



## ร่างรายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

### โครงการ

การพัฒนาเทคนิคการสกัดด้วยตัวดูดซับของแข็งแบบลดขนาดเพื่อวิเคราะห์  
สารพทาเลต เอสเทอร์

### โดย

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.จงดี บุรณชัย และคณะ

กันยายน 2561 เสร็จโครงการ

## ร่างรายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

### โครงการ

การพัฒนาเทคนิคการสกัดด้วยตัวดูดซับของแข็งแบบลดขนาดเพื่อวิเคราะห์  
สารพทาเลต เอสเทอร์

- |                                          |                                                           |
|------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| 1. ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.จงดี บุณชัย     | ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์<br>มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์    |
| 2. รองศาสตราจารย์ ดร.เพริศพิชญ์ คณาธารณา | ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์<br>มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์    |
| 3. รองศาสตราจารย์ ดร.ปณต ถาวรังกูร       | ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์<br>มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ |

สนับสนุนโดยสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย  
และมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์  
(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกอ. และ สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

## กิตติกรรมประกาศ

โครงการวิจัยเรื่อง “การพัฒนาเทคนิคการสกัดด้วยตัวดูดซับของแข็งแบบลดขนาดเพื่อวิเคราะห์สารพทาเลต เอสเทอร์” สามารถดำเนินการได้จนกระทั่งได้ผลการวิจัยที่นำไปสู่การยื่นขอจดสิทธิบัตรการประดิษฐ์ได้ นั้น ผู้วิจัยต้องขอขอบคุณสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา (สกอ.) และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) และมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ที่สนับสนุนทุนพัฒนาศักยภาพในการทำงานวิจัยของอาจารย์รุ่นใหม่ต่อโครงการวิจัยนี้

ขอขอบคุณ รองศาสตราจารย์ ดร. เจริญพิชญ์ คณาธารณา ภาควิชาเคมี และ รองศาสตราจารย์ ดร. ปณตถาวรรังกูร ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ นักวิจัยที่ปรึกษา ที่ได้ให้ความช่วยเหลือ พร้อมทั้งให้คำปรึกษาที่ดีเสมอมา ตั้งแต่เริ่มต้นทำงานวิจัยจนกระทั่งเขียนร่างรายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์แล้วเสร็จ

ขอขอบคุณสถานวิจัยการวิเคราะห์สารปริมาณน้อยและไบโอเซนเซอร์ ศูนย์ความเป็นเลิศด้านนวัตกรรมทางเคมี (PERCH-CIC) ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ที่ได้กรุณาให้การสนับสนุนวัสดุ อุปกรณ์ เครื่องมือ และสถานที่ในการทำวิจัย

ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ และสมาชิกในสถานวิจัยการวิเคราะห์สารปริมาณน้อยและไบโอเซนเซอร์ รวมถึงทุกท่านที่ไม่ได้เอ่ยนามที่อำนวยความสะดวกและให้การสนับสนุนโครงการวิจัยนี้

จงดี บุณชัย

## 1. บทคัดย่อภาษาไทยและภาษาอังกฤษ

รหัสโครงการ: MRG55580111

ชื่อโครงการ: การพัฒนาเทคนิคการสกัดด้วยตัวดูดซับของแข็งแบบลดขนาดเพื่อวิเคราะห์สาร  
พทาเลต เอสเทอร์

ชื่อนักวิจัย: จงดี บุณชัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

E-mail address: chongdee.t@psu.ac.th

ระยะเวลาโครงการ: 2 กรกฎาคม 2555 ถึง 30 เดือน กันยายน พ.ศ. 2561

งานวิจัยนี้การพัฒนาตัวดูดซับของแข็งปริมาณน้อยแบบภายในท่อ โดยสังเคราะห์พอลิอะนิลีนในเข้มนิดยาแบบใช้แล้วทิ้ง ด้วยเทคนิคการเกาะติดทางเคมีไฟฟ้าสำหรับการสกัดสารพทาเลตเอสเทอร์ 5 ชนิด คือ ไดเมทิลพทาเลต ไดเอทิลพทาเลต เบนซิลบิวทิลพทาเลต ไดบิวทิลพทาเลต และ ไอเทิลเฮกซิลพทาเลต ร่วมกับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูงที่มีตัวตรวจวัดชนิดไดโอดอาร์เรย์ โดยได้พัฒนาอุปกรณ์สกัดให้สามารถทำงานได้อย่างอัตโนมัติและสามารถสกัดได้ในเวลาเดียวจำนวน 1-10 ตัวอย่าง ภายใต้สภาวะที่เหมาะสมสำหรับการสกัด พบว่าเมื่อใช้ตัวดูดซับที่พัฒนาขึ้นสกัดสารละลายมาตรฐานของพทาเลตเอสเทอร์ที่ความเข้มข้น 0.50 มิลลิกรัมต่อลิตร พบว่า สามารถสกัดสารพทาเลต เอสเทอร์ ได้ถึง 98, 92, 89, 94 และ 64 เปอร์เซ็นต์ สำหรับ ไดเมทิลพทาเลต ไดเอทิลพทาเลต เบนซิลบิวทิลพทาเลต ไดบิวทิลพทาเลต และ ไอเทิลเฮกซิลพทาเลต ตามลำดับ แต่ยังไม่สามารถคายการดูดซับสารหลังจากการสกัดออกมาได้ทั้งหมด ทำให้ค่าร้อยละการได้กลับคืนยังมีค่าน้อย ทั้งนี้จึงต้องศึกษาสภาวะที่เหมาะสมของขั้นตอนการคายการดูดซับเพื่อเพิ่มร้อยละการได้กลับคืนต่อไป ก่อนที่จะนำเทคนิคที่พัฒนาขึ้นไปประยุกต์ใช้สำหรับสกัดสารพทาเลต เอสเทอร์ในตัวอย่างจริง

คำหลัก: พทาเลต เอสเทอร์, ตัวดูดซับของแข็งปริมาณน้อยแบบ in-tube, พอลิอะนิลีน,  
อุปกรณ์สกัดสารอัตโนมัติ

**Project code:** MRG5580111  
**Project title:** Development of solid phase microextractor for phthalate esters analysis  
**Investigator:** Chongdee Buranachai, Prince of Songkla University  
**E-mail address:** chongdee.t@psu.ac.th  
**Project period:** July 2, 2012 to September 30, 2018

---

This work reports the development of an in-tube SPME in which the polyaniline sorbent was synthesized inside a disposable syringe needle by electrodeposition technique. The device was used for the extraction of five phthalate esters: dimethyl phthalate (DMP), diethyl phthalate (DEP), benzyl butyl phthalate (BBP), dibutyl phthalate (DBP) and diethylhexyl phthalate (DEHP) before analysis with a high performance liquid chromatography-diode array detector (HPLC-DAD). In addition, the mechanical device was also developed to drive the extraction automatically. The sample number between 1-10 samples can be extracted simultaneously with this automatic extraction device. Under the optimal conditions, when used for extracting 0.50 mg L<sup>-1</sup> mixed standard solution of phthalate esters, the device could extract 98, 92, 89, 94 and 64 percent of DMP, DEP, BBP, DBP and DEHP, respectively. However, there is still a problem from the desorption step since the analytes could not completely desorbed from the PANI sorbent, the recoveries are still unaccepted. The optimization of some parameters in the desorption step was needed before the developed in-tube SPME device can be applied for the analysis of phthalate esters in real samples.

**Keywords:** phthalate esters, in-tube SPME, polyaniline, automatic extraction device

## 2. Executive summary

พทาเลต เอสเทอร์ (phthalate ester) เป็นสารพลาสติกไซเซอร์ (plasticizers) ที่นิยมใช้กันอย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรมการผลิตพลาสติก โดยเติมลงไปเพื่อปรับปรุงสมบัติของพลาสติกให้มีความยืดหยุ่น อ่อนนุ่ม ไม่เปราะและแตกหักง่าย เพื่อให้เหมาะแก่การนำไปขึ้นรูปเป็นผลิตภัณฑ์พลาสติกชนิดต่าง ๆ เช่น ภาชนะหรือถุงพลาสติกใสอาหาร น้ำ นํ้านม เลือด เครื่องสำอาง ของเล่นสำหรับเด็ก เพอร์นิเจอร์พลาสติก เป็นต้น โดยพทาเลต เอสเทอร์ จะไม่เกิดพันธะทางเคมีกับโมเลกุลของพลาสติก แต่จะแทรกอยู่ระหว่างโมเลกุลของพลาสติก (Balafas et al., 1999) ทำให้สารนี้สามารถแพร่ออกจากพลาสติกเข้าสู่อาหาร หรือสิ่งที่สัมผัสได้ และมนุษย์มีโอกาสที่จะได้รับสารพทาเลต เอสเทอร์ โดยตรงผ่านการรับประทาน และการสัมผัส ซึ่งหากร่างกายได้รับสารพทาเลต เอสเทอร์อย่างต่อเนื่องเป็นระยะเวลานาน อาจทำให้เกิดผลแบบเรื้อรัง เช่น มีผลต่อระบบทางเดินหายใจ ระบบสัมผัส ระบบทางเดินอาหาร (Petrovic et al., 2001) แต่หากได้รับในปริมาณมากเกินไปจะส่งผลต่อการสืบพันธุ์ของสัตว์เลี้ยงลูกด้วยนม เพิ่มฮอร์โมนเพศหญิง และทำให้เกิดเซลล์มะเร็งในสัตว์ทดลองและมีความเป็นไปได้ที่จะเกิดมะเร็งในมนุษย์ (Tickner et al., 2001; Arcadif et al., 1998) ดังนั้นเพื่อความปลอดภัยจึงจำเป็นต้องมีวิธีวิเคราะห์ที่มีประสิทธิภาพสูงเพื่อตรวจวัดสารพทาเลต เอสเทอร์ โดยพทาเลต เอสเทอร์ ที่สนใจวิเคราะห์ เช่น ไดเอทิลพทาเลต (diethyl phthalate, DEP) ไดบูทิลพทาเลต (dibutyl phthalate, DBP) และ ได-2-เอทิลเฮกซิลพทาเลต (di-2-ethylhexyl phthalate, DEHP) เนื่องจากสารเหล่านี้นิยมใช้ในกระบวนการผลิตพลาสติกและมีการปนเปื้อนในอาหาร

เทคนิคที่นิยมใช้ในการวิเคราะห์สารกลุ่มพทาเลต เอสเทอร์ คือ เทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี (gas chromatography) (Kueseng et al., 2007; Huang et al., 2012) และเทคนิคโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง (high performance liquid chromatography) (Mtibe et al., 2012) เนื่องจากเทคนิคเหล่านี้มีความจำเพาะเจาะจงและความไวในการวิเคราะห์สูง อย่างไรก็ตามจากการรายงานพบการปนเปื้อนของสารพทาเลต เอสเทอร์พบในปริมาณน้อย (Kueseng et al., 2007) จึงทำให้ไม่สามารถตรวจวัดได้โดยตรง จำเป็นต้องอาศัยเทคนิคการเตรียมตัวอย่างที่เหมาะสมเพื่อกำจัดตัวรบกวน และเพิ่มความเข้มข้นของสารที่สนใจวิเคราะห์ให้อยู่ในระดับที่เครื่องมือสามารถวิเคราะห์ได้

ในปัจจุบันกระบวนการผลิตพลาสติกนิยมใช้สารพลาสติกไซเซอร์ (plasticizers) เพื่อปรับปรุงสมบัติของพลาสติกให้มีความยืดหยุ่นและขยายตัวได้ดีมากขึ้น (Tsumura et al., 2002) และสารที่นิยมใช้กันมาก คือ สารกลุ่มพทาเลต เอสเทอร์ โดยสารนี้จะไม่เกิดพันธะทางเคมีกับโมเลกุลของพลาสติก แต่จะแทรกอยู่ระหว่างโมเลกุลทำให้มีโอกาสหลุดออกมาปนเปื้อนกับอาหารได้ง่าย (Jen and Liu, 2006) พทาเลต เอสเทอร์สามารถแบ่งประเภทตามน้ำหนักโมเลกุลได้สามประเภท ดังนี้ พทาเลตเอสเทอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำนิยมใช้ในผลิตภัณฑ์พวกน้ำหอม เช่น ไดเมทิล พทาเลต (dimethyl phthalate) และ ไดเอทิล พทาเลต (diethyl phthalate) พทาเลตเอสเทอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลปานกลางนิยมใช้กันมากในอุปกรณ์ทางการแพทย์ เช่น ไดบูทิล พทาเลต (dibutyl phthalate)

และ ได-2-เอทิล เฮกซิล พทาเลต (diethylhexyl phthalate) และพทาเลตเอสเทอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงซึ่งนิยมใช้มากในอุตสาหกรรมพลาสติก เช่น เบนซิล บิวทิล พทาเลต (benzyl butyl phthalate) (US Consumer Product Safety Commission, 2010)

หากร่างกายได้รับสารพทาเลต เอสเทอร์ อย่างต่อเนื่องเป็นระยะเวลานาน อาจทำให้เกิดผลแบบเรื้อรัง เช่น มีผลต่อระบบทางเดินหายใจ ระบบสัมผัส ระบบทางเดินอาหาร (Petrovic et al., 2001) แต่หากได้รับในปริมาณมากเกินไปจะส่งผลต่อการสืบพันธุ์ของสัตว์เลี้ยงลูกด้วยนม เพิ่มฮอร์โมนเพศหญิง และทำให้เกิดเซลล์มะเร็งในสัตว์ทดลองและมีความเป็นไปได้ที่จะเกิดมะเร็งในมนุษย์ (Tickner et al., 2001; Arcadi et al., 1998) ดังนั้นเพื่อความปลอดภัยจึงจำเป็นต้องมีวิธีวิเคราะห์ที่มีประสิทธิภาพสูงเพื่อตรวจวัดสารพทาเลต เอสเทอร์ ทั้ง 5 ชนิด ข้างต้น เนื่องจากสารเหล่านี้นิยมใช้ในกระบวนการผลิตพลาสติกและมีการปนเปื้อนในอาหาร และผลิตภัณฑ์ที่มีบรรจุภัณฑ์เป็นพลาสติก

เทคนิคที่น่าสนใจในการตรวจวัดสารนี้ คือ เทคนิคของเหลวโครมาโทกราฟีสมรรถนะสูง (high performance liquid chromatography, HPLC) เนื่องจากมีความเลือกจำเพาะและความไวในการวิเคราะห์ที่สูง แต่เนื่องจากการตรวจวัดพทาเลตเอสเทอร์ในตัวอย่างไม่อาจมีความเข้มข้นที่ต่ำมากและมีสารอื่นปนเปื้อน เพื่อเป็นการเพิ่มความเข้มข้นและกำจัดสารปนเปื้อน จึงต้องมีการเตรียมตัวอย่างก่อนการวิเคราะห์ ซึ่งเทคนิคการเตรียมตัวอย่างที่น่าสนใจนำมาใช้ในงานวิจัยนี้คือ การสกัดด้วยตัวดูดซับของแข็งปริมาณน้อย (solid-phase microextraction, SPME) หรือ ตัวดูดซับของแข็งแบบลดขนาด (miniaturized solid phase extraction) เนื่องจากเป็นเทคนิคที่ใช้ตัวอย่างและตัวทำละลายอินทรีย์ปริมาณน้อย และราคาถูก โดยในงานวิจัยนี้สนใจพัฒนาตัวดูดซับของแข็งปริมาณน้อยแบบในท่อ (intube-SPME) โดยใช้พอลิอะนิลีน (polyaniline) เป็นตัวดูดซับ เนื่องจากสามารถเกิดอันตรกิริยาแบบ  $\pi - \pi$  กับสารพทาเลตเอสเทอร์ได้ดี (Li et al., 2008) โดยสังเคราะห์พอลิอะนิลีนให้เกิดขึ้นที่ผิวด้านในของปลายเข็มฉีดยาแบบใช้แล้วทิ้ง แล้วนำเข็มฉีดยานั้นมาประกอบเข้ากับชุดสกัดอัตโนมัติที่สามารถสกัดสารได้พร้อมกันถึง 10 ตัวอย่าง

### 3. วัตถุประสงค์

เพื่อพัฒนาเทคนิคการเตรียมตัวอย่างด้วยตัวดูดซับของแข็งแบบลดขนาด สำหรับการสกัดสารพทาเลต เอสเทอร์ปริมาณน้อย ที่สามารถใช้งานได้ง่าย มีประสิทธิภาพในการสกัดที่ดี ร่วมกับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูงร่วมกับตัวตรวจวัดชนิดไดโอด อาร์เรย์

#### 4. วิธีทดลอง ผลการทดลอง และวิจารณ์ผลการทดลอง

##### 4.1 สภาวะที่เหมาะสมและประสิทธิภาพของเทคนิคโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง

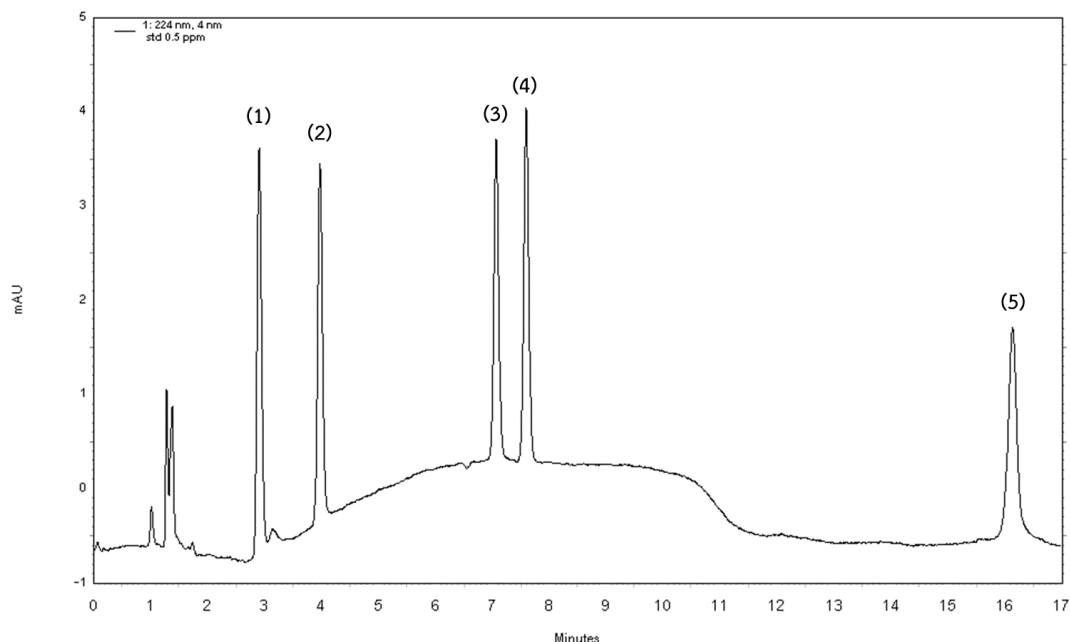
ในการศึกษานี้ ใช้เครื่องของเหลวโครมาโทกราฟีสมรรถนะสูง (Hitachi) และคอลัมน์ที่ใช้สำหรับการแยก พทาเลต เอสเทอร์ทั้ง 5 ชนิด คือ reverse phase VertiSep™ C18 column (Vertical Chromatography, Thailand) ซึ่งการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง จำเป็นต้องมีการศึกษาถึงสภาวะที่เหมาะสมของตัวแปรต่าง ๆ ของเครื่องมือวิเคราะห์ เพื่อให้ได้สภาวะในการแยกและการตรวจวัดที่ดีที่สุด พิจารณาจากค่าที่ให้สัญญาณการตอบสนองสูงที่สุด โดยลักษณะของพีคจะต้องสมมาตรและแยกออกจากพีคของตัวรบกวนได้อย่างชัดเจน นอกจากนี้ยังพิจารณาระยะเวลาที่ใช้ในการวิเคราะห์ ซึ่งจะต้องไม่นานเกินไป ในการศึกษาจะทำการเปลี่ยนแปลงปัจจัยที่ศึกษาที่ละปัจจัยและคงที่ปัจจัยอื่น ๆ ไว้ โดยมีปัจจัยที่ศึกษาดังนี้ อัตราส่วนของเฟสเคลื่อนที่ (mobile phase) อัตราการไหลของสาร (flow rate) และความยาวคลื่นแสง (wavelength)

##### 4.1.1 อัตราส่วนของเฟสเคลื่อนที่ระหว่างน้ำและอะซิโตนไตรล์

เนื่องจากสารพทาเลต เอสเทอร์ทั้ง 5 ชนิด มีความสภาพขั้วที่แตกต่างกัน โดยในเบื้องต้นได้ใช้การชะแบบไอโซเครติก (isocratic elution) คือ อัตราส่วนระหว่างอะซิโตนไตรล์ต่อน้ำเป็น 70:30 เปอร์เซ็นต์ พบว่า 4 พีคแรก คือ ไดเมทิล พทาเลต ไดเอทิล พทาเลต เบนซิล บิวทิล พทาเลต และ ไดบิวทิล พทาเลต ปรากฏสัญญาณที่เวลาน้อยกว่า 10 นาที ในขณะที่ ได-2-เอทิล เฮกซิล พทาเลต ซึ่งเป็นสารที่มีสภาพขั้วน้อยที่สุด ปรากฏสัญญาณที่เวลามากกว่า 60 นาที และพีคที่ได้มีลักษณะแบนและเตี้ย เมื่อเพิ่มอัตราส่วนของอะซิโตนไตรล์เพิ่มขึ้น 80:20 ปรากฏว่า พีคของ ได-2-เอทิล เฮกซิล พทาเลต ปรากฏเวลาที่สั้นลง แต่ค่าการแยก (resolution, Rs) ของ 4 พีคแรกมีค่าน้อยกว่า 1.5 ซึ่งเป็นค่าที่ยอมรับได้ ดังนั้นจึงเลือกใช้การชะสารออกจากคอลัมน์แบบเกรเดียนท์ (gradient elution) โดยที่เพิ่มอัตราส่วนของอะซิโตนไตรล์ เพื่อลดสภาพขั้วของเฟสเคลื่อนที่ ทำให้ลดระยะเวลาในการวิเคราะห์ได้ โดยอัตราส่วนของอะซิโตนไตรล์ต่อน้ำที่เหมาะสม (Wang et al., 2013) จะพิจารณาจากค่าการแยก (resolution, RS) ของพีคสองพีคที่อยู่ติดกัน ค่ารีเทนชันแฟกเตอร์ (retention factor, k) และเวลาที่สารถูกหน่วงอยู่ในคอลัมน์ (retention time,  $t_R$ )

จากการศึกษาพบว่าสภาวะที่เหมาะสมของอัตราส่วนของเฟสเคลื่อนที่ เป็นดังนี้ เริ่มจากอัตราส่วน 70% อะซิโตนไตรล์ จากนั้นทำการเพิ่มอัตราส่วนขึ้นเป็น 85% อะซิโตนไตรล์ ที่เวลา 3 นาที แล้วเพิ่มอัตราส่วนอีกครั้งเป็น 90% อะซิโตนไตรล์ ที่เวลา 5 นาที ก่อนที่จะเพิ่มอัตราส่วนเป็น 100% ที่เวลา 9 นาที และคงที่ที่อัตราส่วนนี้จนถึงนาทีที่ 15 แล้วทำการลดอัตราส่วนลงมาที่ค่าเริ่มต้น นั่นคือ 70% อะซิโตนไตรล์ ที่เวลา 17 นาที โครมาโทแกรมที่อัตราส่วนของเฟสเคลื่อนที่ที่เหมาะสม แสดงดังรูปที่ 1





**รูปที่ 1** โครมาโทแกรมที่ได้จากการการแยกสารพทาเลต เอสเทอร์ทั้ง 5 ชนิด ที่ความเข้มข้น 0.5 มิลลิกรัมต่อลิตร (1) ไดเมทิล พทาเลต (2) ไดเอทิล พทาเลต (3) เบนซิล บิวทิล พทาเลต (4) ไดบิวทิล พทาเลต และ (5) ได-2-เอทิล เฮกซิล พทาเลต ภายใต้อัตราส่วนของเฟสเคลื่อนที่ที่เหมาะสม

#### 4.1.2 ความยาวคลื่นในการตรวจวัด

ศึกษาหาความยาวคลื่นแสงที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์สารพทาเลต เอสเทอร์ทั้ง 5 ชนิด โดยทำการศึกษาค่าการดูดกลืนแสงที่ดีที่สุดที่ความยาวคลื่นตั้งแต่ 218-228 นาโนเมตร พบว่าค่าความยาวคลื่นที่ให้ค่าพื้นที่ใต้กราฟสูงที่สุดคือ 224 นาโนเมตร

#### 4.1.3 อุณหภูมิของคอลัมน์

การศึกษหาอุณหภูมิของคอลัมน์ที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์สารพทาเลต เอสเทอร์ทั้ง 5 ชนิด โดยทำการศึกษหาอุณหภูมิคอลัมน์ที่ให้ค่าพื้นที่ใต้กราฟสูงที่สุด โดยให้อุณหภูมิตั้งแต่ 25 ถึง 35 องศาเซลเซียส พบว่าอุณหภูมิไม่ได้ส่งผลต่อค่าพื้นที่ใต้กราฟ ดังนั้นจึงเลือกใช้อุณหภูมิคอลัมน์เท่ากับ 25 องศาเซลเซียสซึ่งเป็นอุณหภูมิห้อง

สภาวะที่เหมาะสมของการแยกและการตรวจวัดสารพทาเลต เอสเทอร์ทั้ง 5 ชนิด สรุปได้ดังตารางที่ 1

**ตารางที่ 1** สภาวะที่ใช้สำหรับการวิเคราะห์พทาเลต เอสเทอร์ทั้ง 5 ชนิด

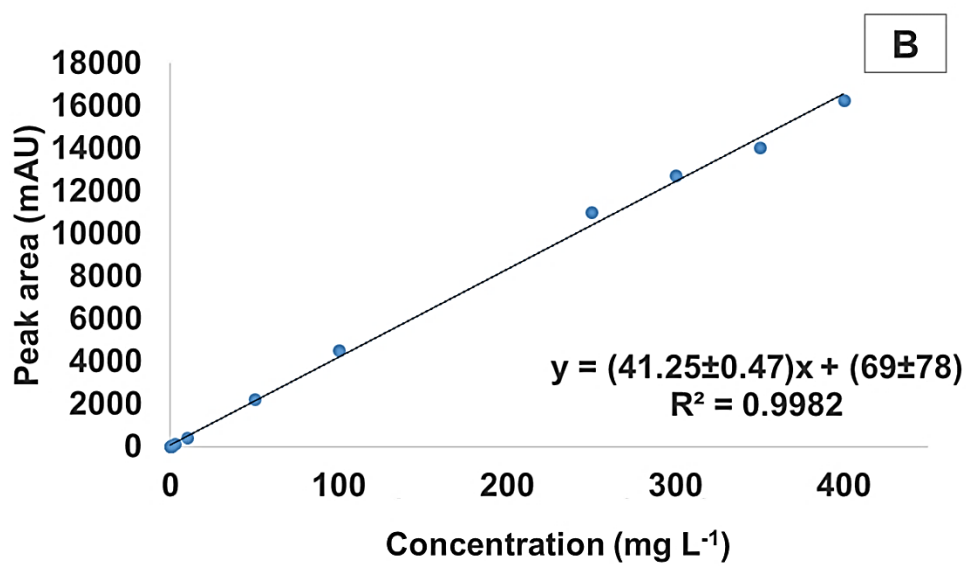
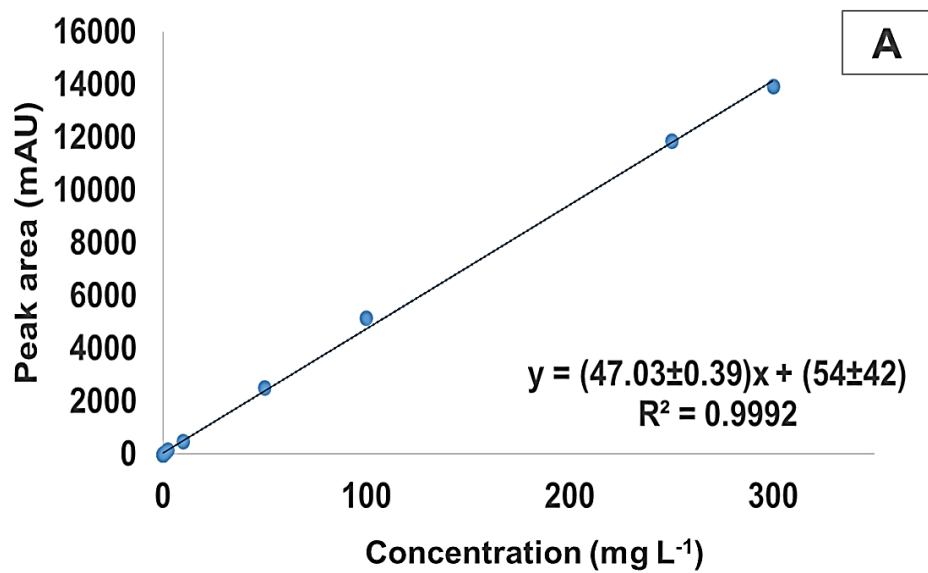
| ปัจจัย                    | สภาวะที่ใช้                                        |                    |
|---------------------------|----------------------------------------------------|--------------------|
| คอลัมน์                   | reverse phase VertiSepTM C18 column (4.6 x 150 mm) |                    |
| ปริมาตร                   | 20 ไมโครลิตร                                       |                    |
| อัตราเร็วของเฟสเคลื่อนที่ | 1.0 มิลลิลิตรต่อนาที                               |                    |
| อุณหภูมิคอลัมน์           | 25°C                                               |                    |
| ความยาวคลื่นในการตรวจวัด  | 224 นาโนเมตร                                       |                    |
| อัตราส่วนของเฟสเคลื่อนที่ | เวลา (นาที)                                        | น้ำ: อะซิโตไนไตรล์ |
|                           | 0                                                  | 30:70              |
|                           | 0 - 3                                              | 15:85              |
|                           | 3 - 5                                              | 10:90              |
|                           | 5 - 9                                              | 0:100              |
|                           | 9 - 15                                             | 0:100              |
|                           | 15 - 16                                            | 30:70              |
|                           | 16 - 17                                            | 30:70              |

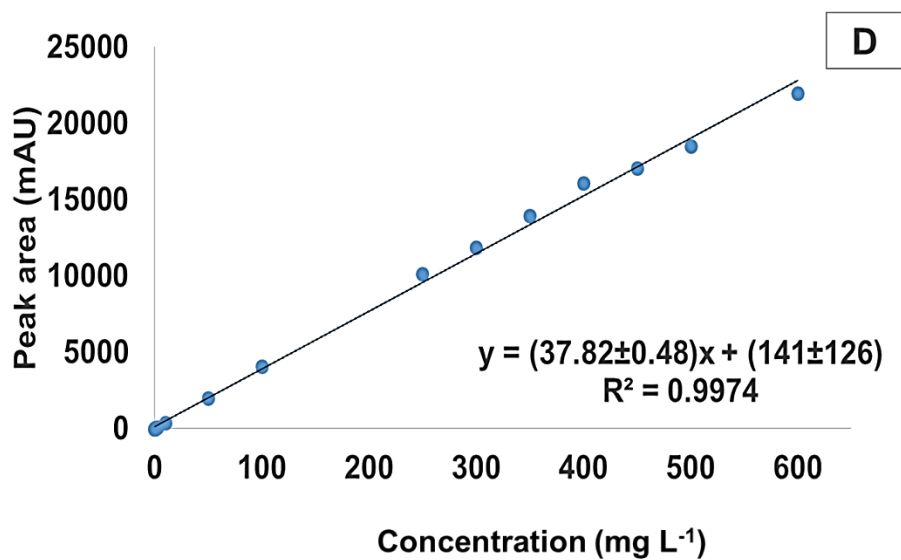
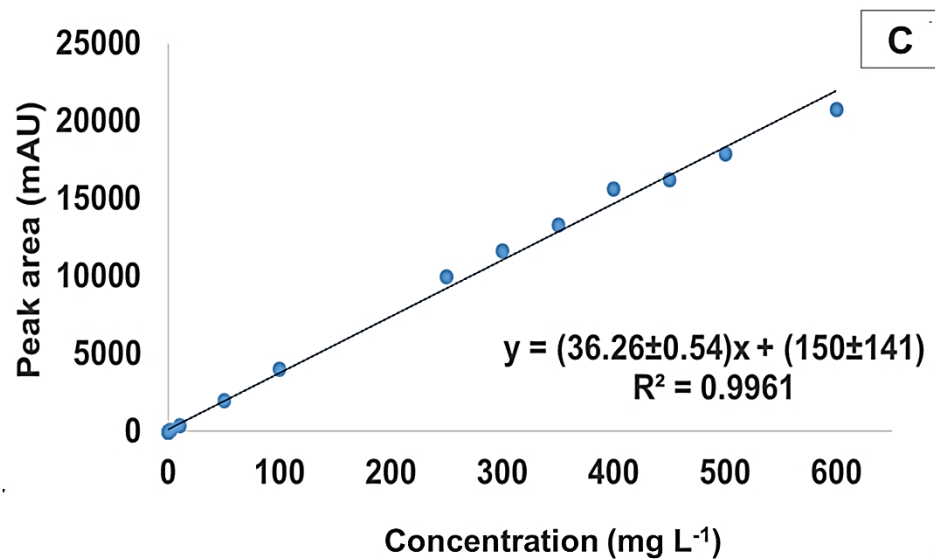
#### 4.1.3 ประสิทธิภาพในการวิเคราะห์ของเครื่องโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง

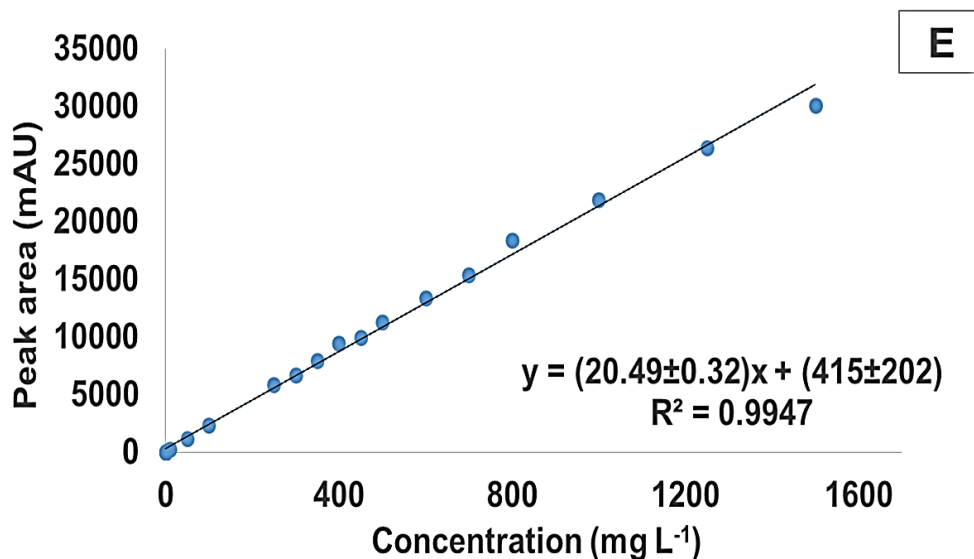
ภายใต้สภาวะที่เหมาะสม ได้ศึกษาถึงประสิทธิภาพของเครื่องโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูงในการแยกและวิเคราะห์สารพทาเลต เอสเทอร์ทั้ง 5 ชนิด โดยมีปัจจัยที่ศึกษาดังนี้ คือ

##### ช่วงการตอบสนองเชิงเส้น

ซึ่งเป็นการศึกษาช่วงความเข้มข้นที่สามารถให้ผลการวิเคราะห์เชิงปริมาณที่มีความเที่ยงและแม่นยำมากที่สุด ศึกษาโดยใช้สารมาตรฐานผสมของพทาเลต เอสเทอร์ทั้ง 5 ชนิด ที่ความเข้มข้นตั้งแต่ 0.025 – 1600 มิลลิกรัมต่อลิตร หรือ ppm สร้างกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารมาตรฐานและพื้นที่ใต้กราฟ จากนั้นจึงพิจารณาช่วงความเป็นเส้นตรง จากค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์เชิงปริมาณ ( $R^2$ ) พบว่า ช่วงการตอบสนองเชิงเส้นสำหรับการตรวจวัดสารพทาเลต เอสเทอร์สามารถแสดงได้ดังรูปที่ 2A ถึง รูปที่ 2E และสรุปได้ดังตารางที่ 2







รูปที่ 2 ช่วงการตอบสนองเชิงเส้นสำหรับการวิเคราะห์ ไดเมทิล พทาเลต (A) ไดเอทิล พทาเลต (B) บิวทิล พทาเลต (C) ไดบิวทิล พทาเลต (D) และ ได-2-เอทิล เฮกซิล พทาเลต (E)

ขีดจำกัดการตรวจวัด (*limit of detection, LOD*)

ขีดจำกัดการตรวจวัดเป็นความเข้มข้นต่ำสุด หรือน้อยที่สุด ที่สามารถตรวจวัดได้จากพื้นหลัง (background) ซึ่งสามารถพิจารณาจากอัตราส่วนระหว่างสัญญาณต่อสัญญาณรบกวนมากกว่าหรือเท่ากับสาม ( $S/N \geq 3$ ) โดยศึกษาขีดจำกัดการตรวจวัดจากการทดลองตามวิธี IUPAC โดยการฉีดสารละลายแบบลงค์ 20 ครั้ง ในที่นี้คือ อะวิโตรไนโตรล เพื่อหาค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของสัญญาณที่ให้ค่าการตอบสนอง (Long and Winefordner, 1983) จากนั้นนำข้อมูลที่ได้มาคำนวณด้วยสมการดังแสดง

$$C_L = \frac{kS_B}{M}$$

|       |       |     |                                                                                              |
|-------|-------|-----|----------------------------------------------------------------------------------------------|
| เมื่อ | $C_L$ | คือ | ขีดจำกัดการตรวจวัด                                                                           |
|       | $S_B$ | คือ | ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของสัญญาณแบบลงค์                                                          |
|       | $k$   | คือ | แฟคเตอร์ของตัวเลขที่สอดคล้องกับระดับความเชื่อมั่น<br>ที่ระดับความเชื่อมั่น)99.86%, $k = 3$ ) |
|       | $M$   | คือ | ความชันของกราฟมาตรฐาน                                                                        |

จากผลการทดลองที่ได้พบว่า ขีดจำกัดการตรวจวัดที่ได้อยู่ในช่วง 0.017-0.040 มิลลิกรัมต่อลิตร (ตารางที่ 2) ซึ่งค่าที่ได้นี้เพียงพอสำหรับการนำไปประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณพทาเลต เอสเทอร์ในตัวอย่างจริง

#### ขีดจำกัดการตรวจวัดเชิงปริมาณ (limit of quantification, LOQ)

ขีดจำกัดการตรวจวัดเชิงปริมาณ เป็นระดับความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์หาปริมาณสารในตัวอย่างได้ โดยมีความเที่ยงและแม่นยำในเกณฑ์ที่ยอมรับได้ภายใต้สภาวะที่เหมาะสม การหาขีดจำกัดการตรวจวัดเชิงปริมาณนั้นทำได้เช่นเดียวกับการหาขีดจำกัดการตรวจวัดโดยวิธีของ IUPAC จากการวัดสัญญาณแบบลงค์ 20 ครั้ง (Long and Winefordner, 1983) จากนั้นนำข้อมูลที่ได้มาคำนวณด้วยสมการเดียวกันกับการคำนวณขีดจำกัดการตรวจวัด แต่เปลี่ยนแฟคเตอร์ของตัวเลขจาก 3 เป็น 10 เมื่อคำนวณแล้ว พบว่า ขีดจำกัดการตรวจวัดเชิงปริมาณที่ได้อยู่ในช่วง 0.058-0.134 มิลลิกรัมต่อลิตร (ตารางที่ 2)

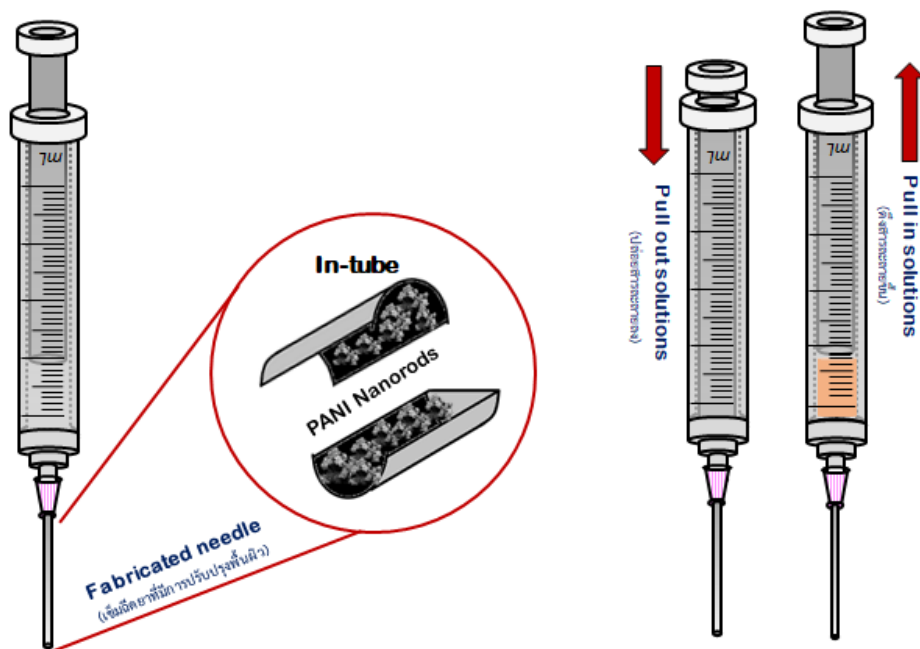
**ตารางที่ 2** สรุปช่วงการตอบสนองเชิงเส้น ขีดจำกัดการตรวจวัด และขีดจำกัดการตรวจวัดเชิงปริมาณที่ได้จากการวิเคราะห์พทาเลต เอสเทอร์ทั้ง 5 ชนิด ด้วยเทคนิคโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง

| ชนิดของสาร | ช่วงความเป็นเส้นตรง (mg L <sup>-1</sup> ) | LOD (mg L <sup>-1</sup> ) | LOQ (mg L <sup>-1</sup> ) |
|------------|-------------------------------------------|---------------------------|---------------------------|
| DMP        | 0.025 – 300                               | 0.017                     | 0.058                     |
| DEP        | 0.025 – 400                               | 0.020                     | 0.067                     |
| BBP        | 0.025 – 600                               | 0.023                     | 0.076                     |
| DBP        | 0.050 – 600                               | 0.022                     | 0.073                     |
| DEHP       | 0.050 – 1600                              | 0.040                     | 0.134                     |

## 4.2 การพัฒนาเทคนิคการสกัดด้วยตัวดูดซับของแข็งแบบลดขนาด

จากแนวคิดที่ต้องการพัฒนาเทคนิคการสกัดด้วยตัวดูดซับของแข็งแบบลดขนาด จึงสนใจสังเคราะห์ตัวดูดซับพอลิอะนิลีนภายในเข็มฉีดยาแบบใช้แล้วทิ้ง เนื่องจากปลายเข็มฉีดยาดังกล่าวมีราคาถูก ปลายเข็มเป็นสเตเลสที่มีเหล็กเป็นองค์ประกอบ และสามารถนำไฟฟ้าได้ ดังนั้นจึงสามารถสังเคราะห์พอลิเมอร์ที่ผิวด้านในของเข็มด้วยเทคนิคการเกาะติดทางไฟฟ้าเคมี ที่สามารถควบคุมความหนา รูปร่างของพอลิเมอร์ที่ต้องการได้ เพื่อใช้เป็นท่อสกัดด้วยตัวดูดซับของแข็งปริมาณน้อย (in-tube solid phase microextractor) และเมื่อนำมาประกอบกับกระบอกฉีดยาแบบแก้ว (ไม่ใช้กระบอกฉีดยาแบบพลาสติก เพื่อป้องกันการปนเปื้อนของสารพทาเลต เอสเทอร์ ในระหว่างการสกัด) แล้วอาศัยการดึงก้านกระบอกฉีดยาขึ้นลง ทำให้สารถูกดึงเข้าและออกผ่านตัวดูดซับที่สังเคราะห์ไว้ภายในปลายเข็มฉีดยา (รูปที่ 3) สารพทาเลต เอสเทอร์ ที่สนใจจะเกิดอันตรกิริยาแบบพาย พาย กับพอลิอะนิลีน

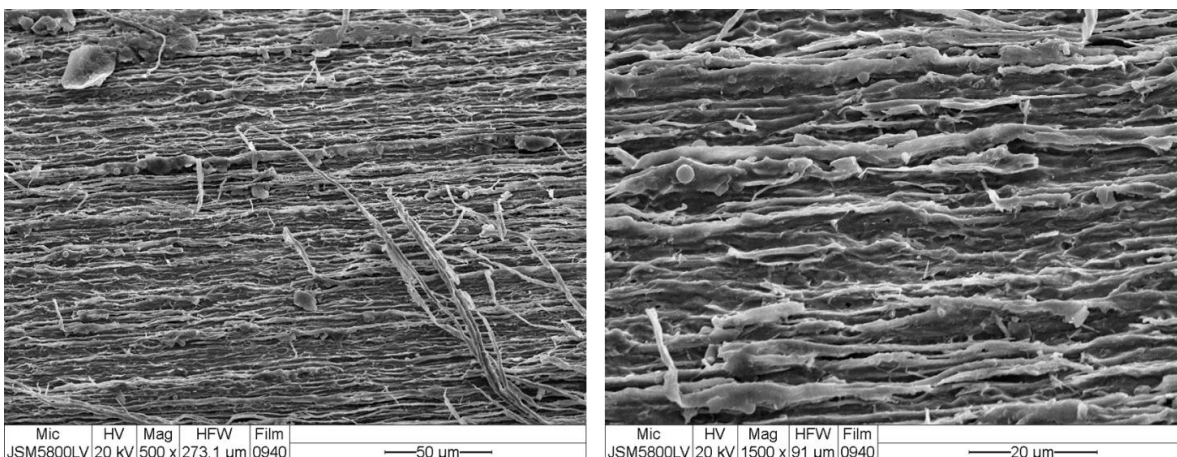
ที่สังเคราะห์ไว้ และถูกสกัดไว้ภายในตัวดูดซับ ก่อนที่จะคายการดูดซับด้วยตัวทำละลายอินทรีย์ที่เหมาะสม ก่อนนำไปวิเคราะห์ต่อด้วยเทคนิคโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง



รูปที่ 3 ภาพวาดของอุปกรณ์การสกัดแบบลดขนาดที่อาศัยการเกาะติดทางไฟฟ้าเคมีของพอลิอะนิลีนภายในผิวหนังด้านในของปลายเข็มฉีดยา ที่สามารถใช้การดึงก้านกระบอกฉีดยาขึ้น-ลง เพื่อใช้สำหรับการสกัดสารพหุเลตเอสเทอร์ที่สนใจทั้ง 5 ชนิด

#### 4.2.1 การสังเคราะห์ตัวดูดซับพอลิอะนิลีนภายในผิวหนังด้านในของปลายเข็มฉีดยาแบบใช้แล้วทิ้ง

ก่อนนำปลายเข็มฉีดยา (hypodermic needle 18G ขนาด 1.2 x 40 mm) มาใช้งาน จำเป็นต้องทำความสะอาดพื้นผิวหนังด้านในของปลายเข็มฉีดยาก่อน และต้องกักร้อนผิวหนังด้านในของเข็มฉีดยา เพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวในการเกาะติดของตัวดูดซับ (Saelim et al., 2013 (โดยในเบื้องต้น ตัดปลายแหลมของเข็มฉีดยาออกให้มีลักษณะเป็นปลายตัดตรงที่มีความยาวประมาณ 2.7 เซนติเมตร และพันรอบนอกของเข็มฉีดยาด้วย Teflon tape จากนั้นจึงต่อปลายเข็มเข้ากับกระบอกฉีดยาพลาสติก แล้วตั้งสารละลายผสมระหว่าง  $\text{HCl} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{DI water} = 1 : 2 : 4$  โดยปริมาตร ประมาณ 1 มิลลิลิตรขึ้นมา แช่ไว้ นานที่ 15 เปลี่ยนสารละลายเป็น 2.0 M HCl แช่ไว้เป็นเวลา 30 วินาทีเพื่อกำจัดออกไซด์ต่าง ๆ ออก และล้างให้สะอาดด้วยน้ำปราศจากไอออน เมื่อนำปลายเข็มฉีดยาที่ผ่านการกักร้อนแล้วไปศึกษาลักษณะพื้นผิวหนังด้านในด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่า ผิวหนังด้านในมีลักษณะขรุขระ (รูปที่ 4) และมีพื้นที่ผิวที่พร้อมสำหรับการนำไปสังเคราะห์ตัวดูดซับพอลิอะนิลีนในขั้นตอนต่อไป

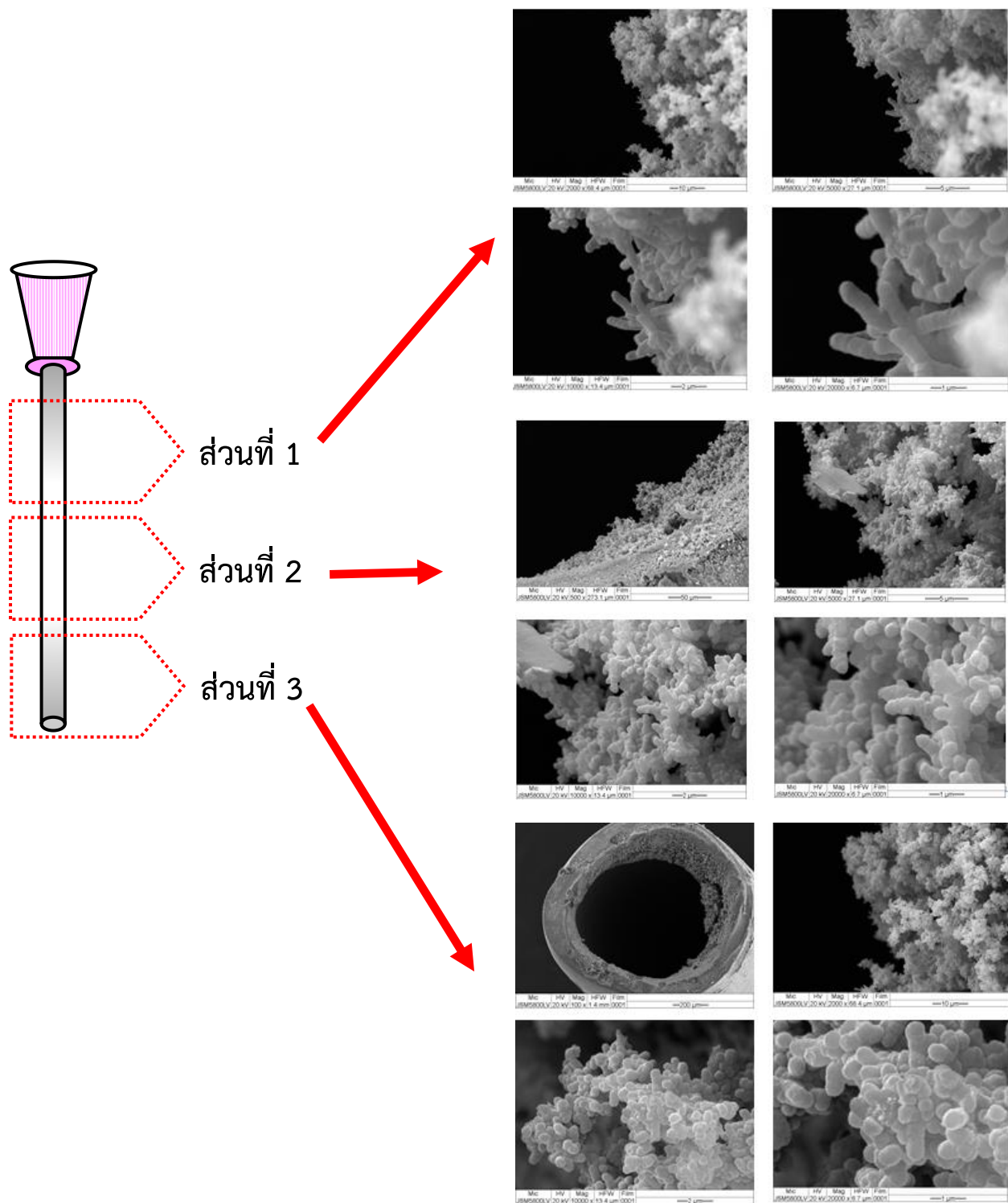


**รูปที่ 4** พื้นผิวด้านในของปลายเข็มฉีดยาที่ผ่านการกัดกร่อนด้วยสารละลายผสมของ  $\text{HCl} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{DI water}$  ในอัตราส่วน 1 : 2 : 4 โดยปริมาตร เมื่อดูผ่านกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่กำลังขยาย 500× และ 1500×

เมื่อได้พื้นผิวด้านในของปลายเข็มฉีดยาที่พร้อมสำหรับการใช้งานแล้ว จึงนำปลายเข็มดังกล่าวมาทำให้เกิดการเกาะติดด้วยเทคนิคทางไฟฟ้าเคมี ด้วยเทคนิคโครโนแอมเพโรเมทรี (chronoamperometry) โดยใช้เข็มฉีดยาที่ผ่านการกัดกร่อนพื้นผิวแล้วเป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน (working electrode, WE) แท่งแพลตตินัม (Pt) เป็นขั้วไฟฟ้าช่วย (counter electrode, CE) และ  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (reference electrode, RE) โดยดูสารละลายสารละลาย 0.1 M ของอะนิลีนมอนอเมอร์ ที่ละลายใน 0.5 M กรดซัลฟิวริก เข้ามาค้ำไว้ภายในเข็มฉีดยา จากนั้นวางเข็มฉีดยาลงในสารละลายชนิดเดียวกันปริมาตร 50 มิลลิลิตร แล้วให้กระแสไฟฟ้าลดลงเป็นลำดับขั้น โดยใช้เทคนิค chronopotentiometry ให้กระแสไฟฟ้าในช่วงแรก 0.08mA เป็นเวลา 30 นาที เพื่อให้เกิด nucleation center ของพอลิเมอร์พอลิอะนิลีน บนผิวของเข็มฉีดยาด้านใน จากนั้นลดกระแสไฟฟ้าเป็น 0.04mA เวลา 180 นาที และ 0.02mA เวลา 180 นาที ตามลำดับ (Poorahong et al., 2012) เพื่อให้ค่อย ๆ เกิดการโตขึ้นของพอลิเมอร์พอลิอะนิลีนบนผิวของเข็มฉีดยา

โดยได้ศึกษาและปรับเปลี่ยนปัจจัยที่เกี่ยวข้องในระหว่างการสังเคราะห์ เพื่อให้ได้พอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างเป็นแท่งขนาดนาโน พบว่าภายใต้สภาวะที่เหมาะสมของการสังเคราะห์ด้วยเทคนิค chronoamperometry เมื่อนำปลายเข็มฉีดยาที่สังเคราะห์พอลิเมอร์ไว้แล้วมาตัดออกเป็นสามส่วน คือ ปลายเข็มด้านที่ต่อกับกระบอกฉีดยา (ส่วนที่ 1) ตอนกลางของเข็ม (ส่วนที่ 2) และ ปลายเข็มด้านล่าง (ส่วนที่ 3) (รูป ที่ 5) เพื่อนำไปศึกษาลักษณะพื้นผิวของพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ พบว่าพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค electrodeposition มีลักษณะเป็นแท่งขนาดนาโนยื่นออกมาจากพื้นผิวของเข็มฉีดยาทั้ง ส่วน 3 (รูปที่ 5)





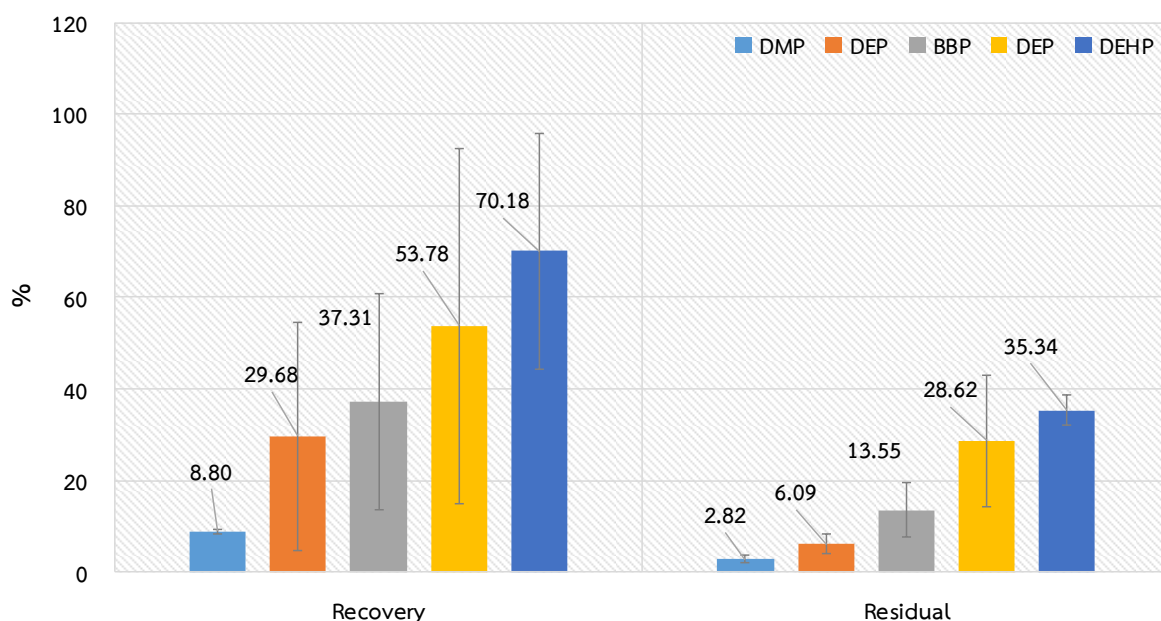
รูปที่ 5 ภาพที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของพอลิอะนิลีนที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยเทคนิค chronoamperometry ภายในผิวด้านในของปลายเข็มฉีดยา

#### 4.2.2 การสกัดสารพหาลาเลต เอสเทอร์ทั้ง 5 ชนิด

จากที่ได้กล่าวถึงวิธีการสกัดไว้แล้วในหัวข้อที่ 4.2 และ รูปที่ 3 ซึ่งจะอาศัยการดึงก้านของกระบอกเข็มฉีดยาขึ้นและลง เพื่อให้สารละลายมาตรฐานไหลผ่านตัวดูดซับที่สังเคราะห์ไว้ภายในเข็ม ในเบื้องต้นได้สกัดสารพหาลาเลต เอสเทอร์ ทั้ง 5 ชนิด โดยใช้มือดึงก้านกระบอกเข็มฉีดยาขึ้นลง จำนวน 50 ครั้ง เพื่อดึงสารละลายมาตรฐานผสมของสารพหาลาเลต เอสเทอร์ทั้ง 5 ชนิด ปริมาตร 1.0 มิลลิลิตร ที่ความเข้มข้น 0.25 มิลลิกรัมต่อลิตรผ่านตัวดูดซับ หลังจากนั้นเก็บสารละลายส่วนที่เหลือไว้ โดยเรียกสารละลายส่วนนี้ว่า “สารละลายส่วนที่เหลือจากการสกัด” หลังจากนั้นจึงนำเข็มเติมมาคายการดูดซับสารที่สกัดได้ โดยจุ่มปลายเข็มลงในอะซิโตรไนโตรล์ปริมาตร 1.0 มิลลิลิตร และดึงก้านกระบอกเข็มฉีดยาขึ้นลงเป็นจำนวน 50 ครั้งเช่นเดียวกัน สารละลายส่วนนี้จะเรียกว่า “สารละลายที่ได้จากการคายการดูดซับ” นำสารละลายทั้งสองส่วนไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคของเหลวโครมาโทกราฟีสมรรถนะสูง และนำพื้นที่ใต้กราฟที่ได้มาเปรียบเทียบกับพื้นที่ใต้กราฟของสารละลายมาตรฐานที่ใช้ จะทำให้ได้ข้อมูล 2 ส่วน คือ

1. ร้อยละคงค้างจากการสกัด (% residual) คำนวณได้จากการเปรียบเทียบพื้นที่ใต้กราฟสารละลายส่วนที่เหลือจากการสกัดกับพื้นที่ใต้กราฟของสารละลายมาตรฐาน แล้วคำนวณออกมาเป็นร้อยละ ถ้าในสารละลายส่วนที่เหลือจากการสกัดมีสารมาตรฐานน้อย แสดงว่าสารมาตรฐานนั้นถูกสกัดไว้ได้ด้วยตัวดูดซับภายในเข็มฉีดยา

2. ข้อมูลของร้อยละการได้กลับคืน (% recovery) คำนวณได้จากการเปรียบเทียบพื้นที่ใต้กราฟสารละลายที่ได้จากการคายการดูดซับกับพื้นที่ใต้กราฟของสารละลายมาตรฐาน ถ้าในสารละลายดังกล่าวพบสารมาตรฐานมาก แสดงว่า สามารถชะสารมาตรฐานออกจากตัวดูดซับได้ดี จะทำให้ได้ร้อยละการได้กลับคืนที่สูง



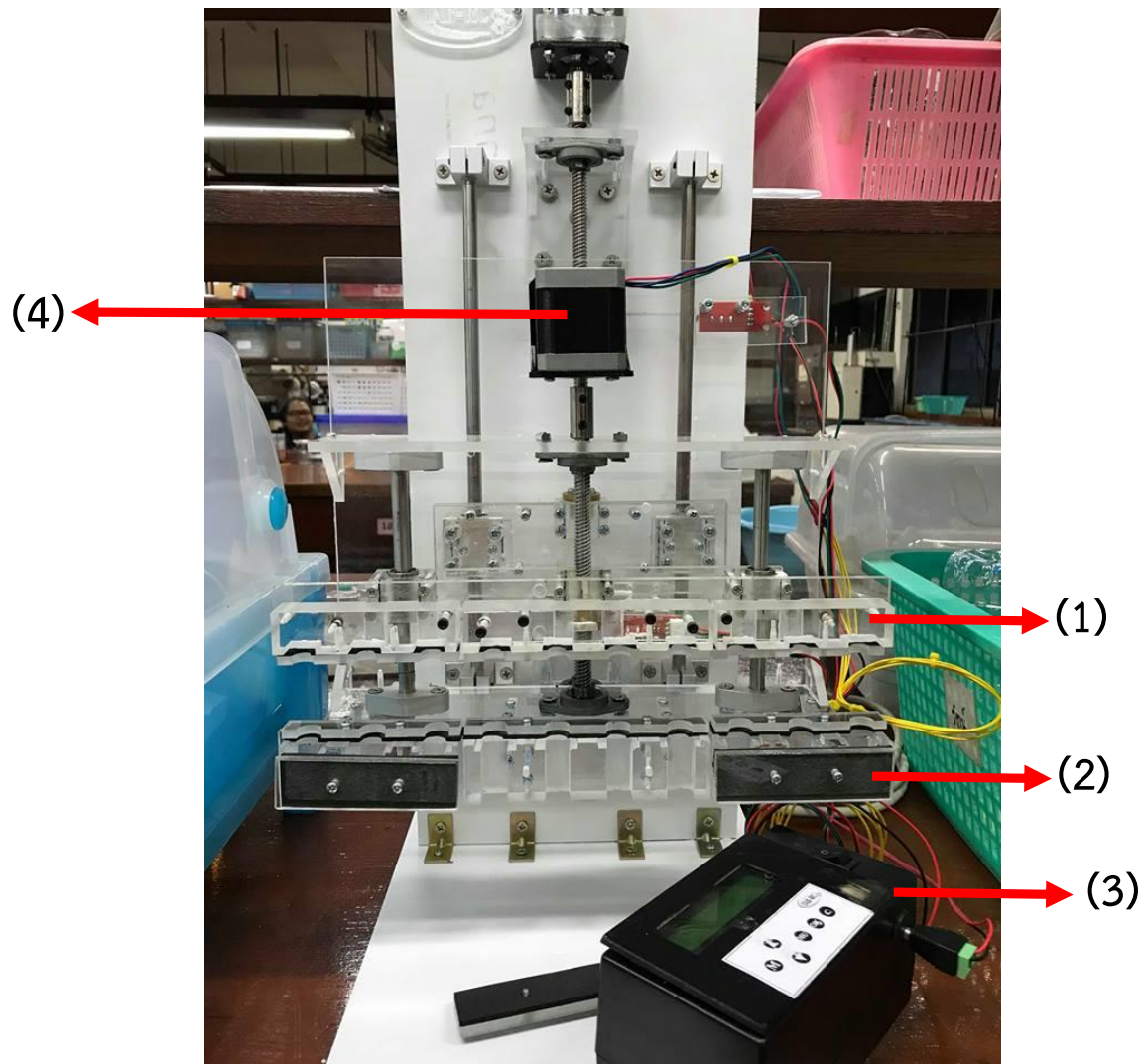
รูปที่ 6 ผลการสกัดที่ได้จากการใช้ in-tube SPME สำหรับการสกัดสารพทาเลต เอสเทอร์ทั้ง 5 ชนิด แบบ manual

ผลการศึกษาการสกัดแบบ manual โดยทำการสกัดซ้ำ 3 ครั้ง ด้วยปลายเข็มฉีดยา 3 แห่ง พบว่า in-tube SPME ที่พัฒนาขึ้น สามารถสกัดสารที่ต้องการวิเคราะห์ทั้ง 5 ชนิดได้ โดยให้ค่าร้อยละการได้กลับคืน อยู่ในช่วง  $8.80 \pm 0.34$  ถึง  $70 \pm 26$  เปอร์เซ็นต์ ส่วนสารละลายที่เหลือจากการสกัดที่คำนวณค่าออกมาเป็น % residual จะได้ค่าเป็น  $2.82 \pm 0.94$  ถึง  $35.3 \pm 3.2$  จากผลการทดลองนี้แสดงให้เห็นได้อย่างชัดเจนว่าพอลิเอนิลีนที่สังเคราะห์ไว้ที่ผิวด้านในของเข็มฉีดยาสามารถดูดซับสารที่ต้องการวิเคราะห์ได้ โดยมีเปอร์เซ็นต์การดูดซับสูงถึง 65-97 เปอร์เซ็นต์ (คำนวณได้จากการนำ 100 เปอร์เซ็นต์ลบออกด้วย %residual ก็จะได้เป็นเปอร์เซ็นต์ที่ดูดซับไว้ได้)

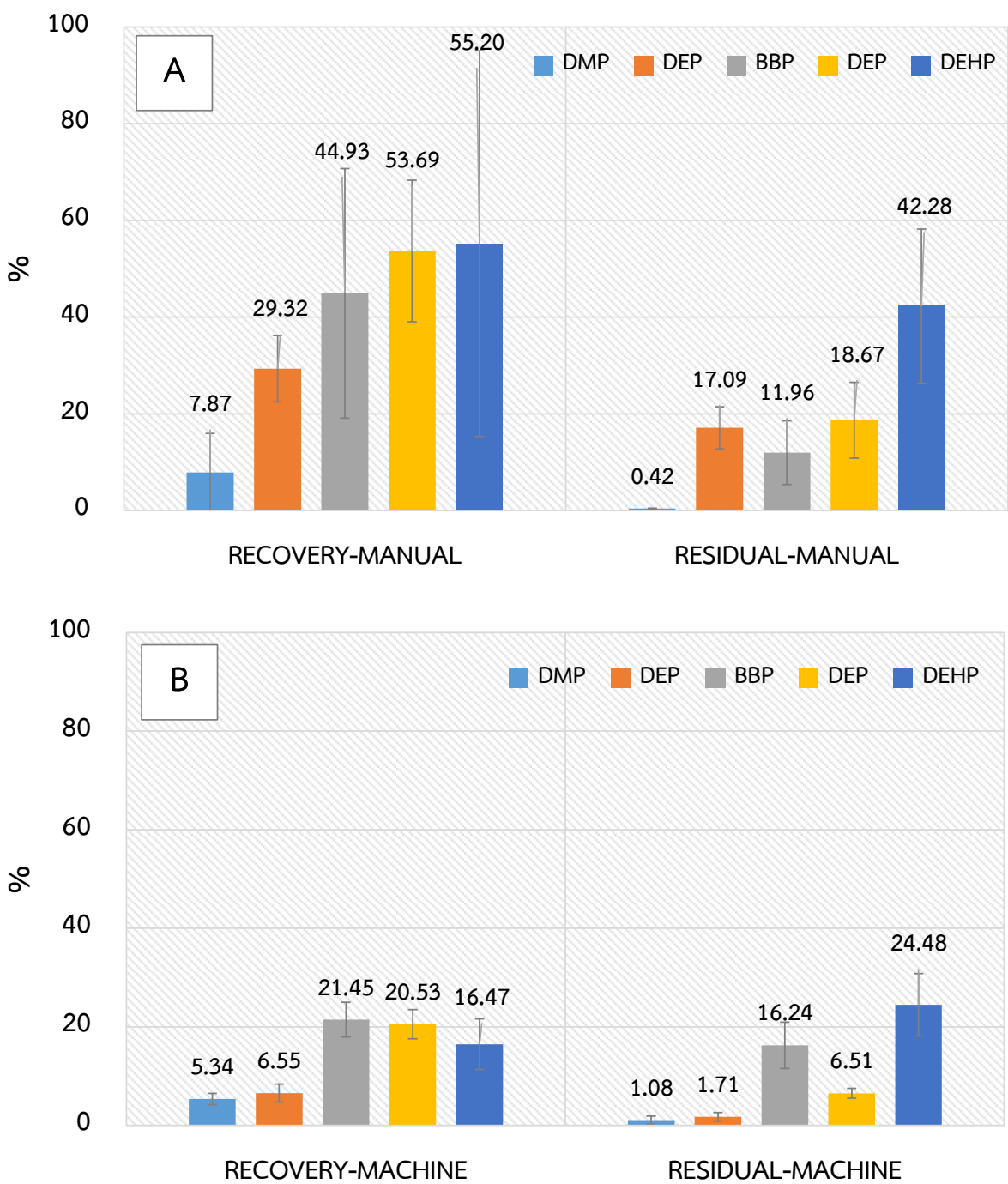
นอกจากนี้เห็นได้ว่าเบี่ยงเบนมาตรฐานที่ได้จากการสกัดมีค่าสูงมาก (รูปที่ 6) ซึ่งคาดว่าปัญหาที่เกิดขึ้นมาจาก 2 สาเหตุหลัก คือ 1) จากการสังเคราะห์พอลิเอนิลีนภายในผิวด้านในของเข็มฉีดยา ที่แต่ละเข็มมีปริมาณของพอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นไม่เท่ากัน และ 2) จากการสกัดแบบ manual ที่มีจังหวะและความเร็วในการดึงก้านกระบอกเข็มฉีดยาที่ไม่เท่ากันดังนั้นจึงได้ศึกษาเพิ่มเติมเพื่อลดค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานที่เกิดขึ้น

โดยในส่วนของการสังเคราะห์ตัวดูดซับที่ผิวด้านในของเข็มฉีดยา สามารถลดค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานได้จากการสังเกตโพรไฟล์ของสัญญาณที่ได้จากการสังเคราะห์พอลิเอนิลีนด้วยเทคนิค chronoampermetry ว่ามีลักษณะเหมือนกันหรือไม่

ส่วนในกรณีของข้อผิดพลาดที่อาจเกิดจากการสกดแบบ manual นั้น ทางทีมวิจัยได้พัฒนาเครื่องฉีดจ่ายสารละลายแบบอัตโนมัติขึ้น เพื่อลดค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานจากการสกดให้น้อยลง โดยเครื่องดังกล่าวมีลักษณะดังแสดงในรูปที่ 7



รูปที่ 7 เครื่องฉีดจ่ายสารละลายในแนวตั้ง ใช้สำหรับสกดสารพทาเลต เอสเทอร์ ด้วยปลายเข็มฉีดยาแบบใช้แล้วทิ้งแบบอัตโนมัติ ประกอบด้วย แผ่นสำหรับล็อกก้านกระบอกเข็มฉีดยา ซึ่งสามารถเคลื่อนที่ขึ้น-ลงในแนวตั้งได้ (1) แผ่นสำหรับล็อกกระบอกเข็มฉีดยา (2) กล่องควบคุมการทำงานที่สามารถกำหนดความเร็วรอบในการเคลื่อนที่ขึ้น-ลง และจำนวนครั้งในการฉีด-จ่าย สารละลายได้ (3) และ ส่วนยกฉีดจ่ายสารละลายในแนวตั้ง (4)



รูปที่ 8 ร้อยละการได้กลับคืน และร้อยละคงค้างที่ได้จากการสกัดด้วย in-tube SPME ที่พัฒนาขึ้นจากการสกัดด้วยมือ (A) และการสกัดด้วยเครื่องฉีดจ่ายสารละลายอัตโนมัติ (B)

และจากผลการสกัดที่ได้ พบว่า ด้วยการใช้เครื่องฉีด ฉาย สารละลายแบบอัตโนมัติที่ได้พัฒนาขึ้น ทำให้สามารถลดค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานที่ได้จากการสกัดด้วยมือหรือ แบบ manual ลงได้อย่างเห็นได้ชัด ถึงแม้ว่าค่า %recovery ที่ได้ จะน้อยกว่าก็ตาม แต่ถ้าพิจารณาถึงค่า %residual แล้ว พบว่า %residual ที่ได้จากการสกัด สารพทาเลตเอสเทอร์ลดลงอย่างมีนัยสำคัญ นั้นหมายความว่า ด้วยการใช้เครื่องฉีด ฉาย สารละลายแบบอัตโนมัติ ในการสกัด ทำให้สารมีการดูดซับภายในตัวดูดซับที่อยู่ผิวด้านในของเข็มฉีดยาได้ดีขึ้น เพราะมีเปอร์เซ็นต์ของ สารละลายมาตรฐานที่เหลือจากการสกัดน้อยลง โดยพบว่าส่วนที่เหลือจากการสกัดมีค่าเฉลี่ยอยู่ที่ประมาณ 10 เปอร์เซ็นต์ นั้นหมายถึงว่า เทคนิคการสกัดที่พัฒนาขึ้นนั้นสามารถดูดซับสารที่สนใจได้ดี แต่ปัญหาที่เกิดขึ้นและต้อง แก้ไข คือ ยังไม่สามารถคายการดูดซับได้อย่างมีประสิทธิภาพ ซึ่งต้องทำการศึกษาและหาสภาวะที่เหมาะสมต่อไป

นอกจากการสกัดด้วยเครื่องฉีด ฉาย สารละลายแบบอัตโนมัติที่ได้พัฒนาขึ้น จะช่วยลดค่าเบี่ยงเบน มาตรฐานของการสกัดลงได้แล้ว ยังสามารถสกัดสารพทาเลต เอสเทอร์ ได้แบบอัตโนมัติพร้อมกันได้ถึง 10 ตัวอย่าง ซึ่งจะช่วยให้เพิ่ม sample throughput ของการสกัดให้สูงขึ้นได้อีกด้วย ดังนั้นการสกัดหลังจากนี้จะเป็นการ สกัดด้วย in-tube SPME ที่ใช้เครื่องฉีด ฉาย สารละลายแบบอัตโนมัติ

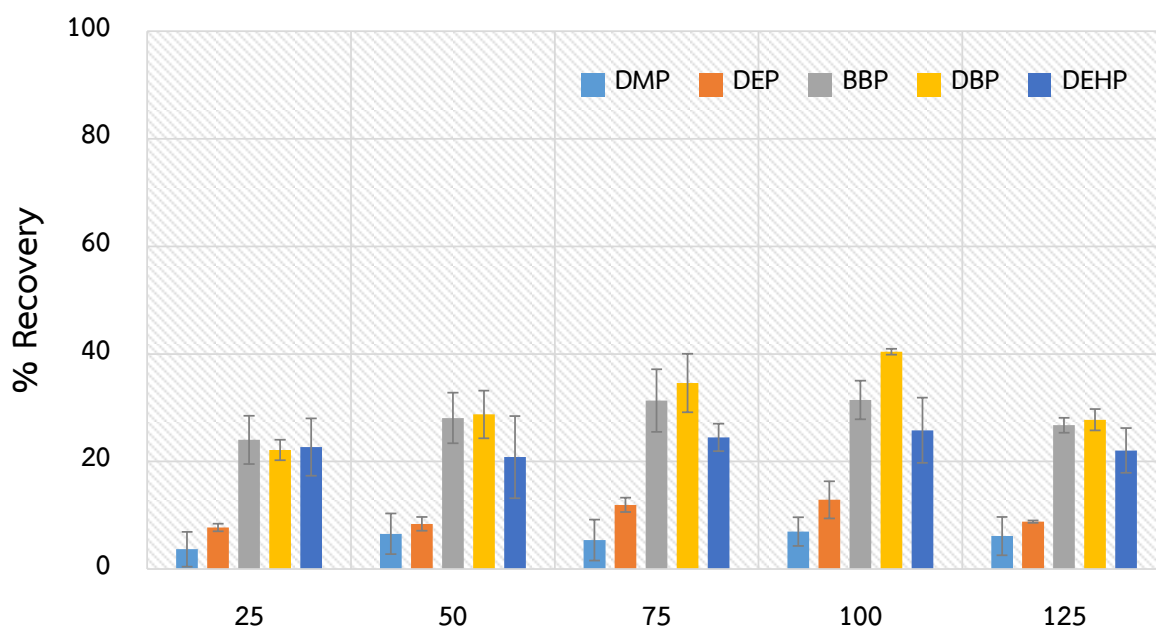
#### **4.2.3 สภาวะที่เหมาะสมในการสกัดด้วย in-tube SPME ควบคู่กับการใช้เครื่องฉีดจ่ายสารละลาย อัตโนมัติ**

จากที่ได้กล่าวไว้แล้วว่าปัญหาหลักของเทคนิคการสกัดที่พัฒนาขึ้น ณ ตอนนี้ คือ ในส่วนของขั้นตอนของ การคายการดูดซับ เพราะยังไม่สามารถคายการดูดซับได้อย่างมีประสิทธิภาพ ทำให้ค่าร้อยละการได้กลับคืนยังไม่ สูง ดังนั้นจึงต้องศึกษาปัจจัยต่าง ๆ ที่ส่งผลต่อการสกัดและช่วยเพิ่มร้อยละการได้กลับคืนให้สูงขึ้น

ผลการทดลองหลังจากนี้จะแสดงเพียงค่าร้อยละการได้กลับคืนที่ได้ แต่ในทุกการทดลองจะมีการวิเคราะห์ สารละลายที่เหลือจากการสกัดควบคู่ทุกครั้ง เพื่อตรวจสอบว่าปัญหาที่เกิดขึ้นยังเกิดในขั้นตอนของการคายการดูดซับ หรือไม่ โดยมีปัจจัยที่ศึกษาดังนี้

##### **4.2.3.1 จำนวนรอบในการคายการดูดซับ**

จำนวนรอบการดื่งก้านกระบอกเข็มฉีดยาขึ้นลงในตัวทำละลายที่ใช้ชะสารออกจากตัวดูดซับ มีผลต่อค่า ร้อยละการได้กลับคืนที่ได้ โดยได้ศึกษาจำนวนรอบในการคายดูดซับตั้งแต่ 25, 50, 75, 100 และ 125 รอบ ตามลำดับ ได้ผลการทดลองดังแสดงดังรูปที่ 9

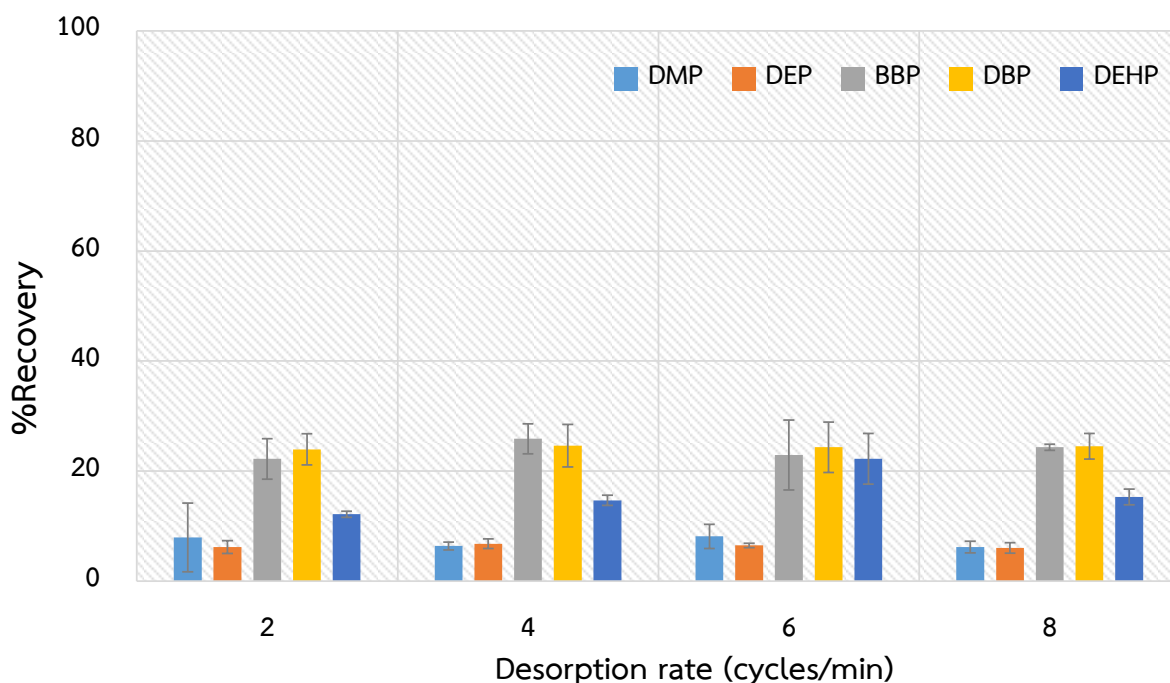


รูปที่ 9 ผลของจำนวนรอบของการคายการดูดซับที่มีต่อร้อยละการได้กลับคืนของการสกัดสารพทาเลต เอสเทอร์ที่ความเข้มข้น 0.5 มิลลิกรัมต่อลิตร

จากผลการทดลองที่ได้ จะเห็นว่าการเพิ่มจำนวนรอบในการคายการดูดซับจาก 25 -100 รอบ มีผลทำให้ค่าร้อยละของพทาเลต เอสเทอร์ เพิ่มขึ้น แต่เมื่อเพิ่มจำนวนรอบในการคายการดูดซับขึ้นเป็น 125 รอบ กลับทำให้ค่าร้อยละการได้กลับคืนลดลง ดังนั้นจำนวนรอบที่เหมาะสมในการคายการดูดซับ คือ 100 รอบ

#### 4.2.3.2 อัตราเร็วในการดื่งก้านกระบอกเข็มฉีดยา

จากการพบว่า จำนวนรอบในการคายการดูดซับไม่มีผลมากนักต่อค่าร้อยละการได้กลับคืนที่ได้ ซึ่งอาจจะเป็นสาเหตุมาจากที่ดื่งก้านกระบอกเข็มฉีดยาเร็วเกินไป ทำให้ตัวทำละลายอินทรีย์ที่ใช้สำหรับชะสารนั้น มีเวลาในการสัมผัสกับสารที่ถูกดูดซับไว้ที่ตัวดูดวับไม่มากนัก ดังนั้นจึงได้ศึกษาอัตราเร็วของการดื่งก้านกระบอกเข็มฉีดยา ในขั้นตอนของการคายการดูดซับที่อัตราเร็ว 2 4 6 และ 8 รอบต่อนาที ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 10



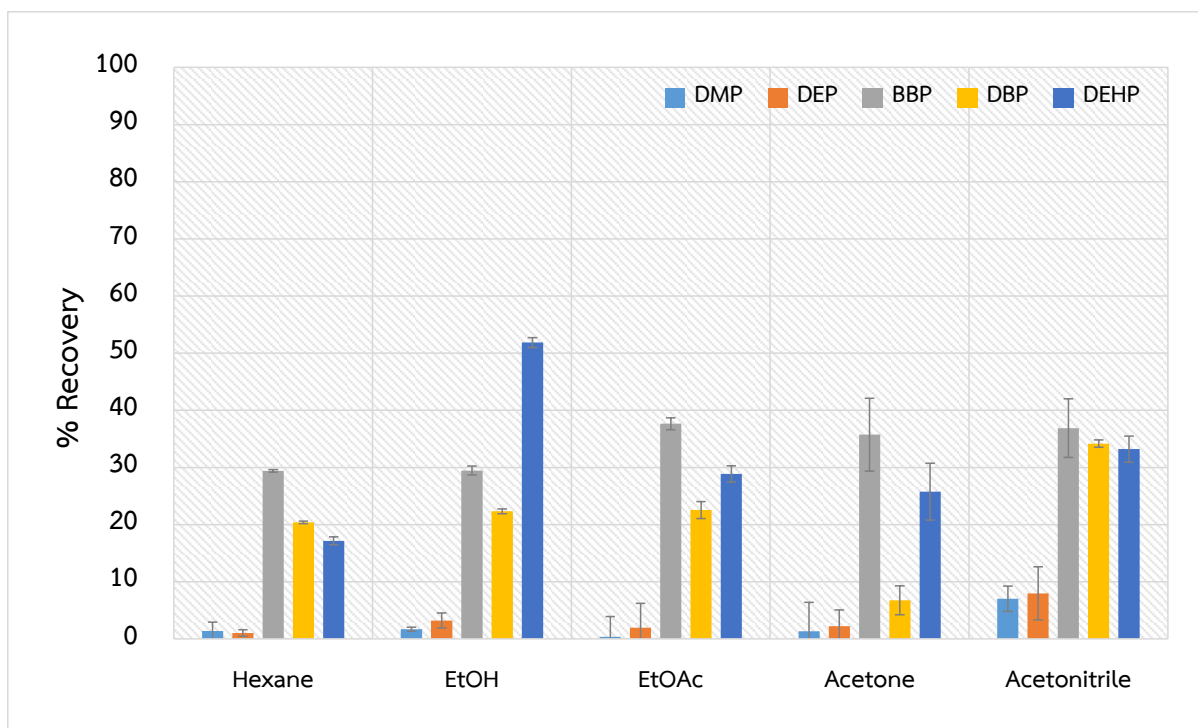
รูปที่ 10 ผลของความเร็วยรอบในการดึงก้านกระบอกเข็มฉีดยาที่มีต่อร้อยละการได้กลับคืนของการสกัดสารพทาเลต เอสเทอร์ที่ความเข้มข้น 0.5 มิลลิกรัมต่อลิตร

จากผลการทดลองร้อยละการได้กลับคืน (recovery) ที่แต่ละความเร็วยรอบให้ผลการสกัดสำหรับสารพทาเลต เอสเทอร์ 4 ชนิดแรก มีค่าไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ แต่สำหรับสาร DEHP เมื่อความเร็วยรอบเพิ่มขึ้นค่าร้อยละการได้กลับคืนเพิ่มขึ้น แต่กลับมีค่าลดลงอย่างมีนัยสำคัญที่เมื่อเพิ่มความเร็วยรอบถึง 8 รอบต่อนาที ดังนั้นความเร็วยรอบที่เหมาะสมสำหรับการสกัดสารทั้ง 5 ชนิดพร้อมกันจึงอยู่ที่ 6 รอบต่อนาที

#### 4.2.3.3 ตัวทำละลายอินทรีย์ที่ใช้ในการคายการดูดซับ

การศึกษาการสกัดสารพทาเลตเอสเทอร์ทั้ง 5 ชนิดโดยการหาตัวทำละลายอินทรีย์ที่เหมาะสมที่ใช้สำหรับการคายการดูดซับ โดยตัวทำละลายที่นำมาใช้ในการคายการดูดซับได้ทำการศึกษาจากงานวิจัยต่างๆ ซึ่งจะเลือกใช้ตัวทำละลายที่มาเปรียบเทียบกับทั้งหมด 5 ชนิด คือ เอทานอล อะซิโตน เอทิล อะซิเตท เฮกเซน และอะซิโตนไไตรล์ ได้ผลการทดลองดังแสดง





รูปที่ 11 ผลของชนิดของตัวทำละลายอินทรีย์ที่ใช้ในการชะต่อร้อยละการได้กลับคืนของการสกัดสารพทาเลต เอสเทอร์ที่ความเข้มข้น 0.5 มิลลิกรัมต่อลิตร

จากผลการทดลองที่ได้พบว่าตัวทำละลายอินทรีย์ที่ศึกษา ยังไม่สามารถชะสารออกจากตัวดูดซับได้อย่างมีประสิทธิภาพ และตัวทำละลายที่มีความเป็นไปได้ที่จะนำมาศึกษาต่อ คือ เอทิลอะซิเตท และอะซิโตรไนไทรล์ ดังนั้น เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการคายการดูดซับให้สูงขึ้น จึงจะศึกษาในส่วนของการใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ผสมในการชะสารในลำดับต่อไป

## 5. สรุปผลการทดลอง

จากผลการทดลองทั้งหมดที่ได้พบว่า เทคนิคการสกัดด้วยดูดซับของแข็งปริมาณน้อยแบบลดขนาดที่พัฒนาขึ้น สามารถดูดซับสารพทาเลต เอสเทอร์ทั้ง 5 ชนิดได้อย่างมีประสิทธิภาพ โดยให้เปอร์เซ็นต์การดูดซับอยู่ในช่วง 64 – 98 เปอร์เซ็นต์ แต่ยังมีปัญหาในส่วนของการคายการดูดซับ ที่ยังไม่สามารถทำได้อย่างมีประสิทธิภาพ เพราะค่าร้อยละกลับคืนที่ได้จากการสกัดยังมีค่าน้อย นอกจากนี้เมื่อนำเทคนิคการสกัดที่พัฒนาขึ้นมาใช้ควบคู่กับเครื่องฉีดจ่ายสารละลายแบบอัตโนมัติที่สามารถสกัดสารได้พร้อมกันถึง 10 ตัวอย่าง พบว่า เครื่องฉีดจ่ายสารละลายแบบอัตโนมัตินี้ช่วยลดค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานจากการสกัดลงได้ นั่นคือ ช่วยทำให้เทคนิคการสกัดที่พัฒนาขึ้นมีความเที่ยงสูงขึ้นนั่นเอง

## 6. ข้อเสนอแนะ

เนื่องจากผลการทดลองยังไม่เสร็จสมบูรณ์ ดังนั้นจึงต้องมีการศึกษาเพิ่มเติมในประเด็นต่าง ๆ ดังนี้

- การศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการคายการดูดซับเพิ่มเติม เช่น การใช้ตัวทำละลายผสมในการชะแทนการใช้ตัวทำละลายเดี่ยวเพื่อปรับสภาพข้อดีที่เหมาะสมแก่การชะสาร และการศึกษาผลของความหนาของฟิล์มที่สังเคราะห์ภายในผิวด้านในของปลายเข็มฉีดยา เพื่อช่วยทำให้สามารถชะสารออกมาได้ดีขึ้น ซึ่งจะช่วยให้ร้อยละการได้กลับคืนมีค่าสูงขึ้น และยอมรับได้
- การศึกษาประสิทธิภาพของวิธีที่พัฒนาขึ้น นั่นคือ วิธีที่รวมทั้งเทคนิคการเตรียมตัวอย่างที่พัฒนาขึ้นและการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง โดยมีการศึกษาทั้งในส่วนของการตอบสนองเชิงเส้น ขีดจำกัดการตรวจวัด และขีดจำกัดการตรวจวัดเชิงปริมาณ ความเที่ยง ความแม่นยำของวิธี จำนวนครั้งที่สามารถใช้สกัดซ้ำได้ ความเสถียรของตัวดูดซับ
- การวิเคราะห์ตัวอย่างจริง โดยตัวอย่างที่สนใจศึกษา คือ อาหารบรรจุภัณฑ์ โดยเน้นอาหารพร้อมรับประทานสำหรับทารกและเด็ก

## 7. Output จากโครงการวิจัยที่ได้รับทุนจาก สกว.

### 7.1 ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติ

-

### 7.2 สิทธิบัตร

เครื่องฉีดจ่ายสารละลายในแนวตั้งสำหรับสกัดสารอินทรีย์ปนเปื้อนปริมาณน้อยด้วยปลายเข็มฉีดยาแบบอัตโนมัติ ขอยื่นจดไปเมื่อวันที่ 24 กันยายน 2561 โดยมี 1. จงดี บุณชัย จงดี บุณชัย 2. กิตติรัตน์ ภูพลับ 3. รสดีโชติ วรรณพบ 4. Lim Yee Peng 5. ชุตินธร โสมนิล 6. ปณต ถาวรังกูร 7. เพรศพิชญ์ คณาธารณา เป็นผู้ประดิษฐ์/ออกแบบ

### 7.3 การนำเสนอผลงานในที่ประชุมวิชาการ

#### นำเสนอผลงานวิจัยแบบโปสเตอร์

Thammakhet, C., Kanatharana, P., Thavarungkul, P., “A New Personal Clip-on Passive Sampler for Monitoring of Volatile Organic Compounds in Workplace Environment” การประชุม “นักวิจัยรุ่นใหม่...พบ...เมธีวิจัยอาวุโส สกว.” ครั้งที่ 14 ระหว่างวันพฤหัสบดีที่ 23 – วันเสาร์ที่ 25 ตุลาคม พ.ศ. 2557 ณ โรงแรมแอมบาสซาเดอร์ ซิตี้ จอมเทียน จังหวัดชลบุรี

## 8. เอกสารอ้างอิง

- Arcadif, A., Costa, C., Imperatore, C., Marchese, A., Rapisarda, A., Salemi, M., Trimarchi, G. -R. and Costa, G. 1998. Oral Toxicity of Bis(2-Ethylhexyl) Phthalate During Pregnancy and Suckling in the Long-Evans Rat. *Food and Chemical Toxicology*, **36**: 963-970.
- Balafas, D., Shaw, K. J. and Whitfield, F. B. 1999. Phthalate and adipate esters in Australian packaging materials, *Food Chemistry*, **65**: 279-287.
- Huang, G., Li, H.-F., Zhang, B.-T., Ma, Y., and Lin, J.-M. 2012. Vortex solvent bar microextraction for phthalate esters from aqueous matrices, *Talanta*, **100**: 64-70.
- Jen, J.-F. and Liu, T.-C. Determination of phthalate esters from food-contacted materials by on-line microdialysis and liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, **1130** (2006) 28–33.
- Jindaporn, S., Proespichaya, K., Panote, T., and Chongdee, T. Novel fabricated silver particles/polypyrrole printed circuit board passive samplers for volatile organic compounds monitoring. *Microchemical Journal*, **108** (2013) 180-187.
- Kueseng, P., Thavarungkul, P. and Kanatharana, P. 2007. Trace phthalate and adipate esters contaminated in packaged food, *Journal of Environmental Science and Health Part B*, **42**: 569–576.
- Li, X., Zhong, M., and Chen, J. Electrodeposited polyaniline as a fiber coating for solid-phase microextraction of organochlorine pesticides from water. *Journal of Separation Science*, **31** (2008) 2839–2845.
- Mtibe, A., Msagati, T. A. M., Mishra, A. K. and Mamba, B. B. 2012. Determination of phthalate ester plasticizers in the aquatic environment using hollow fibre supported liquid membranes, *Physics and Chemistry of the Earth*, **50–52**: 239-242.
- Petrovic, M., Eljarrat, E., Maria, J., Alda, L.D. and Barcelo, D. 2001. Analysis and environmental levels of endocrine disrupting compounds in freshwater sediments. *Trends in Analytical Chemistry*, **20**: 637-648.

- Sujittra, P., Chongdee, T., Panote, T., and Proespichaya, K. Cauliflower polyaniline/multiwalled carbon nanotube electrode and its applications to hydrogen peroxide and glucose detection. *Pure and Applied Chemistry*, **84** (2012) 2055-2063.
- Tickner, J.-A., Schettler, T., Guidotti, T., McCally, M. and Rossi, M. 2001. Health Risks Posed by Use of Di-2-Ethylhexyl Phthalate (DEHP) in PVC Medical Devices: *A Critical Review*. *American Journal of Industrial Medicine*, **39**: 100-111.
- Tsumura, Y., Ishimitsu, S., Kaihara, A., Yoshii, K. and Tonogai, Y. Phthalates, Adipates, Citrate and Some of the Other Plasticizers Detected in Japanese Retail: a Survey. *Journal of Health Science*, **48** (2002) 493-502.
- .

# ภาคผนวก



## บันทึกข้อความ

ส่วนงาน ศูนย์ทรัพย์สินทางปัญญา อุทยานวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ โทร.9337

ที่ มอ 164.3/ 524

วันที่ 24 กันยายน 2561

เรื่อง แจ้งยืนยันการขอรับความคุ้มครองทรัพย์สินทางปัญญา ในผลงานการประดิษฐ์

เรียน ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.จตุร บวรชัย

ตามที่ท่าน ได้ประดิษฐ์ผลงานภายใต้ชื่อ เครื่องฉีดจ่ายสารละลายในแนวตั้งสำหรับสกัดสารอินทรีย์ปนเปื้อนปริมาณน้อยด้วยปลายเข็มฉีดยาที่สามารถทำงานได้อัตโนมัติ และได้ยื่นขอรับความคุ้มครองทรัพย์สินทางปัญญา มายังศูนย์ทรัพย์สินทางปัญญาฯ ซึ่งขณะนี้ผลงานดังกล่าวอยู่ระหว่างการดำเนินการตรวจสอบ และเตรียมคำขอรับความคุ้มครอง โดยศูนย์ทรัพย์สินทางปัญญา อุทยานวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ นั้น

ในการนี้ ศูนย์ทรัพย์สินทางปัญญาฯ จึงขอรับรองว่าผลงานดังกล่าวได้มีการยื่นคำขอรับความคุ้มครองทรัพย์สินทางปัญญา จริงภายใต้ชื่อการประดิษฐ์ “เครื่องฉีดจ่ายสารละลายในแนวตั้งสำหรับสกัดสารอินทรีย์ปนเปื้อนปริมาณน้อยด้วยปลายเข็มฉีดยาที่สามารถทำงานได้อัตโนมัติ” และกำลังอยู่ระหว่างการดำเนินการตามขั้นตอนการพิจารณาของศูนย์ทรัพย์สินทางปัญญา

จึงเรียนมาเพื่อโปรดทราบ

(นายจิตติยุทธ์ เยี่ยมยกกุล)

ผู้จัดการศูนย์ทรัพย์สินทางปัญญา

อุทยานวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

## รายละเอียดการประดิษฐ์

### ชื่อที่แสดงถึงการประดิษฐ์

เครื่องฉีดจ่ายสารละลายในแนวตั้งสำหรับสกัดสารอินทรีย์ปนเปื้อนปริมาณน้อยด้วยปลายเข็มฉีดยาที่สามารถทำงานได้อัตโนมัติ

### สาขาวิทยาการที่เกี่ยวข้องกับการประดิษฐ์

สาขาเคมีในส่วนที่เกี่ยวข้องกับการสกัดสารอินทรีย์

### ภูมิหลังของศิลปะหรือวิทยาการที่เกี่ยวข้อง

การตกค้าง หรือ ปนเปื้อนของสารอินทรีย์ปริมาณน้อย สารอินทรีย์ (organic compound) ในสิ่งแวดล้อม อาหาร เครื่องดื่ม และยา ซึ่งอาจจะเกิดจากการใช้สารอินทรีย์เหล่านี้ในกระบวนการผลิตและการทำเกษตรกรรม เช่น สารพทาเลตเอสเทอร์ เป็นสารพลาสติกไซเซอร์ในการผลิตพลาสติก การใช้ยาฆ่าแมลงและสารกำจัดศัตรูพืชในระหว่างการเพาะปลูก หรือ อาจเกิดจากการใช้สารอินทรีย์ผิดวัตถุประสงค์ กำลังได้รับความสนใจจากหลาย ๆ ภาคส่วนในปัจจุบัน เพราะสารอินทรีย์เหล่านี้ ส่วนใหญ่มีพิษและส่งผลต่อสุขภาพมนุษย์และสิ่งแวดล้อมทั้งในระยะสั้นและระยะยาว แต่เนื่องจากสารอินทรีย์เหล่านี้มีการปนเปื้อนในปริมาณน้อยมาก และองค์ประกอบอื่น ๆ ในตัวอย่างอาจส่งผลกระทบต่อการวิเคราะห์ ดังนั้นการวิเคราะห์สารปนเปื้อนหรือตกค้างนี้จึงจำเป็นต้องอาศัยเทคนิคการเตรียมตัวอย่างเพื่อกำจัดตัวรบกวนและเพิ่มความเข้มข้นสารที่สนใจวิเคราะห์ให้อยู่ในระดับที่เครื่องมือสามารถวิเคราะห์ได้

เทคนิคการเตรียมตัวอย่างที่นิยมใช้ในการวิเคราะห์สารอินทรีย์ ได้แก่ การสกัดด้วยตัวทำละลายอินทรีย์ (liquid liquid extraction, LLE) การสกัดด้วยดูดซับของแข็ง (solid-phase extraction, SPE) และการสกัดด้วยตัวดูดซับของแข็งปริมาณน้อย (solid phase microextraction, SPME) การเตรียมตัวอย่างดังกล่าวมีประสิทธิภาพการสกัดที่ดี แต่ส่วนใหญ่จำเป็นต้องใช้ผู้ปฏิบัติการลงมือสกัด ยังไม่สามารถใช้งานแบบอัตโนมัติได้

ดังนั้นในงานนี้จึงพัฒนาเครื่องฉีดจ่ายสารละลายในแนวตั้งสำหรับสกัดสารอินทรีย์ปนเปื้อนปริมาณน้อยด้วยปลายเข็มฉีดยาแบบอัตโนมัติ โดยได้สังเคราะห์หัวดูดซับชนิดพอลิอะนิลีนที่มีลักษณะเป็นแท่งขนาดนาโน ภายในผิวด้านในของปลายเข็มฉีดยาด้วยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้า จากนั้นจึงนำส่วนของปลายเข็มฉีดยามาต่อกับกระบอกเข็ม แล้วนำมาติดตั้งเข้ากับเครื่องฉีดจ่ายสารละลายในแนวตั้ง เมื่อเปิดสวิตช์ควบคุมการทำงานของเครื่อง เครื่องจะทำการฉีดจ่ายสารละลายผ่านปลายเข็มฉีดยาที่มีตัวดูดซับอยู่ในผิวด้านใน และสามารถสกัดสารอินทรีย์ปริมาณน้อยที่ปนเปื้อนอยู่ในตัวอย่างได้

### ลักษณะและความมุ่งหมายของการประดิษฐ์

การประดิษฐ์นี้ลักษณะเครื่องฉีดจ่ายสารละลายในแนวตั้งสำหรับสกัดสารอินทรีย์ปนเปื้อนปริมาณน้อยด้วยปลายเข็มฉีดยาแบบอัตโนมัติ ประกอบด้วย 2 ส่วนหลัก ได้แก่ เครื่องฉีดจ่ายสารละลายในแนวตั้ง ทำหน้าที่ฉีดจ่ายสารละลายหรือตัวอย่างที่ต้องการสกัดผ่านปลายเข็มฉีดยา โดยสามารถฉีดจ่ายสารละลายได้พร้อมกันอย่างน้อย 10 ตัวอย่าง ปรับเปลี่ยนความเร็วในการฉีดและจ่ายสารละลายได้ และปรับเปลี่ยนปริมาตรที่ใช้ในการฉีดจ่ายสารละลายได้ และส่วนที่สองคือ ส่วนสกัด ซึ่งเป็นปลายเข็มฉีดยาที่มีตัวดูดซับ เช่น พอลิอะนิลีน เคลือบอยู่ที่ผิวด้านในของปลายเข็ม

ฉีดยา ทำหน้าที่สกัดสารที่สนใจวิเคราะห์ โดยสามารถปรับเปลี่ยนพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ขึ้นที่ผิวด้านในให้เหมาะสมกับชนิดของสารอินทรีย์ที่ต้องการสกัดได้

ความมุ่งหมายของการประดิษฐ์นี้ เพื่อพัฒนาเครื่องฉีดจ่ายสารละลายในแนวตั้งสำหรับสกัดสารอินทรีย์ปนเปื้อนปริมาณน้อยด้วยปลายเข็มฉีดยาแบบอัตโนมัติ ที่สามารถใช้งานได้ง่าย สามารถสกัดสารอินทรีย์ปนเปื้อนปริมาณน้อยได้อย่างอัตโนมัติ ที่สามารถสกัดสารตัวอย่างพร้อมกันได้อย่างน้อย 10 ตัวอย่าง และสามารถปรับเปลี่ยนให้สกัดสารอินทรีย์ได้หลายชนิดตามความต้องการของผู้ใช้ โดยการเปลี่ยนตัวดูดซับที่สังเคราะห์อยู่ที่ผิวด้านในของปลายเข็มฉีดยา โดยอาจเป็นตัวดูดซับทางการค้า และ/หรือ ตัวดูดซับที่สังเคราะห์ขึ้น เพื่อสกัดและวิเคราะห์สารอินทรีย์ที่ปนเปื้อน หรือตกค้างทั้งในสิ่งแวดล้อม อาหาร เครื่องดื่ม และยา

### คำอธิบายรูปเขียนโดยย่อ

รูปที่ 1 แสดงกลไกภายนอกของเครื่องฉีดจ่ายสารละลายในแนวตั้งสำหรับสกัดสารอินทรีย์ปนเปื้อนปริมาณน้อยด้วยปลายเข็มฉีดยาแบบอัตโนมัติ ประกอบด้วยเครื่องฉีดจ่ายสารละลายในแนวตั้งและส่วนสกัด

รูปที่ 2 แสดงลักษณะภายในของเครื่องฉีดจ่ายสารละลายในแนวตั้ง

รูปที่ 3 แสดงส่วนยกตัวฉีดจ่ายสารละลายในแนวตั้ง

รูปที่ 4 แสดงแผนภาพวงจรไฟฟ้าที่เกี่ยวข้อง

รูปที่ 5 แสดงผังงานของอุปกรณ์

### การเปิดเผยการประดิษฐ์โดยสมบูรณ์

ตามรูปที่ 1 แสดงให้เห็นเครื่องฉีดจ่ายสารละลายในแนวตั้งสำหรับสกัดสารอินทรีย์ปนเปื้อนปริมาณน้อยด้วยปลายเข็มฉีดยาแบบอัตโนมัติ ประกอบด้วยเครื่องฉีดจ่ายสารละลายในแนวตั้ง (1) และ ส่วนสกัด (2) โดยส่วนสกัด (รูปที่ 2) ประกอบด้วย ตัวดูดซับสังเคราะห์ที่เป็นแท่งขนาดนาโนของพอลิอะนิลีน (3) ตั้งอยู่ที่ผิวด้านในของปลายเข็มฉีดยา (4) ที่ยึดติดกับกระบอกฉีดยา (5) ทำหน้าที่เป็นตัวดูดและจ่ายสารละลาย เพื่อให้สารละลายไหลผ่านตัวดูดซับ

เครื่องฉีดจ่ายสารละลายในแนวตั้งประกอบด้วย 2 ส่วนหลักคือ ส่วนฉีดจ่ายสารละลาย (6) ตามรูปที่ 3 และ ส่วนยกตัวฉีดจ่ายสารละลายในแนวตั้ง (7) ตามรูปที่ 4 ส่วนฉีดจ่ายสารละลายประกอบด้วย สเต็ปป์มอเตอร์ 2 ตัว (8) ยึดติดกับแผ่นยึดมอเตอร์ (9) ทำหน้าที่ชักส่วนยึดจับลูกสูบเข็มฉีดยา (10) โดยแกนมอเตอร์ (11) จะถูกยึดเข้ากับเกลียวนำ (12) ด้วยคัปปลิ้ง ยึดจับเพลลา (13) ปลายอีกด้านของเกลียวนำ (12) จะถูกยึดเข้ากับลูกปืน (14) ซึ่งถูกยึดเข้ากับฐาน (15) ส่วนยึดจับลูกสูบเข็มฉีดยา (10) จะถูกบังคับให้เคลื่อนที่ในแนวตั้งผ่าน เพลลา (16) ซึ่งถูกยึดเข้ากับแผ่นยึดมอเตอร์ (9) ฐาน (15) ด้วยบูทล๊อค (17)

ส่วนยึดจับลูกสูบเข็มฉีดยา (10) มีลักษณะเป็นแผ่นหนา โดยบริเวณด้านข้างซึ่งจะมีร่อง (18) มีขนาดเท่ากับหัวของลูกสูบเข็มฉีดยา (19) โดยมีฝาปิด (20) ทำหน้าที่กั้นไม่ให้ลูกสูบของเข็มฉีดยาหลุดออกจากร่อง (18) บริเวณส่วนกลางเป็นช่องทะลุ 5 รู โดย 2 ใน 5 มีเกลียวทองเหลืองตัวเมีย (21) ระยะเกลียวพอดีกับเกลียวนำ (12) และ ที่เหลือฝังลูกปืน (22) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายในพอดีกับเพลลา (16)

ส่วนยึดจับกระบอกฉีดยา (23) ถูกออกแบบให้ยึดติดกับฐาน (15) บริเวณด้านข้างของส่วนยึดจับมีร่อง (24) ขนาดพอดีกับกระบอกฉีดยา และมีแผ่นปิด (25) เพื่อป้องกันการหลุด



ด้านข้างของส่วนฉีดจ่ายสารละลาย (6) มีฝาครอบด้านข้าง (27) ทั้งสองด้าน บริเวณใกล้ขอบทั้งสองด้านมี T-nut แบบยาว (28) ขนาดพอดีกับช่องของ T-slot aluminum profile (29)

ส่วนยกตัวฉีดจ่ายสารละลาย (3) ประกอบด้วย มอเตอร์ทอร์กสูง (30) ยึดติดกับแผ่นยึดมอเตอร์ (31) แกนของมอเตอร์ทอร์กสูง (32) ยึดติดกับ เกลียวนำ (33) ด้วย คัปปลิงจับเพลลา (34) ปลายอีกด้านหนึ่งของเกลียวนำ (33) จะถูกยึดเข้ากับลูกปืน (35) ซึ่งถูกยึดเข้ากับฐาน (36) โดยเกลียวนำจะมีขนาดพอดีกับเกลียวทองเหลือง (37) โครงของอุปกรณ์เป็น T-slot aluminum profile (38) โดยช่องภายในยังใช้ควบคุมทิศทางการเคลื่อนที่

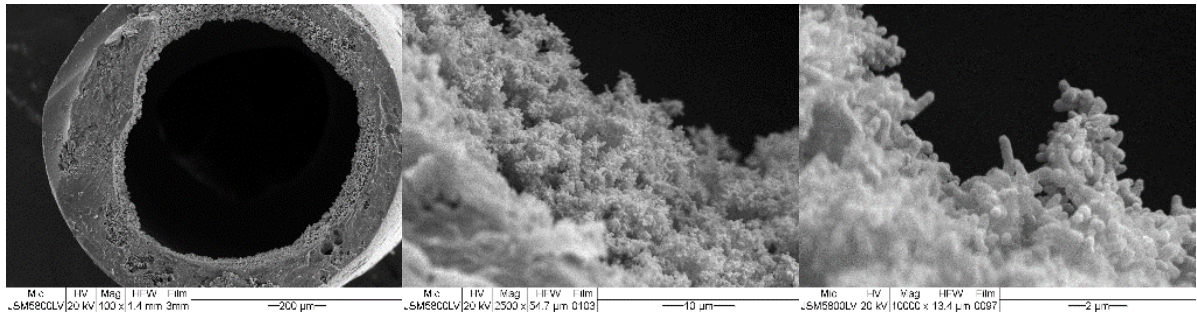
การทำงานของเครื่องฉีดจ่ายสารละลายในแนวตั้งสำหรับสกัดสารอินทรีย์บนปริมาณน้อยด้วยปลายเข็มฉีดยาแบบอัตโนมัติตามการประดิษฐ์นี้ แสดงดังแผนผังในรูปที่ 5

เมื่อติดตั้งเข็มฉีดยาที่มีส่วนสกัดที่เป็นชุดขับเคลื่อนพอลิอะนิลีนที่มีลักษณะเป็นแท่งขนาดนาโน ภายในผิวด้านในของปลายเข็มฉีดยา และสารละลายมาตรฐานหรือ สารตัวอย่างที่ต้องการสกัดเรียบร้อยแล้ว เครื่องฉีดจ่ายสารละลายทำงานตามผังงานดังรูปที่ 6 ผู้ใช้งานเลื่อนตำแหน่งผ่านแผงควบคุม (39) จากนั้นไมโครคอนโทรลเลอร์ (40) จะแปลงคำสั่งเป็นสัญญาณทางไฟฟ้าไปควบคุมมอเตอร์ทอร์กสูง (30) ผ่านวงจรขับมอเตอร์กระแสตรง (41) เพื่อเลื่อนตำแหน่งของส่วนฉีดจ่ายสารละลาย (6) เพื่อให้ปลายของเข็มฉีดยาจุ่มในสารที่ต้องการสกัด

จากนั้นผู้ใช้สามารถโปรแกรมให้เครื่องฉีดจ่ายสารละลาย (6) ฉีดจ่ายสารละลายโดย สามารถตั้งปริมาณของสารละลาย ความเร็วในการดูดและจ่าย และ จำนวนรอบในการดูดจ่ายสารละลาย โดยชุดคำสั่งจะถูกเปลี่ยนเป็นสัญญาณไฟฟ้าโดยไม่โครคอนโทรลเลอร์ (40) เพื่อควบคุม สเต็ปป์มอเตอร์ 2 ตัว (8) ผ่านวงจรขับสเต็ปป์มอเตอร์ (42) การหมุนของสเต็ปป์จะส่งผ่านไปยังเกลียวนำ (12) เพื่อให้ส่วนยึดจับลูกสูบเข็มฉีดยา (10) เคลื่อนที่ โดยจะถูกบังคับให้เคลื่อนที่ในแกนเดียวด้วยเพลลา (16) นอกจากนี้ระบบดังกล่าวยังอำนวยความสะดวกให้ผู้ใช้สามารถควบคุมสเต็ปป์มอเตอร์และมอเตอร์ทอร์กสูงโดยไม่ผ่านโปรแกรมอัตโนมัติ เครื่องดังกล่าวสามารถสกัดสารได้พร้อมกัน ตั้งแต่ 1 ไปจนถึง 10 ตัวอย่าง

ในกรณีอุปกรณ์มีการขัดข้องเช่นไฟฟ้าดับทำให้วงจรแปลงกระแสไฟฟ้าสลับเป็นกระแสไฟฟ้าตรง (43) ไม่ทำงาน ทำให้เครื่องหยุดทำงานกระทันหัน อุปกรณ์ดังกล่าวจะมีลิมิตเตอร์สวิสต์ (44) เมื่อระบบกลับมาทำงาน ไมโครคอนโทรลเลอร์ (38) จะส่งสัญญาณให้มอเตอร์ทอร์กสูง (30) เคลื่อนส่งแรงเคลื่อนส่วนฉีดจ่ายสารละลาย (6) กลับมายังตำแหน่งสูงสุดซึ่งเมื่อส่วนฉีดจ่ายสารละลาย (6) สัมผัสกับ ลิมิตเตอร์สวิสต์ (44) ไมโครคอนโทรลเลอร์จะส่งสัญญาณให้มอเตอร์ทอร์กสูง (30) เคลื่อนส่วนฉีดจ่ายสารละลาย (6) ไปยังตำแหน่งที่ตั้งค่าไว้ นอกจากนี้สวิสต์ดังกล่าวยังถูกติดตั้งไว้ตามตำแหน่งอื่น ๆ เพื่อป้องกันการเคลื่อนที่เกินตำแหน่งอันอาจทำให้ระบบเสียหายได้

ในส่วนของส่วนสกัด จะประดิษฐ์ขึ้นจากปลายเข็มฉีดยาแบบใช้แล้วทิ้ง ที่มีการสังเคราะห์พอลิอะนิลีนไว้ที่ผิวด้านในด้วยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้า เมื่อนำไปศึกษาสัญญาณของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบลักษณะเป็นแท่งขนาดนาโน (รูปที่ ก.) เกาะอยู่ที่ผิวด้านในของปลายเข็มฉีดยา



รูป ก. ลักษณะของพอลิอะนิลีนที่เป็นแท่งขนาดนาโนที่สังเคราะห์ไว้ที่ผิวด้านในของปลายเข็มฉีดยาแบบใช้แล้วทิ้งที่ได้จากการถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

จากนั้นเมื่อนำปลายเข็มฉีดยามาต่อเข้ากับกระบอกเข็มฉีดยา และนำไปยัดเข้ากับเครื่องฉีดจ่ายสารละลายในแนวตั้งสำหรับสกัดสารอินทรีย์ปนเปื้อนปริมาณน้อยด้วยปลายเข็มฉีดยาแบบอัตโนมัติ และนำมาสกัดสารพทาเลต เอสเทอร์ 5 ชนิด คือ ไดเมทิล พทาเลต (dimethyl phthalate) ไดเอทิล พทาเลต (diethyl phthalate) เบนซิล บิวทิล พทาเลต (benzyl butyl phthalate) ไดบิวทิล พทาเลต (dibutyl phthalate) และได-2-เอทิลเฮกซิล พทาเลต (di-2-ethylhexyl phthalate) ซึ่งเลือกมาเพื่อใช้เป็นต้นแบบในการศึกษาถึงประสิทธิภาพในการใช้งานของเครื่อง พบว่าเครื่องฉีดจ่ายสารละลายในแนวตั้งสำหรับสกัดสารอินทรีย์ปนเปื้อนปริมาณน้อยด้วยปลายเข็มฉีดยาแบบอัตโนมัติสามารถทำงานได้อย่างมีประสิทธิภาพ และสามารถสกัดสารพทาเลตเอสเทอร์จากตัวอย่างน้ำที่มีความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานผสมของพทาเลตเอสเทอร์ที่ความเข้มข้น 0.50 มิลลิกรัมต่อลิตร โดยมีเปอร์เซ็นต์การสกัดอยู่ในช่วง 64-99 เปอร์เซ็นต์ (ตารางที่ 1)

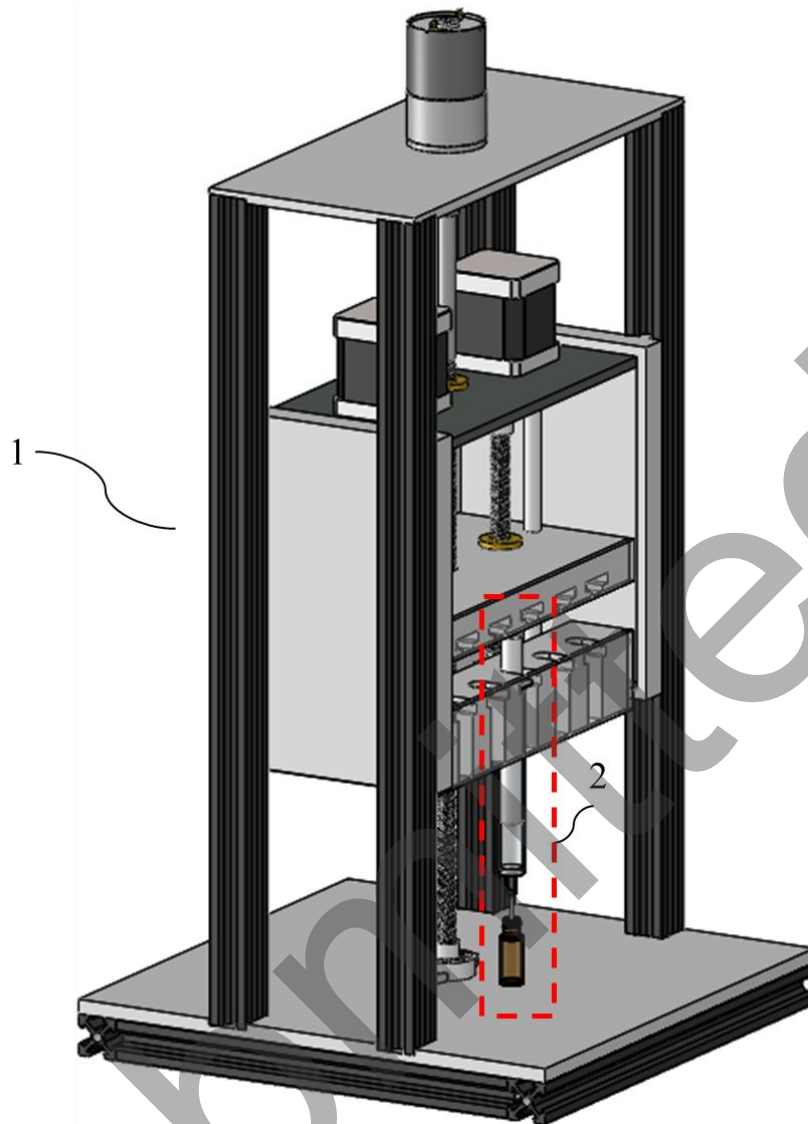
ตารางที่ 1 เปอร์เซ็นต์การสกัดที่ได้จากการใช้เครื่องฉีดจ่ายสารละลายในแนวตั้งสำหรับสกัดสารอินทรีย์ปนเปื้อนปริมาณน้อยด้วยปลายเข็มฉีดยาแบบอัตโนมัติสำหรับสกัดสารพทาเลต เอสเทอร์ที่ความเข้มข้น 0.50 มิลลิกรัมต่อลิตร

| สารที่เป็นต้นแบบ        | เปอร์เซ็นต์การสกัด |
|-------------------------|--------------------|
| ไดเมทิล พทาเลต          | 98.78±0.66         |
| ไดเอทิล พทาเลต          | 91.83±0.52         |
| เบนซิล บิวทิล พทาเลต    | 88.7±4.5           |
| ไดบิวทิล พทาเลต         | 93.88±0.88         |
| ได-2-เอทิลเฮกซิล พทาเลต | 63.76±0.78         |

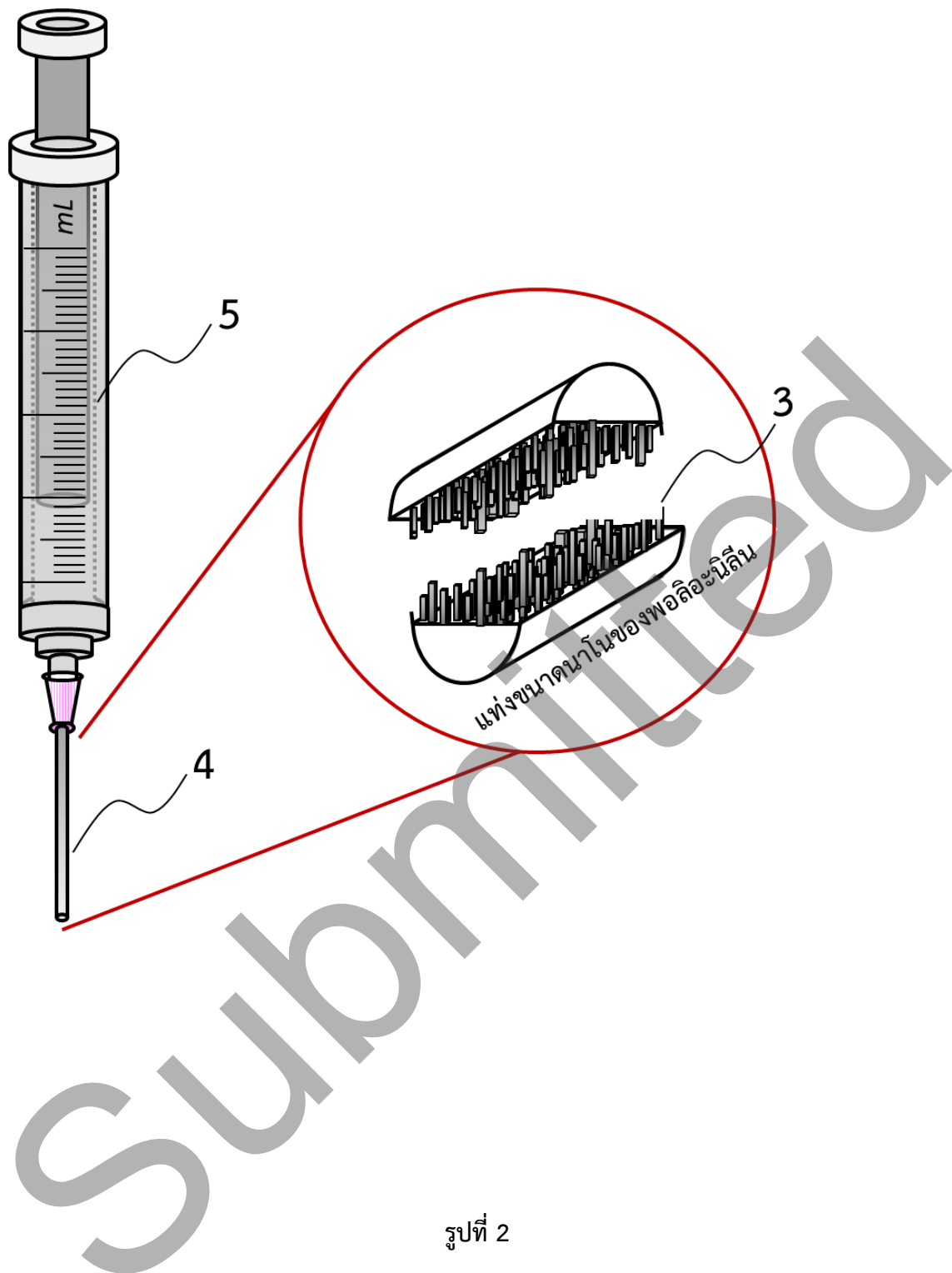
จากผลการทดลองที่ได้จึงเป็นการยืนยันได้ว่าเครื่องฉีดจ่ายสารละลายในแนวตั้งสำหรับสกัดสารอินทรีย์ปนเปื้อนปริมาณน้อยด้วยปลายเข็มฉีดยาแบบอัตโนมัติสามารถทำงานได้อย่างมีประสิทธิภาพ

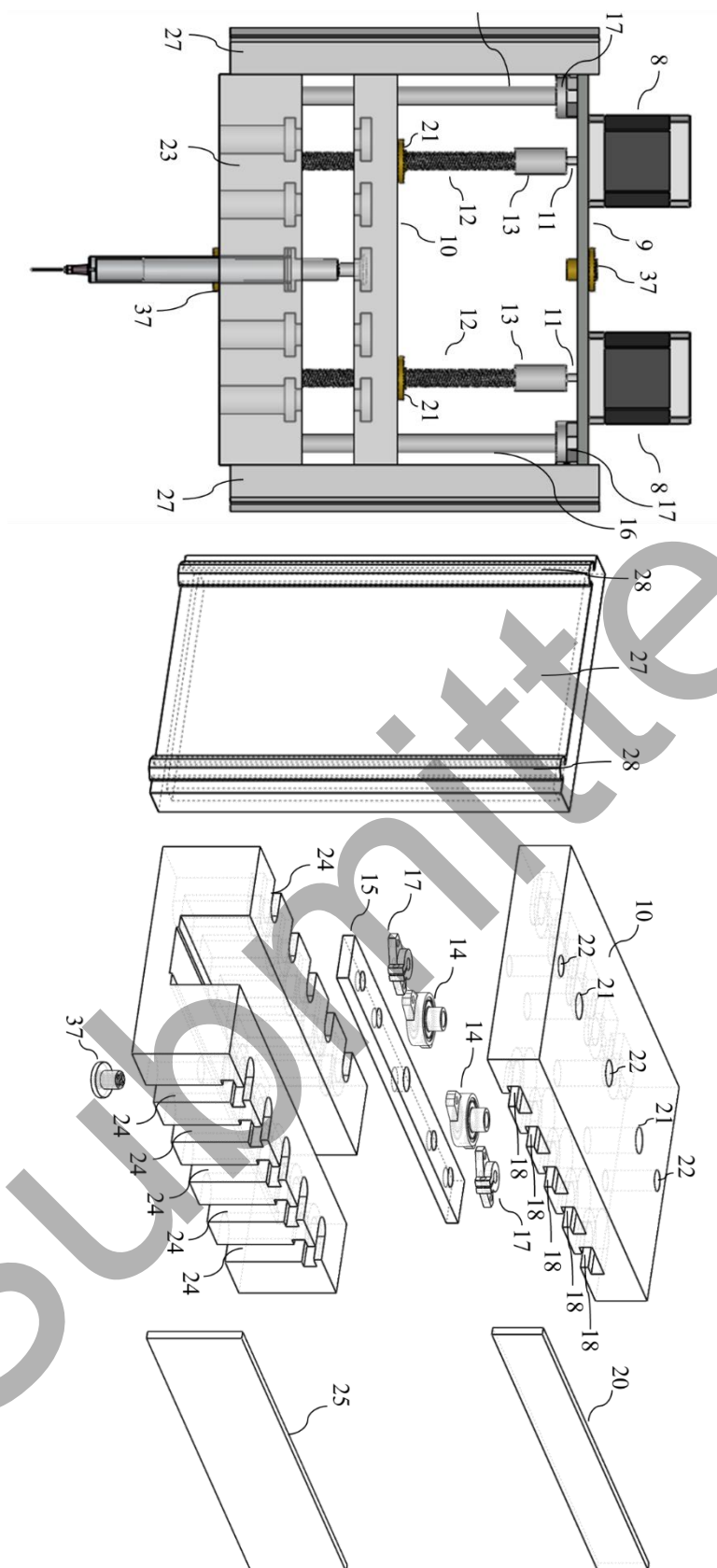
## วิธีการในการประดิษฐ์ที่ดีที่สุด

ดังที่ได้เปิดเผยไว้ในหัวข้อการเปิดเผยการประดิษฐ์โดยสมบูรณ์

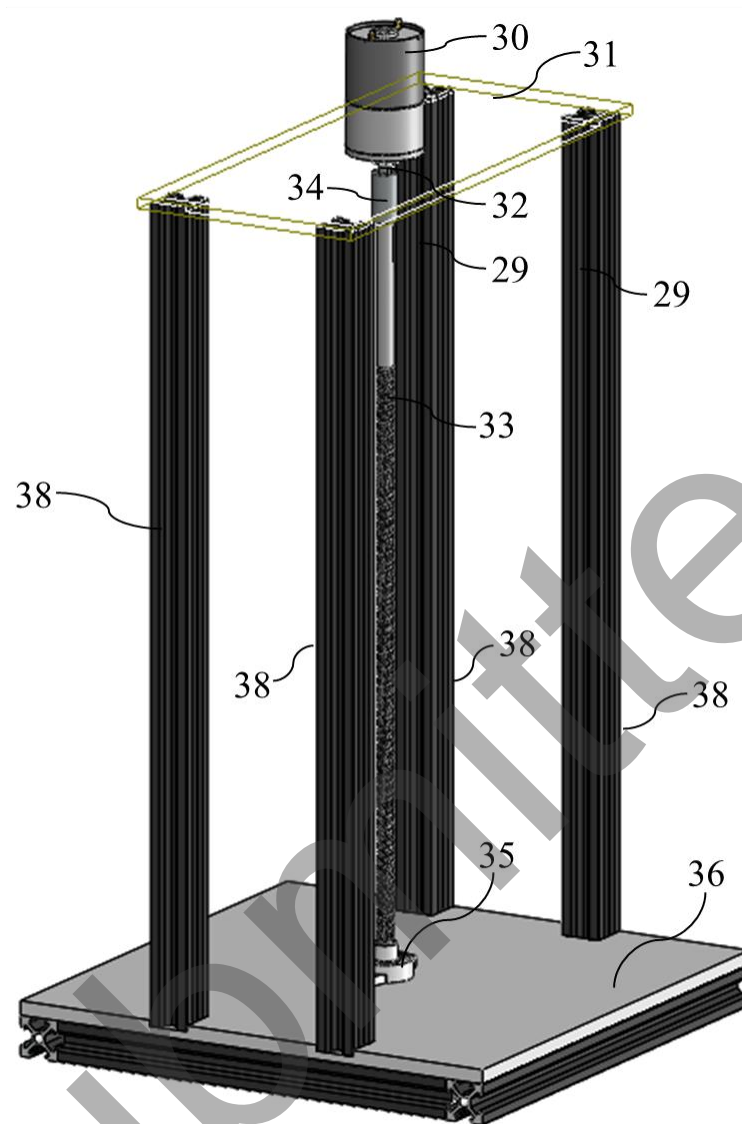


รูปที่ 1

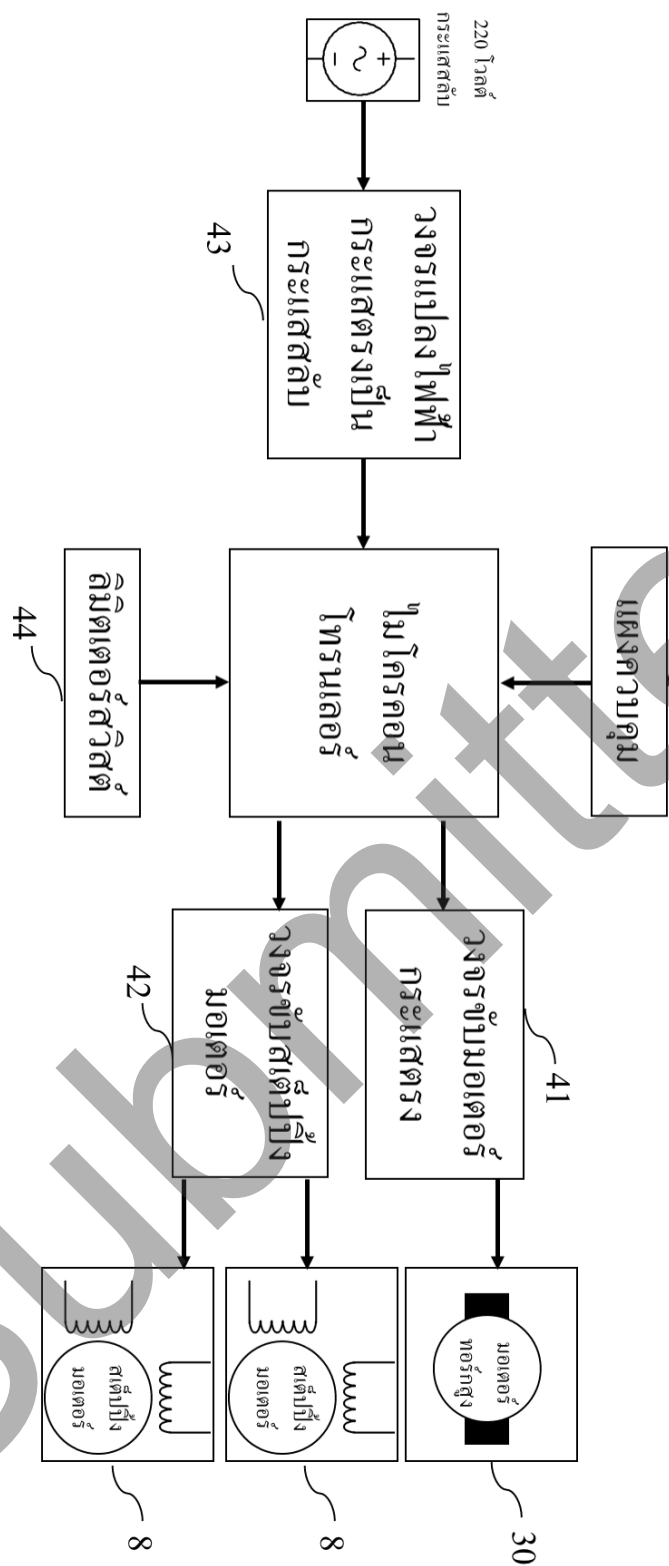




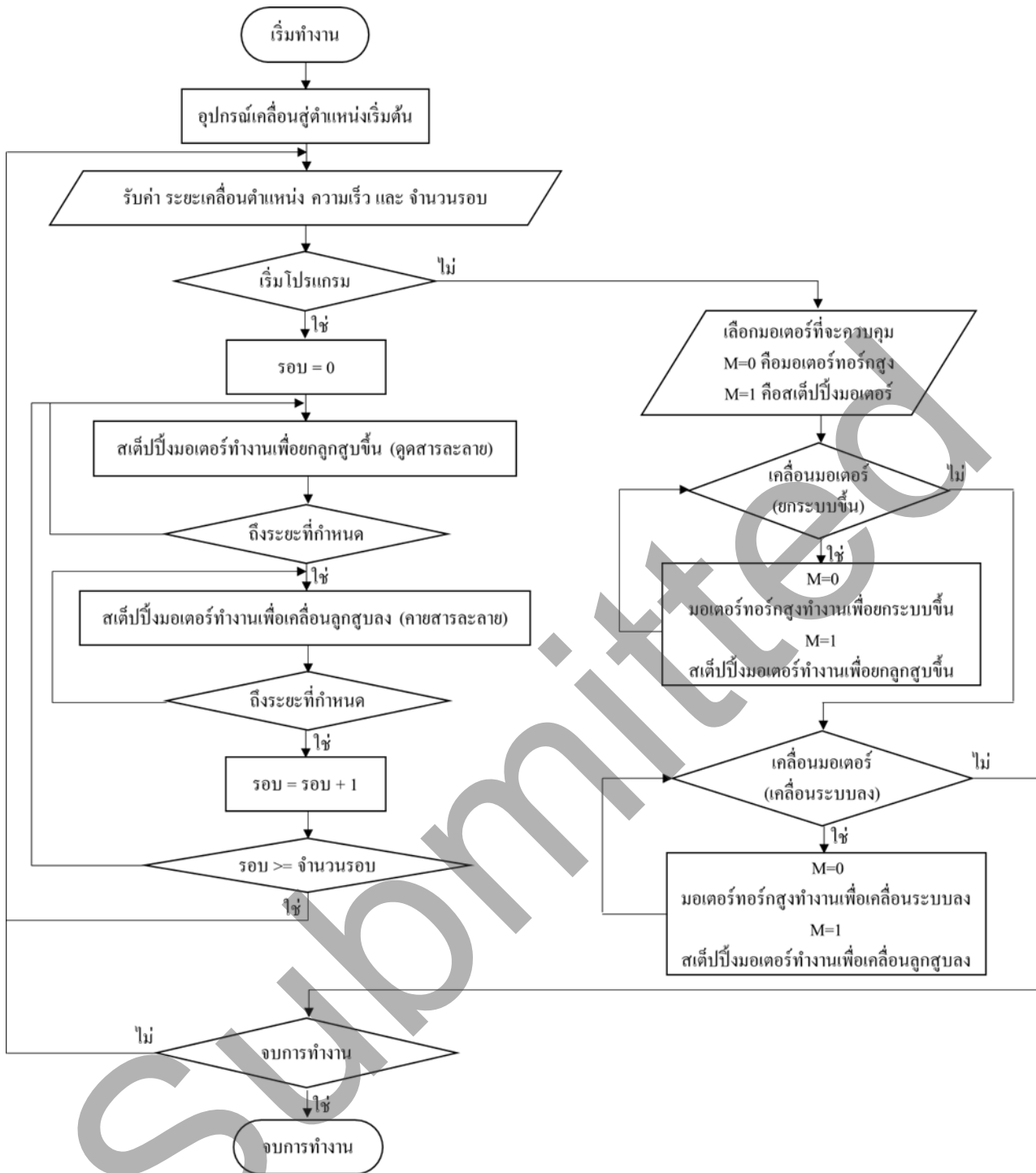
รูปที่ 3



รูปที่ 4



รูปที่ 5



รูปที่ 6



## บทสรุปการประดิษฐ์

การประดิษฐ์นี้เครื่องฉีดจ่ายสารละลายในแนวตั้งสำหรับสกัดสารอินทรีย์ปนเปื้อนปริมาณน้อยด้วยปลายเข็มฉีดยาแบบอัตโนมัติ ซึ่งประกอบด้วย 2 ส่วนหลัก ได้แก่ เครื่องฉีดจ่ายสารละลายในแนวตั้ง ทำหน้าที่ฉีดจ่ายสารละลายหรือตัวอย่างที่ต้องการสกัดผ่านปลายเข็มฉีดยา โดยสามารถฉีดจ่ายสารละลายได้พร้อมกันตั้งแต่ 1-10 ตัวอย่างหรือมากกว่า ปรับเปลี่ยนความเร็วในการฉีดและจ่ายสารละลายได้ และปรับเปลี่ยนปริมาตรที่ใช้ในการฉีดจ่ายสารละลายได้ และส่วนที่สองคือ ส่วนสกัด ซึ่งเป็นปลายเข็มฉีดยาที่มีตัวดูดซับ เช่น พอลิอะนิลีน เคลือบอยู่ที่ผิวด้านในของปลายเข็มฉีดยา ทำหน้าที่สกัดสารที่สนใจวิเคราะห์ โดยสามารถปรับเปลี่ยนพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ขึ้นที่ผิวด้านในให้เหมาะสมกับชนิดของสารอินทรีย์ที่ต้องการสกัดได้

## ข้อถือสิทธิ

1. เครื่องฉีดจ่ายสารละลายในแนวตั้งสำหรับสกัดสารอินทรีย์ปนเปื้อนปริมาณน้อยด้วยปลายเข็มฉีดยาแบบอัตโนมัติ ซึ่งประกอบด้วย 2 ส่วนหลัก ได้แก่ เครื่องฉีดจ่ายสารละลายในแนวตั้ง (1) และ ส่วนสกัด (2)
2. เครื่องฉีดจ่ายสารละลายในแนวตั้งสำหรับสกัดสารอินทรีย์ปนเปื้อนปริมาณน้อยด้วยปลายเข็มฉีดยาแบบอัตโนมัติ ตามข้อถือสิทธิ 1 ที่ซึ่ง ส่วนเครื่องฉีดจ่ายสารเครื่องฉีดจ่ายสารละลายสามารถตั้งปริมาณของสารละลาย ความเร็วในการฉีดและจ่ายและจำนวนรอบในการดูดจ่ายสารละลาย
3. เครื่องฉีดจ่ายสารละลายในแนวตั้งสำหรับสกัดสารอินทรีย์ปนเปื้อนปริมาณน้อยด้วยปลายเข็มฉีดยาแบบอัตโนมัติ ตามข้อถือสิทธิ 1 ที่ซึ่ง ส่วนเครื่องฉีดจ่ายสารเครื่องฉีดจ่ายสามารถสกัดสารได้พร้อมกัน ตั้งแต่ 1 ไปจนถึง 10 ตัวอย่าง
4. เครื่องฉีดจ่ายสารละลายในแนวตั้งสำหรับสกัดสารอินทรีย์ปนเปื้อนปริมาณน้อยด้วยปลายเข็มฉีดยาแบบอัตโนมัติ ตามข้อถือสิทธิ 1 ที่ซึ่ง เครื่องฉีดจ่ายจะมีลิ้มิตเตอร์สวิสท์ที่จะช่วยป้องกันการเคลื่อนที่เกินตำแหน่งอันอาจทำให้ระบบเสียหายได้ เมื่อระบบไฟฟ้าขัดข้อง
5. เครื่องฉีดจ่ายสารละลายในแนวตั้งสำหรับสกัดสารอินทรีย์ปนเปื้อนปริมาณน้อยด้วยปลายเข็มฉีดยาแบบอัตโนมัติ ตามข้อถือสิทธิ 1 ที่ซึ่ง ส่วนสกัด (2) เลือกได้จาก ท่อโลหะกลางที่มีขนาดต่าง ๆ ที่สามารถนำมาดัดแปลงให้สามารถต่อเข้ากับกระบอกเข็มฉีดยา
6. เครื่องฉีดจ่ายสารละลายในแนวตั้งสำหรับสกัดสารอินทรีย์ปนเปื้อนปริมาณน้อยด้วยปลายเข็มฉีดยาแบบอัตโนมัติ ตามข้อถือสิทธิ 1 ที่ซึ่ง ส่วนสกัด (2) สามารถเลือกใช้พอลิเมอร์ชนิดอื่น ๆ ที่เหมาะสมกับสารอินทรีย์แต่ละชนิด