

ขั้วไฟฟ้าดัดแปรด้วยกราฟีนและพอลิเมอร์สำหรับการวิเคราะห์ปริมาณพาราเซตามอล
Graphene-Polymer Modified Electrode for Paracetamol Determination



โดย
นายภูมิเดช พู่ทองคำ

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รายงานนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร

ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

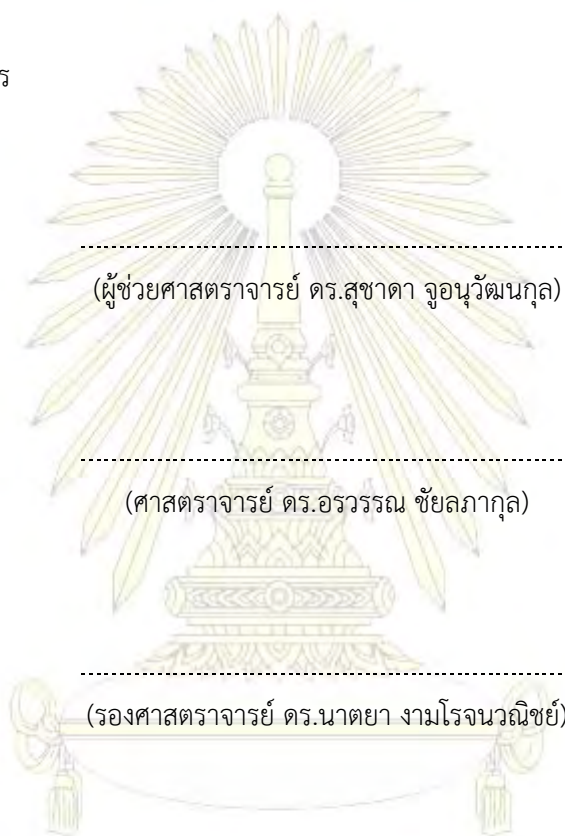
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2556

เรื่อง ขั้วไฟฟ้าดัดแปรด้วยกราฟีนและพอลิเมอร์สำหรับการวิเคราะห์ปริมาณพาราเซตามอล
โดย นายภูมิเดช พูทองคำ
ได้รับอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา
ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

คณะกรรมการสอบโครงการ



ประธานกรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สุชาดา จูณวัฒน์กุล)

อาจารย์ที่ปรึกษา

(ศาสตราจารย์ ดร.อรวรรณ ชัยลภากุล)

กรรมการ

(รองศาสตราจารย์ ดร.นัตยา งามโรจนวิชัย)

รายงานฉบับนี้ได้รับความเห็นชอบและอนุมัติโดย หัวหน้าภาควิชาเคมี

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

(รองศาสตราจารย์ ดร.วุฒิชัย พาราสุข)

หัวหน้าภาควิชาเคมี

วันที่ เดือน พ.ศ. 2557

ชื่อโครงการ ข้อไฟฟ้าตัดแปรด้วยกราฟีนและพอลิเมอร์สำหรับการวิเคราะห์ปริมาณพาราเซตามอล
ชื่อนิสิตในโครงการ นายภูมิเดช พุทองคำ เลขประจำตัว 533 31083 23
อาจารย์ที่ปรึกษา ศาสตราจารย์ ดร.อรรธรณ ชัยลภากุล
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2556

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้พัฒนาข้อไฟฟ้าชนิดใหม่โดยอาศัยนาโนคอมโพสิตของกราฟีน/พอลิ(3,4-เอทิลีนไดออกซีไทโอฟีน) สำหรับการวิเคราะห์ปริมาณพาราเซตามอลที่มีประสิทธิภาพ โดยได้ตัดแปรข้อไฟฟ้าด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์เซชันด้วยไฟฟ้าของ 3,4-เอทิลีนไดออกซีไทโอฟีนและการสะสมด้วยไฟฟ้าของกราฟีนพร้อมกัน และศึกษาพฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าของสารมาตรฐานเพอร์/เพอร์โซยานาไนต์และพาราเซตามอลบนข้อไฟฟ้าตัดแปร และหาภาวะที่เหมาะสมที่สุดของตัวแปรที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพของการวิเคราะห์ปริมาณพาราเซตามอล พบว่าการใช้ข้อไฟฟ้าตัดแปรร่วมกับเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรีภายใต้ภาวะที่เหมาะสมที่สุดจะให้การวิเคราะห์ปริมาณพาราเซตามอลที่มีประสิทธิภาพโดยข้อไฟฟ้าตัดแปรที่เสนอในงานวิจัยนี้ให้พีคแอโนดิกของพาราเซตามอลสูงกว่าที่ได้จากข้อไฟฟ้าไม่ตัดแปร โดยมีช่วงเส้นตรง 100-900 นาโนโมลาร์ ($R^2 = 0.9925$) และขีดจำกัดการตรวจวัด 85 นาโนโมลาร์ ณ พีเอชเท่ากับ 7.4 นอกจากนี้ยังสามารถนำระบบที่พัฒนาขึ้นไปประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์ปริมาณพาราเซตามอลในผลิตภัณฑ์เภสัชกรรมและของเหลวชีวภาพจำลองโดยให้ผลที่น่าพอใจ

คำสำคัญ: อุปกรณ์รับรู้ทางเคมีไฟฟ้า, กราฟีน, พอลิ(3,4-เอทิลีนไดออกซีไทโอฟีน), พาราเซตามอล

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Title Graphene-Polymer Modified Electrode for Paracetamol Determination
Student name Mr. Pumidech Puthongkham ID 533 31083 23
Advisor Professor Orawon Chailapakul, Ph.D.
Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University,
Academic year 2013

Abstract

In this work, a novel electrode based on graphene/poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanocomposite is developed for the sensitive determination of paracetamol. Cyclic voltammetry is used for the electrode modification to simultaneously generate electropolymerization of 3,4-ethylenedioxythiophene and electrodeposition of graphene. The electrochemical behaviors of standard ferri/ferrocyanide and paracetamol on this modified electrode are investigated and the factors affecting the detection sensitivity of paracetamol are optimized. Under an optimum condition, this modified electrode along with square wave voltammetry is successfully used for the sensitive determination of paracetamol. Interestingly, the modified electrode proposed in this system gives the higher paracetamol anodic peak than the unmodified electrode with the linear range of 100-900 nM ($R^2 = 0.9925$) and the detection limit of 85 nM at pH of 7.4. Eventually, this developed system can be applied for the analysis of paracetamol in pharmaceutical products and pseudo-biological fluid with satisfactory results.

Keywords: electrochemical sensor, graphene, poly(3,4-ethylenedioxythiophene), paracetamol

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณ ศาสตราจารย์ ดร.อรรพวงค์ ชัยลภากุล อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการ ที่กรุณาให้ความรู้ คำปรึกษา และคำแนะนำต่อการดำเนินงานวิจัยนี้ตั้งแต่เริ่มต้นจนกระทั่งงานวิจัยนี้เสร็จสมบูรณ์ อีกทั้งยังได้ให้ข้อคิด กำลังใจ และแรงบันดาลใจอันมีค่ายิ่งต่อผู้วิจัยมาโดยตลอด และขอกราบขอบพระคุณ ดร.นาฏนิตดา รอดทองคำ นักวิจัยสถาบันวิจัยโลหะและวัสดุ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ได้ให้ความรู้ คำปรึกษา และคำแนะนำต่อการดำเนินงานวิจัยนี้

ขอกราบขอบพระคุณผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สุชาติ จุณวัฒน์กุล และรองศาสตราจารย์ ดร.นาตยา งามโรจนวิชัย ที่ได้กรุณาให้เกียรติมาเป็นกรรมการสอบ และสละเวลาตรวจสอบแก้ไขรายงาน ให้มีความสมบูรณ์มากยิ่งขึ้น

ขอขอบพระคุณ นิสิตบัณฑิตศึกษาในหน่วยวิจัยเคมีไฟฟ้าและแสง (Electrochemistry and Optical Spectroscopy Research Unit) ที่ได้ให้คำแนะนำและความช่วยเหลือในการวางแผนการวิจัยและการใช้เครื่องมือทางวิทยาศาสตร์

ขอขอบพระคุณ โครงการการเรียนการสอนเพื่อเพิ่มประสบการณ์ของฝ่ายวิชาการ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ทุนสนับสนุนการดำเนินงานวิจัยครั้งนี้

สุดท้ายนี้ ผู้วิจัยขอระลึกถึงและกราบขอบพระคุณคณาจารย์ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ได้ประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้และอบรมสั่งสอนมาตลอดระยะเวลาที่ผ่านมา และขอระลึกถึงกำลังใจและความช่วยเหลือจากครอบครัว และเพื่อนๆ ร่วมถึงบุคคลที่ไม่ได้เอ่ยนาม ณ ที่นี้ จนสามารถดำเนินงานวิจัยให้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

ผู้วิจัย

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ค
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ง
กิตติกรรมประกาศ	จ
สารบัญรูป	ฉ
สารบัญตาราง	ฐ
คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ	ช
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและมูลเหตุจูงใจ	1
1.2 วัตถุประสงค์	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	4
2.1 เคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า	4
2.1.1 โวลแทมเมตรี	5
2.1.2 ไฮคลิกโวลแทมเมตรี	6
2.1.3 สแควร์เวฟโวลแทมเมตรี	9
2.1.4 เซลล์เคมีไฟฟ้าสำหรับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโวลแทมเมตรี	10
2.2 อุปกรณ์รับรู้ทางเคมีไฟฟ้า	12
2.2.1 หลักการและส่วนประกอบของอุปกรณ์รับรู้ทางเคมีไฟฟ้า	12
2.2.2 การดัดแปรขั้วไฟฟ้าด้วยพอลิเมอร์นำไฟฟ้า	13
2.2.3 การดัดแปรขั้วไฟฟ้าด้วยอนุภาคนาโน	14
2.2.4 อุปกรณ์รับรู้แบบใช้แล้วทิ้ง : ขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีน	15
2.3 poly(3,4-ethylenedioxythiophene)	16
2.3.1 ปฏิกริยาพอลิเมอร์ไรเซชันด้วยไฟฟ้าสำหรับการเตรียม poly(3,4-ethylenedioxythiophene)	17
2.3.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการดัดแปรขั้วไฟฟ้าด้วย poly(3,4-ethylenedioxythiophene) เพื่อใช้เป็นอุปกรณ์รับรู้	17

2.4	กราฟีน	18
2.4.1	งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการดัดแปรขั้วไฟฟ้าด้วยกราฟีนและนาโนคอมโพสิตของกราฟีนเพื่อใช้เป็นอุปกรณ์รับรู้	19
2.5	พาราเซตามอล	20
2.5.1	พฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าของพาราเซตามอล	20
2.5.2	งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการพัฒนาอุปกรณ์รับรู้ทางเคมีไฟฟ้าสำหรับการวิเคราะห์ปริมาณพาราเซตามอล	22
บทที่ 3	วิธีการทดลอง	23
3.1	เครื่องมือและอุปกรณ์	23
3.2	สารเคมี	24
3.3	การเตรียมขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีน	24
3.3.1	การเตรียมสารเคมีสำหรับสกรีนขั้วไฟฟ้า	24
3.3.2	ขั้นตอนการสกรีนขั้วไฟฟ้า	25
3.4	การดัดแปรขั้วไฟฟ้าด้วยกราฟีนและ poly(3,4-ethylenedioxythiophene)	26
3.4.1	การเตรียมสารละลาย	26
3.4.2	การหาภาวะที่เหมาะสมที่สุดต่อปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันด้วยไฟฟ้าของ 3,4-ethylenedioxythiophene เพื่อดัดแปรขั้วไฟฟ้าทำงาน	28
3.4.3	การหาภาวะที่เหมาะสมที่สุดต่อปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันและการสะสมด้วยไฟฟ้าของ 3,4-ethylenedioxythiophene และกราฟีนเพื่อดัดแปรขั้วไฟฟ้าทำงาน	29
3.4.4	การทดสอบขั้วไฟฟ้าด้วยปฏิกิริยารีดอกซ์ของ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ และพาราเซตามอล	30
3.5	การหาภาวะที่เหมาะสมที่สุดต่อการวิเคราะห์ปริมาณพาราเซตามอลด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี	31
3.5.1	การศึกษาผลของ pH ของสารละลายตัวอย่างต่อพฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าและการวิเคราะห์ปริมาณพาราเซตามอล	31
3.5.2	การศึกษาผลของตัวแปรสแควร์เวฟโวลแทมเมตรีต่อการวิเคราะห์ปริมาณพาราเซตามอล	32
3.6	การหาประสิทธิภาพของขั้วไฟฟ้าดัดแปรในการวิเคราะห์ปริมาณพาราเซตามอล	33
3.6.1	การสร้างกราฟมาตรฐานและหาช่วงเส้นตรง	33
3.6.2	การหาขีดจำกัดการตรวจวัด	33

3.6.3	การหาความแม่นยำและความเที่ยงของการวิเคราะห์สารละลายมาตรฐาน	34
3.6.4	การวิเคราะห์ปริมาณพาราเซตามอลในตัวอย่างยา	34
3.6.5	การวิเคราะห์ปริมาณพาราเซตามอลในตัวอย่างสารละลายชีวภาพจำลอง	35
บทที่ 4	ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง	36
4.1	ภาวะที่เหมาะสมที่สุดต่อการตัดแปรขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนด้วยนาโนคอมโพสิตของ กราฟีนและ poly(3,4-ethylenedioxythiophene)	36
4.1.1	ชนิดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์	36
4.1.2	ความเข้มข้นของ 3,4-ethylenedioxythiophene	39
4.1.3	อัตราและจำนวนรอบของการกวาดศักย์ไฟฟ้า	40
4.1.4	ความเข้มข้นของกราฟีนและ polyvinylpyrrolidone	42
4.1.5	ลักษณะสัญญาณวิทยาและการนำไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าตัดแปร	44
4.2	ภาวะที่เหมาะสมที่สุดต่อการวิเคราะห์ปริมาณพาราเซตามอลด้วยเทคนิค สแควร์เวฟโวลแทมเมตรี	47
4.2.1	ค่า pH ของสารละลายตัวอย่าง	47
4.2.2	แอมพลิจูดของพัลส์ ศักย์ขั้นบันได และความถี่ของสแควร์เวฟ	48
4.3	ประสิทธิภาพของขั้วไฟฟ้าตัดแปรต่อการวิเคราะห์ปริมาณพาราเซตามอล	52
4.3.1	กราฟมาตรฐานและช่วงเส้นตรง	52
4.3.2	ขีดจำกัดการตรวจวัด	53
4.3.3	ความแม่นยำและความเที่ยงของการวิเคราะห์สารละลายมาตรฐาน	53
4.3.4	การวิเคราะห์ปริมาณพาราเซตามอลในตัวอย่างยา	54
4.3.5	การวิเคราะห์ปริมาณพาราเซตามอลในตัวอย่างสารละลายชีวภาพจำลอง	56
บทที่ 5	สรุปผลการทดลอง	58
5.1	สรุปผลการทดลอง	58
5.2	ข้อเสนอแนะ	59
	เอกสารอ้างอิง	60
	ภาคผนวก	64
	ประวัติผู้วิจัย	69

สารบัญรูป

รูป	หน้า
2.1 (ก) สัญญาณศักย์ไฟฟ้า (ข) โวลแทมโมแกรมในเทคนิคลิเนียร์สวீปโวลแทมเมตรี	5
2.2 (ก) สัญญาณศักย์ไฟฟ้า (ข) โวลแทมโมแกรมในเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี	6
2.3 ตัวอย่างโวลแทมโมแกรมของระบบ (ก) ผันกลับไม่ได้ (ข) กึ่งผันกลับได้ เปรียบเทียบกับกราฟเส้นประแสดงโวลแทมโมแกรมของระบบผันกลับได้	8
2.4 (ก) สัญญาณศักย์ไฟฟ้า (ข) โวลแทมโมแกรมในเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี โดยให้แกน x ของโวลแทมโมแกรมเป็นฟังก์ชันของศักย์ $E_{1/2}$ ซึ่งขึ้นกับชนิดของสาร	9
2.5 วงจรไฟฟ้าของ (ก) เซลล์แบบสองขั้ว (ข) เซลล์แบบสามขั้ว	11
2.6 ส่วนประกอบหลักของอุปกรณ์รับรู้ทางเคมีไฟฟ้า	13
2.7 โครงสร้างของพอลิเมอร์นำไฟฟ้า (ก) พอลิไพโรล (ข) พอลิไทโอฟีน (ค) พอลิแอนิลิน	13
2.8 ขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนของบริษัท DropSens	15
2.9 โครงสร้างของ PEDOT และ EDOT	16
2.10 กลไกที่เป็นไปได้ของปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันด้วยไฟฟ้าของ EDOT	17
2.11 โครงสร้างของ (จากซ้ายไปขวา) พูลเลอรีน คาร์บอนนาโนทิวบ์ และกราฟีน	18
2.12 โครงสร้างของ polyvinylpyrrolidone	19
2.13 โครงสร้างของพาราเซตามอล	20
2.14 ปฏิกิริยารีดอกซ์ของพาราเซตามอล	20
2.15 กลไกที่ถูกละเลยของปฏิกิริยารีดอกซ์ของพาราเซตามอลในภาวะกรด เบส และกลาง	21
3.1 ลักษณะและส่วนประกอบของขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนที่เตรียมได้	25
3.2 การต่อขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนกับสายไฟของโพเทนชิโอสแตท	28
4.1 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของการกวาดศักย์รอบแรกจากการดัดแปรขั้วไฟฟ้าโดยใช้สารละลาย 5.0 mM EDOT ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ต่าง ๆ	36
4.2 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของการกวาดศักย์ทุกรอบจากการดัดแปรขั้วไฟฟ้าโดยใช้สารละลาย 5.0 mM EDOT ใน 0.1 M KCl	37
4.3 (ก) ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ 1 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ใน 0.1 M KCl (ข) ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ 1 mM paracetamol ใน 0.1 M PBS pH 7.4 เมื่อใช้ขั้วไฟฟ้าดัดแปรด้วยปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันด้วยไฟฟ้าของ 5.0 mM EDOT ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ต่าง ๆ	38

รูป		หน้า
4.4	กราฟเปรียบเทียบกระแสฟิเคแอโนดิกของ 1 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ใน 0.1 M KCl และ 1 mM paracetamol ใน 0.1 M PBS pH 7.4 เมื่อใช้ขั้วไฟฟ้าที่ดัดแปรด้วยปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันด้วยไฟฟ้าของ 5.0 mM EDOT ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ต่าง ๆ	39
4.5	กราฟเปรียบเทียบกระแสฟิเคแอโนดิกของ 1 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ใน 0.1 M KCl และ 1 mM paracetamol ใน 0.1 M PBS pH 7.4 เมื่อใช้ขั้วไฟฟ้าที่ดัดแปรด้วยปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันด้วยไฟฟ้าของ EDOT ความเข้มข้นต่าง ๆ	40
4.6	กราฟเปรียบเทียบกระแสฟิเคแอโนดิกของ 1 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ใน 0.1 M KCl และ 1 mM paracetamol ใน 0.1 M PBS pH 7.4 เมื่อใช้ขั้วไฟฟ้าที่ดัดแปรด้วยปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันด้วยไฟฟ้าของ 5.0 mM EDOT ใน 0.1 M KCl ด้วยอัตราการกวาดศักย์ไฟฟ้าต่าง ๆ	41
4.7	กราฟเปรียบเทียบกระแสฟิเคแอโนดิกของ 1 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ใน 0.1 M KCl และ 1 mM paracetamol ใน 0.1 M PBS pH 7.4 เมื่อใช้ขั้วไฟฟ้าที่ดัดแปรด้วยปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันด้วยไฟฟ้าของ 5.0 mM EDOT ใน 0.1 M KCl ด้วยจำนวนรอบการกวาดศักย์ไฟฟ้าต่าง ๆ	42
4.8	กราฟเปรียบเทียบกระแสฟิเคแอโนดิกของ (ก) 1 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ใน 0.1 M KCl และ (ข) 1 mM paracetamol ใน 0.1 M PBS pH 7.4 เมื่อใช้ขั้วไฟฟ้าดัดแปรด้วยกราฟีนและ PVP ความเข้มข้นและอัตราส่วนต่าง ๆ และ 5.0 mM EDOT ใน 0.1 M KCl	43
4.9	ไซคลิกโวลแทมโมแกรมจากการดัดแปรขั้วไฟฟ้าโดยใช้สารละลายผสมของกราฟีนและ EDOT หรือกราฟีน หรือ EDOT	44
4.10	ภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดกำลังขยาย 10,000 เท่า ของ (ก) ขั้วไฟฟ้าดัดแปรด้วยกราฟีน/PEDOT (ข) ขั้วไฟฟ้าดัดแปรด้วยกราฟีน (ค) ขั้วไฟฟ้าดัดแปรด้วย PEDOT (ง) ขั้วไฟฟ้าไม่ดัดแปร	45
4.11	(ก) ไซคลิกโวลแทมโมแกรม (ข) กราฟเปรียบเทียบกระแสฟิเคแอโนดิกของ 1 mM paracetamol ใน 0.1 M PBS pH 7.4 เมื่อใช้ขั้วไฟฟ้าต่าง ๆ	46
4.12	ส่วนหนึ่งของไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ 10 μM paracetamol ใน 0.1 M PBS pH 3, 5, 7, 9, 11 ที่ขั้วไฟฟ้าดัดแปร	47
4.13	สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมที่ปรับพื้นหลังแล้วของ 1 mM paracetamol ใน 0.1 M PBS pH 7.4 เมื่อใช้ขั้วไฟฟ้าดัดแปร โดยเปลี่ยนค่าแอมพลิจูดของสแควร์เวฟ	48
4.14	กราฟเปรียบเทียบกระแสฟิเคของ 1 mM paracetamol ใน 0.1 M PBS pH 7.4 เมื่อใช้ขั้วไฟฟ้าดัดแปร โดยเปลี่ยนค่าแอมพลิจูดของสแควร์เวฟ	49
4.15	สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมที่ปรับพื้นหลังแล้วของ 1 mM paracetamol ใน 0.1 M PBS pH 7.4 เมื่อใช้ขั้วไฟฟ้าดัดแปร โดยเปลี่ยนค่าศักย์ขั้วขั้ว	49

รูป	หน้า
4.16 กราฟเปรียบเทียบกระแสฟิคของ 1 mM paracetamol ใน 0.1 M PBS pH 7.4 เมื่อใช้ ขั้วไฟฟ้าดัดแปร โดยเปลี่ยนค่าศักย์ขั้นบันได	50
4.17 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมที่ปรับพื้นหลังแล้วของ 1 mM paracetamol ใน 0.1 M PBS pH 7.4 เมื่อใช้ขั้วไฟฟ้าดัดแปร โดยเปลี่ยนค่าความถี่ของพัลส์	50
4.18 กราฟเปรียบเทียบกระแสฟิคของ 1 mM paracetamol ใน 0.1 M PBS pH 7.4 เมื่อใช้ ขั้วไฟฟ้าดัดแปร โดยเปลี่ยนค่าความถี่ของพัลส์	51
4.19 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมที่ปรับพื้นหลังแล้วของ 500 nM paracetamol ใน 0.1 M PBS pH 7.4 เมื่อใช้ขั้วไฟฟ้าต่าง ๆ	51
4.20 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมที่ปรับพื้นหลังแล้วของสารละลายมาตรฐานพาราเซตามอล ความเข้มข้นต่าง ๆ ใน 0.1 M PBS pH 7.4 เมื่อใช้ขั้วไฟฟ้าดัดแปร	52
4.21 กราฟมาตรฐานระหว่างกระแสฟิคของโวลแทมโมแกรมและความเข้มข้นของสารละลาย มาตรฐานพาราเซตามอล ใน 0.1 M PBS pH 7.4 เมื่อใช้ขั้วไฟฟ้าดัดแปร	53
4.22 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมที่ปรับพื้นหลังแล้วของสารละลายยาตัวอย่าง และสารละลายยา ตัวอย่างที่เติมพาราเซตามอล 200 nM	55
4.23 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมที่ปรับพื้นหลังแล้วของสารละลายผสม 500 nM paracetamol, 500 nM dopamine และ 500 nM ascorbic acid ใน 0.1 M PBS pH 7.4	57
ก.1 (ก) ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ 1 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ใน 0.1 M KCl (ข) ไซคลิก โวลแทมโมแกรมของ 1 mM paracetamol ใน 0.1 M PBS เมื่อใช้ขั้วไฟฟ้าที่ดัดแปรด้วย ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันด้วยไฟฟ้าของ EDOT แต่ละความเข้มข้น	64
ก.2 (ก) ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ 1 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ใน 0.1 M KCl (ข) ไซคลิก โวลแทมโมแกรมของ 1 mM paracetamol ใน 0.1 M PBS pH 7.4 เมื่อใช้ขั้วไฟฟ้าที่ดัดแปร ด้วยปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันด้วยไฟฟ้าของ 5.0 mM EDOT ใน 0.1 M KCl ด้วยอัตรา การกวาดศักย์ไฟฟ้าต่าง ๆ	65
ก.3 (ก) ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ 1 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ใน 0.1 M KCl (ข) ไซคลิก โวลแทมโมแกรมของ 1 mM paracetamol ใน 0.1 M PBS pH 7.4 เมื่อใช้ขั้วไฟฟ้าที่ดัดแปร ด้วยปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันด้วยไฟฟ้าของ 5.0 mM EDOT ใน 0.1 M KCl ด้วยจำนวนรอบ การกวาดศักย์ไฟฟ้าต่าง ๆ	66

รูป

หน้า

- ก.4 (ก) โซคลิกโวลแทมโมแกรมของ 1 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ใน 0.1 M KCl (ข) โซคลิกโวลแทมโมแกรมของ 1 mM paracetamol ใน 0.1 M PBS pH 7.4 เมื่อใช้ขั้วไฟฟ้าดัดแปรด้วยกราฟีน : PVP อัตราส่วนต่าง ๆ โดยใช้ 1 mg/mL graphene และ 5.0 mM EDOT ใน 0.1 M KCl 67
- ก.5 (ก) โซคลิกโวลแทมโมแกรมของ 1 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ใน 0.1 M KCl (ข) โซคลิกโวลแทมโมแกรมของ 1 mM paracetamol ใน 0.1 M PBS pH 7.4 เมื่อใช้ขั้วไฟฟ้าดัดแปรด้วยกราฟีนความเข้มข้นต่าง ๆ พร้อมกับ PVP และ 5.0 mM EDOT ใน 0.1 M KCl โดยมีอัตราส่วนกราฟีน : PVP = 1 : 1 68



ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญตาราง

ตาราง	หน้า
3.1 การเตรียมสารละลาย EDOT ปริมาตร 100 mL เพื่อตัดแปรรูขั้วไฟฟ้า	27
3.2 การเตรียมสารผสมของกราฟีน EDOT และ PVP ปริมาตร 10 mL โดยใช้ค่าความเข้มข้นของ EDOT และชนิดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่เหมาะสมที่สุด	27
3.3 การตั้งค่าพารามิเตอร์สำหรับการตัดแปรรูขั้วไฟฟ้าด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี	29
3.4 การตั้งค่าพารามิเตอร์สำหรับการทดสอบรูขั้วไฟฟ้าด้วยสารละลายมาตรฐานด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี	31
3.5 การตั้งค่าพารามิเตอร์สำหรับการวิเคราะห์ปริมาณพาราเซตามอลด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี	33
4.1 ค่ากระแสที่วัดได้ ค่าเฉลี่ย และส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานของสัญญาณสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของสารละลายบัฟเฟอร์ 0.1 M PBS pH 7.4	54
4.2 ค่ากระแสที่วัดได้ ค่าเฉลี่ย และส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานของสัญญาณสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของสารละลาย 500 nM paracetamol ใน 0.1 M PBS pH 7.4	54
4.3 ค่ากระแสพีคที่วัดได้ ค่าเฉลี่ย และส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานของปริมาณพาราเซตามอลที่วิเคราะห์ได้ในสารละลายยาตัวอย่าง	55
4.4 ค่ากระแสพีคที่วัดได้ ค่าเฉลี่ย และส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานของความเข้มข้นของพาราเซตามอลที่วิเคราะห์ได้ในสารละลายยาตัวอย่างที่เติมพาราเซตามอล 200 nM	56
4.5 ค่ากระแสพีคที่วัดได้ ค่าเฉลี่ย และส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานของความเข้มข้นของพาราเซตามอลที่วิเคราะห์ได้ในสารละลายผสม 500 nM paracetamol, 500 nM dopamine และ 500 nM ascorbic acid ใน 0.1 M PBS pH 7.4	57

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ

A	area	พื้นที่
AE/CE	auxiliary electrode/counter electrode	ขั้วไฟฟ้าช่วย
c	concentration	ความเข้มข้น
CV	cyclic voltammetry	ไซคลิกโวลแทมเมตรี
D	diffusion coefficient	สัมประสิทธิ์การแพร่
E	(electrical) potential	ศักย์ไฟฟ้า
$E^{0'}$	formal potential	ศักย์ฟอร์มอล
$E_{1/2}$	half-wave potential	ศักย์ครึ่งคลื่น
EDOT	3,4-ethylenedioxythiophene	3,4-เอทิลีนไดออกซีไทโอฟีน
E_f	final potential	ศักย์สุดท้าย
E_i	initial potential	ศักย์เริ่มต้น
E_p	peak potential	ศักย์พีค
E_{pa}	anodic peak potential	ศักย์พีคแอโนดิก
E_{pc}	cathodic peak potential	ศักย์พีคแคโทดิก
E_{λ}	switching potential	ศักย์ย้อนกลับ
ΔE_p	pulse potential	ศักย์แอมพลิฟิเคชันของพัลส์
ΔE_s	step potential	ศักย์ขั้นบันได
F	Faraday constant	ค่าคงตัวฟาราเดย์
i	(electrical) current	กระแสไฟฟ้า
i_f	forward current	กระแสไปข้างหน้า
i_{pa}	anodic peak current	กระแสพีคแอโนดิก
i_{pc}	cathodic peak current	กระแสพีคแคโทดิก
i_r	reverse current	กระแย้อนกลับ
Δi	difference current	กระแสผลต่าง
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry	สหภาพเคมีบริสุทธิ์และเคมีประยุกต์ระหว่างประเทศ
LSV	linear sweep voltammetry	ลิเนียร์สวEEPโวลแทมเมตรี

n	number of electrons involved in redox reaction	จำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยารีดอกซ์
NAPQI	<i>N</i> -acetyl- <i>para</i> -benzoquinoneimine	เอ็น-แอสีทิล-พารา-เบนโซควิโนนอิมิน
PEDOT	poly(3,4-ethylenedioxythiophene)	พอลิ(3,4-เอทิลีนไดออกซีไทโอฟีน)
PVC	polyvinylchloride	พอลิไวนิลคลอไรด์
PVP	polyvinylpyrrolidone	พอลิไวนิลพิโรลิโดน
R^2	coefficient of determination	สัมประสิทธิ์การตัดสินใจ
RE	reference electrode	ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง
RSD	relative standard deviation	ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์
s_y	standard deviation	ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน
t	time	เวลา
t_p	pulse width	เวลาที่คงค้ำก่อนวัดกระแส
WE	working electrode	ขั้วไฟฟ้าทำงาน
PBS	phosphate buffer saline	ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ซาลีน
SWV	square wave voltammetry	สแควร์เวฟโวลแทมเมตรี
ν	scan rate	อัตราการกวาดศักย์ไฟฟ้า
y_0	y-intercept of calibration curve	จุดตัดแกน y ของกราฟมาตรฐาน
y_{DL}	measured value of detection limit	ค่าที่วัดได้ ณ ขีดจำกัดการตรวจวัด

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและมูลเหตุจูงใจ

พาราเซตามอลเป็นยาลดไข้บรรเทาอาการปวดที่นิยมใช้อย่างแพร่หลาย เนื่องจากเป็นยาสามัญประจำบ้านที่มีความปลอดภัยสูง แต่หากใช้พาราเซตามอลติดต่อกันนานหรือใช้ในปริมาณที่สูงเกินไป พาราเซตามอลหรือโมเลกุลที่เกิดจากการสลายตัวของพาราเซตามอลจะเป็นพิษต่อตับ และยังก่อให้เกิดความเสี่ยงต่อโรคไตวาย¹ ดังนั้นการพัฒนาวิธีวิเคราะห์ปริมาณพาราเซตามอลที่ถูกต้อง รวดเร็ว แม่นยำ เพื่อติดตามปริมาณยาในร่างกาย รวมถึงตรวจสอบปริมาณตัวยาในผลิตภัณฑ์เภสัชกรรมไม่ให้ต่างจากค่าที่กำหนดในมาตรฐานจึงมีความสำคัญอย่างยิ่ง

ที่ผ่านมามีการศึกษาและพัฒนาเทคนิคต่าง ๆ สำหรับการวิเคราะห์ปริมาณพาราเซตามอล ได้แก่ สเปกโทรโฟโตเมตรี โครมาโทกราฟี และแคปิลารีอิเล็กโทรโฟรีซิส แม้เทคนิคเหล่านี้จะมีประสิทธิภาพในการวิเคราะห์ที่ดี แต่ใช้เวลาวิเคราะห์นาน และจำเป็นต้องอาศัยเครื่องมือที่มีราคาสูง อีกทั้งพกพาไปใช้นอกห้องปฏิบัติการได้ไม่สะดวก ดังนั้นเพื่อแก้ปัญหาเหล่านี้จึงเกิดการพัฒนาเทคนิคทางเคมีไฟฟ้าสำหรับการวิเคราะห์ปริมาณพาราเซตามอลซึ่งสามารถเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ได้² โดยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้านี้มีข้อดีหลายประการ เช่น มีความจำเพาะต่อตัวถูกวิเคราะห์ ให้ผลการวิเคราะห์ที่ถูกต้อง แม่นยำ รวดเร็ว มีค่าใช้จ่ายในการวิเคราะห์ไม่สูง อีกทั้งเครื่องมือมีขนาดเล็ก สามารถพกพาไปตรวจวัดสารตามที่ต่าง ๆ ได้ง่ายโดยไม่จำเป็นต้องทำในห้องปฏิบัติการเฉพาะทาง

ชีวไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีนเป็นอุปกรณ์รับรู้ทางเคมีไฟฟ้าที่เตรียมได้ง่าย มีขนาดเล็ก และราคาถูก ในปัจจุบันมีงานวิจัยจำนวนมากสนใจการเพิ่มประสิทธิภาพและความไวของการตรวจวิเคราะห์โดยใช้ชีวไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีนด้วยการดัดแปรชีวไฟฟ้าให้มีพื้นที่ผิวในการตรวจวัดเพิ่มขึ้นด้วยวัสดุที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงและนำไฟฟ้าได้ดี เช่น วัสดุนาโนของโลหะ วัสดุนาโนของคาร์บอน พอลิเมอร์นำไฟฟ้า พอลิเมอร์หรือโมเลกุลที่มีความเลือกจำเพาะต่อตัวถูกวิเคราะห์

กราฟีนเป็นอัญรูปหนึ่งของคาร์บอนที่มีสมบัติที่โดดเด่นหลายประการ โดยเฉพาะการมีพื้นที่ผิวจำเพาะและสภาพการนำอิเล็กตรอนที่สูงมาก รวมถึงมีความเสถียรหรือไม่เกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า³ ทำให้มีช่วงศักย์ไฟฟ้าใช้งานที่กว้าง ที่ผ่านมาจึงได้มีงานวิจัยที่ดัดแปรชีวไฟฟ้าด้วยกราฟีน หรือนาโนคอมโพสิตระหว่างกราฟีนและวัสดุนาโน หรือพอลิเมอร์นำไฟฟ้า เพื่อเสริมให้ชีวไฟฟ้าที่ได้มีประสิทธิภาพในการใช้วิเคราะห์ได้ดียิ่งขึ้น⁴

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จะศึกษาการดัดแปรขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีนด้วยวัสดุนาโนคอมโพสิตของกราฟีนและพอลิเมอร์นำไฟฟ้า เพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวและการนำไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าโดยอาศัยกระบวนการสะสมด้วยไฟฟ้าและปฏิกิริยาพอลิเมอร์เซชันด้วยไฟฟ้า ศึกษาภาวะที่เหมาะสมของการดัดแปรขั้วไฟฟ้าและการวิเคราะห์ปริมาณพาราเซตามอล และหาประสิทธิภาพของการนำขั้วไฟฟ้าที่ได้ไปใช้เป็นอุปกรณ์รับรู้ปริมาณพาราเซตามอลที่มีขีดจำกัดการตรวจวัดต่ำ สภาพไวสูง ให้ผลถูกต้อง แม่นยำ รวดเร็ว และมีต้นทุนต่ำเมื่อเทียบกับวิธีอื่น และนำขั้วไฟฟ้าที่ได้ไปใช้ในตรวจวิเคราะห์ปริมาณพาราเซตามอลในตัวอย่างจริงต่อไป

1.2 วัตถุประสงค์

1. ศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการดัดแปรขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนด้วยพอลิเมอร์นำไฟฟ้าและกราฟีนโดยการสะสมด้วยไฟฟ้าและปฏิกิริยาพอลิเมอร์เซชันด้วยไฟฟ้า
2. ศึกษาภาวะที่เหมาะสมต่อการวิเคราะห์พาราเซตามอลโดยการนำขั้วไฟฟ้าดัดแปรที่ได้
3. หาประสิทธิภาพของการนำขั้วไฟฟ้าดัดแปรที่ได้มาใช้วิเคราะห์ปริมาณพาราเซตามอลในสารละลายมาตรฐานและตัวอย่างจริง

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

พอลิเมอร์ที่ใช้ดัดแปรขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนร่วมกับกราฟีนโดยปฏิกิริยาพอลิเมอร์เซชันและการสะสมด้วยไฟฟ้า คือ poly(3,4-ethylenedioxythiophene) โดยตัวแปรที่ศึกษาในการดัดแปรขั้วไฟฟ้า ได้แก่ ความเข้มข้นของกราฟีน 3,4-ethylenedioxythiophene และ polyvinylpyrrolidone ชนิดของอิเล็กโทรไลต์ อัตราเร็วและจำนวนรอบของการกวาดศักย์ไฟฟ้าของสัญญาณในเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี

ตัวแปรที่จะศึกษาในการวิเคราะห์ปริมาณพาราเซตามอลด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี ได้แก่ แอมพลิจูดของสแควร์เวฟ ศักย์ขั้นบันได และความถี่ของพัลส์ในสัญญาณสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี และ ค่า pH ของสารละลายตัวอย่าง

ศึกษาประสิทธิภาพของขั้วไฟฟ้าดัดแปรที่ได้ในการวิเคราะห์ปริมาณพาราเซตามอลในแง่ของขีดจำกัดการตรวจวัด (detection limit) ช่วงเส้นตรง (linear range) สภาพไว (sensitivity) และสภาพทำซ้ำได้ (repeatability) และทดสอบการวิเคราะห์ปริมาณพาราเซตามอลในตัวอย่างจริงในสารละลายตัวอย่างยาพาราเซตามอล และสารละลายตัวอย่างชีวภาพจำลองที่ประกอบด้วยพาราเซตามอล โดพามีน และกรดแอสคอร์บิก โดยศึกษาประสิทธิภาพในแง่ของความแม่นยำ (accuracy) เมื่อเทียบกับปริมาณพาราเซตามอลที่ทราบ และค่าร้อยละการคืนกลับ (%recovery) จากการเติมสารมาตรฐาน

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ได้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีนที่ดัดแปรด้วยกราฟีนและพอลิเมอร์นำไฟฟ้าโดยการสะสมด้วยไฟฟ้าและปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันด้วยไฟฟ้า เพื่อใช้วิเคราะห์ปริมาณพาราเซตามอลในตัวอย่างยาและตัวอย่างชีวภาพได้อย่างมีประสิทธิภาพ
2. ผู้วิจัยมีความรู้ความเข้าใจเกี่ยวกับการดัดแปรขั้วไฟฟ้าโดยการสะสมด้วยไฟฟ้าและปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันด้วยไฟฟ้า เพื่อนำไปใช้เป็นอุปกรณ์รับรู้ทางเคมีไฟฟ้า



ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 เคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า^{5,6}

เคมีไฟฟ้า (electrochemistry) เป็นศาสตร์แขนงหนึ่งของวิชาเคมีที่ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างไฟฟ้ากับการเปลี่ยนแปลงทางเคมี การศึกษาทางเคมีไฟฟ้ามีความก้าวหน้ามาก โดยมีการประยุกต์ใช้ความรู้ทางเคมีไฟฟ้าอย่างหลากหลายทั้งในงานวิจัยและในอุตสาหกรรมต่าง ๆ เช่น การชุบโลหะ การพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงเพื่อเป็นพลังงานทดแทน รวมไปถึงการนำเคมีไฟฟ้ามาประยุกต์ใช้ในงานเคมีวิเคราะห์

สำหรับการนำเคมีไฟฟ้ามาใช้ในการวิเคราะห์เชิงคุณภาพและปริมาณทางเคมี จะอาศัยการวัดปริมาณทางไฟฟ้า ได้แก่ การนำไฟฟ้า ศักย์ไฟฟ้า หรือกระแสไฟฟ้า ซึ่งสัมพันธ์กับชนิดและปริมาณขององค์ประกอบทางเคมีในสารตัวอย่าง โดยสามารถจำแนกเทคนิคเคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้าได้ ดังนี้

1. **เทคนิคที่วัดสมบัติของสารละลายทั้งหมด (bulk methods)** ได้แก่ การวัดการนำไฟฟ้า หรือคอนดักโทเมตรี (conductometry) ซึ่งสัมพันธ์กับปริมาณและชนิดของไอออนที่นำไฟฟ้า

2. **เทคนิคที่วัดสมบัติของสารบริเวณผิวหน้าขั้ว (interfacial methods)** ได้แก่

2.1 **เทคนิคที่ไม่มีการเกิดกระแสไฟฟ้า (static methods)** ได้แก่การวัดศักย์ไฟฟ้าหรือโพเทนชิโอเมตรี (potentiometry) จากความแตกต่างของแอกติวิตี (activity) ของสารระหว่างรอยต่อ

2.2 **เทคนิคที่มีการเกิดกระแสไฟฟ้า (dynamics methods)** ซึ่งกระแสไฟฟ้าเหล่านั้นเกิดจากการแยกสลายด้วยไฟฟ้า (electrolysis) ของโมเลกุลจากการให้ศักย์ไฟฟ้า โดยโมเลกุลดังกล่าวต้องสามารถเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าได้ (electroactive species) เทคนิคในกลุ่มนี้ได้แก่โวลแทมเมตรี (voltammetry) แอมแปโรเมตรี (amperometry) คูลอมเมตรี (coulometry) และอิเล็กโทรกราวิเมตรี (electrogravimetry)

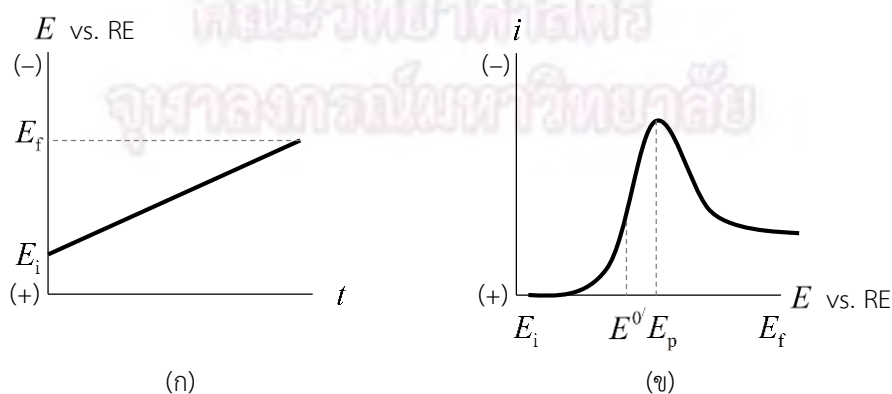
ข้อได้เปรียบโดยของเทคนิคเคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า ได้แก่ ความจำเพาะต่อสถานะออกซิเดชัน (oxidation state) ของโมเลกุลที่ต้องการวิเคราะห์ เครื่องมือที่ใช้มีราคาไม่สูง และสามารถวิเคราะห์ด้วยเทคนิคหลายชนิดได้พร้อมกัน รวมถึงสามารถพัฒนาเป็นอุปกรณ์ปฏิบัติการบนกระดาษ (lab-on-paper) อุปกรณ์ปฏิบัติการบนชิป (lab-on-a-chip) หรือเทคนิคโพลินเจกชัน (flow injection analysis) เพื่อลดขนาดของเครื่องมือให้พกพาได้สะดวก ลดปริมาณสารตัวอย่างที่ใช้ และใช้เวลาวิเคราะห์สั้นลง

2.1.1 โวลแทมเมตรี

โวลแทมเมตรี (voltammetry) เป็นกลุ่มของเทคนิคทางเคมีไฟฟ้าที่วัดกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาแยกสลายด้วยไฟฟ้าของโมเลกุลในสารตัวอย่าง ปริมาณกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจะเป็นฟังก์ชันของศักย์ไฟฟ้า โดยจะให้ศักย์ไฟฟ้าที่มีการเปลี่ยนแปลงอย่างต่อเนื่องโดยการกวาดศักย์เป็นรูปคลื่น (waveform) ต่าง ๆ แก่ระบบ ในกรณีที่ไม่มีการเปลี่ยนแปลงค่าศักย์ไฟฟ้าแก่ระบบแต่วัดกระแสไฟฟ้าที่เกิดจากการให้ศักย์ไฟฟ้าคงที่จะเรียกเทคนิคนี้ว่าแอมแปโรเมตรี (amperometry) โดยจุดเด่นของเทคนิคโวลแทมเมตรี คือ การใช้ขั้วไฟฟ้าจุลภาค (microelectrode) ซึ่งมีพื้นที่ผิวขนาดเล็กเมื่อเทียบกับปริมาตรตัวอย่าง เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาแยกสลายด้วยไฟฟ้าเพียงเล็กน้อยเมื่อเทียบกับสารละลายทั้งหมด จึงสามารถวิเคราะห์สารตัวอย่างเดียวกันซ้ำได้หลายครั้ง ประหยัดสารตัวอย่าง และเกิดการทำลายสารตัวอย่างน้อยมาก ต่างจากเทคนิคในกลุ่มเดียวกันคือคูลอมเมตรีหรืออิเล็กโทรกราวิเมตรีที่ใช้ขั้วไฟฟ้าที่มีพื้นที่ผิวมากเพื่อให้โมเลกุลในสารละลายตัวอย่างเกิดปฏิกิริยาแยกสลายด้วยไฟฟ้าทั้งหมด

ในปัจจุบัน มีการพัฒนาเทคนิคโวลแทมเมตรีสำหรับวิเคราะห์ไอออนโลหะหนัก สารอินทรีย์ และโมเลกุลที่มีความสำคัญในระบบชีวภาพ รวมถึงการศึกษากลไกของปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชันของโมเลกุล กระบวนการดูดซับที่พื้นผิว หรือการสังเคราะห์โมเลกุลโดยวิธีทางเคมีไฟฟ้า เป็นต้น

เราสามารถแบ่งชนิดของเทคนิคโวลแทมเมตรีได้ตามรูปคลื่นของศักย์ไฟฟ้าที่ให้แก่ระบบ โดยเทคนิคที่เป็นพื้นฐานของโวลแทมเมตรีชนิดอื่น คือ **ลิเนียร์สวิปโวลแทมเมตรี (linear sweep voltammetry; LSV)** ซึ่งมีรูปคลื่นของสัญญาณศักย์ไฟฟ้าที่กวาดไปทางลบหรือบวกเป็นเส้นตรงด้วยอัตราการกวาดศักย์คงที่จากศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้น E_i ไปยังศักย์ไฟฟ้าปลาย E_f ดังรูป 2.1 (ก) โดยในระหว่างการทดลองจะไม่มีสารละลาย เพื่อให้เกิดกระแสที่วัดได้เป็นกระแสจากการถ่ายโอนมวลโดยการแพร่ (diffusion current) เท่านั้น เพราะกระแสนี้ตั้งกล่าวแปรผันตรงกับความเข้มข้นของตัวถูกละลาย แล้วบันทึกค่ากระแสไฟฟ้า i ที่วัดได้ ณ ศักย์ไฟฟ้าต่างๆ นำมาสร้างกราฟโวลแทมโมแกรม (voltammogram) ดังรูป 2.1 (ข) โดยในรายงานนี้จะกำหนดให้กระแสไฟฟ้าที่เป็นบวกคือกระแสแอโนดิก (anodic current) จากปฏิกิริยาออกซิเดชัน ส่วนกระแสที่เป็นลบคือกระแสแคโทดิก (cathodic current) จากปฏิกิริยารีดักชัน

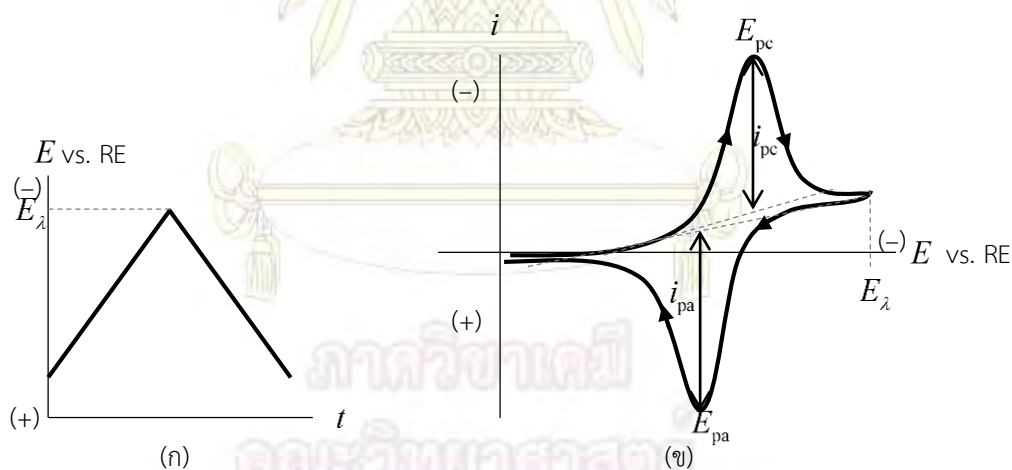


รูป 2.1 (ก) สัญญาณศักย์ไฟฟ้า (ข) โวลแทมโมแกรมในเทคนิคลิเนียร์สวิปโวลแทมเมตรี

พิจารณารูปคลื่นศักย์ไฟฟ้าและโวลแทมโมแกรมที่ได้ดังรูป 2.1 ซึ่งมีความสัมพันธ์กับการเกิดปฏิกิริยาของโมเลกุล ดังนี้ เมื่อเริ่มกวาดศักย์ไปทางลบจะเกิดกระแสอนฟาราเดอิก (nonfaradaic current) เล็กน้อย โมเลกุลที่สนใจยังไม่เกิดปฏิกิริยาใด ๆ จนกระทั่งเมื่อกวาดศักย์ไฟฟ้าถึงศักย์ฟอร์มอล (formal potential, E^0) จึงเกิดการไหลของกระแสฟาราเดอิก (faradaic current) จากปฏิกิริยารีดอกซ์ของโมเลกุล แต่เกิดได้น้อยเพราะยังอยู่ใกล้ตำแหน่งสมดุลของปฏิกิริยา จากนั้น เมื่อกวาดศักย์ต่อไปอีกเล็กน้อยจะทำให้กระแสมีค่าเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ เนื่องจากเป็นการผลักดันให้โมเลกุลเกิดปฏิกิริยาได้มากขึ้น จนกระทั่งถึงกระแสค่าสูงสุดซึ่งก็คือตำแหน่งพีก (peak) ของโวลแทมโมแกรม แต่หลังจากนั้นแม้กวาดศักย์ต่อไปอีก กระแสฟาราเดอิกที่วัดได้จะเริ่มมีค่าลดลง เนื่องจากโมเลกุลส่วนใหญ่เกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ไปแล้ว จึงเหลือโมเลกุลของสารตั้งต้นที่บริเวณผิวหน้าขั้วเพียงเล็กน้อย ทำให้กระแสที่วัดได้ลดลง

2.1.2 ไชคลิกโวลแทมเมตรี

ไชคลิกโวลแทมเมตรี (cyclic voltammetry; CV) เป็นเทคนิคที่ประยุกต์จากลิเนียร์สวิตช์โวลแทมเมตรี โดยทั่วไป ก่อนศึกษาโมเลกุลหรือระบบที่สนใจทางเคมีไฟฟ้าเพิ่มเติมจะต้องทำการทดลองไชคลิกโวลแทมเมตรีก่อนเสมอ เนื่องจากเป็นเทคนิคที่ให้ข้อมูลอย่างละเอียดเกี่ยวกับปฏิกิริยารีดอกซ์ของโมเลกุลที่สนใจ ซึ่งมีความจำเป็นต่อการศึกษาในขั้นถัดไป



รูป 2.2 (ก) สัญญาณศักย์ไฟฟ้า (ข) โวลแทมโมแกรมในเทคนิคไชคลิกโวลแทมเมตรี

การทดลองไชคลิกโวลแทมเมตรีทำได้โดยการกวาดศักย์ไฟฟ้าในสองทิศทาง ทีละทิศทาง โดยศักย์ไฟฟ้าที่ให้มิลักษณะรูปคลื่นดังรูป 2.2 (ก) เช่น กวาดศักย์จากค่าเริ่มต้นไปทางลบ เพื่อให้โมเลกุลเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ก่อน จนถึงศักย์ค่าหนึ่งที่เรียกว่าศักย์ย้อนกลับ (switching potential, E_λ) แล้วเปลี่ยนทิศการกวาดศักย์ไปทางบวกเพื่อให้สารเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันย้อนกลับไป หรือในทางกลับกันอาจกวาดศักย์ไปทางบวกก่อนแล้วจึงเปลี่ยนทิศการกวาดศักย์ไปทางลบเพื่อให้โมเลกุลเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันก่อน แล้วตามด้วยรีดักชันกลับมาก็ได้ ทั้งนี้การเลือกทิศทางของการกวาดศักย์และค่าศักย์ย้อนกลับนั้นขึ้นอยู่กับ

สมบัติของโมเลกุลและปฏิกิริยาที่ต้องการศึกษา โดยจุดประสงค์ของการกวาดศักย์ไฟฟ้าไปในทั้งสองทิศทางที่ละชั้น คือ เพื่อศึกษารายละเอียดของคู่ปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันที่โมเลกุลสามารถเกิดได้ โดยจะไม่มี การคนสารละลาย และการกวาดศักย์ไฟฟ้าในเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีจะกระทำอย่างรวดเร็ว คือใช้อัตราการกวาดศักย์ 50–100 mV/s เพื่อให้โมเลกุลที่สนใจที่เกิดปฏิกิริยาไปแล้ว เช่น ถูกรีดิวซ์ไปแล้ว ยังคงอยู่ที่บริเวณผิวหน้าขั้ว และสามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันย้อนกลับมาได้อย่างสมบูรณ์ จากนั้นบันทึกค่ากระแสที่อ่านได้ ณ ศักย์ไฟฟ้าต่าง ๆ แล้วแสดงเป็นกราฟโวลแทมโมแกรม ได้ดังรูป 2.2 (ข)

เราสามารถอธิบายรูปร่างของโวลแทมโมแกรมที่ได้จากเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีในการทำงานเดียวกับโวลแทมโมแกรมที่ได้จากเทคนิคลิเนียร์สวิตช์โวลแทมเมตรี โดยในที่นี้จะพิจารณาเฉพาะโมเลกุลที่เกิดปฏิกิริยารีดอกซ์เพียงชั้นเดียวโดยไม่เกิดปฏิกิริยาอื่นควบคู่ ดังนี้ เมื่อเริ่มต้น การกวาดศักย์ไฟฟ้าไปทางลบ จนถึงศักย์ฟอร์มอลของสาร และเลยศักย์ฟอร์มอลจนถึงค่ากระแสสูงสุดจนเกิดพีคดังเช่นในลิเนียร์สวิตช์โวลแทมเมตรี จะได้พีคของปฏิกิริยารีดักชัน เรียกว่า พีคแคโทดิก (cathodic peak) ณ ตำแหน่งศักย์ไฟฟ้า E_{pc} ซึ่งมีค่ากระแสพีค i_{pc} ดังรูป จากนั้นเมื่อกวาดศักย์ไฟฟ้าไปทางลบ กระแสที่วัดได้จะลดลงเนื่องจากเหลือโมเลกุลที่เกิดปฏิกิริยารีดักชันได้ไม่มาก เพราะโมเลกุลส่วนใหญ่อยู่ในรูปที่ถูกรีดิวซ์แล้ว จนกระทั่งถึงศักย์ย้อนกลับ E_x จะเริ่มกลับทิศการกวาดศักย์ไฟฟ้า โดยกวาดย้อนกลับมาทางออกซิเดชันหรือทางบวก ในช่วงแรก ค่าศักย์ไฟฟ้ายังเป็นลบพอที่จะทำให้โมเลกุลที่ยังไม่เกิดปฏิกิริยาถูกรีดิวซ์ กระแสที่วัดได้จึงยังเป็นกระแสแคโทดิก จากนั้นเมื่อกวาดศักย์ไฟฟ้าเป็นบวกมากขึ้น โมเลกุลที่อยู่ในรูปรีดิวซ์ที่ยังคงอยู่บริเวณหน้าขั้ว จะเริ่มถูกออกซิไดส์กลับมา จึงเกิดกระแสแอโนดิกที่มีค่าเป็นบวกขึ้น เมื่อกวาดศักย์ไฟฟ้าต่อไปก็จะเกิดพีคแอโนดิก (anodic peak) ณ ตำแหน่งศักย์ไฟฟ้า E_{pa} ซึ่งมีค่ากระแสพีค i_{pa} และเมื่อกวาดศักย์ไฟฟ้าต่อไปอีกกระแสแอโนดิกก็จะลดลง คล้ายกับกระแสแคโทดิกข้างต้น

ข้อมูลที่ได้จากเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี ได้แก่ ข้อมูลเชิงคุณภาพวิเคราะห์ เนื่องจากค่า E_{pc} และ E_{pa} นั้นขึ้นกับชนิดของสาร ณ ภาวะหนึ่ง ๆ และยังทราบกลไกปฏิกิริยารีดอกซ์ของโมเลกุลที่ศึกษาโดยเฉพาะการผันกลับได้ (reversibility) เช่น hexacyanoferrate(III) ion ซึ่งนิยมใช้เป็นสารมาตรฐานสำหรับตรวจสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าที่ศึกษา โดยพบว่า สำหรับปฏิกิริยารีดอกซ์ที่ผันกลับได้ (reversible process) โวลแทมโมแกรมจะให้กระแสแอโนดิกและกระแสแคโทดิกที่มีค่าเท่ากัน โดยสำหรับปฏิกิริยารีดอกซ์ n อิเล็กตรอน ผลต่างของตำแหน่งพีคแอโนดิกกับพีคแคโทดิกจะเป็นไปตามสมการ (2.1)

$$\Delta E_p = |E_{pa} - E_{pc}| = \frac{59.2}{n} \text{ mV} \quad (2.1)$$

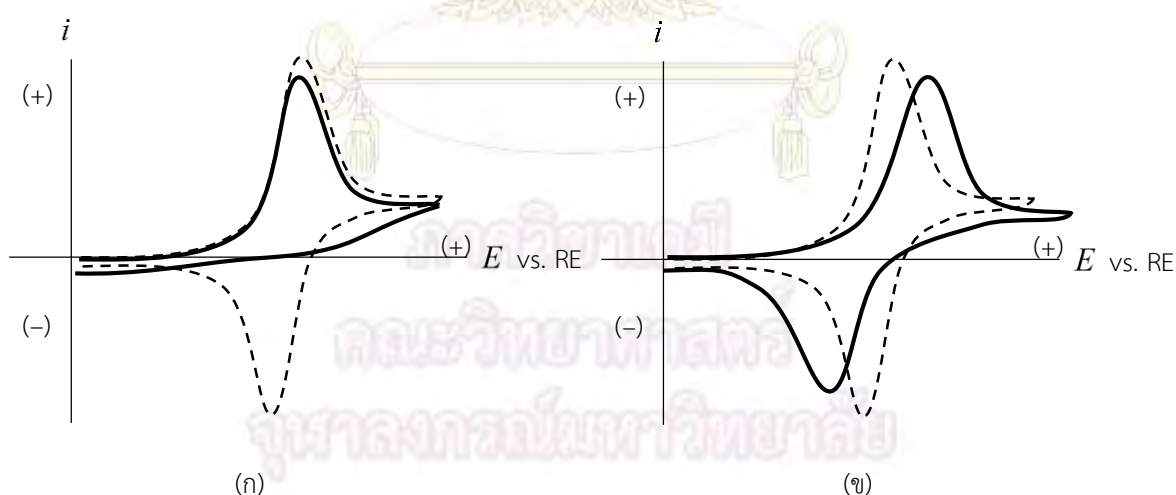
ตัวอย่างโวลแทมโมแกรมดังรูป 2.2 (ข) นั้นถือว่าเป็นปฏิกิริยารีดอกซ์ที่ผันกลับได้ หากมีผลต่างของ ศักย์ไฟฟ้าของพีคเป็นไปตามสมการ (2.1) นอกจากนี้ยังมีอีกสมการที่มีประโยชน์ต่อการวิเคราะห์ โวลแทมโมแกรมของระบบที่ผันกลับได้ คือ สมการ Randles-Sevcik (2.2)

$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A c D^{1/2} \nu^{1/2} \quad (2.2)$$

โดยที่ A คือพื้นที่ผิวขั้ว D คือสัมประสิทธิ์การแพร่ของโมเลกุล c คือความเข้มข้นของโมเลกุล และ v คืออัตราการกวาดศักย์ไฟฟ้าของสัญญาณไซคลิกโวลแทมเมตรี สมการนี้แสดงให้เห็นว่าค่ากระแสสัปดาห์แปรผันตรงกับความเร็วของโมเลกุลที่เกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ ซึ่งมีประโยชน์ต่อการวิเคราะห์เชิงปริมาณ

อย่างไรก็ตาม โมเลกุลบางชนิด เช่น กรดแอสคอร์บิก⁷ เมื่อถูกออกซิไดส์แล้วจะเกิดปฏิกิริยาอื่นต่อไป ทำให้มีปริมาณกรดแอสคอร์บิกในรูปออกซิไดส์ที่สามารถถูกรีดิวซ์กลับมาเป็นกรดแอสคอร์บิกได้น้อยลง ซึ่งเป็นตัวอย่างของปฏิกิริยารีดอกซ์แบบผันกลับไม่ได้ (irreversible process) ค่ากระแสสัปดาห์แคโทดิกที่วัดได้จึงน้อยกว่ากระแสสัปดาห์แอโนดิก ดังเช่นรูป 2.3 (ก) นอกจากนี้ยังมีโมเลกุลอีกกลุ่มหนึ่งซึ่งแม้เมื่อเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันหรือรีดักชันแล้วไม่เกิดปฏิกิริยาอื่น แต่จากการทดลองพบว่า ΔE_p มีค่ามากกว่า $59.2/n$ mV ดังรูป 2.3 (ข) โมเลกุลกลุ่มนี้จะเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์แบบกึ่งผันกลับได้ (quasi-reversible process) ซึ่งเกิดจากการที่จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาออกซิเดชันหรือรีดักชันจำกัดอัตราการถ่ายโอนอิเล็กตรอน ส่งผลให้สามารถสังเกตพีคของไซคลิกโวลแทมโมแกรมได้ ณ ศักย์ไฟฟ้าที่ห่างกันมากกว่ากรณีของปฏิกิริยารีดอกซ์ที่ผันกลับได้อย่างสมบูรณ์และไม่ถูกจำกัดด้วยอัตราการเกิดปฏิกิริยาข้างต้น

โดยทั่วไป ในงานทางเคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า ต้องการให้ปฏิกิริยารีดอกซ์ของโมเลกุลที่ต้องการวิเคราะห์นั้นผันกลับได้ เพื่อให้สามารถใช้ขั้วไฟฟ้าเดิมในการวิเคราะห์สารตัวอย่างอื่นได้โดยไม่เกิดการปนเปื้อนจากโมเลกุลที่เกิดจากการผันกลับไม่ได้ของปฏิกิริยารีดอกซ์บนผิวหน้าขั้วไฟฟ้า และเพื่อให้แน่ใจว่าค่ากระแสสัปดาห์ที่วัดได้นั้นแปรผันตรงกับความเร็วของโมเลกุลในสารตัวอย่าง โดยสมบัติการผันกลับได้นี้สามารถปรับปรุงให้ดีขึ้นได้โดยการปรับปรุงขั้วไฟฟ้าให้มีสมบัติในการถ่ายโอนอิเล็กตรอนที่ดีขึ้น ซึ่งช่วยให้ปฏิกิริยารีดอกซ์เกิดได้เร็วขึ้น

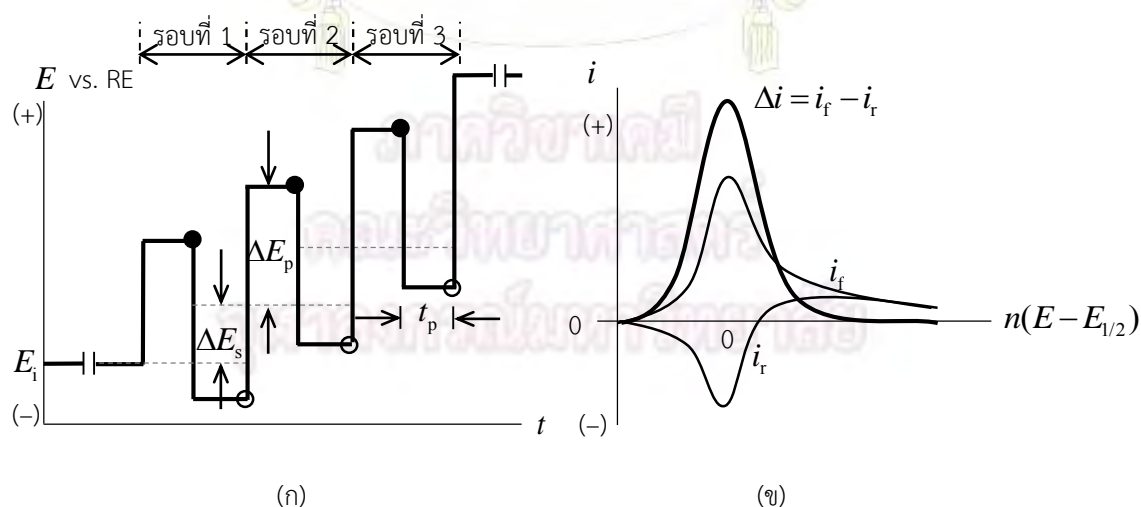


รูป 2.3 ตัวอย่างโวลแทมโมแกรมของระบบ (ก) ผันกลับไม่ได้ (ข) กึ่งผันกลับได้ เปรียบเทียบกับกราฟเส้นประแสดงโวลแทมโมแกรมของระบบผันกลับได้

ในทางเคมีวิเคราะห์ที่ไม่นิยมใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีในการวิเคราะห์เชิงปริมาณ เนื่องจากการกวาดศักย์ไฟฟ้าไปในทิศทางเดียวก็ให้ข้อมูลเชิงปริมาณเพียงพอแล้ว โดยไม่ต้องกวาดศักย์ไฟฟ้าไปทั้งสองทิศทาง โดยสรุป เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีจึงมีประโยชน์ต่อการศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของ โมเลกุลและชีวไฟฟ้าที่ใช้ในการวิเคราะห์เบื้องต้นก่อนพัฒนาวิธีวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้าต่อไป

2.1.3 สแควร์เวฟโวลแทมเมตรี

สแควร์เวฟโวลแทมเมตรี (square wave voltammetry; SWV) เป็นหนึ่งในเทคนิคย่อยของพัลส์โวลแทมเมตรี (pulse voltammetry) หลักการของเทคนิคพัลส์โวลแทมเมตรี คือ อาศัยการวัดกระแสไฟฟ้า ณ ขณะที่มีความแตกต่างระหว่างกระแสฟาราเดอิกกับกระแสนอนฟาราเดอิกมากที่สุด โดยพิจารณาจาก รูป 2.4 (ก) ซึ่งแสดงรูปคลื่นของศักย์ไฟฟ้าที่ให้แก่ระบบในเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี สังเกตว่าเป็นผลรวมของศักย์แบบขั้นบันได (step potential) และศักย์แบบสี่เหลี่ยมจัตุรัส (square wave potential) โดยมีตัวแปรที่เกี่ยวข้อง ได้แก่ ศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้น (E_1) แอมพลิจูดของพัลส์ (pulse amplitude, ΔE_p) ศักย์ขั้นบันได (step potential, ΔE_s) และเวลาที่คงศักย์ก่อนจะวัดกระแส (pulse width, t_p) ซึ่งอยู่ในระดับ 10^{-2} วินาที จึงทำให้วิเคราะห์ได้อย่างรวดเร็ว โดยเราสามารถแบ่งศักย์ไฟฟ้าที่ให้แก่ระบบเป็นรอบ ๆ ดังรูป ในแต่ละรอบจะวัดกระแสไฟฟ้า 2 ครั้ง ครั้งแรก จะวัด ณ ตำแหน่งพัลส์หลังคงศักย์เป็นระยะเวลา t_p (แสดงจุดทึบ) ก่อนลดศักย์ไฟฟ้าลง เรียกกระแส ณ จุดนี้ว่า กระแสไปข้างหน้า (forward current) i_f ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาไปข้างหน้า (จากรูปคือปฏิกิริยาออกซิเดชัน) และวัดอีกครั้ง ณ ตำแหน่งก่อนให้พัลส์ หลังคงศักย์เป็นระยะเวลา t_p (แสดงจุดโปร่ง) เรียกกระแสนี้ว่า กระแสย้อนกลับ (reverse current) i_r ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาย้อนกลับ (จากรูปคือปฏิกิริยารีดักชัน)



รูป 2.4 (ก) สัญญาณศักย์ไฟฟ้า (ข) โวลแทมโมแกรมในเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี โดยให้แกน x ของโวลแทมโมแกรมเป็นฟังก์ชันของศักย์ $E_{1/2}$ ซึ่งขึ้นกับชนิดของสาร

กราฟโวลแทมโมแกรมที่ได้จะเขียนระหว่างผลต่างของกระแสไปข้างหน้าและย้อนกลับ (difference current) $\Delta i = i_f - i_r$ กับศักย์ไฟฟ้า ดังรูป 2.4 (ข) ซึ่งแสดงกราฟของทั้งกระแสไปข้างหน้า กระแสย้อนกลับ และผลต่างของกระแสแยกกัน สมการ (2.3) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสฟิค i_p และ ตัวแปรที่เกี่ยวข้องในการทดลอง

$$i_p = \frac{nFAD^{1/2}c}{\pi^{1/2}t_p^{1/2}} \Delta\psi_p \quad (2.3)$$

เมื่อ $\Delta\psi_p$ คือฟังก์ชันของกระแสผลต่าง เป็นปริมาณที่ไม่มีหน่วย ดังนั้นจะเห็นว่าค่ากระแสฟิคสัมพันธ์โดยตรงกับความเข้มข้นของสาร ณ บริเวณผิวหน้าขั้ว จึงสามารถใช้ค่ากระแสฟิคทำปริมาณวิเคราะห์ได้ และ ตำแหน่งของฟิคในโวลแทมโมแกรมขึ้นกับชนิดของสาร จึงใช้ทำคุณภาพวิเคราะห์ได้

ข้อดีของเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี เกิดจากรูปคลื่นของศักย์ไฟฟ้าที่ให้ โดยการเพิ่มขึ้นหรือลดลงของศักย์ที่ให้แก่ระบบอย่างรวดเร็วจนมีความเข้มข้นเข้าใกล้อนันต์นี้ ส่งผลให้กระแสฟาราเดอิกและ กระแสนอนฟาราเดอิกเพิ่มขึ้นพร้อมกัน แต่การลดลงของกระแสนั้นต่างกัน เนื่องจากกระแสนอนฟาราเดอิก จะลดลงแบบเอกซ์โพเนนเชียลกับเวลา ในขณะที่กระแสฟาราเดอิกลดลงเป็นส่วนกลับของรากที่สองของเวลา ดังนั้นกระแสฟาราเดอิกจะมีขนาดมากกว่ากระแสนอนฟาราเดอิกที่วัดได้อย่างมาก ทำให้สัญญาณรบกวนจากกระแสพื้นหลังลดลง ลดขีดจำกัดการตรวจวัดของวิธีวิเคราะห์หลังได้

ข้อได้เปรียบของเทคนิคนี้เหนือเทคนิคอื่น ได้แก่ ในแง่การแยกของฟิค เทคนิคนี้จะสังเกตการแยกของฟิคได้แม้จะมีตำแหน่งห่างกันเพียง 40–50 mV เปรียบเทียบกับเทคนิคลิเนียร์สวีกโวลแทมเมตรีซึ่งสามารถสังเกตการแยกของฟิคได้เมื่อฟิคของสารต่างกันประมาณ 200 mV หรือในแง่ของการทำปริมาณวิเคราะห์เมื่อเปรียบเทียบกับเทคนิคในกลุ่มเดียวกัน คือ ดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมตรี (differential pulse voltammetry) จะให้ขีดจำกัดการตรวจวัดที่ต่ำกว่าประมาณ 2–10 เท่า โดยจากการศึกษาของ Chen และ Shah ในปี 2011⁸ พบว่าค่ากระแสฟิคที่ได้จากสารละลาย 4-nitrophenol เข้มข้น 50 μM เมื่อใช้เทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรีจะมีค่าประมาณ 4 เท่าของกระแสฟิคที่ได้จากเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมตรี เนื่องจากรูปคลื่นของดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์นั้นกวาดศักย์ย้อนไปไม่มากเท่าสแควร์เวฟพัลส์ จึงไม่ได้รับรวมเอาผลจากกระแสย้อนกลับดังเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี

2.1.4 เซลล์เคมีไฟฟ้าสำหรับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโวลแทมเมตรี

เซลล์เคมีไฟฟ้า (electrochemical cell) สามารถแบ่งได้โดยพิจารณาการเปลี่ยนรูปของพลังงาน โดยแบ่งได้ 2 ประเภท คือ เซลล์กัลวานิก (galvanic cell) ซึ่งเกิดการเปลี่ยนรูปพลังงานจากพลังงานเคมีเป็นพลังงานไฟฟ้าสำหรับปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นได้ตามอุณหพลศาสตร์ และเซลล์อิเล็กโทรไลต์ (electrolytic cell) ซึ่งจะต่อเซลล์กับแหล่งพลังงานหรือแหล่งความต่างศักย์ภายนอก เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาแยกสลายด้วยไฟฟ้าที่ปกติแล้วจะเกิดเองไม่ได้ โดยปกติในเซลล์เคมีไฟฟ้าทั้งสองชนิดจะประกอบด้วยสอง

ครึ่งเซลล์ แต่ละครึ่งเซลล์ประกอบด้วยขั้วไฟฟ้า (electrode) จุ่มในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ โดยที่ขั้วไฟฟ้าหนึ่งจะทำหน้าที่เป็นขั้วแอโนด (anode) เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน อีกขั้วไฟฟ้าจะเป็นขั้วแคโทด (cathode) เกิดปฏิกิริยารีดักชัน และมีสะพานเกลือ (salt bridge) เชื่อมระหว่างครึ่งเซลล์เพื่อนำไฟฟ้าได้ครบวงจร

สำหรับเซลล์เคมีไฟฟ้าที่ใช้ในเทคนิคโวลแทมเมตรีจะสามารถแบ่งชนิดของเซลล์ได้โดยพิจารณาจำนวนขั้วไฟฟ้า ชนิดแรกคือเซลล์แบบสองขั้ว (two-electrode cell) โดยเรียกขั้วไฟฟ้าที่เกิดปฏิกิริยาแยกสลายด้วยไฟฟ้าที่สนใจว่าขั้วไฟฟ้าทำงาน (working electrode; WE) และอีกขั้วไฟฟ้าคือขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (reference electrode; RE) ที่มีศักย์คงที่เสมอเมื่อให้ศักย์ไฟฟ้าแก่ขั้วไฟฟ้าทำงาน โดยมีโวลต์มิเตอร์ต่อคร่อมขั้วทั้งสอง และวัดกระแสที่เกิดขึ้น ณ ขั้วไฟฟ้าทำงานโดยแอมมิเตอร์ อย่างไรก็ตาม ในความเป็นจริงแล้วจะเกิดความต้านทานไฟฟ้าในเซลล์ เมื่อกระแสไหลผ่านจึงส่งผลให้เกิดการลดลงของความต่างศักย์ที่เรียกว่า iR drop ซึ่งจะเกิดมากหากใช้ขั้วไฟฟ้าจุลภาคหรือสารละลายที่มีความต้านทานสูง ทำให้วัดศักย์ไฟฟ้าได้คลาดเคลื่อน ดังนั้นจึงนิยมใช้เซลล์แบบสามขั้ว (three-electrode cell) มากกว่า โดยเพิ่มขั้วไฟฟ้าช่วย (auxiliary electrode หรือ counter electrode; AE หรือ CE) เพื่อวัดกระแสที่เกิดจากปฏิกิริยาแยกสลายด้วยไฟฟ้าที่ไหลผ่านขั้วไฟฟ้าทำงานและขั้วไฟฟ้าช่วยด้วยแอมมิเตอร์ และยังคงวัดเทียบศักย์ระหว่างขั้วไฟฟ้าทำงานกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง โดยใช้โพเทนชิโอสแตท (potentiostat) เป็นเครื่องมือควบคุมศักย์ไฟฟ้าและวัดกระแสไฟฟ้าในเซลล์ อาศัยระบบคอมพิวเตอร์ในการควบคุมและวิเคราะห์ผลที่ได้แบบจำลองในรูปวงจรไฟฟ้าของเซลล์ทั้งสองชนิดแสดงดังรูป 2.5



รูป 2.5 วงจรไฟฟ้าของ (ก) เซลล์แบบสองขั้ว (ข) เซลล์แบบสามขั้ว

สรุปองค์ประกอบและสมบัติที่จำเป็นของเซลล์เคมีไฟฟ้าแบบสามขั้วและขั้วไฟฟ้าได้ดังนี้⁹

1. **ขั้วไฟฟ้าทำงาน** ต้องให้สัญญาณที่ดีเมื่อเทียบกับสัญญาณรบกวน และเสถียร มีความแม่นยำและความเที่ยง โดยพิจารณาจากพฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าของตัวถูกวิเคราะห์ที่สนใจ และศักย์ไฟฟ้าที่ใช้งานได้ (potential window) ของขั้ว นอกจากนี้ยังต้องคำนึงถึงการนำไฟฟ้า ความแข็งแรง ค่าใช้จ่าย และความปลอดภัย โดยขั้วไฟฟ้าที่นิยมใช้ เช่น ขั้วไฟฟ้าปรอท ขั้วไฟฟ้าโลหะ และขั้วไฟฟ้าคาร์บอน โดยอาจมีการดัดแปรขั้วไฟฟ้าให้มีความเลือกจำเพาะต่อโมเลกุลของสารที่สนใจและมีการนำไฟฟ้าที่ดีขึ้น

2. **ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง** ต้องมีสมบัติไม่โพลาไรส์ (nonpolarizable) กล่าวคือ มีศักย์ไฟฟ้าคงที่ แม้จะมีกระแสไหลผ่านขั้วไฟฟ้า เพื่อให้ศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าทำงานที่วัดเทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิงมีความถูกต้อง ตัวอย่างขั้วไฟฟ้าที่นิยมใช้ได้แก่ ขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl) และขั้วไฟฟ้าคาโลเมล (calomel) ที่ประกอบด้วยปรอท/ปรอทซัลเฟต

3. **ขั้วไฟฟ้าช่วย** ควรมีพื้นที่ผิวมากเพื่อให้เกิดการถ่ายโอนอิเล็กตรอนได้ดี และไม่ทำให้เกิดปฏิกิริยาแยกสลายด้วยไฟฟ้าและรบกวนการวิเคราะห์ เช่น แผ่นโลหะแพลตินัม แผ่นคาร์บอน

4. **สารละลายอิเล็กโทรไลต์** เพื่อให้เกิดการนำไฟฟ้าในเซลล์ได้ดี โดยทั่วไปนิยมใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย แต่ในบางกรณีอาจใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ โดยอิเล็กโทรไลต์ที่เติมในตัวทำละลายเหล่านี้ต้องไม่เกิดปฏิกิริยา นอกจากนี้ในกรณีที่ตัวทำละลายหรือตัวถูกละลายเกิดปฏิกิริยากรด-เบสได้ จะต้องควบคุม pH โดยการเติมสารละลายบัฟเฟอร์ และบัฟเฟอร์สามารถทำหน้าที่เป็นอิเล็กโทรไลต์ได้เช่นกัน

5. **การกำจัดออกซิเจน** เนื่องจากออกซิเจนสามารถละลายน้ำได้ค่อนข้างดี และเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ได้ ในบางครั้งจึงอาจต้องกำจัดออกซิเจนออกจากระบบโดยการเป่าแก๊สเฉื่อย อย่างไรก็ตามในการวิเคราะห์บางเทคนิค เช่น สแควร์เวฟโวลแทมเมตรี ไม่จำเป็นต้องกำจัดออกซิเจนเพราะกระแสที่เกิดขึ้นจะถูกรวมกับกระแสพื้นหลังและหักล้างไป

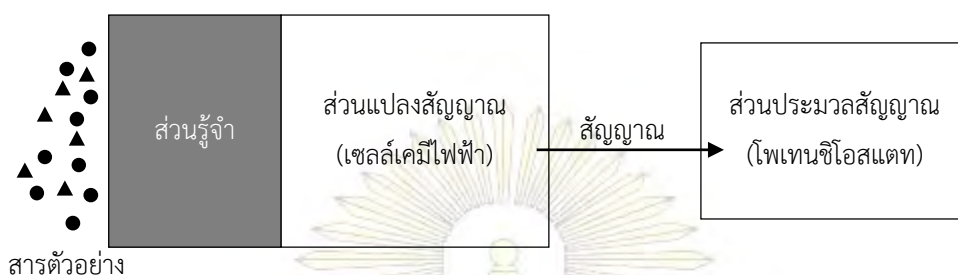
2.2 อุปกรณ์รับรู้ทางเคมีไฟฟ้า

งานวิจัยทางเคมีวิเคราะห์ในปัจจุบัน สนใจการพัฒนา**อุปกรณ์รับรู้ (sensor)** ซึ่งเป็นอุปกรณ์หรือเครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์ชนิดและปริมาณของตัวถูกละลายที่สนใจในสารตัวอย่าง จุดเด่นของอุปกรณ์รับรู้ คือ มีความเลือกจำเพาะต่อโมเลกุลที่สนใจ และลดขั้นตอนการวิเคราะห์รวมไว้ที่อุปกรณ์น้อยชิ้น ทำให้อำนวยความสะดวกและลดขั้นตอนในการวิเคราะห์ หากจำแนกอุปกรณ์รับรู้ตามเทคนิคที่เกี่ยวข้อง จะแบ่งได้หลายชนิด เช่น อุปกรณ์รับรู้ทางเคมีไฟฟ้า อุปกรณ์รับรู้ทางฟลูออเรสเซนซ์ อุปกรณ์รับรู้ทางแสง เป็นต้น โดยในที่นี้จะกล่าวถึงอุปกรณ์รับรู้ทางเคมีไฟฟ้าเท่านั้น

2.2.1 หลักการและส่วนประกอบของอุปกรณ์รับรู้ทางเคมีไฟฟ้า¹⁰

ส่วนประกอบหลักของ**อุปกรณ์รับรู้ทางเคมีไฟฟ้า (electrochemical sensor)** แสดงดังรูป 2.6 อุปกรณ์รับรู้ประกอบด้วยสามส่วน คือ ส่วนรู้จำ (recognition element) ส่วนแปลงสัญญาณ (transducer) และส่วนประมวลสัญญาณ (signal processor) โดยเมื่อทำการวิเคราะห์สารตัวอย่างโดยใช้**อุปกรณ์รับรู้ทางเคมีไฟฟ้า** ส่วนรู้จำจะจับยึดโมเลกุลที่ต้องการวิเคราะห์ โดยอาศัยความเลือกจำเพาะระหว่างส่วนรู้จำกับโมเลกุลดังกล่าว โดยหากเป็น**อุปกรณ์รับรู้ทางเคมี (chemical sensor)** จะอาศัยความเลือกจำเพาะจากไอออนและโมเลกุลทางเคมี หากเป็น**อุปกรณ์รับรู้ทางชีวภาพ (biosensor)** จะอาศัยความเลือก

จำเพาะทางชีวภาพ เช่น เอนไซม์ แอนติบอดี โปรตีน จากนั้นจะเกิดการเปลี่ยนแปลงสัญญาณทางเคมีไฟฟ้า เช่น การนำไฟฟ้า ศักย์ไฟฟ้า หรือกระแสไฟฟ้า แล้วเซลล์เคมีไฟฟ้าซึ่งทำหน้าที่เป็นส่วนแปลงสัญญาณ จะแปลงสัญญาณข้างต้นให้อยู่ในรูปที่วัดได้เป็นสัญญาณอิเล็กทรอนิกส์ และต่อเข้ากับส่วนประมวลสัญญาณ คือ โฟเทนซิโอสแตทและระบบคอมพิวเตอร์ ซึ่งจะประมวลสัญญาณดังกล่าวออกมาเป็นผลการวิเคราะห์ต่อไป

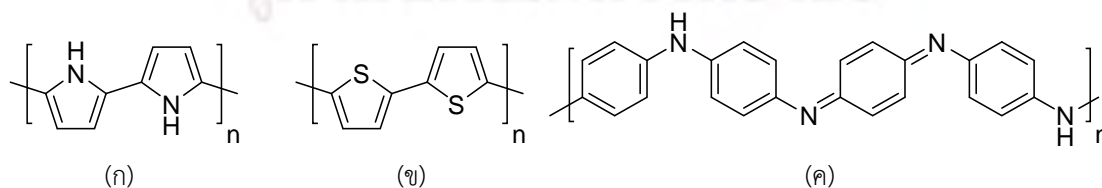


รูป 2.6 ส่วนประกอบหลักของอุปกรณ์รับรู้ทางเคมีไฟฟ้า

แนวทางการพัฒนาอุปกรณ์รับรู้ทางเคมีไฟฟ้าในปัจจุบันจะสนใจการพัฒนา**ขั้วไฟฟ้าตัดแปร (modified electrodes)** เพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้าให้มีการนำไฟฟ้าที่สูงขึ้นและมีความเลือกจำเพาะต่อโมเลกุลที่ต้องการตรวจวิเคราะห์ ซึ่งในงานวิจัยนี้สนใจการพัฒนาขั้วไฟฟ้าทำงานเพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวและการนำไฟฟ้า ทำให้มีสภาพไวและประสิทธิภาพในการวิเคราะห์ดีขึ้น

2.2.2 การตัดแปรขั้วไฟฟ้าด้วยพอลิเมอร์นำไฟฟ้า

พอลิเมอร์นำไฟฟ้า (conductive polymers) เป็นกลุ่มของพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างที่ประกอบด้วยระบบคอนจูเกตของไพออิเล็กทรอนิกส์ที่ยาวมาก¹¹ ส่งผลให้ไพออิเล็กทรอนิกส์ไม่อยู่ประจำที่และเคลื่อนที่ในสายของโครงสร้างพอลิเมอร์ได้ ทำให้เกิดการนำไฟฟ้า นอกจากนี้พอลิเมอร์นำไฟฟ้ายังมีสมบัติเชิงแสงและแม่เหล็กที่เฉพาะตัว ซึ่งมีความใกล้เคียงกับโลหะหรือสารกึ่งตัวนำ รวมถึงยังเข้ากันได้กับระบบชีวภาพ (biocompatible)¹² และยังสามารถเตรียมหรือตัดแปรพอลิเมอร์นำไฟฟ้าได้หลายวิธีเพื่อให้ได้โครงสร้างที่ต้องการ การค้นพบพอลิเมอร์นำไฟฟ้านี้มีความสำคัญและมีการนำไปประยุกต์ใช้อย่างหลากหลายจนนักเคมีที่เกี่ยวข้อง ได้แก่ Alan Heeger, Alan MacDiarmid และ Hideki Shirakawa ได้รับรางวัลโนเบลสาขาเคมีจากหัวข้อนี้ในปี 2000¹³ รูป 2.7 แสดงตัวอย่างของพอลิเมอร์นำไฟฟ้า



รูป 2.7 โครงสร้างของพอลิเมอร์นำไฟฟ้า (ก) พอลิไพโรล (ข) พอลิไทโอฟีน (ค) พอลิแอนิลิน

สำหรับงานวิจัยที่ดัดแปรด้วยพอลิเมอร์นำไฟฟ้า เช่น ในปี 2009 Lin และคณะ¹⁴ ได้เตรียม poly(3-thiopheneacetic acid) ซึ่งเป็นอนุพันธ์ของพอลิไทโอฟินที่นำไฟฟ้าได้ลงบนขั้วไฟฟ้าแผ่นทองคำ แล้วต่อหมู่คาร์บอกซิลิกด้วยไตรเพปไทด์ Gly-Gly-His ซึ่งสามารถเลือกจับ Cu^{2+} ได้อย่างจำเพาะ ผลการทดลองพบว่าให้ช่วงเส้นตรง 0.02–20 μM และไม่ถูกรบกวนโดยแคตไอออนอื่น งานวิจัยนี้แสดงให้เห็นว่าพอลิเมอร์นำไฟฟ้าสามารถดัดแปรด้วยหมู่ฟังก์ชันทางเคมี เพื่อเสริมความเลือกจำเพาะต่อตัวถูกวิเคราะห์ที่ต้องการ โดยยังคงสมบัติการนำไฟฟ้าของพอลิเมอร์ตั้งต้นได้

ในปี 2014 Ruecha และคณะ¹⁵ ได้เตรียมนาโนคอมโพสิตระหว่างกราฟีน พอลิเอนิลีน และ polyvinylpyrrolidone (PVP) เพื่อดัดแปรขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนสำหรับวิเคราะห์ปริมาณคอเลสเตอรอล และ คิงเอนไซม์ cholesterol oxidase บนขั้ว พบว่าให้สัญญาณสูงกว่าขั้วไฟฟ้าที่ไม่ได้ดัดแปรถึง 3 เท่า และมีขีดจำกัดการตรวจวัดที่ 1 μM ช่วงเส้นตรง 50 μM –10 mM งานวิจัยนี้แสดงให้เห็นว่าการใช้พอลิเมอร์นำไฟฟ้าร่วมกับวัสดุนาโนและเอนไซม์สามารถเพิ่มสภาพไวและความเลือกจำเพาะของอุปกรณ์รับรู้ได้

2.2.3 การดัดแปรขั้วไฟฟ้าด้วยอนุภาคนาโน

อนุภาคนาโน (nanoparticles) คือสารหรือโมเลกุลที่มีขนาดระหว่าง 1–100 nm ปัจจุบันมีการดัดแปรขั้วไฟฟ้าด้วยอนุภาคนาโนหรือวัสดุนาโนเพื่อใช้ในงานเคมีวิเคราะห์ เนื่องจากอนุภาคนาโนมีสมบัติบางประการต่างจากอนุภาคหรือโมเลกุลชนิดเดียวกันที่มีขนาดใหญ่ เช่น อนุภาคทองคำนาโนจะมีสมบัติต่างจากทองคำที่เป็นแผ่นหรือก้อน โดยสมบัติเฉพาะตัวของอนุภาคนาโนที่เกี่ยวกับการดัดแปรขั้วไฟฟ้า ได้แก่ การเพิ่มประสิทธิภาพการถ่ายโอนอิเล็กตรอน การมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูง การเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้า และความแข็งแรงเชิงกล¹⁶ อนุภาคนาโนที่นำมาดัดแปรขั้วไฟฟ้าแบ่งเป็นสองกลุ่ม คือ อนุภาคโลหะนาโน เช่น ทองคำนาโน เงินนาโน ทองแดงนาโน และกลุ่มคาร์บอนนาโน เช่น ฟูลเลอร์ คาร์บอนนาโนทิวบ์ และกราฟีน¹⁷

ตัวอย่างงานวิจัย เช่น ในปี 2013 Liu และคณะ¹⁸ สังเคราะห์อนุภาคนิกเกิลออกไซด์นาโนที่มีรูปร่างกลมกลวงสำหรับตรวจวัดปริมาณกลูโคสโดยไม่ใช้เอนไซม์ ซึ่งอาศัยสมบัติตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของนิกเกิลออกไซด์ นำอนุภาคนิกเกิลออกไซด์ที่ได้ดัดแปรขั้วกลาสซีคาร์บอน (glassy carbon electrode) เมื่อตรวจวัดกลูโคส พบว่าได้ขีดจำกัดการตรวจวัด 0.3 μM และเมื่อนำไปตรวจวัดในสารละลายชีวภาพจำลองที่ประกอบด้วยกรดแอสคอร์บิก โดพามีน และกรดยูริก พบว่าสารดังกล่าวไม่รบกวนการวิเคราะห์

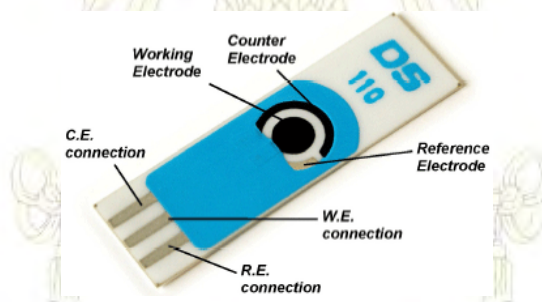
นอกจากนี้ในงานวิจัยหลายฉบับได้สังเคราะห์นาโนคอมโพสิตระหว่างอนุภาคนาโนหลายชนิดเพื่อเสริมประสิทธิภาพต่อกัน เช่น ในปี 2012 Luo และคณะ¹⁹ สังเคราะห์นาโนคอมโพสิตของอนุภาคทองแดงนาโนกับแผ่นกราฟีน แล้วดัดแปรบนขั้วกลาสซีคาร์บอน เพื่อวิเคราะห์ปริมาณกลูโคสโดยไม่ใช้เอนไซม์ ผลการทดลองพบว่าเมื่อวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแอมแปโรเมตรี จะได้ขีดจำกัดการตรวจวัด 0.5 μM และขั้วไฟฟ้าที่ได้มีความต้านทานต่ำกว่าเมื่อดัดแปรด้วยกราฟีนหรืออนุภาคทองแดงนาโนเพียงอย่างเดียว

นอกจากการใช้อนุภาคนาโน ยังมีการสังเคราะห์พอลิเมอร์ขนาดนาโนในรูปแบบต่าง ๆ เช่นในปี 2012 Musameh และคณะ²⁰ ตัดแปรขั้วกลาสซีคาร์บอนด้วยเส้นใยนาโนของแนฟฟิออน (Nafion) เพื่อวัดปริมาณแคดเมียม ได้ขีดจำกัดการตรวจวัด 10 nM และช่วงเส้นตรง 0.1–10 μM

2.2.4 อุปกรณ์รับรู้แบบใช้แล้วทิ้ง : ขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีน

กระแสสุขภาพในปัจจุบันนำมาสู่ความนิยมในการตรวจวินิจฉัยความผิดปกติของร่างกายและการวิเคราะห์สภาพแวดล้อมในสถานที่จริงโดยไม่ต้องนำสารตัวอย่างเข้าสู่ห้องปฏิบัติการ ดังนั้น อุปกรณ์รับรู้ที่เหมาะสมกับงานวิเคราะห์เหล่านี้จึงต้องพกพาได้สะดวก และมีต้นทุนค่าใช้จ่ายในการตรวจวิเคราะห์ต่ำเพื่อให้เป็นอุปกรณ์รับรู้ที่ใช้แล้วทิ้งได้ (disposable sensors) สำหรับอุปกรณ์รับรู้ทางเคมีไฟฟ้า มีการพัฒนาขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีน (screen-printed electrodes) เพื่อวัตถุประสงค์ข้างต้น²¹

การสกรีนขั้วไฟฟ้าสามารถทำได้คล้ายกับการสกรีนลวดลายบนเสื้อผ้า กล่าวคือ นำวัสดุที่ต้องการสร้างขั้วไฟฟ้า เช่น แผ่นพลาสติกหรือกระดาษ มาวางทับด้วยแท่นสกรีน แล้วสกรีนหมึกสารที่ต้องการทำเป็นขั้วไฟฟ้าบนแท่นสกรีนและอบ ดังนั้นจะเห็นว่าการผลิตขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนสามารถทำได้โดยง่ายโดยไม่ต้องใช้อุปกรณ์ที่ซับซ้อน โดยปัจจุบันมีการวางจำหน่ายขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนในท้องตลาด เช่น ขั้วไฟฟ้าของบริษัท DropSens ดังรูป 2.8



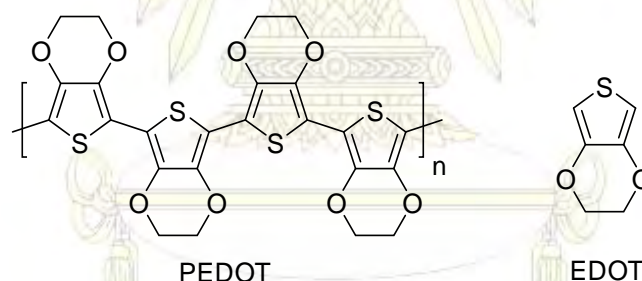
รูป 2.8 ขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนของบริษัท DropSens²²

งานวิจัยหลายชิ้นได้ใช้ขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนที่มีขั้วไฟฟ้าทำงานเป็นหมึกกราฟิต์คาร์บอนและขั้วไฟฟ้าอ้างอิงเป็นซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ วิเคราะห์สารได้โดยไม่ต้องทำการตัดแปรเพิ่มเติม เช่นในปี 2008 Crew และคณะ²³ ใช้ขั้วไฟฟ้างกล่าวที่สกรีนบนแผ่นพอลิไวนิลคลอไรด์วิเคราะห์ปริมาณสังกะสีในเหงื่อของมนุษย์โดยเทคนิคแอมโวนดิกลสตริปปีงโวลแทมเมตรี ได้ขีดจำกัดการตรวจวัด 6.67 nM ช่วงเส้นตรง 10 nM–5 μM ค่าสัมประสิทธิ์การแปรผันเมื่อวิเคราะห์สารตัวอย่างเดียวกันอยู่ที่ 5.6% แสดงให้เห็นว่าขั้วไฟฟ้าให้ผลการวิเคราะห์ที่ทำซ้ำได้

การปรับปรุงชีวไฟฟ้าพื้สกรินให้ดีขึ้นสามารถทำได้โดยเติมสารปรับปรุงลงในหมึกพื้สกรินที่ใช้สกรินชีวไฟฟ้า เช่นในปี 2012 Ping และคณะ²⁴ ได้เตรียมหมึกกราฟีนสำหรับสกรินชีวไฟฟ้าทำงานเพื่อวิเคราะห์ปริมาณกรดแอสคอร์บิก โดพามีน และกรดยูริกพร้อมกัน พบว่าชีวไฟฟ้านี้สามารถแยกพีคของสารทั้งสามในไซคลิกโวลแทมโมแกรมได้ จากเดิมเมื่อใช้หมึกกราฟีนปกติจะไม่เกิดการแยกพีคนี้ และชีวไฟฟ้ากราฟีนนี้ยังมีค่าร้อยละการคืนกลับจากการเติมสารมาตรฐานในตัวอย่างทางชีวภาพใกล้เคียง 100% อีกด้วย นอกจากนี้ยังอาจปรับปรุงชีวไฟฟ้าโดยนำชีวไฟฟ้าที่สกรินแล้วมาดัดแปรด้วยโมเลกุลทางเคมีหรือชีวภาพ เช่น ในปี 2013 Karim และ Lee²⁵ ดัดแปรชีวไฟฟ้าคาร์บอนพื้สกรินด้วยอนุภาคทองคำนาโนและเอนไซม์ tyrosinase ตามลำดับ เพื่อวิเคราะห์ปริมาณฟีนอล ได้ขีดจำกัดการตรวจวัด 47 ppb และมีช่วงเส้นตรง 47 ppb–15 ppm โดยการใส่เทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี งานวิจัยนี้แสดงให้เห็นว่าสามารถเตรียมอุปกรณ์รับรู้ทางชีวภาพโดยใช้ชีวไฟฟ้าคาร์บอนพื้สกรินได้เช่นกัน

2.3 poly(3,4-ethylenedioxythiophene)

poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) เป็นพอลิเมอร์นำไฟฟ้าที่สังเคราะห์ได้จากมอนอเมอร์ คือ 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT) โครงสร้างดังรูป 2.9



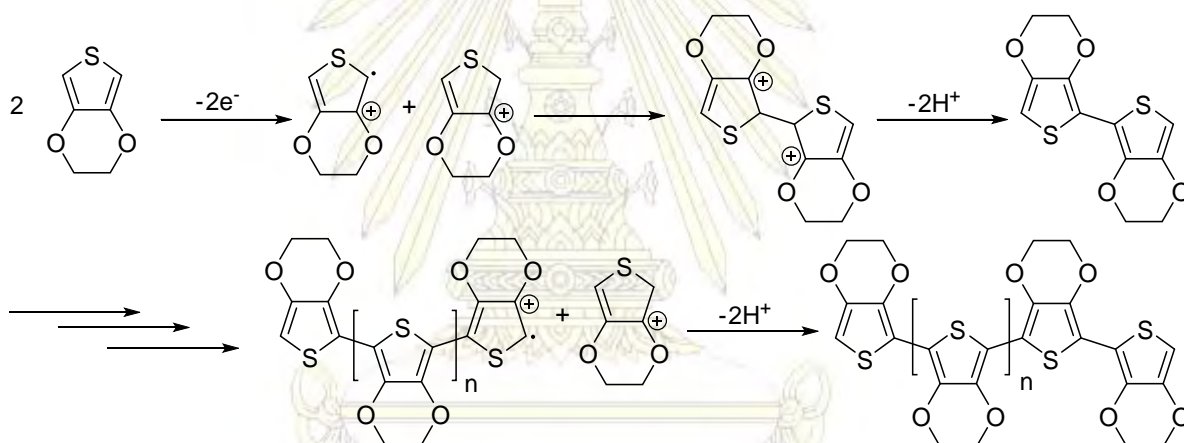
รูป 2.9 โครงสร้างของ PEDOT และ EDOT

PEDOT เป็นพอลิเมอร์ที่นิยมใช้อย่างแพร่หลาย เนื่องจากเป็นพอลิเมอร์ที่ไม่ละลายน้ำ มีความโปร่งใส มีค่าการนำไฟฟ้าสูง (ไม่ต่ำกว่า 300 S/cm)²⁶ อีกทั้งยังสังเคราะห์จากมอนอเมอร์ได้ง่ายเนื่องจากมีจำหน่ายทั่วไป รวมถึงสามารถดัดแปรโครงสร้างของ PEDOT หรือโดปให้มีสมบัติตามที่ต้องการได้ เช่น poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) ที่ละลายน้ำได้และคงความเสถียรและการนำไฟฟ้าของ PEDOT

2.3.1 ปฏิกริยาพอลิเมอไรเซชันด้วยไฟฟ้าสำหรับการเตรียม poly(3,4-ethylenedioxythiophene)

การสังเคราะห์ PEDOT สามารถทำได้สองวิธี วิธีแรกคือปฏิกริยาพอลิเมอไรเซชันเชิงเคมี (chemical polymerization) ซึ่งใช้ตัวออกซิไดส์ทำปฏิกริยากับมอนอเมอร์ EDOT ส่วนอีกวิธี ซึ่งเป็นวิธีที่ใช้ในงานวิจัยนี้คือปฏิกริยาพอลิเมอไรเซชันด้วยไฟฟ้า (electropolymerization) ของ EDOT

การเตรียม PEDOT ผ่านปฏิกริยาพอลิเมอไรเซชันด้วยไฟฟ้าแบบออกซิเดชัน (oxidative electropolymerization) ของ EDOT นั้นทำได้โดยให้ศักย์ไฟฟ้าไปยังระบบเซลล์เคมีไฟฟ้าที่ประกอบด้วยสารละลาย EDOT ในอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งทำให้ได้ PEDOT เกาะอยู่บนผิวขั้วแอโนด อย่างไรก็ตาม กลไกของปฏิกริยาพอลิเมอไรเซชันด้วยไฟฟ้านั้นยังไม่ทราบแน่ชัด แต่ก็มีผู้ทำนายกลไกดังกล่าวไว้ดังรูปที่ 2.10 ซึ่งอธิบายได้ว่ามอนอเมอร์ถูกออกซิไดส์แล้วเกิดเป็นแรดิคัลแคตไอออน แล้วทำปฏิกริยากับมอนอเมอร์อื่นที่เป็นแคตไอออนได้เป็นไดเมอร์ แล้วขยายความยาวตามสายพอลิเมอร์



รูป 2.10 กลไกที่เป็นไปได้ของปฏิกริยาพอลิเมอไรเซชันด้วยไฟฟ้าของ EDOT²⁷

EDOT มีสภาพการละลายในน้ำค่อนข้างต่ำ (ประมาณ 1.1 g/L) ดังนั้นจึงนิยมทำปฏิกริยาพอลิเมอไรเซชันด้วยไฟฟ้าของ EDOT ในตัวทำละลายอินทรีย์ที่ผสมเกลืออิเล็กโทรไลต์ อย่างไรก็ตามสภาพการละลายนี้ก็ไม่น่าจะน้อยจนเกินไป จึงสามารถทำปฏิกริยานี้ในภาวะที่มีน้ำเป็นตัวทำละลายได้เช่นกัน

2.3.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการดัดแปรขั้วไฟฟ้าด้วย poly(3,4-ethylenedioxythiophene) เพื่อใช้เป็นอุปกรณ์รับรู้

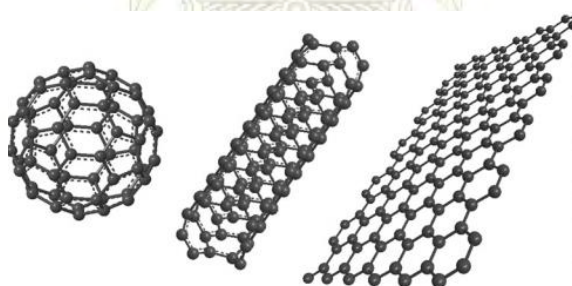
มีงานวิจัยจำนวนมากทำการดัดแปรขั้วไฟฟ้าด้วย PEDOT หรืออนุพันธ์ของ PEDOT สำหรับเป็นอุปกรณ์รับรู้ทางเคมีไฟฟ้า ตัวอย่างเช่นในปี 2012 Pigani และคณะ²⁸ ดัดแปรขั้วไฟฟ้าแพลตินัมขนาด 20 μm ด้วย PEDOT โดยปฏิกริยาพอลิเมอไรเซชันด้วยไฟฟ้าในแอซีโตไนไตรล์เพื่อใช้ตรวจวัดปริมาณกรด

แอสคอร์บิกโดยเทคนิคฟิโพรเรนเซียลพัลส์โวลแทมเมตรี ได้ขีดจำกัดการตรวจวัด 1.81 ppm และช่วงเส้นตรง 5–45 ppm พิกของกรดแอสคอร์บิกไม่ถูกรบกวนโดย PEDOT เนื่องจาก PEDOT จะให้พิกแอโนดิกที่บริเวณศักย์ไฟฟ้า 0.8 V เป็นต้นไปในไซคลิกโวลแทมโมแกรม ในขณะที่กรดแอสคอร์บิกเกิดพิกที่ -0.09 V

ในปี 2013 Nie และคณะ²⁹ ดัดแปรขั้วไฟฟ้าทากลาสซีคาร์บอนเพื่อวิเคราะห์ปริมาณไนไตรต์ โดยเตรียมสารละลายของกราฟีนออกไซด์และ EDOT เพื่อทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันด้วยไฟฟ้าบนขั้วไฟฟ้าให้ได้นาโนคอมโพสิตของกราฟีนออกไซด์/PEDOT เพื่อเสริมประสิทธิภาพการถ่ายโอนอิเล็กตรอนของวัสดุนาโนทั้งสอง ผลการทดลองพบว่าได้ขีดจำกัดการตรวจวัดของไนไตรต์ 0.1 μM และช่วงเส้นตรง 0.3–600 μM โดยกระแสพิกที่วัดได้นั้นสูงกว่าเมื่อดัดแปรขั้วไฟฟ้าด้วยกราฟีนหรือ PEDOT เพียงอย่างเดียว

2.4 กราฟีน

กราฟีน (graphene) เป็นวัสดุนาโนที่ถูกค้นพบและรายงานครั้งแรกในปี 2004 โดย Novoselov และ Geim กราฟีนเป็นอีกรูปหนึ่งของวัสดุคาร์บอนนาโนที่จัดตัวในระนาบสองมิติโดยมีคาร์บอนแต่ละอะตอมต่อกันคล้ายรังผึ้ง ดังรูป 2.11 นอกเหนือจากคาร์บอนนาโนที่ถูกค้นพบไปก่อนหน้านี้แล้ว ได้แก่ ฟูลเลอร์รีน (fullerene) คาร์บอนนาโนทิวบ์แบบผนังชั้นเดียว (single-walled carbon nanotube) และหลายชั้น (multi-walled carbon nanotube)

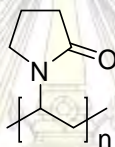


รูป 2.11 โครงสร้างของ (จากซ้ายไปขวา) ฟูลเลอร์รีน คาร์บอนนาโนทิวบ์ และกราฟีน³

กราฟีนมีสมบัติที่โดดเด่นมากเมื่อเทียบกับอนุภาคคาร์บอนนาโนชนิดอื่น³⁰ ได้แก่ ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ 2,630 m^2/g สภาพการถ่ายโอนอิเล็กตรอน 200,000 $\text{cm}^2/\text{V s}$ ณ อุณหภูมิห้อง และมีความแข็งแรงมาก โดยมีค่ามอดูลัสของยังประมาณ 1000 GPa นอกจากนี้ยังอาจเตรียมให้มีความโปร่งใสได้ กราฟีนจึงมีศักยภาพในการนำไปประยุกต์ในด้านต่าง ๆ อย่างหลากหลาย ทำให้นักวิจัยผู้ค้นพบกราฟีนทั้งสองท่านได้รับรางวัลโนเบลสาขาฟิสิกส์ ในปี 2010³¹ โดยสมบัติการนำไฟฟ้าหรือการถ่ายโอนอิเล็กตรอนที่ดีของกราฟีนนั้นเกิดขึ้นจากคาร์บอนแต่ละอะตอมในระนาบกราฟีนมีไฮบริดไดเซชันแบบ sp^2 ดังนั้น p ออร์บิทัลที่เหลืออยู่ของแต่ละอะตอมจะตั้งฉากกับระนาบ เมื่อมีหลายออร์บิทัลจากหลายอะตอมในโครงสร้างที่เป็นระนาบ จะทำให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่เป็นระบบคอนจูเกตได้ จึงทำให้เกิดการนำไฟฟ้าขึ้น นอกจากนี้กราฟีนยังเสถียร ไม่เกิดปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้า จึงเหมาะแก่การนำมาพัฒนาเป็นอุปกรณ์รับรู้

การสังเคราะห์กราฟีนทำได้หลายวิธี³ ได้แก่ การแยกกราฟาไฟต์ออกเป็นชั้น ๆ จนกลายเป็นกราฟีนด้วยแรงกล (mechanical exfoliation) การพอกพูนโดยไอเคมี (chemical vapor deposition) และวิธีทางเคมี วิธีทางเคมีเป็นที่นิยมเพราะทำได้ง่ายและผลิตกราฟีนได้ปริมาณมาก วิธีที่เป็นที่นิยมคือวิธีที่ปรับปรุงจากวิธีของ Hummers โดยการทำให้ปฏิกิริยาระหว่างกราฟาไฟต์กับตัวออกซิไดส์ ได้แก่ กรดซัลฟิวริก โซเดียมไนเตรต และโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต ให้เกิดการแยกชั้นระหว่างกราฟาไฟต์จนได้เป็นกราฟีนที่ถูกออกซิไดส์ หรือเรียกว่ากราฟีนออกไซด์ (graphene oxide) แล้วจึงรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ให้ได้กราฟีน

การตัดแปรพื้นผิวด้วยไฟฟ้าด้วยกราฟีนสามารถทำได้โดยง่าย โดยงานวิจัยส่วนใหญ่ใช้วิธีการหยดสารผสมที่มีกราฟีนลงบนผิวขั้ว แล้วทิ้งไว้ให้แห้ง พบว่ากราฟีนสามารถตรึงอยู่บนขั้วได้อย่างแข็งแรง อย่างไรก็ตาม กราฟีนที่อยู่ในรูปสารแขวนลอยในของเหลวอาจกลับมารวมตัว (restacking) เป็นกราฟาไฟต์ได้ จึงมีการเติมสารให้ความคงตัว (stabilizer) เช่น polyvinylpyrrolidone เพื่อให้กราฟีนแยกชั้นได้ดี³²



รูป 2.12 โครงสร้างของ polyvinylpyrrolidone

2.4.1 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการตัดแปรขั้วไฟฟ้าด้วยกราฟีนและนาโนคอมโพสิตของกราฟีนเพื่อใช้เป็นอุปกรณ์รับรู้

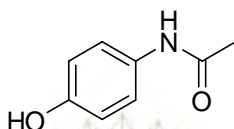
ตัวอย่างงานวิจัยที่ใช้กราฟีนตัดแปรขั้วไฟฟ้าเพื่อเป็นอุปกรณ์รับรู้ นอกจากที่กล่าวไปแล้วในหัวข้อก่อนหน้า^{15,19,24,29} ได้แก่ ในปี 2011 Sun และคณะ³³ ตัดแปรขั้วกลาสซีคาร์บอนด้วยนาโนคอมโพสิตของแนฟฟิออนและกราฟีนเพื่อวิเคราะห์ปริมาณคาเฟอีนด้วยเทคนิคฟิโพรเร็นเซียลพัลส์โวลแทมเมตรี พบว่าให้ขีดจำกัดการตรวจวัด 0.12 μM และไม่ถูกรบกวนโดยเมทริกซ์เมื่อวิเคราะห์กาแฟและน้ำอัดลม

ในปี 2012 Karuwan และคณะ³⁴ ตัดแปรขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีนโดยการพิมพ์อิงค์เจ็ท (inkjet-printed) หมึกผสมระหว่างกราฟีน/PEDOT:PSS บนขั้วไฟฟ้า สำหรับวิเคราะห์ปริมาณ salbutamol ซึ่งเป็นสารกระตุ้นต้องห้ามในการแข่งขันกีฬา ผลการทดลองพบว่าขั้วไฟฟ้านี้ให้สภาพไวสูงกว่าขั้วไฟฟ้าที่ไม่ได้ตัดแปรถึง 150 เท่า โดยมีขีดจำกัดการตรวจวัดที่ 1.25 μM และช่วงเส้นตรงที่กว้างกว่า 500 μM

ในปี 2013 Nayak และคณะ³⁵ สังเคราะห์นาโนคอมโพสิตของ zinc oxide/multi-walled carbon nanotube/graphene ด้วยแสงอาทิตย์ และใช้ตัดแปรขั้วกลาสซีคาร์บอนร่วมกับแอนไอซ์ สำหรับวัดปริมาณ Paraoxon การใช้อุณหภูมิของ zinc oxide และ multi-walled carbon nanotube ช่วยแยกกราฟีนให้เป็นชั้นเดี่ยวได้ดีขึ้น พบว่าให้ขีดจำกัดการตรวจวัด 1 pM และช่วงเส้นตรง 1–26 nM

2.5 พาราเซตามอล

พาราเซตามอล (paracetamol) หรือแอสีทามิโนเฟน (acetaminophen) มีชื่อตามระบบ IUPAC ว่า *N*-(4-hydroxyphenyl)acetamide โครงสร้างแสดงดังรูป 2.13



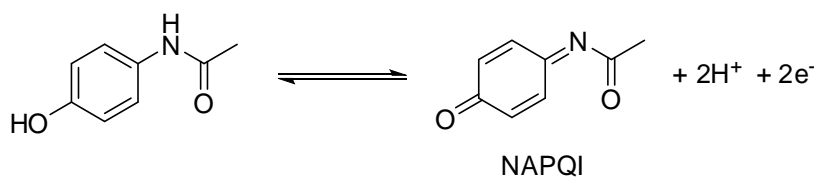
รูป 2.13 โครงสร้างของพาราเซตามอล

พาราเซตามอลเป็นยาสามัญประจำบ้านที่มีฤทธิ์ลดไข้บรรเทาอาการปวดที่ใช้อย่างแพร่หลาย พาราเซตามอลไม่ได้เป็นยาในกลุ่ม NSAIDs (non-steroidal anti-inflammatory drugs) ดังนั้นหากใช้ในปริมาณที่เหมาะสมจะไม่กัดกระเพาะอาหาร ต่างจากยาในกลุ่มดังกล่าว เช่น แอสไพริน การใช้ยาพาราเซตามอลนั้นปลอดภัยเนื่องจากร่างกายสามารถย่อยสลายพาราเซตามอลได้อย่างรวดเร็วและขับโมเลกุลที่ถูกเปลี่ยนสภาพในรูปที่ปลอดภัยแล้วออกทางปัสสาวะ แต่หากใช้ในปริมาณที่สูงเกินไป (เกิน 4,000 mg ต่อวัน) พาราเซตามอลส่วนเกินจะถูกเปลี่ยนเป็น *N*-acetyl-*para*-benzoquinoneimine (NAPQI) ซึ่งจะสะสมและเกิดอันตรายแก่อวัยวะภายใน เช่น ตับวาย ไตวาย จนถึงเสียชีวิตได้¹

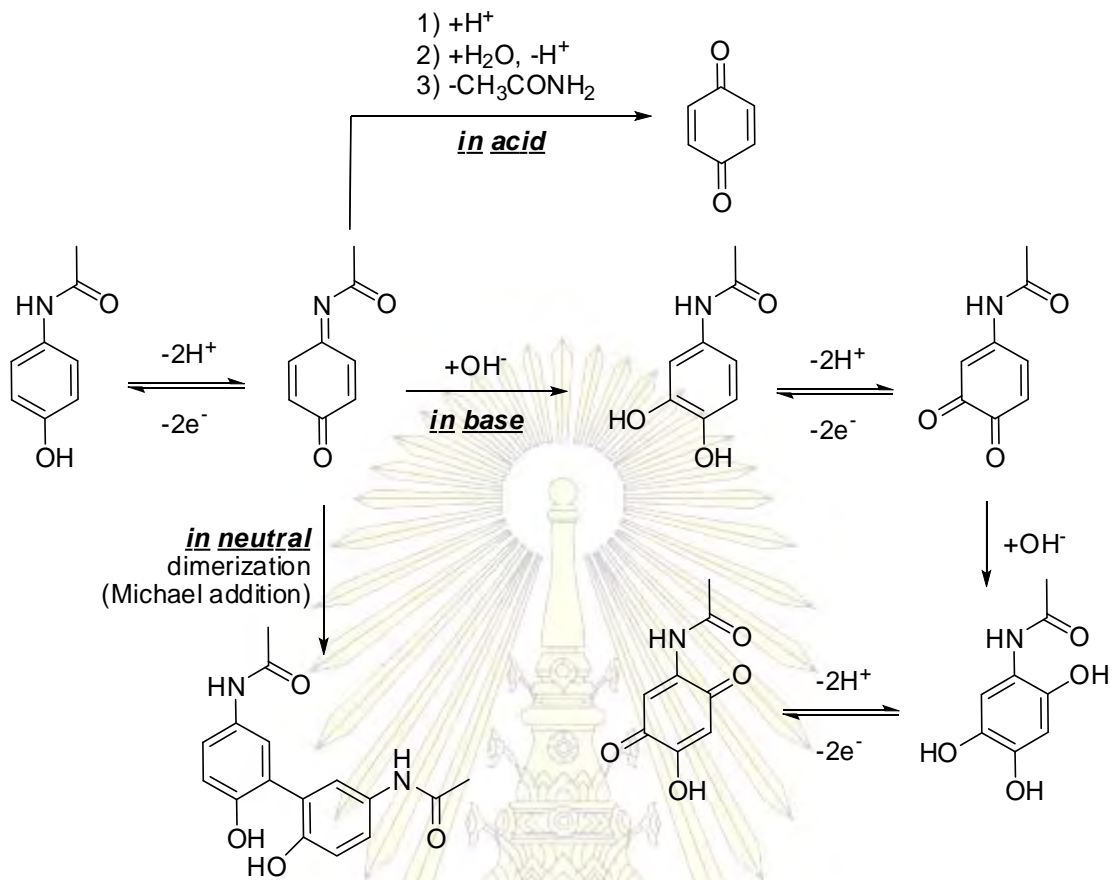
เทคนิคทั่วไปที่ใช้วิเคราะห์ปริมาณพาราเซตามอลในห้องปฏิบัติการ คือ การเตรียมสารละลายตัวอย่างแล้วใช้เทคนิคไฮเพอร์ฟอร์แมนซ์ลิควิดโครมาโทกราฟีร่วมกับตัวตรวจวัดแบบสเปกโทรโฟโตเมตรี เพื่อให้สามารถวิเคราะห์สารองค์ประกอบอื่นในยาหรือสารตัวอย่างได้พร้อมกัน

2.5.1 พฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าของพาราเซตามอล

ในปี 2009 Nematollahi และคณะ² ได้ศึกษาปฏิกิริยารีดอกซ์ของพาราเซตามอลในสารละลายที่มีตัวทำละลายเป็นน้ำอย่างละเอียด ณ ภาวะ pH ต่าง ๆ ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี การศึกษาอย่างละเอียดนี้มีประโยชน์ต่อการพัฒนาอุปกรณ์รับรู้ทางเคมีไฟฟ้าของพาราเซตามอล ซึ่งสรุปผลการศึกษาได้ดังนี้ ปฏิกิริยารีดอกซ์ของพาราเซตามอลซึ่งให้ NAPQI เป็นกระบวนการสองโปรตอนสองอิเล็กตรอนแบบกึ่งผันกลับได้ ดังรูป 2.14 และแสดงรายละเอียดกลไกของปฏิกิริยาของการเปลี่ยนแปลงทางเคมีหลังพาราเซตามอลถูกออกซิไดส์ดังรูป 2.15



รูป 2.14 ปฏิกิริยารีดอกซ์ของพาราเซตามอล



รูป 2.15 กลไกที่ถูกเสนอของปฏิกิริยารีดอกซ์ของพาราเซตามอลในภาวะกรด เบส และกลาง

การผันกลับได้ของปฏิกิริยานี้ขึ้นกับ pH ของสารละลายเป็นสิ่งสำคัญ ผู้วิจัยพบว่าในสารละลายที่มีภาวะเป็นกรด (pH ต่ำกว่า 5) ปฏิกิริยารีดอกซ์จะผันกลับได้น้อยมาก เนื่องจาก NAPQI ที่เกิดขึ้นจะทำปฏิกิริยากับโปรตอนแล้วเกิดการจับตัวใหม่ ให้ *para*-benzoquinone เป็นผลิตภัณฑ์

ส่วนในกรณีที่สารละลายเป็นเบส (pH สูงกว่า 9) NAPQI จะทำปฏิกิริยากับไฮดรอกไซด์ไอออนและเกิดปฏิกิริยาตามมาอีกหลายขั้น ผลิตภัณฑ์บางตัวที่เกิดขึ้นสามารถเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์และให้ฟิควินอนในวัฏจักรโมแกรมได้ อย่างไรก็ตามฟิควินอนเดิมของ NAPQI กลับไปเป็นพาราเซตามอลนั้นไม่สามารถสังเกตได้ จึงกล่าวได้ว่า ณ pH ดังกล่าวปฏิกิริยารีดอกซ์ของพาราเซตามอลนั้นไม่ผันกลับ

ในกรณีที่สารละลายเป็นกลาง (pH 5–9) จะเห็นฟิควินอนเดิมของปฏิกิริยารีดอกซ์กลับมาเป็นพาราเซตามอลได้สูงที่สุด แต่ก็มีปฏิกิริยาข้างเคียงที่เกิดขึ้นได้ คือปฏิกิริยาการเกิดไดเมอร์ ซึ่งพิสูจน์ได้โดยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีร่วมกับนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี

2.5.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการพัฒนาอุปกรณ์รับรู้ทางเคมีไฟฟ้าสำหรับการวิเคราะห์ปริมาณพาราเซตามอล

ในปี 2009 Fanjul-Bolado และคณะ³⁶ ดัดแปรขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนด้วยคาร์บอนนาโนทิวบ์สำหรับวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแอมป์โรเมตรีร่วมกับโพลีอินเจกชันในภาวะ pH 10 ผลการทดลองพบว่าได้ขีดจำกัดการตรวจวัดของพาราเซตามอล 0.10 μM และช่วงเส้นตรง 0.25–100 μM และผู้วิจัยยังได้ทดสอบวิธีวิเคราะห์นี้กับการวิเคราะห์ยาในท้องตลาด 2 ชนิด พบว่าได้ความคลาดเคลื่อนไม่เกิน 6%

ในปี 2010 Kang และคณะ³⁷ ดัดแปรขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอนด้วยกราฟีน สำหรับวิเคราะห์พาราเซตามอลด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรีในสารละลายที่มี pH 9 ผลการทดลองพบว่าได้ขีดจำกัดการตรวจวัด 32 nM ช่วงเส้นตรง 0.1–20 μM และเมื่อทดสอบการวิเคราะห์ในสารละลายที่ประกอบด้วยพาราเซตามอล โดพามีน และกรดแอสคอร์บิก พบว่าขั้วไฟฟ้านี้ให้การแยกพีคทั้งสามอย่างชัดเจน ต่างจากขั้วไฟฟ้าที่ไม่ได้ดัดแปรที่จะไม่เกิดการแยกพีคพาราเซตามอลกับโดพามีน และยังทดสอบการวิเคราะห์ในยาตัวอย่าง ได้ร้อยละการคืนกลับในช่วง 96–104% จึงเหมาะแก่การนำไปวิเคราะห์ตัวอย่างจริง

ในปี 2010 Su และ Cheng³⁸ ดัดแปรขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนด้วยฟิล์มของ PEDOT โดยอาศัยปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันด้วยไฟฟ้า เมื่อวิเคราะห์สารละลายตัวอย่าง pH 5 ด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมตรีจะให้ขีดจำกัดการตรวจวัดและช่วงเส้นตรง 1.39 μM และ 4–400 μM ตามลำดับ และเมื่อนำไปประยุกต์ร่วมกับโพลีอินเจกชันโดยใช้เทคนิคแอมป์โรเมตรี จะให้ขีดจำกัดการตรวจวัดและช่วงเส้นตรง 0.16 μM และ 0.5–500 μM ตามลำดับ เมื่อตรวจวัดซ้ำหลายครั้ง ให้ %RSD ไม่เกิน 3% และเหมาะสมแก่การวิเคราะห์ปริมาณในตัวอย่างยา

ในปี 2011 Fan และคณะ³⁹ สังเคราะห์ฟิล์มนาโนคอมโพสิตแนฟฟิออน/กราฟีน ดัดแปรขั้วกลาสซีคาร์บอน โดยแนฟฟิออนจะช่วยเพิ่มการละลายของกราฟีนที่นำมาดัดแปร และช่วยลดการรบกวนจากโมเลกุลภายนอกเมื่อวิเคราะห์ พบว่าเมื่อวิเคราะห์ด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมตรีในสารละลาย pH 7 ให้ขีดจำกัดการตรวจวัด 0.21 μM ช่วงเส้นตรง 1–100 μM ขั้วไฟฟ้าสามารถแยกพีคของกรดแอสคอร์บิกและโดพามีนในสารละลายผสมตัวอย่างได้

ในปี 2012 Chen และคณะ⁴⁰ ดัดแปรขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอนด้วยฟิล์มไฮบริดของกราฟีน/คาร์บอนนาโนทิวบ์ชั้นเดียว วิเคราะห์ปริมาณพาราเซตามอลใน pH 7 ด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมตรี พบว่าได้ขีดจำกัดการตรวจวัด 38 nM ช่วงเส้นตรง 0.05–64.5 μM ขั้วไฟฟ้านี้มีสภาพไวสูงกว่าเมื่อดัดแปรด้วยกราฟีนหรือคาร์บอนนาโนทิวบ์เพียงอย่างเดียว และมีค่าร้อยละการกลับคืนระหว่าง 97–102% สำหรับการวิเคราะห์ปริมาณพาราเซตามอลในซีรัมของมนุษย์

ในปี 2013 Zheng และคณะ⁴¹ ดัดแปรขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอนด้วยนาโนคอมโพสิตของกราฟีน/ไคโตซาน วิเคราะห์สารละลายตัวอย่างที่ pH 7 ด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมตรี พบว่าได้ขีดจำกัดการตรวจวัด 0.3 μM ช่วงเส้นตรง 1–100 μM และพบว่าการวิเคราะห์ไม่ถูกรบกวนโดยไอออนหรือโมเลกุลที่มักพบในระบบชีวภาพ และให้ค่าร้อยละการกลับคืนระหว่าง 92–107%

บทที่ 3

วิธีการทดลอง

3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์

1. โฟเทนซีไอสแตท Model 1240B พร้อมโปรแกรมควบคุมและบันทึกผล CHI Version 13.11 (CH Instruments, USA.)
2. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด JSM-6400 (Japan Electron Optics Laboratory, Japan)
3. เครื่องชั่ง 4 ตำแหน่ง (Mettler Toledo, USA.)
4. โซนิเคเตอร์ (Crest Ultrasonics, USA.)
5. พีเอซมิเตอร์ (Mettler Toledo, USA.)
6. ตู้อุ่น
7. ตู้อบ
8. ตู้ดูดความชื้น
9. แผ่นพอลิไวนิลคลอไรด์ (PVC)
10. บล็อกสกรีนและที่ปาด
11. ไมโครปิเปต
12. ขวดกำหนดปริมาตร
13. กระจกตวง
14. ปีกเกอร์
15. กรวยแก้ว
16. แท่งแก้วคน
17. โกร่งบดยา
18. Syringe filter
19. แผ่นฟอยล์
20. แผ่นพาราฟิล์ม

3.2 สารเคมี

1. 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT) (Sigma-Aldrich, USA.)
2. graphene (SkySpring Nanomaterials, USA.)
3. polyvinylpyrrolidone (PVP) (Sigma-Aldrich, USA.)
4. paracetamol (Sigma-Aldrich, USA.)
5. potassium ferricyanide ($K_3[Fe(CN)_6]$) (Sigma-Aldrich, USA.)
6. potassium ferrocyanide ($K_4[Fe(CN)_6]$) (Sigma-Aldrich, USA.)
7. potassium chloride (KCl) (Rankem, India)
8. 37% hydrochloric acid (Carlo Erba Reagents, Italy)
9. sodium hydroxide (NaOH) (Merck, Germany)
10. phosphate buffer saline (PBS) pH 7.4 (Sigma-Aldrich, USA.)
11. carbon ink (Henkel, USA.)
12. Ag/AgCl ink (The Gwent Group, UK.)
13. diethyleneglycol monobutyl ether (Sigma-Aldrich, USA.)
14. butylglycolactate (Sigma-Aldrich, USA.)
15. dopamine (Wako Pure Chemical Industries, Japan)
16. ascorbic acid (Wako Pure Chemical Industries, Japan)
17. acetone (Merck, Germany)
18. ethanol (Carlo Erba Reagents, Italy)
19. น้ำบริสุทธิ์ Milli-Q สภาพต้านทานอย่างน้อย 18.3 M Ω /cm

3.3 การเตรียมขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีน

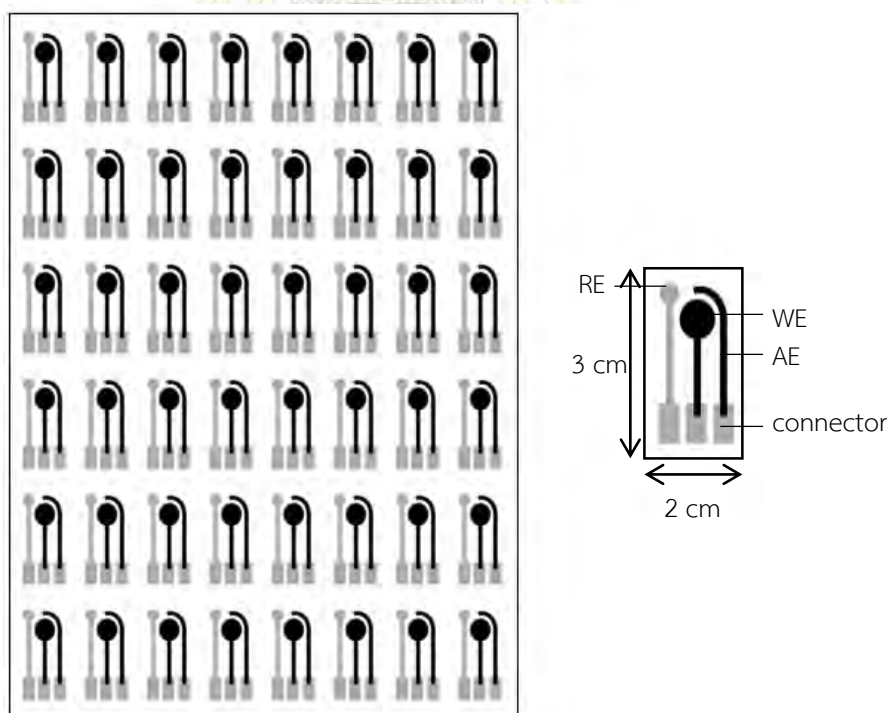
3.3.1 การเตรียมสารเคมีสำหรับสกรีนขั้วไฟฟ้า

หมึกที่ใช้สกรีนขั้วไฟฟ้าในงานวิจัยนี้มี 2 ชนิด คือ หมึกซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl ink) ซึ่งนำมาใช้ได้ทันที สำหรับสกรีนเป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิงและตัวนำไฟฟ้า และหมึกคาร์บอน (carbon ink) ซึ่งต้องเตรียมก่อน สำหรับสกรีนเป็นขั้วไฟฟ้าทำงานและขั้วไฟฟ้าช่วย

การเตรียมหมึกคาร์บอน ทำได้โดยผสมหมึกคาร์บอน 3 g กับสารละลายผสม diethyleneglycol monobutyl ether และ 99% butylglycolactate (1 : 1) ปริมาตร 500 μ L ให้เป็นเนื้อเดียวกันในบีกเกอร์ขนาดเล็ก หุ้มปากบีกเกอร์ด้วยแผ่นพอยล์ก่อนนำมาใช้งาน

3.3.2 ขั้นตอนการสกรีนขั้วไฟฟ้า

1. ตัดแผ่น PVC ให้ได้ขนาด 8 นิ้ว x 6 นิ้ว แล้วทำความสะอาดแผ่น PVC บล็อกสกรีน และที่ปาดหมึกด้วยเอทานอลและแอสिटอน ทิ้งไว้ให้แห้ง
2. สกรีนขั้วไฟฟ้าอ้างอิงและตัวนำไฟฟ้าโดยวางบล็อกสกรีนบนแผ่น PVC ป้ายหมึกซิลเวอร์/ซิลเวอร์คัลโรต์ลงบนบล็อกสกรีนเป็นระยะ แล้วพิมพ์สกรีนขั้วไฟฟ้า โดยใช้ที่ปาดหมึกปาดจากบนลงล่าง 2 ครั้ง นำแผ่น PVC ที่สกรีนหมึกแล้วไปอบที่อุณหภูมิ 55°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เช็ดทำความสะอาดบล็อกสกรีนและแทนที่ปาดด้วยแอสिटอน แล้วทำซ้ำอีก 1 ครั้ง
3. นำแผ่น PVC จากข้อ 2. มาสกรีนขั้วไฟฟ้าที่เหลือ โดยวางบล็อกสกรีนขั้วไฟฟ้าบนแผ่น PVC ป้ายหมึกคาร์บอนลงบนบล็อกสกรีนเป็นระยะ แล้วพิมพ์สกรีนขั้วไฟฟ้า โดยใช้ที่ปาดหมึกปาดจากบนลงล่าง 2 ครั้ง นำแผ่น PVC ที่สกรีนหมึกแล้วไปอบที่อุณหภูมิ 55°C 1 ชั่วโมง เช็ดทำความสะอาดบล็อกสกรีนและแทนที่ปาดด้วยแอสिटอน แล้วทำซ้ำอีก 1 ครั้ง
4. ตัดแผ่น PVC ที่อบแล้วเป็นชิ้น ๆ จะได้ขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนที่นำไปตัดแปรต่อได้ โดยการสกรีนขั้วไฟฟ้า 1 รอบ จะได้ขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนทั้งสิ้น 48 ชิ้น แต่ละชิ้นมีขนาด 3 cm x 2 cm แสดงดังรูป 3.1 เก็บขั้วไฟฟ้าที่ได้ไว้ในตู้ดูดความชื้นก่อนนำมาทดลองต่อไป



รูป 3.1 ลักษณะและส่วนประกอบของขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนที่เตรียมได้

3.4 การตัดแปรรหัสไฟฟ้าด้วยกราฟีนและ poly(3,4-ethylenedioxythiophene)

การทดลองนี้จะศึกษาตัวแปรบางประการที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพของรหัสไฟฟ้าตัดแปรรหัสที่ได้ โดยเพื่อลดความซับซ้อนของการศึกษาตัวแปรข้างต้น จะเริ่มจากการศึกษาภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการตัดแปรรหัสไฟฟ้าด้วย PEDOT เพียงอย่างเดียวก่อน จากนั้นจึงใช้ตัวแปรที่ได้มาศึกษาภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการตัดแปรรหัสไฟฟ้าด้วย PEDOT และกราฟีนพร้อมกันต่อไป

3.4.1 การเตรียมสารละลาย

1. **สารละลาย 0.1 M KCl** ชั่ง KCl ของแข็ง 3.7280 g ใส่ในขวดกำหนดปริมาตร 500 mL ละลายและปรับปริมาตรด้วยน้ำ Milli-Q สารละลายที่ได้นี้ใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์เกือบทั้งหมดในการเตรียมสารละลายอื่นที่ใช้กับเทคนิคทางเคมีไฟฟ้า
2. **สารละลาย 0.1 M PBS pH 7.4** ละลาย phosphate buffer saline ชนิดผงสำเร็จรูป 1 ซอง ในขวดกำหนดปริมาตร 100 mL ปรับปริมาตรด้วยน้ำ Milli-Q สารละลายที่ได้นี้ใช้เป็นบัฟเฟอร์และอิเล็กโทรไลต์เกือบทั้งหมดในการเตรียมสารละลายพาราเซตามอลและสารละลายชีวภาพจำลอง
3. **สารละลายมาตรฐาน 1 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$** ชั่ง $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ของแข็ง 0.0329 g และ $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ของแข็ง 0.0422 g ใส่ในขวดกำหนดปริมาตร 100 mL ละลายและปรับปริมาตรด้วยสารละลาย 0.1 M KCl
4. **สารละลายมาตรฐาน 1 mM paracetamol** ชั่ง paracetamol ของแข็ง 0.0151 g ใส่ในขวดกำหนดปริมาตร 100 mL ละลายและปรับปริมาตรด้วยบัฟเฟอร์ 0.1 M PBS pH 7.4
5. **สารละลาย 0.1 M NaOH** ชั่ง NaOH ของแข็งประมาณ 0.4 g ในบีกเกอร์ ละลายด้วยน้ำ Milli-Q ปริมาตร 100 mL
6. **สารละลาย 0.1 M HCl** ตวงกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้นประมาณ 0.8 mL ใส่ในบีกเกอร์ที่บรรจุน้ำ Milli-Q ปริมาตร 100 mL คนให้เข้ากัน
7. **สารละลาย EDOT สำหรับตัดแปรรหัสไฟฟ้า** เตรียมสารละลาย EDOT ความเข้มข้นต่าง ๆ ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ต่าง ๆ ดังตาราง 3.1 เพื่อหาภาวะที่เหมาะสมที่สุดต่อไปตามการทดลองในหัวข้อ 3.4.2 โดยชั่ง EDOT ของเหลวน้ำหนักตามต้องการใส่ในขวดกำหนดปริมาตร 100 mL ปรับปริมาตรด้วยสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ต้องการ
8. **สารผสมของกราฟีน EDOT และ PVP** เตรียมสารผสมของกราฟีนและ PVP ความเข้มข้นต่าง ๆ ผสมกับ EDOT ดังตาราง 3.2 เพื่อหาภาวะที่เหมาะสมที่สุดตามการทดลองในหัวข้อ 3.4.3 โดยชั่งกราฟีนและ PVP ของแข็งน้ำหนักตามต้องการใส่ในขวดกำหนดปริมาตร 10 mL ปรับปริมาตรด้วยสารละลาย EDOT ในข้อ 7. ที่มีความเข้มข้นและชนิดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่เหมาะสมที่สุด แล้วนำสารผสมที่ได้ไป sonicate เป็นเวลา 12 ชั่วโมง เพื่อให้เกิดการกระจายตัวและแยกชั้นของกราฟีน

ตาราง 3.1 การเตรียมสารละลาย EDOT ปริมาตร 100 mL เพื่อตัดแปรรหัสไฟฟ้า

สารละลาย ชนิดที่	สารละลาย อิเล็กโทรไลต์	ความเข้มข้น EDOT (น้ำหนักที่ต้องชั่ง)
1	0.1 M HCl	5.0 mM (0.0711 g)
2	0.1 M KCl	5.0 mM (0.0711 g)
3	0.1 M NaOH	5.0 mM (0.0711 g)
4	0.1 M KCl	2.5 mM (0.0356 g)
5	0.1 M KCl	7.5 mM (0.1066 g)
6	0.1 M KCl	10.0mM (0.1422 g)

ตาราง 3.2 การเตรียมสารผสมของกราฟีน EDOT และ PVP ปริมาตร 10 mL โดยใช้ค่าความเข้มข้นของ EDOT และชนิดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่เหมาะสมที่สุด

สารละลาย ชนิดที่	ความเข้มข้นของ กราฟีน (น้ำหนักที่ต้องชั่ง)	ความเข้มข้นของ PVP (น้ำหนักที่ต้องชั่ง)	หมายเหตุ
7	0.5 mg/mL (0.0050 g)	0.25 mg/mL (0.0025 g)	สำหรับการทดลองอัตราส่วน กราฟีน : PVP = 1 : 0.5
8	1.0 mg/mL (0.0100 g)	0.5 mg/mL (0.0050 g)	
9	2.0 mg/mL (0.0200 g)	1.0 mg/mL (0.0100 g)	
10	4.0 mg/mL (0.0400 g)	2.0 mg/mL (0.0200 g)	
11	6.0 mg/mL (0.0600 g)	3.0 mg/mL (0.0300 g)	
12	0.5 mg/mL (0.0050 g)	0.5 mg/mL (0.0050 g)	สำหรับการทดลองอัตราส่วน กราฟีน : PVP = 1 : 1
13	1.0 mg/mL (0.0100 g)	1.0 mg/mL (0.0100 g)	
14	2.0 mg/mL (0.0200 g)	2.0 mg/mL (0.0200 g)	
15	4.0 mg/mL (0.0400 g)	4.0 mg/mL (0.0400 g)	
16	6.0 mg/mL (0.0600 g)	6.0 mg/mL (0.0600 g)	
17	0.5 mg/mL (0.0050 g)	1.0 mg/mL (0.0100 g)	สำหรับการทดลองอัตราส่วน กราฟีน : PVP = 1 : 2
18	1.0 mg/mL (0.0100 g)	2.0 mg/mL (0.0200 g)	
19	2.0 mg/mL (0.0200 g)	4.0 mg/mL (0.0400 g)	
20	4.0 mg/mL (0.0400 g)	8.0 mg/mL (0.0800 g)	
21	6.0 mg/mL (0.0600 g)	12.0 mg/mL (0.1200 g)	

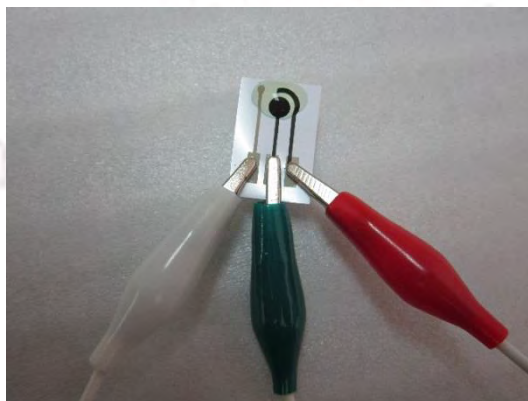
9. สารผสมของกราฟีนและ PVP เตรียมสารผสมของกราฟีนและ PVP ความเข้มข้นที่เหมาะสมที่สุดที่ได้จากการทดลอง โดยชั่งกราฟีนและ PVP ของแข็งน้ำหนักตามต้องการใส่ในขวดกำหนดปริมาตร 10 mL ปรับปริมาตรด้วยสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่เหมาะสมที่สุดซึ่งไม่มี EDOT แล้วนำสารผสมที่ได้ไป sonicate เป็นเวลา 12 ชั่วโมง เพื่อให้เกิดการกระจายตัวและแยกชั้นของกราฟีน

3.4.2 การหาภาวะที่เหมาะสมที่สุดต่อปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันด้วยไฟฟ้าของ 3,4-ethylenedioxythiophene เพื่อตัดแปรชีวไฟฟ้าทำงาน

การหาภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการตัดแปรชีวไฟฟ้าพิมพ์สกรีนด้วย PEDOT เริ่มจากการหาสารละลาย EDOT ที่เหมาะสมที่สุด ดังนี้

- **ชนิดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์** ระหว่าง 0.1 M HCl, 0.1 M KCl และ 0.1 M NaOH
 - **ความเข้มข้นของ EDOT** ระหว่าง 2.5 mM, 5.0 mM, 7.5 mM และ 10.0 mM EDOT
- การตัดแปรชีวไฟฟ้าด้วย PEDOT โดยปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันด้วยไฟฟ้า มีขั้นตอนดังนี้
1. ต่อเครื่องโพเทนชิโอสแตทกับคอมพิวเตอร์ และเปิดโปรแกรม CHI 13.11
 2. ต่อชีวไฟฟ้าพิมพ์สกรีนที่ต้องการทดสอบ โดยต่อชีวไฟฟ้าทำงาน ชั่วไฟฟ้าช่วย และชีวไฟฟ้าอ้างอิง กับ crocodile clip ของสายไฟของโพเทนชิโอสแตท ดังรูป 3.2
 3. หยดสารละลาย EDOT ที่ใช้ตัดแปรชีวไฟฟ้า ปริมาตร 100 μL ขวดที่ 1 ด้วยไมโครปิเปต โดยหยดสารละลายให้ครอบคลุมบริเวณชีวไฟฟ้าทั้งสาม
 4. ตั้งค่าสัญญาณศักย์ไฟฟ้า โดยเลือกโหมดการทดลองเป็น cyclic voltammetry และตั้งพารามิเตอร์ดังตาราง 3.3 แล้วเริ่มทำการทดลอง
 5. บันทึกไซคลิกโวลแทมโมแกรมที่ได้ โดยสังเกตรูปร่างของไซคลิกโวลแทมโมแกรมเพื่อวิเคราะห์ผลต่อไป
 6. ชะชีวไฟฟ้าด้วยน้ำ Milli-Q และเป่าด้วยแก๊สไนโตรเจนหรือทิ้งไว้ให้แห้ง
 7. นำชีวไฟฟ้าที่แห้งแล้วมาทำการทดลองไซคลิกโวลแทมเมตรีของ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ และพาราเซตามอลตามขั้นตอนในหัวข้อ 3.4.4 วิเคราะห์ภาวะที่เหมาะสมที่สุดจากความสูงและตำแหน่งพิกแอโนดิกในไซคลิกโวลแทมโมแกรม

ทำการทดลองตามข้อ 1–7 โดยใช้สารละลายแต่ละขวด 3 ครั้ง ใช้ชีวไฟฟ้าใหม่ในแต่ละครั้ง จากนั้นเปลี่ยนสารละลายเป็นภาวะใหม่แล้วทดลองตามขั้นตอนเดิม วิเคราะห์และสรุปชนิดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์และความเข้มข้นของ EDOT ที่เหมาะสมที่สุด



รูป 3.2 การต่อชีวไฟฟ้าพิมพ์สกรีนกับสายไฟของโพเทนชิโอสแตท

ตาราง 3.3 การตั้งค่าพารามิเตอร์สำหรับการดัดแปรชีวไฟฟ้าด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี

พารามิเตอร์	ค่าที่ใช้
Initial E (V)	-0.2
High E (V)	1.5
Low E (V)	-0.2
Initial Scan Polarity	Positive
Scan Rate (V/s)	0.075*
Sweep Segments	6*
Sample Interval (V)	0.001
Quiet Time (s)	2
Sensitivity (A/V)	1×10^{-4}

*สามารถเปลี่ยนเป็นค่าอื่นตามที่ต้องการศึกษา

จากนั้นนำสารละลาย EDOT ที่เหมาะสมที่สุดมาดัดแปรชีวไฟฟ้า เพื่อหาพารามิเตอร์ของสัญญาณไซคลิกโวลแทมเมตรีที่เหมาะสมที่สุด ทีละตัวแปร ดังนี้

- อัตราการกวาดศักย์ไฟฟ้า ระหว่าง 25 mV/s, 50 mV/s, 75 mV/s และ 100 mV/s
- จำนวนรอบของการกวาดศักย์ไฟฟ้า ระหว่าง 1 รอบ, 3 รอบ และ 5 รอบ

โดยทำการทดลองเช่นเดียวกับการหาสารละลายที่เหมาะสมที่สุด เปลี่ยนพารามิเตอร์ตามต้องการ ได้แก่ อัตราการกวาดศักย์ไฟฟ้า (Scan Rate) และจำนวนเที่ยว (Sweep Segments ซึ่งเป็น 2 เท่าของจำนวนรอบ) ทีละพารามิเตอร์ พารามิเตอร์ละ 3 ครั้งโดยใช้ชีวไฟฟ้าใหม่ในแต่ละครั้ง วิเคราะห์และสรุปพารามิเตอร์ของไซคลิกโวลแทมเมตรีที่เหมาะสมที่สุด

3.4.3 การหาภาวะที่เหมาะสมที่สุดต่อปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันและการสะสมด้วยไฟฟ้าของ 3,4-ethylenedioxythiophene และกราฟีนเพื่อดัดแปรชีวไฟฟ้าทำงาน

การหาภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการดัดแปรชีวไฟฟ้าพิมพ์สกรีนด้วยนาโนคอมโพสิตของกราฟีนและ PEDOT จากสารละลายผสมของกราฟีนและ EDOT ซึ่งเติม PVP เพื่อเป็นสารให้ความคงตัว ป้องกันไม่ใ้กราฟีนกลับมารวมตัวเป็นชั้น โดยศึกษาตัวแปรที่มีผล ได้แก่

- อัตราส่วนกราฟีนต่อ PVP ในสารละลาย ระหว่าง 1 : 0.5, 1 : 1 และ 1 : 2
- ความเข้มข้นของกราฟีนในสารละลาย ระหว่าง 0.5 mg/mL, 1.0 mg/mL, 2.0 mg/mL, 4.0 mg/mL และ 6.0 mg/mL

โดยนำสารละลายผสมของกราฟีน EDOT และ PVP ที่มีความเข้มข้นของ EDOT และ อิเล็กโทรไลต์ที่เหมาะสมที่สุดมาตัดแปรรหัสไฟฟ้าพิมพ์สกรีน โดยใช้ค่าอัตราการกวาดศักย์และจำนวนรอบของการกวาดศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมที่สุด ทำการทดลองตามขั้นที่ 1-7 ในหัวข้อ 3.4.2 จำนวน 3 ครั้งสำหรับ สารละลายผสมแต่ละภาวะ วิเคราะห์หาค่าความเข้มข้นของกราฟีน และอัตราส่วนกราฟีน : PVP ใน สารละลายผสมที่เหมาะสมที่สุดเพื่อใช้ในการทดลองต่อไป

นอกจากนี้ จะเปรียบเทียบลักษณะสัญญาณวิทยาจากภาพกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และไซคลิกโวลแทมโมแกรมของสารละลายมาตรฐาน $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ และพาราเซตามอล ระหว่าง ขั้วไฟฟ้าที่ไม่ได้ตัดแปรรหัส ขั้วไฟฟ้าที่ตัดแปรรหัสด้วย PEDOT เพียงอย่างเดียว ขั้วไฟฟ้าที่ตัดแปรรหัสด้วยกราฟีนเพียงอย่างเดียว และขั้วไฟฟ้าที่ตัดแปรรหัสด้วยนาโนคอมโพสิตของกราฟีนและ PEDOT

3.4.4 การทดสอบขั้วไฟฟ้าด้วยปฏิกิริยารีดอกซ์ของ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ และพาราเซตามอล

การทดสอบขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนที่เตรียมได้ ทำได้โดยการทดลองไซคลิกโวลแทมเมตรีของสารมาตรฐาน 2 ชนิด ได้แก่ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ซึ่งเป็นสารมาตรฐานที่ใช้ทดสอบพฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้า เนื่องจากเป็นโมเลกุลที่เกิดปฏิกิริยารีดอกซ์แบบผันกลับได้ และพาราเซตามอลที่เป็นตัวถูกวิเคราะห์ในงานวิจัยนี้ เพื่อวิเคราะห์ประสิทธิภาพของขั้วไฟฟ้าที่ทดสอบ โดยมีขั้นตอนดังนี้

1. ต่อเครื่องโพเทนชิโอสแตทกับคอมพิวเตอร์ และเปิดโปรแกรม CHI 13.11
2. ต่อขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนที่ต้องการทดสอบ โดยต่อขั้วไฟฟ้าทำงาน ขั้วไฟฟ้าช่วย และขั้วไฟฟ้าอ้างอิง กับ crocodile clip ของสายไฟที่ต่อกับโพเทนชิโอสแตทดังรูป 3.2
3. หยดสารละลายมาตรฐาน 1 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ หรือ 1 mM paracetamol ปริมาตร 100 μL ด้วยไมโครปิเปต โดยหยดสารละลายให้ครอบคลุมบริเวณขั้วไฟฟ้าทั้งสาม
4. ตั้งค่าสัญญาณศักย์ไฟฟ้าที่ให้ โดยเลือกโหมดการทดลองเป็น cyclic voltammetry และตั้งพารามิเตอร์ดังตาราง 3.4 แล้วเริ่มทำการทดลอง
5. บันทึกไซคลิกโวลแทมโมแกรมที่ได้ วัดความสูงของพีคแอโนดิกและแคโทดิก และรูปร่างลักษณะของไซคลิกโวลแทมโมแกรมเพื่อวิเคราะห์ผลต่อไป
6. ชะขั้วไฟฟ้าด้วยน้ำ Milli-Q และเป่าด้วยแก๊สไนโตรเจนหรือทิ้งไว้ให้แห้ง

ตาราง 3.4 การตั้งค่าพารามิเตอร์สำหรับการทดสอบชีวไฟฟ้าโดยใช้สารละลายมาตรฐานด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี

พารามิเตอร์	ค่าสำหรับ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$	ค่าสำหรับ paracetamol
Initial E (V)	-0.5	-0.5
High E (V)	1	1.5
Low E (V)	-0.5	-0.5
Initial Scan Polarity	Positive	Positive
Scan Rate (V/s)	0.1	0.1
Sweep Segments	4	4
Sample Interval (V)	0.001	0.001
Quiet Time (s)	2	2
Sensitivity (A/V)	1×10^{-4}	1×10^{-4}

3.5 การหาภาวะที่เหมาะสมที่สุดต่อการวิเคราะห์ปริมาณพาราเซตามอลด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี

การทดลองส่วนนี้จะศึกษาตัวแปรบางประการที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพของการวิเคราะห์ปริมาณพาราเซตามอลในสารละลายตัวอย่างโดยใช้เทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรีเมื่อใช้ชีวไฟฟ้าพิมพ์สกรีนที่ดัดแปรด้วยภาวะที่เหมาะสมที่สุด โดยแบ่งการทดลองออกเป็นสองส่วน ดังนี้

3.5.1 การศึกษาผลของ pH ของสารละลายตัวอย่างต่อพฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าและการวิเคราะห์ปริมาณพาราเซตามอล

เพื่อให้สามารถศึกษาปัจจัยของ pH ได้ละเอียด จึงทำการทดลองไซคลิกโวลแทมเมตรีของสารละลายมาตรฐานพาราเซตามอลในบัฟเฟอร์ pH ต่าง ๆ ซึ่งมีขั้นตอนการทดลองดังนี้

- เตรียมสารละลายบัฟเฟอร์ 0.1 M PBS โดยละลาย phosphate buffer saline ชนิดผงสำเร็จรูป 1 ชอง ในขวดกำหนดปริมาตร 100 mL ปรับปริมาตรด้วยน้ำ Milli-Q
- แบ่งสารละลายบัฟเฟอร์ที่ได้เป็น 5 ส่วน ส่วนละประมาณ 15 mL แล้วปรับ pH ให้ได้ pH 3, 5, 7, 9 และ 11 ตามลำดับ
- เตรียมสารละลายพาราเซตามอลเข้มข้น $10 \mu\text{M}$ โดยปิเปตสารละลายมาตรฐานพาราเซตามอล 1 mM มา 0.1 mL ใส่ในขวดปริมาตร 10 mL แล้วปรับปริมาตรด้วยบัฟเฟอร์ pH ต่าง ๆ

4. ทำการทดลองไซคลิกโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าที่ดัดแปรด้วยกราฟีนและ PEDOT ที่เหมาะสมที่สุด โดยทำตามขั้นตอนในหัวข้อ 3.4.4 เพื่อทดสอบสัญญาณของพาราเซตามอลในสารละลาย pH ต่าง ๆ โดยทำ pH ละ 3 ครั้ง เปลี่ยนขั้วไฟฟ้าดัดแปรหลังการวัดแต่ละครั้ง บันทึกและเปรียบเทียบ โวลแทมโมแกรมที่ได้เพื่อพิจารณาพฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าของพาราเซตามอล และสรุปค่า pH ที่เหมาะสมที่สุดในการวิเคราะห์ปริมาณพาราเซตามอล

3.5.2 การศึกษาผลของตัวแปรสแควร์เวฟโวลแทมเมตรีต่อการวิเคราะห์ปริมาณพาราเซตามอล

ศึกษาผลของตัวแปรของรูปคลื่นสแควร์เวฟที่ให้แก่ระบบ ดังนี้

- แอมพลิจูดของพัลส์ ระหว่าง 100 mV, 150 mV, 200 mV, 250 mV และ 300 mV
- ศักย์ขั้นบันได เปรียบเทียบระหว่าง 4 mV, 8 mV, 12 mV, 16 mV และ 20 mV
- ความถี่ของพัลส์ เปรียบเทียบระหว่าง 25 Hz, 50 Hz, 75 Hz และ 100 Hz

โดยมีขั้นตอนดังนี้

1. ต่อเครื่องโพเทนชิโอสแตทกับคอมพิวเตอร์ และเปิดโปรแกรม CHI 13.11
 2. ต่อขั้วไฟฟ้าที่ดัดแปรแล้ว โดยต่อขั้วไฟฟ้าทำงาน ขั้วไฟฟ้าช่วย และขั้วไฟฟ้าอ้างอิง กับ crocodile clip ของสายไฟที่ต่อกับโพเทนชิโอสแตท ดังรูป 3.3
 3. หยดสารละลายมาตรฐาน 1 mM paracetamol ปริมาตร 100 μ L ด้วยไมโครปิเปต โดยหยดสารละลายให้ครอบคลุมบริเวณขั้วไฟฟ้าทั้งสาม
 4. ตั้งค่าสัญญาณศักย์ไฟฟ้าที่ให้ โดยเลือกโหมดการทดลองเป็น square wave voltammetry และตั้งพารามิเตอร์ดังตาราง 3.5 แล้วเริ่มทำการทดลอง
 5. บันทึกโวลแทมโมแกรมที่ได้ วัดความสูงของพีคและพิจารณารูปร่างลักษณะของ โวลแทมโมแกรม
 6. เชะขั้วไฟฟ้าด้วยน้ำ Milli-Q และเป่าด้วยแก๊สไนโตรเจนหรือทิ้งไว้ให้แห้ง
ทำการทดลองพารามิเตอร์ละ 3 ครั้ง แต่ทุกครั้งใช้ขั้วไฟฟ้าดัดแปรใหม่ เปลี่ยนพารามิเตอร์ตามต้องการโดยเริ่มเปลี่ยนค่าแอมพลิจูดของพัลส์ (Amplitude) ศักย์ขั้นบันได (Incr E) และความถี่ของสัญญาณพัลส์ (Frequency) ดังที่ระบุไว้ข้างต้นตามลำดับ วิเคราะห์โวลแทมโมแกรม และสรุปพารามิเตอร์ของสแควร์เวฟโวลแทมเมตรีที่เหมาะสมที่สุด
- นอกจากนี้จะเปรียบเทียบสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมที่ได้ระหว่างขั้วไฟฟ้าที่ไม่ได้ดัดแปร ขั้วไฟฟ้าที่ดัดแปรด้วย PEDOT เพียงอย่างเดียว ขั้วไฟฟ้าที่ดัดแปรด้วยกราฟีนเพียงอย่างเดียว และขั้วไฟฟ้าที่ดัดแปรด้วยนาโนคอมโพสิตของกราฟีนและ PEDOT

ตาราง 3.5 การตั้งค่าพารามิเตอร์สำหรับการวิเคราะห์ปริมาณพาราเซตามอลด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี

พารามิเตอร์	ค่าที่ใช้
Init E (V)	0
Final E (V)	1.5
Incr E (V)	0.008*
Amplitude (V)	0.2*
Frequency (Hz)	50*
Quiet Time (s)	2
Sensitivity (A/V)	1×10^{-4}

*สามารถเปลี่ยนเป็นค่าอื่นตามที่ต้องการศึกษา

3.6 การหาประสิทธิภาพของชีวไฟฟ้าดัดแปรในการวิเคราะห์ปริมาณพาราเซตามอล

การทดลองส่วนนี้จะวิเคราะห์ประสิทธิภาพของชีวไฟฟ้าพิมพ์สกรีนที่ดัดแปรด้วยกราฟีนและ PEDOT โดยใช้ภาวะที่เหมาะสมที่สุด และใช้เทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรีโดยใช้ตัวแปรที่เหมาะสมที่สุดในการวิเคราะห์ปริมาณพาราเซตามอล ซึ่งจะทดลองหาประสิทธิภาพในแง่ต่าง ๆ ดังนี้

3.6.1 การสร้างกราฟมาตรฐานและหาช่วงเส้นตรง

1. เตรียมสารละลายมาตรฐานพาราเซตามอลความเข้มข้นต่าง ๆ ที่ปรับปริมาตรด้วยบัฟเฟอร์ 0.1 M PBS pH 7.4
2. วิเคราะห์ปริมาณพาราเซตามอล โดยทำการทดลองตามขั้นตอนในหัวข้อ 3.5.2 ใช้ชีวไฟฟ้าและสัญญาณสแควร์เวฟที่เหมาะสมที่สุด บันทึกโวลแทมโแกรมและวัดความสูงของพีคที่ได้ โดยวิเคราะห์สารละลายความเข้มข้นละ 3 ครั้ง แต่แต่ละครั้งเปลี่ยนชีวไฟฟ้าดัดแปรใหม่
3. เขียนกราฟมาตรฐานระหว่างค่ากระแสพีคและความเข้มข้นของสารละลายพาราเซตามอล เพื่อหาช่วงเส้นตรง สมการเส้นตรง และค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจ (coefficient of determination; R^2) ของวิธีวิเคราะห์ที่ได้

3.6.2 การหาขีดจำกัดการตรวจวัด

1. วิเคราะห์สารละลายแบลнк (blank) คือ สารละลายบัฟเฟอร์ 0.1 M PBS pH 7.4 ด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี จำนวน 3 ครั้ง โดยทำการทดลองตามขั้นตอนในหัวข้อ 3.5.2

2. วัดกระแส ณ ตำแหน่งศักย์ไฟฟ้าพีคของพาราเซตามอล คำนวณส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานของค่ากระแสที่วัดได้ แล้วแทนค่าในสมการ

$$y_{DL} = y_0 + 3s_y \quad (3.1)^{42}$$

โดยที่ y_0 คือค่าจุดตัดแกน y ของกราฟมาตรฐาน และ s_y คือส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน นำ y_{DL} ที่ได้มาเทียบความเข้มข้นจากสมการเส้นตรงที่ได้จากหัวข้อ 3.6.1 ซึ่งเท่ากับค่าขีดจำกัดการตรวจวัดของวิธี

3.6.3 การหาความแม่นยำและความเที่ยงของการวิเคราะห์สารละลายมาตรฐาน

พิจารณาความแม่นยำและความเที่ยงของการวิเคราะห์สารละลายมาตรฐานพาราเซตามอล โดยหาค่าเฉลี่ยและส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานของความเข้มข้นพาราเซตามอลที่วิเคราะห์ได้และคำนวณจากกราฟมาตรฐาน คำนวณร้อยละความคลาดเคลื่อนสัมพัทธ์ (%relative error) และร้อยละค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (%RSD)

3.6.4 การวิเคราะห์ปริมาณพาราเซตามอลในตัวอย่างยา

1. ชั่งน้ำหนักยาพาราเซตามอล 3 เม็ด เพื่อหาค่าเฉลี่ยของน้ำหนักยา 1 เม็ด
2. เตรียมสารละลายตัวอย่างยา โดยบดยาให้ละเอียดด้วยโกร่งบดยา แล้วชั่งยาที่บดละเอียดแล้วปริมาณเหมาะสมที่จะทำให้สารละลายสุดท้ายมีความเข้มข้นในช่วงเส้นตรงที่หาได้ นำยามาละลายในน้ำ Milli-Q ให้ละลายได้มากที่สุด แล้วกรองผ่าน syringe filter ลงในขวดกำหนดปริมาตรที่เหมาะสม ซะ syringe filter ด้วยสารละลายบัฟเฟอร์ 0.1 M PBS pH 7.4 ลงในขวดกำหนดปริมาตร แล้วปรับปริมาตรด้วยบัฟเฟอร์เดียวกันจนถึงขีดบอกปริมาตร
3. วิเคราะห์สารละลายตัวอย่างตามขั้นตอนในหัวข้อ 3.5.2 คำนวณความเข้มข้นของพาราเซตามอลในสารละลายตัวอย่างโดยใช้สมการเส้นตรงที่ได้จากหัวข้อ 3.6.1 และคำนวณกลับเป็นปริมาณพาราเซตามอล (ในหน่วย mg) ต่อยา 1 เม็ด เปรียบเทียบค่าที่ได้กับฉลากเพื่อหาความแม่นยำ โดยคำนวณร้อยละความคลาดเคลื่อนสัมพัทธ์และร้อยละค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ โดยทำการวิเคราะห์ซ้ำรวม 3 ครั้ง
4. วิเคราะห์ผลของเมทริกซ์ของสารละลายตัวอย่าง โดยเตรียมสารละลายตัวอย่างยาเช่นเดียวกับในขั้นที่ 1 แต่ก่อนปรับปริมาตรให้เติมสารละลายมาตรฐานพาราเซตามอลที่ทราบความเข้มข้นลงในตัวอย่าง แล้วปรับปริมาตรตามเดิม จากนั้นจึงวิเคราะห์สารละลายตัวอย่าง แล้วคำนวณความเข้มข้นของพาราเซตามอลที่วัดได้ และคำนวณร้อยละการคืนกลับ โดยทำการวิเคราะห์ซ้ำรวม 3 ครั้ง

3.6.5 การวิเคราะห์ปริมาณพาราเซตามอลในตัวอย่างสารละลายชีวภาพจำลอง

1. เตรียมสารละลายผสมของพาราเซตามอล โดพามีน และกรดแอสคอร์บิกความเข้มข้นเท่ากันในขวดกำหนดปริมาตร โดยให้ความเข้มข้นอยู่ในช่วงเส้นตรงของพาราเซตามอล แล้วปรับปริมาตรด้วยสารละลายบัฟเฟอร์ 0.1 M PBS pH 7.4 จนถึงขีดบอกปริมาตร
2. วิเคราะห์สารละลายตามขั้นตอนในหัวข้อ 3.5.2 คำนวณความเข้มข้นของพาราเซตามอลในสารละลายตัวอย่างนี้โดยใช้สมการเส้นตรงที่ได้จากหัวข้อ 3.6.1 เปรียบเทียบค่าที่วิเคราะห์ได้กับค่าจริงที่ทราบ โดยคำนวณร้อยละความคลาดเคลื่อนสัมพัทธ์และร้อยละค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์จากการวิเคราะห์ซ้ำรวม 3 ครั้ง
3. วิเคราะห์ผลของเมทริกซ์ของสารละลายตัวอย่าง โดยเตรียมสารละลายตัวอย่างยาเช่นเดียวกับในขั้นที่ 1 แต่ก่อนปรับปริมาตรให้เติมสารละลายมาตรฐานพาราเซตามอลที่ทราบความเข้มข้นแล้วจึงปรับปริมาตรตามเดิม จากนั้นวิเคราะห์สารละลายตัวอย่างที่ได้ แล้วคำนวณความเข้มข้นของพาราเซตามอลที่วัดได้ และคำนวณร้อยละการคืนกลับ โดยทำการวิเคราะห์ซ้ำรวม 3 ครั้ง

บทที่ 4

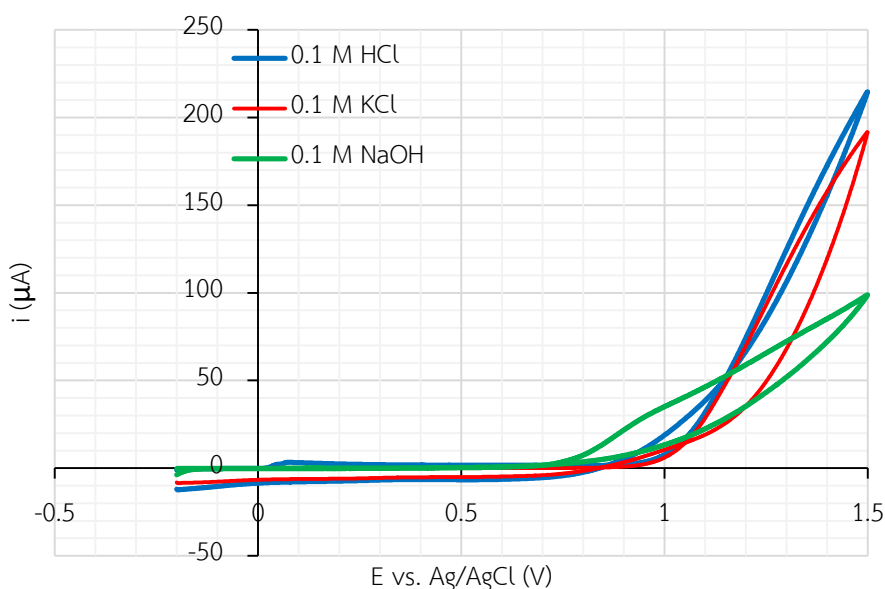
ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

ในบทนี้จะได้รายงานและอภิปรายผลการทดลองของงานวิจัย ได้แก่ ภาวะที่เหมาะสมที่สุดต่อการดัดแปรชีวไฟฟ้า ภาวะที่เหมาะสมที่สุดต่อการวิเคราะห์ปริมาณพาราเซตามอล และประสิทธิภาพของชีวไฟฟ้าดัดแปรที่ได้ในการวิเคราะห์ปริมาณพาราเซตามอลทั้งในสารละลายมาตรฐานและในตัวอย่างจริง

4.1 ภาวะที่เหมาะสมที่สุดต่อการดัดแปรชีวไฟฟ้าพิมพ์สกรินด้วยนาโนคอมโพสิตของกราฟีนและ poly(3,4-ethylenedioxythiophene)

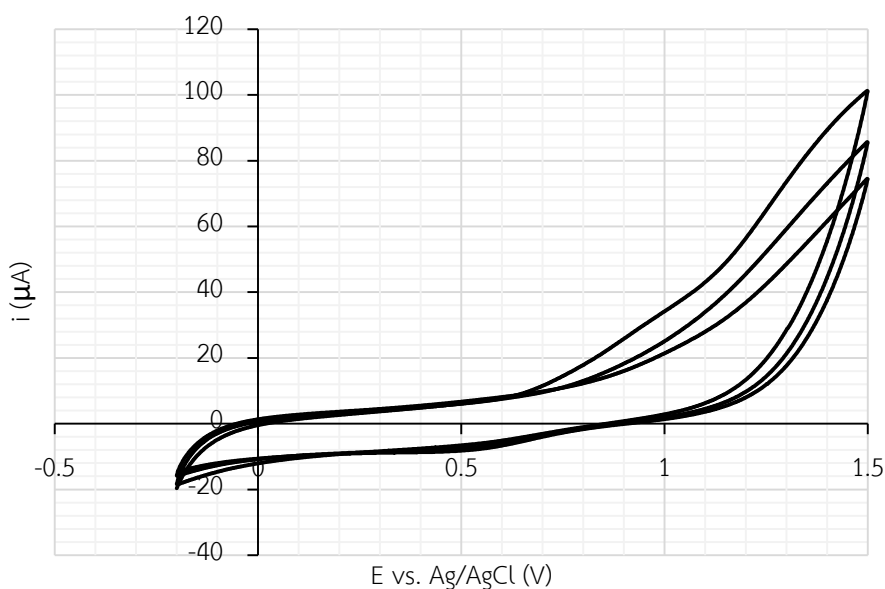
4.1.1 ชนิดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์

ได้เตรียมสารละลาย 5.0 mM EDOT ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์สามชนิด ได้แก่ 0.1 M HCl, 0.1 M KCl และ 0.1 M NaOH นำมาดัดแปรชีวไฟฟ้าพิมพ์สกรินโดยใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี อัตราการกวาดศักย์ 75 mV/s จำนวน 3 รอบ ได้โวลแทมโมแกรมดังรูป 4.1



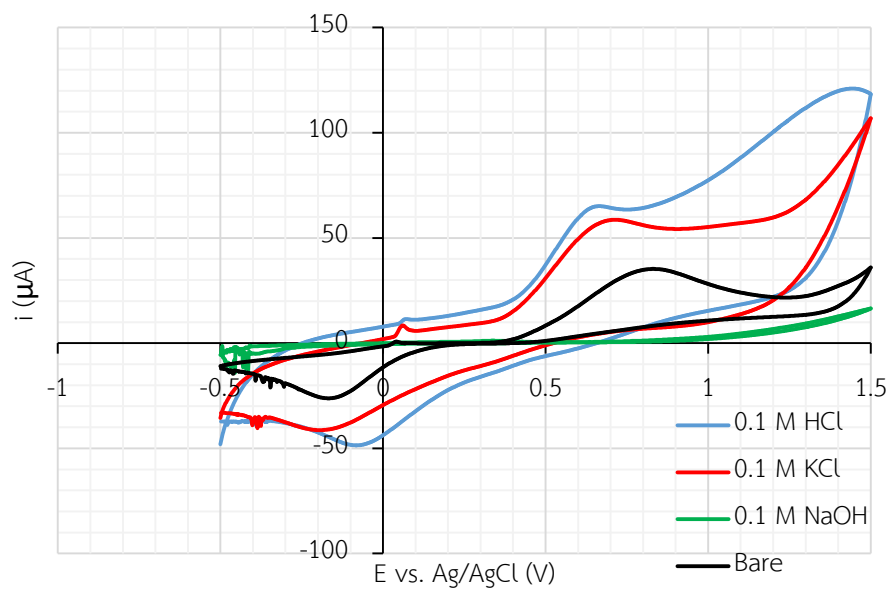
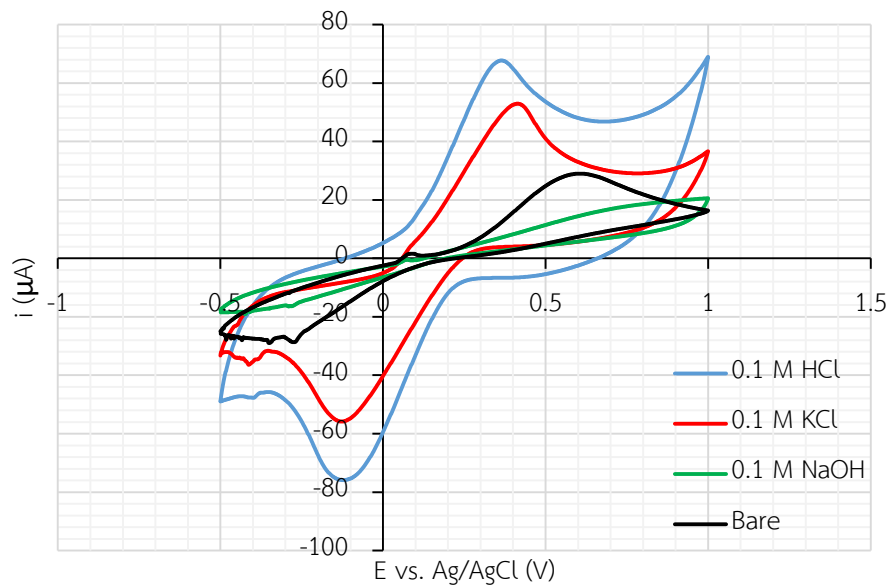
รูป 4.1 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของการกวาดศักย์รอบแรกจากการดัดแปรชีวไฟฟ้าโดยใช้สารละลาย 5.0 mM EDOT ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ต่าง ๆ

จะเห็นว่าความสูงของโวลแทมโมแกรม ณ ตำแหน่งศักย์ไฟฟ้า 1–1.5 V เมื่อใช้ 0.1 M NaOH เป็นอิเล็กโทรไลต์นั้นมีค่าน้อยเมื่อเทียบกับสารละลายอิเล็กโทรไลต์อื่น เนื่องจากปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันนี้เป็นแบบออกซิเดชัน ภาวะของสารละลายที่เป็นเบสจึงทำให้มอนอเมอร์ EDOT ถูกออกซิไดส์ได้น้อย เนื่องจากในระบบมีประจุลบเป็นจำนวนมาก ส่วนการใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ 0.1 M KCl และ 0.1 M HCl นั้นให้ผลไม่ต่างกัน แสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันด้วยไฟฟ้าของ EDOT เกิดในภาวะกรดหรือกลางได้ดีกว่าเบส และเมื่อพิจารณาไซคลิกโวลแทมโมแกรมของปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันด้วยไฟฟ้าของ EDOT เมื่อกวาดศักย์ไฟฟ้าทั้งสามรอบ ดังรูป 4.2 พบว่าความสูงของพีคแอนอดิกลดลงเมื่อแต่ละรอบผ่านไป แสดงให้เห็นว่าปริมาณ EDOT ในสารละลายลดลง และเมื่อกวาดศักย์ไปทางลบจะไม่เกิดพีคแคโทดิกขึ้น นั่นคือปฏิกิริยาออกซิเดชันของ EDOT ไม่ผันกลับ เนื่องจากเกิดเป็นพอลิเมอร์ PEDOT บนขั้วไฟฟ้า



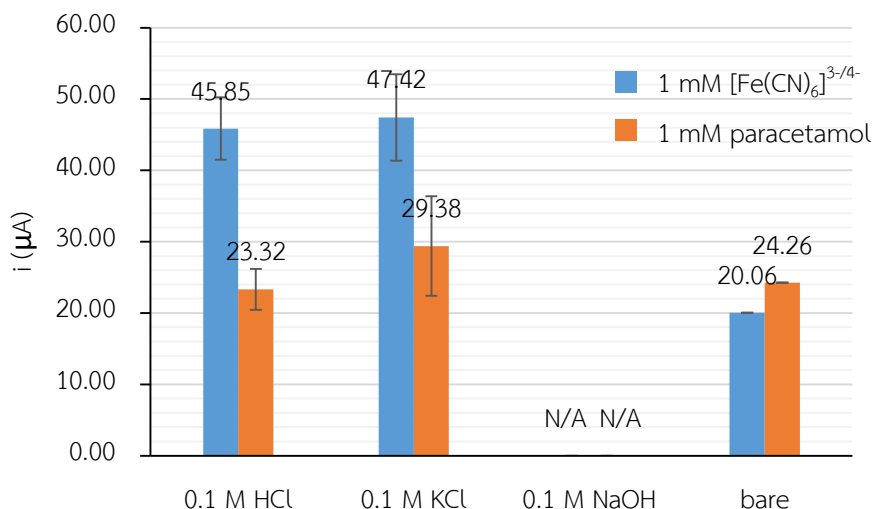
รูป 4.2 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของการกวาดศักย์ทุกรอบจากการดัดแปรขั้วไฟฟ้าโดยใช้สารละลาย 5.0 mM EDOT ใน 0.1 M KCl

เมื่อนำขั้วไฟฟ้าที่ดัดแปรด้วย PEDOT จากปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันด้วยไฟฟ้าของ EDOT ในภาวะต่าง ๆ มาทดสอบสัญญาณไซคลิกโวลแทมเมตรีของ 1 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ใน 0.1 M KCl และ 1 mM paracetamol ใน 0.1 M PBS pH 7.4 ได้ผลการทดลองดังรูป 4.3 และ 4.4



คณะวิทยาศาสตร์

รูป 4.3 (ก) ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ 1 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ใน 0.1 M KCl (ข) ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ 1 mM paracetamol ใน 0.1 M PBS pH 7.4 เมื่อใช้หัวไฟฟ้าตัดแปรด้วยปฏิกิริยาพอลิเมอร์เซชันด้วยไฟฟ้าของ 5.0 mM EDOT ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ต่าง ๆ



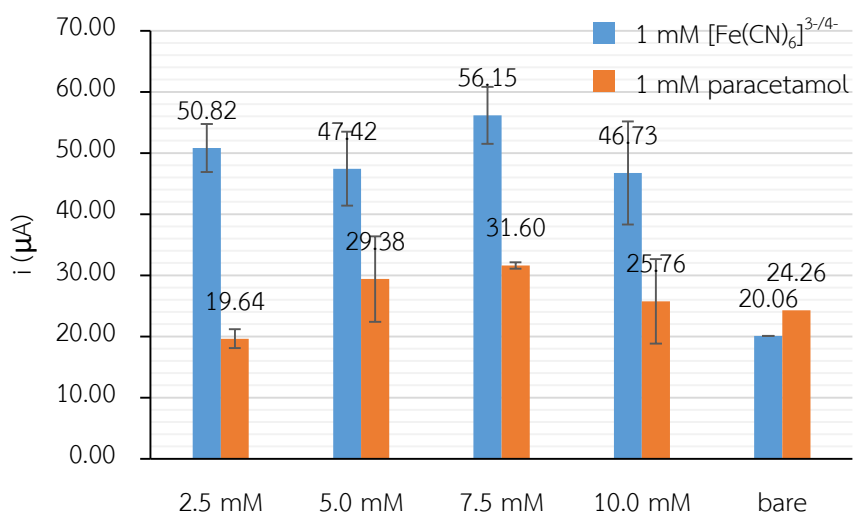
รูป 4.4 กราฟเปรียบเทียบกระแสฟิเคแอโนดิกของ 1 mM [Fe(CN)₆]^{3-/4-} ใน 0.1 M KCl และ 1 mM paracetamol ใน 0.1 M PBS pH 7.4 เมื่อใช้ขั้วไฟฟ้าที่ดัดแปรด้วยปฏิกิริยาพอลิเมอร์เรซินด้วยไฟฟ้าของ 5.0 mM EDOT ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ต่าง ๆ

เปรียบเทียบค่ากระแสฟิเคแอโนดิกของสารมาตรฐานแต่ละชนิด พบว่า ทั้ง [Fe(CN)₆]^{3-/4-} และพาราเซตามอลให้ผลสอดคล้องกัน นั่นคือ กระแสฟิเคแอโนดิกของขั้วไฟฟ้าที่ดัดแปรในภาวะกรดหรือกลางมีค่ามากกว่าขั้วไฟฟ้าที่ไม่ได้ดัดแปร แสดงให้เห็นว่า PEDOT เพิ่มสภาพไวของขั้วไฟฟ้าได้ ส่วนขั้วไฟฟ้าที่ดัดแปรในภาวะเบสนั้นไม่สามารถสังเกตฟิเคได้ ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองก่อนหน้า นอกจากนี้เมื่อพิจารณาตำแหน่งศักย์ไฟฟ้าของฟิเคแอโนดิก พบว่าขั้วไฟฟ้าที่ดัดแปรแล้วจะมีฟิเคแอโนดิกที่เลื่อนไปทางศักย์เป็นบวกน้อยลง แสดงว่าสารเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้เร็วกว่า และสำหรับขั้วไฟฟ้าดัดแปรจะสังเกตเห็นการเพิ่มขึ้นของกระแสที่วัดได้ในช่วงศักย์ตั้งแต่ +1.0 V เป็นต้นไป หลังฟิเค [Fe(CN)₆]^{3-/4-} หรือพาราเซตามอล ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้า²⁸ ที่อธิบายว่าเป็นฟิเคของปฏิกิริยาออกซิเดชันของ PEDOT ที่ตรึงอยู่บนขั้วไฟฟ้า และเมื่อเปรียบเทียบความสูงของฟิเคแอโนดิกกับแคโทดิก พบว่าปฏิกิริยารีดอกซ์ของ [Fe(CN)₆]^{3-/4-} ณ ขั้วไฟฟ้าดัดแปรเป็นแบบผันกลับได้ ในขณะที่พาราเซตามอลนั้นผันกลับไม่ได้

โดยสรุป ภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการเตรียม PEDOT จากปฏิกิริยาพอลิเมอร์เรซินของ EDOT คือ ทำในภาวะเป็นกลาง โดยใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ 0.1 M KCl ซึ่งจะใช้ในการทดลองต่อไป

4.1.2 ความเข้มข้นของ 3,4-ethylenedioxythiophene

ได้เตรียมสารละลาย EDOT ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ 0.1 M KCl โดยเปรียบเทียบค่าความเข้มข้นของ EDOT ได้แก่ 2.5 mM, 5.0 mM, 7.5 mM และ 10.0 mM จากนั้นนำมาดัดแปรขั้วไฟฟ้าโดยใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี อัตราการกวาดศักย์ 75 mV/s จำนวน 3 รอบ แล้วนำมาวัดสัญญาณไซคลิกโวลแทมเมตรีของ 1 mM [Fe(CN)₆]^{3-/4-} และ 1 mM paracetamol ได้ผลการทดลองดังรูป 4.5



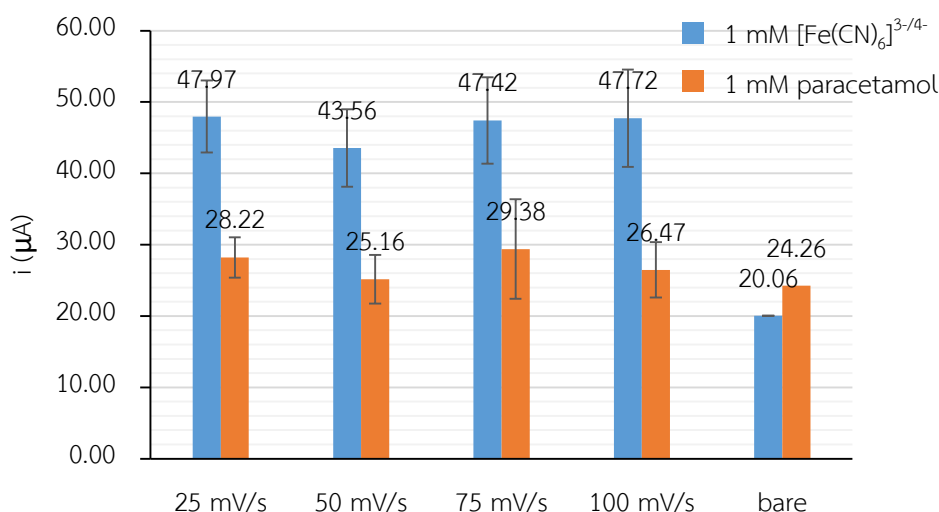
รูป 4.5 กราฟเปรียบเทียบกระแสพิกแอโนดิกของ 1 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ใน 0.1 M KCl และ 1 mM paracetamol ใน 0.1 M PBS pH 7.4 เมื่อใช้ขั้วไฟฟ้าที่ดัดแปรด้วยปฏิกิริยาพอลิเมอร์เซชันด้วยไฟฟ้าของสารละลาย EDOT ความเข้มข้นต่าง ๆ

เมื่อเปรียบเทียบค่ากระแสพิกแอโนดิกของ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ และพาราเซตามอล พบว่าให้ผลการทดลองสอดคล้องกัน นั่นคือเมื่อเริ่มเพิ่มความเข้มข้นของ EDOT จาก 2.5 mM กระแสแอโนดิกที่วัดได้มีค่าเพิ่มขึ้น เนื่องจากปริมาณ PEDOT ที่ตรึงอยู่บนขั้วไฟฟ้าเพิ่มขึ้น ทำให้เกิดการนำไฟฟ้าได้ดีขึ้น จนกระทั่งถึงจุดสูงสุดที่ค่าความเข้มข้น 7.5 mM EDOT หลังจากนั้นเมื่อเพิ่มความเข้มข้นเป็น 10.0 mM กระแสที่วัดได้มีค่าต่ำลง ทั้งนี้เนื่องจากแม้พอลิเมอร์จะเพิ่มการนำไฟฟ้าได้ แต่หากเกิดพอลิเมอร์บนขั้วไฟฟ้ามากเกินไป จนเกิดความหนาจะทำให้การนำอิเล็กตรอนเป็นไปได้ยากขึ้น กระแสที่วัดได้จึงต่ำลง

อย่างไรก็ตาม ผู้วิจัยสังเกตว่าสามารถเตรียมสารละลาย EDOT ที่มีความเข้มข้นตั้งแต่ 7.5 mM ขึ้นไปให้เป็นเนื้อเดียวกันหมดได้ยาก เนื่องจาก EDOT มีสภาพการละลายในน้ำค่อนข้างต่ำ ดังนั้นจึงตัดสินใจใช้ EDOT ความเข้มข้น 5.0 mM ใน 0.1 M KCl สำหรับการดัดแปรขั้วไฟฟ้าในการทดลองต่อไป

4.1.3 อัตราและจำนวนรอบของการกวาดศักย์ไฟฟ้า

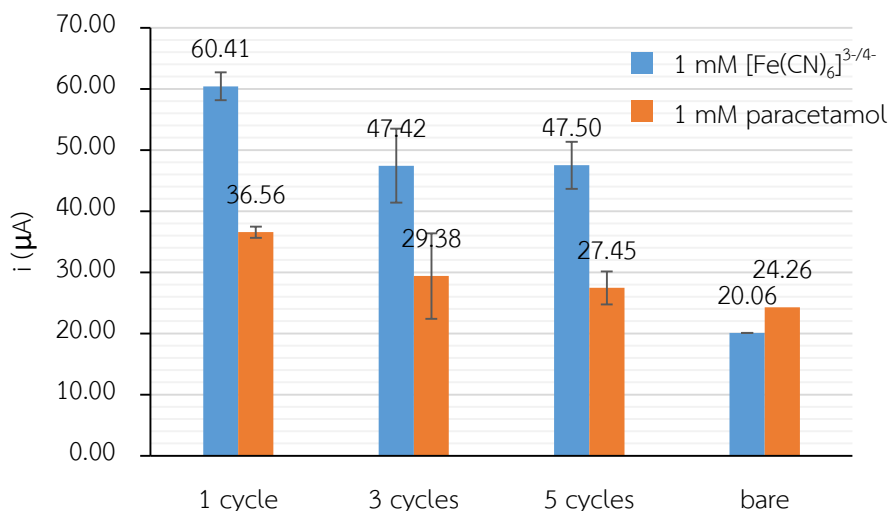
ได้เตรียมสารละลาย 5.0 mM EDOT ใน 0.1 M KCl สำหรับการดัดแปรขั้วไฟฟ้า โดยศึกษาตัวแปรที่เกี่ยวข้องกับสัญญาณไซคลิกโวลแทมเมตรีที่ให้แก่ระบบในการดัดแปรขั้วไฟฟ้า ในลำดับแรกเริ่มจากการศึกษาอัตราการกวาดศักย์ไฟฟ้า โดยเปลี่ยนค่าระหว่าง 25 mV/s, 50 mV/s, 75 mV/s และ 100 mV/s ตามลำดับ โดยกวาดศักย์ไฟฟ้าจำนวน 3 รอบ แล้วนำมาวัดสัญญาณไซคลิกโวลแทมเมตรีของ 1 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ และ 1 mM paracetamol ได้ผลการทดลองดังรูป 4.6



รูป 4.6 กราฟเปรียบเทียบกระแสฟิสิกแอโนดิกของ 1 mM [Fe(CN)₆]^{3-/4-} ใน 0.1 M KCl และ 1 mM paracetamol ใน 0.1 M PBS pH 7.4 เมื่อใช้ขั้วไฟฟ้าที่ดัดแปรด้วยปฏิกิริยาพอลิเมอร์เรซินด้วยไฟฟ้าของ 5.0 mM EDOT ใน 0.1 M KCl ด้วยอัตราการกวาดศักย์ไฟฟ้าต่าง ๆ

จากผลการทดลองจะเห็นว่ากระแสฟิสิกแอโนดิกของ [Fe(CN)₆]^{3-/4-} มีค่าไม่เปลี่ยนแปลงมากนักเมื่อเปลี่ยนอัตราการกวาดศักย์ไฟฟ้า จึงพิจารณากระแสฟิสิกแอโนดิกของพาราเซตามอล ซึ่งพบว่าที่อัตราการกวาดศักย์ไฟฟ้า 75 mV/s จะให้ขั้วไฟฟ้าที่ดัดแปรที่มีสภาพไวสูงที่สุด ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากอัตราการกวาดศักย์ที่สูงกว่านี้จะทำให้พอลิเมอร์ที่ได้มีความยาวน้อยลงเนื่องจากมีระยะเวลาของการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์เรซินน้อยกว่า จึงทำให้น้ำไฟฟ้าได้น้อยลง ในขณะที่การใช้อัตราการกวาดศักย์ที่ต่ำเกินไปจะส่งผลให้ชั้นพอลิเมอร์บนขั้วไฟฟ้ามีความหนาเกินไปเนื่องจากปฏิกิริยาเกิดได้มาก ทำให้การนำไฟฟ้าลดลงเช่นกัน ดังนั้นจึงเลือกใช้อัตราการกวาดศักย์ไฟฟ้า 75 mV/s ในการทดลองต่อไป

ต่อมาพิจารณาการเปลี่ยนจำนวนรอบของการกวาดศักย์ไฟฟ้าระหว่างการดัดแปรขั้วไฟฟ้า 1, 3 และ 5 รอบ ตามลำดับ โดยใช้อัตราการกวาดศักย์ 75 mV/s แล้วนำมาวัดสัญญาณไซคลิกโวลแทมเมตรีของ 1 mM [Fe(CN)₆]^{3-/4-} และ 1 mM paracetamol ได้ผลการทดลองดังรูป 4.7 โดยจากการทดลอง การดัดแปรขั้วไฟฟ้าโดยปฏิกิริยาพอลิเมอร์เรซินด้วยไฟฟ้าของ EDOT โดยการกวาดศักย์เพียง 1 รอบจะให้กระแสฟิสิกแอโนดิกของ [Fe(CN)₆]^{3-/4-} และพาราเซตามอลมากที่สุด และเมื่อเพิ่มรอบการกวาดศักย์ไฟฟ้า กระแสฟิสิกแอโนดิกของสารทั้งสองจะลดลง อาจเนื่องมาจากการกวาดศักย์ไฟฟ้าหลายรอบจะทำให้เกิดพอลิเมอร์บนขั้วไฟฟ้ามากขึ้น แม้จะเพิ่มการนำไฟฟ้าแต่ก็มีความหนาของชั้นพอลิเมอร์มากขึ้น จึงทำให้กระแสที่วัดได้ลดลง อย่างไรก็ตาม โดยปกติการสังเคราะห์พอลิเมอร์โดยปฏิกิริยาพอลิเมอร์เรซินด้วยไฟฟ้ามักกวาดศักย์ไฟฟ้าหลายรอบ เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาได้อย่างสมบูรณ์มากยิ่งขึ้น และให้พอลิเมอร์ที่ดัดแปรตรงอยู่บนขั้วไฟฟ้าได้ดี ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกกวาดศักย์ไฟฟ้าเป็นจำนวน 3 รอบ เพื่อใช้ดัดแปรขั้วไฟฟ้า



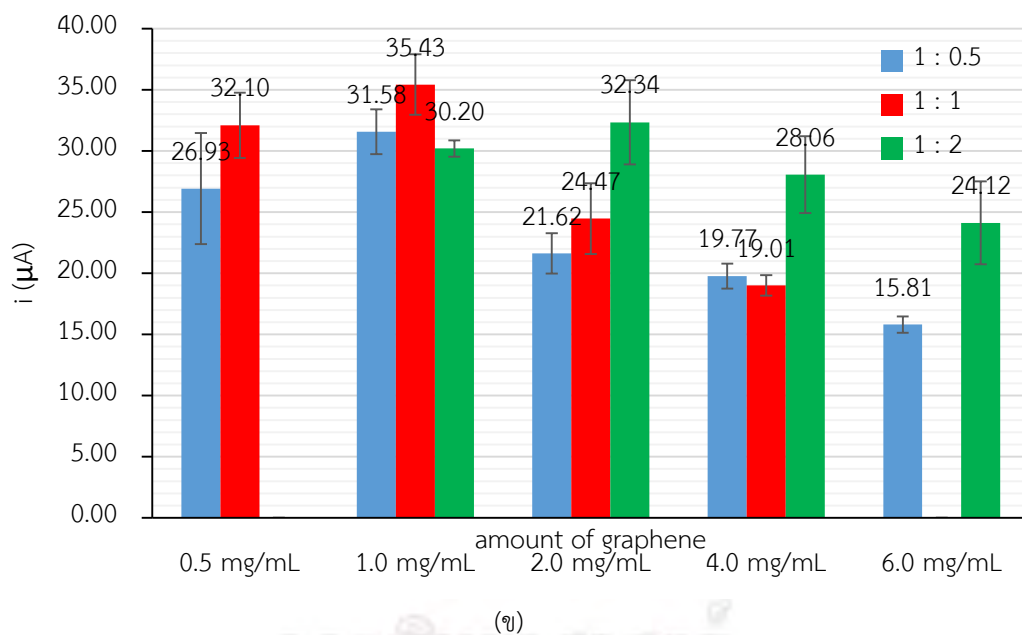
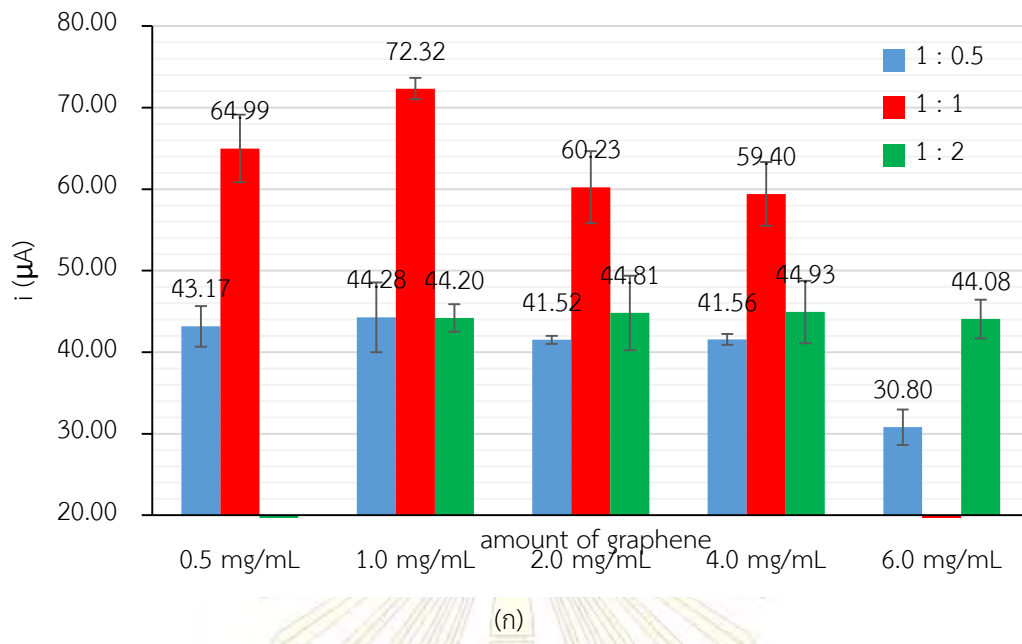
รูป 4.7 กราฟเปรียบเทียบกระแสฟิสิกแอโนดิกของ 1 mM [Fe(CN)₆]^{3-/4-} ใน 0.1 M KCl และ 1 mM paracetamol ใน 0.1 M PBS pH 7.4 เมื่อใช้ขั้วไฟฟ้าที่ดัดแปรด้วยปฏิกิริยาพอลิเมอร์เรซินด้วยไฟฟ้าของ 5.0 mM EDOT ใน 0.1 M KCl ด้วยจำนวนรอบการกวาดศักย์ไฟฟ้าต่าง ๆ

4.1.4 ความเข้มข้นของกราฟีนและ polyvinylpyrrolidone

ได้เตรียมสารผสมของกราฟีนและ PVP ที่อัตราส่วนและความเข้มข้นต่าง ๆ ผสมกับ สารละลาย 5.0 mM EDOT ใน 0.1 M KCl แล้วนำมาสารผสมที่ได้มาดัดแปรขั้วไฟฟ้าด้วยเทคนิคไซคลิก โวลแทมเมตรี โดยใช้อัตราและจำนวนรอบการกวาดศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมที่สุด จากนั้นนำขั้วไฟฟ้าที่ดัดแปร ด้วยสารละลายผสมที่มีความเข้มข้นของกราฟีนและ PVP ต่าง ๆ มาทดสอบสัญญาณไซคลิกโวลแทมเมตรี ของ 1 mM [Fe(CN)₆]^{3-/4-} และ 1 mM paracetamol ได้ผลการทดลองดังรูป 4.8

พิจารณาการเปลี่ยนอัตราส่วนความเข้มข้นของกราฟีน : PVP พบว่าที่อัตราส่วน 1 : 1 จะให้ สภาพไวที่สุดเมื่อเทียบกับอัตราส่วนกราฟีน : PVP ที่มากหรือน้อยกว่านี้ เนื่องจากในกรณีที่ใช้ PVP น้อย เกินไปจะแยกชั้นกราฟีนได้ไม่เพียงพอ ส่งผลให้ประสิทธิภาพการนำไฟฟ้าไม่เพิ่มขึ้นเท่าที่ควร อย่างไรก็ตาม แม้ PVP จะทำหน้าที่เป็นสารให้ความเสถียร สามารถแยกกราฟีนไม่ให้กลับมารวมตัวเป็นชั้นได้ แต่ PVP เป็น พอลิเมอร์ที่ไม่นำไฟฟ้า PVP จึงอาจถูกตรึงบนขั้วไฟฟ้าร่วมกับกราฟีนและ PEDOT ดังนั้นการใช้ปริมาณ PVP ที่สูงเกินไปจึงทำให้ขั้วไฟฟ้านำไฟฟ้าได้น้อยลง โดยสังเกตผลได้ชัดเมื่อนำขั้วไฟฟ้าไปทดสอบกับ [Fe(CN)₆]^{3-/4-} ดังนั้นอัตราส่วนที่เหมาะสมของกราฟีน : PVP ที่ใช้ดัดแปรขั้วไฟฟ้าคือ 1 : 1

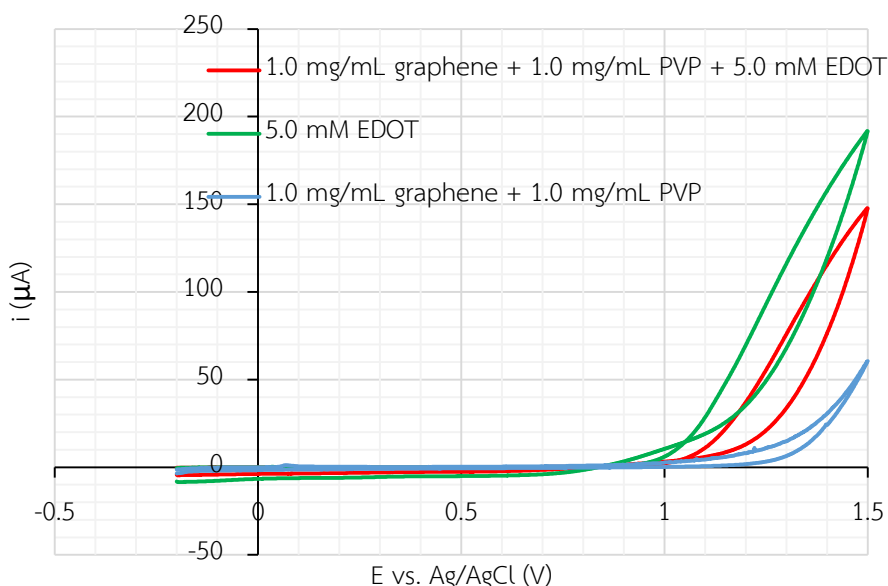
ต่อมาพิจารณาการนำไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าดัดแปรเมื่อเปลี่ยนปริมาณกราฟีน พบว่าการใช้ ความเข้มข้นของกราฟีน 1.0 mg/mL จะทำให้ได้ขั้วไฟฟ้าดัดแปรที่มีสภาพไวสูงสุด เนื่องจากปริมาณกราฟีน ที่มากขึ้นจะส่งผลให้การนำไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าสูงขึ้น แต่ความเข้มข้นของกราฟีนที่สูงเกินไปจะเพิ่มโอกาสใน การกลับมารวมตัวกันเป็นชั้น แม้จะมี PVP ในสารละลายผสมก็ตาม ดังนั้นความเข้มข้นของกราฟีนที่ เหมาะสมคือ 1.0 mg/mL



รูป 4.8 กราฟเปรียบเทียบกระแสฟิสิกแอโนดิกของ (ก) 1 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ใน 0.1 M KCl และ (ข) 1 mM paracetamol ใน 0.1 M PBS pH 7.4 เมื่อใช้ขั้วไฟฟ้าดัดแปรด้วยกราฟีนและ PVP ความเข้มข้นและอัตราส่วนต่างๆ และ 5.0 mM EDOT ใน 0.1 M KCl (ข้อมูลที่ไม่ได้แสดงคือไม่ได้ทำการทดลอง)

โดยสรุป ภาวะที่เหมาะสมที่สุดต่อการดัดแปรขั้วไฟฟ้าด้วยนาโนคอมโพสิตของกราฟีนและ PEDOT คือ สารละลายผสม 5.0 mM EDOT, 1.0 mg/mL graphene และ 1.0 mg/mL PVP โดยใช้ 0.1 M KCl เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์

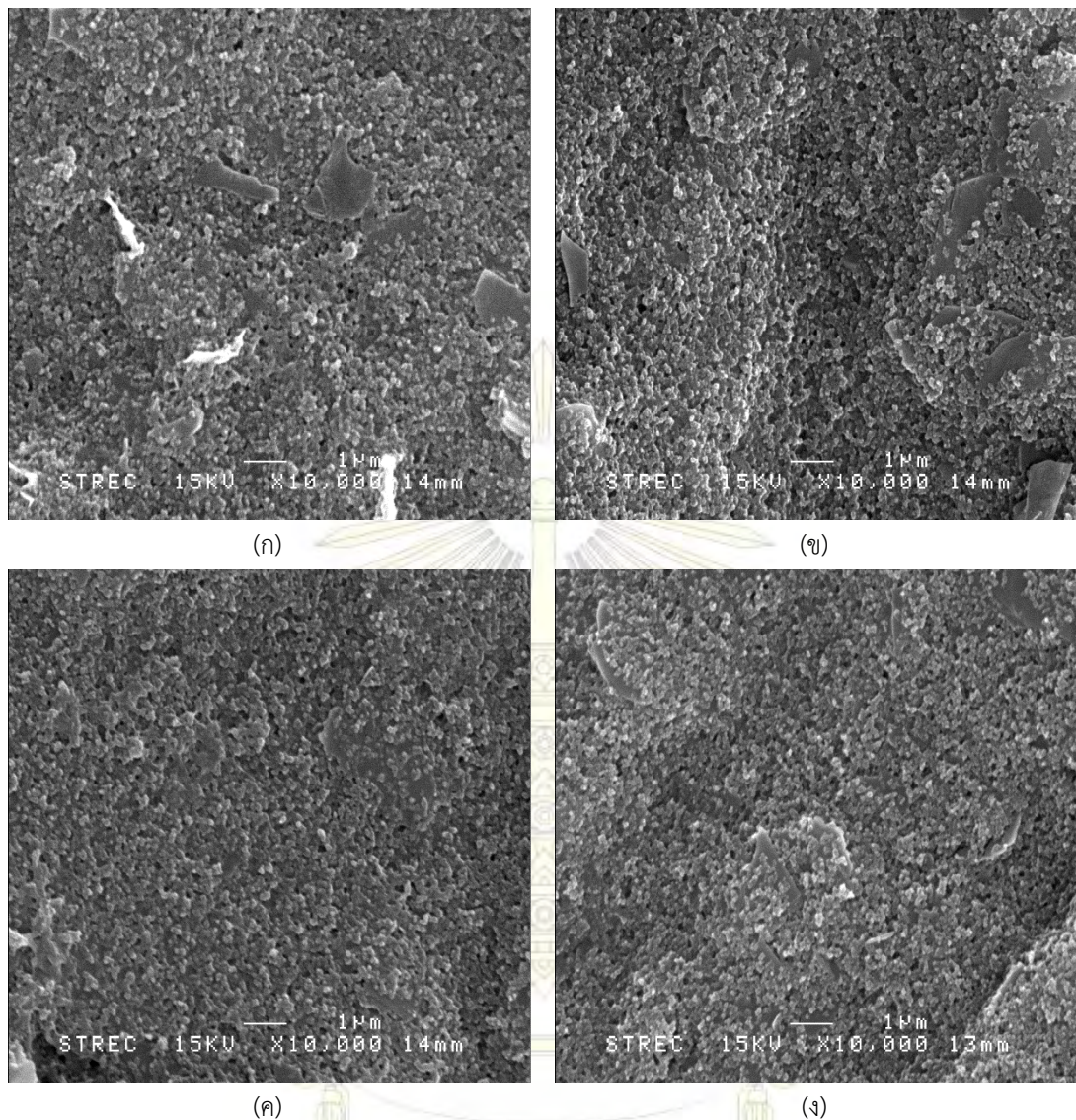
รูป 4.9 แสดงการเปรียบเทียบไซคลิกโวลแทมโมแกรมของการกวาดศักย์รอบแรกที่บ้านทิกได้ในระหว่างการดัดแปรขั้วไฟฟ้า เมื่อเปรียบเทียบโวลแทมโมแกรมระหว่างการใช้สารละลายผสมกราฟีนและ EDOT กับเมื่อใช้ EDOT ดัดแปรขั้วไฟฟ้าเพียงอย่างเดียว พบว่าได้รูปร่างลักษณะของพีคไม่ต่างกันมากนัก โดยเมื่อเติมกราฟีนและ PVP ลงไปพบว่ากระแสจากการดัดแปรขั้วไฟฟ้าลดลงไปเล็กน้อย ทั้งนี้อาจเนื่องจากพีคที่เกิดขึ้นเป็นพีคจากปฏิกิริยาของ EDOT แต่เมื่อในสารละลายมีกราฟีนด้วย จึงทำให้บริเวณผิวหน้าขั้วมี EDOT น้อยลงเพราะมีกราฟีนและ PVP อยู่ด้วย ปริมาณ EDOT จึงลดลง ทำให้พีคที่เกิดขึ้นมีความสูงลดลง โดยจะเห็นจากโวลแทมโมแกรมจากการดัดแปรขั้วไฟฟ้าด้วยกราฟีนเพียงอย่างเดียวที่มีความสูงน้อยมาก เพราะการสะสมด้วยไฟฟ้าของกราฟีนนั้นไม่เกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ จึงไม่ทำให้เกิดพีคในโวลแทมโมแกรม



รูป 4.9 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมจากการดัดแปรขั้วไฟฟ้าโดยใช้สารละลายผสมของกราฟีนและ EDOT หรือกราฟีน หรือ EDOT

4.1.5 ลักษณะสัณฐานวิทยาและการนำไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าดัดแปร

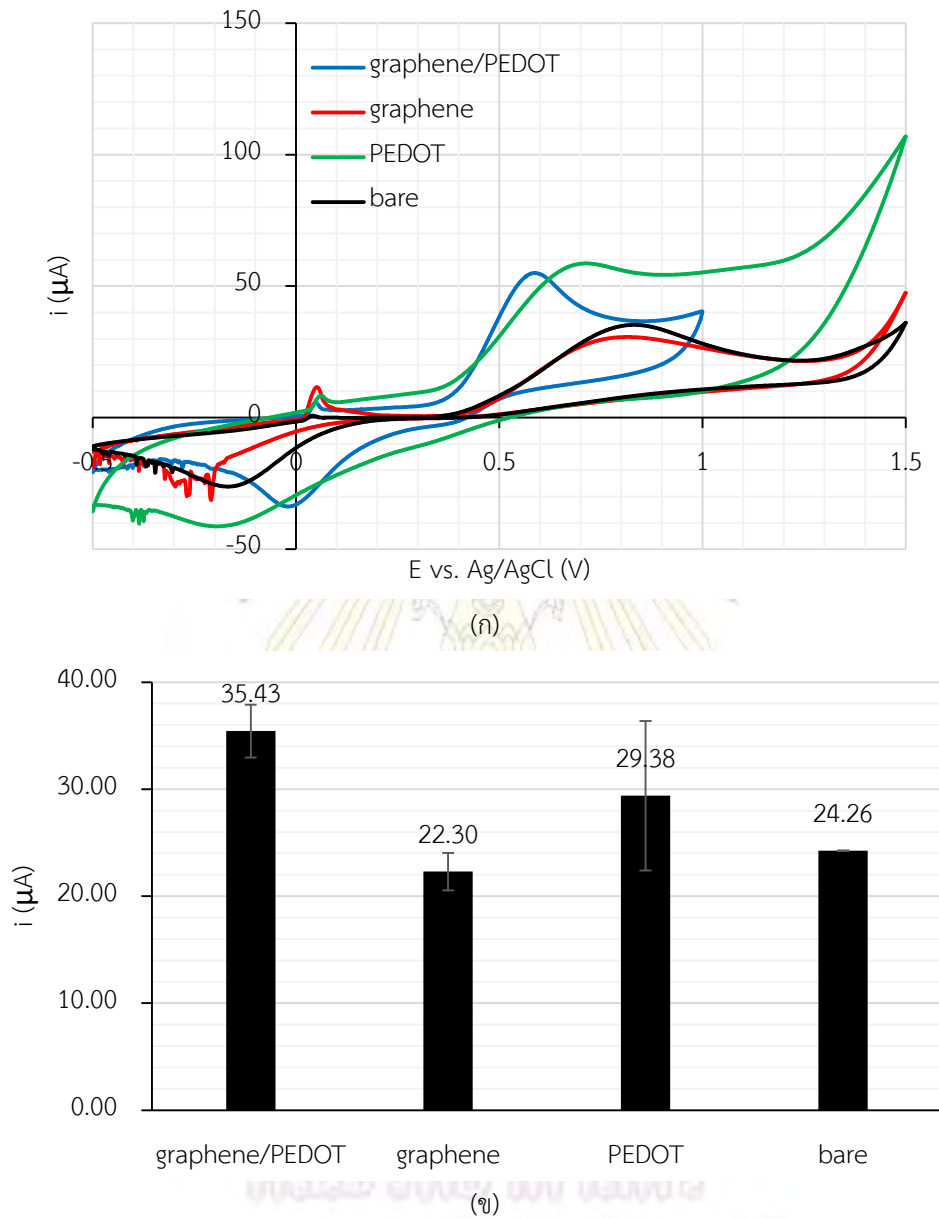
พิจารณาเปรียบเทียบภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของขั้วไฟฟ้าแต่ละชนิด ได้แก่ ขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนที่ดัดแปรด้วยนาโนคอมโพสิตของกราฟีนและ PEDOT กับขั้วไฟฟ้าที่ดัดแปรด้วยกราฟีน ขั้วไฟฟ้าที่ดัดแปรด้วย PEDOT และขั้วไฟฟ้าที่ไม่ได้ดัดแปร ดังรูป 4.10



รูป 4.10 ภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดกำลังขยาย 10,000 เท่า ของ (ก) ขั้วไฟฟ้าตัดแปรด้วย กราฟีน/PEDOT (ข) ขั้วไฟฟ้าตัดแปรด้วยกราฟีน (ค) ขั้วไฟฟ้าตัดแปรด้วย PEDOT (ง) ขั้วไฟฟ้าไม่ตัดแปร

จะเห็นว่าขั้วไฟฟ้ามีลักษณะขรุขระและเต็มไปด้วยอนุภาคขนาดเล็ก ซึ่งเป็นอนุภาคของหมึก คาร์บอนที่ใช้เตรียมขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน จากนั้นพิจารณา รูป 4.10 (ข) ที่มีแผ่นสี่เหลี่ยมขนาดเล็ก กระจายอยู่บนอนุภาคขนาดเล็กข้างต้น ซึ่งน่าจะเป็นแผ่นกราฟีนจากกระบวนการตัดแปรโดยการสะสมด้วย ไฟฟ้า ส่วนรูป 4.10 (ค) จะสังเกตเห็นว่ามีแผ่นบาง ๆ ขรุขระเล็กน้อยปนอยู่ในอนุภาคกลมขนาดเล็ก สันนิษฐานว่าเป็นพอลิเมอร์ PEDOT ที่ได้จากปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันด้วยไฟฟ้า ลักษณะทั้งสองประการนี้ สามารถพบได้ในขั้วไฟฟ้าที่ตัดแปรด้วยนาโนคอมโพสิตของกราฟีนและ PEDOT ดังรูป 4.10 (ก) จึงสามารถ ยืนยันได้ว่ากระบวนการที่เสนอสามารถใช้ตัดแปรขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนให้กราฟีนและ PEDOT ตรึงบนขั้วได้

ต่อมาพิจารณารูป 4.11 เปรียบเทียบไซคลิกโวลแทมโมแกรมและความสูงของพีคแอนอดิกจาก
 ชั่วไฟฟ้าทั้งสี่ชนิด เมื่อนำไปทดสอบกับสารละลาย 1 mM paracetamol ในบัฟเฟอร์ 0.1 M PBS pH 7.4



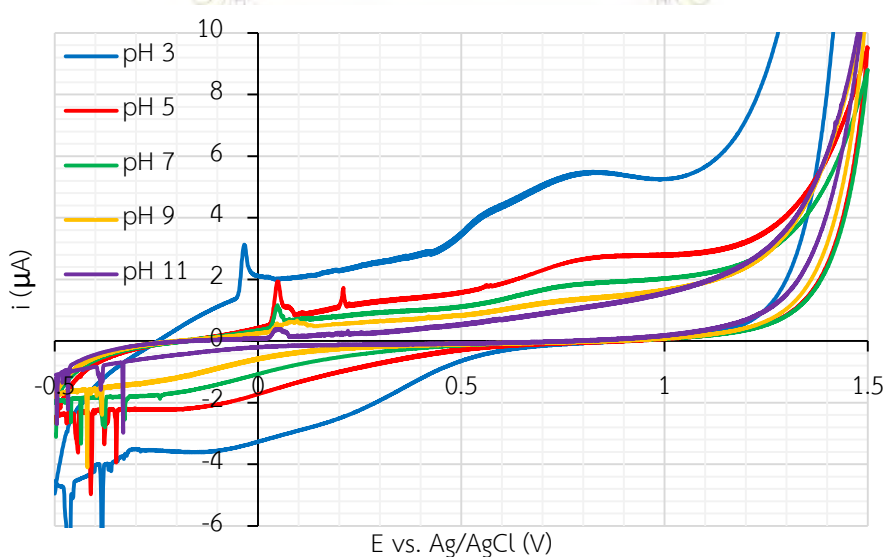
รูป 4.11 (ก) ไซคลิกโวลแทมโมแกรม (ข) กราฟเปรียบเทียบกระแสพีคแอนอดิกของ 1 mM paracetamol ใน 0.1 M PBS pH 7.4 เมื่อใช้ขั้วไฟฟ้าต่าง ๆ

เมื่อเปรียบเทียบค่ากระแสฟิสิกแอโนดิกของพาราเซตามอล ขั้วไฟฟ้าที่ดัดแปรด้วยกราฟีนและ PEDOT ให้กระแสแอโนดิกมากที่สุด มากกว่าเมื่อใช้กราฟีนหรือ PEDOT ดัดแปรขั้วไฟฟ้าเพียงอย่างเดียว ดังนั้นจะเห็นว่าการใช้นาโนคอมโพสิตจะช่วยเสริมประสิทธิภาพของวัสดุที่ใช้ดัดแปรขั้วไฟฟ้าทั้งสองชนิด โดยขั้วไฟฟ้าดัดแปรนี้ยังให้กระแสแอโนดิกมากกว่าขั้วไฟฟ้าที่ไม่ได้ดัดแปรเป็น 1.5 เท่า โดยประมาณ และเมื่อพิจารณาตำแหน่งของพีคแอโนดิกเมื่อใช้ขั้วไฟฟ้าแต่ละชนิด พบว่าสามารถเรียงลำดับตำแหน่งของพีคจากศักย์ต่ำไปสูงได้ คือ ขั้วไฟฟ้าดัดแปรด้วยกราฟีนและ PEDOT (+0.588 V) ขั้วไฟฟ้าดัดแปรด้วย PEDOT (+0.672 V) ขั้วไฟฟ้าดัดแปรด้วยกราฟีน (+0.767 V) และขั้วไฟฟ้าที่ไม่ได้ดัดแปร (+0.780 V) และตำแหน่งพีคแอโนดิกและแคโทดิกเลื่อนเข้ามาใกล้กันมากขึ้น แสดงให้เห็นว่าการดัดแปรขั้วไฟฟ้าสามารถเพิ่มการนำไฟฟ้า และช่วยให้ปฏิกิริยาออกซิเดชันของพาราเซตามอลเกิดได้ง่ายขึ้น และมีความผันกลับได้มากขึ้นอีกด้วย

4.2 ภาวะที่เหมาะสมที่สุดต่อการวิเคราะห์ปริมาณพาราเซตามอลด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี

4.2.1 ค่า pH ของสารละลายตัวอย่าง

เตรียมสารละลาย 10 μM paracetamol ใน PBS buffer pH 3, 5, 7, 9 และ 11 แล้วทดลองไซคลิกโวลแทมเมตรีเพื่อพิจารณาปฏิกิริยารีดอกซ์ของพาราเซตามอล ณ ภาวะ pH ต่าง ๆ โดยใช้ขั้วไฟฟ้าที่ดัดแปรด้วยนาโนคอมโพสิตของกราฟีนและ PEDOT ภาวะที่เหมาะสมที่สุด รูป 4.12 แสดงส่วนหนึ่งของไซคลิกโวลแทมโมแกรมที่บันทึกได้



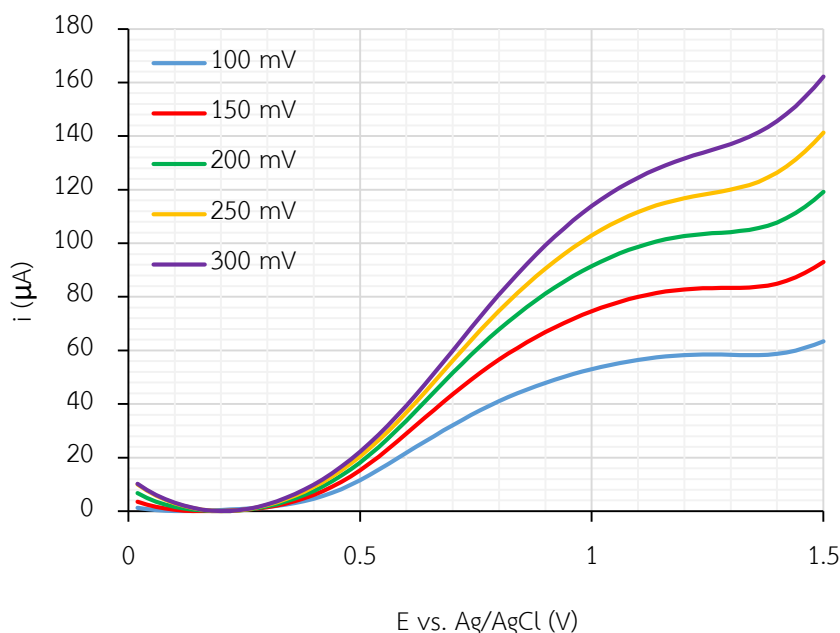
รูป 4.12 ส่วนหนึ่งของไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ 10 μM paracetamol ใน 0.1 M PBS pH 3, 5, 7, 9, 11 ที่ขั้วไฟฟ้าดัดแปร

จากผลการทดลองจะเห็นว่าเมื่อลดค่า pH ลง ตำแหน่งพีคแอนโอดิกของพาราเซตามอลจะเลื่อนไปทางบวกมากขึ้น ซึ่งเป็นลักษณะทั่วไปของปฏิกิริยาออกซิเดชันที่มีการให้โปรตอน ตามสมการของเนินสต์ หรืออาจอธิบายได้ว่าปฏิกิริยาเกิดได้ยากขึ้นเมื่อลด pH ลง เนื่องจากในระบบมีโปรตอนมากอยู่แล้ว สมดุลจึงเลื่อนไปในทางที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ยากขึ้น นอกจากนี้ เมื่อพิจารณากระแสพีคแอนโอดิกของพาราเซตามอลในสารละลาย pH ต่าง ๆ พบว่ากระแสมีค่าลดลงเมื่อเพิ่ม pH ซึ่งเกิดขึ้นจากปฏิกิริยาการแยกสลายด้วยน้ำ (hydrolysis) ที่พันธะเอไมด์ของพาราเซตามอล ทำให้เหลือพาราเซตามอลที่สามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้น้อยลง

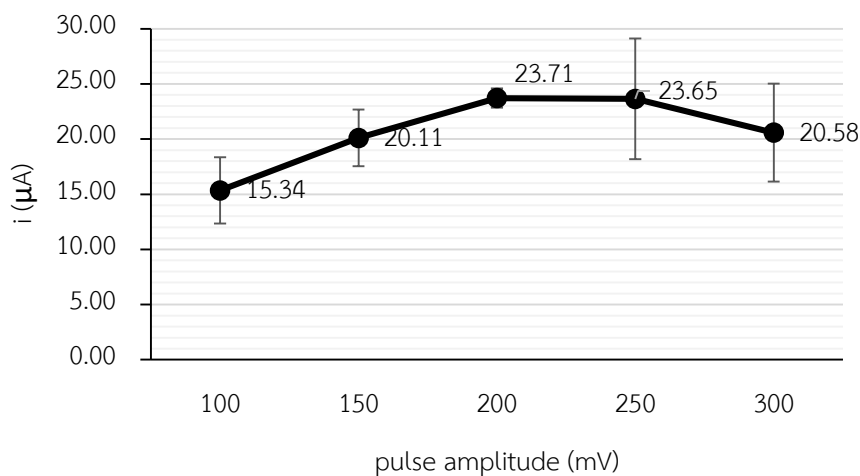
อย่างไรก็ตาม ในงานวิจัยนี้ผู้วิจัยต้องการนำข้อไฟฟ้าที่ได้ไปประยุกต์ใช้กับตัวอย่างจริงที่มีค่า pH ที่ใกล้เคียงภาวะเป็นกลางหรือภาวะทางสรีรวิทยา จึงเลือกใช้บัฟเฟอร์ PBS pH 7.4 ในการเตรียมสารละลายตัวอย่างต่อไป

4.2.2 แอมพลิจูดของพัลส์ ศักย์ขั้นบันได และความถี่ของสแควร์เวฟ

นำข้อไฟฟ้าที่ตัดแปรด้วยกราฟีนและ PEDOT มาวัดสัญญาณของ 1 mM paracetamol ใน PBS pH 7.4 โดยใช้เทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี เพื่อหาพารามิเตอร์ที่เหมาะสมที่สุด โดยเริ่มจากการศึกษาค่าแอมพลิจูดของพัลส์สแควร์เวฟตั้งแต่ 100–300 mV โดยใช้ศักย์ขั้นบันไดคงที่ 20 mV และความถี่สแควร์เวฟคงที่ 50 Hz ได้โวลแทมโมแกรมและค่ากระแสพีคดังรูป 4.13 และ 4.14 ตามลำดับ



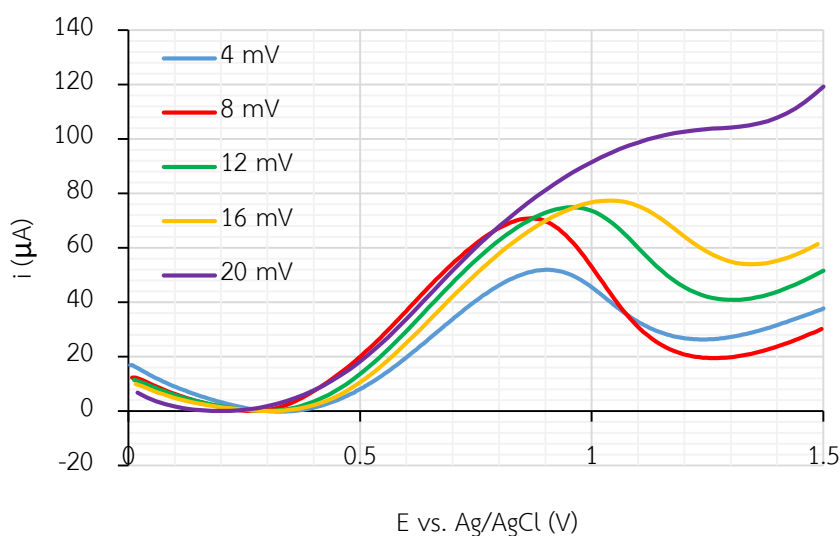
รูป 4.13 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมที่ปรับพื้นหลังแล้วของ 1 mM paracetamol ใน 0.1 M PBS pH 7.4 เมื่อใช้ข้อไฟฟ้าตัดแปร โดยเปลี่ยนค่าแอมพลิจูดของสแควร์เวฟ



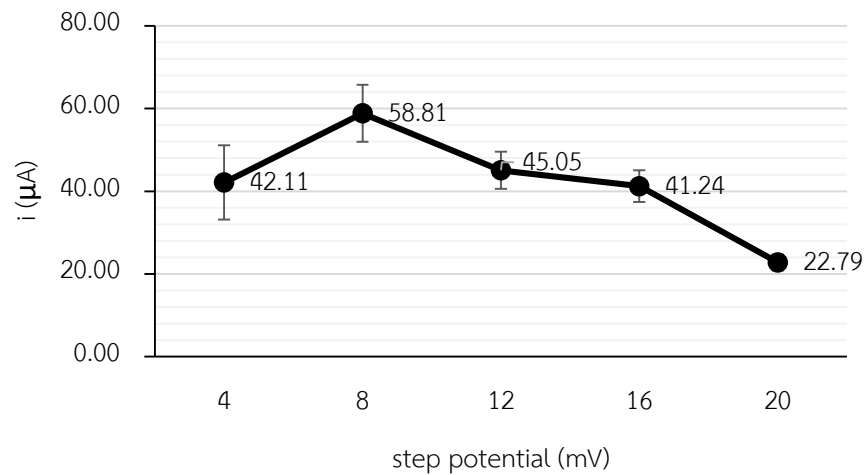
รูป 4.14 กราฟเปรียบเทียบกระแสฟิสิกของ 1 mM paracetamol ใน 0.1 M PBS pH 7.4 เมื่อใช้ขั้วไฟฟ้าดัดแปร โดยเปลี่ยนค่าแอมพลิจูดของสแควร์เวฟ

จะเห็นว่าเมื่อเพิ่มศักย์แอมพลิจูดจาก 100 mV กระแสฟิสิกของพาราเซตามอลจะเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ จนถึง 200–250 mV ซึ่งมีค่ากระแสใกล้เคียงกันมาก ก่อนจะลดลงเมื่อเพิ่มศักย์เป็น 300 mV ดังนั้นจะเลือกใช้ศักย์แอมพลิจูด 200 mV ในการทดลองต่อไป

ต่อมาศึกษาศักย์ขั้นบันไดที่เหมาะสมที่สุด ระหว่าง 4–20 mV โดยการใช้สแควร์เวฟแอมพลิจูดคงที่ 200 mV และความถี่คงที่ 50 Hz วัดสัญญาณของ 1 mM paracetamol บนขั้วไฟฟ้าดัดแปร จะได้ผลการทดลองดังรูป 4.15 และ 4.16



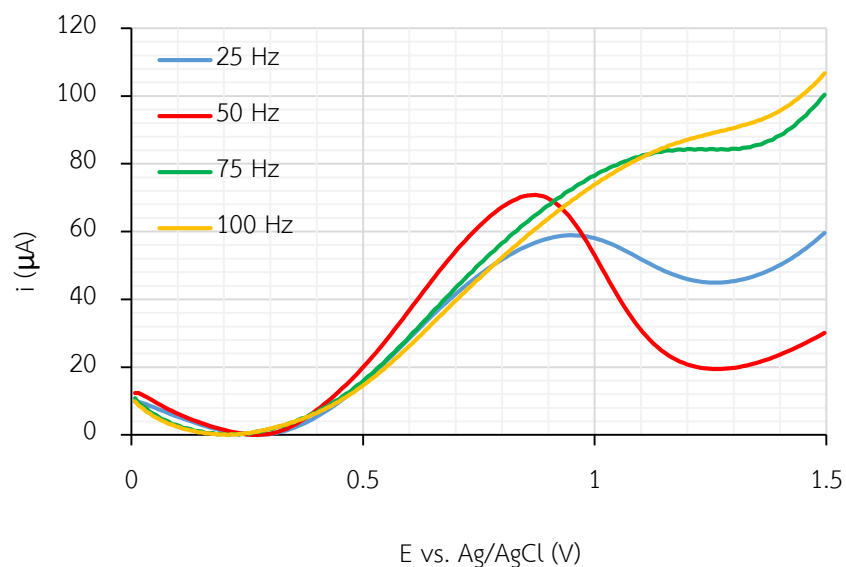
รูป 4.15 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมที่ปรับพื้นหลังแล้วของ 1 mM paracetamol ใน 0.1 M PBS pH 7.4 เมื่อใช้ขั้วไฟฟ้าดัดแปร โดยเปลี่ยนค่าศักย์ขั้นบันได



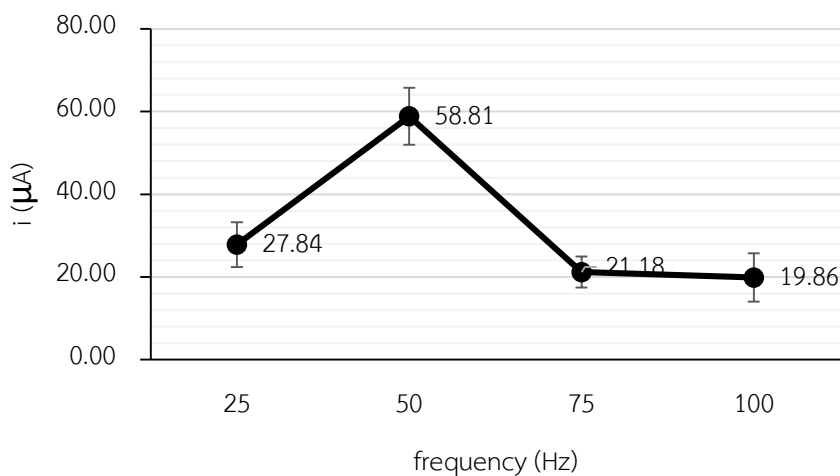
รูป 4.16 กราฟเปรียบเทียบกระแสฟิคของ 1 mM paracetamol ใน 0.1 M PBS pH 7.4 เมื่อใช้ขั้วไฟฟ้าดัดแปร โดยเปลี่ยนค่าศักย์ขั้นบันได

จะเห็นว่าการใช้ศักย์ขั้นบันไดเท่ากับ 8 mV จะให้กระแสสัญญาณของพาราเซตามอลใน โวลแทมโมแกรมได้มากที่สุด โดยเพิ่มขึ้นมากจากเมื่อใช้ศักย์ขั้นบันได 4 mV และเมื่อเพิ่มศักย์ขั้นบันไดต่อไป ความสูงของพีคจะลดลง และพีคที่ได้จะมีความกว้างมากยิ่งขึ้น ทำให้วิเคราะห์สัญญาณได้ชัดเจนน้อยลง ดังนั้นจึงเลือกใช้ศักย์ขั้นบันได 8 mV ในการทดลองต่อไป

ส่วนสุดท้ายจะพิจารณาความถี่ของพัลส์สแควร์เวฟที่ให้แก่ระบบ ระหว่าง 25–100 Hz โดยใช้ แอมพลิจูดของพัลส์คงที่ 200 mV และศักย์ขั้นบันไดคงที่ 8 mV วัดสัญญาณของ 1 mM paracetamol



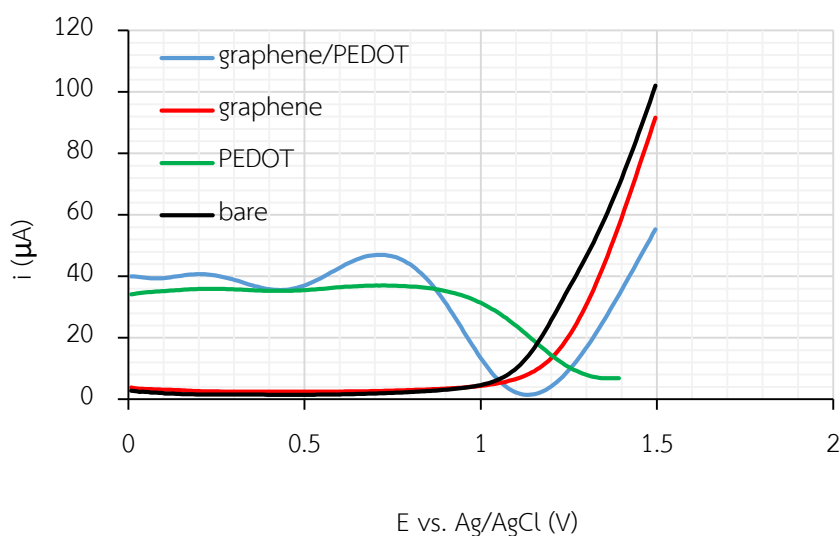
รูป 4.17 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมที่ปรับพื้นหลังแล้วของ 1 mM paracetamol ใน 0.1 M PBS pH 7.4 เมื่อใช้ ขั้วไฟฟ้าดัดแปร โดยเปลี่ยนค่าความถี่ของพัลส์



รูป 4.18 กราฟเปรียบเทียบกระแสฟิสิกของ 1 mM paracetamol ใน 0.1 M PBS pH 7.4 เมื่อใช้ขั้วไฟฟ้าตัดแปร โดยเปลี่ยนค่าความถี่ของพัลส์

จากผลการทดลองดังรูป 4.17 และ 4.18 จะเห็นว่า การใช้ความถี่ของสแควร์เวฟพัลส์ 50 Hz จะได้สัญญาณกระแสฟิสิกของพาราเซตามอลสูงสุดเมื่อเทียบกับความถี่อื่นและฟิสิกมีลักษณะแคบที่สุด ดังนั้น จึงจะใช้ความถี่ของสแควร์เวฟพัลส์ 50 Hz ในการวิเคราะห์ปริมาณพาราเซตามอลต่อไป

โดยสรุป พารามิเตอร์ของสัญญาณสแควร์เวฟโวลแทมเมตรีที่เหมาะสมที่สุดต่อการวิเคราะห์ ปริมาณพาราเซตามอล คือ แอมพลิจูดของพัลส์ 200 mV ศักย์ขั้นบันได 8 mV และความถี่ของพัลส์ 50 Hz รูป 4.19 แสดงการเปรียบเทียบการใช้ขั้วไฟฟ้าชนิดต่าง ๆ ทดลองสแควร์เวฟโวลแทมเมตรีของสารละลาย 500 nM paracetamol ณ ภาวะที่เหมาะสมที่สุด ซึ่งจะเห็นว่า การใช้ขั้วไฟฟ้าตัดแปรด้วยนาโนคอมโพสิตที่ เสนอในงานวิจัยนี้ทำให้ได้ฟิสิกของพาราเซตามอลอย่างชัดเจน

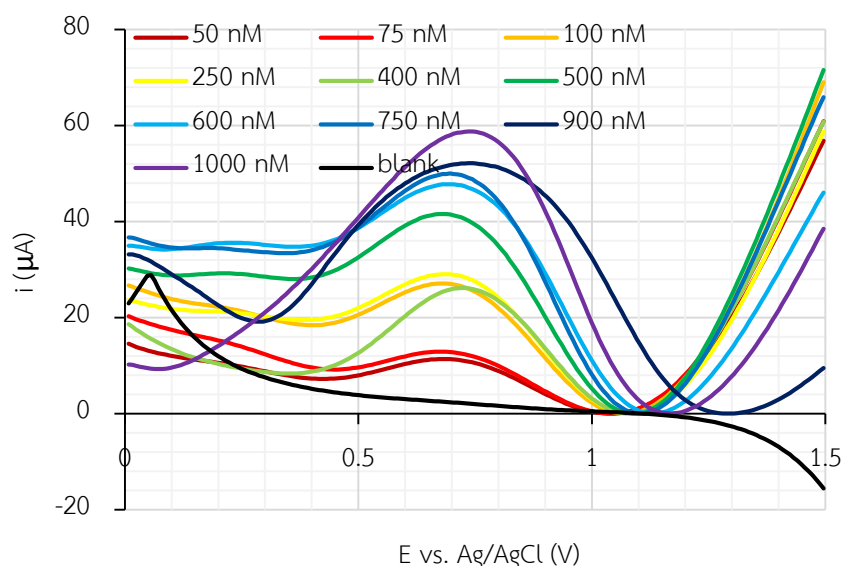


รูป 4.19 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมที่ปรับพื้นหลังแล้วของ 500 nM paracetamol ใน 0.1 M PBS pH 7.4 เมื่อใช้ขั้วไฟฟ้าต่าง ๆ

4.3 ประสิทธิภาพของขั้วไฟฟ้าดัดแปรต่อการวิเคราะห์ปริมาณพาราเซตามอล

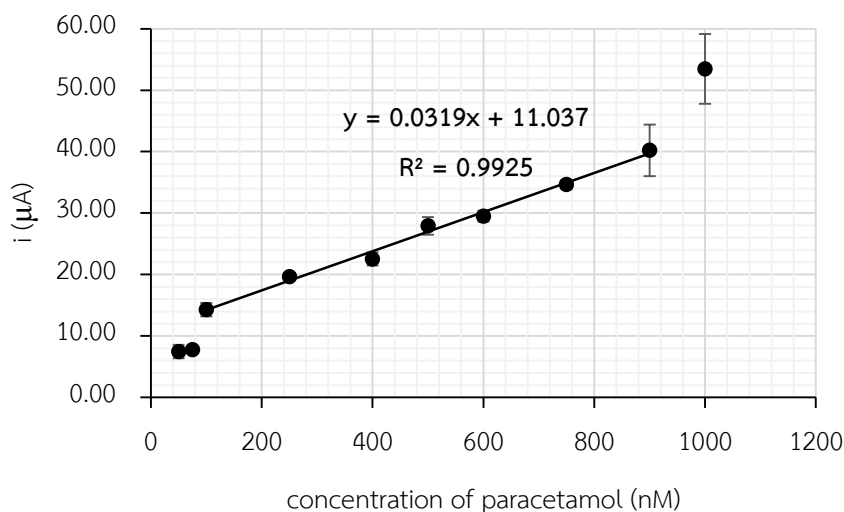
4.3.1 กราฟมาตรฐานและช่วงเส้นตรง

วิเคราะห์สารละลายมาตรฐานพาราเซตามอลความเข้มข้น 50, 75, 100, 250, 400, 500, 600, 750, 900 nM และ 1,000 nM ในบัฟเฟอร์ 0.1 M PBS pH 7.4 ด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี โดยใช้ขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนที่ดัดแปรด้วยนาโนคอมโพสิตของกราฟีนและ PEDOT ภายใต้ภาวะที่เหมาะสมที่สุด ได้โวลแทมโมแกรมดังรูป 4.20 ซึ่งสามารถนำมาเขียนกราฟมาตรฐานระหว่างกระแสฟิคของพาราเซตามอลที่วัดได้กับความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานพาราเซตามอลได้ดังรูป 4.21



รูป 4.20 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมที่ปรับพื้นหลังแล้วของสารละลายมาตรฐานพาราเซตามอลความเข้มข้นต่าง ๆ ใน 0.1 M PBS pH 7.4 เมื่อใช้ขั้วไฟฟ้าดัดแปร

จากโวลแทมโมแกรมดังรูป 4.20 จะเห็นว่าฟิคของพาราเซตามอลมีตำแหน่งที่ศักย์ไฟฟ้า +0.68 V แต่เมื่อเพิ่มความเข้มข้น พบว่าฟิคมีการเลื่อนไปทางขวามากขึ้น ซึ่งสามารถอธิบายได้ว่าขั้วไฟฟ้ามีประสิทธิภาพในการเพิ่มการถ่ายโอนอิเล็กตรอนได้อย่างจำกัด ดังนั้นจึงไม่สามารถถ่ายโอนอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นมากจากพาราเซตามอลความเข้มข้นที่สูงเกินไป จึงทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้ยากขึ้น หรือฟิคเลื่อนไปทางศักย์ไฟฟ้าบวกมากขึ้น



รูป 4.21 กราฟมาตรฐานระหว่างกระแสไฟฟ้าของโวลแทมโมแกรมและความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานพาราเซตามอล ใน 0.1 M PBS pH 7.4 เมื่อใช้ขั้วไฟฟ้าดัดแปร

เมื่อพิจารณากราฟมาตรฐานดังรูป 4.21 พบว่าความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้าของโวลแทมโมแกรม (y) ในหน่วยไมโครแอมป์กับความเข้มข้นของพาราเซตามอล (x) ในหน่วยนาโนโมลาร์ เป็นเส้นตรงในช่วง 100–900 nM ดังสมการเส้นตรง $y = 0.0319x + 11.037$ โดยมีค่า R^2 เท่ากับ 0.9925 จึงแสดงให้เห็นว่าขั้วไฟฟ้าดัดแปรที่พัฒนาขึ้นนี้มีประสิทธิภาพในการวิเคราะห์เชิงปริมาณของพาราเซตามอลในสารละลายมาตรฐาน

4.3.2 ซีดจำกัดการตรวจวัด

วัดสัญญาณสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของสารละลายเบสค์ บัฟเฟอร์ PBS pH 7.4 จำนวน 3 ครั้ง ได้ค่ากระแสที่วัดได้ และคำนวณส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานได้ดังตาราง 4.1 สามารถนำมาคำนวณค่าขีดจำกัดการตรวจวัดได้เท่ากับ 85 nM ซึ่งมีค่าในระดับเดียวกับงานวิจัยที่ผ่านมา³⁵⁻⁴⁰

4.3.3 ความแม่นยำและความเที่ยงของการวิเคราะห์สารละลายมาตรฐาน

วัดสัญญาณสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของสารละลาย 500 nM paracetamol ใน 0.1 M PBS pH 7.4 จำนวน 3 ครั้ง ได้ค่ากระแสที่วัดได้ ความเข้มข้นที่คำนวณได้จากกราฟมาตรฐาน และส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานดังตาราง 4.2 จะได้ว่า ความคลาดเคลื่อนสัมพัทธ์ของความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานพาราเซตามอล 500 nM ที่วิเคราะห์ได้ คิดเป็น 5.85% และคำนวณร้อยละค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ได้เท่ากับ 4.33% แสดงให้เห็นว่าขั้วไฟฟ้าดัดแปรที่พัฒนาขึ้นนี้มีความแม่นยำและเที่ยงสูง

ตาราง 4.1 ค่ากระแสที่วัดได้ ค่าเฉลี่ย และส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานของสัญญาณสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของสารละลายบัฟเฟอร์ 0.1 M PBS pH 7.4

ครั้งที่	กระแสที่วัดได้ (μA)	ค่าเฉลี่ย (μA)	ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (μA)
1	27.93	27.35	0.908
2	27.81		
3	26.30		

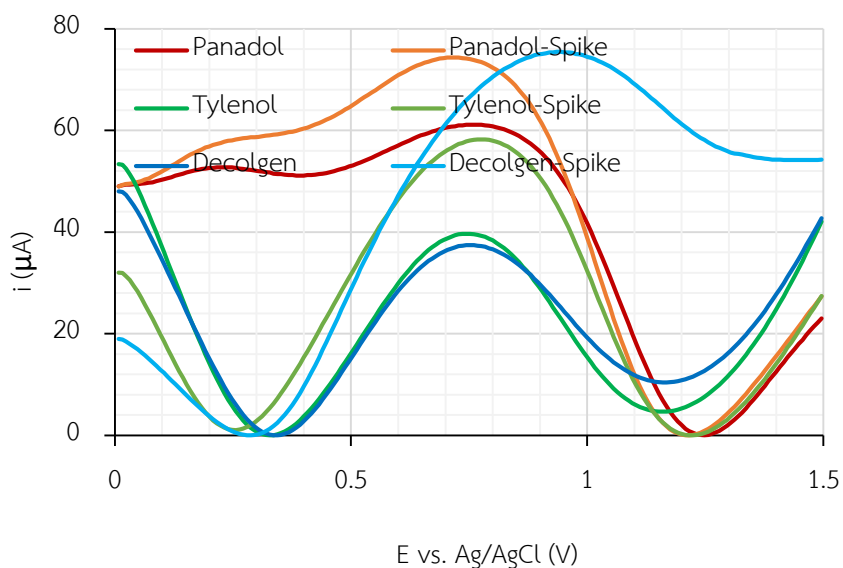
ตาราง 4.2 ค่ากระแสที่วัดได้ ค่าเฉลี่ย และส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานของความเข้มข้นของพาราเซตามอลที่วิเคราะห์ได้ของสารละลาย 500 nM paracetamol ใน 0.1 M PBS pH 7.4

ครั้งที่	กระแสที่วัดได้ (μA)	ความเข้มข้นที่คำนวณได้ (nM)	ค่าเฉลี่ยของความเข้มข้น (nM)	ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานของความเข้มข้น (nM)
1	27.42	513.6	529.3	22.9
2	27.58	518.6		
3	28.76	555.6		

4.3.4 การวิเคราะห์ปริมาณพาราเซตามอลในตัวอย่างยา

ในการทดลองนี้ใช้ยา 3 ยี่ห้อ ได้แก่ Panadol (ประกอบด้วยพาราเซตามอล 500 mg), Tylenol (ประกอบด้วยพาราเซตามอล 650 mg) และ Decolgen (ประกอบด้วยพาราเซตามอล 500 mg ฟีนิลเอฟริน ไฮโดรคลอไรด์ 10 mg และคลอเฟนิรามีน มาลีเอต 2 mg) โดยละลายยาตัวอย่างน้ำหนักแน่นอนประมาณ 10 mg กรองด้วย syringe filter และปรับปริมาตรในขวดกำหนดปริมาตร 100 mL ด้วยน้ำ Milli-Q แล้วเปิดสารละลายที่ได้ 50 μL มาปรับปริมาตรในขวดกำหนดปริมาตร 50 mL ด้วยบัฟเฟอร์ 0.1 M PBS pH 7.4 นำสารละลายที่ได้มาวิเคราะห์ปริมาณพาราเซตามอล และคำนวณผลการทดลองได้ดังตาราง 4.3 นอกจากนี้ยังเตรียมสารละลายอีกขวดเหมือนกัน แต่เติมสารละลายมาตรฐานพาราเซตามอลลงไปอีก 200 nM ก่อนปรับปริมาตรด้วยบัฟเฟอร์ เพื่อพิจารณาค่าร้อยละการคืนกลับ ค่าคำนวณผลการทดลองได้ดังตาราง 4.4 โดยแสดงโวลแทมโมแกรมที่ได้จากการทดลองทั้งสองดังรูป 4.22

จากโวลแทมโมแกรมจะเห็นว่าพีคของปฏิกิริยาออกซิเดชันของพาราเซตามอลในสารละลายตัวอย่างยี่ห้อต่าง ๆ มีลักษณะที่คล้ายคลึงกัน กล่าวคือ ยังคงมีตำแหน่งพีคใกล้เคียงกับพีคที่ได้เมื่อวิเคราะห์สารละลายมาตรฐาน (+0.72 V เทียบกับ +0.68 V) และเมื่อเติมสารละลายพาราเซตามอลลงไป 200 nM พบว่าพีคเลื่อนไปทางบวกมากขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองก่อนหน้า นอกจากนี้ยังสังเกตได้ว่ารูปร่างลักษณะของโวลแทมโมแกรมที่ได้จากยาทั้งสามยี่ห้อไม่ต่างกันนัก และสำหรับยี่ห้อ Decolgen ซึ่งมีส่วนผสมของยาชนิดอื่นด้วย ก็ไม่เกิดพีคของสารชนิดอื่นที่เป็นองค์ประกอบแต่อย่างใด



รูป 4.22 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมที่ปรับพื้นหลังแล้วของสารละลายยาตัวอย่าง และสารละลายยาตัวอย่างที่เติมพาราเซตามอล 200 nM

ตาราง 4.3 ค่ากระแสฟิเคที่วัดได้ ค่าเฉลี่ย และส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานของปริมาณพาราเซตามอลที่วิเคราะห์ได้ในสารละลายยาตัวอย่าง

ครั้งที่	กระแสฟิเคที่วัดได้ (μA)	ปริมาณพาราเซตามอลต่อยา 1 เม็ด (mg)			%error	%RSD
		ปริมาณ	ค่าเฉลี่ย	ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน		
Panadol	1	31.33	596.2	646.6	29.3	7.0
	2	33.50	659.9			
	3	34.31	683.7			
Tylenol	1	37.41	966.9	916.2	41.0	12.5
	2	32.46	785.5			
	3	38.21	996.3			
Decolgen	1	26.28	448.2	541.0	8.2	16.2
	2	29.82	552.3			
	3	32.21	622.5			

ตาราง 4.4 ค่ากระแสพิคที่วัดได้ ค่าเฉลี่ย และส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานของความเข้มข้นของพาราเซตามอลที่วิเคราะห์ได้ในสารละลายยาตัวอย่างที่เติมพาราเซตามอล 200 nM

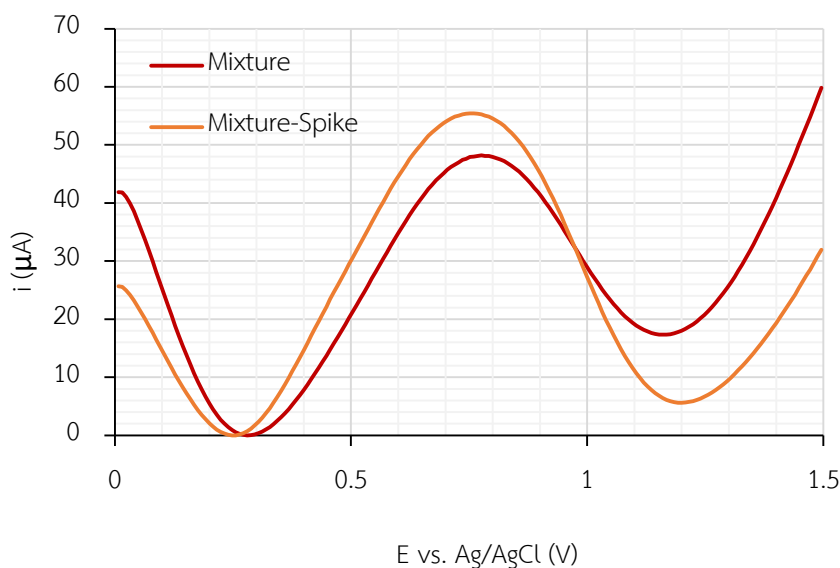
ครั้งที่	กระแสพิคที่วัดได้ (μA)	ความเข้มข้นของพาราเซตามอล (nM)			%recovery	
		ความเข้มข้น	ค่าเฉลี่ย	ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน		
Panadol 1	44.98	1064.0	1015.1	312.0	162.6	
	2	52.50				1299.8
	3	32.78				681.6
Tylenol 1	61.51	1582.2	1554.1	78.3	385.4	
	2	57.79				1465.6
	3	62.54				1614.5
Decolgen 1	50.71	1243.7	1214.9	45.2	319.1	
	2	48.13				1162.8
	3	50.54				1238.3

เมื่อพิจารณาความแม่นยำและความเที่ยงของการวิเคราะห์ยาตัวอย่าง พบว่าได้ร้อยละความคลาดเคลื่อนระหว่าง 8–41% และร้อยละค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ระหว่าง 7–16% แสดงว่าขั้วไฟฟ้าที่พัฒนา มีความเที่ยงในระดับที่ยอมรับได้สำหรับการวิเคราะห์สารในระดับนาโนโมลาร์ แต่ยังคงมีความคลาดเคลื่อนค่อนข้างสูง โดยเป็นความคลาดเคลื่อนในเชิงบวก และเมื่อพิจารณาร้อยละการคืนกลับเมื่อเติมสารมาตรฐานลงไป พบว่าได้ค่าสูงกว่า 100% อย่างมาก แสดงว่าเมทริกซ์ของยาส่งผลต่อการวิเคราะห์

4.3.5 การวิเคราะห์ปริมาณพาราเซตามอลในตัวอย่างสารละลายชีวภาพจำลอง

เตรียมสารละลายผสมของพาราเซตามอล โดพามีน กรดแอสคอร์บิกเข้มข้น 500 nM ในบัฟเฟอร์ 0.1 M PBS pH 7.4 นำมาวิเคราะห์ปริมาณพาราเซตามอล และเตรียมสารละลายเดียวกันแต่เติมสารละลายมาตรฐานพาราเซตามอลไปอีก 200 nM เพื่อพิจารณาค่าร้อยละการคืนกลับของการวิเคราะห์ ได้โวลแทมโมแกรมดังรูป 4.23 และผลการทดลองดังตาราง 4.5

พิจารณาโวลแทมโมแกรมที่ได้ พบว่า ตำแหน่งศักย์ไฟฟ้าของพิกพาราเซตามอลอยู่ใกล้เคียงกับเมื่อวิเคราะห์สารละลายมาตรฐาน (ประมาณ +0.72 V) โดยไม่เกิดพิคของสารอื่น ซึ่งโดยปกติแล้วสารทั้งสองนั้นสามารถเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ได้ จึงควรสังเกตเห็นพิค ซึ่งอาจเป็นไปได้ว่าพิกของพาราเซตามอลนั้นกว้างเกินไปจนบดบังพิคของโดพามีนและกรดแอสคอร์บิก อย่างไรก็ตามผู้วิจัยได้ทดลองวัดสัญญาณของโดพามีนและกรดแอสคอร์บิกด้วยขั้วไฟฟ้าตัดแปร พบว่าไม่พบพิคในโวลแทมโมแกรมแต่อย่างใด



รูป 4.23 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมที่ปรับพื้นหลังแล้วของสารละลายผสม 500 nM paracetamol, 500 nM dopamine และ 500 nM ascorbic acid ใน 0.1 M PBS pH 7.4

ตาราง 4.5 ค่ากระแสพีคที่วัดได้ ค่าเฉลี่ย และส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานของความเข้มข้นของพาราเซตามอลที่วิเคราะห์ได้ในสารละลายผสม 500 nM paracetamol, 500 nM dopamine และ 500 nM ascorbic acid ใน 0.1 M PBS pH 7.4

ครั้งที่	กระแสพีคที่วัดได้ (μA)	ความเข้มข้นของพาราเซตามอล (nM)			หมายเหตุ
		ความเข้มข้น	ค่าเฉลี่ย	ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน	
1	48.11	1162.2	828.1	357.4	%error = 65.6% %RSD = 43.1%
2	38.82	870.9			
3	25.43	451.2			
Spike 1	45.82	1090.4	1424.0	392.1	%recovery = 298.0%
2	53.33	1325.8			
3	70.24	1855.9			

ต่อมาเมื่อพิจารณาความแม่นยำและความเที่ยงของการวิเคราะห์ พบว่าให้ผลที่ไม่ดีนัก โดยมี %error = 65.6% และ %RSD = 43.1% และเมื่อเติมสารมาตรฐานพาราเซตามอลลงไปพบว่าได้ %recovery ไม่ใกล้เคียงกับ 100% แสดงให้เห็นว่าเมทริกซ์ของสารละลายผสมมีผลต่อการวิเคราะห์ ซึ่งอาจเป็นไปได้ว่าถูกรบกวนจากเมทริกซ์ของสารละลายผสมตัวอย่างที่นำมาวิเคราะห์

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

5.1 สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ได้เตรียมขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนที่ใช้หมึกคาร์บอนเป็นขั้วไฟฟ้าทำงานและขั้วไฟฟ้าช่วย และใช้หมึกซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิงและตัวนำไฟฟ้า จากนั้นตัดแปรรูปขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนด้วยนาโนคอมโพสิตของกราฟีน/PEDOT จากสารละลายผสมของกราฟีนและมอนอเมอร์ EDOT โดยปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันและการสะสมด้วยไฟฟ้า พบว่าภาวะที่เหมาะสมที่สุดต่อการตัดแปรรูปขั้วไฟฟ้า คือ ใช้สารละลายผสม 5 mM EDOT กับ 1 mg/mL graphene และ 1 mg/mL PVP ละลายในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ 0.1 M KCl ตัดแปรรูปขั้วไฟฟ้าด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี โดยใช้อัตราการกวาดศักย์ไฟฟ้า 75 mV/s จำนวน 3 รอบ เมื่อทดสอบขั้วไฟฟ้าด้วยสารละลาย 1 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ใน 0.1 M KCl และ 1 mM paracetamol ใน 0.1 M PBS pH 7.4 พบว่าขั้วไฟฟ้าตัดแปรรูปด้วยนาโนคอมโพสิตของกราฟีน/PEDOT ให้สัญญาณการนำไฟฟ้าที่สูงกว่าขั้วไฟฟ้าที่ไม่ได้ตัดแปรรูป หรือขั้วไฟฟ้าที่ตัดแปรรูปด้วยกราฟีนหรือ PEDOT เพียงอย่างเดียวอย่างหนึ่ง อีกทั้งยังทำให้ปฏิกิริยารีดอกซ์ของพาราเซตามอลมีความผันกลับได้มากขึ้น

จากนั้นนำขั้วไฟฟ้าตัดแปรรูปด้วยกราฟีน/PEDOT มาวิเคราะห์ปริมาณพาราเซตามอลโดยใช้เทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี โดยเตรียมสารละลายตัวอย่างในบัฟเฟอร์ 0.1 M PBS pH 7.4 พบว่าสัญญาณสแควร์เวฟโวลแทมเมตรีที่เหมาะสมที่สุด คือ ศักย์แอมพลิจูด 200 mV ศักย์ขั้นบันได 8 mV และความถี่ของพัลส์ 50 Hz โดยพาราเซตามอลให้พีคแอนอดิกที่ตำแหน่งศักย์ไฟฟ้า +0.68 V vs. Ag/AgCl และพบว่าการวิเคราะห์ปริมาณพาราเซตามอลด้วยขั้วไฟฟ้าตัดแปรรูปโดยใช้เทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรีสามารถทำได้อย่างรวดเร็ว และใช้สารตัวอย่างปริมาณน้อย

ส่วนสุดท้ายได้หาประสิทธิภาพของขั้วไฟฟ้าต่อการวิเคราะห์ปริมาณพาราเซตามอล โดยจากความสัมพันธ์ระหว่างกระแสพีคกับความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานพาราเซตามอล ได้ช่วงเส้นตรงของการวิเคราะห์ 100–900 nM ($R^2 = 0.9925$) ขีดจำกัดการตรวจวัด 85 nM ($S/N = 3$) และร้อยละค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ 4.33% เมื่อวิเคราะห์สารละลายมาตรฐานพาราเซตามอลเข้มข้น 500 nM และเมื่อนำขั้วไฟฟ้าตัดแปรรูปวิเคราะห์ปริมาณพาราเซตามอลในยาตัวอย่างและสารละลายชีวภาพจำลองที่ประกอบด้วยพาราเซตามอล โดพามีน และกรดแอสคอร์บิก ยังให้ผลที่ไม่น่าพอใจนัก แสดงให้เห็นว่ายังคงต้องพัฒนาขั้วไฟฟ้าให้มีความเลือกจำเพาะ ความแม่นยำ และความเที่ยงต่อไป

5.2 ข้อเสนอแนะ

ในส่วนของการตัดแปรขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีน เนื่องจากผู้วิจัยสังเกตว่าขั้วไฟฟ้าแต่ละขั้วให้สัญญาณที่มีทิศทางเดียวกันแต่มีค่าค่อนข้างต่างกัน จึงส่งผลให้มีความเที่ยงไม่ดีนัก จึงอาจพิจารณาการเตรียมหมึกที่ใช้พิมพ์สกรีนขั้วไฟฟ้าและสารละลายผสมของกราฟีนและ EDOT ให้มีความเป็นเนื้อเดียวกันมากขึ้น เช่น ในงานวิจัยที่ผ่านมานิยมเตรียม EDOT ในตัวทำละลายและอิเล็กโทรไลต์อินทรีย์ เพื่อเพิ่มสภาพการละลายและความเป็นเนื้อเดียวกันของสารละลายที่ใช้ตัดแปรขั้วไฟฟ้า เป็นต้น

ในการหาตัวแปรที่เหมาะสมที่สุดในการตัดแปรขั้วไฟฟ้า เนื่องจากมีตัวแปรอาจส่งผลกระทบต่อประสิทธิภาพของการวิเคราะห์ปริมาณพาราเซตามอลจำนวนมาก หากทำการทดลองกับตัวแปรทั้งหมดจะสิ้นเปลืองเวลาและสารเคมี เทคนิคหนึ่งที่สามารถนำมาประยุกต์เพื่อช่วยลดปริมาณการทดลองนี้คือการใช้หลักการออกแบบการทดลอง (experimental design) เพื่อวิเคราะห์ตัวแปรที่มีความสำคัญจริง จากนั้นจึงศึกษาตัวแปรดังกล่าวอย่างละเอียด ซึ่งในอนาคตผู้วิจัยจะได้ศึกษาเพื่อนำมาประยุกต์ใช้กับงานวิจัยนี้ต่อไป

จากผลการทดลองวิเคราะห์ปริมาณพาราเซตามอลในตัวอย่างจริง จะเห็นว่าขั้วไฟฟ้าที่ได้ยังต้องการการพัฒนาให้มีความแม่นยำและความเที่ยงที่ดีขึ้น รวมถึงพิกในสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมค่อนข้างกว้าง จึงอาจหาเทคนิคเพื่อเพิ่มความเลือกจำเพาะต่อโมเลกุลที่ต้องการวิเคราะห์ เช่น การตัดแปรโมเลกุลที่มีความเลือกจำเพาะเชิงเคมีต่อพาราเซตามอลลงบนขั้วไฟฟ้าตัดแปร เพื่อให้สัญญาณทางเคมีไฟฟ้าที่เกิดขึ้นเกิดจากพาราเซตามอลเท่านั้น หรืออาจปรับปรุงการวิเคราะห์เชิงปริมาณโดยใช้วิธีเติมสารมาตรฐาน (standard addition) เพื่อลดปัจจัยรบกวนจากเมทริกซ์ของสารตัวอย่าง

เอกสารอ้างอิง

1. Bosch, M. E.; Sánchez, A. J. R.; Rojas, F. S.; Ojeda, C. B. Determination of Paracetamol: Historical Evolution. *J. Pharm. Biomed. Anal.* **2006**, *42*, 291-321.
2. Nematollahi, D.; Shayani-Jam, H.; Alimoradi, M.; Niroomand, S. Electrochemical Oxidation of Acetaminophen in Aqueous Solutions: Kinetic Evaluation of Hydrolysis, Hydroxylation and Dimerization Processes. *Electrochim. Acta* **2009**, *54*, 7407-7415.
3. Pumera, M.; Ambrosi, A.; Bonanni, A.; Chng, E. L. K.; Poh, H. L. Graphene for Electrochemical Sensing and Biosensing. *Trac-Trend Anal. Chem.* **2010**, *29*, 954-965.
4. Kuila, T.; Bose, S.; Khanra, P.; Mishra, A. K.; Kim, N. H.; Lee, J. H. Recent Advances in Graphene-Based Biosensors. *Biosens. Bioelectron.* **2011**, *26*, 4637-4648.
5. Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd ed.; John Wiley & Sons, Inc.: New York, **2001**.
6. Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Crouch, S. R. *Principles of Instrumental Analysis*, 6th ed.; Brooks/Cole, Cengage Learning: California, **2007**.
7. Colín-Orozco, E.; Corona-Avendaño, S.; Ramírez-Silva, M. T.; Romero-Romo, M.; Palomar-Pardavé, M. On the Electrochemical Oxidation of Dopamine, Ascorbic Acid and Uric Acid onto a Bare Carbon Paste Electrode from a 0.1 M NaCl Aqueous Solution at pH 7. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2012**, *7*, 6097-6105.
8. Chen, A.; Shah, B. Electrochemical Sensing and Biosensing Based on Square Wave Voltammetry. *Anal. Methods* **2013**, *5*, 2158-2173.
9. Wang, J. *Analytical Electrochemistry*, 2nd ed.; Wiley-VCH: New York, **2001**.
10. Eggins, B. R. *Chemical Sensors and Biosensors*; John Wiley & Sons, Ltd.: Chichester, **2002**.
11. Ates, M. A Review Study of (Bio)Sensor Systems Based on Conducting Polymers. *Mater. Sci. Eng. C-Mater.* **2013**, *33*, 1853-1859.
12. Nambiar, S.; Yeow, J. T. W. Conductive Polymer-Based Sensors for Biomedical Applications. *Biosens. Bioelectron.* **2011**, *26*, 1825-1832.
13. Nobel Media AB 2013. All Nobel Prizes in Chemistry. http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/ (accessed Jan 12, 2014).

14. Lin, M.; Cho, M. S.; Choe, W. S.; Lee, Y. Electrochemical Analysis of Copper Ion Using a Gly–Gly–His Tripeptide Modified Poly(3-thiopheneacetic acid) Biosensor. *Biosens. Bioelectron.* **2009**, *25*, 28-33.
15. Ruecha, N.; Rangkupan, R.; Rodthongkum, N.; Chailapakul, O. Novel Paper-Based Cholesterol Biosensor Using Graphene/Polyvinylpyrrolidone/Polyaniline Nanocomposite. *Biosens. Bioelectron.* **2014**, *52*, 13-19.
16. Welch, C. M.; Compton, R. G. The Use of Nanoparticles in Electroanalysis: A Review. *Anal. Bioanal. Chem.* **2006**, *384*, 601-619.
17. Justino, C. I. L.; Rocha-Santos, T. A. P.; Cardoso, S.; Duarte, A. C. Strategies for Enhancing the Analytical Performance of Nanomaterial-Based Sensors. *Trac-Trend Anal. Chem.* **2013**, *47*, 27-36.
18. Liu, S.; Yu, B.; Zhang, T. A Novel Non-Enzymatic Glucose Sensor Based on NiO Hollow Spheres. *Electrochim. Acta* **2013**, *102*, 104-107.
19. Luo, J.; Jiang, S.; Zhang, H.; Jiang, J.; Liu, X. A Novel Non-Enzymatic Glucose Sensor Based on Cu Nanoparticle Modified Graphene Sheets Electrode. *Anal. Chim. Acta* **2012**, *709*, 47-53.
20. Musameh, M. M.; Klink, D.; Choi, J.; Truong, Y. B.; Kyratzis, I. L. Electrochemical Detection of Metals Using Thick Nanofibrous Nafion Web Modified Electrodes. *Electroanalysis* **2012**, *24*, 1207-1211.
21. Metters, J. P.; Kadara, R. O.; Banks, C. E. New Directions in Screen Printed Electroanalytical Sensors: An Overview of Recent Developments. *Analyst* **2011**, *136*, 1067-1076.
22. DropSens. Screen-Printed Electrodes. http://www.dropsens.com/en/screen_printed_electrodes_pag.html (accessed Jan 13, 2014).
23. Crew, A.; Cowell, D. C.; Hart, J. P. Development of an Anodic Stripping Voltammetric Assay, Using a Disposable Mercury-Free Screen-Printed Carbon Electrode, for the Determination of Zinc in Human Sweat. *Talanta* **2008**, *75*, 1221-1226.
24. Ping, J.; Wu, J.; Wang, Y.; Ying, Y. Simultaneous Determination of Ascorbic Acid, Dopamine and Uric Acid Using High-Performance Screen-Printed Graphene Electrode. *Biosens. Bioelectron.* **2012**, *34*, 70-76.
25. Nurul Karim, M.; Lee, H. J. Amperometric Phenol Biosensor Based on Covalent Immobilization of Tyrosinase on Au Nanoparticle Modified Screen Printed Carbon Electrodes. *Talanta* **2013**, *116*, 991-996.

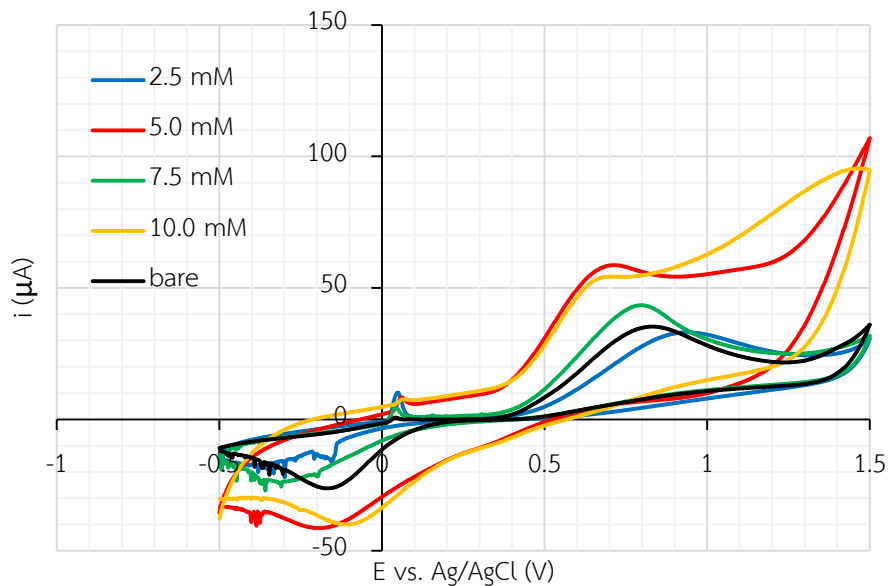
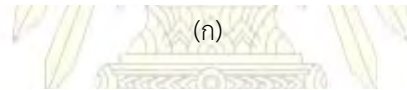
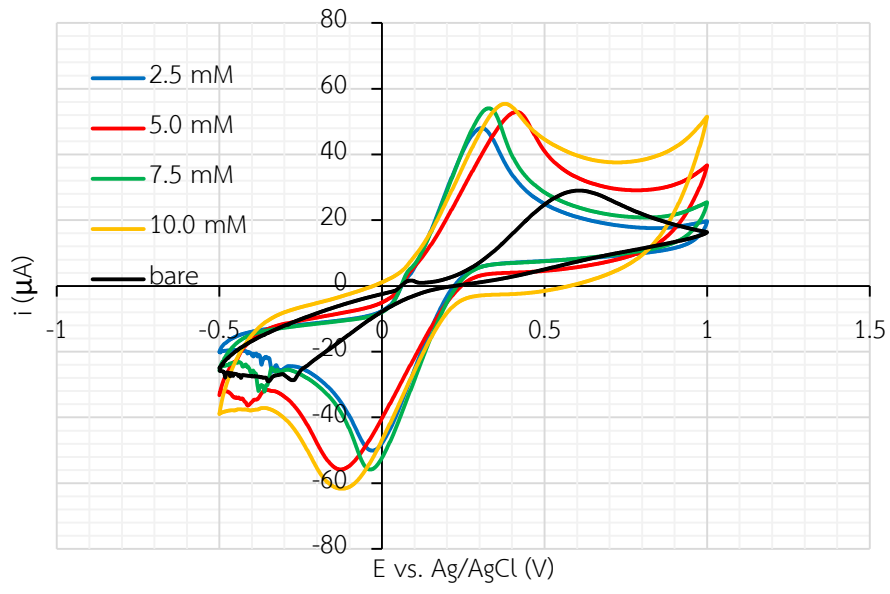
26. Groenendaal, L.; Jonas, F.; Freitag, D.; Pielartzik, H.; Reynolds, J. R. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and Its Derivatives: Past, Present, and Future. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 481-494.
27. Lund, H.; Hammerich, O. *Organic Electrochemistry*, 4th ed; Marcel Dekker, Inc.; New York, **2001**.
28. Pigani, L.; Zanfognini, B.; Seeber, R. PEDOT-Modified Microelectrodes. Preparation, Characterisation and Analytical Performances. *Electroanalysis* **2012**, *24*, 1340-1347.
29. Nie, T.; Zhang, O.; Lu, L.; Xu, J.; Wen, Y.; Qiu, X. Facile Synthesis of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/Graphene Nanocomposite and its Applications for Determination of Nitrile. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2013**, *8*, 8708-8718.
30. Gan, T.; Hu, S. Electrochemical Sensors Based on Graphene Materials. *Microchim. Acta* **2011**, *175*, 1-19.
31. Nobel Media AB 2013. All Nobel Prizes in Physics. http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/ (accessed Jan 12, 2014).
32. Wajid, A. S.; Das, S.; Irin, F.; Ahmed, H. S. T.; Shelburne, J. L.; Parviz, D.; Fullerton, R. J.; Jankowski, A. F.; Hedden, R. C.; Green, M. J. Polymer-Stabilized Graphene Dispersions at High Concentrations in Organic Solvents for Composite Production. *Carbon* **2012**, *50*, 526-534.
33. Sun, J.-Y.; Huang, K.-J.; Wei, S.-Y.; Wu, Z.-W.; Ren, F.-P. A Graphene-Based Electrochemical Sensor for Sensitive Determination of Caffeine. *Colloid Surface B.* **2011**, *84*, 421-426.
34. Karuwan, C.; Sriprachubwong, C.; Wisitsoraat, A.; Phokharatkul, D.; Sritongkham, P.; Tuantranont, A. Inkjet-Printed Graphene-Poly(3,4-ethylenedioxythiophene): Poly(styrene-sulfonate) Modified on Screen Printed Carbon Electrode for Electrochemical Sensing of Salbutamol. *Sens. Actuat. B-Chem.* **2012**, *161*, 549-555.
35. Nayak, P.; Anbarasan, B.; Ramaprabhu, S. Fabrication of Organophosphorus Biosensor Using ZnO Nanoparticle-Decorated Carbon Nanotube-Graphene Hybrid Composite Prepared by a Novel Green Technique. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 13202-13209.
36. Fanjul-Bolado, P.; Lamas-Ardisana, P. J.; Hernández-Santos, D.; Costa-García, A. Electrochemical Study and Flow Injection Analysis of Paracetamol in Pharmaceutical Formulations Based on Screen-Printed Electrodes and Carbon Nanotubes. *Anal. Chim. Acta* **2009**, *638*, 133-138.
37. Kang, X.; Wang, J.; Wu, H.; Liu, J.; Aksay, I. A.; Lin, Y. A Graphene-Based Electrochemical Sensor for Sensitive Detection of Paracetamol. *Talanta* **2010**, *81*, 754-759.

38. Su, W.-Y.; Cheng, S.-H. Electrochemical Oxidation and Sensitive Determination of Acetaminophen in Pharmaceuticals at Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-Modified Screen-Printed Electrodes. *Electroanalysis* **2010**, *22*, 707-714.
39. Fan, Y.; Liu, J.-H.; Lu, H.-T.; Zhang, Q. Electrochemical Behavior and Voltammetric Determination of Paracetamol on Nafion/TiO₂-Graphene Modified Glassy Carbon Electrode. *Colloid Surface B*. **2011**, *85*, 289-292.
40. Chen, X.; Zhu, J.; Xi, Q.; Yang, W. A High Performance Electrochemical Sensor for Acetaminophen Based on Single-Walled Carbon Nanotube-Graphene Nanosheet Hybrid Films. *Sens. Actuat. B-Chem*. **2012**, *161*, 648-654.
41. Zheng, M.; Gao, F.; Wang, Q.; Cai, X.; Jiang, S.; Huang, L.; Gao, F. Electrocatalytic Oxidation and Sensitive Determination of Acetaminophen on Glassy Carbon Electrode Modified with Graphene-Chitosan Composite. *Mater. Sci. Eng. C-Mater*. **2013**, *33*, 1514-1520.
42. Mocak, J.; Bond, A. M.; Mitchell, S.; Scollary, G. A Statistical Overview of Standard (IUPAC and ACS) and New Procedures for Determining the Limits of Detection and Quantification: Application to Voltammetric and Stripping Techniques. *Pure & Appl. Chem*. **1997**, *69*, 297-328.



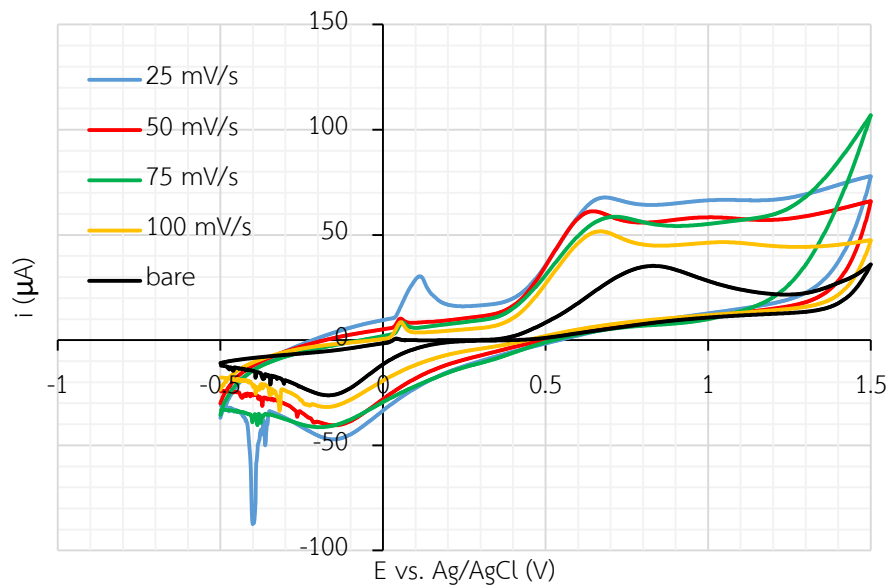
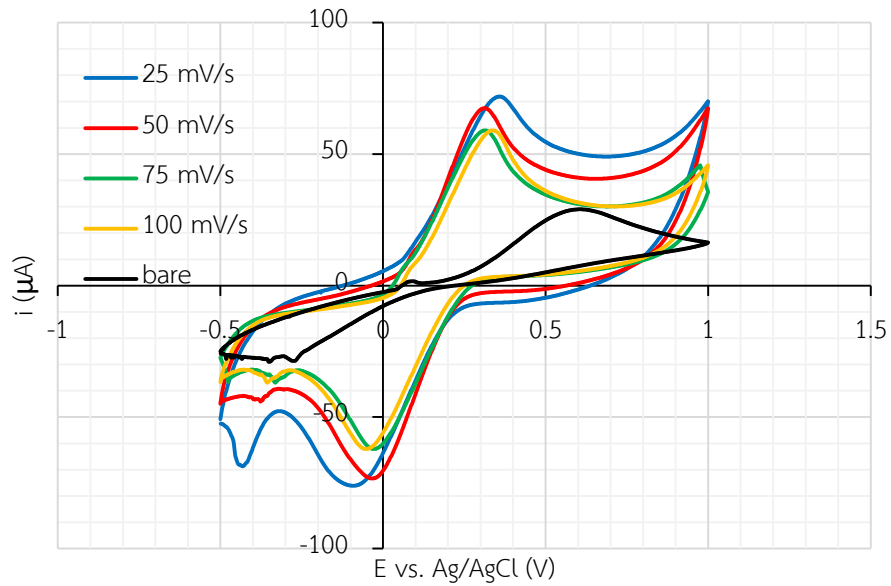
ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก



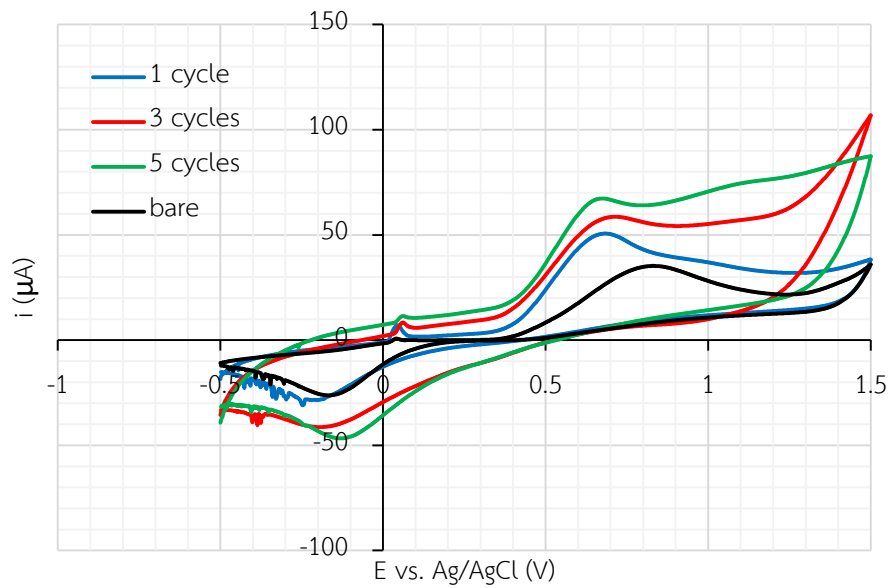
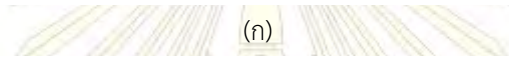
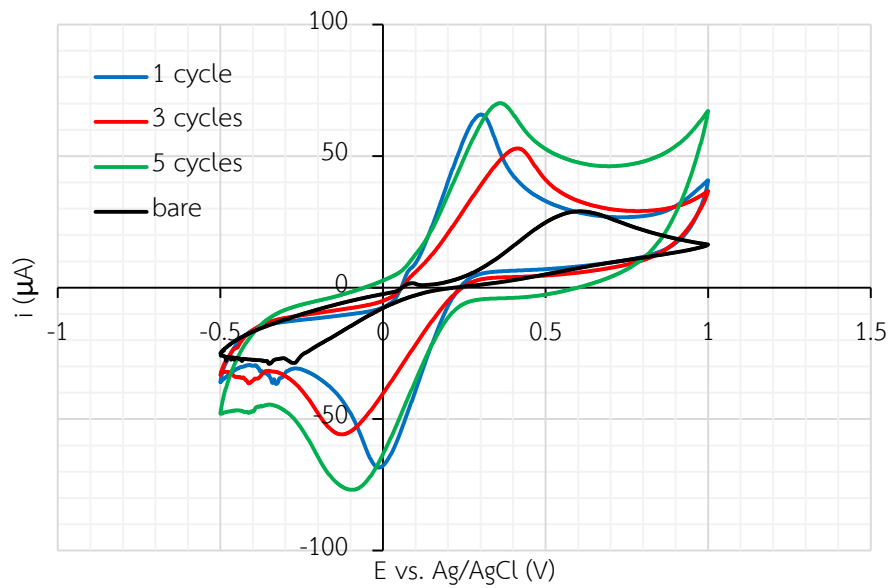
(ข)

รูป ก.1 (ก) ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ 1 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ใน 0.1 M KCl (ข) ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ 1 mM paracetamol ใน 0.1 M PBS เมื่อใช้ขั้วไฟฟ้าที่ตัดแปรด้วยปฏิกิริยาพอลิเมอร์เซชันด้วยไฟฟ้าของ EDOT แต่ ละความเข้มข้น



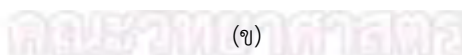
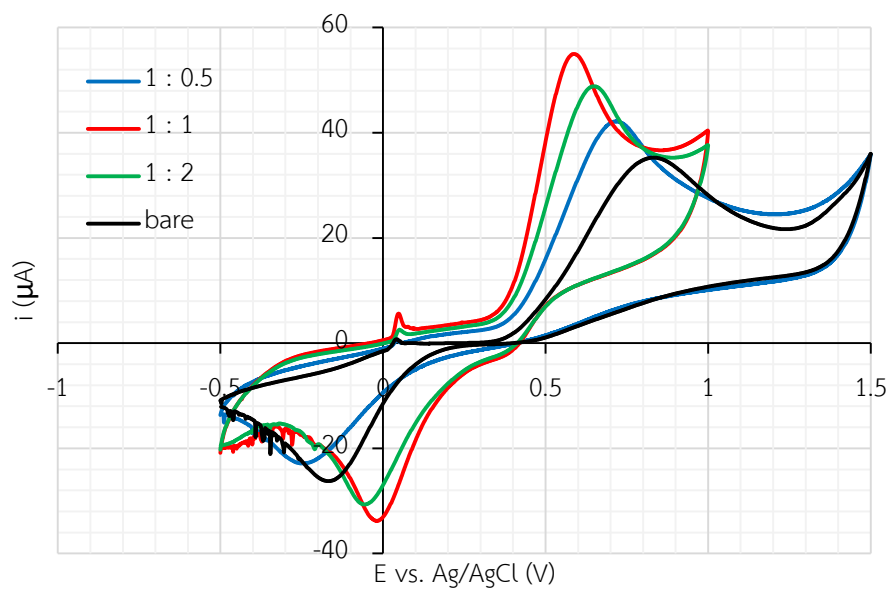
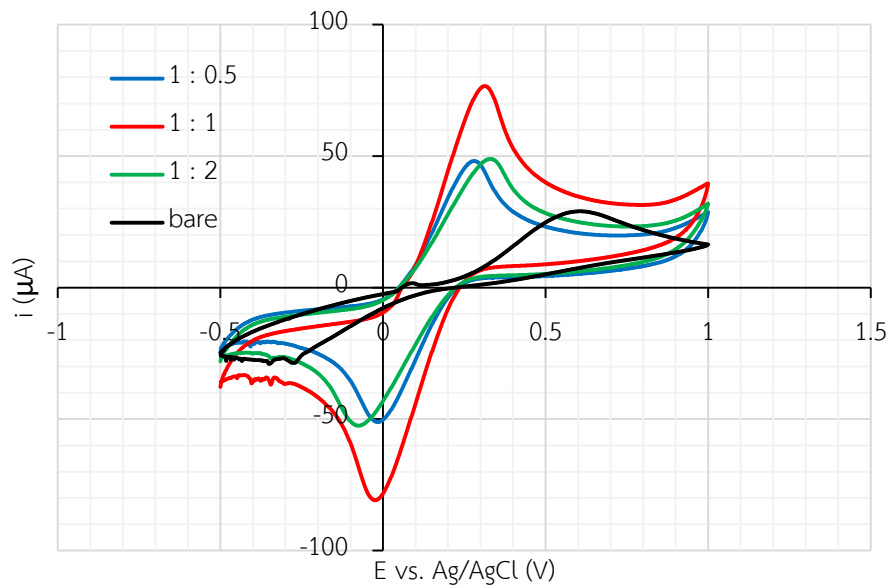
(ข)

รูป ก.2 (ก) ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ 1 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ใน 0.1 M KCl (ข) ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ 1 mM paracetamol ใน 0.1 M PBS pH 7.4 เมื่อใช้ขั้วไฟฟ้าที่ดัดแปรด้วยปฏิกิริยาพอลิเมอร์โรเซนชันด้วยไฟฟ้าของ 5.0 mM EDOT ใน 0.1 M KCl ด้วยอัตราการกวาดศักย์ไฟฟ้าต่าง ๆ

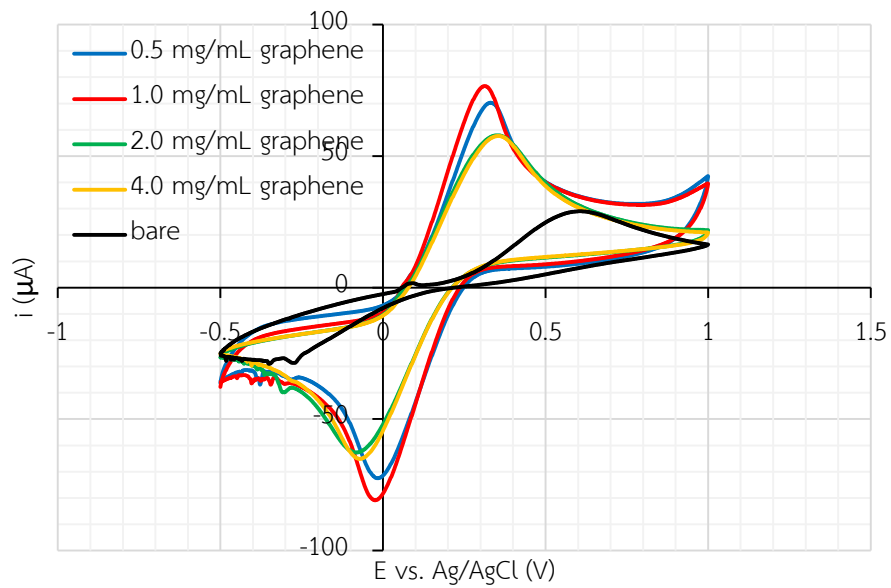


(ข)

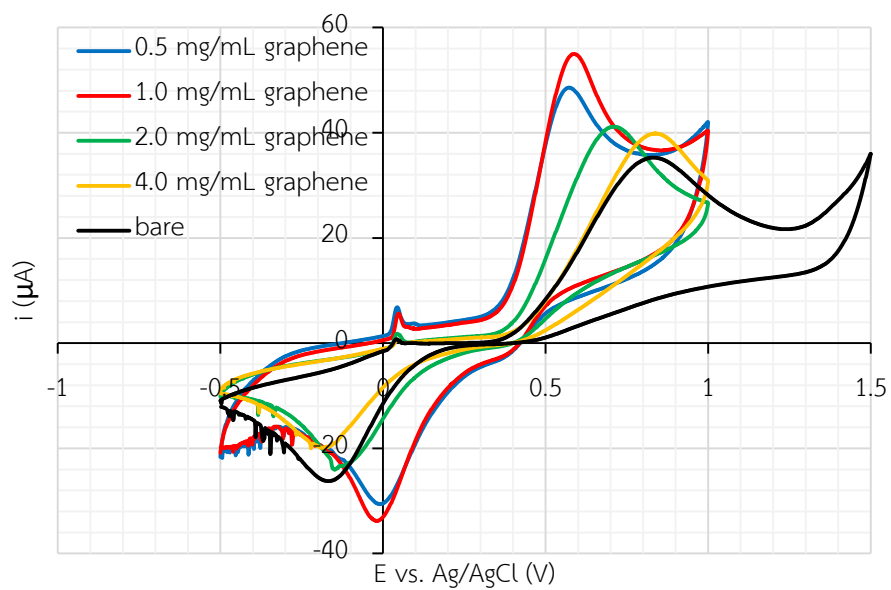
รูป ก.3 (ก) ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ 1 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ใน 0.1 M KCl (ข) ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ 1 mM paracetamol ใน 0.1 M PBS pH 7.4 เมื่อใช้ขั้วไฟฟ้าที่ดัดแปรด้วยปฏิกิริยาพอลิเมอร์โรเซชันด้วยไฟฟ้าของ 5.0 mM EDOT ใน 0.1 M KCl ด้วยจำนวนรอบการกวาดศักย์ไฟฟ้าต่าง ๆ



รูป ก.4 (ก) ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ 1 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ใน 0.1 M KCl (ข) ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ 1 mM paracetamol ใน 0.1 M PBS pH 7.4 เมื่อใช้ขั้วไฟฟ้าดัดแปรด้วยกราฟีน : PVP อัตราส่วนต่าง ๆ โดยใช้ 1 mg/mL graphene และ 5.0 mM EDOT ใน 0.1 M KCl



(ก)



(ข)

รูป ก.5 (ก) ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ 1 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ใน 0.1 M KCl (ข) ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ 1 mM paracetamol ใน 0.1 M PBS pH 7.4 เมื่อใช้ขั้วไฟฟ้าดัดแปรด้วยกราฟีนความเข้มข้นต่าง ๆ พร้อมกับ PVP และ 5.0 mM EDOT ใน 0.1 M KCl โดยมีอัตราส่วนกราฟีน : PVP = 1 : 1

ประวัติผู้วิจัย

นายภูมิเดช พูทองคำ เกิดเมื่อวันที่ 10 เมษายน พ.ศ. 2535 ที่จังหวัดลำปาง สำเร็จการศึกษา
 ชั้นมัธยมศึกษาตอนปลาย แผนการเรียนวิทยาศาสตร์-คณิตศาสตร์ จากโรงเรียนมหิตลิวทยาอนุสรณ์ จังหวัด
 นครปฐม เมื่อปีการศึกษา 2552 เคยได้รับรางวัลเหรียญทองจากการแข่งขันเคมีโอลิมปิกระดับชาติ ครั้งที่ 5
 ณ มหาวิทยาลัยนเรศวร จากนั้นเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต (โปรแกรมเกียรตินิยม)
 ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปีการศึกษา 2553 ที่อยู่ที่สามารถติดต่อได้หลัง
 จบการศึกษา คือ บ้านเลขที่ 10 ถนนเรื่อนแพ ตำบลหัวเวียง อำเภอเมือง จังหวัดลำปาง 52000



ภาควิชาเคมี
 คณะวิทยาศาสตร์
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย