

การศึกษาปริมาณวิเคราะห์อะคริโลไนไทรล์ ในอะคริโลไนไทรล์ บิวทาไดอีน สไตรีน พอลิเมอร์ และอะคริโลไนไทรล์ สไตรีน พอลิเมอร์ โดยวิธีฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์ม อินฟราเรด สเปกโทรสโกปี

STUDY ON THE QUANTITATIVE ANALYSIS OF ACRYLONITRILE IN  
ACRYLONITRILE BUTADIENE STYRENE POLYMER AND STYRENE ACRYLONITRILE  
POLYMER BY FOURIER TRANSFORM INFRARED SPECTROSCOPY

จักรพงษ์ แสงอรุณ<sup>1\*</sup> และเกศริน ป้อมสุวรรณ<sup>1</sup>

Chakrapong Saengarun<sup>1\*</sup> and Kessarinn Pomsuwan<sup>1</sup>

**บทคัดย่อ**

อะคริโลไนไทรล์ (ACN) เป็นมอนอเมอร์ในอะคริโลไนไทรล์ บิวทาไดอีน สไตรีน (ABS) และอะคริโลไนไทรล์ สไตรีน (SAN) การศึกษาโครงสร้างทางเคมีของ ACN ใช้วิธีฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์ม อินฟราเรด สเปกโทรสโกปี (FTIR) โดยวัดสเปกตรัมจากแผ่นฟิล์ม ABS และ SAN ที่ความหนาในช่วง 12-28 ไมโครเมตร ACN ปรากฏพีกใกล้  $2240\text{ cm}^{-1}$  ปริมาณ ACN 11-13% ใน ABS และ 23-26% ใน SAN ตอบสนองเป็นเส้นตรงกับค่า transmittance จากเครื่อง FTIR โดยค่า coefficient of determination ( $R^2$ ) เข้าใกล้ 1 งานวิจัยนี้แสดงผลปริมาณวิเคราะห์ ACN ใน ABS และ SAN โดยเปรียบเทียบระหว่างวิธี FTIR กับวิธี elemental analysis (EA) ด้วยการประเมินทางสถิติตามวิธีการทดสอบความถูกต้องของวิธีวิเคราะห์ (method validation) ผลการทดสอบพบว่าใช้วิธี FTIR ทดแทนวิธี EA ได้ เนื่องจาก ค่าความแม่นยำ (accuracy) ของวิธี FTIR ไม่แตกต่างจากวิธี EA เนื่องจากค่า t-test 1.416 ของ ACN ใน ABS น้อยกว่าค่า critical ( $t_c$ ) 1.745 ส่วน ACN ใน SAN ค่า t-test 0.555 น้อยกว่าค่า  $t_c$  1.753 ค่าความเที่ยง (precision) วิธี FTIR ไม่แตกต่างจากวิธี EA เพราะค่าสถิติ F-test 2.093 ของ ACN ใน ABS น้อยกว่าค่า  $F_c$  3.178 ส่วน ACN ใน SAN ค่า F-test 2.626 น้อยกว่าค่า  $F_c$  3.178 และค่าความทน (robustness) ของวิธี FTIR เมื่อควบคุมความหนาของแผ่นฟิล์มน้อยกว่า 30 ไมโครเมตร ค่า transmittance จะมากกว่า 65% ส่งผลให้การวิเคราะห์ปริมาณ ACN มีความคงที่

**คำสำคัญ :** อะคริโลไนไทรล์ บิวทาไดอีน สไตรีน อินฟราเรด สเปกโทรสโกปี

<sup>1</sup> เทคโนโลยีปิโตรเคมี วิทยาลัยเทคโนโลยีโออาร์พีซี 309 หมู่ 5 ต.เชิงเนิน อ.เมือง จ.ระยอง 21000

<sup>1</sup> Petrochemical Technology, IRPC Technological College, 309 M.5, Sukhumvit Road, Choeng Noen District, Moug Rayong, 21000

\* Corresponding Author, E-mail : Chakrapong.s@irpc.co.th

**Abstract**

Acrylonitrile (ACN) is a monomer in acrylonitrile butadiene styrene (ABS) and acrylonitrile styrene (SAN). The chemical structure of the ACN was identified using fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) that the spectrums were obtained from the ABS and SAN films at thicknesses in the range 12-28  $\mu\text{m}$ . The ACN peak in the spectrum appeared near  $2240\text{ cm}^{-1}$ . The FTIR transmittance increased proportionally to the ACN quantity, 11-13% in ABS and 23-26% in SAN, that indicated by the coefficient of determination ( $R^2$ ) approximated to one. The analytical results of ACN in ABS and SAN using the FTIR with the elemental analysis (EA) were evaluated using the statistics for the method validation. The evaluation of the method validation confirmed that the ACN determination in ABS and SAN using the FTIR could properly operate to replace the EA. The accuracy of the FTIR results gave the closeness to the EA results, due to t-test 1.416 of ACN in ABS less than  $t_c$  1.745 and t-test 0.555 of ACN in SAN less than  $t_c$  1.753. The precision of the FTIR had close results to the EA that evaluated using the statistics, F-test 2.093 of ACN in ABS lower than  $F_c$  3.178 and F-test 2.626 of ACN in SAN lower than  $F_c$  3.178. The FTIR transmittance obtained greater than 65%, when the film thickness was controlled in the range of 12 to 28  $\mu\text{m}$ . The robustness of this method was determined that these parameters provided the consistency of the quantitative analysis of the ACN.

**Keywords :** Acrylonitrile, Butadiene, Styrene, Infrared, Spectroscopy

**บทนำ**

ABS เป็นพอลิเมอร์ร่วม ประกอบด้วยสมบัติเด่นของมอนอเมอร์แต่ละชนิดคือ อะคริโลไนไตรล์ทนสารเคมีและมีเสถียรภาพทางความร้อน บิวทาไดอีนมีความเหนียวทนแรงกระแทก สไตรีนมีความสามารถในการขึ้นรูป ABS นิยมใช้ผลิตชิ้นส่วนรถยนต์ อุปกรณ์การแพทย์ และหมวกกันน็อก เป็นต้น ส่วนพอลิเมอร์ร่วม SAN มีลักษณะโปร่งใส ทนสารเคมี และต้านทานแรงกระแทก สมบัติดังกล่าวขึ้นอยู่กับปริมาณอะคริโลไนไตรล์ในสายโซ่ SAN นิยมใช้ผลิตถังใส่น้ำแข็ง บรรจุก๊าซเครื่องสำอาง และด้ามแปรงสีฟัน เป็นต้น [1] ดังนั้นวิธีการวิเคราะห์หาปริมาณอะคริโลไนไตรล์จึงมีความสำคัญในกระบวนการผลิต ABS และ SAN ซึ่งวิธีการวิเคราะห์ที่ใช้ทั่วไปในอุตสาหกรรมมี 2 วิธีได้แก่ 1) วิธี Kjeldahl ตามมาตรฐาน ISO 1656 เป็นกระบวนการเปลี่ยนไนโตรเจนในตัวอย่างให้เป็น ammonium ions แก๊ส ammonia และสารละลาย ammonia ตามลำดับ สารละลาย ammonia ถูกไทเทรตด้วยกรดแล้วคำนวณเป็นปริมาณไนโตรเจน จากนั้นปริมาณไนโตรเจนที่วิเคราะห์ได้ถูกนำไปคำนวณเป็นปริมาณอะคริโลไนไตรล์ในตัวอย่าง และ 2) วิธี EA เป็นวิธีหาปริมาณอะคริโลไนไตรล์โดยการเผาตัวอย่าง ไนโตรเจนในตัวอย่างถูกเปลี่ยนให้เป็น nitrogen oxide ก่อนส่งเข้าไปแยกด้วยเครื่อง gas chromatography (GC) ตัวตรวจวัดที่ใช้เป็น thermal conductivity detector (TCD) ตามมาตรฐาน ASTM D5373 ปริมาณไนโตรเจนที่วิเคราะห์ได้ถูกนำไปคำนวณเป็นปริมาณอะคริโลไนไตรล์ วิธี EA นิยมใช้วิเคราะห์หาปริมาณไนโตรเจนในพอลิเมอร์มากกว่าวิธี Kjeldahl เนื่องจากวิธี Kjeldahl เป็นวิธีที่สิ้นเปลืองสารเคมี ขั้นตอนยุ่งยาก และเวลาที่ใช้วิเคราะห์นาน [2]

งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการวิเคราะห์ปริมาณ ACN ในพอลิเมอร์ด้วยวิธี FTIR ได้แก่ การวิเคราะห์ปริมาณ ACN ช่วง 25-40% ใน acrylonitrile butadiene rubber (nitrile rubber, NBR) ด้วยวิธี FTIR ขั้นตอนประกอบด้วยการสร้าง calibration curve ระหว่างค่า absorbance ratio (อัตราส่วนระหว่างฟีก nitrile กับฟีก butadiene double bond ใน FTIR สเปกตรัม) กับปริมาณ ACN ซึ่งคำนวณด้วยวิธี Kjeldhal การหาปริมาณ ACN ในตัวอย่าง NBR คำนวณได้จาก calibration curve [3] และงานวิจัยการวิเคราะห์ปริมาณส่วนประกอบในพอลิเมอร์ผสมระหว่าง polyvinyl alcohol กับ polyethylene (PVOH-PE) และพอลิเมอร์ผสมระหว่าง polyvinyl pyrrolidone กับ polyvinyl acetate (PVP-PVAc) ด้วยวิธี FTIR และ EA ผลการวิจัยแสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าอัตราส่วนพื้นที่ใต้ฟีก PVOH ต่อพื้นที่ใต้ฟีก PE ใน FTIR สเปกตรัม เป็นเส้นตรงกับปริมาณ PVOH ช่วง 56-73% ซึ่งเป็นผลวิเคราะห์จากวิธี EA ส่วนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณ PVP ตั้งแต่ 30-70% ซึ่งวิเคราะห์ได้จากวิธี EA มีความสัมพันธ์เป็นเส้นตรงกับค่าอัตราส่วนพื้นที่ใต้ฟีก PVP ต่อพื้นที่ใต้ฟีก PVAc ใน FTIR สเปกตรัม [4] ข้อมูลจากงานวิจัยที่ผ่านมายังไม่พบการใช้วิธี FTIR ในการวิเคราะห์ปริมาณ ACN ใน ABS และ SAN เทคนิค FTIR มีจุดเด่นในการวิเคราะห์ ACN ในพอลิเมอร์ได้แก่ พันธะของสารใน ACN ดูดกลืนรังสีอินฟราเรดที่ความถี่ซึ่งเป็นค่าเฉพาะจึงใช้พิสูจน์โครงสร้างของ ACN ได้ ตัวอย่างพอลิเมอร์สามารถเตรียมให้เป็นแผ่นฟิล์มและวิเคราะห์ตัวอย่างได้โดยตรง ตัวอย่างที่วิเคราะห์ใช้ปริมาณน้อย และการสแกนตัวอย่างทำได้รวดเร็ว [5] ส่วนวิธี EA พอลิเมอร์ต้องผ่านหลายขั้นตอนในการวิเคราะห์ ปริมาณอะคริโลไนไตรล์คำนวณได้จากปริมาณไนโตรเจนที่วิเคราะห์ได้ [2] สารอ้างอิงที่ใช้ต้องเป็นสารที่รู้จักประกอบที่แน่นอนของคาร์บอน (C) ไฮโดรเจน (H) และไนโตรเจน (N) [6] และวิธีนี้ใช้ตัวอย่างปริมาณต่ำความถูกต้องของผลการวิเคราะห์จึงขึ้นอยู่กับความละเอียดของเครื่องชั่ง [7]

วัตถุประสงค์ของงานวิจัย 1) เพื่อพัฒนาวิธีวิเคราะห์ปริมาณ ACN ใน ABS และ SAN ด้วยวิธี FTIR ทดแทนวิธี EA และ 2) เพื่อศึกษาการทดสอบความถูกต้องของวิธีวิเคราะห์ (method validation) ในวิธีวิเคราะห์ปริมาณ ACN ใน ABS และ SAN ด้วยวิธี FTIR เปรียบเทียบกับวิธี EA ตามหลักการ Eurachem guide [8]

### แนวคิด ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

การวิเคราะห์โมเลกุลของพอลิเมอร์ด้วยวิธี FTIR อาศัยหลักการปล่อยรังสีอินฟราเรดในช่วงเลขคลื่น  $200 - 4,000 \text{ cm}^{-1}$  ไปยังตัวอย่างทำให้เกิดการสั่นพ้องกับการหมุนของโมเลกุล พันธะเคมีในโมเลกุลของพอลิเมอร์จะดูดกลืนพลังงานที่ความยาวคลื่นหนึ่ง ข้อมูลนี้จะถูกประมวลผลโดยการใช้สมการเชิงอนุพันธ์ชนิดฟูเรียร์ทรานสฟอร์ม คำนวณพลังงานของแต่ละความยาวคลื่นและแปรผลออกมาเป็นสเปกตรัม แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้ม (intensity) และความถี่ (wavenumber,  $\text{cm}^{-1}$ ) [9] เนื่องจากมอนอเมอร์ในพอลิเมอร์แต่ละชนิดให้สเปกตรัมการดูดกลืนแสงที่มีลักษณะเฉพาะ สามารถนำมาเปรียบเทียบกับสเปกตรัมของสารมาตรฐานที่มีอยู่ในฐานข้อมูลซึ่งทราบชนิดหมู่ฟังก์ชันภายในโครงสร้างโมเลกุล เพื่อใช้ในการพิสูจน์และบ่งชี้ชนิดของพอลิเมอร์ตัวอย่างได้ทั้งเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณ การประยุกต์ใช้เทคโนโลยี FTIR แพร่หลายในวงการอุตสาหกรรม งานวิจัย รวมถึงงานประกันคุณภาพเพื่อตรวจเอกลักษณ์วัตถุดิบตั้งต้นหรือสารสังเคราะห์

การทดสอบความถูกต้องของวิธีวิเคราะห์ (method validation) เป็นกระบวนการที่เกิดขึ้นภายหลังการพัฒนาวิธีให้เหมาะสมแล้ว และมีจุดมุ่งหมายเพื่อแสดงให้เห็นว่าวิธีทดสอบที่พัฒนาขึ้นเหมาะสมที่จะนำไปใช้ในงานวิเคราะห์เพื่อหาปริมาณ ACN ในผลิตภัณฑ์ ABS และ SAN การทดสอบความถูกต้องของวิธีวิเคราะห์เป็นการประเมินด้วยวิธีทางสถิติตามหลักการ Eurachem guide ว่าวิธีวิเคราะห์นี้มีความถูกต้องและเหมาะสมตามวัตถุประสงค์ของการใช้งาน คุณลักษณะเฉพาะที่นำมาใช้ในงานวิจัยนี้ได้แก่ 1) ความจำเพาะ (specificity) 2) ช่วงของการวัด (working range) 3) ความเป็นเส้นตรง (linearity) ของกราฟมาตรฐาน 4) ความแม่นยำ (accuracy) ใช้สถิติ t-test 5) ความเที่ยง (precision) ใช้สถิติ F-test และ 6) ความทน (robustness) ตัวแปรที่มีผลต่อการวิเคราะห์ [11]

### วิธีดำเนินการวิจัย

#### 1. การเตรียมวัสดุอ้างอิง ABS และ SAN

- 1.1 วัสดุอ้างอิง ABS ใช้ polybutadiene (PBDE) ผสมกับ SAN ในอัตราส่วน 40:60, 55:45, 70:30 และ 85:15
- 1.2 วัสดุอ้างอิง SAN ใช้ ACN ผสมกับ SAN ในอัตราส่วน 20:80, 25:75, 30:70 และ 35:65

#### 2. การหาปริมาณที่แน่นอนของ ACN ในวัสดุอ้างอิงด้วยวิธี EA

- 2.1 การเตรียมตัวอย่าง โดยชั่งน้ำหนักวัสดุอ้างอิง 3 มิลลิกรัม แล้วนำไปใส่ใน Tin capsule
- 2.2 การเตรียมสภาวะของเครื่อง EA ดังนี้ ความดันของแก๊สฮีเลียมและออกซิเจนเท่ากับ 250 กิโลปาสกาล อัตราการไหลของฮีเลียมและออกซิเจนเท่ากับ 140 และ 250 มิลลิลิตรต่อนาทีตามลำดับ เตาเผาใช้อุณหภูมิที่ 950 องศาเซลเซียส และค่า polarity ของตัวตรวจวัด TCD เป็น positive
- 2.3 การวิเคราะห์ตัวอย่างใช้เวลา 720 วินาที
- 2.4 ปริมาณไนโตรเจน (% N) ของตัวอย่างคำนวณได้จากพื้นที่ใต้พีคของ chromatogram

#### 3. การเตรียมแผ่นฟิล์มจากวัสดุอ้างอิง ABS และ SAN

- 3.1 การเตรียมตัวอย่าง โดยชั่งน้ำหนักของวัสดุอ้างอิง 4 6 8 10 และ 12 มิลลิกรัม วางตัวอย่างบนอะลูมิเนียมเพลท แล้วใส่เข้าเครื่องอัด
- 3.2 การเตรียมสภาวะของเครื่องอัดแผ่นฟิล์ม อุณหภูมิใช้งานที่ 190 200 210 220 และ 230 องศาเซลเซียส ความดันคงที่ 150 บาร์ เวลาอัดแผ่นฟิล์ม 30 วินาที ลักษณะทางกายภาพที่ดีของแผ่นฟิล์มต้องไม่เกิดรอยแตกหรือไม่เกิดรอยไหม้

#### 3.3 ความหนาของแผ่นฟิล์มตรวจวัดได้ด้วยเกจวัดความหนาแบบดิจิทัล

#### 4. การวิเคราะห์แผ่นฟิล์มด้วยเครื่อง FTIR

- 4.1 การเตรียมสภาวะของเครื่อง FTIR ดังนี้ resolution  $4\text{ cm}^{-1}$ , sample and background scan time 32 scan, wavelength  $5000\text{ ถึง }400\text{ cm}^{-1}$ , amplitude -19669 volt และ position 60223

4.2 การตรวจวัดตัวอย่าง วางตัวอย่างฟิล์มลงบน sample holder ของเครื่อง FTIR วัดอินฟราเรดสเปกตรัม 2 สเปกตรัม แล้วบันทึกผลที่วัดได้

4.3 การวิเคราะห์ตัวอย่าง นำอินฟราเรดสเปกตรัมของ ABS ที่ได้มาเลือกสเปกตรัมของ ACN, BDE และ STY และเลือกสเปกตรัมของ ACN และ STY ในอินฟราเรดสเปกตรัมของ SAN

#### 5. การสร้างกราฟมาตรฐาน ACN จากวัสดุอ้างอิง ABS และ SAN

5.1 สมการสำหรับคำนวณปริมาณ ACN ใน ABS หาได้โดยการสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า weight ratio BDE/ACN ในแกน y และ intensity ratio ของ BDE/ACN ในแกน x พร้อมทั้งสร้างกราฟ STY/ACN เช่นเดียวกัน จากนั้นนำค่า y-intercept และค่า intensity ratio ของทั้ง BDE/ACN และ STY/ACN มาคำนวณเป็นสมการ

5.2 สมการสำหรับคำนวณปริมาณ ACN ใน SAN หาได้โดยการสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า weight ratio STY/ACN ในแกน y และ intensity ratio ของ STY/ACN ในแกน x จากนั้นนำค่า y-intercept และค่า intensity ratio ของ STY/ACN มาคำนวณเป็นสมการ

#### 6. การวิเคราะห์ตัวอย่าง ABS และ SAN จำนวนชนิดละ 10 ตัวอย่าง ด้วยเครื่อง FTIR

6.1 การเตรียมแผ่นฟิล์ม โดยชั่งน้ำหนักตัวอย่าง ABS และ SAN ประมาณ 8 มิลลิกรัม วางตัวอย่างบนอะลูมิเนียมเพลท ใส่เข้าเครื่องอัด ปรับอุณหภูมิที่ 200 องศาเซลเซียส ความดันคงที่ 150 บาร์ เวลาอัด 30 วินาที คัดเลือกแผ่นฟิล์มที่ใสมีผิวเรียบ มีความหนาช่วง 12 ถึง 28 ไมโครเมตร

6.2 การตรวจวัดแผ่นฟิล์มด้วยเครื่อง FTIR ปฏิบัติตามขั้นตอนที่ 4.1 ถึง 4.3

6.3 การวิเคราะห์หาค่า ACN โดยนำอินฟราเรดสเปกตรัมของ ABS หาค่า intensity ของ ACN, BDE และ STY เพื่อคำนวณหาปริมาณ ACN ในตัวอย่าง ABS และนำค่า intensity ของ ACN และ STY ในอินฟราเรดสเปกตรัมของ SAN มาคำนวณหาปริมาณ ACN ในตัวอย่าง SAN

#### 7. การวิเคราะห์ตัวอย่าง ABS และ SAN ด้วยวิธี EA

7.1 การหาปริมาณ ACN ปฏิบัติตามขั้นตอนที่ 2.1 ถึง 2.4 โดยวิเคราะห์ตัวอย่าง ABS และ SAN จำนวนชนิดละ 10 ตัวอย่าง

#### 8. การทดสอบความถูกต้องของวิธีวิเคราะห์ (method validation)

การเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์หาปริมาณ ACN ใน ABS และ SAN ระหว่างวิธี FTIR กับวิธี EA ใช้วิธีการประเมินทางสถิติตามหลักการ Eurachem guide ประกอบด้วย

8.1 การหาความจำเพาะ (specificity)

8.2 การหาช่วงของการวัด (working range)

8.3 การหาความเป็นเส้นตรง (linearity) ของกราฟมาตรฐาน

8.4 การหาความแม่นยำ (accuracy) ใช้สถิติ t-test

8.5 การหาความเที่ยง (precision) ใช้สถิติ F-test

8.6 การหาความทน (robustness) ตัวแปรที่มีผลต่อการวิเคราะห์

## ผลการวิจัย

## 1. การเตรียมตัวอย่างสำหรับเครื่อง FTIR

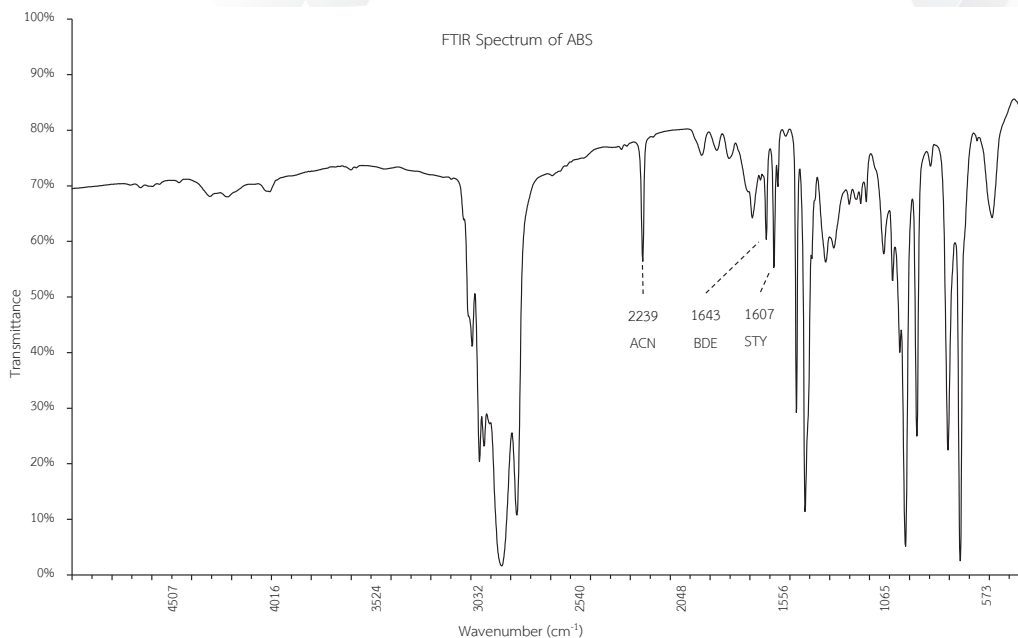
1.1 อุณหภูมิมีผลต่อการเตรียมแผ่นฟิล์มจากวัสดุอ้างอิง ABS และ SAN ดังนี้ ที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส เม็ด ABS และ SAN หลอมละลายไม่หมด อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส แผ่นฟิล์มทั้ง ABS และ SAN มีความเป็นเนื้อเดียวกัน ในขณะที่อุณหภูมิ 210 องศาเซลเซียส แผ่นฟิล์มทั้งคู่มีสีเหลือง และที่อุณหภูมิ 220 ถึง 230 องศาเซลเซียส แผ่นฟิล์ม ABS เกิดรอยไหม้ ส่วนแผ่นฟิล์ม SAN มีรอยแตก

1.2 น้ำหนักตัวอย่างมีผลต่อความหนาของแผ่นฟิล์ม ดังแสดงในตารางที่ 1

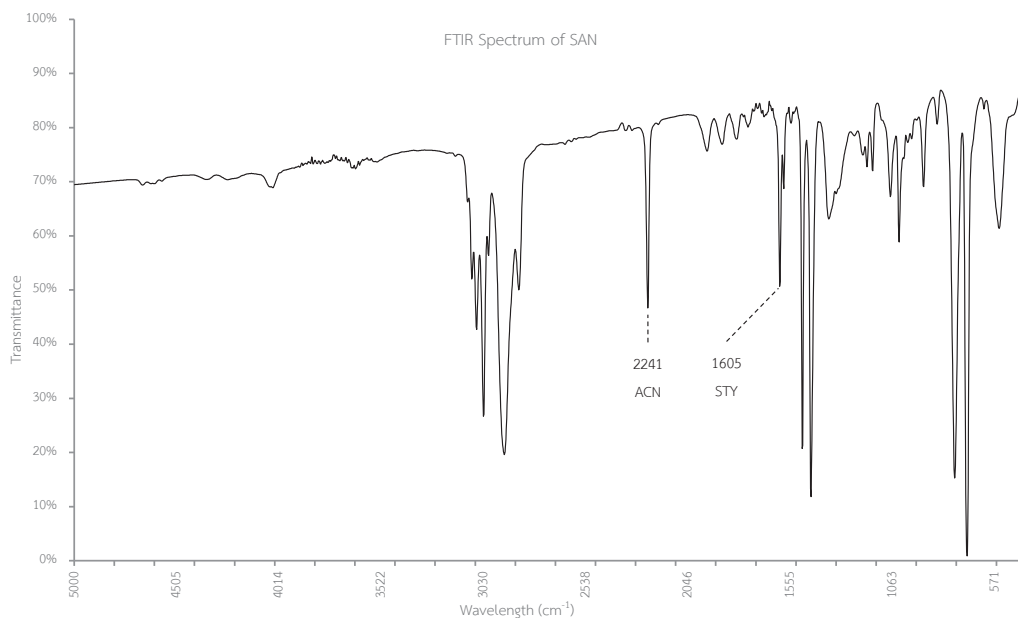
1.3 ความหนาของแผ่นฟิล์มตรวจวัดได้ด้วยเกจวัดความหนาแบบดิจิทัล หากค่าเฉลี่ยบริเวณที่สัมผัสกับหัวตรวจวัดของเครื่อง FTIR จำนวน 5 ตำแหน่ง โดยแต่ละตำแหน่งห่างกันประมาณ 2 มิลลิเมตร แผ่นฟิล์มที่ดีควรมีความหนาช่วง 12 ถึง 28 ไมโครเมตร เพื่อให้ได้ค่า % Transmittance มากกว่า 65 ดังแสดงในตารางที่ 1 ภาพที่ 1 และภาพที่ 2

**ตารางที่ 1** คุณสมบัติของฟิล์ม ABS และ SAN เตรียมโดยใช้ความดัน 150 บาร์ อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เวลา 30 วินาที

พอลิเมอร์	ABS (ACN 12.89%, BDE 51.15% และ STY 35.96%)					SAN (ACN 24.29% และ STY 75.71%)				
	4	6	8	10	12	4	6	8	10	12
น้ำหนัก (mg)										
ฟิล์มหนา เฉลี่ย (µm)	7	12	23	34	48	9	15	28	36	44
SD	-	1.53	1.53	2.52	2.52	-	3.61	2.00	2.08	1.53
SEM	-	0.39	0.39	0.65	0.65	-	0.93	0.51	0.53	0.39
%T	-	70-80	65-75	60-70	55-65	-	70-80	65-75	60-70	55-65
Base line (signal/ noise)	-	> 3	> 3	< 3	< 3	-	> 3	> 3	< 3	< 3
ลักษณะ ฟิล์ม	เปราะ	เป็นเนื้อ เดียวกัน	เป็นเนื้อ เดียวกัน	เป็นเนื้อ เดียวกัน	เริ่มจูน	เปราะ	เป็นเนื้อ เดียวกัน	เป็นเนื้อ เดียวกัน	เป็นเนื้อ เดียวกัน	เป็นเนื้อ เดียวกัน



ภาพที่ 1 FTIR สเปกตรัมของฟิล์ม ABS



ภาพที่ 2 FTIR สเปกตรัมของฟิล์ม SAN

## 2. การทำคุณภาพวิเคราะห์ในตัวอย่าง ABS และ SAN ด้วยเครื่อง FTIR

เทคนิค FTIR ใช้สำหรับพิสูจน์หาโครงสร้างของสารอินทรีย์ หมู่ฟังก์ชันปรากฏที่ความถี่และความยาวคลื่นที่มีการดูดกลืนแสงอินฟราเรดต่างกัน ได้แถบสเปกตรัมของกลุ่มสารต่างๆ [5] ABS มีสูตรเคมี  $(C_8H_8)_x-(C_4H_6)_y-(C_3H_3N)_z$  และ SAN มีสูตรเคมี  $(C_8H_8)_n-(C_3H_3N)_m$  เกิดอินฟราเรดสเปกตรัมดังนี้ หมู่ฟังก์ชัน CN ในอะคริโลไนไตรล์มีฟีกใกล้  $2240\text{ cm}^{-1}$  เนื่องจากมี aromatic ring ทำให้ตำแหน่งของฟีกเคลื่อนไป

ทางขวา ส่วนวงแหวนอะโรมาติกในสไตรีนให้ฟังก์ชันสำคัญของ C=C aromatic ใกล้ 1600 cm<sup>-1</sup> และบิวทาไดอีนซึ่งปรากฏเฉพาะใน ABS หมู่ฟังก์ชันอัลคีนให้อินฟราเรดสเปกตรัมที่ 1660 ถึง 1600 cm<sup>-1</sup> [9] ดังแสดงในภาพที่ 1 และภาพที่ 2

3. สมการสำหรับคำนวณหาปริมาณ ACN ใน ABS และ SAN

วัสดุอ้างอิง ABS และ SAN ในงานวิจัยนี้เป็นประเภท in house reference material มีมอนอเมอร์ที่ต้องการวิเคราะห์อยู่ในตัวอย่าง (native analyte) รวมทั้งมีปริมาณใกล้เคียงกับผลิตภัณฑ์ ข้อมูลที่ได้จาก FTIR สเปกตรัม เมื่อนำค่า intensity ratio มาสร้างกราฟกับค่า weight ratio ของมอนอเมอร์จะได้รับความสัมพันธ์ ดังแสดงในตารางที่ 2

ตารางที่ 2 ค่าที่ได้จากกราฟมาตรฐานของวัสดุอ้างอิง ABS และ SAN

วัสดุอ้างอิง	FTIR		Ratio		y-intercept	ค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจ (R <sup>2</sup> )	
	Intensity		Weight	Intensity			
ABS	mean	0.3885	BDE/ACN	0-25	0-3.5	6.9679x + 0.04020	0.9983
	SD	0.0019	STY/ACN	0-6	0-1.6	3.0154x + 0.36050	0.9765
	SEM	0.0008	ACN				
SAN	mean	0.6475	STY/ACN	0-5	0-1.4	3.4945x - 0.14680	0.9971
	SD	0.0020	ACN				
	SEM	0.0008					

ค่า intensity ratio ค่า weight ratio และค่า y-intercept ในตารางที่ 2 ของทั้ง BDE/ACN และ STY/ACN ในกราฟมาตรฐานที่ได้จากวัสดุอ้างอิง ABS ทั้งหมดถูกนำมาคำนวณร่วมกันเป็นสมการที่ 1 เพื่อหาความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของ ACN กับค่า intensity (I) ที่อ่านได้จาก FTIR สเปกตรัมของตัวอย่าง ABS ส่วนค่า intensity ratio ค่า weight ratio และค่า y-intercept ของ STY/ACN จากกราฟมาตรฐานที่ได้จากวัสดุอ้างอิง SAN ถูกนำมาคำนวณร่วมกันได้สมการที่ 2 นำค่า intensity ที่อ่านได้จาก FTIR สเปกตรัมในตัวอย่าง SAN เพื่อคำนวณหาปริมาณของ ACN

$$\%ACN = 100/[(1.40925)+(3.0154 I_{STY/ACN})+(6.9679 I_{BDE/ACN})] \dots\dots\text{สมการที่ 1}$$

$$\%ACN = 100/[(1)+(3.4945 I_{STY/ACN})-0.1468] \dots\dots\text{สมการที่ 2}$$

4. การเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ ACN ในตัวอย่าง ABS และ SAN ด้วยวิธี FTIR กับวิธี EA

ข้อมูลที่ได้จากเครื่อง EA ในงานวิจัยนี้แสดงธาตุองค์ประกอบคาร์บอน ไฮโดรเจน และไนโตรเจน ซึ่งปริมาณไนโตรเจน (%N) คำนวณได้จากพื้นที่ใต้พีกของ chromatogram ใช้ methionine (C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub>S) เป็นสารมาตรฐาน จากนั้นใช้สมการที่ 3 เพื่อคำนวณ %N ให้เป็นปริมาณ ACN ใน ABS และ SAN ดังแสดงในตารางที่ 3 และ 4

$$\%ACN = [(53.06)(\%N)]/14 \dots\dots\text{สมการที่ 3}$$

ตารางที่ 3 ปริมาณ ACN ในตัวอย่าง ABS คำนวณได้จากผลการวิเคราะห์ไนโตรเจนด้วยวิธี EA

พอลิเมอร์	Nitrogen (%)	Carbon (%)	Hydrogen (%)	ACN (%)
ABS #1	3.08	87.82	9.10	11.67
ABS #2	3.03	87.95	9.02	11.48
ABS #3	3.06	87.82	9.12	11.59
ABS #4	2.99	87.93	9.08	11.33
ABS #5	2.97	87.95	9.08	11.25
ABS #6	3.04	87.82	9.14	11.52
ABS #7	3.03	87.87	9.10	11.48
ABS #8	2.97	87.96	9.07	11.25
ABS #9	3.04	87.88	9.08	11.52
ABS #10	3.13	87.50	9.37	11.86

ตารางที่ 4 ปริมาณ ACN ในตัวอย่าง SAN คำนวณได้จากผลการวิเคราะห์ไนโตรเจนด้วยวิธี EA

พอลิเมอร์	Nitrogen (%)	Carbon (%)	Hydrogen (%)	ACN (%)
SAN #1	6.45	86.45	7.10	24.44
SAN #2	6.71	86.27	7.02	25.43
SAN #3	6.40	86.48	7.12	24.25
SAN #4	6.41	86.51	7.08	24.29
SAN #5	6.70	86.22	7.08	25.39
SAN #6	6.44	86.42	7.14	24.40
SAN #7	6.48	86.42	7.10	24.55
SAN #8	7.05	85.88	7.07	26.71
SAN #9	6.76	86.16	7.08	25.62
SAN #10	6.36	86.67	6.97	24.10

ผลการวิเคราะห์ ACN ในตัวอย่าง ABS และ SAN นำมาหาค่าความแม่นยำ (accuracy) จากการประเมิน trueness ของวิธีวิเคราะห์โดยใช้สถิติ t-test สำหรับข้อมูล 2 กลุ่มตัวอย่างที่มีความสัมพันธ์กัน วิเคราะห์ตัวอย่างเดียวกันจาก 2 วิธี ทั้ง FTIR และ EA แสดงผลในตารางที่ 5

ตารางที่ 5 ข้อมูลทางสถิติเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ปริมาณ ACN ในตัวอย่าง ABS และ SAN ระหว่างเครื่อง FTIR กับเครื่อง EA

พอลิเมอร์	ABS		SAN	
	FTIR	EA	FTIR	EA
mean	11.605	11.502	24.747	24.921
SD	0.13	0.19	0.52	0.84
SEM	0.04	0.06	0.16	0.26
df	9	9	9	9

F-test	2.093	2.626
P	0.143	0.083
F <sub>c</sub>	3.178	3.178
t-test	1.416	0.555
P	0.087	0.293
t <sub>c</sub>	1.745	1.753

## 5. การทดสอบความถูกต้องของวิธีวิเคราะห์ (method validation)

### 5.1 ค่าความจำเพาะ (specificity)

ความจำเพาะเป็นความสามารถของวิธีวิเคราะห์ในการจำแนกสารที่ต้องการวิเคราะห์ออกจากสารอื่นๆ [12] การหาคุณภาพวิเคราะห์จากอินฟราเรดสเปกตรัมของ ABS และ SAN ปรากฏแบนด์ของสเปกตรัม CN ใน ACN และหมู่ฟังก์ชัน C=C aromatic ใน STY ส่วนอินฟราเรดสเปกตรัมของ BDE แสดงหมู่ฟังก์ชันอัลคีนซึ่งปรากฏเฉพาะใน ABS ดังแสดงในภาพที่ 1 และภาพที่ 2 ดังนั้นการระบุโครงสร้างทางเคมีของสารประกอบในสารอ้างอิง ABS และ SAN ด้วยข้อมูลอินฟราเรดสเปกตรัมจากเครื่อง FTIR ซึ่งเป็นเทคนิคที่ให้ spectral data [11] ของสารที่ตรวจวัดนั้น เป็นการยืนยันการตอบสนองของสารที่ต้องการศึกษาเพียงอย่างเดียวโดยไม่มีสารอื่นมารบกวน

### 5.2 ช่วงของการวัด (working range)

สัญญาณของ ACN ใน FTIR สเปกตรัมให้ค่า intensity ตอบสนองได้ดีกับปริมาณของ ACN ในวัสดุอ้างอิง ABS และ SAN แสดงในตารางที่ 2 ซึ่งยืนยันช่วงของการวัดค่า intensity ของ ACN ในอินฟราเรดสเปกตรัมครอบคลุมปริมาณตามเกณฑ์ที่กำหนด (specification) ของ ACN 11-13% และ 23-26% ในผลิตภัณฑ์ ABS และ SAN ตามลำดับ

### 5.3 ค่าความเป็นเส้นตรง (linearity) ของกราฟมาตรฐาน

ค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจ (coefficient of determination: R<sup>2</sup>) [11] พิจารณาความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณสาร (weight ratio) กับสัญญาณที่อ่านได้จากเครื่อง (intensity ratio) ในตารางที่ 2 แสดงค่า R<sup>2</sup> ของ BDE/ACN และ STY/ACN ใน ABS และ STY/ACN ใน SAN มีค่าเข้าใกล้ 1 หมายถึงค่า weight ratio เปลี่ยนแปลงตามค่า intensity ratio ได้ดี

### 5.4 ค่าความแม่นยำ (accuracy) ใช้สถิติ t-test

ความแม่นยำหมายถึงผลการทดสอบของวิธีที่ทำการศึกษาที่มีค่าใกล้เคียงกับผลของวิธีมาตรฐาน [11] ในงานวิจัยนี้แสดงด้วยค่า trueness ทำการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ ใช้สถิติ t-test เปรียบเทียบค่าเฉลี่ยของผลการวิเคราะห์ ACN ด้วยวิธี FTIR กับค่าจริงที่ได้จากวิธี EA ที่ระดับความเชื่อมั่น 95% ให้ผลดังนี้ ACN ใน ABS ค่า t-test 1.416 น้อยกว่าค่า critical (t<sub>c</sub>) 1.745 และ ACN ใน SAN ค่า t-test 0.555 น้อยกว่าค่า t<sub>c</sub> 1.753 แสดงถึงผลการทดสอบด้วยวิธี FTIR ไม่มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญจากค่าจริงที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยวิธี EA แสดงผลในตารางที่ 5

### 5.5 ค่าความเที่ยง (precision) ใช้สถิติ F-test

งานวิจัยนี้ทำการวิเคราะห์ซ้ำภายใต้สภาวะนักวิเคราะห์คนเดียวกัน เครื่องมือชุดเดิม ในเวลาใกล้เคียงกัน ประเมินโดยใช้สถิติ F-test [11] แสดงผลในตารางที่ 5 ที่ความเชื่อมั่น 95% ได้ผล F-test 2.093 น้อยกว่าค่า critical ( $F_c$ ) 3.178 ของ ACN ใน ABS และ ค่า F-test 2.626 น้อยกว่าค่า  $F_c$  3.178 ของ ACN ใน SAN แสดงว่าค่าที่ได้จากการวิเคราะห์ ACN ด้วยวิธี FTIR ไม่แตกต่างจากค่าที่วิเคราะห์ ACN ด้วยวิธี EA ดังนั้นความเที่ยงของวิธี FTIR ไม่แตกต่างจากความเที่ยงของวิธี EA

#### 5.6 ค่าความทน (robustness)

การหาความทนเป็นการหาตัวแปรที่มีผลต่อการวิเคราะห์ ในงานวิจัยนี้พิจารณาตัวแปร ได้แก่ ความหนาของแผ่นฟิล์มและค่า % transmittance ที่มีผลต่อการวิเคราะห์หาปริมาณ ACN ใน ABS และ SAN ด้วยวิธี FTIR ผลการทดลองพบว่า สถิติ t-test เรื่องความแม่นยำ ค่า trueness จากการทดสอบตัวอย่างไม่แตกต่างจากค่าจริง และสถิติ F-test เรื่องความเที่ยง วิธี FTIR ให้ผลการทดสอบไม่แตกต่างจากความเที่ยงของวิธี EA แสดงในหัวข้อ 5.4 และ 5.5 ตามลำดับ จึงสรุปได้ว่าวิธี FTIR ยอมรับได้เมื่อตัวแปรคือความหนาของตัวอย่าง ABS เปลี่ยนแปลงไปจาก 12 ถึง 23 ไมโครเมตร และความหนาของตัวอย่าง SAN เปลี่ยนแปลงไปจาก 15 ถึง 28 ไมโครเมตร ส่งผลให้ค่า transmittance มากกว่า 65% ซึ่งเมื่อควบคุมตัวแปรดังกล่าวจะให้ผลการวิเคราะห์หาปริมาณ ACN ใน ABS และ SAN ไม่แตกต่างกัน มีความคงที่ และมีความน่าเชื่อถือ

#### การอภิปรายผลการวิจัย

วิธี FTIR สามารถนำมาพัฒนาในการหาปริมาณของ ACN ในผลิตภัณฑ์ ABS และ SAN เพื่อทดแทนวิธี EA ที่ใช้งานในปัจจุบันได้ โดยมีขั้นตอนที่สะดวกและรวดเร็วเนื่องจากสแกนตัวอย่างโดยตรง การวิเคราะห์เชิงคุณภาพทำได้ง่าย ACN ให้อินฟราเรดสเปกตรัมที่เฉพาะเจาะจงและมีการแยกชัดเจน การวิเคราะห์เชิงปริมาณให้ผลถูกต้องน่าเชื่อถือเพราะคำนวณจากกราฟมาตรฐานที่มีความสัมพันธ์ระหว่างค่า intensity ratio และค่า weight ratio เป็นเส้นตรง ผลการทดสอบความถูกต้องของวิธี FTIR โดยเปรียบเทียบกับวิธี EA การประเมินผลทางสถิติ t-test และ F-test ผ่านเกณฑ์การยอมรับ แสดงถึงผลการวิเคราะห์จากวิธี FTIR และวิธี EA มีค่าความแม่นยำและค่าความเที่ยงเช่นเดียวกัน ซึ่งความถูกต้องของวิธี FTIR ขึ้นอยู่กับการควบคุมตัวแปร ได้แก่ ความหนาของแผ่นฟิล์ม ABS และ SAN ต้องเตรียมให้อยู่ในช่วง 12 ถึง 28 ไมโครเมตร เพื่อควบคุมให้ค่า transmittance มากกว่า 65%

ข้อดีของวิธี FTIR ในงานวิจัยนี้คือ การเตรียมตัวอย่างไม่ยุ่งยากซับซ้อน และเป็นการตรวจวิเคราะห์แบบไม่ทำลายตัวอย่าง โดยสามารถนำตัวอย่างมาตรวจวิเคราะห์ซ้ำได้หลายครั้ง [10] เมื่อเปรียบเทียบกับวิธี EA ซึ่งเป็นการวิเคราะห์ธาตุโดยเผาตัวอย่างที่อุณหภูมิสูง มีวิธีวิเคราะห์หลายขั้นตอนผู้ใช้งานต้องมีความชำนาญ และเครื่องชั่งต้องมีความละเอียดและถูกต้อง ผลที่ได้จึงจะมีความแม่นยำสูง [7] ข้อควรระวังของวิธี FTIR ในงานวิจัยนี้ได้แก่ ความถูกต้องในการวิเคราะห์ขึ้นอยู่กับค่า intensity จากพื้นที่ใต้พีกในอินฟราเรดสเปกตรัม จำเป็นต้องดำเนินการให้เหมือนกันทุกครั้ง เช่นเลือกใช้วิธี valley-to-valley base line ทุกครั้งที่หาพื้นที่ใต้พีก เป็นต้น [3]

### ข้อเสนอแนะจากการวิจัย

การพัฒนาวิธี FTIR ในงานวิจัยด้านพอลิเมอร์ สามารถนำมาประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณของสารเคมีอินทรีย์ที่ใช้เป็นสารเติมแต่ง (additive) ในพอลิเมอร์เช่น polyethylene polypropylene หรือ polystyrene เป็นต้น

### กิตติกรรมประกาศ

คณะผู้วิจัยขอขอบคุณ บริษัท ไออาร์พีซี จำกัด (มหาชน) ที่สนับสนุนการทำวิจัยในครั้งนี้

### เอกสารอ้างอิง

- [1] บริษัท ปตท. จำกัด มหาชน. (2554). *สารานุกรมเปิดโลกปิโตรเคมี* (พิมพ์ครั้งที่ 1). สมุทรปราการ: ดับบลิวพีเอส (ประเทศไทย).
- [2] จินตนา ลีกิจวัฒน์. (2543). การประยุกต์ใช้เครื่อง Elemental analyzer. *วารสารกรมวิทยาศาสตร์บริการ*, 48(152), 23-25.
- [3] Chakraborty, S., Bandyopadhyay, S., Ameta, R., Mukhopadhyay, R., & Deuri, A. S. (2007). Application of FTIR in characterization of acrylonitrile-butadiene rubber (nitrile rubber). *Polymer Testing*, 26, 38-41.
- [4] D'Amelia, R., Huang, L., & Mancuso, J. (2019). Quantitative analysis of polyvinyl alcohol-polyethylene (PVOH-PE) copolymers and polyvinyl pyrrolidone-polyvinyl acetate (PVP-PVAc) copolymers and blends using fourier transform infrared spectroscopy and elemental analysis. *World Journal of Chemical Education*, 7(1), 1-11.
- [5] อรุณรัตน์ สันฐิติกวินสกุล. (2563). *สเปกโทรสโกปีสำหรับเคมีอินทรีย์*. นครปฐม: มหาวิทยาลัยราชภัฏ นครปฐม.
- [6] Joseph, S. (2020). Determination of carbon, hydrogen and nitrogen in coal. *LECO Application Note*, 1-3.
- [7] Mettler Toledo. (2022). การวิเคราะห์ธาตุ CHNSO อย่างมีประสิทธิภาพ: การเตรียมตัวอย่างด้วยเครื่องชั่งแบบอ่านละเอียดระดับไมโคร. *Mettler Toledo เอกสารการใช้งาน*, 1-5.
- [8] Magnusson, B. & Örnemark, U. (2014). *Eurachem guide: The fitness for purpose of analytical methods - A laboratory guide to method validation and related topics* (2nd ed.). UK:.
- [9] แม้น อมรสิทธิ์, & อมร เพชรสม. (2539). *หลักการและเทคนิคการวิเคราะห์เชิงเครื่องมือ* (พิมพ์ครั้งที่ 1). กรุงเทพฯ: โรงพิมพ์ชวนพิมพ์.
- [10] ศิริินิตย์ ธารธาดา, & ปฐมพร อำนาจอนันต์. (2561). เทคโนโลยี Fourier transform infrared spectroscopy: ทฤษฎีและการประยุกต์ใช้. *วารสารวิทยาศาสตร์สุขภาพสัตว์และเทคโนโลยี*, 2(1), 29-33.

- [11] ทิพวรรณ นิ่งน้อย. (2549). แนวปฏิบัติการทดสอบความถูกต้องของวิธีวิเคราะห์ทางเคมีโดย  
ห้องปฏิบัติการเดียว. นนทบุรี: กรมวิทยาศาสตร์การแพทย์ กระทรวงสาธารณสุข.
- [12] สุภาณี ดวงธีรปรีชา. (2561). การทดสอบความถูกต้องของวิธีวิเคราะห์. บทความวิชาการเพื่อการศึกษา  
ต่อเนื่องทางเภสัชศาสตร์. กรมวิทยาศาสตร์การแพทย์. กระทรวงสาธารณสุข.