



การพัฒนาอิเล็กโทรเคมีคัลเซนเซอร์สำหรับการหาคาร์บาริล

Development of an Electrochemical Sensor for the Determination of Carbaryl

จตุพร ด้วงทอง¹, พัชรี ปะชะเต¹, จุฑามาส จิตต์เจริญ¹ ประนอม แซ่จิ่ง¹ ควต คัลเซอร์² และ อัญชลี สำเนา^{1*}

Jatuporn Duangtong¹, Patcharee Pakhate¹, Juthamas Jitchareon¹, Pranorm Saejueng¹,

Kurt Kalcher² and Anchalee Samphao^{1*}

¹ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี

² สถาบันเคมี-เคมีวิเคราะห์ มหาวิทยาลัยกราซ ประเทศออสเตรีย

¹ Department of Chemistry, Faculty of Science, Ubon Ratchathani University

² Institute of Chemistry-Analytical Chemistry, University of Graz, Austria

Received : 13 March 2020

Revised : 16 April 2020

Accepted : 29 April 2020

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้พัฒนาอิเล็กโทรเคมีคัลเซนเซอร์โดยทำการปรับปรุงขั้วไฟฟ้าคาร์บอนเพสต์ด้วยกราฟีนนาโนเฟลตเลตและฮีมิน เพื่อใช้ตรวจวัดปริมาณคาร์บาริล พิสูจน์เอกลักษณ์ทางด้านรูปร่างและด้านเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาด้วยเทคนิคคัลลอง จุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด เทคนิคอิมพิแดนซ์สเปกโทรสโคปี และเทคนิคดิฟเฟอร์เรนเชียลพัลส์โวลแทมเมตรีตามลำดับ ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมต่อการทำงานของอิเล็กโทรเคมีคัลเซนเซอร์ ผลการศึกษาพบว่า ปริมาณกราฟีนนาโนเฟลตเลตที่ 10 ไมโครกรัมต่อตารางเซนติเมตร ปริมาณฮีมินที่ 1 ไมโครกรัมต่อตารางเซนติเมตร สารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์พีเอช 6.5 ศักย์แบบพัลส์ที่ 0.125 โวลต์ ศักย์แบบขั้นที่ 0.010 โวลต์ อัตราสแกนที่ 0.010 โวลต์ต่อวินาที ประเมินประสิทธิภาพการวิเคราะห์คาร์บาริล ของอิเล็กโทรเคมีคัลเซนเซอร์ที่พัฒนาขึ้นให้ช่วงความเป็นเส้นตรง 0.50 ถึง 10.0 ไมโครโมลาร์ (ค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ เท่ากับ 0.998) สภาพไวในการตรวจวัดที่ 0.70 ไมโครแอมแปร์-ไมโครโมลาร์ต่อตารางเซนติเมตร ซีดความสามารถต่ำสุดในการตรวจพบ และขีดความสามารถต่ำสุดในการตรวจวัดปริมาณ เท่ากับ 0.25 และ 0.50 ไมโครโมลาร์ ตามลำดับ ความแม่นยำของการเตรียม ขั้วไฟฟ้าให้ร้อยละของค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (Reproducibility) เท่ากับ 3.8 (ขั้วไฟฟ้าจำนวน 3 ขั้ว) ความแม่นยำของการ วิเคราะห์ให้ร้อยละของค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (Repeatability) เท่ากับ 2.6 (วัดซ้ำ 10 ครั้ง) นอกจากนี้ประเมินการทำงานของ อิเล็กโทรเคมีคัลเซนเซอร์ในการวิเคราะห์ปริมาณคาร์บาริลในตัวอย่างผักกะหล่ำดอกและตัวอย่างผักกะหล่ำดอกที่มีการเติม สารมาตรฐานคาร์บาริล พบว่าให้ร้อยละการได้กลับคืนมาในช่วง 96.7 – 103.5 ผลการทดลองสอดคล้องกับเทคนิคมาตรฐานโคร มาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง จากผลลัพท์ดังกล่าวชี้ให้เห็นว่า อิเล็กโทรเคมีคัลเซนเซอร์ที่พัฒนาขึ้นสามารถประยุกต์ใช้ในการ ตรวจวัดปริมาณคาร์บาริลในตัวอย่างจริงได้

คำสำคัญ : อิเล็กโทรเคมีคัลเซนเซอร์ ; คาร์บาริล ; กราฟีนนาโนเฟลตเลต ; ฮีมิน

*Corresponding author. E-mail : anchalee.s@ubu.ac.th



Abstract

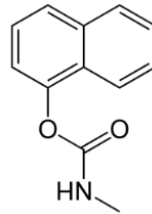
An electrochemical sensor was developed by modification of carbon paste electrode with graphene nanoplatelets and hemin for carbaryl analysis. The modified electrode was characterized for physical properties and electrochemical properties by scanning electron microscopy (SEM), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and differential pulse voltammetry (DPV). This research investigated optimum experimental conditions as follows: amount of graphene nanoplatelets at $10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, amount of hemin at $1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ on sensing area, pulse potential at 0.125 V, step potential at 0.010 V, scan rate at 0.010 v/s, phosphate buffer solution pH at 6.5. The designed electrochemical sensor yielded a linear range for carbaryl from 0.50 to 10.0 μM ($r^2 = 0.998$) with a sensitivity of $0.70 \mu\text{A}-\mu\text{M}/\text{cm}^2$, a detection limit and a quantification limit of 0.25 and 0.50 μM , respectively. A reproducibility of 3.8 % RSD (3 sensors) and a repeatability of 2.6 %RSD (10 measurements) were obtained. Moreover, the proposed electrochemical sensor was validated to determine carbaryl in cauliflower and spiked cauliflower samples which showed the recovery percentage ranging from 96.7 to 103.5 %. The determination of carbaryl by the proposed electrochemical sensor was satisfactory comparable to the reference technique (high performance liquid chromatography, HPLC). These results indicated that the proposed electrochemical sensor could be applied for detection of carbaryl in real samples.

Keywords : electrochemical sensor, carbaryl, graphene nanoplatelets, hemin

บทนำ

การตรวจวัดสารกำจัดศัตรูพืชที่ตกค้างในผลิตภัณฑ์ทางการเกษตรเป็นสิ่งสำคัญต่อสุขภาพร่างกายของผู้บริโภคเนื่องด้วยสารเหล่านี้สามารถสะสมอยู่ในร่างกายแล้วก่อให้เกิดโรคและกระทบต่อห่วงโซ่อาหารของสัตว์และสิ่งแวดล้อม การตรวจสอบคุณภาพผลิตภัณฑ์ทางการเกษตรมีความสำคัญเพื่อความปลอดภัยในการบริโภค (Dogheim *et al.*, 2002) สารกำจัดศัตรูพืชชนิดคาร์บาเมตเป็นหนึ่งในสารกำจัดศัตรูพืชที่เกษตรกรใช้อย่างกว้างขวางเนื่องจากสามารถป้องกันศัตรูพืชได้ในพืช หลากหลายชนิด เช่น ข้าว ฝ้าย ผลไม้และผัก เป็นต้น โดยหนึ่งสารกำจัดศัตรูพืชในกลุ่มนี้ที่พบการตกค้าง คือ คาร์บาริล (Fan *et al.*, 2015)

คาร์บาริล (Carbaryl, CBR) โครงสร้างทางเคมีดังภาพที่ 1 เป็นสารกำจัดศัตรูพืชกลุ่ม คาร์บาเมต นิยมใช้กำจัดศัตรูพืชในผลผลิตทางการเกษตร เช่น ผัก ผลไม้ และเมล็ดพืชที่เป็นอาหาร นอกจากนี้ยังใช้กับสัตว์ปีก ปศุสัตว์ และสัตว์เลี้ยงเพื่อกำจัดแมลงรบกวน หอยทากและหนอนตัวกลมบางชนิด คาร์บาริลดูดซึมผ่านทางผิวหนังผ่านรอยแผลหรือรอยข่วนและระคายเคืองต่อตาอย่างมากในระยะยาว เมื่อคาร์บาริลเข้าสู่ร่างกายสามารถออกฤทธิ์ยับยั้งการทำงานของเอนไซม์อะซิติลโคลีนเอสเตอเรส (Acetylcholinesterase, AChE) ทำให้สารสื่อประสาททำงานผิดปกติ ส่งผลให้เกิดอันตรายต่อร่างกาย ถ้าได้รับสารคาร์บาริลทางการรับประทานสามารถทรมานได้ (Stenersen, 2004)



ภาพที่ 1 โครงสร้างทางเคมีของคาร์บาซิล

การตรวจวัดปริมาณคาร์บาซิลที่ตกค้างในผักและผลไม้มีความจำเป็นอย่างยิ่ง เพื่อสุขภาพที่ดีของผู้บริโภค โดยเทคนิคที่ใช้ตรวจวัดปริมาณคาร์บาซิลมีหลายวิธี เช่น เทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas chromatography) (Oh-Shin *et al.*, 1997) เทคนิคโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง (High performance liquid chromatography) (Spittler *et al.*, 1986) และเทคนิคสเปกโทรโฟโตเมตรี (Spectrophotometry) (Supharoek *et al.*, 2019) แต่เนื่องด้วยเทคนิคดังกล่าวมีข้อจำกัดที่มีราคาแพง อาศัยผู้มีความเชี่ยวชาญในการใช้เครื่องมือและการเตรียมตัวอย่างยุ่งยากสำหรับการตรวจวัด นอกจากนี้ยังคงใช้เวลานานในการตรวจวัดนาน ด้วยข้อจำกัดเหล่านี้ผู้วิจัยพัฒนาอิเล็กโทรเคมีคัลเซนเซอร์ เพื่อเป็นทางเลือกในการวิเคราะห์ปริมาณสารกำจัดศัตรูพืชดังกล่าว

อิเล็กโทรเคมีคัลเซนเซอร์ (Electrochemical sensor) เป็นอุปกรณ์ตรวจวัดที่สามารถแปลงข้อมูลเฉพาะทางเคมีที่เกิดขึ้นให้เป็นสัญญาณทางไฟฟ้าและแปลงเป็นค่าที่บ่งบอกปริมาณได้ (Hulanicki *et al.*, 1991) ข้อดีของเทคนิคนี้คือ ราคาถูก ใช้เวลาในการตรวจวัดสั้น มีสภาพไวสูง ตรวจวัดและเตรียมตัวอย่างง่าย โดยทั่วไปอิเล็กโทรเคมีคัลเซนเซอร์ ประกอบด้วย 2 ส่วน คือ ตัวแปลงสัญญาณและตัวตรวจวัด ตัวแปลงสัญญาณ (Transducer) เป็นอุปกรณ์สำหรับแปลงสัญญาณเฉพาะต่างๆ เช่น อิเล็กตรอน แสง สี เป็นสัญญาณไฟฟ้าเพื่อเป็นดัชนีระบุถึงปริมาณสารที่ต้องการตรวจวัด ในงานวิจัยนี้ใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนเพส (Carbon paste electrode, CPE) (Vyřil *et al.*, 2009) เนื่องจากมีช่วงหน้าต่างศักย์ไฟฟ้ากว้าง กระแสพื้นหลังต่ำ ราคาถูก เหมาะสำหรับการวิเคราะห์สารหลายชนิด ง่ายต่อการผสมกับสารหลายชนิดเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการตรวจวัดทางเคมีไฟฟ้า ส่วนตัวตรวจวัด (Receptor) คือสารที่สามารถทำปฏิกิริยากับสารที่ต้องการวิเคราะห์แล้วเกิดสัญญาณเฉพาะได้ สามารถเพิ่มสภาพไวและความจำเพาะของขั้วไฟฟ้าโดยปรับปรุงด้วยสารผสมของฮีมินและกราฟีนนาโนเพลตเล็ต เนื่องจากฮีมิน (Hemin, H) (Grenoble *et al.*, 1968) คือสารประกอบเชิงซ้อน ประกอบด้วยวงพอร์ไฟริน (Porphyrins) กลางวงสร้างพันธะกับไอออนเหล็ก (Fe^{3+}) มีเลขออกซิเดชัน +3 และสร้างพันธะโคออร์ดิเนตโคเวเลนต์กับคลอไรด์ ฮีมินสามารถเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ (Redox reaction) ของไอออนเหล็กที่เป็นโลหะอะตอมกลางและมีระบบคอนจูเกชัน (Conjugation system) ของวงพอร์ไฟรินที่ส่งเสริมให้ฮีมินเป็นสารประกอบอีกหนึ่งชนิดที่เป็นตัวกลางในการนำส่งอิเล็กตรอนได้ดี ด้วยคุณสมบัติดังกล่าวสามารถเพิ่มประสิทธิภาพการนำส่งอิเล็กตรอนสำหรับอิเล็กโทรเคมีคัลเซนเซอร์ได้ ฮีมินจึงถูกนำมาปรับปรุงผิวหน้าขั้วไฟฟ้าสำหรับงานวิจัยนี้ เพื่อให้มีสภาพไวสูงขึ้น นอกจากนี้ยังเพิ่มประสิทธิภาพการเพิ่มสภาพไวขึ้นด้วยกราฟีนนาโนเพลตเล็ต (Graphene nanoplatelets, GNP) ซึ่งเกิดจากอะตอมของคาร์บอนจัดเรียงตัวเป็นรูปแบบหกเหลี่ยมเรียงต่อกันในแนวระนาบ 2 มิติ คาร์บอนแต่ละอะตอมจัดเรียงเป็น sp^2 ด้วยโครงสร้างนี้ทำให้อิเล็กตรอนภายในโครงสร้างสามารถเกิดการ



เคลื่อนย้ายได้ง่าย กราฟีนนาโนเพลตเลตเกิดจากแผ่นกราฟีนซ้อนติดกันดึงดูดกันด้วยแรงแวนเดอร์วาลส์ (Van Der Waals) มีความหนาอยู่ในระดับนาโนเมตรและเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ในระดับไมครอน (Promsuwan *et al.*, 2019) ด้วยโครงสร้างดังกล่าวทำให้กราฟีนนาโนเพลตเลตมีน้ำหนักเบา แข็งแรง แกร่ง ยืดหยุ่น นำความร้อนได้ดีมาก เข้ากับวัสดุอื่นๆ ได้ดี มีความต้านทานน้อย คุณสมบัติดังกล่าวทำให้กราฟีนนาโนเพลตเลตเป็นสารที่นำไฟฟ้าได้ดีมาก (Ensafi *et al.*, 2018) ข้อดีของกราฟีนนาโนเพลตเลตในด้านสิ่งแวดล้อมคือ เป็นผลิตภัณฑ์ที่นำกลับมาใช้ใหม่ได้ ไม่สร้างมลพิษและเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม (Ali *et al.*, 2019) ด้วยคุณสมบัติเด่นเรื่องการนำไฟฟ้าของกราฟีนนาโนเพลตเลตจึงถูกนำมาประยุกต์ใช้กับอิเล็กทรอนิกส์ เซนเซอร์ เพื่อลดการเกิดศักย์ไฟฟ้าของสารที่ตรวจวัดและเพิ่มสภาพไวของการตรวจวัดของอิเล็กทรอนิกส์ เซนเซอร์ให้สูงขึ้น

วัตถุประสงค์ของงานวิจัยนี้ เพื่อพัฒนาอิเล็กทรอนิกส์เซนเซอร์สำหรับตรวจวัดปริมาณคาร์บอนที่ตกค้างในตัวอย่างผัก โดยปรับปรุงขั้วไฟฟ้าคาร์บอนเพสต์ด้วยกราฟีนนาโนเพลตเลตและฮีมิน พิสูจน์เอกลักษณ์ของเซนเซอร์ที่พัฒนาขึ้นทั้งทางกายภาพและคุณสมบัติทางเคมีไฟฟ้า ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมและประเมินประสิทธิภาพการทำงานของเซนเซอร์ นอกจากนี้ประยุกต์ใช้เซนเซอร์ที่พัฒนาขึ้นในการตรวจวัดปริมาณคาร์บอนในตัวอย่างผัก และเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์กับเทคนิคมาตรฐานโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง

วิธีดำเนินการวิจัย

สารเคมี

งานวิจัยนี้ใช้คาร์บอนความบริสุทธิ์ 99.0 % (Carbaryl, 99.0%) บริษัท CHEM SERVICE ประเทศสหรัฐอเมริกา กราฟีนนาโนเพลตเลต (Graphene nanoplatelets, >99.5%) บริษัท ACS Material ประเทศสหรัฐอเมริกา ฮีมิน (Ferriprotoporphyrin IX chloride, 98.0%) โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide, $\geq 98\%$) แมกนีเซียมซัลเฟต (Magnesium Sulphate, $\geq 97\%$) บริษัท Sigma Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา เตรียมคาร์บอนเพสต์ด้วยผงคาร์บอน (Carbon powder, 99.9%) บริษัท Sigma Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกาและน้ำมันแร่ (Mineral oil) บริษัท ACROS Organics ประเทศเบลเยียม ใช้ไดเมทิลฟอร์มาไมด์ (N,N-dimethylmethanamide, 99.8%) เป็นตัวทำละลายกราฟีนนาโนเพลตเลตและฮีมิน ใช้อะซิโตไนไตรล์เกรดสำหรับเครื่องมือ HPLC (Acetonitrile) เป็นเฟสเคลื่อนที่สำหรับเทคนิคมาตรฐาน HPLC เตรียมสารละลายบัฟเฟอร์โดยใช้สารโมโนโซเดียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟตและไดโซเดียมไฮโดรเจนฟอสเฟต (Monosodium dihydrogen phosphate and Disodium hydrogen phosphate) บริษัท Carol Erba ประเทศฝรั่งเศส

การเตรียมสารละลายมาตรฐาน

เตรียมสารละลายมาตรฐานคาร์บอนความเข้มข้น 10 มิลลิโมลาร์ โดยชั่งคาร์บอน 0.0504 กรัม ละลายในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.1 โมลาร์ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นนำสารละลายที่ได้ปรับปริมาตรด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.1 โมลาร์ จนครบปริมาตร 25 มิลลิลิตร เก็บสารละลายในขวดพลาสติกที่อุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียสเพื่อรอการใช้งาน (Wei *et al.*, 2008, Murillo *et al.*, 2018)

การเตรียมขั้วไฟฟ้าคาร์บอนผสมปรับปรุงผิวหน้าขั้วไฟฟ้าด้วยสารผสมกราฟีนนาโนฟลตเลตและอีมีน

เตรียมสารผสมกราฟีนนาโนฟลตเลตและอีมีนในอัตราส่วนน้ำหนักต่อน้ำหนัก 10:1 โดยชั่งกราฟีนนาโนฟลตเลต 0.0010 กรัม เติมไดเมทิลฟอร์มาไรด์ปริมาตร 990 ไมโครลิตร ทำให้สารกระจายตัวด้วยเครื่องอัลตราโซนิก (Ultrasonic bath) เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นเติมสารละลายอีมีนเข้มข้น 1 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักต่อปริมาตร ปริมาตร 10 ไมโครลิตร ทำให้สารกระจายตัวด้วยเครื่องอัลตราโซนิกเป็นเวลา 1 ชั่วโมง

เตรียมขั้วไฟฟ้าคาร์บอนผสมทำการปรับปรุงผิวหน้าขั้วไฟฟ้าด้วยสารผสมกราฟีนนาโนฟลตเลตและอีมีน เตรียมคาร์บอนผสมโดยชั่งผงคาร์บอนปริมาณ 1.00 กรัม เติมน้ำมันแร่ปริมาตร 0.35 มิลลิลิตร ผสมให้เป็นเนื้อเดียวกันจนเกิดเป็นพาส (Paste) จากนั้นนำคาร์บอนผสมที่เตรียมได้อัดลงบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้าให้เต็มและแน่น ชัดผิวหน้าคาร์บอนผสมให้เรียบและสม่ำเสมอ หยดสารผสมกราฟีนนาโนฟลตเลตและอีมีนปริมาตร 5 ไมโครลิตร ลงบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้า ปล่อยให้สารที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าแห้งที่อุณหภูมิห้องดังภาพที่ 2



ภาพที่ 2 การประกอบขั้วไฟฟ้าคาร์บอนผสมและปรับปรุงผิวหน้าขั้วไฟฟ้าด้วยสารผสมกราฟีนนาโนฟลตเลตและอีมีน

การสกัดสารคาร์บาซิลจากตัวอย่างผักกะหล่ำดอก และตัวอย่างผักกะหล่ำดอกที่มีการเติมสารละลายมาตรฐานคาร์บาซิล

เตรียมตัวอย่างผักกะหล่ำดอกโดยบดผักกะหล่ำดอกให้ละเอียด จากนั้นชั่งตัวอย่างที่บดเรียบร้อยแล้ว 50.0 กรัม ลงไปในกรวยแยก เติมนอร์มัลไฮดรอลิก ปริมาตร 50 มิลลิลิตร เพื่อทำการสกัด โดยแช่ไว้เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นเขย่ากรวยแยกเป็นเวลา 15 นาที เก็บสารที่สกัดได้ (สกัดซ้ำ 3 ครั้ง) นำสารที่สกัดได้เติมแมกนีเซียมซัลเฟตเพื่อกำจัดน้ำ กรองสารสกัดใส่ขวดกันกลมด้วยกระดาษกรองเบอร์ 1 แล้วนำสารละลายไปกำจัดตัวทำละลายด้วยเครื่องกลั่นระเหย ให้เหลือปริมาตรของสารประมาณ 2-3 มิลลิลิตร นำมาปรับปริมาตรในขวดวัดปริมาตรขนาด 5 มิลลิลิตร ด้วยสารละลายอะซิโตนไฮดรอลิก ปิเปตสารสกัดที่เตรียมได้ปริมาตร 1 มิลลิลิตร เติมนอร์มัลไฮดรอลิกเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ปริมาตร 1 มิลลิลิตร ให้ความร้อนที่ 70



องศาเซลเซียส นาน 1 ชั่วโมง ปรับปริมาตรด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.1 โมลาร์ จนครบปริมาตร 5 มิลลิลิตร เก็บสารละลายที่เตรียมได้ในขวดพลาสติกและเก็บที่อุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียส เพื่อรอการใช้งานต่อไป

ในกรณีตัวอย่างผักกะหล่ำดอกที่มีการเติมสารละลายมาตรฐานคาร์บาริล ซึ่งตัวอย่างที่บิดเรียบร้อยแล้ว 50.0 กรัม เติมสารละลายมาตรฐานคาร์บาริล 50 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 600 ไมโครลิตรลงไปในตัวอย่าง (คาร์บาริล 0.60 ไมโครกรัมต่อกรัมตัวอย่าง) จากนั้นเติมสารสกัดและทำการสกัดเหมือนขั้นตอนที่ได้กล่าวไว้แล้วข้างต้น

สภาวะการทดลองของเทคนิคมาตรฐาน HPLC

เทคนิคมาตรฐาน HPLC ใช้คอลัมน์ C 18 (4.6 x 250 mm) บริษัท Agilent technologies ประเทศสหรัฐอเมริกา เฟลเคลื่อนที่คืออะซิโตนไทรลต่อน้ำ (30 : 70 %v/v) ปริมาตรสารที่ฉีดเข้าระบบ 10 ไมโครลิตร อัตราการไหลของเฟลเคลื่อนที่ 0.8 มิลลิลิตร/นาที ความยาวคลื่นที่ตรวจวัด 280 นาโนเมตร ใช้วิธีวิเคราะห์ด้วยการสร้างกราฟมาตรฐาน

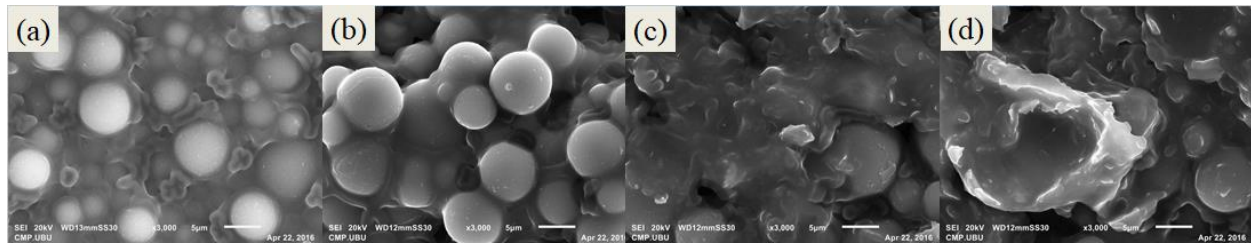
เครื่องมือและอุปกรณ์การวิจัย

เครื่องมือและอุปกรณ์วิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้าประกอบด้วย เครื่องโพเทนชิโอสแตท รุ่น 910 PSTAT mini (บริษัท Metrohm) ประเทศสวิตเซอร์แลนด์ ขั้วไฟฟ้าใช้งานคือ คาร์บอนเพส (บริเวณตรวจวัดมีเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.8 เซนติเมตร) ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์และขั้วไฟฟ้าช่วยแพลตินัม (บริษัท Metrohm) ประเทศสวิตเซอร์แลนด์ จัดเซลล์เคมีไฟฟ้าโดยจุ่มขั้วไฟฟ้าทั้ง 3 ขั้วในสารละลายอิเล็กโทรไลต์เกลือโพสเฟตบัฟเฟอร์พี-เอช 6.5 ตรวจวัดด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมตรีและการพิสูจน์เอกลักษณ์ทางไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้า ด้วยเทคนิคอิเล็กโทรเคมีคัลอิมพีแดนซ์ เทคนิคมาตรฐานใช้เครื่องโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง รุ่น 1260 infinity (บริษัท Agilent technologies) ประเทศสหรัฐอเมริกา ศึกษาลักษณะทางกายภาพของขั้วไฟฟ้าด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด รุ่น JSM-6010-LV (บริษัท JEOL) ประเทศสหรัฐอเมริกา

ผลการวิจัย

การพิสูจน์เอกลักษณ์ลักษณะพื้นผิวของขั้วไฟฟ้าโดยใช้เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

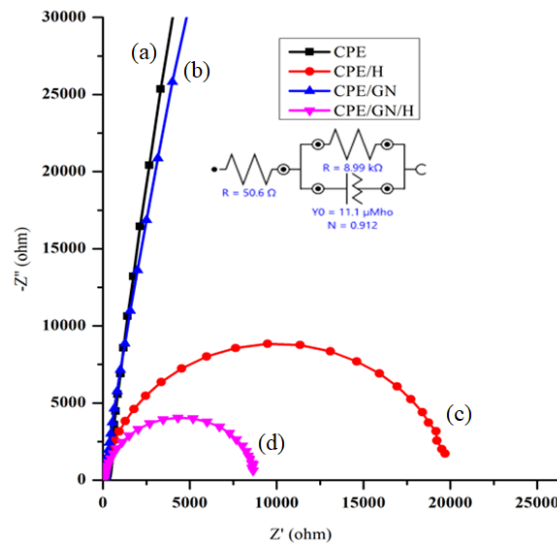
ผลการศึกษาลักษณะพื้นผิวของขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้นโดยใช้เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่กำลังขยาย 3000 เท่า อนุภาคของผงคาร์บอนมีรูปร่างเป็นทรงกลมและซ้อนกันดังภาพที่ 3 (a) เมื่อปรับปรุงฮีมินลงบนผิวหน้าคาร์บอนพบว่ามีชั้นสารเคลือบบนคาร์บอนเพส ซึ่งเกิดจากฮีมินเกาะอยู่บนพื้นผิวของคาร์บอนเพสดังภาพที่ 3 (b) เมื่อปรับปรุงด้วยกราฟีนนาโนเฟลตเลตลงบนคาร์บอนเพสพบว่ามีสารลักษณะเป็นแผ่นเคลือบบนคาร์บอนเพสดังภาพที่ 3 (c) และเมื่อปรับปรุงด้วยกราฟีนนาโนเฟลตเลตและฮีมินลงบนคาร์บอนเพสแผ่นสารที่เคลือบบนผิวหน้าคาร์บอนเพสมีขนาดใหญ่ขึ้นซึ่งเกิดจากกราฟีนนาโนเฟลตเลตสร้างพันธะกับฮีมินดัง ภาพที่ 3 (d)



ภาพที่ 3 ลักษณะพื้นผิวของขั้วไฟฟ้า (a) คาร์บอนเพส, (b) คาร์บอนเพส-ซีมีน (c) คาร์บอนเพส-กราฟีน นาโนเฟลตเลต และ (d) คาร์บอนเพส-กราฟีนนาโนเฟลตเลตและซีมีนที่กำลังขยาย 3000 เท่า

การพิสูจน์เอกลักษณ์ความต้านทานของขั้วไฟฟ้าด้วยเทคนิคอิเล็กโทรเคมีคัลอิมพีแดนซ์สเปกโทรสโคปี

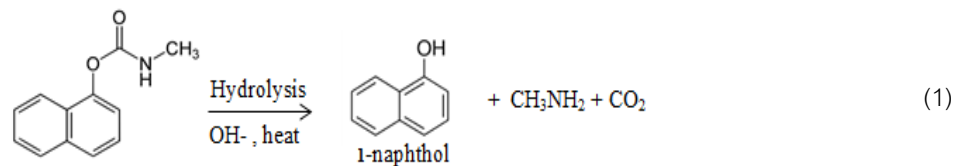
พิสูจน์เอกลักษณ์ทางไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้า ด้วยเทคนิคอิเล็กโทรเคมีคัลอิมพีแดนซ์ เป็นการศึกษาความต้านทานของขั้วไฟฟ้า ผ่านกระบวนการถ่ายโอนอิเล็กตรอนบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้าที่มีลักษณะแตกต่างกัน อีกทั้งยังสามารถบ่งบอกถึงกลไกการทำงานของระบบเซลล์ไฟฟ้า พบว่าขั้วไฟฟ้าคาร์บอนเพสและขั้วไฟฟ้าคาร์บอนเพสที่ปรับปรุงผิวหน้าด้วยกราฟีนนาโนเฟลตเลตสร้างความสัมพันธ์ระหว่างค่าความต้านทานจริง (Z') และค่าความต้านทานจินตภาพ (Z'') ดังภาพที่ 4 (a) และ (b) ให้กราฟเส้นตรง เมื่อถูกปรับปรุงด้วยซีมีนดังภาพที่ 4 (c) ให้กราฟมีลักษณะเป็นครึ่งวงกลม และเมื่อขั้วไฟฟ้าถูกปรับปรุงด้วยกราฟีนนาโนเฟลตเลตและซีมีน ดังภาพที่ 4 (d) ให้กราฟมีลักษณะเป็นครึ่งวงกลมที่มีรัศมีเล็กลงกว่าปรับปรุงด้วยซีมีนเพียงอย่างเดียว



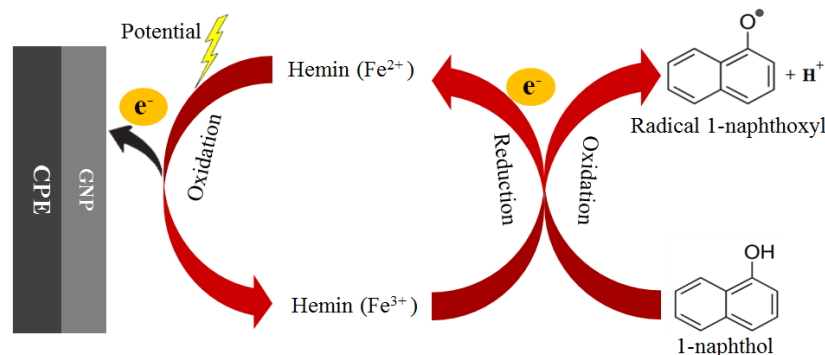
ภาพที่ 4 ไนควิสต์พล็อตของ (a) คาร์บอนเพส, (b) คาร์บอนเพส-กราฟีน นาโนเฟลตเลต (c) คาร์บอนเพส-ซีมีน และ (d) คาร์บอนเพส-กราฟีนนาโนเฟลตเลตและซีมีนในสารละลายโพแทสเซียมเฟอร์ริ-เฟอร์โรไซยาไนด์ 5 มิลลิโมลาร์ ที่ความถี่ 10,000-0.1 เฮิร์ตซ์ จำนวนความถี่เท่ากับ 50 จุด

การพิสูจน์เอกลักษณ์การนำส่งอิเล็กตรอนของขั้วไฟฟ้าด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนต์ โวลแทมเมตรี

งานวิจัยนี้ปรับปรุงขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพอสด้วยกราฟีนนาโนเพลตเลตและฮีมินเพื่อพัฒนาเป็นอิเล็กโทรเคมีคัลเซนเซอร์สำหรับตรวจวัดคาร์บาริล เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการตรวจวัดปริมาณคาร์บาริลให้สูงขึ้น ผู้วิจัยได้ทำการไฮโดรไลซิสคาร์บาริลด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ภายใต้สภาวะให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ภายใต้สภาวะนี้คาร์บาริลเกิดผลิตภัณฑ์เป็น 1-แนฟทอล (1-naphthol) ได้อย่างสมบูรณ์ (ปรับปรุงจาก Murillo *et al.*, 2018) ซึ่ง 1-แนฟทอลสามารถเกิดปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้า (Sakai *et al.*, 1971) ดังสมการที่ 1



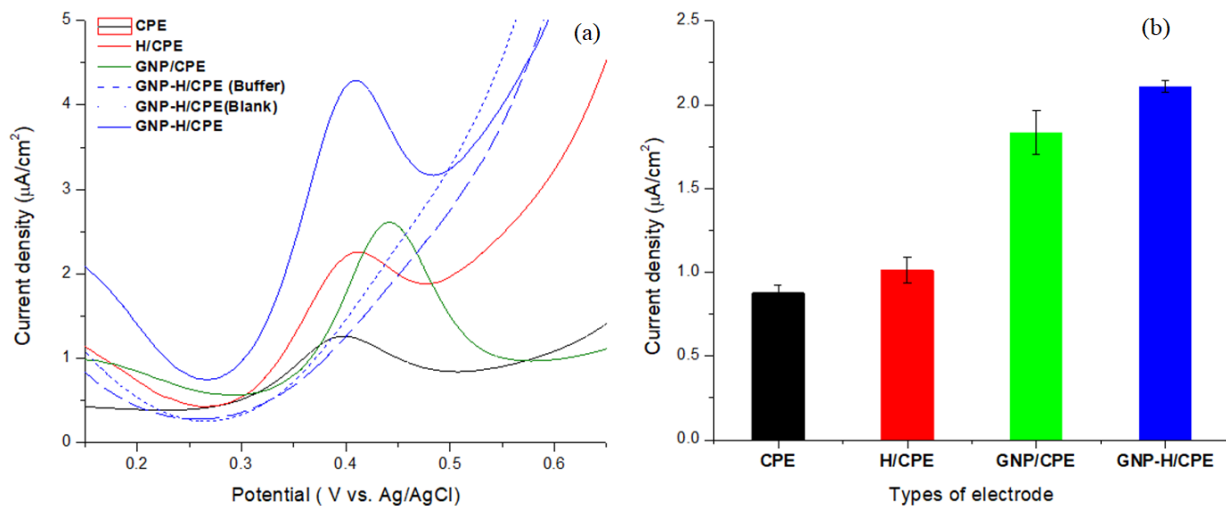
กลไกการได้มาซึ่งสัญญาณกระแสของคาร์บาริลบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้าที่ปรับปรุงด้วยกราฟีนนาโนเพลตเลตและฮีมินพบว่า 1-แนฟทอลเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันซึ่งในขณะเดียวกันสารประกอบเชิงซ้อนฮีมิน (เลขออกซิเดชัน +3) รับอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้น เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนฮีมิน (เลขออกซิเดชัน +2) เมื่อให้ศักย์ไฟฟ้าเข้าไปในระบบฮีมิน (เลขออกซิเดชัน +2) เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเปลี่ยนไปเป็นฮีมิน (เลขออกซิเดชัน +3) ในขั้นตอนนี้มีการปลดปล่อยอิเล็กตรอนเข้าสู่ตัวแปลงสัญญาณที่มีกราฟีนนาโนเพลตเลตช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการนำส่งอิเล็กตรอนไปยังขั้วไฟฟ้างภาพที่ 5 กลไกการเกิดปฏิกิริยาที่กล่าวมาข้างต้น อธิบายได้ว่า ปริมาณอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นแปรผันตรงกับสัญญาณกระแส และปริมาณคาร์บาริลที่อยู่ในรูป 1-แนฟทอลตามลำดับ ดังนั้นสามารถตรวจวิเคราะห์ปริมาณสารคาร์บาริลด้วยอิเล็กโทรเคมีคัลเซนเซอร์ที่พัฒนาขึ้นได้ (Zajkoska *et al.*, 2018)



ภาพที่ 5 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของคาร์บาริลบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้า

การศึกษาการนำส่งอิเล็กตรอนของขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพอสเปล่า ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพอสที่ปรับปรุงด้วยฮีมิน กราฟีนนาโนเพลตเลตและที่มั่งฮีมินและกราฟีนนาโนเพลตเลตด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนต์โวลแทมเมตรี ให้ผลการทดลองดังภาพที่ 6

แสดงความสัมพันธ์ชนิดของขั้วไฟฟ้าแบบต่างๆกับความหนาแน่นของสัญญาณกระแสของคาร์บาซิลที่ตอบสนองต่อขั้วไฟฟ้า ดังภาพที่ 6 (a) คาร์บาซิลตอบสนองต่อขั้วไฟฟ้าคาร์บอนเพสที่ปรับปรุงด้วยฮีมินและกราฟีนนาโนเฟลตเลต ให้ความหนาแน่นของสัญญาณการตอบสนองสูงสุด ดังภาพที่ 6 (b)



ภาพที่ 6 กราฟโวลแทมโมแกรม (a) และสัญญาณกระแส (b) ของคาร์บอนเพส, คาร์บอนเพส-ฮีมิน, คาร์บอนเพส-กราฟีนนาโนเฟลตเลต และ คาร์บอนเพส-กราฟีนนาโนเฟลตเลตและฮีมิน ในฟอสเฟตบัฟเฟอร์ pH 6.5 คาร์บาซิลเข้มข้น 8 ไมโครโมลาร์ ศักย์แบบพัลส์ 0.050 โวลต์ ศักย์แบบขั้น 0.0050 โวลต์ และ อัตราสแกน 0.010 โวลต์ต่อวินาที

การศึกษาภาวะที่เหมาะสมต่อการทำงานของอิเล็กโทรเคมีคัลเซนเซอร์

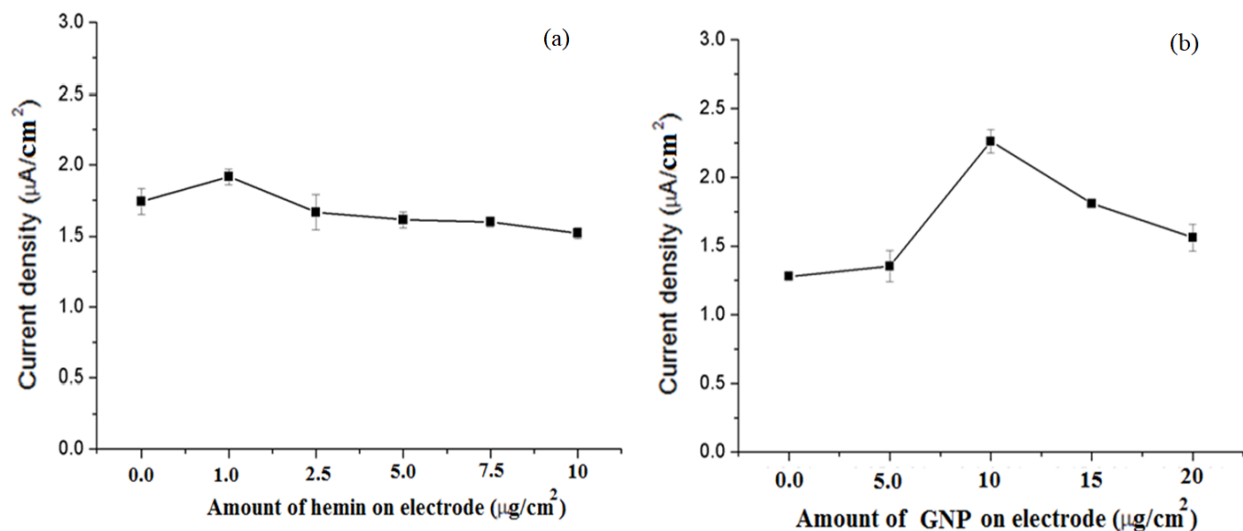
เพื่อให้ได้ขั้วไฟฟ้าที่เหมาะสมสำหรับใช้เป็นอิเล็กโทรเคมีคัลเซนเซอร์สำหรับตรวจวัดคาร์บาซิลที่มีประสิทธิภาพ จำเป็นต้องศึกษาภาวะที่เหมาะสมต่อการทำงานของอิเล็กโทรเคมีคัลเซนเซอร์

การศึกษาปริมาณฮีมินต่อผิวหน้าขั้วไฟฟ้า

ศึกษาปริมาณฮีมินบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้าคาร์บอนเพสที่เหมาะสม โดยคงปริมาณกราฟีนนาโนเฟลตเลตที่ 10 ไมโครกรัมต่อตารางเซนติเมตร แล้วศึกษาปริมาณฮีมินตั้งแต่ 0.0 ถึง 10 ไมโครกรัมต่อตารางเซนติเมตรดังภาพที่ 7 (a) พบว่าเมื่อทำการปรับปรุงขั้วไฟฟ้าคาร์บอนเพสด้วยฮีมิน ขั้วไฟฟ้าตอบสนองต่อคาร์บาซิลได้ดี ความหนาแน่นของสัญญาณกระแสสูงสุดที่ปริมาณฮีมิน 1 ไมโครกรัมต่อตารางเซนติเมตรและมีค่าความแปรปรวนของข้อมูลต่ำ แต่เมื่อเพิ่มปริมาณฮีมินมากขึ้น ค่าความหนาแน่นของสัญญาณกระแสจะลดลง ดังนั้นปริมาณฮีมินที่เหมาะสม คือ 1 ไมโครกรัมต่อตารางเซนติเมตร

การศึกษาปริมาณกราฟีนนาโนเฟลตเลตต่อผิวหน้าขั้วไฟฟ้า

ศึกษาปริมาณกราฟีนนาโนเฟลตเลตบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้าตั้งแต่ 0.0 ถึง 20 ไมโครกรัมต่อตารางเซนติเมตร โดยคงปริมาณฮีมีนที่ 1 ไมโครกรัมต่อตารางเซนติเมตรดังภาพที่ 7 (b) พบว่าเมื่อใช้กราฟีนนาโนเฟลตเลตในการปรับปรุงขั้วไฟฟ้าในปริมาณที่มากขึ้นให้ความหนาแน่นของสัญญาณกระแสสูงขึ้น และความหนาแน่นของสัญญาณกระแสมากที่สุดเมื่อใช้กราฟีนนาโนเฟลตเลตปริมาณ 10 ไมโครกรัมต่อตารางเซนติเมตร แต่เมื่อใช้ปริมาณกราฟีนนาโนเฟลตเลตปรับปรุงขั้วไฟฟ้าในปริมาณที่มากเกินไปความหนาแน่นของสัญญาณกระแสลดลง ดังนั้นปริมาณกราฟีนนาโนเฟลตเลตที่เหมาะสมคือ 10 ไมโครกรัมต่อตารางเซนติเมตร



ภาพที่ 7 ปริมาณฮีมีน (a) และ ปริมาณกราฟีนนาโนเฟลตเลต (b) ต่อผิวหน้าขั้วไฟฟ้าในฟอสเฟตบัฟเฟอร์ pH 6.5 คาร์บาริล 8 ไมโครโมลาร์ ศักย์แบบพัลส์ 0.050 โวลต์ ศักย์แบบขั้น 0.0050 โวลต์ และ อัตราสแกน 0.010 โวลต์ต่อวินาที

การศึกษาพีเอชของสารละลายอิเล็กโทรไลต์เกลือโพสเฟตบัฟเฟอร์

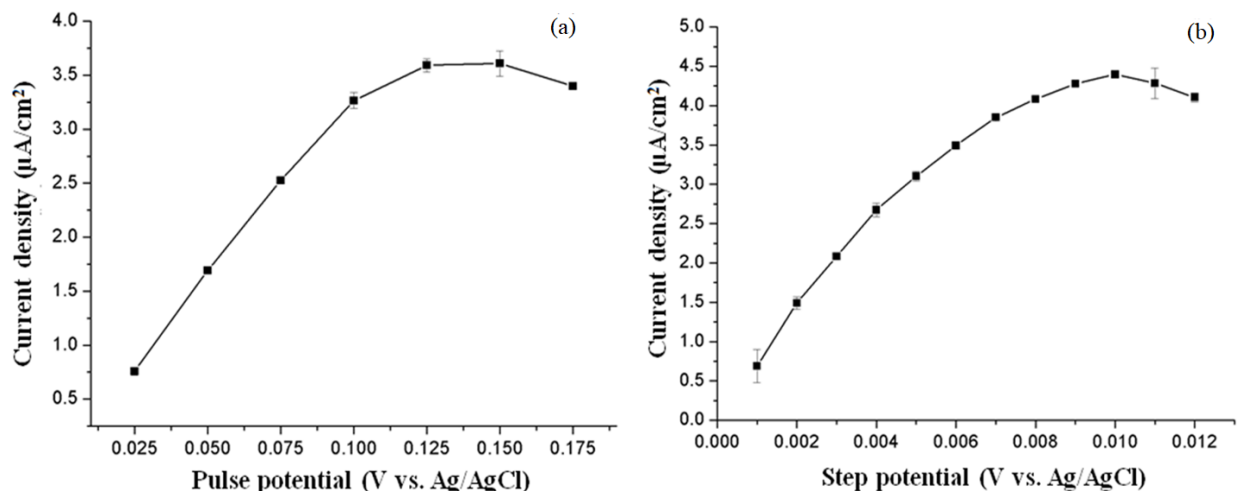
ศึกษาพีเอชของสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ที่เหมาะสมตั้งแต่ 5 ถึง 9 ดังภาพที่ 8 พบว่าความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นของสัญญาณกระแสและค่าพีเอช (เส้นกราฟสีน้ำเงิน) เมื่อเพิ่มค่าพีเอชของสารละลายบัฟเฟอร์เพิ่มขึ้น ความหนาแน่นของสัญญาณกระแสมีค่าเพิ่มขึ้นและมากที่สุดเมื่อใช้สารละลายบัฟเฟอร์ พีเอช 6.5 จากนั้นค่าสัญญาณกระแสลดลงตามค่าพีเอชของสารละลายบัฟเฟอร์ที่เพิ่มขึ้น (พีเอช 7-9) ดังนั้นค่าพีเอชของสารละลายบัฟเฟอร์ที่เหมาะสมสำหรับการตรวจวัดสารคาร์บาริลคือ 6.5 นอกจากนี้ความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ออกซิเดชันของคาร์บาริลกับค่าพีเอชของสารละลายบัฟเฟอร์ (เส้นกราฟสีดำ) พบว่าเมื่อพีเอชของสารละลายบัฟเฟอร์เพิ่มมากขึ้นจะทำให้ศักย์ออกซิเดชันของคาร์บาริลมีค่าต่ำลงเป็นเชิงเส้นตรง ดังสมการที่ 2

การศึกษาศักย์แบบพัลส์

ศักย์แบบพัลส์ที่เหมาะสมจะกระตุ้นให้สารตัวกลางทางไฟฟ้าเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันหรือรีดักชันได้ดี มีผลต่อความไวในการตรวจวัด ศักย์แบบพัลส์ตั้งแต่ +0.025 ถึง +0.175 โวลต์ ดังภาพที่ 9 (a) พบว่าที่ศักย์แบบพัลส์ต่ำ ได้รับความหนาแน่นของสัญญาณกระแสต่ำ เมื่อเพิ่มศักย์แบบพัลส์ขึ้นจนถึง +0.125 โวลต์ ได้สัญญาณตอบสนองสูงสุด เมื่อให้ศักย์แบบพัลส์สูงเกินไป สัญญาณตอบสนองมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเล็กน้อยหรือคงที่ ดังนั้นศักย์แบบพัลส์ที่เหมาะสมในการกระตุ้นสารตัวกลางทางไฟฟ้า คือ +0.125 โวลต์ เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิงซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์

การศึกษาศักย์แบบขั้น

ศักย์แบบขั้นที่เหมาะสมมีผลต่อความไวในการตรวจวัด ศักย์แบบขั้นที่ +0.001 ถึง +0.012 โวลต์ ดังภาพที่ 9 (b) พบว่าศักย์แบบขั้นที่ศักย์ต่ำ ได้รับความหนาแน่นของสัญญาณกระแสต่ำ เมื่อให้ศักย์แบบขั้นเพิ่มขึ้นจนถึง 0.010 โวลต์ ได้รับความหนาแน่นของสัญญาณกระแสสูงสุด และเมื่อให้ศักย์แบบขั้นมากเกินไป ความหนาแน่นของสัญญาณกระแสลดลง ดังนั้นศักย์แบบขั้นที่เหมาะสมในการกระตุ้นสารตัวกลางทางไฟฟ้า คือ +0.010 โวลต์ เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิงซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์

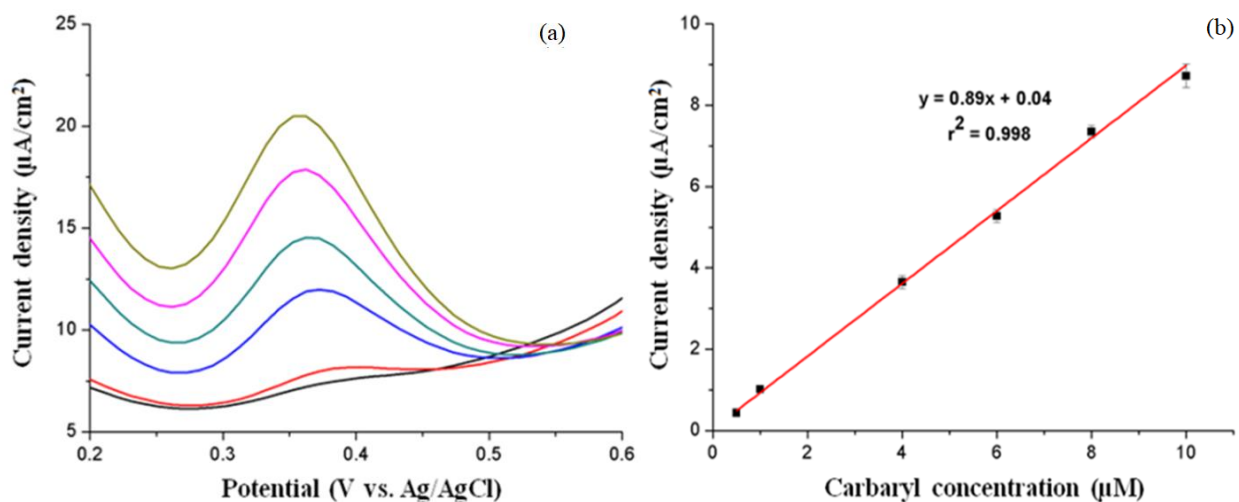


ภาพที่ 9 ศักย์แบบพัลส์ (a) ศักย์แบบขั้น (b) และ อัตราสแกน (c) ที่มีผลต่อผิวหน้าขั้วไฟฟ้าในพอสเฟตบัฟเฟอร์ pH 6.5 คาร์บาริล 8 ไมโครโมลาร์ และ อัตราสแกน 0.010 โวลต์ต่อวินาที

การประเมินประสิทธิภาพการทำงานของอิเล็กโทรเคมีคัลเซนเซอร์ที่พัฒนาขึ้นในการตรวจวัดคาร์บาริล

ความสามารถในการทำงานของขั้วไฟฟ้าคาร์บอนเพสต์ที่ปรับปรุงด้วยกราฟีนนาโนเพลตและอีมีน สำหรับสร้างอิเล็กโทรเคมีคัลเซนเซอร์ในการตรวจวัดปริมาณคาร์บาริล พบว่าความหนาแน่นของสัญญาณกระแสเพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของคาร์บาริลที่เพิ่มมากขึ้นตามลำดับ ดังภาพที่ 10 (a) ให้กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นของสัญญาณกระแสกับความเข้มข้นของคาร์บาริล และให้ค่าศักย์ครึ่งคลื่น (Half wave potential) มีแนวโน้มลดลงเล็กน้อยเมื่อความเข้มข้นของ

คาร์บาริลเพิ่มขึ้นเนื่องจากเกิดการสะสมของสารบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้า นอกจากนี้ให้ช่วงความเป็นเส้นตรงเพื่อใช้ในการตรวจวัดปริมาณคาร์บาริลในช่วงความเข้มข้น 0.50 ถึง 10.0 ไมโครโมลาร์ ด้วยค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (r^2) เท่ากับ 0.998 ดังภาพที่ 10 (b) ขีดความสามารถต่ำสุดในการตรวจพบ (LOD) คาร์บาริลที่ความเข้มข้น 0.25 ไมโครโมลาร์ (3SD/slope) และขีดความสามารถต่ำสุดในการตรวจวัดปริมาณ (LOQ) ที่ความเข้มข้น 0.80 ไมโครโมลาร์ (10SD/slope) นอกจากนี้ทดสอบความแม่นยำของการตรวจวัดของอิเล็กโทรเคมีคัลเซนเซอร์ โดยเตรียมขั้วไฟฟ้าคาร์บอนเพสที่ปรับปรุงด้วยกราฟีนนาโนเพลตและฮีมิน จำนวน 3 ขั้ว ทำการตรวจวัดคาร์บาริล นำความหนาแน่นของสัญญาณกระแสที่เกิดขึ้นมาหาค่าเฉลี่ยของความหนาแน่นของสัญญาณกระแส พบว่าให้ค่าร้อยละของค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ เท่ากับ 3.8 มีค่าน้อยกว่า ร้อยละ 5 บ่งบอกว่าเซนเซอร์ที่พัฒนา มีความแม่นยำ และทดสอบความแม่นยำของการตรวจวัดปริมาณคาร์บาริลที่ความเข้มข้น 8 ไมโครโมลาร์ จำนวน 10 ครั้งด้วยขั้วไฟฟ้า 1 ขั้ว พบว่าให้ค่าร้อยละของค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ เท่ากับ 2.6 มีค่าน้อยกว่า ร้อยละ 5 บ่งบอกถึงความแม่นยำของการตรวจวัด



ภาพที่ 10 กราฟโวลแทมโมแกรม (a) และช่วงความเป็นเส้นตรง (b) ของคาร์บาริลที่ความเข้มข้น 0.50 ถึง 10.0 ไมโครโมลาร์ ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ pH 6.5 ศักย์แบบพัลส์ 0.125 โวลต์ ศักย์แบบขึ้น 0.010 โวลต์ อัตราสแกน 0.010 โวลต์ต่อวินาที

การศึกษาการตรวจวัดปริมาณคาร์บาริลในตัวอย่างผักกะหล่ำดอกด้วยเซนเซอร์ที่พัฒนาขึ้น เปรียบเทียบกับเทคนิคมาตรฐานโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง

ประเมินความสามารถในการตรวจวัดปริมาณคาร์บาริลของอิเล็กโทรเคมีคัลเซนเซอร์ที่พัฒนาขึ้น สุ่มเก็บผักกะหล่ำดอกจากตลาดสดในพื้นที่อำเภอวารินชำราบ จังหวัดอุบลราชธานี จำนวน 2 ตัวอย่าง สกัดคาร์บาริลในตัวอย่างผักกะหล่ำดอก ทั้ง 2 ตัวอย่าง (กะหล่ำดอก # 1 และ # 2) และสกัดปริมาณคาร์บาริลจากตัวอย่างที่มีการเติมสารละลายมาตรฐานคาร์บาริล (Single standard addition method) ลงในตัวอย่างที่ความเข้มข้น 0.60 ไมโครกรัมต่อกรัม จำนวน 2 ตัวอย่าง (กะหล่ำดอก # 3 และ # 4) ตรวจวัดปริมาณคาร์บาริลด้วยอิเล็กโทรเคมีคัลเซนเซอร์และเปรียบเทียบผลการตรวจวัดคาร์บาริลในตัวอย่าง



ดังกล่าวด้วยเทคนิคมาตรฐานโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูงโดยวิธีเทียบกราฟมาตรฐานภายนอก (External standard method) จากผลการทดลองคำนวณหาปริมาณคาร์บาซิลจากกราฟมาตรฐานที่ได้และคิดย้อนกลับเป็นปริมาณคาร์บาซิลในตัวอย่าง ดังข้อมูลตารางที่ 1 พบว่าให้ร้อยละการได้กลับคืนในช่วงร้อยละ 96.7-103.5

ตารางที่ 1 ผลการหาปริมาณคาร์บาซิลในตัวอย่างผักกะหล่ำดอกด้วยเทคนิคอิเล็กโตรเคมีคัลเซนเซอร์และเทคนิคโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง (n=3)

ตัวอย่าง	เดิมคาร์บาซิล (ไมโครกรัมต่อกรัม)	อิเล็กโตรเคมีคัลเซนเซอร์		โครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง	
		ปริมาณที่พบ (ไมโครกรัมต่อกรัม)	ร้อยละ การได้กลับคืน	ปริมาณที่พบ (ไมโครกรัมต่อกรัม)	ร้อยละ การได้กลับคืน
กะหล่ำดอก # 1	-	ตรวจไม่พบ	-	0.02 ± 0.01	-
กะหล่ำดอก # 2	-	ตรวจไม่พบ	-	0.02 ± 0.01	-
กะหล่ำดอก # 3	0.60	0.62 ± 0.02	103.3	0.58 ± 0.04	96.7
กะหล่ำดอก # 4	0.60	0.58 ± 0.06	96.7	0.63 ± 0.04	105.0

วิจารณ์ผลการวิจัย

จากผลการศึกษาลักษณะพื้นผิวของขั้วไฟฟ้าด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดเพื่อยืนยันรูปร่างหรือรูปทรงทางกายภาพของสารที่ปรับปรุงลงบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้า พบว่าฮีมินมีลักษณะเป็นชั้นสารเคลือบและกราฟีนนาโนเฟลตเลตมีลักษณะของชั้นแผ่นกราฟีนซ้อนทับกันปรากฏบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้าคาร์บอนเฟสดังภาพที่ 3 (d) บ่งบอกว่าขั้วไฟฟ้าใช้งานมีสารปรับปรุงอยู่บนผิวหน้าขั้วไฟฟ้าจริง นอกจากนี้ผลการศึกษาที่ได้ให้ผลสอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้านี้ที่ศึกษาลักษณะพื้นผิวขั้วไฟฟ้าที่ปรับปรุงด้วยฮีมินและกราฟีน ปรากฏรูปร่างของสารทั้งสองที่มีลักษณะเป็นแผ่นสารขนาดใหญ่เคลือบบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้า (Cheng *et al.*, 2016)

หากพิจารณาความต้านทานของขั้วไฟฟ้าด้วยเทคนิคอิเล็กโตรเคมีคัลอิมพีแดนซ์สเปกโทรสโคปี ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนเฟสและขั้วไฟฟ้าคาร์บอนเฟสที่ปรับปรุงผิวหน้าด้วยกราฟีนนาโนเฟลตเลต ดังภาพที่ 4 (a) และ (b) ได้กราฟความต้านทานเป็นเส้นตรงซึ่งบ่งบอกว่าระบบการวิเคราะห์มีเฉพาะความต้านทานของสารละลายและชั้นเก็บประจุเป็นคุณสมบัติความต้านทานของขั้วไฟฟ้าที่ไม่ได้ถูกปรับปรุงหรือปรับปรุงด้วยสารคาร์บอนซึ่งเป็นสารชนิดเดียวกันกับขั้วไฟฟ้า เมื่อขั้วไฟฟ้าถูกปรับปรุงด้วยฮีมินดังภาพที่ 4 (c) ความต้านทานของขั้วไฟฟ้าเพิ่มขึ้นเนื่องจากบริเวณผิวหน้าขั้วไฟฟ้ามีโมเลกุลของฮีมินขัดขวางการนำส่งอิเล็กตรอนระหว่างผิวหน้าขั้วไฟฟ้ากับสารละลายและเป็นการยืนยันว่ามีฮีมินเกาะอยู่ที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าจริง ผลการศึกษาสอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้านี้ที่วัดความต้านทานขั้วไฟฟ้าที่ไม่ได้ปรับปรุงให้กราฟเป็นเส้นตรง ส่วนขั้วไฟฟ้าที่มีการปรับปรุงด้วยฮีมินได้กราฟครึ่งวงกลมบ่งบอกให้ทราบว่าระบบมีความต้านทานเพิ่มมากขึ้น (Toader *et al.*, 2010) แล้วเมื่อขั้วไฟฟ้าถูกปรับปรุงด้วยกราฟีนนาโนเฟลตเลตและฮีมิน พบว่าความต้านทานลดลงดังภาพที่ 4 (d) เนื่องจากกราฟีนนาโนเฟลตเลตมีคุณสมบัติในการนำไฟฟ้าส่งผลให้การนำส่งอิเล็กตรอนได้ดีขึ้น ความต้านทานระหว่างขั้วไฟฟ้ากับสารละลายจึงต่ำกว่า

ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพอสที่ปรับปรุงเพียงฮีมินอย่างเดียว บ่งบอกว่าเป็นขั้วไฟฟ้าที่นำไฟฟ้าได้ดีที่สุด ซึ่งวงจรของระบบการตรวจวัดของขั้วไฟฟ้าที่ถูกรับปรุงด้วยกราฟีนนาโนเพลตเลตและฮีมินนี้ประกอบด้วยความต้านทานของสารละลาย ชั้นเก็บประจุที่เกิดขึ้นบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้าและความต้านทานจากการถ่ายโอนอิเล็กตรอน ดังวงจรแทรกในภาพที่ 4

การพิสูจน์เอกลักษณ์การนำส่งอิเล็กตรอนของขั้วไฟฟ้าด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์ โวลแทมเมตรี พบว่าขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพอสที่ปรับปรุงด้วยฮีมินและกราฟีนนาโนเพลตเลต ให้ความหนาแน่นของสัญญาณการตอบสนองต่อคาร์บาริลเป็นความหนาแน่นของสัญญาณกระแสสูงสุดเนื่องจากฮีมินสามารถเร่งการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บาริล และกราฟีนนาโนเพลตเลตเป็นตัวนำส่งอิเล็กตรอน งานวิจัยนี้เลือกขั้วไฟฟ้าที่ปรับปรุงด้วยสารทั้งสองนี้เพื่อใช้ในการตรวจวัดคาร์บาริลต่อไป

เพื่อให้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพอสที่ปรับปรุงด้วยฮีมินและกราฟีนนาโนเพลตเลตเหมาะสมสำหรับใช้เป็นอิเล็กโทรเคมีคัลเซนเซอร์สำหรับตรวจวัดคาร์บาริลที่มีประสิทธิภาพ จำเป็นต้องศึกษาสภาวะที่เหมาะสมต่อการทำงานของอิเล็กโทรเคมีคัลเซนเซอร์ ศึกษาปริมาณฮีมินพบว่า ปริมาณฮีมินที่เหมาะสม คือ 1 ไมโครกรัมต่อตารางเซนติเมตร เนื่องจากฮีมินเป็นสารตัวกลางทางไฟฟ้าช่วยในการนำส่งอิเล็กตรอนได้ดีทำให้เกิดสัญญาณกระแสแอโนดิกที่มากขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับขั้วไฟฟ้าที่ไม่มีการปรับปรุง แต่เมื่อเพิ่มปริมาณฮีมินมากขึ้นความหนาแน่นของสัญญาณกระแสที่ได้กลับมีค่าลดลงเรื่อยๆ เนื่องจากฮีมินเป็นสารที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่ เมื่อมีปริมาณมากเกินไปเกิดเป็นชั้นหนานบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้า เกิดการบดบังการถ่ายโอนอิเล็กตรอนบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้า ความหนาแน่นของสัญญาณกระแสที่วัดได้จึงมีค่าลดลง ผลการศึกษาสอดคล้องกับงานวิจัยของ Wong และคณะ (Wong *et al.*, 2014) โดยปรับปรุงขั้วไฟฟ้าด้วยฮีมินความหนาแน่นของสัญญาณกระแสลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณฮีมินมากเกินไป

การศึกษาสภาวะที่เหมาะสมถัดมาเป็นการศึกษาปริมาณกราฟีนนาโนเพลตเลต พบว่าปริมาณกราฟีนนาโนเพลตเลตที่เหมาะสม คือ 10 ไมโครกรัมต่อตารางเซนติเมตร เนื่องจากกราฟีนนาโนเพลตเลตมีสมบัติในการนำไฟฟ้าที่ดีทำให้เพิ่มการนำไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพอส อีกทั้งกราฟีนนาโนเพลตเลตยังมีพื้นที่ผิวสูง ส่งผลให้เกิดการถ่ายโอนอิเล็กตรอนได้ดี ความหนาแน่นของสัญญาณกระแสจึงสูงขึ้น แต่เมื่อใช้ปริมาณกราฟีนนาโนเพลตเลตปรับปรุงขั้วไฟฟ้าในปริมาณที่มากเกินไปความหนาแน่นของสัญญาณกระแสลดลง เนื่องจากการมีกราฟีนนาโนเพลตเลตมากเกินไปเกิดการสร้างพันธะกันเองของกราฟีนนาโนเพลตเลตรวมกันเป็นชั้นหนาขึ้น ซึ่งบดบังการถ่ายโอนอิเล็กตรอนบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้าทำให้การถ่ายโอนอิเล็กตรอนไม่ดี สัญญาณกระแสจึงลดลงตามไปด้วย ผลการศึกษาสอดคล้องกับงานวิจัยของ Yu และคณะ (Yu *et al.*, 2016) ศึกษาการปรับปรุงขั้วไฟฟ้าด้วยกราฟีน พบว่าสัญญาณกระแสลดต่ำลงเมื่อใช้ปริมาณกราฟีนมากเกินไป

การศึกษาระบบในการตรวจวัดที่เหมาะสม จำเป็นต้องการศึกษาพีเอชของสารละลายอิเล็กโทรไลต์เกลือหนูนพอสเฟตบัฟเฟอร์ พบว่าสารละลายบัฟเฟอร์ที่เหมาะสมคือ พีเอช 6.5 เนื่องจากพีเอชมีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาของฮีมิน โดยปกติฮีมินทำงานได้ดีที่พีเอชเป็นกลาง และประสิทธิภาพของฮีมินจะลดลงเมื่อสารละลายมีพีเอชเป็นกรดหรือเบสมากเกินไป (Cao *et al.*, 2012, Wang *et al.*, 2016)

จากการศึกษาค่าศักย์แบบพัลส์ พบว่าศักย์แบบพัลส์ที่เหมาะสม คือ +0.125 โวลต์ ที่ศักย์แบบพัลส์ต่ำกว่ากระตุ้นสารตัวกลางทางไฟฟ้าได้ไม่เพียงพอเนื่องจากศักย์ยังไม่ถึงค่าศักย์ที่สารเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันจึงทำให้ได้ความหนาแน่นของสัญญาณกระแสต่ำ เมื่อเพิ่มศักย์แบบพัลส์ขึ้นจนเข้าใกล้ค่าศักย์ของสารที่สามารถเกิดปฏิกิริยาส่งผลให้ความหนาแน่นของ



สัญญาณตอบสนองสูงขึ้น แต่เมื่อให้ศักย์แบบพัลส์สูงเกินค่าศักย์ของสาร สัญญาณตอบสนองมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นและคงที่ ค่าศักย์กระตุ้นสารมากเกินไปทำให้ได้ความหนาแน่นของสัญญาณตอบสนองของสารอื่นที่สามารถเกิดสัญญาณรบกวนได้ ทำให้ได้ค่าไม่ถูกต้องและไม่น่าเชื่อถือ

การศึกษาศักย์แบบขั้น พบว่าศักย์แบบขั้นที่เหมาะสม คือ +0.010 โวลต์ เนื่องจากที่ศักย์ต่ำให้ความหนาแน่นของสัญญาณกระแสต่ำเกิดจากศักย์ที่ให้กับสารตัวกลางยังไม่ถึงค่าศักย์กระตุ้นของสารตัวกลาง และเมื่อให้ศักย์แบบขั้นมากเกินไป ความหนาแน่นของสัญญาณกระแสลดลง เนื่องจากไม่อยู่ในช่วงศักย์กระตุ้นของสารตัวกลางทางไฟฟ้า

สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้พัฒนาขั้วไฟฟ้าคาร์บอนเพชรปรับปรุงผิวหน้าด้วยกราฟีนนาโนเพลตเลตและฮีมินเพื่อเป็นอิเล็กโทรเคมีคัลเซนเซอร์ตรวจวัดปริมาณคาร์บาริลในตัวอย่างผักกะหล่ำดอกด้วยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้า ให้ช่วงความเป็นเส้นตรงที่กว้าง 0.50 – 10.0 ไมโครโมลาร์ ขีดจำกัดต่ำสุดในการตรวจวัดคาร์บาริล 0.25 ไมโครโมลาร์ สภาพไวในการตรวจวัด 0.70 ไมโครแอมแปร์-ไมโครโมลาร์ต่อตารางเซนติเมตร นอกจากนี้ อิเล็กโทรเคมีคัลเซนเซอร์ที่พัฒนาขึ้นสามารถประยุกต์ใช้เพื่อตรวจวัดปริมาณคาร์บาริลในตัวอย่างผักกะหล่ำดอกได้จริง โดยให้ผลการวิเคราะห์ที่น่าเชื่อถือ มีความเที่ยงและความแม่นยำสูง คาดหวังว่าอิเล็กโทรเคมีคัลเซนเซอร์สามารถเป็นทางเลือกสำหรับวิธีตรวจวัดปริมาณคาร์บาริลได้

เอกสารอ้างอิง

- Ali, I., Mbianda, X. Y., Burakov, A., Galunin, E., Burakova, I., Mkrtychyan, E., ... & Grachev, V. (2019). Graphene based adsorbents for remediation of noxious pollutants from wastewater. *Environment international*, 127, 160-180.
- Cao, H., Sun, X., Zhang, Y., Hu, C., & Jia, N. (2012). Electrochemical sensing based on hemin-ordered mesoporous carbon nanocomposites for hydrogen peroxide. *Analytical Methods*, 4(8), 2412-2416.
- Cheng, L., Yan, K., & Zhang, J. (2016). Integration of graphene-hemin hybrid materials in an electroenzymatic system for degradation of diclofenac. *Electrochimica Acta*, 190, 980-987.
- Dogheim, S. M., El-Marsafy, A. M., Salama, E. Y., Gadalla, S. A., & Nabil, Y. M. (2002). Monitoring of pesticide residues in Egyptian fruits and vegetables during 1997. *Food Additives & Contaminants*, 19(11), 1015-1027.
- Ensafi, A. A., Nasr-Esfahani, P., & Rezaei, B. (2018). Metronidazole determination with an extremely sensitive and selective electrochemical sensor based on graphene nanoplatelets and molecularly imprinted polymers on graphene quantum dots. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 270, 192-199.



- Fan, Y., Lai, K., Rasco, B. A., & Huang, Y. (2015). Determination of carbaryl pesticide in Fuji apples using surface-enhanced Raman spectroscopy coupled with multivariate analysis. *LWT-Food Science and Technology*, 60(1), 352-357.
- Grenoble, D. C., & Drickamer, H. G. (1968). The effect of pressure on the oxidation state of iron. 3. Hemin and hematin. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 61(4), 1177.
- Hashemi, P., Karimian, N., Khoshshafar, H., Arduini, F., Mesri, M., Afkhami, A., & Bagheri, H. (2019). Reduced graphene oxide decorated on Cu/CuO-Ag nanocomposite as a high-performance material for the construction of a non-enzymatic sensor: Application to the determination of carbaryl and fenamiphos pesticides. *Materials Science and Engineering: C*, 102, 764-772.
- Hulanicki, A., Glab, S., & Ingman, F. O. L. K. E. (1991). Chemical sensors: definitions and classification. *Pure and Applied Chemistry*, 63(9), 1247-1250.
- Moraes, F. C., Mascaro, L. H., Machado, S. A., & Brett, C. M. (2009). Direct electrochemical determination of carbaryl using a multi-walled carbon nanotube/cobalt phthalocyanine modified electrode. *Talanta*, 79(5), 1406-1411.
- Murillo Pulgarín, J. A., García Bermejo, L. F., & Carrasquero Durán, A. (2018). Simultaneous chemiluminescent determination of carbaryl and 1-naphthol in soils using a flow-injection system. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 98(2), 111-123
- Oh-Shin, Y. S., Ko, M., & Shin, H. S. (1997). Simultaneous quantification of insecticides including carbaryl in drinking water by gas chromatography using dual electron-capture and nitrogen-phosphorus detection. *Journal of Chromatography A*, 769(2), 285-291.
- Promsuwan, K., Kachatong, N., & Limbut, W. (2019). Simple flow injection system for non-enzymatic glucose sensing based on an electrode modified with palladium nanoparticles-graphene nanoplatelets/multi-walled carbon nanotubes. *Electrochimica Acta*, 320, 134621.
- Sakai, K., & Matsumura, F. (1971). Degradation of certain organophosphate and carbamate insecticides by human brain esterases. *Toxicology and applied pharmacology*, 19(4), 660-666.
- Spittler, T. D., Marafioti, R. A., Helfman, G. W., & Morse, R. A. (1986). Determination of carbaryl in honeybees and pollen by high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, 352, 439-443.
- Stenersen, J. (2004). *Chemical pesticides mode of action and toxicology*. CRC press.



- Supharoek, S. A., Ponghong, K., Siriangkawut, W., & Grudpan, K. (2019). A new method for spectrophotometric determination of carbaryl based on rubber tree bark peroxidase enzymatic reaction. *Microchemical Journal*, 144, 56-63.
- Toader, A. M., Volanschi, E., Lazarescu, M. F., & Lazarescu, V. (2010). Redox behavior of hemin at p-GaAs (1 0 0) electrode. *Electrochimica acta*, 56(2), 863-866.
- Vytřas, K., Švancara, I., & Metelka, R. (2009). Carbon paste electrodes in electroanalytical chemistry. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 74(10), 1021-1033.
- Wang, L., Yang, H., He, J., Zhang, Y., Yu, J., & Song, Y. (2016). Cu-hemin metal-organic-frameworks/chitosan-reduced graphene oxide nanocomposites with peroxidase-like bioactivity for electrochemical sensing. *Electrochimica Acta*, 213, 691-697.
- Wei, H., Sun, J. J., Wang, Y. M., Li, X., & Chen, G. N. (2008). Rapid hydrolysis and electrochemical detection of trace carbofuran at a disposable heated screen-printed carbon electrode. *Analyst*, 133(11), 1619-1624.
- Wong, A., Materon, E. M., & Sotomayor, M. D. P. T. (2014). Development of a biomimetic sensor modified with hemin and graphene oxide for monitoring of carbofuran in food. *Electrochimica Acta*, 146, 830-837.
- Yu, L., Xu, Q., Jin, D., Zhang, Q., Mao, A., Shu, Y., ... & Hu, X. (2016). Highly sensitive electrochemical determination of sulfate in PM_{2.5} based on the formation of heteropoly blue at poly-L-lysine-functionalized graphene modified glassy carbon electrode in the presence of cetyltrimethylammonium bromide. *Chemical Engineering Journal*, 294, 122-131.
- Zajkoska, S. P., Mulone, A., Hansal, W. E., Klement, U., Mann, R., & Kautek, W. (2018). Alkoxylated β -naphthol as an additive for tin plating from chloride and methane sulfonic acid electrolytes. *Coatings*, 8(2), 79.