

สารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียมที่วิเคราะห์โดยการวัดสีและวัดการเรืองแสงจากคาร์ดา
นอลที่เติมไฮโดรเจน



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2565

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Colorimetric and Fluorescent Petroleum Marker from Hydrogenated Cardanol



A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science in Petrochemistry and Polymer Science

Field of Study of Petrochemistry and Polymer Science

FACULTY OF SCIENCE

Chulalongkorn University

Academic Year 2022

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	สารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียมที่วิเคราะห์โดยการวัดสีและวัดการเรืองแสงจากคาร์บอนที่เติมไฮโดรเจน
โดย	น.ส.พิมพ์ใจ รัตนมณี
สาขาวิชา	ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	ศาสตราจารย์ ดร.สัมพันธ์ วัชรสินธุ์
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	ศาสตราจารย์ ดร.มงคล สุขวัฒนาสินธุ์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

.....	คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร.พลกฤษณ์ แสงวณิช)	
คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์	ประธานกรรมการ
.....	
(ศาสตราจารย์ ดร.ธีรยุทธ วิไลวัลย์)	
.....	อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(ศาสตราจารย์ ดร.สัมพันธ์ วัชรสินธุ์)	
.....	อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม
(ศาสตราจารย์ ดร.มงคล สุขวัฒนาสินธุ์)	
.....	กรรมการ
(ศาสตราจารย์ ดร.ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย)	
.....	กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วิภา ทัพเชียงใหม่)	

พิมพ์ใจ รัตนมุณี : สารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียมที่วิเคราะห์โดยการวัดสีและวัดการเรืองแสงจากคาร์ดานอลที่เติมไฮโดรเจน. (Colorimetric and Fluorescent Petroleum Marker from Hydrogenated Cardanol)
 อ.ที่ปรึกษาหลัก : ศ. ดร.สัมฤทธิ์ วัชรสินธุ์, อ.ที่ปรึกษาร่วม : ศ. ดร.มงคล สุขวัฒนาสินธุ์

ในงานวิจัยนี้ผู้วิจัยประสบความสำเร็จในการเตรียมสีย้อมขึ้นมาใหม่สี่ชนิด ได้แก่ AzoHC, diAzoHC, AFHC และ NPHC เพื่อใช้เป็นสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียม โดยสีย้อมทั้งหมดมีไฮโดรเจนเตตระคาร์ดานอล (HC) เป็นหมู่แทนที่ ซึ่งได้มาจากของเสียในอุตสาหกรรมอาหารทำให้ราคาไม่แพง โดยสามารถแบ่งสีย้อมได้เป็นสองประเภท คือ สีย้อมที่วิเคราะห์โดยการวัดสี และสีย้อมที่วิเคราะห์โดยวัดการเรืองแสง โดยสีย้อมที่วิเคราะห์โดยการวัดสี ได้แก่ AzoHC และ diAzoHC ประกอบด้วยหมู่ไฮโดรเจนหนึ่งและสองหมู่ ตามลำดับ และมีหมู่ไฮโดรเจนคาร์ดานอลที่ไม่ชอบน้ำ สำหรับการเตรียม AzoHC เตรียมจาก 4-ไนโตรอะนิลีนที่มีจำหน่ายทั่วไป (NTAL, ผลิตภัณฑ์ 62 เปอร์เซ็นต์) ในขณะที่ diAzoHC ได้จากออร์โธ-อะมิโนโทลูอีน (AMT, ผลิตภัณฑ์ 60 เปอร์เซ็นต์) ผ่านโคโซไทเซชันด้วยไฮโดรเจนเตตระคาร์ดานอล ในขณะที่สีย้อมแบบฟลูออโรจีนิกอีกสองชนิด ได้แก่ ฟลูออเรสซิน AFHC และแนพทาลีไมด์ NPHC ถูกเตรียมจากพาทาลิกแอนไฮไดรด์ (PA) และ 4-โบโรโม-เอ็น-พีนิล-1,8-แนพทาลีไมด์ (BrNP) ซึ่งราคาไม่แพง ตามลำดับ โดยให้ผลผลิตที่ดี และโครงสร้างของสีย้อมที่เตรียมทั้งหมดได้รับการยืนยันเอกลักษณ์ด้วย NMR spectroscopy, IR spectroscopy และ Mass spectrometry โดยสีย้อม AzoHC, diAzoHC และ AFHC มีความสามารถในการละลายในน้ำมันดีเซลได้ดีที่ความเข้มข้นมากกว่า 15.625 ppm ในขณะที่สีย้อม NPHC ไม่สามารถละลายในตัวอย่างน้ำมัน ดังนั้นจึงไม่สามารถใช้เป็นสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียมได้ น้ำมันดีเซลที่ทำเครื่องหมายด้วย AzoHC หรือ diAzoHC ที่ความเข้มข้น 1-40 ppm ให้การเปลี่ยนแปลงของสีที่ชัดเจน ในขณะที่สีย้อม AFHC ส่งผลให้การเปลี่ยนแปลงสัญญาณการเรืองแสงสูงขึ้นเมื่อเติมสารทำให้เกิดสีที่เหมาะสมการเติมโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ในไอโซโพรพานอล (IPA, 1 M) เป็นสารทำให้เกิดสีในน้ำมันดีเซลที่มี AzoHC หรือ diAzoHC ทำให้เกิดเป็นสารละลายเนื้อเดียวกันพร้อมทั้งเกิดการเปลี่ยนสีที่ชัดเจนจากสีเหลืองเป็นสีแดงหรือสีแดงอมส้ม ตามลำดับ ผลการศึกษาเหล่านี้สอดคล้องกับการเพิ่มขึ้นของค่าสูงสุดในการดูดกลืนแสงที่ 528 นาโนเมตรเมื่อตรวจสอบด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิล สเปกโทรโฟโตมิเตอร์ ผู้วิจัยพบว่าลิมิตของการตรวจวัด (LOD) ของน้ำมันดีเซลที่มีสีย้อม AzoHC และ diAzoHC อยู่ที่ 1.27 และ 2.71 ppm ตามลำดับ สีย้อมทั้งสองเข้ากันได้ดีและสามารถใช้เป็นสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียมกับน้ำมันที่จำหน่ายเชิงพาณิชย์ที่แตกต่างกัน 8 ชนิด ได้สำเร็จ เมื่อตรวจสอบความคงตัวของสีย้อมทั้งสองชนิดพบว่าสามารถเก็บไว้ได้นานกว่า 60 วันในสภาวะปกติ ในกรณีของสีย้อม AFHC พบว่าสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ในเอ็น-บิวทานอล (BuOH) เป็นสารทำให้เกิดสีที่เหมาะสมที่สุด เมื่อใช้ AFHC กับน้ำมันดีเซลพรีเมียมและน้ำมันก๊าดที่ความเข้มข้นระหว่าง 1-40 ppm ไม่พบสีที่สังเกตได้ทั้งก่อนและหลังการเติมสารทำให้เกิดสี อย่างไรก็ตาม น้ำมันดีเซลพรีเมียมและน้ำมันก๊าดที่มีสีย้อมดังกล่าวแสดงค่าสัญญาณเรืองแสงเพิ่มขึ้นที่ 525 นาโนเมตร เมื่อตรวจสอบโดยฟลูออโรมิเตอร์ ค่าลิมิตของการตรวจวัดของน้ำมันดีเซลพรีเมียมและน้ำมันก๊าดที่มีสีย้อม AFHC อยู่ที่ 1.36 และ 0.75 ppm ตามลำดับ

สาขาวิชา	ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์	ลายมือชื่อนิสิต
ปีการศึกษา	2565	ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก
		ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาร่วม

6270182023 : MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE

KEYWORD: Petroleum marker, Colorimetric, Fluorescent, Hydrogenated cardanol

Pimjai Rattanamunee : Colorimetric and Fluorescent Petroleum Marker from Hydrogenated Cardanol. Advisor: Prof. SUMRIT WACHARASINDHU, Ph.D. Co-advisor: Prof. MONGKOL SUKWATTANASINITT, Ph.D.

In this research, we successfully prepared four new dyes namely AzoHC, diAzoHC, AFHC and NPHC and examined them as petroleum markers. All dyes were derived from an inexpensive food industrial waste, hydrogenated cardanol (HC) and can be classified into two type as colorimetric and fluorogenic dyes. Colorimetric dyes AzoHC and diAzoHC contained one and two diazo groups, respectively with a hydrophobic hydrogenated cardanol sidechain. For the preparation, AzoHC was prepared from commercially available 4-nitroaniline (NTAL, 62% yield) while diAzoHC was obtained from ortho-aminotoluene (AMT, 60% yield) via the diazotization with the hydrogenated cardanol. On the other hands, the other two fluorogenic dyes, fluorescein AFHC and naphthalimide NPHC were prepared from inexpensive starting material phthalic anhydride (PA) and 4-bromo-n-phenyl-1,8-naphthalimide (BrNP), respectively in good yields. Structure of all prepared dyes was fully confirmed by NMR spectroscopy, IR spectroscopy and mass spectrometry. AzoHC, diAzoHC and AFHC showed excellent solubility in diesel fuel at concentrations more than 15,625ppm while NPHC dyes cannot dissolve in a fuel sample and therefore it cannot be used as petroleum markers. The marked diesel with AzoHC or diAzoHC at concentrations of 1-40 ppm provided intense colorimetric changes while AFHC dye resulted in a high fluorogenic change upon the addition of appropriate developing agents. The addition of potassium hydroxide in isopropanol (IPA, 1M) as color developing agent into diesel containing AzoHC or diAzoHC gave stable homogenous solutions along with strong color changes from yellow to red or to orange, respectively. These results were corresponded with an increase of absorption peak at 528 nm upon monitoring with UV-vis spectrophotometer. The detection limit (LOD) of marked diesels was founded to be 1.27 and 2.71 ppm in case of AzoHC and diAzoHC, respectively. Both dyes were highly compatible and could be successfully applied as petroleum marker to 8 different types of commercial fuels. The stability of both colorimetric dyes was investigated showing that they could be stored over 60 days upon bench storage. In case of AFHC dye, solution of KOH in n-butanol (BuOH) was found to be the most suitable as developing agent. The addition of AFHC into diesel premium and kerosene at concentration between 1-40 ppm, gave no observable color before and after addition of the developing agent. However, the marked diesel premium and kerosene exhibited strong emission peak at 525 nm upon monitoring by fluorimeter. The LOD of marked diesel premium and kerosene with AFHC dye was found to be 1.36 and 0.75 ppm, respectively.



Field of Study: Petrochemistry and Polymer Science

Academic Year: 2022

Student's Signature

Advisor's Signature

Co-advisor's Signature

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยฉบับนี้สามารถสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดีเนื่องจากความอนุเคราะห์ของ ศาสตราจารย์ ดร. สัมฤทธิ์ วัชรสินธุ์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ และ ศาสตราจารย์ ดร.มงคล สุขวัฒนาสินี อาจารย์ที่ ปรึกษาร่วมวิทยานิพนธ์เป็นอย่างสูง สำหรับที่เอื้อเพื่อสถานที่และสารเคมีในการวิจัย ให้ ความรู้ ให้คำปรึกษา คำแนะนำในการพัฒนางานวิจัยเพื่อให้มีประสิทธิภาพมากที่สุด รวมถึงตรวจทาน แก้ไข ข้อบกพร่องในงานวิจัยด้วยความเอาใจใส่ตั้งแต่เริ่มต้นจนกระทั่งงานวิจัยเสร็จสมบูรณ์ ผู้วิจัยจึง ขอขอบพระคุณเป็นอย่างสูงมา ณ ที่นี้

ขอขอบพระคุณ ศาสตราจารย์ ดร.ธีรยุทธ วิไลวัลย์ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ศาสตราจารย์ ดร.ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วิภา ทัพเชียงใหม่ กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ภายนอกมหาวิทยาลัย ที่กรุณาสละเวลาให้เกียรติมาเป็น กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ และตรวจสอบแก้ไขการทำวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ให้สมบูรณ์

ขอขอบพระคุณ ดร.สุทธิกร จันทรา นักวิจัยหลังปริญญาเอก พร้อมด้วยนายธนวัฒน์ ฤกษ์ รัช นิกร นักวิจัยปริญญาเอกในกลุ่มวิจัยของ ศาสตราจารย์ ดร.สัมฤทธิ์ วัชรสินธุ์ ที่ให้ความรู้ ให้คำแนะนำ และให้ความช่วยเหลือขณะทำงานวิจัยสุดท้ายนี้ ผู้วิจัยขอขอบพระคุณคณาจารย์ภาควิชาปิโตรเคมีและ วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยทุกท่าน ที่ได้ถ่ายทอดความรู้ ประสบการณ์ และเทคนิค ปฏิบัติการอันเป็นพื้นฐานในการทำงานวิจัยตลอดระยะเวลาที่ผ่านมา และ ขอขอบคุณกำลังใจและความ ช่วยเหลือจากครอบครัวและเพื่อน ๆ รวมถึงบุคคลที่ไม่ได้กล่าวถึงมา ณ ที่นี้ ทำให้ผู้วิจัยสามารถดำเนิน งานวิจัยสำเร็จไปได้ด้วยดี

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

พิมพ์ใจ รัตนมณี

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ค
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ง
กิตติกรรมประกาศ	จ
สารบัญ.....	ฉ
สารบัญภาพ.....	1
สารบัญแผนภาพ	9
สารบัญตาราง.....	10
อักษรย่อ.....	11
บทที่ 1 บทนำ.....	12
1.1 ที่มาและความสำคัญ.....	12
1.2 ทฤษฎีพื้นฐานที่เกี่ยวข้อง.....	13
1.2.1 สารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียม (Petroleum markers).....	13
1.2.2 สารทำให้เกิดสี (color developing agent).....	14
1.2.3 สีย้อมเอโซ.....	15
1.2.4 สีย้อมฟีนอล์ฟทาลีน	15
1.2.5 สีย้อมฟลูออเรสซีน.....	16
1.2.6 สีย้อมแนฟทาลีไมด์	17
1.2.7 เทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี (UV-Vis spectroscopy).....	17
1.2.9 ไฮโดรจีนเตตคาร์ดานอล	19
1.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	20

1.3.1 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียม (Petroleum marker).....	20
1.3.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับไฮโดรจีเนเตดคาร์บอนอล.....	26
1.4 วัตถุประสงค์	29
บทที่ 2.....	30
วิธีการดำเนินงาน	30
2.1 อุปกรณ์ และเครื่องมือ.....	30
2.2 สารเคมี	30
2.3 วิธีการสังเคราะห์	32
2.3.1 การสังเคราะห์สีย้อม AzoH.....	32
2.3.2 การสังเคราะห์สีย้อม AzoHC.....	33
2.3.3 สังเคราะห์สาร 2-อะมิโนเอโซโทลูอีน (2-Aminoazotoluene; AMAT).....	33
2.3.4 สังเคราะห์สีย้อม diAzoH	34
2.3.5 สังเคราะห์สีย้อม diAzoHC.....	35
2.3.6 สังเคราะห์สีย้อม PPH.....	36
2.3.7 สังเคราะห์สีย้อม FHC.....	36
2.3.8 สังเคราะห์ DHBA.....	37
2.3.9 สังเคราะห์สีย้อม AFHC.....	37
2.3.10 สังเคราะห์สีย้อม NPHC.....	38
2.3.11 สังเคราะห์สีย้อม NPTP.....	39
2.4 การทดสอบสีย้อมเพื่อใช้เป็นสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียม.....	39
2.4.1 การละลายของสีย้อม AzoH, AzoHC, diAzoHC, PPH, FHC, AFHC, NPHC และ NPTP ในตัวทำละลายอินทรีย์ชนิดต่าง ๆ และในน้ำมันปิโตรเลียม	39
2.4.2 การเตรียมสีย้อม AzoHC, diAzoHC และ AFHC ในน้ำมันปิโตรเลียม เพื่อนำมาใช้เป็นสารทำเครื่องหมายในน้ำมันปิโตรเลียม	40

2.4.3 การศึกษาสีย้อมกลุ่มเอโซ (AzoHC, diAzoHC) เพื่อนำไปใช้เป็นสารทำเครื่องหมาย สำหรับน้ำมันปิโตรเลียม.....	40
2.4.4 การศึกษาสีย้อมกลุ่มฟลูออเรสซิน (AFHC) มาเป็นสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมัน ปิโตรเลียม.....	42
บทที่ 3.....	43
ผลการวิจัย และอภิปรายผลการวิจัย.....	43
3.1 การสังเคราะห์สีย้อม และพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค ^1H NMR และ Mass spectroscopy	45
3.1.1 การสังเคราะห์สีย้อมกลุ่มเอโซ.....	45
3.1.1.1 การสังเคราะห์ AzoH และ AzoHC.....	45
3.1.2 การพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค ^1H NMR สเปกโทรสโกปี.....	46
3.1.1.2 การสังเคราะห์ diAzoH และ diAzoHC.....	49
3.1.3 การสังเคราะห์สีย้อมกลุ่มฟีนอล์ฟทาซีน (PPH, PPHC).....	55
3.1.4 การสังเคราะห์สีย้อมกลุ่มฟลูออเรสซิน (AFHC).....	60
3.1.5 การสังเคราะห์สีย้อมกลุ่มแนพทาลีเมด์ (NPHC และ NPTP).....	64
3.2 การทดสอบสีย้อมเพื่อนำไปใช้เป็นสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียม.....	67
3.2.1 การละลายของสีย้อม AzoH, AzoHC, diAzoHC, PPH, FHC, AFHC, NPHC และ NPTP ในตัวทำละลายอินทรีย์ชนิดต่าง ๆ และในน้ำมันปิโตรเลียม.....	67
3.2.2 การศึกษาสีย้อมกลุ่มเอโซ (AzoHC, diAzoHC) เพื่อนำไปใช้เป็นสารทำเครื่องหมาย สำหรับปิโตรเลียม.....	69
3.2.2.1 การศึกษาชนิดของเบสที่ใช้เป็นสารทำให้เกิดสี (Color developer) ในน้ำมัน ดีเซลที่มีการเติมสีย้อม AzoHC และ diAzoHC.....	69
3.2.2.2 การศึกษาชนิดตัวทำละลายของเบสโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) ที่ใช้เป็น สารทำให้เกิดสีในน้ำมันดีเซลที่มีการเติมสีย้อม.....	70
3.2.2.3 การศึกษาความเข้มข้นของสีย้อม AzoHC และ diAzoHC ในน้ำมันดีเซล ต่อ การเปลี่ยนสีเมื่อเติมสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์.....	72

3.2.2.3 การศึกษาเสถียรภาพของ AzoHC และ diAzoHC ในน้ำมันดีเซล.....	75
3.2.3 การศึกษาสีย้อมกลุ่มฟลูออเรสซิน (AFHC) มาเป็นสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมัน ปิโตรเลียม.....	76
3.2.3.1 การศึกษาเบสในตัวทำละลายชนิดต่าง ๆ ที่ทำให้เกิดการเรืองแสงของสีย้อม AFHC ในน้ำมันดีเซลพรีเมียม.....	77
3.2.3.2 การศึกษาความเข้มข้นของสีย้อม AFHC ต่อการขยายสัญญาณการเรืองแสงใน น้ำมันดีเซลพรีเมียม.....	78
3.2.3.3 การศึกษาความเข้มข้นของสีย้อม AFHC ต่อการขยายสัญญาณการเรืองแสงใน น้ำมันก๊าด.....	80
บทที่ 4.....	82
สรุปผลการทดลอง	82
บรรณานุกรม.....	86
ภาคผนวก.....	88
ก.....	88
ประวัติผู้เขียน.....	118

สารบัญภาพ

ภาพที่ 1.1 การใช้สารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียมเพื่อจัดเก็บภาษีในระบบการขนส่งน้ำมัน	12
ภาพที่ 1.2 วิธีการตรวจสอบสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียมที่วิเคราะห์โดยการวัดสี (บน) และสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียมที่วิเคราะห์โดยการวัดการเรืองแสง (ล่าง)	13
ภาพที่ 1.3 สารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียมที่ใช้เชิงพาณิชย์.....	14
ภาพที่ 1.4 การเปลี่ยนสีของสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียมโดยใช้สารละลายกรด (บน) และสารละลายเบส (ล่าง).....	15
ภาพที่ 1.5 ตัวอย่างโครงสร้างสีย้อมเอโซ.....	15
ภาพที่ 1.6 การเปลี่ยนสีของสีย้อมฟีนอล์ฟทาลีน	16
ภาพที่ 1.7 โครงสร้างสีย้อมกลุ่มฟลูออเรสซิน	16
ภาพที่ 1.8 เทคนิคการตรวจวัดด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์	18
ภาพที่ 1.9 แผนภาพการกระตุ้นและการคืนสถานะพื้น	18
ภาพที่ 1.10 สารประกอบของเหลวจากเปลือกเมล็ดหิมพานต์ (CNSL).....	19
ภาพที่ 1.11 โครงสร้างของสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียมที่พัฒนาโดย Richard B. Orelup	20
ภาพที่ 1.12 โครงสร้างของเฟอร์รูรัสที่ใช้เป็นสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียม และอนิซีน เป็นสารทำให้เกิดสี	21
ภาพที่ 1.13 โครงสร้างของสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียมกลุ่มของ 1,4-ไฮดรอกซีแอนทราควิโนน (1,4-dihydroxyanthraquinone)	21
ภาพที่ 1.14 โครงสร้างของสีย้อมกลุ่มไตรแอริลมีเทน แชนธิน เอโซ และแอนทราควิโนน	22
ภาพที่ 1.15 โครงสร้างของสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียมกลุ่มเอโซ 20	22
ภาพที่ 1.16 โครงสร้างของสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียมกลุ่มเอโซ 21	22
ภาพที่ 1.17 โครงสร้างของสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียมกลุ่มสีย้อมโรมอลฟทาลีน ...	23
ภาพที่ 1.18 โครงสร้างของสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียมกลุ่มเอโซ 25	23

ภาพที่ 1.19 โครงสร้างของสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียมสี่อะตอมไฮโดรเจนคาร์บอนอล หรือไฮโดรเจนเตตระคาร์บอนอล	24
ภาพที่ 1.20 โครงสร้างของฟอร์ไพรีนที่ใช้คาร์บอนอลเป็นหมู่แทนที่เพื่อใช้เป็นสารทำเครื่องหมาย สำหรับน้ำมันปิโตรเลียม	24
ภาพที่ 1.21 สีย้อมกลุ่มฟลูออเรสซินเพื่อใช้เป็นสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียม	25
ภาพที่ 1.22 โครงสร้างของสีย้อมเอซา-บอดีปี (Aza-BODIPY) เพื่อใช้เป็นสารทำเครื่องหมายสำหรับ น้ำมันปิโตรเลียม.....	25
ภาพที่ 1.23 โครงสร้างของสารต้านอนุมูลอิสระฟอสฟอรัสจากไฮโดรเจนเตตระคาร์บอนอล และไดฟีนิล ฟอสเฟต	26
ภาพที่ 1.24 โครงสร้างของ 5- เอ็น -เพนทาเดซิล-2- เดิร์ท-บิวทิลฟีนอล 45 และเปรียบเทียบกับ สารต้านอนุมูลอิสระบิวทิลไฮดรอกซีโทลูอิน 42.....	27
ภาพที่ 1.25 โครงสร้างของไฮโดรเจนเตตระคาร์บอนอล แอลคิลไฮโดรเจนเตตระคาร์บอนอล (AHC).....	27
ภาพที่ 1.26 โครงสร้างของสารกลุ่มไฮดรอกซีเบนโซฟีโนน แซนโทน ไตรอาซีน และฟลาโวน ที่ใช้เป็น ตัวดูดซับยูวี	28
ภาพที่ 3.1 สเปกตรัม ^1H NMR ของ a) NTAL b) PN และ c) HC	47
ภาพที่ 3.2 สเปกตรัม ^1H NMR ของ d) AzoH และ e) AzoHC.....	48
ภาพที่ 3.3 แมสสเปกตรัมของ a) AzoH และ b) AzoHC.....	48
ภาพที่ 3.4 สเปกตรัม ^1H NMR ของ a) AMT b) AMAT และ c) PN.....	50
ภาพที่ 3.5 สเปกตรัม ^1H NMR ของ d) HC e) diAzoH และ f) diAzoHC.....	51
ภาพที่ 3.6 สเปกตรัม H-H COSY ของ diAzoHC a) ช่วงสัญญาณที่ 6-8 ppm และ b) ช่วง สัญญาณที่ 0.5-3.5 ppm.....	52
ภาพที่ 3.7 สเปกตรัม HMQC ของ diAzoHC a) ช่วงสัญญาณ ^{13}C -NMR ที่ 110-140 ppm และ ^1H -NMR ที่ 6.5-8 ppm และ b) ช่วงสัญญาณ ^{13}C -NMR ที่ 10-40 ppm และ ^1H -NMR ที่ 0-4 ppm	53

ภาพที่ 3.8 สเปกตรัม HMBC ของ diAzoHC a) ช่วงสัญญาณ $^{13}\text{C-NMR}$ ที่ 0-10 ppm และ $^1\text{H-NMR}$ ที่ 6.5-8 ppm b) ช่วงสัญญาณ $^{13}\text{C-NMR}$ ที่ 110-165 ppm และ $^1\text{H-NMR}$ ที่ 6.5-8 ppm c) ช่วงสัญญาณ $^{13}\text{C-NMR}$ ที่ 0-40 ppm และ $^1\text{H-NMR}$ ที่ 0.5-3.5 ppm และ d) ช่วงสัญญาณ $^{13}\text{C-NMR}$ ที่ 100-160 ppm และ $^1\text{H-NMR}$ ที่ 1.5-6.5 ppm.....	54
ภาพที่ 3.9 แมสสเปกตรัมของ a) diAzoH และ b) diAzoHC.....	55
ภาพที่ 3.10 สเปกตรัม $^1\text{H NMR}$ ของ a) PA และ b) PN.....	57
ภาพที่ 3.11 สเปกตรัม $^1\text{H NMR}$ ของ c) HC d) PPH และ e) FHC.....	58
ภาพที่ 3.12 แมสสเปกตรัมของ FHC.....	59
ภาพที่ 3.13 สเปกตรัม $^1\text{H NMR}$ ของ a) PA b) Resorcinol และ c) HC.....	62
ภาพที่ 3.14 สเปกตรัม $^1\text{H NMR}$ ของ d) DHBA และ e) AFHC.....	63
ภาพที่ 3.15 แมสสเปกตรัมของ AFHC.....	64
ภาพที่ 3.16 สเปกตรัม $^1\text{H NMR}$ ของ a) BrNP b) HC c) NPHC และ d) NPTP.....	66
ภาพที่ 3.17 แมสสเปกตรัมของ a) NPHC และ b) NPTP.....	67
ภาพที่ 3.18 ค่า $\Delta\lambda$ ที่ 528 nm ของ 40 ppm AzoHC และ 40 ppm diAzoHC ในน้ำมันดีเซล ที่เติมสารละลาย KOH ใน IPA ที่ความเข้มข้น 0.1, 0.5 และ 1.0 M อัตราส่วนระหว่างน้ำมันต่อสารละลาย KOH เท่ากับ 1:1 โดยปริมาตร.....	72
ภาพที่ 3.19 การศึกษาสีย้อม AzoHC และ diAzoHC ที่ความเข้มข้นตั้งแต่ 0-40 ppm ในน้ำมันดีเซล ภาพสารละลาย a) ก่อน และ b) หลังเติมเบสที่ทำให้เกิดสี (1.0 M KOH ใน IPA) ในอัตราส่วนระหว่างน้ำมันต่อสารละลาย KOH เท่ากับ 1:1 โดยปริมาตร c) ค่า $\Delta\lambda$ ที่ 528 nm และ d) กราฟเส้นตรง ของ AzoHC กับ diAzoHC ในช่วงความเข้มข้นตั้งแต่ 10-40 ppm ในน้ำมันดีเซล.....	73
ภาพที่ 3.20 การศึกษาในน้ำมันชนิดต่าง ๆ ได้แก่ 1) ดีเซลพรีเมียม 2) ดีเซล 3) ดีเซล B0 4) ดีเซล B10 5) แก๊สโซลีน 6) แก๊สโซฮอลล์ E85 7) แก๊สโซฮอลล์ 91 และ 8) น้ำมันก๊าด ที่ไม่มีการเติมสีย้อม a) ก่อน และ b) หลังเติมสารทำให้เกิดสี (1.0 M KOH ใน IPA) ในอัตราส่วนระหว่างน้ำมันต่อสารละลาย KOH เท่ากับ 1:1 โดยปริมาตร และ c) ค่า $\Delta\lambda$ ที่ 528 nm.....	74
ภาพที่ 3.21 การศึกษาสีย้อม AzoHC (ซ้าย) และ diAzoHC (ขวา) ที่ความเข้มข้น 0 และ 40 ppm ในน้ำมันชนิดต่าง ๆ ได้แก่ 1) ดีเซลพรีเมียม 2) ดีเซล 3) ดีเซล B0 4) ดีเซล B10 5) แก๊สโซลีน 6) แก๊สโซฮอลล์ E85 7) แก๊สโซฮอลล์ 91 และ 8) น้ำมันก๊าด a) ก่อน และ b) หลังเติมเบสทำให้เกิดสี (1.0	

M KOH ใน IPA) ในอัตราส่วนระหว่างน้ำมันต่อสารละลาย KOH เท่ากับ 1:1 โดยปริมาตร และ c) ค่า ΔA ที่ 528 nm ของ AzoHC (เหลือง) และ diAzoHC (ส้ม)	75
ภาพที่ 3.22 แสดงสีของน้ำมันชนิดต่าง ๆ ได้แก่ 1) ดีเซลพรีเมียม 2) ดีเซล 3) ดีเซล B0 4) ดีเซล B10 5) แก๊สโซลีน 6) แก๊สโซฮอลล์ E20 7) แก๊สโซฮอลล์ E85 8) แก๊สโซฮอลล์ 91 และ 9) น้ำมันก๊าด ในสถานะแสงปกติ (บน) และในสถานะแสงแบล็กไลต์ (ล่าง)	76
ภาพที่ 3.23 สเปกตรัมของการศึกษาตัวทำละลายชนิดต่าง ๆ ของเบสที่ทำให้เรืองแสง (0.1 M KOH) ในน้ำมันดีเซลพรีเมียมที่มีการเติม AFHC (40 ppm)	77
ภาพที่ 3.24 สเปกตรัมการเรืองแสงของน้ำมันดีเซลพรีเมียมที่มีการเติม AFHC ที่ความเข้มข้น 40 ppm ก่อนและหลังเติมสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ทำให้เรืองแสง ที่ความเข้มข้น 0.01, 0.05, 0.1, 0.5 และ 1.0 M ใน BuOH และ IPA ค่า I/I_0 ที่ 525 nm ของ 40 ppm AFHC ในน้ำมันดีเซลพรีเมียม ที่เติม KOH ที่ อัตราส่วนระหว่างน้ำมันต่อสารละลาย KOH เท่ากับ 1:1 โดยปริมาตร	78
ภาพที่ 3.25 ผลการศึกษาสารทำเครื่องหมาย AFHC ที่ความเข้มข้นตั้งแต่ 0-40 ppm ในน้ำมันดีเซลพรีเมียม ก่อนและหลังเติมเบสที่ทำให้เรืองแสง (0.1 M KOH ใน BuOH) ในอัตราส่วนระหว่างน้ำมันต่อสารละลายเบส เท่ากับ 1:1 โดยปริมาตร ที่ a) สถานะแสงปกติ และ b) สถานะแสงแบล็กไลต์ c) สเปกตรัมการเรืองแสงของน้ำมันดีเซลพรีเมียมที่มีการเติม AFHC ที่ความเข้มข้นตั้งแต่ 0-40 ppm ก่อนและหลังเติมเบสที่ทำให้เรืองแสง และ d) ค่า I/I_0 ที่ 525 nm ของ AFHC และกราฟเส้นตรงของ AFHC ความเข้มข้นตั้งแต่ 5-40 ppm ในน้ำมันดีเซลพรีเมียม	79
ภาพที่ 3.26 ผลการศึกษาสารทำเครื่องหมาย AFHC ที่ความเข้มข้นตั้งแต่ 0-40 ppm ในน้ำมันก๊าด ก่อนและหลังเติมเบสที่ทำให้เรืองแสง (0.1 M KOH ใน BuOH) ในอัตราส่วนระหว่างน้ำมันต่อสารละลายเบส เท่ากับ 1:1 โดยปริมาตร ที่ a) สถานะแสงปกติ และ b) สถานะแสงแบล็กไลต์ c) สเปกตรัมการเรืองแสงของน้ำมันก๊าดที่มีการเติม AFHC ที่ความเข้มข้นตั้งแต่ 0-40 ppm ก่อนและหลังเติมเบสที่ทำให้เรืองแสง และ d) ค่า I/I_0 ที่ 525 nm ของ AFHC และกราฟเส้นตรงของ AFHC ความเข้มข้นตั้งแต่ 5-40 ppm ในน้ำมันก๊าด	81
ภาพที่ ก.1 สเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของสีย้อม AzoH	88
ภาพที่ ก.2 สเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของสีย้อม AzoHC	88
ภาพที่ ก.3 สเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของสีย้อม AMAT	89
ภาพที่ ก.4 สเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของสีย้อม diAzoH	89

ภาพที่ ก.5	สเปกตรัม $^{13}\text{C-NMR}$ ของสี่ย้อม diAzoH	90
ภาพที่ ก.6	สเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของสี่ย้อม diAzoHC	90
ภาพที่ ก.7	สเปกตรัม $^{13}\text{C-NMR}$ ของสี่ย้อม diAzoHC	90
ภาพที่ ก.8	สเปกตรัม H-H COSY ของ diAzoHC	91
ภาพที่ ก.9	สเปกตรัม H-H COSY ของ diAzoHC ช่วงสัญญาณที่ 6-8 ppm	91
ภาพที่ ก.10	สเปกตรัม H-H COSY ของ diAzoHC ช่วงสัญญาณที่ 0.5-3.5 ppm	92
ภาพที่ ก.11	สเปกตรัม HMQC ของ diAzoHC	92
ภาพที่ ก.12	สเปกตรัม HMQC ของ diAzoHC ช่วงสัญญาณ $^{13}\text{C-NMR}$ ที่ 110-140 ppm และ $^1\text{H-NMR}$ ที่ 6.5-8 ppm	93
ภาพที่ ก.13	สเปกตรัม HMQC ของ diAzoHC ช่วงสัญญาณ $^{13}\text{C-NMR}$ ที่ 10-40 ppm และ $^1\text{H-NMR}$ ที่ 0-4 ppm	94
ภาพที่ ก.14	สเปกตรัม HMBC ของ diAzoHC	94
ภาพที่ ก.15	สเปกตรัม HMBC ของ diAzoHC ช่วงสัญญาณ $^{13}\text{C-NMR}$ ที่ 0-10 ppm และ $^1\text{H-NMR}$ ที่ 6.5-8 ppm	95
ภาพที่ ก.16	สเปกตรัม HMBC ของ diAzoHC ช่วงสัญญาณ $^{13}\text{C-NMR}$ ที่ 110-165 ppm และ $^1\text{H-NMR}$ ที่ 6.5-8 ppm	96
ภาพที่ ก.17	สเปกตรัม HMBC ของ diAzoHC ช่วงสัญญาณ $^{13}\text{C-NMR}$ ที่ 0-40 ppm และ $^1\text{H-NMR}$ ที่ 0.5-3.5 ppm	97
ภาพที่ ก.18	สเปกตรัม HMBC ของ diAzoHC ช่วงสัญญาณ $^{13}\text{C-NMR}$ ที่ 100-160 ppm และ $^1\text{H-NMR}$ ที่ 1.5-6.5 ppm	98
ภาพที่ ก.19	สเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของสี่ย้อม PP	98
ภาพที่ ก.20	สเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของสี่ย้อม FHC	99
ภาพที่ ก.21	สเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของสี่ย้อม DHBA	99
ภาพที่ ก.22	สเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของสี่ย้อม AFHC	100
ภาพที่ ก.23	สเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของสี่ย้อม NPHC	100

ภาพที่ ก.24	สเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของลีสיום NPTP.....	101
ภาพที่ ก.25	แมสสเปกตรัมของลีสיום AzoH	102
ภาพที่ ก.26	แมสสเปกตรัมของลีสיום AzoHC.....	102
ภาพที่ ก. 27	แมสสเปกตรัมของลีสיום diAzoH	103
ภาพที่ ก.28	แมสสเปกตรัมของลีสיום diAzoHC	103
ภาพที่ ก.29	แมสสเปกตรัมของลีสיום FHC.....	104
ภาพที่ ก.30	แมสสเปกตรัมของลีสיום AFHC	105
ภาพที่ ก.31	แมสสเปกตรัมของลีสיום NPHC.....	105
ภาพที่ ก.32	แมสสเปกตรัมของลีสיום NPTP.....	106
ภาพที่ ก.33	สเปกตรัม FTIR ของลีสיום AzoH.....	106
ภาพที่ ก.34	สเปกตรัม FTIR ของลีสיום AzoHC.....	107
ภาพที่ ก.35	สเปกตรัม FTIR ของลีสיום diAzoHC.....	107
ภาพที่ ก.36	สเปกตรัม FTIR ของลีสיום PP.....	108
ภาพที่ ก. 37	สเปกตรัม FTIR ของลีสיום FHC	108
ภาพที่ ก.38	กราฟสเปกตรัมของ 40 ppm AzoHC ในน้ำมันดีเซล ที่เติมสารละลาย KOH ที่ความเข้มข้น 0.1, 0.5 และ 1.0 M ในไอโซโพรพานอล อัตราส่วนระหว่างน้ำมัน: สารละลาย KOH เท่ากับ 1:1.....	109
ภาพที่ ก.39	กราฟสเปกตรัมของ 40 ppm diAzoHC ในน้ำมันดีเซล ที่เติมสารละลาย KOH ที่ความเข้มข้น 0.1, 0.5 และ 1.0 M ในไอโซโพรพานอล อัตราส่วนระหว่างน้ำมัน: สารละลาย KOH เท่ากับ 1:1	109
ภาพที่ ก.40	ภาพแสดงสีของน้ำมันดีเซลที่มีการเติมลีสיום diAzoHC ที่ความเข้มข้นตั้งแต่ 1-40 ppm ทั้งก่อนและหลังเติมเบสที่ทำให้เกิดสี (1.0 M KOH ใน IPA) ในอัตราส่วนระหว่างน้ำมันต่อสารละลาย KOH เท่ากับ 1:1 โดยปริมาตร	110
ภาพที่ ก.41	กราฟสเปกตรัมของลีสיום AzoHC ที่ความเข้มข้นตั้งแต่ 1-40 ppm ในน้ำมันดีเซล จาก การตรวจสอบด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิล สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ ก่อน (เส้นปะ) และหลัง (เส้นตรง) เติมเบส	

ที่ทำให้เกิดสี (1.0 M KOH ใน IPA) ในอัตราส่วนระหว่างน้ำมันต่อสารละลาย KOH เท่ากับ 1:1 โดยปริมาตร.....	110
ภาพที่ ก.42 ภาพแสดงสีของน้ำมันดีเซลที่มีการเติมสีย้อม diAzoHC ที่ความเข้มข้นตั้งแต่ 1-40 ppm ทั้งก่อนและหลังเติมเบสที่ทำให้เกิดสี (1.0 M KOH ใน IPA) ในอัตราส่วนระหว่างน้ำมันต่อสารละลาย KOH เท่ากับ 1:1 โดยปริมาตร	111
ภาพที่ ก.43 กราฟสเปกตรัมของสีย้อม diAzoHC ที่ความเข้มข้นตั้งแต่ 1-40 ppm ในน้ำมันดีเซล จากการตรวจสอบด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิล สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ ก่อน (เส้นปะ) และหลัง (เส้นตรง) เติมเบสที่ทำให้เกิดสี (1.0 M KOH ใน IPA) ในอัตราส่วนระหว่างน้ำมันต่อสารละลาย KOH เท่ากับ 1:1 โดยปริมาตร	111
ภาพที่ ก.44 กราฟแสดงค่าการเปลี่ยนแปลงการดูดกลืนสีที่ความยาวคลื่น 528 nm ($\Delta A_{528 \text{ nm}}$) ที่การศึกษาเสถียรภาพของ 40 ppm AzoHC และ 40 ppm diAzoHC ในน้ำมันดีเซลเป็นเวลา 60 วัน	112
ภาพที่ ก.45 ภาพแสดงสีของน้ำมันชนิดต่าง ๆ ได้แก่ 1) ดีเซล 2) ดีเซลพรีเมียม 3) ดีเซล B0 4) ดีเซล B10 5) แก๊สโซลีน 6) แก๊สโซฮอล์ E85 7) แก๊สโซฮอล์ 91 และ 8) น้ำมันก๊าด ทั้งก่อนและหลังเติมเบสที่ทำให้เกิดสี (1.0 M KOH ใน IPA) ในอัตราส่วนระหว่างน้ำมันต่อสารละลาย KOH เท่ากับ 1:1 โดยปริมาตร.....	112
ภาพที่ ก.46 ภาพแสดงสีของน้ำมันชนิดต่าง ๆ ได้แก่ 1) ดีเซล 2) ดีเซลพรีเมียม 3) ดีเซล B0 4) ดีเซล B10 5) แก๊สโซลีน 6) แก๊สโซฮอล์ E85 7) แก๊สโซฮอล์ 91 และ 8) น้ำมันก๊าด ที่มีการเติมสีย้อม AzoHC ที่ความเข้มข้น 40 ppm ทั้งก่อนและหลังเติมเบสที่ทำให้เกิดสี (1.0 M KOH ใน IPA) ในอัตราส่วนระหว่างน้ำมันต่อสารละลาย KOH เท่ากับ 1:1 โดยปริมาตร.....	113
ภาพที่ ก.47 ภาพแสดงสีของน้ำมันชนิดต่าง ๆ ได้แก่ 1) ดีเซล 2) ดีเซลพรีเมียม 3) ดีเซล B0 4) ดีเซล B10 5) แก๊สโซลีน 6) แก๊สโซฮอล์ E85 7) แก๊สโซฮอล์ 91 และ 8) น้ำมันก๊าด ที่มีการเติมสีย้อม diAzoHC ที่ความเข้มข้น 40 ppm ทั้งก่อนและหลังเติมเบสที่ทำให้เกิดสี (1.0 M KOH ใน IPA) ในอัตราส่วนระหว่างน้ำมันต่อสารละลาย KOH เท่ากับ 1:1 โดยปริมาตร.....	113
ภาพที่ ก.48 ภาพแสดงสีในสถานะแสงปกติ และการเรืองแสงในสถานะแสงแบล็คไลท์ของน้ำมันชนิดต่าง ๆ ได้แก่ 1) ดีเซลพรีเมียม 2) ดีเซล 3) ดีเซล B0 4) ดีเซล B10 5) แก๊สโซลีน 6) แก๊สโซฮอล์ E20 7) แก๊สโซฮอล์ E85 8) แก๊สโซฮอล์ 91 และ 9) น้ำมันก๊าด	114

- ภาพที่ ก.49** กราฟสเปกตรัมของน้ำมันชนิดต่าง ๆ ได้แก่ 1) ดีเซลพรีเมียม 2) ดีเซล 3) ดีเซล B0 4) ดีเซล B10 5) แก๊สโซลีน 6) แก๊สโซฮอล์ E20 7) แก๊สโซฮอล์ E85 8) แก๊สโซฮอล์ 91 และ 9) น้ำมันก๊าด ที่มีการกระตุ้นแสงที่ 457 nm และปรับค่า PMT ที่ 700..... 114
- ภาพที่ ก.50** ภาพแสดงสีของน้ำมันดีเซลพรีเมียมที่มีการเติมสีย้อม AFHC ที่ความเข้มข้นตั้งแต่ 1-40 ppm ทั้งก่อนและหลังเติมเบสที่ทำให้เกิดสี (1.0 M KOH ใน BuOH) ในอัตราส่วนระหว่างน้ำมันต่อสารละลาย KOH เท่ากับ 1:1 โดยปริมาตร ที่สภาวะแสงปกติ 115
- ภาพที่ ก.51** ภาพแสดงสีของน้ำมันดีเซลพรีเมียมที่มีการเติมสีย้อม AFHC ที่ความเข้มข้นตั้งแต่ 1-40 ppm ทั้งก่อนและหลังเติมเบสที่ทำให้เกิดสี (1.0 M KOH ใน BuOH) ในอัตราส่วนระหว่างน้ำมันต่อสารละลาย KOH เท่ากับ 1:1 โดยปริมาตร ที่สภาวะแสงแบล็คไลท์..... 115
- ภาพที่ ก.52** ภาพแสดงสีของน้ำมันก๊าดที่มีการเติมสีย้อม AFHC ที่ความเข้มข้นตั้งแต่ 1-40 ppm ทั้งก่อนและหลังเติมเบสที่ทำให้เกิดสี (1.0 M KOH ใน BuOH) ในอัตราส่วนระหว่างน้ำมันต่อสารละลาย KOH เท่ากับ 1:1 โดยปริมาตร ที่สภาวะแสงปกติ 116
- ภาพที่ ก.53** ภาพแสดงสีของน้ำมันก๊าดที่มีการเติมสีย้อม AFHC ที่ความเข้มข้นตั้งแต่ 1-40 ppm ทั้งก่อนและหลังเติมเบสที่ทำให้เกิดสี (1.0 M KOH ใน BuOH) ในอัตราส่วนระหว่างน้ำมันต่อสารละลาย KOH เท่ากับ 1:1 โดยปริมาตร ที่สภาวะแสงแบล็คไลท์ 116

สารบัญแผนภาพ

แผนภาพที่ 1.1 การสังเคราะห์สีย้อมฟีนอล์ฟทาลีน.....	16
แผนภาพที่ 1.2 การทำปฏิกิริยาของอะซีแนปทิลลีน และ 1,8-แนฟทาลิกแอนไฮไดรด์เพื่อให้ได้สีย้อมแนฟทีลาไมด์.....	17
แผนภาพที่ 1.3 การสังเคราะห์สารต้านอนุมูลอิสระจากไฮโดรจีเนเตดคาร์ดานอล และเปรียบเทียบ กับสารต้านอนุมูลอิสระบิวทิลไฮดรอกซีโทลูอิน.....	26
แผนภาพที่ 1. 5 โครงสร้างสีย้อมที่วางแผนสังเคราะห์เพื่อใช้เป็นสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมัน ปิโตรเลียม.....	Error! Bookmark not defined.
แผนภาพที่ 2.1 การสังเคราะห์สีย้อม AzoH.....	32
แผนภาพที่ 2.2 การสังเคราะห์สีย้อม AzoHC.....	33
แผนภาพที่ 2.3 การสังเคราะห์ AMAT.....	33
แผนภาพที่ 2.4 การสังเคราะห์สีย้อม diAzoHC.....	34
แผนภาพที่ 2.5 การสังเคราะห์สีย้อม diAzoHC.....	35
แผนภาพที่ 2.6 การสังเคราะห์สีย้อม PPH.....	36
แผนภาพที่ 2.7 การสังเคราะห์สีย้อม FHC.....	36
แผนภาพที่ 2.8 การสังเคราะห์ DHBA.....	37
แผนภาพที่ 2.9 การสังเคราะห์สีย้อม AFHC.....	37
แผนภาพที่ 2.10 การสังเคราะห์สีย้อม NPHC.....	38
แผนภาพที่ 2.11 การสังเคราะห์สีย้อม NPTP.....	39

สารบัญตาราง

ตารางที่ 3.1	ผลผลิตกัณฑ์ของ AFHC และ FH ที่ได้จากการปรับเปลี่ยนอัตราส่วนของสารตั้งต้น..	61
ตารางที่ 3.2	การละลายของสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียมในตัวทำละลายอินทรีย์ชนิดต่าง ๆ และในน้ำมันปิโตรเลียม	68
ตารางที่ 3.3	ผลการศึกษาชนิดของเบสที่ใช้เป็นสารทำให้เกิดสี (Color developing agent) ในน้ำมันดีเซลที่มีการเติมสีย้อม AzoHC และ diAzoHC	70
ตารางที่ 3.4	ผลการศึกษาชนิดตัวทำละลายเบสโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) ที่ใช้ทำให้เกิดสีหลังนำมาผสมกับน้ำมันดีเซลที่เติมสีย้อม AzoHC หรือ diAzoHC ความเข้มข้น 10 ppm	71
ตารางที่ 3.5	ผลการศึกษาเสถียรภาพของ AzoHC และ diAzoHC ในน้ำมันดีเซลเป็นระยะเวลา 2 เดือน	76

อักษรย่อ

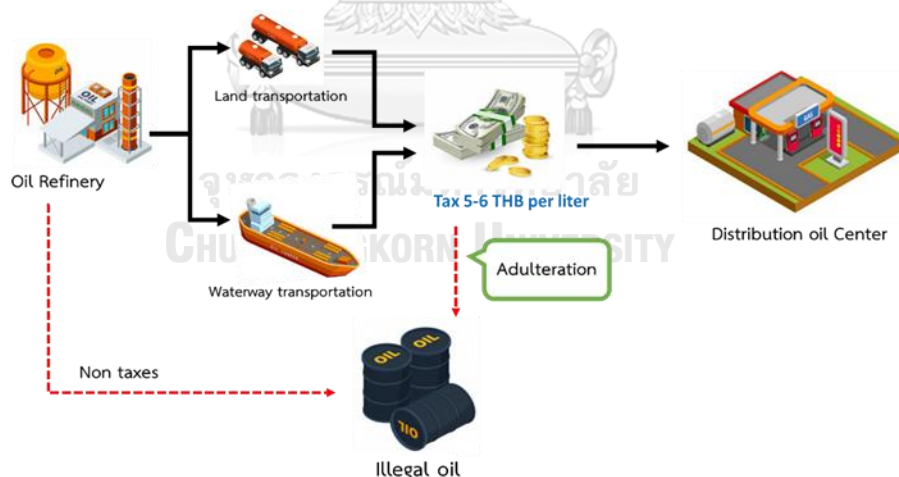
caled	calculated
^{13}C NMR	carbon-13 nuclear magnetic resonance
CDCl_3	deuterated chloroform donor doublet (NMR)
dd	doublet of doublet (NMR)
ESIMS	electrospray ionization mass spectrometry
FT-IR	transform infrared spectroscopy
g	gram
^1H NMR	proton nuclear magnetic resonance
Hz	hertz
mg	milligram
mL	milliliter
μL	microliter
m/z	mass per charge
m	multiplet (NMR)
M	molar
ppm	part per million
PMT	photomultiplier tube
ϵ	molar absorption coefficient
LOD	limit of detection

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญ

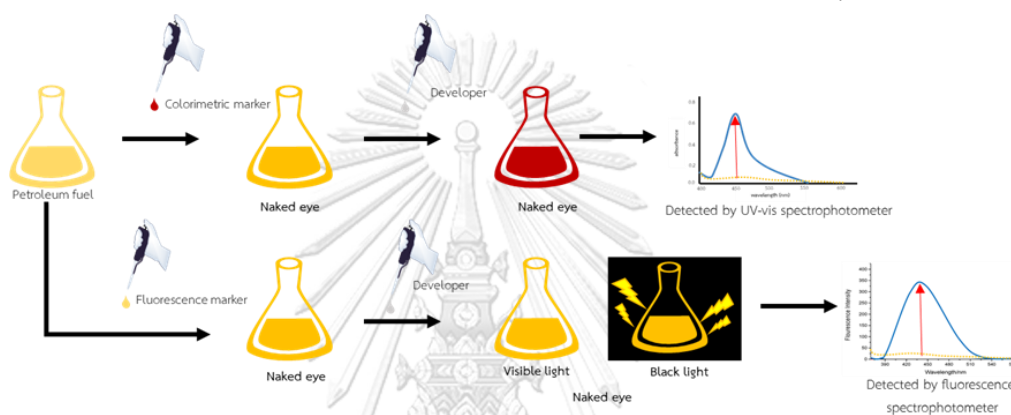
น้ำมันเชื้อเพลิงเป็นปัจจัยสำคัญในการดำรงชีวิต เนื่องจากเป็นส่วนที่ช่วยทำให้เกิดความสะดวกสบายในการเดินทางของมนุษย์ ด้วยประชากรที่เพิ่มมากขึ้นความต้องการในการใช้น้ำมันเชื้อเพลิงก็เพิ่มสูงขึ้นเช่นกัน จึงทำให้มีการผลิตน้ำมันเชื้อเพลิงเพิ่มขึ้น เพื่อให้เพียงพอต่อความต้องการของมนุษย์ ซึ่งในประเทศไทยเป็นประเทศที่มีความต้องการสูงกว่ากำลังการผลิตจึงต้องมีการนำน้ำมันเชื้อเพลิงเข้ามาเพื่อให้เพียงพอต่อความต้องการ ในระบบการขนส่งจะมีการจัดเก็บภาษีเพื่อนำรายได้ส่วนนี้ไปพัฒนาประเทศ ซึ่งอัตราภาษีของน้ำมันเชื้อเพลิงค่อนข้างสูง โดยน้ำมันมีหลายชนิดหลากหลายคุณภาพ ขึ้นอยู่กับวัตถุประสงค์ในการใช้งาน ทำให้มีอัตราภาษีที่แตกต่างกัน ด้วยเหตุนี้จึงทำให้เกิดปัญหา การลักลอบขนส่งน้ำมันเชื้อเพลิง หรือการปลอมปนน้ำมันที่มีคุณภาพต่ำลงในน้ำมันที่มีคุณภาพสูงเพื่อหลบเลี่ยงภาษี ส่งผลให้ภาครัฐสูญเสียรายได้เป็นอย่างมาก อีกทั้งน้ำมันเชื้อเพลิงที่ไม่มีคุณภาพยังส่งผลให้เครื่องยนต์ เกิดความเสียหายอีกด้วย ภาครัฐจึงได้มีการแก้ไขปัญหาโดยการใส่สารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียม (Petroleum markers) เพื่อใช้เป็นเครื่องหมายในการตรวจสอบน้ำมันเชื้อเพลิงที่ผ่านการจัดเก็บภาษี และแยกแยะน้ำมันที่มีการลักลอบ หรือปลอมปนที่ผิดกฎหมาย โดยระบบการขนส่งน้ำมันจะแสดงดังภาพที่ 1.1



ภาพที่ 1.1 การใช้สารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียมเพื่อจัดเก็บภาษีในระบบการขนส่งน้ำมัน

ปัจจุบันสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียม มี 2 ประเภท คือ สารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียมที่วิเคราะห์โดยการวัดสี (Colorimetric petroleum marker) และสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียมที่วิเคราะห์โดยการวัดการเรืองแสง (Fluorescent petroleum marker) ซึ่งทั้งสองเป็นสารที่ไม่มีสีเมื่อเติมลงไปนน้ำมัน ในกรณีสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมัน

ปิโตรเลียมที่วิเคราะห์โดยการวัดสี (ภาพที่ 1.2 บน) เมื่อเติมสารทำให้เกิดสีแล้วจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสี โดยสามารถมองเห็นได้ด้วยตาเปล่า และยังสามารถตรวจวัดการดูดกลืนแสงได้ด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ ในขณะที่สารทำเครื่องหมายที่วิเคราะห์โดยการวัดการเรืองแสงนั้น (ภาพที่ 1.2 ล่าง) จะไม่สามารถมองเห็นการเปลี่ยนแปลงได้ด้วยตาเปล่าในสภาวะแสงปกติ แต่จะมองเห็นการเปลี่ยนแปลงได้ในสภาวะแสงแบล็คไลท์ (Black light) ซึ่งสามารถนำไปตรวจสอบเพื่อพิสูจน์การเรืองแสงได้โดยใช้เครื่องฟลูออโรมิเตอร์ อย่างไรก็ตามสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียมที่ใช้อยู่ในปัจจุบันยังคงมีต้นทุนในการผลิตที่สูง เสถียรภาพของสารยังไม่ดีนัก รวมทั้งในการตรวจสอบต้องมีการสกัดแยกชั้นก่อนที่จะนำสารไปตรวจสอบด้วยเครื่องมือต่าง ๆ



ภาพที่ 1.2 วิธีการตรวจสอบสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียมที่วิเคราะห์โดยการวัดสี (บน) และสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียมที่วิเคราะห์โดยการวัดการเรืองแสง (ล่าง)

1.2 ทฤษฎีพื้นฐานที่เกี่ยวข้อง

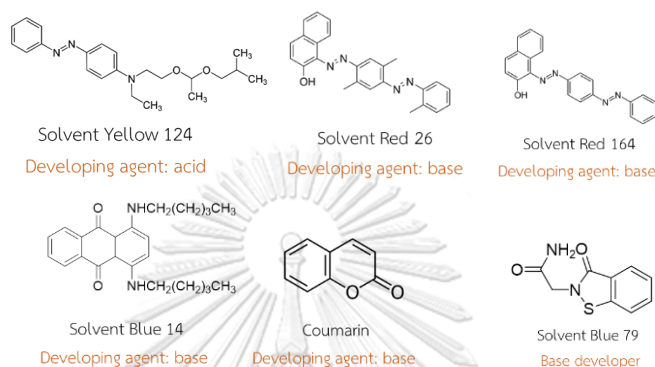
1.2.1 สารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียม (Petroleum markers)

เป็นสารเคมีที่สังเคราะห์ขึ้นมาให้มีคุณสมบัติแตกต่างกับเนื่อน้ำมันเชื้อเพลิง แต่สามารถเข้ากันได้ดี เป็นเนื้อเดียวกันกับน้ำมัน ซึ่งจะมีการเติมลงในน้ำมันเชื้อเพลิงเพียงปริมาณเล็กน้อย เช่น ส่วนในล้านส่วน (ppm) และจะต้องสามารถตรวจสอบด้วยวิธี หรือเครื่องมือที่จำเพาะต่อสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียมนั้น ซึ่งสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียมนี้ เป็นวิธีการรับรองความถูกต้องที่ใช้ในการตรวจสอบกับการโจรกรรม การลักลอบนำเข้า หรือการปลอมปนน้ำมันเชื้อเพลิง โดยสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียมนี้จะช่วยในเรื่องต่าง ๆ ดังนี้

1. ป้องกันการจำหน่ายน้ำมันเชื้อเพลิง และการปลอมปนน้ำมันเชื้อเพลิงที่ผิดกฎหมายโดยการนำน้ำมันที่มีคุณภาพต่ำกว่ามาตรฐานเติมลงในน้ำมันที่มีคุณภาพสูง
2. ปกป้องความเสียหายของเครื่องยนต์จากน้ำมันที่ไม่มีคุณภาพ และเพิ่มความมั่นใจในคุณภาพของน้ำมัน

3. ป้องกันไม่ให้เกิดการนำเข้าน้ำมันเชื้อเพลิงที่ส่งออกนอกประเทศกลับมาใช้ หรือจำหน่ายภายในประเทศ

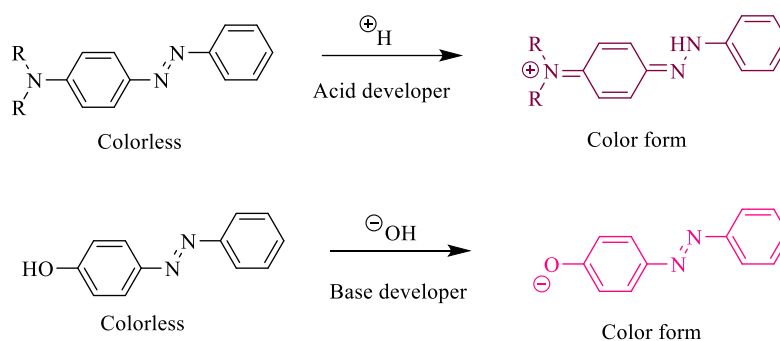
สารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียมที่ใช้อยู่ในเชิงพาณิชย์จะมีทั้งสี้อมที่วิเคราะห์โดยการวัดสี และสี้อมที่วิเคราะห์โดยการวัดการเรืองแสง เช่น Solvent Yellow 124 โดยใช้สารละลายกรดเป็นสารทำให้เกิดสี, Solvent Red 26, Solvent Red 164, Solvent blue 14, Coumarin และ Solvent blue 79 โดยใช้สารละลายเบสเป็นสารทำให้เกิดสี แสดงดังภาพที่ 1.3



ภาพที่ 1.3 สารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียมที่ใช้เชิงพาณิชย์

1.2.2 สารทำให้เกิดสี (color developing agent)

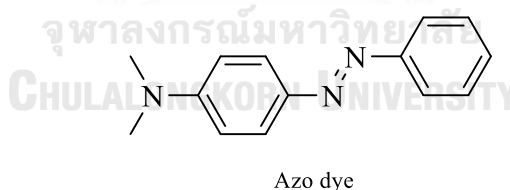
สารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียมโดยส่วนใหญ่จะเป็นสารที่ไม่มีสีเมื่อเติมลงไป น้ำมัน จึงต้องมีการเติมสารทำให้เกิดสีลงไปเพื่อให้เห็นการเปลี่ยนแปลงสีของน้ำมัน โดยสารที่ทำให้เกิดสีที่ใช้อยู่ในปัจจุบัน เช่น สารละลายกรด และสารละลายเบส ซึ่งขึ้นอยู่กับสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียมว่าจะใช้สารละลายกรด หรือสารละลายเบสเพื่อทำให้เกิดสี ในกรณีของสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียมที่ต้องใช้สารละลายกรดเป็นสารทำให้เกิดสี แสดงดังภาพที่ 1.4 (บน) โดยกรดจะเข้าไปทำปฏิกิริยาที่ไฮโดรเจนตรงตำแหน่ง N=N ทำให้เกิดประจุบวกที่สามารถดีโลคัลไลซ์ได้ โดยเกิดไพคอนจูเกตที่ยาวขึ้นจึงทำให้สามารถมองเห็นสีที่เกิดขึ้นได้ ส่วนสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียมที่จะต้องใช้อะลูมิเนียมเป็นสารทำให้เกิดสี แสดงดังภาพที่ 1.4 (ล่าง) เบสจะเข้าไปทำปฏิกิริยาที่โปรตอนตรงหมู่ไฮดรอกซี ซึ่งทำให้อิเล็กตรอนเกิดการดีโลคัลไลซ์ และมีไพคอนจูเกตที่ยาวขึ้นทำให้มองเห็นการเปลี่ยนสีของสาร



ภาพที่ 1.4 การเปลี่ยนสีของสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียมโดยใช้สารละลายกรด (บน) และสารละลายเบส (ล่าง)

1.2.3 สีอ้อมเอโซ

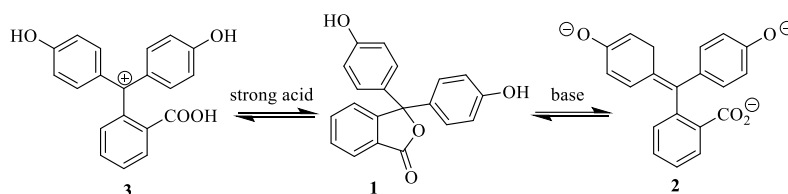
สีอ้อมเอโซเป็นสารประกอบอินทรีย์ที่มีสี โดยจะมีหมู่ฟังก์ชันที่ทำให้เกิดสี เรียกว่า คลอโมฟอร์ (chromophores) ได้แก่ กลุ่มเอโซ (-N=N-) กลุ่มไนโตรโซ (-N=O) และกลุ่มไนโตร (NO_2) โดยโครงสร้างของสีอ้อมเอโซจะแสดงดังภาพที่ 1.5 สีอ้อมเอโซนี้มีการนำไปใช้กันอย่างแพร่หลายในการรักษา สิ่งทอ เครื่องหนัง และอาหารบางชนิด รวมถึงใช้เป็นสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียม โดยสีอ้อมกลุ่มเอโซนี้ได้รับความนิยมเป็นอย่างมากที่จะนำมาใช้เป็นสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียมที่วิเคราะห์โดยการวัดสี เนื่องจากเมื่อเติมสีอ้อมชนิดนี้ลงไป ในน้ำมันตัวอย่าง สีของน้ำมันจะไม่เกิดการเปลี่ยนสี แต่เมื่อทำการสกัดด้วยสารทำให้เกิดสี (สารละลายกรด/สารละลายเบส) น้ำมันตัวอย่างจะเกิดการเปลี่ยนแปลงสีทันที



ภาพที่ 1.5 ตัวอย่างโครงสร้างสีอ้อมเอโซ

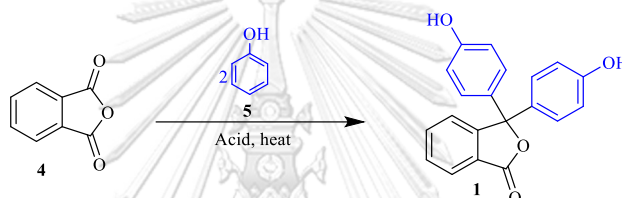
1.2.4 สีอ้อมฟีนอล์ฟทาลีน

เป็นสารประกอบที่มีสูตรเคมีคือ $C_{20}H_{14}O_4$ จะมีโครงสร้างดังภาพที่ 1.6 โดยสารกลุ่มนี้นิยมใช้เป็นอินดิเคเตอร์ (indicator) ในการไทเทรตกรด-เบส เนื่องจากฟีนอล์ฟทาลีน (1) เป็นสารที่ไม่มีสี แต่เมื่อมีการเติมสารละลายเบสลงไป จะทำให้มีสีชมพูอมม่วง (2) และในกรณีที่มีการเติมกรดซัลฟิวริกเข้มข้น จะทำให้มีสีแดงส้ม (3) เนื่องจากการเกิดซัลโฟเนชัน



ภาพที่ 1.6 การเปลี่ยนสีของสีย้อมฟีนอล์ฟทาไลน์

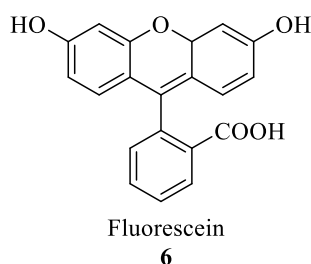
โดยสีย้อมฟีนอล์ฟทาไลน์ 1 นี้สามารถสังเคราะห์ได้ง่ายโดยจะเกิดปฏิกิริยาการควบแน่นของ พาทาลิกแอนไฮไดรด์ 4 ด้วยฟีนอล 5 ภายใต้สภาวะที่เป็นกรด แสดงดังแผนภาพที่ 1.1 ด้วยเหตุนี้เอง จึงได้มีการนำสีย้อมกลุ่มฟีนอล์ฟทาไลน์มาใช้เป็นสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียม [] และเช่นกันผู้วิจัยคาดว่าสารในกลุ่มนี้จะสามารถนำมาปรับใช้เป็นสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียมได้ เนื่องจากการสังเคราะห์ที่ง่าย ค่าใช้จ่ายน้อย และให้มีการเปลี่ยนแปลงสีที่ชัดเจนเมื่อมีการเติมเบสลงไป



แผนภาพที่ 1.1 การสังเคราะห์สีย้อมฟีนอล์ฟทาไลน์

1.2.5 สีย้อมฟลูออเรสซิน

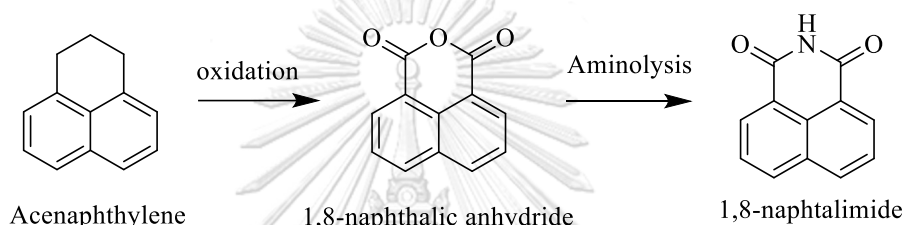
เป็นสารประกอบอินทรีย์ประเภทสีย้อมเรืองแสง มีสูตรโครงสร้าง คือ C₂₀H₁₂O₅ และสำหรับ โครงสร้างของสีย้อมฟลูออเรสซิน 6 แสดงดังภาพที่ 1.7 โดยสีย้อมกลุ่มนี้เมื่อนำไปตรวจวัดด้วยเครื่อง ฟลูออโรมิเตอร์โดยให้รังสีกระตุ้นที่ความยาวคลื่น 465-490 นาโนเมตร จะทำให้มีการปลดปล่อย พลังงานที่ความยาวคลื่น 520-530 นาโนเมตร กล่าวคือ สารฟลูออเรสซินจะถูกกระตุ้นด้วยแสงสีฟ้า แล้วจะเรืองแสงให้เห็นเป็นสีเหลืองเขียวโดยสีย้อมกลุ่มนี้จะสามารถละลายได้ดีในน้ำ และแอลกอฮอล์ หรือ ตัวทำละลายที่มีขั้ว ในปัจจุบันมีการนำสารกลุ่มนี้มาใช้ปรับใช้เป็นสารทำเครื่องหมายสำหรับ น้ำมันปิโตรเลียม



ภาพที่ 1.7 โครงสร้างสีย้อมกลุ่มฟลูออเรสซิน

1.2.6 สีย้อมแนพทาลีไมด์

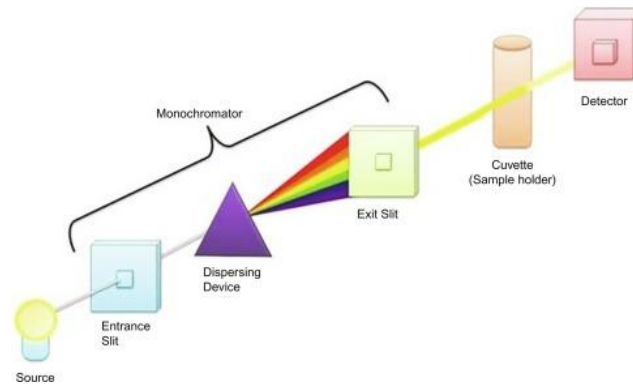
แนพทาลีไมด์ เป็นสีย้อมประเภทเรืองแสงได้จากการทำปฏิกิริยาอะมิโนไลซิสของสาร 1,8-แนพทาลิกแอนไฮไดรด์ ซึ่งได้จากการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของอะซีแนปทิลีน (Acenaphthylene) แสดงดังแผนภาพที่ 1.2 โดยเป็นสารประกอบโพลีไซคลิกอะโรมาติก ไฮโดรคาร์บอนที่ประกอบด้วยวงแนพทาลีนที่มีหมู่เอทิลีนเชื่อมระหว่างตำแหน่งที่ 1 และ 8 เป็นองค์ประกอบของน้ำมันดิบ โดยสีย้อมกลุ่มนี้จะนำไปใช้ประโยชน์ใช้ในอุตสาหกรรม [1] และเภสัชศาสตร์ อนุพันธ์ของแนพทาลีไมด์จึงเป็นสีย้อมที่น่าสนใจเนื่องจากมีคุณสมบัติทางแสง โฟโตฟิสิกส์ ความร้อน เคมีไฟฟ้า และอิเล็กทรอนิกส์โดยสามารถเปลี่ยนแปลงหมู่แทนที่ที่ให้อิเล็กตรอนหรือรับอิเล็กตรอนที่ตำแหน่งที่ 4 ของวงแนพทาลีไมด์ [2]



แผนภาพที่ 1.2 การทำปฏิกิริยาของอะซีแนปทิลีน และ 1,8-แนพทาลิกแอนไฮไดรด์ เพื่อให้ได้สีย้อมแนพทาลีไมด์

1.2.7 เทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี (UV-Vis spectroscopy)

สเปกโทรสโกปี (Spectroscopy) เป็นศาสตร์ที่ศึกษาเกี่ยวกับการวัดการดูดกลืน (Absorption) หรือการคาย (Emission) รังสีแม่เหล็กไฟฟ้า (Electromagnetic radiation) ของสาร โดยเฉพาะสารที่สามารถดูดกลืนคลื่นในช่วงอัลตราไวโอเล็ต (Ultraviolet; UV) และช่วงแสงที่มองเห็นได้ (Visible; Vis) ซึ่งอยู่ในช่วงความยาวคลื่นประมาณ 190 – 800 นาโนเมตร จากสมบัตินี้จึงนำมาใช้เป็นเทคนิควิเคราะห์ที่เรียกว่า ยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี (UV-Vis spectroscopy) เมื่อให้แสงอัลตราไวโอเล็ตหรือแสงที่มองเห็นผ่านเข้าไปในสารละลายตัวอย่าง แล้ววัดความเข้มลำแสงที่ทะลุออกไปนั้นด้วยเครื่องตรวจจับ (Detector) แสดงดังภาพที่ 1.8 จะพบว่าความเข้มแสงลดลงเมื่อเทียบกับลำแสงตั้งต้นแสงที่ถูกดูดกลืนไปนั้นสัมพันธ์กับความเข้มข้นของสารตัวอย่างเนื่องจากทำให้โมเลกุลหรืออะตอมเปลี่ยนระดับพลังงานจากสถานะพื้นไปยังสถานะกระตุ้น

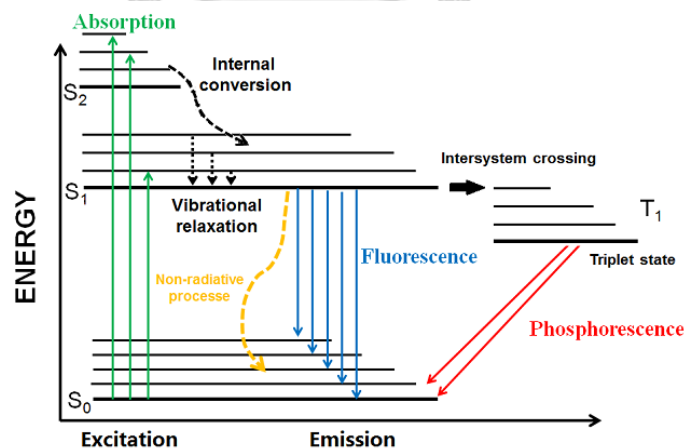


ภาพที่ 1.8 เทคนิคการตรวจวัดด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์

1.2.8 เทคนิคฟลูออเรสเซนซ์

เทคนิคฟลูออเรสเซนซ์สเปกโตรสโคปี (fluorescence spectroscopy) เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์

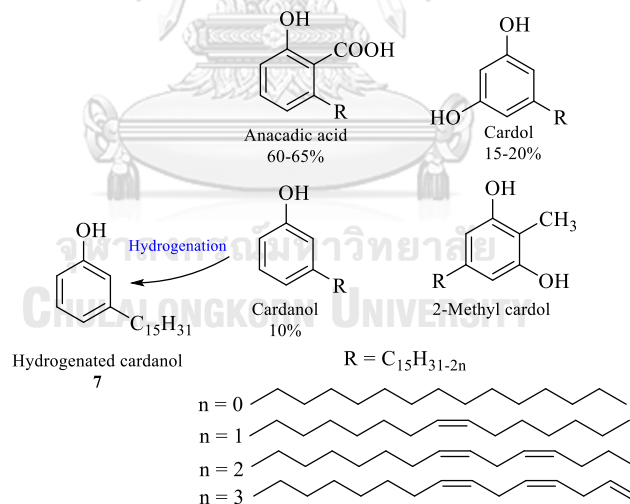
คุณสมบัติของสารโดยการอาศัยการดูดกลืนรังสียูวีที่ส่งผลให้โมเลกุลถูกกระตุ้น และมีการสั่นภายในโมเลกุลจากระดับชั้นพลังงานสถานะพื้น (ground state) ไปสู่ระดับชั้นพลังงานที่สูงขึ้น (excited state) โมเลกุลที่มีการเคลื่อนที่ไปอยู่ในระดับของชั้นพลังงานที่สูงจะไม่มีเสถียร จึงมีการปลดปล่อยพลังงานและตกลงมาในชั้นระดับพลังงานที่ต่ำกว่า พลังงานที่โมเลกุลปลดปล่อยจากระดับชั้นพลังงานกระตุ้นชั้นที่หนึ่งสู่ระดับชั้นพลังงานสถานะพื้นจะทำให้เกิดการคายโฟตอน (emission of photon) ทำให้เกิดสเปกตรัมในช่วงฟลูออเรสเซนซ์ ณ ค่าพลังงานที่กระตุ้นที่จำเพาะของสารแต่ละชนิด แสดงดังภาพที่ 1.9



ภาพที่ 1.9 แผนภาพการกระตุ้นและการคืนสถานะพื้น

1.2.9 ไฮโดรจีนเนเตดคาร์ดานอล

ในปัจจุบันมีอุตสาหกรรมแปรรูปผลไม้จำนวนมาก ซึ่งเมล็ดมะม่วงหิมพานต์ก็เป็นหนึ่งในผลไม้แปรรูปที่ได้รับความนิยมในการรับประทาน ทำให้อุตสาหกรรมมีอัตราการผลิตสินค้าเป็นจำนวนมากโดยอุตสาหกรรมจะนำผลเมล็ดมะม่วงหิมพานต์นี้มาเพาะเปลือกทิ้งแล้วนำผลด้านในไปจำหน่ายซึ่งส่งผลให้เกิดของเสียเป็นจำนวนมากเช่นกัน จึงทำให้เป็นวัตถุดิบที่มีราคาถูก โดยในเปลือกของเมล็ดมะม่วงหิมพานต์นั้นเมื่อนำไปกลั่นจะได้เป็นของเหลวจากเปลือกเมล็ดหิมพานต์ (CNSL) โดยจะถูกนำมาใช้กันอย่างแพร่หลายใน สาขาของวัสดุแรงเสียดทาน รถยนต์ การเคลือบผิว กาว ลามิเนต การผสมยาง และมีการใช้งานเบ็ดเตล็ดหลายอย่าง ซึ่งเมื่อนำมาผ่านกระบวนการสกัดก็จะได้เป็นกรดอนาคาร์ดิก (60-65 เปอร์เซ็นต์) คาร์ดอล (15-20 เปอร์เซ็นต์) คาร์ดานอล (10 เปอร์เซ็นต์) และ 2-เมทิลคาร์ดอลเพียงเล็กน้อย [3, 4] แสดงดังภาพที่ 1.10 และเมื่อนำกรดอนาคาร์ดิกผ่านกระบวนการสกัดอีกครั้งจะได้คาร์ดานอลเพิ่มขึ้นเป็น ร้อยละ 80 ซึ่งคาร์ดานอลมีคุณสมบัติที่มีไฮโดรโฟบิกที่สูง จึงสามารถละลายได้ดีในตัวทำละลายที่ไม่มีขั้ว แต่อย่างไรก็ตามคาร์ดานอลของผสมที่มีพันธะคู่อยู่จำนวนมาก อาจจะทำให้สารไม่เสถียรได้ ผู้วิจัยสนใจไฮโดรจีนเนเตดคาร์ดานอล 7 ซึ่งเป็นคาร์ดานอลที่เกิดการไฮโดรจีนเนตทำให้สายแอลคิลของคาร์ดานอลเป็นพันธะเดี่ยวทั้งหมด โดยผู้วิจัยคาดว่าไฮโดรจีนเนเตดคาร์ดานอลจะช่วยให้สารมีความเสถียรเพิ่มขึ้น และยังคงสามารถละลายได้ดีเช่นเดิม



ภาพที่ 1.10 สารประกอบของเหลวจากเปลือกเมล็ดหิมพานต์ (CNSL)

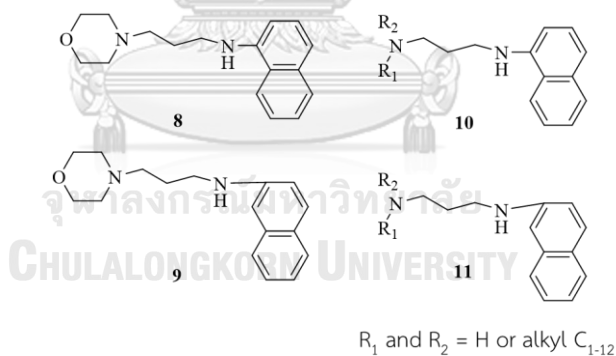
1.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

1.3.1 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียม (Petroleum marker)

ในอดีตจนถึงปัจจุบันมีหลายบทความได้กล่าวถึงการเตรียม และการตรวจสอบสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียมโดยจะมีสองประเภทหลัก ๆ ได้แก่ สารที่เป็นสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียมที่วิเคราะห์โดยการวัดสี และสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียมที่วิเคราะห์โดยการวัดการเรืองแสงได้มีการพัฒนาสารทำเครื่องหมายทั้งสองชนิดควบคู่กันไป เพื่อให้ได้สารทำเครื่องหมายที่มีประสิทธิภาพที่ดีขึ้น และมีเสถียรภาพเพิ่มขึ้น

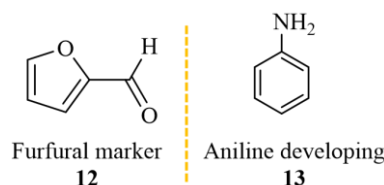
1.3.1.1 สารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียมโดยวิเคราะห์ได้จากการวัดสี (Colorimetric petroleum marker)

ในปี ค.ศ.1980 Richard B. Orelup [5] ทำการออกแบบและสังเคราะห์สารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียมเพื่อใช้ในน้ำมันแก๊สโซลีน 4 กลุ่ม ได้แก่ **8**, **9**, **10**, และ **11** แสดงดังภาพที่ 1.11 ซึ่งวิธีการตรวจสอบสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียมนี้จะใช้เทคนิคการสกัดแบบสองชั้น โดยที่ชั้นของน้ำมันสัมผัสกับชั้นสารละลายที่เป็นกรดซัลฟิวริก โดยชั้นสารละลายที่เป็นกรดจะเปลี่ยนจากไม่มีสีเป็นสีชมพู จากนั้นตรวจวัดด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิล สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ พบว่าสามารถใช้งานได้จริงที่ความเข้มข้น 12 ppm



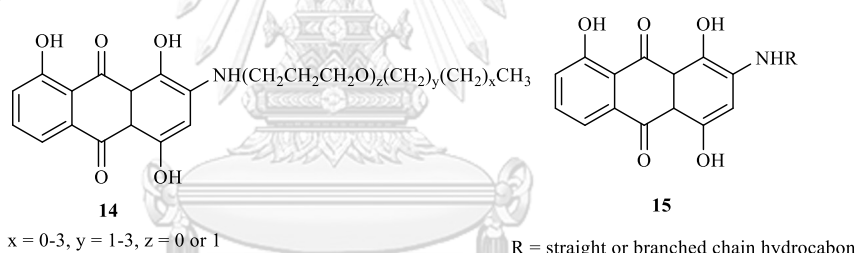
ภาพที่ 1.11 โครงสร้างของสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียมที่พัฒนาโดย Richard B. Orelup

ในปี ค.ศ.1985 Richard B. Orelup [6] ได้นำเฟอร์ฟูรัล **12** มาใช้เป็นสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียม ในน้ำมันแก๊สโซลีนและดีเซล แสดงโครงสร้างดังภาพ 1.12 โดยใช้เทคนิคการสกัดแบบสองชั้น ซึ่งสารทำให้เกิดสีที่ใช้ ประกอบด้วยสองส่วน ส่วนแรกประกอบด้วยอนิลิน **13** ไดเอทิลีนไกลคอล เอทานอล และสารต้านอนุมูลอิสระ ในส่วนที่สองประกอบด้วยกรดซिटริก ไดเอทิลีนไกลคอล เอทานอล โดยจะนำสารทำให้เกิดสีทั้งสองส่วนไปผสมกับน้ำมันตัวอย่างที่มีการเติมเฟอร์ฟูรัล พบว่าเกิดการแยกชั้นออกจากกัน และมีสีแดงที่เกิดขึ้นในชั้นล่าง (ชั้นน้ำ)



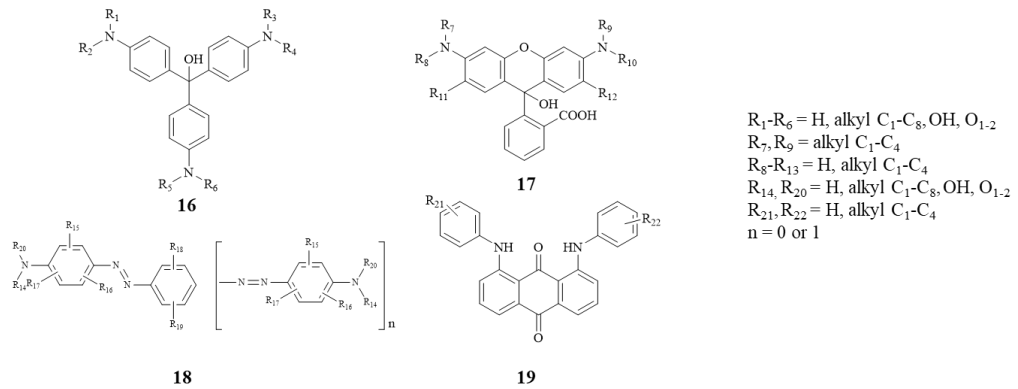
ภาพที่ 1.12 โครงสร้างของเฟอร์ฟูรัลที่ใช้เป็นสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียม และอนินีน เป็นสารทำให้เกิดสี

ในปี ค.ศ.1988 Richard B. Orelup [7] ได้ทำการออกแบบและสังเคราะห์สีย้อมกลุ่ม 1,4-ไฮดรอกซีแอนทราควิโนน (1,4-dihydroxyanthraquinone) จำนวน 2 กลุ่ม ได้แก่ 14 และ 15 แสดงโครงสร้างดังภาพที่ 1.13 โดยนำมาใช้เป็นสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียม ในแก๊สโซลีนและน้ำมันเตา ที่ความเข้มข้น 1-15 ppm โดยใช้เทคนิคการสกัดแบบสองชั้น ซึ่งใช้สารทำให้เกิดสีเป็นสารประกอบกลีเซอริน น้ำ และเมทอกซีเอทอกซีโพรพิลลามีน โดยนำสารทำให้เกิดสีไปผสมกับน้ำมันตัวอย่าง แล้วปล่อยให้ส่วนผสมแยกชั้นออกจากกัน จากนั้นทำการตรวจวัดสีแดงที่เกิดขึ้นในชั้นล่างด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิล สเปกโทรโฟโตมิเตอร์



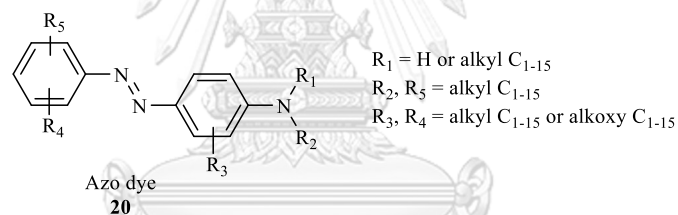
ภาพที่ 1.13 โครงสร้างของสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียมกลุ่มของ 1,4-ไฮดรอกซีแอนทราควิโนน (1,4-dihydroxyanthraquinone)

ในปี ค.ศ. 1992 Guenther Riedel [8] และคณะ ทำการออกแบบและสังเคราะห์สีย้อมกลุ่ม ไตรแอริลมีเทน 16 แซนธิน 17 เอโซ 18 และแอนทราควิโนน 19 แสดงโครงสร้างดังภาพที่ 1.14 เพื่อใช้เป็นสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียม ในน้ำมันแก๊สโซลีน น้ำมันก๊าด และน้ำมันดีเซล ที่ความเข้มข้น 10-100 ppm โดยใช้เทคนิคการสกัดแบบสองชั้น ซึ่งใช้สารทำให้เกิดสี ได้แก่ สารละลายกรดไฮโดรคลอริก สารละลายกรดซัลฟูริก หรือสารละลายซิงค์คลอไรด์ ที่ผสมกับโพรพิลีน ไกลคอลเมธิลอีเธอร์ โดยนำสารทำให้เกิดสีไปผสมกับน้ำมันตัวอย่าง แล้วปล่อยให้ส่วนผสมแยกชั้นออกจากกัน และทำการตรวจสอบสีที่เกิดขึ้นด้วยตาเปล่า



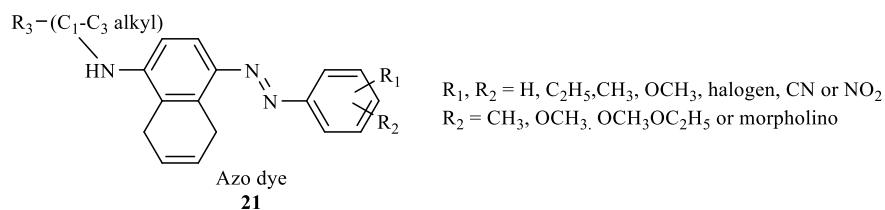
ภาพที่ 1. 14 โครงสร้างของสีย้อมกลุ่มไตรแอริลมีเทน แซนธิน เอโซ และแอนทราควิโนน

ในปี ค.ศ.1993 Bernd Derber และคณะ [9] ทำการออกแบบและสังเคราะห์สารกลุ่มเอโซ 20 เป็นสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียม โดยมีโครงสร้างแสดงดังภาพที่ 1.15 ซึ่งวิธีการตรวจสอบการมีอยู่ของสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียมในน้ำมันจะใช้เทคนิคการสกัดแบบสองชั้น โดยที่ชั้นของน้ำมันสัมผัสกับชั้นสารละลายที่เป็นกรดที่ทำหน้าที่เป็นสารทำให้เกิดสี (color developing agent) ชั้นสารละลายที่เป็นกรดจะเปลี่ยนจากไม่มีสีเป็นสีแดง จากนั้นตรวจวัดด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิล สเปกโตรโฟโตมิเตอร์



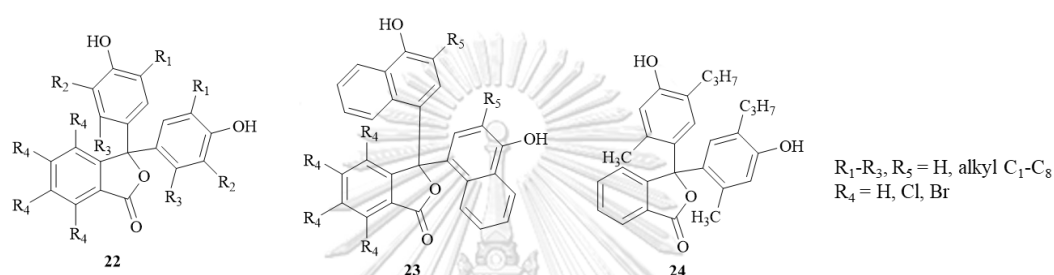
ภาพที่ 1.15 โครงสร้างของสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียมกลุ่มเอโซ 20

ในปี ค.ศ. 1995 Friswell, Michael R. และคณะ [10] ทำการออกแบบและสังเคราะห์กลุ่มสีย้อมเอโซ 21 แสดงโครงสร้างดังภาพที่ 1.16 ใช้เป็นสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียม สำหรับน้ำมันก๊าด ที่ความเข้มข้น 0.5-5 ppm โดยใช้เทคนิคการสกัดแบบสองชั้น และใช้กรดไฮโดรคลอริกเป็นสารทำให้เกิดสี โดยจะนำสารทำให้เกิดสีผสมกับน้ำมันตัวอย่าง แล้วปล่อยให้ส่วนผสมแยกชั้นออกจากกัน และทำการตรวจวัดสีแดงที่เกิดขึ้นในชั้นล่างด้วยตาเปล่า



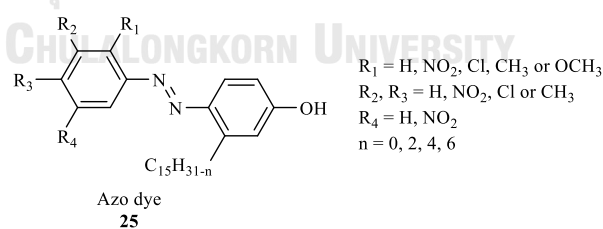
ภาพที่ 1.16 โครงสร้างของสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียมกลุ่มเอโซ 21

ในปี ค.ศ. 1996 Michael J. Smith และคณะ [11] ทำการออกแบบและสังเคราะห์สีย้อมไฮมอลฟทาไลน์ 3 กลุ่ม ได้แก่ **22**, **23** และ **24** แสดงโครงสร้างดังภาพที่ 1.17 ใช้เป็นสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียม ในน้ำมันเบนซิน และดีเซล ที่ความเข้มข้น 10-20 ppm โดยใช้เทคนิคการสกัดแบบสองชั้น และใช้สารทำให้เกิดสี ได้แก่ สารละลายโซเดียมคลอไรด์ และโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ หรือเตตราบูทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ที่ละลายในเอทิลีนไกลคอลโมโนโพรพิลอีเธอร์ โดยจะนำสารทำให้เกิดสีผสมกับน้ำมันตัวอย่างที่มีการเติมสีย้อม จะเกิดเป็นสารละลายสองชั้น และทำการตรวจวัดสีน้ำเงินที่เกิดขึ้นในชั้นล่างด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิล สเปกโทรโฟโตมิเตอร์



ภาพที่ 1.17 โครงสร้างของสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียมกลุ่มสีย้อมไฮมอลฟทาไลน์

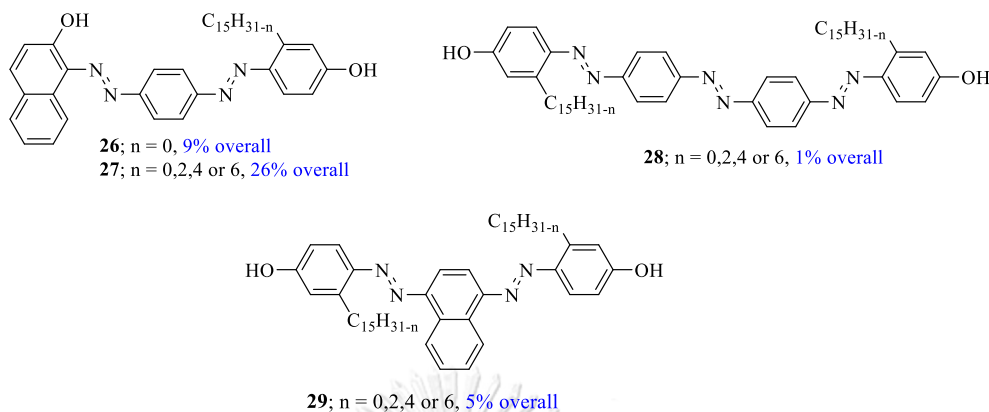
ในปี ค.ศ. 2004 Somsaluay Suwanprasop และคณะ [12] ทำการออกแบบและสังเคราะห์สีย้อมกลุ่มเอโซ **25** แสดงโครงสร้างดังภาพที่ 1.18 เพื่อใช้เป็นสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียม ซึ่งทำการสังเคราะห์จากคาร์ดานอลและอนุพันธ์ของอะนิลีน โดยมีโครงสร้างแสดงดังภาพที่ 1.18 และทำการตรวจสอบด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิล สเปกโทรโฟโตมิเตอร์ พบว่าสามารถนำไปใช้งานได้จริงที่ความเข้มข้น 2-5 ppm และมีเสถียรภาพในช่วงเวลา 3 เดือน



ภาพที่ 1.18 โครงสร้างของสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียมกลุ่มเอโซ **25**

ในปี ค.ศ. 2011 Pimpaporn Paebumrung และคณะ [13] ทำการสังเคราะห์สารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียม โดยสังเคราะห์สีย้อมเอโซจากคาร์ดานอล ได้แก่ **27**, **28** และ **29** หรือไฮโดรจีนเตตคาร์ดานอล ได้แก่ **26** แสดงโครงสร้างดังภาพที่ 1.19 โดยพบว่าผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้มีปริมาณผลผลิตที่น้อยทั้งคาร์ดานอล และไฮโดรจีนเตตคาร์ดานอล ในบทความนี้จึงไม่ได้นำผลิตภัณฑ์ที่ได้ปริมาณน้อยมาทดสอบและใช้เป็นสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียม แต่ได้นำสีย้อม **2** ที่มีคาร์ดานอลเป็นหมู่แทนที่ มาตรวจวัดด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิล สเปกโทรโฟโตมิเตอร์

พบว่าได้สารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียมชนิดใหม่ที่สามารถละลายได้ดีในตัวทำละลายอินทรีย์และน้ำมันเบนซินที่ความเข้มข้น 6 ppm และมีเสถียรภาพในช่วงเวลา 3 เดือน

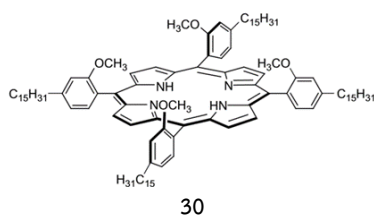


ภาพที่ 1.19 โครงสร้างของสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียมสีย้อมเอโซจากคาร์ดานอล หรือไฮโดรจีนเตตคาร์ดานอล

จากบทความวิจัยหรือสิทธิบัตรที่กล่าวมาข้างต้น จะเห็นได้ว่าสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียมที่วิเคราะห์โดยการวัดสปีชีส่วนใหญ่จะเป็นกลุ่มของสีย้อมเอโซ และมีบางบทความวิจัยมีการใช้คาร์ดานอลเป็นหมู่แทนที่ เนื่องจากมีราคาถูก และหาได้ง่าย อีกทั้งยังช่วยในเรื่องคุณสมบัติการละลาย อย่างไรก็ตาม คาร์ดานอลเป็นของผสมซึ่งมีพันธะคู่อยู่เยอะอาจจะทำให้เกิดความไม่เสถียร และในการตรวจสอบสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียมต้องผ่านการสกัดสารเป็นสองชั้นแล้วนำชั้นที่เกิดสีมาตรวจวัดด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ ซึ่งอาจจะทำให้เกิดความผิดพลาด หรือให้ผลที่คลาดเคลื่อนได้ อีกทั้งยังทำให้เกิดความยุ่งยากในการตรวจสอบในภาคสนาม

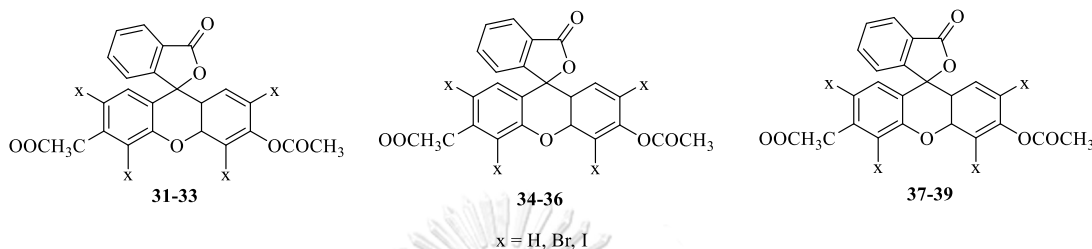
1.3.1.2 สารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียมที่วิเคราะห์โดยการวัดการเรืองแสง

ในปี ค.ศ. 2009 Siriorn Puangmalee และคณะ [14] ได้มีการสังเคราะห์พอร์ไฟริน 30 โดยใช้คาร์ดานอล โดยมีโครงสร้างแสดงดังภาพที่ 1.20 จากการสังเคราะห์พบว่าสารพอร์ไฟรินนี้มีความสามารถในการละลายในน้ำมันดีเซลสูง และให้สัญญาณการเรืองแสงที่สูง นอกจากนี้ยังมีเสถียรภาพอยู่ในน้ำมันดีเซลเป็นเวลา 3 เดือน ที่ความเข้มข้น 2 ppm



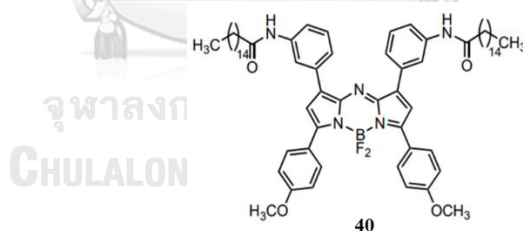
ภาพที่ 1.20 โครงสร้างของพอร์ไฟรินที่ใช้คาร์ดานอลเป็นหมู่แทนที่เพื่อใช้เป็นสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียม

ในปี ค.ศ. 2010 Raduly และคณะ [15] ได้ทำการออกแบบและสังเคราะห์สีย้อมกลุ่มฟลูออเรสซิน **31-39** เพื่อใช้เป็นสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียม แสดงดังภาพ 1.21 พบว่าสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียมนี้มีการเรืองแสงที่ชัดเจน และไม่ส่งผลกระทบต่อน้ำมันปิโตรเลียม แต่อย่างไรก็ตามในงานวิจัยนี้มีการเตรียมสารทำเครื่องหมายในตัวทำละลายเอทานอลก่อนจะนำไปเติมในน้ำมันปิโตรเลียม เนื่องจากสารทำเครื่องหมายนี้ไม่สามารถละลายได้โดยตรง



ภาพที่ 1.21 สีย้อมกลุ่มฟลูออเรสซินเพื่อใช้เป็นสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียม

ในปี ค.ศ. 2020 Pornthip Piyanuch และคณะ [16] ทำการออกแบบและสังเคราะห์สีย้อมเอซา-บอดีปี (Aza-BODIPY) **40** ซึ่งสารประกอบฟลูออเรสเซนต์ แสดงโครงสร้างดังภาพที่ 1.22 เพื่อใช้เป็นสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียม โดยมีความสามารถในการละลายในน้ำมันเชื้อเพลิงชนิดต่าง ๆ รวมทั้งน้ำมันดีเซลและน้ำมันแก๊สโซฮอล์ 91 และพบว่าการเปล่งแสงของสารที่สังเคราะห์ได้นี้อยู่ในช่วงความถี่ NIR ซึ่งหลีกเลี่ยงการรบกวนสัญญาณของน้ำมันดีเซล แก๊สโซฮอล์ 91 และแก๊สโซฮอล์ 95 นอกจากนี้มีความคงตัวภายใต้การเก็บรักษาเป็นเวลายาวนาน 3 เดือน และไม่ส่งผลกระทบต่อคุณสมบัติทางกายภาพของน้ำมันเชื้อเพลิงที่ความเข้มข้น 2 ppm

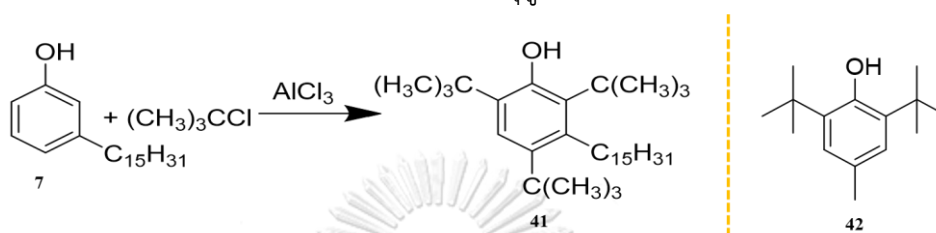


ภาพที่ 1.22 โครงสร้างของสีย้อมเอซา-บอดีปี (Aza-BODIPY) เพื่อใช้เป็นสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียม

จากบทความวิจัยที่กล่าวมาข้างต้นพบว่าโครงสร้างของสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียมที่วิเคราะห์โดยการวัดการเรืองแสง มีขั้นตอนการสังเคราะห์ที่ซับซ้อนและสังเคราะห์ได้ยาก โดยในงานวิจัยนี้ผู้วิจัยได้ออกแบบสีย้อมแบบฟลูออเรสเซนต์ที่มีขั้นตอนการสังเคราะห์ที่น้อย และละลายได้ดีในน้ำมันตัวอย่าง และมีประสิทธิภาพในการตรวจสอบน้ำมัน

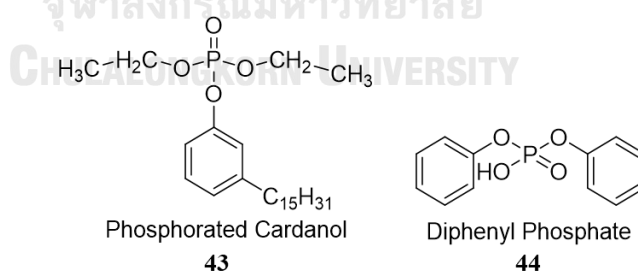
1.3.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับไฮโดรจีนเตตคาร์ดานอล

ในปี ค.ศ. 2003 T.N. Castro Dantas และคณะ [17] ได้ทำการพัฒนาสารต้านอนุมูลอิสระชนิดใหม่ **41** จากไฮโดรจีนเตตคาร์ดานอล แสดงดังแผนภาพที่ 1.4 ซึ่งไฮโดรจีนเตตคาร์ดานอลเป็นสารประกอบที่สกัดจากเปลือกเมล็ดมะม่วงหิมพานต์ เนื่องจากมีโครงสร้างคล้ายกับสารต้านอนุมูลอิสระบิวทิลไฮดรอกซีโทลูอีน **42** ที่ใช้ในอุตสาหกรรมปิโตรเลียม ซึ่งผู้วิจัยได้นำมาประยุกต์ใช้ในน้ำมันเบนซิน พบว่ามีประสิทธิภาพที่ดีกว่าสารต้านอนุมูลอิสระทางการค้า **42**



แผนภาพที่ 1.3 การสังเคราะห์สารต้านอนุมูลอิสระจากไฮโดรจีนเตตคาร์ดานอล และเปรียบเทียบกับสารต้านอนุมูลอิสระบิวทิลไฮดรอกซีโทลูอีน

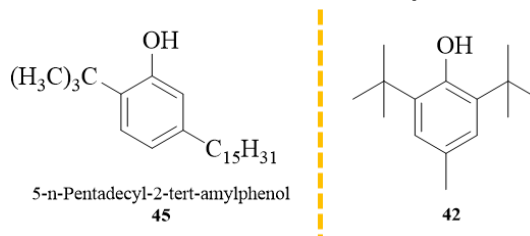
ในปี ค.ศ. 2007 Maria Alexandra Rios Facanha และคณะ [18] ทำการศึกษาเสถียรภาพทางความร้อน - ออกซิเดชันของสารต้านอนุมูลอิสระฟอสฟอรัสที่สังเคราะห์จากไฮโดรจีนเตตคาร์ดานอล (Phosphorated cardanol **43**) โดยมีโครงสร้างแสดงดังภาพที่ 1.23) เพื่อใช้ในน้ำมันแร่ (Mineral oils NH10 and NH20) โดยใช้วิธีเทอร์โมกราวิเมตริก (TG/DTG) และทำการเปรียบเทียบกับสารต้านอนุมูลอิสระทางการค้าไดฟีนิลฟอสเฟต (Diphenyl phosphate **44**) แสดงโครงสร้างดังภาพที่ 1.22 พบว่าสารต้านอนุมูลอิสระ **43** มีเสถียรภาพทางความร้อนและการสลายตัวที่ 14-18 °C ซึ่งเพิ่มสูงขึ้นเมื่อเทียบกับ **44**



ภาพที่ 1.23 โครงสร้างของสารต้านอนุมูลอิสระฟอสฟอรัสจากไฮโดรจีนเตตคาร์ดานอล และไดฟีนิลฟอสเฟต

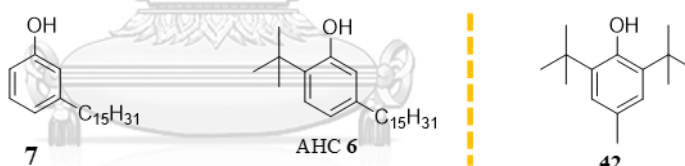
ในปี ค.ศ. 2010 Maria Alexandra Rios Facanha และคณะ [19] สังเคราะห์และศึกษาเทอร์โมออกซิเดชันของ 5- เอ็น -เพนทาเดซิล-2- เดิร์ท-บิวทิลฟีนอล [อัลคิลฟีนอล (AP)] **45** แสดงโครงสร้างดังภาพ 1.24 ก่อนและหลังการรวมตัวเป็นน้ำมันหล่อลื่น โดย **45** ถูกสังเคราะห์โดยอัลคิลเลชันของไฮโดรจีนเตตคาร์ดานอล พบว่าเมื่อเติม **45** เพียง 1 เปอร์เซ็นต์ ลงในน้ำมันทำให้

พื้นที่ของแถบคาร์บอนิลและเปอร์ออกไซด์ลดลง แสดงว่า **45** ลดการก่อตัวของผลิตภัณฑ์ออกซิเดชัน ในน้ำมันหล่อลื่นที่วิเคราะห์ได้อย่างมีนัยสำคัญ เมื่อคำนวณตามเทอร์โมแกรม TG นั้นพบว่า **45** (IPDT ที่ 268 °C) มีความเสถียรทางความร้อนมากกว่าบิวทิลไฮดรอกซีโทลูอีน **42** (IPDT ที่ 162 °C)



ภาพที่ 1.24 โครงสร้างของ 5- เอ็น -เพนทาเดซิล-2- เทิร์ต-บิวทิลฟีนอล **45** และเปรียบเทียบกับ สารต้านอนุมูลอิสระบิวทิลไฮดรอกซีโทลูอีน **42**

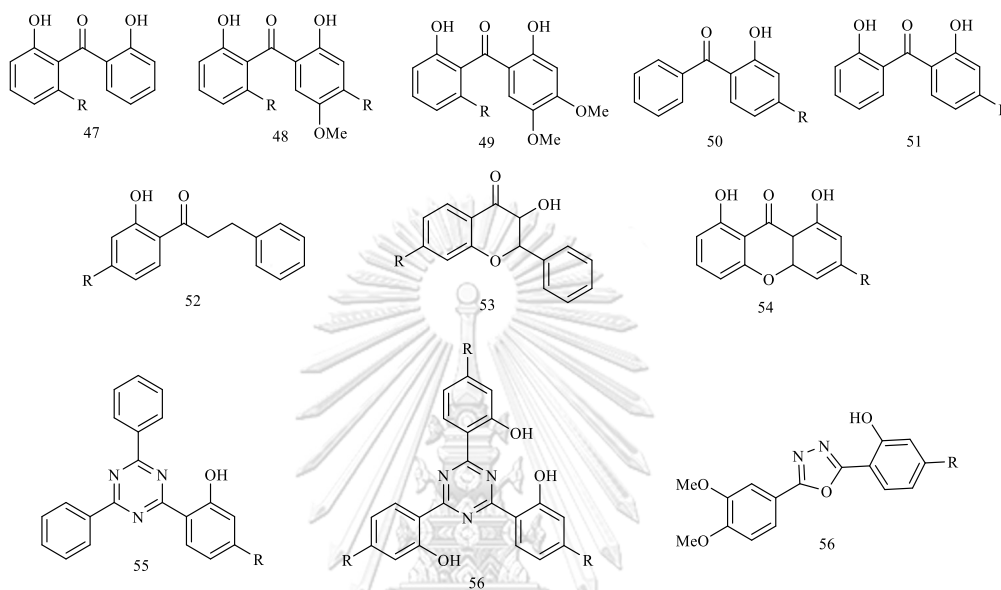
ในปี ค.ศ. 2015 Germana MS Paiva และคณะ [20] ทำการศึกษาเสถียรภาพทางความร้อนและจลนศาสตร์การสลายตัวของไฮโดรจิเนเตดคาร์ดานอล **7** และแอลคิลไฮโดรจิเนเตดคาร์ดานอล (AHC) **6** โดยมีโครงสร้างแสดงดังภาพที่ 1.25 โดยใช้เทอร์โมกราวิเมเตอร์ (TG/DTG) เปรียบเทียบกับสารต้านอนุมูลอิสระทางการค้า คือ บิวทิลไฮดรอกซีโทลูอีน (Butylated hydroxytoluene หรือเรียกย่อว่า BHT) พบว่าแอลคิลไฮโดรจิเนเตดคาร์ดานอลมีพลังงานกระตุ้นสูงสุดที่ $83.02 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$ และเสถียรภาพทางความร้อนที่ $40.08 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$ ซึ่งเพิ่มสูงขึ้นเมื่อเทียบกับสารต้านอนุมูลอิสระทางการค้า



ภาพที่ 1.25 โครงสร้างของไฮโดรจิเนเตดคาร์ดานอล แอลคิลไฮโดรจิเนเตดคาร์ดานอล (AHC) และบิวทิลไฮดรอกซีโทลูอีน (BHT)

ในปี ค.ศ. 2019 Kennedy J. Ngwira [21] และคณะ ได้ใช้ไฮโดรจิเนเตดคาร์ดานอล หรือ กรดอนุคาร์ดิกเป็นสารตั้งต้น ในการสังเคราะห์สีย้อมกลุ่มไฮดรอกซีเบนโซฟีโนน (**47**, **48**, **49**, **50**, **51**) แซนโทน (**54**) ไตรอาซีน (**55**, **56**) และฟลาโวน (**52**, **53**, **54**) ทั้งหมด 11 ตัว แสดงดังภาพที่ 1.26 เพื่อจะนำไปใช้เป็นตัวดูดซับรังสียูวีโดยใช้เทคนิคยูวีสเปกโทรสโกปีในการตรวจสอบ จากการทดสอบพบว่าเบนโซฟีโนน **49**, **50**, และ **51** รวมทั้งไตรอาซีน **55** เป็นตัวเลือกที่เหมาะสมที่จะนำมาใช้เป็นตัวดูดซับรังสียูวีในครีมกันแดด เนื่องจาก **49** แสดงการดูดซับรังสี UVA ที่ดีเยี่ยม ด้วยค่า ϵ เท่ากับ $25,014 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ที่ 358 nm และ $34,096 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ที่ 287 nm ส่วนเบนโซฟีโนน **50** และ **51** พบการดูดซับที่ดีเยี่ยมในบริเวณ UVB ด้วยค่า ϵ เท่ากับ $47,909 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ และ $31,659 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ที่ 279 nm และ 282 nm สำหรับ **55** แสดงค่าการดูดกลืนรังสียูวีที่ดี

ที่สุดทั้งในบริเวณ UVA และ UVB ด้วยค่า ϵ จากการทดลอง เท่ากับ $21,452 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ที่ 300 nm และ $12,515 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ที่ 364 nm ซึ่งทำให้ **55** เป็นสารที่สามารถดูดซับรังสียูวีสเปกตรัมได้กว้าง อย่างไรก็ตาม UV ของสารประกอบอะโรมาติกที่มีพันธะไฮโดรเจนที่สังเคราะห์ขึ้น (**55**) มีลักษณะที่เป็น lipophilic หรือ amphiphilic ซึ่งเหมาะที่จะนำมาใช้เป็นสารกันแดด สี สารเคลือบหรือพอลิเมอร์ และการใช้งานอื่น ๆ ที่เกี่ยวข้อง

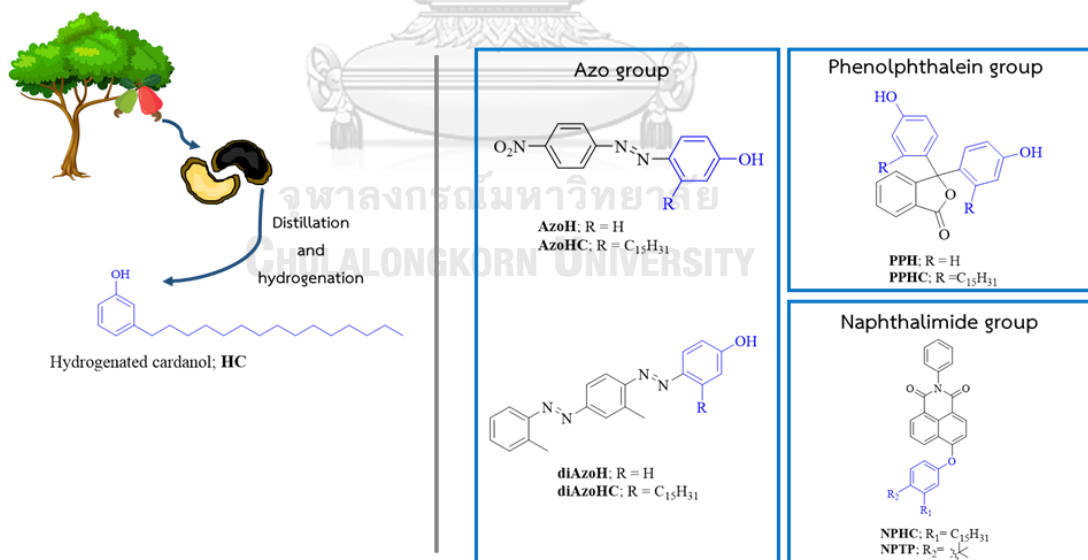


ภาพที่ 1.26 โครงสร้างของสารกลุ่มไฮดรอกซีเบนโซฟีโนน แซนโทน ไตรอาซีน และฟลาโวน ที่ใช้เป็น ตัวดูดซับยูวี

จากงานวิจัยที่กล่าวถึงไฮโดรจีนเตตคาร์ดานอลผู้วิจัยพบว่าไฮโดรจีนเตตคาร์ดานอลมีคุณสมบัติที่ดีหลายประการ เช่น สามารถละลายในตัวทำละลายที่มีขั้วต่ำ หรือไม่มีขั้ว มีเสถียรภาพทางความร้อน ซึ่งได้มีการนำมาประยุกต์ใช้เป็นสารต้านอนุมูลอิสระ เป็นตัวดูดซับยูวีเพื่อใช้เป็นสารกันแดด หรือสารเคลือบพอลิเมอร์ และอื่น ๆ อีกมากมาย แต่ยังไม่มีความวิจัยใดที่นำสารไฮโดรจีนเตตคาร์ดานอลนี้มาใช้เป็นสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียม ซึ่งผู้วิจัยเห็นว่าสารไฮโดรจีนเตตคาร์ดานอลนี้เป็นสารที่ได้จากธรรมชาติ และมีราคาถูก อีกทั้งยังสามารถละลายได้ดีในตัวทำละลายที่ไม่มีขั้ว และที่สำคัญมีเสถียรภาพสูง ซึ่งผู้วิจัยคาดว่าสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียมที่มีไฮโดรจีนเตตคาร์ดานอลเป็นองค์ประกอบนี้ จะช่วยให้สามารถละลายได้ในน้ำมันโดยตรง และหวังว่าจะมีเสถียรภาพในการเก็บรักษาได้ยาวนานขึ้นเพื่อช่วยแก้ปัญหาการเสื่อมสภาพในน้ำมัน

1.4 วัตถุประสงค์

ในปัจจุบันสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียมทั้งสีย้อมที่วิเคราะห์โดยการวัดสี (Colorimetric) และสีย้อมที่วิเคราะห์โดยการวัดการเรืองแสง (Fluorescent) โดยส่วนใหญ่จะมีการใช้คาร์ดานอลมาเป็นหมู่แทนที่ในโครงสร้าง เนื่องจากมีความเป็นไฮโดรโฟบิกที่สูง แต่อย่างไรก็ตาม คาร์ดานอลก็ยังเป็นสารผสม ซึ่งอาจจะทำให้เสถียรภาพลดลง อีกทั้งจะเห็นได้ว่าการสกัดด้วยสารทำให้เกิดสี/เรืองแสง (developing agent) จะได้เป็นสารละลายสองชั้น ซึ่งทำให้เกิดความยุ่งยากในการตรวจสอบ ดังนั้นผู้วิจัยจึงได้ทำการออกแบบและสังเคราะห์สีย้อม 3 กลุ่ม ได้แก่ กลุ่มเอโซ (AzoH, AzoHC, diAzoH และ diAzoHC) กลุ่มฟีนอล์ฟทาลีน (PPH และ PPHC) และกลุ่มแนฟทาลีไมด์ (NPHC และ NPTP) โดยใช้ไฮโดรจีนเตตคาร์ดานอล (HC) เป็นสารตั้งต้น แสดงผังแผนภาพที่ 1.5 เพื่อช่วยเพิ่มเสถียรภาพของสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียม และเปรียบเทียบกับสีย้อมที่ไม่มีอนุพันธ์ของไฮโดรจีนเตตคาร์ดานอล นอกจากนี้ผู้วิจัยนำสีย้อมทั้งหมดมาประยุกต์ใช้เป็นสารทำเครื่องหมายในน้ำมันชนิดต่าง ๆ โดยศึกษาความเข้ากันได้กับสารทำให้เกิดสีต่าง ๆ เพื่อให้ได้เป็นสารละลายเนื้อเดียวกัน ให้ง่ายต่อการตรวจสอบในภาคสนาม และไม่เกิดความคลาดเคลื่อนในการทดสอบ นอกจากนี้สีหรือการเรืองแสงที่เกิดขึ้นจะถูกตรวจสอบด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิล สเปกโทรสโกปี และเครื่องฟลูออโรมิเตอร์ ตามลำดับ และศึกษาเสถียรภาพของสีย้อมในน้ำมันตัวอย่างเป็นเวลาอย่างน้อย 60 วัน



แผนภาพที่ 1.4 โครงสร้างสีย้อมที่วางแผนสังเคราะห์เพื่อใช้เป็นสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียม

บทที่ 2

วิธีการดำเนินงาน

2.1 อุปกรณ์ และเครื่องมือ

- 2.1.1 ปีกเกอร์
- 2.1.2 ขวดกั้นกลม
- 2.1.3 หลอดทดลอง
- 2.1.4 กรวยสกัด
- 2.1.5 หลอดหยด
- 2.1.6 คอลัมน์
- 2.1.7 ซ้อนตักสาร
- 2.1.8 กระจบอกลง
- 2.1.9 แท่งแก้วคนสาร
- 2.1.10 กระจกทรง
- 2.1.11 กรวยแก้ว และกรวยบุชเนอร์
- 2.1.12 ขวดปรับปริมาตร
- 2.1.13 ขวดใสขนาด 3 mL
- 2.1.14 ทินเลเยอร์โครมาโทกราฟี แผ่นอะลูมิเนียมหนา 0.20 mm ฉาบซิลิกาเจล 60 F254
- 2.1.15 อ่างน้ำแข็ง
- 2.1.16 เครื่องปั๊มสุญญากาศ
- 2.1.17 เต้าให้ความร้อน
- 2.1.18 เครื่องระเหยตัวทำละลายแบบสุญญากาศ
- 2.1.19 เครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรมิเตอร์
- 2.1.20 เครื่องฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์
- 2.1.21 เครื่องแมสสเปกโตรมิเตอร์
- 2.1.22 เครื่องยูวี-วิสิเบิล สเปกโตรโฟโตมิเตอร์
- 2.1.23 เครื่องฟลูออโรมิเตอร์

2.2 สารเคมี

- 2.2.1 4-ไนโตรอนิซีน (4-Nitroaniline; NTAL)
- 2.2.2 ฟีนอล (Phenol; PN)
- 2.2.3 ไฮโดรจีเนเตด คาร์ดานอล (Hydrogenated cardanol; HC)

- 2.2.4 โซเดียมไนไตรท์ (Sodium nitrite; NaNO_2)
- 2.2.5 ออร์โท-อมีโนโทลูอีน (o-Aminotoluene; **AMT**)
- 2.2.6 พทาสิกแอนไฮไดรด์ (Phthalic anhydride; **PA**)
- 2.2.7 รีซอร์ซินอล (Resorcinol)
- 2.2.8 4-โบรมอ-เอ็น-ฟีนิล-1,8-แนฟทาลิไมด์ (4-bromo-n-phenyl-1,8-naphthalimide;

BrNP)

- 2.2.9 โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (Potassium hydroxide; **KOH**)
- 2.2.10 เอทานอล (Ethanol; **EtOH**)
- 2.2.11 เมทานอล (Methanol; **MeOH**)
- 2.2.12 กรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid; **HCl**)
- 2.2.13 กรดไตรฟลูออโรเมทาเนซัลโฟนิก (Trifluoromethanesulfonic acid; **TFMS**)
- 2.2.14 อะลูมิเนียมคลอไรด์ (Aluminium chloride; **AlCl₃**)
- 2.2.15 ไนโตรเบนซีน (Nitrobenzene)
- 2.2.16 โพแทสเซียมไบคาร์บอเนต (Potassium bicarbonate; **K₂CO₃**)
- 2.2.17 ไดเมทิลฟอร์มามิด (Dimethylformamide; **DMF**)
- 2.2.18 เอทิลอะซิเตต (Ethyl acetate; **EtOAc**)
- 2.2.19 ไดคลอโรมีเทน (Dichloromethane; **DCM**)
- 2.2.20 เฮกเซน (Hexane)
- 2.2.21 ไดเมทิลซัลฟอกไซด์ (Dimethyl sulfoxide; **DMSO**)
- 2.2.22 เอ็น-เมทิลไพร์โรลิโดน (N-Methylpyrrolidone; **NMP**)
- 2.2.23 เอ็น-บิวทานอล (n-butanol; **BuOH**)
- 2.2.24 ไอโซโพรพานอล (Isopropanol; **IPA**)
- 2.2.25 เอ็น-บิวทิลามีน (n-Butylamine; **BA**)
- 2.2.26 โพแทสเซียมเติร์ตบิวทอกไซด์ (Potassium tert-butoxide; **PTB**)
- 2.2.27 โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide; **NaOH**)
- 2.2.28 โซเดียมเติร์ตบิวทอกไซด์ (Sodium tert-butoxide; **STB**)
- 2.2.29 เตตระบิวทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (Tetrabutylammonium hydroxide;

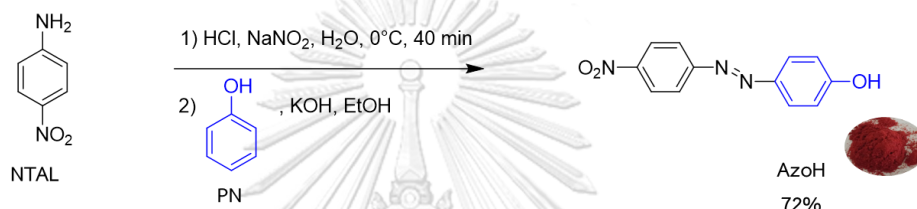
TBAH)

- 2.2.30 ไตรเมทิลามีน (Trimethylamine; **TEA**)
- 2.2.31 น้ำมันดีเซล
- 2.2.32 น้ำมันดีเซลพรีเมียม

- 2.2.33 น้ำมันดีเซล B0
- 2.2.34 น้ำมันดีเซล B10
- 2.2.35 น้ำมันแก๊สโซลีน
- 2.2.36 น้ำมันแก๊สโซฮอลล์ E20
- 2.2.37 น้ำมันแก๊สโซฮอลล์ E85
- 2.2.38 น้ำมันแก๊สโซฮอลล์ 91
- 2.2.39 น้ำมันก๊าด

2.3 วิธีการสังเคราะห์

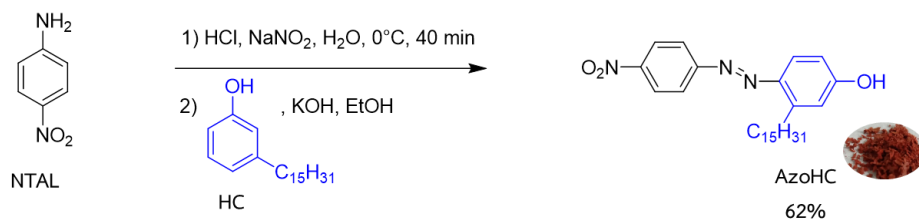
2.3.1 การสังเคราะห์สีย้อม AzoH



แผนภาพที่ 2.1 การสังเคราะห์สีย้อม AzoH

ผสม 4-ไนโตรอนิซีน (0.200 g, 2 eq.) ในกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น (2 mL) แล้วเติมสารละลายโซเดียมไนไตรท์ (0.100 g, 2 eq.) ในน้ำกลั่น (6 mL) ที่อุณหภูมิ 0 °C จะได้เป็นเกลือไดอะโซเนียม จากนั้นเติมสารละลายอัลคาไลน์ที่เตรียมได้จากโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (0.081 g, 2 eq.) ในเอทานอล (7 mL) ตามด้วยเติมฟีนอล (0.068 g, 1 eq.) ที่อุณหภูมิ 0 °C โดยทำการกวนของผสมอย่างต่อเนื่องที่อุณหภูมิ 0 °C เป็นเวลา 40 นาที จากนั้นนำตะกอนที่ได้มากรองแล้วล้างด้วยน้ำกลั่นเย็นซ้ำหลายครั้ง แล้วทำให้แห้ง จากนั้นทำให้บริสุทธิ์ด้วยเทคนิคคอลัมน์โครมาโทกราฟี (เอทิลอะซิเตต:เฮกเซน (3:1)) ได้ผลิตภัณฑ์ AzoH เป็นของแข็งสีแดง (0.048 g, 72%) สีย้อม AzoH: ¹H-NMR (500 MHz, (CD₃)₂CO) δ 8.40 (dd, *J* = 9.0, 2.5 Hz, 1H), 8.03 (dd, *J* = 9.0, 2.8 Hz, 1H), 7.91 (dd, *J* = 8.9, 2.1 Hz, 1H), 7.03 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H). ESI-HRMS: *m/z*: 244.0717 [M⁺] (calcd for [C₁₂H₉N₃O₃] 244.0965). FT-IR; 3425 (-OH), 1584, 1503 (C=C) cm⁻¹

2.3.2 การสังเคราะห์สีย้อม AzoHC

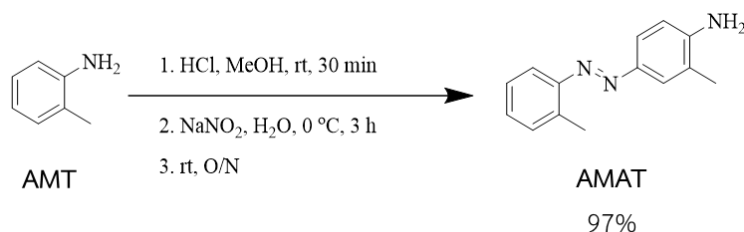


แผนภาพที่ 2.2 การสังเคราะห์สีย้อม AzoHC

ผสม 4-ไนโตรอนิลีน (0.200 g, 2 eq.) ในกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น (2 mL) แล้วเติมสารละลายโซเดียมไนไตรท์ (0.100 g, 2 eq.) ในน้ำกลั่น (6 mL) ที่อุณหภูมิ 0 °C จะได้เป็นเกลือไดอะโซเนียม จากนั้นเติมสารละลายอัลคาลีนที่เตรียมได้จากโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (0.081 g, 2 eq.) ในเอทานอล (7 mL) ตามด้วยเติมไฮโดรจีนเตตคาร์ดานอล (218 g, 1 eq.) ที่อุณหภูมิ 0 °C โดยทำการกวนของผสมอย่างต่อเนื่องที่อุณหภูมิ 0 °C เป็นเวลา 40 นาที จากนั้นนำตะกอนที่ได้มากรองแล้วล้างด้วยน้ำกลั่นเย็นซ้ำหลายครั้ง แล้วทำให้แห้ง จากนั้นทำให้บริสุทธิ์ด้วยเทคนิคคอลัมน์โครมาโทกราฟี (เอทิลอะซิเตต:เฮกเซน (3:1)) ได้ผลิตภัณฑ์ AzoHC เป็นของแข็งสีแดง (0.202 g, 62%)

สีย้อม AzoHC: ¹H-NMR (500 MHz, (CD₃)₂CO): δ 8.40 (dt, *J* = 4.7, 1.3 Hz, 2H), 8.06 – 8.02 (m), 7.75 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H), 6.90 (d, *J* = 2.6 Hz, 1H), 6.80 (dd, *J* = 8.9, 2.6 Hz, 1H), 3.16 – 3.09 (m, 2H), 1.72 – 1.63 (m, 2H), 1.41 – 1.16 (m, 43H), 0.87 – 0.81 (m, 5H). ¹³C-NMR (125 MHz, (CD₃)₂CO): δ (ppm) 13.5, 22.5, 28.5, 28.7, 28.8, 29.0, 29.2, 29.2, 29.3, 29.4, 29.5, 29.6, 31.1, 31.8, 32.2, 112.5, 114.3, 116.6, 117.3, 119.5, 123.1, 124.9, 144.0, 147.7, 148.2, 156.6, 162.2. ESI-HRMS: *m/z*: 454.3403 [M⁺] (calcd for [C₂₇H₃₉N₃O₃] 454.3064). FT-IR; 3410 (-OH), 2925, 2853 (C-H), 1597, 1521 (C=C) cm⁻¹

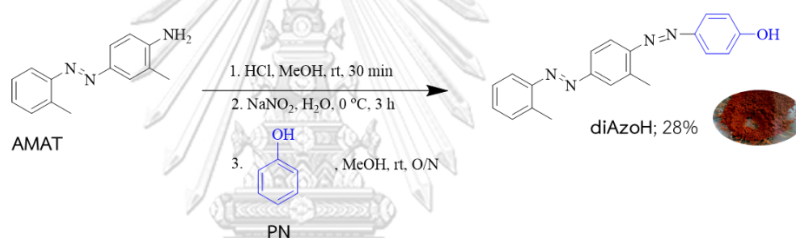
2.3.3 สังเคราะห์สาร 2-อะมิโนเอโซโทลูอิน (2-Aminoazotoluene; AMAT)



แผนภาพที่ 2.3 การสังเคราะห์ AMAT

ละลายออร์โท-อะมิโนโทลูอีน (2.0 g, 2 eq.) ในเมทานอล (1.72 mL) แล้วเติมกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น (1.16 mL) กวนของผสมด้วยแท่งแม่เหล็กที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 30 นาที จากนั้นทำให้ของผสมเย็นลงถึง 0 °C แล้วเติมสารละลาย 40% โซเดียมไนไตรท์ (0.97 g ในน้ำ 1.5 mL, 1.5 eq.) ที่ละลาย และกวนเป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากนั้นกวนของผสมที่อุณหภูมิห้องทิ้งไว้ข้ามคืน แล้วนำของผสมที่ได้มาสกัดด้วยสารละลายโซเดียมไบคาร์บอเนตกับไดคลอโรมีเทน นำชั้นสารละลายอินทรีย์มาคูดน้ำออกด้วยโซเดียมซัลเฟต นำไประเหยจนแห้ง แล้วทำให้บริสุทธิ์ด้วยเทคนิคคอลัมน์โครมาโทกราฟี (เอทิลอะซิเตต:เฮกเซน = 5:1) ได้ผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งสีส้ม (2.05 g, 97%) **AMAT**: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) δ 7.64 (s, 1H), 7.60 (dd, $J = 8.4, 2.3$ Hz, 1H), 7.55 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 7.31 (dd, $J = 7.4, 0.9$ Hz, 1H), 7.26 (td, $J = 7.3, 1.5$ Hz, 1H), 7.21 (td, $J = 8.0, 1.6$ Hz, 1H), 6.78 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 2.62 (s, 3H), 2.21 (s, 3H).

2.3.4 สังเคราะห์สีย้อม diAzoH

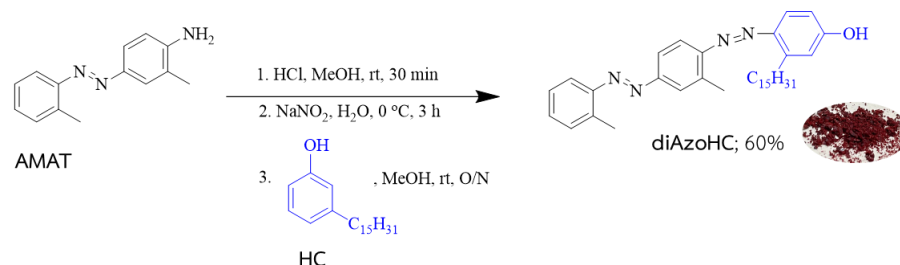


แผนภาพที่ 2.4 การสังเคราะห์สีย้อม diAzoHC

ละลาย 2-อะมิโนเอโซโทลูอีน (0.505 g, 1 eq.) ในเมทานอล (2 mL) แล้วเติมกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น (0.78 mL) กวนของผสมด้วยแท่งแม่เหล็กที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 30 นาที จากนั้นทำให้ของผสมเย็นลงถึง 0 °C แล้วเติมสารละลาย 40% โซเดียมไนไตรท์ที่ละลาย (0.27 g ในน้ำ 2.5 mL, 1.8 eq.) และกวนเป็นเวลา 3 ชั่วโมง จะได้เป็นเกลือไดอะโซเนียม จากนั้นเติมฟีนอล (0.250 g, 1.2 eq.) ที่ละลายในเมทานอล (8 mL) ลงในสารละลายเกลือไดอะโซเนียม จากนั้นกวนของผสมที่อุณหภูมิห้องทิ้งไว้ข้ามคืน โดยของผสมที่ได้จะตกตะกอนเป็นของแข็งสีแดง จากนั้นนำมากรอง ล้างด้วยน้ำกลั่นเย็น และทำให้แห้ง แล้วทำให้บริสุทธิ์ด้วยเทคนิคคอลัมน์โครมาโทกราฟี (เอทิลอะซิเตต:เฮกเซน = 5:1) ได้ผลิตภัณฑ์ **diAzoH** เป็นของแข็งสีแดง (0.205 g, 28%) สีย้อม **diAzoH**: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) δ 7.93 (d, $J = 1.5$ Hz, 1H), 7.90 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 7.83 (dd, $J = 8.6, 2.1$ Hz, 1H), 7.77 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 7.65 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 7.43 – 7.40 (m, 2H), 7.33 – 7.28 (m, 1H), 7.04 – 6.99 (m, 2H), 2.78 (s, 3H), 2.72 (s, 3H). ESI-HRMS: m/z :

331.1480 [M⁺] (calcd for [C₂₀H₁₈N₄O] 331.1553). FT-IR; 3410 (-OH), 1597, 1521 (C=C) cm⁻¹

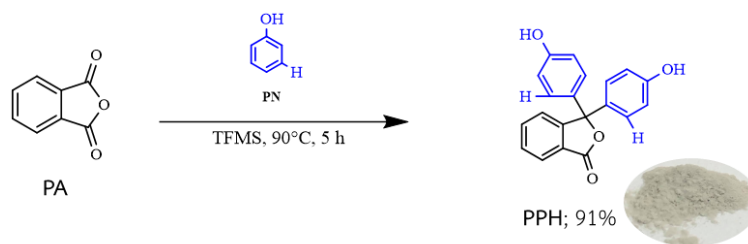
2.3.5 สังเคราะห์สีย้อม diAzoHC



แผนภาพที่ 2.5 การสังเคราะห์สีย้อม diAzoHC

ละลาย 2-อะมิโนเอโซโทลูอีน (0.474 g, 1 eq.) ในเมทานอล (3 mL) แล้วเติมกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น (0.20 mL) กวนของผสมด้วยแท่งแม่เหล็กที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 30 นาที จากนั้นทำให้ของผสมเย็นลงถึง 0 °C แล้วเติมสารละลาย 40% โซเดียมไนไตรท์ที่ละลาย (0.26 g ในน้ำ 2.5 mL, 1.2 eq.) และกวนเป็นเวลา 3 ชั่วโมง จะได้เป็นเกลือไดอะโซเนียม จากนั้นเติมไฮโดรจีนเตตคาร์ดานอล (0.770 g, 1.2 eq.) ที่ละลายในเมทานอล (5 mL) ลงในสารละลายเกลือไดอะโซเนียม จากนั้นกวนผสมที่อุณหภูมิห้องทิ้งไว้ข้ามคืน โดยของผสมที่ได้จะตกตะกอนเป็นของแข็งสีแดง จากนั้นนำมากรอง ล้างด้วยน้ำกลั่นเย็น และทำให้แห้ง แล้วทำให้บริสุทธิ์ด้วยเทคนิคคอลัมน์โครมาโทกราฟี (เอทิลอะซิเตต:เฮกเซน = 5:1) ได้ผลิตภัณฑ์ diAzoHC เป็นของแข็งสีแดง (0.685 g, 60%) สีย้อม diAzoHC: ¹H-NMR (500 MHz, (CD₃)₂CO) δ 7.94 (d, *J* = 1.4 Hz, 1H), 7.83 (dd, *J* = 8.6, 2.0 Hz, 1H), 7.75 (dd, *J* = 16.6, 8.7 Hz, 2H), 7.66 (dd, *J* = 8.4, 5.7 Hz, 1H), 7.41 (dd, *J* = 3.9, 0.9 Hz, 2H), 7.33 – 7.28 (m, 1H), 6.86 (dd, *J* = 16.5, 2.7 Hz, 1H), 6.77 (ddd, *J* = 16.9, 8.8, 2.7 Hz, 1H), 3.18 – 3.07 (m, 2H), 2.80 (d, *J* = 2.5 Hz, 6H), 2.73 (s, 3H), 1.70 (dt, *J* = 14.9, 7.3 Hz, 2H), 1.43 – 1.14 (m, 42H), 0.82 (t, *J* = 8.5 Hz, 5H). ¹³C-NMR (125 MHz, (CD₃)₂CO): δ (ppm) 13.5, 16.8, 17.0, 22.5, 28.5, 28.7, 28.9, 29.0, 29.2, 29.2, 29.3, 29.5, 29.5, 29.6, 31.1, 31.8, 32.2, 112.5, 114.2, 115.1, 116.4, 116.6, 117.3, 120.7, 126.3, 126.6, 131.5, 138.4, 138.4, 144.8, 146.6, 150.7, 152.3, 153.3, 161.3. ESI-HRMS: *m/z*: 541.3769 [M⁺] (calcd for [C₃₅H₄₈N₄O] 541.3901). FT-IR; 3329 (-OH), 2916, 2848 (C-H), 1586, 1464 (C=C) cm⁻¹

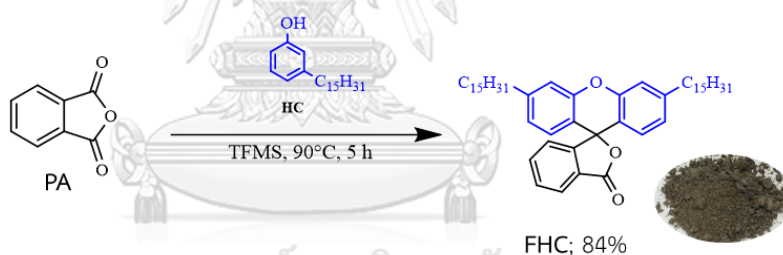
2.3.6 สังเคราะห์สีย้อม PPH



แผนภาพที่ 2.6 การสังเคราะห์สีย้อม PPH

ผสมสารพthalicแอนไฮไดรต์ (0.500 g, 1 eq.) กับฟีนอล (0.635g, 2 eq.) ในกรดไตรฟลูออโรเมเทนซัลโฟนิก (2 mL) กวนสารละลายที่อุณหภูมิ 90 °C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง จากนั้นนำสารที่ได้มาตกผลึกด้วยเมทานอลกับน้ำ จะได้ผลิตภัณฑ์ PPH เป็นของแข็งสีขาวอมเหลือง (0.978 g, 91%) สีย้อม PPH: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) δ 7.86 (dd, $J = 7.7, 0.7$ Hz, 1H), 7.81 – 7.75 (m, 1H), 7.69 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.61 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H), 7.15 – 7.11 (m, 4H), 6.82 – 6.77 (m, 4H). FT-IR; 3386 (-OH), 1732 (C=O) cm^{-1}

2.3.7 สังเคราะห์สีย้อม FHC

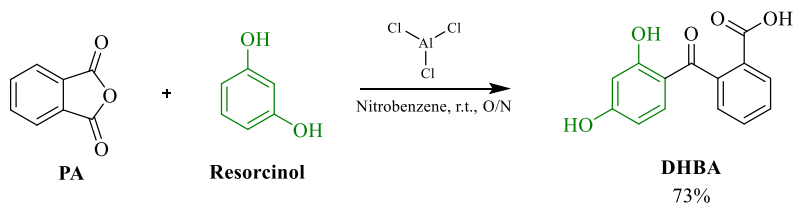


แผนภาพที่ 2.7 การสังเคราะห์สีย้อม FHC

ผสมสารพthalicแอนไฮไดรต์ (0.200, 1 eq.) กับไฮโดรจีนเตตคาร์ดานอล (1.028 g, 2 eq.) ในกรดไตรฟลูออโรเมเทนซัลโฟนิก (1 mL) กวนสารละลายที่อุณหภูมิ 90°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง จากนั้นนำสารที่ได้มาสกัดด้วยเอทิลอะซิเตตกับน้ำ แล้วนำชั้นสารละลายอินทรีย์มาดูดน้ำออกด้วยโซเดียมซัลเฟต แล้วนำไประเหยให้แห้ง และทำให้บริสุทธิ์ด้วยเทคนิคคอลัมน์โครมาโทกราฟี (เอทิลอะซิเตต:เฮกเซน = 2:1) จะได้ผลิตภัณฑ์ FHC เป็นของแข็งสีเทาเข้ม (0.817 g, 84%) สีย้อม FHC: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) δ 7.99 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 7.77 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H), 7.72 (t, $J = 7.1$ Hz, 1H), 7.24 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H), 7.16 (s), 6.95 (dd, $J = 8.1, 1.2$ Hz, 2H), 6.73 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 2.67 – 2.61 (m, 4H), 1.67 – 1.58 (m, 4H), 1.28 (d, $J = 31.3$ Hz, 56H), 0.84 (q,

$J = 6.6$ Hz, 7H). ESI-HRMS: m/z : 721.5553 [M^+] (calcd for $[C_{50}H_{72}O_3]$ 721.5627). FT-IR; 2925, 2853 (C-H), 1773 (C=O) cm^{-1}

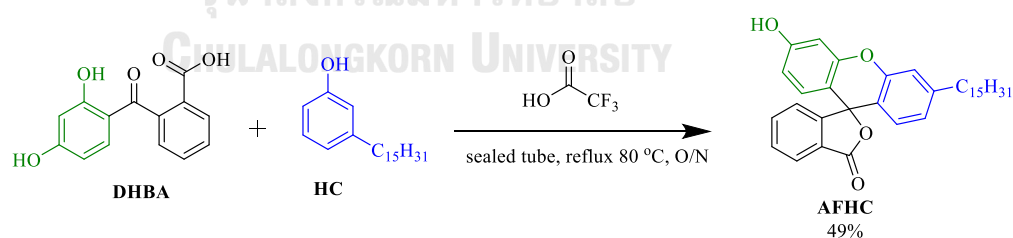
2.3.8 สังเคราะห์ DHBA



แผนภาพที่ 2.8 การสังเคราะห์ DHBA

เติมอะลูมิเนียมคลอไรด์ (1.00 g, 2.2 eq.) ลงในสารละลายพทาสิกแอนไฮไดรด์ (0.500, 1.2 eq.) และรีซอร์ซินอล (0.360 g, 1 eq.) ในไนโตรเบนซีน (5.6 mL) ในสถานะแก๊สไนโตรเจน โดยกวนปฏิกิริยาที่ไว้ข้ามคืนที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นนำของผสมที่ได้มาเทใส่ลงในสารละลายสองชั้น ซึ่งเตรียมจากเฮกเซน (19 mL) และสารละลายกรดไฮโดรคลอริก (0.5 M, 25 mL) โดยกวนอย่างแรงเป็นเวลา 2 ชั่วโมง จะได้เป็นตะกอนสีเหลือง จากนั้นนำไปกรอง และนำตะกอนไปตกผลึกด้วยเมทานอลกับน้ำ จะได้ผลิตภัณฑ์ DHBA เป็นของแข็งสีขาวอมเหลือง (0.530 g, 73%) DHBA: 1H -NMR (500 MHz, $(CD_3)_2CO$) δ 8.10 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.74 (dd, $J = 11.2, 3.7$ Hz, 1H), 7.69 – 7.63 (m, 1H), 7.43 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H), 6.97 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H), 6.36 (d, $J = 2.2$ Hz, 1H), 6.30 (dd, $J = 8.7, 2.3$ Hz, 1H).

2.3.9 สังเคราะห์สีย้อม AFHC

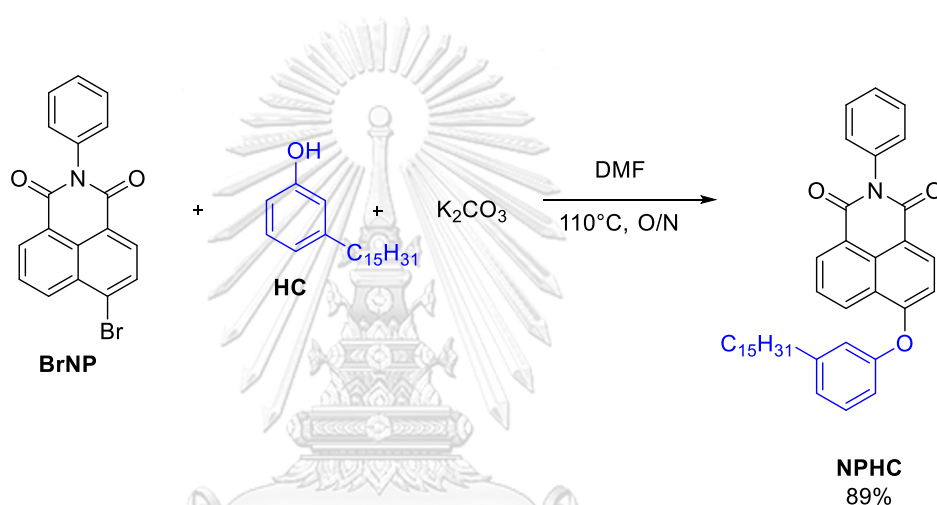


แผนภาพที่ 2.9 การสังเคราะห์สีย้อม AFHC

ผสมสาร DHBA (0.038 g, 1 eq.) ที่สังเคราะห์ได้จากข้อ 2.3.8 กับไฮโดรจีนเตตคาร์ดานอล (0.206 g, 5 eq.) ในกรดไตรฟลูออโรอะซิติก (1 mL) โดยกวนที่ไว้ข้ามคืนที่อุณหภูมิ 80 °C จากนั้นนำมาสกัดด้วยน้ำกับเอทิลอะซิเตต นำชั้นสารละลายอินทรีย์ดูดนํ้าออกด้วยโซเดียมซัลเฟต จากนั้นนำไประเหยให้แห้ง และทำให้สารบริสุทธิ์ด้วยเทคนิคคอลัมน์โครมาโทกราฟี (อัตราส่วนเอทิลอะซิเตต:เฮกเซน = 1:1) จะได้ผลิตภัณฑ์ AFHC เป็นของแข็งสีน้ำตาลอมเหลือง (0.034 g,

49%) สีย้อม AFHC: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) δ 7.97 (dt, $J = 7.6, 0.9$ Hz, 1H), 7.78 (td, $J = 7.5, 1.2$ Hz, 1H), 7.71 (td, $J = 7.5, 0.9$ Hz, 1H), 7.24 (dt, $J = 7.8, 0.8$ Hz, 1H), 7.14 (d, $J = 1.7$ Hz, 1H), 6.94 (dd, $J = 8.1, 1.7$ Hz, 1H), 6.74 (d, $J = 2.3$ Hz, 1H), 6.69 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 6.64 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H), 6.60 (dd, $J = 8.7, 2.3$ Hz, 1H), 2.69 – 2.57 (m, 2H), 1.67 – 1.57 (m, 3H), 1.26 (t, $J = 6.1$ Hz, 74H), 0.84 (td, $J = 6.9, 2.5$ Hz, 17). ESI–HRMS: m/z : 527.3526 [M^+] (calcd for 527.3156 [$\text{C}_{35}\text{H}_{42}\text{O}_4$])

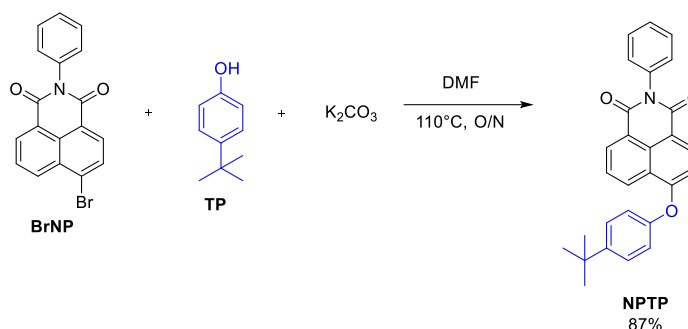
2.3.10 สังเคราะห์สีย้อม NPHC



แผนภาพที่ 2.10 การสังเคราะห์สีย้อม NPHC

ผสม 4-โบรมอ-เอ็น-ฟีนิล-1,8-แนฟทาลิไมด์ [22] (0.200 g, 1.5 eq.) ไฮโดรจีนเตดคาร์ดา นอล (0.115 g, 1 eq.) และโพแทสเซียมคาร์บอเนต (0.156 g, 3 eq.) ในไดเมทิลฟอร์มาไมด์ (5 mL) แล้วกวนทิ้งไว้ข้ามคืนที่อุณหภูมิ 110°C จากนั้นนำของผสมที่ได้มาเทลงในน้ำแข็ง หรือน้ำ จะเกิดสาร ตกตะกอนออกมาจากนั้นนำไปกรอง ล้างตะกอนด้วยน้ำ แล้วทำให้บริสุทธิ์ด้วยเทคนิคคอลัมน์โคร มาโทกราฟี (เอทิลอะซิเตต:เฮกเซน = 3:1) ได้ผลิตภัณฑ์ NPHC เป็นของแข็งสีขาวอมเหลือง (0.102 g, 89%) สีย้อม NPHC: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 8.76 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 8.70 (d, $J = 7.3$ Hz, 1H), 8.49 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 7.83 – 7.78 (m, 1H), 7.54 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H), 7.47 (d, $J = 13.8$ Hz, 1H), 7.38 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.33 – 7.29 (m, 2H), 7.12 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H), 7.01 (d, $J = 11.6$ Hz, 2H), 6.93 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 2.67 – 2.62 (m, 2H), 1.67 – 1.58 (m, 2H), 1.27 (d, $J = 36.0$ Hz, 31H), 0.86 (t, $J = 7.0$ Hz, 4H). ESI–HRMS: m/z : 576.3460 [M^+] (calcd for [$\text{C}_{39}\text{H}_{45}\text{NO}_3$] 576.3460).

2.3.11 สังเคราะห์สีย้อม NPTP



แผนภาพที่ 2.11 การสังเคราะห์สีย้อม NPTP

ผสม 4-โบรมอ-เอ็น-ฟินิล-1,8-แนฟทาลิไมด์ (0.200 g, 1.5 eq.) 4-(เติร์ต-บิวทิล)ฟีนอล (0.057 g, 1 eq.) และโพแทสเซียมคาร์บอเนต (0.156 g, 3 eq.) ในไดเมทิลฟอร์มาไมด์ (3 mL) ในไดเมทิลฟอร์มาไมด์ แล้วกวนทิ้งไว้ข้ามคืนที่อุณหภูมิ 110°C จากนั้นนำของผสมที่ได้มาเทลงในน้ำแข็งหรือน้ำ จะเกิดสารตกตะกอนออกมาจากนั้นนำไปกรอง ล้างตะกอนด้วยน้ำ แล้วทำให้บริสุทธิ์ด้วยเทคนิคคอลัมน์โครมาโทกราฟี (เอทิลอะซิเตต:เฮกเซน = 3:1) ได้ผลิตภัณฑ์ NPTP เป็นของแข็งสีขาวอมเหลือง (0.049 g, 87%) สีย้อม NPTP: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 8.77 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 8.71 – 8.68 (m, 1H), 8.48 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 7.83 – 7.78 (m, 1H), 7.54 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H), 7.48 (t, $J = 9.1$ Hz, 3H), 7.31 (dd, $J = 8.3, 1.1$ Hz, 2H), 7.12 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 6.94 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 1.37 (s, 9H). ESI-HRMS: m/z : 422.1906 [M^+] (calcd for $[\text{C}_{28}\text{H}_{23}\text{NO}_3]$ 422.1751).

2.4 การทดสอบสีย้อมเพื่อใช้เป็นสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียม

2.4.1 การละลายของสีย้อม AzoH, AzoHC, diAzoHC, PPH, FHC, AFHC, NPHC และ NPTP ในตัวทำละลายอินทรีย์ชนิดต่าง ๆ และในน้ำมันปิโตรเลียม

ชั่งสีย้อม AzoH, AzoHC, diAzoHC, PPH, FHC, AFHC, NPHC และ NPTP 15 mg ลงในรหลอดเซนติฟิวขนาด 1.5 mL และค่อย ๆ เติมตัวทำละลายต่าง ๆ ดังนี้ เมทานอล (MeOH) เอทานอล (EtOH) เอทิลอะซิเตต (EtOAc) ไดคลอโรมีเทน (DCM) เฮกเซน (Hexane) ไดเมทิลซัลฟอกไซด์ (DMSO) และเอ็น-เมทิลไพร์โรลิโดน (NMP) และในน้ำมันปิโตรเลียมสองชนิด คือ น้ำมันดีเซลและแก๊สโซลีน จนสารละลายหมด และบันทึกปริมาณตัวทำละลายที่ใช้ เพื่อคำนวณหาความสามารถในการละลายของสีย้อมแต่ละชนิดในตัวทำละลายชนิดต่าง ๆ

2.4.2 การเตรียมสีย้อม **AzoHC**, **diAzoHC** และ **AFHC** ในน้ำมันปิโตรเลียม เพื่อนำมาใช้เป็นสารทำเครื่องหมายในน้ำมันปิโตรเลียม

ซึ่งสีย้อม 20 mg ทำการละลายและปรับปริมาตรด้วยน้ำมันปิโตรเลียมในขวดปรับปริมาตรขนาด 100 mL จะได้สต็อกของสีย้อมในน้ำมันปิโตรเลียมที่ความเข้มข้น 200 ppm จากนั้นทำการเจือจางสารละลายสีย้อมให้ได้ความเข้มข้น 1, 2, 3, 4, 5, 10, 20, 30 และ 40 ppm ในขวดปรับปริมาตรขนาด 20 mL ด้วยการปิเปตจากสต็อกของสีย้อมในน้ำมันปิโตรเลียมปริมาตร 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0 และ 4.0 mL ตามลำดับ

2.4.3 การศึกษาสีย้อมกลุ่มเอโซ (**AzoHC**, **diAzoHC**) เพื่อนำไปใช้เป็นสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียม

2.4.3.1 การศึกษาชนิดของเบสที่ใช้เป็นสารทำให้เกิดสี (Color developing agent) ในน้ำมันดีเซลที่มีการเติมสีย้อม **AzoHC** และ **diAzoHC**

เตรียมน้ำมันดีเซลที่มีการเติม **AzoHC** และ **diAzoHC** ที่ความเข้มข้น 10 ppm มาทดสอบเบสทั้งหมด 7 ชนิด ได้แก่ เอ็น-บิวทิลามีน (n-Butylamine; **BA**), โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (Potassium hydroxide; **KOH**), โพแทสเซียมเตอร์ทิวทอกไซด์ (Potassium tert-butoxide; **PTB**), โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide; **NaOH**), โซเดียมเตอร์ทิวทอกไซด์ (Sodium tert-butoxide; **STB**), เตตระบิวทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (Tetrabutylammonium hydroxide; **TBAH**) และไตรเมทิลามีน (Trimethylamine; **TEA**) ที่ความเข้มข้น 1 M ในตัวทำละลายเอ็น-บิวทานอล (**BuOH**) โดยเติมในอัตราส่วนระหว่างน้ำมันปิโตรเลียมต่อสารละลายเบสทำให้เกิดสี เท่ากับ 1:1 โดยปริมาตร

2.4.3.1 การศึกษาชนิดตัวละลายของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้เป็นสารทำให้เกิดสีในน้ำมันดีเซลที่มีการเติมสีย้อม **AzoHC** และ **diAzoHC**

ซึ่งสารโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 0.56 g ลงในในขวดปรับปริมาตร 10 mL แล้วทำการละลายและปรับปริมาตรด้วยตัวทำละลายทั้งหมด 5 ชนิด ได้แก่ เมทานอล (**MeOH**) เอทิลอะซิเตต (**EtOAc**) บิวทานอล (**BuOH**) ไดคลอโรมีเทน (**DCM**) และ ไอโซโพรพานอล (**IPA**) จากนั้นเติมลงในน้ำมันดีเซลที่มีการเติม **AzoHC** และ **diAzoHC** ที่ความเข้มข้น 10 ppm ในอัตราส่วนระหว่างน้ำมันปิโตรเลียมต่อสารละลายเบสทำให้เกิดสี เท่ากับ 1:1 โดยปริมาตร

2.4.3.3 การศึกษาความเข้มข้นของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้เป็นสารทำให้เกิดสีในน้ำมันดีเซลที่มีการเติมสีย้อม AzoHC และ diAzoHC

ชั่งสารโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 0.056, 0.120 และ 0.56 g ลงในขวดปรับปริมาตร 10 mL จากนั้นทำการละลายและปรับปริมาตรด้วยตัวทำละลายไอโซโพรพานอล จะได้สารละลายที่มีความเข้มข้น 0.1, 0.5 และ 1.0 M จากนั้นเติมลงในน้ำมันดีเซลที่มีการเติม AzoHC และ diAzoHC ที่ความเข้มข้น 40 ppm ในอัตราส่วนระหว่างสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่อน้ำมันดีเซลเท่ากับ 1:1 โดยปริมาตร และนำไปตรวจวัดด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรมิเตอร์

2.4.3.4 การศึกษาความเข้มข้นของสีย้อม AzoHC และ diAzoHC ในน้ำมันดีเซลต่อการเปลี่ยนสีเมื่อเติมสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์

นำน้ำมันดีเซลที่มีสีย้อม AzoHC และ diAzoHC ที่ความเข้มข้นในช่วง 0-40 ppm ซึ่งเตรียมจากข้อ 2.4.2 ไปตรวจวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ ทั้งก่อนและหลังเติมสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (1 M) ในไอโซโพรพานอล ในอัตราส่วนระหว่างน้ำมันดีเซลต่อสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ เท่ากับ 1:1 โดยปริมาตร

2.4.3.5 การนำสีย้อม AzoHC และ diAzoHC มาทำเป็นสารทำเครื่องหมายในน้ำมันชนิดต่าง ๆ ที่มีจำหน่ายในท้องตลาด

นำน้ำมันปิโตรเลียมทั้งหมด 8 ชนิด ได้แก่ น้ำมันดีเซล ดีเซลพรีเมียม ดีเซล B0 ดีเซล B10 แก๊สโซลีน แก๊สโซฮอล์ E85 แก๊สโซฮอล์ 91 และน้ำมันก๊าด ที่มีสีย้อม AzoHC และ diAzoHC ที่ความเข้มข้น 0 และ 40 ppm ซึ่งเตรียมจากข้อ 2.4.2 ไปตรวจวัดด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ ทั้งก่อนและหลังเติมสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (1 M) ในไอโซโพรพานอล ในอัตราส่วนระหว่างน้ำมันดีเซลต่อสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ เท่ากับ 1:1 โดยปริมาตร

2.4.3.6 การศึกษาเสถียรภาพของ AzoHC และ diAzoHC ในน้ำมันดีเซล

เตรียมสีย้อม AzoHC และ diAzoHC ในน้ำมันดีเซล ที่ความเข้มข้น 40 ppm ซึ่งเตรียมจากข้อ 2.4.2 แล้วเก็บรักษาไว้ในสภาวะอุณหภูมิห้อง จากนั้นทำการตรวจวัดด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ ณ เวลาเริ่มต้น 1 เดือน และ 2 เดือนหลังการเก็บรักษา ทั้งก่อนและหลังเติมสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (1 M) ในไอโซโพรพานอล ในอัตราส่วนระหว่างน้ำมันดีเซลต่อสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ เท่ากับ 1:1 โดยปริมาตร

2.4.4 การศึกษาสีย้อมกลุ่มฟลูออเรสซิน (AFHC) มาเป็นสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียม

2.4.4.1 การศึกษาชนิดตัวทำละลายของเบสที่ใช้เป็นสารทำให้เกิดการเรืองแสง (developing agent) ของสีย้อม AFHC ในน้ำมันดีเซลพรีเมียม

ชั่งสารโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 0.056 g ลงในขวดปรับปริมาตร 10 mL แล้วทำการละลายและปรับปริมาตรด้วยตัวทำละลายทั้งหมด 2 ชนิด ได้แก่ บิวทานอล (BuOH) และ ไอโซโพรพานอล (IPA) จากนั้นเติมลงในน้ำมันดีเซลพรีเมียมที่มีการเติม AFHC ที่ความเข้มข้น 40 ppm (เตรียมจากข้อ 2.4.2) ในอัตราส่วนระหว่างน้ำมันปิโตรเลียมต่อสารละลายเบส เท่ากับ 1:1 โดยปริมาตร และนำไปตรวจวัดด้วยเครื่องฟลูออโรมิเตอร์ โดยใช้รังสีกระตุ้นที่ 457 nm และ PMT เท่ากับ 700

2.4.4.2 การศึกษาความเข้มข้นของสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้เป็นสารทำให้เรืองแสงในน้ำมันดีเซลพรีเมียมที่มีการเติมสีย้อม AFHC

ชั่งสารโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 0.0056, 0.012, 0.056, 0.120 และ 0.56 g ลงในขวดปรับปริมาตร 10 mL จากนั้นทำการละลายและปรับปริมาตรด้วยตัวทำละลายบิวทานอล หรือไอโซโพรพานอล จะได้สารละลายที่มีความเข้มข้น 0.01, 0.05, 0.1, 0.5 และ 1.0 M จากนั้นเติมลงในน้ำมันดีเซลพรีเมียมที่มีการเติมสีย้อม AFHC ที่ความเข้มข้น 40 ppm ในอัตราส่วนระหว่างสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ต่อน้ำมันดีเซลพรีเมียม เท่ากับ 1:1 โดยปริมาตร และไปตรวจวัดด้วยเครื่องฟลูออโรมิเตอร์ โดยใช้รังสีกระตุ้นที่ 457 nm และ PMT เท่ากับ 700

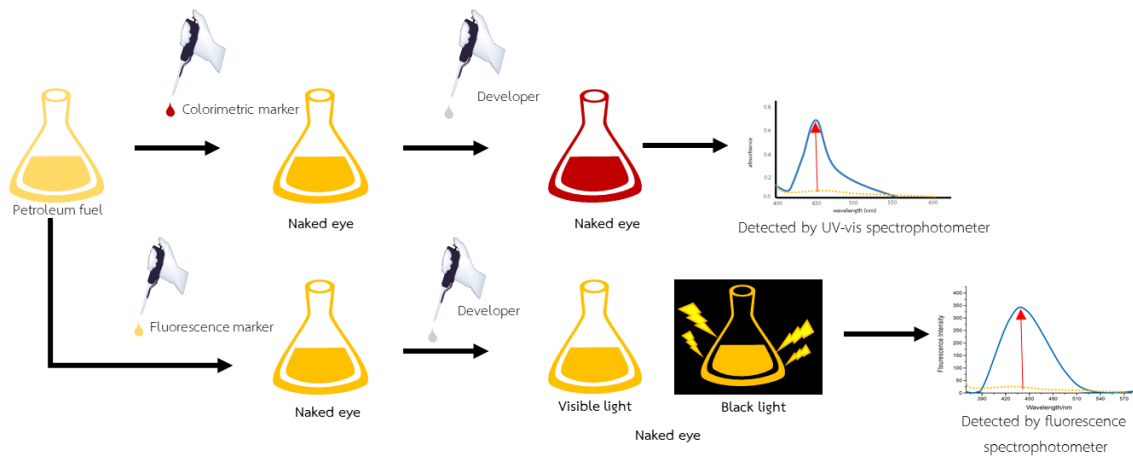
2.4.4.3 การศึกษาความเข้มข้นของสีย้อม AFHC ในน้ำมันดีเซลพรีเมียมและน้ำมันก๊าดต่อการเรืองแสงเมื่อเติมสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์

นำน้ำมันดีเซลพรีเมียมและน้ำมันก๊าดที่มีสีย้อม AFHC ที่ความเข้มข้นในช่วง 0-40 ppm ซึ่งเตรียมจากข้อ 2.4.2 ไปตรวจวัดด้วยเครื่องฟลูออโรมิเตอร์ โดยใช้รังสีกระตุ้นที่ 457 nm และ PMT เท่ากับ 700 ทั้งก่อนและหลังเติมสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (0.1 M) ในบิวทานอล ในอัตราส่วนระหว่างน้ำมันดีเซลต่อสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ เท่ากับ 1:1 โดยปริมาตร

บทที่ 3

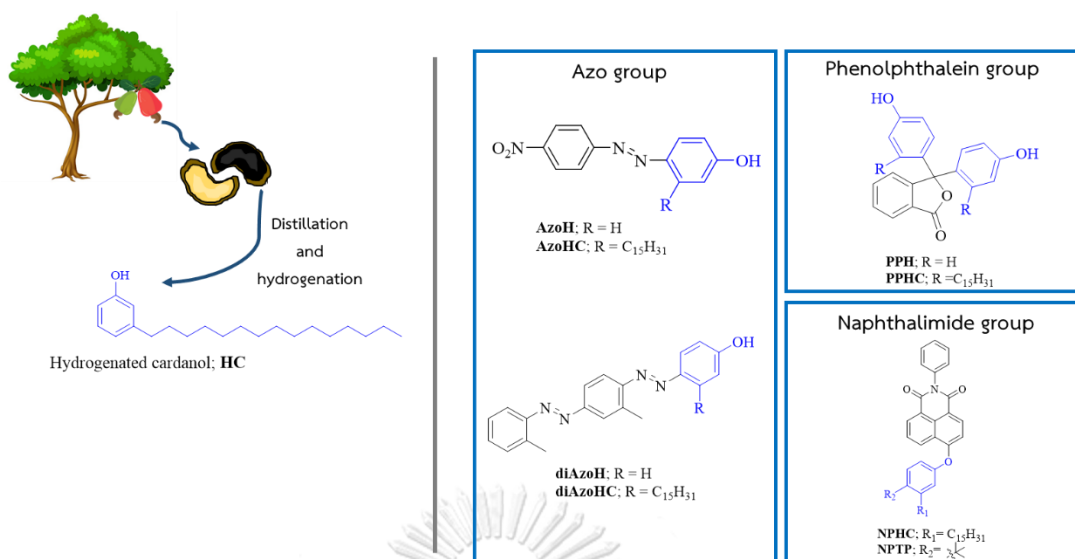
ผลการวิจัย และอภิปรายผลการวิจัย

ในปัจจุบันมีการผลิตน้ำมันเชื้อเพลิงที่เพิ่มสูงขึ้นตามความต้องการในการอุปโภคของมนุษย์ เพื่อใช้ในยานพาหนะ ซึ่งน้ำมันมีหลากหลายชนิด แต่ละชนิดมีการจัดเก็บภาชนะอกร และสรรพสามิต โดยมีอัตราภาษีที่สูงต่ำแตกต่างกันออกไปขึ้นอยู่กับชนิดของน้ำมัน จึงส่งผลให้เกิดการลักลอบนำเข้า หรือส่งออกน้ำมัน และการปลอมปนน้ำมันที่มีคุณภาพต่ำในน้ำมันที่มีคุณภาพสูง เพื่อใช้หลบเลี่ยงภาษี ซึ่งปัญหานี้ส่งผลกระทบต่อในภาคเศรษฐกิจ และรายได้หลักของภาครัฐเป็นจำนวนมาก อีกทั้งน้ำมันนี้อาจจะเสื่อมประสิทธิภาพแล้วส่งผลให้เครื่องยนต์เกิดความเสียหาย สารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียม (Petroleum markers) จึงถูกคิดค้นขึ้นมาเพื่อใช้ในการตรวจสอบคุณภาพน้ำมัน ในปัจจุบันมี 2 ชนิด คือ สารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียมที่วิเคราะห์โดยการวัดสี (Colorimetric petroleum marker) และสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียมที่วิเคราะห์โดยการวัดการเรืองแสง (Fluorescent petroleum marker) แสดงดังแผนภาพที่ 3.1 โดยทั้งสองชนิดเมื่อเติมลงไปลงในน้ำมันปิโตรเลียมจะไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง แต่เมื่อมีการเติมสารกระตุ้นจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลง (Developing agent) ในกรณีของสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียมที่วิเคราะห์โดยการวัดสี (ภาพที่ 3.1 บน) จะเกิดการเปลี่ยนแปลงสี ซึ่งสามารถมองเห็นได้ด้วยตาเปล่า อีกทั้งยังสามารถนำไปตรวจสอบด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิล สเปกโทรโฟโตมิเตอร์ เพื่อดูค่าการดูดกลืนแสงสูงสุด ในขณะที่สารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียมที่วิเคราะห์โดยการวัดการเรืองแสง (ภาพที่ 3.1 ล่าง) จะไม่สามารถมองเห็นการเปลี่ยนแปลงได้ด้วยตาเปล่าในสภาวะแสงปกติ แต่จะมองเห็นการเรืองแสงได้ในสภาวะแสงแบล็คไลท์ (Black light) หรือแสงในช่วงยูวี ซึ่งสามารถนำไปตรวจสอบเพื่อพิสูจน์การเรืองแสงได้โดยใช้เครื่องฟลูออโรมิเตอร์ อย่างไรก็ตาม สารทำเครื่องหมายที่มีในท้องตลาดมีราคาแพง และใช้งานได้ไม่สะดวกในภาคสนาม งานวิจัยนี้จึงจะเตรียมสารทำเครื่องหมายสำหรับปิโตรเลียมที่มีราคาถูก ใช้ในปริมาณที่น้อย และไม่ส่งผลเสียต่อเครื่องยนต์



แผนภาพที่ 3.1 วิธีการตรวจสอบน้ำมันโดยใช้สารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียมที่วิเคราะห์โดยการวัดสี (บน) และสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียมที่วิเคราะห์โดยการวัดการเรือง (ล่าง)

ในงานวิจัยนี้ได้เลือกใช้ไฮโดรจีนเตตคาร์ดานอล หรือคาร์ดานอลที่เติมไฮโดรเจนเป็นสารตั้งต้นในการเตรียมสีย้อมที่จะนำมาเตรียมเป็นสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียม เนื่องจากเป็นสารจากธรรมชาติที่ได้ในกระบวนการกลั่นของเหลวจากเมล็ดมะม่วงหิมพานต์ ซึ่งมีราคาถูก และหาได้ง่าย อีกทั้งโมเลกุลของไฮโดรจีนเตตคาร์ดานอลมีแอลคิลที่ประกอบด้วยคาร์บอน 15 ตัว ซึ่งมีคุณสมบัติไฮโดรโฟบิก และเป็นประโยชน์ช่วยให้สารสามารถละลายในน้ำมันตัวอย่างได้ดียิ่งขึ้น ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงทำการสังเคราะห์อนุพันธ์ของเอโซ (Azo) ฟีนอล์ฟทาลีน (Phenolphthalein) และแนฟทาลิไมด์ (Naphthalimide) โดยใช้ไฮโดรจีนเตตคาร์ดานอลเป็นสารตั้งต้นและเปรียบเทียบกับอนุพันธ์ของสารเหล่านั้นที่ไม่มีไฮโดรจีนเตตคาร์ดานอลเป็นหมู่แทนที่ และนำมาประยุกต์ใช้เป็นสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียม แสดงดังแผนภาพที่ 3.2



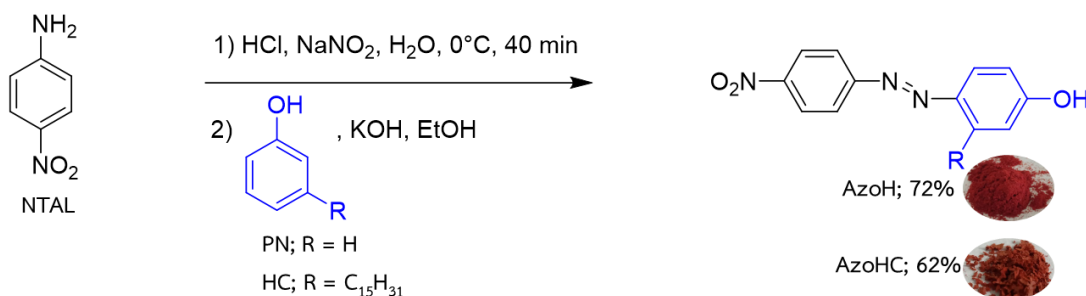
แผนภาพที่ 3.2 โครงสร้างสีย้อมที่วางแผนสังเคราะห์เพื่อใช้เป็นสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียม

3.1 การสังเคราะห์สีย้อม และพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค ¹H NMR และ Mass spectroscopy

3.1.1 การสังเคราะห์สีย้อมกลุ่มเอโซ

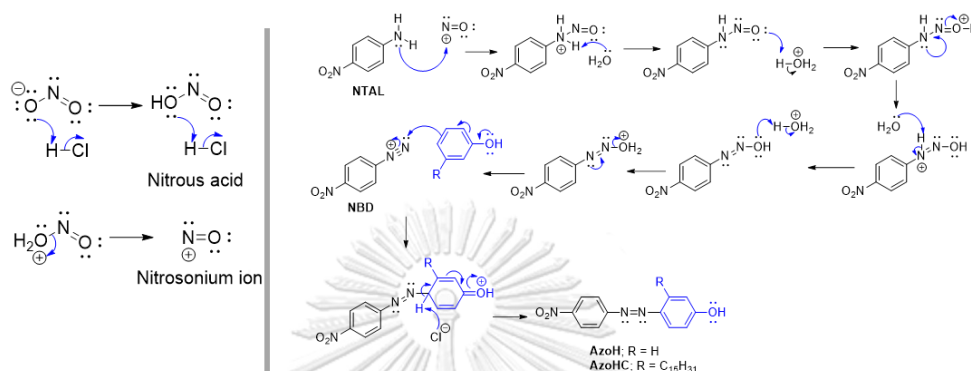
3.1.1.1 การสังเคราะห์ AzoH และ AzoHC

ในการสังเคราะห์ AzoH และ AzoHC ผู้วิจัยใช้ปฏิกิริยาไดอะโซไทเทชันแบบสองขั้นตอน (แสดงดังแผนภาพที่ 3.3) โดยขั้นแรกผู้วิจัยใช้ 4-ไนโตรอนิลีน (4-nitroaniline; NTAL) ที่มีจำหน่ายในท้องตลาดทำปฏิกิริยากับของผสมโซเดียมไนไตรท์ (Sodium nitrite; NaNO₂) ในกรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid; HCl) ที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียสเพื่อให้เกิดเกลือไดอะโซเนียมของ NTAL ได้เป็น NBD และทำปฏิกิริยาควบคู่กับฟีนอล (Phenol; PN) หรือ ไฮโดรจีนเตดคาร์ดานอล (Hydrogenated cardanol; HC) เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ AzoH และ AzoHC ที่มีร้อยละผลผลิตอยู่ที่ 72 และ 62 ตามลำดับ หลังจากการทำให้บริสุทธิ์ด้วยคอลัมน์โครมาโทกราฟี โดยผลิตภัณฑ์ทั้งสองชนิดที่ได้จะเป็นของแข็งสีแดง



แผนภาพที่ 3.3 การเตรียมสีย้อม AzoH และ AzoHC จาก NTAL

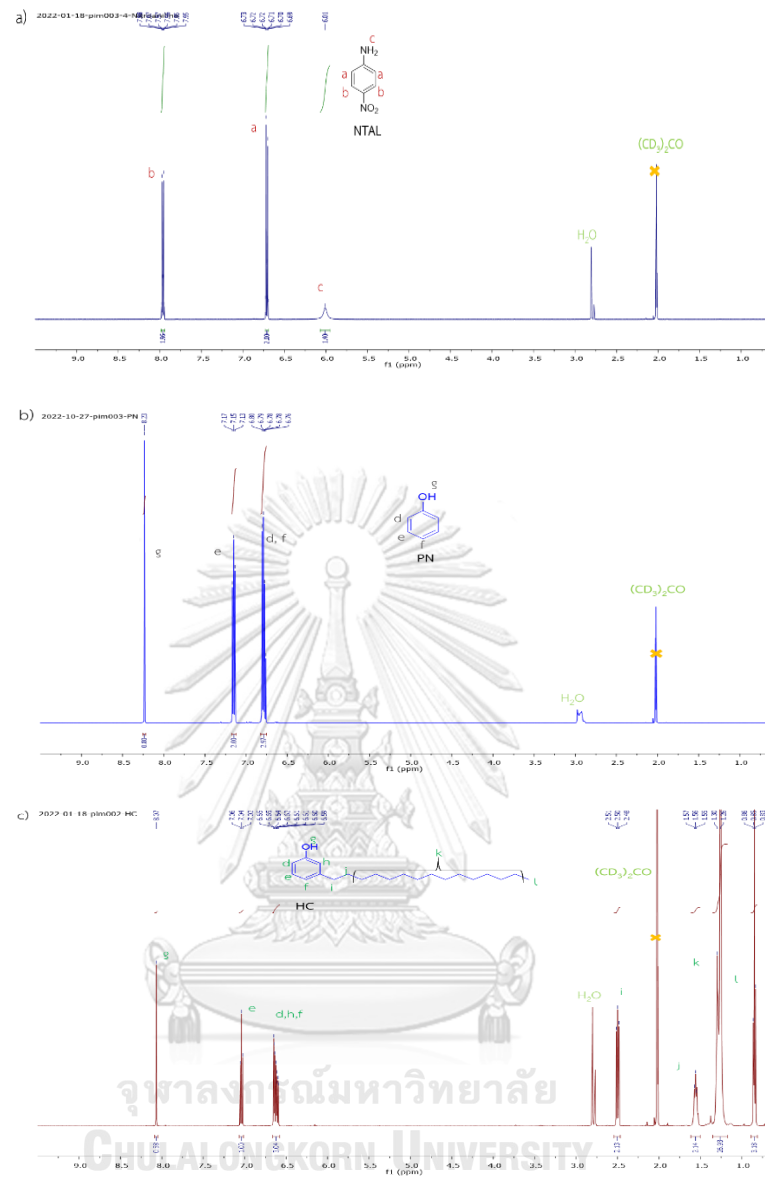
ผู้วิจัยได้อธิบายกลไกการเกิดปฏิกิริยาดังแผนภาพที่ 3.4 โดยขั้นแรก NaNO_2 ทำปฏิกิริยากับ HCl จะได้เป็นกรดไนตริก จากนั้นทำให้โมเลกุลน้ำหลุดออก ได้เป็นไนโตรโซเนียมไอออน จากนั้นไนโตรโซเนียมไอออนจะไปทำปฏิกิริยากับ NTAL เกิดเป็นเกลือไดอะโซเนียม NBD ตามด้วยปฏิกิริยาควบคู่กับ PN หรือ HC ผ่านกลไกปฏิกิริยาการแทนที่บนวงอะโรมาติกด้วยอิเล็กโตรไฟล์จะได้เป็นสีย้อม AzoH หรือ AzoHC ตามลำดับ



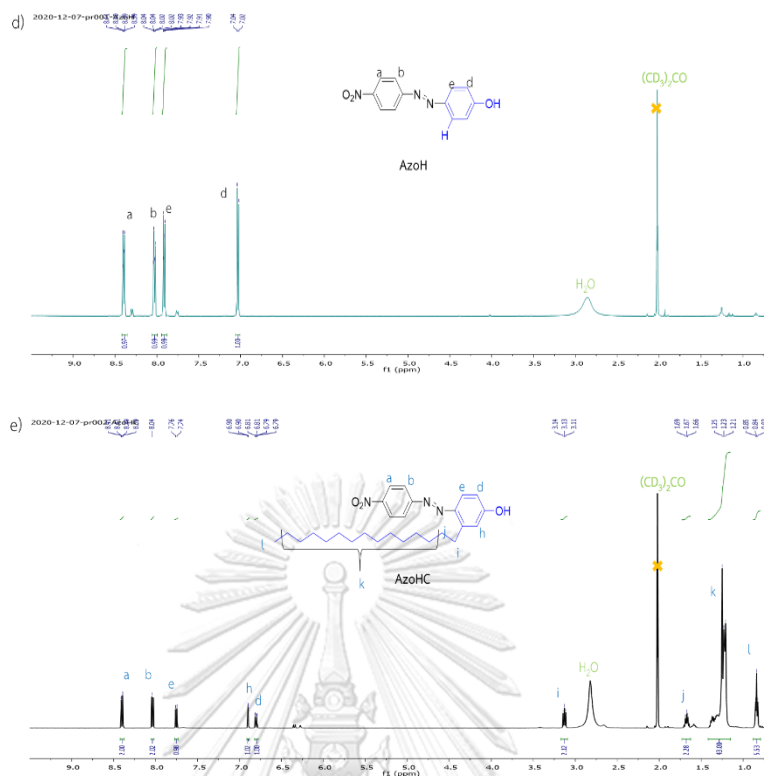
แผนภาพที่ 3.4 กลไกการเกิดปฏิกิริยาไดอะโซไทเซชันระหว่าง NTAL กับ PN หรือ HC

3.1.2 การพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค ^1H NMR สเปกโทรสโกปี

เพื่อเป็นการพิสูจน์โครงสร้างของทั้ง AzoH และ AzoHC ผู้วิจัยใช้เทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี เมื่อนำ ^1H -NMR สเปกตรัมของ AzoH และ AzoHC มาเปรียบเทียบกับสารตั้งต้น แสดงดังภาพที่ 3.1 เราพบว่าในกรณีของ AzoH ผู้วิจัยพบสัญญาณโปรตอนกลุ่มเอโซบนวงอะโรมาติกตำแหน่ง a, b, e และ d ในช่วงสัญญาณ 8.41-7.12 ppm ในขณะที่ AzoHC พบว่าเกิดการเลื่อนของสัญญาณลงไปเล็กน้อย ที่สัญญาณโปรตอนกลุ่มเอโซบนวงอะโรมาติกตำแหน่ง a, b, e, d และ h ในช่วงสัญญาณ 8.31-6.39 ppm และที่สำคัญผู้วิจัยยังตรวจพบสัญญาณโปรตอนกลุ่มแอลคิลบนสายโซ่ของ HC ตำแหน่ง i, j, k และ l ในช่วงสัญญาณ 3.14-0.83 ppm ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาการควบคู่ระหว่าง NTAL กับ HC ดังนั้นจึงสามารถยืนยันเอกลักษณ์ของโครงสร้าง AzoHC ได้

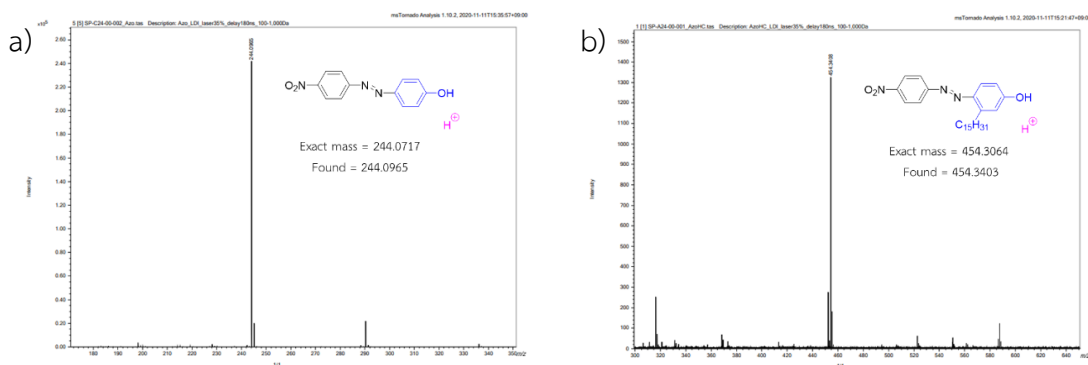


ภาพที่ 3.1 สเปกตรัม ^1H NMR ของ a) NTAL b) PN และ c) HC



ภาพที่ 3.2 สเปกตรัม ^1H NMR ของ d) AzoH และ e) AzoHC

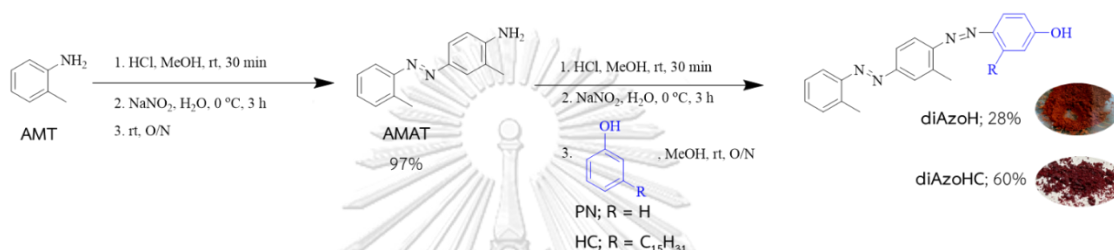
นอกจากนี้ผู้วิจัยยังได้ทำการยืนยันมวลโมเลกุลของ AzoH และ AzoHC ด้วยเทคนิคแมสสเปกโตรเมตรี (Mass spectrometry; MS) โดยสเปกตรัมของ AzoH แสดงดังภาพที่ 3.2a จากการตรวจวัดพบสัญญาณไอออนโมเลกุล $[\text{M}+\text{H}]^+$ ที่ 244.0965 ซึ่งสอดคล้องกับค่ามวลไอออนโมเลกุลที่ได้จากการคำนวณเท่ากับ 244.0717 และสำหรับ AzoHC แสดงดังภาพที่ 3.2b พบสัญญาณไอออนโมเลกุล $[\text{M}+\text{H}]^+$ ที่ 454.3403 ซึ่งสอดคล้องกับมวลไอออนโมเลกุลที่ได้จากการคำนวณเท่ากับ 454.3064



ภาพที่ 3.3 แมสสเปกตรัมของ a) AzoH และ b) AzoHC

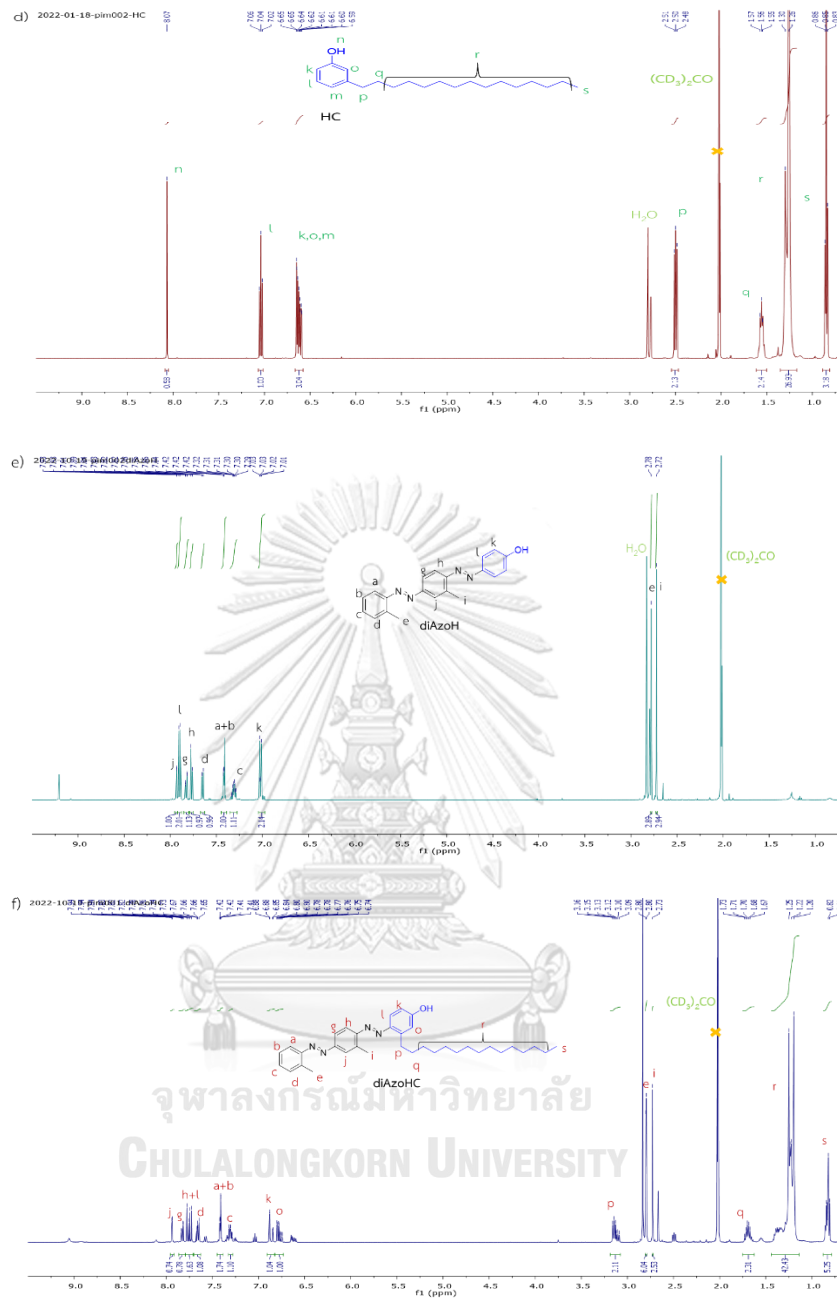
3.1.1.2 การสังเคราะห์ diAzoH และ diAzoHC

ในการสังเคราะห์ diAzoH และ diAzoHC ผู้วิจัยเตรียมผ่านปฏิกิริยาไดอะโซไทเทชันสองครั้ง ดังแสดงในแผนภาพที่ 3.5 โดยขั้นแรก ออร์โธ-อะมิโนโทลูอิน (ortho-aminotoluene; AMT) ทำปฏิกิริยาไดอะโซไทเทชันกับตัวของมันเองที่ตำแหน่งออร์โธได้เป็น 2-อะมิโนเอโซโทลูอิน (2-aminoazotoluene; AMAT) มีร้อยละผลผลิตอยู่ที่ 97 และขั้นต่อมาผู้วิจัยนำสารตัวนี้มาทำปฏิกิริยาไดอะโซไทเทชันกับ PN หรือ HC ได้ผลิตภัณฑ์เป็น diAzoH และ diAzoHC ที่มีร้อยละของผลิตภัณฑ์ 28 และ 60 ตามลำดับ หลังจากการทำให้บริสุทธิ์ด้วยคอลัมน์โครมาโทกราฟี โดยผลิตภัณฑ์ทั้งสองที่ได้เป็นของแข็งสีแดง



แผนภาพที่ 3.5 การสังเคราะห์ diAzoH และ diAzoHC

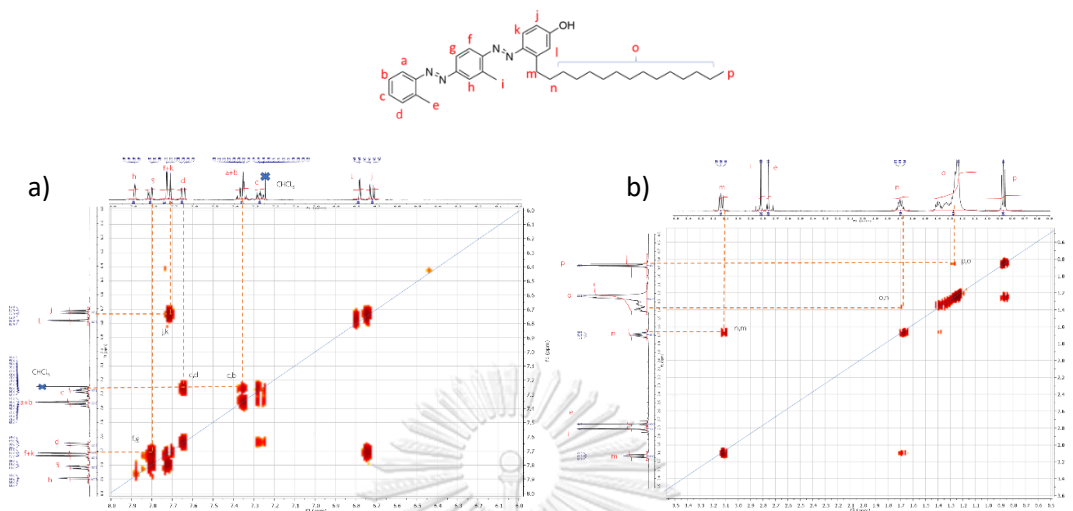
สำหรับการพิสูจน์โครงสร้างของทั้ง diAzoH และ diAzoHC ผู้วิจัยใช้เทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี ขั้นแรกเมื่อนำ ¹H-NMR สเปกตรัมของ AMAT เปรียบเทียบกับ AMT แสดงดังภาพที่ 3.3 ผู้วิจัยพบสัญญาณโปรตอนของ AMT ที่ 7.56, 7.26, 6.79 และ 7.30 ppm ซึ่งสอดคล้องกับตำแหน่ง a, b, c และ d บนโครงสร้างอะโรมาติก ตามลำดับ และยังพบสัญญาณตำแหน่ง g, h และ j บนวงอะโรมาติกอีกหนึ่งวงของ AMAT ที่ 7.60, 7.30 และ 7.62 ppm ตามลำดับ อีกทั้งยังตรวจพบสัญญาณโปรตอนตรงตำแหน่ง e และ i ซึ่งเป็นโปรตอนของกลุ่มเมทิลที่ 2.62 และ 2.21 ppm ตามลำดับ ในขณะที่ AMT ตรวจพบเพียงสัญญาณตรงตำแหน่ง e ดังนั้นจึงสามารถยืนยันเอกลักษณ์ของโครงสร้าง AMAT ได้ สำหรับขั้นที่สอง ในกรณีของ diAzoH ผู้วิจัยพบสัญญาณโปรตอนกลุ่มเอโซบนวงอะโรมาติกตำแหน่ง j, l, g, h, d, a, b, c และ k ในช่วง 7.93-7.02 ppm และพบสัญญาณโปรตอนตรงตำแหน่ง e และ i ซึ่งเป็นโปรตอนของกลุ่มเมทิลที่ 2.83 และ 2.72 ppm ตามลำดับ ในขณะที่ diAzoHC พบสัญญาณโปรตอนกลุ่มเอโซบนวงอะโรมาติกตำแหน่ง j, l, g, h, d, a, b, c, n และ n ในช่วงสัญญาณ 7.94-6.74 ppm ซึ่งพบว่าเกิดการเลื่อนลงไปเล็กน้อย และพบสัญญาณโปรตอนตรงตำแหน่ง e และ i ซึ่งเป็นโปรตอนของกลุ่มเมทิลที่สัญญาณ 2.83 และ 2.72 ppm ตามลำดับ อีกทั้งยังตรวจพบสัญญาณโปรตอนกลุ่มแอลคิลบนสายโซ่ของหมู่แทนที่ HC ตำแหน่ง o, p, q และ r ในช่วงสัญญาณ 3.16-0.82 ppm ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาการควบคู่ระหว่าง AMAT กับ HC ดังนั้นจึงสามารถยืนยันเอกลักษณ์ของโครงสร้าง diAzoHC ได้



ภาพที่ 3.5 สเปกตรัม ^1H NMR ของ d) HC e) diAzoH และ f) diAzoHC

และนอกจากนี้ทางผู้วิจัยได้ทำการยืนยันตำแหน่งหมู่ไฮโซบน diAzoHC โดยใช้เทคนิค นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปีแบบสองมิติ (2D NMR spectroscopy) ได้แก่ สหสัมพันธ์สเปกโทรสโกปี (correlation spectroscopy; COSY) ดังแสดงในภาพที่ 3.4 ใน ^1H -NMR ของ diAzoHC พบว่าช่วงสัญญาณที่ 6-8 ppm ดังแสดงในภาพที่ 3.4 (a) เมื่อลากเส้นมาชนกันพบ จุดตัดที่ตำแหน่ง (f,g), (j,k), (c,d) และ (c,b) และในช่วงสัญญาณที่ 0.5-3.5 ppm ดังแสดงในภาพที่

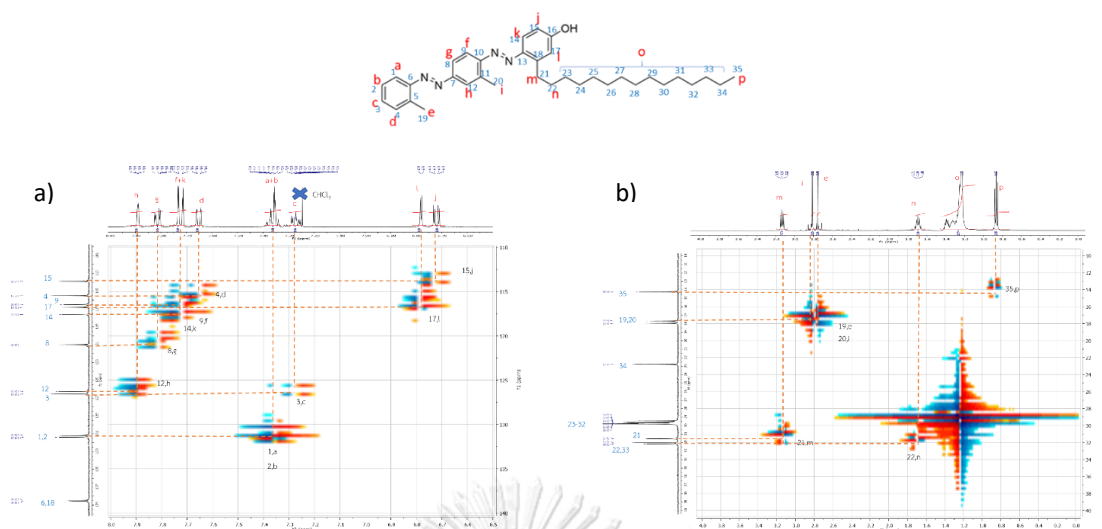
3.4 (b) พบจุดตัดที่ตำแหน่ง (n,m), (o,n) และ (p,o) ซึ่งแสดงว่าโปรตอนแต่ละจุดจะเกิดการคู่ควบกัน



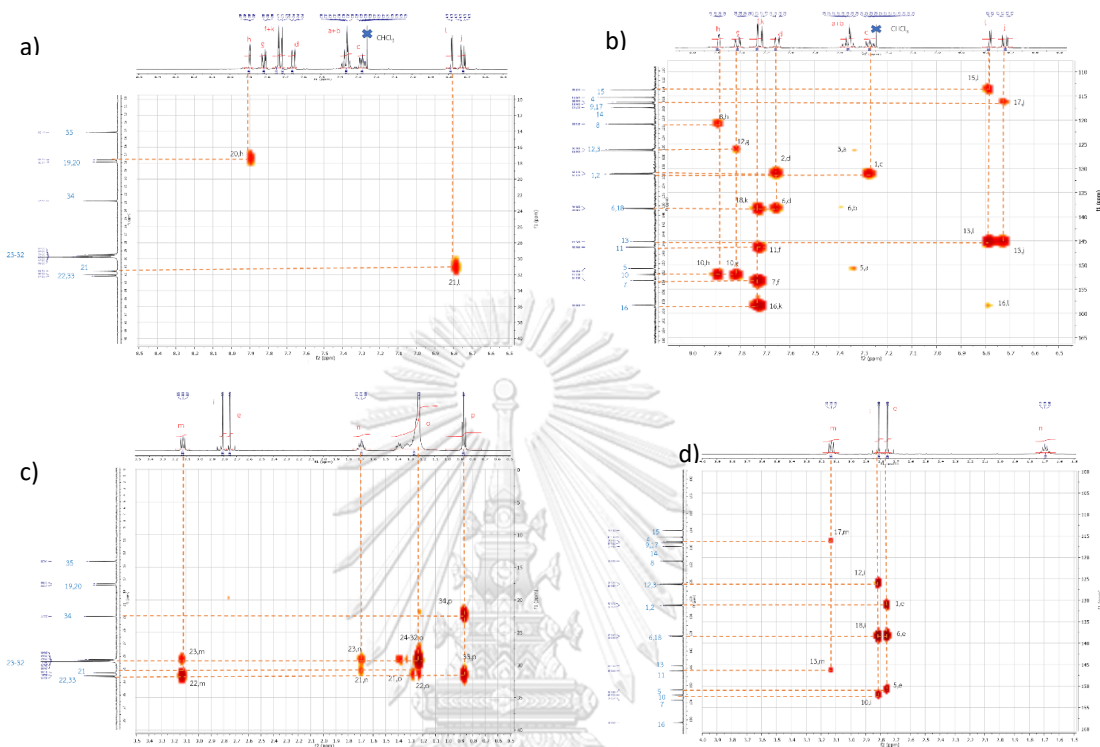
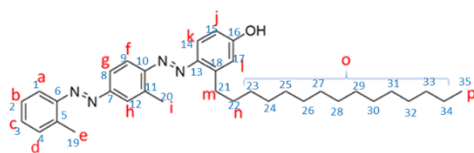
ภาพที่ 3.6 สเปกตรัม H-H COSY ของ diAzoHC a) ช่วงสัญญาณที่ 6-8 ppm และ b) ช่วงสัญญาณที่ 0.5-3.5 ppm

แต่จากผลของ H-H COSY นี้ยังไม่สามารถระบุตำแหน่งในการเข้าทำปฏิกิริยาของหมู่เอโซบน HC ว่าเป็นตำแหน่งพาราเทียบกับหมู่ไฮดรอกซีตามที่ตั้งใจไว้หรือเป็นตำแหน่งออร์โธ จึงได้ทำการตรวจสอบโดยใช้สเปกโทรสโกปีสหสัมพันธ์หลายควอนตัมเฮเทอโรนิวเคลียร์ (Heteronuclear multiple-quantum correlation spectroscopy; HMQC) ดังแสดงในภาพที่ 3.5 และเฮเทอโรนิวเคลียร์สหสัมพันธ์สเปกโทรสโกปี (Heteronuclear Multiple Bond Correlation; HMBC) ดังแสดงในภาพที่ 3.6

ในสเปกตรัม HMQC ของ diAzoHC พบว่าช่วงสัญญาณ $^{13}\text{C-NMR}$ ที่ 110-140 ppm และ $^1\text{H-NMR}$ ที่ 6.5-8 ppm ซึ่งเป็นกลุ่มอะโรมาติก ดังแสดงในภาพที่ 3.5 (a) เมื่อลากเส้นมาชนกันพบจุดตัดในตำแหน่งคาร์บอนที่มีโปรตอนเกาะอยู่ ได้แก่ (12,h), (8,g), (14,k), (9,f), (4,d), (1,a), (2,b), (3,c), (17,l) และ (15,j) โดยตำแหน่งจุดตัดที่ (17,l) และ (15,j) สามารถระบุได้แล้วว่าตำแหน่งในการเข้าทำปฏิกิริยาเป็นตำแหน่งพารา ไม่ใช่ตำแหน่งออร์โธ และในช่วงสัญญาณ $^{13}\text{C-NMR}$ ที่ 10-40 ppm และ $^1\text{H-NMR}$ ที่ 0-4 ppm เป็นกลุ่มของอะลิฟาติก ดังแสดงในภาพที่ 3.5 (b) ตรวจพบตำแหน่ง (19,m), (20,i), (19,e), (22,n) และ (35,p)

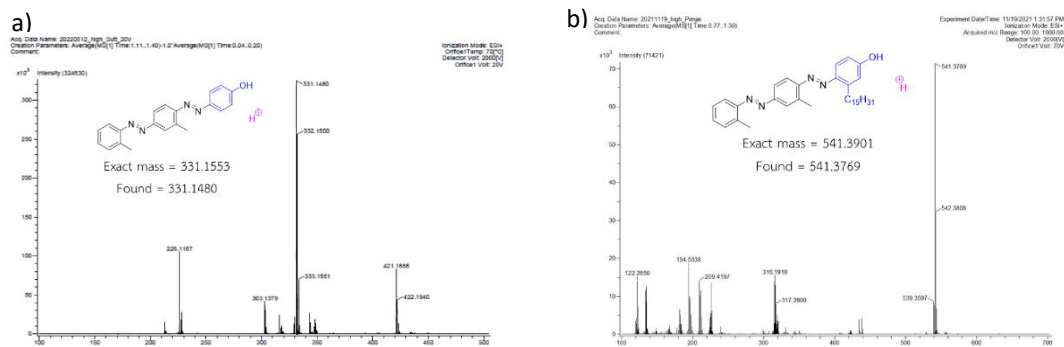


ภาพที่ 3.7 สเปกตรัม HMQC ของ diAzoHC a) ช่วงสัญญาณ $^{13}\text{C-NMR}$ ที่ 110-140 ppm และ $^1\text{H-NMR}$ ที่ 6.5-8 ppm และ b) ช่วงสัญญาณ $^{13}\text{C-NMR}$ ที่ 10-40 ppm และ $^1\text{H-NMR}$ ที่ 0-4 ppm นอกจากนี้ผู้วิจัยยังได้ทำการตรวจสอบโดยใช้ HMBC พบว่าในสเปกตรัม HMBC ของ diAzoHC ในช่วงสัญญาณ $^{13}\text{C-NMR}$ ที่ 0-10 ppm และ $^1\text{H-NMR}$ ที่ 6.5-8 ppm ดังแสดงในภาพที่ 3.6 (a) เมื่อลากเส้นมาชนกันพบจุดตัดที่ตำแหน่งพบว่าที่คาร์บอนตำแหน่งที่ 20 พบโปรตอนใกล้เคียงตำแหน่ง h และคาร์บอนตำแหน่งที่ 21 ตรวจพบโปรตอนใกล้เคียงตำแหน่ง l ซึ่งสามารถยืนยันเอกลักษณ์ของ diAzoHC และตำแหน่งการเข้าทำปฏิกิริยาเป็นตำแหน่งพารา นอกจากนี้ ในช่วงสัญญาณ $^{13}\text{C-NMR}$ ที่ 110-165 ppm ดังแสดงในภาพที่ 3.6 (b) ตรวจพบตำแหน่ง (10,h), (8,h), (10,g), (12,g), (16,k), (18,k), (7,f), (11,f), (6,d), (2,d), (3,a), (5,a), (6,h), (1,c), (16,l), (13,l), (15,l), (13,j) และ (17,j) ส่วนในช่วงสัญญาณ $^{13}\text{C-NMR}$ ที่ 0-40 ppm และ $^1\text{H-NMR}$ ที่ 0.5-3.5 ppm ดังแสดงในภาพที่ 3.6 (c) ตรวจพบตำแหน่ง (22,m), (23,m), (23,n), (21,n), (21,o), (20,o), (24-32,o), (34,p) และ (33,p) และในช่วงสัญญาณ $^{13}\text{C-NMR}$ ที่ 100-160 ppm และ $^1\text{H-NMR}$ ที่ 1.5-6.5 ppm ดังแสดงในภาพที่ 3.6 (d) ตรวจพบตำแหน่ง (13,m), (17,m), (10,j), (15,i), (12,i), (5,e), (6,e) และ (1,e)



ภาพที่ 3.8 สเปกตรัม HMBC ของ diAzoHC a) ช่วงสัญญาณ $^{13}\text{C-NMR}$ ที่ 0-10 ppm และ $^1\text{H-NMR}$ ที่ 6.5-8 ppm b) ช่วงสัญญาณ $^{13}\text{C-NMR}$ ที่ 110-165 ppm และ $^1\text{H-NMR}$ ที่ 6.5-8 ppm c) ช่วงสัญญาณ $^{13}\text{C-NMR}$ ที่ 0-40 ppm และ $^1\text{H-NMR}$ ที่ 0.5-3.5 ppm และ d) ช่วงสัญญาณ $^{13}\text{C-NMR}$ ที่ 100-160 ppm และ $^1\text{H-NMR}$ ที่ 1.5-6.5 ppm

อีกทั้งผู้วิจัยยังได้ทำการยืนยันมวลโมเลกุลของ diAzoH และ diAzoHC ด้วยเทคนิคแมสสเปกโตรเมทรี (Mass spectrometry; MS) โดยสเปกตรัมของ diAzoH แสดงดังภาพที่ 3.7a พบสัญญาณไอออนโมเลกุล $[\text{M}+\text{H}]^+$ ที่ 331.1480 ซึ่งสอดคล้องกับมวลไอออนโมเลกุลที่ได้จากการคำนวณเท่ากับ 331.1553 และสำหรับ diAzoHC แสดงดังภาพที่ 3.7b พบสัญญาณไอออนโมเลกุล $[\text{M}+\text{H}]^+$ ที่ 541.3769 ซึ่งสอดคล้องกับมวลไอออนโมเลกุลที่ได้จากการคำนวณเท่ากับ 541.3901

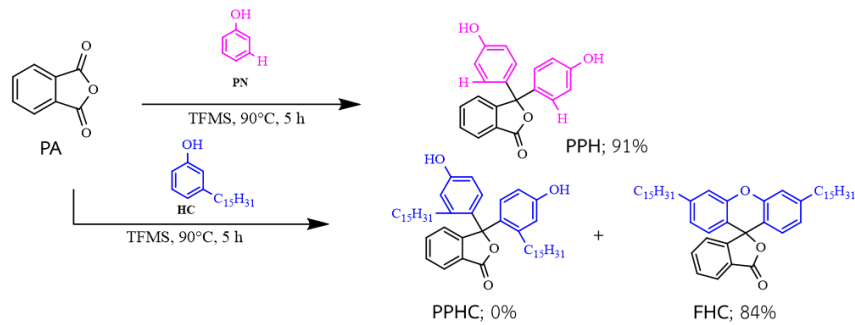


ภาพที่ 3.9 แมสสเปกตรัมของ a) diAzoH และ b) diAzoHC

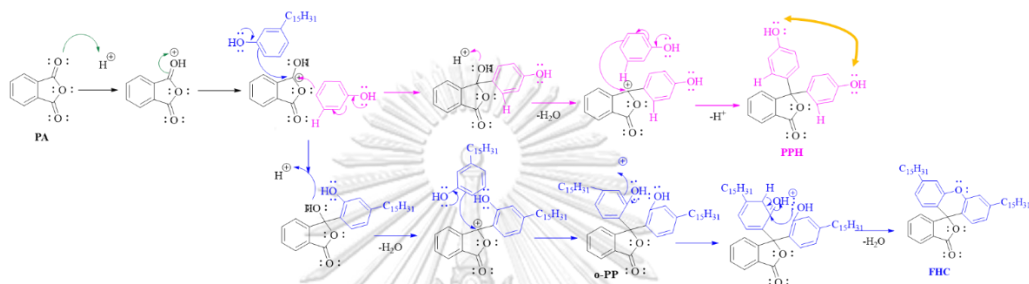
3.1.3 การสังเคราะห์สีย้อมกลุ่มฟีนอล์ฟทาลีน (PPH, PPHC)

วิธีที่ 1 การสังเคราะห์ฟีนอล์ฟทาลีนที่สมมาตร (PPH และ PPHC)

ผู้วิจัยวางแผนสังเคราะห์ PPH และ PPHC ผ่านการควบแน่นระหว่างพทาสิกแอนไฮไดรด์ (PA) กับฟีนอล (PN) หรือไฮโดรเจนคาร์ดานอล (HC) ตามลำดับ ภายใต้สภาวะกรดไตรฟลูออโรเมทเทนซัลโฟนิก (TFMS) แสดงดังแผนภาพที่ 3.6 ในกรณีของ PPH ผู้วิจัยสามารถเตรียมสารประกอบนี้ได้ 91 เปอร์เซ็นต์ หลังจากผ่านการทำให้บริสุทธิ์ด้วยคอลัมน์โครมาโทกราฟี อย่างไรก็ตามในกรณี PPHC ที่เป็นการทำปฏิกิริยาระหว่าง PA และ HC เราไม่สามารถเตรียม PPHC ได้อย่างที่ต้องการ แต่เกิดเป็น FHC ซึ่งเป็นสารประกอบจำพวกแซนทินแทน สาเหตุที่เกิดเป็น FHC แทนที่จะเกิดเป็น PPHC น่าจะเป็นผลมาจากความเกะกะของ HC ซึ่งแสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาในแผนภาพที่ 3.7 ในกรณีของ PPH เกิดการทำปฏิกิริยาการแทนที่บนวงอะโรมาติกด้วยอิเล็กโทรไฟล์ระหว่าง PA และ PN บนตำแหน่งพาราได้เป็นสารประกอบ PPH ดังแสดงในแผนภาพที่ 3.7 (บน) ในกรณีการเตรียมของ PPHC ซึ่งใช้ HC แทน PN เนื่องจากความเกะกะของสายแอลคิลบน HC ทำให้ไม่สามารถเข้าทำปฏิกิริยาที่ตำแหน่งพาราได้ จึงเข้าทำปฏิกิริยาแทนที่บนวงอะโรมาติกด้วยอิเล็กโทรไฟล์ที่ตำแหน่งออร์โธของ HC แทน เกิดเป็นสารมัยันต์ฟีนอล์ฟทาลีน (o-PP) อย่างไรก็ตามปฏิกิริยายังไม่หยุดเนื่องจากมีหมู่ไฮดรอกซีบนวงฟีนอลใกล้เคียงกัน จึงทำให้เกิดปฏิกิริยาแอดดิชันอีลิมีเนชัน (Addition/Elimination reaction) เกิดเป็นวงหกเหลี่ยมของสารประกอบ FHC ซึ่งต่างกับ PPH ที่มีหมู่ไฮดรอกซีบนวงฟีนอลอยู่ไกลกันจึงไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาต่อได้ เนื่องจากผลิตภัณฑ์ FHC ที่เตรียมได้อย่างไม่ตั้งใจนี้ไม่มีหมู่ไฮดรอกซีที่ตำแหน่งพาราของสไปโรแลคแทม จึงไม่เกิดการแตกวงในสภาวะเบส และทำให้ไม่เกิดการเปลี่ยนสี ซึ่งไม่เหมาะที่จะนำมาประยุกต์ใช้เป็นสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียม ผู้วิจัยจึงจำเป็นต้องออกแบบสารตัวใหม่ขึ้นมา



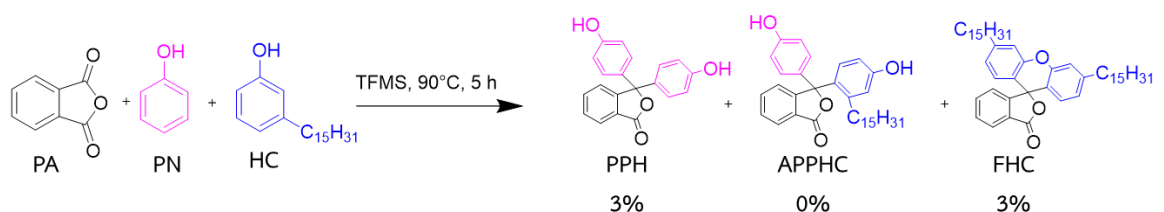
แผนภาพที่ 3.6 การเกิดปฏิกิริยาระหว่าง PA กับ PN หรือ HC



แผนภาพที่ 3.7 กลไกการทำปฏิกิริยาของ PPH (บน) และ FHC (ล่าง)

วิธีที่ 2 การสังเคราะห์ฟีนอล์ฟทาลินที่ไม่สมมาตร (APPHC)

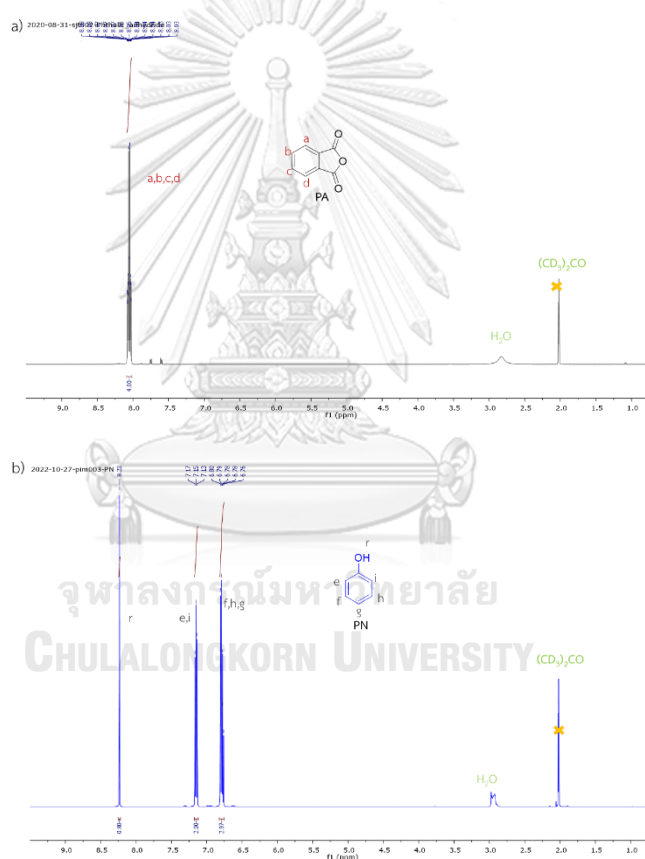
เมื่อการสังเคราะห์ PPHC ไม่เป็นตามที่ตั้งใจไว้ ผู้วิจัยจึงได้ออกแบบการสังเคราะห์ขึ้นมาใหม่คือ ฟีนอล์ฟทาลินแบบไม่สมมาตร APPHC โดยใช้ PN ร่วมกับ HC ที่ปริมาณเท่ากัน ทำปฏิกิริยากับ PA ในภาวะเดียวกัน ดังแสดงแผนภาพที่ 3.8 ซึ่งผู้วิจัยคาดหวังว่า PN กับ HC จะเกิดปฏิกิริยากันแทนที่บนวงอะโรมาติกด้วยอิเล็กโตรไฟล์กับ PA อย่างละตัว เพื่อให้เกิดเป็นฟีนอล์ฟทาลินแบบไม่สมมาตร APPHC อย่างไรก็ตามผู้วิจัยพบว่าปฏิกิริยาดังกล่าวให้ผลิตภัณฑ์เป็นสาร PPH และ FHC ซึ่งเป็นฟีนอล์ฟทาลินแบบสมมาตรที่ได้จากการทำปฏิกิริยาของ PN กับ PA และ HC กับ PA ในปริมาณผลผลิตเพียงร้อยละ 3 แต่ก็ไม่เกิดสาร APPHC เช่นเดิม



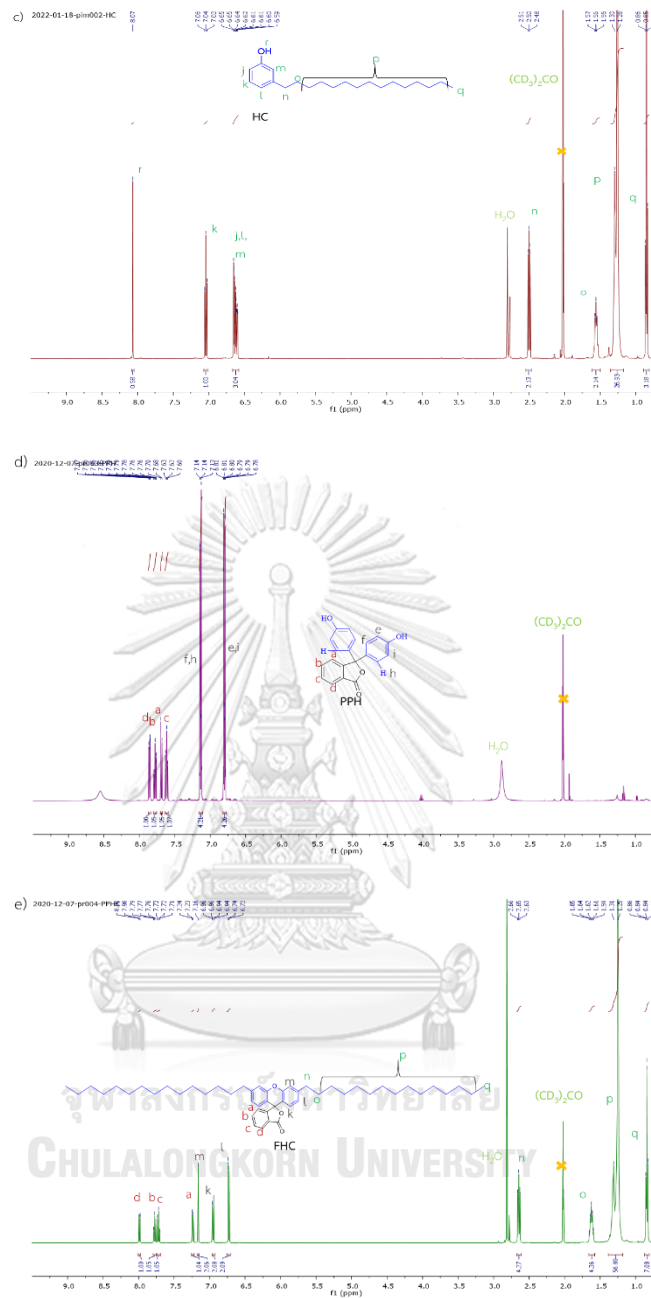
แผนภาพที่ 3.8 การเกิดปฏิกิริยาระหว่าง PA กับ PN และ HC

ผู้วิจัยได้ทำการยืนยันเอกลักษณ์ของโครงสร้างสีย้อม PPH และ FHC ด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี ซึ่งได้ทำการเปรียบเทียบสัญญาณของสีย้อมทั้งสองชนิดกับสารตั้งต้น PA, PN และ HC แสดงดังภาพที่ 3.8 ในกรณีของ PPH พบสัญญาณโปรตอนของพาทาลิก

แอนไฮไดรด์บนวงอะโรมาติกตำแหน่ง d, b, a และ c ในช่วงสัญญาณ 7.87-7.60 ppm และพบสัญญาณโปรตอนของกลุ่มฟีนอลบนวงอะโรมาติกตรงตำแหน่ง e, f, h และ i ที่สัญญาณ 7.14 และ 6.78 ppm ตามลำดับ ซึ่งแสดงว่าเป็นสาร PPH จริง ในขณะที่ FHC พบสัญญาณโปรตอนกลุ่มของพทาสิกแอนไฮไดรด์บนวงอะโรมาติกตำแหน่ง d, b, a และ c ในช่วงสัญญาณ 8.00-7.23 ppm ซึ่งพบว่าเกิดการเลื่อนไปเล็กน้อย และพบสัญญาณโปรตอนของกลุ่มฟีนอลบนวงอะโรมาติกตรงตำแหน่ง m, k, และ l ที่สัญญาณ 7.16 และ 6.72 ppm ตามลำดับ อีกทั้งยังตรวจพบสัญญาณโปรตอนกลุ่มแอลคิลบนสายโซ่ของ HC ตำแหน่ง n, o, p และ q ในช่วงสัญญาณ 3.16-0.82 ppm และมีค่าอินทิเกรตเป็นสองเท่าของวงเบนซีน โดยยืนยันได้ว่ามีโปรตอนของสายโซ่ HC เข้าทำปฏิกิริยาทั้งสองข้างของ PA ซึ่งสอดคล้องกับโครงสร้างของ FHC

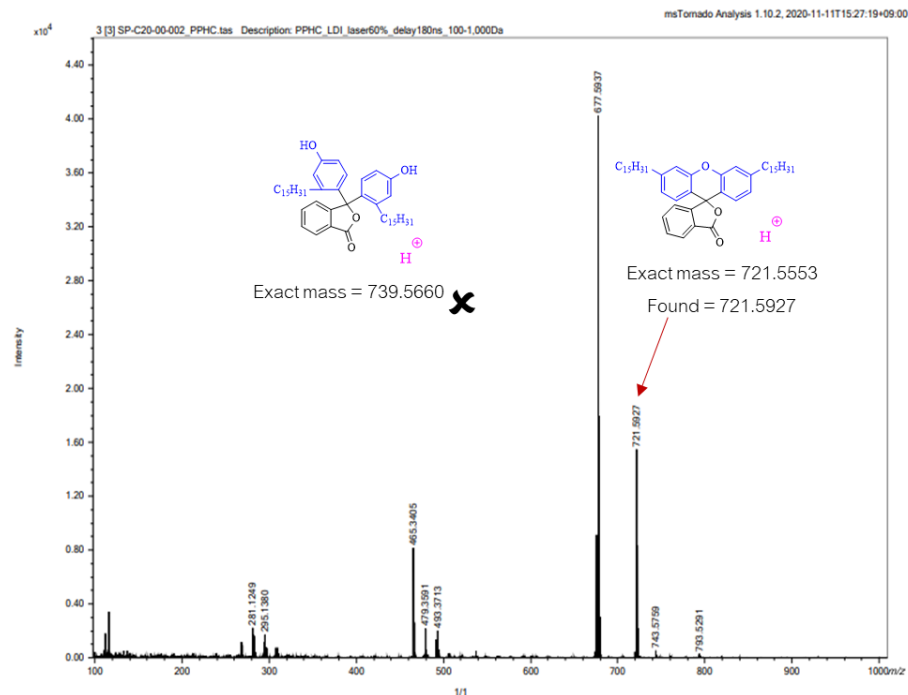


ภาพที่ 3.10 สเปกตรัม ^1H NMR ของ a) PA และ b) PN



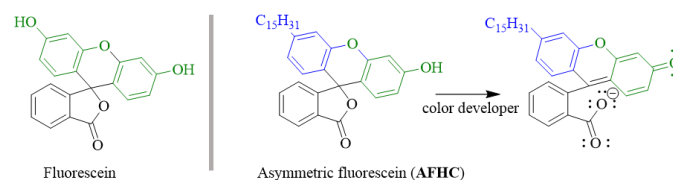
ภาพที่ 3.11 สเปกตรัม ^1H NMR ของ c) HC d) PPH และ e) FHC

นอกจากนี้เพื่อเป็นการยืนยันว่าสารที่เกิดขึ้นเป็น FHC ไม่ใช่ PPHC ผู้วิจัยยังได้ทำการตรวจสอบด้วยเทคนิคแมสสเปกโตรเมทรี เพื่อยืนยันมวลโมเลกุลของสาร แสดงดังภาพที่ 3.9 พบว่ามีสัญญาณไอออนโมเลกุล $[\text{M}+\text{H}]^+$ บนสเปกตรัมที่ 721.5927 ซึ่งสอดคล้องกับมวลไอออนโมเลกุลของ FHC ที่ได้จากการคำนวณเท่ากับ 721.5553 ในขณะที่ PPHC มีมวลไอออนโมเลกุลอยู่ที่ 739.5660 ซึ่งไม่สอดคล้องกับสัญญาณไอออนโมเลกุลที่ได้จากการตรวจวัด ดังนั้นจึงยืนยันได้ว่าสารที่เราสังเคราะห์ได้นั้นเป็นสาร FHC จริง



ภาพที่ 3.12 แมสสเปกตรัมของ FHC

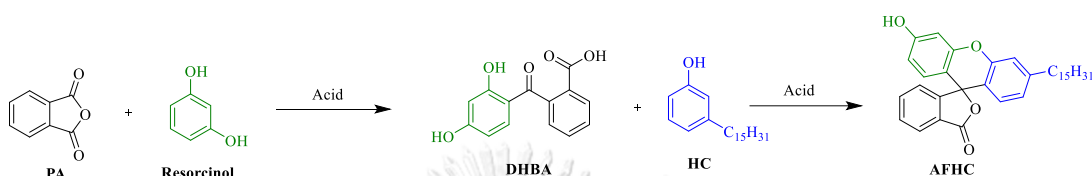
แม้ว่าจะไม่ประสบความสำเร็จในการสังเคราะห์ PPHC ผู้วิจัยได้นำสาร FHC นี้มาทดสอบการละลาย และการเปลี่ยนแปลงสีเพื่อที่จะสามารถใช้ทดแทนกับตัว PPHC ได้ สำหรับการทดสอบการละลายพบว่าสาร FHC สามารถละลายได้ดีในเกือบทุกตัวทำละลายอินทรีย์ รวมถึงในน้ำมันปิโตรเลียม และเมื่อนำมาทดสอบด้วยเบสแล้วนั้น พบว่าสาร FHC นี้ก็ยังไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงสีแม้แต่น้อย ดังที่กล่าวไว้ข้างต้น ผู้วิจัยจึงได้เกิดความคิดใหม่ขึ้นมา เนื่องจาก FHC ที่ได้นี้มีการปิดวงซึ่งมีความคล้ายคลึงกับอนุพันธ์ของฟลูออเรสซิน ดังนั้นเราจึงสนใจที่จะเตรียมเป็นสารฟลูออเรสซินแบบไม่สมมาตร (AFHC) โดยให้หมู่แทนที่ฝั่งหนึ่งเป็นหมู่ไฮดรอกซี เพื่อให้เกิดการแตกวงภายใต้สภาวะเบสแล้วเกิดการเรืองแสง ส่วนอีกฝั่งเป็นหมู่แอลคิลของ HC เพื่อจะช่วยให้การละลาย แสดงดังแผนภาพที่ 3.9 ซึ่งจะกล่าวถึงการสังเคราะห์ในหัวข้อถัดไป



แผนภาพที่ 3.9 การออกแบบสีย้อมกลุ่มฟลูออเรสซิน (AFHC)

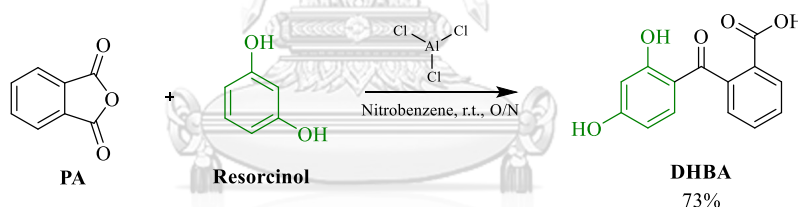
3.1.4 การสังเคราะห์สีย้อมกลุ่มฟลูออเรสซิน (AFHC)

จากที่กล่าวมาข้างต้น ผู้วิจัยได้เกิดความคิดใหม่ ที่จะทำการสังเคราะห์สารกลุ่มฟลูออเรสซิน เนื่องจากลักษณะมีความสอดคล้องกับโครงสร้างสารที่ได้จากการสังเคราะห์ก่อนหน้านี้ ซึ่งผู้วิจัยได้ออกแบบการสังเคราะห์สีย้อม AFHC โดย PA ทำปฏิกิริยากับรีซอร์ซินอลที่สภาวะกรด ผ่านปฏิกิริยาการแทนที่บนวงอะโรมาติกด้วยอิเล็กโตรไฟล์ จะได้เป็นสาร DHBA จากนั้นทำปฏิกิริยาต่อกับ HC ในสภาวะกรดเช่นเดียวกัน เราหวังว่าจะได้เป็นสาร AFHC ตามที่ต้องการ



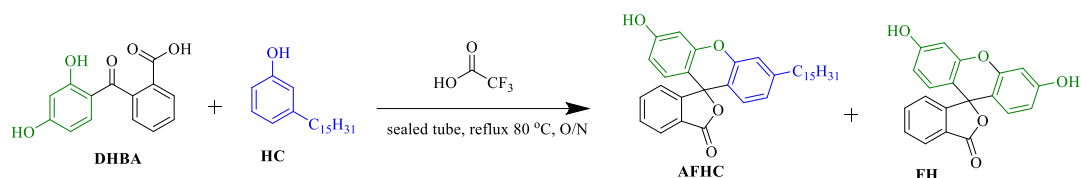
แผนภาพที่ 3.10 แผนการสังเคราะห์สาร AFHC

ในขั้นตอนที่หนึ่ง DHBA ถูกเตรียมขึ้นจาก PA และ รีซอร์ซินอล โดยมีอะลูมิเนียมคลอไรด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในตัวทำละลายไนโตรเบนซีน ซึ่งใช้สภาวะตามที่เคยมีรายงานมา ผู้วิจัยสามารถเตรียม DHBA ได้ร้อยละผลผลิต 73 หลังจากผ่านการทำให้บริสุทธิ์ด้วยคอลัมน์โครมาโทกราฟี



แผนภาพที่ 3.11 การเกิดปฏิกิริยาระหว่าง PA กับรีซอร์ซินอล

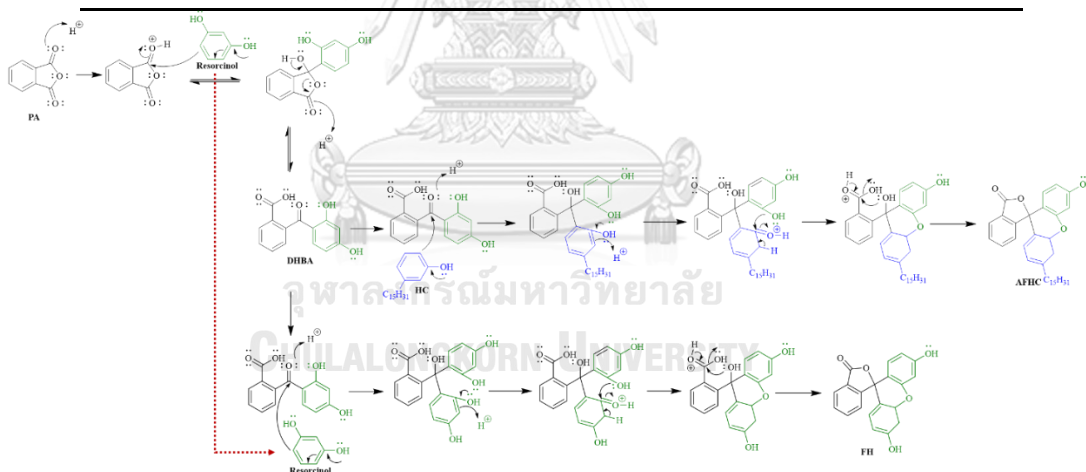
ขั้นที่สอง DHBA ทำปฏิกิริยาควบแน่นกับ HC ภายใต้สภาวะกรด ทำให้ได้ AFHC และผลพลอยได้ FH เป็นผลิตภัณฑ์ 25% และ 70% ตามลำดับ ซึ่ง FH เกิดมาจากการที่ตัว DHBA เกิดปฏิกิริยาย้อนกลับเป็น PA และรีซอร์ซินอล แล้วทำให้รีซอร์ซินอลกลับมาเข้าทำปฏิกิริยากับ DHBA อีกโมเลกุลหนึ่ง แสดงดังแผนภาพที่ 3.13 ซึ่งเป็นการเกิดปฏิกิริยาที่เร็ว ผู้วิจัยจึงได้เพิ่มอัตราส่วนของ HC ให้มากขึ้นเพื่อเพิ่มโอกาสในการเกิดปฏิกิริยาเป็น AFHC มากขึ้น โดยศึกษาอัตราส่วนโดยโมล DHBA:HC ต่าง ๆ ได้แก่ 1:2:1, 1:1.5, 1:2 และ 1:5 แสดงดังตารางที่ 3 ผู้วิจัยพบว่าที่อัตราส่วน 1:5 ให้ประสิทธิภาพในการสังเคราะห์สีย้อม AFHC สูงสุด โดยให้ผลผลิตสูงถึง 49% และเกิด FH เท่ากับ 56%



แผนภาพที่ 3.12 การเกิดปฏิกิริยาระหว่าง DHBA กับ HC

ตารางที่ 3.1 ผลผลิตสัมพัทธ์ของ AFHC และ FH ที่ได้จากการปรับเปลี่ยนอัตราส่วนของสารตั้งต้น

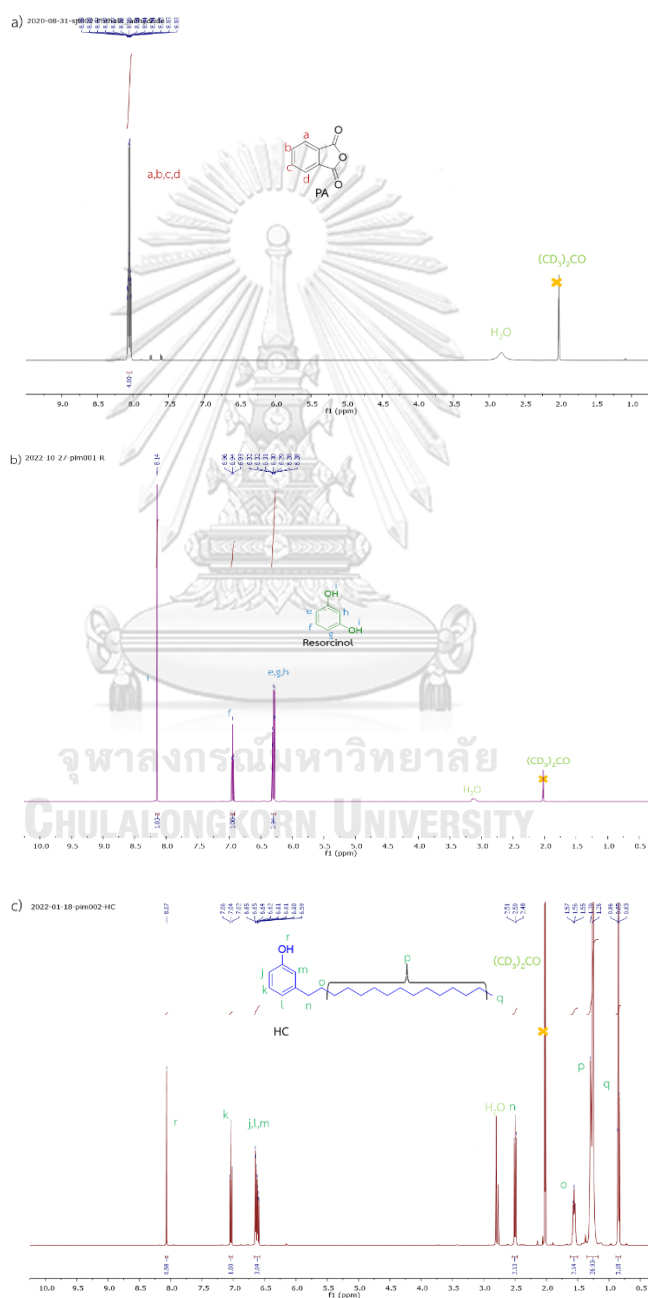
Entry	DHBA:HC (eq.:eq.)	AFHC (%yield)	FH (%yield)
1	1.2 : 1	25%	70%
2	1 : 1.5	30%	44%
3	1 : 2	38%	65%
4	1 : 5	49%	56%



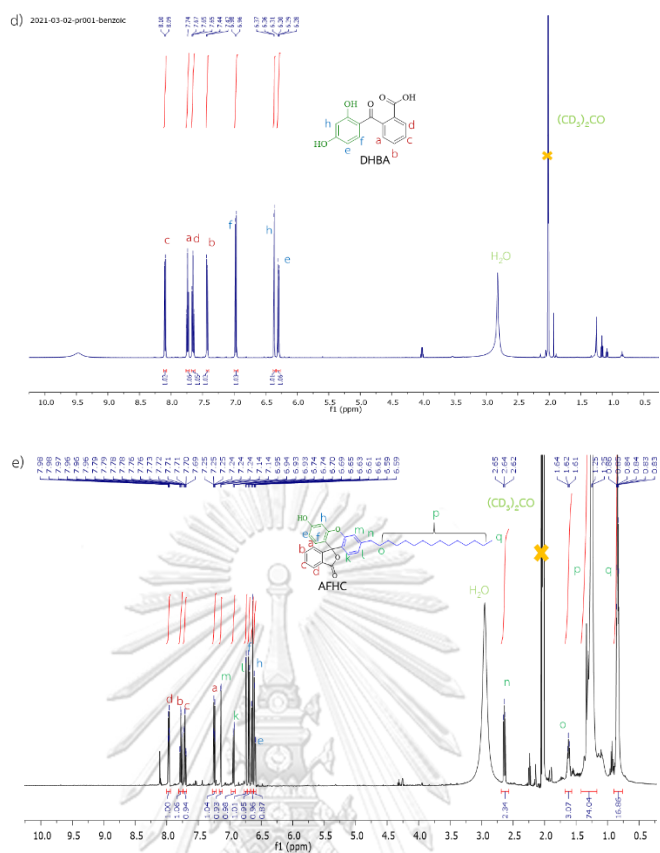
แผนภาพที่ 3.13 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของ AFHC และ FH

ผู้วิจัยได้ทำการยืนยันเอกลักษณ์ของโครงสร้างสีย้อม AFHC ด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี ซึ่งได้ทำการเปรียบเทียบสัญญาณของสีย้อมกับสารตั้งต้น แสดงดังภาพที่ 3.10 ในกรณีของ DHBA จะพบสัญญาณโปรตอน ตำแหน่ง d, b, a และ c ในช่วงสัญญาณ 8.18-7.42 ppm ขณะที่สัญญาณโปรตอน ตำแหน่ง f, h และ e อยู่ในช่วงสัญญาณ 6.97-6.28 ppm ซึ่งแตกต่างกับสเปกตรัมของสารตั้งต้น PA กับรีซอร์ซินอล แสดงว่าสาร PA กับรีซอร์ซินอลเกิดการทำปฏิกิริยากันแล้วได้ DHBA จริง และในกรณีของ AFHC พบสัญญาณโปรตอนกลุ่มของพาทาลิกแอนไฮไดรด์บนวงอะโรมาติกตำแหน่ง d, b, a และ c ในช่วงสัญญาณ 8.98-7.25 ppm พบสัญญาณ

โปรตอนของกลุ่มคาร์บอนอลบนวงอะโรมาติกตรงตำแหน่ง m, k, และ l ที่สัญญาณ 7.24-7.14 ppm และพบสัญญาณโปรตอนของกลุ่มฟีนอลบนวงอะโรมาติกตรงตำแหน่ง f, h, และ e ที่สัญญาณ 6.95-6.59 ppm อีกทั้งยังตรวจพบสัญญาณโปรตอนกลุ่มแอลคิลบนสายโซ่ของ HC ที่ตำแหน่ง n, o, p และ q ในช่วงสัญญาณ 3.16-0.82 ppm และเมื่อเปรียบเทียบค่าอินทิเกรตของโปรตอนบนสายโซ่ของ HC พบว่ามีอัตราส่วนเท่ากับ 1:1 กับโปรตอนที่อยู่บนวงเบนซีน ดังนั้นสามารถยืนยันเอกลักษณ์ของโครงสร้าง AFHC ได้ว่าเกิดจากปฏิกิริยาระหว่าง DHBA กับ HC แบบ 1:1

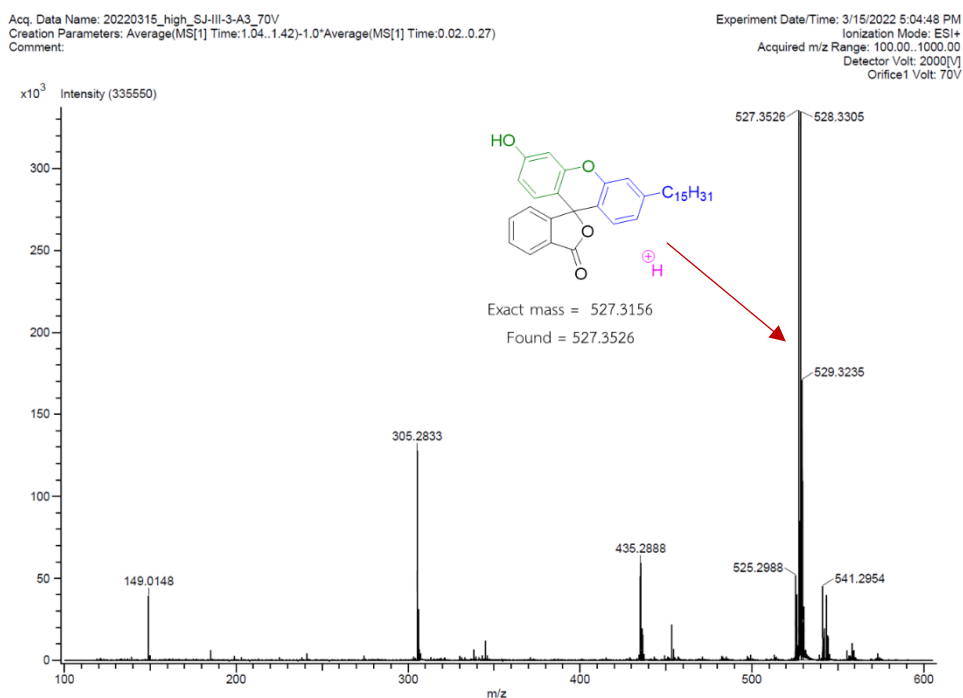


ภาพที่ 3.13 สเปกตรัม ^1H NMR ของ a) PA b) Resorcinol และ c) HC



ภาพที่ 3.14 สเปกตรัม ^1H NMR ของ d) DHBA และ e) AFHC

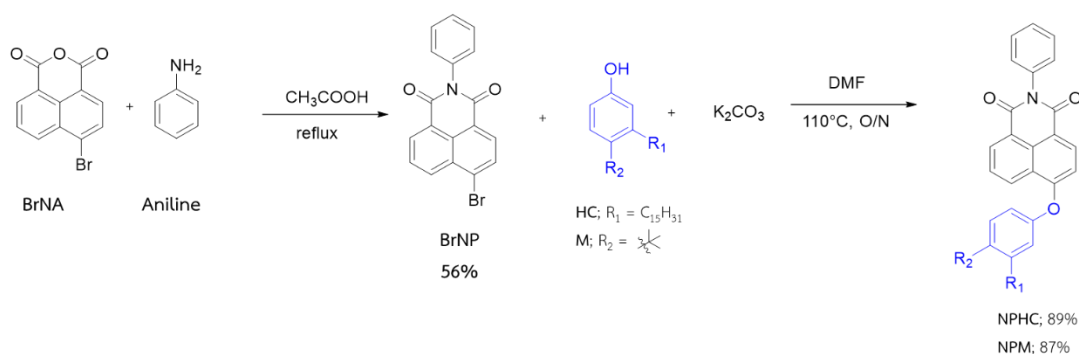
อีกทั้งผู้วิจัยยังได้ทำการตรวจสอบมวลโมเลกุลของสารด้วยเทคนิคแมสสเปกโตรเมตรี โดยสเปกตรัมของ AFHC แสดงดังภาพที่ 3.11 จากการตรวจวัดพบสัญญาณไอออนโมเลกุล $[\text{M}+\text{H}]^+$ ที่ 527.3536 ซึ่งสอดคล้องกับมวลไอออนโมเลกุลที่ได้จากการคำนวณเท่ากับ 527.3156



ภาพที่ 3.15 แมสสเปกตรัมของ AFHC

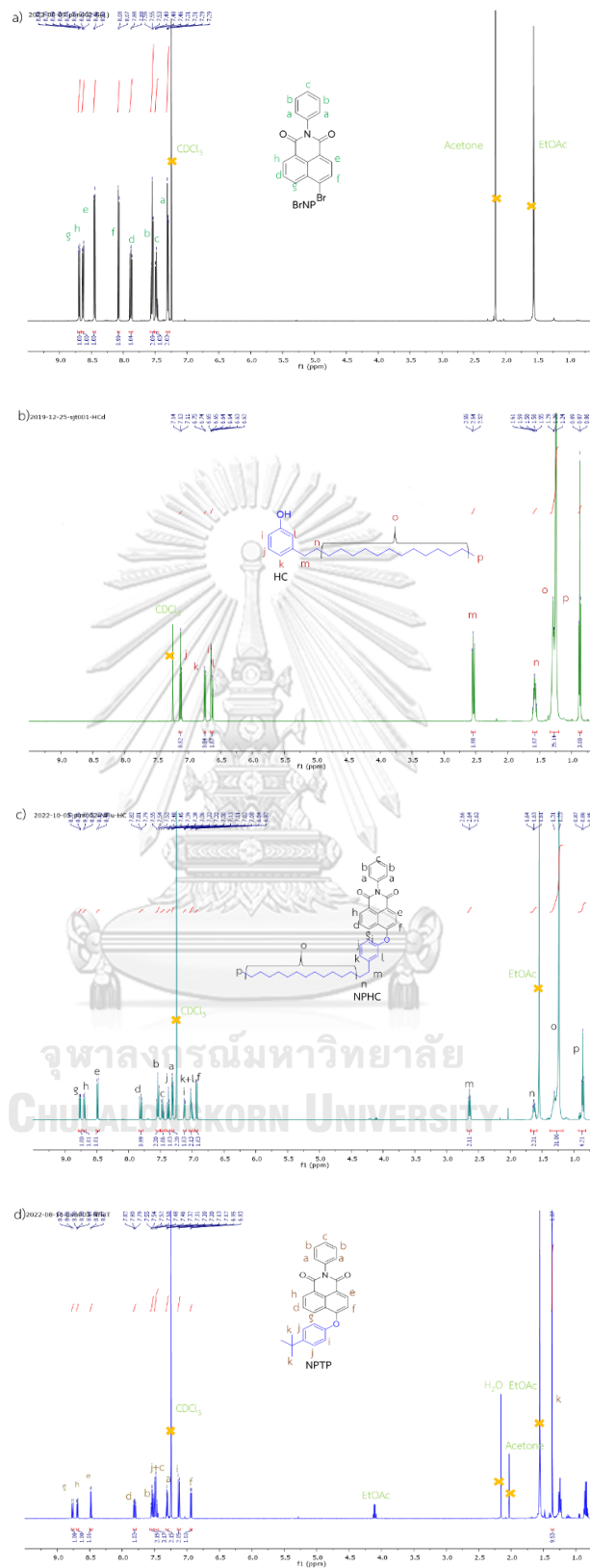
3.1.5 การสังเคราะห์สีย้อมกลุ่มแนฟทาลีไมด์ (NPHC และ NPTP)

นอกจากนี้เราสนใจเตรียมสารประกอบในกลุ่มแนฟทาลีไมด์ เนื่องจากสารตระกูลนี้มีผลได้เชิงควอนตัม (0.92) ที่สูง [23] จึงคิดว่าเหมาะสมจะมาเป็นสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียมแบบเรืองแสง และสารตั้งต้นของกระบวนการนี้คือโบรโมแนฟทาลิกแอนไฮไดรด์ (BrNA) นั้นมีราคาถูก ซึ่งผู้วิจัยได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์สาร BrNP จากงานวิจัยก่อนหน้านี้ที่กล่าวในบทที่ 1 โดยการสังเคราะห์สาร BrNP ได้จากการทำปฏิกิริยาควบคู่ของ BrNA กับอนิสินภายใต้สภาวะกรด ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ 56 เปอร์เซ็นต์ หลังจากผ่านการทำให้บริสุทธิ์ด้วยคอลัมน์โครมาโทกราฟี จากนั้นสาร BrNP ที่ได้จากการสังเคราะห์นำไปทำปฏิกิริยาควบคู่กับ HC หรือ 4-(เติร์ต-บิวทิล)ฟีนอล (4-(tert-butyl)phenol; TP) ภายใต้สภาวะความเป็นเบสและที่อุณหภูมิสูง ทำให้ได้สาร NPHC และ NPTP ผลิตภัณฑ์ 89 และ 87 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ



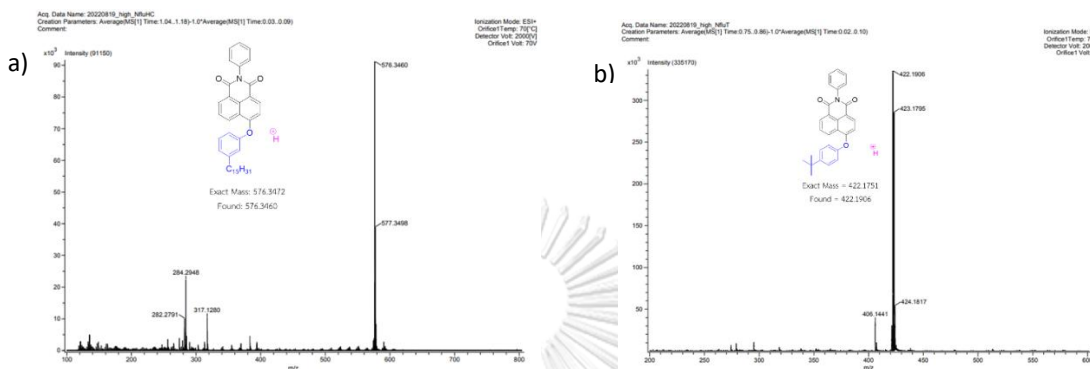
แผนภาพที่ 3.14 การเกิดปฏิกิริยาระหว่าง BrNP กับ HC หรือ TP

โครงสร้างของ NPHC และ NPTP ได้รับการยืนยันเอกลักษณ์ด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี ซึ่งได้ทำการเปรียบเทียบสัญญาณกับสารตั้งต้น แสดงดังภาพที่ 3.12 โดยสเปกตรัม ¹H-NMR ของ NPHC แสดงสัญญาณโปรตอนของกลุ่มของแนพทาลิไมด์บนวงอะโรมาติก ตำแหน่ง g, h, e, d, b, a และ f ที่สัญญาณ 8.77, 8.70, 8.49, 7.82, 7.55, 7.52 และ 6.94 ppm ตามลำดับ และพบสัญญาณโปรตอนของกลุ่มคาร์ดานอลบนวงอะโรมาติกตรงตำแหน่ง j, i, k และ l ที่สัญญาณ 7.48, 7.39, 7.13 และ 7.02 ppm ตามลำดับ อีกทั้งยังตรวจพบสัญญาณโปรตอนกลุ่มแอลคิลบนสายโซ่ของ HC ตำแหน่ง m, n, o และ p ในช่วงสัญญาณ 3.16-0.82 ppm ส่วนกรณีของ NPTP พบสัญญาณโปรตอนคล้ายคลึงกับของ NPHC ในกลุ่มของแนพทาลิไมด์ เพียงแต่โครงสร้างส่วนของ TP บนวงอะโรมาติกตรงตำแหน่ง i และ j พบสัญญาณที่ 7.52 และ 7.32 ppm ตามลำดับ อีกทั้งยังตรวจพบสัญญาณโปรตอนกลุ่มแอลคิลตรงตำแหน่ง k ที่ 1.37 ppm ดังนั้นจึงสามารถยืนยันเอกลักษณ์ของโครงสร้าง NPHC และ NPTP ได้



ภาพที่ 3.16 สเปกตรัม ¹H NMR ของ a) BrNP b) HC c) NPHC และ d) NPTP

อีกทั้งผู้วิจัยยังได้ทำการตรวจสอบด้วยเทคนิคแมสสเปกโทรเมตรี เพื่อยืนยันมวลโมเลกุลของสาร โดยสเปกตรัมของ NPHC แสดงดังภาพที่ 3.13a จากการตรวจวัดพบสัญญาณไอออนโมเลกุล $[M+H]^+$ ที่ 576.3460 ซึ่งสอดคล้องกับมวลไอออนโมเลกุลที่ได้จากการคำนวณเท่ากับ 576.3472 และสำหรับสเปกตรัมของ NPTP แสดงดังภาพที่ 3.13b จากการตรวจวัดพบสัญญาณไอออนโมเลกุล $[M+H]^+$ ที่ 422.1906 ซึ่งสอดคล้องกับมวลไอออนโมเลกุลที่ได้จากการคำนวณเท่ากับ 422.1751



ภาพที่ 3.17 แมสสเปกตรัมของ a) NPHC และ b) NPTP

3.2 การทดสอบสีย้อมเพื่อนำไปใช้เป็นสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียม

3.2.1 การละลายของสีย้อม AzoH, AzoHC, diAzoHC, PPH, FHC, AFHC, NPHC และ NPTP ในตัวทำละลายอินทรีย์ชนิดต่าง ๆ และในน้ำมันปิโตรเลียม

ในปัจจุบันได้มีการเตรียมสารทำเครื่องหมายปิโตรเลียมลงในตัวทำละลายชนิดต่าง ๆ ก่อนที่จะเติมลงไปในน้ำมันปิโตรเลียม โดยในการศึกษานี้จะศึกษาตัวทำละลายที่ดีที่สุด เพื่อนำมาใช้เป็นตัวทำละลายสำหรับสีย้อมที่สังเคราะห์ขึ้น ตัวทำละลายที่นำมาศึกษามีดังนี้ เมทานอล (MeOH) เอทานอล (EtOH) เอทิลอะซิเตต (EtOAc) ไคลอโรฟอร์ม (DCM) เฮกเซน (Hexane) ไดเมทิลซัลฟอกไซด์ (DMSO) และเอ็น-เมทิลไพโรลิโดน (NMP) อีกทั้งยังศึกษาในน้ำมันปิโตรเลียมสองชนิด คือน้ำมันดีเซล และแก๊สโซลีน ดังแสดงในตารางที่ 3.2 ในกรณีของสีย้อมในกลุ่มเอโซ ได้แก่ AzoH, AzoHC และ diAzoHC ผู้วิจัยพบว่าสีย้อม AzoH ละลายได้ไม่ดีในทุกตัวทำละลายอินทรีย์ และไม่ละลายในน้ำมันปิโตรเลียมทั้งสองชนิด ในขณะที่ AzoHC และ diAzoHC ที่มีการเติมหมู่แทนที่ HC เข้าไปทำให้มีสมบัติการละลายที่ดีขึ้นในทุกตัวทำละลาย ยกเว้นสีย้อม AzoHC ที่ไม่ละลายใน MeOH อย่างไรก็ตามสีย้อมทั้งสองชนิดสามารถละลายได้ในน้ำมันปิโตรเลียมโดยตรง และในกรณีของสีย้อมกลุ่มฟีนอล์ฟทาลิน ได้แก่ PPH, FHC และ AFHC ผู้วิจัยพบว่าสีย้อม PPH สามารถละลายได้ในตัวทำละลายอินทรีย์ที่มีขั้ว แต่ไม่ละลายในตัวทำละลายที่ไม่มีขั้ว รวมทั้งน้ำมันปิโตรเลียมทั้งสองชนิด ในขณะที่ FHC สามารถละลายได้ในตัวทำละลายอินทรีย์ที่ไม่มีขั้ว อีกทั้งยังสามารถละลายในน้ำมันปิโตรเลียมทั้งสองชนิดได้ดี อย่างไรก็ตามดังที่กล่าวไว้ก่อนหน้านี้สีย้อม FHC ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงสีใด ๆ กับสารละลายเบส ผู้วิจัยจึงไม่นำสารชนิดนี้ไปศึกษาต่อในหัวข้ออื่น ๆ และสำหรับสีย้อม AFHC

ผู้วิจัยพบว่าสามารถละลายได้ดีในทุกตัวทำละลายที่ทำการศึกษา รวมถึงน้ำมันปิโตรเลียมทั้งสองชนิดสุดท้ายสำหรับสีย้อมกลุ่มแนพทาลีไมด์ ได้แก่ NPHC และ NPTP ละลายได้ไม่ในทุกตัวทำละลาย จากผลการศึกษาที่กล่าวมาข้างต้นผู้วิจัยจึงได้เลือกสีย้อมเพียง 3 ชนิด ได้แก่ AzoHC, diAzoHC และ AFHC มาใช้ในการทดลองถัดไป เนื่องจากมีคุณสมบัติที่สามารถละลายได้ในน้ำมันปิโตรเลียมโดยตรง โดยไม่จำเป็นต้องเตรียมในตัวทำละลายอินทรีย์ อีกทั้งยังสามารถลดต้นทุนในการผลิต นอกจากนี้ผู้วิจัยได้เลือกน้ำมันดีเซลมาใช้ในการเตรียมสารละลายสีย้อมเพื่อศึกษาต่อไป

ตารางที่ 3.2 การละลายของสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียมในตัวทำละลายอินทรีย์ชนิดต่าง ๆ และในน้ำมันปิโตรเลียม

Solvent type	Concentration of dyes (ppm)							
	AzoH	AzoHC	diAzoHC	PPH	FHC	AFHC	NPHC	NPTP
MeOH	N	N	≥250,000	≤25,000	N	≥250,000	N	N
EtOH	≤62,500	≤167,000	≥250,000	≤20,200	N	≥250,000	N	N
EtOAc	≤20,800	≤250,000	≥250,000	≤50,000	≥250,000	≥250,000	N	N
DCM	≤20,800	≤125,000	≥250,000	N	≥250,000	≥250,000	N	N
Hexane	≤20,800	≤20,800	≥250,000	N	≥250,000	≥250,000	N	N
DMSO	≤20,800	≤167,000	≥250,000	≥250,000	N	N.A.	N	N
NMP	≤22,700	≤83,300	≥250,000	≥250,000	N	N.A.	N	N
Diesel	N	≤15,625	≥250,000	N	≥250,000	≥250,000	N	N
Gasoline	N	≤125,000	≥250,000	N	≥250,000	≥250,000	N	N

3.2.2 การศึกษาสีย้อมกลุ่มเอโซ (AzoHC, diAzoHC) เพื่อนำไปใช้เป็นสารทำเครื่องหมายสำหรับปิโตรเลียม

3.2.2.1 การศึกษาชนิดของเบสที่ใช้เป็นสารทำให้เกิดสี (Color developer) ในน้ำมันดีเซลที่มีการเติมสีย้อม AzoHC และ diAzoHC

ในการตรวจสอบสารทำเครื่องหมายสำหรับปิโตรเลียม น้ำมันที่มีสารทำเครื่องหมายต้องการเติมตัวทำให้เกิดสี (Developing agent) ลงไปเพื่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสี ในการศึกษานี้ใช้ตัวทำให้เกิดสีเป็นเบส เพื่อที่จะไปตีโปรโตเนตหมู่ไฮดรอกซิลบนวงเบนซีนของ AzoHC และ diAzoHC เพื่อทำให้เกิดสี ดังอธิบายในบทที่ 1 ในการทดลองนี้ผู้วิจัยทำการทดลองเพื่อเลือกเบสที่ดีที่สุดมาใช้ในการกระตุ้นเพื่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสีที่ชัดเจน และเพื่อง่ายต่อการตรวจสอบ โดยจะนำน้ำมันดีเซลที่มีการเติม AzoHC และ diAzoHC ที่ความเข้มข้น 10 ppm มาทดสอบเบสทั้งหมด 7 ชนิด ได้แก่ เอ็น-บิวทิลามีน (n-Butylamine; BA), โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (Potassium hydroxide; KOH), โพแทสเซียมเติร์ตบิวทอกไซด์ (Potassium tert-butoxide; PTB), โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide; NaOH), โซเดียมเติร์ตบิวทอกไซด์ (Sodium tert-butoxide; STB), เตตระบิวทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (Tetrabutylammonium hydroxide; TBAH) หรือไตรเมทิลามีน (Trimethylamine; TEA) ที่ความเข้มข้น 1 M ในตัวทำละลายเอ็น-บิวทานอล (BuOH) ในอัตราส่วนระหว่างน้ำมันปิโตรเลียม:เบสทำให้เกิดสี เท่ากับ 1:1 โดยปริมาตร ลักษณะการเปลี่ยนแปลงสีก่อนและหลังเติมเบสทำให้เกิดสีแสดงไว้ดังตารางที่ 3.1 พบว่าเมื่อเติมสีย้อม AzoHC และ diAzoHC ที่ความเข้มข้นดังกล่าวลงไปน้ำมันดีเซลจะทำให้น้ำมันมีสีเหลืองขึ้นเล็กน้อย และเมื่อเติมเบสทำให้เกิดสี เช่น BA, KOH, PTB, STB และ TEA ลงในน้ำมันดีเซลที่มีการเติมสีย้อมไว้ จะได้สารละลายเป็นเนื้อเดียวกัน ในขณะที่ NaOH และ TBAH จะได้สารละลายสองชั้น และ PTB และ STB เกิดเป็นคอลลอยด์ ซึ่งหากต้องนำมาใช้จริงจะต้องทำการสกัดสารละลายเหล่านั้น ก่อนที่จะวัดด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ ซึ่งจะทำให้การตรวจสอบในสถานที่จริงเป็นไปได้ลำบาก ดังนั้นเราจึงสนใจสารทำให้เกิดสีที่ให้สารละลายชั้นเดียวเพื่อความสะดวกในการตรวจสอบ ในสารละลายชั้นเดียวที่เติมเบสต่าง ๆ ลงไปมีเพียง BA และ KOH ที่เกิดการเปลี่ยนแปลงสีอย่างชัดเจน โดยในกรณีของ AzoHC เปลี่ยนจากสีเหลืองอ่อนเป็นสีแดงอ่อน และเป็นสีแดงส้ม ตามลำดับ ในขณะที่ diAzoHC เปลี่ยนจากสีเหลืองเป็นสีเหลืองเข้ม และเป็นสีส้ม ตามลำดับ จะเห็นได้ว่าการใช้ KOH เป็นเบสทำให้เกิดสี (Color developing agent) เกิดการเปลี่ยนแปลงสีอย่างเห็นได้ชัดที่สุดเมื่อเทียบกับเบสชนิดอื่น ๆ ที่นำมาศึกษา นอกจากนี้ KOH ยังมีราคาถูกและหาได้ทั่วไป ผู้วิจัยจึงเลือก KOH มาใช้ศึกษาต่อในหัวข้อถัดไป







ตารางที่ 3.3 ผลการศึกษาชนิดของเบสที่ใช้เป็นสารทำให้เกิดสี (Color developing agent) ในน้ำมันดีเซลที่มีการเติมสีย้อม AzoHC และ diAzoHC

Fuel	Dyes	Color developer 1 M (1:1)							
		-	BA	KOH	PTB	NaOH	STB	TBAH	TEA
Diesel	AzoHC								
	diAzoHC								

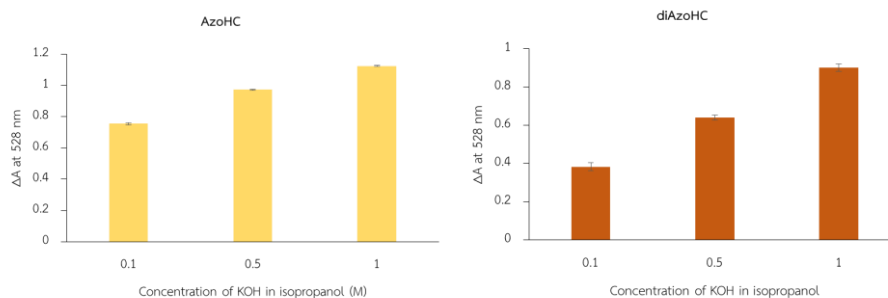
3.2.2.2 การศึกษาชนิดตัวทำละลายของเบสโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) ที่ใช้เป็นสารทำให้เกิดสีในน้ำมันดีเซลที่มีการเติมสีย้อม

ปัจจุบันการตรวจสอบสารทำเครื่องหมายสำหรับปิโตรเลียม เมื่อเติมสารละลายกรด หรือเบสที่ใช้เป็นสารทำให้เกิดสีอาจจะเกิดการแยกชั้น เนื่องจากน้ำมันมีขี้ที่ต่ำมาก ซึ่งจะไม่สามารถละลายในตัวทำละลายที่มีขี้สูง ดังนั้นจึงต้องสกัดเพื่อนำส่วนที่เป็นชั้นสีมาตรวจสอบด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ ซึ่งวิธีนี้อาจจะทำให้เกิดความคลาดเคลื่อนได้ อีกทั้งยังทำให้เกิดความยุ่งยากในการตรวจสอบ ผู้วิจัยจึงได้ทำการศึกษาตัวทำละลายของเบสทำให้เกิดสีที่เข้ากับน้ำมันได้ โดยนำตัวทำละลายทั้งหมด 5 ชนิด ได้แก่ เมทานอล (MeOH) เอทิลอะซิเตต (EtOAc) บิวทานอล (BuOH) ไดคลอโรมีเทน (DCM) และ ไอโซโพรพานอล (IPA) ดังแสดงในตารางที่ 3 มาเตรียมสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ซึ่งเป็นเบสที่เลือกไว้จากการศึกษาก่อนหน้านี้ที่ความเข้มข้นของเบส 1 M พบว่าโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์สามารถละลายได้ในตัวทำละลาย 3 ชนิด ได้แก่ MeOH, BuOH และ IPA เมื่อเติมสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ในตัวทำละลายเหล่านั้น ลงในน้ำมันดีเซลที่มีการเติม AzoHC และ diAzoHC ที่ความเข้มข้น 10 ppm ในอัตราส่วนระหว่างสารละลายเบสต่อน้ำมันดีเซลเท่ากับ 1:1 พบว่าใน MeOH จะทำให้เกิดการแยกชั้นเป็นสองชั้น ในขณะที่ BuOH และ IPA จะเกิดเป็นสารละลายชั้นเดียว และในสารละลาย IPA จะทำให้เกิดสีที่เข้มกว่าในกรณีของ BuOH ทั้งในกรณีของน้ำมันดีเซลที่มีการเติม AzoHC และ diAzoHC ผู้วิจัยจึงได้เลือก IPA มาใช้เป็นตัวทำละลายเบสทำให้เกิดสีในการศึกษาต่อไป เพื่อให้ได้สารละลายที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสีที่ดีที่สุด และยังเป็นสารละลายชั้นเดียวจึงทำให้ไม่ยุ่งยากในการตรวจสอบ

ตารางที่ 3.4 ผลการศึกษาชนิดตัวทำละลายเบสโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) ที่ใช้ทำให้เกิดสีหลังนำมาผสมกับน้ำมันดีเซลที่เติมสีย้อม AzoHC หรือ diAzoHC ความเข้มข้น 10 ppm

Solvent	MeOH	EtOAc	BuOH	DCM	IPA
Solution of KOH	✓	X	✓	X	✓
Mixed KOH solution with diesel containing AzoHC		N.A.		N.A.	
Mixed KOH solution with diesel containing diAzoHC		N.A.		N.A.	

เพื่อหาสภาวะที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของสีชัดเจนที่สุด ผู้วิจัยจึงได้ศึกษาความเข้มข้นของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่อการเปลี่ยนแปลงสี โดยทำการศึกษาความเข้มข้นของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ในตัวทำละลายไอโซโพรพานอล ที่ความเข้มข้น 0.1, 0.5 และ 1.0 M โดยเติมสารละลายเหล่านั้นลงในน้ำมันดีเซลที่มีการเติมสีย้อม AzoHC และ diAzoHC ที่ความเข้มข้น 40 ppm ในอัตราส่วนระหว่างสารละลายเบสต่อน้ำมันดีเซล เท่ากับ 1:1 ดังแสดงในภาพที่ 3.14 แล้ววัดค่าการดูดกลืนแสงที่ 528 nm ซึ่งเป็นค่าการดูดกลืนสูงสุดจากการตรวจสอบด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ พบว่าเมื่อเติมสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้น 1 M ลงในน้ำมันดีเซลที่มีการเติมสีย้อม AzoHC และ diAzoHC เทียบกับก่อนเติมสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ลงในน้ำมันดีเซล จะให้ค่า ΔA ที่ 528 nm สูงที่สุด ดังนั้น สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ที่ความเข้มข้น 1 M เหมาะที่จะนำมาใช้เป็นเบสทำให้เกิดสี ผู้วิจัยจึงเลือกที่ความเข้มข้น 1 M มาใช้ในการศึกษาต่อไป อย่างไรก็ตามผู้วิจัยไม่สามารถเพิ่มความเข้มข้นได้อีก เนื่องจากโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ไม่สามารถละลายในไอโซโพรพานอล ที่ความเข้มข้นมากกว่า 1 M

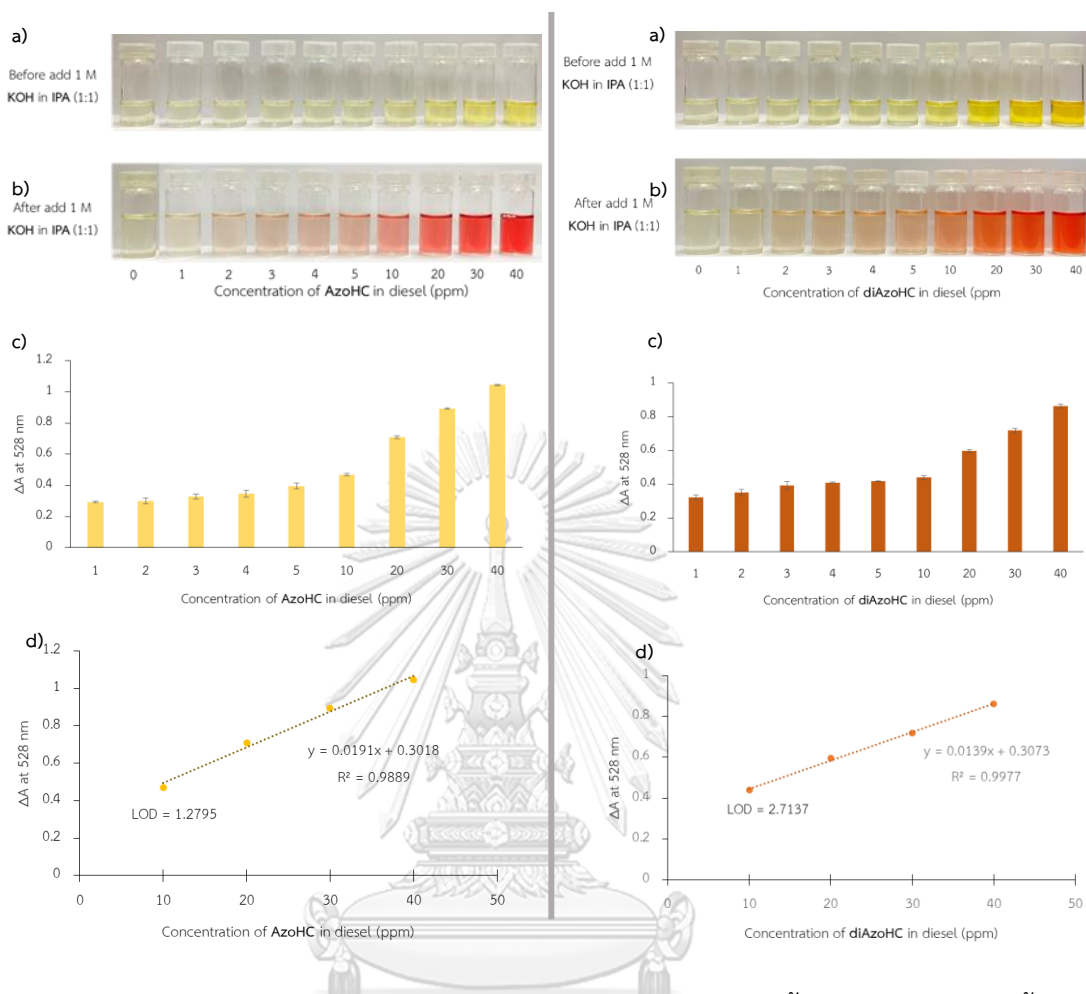


ภาพที่ 3.18 ค่า ΔA ที่ 528 nm ของ 40 ppm AzoHC และ 40 ppm diAzoHC ในน้ำมันดีเซล ที่เติมสารละลาย KOH ใน IPA ที่ความเข้มข้น 0.1, 0.5 และ 1.0 M อัตราส่วนระหว่างน้ำมันต่อ

สารละลาย KOH เท่ากับ 1:1 โดยปริมาตร

3.2.2.3 การศึกษาความเข้มข้นของสีย้อม AzoHC และ diAzoHC ในน้ำมันดีเซล ต่อการเปลี่ยนสีเมื่อเติมสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์

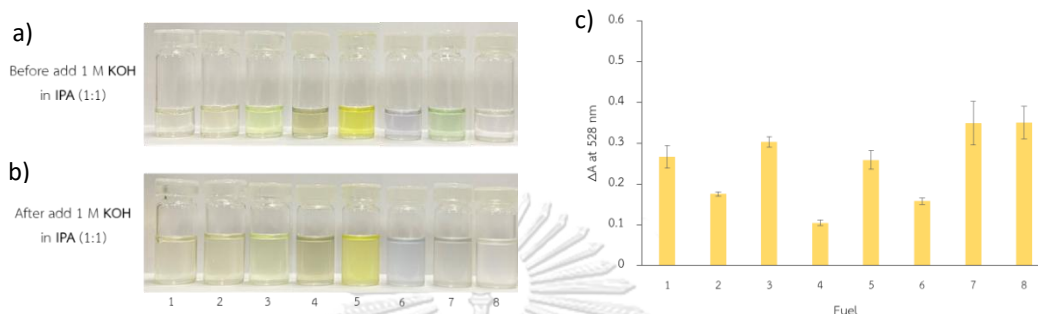
ผู้วิจัยได้ศึกษาการเปลี่ยนสีของน้ำมันดีเซลที่มีสีย้อม AzoHC และ diAzoHC ที่มีความเข้มข้นในช่วง 0-40 ppm ในน้ำมันดีเซล ก่อนและหลังเติมสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (1 M) ในไอโซโพรพานอล ในอัตราส่วนระหว่างน้ำมันดีเซลต่อ สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ เท่ากับ 1:1 โดยปริมาตร ดังแสดงในภาพที่ 3.15 ผู้วิจัยพบว่าก่อนเติม KOH สีของน้ำมันดีเซลที่มีการเติมสีย้อม AzoHC และ diAzoHC จะมีสีเหลืองเข้มขึ้นเรื่อย ๆ เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสีย้อมทั้งสอง (3.1a) โดย diAzoHC จะมีสีเข้มกว่าเล็กน้อย หลังจากเติมเบสทำให้เกิดสีผู้วิจัยพบว่าสีของน้ำมันดีเซลในกรณีสีย้อม AzoHC จะมีสีแดง ส่วน diAzoHC จะมีสีแดงส้ม และมีสีที่เข้มขึ้นเมื่อมีการเพิ่มความเข้มข้นของสีย้อม (3.1b) จากการตรวจสอบด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิล สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ ดังแสดงในภาพที่ 3.15c พบว่าค่า ΔA สูงสุดอยู่ที่ 528 nm และสูงขึ้นเมื่อความเข้มข้นของสีย้อมสูงขึ้นซึ่งสอดคล้องกับสีที่มองเห็นด้วยตาเปล่า เมื่อผู้วิจัยพลอตกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง ΔA ที่ 528 nm ในช่วงความเข้มข้นที่ 10-40 ppm จะได้ความสัมพันธ์เป็นเส้นตรงทั้งของ AzoHC และ diAzoHC โดยมีค่า R^2 เท่ากับ 0.9889 และ 0.9977 ตามลำดับ ซึ่งเป็นค่าที่มีความน่าเชื่อถือ อีกทั้งยังคำนวณค่าขีดจำกัดของการตรวจวัด (LOD) ได้เท่ากับ 1.27 และ 2.71 ppm ตามลำดับ ดังแสดงในภาพที่ 3.15d



ภาพที่ 3.19 การศึกษาสีของ AzoHC และ diAzoHC ที่ความเข้มข้นตั้งแต่ 0-40 ppm ในน้ำมันดีเซล ภาพสารละลาย a) ก่อน และ b) หลังเติมเบสที่ทำให้เกิดสี (1.0 M KOH ใน IPA) ในอัตราส่วนระหว่างน้ำมันต่อสารละลาย KOH เท่ากับ 1:1 โดยปริมาตร c) ค่า ΔA ที่ 528 nm และ d) กราฟเส้นตรง ของ AzoHC กับ diAzoHC ในช่วงความเข้มข้นตั้งแต่ 10-40 ppm ในน้ำมันดีเซล

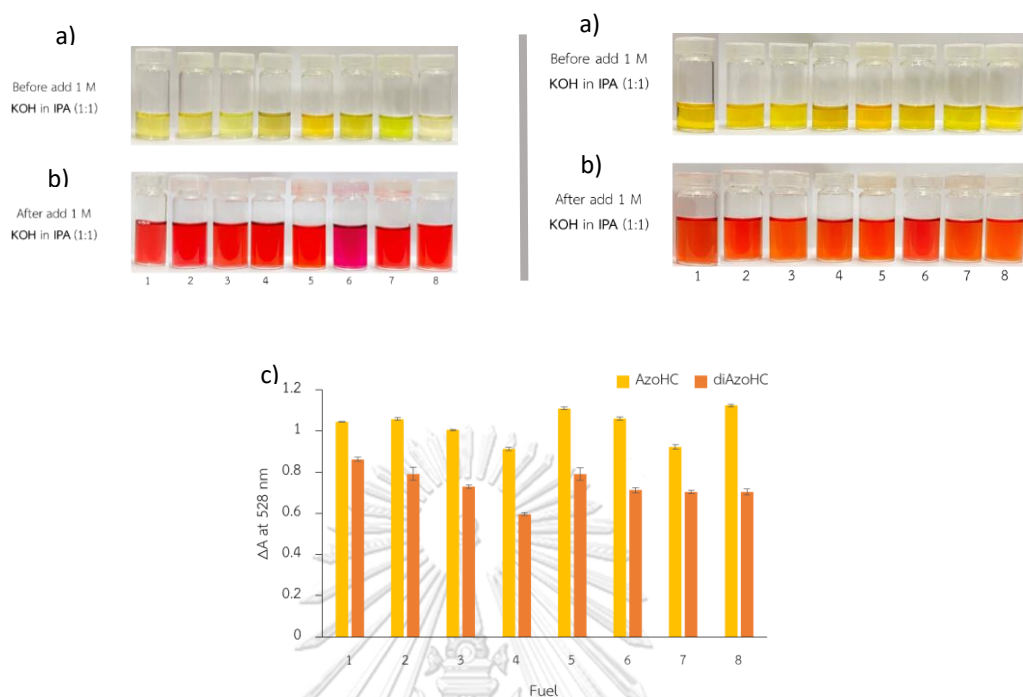
นอกจากนี้ผู้วิจัยยังได้นำ AzoHC และ diAzoHC มาประยุกต์ใช้เป็นสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียม ในน้ำมันชนิดต่าง ๆ เพื่อดูความเข้ากันได้กับน้ำมันที่ใช้ในท้องตลาด โดยผู้วิจัยได้ทำการศึกษาในน้ำมันทั้งหมด 8 ชนิด ได้แก่ น้ำมันดีเซล ดีเซลพรีเมียม ดีเซล B0 ดีเซล B10 แก๊สโซลีน แก๊สโซฮอล์ E85 แก๊สโซฮอล์ 91 และน้ำมันก๊าด ผู้วิจัยนำน้ำมันชนิดต่าง ๆ ที่ไม่มีสีข้อมมาเปรียบเทียบระหว่างก่อนและหลังการเติมเบสทำให้เกิดสี โพลแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (1 M ในไอโซโพรพานอล) ดังแสดงในภาพที่ 3.16 พบว่าเมื่อเริ่มต้นน้ำมันที่ไม่มีสีข้อมแต่ละชนิดมีสีที่แตกต่างกันมาก เช่น กลุ่มน้ำมันดีเซลจะมีสีเหลือง น้ำมันแก๊สโซลีนจะมีสีเหลืองอมส้ม แก๊สโซฮอล์ E85 มีสีม่วง แก๊ส

โซฮอล์ 91 มีสีเขียว และน้ำมันก๊าดไม่มีสี และเมื่อเติมสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ลงไป ในน้ำมันชนิดต่าง ๆ ที่ไม่มีสีขุ่น ดังที่กล่าวไว้ข้างต้น พบว่าไม่เกิดการเปลี่ยนสี แต่มีค่า ΔA ที่ดูดกลืนแสงสูงสุดที่ 528 nm ในช่วง 0.10-0.35 ซึ่งค่าที่เกิดขึ้นผู้วิจัยคาดว่าเกิดมาจากความขุ่นของน้ำมัน หลังจากการเติมเบส



ภาพที่ 3.20 การศึกษาในน้ำมันชนิดต่าง ๆ ได้แก่ 1) ดีเซลพรีเมียม 2) ดีเซล 3) ดีเซล B0 4) ดีเซล B10 5) แก๊สโซลีน 6) แก๊สโซฮอลล์ E85 7) แก๊สโซฮอลล์ 91 และ 8) น้ำมันก๊าด ที่ไม่มีการเติมสีขุ่น a) ก่อน และ b) หลังเติมสารทำให้เกิดสี (1.0 M KOH ใน IPA) ในอัตราส่วนระหว่างน้ำมันต่อสารละลาย KOH เท่ากับ 1:1 โดยปริมาตร และ c) ค่า ΔA ที่ 528 nm

เมื่อนำน้ำมันทั้ง 8 ชนิด มาเติมสีขุ่น AzoHC และ diAzoHC ที่ความเข้มข้น 40 ppm แสดงดังภาพที่ 3.17a ผู้วิจัยพบว่าสีของน้ำมันชนิดต่าง ๆ ที่เติมสีขุ่นทั้งสองจะมีสีเหลืองขึ้น และเมื่อเติมสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ในไอโซโพรพานอล ลงไปในน้ำมันต่าง ๆ ที่มีสีขุ่นพบว่ามีการเปลี่ยนแปลงสีอย่างชัดเจน ในกรณีของสีขุ่น AzoHC เปลี่ยนเป็นสีแดงทุกชนิด ยกเว้นแก๊สโซฮอลล์ E85 ที่จะเปลี่ยนเป็นสีม่วง ในขณะที่สีขุ่น diAzoHC จะเปลี่ยนเป็นสีแดงส้ม เมื่อนำสารละลายมาตรวจวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิล สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ พบว่ามีค่าการดูดกลืนสูงสุดเหมือนกับน้ำมันดีเซลที่กล่าวไว้ก่อนหน้านี้ ที่ 528 nm (ดังภาพที่ 3.17c) โดยในกรณีของสีขุ่น AzoHC พบว่าในน้ำมันทุกชนิดมีค่า ΔA ใกล้เคียงกัน อยู่ในช่วง 0.91-1.12 แสดงดังภาพที่ 3.17c ในขณะที่สีขุ่น diAzoHC มีค่า ΔA อยู่ในช่วง 0.59-0.79 ซึ่งน้อยกว่า AzoHC



ภาพที่ 3.21 การศึกษาสีของ AzoHC (ซ้าย) และ diAzoHC (ขวา) ที่ความเข้มข้น 0 และ 40 ppm ในน้ำมันชนิดต่าง ๆ ได้แก่ 1) ดีเซลพรีเมียม 2) ดีเซล 3) ดีเซล B0 4) ดีเซล B10 5) แก๊สโซลีน 6) แก๊สโซฮอล์ E85 7) แก๊สโซฮอล์ 91 และ 8) น้ำมันก๊าด a) ก่อน และ b) หลังเติมเบสทำให้เกิดสี (1.0 M KOH ใน IPA) ในอัตราส่วนระหว่างน้ำมันต่อสารละลาย KOH เท่ากับ 1:1 โดยปริมาตร และ c) ค่า ΔA ที่ 528 nm ของ AzoHC (เหลือง) และ diAzoHC (ส้ม)

3.2.2.3 การศึกษาเสถียรภาพของ AzoHC และ diAzoHC ในน้ำมันดีเซล

ในปัจจุบันน้ำมันในท้องตลาดจะมีการเติมสีลงไป และมีการจัดเก็บไว้ในคลังน้ำมันก่อนที่จะทยอยส่งไปยังสถานีน้ำมันต่าง ๆ ซึ่งอาจจะเก็บไว้เป็นเวลา 2-3 เดือนก่อนจะนำมาตรวจสอบ ผู้วิจัยจึงต้องทำการศึกษาเสถียรภาพการคงตัวของสีในน้ำมัน ในระยะเวลา 2 เดือน โดยผู้วิจัยเตรียมสีของ AzoHC และ diAzoHC ในน้ำมันดีเซล ที่ความเข้มข้น 40 ppm เก็บไว้ในสภาวะอุณหภูมิห้อง และเมื่อครบเวลาที่กำหนด 1 และ 2 เดือน ผู้วิจัยจะนำมาทำการตรวจวัดด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิล สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ ทั้งก่อนและหลังเติมสารทำให้เกิดสี (1 M KOH ใน IPA) และได้ค่า ΔA ที่ 528 nm ดังแสดงในตารางที่ 3 ผู้วิจัยพบว่าน้ำมันที่มีการเติมสีของ AzoHC และ diAzoHC เมื่อเกิดการเปลี่ยนแปลงสีหลังเติมสารทำให้เกิดสีจะให้ค่า ΔA ในช่วงระยะเวลา 2 เดือน ที่ใกล้เคียงกัน โดยไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ จึงสามารถสรุปได้ว่าสารทั้งสองชนิดมีความคงตัวอยู่ในน้ำมันดีเซล

เป็นระยะเวลาอย่างน้อย 2 เดือน และสามารถนำไปประยุกต์ใช้เป็นสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียมได้

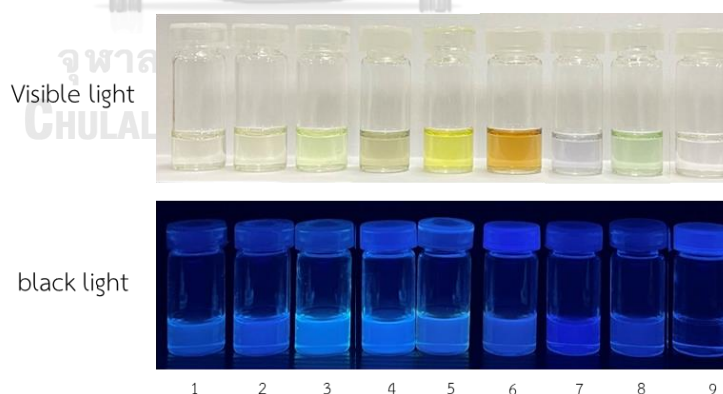
ตารางที่ 3.5 ผลการศึกษาเสถียรภาพของ AzoHC และ diAzoHC ในน้ำมันดีเซลเป็นระยะเวลา 2 เดือน

Dye ^a	Days ^b		
	0	30	60
AzoHC	1.045 ± 0.003	1.112 ± 0.002	1.061 ± 0.001
diAzoHC	0.757 ± 0.022	0.803 ± 0.005	0.738 ± 0.005

^a Dye (AzoHC, diAzoHC) 40 ppm in diesel ^b Average (ΔA_{528}) ± standard deviation

3.2.3 การศึกษาสีของมกลุ่มฟลูออเรสซิน (AFHC) มาเป็นสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียม

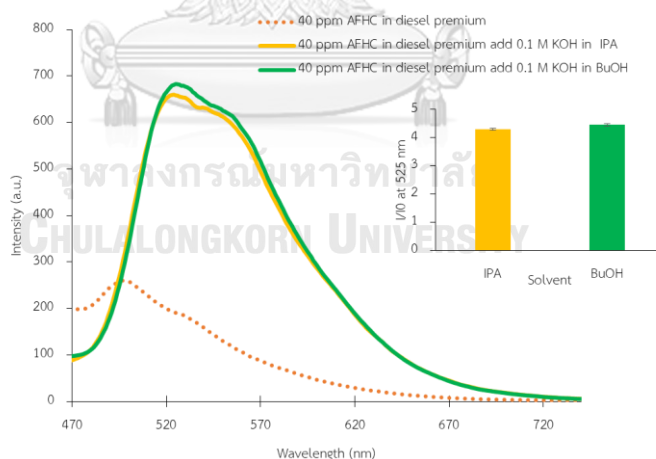
ในปัจจุบันไม่นิยมใช้สารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียมประเภทเรืองแสง เนื่องจากในน้ำมันหลายชนิดจะมีการเรืองแสงด้วยตัวมันเองอยู่แล้ว ผู้วิจัยจึงได้ทำการศึกษาการเรืองแสงในน้ำมันชนิดต่าง ๆ ทั้งหมด 9 ชนิด ได้แก่ น้ำมันดีเซลพรีเมียม ดีเซล ดีเซล B0 ดีเซล B10 แก๊สโซลีน แก๊สโซฮอลล์ E20 แก๊สโซฮอลล์ E85 แก๊สโซฮอลล์ 91 และน้ำมันก๊าด ภายใต้แสงปกติกับแสงแบล็คไลท์ ดังแสดงในภาพที่ 3.18 พบว่าน้ำมันที่เกิดการเรืองแสงน้อยมี 2 ชนิด ได้แก่ ดีเซลพรีเมียม และน้ำมันก๊าด ผู้วิจัยจึงเลือกน้ำมันทั้งสองชนิดนี้มาทดสอบกับสีย้อม AFHC ซึ่งมีสมบัติการเรืองแสงหลังเกิดปฏิกิริยากับสารทำให้เกิดสี



ภาพที่ 3.22 แสดงสีของน้ำมันชนิดต่าง ๆ ได้แก่ 1) ดีเซลพรีเมียม 2) ดีเซล 3) ดีเซล B0 4) ดีเซล B10 5) แก๊สโซลีน 6) แก๊สโซฮอลล์ E20 7) แก๊สโซฮอลล์ E85 8) แก๊สโซฮอลล์ 91 และ 9) น้ำมันก๊าด ในสภาวะแสงปกติ (บน) และในสภาวะแสงแบล็คไลท์ (ล่าง)

3.2.3.1 การศึกษาเบสในตัวทำละลายชนิดต่าง ๆ ที่ทำให้เกิดการเรืองแสงของสีย้อม AFHC ในน้ำมันดีเซลพรีเมียม

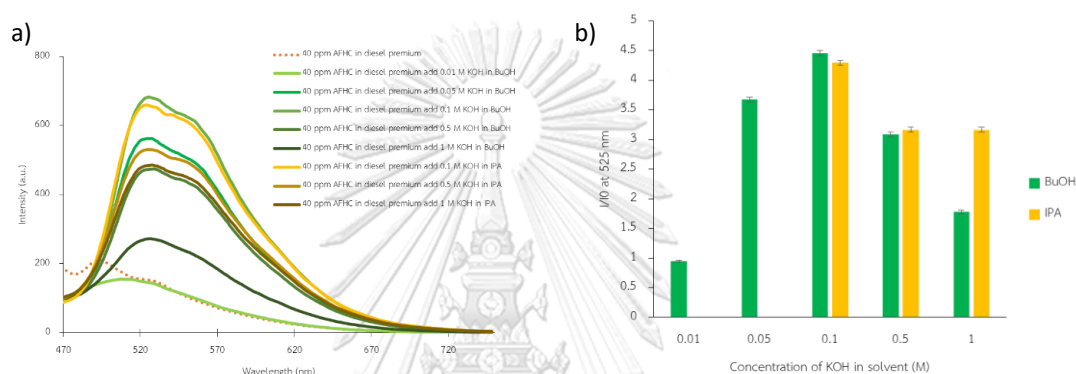
จากผลการศึกษาชนิดของเบสที่ใช้เป็นสารทำให้เกิดสีก่อนหน้าพบว่าเมื่อเติมสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ลงในน้ำมันดีเซลที่มีสีย้อมจะเกิดการเปลี่ยนแปลงสีอย่างชัดเจน ซึ่งผู้วิจัยคาดว่าจะเป็นไปในแนวทางเดียวกันกับการศึกษาที่ผ่านมา จึงเลือกโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์มาใช้เป็นเบสที่ทำให้เรืองแสง โดยทำการศึกษาสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ในตัวทำละลาย 2 ชนิด ได้แก่ ไอโซโพรพานอล (IPA) และบิวทานอล (BuOH) ที่ความเข้มข้น 0.1 M เมื่อเติมลงในน้ำมันดีเซลพรีเมียมที่มีการเติมสีย้อม AFHC ที่ความเข้มข้น 40 ppm แล้วนำไปตรวจสอบด้วยเครื่องฟลูออโรมิเตอร์ โดยใช้ค่ารั้งสีกระตุ้นที่ความยาวคลื่น 457 nm จะได้เป็นสเปกตรัมของน้ำมันดีเซลพรีเมียมที่เติมสีย้อม AFHC ทั้งก่อนและหลังเติมโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ในตัวทำละลายไอโซโพรพานอล และบิวทานอล ดังแสดงในภาพที่ 3.19 ผู้วิจัยพบว่าการขยายสัญญาณการเรืองแสงของสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ในตัวทำละลายทั้งสองให้ผลที่ไม่แตกต่างกัน โดยในตัวทำละลายบิวทานอลสูงกว่าตัวทำละลายไอโซโพรพานอล เพียงเล็กน้อย คำนวณเป็นค่า I/I_0 ที่ 525 nm ของบิวทานอลเท่ากับ 4.5 เท่า และในตัวทำละลายไอโซโพรพานอล มีค่า I/I_0 ที่ 525 nm เท่ากับ 4.2 เท่า ผู้วิจัยสนใจที่จะนำตัวทำละลายทั้งสองชนิดมาเป็นตัวทำละลายสำหรับโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ เพื่อใช้ในการศึกษาต่อไป



ภาพที่ 3.23 สเปกตรัมของการศึกษาตัวทำละลายชนิดต่าง ๆ ของเบสที่ทำให้เรืองแสง (0.1 M KOH) ในน้ำมันดีเซลพรีเมียมที่มีการเติม AFHC (40 ppm)

หลังจากได้ตัวละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ที่เหมาะสมในการนำมาใช้เป็นสารทำให้เรืองแสง เพื่อเพิ่มการขยายสัญญาณเรืองแสงผู้วิจัยจึงทดสอบสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ เช่น 0.01, 0.05, 0.1, 0.5 และ 1 M แล้วเติมลงในน้ำมันดีเซลพรีเมียมที่มีการเติมสี

ย้อม AFHC ที่ความเข้มข้น 40 ppm เมื่อนำไปตรวจวัดด้วยเครื่องฟลูออโรมิเตอร์ โดยใช้รังสีกระตุ้นที่มีความยาวคลื่น 457 nm จะสามารถหาค่า I/I_0 ที่ 525 nm ได้ ดังแสดงในภาพที่ 3.20 ผู้วิจัยพบว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นจาก 0.1 M เป็น 1 M การขยายสัญญาณการเรืองแสงจะลดลงเรื่อย ๆ อีกทั้งเมื่อลดความเข้มข้นจาก 0.1 M เป็น 0.01 M การขยายสัญญาณการเรืองแสงจะลดลงเรื่อย ๆ เช่นกัน ดังนั้นความเข้มข้นของสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ที่ 0.1 M ให้ค่าการขยายสัญญาณการเรืองแสงสูงสุด ซึ่งมีค่า I/I_0 ที่ 525 nm ถึง 4.5 เท่า ผู้วิจัยจึงเลือกใช้สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้นที่ 0.1 M ในการศึกษาต่อไป

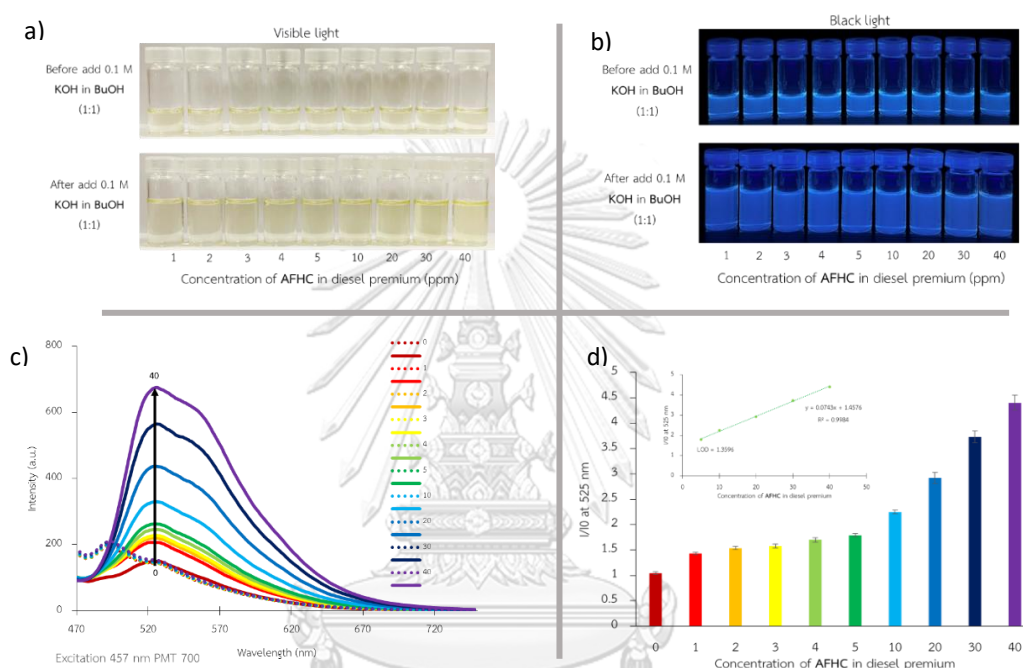


ภาพที่ 3.24 สเปกตรัมการเรืองแสงของน้ำมันดีเซลพรีเมียมที่มีการเติม AFHC ที่ความเข้มข้น 40 ppm ก่อนและหลังเติมสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ทำให้เรืองแสง ที่ความเข้มข้น 0.01, 0.05, 0.1, 0.5 และ 1.0 M ใน BuOH และ IPA ค่า I/I_0 ที่ 525 nm ของ 40 ppm AFHC ในน้ำมันดีเซลพรีเมียม ที่เติม KOH ที่ อัตราส่วนระหว่างน้ำมันต่อสารละลาย KOH เท่ากับ 1:1 โดยปริมาตร

3.2.3.2 การศึกษาความเข้มข้นของสีย้อม AFHC ต่อการขยายสัญญาณการเรืองแสงในน้ำมันดีเซลพรีเมียม

ผู้วิจัยได้เตรียมน้ำมันดีเซลพรีเมียมที่มีการเติม AFHC ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ตั้งแต่ 0-40 ppm แล้วบันทึกภาพภายใต้แสงปกติ และแสงแบล็คไลท์ ทั้งก่อนและหลังเติมโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ที่ความเข้มข้น 0.1 M ในบิวทานอล อัตราส่วนระหว่างน้ำมันต่อสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ เท่ากับ 1:1 โดยปริมาตร แสดงดังภาพที่ 3.21a พบว่าน้ำมันที่มีการเติม AFHC ความเข้มข้นสูงขึ้นเรื่อย ๆ เมื่อเติมสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์จะเห็นสีของน้ำมันภายใต้แสงปกติเหลืองขึ้นเล็กน้อยตามความเข้มข้นที่เพิ่มขึ้น ส่วนภายใต้แสงแบล็คไลท์จะมองไม่เห็นความเปลี่ยนแปลงของการเรืองแสงเมื่อเพิ่มความเข้มข้น AFHC จึงไม่สามารถแยกแยะความเข้มข้นของ AFHC ด้วยตาเปล่า จำเป็นต้องนำไปตรวจวัดด้วยเครื่องฟลูออโรมิเตอร์ โดยใช้รังสีกระตุ้นที่ 457 nm ให้สเปกตรัมดังภาพที่ 3.21c พบว่าในน้ำมันดีเซลพรีเมียมมีการเรืองแสงด้วยตัวเองเล็กน้อย แต่ไม่ได้บดบังการเรืองแสง

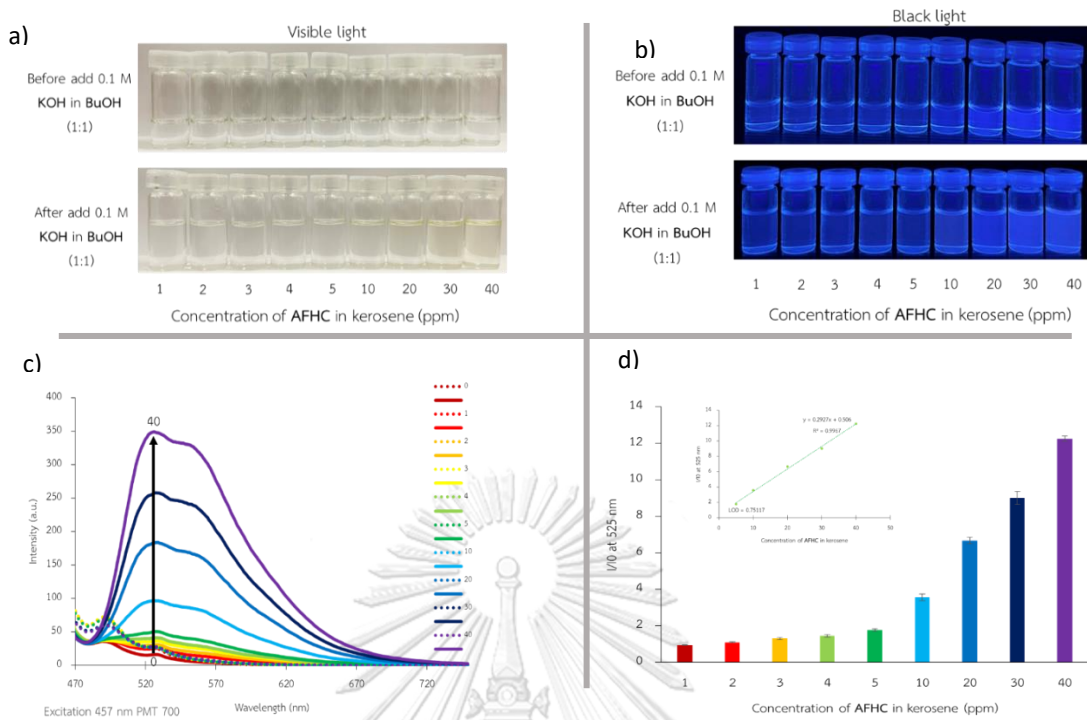
ของ AFHC โดย AFHC หลังทำปฏิกิริยากับโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ จะให้ค่าการเรืองแสงสูงสุดที่ 525 nm เมื่อความเข้มข้นสูงขึ้นก็จะให้การเรืองแสงที่สูงขึ้นเช่นกัน สามารถดูได้จากค่า I/I_0 ที่ 525 nm ดังแสดงในภาพที่ 3.21d นอกจากนี้เมื่อวาดกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง I/I_0 กับความเข้มข้นของ AFHC จะได้ออกมาเป็นเส้นตรง สามารถคำนวณขีดจำกัดของการตรวจวัด (LOD) ได้เท่ากับ 1.36 ppm ดังแสดงในภาพที่ 3.21d



ภาพที่ 3.25 ผลการศึกษาสารทำเครื่องหมาย AFHC ที่ความเข้มข้นตั้งแต่ 0-40 ppm ในน้ำมันดีเซลพรีเมียม ก่อนและหลังเติมเบสที่ทำให้เรืองแสง (0.1 M KOH ใน BuOH) ในอัตราส่วนระหว่างน้ำมันต่อสารละลายเบส เท่ากับ 1:1 โดยปริมาตร ที่ a) สภาวะแสงปกติ และ b) สภาวะแสงแบล็คไลท์ c) สเปกตรัมการเรืองแสงของน้ำมันดีเซลพรีเมียมที่มีการเติม AFHC ที่ความเข้มข้นตั้งแต่ 0-40 ppm ก่อนและหลังเติมเบสที่ทำให้เรืองแสง และ d) ค่า I/I_0 ที่ 525 nm ของ AFHC และกราฟเส้นตรงของ AFHC ความเข้มข้นตั้งแต่ 5-40 ppm ในน้ำมันดีเซลพรีเมียม

3.2.3.3 การศึกษาความเข้มข้นของสีย้อม AFHC ต่อการขยายสัญญาณการเรืองแสงในน้ำมันก๊าด

ผู้วิจัยได้เตรียมน้ำมันก๊าดที่มีการเติม AFHC ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ตั้งแต่ 0-40 ppm แล้วบันทึกภาพภายใต้แสงปกติ และแสงแบล็กไลต์ ทั้งก่อนและหลังเติมโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ที่ความเข้มข้น 0.1 M ในบิวทานอล อัตราส่วนระหว่างน้ำมันต่อสารละลาย KOH เท่ากับ 1:1 โดยปริมาตร แสดงดังภาพที่ 3.22a พบว่าน้ำมันที่มีการเติม AFHC ความเข้มข้นสูงขึ้นเรื่อย ๆ เมื่อเติม KOH จะเห็นสีของน้ำมันภายใต้แสงปกติเหลืองขึ้นเล็กน้อยตามความเข้มข้นที่เพิ่มขึ้น ส่วนภายใต้แสงแบล็กไลต์จะมองไม่เห็นความเปลี่ยนแปลงของการเรืองแสงเมื่อเพิ่มความเข้มข้น AFHC จึงไม่สามารถแยกแยะความเข้มข้นของ AFHC ด้วยตาเปล่า จำเป็นต้องนำไปตรวจวัดด้วยเครื่องฟลูออโรมิเตอร์ โดยใช้รังสีกระตุ้นที่มีความยาวคลื่น 457 nm ให้สเปกตรัมดังภาพที่ 3.22c พบว่าในน้ำมันก๊าดมีการเรืองแสงด้วยตัวเองเล็กน้อย แต่ไม่ได้บดบังการเรืองแสงของ AFHC โดย AFHC หลังทำปฏิกิริยากับสารละลาย โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ จะให้ค่าการเรืองแสงสูงสุดที่ 525 nm เมื่อความเข้มข้นสูงขึ้นก็จะให้การเรืองแสงที่สูงขึ้นเช่นกัน สามารถดูได้จากค่า I/I_0 ที่ 525 nm ดังแสดงในภาพที่ 3.22d นอกจากนี้เมื่อพลอตกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง I/I_0 กับความเข้มข้นของ AFHC จะได้ออกมาเป็นเส้นตรง สามารถคำนวณขีดจำกัดของการตรวจวัด (LOD) ได้เท่ากับ 0.75 ppm ดังแสดงในภาพที่ 3.22d

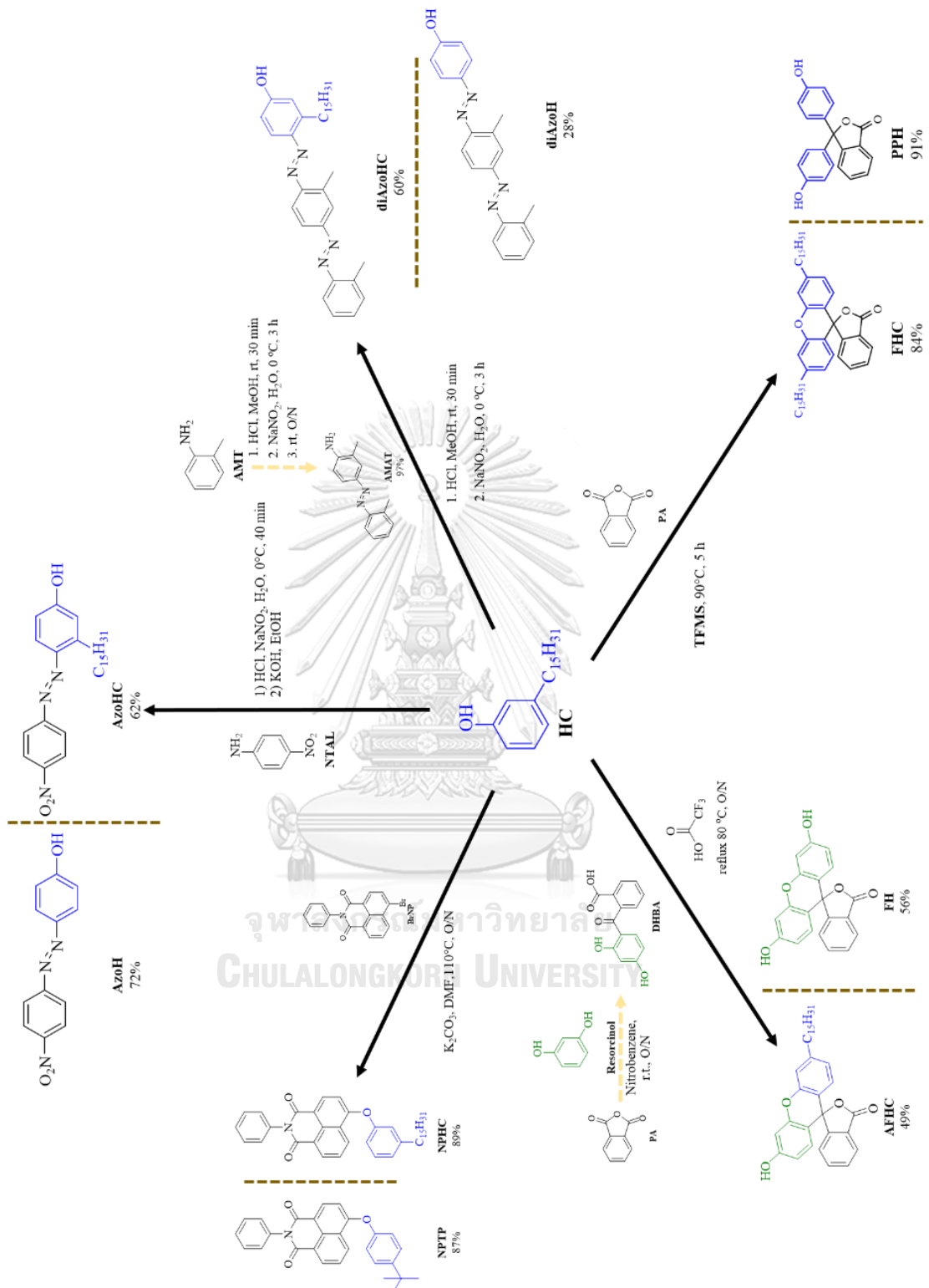


ภาพที่ 3.26 ผลการศึกษาสารทำเครื่องหมาย AFHC ที่ความเข้มข้นตั้งแต่ 0-40 ppm ในน้ำมันก๊าด ก่อนและหลังเติมเบสที่ทำให้เรืองแสง (0.1 M KOH ใน BuOH) ในอัตราส่วนระหว่างน้ำมันต่อสารละลายเบส เท่ากับ 1:1 โดยปริมาตร ที่ a) สภาวะแสงปกติ และ b) สภาวะแสงแบล็กไลท์ c) สเปกตรัมการเรืองแสงของน้ำมันก๊าดที่มีการเติม AFHC ที่ความเข้มข้นตั้งแต่ 0-40 ppm ก่อนและหลังเติมเบสที่ทำให้เรืองแสง และ d) ค่า I/I_0 ที่ 525 nm ของ AFHC และกราฟเส้นตรงของ AFHC ความเข้มข้นตั้งแต่ 5-40 ppm ในน้ำมันก๊าด

บทที่ 4

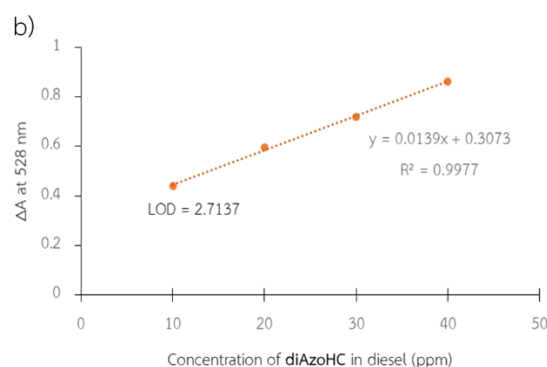
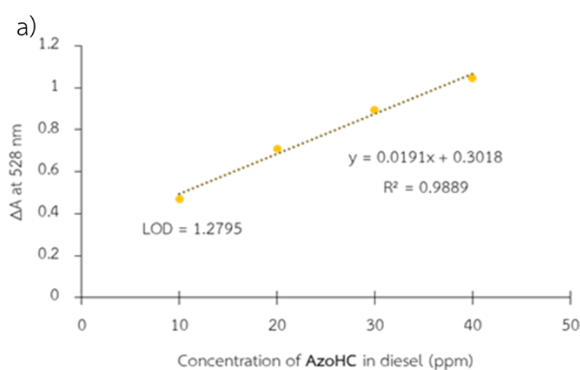
สรุปผลการทดลอง

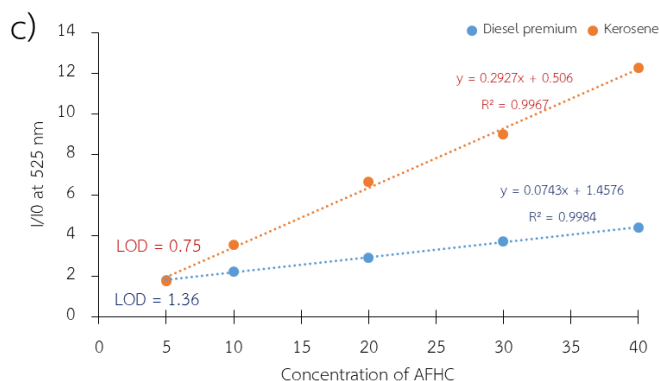
ผู้วิจัยได้พัฒนาและสังเคราะห์สีย้อมชนิดใหม่เพื่อนำมาทดสอบเป็นสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียมโดยแบ่งออกเป็น 3 กลุ่ม ได้แก่ กลุ่มเอโซ (Azo) กลุ่มฟีนอล์ฟทาลีน (Phenolphthalein) กลุ่มฟลูออเรสซิน (Fluorescein) และกลุ่มแนฟทาลิไมด์ (Naphthalimide) โดยใช้ไฮโดรจีนเตตคาร์ดานอล (HC) เป็นสารตั้งต้น เนื่องจากเป็นของเสียจากอุตสาหกรรมอาหารทำให้มีราคาถูก อีกทั้งยังเป็นสารที่มีไฮโดรโฟบิกที่สูง จึงทำให้มีความสามารถในการละลายในน้ำมันเชื้อเพลิงได้ และเปรียบเทียบกับอนุพันธ์ของสีย้อมเหล่านั้นที่ไม่มีสายโซ่ของ HC สารกลุ่มเอโซ จะแบ่งออกเป็น 2 ชนิด ได้แก่ AzoH, AzoHC และ diAzoH, diAzoHC โดยสีย้อม AzoH และ AzoHC จะเกิดปฏิกิริยาเอโซคลัปปลิงระหว่าง 4-ไนโตรอนิซีน (NTAL) กับฟีนอล (PN) หรือ HC ในของผสมโซเดียมไนไตรท์ (NaNO_2) ในกรดไฮโดรคลอริก (HCl) เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ 72% และ 62% ตามลำดับ ในขณะที่สีย้อม diAzoH และ diAzoHC เกิดปฏิกิริยาไดอะโซไทสองครั้ง โดยขั้นแรกออร์โธ-อะมิโนโทลูอิน (AMT) ทำปฏิกิริยากับตัวของมันเองที่ตำแหน่งออร์โทได้เป็น 2-อะมิโนอะโซโทลูอิน (AMAT) มีร้อยละผลผลิตอยู่ที่ 97 และเมื่อผ่านปฏิกิริยาเอโซคลัปปลิงกับ PN หรือ HC โดยได้ผลิตภัณฑ์เป็น diAzoH และ diAzoHC ร้อยละ 28 และ 60 ตามลำดับ และในสีย้อมกลุ่มฟีนอล์ฟทาลีนมีวิธีการสังเคราะห์สองแบบ คือ การสังเคราะห์แบบสมมาตร PPH และ PPHC เกิดปฏิกิริยาการควบแน่นระหว่างทาลิกแอนไฮไดรด์ (PA) กับ PN หรือ HC ภายใต้สภาวะเป็นกรดไตรฟลูออโรเมทานิกซัลโฟนิก ในกรณีของ PPH ผู้วิจัยสามารถเตรียมสารประกอบนี้ได้ 91 เปอร์เซ็นต์ แต่ในสีย้อม PPHC ที่เป็นการทำปฏิกิริยาระหว่าง PA และ HC ซึ่งไม่สามารถเตรียม PPHC ได้ แต่เกิดเป็น FHC ซึ่งเป็นสารประกอบจำพวกแซนทินแทน สาเหตุที่เกิดเป็น FHC แทนที่จะเกิดเป็น PPHC น่าจะเป็นผลมาจากความเกาะกะของ HC ดังนั้นผู้วิจัยจึงเตรียมเป็นสีย้อมฟลูออเรสซินแบบไม่สมมาตร AFHC โดยจะเกิดปฏิกิริยาการแทนที่บนวงอะโรมาติกด้วยอิเล็กโตรไฟล์ระหว่าง PA กับริซอร์ซินอลที่สภาวะกรด จะได้เป็นสาร DHBA มีผลผลิตร้อยละ 73 จากนั้นก็จะทำปฏิกิริยาต่อกับ HC ในสภาวะกรดเช่นเดียวกัน เกิดเป็นสีย้อม AFHC และผลพลอยได้ FH ที่มีร้อยละของผลิตภัณฑ์ 49 และ 56 ตามลำดับ และสุดท้ายสีย้อมกลุ่มแนฟทาลิไมด์ โดยการทำปฏิกิริยาควบคู่ของ BrNP กับ HC หรือ TP ภายใต้สภาวะความเป็นเบสทำให้ได้สาร NPHC และ NPTP ผลิตภัณฑ์ 89 เปอร์เซ็นต์ และ 87 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ โดยจะแสดงแผนภาพการสังเคราะห์สีย้อมทั้งหมดที่มี HC เป็นสารตั้งต้น ดังแผนภาพที่ 4.1



แผนภาพที่ 4.1 การสังเคราะห์สีย้อมทั้ง 5 ชนิด ที่ใช้ไฮโดรจีนเตตคาร์ดานอล (HC) เป็นสารตั้งต้น และเปรียบเทียบกับอนุพันธ์ของสีย้อมที่ไม่มีสายโซ่ของ HC

นอกจากนี้ผู้วิจัยได้นำสีย้อมทั้งหมดมาศึกษาการละลายสารละลายอินทรีย์ 7 ชนิด รวมทั้งในน้ำมันปิโตรเลียม 2 ชนิด ได้แก่ น้ำมันดีเซล และน้ำมันแก๊สโซลีน โดยพบว่ากลุ่มสีย้อมเอโซที่มีไฮโดรจีเนเตดคาร์ดานอล (AzoHC และ diAzoHC) นั้นมีความสามารถในการละลายเพิ่มขึ้น และยังสามารถในน้ำมันปิโตรเลียมได้โดยตรง ซึ่งไม่จำเป็นต้องเตรียมในสารละลายอินทรีย์ อีกทั้งช่วยลดค่าใช้จ่ายต้นทุนได้อีกด้วย ในขณะที่สีย้อมกลุ่มฟีนอล์ฟทาลีน (FHC และ AFHC) สามารถละลายได้ดีในสารละลายที่ไม่มีขั้ว รวมถึงในน้ำมันปิโตรเลียมทั้งสองชนิด แต่ในกลุ่มสีย้อมแนพทาลิไมด์นั้นละลายได้ไม่ดีในทุกตัวทำละลาย จากที่กล่าวมาข้างต้นผู้วิจัยพบว่ามีสีย้อมเพียง 3 ชนิดที่สามารถนำไปศึกษาต่อได้ ได้แก่ AzoHC, diAzoHC และ AFHC ผู้วิจัยได้นำ AzoHC และ diAzoHC เตรียมในน้ำมันดีเซลในช่วง 1-40 ppm โดยใช้สารทำให้เกิดสี (Color developing agent) เป็นสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ในไอโซโพรพานอล (IPA, 1 M) เติมนลงในน้ำมันที่มีสีย้อมในอัตราส่วน 1:1 จะการเปลี่ยนสีเป็นสีแดง และสีแดงอมส้ม ตามลำดับ ซึ่งให้การเปลี่ยนสีที่ดีที่สุด และเป็นสารละลายเนื้อเดียวกันทำให้ง่ายต่อการตรวจสอบ และสามารถนำไปตรวจวัดด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิล สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ พบว่ามีค่าดูดกลืนแสงสูงสุดที่ 528 nm และเมื่อคำนวณหาค่าลิมิตของการตรวจวัด (LOD) พบว่าสีย้อม AzoHC และ diAzoHC เท่ากับ 1.27 และ 2.71 ppm ตามลำดับ แสดงดังภาพที่ 4.1ab อีกทั้งยังพบว่าสีย้อมทั้งสองชนิดมีเสถียรภาพในน้ำมันดีเซลอย่างน้อยสองเดือนมากกว่านั้นผู้วิจัยประยุกต์ใช้ในน้ำมันชนิดต่าง ๆ ที่มีจำหน่ายในท้องตลาด ทั้งหมด 8 ชนิด พบว่าสีย้อม AzoHC และ diAzoHC ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 528 nm ($\Delta A_{528 \text{ nm}}$) อยู่ในช่วง 0.59-1.12 ซึ่งแสดงว่าสีย้อมทั้งสองชนิดสามารถใช้เป็นสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียมได้ทุกชนิด สำหรับสีย้อม AFHC พบว่าการใช้สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ในบิวทานอล (BuOH, 0.1 M) ให้ประสิทธิภาพในการคายแสงที่สูง โดยนำไปประยุกต์ใช้ในน้ำมัน 2 ชนิด ได้แก่ ดีเซลพรีเมียม และน้ำมันก๊าด ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ในช่วงระหว่าง 1-40 ppm เมื่อนำไปตรวจสอบด้วยเครื่องฟลูออโรมิเตอร์ พบว่าในน้ำมันทั้งสองชนิดจะมีการคายแสงที่สูงที่สุด ที่ความยาวคลื่น 525 nm ผู้วิจัยพบว่ามีค่าลิมิตของการตรวจวัด (LOD) เท่ากับ เท่ากับ 1.36 และ 0.75 ppm ในน้ำมันดีเซลพรีเมียมและน้ำมันก๊าด ตามลำดับ แสดงดังภาพที่ 4.1c





ภาพที่ 4.1 กราฟเส้นตรงของ a) AzoHC และ b) diAzoHC ความเข้มข้น 10-40 ppm ในน้ำมันดีเซล และ c) กราฟเส้นตรงของ AFHC ความเข้มข้น 5-40 ppm ในน้ำมันดีเซลพรีเมียม (สีฟ้า) และน้ำมันก๊าด (สีแดง)

จึงสรุปได้ว่าสีย้อม AzoHC และ diAzoHC เหมาะที่จะนำมาใช้เป็นสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียมที่วิเคราะห์โดยการวัดแสง เนื่องจากมีสายโซ่ของ HC ทำให้สามารถละลายในน้ำมันเชื้อเพลิงได้ จึงไม่จำเป็นต้องเตรียมสารในตัวทำละลายอินทรีย์โดยจะช่วยลดต้นทุนลงได้ อีกทั้งสารทำให้เกิดสีที่ใสเมื่อเติมลงไป ในน้ำมันเชื้อเพลิงได้เป็นสารละลายชั้นเดียว ซึ่งง่ายต่อการตรวจสอบในภาคสนาม และสีย้อม AFHC เหมาะที่จะนำมาใช้เป็นสารทำเครื่องหมายสำหรับน้ำมันปิโตรเลียมที่วิเคราะห์ด้วยการวัดการเรืองแสง เมื่อเติมสารทำให้เกิดการเรืองแสง อย่างเห็นได้ชัด เมื่อตรวจสอบด้วยเครื่องฟลูออโรมิเตอร์

บรรณานุกรม

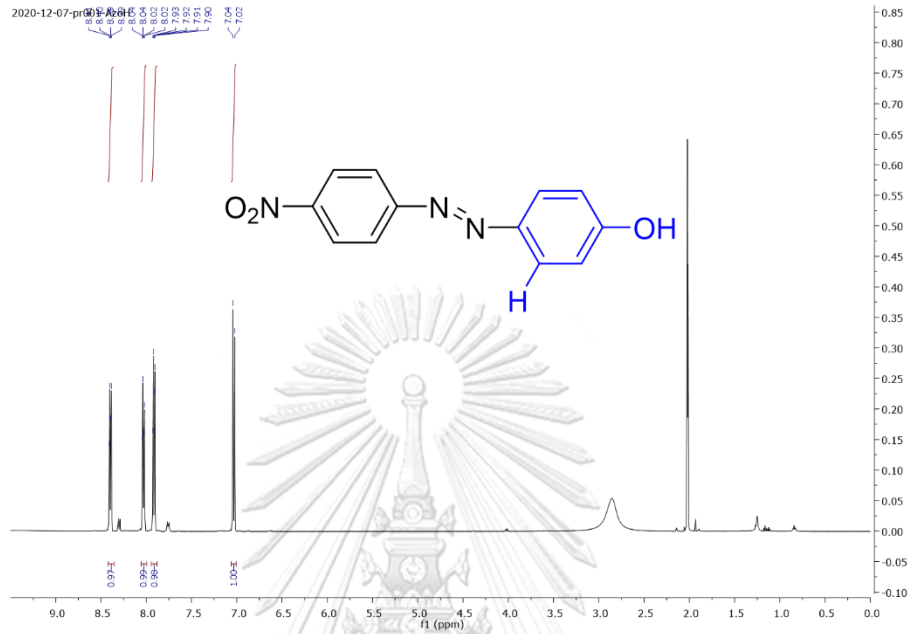
1. Shaki, H.; Gharanjig, K.; Rouhani, S.; Khosravi, A., Synthesis and photophysical properties of some novel fluorescent dyes based on naphthalimide derivatives. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2010, 216 (1), 44-50.
2. Gudeika, D., A review of investigation on 4-substituted 1,8-naphthalimide derivatives. *Synthetic Metals* 2020, 262, 116328.
3. Ikeda, R.; Tanaka, H.; Uyama, H.; Kobayashi, S., Synthesis and curing behaviors of a crosslinkable polymer from cashew nut shell liquid. *Polymer* 2002, 43 (12), 3475-3481.
4. Phani Kumar, P.; Paramashivappa, R.; Vithayathil, P. J.; Subba Rao, P. V.; Srinivasa Rao, A., Process for isolation of cardanol from technical cashew (*Anacardium occidentale* L.) nut shell liquid. *J Agric Food Chem* 2002, 50 (16), 4705-8.
5. Orelup, R. B. Marker for petroleum fuels. 1980.
6. Orelup, R. B. Reagent and process for detecting furfural in petroleum products. 1985.
7. Orelup, R. B. Colored petroleum markers. 1988.
8. Vamvakaris, G. R. Marked mineral oils and method of marking mineral oils with basic dyes. 1992.
9. Zeidler, B. D. H. R. V. Aniline-based oil-soluble azo dyes. 1993.
10. R, F. M.; J, H. M.; P, H. M. Acid extractable petroleum fuel markers. 1995.
11. Desai, M. J. S. Colorless petroleum markers. 1996.
12. Suwanprasop, S.; Nhujak, T.; Roengsumran, S.; Petsom, A., Petroleum Marker Dyes Synthesized from Cardanol and Aniline Derivatives. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2004, 43 (17), 4973-4978.
13. Paebumrung, P.; Petsom, A.; Thamyongkit, P., Cardanol-Based Bis(azo) Dyes as a Gasoline 91 Colorant. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 2012, 89 (2), 321-328.
14. Puangmalee, S.; Petsom, A.; Thamyongkit, P., A porphyrin derivative from cardanol as a diesel fluorescent marker. *Dyes and Pigments* 2009, 82 (1), 26-30.
15. Raduly, M. F.; Rădițoiu, V.; Raditoiu, A.; Wagner, L. E.; Amăriutei, V. In *Synthesis and Characterization of Some Xanthene Fluorophors - Markers for Petroleum*

Products, 2010.

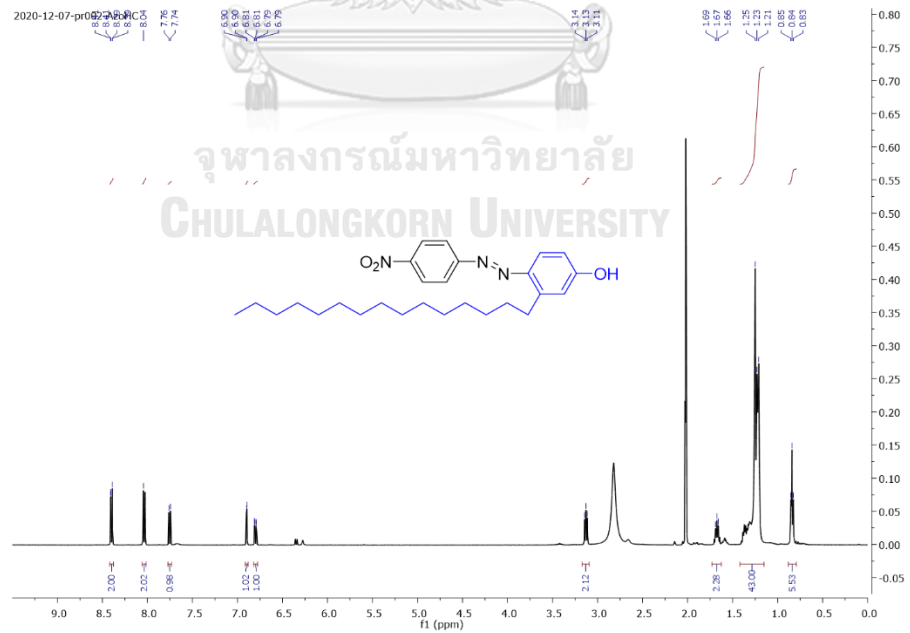
16. Piyanuch, P.; Patawanich, P.; Kraithong, S.; Thavornpradit, S.; Thamyongkit, P.; Promarak, V.; Wanichacheva, N. Aza-BODIPY Dye as Near Infrared Fluorescent Marker for Tagging Petroleum Products. Chiang Mai University, Faculty of Science, Chiang Mai University, 2020.
17. Castro Dantas, T. N.; Dantas, M. S. G.; Dantas Neto, A. A.; D'Ornellas, C. V.; Queiroz, L. R., Novel antioxidants from cashew nut shell liquid applied to gasoline stabilization ☆. *Fuel* 2003, 82 (12), 1465-1469.
18. Maria, A. R. F.; Selma, E. M.; José, O. B. C.; Glaucione, G. B., Evaluation of antioxidant properties of a phosphorylated cardanol compound on mineral oils (NH10 and NH20). *Fuel* 2007, 86, 2416.
19. Rios, M. A. d. S.; Santiago, S. N.; Lopes, A. A. S.; Mazzetto, S. E., Antioxidative Activity of 5-n-Pentadecyl-2-tert-butylphenol Stabilizers in Mineral Lubricant Oil. *Energy & Fuels* 2010, 24 (5), 3285-3291.
20. Paiva, G. M. S.; Freitas, A. R.; Nobre, F. X.; Leite, C. M. S.; Matos, J. M. E.; Rios, M. A. S., Kinetic and thermal stability study of hydrogenated cardanol and alkylated hydrogenated cardanol. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 2015, 120 (3), 1617-1625.
21. Ngwira, K. J.; Kühlborn, J.; Mgani, Q. A.; de Koning, C. B.; Opatz, T., Valorisation of Cashew Nut Shell Liquid Phenolics in the Synthesis of UV Absorbers. *European Journal of Organic Chemistry* 2019, 2019 (30), 4778-4790.
22. Chooppawa, T. Synthesis of p-cumylphenoxy-1,8-naphthalimide derivatives as brighteners. Chulalongkorn University, Chulalongkorn University, 2012.
23. Thavornpradit, S.; Sirirak, J.; Wanichacheva, N., Turn-on naphthalimide fluorescent sensor with high quantum yield and large Stokes shift for the determination of Cu(II). *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2016, 330, 55-63.

ภาคผนวก

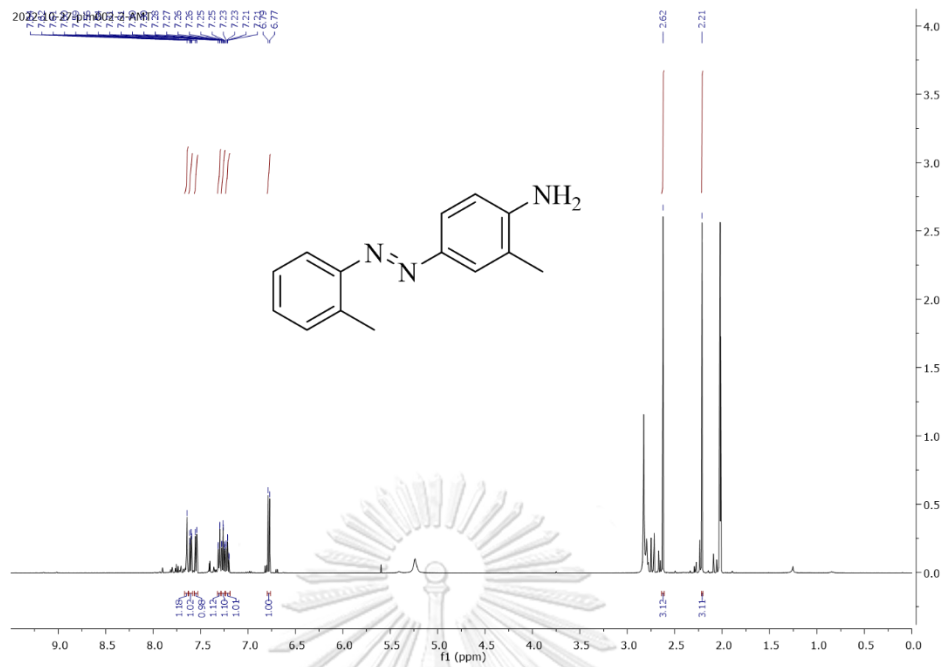
ก



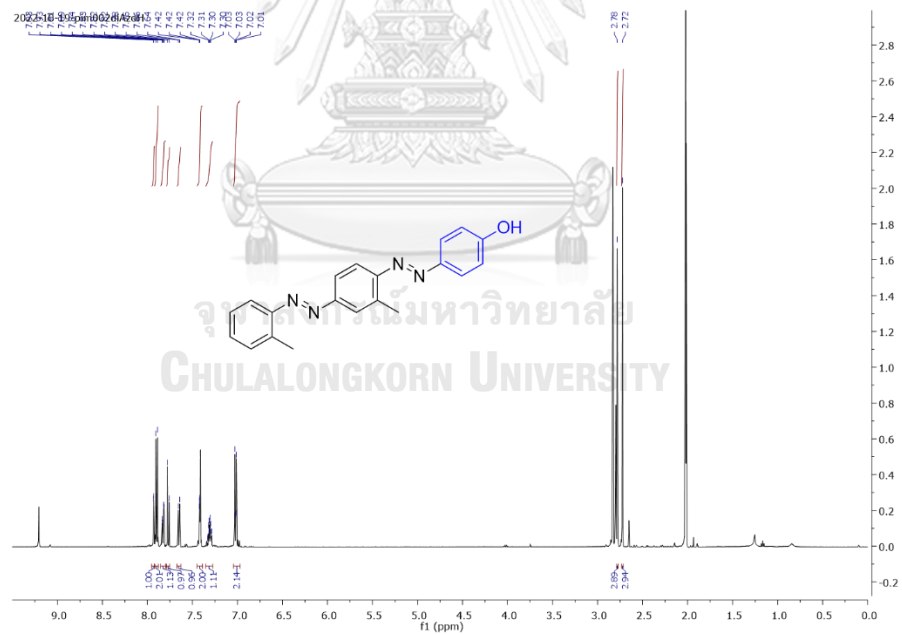
ภาพที่ ก.1 สเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของสีย้อม AzoH



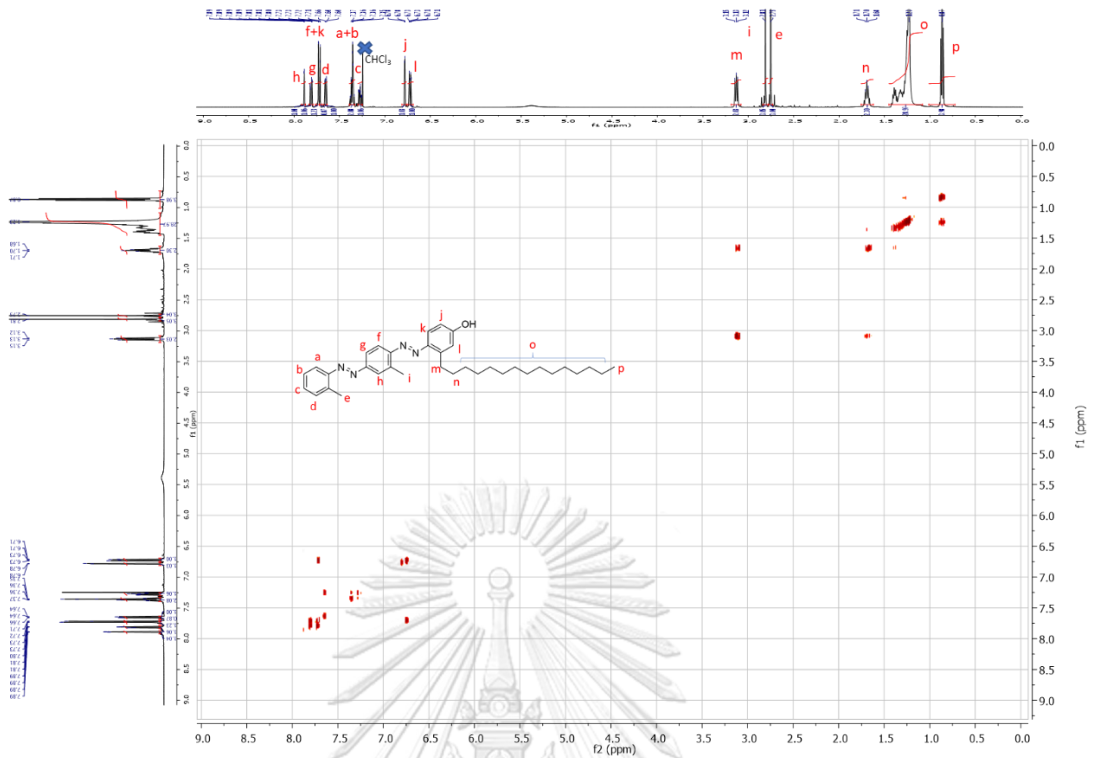
ภาพที่ ก.2 สเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของสีย้อม AzoHC



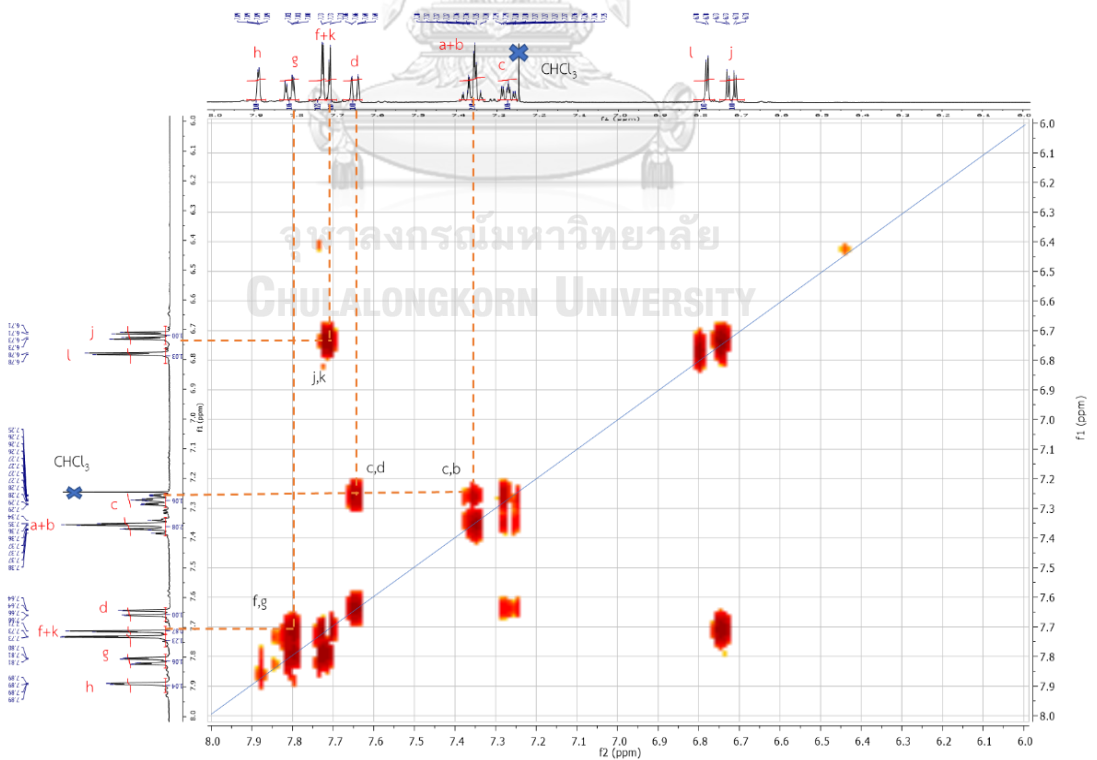
ภาพที่ ก.3 สเปกตรัม ¹H-NMR ของสีย้อม AMAT



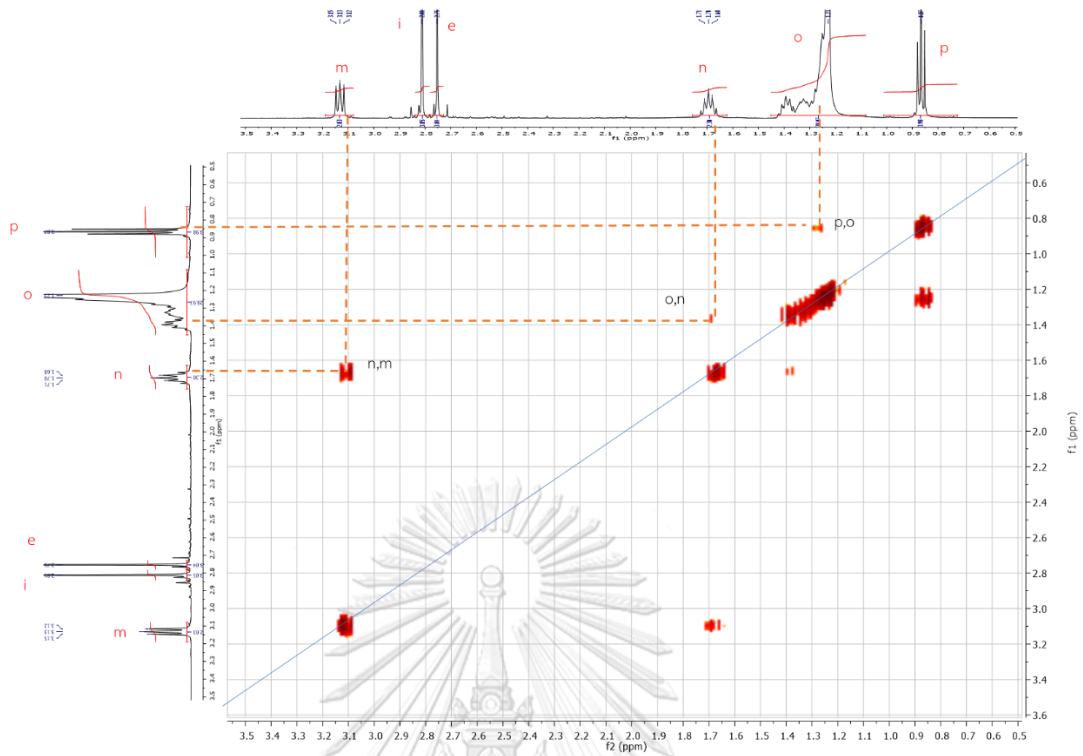
ภาพที่ ก.4 สเปกตรัม ¹H-NMR ของสีย้อม diAzoH



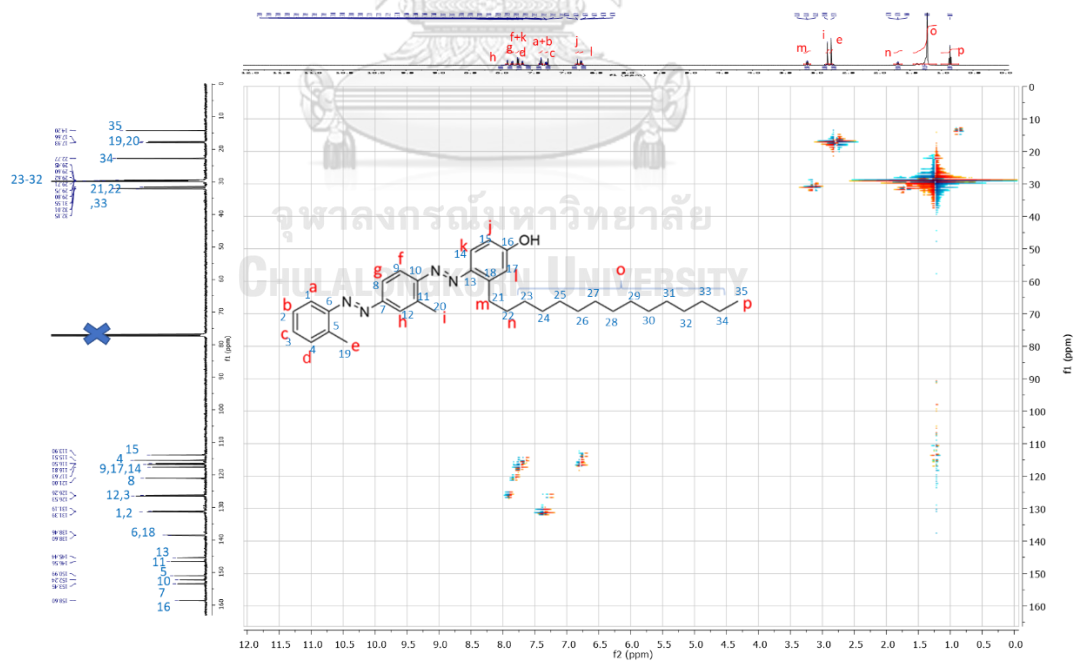
ภาพที่ ก.8 สเปกตรัม H-H COSY ของ diAzoHC



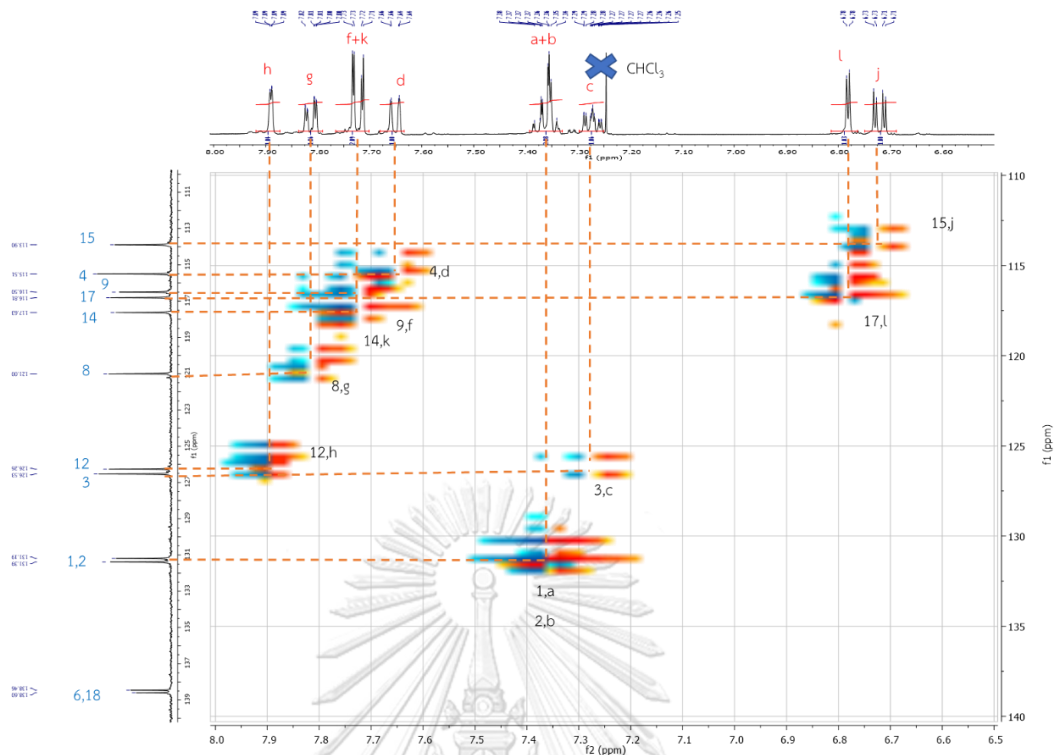
ภาพที่ ก.9 สเปกตรัม H-H COSY ของ diAzoHC ช่วงสัญญาณที่ 6-8 ppm



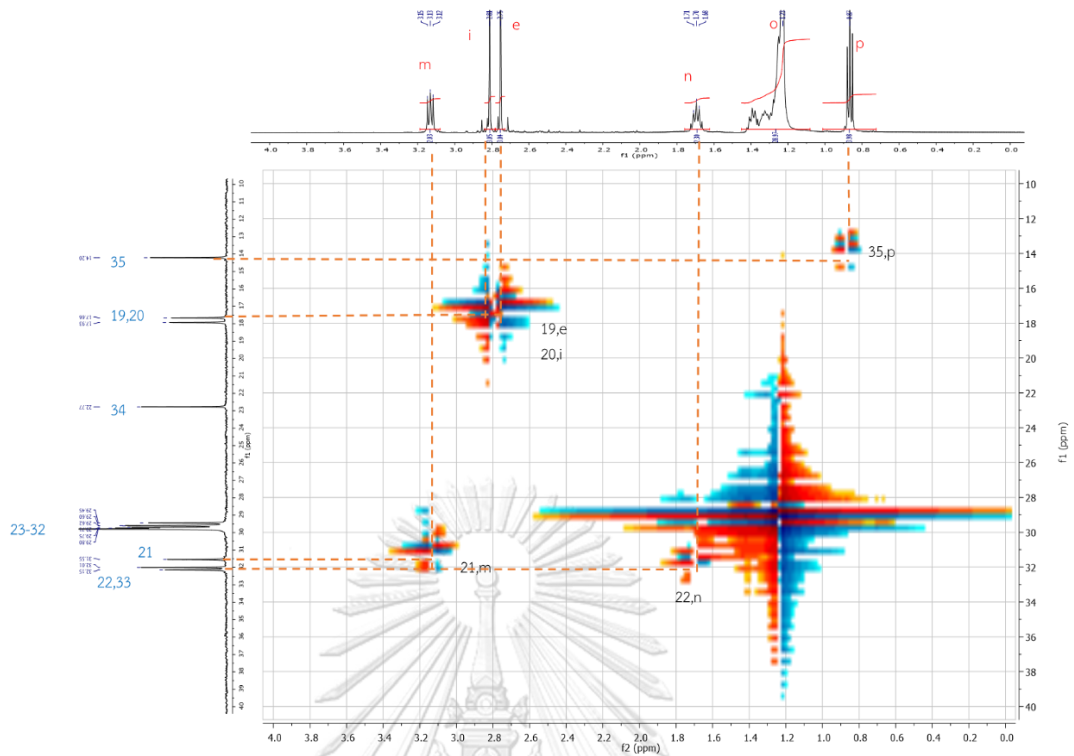
ภาพที่ ก.10 สเปกตรัม H-H COSY ของ diAzoHC ช่วงสัญญาณที่ 0.5-3.5 ppm



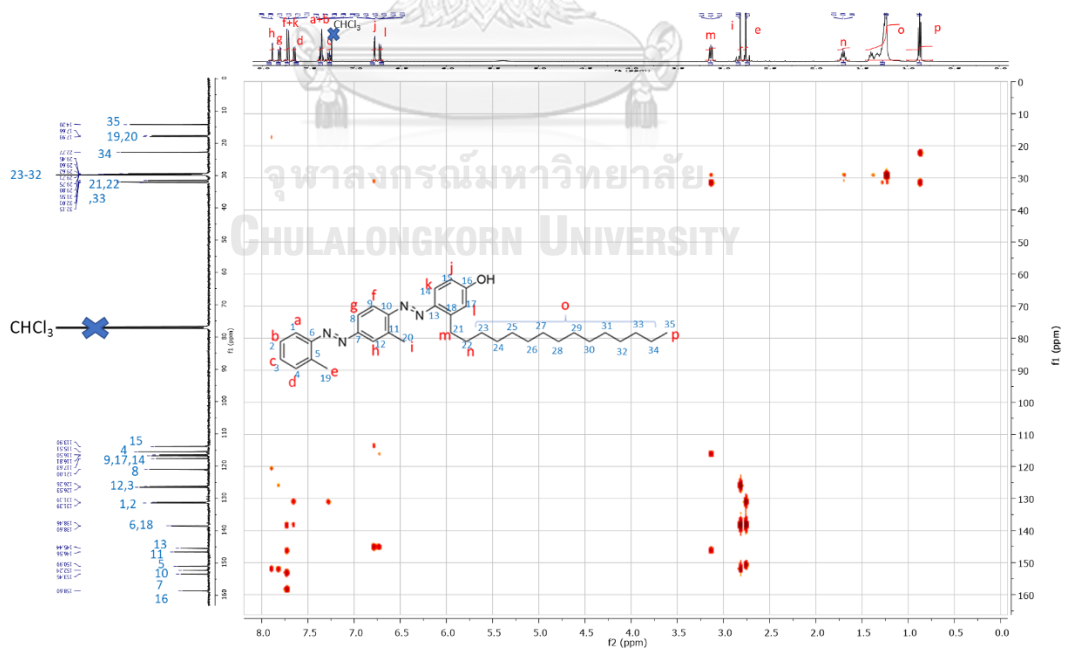
ภาพที่ ก.11 สเปกตรัม HMQC ของ diAzoHC



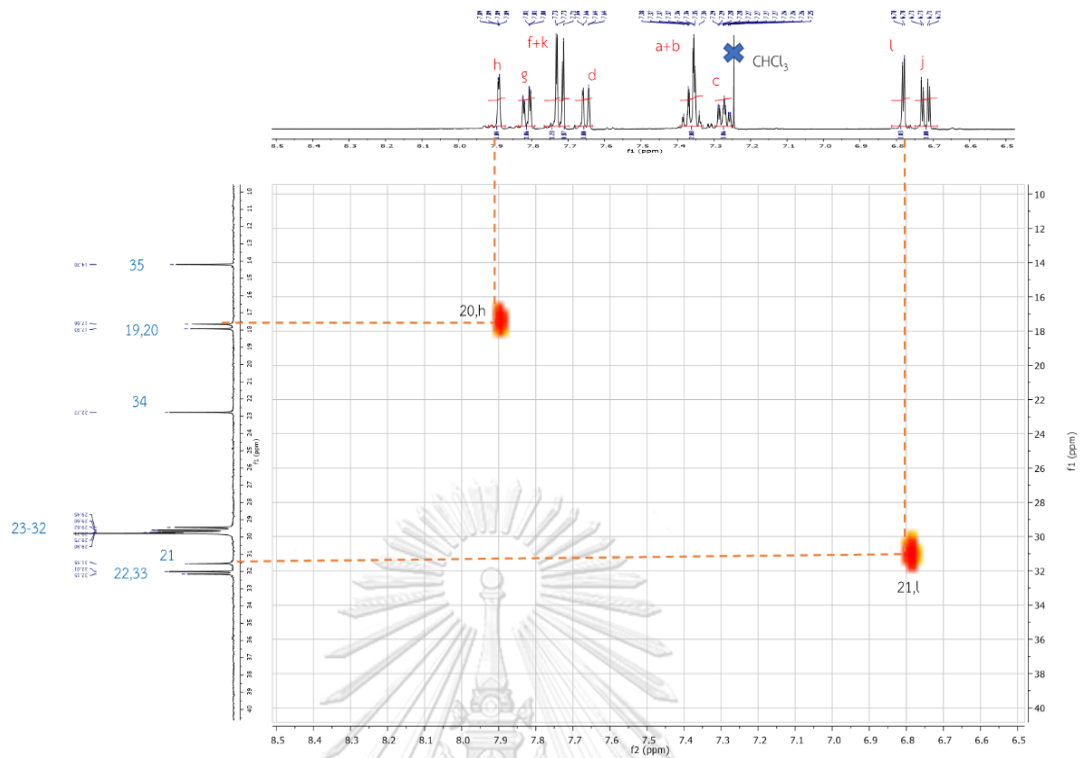
ภาพที่ ก.12 สเปกตรัม HMQC ของ diAzoHC ช่วงสัญญาณ ^{13}C -NMR ที่ 110-140 ppm และ ^1H -NMR ที่ 6.5-8 ppm



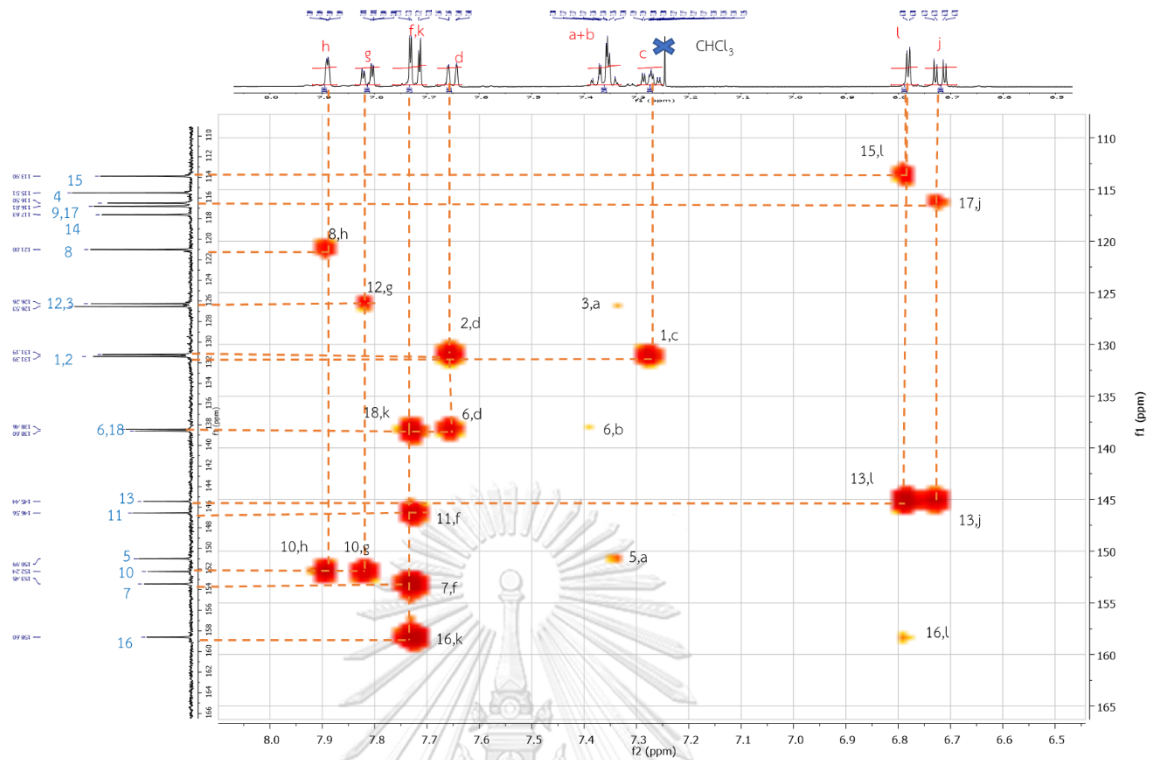
ภาพที่ ก.13 สเปกตรัม HMOC ของ diAzoHC ช่วงสัญญาณ $^{13}\text{C-NMR}$ ที่ 10-40 ppm และ $^1\text{H-NMR}$ ที่ 0-4 ppm



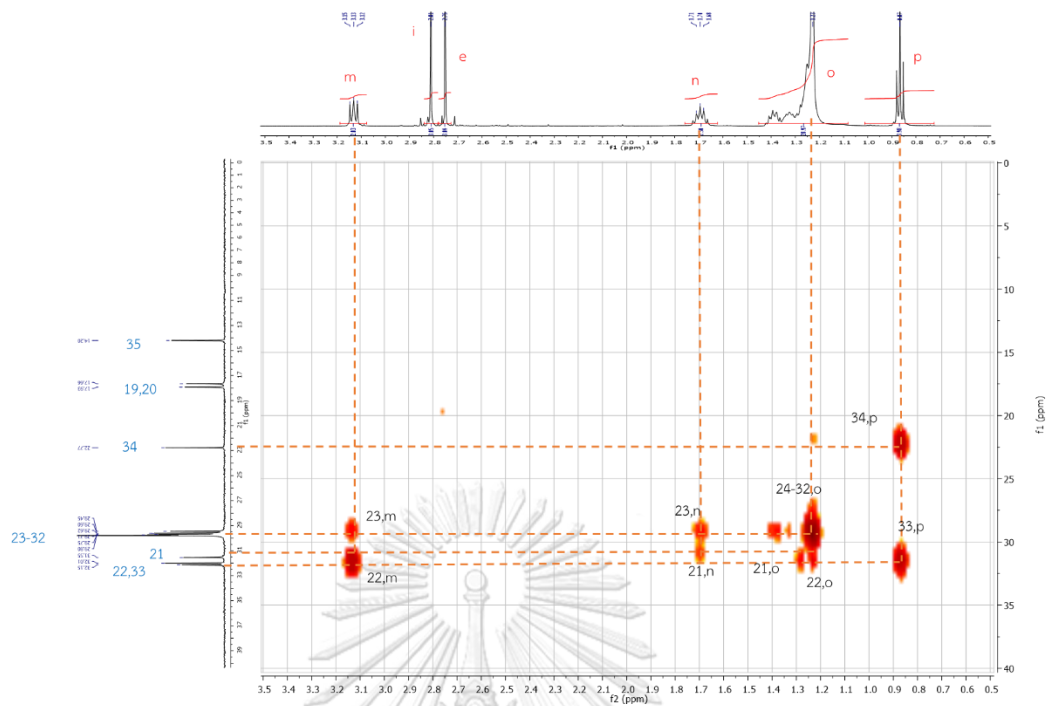
ภาพที่ ก.14 สเปกตรัม HMBC ของ diAzoHC



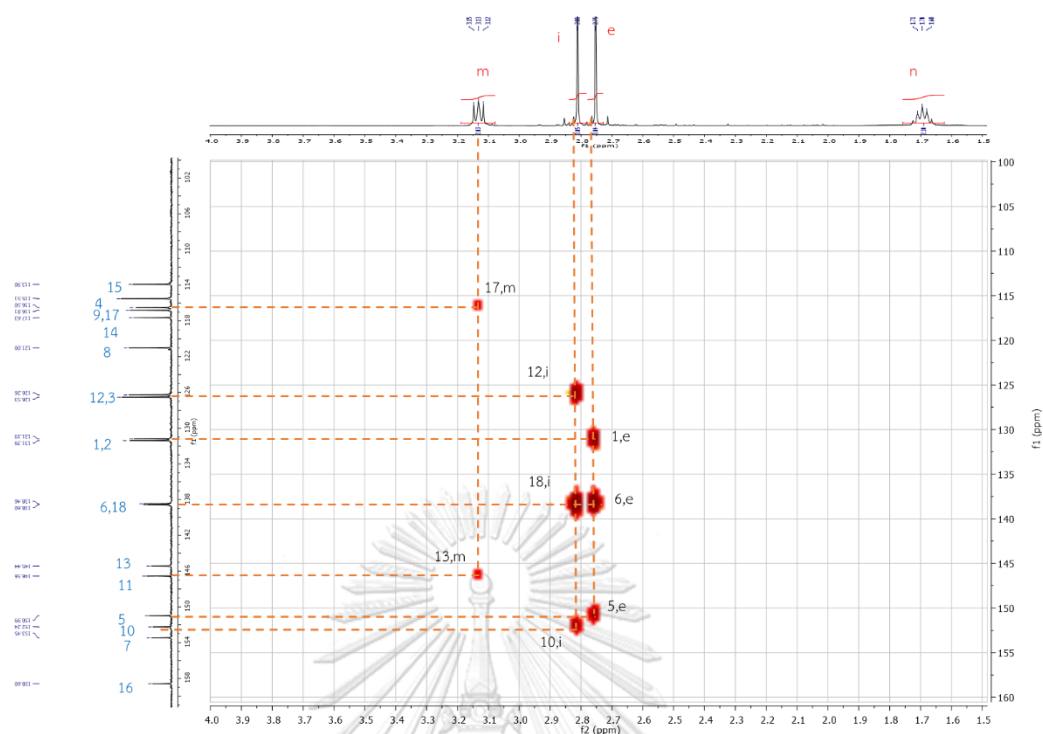
ภาพที่ ก.15 สเปกตรัม HMBC ของ diAzoHC ช่วงสัญญาณ ^{13}C -NMR ที่ 0-10 ppm และ ^1H -NMR ที่ 6.5-8 ppm



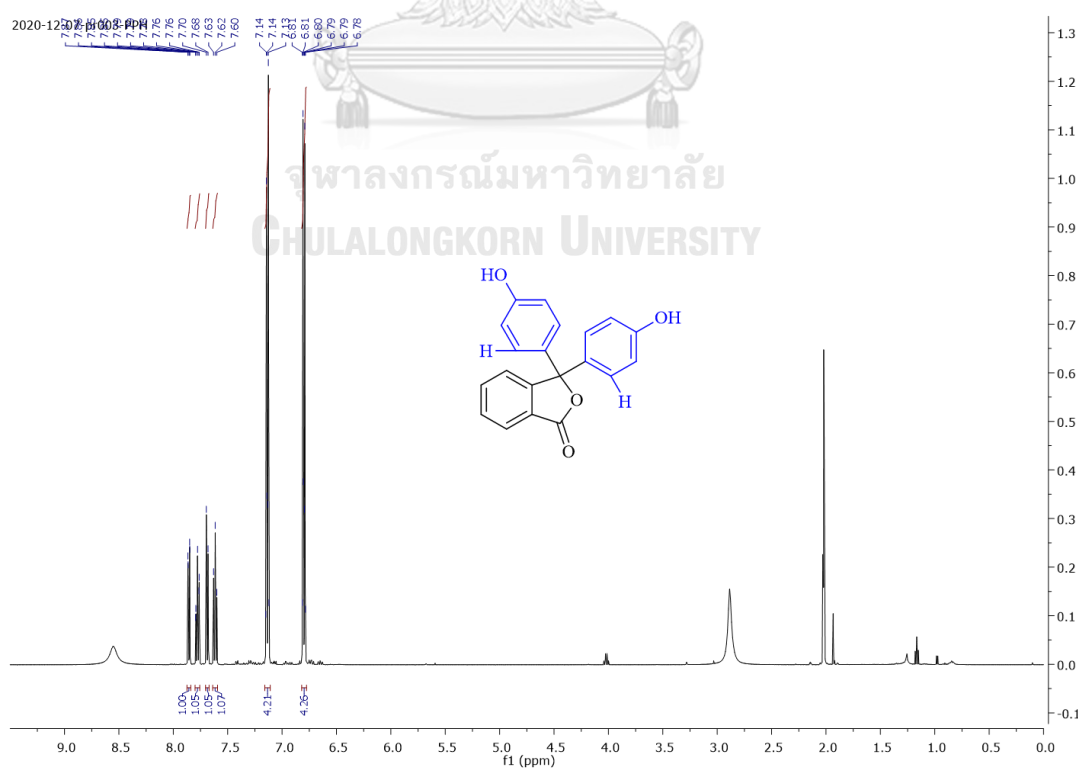
ภาพที่ ก.16 สเปกตรัม HMBC ของ diAzoHC ช่วงสัญญาณ $^{13}\text{C-NMR}$ ที่ 110-165 ppm และ $^1\text{H-NMR}$ ที่ 6.5-8 ppm



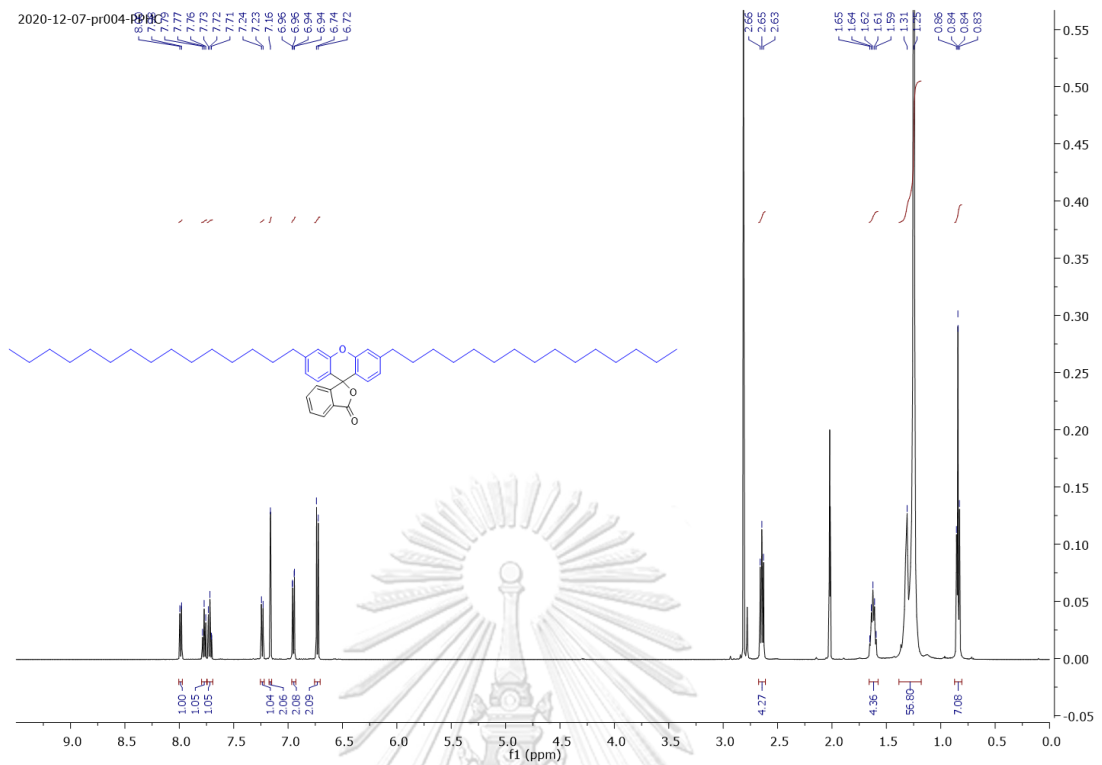
ภาพที่ ก.17 สเปกตรัม HMBC ของ diAzoHC ช่วงสัญญาณ $^{13}\text{C-NMR}$ ที่ 0-40 ppm และ $^1\text{H-NMR}$ ที่ 0.5-3.5 ppm



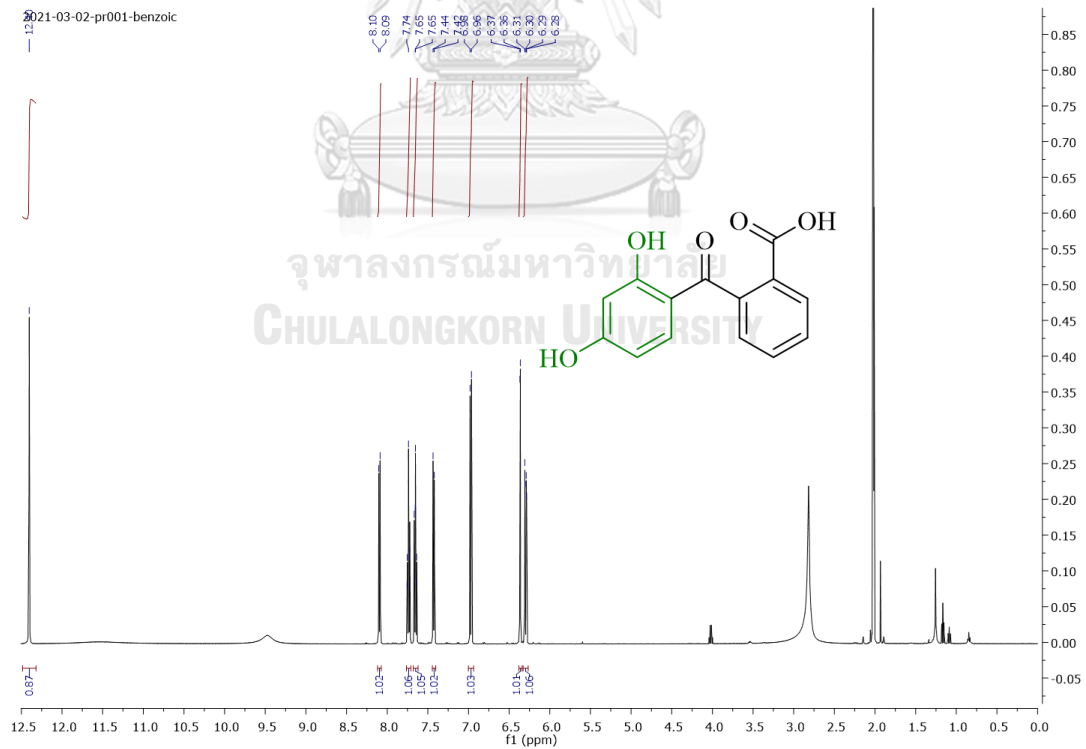
ภาพที่ ก.18 สเปกตรัม HMBC ของ diAzoHC ช่วงสัญญาณ ^{13}C -NMR ที่ 100-160 ppm และ ^1H -NMR ที่ 1.5-6.5 ppm



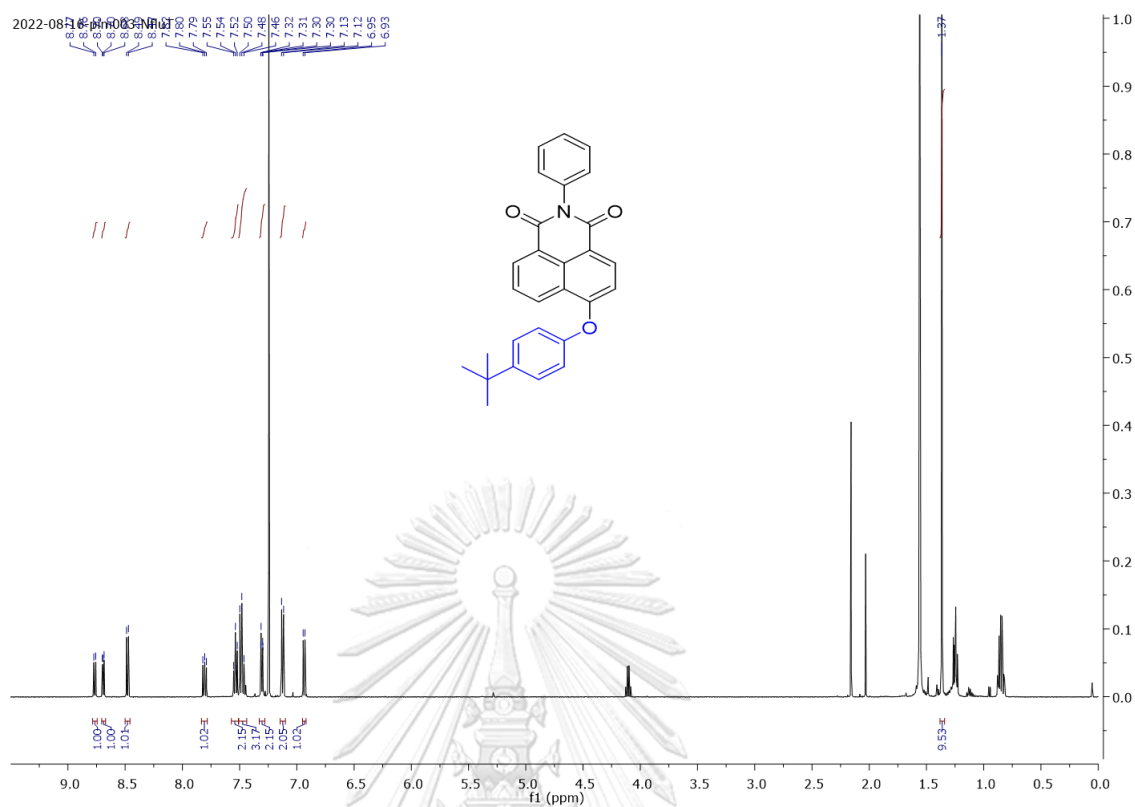
ภาพที่ ก.19 สเปกตรัม ^1H -NMR ของสี่ย้อม PPH



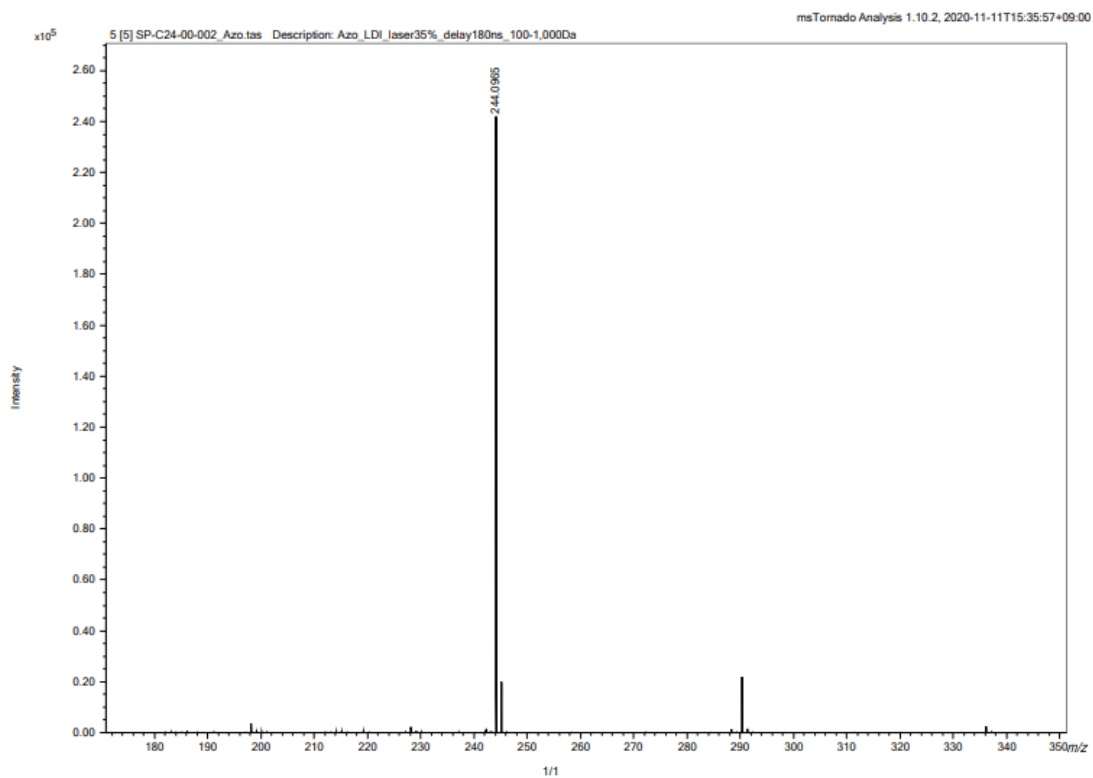
ภาพที่ ก.20 สเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของสีย้อม FHC



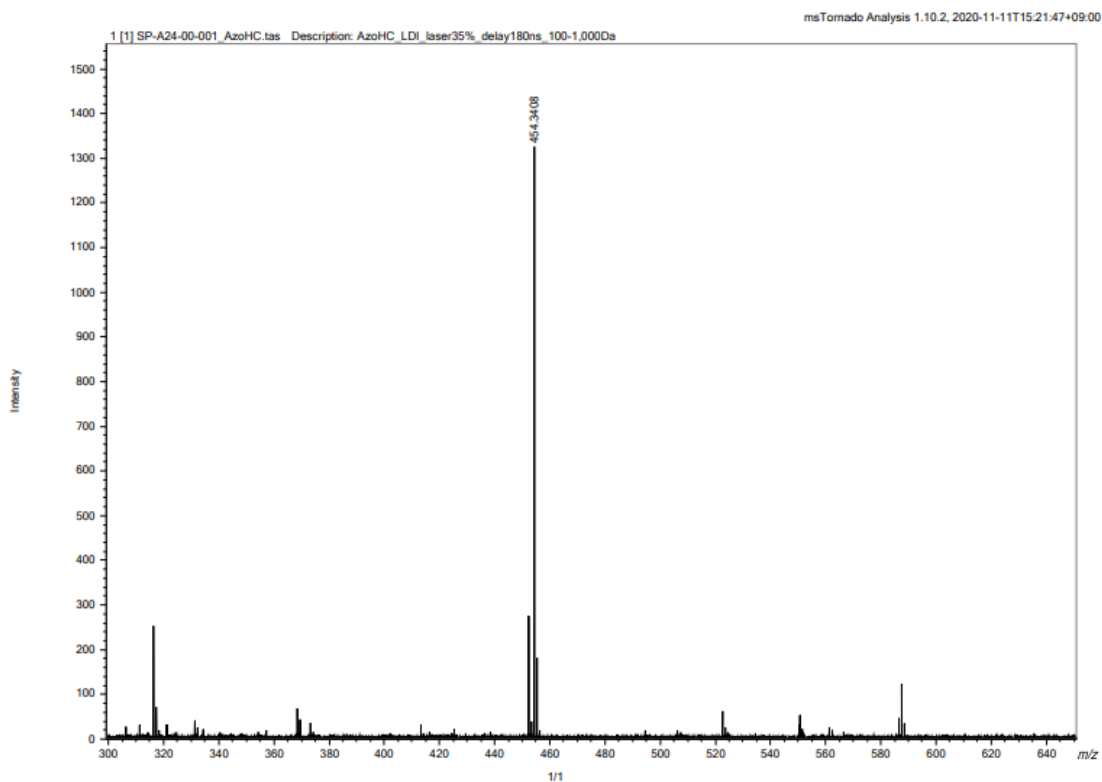
ภาพที่ ก.21 สเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของสีย้อม DHBA



ภาพที่ ก.24 สเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของสีย้อม NPTP



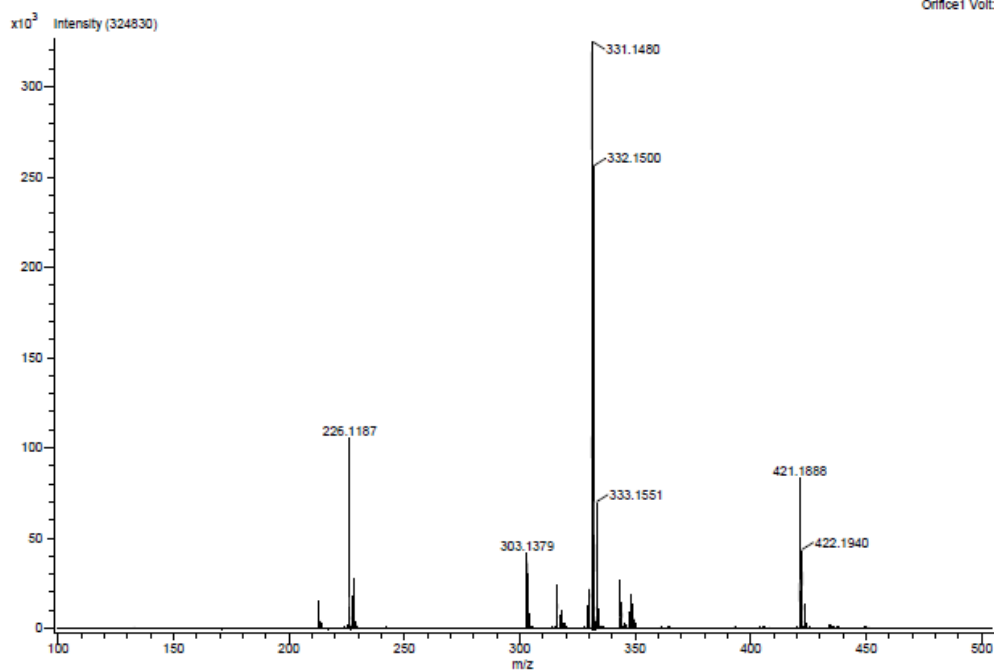
ภาพที่ ก.25 แมสสเปกตรัมของสีย้อม AzoH



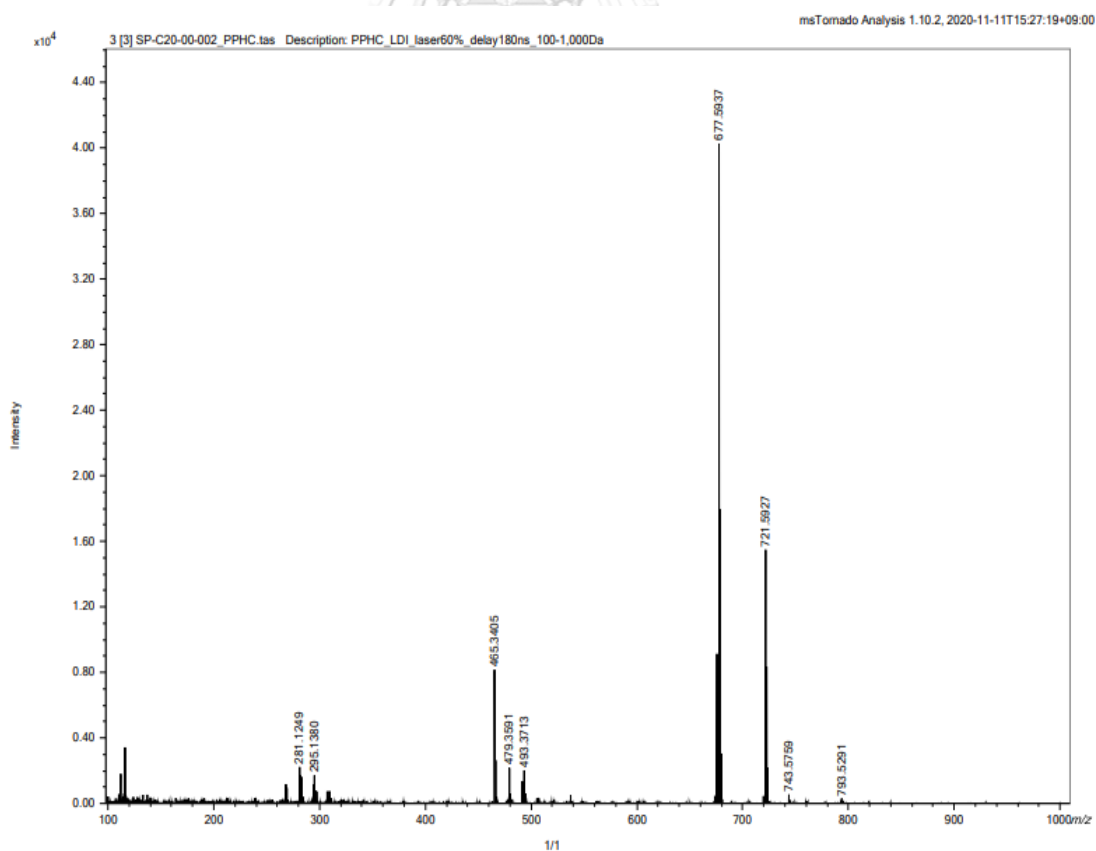
ภาพที่ ก.26 แมสสเปกตรัมของสีย้อม AzoHC

Acq. Data Name: 20220512_high_Suft_20V
 Creation Parameters: Average(MS[1]) Time:1.11..1.40)-1.0*Average(MS[1]) Time:0.04..0.20
 Comment:

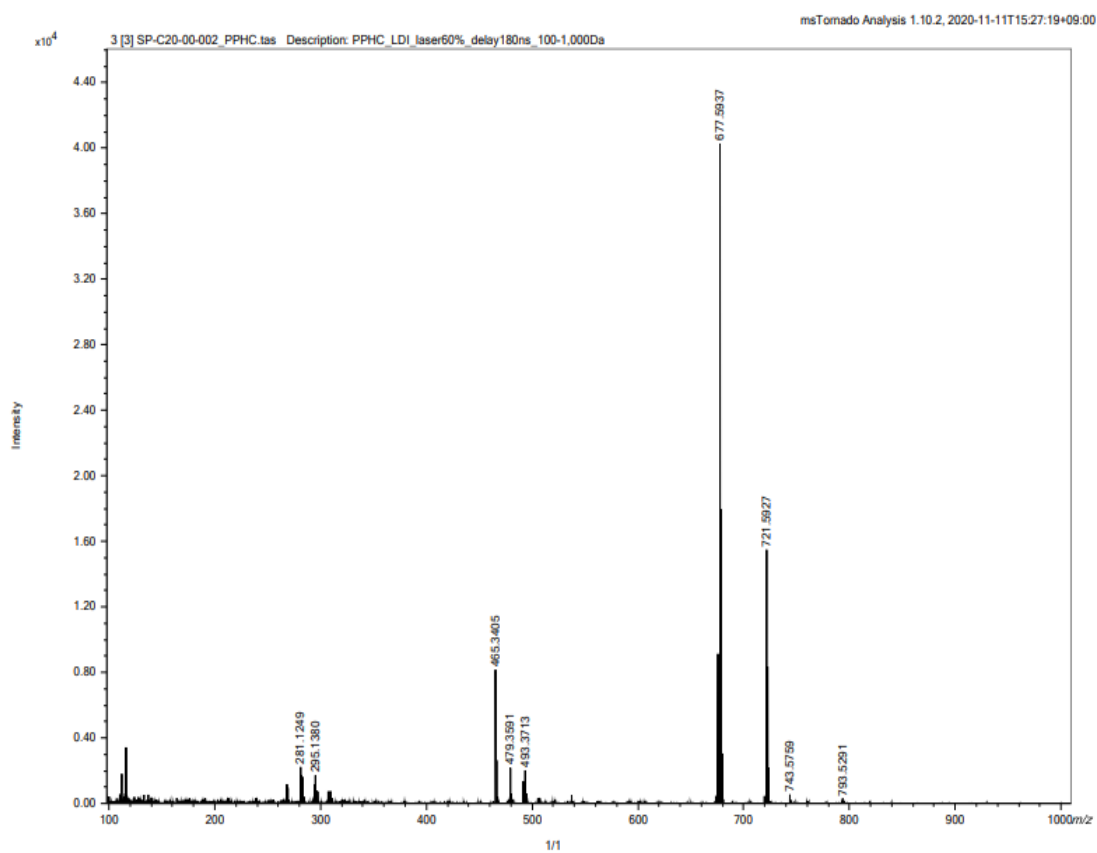
Ionization Mode: ESI+
 Orifice1 Temp: 70[°C]
 Detector Volt: 2000[V]
 Orifice1 Volt: 20V



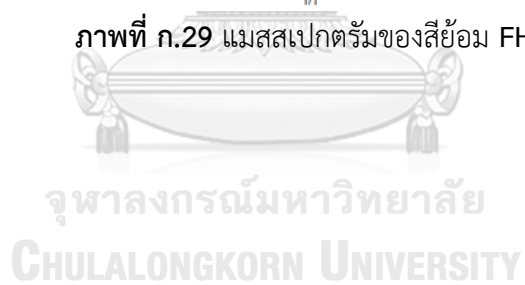
ภาพที่ ก. 27 แมสสเปกตรัมของสีย้อม diAzOH



ภาพที่ ก.28 แมสสเปกตรัมของสีย้อม diAzOH

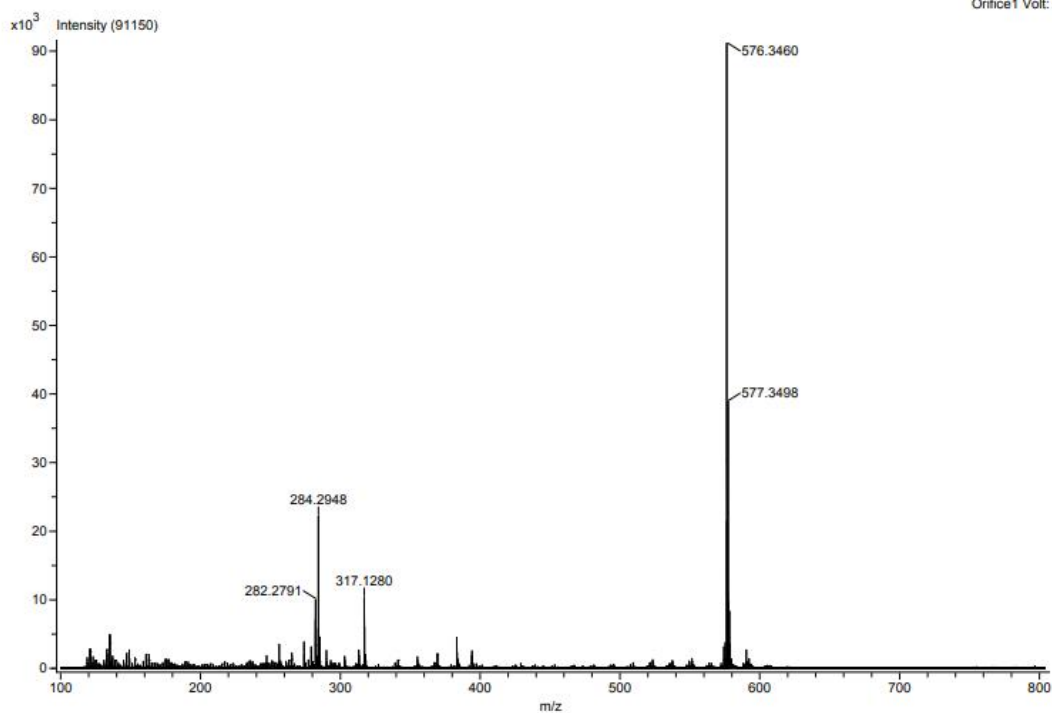


ภาพที่ ก.29 แมสสเปกตรัมของสีย้อม FHC



Acq. Data Name: 20220819_high_NfluHC
Creation Parameters: Average(MS[1] Time:1.04..1.18)-1.0*Average(MS[1] Time:0.03..0.09)
Comment:

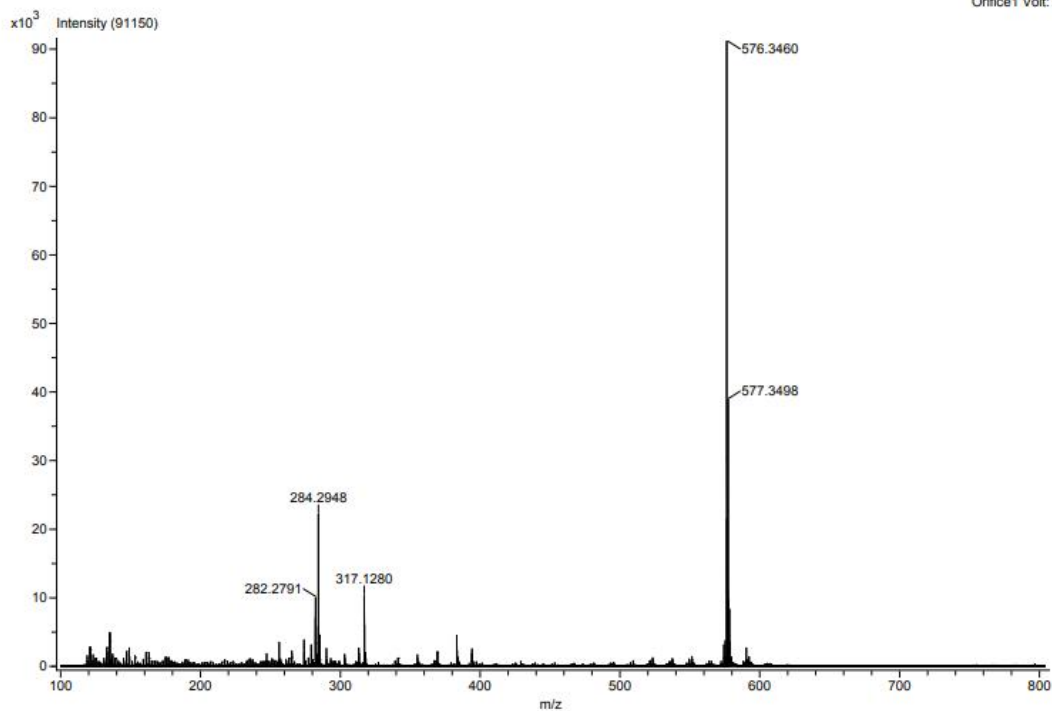
Ionization Mode: ESI+
Orifice1Temp: 70[°C]
Detector Volt: 2000[V]
Orifice1 Volt: 70V



ภาพที่ ก.30 แมสสเปกตรัมของสีย้อม AFHC

Acq. Data Name: 20220819_high_NfluHC
Creation Parameters: Average(MS[1] Time:1.04..1.18)-1.0*Average(MS[1] Time:0.03..0.09)
Comment:

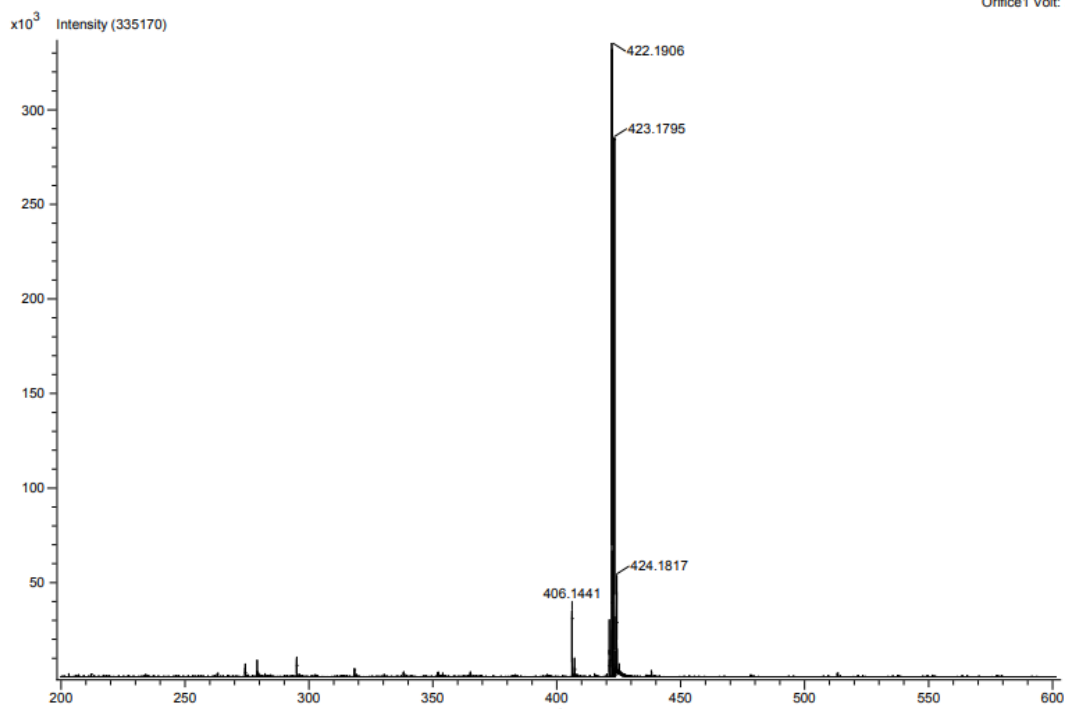
Ionization Mode: ESI+
Orifice1Temp: 70[°C]
Detector Volt: 2000[V]
Orifice1 Volt: 70V



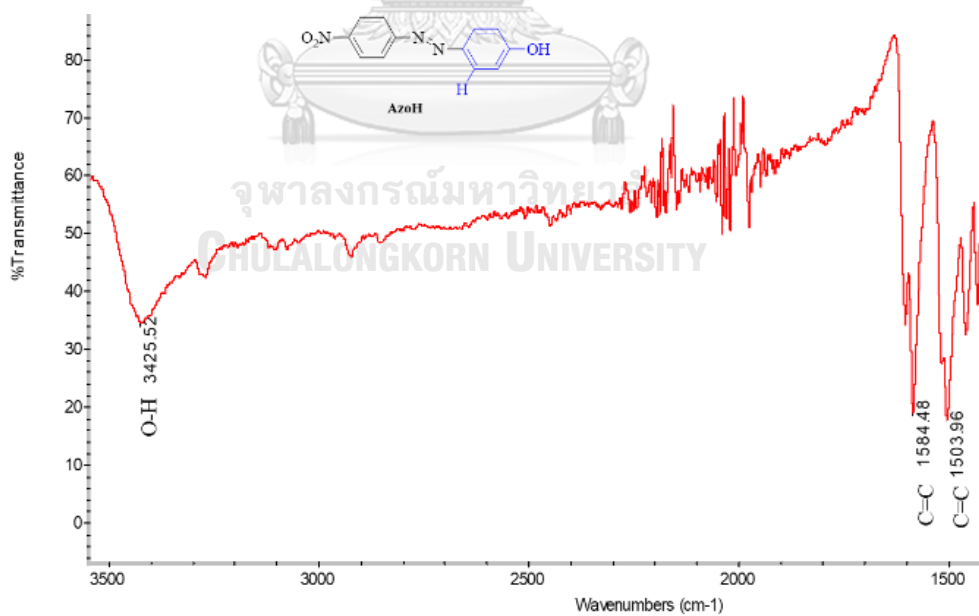
ภาพที่ ก.31 แมสสเปกตรัมของสีย้อม NPHC

Acq. Data Name: 20220819_high_NfluT
 Creation Parameters: Average(MS[1] Time:0.75..0.86)-1.0*Average(MS[1] Time:0.02..0.10)
 Comment:

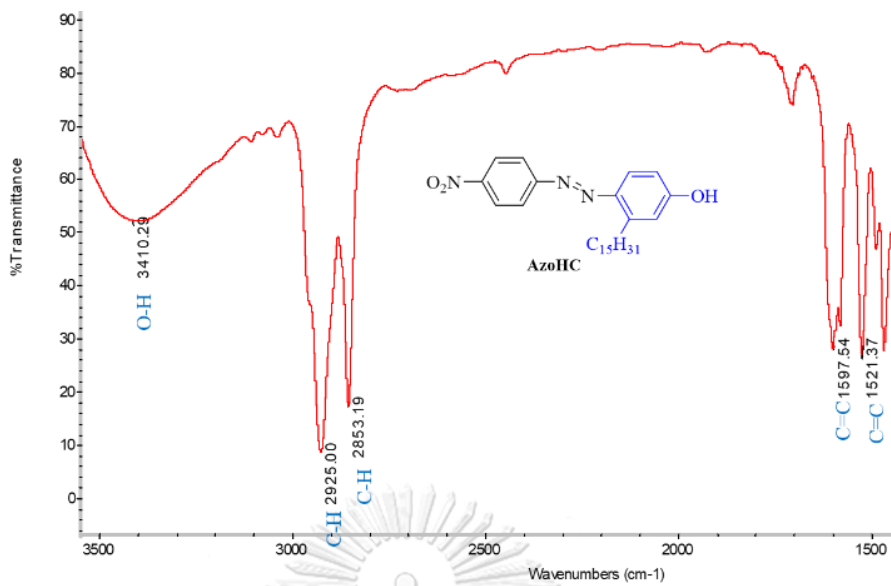
Ionization Mode: ESI+
 Orifice1Temp: 70[°C]
 Detector Volt: 2000[V]
 Orifice1 Volt: 70V



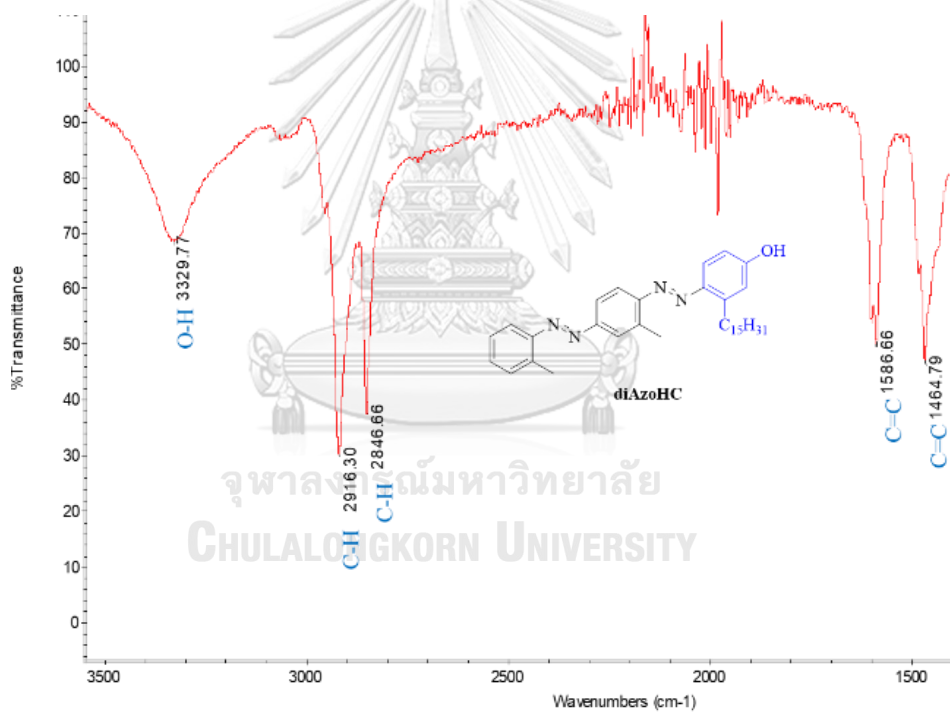
ภาพที่ ก.32 แมสสเปกตรัมของสีย้อม NPTP



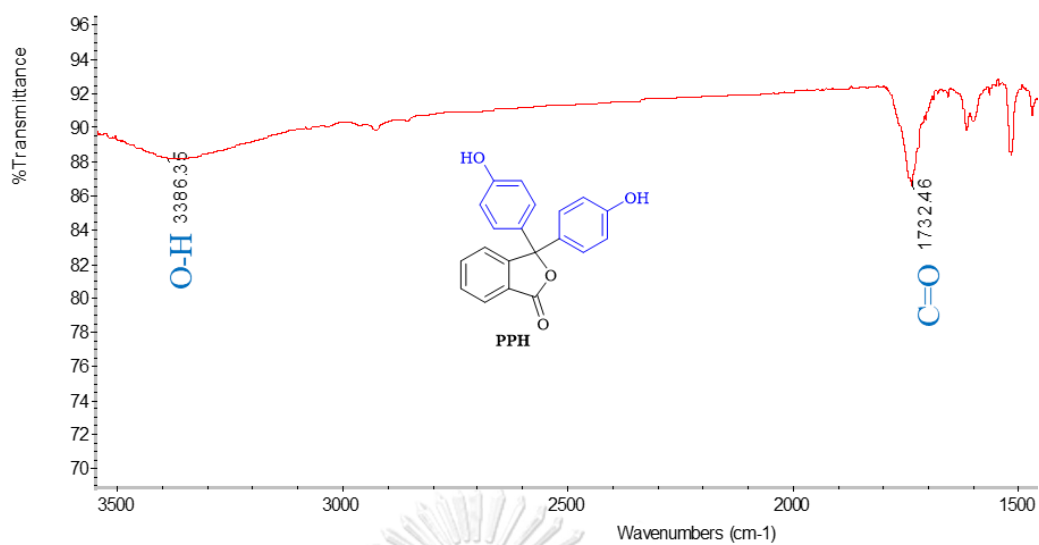
ภาพที่ ก.33 สเปกตรัม FTIR ของสีย้อม AzoH



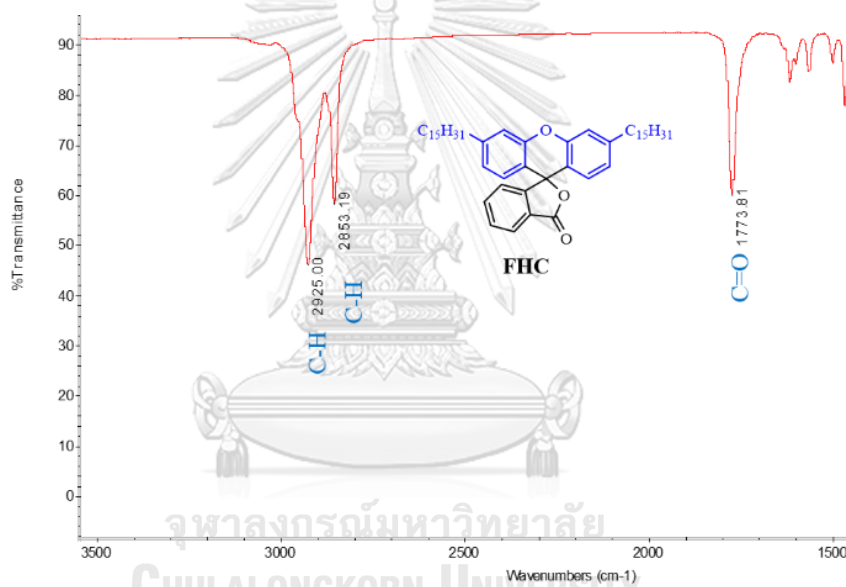
ภาพที่ ก.34 สเปกตรัม FTIR ของสีย้อม AzoHC



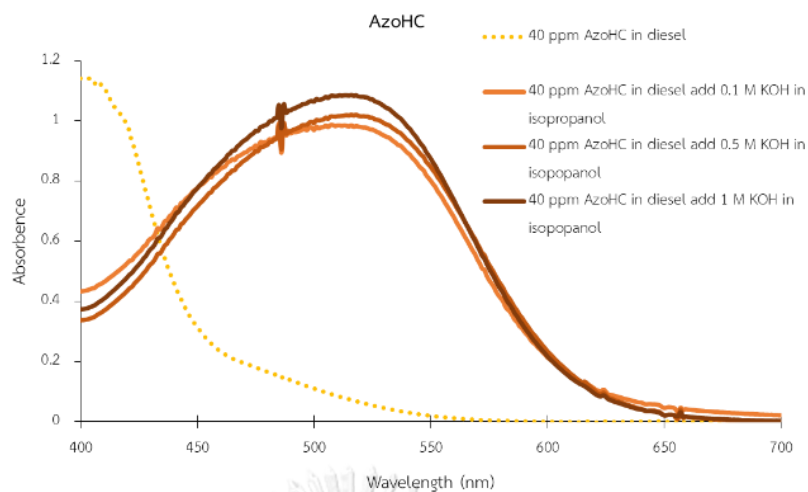
ภาพที่ ก.35 สเปกตรัม FTIR ของสีย้อม diAzoHC



ภาพที่ ก.36 สเปกตรัม FTIR ของสีย้อม PPH

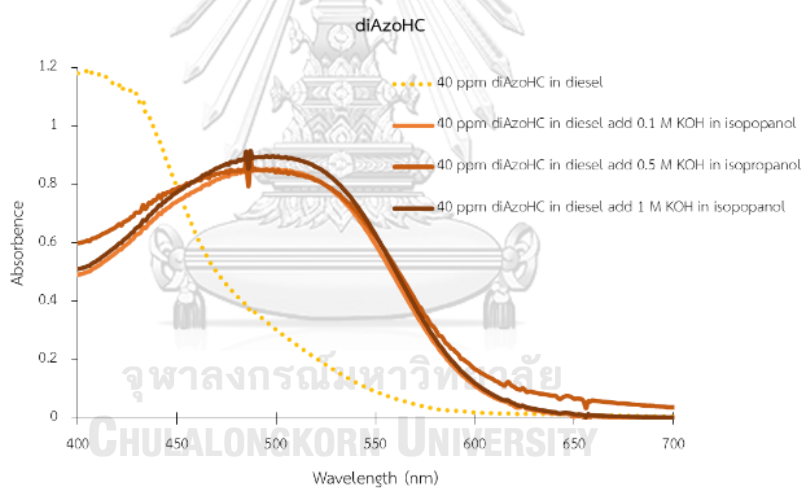


ภาพที่ ก. 37 สเปกตรัม FTIR ของสีย้อม FHC



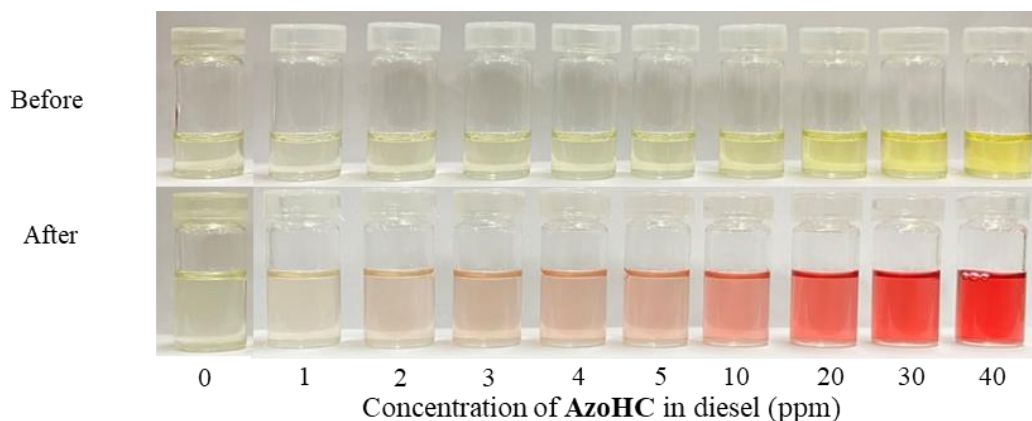
ภาพที่ ก.38 กราฟสเปกตรัมของ 40 ppm AzoHC ในน้ำมันดีเซล ที่เติมสารละลาย KOH ที่ความเข้มข้น 0.1, 0.5 และ 1.0 M ในไอโซโพรพานอล อัตราส่วนระหว่างน้ำมัน: สารละลาย KOH เท่ากับ

1:1

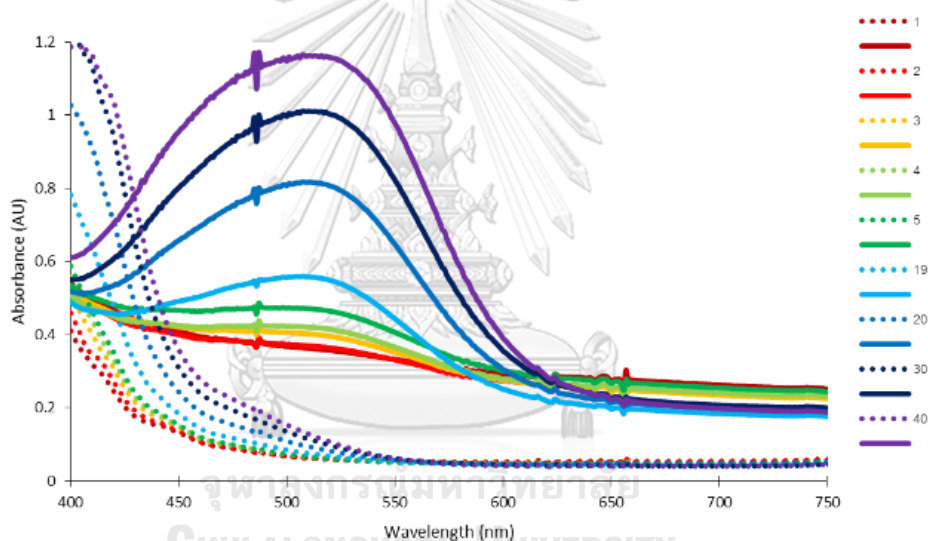


ภาพที่ ก.39 กราฟสเปกตรัมของ 40 ppm diAzoHC ในน้ำมันดีเซล ที่เติมสารละลาย KOH ที่ความเข้มข้น 0.1, 0.5 และ 1.0 M ในไอโซโพรพานอล อัตราส่วนระหว่างน้ำมัน: สารละลาย KOH

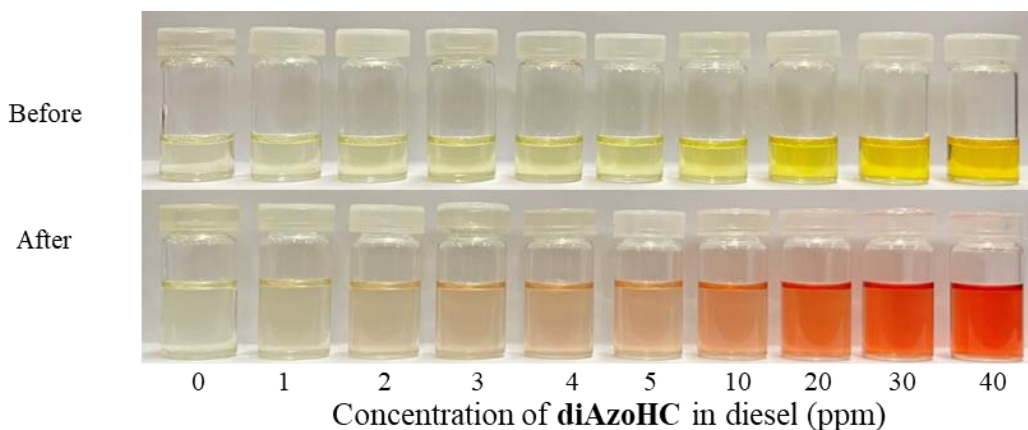
เท่ากับ 1:1



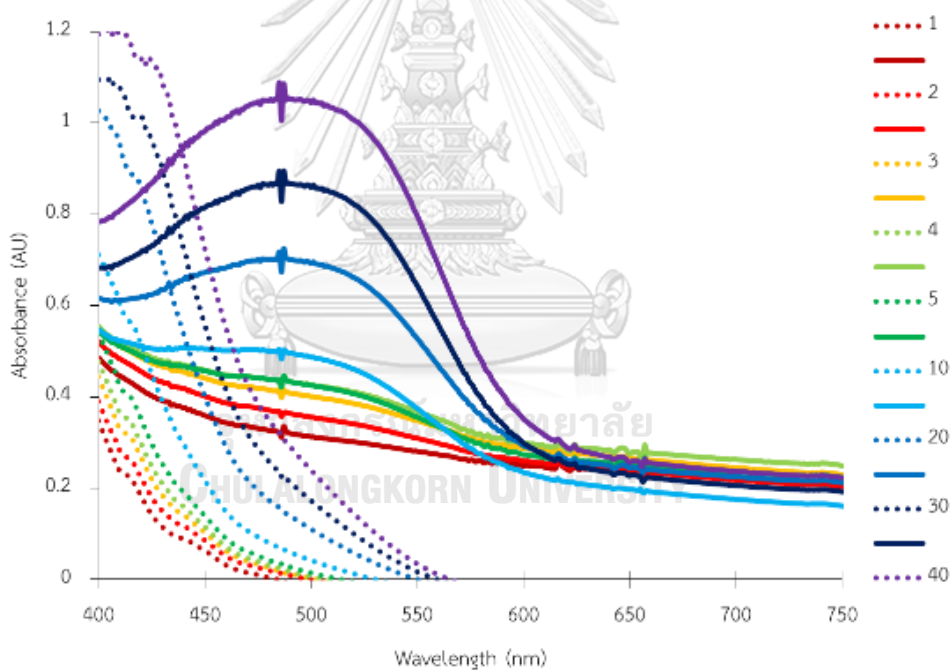
ภาพที่ ก.40 ภาพแสดงสีของน้ำมันดีเซลที่มีการเติมสีย้อม diAzoHC ที่ความเข้มข้นตั้งแต่ 1-40 ppm ทั้งก่อนและหลังเติมเบสที่ทำให้เกิดสี (1.0 M KOH ใน IPA) ในอัตราส่วนระหว่างน้ำมันต่อสารละลาย KOH เท่ากับ 1:1 โดยปริมาตร



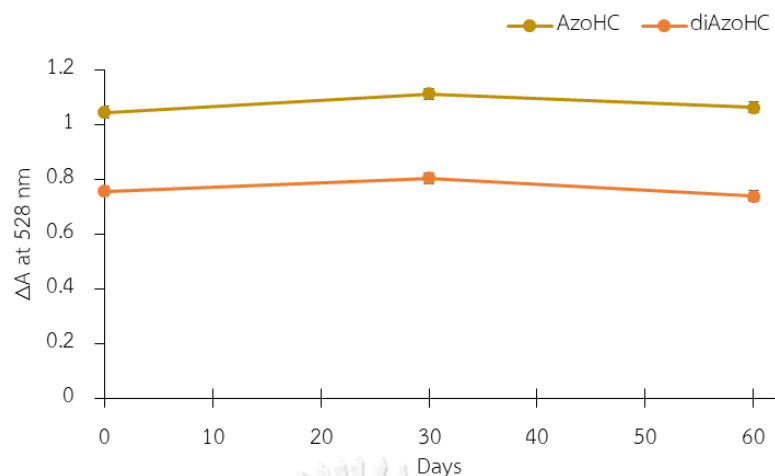
ภาพที่ ก.41 กราฟสเปกตรัมของสีย้อม AzoHC ที่ความเข้มข้นตั้งแต่ 1-40 ppm ในน้ำมันดีเซล จากการตรวจสอบด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิล สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ ก่อน (เส้นปะ) และหลัง (เส้นตรง) เติมเบสที่ทำให้เกิดสี (1.0 M KOH ใน IPA) ในอัตราส่วนระหว่างน้ำมันต่อสารละลาย KOH เท่ากับ 1:1 โดยปริมาตร



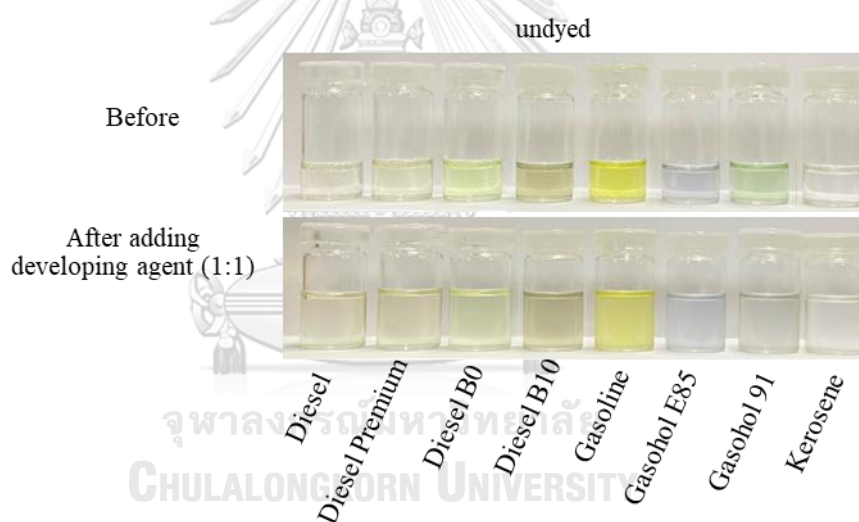
ภาพที่ ก.42 ภาพแสดงสีของน้ำมันดีเซลที่มีการเติมสีย้อม diAzoHC ที่ความเข้มข้นตั้งแต่ 1-40 ppm ทั้งก่อนและหลังเติมเบสที่ทำให้เกิดสี (1.0 M KOH ใน IPA) ในอัตราส่วนระหว่างน้ำมันต่อสารละลาย KOH เท่ากับ 1:1 โดยปริมาตร



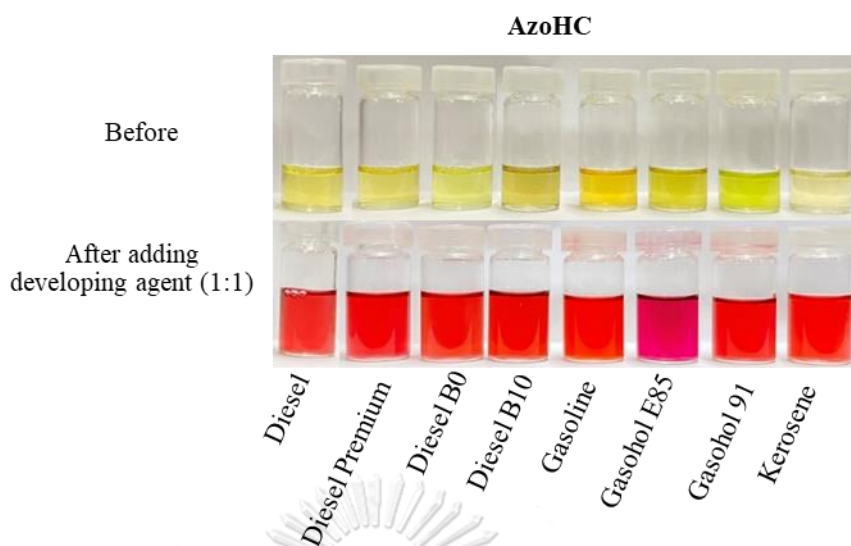
ภาพที่ ก.43 กราฟสเปกตรัมของสีย้อม diAzoHC ที่ความเข้มข้นตั้งแต่ 1-40 ppm ในน้ำมันดีเซล จากการตรวจสอบด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิล สเปกโทรโฟโตมิเตอร์ ก่อน (เส้นปะ) และหลัง (เส้นตรง) เติมเบสที่ทำให้เกิดสี (1.0 M KOH ใน IPA) ในอัตราส่วนระหว่างน้ำมันต่อสารละลาย KOH เท่ากับ 1:1 โดยปริมาตร



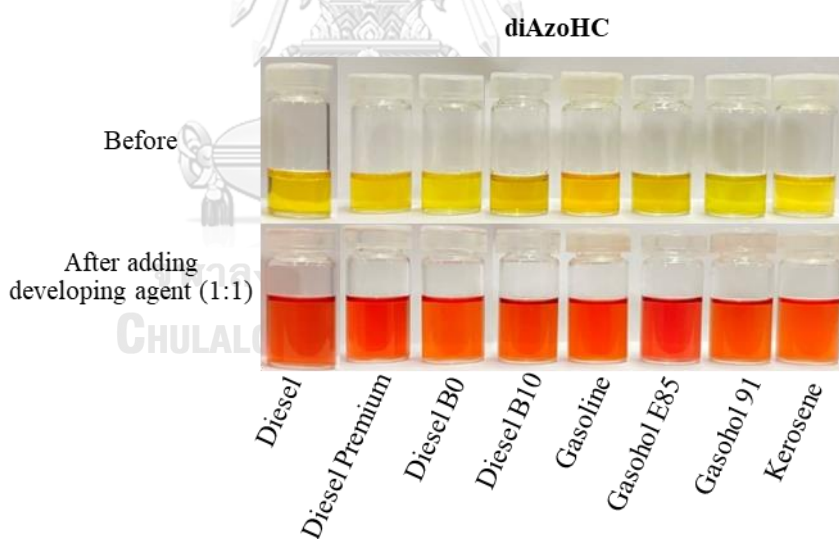
ภาพที่ ก.44 กราฟแสดงค่าการเปลี่ยนแปลงการดูดกลืนสีที่ความยาวคลื่น 528 nm ($\Delta A_{528 \text{ nm}}$) ที่การศึกษาเสถียรภาพของ 40 ppm AzoHC และ 40 ppm diAzoHC ในน้ำมันดีเซลเป็นเวลา 60 วัน



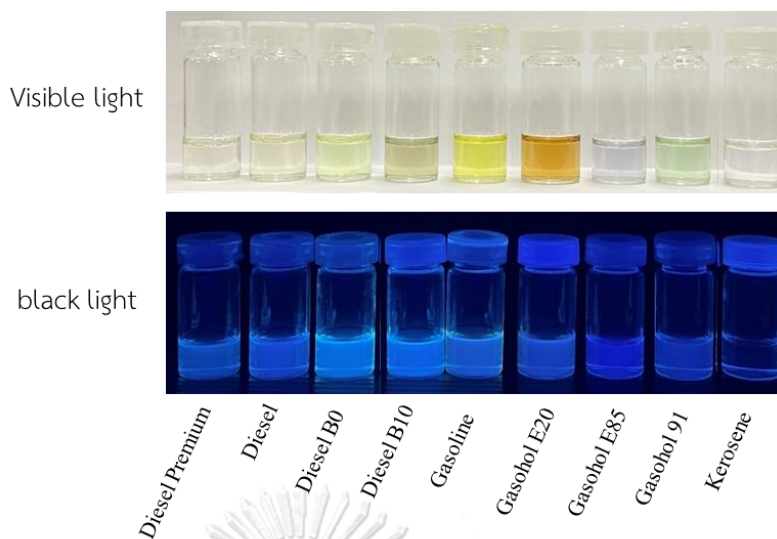
ภาพที่ ก.45 ภาพแสดงสีของน้ำมันชนิดต่าง ๆ ได้แก่ 1) ดีเซล 2) ดีเซลพรีเมียม 3) ดีเซล B0 4) ดีเซล B10 5) แก๊สโซลีน 6) แก๊สโซฮอล E85 7) แก๊สโซฮอล 91 และ 8) น้ำมันก๊าด ทั้งก่อนและหลังเติมเบสที่ทำให้เกิดสี (1.0 M KOH ใน IPA) ในอัตราส่วนระหว่างน้ำมันต่อสารละลาย KOH เท่ากับ 1:1 โดยปริมาตร



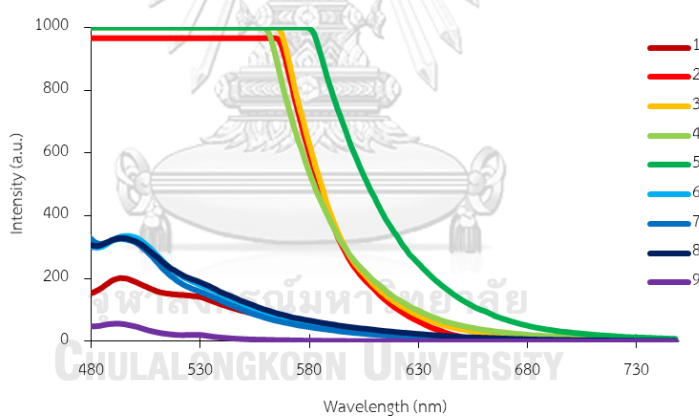
ภาพที่ ก.46 ภาพแสดงสีของน้ำมันชนิดต่าง ๆ ได้แก่ 1) ดีเซล 2) ดีเซลพรีเมียม 3) ดีเซล B0 4) ดีเซล B10 5) แก๊สโซลีน 6) แก๊สโซฮอลล์ E85 7) แก๊สโซฮอลล์ 91 และ 8) น้ำมันก๊าด ที่มีการเติมสีย้อม AzoHC ที่ความเข้มข้น 40 ppm ทั้งก่อนและหลังเติมเบสที่ทำให้เกิดสี (1.0 M KOH ใน IPA) ในอัตราส่วนระหว่างน้ำมันต่อสารละลาย KOH เท่ากับ 1:1 โดยปริมาตร



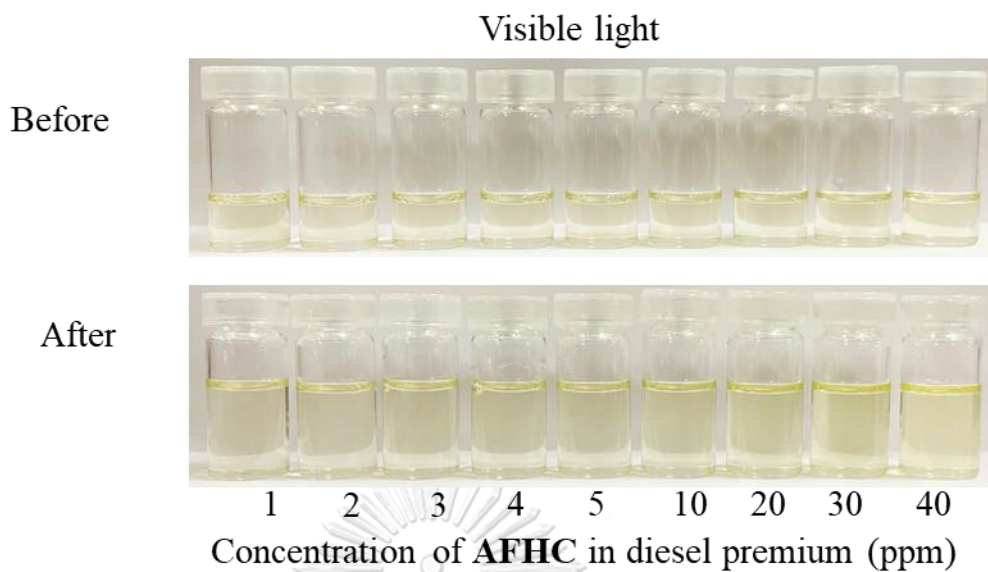
ภาพที่ ก.47 ภาพแสดงสีของน้ำมันชนิดต่าง ๆ ได้แก่ 1) ดีเซล 2) ดีเซลพรีเมียม 3) ดีเซล B0 4) ดีเซล B10 5) แก๊สโซลีน 6) แก๊สโซฮอลล์ E85 7) แก๊สโซฮอลล์ 91 และ 8) น้ำมันก๊าด ที่มีการเติมสีย้อม diAzoHC ที่ความเข้มข้น 40 ppm ทั้งก่อนและหลังเติมเบสที่ทำให้เกิดสี (1.0 M KOH ใน IPA) ในอัตราส่วนระหว่างน้ำมันต่อสารละลาย KOH เท่ากับ 1:1 โดยปริมาตร



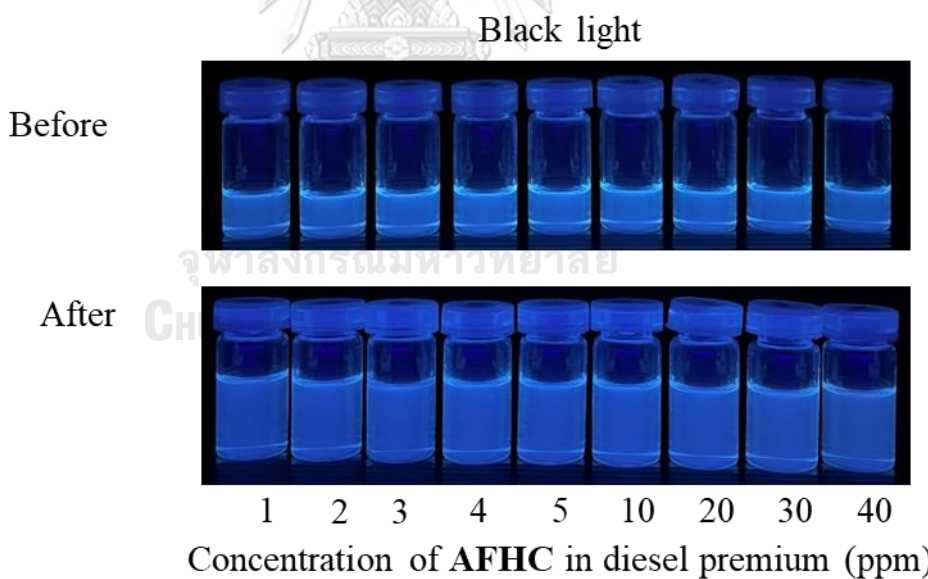
ภาพที่ ก.48 ภาพแสดงสีในสภาวะแสงปกติ และการเรืองแสงในสภาวะแสงแบล็คไลท์ของน้ำมันชนิดต่าง ๆ ได้แก่ 1) ดีเซลพรีเมียม 2) ดีเซล 3) ดีเซล B0 4) ดีเซล B10 5) แก๊สโซลีน 6) แก๊สโซฮอล์ E20 7) แก๊สโซฮอล์ E85 8) แก๊สโซฮอล์ 91 และ 9) น้ำมันก๊าด



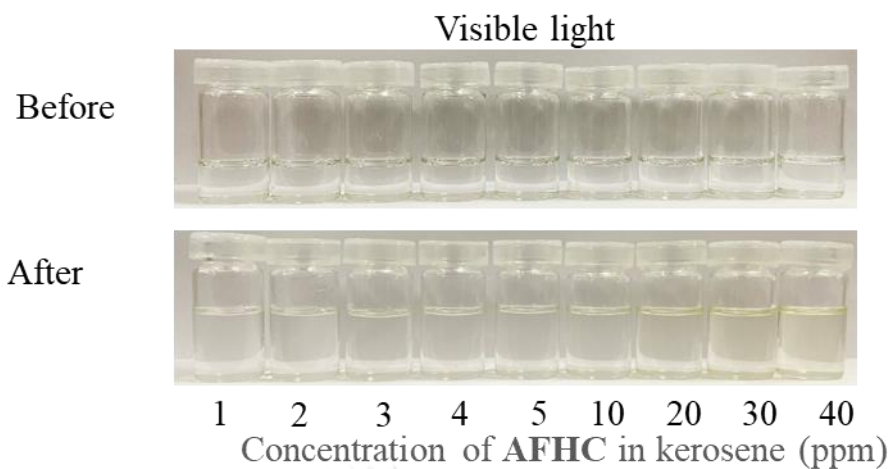
ภาพที่ ก.49 กราฟสเปกตรัมของน้ำมันชนิดต่าง ๆ ได้แก่ 1) ดีเซลพรีเมียม 2) ดีเซล 3) ดีเซล B0 4) ดีเซล B10 5) แก๊สโซลีน 6) แก๊สโซฮอล์ E20 7) แก๊สโซฮอล์ E85 8) แก๊สโซฮอล์ 91 และ 9) น้ำมันก๊าด ที่มีการกระตุ้นแสงที่ 457 nm และปรับค่า PMT ที่ 700



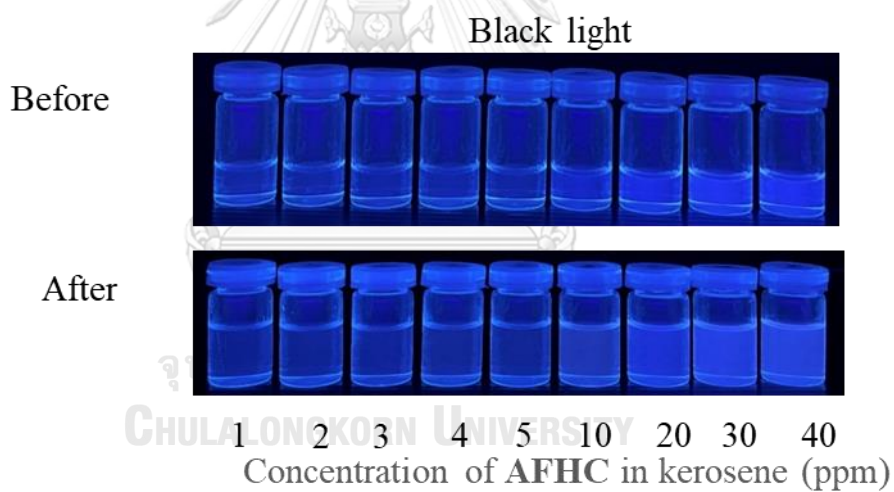
ภาพที่ ก.50 ภาพแสดงสีของน้ำมันดีเซลพรีเมียมที่มีการเติมสีย้อม AFHC ที่ความเข้มข้นตั้งแต่ 1-40 ppm ทั้งก่อนและหลังเติมเบสที่ทำให้เกิดสี (1.0 M KOH ใน BuOH) ในอัตราส่วนระหว่างน้ำมันต่อสารละลาย KOH เท่ากับ 1:1 โดยปริมาตร ที่สภาวะแสงปกติ



ภาพที่ ก.51 ภาพแสดงสีของน้ำมันดีเซลพรีเมียมที่มีการเติมสีย้อม AFHC ที่ความเข้มข้นตั้งแต่ 1-40 ppm ทั้งก่อนและหลังเติมเบสที่ทำให้เกิดสี (1.0 M KOH ใน BuOH) ในอัตราส่วนระหว่างน้ำมันต่อสารละลาย KOH เท่ากับ 1:1 โดยปริมาตร ที่สภาวะแสงแบล็คไลท์



ภาพที่ ก.52 ภาพแสดงสีของน้ำมันก๊าดที่มีการเติมสีย้อม AFHC ที่ความเข้มข้นตั้งแต่ 1-40 ppm ทั้งก่อนและหลังเติมเบสที่ทำให้เกิดสี (1.0 M KOH ใน BuOH) ในอัตราส่วนระหว่างน้ำมันต่อสารละลาย KOH เท่ากับ 1:1 โดยปริมาตร ที่สภาวะแสงปกติ



ภาพที่ ก.53 ภาพแสดงสีของน้ำมันก๊าดที่มีการเติมสีย้อม AFHC ที่ความเข้มข้นตั้งแต่ 1-40 ppm ทั้งก่อนและหลังเติมเบสที่ทำให้เกิดสี (1.0 M KOH ใน BuOH) ในอัตราส่วนระหว่างน้ำมันต่อสารละลาย KOH เท่ากับ 1:1 โดยปริมาตร ที่สภาวะแสงแบล็คไลท์



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	พิมพ์ใจ รัตนมณี
วัน เดือน ปี เกิด	18 กรกฎาคม 2539
สถานที่เกิด	สงขลา
วุฒิการศึกษา	สำเร็จการศึกษาปริญญาตรีวิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาเทคโนโลยีเคมี มหาวิทยาลัยสวนดุสิต และในปีการศึกษา 2562 ได้เข้าศึกษาต่อหลักสูตรวิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต สาขาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ที่อยู่ปัจจุบัน	16 หมู่ที่ 10 ตำบล ชิงโค อำเภอสิงหนคร จังหวัดสงขลา 90280



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY