



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

การพัฒนาและการวิเคราะห์เครื่องมือวัดค่า pH
ที่ทำจากพอลิเมอร์นำไฟฟ้า

โดย ดร. วลัยพร ปฤษณารุณ เอื้อใจ

กันยายน 2551

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

การพัฒนาและการวิเคราะห์เครื่องมือวัดค่า pH
ที่ทำจากพอลิเมอร์นำไฟฟ้า

ผู้วิจัย

ดร. วลัยพร ปฤษณารุณ เอื้อใจ

ภาควิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ประยุกต์
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย
(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ: MRG 4980140
ชื่อโครงการ: การพัฒนาและการวิเคราะห์เครื่องมือวัดค่า pH ที่ทำจากพอลิเมอร์นำไฟฟ้า
ชื่อนักวิจัย: ดร. วลัยพร ปฤษณารุณ เอื้อใจ
 ภาควิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ประยุกต์
 มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ
E-mail Address: pwalaip@hotmail.com
ระยะเวลาโครงการ: 1 กรกฎาคม พ.ศ. 2549 ถึง 30 มิถุนายน พ.ศ. 2551

โครงการวิจัยมีวัตถุประสงค์ที่จะพัฒนาขั้ววัด pH ที่เตรียมจากพอลิไพร์โรล (PPy) นำไฟฟ้า พิล์มพอลิไพร์โรลถูกสังเคราะห์ด้วยเทคนิคพอลิเมอร์ไรเซชันทางเคมีไฟฟ้าของมอนอเมอร์ไพร์โรลแบบขั้นตอนเดียว บนขั้วเหล็กกล้าไร้สนิม โดยมีไฮโดรควิโนน มอนอซัลโฟเนต (HQS) เป็นสารเติม ผลการตอบสนองของขั้ว PPy-HQS ต่อ pH ของสารละลายมีความสัมพันธ์เชิงเส้น ซึ่งมีความชัน -50.54 ± 1.67 mV/pH ณ อุณหภูมิ 28°C ในช่วง pH 2-12 และใช้เวลาในการตอบสนองน้อยกว่า 1 นาที ขั้ว PPy-HQS สามารถใช้ซ้ำได้หลายครั้งภายในระยะเวลาประมาณ 1 เดือน นอกจากนั้น ขั้ว PPy-HQS ยังมีความสามารถในการวัดซ้ำ และผลิตซ้ำได้ ผลการวิเคราะห์การตอบสนองต่อ H^+ เมื่อมีไอออนอื่นรบกวน แสดงให้เห็นว่าขั้ว PPy-HQS มีความเจาะจงต่อ H^+ สูง การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Cyclic voltammetry, UV-Visible spectroscopy, XPS และ ToF-SIMS สามารถอธิบายกลไกของฟิล์ม PPy-HQS ในการตอบสนองต่อ pH ว่าประกอบด้วยกระบวนการ Protonation-Deprotonation ในสายโซ่พอลิไพร์โรลเอง และกระบวนการรีดอกซ์ของหมู่ HQS ที่ติดกับสายโซ่พอลิไพร์โรล โดยกระบวนการทั้งสองเป็นกระบวนการผันกลับได้

การพัฒนาผลการตอบสนองต่อ pH ของฟิล์มพอลิไพร์โรลทำโดยใช้สารเติมร่วมชนิด Oxalic acid การเติมสารเติมร่วมลงในปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันทำให้เกิดชั้นของ Iron oxalate dihydrate ในช่วงเริ่มต้นปฏิกิริยา ทำให้การยึดติดระหว่างฟิล์มพอลิเมอร์และขั้วเหล็กกล้าไร้สนิมดีขึ้น ส่งผลให้ความชันของกราฟเทียบปรับของฟิล์มพอลิไพร์โรลที่มีสารเติมร่วมดีขึ้นเป็น -54.67 ± 0.70 mV/pH และยังช่วยให้ฟิล์มดังกล่าวมีอายุการใช้งานนานกว่า 50 วัน โครงการวิจัยนี้แสดงให้เห็นถึงความเป็นไปได้ในการเตรียมอุปกรณ์วัด pH ชนิดฟิล์มพอลิไพร์โรล เนื่องจากมีกระบวนการเตรียมที่ง่ายบนขั้วเหล็กกล้าไร้สนิมซึ่งมีราคาถูก และในอนาคตยังอาจพัฒนาการประกอบฟิล์มพอลิไพร์โรลให้มีลักษณะเป็นขั้วไฟฟ้าสำเร็จ ดังเช่นขั้วไฟฟ้าเยื่อแก้ว เพื่อความสะดวกในการใช้งาน

คำหลัก: พอลิไพร์โรล คิวโนไฮโดรน ขั้ววัดพี-เอช การวิเคราะห์เชิงพื้นผิว เทคนิคโพเทนชิอเมตรี

Abstract

Project Code: MRG 4980140
Project Title: Development and Characterization of Conducting Polymer-based pH Sensing Devices
Investigator: Dr. Walaiporn Prissanaroon-Ouajai
Department of Industrial Chemistry, Faculty of Applied Science
King Mongkut's University of Technology North Bangkok
E-mail Address: pwalaip@hotmail.com
Project Period: 1 July 2006 to 30 June 2008

This research project aims to develop a pH sensor based on conducting polypyrrole (PPy). Polypyrrole film was prepared by a simple one-step electropolymerization of an aqueous solution containing pyrrole and hydroquinone monosulfonate (HQS) as a dopant. Potentiometric pH responses of the PPy-HQS electrodes showed a response slope of -50.54 ± 1.67 mV/pH (28 °C), a linear working range of pH 2 to 12 and a response time less than 1 minute. The electrode stability was maintained over the period of a month. The PPy-HQS electrode exhibited good repeatability and reproducibility. Interference studies with several ions showed minimal effects on the potentiometric response of the PPy-HQS electrode. A combination of cyclic voltammetry, UV-Visible spectroscopy, XPS and ToF-SIMS revealed that the mechanism of pH sensitivity of the PPy-HQS film involved the protonation and deprotonation of polypyrrole itself and the redox reaction of the incorporated HQS. Both processes were reversible.

Potentiometric response of the polypyrrole film was improved by using oxalic acid as a co-dopant. By adding oxalic acid, the adhesion between the polypyrrole film and the supported stainless steel electrode was improved via the formation of iron oxalate dihydrate at the initial stage of polymerization, leading to better potentiometric responses. The co-doped PPy electrodes exhibited the greater slope response of -54.67 ± 0.70 mV/pH (28 °C) and were stable over 50 days after the first use. The research project revealed excellent potential of polypyrrole film as a novel pH sensor with simple preparation on cheap stainless steel electrode. Further development can be made on fabrication of a combined electrode, like a commercial pH glass electrode, for convenient use.

Keywords: Polypyrrole, Quinhydrone, pH sensor, Surface characterization Potentiometry

กิตติกรรมประกาศ

โครงการวิจัยเรื่อง “การพัฒนาและการวิเคราะห์เครื่องมือวัดค่า pH ที่ทำจากพอลิเมอร์นำไฟฟ้า” สามารถสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี โดยได้รับความอนุเคราะห์หลายๆ ด้าน ทั้งจากคณาจารย์ เจ้าหน้าที่ นักศึกษา รวมถึงบุคคลและหน่วยงานต่างๆ ซึ่งผู้วิจัยต้องขอขอบคุณไว้ ณ ที่นี้

- ภาควิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ประยุกต์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ ที่ให้การสนับสนุนอุปกรณ์และเครื่องมือต่าง ๆ ในการทำโครงการวิจัย รวมถึงเจ้าหน้าที่ประจำห้องปฏิบัติการที่อำนวยความสะดวกตลอดโครงการวิจัยนี้

- นักวิจัยที่ปรึกษา Associate Professor Paul J. Pigram, Director of Centre for Materials and Surface Science (CMSS) และ Head of the Department of Physics, La Trobe University ประเทศออสเตรเลีย และ Dr. Robert Jones, Postdoctoral research fellow ของ CMSS ที่ให้ความอนุเคราะห์ในการวิเคราะห์เชิงพื้นผิว (XPS และ ToF-SIMS) รวมทั้งช่วยตรวจสอบร่างบทความวิจัยสำหรับตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ

- นักวิจัยที่ปรึกษา รศ. ดร. อนุวัฒน์ ศิริวัฒน์, Conductive and Electroactive Polymers Research Unit, วิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้คำแนะนำต่างๆ ที่เป็นประโยชน์ต่องานวิจัย

- นางสาว วัลภา เนตรดวงตา นักศึกษาปริญญาโท ภาควิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ประยุกต์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ ที่ช่วยทำการทดลองและเก็บข้อมูลการวิจัยบางส่วน

สุดท้ายนี้ ผู้วิจัยขอขอบคุณสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) และสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา (สกอ.) ที่ให้การสนับสนุนทุนวิจัย โดยโครงการวิจัยนี้ได้รับทุนพัฒนาศักยภาพในการทำงานวิจัยของอาจารย์รุ่นใหม่ ประจำปี 2549 (สัญญาเลขที่ MRG 4980140)

หากรายงานวิจัยฉบับนี้มีข้อบกพร่องประการใด ผู้วิจัยต้องขออภัยมา ณ โอกาสนี้ด้วย

ผู้วิจัย
กันยายน 2551

บทสรุปสำหรับผู้บริหาร

รหัสโครงการ: MRG 4980140
 ชื่อโครงการ: การพัฒนาและการวิเคราะห์เครื่องมือวัดค่า pH ที่ทำจากพอลิเมอร์นำไฟฟ้า
 ชื่อนักวิจัย: ดร. วลัยพร ปฤษฎาณ ณ ธีระใจ
 ภาควิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ประยุกต์
 มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ
 E-mail Address: pwalaip@hotmail.com
 ระยะเวลาโครงการ: 1 กรกฎาคม พ.ศ. 2549 ถึง 30 มิถุนายน พ.ศ. 2551

การควบคุมค่าความเป็นกรด-เบส (pH) ถือเป็นปัจจัยอย่างหนึ่งที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาส่วนใหญ่ ดังนั้นเครื่องมือวัดค่า pH ของสารละลายถือเป็นอุปกรณ์พื้นฐานที่จำเป็นในห้องปฏิบัติการทุกแห่ง ถึงแม้ว่าไฟฟ้าเยื่อแก้วจะถูกใช้อย่างแพร่หลาย แต่ยังมีข้อจำกัดในเรื่องของราคา ความเปราะบาง และการรบกวนจาก Na^+ โครงการวิจัยมีวัตถุประสงค์ที่จะพัฒนาขั้ววัด pH ที่เตรียมจากพอลิไพร์โรล (PPy) นำไฟฟ้า ด้วยเทคนิคการเตรียมแบบขั้นตอนเดียวบนขั้วเหล็กกล้าไร้สนิม โดยใช้สารโด้ปที่มีหมู่ฟังก์ชันคล้ายควินไฮโดรอน ผลการตอบสนองของขั้ว PPy ต่อ pH ของสารละลายมีความสัมพันธ์เชิงเส้น ซึ่งมีความชัน $-50.54 \pm 1.67 \text{ mV/pH}$ ณ อุณหภูมิ 28°C ในช่วง pH 2-12 โดยใช้เวลาในการตอบสนองน้อยกว่า 1 นาที มีความเจาะจงต่อ H^+ ค่อนข้างสูงและผลการตอบสนองไม่เบี่ยงเบนไปแม้จะถูกรบกวนจากไอออนอื่น ขั้ว PPy สามารถใช้ซ้ำได้หลายครั้งภายในระยะเวลาประมาณ 1 เดือน และสามารถผลิตซ้ำได้ กลไกของฟิล์ม PPy ในการตอบสนองต่อ pH สามารถอธิบายได้จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคทางไฟฟ้าเคมี เทคนิคทางแสง และการวิเคราะห์เชิงพื้นผิว ผลการตอบสนองต่อ pH ของฟิล์ม PPy ถูกพัฒนาโดยใช้ Oxalic acid เป็นสารโด้ปร่วมระหว่างการสังเคราะห์ การใช้สารโด้ปร่วมนี้ทำให้การยึดติดระหว่างฟิล์มพอลิเมอร์และขั้วเหล็กกล้าไร้สนิมดีขึ้น ส่งผลให้การตอบสนองต่อ pH ของฟิล์ม PPy ดีขึ้นเป็น $-54.67 \pm 0.70 \text{ mV/pH}$ และมีอายุการใช้งานนานกว่า 50 วัน

โครงการวิจัยนี้แสดงให้เห็นถึงความเป็นไปได้ในการเตรียมอุปกรณ์วัด pH ชนิดฟิล์ม PPy เนื่องจากมีกระบวนการเตรียมที่ง่ายบนขั้วเหล็กกล้าไร้สนิมซึ่งมีราคาถูก และยังสามารถพัฒนาเพื่อนำไปใช้ในการวัดค่า pH ของสารละลายในห้องปฏิบัติการและในกระบวนการจริงได้ ผลการวิจัยส่วนหนึ่งจากโครงการวิจัยนี้ ได้รับการยอมรับเพื่อตีพิมพ์เผยแพร่ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติที่อยู่ในฐานข้อมูล ISI ชื่อ Sensors and Actuators B: Chemical (2008), doi:10.1016/j.snb.2008.09.007 (Impact factor 2.93) และ ได้ถูกนำเสนอแบบบรรยายในการประชุมวิชาการระดับชาติ “5th Thailand Materials Science and Technology Conference (MSAT-5)” ในระหว่างวันที่ 18-19 กันยายน 2551 และได้รับรางวัล “Best Paper Presentation Award in Polymers Session”

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อ	ก
Abstract	ข
กิตติกรรมประกาศ	ค
บทสรุปสำหรับผู้บริหาร	ง
สารบัญ	จ
สารบัญตาราง	ช
สารบัญรูป	ซ
Abbreviation	ญ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา	1
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ	2
1.3 ขอบเขตของการวิจัย	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากโครงการวิจัย	2
1.5. การทบทวนสารสนเทศ (Literature review)	3
บทที่ 2 การทดลอง	7
2.1 สารเคมี	7
2.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ	7
2.3 วิธีทำการทดลอง	8
2.3.1 การสังเคราะห์ฟิล์มพอลิพีโรลด้วยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้า	8
2.3.2 การวิเคราะห์คุณสมบัติทางเคมีไฟฟ้าด้วยเทคนิค Cyclic Voltammetry	10
2.3.3 การวิเคราะห์การดูดกลืนแสงด้วยเทคนิค UV-Visible Spectroscopy	11
2.3.4 การวิเคราะห์เชิงพื้นผิว	11
2.3.4.1 Scanning Electron Microscopy	12
2.3.4.2 X-ray Photoelectron Spectroscopy	12
2.3.4.2 Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry	13
2.3.5 การวิเคราะห์ผลการตอบสนองต่อ pH ด้วยเทคนิค Potentiometry	13
2.3.5.1 กราฟเทียบปรับ (Calibration curve)	14
2.3.5.2 การวัดซ้ำ (Repeatability)	15
2.3.5.3 ความเสถียร (Stability) หรือ อายุการใช้งาน (Electrode lifetime)	15
2.3.5.4 ความเจาะจงไอออน (Ion selectivity)	15

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
บทที่ 3 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง	16
3.1 การวิเคราะห์และทดสอบผลการตอบสนองของฟิล์ม PPy-HQS ต่อการเปลี่ยนแปลง pH	16
3.1.1 การศึกษาทางเคมีไฟฟ้าด้วยเทคนิค Cyclic voltammetry	16
3.1.2 การศึกษาการดูดกลืนแสงด้วยเทคนิค UV-Visible Spectroscopy	19
3.1.3 การวิเคราะห์เชิงพื้นผิว	20
3.1.3.1 Scanning Electron Microscopy	20
3.1.3.2 Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry	20
3.1.3.3 X-ray Photoelectron Spectroscopy	24
3.1.4 ผลของสภาวะในการสังเคราะห์ต่อการตอบสนองต่อ pH ของฟิล์ม PPy-HQS	29
3.1.5 ผลการตอบสนองต่อ pH ของฟิล์ม PPy-HQS ด้วยเทคนิค Potentiometry	31
3.1.6 ความเจาะจงของฟิล์ม PPy-HQS	38
3.2 การวิเคราะห์และทดสอบผลการตอบสนองของฟิล์ม PPy-HQS-Ox ต่อการเปลี่ยนแปลง pH	40
3.2.1 การวิเคราะห์ผิวรอยต่อระหว่างฟิล์ม PPy-HQS-Ox และเหล็กกล้าไร้สนิมด้วยเทคนิค XPS	40
3.2.2 ผลการตอบสนองต่อ pH ของฟิล์ม PPy-HQS-Ox เทียบกับฟิล์ม PPy-HQS	42
บทที่ 4 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ	44
4.1 สรุปผลการทดลอง	44
4.2 ข้อเสนอแนะ	45
เอกสารอ้างอิง	46
Output ที่ได้จากโครงการวิจัย	48
ภาคผนวก ก. การเตรียมสารละลายบัฟเฟอร์	50
ภาคผนวก ข. การคำนวณหาค่าคงที่เจาะจง	51
ภาคผนวก ค. บทความวิจัยที่ได้รับการยอมรับเพื่อตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติ	53
ภาคผนวก ง. บทคัดย่อ และ PowerPoint Presentation สำหรับการเผยแพร่ในงานประชุมวิชาการ	63

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.1 การศึกษาคุณสมบัติทางเคมีไฟฟ้าด้วยเทคนิค CV	11
ตารางที่ 3.1 พิกัดและชนิดของส่วนย่อยที่ปรากฏในแมสสเปกตรัมของฟิล์ม PPy-HQS ทั้งในการวิเคราะห์แบบไอออนลบและไอออนบวก	23
ตารางที่ 3.2 องค์ประกอบของพื้นผิว PPy-HQS ที่เคลือบบนแผ่นเหล็กกล้าไร้สนิม ซึ่ง คำนวณได้จาก XPS spectrum	24
ตารางที่ 3.3 ผลเปรียบเทียบการตอบสนองต่อ pH ของฟิล์ม PPy-HQS และ Hydroquinone functionalized PPy electrode	35
ตารางที่ 3.4 ค่า pH ของสารละลายต่างๆ ที่ได้จากการวัดด้วยขั้ว PPy-HQS และ ขั้วไฟฟ้าเยื่อแก้ว	36
ตารางที่ 3.5 ผลการตอบสนองต่อ pH ของฟิล์ม PPy-HQS ที่ระยะเวลาต่างๆ หลังจาก การใช้งานครั้งแรก	38
ตารางที่ 3.6 ผลการตอบสนองต่อ pH ของฟิล์ม PPy-HQS เมื่อมีไอออนรบกวนชนิด ต่างๆ เข้มข้น 0.01 M	39

สารบัญรูป

	หน้า
รูปที่ 1.1 โครงสร้างทางเคมีของ PPy-DBSA	3
รูปที่ 1.2 กราฟเทียบปรับของฟิล์ม PPy-DBSA ที่มีขนาด (a) พื้นที่ 1 mm^2 และ (b) พื้นที่ 1 cm^2	4
รูปที่ 1.3 ปฏิกิริยาการตอบสนองต่อความเป็นกรด-เบสของ Quinhydrone	4
รูปที่ 1.4 โครงสร้างทางเคมีของ Quinhydrone-functionalized Polypyrrole	5
รูปที่ 2.1 แผนภาพเซลล์อิเล็กโตรไลติกในการสังเคราะห์ฟิล์ม PPy	8
รูปที่ 2.2 ขั้วเหล็กกล้าไร้สนิมที่ใช้ในการเคลือบฟิล์ม PPy	9
รูปที่ 2.3 เซลล์ไฟฟ้าเคมีสำหรับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค CV	10
รูปที่ 2.4 เซลล์ไฟฟ้าเคมีที่ใช้ในการทดสอบการตอบสนองต่อ pH ด้วยเทคนิค Potentiometry	13
รูปที่ 3.1 Cyclic voltammogram ของ Hydroquinone monosulfonate โดยใช้ขั้วไฟฟ้า glassy carbon สแกนในสารละลาย HQS 50 mM และมีอัตราการสแกน 50 mV/s พื้นที่ผิวหน้า 0.078 cm^2	17
รูปที่ 3.2 ปฏิกิริยารีดอกซ์ของ Hydroquinone monosulfonate	17
รูปที่ 3.3 Cyclic voltammograms ของฟิล์ม PPy-HQS โดยสแกนในสารละลายบัฟเฟอร์ (a) pH 4 (—), (b) pH 7 (...) และ (c) pH 10 (- - -) อัตราการสแกน 50 mV/s พื้นที่ผิวหน้า 0.078 cm^2	18
รูปที่ 3.4 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงช่วง UV-Visible ของฟิล์ม PPy-HQS (a) ก่อนทำปฏิกิริยา และ หลังทำปฏิกิริยากับสารละลายบัฟเฟอร์ (b) pH 4, (c) pH 7 และ (d) pH 10	19
รูปที่ 3.5 ภาพ SEM ของ ฟิล์ม PPy-HQS ที่เคลือบบนแผ่นเหล็กกล้าไร้สนิมด้วยเทคนิคพอลิเมอร์ไอเซชันแบบเคมีไฟฟ้า	20
รูปที่ 3.6 Negative-ion ToF-SIMS spectrum ของฟิล์ม PPy-HQS ที่เคลือบบนแผ่นเหล็กกล้าไร้สนิม	21
รูปที่ 3.7 Positive-ion ToF-SIMS spectrum ของฟิล์ม PPy-HQS ที่เคลือบบนแผ่นเหล็กกล้าไร้สนิม	22
รูปที่ 3.8 Survey XPS spectrum ของฟิล์ม PPy-HQS ที่เคลือบบนแผ่นเหล็กกล้าไร้สนิม	24
รูปที่ 3.9 High resolution XPS spectra ของ (a) C 1s, (b) N 1s, (c) O 1s และ (d) S 2p ของฟิล์ม PPy-HQS ที่เคลือบบนแผ่นเหล็กกล้าไร้สนิม	26
รูปที่ 3.10 โครงสร้างทางเคมีที่น่าจะเป็นไปได้ของฟิล์ม PPy-HQS	27

สารบัญรูป (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 3.11 High resolution N 1s XPS spectra ของฟิล์ม PPy-HQS หลังจากทำปฏิกิริยากับสารละลายบัฟเฟอร์ (a) pH 4, (b) pH 7 และ (c) pH 10	28
รูปที่ 3.12 กระบวนการ Protonation และ Deprotonation ของฟิล์ม PPy-HQS ในสภาวะกรด-เบส	29
รูปที่ 3.13 ผลการตอบสนองต่อ pH ของ ฟิล์ม PPy-HQS เมื่อถูกสังเคราะห์ที่สภาวะต่างๆ (a) [pyrrole] = [HQS] = 50 mM, เวลา 10 นาที (b) [pyrrole] = [HQS] = 50 mM, ศักย์ไฟฟ้า 1.5 V (c) [HQS] = 50 mM, เวลา 10 นาที, ศักย์ไฟฟ้า 1.5 V และ (d) [pyrrole] 50 mM, เวลา 10 นาที, ศักย์ไฟฟ้า 1.5 V	30
รูปที่ 3.14 ศักย์เซลล์ของฟิล์ม PPy-HQS ในสารละลายบัฟเฟอร์ที่มี pH ต่าง	31
รูปที่ 3.15 กราฟเทียบปรับแสดงความสัมพันธ์ระหว่างศักย์เซลล์ของฟิล์ม PPy-HQS กับ pH ของ สารละลาย	32
รูปที่ 3.16 Electrode Drift แสดงศักย์เซลล์ของฟิล์ม PPy-HQS ในสารละลายบัฟเฟอร์ pH 4, pH 7 และ pH 10 ที่อ่านได้ทุก 30 นาที	33
รูปที่ 3.17 Memory Effect แสดงศักย์ไฟฟ้าของฟิล์ม PPy-HQS เมื่อแช่ใน (a) สารละลายบัฟเฟอร์ pH 4 และ pH 5 และ (b) สารละลายบัฟเฟอร์ pH 8 และ pH 9 สลับไปมาเป็นเวลา 1 ชั่วโมง	33
รูปที่ 3.18 กราฟเทียบปรับของฟิล์ม PPy-HQS เมื่อ (a) วัดจาก pH ต่ำไป pH สูง (—) และ (b) วัดจาก pH สูงไป pH ต่ำ (---)	34
รูปที่ 3.19 กลไกการตอบสนองต่อ pH ของฟิล์ม PPy-HQS	36
รูปที่ 3.20 กราฟเทียบปรับของฟิล์ม PPy-HQS ที่นำมาใช้ซ้ำเป็นระยะเวลาต่างๆ หลังจากการใช้งานครั้งแรก	37
รูปที่ 3.21 กราฟเทียบปรับของฟิล์ม PPy-HQS เมื่อมีไอออนรบกวนชนิดต่างๆ	39
รูปที่ 3.22 High resolution C1s XPS spectra ของเหล็กกล้าไร้สนิมหลังจากสังเคราะห์ฟิล์ม PPy-HQS-Ox เป็นเวลา (a) 5 วินาที (b) 10 วินาที (c) 30 วินาที และ (d) 60 วินาที	41
รูปที่ 3.23 กราฟเทียบปรับของ (a) ฟิล์ม PPy-HQS-Ox และ (b) ฟิล์ม PPy-HQS	42
รูปที่ 3.24 ความชันของกราฟเทียบปรับหลังจากใช้งานเป็นระยะเวลาต่างๆ ของ (a) ฟิล์ม PPy-HQS-Ox และ (b) ฟิล์ม PPy-HQS	43

Abbreviation

CV	Cyclic voltammetry
HQS	Hydroquinone monosulfonate
Ox	Oxalic acid
PPy	Polypyrrole
PPy-HQS	Polypyrrole doped with hydroquinone monosulfonate
PPy-HQS-Ox	Polypyrrole doped with hydroquinone monosulfonate and oxalic acid
SEM	Scanning electron microscopy
TOF-SIMS	Time-of-flight secondary ion mass spectrometry
UV-VIS	Ultraviolet-visible spectroscopy
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา

การควบคุมค่าความเป็นกรด-เบส (pH) ถือเป็นปัจจัยอย่างหนึ่งที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาส่วนใหญ่ ดังนั้นเครื่องมือวัดค่า pH ของสารละลายถือเป็นอุปกรณ์พื้นฐานที่จำเป็นในห้องปฏิบัติการทุกแห่ง ส่วนประกอบที่สำคัญของเครื่องมือวัดค่า pH ของสารละลาย ได้แก่ ขั้วไฟฟ้าชนิดวัดค่าศักย์ไฟฟ้า (Potentiometric electrode) ซึ่งอาศัยความสัมพันธ์ของการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าของขั้วอิเล็กโทรดที่สัมผัสกับสารละลายที่มีค่า pH ต่างๆ กัน ในปัจจุบัน ขั้วไฟฟ้าเยื่อแก้ว (Glass membrane electrode) ถูกนำมาใช้อย่างแพร่หลายในเชิงพาณิชย์ เนื่องจากมีค่าการตอบสนองต่อค่า pH สูง (High sensitivity) และใช้งานได้ดีกับ pH ในช่วงกว้าง อย่างไรก็ตาม ข้อจำกัดของขั้วไฟฟ้าเยื่อแก้ว คือมีราคาสูง และแตกหักเสียหายง่าย นอกจากนี้ ขั้วไฟฟ้าเยื่อแก้วต้องมีสารละลายบรรจุอยู่ภายใน และมีการรบกวนสัญญาณของ Na^+ ทำให้ไม่เหมาะกับการวัด pH ของสารละลายบางประเภท

ปัจจุบันได้มีการวิจัยหาวัสดุอื่นมาใช้เพื่อทดแทนขั้วไฟฟ้าเยื่อแก้ว พอลิเมอร์นำไฟฟ้า (Electrically conducting polymer) เป็นวัสดุชนิดหนึ่งที่นักวิจัยทั่วโลกให้ความสนใจ เนื่องจากพอลิเมอร์นำไฟฟ้ามีสมบัติการแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchange property) ทั้งนี้เป็นผลมาจากการที่โครงสร้างของพอลิเมอร์นำไฟฟ้าประกอบด้วยพันธะเดี่ยวและพันธะคู่สลับกันตลอดทั้งสายโซ่ (Conjugated chain) ทำให้สามารถรับและให้อิเล็กตรอนได้ง่ายกว่าพอลิเมอร์ใช้งานอื่นๆ ข้อดีของพอลิเมอร์นำไฟฟ้าคือมีสมบัติคล้ายกับสารกึ่งตัวนำ (Semiconductor) ในขณะเดียวกันก็ยังคงสมบัติทางกายภาพและสมบัติทางเชิงกลที่ดีของพอลิเมอร์ไว้

พอลิไพร์โรล (Polypyrrole, PPy) ซึ่งเป็นพอลิเมอร์นำไฟฟ้าชนิดหนึ่งที่สังเคราะห์ได้ง่าย และมีค่าการนำไฟฟ้าสูง สามารถให้ผลการตอบสนองต่อ pH ที่ดีในระดับหนึ่ง อย่างไรก็ตาม ข้อจำกัดของ PPy คือ มีระยะเวลาในการตอบสนองช้า (ประมาณ 5 นาที) และยังมีความเฉื่อยเจาะจงต่ำต่อไอออนไฮโดรเจน โครงการวิจัยนี้จึงมุ่งที่จะพัฒนา PPy ในแง่ของการตอบสนองต่อค่า pH ของสารละลาย และความไวต่อการตอบสนอง เพื่อให้มีสมบัติที่ดีขึ้นพอที่จะใช้ทดแทนขั้วไฟฟ้าเยื่อแก้วได้

โครงการวิจัยนี้เป็นการประยุกต์ใช้ทฤษฎีพื้นฐานทางเคมีและทางเคมีไฟฟ้าร่วมกับเทคนิคการวิเคราะห์ทางพื้นผิวขั้นสูง (Advanced surface characterization) เช่น X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) และ Time-of-flight secondary ion mass spectrometry (ToF-SIMS) มาประกอบกันเพื่ออธิบายปฏิกิริยาการตอบสนองต่อ pH ของ PPy และหาแนวทางการปรับปรุง เนื่องจากปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนไฮโดรเจนของฟิล์ม PPy จะเกิดที่พื้นผิวสัมผัสของโพลิเมอร์เป็นหลัก ข้อมูลที่ได้จากโครงการวิจัยนี้จะเป็นประโยชน์ในการพัฒนาขั้ววัด pH จากพอลิเมอร์นำไฟฟ้าซึ่งมีราคาต่ำ และมีคุณสมบัติที่ดีพอเพื่อนำมาใช้ทดแทนขั้วไฟฟ้าเยื่อแก้วได้ในอนาคต

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ

- 1) เพื่อเตรียมขั้วไฟฟ้าวัด pH จากพอลิเมอร์นำไฟฟ้าชนิด PPy
- 2) เพื่อหาแนวทางการปรับปรุงค่าการตอบสนองต่อ pH ของพอลิเมอร์นำไฟฟ้า
- 3) เพื่อสร้างผลงานวิจัยที่สามารถตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติหรือสามารถจดทะเบียนสิทธิบัตรได้
- 4) เพื่อสร้างความร่วมมือกับนักวิจัยอื่นๆ ในระดับนานาชาติ

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

โครงการวิจัยนี้มุ่งเน้นที่จะเตรียมขั้วไฟฟ้าวัดค่า pH ของสารละลายโดยการสังเคราะห์ฟิล์มพอลิเมอร์นำไฟฟ้าชนิด PPy ลงบนขั้วไฟฟ้าที่ทำจากเหล็กกล้าไร้สนิม และพัฒนาความไวและความจำเพาะเจาะจงต่อการตอบสนองต่อการเปลี่ยนแปลง pH ด้วยการเติมหมู่ฟังก์ชันที่คล้ายคลึงกับควินไฮโดรลงไปในโครงสร้างของ PPy นอกจากนั้นยังปรับปรุงสมบัติการยึดติดระหว่างฟิล์ม PPy และขั้วไฟฟ้าที่ทำจากเหล็กกล้าไร้สนิม เพื่อที่จะเพิ่มการตอบสนองและอายุการใช้งานของขั้วไฟฟ้า

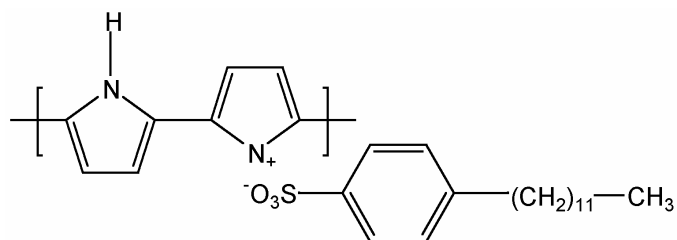
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากโครงการวิจัย

- 1) ได้พัฒนาขั้ววัดค่า pH อย่างง่ายที่ทำจากพอลิเมอร์นำไฟฟ้า
- 2) ได้เพิ่มพูนความรู้และพัฒนาศักยภาพของนักวิจัยซึ่งสามารถนำไปประยุกต์ในการเรียน การสอนได้
- 3) ได้ความร่วมมือกับบุคลากรและสถาบันในต่างประเทศ
- 4) สามารถนำผลงานที่ได้ตีพิมพ์ในระดับนานาชาติได้

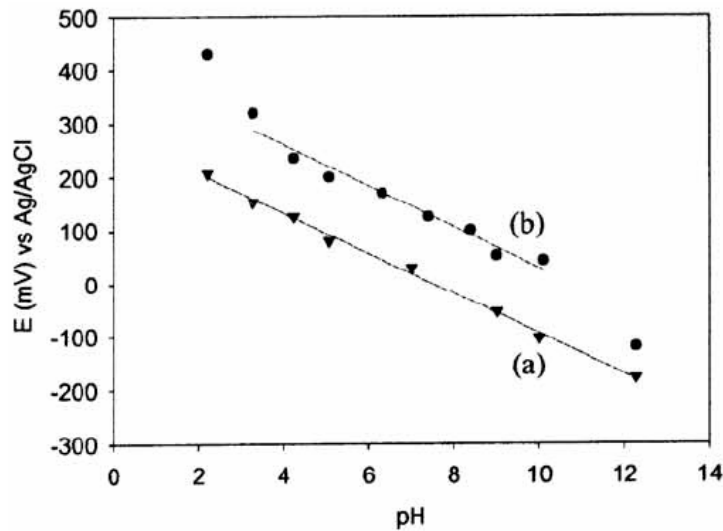
1.5 การทบทวนสารสนเทศ (Literature review)

พอลิไพร์โรล (Polypyrrole, PPy) เป็นพอลิเมอร์นำไฟฟ้าชนิดหนึ่งที่ถูกศึกษาอย่างแพร่หลายเพื่อนำมาประยุกต์ใช้งานในด้านต่างๆ รวมทั้งการใช้เป็นเครื่องมือตรวจวัดสาร (Sensor) [1-5] ทั้งนี้เนื่องจาก PPy มีสมบัติการแลกเปลี่ยนไอออนและนำไฟฟ้าได้ ดังนั้นจึงสามารถนำมาใช้งานเป็นขั้วไฟฟ้าเจาะจงไอออน (Ion-selective electrode) [6] กลไกการตอบสนองต่อไอออนของ PPy ประกอบด้วย ปฏิกริยารีดอกซ์ระหว่างไอออนในสารละลายกับฟิล์ม PPy ปฏิกริยาการรับและให้โปรตอน (Protonation-deprotonation) ของ ฟิล์ม PPy และปฏิกริยาการรับและให้โปรตอนของ สารโด้ป [7]

หลายปีที่ผ่านมาได้มีการศึกษาการเปลี่ยนแปลงค่าศักย์ไฟฟ้าของฟิล์ม PPy เมื่อสัมผัสกับสารละลายที่มีค่า pH ต่างๆ กัน [1,8] พบว่าการแลกเปลี่ยน H^+ ของฟิล์มโพลิไพร์โรล เกี่ยวข้องกระบวนการ Protonation และ Deprotonation ของ PPy จากการศึกษาเบื้องต้นของ นักวิจัยหัวหน้าโครงการ พบว่า ฟิล์มโพลิไพร์โรลที่โด้ปด้วย Dodecylbenzene sulfonic acid (PPy-DBSA) (รูปที่ 1.1) มีค่าการนำไฟฟ้าสูงและมีสมบัติเชิงกลที่ดีมาก [9] ความสัมพันธ์ระหว่าง ค่าศักย์เซลล์ของฟิล์ม PPy-DBSA และค่า pH ของสารละลายเป็นความสัมพันธ์เชิงเส้น มีความชัน เท่ากับ -38 mV/pH [10] โดยเวลาในการตอบสนอง และช่วง pH ที่ใช้งานขึ้นกับขนาดและลักษณะ ของขั้วไฟฟ้า ดังแสดงในรูปที่ 1.2 ฟิล์ม PPy-DBSA ที่มีขนาดใหญ่ (พื้นที่ 1 cm^2) ใช้เวลาในการ ตอบสนองประมาณ 600 วินาทีในช่วง pH 3-10 ในขณะที่ฟิล์ม PPy-DBSA ที่มีขนาดเล็ก (พื้นที่ 1 mm^2) ใช้เวลาในการตอบสนองประมาณ 50-100 วินาทีในช่วง pH 2-12 [10] อย่างไรก็ตาม ฟิล์ม PPy-DBSA ยังมีการตอบสนองต่อ pH ที่ไม่ดีพอเมื่อเทียบกับขั้วไฟฟ้าเยื่อแก้วซึ่งมีการตอบสนอง ต่อ pH เท่ากับ -59 mV/pH ณ อุณหภูมิ 25°C

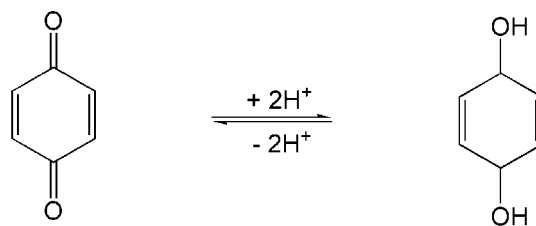


รูปที่ 1.1 โครงสร้างทางเคมีของ PPy-DBSA



รูปที่ 1.2 กราฟเทียบปรับของฟิล์ม PPy-DBSA ที่มีขนาด (a) พื้นที่ 1 mm^2 และ (b) พื้นที่ 1 cm^2 [10]

ควินไฮโดรอน (Quinhydrone) เป็นสารผสมที่ประกอบด้วย เบนโซควิโนน (Benzoquinone) และไฮโดรควิโนน (Hydroquinone) (อัตราส่วน 1:4) และเป็นสารที่มีความไวต่อค่า pH โดยมีการเปลี่ยนแปลงอย่างผันกลับได้ระหว่างโครงสร้างทั้งสอง [11] ดังแสดงในรูปที่ 1.3 งานวิจัยที่ผ่านมาได้รายงานการตอบสนองต่อของขั้ววัด pH ที่เตรียมจากควินไฮโดรอนว่ามีค่าใกล้เคียงกับขั้วไฟฟ้าเยื่อแก้ว คือ -57 mV/pH ณ อุณหภูมิ 25°C แต่สามารถใช้กับสารละลายที่มี pH ไม่เกิน 9.5 [12]

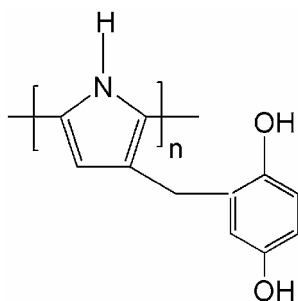


รูปที่ 1.3 ปฏิกิริยาการตอบสนองต่อความเป็นกรด-เบสของ Quinhydrone [11]

ในปี ค.ศ. 1994 Aquino-Binag *et.al.* ได้มีการนำควินไฮโดรอนมาผสมกับพอลิไวนิลคลอไรด์ (Polyvinyl chloride) และนำไปเคลือบเป็นฟิล์มอยู่บนคาร์บอน พบว่า ฟิล์มดังกล่าวให้ผลการตอบสนองต่อค่า pH เท่ากับ 44 mV/pH ที่อุณหภูมิ 25°C [13] อย่างไรก็ตาม เนื่องจากพอลิไวนิลคลอไรด์มีสมบัติไม่นำไฟฟ้า และการผสมกันของพอลิไวนิลคลอไรด์และควินไฮโดรอนนั้นเกิดการแยกเฟสอย่างชัดเจน ทำให้ค่าการตอบสนองต่อ pH ที่ได้มีความเบี่ยงเบนมากในแต่ละครั้ง

ของการทดสอบ ดังนั้นต่อมา จึงได้มีการพยายามนำควินไฮโดรนาผสมกับ PPy และพบว่า การตอบสนองต่อค่า pH ของดีซันแต่ก็ยังคงไม่สามารถแก้ปัญหาเรื่องการทำซ้ำได้ (Reproducibility)

เพื่อจะแก้ปัญหारेื่องของการไม่เข้ากันของควินไฮโดรและ PPy Aquino-Binag *et.al.* จึงได้ปรับปรุงโครงสร้างของมอนอเมอร์ฟีโรลโดยการเติมหมู่ฟังก์ชันที่คล้ายคลึงกับโครงสร้างของควินไฮโดรเข้าไปในโมเลกุลของมอนอเมอร์ฟีโรล (รูปที่ 1.4) และนำมอนอเมอร์ที่ได้จากการปรับปรุงโครงสร้างนี้ไปเตรียมเป็นฟิล์มบนขั้วแพลตตินัม (Platinum electrode) ด้วยวิธีการทางเคมีไฟฟ้า [14] พบว่าการตอบสนองต่อค่า pH ของฟิล์มนี้มีค่าสูงขึ้นคือ -46 mV/pH ที่อุณหภูมิ 25 °C และสามารถทำซ้ำได้ แต่ข้อจำกัดของการเตรียมฟิล์มนี้คือ มีกระบวนการสังเคราะห์ที่ซับซ้อนหลายขั้นตอน และมีการใช้สารเคมีและขั้วแพลตตินัมที่มีราคาแพง นอกจากนั้นการสังเคราะห์ดังกล่าวยังให้ผลผลิตที่ค่อนข้างต่ำ จึงไม่เหมาะกับการนำไปผลิตในปริมาณมาก



รูปที่ 1.4 โครงสร้างทางเคมีของ Quinhydrone-functionalized Polypyrrole

โดยทั่วไป ขั้วไฟฟ้าที่ใช้ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์นำไฟฟ้าด้วยเทคนิคพอลิเมอร์ไรเซชันแบบเคมีไฟฟ้า มักทำจากวัสดุที่มีราคาสูง เช่น แพลตตินัม ทอง หรือ แกสสิคาร์บอน (Glassy carbon) เนื่องจากวัสดุเหล่านี้มีสมบัติเป็นขั้วไฟฟ้าเฉื่อย (Inert electrode) ไม่รบกวนปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชัน อย่างไรก็ตาม จากงานวิจัยที่ผ่านมา ได้มีการรายงานการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันของฟิล์ม PPy บนขั้วไฟฟ้าที่ทำจากเหล็กกล้าไร้สนิม [15] ถึงแม้ว่าจะพบการละลายออกมาของเหล็ก (Iron dissolution) จากขั้วเหล็กกล้าไร้สนิมที่เป็นขั้วแอโนด แต่ไม่ส่งผลต่อสมบัติของฟิล์ม PPy ที่เตรียมได้ นอกจากนั้น การเพิ่มแรงยึดติด (Adhesion force) ระหว่างฟิล์ม PPy และขั้วเหล็กกล้าไร้สนิมสามารถทำได้โดยใช้กรดออกซาลิก (Oxalic acid) เป็นสารโด๊ป [16] โดยพบว่าจะเกิดชั้นของ Iron oxalate dihydrate ก่อนที่จะเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันของ PPy ตามมา

โครงการวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์ที่จะพัฒนาการเตรียมฟิล์ม PPy ที่มีประสิทธิภาพสูงในการตอบสนองต่อ pH ด้วยวิธีการสังเคราะห์ที่ง่าย แบบขั้นตอนเดียว ราคาไม่แพงและผลิตซ้ำได้ โดยมีการใช้ Hydroquinone monosulfonate (HQS) เป็นสารโด๊ป เนื่องจาก HQS มีโครงสร้างทางเคมีคล้ายกับควินไฮโดร และใช้แท่งเหล็กกล้าไร้สนิมเป็นขั้วไฟฟ้า แทนขั้วไฟฟ้าที่มีราคาสูง รวมทั้งศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้า สมบัติเชิงพื้นผิว และผลการตอบสนองต่อ pH ของฟิล์ม PPy

ดังกล่าว นอกจากนั้นยังได้มีแนวทางการยัดติระหว่างขั้วเหล็กกล้าไร้สนิมและฟิล์ม PPy โดยการใช้กรดออกซาลิกเป็นสารได้ปรวม เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพและอายุการใช้งานของขั้ววัด pH ที่เตรียมจาก PPy ผลการทดลองที่ได้จากโครงการวิจัยนี้ สามารถใช้เป็นข้อมูลในการพัฒนาขั้ววัด pH จากพอลิเมอร์นำไฟฟ้า เพื่อใช้ทดแทนขั้วไฟฟ้าเยื่อแก้วต่อไป

บทที่ 2

การทดลอง

2.1 สารเคมี

- 1) Pyrrole (99%, Fluka)
- 2) Hydroquinone monosulfonate, Potassium salt (Reagent grade, Merck)
- 3) Oxalic acid, Ox (Reagent grade, BDH)
- 4) Tri-sodium phosphate.10H₂O , Na₃PO₄.10H₂O (Reagent grade, Ajax)
- 5) Citric acid (ACS grade, Merck)
- 6) Boric acid (Reagent grade, Ajax)
- 7) Sodium chloride, NaCl (Laboratory grade, BDH)
- 8) Sodium nitrate, NaNO₃ (Laboratory grade, BDH)
- 9) Sodium sulfate, Na₂SO₄ (Laboratory grade, BDH)
- 10) Magnesium sulfate, MgSO₄ (Laboratory grade, BDH)
- 11) Aluminium sulfate, Al₂(SO₄)₃ (Laboratory grade, BDH)
- 12) Zinc sulfate, ZnSO₄ (Laboratory grade, BDH)

2.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ

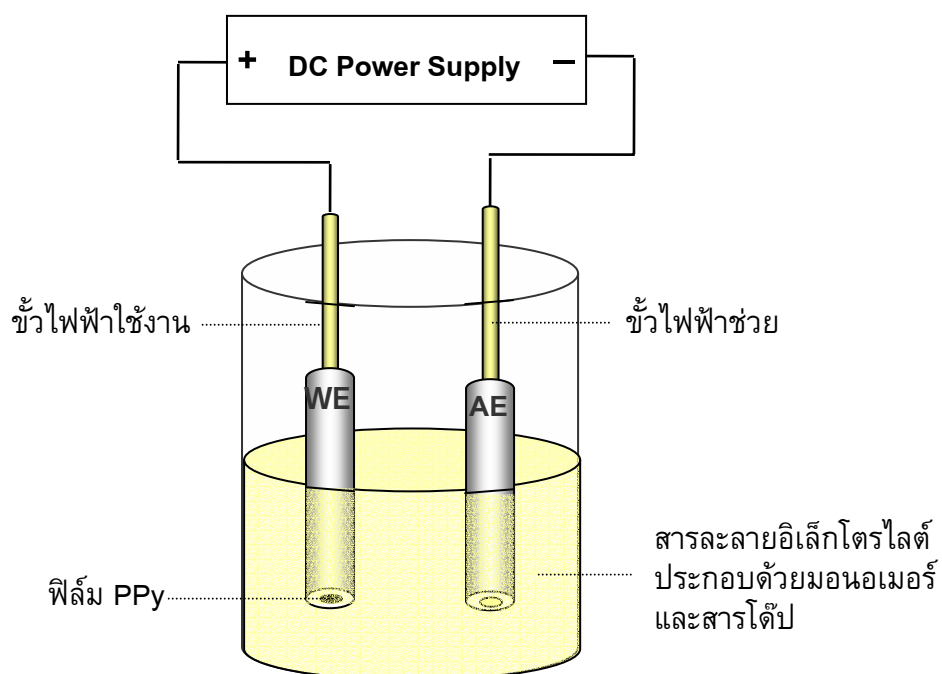
- 1) Ag/AgCl Reference electrode (Metrohm)
- 2) Stainless steel (Material number 1.4316)
- 3) DC Power supply (Model GPC 3030D, Instek, Taiwan)
- 4) Digital multimeter/data acquisition system Multimeter (Model 2700, Kiethley, US)
- 5) pH meter (Model 510, Eutech, US).
- 6) VMP Multipotentiostat with EC-Lab[®] software (Bio-Logic Science Instruments, France)

- 7) Ultraviolet-visible spectrophotometer, UV-VIS (Perkin Elmer)
- 8) Scanning electron microscope, SEM (Model JSM-6480LV, JEOL, Japan)
- 9) X-ray photoelectron spectrometer, XPS (Model Kratos Axis Ultra DLD spectrometer, Kratos, UK)
- 10) Time-of-flight spectrometer, ToF-SIMS (Model ToF-SIMS IV instrument, ION-TOF GmbH, Germany)

2.3 วิธีทำการทดลอง

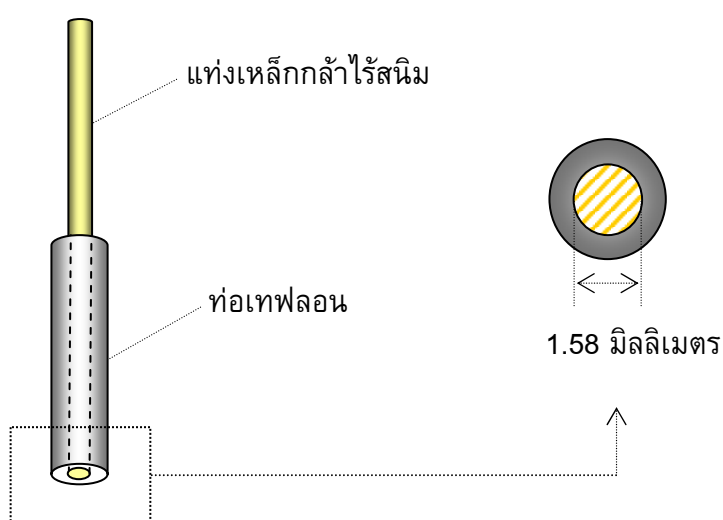
2.3.1 การสังเคราะห์ฟิล์มพอลิไพร์โรลด้วยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้า

มอนอเมอร์ไพร์โรล (Pyrrole) ถูกทำให้บริสุทธิ์โดยการกลั่นแบบลดความดันซ้ำ 2 ครั้ง ฟิล์มพอลิไพร์โรล (Polypyrrole, PPy) ถูกเตรียมด้วยเทคนิคการพอลิเมอไรเซชันทางเคมีไฟฟ้าแบบศักย์คงที่ (Potentiostatic electropolymerization) ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ซึ่งประกอบด้วยมอนอเมอร์ไพร์โรลบริสุทธิ์และ Hydroquinone monosulfonate (HQS) โดยมีน้ำปราศจากไอออน (Deionized water, resistivity $\geq 18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$) หรือน้ำ DI เป็นตัวทำละลาย รูปที่ 2.1 แสดงแผนภาพเซลล์อิเล็กโทรไลต์ (Electrolytic cell) ในการสังเคราะห์ฟิล์ม PPy



รูปที่ 2.1 แผนภาพเซลล์อิเล็กโทรไลต์ในการสังเคราะห์ฟิล์ม PPy

การเตรียมขั้วไฟฟ้า PPy สำหรับศึกษาการตอบสนองต่อค่า pH ของสารละลาย ทำโดยการสังเคราะห์ฟิล์ม PPy บนขั้วไฟฟ้าใช้งาน (Working electrode) ที่เตรียมจากแท่งเหล็กกล้าไร้สนิม (Material number 1.4316 ประกอบด้วย Fe ~66%, C < 0.025%, Si 0.8%, Mn 1.8%, Ni 10.0%, Cr 20.0%, Mo < 0.3% และ Cu < 0.2%) ที่ฝังอยู่ในท่อเทฟลอน (รูปที่ 2.2) พื้นที่ของเหล็กกล้าไร้สนิมในการสังเคราะห์เท่ากับ 0.078 ตารางเซนติเมตร โดยมีขั้วไฟฟ้าช่วย (Auxiliary electrode) ทำจากเหล็กกล้าไร้สนิมเช่นเดียวกัน ส่วนการเตรียมฟิล์ม PPy สำหรับการวิเคราะห์เชิงพื้นผิว ทำโดยใช้แผ่นเหล็กกล้าไร้สนิมขนาด 10 mm x 15 mm เป็นทั้งขั้วไฟฟ้าทำงานและขั้วไฟฟ้าช่วย ก่อนการสังเคราะห์ทุกครั้งต้องทำความสะอาดเหล็กกล้าไร้สนิมโดยการขัดด้วยผงอลูมินา และล้างด้วยน้ำ DI โดยใช้คลื่นเหนือเสียง (Ultra sonication)



รูปที่ 2.2 ขั้วเหล็กกล้าไร้สนิมที่ใช้ในการเคลือบฟิล์ม PPy

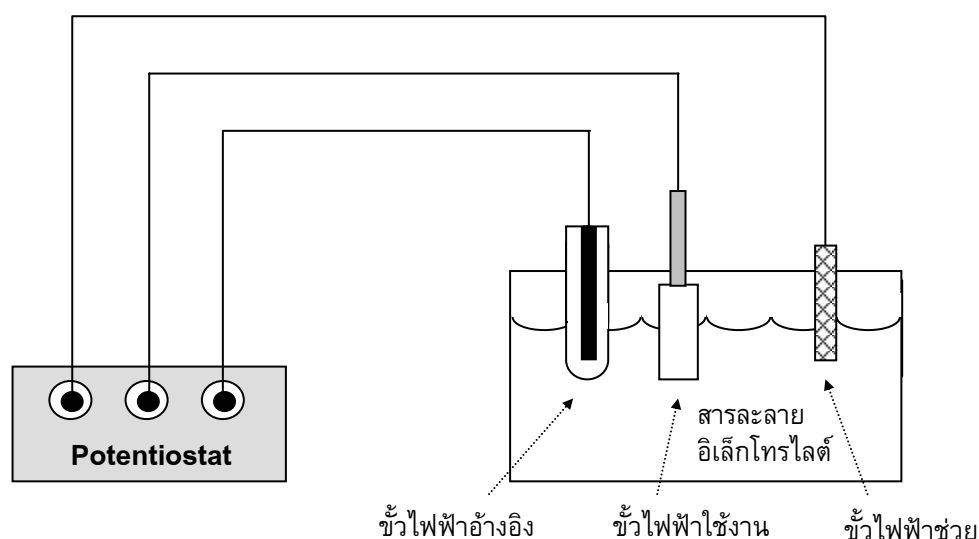
เพื่อศึกษาผลของสภาวะในการสังเคราะห์ฟิล์ม PPy ที่ได้ปฏิกิริยาด้วย HQS (แทนด้วยสัญลักษณ์ PPy-HQS) ต่อการตอบสนองต่อ pH ของสารละลาย ในการสังเคราะห์จึงได้มีการเปลี่ยนแปลงสภาวะต่างๆ ได้แก่ ความเข้มข้นของมอนอเมอร์ฟีโรลและ HQS ในช่วง 25 mM ถึง 125 mM ศักย์ไฟฟ้าที่ป้อนในช่วง 1.0 V ถึง 2.0 V และเวลาในการโพลิเมอร์เซชันจาก 5 นาที ถึง 15 นาที หลังจากเกิดปฏิกิริยาตามเวลาที่กำหนด นำขั้วไฟฟ้าใช้งานที่เคลือบฟิล์ม PPy มาล้างด้วยน้ำ DI และเก็บไว้ในโถดูดความชื้นอย่างน้อย 4 ชั่วโมง ก่อนนำไปวิเคราะห์ต่อไป

สำหรับการสังเคราะห์ฟิล์ม PPy โดยมี Oxalic acid เป็นสารโคโดปรั้ม (Co-dopant) ทำเหมือนการสังเคราะห์ฟิล์ม PPy-HQS ที่กล่าวไว้ข้างต้น เพียงแต่เปลี่ยนสารโคโดป จาก HQS เป็นสารละลายผสมของ HQS และ Oxalic acid ตามลำดับ ความเข้มข้นของสารละลายทั้งสองเท่ากับ 50 mM และป้อนศักย์ไฟฟ้าคงที่ 1.5 V และใช้เวลาในการสังเคราะห์ 10 นาที

2.3.2 การวิเคราะห์คุณสมบัติทางเคมีไฟฟ้าด้วยเทคนิค Cyclic Voltammetry

Cyclic Voltammetry (CV) เป็นเทคนิคทางเคมีไฟฟ้าที่นิยมใช้ศึกษาสมบัติทางเคมีของสาร โดยการสแกนศักย์ไฟฟ้าในช่วงระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้าที่เป็นลบมากกว่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันของสาร กับศักย์ไฟฟ้าที่เป็นบวกมากกว่าศักย์ไฟฟ้าออกซิเดชันของสาร สารที่มีความว่องไวทางไฟฟ้า (Electroactive material) จะเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ ซึ่งจะปรากฏพีคของกระแสออกซิเดชัน (Anodic peak) และ พีคของกระแสรีดักชัน (Cathodic peak) ณ ตำแหน่งของศักย์ไฟฟ้าที่เกิดออกซิเดชันและรีดักชัน ตามลำดับ ลักษณะรูปร่างของ Cyclic voltammogram ขึ้นอยู่กับหลายปัจจัย เช่น ช่วงของศักย์ไฟฟ้าที่สแกน อัตราการสแกน ชนิดและขนาดของขั้วไฟฟ้า และชนิดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ เป็นต้น

การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค CV ประกอบด้วย เซลล์โวลแทมเมตรี (Voltammetric cell) และเครื่องควบคุมศักย์ไฟฟ้าและอ่านกระแส (Potentiostat) ดังแสดงในรูปที่ 2.3 สำหรับเซลล์โวลแทมเมตรี ประกอบด้วย ขั้วไฟฟ้า 3 ขั้ว (ขั้วทำงาน ขั้วช่วย และขั้วอ้างอิง) และสารละลายอิเล็กโทรไลต์



รูปที่ 2.3 เซลล์ไฟฟ้าเคมีสำหรับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค CV

การวิเคราะห์คุณสมบัติทางเคมีไฟฟ้าในโครงการวิจัยนี้มี 2 ลักษณะ คือ การวิเคราะห์ปฏิกิริยารีดอกซ์ของสารได้ป และ การวิเคราะห์คุณสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของ PPy ในสารละลายที่มี pH ต่างๆ โดยมีการเลือกใช้ขั้วไฟฟ้าใช้งานและสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ดังแสดงในตารางที่ 2.1 การทดลองทุกครั้งใช้แท่งแพลตินัมเป็นขั้วไฟฟ้าช่วย และ Ag/Ag/Cl เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง อัตราการสแกนศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ 50 mV/s โดยเริ่มสแกนจากศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ 0 V ไปทางบวก

ตารางที่ 2.1 การศึกษาคุณสมบัติทางเคมีไฟฟ้าด้วยเทคนิค CV

การทดลอง	ชนิดขั้วทำงาน	สารละลายอิเล็กโทรไลต์
การวิเคราะห์ปฏิกิริยารีดอกซ์ของสารโด้ป	Glassy carbon	สารโด้ป
การวิเคราะห์คุณสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของ PPy ในสารละลายที่มี pH ต่างๆ	ขั้วเหล็กกล้าไร้สนิมที่เคลือบฟิล์ม PPy	สารละลายบัฟเฟอร์ที่มี pH ที่กำหนด

2.3.3 การวิเคราะห์การดูดกลืนแสงด้วยเทคนิค UV-Visible Spectroscopy

UV-Visible Spectroscopy (UV-VIS) เป็นเทคนิคที่นิยมใช้ในการศึกษาโครงสร้างของพอลิเมอร์นำไฟฟ้า การดูดกลืนแสงในช่วง UV-VIS (300 – 1100 nm) ของพอลิเมอร์นำไฟฟ้าเกิดจากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนระหว่างแถบวาเลนซ์ (Valence band) และแถบนำไฟฟ้า (Conduction band) ของโมเลกุล สำหรับในโครงการวิจัยนี้จะใช้เทคนิค UV-VIS เพื่อศึกษาการเปลี่ยนแปลงลักษณะโครงสร้างของ PPy เมื่ออยู่ในสารละลายที่มีความเป็นกรด-เบสต่างกัน

ในการวิเคราะห์การดูดกลืนแสงของฟิล์ม PPy ทำได้โดยการสังเคราะห์ฟิล์มบาง PPy บนกระจก Indium-Tin oxide (ITO) หรือกระจกนำไฟฟ้า จากนั้นนำฟิล์ม PPy บนกระจกนำไฟฟ้าดังกล่าวไปแช่ในสารละลายบัฟเฟอร์ pH 4, pH 7 และ pH 10 เป็นเวลา 10 นาที ทำให้แห้งและนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงในช่วง 300 – 1000 nm

2.3.4 การวิเคราะห์เชิงพื้นผิว

เทคนิคทางสเปกโทรสโกปีที่ใช้ในการวิเคราะห์เชิงพื้นผิวของฟิล์ม PPy ในโครงการวิจัยนี้ได้แก่ Scanning Electron Microscopy, X-ray Photoelectron Spectroscopy และ Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry สำหรับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค X-ray Photoelectron Spectroscopy และ Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry นั้นได้รับความอนุเคราะห์จาก Assoc. Prof. Paul Pigram นักวิจัยที่ปรึกษา ในการส่งชิ้นงานตัวอย่างไปวิเคราะห์ที่ Centre for Materials and Surface Science, La Trobe University ประเทศออสเตรเลีย

การเตรียมสารตัวอย่างสำหรับการวิเคราะห์ทำได้โดยการสังเคราะห์ฟิล์ม PPy ด้วยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้าดังที่กล่าวมาแล้วในตอน 2.3.1 โดยใช้ แผ่นเหล็กกล้าไร้สนิมขนาด 10 mm x 15 mm เป็นทั้งขั้วไฟฟ้าทำงานและขั้วไฟฟ้าช่วย แผ่นเหล็กกล้าไร้สนิมที่เคลือบด้วยฟิล์ม PPy จะถูกนำไปวิเคราะห์เชิงพื้นผิว ดังนี้

2.3.4.1 Scanning Electron Microscopy

Scanning Electron Microscopy (SEM) เป็นเทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวทางกายภาพของสารตัวอย่างแบบสามมิติ รวมทั้งสามารถวิเคราะห์หองค์ประกอบของสารตัวอย่างได้ด้วย เทคนิค SEM มีกำลังขยายสูงสุดถึง 100,000 เท่า โดยสร้างภาพจากสัญญาณที่สะท้อนจากสารตัวอย่างเมื่อถูกยิงด้วยลำอิเล็กตรอนซึ่งมีความยาวคลื่นสั้น ทำให้ SEM สามารถแยกแยะเชิงระยะได้ถึง 0.2 nm และด้วยความสามารถในการบีบอิเล็กตรอนให้เป็นมุมแคบได้ ทำให้ได้ภาพที่มีแสดงความลึกของพื้นผิวได้ ในการวิเคราะห์พื้นผิวของฟิล์ม PPy ชิ้นงานจะถูกนำไปติดบน Stub และเคลือบด้วยทองคำก่อนการวิเคราะห์ทุกครั้ง

2.3.4.2 X-ray Photoelectron Spectroscopy

X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) เป็นเทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์องค์ประกอบของพื้นผิวที่ความลึกประมาณ 5 – 10 nm โดยการยิงรังสีเอกซ์ (X-ray) ที่ทราบพลังงาน (hν) ไปยังพื้นผิว อิเล็กตรอนที่อยู่ในชั้นพลังงานต่างๆ ของอะตอมจะหลุดออกมา และเรียกอิเล็กตรอนเหล่านี้ว่า โฟโตอิเล็กตรอน (Photoelectron) พลังงานจลน์ (Kinetic energy, E_k) ของโฟโตอิเล็กตรอนจะถูกวัดโดยเครื่องวัดพลังงาน (Energy analyzer) พลังงานยึดเหนี่ยว (Binding energy, E_b) ของอิเล็กตรอนซึ่งเป็นค่าเฉพาะของอะตอมแต่ละชนิด จะถูกคำนวณตามสมการที่ (2.1)

$$E_b = h\nu - E_k \quad (2.1)$$

พลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนเป็นค่าเฉพาะของอะตอมแต่ละชนิด ดังนั้นจึงสามารถบอกชนิดของธาตุที่เป็นองค์ประกอบบนพื้นผิวได้ และเนื่องจากค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอะตอม ขึ้นอยู่กับสภาวะแวดล้อมของอะตอมเหล่านั้น XPS จึงให้ข้อมูลเกี่ยวกับสภาวะทางเคมี (Chemical state) หรือ พันธะเคมี (Chemical bonding) ได้ด้วย นอกจากนี้ XPS ยังสามารถใช้ในการวิเคราะห์เชิงปริมาณได้ด้วย [17]

โครงการวิจัยนี้ใช้เครื่อง XPS รุ่น Kratos Axis Ultra DLD ซึ่งประกอบด้วยแหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์ชนิด Al K α (พลังงาน 1486.6 eV) ทำงานที่ 150 วัตต์ สเปกตรัมแบบสำรวจ (Survey spectrum) และสเปกตรัมแบบความละเอียดสูง (High-resolution region spectrum) ถูกบันทึกโดยใช้ pass energy เท่ากับ 160 eV และ 20 eV ตามลำดับ เครื่องมีวิเคราะห์ถูกเทียบปรับ (Calibration) โดยใช้ฟีดของ Au 4f_{7/2} ซึ่งมีพลังงานยึดเหนี่ยวเท่ากับ 83.98 eV ส่วนเส้นสเปกตรัมที่ได้ถูกปรับให้ถูกต้องด้วยการอ้างอิงกับ ฟีดของ C-C ซึ่งมีพลังงานยึดเหนี่ยวเท่ากับ 285.0 eV พื้นผิวในการวิเคราะห์เท่ากับ 700 μm $\times$ 300 μm การวิเคราะห์เส้นสเปกตรัมทำโดยใช้โปรแกรม CasaXPS software (version 2.0.37, Casa Software Ltd. (UK))

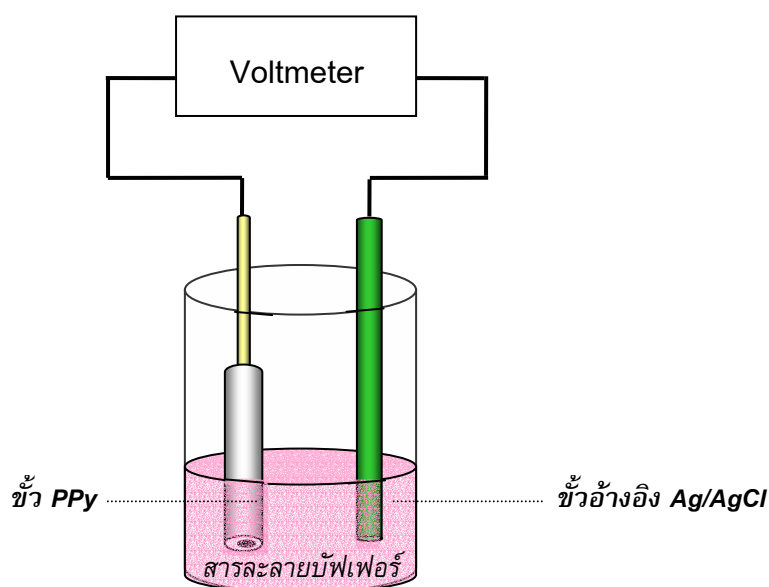
2.3.4.3 Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry

Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry (ToF-SIMS) เป็นเทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์องค์ประกอบระดับโมเลกุล (Molecular composition) ของพื้นผิวที่มีความลึกประมาณ 1 – 2 nm โดยการยิงไอออนหลัก (Primary ion) ซึ่งมีพลังงานในช่วง 10^3 eV ไปยังพื้นผิว พลังงานของไอออนหลักจะถูกถ่ายไปยังพื้นผิวเนื่องจากการชน และปลดปล่อยอนุภาคที่มีพลังงานต่างๆ ออกมา โดยถ้าอนุภาคที่หลุดออกจากพื้นผิวเป็นไอออน จะเรียกว่า Secondary ion และจะถูกวิเคราะห์ด้วย แมสสเปกโตรมิเตอร์ (Mass spectrometer) สเปกตรัม ToF-SIMS จะให้ข้อมูลเกี่ยวกับน้ำหนักของส่วยย่อย (Fragment) ที่แตกออกมาจากโมเลกุลที่อยู่บนพื้นผิว ทำให้ทราบข้อมูลเกี่ยวกับโมเลกุลเหล่านั้นได้ [18]

โครงการวิจัยนี้ใช้เครื่อง ToF-SIMS รุ่น ToF-SIMS IV (ION-TOF GmbH, Germany) โดยมี Bismuth เป็นแหล่งกำเนิดไอออนหลักที่มีพลังงาน 25 keV วัดความดันในห้องวิเคราะห์ (Analysis chamber) ถูกควบคุมให้ต่ำกว่า 1×10^{-8} ทอร์รี่ ในการวิเคราะห์ secondary ion ทำทั้งระบบไอออนบวกและไอออนลบ พื้นที่ในการวิเคราะห์เท่ากับ $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ ความละเอียดในการวิเคราะห์น้ำหนักมีมากกว่า 7500 at $m/z = 29$

2.3.5 การวิเคราะห์ผลการตอบสนองต่อ pH ด้วยเทคนิค Potentiometry

Potentiometry เป็นวิธีการวิเคราะห์หาปริมาณของสารตัวอย่าง โดยการวัดค่าศักย์เซลล์เคมีไฟฟ้าของวงจรที่ประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าสองขั้ว ได้แก่ ขั้วไฟฟ้าใช้งานและขั้วไฟฟ้าอ้างอิงกับสารละลายตัวอย่าง ดังแสดงในรูปที่ 2.4 ณ สภาวะสมดุลของการดำเนินปฏิกิริยาเคมีแบบผันกลับของสารละลายตัวอย่างนั้น ซึ่งเป็นสภาวะที่แทบไม่มีการไหลของกระแสเกิดขึ้นภายในวงจรเลย



รูปที่ 2.4 เซลล์ไฟฟ้าเคมีที่ใช้ในการทดสอบการตอบสนองต่อ pH ด้วยเทคนิค Potentiometry

การเกิดปฏิกิริยาเคมีของสารตัวอย่างเกิดที่บริเวณผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าใช้งาน หรือเรียกอีกอย่างว่า ขั้วไฟฟ้าบ่งชี้ (Indicating electrode) ดังนั้น ศักย์ของเซลล์ (E) จะสัมพันธ์กับความเข้มข้นของสารละลายตัวอย่างตามสมการเนินสต์ (Nernst's equation) [8] สำหรับการวัดความเข้มข้นของไอออนไฮโดรเจน (H^+) หรือ ค่า pH ด้วยเทคนิค Potentiometry จะมีความสัมพันธ์กับ ศักย์เซลล์ของขั้วไฟฟ้าใช้งาน ดังสมการ (2.2)

$$E = E^\circ - \frac{(2.303RT)}{(nF)} \log[H^+] \quad (2.2)$$

เมื่อ E° เท่ากับศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของเซลล์, R เท่ากับค่าคงที่ของแก๊ส, T เท่ากับอุณหภูมิสัมบูรณ์, F เท่ากับค่าคงที่ฟาราเดย์ (96,487 คูลอมบ์ต่อโมล) และ n คือจำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้อง สำหรับ $n = 1$ (H^+) ที่อุณหภูมิ $25^\circ C$ จะได้สมการ (2.3)

$$E = E^\circ + 0.0591pH \quad (2.3)$$

โดยหมายถึงค่าศักย์ของขั้วไฟฟ้าใช้งานเปลี่ยนแปลง 59.1 mV เมื่อ pH ของสารละลายเปลี่ยนไป 1 หน่วย ซึ่งเป็นไปตามความสัมพันธ์ตามสมการเนินสต์

โครงการวิจัยนี้ใช้ขั้วเหล็กกล้าไร้สนิมเคลือบฟิล์ม PPy เป็นขั้วไฟฟ้าใช้งานเพื่อวัด ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เทียบกับขั้วอ้างอิง ในสารละลายบัฟเฟอร์ ก่อนใช้งานทุกครั้งต้องทำการปรับสภาพ (Conditioning) ของฟิล์ม PPy โดยการแช่ในสารละลายปรับสภาพ (Conditioning solution) ที่เตรียมจาก สารละลาย HQS เข้มข้น 50 mM เป็นเวลาอย่างน้อย 1 วัน และเมื่อต้องการใช้งานให้นำมาล้างด้วยน้ำ DI

2.3.5.1 กราฟเทียบปรับ (Calibration curve)

กราฟเทียบปรับ เป็นกราฟมาตรฐานระหว่างศักย์เซลล์ กับความเข้มข้นของ H^+ ใน เทอมของ pH โดยเป็นความสัมพันธ์เชิงเส้นตรง มีค่าความชันกราฟ (Slope) คงที่ ณ อุณหภูมิ หนึ่งๆ เส้นกราฟนี้ใช้ในการเทียบหา pH ในสารตัวอย่างเมื่อรู้ค่าศักย์เซลล์ของสารตัวอย่าง

โครงการวิจัยนี้จะสร้างกราฟเทียบปรับ โดยวัดศักย์ของเซลล์ไฟฟ้า (E) ที่มี ขั้วไฟฟ้าใช้งานเป็นขั้วเหล็กกล้าไร้สนิมเคลือบฟิล์ม PPy และขั้วไฟฟ้าอ้างอิงเป็น Ag/AgCl ใน สารละลายบัฟเฟอร์ที่มี pH ต่างๆ ในช่วง pH 1 – 13 ที่อุณหภูมิห้อง ($28^\circ C$) ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ จะถูกอ่านด้วยเครื่อง 2700 digital multimeter/data acquisition system (Keithley, US) และบันทึก โดยใช้โปรแกรม Xlink 2700 จนกระทั่งศักย์ไฟฟ้าเข้าสู่สภาวะคงที่ หรือตามเวลาที่กำหนด

สารละลายบัฟเฟอร์ที่ใช้เป็นระบบ Universal buffer solution ซึ่งเตรียมจาก สารละลายผสมของ 0.05 M Citric acid ($C_6H_8O_7$), 0.2 M Boric acid (HBO_3) และ 0.1 M trisodium orthophosphate. $12H_2O$ ($Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$) ในอัตราส่วนต่างๆ โดยมีน้ำ DI เป็นตัวทำ

ละลาย ดังแสดงในภาคผนวก ก. [19] ค่า pH ที่แท้จริงของสารละลายบัฟเฟอร์วัดโดยใช้ขั้วไฟฟ้าเยื่อแก้ว และบันทึกโดย 510 pH meter (Eutech, US)

2.3.5.2 การวัดซ้ำ (Repeatability)

ความสามารถในการวัดซ้ำของขั้ววัด pH สามารถรายงานได้ 2 รูปแบบ คือ Electrode drift และ Memory effect โดยที่ Electrode drift เป็นการเปลี่ยนแปลงของศักย์ไฟฟ้าเมื่อขั้วไฟฟ้าใช้งานจุ่มอยู่ในสารละลายหนึ่งๆ เป็นระยะเวลานาน [20] ในการทดลองจะทำการวัดค่าศักย์ของเซลล์ไฟฟ้าทุกๆ 30 นาที ในสารละลายบัฟเฟอร์ที่กำหนดต่อเนื่องกันเป็นระยะเวลา 3 ชั่วโมง ส่วน Memory effect เป็นการศึกษาว่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์มีค่าคงที่ หรือเปลี่ยนแปลงอย่างไรหลังจากที่มีการจุ่มขั้ววัดในสารละลายที่มี pH ต่างๆ สลับไปมา [20]

2.3.5.3 ความเสถียร (Stability) หรือ อายุการใช้งาน (Electrode lifetime)

ความเสถียรของขั้วไฟฟ้าใช้งานทำได้โดยการบันทึกค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ในสารละลาย pH ต่างๆ ในช่วง pH 2 – 12 เป็นเวลาหลายๆ วัน โดยใช้ขั้วไฟฟ้าใช้งานอันเดิม ซึ่งเก็บในสารละลายปรับสภาพ (50 mM HQS) โดยค่าศักย์เซลล์จะถูกบันทึกไปจนกระทั่ง การตอบสนองเริ่มมีการเปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญ

2.3.5.4 ความเจาะจงไอออน (Ion selectivity)

ความเจาะจงของขั้วไฟฟ้าใช้งาน เป็นการศึกษาการตอบสนองต่อ H^+ เมื่อมีไอออนรบกวน (Interfering ion) อื่นๆ เช่น Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+ , Zn^{2+} , Mg^{2+} and Al^{3+} เป็นต้น อยู่ในสารละลาย สามารถทำได้โดยใช้วิธี Fixed interference method [21] ซึ่งเป็นวิธีมาตรฐานของ IUPAC ในการวัดศักย์ไฟฟ้าของสารละลายบัฟเฟอร์ที่มี pH ต่างๆ จะมีการเติมไอออนรบกวนลงไป โดยควบคุมให้ไอออนเหล่านั้นมีความเข้มข้นคงที่ 0.01 M ในสารละลายบัฟเฟอร์ ความจำเพาะเจาะจงจะถูกรายงานในรูปของค่าคงที่เจาะจง (Selectivity coefficient, K) ซึ่งมีรายละเอียดการคำนวณแสดงในภาคผนวก ข.

บทที่ 3

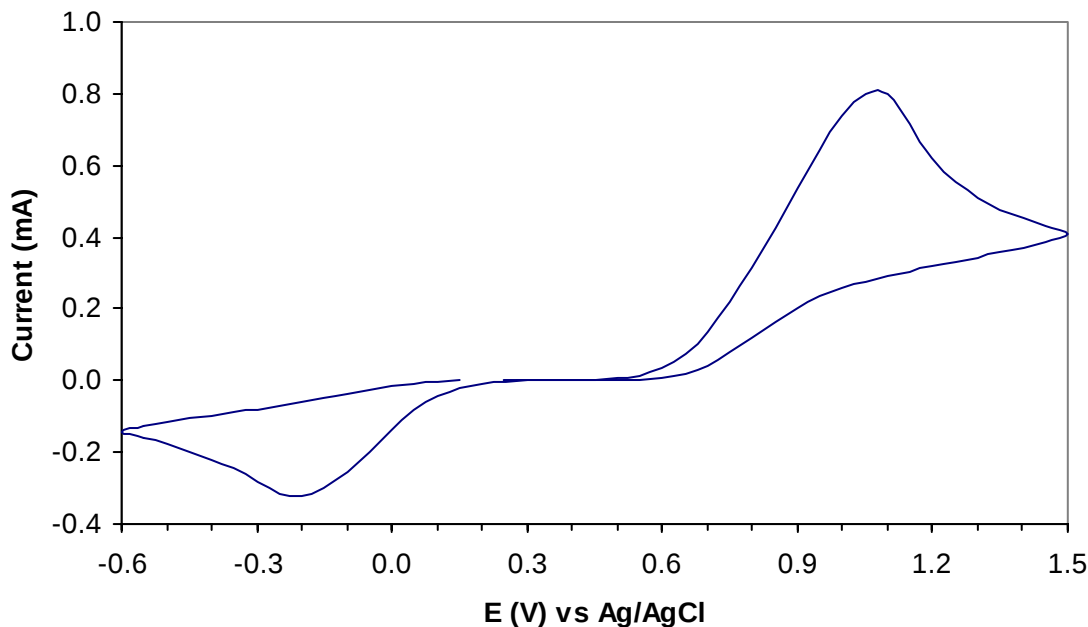
ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

โครงการวิจัยนี้เป็นการพัฒนาอุปกรณ์วัด pH ที่ทำจากพอลิเมอร์นำไฟฟ้า โดยเน้นที่การวิเคราะห์และทดสอบผลการตอบสนองของฟิล์มพอลิไพร์โรล (Polypyrrole, PPy) ต่อการเปลี่ยนแปลงค่า pH ของสารละลายที่สัมผัสฟิล์ม ฟิล์ม PPy ที่ศึกษาในโครงการวิจัยนี้มี 2 ชนิด คือ 1) ฟิล์ม PPy ที่โด๊ปด้วย Hydroquinone monosulfonate (HQS) ซึ่งแทนด้วยสัญลักษณ์ **PPy-HQS** และ 2) ฟิล์ม PPy ที่โด๊ปด้วยสารละลายผสมของ HQS และ Oxalic acid ซึ่งแทนด้วยสัญลักษณ์ **PPy-HQS-Ox**

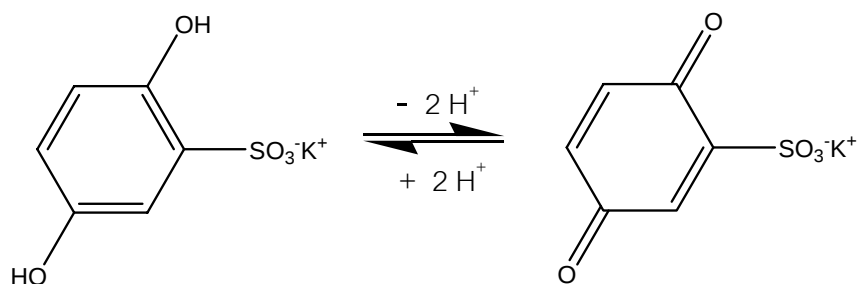
3.1 การวิเคราะห์และทดสอบผลการตอบสนองของฟิล์ม PPy-HQS ต่อการเปลี่ยนแปลง pH

3.1.1 การศึกษาทางเคมีไฟฟ้าด้วยเทคนิค Cyclic voltammetry

การศึกษาความว่องไวต่อไฟฟ้า (Electroactivity) ของ HQS ซึ่งทำหน้าที่เป็นสารโด๊ปของฟิล์ม PPy ทำโดยการสแกนหัวไฟฟ้า Glassy carbon ในสารละลาย HQS เข้มข้น 50 mM โดยมีอัตราการสแกน 50 mV/s จาก Cyclic voltammogram ที่แสดงในรูปที่ 3.1 พบว่าเกิดพีคของกระแสออกซิเดชัน (Anodic peak) และ พีคของกระแสรีดักชัน (Cathodic peak) ที่ศักย์ไฟฟ้า 1.1 V และ -0.2 V ตามลำดับ พีคคู่ดังกล่าวแสดงถึงความสามารถในการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ของ HQS โดยพีคของกระแสออกซิเดชันแสดงถึงปฏิกิริยาออกซิเดชันของ HQS ในขณะที่พีคของกระแสรีดักชันแสดงถึงปฏิกิริยารีดักชันของ Benzoquinone sulfonate ดังแสดงในรูปที่ 3.2 ผลการทดลองดังกล่าวแสดงว่า HQS มีความว่องไวต่อไฟฟ้าโดยเกิดกระบวนการถ่ายเทอิเล็กตรอนอย่างผันกลับได้ [22,23]

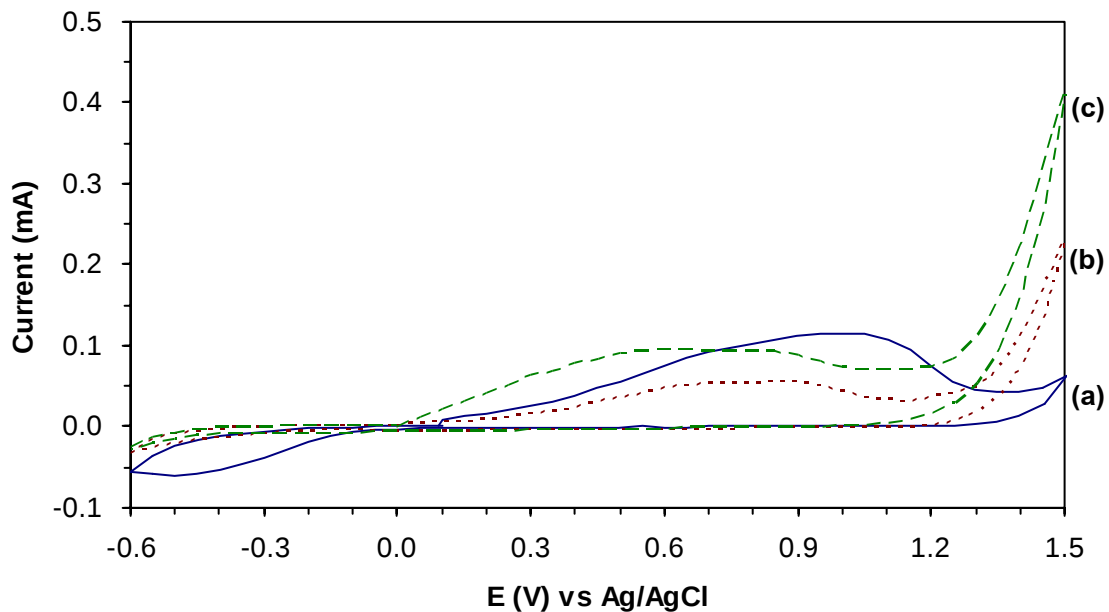


รูปที่ 3.1 Cyclic voltammogram ของ Hydroquinone monosulfonate โดยใช้ขั้วไฟฟ้า glassy carbon สแกนในสารละลาย HQS 50 mM และมีอัตราการสแกน 50 mV/s พื้นที่ผิวหน้า 0.078 cm^2



รูปที่ 3.2 ปฏิกิริยารีดอกซ์ของ Hydroquinone monosulfonate

สมบัติทางเคมีไฟฟ้าของฟิล์ม PPy-HQS ในสถานะที่มี pH ต่างๆ ศึกษาโดยการสแกนขั้ว PPy-HQS ในสารละลายบัฟเฟอร์ pH 4, pH 7 และ pH 10 ดังแสดงในรูปที่ 3.3 พบว่า Cyclic voltammogram ของ ขั้ว PPy-HQS ในสารละลายบัฟเฟอร์ pH 4 (รูปที่ 3.3a) เกิดพีคของกระแสออกซิเดชัน และ พีคของกระแสรีดักชันที่ศักย์ไฟฟ้า 1.0 V และ -0.5 V ตามลำดับ เมื่อสแกนในสารละลายบัฟเฟอร์ pH 7 พบว่า พีคของกระแสออกซิเดชันเปลี่ยนตำแหน่งเป็น 0.9 V และยังพบพีคของกระแสออกซิเดชันเพิ่มขึ้นอีก 1 ตำแหน่งที่ศักย์ไฟฟ้าประมาณ 0.65 V (รูปที่ 3.3b) สำหรับในสารละลายบัฟเฟอร์ pH 10 ปรากฏพีคของกระแสออกซิเดชันที่มีลักษณะกว้างขึ้นและเปลี่ยนตำแหน่งไปยังศักย์ไฟฟ้า 0.6 V (รูปที่ 3.3c)

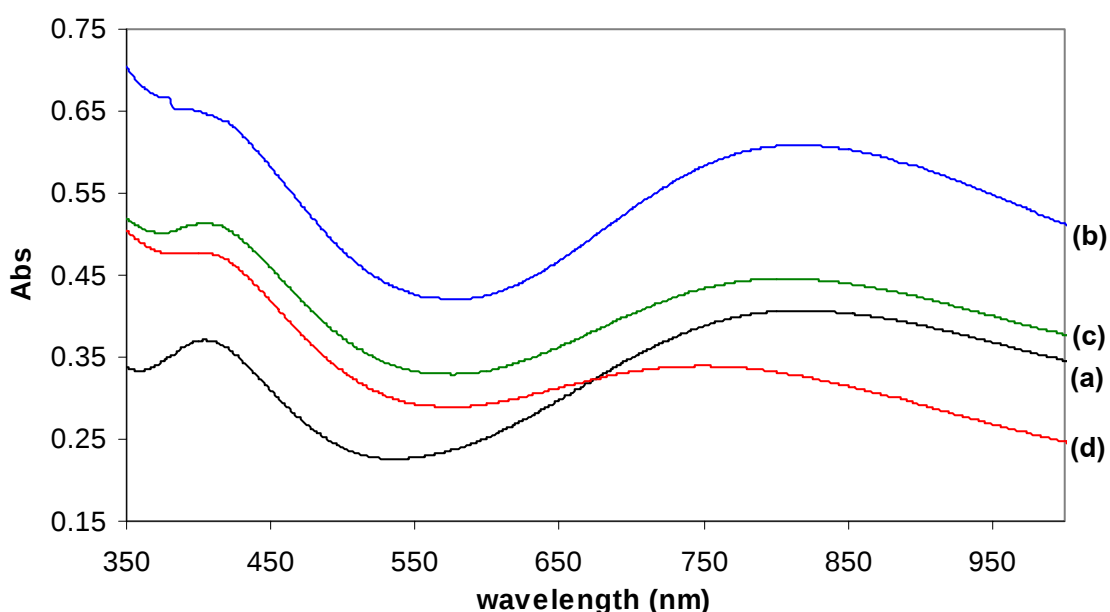


รูปที่ 3.3 Cyclic voltammograms ของฟิล์ม PPy-HQS โดยสแกนในสารละลายบัฟเฟอร์ (a) pH 4 (—), (b) pH 7 (...) และ (c) pH 10 (- - -) อัตราการสแกน 50 mV/s พื้นที่ผิวหน้า 0.078 cm²

การเปลี่ยนตำแหน่งของพีคของกระแสออกซิเดชันไปทางศักย์ไฟฟ้าลบ เมื่อสแกนในสารละลายบัฟเฟอร์ที่มี pH เพิ่มขึ้น อาจเนื่องมาจากการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางเคมีของ PPy ผ่าน กระบวนการ Protonation เมื่ออยู่ในสารละลายที่มีความเข้มข้นของ H⁺ ในปริมาณมาก (pH ต่ำ) และ กระบวนการ Deprotonation เมื่ออยู่ในสารละลายที่มีความเข้มข้นของ H⁺ ในปริมาณน้อย (pH สูง) [24] นอกจากนั้น การที่พีคของกระแสรีดักชันหายไปเมื่อฟิล์ม PPy-HQS ถูกสแกนในสารละลายบัฟเฟอร์ pH 7 และ pH 10 อาจเกิดจากการสลายตัว (Degardation) ของฟิล์ม PPy-HQS เนื่องจากปฏิกิริยารีดักชันในสารละลายเบสดังที่พบในรายงานของ Xie *et al.* [25] การขับออก (Expulsion) ของไอออนลบ HQS เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงของไนโตรเจนในวงแหวนไพโรลจาก N⁺ เป็น -N= ในสารละลายเบสอาจเป็นอีกสาเหตุหนึ่งที่ทำให้ความว่องไวต่อไฟฟ้าของฟิล์ม PPy-HQS ลดลงและทำให้ไม่ปรากฏพีคของกระแสรีดักชันเมื่อสแกนในสารละลายบัฟเฟอร์ pH 7 และ pH 10 [10]

3.1.2 การศึกษาการดูดกลืนแสงด้วยเทคนิค UV-Visible Spectroscopy

ในการศึกษาผลของ pH ต่อสถานะนำไฟฟ้าของฟิล์ม PPy ทำโดยการวิเคราะห์การดูดกลืนแสงในช่วง UV-VIS ของฟิล์ม PPy ก่อนและหลังทำปฏิกิริยากับสารละลายบัฟเฟอร์กรดกลาง และ เบส รูปที่ 3.4a แสดงการดูดกลืนแสงของฟิล์ม PPy-HQS ที่สังเคราะห์ได้ โดยพบการดูดกลืนแสงที่ประมาณ 400 nm และ 800 nm ซึ่งเป็นลักษณะทั่วไปของ PPy ที่อยู่ในสถานะนำไฟฟ้า [26] โดยการดูดกลืนแสงที่ 400 nm เกิดจากการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของอิเล็กตรอน (Electronic transition) ในระดับพลังงาน π ไปยัง π^* ส่วนค่าการดูดกลืนแสงที่ 800 nm จะแสดงถึง Bipolaron state ซึ่งเป็นสถานะการนำไฟฟ้าของพอลิพีโรล และเมื่อนำฟิล์มไปทำปฏิกิริยากับสารละลายบัฟเฟอร์ pH 4 (รูปที่ 3.4b) และ pH 7 (รูปที่ 3.4c) พบการดูดกลืนแสงในลักษณะเดียวกันกับฟิล์ม PPy-HQS ก่อนทำปฏิกิริยา แสดงว่า ณ สถานะกรดและกลาง ฟิล์ม PPy ยังคงอยู่ในสถานะนำไฟฟ้า ขณะที่ ในสถานะ pH 10 หรือ สถานะเบส การดูดกลืนแสงของ Bipolaron state ของฟิล์ม PPy ที่ 800 nm หายไปและปรากฏการดูดกลืนแสงในช่วงประมาณ 740 nm ซึ่งเป็นการดูดกลืนแสงของ ฟิล์ม PPy ในสถานะ Dedoped ขึ้นมาแทน โดยสถานะดังกล่าวจัดเป็นสถานะที่ไม่นำไฟฟ้าของฟิล์ม PPy [26]

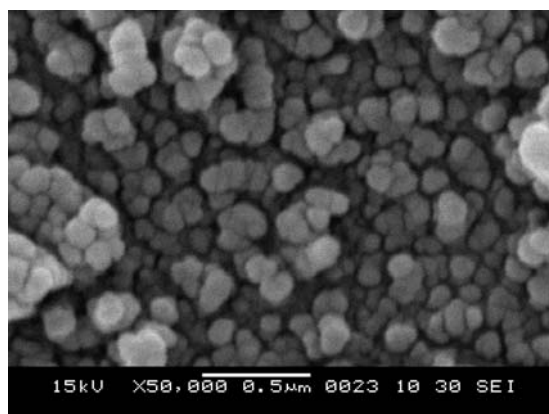


รูปที่ 3.4 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงช่วง UV-Visible ของฟิล์ม PPy-HQS (a) ก่อนทำปฏิกิริยา และ หลังทำปฏิกิริยากับสารละลายบัฟเฟอร์ (b) pH 4, (c) pH 7 และ (d) pH 10

3.1.3 การวิเคราะห์เชิงพื้นผิว

3.1.3.1 Scanning Electron Microscopy (SEM)

จากภาพ SEM ของฟิล์ม PPy-HQS ที่เคลือบบนแผ่นเหล็กกล้าไร้สนิม ซึ่งแสดงในรูปที่ 3.5 พบว่าฟิล์ม PPy-HQS เกิดจากการเคลือบของอนุภาคทรงกลม เส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ 75-100 nm และไม่พบลักษณะสัณฐานวิทยาเป็นแบบดอกกะหล่ำ (Cauliflower-like morphology) ซึ่งเป็นลักษณะทั่วไปของฟิล์ม PPy ที่สังเคราะห์แบบเคมีไฟฟ้า [9] ดังนั้น อาจกล่าวได้ว่า นอกจากทำหน้าที่เป็นสารโด้ปแก่ PPy แล้ว HQS ยังทำหน้าที่เป็นนิวเคลียสในการเกิดอนุภาค PPy โดยฟิล์ม PPy-HQS ที่เคลือบได้มีความหนาประมาณ 420 nm ซึ่งเป็นการประมาณจากประจุที่ถ่ายเทระหว่างการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันแบบเคมีไฟฟ้า [27]

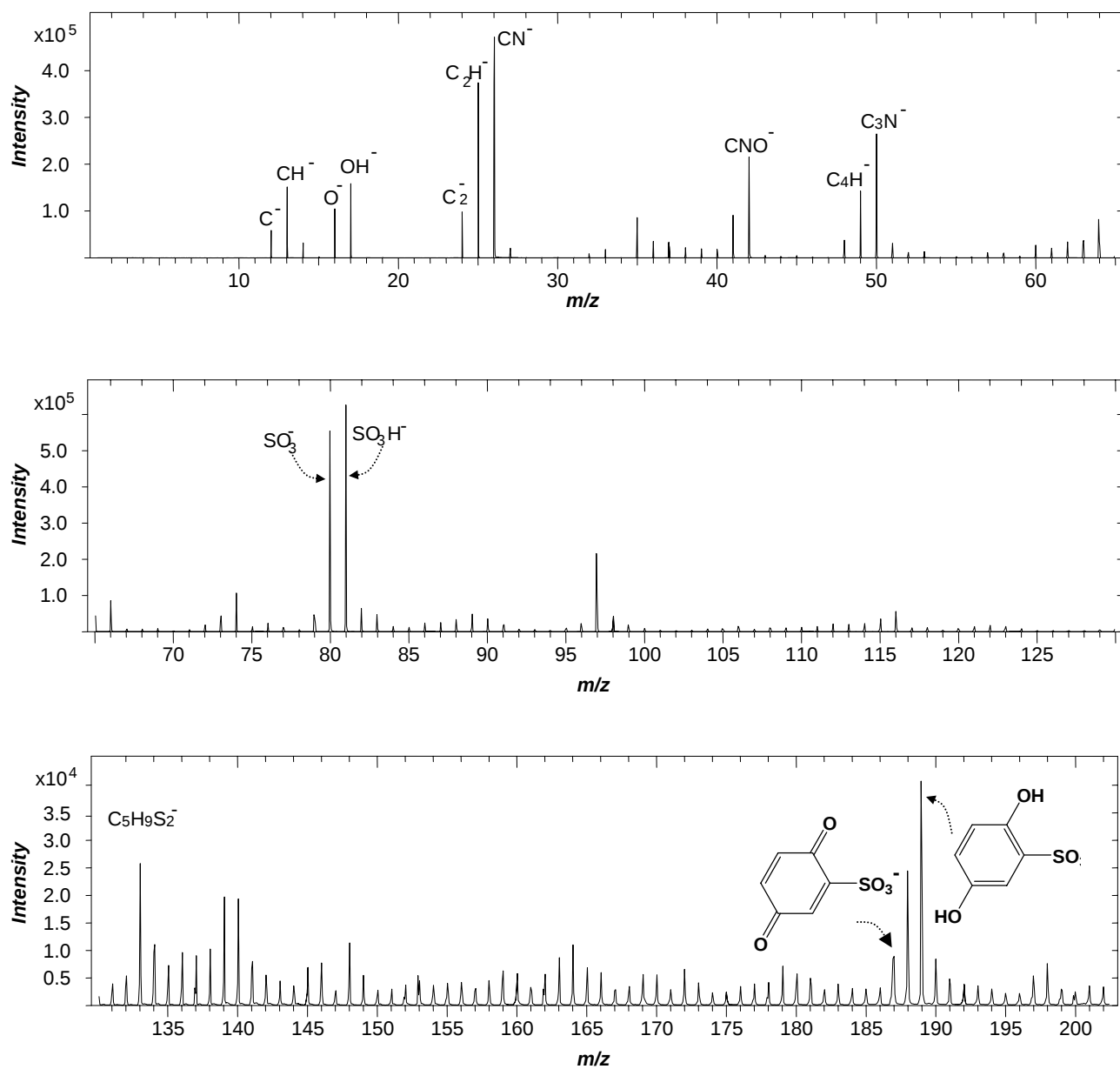


รูปที่ 3.5 ภาพ SEM ของ ฟิล์ม PPy-HQS ที่เคลือบบนแผ่นเหล็กกล้าไร้สนิมด้วยเทคนิคพอลิเมอร์ไรเซชันแบบเคมีไฟฟ้า

3.1.3.2 Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry (ToF-SIMS)

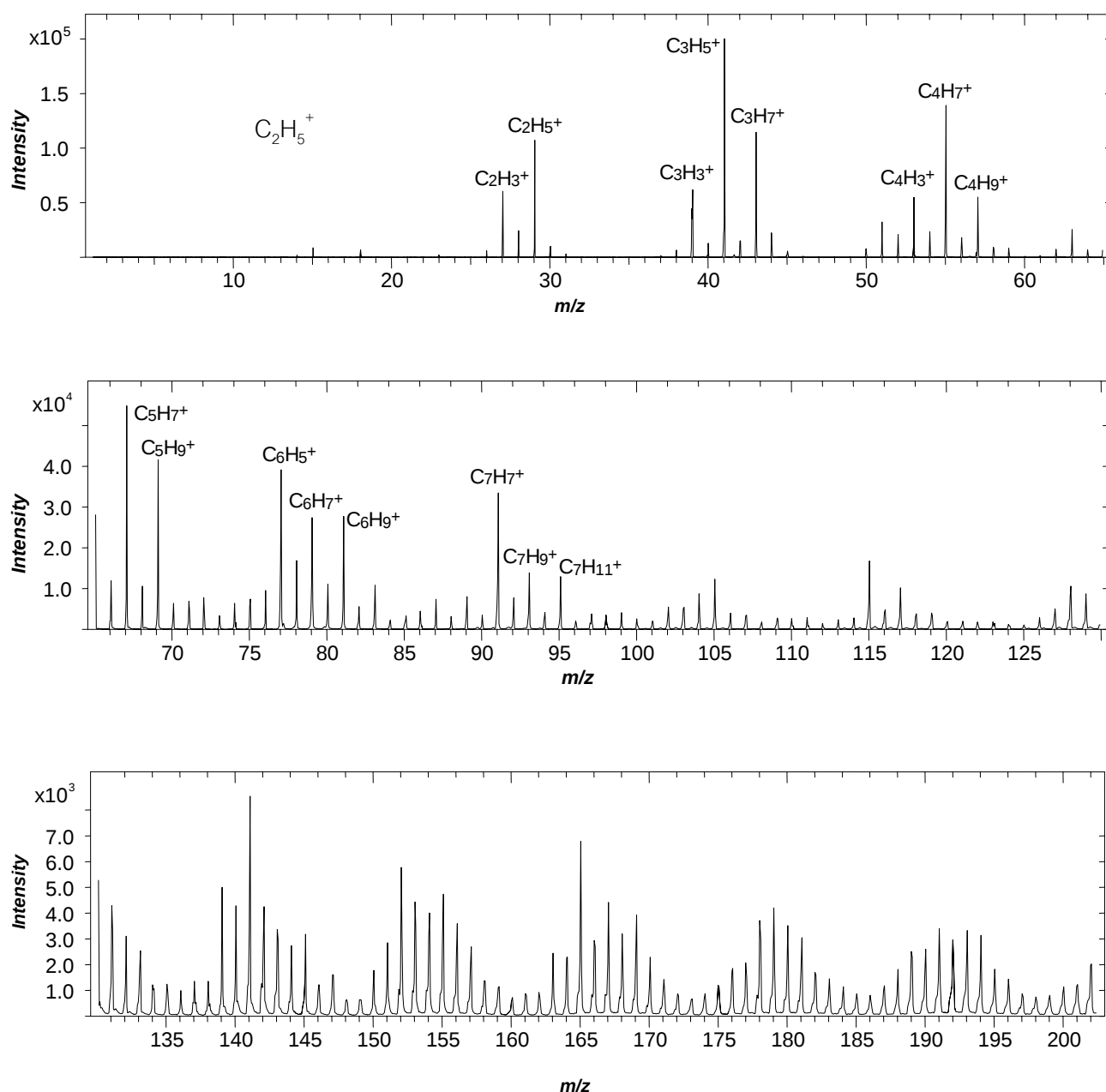
ในการวิเคราะห์พื้นผิวของฟิล์ม PPy-HQS ที่เคลือบบนแผ่นเหล็กกล้าไร้สนิม โดยใช้เทคนิค ToF-SIMS พบว่า แมสสเปกตรัมในการวิเคราะห์ไอออนลบ (Negative-ion mass spectrum) ซึ่งแสดงในรูปที่ 3.6 ปรากฏฟีดของการแตกส่วนย่อย (Fragmentation) ของหมู่ HQS เช่น m/z เท่ากับ 80, 81, 133, 187 และ 189 เป็นการบ่งชี้ว่า มีการไอออนลบของ HQS ติดอยู่กับโครงสร้างของ PPy ที่อยู่ในสถานะที่มีประจุบวกหรือ สถานะ Bipolaron โดยเฉพาะอย่างยิ่ง ฟีดที่ตำแหน่ง m/z เท่ากับ 187 และ 189 ซึ่งสอดคล้องกับไอออน Benzoquinone monosulfonate และ Hydroquinone monosulfonate ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าหมู่ที่ว่องไวต่อไฟฟ้านั้น ปรากฏอยู่ที่พื้นผิวด้านนอกของฟิล์ม PPy เนื่องจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ToF-SIMS เป็นการวิเคราะห์เชิงพื้นผิวที่มีความลึกประมาณ 1-2 nm เท่านั้น นอกจากนั้นสเปกตรัม ดังกล่าวยังปรากฏฟีดที่ m/z

เท่ากับ 26, 42 และ 50 ซึ่งเป็นพีคของ CN^- , CNO^- และ C_3N^- ตามลำดับ โดยพีคดังกล่าวเป็นพีคที่เกิดจากการแตกส่วนย่อยของโครงสร้าง PPy



รูปที่ 3.6 Negative-ion ToF-SIMS spectrum ของฟิล์ม PPy-HQS ที่เคลือบบนแผ่นเหล็กกล้าไร้สนิม

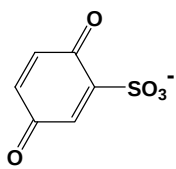
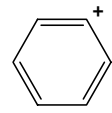
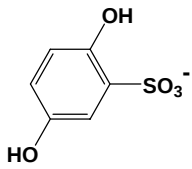
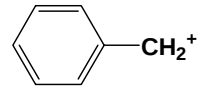
รูปที่ 3.7 แสดงแมสสเปกตรัมในการวิเคราะห์ไอออนบวก (Positive-ion mass spectrum) พบว่าปรากฏพีคของการแตกส่วนย่อยของไฮโดรคาร์บอน จากโครงสร้างของ PPy เช่น $C_2H_5^+$, $C_3H_5^+$, $C_3H_7^+$ และ $C_4H_7^+$ จากแมสสเปกตรัมดังกล่าว ไม่พบสัญญาณของโครเมียมและเหล็ก ซึ่งเป็นองค์ประกอบของเหล็กกล้าไร้สนิมที่เป็นขั้วไฟฟ้าสำหรับการเคลือบฟิล์ม PPy แสดงว่าการเคลือบฟิล์ม PPy ดังกล่าวเป็นการเคลือบอย่างต่อเนื่องและสมบูรณ์



รูปที่ 3.7 Positive-ion ToF-SIMS spectrum ของฟิล์ม PPy-HQS ที่เคลือบบนแผ่นเหล็กกล้าไร้สนิม

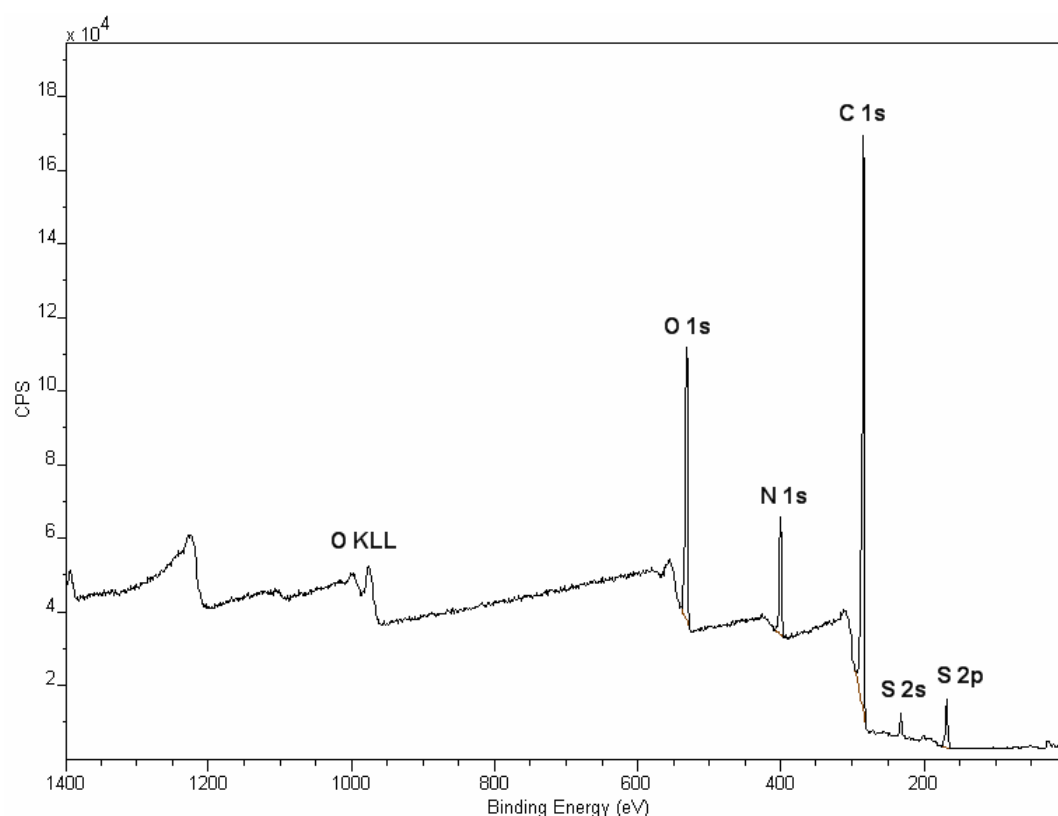
ตารางที่ 3.1

พีคและชนิดของส่วนย่อยที่ปรากฏในแมสสเปกตรัมของฟิล์ม PPy-HQS ทั้งในการวิเคราะห์แบบไอออนลบและไอออนบวก

Negative-ion spectra		Positive-ion spectra	
<i>m/z</i>	Assignment	<i>m/z</i>	Assignment
16	O^-	27	$\text{C}_2\text{H}_3^+ / \text{CH}_2=\text{CH}^+$
17	OH^-	29	$\text{C}_2\text{H}_5^+ / \text{CH}_3-\text{CH}_2^+$
25	C_2H^-	39	$\text{C}_3\text{H}_3^+ / \text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}^+$
26	CN^-	41	$\text{C}_3\text{H}_5^+ / \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2^+$
42	CNO^-	43	$\text{C}_3\text{H}_7^+ / \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2^+$
50	C_3N^-	55	$\text{C}_4\text{H}_7^+ / \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2^+$
80	SO_3^-	57	C_4H_9^+ or $\text{C}_3\text{H}_7\text{N}^+$
81	SO_3H^-	67	C_5H_7^+
133	$\text{C}_5\text{H}_9\text{S}_2^-$	69	C_5H_9^+
187	$\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{SO}_3^- /$ 	77	$\text{C}_6\text{H}_5^+ /$ 
189	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{SO}_3^- /$ 	91	$\text{C}_7\text{H}_7^+ /$ 

3.1.3.3 X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

จากการวิเคราะห์พื้นผิวของฟิล์ม PPy ด้วยเทคนิค XPS พบว่า ประกอบด้วย ธาตุคาร์บอน ไนโตรเจน ออกซิเจน และ ซัลเฟอร์ ดังแสดงในรูปที่ 3.8 โดยตารางที่ 3.2 แสดงปริมาณของธาตุแต่ละตัวที่ปรากฏ อัตราส่วนของ [S]/[N] มีค่าประมาณ 1:3 ถึงแม้ว่า HQS ที่ใช้เป็นสารได้จะอยู่ในรูปของเกลือโซเดียม แต่จากเส้นสเปกตรัมของ XPS ไม่ปรากฏสัญญาณของ Na^+ เลย แสดงว่ามีเฉพาะไอออนลบของ HQS เท่านั้นอยู่ในสายโซ่พอลิเมอร์ของ PPy และจากผลดังกล่าวแสดงว่าฟิล์ม PPy-HQS มีความบริสุทธิ์สูง



รูปที่ 3.8 Survey XPS spectrum ของฟิล์ม PPy-HQS ที่เคลือบบนแผ่นเหล็กกล้าไร้สนิม

ตารางที่ 3.2

องค์ประกอบของพื้นผิว PPy-HQS ที่เคลือบบนแผ่นเหล็กกล้าไร้สนิม ซึ่งคำนวณได้จาก XPS spectrum

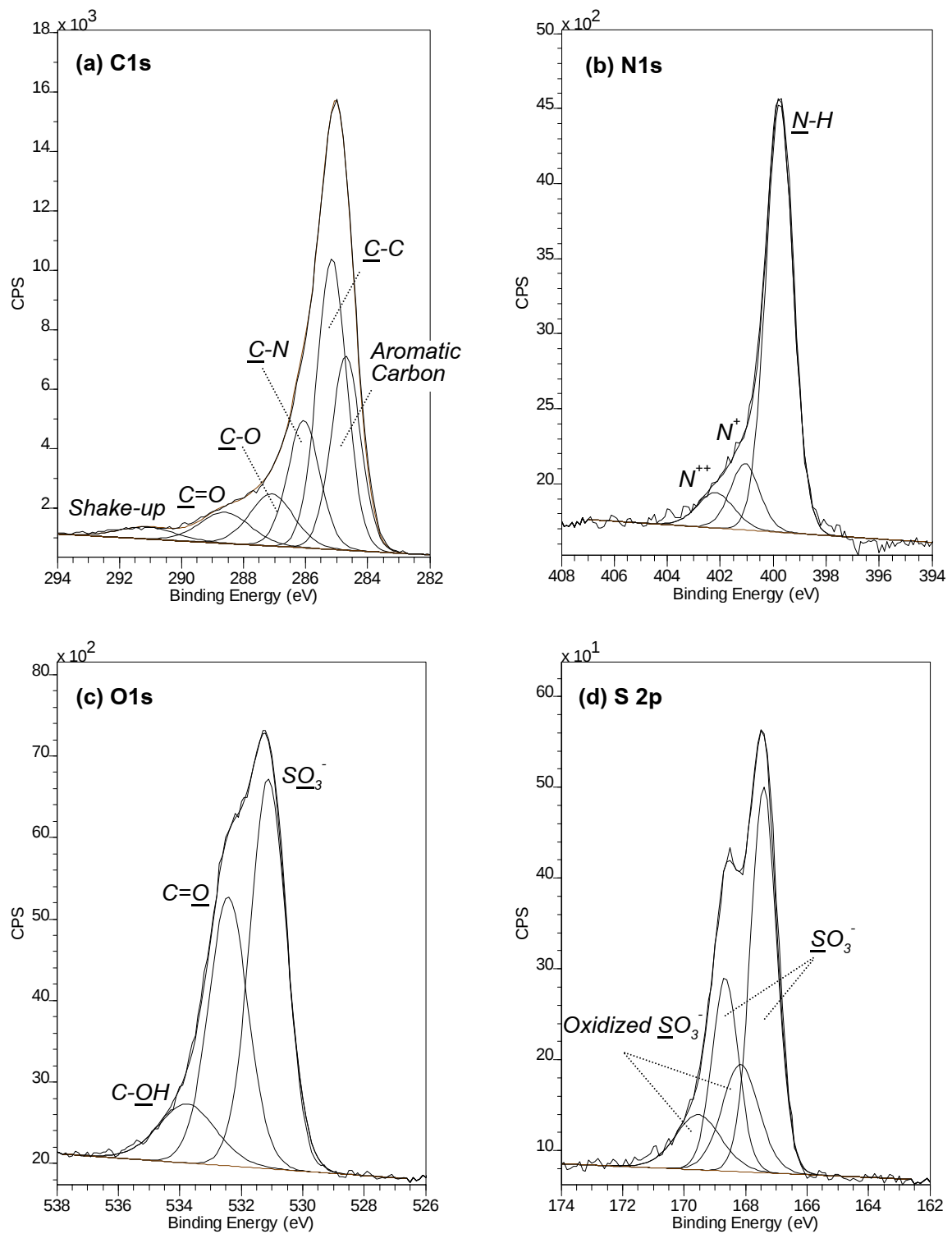
Atomic %				$\frac{[\text{S}_{\text{total}}]}{[\text{N}_{\text{total}}]}$	$\frac{[\text{N}^+] + [\text{N}^{++}]}{[\text{N}_{\text{total}}]}$	Excess oxygen (%)
C 1s	N 1s	O 1s	S 2p			
76.0	7.9	13.0	3.1	0.39	0.28	3.70

โครงสร้างทางเคมีและสภาวะทางเคมีของฟิล์ม PPy-HQS สามารถวิเคราะห์ได้จากสเปกตรัม XPS แบบความละเอียดสูง (High resolution XPS spectrum) ของธาตุแต่ละตัวที่สนใจ จากรูปที่ 3.9a พบว่าสเปกตรัม C1s ประกอบด้วย C 5 ชนิด โดย C1s ที่มี Binding energy (BE) 248.7 eV, 285.1 eV และ 286.0 eV สอดคล้องกับคาร์บอนในวงอะโรมาติกของ HQS, C-C และ C-N ในวงแหวนไพโรล (Pyrrole ring) ตามลำดับ ส่วน C1s ที่มี BE สูงที่ 286.9 eV และ 288.3 eV สอดคล้องกับ C-O และ C=O ที่มาจากโครงสร้างของ HQS อย่างไรก็ตาม ทั้งสองพีกนี้อาจเกิดจากกระบวนการ Over-oxidation ของ PPy เนื่องจากการป้อนศักย์ไฟฟ้าที่ค่อนข้างสูงระหว่างการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชัน [28] ซึ่งสมมติฐานในการเกิด Over-oxidation มีความเป็นไปได้ เนื่องจากอัตราส่วนของ [O]/[S] มีค่ามากกว่า 3 โดยมีปริมาณของออกซิเจนที่เกินมา 3.7% (ตารางที่ 3.2) แสดงว่า สัญญาณของออกซิเจนนอกจากจะมาจาก SO_3^- ใน HQS แล้ว ยังมาจากโครงสร้าง PPy ที่ถูก Over-oxidized อีกด้วย

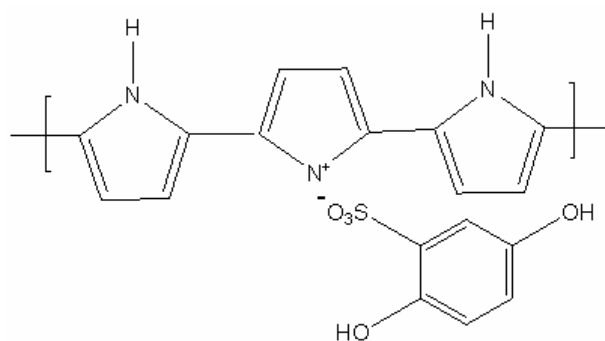
รูปที่ 3.9b แสดงสเปกตรัมของ N1s ซึ่งจากการวิเคราะห์ พบว่าประกอบด้วย N 3 ชนิด ปรากฏที่ BE 400.3 eV, 401.4 eV และ 402.5 eV ซึ่งสอดคล้องกับ $-\text{NH}-$, N^+ และ N^{++} โดยไนโตรเจนชนิด N^+ และ N^{++} เกิดจากโครงสร้างของ PPy ที่อยู่ในสภาวะ Polaron และ Bipolaron [29] ดังเช่นที่พบในการวิเคราะห์ด้วย UV-Visible spectroscopy

เส้นสเปกตรัมของ O1s (รูปที่ 3.9c) ประกอบด้วย O 3 ชนิด ได้แก่ SO_3^- , C=O และ C-OH ซึ่งปรากฏพีกที่ BE 531.7 eV, 533.0 eV และ 533.8 eV ตามลำดับ ส่วนเส้นสเปกตรัมของ S2p มีลักษณะเป็น Doublet peak (รูปที่ 3.9d) ซึ่งจากการวิเคราะห์พีกพบว่าประกอบด้วย SO_3^- (168.2 eV) ซึ่งมาจาก HQS ที่อยู่ในโครงสร้างของ PPy และ SO_3^- ที่ถูกออกซิไดส์ (168.8 eV) ซึ่งลักษณะของเส้นสเปกตรัม S2p ดังกล่าวสอดคล้องกับเส้นสเปกตรัม S2p ของฟิล์ม PPy ที่ได้ปฏิกิริยา Dodecylbenzene sulfonic acid ในงานวิจัยที่ผ่านมา [9]

จากการวิเคราะห์เชิงพื้นผิวด้วยเทคนิค ToF-SIMS และ XPS พบว่า ฟิล์ม PPy-HQS ที่สังเคราะห์ได้น่าจะมีโครงสร้างทางเคมีดังแสดงในรูปที่ 3.10

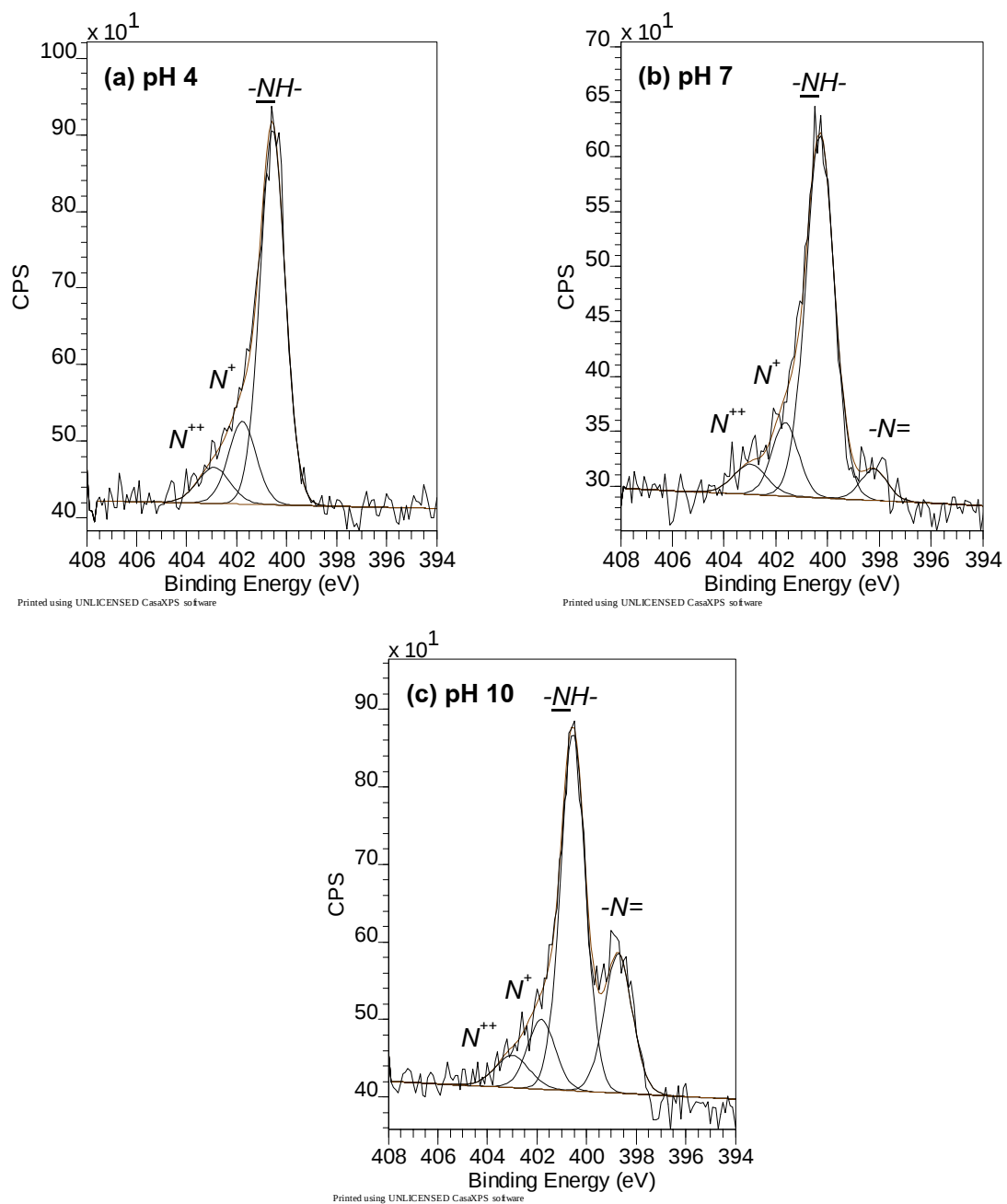


รูปที่ 3.9 High resolution XPS spectra ของ (a) C 1s, (b) N 1s, (c) O 1s และ (d) S 2p ของฟิล์ม PPy-HQS ที่เคลือบบนแผ่นเหล็กกล้าไร้สนิม

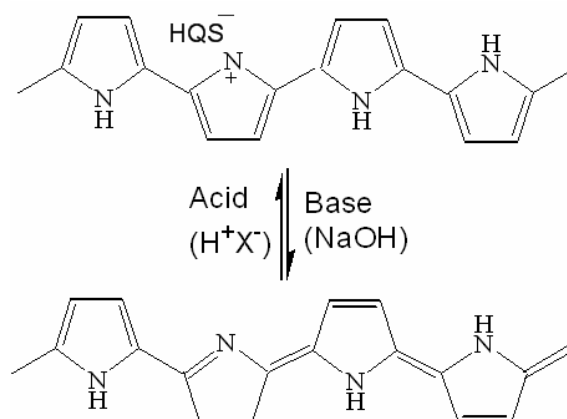


รูปที่ 3.10 โครงสร้างทางเคมีที่น่าจะเป็นไปได้ของของฟิล์ม PPy-HQS

การศึกษาการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางเคมีของฟิล์ม PPy-HQS โดยเฉพาะอย่างยิ่งที่ตำแหน่งของไนโตรเจนในวงแหวนไพโรลเมื่อทำปฏิกิริยากับสารละลายที่มี pH ต่างๆ ด้วยเทคนิค XPS พบว่าเมื่อทำปฏิกิริยากับสารละลายกรด (บัฟเฟอร์ pH 4) สเปกตรัม N1s ของฟิล์ม (รูปที่ 3.11a) มีลักษณะเหมือนกับฟิล์ม PPy-HQS ก่อนทำปฏิกิริยา (รูปที่ 3.9b) กล่าวคือ ประกอบด้วย -NH- , N^+ และ N^{++} ดังที่อธิบายไปแล้วข้างต้น ฟิล์ม PPy-HQS หลังทำปฏิกิริยากับสารละลายที่เป็นกลาง (บัฟเฟอร์ pH 7) พบพีคของไนโตรเจนเกิดขึ้นใหม่ที่ BE 398.4 eV (รูปที่ 3.11b) ซึ่งเป็นพีคของ -N= [30] และเมื่อทำปฏิกิริยากับสารละลายที่เป็นเบส (บัฟเฟอร์ pH 10) ฟิล์ม PPy-HQS จะปรากฏพีคของ -N= เด่นขึ้นอย่างชัดเจนซึ่งพบว่า ปริมาณของ -N= คิดเป็น 25% ของปริมาณไนโตรเจนทั้งหมดบนพื้นผิวของฟิล์ม และแสดงให้เห็นถึงการเกิดกระบวนการ Deprotonation อย่างสมบูรณ์ [31] กระบวนการ Protonation-Deprotonation ของฟิล์ม PPy-HQS เมื่ออยู่ในสภาวะกรด-เบส แสดงในรูปที่ 3.12



รูปที่ 3.11 High resolution N 1s XPS spectra ของฟิล์ม PPy-HQS หลังจากทำปฏิกิริยากับ สารละลายบัฟเฟอร์ (a) pH 4, (b) pH 7 และ (c) pH 10



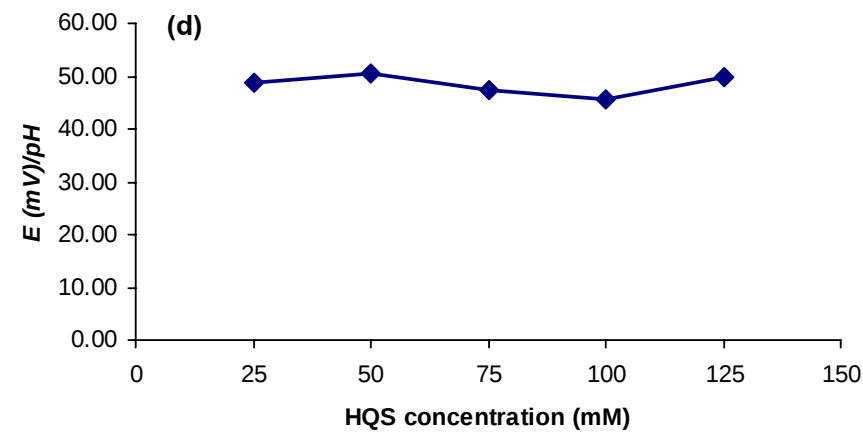
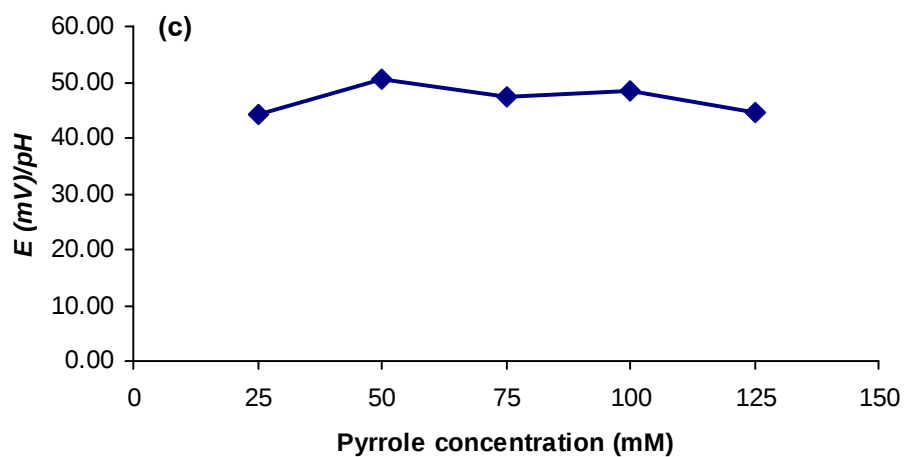
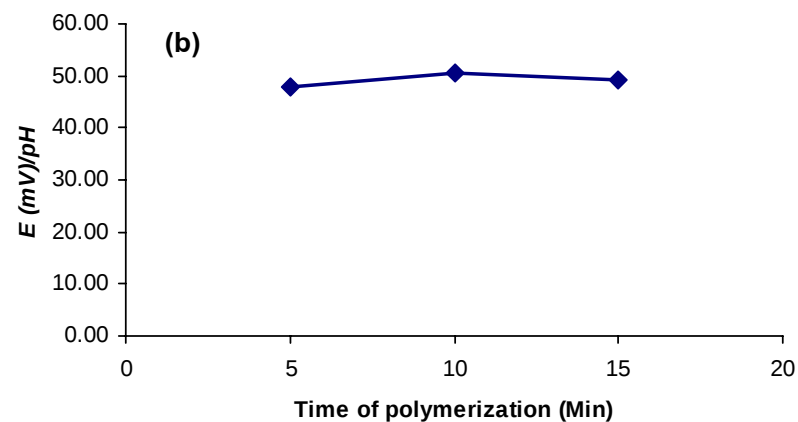
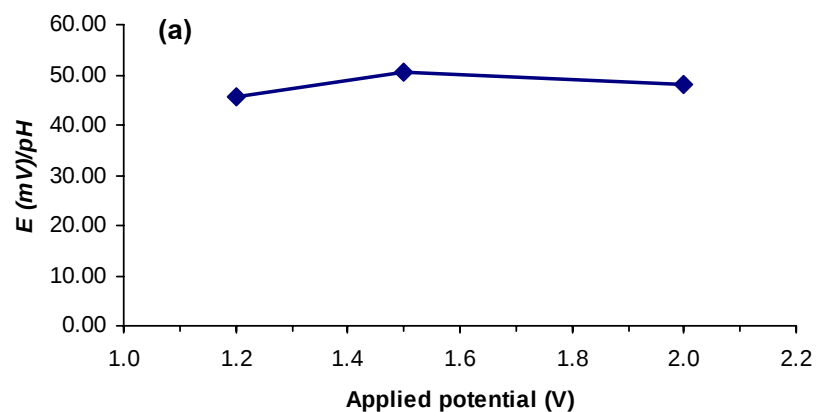
รูปที่ 3.12 กระบวนการ Protonation และ Deprotonation ของฟิล์ม PPy-HQS ในสภาวะกรด-เบส [31]

3.1.4 ผลของสภาวะในการสังเคราะห์ต่อการตอบสนองต่อ pH ของฟิล์ม PPy-HQS

ในการศึกษาผลของสภาวะในการสังเคราะห์ต่อการตอบสนองต่อ pH ของฟิล์ม PPy-HQS ทำโดยการปรับเปลี่ยนศักย์ไฟฟ้า เวลา ความเข้มข้นของมอนอเมอร์ฟีโรล และ ความเข้มข้นของ HQS ที่ใช้ในการสังเคราะห์ และนำฟิล์มที่สังเคราะห์ได้มาศึกษาการตอบสนองต่อ pH ด้วยเทคนิค Potentiometry ดังแสดงในรูปที่ 3.13 พบว่า การปรับเปลี่ยนสภาวะในการสังเคราะห์มีผลไม่มากนักต่อการตอบสนองต่อ pH ของฟิล์ม PPy-HQS โดยมีค่าตอบสนองอยู่ระหว่าง 45.5 – 50.5 mV/pH

อย่างไรก็ตาม ถ้าใช้ศักย์ไฟฟ้าต่ำในการสังเคราะห์ (รูปที่ 3.13a) หรือ เวลาในการสังเคราะห์สั้น (รูปที่ 3.13b) พบว่า ฟิล์ม PPy-HQS ที่ได้มีการตอบสนองต่อ pH ไม่ดีนัก เนื่องจากสภาวะดังกล่าวจะมีปริมาณประจุไฟฟ้าที่ถ่ายเทในการออกซิเดชันน้อยมาก ส่งผลให้ฟิล์ม PP-HQS ไม่สามารถเคลือบบนขั้วเหล็กกล้าไร้สนิมได้อย่างสมบูรณ์ ในขณะที่ถ้าใช้ศักย์ไฟฟ้าสูงเกินไป (รูปที่ 3.13a) หรือเวลาในการสังเคราะห์นานเกินไป (รูปที่ 3.13b) ฟิล์ม PPy-HQS ที่เกิดขึ้นจะมีความหนา และไม่ยึดติดกับขั้วเหล็กกล้าไร้สนิม ทำให้ความไวต่อการตอบสนองต่อ pH ลดลง จากผลการทดลองพบว่า ศักย์ไฟฟ้าและเวลาที่ให้ฟิล์ม PPy-HQS ที่มี การตอบสนองต่อ pH ดีที่สุด คือ 1.5 V และ 10 นาที ตามลำดับ โดยสภาวะดังกล่าวจะได้ ฟิล์มบางที่เคลือบบนขั้วเหล็กกล้าไร้สนิมได้อย่างสมบูรณ์ และมีความหนาประมาณ 420 nm

จากรูปที่ 3.13c และ รูปที่ 3.13d พบว่าความเข้มข้นของมอนอเมอร์ฟีโรลและ HQS ไม่ส่งผลต่อการตอบสนองต่อ pH ของฟิล์ม PPy-HQS อย่างมีนัยสำคัญ ยกเว้นการใช้ความเข้มข้นของมอนอเมอร์ฟีโรลต่ำกว่า 50 mM จะทำได้ฟิล์ม PPy-HQS ที่มีการตอบสนองต่อ pH ต่ำ ซึ่งจากการศึกษาผลของสภาวะในการสังเคราะห์ต่อการตอบสนองต่อ pH ของฟิล์ม PPy-HQS สามารถสรุปได้ว่า สภาวะในการสังเคราะห์ฟิล์ม PPy-HQS ที่ดีที่สุด คือ สารละลายสำหรับพอลิเม-

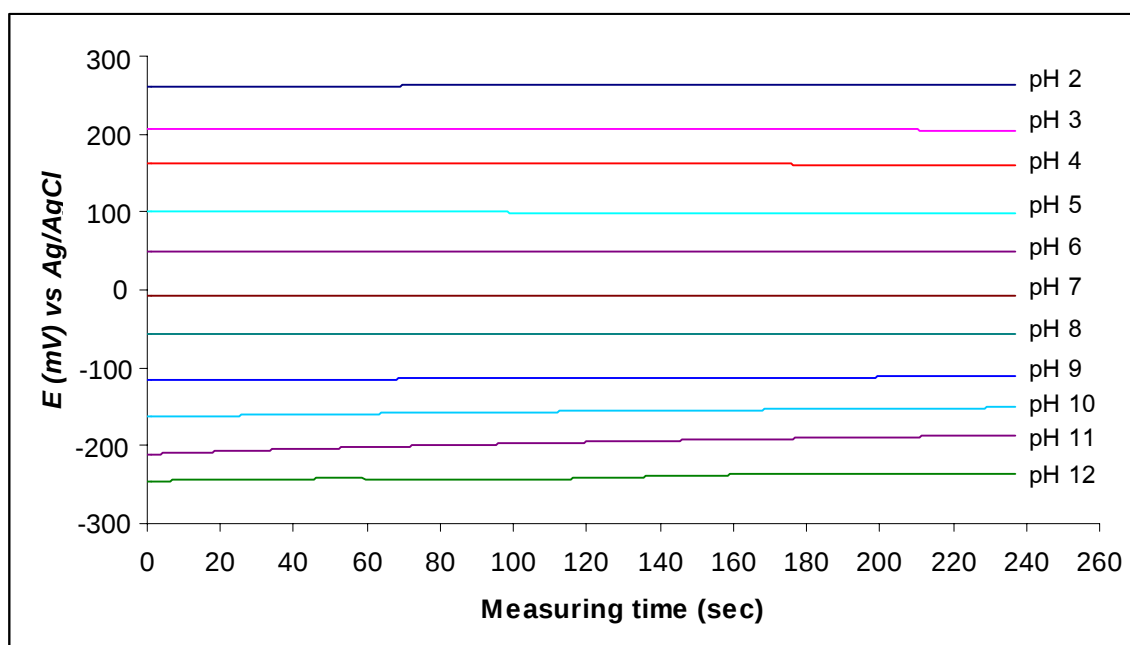


รูปที่ 3.13 ผลการตอบสนองต่อ pH ของ ฟิล์ม PPy-HQS เมื่อถูกสังเคราะห์ที่สภาวะต่างๆ (a) [pyrrole] = [HQS] = 50 mM, เวลา 10 นาที (b) [pyrrole] = [HQS] = 50 mM, ศักย์ไฟฟ้า 1.5 V (c) [HQS] = 50 mM, เวลา 10 นาที, ศักย์ไฟฟ้า 1.5 V และ (d) [pyrrole] 50 mM, เวลา 10 นาที, ศักย์ไฟฟ้า 1.5 V

ไรเซนประกอบด้วย ความเข้มข้นของมอนอเมอร์พีโรลและ HQS เท่ากับ 50 mM บ้อนศักย์ไฟฟ้าคงที่ 1.5 V เป็นเวลา 10 นาที โดยฟิล์มที่สังเคราะห์ได้ให้ผลการตอบสนองต่อ pH สูงที่สุด ดังนั้นในตอนๆที่ 3.1.5 และ ตอนๆที่ 3.1.6 จะเป็นการศึกษาผลการตอบสนองต่อ pH ของฟิล์ม PPy-HQS ที่สังเคราะห์ด้วยสภาวะดังกล่าว

3.1.5 ผลการตอบสนองต่อ pH ของฟิล์ม PPy-HQS ด้วยเทคนิค Potentiometry

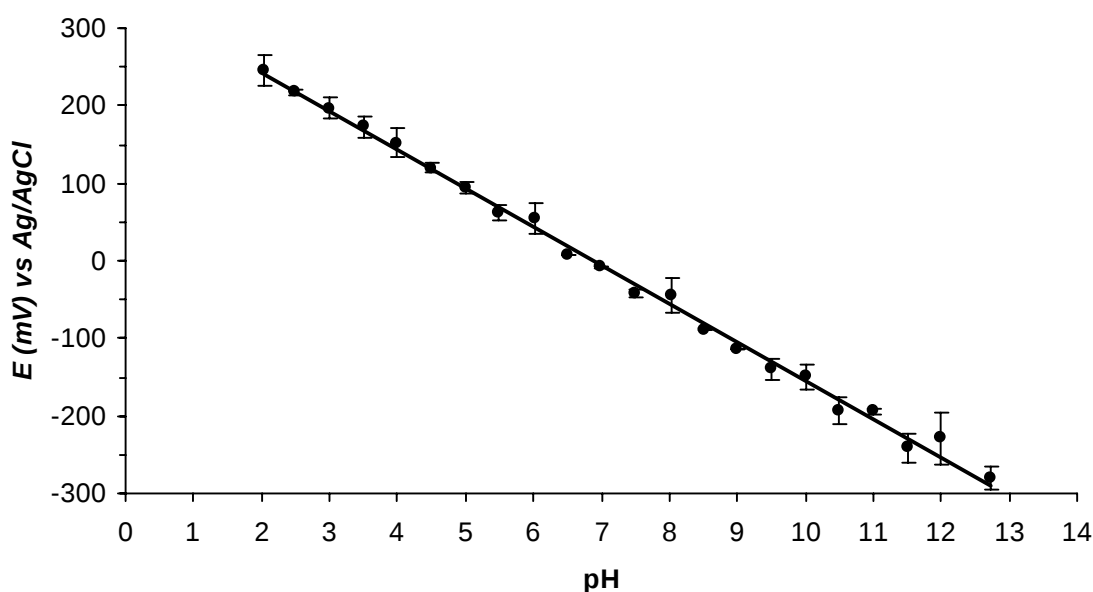
จากการทดสอบการตอบสนองต่อ pH ของฟิล์ม PPy-HQS ด้วยเทคนิค Potentiometry ดังแสดงในรูปที่ 3.14 พบว่า ฟิล์ม PPy-HQS ใช้เวลาในการตอบสนอง (Response time) น้อยมาก กล่าวคือ ศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้ค่อนข้างคงที่ทันทีที่สัมผัสกับสารละลายบัฟเฟอร์ และไม่เปลี่ยนแปลงแม้จะแช่ทิ้งไว้ในสารละลายบัฟเฟอร์เป็นเวลา 4 นาที สำหรับสารละลายเบส pH มากกว่า 10 ซึ่งมีความเข้มข้นของ H^+ น้อยมาก (น้อยกว่า 10^{-10} M) จะใช้เวลาในการตอบสนองนานขึ้น โดยสามารถอ่านค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ได้หลังจากที่ฟิล์ม PPy-HQS สัมผัสกับสารละลายดังกล่าวประมาณ 1 นาที



รูปที่ 3.14 ศักย์เซลล์ของฟิล์ม PPy-HQS ในสารละลายบัฟเฟอร์ที่มี pH ต่าง ๆ

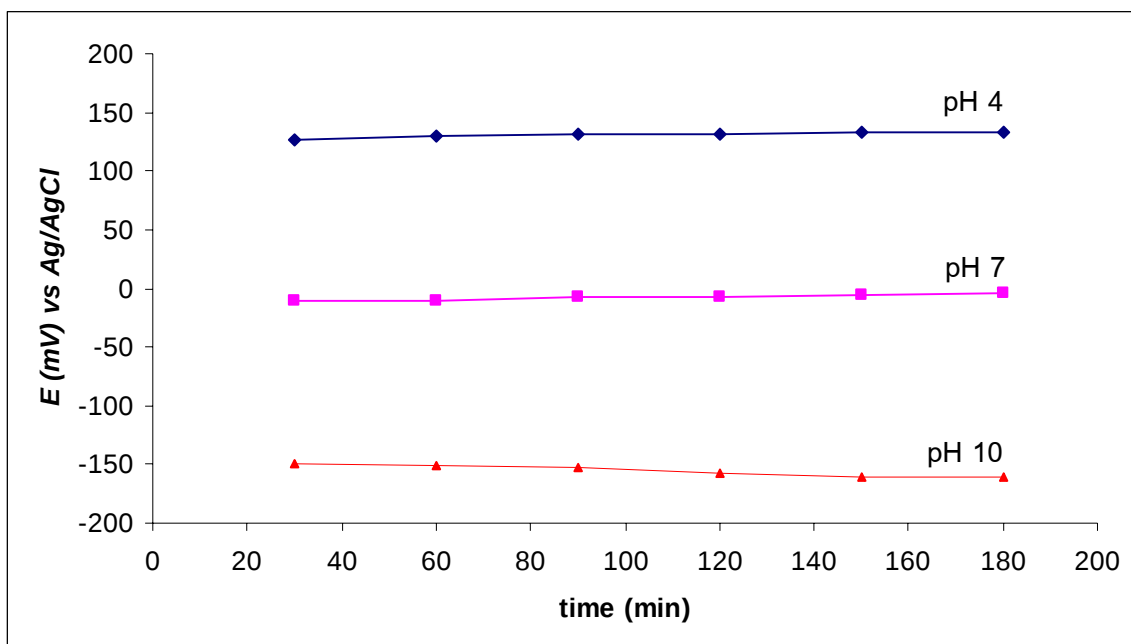
รูปที่ 3.15 แสดงกราฟเทียบปรับ (Calibration curve) ของฟิล์ม PPy-HQS ซึ่งเป็นการพลอตระหว่าง pH ของสารละลายกับศักย์เซลล์ของฟิล์ม PPy-HQS เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง Ag/AgCl โดยกราฟเทียบปรับนี้ เป็นผลการตอบสนองต่อ pH ของฟิล์ม PPy-HQS ทั้งหมด 7

ตัวอย่างที่สังเคราะห์ด้วยสภาวะเดียวกัน ในช่วงวันและเวลาต่างกัน พบว่า ผลการตอบสนองต่อ pH ของฟิล์ม PPy-HQS ที่อุณหภูมิ 28°C มีความชัน -50.54 ± 1.67 mV/pH ในช่วง pH 2-12 ซึ่งความสัมพันธ์เชิงเส้นตรงดังกล่าว มีค่า linear regression coefficient (r^2) มากกว่า 0.995 การที่ค่าศักย์ไฟฟ้ามีความเบี่ยงเบนน้อยมากในการวัดแต่ละครั้ง แสดงให้เห็นถึงความสามารถในการผลิตซ้ำได้ (Reproducibility) ของขั้ววัด pH นอกจากนี้ ยังพบว่า ฟิล์ม PPy-HQS ตอบสนองต่อสารละลายเบสที่มี pH สูง (pH 10-12) ได้ดี ซึ่งต่างจากพอลิเมอร์นำไฟฟ้าชนิดอื่นและขั้ววัดที่เตรียมจากควินไฮโดรอน ซึ่งมักเกิดความผิดพลาดในการตอบสนองต่อสารละลายเบส (Salt error) [32]

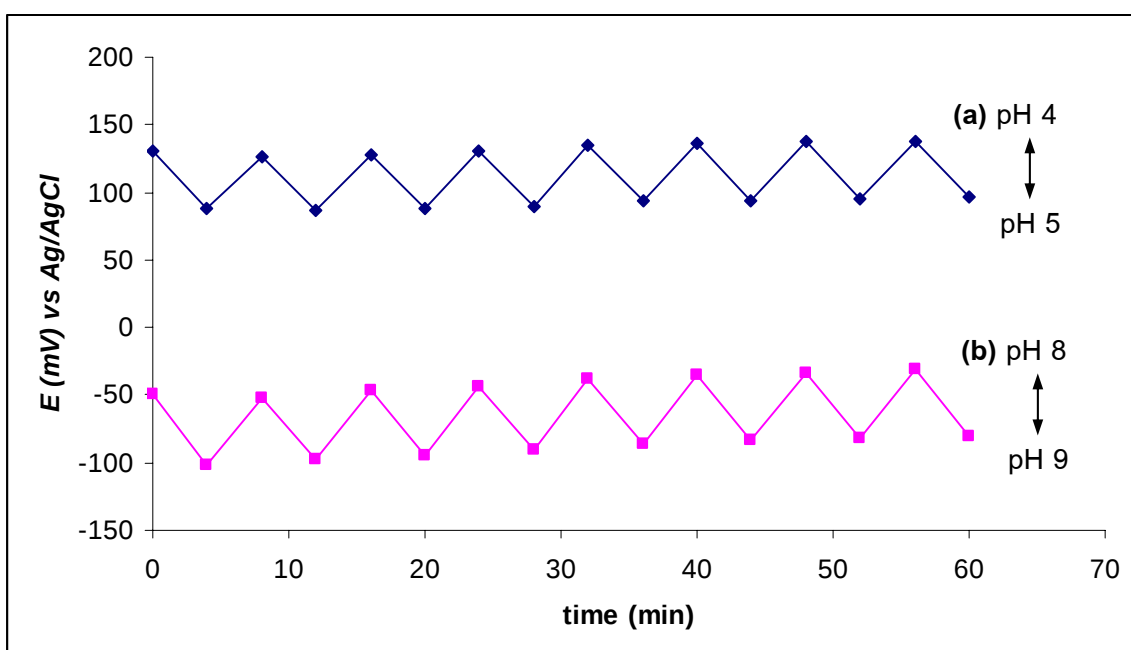


รูปที่ 3.15 กราฟเทียบปรับแสดงความสัมพันธ์ระหว่างศักย์เซลล์ของฟิล์ม PPy-HQS กับ pH ของสารละลาย

ความสามารถในการวัดซ้ำ (Repeatability) ของฟิล์ม PPy-HQS สามารถรายงานโดยใช้ค่า “Electrode Drift” ซึ่งได้จากการวัดศักย์เซลล์ของฟิล์ม PPy-HQS ในสารละลายที่มี pH ที่กำหนดทุกๆ 30 นาที เป็นเวลา 3 ชั่วโมง โดยระหว่างการวัดแต่ละครั้ง ฟิล์ม PPy-HQS ถูกเก็บโดยแช่ในสารละลายปรับสภาพ รูปที่ 3.16 แสดงให้เห็นว่าศักย์เซลล์ของฟิล์ม PPy-HQS มีความเบี่ยงเบนน้อยเมื่อนำมาวัดสารละลายบัฟเฟอร์เดิม ไม่ว่าจะเป็นสารละลายกรด กลาง หรือเบส ค่า Electrode Drift ในสารละลายกรด (pH 4), สารละลายกลาง (pH 7) และสารละลายเบส (pH 10) มีค่าเท่ากับ ± 2.70 mV, ± 2.74 mV และ ± 1.29 mV ตามลำดับ โดยค่า Electrode Drift เฉลี่ยของฟิล์ม PPy-HQS มีค่าเท่ากับ ± 2.24 mV ซึ่งเท่ากับว่าการวัดซ้ำจะให้ความผิดพลาดเพียงแค่ ± 0.04 หน่วยของ pH เท่านั้น



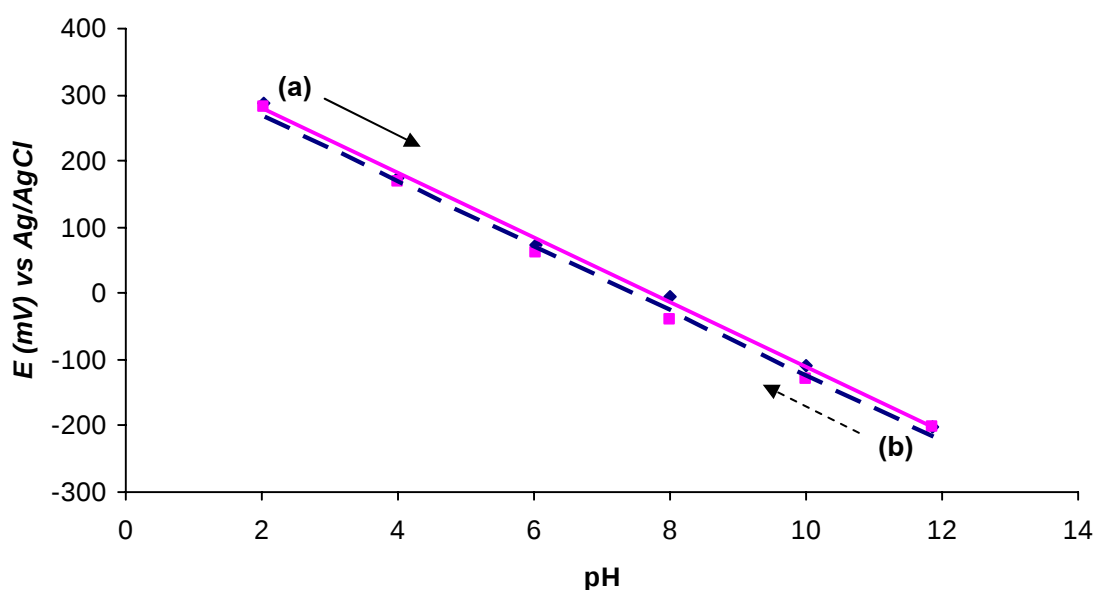
รูปที่ 3.16 Electrode Drift แสดงศักย์เซลล์ของฟิล์ม PPy-HQS ในสารละลายบัฟเฟอร์ pH 4, pH 7 และ pH 10 ที่อ่านได้ทุก 30 นาที



รูปที่ 3.17 Memory Effect แสดงศักย์ไฟฟ้าของฟิล์ม PPy-HQS เมื่อแช่ใน (a) สารละลายบัฟเฟอร์ pH 4 และ pH 5 และ (b) สารละลายบัฟเฟอร์ pH 8 และ pH 9 สลับไปมาเป็นเวลา 1 ชั่วโมง

อีกหนึ่งสมบัติที่ต้องพิจารณาในนาฟิล์ม PPy-HQS ไปใช้งานจริง คือการผันกลับได้ (Reversibility) ของการตอบสนองต่อ pH ซึ่งสามารถรายงานโดยใช้ค่า “Memory Effect” ซึ่งได้จากการวัดศักย์เซลล์ของฟิล์ม PPy-HQS สลับไปมาในสารละลายที่มี pH ต่างๆ กัน ดังแสดงในรูปที่ 3.17 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าฟิล์ม PPy-HQS ไม่มีการจดจำการตอบสนองก่อนหน้านี้ โดยค่าศักย์ไฟฟ้าของฟิล์ม PPy-HQS ที่วัดได้จะมีค่าใกล้เคียงกันทุกครั้งเมื่อนำกลับมาวัดสารละลายบัฟเฟอร์ที่มี pH เท่าเดิม โดยค่า Memory Effect ในสารละลายกรด (วัดสลับกันระหว่าง pH 4 และ pH 5) และในสารละลายเบส (วัดสลับกันระหว่าง pH 8 และ pH 9) มีค่าเท่ากับ ± 4.0 mV และ ± 7.7 mV ตามลำดับ โดยค่า Memory Effect เฉลี่ยของฟิล์ม PPy-HQS มีค่าเท่ากับ ± 5.8 mV ซึ่งเท่ากับมีความผิดพลาดเพียง ± 0.11 หน่วยของ pH เท่านั้น

นอกจากนั้นการตอบสนองต่อ pH ของฟิล์ม PPy-HQS เป็นการตอบสนองที่ไม่ขึ้นกับทิศทางการเปลี่ยนแปลง pH กล่าวคือ กราฟเทียบปรับไม่มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญไม่ว่าจะเป็นการวัด pH ต่ำไปยัง pH สูง หรือจาก pH สูง ไปยัง pH ต่ำ ดังแสดงในรูปที่ 3.18



รูปที่ 3.18 กราฟเทียบปรับของฟิล์ม PPy-HQS เมื่อ (a) วัดจาก pH ต่ำไป pH สูง (—) และ (b) วัดจาก pH สูงไป pH ต่ำ (---)

ตารางที่ 3.3 ซึ่งแสดงผลเปรียบเทียบการตอบสนองต่อ pH ของฟิล์ม PPy-HQS กับ ฟิล์ม PPy ที่สังเคราะห์จากมอนอไพโรลที่เติมหมู่ฟังก์ชันควินไฮโดรอน (Hydroquinone functionalized PPy) ที่มีการวิจัยก่อนหน้านี้โดย Aquino-Binag และคณะ [14] แสดงให้เห็นว่าฟิล์ม PPy-HQS มีประสิทธิภาพที่ดีกว่าฟิล์ม PPy ที่เติมหมู่ฟังก์ชันควินไฮโดรอนของ Aquino-Binag เนื่องจากมีความชันของกราฟเทียบปรับสูงกว่า (ไม่คิดเครื่องหมาย) การเบี่ยงเบนน้อยกว่า ใช้งานกับ pH ได้ในช่วงกว้าง และใช้เวลาในการตอบสนองน้อยกว่า นอกจากนั้นยังมีข้อได้เปรียบในเรื่องขั้นตอนการสังเคราะห์ที่ง่าย และเป็นแบบขั้นตอนเดียวอีกด้วย

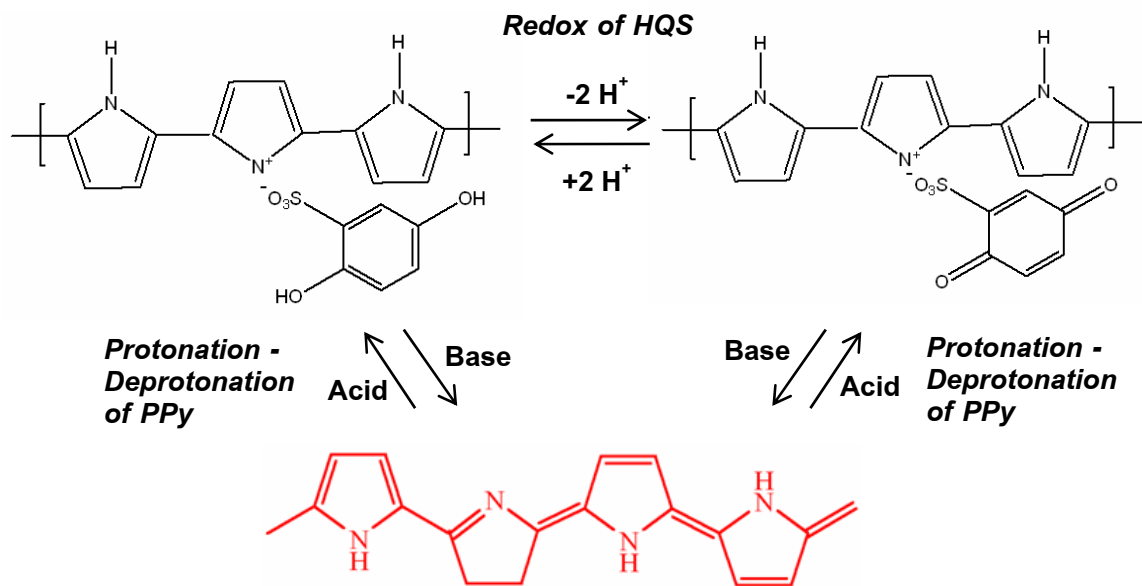
ตารางที่ 3.3

ผลเปรียบเทียบการตอบสนองต่อ pH ของฟิล์ม PPy-HQS และ Hydroquinone functionalized PPy electrode

Characteristic	ฟิล์ม PPy-HQS	Hydroquinone functionalized PPy electrode
ความชันของกราฟเทียบปรับ (mV/pH)	-50.5 ± 1.7 (28°C)	-46.0 ± 4.0 (25°C)
Detection limit (M)	1×10^{-12}	1×10^{-10}
เวลาในการตอบสนอง (วินาที)	<100	600
ช่วง pH ที่วัดได้	2-12	3-10
Electrode drift (mV)	± 2.2	± 1.9
Memory effect (mV)	± 5.8	± 5.1

จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค CV, UV-VIS, XPS และ TOF ที่กล่าวมาแล้วข้างต้น อาจจะสามารถอธิบายกลไกการตอบสนองต่อ pH ของฟิล์ม PPy-HQS ได้ ดังแผนภาพที่แสดงในรูปที่ 3.19 โดยกลไกการตอบสนองต่อ pH ประกอบด้วย 2 กระบวนการร่วมกัน นั่นคือ กระบวนการ Protonation และ Deprotonation ที่ตำแหน่งของไนโตรเจนภายในสายโซ่ PPy เอง และกระบวนการรีดอกซ์ของ HQS ซึ่งเป็นสารโติปของ PPy

ฟิล์ม PPy-HQS ถูกนำมาใช้เป็นขั้ววัดค่า pH ของสารละลายบัฟเฟอร์และสารละลายจริง เช่น นม น้ำกลั่น น้ำสบู่ และน้ำยาล้างพื้น เทียบกับค่า pH ที่วัดได้จากขั้วไฟฟ้าเยื่อแก้ว โดยผลการทดลองแสดงในตารางที่ 3.4 พบว่า ค่า pH ของสารละลายที่วัดได้จากขั้ว PPy-HQS และขั้วไฟฟ้าเยื่อแก้วต่างกันไม่เกิน 1 หน่วย pH โดยนมและน้ำยาล้างพื้นมีค่า pH ที่วัดได้จากขั้วทั้งสองชนิดต่างกัน 0.86 และ 0.90 หน่วย pH ตามลำดับ ทั้งนี้เนื่องจากความขุ่นของสารละลายทั้งสอง



รูปที่ 3.19 กลไกการตอบสนองต่อ pH ของฟิล์ม PPy-HQS

ตารางที่ 3.4

ค่า pH ของสารละลายต่างๆ ที่ได้จากการวัดด้วยขั้ว PPy-HQS และขั้วไฟฟ้าเยื่อแก้ว

สารละลาย	ค่า pH ที่วัดได้		ความแตกต่างของ pH (d)
	ขั้วไฟฟ้าเยื่อแก้ว	ขั้ว PPy-HQS	
บัฟเฟอร์ pH 4	4.00	3.67	+0.33
บัฟเฟอร์ pH 7	7.00	6.35	+0.65
บัฟเฟอร์ pH 10	10.00	9.64	+0.36
นม	6.76	7.62	-0.86
น้ำกลั่น	7.51	7.04	-0.47
น้ำสบู่	9.95	9.96	-0.01
น้ำยาล้างพื้น	11.19	12.09	-0.90

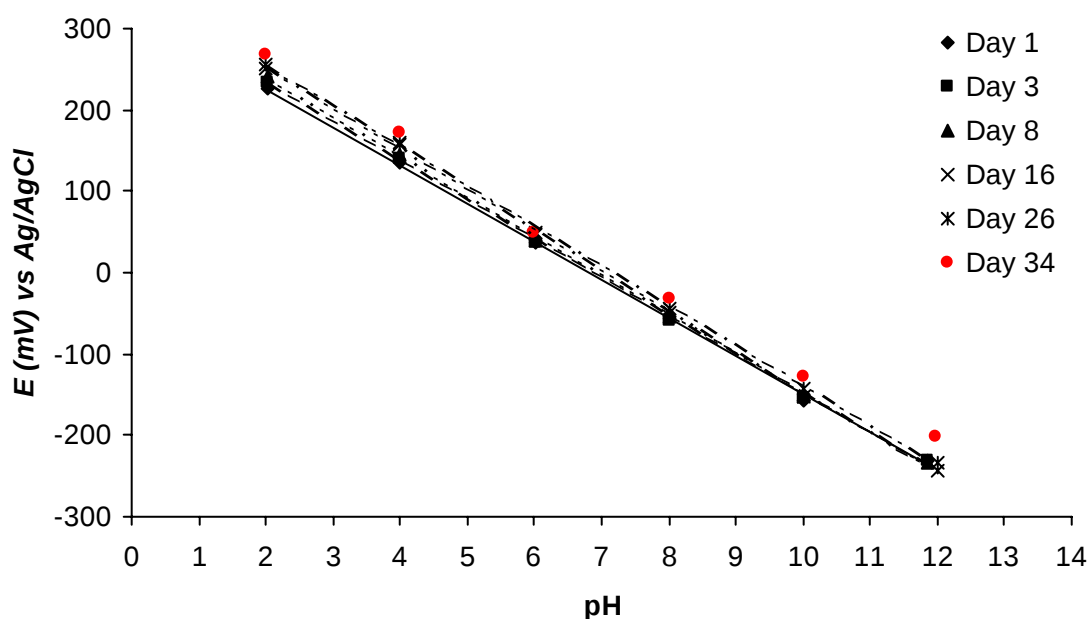
การวิเคราะห์ข้อมูลเคมีทางสถิติโดยใช้วิธี “Paired t-test” เป็นการพิจารณาว่าขั้ว PPy-HQS และขั้วไฟฟ้าเยื่อแก้วให้ผลการวัดที่แตกต่างกันในเชิงสถิติหรือไม่ [33] ค่า t สามารถคำนวณได้จากสมการ (3.1)

$$t = \frac{\bar{d}\sqrt{n}}{s_d} \quad (3.1)$$

เมื่อ $\bar{d}$ และ s_d คือค่าเฉลี่ย และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของความแตกต่างของค่า pH ที่วัดได้จากข้อทั้งสอง (ค่า d ในตารางที่ 3.4) ตามลำดับ ส่วน n คือ จำนวนสารตัวอย่างที่นำมาวิเคราะห์

จากการวิเคราะห์สารละลาย 7 ตัวอย่างซึ่งแสดงในตารางที่ 3.4 สามารถคำนวณค่า $\bar{d} = 0.00571$ และ $s_d = 0.63657$ ซึ่งเมื่อแทนในสมการ (3.1) จะได้ค่า $t = 0.02375$ ซึ่ง $|t|$ มีค่าน้อยกว่าค่า t ที่ขีดความเชื่อมั่น 95% ($t_0 = 2.45$ สำหรับ 95%) [33] ทำให้สามารถกล่าวได้ว่าการวัดค่า pH ของสารละลายด้วยขั้ว PPy-HQS และขั้วไฟฟ้าเยื่อแก้ว ให้ผลที่ไม่แตกต่างอย่างมีนัยสำคัญ

การศึกษาอายุการใช้งานของขั้ว PPy-HQS สำหรับการวัดค่า pH ทำโดยการวัดศักย์เซลล์ของฟิล์ม PPy-HQS ในสารละลายบัฟเฟอร์ จากนั้นเก็บขั้ว PPy-HQS ดังกล่าวในสารละลายปรับสภาพ และนำมาวัดซ้ำใหม่ในวันต่อ ๆ ไป จากรูปที่ 3.20 ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ของความชันของกราฟเทียบปรับและอายุการใช้งานของขั้ว PPy-HQS พบว่า ผลการตอบสนองต่อ pH ของขั้ว PPy-HQS ค่อนข้างคงที่เป็นระยะเวลามากกว่า 30 วัน โดยยังคงมีค่าความชันประมาณ -50 mV/pH ในช่วง pH 2-12 อย่างไรก็ตามการวิเคราะห์ข้อมูลทางสถิติโดยใช้วิธี “Paired t -test” ดังแสดงในตารางที่ 3.5 แสดงให้เห็นว่า ผลการตอบสนองต่อ pH ของฟิล์ม PPy-HQS มีการเบี่ยงเบนอย่างมีนัยสำคัญหลังจากเวลาผ่านไป 34 วัน เนื่องจาก $|t|$ ของวันที่ 34 มีค่ามากกว่าค่า t ที่ขีดความเชื่อมั่น 95% ซึ่งมีค่าเท่ากับ 2.45 สำหรับข้อมูล 6 ชุด [33] ซึ่งหลังจากการทดสอบในวันที่ 34 สังเกตเห็นฟิล์ม PPy-HQS บางส่วนหลุดออกจากเหล็กกล้าไร้สนิมซึ่งเป็นขั้วไฟฟ้า ดังนั้นอาจกล่าวได้ว่าขั้ว PPy-HQS ที่เตรียมได้จากโครงการวิจัยนี้สามารถใช้ซ้ำได้ไม่เกิน 30 วันหลังจากการใช้งานครั้งแรก



รูปที่ 3.20 กราฟเทียบปรับของฟิล์ม PPy-HQS ที่นำมาใช้ซ้ำเป็นระยะเวลาต่างๆ หลังจากการใช้งานครั้งแรก

ตารางที่ 3.5

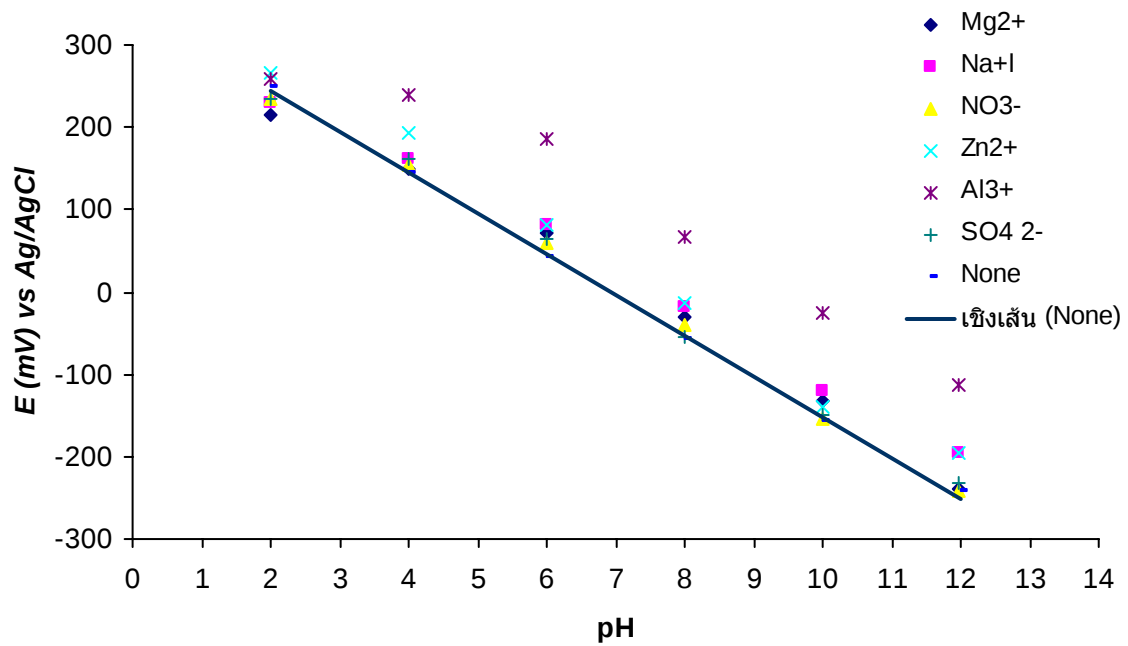
ผลการตอบสนองต่อ pH ของฟิล์ม PPy-HQS ที่ระยะเวลาต่างๆ หลังจากการใช้งานครั้งแรก

วันที่ใช้งาน	ความชันของกราฟเทียบปรับ (mV/pH)	Correlation coefficient (r^2)	$ t $ ที่คำนวณจาก สมการ (3.1)
1	-49.0	0.9994	-
3	-49.8	0.9991	0.93
8	-50.4	0.9994	1.63
16	-51.0	0.9995	1.43
26	-50.8	0.9993	2.52
34	-47.6	0.9953	6.09

3.1.6 ความเจาะจงของฟิล์ม PPy-HQS

การศึกษาความเจาะจง (Selectivity) ต่อ H^+ ของฟิล์ม PPy-HQS ด้วยวิธี Fixed interference method ซึ่งเป็นการเติมไอออนรบกวนลงไปในสารละลายบัฟเฟอร์ ดังที่ได้อธิบายไปแล้วในตอนต้นที่ 2.3.5.4 จากการวัดศักย์เซลล์ของฟิล์ม PPy-HQS ในสารละลายบัฟเฟอร์ที่มีไอออนรบกวนชนิดต่างๆ (รูปที่ 3.21) พบว่า ฟิล์ม PPy-HQS มีความเจาะจงต่อ H^+ สูง กล่าวคือ กราฟเทียบปรับมีการเบี่ยงเบนไม่มากนักเมื่อมีไอออนรบกวน ยกเว้นเพียงการรบกวนจาก Al^{3+} เท่านั้นที่ส่งผลทำให้กราฟเทียบปรับเบี่ยงเบนออกไปอย่างชัดเจน ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากการเติม Al^{3+} ทำให้เกิดตะกอนที่มีลักษณะคล้ายวุ้นในสารละลายบัฟเฟอร์ และอาจส่งผลต่อศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้

ตารางที่ 3.6 แสดงความชัน และ r^2 ของกราฟเทียบปรับ รวมทั้งค่าคงที่เจาะจง (Selectivity coefficient – คำนวณจากภาคผนวก ข.) ต่อการตอบสนอง H^+ ของฟิล์ม PPy-HQS เมื่อไม่มี และมีการเติมไอออนรบกวน จากค่าคงที่เจาะจงที่ได้คำนวณได้ พบว่าฟิล์ม PPy-HQS มีความเจาะจงสูงต่อ H^+ เมื่อเทียบกับ Na^+ , Zn^{2+} , NO_3^- และ SO_4^{2-} เนื่องจากการเบี่ยงเบนของกราฟเทียบปรับน้อย (ไม่เกิน ± 1 mV/pH) รวมทั้งมีค่าคงที่เจาะจงต่ำ ในขณะที่ การรบกวนจาก Cl^- และ Mg^{2+} มีผลให้ความชันของกราฟเทียบปรับลดลง และ การรบกวนจาก Al^{3+} มีผลให้ความชันของกราฟเทียบปรับลดลงมากที่สุด รวมทั้งมีค่าคงที่เจาะจงสูงสุด



รูปที่ 3.21 กราฟเทียบปรับของฟิล์ม PPy-HQS เมื่อมีไอออนรบกวนชนิดต่างๆ

ตารางที่ 3.6

ผลการตอบสนองต่อ pH ของฟิล์ม PPy-HQS เมื่อมีไอออนรบกวนชนิดต่างๆ เข้มข้น 0.01 M

ไอออนรบกวน	ความชันกราฟเทียบปรับ (mV/pH)	r^2	ค่าคงที่เจาะจง (K)	สัญญาณของไอออนรบกวนบนฟิล์ม PPy-HQS	
				XPS	ToF-SIMS
None	-49.5	0.9990	-	-	-
Zn ²⁺	-48.7	0.9927	1.0×10^{-9}	very weak Zn peak	Zn ²⁺ peak
Na ⁺	-48.6	0.9961	1.0×10^{-8}	no Na peak	Na ⁺ peak
Mg ²⁺	-45.9	0.9921	1.0×10^{-7}	weak Mg peak	Mg ²⁺ peak
Al ³⁺	-39.8	0.9609	4.6×10^{-4}	Al peak	Al ³⁺ peak
NO ₃ ⁻	-48.8	0.9977	1.0×10^{-14}	สรุปไม่ได้	สรุปไม่ได้
SO ₄ ²⁻	-48.6	0.9961	1.0×10^{-13}	สรุปไม่ได้	สรุปไม่ได้
Cl ⁻	-43.9	0.9977	1.0×10^{-10}	no Cl peak	Cl ⁻ peak

จากการวิเคราะห์พื้นผิวของฟิล์ม PPy-HQS หลังจากแช่ในสารละลายของไอออนรบกวน 0.1 M เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อศึกษาการดูดซับ หรือการทำปฏิกิริยาของฟิล์ม PPy-HQS กับไอออนรบกวนเหล่านั้น (ตารางที่ 3.6) ปรากฏว่า พบสัญญาณของไอออนรบกวนน้อยมาก (Mg^{2+} และ Zn^{2+}) และบางตัว ไม่พบสัญญาณของไอออนรบกวนเลย (Na^+ และ Cl^-) ในขณะที่พบสัญญาณของไอออน Al^{3+} ชัดเจนมากบนพื้นผิวของฟิล์ม PPy-HQS ส่วนการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ToF-SIMS พบสัญญาณของไอออนรบกวนส่วนใหญ่ ทั้งนี้เนื่องจากเทคนิค ToF-SIMS เป็นเทคนิคที่วิเคราะห์ใกล้พื้นผิวนอกสุดมากกว่าเทคนิค XPS ดังนั้นอาจสรุปได้ว่า การที่ฟิล์ม PPy-HQS ยังดูดซับไอออนรบกวนเข้าสู่ชั้นฟิล์มมากเท่าไร ยิ่งรบกวนต่อการตอบสนองต่อ pH เท่านั้น อย่างไรก็ตาม ไม่สามารถสรุปการดูดซับ หรือการทำปฏิกิริยาของฟิล์ม PPy-HQS กับ SO_4^{2-} และ NO_3^- ด้วยเทคนิค XPS และ TOF-SIMS ได้ เนื่องจากในโครงสร้างของฟิล์ม PPy-HQS มี S และ N เป็นองค์ประกอบอยู่แล้ว

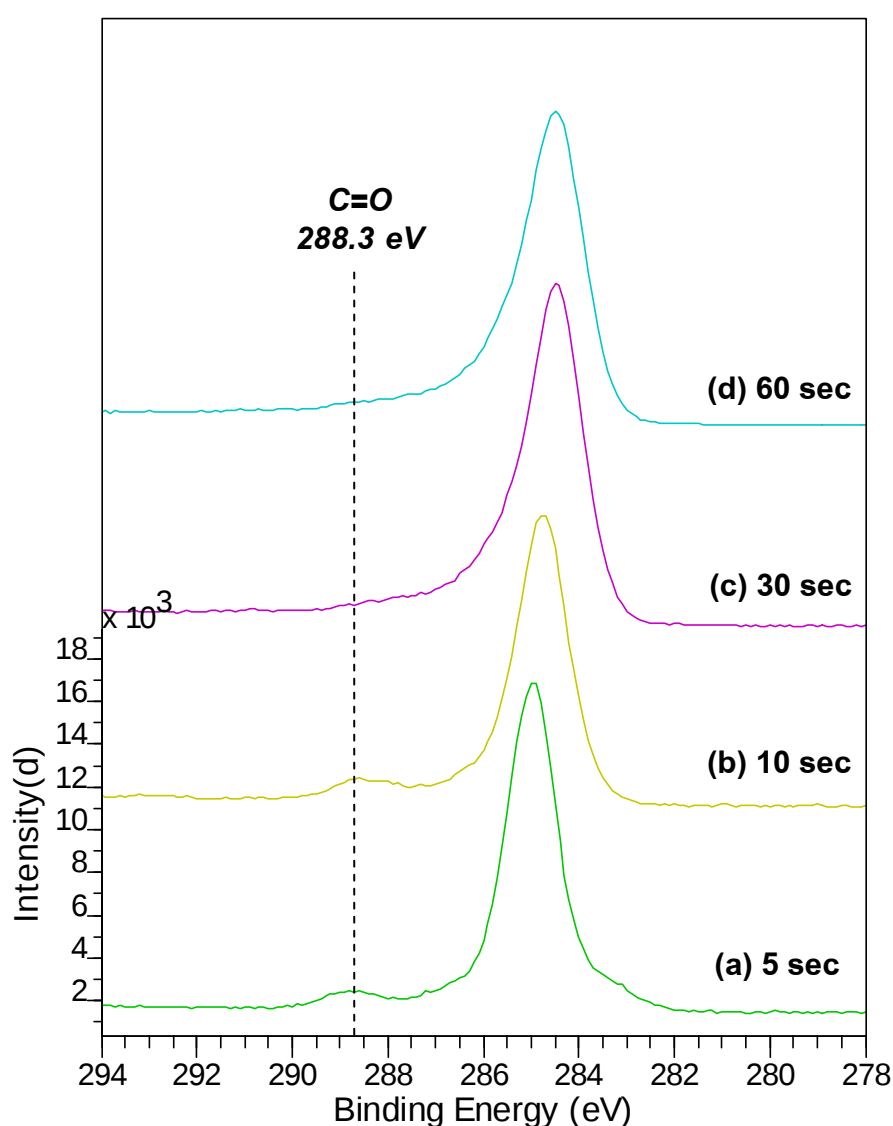
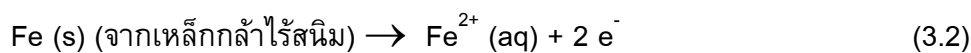
3.2 การวิเคราะห์และทดสอบผลการตอบสนองของฟิล์ม PPy-HQS-Ox ต่อการเปลี่ยนแปลง pH

ถึงแม้ว่าฟิล์ม PPy-HQS จะมีการตอบสนองต่อ pH ที่ดี แต่จากการศึกษาอายุการใช้งาน พบว่า ผลการตอบสนองต่อ pH มีการเบี่ยงเบนอย่างมีนัยสำคัญหลังจากเวลาผ่านไป 34 วัน โดยจากการทดสอบในวันที่ 34 สังเกตเห็นฟิล์ม PPy-HQS บางส่วนหลุดออกจากเหล็กกล้าไร้สนิมซึ่งเป็นขั้วไฟฟ้า ดังนั้นจึงมีแนวคิดว่าการเพิ่มแรงยึดติด (Adhesion) ระหว่างฟิล์มพอลิเมอร์และเหล็กกล้าไร้สนิมน่าจะช่วยให้อายุการใช้งานของขั้ววัด pH เพิ่มขึ้นและอาจเพิ่มประสิทธิภาพในการตอบสนองต่อ pH ของขั้ววัดได้ การเพิ่มแรงยึดติดระหว่างฟิล์ม PPy-HQS และเหล็กกล้าไร้สนิม ทำได้โดยใช้สารโคโดปรันท์ (Co-dopant) โดยสารโคโดปรันท์ที่เลือกใช้ในโครงการวิจัยนี้ คือ Oxalic acid โดยจะใช้สัญลักษณ์ PPy-HQS-Ox แทนฟิล์ม PPy ที่ได้ปฏิกิริยาสารละลายผสมของ HQS และ Oxalic acid

3.2.1 การวิเคราะห์ผิวรอยต่อระหว่างฟิล์ม PPy-HQS-Ox และเหล็กกล้าไร้สนิมด้วยเทคนิค XPS

ในการศึกษาผิวรอยต่อระหว่างฟิล์ม PPy-HQS-Ox และเหล็กกล้าไร้สนิม ทำโดยการสังเคราะห์ฟิล์มบาง PPy-HQS-Ox บนขั้วเหล็กกล้าไร้สนิมโดยใช้เวลาในการพอลิเมอร์ไรเซชันเป็น 5, 10, 30 และ 60 วินาที เพื่อวิเคราะห์องค์ประกอบของชั้นที่เกิดขึ้นบนเหล็กกล้าไร้สนิมในช่วงแรกของการพอลิเมอร์ไรเซชัน จากรูปที่ 3.22 ซึ่งแสดงสเปกตรัม XPS แบบความละเอียดสูงของ C1s พบว่า ในช่วง 5 วินาทีแรกของการพอลิเมอร์ไรเซชัน จะเห็นพีคของ C1s ที่ BE 288.3 eV อย่างชัดเจน ซึ่งพีคดังกล่าว เป็นพีคของ $O-C=O$ และเป็นสัญญาณของ Oxalate ion พีคของ $O-C=O$ ลดลงเมื่อเวลาในการ พอลิเมอร์ไรเซชันเพิ่มขึ้น จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่า การใช้ Oxalic

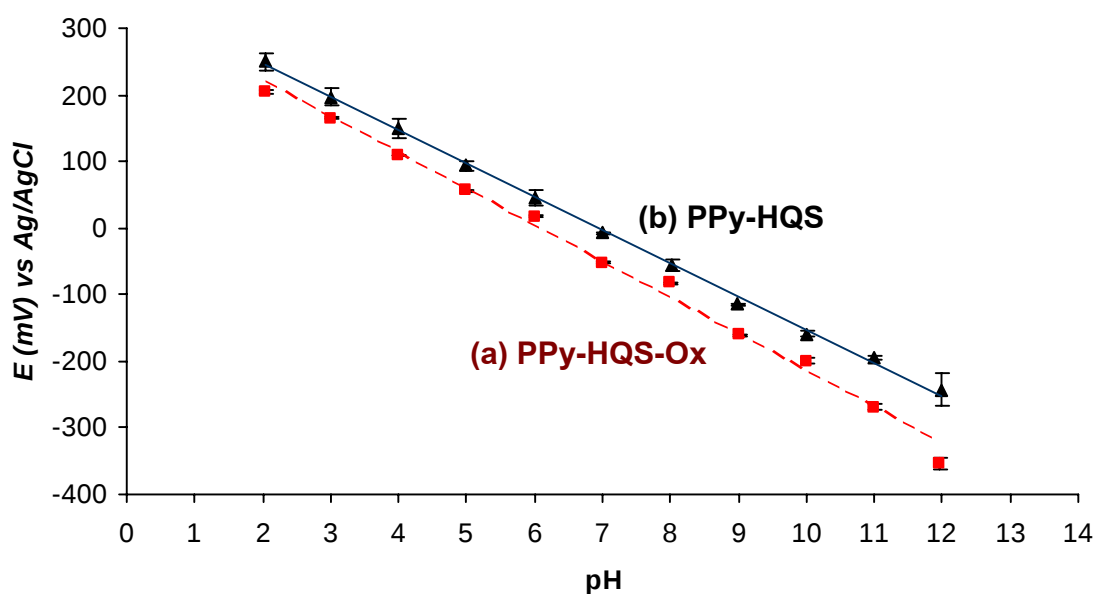
acid เป็นสารได้ปรวมในการสังเคราะห์ฟิล์ม PPy บนขั้วเหล็กกล้าไร้สนิมจะทำให้เกิดชั้นของ Iron (II) oxalate dihydrate ($\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ขึ้นก่อนที่ผิวรอยต่อระหว่างพอลิเมอร์และเหล็กกล้าไร้สนิม หลังจากนั้นจึงเกิดชั้นฟิล์ม PPy ตามมา และชั้นของ Iron (II) oxalate dihydrate นี้ช่วยเพิ่มแรงยึดติดระหว่างฟิล์ม PPy และเหล็กกล้าไร้สนิม [34] การเกิด Iron (II) oxalate dihydrate ที่ผิวรอยต่อระหว่างฟิล์ม PPy และขั้วเหล็กกล้าไร้สนิม แสดงในสมการ [35]



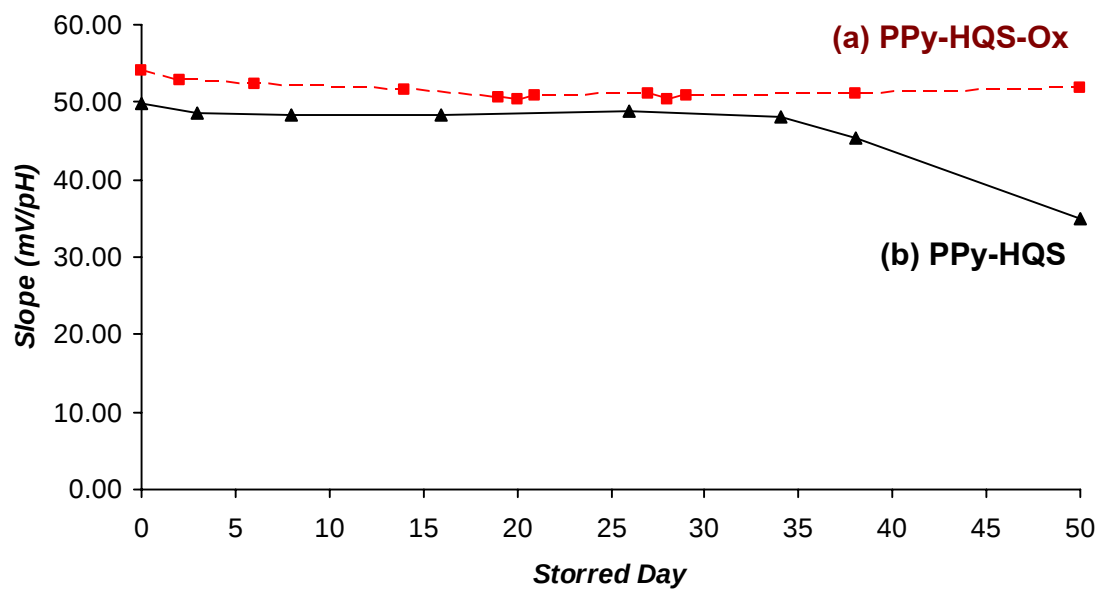
รูปที่ 3.22 High resolution C1s XPS spectra ของเหล็กกล้าไร้สนิมหลังจากสังเคราะห์ฟิล์ม PPy-HQS-Ox เป็นเวลา (a) 5 วินาที (b) 10 วินาที (c) 30 วินาที และ (d) 60 วินาที

3.2.2 ผลการตอบสนองต่อ pH ของฟิล์ม PPy-HQS-Ox เทียบกับฟิล์ม PPy-HQS

รูปที่ 3.23a แสดงกราฟเทียบปรับของฟิล์ม PPy-HQS-Ox พบว่าผลการตอบสนองต่อ pH ของฟิล์ม PPy-HQS-Ox ที่อุณหภูมิ 28 °C มีความชัน -54.7 ± 0.7 mV/pH ในช่วง pH 2-12 ซึ่งความสัมพันธ์เชิงเส้นตรงดังกล่าว มีค่า r^2 เท่ากับ 0.9935 เมื่อเปรียบเทียบกับฟิล์ม PPy-HQS ซึ่งให้ผลการตอบสนองเท่ากับ -50.5 ± 1.7 mV/pH (รูปที่ 3.23b) แสดงให้เห็นว่าฟิล์ม PPy-HQS-Ox มีการตอบสนองต่อ pH ดีขึ้น กล่าวคือ มีความชันของกราฟเทียบปรับสูงขึ้น (ไม่คิดเครื่องหมาย) และความเบี่ยงเบนน้อยกว่า นอกจากนี้ เมื่อศึกษาอายุการใช้งานของฟิล์ม PPy-HQS-Ox (รูปที่ 3.24a) พบว่า ความชันของกราฟเทียบปรับค่อนข้างคงที่ แม้ว่าฟิล์ม PPy-HQS-Ox จะถูกใช้ซ้ำหลายครั้งเป็นเวลานานกว่า 50 วัน ในขณะที่ ฟิล์ม PPy-HQS นั้นความชันของกราฟเทียบปรับลดลงหลังจากใช้ซ้ำเป็นเวลา 34 วัน (รูปที่ 3.24b) นอกจากนี้ยังพบว่าฟิล์ม PPy-HQS-Ox ยังคงสภาพเดิม ไม่หลุดลอกออกจากขั้วเหล็กกล้าไร้สนิมดังเช่นฟิล์ม PPy-HQS ทั้งนี้ การที่ฟิล์ม PPy-HQS-Ox ให้ผลการตอบสนองต่อ pH ที่ดีขึ้น และอายุการใช้งานนานขึ้นอาจเนื่องมาจากการยึดติดที่ดีของฟิล์ม PPy-HQS-Ox กับขั้วเหล็กกล้าไร้สนิม ดังที่ได้อธิบายไปแล้วในตอนที่ 3.2.1



รูปที่ 3.23 กราฟเทียบปรับของ (a) ฟิล์ม PPy-HQS-Ox และ (b) ฟิล์ม PPy-HQS



รูปที่ 3.24 ความชันของกราฟเทียบปรับหลังจากใช้งานเป็นระยะเวลาต่างๆ ของ (a) ฟิล์ม PPy-HQS-Ox และ (b) ฟิล์ม PPy-HQS

บทที่ 4

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

4.1 สรุปผลการทดลอง

ฟิล์มพอลิไพโรลซึ่งได้ปฏิกิริยาด้วย Hydroquinone monosulfonate (PPy-HQS) สามารถเตรียมได้โดยการสังเคราะห์แบบขั้นตอนเดียวด้วยเทคนิคพอลิเมอร์ไรเซชันแบบเคมีไฟฟ้า บนขั้วเหล็กกล้าไร้สนิม เทคนิควิเคราะห์เชิงพื้นผิวขั้นสูง X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) และ Time-of-flight secondary ion mass spectrometry (ToF-SIMS) แสดงให้เห็นถึงการเข้าอยู่ของไอออนลบของ HQS ในสายโซ่พอลิไพโรล ซึ่งส่งผลให้ฟิล์ม PPy-HQS ตอบสนองต่อ H^+ ได้ดี ฟิล์ม PPy-HQS มีความชันของกราฟเทียบปรับ -50.5 ± 1.7 mV/pH ที่อุณหภูมิ $28^\circ C$ ในช่วง pH 2 – 12 โดยใช้เวลาในการตอบสนองต่ำกว่า 1 นาที ฟิล์ม PPy-HQS มีการวัดซ้ำและผลิตซ้ำได้ ฟิล์มดังกล่าวมีความจำเพาะเจาะจงต่อ H^+ สูงมาก โดยไม่ถูกรบกวนจากไอออนต่างๆ ยกเว้น Al^{3+} และสามารถนำมาใช้ซ้ำหลายครั้งภายในระยะเวลา 1 เดือนหลังจากการใช้งานครั้งแรก นอกจากนี้สภาวะในการสังเคราะห์ฟิล์ม PPy-HQS เช่น การเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าหรือเวลาในการพอลิเมอร์ไรเซชัน ความเข้มข้นของมอนอเมอร์ไพโรลและความเข้มข้นของ HQS เป็นต้น ไม่ส่งผลต่อการตอบสนองต่อ pH มากนัก

การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Cyclic voltammetry, UV-Visible spectroscopy, XPS และ ToF-SIMS สามารถอธิบายกลไกการตอบสนองต่อ pH ของฟิล์ม PPy-HQS ว่าประกอบด้วย 2 กระบวนการร่วมกันคือ กระบวนการ Protonation-Deprotonation ในสายโซ่พอลิไพโรลเอง และกระบวนการรีดอกซ์ของหมู่ HQS ที่ติดกับสายโซ่พอลิไพโรล โดยกระบวนการทั้งสองเป็นกระบวนการผันกลับได้

การพัฒนาผลการตอบสนองต่อ pH ของฟิล์ม PPy-HQS ทำโดยใช้สารได้ปฏิกิริยาร่วมชนิด Oxalic acid จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XPS พบว่าการเติมสารได้ปฏิกิริยาร่วมลงในกระบวนการพอลิเมอร์ไรเซชัน ทำให้เกิดชั้นของ Iron oxalate dihydrate และมีผลในการเพิ่มแรงยึดติดระหว่างฟิล์ม PPy-HQS-Ox และขั้วเหล็กกล้าไร้สนิม ส่งผลให้ความชันของกราฟเทียบปรับของฟิล์ม PPy-HQS-Ox มากขึ้น และยังช่วยให้ฟิล์มดังกล่าวมีอายุการใช้งานเพิ่มขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับฟิล์ม PPy-HQS ผลการทดลองจากโครงการวิจัยนี้แสดงให้เห็นถึงความเป็นไปได้ในการเตรียมอุปกรณ์วัด

pH ชนิดฟิล์มพอลิพีโรล เนื่องจากมีกระบวนการเตรียมที่ง่ายบนขั้วเหล็กกล้าไร้สนิมซึ่งมีราคาถูก นอกจากนั้น ในอนาคตยังอาจพัฒนาการเตรียมฟิล์มพอลิพีโรลให้เป็นลักษณะอิเล็กโทรดสำเร็จ (Combined electrode) ดังเช่นขั้วไฟฟ้าเยื่อแก้ว เพื่อความสะดวกในการใช้งาน

4.2 ข้อเสนอแนะ

จากผลการทดลองพบว่าฟิล์มพอลิพีโรลมีศักยภาพที่จะเตรียมเป็นขั้ววัด pH ได้ในอนาคต อย่างไรก็ตาม หากต้องการนำไปใช้งานจริง จำเป็นต้องมีการพัฒนารูปแบบของขั้ววัดให้เหมาะสม และทดสอบการตอบสนองต่อ pH ในรูปแบบต่างๆ เช่น

1) เนื่องจากในบางกระบวนการ สารละลายที่ต้องการทราบ pH เป็นสารละลายที่มีการไหลอยู่ตลอดเวลา ดังนั้นการทดสอบผลการตอบสนองต่อ pH ของสารละลายในขณะที่มีการไหลด้วยอัตราเร็วต่างๆ จึงเป็นอีกประเด็นหนึ่งที่ควรศึกษา ซึ่งสามารถทำได้โดยการประยุกต์ใช้ขั้ววัด pH ชนิดฟิล์มพอลิพีโรลกับเทคนิค Flow injection analysis ซึ่งขณะนี้กำลังอยู่ในช่วงทดสอบผลการทดลองเบื้องต้น

2) การเตรียมเป็นขั้ววัด pH ชนิดจุลภาค (Micro-pH electrode) คือมีพื้นที่ของขั้วไฟฟ้าอยู่ในช่วงตารางไมโครเมตร จุดเด่นของขั้ววัด pH ชนิดจุลภาค คือใช้ปริมาณสารละลายที่ต้องการวิเคราะห์น้อยมาก กระแสที่เกี่ยวข้องในวงจรจะมีขนาดเพียงพิโคแอมแปร์ (pA) ถึงนาโนแอมแปร์ (nA) เท่านั้น และลดปัญหาเรื่องความต้านทานของวงจร ส่งผลให้การนำพาไอออนไปยังผิวหน้าขั้วไฟฟ้าเป็นไปด้วยความรวดเร็วมากขึ้น ใช้เวลาเพียง microsecond (μ s) เท่านั้น

3) การประกอบฟิล์มพอลิพีโรลเป็นอิเล็กโทรดสำเร็จ เนื่องจากในการวัดศักย์เซลล์ของฟิล์มพอลิพีโรลในสารละลาย ยังจำเป็นต้องใช้ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงจากภายนอก ทำให้เกิดความยุ่งยากขณะวัดศักย์เซลล์ การทำอิเล็กโทรดสำเร็จอาจทำได้โดยการเตรียมขั้วไฟฟ้าอ้างอิงแบบของแข็งบนฐานรอง (Substrate) อันเดียวกับฟิล์มพอลิพีโรล โดยขั้ววัด pH ที่ได้จะมีลักษณะเป็น All-in-one solid state pH sensor โดยจะไม่มีส่วนประกอบของสารละลายอยู่เลย

เอกสารอ้างอิง

1. A. Michalska and K. Maksymiuk, *Microchimica Acta*, **143**, 163 (2003).
2. M. D. Imisides and G. G. Wallace, *CHEMTECH*, **26**, 19 (1996).
3. U. Sree, Y. Yamamoto, B. A. Deore, H. Shiigi and T. Nagaoka, *Synth. Met.*, **131**, 161 (2002).
4. H. Bai and G. Shi, *Sensors*, **7**, 267 (2007).
5. A. Ramanavicius, A. Ramanaviciene and A. Malinauskas, *Electrochimica Acta*, **51**, 6025 (2006).
6. J. Bobaka, A. Ivaska and A. Lewenstam, *Electroanalysis*, **15**, 366 (2003).
7. A. Lewenstam, J. Bobaka and A. Ivaska, *J. Electroanal. Chem.*, **368**, 23 (1994).
8. C. A. Lindino and L. O. S. Bulhoes, *Analytica Chimica Acta*, **334**, 317 (1996).
9. W. Prissanaroon, N. Brack, P. J. Pigram, J. Liesegang and T. Cardwell, *Surf. Interface Anal.*, **33**, 653 (2002).
10. W. Prissanaroon, N. Brack, P. J. Pigram, P. Hale, P. Kappen and J. Liesegang, *Synth. Met.*, **154**, 105 (2004).
11. T. W. Lewis, G. G. Wallace and M. R. Smyth, *Analyst*, **124**, 213 (1999).
12. H. Düssel, Š. Komorsky-Lovric and F. Scholz, *Electroanalysis*, **7**, 889 (1995).
13. C. N. Aquino-Binag, P. J. Pigram, R. N. Lamb and P. Alexander, *Anal. Chim. Acta*, **291**, 65 (1994).
14. C. N. Aquino-Binag, N. Kumar, R. N. Lamb and P. J. Pigram, *Chem. Mater.*, **8**, 2579 (1996).
15. W. Prissanaroon, N. Brack, P. J. Pigram and J. Liesegang, *Current Applied Physics*, **4**, 163 (2004).
16. W. Su and J. O. Iroh, *Electrochimica Acta*, **46**, 1 (2000).
17. G. Beamson and D. Briggs, *High Resolution XPS of Organic Polymers, The Scienta ESCA 300 Database*, John Wiley, Chichester, 1992.
18. J. C. Vickerman, *ToF-SIMS: Surface Analysis by Mass Spectrometry*, IM Publications and SurfaceSpectra Limited, Manchester, 2001.
19. D. D. Perrin and B. Dempsey, *Buffers for pH and Metal Ions Control*, Chapman and Hall, London, 1974.
20. G. G. Guibault, *Ion-Selective Electrodes Rev.*, **1**, 139 (1979).
21. R. P. Buck and E. Linder, *Pure Appl. Chem.*, **66**, 2527 (1994).

22. A. Szűcs, M. Tölgyesi, M. Csiszar, J. B. Nagy and M. Nov'ak, *Electrochimica Acta*, **44**, 613 (1998).
23. Š. Komorsky-Lovric, V. Mirceski and F. Scholz, *Mikrochim. Acta.*, **132**, 67 (1999).
24. K. K. Shiu, F. Y. Song and K. W. Lau, *J. Electroanal. Chem.*, **476**, 109 (1999).
25. H. Xie, M. Yan and Z. Jiang, *Electrochimica Acta*, **42**, 2361 (1997).
26. K. S. Jang, H. Lee and B. Moon, *Synthetic Metals*, **143**, 289 (2004).
27. A. F. Diaz and K. Kanazawa, *Extended Linear Chain Compounds*, Plenum Press, New York, 1983.
28. A. Dilks, *Electron Spectroscopy: Theory, Techniques, and Applications*, Academic Press, London, 1981.
29. J. L. Bredas, K. Cornil and F. Meyers, *Handbook of Conducting Polymers*, Marcel Dekker Inc., New York, 1998.
30. V. W. L. Lim, E. T. Kang and K. G. Neoh, *Synth. Met.*, **123**, 107 (2001).
31. D. Y. Kim, J. Y. Lee, C. Y. Kim, E. T. Kang and K. L. Tan, *Synth. Met.*, **72**, 243 (1995).
32. I. M. Kolthoff and H. A. Laitinen, *pH and Electro Titrations*, John Wiley, New York, 1994.
33. J. N. Miller and J. C. Miller, *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*, Pearson Education Limited, Harlow, England, 2000.
34. W. Prissanaroon, N. Brack, P. J. Pigram and J. Liesegang, *Surface Review and Letters*, **13**, 319 (2006).
35. W. Su and J. O. Iroh, *Electrochimica Acta*, **44**, 3321 (1999).

Output ที่ได้จากโครงการวิจัย

1. ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติ

Walaiporn Prissanaroon-Ouajai, Paul. J. Pigram, Robert Jones and Anuvat Sirivat,
"A novel pH sensor based on hydroquinone monosulfonate-doped conducting polypyrrole",
Sensors and Actuators B, Chemical (2008) In Press. (doi:10.1016/j.snb.2008.09.007)

2. การเสนอผลงานในงานประชุมวิชาการ และ ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการในประเทศ

2.1) การนำเสนอผลการวิจัยรูปแบบบรรยาย เรื่อง *"Potentiometric responses of functionalized polypyrrole based pH sensors"* ในการประชุมวิชาการระดับชาติ "5th Thailand Materials Science and Technology Conference (MSAT-5)" ในระหว่างวันที่ 16-18 กันยายน 2551 ณ Miracle Grand Convention Hotel และได้รับรางวัล **"Best Paper Presentation Award In Polymers Session"**

2.2) บทความวิจัยสำหรับตีพิมพ์ในวารสารวิชาการในประเทศ Journal of Metals, Materials and Minerals (Submitted September 2008)

Walaiporn Prissanaroon-Ouajai, Paul. J. Pigram and Anuvat Sirivat,
"Potentiometric responses of functionalized polypyrrole based pH sensors"

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

การเตรียมสารละลายบัฟเฟอร์

สารละลายบัฟเฟอร์ที่ใช้ในโครงการวิจัย เป็นระบบ Universal buffer solutions ซึ่งประกอบด้วย citric acid ($C_6H_8O_7$), boric acid (H_3BO_3) และ trisodium phosphate ($Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$)

สารละลายที่มีค่า pH ต่างๆ เตรียมจากการผสมกันของสารละลาย A ซึ่งประกอบด้วย 0.2 M H_3BO_3 และ 0.05 M $C_6H_8O_7$ กับสารละลาย B ซึ่งประกอบด้วย 0.1 M $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ ในอัตราส่วนต่างๆ ดังแสดงในตารางที่ ก1

สารละลายทั้งหมดเตรียมโดยใช้น้ำ DI เป็นตัวทำละลาย ความแรงของไอออน (Ionic strength) ของสารละลายบัฟเฟอร์ทั้งหมดมีค่าประมาณ 0.16 M และมีความเป็นบัฟเฟอร์อยู่ในช่วง 0.004 to 0.66 ค่า pH ของสารละลายบัฟเฟอร์วัดโดยใช้ขั้วไฟฟ้าเยื่อแก้วและ pH meter (Model 510, Eutech, US)

ตาราง ก1 สัดส่วนที่ใช้ในการเตรียมสารละลายบัฟเฟอร์

pH	0.2 M H_3BO_3 + 0.05 M $C_6H_8O_7$ (mL)	0.1 M $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ (mL)	pH	0.2 M H_3BO_3 + 0.05 M $C_6H_8O_7$ (mL)	0.1 M $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ (mL)
2	195	5	8	85	115
3	176	23	9	69	131
4	155	45	10	54	146
5	134	66	11	44	156
6	118	82	12	17	183
7	99	101			

เอกสารอ้างอิง

D. D. Perrin and B. Dempsey, *Buffers for pH and Metal Ions Control*, Chapman and Hall, London, 1974.

ภาคผนวก ข

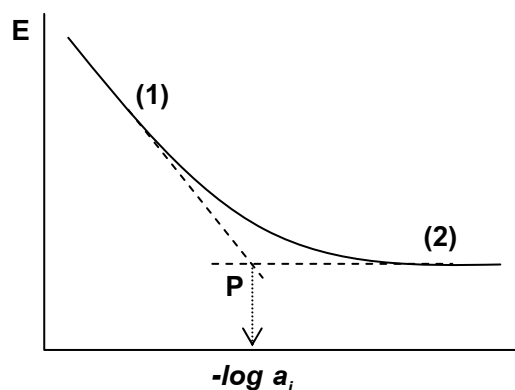
การคำนวณค่าคงที่เจาะจง

ถ้าในสารละลายตัวอย่างประกอบด้วยไอออนที่ต้องการวิเคราะห์ ปนอยู่กับไอออนอื่นๆ การตอบสนองของขั้ววัดในรูปศักย์เซลล์ที่เกิดขึ้น จะเป็นค่าศักย์ที่แสดงความสัมพันธ์กับแอกทิวิตี (Activity) ของไอออนทุกตัวที่ถูกต้องตอบสนองได้ ซึ่งแสดงได้ในรูปสมการที่ดัดแปลงจากสมการเนิร์นสต์ ดังนี้

$$E = \text{Const.} + \frac{RT}{z_i F} \ln [a_i + \sum K_{ij} a_j^{z_i/z_j}]$$

เมื่อ a_i และ a_j คือ แอกทิวิตีหรือความเข้มข้นของไอออน โดยถือว่าไอออน i เป็นไอออนที่ต้องการวิเคราะห์ (สำหรับการวัด pH ไอออน i คือ H^+) ส่วนไอออน j เป็นไอออนอื่นที่ถูกต้องตอบสนองด้วย และค่า K_{ij} คือค่าคงที่เจาะจง (Selectivity coefficient)

ค่าคงที่เจาะจง เป็นตัวเลขที่ไม่มีหน่วย ที่บอกถึงจำนวนเท่าของแอกทิวิตีของไอออนวิเคราะห์เทียบกับไอออนอื่น ที่ต่างสามารถถูกตอบสนองที่ขั้วไฟฟ้าที่ค่าศักย์เดียวกัน ในทางปฏิบัติ ค่า K ระหว่างคู่ไอออนวิเคราะห์ กับไอออนต่างๆ สามารถหาได้โดยการเตรียมชุดสารละลายที่ประกอบด้วยไอออนของสารที่ต้องการวิเคราะห์ (i หรือ H^+) ในแอกทิวิตีต่างๆ กัน เติมน้ำไอออนอื่นที่ถูกต้องตอบสนองที่ขั้ววัดได้เช่นกัน (ไอออน j) ในแอกทิวิตีหนึ่งคงที่ ลงในแต่ละสารละลายของ H^+ จุ่มขั้วไฟฟ้าที่ต้องการหาค่า K ลงในแต่ละสารละลายที่มี H^+ และ ไอออน j ผสมกันอยู่ วัดค่าศักย์และพลอตระหว่างค่าแอกทิวิตีของ H^+ ในเทอม $-\log [H^+]$ หรือ pH กับศักย์เซลล์ที่วัดได้ ซึ่งจะได้เส้นกราฟ ดังรูปที่ ข1 ซึ่งมีลักษณะเป็นเส้นกราฟ (2) เส้นตัดกันที่จุด P



รูปที่ ข1 การหาค่าคงที่เจาะจงจากการทดลอง

จากกราฟข้างต้น เส้นที่ (1) เป็นผลการเปลี่ยนแปลงศักย์ของขั้ว ตามแอคติวิตีของ H^+ โดยไอออน j ไม่รบกวน ทั้งนี้เพราะในช่วงดังกล่าว a_i มีค่ามากกว่า a_j มาก ($a_i \gg a_j$) เส้นที่ 2 แทนค่าศักย์อันเป็นผลจากไอออน j ที่รบกวน เพราะช่วงดังกล่าว a_i มีค่าน้อยมาก จนศักย์ที่วัดได้เป็นผลของ a_j ที่ถูกเติมเท่าๆ กันในทุกสารละลายของไอออนวิเคราะห์ เส้นกราฟ (2) จึงไม่แสดงการเปลี่ยนแปลงของศักย์ ณ จุดที่เส้นกราฟ (1) และ (2) ตัดกัน เป็นจุดที่ทั้ง a_i และ a_j มีการตอบสนองที่ศักย์เดียวกัน (จุด P) ดังนั้นที่จุด P ค่าคงที่เจาะจง สามารถคำนวณได้จากสมการ

$$K_{ij} = \frac{a_i}{(a_j)^{z_i/z_j}}$$

โดยขั้ววัดที่มีประสิทธิภาพ ควรค่าคงที่เจาะจงต่ำ ซึ่งหมายถึงว่าขั้ววัดดังกล่าวมีการตอบสนองเจาะจงต่อไอออนที่ต้องการวิเคราะห์ ได้ดีกว่าไอออนรบกวน

เอกสารอ้างอิง

- 1) R. P. Buck and E. Linder, *Pure Appl. Chem.*, **66**, 2527 (1994).
- 2) เพ็ญศรี ทองนพเนื่อ, เคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า, พิมพ์ครั้งที่ 3, สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปี พ.ศ. 2549

ภาคผนวก ค
บทความวิจัยที่ตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติ



Contents lists available at ScienceDirect

Sensors and Actuators B: Chemical

journal homepage: www.elsevier.com/locate/snb

A novel pH sensor based on hydroquinone monosulfonate-doped conducting polypyrrole

Walaiporn Prissanaroon-Ouajai^{a,*}, Paul J. Pigram^b, Robert Jones^b, Anuvat Sirivat^c^a Department of Industrial Chemistry, Faculty of Applied Science, King Mongkut's University of Technology North Bangkok, 1518 Piboonsongkarn Road, Bangsue, Bangkok 10800, Thailand^b Centre for Materials and Surface Science, Department of Physics, La Trobe University, Australia^c Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, Thailand

ARTICLE INFO

Article history:

Received 30 June 2008

Received in revised form 28 August 2008

Accepted 4 September 2008

Available online xxx

Keywords:

Polypyrrole

Quinhydrone

Potentiometric sensor

pH sensor

XPS

ToF-SIMS

ABSTRACT

Functionalized polypyrrole (PPy) with hydroquinone monosulfonate (HQS) incorporated as the dopant has been prepared by a simple one-step electropolymerization of pyrrole at a stainless steel electrode from aqueous solution. Potentiometric pH responses of the HQS-doped PPy electrodes showed a response slope of -50.54 ± 1.67 mV/pH (28 °C), a linear working range of pH 2–12 and a response time less than 100 s. The electrode stability was maintained over the period of a month. Compared with other PPy-based pH electrodes reported previously, the HQS-doped PPy electrode shows significantly improved potentiometric response slope, response time, reproducibility and stability. Interference studies with several ions showed minimal effects on the potentiometric response of the modified electrode. A combination of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and time-of-flight secondary-ion mass spectrometry (ToF-SIMS) was performed to investigate the surface composition and characteristics of the electrodes, including the chemical basis of the electrode performance. Cyclic voltammetry revealed the expected electrochemical response of the HQS, which was electroactive in response to pH changes. HQS-doped PPy shows excellent potential as a novel pH sensor, incorporating both the electroactive species and conducting support in an integrated form, for a variety of applications requiring pH monitoring.

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

There has been an increasing interest in the application of conducting polymers for the development of sensors [1–3]. Conducting polymers show mixed ionic and electronic conductivity, and therefore, act as ion-to-electron transducers. For this reason, conducting polymers show great promise as robust, reliable electrochemical sensors [4] and offer low cost fabrication with the possibility of easy miniaturization and automation [5,6]. Polypyrrole (PPy) is the most widely investigated conducting polymer and has found many applications in potentiometric sensing (that is, ion-selective electrodes). The open circuit potentials of partially oxidized PPy are strongly affected by H⁺ ions [7]. This effect offers the opportunity for the construction of solid-state pH sensors. Lewenstam et al. [8] have developed the theory to describe the mechanism of ionic and redox sensitivity of p-type conducting polymers and to explain the potentiometric response of PPy. Three effects have been considered: (i) redox reactions between solution components and

the polymer film [9], (ii) protonation and deprotonation processes of the polymer, and (iii) protonation and deprotonation processes of the dopant ion [10,11]. The observed changes in the open circuit potential result from the electric charge exchange between the polymer phase and solution, and the amount of exchanged charge is dependent on the redox capacity of the polymer. In addition, the potentiometric response of the PPy film depends on the ion-exchange process occurring at the polymer/solution interface [7]. The charge created in the polymer film upon contact with acidified solution is compensated by the exchange of ions between the polymer and the solution.

Recently, several studies have shown that PPy is a candidate for replacement of the popular glass pH electrode [5,12,13]. However, the potentiometric responses of PPy-based pH sensors were not quite stable and the response time of these sensors was relatively long (mostly more than 10 min) due to slow protonation and deprotonation of the PPy. In addition, PPy-based pH sensors to date have had demonstrated poor reproducibility and have not satisfied the market demands. Miniaturization of pH sensors and fabrication of pH sensor arrays have enhanced the performance in response time and signal generation. Prissanaroon et al. have reported the micro-patterning of PPy films on poly(tetrafluoroethylene) (PTFE)

* Corresponding author. Tel.: +66 2 9132500x4808; fax: +66 2 9132500x4816.
E-mail address: pwalaip@hotmail.com (W. Prissanaroon-Ouajai).

via an electroless copper interlayer [14]. It was found that the PPy-patterned PTFE showed a good pH response of -37.8 mV/pH at 25°C within 100 s over the 2–12 pH range.

Quinhydrone, a combination of benzoquinone and hydroquinone (1:4), is a well-known molecular charge-transfer complex that has found wide application in pH sensing [15]. It has been reported that a quinhydrone-based solid composite pH sensor exhibited an almost theoretical slope for the potential-pH dependence (-57 mV/pH at 25°C), with a working pH range up to pH 9.5 [16]. The poly(vinylchloride)-quinhydrone composite (PVC-QH) has shown good potentiometric response with a slope of 44 mV/pH at 25°C . However, there is a significant deviation in the range of electrode response, due to segregation and variability in the PVC-QH mix and non-reproducible fabrication steps [17]. Chemical incorporation of a quinhydrone functionality into a thin film of conducting PPy was reported by Aquino-Binag et al. [18]. A synthetic pathway was presented for attaching a redox hydroquinone functionality to pyrrole in the 3-position. The potentiometric characteristics of the hydroquinone-functionalized PPy film showed a sub-Nernstian response of -46 mV/pH at 25°C and allowed fabrication reproducibility. However, the synthetic procedure is complicated and results in a modest yield of the compound.

The key aims of this research are to develop simple and reproducible fabrication methods to produce a high-performance pH sensing system. A simple one-step synthesis of quinhydrone-functionalized PPy has been explored. PPy films were electropolymerized using hydroquinone monosulfonate (HQS), a compound with a quinhydrone-like structure, as a functional dopant. Stainless steel was used as a supporting electrode, instead of more commonly used electrode materials such as platinum, gold and glassy carbon, because of its low cost and ready availability. The electrochemistry, surface and potentiometric properties of the HQS-doped PPy (PPy-HQS) films were examined. This report demonstrates the utility of the PPy-HQS modified electrodes in determining the pH of different media and offers an alternative to conventional polymer-based pH sensors that provides easier fabrication and greater sensitivity.

2. Experimental

2.1. Reagents

Pyrrole and $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ were purchased from Sigma-Aldrich. Hydroquinone monosulfonate (HQS) and citric acid were purchased from Merck. Boric acid was purchased from Ajax. All chemical reagents were analytical grade and used as received, except pyrrole. Pyrrole was purified by double distillation under reduced pressure before use and stored at 4°C in the dark. Standard buffer solutions of different pH were prepared with appropriate mixtures of citric acid, boric acid and $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ [19]. The actual pH of the buffer solution was determined by a commercial glass electrode connected to a 510 pH meter (Eutech, US). Deionized water (Milli-Q; resistivity >18.2 M Ω cm) was used as the solvent for aqueous solutions.

2.2. Preparation of PPy-HQS modified electrodes

The PPy-based pH sensor was produced by potentiostatic electropolymerization in an aqueous solution containing 50 mM pyrrole and 50 mM HQS. The working and auxiliary electrodes were fabricated from stainless steel rods fitted into Teflon tubes with an active coating area of 0.078 cm 2 . To prepare the samples for surface characterization, the PPy-HQS films were electrodeposited on stainless steel sheets (10 mm $\times$ 15 mm). The electrodes were mechanically polished thoroughly with alumina, rinsed with

deionized water and subsequently cleaned in an ultrasonic bath before each synthesis. The electropolymerization was performed using a GW Instek Power Supply (Model GPC 3030D, Taiwan) in a one-compartment cell with a constant applied potential of 1.5 V for 10 min at room temperature (28°C). The PPy modified electrode was then removed from solution and washed thoroughly with copious amounts of deionized water to eliminate any loosely bound species. The electrode was dried in a desiccator for at least 4 h before further characterization.

2.3. Cyclic voltammetry (CV)

Cyclic voltammograms were acquired with the PPy modified electrode in various buffer solutions using a platinum rod as the auxiliary electrode. Electrochemical potentials were recorded vs. an Ag/AgCl reference electrode. All CV was performed at a scan rate of 50 mV s $^{-1}$ using a VMP Multipotentiostat with EC-Lab $^{\text{®}}$ software (Bio-Logic Science Instruments, France). A glassy carbon disk was scanned in 50 mM HQS solution, in order to study the electroactivity of HQS.

2.4. Surface characterization

The surface morphology of the PPy modified electrode was investigated using a JEOL JSM-6480LV scanning electron microscope (SEM) (Japan), operated at 15 kV. Sample charging effects were reduced by applying a thin gold coating to the PPy prior to analysis. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) experiments were performed using a Kratos Axis Ultra DLD spectrometer with a monochromatised Al K α radiation source ($h\nu = 1486.6$ eV) operating at 150 W. Survey and high-resolution region spectra were recorded at analyzer pass energies of 160 eV and 20 eV, respectively. The spectrometer energy scale was calibrated using the Au 4f $_{7/2}$ photoelectron peak, which has a binding energy (E_b) of 83.98 eV. A low-energy electron flood source as used to counter surface charging during spectral acquisitions, and spectra were corrected for charge shifting by referencing to the C–C component of the C 1s peak ($E_b = 285$ eV). The analysis area was 700 $\mu\text{m} \times 300$ μm . Time-of-flight secondary-ion mass spectrometry (ToF-SIMS) data were obtained using a ToF-SIMS IV instrument (ION-TOF GmbH, Germany) equipped with a reflectron analyzer, a bismuth primary-ion source and a pulsed electron flood source for charge compensation. The pressure in the analysis chamber was maintained at less than 1×10^{-8} Torr. Negative-ion and positive-ion mass spectra were acquired from a 100 $\mu\text{m} \times 100$ μm area using a Bi $_3^+$ primary-ion beam operating at 25 keV. The mass resolution was typically greater than 7500 at $m/z = 29$.

2.5. Potentiometric measurements

Potentiometric measurements were conducted using a 2700 digital multimeter/data acquisition system (Keithley, USA). The PPy modified electrode was conditioned in 50 mM HQS for 1 day and rinsed thoroughly with deionized water before use as an indicating electrode. The open-circuit potentials (E_{cell}) of the electrode were recorded against an Ag/AgCl reference electrode after reaching a steady state in the tested solution. A calibration plot was constructed by plotting the E_{cell} (mV), against the pH value of the solution.

Electrode performance and selectivity were evaluated in the presence of various interfering ions using a fixed interference method [20]. Electrode stability was monitored over a period of 34 days by storing the electrode in the conditioning solution (50 mM HQS).

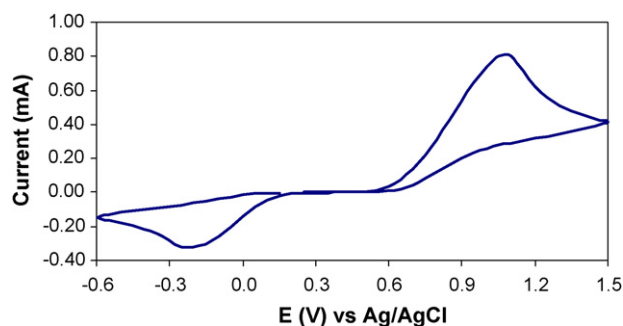


Fig. 1. Cyclic voltammogram of a bare glassy carbon electrode recorded in 50 mM HQS. Scan rate is 50 mV/s.

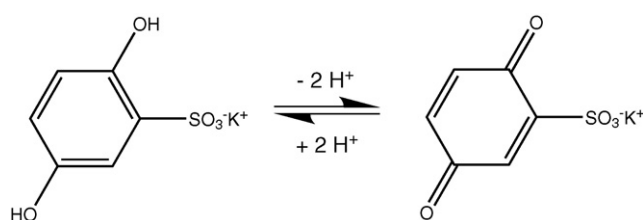


Fig. 2. Redox reaction of hydroquinone sulfonate.

3. Results and discussion

3.1. Electrochemical study

In this study, HQS was selected for incorporation into the PPy conjugated chains as a functional dopant because of its quinhydrone-like structure. The electroactivity of HQS was investigated using cyclic voltammetry. Fig. 1 presents the cyclic voltammogram of a bare glassy carbon electrode recorded in 50 mM HQS. The pair of peaks at 1.10 V and -0.20 V are attributed to the oxidation of hydroquinone sulfonate and the reduction of benzoquinone sulfonate, respectively, as depicted in Fig. 2. The result shows that the HQS undergoes reversible electron transfer processes [21,22].

The pH dependence of the voltammetric responses of the PPy-HQS electrode was examined by scanning the electrode in different pH buffer solutions. The cyclic voltammetric response of the PPy-HQS electrode at pH 4 (Fig. 3a) is characterized by a broad quasi-reversible wave. Anodic and cathodic peaks were observed at around 1.0 V and -0.5 V, respectively. At pH 7, the anodic peak shifted negatively to 0.9 V and an additional oxidation peak was observed at around 0.65 V, as shown in Fig. 3b. The anodic peak broadened and shifted to more negative potential to 0.6 V at pH 10 (Fig. 3c). The negative shifts of the anodic peak potentials associated with decreasing H^+ concentration at the PPy electrode are associated with the structural change due to protonation–deprotonation of the nitrogen atoms in the PPy units. These depend on the pH of the solution to which the PPy is exposed [23]. In addition, the cathodic peak disappeared when the electrode was scanned in pH 7 and 10 solutions. This may be attributed to the partial degradation and loss of electroactivity of the PPy films upon reduction in basic solution, as previously reported in the literature [24].

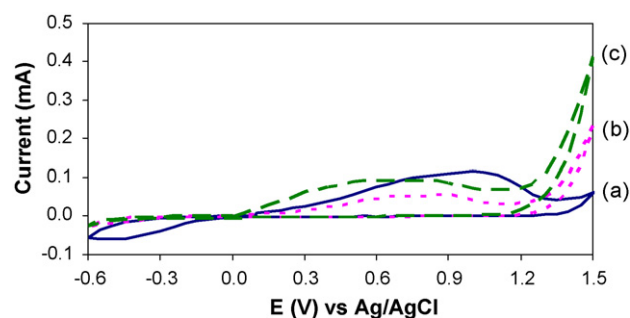


Fig. 3. Cyclic voltammograms of a PPy-HQS electrodes recorded in different buffer solutions: (a) pH 4 (—), (b) pH 7 (····) and (c) pH 10 (---). Scan rate is 50 mV/s.

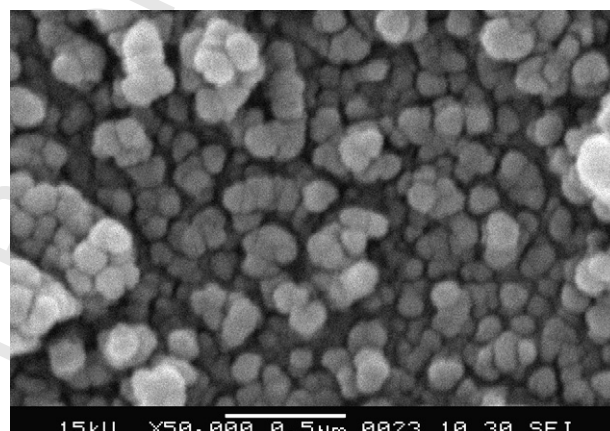


Fig. 4. Scanning electron micrograph of a PPy-HQS film grown on a stainless steel electrode.

The cyclic voltammograms show that the PPy-HQS electrode are quite sensitive to pH changes. No significant memory effects were observed when the electrode was transferred to a solution at different pH. The electrode displayed the voltammetric characteristics of the replacement solution, indicating that the PPy-HQS electrode rapidly reached equilibrium with the replacement solution. This is consistent with the good reversibility in potentiometric measurements observed for the PPy-HQS electrode, discussed later in Section 3.3.

3.2. Surface characterization

An SEM image of a typical PPy-HQS film grown on stainless steel is shown in Fig. 4. The polymer film has a spherical morphology with a characteristic feature diameter in the range of 75–150 nm. The cauliflower-like morphology often observed for PPy films was not evident in our study [25]. Spherical growth proceeds from fixed, finite nuclei with a rate that is independent of the growth direction [26]. Apart from acting as a redox dopant, the HQS may also be acting as a nucleus for PPy formation.

Table 1 shows the composition of the surface of the PPy-HQS electrode, as calculated from an XPS survey spectrum (not shown). The expected elemental composition of PPy and the incorporated

Table 1
Quantification analysis of a PPy-HQS coated stainless steel electrode by high-resolution XPS.

Sample	Atomic %				$\frac{[S_{total}]}{[N_{total}]}$	$\frac{[N^+] + [N^{2+}]}{[N_{total}]}$	Excess oxygen (%)
	C 1s	N 1s	O 1s	S 2p			
PPy-HQS coated stainless steel electrode	76.0	7.9	13.0	3.1	0.39	0.28	3.70

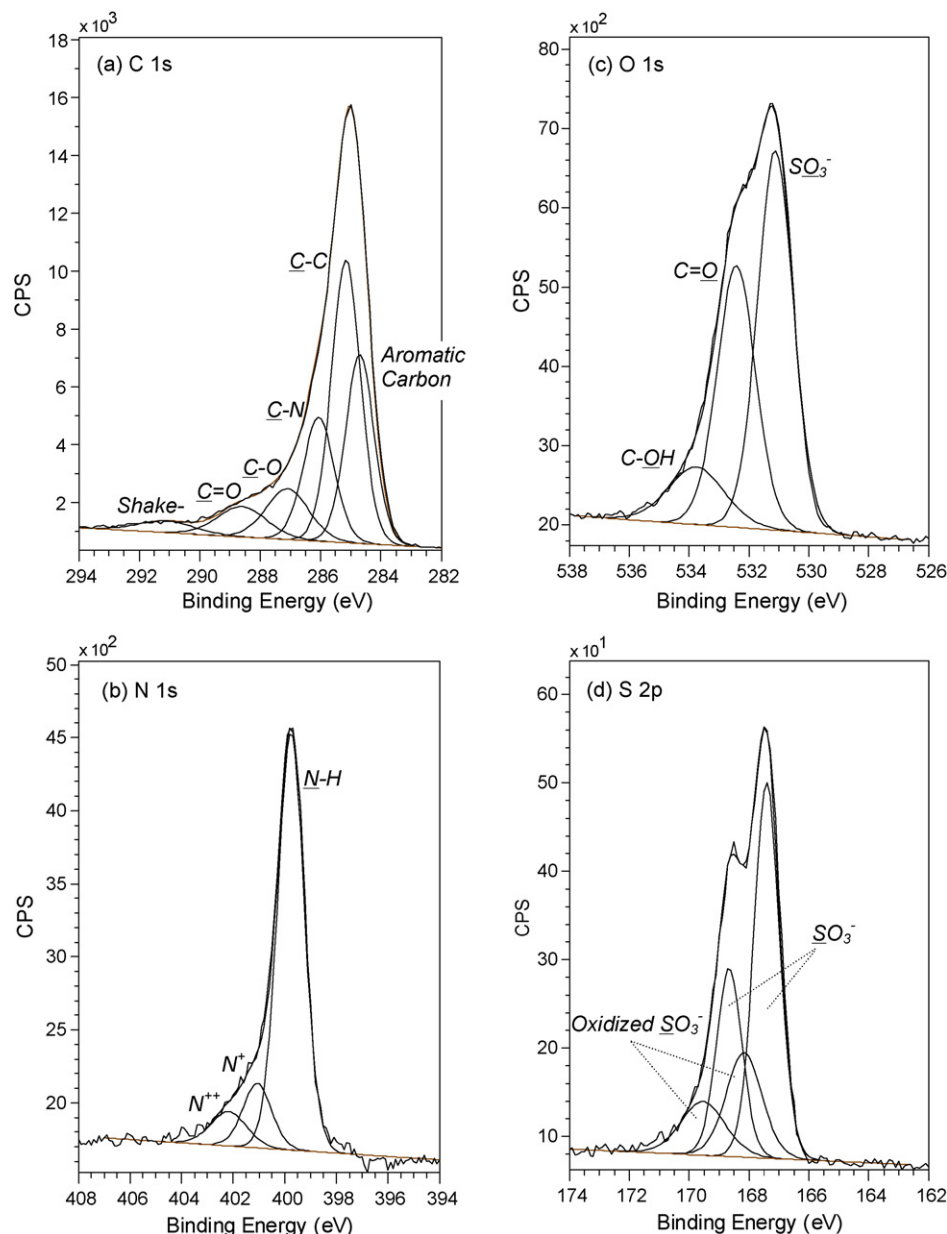


Fig. 5. Typical high resolution XPS spectra of (a) C 1s, (b) N 1s, (c) O 1s and (d) S 2p for PPy-HQS film.

HQS anions is observed, including carbon, nitrogen, oxygen and sulfur. Fig. 5 shows typical high-resolution C 1s, N 1s, O 1s and S 2p XPS region spectra and peak assignments for the PPy-HQS electrode.

The fitting procedure in the present study was based on the chemical structure of the PPy-HQS, considering the observed [S]/[N] ratios of approximately 1:3, as shown in Table 1. In Fig. 5a, the C 1s spectrum is deconvoluted into five components. The components at 248.7 eV, 285.1 eV, 286.0 eV are attributed to the aromatic carbon species in the HQS anions, C–C groups in the pyrrole ring and C–N groups in the pyrrole rings, respectively. The 0.9 eV difference between the C–C and C–N components is consistent with previous reports [25]. The obvious shoulder at high binding energy comprises the carbon components C–O and C=O, located at 286.9 eV and 288.3 eV, respectively, and confirms the incorporation of the HQS into the PPy backbone. The appearance of these two carbon components may also result from the

overoxidation of PPy when high potential was applied during the electropolymerization [27]. The assumption of some over-oxidation is supported by the [O]/[S] ratio of the PPy-HQS electrode, which is greater than the stoichiometric ratio of 3:1 for SO₃⁻ in HQS. The shake-up structure observed on the high binding-energy side of the C 1s signal derives from $\pi \rightarrow \pi^*$ transitions in the aromatic structure of HQS anions and pyrrole rings [28].

As shown in Fig. 5b, the N 1s spectrum is deconvoluted into contributions from three components, centered at 400.3, 401.4, and 402.5 eV. These are attributed, respectively, to amine-like (–NH–) nitrogen atoms, and to nitrogen atoms with single and double positive charges. The electron-deficient nitrogen species arise from delocalization of electron density from the PPy ring as a result of the formation of electronic defects (polarons and bipolarons) [29]. The O 1s spectrum (Fig. 5c) has been divided into three components corresponding to SO₃⁻ (531.7 eV), C=O (533.0 eV) and C–OH (533.8 eV). The S 2p (doublet) spectrum (Fig. 5d) has been fitted to

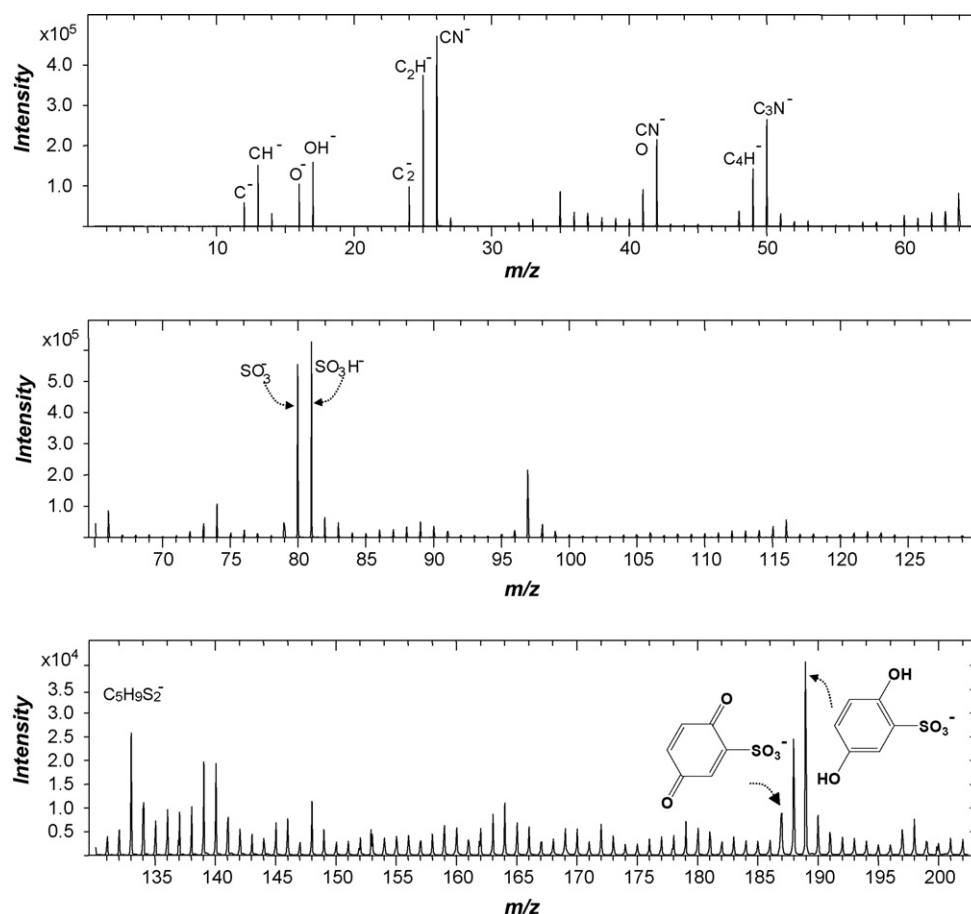


Fig. 6. Negative-ion ToF-SIMS spectrum of PPY-HQS grown on a stainless steel electrode.

two species, one associated with the R-SO_3^- group of the incorporated HQS (168.2 eV) and the other with the oxidized form of SO_3^- (168.8 eV), which is consistent with previous observation [25].

As seen in Table 1, quantification of the XPS data reveals that the sulfur content is greater than the positively charged nitrogen content, indicating a slight excess of HQS at the PPY-HQS surface. The doping level is therefore represented by the $([\text{N}^+] + [\text{N}^{2+}]) / [\text{N}_{\text{total}}]$ ratio, instead of $[\text{S}_{\text{tot}}] / [\text{N}_{\text{tot}}]$ [25]. The doping level of the PPY-HQS electrode is found to be 28%. This is consistent with other PPY systems, which typically have doping levels in the range 25–33% [29].

Fig. 6 presents the negative-ion mass spectrum for the PPY-HQS electrode. The assignment of selected peaks is shown in Table 2. A number of intense peaks associated with the fragmentation of the HQS anions are observed; for example, peaks at m/z 80, 81, 133, 187 and 189. This confirms the incorporation of HQS anions into the positively charged PPY backbone. Significantly, the peaks at m/z 187 and 189 correspond to quinone sulfonate ions and hydroquinone sulfonate ions, respectively, indicating the presence of the desired electroactive species at the outermost surface of the PPY electrode. Another series of peaks at m/z 26, 42 and 50 are attributed to CN^- , CNO^- and C_3N^- , respectively, which are characteristic PPY fragments.

A typical positive-ion mass spectrum of PPY-HQS grown on stainless steel is shown in Fig. 7. Selected peak assignments are listed in Table 2. These show a series of hydrocarbon fragments arising from PPY, such as C_2H_5^+ , C_3H_5^+ , C_3H_7^+ and C_4H_7^+ , but do not provide substantial additional molecular information. No evidence for the presence of chromium or iron, arising from the stainless

steel substrate, was observed in the XPS or ToF-SIMS spectra, indicating a continuous coverage of the PPY film. The film thickness was estimated from charge passed during the polymerization to be approximately 420 nm [30].

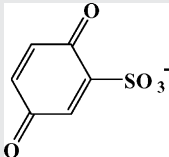
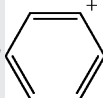
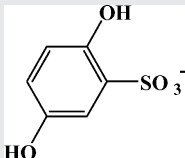
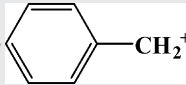
3.3. Potentiometric measurement

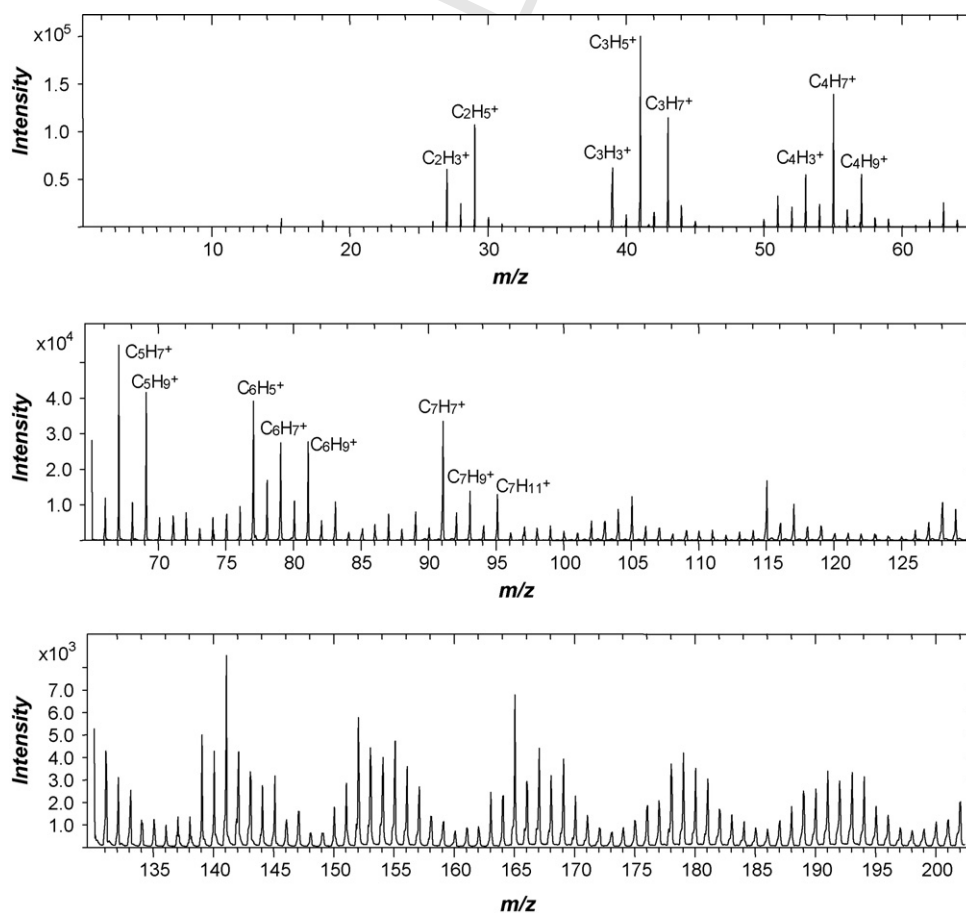
3.3.1. Potentiometric characteristics of PPY-HQS electrodes

Potentiometric responses of the PPY-HQS electrodes were examined as a function of pH by immersing the electrodes in different buffer solutions. In all cases, the potential equilibrium response time was less than 100 s. The PPY-HQS electrodes have a response slope of -50.54 ± 1.67 mV/pH (28 °C), with a wide linear working pH range of 2–12, as shown in Fig. 8. The linear regression correlation coefficients are better than 0.995. The narrow response deviation indicates potentiometric reproducibility of the electrode. In addition, the PPY-HQS electrode responded well in basic solution (pH 10–12) and gave an insignificant salt error throughout the study, which is unusual for conjugated polymers and conventional quinhydrone electrodes [31]. Potentiometric response reversibility of the PPY-HQS electrodes was also investigated by comparing responses during measurements performed at both increasing and decreasing pH. No significant dependence on the direction of pH change was observed. Comparing with the response slopes of -59 mV/pH for a commercial pH glass electrode and -60 mV/pH for the polyaniline-coated carbon nanoelectrode reported by Zhang et al. [32], the sub-Nernstian slope of -50 mV/pH for the PPY-HQS electrode seems to be a limitation. However, major advantages for the PPY-HQS electrode over these other systems are simple fabri-

Table 2

Selected peaks, and their assignments observed in positive-ion and negative-ion ToF-SIMS spectra of PPy-HQS grown on stainless steel.

Negative ion mass spectrum		Positive ion mass spectrum	
<i>m/z</i>	Possible ion fragment/possible structure	<i>m/z</i>	Possible ion fragment/possible structure
16	O^-	27	$C_2H_3^+ / CH_2=CH^+$
17	OH^-	29	$C_2H_5^+ / CH_3-CH_2^+$
25	C_2H^-	39	$C_3H_3^+ / CH_2=C=CH^+$
26	CN^-	41	$C_3H_5^+ / CH_2=CH-CH_2^+$
42	CNO^-	43	$C_3H_7^+ / CH_3-CH_2-CH_2^+$
50	C_3N^-	55	$C_4H_7^+ / CH_2=CH-CH_2-CH_2^+$
80	SO_3^-	57	$C_4H_9^+$ or $C_3H_7N^+$
81	SO_3H^-	67	$C_5H_7^+$
133	$C_5H_9S_2^-$	69	$C_5H_9^+$
187	$C_6H_5O_2SO_3^-$ / 	77	$C_6H_5^+$ / 
189	$C_6H_5O_2SO_3^-$ / 	91	$C_7H_7^+$ / 

**Fig. 7.** Positive-ion ToF-SIMS spectrum of PPy-HQS film grown on a stainless steel electrode.

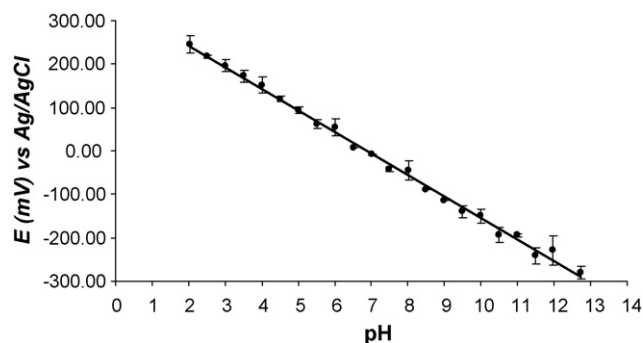


Fig. 8. Potentiometric responses to pH changes of the PPy-HQS electrodes. Values are averages of seven calibrations of individual electrodes; error bars correspond to one standard deviation.

cation and the very low cost of the supporting electrode (stainless steel), offering potential for mass production.

Table 3 summarizes some important characteristics of the PPy-HQS electrode, the hydroquinone-functionalized PPy electrode reported previously by Aquino-Binag et al. [18] and the commercial pH glass electrode. In comparison with the hydroquinone-functionalized PPy electrode, the PPy-HQS electrode is a more efficient pH sensor exhibiting better sensitivity to pH changes, that is, greater response slope, smaller deviation in range, lower response time and wider linear working range. Such a good potentiometric response results not only from amino groups along the PPy chain but also from the hydroquinone functionality attached to the PPy backbone. PPy is an electrically conducting polymer containing amino groups that can be protonated or deprotonated as a function of pH [6], while the HQS, in this study, plays a dual function as a dopant of PPy and electroactive species responding to pH changes. Fig. 9 illustrates a possible chemical structure of the PPy-HQS film and its electrochemical mechanism. It is well known that the quinone and hydroquinone system is a reversible oxidation-reduction system in which hydrogen takes part in the electrode reaction [15]. Therefore, incorporation of the hydroquinone monosulfonate in the PPy backbone allows an increase in the electrode sensitivity.

A titration of 1 M HCl solution with 1 M NaOH solution yielded a similar endpoint when using the PPy-HQS electrode as that obtained with a commercial glass pH electrode and phenolphthalein indicator. Different samples, including three buffer

Table 4

pH values obtained for various liquids with PPy-HQS and glass pH electrodes.

Sample	pH values		pH difference (d)
	Glass pH electrode	PPy-HQS electrode	
Buffer pH 4	4.00	3.67	+0.33
Buffer pH 7	7.00	6.35	+0.65
Buffer pH 10	10.00	9.64	+0.36
Milk	6.76	7.62	−0.86
Distilled water	7.51	7.04	−0.47
Liquid soap	9.95	9.96	−0.01
Liquid detergent	11.19	12.09	−0.90

solutions, milk, distilled water, liquid soap and liquid detergent, were selected for pH measurements using the PPy-HQS electrode as the pH sensor. The commercial glass pH electrode was also used for comparison. It can be seen in Table 4 that the PPy-HQS electrode gave a small difference (d) of less than 1 pH unit for all solutions. The large differences observed for milk and liquid detergent may have resulted from turbidity and the presence of some solid matter inhibiting the performance of the PPy-HQS electrode.

A paired *t*-test, one of chemometric analyses, was employed to determine whether there was a significant difference between the pH values obtained by the PPy-HQS electrode and the glass pH electrode [33]. The statistical *t*-coefficient was calculated as follows:

$$t = \frac{\bar{d}\sqrt{n}}{s_d} \quad (1)$$

where $\bar{d}$ and s_d are the mean and standard deviation respectively of *d*, the difference between paired values, and *n* is the number of pairs. Taking values from Table 4 of $\bar{d} = 0.00571$ and $s_d = 0.63657$, we calculate that $t = 0.02375$ at $n = 7$. The critical value is $t_6 = 2.45$ for 95% significance level [33]. Since the calculated value of $|t|$ was less than the critical value, it can be concluded that the PPy-HQS electrode and the commercial glass pH electrode did not give significantly different results for pH measurement.

3.3.2. Stability of PPy-HQS electrode

The influence of aging on the potentiometric behavior of the functionalized PPy electrode was monitored over a period of 34 days by repeatedly introducing the electrode into the buffer solutions, measuring the potentials and storing the electrode in the conditioner. As seen in Fig. 10 and Table 5, the response slope and therefore the sensitivity of the electrode are approximately

Table 3

Electrode characteristics of the PPy-HQS electrode, the hydroquinone functionalized PPy electrode and the pH glass electrode.

Characteristic	PPy-HQS electrode	Hydroquinone-functionalized PPy electrode [18]	pH Glass electrode
Response slope (mV/pH)	-50.5 ± 1.7 (28 °C)	-46.0 ± 4.0 (25 °C)	-59.2 ± 0.1 (28 °C)
Detection limit (M)	1×10^{-12}	1×10^{-10}	1×10^{-13}
Response time (s)	100	600	10
Linear working range	2–12	3–10	1–13
Electrode drift (mV)	± 2.2	± 1.9	< 0.1
Memory effect (mV)	± 5.8	± 5.1	< 0.2

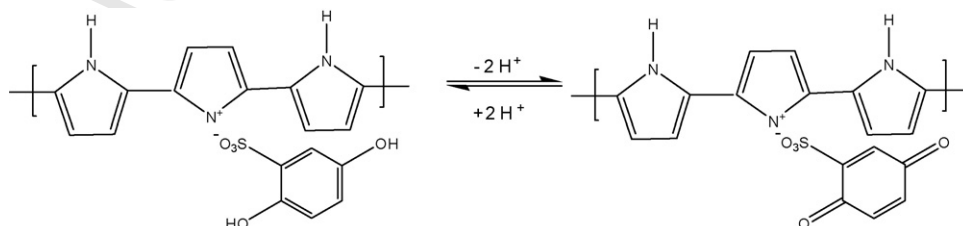


Fig. 9. Proposed structure and electrochemical mechanism of the PPy-HQS film.

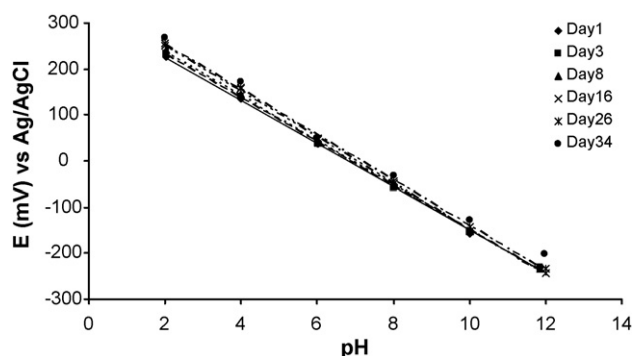


Fig. 10. Potentiometric response to pH of the PPy-HQS electrode as a function of time.

Table 5
Potentiometric response to pH of the PPy-HQS electrode as a function of time.

Days	Response slope (mV/pH)	Correlation coefficient (r^2)	Calculated $ t $ from Eq. (1)
1	−49.0	0.9994	–
3	−49.8	0.9991	0.93
8	−50.4	0.9994	1.63
16	−51.0	0.9995	1.43
26	−50.8	0.9993	2.52
34	−47.6	0.9953	6.09

constant over the duration of the experiment. The correlation coefficients (r^2) of the electrode also remain over 0.995 in the pH working range of 2–12. However, a paired t -test described previously in Section 3.3.1 revealed that there was a significant deviation of the original pH value after 34 days since the calculated value of $|t|$ was greater than the critical value at 95% significance level ($t_5 = 2.57$) [33]. This observation suggests that the PPy-HQS electrode could be used for multi-use pH sensors but may not be efficient beyond 30 days after the first use. Nevertheless, the production cost for the PPy-HQS electrode is relatively low, compared with that for commercial glass pH electrodes, and it is well suited to mass production.

3.3.3. Selectivity of PPy-HQS electrodes

The selectivity of the electrode was established by a study of the interference effects of some common ions (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+ , Zn^{2+} , Mg^{2+} and Al^{3+}) on electrode potentiometric response. Following the IUPAC recommendation that the interfering ion concentration is kept constant at 0.01 M and the pH is varied, the selectivity coefficient (K_{ij}) may be estimated using the extended Nernstian equation as follows [20]:

$$K_{ij} = \frac{a_i}{(a_j)^{z_i/z_j}} \quad (2)$$

Table 6
Potentiometric response of the PPy-HQS electrode in the presence of various interfering ions at a concentration of 0.01 M.

Interfering ion	Response slope (mV/pH)	Correlation coefficient (r^2)	Selectivity coefficient (K)	Signals of interfering ions	
				XPS	ToF-SIMS
None	−49.5	0.9990	–	–	–
Zn^{2+}	−48.7	0.9927	1.0×10^{-9}	Very weak Zn peak	Zn^{2+} peak
Na^+	−48.6	0.9961	1.0×10^{-8}	No Na peak	Na^+ peak
Mg^{2+}	−45.9	0.9921	1.0×10^{-7}	Weak Mg peak	Mg^{2+} peak
Al^{3+}	−39.8	0.9609	4.6×10^{-4}	Al peak	Al^{3+} peak
NO_3^-	−48.8	0.9977	1.0×10^{-14}	Not applicable	Not applicable
SO_4^{2-}	−48.6	0.9961	1.0×10^{-13}	Not applicable	Not applicable
Cl^-	−43.9	0.9977	1.0×10^{-10}	No Cl peak	Cl^- peak

where a_i and a_j are the concentrations of the primary ion whose charge is z_i and the interfering ion whose charge is z_j , respectively. The concentration of a_i corresponds to the intercept of the two linear parts of the calibration curve: the first one describing sensitivity to the primary ion and the second one defining the plateau in the region of high interference [34]. The results shown in Table 6 indicate that the PPy-HQS electrode displayed high selectivity for H^+ with respect to NO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+ and Zn^{2+} ; the results show only a small decrease in the response slope, less than 1 mV/pH, and small selectivity coefficients in the presence of the ions in question. Both Cl^- and Mg^{2+} produced larger decreases in response slope. The presence of Al^{3+} yielded an even greater decrease, both in the response slope and the correlation coefficient. In addition, a relatively large selectivity coefficient was observed suggesting strong interference. This is possibly the result of interference by $\text{Al}(\text{OH})_3$, which precipitated from solution at high pH.

XPS and ToF-SIMS investigations were performed on the surfaces of the HQS-doped electrodes soaked in 0.1 M solutions of the interfering ions for 24 h. Except in the case of Al^{3+} , XPS analysis showed no presence, or only weak peak intensities, of the interfering ions (see Table 6). The results are consistent with the good potentiometric responses for the PPy electrodes even in the presence of these interfering ions. The presence of Al on the surface of the PPy electrode soaked in Al^{3+} solution supports the proposal that the decreased potentiometric response of this electrode was caused by the precipitation of $\text{Al}(\text{OH})_3$. Signals from most of interfering ions were observed in ToF-SIMS spectra of the electrodes. It is important to note that sampling depth of ToF-SIMS technique is in the range of 1–2 nm whereas XPS analyzes to a depth of 5–10 nm [35]. Moreover, the sensitivity of ToF-SIMS is as much as three orders of magnitude greater than that of XPS. It may be assumed that the deeper interfering ions absorb into the surface, the greater their effect on potentiometric response. No evidence for the presence of either NO_3^- or SO_4^{2-} on the surface of electrodes soaked in these solutions could be obtained by either XPS or ToF-SIMS, as signals attributable to both were present in spectra of the electrode prior to immersion.

4. Conclusion

PPy ion-selective electrodes for pH sensing incorporating a hydroquinone functionality have been synthesized by a simple, low cost, one-step electropolymerization process using HQS as a functional dopant. The potentiometric pH responses of the PPy-HQS modified electrodes show a slope response of -50.54 ± 1.67 mV/pH at 28 °C, a linear working range of pH 2–12 and an average response time less than 100 s. The electrode stability was maintained for a month. Interference studies showed minimal effects of most common ions on the potentiometric responses of the PPy modified electrode. Cyclic voltammograms showed the HQS to be electroactive and to respond to pH changes. XPS and ToF-SIMS, revealed that functionalized PPy electrodes incorporate electroactive hydro-

quinone species at the outermost surface. The advantage of this approach is that the polymer-based pH sensor has electroactive species and conducting support in an integrated form. Fabrication of the PPy-HQS electrode is relatively simple, inexpensive and convenient for mass production. It, therefore, has great potential as a novel pH sensor for pH monitoring not only in environmental and industrial sectors but also in clinical and biological applications.

Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge the Thailand Research Fund for the financial support of this research (MRG4980140) and the Australian Research Council and the State Government of Victoria for grant assistance with the acquisition and operation of XPS and ToF-SIMS instrumentation.

References

- [1] M. Yuqing, C. Jianrong, F. Keming, J. Biochem. Biophys. Methods 63 (2005) 1.
- [2] J. Bobaka, A. Ivaska, A. Lewenstam, Electroanalysis 15 (2003) 366.
- [3] H. Bai, G. Shi, Sensors 7 (2007) 267.
- [4] A. Ramanavicius, A. Ramanaviciene, A. Malinauskas, Electrochim. Acta 51 (2006) 6025.
- [5] B. Lakard, O. Segut, S. Lakard, G. Herlem, T. Gharbi, Sens. Actuators B 122 (2007) 101.
- [6] O. Segut, B. Lakard, G. Herlem, J.V. Rauch, J.C. Jeannot, L. Robert, B. Fahys, Anal. Chim. Acta 597 (2007) 313.
- [7] A. Michalska, K. Maksymiuk, Microchim. Acta 143 (2003) 163.
- [8] A. Lewenstam, J. Bobaka, A. Ivaska, J. Electroanal. Chem. 368 (1994) 23.
- [9] R. Qian, Q. Pei, Y. Li, Synth. Met. 61 (1993) 275.
- [10] J. Migdalski, T. Blaz, A. Lewenstam, Anal. Chim. Acta 322 (1996) 141.
- [11] K. Maksymiuk, J. Bobacka, A. Ivaska, A. Lewenstam, Anal. Lett. 33 (2000) 1339.
- [12] H. Kaden, H. Jahn, M. Berthold, Solid State Ionics 169 (2004) 129.
- [13] T. Osaka, T. Fukuda, H. Kanagawa, T. Momma, Sens. Actuators B 13/14 (1993) 205.
- [14] W. Prissanaroon, N. Brack, P.J. Pigram, P. Hale, P. Kappen, J. Liesegang, Synth. Met. 154 (2004) 105.
- [15] T.W. Lewis, G.G. Wallace, M.R. Smyth, Analyst 124 (1999) 213.
- [16] H. Düssel, Š. Komorsky-Lovrić, F. Scholz, Electroanalysis 7 (1995) 889.
- [17] C.N. Aquino-Binag, P.J. Pigram, R.N. Lamb, P. Alexander, Anal. Chim. Acta 291 (1994) 65.
- [18] C.N. Aquino-Binag, N. Kumar, R.N. Lamb, P.J. Pigram, Chem. Mater. 8 (1996) 2579.
- [19] D.D. Perrin, B. Dempsey, Buffers for pH and Metal Ions Control, Chapman and Hall, London, 1974.
- [20] R.P. Buck, E. Linder, Pure Appl. Chem. 66 (1994) 2527.
- [21] A. Szűcs, M. Tölgyesi, M. Csizsar, J.B. Nagy, M. Novak, Electrochim. Acta 44 (1998) 613.
- [22] Š. Komorsky-Lovrić, V. Mirčeski, F. Scholz, Mikrochim. Acta 132 (1999) 67.
- [23] K.K. Shiu, F.Y. Song, K.W. Lau, J. Electroanal. Chem. 476 (1999) 109.
- [24] H. Xie, M. Yan, Z. Jiang, Electrochim. Acta 42 (1997) 2361.
- [25] W. Prissanaroon, N. Brack, P.J. Pigram, J. Liesegang, T. Cardwell, Surf. Interface Anal. 33 (2002) 653.
- [26] M.L. Myrick, J.D. Noll, M.A. Nicholson, J. Electrochem. Soc. 145 (1998) 179.
- [27] H. Ge, G. Qi, E.T. Kang, K.G. Neoh, Polymer 35 (1994) 504.
- [28] A. Dilks, in: C.R. Brundle, A.D. Baker (Eds.), Electron Spectroscopy: Theory, Techniques, and Applications, Academic Press, London, 1981.
- [29] J.L. Bredas, K. Cornil, F. Meyers, in: T.A. Skotheim, R.L. Elsenbaumer, J.R. Reynolds (Eds.), Handbook of Conducting Polymers, 2nd ed., Marcel Dekker Inc., New York, 1998.
- [30] A.F. Diaz, K. Kanazawa, in: J.S. Miller (Ed.), Extended Linear Chain Compounds, Plenum Press, New York, 1983.
- [31] I.M. Kolthoff, Laitinen F.H.A., pH and Electro Titrations, John Wiley, New York, 1994.
- [32] X. Zhang, B. Ogorevc, J. Wang, Anal. Chim. Acta 452 (2002) 1.
- [33] J.N. Miller, J.C. Miller, Statistics, Chemometrics for Analytical Chemistry, 4th ed., Pearson Education Limited, Harlow, England, 2000.
- [34] L.G. Hargins, Analytical Chemistry Principles and Techniques, Prentice-Hall International Editions, USA, 1988.
- [35] M.H. Kibel, in: D.J. O'Connor, B.A. Sexton, R.S.C. Smart (Eds.), Surface Analysis Methods in Materials Science, Springer Series in Surface Science Springer-Verlag, New York, 1992.

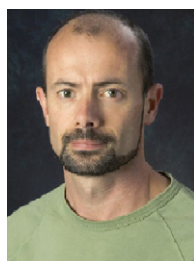
Biographies



Walaiporn Prissanaroon-Ouajai completed her B.Sc. in Industrial Chemistry from King Mongkut's University of Technology North Bangkok (KMUTNB), Thailand in 1996 and her M.S. in Polymer Science from the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University in 1998. After receiving her Ph.D. from La Trobe University, Australia in 2004, she has been working as a lecturer in the Department of Industrial Chemistry, Faculty of Applied Science, KMUTNB. Her research interests include conducting polymers and their applications in sensors, EMI shielding and ESD protection.



Paul J. Pigram completed a Bachelor of Science with Honours (1987) and a Ph.D. in applied physics (1991) at the University of Sydney. His doctoral thesis involved the investigation of a thermal switching mechanism for tubular solar thermal collectors. After a postdoctoral appointment at the University of New South Wales in the field of surface science, he took up a faculty position in the Department of Physics at La Trobe University, Melbourne in 1995. He is currently a Reader in Physics, Director of the Centre for Materials and Surface Science and Head of Department. His research interests include understanding molecular interactions at surfaces, bio-surface characterisation, and micro-patterning surfaces for bionanotechnology applications. He is the Nanotechnology Program Co-ordinator, responsible for a group of three specialist nanotechnology degrees at La Trobe University.



Robert Jones completed his B.Sc. (Hons.) degree at the University of Adelaide in 1986. After working as a chemist and later as a surface analyst, he enrolled as a Ph.D. candidate at the University of South Australia, studying the electronic structures of sulfide minerals. Since the award of his Ph.D. in 2007, he has been working as a Postdoctoral Research Fellow in the Centre for Materials and Surface Science at La Trobe University.



Anuvat Sirivat completed his BS, ME and Ph.D. in Mechanical Engineering from Cornell University, USA. He worked as postdoctoral fellow in Chemical Engineering at Johns Hopkins University in 1985. He is currently an associate professor of polymers at the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, Thailand. His research activities include conductive and electroactive polymers, stability, transition and turbulence of complex fluids and light scattering.

ภาคผนวก ง
บทคัดย่อ และ PowerPoint Presentation สำหรับ
การเผยแพร่ในงานประชุมวิชาการ

Potentiometric Responses of Functionalized Polypyrrole Based pH Sensors

Walaiporn Prissanaroon-Ouajai¹, Paul. J Pigram² and Anuvat Sirivat³

¹Department of Industrial Chemistry, Faculty of Applied Science, KMUTNB, Bangkok, 10800

Phone 02-9132500-24 ext. 4808, Fax. 02-9132500-24 ext. 4816, E-mail: pwalaip@hotmail.com

²Centre for Materials and Surface Science, Department of Physics, La Trobe University, Australia, 3086

Phone +61 3 94792618, Fax. +61 3 94791552, E-mail: p.pigram@latrobe.edu.au

³Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, Bangkok, 10330

Phone 02-2184131, Fax. 02-2154459, E-mail: anuvat.s@chula.ac.th

Abstract

Functionalized polypyrrole (PPy) films have been electropolymerized in an aqueous solution containing pyrrole monomer and hydroquinone monosulfonate (HQS) as a functional dopant. The potentiometric pH responses of the HQS-doped PPy modified electrodes showed a slope response of 50.54 ± 1.67 mV/pH (28 °C), a linear working range of pH 2 to 12 and an average response time less than 100 seconds. Adhesion between the PPy film and the supported electrode was improved by adding oxalic acid (Ox) as a co-dopant, leading to better potentiometric responses. It was found that the HQS/Ox-doped PPy electrodes exhibited the greater slope response of 54.67 ± 0.70 mV/pH (28 °C) and more stable than those of the HQS-doped PPy electrodes. A combination of X-ray photoelectron spectroscopy and time-of-flight secondary ion mass spectrometry was performed to investigate the surface composition and characteristics of the electrodes, including the chemical basis of electrode performance. Easy fabrication and excellent potentiometric responses to pH changes of the functionalized polypyrrole offer potential for a novel integrated pH sensor with the polymer and attached functional groups acting as electroactive species and conductive support and mechanical support.

1. Introduction

Monitoring of pH of solutions is performed a countless number of time everyday, in all pH dependent chemical processes, especially in crucial areas such as pharmaceutical industry and human health. Currently, the most frequently used electrode for measuring pH remains traditional glass membrane pH electrodes, which have the disadvantage to be delicate, expensive and inaccurate at very high and very low pH values because of alkaline error and dehydration, respectively [1]. Polymer-based pH electrodes have become an interesting alternative. Polypyrrole (PPy), one of the most widely investigated electrically conducting polymers, has been considered to be a good candidate as pH sensors because of the ability to incorporate ionic counter ions within PPy during its formation by electropolymerization, known as doping process. In addition, PPy structure includes amino groups that can be protonated or deprotonated depending on the pH value [2-3]. The potentiometric response of the PPy pH sensor, however, was not quite stable and the response time of this sensor was relatively long (mostly more than 10 minutes) due to the slow protonation and deprotonation process of the PPy-chains [4]. In addition,

PPy-based pH sensors did not satisfy the market demands due to the reproducibility problem.

In this study, a one-step synthesis of functionalized PPy has been explored. Hydroquinone monosulfonate (HQS) was used as a functional dopant due to its quinhydrone-like structure which is a well known molecular charge-transfer complex and has found wide application in pH sensing [5]. Oxalic acid, acting as a co-dopant, was also used in order to improve the adhesion between the PPy film and the supported electrode [6]. The potentiometric responses and surface chemistry of the functionalized PPy films were investigated. This report demonstrates the ability of integrated functionalized PPy based pH sensor in the detection of pH of different media and offers an alternating to conventional polymer-based pH sensors in terms of fabrication and sensitivity.

2. Experimental

2.1 Preparation of functionalized PPy electrodes

The HQS-doped PPy film was produced by potentiostatic electropolymerization in an aqueous solution containing 50 mM pyrrole (Sigma-Aldrich; double distilled) and 50 mM HQS (Merck). Addition of 50 mM oxalic acid (Merck) was required for preparation of the HQS/Ox-doped PPy film. The working and auxiliary electrodes were fabricated from stainless steel rods fitted into Teflon tubes. A constant potential of 1.5 V was applied for 10 min. The PPy coated electrode was washed thoroughly with deionized water and dried in a desiccator for at least 4 h before further characterization.

2.2 Potentiometric measurement

Potentiometric measurements were conducted using a 2700 digital multimeter/data acquisition system (Keithley, US). The PPy based pH electrodes were conditioned in 50 mM HQS for 1 day, and rinsed thoroughly with deionized water before use as indicating electrodes. Standard buffer solutions of different pH were prepared with appropriate mixtures of citric acid, boric acid and $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ [7]. The open-circuit potentials (E_{cell}) of the electrodes were recorded against an Ag/AgCl reference electrode after reaching the steady state in the tested solution. Calibration curves were constructed by plotting the E_{cell} (mV), against the pH value of the solution. Electrode stability was monitored over the period of 50 days by storing electrode in the conditioning solution.

2.3 Surface characterization

XPS experiments were performed using a Kratos Axis Ultra spectrometer with monochromatised Al K α radiation ($h\nu = 1486.6$ eV) operating at 150W. Survey and high resolution region spectra were recorded using 160 eV and 20 eV analyzer pass energies, respectively. TOF-SIMS mass spectra were obtained using a TOF-SIMS IV instrument (Ion-TOF GmbH, Germany) with a reflectron analyzer, a bismuth ion source (25 keV) and a pulsed electron flood source for charge neutralization.

3. Results and Discussion

3.1 Potentiometric responses of functionalized PPy electrodes

Potentiometric responses of the functionalized PPy electrodes were examined as a function of the pH changes. In all cases, the electrodes were immersed into different buffered solutions and the potential equilibrium response time was less than 100 sec. As shown in Fig. 1(a), the HQS-doped PPy electrodes have a sub-Nernstian slope of 50.54 ± 1.67 mV/pH. The improvement in potentiometric response is observed in Fig. 1(b) for the HQS/Ox-doped PPy electrodes presenting the slope of 54.67 ± 0.70 mV/pH. The linear regression correlation coefficients are superior to 0.993 in a wide working range of 2–12 for both types of PPy electrodes. The narrow response deviation indicates potentiometric reproducibility of the PPy-based pH electrodes. Such a good potentiometric response possibly results from hydroquinone functionality attached to the PPy structure [5, 8]. In this study, the HQS plays a dual function as a dopant of PPy and electroactive species responding to pH change.

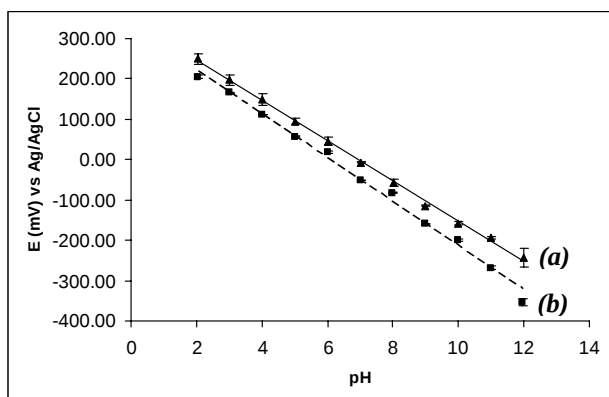


Fig.1 Potentiometric responses (at 28°C) to pH changes of the (a) HQS-doped PPy electrode; (◆) and (b) HQS/Ox-doped PPy electrode (●).

The potentiometric behavior of the functionalized PPy electrodes has been studied during a period of 50 days to test the stability in time of the pH sensors. As seen in Fig. 2, the sensitivity of the HQS-doped PPy electrode decreases after 34 days while that of the HQS/Ox-doped PPy electrode remains stable over the period of study. The results indicate that the HQS-doped PPy electrode seemed to be more efficient pH sensor since it gave better sensitivity to pH changes and was stable in time.

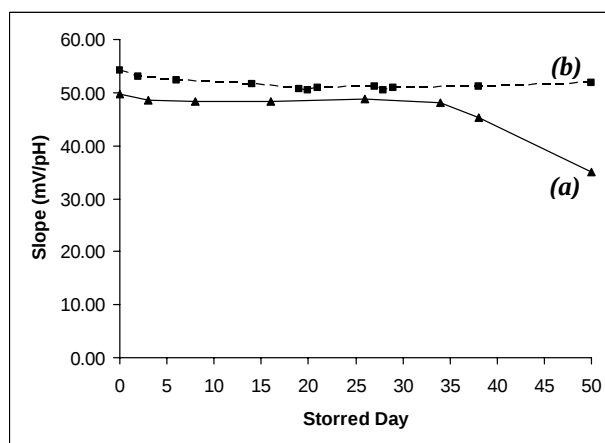


Fig.2 Potentiometric response slopes influenced by aging of the (a) HQS-doped PPy electrode; (◆) and (b) HQS/Ox-doped PPy electrode (●).

3.2 Surface properties of functionalized PPy electrodes

XPS survey spectra for the HQS-doped PPy and the HQS/Ox-doped PPy electrodes showed the expected elemental composition of PPy and incorporated HQS anions, including carbon, oxygen, nitrogen and sulfur. Additional iron signal was observed for the HQS/Ox-doped PPy electrode, probably originating from the formation of iron(II)oxalate. It has been previously reported that iron(II)oxalate was produced at the interface between the PPy film and the supported electrode made of stainless steel when oxalic acid was used as a co-dopant, leading to more adhesion strength [6]. This assumption was supported by the more dominant of C=O component in the high-resolution C 1s XPS spectrum of the HQS/Ox-doped PPy electrode (Fig. 3b) than that of the HQS-doped PPy electrode (Fig. 3a).

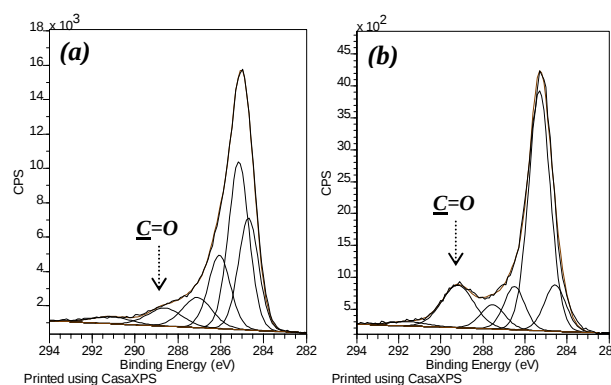


Fig.3 High-resolution C1s XPS spectra of the (a) HQS-doped PPy electrode and (b) HQS/Ox-doped PPy electrode.

Investigated by TOF-SIMS, a number of intense peaks associated with the fragmentation of the HQS anions such as peaks at m/z of 80, 81, 133, 187 and 189 were observed for both types of the functionalized PPy electrodes. These peaks confirmed the incorporation of HQS anions into the positively charged PPy backbone. Significantly, the two latter peaks at m/z of 187 and 189

corresponding to quinone sulfonate ions and hydroquinone sulfonate ions, respectively indicated the presence of the desired electroactive species at the outermost surface. Fig. 4 proposed a reversible electron transfer process of an attached HQS anion, leading to excellent potentiometric responses to pH changes of the functionalized PPy electrodes.

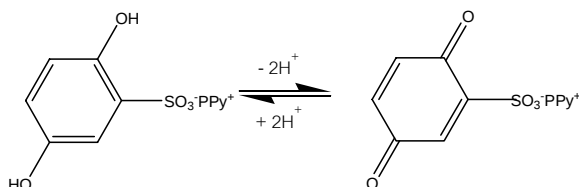


Fig. 4 Proposed redox reaction of HQS

Further, additional series of peaks with m/z of 144, 156 and 161 were detected only for the HQS/Ox-doped PPy electrode. These peaks were contributed to FeC_2O_4^- , FeC_3O_4^- and $\text{FeC}_2\text{O}_5\text{H}^-$, respectively supporting the idea of iron(II)oxalate formation discussed previously. Strong adhesion between the HQS/Ox-doped PPy film and the supported electrode, resulting from the iron(II)oxalate interlayer, is a possible reason for the improved potentiometric responses.

4. Conclusions

PPy with hydroquinone functionality has simply been synthesized by a one-step electropolymerization process using HQS as a functional dopant. The potentiometric pH responses of the HQS-doped PPy modified electrodes showed a slope response of 50.54 ± 1.67 mV/pH at 28°C , a linear working range of pH 2 to 12 and an average response time less than 100 seconds. Addition of oxalic acid as a co-dopant resulted in the

formation of iron(II)oxalate, enhancing the adhesion between the HQS/Ox-doped PPy film and the supported electrode and improving the potentiometric responses to the more stable with a slope response of 54.67 ± 0.70 mV/pH. Surface-sensitive analytical techniques have shown that both functionalized PPy electrodes had electroactive hydroquinone species at the outermost surface. The advantage of this approach in terms of processibility is that the polymer-based pH sensor has electroactive species and conducting support in an integrated form.

5. Acknowledgment

The authors gratefully acknowledge the Thailand Research Fund for the financial support of this research (MRG4980140) and thank Dr. Robert Jones of the Centre for Materials and Surface Science, La Trobe University for doing XPS and TOF-SIMS experiments.

6. References

- [1] McMillan G.K., Chem. Eng. Progr., 87 (1991) 30.
- [2] Herlem G., Lakard B., Herlem M. and Fahys B., J. Electrochem. Soc., 148 (2001) E435.
- [3] Lakard B., Herlem G., de Labacherie M., Daniau W., et.al., Biosens. Bioelectron., 19(2004) 595.
- [4] Pei Q., Qian R., Electrochim. Acta, 37 (1992) 1075.
- [5] Aquino-Binag C., Kumar N., Lamb R.N. and Pigram P.J., Chem. Mater. 8 (1996) 2579.
- [6] Prissanaroon W., Brack N., Pigram P.J. and Liesegang J., Surf. Rev. Letts. 13 (2006) 319.
- [7] Perrin D.D. and Dempsey B. "Buffers for pH and Metal Ions Control" Chapman and Hall, London, 1974.
- [8] Aquino-Binag C., Pigram P.J, Lamb R.N. and Alexander P.W., Anal Chim. Acta., 291 (1994) 65.