



รายงานผลการวิจัย

เรื่อง การพัฒนาเคมีคอลเซนเซอร์สำหรับตรวจวัดสารหนูในตัวอย่างข้าว
Development of chemical sensor for arsenic detection in rice samples

ได้รับการจัดสรรงบประมาณวิจัย

ประจำปี 2560

จำนวน 347,000 บาท

หัวหน้าโครงการ

นายธานินทร์ แดงกวารมย์ ✓

ผู้ร่วมโครงการ

นางสาวจิราภรณ์ กิตติกุล

นางสาวชนน มุลหัตถ์

งานวิจัยเสร็จสิ้นสมบูรณ์

15 กันยายน 2560

กิตติกรรมประกาศ

โครงการวิจัย เรื่อง การพัฒนาเคมีคอลเซนเซอร์สำหรับตรวจวัดสารหนูในตัวอย่างข้าว ได้สำเร็จ
ลุล่วงตามวัตถุประสงค์ ผู้วิจัยขอขอบคุณสำนักวิจัยและส่งเสริมวิชาการการเกษตร มหาวิทยาลัยแม่โจ้
ที่สนับสนุนทุนอุดหนุนวิจัย ประจำปีงบประมาณ 2560 ขอขอบคุณสาขาวิชาเคมี และสาขาวิชาเคมี
ประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้ ที่ให้ความอนุเคราะห์สถานที่ในการดำเนินการวิจัย
ขอขอบคุณนางสาวอังคณา ณรงฤทธิ์ ในการเก็บตัวอย่าง

คณะผู้วิจัย



การพัฒนาเคมีคอลเซนเซอร์สำหรับตรวจวัดสารหนูในตัวอย่างข้าว
Development of Chemical Sensor for Arsenic
Detection in Rice Samples

ธานินทร์ แทงกวารัมย์ จิราภรณ์ กิติกุล และ ชชนน มุลห้ำ
Tanin Tangkuaram, Jiraporn Kitikul and Chochanon Moonla

คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้ 50290

บทคัดย่อ

ในการศึกษาเซนเซอร์ทางเคมีไฟฟ้าสำหรับตรวจวัดสารหนู (III) ในตัวอย่างข้าว ทำการปรับปรุงโดยใช้คาร์บอนนาโนทิวบ์ (CNT) ทองนาโนไวร์ (AuNW) และบิสมัท (Bi) มาตรึงบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีน การพัฒนาในครั้งนี้ได้ออกแบบขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนเปลี่ยนทั้งหมด 4 แบบ คือแบบวงกลม แบบสี่เหลี่ยม แบบสี่เหลี่ยมสลับ และแบบวงรี และทดสอบขั้วไฟฟ้าในสารละลายโพแทสเซียมเฮกซะไซยาโนเฟอร์เรตด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี ขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนแบบสี่เหลี่ยมให้สัญญาณสูงที่สุดและเลือกไปใช้ในการทดลองต่อไป ขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนที่เลือกได้ถูกปรับปรุงด้วย CNT-AuNW/Bi และทดสอบในสารละลายสารหนู (III) เข้มข้น 1 พีพีเอ็ม โดยใช้เทคนิคสแควร์เวฟแอนโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี พบว่ามีสัญญาณพิกซ์ที่ศักย์ไฟฟ้า + 0.10 โวลท์ ภายใต้สภาวะที่เหมาะสม เซนเซอร์นี้แสดงให้เห็นสภาพไวสูง (0.28 นาโนแอมแปร์ต่อพีพีบี) ขีดจำกัดการตรวจวัดต่ำ (0.14 พีพีบี) และมีช่วงความเป็นเส้นตรงกว้าง (1 พีพีบี – 100 พีพีเอ็ม) เซนเซอร์นี้นำไปตรวจวัดเพื่อหาปริมาณสารหนู (III) ในตัวอย่างข้าวซ้อมมือและข้าวเปลือก พบว่า มีสารหนู (III) ในปริมาณที่ต่ำกว่ามาตรฐาน เมื่อนำผลสารหนู (III) ที่วิเคราะห์ไปเปรียบเทียบกับวิธีมาตรฐานโครมาโทกราฟีของเหลวประสิทธิภาพสูง-อินดักทีฟฟลูออโรเมตริก-แมสสเปกโตรเมตรี พบว่าทั้งสองวิธีให้ค่าความแม่นยำและความเที่ยงไม่ต่างกันอย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่น 95 เปอร์เซนต์

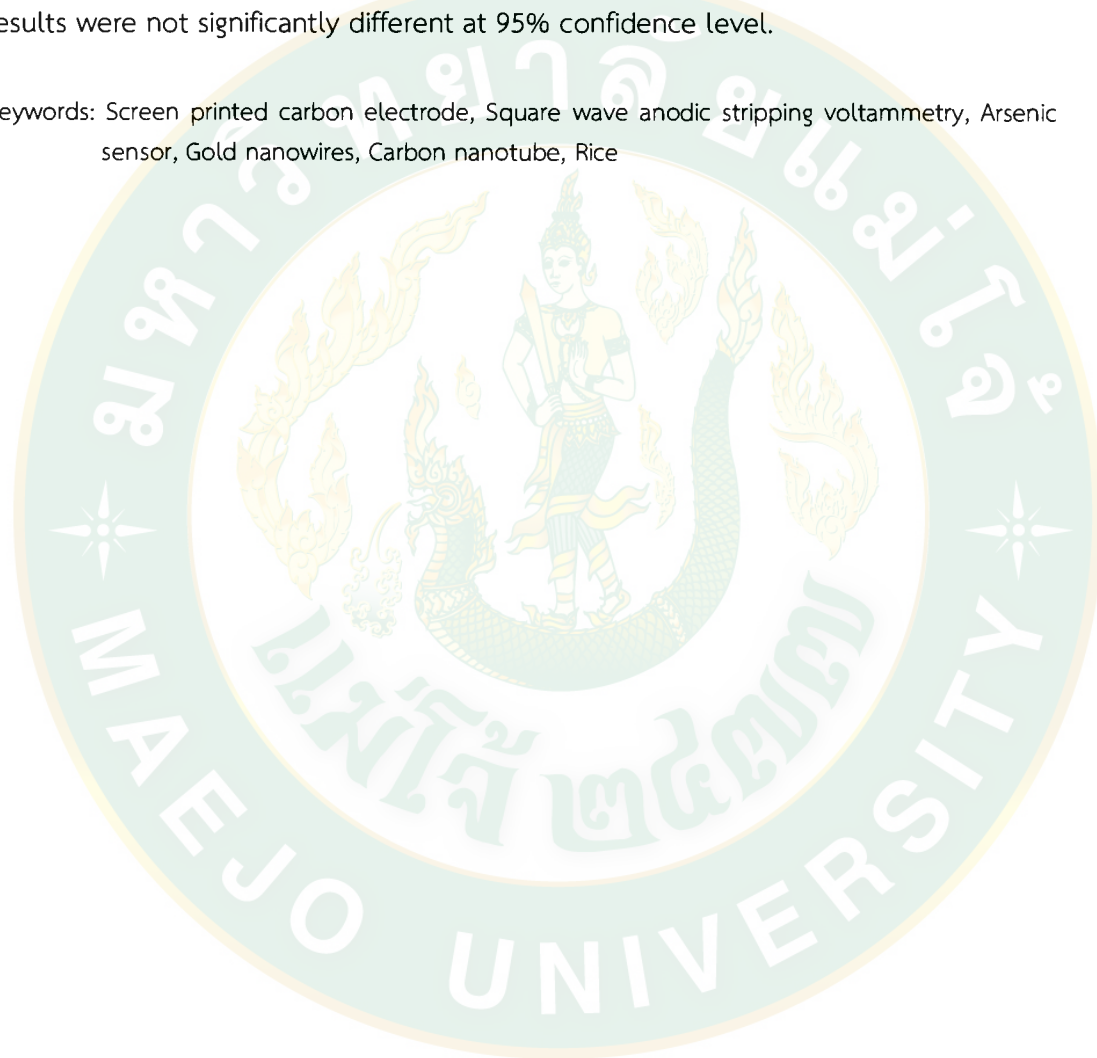
คำสำคัญ: ขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีน สแควร์เวฟแอนโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี เซนเซอร์สารหนู ทองนาโนไวร์ คาร์บอนนาโนทิวบ์ ข้าว

Abstract

A chemical sensor for the determination of arsenic (III) in rice samples was developed using carbon nanotube (CNT), gold nanowire (AuNW) and bismuth (Bi) on a screen-printed carbon electrode (SPCE) surface. Four types of SPCEs; circle, square, square punctuate and ellipse were designed and tested by cyclic voltammetry in potassium hexacyanoferrate (III) solutions. The square design SPCE gave the highest signal and it was selected for further experiments. The selected SPCE was modified with CNT-AuNW/Bi and tested in 1 ppm of As (III) using the square wave anodic stripping

voltammetry. The analytical signal was observed at a peak potential of 0.10 V. Under the optimal condition, this sensor showed a high sensitivity (0.28 nA ppb^{-1}), low detection limit (0.14 ppb) and wide linearity range (1 ppb – 100 ppm). This sensor has been used to determine As (III) in Brown and Paddy rice. As (III) contaminant was found to be lower than restriction of Food and Drug Administration. As (III) contaminant determination by this sensor were compared to the High-Performance Liquid Chromatography - Inductively Couple Plasma – Mass spectrometry (HPLC-ICP-MS). Both results were not significantly different at 95% confidence level.

Keywords: Screen printed carbon electrode, Square wave anodic stripping voltammetry, Arsenic sensor, Gold nanowires, Carbon nanotube, Rice



สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ.....	ค
บทคัดย่อ.....	ง
Abstract	ง
สารบัญ	ฉ
สารบัญตาราง	จ
สารบัญรูป.....	ฉ
คำย่อและสัญลักษณ์	ซ
บทนำ.....	1
อุปกรณ์และวิธีการ	11
ผลการวิจัยและวิจารณ์	25
สรุปผลการทดลอง.....	54
เอกสารอ้างอิง.....	56
ผลงานการตีพิมพ์ที่ได้รับ	59

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 1 ประโยชน์ที่ได้รับ	3
ตารางที่ 2 สารเคมีและวัสดุ.....	11
ตารางที่ 3 เครื่องมือและอุปกรณ์	12
ตารางที่ 4 วิธีการสกัดตัวอย่างข้าวด้วยน้ำอัลตราเพียว.....	17
ตารางที่ 5 วิธีการย่อยตัวอย่างข้าวตามวิธีของ AOAC.....	18
ตารางที่ 6 การเตรียมตัวอย่างข้าวด้วยวิธีการเติมสารมาตรฐานสำหรับการทดสอบหาสารหนู (III) ด้วยข้าวไฟฟ้าพิมพ์สกรีนที่ปรับปรุงขึ้น.....	18
ตารางที่ 7 สารละลายไอออนรบกวนชนิดต่าง ๆ	24
ตารางที่ 8 ผลการทดสอบข้าวไฟฟ้าพิมพ์สกรีนทั้ง 4 แบบ	30
ตารางที่ 9 ผลการทดสอบอายุการใช้งานของข้าวไฟฟ้าที่ปรับปรุง.....	41
ตารางที่ 10 ผลการทดสอบการทำซ้ำของการวัดของข้าวไฟฟ้าที่ปรับปรุง (Repeatability).....	42
ตารางที่ 11 ผลการทดสอบการผลัดซ้ำของข้าวไฟฟ้าที่ปรับปรุงขึ้น (Reproducibility)	42
ตารางที่ 12 ผลการทดสอบสารละลายไอออนรบกวนการวิเคราะห์ชนิดต่าง ๆ	43
ตารางที่ 13 ผลการทดสอบหาปริมาณสารหนู (III) ในตัวอย่างข้าวด้วยวิธีการสกัดด้วยน้ำอัลตรา เพียว	45
ตารางที่ 14 ผลการทดสอบหาปริมาณสารหนู (III) ในตัวอย่างข้าวด้วยวิธี AOAC	46
ตารางที่ 15 ผลการทดสอบหาปริมาณสารหนู (III) ในตัวอย่างข้าวด้วยเครื่อง HPLC-ICP –MS	46
ตารางที่ 16 การคำนวณการทดสอบความแม่นยำของการเตรียมที่อุณหภูมิ 50 °C เทียบกับวิธี มาตรฐาน	48
ตารางที่ 17 การคำนวณการทดสอบความแม่นยำของวิธีการสกัด AOAC เทียบกับวิธีมาตรฐาน.....	48
ตารางที่ 18 การคำนวณการทดสอบความแม่นยำของการเตรียมที่อุณหภูมิ 50 °C เทียบกับวิธี AOAC	49
ตารางที่ 19 การคำนวณการทดสอบความเที่ยงของการเตรียมตัวอย่างที่อุณหภูมิ 50 °C แล้ววัด ด้วยเซนเซอร์ที่พัฒนาขึ้นเทียบกับผลที่วิเคราะห์ด้วยวิธีมาตรฐาน HPLC-ICP-MS.....	50
ตารางที่ 20 การคำนวณการทดสอบความเที่ยงของการเตรียมตัวอย่างโดยวิธี AOAC แล้ววัด ด้วยเซนเซอร์ที่พัฒนาขึ้นเทียบกับผลที่วิเคราะห์ด้วยวิธีมาตรฐาน HPLC-ICP-MS.....	51
ตารางที่ 21 การคำนวณการทดสอบความเที่ยงของการเตรียมตัวอย่างที่อุณหภูมิ 50 °C เทียบ กับการเตรียมตัวอย่างด้วยวิธี AOAC ตัวอย่างที่เตรียมได้ทั้งสองวิธีทดสอบด้วยเซนเซอร์ ที่พัฒนาขึ้น	51
ตารางที่ 22 เปรียบเทียบการตรวจวัด As (III) ของเซนเซอร์ที่พัฒนาขึ้นกับงานวิจัยอื่น.....	52
ตารางที่ 23 สภาพที่เหมาะสมของข้าวไฟฟ้า SPCE/CNT-AuNW/Bi	54

สารบัญรูป

	หน้า
รูปที่ 1 หลักการออกแบบเคมีคอลเซนเซอร์สำหรับตรวจวัดสารหนู.....	2
รูปที่ 2 รูปถ่ายคาร์บอนนาโนทิวบ์.....	6
รูปที่ 3 รูปถ่ายทองคำนาโนไวร์.....	7
รูปที่ 4 รูปแบบการให้ศักย์ไฟฟ้าของเทคนิคสทริปปิงโวลแทมเมตรีและสทริปปิงโวลแทม โมแกรม.....	8
รูปที่ 5 ตัวอย่างข้าวที่ใช้ในการทดลองจากแหล่งต่าง ๆ.....	17
รูปที่ 6 การเตรียมขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนเปลี่ยนทั้ง 4 แบบ.....	19
รูปที่ 7 วิธีการทดสอบขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีน.....	20
รูปที่ 8 วิธีการเตรียมขั้วไฟฟ้า SPCE/CNT-AuNW.....	20
รูปที่ 9 วิธีการเตรียมขั้วไฟฟ้า SPCE/Bi.....	20
รูปที่ 10 วิธีการเตรียมขั้วไฟฟ้า SPCE/CNT-AuNW/Bi.....	21
รูปที่ 11 วิธีการทดสอบขั้วไฟฟ้าที่มีการปรับปรุงขึ้น.....	21
รูปที่ 12 ขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนทั้ง 4 แบบ (ก) วงกลม (ข) สี่เหลี่ยม (ค) สี่เหลี่ยมสลับ (ง) วงรี.....	25
รูปที่ 13 โซคลิกโวลแทมโมแกรมของขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนแบบวงกลม ในสารละลายโพแทสเซียม เฮกซะไซยาโนเฟอร์เรต.....	26
รูปที่ 14 โซคลิกโวลแทมโมแกรมของขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนแบบสี่เหลี่ยม ในสารละลาย โพแทสเซียมเฮกซะไซยาโนเฟอร์เรต.....	26
รูปที่ 15 โซคลิกโวลแทมโมแกรมของขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนแบบสี่เหลี่ยมสลับ ในสารละลายโพแทส เซียมเฮกซะไซยาโนเฟอร์เรต.....	27
รูปที่ 16 โซคลิกโวลแทมโมแกรมของขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนแบบวงรี ในสารละลายโพแทสเซียมเฮก ซะไซยาโนเฟอร์เรต.....	27
รูปที่ 17 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของโพแทสเซียมเฮกซะไซยาโนเฟอร์เรตกับกระแส สฟีก โดยใช้ขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนแบบวงกลม.....	28
รูปที่ 18 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของโพแทสเซียมเฮกซะไซยาโนเฟอร์เรตกับกระแส สฟีก โดยใช้ขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนแบบสี่เหลี่ยม.....	28
รูปที่ 19 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของโพแทสเซียมเฮกซะไซยาโนเฟอร์เรตกับกระแส สฟีก โดยใช้ขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนแบบสี่เหลี่ยมสลับ.....	29
รูปที่ 20 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของโพแทสเซียมเฮกซะไซยาโนเฟอร์เรตกับกระแส สฟีก โดยใช้ขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนแบบวงรี.....	29
รูปที่ 21 สแควร์เวฟแอนอดิกสทริปปิงโวลแทมโมแกรมของขั้วไฟฟ้า (ก) Bare, (ข) SPCE/CNT, (ค) SPCE/Bi และ (ง) SPCE/CNT-AuNW/Bi ทดสอบในสารละลายมาตรฐานสารหนู (III) เข้มข้น 1 พีพีเอ็ม.....	31
รูปที่ 22 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนจะใช้ (ก) กำลังขยาย 200 เท่า (ข) กำลังขยาย 30,000 เท่า และ (ค) ด้านข้าง.....	32

รูปที่ 23 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของ SPCE/CNT	32
รูปที่ 24 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของ SPCE/AuNW	33
รูปที่ 25 (ก) ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของ SPCE/CNT-AuNW/Bi	
(ข) EDX สเปกตรัมของ SPCE/CNT-AuNW/Bi	34
รูปที่ 26 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณสเลอรี CNT-AuNW กับกระแสฟลักที่ตรวจวัดได้.....	34
รูปที่ 27 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการตรึงบิสมัทกับกระแสฟลักที่ตรวจวัดได้	35
รูปที่ 28 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ใช้ในการตรึงบิสมัทกับกระแสฟลักที่ตรวจวัดได้.....	36
รูปที่ 29 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้าในการตรึงสารหนู (III) กับกระแสที่ตรวจวัดได้.....	37
รูปที่ 30 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างเวลาในการตรึงสารหนู (III) กับกระแสที่ตรวจวัดได้.....	38
รูปที่ 31 สแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมโมแกรมของขั้วไฟฟ้า SPCE/CNT-AuNW/Bi	39
รูปที่ 32 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารหนู (III) กับกระแสที่ตรวจวัดได้.....	40
รูปที่ 33 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์ที่ลดลงของกระแสกับจำนวนครั้งที่ทดสอบ	41
รูปที่ 34 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารหนู (III) ที่ตรวจวัดกับวิธีการสกัดแบบ	
ต่าง ๆ.....	47



คำย่อและสัญลักษณ์

Ag/AgCl	ซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์
AuNW	ทองคำนาโนไวร์
°C	องศาเซลเซียส
CE	ขั้วไฟฟ้าช่วย
CNT	คาร์บอนนาโนทิวบ์
E _{accumulate}	ค่าศักย์ไฟฟ้าในการเกาะของสารหนู
E _{amplitude}	ค่าแอมพลิจูดในการหลุดของสารหนู
E _{dep}	ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการเกาะติดสารหนู
E _{step}	ค่าศักย์เพิ่มขึ้นต่อการหลุดของสารหนู
g	น้ำหนักในหน่วยกรัม
M	ความเข้มข้นในหน่วยโมลาร์
mg	น้ำหนักในหน่วยมิลลิกรัม
mM	ความเข้มข้นในหน่วยมิลลิโมลาร์
mV	มิลลิโวลต์
mL	ปริมาตรในหน่วยมิลลิลิตร
RE	ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง
SPCE	ขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีน
SPCE/CNT-AuNW	ขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนปรับปรุงด้วยคาร์บอนนาโนทิวบ์-ทองคำนาโนไวร์
SPCE/Bi	ขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนปรับปรุงด้วยบิสมัท
SPCE/CNT-AuNW/Bi	ขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนปรับปรุงด้วยคาร์บอนนาโนทิวบ์-ทองคำนาโนไวร์และบิสมัท
T _{accumulate}	เวลาที่ใช้ในการเกาะของสารหนู
T _{amplitude}	ช่วงเวลาแอมพลิจูดในการหลุดของสารหนู
T _{dep}	เวลาที่ใช้ในการเกาะติดสารหนู
V	โวลต์
WE	ขั้วไฟฟ้าทำงาน
μL	ปริมาตรในหน่วยไมโครลิตร

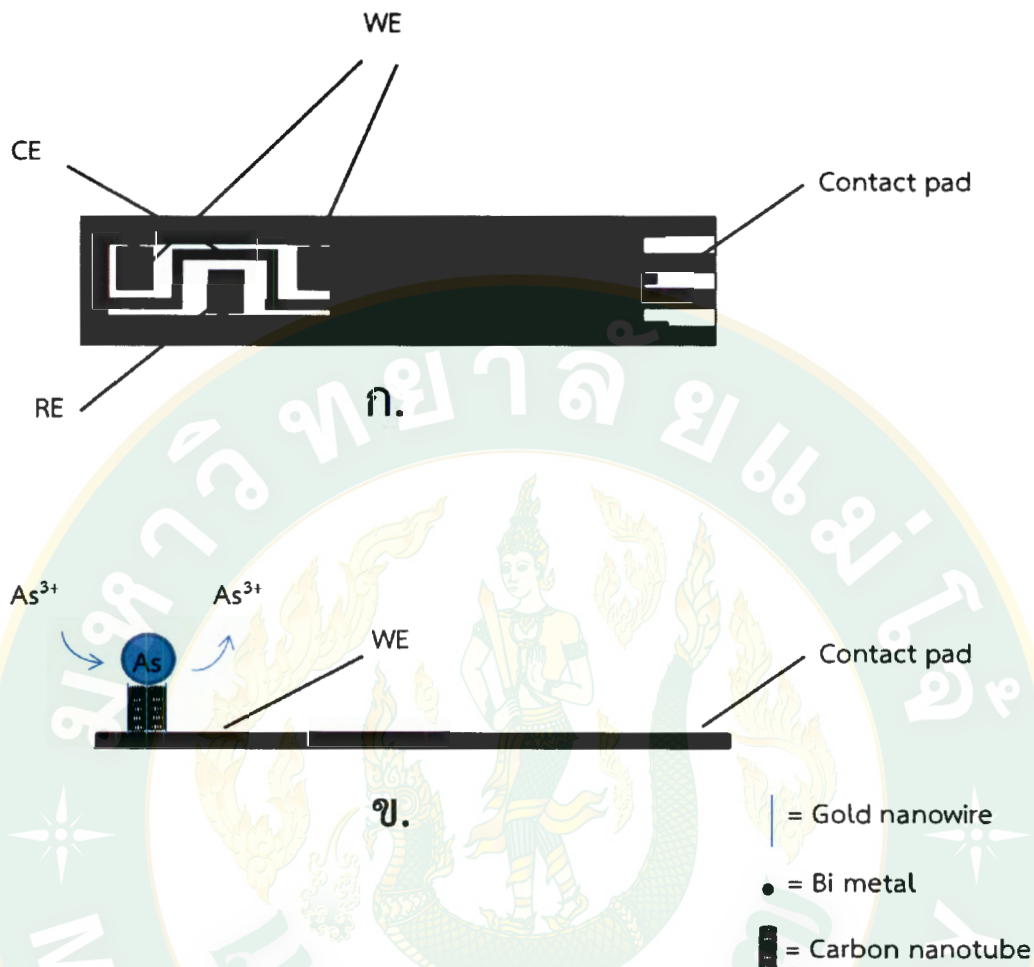
บทนำ

ความสำคัญของปัญหา

ข้าวถือเป็นอาหารหลักของคนไทย และเป็นสินค้าส่งออกของไทยมาช้านาน โดยสินค้าในกลุ่มอาหารส่วนใหญ่ในประเทศจะถูกปนเปื้อนด้วยโลหะหนักเช่นตะกั่ว (Pb) สังกะสี (Zn) แคดเมียม (Cd) ทองแดง (Cu) นิกเกิล (Ni) เหล็ก (Fe) ซีลีเนียม (Se) แมงกานีส (Mn) โครเมียม (Cr) และอะลูมิเนียม (Al) [1] ซึ่งโลหะเหล่านี้เป็นอันตรายต่อร่างกาย กระทรวงสาธารณสุขได้กำหนดให้ปริมาณของโลหะต่าง ๆ ไว้ โดยระบุให้โลหะบางชนิดไม่เกิน 0.5 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม (<0.5 ppm) และระบุปริมาณของสารหนูในอาหารพวกรายไ้ไม่เกิน 1 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม (<1 ppm) [2] เมื่อเร็ว ๆ นี้ เกิดประเด็นร้อนเกี่ยวกับสินค้าข้าวของไทยสืบเนื่องจากการตรวจพบการปนเปื้อนสารหนูอินทรีย์ในข้าวสาร ซึ่งส่งผลกระทบต่อความปลอดภัยของผู้บริโภค ในที่สุดได้มีการประชุมเพื่อกำหนดการปนเปื้อนของสารหนูในข้าวทั้งนี้ประเทศผู้ผลิตหลัก ได้แก่ ญี่ปุ่น อินเดีย ปากีสถาน ต้องการให้กำหนดค่าที่ 0.4 มก./กก. ขณะที่สหภาพยุโรป สหรัฐอเมริกา และบราซิล ซึ่งไม่ได้ปลูกข้าวเป็นหลัก ต้องการให้กำหนดที่ 0.3 มก./กก. ส่วนประเทศไทยได้มีการประชุมเช่นกัน ที่ประชุมมีมติเห็นชอบการกำหนดค่าในช่วง 0.3-0.4 มก./กก. และได้เสนอให้คณะกรรมการโคเด็กซ์ สาขาสารปนเปื้อนในอาหาร (Codex Committee on Contaminants in Foods ; CCCF) พิจารณาเห็นชอบอีกครั้ง [3]

จากเหตุการณ์ที่เกิดขึ้น ทำให้จำเป็นต้องหาเครื่องมือหรือวิธีการวิเคราะห์สารหนูที่สร้างได้ง่าย และราคาไม่แพง ซึ่งการวิเคราะห์สารหนูในตัวอย่างทั่วไปทำโดยใช้เทคนิคการวิเคราะห์ขั้นสูงเช่นเทคนิคอะตอมมิกแอบซอร์ปชันสเปกโทรสโกปี (Atomic absorption spectroscopy), เทคนิคอะตอมมิกเอมิสชันสเปกโทรสโกปี (Atomic emission spectroscopy) และเทคนิคอะตอมมิกฟลูออเรสเซนส์สเปกโทรสโกปี (Atomic fluorescence spectroscopy) ถึงแม้ว่าเทคนิคข้างต้นจะให้ค่าการวิเคราะห์ที่แม่นยำ แต่ก็ไม่สามารถทำในภาคสนามได้เนื่องจากข้อจำกัดด้านขนาดที่ใหญ่ของเครื่องมือ การวิเคราะห์ที่ต้องการห้องที่มีการปรับอากาศ นอกจากนี้เครื่องมือเหล่านี้ยังมีค่าใช้จ่ายในการวิเคราะห์ที่สูง

ถึงแม้ว่าในปัจจุบันจะมีการรายงานการพัฒนาชุดทดสอบของสารหนูโดยใช้การเทียบสี แต่การวิเคราะห์ดังกล่าวยังมีข้อจำกัดในเรื่องของความไวของการวิเคราะห์ ปัญหาของการอ่านค่าสีที่ผิดเพี้ยนและยังไม่สามารถระบุค่าการตรวจพบได้อย่างแน่นอน ดังนั้นทางคณะผู้วิจัยจึงได้เสนอแนวคิดที่จะพัฒนาเคมีคอลเซนเซอร์สำหรับตรวจวัดสารหนูโดยนำบิสมัทรีงร่วมกับทองคำนาโนไวร์และคาร์บอนนาโนทิวบ์ ดังรูปที่ 1ก ทำการตรวจวัดดังกลไกในรูปที่ 1ข โดยใช้เทคนิคทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemistry) ซึ่งจะทำให้เซนเซอร์ที่เตรียมได้ให้ผลการวิเคราะห์ที่แม่นยำ (Accuracy) มีความไว (sensitivity) และมีราคาไม่แพงทำให้ประชาชนสามารถซื้อหาและนำไปประยุกต์ใช้ในการตรวจการปนเปื้อนของสารหนูในผลิตภัณฑ์ข้าวของตนได้



รูปที่ 1 หลักการออกแบบเคมีคอลเซนเซอร์สำหรับตรวจวัดสารหนู

ก) ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน ที่ออกแบบโดยใช้ 2 ขั้วไฟฟ้าทำงาน (WE) และ ข) กลไกการทำงาน เมื่อมี As^{3+} จะทำให้เกิดการเกาะติดที่ผิวหน้าเซนเซอร์ที่ปรับปรุงด้วยทองคำนาโนไวร์ (AuNW) คาร์บอนนาโนทิวบ์ (CNT) และ บิสมัท (Bi) หลังจากนั้นจึงทำการสทริปปิ้งออก

วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

เพื่อพัฒนาเซนเซอร์สำหรับตรวจวัดสารหนูในตัวอย่างข้าวโดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีนปรับปรุงด้วย ทองนาโนไวร์ คาร์บอนนาโนทิวบ์ร่วมกับบิสมัท

ขอบเขตของโครงการวิจัย

1. ประดิษฐ์ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน
2. สังเคราะห์ทองคำนาโนไวร์ คาร์บอนนาโนทิวบ์ และตรึงร่วมกับบิสมัทบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน
3. ศึกษาตัวแปรต่าง ๆ ที่ส่งผลต่อกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้น

4. ศึกษาช่วงที่เป็นเส้นตรงของขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาได้
5. ศึกษาขีดจำกัดของการตรวจวัด
6. ศึกษาผลของสารรบกวน
7. ศึกษาค่าการทำซ้ำ (%RSD)
8. ทำการสอบเทียบ (validation) เซนเซอร์ที่พัฒนาขึ้นเทียบกับวิธีมาตรฐาน
9. ทดสอบเซนเซอร์ที่พัฒนาได้เพื่อหาปริมาณสารหนูในตัวอย่างข้าว

ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

งานวิจัยนี้คาดว่าจะได้รับประโยชน์ด้านวิชาการ ในแขนงต่าง ๆ ตามดัชนีตัววัดความสำเร็จดังตารางที่ 1

ตารางที่ 1 ประโยชน์ที่ได้รับ

ประโยชน์	ดัชนีตัววัดความสำเร็จ
1. เทคโนโลยีใหม่	ได้เซนเซอร์สำหรับตรวจวัดสารหนูในตัวอย่างข้าว
2. องค์ความรู้ใหม่	โปรโตคอลการประดิษฐ์ทองคำนาโนไวร์
3. หน่วยงานที่จะนำไปใช้ประโยชน์	3.1 ชุมชนในท้องถิ่น 3.2 โรงเรียนและสถาบันการศึกษาต่าง ๆ
4. การผลิตนักศึกษา	ผลิตบัณฑิตปริญญาตรีจำนวน 1 คน 1. นางสาวอังคณา ณรงค์ฤทธิ์
5. การตีพิมพ์ผลงานวิชาการ	ตีพิมพ์ผลการวิจัยในการประชุมวิชาการ (Proceedings) นานาชาติ 1 เรื่อง เรื่อง Development of electrochemical sensor using bismuth deposited gold-nanowire modified carbon nanotube on screen printed carbon electrode for determination of arsenic (III) ชื่องานประชุม Pure and Applied Chemistry International Conference 2017 (PACCON 2017) มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ
6. การนำเสนอผลงานในที่ประชุม	นำเสนอผลงานวิจัยในการประชุมวิชาการระดับนานาชาติ 1 ครั้ง เรื่อง Development of electrochemical sensor using bismuth deposited gold-nanowire modified carbon nanotube on screen printed

ประโยชน์	ดัชนีวัดความสำเร็จ
	carbon electrode for determination of arsenic (III) ชื่องานประชุม Pure and Applied Chemistry International Conference 2017 (Paccon 2017) มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ สถานที่จัด ศูนย์ประชุมวายุภักษ์ ศูนย์ราชการแจ้งวัฒนะ กรุงเทพมหานคร วันที่ 2-3 กุมภาพันธ์ 2560

ทฤษฎี สมมุติฐาน (ถ้ามี) และกรอบแนวความคิดของโครงการวิจัย

เซนเซอร์ทางเคมีไฟฟ้า

ขั้วไฟฟ้าเป็นอุปกรณ์ที่นำหลักการทางเคมีไฟฟ้ามาใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณหรือความเข้มข้นของสารหนู โดยสารหนูจะให้สัญญาณตอบสนองทางไฟฟ้า อันเป็นผลจากการเปลี่ยนแปลงทางเคมีของสารนั้น ซึ่งในการวิเคราะห์ต้องประกอบเซลล์เคมีไฟฟ้า โดยประกอบด้วยขั้วไฟฟ้า 3 ขั้วคือ ขั้วไฟฟ้าทำงานในงานวิจัยนี้ใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน (Screen printed carbon electrode; SPCE), ขั้วไฟฟ้าเคาน์เตอร์หรือขั้วไฟฟ้าช่วย (Counter electrode ; CE) และขั้วไฟฟ้าสุดท้ายคือ ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode; RE) ขั้วไฟฟ้าทั้ง 3 ชนิดนี้จะต่อกับอุปกรณ์วัดกระแสศักย์ไฟฟ้า (Potentiostat) และต่อเข้ากับเครื่องคอมพิวเตอร์เพื่อประมวลผลต่อไป ขั้วไฟฟ้าแต่ละชนิดทำหน้าที่ดังนี้

1. ขั้วไฟฟ้าทำงาน (Working electrode : WE) จะมีขนาดของขั้วไฟฟ้าที่ขนาดเล็ก ทำให้สามารถเกิดสถานะโพลาไรเซชันตลอดการวิเคราะห์
2. ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode : RE) เป็นขั้วไฟฟ้าที่ใช้เทียบศักย์ไฟฟ้าที่ให้กับขั้วไฟฟ้าใช้งาน ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงนี้จะมีค่าศักย์ที่แน่นอน ไม่แปรหรือขึ้นกับการเปลี่ยนแปลงของกระแสไฟฟ้าในวงจร ไม่ขึ้นกับชนิดและองค์ประกอบของสารตัวอย่าง ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงที่ดีต้องมีส่วนประกอบคงตัว ไม่เปลี่ยนแปลงง่ายเมื่อเก็บไว้ และไม่แปรเปลี่ยนตามอุณหภูมิด้วย ปกติแล้วค่าศักย์ของวงจรที่อ่านได้จากอุปกรณ์คุมศักย์-วัดกระแสไฟฟ้า (Potentiostat) เป็นค่าที่เกิดจากผลต่างของศักย์จากขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (RE) และขั้วไฟฟ้าทำงาน (WE) อาจเรียกค่าศักย์ของวงจรที่วัดได้นี้ว่า ค่าศักย์สัมพัทธ์ (Relative potentials) ถ้าขั้วไฟฟ้าตัวหนึ่งของวงจรเป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิงซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ที่รู้ค่าศักย์แน่นอน ย่อมทำให้สามารถหาค่าศักย์ของอีกขั้วไฟฟ้าที่ต่อในวงจรซึ่งเป็นขั้วไฟฟ้าทำงานได้
3. ขั้วไฟฟ้าช่วย (Counter electrode : CE) จะมีลักษณะที่เฉพาะคือทำหน้าที่เป็นตัวนำไฟฟ้าที่ดี เป็นขั้วที่รับพลังงานไฟฟ้าจากขั้วไฟฟ้าทำงาน ที่ได้จากการเกิดปฏิกิริยาเคมีของสารตัวอย่าง ที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าทำงาน แล้วส่งต่อพลังงานที่รับได้เข้าสู่เครื่องคุมศักย์-วัดกระแสไฟฟ้า ขั้วไฟฟ้าช่วยนี้

ไม่มีส่วนเกี่ยวข้องหรือไม่มีการเปลี่ยนแปลงใด ๆ เกิดขึ้นในขณะเกิดปฏิกิริยาของสารตัวอย่างระหว่างการวิเคราะห์ ขั้วไฟฟ้าช่วยมีพื้นที่ผิวมาก ๆ เพื่อให้การนำไฟฟ้าเป็นไปได้ดี

วัสดุที่ใช้ในการปรับปรุงขั้วไฟฟ้า

บิสมัท (Bismuth)

มีสัญลักษณ์ว่า Bi เป็นธาตุที่ค้นพบเมื่อปี พ.ศ. 2296 ปรากฏในธรรมชาติทั้งในรูปธาตุอิสระและในรูปรวมตัวกับธาตุอื่น นอกจากนี้ยังมีปะปนอยู่กับแร่ดีบุก แร่ตะกั่ว แร่ทองแดงอีกด้วย การผลิตบิสมัทมาใช้นั้น ส่วนใหญ่เป็นผลพลอยได้มาจากอุตสาหกรรมการถลุงให้ได้ตะกั่วและทองแดงบริสุทธิ์ [4]

Bi สถานะเป็นของแข็ง เป็นธาตุเดี่ยวเท่านั้นในหมู่ VA ที่มีสมบัติเป็นโลหะ เลขอะตอม 208.9 g mol⁻¹ มีความหนาแน่น 11.85 g cm⁻³ จุดหลอมเหลว 279 °C จุดเดือด 1,560 °C เลขออกซิเดชัน คือ +3 และ +5 บิสมัทเป็นโลหะที่แข็งเหมือนพลงเป็นเมล็ดเกรนมากและเปราะสีค่อนข้างแดง [5-7]

ประโยชน์ของบิสมัท

ประโยชน์ของบิสมัทจะใช้อยู่ในรูปของสารประกอบ [4, 7, 8] ดังนี้

1. ใช้ในอุตสาหกรรมเภสัชภัณฑ์ สารประกอบของบิสมัทหลายชนิดมีสมบัติรักษาโรคได้จึงใช้ทำยารักษาโรคเช่น ยารักษา indigestion, ยารักษาโรค syphilis, gastric spasms และ dyspepsia
2. อุตสาหกรรมคอสเมติกส์ (cosmetics) ที่ใช้มากได้แก่ บิสมัทออกไซด์คลอไรด์ ใช้เป็นส่วนผสมของลิปสติก (lipstick) น้ำยาทาเล็บ, eye shadow เป็นต้น
3. อุตสาหกรรมเคมีภัณฑ์ เช่น อุตสาหกรรมพลาสติก การผลิตเมทานอล
4. ใช้ทำโลหะเจือที่มีจุดหลอมเหลวต่ำ เรียกว่า "fusible alloys"
5. อื่น ๆ เช่น ใช้ผสมกับโลหะ เคลือบผิว Se ทำแม่เหล็กถาวร และทำกึ่งตัวนำ (semiconductors) เป็นต้น
6. มีความสามารถในการรวมตัวเป็นอะมัลกัมกับปรอทได้ดี สามารถจับเกาะกับโลหะหนักได้ดี

คาร์บอนนาโนทิวบ์

คาร์บอนนาโนทิวบ์ (Carbon nanotube) คือ วัสดุสังเคราะห์โครงสร้างนาโนรูปทรงกระบอก มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ในระดับนาโนเมตร [9] เมื่อเปรียบเทียบกับเส้นผมของมนุษย์พบว่า มีขนาดเล็กกว่าถึง 50,000 เท่า ลักษณะการจัดเรียงอะตอมของคาร์บอนเป็นแบบแผ่น เชื่อมโยงเป็นตาข่ายที่มีรูรูปหกเหลี่ยมและม้วนตัวเข้าหากันเป็นทรงกระบอก อะตอมของคาร์บอนที่จัดเรียงตัวกันทำให้เกิดคุณสมบัติพิเศษที่ตีหลายประการ ปัจจุบันได้รับความสนใจอย่างมากที่สุดในกลุ่มนักวิจัยทั่วโลก

ชนิดและโครงสร้างของคาร์บอนนาโนทิวบ์

คาร์บอนนาโนทิวบ์ถูกค้นพบครั้งแรก [10] ในปี ค.ศ. 1991 โดย Dr. Sumio Iijima ซึ่งคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่ค้นพบในช่วงแรกนั้นมีลักษณะโครงสร้างเป็นท่อหลายชั้นวางซ้อนกัน (มีท่อเล็กวางซ้อนอยู่ภายในช่องว่างของท่อใหญ่) เรียกคาร์บอนนาโนทิวบ์ชนิดนี้ว่า “คาร์บอนนาโนทิวบ์แบบผนังหลายชั้น (multi-walled carbon nanotube; MWNT)” อีก 2 ปี ต่อมาก็ได้มีการค้นพบคาร์บอนนาโนทิวบ์แบบผนังชั้นเดียว (single-walled carbon nanotube; SWNT) ขึ้น แม้ว่าคาร์บอนนาโนทิวบ์แบบผนังหลายชั้นจะมีโครงสร้างที่ซับซ้อนทำให้นักวิทยาศาสตร์ยังคงมีความเข้าใจเกี่ยวกับวัสดุชนิดนี้น้อยมาก ปัจจุบันคาร์บอนนาโนทิวบ์แบบผนังหลายชั้นที่ผลิตจำหน่ายส่วนใหญ่จะเป็นแบบที่มีจำนวนผนัง 2 ชั้น (เรียกว่าคาร์บอนนาโนทิวบ์แบบผนัง 2 ชั้น (double-walled carbon nanotube; DWNT)) คาร์บอนนาโนทิวบ์แบบผนังหลายชั้นนี้สามารถผลิตได้ง่ายและมีราคาถูกกว่าคาร์บอนนาโนทิวบ์แบบผนังชั้นเดียว ดังนั้นคาร์บอนนาโนทิวบ์แบบผนังหลายชั้นจึงมีความสำคัญในเชิงการค้าสูงกว่าคาร์บอนนาโนทิวบ์แบบผนังชั้นเดียว

คาร์บอนนาโนทิวบ์มีคุณสมบัติที่พิเศษที่โดดเด่นออกมามากมาย [9] เช่น มีความแข็งแรงที่มากกว่าเพชรและกราไฟต์ การเปรียบเทียบกับสิ่งใกล้ตัวให้ชัดเจนกว่านี้สามารถบอกได้ว่าคาร์บอนนาโนทิวบ์มีความแข็งแรงมากกว่าเหล็กกล้าถึง 10 - 100 เท่า รวมทั้งมีความยืดหยุ่นสูงนอกจากสมบัติทางกลที่ดีแล้วคาร์บอนนาโนทิวบ์ยังมีสมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางความร้อนที่ดีไม่แพ้กัน ดังนั้นคาร์บอนนาโนทิวบ์สามารถทนความร้อนได้สูงถึง 2,800 °C ที่สภาวะสุญญากาศ และมีความสามารถในการนำความร้อนได้ดีกว่าเพชร อีกทั้งมีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ดี คือมีค่าความจุการนำไฟฟ้าสูงกว่าทองแดงถึง 1,000 เท่า สมบัติที่ดีเหล่านี้ทำให้คาร์บอนนาโนทิวบ์ได้รับความนิยมในวงกว้างทั้งในด้านอุตสาหกรรม สุขภาพและพลังงาน คาร์บอนนาโนทิวบ์มีลักษณะดังรูปที่ 2



รูปที่ 2 รูปถ่ายคาร์บอนนาโนทิวบ์

ทองคำนาโนไวร์ (Gold nanowire)

ทองคำนาโนไวร์ [11] เป็นโครงสร้างนาโนที่เป็นวัสดุสังเคราะห์ มีขนาดนาโนมีเส้นผ่านศูนย์กลางที่เล็กมากในระดับนาโนเมตรและมีลักษณะเป็นเส้นคล้ายกับเส้นลวดขนาดนาโน ดังรูปที่ 3 ทองคำนาโน

ไวร์สามารถแสดงคุณสมบัติพิเศษเฉพาะทางไฟฟ้าได้ ซึ่งคุณลักษณะการนำไฟฟ้าขึ้นอยู่กับการจัดเรียงของอะตอมที่บริเวณพื้นผิวของเส้นลวด ยังมีขนาดเล็กลงจำนวนอะตอมที่มีอยู่ภายในท่อนาโนไวร์ก็ยิ่งทำให้นำไฟฟ้าได้ดียิ่งขึ้น ดังนั้นมีการนำมาใช้ผลิตอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์และทางไฟฟ้าต่าง ๆ นิยมนำท่อนาโนไวร์มาใช้ในการพัฒนาเซนเซอร์ร่วมกับสารตัวอื่น ๆ เพื่อใช้ในการตรวจวัดโลหะหนัก ปัจจุบันการสังเคราะห์ท่อนาโนไวร์มีหลายวิธีขึ้นอยู่กับความต้องการที่จะนำไปประยุกต์ใช้งาน



รูปที่ 3 รูปถ่ายท่อนาโนไวร์

การปรับปรุงขั้วไฟฟ้าให้มีความเลือกเฉพาะสำหรับสารหนู

ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีนเปลือย (Bare screen printed carbon electrode) จะถูกออกแบบให้มีราคาถูก (Moderate cost) และปรับปรุงให้มีความเลือกเฉพาะสำหรับสาร ซึ่งสามารถทำได้โดยนำมาตรึงกับโลหะบิสมัท (Bi) นอกจากนี้ในการปรับปรุงเพื่อให้ได้สัญญาณที่เพิ่มมากขึ้นจะทำการปรับปรุงโดยการตรึงด้วยท่อนาโนไวร์ คาร์บอนนาโนทิวบ์ และโคโคซาน

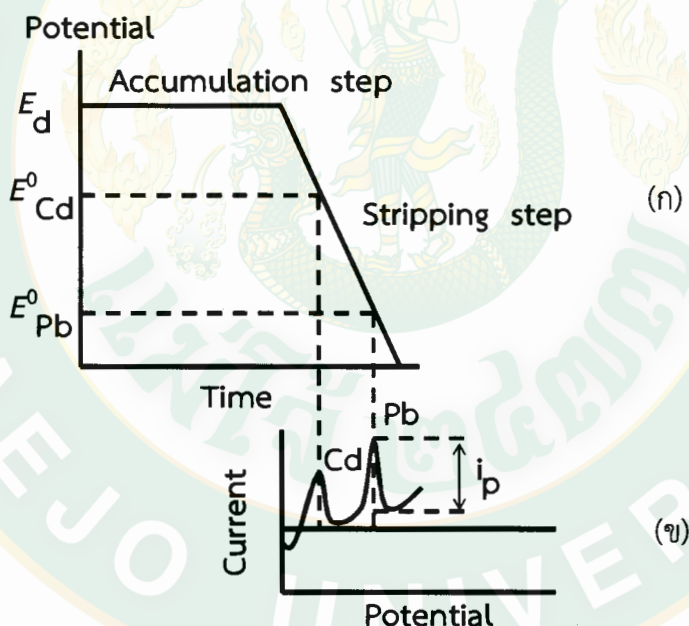
บิสมัทสามารถดูดซับ (Adsorption) ไอออนของสารหนูได้เป็นอย่างดี ทำให้การวิเคราะห์เกิดขึ้นในลักษณะที่เป็นการเลือกเฉพาะ (Selectivity) ต่อสารหนู ถึงแม้ว่าไอออนของโลหะหนักชนิดอื่นเช่นทองแดง สังกะสี และแคดเมียมจะถูกดูดซับได้เช่นกัน แต่ก็สามารถเลือกวิเคราะห์เฉพาะสารหนูได้โดยใช้ศักย์ของการหลุดออกที่เหมาะสม (Stripping potential) เพื่อให้โลหะอื่นรบกวนได้น้อยที่สุด การวิเคราะห์สารหนูให้มีความเลือกเฉพาะสามารถใช้เทคนิคทางเคมีไฟฟ้าคือเทคนิคสทริปปิงโวลแทมเมตรี ซึ่งเทคนิคนี้สามารถวิเคราะห์หาชนิดและปริมาณของสารหนูได้เป็นอย่างดี

เทคนิคสทริปปิงโวลแทมเมตรีเป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์ปริมาณของโลหะหนักซึ่งเป็นที่นิยมอย่างแพร่หลายเพราะสามารถทำได้อย่างรวดเร็ว ใช้เวลาสั้น และใช้ปริมาณสารตัวอย่างน้อย เทคนิคนี้มีความไวสูงในการวิเคราะห์สูงสุดเมื่อเทียบกับเทคนิคต่าง ๆ ในโวลแทมเมตรีปัจจุบัน เพราะนอกจากกำจัดกระแสไฟฟ้าคาปาซิทิฟได้แล้ว ยังประกอบด้วยขั้นตอนที่เรียกว่าขั้นตอนการเพิ่มความเข้มข้น (Preconcentration หรือ Accumulation step) ซึ่งทำให้ความเข้มข้นของไอออนของโลหะที่เจือจาง เกิดการยึดเกาะที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าทำงาน ทำให้มีความเข้มข้นมากขึ้นเป็นการเพิ่มความไวให้กับการวิเคราะห์

เทคนิคสทริปปิงโวลแทมเมทรีทำได้ดังรูปที่ 4 ซึ่งมี 2 ขั้นตอนหลักด้วยกันคือ 1. ขั้นตอนการเพิ่มความเข้มข้น ขั้นนี้สารที่จะวิเคราะห์จะเข้าไปยึดเกาะที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า (Electrodeposition) โดยใช้ศักย์ไฟฟ้าที่เป็นลบหรือบวกก็ได้ และ 2 ขั้นตอนการสทริปปิง ขั้นตอนนี้จะให้ศักย์ไฟฟ้าเพื่อทำให้สารที่เกาะอยู่ที่ผิวขั้วไฟฟ้าถูกปลดปล่อยออกมาสู่สารละลาย (Stripping) ทั้ง 2 ขั้นนี้แสดงดังรูปที่ 4 (ก)

กราฟที่พล็อตระหว่างศักย์ไฟฟ้าที่ให้แกขั้วไฟฟ้า (E_{applied}) กับกระแสไฟฟ้าที่วัดได้เรียกว่า สทริปปิงโวลแทมโมแกรม แสดงดังรูปที่ 4 (ข) การวัดความสูงของพิกทำได้หลายแบบเช่นวัดแบบการลากเส้นตรงผ่านฐานหน้า (Linear front base line) วัดแบบฐานหน้าถึงฐานหลัง (Whole base line) หรือวัดแบบการลากเส้นตรงฐานหลัง (Linear rear base line)

สทริปปิงโวลแทมโมแกรมที่ได้ สามารถบอกถึงคุณภาพวิเคราะห์ (Qualitative analysis) และปริมาณวิเคราะห์ (Quantitative analysis) โดยคุณภาพวิเคราะห์สามารถดูได้จากตำแหน่งศักย์ไฟฟ้าของพิก (E_p) ที่เกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า ส่วนปริมาณวิเคราะห์ทำได้โดยการวัดความสูงกระแสไฟฟ้าของพิก (i_p) แล้วนำกระแสไฟฟ้าที่ได้ไปแปรผลเพื่อหาความเข้มข้นของสารตัวอย่าง



รูปที่ 4 รูปแบบการให้ศักย์ไฟฟ้าของเทคนิคสทริปปิงโวลแทมเมทรีและสทริปปิงโวลแทมโมแกรม (ก) ขั้นตอนการทำให้สารเข้มข้นขึ้นที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า (ข) ลักษณะโวลแทมโมแกรมและการวัดส่วนสูงของพิก [12]

ไอออนของสารหนูที่ต้องการวิเคราะห์ในสารละลาย (As^{3+}) ถูกรีดิวซ์เป็น As แล้วสะสมติดที่ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าทำงานบิสมัท-ทองคำนาโนไวร์ (Bi/AuNW/SPCE) ดังปฏิกิริยาที่ (r1)



เมื่อสแกนศักย์ไฟฟ้าไปทางบวก ไอออนของสารหนู (As^{3+}) ที่เกาะติดจะหลุดออกมา (Stripping) ดังปฏิกิริยาที่ (r2)



กระแสไฟฟ้าที่วัดได้ (I_p) จะได้จากสมการ e1

$$I_p = 2.72 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} \nu^{1/2} C \quad \text{.....(e1)}$$

เมื่อ A คือพื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้าทำงาน (cm^2) D คือสัมประสิทธิ์การแพร่ของสารตัวอย่าง ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) ν คืออัตราเร็วในการสแกนศักย์ไฟฟ้าในขั้นสทริปปิง (V s^{-1}) C คือความเข้มข้นของสารหนูที่ต้องการวัด

ถ้า $2.72 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} \nu^{1/2}$ ของการทดลองถูกกำหนดให้เป็นค่าคงที่ k สมการ e1 จะถูกลดรูปเป็นสมการ e2

$$I_p = kC \quad \text{(e2)}$$

เมื่อ I_p = ปริมาณของกระแสไฟฟ้าที่วัดได้

k = ค่าคงที่ของเซนเซอร์

C = ความเข้มข้นของสารหนู

การทบทวนวรรณกรรม/สารสนเทศ (information) ที่เกี่ยวข้อง

การพัฒนาเซนเซอร์สำหรับตรวจวัดสารหนูและโลหะหนักได้กระทำกันมาอย่างต่อเนื่อง โดยเฉพาะสำหรับตรวจวัดในตัวอย่างทางสิ่งแวดล้อม เช่นการพัฒนาโดยทำให้เกิดการเรืองแสง (fluorescent) [13], การทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคสทริปปิงโดยใช้ขั้วไฟฟ้ากลาสสคาร์บอนตรึงด้วยบิสมัทและโพลีอะมิโนเบนซีน (bismuth/poly(p-aminobenzene sulfonic acid)) [14], การใช้ chalcogenide glasses มาทำเป็นขั้วไฟฟ้าชนิดโพเทนชิโอเมทรีแบบเลือกเฉพาะ [15], การใช้ thiol ตรึงแบบ self-assembled mono-layers (SH-SAM) บนแผ่นมีโซพอร์รัส (mesoporous supports) ร่วมกับ Nafion บนขั้วไฟฟ้ากลาสสคาร์บอนแล้วตรวจวัดด้วยเทคนิค square wave voltammetry (SWV) [16], การพัฒนาโดยใช้ acetamide phosphonic acid self-assembled monolayer (Ac-Phos SAM) บนซิลิกา มาตรึงบนขั้วไฟฟ้าคาร์บอนฟิมพ์สกรีนแล้วตรวจวัดด้วยเทคนิค ASV [17], การตรวจวัดตะกั่วในปลาในภาคสนามโดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนฟิมพ์สกรีนและใช้เทคนิค ASV [18]

และการใช้ชีวไฟฟ้าพิมพ์สกรีนขนาดเล็กโดยตรงบนผิวหน้าชีวไฟฟ้าสำหรับวิเคราะห์โลหะหนักชนิดตะกั่ว [19]

จากการทบทวนเอกสารที่เกี่ยวข้อง ไม่พบการพัฒนาเซนเซอร์สำหรับตรวจวัดสารหนูในข้าวโดยใช้ชีวไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีนที่ปรับปรุงด้วยบิสมีท/ทองคำนาโนไวร์-คาร์บอนนาโนทิวบ์ ในงานวิจัยนี้ต้องการพัฒนาเซนเซอร์สารหนูโดยใช้วัสดุดังกล่าว เซนเซอร์ที่พัฒนาได้จะมีความเลือกเฉพาะต่อสารหนู มีความไว และค่าใช้จ่ายในการวิเคราะห์มีราคาต่ำ



อุปกรณ์และวิธีการ

สารเคมีและวัสดุ

ในการทำงานวิจัยนี้ได้จัดเตรียมสารเคมีและวัสดุ ดังตารางที่ 2 เพื่อนำไปใช้ในการเตรียมสารละลายสำหรับการทดลองและใช้สำหรับปรับปรุงบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีน เพื่อใช้เป็นเซนเซอร์สำหรับตรวจวัดสารหนูในข้าว

ตารางที่ 2 สารเคมีและวัสดุ

ลำดับที่	ชื่อสารเคมี	ความบริสุทธิ์	บริษัทผู้ผลิต	ประเทศ
1	Acetic acid glacial (CH_3COOH)	99.70%	RCL Labscan	Thailand
2	Arsenic (III) oxide (As_2O_3)	$\geq 99.0\%$	Sigma-Aldrich	USA
3	Ag/AgCl ink	-	Gwent Group	UK
4	Bismuth standard solution	-	Merck KGaA	Germany
5	Carbon graphite ink	-	Gwent Group	UK
6	Carbon nanotube	95.00%	Sigma-Aldrich	USA
7	Cadmium nitrate tetrahydrate ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)	99.00%	RFCL Limited	India
8	Calcium carbonate (CaCO_3)	$> 99.0\%$	Fluka chemika	Switzerland
9	Copper (II) nitrate trihydrate ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)	99.50%	QRëC	New Zealand
10	Calcium sulphate dihydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	99.50%	Loba chemie	India
11	Dimethylformamide	99.50%	Fluka chemika	Switzerland
12	Gold (III) chloride trihydrate ($\text{HAuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)	99.80%	RCL Labscan	USA
13	Hydrogen peroxide (H_2O_2)	30%	Merck KGaA	Germany
14	Gloss-PVC ink		Chaiyaboon	Thailand
15	Lead (II) nitrate ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$)	99.50%	QRëC	New Zealand
16	Nickel (II) nitrate hexahydrate ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	$< 97.0\%$	QRëC	New Zealand
17	Nitric acid (HNO_3)	65%	RCL Labscan	New Zealand
18	Potassium chloride (KCl)	99.80%	Ajax Chemical	Australia
19	Potassium nitrate (KNO_3)	99.0-100.5%	Loba chemie	India
20	Potassium hexacyanoferrate(III) ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$)	$\geq 99.0\%$	Sigma-Aldrich	USA
21	Sodium acetate (CH_3COONa)	99.5-101%	Ajax Chemical	Australia
22	Sodium hydroxide (NaOH)	97.00%	Loba chemie	India

ลำดับที่	ชื่อสารเคมี	ความบริสุทธิ์	บริษัทผู้ผลิต	ประเทศ
23	Zinc (II) nitrate hexahydrate ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	98.00%	Loba chemie	India
24	แผ่นใสชนิดถ่ายเอกสารได้	-	Victor	China

เครื่องมือและอุปกรณ์

ในการทำงานวิจัยนี้ได้จัดเตรียมเครื่องมือและอุปกรณ์ที่สำคัญเพื่อใช้ในการทดลอง เช่น อุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมสารหรือเครื่องมือที่ใช้ในการตรวจวัดเพื่อวิเคราะห์หาปริมาณสารหนูในสารตัวอย่างข้าว ดังตารางที่ 3

ตารางที่ 3 เครื่องมือและอุปกรณ์

ลำดับที่	ชื่อเครื่องมือและอุปกรณ์	บริษัทผู้ผลิต/รุ่น	ประเทศ
1.	เครื่องชั่งตวงน้ำหนัก	Mettler-Toledo / pg 5002-s	Switzerland
2.	เครื่องวัดคุณสมบัติ- กระแสไฟฟ้า	Metrohm Autolab B.V. / PGSTAT128N	Netherland
3.	เครื่องอัลตราโซนิก	Labquip	England
4.	เตาอบ	Gallenkamp	Germany
5.	เครื่องผลิตน้ำอัลตราเพียว	Milla-Q Academic / ZMQ50007	France
6.	เครื่อง Sputtering	Jeol/JFC1200	Japan

การเตรียมสารละลายเพื่อใช้ในการทดสอบสำหรับการเลือกข้อไฟฟ้าพิมพ์สกรีน

สารละลายโพแทสเซียมคลอไรด์ (KCl) เข้มข้น 0.10 โมลาร์ ปริมาตร 100 มิลลิลิตร

ซึ่งโพแทสเซียมคลอไรด์ (KCl) 0.7536 กรัม ละลายด้วยน้ำอัลตราเพียวแล้วปรับปริมาตรด้วยขวดปรับปริมาตรให้ได้ 100 มิลลิลิตร

สารละลายโพแทสเซียมเฮกซะไซยาโนเฟอร์เรต (III) ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) เข้มข้น 0.10 โมลาร์ ปริมาตร 1 มิลลิลิตร

ซึ่งโพแทสเซียมเฮกซะไซยาโนเฟอร์เรต (III) ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) 0.0331 กรัม ละลายด้วย 0.10 โมลาร์ KCl ปริมาตร 1 มิลลิลิตร

สารละลายโพแทสเซียมเฮกซะไซยาโนเฟอร์เรต (III) ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) เข้มข้น 0.50, 0.25 และ 0.10 มิลลิโมลาร์ อย่างละ 1 มิลลิลิตร ใน 0.10 โมลาร์ KCl ตามลำดับ

ปีเปต 0.10 มิลลิโมลาร์ $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ มา 5 ไมโครลิตร ปรับปริมาตรด้วย 0.10 โมลาร์ KCl ให้ได้ 1 มิลลิลิตร จะได้สารละลาย $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ เข้มข้น 0.50 มิลลิโมลาร์

ปิเปต 0.50 มิลลิโมลาร์ $K_3[Fe(CN)_6]$ มา 500 ไมโครลิตร ปรับปริมาตรด้วย 0.10 โมลาร์ KCl ให้ได้ 1 มิลลิลิตร จะได้สารละลาย $K_3[Fe(CN)_6]$ เข้มข้น 0.25 มิลลิโมลาร์

ปิเปต 0.25 มิลลิโมลาร์ $K_3[Fe(CN)_6]$ มา 400 ไมโครลิตร ปรับปริมาตรด้วย 0.10 โมลาร์ KCl ให้ได้ 1 มิลลิลิตร จะได้สารละลาย $K_3[Fe(CN)_6]$ เข้มข้น 0.10 มิลลิโมลาร์

การเตรียมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) 3 โมลาร์ ปริมาตร 100 มิลลิลิตร

ชั่ง NaOH มา 12.03 กรัม ละลายด้วยน้ำอัลตราเพียวแล้วปรับปริมาตรในขวดวัดปริมาตรให้เป็น 100 มิลลิลิตร

การเตรียมสารละลายกรดไนตริก (HNO_3) 32.5% ปริมาตร 100 มิลลิลิตร

ปิเปตสารละลายกรดไนตริกเข้มข้นมา 50.00 มิลลิลิตร ใส่ในขวดวัดปริมาตรขนาด 100 มิลลิลิตรที่มีน้ำอัลตราเพียวอยู่เล็กน้อยแล้วปรับปริมาตรด้วยน้ำอัลตราเพียวจนถึงขีดวัดปริมาตร

การสังเคราะห์ทองคำนาโนไวร์ (AuNW)

นำแผ่นเมมเบรนที่มีรูพรุนขนาด 0.02 ไมครอน ไปสปัตเตอร์ด้วยทองโดยใช้กระแสไฟฟ้า 15 มิลลิแอมแปร์ เป็นเวลา 150 วินาที จากนั้นนำแผ่นเมมเบรนมาประกอบเข้ากับเซลล์ไฟฟ้า โดยให้แผ่นเมมเบรนสัมผัสกับอะลูมิเนียมฟอล์ยเป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน ซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง และกลาสสิคาร์บอนเป็นขั้วไฟฟ้าช่วย นำสารละลายทองคลอไรด์เข้มข้น 0.1% ปริมาตร 10.00 มิลลิลิตร เทลงในเซลล์ที่จัดขึ้นและให้ศักย์ไฟฟ้าที่ -0.9 โวลต์ เป็นเวลา 20,000 วินาที เมื่อครบเวลาทำการย้ายแผ่นเมมเบรนออก ทำการเช็ดด้วย 35% กรดไนตริก เพื่อกำจัดทองที่เคลือบ หลังจากนั้นย่อยแผ่นเมมเบรนด้วย 3 โมลาร์ โซเดียมไฮดรอกไซด์แล้วนำเข้าเครื่องปั่นเหวี่ยงเพื่อแยกตะกอนออกจากสารละลาย ล้างตะกอนด้วยน้ำอัลตราเพียวจนสารละลายมี pH เป็นกลาง [15]

การเตรียมสเลอรีคาร์บอนนาโนทิวบ์-ทองคำนาโนไวร์ (CNT-AuNW)

ชั่ง CNT มา 0.0030 กรัม และ AuNW มา 0.0010 กรัม ปิเปตไดเมทิลฟอร์มาไมด์ (DMF) ใส่ลงไปใน 1 มิลลิลิตร นำไปโซนิเคตด้วยเครื่องอัลตราโซนิกเป็นเวลา 1 ชั่วโมง

การเตรียมสารละลายอะซิเตตบัฟเฟอร์ เข้มข้น 0.10 โมลาร์ พีเอช 4.0

เตรียมสารละลาย 0.10 โมลาร์ โซเดียมอะซิเตต ($CH_3COONa \cdot 3H_2O$) ปริมาตร 500 มิลลิลิตร (สาร A)

ชั่ง $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ มา 3.8969 กรัม ละลายด้วยน้ำอัลตราเพียวแล้วปรับปริมาตรให้ได้ 500 มิลลิลิตรในขวดวัดปริมาตร

เตรียมสารละลาย 0.10 โมลาร์ กรดอะซิติก (CH_3COOH) ปริมาตร 500 มิลลิลิตร (สาร B)

ปิเปตสารละลาย CH_3COOH มา 3.00 มิลลิลิตร ลงในขวดวัดปริมาตร ปรับปริมาตรด้วยน้ำอัลตราเพียวให้ได้ 500 มิลลิลิตร จากนั้นนำสาร A มา 25 มิลลิลิตร ผสมกับสาร B ปริมาตร 475 มิลลิลิตร ปรับปริมาตรด้วยน้ำอัลตราเพียวให้ได้ 500 มิลลิลิตรในขวดวัดปริมาตร จะได้อะซิเตตบัฟเฟอร์เข้มข้น 0.10 โมลาร์ พีเอช 4.0

การเตรียมสารละลายสารหนู (III) ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ดังนี้

เตรียมสารละลายสารหนู (III) เข้มข้น 100,000 พีพีบี

ชั่ง As_2O_3 มา 0.0133 กรัม ละลายด้วยสารละลายอะซิเตตบัฟเฟอร์ เข้มข้น 0.10 โมลาร์ พีเอช 4.0 แล้วนำไปให้ความร้อนจนสารละลายหมด ปรับปริมาตรให้ได้ 100 มิลลิลิตรในขวดวัดปริมาตร

เตรียมสารละลายสารหนู (III) เข้มข้น 70,000 พีพีบี

ปิเปตสารละลายสารหนู (III) เข้มข้น 100,000 พีพีบี มา 3.5 มิลลิลิตร ปรับปริมาตรให้ได้ 5 มิลลิลิตร

เตรียมสารละลายสารหนู (III) เข้มข้น 50,000 พีพีบี

ปิเปตสารละลายสารหนู (III) เข้มข้น 100,000 พีพีบี มา 2.5 มิลลิลิตร ปรับปริมาตรให้ได้ 5 มิลลิลิตร

เตรียมสารละลายสารหนู (III) เข้มข้น 30,000 พีพีบี

ปิเปตสารละลายสารหนู (III) เข้มข้น 100,000 พีพีบี มา 1.5 มิลลิลิตร ปรับปริมาตรให้ได้ 5 มิลลิลิตร

เตรียมสารละลายสารหนู (III) เข้มข้น 10,000 พีพีบี

ปิเปตสารละลายสารหนู (III) เข้มข้น 100,000 พีพีบี มา 0.5 มิลลิลิตร ปรับปริมาตรให้ได้ 5 มิลลิลิตร

เตรียมสารละลายสารหนู (III) เข้มข้น 1,000 พีพีบี

ปิเปตสารละลายสารหนู (III) เข้มข้น 10,000 พีพีบี มา 500 ไมโครลิตร ปรับปริมาตรให้ได้ 5 มิลลิลิตร

เตรียมสารละลายสารหนู (III) เข้มข้น 100 พีพีบี

ปิเปตสารละลายสารหนู (III) เข้มข้น 1,000 พีพีบี มา 500 ไมโครลิตร ปรับปริมาตรให้ได้ 5 มิลลิลิตร

เตรียมสารละลายสารหนู (III) เข้มข้น 50 พีพีบี

ปิเปตสารละลายสารหนู (III) เข้มข้น 100 ppb มา 2.5 มิลลิลิตร ปรับปริมาตรให้ได้ 5 มิลลิลิตร

เตรียมสารละลายสารหนู (III) เข้มข้น 10 พีพีบี

ปิเปตสารละลายสารหนู (III) เข้มข้น 50 พีพีบี มา 1.0 มิลลิลิตร ปรับปริมาตรให้ได้ 5 มิลลิลิตร

เตรียมสารละลายสารหนู (III) เข้มข้น 1 พีพีบี

ปิเปตสารละลายสารหนู (III) เข้มข้น 10 พีพีบี มา 500 ไมโครลิตร ปรับปริมาตรให้ได้ 5 มิลลิลิตร

การเตรียมสารละลายไอออนรบกวนต่าง ๆ ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ

เตรียมสารละลายแคดเมียม (Cd) เข้มข้น 1,000 5,000 และ 50,000 พีพีเอ็ม อย่างละ 5 มิลลิลิตร ตามลำดับ

ชั่ง $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ มา 0.0139 กรัม ละลายด้วยอะซิเตตบัฟเฟอร์ 0.10 โมลาร์ พีเอช 4.0 ปรับปริมาตรให้ได้ 5 มิลลิลิตร จะได้สารละลาย $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ เข้มข้น 1,000 พีพีเอ็ม

ชั่ง $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ มา 0.0694 กรัม ละลายด้วยอะซิเตตบัฟเฟอร์ 0.10 โมลาร์ พีเอช 4.0 ปรับปริมาตรให้ได้ 5 มิลลิลิตร จะได้สารละลาย $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ เข้มข้น 5,000 พีพีเอ็ม

ชั่ง $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ มา 0.6930 กรัม ละลายด้วยอะซิเตตบัฟเฟอร์ 0.10 โมลาร์ พีเอช 4.0 ปรับปริมาตรให้ได้ 5 มิลลิลิตร จะได้สารละลาย $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ เข้มข้น 50,000 พีพีเอ็ม

เตรียมสารละลายซิงค์ (Zn) เข้มข้น 1,000 5,000 และ 50,000 พีพีเอ็ม อย่างละ 5 มิลลิลิตร ตามลำดับ

ชั่ง $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ มา 0.0232 กรัม ละลายด้วยอะซิเตตบัฟเฟอร์ 0.10 โมลาร์ พีเอช 4.0 ปรับปริมาตรให้ได้ 5 มิลลิลิตร จะได้สารละลาย $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ เข้มข้น 1,000 พีพีเอ็ม

ชั่ง $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ มา 0.1161 กรัม ละลายด้วยอะซิเตตบัฟเฟอร์ 0.10 โมลาร์ พีเอช 4.0 ปรับปริมาตรให้ได้ 5 มิลลิลิตร จะได้สารละลาย $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ เข้มข้น 5,000 พีพีเอ็ม

ชั่ง $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ มา 1.1607 กรัม ละลายด้วยอะซิเตตบัฟเฟอร์ 0.10 โมลาร์ พีเอช 4.0 ปรับปริมาตรให้ได้ 5 มิลลิลิตร จะได้สารละลาย $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ เข้มข้น 50,000 พีพีเอ็ม

เตรียมสารละลายคอปเปอร์ (Cu) เข้มข้น 1,000 5,000 และ 50,000 พีพีเอ็ม อย่างละ 5 มิลลิลิตร ตามลำดับ

ชั่ง $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ มา 0.0191 กรัม ละลายด้วยอะซิเตดบัฟเฟอร์ 0.10 โมลาร์ พีเอช 4.0 ปริมาตรให้ได้ 5 มิลลิลิตร จะได้สารละลาย $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ เข้มข้น 1,000 พีพีเอ็ม

ชั่ง $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ มา 0.0955 กรัม ละลายด้วยอะซิเตดบัฟเฟอร์ 0.10 โมลาร์ พีเอช 4.0 ปริมาตรให้ได้ 5 มิลลิลิตร จะได้สารละลาย $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ เข้มข้น 5,000 พีพีเอ็ม

ชั่ง $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ มา 0.9553 กรัม ละลายด้วยอะซิเตดบัฟเฟอร์ 0.10 โมลาร์ พีเอช 4.0 ปริมาตรให้ได้ 5 มิลลิลิตร จะได้สารละลาย $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ เข้มข้น 50,000 พีพีเอ็ม

เตรียมสารละลายตะกั่ว (Pb) เข้มข้น 1,000 5,000 และ 50,000 พีพีเอ็ม อย่างละ 5 มิลลิลิตร ตามลำดับ

ชั่ง $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ มา 0.0080 กรัม ละลายด้วยอะซิเตดบัฟเฟอร์ 0.10 โมลาร์ พีเอช 4.0 ปริมาตรให้ได้ 5 มิลลิลิตร จะได้สารละลาย $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ เข้มข้น 1,000 พีพีเอ็ม

ชั่ง $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ มา 0.0402 กรัม ละลายด้วยอะซิเตดบัฟเฟอร์ 0.10 โมลาร์ พีเอช 4.0 ปริมาตรให้ได้ 5 มิลลิลิตร จะได้สารละลาย $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ เข้มข้น 5,000 พีพีเอ็ม

ชั่ง $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ มา 0.4016 กรัม ละลายด้วยอะซิเตดบัฟเฟอร์ 0.10 โมลาร์ พีเอช 4.0 ปริมาตรให้ได้ 5 มิลลิลิตร จะได้สารละลาย $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ เข้มข้น 50,000 พีพีเอ็ม

เตรียมสารละลายนิเกิล (Ni) เข้มข้น 1,000 5,000 และ 50,000 พีพีเอ็ม อย่างละ 5 มิลลิลิตร ตามลำดับ

ชั่ง $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ มา 0.0255 กรัม ละลายด้วยอะซิเตดบัฟเฟอร์ 0.10 โมลาร์ พีเอช 4.0 ปริมาตรให้ได้ 5 มิลลิลิตร จะได้สารละลาย $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ เข้มข้น 1,000 พีพีเอ็ม

ชั่ง $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ มา 0.1277 กรัม ละลายด้วยอะซิเตดบัฟเฟอร์ 0.10 โมลาร์ พีเอช 4.0 ปริมาตรให้ได้ 5 มิลลิลิตร จะได้สารละลาย $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ เข้มข้น 5,000 พีพีเอ็ม

ชั่ง $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ มา 1.2771 กรัม ละลายด้วยอะซิเตดบัฟเฟอร์ 0.10 โมลาร์ พีเอช 4.0 ปริมาตรให้ได้ 5 มิลลิลิตร จะได้สารละลาย $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ เข้มข้น 50,000 พีพีเอ็ม

การเตรียมตัวอย่างข้าว

วิธีการสกัดตัวอย่างข้าวด้วยน้ำอัลตราเพียว

ซึ่งตัวอย่างข้าวทั้งหมดดังรูปที่ 5 มาอย่างละ 1.00XX กรัม เติมน้ำอัลตรา-เพียว ปริมาตร 10 มิลลิลิตร ปิดด้วยแผ่นพาราฟิล์ม ตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง กรองเอาสารละลายแล้วปรับปริมาตรให้ครบ 10 มิลลิลิตร ทำการทดลองเช่นเดิมแต่เปลี่ยนจากตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องมาให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 50 และ 100 องศาเซลเซียส ตามลำดับจนครบทุกอุณหภูมิ วิธีการสกัดตัวอย่างข้าวด้วยน้ำอัลตราเพียว สรุปได้ดังตารางที่ 4



รูปที่ 5 ตัวอย่างข้าวที่ใช้ในการทดลองจากแหล่งต่าง ๆ

(ก) ข้าวหอมมณี 1 (ข) ข้าวหอมมณี 2 (ค) ข้าวหอมมณี 3 (ง) ข้าวเปลือก 1 (จ) ข้าวเปลือก 2 และ (ฉ) ข้าวเปลือก 3

ตารางที่ 4 วิธีการสกัดตัวอย่างข้าวด้วยน้ำอัลตราเพียว

ตัวอย่างข้าว	น้ำหนัก / g	อุณหภูมิน้ำ / °C			ระยะเวลา / ชม.
		25	50	100	
ข้าวหอมมณี 1	1.0048	√	-	-	4
	1.0032	-	√	-	4
	1.0038	-	-	√	4
ข้าวหอมมณี 2	1.0068	√	-	-	4
	1.0090	-	√	-	4
	1.0085	-	-	√	4
ข้าวหอมมณี 3	1.0018	√	-	-	4
	1.0027	-	√	-	4
	1.0013	-	-	√	4
ข้าวเปลือก 1	1.0072	√	-	-	4
	1.0084	-	√	-	4
	1.0080	-	-	√	4

ตัวอย่างข้าว	น้ำหนัก / g	อุณหภูมิ / °C			ระยะเวลา / ชม.
		25	50	100	
ข้าวเปลือก 2	1.0021	✓	-	-	4
	1.0031	-	✓	-	4
	1.0042	-	-	✓	4
ข้าวเปลือก 3	1.0080	✓	-	-	4
	1.0059	-	✓	-	4
	1.0090	-	-	✓	4

วิธีการย่อยตัวอย่างข้าวตามวิธีของ AOAC

ทำการย่อยตัวอย่างข้าว โดยชั่งข้าวตัวอย่างทั้งหมดอย่างละ 0.25XX กรัม เติมกรดไนตริก 65% ปริมาตร 4 มิลลิลิตร และ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 30% ($\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O}_2$; 4:1) ปริมาตร 1 มิลลิลิตร ให้ความร้อนแต่ห้ามเดือด เป็นเวลา 4 ชั่วโมง หลังจากนั้นปรับปริมาตรให้ได้ 20 มิลลิลิตร วิธีการย่อยตัวอย่างข้าวด้วยกรดสรุปได้ดังตารางที่ 5 หลังจากนั้นจะนำไปเตรียมตัวอย่างด้วยวิธีการเติมสารมาตรฐานสำหรับการทดสอบด้วยข้าวไฟฟ้าฟิมพ์สกรีน ดังตารางที่ 6

ตารางที่ 5 วิธีการย่อยตัวอย่างข้าวตามวิธีของ AOAC

ตัวอย่างข้าว	น้ำหนัก / g	ปริมาตรกรด / ml		ระยะเวลา / ชม.
		HNO_3	H_2O_2	
ข้าวซ้อมมือ 1	0.2540	4	1	4
ข้าวซ้อมมือ 2	0.2562	4	1	4
ข้าวซ้อมมือ 3	0.2506	4	1	4
ข้าวเปลือก 1	0.2505	4	1	4
ข้าวเปลือก 2	0.2532	4	1	4
ข้าวเปลือก 3	0.2508	4	1	4

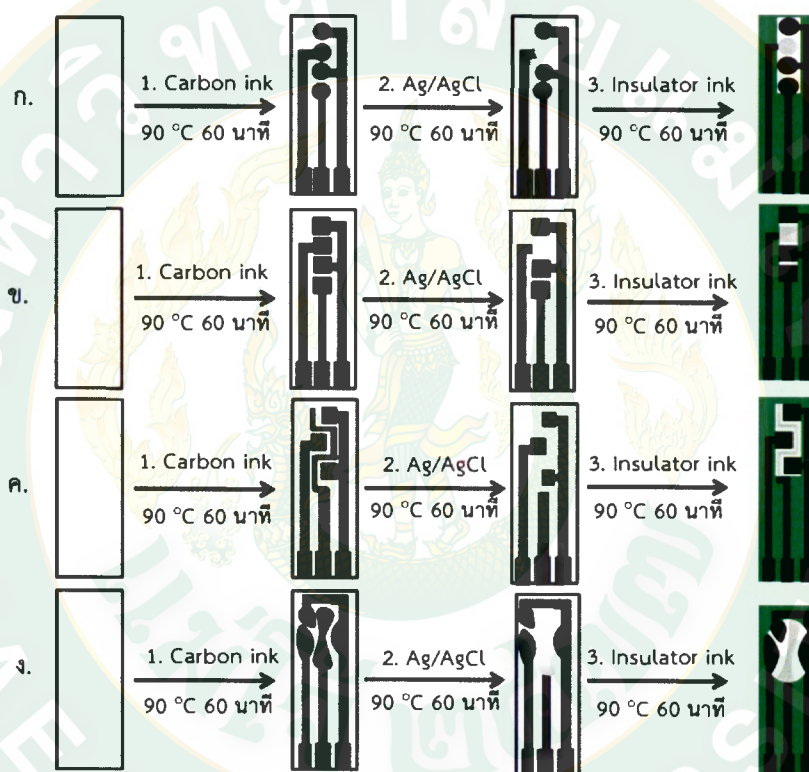
ตารางที่ 6 การเตรียมตัวอย่างข้าวด้วยวิธีการเติมสารมาตรฐานสำหรับการทดสอบหาสารหนู (III) ด้วยข้าวไฟฟ้าฟิมพ์สกรีนที่ปรับปรุงขึ้น

ลำดับที่	ปริมาตร / ml	ความเข้มข้น / ppb	ปริมาณสารที่เติม / ml		
			น้ำข้าวที่สกัดได้	สารหนู 1 ppm	น้ำอัลตราเพียว
1	10	0	1	0	9
2	10	100	1	1	8
3	10	200	1	2	7

การเตรียมขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีน

ขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนเปลือย (Bare SPCE)

ขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนเปลือยนี้เตรียมโดยของ T. Tangkauram [20] มีกระบวนการผลิตดังรูปที่ 6 เริ่มจากสกรีน Carbon ink ลงบนแผ่น PVC เพื่อทำ Conducting track ซึ่งมี 4 รูปแบบ จากนั้นขั้นตอนที่ 2 นำมาสกรีนต่อด้วย Ag/AgCl เพื่อเป็นขั้วอ้างอิงและขั้นตอนสุดท้ายสกรีนทับด้วย Insulator ink เพื่อกำหนดขอบเขตขั้วไฟฟ้า ทุกขั้นตอนที่ทำการสกรีนให้นำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 90 °C เป็นเวลา 60 นาที จะได้ขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนเปลือย

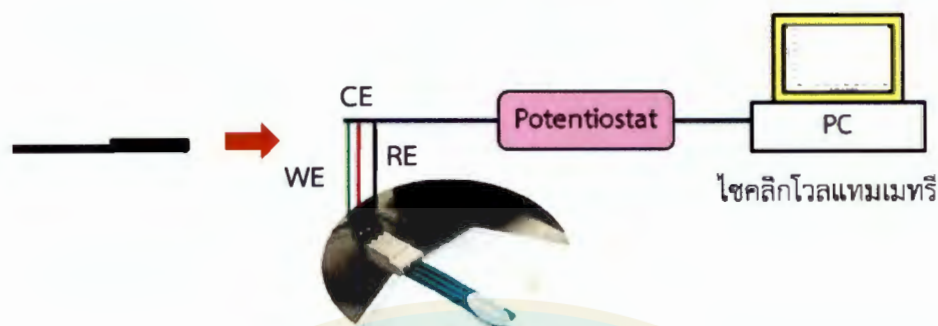


รูปที่ 6 การเตรียมขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนเปลือยทั้ง 4 แบบ

ประกอบด้วย (ก) แบบวงกลม (ข) แบบสี่เหลี่ยม (ค) แบบสี่เหลี่ยมผืนผ้าและ (ง) แบบวงรี

การทดสอบขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนเปลือยด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี

นำขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนเปลือยทั้ง 4 แบบ มาวัดด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี โดยจัดการทดลองดังรูปที่ 7 ทดสอบในสารละลายโพแทสเซียมเฮกซะไซยาโนเฟอร์เรตที่ความเข้มข้น 0.10, 0.25 และ 0.50 มิลลิโมลาร์ ตามลำดับ ให้ศักย์ไฟฟ้าในช่วง -1.0 ถึง 1.0 โวลต์ เพื่อหาขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนที่ให้สัญญาณสูงที่สุดสำหรับการนำไปใช้ในการทดลองต่อไป



รูปที่ 7 วิธีการทดสอบขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีน

การปรับปรุงขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีน

ขั้วไฟฟ้า SPCE/CNT-AuNW

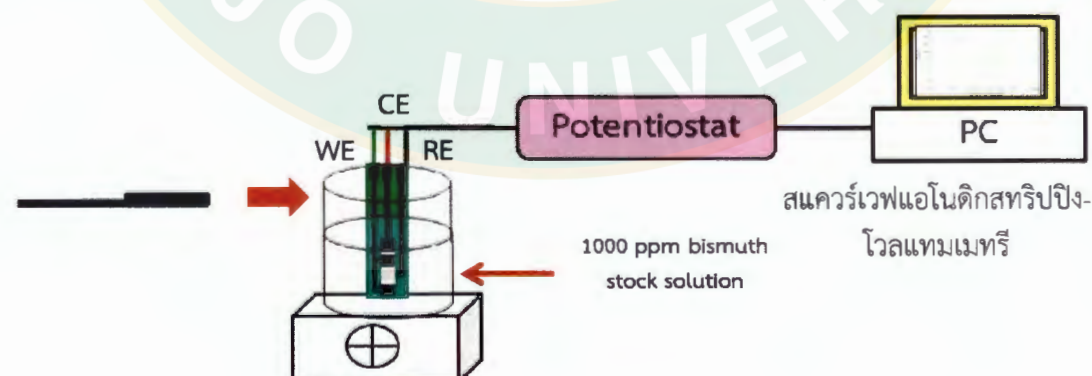
นำขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนมาปรับปรุงด้วยสเลอรีคาร์บอนนาโนทิวบ์-ทองคำนาโนไวร์ โดยการหยดสเลอรี CNT-AuNW ปริมาณ 1 ไมโครลิตร ลงบนขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีน ทิ้งไว้ให้แห้ง ขั้นตอนการเตรียมแสดงดังรูปที่ 8



รูปที่ 8 วิธีการเตรียมขั้วไฟฟ้า SPCE/CNT-AuNW

ขั้วไฟฟ้า SPCE/Bi

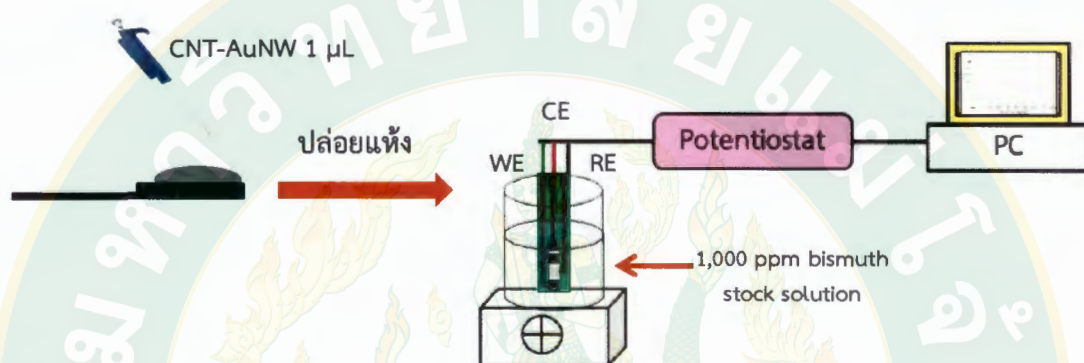
นำขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนมาปรับปรุงด้วยบิสมัท โดยจุ่มขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนลงในสารละลายบิสมัทเข้มข้น 1000 พีพีเอ็ม ใช้เวลาในการตรึงบิสมัท 80 วินาทีและใช้ศักย์ไฟฟ้า -1.35 โวลต์ ทิ้งไว้ให้แห้ง ขั้นตอนการเตรียมแสดงดังรูปที่ 9



รูปที่ 9 วิธีการเตรียมขั้วไฟฟ้า SPCE/Bi

ขั้วไฟฟ้า SPCE/CNT-AuNW/Bi

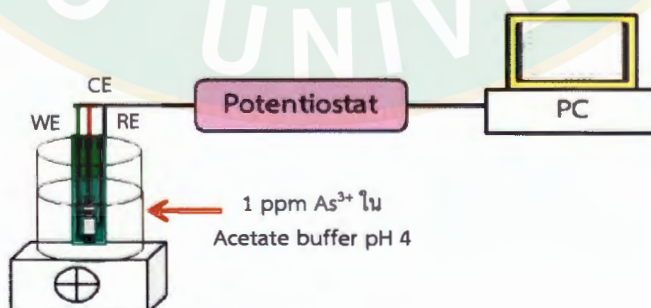
นำขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนมาปรับปรุงด้วยสเลอรีคาร์บอนนาโนทิวบ์-ทองคำนาโนไวร์ โดยการหยดสเลอรี CNT-AuNW ปริมาณ 1 ไมโครลิตร ลงบนขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีน ที่งัวให้แห้ง จะได้ SPCE/CNT-AuNW หลังจากนั้นนำขั้วไฟฟ้าที่ได้มาปรับปรุงด้วยบิสมัท โดยจุ่มขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนลงในสารละลายบิสมัทเข้มข้น 1000 พีพีเอ็ม ใช้เวลาในการตรึงบิสมัท 80 วินาทีและใช้ศักย์ไฟฟ้า -1.35 โวลต์ ที่งัวให้แห้ง ขั้นตอนการเตรียมแสดงดังรูปที่ 10



รูปที่ 10 วิธีการเตรียมขั้วไฟฟ้า SPCE/CNT-AuNW/Bi

การทดสอบขั้วไฟฟ้าที่มีการปรับปรุง

นำขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนที่ปรับปรุงขึ้นทั้ง 3 แบบ มาทดสอบโดยตรวจวัดสารละลายมาตรฐานหรือสารละลายอะซิเตตบัฟเฟอร์เข้มข้น 0.10 โมลาร์ พีเอช 4.0 แล้วทำการวัดด้วยสารละลายสารหนู (III) 1 พีพีเอ็ม ซึ่งมี 2 ขั้นตอนคือขั้นตอนความเข้มข้นของสารหนู (III) เป็นการทำให้สารหนู (III) มาเกาะ (Accumulation step) โดยใช้ศักย์ไฟฟ้าที่ ($E_{\text{accumulation}}$) -1.2 โวลต์ เป็นเวลา ($T_{\text{accumulation}}$) 90 วินาที และขั้นตอนการไล่สารออกจากขั้วไฟฟ้าสู่สารละลาย (Stripping) โดยกำหนดศักย์เพิ่มขึ้น (E_{step}) ที่ 5 มิลลิโวลต์ ศักย์แอมพลิจูด ($E_{\text{amplitude}}$) 2 มิลลิโวลต์ และความถี่ (Frequency) 5 เฮิรตซ์ แสดงดังรูปที่ 11



รูปที่ 11 วิธีการทดสอบขั้วไฟฟ้าที่มีการปรับปรุงขึ้น

การทดสอบหาสภาวะชั่วไฟฟ้าพิมพ์สกรีน

การทดสอบหาปริมาณสเลอรี่คาร์บอนนาโนทิวบ์-ทองนาโนไวร์ที่ตรึงบนชั่วไฟฟ้าพิมพ์สกรีน

นำชั่วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนมาปรับปรุงด้วยสเลอรี่ CNT-AuNW โดยใช้เทคนิคแอมแปโรเมตรี ทำการหดยดปริมาณสเลอรี่ CNT-AuNW ลงบนผิวหน้าชั่วพิมพ์สกรีนปริมาณ 0.5, 1, 2, 3, 4 และ 5 μL ทั้งให้แห้ง หลังจากนั้นจะตรึงด้วยบิสมาท์โดยใช้เทคนิคแอมแปโรเมตรี กำหนดค่าศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการปรับปรุงที่ -1.35 โวลต์และเวลาที่ใช้ในการปรับปรุง 80 วินาทีแล้วทำการตรวจวัดในสารละลายสารหนู (III) เข้มข้น 1 พีพีเอ็ม ด้วยเทคนิคสแควร์เวฟแอนโดกสทริปปิงโวลแทมเมตรีเพื่อหาปริมาณ สเลอรี่ CNT-AuNW ที่เหมาะสมที่สุด

การทดสอบหาค่าศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมที่ใช้ในการตรึงบิสมาท์ (Deposition potential, E_{dep})

นำ SPCE/CNT-AuNW มาปรับปรุงด้วยบิสมาท์โดยใช้เทคนิคแอมแปโรเมตรี ทำการหาค่าศักย์ไฟฟ้าในชั้นปรับปรุงชั่วที่ -1.50, -1.45, -1.40, -1.35 และ -1.30 โวลต์ โดยกำหนดเวลาในการปรับปรุงชั่วไฟฟ้าที่ 80 วินาที แล้วทำการตรวจวัดในสารละลายสารหนู (III) เข้มข้น 1 พีพีเอ็ม ด้วยเทคนิคสแควร์เวฟแอนโดกสทริปปิงโวลแทมเมตรีเพื่อหาค่าศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมที่ใช้ในการตรึงบิสมาท์

การทดสอบหาเวลาที่เหมาะสมที่ใช้ในการตรึงบิสมาท์ (Deposition time, T_{dep})

นำ SPCE/CNT-AuNW มาปรับปรุงด้วยบิสมาท์โดยใช้เทคนิคแอมแปโรเมตรี ทำการหาเวลาในการปรับปรุงชั่วไฟฟ้าที่ 40, 60, 80, 100, 120 และ 140 วินาที โดยกำหนดค่าศักย์ไฟฟ้าในชั้นปรับปรุงชั่วที่ -1.35 โวลต์ แล้วทำการตรวจวัดในสารละลายสารหนู (III) เข้มข้น 1 พีพีเอ็ม ด้วยเทคนิคสแควร์เวฟแอนโดกสทริปปิงโวลแทมเมตรีเพื่อหาเวลาที่เหมาะสมที่ใช้ในการตรึงบิสมาท์

การทดสอบหาค่าศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในชั้นความเข้มข้นของสารหนู (III) (Accumulation potential, $E_{\text{accumulate}}$)

นำ SPCE/CNT-AuNW ตรึงด้วยบิสมาท์ โดยใช้เทคนิคแอมแปโรเมตรี กำหนดค่าศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการปรับปรุงที่ -1.35 โวลต์และเวลาที่ใช้ในการปรับปรุง 80 วินาที จากนั้นทำการวัดด้วยสารละลายสารหนู (III) 1 พีพีเอ็ม ซึ่งมี 2 ขั้นตอนคือขั้นความเข้มข้นของสารหนู (III) เป็นการทำให้สารหนู (III) มาเกาะ (Accumulation step) บน SPCE/CNT-AuNW/Bi โดยใช้ศักย์ไฟฟ้าที่ -1.30, -1.25, -1.20, -1.15, -1.10, -1.05 และ -1.00 โวลต์ เป็นเวลา 90 วินาที และขั้นการไล่สารออกจากชั่วไฟฟ้าสู่สารละลาย (Stripping) โดยกำหนดศักย์เพิ่มขึ้น (E_{step}) ที่ 5 มิลลิโวลต์ ศักย์แอมพลิจูด ($E_{\text{amplitude}}$) 2 มิลลิโวลต์ และความถี่ (Frequency) 5 เฮิรตซ์

การทดสอบหาเวลาที่ใช้ในชั้นความเข้มข้นของสารหนู (III) (Accumulation time, $T_{\text{accumulate}}$)

นำ SPCE/CNT-AuNW ตรึงด้วยบิสมาท์ โดยใช้เทคนิคแอมแปโรเมตรี กำหนดค่าศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการปรับปรุงที่ -1.35 โวลต์และเวลาที่ใช้ในการปรับปรุง 80 วินาที จากนั้นทำการวัดด้วย

สารละลายสารหนู (III) เข้มข้น 1 พีพีเอ็ม ซึ่งมี 2 ขั้นตอนคือขั้นความเข้มข้นของสารหนู (III) เป็นการทำให้สารหนู (III) มาเกาะ (Accumulation step) บน SPCE/CNT-AuNW/Bi โดยใช้ศักย์ไฟฟ้าที่ -1.2 โวลต์ เป็นเวลา 80, 90, 100, 110, 120, 130, 140, 150, 160, 170 และ 180 วินาทีและขั้นการไล่สารออกจากขั้วไฟฟ้าสู่สารละลาย (Stripping) โดยกำหนดศักย์เพิ่มขึ้น (E_{step}) ที่ 5 มิลลิโวลต์ ศักย์แอมพลิจูด ($E_{amplitude}$) 2 มิลลิโวลต์ และความถี่ (Frequency) 5 เฮิรตซ์

การทดสอบช่วงความเป็นเส้นตรง (Linearity)

นำ SPCE/CNT-AuNW/Bi มาทดสอบโดยใช้สภาวะที่เหมาะสมซึ่งหาได้จากข้อข้างต้น โดยทำการตรวจวัดในสารละลายสารหนู (III) ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ได้แก่ 1, 10, 50, 100, 10,000, 30,000, 50,000, 70,000 และ 100,000 พีพีบี ตามลำดับ จากนั้นนำค่ากระแสไฟฟ้า (แกน Y) มาพล็อตกับความเข้มข้นของสารหนู (III) (แกน X) หาค่าความเข้มข้นต่ำสุดในการตรวจวัดโดยนำสามเท่าของค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของกระแสไฟฟ้าที่ได้จากสารละลายมาตรฐานหารด้วยค่าความชันจากสมการเส้นตรงที่ได้จากกราฟมาตรฐานแล้วหาค่าความเข้มข้นออกมาจะทำให้ทราบความเข้มข้นต่ำสุดในการวิเคราะห์

การทดสอบอายุการใช้งานของขั้วไฟฟ้าที่ปรับปรุง

นำ SPCE/CNT-AuNW/Bi มาทดสอบโดยใช้สภาวะที่เหมาะสมซึ่งหาได้จากข้อข้างต้นโดยทำการตรวจวัดในสารละลายสารหนู (III) เข้มข้น 1 พีพีเอ็ม จะทดสอบไปเรื่อย ๆ จนการเปลี่ยนแปลงของกระแสที่ได้ลดลงต่ำถึง 50% ของกระแสที่ตรวจวัดครั้งแรก (100%) เพื่อทดสอบความคงตัวของสารต่าง ๆ ที่นำมาปรับปรุงขั้วไฟฟ้า

การทดสอบการทำซ้ำของการวัดของขั้วไฟฟ้าที่ปรับปรุง (Repeatability)

นำ SPCE/CNT-AuNW/Bi มาทดสอบโดยใช้สภาวะที่เหมาะสมซึ่งหาได้จากข้อข้างต้น โดยทำการตรวจวัดในสารละลายสารหนู (III) เข้มข้น 1 พีพีเอ็ม จะทดสอบขั้วไฟฟ้าที่ปรับปรุงขึ้นซึ่งจะทำการวัดซ้ำ ๆ จำนวน 5 รอบ เพื่อทดสอบความคงตัวของสัญญาณกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้น

การทดสอบการผลิตซ้ำของขั้วไฟฟ้าที่ปรับปรุงขึ้น (Reproducibility)

นำ SPCE/CNT-AuNW/Bi มาทดสอบโดยใช้สภาวะที่เหมาะสมซึ่งหาได้จากข้อข้างต้น โดยทำการตรวจวัดในสารละลายสารหนู (III) เข้มข้น 1 พีพีเอ็ม จะทดสอบขั้วไฟฟ้าที่ปรับปรุงขึ้น จากนั้นทำการปรับปรุงขั้วใหม่แล้วทดสอบเช่นเดิมแล้วทดสอบเช่นเดิมจำนวน 5 ครั้ง เพื่อทดสอบประสิทธิภาพของขั้วไฟฟ้าที่ปรับปรุงขึ้นในการวัดซ้ำ (ทดสอบความเที่ยง)

การทดสอบสารละลายไอออนรบกวน (Interferences)

นำ SPCE/CNT-AuNW/Bi มาทดสอบโดยใช้สภาวะที่เหมาะสมซึ่งหาได้จากข้อข้างต้น โดยทำการตรวจวัดในสารละลายสารหนู (III) เข้มข้น 1 พีพีเอ็ม จากนั้นเติมสารรบกวนที่ใช้ ที่ความเข้มข้น

ต่าง ๆ เพียง 1 ชนิด สารละลายไอออนบวกแสดงดังตารางที่ 7 หากสัญญาณที่เกิดขึ้นน้อยกว่าสามเท่าของสัญญาณพื้นจะถือว่าความเข้มข้นดังกล่าวไม่รบกวนชีวไฟฟ้า

ตารางที่ 7 สารละลายไอออนบวกชนิดต่าง ๆ

สารละลายที่ใช้	ไอออนบวกที่ศึกษา
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	Pb^{2+}
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Cu^{2+}
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Ni^{2+}
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Zn^{2+}
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Cd^{2+}
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Fe^{2+}
CaCO_3	Ca^{2+}
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	SO_4^{2-}
KNO_3	NO_3^-
KCl	Cl^-

การทดสอบด้วยวิธีมาตรฐาน HPLC-ICP-MS

นำตัวอย่างข้าวมาสกัดเพื่อหาสารหนู (III) ใช้วิธีตาม AOAC Official Method 2015.01 โดยจะชั่งตัวอย่าง 0.25 กรัม เติมกรดไนตริกเข้มข้น 4 มิลลิลิตร และ 30% ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 190 °C เป็นเวลา 10 นาทีด้วยไมโครเวฟ ทดสอบหาสารหนู (III) ด้วยเครื่อง HPLC-ICP-MS

การทดสอบชีวไฟฟ้า SPCE/CNT-AuNW/Bi เทียบกับเครื่องมือมาตรฐานสำหรับตรวจวัดในตัวอย่างข้าว

นำตัวอย่างข้าวมาทำการเตรียมโดยใช้วิธีดังข้อข้างต้น นำชีวไฟฟ้า SPCE/CNT-AuNW/Bi มาทดสอบกับตัวอย่างที่เตรียมได้ โดยใช้เทคนิคสแควร์เวฟแอนโนติกสทริปปิงโวลแทมเมตรี จะใช้สภาวะของเครื่อง ดังนี้ $E_{\text{accumulate}} = -1.20$ โวลต์, $T_{\text{accumulate}} = 150$ วินาที, $E_{\text{step}} = 5$ มิลลิโวลต์ และ $E_{\text{amplitude}} = 2$ มิลลิโวลต์ นำผลการทดลองที่ได้มาหาค่าความแม่นยำ (t-Test) และความเที่ยง (F-Test) เทียบกับเครื่องมือมาตรฐาน HPLC-ICP-MS

ผลการวิจัยและวิจารณ์

ผลการทดสอบขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีน

นำขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนทั้ง 4 แบบ คือวงกลม สีเหลี่ยม สีเหลี่ยมสลับและวงรี ดังรูปที่ 12 ก-ง ตามลำดับ ซึ่งจะมีความแตกต่างของพื้นที่ผิวสัมผัส ทำการทดสอบด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรีในสารละลายโพแทสเซียมคลอไรด์ 0.1 โมลาร์ แล้ววัดด้วยสารละลายโพแทสเซียมเฮกซะไซยาโนเฟอร์ตัมเข้มข้น 0.10, 0.25 และ 0.50 มิลลิโมลาร์ ตามลำดับ ทำการสแกนศักย์ไฟฟ้าในช่วง -1.0 ถึง 1.0 โวลต์ เพื่อหาขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนที่ให้สัญญาณไฟฟ้าสูงที่สุด



(ก)



(ข)



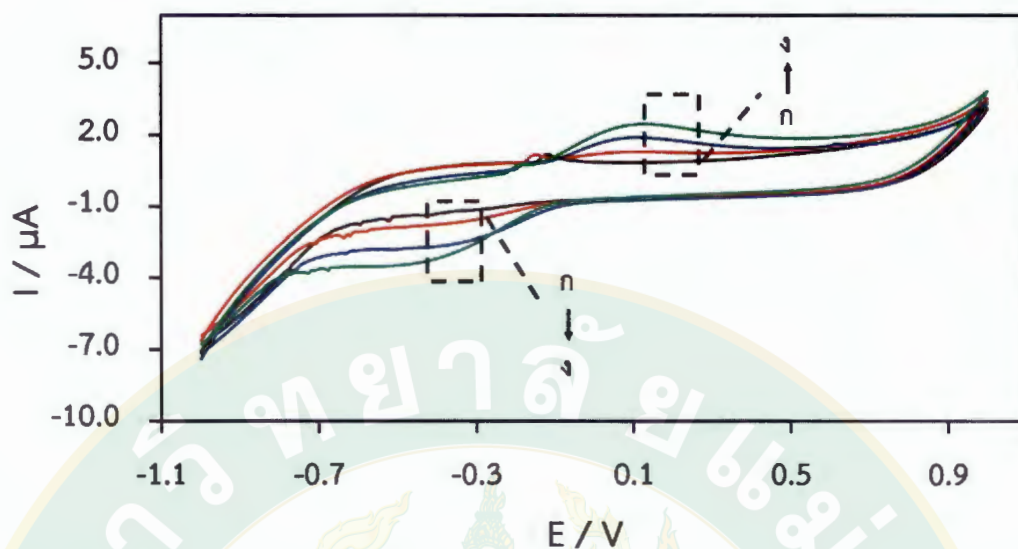
(ค)



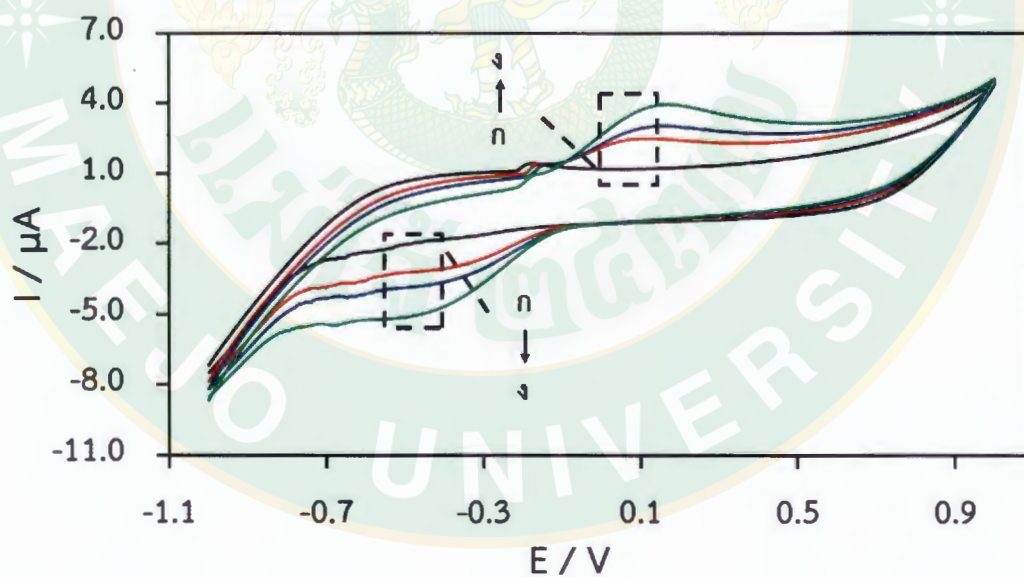
(ง)

รูปที่ 12 ขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนทั้ง 4 แบบ (ก) วงกลม (ข) สีเหลี่ยม (ค) สีเหลี่ยมสลับ (ง) วงรี

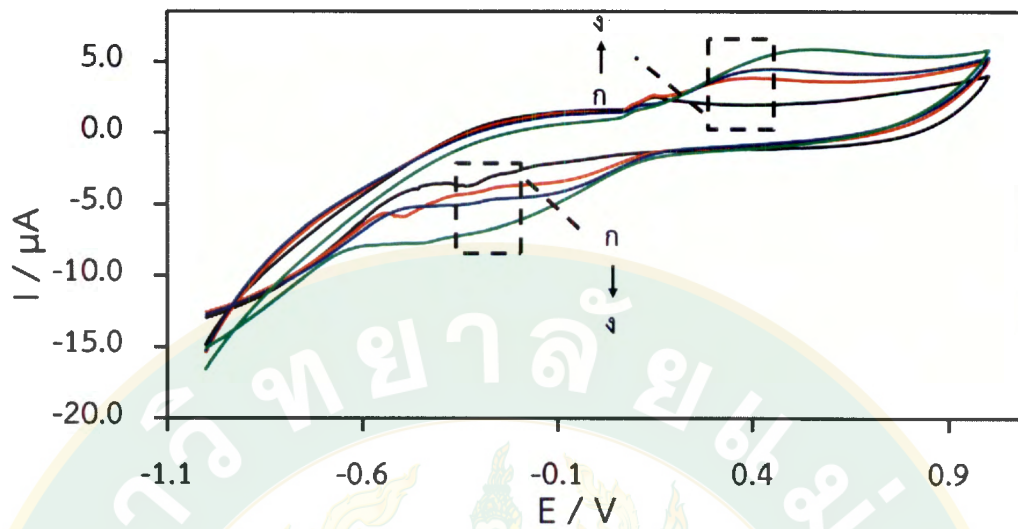
พิกที่ได้จากขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนทั้ง 4 แบบ มีความสอดคล้องกัน นั่นคือความสูงของกระแสแอโนดิกและแคโทดิกที่ตรวจวัดได้มีค่าสูงขึ้นสัมพันธ์กับความเข้มข้นที่สูงขึ้นของสารละลายโพแทสเซียมเฮกซะไซยาโนเฟอร์ตัมที่ความเข้มข้น 0, 0.10, 0.25 และ 0.50 โมลาร์ ดังรูปที่ 13 - รูปที่ 16 ก-ง ตามลำดับ เมื่อนำกระแสไฟฟ้าที่ได้มาพล็อตเทียบกับความเข้มข้นของสารละลายโพแทสเซียมเฮกซะไซยาโนเฟอร์ตัมที่ความเข้มข้น 0, 0.10, 0.25 และ 0.50 โมลาร์ ใน 0.1 โมลาร์ โพแทสเซียมคลอไรด์ จะได้เป็นดังรูปที่ 17 - รูปที่ 20 ตามลำดับ



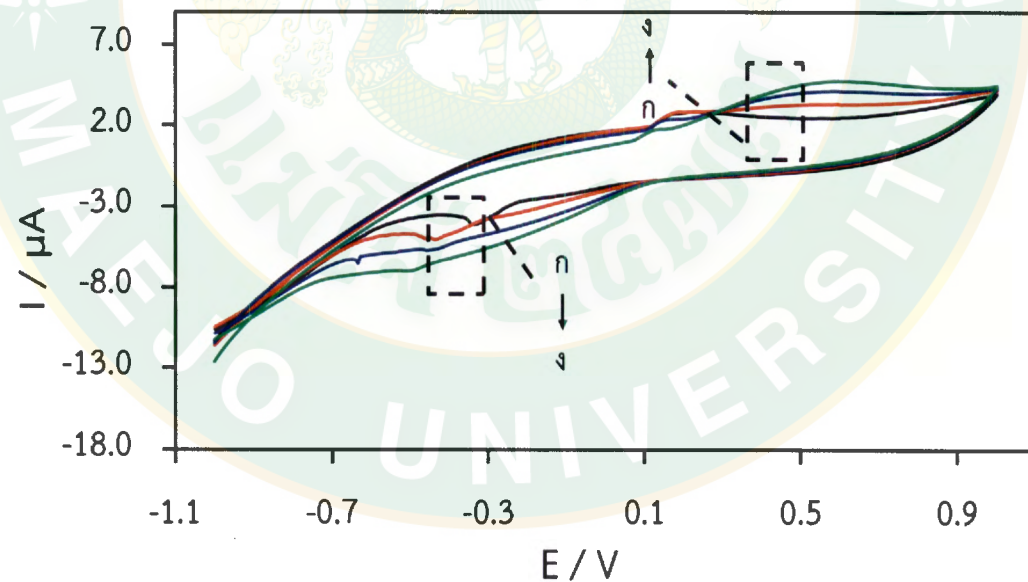
รูปที่ 13 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของขั้วไฟฟ้าพิกมพ์สกรีนแบบวงกลม ในสารละลายโพแทสเซียมเฮกซะไซยาโนเฟอร์เรต ที่ความเข้มข้น (ก) 0, (ข) 0.10, (ค) 0.25 และ (ง) 0.50 มิลลิโมลาร์ โดยใช้โพแทสเซียมคลอไรด์เข้มข้น 0.10 โมลาร์



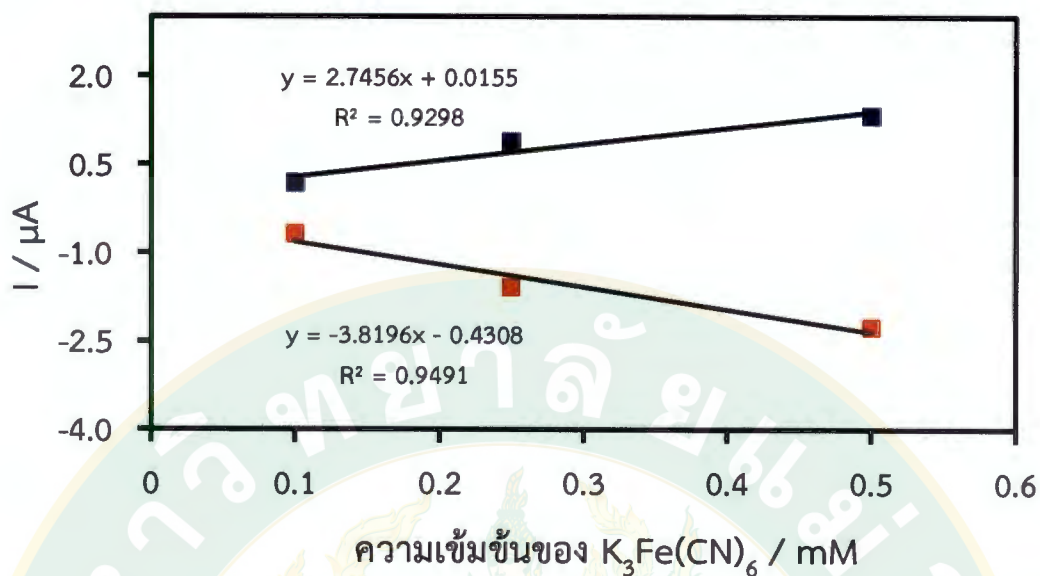
รูปที่ 14 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของขั้วไฟฟ้าพิกมพ์สกรีนแบบสี่เหลี่ยม ในสารละลายโพแทสเซียมเฮกซะไซยาโนเฟอร์เรต ที่ความเข้มข้น (ก) 0, (ข) 0.10, (ค) 0.25 และ (ง) 0.50 มิลลิโมลาร์ โดยใช้โพแทสเซียมคลอไรด์เข้มข้น 0.10 โมลาร์



รูปที่ 15 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนแบบสียเลี่ยมสลับ ในสารละลายโพแทสเซียมเฮกซะไซยาโนเฟอร์เรต ที่ความเข้มข้น (ก) 0, (ข) 0.10, (ค) 0.25 และ (ง) 0.50 มิลลิโมลาร์ โดยใช้โพแทสเซียมคลอไรด์เข้มข้น 0.10 โมลาร์

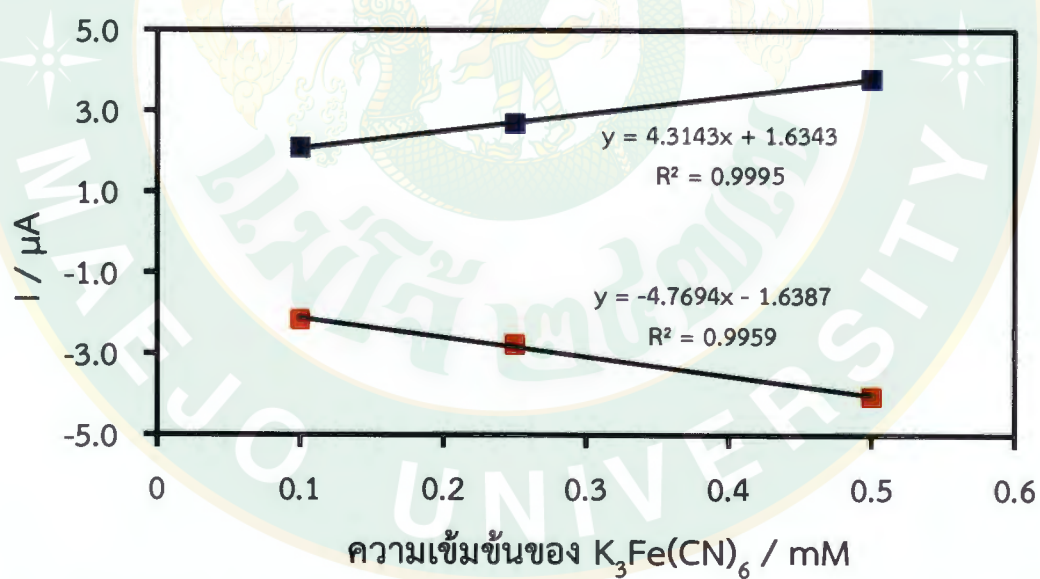


รูปที่ 16 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนแบบวงรี ในสารละลายโพแทสเซียมเฮกซะไซยาโนเฟอร์เรต ที่ความเข้มข้น (ก) 0, (ข) 0.10, (ค) 0.25 และ (ง) 0.50 มิลลิโมลาร์ โดยใช้โพแทสเซียมคลอไรด์เข้มข้น 0.10 โมลาร์



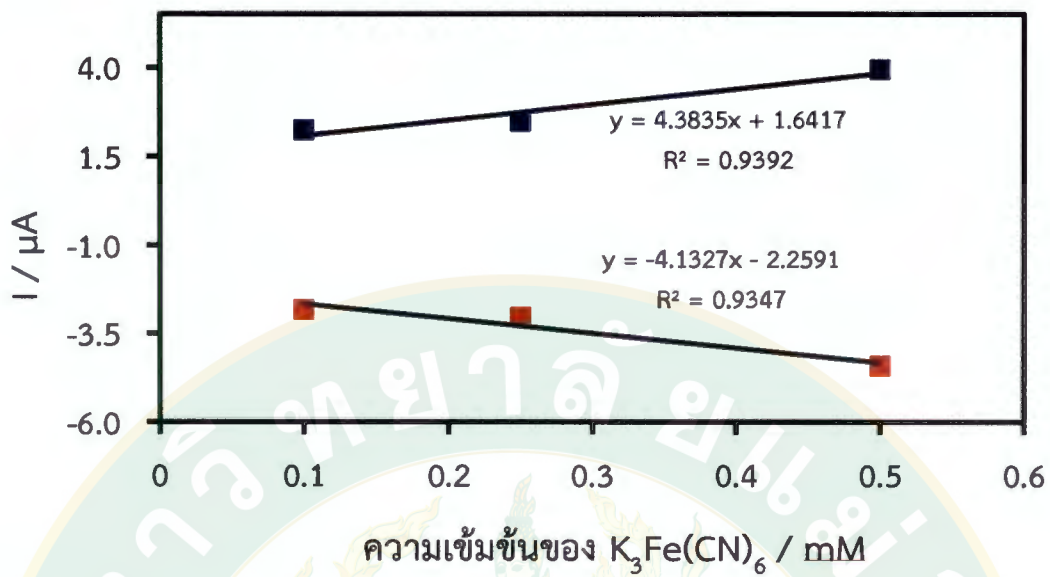
รูปที่ 17 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของโพแทสเซียมเฮกซะไซยาโนเฟอร์เรตกับกระแสฟีก โดยใช้ขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนแบบวงกลม

ทดสอบด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี (■ กระแสแอโนดิก, ■ กระแสแคโทดิก)



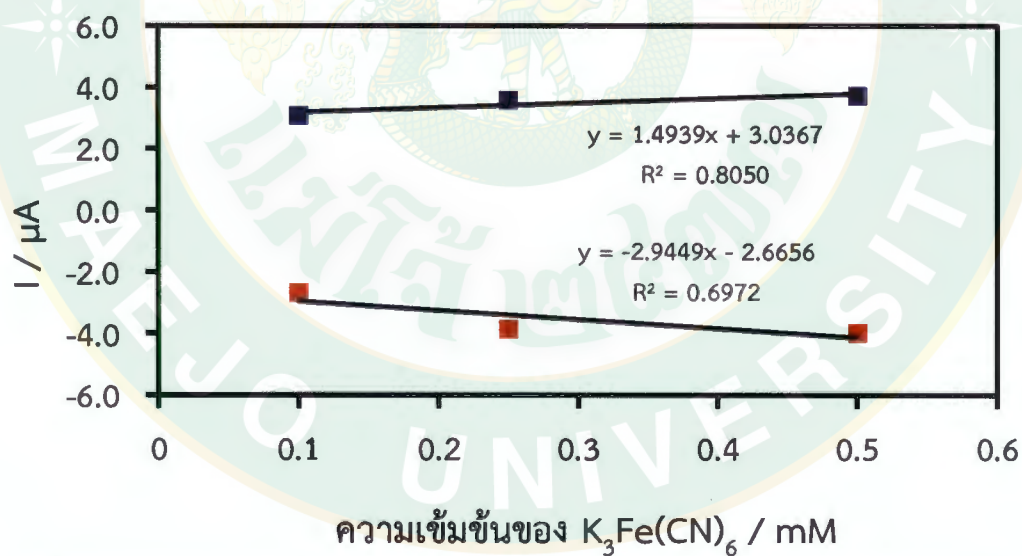
รูปที่ 18 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของโพแทสเซียมเฮกซะไซยาโนเฟอร์เรตกับกระแสฟีก โดยใช้ขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนแบบสี่เหลี่ยม

ทดสอบด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี (■ กระแสแอโนดิก, ■ กระแสแคโทดิก)



รูปที่ 19 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของโพแทสเซียมเฮกซะไซยาโนเฟอร์เรตกับกระแสฟลักโดยใช้ขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนแบบสี่เหลี่ยมสลับ

ทดสอบด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี (■ กระแสแอโนดิก, ■ กระแสแคโทดิก)



รูปที่ 20 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของโพแทสเซียมเฮกซะไซยาโนเฟอร์เรตกับกระแสฟลักโดยใช้ขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนแบบวงรี

ทดสอบด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี (■ กระแสแอโนดิก, ■ กระแสแคโทดิก)

จากรูปที่ 17 - รูปที่ 20 เมื่อนำค่าความชันของกระแสแอโนดิกและแคโทดิกพล็อตเทียบกับความเข้มข้นของโพแทสเซียมเฮกซะไซยาโนเฟอร์เรตของข้าวไฟฟ้าพิมพ์สกรีนทั้ง 4 แบบ สรุปได้ดังตารางที่ 8 พบว่าแบบสีเหลืองให้ค่าความชันเฉลี่ยโดยไม่คิดเครื่องหมายมากที่สุดเท่ากับ 4.53 นั่นคือการเกิดปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนเหมาะสมที่สุด ทั้งนี้ข้าวไฟฟ้าทั้ง 4 แบบมีพื้นที่ของข้าวไฟฟ้าทำงานใกล้เคียงกันจนไม่ต้องนำมาคิดผลต่อกระแสไฟฟ้าที่ได้ ส่วนผลต่างระหว่างศักย์ไฟฟ้าของฟิโกออกซิเดชันและฟิกรีดักชันของข้าวไฟฟ้าแบบสีเหลืองมีช่วงแคบ ($\sim 0.5 \times$ โวลต์) ซึ่งผลต่างของศักย์ไฟฟ้าที่แคบนี้บ่งบอกถึงความสามารถในการที่ข้าวไฟฟ้ายอมให้เกิดปฏิกิริยาผันกลับได้ง่าย ดังนั้นจึงเลือกข้าวไฟฟ้าพิมพ์สกรีนแบบสีเหลืองใช้ในการทดลองต่อไป

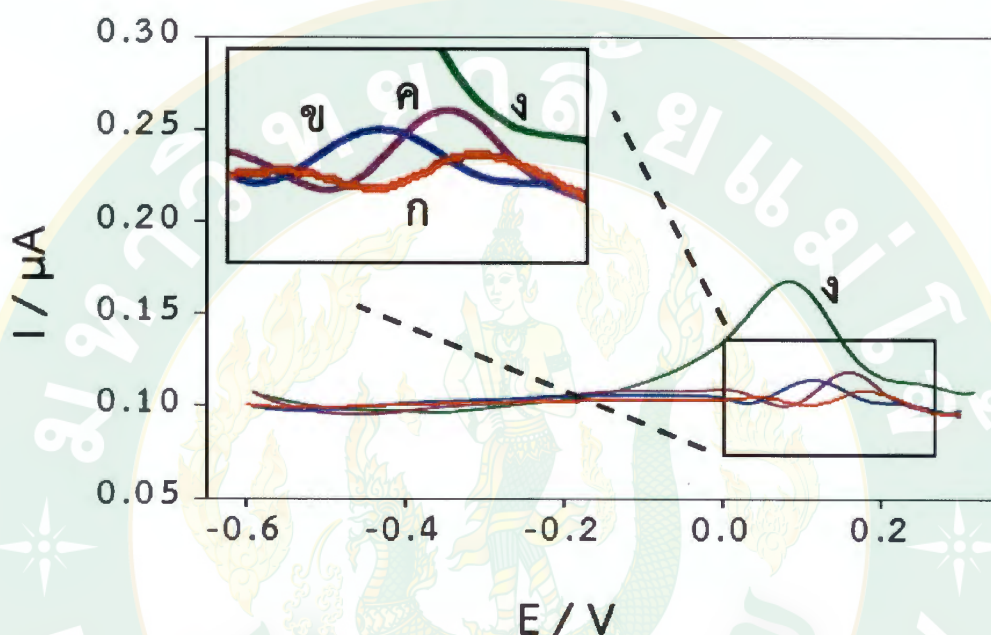
ตารางที่ 8 ผลการทดสอบข้าวไฟฟ้าพิมพ์สกรีนทั้ง 4 แบบ

ชนิดข้าว	ความเข้มข้น $K_3[Fe(CN)_6]$ / mM	ศักย์ไฟฟ้า / โวลต์		กระแสไฟฟ้า / μA		ความชัน / $\mu A\text{ mM}^{-1}$		ความชัน เฉลี่ย
		E_{pa}	E_{pc}	I_{pa}	I_{pc}	Anodic	Cathodic	
วงกลม	0.10	0.08	-0.34	0.18	-0.69	2.75	-3.82	3.28
	0.25	0.09	-0.40	0.80	-1.59			
	0.50	0.10	-0.46	1.32	-2.26			
สีเหลือง	0.10	0.10	-0.39	2.08	-2.16	4.31	-4.77	4.53
	0.25	0.12	-0.43	2.69	-2.76			
	0.50	0.15	-0.44	3.80	-4.05			
สีเหลือง สลั	0.10	0.37	-0.08	2.24	-2.83	4.38	-4.13	4.26
	0.25	0.41	-0.12	2.48	-3.04			
	0.50	0.50	-0.24	3.93	-4.42			
วงรี	0.10	0.50	-0.23	3.08	-2.68	1.49	-2.94	2.22
	0.25	0.54	-0.24	3.58	-3.85			
	0.50	0.55	-0.35	3.72	-3.97			

ผลการทดสอบสแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมทรีบนข้าวไฟฟ้าที่ปรับปรุงแบบต่าง ๆ

สแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมโมแกรมของข้าวไฟฟ้าพิมพ์สกรีนเปลือย (Bare), ข้าวไฟฟ้าพิมพ์สกรีนที่ปรับปรุงด้วยคาร์บอนนาโนทิวบ์ (SPCE/CNT), ข้าวไฟฟ้าพิมพ์สกรีนที่ปรับปรุงด้วยบิสมัท (SPCE/Bi) และข้าวไฟฟ้าพิมพ์สกรีนที่ปรับปรุงด้วยคาร์บอนนาโนทิวบ์-ทองคำนาโนไวร์/บิสมัท (SPCE/CNT-AuNW/Bi) ในสารละลายมาตรฐานสารหนู (III) เข้มข้น 1 พีพีเอ็ม โดยกำหนดสภาวะที่ศักย์ในขั้นความเข้มข้น ($E_{\text{accumulation}} = -1.2$ โวลต์), เวลาในขั้นความเข้มข้น ($T_{\text{accumulation}} = 150$ วินาที), สเต็ปไฟฟ้า ($E_{\text{step}} = 5$ มิลลิโวลต์), แอมพลิจูดไฟฟ้า ($E_{\text{amplitude}} = 2$ มิลลิโวลต์) และความถี่ 5 เฮิรตซ์ พบว่าการปรับปรุงข้าวไฟฟ้า SPCE/CNT-AuNW/Bi (รูปที่ 21 ง) ให้สัญญาณของกระแสดีที่อยู่ที่ 0.086 ไมโครแอมแปร์ ส่วนข้าวไฟฟ้า SPCE (รูปที่ 21 ก) เท่ากับ 0.019 ไมโครแอมแปร์, SPCE/CNT-AuNW (รูปที่ 21 ข) เท่ากับ 0.020 ไมโครแอมแปร์, SPCE/Bi (รูปที่ 21 ค) เท่ากับ 0.033 ไมโครแอม

แปร์ ซึ่งพบว่าขั้วไฟฟ้า SPCE/CNT-AuNW/Bi ให้กระแสไฟฟ้าสูงกว่าขั้วไฟฟ้า SPCE/CNT-AuNW ถึง 4.3 เท่า และสูงกว่าขั้วไฟฟ้า SPCE/Bi ถึง 2.6 เท่า เป็นผลมาจากการที่อะตอมของบิสมัทช่วยให้สารหนู (III) เกาะติดได้ดีและส่งผลต่อการเร่งการหลุดออกได้ดียิ่งขึ้นเมื่อเทียบกับขั้วที่ไม่มี Bi อีกทั้งยังมี CNT-AuNW ช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวและการนำไฟฟ้าในการเกาะติดของสารหนู (III) เมื่อเทียบกับขั้วที่ไม่มี CNT-AuNW ขั้วไฟฟ้าที่ปรับปรุงนี้จะนำไปใช้ในการทดลองต่อไป



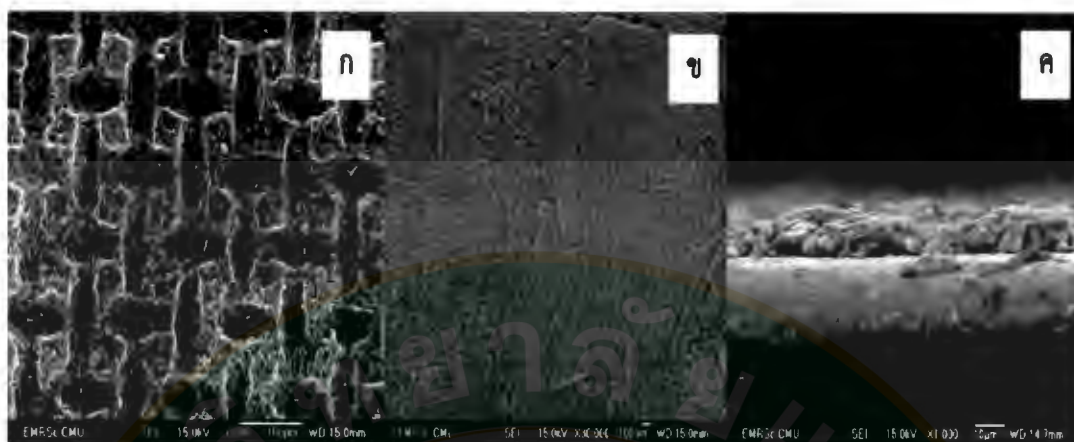
รูปที่ 21 สแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมโมแกรมของขั้วไฟฟ้า (ก) Bare, (ข) SPCE/CNT, (ค) SPCE/Bi และ (ง) SPCE/CNT-AuNW/Bi ทดสอบในสารละลายมาตรฐานสารหนู (III) เข้มข้น 1 พีพีเอ็ม

การหาคุณลักษณะของขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีน

ขั้วไฟฟ้าทั้งหมดที่สร้างขึ้นถูกนำไปทดสอบหาคุณลักษณะด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) จำแนกได้ดังนี้

ขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนเปลือย (SPCE)

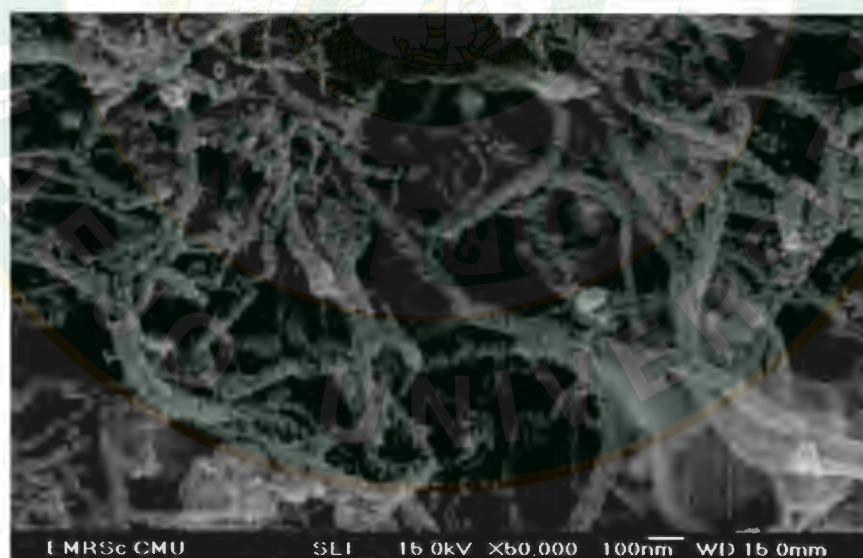
ขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนเปลือยมีคุณลักษณะทางกายภาพเมื่อส่องด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด แสดงดังรูปที่ 22 พบว่าภาพที่กำลังขยาย 200 เท่า (รูปที่ 22 ก) มีลักษณะเป็นร่องของซิลด์สกรีนเมื่อขยายกำลังขยายเป็น 30,000 เท่า (รูปที่ 22 ข) พบว่าภาพละเอียดและมีเส้นแยกของรอยที่เกิดจากเส้นคาร์บอนที่แยกจากกัน เมื่อนำมาส่องด้านข้าง (รูปที่ 22 ค) จะพบว่ามีรอยแบ่งระหว่างแผ่นสไท์ใช้นำมาทำขั้วกับสไคร์บอนอย่างชัดเจน ความหนาของชั้นสไคร์บอนหนาประมาณ 10 ไมโครเมตร



รูปที่ 22 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนจะใช้ (ก) กำลังขยาย 200 เท่า (ข) กำลังขยาย 30,000 เท่า และ (ค) ด้านข้าง

ขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนที่ปรับปรุงด้วยสเลอริคาร์บอนนาโนทิวบ์ (SPCE/CNT)

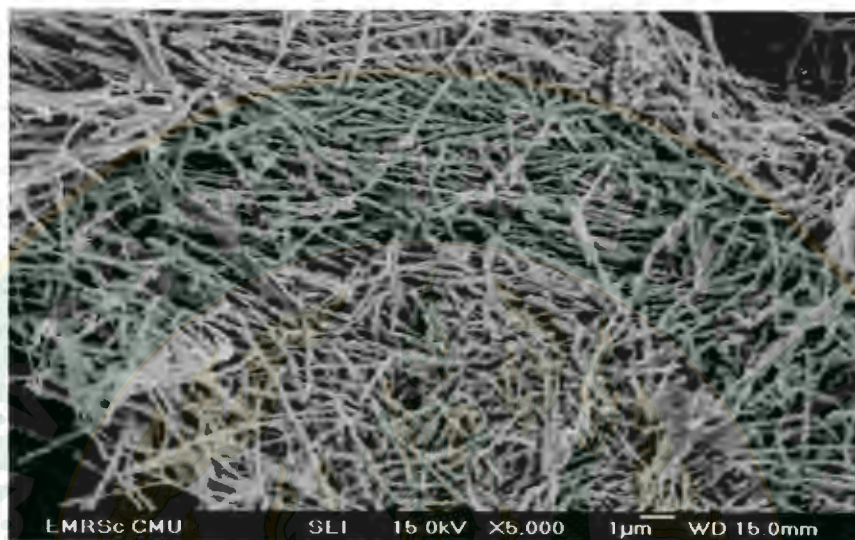
นำขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนที่สร้างขึ้น มาปรับปรุงด้วยสเลอริคาร์บอนนาโนทิวบ์เพื่อหาคุณสมบัติทางกายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด แสดงดังรูปที่ 23 ซึ่งพบว่าท่อคาร์บอนนาโนทิวบ์มีลักษณะเป็นท่อยาว ท่อนี้เกิดจากอะตอมของคาร์บอนมาเรียงต่อกันทำให้เส้นด้านยาวของท่อมีลักษณะเม็ดมาต่อกัน



รูปที่ 23 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของ SPCE/CNT

ขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนที่ปรับปรุงด้วยสเลอรีคาร์บอนนาโนทิวบ์ (SPCE/AuNW)

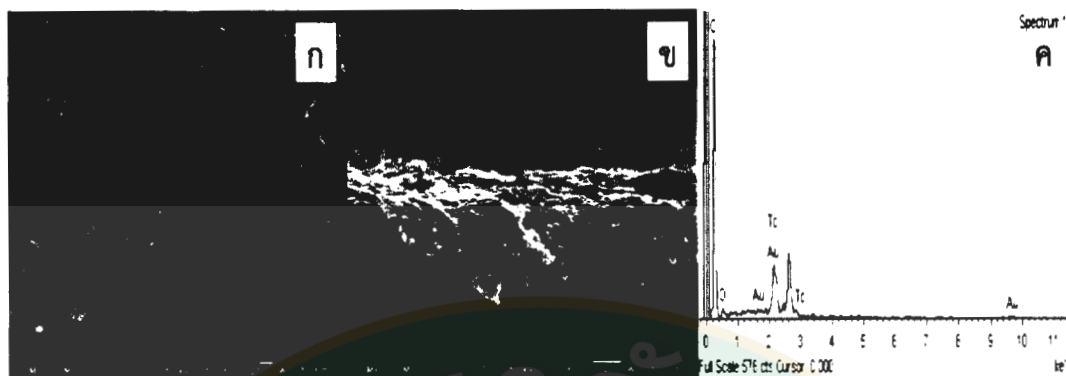
นำขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนที่สร้างขึ้น มาปรับปรุงด้วยสเลอรีทองคำนาโนไวร์เพื่อหาคุณลักษณะทางกายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด แสดงดังรูปที่ 24 พบว่าทองที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นเส้น มีเส้นผ่านศูนย์กลางเล็กมากและความยาวประมาณ 6.67 ไมโครเมตร



รูปที่ 24 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของ SPCE/AuNW

ขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนที่ปรับปรุงด้วยสเลอรีคาร์บอนนาโนทิวบ์-ทองคำนาโนไวร์และบิสมัท (SPCE/CNT-AuNW/Bi)

นำขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนที่สร้างขึ้น มาปรับปรุงด้วยสเลอรีคาร์บอนนาโนทิวบ์-ทองคำนาโนไวร์และบิสมัทเพื่อหาคุณลักษณะทางกายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด แสดงดังรูปที่ 25 ก พบว่าคาร์บอนนาโนทิวบ์จะมีลักษณะเป็นท่อขนาดเล็กกระจายอยู่เต็มพื้นที่ผิว ทองคำนาโนไวร์มีลักษณะเป็นแท่งหรือเป็นเส้นยาวซึ่งมีขนาดใหญ่เห็นได้ชัดเจน ส่วนบิสมัทจะเป็นก้อนกลมและมีเหลี่ยม เมื่อนำมาส่องด้านข้าง ดังรูปที่ 25 ข จะพบว่ามีความหนา 15.82 ไมโครเมตร มากกว่าขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนเปลือยถึง 1.58 เท่า นอกจากนี้เพื่อเป็นการยืนยันผลว่าลักษณะที่พบนั้นเป็นของคาร์บอนนาโนทิวบ์ ทองคำนาโนไวร์และบิสมัท จึงได้ทำการวิเคราะห์ธาตุด้วยเครื่องวัดการกระจายพลังงานรังสีเอกซ์ทางสเปกโทรมิเตอร์ (EDX) พบว่าเกิดพีกของคาร์บอน ทอง และบิสมัทซึ่งจะเกิดพีกตำแหน่งเดียวกันกับเทคนิคซีเอ็มซึ่งในรูปจาก EDX แสดงเป็นเทคนิคซีเอ็ม (Tc) แสดงดังรูปที่ 25 ค สรุปได้ว่าผลการวิเคราะห์ทั้งหมดสอดคล้องกัน

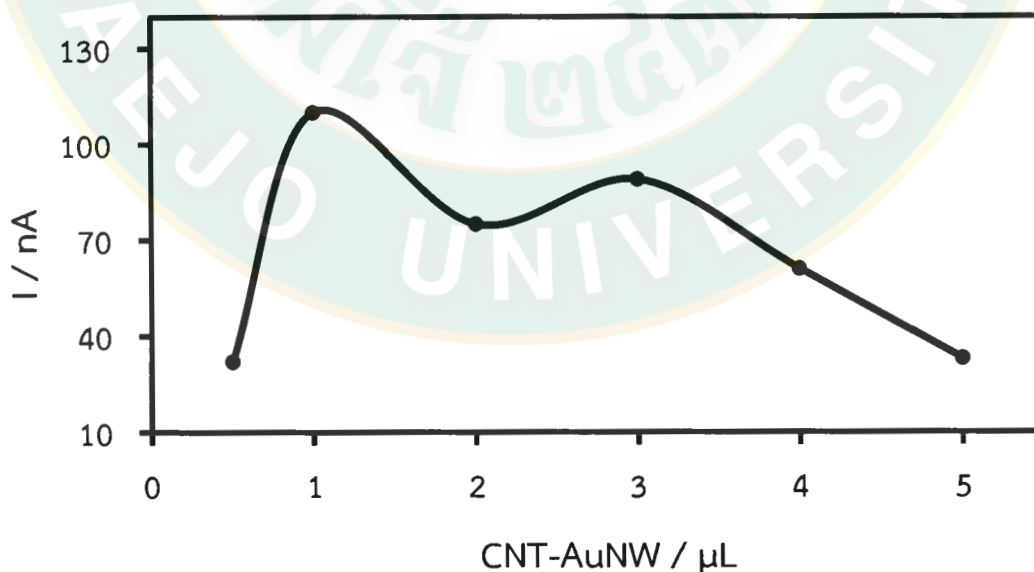


รูปที่ 25 (ก) ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของ SPCE/CNT-AuNW/Bi (ข) EDX สเปกตรัมของ SPCE/CNT-AuNW/Bi

ผลการทดสอบหาสภาวะชั่วไฟฟ้าพิมพ์สกรีน

ผลการทดสอบปริมาณคาร์บอนนาโนทิวบ์-ทองคำนาโนไวร์ (CNT-AuNW) ที่ใช้ในการปรับปรุงชั่วไฟฟ้าพิมพ์สกรีน

นำชั่วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนแบบสลิเลียมมาหยดสเลอีคาร์บอนนาโนทิวบ์-ทองคำนาโนไวร์ (CNT-AuNW) ปริมาตร 0.5, 1, 2, 3, 4 และ 5 ไมโครลิตร ตามลำดับ ปล่อยทิ้งไว้ให้แห้ง นำชั่วไฟฟ้า SPCE/CNT-AuNW มาให้ศักย์ไฟฟ้าเพื่อใช้ตรึงบิสมัท 1,000 พิพีเอ็ม ที่ -1.35 โวลท์ เป็นเวลา 80 วินาที จากนั้นนำชั่วไฟฟ้า SPCE/CNT-AuNW/Bi มาทดสอบด้วยเทคนิคสแควร์เวฟแอนอติก- สทรีปปีงโวลแทมเมทรี จะใช้ $E_{\text{accumulate}} = -1.20$ โวลท์, $T_{\text{accumulate}} = 90$ วินาที, $E_{\text{step}} = 5$ มิลลิโวลท์ และ $E_{\text{amplitude}} = 2$ มิลลิโวลท์ ทดสอบในสารละลายมาตรฐานสารหนู (III) เข้มข้น 1 พิพีเอ็ม พล็อตกราฟโดยนำกระแสของพิกที่ได้เทียบกับปริมาณสเลอี CNT-AuNW แสดงดังรูปที่ 26

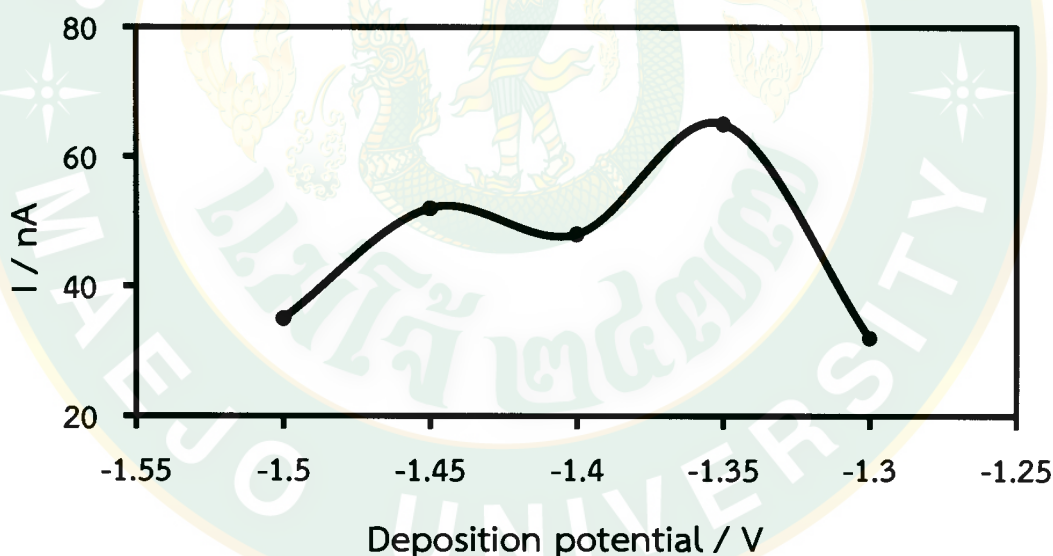


รูปที่ 26 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณสเลอี CNT-AuNW กับกระแสพิกที่ตรวจวัดได้

จากรูปที่ 26 แสดงให้เห็นว่าปริมาณสเลอริคาร์บอนนาโนทิวบ์-ทองคำนาโนไวร์ 1 ไมโครลิตร ให้กระแสไฟฟ้าสูงสุดที่ 110 นาโนแอมแปร์ เมื่อเพิ่มปริมาณสเลอริคาร์บอนนาโนทิวบ์-ทองคำนาโนไวร์มากขึ้นกระแสไฟฟ้าค่อนข้างลดลงคงที่แสดงว่าถึงจุดอิ่มตัวสูงสุดเนื่องจากคาร์บอนนาโนทิวบ์-ทองคำนาโนไวร์จะไม่นำไฟฟ้าเมื่อปริมาณสูงขึ้น ดังนั้นจึงเลือกสเลอริคาร์บอนนาโนทิวบ์-ทองคำนาโนไวร์ที่ 1 ไมโครลิตร ไปใช้ต่อไป

ผลการทดสอบค่าศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมที่ใช้ในการตรึงบิสมันท์ (Deposition potential, E_{dep})

นำขั้วไฟฟ้า SPCE/CNT-AuNW มาปรับปรุงด้วยบิสมันท์โดยใช้เทคนิคแอมเพโรเมตรี ทำการหาค่าศักย์ไฟฟ้าในการปรับปรุงขั้วที่ -1.50, -1.45, -1.40, -1.35 และ -1.30 โวลต์ โดยกำหนดเวลาในการปรับปรุงขั้วไฟฟ้าที่ 80 วินาที แล้วทำการตรวจวัดด้วยเทคนิคสแควร์เวฟแอนดิกสทริปปิงโวลแทมเมทรี ใช้ $E_{accumulate} = -1.20$ โวลต์, $T_{accumulate} = 90$ วินาที, $E_{step} = 5$ มิลลิโวลต์ และ $E_{amplitude} = 2$ มิลลิโวลต์ ทดสอบในสารละลายมาตรฐานสารหนู (III) เข้มข้น 1 พีพีเอ็ม พล็อตกราฟโดยนำกระแสของพิกที่ได้เทียบกับศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการตรึงบิสมันท์ แสดงดังรูปที่ 27



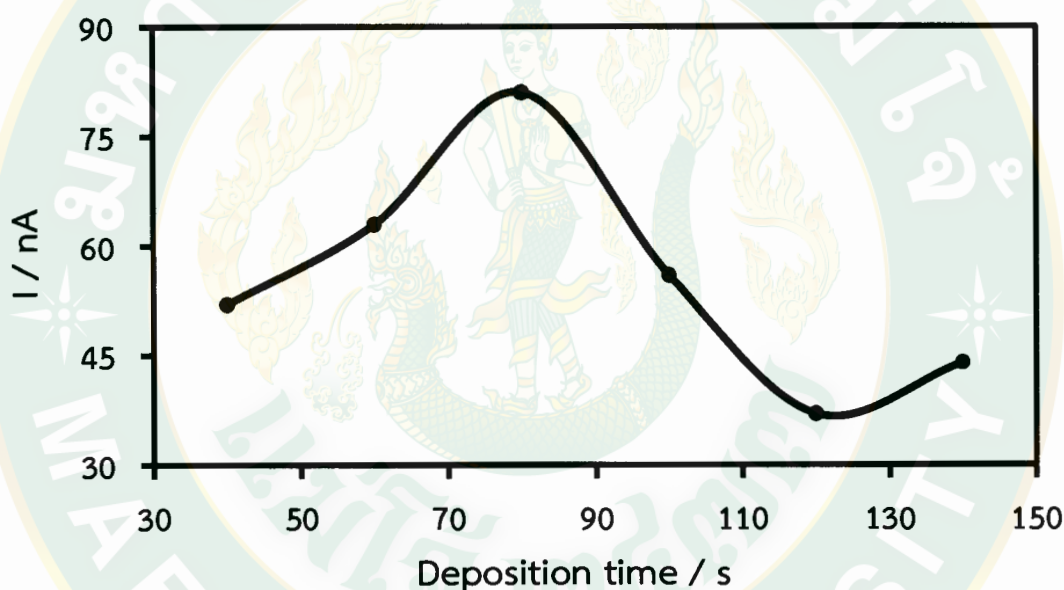
รูปที่ 27 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการตรึงบิสมันท์กับกระแสพิกที่ตรวจวัดได้

จากรูปที่ 27 แสดงให้เห็นว่าศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการตรึงบิสมันท์ ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ -1.5 โวลต์ ให้กระแสไฟฟ้าที่ 35 นาโนแอมแปร์ จากนั้นเพิ่มศักย์ไฟฟ้าขึ้นทีละ 0.5 โวลต์ พบว่ากระแสพิกที่ตรวจวัดได้สูงสุด เท่ากับ 65 นาโนแอมแปร์ ซึ่งใช้ค่าศักย์ไฟฟ้าในการตรึงบิสมันท์ที่ -1.35 โวลต์ หลังจากนั้นกระแสไฟฟ้าจะลดลงมากเนื่องจากถึงจุดอิ่มตัวสูงสุดของขั้วไฟฟ้าเพราะปริมาณพื้นที่ผิวสามารถรองรับบิสมันท์ได้เพียงปริมาณหนึ่งแม้ให้ศักย์ไฟฟ้าแก่ขั้วไฟฟ้าในการตรึงบิสมันท์ก็ไม่ทำให้ได้ปริมาณ

บิสมัทเพิ่มขึ้นอย่างที่เราควรจะเป็น ดังนั้นค่าศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมที่ใช้ในการตรึงบิสมัท คือ -1.35 โวลต์ แล้วนำไปใช้ในการทดลองต่อไป

ผลการทดสอบเวลาที่เหมาะสมที่ใช้ในการตรึงบิสมัท (Deposition time, T_{dep})

นำขั้วไฟฟ้า SPCE/CNT-AuNW มาปรับปรุงด้วยบิสมัทโดยใช้เทคนิคแอมเพอโรเมตรี ใช้ค่าศักย์ไฟฟ้าในการปรับปรุงขั้วที่ -1.35 โวลต์ โดยกำหนดเวลาในการปรับปรุงขั้วไฟฟ้าที่ 40, 60, 80, 100, 120 และ 140 วินาที แล้วทำการตรวจวัดด้วยเทคนิคสแควร์เวฟแวนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี จะใช้ $E_{\text{accumulate}} = -1.2$ โวลต์, $T_{\text{accumulate}} = 90$ วินาที, $E_{\text{step}} = 5$ มิลลิโวลต์ และ $E_{\text{amplitude}} = 2$ มิลลิโวลต์ ทดสอบในสารละลายมาตรฐานสารหนู (III) เข้มข้น 1 พีพีเอ็ม พล็อตกราฟโดยนำกระแสของฟีกที่ได้เทียบกับเวลาที่ใช้ในการตรึงบิสมัท แสดงดังรูปที่ 28

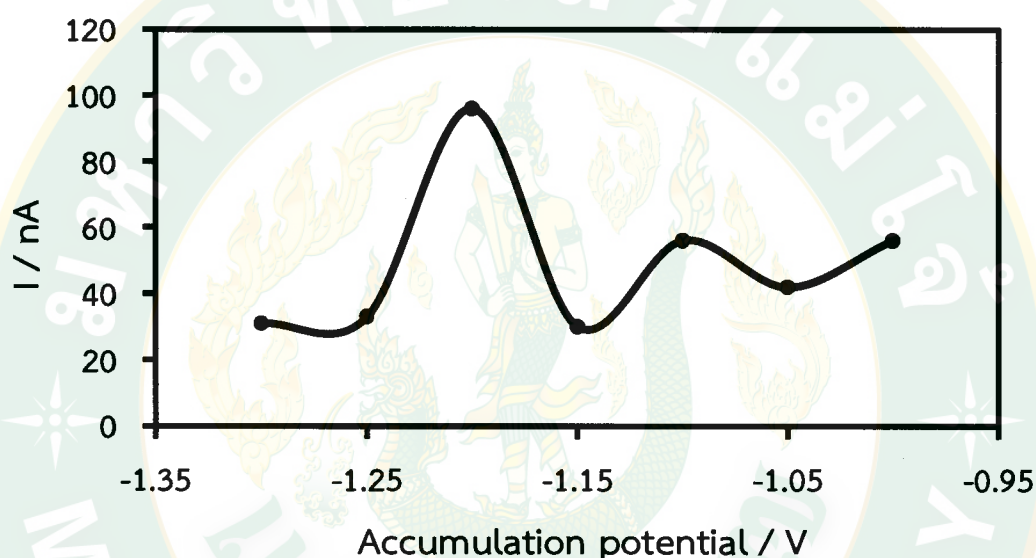


รูปที่ 28 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ใช้ในการตรึงบิสมัทกับกระแสฟีกที่ตรวจวัดได้

จากรูปที่ 28 แสดงให้เห็นว่าเวลาที่ใช้ในการตรึงบิสมัทที่เวลา 40 วินาที สามารถวัดกระแสฟีกได้ 52 นาโนแอมแปร์ และเพิ่มเวลาขึ้นอีกครั้งละ 20 วินาที ความสูงของกระแสฟีกเพิ่มขึ้นสูงสุดที่เวลา 80 วินาที ให้กระแสฟีก 81 นาโนแอมแปร์ หลังจากนั้นเมื่อเพิ่มเวลาต่อไปจนถึง 140 วินาที พบว่ากระแสฟีกลดลงเนื่องจากการเพิ่มเวลามากขึ้นทำให้บิสมัทเกาะได้มากขึ้นแต่เนื่องจากความหนาและอัดกันนั้นจึงทำให้เมื่อนำไปวัดหาปริมาณของสารหนูทำให้ได้กระแสไฟฟ้าลดลง ดังนั้นเวลาที่เหมาะสมที่ใช้ในการตรึงบิสมัทคือ 80 วินาที แล้วนำไปใช้ในการทดลองต่อไป

ผลการทดสอบค่าศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในขั้นตอนความเข้มข้นของสารหนู (III) (Accumulation potential, $E_{\text{accumulate}}$)

นำขั้วไฟฟ้า SPCE/CNT-AuNW มาปรับปรุงด้วยบิสมีทโดยใช้เทคนิคแอมเปอร์โอเมตรี ใช้ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ -1.35 โวลต์ โดยกำหนดเวลาที่ 80 วินาที แล้วทำการตรวจวัดด้วยเทคนิคสแควร์เวฟแอนอดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี จะใช้ $E_{\text{accumulate}} = -1.30, -1.25, -1.20, -1.15, -1.10, -1.05$ และ -1.00 โวลต์, $T_{\text{accumulate}} = 90$ วินาที, $E_{\text{step}} = 5$ มิลลิโวลต์ และ $E_{\text{amplitude}} = 2$ มิลลิโวลต์ ทดสอบในสารละลายมาตรฐานสารหนู (III) เข้มข้น 1 พีพีเอ็ม พล็อตกราฟโดยนำกระแสของพิกที่ได้เทียบกับศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในขั้นตอนความเข้มข้นของสารหนู (III) แสดงดังรูปที่ 29

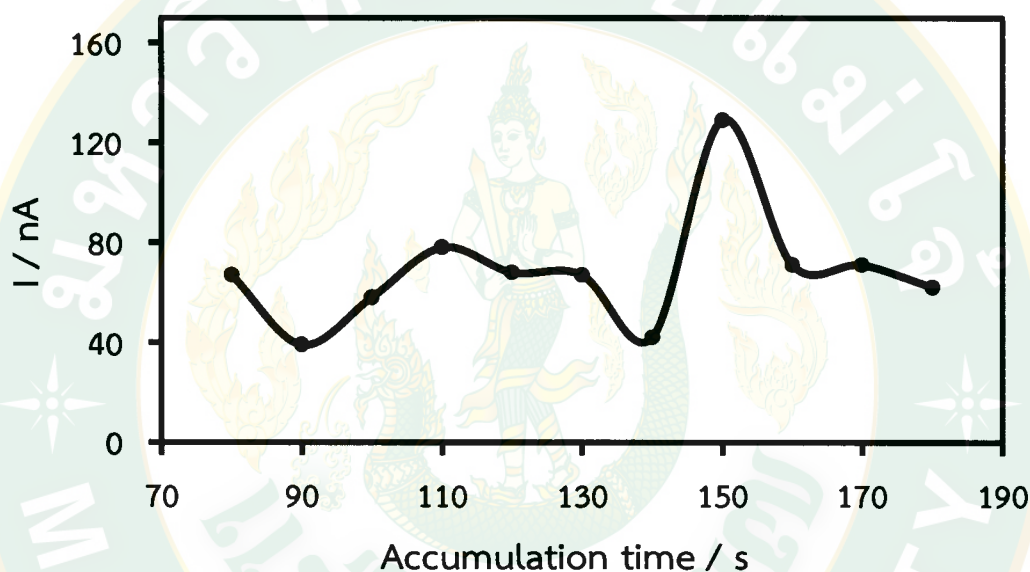


รูปที่ 29 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้าในการตรึงสารหนู (III) กับกระแสที่ตรวจวัดได้

จากรูปที่ 29 แสดงให้เห็นว่าศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในขั้นตอนความเข้มข้นของสารหนู (III) เริ่มจากค่าศักย์ไฟฟ้าที่ -1.30 โวลต์ วัดกระแสพิกได้ 31 นาโนแอมแปร์ แล้วทำการเพิ่มศักย์ไฟฟ้าขึ้นอีกครั้งละ 0.05 โวลต์ พบว่าที่ค่าศักย์ไฟฟ้า -1.20 โวลต์ วัดค่ากระแสพิกได้สูงสุด เท่ากับ 96 นาโนแอมแปร์ หลังจากนั้นเมื่อให้ศักย์ไฟฟ้าเพิ่มขึ้น กระแสพิกกลับลดลงเนื่องจากปริมาณพื้นที่ผิวสามารถรองรับสารหนู (III) ได้เพียงปริมาณหนึ่ง แม้เพิ่มศักย์ไฟฟ้าของขั้นตอนความเข้มข้นสูงขึ้นเป็น -1.25 และ -1.30 โวลต์ กระแสไฟฟ้าที่วัดได้จากสารหนูที่เกาะกลับลดลงทั้งนี้อาจจะเนื่องมาจากการเกาะกันแบบติดแน่นของสารหนูทำให้การสทริปปอกในขั้นตอนการวัดเกิดได้น้อยลง ดังนั้นค่าศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมที่ใช้ในขั้นตอนความเข้มข้นของสารหนู (III) คือ -1.20 โวลต์ และนำไปใช้ในการทดลองต่อไป

ผลการทดสอบเวลาที่ใช้ในขั้นตอนความเข้มข้นของสารหนู (III) (Accumulation time, $T_{\text{accumulate}}$)

นำขั้วไฟฟ้า SPCE/CNT-AuNW มาปรับปรุงด้วยบิสมัทโดยใช้เทคนิคแอมเปอร์เมตรี ใช้ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ -1.35 โวลต์ โดยกำหนดเวลาที่ 80 วินาทีแล้วทำการตรวจวัดด้วยเทคนิคสแควร์เวฟแอนโนติกสทริปปิงโวลแทมเมตรี จะใช้ $E_{\text{accumulate}} = -1.20$ โวลต์, $T_{\text{accumulate}} = 80, 90, 100, 110, 120, 130, 140, 150, 160, 170$ และ 180 วินาที, $E_{\text{step}} = 5$ มิลลิโวลต์ และ $E_{\text{amplitude}} = 2$ มิลลิโวลต์ ทดสอบในสารละลายมาตรฐานสารหนู (III) เข้มข้น 1 พีพีเอ็ม พล็อตกราฟโดยนำกระแสของฟลักที่ได้เทียบกับศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในขั้นตอนความเข้มข้นของสารหนู (III) แสดงดังรูปที่ 30



รูปที่ 30 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างเวลาในการตรึงสารหนู (III) กับกระแสที่ตรวจวัดได้

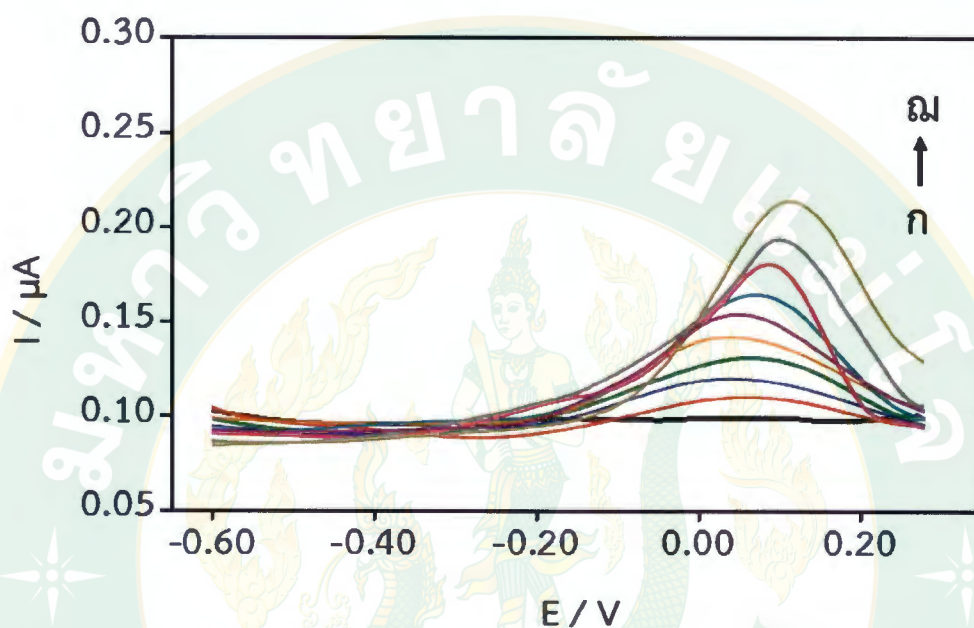
จากรูปที่ 30 แสดงให้เห็นว่าเวลาที่ใช้ในขั้นตอนความเข้มข้นของสารหนู (III) ที่เวลา 80 วินาทีสามารถวัดกระแสฟลักได้ 67 นาโนแอมแปร์ และเพิ่มเวลาขึ้นอีกครั้งละ 10 วินาที ความสูงของกระแสฟลักเพิ่มขึ้นสูงสุดที่เวลา 150 วินาที ให้กระแสฟลัก 129 นาโนแอมแปร์ หลังจากนั้นเมื่อเพิ่มเวลาต่อไปจนถึง 180 พบว่ากระแสฟลักลดลงเนื่องจากการเพิ่มเวลามากขึ้นพื้นที่ของขั้วไฟฟ้ามีจำกัดทำให้สารหนู (III) มาเกาะได้น้อยลง ดังนั้นเวลาที่เหมาะสมที่ใช้ในขั้นตอนความเข้มข้นของสารหนู (III) คือ 150 วินาที แล้วนำไปใช้ในการทดลองต่อไป

การหาคุณลักษณะของเซนเซอร์สารหนู

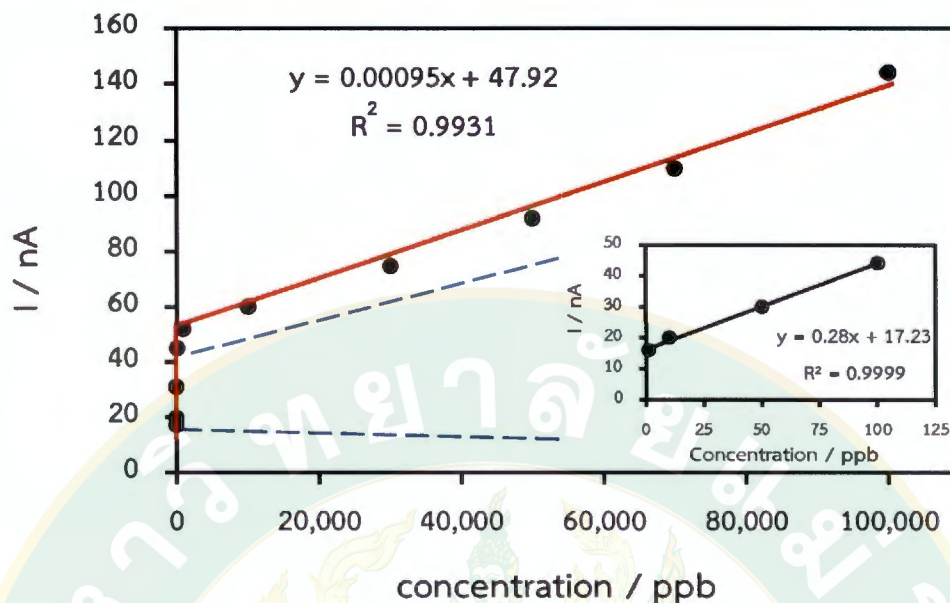
ผลการทดสอบช่วงความเป็นเส้นตรง (Linearity)

นำขั้วไฟฟ้า SPCE/CNT-AuNW มาปรับปรุงด้วยบิสมัทโดยใช้เทคนิคแอมเปอร์เมตรี ใช้ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ -1.35 โวลต์ โดยกำหนดเวลาที่ 80 วินาที แล้วทำการตรวจวัดด้วยเทคนิคสแควร์เวฟแอนโนติกสทริปปิงโวลแทมเมตรี จะใช้ $E_{\text{accumulate}} = -1.20$ โวลต์, $T_{\text{accumulate}} = 150$ วินาที, $E_{\text{step}} = 5$

มิลลิโวลต์ และ $E_{\text{amplitude}} = 2$ มิลลิโวลต์ แล้วทำการตรวจวัดในสารละลายสารหนู (III) ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ได้แก่ 1, 10, 50, 100, 10,000, 30,000, 50,000, 70,000 และ 100,000 พีพีบี ตามลำดับ โดยใช้เทคนิคสแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี แสดงดังรูปที่ 31 จากนั้นนำค่ากระแสไฟฟ้า (แกน Y) มาพล็อตกับความเข้มข้นของสารหนู (III) (แกน X) แสดงดังรูปที่ 32



รูปที่ 31 สแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมโมแกรมของชีวไฟฟ้า SPCE/CNT-AuNW/Bi ทดสอบในสารละลายมาตรฐานสารหนู (III) เข้มข้น (ก) 1, (ข) 10, (ค) 50, (ง) 100, (จ) 10,000, (ฉ) 30,000, (ช) 50,000, (ซ) 70,000 และ (ณ) 100,000 พีพีบี ตามลำดับ



รูปที่ 32 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารหนู (III) กับกระแสที่ตรวจวัดได้

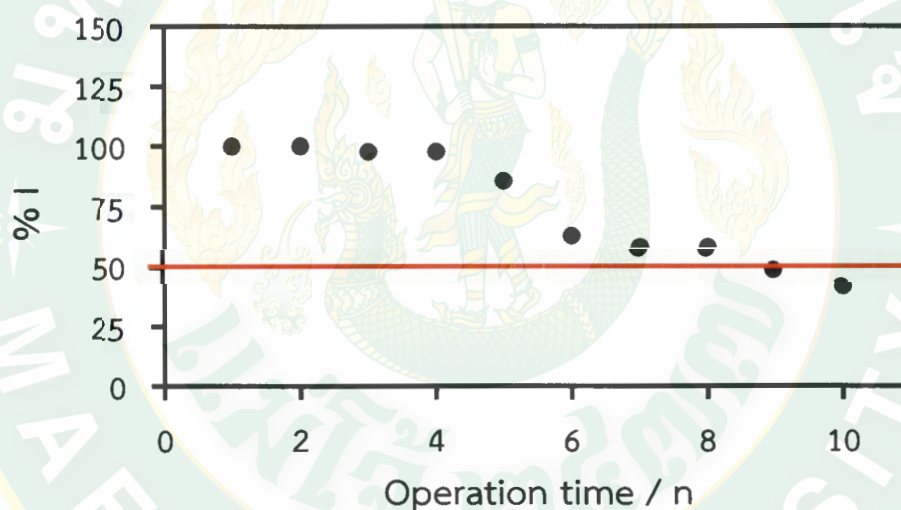
จากรูปที่ 31 แสดงสทริปปิงโวลแทมโมแกรมของด้วยขั้วไฟฟ้า SPCE/CNT-AuNW/Bi ในสารละลายมาตรฐานสารหนู (III) ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ และวัดกระแสไฟฟ้าที่พิกัดแล้วนำมาพล็อตกับความเข้มข้นของสารหนู พบความสัมพันธ์เชิงเส้นกับช่วงความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานสารหนู (III) เป็น 2 ช่วง (รูปที่ 32) คือช่วงความเข้มข้นต่ำ (1 – 100 พีพีบี) และสารละลายสารหนู (III) ที่มีความเข้มข้นสูง (100 พีพีบี – 100 พีพีเอ็ม) ช่วงที่มีความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานสารหนู (III) ต่ำมีค่าความเป็นเส้นตรงเท่ากับ 0.9999 และที่ความเข้มข้นสูงมีค่าความเป็นเส้นตรงเท่ากับ 0.9941 และสามารถคำนวณหาค่าขีดจำกัดการตรวจวัดต่ำสุด (Limit of detection) ตามวิธีของ Miller's โดยใช้สัญญาณต่อสัญญาณพื้นที่ 3 เท่า ($S/N=3$) คำนวณได้ค่าเท่ากับ 0.14 พีพีบี

ผลการทดสอบอายุการใช้งานของขั้วไฟฟ้าที่ปรับปรุง

นำขั้วไฟฟ้า SPCE/CNT-AuNW มาปรับปรุงด้วยวิธีโดยใช้เทคนิคแอมเพโรเมตรี ใช้ศักย์ไฟฟ้าที่ -1.35 โวลต์ โดยกำหนดเวลาที่ 80 วินาที แล้วทำการตรวจวัดด้วยเทคนิคสแควร์เวฟแอนโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี ใช้ $E_{\text{accumulate}} = -1.20$ โวลต์, $T_{\text{accumulate}} = 150$ วินาที, $E_{\text{step}} = 5$ มิลลิโวลต์ และ $E_{\text{amplitude}} = 2$ มิลลิโวลต์ ทดสอบในสารละลายมาตรฐานสารหนู (III) เข้มข้น 1 พีพีเอ็ม ซึ่งจะทำให้การตรวจวัดจนกว่ากระแสไฟฟ้าที่ได้ลดลงเหลือครึ่งหนึ่งของกระแสไฟฟ้าที่วัดได้ครั้งแรก ได้ผลดังตารางที่ 9 และนำค่าเปอร์เซ็นต์ที่ลดลงของกระแสไปสร้างกราฟกับจำนวนครั้งที่ทดสอบ แสดงดังรูปที่ 33

ตารางที่ 9 ผลการทดสอบอายุการใช้งานของขั้วไฟฟ้าที่ปรับปรุง

ครั้งที่ทดสอบ	กระแสที่วัดได้ / μA	% ที่ลดลง
1	0.111	100.00
2	0.111	100.00
3	0.110	97.63
4	0.110	97.63
5	0.099	85.69
6	0.071	62.77
7	0.066	58.11
8	0.066	58.11
9	0.055	48.82
10	0.047	41.84



รูปที่ 33 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์ที่ลดลงของกระแสกับจำนวนครั้งที่ทดสอบ

จากรูปที่ 33 แสดงการทดสอบอายุการใช้งานของขั้วไฟฟ้าที่ปรับปรุง พบว่ามีการเปลี่ยนแปลงกระแสลดลงเรื่อย ๆ จากกระแสที่วัดได้ครั้งแรกจนถึง 50% ที่การใช้งาน 8 ครั้ง ดังนั้น ขั้วไฟฟ้าที่มีการปรับปรุงขึ้นมียุการใช้งาน 8 ครั้ง

ผลการทดสอบการทำซ้ำของการวัดของชีวไฟฟ้าที่ปรับปรุง (Repeatability)

นำชีวไฟฟ้า SPCE/CNT-AuNW มาปรับปรุงด้วยบิสมัทโดยใช้เทคนิคแอมเปอร์โรเมตรี ใช้ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ -1.35 โวลต์ โดยกำหนดเวลาที่ 80 วินาที แล้วทำการตรวจวัดด้วยเทคนิคสแควร์เวฟแอนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี ใช้ $E_{\text{accumulate}} = -1.20$ โวลต์, $T_{\text{accumulate}} = 150$ วินาที, $E_{\text{step}} = 5$ มิลลิโวลต์ และ $E_{\text{amplitude}} = 2$ มิลลิโวลต์ ทดสอบในสารละลายมาตรฐานสารหนู (III) เข้มข้น 1 พีพีเอ็ม ซึ่ง จะทำการตรวจวัดซ้ำทั้งหมด 5 ซ้ำ คำนวณค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ของค่ากระแสที่วัดได้ (%RSD) พบว่ามีค่าเท่ากับ 4.78 % แสดงดังตารางที่ 10 ซึ่งค่าวัดได้ไม่เกิน 10% ถือว่าเป็นค่าที่ยอมรับได้

ตารางที่ 10 ผลการทดสอบการทำซ้ำของการวัดของชีวไฟฟ้าที่ปรับปรุง (Repeatability)

ครั้งที่	ค่ากระแสไฟฟ้าที่วัดได้ / μA
1	0.111
2	0.111
3	0.110
4	0.110
5	0.099
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (%RSD)	4.78

ผลการทดสอบการผลิตซ้ำของชีวไฟฟ้าที่ปรับปรุงขึ้น (Reproducibility)

นำชีวไฟฟ้า SPCE/CNT-AuNW มาปรับปรุงด้วยบิสมัทโดยใช้เทคนิคแอมเปอร์โรเมตรี ใช้ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ -1.35 โวลต์ โดยกำหนดเวลาที่ 80 วินาที แล้วทำการตรวจวัดด้วยเทคนิคสแควร์เวฟแอนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี จะใช้ $E_{\text{accumulate}} = -1.20$ โวลต์, $T_{\text{accumulate}} = 150$ วินาที, $E_{\text{step}} = 5$ มิลลิโวลต์ และ $E_{\text{amplitude}} = 2$ มิลลิโวลต์ ทดสอบในสารละลายมาตรฐานสารหนู (III) เข้มข้น 1 พีพีเอ็ม

จากนั้นจะทำการทดลองซ้ำแบบเดิมโดยการเปลี่ยนชีวไฟฟ้าที่ปรับปรุงใหม่ทุกครั้ง รวมการทดลองทั้งหมด 5 ชีวไฟฟ้า ได้ผลดังตารางที่ 11 แล้วคำนวณค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ของค่ากระแสที่วัดได้ (%RSD) พบว่ามีค่าเท่ากับ 4.80 % ซึ่งค่าวัดได้ไม่เกิน 10% ถือว่าเป็นค่าที่ยอมรับได้

ตารางที่ 11 ผลการทดสอบการผลิตซ้ำของชีวไฟฟ้าที่ปรับปรุงขึ้น (Reproducibility)

ชีว	ค่ากระแสไฟฟ้าที่วัดได้ / μA
1	0.110
2	0.110
3	0.120
4	0.120
5	0.110
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (%RSD)	4.80

ผลการทดสอบสารละลายไอออนรบกวน (Interference)

นำขั้วไฟฟ้า SPCE/CNT-AuNW มาปรับปรุงด้วยบิสมีทโดยใช้เทคนิคแอมเพโรเมตรี ใช้ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ -1.35 โวลต์ โดยกำหนดเวลาที่ 80 วินาที แล้วทำการตรวจวัดด้วยเทคนิคสแควร์เวฟ-แอนอดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี จะใช้ $E_{\text{accumulate}} = -1.20$ โวลต์, $T_{\text{accumulate}} = 150$ วินาที, $E_{\text{step}} = 5$ มิลลิโวลต์ และ $E_{\text{amplitude}} = 2$ มิลลิโวลต์ ทดสอบในสารละลายมาตรฐานสารหนู (III) เข้มข้น 1 พีพีเอ็ม แล้วเติมสารรบกวนแต่ละชนิดที่ความเข้มข้นต่าง ๆ เพียง 1 ชนิด แล้วสังเกตผลจากสแควร์เวฟแอนอดิกสทริปปิงโวลแทมโมแกรมที่เกิดขึ้นและทดสอบซ้ำกับสารรบกวนชนิดอื่น ๆ ได้ผลดังตารางที่ 12 พบว่าสารละลายไอออนรบกวนชนิดต่าง ๆ ไม่รบกวนการวิเคราะห์สารหนู (III) ด้วยขั้วไฟฟ้า SPCE/CNT-AuNW/Bi

ตารางที่ 12 ผลการทดสอบสารละลายไอออนรบกวนการวิเคราะห์ชนิดต่าง ๆ

ชนิดสารรบกวน	ความเข้มข้นของสารรบกวน / ppm	$I / \mu A$	% กระแสไฟฟ้าที่ต่างจากกระแสเริ่มต้น	ผลการรบกวน
Pb^{2+}	0	0.074	-	-
	1	0.077	4.05	ไม่รบกวน
	5	0.067	9.46	ไม่รบกวน
	10	0.077	4.05	ไม่รบกวน
	25	0.068	8.11	ไม่รบกวน
	50	0.031	57.97	รบกวน
Cu^{2+}	0	0.100	-	-
	1	0.110	10.00	ไม่รบกวน
	5	0.095	5.00	ไม่รบกวน
	10	0.039	61.00	รบกวน
Ni^{2+}	0	0.080	-	-
	1	0.077	3.75	ไม่รบกวน
	5	0.076	5.00	ไม่รบกวน
	10	0.052	35.00	รบกวน
	25	0.055	31.25	รบกวน
Zn^{2+}	0	0.076	-	-
	1	0.082	7.89	ไม่รบกวน
	5	0.077	1.32	ไม่รบกวน
	10	0.050	34.21	รบกวน
Cd^{2+}	0	0.077	-	-
	1	0.082	6.49	ไม่รบกวน
	5	0.078	1.30	ไม่รบกวน

ชนิดสาร รบกวน	ความเข้มข้นของสาร รบกวน / ppm	I / μ A	% กระแสไฟฟ้าที่ต่าง จากกระแสเริ่มต้น	ผลการรบกวน
	10	0.072	6.49	ไม่รบกวน
	25	0.047	38.96	รบกวน
Fe^{2+}	0	0.097	-	-
	1	0.098	1.03	ไม่รบกวน
	5	0.099	2.06	ไม่รบกวน
	10	0.040	58.76	รบกวน
Ca^{2+}	0	0.083	-	-
	1	0.089	7.23	ไม่รบกวน
	5	0.075	9.64	ไม่รบกวน
	10	0.030	63.86	รบกวน
SO_4^{2-}	0	0.068	-	-
	1	0.071	4.41	ไม่รบกวน
	5	0.075	10.29	ไม่รบกวน
	10	0.074	8.82	ไม่รบกวน
	25	0.068	0.00	ไม่รบกวน
	50	0.075	10.29	ไม่รบกวน
	100	0.073	7.35	ไม่รบกวน
	500	0.062	8.82	ไม่รบกวน
	1000	0.052	23.53	รบกวน
NO_3^-	0	0.134	-	-
	1	0.133	0.75	ไม่รบกวน
	5	0.132	1.49	ไม่รบกวน
	10	0.132	1.49	ไม่รบกวน
	25	0.120	10.45	ไม่รบกวน
	50	0.083	38.06	รบกวน
Cl^-	0	0.102	-	-
	1	0.099	2.94	ไม่รบกวน
	5	0.108	5.88	ไม่รบกวน
	10	0.095	6.86	ไม่รบกวน
	25	0.104	1.96	ไม่รบกวน
	50	0.106	3.92	ไม่รบกวน
	100	0.103	0.98	ไม่รบกวน
	500	0.098	3.92	ไม่รบกวน
	1000	0.071	30.39	รบกวน

ผลการทดสอบกับตัวอย่างข้าว

ผลการทดสอบข้าวไฟฟ้า SPCE/CNT-AuNW/Bi เทียบกับเครื่องมือมาตรฐานสำหรับตรวจวัดในตัวอย่างข้าว

วิธีการสกัดด้วยน้ำอัลตราเพียว

นำข้าวไฟฟ้า SPCE/CNT-AuNW/Bi ทำการตรวจวัดสารหนู (III) ในตัวอย่างข้าวโดยใช้เทคนิคสแควร์เวฟแอนโอดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี จะใช้สภาวะ ดังนี้ $E_{\text{accumulate}} = -1.20$ โวลต์, $T_{\text{accumulate}} = 150$ วินาที, $E_{\text{step}} = 5$ มิลลิโวลต์ และ $E_{\text{amplitude}} = 2$ มิลลิโวลต์

ในการทดสอบตัวอย่างข้าว 3 สายพันธุ์ แบ่งออกเป็น 2 แบบ คือ ข้าวซ้อมมือและข้าวเปลือก แสดงข้อมูลกระแสไฟฟ้าที่วัดได้ในภาคผนวก ข.6 พบว่าตัวอย่างข้าวทุกตัวมีสารหนู (III) แสดงดังตารางที่ 13 ซึ่งต่ำกว่ามาตรฐานที่กำหนดทุกตัวอย่าง

ตารางที่ 13 ผลการทดสอบหาปริมาณสารหนู (III) ในตัวอย่างข้าวด้วยวิธีการสกัดด้วยน้ำอัลตราเพียว

ตัวอย่าง	อุณหภูมิที่เตรียม / °C	ปริมาณ As (III) ในตัวอย่างข้าว / ppm
ข้าวซ้อมมือ 1	25	0.308
	50	0.166
	100	0.333
ข้าวซ้อมมือ 2	25	0.171
	50	0.121
	100	0.154
ข้าวซ้อมมือ 3	25	0.100
	50	0.125
	100	0.111
ข้าวเปลือก 1	25	0.320
	50	0.157
	100	0.268
ข้าวเปลือก 2	25	0.199
	50	0.095
	100	0.098
ข้าวเปลือก 3	25	0.156
	50	0.043
	100	0.279

วิธีการย่อยด้วยกรด

ทำการตรวจวัดสารหนู (III) ในตัวอย่างข้าว 3 สายพันธุ์ แบ่งออกเป็น 2 แบบ คือ ข้าวซ้อมมือและข้าวเปลือก พบว่าตัวอย่างข้าวทุกตัวมีสารหนู (III) แสดงดังตารางที่ 14 ซึ่งต่ำกว่ามาตรฐานที่กำหนดทุกตัวอย่าง

ตารางที่ 14 ผลการทดสอบหาปริมาณสารหนู (III) ในตัวอย่างข้าวด้วยวิธี AOAC

ตัวอย่าง	วิธีการเตรียม	ปริมาณ As (III) ในตัวอย่างข้าว / ppm
ข้าวซ้อมมือ 1	AOAC	0.156
ข้าวซ้อมมือ 2	AOAC	0.101
ข้าวซ้อมมือ 3	AOAC	0.110
ข้าวเปลือก 1	AOAC	0.167
ข้าวเปลือก 2	AOAC	0.097
ข้าวเปลือก 3	AOAC	0.093

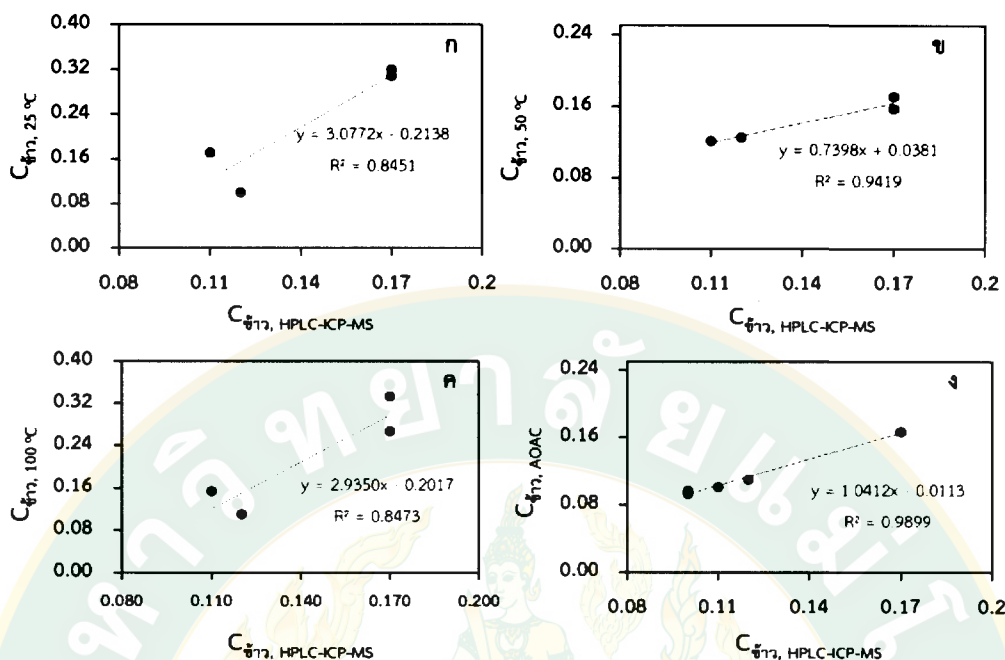
ผลการทดสอบจาก HPLC-ICP-MS

ทำการตรวจวัดสารหนู (III) ด้วยเครื่องมือมาตรฐาน HPLC-ICP-MS ในตัวอย่างข้าว 3 สายพันธุ์ แบ่งออกเป็น 2 แบบ คือ ข้าวซ้อมมือและข้าวเปลือก โดยการส่งวิเคราะห์ ณ บริษัทห้องปฏิบัติการกลาง (ประเทศไทย) จำกัด ได้ผลดังตารางที่ 15 ซึ่งต่ำกว่ามาตรฐานที่กำหนดทุกตัวอย่าง

ตารางที่ 15 ผลการทดสอบหาปริมาณสารหนู (III) ในตัวอย่างข้าวด้วยเครื่อง HPLC-ICP –MS

ตัวอย่าง	ปริมาณ As (III) ในตัวอย่างข้าว / ppm
ข้าวซ้อมมือ 1	0.17
ข้าวซ้อมมือ 2	0.11
ข้าวซ้อมมือ 3	0.12
ข้าวเปลือก 1	0.17
ข้าวเปลือก 2	< 0.10
ข้าวเปลือก 3	< 0.10

จากข้อมูลของปริมาณสารหนู (III) ในตัวอย่างข้าวด้วยวิธีการสกัดด้วยน้ำอัลตราเพียวที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส และการย่อยด้วยกรดตามวิธี AOAC ที่นำมาทดสอบด้วยเซนเซอร์ที่พัฒนาขึ้น โดยพล็อตกราฟระหว่างความเข้มข้นของสารหนู (III) ที่พบในตัวอย่างข้าวที่อุณหภูมิต่าง ๆ และวิธี AOAC เทียบกับวิธีมาตรฐาน HPLC-ICP-MS ยกเว้นผลของตัวอย่างข้าวเปลือก 2 และตัวอย่างข้าวเปลือก 3 เนื่องจากวิธีมาตรฐาน HPLC-ICP-MS ให้ผลที่ไม่แน่นอน ได้ดังรูปที่ 34



รูปที่ 34 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารหนู (III) ที่ตรวจวัดกับวิธีการสกัดแบบต่าง ๆ สกัดด้วยน้ำอัลตราเพียวที่อุณหภูมิ (ก) 25 องศาเซลเซียส (ข) 50 องศาเซลเซียส (ค) 100 องศาเซลเซียส และ (ง) การย่อยด้วยวิธี AOAC เทียบกับเครื่องมือมาตรฐาน HPLC-ICP-MS

จากรูปที่ 34 พบว่า วิธีการสกัดแบบ ข. และ ง. ให้ค่า R^2 มากกว่าวิธีอื่นเมื่อเทียบกับวิธีมาตรฐาน HPLC-ICP-MS ในการหาสารหนู (III) ในตัวอย่างข้าวมากที่สุด ดังนั้นจึงเลือกแบบ ข. และ ง. ไปใช้ในการทดสอบความแม่นยำ (t-Test) และความเที่ยง (F-Test) ต่อไป

การสอบเทียบวิธีวิเคราะห์ที่พัฒนาขึ้นกับวิธีมาตรฐานให้ผลแตกต่างหรือไม่ในทางสถิติ

จากการทดสอบเซนเซอร์ที่พัฒนาขึ้นเปรียบเทียบกับผลการทดสอบที่ได้จากเครื่องมือมาตรฐาน เพื่อหาความแม่นยำ (t-Test) และความเที่ยง (F-Test) ทำให้ทราบว่าผลการวิเคราะห์ทั้งสองวิธีมีความน่าเชื่อถือเพียงใด มีความแตกต่างกันหรือไม่ จึงนำผลการวิเคราะห์สารตัวอย่างทั้งสองวิธีมาทดสอบในทางสถิติ

การทดสอบความแม่นยำในทางสถิติ

เป็นการเปรียบเทียบเพื่อวิเคราะห์ผลการทดลองจากค่าเฉลี่ยด้วยวิธีวิเคราะห์ที่ต้องการทดสอบ (Test method) กับการวิเคราะห์ที่ยอมรับอยู่แล้ว (Accepted method)

การทดสอบความแม่นยำของเซนเซอร์ที่พัฒนาขึ้นเพื่อตรวจวัดสารหนูในตัวอย่างข้าวโดยพัฒนาวิธีการเตรียมตัวอย่างข้าวให้ง่ายขึ้นโดยสกัดที่ 50 °C เทียบกับผลการทดสอบจากเครื่องมือมาตรฐาน HPLC-ICP-MS แสดงดังตารางที่ 16 ในงานวิจัยนี้ได้เปรียบเทียบวิธีการสกัดแบบ AOAC แล้ววัดเซนเซอร์ที่พัฒนาขึ้นแล้วทำการสอบเทียบด้วยเครื่องมือมาตรฐาน AOAC แสดงดังตารางที่

17 ส่วนการเปรียบเทียบวิธีการสกัดตัวอย่างข้าวโดยสกัดที่ 50 °C เปรียบเทียบกับวิธีการสกัดแบบ AOAC ซึ่งทั้งสองการสกัดทดสอบด้วยเซนเซอร์ที่พัฒนาขึ้น แสดงผลดังตารางที่ 18

ตารางที่ 16 การคำนวณการทดสอบความแม่นยำของการเตรียมที่อุณหภูมิ 50 °C เทียบกับวิธีมาตรฐาน

สารตัวอย่าง	ปริมาณ As (III) ที่วัดได้ (ppm)		D_i	$(D_i - \bar{D})$	$(D_i - \bar{D})^2$
	SPCE/CNT-AuNW/Bi	HPLC-ICP-MS			
ข้าวซ้อมมือ 1	0.166	0.17	0.004	0.000375	1.41×10^{-7}
ข้าวซ้อมมือ 2	0.121	0.11	-0.011	-0.0112	1.25×10^{-4}
ข้าวซ้อมมือ 3	0.125	0.12	-0.005	-0.00525	2.76×10^{-5}
ข้าวเปลือก 1	0.157	0.17	0.013	0.01275	1.63×10^{-4}
Sum			0.001	$\Sigma(D_i - \bar{D})^2$	3.16×10^{-4}
$\bar{D}$			0.00025		

$$\bar{D} = \frac{0.001}{4} = 2.5 \times 10^{-4}$$

$$S_d = \sqrt{\frac{3.16 \times 10^{-4}}{4 - 1}}$$

$$= 0.010$$

$$t = \frac{2.5 \times 10^{-4}}{0.010} \sqrt{4} = 0.05$$

จากลิมิตความเชื่อมั่น 95% สำหรับระดับขั้นเสรี = 3 ค่า t จากตารางสถิติ เท่ากับ 3.18 ดังนั้นความแม่นยำของวิธีวิเคราะห์ทั้งสองวิธีไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ

ตารางที่ 17 การคำนวณการทดสอบความแม่นยำของวิธีการสกัด AOAC เทียบกับวิธีมาตรฐาน

สารตัวอย่าง	ปริมาณ As (III) ที่วัดได้ / ppm		D_i	$(D_i - \bar{D})$	$(D_i - \bar{D})^2$
	SPCE/CNT-AuNW/Bi	HPLC-ICP-MS			
ข้าวซ้อมมือ 1	0.156	0.17	0.014	0.0050	2.50×10^{-5}
ข้าวซ้อมมือ 2	0.101	0.11	0.009	0.0000	0
ข้าวซ้อมมือ 3	0.110	0.12	0.010	-0.0010	1.0×10^{-6}
ข้าวเปลือก 1	0.167	0.17	0.003	-0.0060	6.0×10^{-3}
Sum			0.036	$\Sigma(D_i - \bar{D})^2$	6.03×10^{-3}
$\bar{D}$			0.009		

$$\bar{D} = \frac{0.036}{4} = 0.009$$

$$S_d = \sqrt{\frac{6.03 \times 10^{-3}}{4-1}}$$

$$= 0.0448$$

$$t = \frac{0.009}{0.0448} \sqrt{4} = 0.40$$

จากลิมิตความเชื่อมั่น 95% สำหรับระดับขั้นเสรี = 3 ค่า t จากตารางสถิติเท่ากับ 3.18 ดังนั้นความแม่นยำของวิธีวิเคราะห์ทั้งสองวิธีไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ

ตารางที่ 18 การคำนวณการทดสอบความแม่นยำของการเตรียมที่อุณหภูมิ 50 °C เทียบกับวิธี AOAC

สารตัวอย่าง	ปริมาณ As (III) ที่วัดได้ด้วย เซนเซอร์ที่พัฒนาขึ้น / ppm		D_i	$(D_i - \bar{D})$	$(D_i - \bar{D})^2$
	อุณหภูมิ 50 °C	AOAC			
ข้าวซ้อมมือ 1	0.166	0.156	0.010	0.0012	1.44×10^{-6}
ข้าวซ้อมมือ 2	0.121	0.101	0.020	0.0112	1.25×10^{-4}
ข้าวซ้อมมือ 3	0.125	0.110	0.015	0.0062	3.84×10^{-5}
ข้าวเปลือก 1	0.157	0.167	-0.010	-0.0188	3.53×10^{-4}
Sum			0.035	$\Sigma(D_i - \bar{D})^2$	3.18×10^{-4}
$\bar{D}$			0.0088		

$$\bar{D} = \frac{0.035}{4} = 0.0088$$

$$S_d = \sqrt{\frac{3.18 \times 10^{-4}}{4-1}}$$

$$= 0.0103$$

$$t = \frac{0.0088}{0.0103} \sqrt{4} = 1.71$$

จากลิมิตความเชื่อมั่น 95% สำหรับระดับขั้นเสรี = 3 ค่า t จากตารางสถิติเท่ากับ 3.18 ดังนั้นความแม่นยำของด้วยวิธีการเตรียมตัวอย่างที่พัฒนาขึ้นเมื่อเทียบกับวิธีของ AOAC ไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญจากวิธีมาตรฐาน

การทดสอบความเที่ยงในทางสถิติ

เป็นการทดสอบการวิเคราะห์เพื่อหาความเที่ยงของ 2 วิธีในเชิงสถิติว่ามีความแตกต่างกันหรือไม่ โดยพิจารณาค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานเป็นเกณฑ์

การทดสอบความเที่ยงของเซนเซอร์ที่พัฒนาขึ้นเพื่อตรวจวัดสารหนูในตัวอย่างข้าวโดยพัฒนาวิธีการเตรียมตัวอย่างข้าวให้ง่ายขึ้นโดยสกัดที่ 50 °C เทียบกับผลการทดสอบจากเครื่องมือมาตรฐาน HPLC-ICP-MS แสดงดังตารางที่ 19 ในงานวิจัยนี้ได้เปรียบเทียบวิธีการสกัดแบบ AOAC แล้ววัดเซนเซอร์ที่พัฒนาขึ้นแล้วทำการสอบเทียบด้วยเครื่องมือมาตรฐาน AOAC แสดงดังตารางที่ 20

ส่วนการเปรียบเทียบวิธีการสกัดตัวอย่างข้าวโดยสกัดที่ 50 °C เปรียบเทียบกับวิธีการสกัดแบบ AOAC ซึ่งทั้งสองการสกัดทดสอบด้วยเซนเซอร์ที่พัฒนาขึ้น แสดงผลดังตารางที่ 21

ตารางที่ 19 การคำนวณการทดสอบความเที่ยงของการเตรียมตัวอย่างที่อุณหภูมิ 50 °C แล้ววัดด้วยเซนเซอร์ที่พัฒนาขึ้นเทียบกับผลที่วิเคราะห์ด้วยวิธีมาตรฐาน HPLC-ICP-MS

วิธีการเตรียมที่อุณหภูมิ 50 °C / ppm			วิธีมาตรฐาน / ppm		
$(X_1)_1$	$(X_1 - \bar{X})$	$(X_1 - \bar{X})^2$	$(X_1)_2$	$(X_2 - \bar{X})$	$(X_2 - \bar{X})^2$
0.166	0.026	6.76×10^{-4}	0.17	0.03	9.0×10^{-4}
0.121	-0.019	3.61×10^{-4}	0.11	-0.03	9.0×10^{-4}
0.125	-0.015	2.25×10^{-4}	0.12	-0.02	4.0×10^{-4}
0.157	0.017	2.89×10^{-4}	0.17	0.03	9.0×10^{-4}
SUM = 0.569	$\Sigma(X_1 - \bar{X})^2$	15.5×10^{-4}	SUM = 0.57	$\Sigma(X_2 - \bar{X})^2$	31.0×10^{-4}

$$\begin{aligned}
 (\bar{X}_1) &= \frac{0.569}{4} = 0.14 \\
 S_1^2 &= \frac{\Sigma(X_1 - \bar{X})^2}{n-1} \\
 &= \frac{15.5 \times 10^{-4}}{4-1} \\
 &= 5.167 \times 10^{-4}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (\bar{X}_2) &= \frac{0.57}{4} = 0.14 \\
 S_2^2 &= \frac{\Sigma(X_2 - \bar{X})^2}{n-1} \\
 &= \frac{31.0 \times 10^{-4}}{4-1} \\
 &= 1.03 \times 10^{-3}
 \end{aligned}$$

$$F = \frac{5.167 \times 10^{-4}}{1.03 \times 10^{-3}} = 0.50$$

จะพบว่าค่า F ที่คำนวณได้มีค่าน้อยกว่าค่า F ที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95 มีค่า 9.28 สรุปได้ว่าผลที่ได้จากการวิเคราะห์ทั้งสองวิธีมีความเที่ยงไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ

ตารางที่ 20 การคำนวณการทดสอบความเที่ยงของการเตรียมตัวอย่างโดยวิธี AOAC แล้ววัดด้วยเซนเซอร์ที่พัฒนาขึ้นเทียบกับผลที่วิเคราะห์ด้วยวิธีมาตรฐาน HPLC-ICP-MS

วิธี AOAC / ppm			วิธีมาตรฐาน / ppm		
$(X_i)_1$	$(X_{i1}-\bar{X})$	$(X_{i1}-\bar{X})^2$	$(X_i)_2$	$(X_{i2}-\bar{X})$	$(X_{i2}-\bar{X})^2$
0.156	0.026	6.76×10^{-4}	0.17	0.03	9.0×10^{-4}
0.101	-0.029	8.41×10^{-4}	0.11	-0.03	9.0×10^{-4}
0.110	-0.020	4.00×10^{-4}	0.12	-0.02	4.0×10^{-4}
0.167	0.037	1.37×10^{-4}	0.17	0.03	9.0×10^{-4}
SUM = 0.534	$\Sigma(X_{i1}-\bar{X})^2$	20.54×10^{-4}	SUM = 0.57	$\Sigma(X_{i2}-\bar{X})^2$	31.0×10^{-4}

$$(\bar{X}_1) = \frac{0.534}{4} = 0.13$$

$$S_1^2 = \frac{\Sigma(X_{i1}-\bar{X})^2}{n-1}$$

$$= \frac{20.54 \times 10^{-4}}{4-1}$$

$$= 6.85 \times 10^{-4}$$

$$(\bar{X}_2) = \frac{0.57}{4} = 0.14$$

$$S_2^2 = \frac{\Sigma(X_{i2}-\bar{X})^2}{n-1}$$

$$= \frac{31.0 \times 10^{-4}}{4-1}$$

$$= 1.03 \times 10^{-3}$$

$$F = \frac{6.85 \times 10^{-4}}{1.03 \times 10^{-3}} = 0.67$$

จะพบว่าค่า F ที่คำนวณได้มีค่าน้อยกว่าค่า F ที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95 มีค่า 9.28 สรุปได้ว่าผลที่ได้จากการวิเคราะห์ทั้งสองวิธีมีความเที่ยงไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ

ตารางที่ 21 การคำนวณการทดสอบความเที่ยงของการเตรียมตัวอย่างที่อุณหภูมิ 50 °C เทียบกับการเตรียมตัวอย่างด้วยวิธี AOAC ตัวอย่างที่เตรียมได้ทั้งสองวิธีทดสอบด้วยเซนเซอร์ที่พัฒนาขึ้น

วิธีการเตรียมที่อุณหภูมิ 50 °C / ppm			วิธี AOAC / ppm		
$(X_i)_1$	$(X_{i1}-\bar{X})$	$(X_{i1}-\bar{X})^2$	$(X_i)_2$	$(X_{i2}-\bar{X})$	$(X_{i2}-\bar{X})^2$
0.166	0.026	6.76×10^{-4}	0.156	0.026	6.76×10^{-4}
0.121	-0.019	3.61×10^{-4}	0.101	-0.029	8.41×10^{-4}
0.125	-0.015	2.25×10^{-4}	0.110	-0.020	4.00×10^{-4}
0.157	0.017	2.89×10^{-4}	0.167	0.037	1.37×10^{-4}
SUM = 0.569	$\Sigma(X_{i1}-\bar{X})^2$	15.5×10^{-4}	SUM = 0.534	$\Sigma(X_{i2}-\bar{X})^2$	20.54×10^{-4}

$$(\bar{X}_1) = \frac{0.569}{4} = 0.14$$

$$(\bar{X}_2) = \frac{0.534}{4} = 0.13$$

$$S_1^2 = \frac{\sum (x_{i1} - \bar{X})^2}{n-1} = \frac{15.5 \times 10^{-4}}{4-1} = 5.167 \times 10^{-4}$$

$$S_2^2 = \frac{\sum (x_{i2} - \bar{X})^2}{n-1} = \frac{20.54 \times 10^{-4}}{4-1} = 6.85 \times 10^{-4}$$

$$F = \frac{5.167 \times 10^{-4}}{6.85 \times 10^{-4}} = 0.75$$

จะพบว่าค่า F ที่คำนวณได้มีค่าน้อยกว่าค่า F ที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95 มีค่า 9.28 สรุปได้ว่าผลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยวิธีการเตรียมตัวอย่างที่พัฒนาขึ้นเมื่อเทียบกับวิธีของ AOAC มีความเที่ยงไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ

จากการวิเคราะห์ในทางสถิติทั้งความแม่นยำและความเที่ยงของวิธีที่ปรับปรุงข้อไฟฟ้าขึ้นใหม่ เทียบกับวิธีมาตรฐานไม่แตกต่างกัน จึงถือว่าเซนเซอร์ที่งานวิจัยนี้พัฒนาขึ้นเป็นที่ยอมรับได้

เปรียบเทียบการตรวจวัดสารหนู (III) ของเซนเซอร์ที่พัฒนาขึ้นกับงานวิจัยอื่น

จากการเซนเซอร์ทางเคมีไฟฟ้าสำหรับตรวจวัดสารหนู (III) ที่พัฒนาขึ้นนี้จะนำมาเปรียบเทียบกับงานวิจัยอื่น ๆ ดังตารางที่ 22

ตารางที่ 22 เปรียบเทียบการตรวจวัด As (III) ของเซนเซอร์ที่พัฒนาขึ้นกับงานวิจัยอื่น

ข้อไฟฟ้าที่ปรับปรุง	เทคนิค	ช่วงความเป็นเส้นตรง ($\mu\text{g L}^{-1}$)	ขีดจำกัดการตรวจวัด ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Ref.
GCE/ rGO/PbO	SWASV	Not reported	0.75	[21]
GCE/ERGO-AuNPs	LSV	0.75 - 375	0.20	[22]
GCE/ Gr-PtNPs	SWASV	0.75 - 7.5	0.08	[23]
SPE/ AuNPs	LSASV	3 - 30	0.40	[24]
SPE/ CNT-AuNPs	LSASV	10 - 550	0.50	[25]
BDDE/ MesoAu	ASV	0 - 750	1.00	[26]
GCE/ Au-CRV	DPASV	300 - 3000	15.00	[27]
SPE/ PtNPs	CV	12 - 97	5.68	[28]
GCE/ AuNPs	LSV	0 - 87	1.80	[29]
GCE/ Ag-CT	DPASV	10 - 100	1.20	[30]
GCE/ MWCNT	DPV	-	5.00	[31]
([Ru(bpy) ₃] ²⁺)-GO/Au	DPV	3.75 - 135	0.17	[32]
Au/Fe ₃ O ₄ /GCE	CV & LSV	Not reported	Not reported	[33]
SPCE/CNT-AuNW/Bi	SWASV	1 - 100,000	0.14	งานวิจัยนี้

จากตารางที่ 22 พบว่าค่าของเซนเซอร์ที่พัฒนามีค่าขีดจำกัดการตรวจวัดต่ำ (0.14 พีพีบี) เมื่อเทียบกับวิธีอื่น ๆ และมีช่วงความเป็นเส้นตรงที่กว้างกว่าวิธีอื่นที่อ้างอิง



สรุปผลการทดลอง

เซนเซอร์ทางเคมีไฟฟ้าสำหรับการตรวจวัดสารหนู (III) ในตัวอย่างข้าวได้ถูกพัฒนาขึ้นโดยการปรับปรุงด้วยคาร์บอนนาโนทิวบ์ ทองนาโนไวร์และบิสมัท ลงบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีน เพื่อให้มีความเลือกเฉพาะสำหรับสารหนู ซึ่งบิสมัทสามารถดูดซับสารหนูได้ คาร์บอนนาโนทิวบ์สามารถเพิ่มพื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้า ส่วนทองนาโนไวร์สามารถนำไฟฟ้าและมีสัญญาณการตอบสนองที่ดี เพื่อให้มีความเลือกเฉพาะสำหรับสารหนู (III)

ขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนมีทั้งหมด 4 แบบ ได้แก่ แบบวงกลม แบบสี่เหลี่ยม แบบสี่เหลี่ยมสลับและแบบวงรี ทดสอบในสารละลายโพแทสเซียมเฮกซะไซยาโนเฟอร์เรตด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี ที่ความเข้มข้น 0.10, 0.25 และ 0.50 มิลลิโมลาร์ ตามลำดับ พบว่าความเข้มข้นแปรผันตรงกับค่าการตรวจวัดสูงสุดของสัญญาณที่ตรวจวัดได้ ทำการเปรียบเทียบขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนแต่ละแบบที่ให้ค่าการตรวจวัดสูงสุดคือ ขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนแบบสี่เหลี่ยม ขั้วไฟฟ้าปรับปรุงที่พัฒนาขึ้นเมื่อทำไปทดสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดพบว่ามีการคาร์บอนนาโนทิวบ์ ทองนาโนไวร์ และบิสมัทเรียงอยู่บนผิวหน้าขั้วไฟฟ้า

เซนเซอร์ที่พัฒนาขึ้นให้สภาพไวต่อสารหนู (III) ในระดับที่ดีมาก มีช่วงความเป็นเส้นตรงกว้าง มีขีดจำกัดการตรวจวัดที่ต่ำมากถึง 0.14 พีพีบี ให้ค่าการทำซ้ำและค่าการผลิตซ้ำที่ดี ไม่รบกวนจากโลหะที่มีอยู่ในธรรมชาติ และมีค่าอายุการใช้งานได้ถึง 8 ครั้ง

เมื่อนำเซนเซอร์ทางเคมีไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้นทำการตรวจวัดสารหนู (III) ในตัวอย่างข้าว พบว่าในตัวอย่างข้าวมีสารหนู (III) อยู่ทุกตัวอย่างแต่พบในปริมาณที่ต่ำกว่ามาตรฐาน การพัฒนาวิธีการสกัดให้ง่ายขึ้นโดยใช้วิธีแช่ข้าวที่อุณหภูมิห้อง (25 องศาเซลเซียส) เป็นเวลา 4 ชั่วโมง พบว่ามีการตรวจพบสารหนูในน้ำที่สกัดซึ่งหมายถึงการแช่ข้าวในน้ำทำให้สารหนูถูกสกัดออกมาได้ ดังนั้นจึงเป็นประโยชน์กับประชาชนที่หากต้องการลดสารหนูที่ปนเปื้อนในข้าวควรแช่ข้าวในน้ำแล้วล้างออกก่อนนำไปหุง นอกจากนี้เมื่อนำผลสารหนู (III) ที่วัดได้โดยการแช่สกัดที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส โดยใช้เซนเซอร์นี้ไปเทียบกับเครื่องมือมาตรฐาน HPLC-ICP-MS ในการวิเคราะห์ความแม่นยำและความเที่ยงในทางสถิติซึ่งพบว่าทั้งความแม่นยำและความเที่ยงของสองวิธีไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่น 95 เปอร์เซ็นต์ ดังนั้นเซนเซอร์ที่พัฒนาขึ้นนี้เป็นที่ยอมรับได้ คุณลักษณะของเซนเซอร์นี้สรุปได้ดังตารางที่ 23

ตารางที่ 23 สภาวะที่เหมาะสมของขั้วไฟฟ้า SPCE/CNT-AuNW/Bi

ลำดับที่	สภาวะ	ผลการทดลอง
1	ปริมาตรสเลอสีคาร์บอนนาโนทิวบ์-ทองนาโนไวร์	1 ไมโครลิตร
2	ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการตรึงบิสมัท	-1.35 โวลต์
3	เวลาที่ใช้ในการตรึงบิสมัท	80 วินาที
4	ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในขั้นความเข้มข้นของสารหนู (III)	-1.20 โวลต์
5	เวลาที่ใช้ในขั้นความเข้มข้นของสารหนู (III)	150 วินาที
6	ช่วงความเป็นเส้นตรง (พีพีบี)	1 – 100,000

ลำดับที่	สภาวะ	ผลการทดลอง
7	ขีดจำกัดการตรวจวัด	0.14 พีพีบี
8	สภาพไว (Sensitivity)	0.28 นาโนแอมแปร์ต่อพีพีบี
9	อายุการใช้งานของขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีน	8 ครั้ง
10	ค่า Repeatability (n=5)	%RSD = 4.14
11	ค่า Reproducibility (n=5)	%RSD = 4.80
12	สารรบกวนชนิดต่าง ๆ	ความเข้มข้นที่รบกวน (พีพีเอ็ม)
	Pb ²⁺	50
	Cu ²⁺	10
	Ni ²⁺	25
	Zn ²⁺	10
	Cd ²⁺	25
	Fe ²⁺	10
	Ca ²⁺	10
	SO ₄ ²⁻	1000
	NO ₃ ⁻	50
	Cl ⁻	1000

เอกสารอ้างอิง

- [1] Tuzen, M., Silici, S., Mendil, D. and Soylak, M. *Trace element levels in honeys from different regions of Turkey*. Food Chemistry, **2007**. 103 (2): 325-330.
- [2] กระทรวงสาธารณสุข. น้ำผึ้ง, in ฉบับที่ 211, กระทรวงสาธารณสุข, Editor. 2543, กระทรวงสาธารณสุข: กระทรวงสาธารณสุข.
- [3] ชมชื่น ชูช่อ, สารหนู...ข้าวขาว-ข้าวกล้อง. 2015, ไทยรัฐ.
- [4] บ้านจอมยุทธ. บิสมัท. Available from:
http://www.banjomuyut.com/library/knowledge_of_encyclopedias/362.html,
Accessed date:
- [5] Bismuth. Available from:
http://vichakarn.triamudom.ac.th/comtech/studentproject/sci/cheme/periodic/page/083_bi.htm, Accessed date:
- [6] Pre-fabiam. กลุ่มโลหะที่ไม่ใช่เหล็ก Available from:
<http://materiam.blogspot.com/2008/09/non-ferrous-metal.html>, Accessed date:
- [7] ชัยวิทย์ เจนวานิชย์, บิสมัท. Available from:
<https://web.ku.ac.th/schoolnet/snet5/topic2/Bi.html>, Accessed date:
- [8] บิสมัท (Bismuth). Available from: <http://www.hope.dek.cc/Ot-metals/bi.html>,
Accessed date:
- [9] สถาพร คาหอม, คาร์บอนนาโนทิวบ์. Available from:
www.rsu.ac.th/engineer/che/news/News%20Data/คาร์บอนนาโนทิวบ์.pdf, Accessed date:
- [10] พงษ์ธร แสงอูย, ฤชงค์ ทับทอง, คาร์บอนนาโนทิวบ์: วัสดุแห่งอนาคตสำหรับอุตสาหกรรมยาง. Available from: www.rubbercenter.org/informationcenter/file/magazine13.PDF,
Accessed date:
- [11] ตัก อัยรัมย์, การพัฒนาเคมีคอลเซนเซอร์สำหรับตรวจวัดไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ โดยใช้ไทโอนิน ผังตัวในทองนาโนไวร์และโคโดซานเชื่อมไขว้คาร์บอนนาโนทิวบ์บนขั้วไฟฟ้ากลาสสคาร์บอนดัดแปร [วิทยานิพนธ์]. เคมีประยุกต์: แม่โจ้; 2559.
- [12] Wang, J. *Analytical electrochemistry*. 3rd Ed. ed. 2006, New Jersey: John Wiley & Sons. p. 78-87.
- [13] Wu, F.-Y., Bae, S.W. and Hong, J.-I. A selective fluorescent sensor for Pb(II) in water. Tetrahedron Letters, **2006**. 47: 8851-8854.
- [14] Wu, Y., Li, N.B. and Luo, H.Q. Simultaneous measurement of Pb, Cd and Zn using differential pulse anodic stripping voltammetry at a bismuth/poly(p-aminobenzene sulfonic acid) film electrode. Sensors and Actuators B: Chemical, **2008**. 133 (2): 677-681.

- [15] Vassilev, V., Tomova, K. and Boycheva, S. *Pb(II)-ion-selective electrodes based on chalcogenide glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, **2007**. 353 (29): 2779-2784.
- [16] Yantasee, W., Charnhattakorn, B., Fryxell, G.E., Lin, Y., Timchalk, C. and Addleman, R.S. *Detection of Cd, Pb, and Cu in non-pretreated natural waters and urine with thiol functionalized mesoporous silica and Nafion composite electrodes*. Analytica Chimica Acta, **2008**. 620 (1-2): 55-63.
- [17] Yantasee, W., Deibler, L.A., Fryxell, G.E., Timchalk, C. and Lin, Y. *Screen-printed electrodes modified with functionalized mesoporous silica for voltammetric analysis of toxic metal ions*. Electrochemistry Communications, **2005**. 7 (11): 1170-1176.
- [18] Yingjian, L., Faramaz, W. and Rolf, N. *Digestion-free determination of heavy metals (Pb, Cd, Cu) in honey using anodic stripping differential pulse voltammetry and potentiometric stripping analysis*. Fresenius Journal of Analytical Chemistry, **1995**. 351: 678-682.
- [19] Zou, Z., Jang, A., MacKnight, E., Wu, P.-M., Do, J., Bishop, P.L. and Ahn, C.H. *Environmentally friendly disposable sensors with microfabricated on-chip planar bismuth electrode for in situ heavy metal ions measurement*. Sensors and Actuators B: Chemical, **2008**. 134 (1): 18-24.
- [20] Tangkuaram, T., Ponchio, C., Kangkasomboon, T., Katikawong, P. and Veerasai, W. *Design and development of a highly stable hydrogen peroxide biosensor on screen printed carbon electrode based on horseradish peroxidase bound with gold nanoparticles in the matrix of chitosan*. Biosensors and Bioelectronics, **2007**. 22 (9-10): 2071-2078.
- [21] Chimezie, A.B., Hajian, R., Yusof, N.A., Woi, P.M. and Shams, N. *Fabrication of reduced graphene oxide-magnetic nanocomposite (rGO-Fe₃O₄) as an electrochemical sensor for trace determination of As(III) in water resources*. Journal of Electroanalytical Chemistry: Accepted Manuscript. Online Available.
- [22] Ramesha, G.K. and Sampath, S. *In-situ formation of graphene-lead oxide composite and its use in trace arsenic detection*. Sensors and Actuators B: Chemical, **2011**. 160 (1): 306-311.
- [23] Kempegowda, R., Antony, D., Malingappa, P. *Graphene-platinum nanocomposite as a sensitive and selective voltammetric sensor for trace level arsenic quantification* International Journal of Smart and Nano Materials, **2014**. 5 (1): 17-32.

- [24] Khairy, M., Kampouris, D.K., Kadara, R.O., Banks, C.E. *Gold nanoparticle modified screen printed electrodes for the trace sensing of arsenic(III) in the presence of copper(II)*. *Electroanalysis*, **2010**. 22 (21): 2496-2501.
- [25] Juan C. M. Gamboa, L.C., J. A. Squella *Vibrating screen printed electrode of gold nanoparticle-modified carbon nanotubes for the determination of arsenic(III)*. *Journal of Applied Electrochemistry*, **2014**. 44 (12): 1255-1260.
- [26] Liza Rassaei, M.S., Robert W. French, Richard G. Compton, Frank Marken. *Arsenite determination in phosphate media at electroaggregated gold nanoparticle deposits*. *Electroanalysis*, **2008**. 20 (12): 1286–1292
- [27] Rajkumar, M., Thiagarajan, S., Chen, S.-M. *Electrochemical detection of arsenic in various water samples* *International Journal of Electrochemical Science*, **2011**. 6 (8): 3164-3177.
- [28] Silvia Sanllorente-Méndez, O.D.-R., M. Julia Arcos-Martínez. *Determination of arsenic(III) using platinum nanoparticle-modified screen-printed carbon-based electrodes*. *Electroanalysis*, **2009**. 21 (3-5): 635–639
- [29] Hossain, M., Islam, M., Ferdousi, S., Okajima, T. and Ohsaka, T. *Anodic stripping voltammetric detection of arsenic(III) at gold nanoparticle-modified glassy carbon electrodes prepared by electrodeposition in the presence of various additives*. *Electroanalysis*, **2008**. 20 (22): 2435–2441.
- [30] Prakash, S., Chakrabarty, T., Singh, A.K. and Shahi, V.K. *Silver nanoparticles built-in chitosan modified glassy carbon electrode for anodic stripping analysis of As(III) and its removal from water*. *Electrochimica Acta*, **2012**. 72: 157-164.
- [31] Profumo, A., Fagnoni, M, Merli, D., Quartarone, E, Protti, S., Dondi, D., Albin, A. *Multiwalled carbon nanotube chemically modified gold electrode for inorganic as speciation and Bi(III) determination* *Analytical Chemistry*, **2006**. 78 (12): 4194-4199.
- [32] Gumpu, M.B., Veerapandian, M., Krishnan, U.M. and Rayappan, J.B.B. *Simultaneous electrochemical detection of Cd(II), Pb(II), As(III) and Hg(II) ions using ruthenium(II)-textured graphene oxide nanocomposite*. *Talanta*, **2017**. 162: 574-582.
- [33] Toor, S.K., Devi, P. and Bansod, B.K.S. *Electrochemical detection of trace amount of arsenic (III) at glassy carbon electrode modified with Au/Fe₃O₄ nanocomposites*. *Aquatic Procedia*, **2015**. 4: 1107-1113.

ผลงานการตีพิมพ์ที่ได้รับ

Angkana Narongrit, Anchana Preechaworapum and Tanin Tangkuaram. Development of electrochemical sensor using bismuth deposited gold-nanowire modified carbon nanotube on screen printed carbon electrode for determination of arsenic (III). In Proceedings of Pure and Applied Chemistry International Conference 2017 (PACCON 2017). King Mongkut's University of Technology North Bangkok. February 2-3, 2017. P.68-73.



GREEN CONVERGENCE ON CHEMICAL FRONTIERS



February 2-3, 2017

Centra Government Complex
Hotel & Convention Centre
Chaeng Watthana, Bangkok,
Thailand



Conference Proceedings



Development of electrochemical sensor using bismuth deposited gold-nanowire modified carbon nanotube on screen printed carbon electrode for determination of arsenic(III)

Angkana Narongrit¹, Anchana Preechaworapum² and Tanin Tangkuaram^{3*}

¹Chemistry Program, Faculty of Science, Maejo University, Chiang Mai, 50290 Thailand

²Chemistry Program, Faculty of Science and Technology, Pibulsongkram Rajabhat University, Phitsanulok, 65000 Thailand

³Applied Chemistry Program, Faculty of Science, Maejo University, Chiang Mai, 50290 Thailand

*E-mail: tanin@mju.ac.th

Abstract: In this study, a chemical sensor for determination of arsenic(III) will be developed using carbon nanotube (CNT), gold nanowire (AuNW) and bismuth (Bi) on screen printed carbon electrode (SPCE) surface. The SPCE was home-made and tested by cyclic voltammetry in potassium hexacyanoferrate(III) solutions. The SPCE was modified with Bi/CNT-AuNW and tested in 1 ppm of As(III) using the square wave anodic stripping voltammetry. The analytical signal was observed at a peak potential of 0.20 V. Under the optimal condition, this sensor showed a high sensitivity ($0.28 \mu\text{A ppb}^{-1}$), low detection limit (0.14 ppb) and wide linearity range (1 ppb – 100 ppm).

Keywords: Arsenic sensor, Carbon nanotube-gold nanowire-bismuth, Screen printed carbon electrode, Square wave anodic stripping voltammetry

1. Introduction

Arsenic (As) contamination in food and environment is a serious concern since the As poses a health hazard to people who live around as well as affect to the world economy at a large level¹. Intake of toxic arsenic leads to cytological effects leading to cancer and disorders. The species of As as As(III) and As(V) were reported by separation and detection steps using high-performance liquid chromatography-atomic fluorescence spectrometry (HPLC-AFS),² high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry (HPLC-ICP-MS)³, high performance liquid chromatography-hydride generation-inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (HPLC-HG-ICP-AES),⁴ and high performance liquid chromatography inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (HPLC-ICP-AES)⁵. Even the standard

method for detection As(III) and As(V) was ICP-AES,⁶ it need a separation with column of anion exchange resin prior to detect. Graphite furnace atomic absorption spectroscopy (GF-AAS)⁷ was also be reported the As speciation, however it was needed extraction step by the ammonium molybdate in acidic aqueous solutions before transfer to system.

The electrochemical method was developed to detect the As by the advantages over others method such as fast response, easily detection and do not need the trained specialist.⁸⁻¹² The different substances are popularly used in modification step on the electrode surface due to their excellent physical and chemical properties. The synergies properties of mixing substance, especially nanomaterial with metal are trended on the electrochemical sensor development.



This work, bismuth (Bi) is an interesting metal as catalyst in this development due to its present attractive advantages such as low residual current, low toxicity and high mechanical stability. The Bi modified electrode can be easily prepared by electrodeposition onto the disc electrode by applying an *in-situ* electroplating procedure.¹³⁻¹⁴

Carbon nanotube (CNT) is nanomaterial which have been increasingly used in fabrication of modified electrodes for many applications in both analytical electrochemistry and industrial electrochemistry. It possesses high conductivity, high surface area, mechanical strength and good chemical stability properties. However, poor solubility is the main obstacles for biomedical and other applications of CNT. Many reports showed the dispersion of CNT in conducting polymer matrix to overcome previous problem and it is still reserve excellent electrical conducting properties. This ability has been used in the preparation of chemically modified electrode.¹⁵

Gold nanowire has an excellent conductivity, high surface area and catalytic properties. These properties led to facilitation of electron transfer on the surface area of the electrode.¹⁶

In this report, we present the development of sensitive sensor for detection of As(III) at SPCE/CNT-AuNW/Bi by square wave anodic stripping voltammetry (SWASV).

2. Materials and Methods

2.1 Materials and apparatus

Arsenic trioxide (As_2O_3), carbon nanotube (multi-walled), gold(III) chloride trihydrate and potassium hexacyanoferrate(III) trihydrate were purchased from Sigma-Aldrich Co. LLC (St. Louis, USA). Hydrochloric acid and potassium chloride were obtained from Ajax Finechem (NSW, Australia). Sodium hydroxide (97%) and dimethylformamide (DMF) were

purchased from RCI Labscan (Bangkok, Thailand). Ethanol and bismuth standard solution (1000 mg/L) were provided by Merck (Darmstadt, Germany). All reagents were prepared using ultrapure water in all experiments.

The voltammetric measurement was performed with Autolab, Metrohm (Autolab N101, Metrohm, Netherlands). All electrochemical experiments were carried out in 5 mL of 0.1 mol L⁻¹ acetate buffer solutions (pH 4.0) at room temperature.

2.2 Fabrication of screen printed carbon electrode (SPCE)

Carbon and silver/silver chloride inks were obtained from Acheson Inc. (Netherlands), while the insulator ink was obtained from Chaiyaboon Co. (Thailand). The electrodes were screened in three layers by hand on the polyvinyl chloride (PVC) sheet, 48 cm long, 18 cm wide and 0.4 mm thick. Using the designated template for each ink, the first layer was applied with carbon ink and was then screened as the working and counter electrodes. Then the Ag/AgCl ink was screened as the reference electrode. Finally the layer of insulator was printed using the pattern to define the electrode area. Each layer was subsequently cured for 30 min at 90 °C and allowed to cool in desiccators to avoid any reaction with oxygen. The electrodes were cut into a single electrode before use.

2.3 Preparation of Gold-nanowire (AuNW)

An alumina membrane was used as a template to synthesis the AuNW. It was gold sputtered at the current of 15 mA for 150 seconds and use as a working electrode. A graphite rod (5 mm of diameter) was used as counter electrode while the Ag/AgCl (3 M KCl) was used as a reference electrode. The gold chloride solution was poured into the Teflon-made electrochemical cell. The



electrodeposition potential was treatment at -0.9 V for 20,000 seconds. After that, the ultrapure water was used to rinse 35% nitric acid until the pH is approximately 7. The AuNW suspension was centrifuged at 5,000 rpm for 15 minutes and poured the solution to obtain AuNW.

2.4 Preparation of Carbon nanotubes-Gold nanowire (CNT-AuNW) slurry

3 mg of purified CNT and 1 mg of AuNW was dissolved in 1 mL of DMF and sonicated for 1 hrs. The well mixed slurry was obtained and store at room temperature until used.

2.5 Preparation of SPCE/CNT-AuNW/Bi

First, 1 μ L CNT-AuNW slurry was drop casting on cleaned surface of the SPCE and dried at room temperature to obtain the SPCE/CNT-AuNW. Then, 5 ml of bismuth standard solution was electrodeposited onto the SPCE/CNT-AuNW by potentiostatic treatment at -1.35 V for 80 s to form SPCE/CNT-AuNW/Bi was dried at room temperature. The modified electrode was characterized by scanning electron microscope and energy dispersive spectrometry (SEM&EDX, Joel, JSM 6335F).

3. Results and Discussion

3.1 Effect of Bi and CNT-AuNW on SPCE/CNT-AuNW/Bi

Figure 1A shows the effect of Bi deposited potential on the SPCE/CNT-AuNW at -1.50 , -1.45 , -1.40 , -1.35 and -1.30 V for 150 s. The current (i) was steeply increased from -1.50 V and highest at -1.35 V, the current obtained of 0.063 μ A. Bi electrodeposition potential at -1.30 V shows the current immediately down to 0.029 μ A, this might to the Bi thickness layer is more insulator and resulting in As(III) less accumulation. Therefore, the potential at -1.35 V was selected for further experiments. Figure 1B show the effect of

Bi deposited time on the SPCE/CNT-AuNW/Bi at -1.35 V for 40, 60, 80, 100, 120 and 140 s, respectively. The Bi electrodeposition time at 80 s showed the highest obtained current, we use this electrodeposited condition for the rest experiments. The effect of CNT-AuNW was varied in the range of 0.5 to 5 μ L and shows in figure 1C. The result shows that 1 μ L of CNT-AuNW give the highest current response of 0.110 μ A. Therefore, the optimal condition of CNT-AuNW was 1 μ L CNT-AuNW.

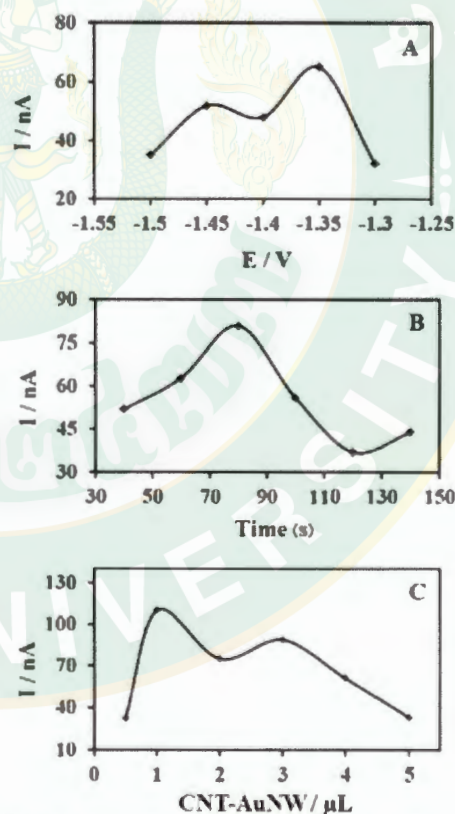


Figure 1. Effect of Bi deposited potential (A), time (B) and content of CNT-AuNW (C) on SPCE/CNT-AuNW/Bi operated in 1 ppm As(III).



3.2 Characterization of SPCE/CNT-AuNW/Bi

SPCE/CNT-AuNW/Bi was characterized by SEM and EDX. Figure 2A shows the SEM image of CNT-AuNW/Bi modified on SPCE. Typical CNT shape was small fuzz. CNT was smaller than AuNW and coverage on the surface while bismuth was particles immersed in the film. Figure 2B shows the EDX spectrum of SPCE/CNT-AuNW/Bi. It shows that the elements of carbon, oxygen, gold and technetium (as bismuth) with constitute of 94.11%, 4.03%, 1.47% and 0.39%, respectively.

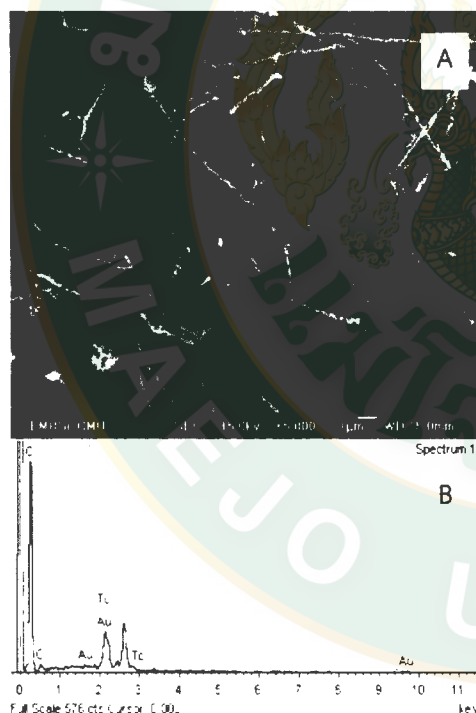


Figure 2. The SEM image of SPCE/CNT-AuNW/Bi surface (A) and the EDX spectrum of SPCE/CNT-AuNW/Bi (B).

3.3 SWASV response of As(III) at the SPCE/CNT-AuNW/Bi

Figure 3 shows the SWASV voltammograms of developed sensor in 0 (a), 1 (b) and 10 ppm As(III) (c). The results

show that the current increase with larger concentrations of As(III) at 0.18 V, these peaks disappear without the CNT-AuNW/Bi modified on the electrode (data not show). This phenomena resulted from the modified materials act as an electro-catalytic mediator and enhanced the electron transfer. Thus, the result showed the ability of SPCE/CNT-AuNW/Bi to measure the As(III) at a low peak potential of 0.18 V.

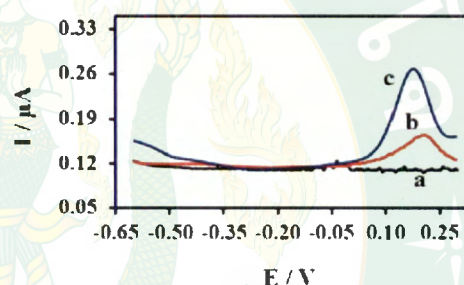


Figure 3. SWASV voltammograms of SPCE/CNT-AuNW/Bi in 0 (a), 1 (b) and 10 ppm As(III) (c).

3.4 Optimal condition of accumulation step

The optimization of accumulation condition was studied. The applied accumulation potential of the SPCE/CNT-AuNW/Bi was operated in 1 ppm As(III) contain 0.1 M acetate buffer pH 4.0. It was varied from -1.30 to -1.00 V, the other conditions were fixed as accumulation time 90 s, step potential 0.005 V, amplitude 0.002 V and frequency 5 Hz. The current obtained at each accumulation potentials were plot versus current and shown in figure 4A. The results showed that -1.20 V provided the highest current response of 96 nA. Thus, -1.20 V was selected for further experiments. In figure 4B, the accumulation time was also examined at 80 to 180 s, conditions were set as same as accumulation potential. The results presented that the deposition time of



150 s provided the highest current response of 129 nA. Therefore, the optimal accumulation condition in this work is -1.20 V and 150 s.

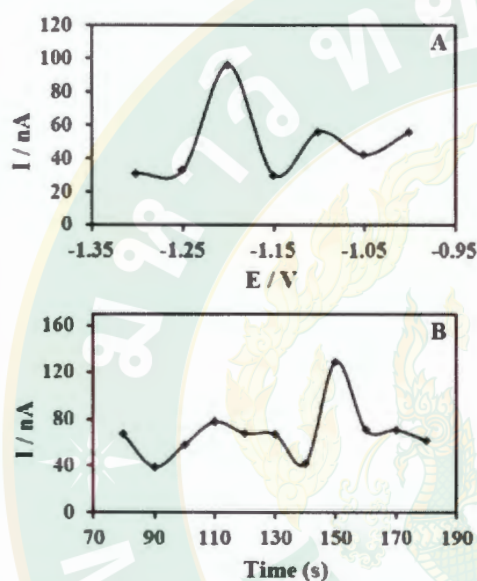


Figure 4. Effect of A) accumulation potential, B) accumulation time.

3.5 Linearity

The developed As(III) sensor were operated in the concentration range of 1 ppb to 10 ppm As(III) solution using SWASV. The linearity plot shows in figure 5. The results show two linear ranges of 1 ppb to 100 ppb ($R^2 = 0.9999$) with sensitivity obtained from the slope of the calibration curve of 0.28 nA ppb^{-1} (inset of figure 5) and 100 ppb to 100,000 ppb ($R^2 = 0.9941$). The calculated detection limit ($S/N = 3$) obtained at 0.14 ppb.

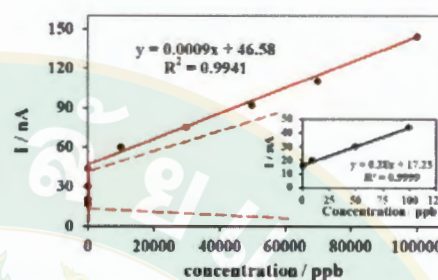


Figure 5. Linear calibration plot of the SPCE/CNT-AuNW/Bi response to As(III). Inset show the calibration at low concentration of As(III).

3.6 Effect of interferences

This sensor was studied for possible interferences such as heavy metals that can be affected in the voltammogram. Electrochemical studies were done in 0 ppm As(III) (figure 6a) compared to 1 ppm As(III) (figure 6b) and 1 ppm As(III) containing 1 ppm each of Cd, Cu, Ni, Pb and Zn (figure 6c). Although the interferences affect to the potential peak position of As(III) slightly changed (shift $\sim 0.03 \text{ V}$), but both current height are almost the same. Thus, it can be assumed that this method was good selectivity to the As(III).

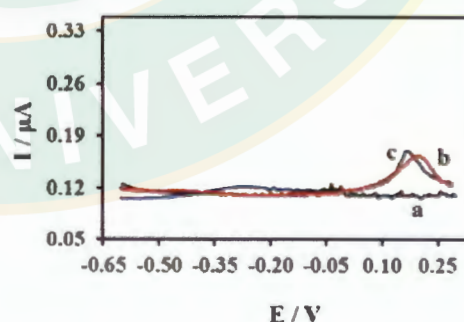


Figure 6. SWASV voltammograms of the SPCE/CNT-AuNW/Bi in 0 (a), 1 ppm As(III) (b) and 1 ppm As(III) containing 1 ppm of Cd, Cu, Ni, Pb and Zn (c).



4. Conclusions

In this work, the As(III) sensor was successfully developed on the SPCE/CNT-AuNW/Bi. This sensor exhibited high sensitivity ($0.28 \mu\text{A ppb}^{-1}$), good selectivity, wide linearity of 1 ppb – 100 ppm with low detection limit of 0.14 ppb.

Acknowledgements The authors would like to acknowledge the National Research Council of Thailand (NRCT) fund through the Maejo University (Grant No.MJ.1-60-008).

References

1. Antonova, S.; Zakharova, E., *Electrochim. Commun.* **2016**, *70*, 33-38.
2. Jesus, J. P.; Suárez, C. A.; Ferreira, J. R.; Giné, M. F., *Talanta* **2011**, *85* (3), 1364-1368.
3. Amaral, C. D. B.; Nóbrega, J. A.; Nogueira, A. R. A., *Microchem. J.* **2014**, *117*, 122-126.
4. García Salgado, S.; Quijano Nieto, M. A.; Bonilla Simón, M. M., *J. Chromatogr. A* **2006**, *1129* (1), 54-60.
5. Narukawa, T.; Suzuki, T.; Inagaki, K.; Hioki, A., *Talanta* **2014**, *130*, 213-220.
6. Jitmanee, K.; Oshima, M.; Motomizu, S., *Talanta* **2005**, *66* (3), 529-533.
7. Sounderajan, S.; Udas, A. C.; Venkataramani, B., *J. Hazard. Mater.* **2007**, *149* (1), 238-242.
8. Carrera, P.; Espinoza-Montero, P. J.; Fernández, L.; Romero, H.; Alvarado, J., *Talanta* **2017**, *166*, 198-206.
9. Gumpu, M. B.; Mani, G. K.; Nesakumar, N.; Kulandaisamy, A. J.; Babu, K. J.; Rayappan, J. B. B., *Sens. Actuators, B* **2016**, *234*, 426-434.
10. Kumar, S.; Bhanjana, G.; Dilbaghi, N.; Kumar, R.; Umar, A., *Sens. Actuators, B* **2016**, *227*, 29-34.
11. Robles, A. D.; Vettorelo, S. N.; Gerpe, M.; Garay, F., *Electrochim. Acta* **2017**, *227*, 447-454.
12. Tiwari, D.; Zirliannigura; Lee, S. M., *J. Electroanal. Chem.* **2017**, *784*, 109-114.
13. Silwana, B.; van der Horst, C.; Iwuoha, E.; Somerset, V., *Electrochim. Acta* **2014**, *128*, 119-127.
14. de Figueiredo-Filho, L. C. S.; Baccarin, M.; Janegitz, B. C.; Fatibello-Filho, O., *Sens. Actuators, B* **2017**, *240*, 749-756.
15. Li, X.; Zhou, H.; Fu, C.; Wang, F.; Ding, Y.; Kuang, Y., *Sens. Actuators, B* **2016**, *236*, 144-152.
16. Qin, Y.; Cui, J.; Zhang, Y.; Wang, Y.; Zhang, X.; Zheng, H.; Shu, X.; Fu, B.; Wu, Y., *Sci. Bull.* **2016**, *61* (6), 473-480.