

## บทที่ 2

### ทฤษฎีและการทบทวนวรรณกรรม

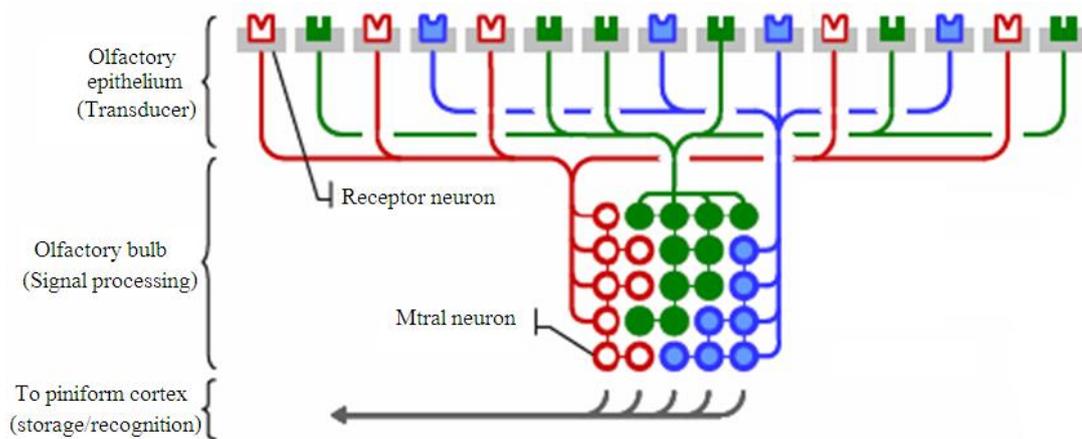
#### 2.1 บทนำ

การพัฒนาระบบตรวจวัดและแจ้งเตือนมลพิษนั้นถือว่า มีความสำคัญมากทั้งการตรวจสอบภาวะอากาศและการป้องกันอันตรายจากสิ่งแวดล้อม ในเขตอุตสาหกรรมนั้นได้มีการปล่อยอากาศเสียออกมาจำนวนมากแต่ทั้งนี้อากาศเสียเหล่านั้นจะต้องอยู่ในเกณฑ์มาตรฐานของกระทรวงอุตสาหกรรม อย่างไรก็ตามหากมีการรั่วไหลของสารเคมีหรือสารระเหย สิ่งนี้ย่อมมีผลกระทบต่อบุคคลที่ทำงานหรือสภาวะแวดล้อมบริเวณนั้น ทั้งนี้เครื่องมือวัดที่จะใช้ในการตรวจวัดสารเคมีหรือสารระเหยนั้นมีอยู่หลายประเภทและหลายขนาดแบ่งแยกกันตามชนิดของสารเคมี สารระเหยที่ต้องการวัด ดังนั้นการออกแบบจุ่มกอิเล็กทรอนิกส์จึงเป็นอีกทางเลือกหนึ่งในการวัดการรั่วไหลของสารเคมีหรือสารระเหย ในบทนี้จะกล่าวถึงทฤษฎีที่เกี่ยวข้องและปัจจัยการศึกษาของจุ่มกอิเล็กทรอนิกส์ ทฤษฎีการวิเคราะห์สัญญาณและงานวิจัย วรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง

#### 2.2 ลักษณะการกระตุ้นเซลล์ประสาทรับกลิ่น

ระบบการรับรู้กลิ่นนั้นมีความซับซ้อนมาก คนทั่วไปจะสามารถแยกแยะชนิดกลิ่นได้ประมาณ 3000 – 4000 ชนิด ในปัจจุบันความเข้าใจในเรื่องของกลไกการรับรู้และแยกแยะกลิ่นของเราก็กังยังมีไม่มากนัก เรายังไม่เข้าใจว่าเหตุใดบางครั้งสารเคมีที่มีโครงสร้างหลักคล้ายคลึงกันกลับให้ความรู้สึกถึงกลิ่นที่แตกต่างกัน ในขณะที่บางครั้งโมเลกุลที่มีโครงสร้างแตกต่างกันบางอย่าง กลับให้กลิ่นที่คล้ายคลึงกัน ที่เป็นเช่นนี้ก็เพราะเรายังไม่รู้โครงสร้าง 3 มิติของโปรตีนที่เป็นโมเลกุลในการรับกลิ่นหรือรีเซปเตอร์ (receptor) ซึ่งก็มีอยู่มากทั้งจำนวนและชนิดที่แตกต่างกัน อัลเฟคทอรีเซลล์มีสี่เหลี่ยม เป็นนิวรอน (Neuron) ชนิดไบโพลาร์ (bipolar) เจริญมาจากประสาทกลางโดยตรง ทำหน้าที่เป็นตัวรับของประสาทรับกลิ่น ซึ่งจะตอบสนองต่อสารเคมีที่ให้กลิ่น เมื่อคนเราสูดดมอากาศเข้าไป อากาศก็จะนำพาไอของโมเลกุลซึ่งอาจมีกลิ่นเข้าไปในโพรงจมูกของเรา ซึ่งจะกระแสมแปรปรวน (Turbulence) ในโพรงจมูกจะช่วยทำให้ไอโมเลกุลนั้นเกิดการสัมผัสกับต่อมรับกลิ่นซึ่งอยู่บนเซลล์ประสาทรับกลิ่น โดยปลายข้างหนึ่งของเซลล์นี้จะไปรวมกันที่ต่อมรวมประสาท (Glomeruli) ซึ่งมันจะทำหน้าที่ขยายสัญญาณ (Amplifier) แล้วนำสัญญาณประสาทส่งไปสู่สมองส่วนที่เรียกว่าอัลเฟคทอรี คอเทก (Olfactory Cortex) ทำให้เราทราบว่าเซลล์ประสาทรับกลิ่นแต่ละเซลล์นั้นจะมีโมเลกุลรับกลิ่นเพียงชนิดเดียวเท่านั้นจากเป็นพันชนิด เซลล์รับกลิ่นที่มีโมเลกุลรับกลิ่นชนิดเดียวกันจะส่งสัญญาณไปที่ต่อมรวมประสาทแบบเดียวกัน ทำให้สมองแยกแยะได้ว่าสัญญาณที่เข้ามานั้นมาจากเซลล์ที่มีโมเลกุลรับกลิ่นแบบไหน ซึ่งสมองก็ต้องทำการประมวลผลอย่างหนักเหมือนกัน เพราะมีประเภทของโมเลกุลรับกลิ่น

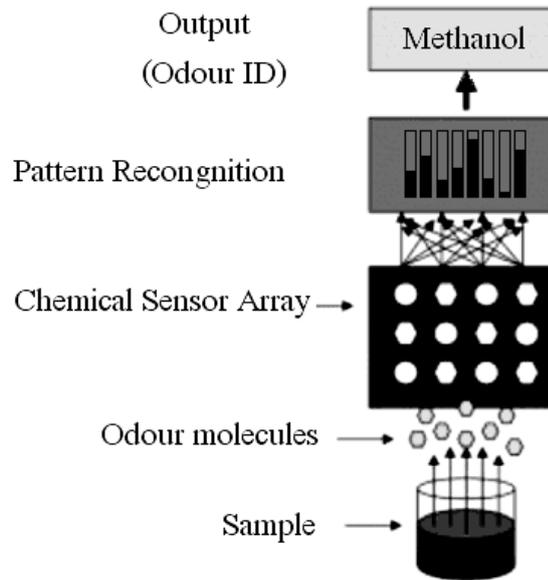
(ยีน) เป็นพันชนิด มีเซลล์รับกลิ่นเป็นล้านเซลล์ ที่ส่งสัญญาณมายังท่อรวมสัญญาณนับหมื่นเส้น การทำงานดังรูปที่ 2.1 [8]



รูปที่ 2.1 การทำงานของจมูกมนุษย์ [8]

### 2.3 การทำงานของจมูกอิเล็กทรอนิกส์

การทำงานของจมูกมนุษย์ก็มีข้อจำกัดอยู่ตรงที่ความสามารถของแต่ละคนไม่เหมือนกันหรือไม่เท่ากันจึงทำให้เกิดความไม่แน่นอนในการตรวจสอบ รวมถึงความเหนื่อยล้าของสมองทำให้เกิดความผิดพลาดได้ง่าย และสารเคมีที่มีกลิ่นทั้งหลายเป็นสารระเหยที่มีอันตรายต่อมนุษย์ ดังนั้นจึงได้มีการพัฒนาระบบจมูกอิเล็กทรอนิกส์มาแทนที่การทำงานของมนุษย์ในส่วนนี้ ลักษณะของจมูกอิเล็กทรอนิกส์จะมีโครงสร้างเหมือนกับการทำงานของจมูกมนุษย์โดยมีโครงสร้างการทำงานดังรูปที่ 2.2 [2] ส่วนเซ็นเซอร์สารเคมี (Chemical Sensor Array) ทำหน้าที่รับกลิ่นไอของสารเคมี และส่วนของระบบจดจำรูปแบบ (Pattern Recognition System) ทำหน้าที่แยกแยะชนิดของสารเคมี



รูปที่ 2.2 การทำงานของจมูกอิเล็กทรอนิกส์ [9]

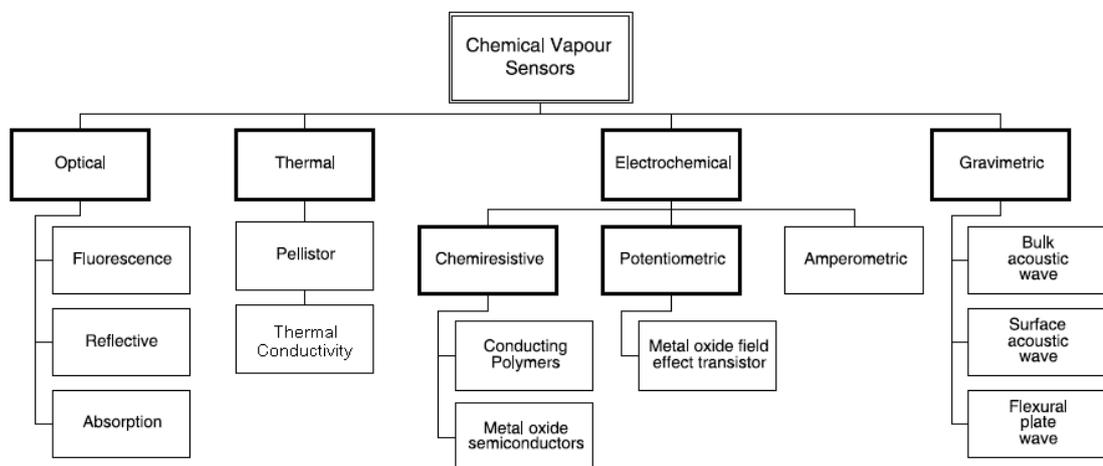
จมูกอิเล็กทรอนิกส์จะพยายามเลียนแบบธรรมชาติในแทบทุกด้าน ยกตัวอย่าง เวลาที่เราดมกลิ่นอะไรนานๆ จะเกิดความเคยชินและอาจไม่รู้สึกรังกลิ่นนั้นๆ ในระยะเวลาหนึ่ง เช่น ถ้าเราเดินเข้าไปในห้องที่มีกลิ่นแล้วนั่งอยู่สักพัก เราก็จะเริ่มไม่ไ้กลิ่น แต่ถ้เราเดินออกมาสูดอากาศข้างนอกสักพักแล้วเดินกลับเข้าไปใหม่เราก็จะได้กลิ่นอีก จมูกอิเล็กทรอนิกส์ก็จะมีอาการเช่นเดียวกัน ถ้าเราเอามันมาดมกลิ่นทุเรียนแล้วเอาไปดมกลิ่นไวน์ทันที มันก็จะอาจจะไม่สามารถรับรู้กลิ่นไวน์ได้ดี เนื่องจากโมเลกุลกลิ่นทุเรียนได้เข้าไปจับตัวเซ็นเซอร์ทำให้เซ็นเซอร์ไม่สามารถจับกับโมเลกุลกลิ่นอื่นๆ ที่เข้ามาใหม่ได้ จึงต้องมีวิธีการไล่กลิ่นเดิมออกไปด้วยการเป่าอากาศเข้าไปที่ตัวเซ็นเซอร์ นอกจากนั้นจมูกอิเล็กทรอนิกส์ก็เหมือนจมูกมนุษย์ที่ต้องการการเรียนรู้ ตอนที่เราเกิดมานั้นเราแทบไม่มีข้อมูลของกลิ่นอยู่เลยในสมองของเรา เราต้องเรียนรู้ตั้งแต่เด็กๆ ว่าทุเรียนมีกลิ่นอย่างไร สตรอเบอรี่มีกลิ่นอย่างไร จมูกอิเล็กทรอนิกส์ก็เช่นเดียวกันที่ต้องการการฝึกฝน เพื่อให้สามารถจดจำแยกแยะกลิ่นได้

จมูกอิเล็กทรอนิกส์ก็จะมีลักษณะที่เลียนแบบระบบรับรู้กลิ่นในธรรมชาติดังนี้ (1) ส่วนรับกลิ่นประกอบไปด้วยตัวนำกลิ่นเข้ามาซึ่งอาจมีมอเตอร์ดูดอากาศ มีท่อรวบรวมกลิ่น (Concentrator) เพื่อให้กลิ่นมีความเข้มข้นสูงขึ้นและที่สำคัญที่สุดก็คือ เซ็นเซอร์รับกลิ่นจำนวนมาก ตั้งแต่ 4 ตัวไปจนถึงนับพันตัว ซึ่งหากจะเปรียบเทียบกับธรรมชาติก็ถือว่าน้อยมาก เช่น สุนัขอาจมีเซลล์รับกลิ่นนับล้านเซลล์ (2) ส่วนรวบรวมสัญญาณ ซึ่งจะทำให้การแปรสัญญาณจากเซ็นเซอร์ (Transducing) และทำการจัดการสัญญาณ (Signal Conditioning) เช่น ลดสัญญาณรบกวน จากนั้นก็จะแปลงสัญญาณจากอนาล็อกให้เป็นดิจิตอล (A/D Converter) (3) ส่วนประมวลผลซึ่งจะนำสัญญาณที่ได้รับมาทำการเปรียบเทียบเชิงสถิติกับฐานข้อมูลที่มีอยู่เดิม ซึ่งอาจจะใช้วิธีการระบบประสาทเทียม (Artificial Neural Networks) เพื่อทำการแยกแยะกลิ่น

## 2.4 เซ็นเซอร์รับกลิ่น

ตัวรับกลิ่นหรือเซ็นเซอร์รับกลิ่นเป็นอุปกรณ์พื้นฐานที่สุดของทั้งจมูกอิเล็กทรอนิกส์และจมูกธรรมชาติ สำหรับจมูกธรรมชาตินั้นเซ็นเซอร์รับกลิ่นเป็นโมเลกุลโปรตีนที่ฝังตัวอยู่ในเมมเบรน ซึ่งแม้จะมีสูตรทางเคมีต่างกัน (ลำดับกรดอะมิโนในโครงสร้างแปรผันไปต่างๆกัน) แต่ก็เชื่อว่าจะมีโครงสร้างที่คล้ายๆกัน กล่าวคือเป็นโปรตีนที่มีสายโซ่พันข้ามไปมา (Transmembrane) ระหว่างผิวด้านในและด้านนอกของเยื่อหุ้มเซลล์จำนวนประมาณ 7 รอบ ถึงแม้เซ็นเซอร์ที่มีรูปร่างเดิมแต่การแปรผันลำดับกรดอะมิโนในสายโซ่เหล่านั้นสามารถทำให้เซ็นเซอร์เหล่านั้นเกิดความหลากหลายในการจับกับโมเลกุลกลิ่นได้จำนวนมากนับหมื่นๆชนิดขึ้นไป ความหลากหลายในการจับตัวกับโมเลกุลกลิ่นนี้ประกอบกับการมีส่วนร่วมประมวลผลที่ดีขึ้น (สมองส่วนรับรู้และจดจำกลิ่น) อย่างไรก็ตามโมเลกุลรับกลิ่นของสัตว์เลี้ยงลูกด้วยนมก็ยังมีขีดจำกัดหลายประการ เช่น มันไม่สามารถตรวจพบก๊าซพิษโมเลกุลเล็กอย่างก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์ (CO) ซึ่งมีอันตรายถึงตายได้

นอกจากนั้นมันยังไม่สามารถจับตัวกับโมเลกุลกลิ่นที่มีขนาดใหญ่เกิน 300 ดาลตัน (1 Dalton เท่ากับน้ำหนักอะตอมไฮโดรเจน) ทำให้จมูกอิเล็กทรอนิกส์ที่สร้างขึ้นมีข้อได้เปรียบเหนือจมูกสัตว์เลี้ยงลูกด้วยนมสำหรับการใช้งานหลายๆด้าน



รูปที่ 2.3 ชนิดของเซ็นเซอร์ที่นิยมใช้สำหรับจมูกอิเล็กทรอนิกส์ [10]

เซ็นเซอร์ (Sensor) รับกลิ่นของจมูกอิเล็กทรอนิกส์มีหลักการง่ายๆคือเกิดการเปลี่ยนแปลงสมบัติ ซึ่งอาจเป็น สมบัติทางแสง สมบัติทางไฟฟ้า เมื่อมีโมเลกุลกลิ่นมาเกาะ ปัจจุบันมีการค้นคว้าวิจัย เซ็นเซอร์รับกลิ่นประเภทต่างๆขึ้นมามากมาย เซ็นเซอร์ที่ใช้การพัฒนาระบบจมูกอิเล็กทรอนิกส์ที่ใช้ในปัจจุบันแบ่งเป็นกลุ่มได้ดังรูปที่ 2.3 [10] ซึ่งแสดงชนิดของเซ็นเซอร์แบบต่างๆที่ใช้ในการพัฒนาระบบจมูกอิเล็กทรอนิกส์ การทำงานของเซ็นเซอร์รับกลิ่นชนิดต่างๆมีหลักการดังนี้

### 2.4.1 เซ็นเซอร์แบบแสง (Optical sensor)

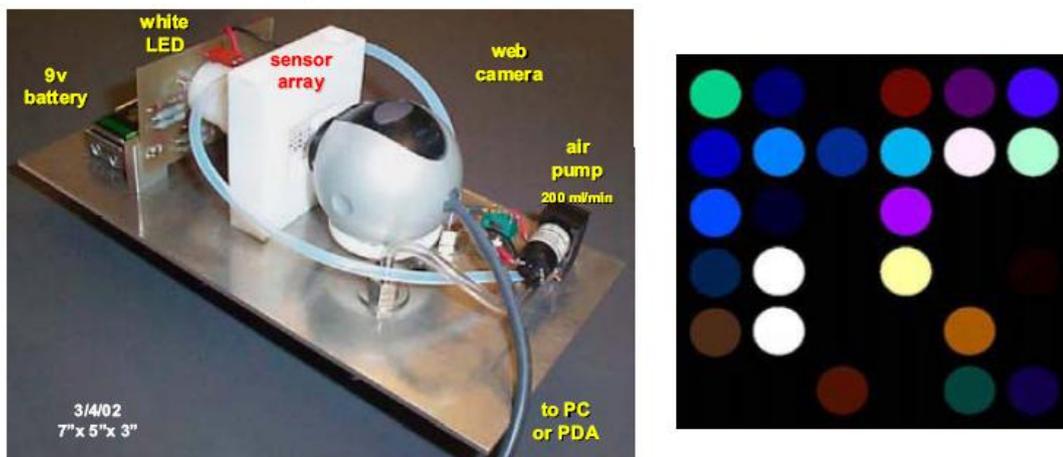
เซ็นเซอร์รับกลืนที่ใช้เทคนิคทางแสงคือเซ็นเซอร์ที่อาศัยคุณสมบัติของสารเคมีที่มีต่อแสง ซึ่งประกอบด้วย 3 เทคนิคคือ

ก. การเรืองแสง (Fluorescence) อาศัยคุณสมบัติการเรืองแสงของสารเคมีบางชนิดแล้วทำการตรวจวัดปริมาณแสงที่เกิดปรากฏการเรืองแสงของตัวอย่าง

ข. การหักเหแสง (Reflective) อาศัยคุณสมบัติการสะท้อนแสงของตัวอย่างแล้วทำการตรวจวัดแสงที่สะท้อน

ค. การดูดกลืนแสง (Absorption) อาศัยคุณสมบัติการดูดกลืนแสงของตัวอย่างแล้วทำการตรวจวัดปริมาณแสงที่ถูกดูดกลืนที่ความยาวคลื่นต่างๆ

งานวิจัยที่เกี่ยวกับเซ็นเซอร์แบบแสงกำลังอยู่ในขั้นวิจัย ดังเช่นในรูปที่ 2.4 [11] ซึ่งเป็นเซ็นเซอร์ที่อยู่บนพื้นฐานของเซ็นเซอร์แบบแสง เมื่อตัวอย่างผ่านชุดเซ็นเซอร์ อาร์เรย์คุณสมบัติของตัวอย่างจะทำการดูดกลืนแสงในบางช่วงความถี่ทำให้สีของเซ็นเซอร์ตำแหน่งต่างๆของเซ็นเซอร์อาร์เรย์มีค่าความสว่างเปลี่ยนแปลงไป จากนั้นทำการตรวจวัดแสงที่เปลี่ยนแปลงด้วยกล้อง CCD ซึ่งจะได้ข้อมูลเป็นสีที่เปลี่ยนไป เมื่อทำการตรวจวัดสารเคมีที่ต่างชนิดกันก็จะได้รูปแบบของสีที่เกิดขึ้นบนเซ็นเซอร์แตกต่างกันไป

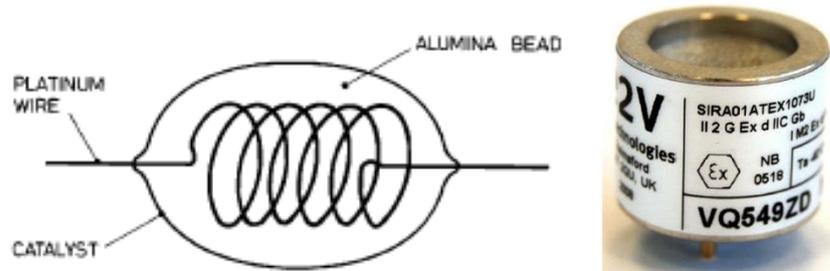


รูปที่ 2.4 ระบบเซ็นเซอร์ตรวจวัดสารเคมีที่ใช้กล้อง CCD ทำการตรวจวัดแสงสีที่เกิดขึ้นบนเซ็นเซอร์อาร์เรย์แบบ different substituted metalloporphyrins [11]

### 2.4.2 เซ็นเซอร์แบบความร้อน (Thermal Sensor)

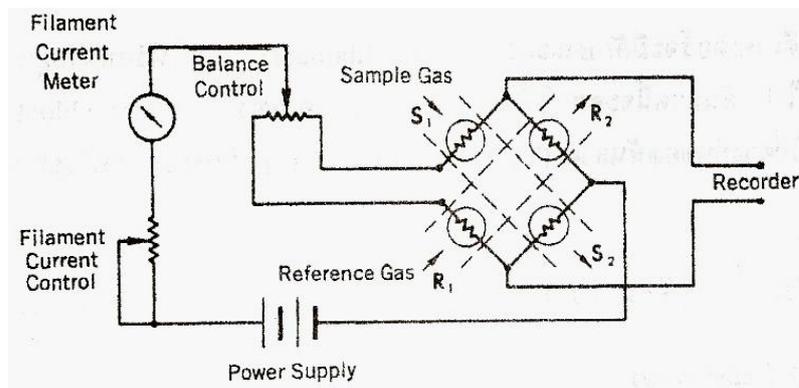
เซ็นเซอร์แบบความร้อน (Thermal Sensor) สำหรับรับกลืนมีหลักการทำงานดังรูปที่ 2.5 เซ็นเซอร์แบบ Thermal Sensor มี 2 ชนิดคือ

ก. เพลลิสเตอร์ (Pellistor) ทำมาจากสารกึ่งตัวนำ ใช้สำหรับตรวจจับแก๊สที่ติดไฟง่าย หรือที่มีความสามารถในการนำพาความร้อน (Thermal Conductivity) แตกต่างจากอากาศ ค่าความต้านทานของตัวเซ็นเซอร์จะเปลี่ยนแปลงไปเมื่อตรวจพบแก๊สต่างชนิดไปจากอากาศมีโครงสร้างดังรูปที่ 2.5 [12-13]



รูปที่ 2.5 โครงสร้างเซ็นเซอร์แบบ Pellistor [12-13]

ข. เทอร์มัลคอนดักติวิตี (Thermal Conductivity) มีโครงสร้างและหลักการทำงานเหมือนเซ็นเซอร์แบบเพลลิสเตอร์ แต่ทำมาจากเส้นลวดตัวนำที่มีค่าความต้านทาน เปลี่ยนแปลงไปเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนแปลงอยู่เป็นวงจรวัด โดยอาศัยหลักการนำพาความร้อนเปรียบเทียบกับแก๊สชนิดใดชนิดหนึ่งดังรูปที่ 2.6 [14] ซึ่งเมื่อมีแก๊สตัวอย่างเข้ามาจะทำให้วงจรวัดไม่สมดุลก็จะสามารถตรวจจับแก๊สตัวอย่างได้



รูปที่ 2.6 โครงสร้างเซ็นเซอร์แบบ Thermal Conductivity [14]

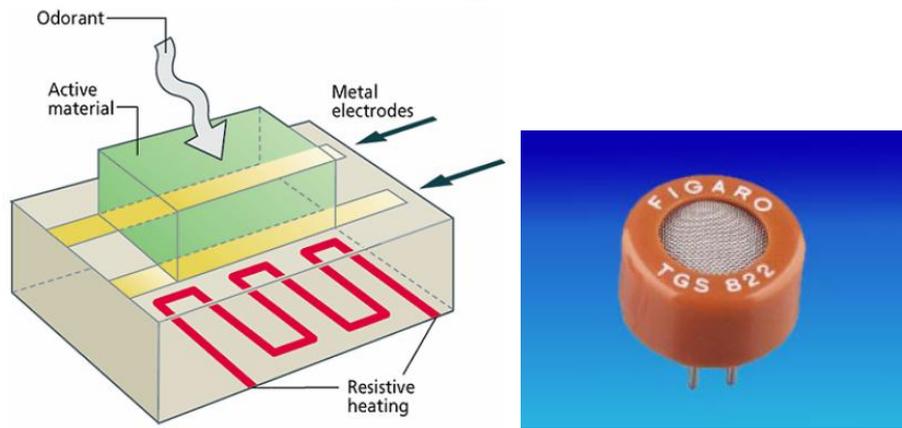
### 2.4.3 เซ็นเซอร์แบบไฟฟ้าเคมี (Electrochemical Sensor)

เซ็นเซอร์รับกลืนที่ใช้เทคนิคไฟฟ้าเคมี (Electrochemical) มี 3 เทคนิคคือ

ก. เคมีคอล รีซิสทีฟ (Chemical resistive) เป็นเซ็นเซอร์รับกลืนที่ได้รับความนิยมสูงที่สุดเนื่องจากเซ็นเซอร์สารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ (Metal oxide semiconductor) หรือ MOS มี

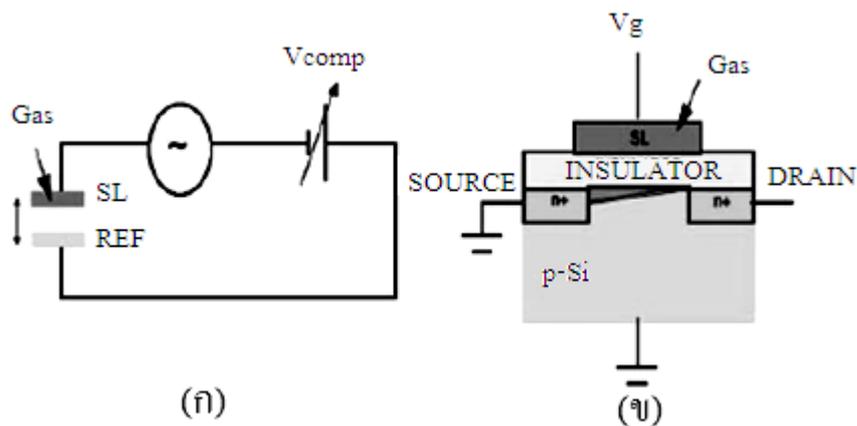
โครงสร้างดังรูปที่ 2.7 [15] ซึ่งมีการนำมาใช้เชิงพาณิชย์ทั่วไป ค่าความต้านทานของตัวเซ็นเซอร์จะเปลี่ยนแปลงไปเมื่อมีแก๊สตัวอย่างมาเกาะที่ตัวเซ็นเซอร์ เซ็นเซอร์ประเภทนี้จะมีการใช้งานเชิงพาณิชย์แล้ว อีกทั้งยังมีราคาที่ค่อนข้างถูก

### Metal Oxide Semiconductors (MOS)



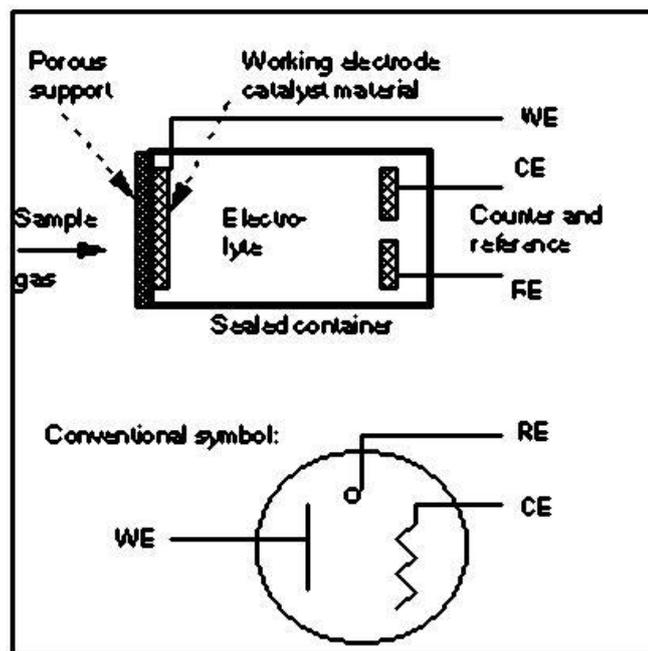
รูปที่ 2.7 เซ็นเซอร์แบบ MOS [15]

ข. โปเทนทีโอเมตริก (Potentiometric) เป็นเซ็นเซอร์ทางเคมีชนิดหนึ่ง ใช้สำหรับวัดปริมาณความเข้มข้นขององค์ประกอบแก๊ส มีหลักการทำงานโดยการวัดอิเล็กทริกคอล โปเทนเชียล (electrical potential) ของอิเล็กโทรด (electrode) ระหว่างอิเล็กโทรดทำงาน (working electrode) กับอิเล็กโทรดอ้างอิง (reference electrode) ซึ่งขั้วไฟฟ้า (potential) ของอิเล็กโทรดทำงานจะขึ้นอยู่กับปริมาณความเข้มข้นของแก๊สที่ทำการตรวจวัด ตัวเซ็นเซอร์มีโครงสร้างการทำงานดังรูปที่ 2.8 [16]



รูปที่ 2.8 เซ็นเซอร์แบบ Potentiometric ชนิด (ก) เป็นแบบ Vibrating Capacitor (Kelvin Probe) และชนิด (ข) เป็นแบบ insulated gate field-effect transistor [16]

ค. แอมเพอโรเมตริก (Amperometric) อาศัยคุณสมบัติโครงสร้างดังรูปที่ 2.9 [17] ขั้วอิเล็กโทรดจะถูกจุ่มอยู่ในอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) ที่เหมาะสม ขั้วอิเล็กโทรดทำงาน (Working Electrode) ทำมาจากแพลตตินัม (Platinum) หรือทอง ตัวอย่างแก๊สจะสามารถผ่านเมมเบรน (Membrane) มาได้ ซึ่งจะสัมผัสกับขั้วอิเล็กโทรดและอิเล็กโทรไลต์ในเวลาเดียวกัน จึงทำให้เกิดการออกซิไดซ์ขึ้นซึ่งจะทำให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่จากขั้วอิเล็กโทรดทำให้เกิดความต่างศักย์ที่ขั้วไฟฟ้า Counter electrode (CE) และ Reference electrode (RE) ซึ่งความแตกต่างของประจุไฟฟ้าระหว่างขั้วทั้งสองทำให้เกิดเป็นกระแสไฟฟ้าเป็นสัญญาณเอาท์พุทของเซ็นเซอร์นั่นเอง

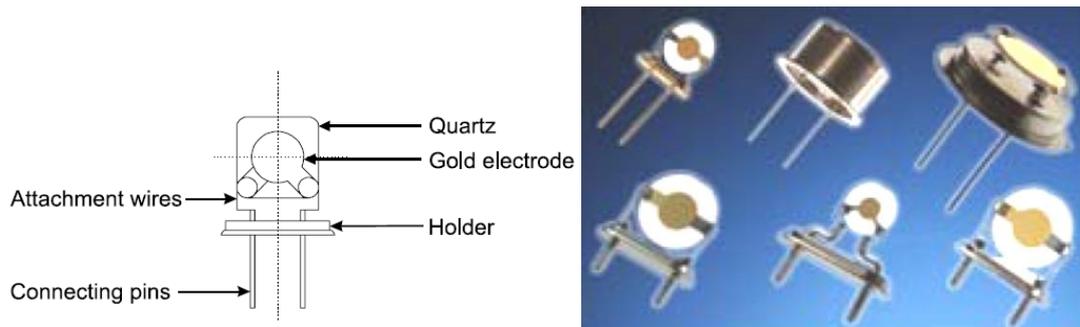


รูปที่ 2.9 เซ็นเซอร์แบบ Amperometric [17]

#### 2.4.4 เซ็นเซอร์แบบวัดน้ำหนัก (Gravimetric)

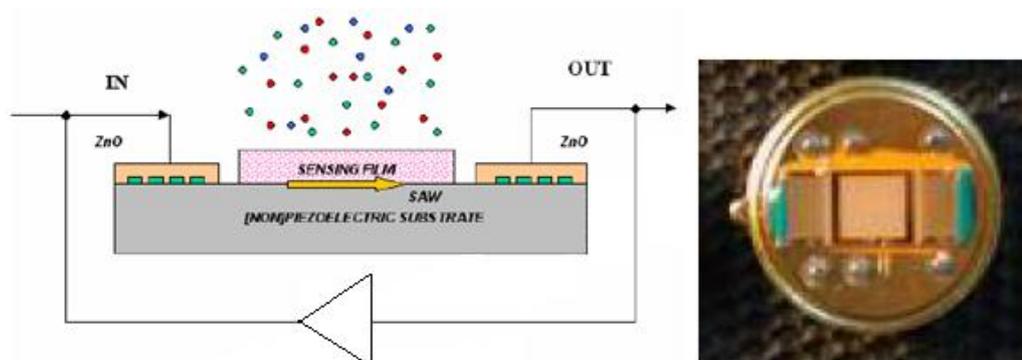
เซ็นเซอร์รับกลืนที่ใช้เทคนิควัดน้ำหนัก (Gravimetric) คือเซ็นเซอร์ที่วัดตัวอย่างโดยใช้เทคนิคน้ำหนักของตัวอย่างทำให้ค่าทางไฟฟ้าของเซ็นเซอร์เปลี่ยนแปลงไป

ก. บัลค์ อะคูสติก เวฟ (Bulk acoustic wave) มีโครงสร้างและการทำงานเหมือนคริสตัล ออสซิลเลเตอร์ (Crystal Oscillator) หลักการทำงานคือ ตัวผลึกควอตซ์จะสั่นที่ความถี่หนึ่งในขณะที่อยู่ในสภาวะไม่มีตัวอย่าง แต่เมื่อมีตัวอย่างที่ตรวจวัดได้ มาจับที่ผลึกควอตซ์น้ำหนักของตัวอย่างทำให้ความถี่ในการสั่นของผลึกเปลี่ยนแปลงไป โครงสร้างและลักษณะของเซ็นเซอร์แบบ Bulk acoustic wave แสดงดังรูปที่ 2.10 [18]



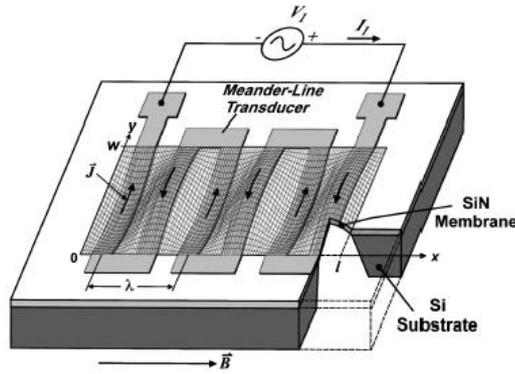
รูปที่ 2.10 เซ็นเซอร์แบบ Bulk acoustic wave [18]

ข. เซอร์เฟสอะคูสติกเวฟ (Surface acoustic wave) หรือซอร์ฟิเซ็นเซอร์ (SAW sensor) เป็นอุปกรณ์ออสซิลเลเตอร์แบบสายห่วง [19] ซึ่งจะกำเนิดความถี่ที่ความถี่ค่าหนึ่ง อาศัยสายห่วงเวลาในการควบคุมความถี่ (Delay-Line control oscillator) เมื่อมีตัวอย่างมาเกาะที่ตำแหน่งสายห่วงจะทำให้คุณสมบัติของสายห่วงเปลี่ยนแปลงไป เป็นเหตุให้ความถี่ที่ออสซิลเลตเปลี่ยนแปลงไป โครงสร้างและลักษณะเซ็นเซอร์แบบ SAW ดังรูปที่ 2.11 [20]



รูปที่ 2.11 เซ็นเซอร์แบบ SAW [20]

ค. เฟลคเซอร์รัลเพลทเวฟ (Flexural plate wave) มีโครงสร้างคล้ายกับเซ็นเซอร์แบบ Surface acoustic wave และมีหลักการทำงานที่คล้ายๆกัน ซึ่งมีโครงสร้างดังรูปที่ 2.12 [21] ซึ่งอาศัยความถี่รีโซแนนซ์ (Resonance) ของเซ็นเซอร์ ซึ่งเมื่อจ่ายความถี่ให้กับเซ็นเซอร์จะทำให้เซ็นเซอร์เกิดการตอบสนองในลักษณะการเกิดคลื่นผิวที่ความถี่หนึ่งขึ้น เมื่อมีตัวอย่างเข้ามาจะทำให้คลื่นผิวเปลี่ยนความถี่ไปทำให้เกิดเป็นสัญญาณอีกความถี่ขึ้นมาเมื่อขับตัวอย่างแก๊สออกไปเซ็นเซอร์ก็จะกลับมาเกิดคลื่นผิวที่ความถี่เดิม

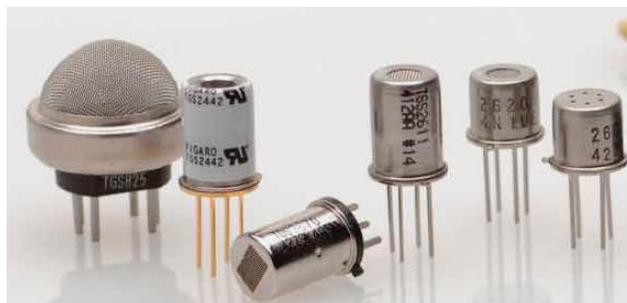


รูปที่ 2.12 เซ็นเซอร์แบบ Flexural plate wave [21]

## 2.5 เซ็นเซอร์แบบสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์

เนื่องจากเซ็นเซอร์รับคลื่นแบบสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ (Metal oxide semiconductor, MOS) เซ็นเซอร์แบบโลหะออกไซด์ลักษณะแสดงดังรูปที่ 2.13 [22] เซ็นเซอร์แบบนี้เป็นเซ็นเซอร์ที่ได้รับ ความนิยมสูงที่สุด เพราะว่ามีโครงสร้างที่ง่ายต่อการใช้งาน ดังนั้นจึงมีการพัฒนาเซ็นเซอร์ชนิดนี้มา หลากหลายแบบตามแต่ความต้องการ วัสดุ MOS อยู่ในรูปผลึกเล็กๆจำนวนมากที่มีผิวสัมผัสต่อกัน โดยใน การนำไฟฟ้านั้น อิเล็กตรอนก็จะต้องวิ่งข้ามไปมาระหว่างผิวสัมผัสเหล่านั้นซึ่งมักจะถูกเคลือบบางๆด้วย ชั้นของก๊าซออกซิเจนซึ่งก็จะทำให้เกิดแรงต้านทานไฟฟ้าที่ทำให้อิเล็กตรอนข้ามไปมาได้ลำบากยิ่งขึ้น แต่ถ้ามีก๊าซซึ่งมีสมบัติทำปฏิกิริยากับออกซิเจนที่อุณหภูมิสูงตั้งแต่ 200-500 องศา ก็จะทำให้ชั้นของ ออกซิเจนที่เคลือบอยู่นั้นลดลงไป ทำให้วัสดุ MOS นำไฟฟ้าได้ดีขึ้น ซึ่งสมบัติเช่นนี้เองที่เราใช้ในการ ตรวจหากลิ่นที่มีสมบัติทำปฏิกิริยากับออกซิเจนที่อุณหภูมิสูง เซ็นเซอร์ชนิดนี้จึงต้องใช้พลังงานส่วนหนึ่ง เพื่อเผาให้วัสดุมีอุณหภูมิเหมาะสม

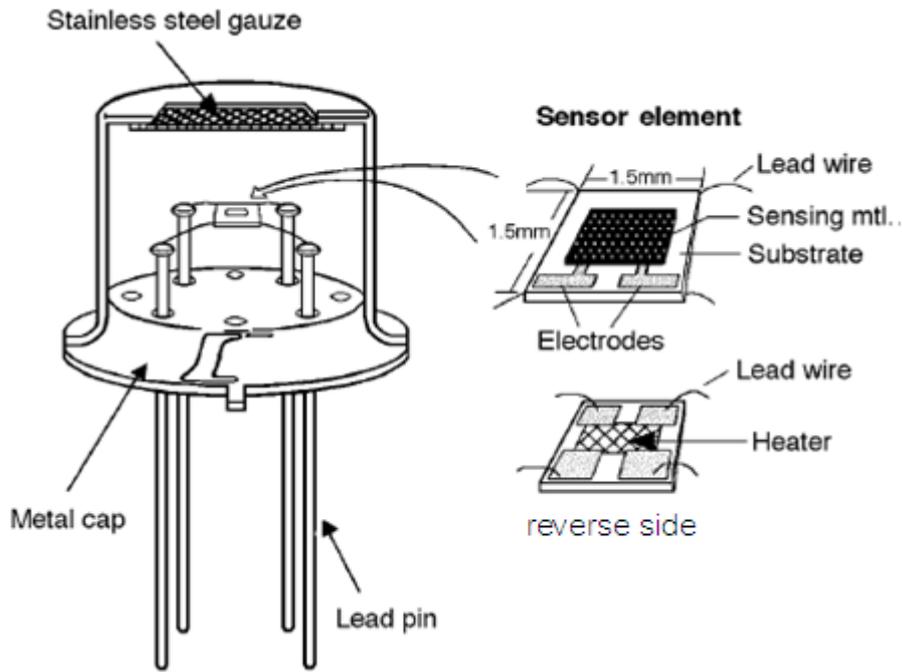
งานวิจัยและพัฒนาเซ็นเซอร์ประเภทนี้ก็ยังคงดำเนินต่อไปโดยเฉพาะในมหาวิทยาลัย ในประเทศ ไทยเองก็มีการวิจัยเซ็นเซอร์ MOS ที่ศูนย์โลหะและวัสดุแห่งชาติ (MTEC) และที่ภาควิชาฟิสิกส์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ [8]



รูปที่ 2.13 เซ็นเซอร์แบบ MOS ชนิดต่างๆ [15]

### 2.5.1 โครงสร้างของเซ็นเซอร์แบบโลหะออกไซด์

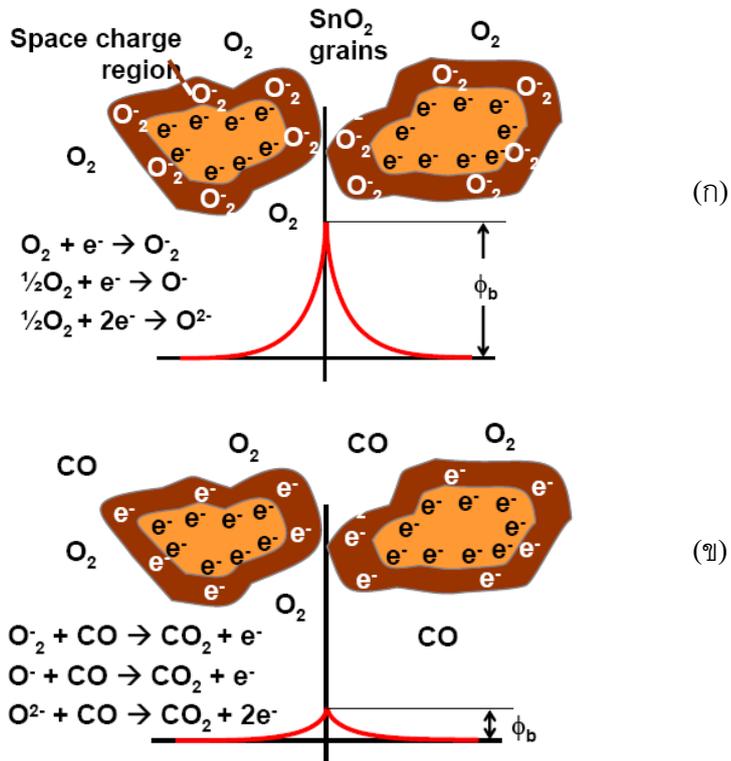
โครงสร้างของเซ็นเซอร์แก๊สแบบโลหะออกไซด์ แสดงดังรูปที่ 2.14 [22] มีวัสดุตอบสนอง (Active material) ซึ่งเป็นสารกึ่งตัวนำที่เป็นโลหะออกไซด์วางอยู่บนแผ่นพื้น (Substrate) ต่อกับขั้วอิเล็กโทรด (Electrode) ตัวออกไซด์โลหะตัวเช่นดีบุกออกไซด์ ( $\text{SnO}_2$ ) สังกะสีออกไซด์ ( $\text{ZnO}$ ) ทังสเตนออกไซด์ ( $\text{WO}_3$ ) เหล็กออกไซด์ ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) เป็นต้น ซึ่งจะถูกให้ความร้อนด้วยฮีตเตอร์ (Heater) เพื่อควบคุมอุณหภูมิและเป็นตัวช่วยในการทำดีออกซิไดซ์ (Deoxidizing)



รูปที่ 2.14 โครงสร้างภายในของเซ็นเซอร์แบบ MOS [22]

### 2.5.2 การทำงานของเซ็นเซอร์แบบโลหะออกไซด์

เซ็นเซอร์แก๊ส ที่ใช้เป็นตัวตรวจวัดแก๊สที่สร้างจากออกไซด์ของโลหะเช่น ออกไซด์ของโลหะดีบุก ( $\text{SnO}_2$ ) เมื่อผลึกออกไซด์ถูกให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูง โมเลกุลของออกซิเจนจะไปเกาะตัวที่ผิวของผลึกออกไซด์โลหะด้วยประจุที่เป็นลบ (Negative charge) ทำให้เกิดศักย์ไฟฟ้าขึ้นที่ผิวและประจุบวกอยู่ภายนอกตั้งแสดงแบบจำลองและสมการทางเคมีในรูปที่ 2.15 (ก) [23] โมเลกุลของออกซิเจนสร้างศักย์ไฟฟ้าขึ้นระหว่างผลึกออกไซด์โลหะซึ่งกีดขวางการไหลของอิเล็กตรอน จึงทำให้ความต้านทานของเซ็นเซอร์เพิ่มขึ้น เมื่อมีตัวอย่างที่ต้องการวัดผ่านเข้ามาทำให้ปริมาณออกซิเจนลดลง หรือทำให้เกิดการดีออกซิไดซ์ซึ่งขึ้น ทำให้เกิดการดึงออกซิเจนออกจากผิวของผลึกออกไซด์โลหะทำให้ความหนาแน่นประจุลบที่ผิวผลึกออกไซด์โลหะลดลง และทำให้ศักย์ไฟฟ้าซึ่งขวางการไหลของอิเล็กตรอนลดลงด้วย เป็นผลให้ความต้านทานของเซ็นเซอร์ลดลงดังแสดงในรูปที่ 2.15 (ข) [23]



รูปที่ 2.15 (ก) แบบจำลองอธิบายศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นที่ผิวของออกไซด์โลหะ

(ข) แบบจำลองอธิบายศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นที่ผิวของออกไซด์โลหะขณะทำการวัดแก๊ส [23]

สมการที่ 2.1 เป็นสมการเคมีอธิบายการทำงานของเซ็นเซอร์ขณะเซ็นเซอร์ทำปฏิกิริยากับออกซิเจนในสภาวะปกติออกซิเจนหนึ่งอะตอมจะจับอิเล็กตรอน (กระแสไฟฟ้าที่จ่ายให้กับเซ็นเซอร์) เกิดเป็น  $O^-$  ซึ่งจะขวางการเดินทางของกระแสไฟฟ้า เป็นเหตุให้กระแสไฟฟ้าไหลผ่านได้น้อยลงหรืออีกนัยหนึ่งคือความต้านทานของเซ็นเซอร์สูงขึ้นเอง



แต่เมื่อมีแก๊สตัวอย่างใด ๆ  $R(g)$  ผ่านเข้ามาจะจับกับออกซิเจนเป็นผลให้มีการดึงออกซิเจนออกจากตัวเซ็นเซอร์ดังสมการ 2.2 จึงเป็นเหตุให้  $O^-$  ที่ขวางการไหลของกระแสไฟฟ้าลดลงเป็นเหตุให้กระแสไฟฟ้าไหลได้สูงขึ้นหรืออีกนัยหนึ่งคือทำให้ความต้านทานของเซ็นเซอร์ลดลงนั่นเอง

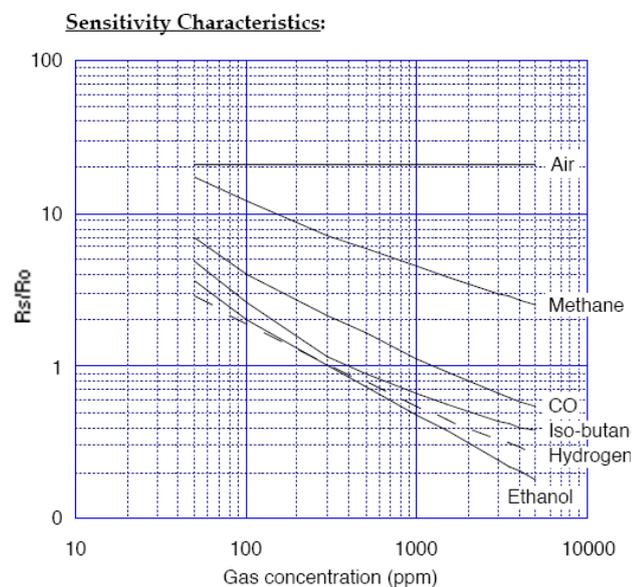


ความสัมพันธ์ระหว่างความต้านทานของเซ็นเซอร์ และความเข้มข้นของ Deoxidizing gas แสดงดังสมการที่ 2.2

$$R_s = A[C]^\alpha \quad (2.3)$$

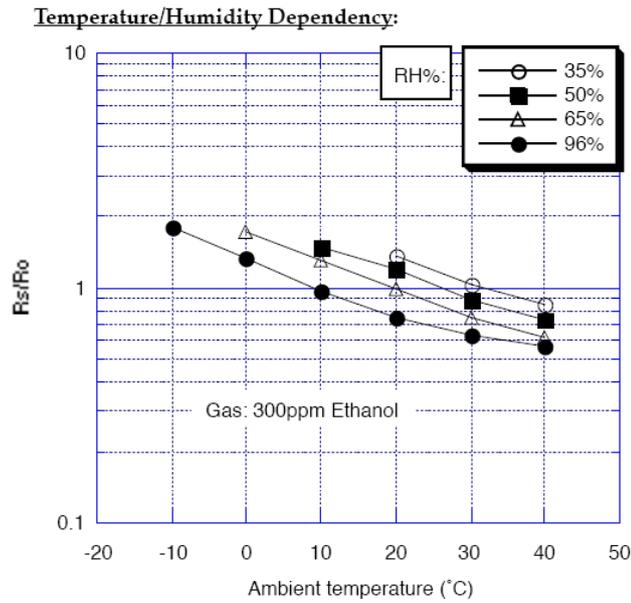
โดยที่  $R_s$  คือค่าความต้านทานของเซ็นเซอร์  $A$  คือค่าคงที่  $[C]$  คือค่าความเข้มข้นของแก๊ส และ  $\alpha$  คือความชันของกราฟความต้านทาน  $R_s$

ความไวต่อความเข้มข้นของแก๊สสามารถอธิบายด้วยอัตราส่วน ของความต้านทานของเซ็นเซอร์ ขณะที่ไม่มีแก๊สเป้าหมาย  $R_s$  ต่อความต้านทานของเซ็นเซอร์ที่อยู่ในอากาศ  $R_o$  ดังแสดงในรูปที่ 2.16 [15]



รูปที่ 2.16 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความต้านทานของเซ็นเซอร์ต่อปริมาณของแก๊ส [15]

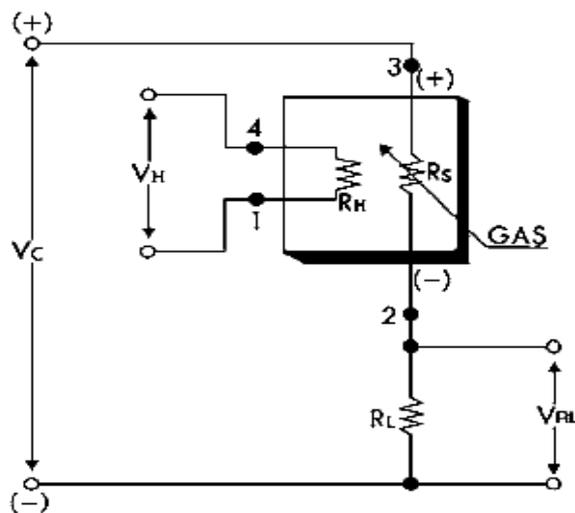
กราฟความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิของเซ็นเซอร์และความชื้นที่มีผลต่อความไวของเซ็นเซอร์แสดงดังรูปที่ 2.17 [15] เมื่ออุณหภูมิของเซ็นเซอร์เพิ่มขึ้นจะทำให้อัตราส่วน  $R_s / R_o$  ลดลง และในกรณีที่ความชื้นเพิ่มขึ้นก็จะทำให้อัตราส่วน  $R_s / R_o$  ลดลงด้วยเช่นกัน



รูปที่ 2.17 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิของเซ็นเซอร์และความชื้นที่มีผลต่อความไวของเซ็นเซอร์ [15]

## 2.6 วงจรของเซ็นเซอร์แบบโลหะออกไซด์

วงจรของเซ็นเซอร์ดังแสดงในรูปที่ 2.18 [15] จากวงจร  $V_H$  เป็นแรงดันไฟฟ้าที่จ่ายให้กับตัวทำความร้อน (Heater) เพื่อควบคุมอุณหภูมิให้กับเซ็นเซอร์ให้คงที่เพื่อควบคุมความไวของเซ็นเซอร์ให้คงที่อีกทีหนึ่ง เนื่องจากอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงมีผลต่อความไวของเซ็นเซอร์



รูปที่ 2.18 วงจรสำหรับเซ็นเซอร์แก๊ส [15]

ค่าความต้านทานของเซ็นเซอร์สามารถหาได้จากสมการที่ 2.4

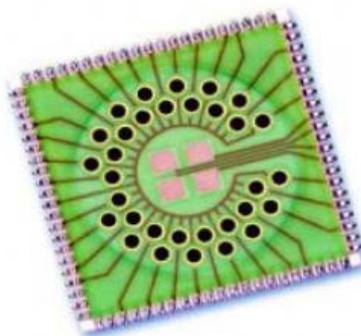
$$R_s = \left( \frac{V_C}{V_{RL}} - 1 \right) \times R_L \quad (2.4)$$

กำลังงานไฟฟ้าที่เซ็นเซอร์ใช้ไปสามารถหาได้จากสมการที่ 2.5

$$P_s = \frac{V_C^2 \times R_s}{(R_s + R_L)^2} \quad (2.5)$$

## 2.7 เซ็นเซอร์แบบรวม

จมูกของสัตว์เลี้ยงลูกด้วยนมอย่างสุนัขนั้นมีจำนวนเซ็นเซอร์รับกลิ่นนับล้านตัว สำหรับจมูกประดิษฐ์ที่มนุษย์สร้างขึ้นนั้นมีจำนวนเซ็นเซอร์ที่นำมาเชื่อมต่อกันตั้งแต่ 2 ตัวไปจนถึงพันตัว พร้อมใช้เทคนิคต่างๆ เข้ามาช่วย เมื่อมีความจำเป็นต้องใช้เซ็นเซอร์หลายตัวในการใช้งานกับจมูกอิเล็กทรอนิกส์ จึงได้มีงานวิจัยและพัฒนาเซ็นเซอร์ที่มีหลายๆตัวในตัวเดียวกันต่อกันอยู่เป็นอาร์เรย์ดังเช่นรูปที่ 2.19 [24] ดังนั้นจมูกอิเล็กทรอนิกส์ก็คือเครือข่ายของเซ็นเซอร์รับกลิ่นนั่นเอง โดยปกติแล้วเทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์ชนิดกลิ่นที่สำคัญคือ เทคโนโลยีการจดจำรูปแบบ (Pattern Recognition) ที่สามารถรวมข้อมูลสัญญาณจากเซ็นเซอร์เข้ามาแล้วตัดสินใจได้ว่าสิ่งนั้นคือกลิ่นของอะไร เสมือนจมูกของมนุษย์เมื่อเราเกิดขึ้นมานั้น เหมือนการทำงานของจมูกสิ่งมีชีวิตที่ต้องเรียนรู้ว่าดอกไม้มีกลิ่นอย่างไร สระระแหงมีกลิ่นอย่างไร วานิลามีกลิ่นอย่างไร รูปแบบของกลิ่นเหล่านั้นก็จะฝังอยู่ในสมองเรา ด้วยเหตุนี้เองเมื่อนักเทคโนโลยีทางอาหารรู้ว่ารูปแบบของกลิ่นที่สร้างความรู้สึกของ “ผัดซี๊เม้า” เป็นอย่างไร ก็สามารถนำสารเคมีที่ให้รูปแบบดังกล่าวใส่ลงไป ในบะหมี่สำเร็จรูปแล้วมาบอกผู้บริโภคว่าเป็น “รสผัดซี๊เม้า” ดังนั้นตลอดชีวิตของคนเราจะเกี่ยวข้องกับการเรียนรู้กลิ่นใหม่ จดจำกลิ่นนั้น และระลึกได้เมื่อได้รับกลิ่นเดิมนั้นอีก อยู่ตลอดเวลาทั้งชีวิต จมูกอิเล็กทรอนิกส์ก็ต้องการฝึกฝนเช่นเดียวกัน โดยต้องนำมาฝึกจดจำรูปแบบของกลิ่นต่างๆที่จะนำไปใช้งานในด้านนั้นๆ

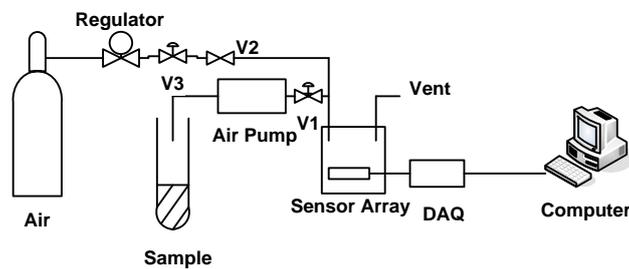


รูปที่ 2.19 เซ็นเซอร์อาร์เรย์ [24]

## 2.8 รูปแบบของจุ่มก๊อเล็กทรอนิกส์

### 2.8.1 จุ่มก๊อเล็กทรอนิกส์ระบบเปิด

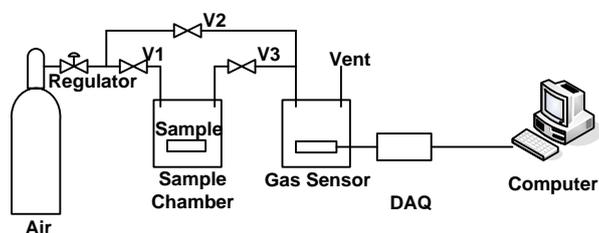
โครงสร้างของระบบจุ่มก๊อเล็กทรอนิกส์โดยทั่วไปมี 2 ลักษณะคือ จุ่มก๊อเล็กทรอนิกส์ในระบบเปิด และระบบปิด ในจุ่มก๊อเล็กทรอนิกส์ในระบบเปิดการตรวจวัดตัวอย่างจะทำการ ดูดตัวอย่างกลิ่นในระบบเปิดเข้าสู่ระบบตรวจวัดซึ่งมีเซ็นเซอร์อาร์เรย์อยู่ภายในดังในรูปที่ 2.20 โดยทั่วไประบบนี้ไว้สำหรับวิเคราะห์กลิ่นไอที่กระจายตัวอยู่ในบรรยากาศทั่วไป เช่น ปริมาณสารระเหยในโรงงาน ปริมาณกลิ่นในฟาร์มปศุสัตว์ หรือปริมาณสารระเหยหรือแก๊สพิษที่ฟุ้งกระจายอยู่ในอากาศ เป็นต้น



รูปที่ 2.20 จุ่มก๊อเล็กทรอนิกส์ระบบเปิด

### 2.8.2 จุ่มก๊อเล็กทรอนิกส์ระบบปิด

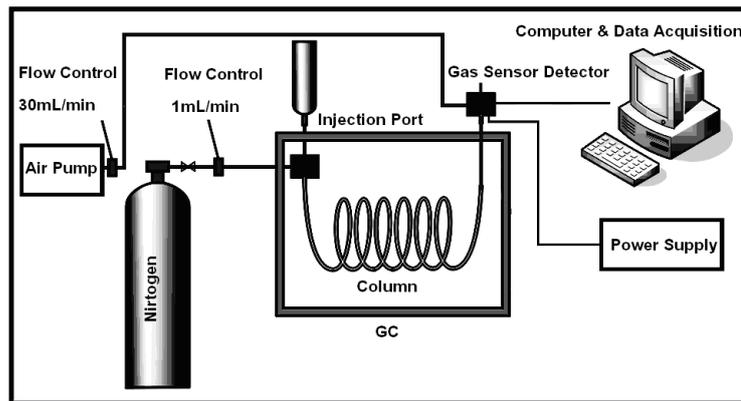
ในรูปที่ 2.21 เป็นจุ่มก๊อเล็กทรอนิกส์ในระบบปิด การตรวจวัดจะนำตัวอย่างวางในแชมเบอร์ (Chamber) แล้วใช้แรงดันของแก๊สนำตัวอย่างเข้าสู่ระบบตรวจวัด ลักษณะของจุ่มก๊อเล็กทรอนิกส์แบบนี้มักถูกนำไปใช้ในการวิเคราะห์คุณภาพของผลิตภัณฑ์ต่างๆ เช่น กาแฟ อาหาร น้ำหอม เครื่องดื่ม เป็นต้น



รูปที่ 2.21 จุ่มก๊อเล็กทรอนิกส์ระบบปิด

### 2.8.3 จมูกอิเล็กทรอนิกส์ระบบแก๊สโครมาโตกราฟี (Gas Chromatography, GC)

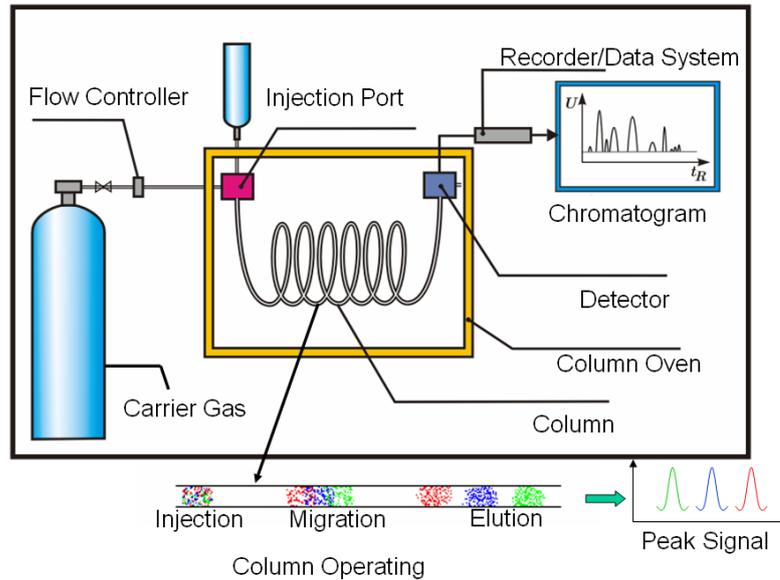
ในรูปที่ 2.22 เป็นจมูกอิเล็กทรอนิกส์แบบที่ใช้เทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟี โดยเพิ่มส่วนของคอลัมน์เข้ามาเพื่อทำให้เกิดการแยกของตัวอย่างและมีรูปแบบของผลการวัดที่ได้แตกต่างกันไปขึ้นอยู่กับชนิดของตัวอย่าง การตรวจวัดจะนำตัวอย่างเข้าสู่ตำแหน่งอินเจคเตอร์ (Injector) แล้วใช้แรงดันของแก๊สนำตัวอย่างเข้าสู่ระบบตรวจวัด ซึ่งจะทำให้ตัวอย่างเข้าสู่คอลัมน์ซึ่งทำหน้าที่หน่วงการเคลื่อนที่ของตัวอย่าง ทำให้ตัวอย่างที่ออกมาใช้เวลาที่เหลื่อมล้ำกันขึ้นอยู่กับชนิดของสาร ทำให้สามารถตรวจรู้ชนิดได้ [25][26]



รูปที่ 2.22 จมูกอิเล็กทรอนิกส์แบบแก๊สโครมาโตกราฟี [25][26]

### 2.9 หลักการทำงานของระบบแก๊สโครมาโตกราฟี (Gas Chromatography)

หลักการใหม่นำเสนอเทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟี[25][26] แยกชนิดของกลิ่นไอสารเคมี แล้วนำกลิ่นที่ได้จากการแยกชนิดแล้วมาทำการวัดอีกทีหนึ่ง โดยหลักการทำงานของแก๊สโครมาโตกราฟี แสดงดังรูปที่ 2.23 [27]



รูปที่ 2.23 หลักการทำงานของ แก๊สโครมาโตกราฟี [27]

แก๊สโครมาโตกราฟี หรือที่เรียกว่าเครื่อง จีซี เป็นเครื่องมือวิเคราะห์ (Analytical Instrument) ที่ใช้ในการวิเคราะห์องค์ประกอบของสารประกอบต่างๆ โดยอาศัยหลักการแยกองค์ประกอบของสารตัวอย่างในขณะที่สารตัวอย่างขณะวิเคราะห์จะอยู่ในรูปของแก๊ส การแยกองค์ประกอบของสารที่กระจายอยู่ระหว่างเฟสที่ไม่ผสมกันสองเฟส คือ เฟสอยู่กับที่ (Stationary Phase) และ เฟสเคลื่อนที่ (Mobile Phase) องค์ประกอบของสารตัวอย่างซึ่งมีคุณสมบัติทางกายภาพและเคมีที่แตกต่างจากเฟสทั้งสองจะเคลื่อนที่ผ่านด้วยอัตราเร็วที่แตกต่างกันจึงทำให้เกิดการแยกกัน

สารแต่ละตัวจะถูกแก๊สพา (Carrier Gas) เป็นเฟสเคลื่อนที่พาตัวอย่างผ่านเข้าไปจากตำแหน่งฉีดตัวอย่างซึ่งตัวอย่างอาจจะอยู่ในรูปของแก๊ส หรือของเหลว ณ จุดนี้หากตัวอย่างเป็นของเหลวจะถูกเปลี่ยนสภาพเป็นแก๊ส จากนั้นตัวอย่างจะถูกแก๊สพา พาเข้าสู่ คอลัมน์ (Column) ภายในคอลัมน์จะบรรจุเฟสอยู่กับที่เอาไว้ องค์ประกอบของสารตัวอย่างซึ่งมีคุณสมบัติทางกายภาพและเคมีที่แตกต่างจากเฟสทั้งสองจะเคลื่อนที่ผ่านด้วยอัตราเร็วที่แตกต่างกันจึงทำให้เกิดการแยกกัน กล่าวคือหากสารตัวใดมีน้ำหนักโมเลกุลน้อยกว่าก็จะเดินทางได้เร็วกว่าสารที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงกว่า และ สารตัวใดละลายอยู่ในเฟสคงที่ได้ดีกว่าก็จะเดินทางได้ช้ากว่าสารตัวที่ละลายในเฟสคงที่ได้ไม่ดี การแยกทำให้เราสามารถวิเคราะห์ในเชิงคุณสมบัติ (Quality) ได้ เมื่อสารตัวอย่างที่ถูกแยกโดยคอลัมน์ถูกแก๊สพา พามาจนถึงปลายทางก็จะโดนตรวจวัดโดยดีเทคเตอร์ (Detector) ได้สัญญาณไฟฟ้า ซึ่งสัญญาณไฟฟ้าที่ได้จะมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับปริมาณของสารตัวอย่างนั้นๆ จึงทำให้เราสามารถวิเคราะห์ในเชิงปริมาณ (Quantity) ได้ โดยสัญญาณไฟฟ้าจากดีเทคเตอร์จะถูกบันทึกเป็นโครมาโตแกรม (Chromatogram) ซึ่งอาจจะมีหลายรูปแบบ เช่นเรคคอร์ดเตอร์ (Recorder) พล็อตเตอร์ (Plotter) อินทิเกรเตอร์ (Integrator) หรือคอมพิวเตอร์ (Computer) เป็นต้น

### 2.9.1 หลักการทำงานของคอลัมน์ (Column)

โครมาโตกราฟี (Chromatography) [25] เป็นเทคนิคในการแยกองค์ประกอบต่างๆในของผสมที่อยู่ในสถานะสมดุลระหว่างเฟส 2 เฟสออกจากกัน โดยอาศัยความแตกต่างของการกระจายตัว

เทคนิคนี้คิดค้นครั้งแรกโดย นักพฤกษศาสตร์ชาวรัสเซีย ชื่อ Mikahail Tswett ในช่วงต้นศตวรรษที่ 20 ได้ทำการแยกองค์ประกอบที่มีสีในพืช โดยผ่านสารละลายที่สกัดได้จากพืชลงในคอลัมน์แก้วที่บรรจุด้วยผงชอล์ก (  $\text{CaCO}_3$  ) องค์ประกอบต่างๆในสารละลายถูกแยก สามารถมองเห็นเป็นแถบสีต่างๆในคอลัมน์ จึงตั้งชื่อโดยใช้ภาษากรีกว่า “chroma” (สี) และ “graphien” (เขียน)

เทคนิคโครมาโตกราฟีได้ถูกนำมาใช้สำหรับการแยก การตรวจสอบ และวัดปริมาณขององค์ประกอบทางเคมีของสารผสมต่างๆ โดยอาศัยหลักการกระจายตัวระหว่างเฟส 2 เฟส โดยเฟสหนึ่งอยู่กับที่และอีกเฟสหนึ่งเคลื่อนที่ ในปัจจุบันเป็นเทคนิคที่มีบทบาทสำคัญมาก ไม่ว่าจะเป็งานวิเคราะห์ทางด้านกรวิจัย พัฒนา ตลอดจนงานทางด้านการปรับปรุงคุณภาพในห้องปฏิบัติการต่างๆ

#### ก. กระบวนการทางโครมาโตกราฟี

ในระบบโครมาโตกราฟี โมเลกุลของตัวถูกละลาย หรือสารที่สนใจจะกระจายตัวอยู่ระหว่างเฟส 2 เฟส ซึ่งไม่ละลายซึ่งกันและกัน โดยเฟสหนึ่งจะเคลื่อนที่เป็นของเหลว และของไหล และอีกเฟสหนึ่งอยู่กับที่

อัตราการเคลื่อนที่ของตัวถูกละลายแต่ละชนิด จะกำหนดโดยค่าสัมประสิทธิ์การกระจายตัว (Distribution Coefficient,  $K$  ) ซึ่งสามารถแสดงความสัมพันธ์ได้ดังนี้

$$K = \frac{C_s}{C_m} \quad (2.6)$$

$C_s$  คือ ความเข้มข้นของตัวถูกละลายในเฟสอยู่กับที่

$C_m$  คือ ความเข้มข้นของตัวถูกละลายในเฟสเคลื่อนที่

ตัวถูกละลายที่กระจายตัวได้มากในเฟสเคลื่อนที่ จะเคลื่อนที่ได้เร็วกว่า

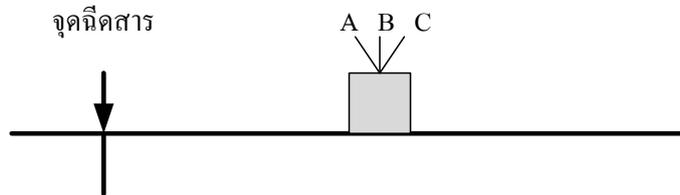
ส่วนตัวถูกละลายที่กระจายตัวในเฟสอยู่กับที่ได้ดีกว่า จะเคลื่อนที่ได้ช้ากว่า

ดังนั้น ขนาดการแยกจะขึ้นอยู่กับสมบัติทางเคมี และกายภาพของตัวถูกละลาย เฟสอยู่กับที่ และเฟสเคลื่อนที่

เมื่อเราใส่ของผสมที่มี 3 องค์ประกอบ (A,B,C) ลงส่วนบนของคอลัมน์โครมาโตกราฟี องค์ประกอบต่างๆ เหล่านี้จะผ่านไปนคอลัมน์ และออกไปสู่ตัวตรวจวัด และเครื่องบันทึกสัญญาณตามลำดับ

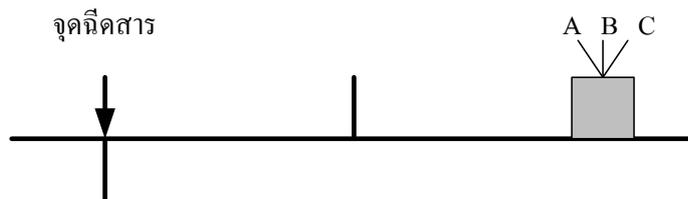
ในขณะที่องค์ประกอบต่างๆเคลื่อนที่ตามคอลัมน์ แต่ละองค์ประกอบจะเกิดอันตรกริยากับเฟสอยู่กับที่ซึ่งสามารถแบ่งออกได้เป็น

- กรณีที่ 1 เมื่อองค์ประกอบทั้ง 3 ไม่เกิดอันตรกริยากับเฟสอยู่กับที่เลยดังรูปที่ 2.24



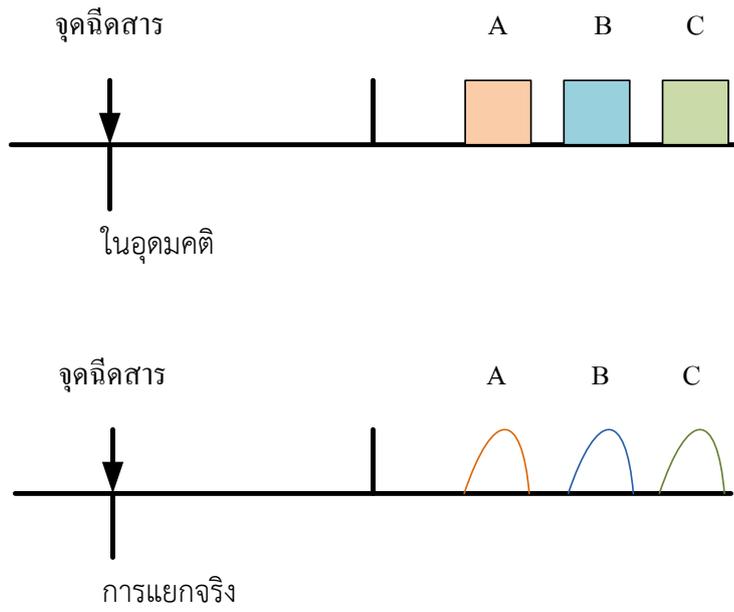
รูปที่ 2.24 เมื่อองค์ประกอบทั้ง 3 ไม่เกิดอันตรกริยากับเฟสอยู่กับที่เลย [25]

- กรณีที่ 2 เมื่อองค์ประกอบทั้ง 3 เกิดอันตรกริยากับเฟสอยู่กับที่เท่ากัน ทำให้เกิดการหน่วงเหนี่ยวแต่ไม่มีการแยกเกิดขึ้นดังรูปที่ 2.25



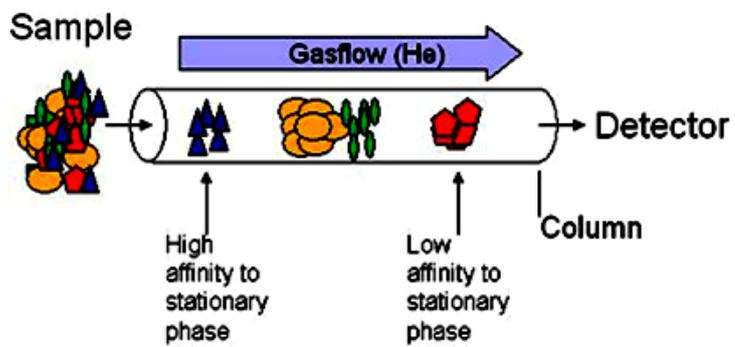
รูปที่ 2.25 เมื่อองค์ประกอบทั้ง 3 เกิดอันตรกริยากับเฟสอยู่กับที่เท่ากัน [25]

- กรณีที่ 3 เมื่อองค์ประกอบทั้ง 3 เกิดอันตรกริยากับเฟสอยู่กับที่แตกต่างกัน ทำให้เกิดการหน่วงเหนี่ยวและมีการแยกเกิดขึ้นดังรูปที่ 2.26



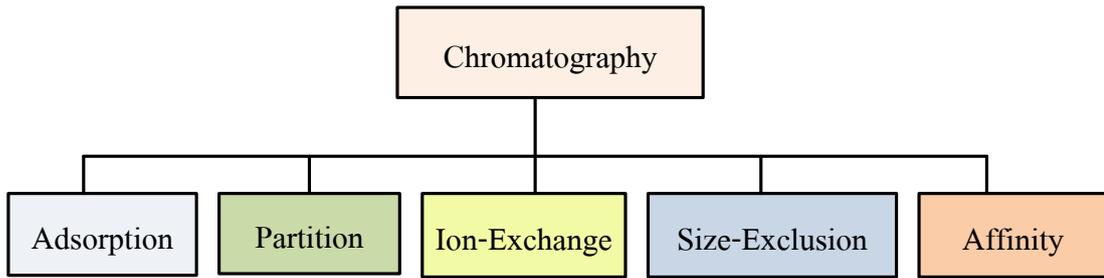
รูปที่ 2.26 เมื่อองค์ประกอบทั้ง 3 เกิดอันตรกิริยากับเฟสอยู่กับที่ที่แตกต่างกัน [25]

ในการแยกจริง การกระบวนกรขยายของแถบ (Band broadening) ทำให้ความเข้มข้นขององค์ประกอบต่างๆ ในเฟสเคลื่อนที่เปลี่ยนลักษณะการทำงานของคอลัมน์แสดงดังรูปที่ 2.27



รูปที่ 2.27 การทำงานของ Column [28]

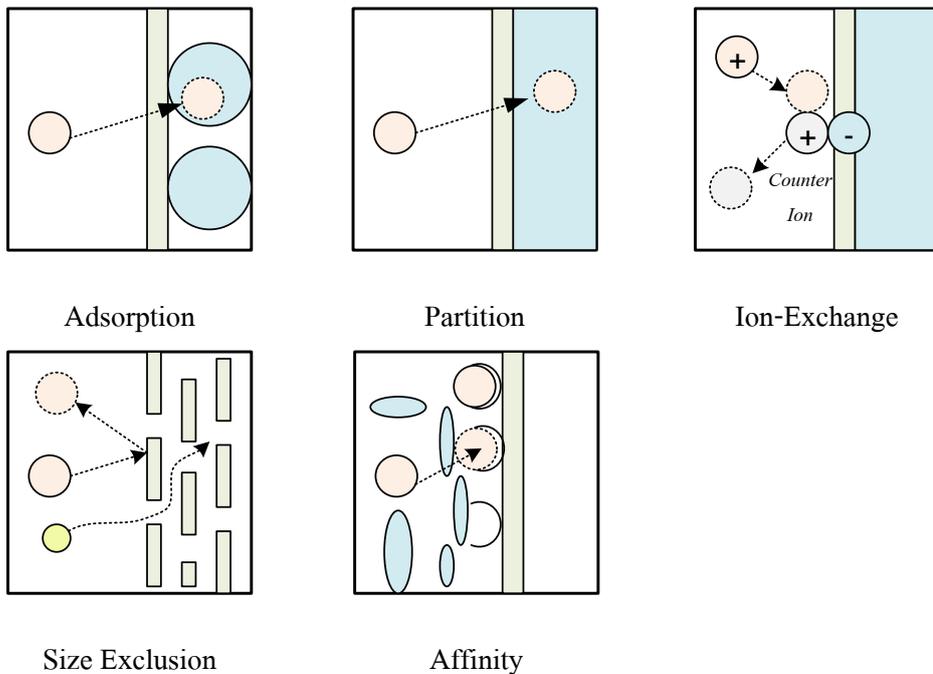
ข. การจำแนกโดยอาศัยกลไกของการหน่วงเหนี่ยวแบบต่างๆแสดงดังรูปที่ 2.28



รูปที่ 2.28 กลไกของการหน่วงเหนี่ยว [25]

ลักษณะกลไกการหน่วงเหนี่ยวมีทั้งหมด 5 กลไกดังแสดงในรูปที่ 2.29 ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้

1. การดูดซับ ( Adsorption Chromatography ) คือการแข่งขันระหว่างแก๊สเฟสเคลื่อนที่และตัวดูดซับ
2. การแบ่งส่วน ( Partition Chromatography ) คือการแข่งขันระหว่างแก๊สเฟสเคลื่อนที่และของเหลวเฟสอยู่กับที่
3. การแลกเปลี่ยนไอออน ( Ion-Exchange Chromatography ) คือการแข่งขันระหว่างแก๊สเฟสเคลื่อนที่และเฟสอยู่กับที่ที่เป็นไอออน
4. การขจัดขนาด ( Size Exclusion Chromatography ) คือการร่อนขนาดโมเลกุล
5. ค่าสัมพรรคภาพ ( Affinity Chromatography ) คือกลไกการล็อกและคีย์ (Lock and Key)



รูปที่ 2.29 ไดอะแกรมการจำแนกวิธีโครมาโตกราฟีโดยอาศัยกลไกของการหน่วงเหนี่ยว [25]

## 2.9.2 พีคโครมาโตแกรมและพารามิเตอร์ที่เกี่ยวข้อง

### ก. พีค (Peak)

เมื่อตัวถูกละลายเคลื่อนที่ไปกับเฟสอยู่กับที่ แถบของตัวถูกละลายจะขยายขึ้น เมื่อแถบการแยกนั้นเข้าสู่ตัวตรวจวัด จะมีการกระจายในลักษณะปกติ ในเครื่องบันทึก แต่ละองค์ประกอบที่ออกมาจะมองเป็นในรูปที่แตกต่างไปจากเส้นฐาน เรียกว่า “พีค” ดังแสดงในรูปที่ 2.30 สำหรับสารประกอบหนึ่งๆพื้นที่ หรือ ความสูงของพีคจะสัมพันธ์โดยตรงกับความเข้มข้น



รูปที่ 2.30 พีค [25]

### ข. ความสูงของพีค (Peak height, $h$ )

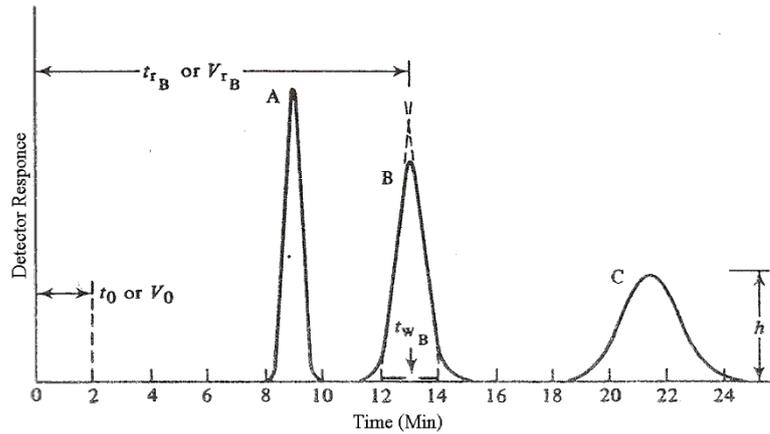
การวัดจากเส้นฐานจนถึงจุดยอดของพีค

### ค. พื้นที่ของพีค (Peak Area, $A$ )

พื้นที่ที่ล้อมรอบด้วยเส้นรอบพีคกับเส้นที่ฐาน

## 2.9.3 โครมาโตแกรม (Chromatogram)

อนุกรมของพีคจากองค์ประกอบในสารผสมตัวอย่างที่ถูกแยกออกมา เรียกว่า “โครมาโตแกรม” ดังรูปที่ 2.31 ในเทคนิคคอลัมน์โครมาโตกราฟี โครมาโตกราฟีเป็นการพล็อตการตอบสนองของตัวตรวจวัดที่เป็นฟังก์ชันกับเวลา หรือปริมาตร การตอบสนองโดยปกติจะเป็นสัดส่วนกับความเข้มข้น ส่วนในโครมาโตกราฟีชนิดแผ่น โครมาโตแกรมคือผิวหน้าของตัวดูดซับที่พัฒนาแล้วของแถบ หรือจุดที่แยกจากกัน



รูปที่ 2.31 ค่าพารามิเตอร์พื้นฐานต่างๆของพีค [25]

ก. Retention

เป็นการวัดอันตรกิริยาสัมพันธ์ของตัวถูกละลายเทียบกับเฟสเคลื่อนที่ ที่เคลื่อนที่ไปบนเฟสอยู่กับที่สามารถวัดและแสดงได้หลายวิธี

ถ้าออกมาในรูปแบบของเวลา เรียกว่า Retention time ( $t_0$  ,  $t_m$  หรือ  $t_R$ )

ถ้าออกมาในรูปแบบของปริมาตร เรียกว่า Retention Volume ( $V_0$  ,  $V_m$  หรือ  $V_R$  )

หรือในค่าปัจจัยของความจุ (capacity factor,  $k'$ )

ความสัมพันธ์ระหว่างค่า retention time และ retention volume

$$V_0 = t_0 \times F \text{ หรือ } V_m = t_m \times F \tag{2.7}$$

เมื่อ  $F$  (Flow rate) คืออัตราการไหลของเฟสเคลื่อนที่

$t_0$  หรือ  $t_m$  (holdup time หรือ dead time) คือเวลาที่โมเลกุลไม่ถูกหน่วงเหนี่ยวเลยเดินทางไปถึงจุดสูงสุดของพีค

$t_R$  (retention time) คือเวลาที่ตัวถูกละลายเดินทางจากจุดเริ่มฉีดสารไปถึงจุดสูงสุดของพีค

$V_0$  หรือ  $V_m$  (Void Volume หรือ dead volume) คือปริมาตรของตัวทำละลายจากจุดเริ่มฉีดสารไปจนถึงจุดสูงสุดของพีค เท่ากับปริมาตรของคอลัมน์ที่ไม่ถูกครอบครองด้วยสารที่บรรจุอยู่

$V_R$  (retention Volume) คือปริมาตรของสารละลายจากจุดเริ่มฉีดสารไปจนถึงจุดสูงสุดของพีค

ความสัมพันธ์รวมระหว่างค่า  $k'$ ,  $t_R$  และ  $K$  จะได้สมการพื้นฐานของการหน่วงเหนี่ยวคือ

$$V_R = V_m + KV_S \tag{2.8}$$

เมื่อ  $K$  คือค่าสัมประสิทธิ์การกระจายตัว

$V_m$  คือปริมาตรของเฟสเคลื่อนที่

และ  $V_s$  คือปริมาตรของเฟสอยู่กับที่

ค่า retention จะถูกควบคุมโดยองค์ประกอบในเฟสเคลื่อนที่

ตัวทำละลายที่ให้ค่า retention ต่ำ เรียกว่า Strong Solvent

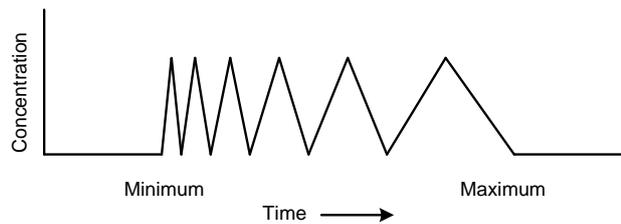
ตัวทำละลายที่ให้ค่า retention สูง เรียกว่า Weak Solvent

ข. ปัจจัยความจุ (Capacity factors,  $k'$ )

ค่าเวลาที่เกิดพีคหรือรีเทนชัน ไทม์ (retention time) ยังสามารถแสดงดังในรูปของ ปัจจัยความจุ ( $k'$ ) ดังกล่าวมาแล้ว ค่าปัจจัยความจุของคอลัมน์หนึ่งๆ เป็นการวัดความแข็งแรงของ อันตรกิริยาของสารตัวอย่างกับสารที่บรรจุในคอลัมน์โดยตรง หรือเป็นการวัดเวลาที่องค์ประกอบในสาร ตัวอย่างอยู่กับเฟสอยู่กับที่

สำหรับการแยกโดยโครมาโตกราฟีของเหลวที่มีประสิทธิภาพ คอลัมน์จะต้องมีความจุเพียงพอที่จะหน่วงเหนี่ยวสารตัวอย่าง และสามารถที่จะแยกองค์ประกอบต่างๆในคอลัมน์ได้อย่างชัดเจนรูปที่

2.32 แสดงการเกิดพีคลักษณะต่างๆอันเกิดจากค่าความจุของพีค



รูปที่ 2.32 การแยกทางทฤษฎีที่ใช้อธิบายแนวคิดของความจุของพีค [25]

ค่าปัจจัยความจุของ ( $k'$ ) ของคอลัมน์ กำหนดโดยสมการ

$$k' = \frac{(t_R - t_0)}{t_0} = \frac{(V_R - V_0)}{V_0} \quad (2.9)$$

ค่า  $t_R - t_0 = t_R'$  (adjusted retention time หรือ corrected retention time)

ค่า  $V_R - V_0 = V_R'$  (adjusted retention volume หรือ corrected retention volume)

คอลัมน์ที่มีค่า  $k'$  สูงจะสามารถยืดเหนี่ยวสารได้ดีกว่า ซึ่งจะช่วยให้ปรับปรุงการแยก แต่จะใช้เวลานานขึ้น โดยปกติ

$k' = 1$  หมายความว่าตัวถูกละลายจะใช้เวลา 50 % ของทั้งหมดในคอลัมน์ในเฟสของเหลว และอีก 50% ของเวลาทั้งหมดถูกดูดซับหรือละลายในเฟสอยู่กับที่

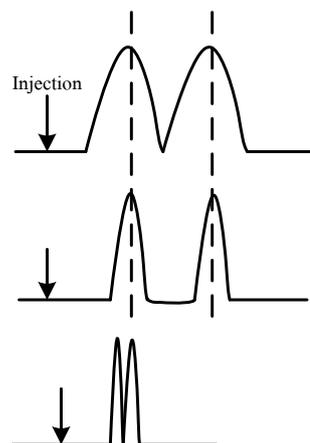
$2 < k' < 5$  จะเป็นค่าที่ทำให้ความสมดุลระหว่างเวลาวิเคราะห์และการแยกที่ดี สำหรับตัวถูกละลายส่วนมากในการแยกโดยโครมาโตกราฟีของเหลว ค่า  $k'$  ควรจะอยู่ในช่วง 1-10 เป็นที่ยอมรับได้

ค. ความจำเพาะเจาะจง (Selectivity,  $\alpha$ )

เป็นการวัดระหว่างพีคที่อยู่ติดกัน ค่าความจำเพาะเจาะจงของระบบเป็นการบอกความแตกต่างของรีเทนชัน ไทม์ (retention time) หรือรีเทนชันโวลุ่ม (retention Volumes) ระหว่างพีค 2 พีค จะบอกถึงว่าระบบโครมาโตกราฟีมีประสิทธิภาพพออย่างไรที่จะแยกองค์ประกอบทั้งสองออกจากกัน ดังแสดงการแยกของพีคในรูปที่ 2.33

ซีเลคตีวิตี (Selectivity) ยังหมายถึงความแตกต่างของการดูดซับหรือการละลาย เป็นการวัดความสามารถของเฟสอยู่กับที่ ในการบอกความแตกต่างระหว่างองค์ประกอบ 2 ชนิด

ถ้าหากองค์ประกอบทั้ง 2 มีการละลายเท่ากันในเฟสอยู่กับที่ ก็จำไม่มีความแตกต่างระหว่างองค์ประกอบทั้งสอง ดังนั้นจะไม่มีแยกเกิดขึ้น



รูปที่ 2.33 การแยกของพีค [25]

สมการทางคณิตศาสตร์ที่ใช้แสดง ความจำเพาะเจาะจง (Selectivity,  $\alpha$ ) กำหนดว่าเป็น

$$\alpha = \frac{t_2 - t_0}{t_1 - t_0} = \frac{V_2 - V_0}{V_1 - V_0} = \frac{k_2'}{k_1'} \quad (2.10)$$

ค่า  $\alpha=1$  นั่นคือ  $t_2 = t_1$

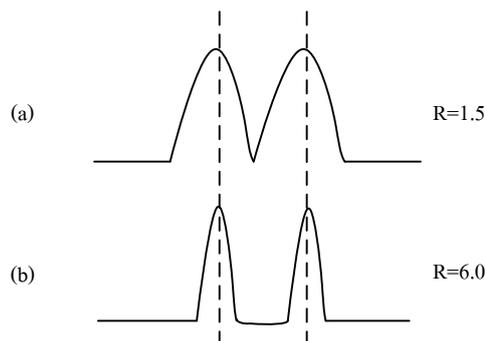
$\alpha = \infty$  องค์ประกอบที่ ถูกชะออกมาในวอยด์ โวลุ่ม (void volumn)

ในเทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟี ค่าความจำเพาะเจาะจงของคอลัมน์หนึ่งๆ หากไม่เพียงพอที่อุณหภูมิใดๆ วิธีการเดียวที่จะใช้ในการปรับปรุงคือการเปลี่ยนเฟสของเหลวของเฟสอยู่กับที่

ต่างๆ โดยใช้แม็ครีโนลด์ นัมเบอร์ (McRenolds number) เป็นแนวทางได้ ทั้งนี้เนื่องจากแก๊สตัวพา ที่ใช้ในจีซีเป็นแก๊สเฉื่อย และไม่มีส่วนร่วมในกลไกการแยก

ง. ขนาดของการแยก (Resolution,  $R$ )

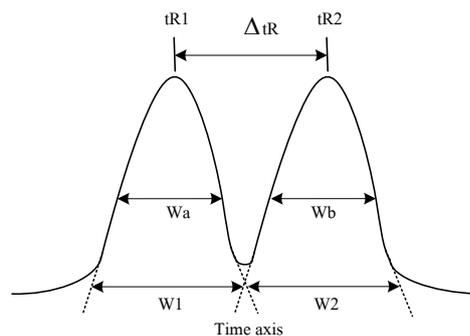
เมื่อ 2 องค์ประกอบซึ่งแทนด้วยพีค 2 พีคในโครมาโตแกรม จะสามารถอธิบายการแยกด้วยเทอม Resolution ( $R$ ) หมายถึงขนาดของการแยก เป็นการวัดความสามารถโดยรวมของระบบโครมาโตกราฟีที่จะแยกคู่ของตัวถูกละลายออกจากกันได้ดีเพียงไรตัวอย่างขนาดการแยกของพีคแสดงดังรูปที่ 2.34 ซึ่งมีขนาดการแยกเป็น 1.5 และ 0.6 ตามลำดับ



รูปที่ 2.34 เปรียบเทียบขนาดการแยกของพีค 2 พีค [25]

วัตถุประสงค์หลักของโครมาโตกราฟี คือการแยกองค์ประกอบต่างๆในของผสม เทอม Resolution ใช้อธิบายในแง่ปริมาณว่าบรรลุวัตถุประสงค์หรือไม่ ค่า  $R$  กำหนดว่าเป็น ความแตกต่างของค่า Retention timeหารด้วยค่าเฉลี่ยของความกว้างของพีค ค่าขนาดการแยกที่ต้องการ จะขึ้นอยู่กับความสูงสัมพัทธ์ของพีค และความถูกต้องที่ต้องการดังแสดงในรูปที่ 2.35

สมการที่ใช้ในการกำหนดค่า  $R$  ในทางทฤษฎีคือ



รูปที่ 2.35 การแยกของพีค 2 พีค [25]

$$R = \frac{\Delta t_R}{4\sigma} = \frac{t_{R_2} - t_{R_1}}{0.5(w_1 + w_2)} \quad (2.11)$$

หรือ

$$R = \frac{2(t_{R_2} - t_{R_1})}{1.699(w_a + w_b)} \quad (2.12)$$

$R = 1.0$  พีค 2 พีคมีการแยก 98% ที่เส้นฐาน หมายความว่าถ้าลากเส้นตั้งฉากระหว่างร่อง  
ระหว่างพีค 2 พีคกับเส้นฐาน จะมีพื้นที่ของพีคทั้งสองซ้อนทับกันเพียง 2 %

$R = 1.5$  ได้รับการแยกที่เส้นฐานของพีค 2 พีค จะมีพื้นที่ของพีคทั้งสองซ้อนทับกันเพียง 0.3 %

$R = 2.0$  เหมาะกับการแยกที่ย่างยาก

ขนาดการแยกขององค์ประกอบในของผสม จะขึ้นอยู่กับ 3 ปัจจัยคือ Retention ( $k'$ )

Selectivity ( $\alpha$ ) และ Efficiency ( $N$ )

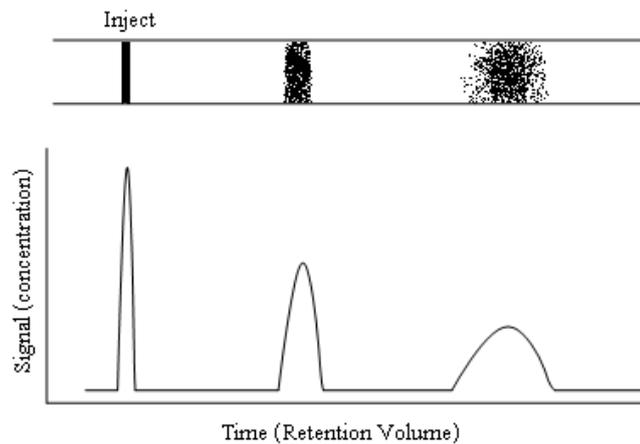
ดังนั้น  $R$  ซึ่งเป็นเทอมที่ใช้อธิบายขนาดของการแยก ระหว่างแถบของพีค 2 พีค ที่อยู่ติดกัน ซึ่งจะเป็นผลสุทธิของค่า  $\alpha$ ,  $N$  และ  $k'$  ของคอลัมน์ สมการ Resolution คือ

$$R = \left( \frac{\sqrt{N}}{4} \right) \left( \frac{\alpha - 1}{\alpha} \right) \left( \frac{k'}{1 + k'} \right) \quad (2.13)$$

วิธีที่มีประสิทธิภาพสูงสุดของการเปลี่ยนขนาดของการแยก คือการเปลี่ยนความจำเพาะเจาะจง ( $\alpha$ ) หรือความจุ ( $k'$ ) ของคอลัมน์ ผลจากการเพิ่มค่า  $N$  โดยการเพิ่มความยาวของคอลัมน์ หรืออัตราการไหลจะไม่มีผลมากนัก

#### 2.9.4 การขยายแถบของการแยกและประสิทธิภาพของคอลัมน์

การขยายแถบของการแยกและประสิทธิภาพของคอลัมน์ (Band broadening and Column efficiency) เมื่อเริ่มใส่สารตัวอย่างลงบนส่วนบนสุดของคอลัมน์ ความกว้างของแถบสารตัวอย่างจะแคบ จนกระทั่งองค์ประกอบต่างๆถูกชะออกมาที่ปลายสุดของคอลัมน์ แถบของสารจะขยายกว้างขึ้นปรากฏการณ์เช่นนี้เกิดขึ้นเนื่องจากว่า ในขณะที่ของผสมในสารตัวอย่างเคลื่อนที่ไปตามคอลัมน์ด้วยเฟสเคลื่อนที่ องค์ประกอบต่างๆจะเกิดอันตรกิริยาและถูกยึดเหนี่ยวด้วยเฟสอยู่กับที่และเฟสเคลื่อนที่ต่างหาก อันตรกิริยานี้ พร้อมกับเส้นทางในการเคลื่อนที่ของตัวถูกละลายในเฟสเคลื่อนที่ต่างๆ ทำให้แถบของสารขยายขึ้น เรียกกระบวนการนี้ว่าแบนด์บรอดดิง (Band Broadening) ซึ่งจะเป็นตัวกำหนดขนาดที่สารสององค์ประกอบจะแยกออกจากกัน ซึ่งควรจะลดให้มีค่าต่ำสุดดังแสดงในรูปที่ 2.36



รูปที่ 2.36 การขยายของแถบของสารเมื่อผ่านเข้าไปในคอลัมน์ [25]

ทฤษฎีที่ใช้อธิบายประสิทธิภาพของคอลัมน์ ประสิทธิภาพของคอลัมน์ คือตัวเลขที่ใช้อธิบายความกว้างของแถบ ซึ่งจะเป็นฟังก์ชันกับค่า retention time และอธิบายในเทอมของจำนวนเพลททางทฤษฎี (number of a theoretical plate,  $N$ ) ประสิทธิภาพของคอลัมน์ จะขึ้นอยู่กับความยาวของคอลัมน์ และขนาดของอนุภาคที่บรรจุอยู่ในคอลัมน์ และอัตราการไหลของเฟสเคลื่อนที่ ทฤษฎีที่นำมาใช้ในการอธิบายประสิทธิภาพของคอลัมน์ มีอยู่ด้วยกัน 2 ทฤษฎีคือ

1. ทฤษฎีเพลท (Plate Theory) ซึ่งเสนอโดย Martin และ Syngge ได้ให้วิธีการที่ง่ายและสะดวกที่จะวัดสมรรถนะและประสิทธิภาพของคอลัมน์
2. ทฤษฎีอัตรา (Rate Theory) ซึ่งเสนอโดย van Deemter และคณะ ได้ให้วิธีการที่จะวัดปัจจัยต่างๆที่มีผลต่อการขยายของแถบการแยกและการปรับความเหมาะสมของประสิทธิภาพ

#### ก. ทฤษฎีเพลท (Plate Theory)

สมมุติฐานที่สำคัญของทฤษฎีนี้คือ มีสภาวะสมดุลเกิดขึ้นอย่างต่อเนื่องของตัวถูกละลายระหว่างเฟสอยู่กับที่และเฟสเคลื่อนที่ ข้อบกพร่องของทฤษฎีนี้คือไม่ได้พิจารณาถึงผลของการขยายแถบในการแยก และอิทธิพลของตัวแปรต่างๆเช่น

- ขนาดของอนุภาค
- ปริมาณของเฟสอยู่กับที่
- ความหนืดของตัวชะสาร
- และอัตราการไหลที่มีผลต่อสมรรถนะของคอลัมน์

ในทฤษฎีนี้จะพิจารณาว่าคอลัมน์โครมาโตกราฟีประกอบด้วยชั้นบางๆ หรือเพลทจำนวนมากในแต่ละเพลทจะมีตัวถูกละลายอยู่ในสภาวะสมดุลระหว่างเฟสอยู่กับที่และเฟสเคลื่อนที่ ดังนั้นจำนวนเพลททางทฤษฎี ( $N$ ) ยิ่งมีค่ามาก คอลัมน์ก็ยิ่งจะมีประสิทธิภาพมาก การเคลื่อนที่ของตัว

ถูกละลายไปตามคอลัมน์จะถูกพิจารณาว่า เป็นการเคลื่อนย้ายเป็นขั้นๆจากเพลททางทฤษฎีหนึ่งไปยังเพลทต่อไป เหมือนการกลั่นลำดับส่วน ถ้าเพลททางทฤษฎียิ่งบางมาก จำนวนเพลทยิ่งมีค่ามาก สำหรับคอลัมน์ที่มีความยาวค่าหนึ่งๆซึ่งแสดงโดยความสัมพันธ์ดังนี้

$$H = \frac{L}{N} \quad (2.14)$$

$L$  คือความยาวของคอลัมน์ (mm)

$N$  คือจำนวนเพลททางทฤษฎี

$H$  คือความสูงทางทฤษฎีของเพลทหนึ่งเพลท (Height Equivalent to a Theoretical Plate, HETP,  $H$ ) เมื่อค่า  $H$  ยิ่งมีค่าน้อย ประสิทธิภาพคอลัมน์จะมีค่ามาก

โดยทั่วไป  $H$  จะมีค่าน้อย เมื่อ

1. ขนาดของอนุภาคเล็กและบรรจุสม่ำเสมอ
2. อัตราการไหลของเฟสเคลื่อนที่ต่ำ
3. ความหนืดของเฟสเคลื่อนที่ต่ำ
4. อุณหภูมิการแยกสูงขึ้น
5. ขนาดของอนุภาคของโมเลกุลตัวถูกละลายเล็ก

ประสิทธิภาพ ( $N$ ) จะอธิบายในเทอมของค่า retention time ( $t_R$ ) ของตัวถูกละลาย โดยจะวัดที่จุดยอดของพีค และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน ( $\sigma$ ) ของปริมาณตัวถูกละลายที่ถูกวัดออกมาในรูปความกว้างของพีค การวัดประสิทธิภาพแสดงดังรูปที่ 2.37

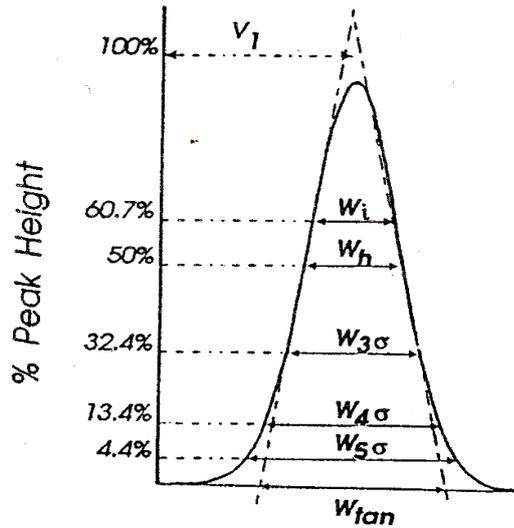
$$N = \frac{t_R}{\sigma^2} \quad (2.15)$$

ค่า  $\sigma$  สำหรับพีคที่มีการกระจายปกติ (Gaussian peak) มีค่าเท่ากับ

$$\sigma = \frac{w_{50}}{2.345} = \frac{w_T}{4} = \frac{w_{4.4}}{5} \quad (2.16)$$

$w$  คือความกว้างของพีคที่ระดับความสูงต่างๆดังรูปที่ 2.37

$$N = \frac{t_R}{\sigma^2} \quad (2.17)$$



รูปที่ 2.37 วิธีต่างๆ สำหรับประมาณค่า [25]

ค่า  $N$  สามารถคำนวณได้หลายวิธี ขึ้นอยู่กับตำแหน่งความกว้างของพีค วิธีที่นิยมมากที่สุดเนื่องจากง่ายที่สุดคือการคำนวณค่า  $N$  โดยวิธี Tangent Method วิธี  $5\sigma$  Method จะให้ความไวสูงสุดสำหรับพีคที่มีหาง และวิธี peak at half height

1. Peak Half Height

$$N = 5.54 \left( \frac{t_R}{w_{50}} \right)^2 \quad (2.18)$$

2. Tangent Method

$$N = 16 \left( \frac{t_R}{w_T} \right)^2 \quad (2.19)$$

3.  $5\sigma$  Method

$$N = 25 \left( \frac{t_R}{w_{4.4}} \right)^2 \quad (2.20)$$

ประสิทธิภาพสามารถเปลี่ยนแปลงได้โดยการเปลี่ยนแปลงพารามิเตอร์ทางกายภาพของคอลัมน์ เช่น ความยาว เส้นผ่านศูนย์กลาง และสารที่ใช้ผลิตคอลัมน์ และยังขึ้นอยู่กับ การเปลี่ยนแปลงขนาดของอนุภาคที่บรรจุในคอลัมน์ หรือความเร็วของเฟสเคลื่อนที่

ตารางที่ 2.1 แนวทางและปัญหาของการปรับปรุงประสิทธิภาพ [25]

แนวทาง	ปัญหา
1. ลดอัตราการใช้	เพิ่มเวลาของการวิเคราะห์
2. การเพิ่มความยาวของคอลัมน์	เพิ่มเวลาของการวิเคราะห์และความดันเพิ่ม
3. ลดขนาดของอนุภาค	ต้องการความดันเพิ่มขึ้น

### ข. ทฤษฎีอัตรา (Rate Theory)

ทฤษฎีอัตราและการขยายของแถบการแยก (Rate Theory and Band Broadening) จะมี 3 กลไกหลักๆที่จะพาตัวถูกละลายผ่านเข้าไปในคอลัมน์

- การเคลื่อนที่โดยการพาของเฟสเคลื่อนที่ ในขณะที่ไหลผ่านอนุภาคต่างๆเข้าไปในคอลัมน์
- การเคลื่อนที่โดยการฟุ้งกระจายผ่านเข้าไปในแอ่งที่อยู่กับที่ของของเหลวในสารที่ใช้บรรจุในคอลัมน์
- การเคลื่อนที่โดยการฟุ้งกระจายผ่านในอนุภาคที่มีรูพรุน

ในทฤษฎีจะพิจารณาว่า ปัจจัยการฟุ้งกระจายเป็นสาเหตุให้เกิดการขยายของแถบการแยกในคอลัมน์ และจะหลีกเลี่ยงสมมุติฐานที่ว่าเกิดสมดุลอย่างต่อเนื่องดังที่กล่าวในทฤษฎีเพลท

ในรูปแบบต่างๆไป สมการ van Deemter แสดงโดย

$$H = A + \frac{B}{\mu} + C\mu \quad (2.21)$$

$H$  แทนประสิทธิภาพของคอลัมน์

$\mu$  แทนความเร็วเชิงเส้นเฉลี่ยของเฟสเคลื่อนที่

$A$  แทนผลการกระจายของแถบเนื่องมาจาก Eddy Diffusion

$B$  แทนผลการกระจายของแถบเนื่องมาจาก Longitudinal Diffusion

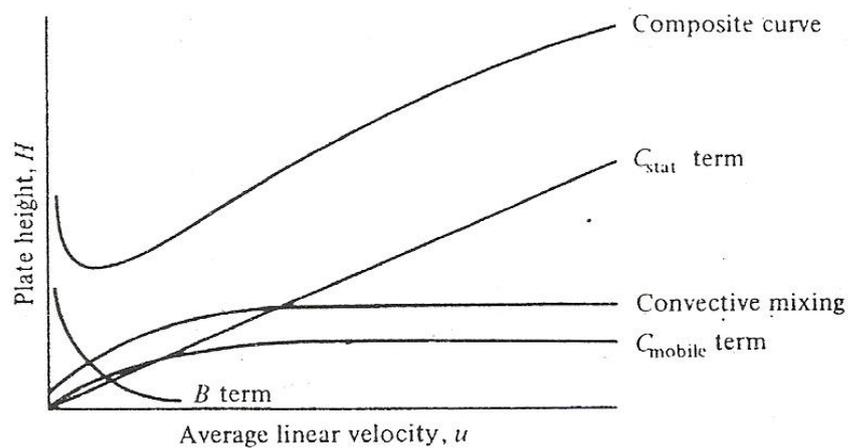
$C$  แทนผลการกระจายของแถบเนื่องมาจาก Resistant to Mass Transfer

$C$  ไม่ได้จำกัดเฉพาะการถ่ายเทอนุภาคตัวถูกละลายผ่านแอ่งของเหลวในเฟสอยู่กับที่เท่านั้น อาจยังเกิดเมื่อตัวถูกละลายที่ผ่านโดยเฟสเคลื่อนที่โดยการพาระหว่างอนุภาค ดังนั้นเพื่อ

ไม่ให้เกิดการพิจารณาประสิทธิภาพของคอลัมน์ถูกต้องยิ่งขึ้น จึงมีการปรับปรุงสมการ van Deemter ใหม่คือ

$$H = A + \frac{B}{u} + C_s \mu + C_m \mu \quad (2.22)$$

ในสมการนี้ เทอม  $C$  จะแทนผลที่ทำให้การกระจายของแถบเนื่องมาจากการต้านทานต่อการถ่ายเทมวลในเฟสอยู่กับที่ และในเฟสเคลื่อนที่ตามลำดับ เนื่องจาก  $H$  แทนความแปรปรวนของคอลัมน์ หรือการขยายของแถบ  $H$  ควรจะทำให้มีค่าต่ำสุด วิธีการหนึ่งที่ถูกนำมาใช้ในการหาเงื่อนไขการทดลองที่ให้ค่าการฟุ้งกระจายมีค่าต่ำสุด และประสิทธิภาพสูงสุด โดยการพล็อตสมการ van Deemter ดังรูปที่ 2.38



รูปที่ 2.38 การพล็อตสมการ van Deemter ที่แสดงถึงค่าคงที่ต่างๆ [25]

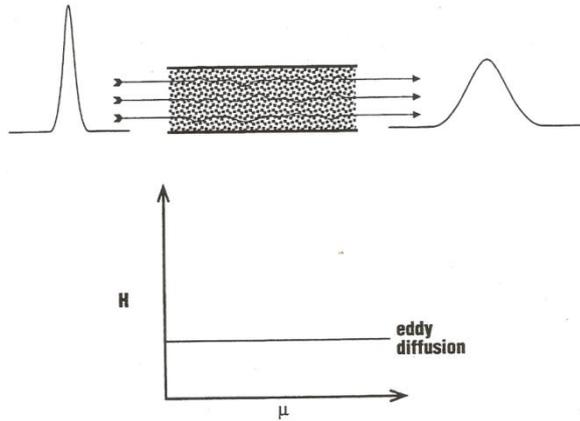
เป็นกราฟที่พล็อตระหว่างความสูงของเพลท ( $H$ ) กับค่าเฉลี่ยของความเร็วเชิงเส้น ( $\mu$ ) ของเฟสเคลื่อนที่ ข้อมูลต่างๆหาได้จากการทดลองโดยการวัดค่า retention time, holdup time และความกว้างของพีคเพื่อพิจารณาค่า  $H$  ที่อัตราการไหลต่างๆ

จากรูปที่ 2.37 ที่อัตราการไหลที่เหมาะสม ประสิทธิภาพโดยรวมจะขึ้นอยู่กับเทอม  $B$  เมื่ออัตราการไหลสูงสุดขึ้น ประสิทธิภาพจะลดลงเนื่องจากเทอม  $C$  มีค่ามากขึ้น ส่วนเทอม  $A$  จะไม่ขึ้นกับอัตราการไหล

ถึงแม้ว่าประสิทธิภาพจะลดลงเมื่ออัตราการไหลเพิ่มขึ้น แต่ในทางปฏิบัติจะใช้อัตราการไหลที่สูงเพื่อประหยัดเวลาและค่าใช้จ่ายในการวิเคราะห์ ดังนั้นอาจจะใช้การพล็อตเพื่อหาเงื่อนไขที่เหมาะสมที่สุดเพื่อลดเวลาของการวิเคราะห์ที่ให้ค่า  $H$  ที่ยอมรับได้

## 2.9.5 พารามิเตอร์ต่างๆ ใน van Deemter Equation

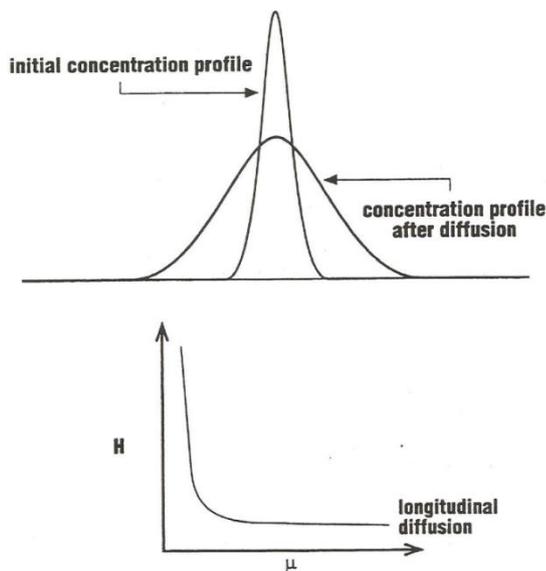
### ก. Eddy Diffusion หรือ เทอม A



รูปที่ 2.39 Eddy Diffusion [25]

เมื่อโมเลกุลตัวถูกละลายผ่านไปตามคอลัมน์ โมเลกุลต่างๆจะเคลื่อนที่ไปตามเส้นทางต่างๆ รอบๆอนุภาคของเฟสอยู่กับที่ในแต่ละเส้นทางจะมีความยาวแตกต่างกัน ดังนั้นโมเลกุลตัวถูกละลายของสปีชีร์เดียวกันจะเคลื่อนที่ไปตามเส้นทางต่างๆกัน และจะออกจากคอลัมน์ในเวลาต่างกัน จัดเป็นรูปแบบหนึ่งของการฟุ้งกระจายเรียกว่า Eddy Diffusion ดังรูปที่ 2.39 ซึ่งจะแทนโดยเทอม A ในสมการ van Deemter จะเห็นว่ากระบวนการนี้เกิดเนื่องจากเฟสอยู่กับที่เท่านั้น การลดการขยายของแถบการแยก สามารถทำได้โดยการบรรจุคอลัมน์ด้วยอนุภาคที่มีขนาดคงที่อย่างสม่ำเสมอ

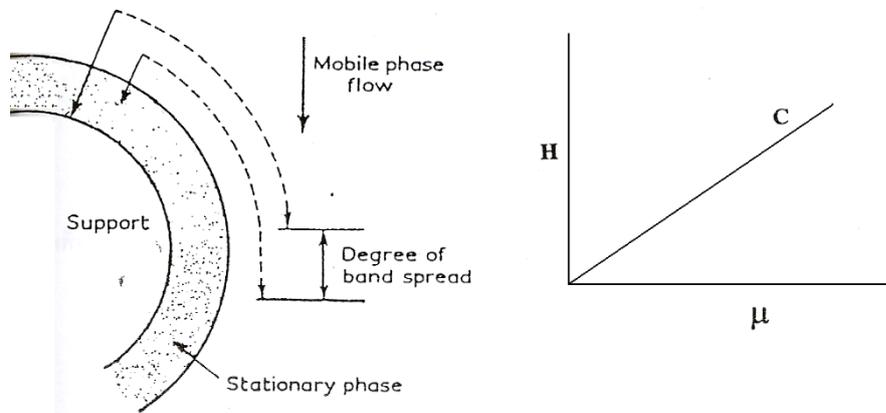
### ข. Longitudinal Diffusion หรือ เทอม B



รูปที่ 2.40 Longitudinal Diffusion [26]

ในทางทฤษฎี ของผสมตัวอย่างจะเคลื่อนที่ไปในคอลัมน์ในลักษณะแถบแคบๆขององค์ประกอบเดี่ยวๆที่แยกจากกันโดยแถบของเฟสเคลื่อนที่ หรือก็คือบริเวณที่มีความเข้มข้นของตัวถูกละลายสูงแยกโดยบริเวณที่มีความเข้มข้นของตัวทำละลายสูง ผลก็คือเกิดความแตกต่างของความเข้มข้น จะเกิดการฟุ้งกระจายของโมเลกุลขึ้น จากบริเวณที่มีความเข้มข้นสูงไปสู่บริเวณที่มีความเข้มข้นต่ำ จัดเป็นรูปแบบหนึ่งของการฟุ้งกระจายเรียกว่า Longitudinal Diffusion ดังรูปที่ 2.40 [26] ซึ่งแทนด้วยเทอม  $B$  ในเทอม van Demeter จะเป็นกระบวนการที่สัมพันธ์กับเฟสเคลื่อนที่เท่านั้น และไม่ขึ้นกับเฟสอยู่กับที่ การฟุ้งกระจายจะเกิดในทุกทิศทุกทาง โมเลกุลที่ผิวหน้าของแถบจะเคลื่อนที่ไปสู่แถบต่อไป โมเลกุลที่อยู่ท้ายแถบจะเคลื่อนที่ไปสู่แถวก่อนหน้านี้ จะลดได้โดยการเพิ่มอัตราการไหลของเฟสเคลื่อนที่

ค. Resistance to Mass transfer หรือ เทอม  $C$



รูปที่ 2.41 Stationary – phase mass transfer [26]

ในทฤษฎีเพลท ได้ตั้งสมมุติฐานว่า การถ่ายเทโมเลกุลตัวถูกละลายต่างๆระหว่างเฟสอยู่กับที่และเฟสเคลื่อนที่จะเป็นไปโดยทันทีทันใด ในทฤษฎีนี้ก็ยอมรับว่า มีการถ่ายเทมวลในอัตราที่จำกัด ยิ่งไปกว่านั้น โมเลกุลของสารสปีชีร์เดียวกันจะใช้เวลาต่างกันในเฟสทั้งสอง การต้านทานต่อการถ่ายเทมวลดังรูปที่ 2.41 [29] แสดงด้วยเทอม  $C$  ในสมการ van Deemter ถ้าหากเวลาที่ใช้สำหรับการถ่ายเทมวลมีค่ามากกว่า เวลาที่โมเลกุลตัวถูกละลายไหลข้ามผิวหน้าของสารที่บรรจุในคอลัมน์ โมเลกุลบางส่วนจะถูกพาโดยเฟสเคลื่อนที่ออกจากคอลัมน์ก่อนการฟุ้งกระจายของโมเลกุลอื่นๆ ที่เข้าๆ ออกๆ จากศูนย์กลางของอนุภาคจะเกิดสมบรูณ์ ดังนั้นการเพิ่มอัตราการไหลจะลดขนาดและความจุของการแยก

ในสถานการณ์อุดมคติ ควรจะให้เฟสเคลื่อนที่มีอัตราการไหลต่ำ เพื่อให้โมเลกุลของสารตัวอย่างมีเวลาเพียงพอในการเกิดสมดุลระหว่างเฟสทั้งสอง

ปัจจัยอื่นๆ ที่มีผลต่อเทอมนี้คือขนาดของอนุภาค (ขนาดเล็กกว่าจะดีกว่า เนื่องจากโมเลกุลไม่ใช้เวลานานเกินไป) ความหนาของฟิล์มของเฟสอยู่กับที่ และความหนืดของตัวทำละลาย เช่นอะซิโตนไนไตร (acetonitrile) จะให้ประสิทธิภาพดีกว่าเมทานอล (methanol) ถึง 40%

ผลของเทอมทั้งสามในสมการ van Deemter ที่ส่งผลต่อการขยายของแถบการแยกและผลที่ได้

เทอม A : ขนาดและการบรรจุ

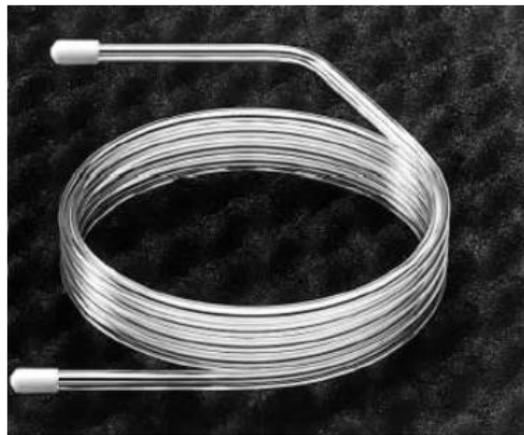
เทอม B : อัตราการไหล

เทอม C : อัตราการไหล และขนาดของอนุภาค

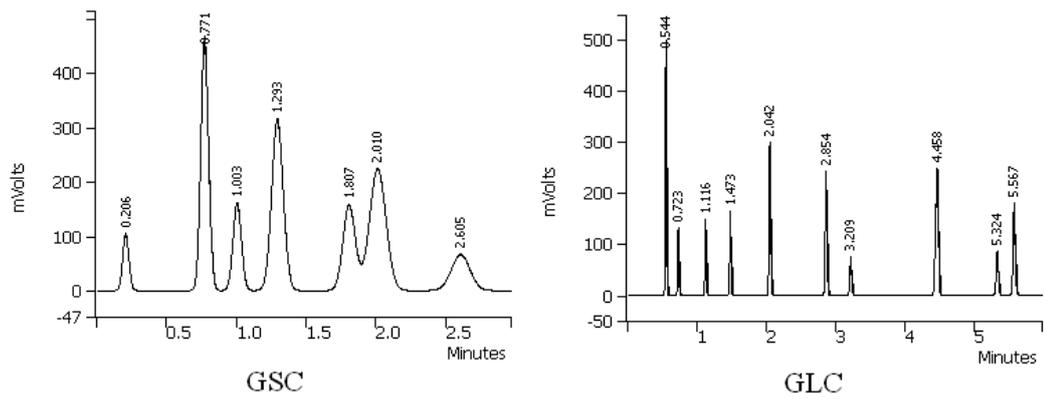
### 2.9.6 ชนิดของคอลัมน์

จากคุณสมบัติของคอลัมน์เราจึงสามารถแบ่งประเภทของจีซีได้จากฟสอยู่กับที่ที่บรรจุอยู่ภายในคอลัมน์ดังนี้

ก. แก๊สโครมาโตกราฟีแบบของแข็ง (Gas-solid chromatography, GSC) แก๊สโครมาโตกราฟีประเภทนี้จะใช้ของแข็ง เช่น ซิลิกาเจล หรืออลูมินา (Alumina) เป็นเฟสอยู่กับที่บรรจุอยู่ในแพ็คคอลัมน์ (Pack Column) แบบแก้ว หรือ สแตนเลส หรือ แบบแคพพิลารี (Capillary) กลไกการแยกสารที่เกิดขึ้นเป็นแบบการดูดซับ ดังนั้นการแยกสารจะดีหรือไม่ขึ้นอยู่กับคุณสมบัติการดูดซับของสารที่บรรจุในคอลัมน์ แต่โดยทั่วไปแล้วโครมาโตกราฟีชนิดนี้ไม่เป็นที่นิยมใช้กันมากนักเนื่องจากแพ็คคอลัมน์ที่ได้มีการแยกชัด (Resolution) ไม่ดีนัก ลักษณะแพ็คคอลัมน์ดังรูปที่ 2.42 [30]



รูปที่ 2.42 แพ็คคอลัมน์ [30]



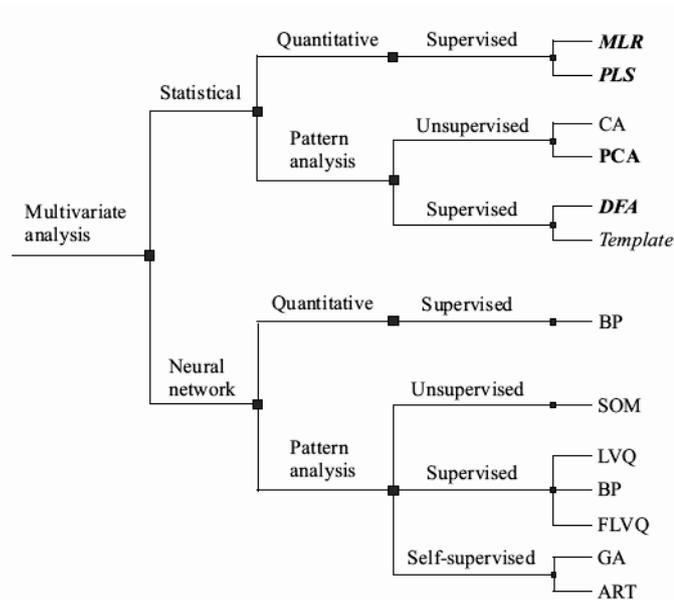
รูปที่ 2.43 โครมาโตแกรมที่ได้จาก Gas-solid chromatography,GSC และ Gas-liquid chromatography, GLC [31]

ข. แก๊สโครมาโตกราฟีแบบของเหลว (Gas-liquid chromatography, GLC) โครมาโตกราฟีประเภทนี้จะใช้ของเหลว ที่มีจุดเดือดสูงเป็นเฟสอยู่กับที่โดยทำการเคลือบของเหลวให้เป็นชั้นบางๆ บนของแข็งเฉื่อยที่เรียกว่าโซลิดซัพพอร์ต (solid supporter) ภายในแคพพิลลารีคอลัมน์ รูปที่ 2.44 [30] กลไกการแยกสารที่เกิดขึ้นเป็นแบบ พาร์ทิชัน ซึ่งสามารถใช้ได้ในช่วงอุณหภูมิที่กว้างมาก และให้การแยกชัดที่ดีกว่า GSC จึงทำให้ GLC เป็นที่นิยมใช้ จุดมุ่งหมายของการทำโครมาโตกราฟีก็เพื่อจะแยกสารผสมออกจากกัน



รูป 2.44 แคพพิลลารีคอลัมน์ [30]

## 2.10 การวิเคราะห์ข้อมูลของจุ่มกอเล็กทรอนิกส์



รูปที่ 2.45 หลักการในการวิเคราะห์ข้อมูลสำหรับจุ่มกอเล็กทรอนิกส์ [24]

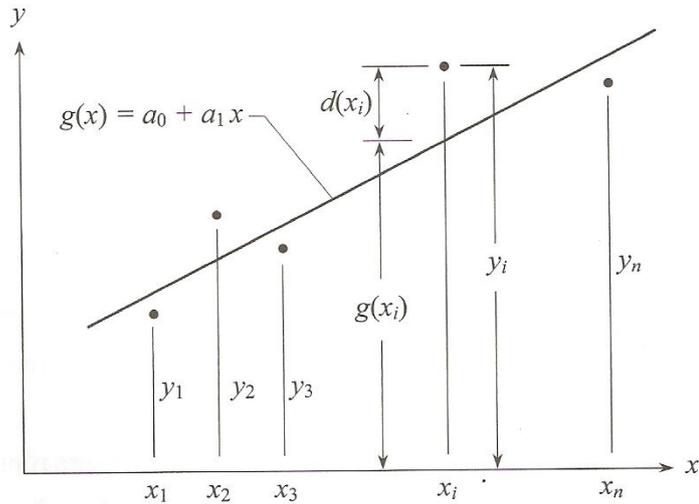
วิธีการในการวิเคราะห์ข้อมูลสำหรับจุ่มกอเล็กทรอนิกส์มี 2 วิธีใหญ่ๆ คือการวิเคราะห์ข้อมูลด้วยวิธีทางสถิติ (Statistical) และวิธีโครงข่ายประสาท (Neural Network) ดังรูปที่ 2.45 [24] โดยทั้งสองวิธีการจะแยกเป็นการวิเคราะห์ย่อยอีก 2 ลักษณะคือการวัดปริมาณ (Quantitative) และการวิเคราะห์ชนิดโดยการวิเคราะห์รูปแบบของข้อมูล (Pattern analysis )

### 2.10.1 การถดถอยแบบเชิงเส้น

การถดถอยแบบเชิงเส้น (Linear Regression) [32] จัดได้ว่าเป็นระเบียบวิธีที่ง่ายที่สุดซึ่งใช้ในการประดิษฐ์ฟังก์ชันเส้นตรงสำหรับชุดข้อมูลที่กำหนดมาให้ รูปที่ 2.46 แสดงชุดข้อมูลอันประกอบด้วย  $x_i, y_i, i=1,2,\dots,n$  นั่นคือมีจำนวนชุดข้อมูลทั้งสิ้น  $n$  ข้อมูล ในที่นี้เราจะประดิษฐ์สมการเส้นตรงในรูปแบบฟังก์ชัน

$$g(x) = a_0 + a_1x \quad (2.23)$$

โดย  $a_0$  และ  $a_1$  เป็นค่าคงตัวซึ่งไม่รู้ค่าและจำเป็นต้องคำนวณหาจากเงื่อนไขที่ว่า สมการเส้นตรงที่ประดิษฐ์ขึ้นมาจะก่อให้เกิดค่าความผิดพลาดโดยเฉลี่ยน้อยที่สุดจากข้อมูลทุกข้อมูลที่กำหนดให้มา



รูปที่ 2.46 การถดถอยเชิงเส้น [32]

จากรูปที่ 2.46 นี้เราจะเห็นได้ว่า ณ ตำแหน่ง  $x_i$  ของข้อมูล  $i$  ใดๆ ค่าของฟังก์ชัน  $g_x$  ที่เราจะประดิษฐ์ขึ้น นั้นมีค่าที่แตกต่างไปจากค่าของข้อมูล  $y_i$  เท่ากับ  $d(x_i)$  ที่ตำแหน่งนั้น นั่นหมายถึงว่าค่าความผิดพลาด  $E$  ทั้งหมดที่เกิดขึ้นจากข้อมูลทั้งหมด  $n$  ข้อมูลสามารถเขียนให้อยู่ในรูปแบบดังนี้

$$E = \sum_{i=1}^n [d(x_i)]^2 \quad (2.24)$$

ซึ่งในที่นี้เราทำการยกกำลังสองของค่าความแตกต่าง  $d(x_i)$  ก็เพื่อกำจัดค่าที่อาจมีเครื่องหมายเป็นลบ ดังนั้น สมการ (2.24) จึงให้ความหมายของค่าความผิดพลาดโดยรวมทั้งหมด สมการ(2.24) นี้สามารถเขียนได้ว่า

$$E = \sum_{i=1}^n [y_i - g(x_i)]^2 \quad (2.25)$$

หากแทนสมการ(2.23) ที่  $x = x_i$  ลงในสมการ (2.25) นี้จะได้

$$E = \sum_{i=1}^n [y_i - (a_0 - a_1 x_i)]^2 \quad (2.26)$$

จากสมการที่(2.26) นี้เราสามารถคำนวณหาตัวไม่รู้ค่า  $a_0$  และ  $a_1$  ที่ต้องการได้โดยวิธีกำลังสองน้อยสุด (least-squares) ซึ่งทำจากวิธีหาค่าต่ำสุด (minimization) ของค่าความผิดพลาดโดยเกี่ยวข้องกับตัวไม่รู้ค่า นั่นคือ

$$\frac{\partial E}{\partial a_0} = 0 \quad (2.27 a)$$

และ

$$\frac{\partial E}{\partial a_1} = 0 \quad (2.27 b)$$

เงื่อนไขตามสมการ (2.27) ได้ผลดังนี้

$$2 \sum_{i=1}^n [y_i - (a_0 - a_1 x_i)](-1) = 0$$

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^n [y_i] - \sum_{i=1}^n a_0 - \sum_{i=1}^n a_1 x_i &= 0 \\ na_0 + \left( \sum_{i=1}^n x_i \right) a_1 &= \sum_{i=1}^n y_i \end{aligned} \quad (2.28 \text{ a})$$

และเงื่อนไขตามสมการ (b) ให้ผลคล้ายคลึงกันดังนี้

$$\begin{aligned} 2 \sum_{i=1}^n [y_i - (a_0 - a_1 x_i)](-x_i) &= 0 \\ \sum_{i=1}^n x_i y_i - \sum_{i=1}^n a_0 x_i - \sum_{i=1}^n a_1 x_i^2 &= 0 \\ \left( \sum_{i=1}^n x_i \right) a_0 + \left( \sum_{i=1}^n x_i^2 \right) a_1 &= \sum_{i=1}^n x_i y_i \end{aligned} \quad (2.28 \text{ b})$$

ทั้งสองสมการ (2.28 a) และ (2.28 b) นี้สามารถเขียนให้อยู่ในรูปแบบของเมทริกซ์ได้คือ

$$\begin{bmatrix} n & \sum_{i=1}^n x_i \\ \sum_{i=1}^n x_i & \sum_{i=1}^n x_i^2 \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} a_0 \\ a_1 \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} \sum_{i=1}^n y_i \\ \sum_{i=1}^n x_i y_i \end{Bmatrix} \quad (2.29)$$

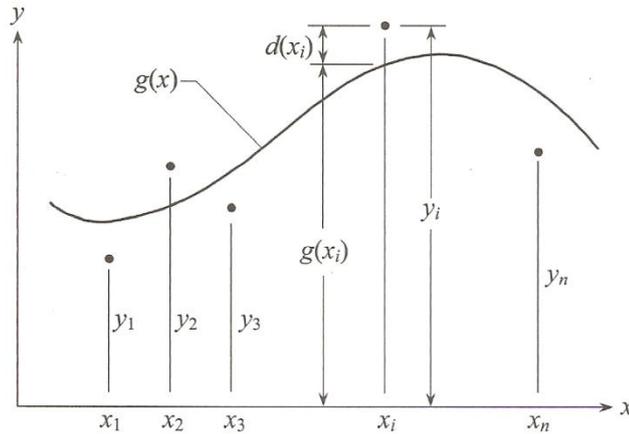
$$a_0 = \frac{\left( \sum_{i=1}^n y_i \right) \left( \sum_{i=1}^n x_i^2 \right) - \left( \sum_{i=1}^n x_i y_i \right) \left( \sum_{i=1}^n x_i \right)}{n \left( \sum_{i=1}^n x_i^2 \right) - \left( \sum_{i=1}^n x_i \right)^2} \quad (2.30)$$

$$a_1 = \frac{n \left( \sum_{i=1}^n x_i y_i \right) - \left( \sum_{i=1}^n x_i \right) \left( \sum_{i=1}^n y_i \right)}{n \left( \sum_{i=1}^n x_i^2 \right) - \left( \sum_{i=1}^n x_i \right)^2} \quad (2.31)$$

ค่าคงตัว  $a_0$  และ  $a_1$  ที่คำนวณได้นี้หากแทนลงในสมการ (2.23) จะก่อให้เกิดสมการเส้นตรงที่แสดงการถดถอยแบบเชิงเส้นตามที่ต้องการ

### 2.10.2 การถดถอยพหุนาม

การถดถอยพหุนาม (polynomial regression) [32] เป็นระเบียบวิธีที่ใช้ประติษฐ์ฟังก์ชันพหุนามสำหรับข้อมูลที่มีการกระจายโดยทั่วไปซึ่งไม่อยู่ในรูปแบบของเชิงเส้นหรือสมการกำลัง กระบวนการในการประติษฐ์ฟังก์ชันพหุนามโดยระเบียบวิธีการถดถอยแบบพหุนามนั้นประกอบด้วยขั้นตอนเช่นเดียวกันกับที่ใช้ในระเบียบวิธีการถดถอยแบบเชิงเส้น รูปที่ 2.47 แสดงการใช้ฟังก์ชันพหุนามในรูปแบบทั่วไปกับชุดของข้อมูลที่ไม่อยู่ในรูปแบบเชิงเส้นชุดหนึ่งที่กำหนดมาให้



รูปที่ 2.47 การถดถอยพหุนาม [32]

ชุดของข้อมูลในรูปที่ 2.47 นี้ประกอบด้วย  $x_i, y_i, i=1,2,\dots,n$  นั่นคือมีจำนวนชุดข้อมูลทั้งสิ้น  $n$  ข้อมูล ในที่นี้เราจะประดิษฐ์สมการเส้นตรงในรูปแบบฟังก์ชัน

$$g(x) = a_0 + a_1x + a_2x^2 + \dots + a_mx^m \quad (2.32)$$

โดยที่  $a_0, a_1, a_2, \dots, a_m$  เป็นค่าคงตัวที่ไม่รู้ค่าซึ่งคำนวณจากเงื่อนไขที่ว่า สมการพหุนามที่ประดิษฐ์ขึ้นมาจะก่อให้เกิดค่าความผิดพลาด โดยเฉลี่ยน้อยที่สุดจากข้อมูลทั้งหมดที่กำหนดมาให้ ขั้นตอนในการประดิษฐ์สมการพหุนามนี้เริ่มจากการหาค่าความผิดพลาด  $E$  ทั้งหมดที่เกิดขึ้นจาก  $n$  ข้อมูลในรูปแบบดังนี้

$$E = \sum_{i=1}^n [d(x_i)]^2 \quad (2.33)$$

ซึ่งสามารถเขียนให้อยู่ในรูปแบบที่ประกอบด้วยฟังก์ชันพหุนามตามสมการ (2.32) ได้คือ

$$E = \sum_{i=1}^n [y_i - g(x_i)]^2$$

$$E = \sum_{i=1}^n [y_i - (a_0 + a_1x + a_2x^2 + \dots + a_mx^m)]^2 \quad (2.34)$$

ในการหาตัวไม่รู้ค่า  $a_0, a_1, a_2, \dots, a_m$  รวมทั้งสิ้น  $m+1$  ค่านั้นเรายังคงใช้วิธีกำลังสองสุด ซึ่งทำจากวิธีการหาค่าต่ำสุดของค่าความผิดพลาด  $E$  โดยเกี่ยวข้องกับตัวไม่รู้ค่าก่อให้เกิดระบบสมการที่ประกอบด้วย  $m+1$  สมการย่อยนั้นคือ

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial a_0} &= 0 \\ \frac{\partial E}{\partial a_1} &= 0 \\ \frac{\partial E}{\partial a_2} &= 0 \\ &\vdots \\ \frac{\partial E}{\partial a_m} &= 0 \end{aligned} \right\} m+1 \text{ สมการ} \quad (2.35)$$

ดังตัวอย่างเช่นสมการในระบบสมการนี้สามารถประดิษฐ์ขึ้นได้ดังนี้

$$2 \sum_{i=1}^n [y_i - (a_0 + a_1 x_i + a_2 x_i^2 + \dots + a_m x_i^m)](-1) = 0$$

$$\sum_{i=1}^n y_i - \sum_{i=1}^n a_0 - \sum_{i=1}^n a_1 x_i - \sum_{i=1}^n a_2 x_i^2 - \dots - \sum_{i=1}^n a_m x_i^m = 0$$

$$n a_0 + \left( \sum_{i=1}^n x_i \right) a_1 + \left( \sum_{i=1}^n x_i^2 \right) a_2 + \dots + \left( \sum_{i=1}^n x_i^m \right) a_m = \sum_{i=1}^n y_i$$

และเช่นเดียวกันกับสมการที่สอง ซึ่งคือ

$$2 \sum_{i=1}^n [y_i - (a_0 + a_1 x_i + a_2 x_i^2 + \dots + a_m x_i^m)](-x_i) = 0$$

$$\sum_{i=1}^n x_i y_i - \sum_{i=1}^n a_0 x_i - \sum_{i=1}^n a_1 x_i^2 - \sum_{i=1}^n a_2 x_i^3 - \dots - \sum_{i=1}^n a_m x_i^{m+1} = 0$$

$$\left( \sum_{i=1}^n x_i \right) a_0 + \left( \sum_{i=1}^n x_i^2 \right) a_1 + \left( \sum_{i=1}^n x_i^3 \right) a_2 + \dots + \left( \sum_{i=1}^n x_i^{m+1} \right) a_m = \sum_{i=1}^n x_i y_i$$

และสมการอื่นๆที่เหลือก็สามารถทำได้ในทำนองเดียวกันสมการทั้งหมดที่ประดิษฐ์ขึ้นมาสามารถเขียนให้อยู่ในรูปแบบของระบบสมการที่ประกอบด้วย  $m + 1$  สมการย่อยได้ดังนี้

$$\begin{bmatrix} n & \sum_{i=1}^n x_i & \sum_{i=1}^n x_i^2 & \dots & \sum_{i=1}^n x_i^m \\ \sum_{i=1}^n x_i & \sum_{i=1}^n x_i^2 & \sum_{i=1}^n x_i^3 & \dots & \sum_{i=1}^n x_i^{m+1} \\ \sum_{i=1}^n x_i^2 & \sum_{i=1}^n x_i^3 & \sum_{i=1}^n x_i^4 & \dots & \sum_{i=1}^n x_i^{m+2} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \sum_{i=1}^n x_i^{m+3} \\ \sum_{i=1}^n x_i^m & \sum_{i=1}^n x_i^{m+1} & \sum_{i=1}^n x_i^{m+2} & \dots & \sum_{i=1}^n x_i^{2m} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} a_0 \\ a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_m \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} \sum_{i=1}^n y_i \\ \sum_{i=1}^n x_i y_i \\ \sum_{i=1}^n x_i^2 y_i \\ \vdots \\ \sum_{i=1}^n x_i^m y_i \end{Bmatrix} \quad (2.36)$$

โดยเมทริกซ์จัตุรัสขนาด  $(m + 1) \times (m + 1)$  ทางด้านซ้ายของระบบสมการนี้เป็นเมทริกซ์สมมาตรที่รู้ค่า และเวกเตอร์ขนาด  $(m + 1) \times 1$  ทางด้านขวาของระบบสมการก็รู้ค่าเช่นกันดังนั้นตัวไม่รู้ค่า  $a_0, a_1, a_2, \dots, a_m$  ทั้งหมด  $m + 1$  ค่าสามารถคำนวณหาได้จากระบบสมการโดยใช้ระเบียบวิธีการแก้ระบบสมการ

### 2.10.3 ค่าสหสัมพันธ์ (Correlation Coefficient) และสัมประสิทธิ์การตัดสินใจ (Coefficient of Determination)

ค่าที่แสดงระดับความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเข้มข้นของตัวอย่างกับพื้นที่ใต้กราฟของกราฟมาตรฐานที่อ่านได้คือค่า สหสัมพันธ์ [33] [34] (Correlation Coefficient) หรือค่า  $r$  สามารถคำนวณได้จากสมการที่ 2.37 และค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจ (coefficient of determination) หรือค่า  $R^2$  กราฟมาตรฐานที่ได้จากการวัดสารมาตรฐาน จะมีสอดคล้องกับปริมาณสารที่อ่านค่าได้หรือไม่สามารถคำนวณจากค่า  $R^2$  จากสมการที่ 2.38 โดยที่ค่า  $R^2$  ที่ดีต้องมีค่าเข้าใกล้ 1 [54]

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n ((x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}))}{\sqrt{\left(\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2\right)\left(\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2\right)}} \quad (2.37)$$

ดังนั้น

$$R^2 = r^2 \quad (2.38)$$

โดยที่  $r$  คือ สหสัมพันธ์ ค่า  $R^2$  คือค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจ เมื่อ  $\bar{x}$  คือค่าเฉลี่ยของเปอร์เซ็นต์ของสารที่วัดและ  $\bar{y}$  คือค่าเฉลี่ยของพื้นที่ใต้กราฟ ซึ่งหาได้จากสมการที่ 2.39 และ 2.40 ตามลำดับ

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (2.39)$$

$$\bar{y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i \quad (2.40)$$

#### 2.10.4 การวิเคราะห์องค์ประกอบหลัก (Principle Component Analysis, PCA)

ข้อมูลที่ได้จากการทดลองจะนำมาวิเคราะห์โดยวิธีการวิเคราะห์องค์ประกอบหลักหรือ Principle Component Analysis (PCA) [35][36] เป็นเทคนิคในการลดจำนวนตัวแปรโดยการสร้างเซตของตัวแปรใหม่ให้เป็นฟังก์ชันเชิงเส้นของตัวแปรเดิม ซึ่งจำนวนตัวแปรใหม่จะต้องไม่เกินจำนวนตัวแปรเดิมนั้นคือ กรณีที่มีตัวแปรเดิม  $p$  ตัว จำนวนตัวแปรใหม่  $m$  ตัวจะได้ว่า  $m \leq p$  โดยตัวแปรใหม่ที่สร้างขึ้นจะสามารถดึงความสัมพันธ์หรือค่าความแปรปรวนจากตัวแปรเดิมมาไว้ในตัวแปรใหม่ให้มากที่สุด ซึ่งเป็นเทคนิคที่ใช้ในการลดมิติของเวกเตอร์ลักษณะ โดยการ ฉาย (Project) เวกเตอร์ไปบนแกนใหม่ที่เรียกว่าแกนองค์ประกอบหลัก ซึ่งแกนเหล่านี้มีความสำคัญแตกต่างกันลงไปขั้นตอนการวิเคราะห์เริ่มจากการนำข้อมูลทุกชุดมาจัดให้อยู่ในรูปของเมตริก ตามความแปรปรวน (Variance) บนแต่ละแกนในการวิเคราะห์แบ่งขั้นตอนได้ดังนี้ โดยเวกเตอร์ของข้อมูลชุดที่ 1 จะเป็นแถวที่ 1 ของเมตริก เวกเตอร์ของข้อมูลชุดที่ 2 จะเป็นแถวที่ 2 ของเมตริก จนถึงเวกเตอร์ของข้อมูลชุดที่  $n$  จะเป็นแถวที่  $n$  ของเมตริก ดังนั้นจะได้เมตริกขนาด  $n \times m$  จัดเรียงข้อมูลเป็นเมตริกซ์

$$X = [x^{(1)} x^{(2)} x^{(3)} \dots x^{(n)}] = \begin{bmatrix} x_1^{(1)} & x_1^{(2)} & \dots & x_1^{(n)} \\ x_2^{(1)} & x_2^{(2)} & \dots & x_2^{(n)} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ x_m^{(1)} & x_m^{(2)} & \dots & x_m^{(n)} \end{bmatrix} \quad (2.41)$$

จากนั้นหาค่าเมตริกค่าแปรปรวนร่วม (Covariance matrix) ด้วยสมการที่ 2.42, 2.43, 2.44 และ 2.45 ตามลำดับ

$$\bar{x}_i = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n x_i^{(k)} \quad i = 1, 2, \dots, m. \quad (2.42)$$

$$x^{(j)} \leftarrow x^{(j)} - \bar{x} \quad i = 1, 2, \dots, n. \quad (2.43)$$

$$x_i^{(k)} \quad k = 1, 2, \dots, n. \quad \text{and} \quad x_j^{(k)} \quad k = 1, 2, \dots, n. \quad (2.44)$$

$$s_{ij} = \frac{1}{n-1} \sum_{k=1}^n x_i^{(k)} x_j^{(k)} \quad (2.45)$$

$\bar{x}_i$  คือ ค่าเฉลี่ยของข้อมูลเมตริก  $X$  ในแต่ละหลัก

$x^{(j)}$  คือ ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของเมตริกข้อมูล

$s_{ij}$  คือ เมตริกของความแปรปรวน

จากนั้นนำข้อมูลที่ได้ลบด้วยค่าเฉลี่ยของทุกคอลัมน์เมื่อจัดรูปแบบข้อมูลแล้วคำนวณหาค่าแปรปรวนร่วม เมตริกซ์ด้วยสมการที่ 2.47

$$S(X) = \frac{1}{n-1} xx^T \quad (2.46)$$

$$XX^T = \frac{1}{n-1} \sum_{k=1}^n (x^{(k)} - \bar{x})(x^{(k)} - \bar{x})^T \quad (2.47)$$

ขั้นตอนต่อมาหาค่าไอเกน (Eigen Value) และเวกเตอร์ไอเกน (Eigen Vector) ของเมตริกความแปรปรวนที่ได้จากสมการที่ 5 ซึ่งค่าเมตริกเวกเตอร์ไอเกนที่ได้จะนำไปสร้างตัวแปรใหม่ ดังนี้

$$\begin{aligned} PC_1 &= w_1' = w_{11}X_1 + w_{12}X_2 + \dots + w_{1n}X_n \\ PC_2 &= w_2' = w_{21}X_1 + w_{22}X_2 + \dots + w_{2n}X_n \\ PC_n &= w_n' = w_{n1}X_1 + w_{n2}X_2 + \dots + w_{nn}X_n \end{aligned} \quad (2.48)$$

เมื่อ เป็นตัวแปรใหม่ที่สร้างขึ้นมีจำนวนสูงสุดเท่ากับจำนวนขนาดของเมตริกความแปรปรวน โดยจะสามารถดึงความสัมพันธ์ของตัวแปรเดิมเรียงลำดับจากมากไปหาน้อย ซึ่งพิจารณาจากค่าไอเกนที่ได้ของ

เมตริกความแปรปรวนซึ่งจะเรียงลำดับจากมากไปหาน้อยเช่นกัน โดยส่วนใหญ่จะพิจารณาจากร้อยละของค่าไอเกนสะสมของตัวประกอบหลังค่าไอเกนตัวแรกเป็นอย่างไรต่ำร้อยละ 80 เช่น มีจำนวนตัวแปรใหม่  $IPC\ n = 8$  ตัว แต่มีสัดส่วนค่าไอเกนสะสม 2 ตัวแรกร้อยละ 84 ในกรณีนี้เราจะสามารถใช้ตัวแปรใหม่ และแทนตัวแปรเดิมทั้งหมดได้ ผลลัพธ์จาก PCA จะได้ค่าไอเกนและเวกเตอร์ไอเกนซึ่งข้อมูลทั้งสองมีความสมนัยซึ่งกันและกัน ขั้นตอนสุดท้ายคือการแปลงเพื่อแสดงเป็นภาพฉายโดยจะเลือกแกนจากเวกเตอร์ไอเกนที่มีการกระจายสูงสุดและมีค่าอธิบายความสัมพันธ์ได้มากกว่าหรือเท่ากับ 80% ซึ่งโดยทั่วไปจะเป็นแกน Projection 1(PC1), Projection 2 (PC2) และ Projection 3 (PC3) ทั้งสามแกนสามารถแสดงเป็นภาพฉายได้ในรูปแบบ 2 มิติ และ 3 มิติ ซึ่งจะมีความสัมพันธ์กับชุดข้อมูลที่ได้ทำการวิเคราะห์ และเป็นเครื่องมือ ทางคณิตศาสตร์ที่ช่วยวิเคราะห์จำแนกข้อมูลของตัวอย่างได้

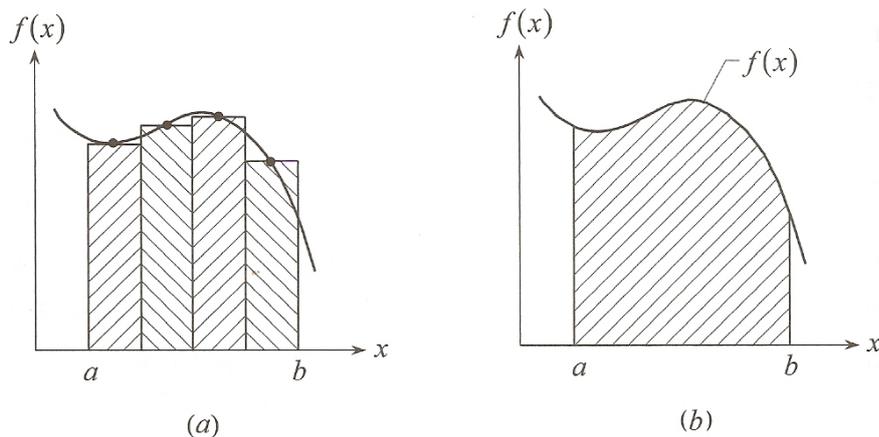
### 2.11 การหาพื้นที่ใต้กราฟโดยกฎสี่เหลี่ยมคางหมูแบบหลายช่วง

การหาพื้นที่ใต้กราฟ [32] คือการอินทิเกรตหาพื้นที่ดังสมการที่

$$I = \int_a^b f(x)dx \quad (2.49)$$

ซึ่งหมายความว่าเราจะคูณฟังก์ชัน  $f$  ที่ตำแหน่ง  $x$  นั้นด้วยระยะ  $dx$  แล้วทำการรวม(summation) ผลคูณที่ได้ในช่วงจาก  $x=a$  จนถึง  $x=b$

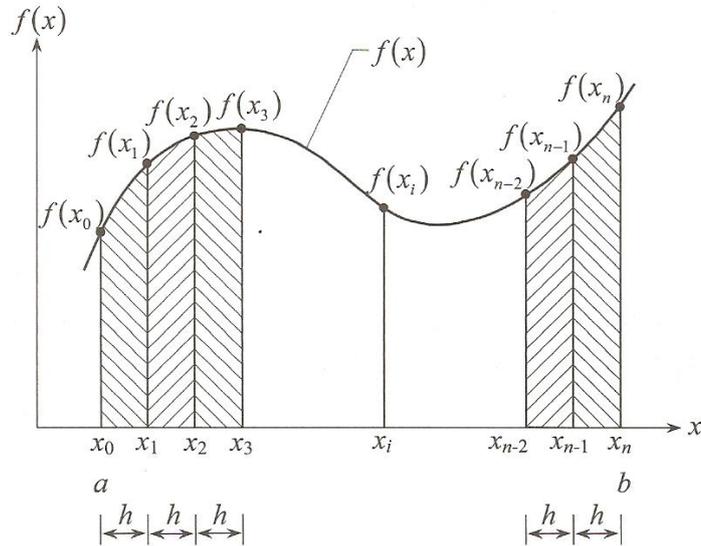
จากคำอธิบายข้างต้นจะเห็นได้ว่าแท้จริงแล้วการอินทิกรัลเปรียบเสมือนการนำความสูงที่ตำแหน่ง  $x$  คูณด้วยระยะกว้าง  $dx$  ซึ่งจะก่อให้เกิดพื้นที่สี่เหลี่ยมผืนผ้าลักษณะสูงเรียวยาวหลายๆแท่งจากนั้นก็นำพื้นที่เหล่านี้มารวมเข้าด้วยกัน ดังเช่นแสดงในรูป และเมื่อค่า  $dx \rightarrow 0$  ผลที่ได้ก็คือพื้นที่แท้จริงใต้ฟังก์ชันนั้นดังแสดงในรูป 2.48 [32]



รูปที่ 2.48 การอินทิเกรต [32]

จากความหมายของอินทิเกรตนี้เอง เราจึงเห็นได้ว่าเราสามารถหาค่าอินทิกรัลโดยประมาณของฟังก์ชันใดๆ ได้ด้วยการคำนวณหาพื้นที่ใต้ฟังก์ชันนั้น

การหาค่าอินทิกรัลโดยใช้กฎสี่เหลี่ยมคางหมู (Trapezoidal) ในการหาพื้นที่ใต้กราฟใดๆ จากช่วง  $a$  ถึง  $b$  เมื่อเราต้องการให้ค่าอินทิกรัลมีความเที่ยงตรงมาก เราสามารถทำได้โดยแบ่งช่วงเป็นช่วงย่อยๆ แล้วสร้างพื้นที่สี่เหลี่ยมคางหมูจากช่วงย่อยๆ นี้ จากนั้นจึงรวมพื้นที่สี่เหลี่ยมคางหมูย่อยๆ นี้เข้าด้วยกันดังรูป 2.49



รูปที่ 2.49 การอินทิเกรตแบบสี่เหลี่ยมคางหมู [32]

ลักษณะการกระจายของฟังก์ชัน  $f(x)$  ใดๆ ในช่วง  $a \leq x \leq b$  เราจะสามารถแบ่งช่วงจาก  $a$  ถึง  $b$  นี้ ออกเป็น  $n$  ช่วง ดังนั้นความกว้าง  $h$  ของแต่ละช่วงคือ

$$h = \frac{b-a}{n} \quad (2.50)$$

โดยโคออร์ดิเนตที่จุดปลายทั้งสองของแต่ละช่วงคือ

$$x_i = x_0 + ih \quad i = 0, 1, 2, \dots, n \quad (2.51)$$

เราจะเริ่มจากสมการการหาค่าอินทิกรัลของฟังก์ชัน  $f(x)$  ที่กำหนดให้ในช่วง  $a \leq x \leq b$  จากนั้นจึงแตกการหาค่าอินทิกรัลออกเป็น  $n$  ช่วงโดยเริ่มจากช่วง  $x_0 \leq x \leq x_1, x_1 \leq x \leq x_2$  เรื่อยไปจนถึงช่วง  $x_{n-1} \leq x \leq x_n$  ดังนั้น

$$I = \int_a^b f(x) dx \quad (2.52)$$

$$I = \int_{x_0}^{x_1} f(x) dx + \int_{x_1}^{x_2} f(x) dx + \dots + \int_{x_{n-1}}^{x_n} f(x) dx \quad (2.53)$$

ดังนั้นเราจึงประยุกต์ใช้กฎสี่เหลี่ยมคางหมูดังเช่นในสมการ ในแต่ละช่วงที่มีความกว้าง  $h$  นี้ก่อให้เกิดผลลัพธ์ของค่าอินทิกรัลโดยประมาณจาก  $a$  ถึง  $b$  ดังนี้

$$\begin{aligned} I &\approx \frac{h}{2}(f(x_0) + f(x_1)) + \frac{h}{2}(f(x_1) + f(x_2)) + \dots + \frac{h}{2}(f(x_{n-1}) + f(x_n)) \\ &= \frac{h}{2}(f(x_0) + 2f(x_1) + 2f(x_2) + \dots + 2f(x_{n-1}) + f(x_n)) \end{aligned} \quad (2.54)$$

$$I = \frac{h}{2} \left( f(x_0) + f(x_n) + 2 \sum_{i=1}^{n-1} f(x_i) \right) \quad (2.55)$$

สมการที่ใช้สำหรับหาค่าอินทิกรัลโดยประมาณนี้หาจะมีค่า  $n$  มากค่าที่ได้ก็จะมีค่าใกล้เคียงค่าจริงมาก

เมื่อทำการอินทิเกรตโดยแบ่งช่วงจาก  $a$  ถึง  $b$  ออกเป็น  $n$  ช่วงค่าความผิดพลาดรวมของทุกช่วงคือ

$$E_i = -\frac{1}{12} \left( \frac{b-a}{n} \right)^3 \sum_{i=1}^n f''(\zeta_i) \quad (2.56)$$

โดย  $f''(\zeta_i)$  แทนค่าอนุพันธ์อันดับสองของฟังก์ชันที่ตำแหน่ง  $\zeta_i$  ที่อยู่ในช่วง  $i$  ใดๆค่าอนุพันธ์อันดับสองนี้โดยทั่วไปแล้วจะมีค่าที่แตกต่างกันไปในแต่ละช่วงดังนั้นค่าเฉลี่ยโดยประมาณของฟังก์ชันอันดับสองจากทุกๆช่วง คือ

$$\bar{f}'' \cong \frac{1}{n} \left( \sum_{i=1}^n f''(\zeta_i) \right) \quad (2.57)$$

ทำให้ค่าความผิดพลาดรวมของสมการกลายเป็น

$$E_a = -\frac{1}{12} \frac{(a-b)}{n^2} \bar{f}'' \quad (2.58)$$

ค่า  $n^2$  ในสมการนี้บ่งบอกว่าในการหาค่าอินทิกรัลโดยใช้สี่เหลี่ยมคางหมูแบบหลายช่วงนี้หากเราแบ่งจำนวนช่วงเพิ่มเป็นสองเท่าค่าของความผิดพลาดจะลดลงไปเป็นสี่เท่า

การอินทิเกรตหาพื้นที่ใต้กราฟทำได้โดยการรับสัญญาณอะนาล็อกที่ได้มาแปลงให้เป็นสัญญาณดิจิทัล ความถี่ของการแปลงสัญญาณ หรือความถี่ในการสุ่ม (Sampling) ข้อมูล เป็นปัจจัยที่จะบอกถึงความเที่ยงของข้อมูล หากการสุ่มข้อมูลมีความถี่ต่ำเช่น 1 ครั้งต่อวินาที (1Hz) การสุ่มข้อมูลที่เข้าเกินไปอาจจะทำให้พลาดสัญญาณที่เป็นช่วงแคบๆ แต่ถ้าหากการสุ่มสัญญาณเป็นไปทุกๆ 0.1 วินาที ก็จะสามารถเก็บรายละเอียดของสัญญาณได้มากขึ้นแต่ก็มีข้อเสียที่จะเกิดข้อที่เป็นตัวแทนของสัญญาณในปริมาณมากทำให้เกิดความสั่นเปลืองทรัพยากรและเกิดความล่าช้าในการทำงาน

ขณะทำการแปลงข้อมูลเป็นตัวเลขจะทำการเปรียบเทียบกับสัญญาณก่อนหน้าถ้าตัวเลขสูงขึ้นเรื่อยๆ จนถึงค่าที่กำหนดไว้ ซึ่งอาจจะกำหนดเป็นความชัน ก็จะเริ่มจับเป็นพีค หรือกำหนดเป็นจุดเริ่มต้นของพีคแต่หากการตั้งค่าความชันไว้สูงมาก อาจจะไม่สามารถตรวจพบพีคที่มีความกว้าง หรือมีความชันต่ำได้

เมื่อตรวจพบพีคก็จะทำการบวกความสูงของสัญญาณไฟฟ้าที่วัดได้แต่ละครั้งเข้าด้วยกันถึงจุดที่สัญญาณลดต่ำกว่าค่าสัญญาณรบกวนที่ตั้งไว้ก็ถือเป็นจุดสิ้นสุดของพีค แต่พื้นที่ที่ได้จะขึ้นอยู่กับเวลาที่ทำการสุ่ม เมื่อ  $F$  คือ ความถี่ในการสุ่มข้อมูล (Sampling Frequency) ดังนั้น สามารถหาค่า  $h$  ได้จาก

$$h = \frac{1}{F} \quad (2.59)$$

จากการสุ่มสัญญาณซึ่งได้ค่าความสูงของสัญญาณที่เวลาดังนั้นค่า  $f(x)$  ใดๆจะเท่ากับ  $f(x)$

$$x(n) \cong Q(x(nT)) \quad (2.60)$$

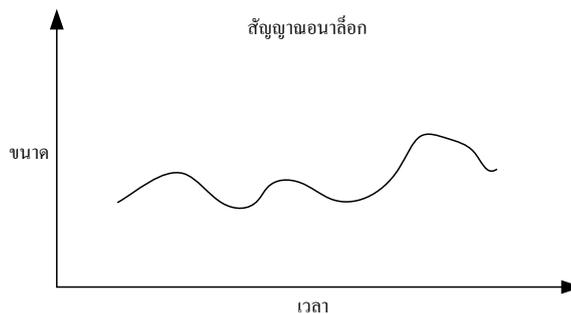
การคำนวณหาพื้นที่ใต้กราฟจะคำนวณพื้นที่จากตำแหน่งที่เกิดพีค หากว่าการสุ่มสัญญาณทั้งหมดเท่ากับ  $n$  ครั้ง ณ ตำแหน่งที่เกิด พีคจะอยู่ในช่วง  $a$  ถึง  $b$  ดังนั้นเมื่อใช้กฎของสี่เหลี่ยมคางหมู จะได้

$$I = \frac{h}{2} \left( f(x_a) + f(x_b) + 2 \sum_{i=a+1}^{b-1} f(x_i) \right) \quad (2.61)$$

$$I = h \left( \frac{f(x_a) + f(x_b)}{2} + \sum_{i=a+1}^{b-1} f(x_i) \right) \quad (2.62)$$

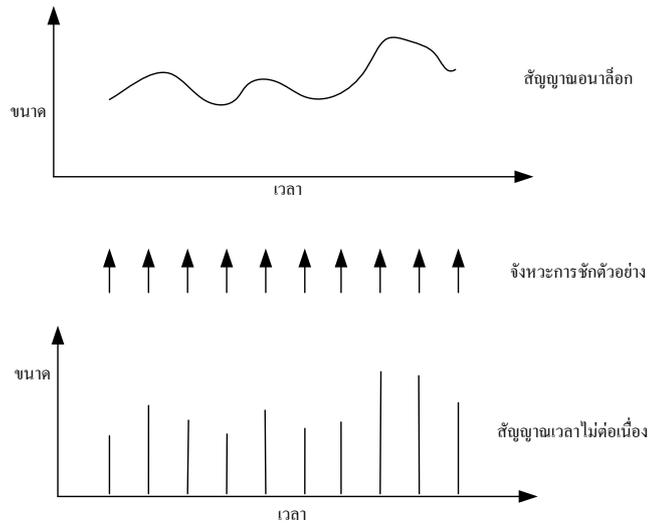
## 2.12 สัญญาณและสัญญาณรบกวน

ลักษณะของสัญญาณที่เกิดขึ้นในระบบการวัดแบบต่างๆ [37][38] สัญญาณที่ได้จากทรานสดิวเซอร์ (Transducer) หรือเซ็นเซอร์ โดยส่วนใหญ่จะเป็นสัญญาณต่อเนื่องหรือสัญญาณอะนาล็อก (Analog Signal)  $x(t)$  คือสัญญาณที่มีการต่อเนื่องในทุกๆเวลา ซึ่งเรียกว่าสัญญาณเวลาต่อเนื่อง (Continuous – time signal) และขนาดของสัญญาณอาจมีการเปลี่ยนแปลงเป็นค่าใดๆได้ทุกค่า ซึ่งเรียกว่าสัญญาณขนาดต่อเนื่อง (Continuous – amplitude signal) โดยที่เวลาและขนาดอาจอยู่ภายในช่วงกำหนด ดังเช่นสัญญาณในรูปที่ 2.50 [37] ที่มีค่าตัวอย่างต่อเนื่องตลอดเวลาแต่ไม่จำเป็นต้องมีค่าไปเรื่อยๆจนไม่สิ้นสุด และมีขนาดเปลี่ยนแปลงไปได้เรื่อยๆไม่จำกัด



รูปที่ 2.50 สัญญาณอนาล็อก [37]

สัญญาณเวลาไม่ต่อเนื่อง (Discrete – time signal)  $x(n)$  คือสัญญาณที่มีค่าปรากฏเฉพาะในช่วงเวลาหรือจุดของเวลาที่กำหนด ไม่ปรากฏค่าอย่างต่อเนื่อง สัญญาณชนิดนี้สร้างขึ้นจากการซีกตัวอย่าง (Sampling) สัญญาณอะนาล็อกดังเช่นสัญญาณในรูปที่ 2.51 [37] เป็นการซีกตัวอย่างสัญญาณในรูปที่ 2.51



รูปที่ 2.51 สัญญาณเวลาไม่ต่อเนื่อง [37]

การชักตัวอย่างจะเป็นการสร้างสัญญาณไม่ต่อเนื่อง  $x(n)$  จากสัญญาณต่อเนื่อง  $x(t)$  โดยอาศัยความถี่ในการชัก (Sampling Rate หรือ Sampling frequency) ดังนี้

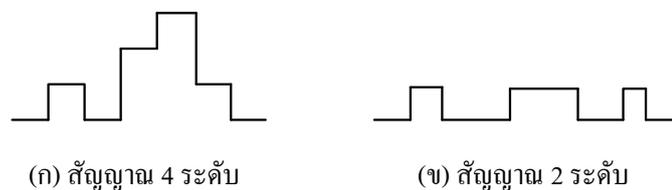
$$x(n) \cong x(nT) \tag{2.63}$$

เมื่อ  $T$  คือคาบของการสุ่มตัวอย่าง

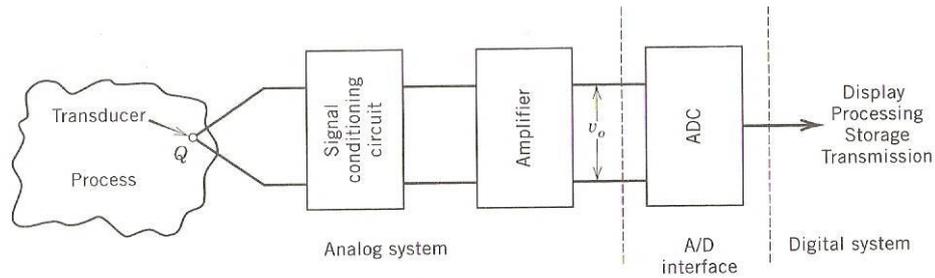
เมื่อพิจารณาระดับของการ quantization ข้อมูลจะได้

$$x(n) \cong Q(x(nT)) \tag{2.64}$$

สัญญาณขนาดไม่ต่อเนื่อง (Discrete – amplitude signal ) คือสัญญาณที่มีขนาดปรากฏได้เฉพาะค่าที่กำหนดไม่เปลี่ยนขนาดอย่างต่อเนื่องดังรูปที่ 2.52 [37]



รูปที่ 2.52 สัญญาณขนาดไม่ต่อเนื่อง [37]



รูปที่ 2.53 การทำงานของระบบเครื่องมือวัด [38]

จากระบบในรูปที่ 2.53 [38] แสดงให้เห็นระบบหรือกระบวนการในการทำงานของระบบเครื่องมือวัดซึ่งสัญญาณ  $V_o$  จาก Transducer เป็นค่าปริมาณของประจุไฟฟ้า  $Q$  ที่ทำการวัดซึ่งเป็นสัญญาณในระบบอะนาล็อกกระบวนการวัดจะทำการแปลงสัญญาณจากระบบอะนาล็อกเป็นสัญญาณดิจิทัล (Digital) ด้วย Analog to Digital Converters (ADC) โดย ADC นี้ทำหน้าที่แปลงสัญญาณ  $V_o$  เป็นข้อมูลดิจิทัลที่สามารถเก็บ บันทึก ประมวลผล หรือรับส่งข้อมูลได้ เมื่อ ADC ทำการแปลงสัญญาณ Analog เป็นสัญญาณ Digital จะได้ข้อมูลที่เป็น Digital Code ซึ่งมีสถานะเป็น 0 กับ 1 เรียกข้อมูลที่เป็น 0 หรือ 1 นี้ว่าบิต ซึ่งข้อมูลที่ได้จะมีความยาวตามความละเอียดของการแปลงของ A/D เช่น 4 บิต ยกตัวอย่าง

1011

ข้อมูล 1 ซ้ายมือสุดเรียกตำแหน่ง MSB (Most Significant bit) คือระดับที่มีค่าสูงสุดมีค่าประจำบิตเท่ากับ  $2^3$

และข้อมูล 1 ขวามือสุดเรียกตำแหน่ง LSB (Least Significant bit) คือระดับที่มีค่าต่ำสุดมีค่าประจำบิตเท่ากับ  $2^0$

สัญญาณไฟฟ้าที่ได้จากเซ็นเซอร์ขณะที่ไม่มีการตรวจวัดตัวอย่างเป็นสัญญาณรบกวน [39] (Noise peak-to-peak) หรือ  $N_{p-p}$  โดยที่

$$N_{p-p} = X_i(\text{max}) - X_i(\text{min}) \quad (2.65)$$

และ Noise

$$N = \frac{N_{p-p}}{2} = \frac{X_i(\text{max}) - X_i(\text{min})}{2} \quad (2.66)$$

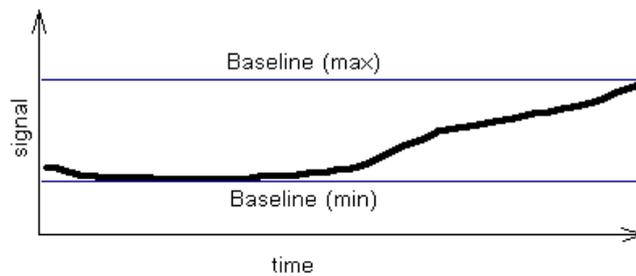
การวัดปริมาณสัญญาณรบกวนแสดงดังรูปที่ 2.54 [40]



รูปที่ 2.54 สัญญาณรบกวน(Noise) [40]

เมื่อปล่อยสัญญาณที่เป็น Baseline ให้ผ่านไประยะเวลาหนึ่งจะเกิดการเปลี่ยนระดับของสัญญาณ Baseline หรือ Drift ซึ่งการตรวจสอบการ Drift [39] ของสัญญาณ Baseline จะทำการวิเคราะห์ต่อช่วงเวลาการวัด Drift แสดงดังรูปที่ 2.55

$$Drift = \frac{Baseline_{(max)} - Baseline_{min}}{time} \quad (2.67)$$



รูปที่ 2.55 การ Drift ของสัญญาณ Baseline [39]

### 2.13 ความไม่แน่นอนในการวัด

การประมาณค่า Type A Standard Uncertainty เป็นการประมาณค่าโดยใช้หลักการทางสถิติ โดยการดำเนินการวัดให้สภาวะต่างๆ อยู่ภายใต้เงื่อนไขของ Repeatability เพื่อถึงความซ้ำค่าเดิมหรือพูดในทางที่กลับกัน คือ ดูถึงการกระจายค่าของค่าเฉลี่ยที่ได้จากแต่ละชุดของการวัด มีขั้นตอนโดยสรุปดังนี้

1. หาค่าเฉลี่ยของค่าที่วัด ถ้ามีการวัดปริมาณ  $x_i$  ที่เป็นอิสระต่อกันจำนวน  $n$  ครั้ง ค่าเฉลี่ยจะประมาณได้จาก

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n}{n} \quad (2.68)$$

โดยที่  $\bar{x}$  คือ ค่าเฉลี่ยจากการวัดทั้งหมด

$x_i$  คือ ค่าที่วัดได้ในแต่ละครั้ง

$n$  คือ จำนวนครั้งที่วัด

## 2. ทหาการกระจายของข้อมูลโดยประมาณจาก Standard Deviation

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (2.69)$$

โดยที่  $S$  คือ ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน

$\bar{x}$  คือ ค่าเฉลี่ยจากการวัดทั้งหมด

$x_i$  คือ ค่าที่วัดได้ในแต่ละครั้ง

$n$  คือ จำนวนครั้งที่วัด

## 3. หาค่า Standard Deviation ของค่าเฉลี่ย (mean)

ถ้าได้มีการดำเนินการวัดซ้ำไปเรื่อย ๆ อย่างต่อเนื่อง จะได้ค่าเฉลี่ยในข้อ 1. และค่า Standard Deviation ในข้อ 2. ที่เปลี่ยนแปลงไป ซึ่งเราสามารถประมาณค่า Standard Deviation ของค่าเฉลี่ยที่ได้จากชุดข้อมูลต่างๆจากสูตร ดังนี้

$$S(\bar{x}) = \frac{S}{\sqrt{n}} \quad (2.70)$$

ค่า Standard Deviation ของค่าเฉลี่ยที่ประมาณได้นี้เรียกว่า Type A Standard Uncertainty

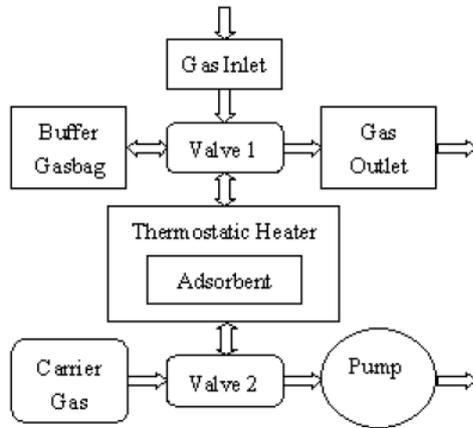
$$u_A(x) = S(x) \quad (2.71)$$

โดยที่ Type A Standard Uncertainty นี้เป็นข้อมูลที่ได้มาจากสถานะของการวัดภายใต้เงื่อนไขของ Repeatability จึงมักเรียกค่านี้อย่างง่าย ๆ ว่า Repeatability

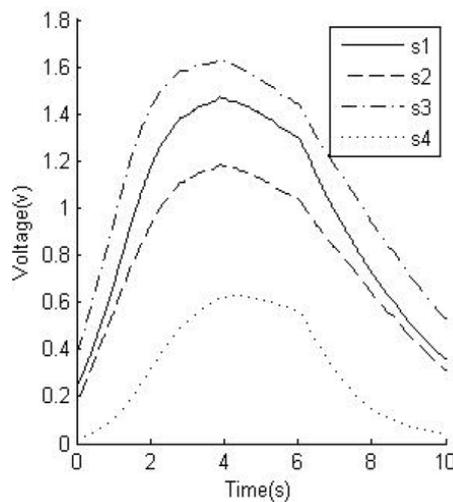
### 2.14 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

การพัฒนาบบจมูกอิเล็กทรอนิกส์จากงานวิจัยต่างๆได้ทำการพัฒนาระบบจมูกอิเล็กทรอนิกส์ที่นำไปประยุกต์ใช้กับหลากหลายงาน งานหนึ่งที่มีงานวิจัยพัฒนามาประยุกต์ใช้คืองานเกี่ยวกับการวัดชนิดและปริมาณสารระเหยหรือสาร VOCs การพัฒนาระบบจมูกอิเล็กทรอนิกส์ที่ใช้ในการวัดปริมาณสาร VOCs โดยทั่วไปนั้นสามารถตรวจวัดแยกชนิดของสารเคมีชนิดต่างๆที่เป็นชนิดเดี่ยวๆได้เป็นอย่างดี เช่นงานของ Fang Xiangsheng และคณะ [41] ได้ทำการประยุกต์ใช้เซ็นเซอร์แบบโลหะออกไซด์ชนิดดีบุกออกไซด์ (SnO<sub>2</sub>) จำนวน 4 เซ็นเซอร์ พัฒนาระบบที่เป็นารวัดสารระเหยที่เป็นแบบรวม (Total Volatile Organic Compound ,TOC) มีโครงสร้างดังรูปที่ 2.56 โดยระบบสามารถพัฒนาให้ทำการตรวจวัดปริมาณได้โดยอ่านค่าแรงดันที่วัดได้ ดังรูปที่ 2.57 จากงานคณะผู้วิจัยได้พัฒนาระบบเพื่อทำการตรวจวัดสารระเหยภายในอาคาร โดยใช้เทอร์มอล แอดซอร์บชั่น (thermal adsorption) เป็นตัว

เก็บตัวอย่างเพื่อวัดตัวอย่างที่มีความเข้มข้นต่ำให้เหมาะสมกับปริมาณสารระเหยในสิ่งแวดล้อม ระบบสามารถตรวจวัดปริมาณของสารระเหยได้แต่ยังไม่สามารถตรวจวัดชนิดได้

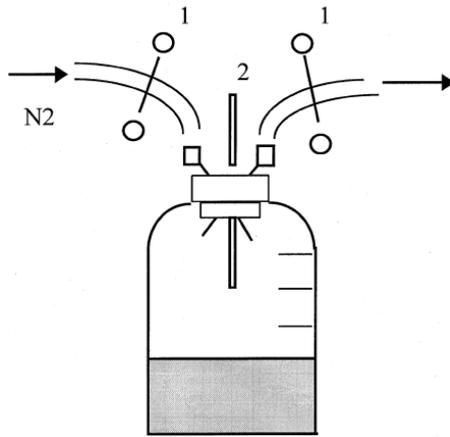


รูปที่ 2.56 ระบบจุ่มก๊อเล็กทรอนิกส์ที่มี adsorption สำหรับตรวจวัดสาร VOC [41]

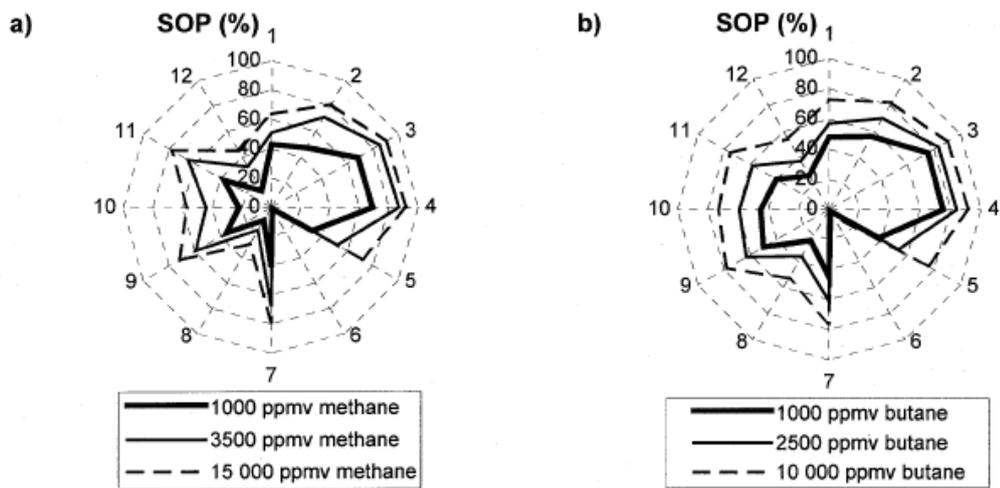


รูปที่ 2.57 ผลการตรวจวัดแสดงค่าเป็นแรงดันที่วัดได้จากเซ็นเซอร์แต่ละตัว [41]

และงานของ H. MARICOU และคณะ [42] ได้พัฒนาระบบวัดสารระเหย โดยการรายงานปริมาณ สารระเหยและชนิดได้โดยการรายงานผลแบบโพล่าพล็อต (Polar Plot) โครงสร้างการทำงานดังรูปที่ 2.58 คือนำแก๊สไนโตรเจนผ่านขวดตัวอย่างเพื่อนำไอของสารตัวอย่างไปทำการตรวจวัด โดยเตรียมตัวอย่าง 3 ระดับความเข้มข้น ใช้เซ็นเซอร์ทั้งหมด 12 ตัวในการตรวจวัด และในการตรวจวัดแต่ละครั้งใช้เวลา 6 นาที ผลที่ได้จากการตรวจวัดนำมาพล็อตแบบโพล่าพล็อตเพื่อแยกชนิดว่าเป็นสารตัวใด พบว่าสามารถวัดปริมาณ และชนิดของสารได้ด้วยการพิจารณาจากรูปปร่างทางเวกเตอร์ของผลที่ได้แสดงดังรูปที่ 2.59 [42]

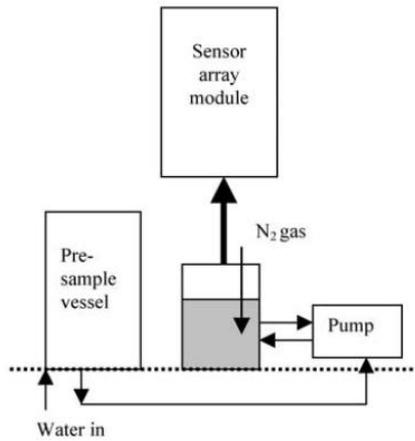


รูปที่ 2.58 ระบบการวัดตัวอย่าง

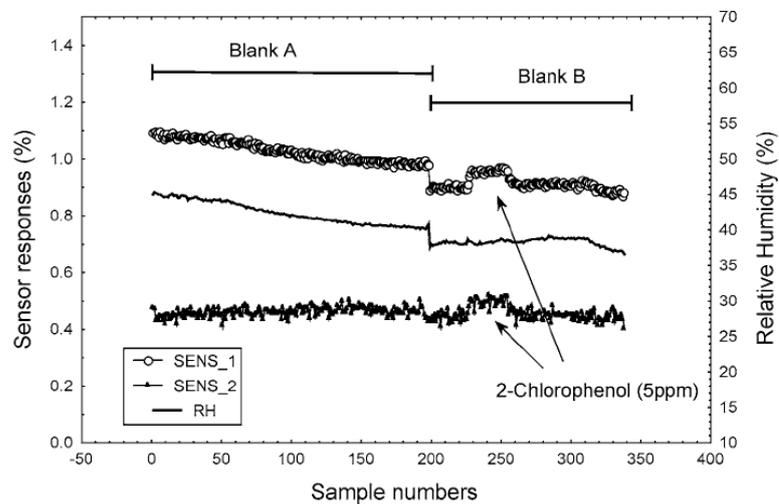


รูปที่ 2.59 การรายงานผลการตรวจวัดจากการวัดมีเทนและบิวเทน [42]

งานของ P. Hogben<sup>1</sup> และคณะ [43] ได้ทำการสร้างระบบจุ่มก๊อเล็กทรอนิกส์สำหรับการทดสอบน้ำดื่มมีโครงสร้างดังรูปที่ 2.60 เพื่อตรวจหาสารปนเปื้อนในน้ำโดยสามารถตรวจจับและบอกชนิดโดยใช้วิธีการ variety of analytical techniques ร่วมกับเซ็นเซอร์อาร์เรย์ โดยได้ประยุกต์ใช้สำหรับการตรวจวัดและเฝ้าระวังอย่างต่อเนื่อง ระบบจุ่มก๊อเล็กทรอนิกส์ที่พัฒนาเหมาะสำหรับการการตรวจวัดแบบ On Line กล่าวคือสามารถตรวจวัดได้อย่างต่อเนื่องตลอดเวลา และตรวจสอบการเปลี่ยนแปลงของระดับสัญญาณระบบสามารถตรวจวัดสิ่งปนเปื้อนโดยใช้ Chlorophenol ตรวจสอบสามารถตรวจวัดได้ที่ระดับต่ำสุด 10 ppm ดังรูปที่ 2.61

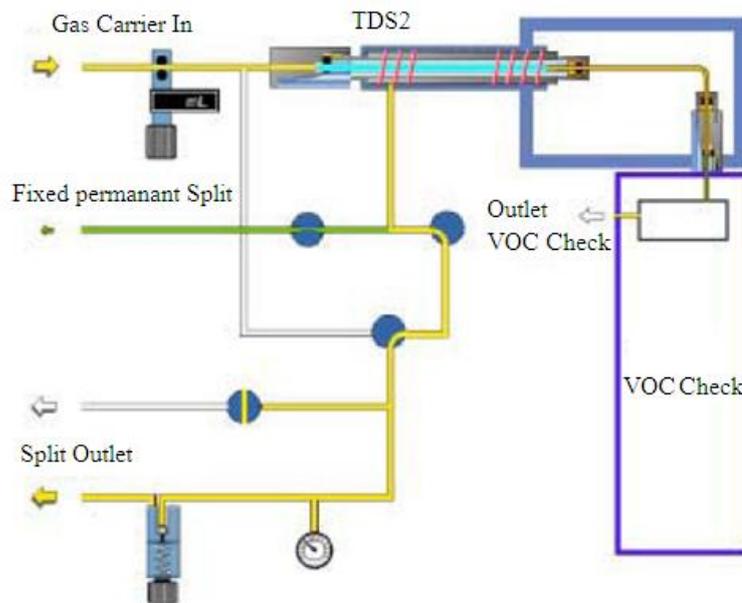


รูปที่ 2.60 โครงสร้างของระบบจุ่มก๊อเล็กทรอนิกส์ของ [43]



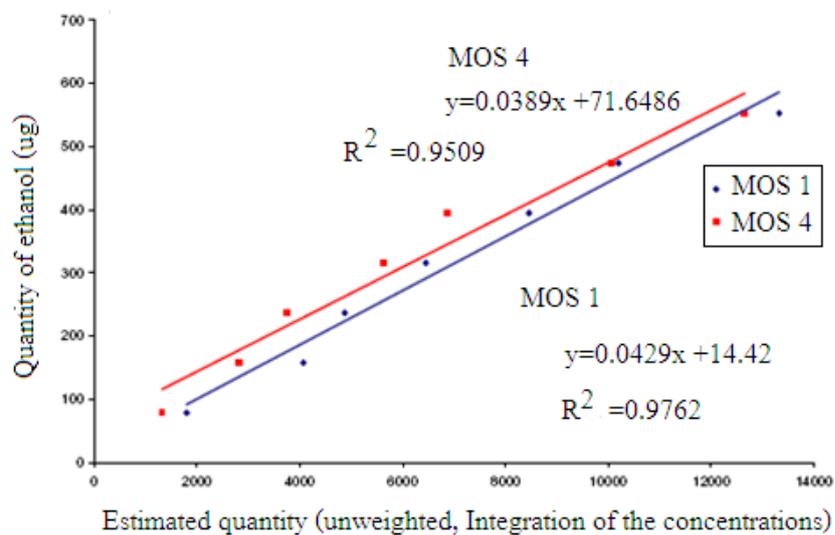
รูปที่ 2.61 ผลการวัด 2- Chlorophenol 5ppm โดยจุ่มก๊อเล็กทรอนิกส์ของ [43]

งานของ P. Mielle และคณะ [44] ได้ทำการพัฒนา ระบบ Thermo Desorption Sensor System สำหรับตรวจจับสารระเหยตัวทำละลายที่ตกค้างอยู่ที่วัสดุห่อหุ้มภัณฑ์ (packaging materials) โดยใช้ Static Headspace สำหรับการดึงสารระเหยออกจากตัวอย่างที่ลดปริมาณลง การสกัดนี้เป็นวิธีการพื้นฐานแต่เป็นวิธีการที่ค่อนข้างมีจุดบกพร่องเช่น efficiency และ sensitivity ในการแยกและใช้เวลานาน เพื่อแก้ปัญหาดังกล่าวทางผู้วิจัยจึงได้พัฒนาวิธีการใหม่โดยการใช้ Dynamic Extraction ซึ่งใช้สำหรับเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟีเรียกวิธีการนี้ว่าไดเร็ค เทอรัล ดีซอร์บชั่น (Direct Thermal Desorption, DTD) ทำงานร่วมกับแก๊สเซ็นเซอร์มีโครงสร้างการทำงานดังรูปที่ 2.62



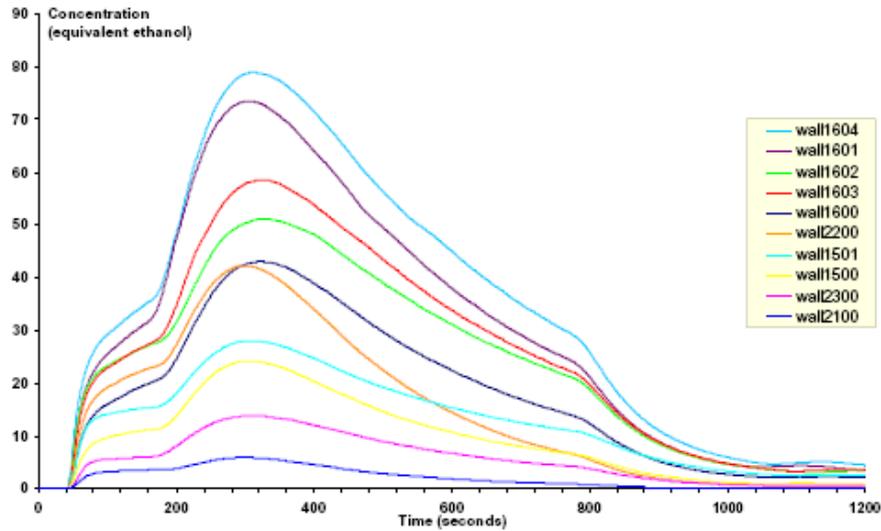
รูปที่ 2.62 ระบบการทำงานของ Direct Thermal Desorption [44]

จากนั้นได้ทำการสร้างกราฟมาตรฐาน (Calibration Curve) ขึ้นมาจากปริมาณของเอทานอลจากเซ็นเซอร์ที่วัดได้โดยใช้วิธีการถดถอยเชิงเส้นดังรูปที่ 2.63



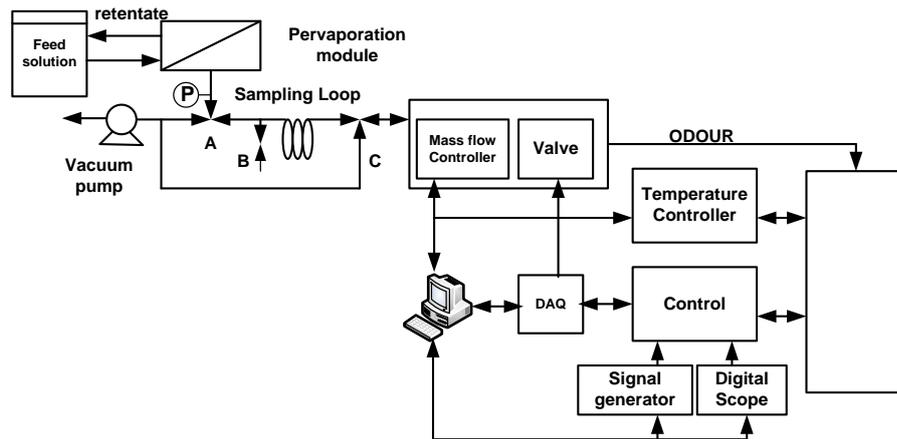
รูปที่ 2.63 กราฟมาตรฐานที่สร้างจาก Ethanol [44]

จากนั้นผู้วิจัยก็ได้ทำการตรวจสอบสารระเหยที่ตกค้างอยู่กับบรรจุภัณฑ์ต่างๆดังรูปที่ 2.64



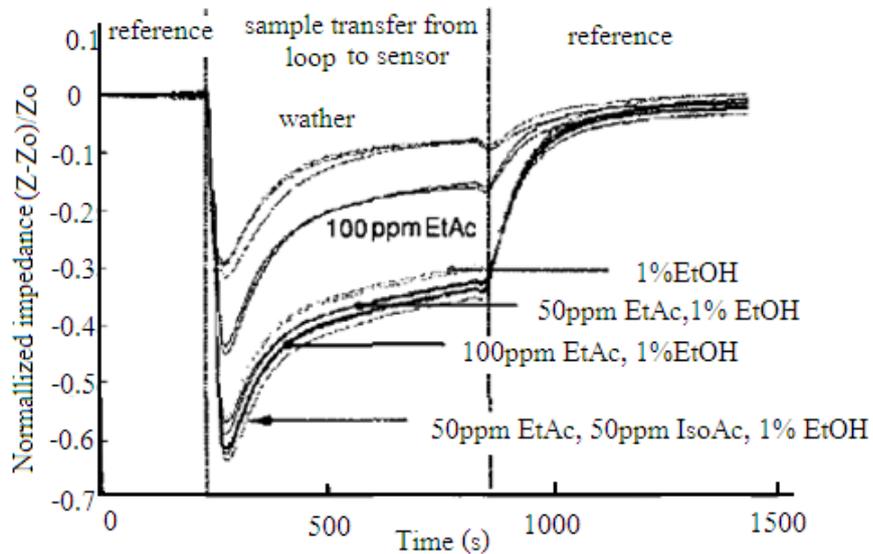
รูปที่ 2.64 ผลการตรวจวัด [44]

งานของ J.G. Crespo ry และคณะ [45] ได้พัฒนาระบบจมูกอิเล็กทรอนิกส์เพื่อทำการตรวจวัด โดยใช้เทคนิค Membrane Sampling พัฒนาโดยใช้งานร่วมกับเซ็นเซอร์ SnO<sub>2</sub> ซึ่งมีโครงสร้างตามรูปที่ 2.65 การทำงานของระบบใช้กระบวนการซีเลคทีฟเมมเบรนเซพเพอเรชั่น (selective membrane separation) ที่เรียกว่าเพอร์วาโพเรชั่น (pervaporation) โดยพัฒนาให้ระบบทำการวัดแบบ On Line หรือเรียกว่า “deccronic noses” การทำงานใช้เซ็นเซอร์แบบโลหะออกไซด์



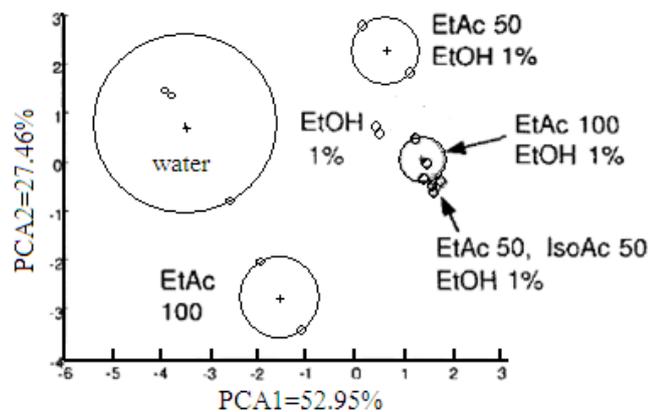
รูปที่ 2.65 ระบบจมูกอิเล็กทรอนิกส์ใช้เทคนิค Membrane Sampling [45]

ในการตรวจวัดได้ทำการทดสอบกับตัวอย่างประกอบด้วย น้ำ, น้ำผสม EtAc 100ppm, น้ำผสม EtOH 50 ppm, น้ำผสม 50 ppm EtAc 1%EtOH, น้ำผสม 100 ppm EtAc 1% EtOH และ น้ำผสม 50ppm EtAc 50ppm IsoAc 1%EtOH ผลจากการตรวจวัดแสดงดังรูปที่ 2.66



รูปที่ 2.66 ผลจากการตรวจวัด [45]

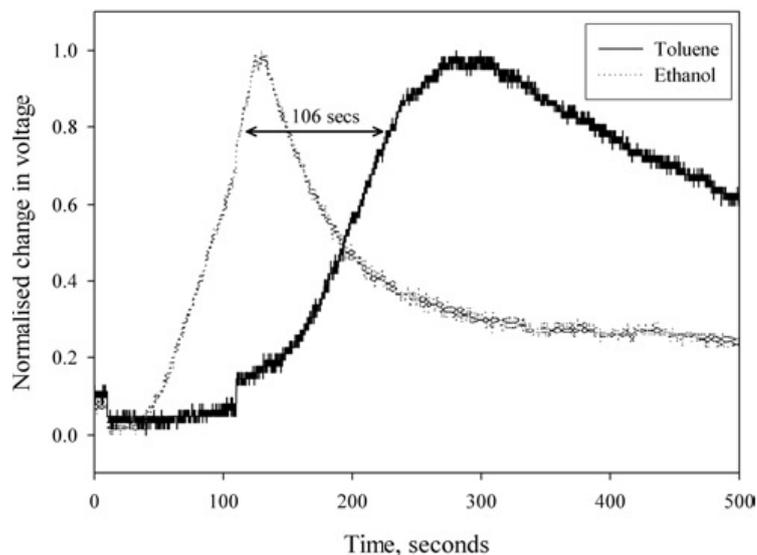
จากผลของการทดสอบได้นำมาวิเคราะห์โดยใช้เทคนิค PCA ซึ่งให้ผลการวิเคราะห์ดังรูปที่ 2.67 จะพบว่าตัวอย่างแต่ละชนิดมีการจับกลุ่มข้อมูลแยกจากกันซึ่งทำให้ทราบว่าข้อมูลที่เกิดขึ้นมาจากน้ำที่ผสมอยู่กับสารระเหยชนิดใด และปริมาณเท่าไรแต่ปริมาณที่จะวัดได้จะต้องมีปริมาณเท่ากับที่ได้ทำการทดสอบไว้ดังรูปที่ 2.67



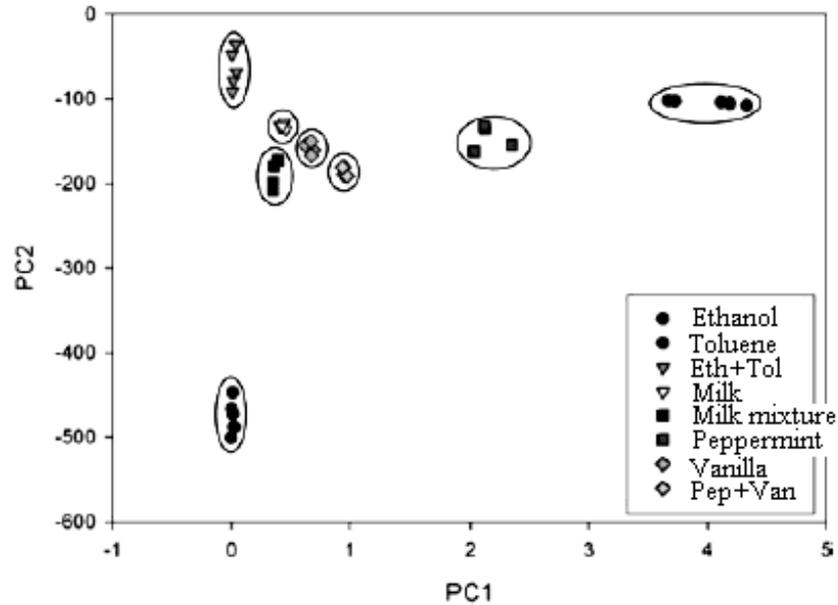
รูปที่ 2.67 ผลจากการตรวจวัด PCA [45]

จากงานวิจัยข้างต้นส่วนใหญ่เป็นงานระบบจุ่มอิเล็กทรอนิกส์ที่ประยุกต์ใช้เซ็นเซอร์แบบโลหะ ออกไซด์ ร่วมกับเทคนิคต่างๆ พบว่าในการวัดปริมาณสารระเหยด้วยจุ่มอิเล็กทรอนิกส์สามารถทำได้ เป็นอย่างดี แต่ในการหาชนิดของสารระเหยยังคงเป็นปัญหาที่สำคัญอยู่ถึงแม้ว่างานของ [41] จะ สามารถให้เราารู้ได้ว่าเป็นสารระเหยชนิดใด แต่ก็ไม่สามารถวิเคราะห์ได้ในกรณีที่มีการผสมกันมาอย่าง หลากหลาย หรือแม้ในงานของ [42] จะสามารถแยกกลุ่มได้ในกรณีที่มีการผสมกันมา แต่ก็จำกัดอยู่ เพียงแค่ตัวที่ได้ทำไว้เป็นมาตรฐาน ในกรณีที่มีการผสมมีอัตราส่วนไม่คงที่ข้อมูลจะไปแสดง ณ ตำแหน่ง อื่นดังนั้นจึงได้มีการพัฒนาระบบจุ่มอิเล็กทรอนิกส์โดยเทคนิคอื่นๆขึ้นมาและเทคนิคหนึ่งที่ได้รับการ ประยุกต์มาใช้กับจุ่มอิเล็กทรอนิกส์คือเทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟี

งานวิจัยของ J.A. Covington และคณะ [46] ได้นำ Micro Package ซึ่งมีเทคนิคคล้ายแก๊สโคร มาโตกราฟีมาใช้ร่วมกับเซ็นเซอร์อาร์เรย์ ผลที่ได้แสดงดังรูปที่ 2.68 ซึ่งจะพบว่าเวลาที่ใช้ในการเดินทาง ของไอสารระเหยเอทานอล และโทลูอีน (Toluene) จะเดินทางผ่าน Micro Package ไปถึงเซ็นเซอร์ โดยใช้เวลาไม่เท่ากัน จากการวิเคราะห์ในตัวอย่างพบว่าสามารถแยกกลิ่นเอทานอลและโทลูอีนได้ แต่ เมื่อมีเอทานอลและโทลูอีนผสมอยู่ด้วยกัน จะเกิดเป็นข้อมูลใหม่อีกข้อมูลหนึ่ง งานวิจัยชิ้นนี้มีข้อดีที่ สามารถทำการตรวจตัวอย่างที่มีการผสมกันมาได้สามารถรายงานผลได้เมื่อกลิ่นของตัวอย่างผสมกันมา โดยการรายงานผลแสดงดังรูปที่ 2.69

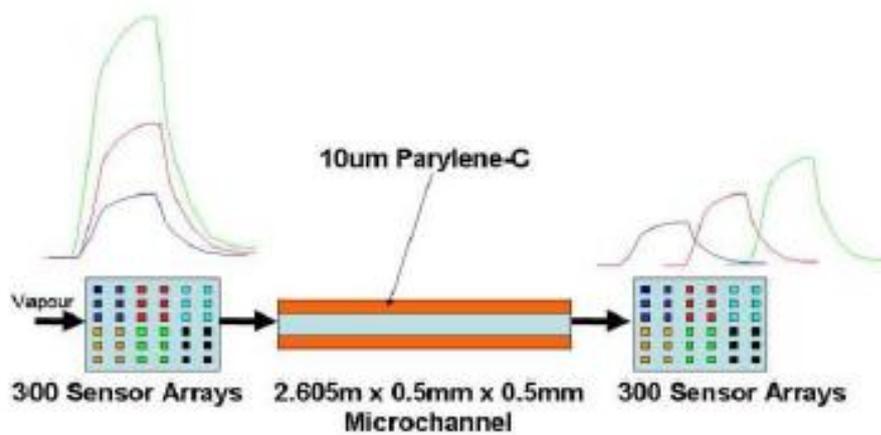


รูปที่ 2.69 ผลจากการวัดโทลูอีนและ เอทานอล [46]

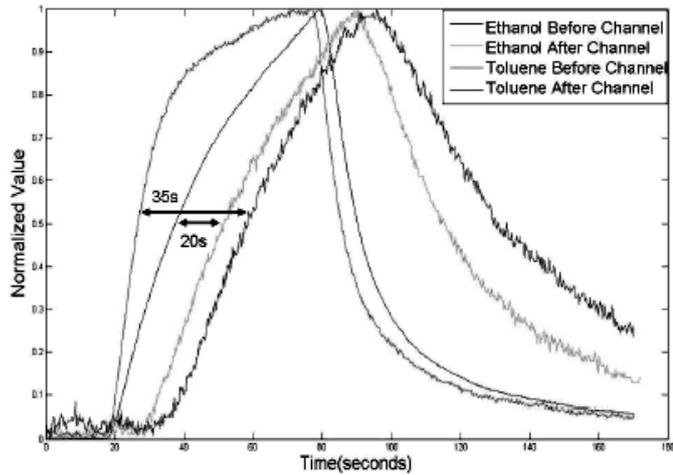


รูปที่ 2.69 ผลจากการวัดทดสอบของจมูกอิเล็กทรอนิกส์ของ [46]

หลักการการทำงานของจมูกอิเล็กทรอนิกส์ในลักษณะที่คล้ายคลึงกันนี้ ได้ถูกนำเสนอโดย F.K. Che Harun และคณะรูปที่ 2.70 [47] โดยงานของ F.K. Che Harun ได้ทดลองหลักการของแก๊สโครมาโตกราฟีโดยทดลองนำตัวอย่างกลิ่นผ่านคอลัมน์ไมโครแชนแนล (Column Microchannel) ขนาดความยาว 2.605 เมตร และป้อนอินพุตด้วยพัลส์ไอระเหยเอทานอลกับไอระเหยของโทลูอิน ตรวจสอบด้วยเซ็นเซอร์แบบ Partly Coated 300 Sensor Array Chip โดยเปรียบเทียบให้เห็นว่า เกิดการเหลื่อมกันของสัญญาณที่วัดได้ด้านขาออก ของตัวอย่างทั้งสองชนิด

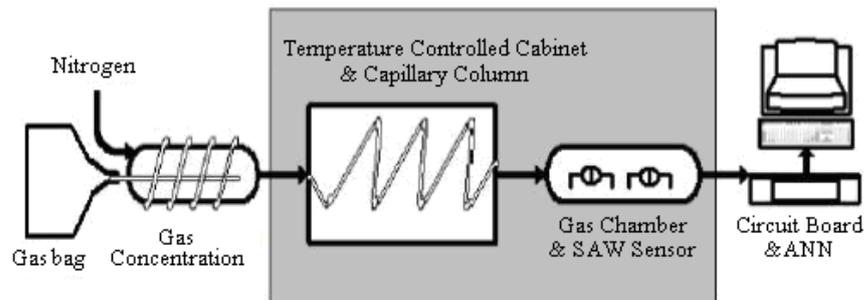


รูปที่ 2.70 โครงสร้างของระบบจมูกอิเล็กทรอนิกส์แบบแก๊สโครมาโตกราฟี [47]



รูปที่ 2.71 การทดลองและผลที่ได้ของการผ่าน Pulse ไอเอทานอลกับไอโทลูอีน [47]

และงานของ Ping WANG และคณะในรูปที่ 2.72 [48] ได้พัฒนาระบบจุ่มกอิเล็กทรอนิกส์ที่ใช้เทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟีขึ้นมาเพื่อตรวจพิสูจน์คนที่เป็นโรคมะเร็งปอด โดยระบบใช้การเก็บตัวอย่างด้วยถุงเก็บแก๊ส (Gas Bag) ทำงานร่วมกับระบบแก๊สโครมาโตกราฟีและใช้เซ็นเซอร์แบบซอว์เป็นตัวตรวจวัดแล้วทำการตรวจวัดตัวอย่างจากคนที่เป็นมะเร็งปอดและคนที่ปกติเปรียบเทียบกับผลที่ได้พบว่าคนที่เป็นมะเร็งปอดจะมีปริมาณสาร VOC สูงกว่าคนปกติ แต่ระบบไม่ได้ทำการตรวจวัดชนิดปริมาณของสาร VOC



รูปที่ 2.72 ระบบจุ่มกอิเล็กทรอนิกส์สำหรับตรวจมะเร็งปอด [48]

ดังนั้นโครงการวิจัยนี้จึงได้ศึกษาออกแบบและพัฒนาจุ่มกอิเล็กทรอนิกส์ โดยหลักการ แก๊สโครมาโตกราฟี ทำงานร่วมกับจุ่มกอิเล็กทรอนิกส์ที่ใช้เซ็นเซอร์แบบโลหะออกไซด์ โครงการศึกษาวิจัยนี้จึงได้ปรับปรุงระบบของ [41-47] โดยศึกษาการประยุกต์ใช้งานเซ็นเซอร์แบบโลหะออกไซด์ชนิด SnO<sub>2</sub> ซึ่งใช้ในจุ่มกอิเล็กทรอนิกส์ของ [41-47] แต่ปรับปรุงระบบโดยประยุกต์ใช้งานร่วมกับเทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟี [48] เมื่อนำมาใช้งานร่วมก็จะสามารถจดจำจำนวนเซ็นเซอร์ลงเหลือเพียงหนึ่งตัวและสามารถวัด

สารที่มีการผสมกันมาได้ และจากคุณสมบัติของเซ็นเซอร์ที่ค่าความต้านทานจะเปลี่ยนแปลงไปตามปริมาณความเข้มข้นของไอสารเคมีก็จะสามารถวัดปริมาณของไอสารเคมีเหล่านั้นได้ โดยได้พัฒนาระบบที่ใช้คอลัมน์ของแก๊สโครมาโตกราฟีที่ยาวขึ้นและมีระบบควบคุมอุณหภูมิคอลัมน์เพื่อควบคุมอุณหภูมิซึ่งมีประสิทธิภาพสูงกว่าเพื่อการจำแนกชนิดของสารเคมีที่มีหลายๆชนิดผสมกันให้มีประสิทธิภาพขึ้น และใช้วิธีการถดถอยเชิงเส้นและการถดถอยพหุนามและการวิเคราะห์องค์ประกอบหลักมาใช้ในการวิเคราะห์หาชนิดและปริมาณ