

ธิดาภา รัตนอัมพา : การตรวจวัดทางเคมีไฟฟ้าแบบจำเพาะของสารบ่งชี้ทางชีวภาพโดยใช้
ขั้วไฟฟ้าคาร์บอน (SELECTIVE ELECTROCHEMICAL DETECTION OF MOLECULAR
BIOMARKERS AT CARBON ELECTRODES) อาจารย์ที่ปรึกษา : รองศาสตราจารย์ ดร.
กมลวิช งามเชื้อ. 147 หน้า

คำสำคัญ : คาร์บอนที่มีรูพรุนในระดับไมโคร/กรดยูริก/กรดแอสคอร์บิก/โดพามีน/เซ็นเซอร์วัดแก๊ส
ออกซิเจน/ฮีมีน

วิทยานิพนธ์เล่มนี้มุ่งศึกษาวิธีการตรวจวัดสารในร่างกายมนุษย์ (bodily fluids) เช่น กรด
ยูริก (Uric acid, UA) กรดแอสคอร์บิก (Ascorbic acid, AA) และโดพามีน (Dopamine, DA) ใน
สภาวะที่ร่างกายมีระดับของกรดยูริก กรดแอสคอร์บิก และโดพามีนสูง จะทำให้เสี่ยงต่อการเกิดโรค
ต่าง ๆ ได้ ซึ่งตรวจวัดปริมาณของสารเหล่านี้ทำได้โดยใช้วิธีเซนเซอร์ทางเคมีไฟฟ้าโดยการใช้การ
ดัดแปลงขั้วไฟฟ้าด้วยนาโนคอมโพสิตชนิดต่าง ๆ นอกจากนี้ยังได้ศึกษาสารฮีมีน (Hemin) เป็นสารที่
พบในร่างกาย มีโครงสร้างคล้ายฮีโมโกลบิน เป็นผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของ
ฮีโมโกลบิน ซึ่งการรวมตัวกันของสารฮีมีนเป็นสาเหตุที่ทำให้เกิดความผิดปกติในร่างกายได้ สารฮีมีนมี
คุณสมบัติเด่นคือสามารถใช้เป็นตัวจับออกซิเจนได้ โดยในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาปฏิกิริยารีดักชันของ
ออกซิเจนโดยใช้ฮีมีนเป็นตัวเร่งในการจับออกซิเจนในสภาวะที่มีความเข้มข้นของเกลือสูง

วัสดุอิเล็กโทรดคอปเปอร์ออกไซด์ (Copper oxide: Cu_2O และ CuO) คาร์บอนนาโนทิวป์
(Carbon nanotube, CNT) และคาร์บอนที่มีรูพรุนในระดับไมโคร (Microporous carbon, MC)
นิยมนำมาใช้ศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันของกรดยูริก กรดแอสคอร์บิก และโดพามีน ในตัวอย่างเลือด
และปัสสาวะ จากผลการทดลองพบว่า MC มีประสิทธิภาพในการวัดสารทั้ง 3 ชนิด ได้ดีกว่า Cu_2O ,
 CuO และ CNT และเมื่อทดสอบโดยใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีและเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวล
แทมเมตรีและขั้ว MC พบว่าสามารถแยกสัญญาณปฏิกิริยาออกซิเดชันของ UA, AA และ DA ออก
จากกันเป็น 3 สัญญาณได้อย่างชัดเจนในสภาวะที่มีความเป็นกรดสูง (พีเอช 1) ทำให้สามารถตรวจวัด
สารทั้งสามชนิดพร้อมกันได้อย่างมีประสิทธิภาพ เพราะในสภาวะกรดสามารถเปลี่ยนแปลงประจุและ
หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของ MC ได้ สัญญาณของ UA, AA และ DA มีการตอบสนองอย่างเป็นเส้นตรงอยู่
ในช่วง 10 – 150, 100 – 2,000 และ 10 – 150 ไมโครโมลาร์ ตามลำดับ ค่าขีดจำกัดต่ำสุดในการ
วิเคราะห์เชิงปริมาณ (LOQ) ของ UA, AA และ DA มีค่าเท่ากับ 5.2, 70.0 และ 0.6 ไมโครโมลาร์
ตามลำดับ นอกจากนี้ขั้วไฟฟ้ามีความไวในการวิเคราะห์ข้อมูลของ UA, AA และ DA เท่ากับ 93.5
 ± 2.6 , 6.8 ± 0.2 , 261.4 ± 3.4 ไมโครแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตรต่อมิลลิโมลาร์ ตามลำดับ ค่า
เปอร์เซ็นต์การได้กลับคืนจากการวิเคราะห์ด้วยเซนเซอร์ที่ได้ทำการพัฒนาขึ้นของ UA, AA และ DA มี

ค่าเท่ากับ 96, 102 และ 101 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ ผลจากการศึกษาพบว่า เมื่อใช้เซนเซอร์ตรวจวัดทางเคมีไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้นพบว่าสัญญาณขององค์ประกอบทั้ง 3 ชนิดไม่รบกวนซึ่งกันและกัน ทำให้สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการตรวจวัดปริมาณของสารทั้ง 3 ชนิดในปัสสาวะเทียมได้อย่างมีประสิทธิภาพสูง ทนต่อสารรบกวนในปัสสาวะเทียมและอยู่ในค่าที่ยอมรับได้

วิทยานิพนธ์เล่มนี้ได้ใช้ฮีมินเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการวัดปริมาณแก๊สออกซิเจนในสถานะที่เกลือบมีความเข้มข้นสูงโดยใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี คุณสมบัติของฮีมินจะช่วยเพิ่ม electrocatalytic activity ในปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชัน (Oxygen Reduction Reaction, ORR) เพราะไอออนของเหล็กที่มีเลขออกซิเดชัน +3 ที่อยู่ในรูปของสารละลายสามารถที่จะทำปฏิกิริยากับออกซิเจน (Oxygen, O₂) เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน [(Fe^{III}) - O₂] จากผลการทดลองพบว่าเซนเซอร์ตรวจวัดออกซิเจนมีการตอบสนองอย่างเป็นเส้นตรงอยู่ในช่วง 65 - 610 ไมโครโมลาร์. ขีดจำกัดต่ำสุดในการวัด มีค่าเท่ากับ 11.79×10^{-6} ไมโครโมลาร์ นอกจากนี้ขั้วไฟฟ้ามีความไวในการวิเคราะห์ข้อมูล คือ 0.14 ไมโครแอมแปร์ต่อมิลลิโมลาร์ เซนเซอร์ชนิดนี้มีขีดการตรวจวัดที่ต่ำสามารถใช้วัดปริมาณออกซิเจนที่มีความเข้มข้นต่ำในตัวอย่างน้ำเสียได้ สามารถวัดได้ในตัวอย่างที่มีสารรบกวนหรือสารตัวอย่างที่มีปริมาณไอออนคลอไรด์สูง ส่วนใหญ่เป็นเกลือที่พบได้ในน้ำทะเล ไอออนของเกลือไม่รบกวนสัญญาณการตรวจวัดแบบอิเล็กโทรเคมีคัลเซนเซอร์ที่พัฒนาขึ้น ยกเว้นกรดแอสคอบิกที่ส่งผลต่อการวัดปริมาณออกซิเจนในสารตัวอย่างที่มีปริมาณไอออนคลอไรด์สูง นอกจากนี้เซนเซอร์ที่พัฒนาขึ้นยังมีความเสถียรและสามารถนำกลับมาใช้ซ้ำได้หลายครั้ง

สาขาวิชาเคมี
ปีการศึกษา 2566

ลายมือชื่อนักศึกษา ชัชกร วัฒนชัย
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา ดร. อ.อ.อ.

TIDAPA RATTANAUMPA : SELECTIVE ELECTROCHEMICAL DETECTION OF MOLECULAR BIOMARKERS AT CARBON ELECTRODES. THESIS ADVISOR : ASSOC. PROF. KAMONWAD NGAMCHUEA, Ph.D. 147 PP.

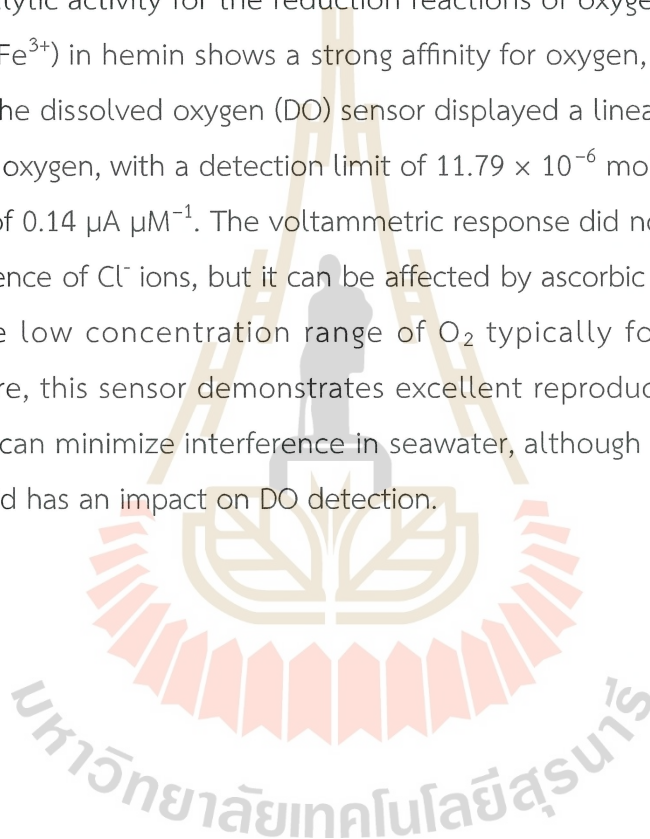
KEYWORD: MICROPOROUS CARBON/URIC ACID/ASCORBIC ACID/DOPAMINE/OXGEN SENSOR/HEMIN

This thesis focuses on the analysis of bodily fluids, including uric acid (UA), ascorbic acid (AA), and dopamine (DA). Abnormal levels of UA, DA, and AA could lead to specific diseases, and they can be measured by the use of electrochemical sensors with electrodes modified with various materials. Furthermore, various disorders may lead to the formation of hemin. Hemin is the chloro-coordinated prosthetic group of hemoglobin and is produced as a result of heme oxidation, serving as an oxygen carrier. This work investigates the oxygen reduction reaction (ORR) using hemin as an oxygen carrier in high-salt concentrations.

The electrode materials, including copper oxide (Cu_2O and CuO) and carbon (CNT and microporous carbon), were investigated for the oxidation of three molecular biomarkers: ascorbic acid, dopamine, and uric acid in human blood serum and urine samples. The low-cost microporous carbon (MC) electrode exhibits significantly better sensitivity and selectivity compared to other commonly used electrode materials (Cu_2O , CuO , and CNT). The voltammetric peaks of AA, DA, and UA at the microporous carbon electrode become better resolved in an acidic solution (HCl, pH 1) due to changes in the protonation states of the analyte and the surface functional groups of microporous carbon. Three well-resolved anodic peaks of AA, DA, and UA were identified at 0.27 V, 0.53 V, and 0.69 V, respectively, by comparing the DPV responses of the mixtures with those of the individual species. The sensitivity and limit of quantitation (LOQ) were found to be $6.8 \pm 0.2 \mu\text{A cm}^{-2} \text{ mM}^{-1}$ and $70.0 \mu\text{M}$ for AA, $261.4 \pm 3.4 \mu\text{A cm}^{-2} \text{ mM}^{-1}$ and $0.6 \mu\text{M}$ for DA, and $93.5 \pm 2.6 \mu\text{A cm}^{-2} \text{ mM}^{-1}$ and $5.2 \mu\text{M}$ for UA. The linear range observed was 100 – 2,000 μM for AA, 10 – 150 μM for DA, and 10 – 150 μM for UA. The developed sensor was then validated in a synthetic urine sample, the percentage recoveries determined

by standard addition methods were 96%, 102%, and 101% for AA, DA, and UA, respectively, suggesting high accuracy of the method and excellent tolerance to possible interferences presented in the synthetic urine sample.

Hemin, a protoporphyrin IX containing a ferric iron (Fe^{3+}) ion, serves as the O_2 carrier and has been investigated as an electrocatalyst for detecting dissolved oxygen (DO) in high salt concentrations by the cyclic voltammetry technique (CV). The introduction of hemin in high salt concentrations significantly enhances the electrocatalytic activity for the reduction reactions of oxygen (ORR), because the ferric iron (Fe^{3+}) in hemin shows a strong affinity for oxygen, forming a $[(\text{Fe}^{\text{III}}) - \text{O}_2]$ complex. The dissolved oxygen (DO) sensor displayed a linear range in its catalytic reaction to oxygen, with a detection limit of $11.79 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ and an electrode sensitivity of $0.14 \mu\text{A } \mu\text{M}^{-1}$. The voltammetric response did not show any influence in the presence of Cl^- ions, but it can be affected by ascorbic acid. It can effectively detect the low concentration range of O_2 typically found in wastewater. Furthermore, this sensor demonstrates excellent reproducibility and long-term stability. It can minimize interference in seawater, although it is worth noting that ascorbic acid has an impact on DO detection.



School of Chemistry
Academic Year 2023

Student's Signature ศุภกมล ใจแก้วพา
Advisor's Signature ปวีร์ งาม