บทความวิจัย

การพัฒนาวิธีวิเคราะห์หาปริมาณเอทานอลในแก๊สโซฮอล์ โดยใช้เทคนิคเนียร์อินฟราเรด สเปกโทรสโกปี

สุนันทา ศรีท้าว* สุทธิสา วัดสิงห์*
หัสดิน ลือขจร* จินดา ยืนยงชัยวัฒน์* ดวงเดือน เทพนวล*

*โปรแกรมวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏบ้านสมเด็จเจ้าพระยา 1061 ถนนอิสรภาพ แขวงหิรัญรูจี เขตธนบุรี กรุงเทพฯ 10600

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้พัฒนาเทคนิคเนียร์อินฟราเรด สเปกโทรสโกปี (NIR) สำหรับเคราะห์หาปริมาณเอทานอลในแก๊สโซฮอล์ สมการมาตรฐานคำนวณโดยใช้วิธี partial least squares (PLS) จากข้อมูลแถบการดูดกลืนแสงในช่วง NIR ของการวัดโดยใช้ Fiber optic probe ที่มีขนาดระยะทางที่แสงผ่านตัวอย่าง 5 มิลลิเมตร พบว่าสมการมาตรฐานที่สร้างจากแก๊สโซฮอล์จริงจำนวน 51 ตัวอย่าง ให้ผลการทำนายความเข้มข้นของเอทานอลในแก๊สโซฮอล์ได้ใกล้เคียงกับผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GC ซึ่งเป็นวิธีมาตรฐาน จากการวิเคราะห์แก๊สโซฮอล์จำนวน 102 ตัวอย่าง พบว่า Correlation curve ของค่าที่วิเคราะห์ได้โดยเทคนิค GC และ NIR มีค่า slope = 0.9015, R2 = 0.8850 ได้ค่าทางสถิติคือ Bias = -0.0061, SEP = 0.1088 และ RMSEP = 0.1084 วิธีการวิเคราะห์นี้มีความแม่นยำสูงโดยมีค่า %RSD 0.03 – 0.17 (n = 12) สำหรับการวิเคราะห์ตัวอย่างความเข้มข้นร้อยละ 9.38, 9.65 และ 10.04 โดยปริมาตร

คำสำคัญ : เอทานอล แก๊สโซฮอล์ เนียร์อินฟราเรด สเปกโทรสโกปี

บทนำ

แก๊สโซฮอล์เป็นน้ำมันเชื้อเพลิงที่ได้จากการผสมระหว่างเอทานอลหรือเอทิลแอลกอฮอล์ (Ethyl Alcohol) บริสุทธิ์ร้อยละ 99.5 โดยปริมาตร กับน้ำมันพื้นฐาน (น้ำมันเบนซินไร้สารตะกั่วออกเทน 91) ในอัตราส่วน 1:9 ทำให้ได้แก๊สโซฮอล์ออกเทน 95 ที่มีคุณสมบัติเป็นไปตามข้อกำหนดของกรมธุรกิจพลังงานกระทรวงพลังงาน แก๊สโซฮอล์มีคุณสมบัติเหมือนกับน้ำมันเบนซินออกเทน 95 ทุกประการ ยกเว้นมีการใช้เอทานอลเป็นสารเพิ่มค่าออกเทน (Oxygenate Compound) แทนสาร MTBE (Methyl Tertiary Butyl Ether) ปริมาณของเอทานอลในแก๊สโซฮอล์จึงมีผลต่อค่าออกแทนของน้ำมัน

โดยทั่วไปการวิเคราะห์หาปริมาณเอทานอลในแก๊สโซฮอล์ใช้วิธีมาตรฐานของ ASTM D4815-99 ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟฟี (Gas Chromatography) ซึ่งมีค่าใช้จ่ายสูงในการวิเคราะห์ตัวอย่าง และใช้เวลาวิเคราะห์นาน จึงเป็นข้อจำกัดของเทคนิคนี้ในกรณีที่ต้องทำการวิเคราะห์สารตัวอย่างที่มีจำนวนมาก ดังนั้นการวิจัยในครั้งนี้จึงได้พัฒนาวิธีการวิเคราะห์หาปริมาณเอทานอลที่มีความสะดวก รวดเร็ว และเสียค่าใช้จ่ายในการวิเคราะห์ต่ำกว่าวิธีมาตรฐาน

เทคนิคเนียร์อินฟราเรด สเปกโทรสโกปี (NIR) เป็นเทคนิคที่อาศัยสมบัติการดูดกลืนรังสีของสารในช่วงเนียร์อินฟราเรด ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะสำหรับสารแต่ละประเภท ดังนั้นนักเคมีจึงนิยมใช้เทคนิค NIR ในการวิเคราะห์ตรวจสอบ พิสูจน์และศึกษาเกี่ยวกับโมเลกุลของสาร โดยเฉพาะสารอินทรีย์ที่มีอะตอมของไฮโดรเจน (H) เป็นองค์ประกอบ เช่น น้ำ แป้ง น้ำตาล โปรตีน และ น้ำมัน ปัจจุบันมีการพัฒนาเทคนิคนี้สำหรับการวิเคราะห์ทางปริมาณของสารที่มีหมู่ฟังก์ชันหลายชนิด แอลกอฮอล์เป็นสารกระกอบหนึ่งที่สามารถวิเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคนี้ ดังที่มีรายงานการใช้ NIR ในการวิเคราะห์หาปริมาณเอทานอลในเครื่องดื่มแอลกอฮอล์ เชื้อเพลิงเอทานอล ไบโอดีเซล และแก๊สโซฮอล์ แต่ในประเทศไทยเทคนิค NIR ยังไม่แพร่หลายนัก และยังไม่พบรายงานการนำเอาเทคนิคนี้มาประยุกต์ใช้กับตัวอย่างแก๊สโซฮอล์ งานวิจัยนี้จึงได้ศึกษาและพัฒนาเทคนิค NIR ในการวิเคราะห์หาปริมาณเอทานอลในตัวอย่างแก๊สโซฮอล์ แล้วเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์กับเทคนิค GC เพื่อสามารถนำมาใช้ทดสอบแทนวิธีมาตรฐาน

อุปกรณ์และวิธีการ

การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GC

ผลการวิเคราะห์ปริมาณเอทานอลในตัวอย่างแก๊สโซฮอล์ทั้งหมดได้รับความอนุเคราะห์ จากบริษัท ปตท. จำกัด (มหาชน) โดยทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GC ตามวิธีมาตรฐาน ASTM-D 4815-99

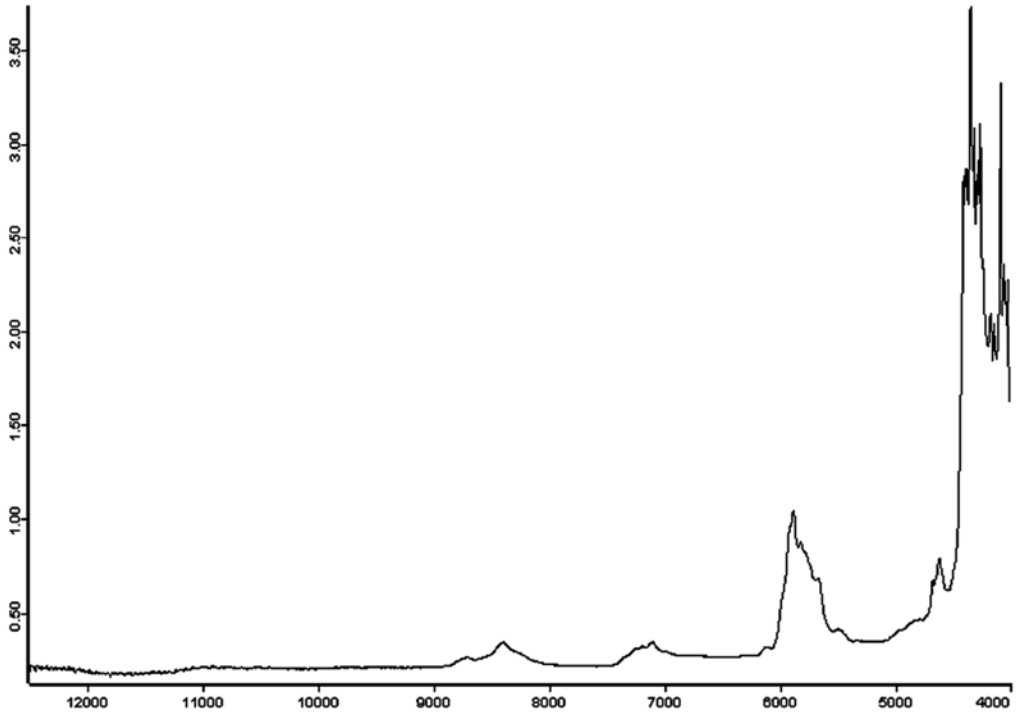
การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค NIR

ทำการตรวจวัดสารตัวอย่างด้วยเครื่องเนียร์อินฟราเรด สเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (Near Infrared Spectrophotometer) (BRUKER,Tensor 37) โดยใช้ Fiber optic probe ที่มี path length 5 มิลลิเมตร จากนั้นนำข้อมูลการดูดกลืนแสงและปริมาณของเอทานอลที่มีอยู่ในแต่ละตัวอย่าง ที่ทราบได้จากการเตรียมสารละลายมาตรฐานแก๊สโซฮอล์ขึ้นเอง (ในกรณีของ Standard Gasohol) หรือจากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GC (ในกรณีของ Known sample) มาสร้างสมการมาตรฐาน ด้วยวิธี Partial least square (PLS)

ผลการทดลองและอภิปรายผล

NIR สเปกตรัมของแก๊สโซฮอล์

NIR spectrum ของตัวอย่างแก๊สโซฮอล์แสดงดังภาพที่ 1 จะเห็นได้ว่ามีการดูดกลืนแสงในช่วง 4000 – 6000 cm-1 ทั้งนี้การดูดกลืนแสงที่เกิดขึ้น ไม่ได้เป็นผลเนื่องมาจากเอทานอลเพียงอย่างเดียว แต่รวมถึงสารอื่น ที่มีอยู่ในตัวอย่างแก๊สโซฮอล์ ที่สามารถดูดกลืนแสงในช่วง NIR ด้วย



ภาพที่ 1. NIR spectrum ของแก๊สโซฮอล์

สมการมาตรฐาน (Calibration Model)

NIR ซึ่งเป็นเทคนิคที่มีความจำเพาะเจาะจงต่ำ สารอินทรีย์เกือบทุกชนิดสามารถดูดกลืนแสง NIR ได้ในช่วงกว้าง สัญญาณที่ตรวจวัดได้มาจากสารทุกตัวที่มีอยู่ในตัวอย่าง ดังนั้นจึงไม่สามารถเลือกสัญญาณเฉพาะของสารที่สนใจวิเคราะห์ได้ เป็นผลทำให้การวิเคราะห์เชิงปริมาณไม่สามารถหาได้จากความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณสารกับความเข้มของสัญญาณ แต่สามารถแก้ปัญหาได้ด้วยการใช้สัญญาณทั้งสเปกตรัม (ความเข้มของสัญญาณที่ทุกๆ ความยาวคลื่น) มาสร้างความสัมพันธ์กับความเข้มข้นของสารที่สนใจวิเคราะห์ โดยใช้วิธีทางคณิตศาสตร์ที่เรียกว่า Multiple Linear Regression (MLR) หรือ Partial Least Square (PLS) Regression ในการสร้างสมการ

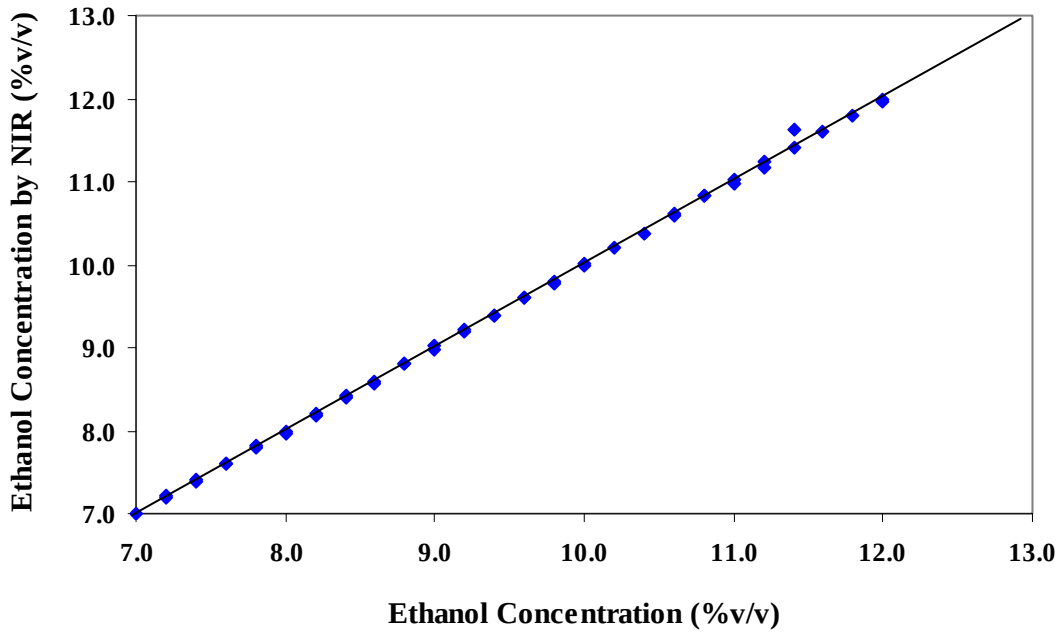
ในการทดลองนี้ได้ทำการเปรียบเทียบสมการมาตรฐานที่สร้างขึ้นเพื่อใช้ทำนายปริมาณของเอทานอลในตัวอย่างแก๊สโซฮอล์โดยใช้สารละลายมาตรฐานที่ต่างกัน 2 ชุด คือชุดที่ 1 เป็นสารละลายมาตรฐานแก๊สโซฮอล์ที่เตรียมขึ้นเองในห้องทดลองจำนวน 47 ตัวอย่าง และชุดที่ 2 เป็นตัวอย่างแก๊สโซฮอล์จริงที่ทราบความเข้มข้นของเอทานอลที่แน่นอน จากการวิเคราะห์ด้วยวิธีมาตรฐานจำนวน 51 และ 95 ตัวอย่าง โดยทั้งสองชุดมีช่วงความเข้มข้นของเอทานอล 7 - 12 % ปริมาตรต่อปริมาตร

ผลการทดสอบประสิทธิภาพของสมการมาตรฐานที่สร้างขึ้นในแต่ละแบบ ด้วยวิธี Full cross validation โดยพิจารณาจากค่า RMSECV และค่าทางสถิติของกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของเอทานอลที่มีอยู่จริงในสารละลายกับความเข้มข้นของเอทานอลที่วิเคราะห์ได้จากเทคนิค NIR (Correlation curve) แสดงดังในตารางที่ 1 และภาพที่ 2 - 4

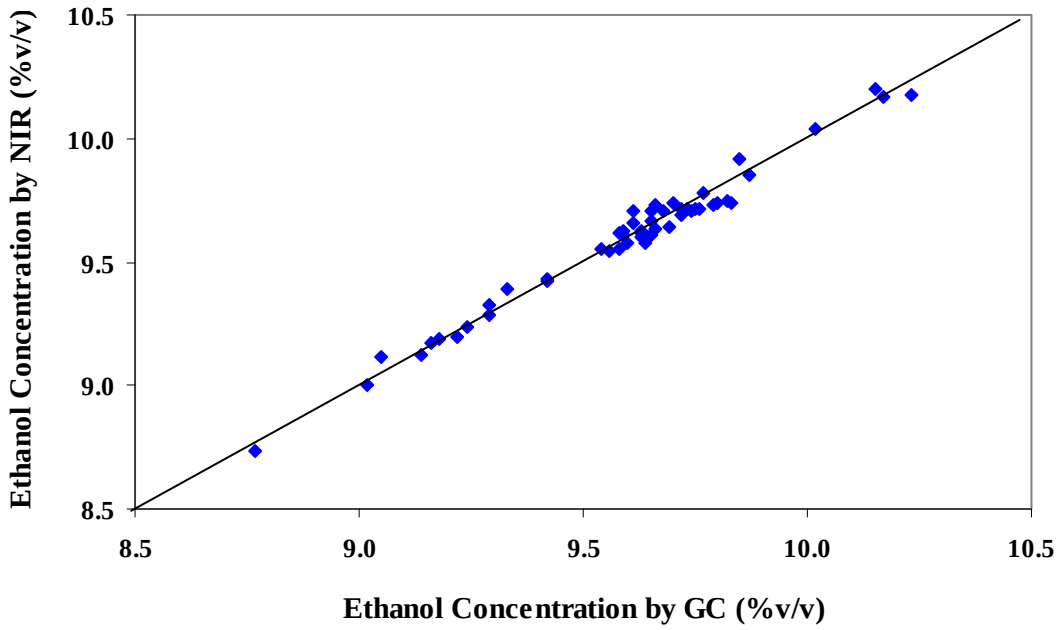
พบว่า Calibration Model ทั้ง 3 แบบ สามารถใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณเอทานอลได้ เมื่อพิจารณาจาก Slope และ R2 ที่มีค่าเข้าใกล้ 1 และ Intercept มีค่าเข้าใกล้ 0 อย่างไรก็ตามค่าทางสถิติที่ได้เป็นผลจากการทำ Cross Validation เท่านั้น ต้องมีการทดสอบโดยการทำ External Validation ต่อไป เพื่อประเมิน Calibration Model ที่สร้างขึ้นว่ามีความถูกต้องมากเพียงใด และสามารถใช้ในการวิเคราะห์ตัวอย่างแก๊สโซฮอล์จริงได้หรือไม่

ตาราง 1. เปรียบเทียบค่าทางสถิติของ Correlation Curve และค่า RMSECV ของปริมาณเอทานอลที่วิเคราะห์โดยวิธี GC และทำนายโดยวิธี NIR โดยใช้สมการมาตรฐานที่แตกต่างกัน

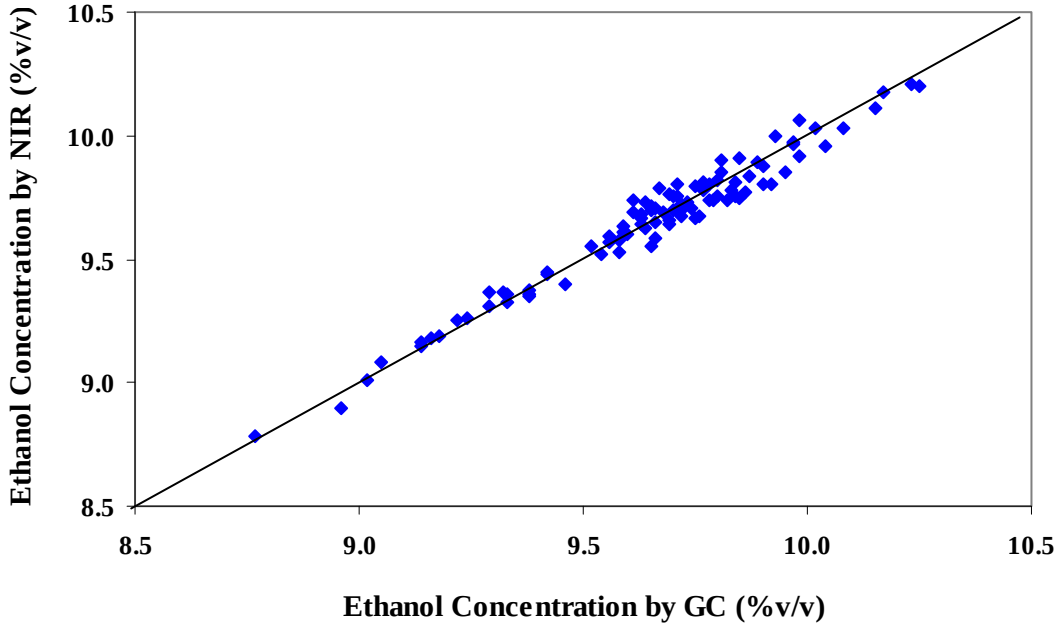
ชนิดของสารละลายมาตรฐาน	จำนวนสารละลาย	Slope (m)	Intercept (c)	R^2	RMSECV
แก๊สโซฮอล์ที่เตรียมขึ้นเอง	47	1.0037	-0.0302	0.9993	0.0388
ตัวอย่างแก๊สโซฮอล์จริง	51	0.9808	0.1821	0.9799	0.0408
ตัวอย่างแก๊สโซฮอล์จริง	95	0.9542	0.4421	0.9640	0.0532



ภาพที่ 2. Correlation Curve ของปริมาณเอทานอลที่วิเคราะห์โดยวิธี GC และทำนายโดยวิธี NIR โดยใช้สมการมาตรฐานสร้างจากสารละลายมาตรฐานแก๊สโซฮอล์ที่เตรียมขึ้นเอง จำนวน 47 ตัวอย่าง



ภาพที่ 3. Correlation Curve ของปริมาณเอทานอลที่วิเคราะห์โดยวิธี GCและทำนายโดยวิธี NIR โดยใช้สมการมาตรฐานสร้างจากตัวอย่างแก๊สโซฮอล์จริง จำนวน 51 ตัวอย่าง



ภาพที่ 4. Correlation Curve ของปริมาณเอทานอลที่วิเคราะห์โดยวิธี GCและทำนายโดยวิธี NIR โดยใช้สมการมาตรฐานสร้างจากตัวอย่างแก๊สโซฮอล์จริง จำนวน 95 ตัวอย่าง

การทดสอบความแม่นยำของสมการมาตรฐานของแก๊สโซฮอล์ แบบ Prediction Testing

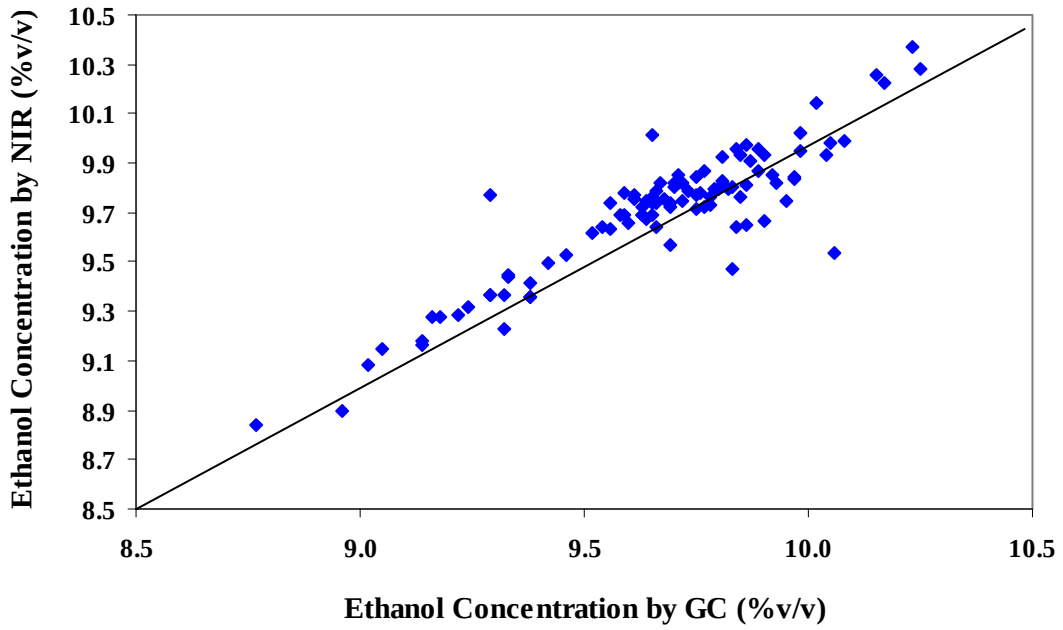
ได้ศึกษาประสิทธิภาพของสมการมาตรฐานที่สร้างขึ้นในแต่ละแบบ โดยการทดสอบแบบ Prediction testing ซึ่งเป็นการทดสอบความแม่นยำของสมการมาตรฐานที่เรียกว่า External Validation กล่าวคือ เป็นการเปรียบเทียบข้อมูลที่ได้ระหว่างค่าทางเคมี และค่าที่ทำนายได้จากสมการมาตรฐาน ของกลุ่มตัวอย่างชุดหนึ่งที่เรียกว่า Testing Set ว่ามีความแตกต่างกันหรือไม่ โดยพิจารณาจากค่า Bias, SEP และ RMSEP

จากการทดสอบความแม่นยำของสมการมาตรฐาน 3 แบบ ที่สร้างขึ้นจากสารละลายมาตรฐานแก๊สโซฮอล์จำนวน 47 ตัวอย่าง และสมการมาตรฐานที่สร้างขึ้นจากตัวอย่างแก๊สโซฮอล์จริงจำนวน 51 และ 95 ตัวอย่าง โดยทดสอบกับตัวอย่าง Testing Set จำนวน 102 ตัวอย่าง ผลการทดลองแสดงดังตาราง 2 และ ภาพที่ 5 - 7 พบว่าเมื่อพิจารณาค่าทางสถิติต่างๆ แล้วสมการมาตรฐานที่สร้างจากตัวอย่างแก๊สโซฮอล์จริงจำนวนมากๆ สามารถนำมาใช้ในการทำนายความเข้มข้นของเอทานอลในตัวอย่างแก๊สโซฮอล์ได้ดีที่สุด เมื่อเปรียบเทียบกับสมการมาตรฐานอื่นๆ

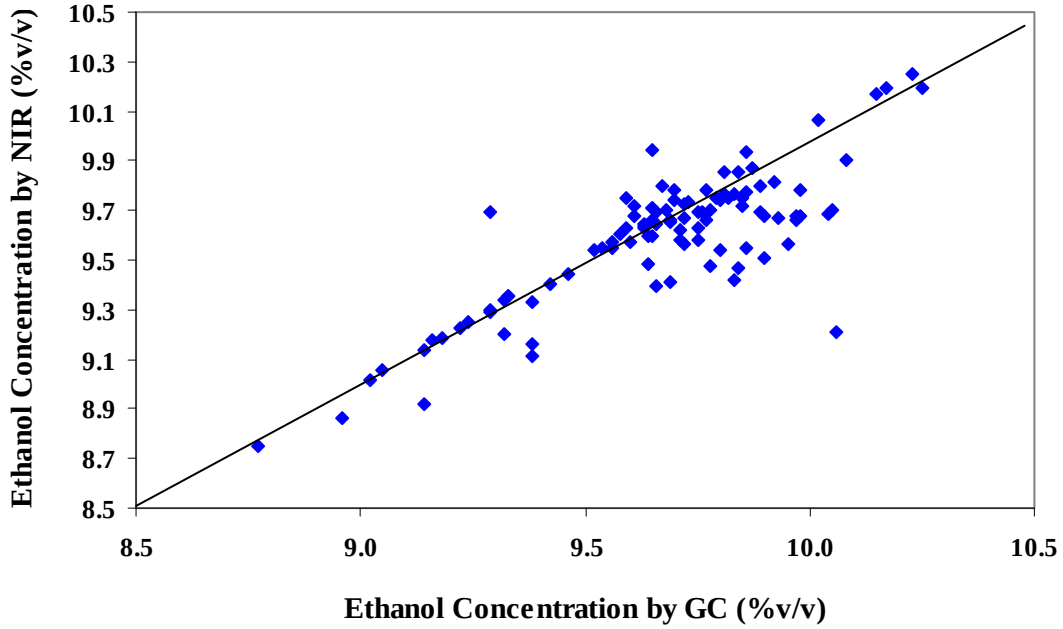
จากการทดสอบผลการวิเคราะห์โดยเทคนิค GC และผลการทำนายโดยวิธี NIR โดยใช้สถิติ paired T-test พบว่ามีเพียงสมการมาตรฐานที่สร้างจากตัวอย่างแก๊สโซฮอล์จริงจำนวน 95 ตัวอย่างเท่านั้น ที่ให้ผลการวิเคราะห์ไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95

ตาราง 2 . เปรียบเทียบค่าทางสถิติของ Correlation Curve ของปริมาณเอทานอล ในตัวอย่างแก๊สโซฮอล์จำนวน 102 ตัวอย่าง จากการวัดโดยวิธี GC และ วิธี NIR ที่ประเมินจากสมการมาตรฐานแตกต่างกัน

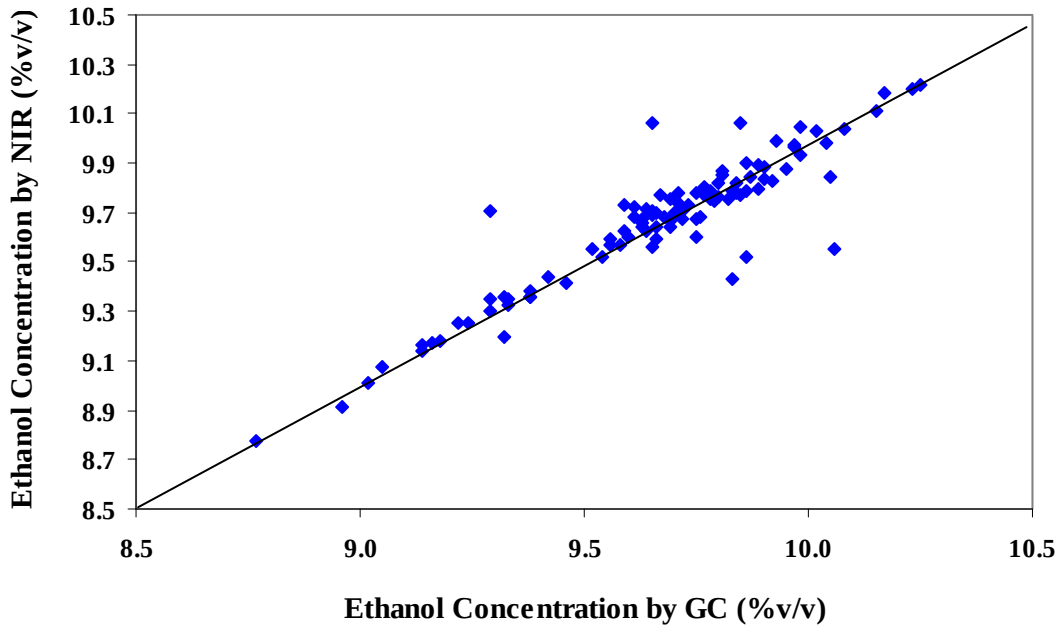
สมการมาตรฐาน	Slope (m)	Intercept (c)	R^2	Bias	SEP	RMSEP
Standard Solution (47)	0.8602	1.3850	0.8122	0.0337	0.1237	0.1276
Known sample (51)	0.7973	1.8836	0.6899	-0.0763	0.1619	0.1783
Known sample (95)	0.9015	0.9458	0.8550	-0.0061	0.1088	0.1084



ภาพที่ 5. Correlation Curve ของการวิเคราะห์หาปริมาณเอทานอลในตัวอย่างแก๊สโซฮอล์จำนวน 102 ตัวอย่าง โดยวิธี GCและทำนายโดยวิธี NIR โดยใช้สมการมาตรฐานสร้างจาก สารละลายมาตรฐานแก๊สโซฮอล์ที่เตรียมขึ้นเอง จำนวน 47 ตัวอย่าง



ภาพที่ 6. Correlation Curve ของการวิเคราะห์หาปริมาณเอทานอลในตัวอย่างแก๊สโซฮอล์จำนวน 102 ตัวอย่าง โดยวิธี GCและทำนายโดยวิธี NIR โดยใช้สมการมาตรฐานสร้างจากตัวอย่างแก๊สโซฮอล์จริงจำนวน 51 ตัวอย่าง



ภาพที่ 7. Correlation Curve ของการวิเคราะห์หาปริมาณเอทานอลในตัวอย่างแก๊สโซฮอล์ จำนวน 102 ตัวอย่าง โดยวิธี GCและทำนายโดยวิธี NIR โดยใช้สมการมาตรฐานสร้างจากตัวอย่างแก๊สโซฮอล์จริง จำนวน 95 ตัวอย่าง

ความเที่ยงของการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค NIR

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการประเมินความเที่ยงของเทคนิค NIR สำหรับการวิเคราะห์หาปริมาณเอทานอลในตัวอย่างแก๊สโซฮอล์ โดยเลือกตัวอย่างที่มีปริมาณเอทานอลแตกต่างกัน 3 ความเข้มข้นคือร้อยละ 9.38, 9.65 และ 10.04 โดยปริมาตร ทำการวิเคราะห์ซ้ำจำนวน 12 ครั้งติดต่อกัน โดยเลือกใช้สมการมาตรฐานที่สร้างสารละลายมาตรฐานที่เตรียมขึ้น (Standard solution) จำนวน 47 ตัวอย่าง มาใช้ในการทำนายค่าความเข้มข้นของการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค NIR ในแต่ละครั้ง พบว่าค่า SD อยู่ในช่วง 0.00 – 0.02 และ %RSD อยู่ในช่วง 0.03 – 0.17% ซึ่งเป็นค่าที่ต่ำมาก จึงสามารถสรุปได้ว่าการวิเคราะห์ ด้วยเทคนิค NIR มีความเที่ยงสูง

สรุปผลการทดลอง

ในการสร้าง Calibration Model ต้องใช้จำนวนของสารละลายมาตรฐานจำนวนมากๆ ควรสร้างจากสารละลายตัวอย่างที่ทราบความเข้มข้นที่แน่นอน จากการวิเคราะห์ทางเคมีด้วยวิธีมาตรฐาน จะให้ค่าถูกต้องมากกว่าการเตรียมสารละลายมาตรฐานเอง เนื่องจาก Matrix ของ

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณ สถาบันวิจัยและพัฒนา มหาวิทยาลัยราชภัฏบ้านสมเด็จเจ้าพระยา และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย ฝ่ายอุตสาหกรรม โครงการโครงงานอุตสาหกรรม สำหรับปริญญาตรี ประจำปีการศึกษา 2548 ที่ให้ทุนอุดหนุนงานวิจัย ขอขอบคุณบริษัท ปตท. จำกัด (มหาชน) ที่ให้ความอนุเคราะห์ตัวอย่างแก๊สโซฮอล์ ขอขอบคุณบริษัท บรูคเกอร์ ออปติก จำกัด ที่ให้ความอนุเคราะห์ใช้เครื่อง NIR ตลอดงานวิจัยนี้

เอกสารอ้างอิง

นิพนธ์ ตังคณานุรักษ์. (มปพ.). **หลักการพื้นฐานของเทคนิคอินฟราเรดย่านใกล้สเปกโทรสโกปี**. กรุงเทพฯ: วิทยาลัยสิ่งแวดล้อม มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์.

แม้น อมรสิทธิ์ และอมร เพชรสม. (2534). **หลักการและเทคนิคการวิเคราะห์เชิงเครื่องมือ**. กรุงเทพฯ: ชวนพิมพ์.

Guchardi, R., & Poppi, R. J. (1998). Determination of ethanol and methyl tert-butyl ether (MTBE) in gasoline by NIR-AOTF-based spectroscopy and multiple linear regression with variables selected by genetic algorithm. **Journal of Near Infrared Spectoscopy** 6: 333-339.

Meher, L. C., Sagar, D. V., & Naik, S. N. (2004). Technical aspects of biodiesel production by transesterification-a review. **Renewable & Sustainable Energy Reviews** :1-21.

Mendes, L. S., Oliveira, F. C. C., Suarez, P. A. Z., & Rubim, J. C. (2003). Determination of ethanol in fuel ethanol and beverages by Fourier transform (FT)-near infrared and FT-Raman spectrometries. **Analytica Chimica Acta** 493: 219-231.

Rambla, F. J., Garriques, S., & de la Guardia, M. (1997). PLS-NIR determination of total sugar, glucose, fructose and sucrose in aqueous solutions of fruit juices. **Analytica Chimica Acta** 344: 41-53.

Reich, G. (2005). Near-Infrared spectroscopy and imaging: Basic principles and pharmaceutical applications. **Advanced Drug Delivery Reviews** 57: 1109-1143.