



รายงานการวิจัย

การวิเคราะห์ปริมาณไนเตรตด้วยวิธีการทางเคมีไฟฟ้า
(Electrochemical detection of nitrate using in-situ copper
deposition at a microdisc electrode in the absence of
added electrolytes)

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจาก
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ผลงานวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการวิจัยแต่เพียงผู้เดียว



รายงานการวิจัย

การวิเคราะห์ปริมาณไนเตรตด้วยวิธีการทางเคมีไฟฟ้า
(Electrochemical detection of nitrate using in-situ copper
deposition at a microdisc electrode in the absence of
added electrolytes)

คณะผู้วิจัย

หัวหน้าโครงการ

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. กมลวิช งามเชื้อ

สาขาวิชาเคมี

สำนักวิชาวิทยาศาสตร์

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ปีงบประมาณ พ.ศ. 2562

ผลงานวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการวิจัยแต่เพียงผู้เดียว

กันยายน 2564

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบคุณ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ที่ได้ให้ทุนอุดหนุนการวิจัย ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2562

ผู้วิจัยขอขอบคุณ ดร. สมใจ เตียนพลกรัง และ Professor Dr. Albert Schulte, School of Biomolecular Science & Engineering, Vidyasirimedhi Institute of Science and Technology ที่กรุณาให้คำปรึกษาอันเป็นประโยชน์ต่องานวิจัยนี้

ผู้วิจัยขอขอบคุณ นางสาวทาริกา ศรีตระกูล นักศึกษาปริญญาตรี สาขาวิชาเคมี สำนักวิชาวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี และ ดร.ชชนน มูลหล้า นักวิจัยหลังปริญญาเอก มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ที่ได้ช่วยงานวิจัยในด้านต่าง ๆ จนทำให้งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วง

ผู้วิจัยขอขอบคุณ เจ้าหน้าที่ของสถานวิจัยสำนักวิชาวิทยาศาสตร์และสถาบันวิจัยพัฒนา มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ที่ได้ให้ความสะดวกในด้านข้อมูล งานเอกสารแบบฟอร์มต่าง ๆ ที่ต้องใช้ ในการดำเนินโครงการวิจัย จนทำให้งานเอกสารที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัยนี้ดำเนินไปได้ด้วยดี

กมลวัช งามเชื้อ

บทคัดย่อภาษาไทย

การใส่ปุ๋ยที่มีองค์ประกอบของไนเตรตเป็นวิธีการหลักทางการเกษตรที่ใช้เพื่อเพิ่มปริมาณธาตุอาหารไนโตรเจนที่สำคัญต่อการเจริญเติบโตของพืชและผลผลิต อย่างไรก็ตาม การใส่ปุ๋ยในปริมาณมากเกินไปจะทำให้ไนเตรตเกิดการสะสมในพืช ดิน และน้ำใต้ดิน ส่งผลให้เกิดการปนเปื้อนของไนเตรตในอาหารและน้ำดื่มซึ่งเป็นอันตรายต่อสุขภาพ ดังนั้นจึงจำเป็นต้องมีวิธีการวิเคราะห์ปริมาณไนเตรตในสิ่งแวดล้อมและอาหารที่แม่นยำและรวดเร็ว ในงานวิจัยนี้ เซนเซอร์ทางเคมีไฟฟ้าสำหรับตรวจวัดปริมาณไนเตรตได้ถูกพัฒนาขึ้นโดยใช้ขั้วไฟฟ้าทองแดงที่สามารถเร่งปฏิกิริยาอิเล็กโทรเรดักชันของไนเตรตได้ มีการพัฒนาวิธีการปรับสภาพผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าทองแดงด้วยเทคนิคสแควร์เวฟ-โวลแทมเมตรีด้วยความถี่ เท่ากับ 1 เฮิรตซ์ อัตราร้อยละของคลีนดล เท่ากับ 85% ออกซิเดชัน ต่อ 15% รีดักชัน ระยะเวลาในการปรับสภาพขั้วไฟฟ้า เท่ากับ 70 วินาที และช่วงศักย์ไฟฟ้า เท่ากับ +0.5 ถึง -0.1 โวลต์ (เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิงซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์) การปรับสภาพผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าทองแดงช่วยให้ปฏิกิริยารีดักชันของไนเตรตเกิดได้ดีขึ้นมากกว่า 50 เท่า จากการศึกษาด้วยเทคนิคโวลแทมเมตรีพบว่าเซนเซอร์ที่พัฒนาขึ้นมีความสามารถในการตรวจวัดไนเตรตซ้ำได้อย่างดีเยี่ยม (%RSD เท่ากับ 4.09 จำนวนครั้งที่วัดซ้ำทั้งหมด เท่ากับ 5 ครั้ง) มีช่วงความเป็นเส้นตรงกว้างจากความเข้มข้นของไนเตรตตั้งแต่ 0.001 ถึง 6 มิลลิโมลาร์ และมีค่าขีดจำกัดการตรวจวัดที่ต่ำ (0.001 มิลลิโมลาร์) ไนเตรตเซนเซอร์ที่ได้พัฒนาขึ้นนี้ถูกนำไปประยุกต์ใช้ในการตรวจวัดปริมาณไนเตรตในตัวอย่างน้ำที่เตรียมขึ้นได้สำเร็จ โดยมีอัตราร้อยละการคืนกลับเฉลี่ยที่คำนวณได้เท่ากับ $98.4 \pm 1.1\%$

คำสำคัญ: ไนเตรต เทคนิคโวลแทมเมตรี เซนเซอร์ทางเคมีไฟฟ้า ขั้วไฟฟ้าทองแดง

บทคัดย่อภาษาอังกฤษ

Nitrate fertilization is a routine agricultural strategy used to enhance plant growth and crop yield. A problem, however, is the common overuse of the synthetic plant nutrient by farmers because excess amount of nitrate tends to accumulate in the plants, soil, and ground water and ultimately end up as unhealthy contamination of food and drinking water. Environmental and food nitrate monitoring is thus an important task and within this study a copper electrode-based nitrate electroanalysis was targeted. To enhance the electroreduction of nitrate, copper electrodes were pretreated via electrochemical methods such as square wave voltammetry. The parameters employed in electrode pretreatment including frequency, duty cycle, duration time, and potential range were studied and optimized to be 1 Hz, 85% oxidation : 15% reduction, 70 s, and +0.5 to -0.1 V (vs. Ag/AgCl), respectively. Compared with the untreated surface, the electrocatalytic activity of the pretreated electrode was substantially improved (> 50 folds). The developed nitrate sensor exhibited excellent repeatability (%RSD = 4.09, $n = 5$), a wide linear range (0.001 - 10 mM), and low detection limit (0.001 mM). The sensor was successfully applied to detect nitrate in model water samples and demonstrated the percentage recovery of $98.4 \pm 1.1\%$.

Keywords: Nitrate; Voltammetry; Electrochemical sensor; Copper electrode

สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	ก
บทคัดย่อภาษาไทย	ข
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ค
สารบัญ	ง
สารบัญตาราง	ฉ
สารบัญภาพ	ช
บทที่ 1 บทนำ	
ความสำคัญและที่มาของปัญหาการวิจัย	1
วัตถุประสงค์ของการวิจัย	2
ขอบเขตของการวิจัย	2
ประโยชน์ที่ได้รับจากการวิจัย	2
บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	
การปนเปื้อนของไนเตรตในน้ำ	3
ความเป็นพิษของไนเตรต	4
วิธีการวิเคราะห์ปริมาณไนเตรตไอออน	4
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย	
สารเคมี	7
เครื่องมือ	7
ชีวไฟฟ้า	7
การเตรียมชีวไฟฟ้า	8
บทที่ 4 ผลการวิจัย	
การศึกษาปฏิกิริยาไฟฟ้ารีดักชันของไนเตรตด้วยชีวไฟฟ้าทองแดง	10
การวิเคราะห์ปริมาณไนเตรตไอออนด้วยเทคนิคโวลแทมเมตรี	16
การวิเคราะห์ปริมาณไนเตรตไอออนด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี	17

ความสามารถในการวัดค่าของขั้วไฟฟ้าสำหรับวิเคราะห์ปริมาณไนเตรตไอออน.....	18
การวิเคราะห์ปริมาณไนเตรตไอออน.....	19
การวิเคราะห์ปริมาณไนเตรตไอออนในตัวอย่างจำลอง.....	20
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย อภิปรายผล และข้อเสนอแนะ	
สรุปผลการวิจัย	22
อภิปรายผล	23
ข้อเสนอแนะ	24
บรรณานุกรม	25
ประวัติผู้วิจัย	28



สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.1 ตัวอย่างข้อไฟฟ้าที่ใช้ในการศึกษาและตรวจวัดด้วย ปฏิกิริยาไฟฟ้ารีดักชัน (electroreduction) ของไนเตรต	5
ตารางที่ 2.2 ตัวอย่างข้อไฟฟ้าที่มีส่วนประกอบของทองแดง (copper) ที่ใช้ในการศึกษา และตรวจวัดด้วยปฏิกิริยาไฟฟ้ารีดักชัน (electroreduction) ของไนเตรต	6
ตารางที่ 3.1 รายการสารเคมี	7
ตารางที่ 3.2 พารามิเตอร์ที่เหมาะสมของเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมรี	9
ตารางที่ 4.1 พารามิเตอร์ที่เหมาะสมในการปรับสภาพผิวหน้าข้อไฟฟ้าด้วยเทคนิค สแควร์เวฟโวลแทมเมรี	15



ช
สารบัญภาพ

		หน้า
ภาพที่ 4.1	กระบวนการปรับสภาพผิวหน้าขั้วไฟฟ้าทองแดงด้วยวิธีการทางเคมีไฟฟ้า	10
ภาพที่ 4.2	ไซคลิกโวลแทมโมแกรมแสดงผลของแก๊สออกซิเจนต่อปฏิกิริยารีดักชันของไนเตรตที่ขั้วไฟฟ้าทองแดงที่ไม่ได้ถูกปรับสภาพผิวหน้า	11
ภาพที่ 4.3	ไซคลิกโวลแทมโมแกรมแสดงผลของการปรับสภาพผิวหน้าขั้วไฟฟ้าทองแดงต่อปฏิกิริยารีดักชันของไนเตรต	12
ภาพที่ 4.4	ไซคลิกโวลแทมโมแกรมแสดงผลของพารามิเตอร์ต่าง ๆ ในการปรับสภาพผิวขั้วไฟฟ้าทองแดงต่อปฏิกิริยารีดักชันของไนเตรต	15
ภาพที่ 4.5	ดิฟเฟอเรนเชียลสแควร์โวลแทมโมแกรมและสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของปฏิกิริยารีดักชันของไนเตรตที่ขั้วไฟฟ้าทองแดงที่ถูกปรับสภาพผิวหน้า	16
ภาพที่ 4.6	ผลของความถี่ต่อสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของปฏิกิริยารีดักชันของไนเตรตที่ขั้วไฟฟ้าทองแดงที่ถูกปรับสภาพผิวหน้า	17
ภาพที่ 4.7	ไซคลิกโวลแทมโมแกรมแสดงความสามารถในการวัดค่าของขั้วไฟฟ้าทองแดงที่ถูกปรับสภาพผิวหน้าสำหรับวิเคราะห์ปริมาณไนเตรตไอออน	18
ภาพที่ 4.8	สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของสารละลายไนเตรตที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ที่ขั้วไฟฟ้าทองแดงที่ถูกปรับสภาพผิวหน้า	20
ภาพที่ 4.9	การหาปริมาณไนเตรตไอออนด้วยวิธีการเติมสารมาตรฐานโดยใช้ขั้วไฟฟ้าทองแดงที่ถูกปรับสภาพผิวหน้า	21

บทที่ 1 บทนำ

ความสำคัญและที่มาของปัญหาการวิจัย

ไนเตรต (nitrate, NO_3^-) เป็นสารประกอบไนโตรเจนที่พบได้ทั่วไปในแหล่งน้ำ อาหาร อุตสาหกรรม และส่วนต่างๆ ของร่างกาย ไนเตรตในน้ำเกิดจากการชะล้างไนโตรเจนในบรรยากาศ การสลายตัวของแร่ (nitrogen-rich geological deposits) และการย่อยสลายที่สมบูรณ์ของสารประกอบอินทรีย์ไนโตรเจนของแบคทีเรีย ไนเตรตเป็นแหล่งไนโตรเจนของพืชน้ำ สหราชอาณาจักร และแบคทีเรียบางชนิด (Smith et al., 1999) และหากปริมาณออกซิเจนในน้ำมีค่าต่ำ แอนแอโรบิกแบคทีเรีย (anaerobic bacteria) สามารถใช้ไนเตรตเป็นตัวออกซิไดซ์แทนได้

อย่างไรก็ตาม องค์การพิทักษ์สิ่งแวดล้อมแห่งสหรัฐอเมริกา (United States Environmental Protection Agency; EPA) กำหนดให้มีปริมาณไนเตรตในน้ำดื่มไม่เกิน 50 มิลลิกรัมต่อลิตร (ประมาณ 0.8 mM) (Organization, 2011) นอกจากนี้ องค์การอนามัยโลก (World Health Organization; WHO) ได้ระบุไว้ว่าหากได้รับไนเตรตในปริมาณที่มากกว่า 0.3 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม (น้ำหนักตัว) ต่อวัน จะทำให้เป็นอันตรายต่อร่างกาย เช่น โรคเมธฮีโมโกลบินีเมีย (methemoglobinemia) (Organization, 2011) และโรคบลูเบบี้ (blue baby) ซึ่งจะมีลักษณะอาการตัวเขียวและชักในเด็กทารก (Knobeloch et al., 2000) ปริมาณไนเตรตในแหล่งน้ำที่มากเกินไปยังเป็นอันตรายต่อสัตว์น้ำจืด เช่น ปลา และสัตว์ไม่มีกระดูกสันหลัง (Camargo et al., 2005) โดยทั่วไปแหล่งน้ำตามธรรมชาติมีปริมาณไนเตรตต่ำกว่า 1 มิลลิกรัมไนโตรเจนต่อลิตร ปริมาณไนเตรตในน้ำที่สูงบ่งชี้ถึงการปนเปื้อนของไนเตรตออกสู่สิ่งแวดล้อมจากกิจกรรมของมนุษย์ เช่น การใช้ปุ๋ยอนินทรีย์ (inorganic nitrogenous fertilizers) จำนวนมากในภาคเกษตรกรรม การทิ้งของเสียมูลสัตว์ และสารเคมีอื่น ๆ ลงแหล่งน้ำ การปล่อยน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรม และการเผาผลาญพลังงานเชื้อเพลิง (Vitousek et al., 1997)

ในประเทศไทย กรมควบคุมมลพิษกำหนดให้การตรวจสอบปริมาณไนเตรตเป็นส่วนหนึ่งของการตรวจสอบคุณภาพน้ำ (กระทรวงทรัพยากรธรรมชาติและสิ่งแวดล้อม, 2018) ดังนั้นจึงจำเป็นต้องมีเครื่องมือและกระบวนการวิเคราะห์ปริมาณไนเตรตที่รวดเร็ว เชื่อถือได้ มีต้นทุนต่ำ และสามารถให้บุคลากรที่เกี่ยวข้องใช้งานได้ง่าย ซึ่งวิธีการวัดทางเคมีไฟฟ้า มีความรวดเร็ว ต้นทุนต่ำ ระดับความไวสูง (high sensitivity) และใช้สารตัวอย่างในปริมาณน้อย ทำให้สามารถวิเคราะห์ตัวอย่างจำนวนมากได้ในระยะเวลาอันรวดเร็ว เหมาะสำหรับการตรวจสอบคุณภาพน้ำอย่างสม่ำเสมอ และสามารถพัฒนาต่อยอดไปเป็นเครื่องมือตรวจวัดขนาดเล็กสำหรับการออกภาคสนาม (handheld sensor for on-site analysis) ได้ในอนาคต งานวิจัยนี้จึงมีวัตถุประสงค์ที่จะพัฒนากระบวนการวิเคราะห์ปริมาณไน

เตรตด้วยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้า โดยใช้ขั้วไฟฟ้าที่ผ่านกระบวนการเคลือบด้วยไฟฟ้า (electrodeposition) ของทองแดง เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการวัด ทั้งในด้านระดับความไว (sensitivity) ความเลือกเฉพาะ (selectivity) และขีดจำกัดการตรวจวัด (limit of detection)

วัตถุประสงค์ของการวิจัย

- 1) เพื่อพัฒนาเซนเซอร์สำหรับวิเคราะห์ปริมาณไนเตรตด้วยวิธีทางเคมีไฟฟ้า
- 2) เพื่อศึกษาสมบัติการเร่งปฏิกิริยาไฟฟ้า (electrocatalysis) ของทองแดงที่มีต่อปฏิกิริยาไฟฟ้าวัดที่ระดับของไนเตรต
- 3) เพื่อพัฒนาวิธีการเพิ่มแอกติวิตีทางไฟฟ้า (electroactivity) ของขั้วไฟฟ้าทองแดง

ขอบเขตของการวิจัย

- 1) ใช้ขั้วไฟฟ้าทองแดงในการวิเคราะห์ปริมาณไนเตรต
- 2) พัฒนาริธีเตรียมขั้วไฟฟ้าทองแดงก่อนใช้งาน (activation/pre-treatment) และวิเคราะห์ปริมาณไนเตรตด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี (cyclic voltammetry) และเทคนิคพัลส์โวลแทมเมทรี (pulsed voltammetry)
- 3) ทำการวิเคราะห์ปริมาณไนเตรตในตัวอย่างน้ำ (water samples)

ประโยชน์ที่ได้รับจากการวิจัย

- 1) ได้องค์ความรู้ในด้านการเพิ่มแอกติวิตีทางไฟฟ้า (electroactivity) ให้ขั้วไฟฟ้าทองแดง
- 2) ได้เซนเซอร์ตรวจวัดไนเตรตที่มีต้นทุนต่ำ เชื่อถือได้ มีความเที่ยง (precise) และความสามารถในการผลิตซ้ำ (reproducible) มีระดับความไว (sensitivity) ความเลือกเฉพาะ (selectivity) และขีดจำกัดการตรวจวัด (limit of detection) ที่ดีและเหมาะสมต่อการวัดปริมาณไนเตรตในตัวอย่างน้ำ
- 3) ได้พัฒนานักวิจัยรุ่นใหม่ที่มีความเชี่ยวชาญทางด้านเคมีไฟฟ้าและเซนเซอร์เชิงเคมีไฟฟ้า

บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 การปนเปื้อนของไนเตรตในน้ำ

ไนเตรตไอออนเป็นสารปนเปื้อนตามธรรมชาติที่พบได้ในน้ำดื่ม ไนเตรตไอออนในน้ำดื่มสามารถก่อให้เกิดผลเสียต่อสุขภาพ โดยเป็นสาเหตุของการเกิดภาวะเมธฮีโมโกลบินนีเมีย (methemoglobinemia) หรือโรคบลูเบบี้ (blue baby syndrome) (Bruning-Fann and Kaneene, 1993) ไนเตรตที่มีปริมาณสูงในน้ำเป็นสิ่งบ่งชี้ถึงการปนเปื้อนของสารมลพิษ (pollutants) อื่น ๆ เช่น แบคทีเรีย และสารกำจัดศัตรูพืช เป็นต้น เมื่อไนเตรตเข้าสู่ร่างกายและถูกรีดิวซ์ไปอยู่ในรูปของไนไตรต์โดยแบคทีเรียบางชนิดในร่างกาย ฮีโมโกลบิน (hemoglobin) ซึ่งทำหน้าที่ลำเลียงออกซิเจนไปยังส่วนต่าง ๆ ของร่างกายจะถูกดูดซับและรวมตัวกับไนไตรต์เปลี่ยนรูปไปเป็นเมธฮีโมโกลบิน (methemoglobin) ที่ไม่สามารถทำหน้าที่ลำเลียงออกซิเจนได้อีกต่อไป ทารกแรกเกิดมีปริมาณเอนไซม์เมธฮีโมโกลบินรีดักเตส (methemoglobin reductase) ในร่างกายต่ำ จึงมีความไวต่อภาวะเมธฮีโมโกลบินนีเมียสูง ปริมาณเมธฮีโมโกลบินที่สูงในร่างกายสามารถก่อให้เกิดความผิดปกติของระบบย่อยอาหารและระบบหายใจ ภาวะขาดออกซิเจน (anoxia) ความผิดปกติทางสมอง (brain damage) และเป็นอันตรายถึงขั้นเสียชีวิตได้ (Valcarcel & Castro, 1999).

องค์การอนามัยโลก (World Health Organization; WHO) ได้กำหนดค่ามาตรฐานน้ำดื่มที่มีปริมาณไนเตรตได้ไม่เกิน 50 มิลลิกรัมต่อลิตร การบริโภคน้ำดื่มที่มีปริมาณไนเตรตปนเปื้อนสูงเกิน 50 มิลลิกรัมต่อลิตรจะก่อให้เกิดผลเสียต่อสุขภาพและก่อให้เกิดโรคต่าง ๆ ได้ ภาวะเมธฮีโมโกลบินนีเมียถือเป็นหนึ่งในตัวอย่างของโรคที่เกิดขึ้นอันเนื่องมาจากการบริโภคน้ำดื่มที่มีปริมาณไนเตรตปนเปื้อนสูง อาการของโรคที่สังเกตเห็นได้ชัด คือ ผิวหนังบริเวณปาก มือ และเท้าเป็นสีฟ้า ด้วยเหตุนี้จึงเป็นที่มาของชื่อโรคที่เรียกว่า โรคบลูเบบี้ (World Health Organization, 2009)

การปนเปื้อนของไนเตรตในน้ำก่อให้เกิดภาวะมลพิษทางน้ำ (water pollution) ได้ โดยแหล่งที่มาของไนเตรตที่ปนเปื้อนในน้ำนี้มาจากการใช้ปุ๋ยเคมีที่มีไนเตรตเป็นองค์ประกอบ อาทิ โพแทสเซียมไนเตรต และ โซเดียมไนเตรต เพื่อทำการเกษตร (Council, 1995) การใช้ปุ๋ยเคมีในปริมาณมากเกินไปจนความจำเป็นก่อให้เกิดการสะสมของสารประกอบไนเตรตบริเวณผิวดินและเนื้อดิน ซึ่งต่อมาจะถูกชะล้างและไหลลงสู่แหล่งน้ำใต้ดินในที่สุด ปริมาณสารประกอบไนโตรเจนที่เพิ่มขึ้นในแหล่งน้ำทำให้ปริมาณของพืชน้ำ (aquatic plants) และสาหร่าย (algae) ตามแหล่งน้ำดังกล่าวเพิ่มสูงขึ้นด้วย ปริมาณของพืชน้ำและสาหร่ายที่เพิ่มสูงขึ้นก่อให้เกิดปรากฏการณ์ยูโทรฟิเคชัน (eutrophication) ซึ่งเป็นปรากฏการณ์ที่ทำให้เกิดมลพิษทางน้ำและระบบนิเวศเกิดความเสียหาย (Savci, 2012)

2.2 ความเป็นพิษของไนเตรต

เมื่อไนเตรตถูกรีดิวซ์ไปเป็นไนไตรต์โดยแบคทีเรียบางชนิดในร่างกาย ไนไตรต์ไอออนสามารถออกซิไดซ์เหล็กในรูปเฟอร์รัส (ferrous iron; Fe^{2+}) ซึ่งเป็นส่วนประกอบของฮีโมโกลบิน ให้เปลี่ยนไปอยู่ในรูปของเฟอร์ริก (ferric iron; Fe^{3+}) เนื่องจากสถานะออกซิเดชันของเหล็ก (iron; Fe) ที่เปลี่ยนไปจึงส่งผลทำให้ฮีโมโกลบินกลายเป็นเมธฮีโมโกลบินที่ไม่สามารถลำเลียงออกซิเจนไปยังส่วนต่าง ๆ ของร่างกายได้ (Mansouri and Lurie, 1993)

เมื่อไนเตรตเข้าสู่ร่างกายมนุษย์จะถูกดูดซึมอย่างรวดเร็วที่บริเวณลำไส้ส่วนบนโดยปราศจากการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของไนเตรตไปเป็นไนไตรต์ อย่างไรก็ตาม ความผิดปกติของการทำงานของระบบทางเดินอาหาร (gastrointestinal disturbances) อาจทำให้การดูดซึมไนเตรตบริเวณลำไส้ส่วนบนมีความล่าช้าและเพิ่มโอกาสในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของไนเตรตไปเป็นไนไตรต์ได้นอกจากนี้ระบบทางเดินอาหารที่มีความเป็นกรดน้อยกว่าจะทำให้แบคทีเรียโคลิฟอร์ม (coliform) และแบคทีเรียคลอสทริเดียม (clostridia) ซึ่งเป็นแบคทีเรียที่รีดิวซ์ไนเตรตไปเป็นไนไตรต์ สามารถดำรงอยู่ได้ (Tiso and Schechter, 2015)

ไนเตรตที่เข้าสู่ร่างกายสัตว์ส่งผลกระทบต่อการทำงานของต่อมไทรอยด์ โดยทำให้กระบวนการเผาผลาญไอโอดีน (iodine metabolism) ผิดปกติ สัตว์ที่ได้รับไนเตรตเข้าสู่ร่างกายจึงควรได้รับอาหารเสริมที่มีปริมาณไอโอดีนเพียงพอต่อความต้องการของร่างกาย (Bloomfield et al., 1961)

เมื่อไนเตรตถูกรีดิวซ์ไปเป็นไนไตรต์โดยแบคทีเรียบางชนิดในร่างกาย ปฏิกิริยาระหว่างไนไตรต์และสารประกอบเอมีน (amines) ที่อยู่ในอาหารบางชนิดที่บริโภคเข้าสู่ร่างกาย ทำให้เกิดสารไนโตรซามีน (nitrosamines) ซึ่งเป็นสารที่ก่อให้เกิดโรคมะเร็ง (cancer) การกลายพันธุ์ (mutations) และความผิดปกติโดยกำเนิด (birth defects) (Abidi et al., 1986).

2.3 วิธีการวิเคราะห์ปริมาณไนเตรตไอออน

ในปัจจุบันมีวิธีการวิเคราะห์ปริมาณไนเตรตหลายวิธี ได้แก่ โครมาโตกราฟี (chromatography) แคปิลลารีอิเล็กโตรโฟรีซิส (capillary electrophoresis) สเปกโตรโฟโตเมตรี (spectrophotometry) และ เคมีไฟฟ้า (electrochemistry) (Moorcroft et al., 2001) โดยที่วิธีการทางเคมีไฟฟ้าเป็นหนึ่งในวิธีที่มีต้นทุนต่ำและมีระดับความไวในการวิเคราะห์สูง (high sensitivity) แต่ความจำเพาะเจาะจงต่อสารที่ต้องการวิเคราะห์ (selectivity) อาจยังไม่ดีนัก ดังนั้นจึง

จำเป็นต้องมีการพัฒนาขั้วไฟฟ้าชนิดใหม่หรือปรับปรุงพื้นผิวขั้วไฟฟ้าด้วยวัสดุที่มีความจำเพาะเจาะจงต่อสารที่ต้องการวิเคราะห์ ดังสรุปไว้ในตารางที่ 2.1 สำหรับขั้วไฟฟ้าที่ใช้ในการวิเคราะห์ปริมาณไนเตรต โดยในปัจจุบันวิธีที่กรมควบคุมมลพิษใช้ในการหาปริมาณไนเตรต คือ ปฏิกริยารีดักชันของแคดเมียม (cadmium reduction) (กระทรวงทรัพยากรธรรมชาติและสิ่งแวดล้อม, 2018) อย่างไรก็ตาม การใช้แคดเมียมที่เป็นพิษอาจส่งผลต่อสิ่งแวดล้อมและเป็นอันตรายต่อนักวิเคราะห์ได้

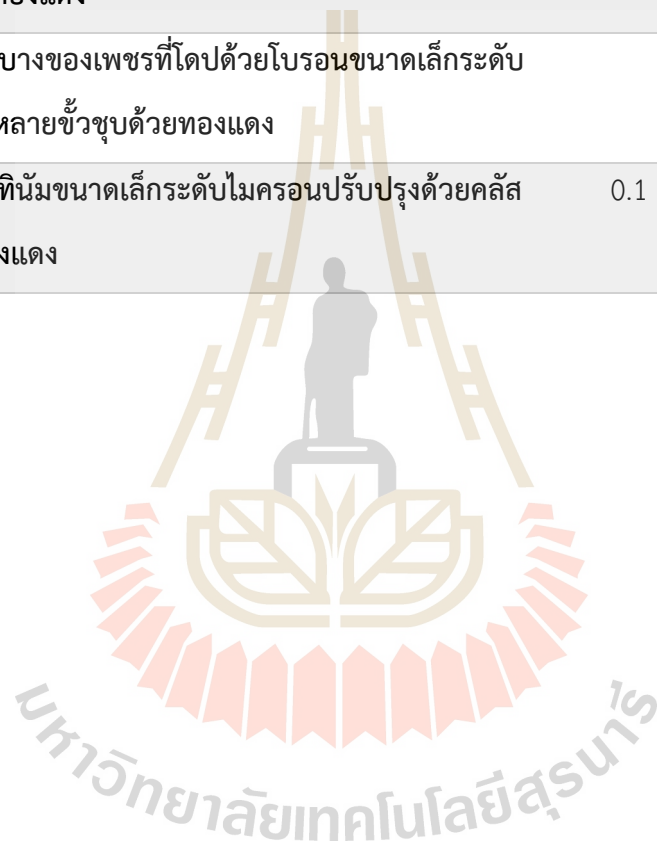
ทองแดง (copper, Cu) มีความเป็นพิษน้อยกว่าแคดเมียม และมีความสามารถในการเร่งปฏิกริยารีดักชันของไนเตรต ส่งผลให้การตอบสนองทางเคมีไฟฟ้าที่ตรวจวัดได้มีค่ามากขึ้น ดังนั้นทองแดงจึงเป็นตัวเลือกที่น่าสนใจอย่างมาก จากการทบทวนวรรณกรรมพบว่ามีงานวิจัยที่แสดงความเป็นไปได้ในการวิเคราะห์ปริมาณไนเตรตด้วยขั้วไฟฟ้าที่มีส่วนประกอบของทองแดง (ตารางที่ 2) นอกจากนี้ยังมีการใช้คลื่นอัลตราซาวด์ (ultrasound) เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการตรวจวัด (Davis et al., 2000b) และการใช้สารประกอบไอออนิกซึ่งอยู่ในสถานะของไหลที่อุณหภูมิห้อง (room-temperature ionic liquid) เป็นตัวทำละลาย (solvent) (Broder et al., 2007)

ตารางที่ 2.1: ตัวอย่างขั้วไฟฟ้าที่ใช้ในการศึกษาและตรวจวัดด้วยปฏิกริยาไฟฟ้ารีดักชัน (electroreduction) ของไนเตรต (ข้อมูลจาก Ref. (Welch et al., 2005))

ขั้วไฟฟ้า	ขีดจำกัดการตรวจวัด
ขั้วไฟฟ้าทาสีคาร์บอนปรับปรุงด้วยยีสต์	4.1 ไมโครโมลาร์
ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนเพสพิมพ์สกรีนปรับปรุงด้วยยีสต์	5.5 ไมโครโมลาร์
ขั้วไฟฟ้ากราฟไฟต์ปรับปรุงด้วยเซลล์แบคทีเรีย	1.0 ไมโครโมลาร์
ขั้วไฟฟ้าแบบเลือกไอออนปรับปรุงด้วยเมมเบรนพีวีซีและวัสดุแลกเปลี่ยนไอออน bis(bathocuproin)-copper(I) nitrate	1 ไมโครโมลาร์
ขั้วไฟฟ้าแบบเลือกไอออนชนิดทอกลม	240 ไมโครโมลาร์
ขั้วไฟฟ้าแบบเลือกไอออน	8 ไมโครโมลาร์
ขั้วไฟฟ้าปรับปรุงด้วยพอลิเมอร์รีดอกซ์ [Ru(bipy) ₂ poly(4-vinylpyridine) ₁₀ Cl]Cl	5 ไมโครโมลาร์
ขั้วไฟฟ้าทาสีคาร์บอนปรับปรุงด้วยพอลิเมอร์เชื่อมไขว้	0.8 ไมโครโมลาร์
ขั้วไฟฟ้าคอลัมน์อัดด้วยเม็ดทาสีคาร์บอนปรับปรุงโดยการเคลือบด้วยทองแดงและแคดเมียม	2 ไมโครโมลาร์

ตารางที่ 2.2: ตัวอย่างขั้วไฟฟ้าที่มีส่วนประกอบของทองแดง (copper) ที่ใช้ในการศึกษาและตรวจวัดด้วยปฏิกิริยาไฟฟ้ารีดักชัน (electroreduction) ของไนเตรต (ข้อมูลจาก Ref. (Ward-Jones et al., 2005), (Davis et al., 2000a), (Welch et al., 2005) และ (Li et al., 2015))

ขั้วไฟฟ้า	ขีดจำกัดการตรวจวัด
ขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอนชุบด้วยทองแดง	2.8 ไมโครโมลาร์
ขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอน หรือ ขั้วไฟฟ้าทอง หรือ ขั้วไฟฟ้าทองแดง ปรับปรุงด้วยฟิล์มทองแดง	13.9 ไมโครโมลาร์ (ค่าต่ำสุดที่รายงาน)
ขั้วไฟฟ้าฟิล์มบางของเพชรที่โดปด้วยโบรอนปรับปรุงด้วยอนุภาคนาโนทองแดง	1.5 ไมโครโมลาร์
ขั้วไฟฟ้าฟิล์มบางของเพชรที่โดปด้วยโบรอนขนาดเล็กระดับไมครอนชนิดหลายขั้วชุบด้วยทองแดง	0.76 ไมโครโมลาร์
ขั้วไฟฟ้าแพลทินัมขนาดเล็กระดับไมครอนปรับปรุงด้วยคลัสเตอร์นาโนทองแดง	0.1 มิลลิโมลาร์ (ค่าต่ำสุดที่รายงาน)



บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย

3.1 สารเคมี

ตารางที่ 3.1: รายการสารเคมี

สารเคมี	ผู้ผลิต
ผงอลูมินา ขนาด 0.4 และ 3-5 ไมครอน (Al_2O_3)	บริษัทชิกมา-อัลดริช เมืองเซนต์หลุยส์ รัฐ มิสซูรี ประเทศสหรัฐอเมริกา
คอปเปอร์(II)ซัลเฟต แอนไฮไดรรัส (CuSO_4)	-
โซเดียมซัลเฟต (Na_2SO_4)	บริษัทชิกมา-อัลดริช เมืองเซนต์หลุยส์ รัฐ มิสซูรี ประเทศสหรัฐอเมริกา
โพแทสเซียมไนเตรต (KNO_3)	บริษัทชิกมา-อัลดริช เมืองเซนต์หลุยส์ รัฐ มิสซูรี ประเทศสหรัฐอเมริกา
แก๊สไนโตรเจน (N_2)	-
กรดซัลฟิวริกเข้มข้น 98% (H_2SO_4)	-
น้ำปราศจากไอออน (DI water; H_2O)	-

3.2 เครื่องมือ

- เครื่องตรวจวัดทางเคมีไฟฟ้า (PalmSens4) ถูกนำมาใช้ในการศึกษาคุณสมบัติทางเคมีไฟฟ้าและสภาวะที่เหมาะสมสำหรับวิเคราะห์ปริมาณไนเตรตไอออนด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี (cyclic voltammetry) และเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมทรี (square wave voltammetry)
- เครื่องกำเนิดสัญญาณ (Keysight รุ่น 33500B) ถูกนำมาใช้ในการปรับสภาพผิวหน้าขั้วไฟฟ้าด้วยการให้รูปแบบสัญญาณทางไฟฟ้าเป็นคลื่นรูปสี่เหลี่ยม (square-wave electrical pulses)

3.3 ขั้วไฟฟ้า

- ขั้วไฟฟ้าทำงาน – ขั้วไฟฟ้าแผ่นทองแดง (copper-disk electrode) (เส้นผ่านศูนย์กลางขนาด 2 มิลลิเมตร) ที่ถูกฝังอยู่ในแท่งแก้วยึดติดด้วยกาวและเชื่อมต่อด้วยสายทองแดง (copper band)

- ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง – ขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl) (3 M KCl)
- ขั้วไฟฟ้าช่วย – ขั้วไฟฟ้าแพลทินัม (เส้นลวดแพลทินัม)

3.4 การเตรียมขั้วไฟฟ้า

3.4.1 การปรับสภาพผิวหน้าขั้วไฟฟ้าแผ่นทองแดง

- ขั้วไฟฟ้าแผ่นทองแดงถูกนำมาทำความสะอาดโดยการขัดผิวหน้าขั้วไฟฟ้าด้วยกระดาษทราย (เบอร์ 2000) จากนั้นจึงนำมาขัดด้วยผงอลูมินาผสมน้ำ ขนาด 0.4 และ 3-5 ไมครอน ตามลำดับ ขั้วไฟฟ้าแผ่นทองแดงที่ขัดเรียบร้อยแล้วจะถูกนำมาล้างทำความสะอาดด้วยน้ำปราศจากไอออนก่อนนำไปปรับสภาพผิวหน้าขั้วไฟฟ้าในขั้นตอนต่อไป
- ขั้วไฟฟ้าแผ่นทองแดงถูกนำมาจุ่มลงไปในการละลายโซเดียมซัลเฟตเข้มข้น 0.1 โมลาร์ พีเอช 2.0 (ค่าพีเอชของสารละลายถูกปรับด้วยกรดซัลฟิวริก) ปริมาตร 5 มิลลิลิตร
- ออกซิเจนในสารละลายถูกกำจัด (deoxygenation) ด้วยการผ่านแก๊สไนโตรเจนเข้าสู่สารละลายเป็นระยะเวลา 15 นาที
- ขั้วไฟฟ้าแผ่นทองแดงจะถูกนำมาปรับสภาพผิวหน้าขั้วไฟฟ้าทุกครั้งก่อนทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโวลแทมเมตรีแต่ละครั้ง โดยขั้นตอนการปรับสภาพผิวหน้าขั้วไฟฟ้าแผ่นทองแดงจะเริ่มจากการให้ศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ +0.5 โวลต์ (เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง Ag/AgCl) แก่ขั้วไฟฟ้าแผ่นทองแดง เมื่อได้รับศักย์ไฟฟ้างกล่าว อะตอมทองแดงของขั้วไฟฟ้าแผ่นทองแดงจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเปลี่ยนไปอยู่ในรูปของไอออนที่ละลายอยู่ในสารละลาย (dissolution) จากนั้นทำการให้ศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ -0.1 โวลต์ (เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง Ag/AgCl) แก่ขั้วไฟฟ้าแผ่นทองแดง ทองแดงที่อยู่ในรูปของไอออนในสารละลายจะเกิดปฏิกิริยารีดักชันบริเวณผิวหน้าขั้วไฟฟ้าและเปลี่ยนไปอยู่ในรูปของโลหะทองแดงเคลือบอยู่บนผิวหน้าขั้วไฟฟ้าแผ่นทองแดง (redeposition) การให้ศักย์ไฟฟ้าแก่ขั้วไฟฟ้าทำงานสำหรับปรับสภาพผิวหน้าขั้วไฟฟ้าจะถูกกำหนดด้วยรูปแบบสัญญาณทางไฟฟ้าเป็นคลื่นรูปสี่เหลี่ยม (square-wave electrical pulses) จากศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ +0.5 ถึง -0.1 โวลต์ (เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง Ag/AgCl) โดยใช้เครื่องกำเนิดสัญญาณ (functional generator)

ตารางที่ 3.2: พารามิเตอร์ที่เหมาะสมของเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมรี

พารามิเตอร์ (parameter)	สภาวะที่เหมาะสม
ความถี่ (frequency)	1 เฮิรตซ์
อัตราร้อยละของคลื่นตล (duty cycle)	85% : 15% (ออกซิไดซ์ 60 วินาที : รีดิวซ์ 10 วินาที)
ระยะเวลา (duration times)	ออกซิเดชัน 60 วินาที : รีดักชัน 10 วินาที (รวม 70 วินาที)
ช่วงศักย์ไฟฟ้า (potential range)	+0.5 โวลต์ ถึง -0.1 โวลต์

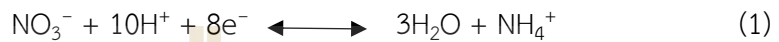


บทที่ 4 ผลการวิจัย

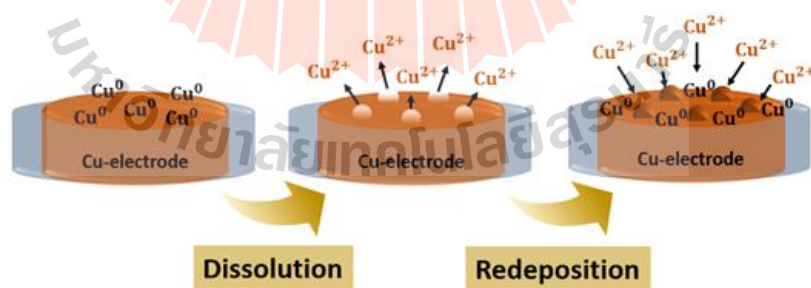
4.1 การศึกษาปฏิกิริยาไฟฟ้ารีดักชันของไนเตรตด้วยขั้วไฟฟ้าทองแดง

4.1.1 การวิเคราะห์ปริมาณไนเตรตด้วยขั้วไฟฟ้าแผ่นทองแดงด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี

จากศึกษาค้นคว้างานวิจัยที่ผ่านมา (Chalmers et al., 1979; Paixao et al., 2007; Pletcher, 1979) แสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยารีดักชันของไนเตรตสามารถเกิดขึ้นได้ดีมากยิ่งขึ้นบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้าทองแดงที่ถูกปรับสภาพผิวหน้า (fresh copper electrode surface) ซึ่งสอดคล้องกับสมการ (1):



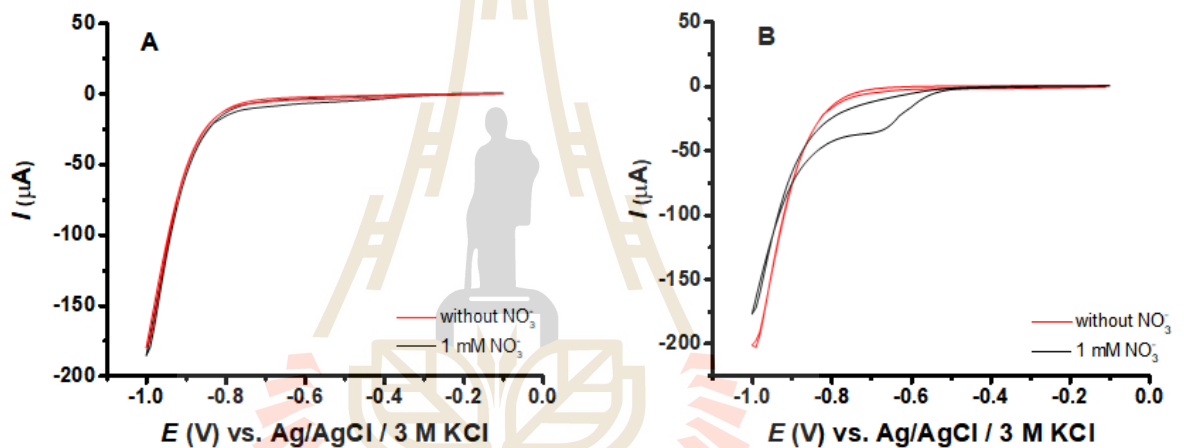
วิธีการปรับสภาพผิวหน้าขั้วไฟฟ้าทองแดงอาศัยการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของผิวโลหะทองแดงชั้นนอกให้เปลี่ยนไปอยู่ในรูปของไอออนที่ละลายออกสู่สารละลาย (dissolution) จากนั้นไอออนเหล่านี้จะถูกรีดิวซ์กลับไปเป็นโลหะทองแดงเคลือบอยู่บนผิวหน้าขั้วไฟฟ้าทองแดง (redeposition) ในลำดับถัดไป กระบวนการปรับสภาพผิวหน้าขั้วไฟฟ้าทองแดงด้วยวิธีการทางเคมีไฟฟ้าสามารถแสดงได้ดังภาพที่ 4.1 กระบวนการ dissolution และ redeposition ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของไนเตรต เนื่องจากทองแดงที่สัมผัสกับอากาศจะทำปฏิกิริยากับออกซิเจนในอากาศทำให้พื้นผิวของขั้วไฟฟ้า (ทั้งหมดหรือบางส่วน) อยู่ในรูปของ copper oxides ซึ่งไม่สามารถทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยารีดักชันของไนเตรตได้ กระบวนการ dissolution และ redeposition จะทำให้พื้นผิวของขั้วไฟฟ้าอยู่ในรูปของโลหะทองแดงที่พร้อมสำหรับการตรวจวัดไนเตรต



ภาพที่ 4.1 กระบวนการปรับสภาพผิวหน้าขั้วไฟฟ้าทองแดงด้วยวิธีการทางเคมีไฟฟ้า

งานวิจัยนี้ได้พัฒนาวิธีการปรับสภาพผิวหน้าขั้วไฟฟ้าทองแดงด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมทรีเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้ารีดักชันของไนเตรตไอออน เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรีถูกนำมาใช้ในการศึกษาปฏิกิริยารีดักชันของไนเตรตไอออนด้วยขั้วไฟฟ้าแผ่นทองแดงเปลี่ยนในสถานะที่มีแก๊สออกซิเจน (ภาพที่ 4.2A) และปราศจากแก๊สออกซิเจน (ภาพที่ 4.2B) ละลายอยู่ใน

สารละลาย เส้นสีแดงแทนสารละลายแบลنگค์ (blank solution) ซึ่งเป็นสารละลายโซเดียมซัลเฟตเข้มข้น 0.1 โมลาร์ (พีเอช 2.0) และเส้นสีดำแทนสารละลายโซเดียมซัลเฟตเข้มข้น 0.1 โมลาร์ (พีเอช 2.0) ที่มีไนเตรตไอออนเข้มข้นอยู่เท่ากับ 1 มิลลิโมลาร์ จากผลการทดลองจะเห็นได้ว่าการทดสอบขั้วไฟฟ้าแผ่นทองแดงเปลือยในสภาวะที่มีแก๊สออกซิเจนละลายอยู่ในสารละลายจะไม่ปรากฏพีคที่ศักย์ของไนเตรตไอออน ในขณะที่พีคที่ศักย์ของไนเตรตไอออนจะปรากฏขึ้นในสภาวะที่ปราศจากแก๊สออกซิเจนละลายอยู่ในสารละลาย ถึงแม้ว่าปฏิกิริยารีดักชันของไนเตรตไอออนจะเกิดขึ้นที่ตำแหน่งศักย์ไฟฟ้าที่มีค่าเป็นลบมากกว่าเมื่อเทียบกับตำแหน่งศักย์ไฟฟ้าของการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของแก๊สออกซิเจน แก๊สออกซิเจนที่ละลายอยู่ในสารละลายกลับส่งผลกระทบต่อระดับความไวในการวิเคราะห์ปริมาณไนเตรตไอออน (Luo et al., 2013) ดังนั้นการกำจัดออกซิเจนที่ละลายอยู่ในสารละลายจึงเป็นสิ่งจำเป็นในการศึกษาการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของไนเตรตไอออน

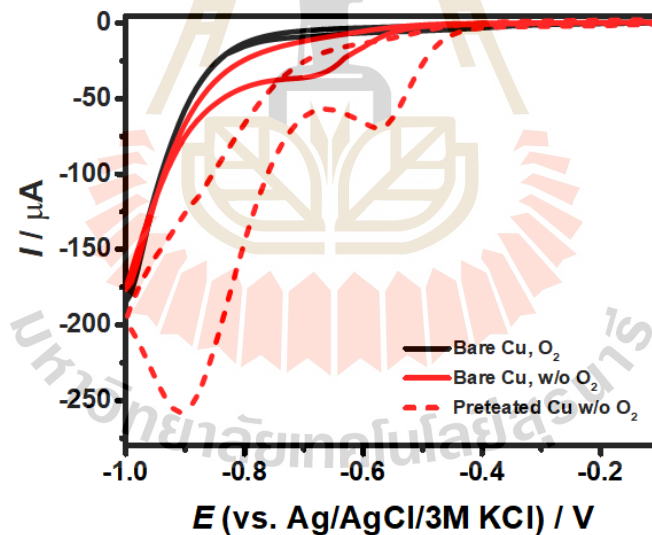


ภาพที่ 4.2 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมแสดงผลของแก๊สออกซิเจนต่อปฏิกิริยารีดักชันของไนเตรตที่ขั้วไฟฟ้าทองแดงที่ไม่ได้ถูกปรับสภาพผิวหน้า: ทดสอบในสารละลายโซเดียมซัลเฟตเข้มข้น 0.1 โมลาร์ พีเอช 2.0 (เส้นสีแดง) และสารละลายโซเดียมซัลเฟตเข้มข้น 0.1 โมลาร์ พีเอช 2.0 ที่มีไนเตรตไอออนเข้มข้นอยู่เท่ากับ 1 มิลลิโมลาร์ (เส้นสีดำ) ในสภาวะที่มีแก๊สออกซิเจน (A) และปราศจากแก๊สออกซิเจน (B) ละลายอยู่ในสารละลาย โดยทำการให้ศักย์ไฟฟ้าจาก 0.1 ถึง -1.0 โวลต์ เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ณ อัตราการสแกนเท่ากับ 50 มิลลิโวลต์ต่อวินาที

เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรีถูกนำมาใช้ในการศึกษาผลของการปรับสภาพผิวหน้าขั้วไฟฟ้า การปรับสภาพผิวหน้าขั้วไฟฟ้าอาศัยกระบวนการการเปลี่ยนรูปของโลหะที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าไปเป็นไอออนของโลหะละลายออกสู่สารละลาย (dissolution) และการเปลี่ยนรูปของไอออนของโลหะที่ละลายอยู่ในสารละลายกลับมาเป็นโลหะเคลือบอยู่บนผิวหน้าขั้วไฟฟ้า (redeposition) ดังที่ได้กล่าวไปแล้วก่อนหน้านี้ ภาพที่ 4.3 แสดงไซคลิกโวลแทมโมแกรมของขั้วไฟฟ้าแผ่นทองแดงที่ไม่ได้ถูกปรับ

สภาพผิวหน้าและขั้วไฟฟ้าแผ่นทองแดงที่ถูกปรับสภาพผิวหน้าทดสอบในสารละลายโซเดียมซัลเฟตเข้มข้น 0.1 โมลาร์ พีเอช 2.0 ที่มีไนเตรตไอออนเข้มข้นอยู่เท่ากับ 1 มิลลิโมลาร์

จากผลการทดลองจะเห็นได้ว่าไม่พบพีกรีดักชันของไนเตรตในสภาวะที่มีออกซิเจนละลายอยู่ในสารละลาย พีกรีดักชันของไนเตรตปรากฏขึ้นที่ขั้วไฟฟ้าแผ่นทองแดงในสภาวะที่ปราศจากแก๊สออกซิเจน โดยที่พีกรีดักชันของไนเตรตที่เกิดขึ้นที่ขั้วไฟฟ้าแผ่นทองแดงที่ถูกปรับสภาพผิวหน้า (I_{p1} (ที่ -0.57 V) = -69.9 μ A และ I_{p2} (ที่ -0.90 V) = -258.4 μ A) สูงกว่าที่ขั้วไฟฟ้าแผ่นทองแดงที่ไม่ได้ถูกปรับสภาพผิวหน้า (I_p (ที่ -0.69 V) = -35.9 μ A) นอกจากนี้พีกรีดักชันของไนเตรตไอออนที่ขั้วไฟฟ้าแผ่นทองแดงที่ถูกปรับสภาพผิวเกิดขึ้นที่ตำแหน่งศักย์ไฟฟ้าที่มีค่าต่ำกว่าเมื่อเทียบกับขั้วไฟฟ้าแผ่นทองแดงที่ไม่ได้ถูกปรับสภาพผิว จึงแสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยารีดักชันของไนเตรตไอออนสามารถเกิดขึ้นได้ดีกว่าเมื่อทำการปรับสภาพผิวหน้าขั้วไฟฟ้าแผ่นทองแดง ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าแผ่นทองแดงที่ถูกปรับสภาพผิวเพิ่มความสามารถในการถ่ายทอดอิเล็กตรอนเข้าสู่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า โดยไนเตรตไอออนสามารถแพร่เข้าสู่บริเวณผิวหน้าขั้วไฟฟ้าที่ถูกปรับสภาพผิวเพื่อเกิดปฏิกิริยารีดักชันได้มากกว่า ดังนั้นการปรับสภาพผิวหน้าขั้วไฟฟ้าแผ่นทองแดงด้วยวิธีการทางเคมีไฟฟ้าจึงมีความสำคัญอย่างยิ่งในงานวิจัยนี้



ภาพที่ 4.3 โวลแทมโกรมแสดงผลของการปรับสภาพผิวหน้าขั้วไฟฟ้าทองแดงต่อปฏิกิริยารีดักชันของไนเตรต: ขั้วไฟฟ้าแผ่นทองแดงที่ไม่ได้ถูกปรับสภาพผิวหน้าในสภาวะที่มีแก๊สออกซิเจน (เส้นทึบสีดำ) ขั้วไฟฟ้าแผ่นทองแดงที่ไม่ได้ถูกปรับสภาพผิวหน้าในสภาวะที่ปราศจากแก๊สออกซิเจน (เส้นทึบสีแดง) และขั้วไฟฟ้าแผ่นทองแดงที่ถูกปรับสภาพผิวหน้าในสภาวะที่ปราศจากแก๊สออกซิเจน (เส้นประสีแดง) ที่ถูกนำมาทดสอบในสารละลายโซเดียมซัลเฟตเข้มข้น 0.1 โมลาร์ พีเอช 2.0 ที่มีไนเตรตไอออนเข้มข้นอยู่เท่ากับ 1 มิลลิโมลาร์ อัตราการสแกนเท่ากับ 50 มิลลิโวลต์ต่อวินาที

4.1.2 การศึกษาพารามิเตอร์ที่เหมาะสมในการปรับสภาพผิวหน้าขั้วไฟฟ้าแผ่นทองแดงด้วยวิธีการทางเคมีไฟฟ้า

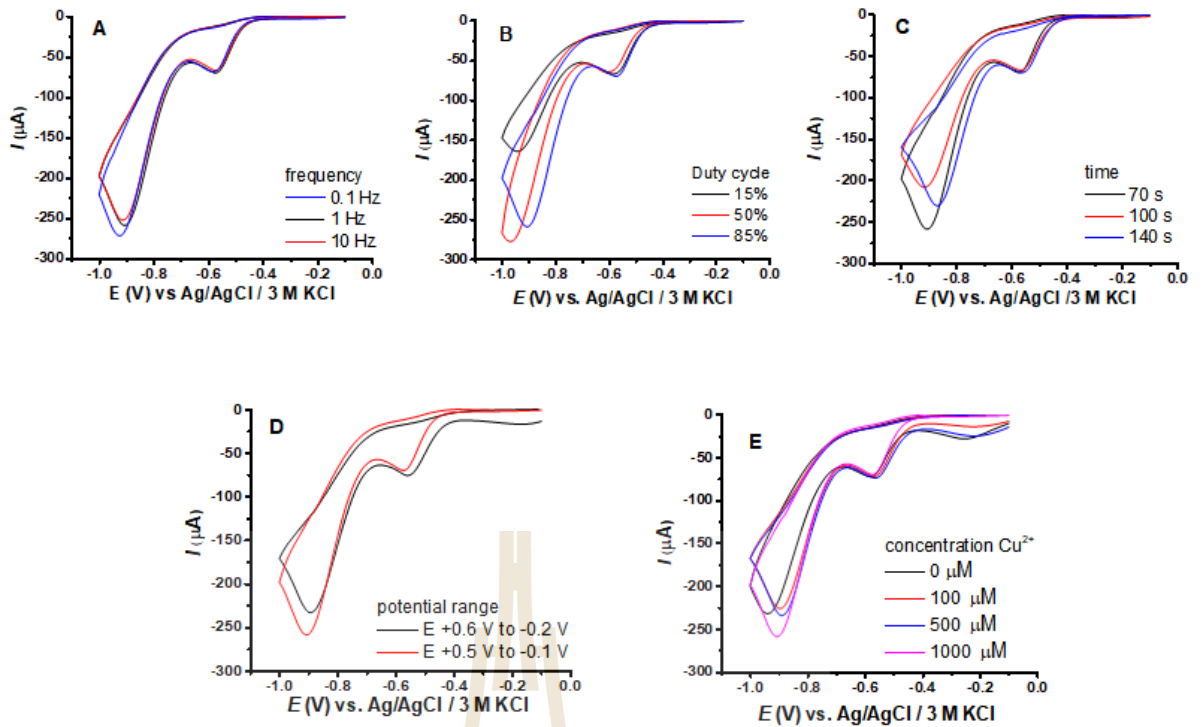
รูปแบบสัญญาณสแควร์เวฟถูกนำมาใช้อย่างแพร่หลายในวงจรอิเล็กทรอนิกส์และไมโครอิเล็กทรอนิกส์เพื่อใช้เป็นสัญญาณนาฬิกาและสัญญาณควบคุมเวลาเพราะรูปแบบสัญญาณดังกล่าวมีความสมมาตรเท่ากันและช่วงของรูปแบบสัญญาณหนึ่งช่วงที่เปลี่ยนแปลงถึงแต่ละครึ่งรอบของสัญญาณ วงจรดิจิตอลเกือบทั้งหมดใช้รูปแบบสัญญาณสแควร์เวฟทั้งอินพุตเกตและเอาต์พุตเกต (input and output gates) เนื่องจากความถี่ คือ จำนวนรอบของคลื่นสัญญาณที่เคลื่อนที่ได้ในหนึ่งหน่วยเวลา เราจึงสามารถกำหนดความถี่ของรูปแบบสัญญาณสแควร์เวฟเพื่อเพิ่มระดับความไวในการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้ารีดักชันของไนเตรตไอออนได้ จากรูปที่ 4.4A มีการเปลี่ยนแปลงความถี่ของรูปแบบสัญญาณสแควร์เวฟโวลแทมเมตรีจาก 0.1 – 10 เฮิรตซ์ ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าความถี่ที่เพิ่มขึ้นไม่ส่งผลต่อพีกรีดักชันของไนเตรตไอออน

รูปแบบสัญญาณไฟฟ้าสแควร์เวฟมีความสมมาตรกันเพราะแต่ละครึ่งรอบของสัญญาณเท่าเทียมกัน ดังนั้นเวลาที่ความกว้างพัลส์ (pulse width) มีค่าเป็นบวก (ออกซิเดชัน) จึงเท่ากับเวลาที่ความกว้างพัลส์มีค่าเป็นลบหรือศูนย์ (รีดักชัน) เมื่อรูปแบบสัญญาณสแควร์เวฟถูกใช้เป็นสัญญาณนาฬิกาในวงจรดิจิตอล เวลาของความกว้างพัลส์ที่มีค่าเป็นบวกถือเป็นอัตราร้อยละของคลื่นดลของหนึ่งช่วงสัญญาณ เวลาที่เป็นบวก (ON) สำหรับรูปแบบสัญญาณสแควร์เวฟจึงมีค่าเท่ากับเวลาที่เป็นลบ (OFF) สำหรับรูปแบบสัญญาณสแควร์เวฟ ดังนั้นอัตราร้อยละของคลื่นดลจึงมีค่าเท่ากับ 50% (ครึ่งหนึ่งของหนึ่งช่วงสัญญาณ) ในงานวิจัยนี้ อัตราร้อยละของคลื่นดลถูกออกแบบให้แตกต่างกันทั้งหมดสามอัตราส่วน อัตราส่วนแรก คือ 15% ของออกซิเดชัน ต่อ 85% ของรีดักชัน อัตราส่วนที่สอง คือ 85% ของออกซิเดชัน ต่อ 15% ของรีดักชัน และอัตราส่วนที่สาม คือ 50% ของออกซิเดชัน ต่อ 50% ของรีดักชัน ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าอัตราร้อยละของคลื่นดลที่เหมาะสมต่อการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้ารีดักชันของไนเตรตไอออน คือ 85% ของออกซิเดชัน ต่อ 15% ของรีดักชัน **เนื่องจากให้พีกรีดักชันที่ศักย์ไฟฟ้าต่ำสุดและให้สัญญาณกระแสไฟฟ้าสูง** ดังแสดงในรูปที่ 4.4B

เมื่อสัญญาณเอาต์พุตของวงจรขยายสัญญาณ (operational amplifier) ถูกกำหนดให้สลับกันระหว่างศักย์ไฟฟ้าอิมิตัวบวก (ออกซิเดชัน) และศักย์ไฟฟ้าอิมิตัวลบ (รีดักชัน) จะทำให้ได้สัญญาณเอาต์พุตที่เป็นรูปแบบสัญญาณสแควร์เวฟ ในทางทฤษฎีนั้น สัญญาณเอาต์พุตจะมีค่าเท่ากับศูนย์หากปราศจากการให้สัญญาณอินพุต จากรูปที่ 4.4C-D แสดงการศึกษาอิทธิพลของเวลาในการปรับสภาพผิวหน้าขั้วไฟฟ้าและช่วงศักย์ไฟฟ้าที่มีต่อการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้ารีดักชันของไนเตรตไอออน

จะเห็นได้ว่าทั้งระยะเวลาในการปรับสภาพผิวหน้าขั้วไฟฟ้าและช่วงศักย์ไฟฟ้าที่ทำให้มีผลน้อยมากต่อการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้ารีดักชันของไนเตรตไอออน

จากการศึกษาวิจัยที่ผ่านมาได้มีการรายงานไว้ว่าผิวหน้าขั้วไฟฟ้าทองแดงที่ถูกปรับสภาพผิวหน้า (fresh copper surfaces) เพิ่มประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยารีดักชันบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้า (Luo *et al.*, (2013)) ในงานวิจัยนี้จึงนำเสนอการพัฒนากระบวนการปรับสภาพผิวหน้าขั้วไฟฟ้าแผ่นทองแดงขึ้นใหม่ด้วยการกระตุ้นขั้วไฟฟ้าแผ่นทองแดงด้วยการเติมไอออนทองแดงเข้าไปเพิ่มเติมในสารละลายทดสอบ ไอออนทองแดงที่ถูกเติมเข้าไปเพิ่มเติมในสารละลายทดสอบนั้นจะมีความเข้มข้นแตกต่างกันตั้งแต่ 0 ถึง 1000 ไมโครโมลาร์ ดังแสดงในรูปที่ 4.4E ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า ไอออนทองแดงที่ถูกเติมเข้าไปในสารละลายทดสอบไม่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้ารีดักชันของไนเตรตไอออน จากผลการทดลองทั้งหมดข้างต้น ทำให้สามารถสรุปค่าพารามิเตอร์ต่าง ๆ ที่เหมาะสมในการปรับสภาพผิวหน้าขั้วไฟฟ้าแผ่นทองแดงด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรีได้ ดังแสดงในตารางที่ 4.1 โดยสภาวะที่เหมาะสม คือ ความถี่เท่ากับ 1 เฮิรตซ์ อัตราร้อยละของคลื่นลดลงเท่ากับ 85% ของออกซิเดชัน ต่อ 15% ของรีดักชัน ระยะเวลาในการปรับสภาพผิวหน้าขั้วไฟฟ้าเท่ากับ 70 วินาที และช่วงศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสม คือ +0.5 โวลต์ ถึง -0.1 โวลต์ เมื่อเปรียบเทียบกับค่าพารามิเตอร์ที่ได้ในงานวิจัยนี้กับค่าพารามิเตอร์อื่น ๆ ที่ได้ถูกรายงานไว้จากงานวิจัยก่อนหน้านี้ (Paczosa-Bator *et al.*, 2014) สันนิษฐานได้ว่าการเปลี่ยนแปลงค่าพารามิเตอร์อื่น ๆ นอกเหนือจากพารามิเตอร์ที่ได้ถูกนำมาศึกษาในงานวิจัยนี้ไม่มีบทบาทหรือผลกระทบสำคัญต่อการศึกษาการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้ารีดักชันของไนเตรตไอออน



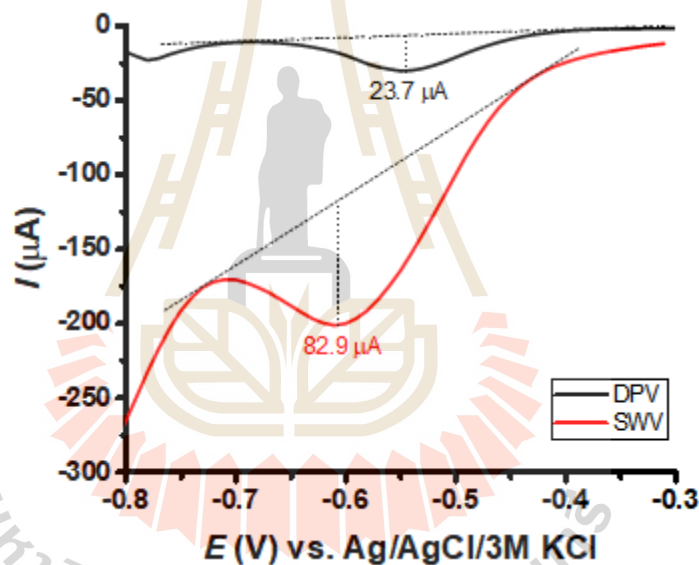
ภาพที่ 4.4 ไชคลิกโวลแทมโมแกรมแสดงผลของพารามิเตอร์ต่าง ๆ ในการปรับสภาพผิวขั้วไฟฟ้าทองแดงต่อปฏิกิริยารีดักชันของไนเตรต: ทดสอบในสารละลายโซเดียมซัลเฟตเข้มข้น 0.1 โมลาร์ พีเอช 2.0 ที่มีไนเตรตไอออนเข้มข้นอยู่เท่ากับ 1 มิลลิโมลาร์ ณ สภาวะต่าง ๆ ที่แตกต่างกัน คือ (A) ความถี่ (B) อัตราร้อยละของคลื่นดล (C) ระยะเวลาในการปรับสภาพผิวหน้าขั้วไฟฟ้า (D) ช่วงศักย์ไฟฟ้า และ (E) ความเข้มข้นของไอออนทองแดงที่เติมลงไปในสารละลาย โดยทำการทดสอบในสารละลายสื่อไฟฟ้าโซเดียมซัลเฟตเข้มข้น 0.1 โมลาร์ (พีเอช 2.0) กำหนดศักย์ไฟฟ้าที่ให้จาก 0.1 ถึง -1.0 โวลต์ เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ณ อัตราการสแกนเท่ากับ 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที

ตารางที่ 4.1: พารามิเตอร์ที่เหมาะสมในการปรับสภาพผิวหน้าขั้วไฟฟ้าด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมรี

พารามิเตอร์	สภาวะที่เหมาะสม
ความถี่	1 เฮิรตซ์
อัตราร้อยละของคลื่นดล	85% : 15% (ออกซิไดซ์ 60 วินาที : รีดิวซ์ 10 วินาที)
ระยะเวลาปรับสภาพผิวหน้าขั้ว	ออกซิเดชัน 60 วินาที : รีดักชัน 10 วินาที (รวม 70 วินาที)
ช่วงศักย์ไฟฟ้า	+0.5 โวลต์ ถึง -0.1 โวลต์

4.2 การวิเคราะห์ปริมาณไนเตรตไอออนด้วยเทคนิคโวลแทมเมทรี

ขั้วไฟฟ้าแผ่นทองแดงที่ถูกปรับสภาพผิวหน้าถูกนำมาทดสอบในสารละลายโซเดียมซัลเฟตเข้มข้น 0.1 โมลาร์ พีเอช 2.0 ที่มีไนเตรตไอออนเข้มข้นอยู่เท่ากับ 1 มิลลิโมลาร์ ด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมทรีและเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมทรี ณ สภาวะที่เหมาะสม เพื่อศึกษาว่าเทคนิคใดมีระดับความไว มีความละเอียด และมีความเหมาะสมต่อการวิเคราะห์ปริมาณไนเตรตไอออน จากผลการทดลองแสดงดังภาพที่ 4.5 พบว่าความสูงของพีกรีดักชันของไนเตรตไอออนที่ได้จากสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมมีค่าเท่ากับ 3.5 เท่าของความสูงของพีกรีดักชันของไนเตรตไอออนที่ได้จากดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมโมแกรม ตำแหน่งศักย์ไฟฟ้าของพีกรีดักชันที่ได้จากสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมและดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมโมแกรมมีค่าเท่ากับ -0.60 โวลต์ และ -0.55 โวลต์ ตามลำดับ

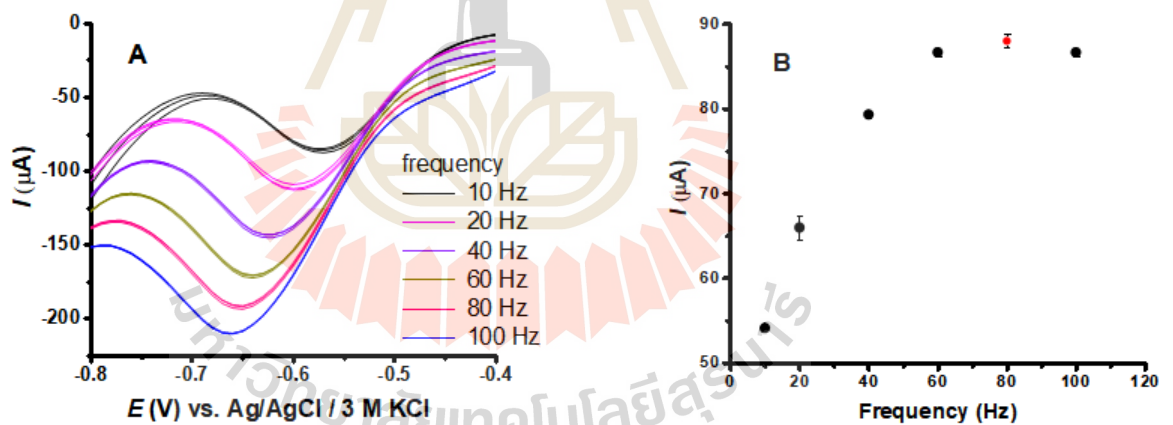


ภาพที่ 4.5 ดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมโมแกรมและสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของปฏิกิริยารีดักชันของไนเตรตที่ขั้วไฟฟ้าทองแดงที่ถูกปรับสภาพผิวหน้า: ทดสอบในสารละลายโซเดียมซัลเฟตเข้มข้น 0.1 โมลาร์ พีเอช 2.0 ที่มีไนเตรตไอออนเข้มข้นอยู่เท่ากับ 1 มิลลิโมลาร์ ในสภาวะที่ปราศจากแก๊สออกซิเจนละลายอยู่ในสารละลาย โดยให้ศักย์ไฟฟ้าจาก -0.3 ถึง -0.8 โวลต์ (DPV: $E_{\text{step}} = 0.01$ V, $E_{\text{pulse}} = 0.05$ V, $t_{\text{pulse}} = 0.05$ s, scan rate = 18 mV/s. SWV: $E_{\text{step}} = 0.01$ V, amplitude = 0.05 V, frequency = 10 Hz)

4.3 การวิเคราะห์ปริมาณไนเตรตไอออนด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี

จากผลการทดลองในหัวข้อ 4.2 เทคนิคสแควร์เวฟถูกนำมาใช้ในการวิเคราะห์ปริมาณไนเตรตไอออน เพราะเทคนิคนี้ลดการรบกวนจากกระแสพื้นได้อย่างมีประสิทธิภาพมากกว่าเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีและเทคนิควิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้าอื่น ๆ ด้วยเหตุนี้ เทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรีจึงถูกเลือกนำมาใช้แทนเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีเมื่อต้องการทำการวิเคราะห์ปริมาณสารตัวอย่างที่มีความเข้มข้นต่ำในระดับนาโนโมลาร์

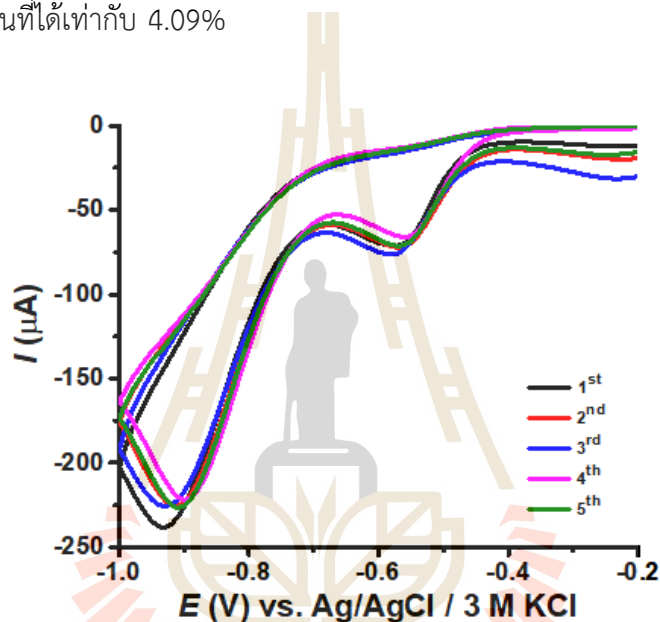
จากการศึกษาผลของความถี่ในช่วง 10 ถึง 100 เฮิร์ตซ์ ต่อการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้ารีดักชันของไนเตรตไอออนดังแสดงในรูปที่ 4.6A จะเห็นได้ว่ากระแสฟิรด์ักชันเพิ่มสูงขึ้นเมื่อความถี่เพิ่มสูงขึ้นไปจนถึง 80 เฮิร์ตซ์ ซึ่งเป็นผลมาจากการปรับสภาพผิวหน้าขั้วไฟฟ้าแผ่นทองแดง นอกจากนี้ จะเห็นได้ว่าตำแหน่งศักย์ไฟฟ้ารีดักชันของไนเตรตไอออนเปลี่ยนแปลงไปในทิศทางที่เป็นลบมากขึ้นเมื่อความถี่เพิ่มขึ้นเนื่องจากการปรับสภาพผิวหน้าขั้วไฟฟ้าแผ่นทองแดง เมื่อนำกระแสฟิรด์ักชันมาพล็อตกับความถี่ดังรูปที่ 4.6B จะพบว่ากระแสฟิรด์ักชันของไนเตรตไอออนจะมีค่าสูงที่สุดเมื่อความถี่มีค่าเท่ากับ 80 เฮิร์ตซ์



ภาพที่ 4.6 ผลของความถี่ต่อสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของปฏิกิริยารีดักชันของไนเตรตที่ขั้วไฟฟ้าทองแดงที่ถูกปรับสภาพผิวหน้า: (A) สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของขั้วไฟฟ้าทองแดงที่ถูกปรับปรุงสภาพผิวหน้าที่ถูกนำมาทดสอบในสารละลายโซเดียมซัลเฟตเข้มข้น 0.1 โมลาร์ พีเอช 2.0 ที่มีไนเตรตไอออนเข้มข้นอยู่เท่ากับ 1 มิลลิโมลาร์ ในสภาวะที่ปราศจากแก๊สออกซิเจนละลายอยู่ในสารละลาย โดยมีการกำหนดค่าความถี่ที่แตกต่างกันอยู่ในช่วง 10 ถึง 100 เฮิร์ตซ์ และ (B) ความสัมพันธ์ระหว่างกระแสและความถี่

4.4 ความสามารถในการวัดซ้ำของขั้วไฟฟ้าสำหรับวิเคราะห์ปริมาณไนเตรตไอออน

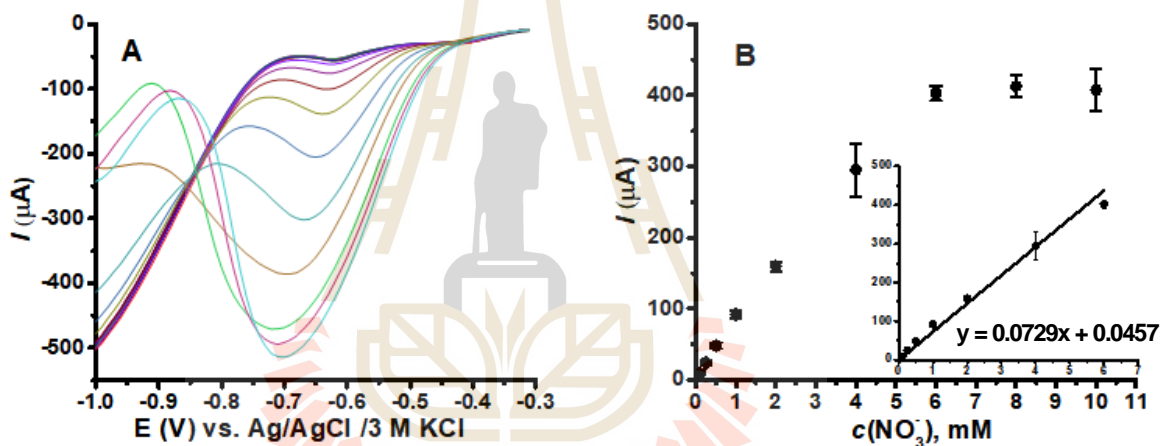
ความสามารถในการวัดซ้ำของขั้วไฟฟ้าถือเป็นคุณสมบัติที่สำคัญในการวิเคราะห์ปริมาณไนเตรตไอออน ในงานวิจัยนี้ ขั้วไฟฟ้าแผ่นทองแดงที่ถูกปรับสภาพผิวหน้าได้ถูกนำมาทดสอบในสารละลายโซเดียมซัลเฟตเข้มข้น 0.1 โมลาร์ พีเอช 2.0 ที่มีไนเตรตไอออนเข้มข้นอยู่เท่ากับ 1 มิลลิโมลาร์ ในสถานะที่ปราศจากแก๊สออกซิเจนละลายอยู่ในสารละลาย โดยทำการวัดซ้ำอย่างต่อเนื่อง 5 ครั้ง ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี จากผลการทดลองที่ได้ในภาพที่ 4.7 แสดงให้เห็นว่าขั้วไฟฟ้าแผ่นทองแดงที่ถูกปรับสภาพผิวหน้ามีความสามารถในการวัดซ้ำที่ดีเยี่ยม โดยมีค่าร้อยละส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (%Relative Standard Deviation; %RSD) ของค่ากระแสฟิกรีดักชันของไนเตรตไอออนที่ได้เท่ากับ 4.09%



ภาพที่ 4.7 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมแสดงความสามารถในการวัดซ้ำของขั้วไฟฟ้าทองแดงที่ถูกปรับสภาพผิวหน้าสำหรับวิเคราะห์ปริมาณไนเตรตไอออน: ทดสอบในสารละลายโซเดียมซัลเฟตเข้มข้น 0.1 โมลาร์ พีเอช 2.0 ที่มีไนเตรตไอออนเข้มข้นอยู่เท่ากับ 1 มิลลิโมลาร์ ในสถานะที่ปราศจากแก๊สออกซิเจนละลายอยู่ในสารละลาย โดยทำการวัดซ้ำอย่างต่อเนื่อง 5 ครั้ง ช่วงศักย์ไฟฟ้าที่ให้ คือ -0.2 ถึง -1.0 โวลต์ เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ณ อัตราการสแกนเท่ากับ 50 มิลลิโวลต์ต่อวินาที

4.5 การวิเคราะห์ปริมาณไนเตรตไอออน

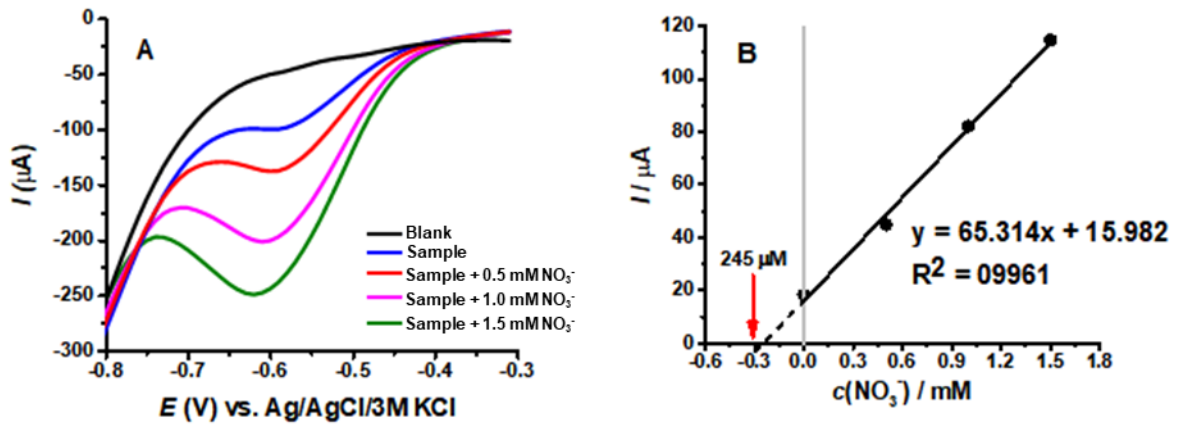
ขั้วไฟฟ้าแผ่นทองแดงที่ถูกปรับสภาพผิวหน้าถูกนำมาทดสอบในสารละลายโซเดียมซัลเฟตเข้มข้น 0.1 โมลาร์ พีเอช 2.0 ที่มีไนเตรตไอออนเข้มข้นอยู่ในช่วง 1 ไมโครโมลาร์ ถึง 10 มิลลิโมลาร์ ในสภาวะที่ปราศจากแก๊สออกซิเจนละลายอยู่ในสารละลาย ด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมทรี โดยให้ศักย์ไฟฟ้าจาก -0.3 ถึง -1.0 โวลต์ จากผลการทดลองในภาพที่ 4.8A กระแสฟิร็อกซ์เพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของไนเตรตไอออนเพิ่มขึ้น เมื่อพล็อตกราฟความสัมพันธ์ระหว่างกระแสฟิร็อกซ์กับความเข้มข้นของไนเตรตไอออนดังภาพที่ 4.8B พบว่ากระแสฟิร็อกซ์ที่ได้จากขั้วไฟฟ้าแผ่นทองแดงที่ถูกปรับสภาพผิวหน้ามีความสัมพันธ์เชิงเส้นตรงต่อความเข้มข้นของไนเตรตไอออนที่เพิ่มสูงขึ้นจาก 1 ไมโครโมลาร์ ถึง 6 มิลลิโมลาร์ ชัดจำกัดการตรวจวัดปริมาณไนเตรตไอออนของขั้วไฟฟ้าแผ่นทองแดงที่ถูกปรับสภาพผิวหน้ามีค่าเท่ากับ 1 ไมโครโมลาร์ ($3S_V/m$)



ภาพที่ 4.8 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของสารละลายไนเตรตที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ที่ขั้วไฟฟ้าทองแดงที่ถูกปรับสภาพผิวหน้า: (A) ทดสอบในสารละลายโซเดียมซัลเฟตเข้มข้น 0.1 โมลาร์ พีเอช 2.0 ที่มีไนเตรตไอออนเข้มข้นอยู่ในช่วง 1 ไมโครโมลาร์ ถึง 10 มิลลิโมลาร์ ในสภาวะที่ปราศจากแก๊สออกซิเจนละลายอยู่ในสารละลาย โดยให้ศักย์ไฟฟ้าจาก -0.3 ถึง -1.0 โวลต์ เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (B) ความสัมพันธ์ระหว่างกระแสฟิร็อกซ์ที่คำนวณได้จากการทดสอบขั้วไฟฟ้าทำงานทั้งหมด 3 ชั่วโมงกับความเข้มข้นของไนเตรตไอออน กราฟที่แทรกอยู่ด้านในแสดงความสัมพันธ์ของกราฟมาตรฐานในส่วนที่มีความเป็นเส้นตรงระหว่างกระแสฟิร็อกซ์กับความเข้มข้นของไนเตรตไอออน (I_p (μA) = $0.0729 c(\text{NO}_3^-)$ (mM) + 0.0457)

4.6 การวิเคราะห์ปริมาณไนเตรตไอออนในตัวอย่างจำลอง

ขี้ไฟฟ้าแผ่นทองแดงที่ถูกปรับสภาพผิวหน้าด้วยวิธีการทางเคมีไฟฟ้าถูกนำมาทดสอบหาปริมาณไนเตรตไอออนในสารละลายตัวอย่างจำลองที่มีความเข้มข้นของไนเตรตไอออนอยู่เท่ากับ 250 ไมโครโมลาร์ เพื่อตรวจสอบความถูกต้องในการวิเคราะห์ปริมาณไนเตรตไอออนของวิธีที่พัฒนาขึ้นด้วยวิธีการเติมสารมาตรฐาน (standard addition method) โดยรายงานผลการตรวจสอบความถูกต้องในรูปแบบของค่าอัตราการกลับคืน (recovery rate) ค่าอัตราการกลับคืนสามารถคำนวณได้จากความเข้มข้นของไนเตรตไอออนที่ตรวจวัดได้ในแต่ละครั้ง (รวมทั้งหมด 3 ครั้ง) จากวิธีการเติมสารมาตรฐานลงไปในการละลายโซเดียมซัลเฟต เข้มข้น 0.1 โมลาร์ (พีเอช 2.0) เทียบกับปริมาณไนเตรตไอออนในสารละลายตัวอย่างจำลองที่เตรียมขึ้น ซึ่งมีค่าเท่ากับ 250 ไมโครโมลาร์ รูปที่ 4.10A แสดงชุดข้อมูลสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมจำนวนหนึ่งชุดข้อมูลในการวิเคราะห์ปริมาณไนเตรตไอออนในสารละลายตัวอย่างจำลองด้วยขี้ไฟฟ้าแผ่นทองแดงที่ถูกปรับสภาพผิวหน้า จากทั้งหมดสามชุดข้อมูล จะเห็นได้ว่ามีพีกรีดักชันของไนเตรตไอออนปรากฏขึ้นในสารละลายตัวอย่างจำลองที่ไม่มีการเติมสารมาตรฐานไนเตรตไอออน พีกรีดักชันเพิ่มสูงขึ้นเมื่อมีการเติมสารมาตรฐานไนเตรตไอออนลงไป จาก 0.5 ถึง 1.5 มิลลิโมลาร์ เมื่อนำข้อมูลที่ได้จากการทดลองในภาพที่ 4.9A มาพล็อตกราฟความสัมพันธ์ระหว่างกระแสพีกรีดักชันกับความเข้มข้นของสารมาตรฐานไนเตรตไอออนที่เติมลงไปในการละลายตัวอย่างจำลอง จะได้ค่าความเข้มข้นของไนเตรตไอออนที่อยู่ในสารละลายตัวอย่างจำลองเท่ากับ 245 ไมโครโมลาร์ ดังแสดงในภาพที่ 4.9B โดยค่าอัตราร้อยละการคืนกลับ (%recovery) ที่คำนวณได้มีค่าเท่ากับ 98.0% ค่าเฉลี่ยของการวิเคราะห์ปริมาณไนเตรตไอออนทั้งหมด 3 ครั้ง มีค่าเท่ากับ 245 ± 3 ไมโครโมลาร์ (ค่าอัตราการร้อยละการคืนกลับเท่ากับ $98.4 \pm 1.1\%$)



ภาพที่ 4.9 การหาปริมาณไนเตรตไอออนด้วยวิธีการเติมสารมาตรฐานโดยใช้ขั้วไฟฟ้าทองแดงที่ถูกปรับสภาพผิวหน้า: (A) สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของขั้วไฟฟ้าแผ่นทองแดงที่ถูกปรับสภาพผิวหน้าที่ถูกนำมาทดสอบในสารละลายโซเดียมซัลเฟตเข้มข้น 0.1 โมลาร์ (เส้นสีดำ) และสารละลายตัวอย่างจำลอง (เส้นสีน้ำเงิน) ที่ถูกเติมสารมาตรฐานไนเตรตไอออนเข้มข้นเท่ากับ 0.5 (เส้นสีแดง) 1.0 (เส้นสีชมพู) และ 1.5 (เส้นสีเขียว) มิลลิโมลาร์ ตามลำดับ โดยให้ศักย์ไฟฟ้าจาก -0.3 ถึง -1.0 โวลต์ เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (B) ความสัมพันธ์ระหว่างกระแสฟิร็อกซ์ชันกับความเข้มข้นของสารมาตรฐานไนเตรตไอออนที่เติมลงไปในการละลายตัวอย่างจำลอง

บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย อภิปรายผล และข้อเสนอแนะ

สรุปผลการวิจัย

เซนเซอร์ทางเคมีไฟฟ้าสำหรับตรวจวัดปริมาณไนเตรตในตัวอย่างน้ำได้ถูกพัฒนาขึ้นโดยการปรับปรุงสภาพผิวหน้าขั้วไฟฟ้าแผ่นทองแดงด้วยวิธีทางเคมีไฟฟ้า ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าทองแดงถูกปรับสภาพด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมทรี โดยอาศัยการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของผิวโลหะทองแดงชั้นนอกให้เปลี่ยนไปอยู่ในรูปของไอออนที่ละลายออกสู่สารละลาย (dissolution) จากนั้นไอออนเหล่านี้จะถูกรีดิวซ์กลับไปเป็นโลหะทองแดงเคลือบอยู่บนผิวหน้าขั้วไฟฟ้าทองแดง (redeposition) จากผลการทดสอบปฏิกิริยาไฟฟ้ารีดักชันของไนเตรตที่ขั้วไฟฟ้าทองแดงที่ไม่ถูกปรับสภาพผิวหน้าและขั้วไฟฟ้าทองแดงที่ถูกปรับสภาพผิวหน้าด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี พบว่าพีกรีดักชันของไนเตรตไอออนจะปรากฏขึ้นอย่างชัดเจนที่ขั้วไฟฟ้าทั้งสองในสถานะที่ปราศจากแก๊สออกซิเจนละลายอยู่ในสารละลายทดสอบ อย่างไรก็ตาม ขั้วไฟฟ้าทองแดงที่ถูกปรับสภาพผิวหน้าจะมีคุณสมบัติการเร่งปฏิกิริยาทางไฟฟ้าที่ดีกว่า จึงช่วยส่งเสริมให้ปฏิกิริยาไฟฟ้ารีดักชันของไนเตรตเกิดขึ้นได้ดียิ่งกว่า จากการศึกษาพารามิเตอร์ที่สำคัญของเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมทรีที่มีผลต่อการปรับสภาพผิวหน้าขั้วไฟฟ้าแผ่นทองแดง พบว่าสถานะที่เหมาะสมที่ทำให้ขั้วไฟฟ้าแผ่นทองแดงมีประสิทธิภาพสูงสุดในการเร่งปฏิกิริยาทางไฟฟ้าของการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้ารีดักชันของไนเตรต คือ ความถี่ เท่ากับ 1 เฮิรตซ์ อัตราร้อยละของคลื่นดล เท่ากับ 85% ของออกซิเดชัน ต่อ 15% ของรีดักชัน ระยะเวลาในการปรับสภาพขั้วไฟฟ้า เท่ากับ 70 วินาที และช่วงศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสม เท่ากับ +0.5 ถึง -0.1 โวลท์ (เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิงซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์) เมื่อนำขั้วไฟฟ้าทองแดงที่ถูกปรับสภาพผิวหน้า ณ สถานะที่เหมาะสม มาทำการทดสอบปฏิกิริยาไฟฟ้ารีดักชันของไนเตรตด้วยเทคนิคดิฟเฟอร์เรนเชียลพัลส์โวลแทมเมทรีและเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมทรี พบว่าการใช้เทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมทรีจะให้ค่าสัญญาณกระแสพีกรีดักชันของไนเตรตสูงกว่าการทดสอบด้วยเทคนิคดิฟเฟอร์เรนเชียลพัลส์โวลแทมเมทรี 3.5 เท่า ดังนั้น เทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมทรีจึงมีความเหมาะสมในการนำไปประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์ปริมาณไนเตรตในตัวอย่างน้ำจำลอง จากการศึกษาความสามารถในการวัดซ้ำของขั้วไฟฟ้าทองแดงที่ถูกปรับสภาพผิวหน้าด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี พบว่าขั้วไฟฟ้าที่ปรับปรุงขึ้นมีความสามารถในการวัดซ้ำที่ดีเยี่ยมจากค่าร้อยละส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ที่คำนวณได้ เท่ากับ 4.09% เมื่อนำขั้วไฟฟ้างกล่าวมาศึกษาความเป็นเส้นตรงด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมทรี พบว่าขั้วไฟฟ้าแผ่นทองแดงที่ถูกปรับสภาพผิวหน้ามีความเป็นเส้นตรงกว้างจากความเข้มข้นของไนเตรตตั้งแต่ 0.001 ถึง 6 มิลลิโมลาร์ มีระดับความไวสูง (72.9 $\mu\text{A}/\mu\text{M}$) และมีค่าขีดจำกัดการตรวจวัดต่ำเท่ากับ 0.001 มิลลิโมลาร์ เมื่อนำไนเตรตเซนเซอร์ที่

พัฒนาขึ้นมาประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์ปริมาณไนเตรตในตัวอย่างน้ำจาลองที่เตรียมขึ้นด้วยวิธีการเติมสารมาตรฐาน พบว่ามีค่าอัตราร้อยละการคืนกลับเฉลี่ยที่คำนวณได้เท่ากับ $98.4 \pm 1.1\%$ จากผลการวิเคราะห์ดังกล่าว แสดงให้เห็นว่าวิธีที่พัฒนาขึ้นในงานวิจัยนี้มีความแม่นยำ มีความไวในการวิเคราะห์สูง และสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในตัวอย่างน้ำจาลองได้

อภิปรายผล

จากการพัฒนาเซนเซอร์ทางเคมีไฟฟ้าสำหรับตรวจวัดปริมาณไนเตรตในน้ำตัวอย่าง สามารถอภิปรายผลการวิจัยได้ ดังนี้

การปรับปรุงผิวหน้าขั้วไฟฟ้าทองแดงให้ได้ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าทองแดงใหม่ (fresh copper electrode surface) ที่มีประสิทธิภาพในการถ่ายเทอิเล็กตรอนเข้าสู่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าเพิ่มมากขึ้น โดยไนเตรตไอออนสามารถแพร่เข้าสู่บริเวณผิวหน้าขั้วไฟฟ้าที่ถูกปรับสภาพผิวเพื่อเกิดปฏิกิริยารีดักชันได้มากขึ้น ดังนั้นคุณสมบัติการเร่งปฏิกิริยาทางไฟฟ้าที่ดีขึ้นของขั้วไฟฟ้าแผ่นทองแดงที่ถูกปรับสภาพผิวหน้า จึงช่วยส่งเสริมปฏิกิริยาไฟฟ้ารีดักชันของไนเตรต

ปฏิกิริยาไฟฟ้ารีดักชันของไนเตรตบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้าทองแดงทั้งที่ยังไม่ถูกปรับสภาพผิวหน้า และถูกปรับสภาพผิวหน้าเรียบร้อยแล้ว จะเกิดขึ้นได้ในสภาวะที่ปราศจากแก๊สออกซิเจนละลายอยู่ในสารละลายทดสอบ เนื่องจากในสภาวะที่มีแก๊สออกซิเจนละลายอยู่ในสารละลายทดสอบ จะมีการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของแก๊สออกซิเจนที่สามารถขัดขวางการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้ารีดักชันของไนเตรตไอออนได้ จึงส่งผลกระทบต่อระดับความไวในการวิเคราะห์ปริมาณไนเตรตไอออน

การศึกษาพารามิเตอร์ที่เหมาะสมของเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมทรีเพื่อให้ได้สภาวะที่เหมาะสมสำหรับการปรับสภาพผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าทองแดงด้วยวิธีทางเคมีไฟฟ้า จะทำให้การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของผิวโลหะทองแดงชั้นนอกให้เปลี่ยนไปอยู่ในรูปของไอออนที่ละลายออกสู่ออกซิเจน (dissolution) และการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของไอออนเหล่านี้กลับไปเป็นโลหะทองแดงเคลือบอยู่บนผิวหน้าขั้วไฟฟ้าทองแดง (redeposition) เกิดขึ้นได้อย่างสมบูรณ์แบบที่สุด ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าที่ถูกปรับสภาพอย่างสมบูรณ์แบบจะส่งผลให้ขั้วไฟฟ้ามีประสิทธิภาพสูงสุดในการเร่งปฏิกิริยาทางไฟฟ้าของการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้ารีดักชันของไนเตรต

การใช้เทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมทรีในการทดสอบปฏิกิริยาไฟฟ้ารีดักชันของไนเตรตด้วยขั้วไฟฟ้าแผ่นทองแดงที่ถูกปรับสภาพผิวหน้าให้ค่าสัญญาณกระแสไฟฟ้ารีดักชันของไนเตรตสูงกว่าการใช้เทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมทรี เนื่องจากเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมทรีมีการรบกวนจากกระแสพื้นต่ำที่ต่ำกว่า จึงมีระดับความไวในการวิเคราะห์ปริมาณไนเตรตสูงกว่า

ความสามารถในการวัดซ้ำที่ติเยียมของขั้วไฟฟ้าแผ่นทองแดงที่ถูกปรับสภาพผิวหน้า แสดงให้เห็นว่าผิวหน้าขั้วไฟฟ้าทองแดงที่ถูกปรับปรุงด้วยวิธีทางเคมีไฟฟ้ามีความทนทานต่อการใช้งานในการช่วยเร่งปฏิกิริยาไฟฟ้ารีดักชันของไนเตรตได้เป็นอย่างดี

ช่วงความเป็นเส้นตรงต่อความเข้มข้นของไนเตรตที่กว้างและขีดจำกัดการตรวจวัดไนเตรตที่ต่ำของขั้วไฟฟ้าแผ่นทองแดงที่ถูกปรับสภาพผิวหน้า แสดงให้เห็นว่าขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้นมีระดับความไวในการวิเคราะห์ปริมาณไนเตรตสูง

ค่าอัตราร้อยละการคืนกลับที่มีค่าใกล้เคียง 100% จากการวิเคราะห์ปริมาณไนเตรตในตัวอย่างน้ำจำลองด้วยวิธีการเติมสารมาตรฐานโดยใช้ขั้วไฟฟ้าทองแดงที่ถูกปรับสภาพผิวหน้า แสดงให้เห็นว่าวิธีวิเคราะห์ปริมาณไนเตรตที่พัฒนาขึ้นในงานวิจัยนี้มีความแม่นยำและสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในตัวอย่างน้ำจำลองได้

ข้อเสนอแนะ

จากสรุปผลการวิจัยและอภิปรายผลการพัฒนาเซนเซอร์ทางเคมีไฟฟ้าสำหรับตรวจวัดปริมาณไนเตรตข้างต้นจะเห็นได้ว่าวิธีที่พัฒนาขึ้นสำหรับตรวจวัดปริมาณไนเตรตในงานวิจัยนี้มีประสิทธิภาพและมีความเหมาะสมแก่การนำไปต่อยอดเพื่อพัฒนาการวิเคราะห์ปริมาณไนเตรตโดยการใช้ขั้วไฟฟ้าขนาดเล็กในระดับไมครอนหรือไมโครอิเล็กทรอนิกส์เพื่อที่จะได้ไม่ต้องอาศัยการเตรียมสารตัวอย่างด้วยสารละลายสื่อไฟฟ้า (supporting electrolyte) และสามารถตรวจวัดปริมาณไนเตรตได้ทันทีที่จุดเก็บตัวอย่าง โดยที่จะต้องทดสอบการทำซ้ำได้ (reproducibility) ทั้งการเตรียมขั้วไฟฟ้าและการใช้ขั้วไฟฟ้าเดิมซ้ำ และทำการทดสอบความเฉพาะเจาะจง (selectivity) เพิ่มเติมก่อนนำไปใช้ในตัวอย่างจริง

บรรณานุกรม

- Abidi, S., Dawson, V., and Hubley Jr, R. (1986). Potential for nitrosamine formation in seven fishery chemicals. *The Progressive Fish-Culturist* *48*, 301-302.
- Bloomfield, R.A., Welsch, C.W., Garner, G.B., and Muhrer, M.E. (1961). Effect of dietary nitrate on thyroid function. *Science* *134*, 1690-1690.
- Broder, T.L., Silvester, D.S., Aldous, L., Hardacre, C., Crossley, A., and Compton, R.G. (2007). The electrochemical oxidation and reduction of nitrate ions in the room temperature ionic liquid [C₂mim][NTf₂]; the latter behaves as a 'melt' rather than an 'organic solvent'. *New Journal of Chemistry* *31*, 966-972.
- Bruning-Fann, C., and Kaneene, J. (1993). The effects of nitrite and N-nitroso compounds on human health: a review. *Vet Hum Toxicol* *35*, 521-538.
- Camargo, J.A., Alonso, A., and Salamanca, A. (2005). Nitrate toxicity to aquatic animals: a review with new data for freshwater invertebrates. *Chemosphere* *58*, 1255-1267.
- Chalmers, R., Valman, H., and Liberman, M. (1979). Measurement of 4-hydroxyphenylacetic aciduria as a screening test for small-bowel disease. *Clinical Chemistry* *25*, 1791-1794.
- Council, N.R. (1995). Nitrate and nitrite in drinking water (National Academies Press).
- Davis, J., Moorcroft, M.J., Wilkins, S.J., Compton, R.G., and Cardosi, M.F. (2000a). Electrochemical detection of nitrate and nitrite at a copper modified electrode. *Analyst* *125*, 737-742.
- Davis, J., Moorcroft, M.J., Wilkins, S.J., Compton, R.G., and Cardosi, M.F. (2000b). Electrochemical detection of nitrate at a copper modified electrode under the influence of ultrasound. *Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis* *12*, 1363-1367.
- Knobeloch, L., Salna, B., Hogan, A., Postle, J., and Anderson, H. (2000). Blue babies and nitrate-contaminated well water. *Environmental Health Perspectives* *108*, 675.

Li, Y., Sun, J., Bian, C., Tong, J., Dong, H., Zhang, H., and Xia, S. (2015). Copper nano-clusters prepared by one-step electrodeposition and its application on nitrate sensing. *AIP Advances* *5*, 041312.

Luo, X., Wu, J., and Ying, Y. (2013). Voltammetric detection of nitrate in water sample based on in situ copper-modified electrode. *Ionics* *19*, 1171-1177.

Mansouri, A., and Lurie, A.A. (1993). Methemoglobinemia. *American Journal of Hematology* *42*, 7-12.

Moorcroft, M.J., Davis, J., and Compton, R.G. (2001). Detection and determination of nitrate and nitrite: a review. *Talanta* *54*, 785-803.

Organization, W.H. (2011). Nitrate and nitrite in drinking-water (WHO/SDE/WSH/07.01/16/Rev/1).

Paczosa-Bator, B., Cabaj, L., Raś, M., Baś, B., and Piech, R. (2014). Potentiometric sensor platform based on a carbon black modified electrodes. *International Journal of Electrochemical Science* *9*, 2816-2823.

Paixao, T.R., Cardoso, J.L., and Bertotti, M. (2007). Determination of nitrate in mineral water and sausage samples by using a renewable in situ copper modified electrode. *Talanta* *71*, 186-191.

Pletcher, D. (1979). Z. Poorabedi. *Electrochimica Acta* *24*, 1253.

Savci, S. (2012). An agricultural pollutant: chemical fertilizer. *International Journal of Environmental Science and Development* *3*, 73.

Smith, V.H., Tilman, G.D., and Nekola, J.C. (1999). Eutrophication: impacts of excess nutrient inputs on freshwater, marine, and terrestrial ecosystems. *Environmental Pollution* *100*, 179-196.

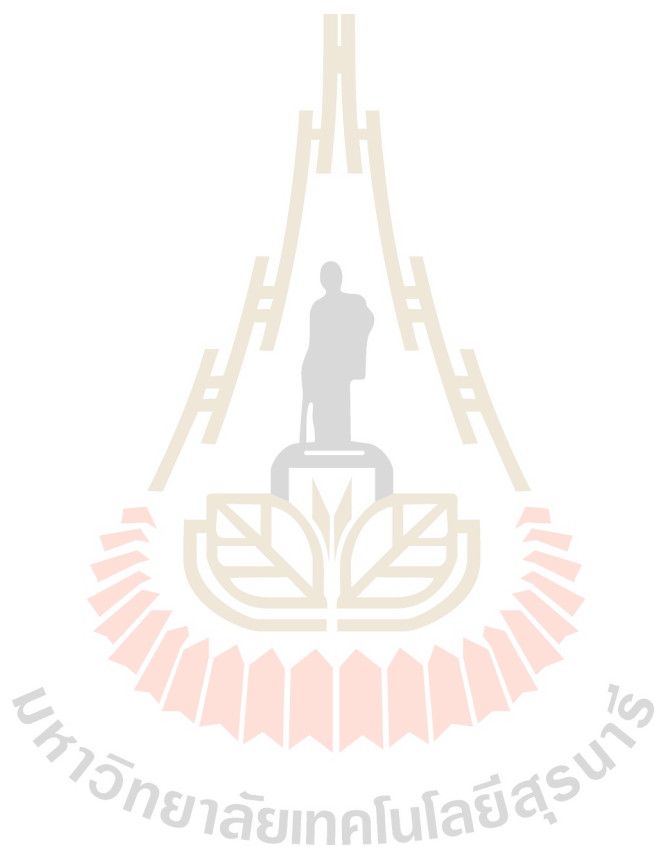
Tiso, M., and Schechter, A.N. (2015). Nitrate reduction to nitrite, nitric oxide and ammonia by gut bacteria under physiological conditions. *PloS ONE* *10*, e0119712.

Vitousek, P.M., Aber, J.D., Howarth, R.W., Likens, G.E., Matson, P.A., Schindler, D.W., Schlesinger, W.H., and Tilman, D.G. (1997). Human alteration of the global nitrogen cycle: sources and consequences. *Ecological Applications* *7*, 737-750.

Ward-Jones, S., Banks, C.E., Simm, A.O., Jiang, L., and Compton, R.G. (2005). An In Situ Copper Plated Boron-Doped Diamond Microelectrode Array for the Sensitive Electrochemical Detection of Nitrate. *Electroanalysis* 17, 1806-1815.

Welch, C.M., Hyde, M.E., Banks, C.E., and Compton, R.G. (2005). The detection of nitrate using in-situ copper nanoparticle deposition at a boron doped diamond electrode. *Analytical Sciences* 21, 1421-1430.

กระทรวงทรัพยากรธรรมชาติและสิ่งแวดล้อม, ส.ส.ก. (2018). คู่มือการปฏิบัติงานการดำเนินการติดตามตรวจสอบคุณภาพน้ำในแหล่งน้ำผิวดิน.



ประวัติผู้วิจัย

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. กมลวัช งามเชื้อ

Asst. Prof. Dr. Kamonwad Ngamchuea

การศึกษา/คุณวุฒิ

D.Phil. (Physical and Theoretical Chemistry) University of Oxford, UK. พ.ศ. 2561

M.Chem. (Chemistry) University of Oxford, UK. พ.ศ. 2558

ตำแหน่งปัจจุบัน

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ประจำสาขาวิชาเคมี สำนักวิชาวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ประวัติการทำงาน

2563 – ปัจจุบัน ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ประจำสาขาวิชาเคมี สำนักวิชาวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

2561 – 2563 อาจารย์ประจำสาขาวิชาเคมี สำนักวิชาวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ผลงานทางวิชาการ

- Kaewket K, Karuwan C, Sonsupap S, Maensiri S, Ngamchuea K, Anti-Fouling Effects of Carbon Nanofiber in Electrochemical Sensing of Phenolic Compounds, Journal of The Electrochemical Society, 2021, 168, 067501
- Phonsuksawang P, Khajondetchairit P, Ngamchuea K, Butburee T, Sattayaporn S, Chanlek N, Suthirakun S, Siritanon T, Enhancing performance of NiCo₂S₄/Ni₃S₂ supercapacitor electrode by Mn doping, Electrochimica Acta, 2021, 368, 137634
- Kaewket K, Maensiri S, Ngamchuea K, Adsorptive stripping voltammetry at microporous carbon: Determination and adsorption characteristics of environmental contaminants, Colloid and Interface Science Communications, 2020, 38, 100310

- Ngamchuea K, Tharat B, Hirunsit P, Suthirakun S, Electrochemical oxidation of resorcinol: mechanistic insights from experimental and computational studies, *RSC Advances*, 2020, 10, 28454-28463
- Rattanopas S, Chansaenpak K, Siwawannapong K, Ngamchuea K, Wet-osot S, Treekoon J, Pewklang T, Jinaphon T, Sagarik K, Lai RY, Cheng L, Kamkaew A, Synthesis and Characterization of Push-Pull Aza-BODIPY Dyes Towards Application in NIR-II Photothermal Therapy, *ChemPhotoChem*, 2020, 4, 5304-5311
- Cai X, Tanner EEL, Lin C, Ngamchuea K, Foord JS, Compton RG, The Mechanism of Electrochemical Reduction of Hydrogen Peroxide on Silver Nanoparticles, *PhysicalChemistry Chemical Physics*, 2018, 1608-1614
- Ngamchuea K, Chaisiwamongkhol K, Batchelor-McAuley C, Compton RG, Chemical analysis in saliva and the search for salivary biomarkers – A tutorial review, *Analyst*, 2018, 81-99
- Ngamchuea K, Batchelor-McAuley C, Compton RG, Understanding electroanalytical measurements in authentic human saliva leading to the detection of salivary uric acid, *Sensors & Actuators: B. Chemical*, 2018, 404-410
- Ngamchuea K, Batchelor-McAuley C, Compton RG, The fate of silver nanoparticles in authentic human saliva, *Nanotoxicology*, 2018, 305-311
- Ngamchuea K, Batchelor-McAuley C, Williams C, Godlewska B, Sharpley A, Cowen PJ, Compton RG, Salivary glutathione in bipolar disorder: a pilot study, *Journal of affective disorders*, 2018, 277-280
- Tanner EEL, Sokolov SV, Ngamchuea K, Palgrave RG, Compton RG, Quantifying the polymeric capping of nanoparticles with x-ray photoelectron spectroscopy, *ChemPhysChem*, 2018, 1341-1343
- Little C, Batchelor-McAuley C, Ngamchuea K, Lin C, Young N, Compton RG, Coupled optical and electrochemical probing of silver nanoparticle dissolution in a reaction layer, *ChemistryOpen*, 2018, 370-380

- Ngamchuea K, Batchelor-McAuley C, Compton RG, Anodic stripping voltammetry of silver in the absence of electrolytes: Theory and experiment, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2018, 122-130
- Batchelor-McAuley C, Ngamchuea K, Compton RG, Simulated low-support voltammetry: Deviations from Ohm's Law, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2018, 88-94
- Ngamchuea K, Batchelor-McAuley C, Compton RG, Rapid method for the quantification of reduced and oxidized glutathione in human plasma and saliva, *Analytical Chemistry*, 2017, 2901-2908
- Ngamchuea K, Lin C, Batchelor-McAuley C, Compton RG, Supported microwires for electroanalysis: sensitive amperometric detection of reduced glutathione, *Analytical Chemistry*, 2017, 3780-3786
- Ngamchuea K, Batchelor-McAuley C, Sokolov SV, Compton RG, Dynamics of silver nanoparticles in aqueous solution in the presence of metal ions, *Analytical Chemistry*, 2017, 10208-10215
- Ngamchuea K, Clark R, Batchelor-McAuley C, Sokolov SV, Young NP, Compton RG, Single collision events of silver nanoparticles: understanding the rate-determining process of silver oxidation, *Chemistry - A European Journal*, 2017, 16085-16096
- Clark R, Ngamchuea K, Batchelor-McAuley C, Compton RG, Electrochemical measurement of the dissolved oxygen concentration in water in the absence of deliberately added supporting electrolyte, *Electroanalysis*, 2017, 1418-1425
- Chaisiwamongkhon K, Ngamchuea K, Batchelor-McAuley C, Compton RG, Multiwalled carbon nanotube modified electrodes for the adsorptive stripping voltammetric determination and quantification of curcumin in turmeric, *Electroanalysis*, 2017, 1049-1055
- Suherman A, Ngamchuea K, Tanner EEL, Sokolov SV, Holter J, Young NP, Compton RG, Electrochemical detection of ultra-trace (pico-molar) levels of Hg²⁺ using

a silver nanoparticle-modified glassy carbon electrode, *Analytical Chemistry*, 2017, 7166-7173

- Krattiyavathananon A, Ngamchuea K, Li X, Batchelor-McAuley C, Kästelhön E, Chaisiwamongkhol K, Sawangphruk M, Compton RG, Improving single-carbon nanotube-electrode contacts using molecular electronics, *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2017, 3908-3911

- Elliott J, Ngamchuea K, Batchelor-McAuley C, Compton RG, Martian redox chemistry: oxygen reduction in low temperature magnesium perchlorate brines, *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2017, 6171-6175

