหล่งกำเนิดแสงเป็น LED สีเขียว ให้แสงในช่วงความยาวคลื่น 528 nm



ภาพ 3.1 ระบบวิเคราะห์แบบไหลอย่างต่อเนื่องสำหรับการตรวจวัดเอทานอล S: Sample injection value, P: Peristaltic pump, W: waste, Carrier: H₂O, Mixed reagent: 0.03 M Buffer (Sodium acetate) pH 3.4, 0.8 mM Methyl Orange.

3.5 การศึกษาคุณลักษณะของระบบวิเคราะห์ (Analytical performance)

3.5.1 ช่วงการใช้งานของระบบ (Working range)

ในการประเมินช่วงการใช้งานของระบบ ทำโดยการสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่างขนาดสัญญาณการดูดกลืนแสงที่วัดจากเครื่อง Colorimeter กับค่าความเข้มข้นของเอทานอลตั้งแต่ 0-75%(v/v) จากนั้นหาช่วงความสัมพันธ์ที่เป็นเส้นตรง ซึ่งจะถือว่าช่วงความสัมพันธ์เป็นเส้นตรงดังกล่าวเป็นช่วงการใช้งานของระบบ

3.5.2 ขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัดได้ของระบบ (Limit of Detection, LOD)

ขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัดได้ของระบบวิเคราะห์แบบไหลอย่างต่อเนื่องที่ได้พัฒนาขึ้นมาี้ แสดงถึงความเข้มข้นของเอทานอลที่ให้สัญญาณสูงกว่า 5 เท่าของส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานของสัญญาณที่ได้จากการฉีดสารละลายที่ไม่มีเอทานอล คำนวณได้จากผลหารระหว่าง 5 เท่าของค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของสัญญาณแบลงค์ (5 σ) กับความชันของกราฟมาตรฐาน (Slope of calibration)

3.5.3 ความสามารถในการทำซ้ำได้ (Repeatability)

ความสามารถในการทำซ้ำของการวิเคราะห์จะรายงานในรูปของค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (RSD) ของการฉีดสารละลายมาตรฐานเอทานอลเข้มข้น 40%(w/v) จำนวน 5 ครั้ง สูตรในการคำนวณคือ

$$RSD = \frac{\text{ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน}}{\text{ค่าเฉลี่ย}} \times 100$$

3.6 การเปรียบเทียบผลทดสอบจากระบบที่พัฒนาขึ้นกับวิธีทดสอบมาตรฐาน (GC)

ระบบวิเคราะห์แบบไหลอย่างต่อเนื่องที่พัฒนาขึ้นมาี้ ได้นำมาประยุกต์เพื่อตรวจวัดในตัวอย่างเครื่องดื่มแอลกอฮอล์จำนวน 8 ตัวอย่าง แต่ละตัวอย่างทำซ้ำ 3 ครั้ง นำผลการวิเคราะห์ที่ได้ไปเปรียบเทียบกับผลวิเคราะห์จากเทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟีที่มีเครื่องตรวจวัดชนิดเฟลมไอออไนเซชัน (GC-FID) ในชุดตัวอย่างเดียวกัน ทำการประเมินผลโดยพิจารณาช่วงความเชื่อมั่นของค่าที่ได้จากทั้ง 2 เทคนิคที่ระดับความเชื่อมั่น 95%

บทที่ 4

ผลการวิเคราะห์ข้อมูล

4.1 การศึกษา organic dyes ที่เหมาะสมในการวิเคราะห์ปริมาณเอทานอล

ในการศึกษาเบื้องต้นถึงความเป็นไปได้ของ organic dye ที่เหมาะสมในการวิเคราะห์ปริมาณเอทานอลแบบรบกวนสิ่งแวดล้อมนั้น ผู้วิจัยได้เลือกใช้ Organic dye จำนวน 8 ชนิด คือ (1) Methyl orange, (2) Rhodamine B, (3) Bromocresol purple, (4) Cresol red, (5) Phenol red, (6) Chromazurol H (Chrome Azurol S), (7) Bromothymol blue และ (8) Methyl red ซึ่ง Organic dye ดังกล่าวเป็นสารเคมีที่สามารถหาได้โดยทั่วไปในห้องปฏิบัติการเคมีพื้นฐาน ข้อดีของการตรวจวัดแบบนี้ คือ ไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อเทียบกับวิธีเดิมที่อาศัยปฏิกิริยาออกซิเดชันของไดโครเมตที่มีความเป็นพิษสูง

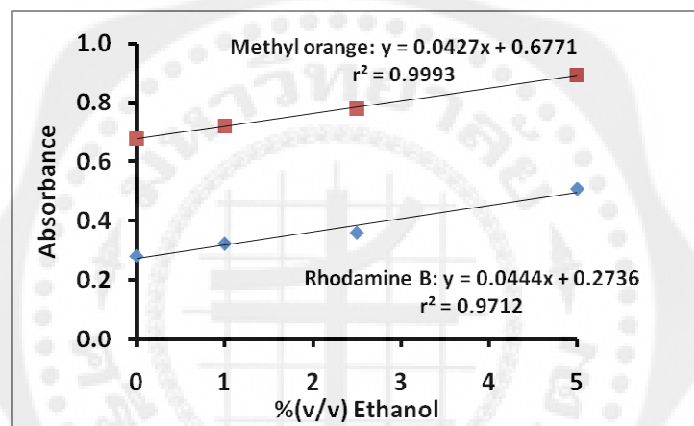
ตาราง 4.1 ผลการเปรียบเทียบสีระหว่างสารละลาย organic dyes ชนิดต่างๆ ในน้ำและใน 50%(v/v) เอทานอล

Dyes	pH				
	2	4	6	8	10
1. Bromocresol Purple	-	-	-	+	-
2. Bromothymol Blue	-	-	-	-	-
3. Chromazurol H	-	-	-	-	-
4. Cresol red	-	-	-	-	+
5. Methyl Orange	-	+	-	-	-
6. Methyl Red	-	-	-	-	-
7. Phenol Red	-	-	-	-	-
8. Rhodamine B	+	-	+	-	-

+ สังเกตเห็นการเปลี่ยนแปลงสีของ dye ในน้ำและใน 50%(v/v) เอทานอล ด้วยตาเปล่า

- ไม่สังเกตเห็นการเปลี่ยนแปลงสีของ dye ในน้ำและใน 50%(v/v) เอทานอลด้วยตาเปล่า

จากผลการศึกษาเบื้องต้นถึงความเป็นไปได้ของการใช้ organic dye เหล่านี้ พบว่าสภาวะการทดลองที่ให้สีของสารละลายที่แตกต่างกันในน้ำกับสารละลายเอทานอลเมื่อสังเกตด้วยตาเปล่า คือ Bromophenol purple ที่ pH 8, Cresol red ที่ pH 10, Methyl orange ที่ pH 4 และ Rhodamine B ที่ pH 6 จากนั้นจึงได้นำคู่ของสารละลายที่สังเกตเห็นการเปลี่ยนแปลงนี้ไปทำการวัดค่าการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 380 – 800 นาโนเมตร ด้วยเครื่องสเปกโทรโฟโตมิเตอร์อย่างละเอียดอีกครั้ง พบว่า Rhodamine B และ Methyl orange ให้ความแตกต่างของค่าการดูดกลืนที่อัตราส่วนเอทานอลที่ต่างกันได้ชัดเจนดีกว่า Bromophenol purple และ Cresol red จึงเลือก Rhodamine B และ Methyl orange มาศึกษากราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนและอัตราส่วนของเอทานอล ได้ผลการทดลองดังภาพที่ 4.1



ภาพ 4.1 กราฟมาตรฐานที่ได้จากการศึกษาความเป็นไปได้เบื้องต้นของการใช้ Methyl orange และ Rhodamine B เพื่อวิเคราะห์ปริมาณเอทานอล โดยวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 460 และ 550 nm สำหรับการวิเคราะห์ Methyl orange และ Rhodamine B ตามลำดับ (ผลการทดลองได้จาก volumetric analysis และยังไม่ได้ออกศึกษาหาสภาวะการทดลองที่เหมาะสมที่สุด)

อย่างไรก็ตาม ผู้วิจัยได้เลือกใช้ Methyl orange ในการติดตามปริมาณเอทานอล เนื่องจากสามารถหาได้ง่าย ราคาถูก และลดปัญหาการติดท่อและภาชนะต่างๆ ซึ่งเกิดขึ้นกับการใช้ Rhodamine B

4.2 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสงของ Methyl orange กับความเข้มข้นของเอทานอล

ในสารละลายกรดเจือจาง (pH = 3.4) methyl orange จะอยู่ในรูปฟอร์มกรด (protonated form, MO.H) มีสีแดง (ดูดกลืนแสงสีเขียวฟ้า ประมาณ 530 nm) เมื่อเติมเอทานอลลงไปพบว่าสีของสารละลายเปลี่ยนจากสีแดงไปเป็นสีเหลือง (ดูดกลืนแสงสีน้ำเงิน ประมาณ 460 nm) การเปลี่ยนแปลงจะมากหรือน้อยขึ้นกับความเข้มข้นของเอทานอลที่ละลายอยู่

ปรากฏการณ์ดังกล่าว สามารถอธิบายดังนี้คือ ค่าคงที่การแตกตัวของ methyl orange จะเปลี่ยนแปลงเมื่อละลายอยู่ในตัวทำละลายแอลกอฮอล์ที่มีความเข้มข้นต่างๆกัน (ดังแสดงในตารางที่ 2.1) ทั้งนี้เนื่องมาจากความเสถียรของโมเลกุลเมื่ออยู่ในรูปกรดและเบสที่แตกต่างกัน เมื่อตัวทำละลายมีขั้วต่างกัน [19] และจากสมการการแตกตัวของ MO ดังสมการที่ 2.1 จะเห็นว่าค่าคงที่การแตกตัวจะขึ้นกับอัตราส่วนความเข้มข้นของ methyl orange ทั้ง 2 ฟอร์ม และค่า pH ของสารละลาย ดังสมการ

$$K_a = \frac{[MO^-][H_3O^+]}{[MO.H]}$$

เมื่อควบคุมค่า pH ของสารละลายให้คงที่ ค่า K_a จะเป็นปัจจัยในการกำหนดอัตราส่วนความเข้มข้นของ methyl orange ทั้ง 2 ฟอร์ม ซึ่งส่งผลโดยตรงกับค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายที่ได้

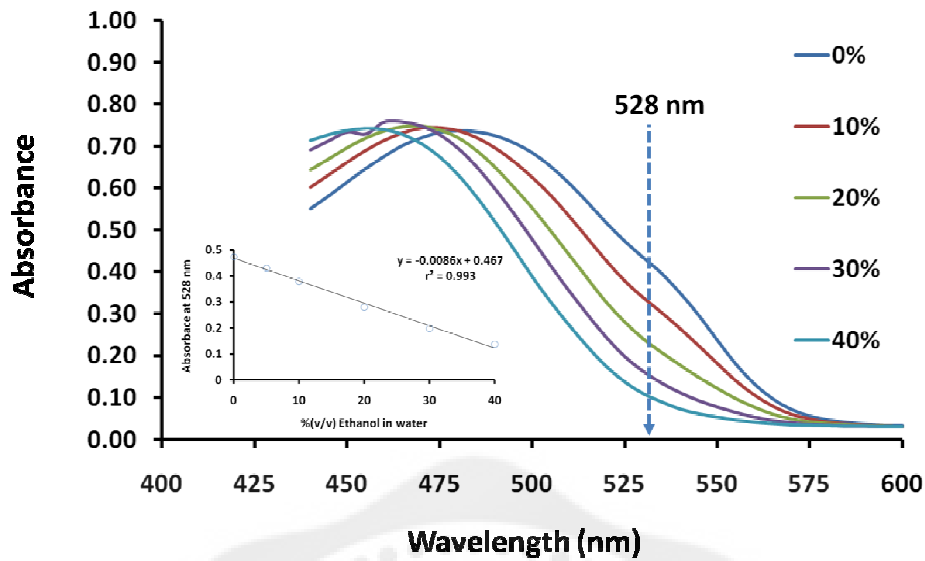
ในเบื้องต้นได้ลองคำนวณความเข้มข้นของ methyl orange ในแต่ละรูปฟอร์ม โดยใช้ค่า K_a จากตารางที่ 2.1 ได้ผลการคำนวณดังตารางที่ 4.2 เมื่อกำหนดให้ความเข้มข้นของ methyl orange ที่ใช้ เท่ากับ 0.08 M และ pH = 3.4 จากความเข้มข้นที่คำนวณได้ ทำให้ประมาณการว่าน่าจะสามารถติดตามการเปลี่ยนแปลงค่าการดูดกลืนแสงของ MO.H ได้

ตาราง 4.2 ความเข้มข้นของ methyl orange ในรูปฟอร์มกรด (MO.H) และเบส (MO⁻) ที่ความเข้มข้นของ methyl orange ที่ใช้ เท่ากับ 0.08 M และ pH = 3.4

Ethanol content (%w/v)	pKa	Ka	[In-]/[Hin]at pH 3.4	[MO ⁻]	[MO.H]
0	3.39	4.074E-04	6.172E-05	4.938E-06	7.9995E-02
10	3.19	6.457E-04	9.783E-05	7.825E-06	7.9992E-02
20	2.91	1.230E-03	1.864E-04	1.491E-05	7.9985E-02
30	2.49	3.236E-03	4.903E-04	3.920E-05	7.9961E-02
40	2.14	7.244E-03	1.098E-03	8.771E-05	7.9912E-02
50	1.85	1.413E-02	2.140E-03	1.709E-04	7.9829E-02

ในลำดับต่อมาได้ทำการทดลอง เพื่อทดสอบสมมติฐานที่ตั้งไว้ โดยค่าการดูดกลืนแสงของ methyl orange ที่ละลายในสารละลายเอทานอลที่ความเข้มข้น 0, 10, 20 และ 30 %(v/v) ที่ pH = 3.4 ผลการทดลองดังแสดงในรูปที่ 4.2 จะเห็นได้ว่าผลการทดลองที่ได้สอดคล้องกับที่คาดไว้คือ เมื่อสารละลายเอทานอลเข้มข้นมากขึ้น ส่งผลให้ค่า k_a มากขึ้น การแตกตัวเกิดได้ดีขึ้น ทำให้ความเข้มข้นในรูปกรดลดลง ทำให้ค่าการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น ประมาณ 530 nm ลดลง ซึ่งเมื่อนำค่าการดูดกลืนแสงที่ลดลงที่ความยาวคลื่นดังกล่าว มาสร้างกราฟมาตรฐานกับความเข้มข้นของเอทานอลพบว่า ค่าการดูดกลืนแสงของเมธิลอร์เรนจ์ที่วัดได้จะแปรตามความเข้มข้นของสารละลายเอทานอลในน้ำ ดังภาพแทรกในภาพที่ 4.2

จากการศึกษาเบื้องต้น การตรวจวัดสีที่เกิดขึ้นนี้ มาจากการแตกตัวที่ต่างกันของเมธิลอร์เรนจ์ในสารละลายเอทานอลที่ความเข้มข้นต่างๆ ซึ่งสามารถนำหลักการดังกล่าว มาประยุกต์เพื่อตรวจวัดปริมาณเอทานอลต่อไปได้

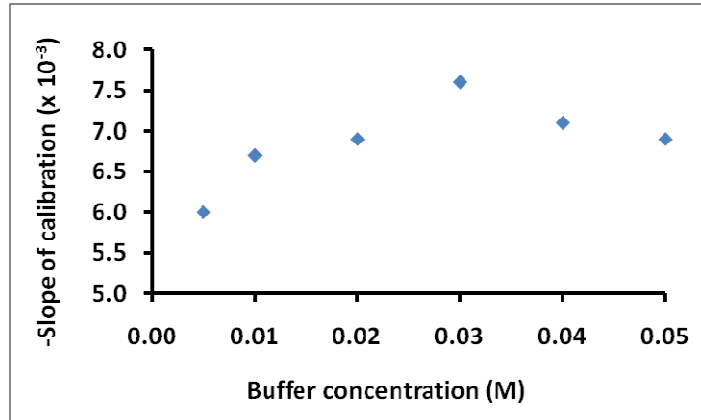


ภาพ 4.2 สเปกตรัมของเมทิลออร์เรนจ์ที่แตกตัวเมื่ออยู่ในสารละลายเอทานอลที่ความเข้มข้นต่างๆ, ภาพแทรก: กราฟมาตรฐานของสารละลายเอทานอลกับค่าการดูดกลืนแสงของเมทิลออร์เรนจ์

4.3 การศึกษาสภาวะที่เหมาะสมของการทดลอง

4.3.1 ความเข้มข้นของสารละลายอะซิเตตบัฟเฟอร์

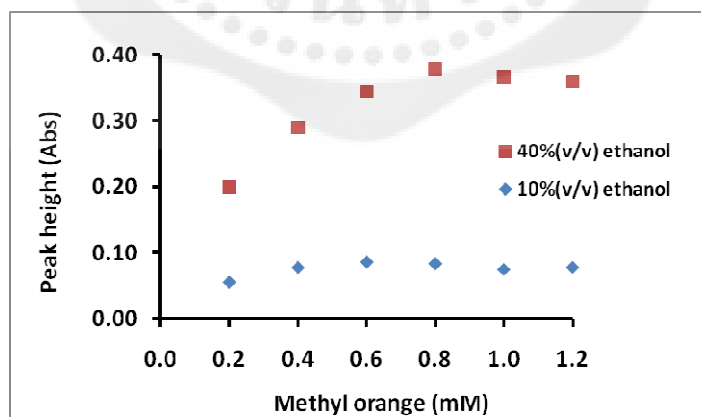
ทำการศึกษาความเข้มข้นของสารละลายอะซิเตตบัฟเฟอร์ที่มีผลต่อค่าการลดลงของสัญญาณที่ได้ โดยทำการศึกษาในช่วงความเข้มข้นตั้งแต่ 0.005 ถึง 0.05 M พบว่า ความเข้มข้นของอะซิเตตบัฟเฟอร์ที่ 0.03 M เป็นความเข้มข้นที่ให้ค่าความชันของกราฟมาตรฐานที่สูงที่สุด ดังแสดงในรูปที่ 3 ดังนั้น จึงได้เลือกใช้ความเข้มข้นของสารละลายบัฟเฟอร์ที่ความเข้มข้น 0.03 M สำหรับการทดลองต่อไป เพราะให้ค่าความไวของการวิเคราะห์ที่ดีที่สุด



ภาพ 4.3 ความชันของกราฟมาตรฐานระหว่างสัญญาณที่ลดลงกับความเข้มข้นของเอทานอล (10-40%v/v) ที่ได้จากสารละลายบัฟเฟอร์ ณ ความเข้มข้นต่างๆ กัน

4.3.2 ความเข้มข้นของสารละลาย Methyl orange

ความเข้มข้นของ Organic dye เป็นปัจจัยที่สำคัญซึ่งจะส่งผลกระทบต่อสมบัติของระบบวิเคราะห์ เนื่องจากการติดตามความเข้มข้นที่ลดลงของ methyl orange ในฟอร์มที่ไม่แตกตัว ($H^+ In^-$) ถ้าใช้ความเข้มข้นของ methyl orange ต่ำเกินไปจะทำให้การเปลี่ยนแปลงน้อย แต่ถ้าใช้ความเข้มข้นของ methyl orange สูงเกินไป จะส่งผลให้ค่าการดูดกลืนแสงมีค่ามากเกินไปไม่เหมาะที่จะทำการตรวจวัด เพื่อที่จะศึกษาหาสภาวะของความเข้มข้นของ Methyl orange ที่เหมาะสม จึงได้ทำการทดลองในช่วงความเข้มข้นของ Methyl orange ตั้งแต่ 0.2 ถึง 1.2 mM โดยนำไปทำปฏิกิริยากับเอทานอลที่ความเข้มข้น 10% (v/v) และ 40% (v/v) ตามลำดับ

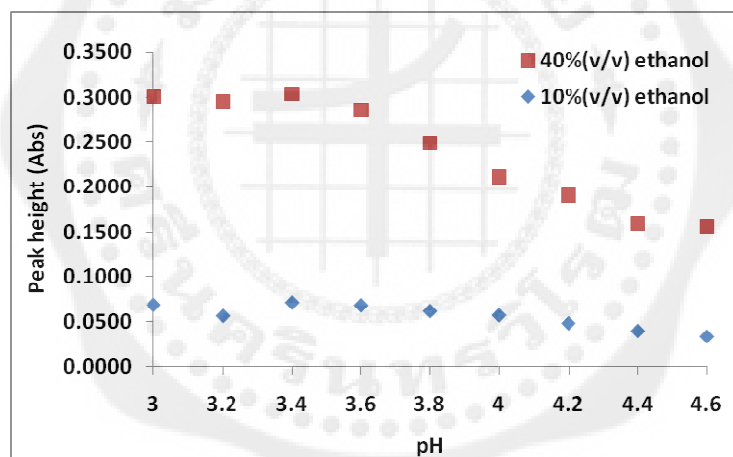


ภาพ 4.4 สัญญาณการดูดกลืนแสงของสารละลาย Methyl orange ที่ความเข้มข้นต่างๆ เมื่อทำปฏิกิริยากับเอทานอล

จากผลการทดลองในภาพ 4.4 จะเห็นได้ว่า เมื่อความเข้มข้นของ Methyl orange เพิ่มขึ้น ขนาดสัญญาณการเปลี่ยนแปลงค่าการดูดกลืนแสงที่วัดได้ก็เพิ่มสูงขึ้นตามไปด้วย จนกระทั่งความเข้มข้นของ Methyl orange เท่ากับ 0.8 mM เป็นต้นไปนั้น ค่าการดูดกลืนแสงเริ่มคงที่ ดังนั้น จึงได้เลือกความเข้มข้นของ Methyl orange ที่ 0.8 mM เป็นสภาวะที่เหมาะสมเพื่อใช้ในการศึกษาตัวแปรอื่นๆ ต่อไป เนื่องจากให้สัญญาณที่สูงและไม่ใช้ความเข้มข้นของ methyl orange ที่มากเกินไป

4.3.3 pH ของสารละลายอะซิเตตบัฟเฟอร์

นอกเหนือจากความเข้มข้นของสารละลายบัฟเฟอร์และสารละลาย Methyl orange ที่มีอิทธิพลต่อระบบการทดลองแล้ว ค่า pH ของสารละลายบัฟเฟอร์ก็ส่งผลเช่นกัน เนื่องจากสารละลายบัฟเฟอร์ที่มี pH ต่างกันจะส่งผลต่อค่าคงที่การแตกตัวของ methyl orange ทำการศึกษาในช่วง pH 3.0-4.6 โดยนำไปทำปฏิกิริยากับเอทานอลที่ความเข้มข้น 10% (v/v) และ 40% (v/v) ตามลำดับ



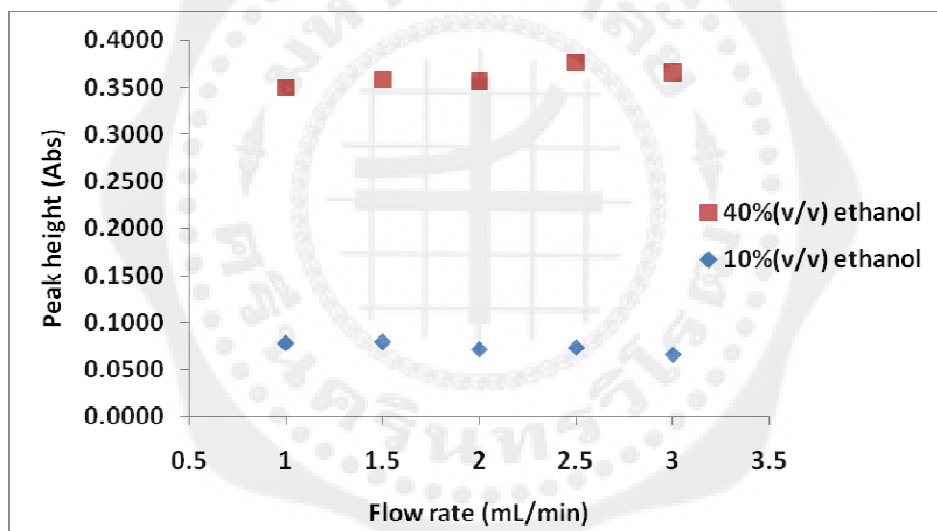
ภาพ 4.5 สัญญาณการดูดกลืนแสงของสารละลาย Methyl orange เมื่อทำปฏิกิริยากับเอทานอลในสารละลายอะซิเตตบัฟเฟอร์ pH ต่างๆ

จากผลการทดลองในภาพ 4.5 พบว่า สารละลายบัฟเฟอร์ที่ pH 3.4 เป็นความเข้มข้นที่ให้ค่าสัญญาณการดูดกลืนแสงที่สูงที่สุด ดังนั้น จึงเลือกสารละลายบัฟเฟอร์ที่ pH 3.4 เพื่อใช้ในการทดลองอื่นต่อไป นอกจากนี้ ยังพบว่าสารละลายบัฟเฟอร์ที่มีค่า pH มากกว่า 3.6 เป็นต้นไป สัญญาณการดูดกลืนแสง

มีค่าลดลงเรื่อยๆ ที่เป็นเช่นนี้อาจเป็นเพราะ เมื่อสารละลายมี pH ที่มากขึ้นการแตกตัวของ methyl orange ลดลง มีไอออนทำปฏิกิริยากับเอทานอลน้อยลง ทำให้สัญญาณการดูดแสงลดลง

4.3.4 อัตราการไหล (Flow rate)

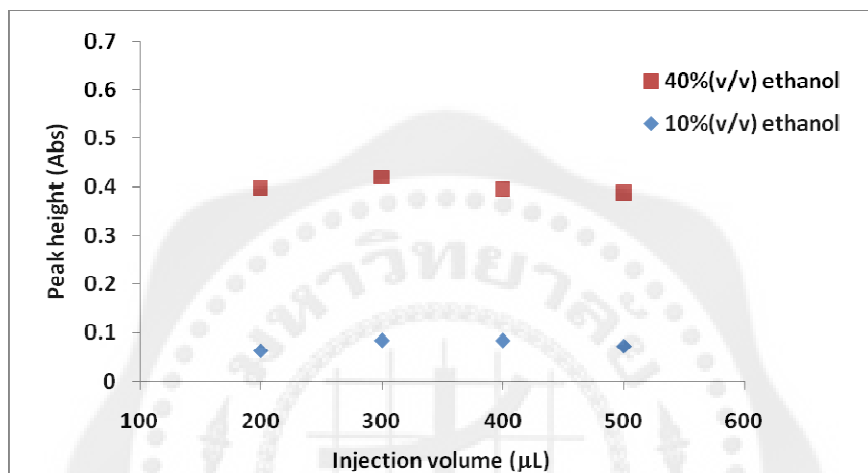
อัตราการไหลในระบบวิเคราะห์แบบไหลอย่างต่อเนื่องนี้เป็นปัจจัยที่สำคัญ เนื่องจากจะส่งผลต่อปริมาณสารเคมีที่ใช้และความเร็วในการวิเคราะห์ ในการศึกษาอัตราการไหลในระบบนี้จะรายงานในรูปแบบของอัตราการไหลโดยรวมที่ขาออกจากระบบ ทำการศึกษาตั้งแต่ 1.0 ถึง 3.0 มิลลิลิตรต่อนาที จากผลการศึกษาในภาพที่ 4.6 ผู้วิจัยได้เลือกอัตราการไหลที่ 2.5 มิลลิลิตรต่อนาที เนื่องจากเป็นอัตราการไหลที่สามารถวิเคราะห์จำนวนตัวอย่างได้ค่อนข้างเร็วและใช้ปริมาณสารเคมีที่ไม่มากเกินไปอีกด้วย



ภาพ 4.6 ผลของอัตราการไหลต่อสัญญาณการดูดกลืนแสงของสารละลาย Methyl orange เมื่อทำปฏิกิริยากับเอทานอล

4.3.5 ปริมาตรสารตัวอย่าง (Injection volume)

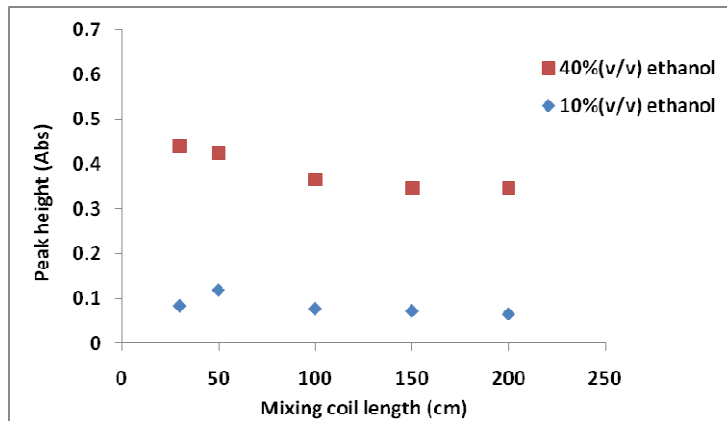
ทำการศึกษาอิทธิพลของปริมาตรสารตัวอย่างที่ฉีดเข้าไปในระบบวิเคราะห์ตั้งแต่ปริมาตร 200 ถึง 500 ไมโครลิตร พบว่า เมื่อปริมาตรสารเพิ่มขึ้น ค่าสัญญาณที่ได้มีค่ามากขึ้น ในงานนี้ ได้เลือกปริมาตรสารตัวอย่างที่ 300 ไมโครลิตร ซึ่งเป็นปริมาตรที่เหมาะสม คือ เป็นปริมาตรสารตัวอย่างที่ให้ค่าการดูดกลืนแสงที่สูงและไม่มากจนเกินไป



ภาพ 4.7 ผลของปริมาตรสารตัวอย่างต่อสัญญาณการดูดกลืนแสงของสารละลาย Methyl orange เมื่อทำปฏิกิริยากับเอทานอล

4.3.6 ความยาวของ Mixing coil

การผสมของสารเคมีในระบบวิเคราะห์แบบไหลจะอาศัย Mixing coil ช่วยในการผสมให้ดีขึ้น ความยาวของ Mixing coil จะส่งผลอย่างมากต่อความไวในการวิเคราะห์ ในการทดลองได้ศึกษาความยาวของ Mixing coil ช่วง 30 ถึง 200 เซนติเมตร พบว่า สภาวะที่เหมาะสม คือ ความยาว 50 เซนติเมตร สำหรับความยาวที่มากกว่านั้นนั้นเป็นความยาวที่ไม่เหมาะสม ถึงแม้ว่าจะทำให้เกิดการผสมที่ดี แต่ในขณะเดียวกัน จะเกิดการเจือจางของท่อนตัวอย่างที่ต้องการตรวจวัด ทำให้ค่าความไวของการวิเคราะห์ที่ได้ต่ำ



ภาพ 4.8 ผลของความยาวของ Mixing coil ต่อสัญญาณการดูดกลืนแสงของสารละลาย Methyl orange เมื่อทำปฏิกิริยากับเอทานอล

จากการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมของระบบการวิเคราะห์ สามารถสรุปสภาวะการทดลองที่เลือกใช้ในการวิเคราะห์ตัวอย่างต่อไปได้ดังตารางที่ 4.3

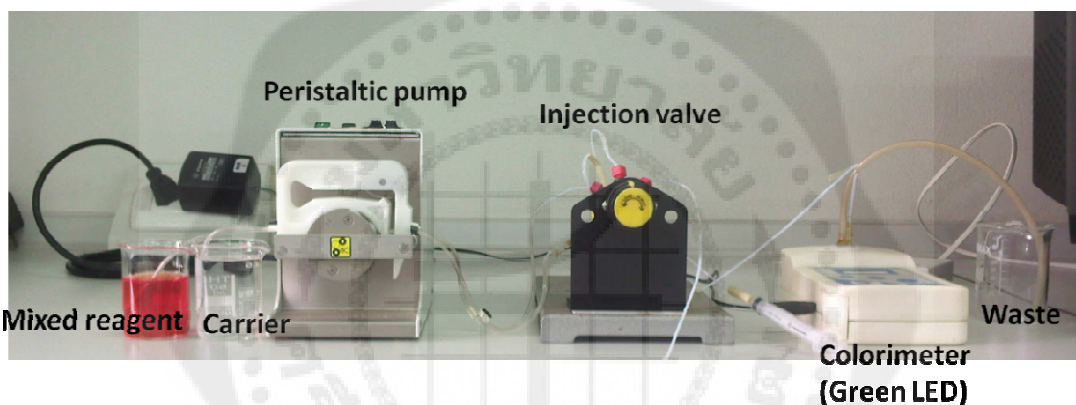
ตาราง 4.3 สภาวะที่เหมาะสมสำหรับระบบการวิเคราะห์เอทานอลแบบรีกซ์สิ่งแฉดล้อม

ตัวแปร	สภาวะที่เหมาะสม
1. ความเข้มข้นของอะซิเตดบัฟเฟอร์	0.3 M
2. ความเข้มข้นของ Methyl orange	0.8 mM
3. pH ของสารละลายอะซิเตดบัฟเฟอร์	3.4
4. อัตราการไหล	2.5 มิลลิลิตรต่อนาที
5. ปริมาตรสารตัวอย่าง	300 ไมโครลิตร
6. ความยาวของ Mixing coil	50 เซนติเมตร

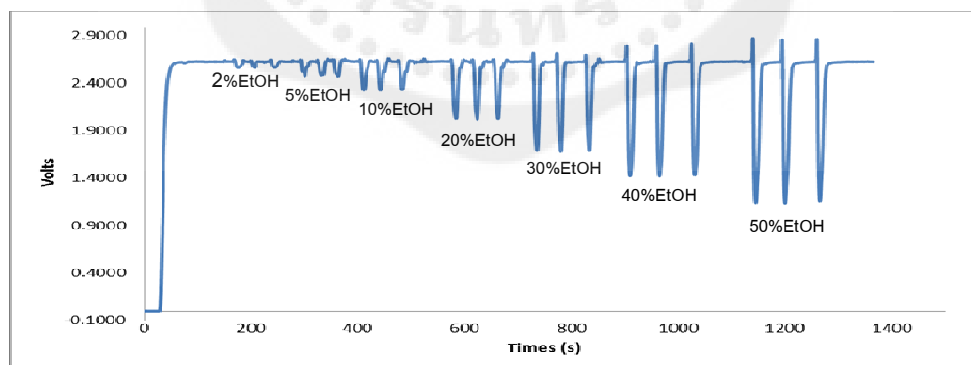
4.4 คุณลักษณะของระบบการวิเคราะห์ (Analytical performance)

ตาราง 4.4 คุณลักษณะของระบบการวิเคราะห์สำหรับการวัดปริมาณเอทานอล

คุณลักษณะการวิเคราะห์	ค่าแสดง
1. ช่วงการใช้งานของระบบ	5 ถึง 50 %(v/v)
2. กราฟมาตรฐาน	$y = 0.0087x - 0.0162, r^2 = 0.997$
3. ขีดจำกัดการตรวจวัดได้ของระบบ (5 σ)	1.89 %(v/v) เอทานอล
4. ความสามารถในการทำซ้ำได้ (n=5)	1.08 %



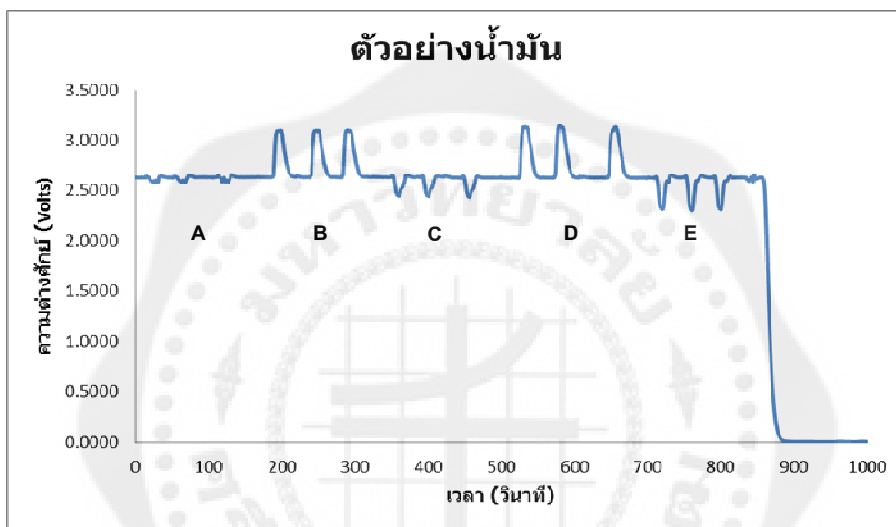
ภาพ 4.9 ภาพถ่ายระบบวิเคราะห์แบบไหลอย่างต่อเนื่องสำหรับการตรวจวัดเอทานอล



ภาพ 4.10 สัญญาณที่ได้จากการฉีดสารละลายเอทานอล 2 ถึง 50 % v/v ลงในระบบวิเคราะห์ที่พัฒนาขึ้น (ฉีดซ้ำ 3 ครั้ง)

4.5 การประยุกต์ระบบวิเคราะห์ที่พัฒนาขึ้นในการวิเคราะห์ปริมาณเอทานอลในตัวอย่างน้ำมันแก๊สโซฮอล์และ เครื่องดื่มที่มีแอลกอฮอล์

เมื่อได้สภาวะการทดลองที่เหมาะสมแล้ว จึงได้นำสภาวะดังกล่าวมาประยุกต์ใช้กับการวิเคราะห์ปริมาณเอทานอลในตัวอย่างน้ำมันแก๊สโซฮอล์ โดยที่ตัวอย่างน้ำมันจะนำมาสกัดด้วยน้ำในอัตราส่วนระหว่างน้ำมัน : น้ำ เท่ากับ 1:2 เอทานอลในน้ำมันจะละลายเข้าสู่ชั้นน้ำ ก่อนที่จะนำชั้นน้ำมาฉีดเข้าระบบวิเคราะห์ ได้ลักษณะสัญญาณดังภาพ 4.10



ภาพ 4.11 สัญญาณที่ได้จากการฉีดชั้นน้ำที่สกัดตัวอย่างน้ำมันแก๊สโซฮอล์ จากบริษัทต่างๆ 5 บริษัท (ฉีดซ้ำ 3 ครั้ง)

จากผลการทดลองในภาพ 4.10 จะเห็นว่าสัญญาณที่ได้แตกต่างจากสารละลายมาตรฐานเอทานอล ซึ่งเป็นสัญญาณที่ลดลง (Negative signal) แต่ในการวิเคราะห์ตัวอย่าง สัญญาณที่ได้มีความแตกต่างในแต่ละตัวอย่าง เมื่อคำนวณความเข้มข้นของเอทานอลจากตัวอย่างที่สัญญาณลดลง (ตัวอย่าง A, C และ D) ก็พบว่าได้ความเข้มข้นน้อยกว่าที่ควรจะเป็นมาก จึงสรุปในขั้นต้นว่าการวิเคราะห์นี้มีผลรบกวนจากองค์ประกอบของตัวอย่างที่สกัดมาได้ โดยคาดว่าองค์ประกอบดังกล่าวทำให้ความเป็นขั้วของสารละลายเปลี่ยนไป ส่งผลต่อความเสถียรของฟอร์มของ methyl orange ทั้งสอง ซึ่งมีผลโดยตรงต่อค่าคงที่การแตกตัวของ methyl orange

นอกจากตัวอย่างน้ำมันแก๊สโซฮอลล์แล้วได้นำระบบการไหลที่ได้พัฒนาขึ้นมาใช้เพื่อวิเคราะห์ในตัวอย่างเครื่องดีมแอลกอฮอล์จำนวน 8 ตัวอย่างที่มีปริมาณเอทานอลต่างกัน โดยผลวิเคราะห์ที่ได้แสดงในตารางที่ 4.5

ตาราง 4.5 ผลการวิเคราะห์เอทานอลในตัวอย่างเครื่องดีมแอลกอฮอล์ด้วยระบบที่พัฒนาขึ้นและเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี

ตัวอย่าง	ปริมาณเอทานอล (%(v/v)) (n=3)	
	ระบบการไหลที่พัฒนา	แก๊สโครมาโทกราฟี
1	25.11	24.18
2	28.81	28.03
3	31.58	31.77
4	41.27	40.89
5	41.75	44.75
6	42.14	41.21
7	42.23	44.74
8	43.40	42.98

ประเมินผลการวิเคราะห์ด้วยวิธี paired *t*-test [20] พบว่า ปริมาณเอทานอลที่วัดได้จากระบบการไหลร่วมกับการเปลี่ยนสีของ organic dye ที่พัฒนาขึ้น มีค่าไม่แตกต่างกับปริมาณเอทานอลที่วัดด้วยวิธีแก๊สโครมาโทกราฟีอย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่น 95 % ($t_{stat} = 0.50$, $t_{crit} = 2.36$) บ่งชี้ว่า สามารถประยุกต์ระบบที่พัฒนาขึ้นเพื่อใช้วัดปริมาณความเข้มข้นของเอทานอลในตัวอย่างเครื่องดีมแอลกอฮอล์ได้ผลที่น่าเชื่อถือเทียบเท่าการใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

บทที่ 5

สรุป อภิปรายผล และข้อเสนอแนะ

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาระบบการวิเคราะห์ปริมาณเอทานอลในตัวอย่างต่างๆ โดยใช้สมบัติของการแตกตัวของ methyl orange ที่แปรผันตามเข้มข้นของสารละลายเอทานอล ซึ่งสมบัติของการแตกตัวของ methyl orange นี้ได้มีการศึกษาและอธิบายทางทฤษฎีเทอร์โมไดนามิกส์และจลนพลศาสตร์เคมีมาตั้งแต่ปี ค.ศ. 1998 [18-19] แต่ยังไม่มียางานของการนำมาประยุกต์ใช้งานจริง และสมบัติทางกายภาพที่น่าสนใจในงานวิเคราะห์เชิงปริมาณ เนื่องจากไม่มีปฏิกิริยาเข้ามาเกี่ยวข้อง ทำให้สามารถควบคุมสภาวะการทดลองได้ง่าย ไม่ต้องใช้สารเคมีชนิดอื่น อีกทั้งสามารถติดตามการเปลี่ยนแปลงได้ง่าย เนื่องจาก methyl orange เอง ดูดกลืนแสงได้ดีทั้งในรูปแบบฟอร์มก่อนและหลังการแตกตัว

เมื่อเปรียบเทียบคุณลักษณะทางการวิเคราะห์ของเทคนิคที่พัฒนาขึ้น กับการใช้ปฏิกิริยาออกซิเดชันของ potassium dichromate พบว่าระบบที่พัฒนาขึ้นให้ความไวในการตรวจวัดที่ต่ำกว่า แต่สามารถลดการเกิดของเสียที่เป็นพิษจาก potassium dichromate ได้ ดังนั้นการใช้ methyl orange จึงเป็นวิธีทางเลือกสำหรับตัวอย่างที่มีปริมาณเอทานอลสูงตั้งแต่ 5%v/v ขึ้นไปได้ดี เมื่อทำการประเมินค่าความถูกต้องของผลวิเคราะห์พบว่าให้ค่าที่ถูกต้องเทียบเท่ากับการวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือขนาดใหญ่เช่นเครื่อง GC แต่เครื่องมือที่พัฒนาขึ้นจะมีราคาที่ถูกกลง และยังช่วยลดปริมาณงานวิเคราะห์ด้วยเครื่อง GC ทำให้ยืดอายุการทำงานของคอลัมน์ในเครื่อง GC และลดค่าบำรุงรักษาที่ค่อนข้างแพงอีกด้วย

อย่างไรก็ตาม เมื่อนำวิธีวิเคราะห์ที่พัฒนาขึ้นมาประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์น้ำมันแก๊สโซฮอล์ หลังจากการสกัดด้วยน้ำก่อนการวิเคราะห์ พบว่ามีการรบกวนจากองค์ประกอบอื่นๆที่มีอยู่ในน้ำมัน ส่งผลให้ผลการวิเคราะห์มีความคลาดเคลื่อนสูงกว่า 50% ในเบื้องต้นจึงสรุปว่าวิธีวิเคราะห์ที่พัฒนาขึ้น ยังไม่เหมาะสมกับการตรวจวัดปริมาณเอทานอลในตัวอย่างน้ำมันแก๊สโซฮอล์ จึงได้ทำการประยุกต์ใช้กับตัวอย่างอื่นเพิ่มเติม คือเครื่องตีผสมแอลกอฮอล์ชนิดต่างๆ จำนวน 8 ตัวอย่าง พบว่าได้ผลการวิเคราะห์ที่ดี โดยมีร้อยละการวิเคราะห์คืนกลับ (%recovery) ในช่วง 89.0 ถึง 106.5

บรรณานุกรม

1. ความเป็นมาของแก๊สโซฮอล์ในประเทศไทย, [http:// www.pttplc.com](http://www.pttplc.com)
2. ประกาศกระทรวงพลังงานในราชกิจจานุเบกษา, ฉบับประกาศและงานทั่วไป เล่ม 122 ตอนพิเศษ 30ง, 8 เมษายน 2548
3. ประกาศกระทรวงพลังงานในราชกิจจานุเบกษา, ฉบับประกาศและงานทั่วไป เล่ม 122 ตอนพิเศษ 70ง, 24 สิงหาคม 2548
4. Standard test method for determination of MTBE, ETBE, TAME, DIPE, tertiary-Amyl Alcohol and C1 to C4 alcohols in gasoline by gas chromatography, ASTM International, D 4815-03, p. 854-862.
5. N. Choengchan, T. Mantim, P. Wilairat, P.K. Dasgupta, S. Motomizu, D. Nacapricha, A membraneless gas diffusion unit: Design and its application to determination of ethanol in liquors by spectrophotometric flow injection, *Analytica Chimica Acta*, **2006**, 579, p. 33-37.
6. Prapatsorn Tipparat, Somchai Lapanantnoppakhun, Jaroon Jakmunee, Kate Grudpan, Determination of ethanol in liquor by near-infrared spectrophotometry with flow injection. *Talanta*, **2001**, 53, p. 1199–1204.
7. Leonardo S. Mendes, Flavia C.C. Oliveira, Paulo A.Z. Suarez, Joel C. Rubim, Determination of ethanol in fuel ethanol and beverages by Fourier transform (FT)-near infrared and FT-Raman spectrometries. *Analytica Chimica Acta*, **2003**, 493, p. 219–231.
8. Marion. Guillou and Charles. Tellier, Determination of ethanol in alcoholic beverages by low-resolution pulsed nuclear magnetic resonance. *Analytical Chemistry*, **1988**, 60, p. 2182-2185.
9. M. Zinbo, Determination of one-carbon to three-carbon alcohols and water in gasoline/alcohol blends by liquid chromatography, *Analytical Chemistry*, **1984**, 56, p. 244-247.
10. D. R. Battiste, S. E. Fry, F. T. White, M. W. Scoggins and T. B. McWilliams, Determination of ethanol in gasohol by infrared spectrometry, *Analytical Chemistry*, **1981**, 53, p. 1069-1099.

11. L. S. Mandes, F. C. C. Oliveira, P. A. Z. Saurez and J. C. Rubim, Determination of fuel ethanol and beverages by Fourier transform (FT)-near infrared and FT-Raman spectroscopy, *Analytica Chimica Acta*, **2003**, 493, p. 219-231.
12. Z. M. Xiang, M. S. Geng, L. Ning, Q. F. Li and Y. S. Feng, Quantitative analysis research on gasohol by NIR, *Fenxi Ceshi Xuebao*, **2003**, 22, p. 15-18.
13. E. M. Alhadeff, A. M. Salgado, Nei Jr. Pereira and B. Valdman, Development and application of an integrated system for monitoring ethanol content of fuels, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, **2004**, p. 125-136.
14. FIA/SIA Principles, [http:// www.flowinjection.com](http://www.flowinjection.com).
15. E. M. Alhadeff, A. M. Salgado, Nei Jr. Pereira and B. Valdman, A sequential enzymatic microreactor system for ethanol detection of gasohol mixtures, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, **2005**, p. 361-371.
16. FIA/SIA Principles, [http:// www.flowinjection.com](http://www.flowinjection.com).
17. D. A. Reed, Petroleum test kit and method for testing petroleum for alcohol content, US patent 782997, **1985**.
18. Jing Fan, Xuejing Shen, Jianji Wang, Dissociation constants of methyl orange in aqueous alcohol solvents, *Analytica Chimica Acta*. **1998**, 364, p. 275-280.
19. Jean-François Boily, Terry M. Seward, On the Dissociation of Methyl Orange: Spectrophotometric Investigation in Aqueous Solutions from 10 to 90 °C and Theoretical Evidence for Intramolecular Dihydrogen Bonding, *Journal of Solution Chemistry*, **2005**, 34, p. 1387-1406.
20. J.N. Miller, J.C. Miller, Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry, 4th edition, Pearson Education, Essex, **1993**.

ประวัติย่อผู้วิจัย

- ชื่อ-นามสกุล (ภาษาไทย) นางสาวนวลละออ รัตนวิมานวงศ์
ชื่อ-นามสกุล (ภาษาอังกฤษ) Miss Nuanlaor Ratanawimarnwong
- หมายเลขประจำตัวบัตรประชาชน 3 1020 02587 080
- ตำแหน่งปัจจุบัน อาจารย์
- หน่วยงานและสถานที่อยู่ที่สามารถติดต่อได้สะดวก
ที่อยู่: ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ วัฒนา กรุงเทพฯ 10110
โทรศัพท์: 02-664-1000 โทรสาร: 02-2187598
E-mail: nuanlaorr@swu.ac.th

5. ประวัติการศึกษา

ปีที่จบการศึกษา	วุฒิการศึกษา	อักษรย่อปริญญาและชื่อเต็ม	สาขาวิชา	สถาบันการศึกษา	ประเทศ
2536	ปริญญาตรี	วท.บ. (เคมี)	เคมี	มหาวิทยาลัยศิลปากร	ไทย
2543	ปริญญาโท	วท.ม. (เคมี)	เคมีวิเคราะห์และเคมีอินทรีย์ประยุกต์	มหาวิทยาลัยมหิดล	ไทย
2548	ปริญญาเอก	Ph. D. (Analytical Chemistry)	เคมีวิเคราะห์	มหาวิทยาลัยมหิดล	ไทย

6. สาขาวิชาการที่มีความชำนาญพิเศษ

Analytical Chemistry, Flow-based techniques

7. ประสบการณ์ที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัยทั้งภายในและภายนอกประเทศ

7.1 หัวหน้าโครงการวิจัย :

ชื่อโครงการ: วาล์วอินเจคชัน: เทคนิคที่มีการไหลแบบใหม่

แหล่งทุน: ทุนพัฒนาศักยภาพในการทำงานของอาจารย์รุ่นใหม่

สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

7.2 งานวิจัยที่ทำสำเร็จแล้ว

ไม่มี

7.3 ผลงานวิจัยตีพิมพ์ในวารสาร

1. Nacapricha D., Muangkaew S., **Ratanawimarnwong N.**, Shiwatana J., Grudpan K. (2001) Continuous and Stopped Flow Injection for Catalytic Determination of Total Iodine in Urine. *Analyst* **126**: 121. (impact factor = 2.858) ที่มา : Journal Citation Reports, **2005**.
2. Nacapricha D., **Ratanawimarnwong N.**, Suwannachot S., Wilairat P., Shiwatana J. Grudpan K. (2001) Kinetic Determination of Iodine in Urine Using Stopped Flow Injection. *Analytical Science* **17**: i33. (impact factor = 1.250) ที่มา : Journal Citation Reports, 2005.
3. Choengchan N., Lukkanakul K., **Ratanawimarnwong N.**, Waiyawat W., Wilairat P., Nacapricha D. (2003) Use of Pseudo-First Order Kinetics in Flow Injection for Determination of Trace Inorganic Iodine. *Anal. Chim. Acta* **499**: 115. (impact factor = 2.760) ที่มา : Journal Citation Reports, 2005.
4. Nacapricha D., Uraisin K., **Ratanawimarnwong N.**, Grudpan K. (2004) Simple and Selective Method for Determination of Iodide in Pharmaceutical products by Flow Injection Analysis using the Iodine-Starch Reaction. *Anal. Bioanal. Chem.* **378**: 816. (impact factor = 2.695) ที่มา : Journal Citation Reports, 2005.
5. **Ratanawimarnwong N.**, Amornthammarong N., Choengchan N., Chaisuwan P., Amatongchai M., Wilairat P., McKelvie I.D., Nacapricha D. (2005) Determination of iodide by detection of iodine using gas-diffusion flow injection and chemiluminescence. *Talanta* **65**: 756. (impact factor = 2.391) ที่มา : Journal Citation Reports, 2005.
6. Nacapricha D., Sangakrn P., Karuwan C., Mantim T., Waiyawat W., Wilairat P., Cardwell T., McKelvie I.D, **Ratanawimarnwong N.** (2007) Pervaporation-flow injection with chemiluminescence detection for determination of iodide in multivitamin tablets. *Talanta* **72**: 626. (impact factor = 2.391) ที่มา : Journal Citation Reports, 2005.

7.4 การจดสิทธิบัตร

อยู่ระหว่างการยื่นขอสิทธิบัตร จำนวน 2 เรื่อง ได้แก่

1. สิทธิบัตร เครื่องวัดปริมาณแอลกอฮอล์ในน้ำมันเชื้อเพลิง
วันที่ยื่นคำขอ 17 สิงหาคม 2549
เลขที่คำขอ 0601003935
2. สิทธิบัตร กระบวนการสกัดพร้อมตรวจวัดปริมาณสารในทันทีด้วยเครื่องแบบอัตโนมัติ
วันที่ยื่นคำขอ 1 พฤษภาคม 2550
เลขที่คำขอ 0701002170

7.5 รางวัลวิจัยระดับนานาชาติและระดับประเทศ ที่เคยได้รับ (ด้านวิชาการโดยเฉพาะอย่างยิ่งที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัย)

1. Student Award Excellent presentation in the 9th International Conference on Flow Analysis on 17-21 February 2003 at Geelong, Australia. The title of the talk is "Use of Pseudo-first order Kinetics in Flow Injection for Determination of Trace Inorganic Iodine".
2. Student M.Sc. Thesis Award for academic year 2000 from Faculty of Graduate Studies, Mahidol University.

7.6 งานวิจัยที่กำลังทำ

1. Valve injection for determination of formaldehyde
2. Analysis of urinary iodine by flow-based technique