



บทความวิจัย

การพัฒนาซัลไฟต์เคมีคลเซนเซอร์โดยการดัดแปรชีวไฟฟ้าชนิดกลาสซีคาร์บอน ด้วยอนุภาคนิกเกิล-แมกนีไทต์นาโนสำหรับใช้ในตัวอย่างอาหาร

นงค์เยาว์ นนทวงษ์¹ และมะลิวรรณ อมตรงไชย^{1,2,*}

¹หลักสูตรระดับบัณฑิตศึกษา สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี จังหวัดอุบลราชธานี 34190

²ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี จังหวัดอุบลราชธานี 34190

*Email: maliwan.a@ubu.ac.th หรือ amaliwan@gmail.com

รับบทความ: 24 มิถุนายน 2562 บทความแก้ไข: 29 สิงหาคม 2562 ยอมรับตีพิมพ์: 10 กันยายน 2562

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้พัฒนาเคมีคลเซนเซอร์สำหรับวิเคราะห์ปริมาณซัลไฟต์ด้วยเทคนิควิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้าที่มีความจำเพาะและสภาพไวสูง เคมีคลเซนเซอร์พัฒนาขึ้นโดยอาศัยการดัดแปรชีวไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอนด้วยวัสดุเชิงประกอบของแมกนีไทต์ (Fe_3O_4) และอนุภาคนิกเกิลขนาดนาโนตกแต่งบนท่อนาโนคาร์บอน (Fe_3O_4 -CNTs-NiNPs) อนุภาคแมกนีไทต์ขนาดนาโนถูกบรรจุอยู่บนผิวหน้าของท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้นที่มีหมู่ฟังก์ชันคาร์บอกซิลิกด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วม ส่วนอนุภาคนิกเกิลขนาดนาโน (NiNPs) เตรียมขึ้นโดยการรีดิวซ์นิกเกิลคลอไรด์ด้วยไฮดราซีนไฮเดรต จากนั้นนำไปตกแต่งบน Fe_3O_4 -CNTs โดยกระบวนการโซโนเคท เคมีคลเซนเซอร์ที่พัฒนาขึ้น (Fe_3O_4 -CNTs-NiNPs/GC) ถูกนำไปใช้สำหรับตรวจวัดปฏิกิริยาออกซิเดชันของซัลไฟต์ (SO_3^{2-}) ด้วยเทคนิค ลิเนียร์สวீป โวลแทมเมทรีในสารละลายอิเล็กโทรไลต์เกลือหนูน ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ พีเอช 7.0 ผลการทดลองพบว่าซัลไฟต์เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ศักย์ไฟฟ้า +0.38 โวลต์ ค่ากระแสออกซิเดชันจากสารละลายซัลไฟต์มีช่วงการตอบสนองแบบเป็นเส้นตรงในช่วง 0.1 ถึง 10 มิลลิโมลาร์ มีสภาพไวเท่ากับ 12.75 ไมโครแอมแปร์ต่อมิลลิโมลาร์ ขีดจำกัดต่ำสุดในการตรวจวัดเท่ากับ 28 ไมโครโมลาร์ ($S/N = 3$) ชั่วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้นสามารถเก็บไว้ได้นานถึง 3 สัปดาห์ที่อุณหภูมิห้อง มีสภาพไว มีความจำเพาะเจาะจงในการตรวจวัดที่ดี และขั้นตอนการเตรียมไม่ยุ่งยาก นอกจากนี้ชีวไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้นสามารถนำมาประยุกต์ใช้ในการตรวจวัดซัลไฟต์ในตัวอย่างไวน์ และอาหารได้อย่างมีประสิทธิภาพ

คำสำคัญ: แมกนีไทต์ คาร์บอนนาโนทิวป์ อนุภาคนิกเกิลขนาดนาโน ซัลไฟต์ เคมีคลเซนเซอร์

อ้างอิงบทความนี้

นงค์เยาว์ นนทวงษ์ และมะลิวรรณ อมตรงไชย. (2562). การพัฒนาซัลไฟต์เคมีคลเซนเซอร์โดยการดัดแปรชีวไฟฟ้าชนิดกลาสซีคาร์บอนด้วยอนุภาคนิกเกิล-แมกนีไทต์นาโนสำหรับใช้ในตัวอย่างอาหาร. วารสารวิทยาศาสตร์และวิทยาศาสตร์ศึกษา, 2(2), 90-101.

Research Article

Development of sulfite sensor based on glassy carbon electrode modified with nickel-magnetite nanoparticles for food

Nongyao Nontawong¹ and Maliwan Amatatongchai^{1,2,*}

¹Graduate Programs in Chemistry, Faculty of Science, Ubonratchathani University, Ubon Ratchathani 34190

²Department of Chemistry, Faculty of Science, Ubonratchathani University, Ubon Ratchathani 34190

* Email: maliwan.a@ubu.ac.th or amaliwan@gmail.com

Received <24 June 2019>; Revised <29 August 2019>; Accepted <10 September 2019>

Abstract

This work presented the development of a highly sensitive and selective electrochemical sensor for determination of sulfite. The sensor was developed based on modified glassy carbon electrode with magnetite (Fe_3O_4) and nickel nanoparticles decorated on carbon nanotubes (Fe_3O_4 -CNTs-NiNPs). Fe_3O_4 nanoparticles were in situ loaded on the surface of carboxylated multi-walled carbon nanotubes (CNTs-COOH) by a chemical co-precipitation procedure. Nickel nanoparticles (NiNPs) were prepared through reducing nickel chloride by hydrazine hydrate and then decorated on Fe_3O_4 -CNTs using ultra-sonication. Chemical sensor was fabricated using a glassy carbon (GC) coated with Fe_3O_4 -CNTs-NiNPs composites film. This developed chemical sensor (Fe_3O_4 -CNTs-NiNPs/GC) was applied to study the electrochemical oxidation of sulfite by using linear sweep voltammetry in 0.1 M phosphate buffer pH 7.0 as supporting electrolyte. The oxidation of sulfite was found at +0.38 V. The sulfite oxidation currents varied linearly with the concentration of sulfite from was 0.1 – 10 mM ($r^2 = 0.995$) with the sensitivity of $12.75 \mu\text{A.mM}^{-1}$. The limit of detection was 28 μM (S/N = 3). The storage stability of Fe_3O_4 -CNTs-NiNPs/GC was up to 3 weeks at room temperature. The developed sensor provided a high sensitivity, acceptable selectivity and simples of preparation. Furthermore, we successfully applied the sensor to detect sulfite in wine and food samples.

Keywords: Magnetite, carbon nanotubes, nickel nanoparticles, sulfite, chemical sensor

Cite this article:

Nontawong, N. and Amatatongchai, M. (2019). Development of Sulfite Sensor Based on Glassy Carbon Electrode Modified with Nickel-Magnetite Nanoparticles for Food (in Thai). *Journal of Science and Science Education*, 2(2), 90-101.

บทนำ

ซัลไฟต์ (sulfite) ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (sulfur dioxide) กลีโอสัลไฟต์ กลีโอสเตียมและโพแทสเซียมของไบซัลไฟต์ อาจเรียกว่า sulfiting agent ใช้เป็นวัตถุเจือปนอาหาร สารกลุ่มซัลไฟต์ โดยทั่วไปจะใช้เป็นสารกันเสียที่มีประสิทธิภาพสูง ช่วยยับยั้งการเจริญของยีสต์ รา และแบคทีเรีย เช่น ใช้ยับยั้งการเจริญเติบโตของจุลินทรีย์ในการทำไวน์และเบียร์ นอกจากนี้ยังสามารถใช้เป็นสารกันหืน ยับยั้งการเกิดปฏิกิริยาการเกิดสีน้ำตาลใช้ในอาหารที่เป็นผักผลไม้ และผลิตภัณฑ์จำพวกแป้ง เช่น คุกกี้ เส้น เส้นหมี่ และก๋วยเตี๋ยว เป็นต้น แต่อย่างไรก็ตามระดับของซัลไฟต์ในอาหารต้องมีปริมาณตามกฎหมาย กระทรวงสาธารณสุข กำหนดนับตั้งแต่ถูกค้นพบว่าบางระดับความเข้มข้นสามารถทำให้เกิดอาการภูมิแพ้ในคนได้ สำหรับผู้ที่แพ้ซัลไฟต์อย่างรุนแรง หรือผู้ป่วยโรคหอบหืดถ้าได้รับสารซัลไฟต์ในปริมาณมาก อาการอาจรุนแรงถึงขั้นหมดสติ และเสียชีวิตได้ (Satienerperakul, Phongdong and Liawruangrath, 2010; Amatratongchai et al., 2015) สำนักงานคณะกรรมการอาหารและยา (FDA) ของประเทศสหรัฐอเมริกาได้ออกกฎหมายในปี ค.ศ. 1986 ให้มีการติดฉลากผลิตภัณฑ์ที่มีส่วนผสมของซัลไฟต์ที่มีความเข้มข้นมากกว่า 10 มิลลิกรัมต่อลิตร (mg L^{-1}) ในอาหารหรือเครื่องดื่ม (Bahmani et al., 2010; Theisen et al., 2010; Yilmaz and Somer, 2007) ดังนั้นวิธีวิเคราะห์หาปริมาณซัลไฟต์ที่มีความถูกต้อง แม่นยำ ในตัวอย่างอาหารและเครื่องดื่มจึงมีความสำคัญอย่างมาก ซึ่งวิธีมาตรฐานที่ใช้ในการตรวจวัดซัลไฟต์ ได้แก่ spectrophotometry (Hassan, Hamza and Mohamed, 2006; Tzanavaras, Thiakouli and Themelis, 2009) chemiluminescence (Bonificio and Coichev, 2004; Rawa, Chawla and Pundir, 2011) capillary electrophoresis (Jankovskiene, Daunoravicius and Padarauskas, 2001) เป็นต้น ซึ่งในวิธีการเหล่านี้เครื่องมือมีราคาแพง การเตรียมตัวอย่างยุ่งยาก ต้องใช้ผู้เชี่ยวชาญในการตรวจวัด ดังนั้นการตรวจวัดซัลไฟต์ด้วยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้าจึงได้รับความสนใจเป็นอย่างมากเนื่องจากให้สภาพไวในการตรวจวัดสูง การเตรียมตัวอย่างไม่ซับซ้อน มีการตอบสนองที่รวดเร็ว และเครื่องมือมีราคาไม่แพงเมื่อเทียบกับวิธีทั่วไป (Dadamos and Teixeira, 2009; Garcia et al., 2005; Zhou, Yang and Sun, 2008) การพัฒนาซัลไฟต์ไบโอเซนเซอร์โดยอาศัยเอนไซม์ซัลไฟต์ออกซิเดส (SOx) ตรึงลงบนวัสดุขนาดนาโนโดยอาศัยเอนไซม์ SOx ในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของ ซัลไฟต์ (SO_3^{2-}) เป็นซัลเฟต (SO_4^{2-}) และ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) ซึ่งการตรวจวัดซัลไฟต์ด้วยวิธีนี้มีสภาพไว และความจำเพาะเจาะจงในการตรวจวัดสูง (Abass, Hart and Cowell, 2000; Sroysee et al., 2016) แต่อย่างไรก็ตามไบโอเซนเซอร์ที่พัฒนาขึ้นยังมีขีดจำกัดคือ เอนไซม์ที่มีราคาแพง กระบวนการตรึงเอนไซม์ยุ่งยาก มีขีดจำกัดในการใช้งานและการเก็บรักษา ได้แก่ อุณหภูมิ พีเอช และความแรงของไอออนและที่สำคัญคือประสิทธิภาพของไบโอเซนเซอร์มักขึ้นกับความเสถียรของเอนไซม์ (Wang et al., 2002; Fatoni et al., 2013) เพื่อพัฒนาซัลไฟต์เซนเซอร์จากข้อจำกัดของไบโอเซนเซอร์ดังที่ได้กล่าวมาข้างต้น จึงนำมาสู่การพัฒนาเซนเซอร์แบบไม่ใช้เอนไซม์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งช่วยเพิ่มสภาพไวในการตรวจวัด มีระยะเวลาในการตอบสนองที่รวดเร็ว มีความสามารถในการทำซ้ำที่ดี มีความทนทานต่อสภาพแวดล้อมภายนอกที่ดี

ในปัจจุบันวัสดุนาโนเช่น คาร์บอนนาโนทิวป์ (CNTs) และวัสดุโลหะขนาดนาโนเมตรถูกนำมาประยุกต์ใช้ในส่วน of เซนเซอร์และไบโอเซนเซอร์ คาร์บอนนาโนทิวป์มีโครงสร้างประกอบด้วยคาร์บอนชนิด sp^2 เชื่อมต่อกันในลักษณะเป็นแผ่นที่ม้วนเข้าหากันเป็นท่อซึ่งสามารถส่งผ่านอิเล็กตรอนไปยัง π -electron ได้ดี มีสมบัติคล้ายแท่งโลหะ สารกึ่งตัวนำ และตัวนำยิ่งยวด ทำให้สามารถนำไฟฟ้าได้ดี (Iijima, 1991) นอกจากนี้ยังมีสมบัติเชิงกลที่ดีเนื่องจาก มีน้ำหนักเบา มีพื้นที่ผิวสูง และทนต่อความร้อนสูงรวมทั้งทนต่อการดัด-เบส มีความเข้ากันได้ทางชีวภาพสูง (Merkoi et al., 2005; Gavalas et al., 2004; Lin, Cui and Ye, 2005) ผลวิจัยแสดงให้เห็นว่า CNTs มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาทางไฟฟ้าได้ดี และช่วยลดสิ่งปนเปื้อนบนขั้วไฟฟ้าได้ (Kul et al., 2013; Wang, Musameh and Lin, 2003)

วัสดุแม่เหล็กที่มีขนาดในระดับนาโนเมตรเป็นวัสดุที่มีความสำคัญเป็นอย่างมากเนื่องจากมีสมบัติเป็นแม่เหล็กแบบซูเปอร์พารา (Superparamagnetic) (Puangmali, 2013) ซึ่งเป็นสมบัติแม่เหล็กที่ไม่เสถียร ไม่มีอำนาจแม่เหล็กตกค้าง และ มีขนาดเล็กมากในระดับนาโนเมตร เช่น แมกนีไทต์ (Fe_3O_4) โคบอลต์ (Co) และนิกเกิล (Ni) ซึ่งมีคุณสมบัติในการเพิ่มความสามารถทางเคมีไฟฟ้าของเคมีเซลล์เซนเซอร์ และไบโอเซนเซอร์ซึ่งแสดงให้เห็นถึงคุณสมบัติที่ดีเนื่องจากมีพื้นที่ผิวต่อปริมาตรสูง เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าได้ดี มีความสามารถในการถ่ายโอนมวลสูง มีความเข้ากันได้ทางชีวภาพสูง (Welch and Compton, 2006) ดังนั้นในปัจจุบันวัสดุแม่เหล็กขนาดนาโนโดยเฉพาะอย่างยิ่ง Fe_3O_4 จึงนิยมนำมาประยุกต์ใช้ในการตรึงโมเลกุลทางชีวภาพ และเอนไซม์สำหรับการพัฒนาเซนเซอร์ซึ่งจะช่วยเพิ่มความจำเพาะเจาะจง (selectivity) และความไว (sensitivity) ของอุปกรณ์ตรวจวัดได้ (Teymourian, Salimi and Hallaj, 2013; Kaushik et al., 2008; Wang et al., 2007)

งานวิจัยนี้จึงมีวัตถุประสงค์เพื่อพัฒนาซัลไฟต์เคมีเซลล์เซนเซอร์ที่มีสภาพไว (sensitivity) ความจำเพาะเจาะจง (selectivity) และความเสถียรสูง (stability) สูง เพื่อใช้หาปริมาณซัลไฟต์ในตัวอย่างอาหาร โดยอาศัยการดัดแปรขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอนด้วยวัสดุผสมของอนุภาคแมกนีไทต์ และนิกเกิลขนาดนาโนตกแต่งบนท่อคาร์บอนนาโนทิวป์ (Fe_3O_4 -CNTs-NiNPs)

ซึ่งอนุภาคแมกนีไทต์ถูกสังเคราะห์แบบขั้นตอนเดียวบรรจลงบนผิวหน้าของท่อนาโนคาร์บอนที่มีหมู่ฟังก์ชัน คาร์บอกซิลิกแอซิด (CNTs-COOH) ผ่านกระบวนการตกตะกอนร่วม (chemical co-precipitation) จากนั้นนำนิเกิลขนาดนาโนที่เตรียมได้จากกระบวนการรีดิวซ์นิกเกิลคลอไรด์ ด้วยไฮดราซีนไฮเดรต มาตกแต่งลงบน Fe_3O_4 -CNTs ด้วยกระบวนการโซโนเคทหรือการสั่นด้วยคลื่นเสียง เคลือบสารละลายแขวนลอยดังกล่าวลงบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอน (GC) จะได้ขั้วไฟฟ้า (Fe_3O_4 -CNT-NiNPs/GC) จากนั้นนำเซนเซอร์ที่พัฒนาขึ้นไปศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าเคมีด้วยเทคนิควิเคราะห์แบบลิเนียร์สวิตโวลแทมเมทรีในการตรวจหาปริมาณซัลไฟต์ ซัลไฟต์เซนเซอร์ที่พัฒนาขึ้นมีสภาพไว และมีความจำเพาะเจาะจงในการตรวจวัดที่ดี กระบวนการสังเคราะห์ง่าย รวดเร็ว และสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์เชิงปริมาณในตัวอย่างอาหารและเครื่องดื่มได้อย่างถูกต้องแม่นยำเมื่อเทียบกับวิธีมาตรฐาน

วัสดุอุปกรณ์และวิธีการวิจัย

อุปกรณ์

เครื่องมือและอุปกรณ์ที่นำมาใช้ในการตรวจวัดทางเคมีไฟฟ้า ในงานวิจัยนี้ประกอบด้วย เครื่องโพเทนชิโอสเตท รุ่น EA 161, e-Corder รุ่น 210 (บริษัท eDAQ, Australia) ระบบ 3 ขั้วไฟฟ้า คือขั้วไฟฟ้าทำงาน (working electrode) ชนิดกลาสซีคาร์บอน (ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 3 มิลลิเมตร), ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl) และขั้วไฟฟ้าช่วย (auxiliary electrode) ชนิดลวดแพลทินัม (Pt) (บริษัท CH Instruments, USA.)

สารเคมี

โซเดียมซัลไฟต์ (Na_2SO_3), (Sigma-Aldrich), คาร์บอนนาโนทิวบ์ (Carbon nanotubes; CNT, บริสุทธิ์ 95%), (NanoLab), นิกเกิลคลอไรด์ (NiCl_2), (ACROS ORGANICS), ไฮดราซีนไฮเดรต ($\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$), (Carlo Erba), ไดเมทิลฟอร์-มาน (DMF), เพอร์ริสคลอไรด์ ($\text{FeCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) และเพอร์ริสคลอไรด์ ($\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$), (Carlo Erba), ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ เตรียมจาก โซเดียมไดไฮโดรเจนซัลเฟต (NaH_2PO_4) และไดโซเดียมไฮโดรเจนซัลเฟตโมโนไฮเดรต ($\text{Na}_2\text{HPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$), (Carlo Erba)

การสังเคราะห์วัสดุผสมของอนุภาคแมกนีไทต์และ นิกเกิลขนาดนาโนตกแต่งบนท่อคาร์บอนนาโนทิวบ์ (Fe_3O_4 -CNTs-NiNPs)

1) การสังเคราะห์อนุภาคนาโนนิกเกิล (NiNPs)

อนุภาคนาโนนิกเกิลถูกสังเคราะห์ผ่านกระบวนการรีดักชันของนิกเกิลคลอไรด์ด้วยไฮดราซีนไฮเดรต ด้วยการดัดแปลงตามวิธีการสังเคราะห์ของ Wu et al. (2012) นำนิกเกิลคลอไรด์ 0.952 กรัม และไฮดราซีนไฮเดรต 5.0 กรัม ละลายในเอทิลีนไกลคอล 395 มิลลิลิตร จากนั้นเติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ปริมาตร 4 มิลลิลิตรลงในสารละลายผสมภายใต้การกวน เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่ความร้อน 60 องศาเซลเซียส จะได้อนุภาคนาโนนิกเกิลของนิกเกิล จากนั้นล้างด้วยเอทานอลและนำไปอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง

2) การสังเคราะห์วัสดุเชิงประกอบคาร์บอนนาโนทิวบ์และแมกนีไทต์ (Fe_3O_4 -CNTs)

วัสดุเชิงประกอบ Fe_3O_4 -MWCNTs ถูกเตรียมผ่านกระบวนการตกตะกอนร่วม ดัดแปลงจาก Teymourian (2013) ชั่ง 10 มิลลิกรัม ของ CNTs เติมน้ำกลั่น 10 มิลลิลิตร นำไปโซโนเคทเป็นเวลา 20 นาที จากนั้นเติม 15 มิลลิกรัมของ $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ กวนอย่างรุนแรง 600 รอบ/นาที เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นเติม 20 มิลลิกรัมของ $\text{FeCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ในสภาวะที่มีการกวน และอยู่ภายใต้การเป่าด้วยแก๊สไนโตรเจนเป็นเวลา 30 นาที จากนั้นหยดสารละลายแอมโมเนียอย่างช้าๆ ลงในสารละลายผสม ภายใน 1 ชั่วโมง ให้ความร้อน 60 องศาเซลเซียส ทำปฏิกิริยาต่อ 2 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศแก๊สไนโตรเจน จากนั้นนำไปเซนติฟิวส์และล้างด้วยเอทานอล และน้ำ DI 3 ครั้ง ตามลำดับ นำของแข็งที่ได้ทำให้แห้งในโถดูดความชื้นจะได้วัสดุเชิงประกอบ Fe_3O_4 -CNTs

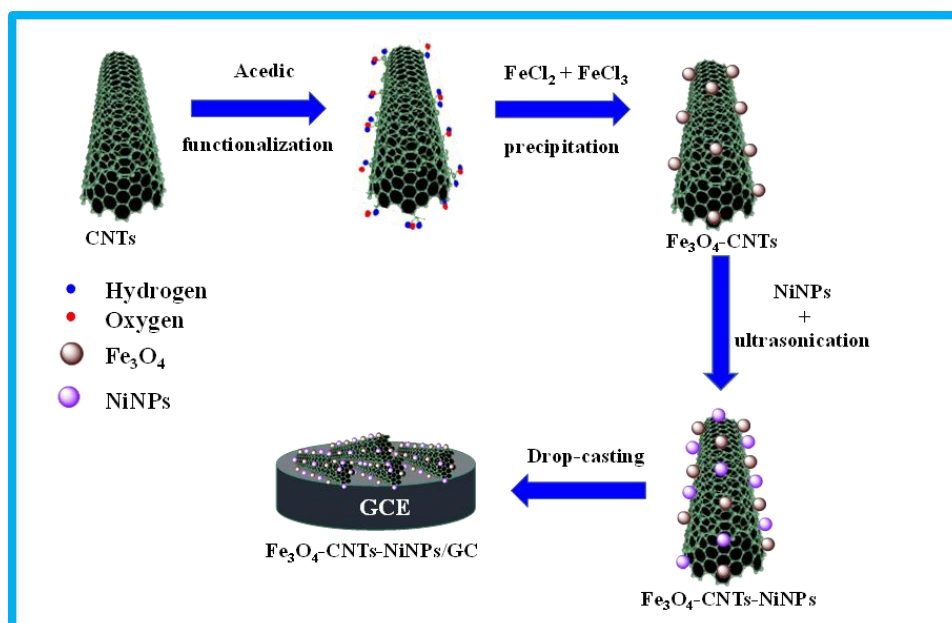
3) ขั้นตอนการเตรียมวัสดุเชิงประกอบ Fe_3O_4 -CNTs-NiNPs

ชั่ง NiNPs มา 2 มิลลิกรัม และวัสดุเชิงประกอบ Fe_3O_4 -CNTs 2 มิลลิกรัม จากนั้นปิเปตสารละลาย 1% DMF ปริมาตร 1 มิลลิลิตร sonicate ด้วยเครื่อง ultrasonic sonicator เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จะได้สารแขวนลอยสีดำของวัสดุเชิงประกอบ Fe_3O_4 -CNTs-NiNPs

4) ขั้นตอนการเตรียมขั้วไฟฟ้า Fe_3O_4 -CNTs-NiNPs/GC

ขัดขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอนด้วยผงอะลูมินา ขนาด 1, 0.3 และ 0.05 ไมครอน จากนั้นล้างขั้วไฟฟ้าด้วยน้ำ และนำไปโซโนเคท เป็นเวลา 5 นาที ทิ้งให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นนำ 4 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร ของวัสดุเชิงประกอบ Fe_3O_4 -CNTs-NiNPs ที่เตรียมได้จากข้างต้นตรึงลงบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอนที่ทำความสะอาดแล้วปริมาตร 40 ไมโครลิตร ทิ้งไว้ให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง จะได้ขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอนที่ดัดแปรด้วย Fe_3O_4 -CNTs-NiNPs (Fe_3O_4 -CNTs-NiNPs/GC) ดัง

แสดงในภาพที่ 1 จากนั้นนำขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้ไปตรวจวัดปฏิกิริยาออกซิเดชันของซัลไฟต์ด้วยเทคนิคโวลแทมเมตรีในสารละลาย 0.1 โมลาร์ ฟอสเฟตบัฟเฟอร์พีเอช 7.0



ภาพที่ 1 ขั้นตอนการสังเคราะห์และการเตรียมขั้วไฟฟ้า $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MWCNT-NiNPs/GC}$

5) ขั้นตอนการทดลองของการวิเคราะห์ตัวอย่างด้วยวิธี Iodometric titration

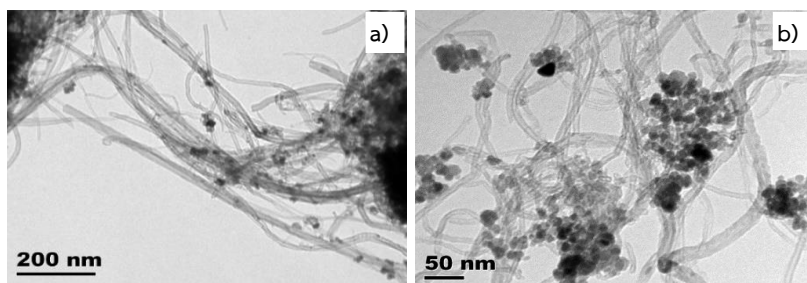
เติมสารละลายมาตรฐานโซเดียมไฮโอซัลเฟต ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) ที่ทราบความเข้มข้นที่แน่นอนจากการทำ standardization ความเข้มข้น 0.0025 โมลาร์ลงในบิวเรตขนาด 100 มิลลิลิตร จากนั้นเติมสารละลายโพแทสเซียมไอโอเดต (KIO_3) ความเข้มข้น 0.00021 โมลาร์ ปริมาตร 5 มิลลิลิตร สารละลายกรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) ความเข้มข้น 3 โมลาร์ ปริมาตร 2.5 มิลลิลิตร สารละลายโพแทสเซียมไอโอไดด์ (KI) ความเข้มข้น 0.15 โมลาร์ ปริมาตร 2.5 มิลลิลิตร และสารสกัดตัวอย่าง ปริมาตร 5 มิลลิลิตร ลงในขวดรูปชมพู่ทำการไทเทรตจนสารละลายเปลี่ยนเป็นสีเหลืองอ่อน จากนั้นเติมน้ำแบ่งซึ่งทำหน้าที่เป็นอินดิเคเตอร์ปริมาตร 0.5 มิลลิลิตร ในขั้นตอนนี้จะได้สารละลายสีน้ำเงินไทเทรตต่อจนได้สารละลายไม่มีสีเพื่อหาปริมาณไอโอดีนส่วนที่เหลือจากปฏิกิริยาด้วยสารละลายมาตรฐานโซเดียมไฮโอซัลเฟตเพื่อหาปริมาณไอโอดีนส่วนที่ทำปฏิกิริยากับซัลไฟต์และคำนวณเทียบกลับเพื่อหาปริมาณซัลไฟต์ บันทึกปริมาตรของสารละลายมาตรฐานโซเดียมไฮโอซัลเฟตที่ใช้ไปโดยทำการทดลองซ้ำ 3 ครั้ง

ผลการวิจัย

ผลการวิจัยในครั้งนี้มีรายละเอียดดังต่อไปนี้

การพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารที่สังเคราะห์ขึ้น ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CNT-NiNPs}$)

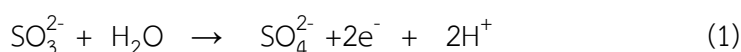
ผลการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscopy; TEM) ในภาพที่ 2a) แสดงถึงโครงสร้างสัณฐานภายในของ $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CNTs}$ พบว่า CNTs มีลักษณะเป็นท่อสี่เหลี่ยมผืนผ้าล้อมรอบด้วยอนุภาคทรงกลมของ Fe_3O_4 จำนวนมาก และภาพที่ 2b) คือ $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CNTs-NiNPs}$ ซึ่งแสดงถึงการกระจายตัวของ Fe_3O_4 และ NiNPs บนพื้นผิวของ CNTs พบว่าเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคที่สังเคราะห์ขึ้นประมาณ 20.3 ± 1.6 nm (count = 50) ซึ่งกระจายตัวอยู่บนพื้นผิวของท่อคาร์บอนนาโนทิวบ์ สอดคล้องกับผลการศึกษาของ Teymourian (2013) ผลการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค X-Ray Diffraction Analysis (XRD) แสดงรายละเอียดดังงานวิจัย Nontawong et al. (2016)



ภาพที่ 2 ภาพถ่าย TEM (a) Fe₃O₄-CNT และ (b) Fe₃O₄-CNT-NiNPs

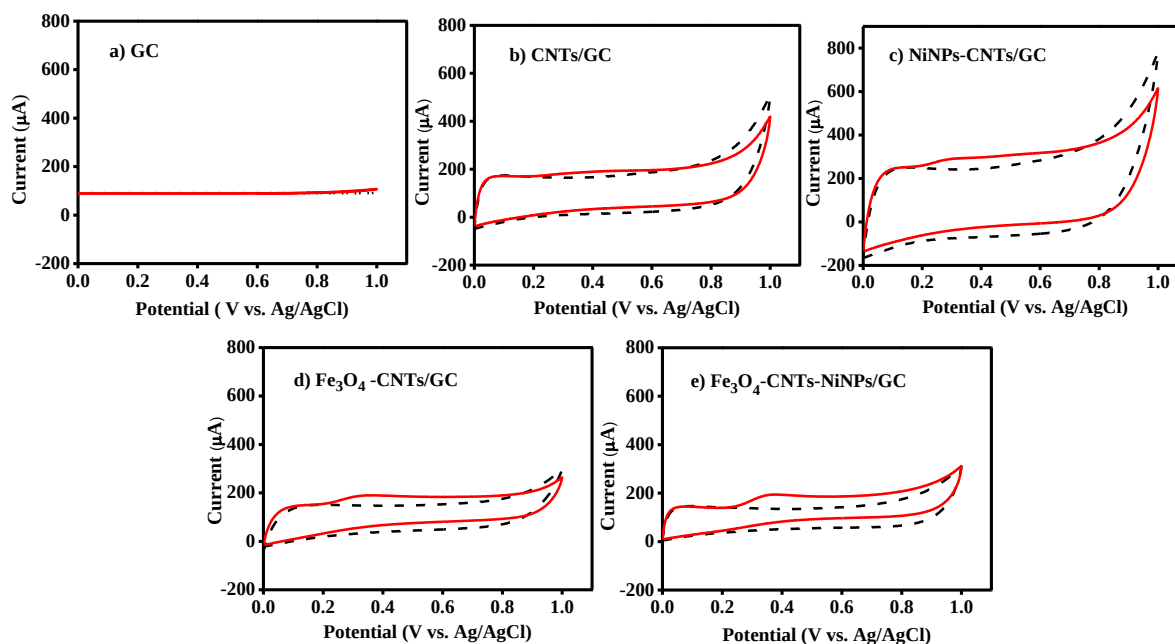
องค์ประกอบที่เหมาะสมของเซลล์ไฟต์เคมีคัลเซนเซอร์

ในการศึกษาองค์ประกอบที่เหมาะสมของเซลล์ไฟต์เซนเซอร์ ได้ศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันของเซลล์ไฟต์ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรีเพื่อเปรียบเทียบและศึกษาคุณสมบัติการเร่งปฏิกิริยาของขั้วไฟฟ้าที่มีองค์ประกอบต่างกันทั้ง 5 ชนิด (a-e) ได้แก่ a: ขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอน (GC) b: ขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอนที่ดัดแปรด้วยคาร์บอนนาโนทิวบ์ (CNTs/GC) c: ขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอนที่ดัดแปรด้วยคาร์บอนนาโนทิวบ์ และนิเกิลไฮดรอกไซด์ (NiNPs-CNTs/GC) d: ขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอนที่ดัดแปรด้วยวัสดุเชิงประกอบคาร์บอนนาโนทิวบ์ และแมกนีไทต์ (Fe₃O₄-CNTs/GC) และ e: ขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอนที่ดัดแปรด้วยแมกนีไทต์และ นิเกิลไฮดรอกไซด์บนท่อคาร์บอนนาโนทิวบ์ (Fe₃O₄-CNTs-NiNPs/GC ผลการทดลองดังภาพที่ 2 ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์โพสเฟตบัฟเฟอร์ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ (เส้นประ) และความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานเซลล์ไฟต์ 4 มิลลิโมลาร์ (เส้นทึบ) พบว่าปฏิกิริยาออกซิเดชันของเซลล์ไฟต์เกิดที่ศักย์ไฟฟ้าสูงกว่า 1 โวลต์เมื่อใช้ขั้วไฟฟ้า GC แต่เมื่อใช้ขั้ว CNTs/GC แสดงปฏิกิริยาออกซิเดชันของเซลล์ไฟต์ที่ศักย์ไฟฟ้าต่ำลง (ประมาณ 0.40 โวลต์) ในขณะที่ขั้วไฟฟ้า (c) CNTs-NiNPs/GC (d) Fe₃O₄-CNTs/GC และ (e) Fe₃O₄-CNTs-NiNPs/GC แสดงแอโนดิกพีคที่ศักย์ไฟฟ้า 0.30, 0.32 และ 0.35 โวลต์ตามลำดับ จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าวัสดุขนาดนาโนที่เคลือบบนพื้นผิวของ CNTs ทำให้ปฏิกิริยาออกซิเดชันของเซลล์ไฟต์เกิดที่ศักย์ไฟฟ้าที่ต่ำลง นอกจากนี้สัญญาณของกระแสแอโนดิกที่ได้จากขั้วไฟฟ้า Fe₃O₄-CNTs-NiNPs/GC มีค่ามากที่สุด และแสดงฟิสิกส์ออกซิเดชันที่ชัดเจนที่สุดเมื่อเทียบกับขั้วไฟฟ้าอื่น ซึ่งแสดงให้เห็นว่าวัสดุผสม Fe₃O₄-CNTs-NiNPs ช่วยเร่งปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้า และส่งเสริมให้การถ่ายเทอิเล็กตรอนระหว่างสารเซลล์ไฟต์และผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า ทำให้ปฏิกิริยาออกซิเดชันของเซลล์ไฟต์เกิดได้ดีขึ้น เนื่องจาก CNTs มีคุณสมบัติการนำไฟฟ้าที่ดี มีพื้นที่ผิวสูง และมีความทนทานต่อปฏิกิริยาเคมี ส่วน Fe₃O₄ และ NiNPs มีบทบาทในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของเซลล์ไฟต์ให้เกิดที่ศักย์ไฟฟ้าที่ต่ำลงซึ่งมีคุณสมบัติคือมีสภาพนำไฟฟ้าที่สูง มีพื้นที่ผิวมากทำให้เกิดการถ่ายเทอิเล็กตรอนได้ดียิ่งขึ้น จากผลการทดลอง ขั้วไฟฟ้า Fe₃O₄-CNTs-NiNPs/GC จึงเป็นขั้วไฟฟ้าที่เหมาะสมที่สุดในการนำไปวิเคราะห์หาปริมาณเซลล์ไฟต์ กลไกในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเซลล์ไฟต์สามารถแสดงดังสมการที่ 1

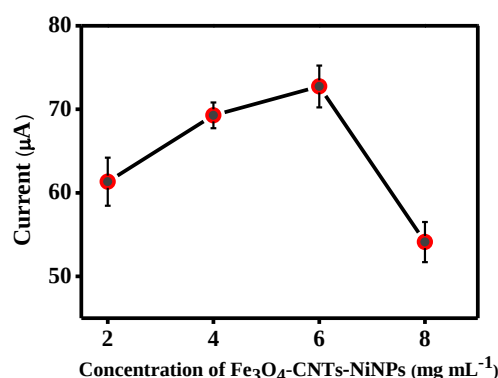


ผลของความเข้มข้น Fe₃O₄-CNTs-NiNPs ที่เหมาะสม

ขั้วไฟฟ้า Fe₃O₄-CNTs-NiNPs/GC ถูกนำไปตรวจวัดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเซลล์ไฟต์เพื่อหาความเข้มข้นของวัสดุเชิงประกอบ ที่เหมาะสม ในการศึกษาจะเตรียมขั้วไฟฟ้าที่ใช้ความเข้มข้นของวัสดุ Fe₃O₄-CNTs-NiNPs 2.0, 4.0, 6.0 และ 8.0 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตรในการดัดแปรขั้วไฟฟ้า ผลการทดลองแสดงดังภาพที่ 3 ซึ่งจากผลการทดลอง เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของวัสดุเชิงประกอบ Fe₃O₄-CNTs-NiNPs พบว่าการตอบสนองของกระแสฟิสิกส์ออกซิเดชันของเซลล์ไฟต์เพิ่มขึ้นเมื่อใช้วัสดุเชิงประกอบความเข้มข้นจาก 2.0 ถึง 6.0 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร เนื่องจากปริมาณของ Fe₃O₄-CNTs-NiNPs ที่เพิ่มขึ้นทำให้มีความสามารถในการนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้น จึงช่วยเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของเซลล์ไฟต์ได้ดีขึ้น ความสามารถในการตรวจวัดเพิ่มสูงขึ้น (ภาพที่ 4) โดยปริมาณของวัสดุเชิงประกอบ Fe₃O₄-CNTs-NiNPs ที่ 6.0 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร ให้ค่ากระแสในการตรวจวัดสูงที่สุด แต่เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของวัสดุเชิงประกอบสูงขึ้นไปมากกว่า 6.0 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร ทำให้ค่ากระแสในการตรวจวัดลดลง ทั้งนี้อาจเป็นผลเนื่องจากการนำไฟฟ้าได้ดีของวัสดุเชิงประกอบ Fe₃O₄-CNTs-NiNPs ทำให้ค่ากระแสพื้น (Background; B) มีขนาดใหญ่ขึ้นทำให้ค่าสัญญาณ (Signal; S) จากค่ากระแสออกซิเดชันของ เซลล์ไฟต์เมื่อลบด้วยค่ากระแสพื้น (S/B) จึงมีค่าลดลง สอดคล้องกับงานวิจัยของ Sensri et al. (2011) ดังนั้นจึงเลือกความเข้มข้นของวัสดุเชิงประกอบ Fe₃O₄-CNTs-NiNPs ที่ 6.0 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร ซึ่งให้ค่ากระแสในการตรวจวัดที่สูงที่สุดใช้ในการทดลองต่อไป



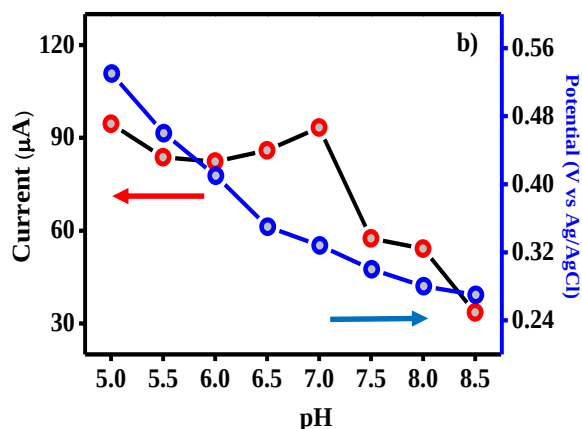
ภาพที่ 3 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ (a) ขั้วไฟฟ้า GC (b) ขั้วไฟฟ้า CNTs/GC, (c) ขั้วไฟฟ้า NiNPs-CNTs/GC, (d) ขั้วไฟฟ้า Fe_3O_4 -CNTs/GC และ (e) ขั้วไฟฟ้า Fe_3O_4 -CNTs-NiNPs/GC ในสารละลายอิเล็กโตรไลต์โพสเฟตบัฟเฟอร์ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ พีเอช 7.0 (เส้นประ) และในสถานะที่มีสารละลายมาตรฐานซัลไฟต์ความเข้มข้น 4 มิลลิโมลาร์ (เส้นทึบ) อัตราเร็วในการสแกน 50 มิลลิโวลต์ต่อนาที



ภาพที่ 4 ความสัมพันธ์ระหว่างค่ากระแสจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของซัลไฟต์ กับความเข้มข้นของวัสดุเชิงประกอบ Fe_3O_4 -CNTs-NiNPs ที่ใช้ในการดัดแปรขั้วไฟฟ้า GC (Fe_3O_4 -CNTs-NiNPs/GC)

พีเอชของสารละลายอิเล็กโตรไลต์เกือหนูนโพสเฟตบัฟเฟอร์ที่เหมาะสม

ขั้วไฟฟ้า Fe_3O_4 -CNTs-NiNPs/GC ถูกนำไปตรวจวัดปฏิกิริยาออกซิเดชันของซัลไฟต์ในสารละลายโพสเฟตบัฟเฟอร์ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ที่พีเอช 5.0 ถึง 8.5 ตามลำดับ ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมโมแกรมดังภาพที่ 5a) เมื่อนำค่ากระแสออกซิเดชัน ($i_{p,a}$) ที่ได้จากการวัดมาพล็อตกราฟกับพีเอชของสารละลายโพสเฟตบัฟเฟอร์ ผลการทดลองแสดงดังภาพที่ 5b) เส้นสีแดง (สเกลซ้าย) เมื่อพีเอชของสารละลายโพสเฟตบัฟเฟอร์เพิ่มขึ้นจากพีเอช 6.0 ถึง 8.5 ค่ากระแสมีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นที่พีเอช 7.0 ให้ค่ากระแสที่มีค่าสูงสุด เมื่อเพิ่มพีเอชของสารละลายโพสเฟตบัฟเฟอร์สูงขึ้นมากกว่า 7.0 ค่ากระแสที่ได้นั้นลดลง ซึ่งที่พีเอชน้อยกว่าหรือมากกว่า 7 มีสภาพไวในการตรวจวัดลดลงเนื่องมาจากการเกิด hydration หรือ hydroxylation ของ Fe_3O_4 และ NiNPs บนขั้วไฟฟ้า Fe_3O_4 -CNTs-NiNPs/GC นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อค่าพีเอชสูงขึ้นศักย์ไฟฟ้าในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของซัลไฟต์ลดลงดังภาพที่ 5b) เส้นสีน้ำเงิน (สเกลซ้าย) ซึ่งจากผลการทดลองมีความสอดคล้องกับงานวิจัยของ Amatongchai et al. (2015) ที่พัฒนาซัลไฟต์เซนเซอร์ และพบว่าพีเอช 7.0 ให้ค่ากระแสของการวัดที่สูงที่สุด ซึ่งแสดงให้เห็นว่าขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้นมีสภาพไวในการตรวจวัดซัลไฟต์สูงที่สุดที่พีเอช 7.0 ดังนั้นในการทดลองนี้จึงเลือกสารละลายโพสเฟตบัฟเฟอร์ เท่ากับ 7.0 เป็นพีเอชที่เหมาะสมที่สุดในการตรวจวัด



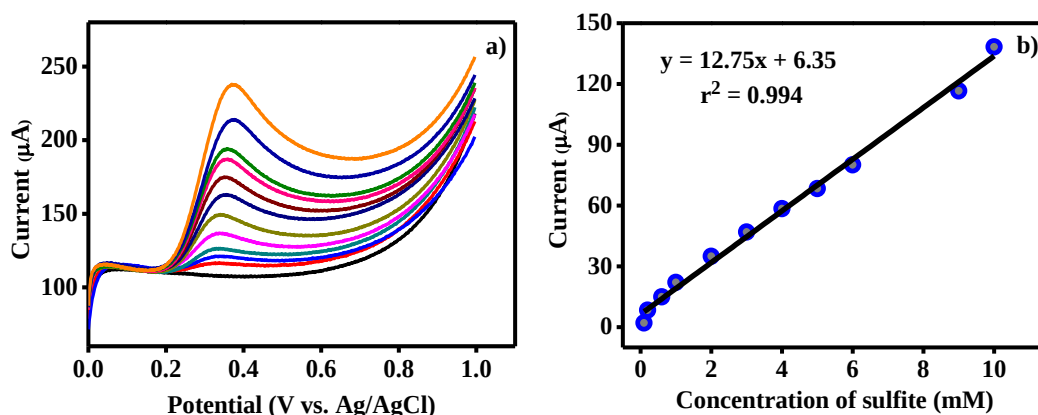
ภาพที่ 5 a) CVs ของขั้วไฟฟ้าที่ตัดแปรด้วย $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CNTs-NiNPs/GC}$ และ b) ความสัมพันธ์ระหว่างค่ากระแสจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของซัลไฟต์ความเข้มข้น 4 มิลลิโมลาร์กับศักย์ไฟฟ้าในการตรวจวัดค่าพีเอชของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ 0.1 โมลาร์ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (พีเอช 5.0 ถึง 8.5)

ศึกษาอัตราเร็วในการสแกน และความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานซัลไฟต์

จากผลการศึกษาอัตราเร็วในการสแกนของขั้วไฟฟ้าที่ตัดแปรด้วย $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CNTs-NiNPs}$ (ไม่ได้แสดงผล) พบว่าเมื่ออัตราเร็วในการสแกนเพิ่มขึ้นค่าสัญญาณกระแสออกซิเดชันของซัลไฟต์เพิ่มขึ้น เมื่อนำค่ากระแส (μA) พล็อตกับรากที่สองของอัตราเร็วในการสแกนในช่วง 0.01-0.09 โวลต์ต่อวินาที พบว่าให้สมการเส้นตรงเท่ากับ $I_{p,a} = 2362.20 V^{1/2} + 21.27$ ($r^2 = 0.991$) จากการทดลอง แสดงให้เห็นว่าเป็นกระบวนการควบคุมด้วยการแพร่ของสารละลายไปที่ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CNTs-NiNPs/GC}$

ประสิทธิภาพของซัลไฟต์เซนเซอร์ที่พัฒนาขึ้น

ในการศึกษาคุณลักษณะของซัลไฟต์เซนเซอร์ที่พัฒนาขึ้น ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CNTs-NiNPs/GC}$) ด้วยเทคนิคลิเนียร์สวี่โวลแทมเมตรีภายใต้สภาวะที่เหมาะสมที่สัญญาณที่ได้แสดงดังภาพที่ 6

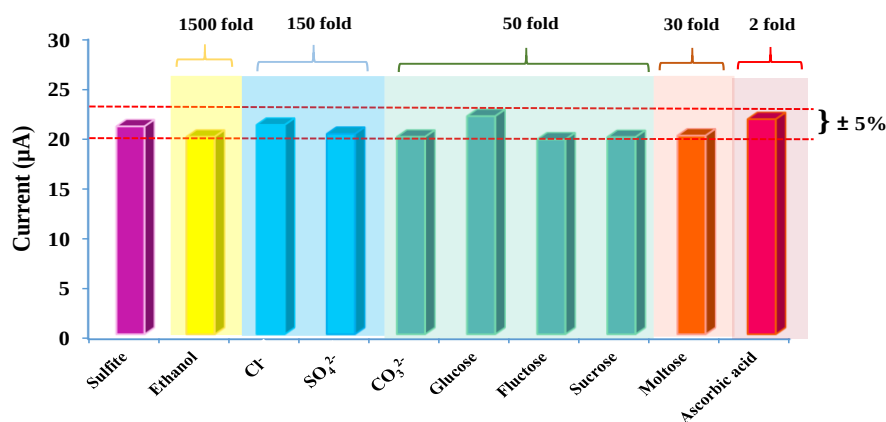


ภาพที่ 6 a) ลิเนียร์สวี่ โวลแทมโมแกรม และ b) กราฟมาตรฐานและสมการเส้นตรง สำหรับการวิเคราะห์สารละลายมาตรฐานซัลไฟต์ (ความเข้มข้น: 0.1, 0.2, 0.6, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 9 และ 10 มิลลิโมลาร์) โดยใช้ขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้น ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CNTs-NiNPs/GC}$) ภายใต้สภาวะที่เหมาะสม

จากภาพที่ 6 จะเห็นได้ว่าสัญญาณการตอบสนองของแอโนดิกพีคเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของซัลไฟต์เพิ่มขึ้น เมื่อนำค่าสัญญาณกระแสแอโนดิกที่ยอดพีคมาพล็อตกับความเข้มข้นของซัลไฟต์ขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้นมีการตอบสนองแบบเป็นเส้นตรงของสารละลายมาตรฐาน ซัลไฟต์อยู่ในช่วงความเข้มข้น 0.1 ถึง 10 มิลลิโมลาร์ ($8.01 - 800.66 \text{ mg L}^{-1}$) ค่าความชันเท่ากับ 12.75 ไมโครแอมแปร์ต่อมิลลิโมลาร์ โดยมีความสัมพันธ์เชิงเส้นตรง คือ $y = 12.75x + 6.35$ ($r^2 = 0.994$) ขีดจำกัดต่ำสุดในการตรวจวัด (detection limit) มีค่าเท่ากับ 0.028 มิลลิโมลาร์ ($S/N = 3$) ซัลไฟต์เซนเซอร์ที่พัฒนาขึ้นมีช่วงการตอบสนองแบบเป็นเส้นตรงที่เหมาะสม และเป็นประโยชน์สำหรับการนำไปประยุกต์ใช้ในการตรวจวัดปริมาณซัลไฟต์ในเครื่องดื่ม และตัวอย่างอาหารได้

ศึกษาผลของตัวรบกวน

ในการศึกษาผลของตัวรบกวนที่มีผลต่อการวิเคราะห์ซัลไฟต์ด้วยเซนเซอร์ที่พัฒนาขึ้นโดยใช้เทคนิคลิเนียร์สวิตช์โวลแทมเมตรี ตัวรบกวนที่ศึกษาได้แก่ เอทานอล โซเดียมคลอไรด์ โซเดียมซัลเฟต โซเดียมคาร์บอเนต กลูโคส ฟรุคโตส ซูโครส มอลโตส และกรดแอสคอร์บิก ที่ความเข้มข้นต่างๆ เติมสารละลายมาตรฐานซัลไฟต์ความเข้มข้น 1 มิลลิโมลาร์ จากนั้นเติมตัวรบกวนที่ความเข้มข้นต่างๆ แล้วทำการเปรียบเทียบสัญญาณกระแสจากการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานซัลไฟต์ เทียบกับสัญญาณที่ได้จากการวัดสารละลายซัลไฟต์ที่มีตัวรบกวน ถ้าสัญญาณค่ากระแสมีค่าแตกต่างกันเกิน $\pm 5\%$ แสดงว่าตัวรบกวนที่ศึกษารบกวนต่อการตรวจวัดซัลไฟต์ผลการทดลองแสดงดังภาพที่ 7

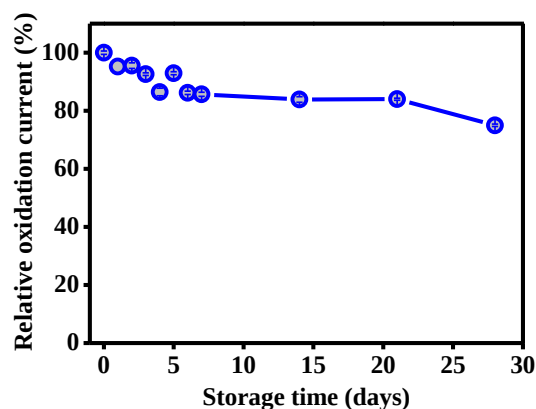


ภาพที่ 7 ผลการตรวจวัดตัวรบกวนที่ความเข้มข้นต่างๆ เทียบกับการตรวจวัดซัลไฟต์ความเข้มข้น 1 มิลลิโมลาร์

ตัวรบกวนที่ทำการศึกษาทั้ง 9 ชนิด พบว่าสารประกอบ กลูโคส ฟรุคโตส ซูโครส มอลโตส และเอทานอล และสารประกอบประเภทแอนไอออน ได้แก่ โซเดียมคลอไรด์ โซเดียมซัลเฟต โซเดียมคาร์บอเนต ไม่มีผลรบกวนต่อการวิเคราะห์ที่ระดับความเข้มข้นต่าง ๆ (ถึงแม้จะมีความเข้มข้นสูงถึง 30-1500 เท่าของสารละลายซัลไฟต์) ส่วน กรดแอสคอร์บิกรบกวนต่อการวิเคราะห์โดยให้ค่า Tolerance limit เท่ากับ 2 เท่าของความเข้มข้นซัลไฟต์ เนื่องจากเป็นสารประกอบอินทรีย์ที่สามารถถูกออกซิไดส์ได้ง่าย และมีศักย์ไฟฟ้าออกซิเดชันที่ใกล้เคียงกับซัลไฟต์ แต่อย่างไรก็ตามในการตรวจวัดซัลไฟต์ในตัวอย่างจริงได้ทำการเจือจางสารตัวอย่างก่อนการวิเคราะห์ และนอกจากนี้ตัวอย่างผลิตภัณฑ์ผักกาดทอง และกระเทียมต้องไม่มีปริมาณของกรดแอสคอร์บิกเนื่องจากมีความไวสูงต่อการสูญเสียไปในระหว่างกระบวนการหมัก ซึ่งแสดงดังงานวิจัยของ Alfredo et al. (2004) ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าขั้วไฟฟ้าที่ดัดแปรด้วยวัสดุเชิงประกอบ $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CNTs-NiNPs}$ ที่พัฒนาขึ้นมีความจำเพาะเจาะจงต่อการตรวจวัดซัลไฟต์สูง สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการวัดปริมาณซัลไฟต์ตัวอย่างไวน์ และอาหารได้โดยไม่มีการรบกวนจากตัวรบกวนต่างๆ ที่นำมาใช้ในการศึกษา

ศึกษาความเสถียรของซัลไฟต์เคมีคัลเซนเซอร์

ศึกษาความเสถียรของขั้วไฟฟ้า $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CNTs-NiNPs/GC}$ โดยการเตรียมขั้วไฟฟ้า 3 ขั้ว และนำมาวัดค่ากระแสของซัลไฟต์ หลังจากเตรียมขั้วไฟฟ้าไว้เป็นระยะเวลา 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 14, 21 และ 28 วัน ที่อุณหภูมิ 25 °C



ภาพที่ 8 ความเสถียรของขั้วไฟฟ้า $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CNTs-NiNPs/GC}$ ที่ระยะเวลาต่างๆ ในการเก็บรักษา (เก็บที่อุณหภูมิ 25 °C)

ผลการทดลองในภาพที่ 8 พบว่าขั้วไฟฟ้า $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CNTs-NiNPs/GC}$ มีความเสถียรสูง โดยค่ากระแสออกซิเดชันของซัลไฟต์ที่ได้จากการวัดหลังจากเตรียมซัลไฟต์เซนเซอร์ไว้ 21 วันมีค่าร้อยละความสัมพันธ์ของค่ากระแสซัลไฟต์มีค่าใกล้เคียงกับ

ค่ากระแสเริ่มต้น (~84%) จากนั้นค่ากระแสลดลงเหลือประมาณ 75% หลังจากเก็บชั่วโมงไฟฟ้าไว้ 28 วัน เมื่อเทียบกับค่ากระแสเริ่มต้น ซึ่งแสดงให้เห็นว่าชั่วโมงไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้นมีความเสถียรที่ดีเมื่อเก็บไว้เป็นเวลา 21 วัน ซึ่งสามารถใช้เป็นตัวตรวจวัดปฏิกิริยาออกซิเดชันของซัลไฟด์ได้ดี

การประยุกต์ใช้ซัลไฟด์เคมีคัลเซนเซอร์ในตัวอย่างจริง

เซนเซอร์ที่พัฒนาขึ้น ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CNTs-NiNPs/GC}$) ได้ถูกนำมาใช้ในการวิเคราะห์ตัวอย่างจริงโดยนำมาประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์เชิงปริมาณของซัลไฟต์ในตัวอย่างไวน์ (W-1, W-2 และ W-3) สารสกัดจากผักกาดทอง (M-1, M-2 และ M-3) และกระเทียมดอง (P-1, P-2 และ P-3) ตัวอย่างเหล่านี้ถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโพลาไรซ์สวิตช์โวลแทมเมตริกโดยวิเคราะห์ตัวอย่างละ 3 ชั่วโมง ผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 1 ซึ่งพบว่าวิธีที่พัฒนาขึ้นสามารถวิเคราะห์หาปริมาณของซัลไฟต์ในตัวอย่างไวน์ ผักกาดทอง และกระเทียมดอง ได้ใกล้เคียงกับค่าที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยวิธีมาตรฐาน (การไทเทรต) โดยผลลัพธ์วิเคราะห์ที่ได้จากวิธีที่พัฒนาขึ้นเทียบกับวิธีมาตรฐานมีความแตกต่างกันอยู่ในช่วง 0.28 ถึง 4.66% นอกจากนี้เมื่อตรวจสอบทางสถิติ paired t -test ที่ระดับความเชื่อมั่น 95% (Miller and Miller, 2010) เพื่อทดสอบความน่าเชื่อถือของวิธีที่พัฒนาขึ้นเทียบกับวิธีมาตรฐาน ผลการทดลองพบว่าปริมาณของซัลไฟต์ที่ตรวจวัดในตัวอย่างไวน์ ผักกาดทอง และกระเทียมดอง จากทั้ง 2 วิธีนี้ไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ ($t_{\text{cal}} = 0.37$, $t_{\text{table}} = 4.30$) แสดงให้เห็นว่าวิธีที่พัฒนาขึ้นนี้มีความถูกต้องและสามารถวิเคราะห์หาปริมาณซัลไฟต์ในตัวอย่างจริงได้

ตารางที่ 1 ความเข้มข้นของซัลไฟต์ที่ตรวจพบในตัวอย่างเครื่องดื่ม และอาหารด้วยวิธีที่พัฒนาขึ้นเปรียบเทียบกับค่ามาตรฐานที่ได้จากเทคนิคไอโอโดเมตริกไทเทรชัน

Samples	Developed method (mg L^{-1})	Iodometric method (mg L^{-1})	Relative error (%)
W-1	7.51 $\pm$ 0.11	7.77 $\pm$ 0.47	-3.35
W-2	14.59 $\pm$ 0.38	14.55 $\pm$ 0.95	+0.28
W-3	24.54 $\pm$ 0.51	23.75 $\pm$ 1.89	+3.33
M-1	21.03 $\pm$ 0.25	21.28 $\pm$ 3.28	-1.17
M-2	21.54 $\pm$ 0.41	22.37 $\pm$ 1.89	-3.71
M-3	24.33 $\pm$ 1.08	24.56 $\pm$ 3.28	-0.94
G-1	29.74 $\pm$ 0.12	28.93 $\pm$ 5.01	+2.80
G-2	31.43 $\pm$ 0.37	30.03 $\pm$ 3.79	+4.66
G-3	31.85 $\pm$ 1.08	32.21 $\pm$ 3.79	-1.12

สรุปผลการวิจัย

ในงานวิจัยนี้ทำการพัฒนาซัลไฟด์เซนเซอร์แบบไมโครอิเล็กโทรนิกส์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการดัดแปรชั่วโมงไฟฟ้าจากกลาสคาร์บอนโดยอาศัยอนุภาคนิกเกิลขนาดนาโน นอกจากนี้ยังช่วยให้ชั่วโมงไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้นมีสภาพไวในการตรวจวัดสูงและมีความจำเพาะเจาะจงในการตรวจวัดซัลไฟต์ โดยอาศัยอนุภาคแมกนีไทป์ และอนุภาคนิกเกิลขนาดนาโนตกแต่งบนคาร์บอนนาโนทิวบ์ ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CNTs-NiNPs}$) ซึ่งอนุภาคแมกนีไทป์ถูกสังเคราะห์แบบ in situ บรรจุลงบนผิวหน้าของคาร์บอน นาโนทิวบ์ที่มีหมู่ฟังก์ชันคาร์บอกซิลิก แอซิด (CNTs-COOH) ด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วมทางเคมี (chemical co-precipitation) จากนั้นนำนิกเกิลขนาดนาโนที่เตรียมได้จากการรีดิวซ์นิกเกิลคลอไรด์ ด้วยไฮดราซีนไฮเดรต มาตกแต่งลงบน $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CNTs}$ ด้วยกระบวนการโซโนเคต และนำวัสดุขนาดนาโนที่สังเคราะห์ได้ ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CNTs-NiNPs}$) ครอบลงบนผิวหน้าชั่วโมงไฟฟ้ากลาสคาร์บอน จะได้ชั่วโมงไฟฟ้า ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CNT-NiNPs/GC}$) ผลการทดลองด้วยเทคนิคโพลาไรซ์สวิตช์โวลแทมเมตริก พบว่าซัลไฟด์เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ศักย์ไฟฟ้า +0.35 โวลต์ เทียบกับชั่วโมงไฟฟ้าอ้างอิงซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl) นอกจากนี้ยังพบว่าชั่วโมงไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้นค่ากระแสที่ได้มีการตอบสนองแบบเป็นเส้นตรงต่อปริมาณของซัลไฟต์ที่เพิ่มขึ้นโดยสามารถตรวจวัดปริมาณซัลไฟต์ได้ในช่วง 0.1 ถึง 10 มิลลิโมลาร์ ($r^2 = 0.994$) และมีขีดจำกัดต่ำสุดที่สามารถตรวจวัดได้ (Limit of Detection; LOD) เท่ากับ 0.028 มิลลิโมลาร์ ($S/N=3$) นอกจากนี้ชั่วโมงไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้นสามารถนำมาประยุกต์ใช้ในการตรวจวัดซัลไฟต์ในตัวอย่างไวน์ ผักกาดทอง และกระเทียมดองได้อย่างมีประสิทธิภาพ

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณศูนย์ความเป็นเลิศด้านนวัตกรรมทางเคมี (PERCH-CIC) และทุนเรียนดีวิทยาศาสตร์แห่งประเทศไทย สำหรับเงินทุนสนับสนุนการวิจัย และทุนการศึกษาของ นางสาวนงค์เยาว์ นนทวงษ์

เอกสารอ้างอิง

- Abass, A.K. Hart, J.P. and Cowell, D. (2000). Development of an amperometric sulfite biosensor based on sulfite oxidase with cytochrome c, as electron acceptor, and a screen-printed transducer. **Sensors and Actuators B**, 62, 148–153.
- Amatatongchai, M. and et al. (2015). Simple flow injection for determination of sulfite by amperometric detection using glassy carbon electrode modified with carbon nanotubes–PDDA–gold nanoparticles. **Talanta**, 133, 134-141.
- Bahmani B. and et al. (2010). Development of an electrochemical sulfite biosensor by immobilization of sulfite oxidase on conducting polyaniline film. **Synthetic Metals**, 160(23-24), 2653-2657.
- Bonificio, R. L and Coichev, N. (2004). Chemiluminescent determination of sulfite traces based on the induced oxidation of Ni(II)/tetraglycine complex by oxygen in the presence of luminol: mechanistic considerations. **Analytica Chimica Acta**. 517(1-2), 125-130.
- Dadamos, T. R. L. and Teixeira, M. F. S. (2009). Electrochemical sensor for sulfite determination based on a nanostructured copper-salen film modified electrode. **Electrochimica Acta**, 54(19), 4552-4558.
- Fatoni, A., and et al. (2013). A highly stable oxygen-independent glucose biosensor based on a chitosan-albumin cryogel incorporated with carbon nanotubes and ferrocene. **Sensors and Actuators B**, 185, 725-734.
- Garcia, T. and et al. (2005). Electrochemical sensor for sulfite determination based on iron hexacyanoferrate film modified electrodes. **Sensors and Actuators B**, 106(2), 803-809.
- Gavalas, V. G. and et al. (2004). Carbon nanotube aqueous sol-gel composites: enzyme-friendly platforms for the development of stable biosensors. **Analytical Biochemistry**, 329(2), 247-252.
- Hassan, S. S. M., Hamza, M. S. A. and Mohamed, A. H. K. (2006). A novel spectrophotometric method for batch and flow injection determination of sulfite in beverages. **Analytica Chimica Acta**, 570(2), 232-239.
- Iijima, S. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, 354, 56–58.
- Jankovskiene, G., Daunoravicius, Z. and Padarauskas, A. (2001). Capillary electrophoretic determination of sulfite using the zone-passing technique of in-capillary derivatization. **Journal of Chromatography A**, 934(1-2), 67-73.
- Kaushik, A. and et al. (2008). Chitosan iron oxide nanobiocomposite based immunosensor for ochratoxin-A. **Analytical Communications**, 10(9), 1364-1368.
- Kul, D., and et al. (2013). A novel amperometric sensor for ascorbic acid based on poly(Nile blue A) and functionalised multi-walled carbon nanotube modified electrodes. **Talanta**, 111, 76-84.
- Lin, Y. Cui, X. and Ye, X. (2005). Electrocatalytic reactivity for oxygen reduction of palladium-modified carbon nanotubes synthesized in supercritical fluid. **Electrochemistry Communications**, 7(3), 267-274.
- Merkoi, A. and et al. (2005). New materials for electrochemical sensing VI: Carbon nanotubes. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, 24(9), 826-838.
- Miller, J. N. and Miller, J. C. (2010). **Statistics and Chemo metrics for Analytical Chemistry** (6th ed). Pearson Education Limited, Essex.
- Montaño, A. and et al. (2004). Vitamin Content and Amino Acid Composition of Pickled Garlic Processed with and without Fermentation. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 52 7324-7330.

- Nontawong, N. and et al. (2016). Non-enzymatic glucose sensors for sensitive amperometric detection based on simple method of nickel nanoparticles decorated on magnetite carbon nanotubes modified glassy carbon electrode. **International journal of electrochemical science**, 12, 1362-1376.
- Puangmali, T. (2013). Magnetic nanoparticles for drug targeting: A magic bullet for cancer therapy (in Thai). **KKU Science Journal**, 41(3), 607-620.
- Rawa, L. R., Chawla, S. and Pundir, C. S. (2011). Polyphenol biosensor based on laccase immobilized onto silver nanoparticles/multiwalled carbon nanotube/ polyaniline gold electrode. **Analytical Biochemistry**, 419(2), 196-204.
- Satienperakul, S., Phongdong, P. and Liawruangrath, S. (2010). Pervaporation flow injection analysis for the determination of sulphite in food samples utilising potassium permanganate–rhodamine B chemiluminescence detection. **Food Chemistry**, 121(3), 893-898.
- Sensri, Y., Chairam, S., Nacapricha, D. and Amatatongchai, M. (2011). Development of a biosensor based on the matrix of carbon nanotubes-chitosan composite for laccase-catalyzed oxygen reduction (in Thai). **Burapha Science Journal**, 16(2), 40-50.
- Sroysee, W. and et al. (2016). A sensitive and selective on-line amperometric sulfite biosensor using sulfite oxidase immobilized on a magnetite-gold-folate nanocomposite modified carbon-paste electrode. **Talanta**, 156-157, 154-162.
- Teymourian, H. Salimi, A. and Hallaj, R. (2013). Low potential detection of NADH based on Fe₃O₄ nanoparticles/multiwalled carbon nanotubes composite: Fabrication of integrated dehydrogenase-based lactate biosensor. **Biosensors and Bioelectronics**, 33(1), 60-68.
- Theisen, S. and et al. (2010). A fast and sensitive HPLC method for sulfite analysis in food based on a plant sulfite oxidase biosensor. **Biosensors and Bioelectronics**, 26(1), 175-181.
- Tzanavaras, P. D., Thiakouli, E. and Themelis, D. G. (2009). Hybrid sequential injection flow injection manifold for the spectrophotometric determination of total sulfite in wines using o-phthalaldehyde and gas-diffusion. **Talanta**, 77(5), 1614-1619.
- Wang, J. and et al. (2002). Oxygen independent poly(dimethylsiloxane)-based carbon-paste glucose. **Biosensors and Bioelectronics**, 17, 999-1003.
- Wang, J. Musameh, M. and Lin, Y. (2003). Solubilization of Carbon Nanotubes by Nafion toward the Preparation of Amperometric Biosensors. **Journal of the American Chemical Society**, 125, 2408-2409.
- Wang, Q. and et al. (2007). Room-temperature ionic liquids/multi-walled carbon nanotubes/chitosan composite electrode for electrochemical analysis of NADH. **Electrochimica Acta**, 52(24), 6630-6637.
- Welch, C.M. and Compton, R.G. (2006). The use of nanoparticles in electroanalysis: a review. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, 384(3), 601-619.
- Wu, X. and et al. (2012). Nickel nanoparticles prepared by hydrazine hydrate reduction and their application in supercapacitor. **Power Technology**, 224, 162-167.
- Yilmaz, M. T. and Somer, G. (2007). Determination of trace sulfite by direct and indirect methods using differential pulse polarography. **Analytica Chimica Acta**, 603(1), 30-35.
- Zhou, H., Yang, W. and Sun, C. (2008). Amperometric sulfite sensor based on multi-walled carbon nanotubes/ferrocene-branched chitosan composites. **Talanta**, 77(1), 366-371.