



การวิเคราะห์ปริมาณรูตินในน้ำผลไม้ด้วยการตรวจวัดทางเคมีไฟฟ้า
โดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนไส้ดินสอที่ดัดแปรด้วยอนุภาคทอง

Determination of Rutin in Fruit Juice by Electrochemical Detection
Using a Gold Particle-Modified Pencil Carbon Electrode

จุฑามาศ มนต์เดช¹ กุลวดี ปิ่นวัฒนะ¹ อนรรักษ์ จิตต์บึงพร้าว¹ ธาณินทร์ แดงกวารัมย์²
และ อัญชนา ปรีชาวรพันธ์^{1*}

¹สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏพิบูลสงคราม พิษณุโลก 65000

²สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้ เชียงใหม่ 50290

Jutamat Mondech¹, Kulwadee Pinwattana¹, Anurak Chitbuengphrao¹, Tanin Tangkuaram²,
and Anchana Preechaworapun^{1*}

¹Program of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Pibulsongkram Rajabhat University,
Phitsanulok 65000

²Program of Chemistry, Faculty of Science, Maejo University, Chiangmai 50290

*Corresponding author: e-mail: anchaph@psru.ac.th

Received: 16 January 2024/Revised: 31 March 2024/Accepted: 8 April 2024

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันของรูตินบนขั้วไฟฟ้าคาร์บอนไส้ดินสอที่ดัดแปรด้วยอนุภาคทอง ติดตามการตรวจวัดโดยใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี และตรวจวัดเชิงปริมาณด้วยเทคนิคสแควร์เวฟแอนโอดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี จากการศึกษาพบว่าขั้วไฟฟ้าคาร์บอนไส้ดินสอที่ดัดแปรด้วยอนุภาคทองมีความสามารถที่ดีในการเพิ่มสัญญาณการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของรูตินในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (pH 4.0) เป็น 1.4 เท่าของขั้วไฟฟ้าคาร์บอนไส้ดินสอเปลือย และ 475 เท่าของขั้วไฟฟ้าแกรสสคาร์บอนที่ดัดแปรด้วยอนุภาคทอง พบว่าให้ผลของการตรวจวัดรูตินช่วงความเข้มข้นที่เป็นเส้นตรง 2 ช่วง คือ 3 - 96 และ 96 - 235 ไมโครโมลาร์ ด้วยความชันที่สูงถึง 1,070 และ 102 ไมโครแอมแปร์ต่อมิลลิโมลาร์ ชัดจำกัดในการตรวจวัดเท่ากับ 3 ไมโครโมลาร์ ยิ่งไปกว่านั้นขั้วไฟฟ้าคาร์บอนไส้ดินสอที่ดัดแปรด้วยอนุภาคทองยังมีความสามารถในการประยุกต์วิเคราะห์หาปริมาณรูตินในน้ำผลไม้ได้

คำสำคัญ: รูติน เคมีไฟฟ้า ออกซิเดชัน น้ำผลไม้ อนุภาคทอง



Abstract

This research, an electrochemical investigation of rutin oxidation on gold particle-modified pencil carbon electrode (Au/PCE) was carried out using cyclic voltammetry and square-wave voltammetry for quantitative analysis. The results indicated that the modified electrode showed the excellent enhanced the oxidation signal of rutin in phosphate buffer solution (pH 4) to be 1.4 times and 475 times higher than bare pencil carbon electrode and gold particle-modified glassy carbon electrode (Au/GCE), respectively. The result showed two linearities at concentration of 3 - 96 μM , and 96 - 1,314 μM with high sensitivity at 1,070 and 102 $\mu\text{A}/\text{mM}$ The limit of detection was found to be 3 μM . Furthermore, Au/PCE can applied for the rutin determination in fruit juices.

Keywords: Rutin, Electrochemistry, Oxidation, Fruit juice, Gold particles

บทนำ

รูติน (Rutin) คือ สารพฤกษเคมีที่จัดอยู่ในกลุ่ม ไบโอฟลาโวนอยด์ (Bioflavonoid) ชนิดหนึ่ง ที่พบได้ในธรรมชาติทั้งผักและผลไม้ ได้แก่ แอปเปิ้ล มะกอก ส้ม ชาเขียว ใบแปะก๊วย หัวหอม และองุ่น เป็นต้น สารประกอบรูตินสามารถละลายในน้ำมีคุณสมบัติต้านอนุมูลอิสระ ด้านการอักเสบ ด้านไวรัส ด้านจุลินทรีย์ ด้านเซลล์มะเร็ง [1] ใช้เสริมสร้างสุขภาพที่ดีของหลอดเลือด ปรับปรุงการไหลเวียนโลหิต ลดคอเลสเตอรอล บรรเทาอาการของโรคข้ออักเสบ และช่วยต้านอาการภูมิแพ้ได้ดี ช่วยให้หลอดเลือดฝอยและหลอดเลือดดำแข็งแรง จึงมีผลในการรักษาอาการเส้นเลือดขอด เส้นเลือดอุดตัน และอาการของโรคเรื้อรังต่างๆ ได้อย่างมีประสิทธิภาพ

การวิเคราะห์หาปริมาณรูตินทำได้หลายเทคนิค ซึ่งแต่ละเทคนิคมีข้อดีและข้อเสียในการวิเคราะห์แตกต่างกัน จากการศึกษางานวิจัย พบว่าเทคนิคที่นิยมใช้ ได้แก่ เทคนิคโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง (High Performance Liquid Chromatography; HPLC) [2, 3] มีความสามารถในการแยกสูง สามารถวิเคราะห์สารกลุ่มฟลาโวนอยด์ได้รวมทั้งการตรวจวัดรูติน HPLC เป็นเทคนิคที่ต้องอาศัยผู้ที่มีความชำนาญในเครื่องมือสำหรับวิเคราะห์ โดยใช้ตัวตรวจวัดเป็นเทคนิคอัลตราไวโอเลตสเปกโตรโฟโตเมตรี (UV spectrophotometry) [3] นอกจากนี้รูตินสามารถสกัดด้วยตัวดูดซับของแข็งนาโนคอมโพสิตของพอลิเมอร์ไฮโดรเจลร่วมกับ Fe_3O_4 ร่วมกับเทคนิคตัวตรวจวัด UV-visible (UV-VIS) spectrophotometry [4] กลุ่มวิจัยของ Xu (2010) [5] ได้ทำการตรวจวัดรูตินด้วยเทคนิค UV-VIS spectrophotometry ร่วมกับเทคนิคเลเซอร์-อินดิคซ์ ฟลูออริเมตริก (Laser-Induced Fluorimetric Detection) ซึ่งสามารถตรวจวัดรูตินได้ด้วยความเข้มข้นต่ำๆ การวิเคราะห์รูตินยังมีเทคนิคเคมีลูมิเนสเซนซ์ (Chemiluminescence) [6] เทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy; FT-IR) [7] ซึ่งเทคนิคที่กล่าวเบื้องต้นนี้จัดได้ว่าเป็นเทคนิคที่มีความจำเพาะกับสารที่ต้องการวิเคราะห์ แต่เนื่องจากเป็นเครื่องมือที่มีราคาสูง ต้องตรวจวัดในห้องปฏิบัติการ และมีผู้เชี่ยวชาญในการตรวจวัด ด้วยข้อจำกัดของเทคนิคที่กล่าวมานั้นจึงมีการพัฒนาการตรวจวัดรูติน โดยใช้เทคนิคทางเคมีไฟฟ้า บนขั้วไฟฟ้าที่ดัดแปรด้วยวัสดุที่หลากหลาย และใช้ฐานของขั้วไฟฟ้าที่เป็นโลหะ และคาร์บอน จากการสืบค้นพบว่าขั้วไฟฟ้าคาร์บอน เช่น กลาสสิคาร์บอน และ กราไฟต์ กลุ่มวิจัยของ Jin (2018) [8] ตรวจวัดรูตินด้วยเทคนิคเคมีไฟฟ้าบนขั้วไฟฟ้ากลาสสิคาร์บอนที่ดัดแปรด้วยซีโอไลติกอิมิดาโซลเฟรมเวิร์ก-8 (zeolitic imidazolate framework-8) และอะเซทิลีนแบล็ค (acetylene black) ร่วมกับไคโตซาน (chitosan) ได้ช่วงความเข้มข้นที่เป็นเส้นตรงความเข้มข้น 0.1 ถึง 10 ไมโครโมลาร์ ขีดจำกัดในการตรวจวัด 0.004 ไมโครโมลาร์ และกลุ่มวิจัยของ Zhen (2021) [9]

ได้นำขี้ไฟฟ้ากลาสสิคาร์บอนมาดัดแปรด้วยคาร์บอนนาโนสเฟียร์และกราฟีน พบว่าสามารถตรวจวัดรูตินได้ในช่วงความเข้มข้น 0.5 ถึง 189 ไมโครโมลาร์ ชัดจำกัดในการตรวจวัด 0.05 ไมโครโมลาร์ นอกจากนี้ยังมีขี้ไฟฟ้าคาร์บอนไส้ดินสอ เช่น กลุ่มวิจัยของ En-Nakra (2021) [10] ได้ใช้ขี้ไฟฟ้าคาร์บอนจากดินสอในการตรวจวัดรูตินในน้ำผลไม้โดยดัดแปรขี้ไฟฟ้าด้วย 2-เมอร์แคปโทเบนโซไทโอโซล (2-mercaptobenzothiazole) พบว่าสามารถตรวจวัดรูตินได้ในช่วงของความเข้มข้น 0.039 ถึง 10.5 ไมโครโมลาร์ ซึ่งขี้ไฟฟ้าสามารถนำมาประยุกต์วิเคราะห์ตัวอย่างในน้ำผลไม้ได้ วัสดุคาร์บอนจากไส้ดินสอเป็นขี้ไฟฟ้าหนึ่งที่สามารถหาได้ง่าย มีราคาไม่แพง สามารถใช้แล้วทิ้งได้

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงมีแนวคิดนำคาร์บอนไส้ดินสอมาเป็นฐานในการดัดแปรขี้ไฟฟ้า โดยนำอนุภาคทองมาดัดแปรบนขี้ไฟฟ้าคาร์บอนด้วยกระบวนการทางเคมีไฟฟ้า ซึ่งจากการทบทวนงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่ามีนักวิจัยบางกลุ่มได้นำอนุภาคทองมาตรึงร่วมกับวัสดุอื่นๆ เพื่อตรวจวัดรูติน เช่น การสังเคราะห์อนุภาคทองร่วมกับท่อนาโนทิวป์และหยดลงบนขี้ไฟฟ้ากลาสสิคาร์บอน [11] การดัดแปรขี้ไฟฟ้าทำงานกลาสสิคาร์บอนด้วยอนุภาคนาโนทอง/เอทิลีนไดเอมีน/คาร์บอนนาโนทิวป์ [1] การตรึงอนุภาคนาโนของทองร่วมกับกราฟีนดัดแปรบนฐานขี้ไฟฟ้าของเหลวไอออนิกคาร์บอน ประกอบไปด้วย 3 ขั้นตอน การสร้างฐานขี้ไฟฟ้าของเหลวไอออนิกคาร์บอน การตรึงอนุภาคทองด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี และการตรึงกราฟีนบนทองด้วยเทคนิคแอมเปอร์โรเมตรี [12] จากผลของการดัดแปรขี้ไฟฟ้าร่วมกับอนุภาคทองบนฐานขี้ไฟฟ้าใช้งานคาร์บอน พบว่าให้สัญญาณในการตรวจวัดที่มีความไว และสามารถตรวจวัดได้ในช่วงของความเข้มข้นรูตินได้ถึงไมโครโมลาร์ จากการสืบค้นยังไม่พบขี้ไฟฟ้าใช้งานคาร์บอนไส้ดินสอเป็นฐานที่ดัดแปรด้วยอนุภาคทอง ดังนั้นคณะผู้วิจัยสนใจพัฒนาเทคนิคการตรวจวัดรูตินด้วยเคมีไฟฟ้าบนขี้ไฟฟ้าคาร์บอนไส้ดินสอที่ดัดแปรด้วยอนุภาคทองอย่างง่ายด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี โดยข้อดีของเทคนิคทางเคมีไฟฟ้าคือใช้สารในการตรวจวัดปริมาณน้อยในระดับไมโครลิตร วัดได้ที่มีความเข้มข้นต่ำ และมีความไวในการตรวจวัดสูง

วัตถุประสงค์ของการวิจัย

เพื่อพัฒนาขี้ไฟฟ้าคาร์บอนไส้ดินสอที่ดัดแปรด้วยอนุภาคทองสำหรับตรวจวัดรูตินในน้ำผลไม้พร้อมดื่ม

วิธีดำเนินการวิจัย

1. เครื่องมือและอุปกรณ์

เครื่องวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า Potentiostat AUTOLAB, model PGSTAT204 บริษัท Methrohm, ประเทศเนเธอร์แลนด์ เครื่องพีเอชมิเตอร์ (pH meter) รุ่น MP 220, บริษัท Mettler Toledo, ประเทศจีน, ระบบขี้ไฟฟ้า 3 ขั้ว ประกอบด้วย ขี้ไฟฟ้าใช้งานกลาสสิคาร์บอน (เส้นผ่านศูนย์กลาง 3 มิลลิเมตร) และคาร์บอนไส้ดินสอ (Staedtler 2B Hi-polymer เส้นผ่านศูนย์กลาง 0.5 มิลลิเมตร ความสูงของคาร์บอนไส้ดินสอที่จุ่มอยู่ในสารละลาย 2 มิลลิเมตร) ขี้ไฟฟ้าอ้างอิงเป็นซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl) และขี้ไฟฟ้าช่วยเป็นแพลทินัม

2. สารเคมี

เอทานอล (Ethanol, C_2H_6O) จากบริษัท Carlo Erba, ประเทศอิตาลี โพแทสเซียมคลอไรด์ (Potassium Chloride, KCl) โพแทสเซียม เฮกซะไซยาโนเฟอเรต (Potassium hexacyano-ferrate (III) AR, $K_3[Fe(CN)_6]$) จากบริษัท MERCK KGaA, ประเทศเยอรมัน กรดฟอสฟอริก (Phosphoric acid, H_3PO_4) จากบริษัท RCL Labscan, ประเทศไทย รูติน (Rutin hydrate, $C_{27}H_{30}O_{16} \cdot H_2O$) สารละลายมาตรฐานทอง (Gold standard AAS, in 5-10% HCl) โซเดียมฟอสเฟตไดเบสิกโดเดคาไฮเดรต (Sodium phosphate dibasic dodecahydrate, $HNa_2O_4P \cdot 12H_2O$) จากบริษัท SIGMA-ALDRICH, ประเทศสหรัฐอเมริกา โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide, NaOH) จากบริษัท KemAus ประเทศออสเตรเลีย โพแทสเซียม เพอร์โรซีอานด์



(Potassium ferrocyanide AR, $K_4[Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O]$ จากบริษัท LoBa Chemie, ประเทศอินเดีย กรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid 37%, HCl) จากบริษัท Qrec, ประเทศนิวซีแลนด์

3. การตรึงอนุภาคทองบนขั้วไฟฟ้าใช้งาน

การตรึงอนุภาคทองด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี โดยนำขั้วไฟฟ้าใช้งาน ได้แก่ ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนไส้ดินสอ (PCE) และขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอน (GCE) ใส่ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้าที่ประกอบไปด้วยขั้วไฟฟ้าใช้งาน ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง และขั้วไฟฟ้าช่วยเติมสารละลายมาตรฐานทองความเข้มข้น 10 พีพีเอ็ม ใส่ลงในเซลล์เคมีไฟฟ้า ที่เจือจางในสารละลาย 0.1 โมลาร์ KCl ที่ละลายอยู่ในสารละลาย 0.1 โมลาร์ HCl ตั้งศักย์ไฟฟ้าช่วง -0.6 ถึง 1.2 โวลต์ ด้วยอัตราการสแกน 50 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ทำการศึกษาจำนวนรอบของการตรึงอนุภาคทองที่ให้สัญญาณในการตรวจวัดรูติน ให้จำนวนรอบเป็น 1, 2, 3 และ 4 รอบ จากนั้นนำขั้วไฟฟ้าที่ผ่านการตรึงมาติดล้าสารละลายส่วนเกินออกด้วยน้ำปราศจากไอออน จะได้ขั้วไฟฟ้าใช้งาน Au/PCE และ Au/GCE ที่พร้อมใช้งาน

4. การศึกษาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการตรวจวัดรูตินด้วยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้า

เทคนิคทางเคมีไฟฟ้าที่ใช้ศึกษาการตรวจวัดรูตินประกอบด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี และสแควร์เวฟแอนโนติกสทริปปิงโวลแทมเมตรี โดยนำขั้วไฟฟ้าที่ผ่านการตรึงอนุภาคทองเป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน ใส่สารละลายอิเล็กโทรไลต์ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ ปริมาตร 3 มิลลิลิตร ลงในเซลล์ที่ประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าระบบ 3 ขั้วไฟฟ้า และติดตั้งอุปกรณ์ตรวจวัดด้วยเทคนิคเคมีไฟฟ้า โดยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีตั้งศักย์ไฟฟ้าอยู่ในช่วง 0 ถึง 1 โวลต์ ศึกษา pH ของอิเล็กโทรไลต์ที่เหมาะสมจาก pH 2 ถึง pH 8 สำหรับการตรวจวัดรูติน

การศึกษาระบวนการทางเคมีไฟฟ้าบนผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าใช้งานทำการตรวจวัดด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีในสารละลาย 5 mM $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ 0.1 โมลาร์ KCl ตั้งอัตราการสแกน 0.01 ถึง 0.50 โวลต์/วินาที ให้ศักย์ไฟฟ้าในช่วง 0.0 ถึง 1.2 โวลต์

เทคนิคสแควร์เวฟแอนโนติกสทริปปิงโวลแทมเมตรีเป็นการเพิ่มความเข้มข้นของรูตินโดยการให้ศักย์ไฟฟ้า และเวลาที่เหมาะสม โดยตั้งศักย์ไฟฟ้าก่อนการตรวจวัดเป็น -0.8, -0.9, -1.0, และ -1.1 โวลต์ ตามลำดับ และให้เวลาในการสะสมรูตินบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้าเป็น 15, 30, 45, 60 และ 90 นาที ตามลำดับ และทำการตรวจวัดด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรีด้วยศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้น -0.4 โวลต์ ศักย์ไฟฟ้าสุดท้าย 1.2 โวลต์ แต่ละขั้นของการเพิ่มศักย์ไฟฟ้า (step potential) 0.005 โวลต์ ช่วงความสูงของศักย์ไฟฟ้า (Modulation amplitude) 0.02 โวลต์ ความถี่ (Frequency) 25 เฮิรตซ์

5. การศึกษาตัวรบกวนการตรวจวัดรูติน

ตรวจวัดโดยใช้เทคนิคสแควร์เวฟแอนโนติกสทริปปิงโวลแทมเมตรีด้วยสภาวะที่เหมาะสมจากข้อ 4 ตรวจวัดรูตินที่ความเข้มข้น 100 ไมโครโมลาร์ ทำการวัดความสูงของกระแสออกซิเดชันเป็น I_0 จากนั้นเติมตัวรบกวนประกอบด้วยสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ ดังนี้ K^+ Mg^{2+} Zn^{2+} และกลูโคสมีความเข้มข้นเป็น 5 มิลลิโมลาร์ และกรดแอสคอร์บิกมีความเข้มข้น 1 มิลลิโมลาร์ ตามลำดับ และทำการวัดความสูงของกระแสออกซิเดชันหลังเติมตัวรบกวนแต่ละตัวให้กระแสเป็น I ทำการคำนวณร้อยละของ I/I_0

6. การตรวจวัดรูตินในตัวอย่างน้ำผลไม้

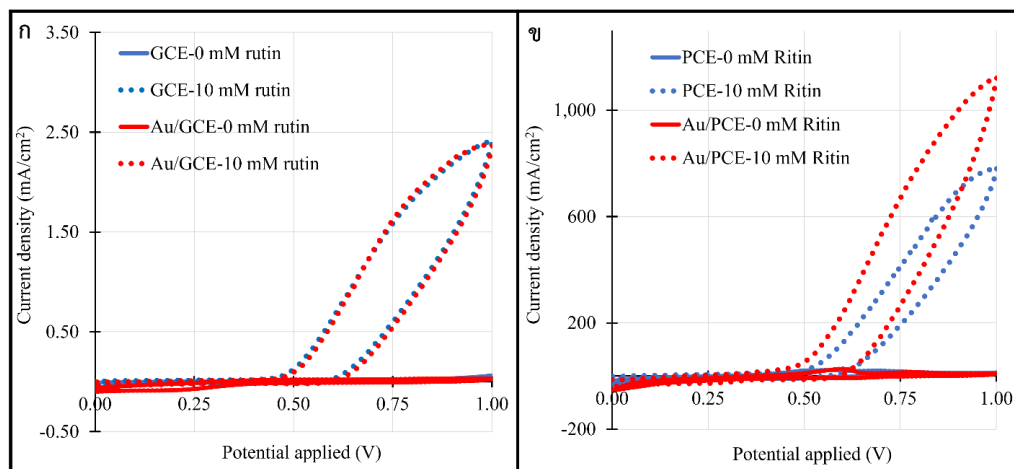
ตัวอย่างมีดังนี้ น้ำส้มเขียวหวาน และน้ำองุ่น ใส่สารละลายอิเล็กโทรไลต์ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ที่เหมาะสม ปริมาตร 3 มิลลิลิตร ลงในเซลล์ ต่อขั้วไฟฟ้า Au/PCE เป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน ขั้วไฟฟ้า Ag/AgCl เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง และขั้วไฟฟ้าแพลทินัมเป็นขั้วไฟฟ้าช่วย จุ่มลงในเซลล์ และทำการตรวจวัดสารละลายอิเล็กโทรไลต์ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ด้วยเทคนิคสแควร์เวฟแอนโนติกสทริปปิงโวลแทมเมตรีที่สภาวะเหมาะสม ให้ศักย์ไฟฟ้าสำหรับเพิ่มความเข้มข้นของรูตินเป็น -0.9 โวลต์ เป็นเวลา 30 วินาที และตรวจวัดในช่วงศักย์ไฟฟ้า -0.4 ถึง 1.2 โวลต์ จากนั้นนำตัวอย่างใส่ลงในเซลล์ปริมาตร 50 ไมโครลิตร และทำการตรวจวัด

ผลการวิจัย

การตรวจวัดรูตินด้วยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้า บนขั้วไฟฟ้าคาร์บอนที่เปรียบเทียบกับสัญญาณการตรวจวัด 2 ขั้วไฟฟ้าคือ PCE และ GCE โดยทำการตรึงอนุภาคทองด้วยเทคนิคโซลิกโวลแทมเมตรี และนำไปทำการตรวจวัดรูติน ด้วยเทคนิคโซลิกโวลแทมเมตรี และสแควร์เวฟแอนอดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี โดยเทคนิคโซลิกโวลแทมเมตรีใช้สำหรับศึกษาสภาวะที่เหมาะสมกับการตรวจวัดรูติน ซึ่งจะศึกษาจำนวนรอบในการตรึงอนุภาคทอง pH ของอิเล็กโทรไลต์ที่เหมาะสม และศึกษากระบวนการเกิดปฏิกิริยาบนผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าใช้งาน และเทคนิคสแควร์เวฟแอนอดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรีใช้สำหรับศึกษาการวิเคราะห์เชิงปริมาณที่ให้สัญญาณในการวิเคราะห์ที่มีกระแสสูงและสามารถตรวจวัดได้ที่มีความเข้มข้นต่ำ โดยใช้ศักย์ไฟฟ้าและเวลาช่วยในการเพิ่มความเข้มข้นที่ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า และนำขั้วไฟฟ้าที่เหมาะสมมาทำการตรวจวัดรูตินในตัวอย่างน้ำผลไม้ ซึ่งผลการวิจัยได้ผลดังนี้

ผลของอนุภาคทองดัดแปรบนขั้วไฟฟ้าที่มีต่อการตรวจวัดรูตินด้วยเทคนิคโซลิกโวลแทมเมตรี

เมื่อนำขั้วไฟฟ้าทั้ง 2 ชนิด คือ PCE และ GCE ตรึงด้วยอนุภาคทองได้เป็น Au/PCE และ Au/GCE นำมาตรวจวัดรูตินที่ความเข้มข้น 10 มิลลิโมลาร์ ได้ผลดังภาพที่ 1 พบว่ารูตินสามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้บนขั้วไฟฟ้า PCE และ GCE โดย GCE และ Au/GCE เริ่มเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของรูตินบนขั้วไฟฟ้าที่ตำแหน่งเดียวกันคือ 0.48 โวลต์ และความสูงของความหนาแน่นกระแสที่ตำแหน่งศักย์ไฟฟ้า 1.0 โวลต์ เท่ากับ 2.37 มิลลิแอมแปร์ ของขั้วไฟฟ้า GCE และ Au/GCE ในขณะที่ PCE และ Au/PCE เริ่มเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ศักย์ไฟฟ้า 0.50 และ 0.45 โวลต์ ตามลำดับ และให้สัญญาณของความหนาแน่นกระแสเท่ากับ 799 และ 1125 มิลลิแอมแปร์ ตามลำดับ ซึ่ง Au/PCE สูงกว่า PCE 326 มิลลิแอมแปร์ นั้นเป็นผลมาจากการติดของอนุภาคทองบน PCE ส่งผลให้มีพื้นที่ในการตรวจวัดเพิ่มขึ้นทำให้กระแสแอนอดิกพีคสูงขึ้น เมื่อสังเกตตำแหน่งของฐานพีคศักย์ไฟฟ้าของการเริ่มเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันพบว่า Au/PCE สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ที่ศักย์ไฟฟ้าต่ำกว่า PCE อยู่ 0.05 โวลต์ แสดงให้เห็นถึงอนุภาคทองมีคุณสมบัติช่วยในการส่งผ่านอิเล็กตรอนเร็วขึ้น ส่งผลให้ตำแหน่งของศักย์ไฟฟ้าออกซิเดชันขีฟเข้าใกล้ 0 โวลต์ เมื่อเปรียบเทียบความสูงของความหนาแน่นกระแสระหว่าง Au/PCE และ Au/GCE พบว่า Au/PCE มีความสูงของความหนาแน่นกระแสมากกว่าประมาณ 475 เท่าของ Au/GCE ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงใช้ Au/PCE เป็นขั้วไฟฟ้าใช้งานสำหรับตรวจวัดรูติน

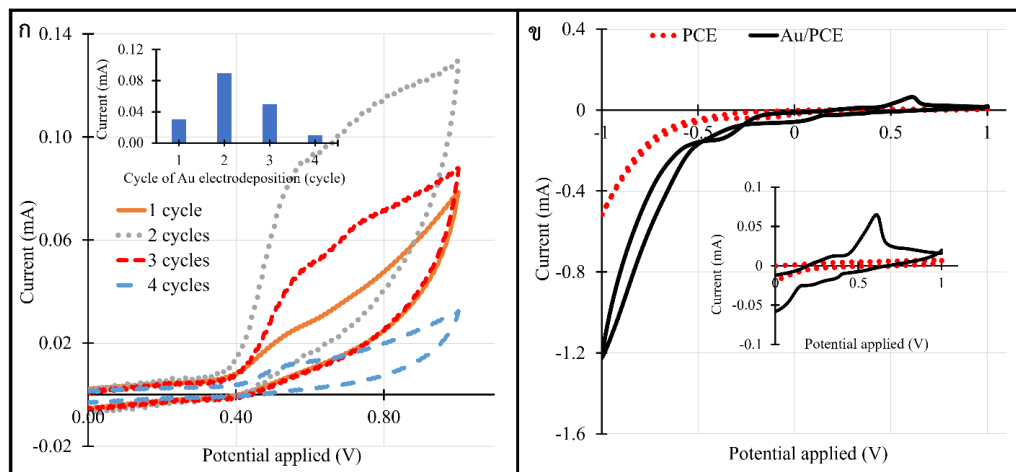


ภาพที่ 1 โซลิกโวลแทมโมแกรมของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ pH 2.3 ที่ไม่มี (เส้นทึบ) และมีรูตินความเข้มข้น 10 มิลลิโมลาร์ (เส้นประ) โดยขั้วไฟฟ้าใช้งานเป็น GCE (A) และ PCE (B) ที่ไม่ตรึง (เส้นสีน้ำเงิน) และตรึงอนุภาคทอง (เส้นสีแดง)

คณะผู้วิจัยเลือกทำการศึกษากการตรึงอนุภาคทองบน PCE ด้วยเทคนิคโซลิกโวลแทมเมตรีที่จำนวนรอบ 1, 2, 3 และ 4 รอบ เมื่อนำไปตรวจวัดรูตินที่ความเข้มข้น 5 มิลลิโมลาร์ ได้ผลดังโซลิกโวลแทมโมแกรมภาพที่ 2 (ก) จากผลการตรวจวัดรูตินบน



Au/PCE พบว่าจำนวนรอบของการตรึงอนุภาคทองให้กระแสในการตรวจวัดที่สูงขึ้นตามจำนวนรอบที่เพิ่มขึ้นในจำนวนรอบที่ 1 และ 2 รอบ โดยที่ 2 รอบ ให้ความสูงของกระแสออกซิเดชันสูงสุด เมื่อเพิ่มจำนวนรอบเป็น 3 และ 4 รอบ พบว่าความสูงของกระแสออกซิเดชันของรูตินค่อยๆ ลดลง ตามลำดับ น่าจะเป็นเพราะว่าผลจากการตรึงอนุภาคทองถูกจำกัดด้วยพื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้าคาร์บอนไส้ดินสอด ดังนั้นการตรึงอนุภาคทองจึงเลือกใช้ที่จำนวน 2 รอบสแกน สำหรับการวิเคราะห์รูติน เมื่อเราศึกษาการติดของอนุภาคทองบน PCE ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ฟอสเฟตบัฟเฟอร์บนขั้วไฟฟ้าใช้งานของ PCE และ Au/PCE ดังภาพที่ 2 (ข) พบว่าบน PCE ไม่ปรากฏพิกัดในช่วงของศักย์ไฟฟ้าที่สแกน -1 ถึง +1 โวลต์ ในขณะที่ Au/PCE พบพิกัดออกซิเดชันของทองที่อยู่บนพื้นผิวที่ศักย์ไฟฟ้า 0.62 โวลต์ [13-15] และปฏิกิริยารีดักชันที่ 0 [14-16] เป็นการเกิดรีดักชันของ Au(III) ได้เป็น Au แสดงให้เห็นถึงพื้นผิวของขั้วไฟฟ้ามีอนุภาคทองติดบนขั้วไฟฟ้าใช้งาน PCE



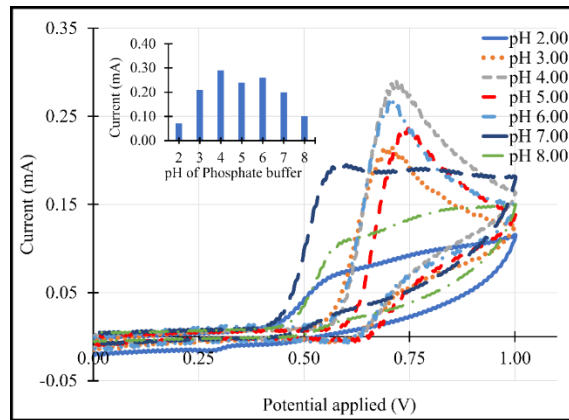
ภาพที่ 2 (ก) ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ 5 มิลลิโมลาร์ รูตินที่ได้จากการตรวจวัดบนขั้วไฟฟ้า Au/PCE ด้วยจำนวนรอบในการตรึงอนุภาคทองต่างกัน 1, 2, 3 และ 4 รอบ และกราฟแผนภูมิแท่งแทรกแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้ากับจำนวนรอบการตรึงอนุภาคทอง (ข) ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ฟอสเฟตบัฟเฟอร์บนขั้วไฟฟ้าใช้งาน PCE และ Au/PCE

อิทธิพลของอิเล็กโทรไลต์ที่ pH ต่างกัน กับการตรวจวัดรูตินด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี

การศึกษามูลของความเป็นกรดเบสที่มีผลต่อการตรวจวัดรูตินที่ความเข้มข้น 5 มิลลิโมลาร์ บนขั้วไฟฟ้าใช้งาน Au/PCE พบว่าค่าของ pH ตั้งแต่ pH 2.0 ถึง 8.0 มีผลต่อตำแหน่งของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของรูติน และความสูงของกระแสออกซิเดชัน ได้ผลดังภาพที่ 3 โดยความสูงของกระแสสูงสุด 0.29 มิลลิแอมแปร์ ที่ pH 4.0 โดยจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ศักย์ไฟฟ้า 0.69 โวลต์

พฤติกรรมของกระบวนการเกิดปฏิกิริยาบนขั้วไฟฟ้า Au/PCE

การศึกษากฎการเกิดปฏิกิริยาที่มีต่อผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้น โดยศึกษาจากการให้อัตราการสแกนจากเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีโดยใช้สารละลาย $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ และตั้งค่าอัตราการสแกนเป็น 0.01, 0.05, 0.10, 0.25 และ 0.50 โวลต์ต่อวินาที ตามลำดับ ได้ไซคลิกโวลแทมโมแกรมดังภาพที่ 4 (ก) เมื่อพลอตกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความสูงของกระแสปฏิกิริยาออกซิเดชัน และปฏิกิริยาออกซิเดชัน กับรากที่สองของอัตราการสแกน ได้ผลดังภาพที่ 4 (ข) ซึ่งกระแสของปฏิกิริยารีดอกซ์เป็นสัดส่วนโดยตรงกับรากที่สองของอัตราการสแกน ด้วยสมการเชิงเส้น $I_{pa} \text{ (mA)} = 0.6042\sqrt{\nu} + 0.0145$ ($R^2=0.9979$) และ $I_{pc} \text{ (mA)} = 0.4041\sqrt{\nu} - 0.0465$ ($R^2= 0.9973$) ดังนั้นผลจากการตรวจวัดทำให้ทราบว่ากระบวนการเกิดปฏิกิริยาที่ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า Au/PCE เป็นแบบกระบวนการแพร่ (diffusion-control process) จากสมการความสัมพันธ์เชิงเส้นตรงระหว่างกระแส

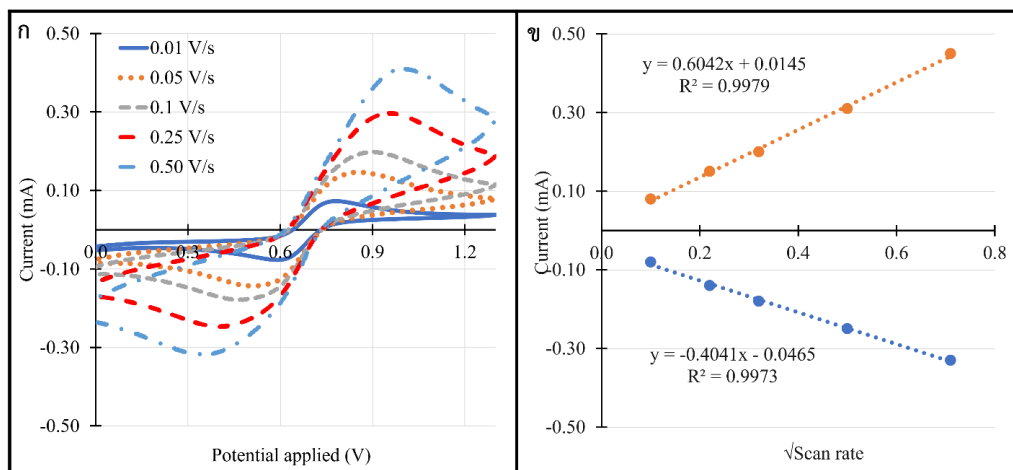


ภาพที่ 3 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของสารละลายรูติน 5 มิลลิโมลาร์ ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ pH 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 และภาพแทรกแสดงกราฟแผนภูมิแท่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้ากับค่า pH ต่างๆ ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ฟอสเฟตบัฟเฟอร์

กับรากที่สองของอัตราการสแกนของการตรวจวัด $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]/[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]$ สามารถคำนวณพื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้าใช้งานได้ดังสมการของ Randle-Sevcik [17]

$$I_p = (2.687 \times 10^5) A D^{1/2} n^{3/2} v^{1/2} C \quad (1)$$

เมื่อ I_p คือ กระแสของพีค (A) ; A คือ พื้นที่ผิวเคมีไฟฟ้า (cm^2) ; D คือ สัมประสิทธิ์การแพร่ ($7.6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ สำหรับ $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) ; n คือ จำนวนของอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยา (มีค่าเท่ากับ 1 สำหรับ Fe^{3+} และ Fe^{2+}) ; v คือ อัตราการสแกน (V/s) ; C คือ ความเข้มข้นของอิเล็กโทรแอคทีฟสปีชีส์ทางเคมีไฟฟ้า (เฟอร์ริไซยาไนด์, mol/mL) ดังนั้นเราสามารถคำนวณ A ได้จากค่าของความชันจากกราฟ $\times (2.687 \times 10^5)^{-1} D^{-1/2} n^{-3/2} C^{-1}$ ซึ่งผลจากการคำนวณพื้นที่ผิวของ Au/PCE เท่ากับ 0.1636 cm^2 ซึ่งพื้นที่ของขั้วไฟฟ้าเปลือย PCE เท่ากับ $3.929 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$ พื้นที่ของ Au/PCE มากกว่า PCE ถึง 417 เท่า นั่นเป็นผลจากการดัดแปรขั้วไฟฟ้าด้วยอนุภาคทอง

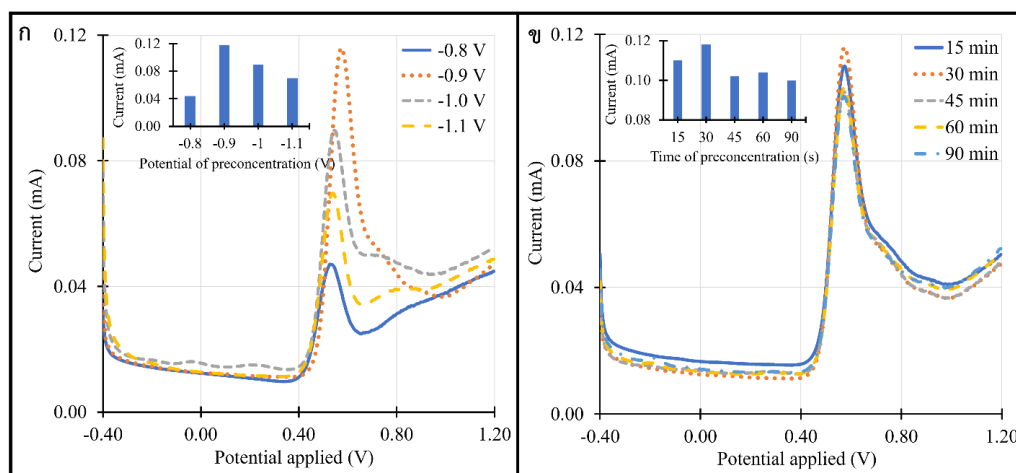


ภาพที่ 4 (ก) ไซคลิกโวลแทมโมแกรม การตรวจวัด $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 5 มิลลิโมลาร์ ที่ศักย์ไฟฟ้า 0 ถึง 1.3 โวลต์ ที่อัตราการสแกนต่างๆ คือ 0.01, 0.05, 0.10, 0.25 และ 0.50 โวลต์/วินาที และ (ข) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้าที่ได้จากการวัดความสูงกระแสของปฏิกิริยาออกซิเดชันและปฏิกิริยารีดักชันกับรากที่สองของอัตราการสแกนต่างๆ



การวิเคราะห์เชิงปริมาณสำหรับการตรวจวัดรูตินด้วยเทคนิคสแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี

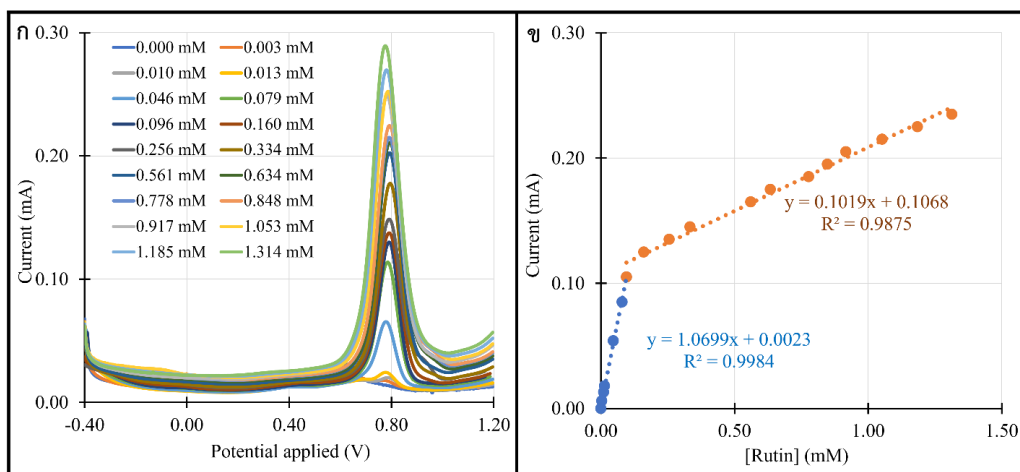
ในการวิเคราะห์รูตินใช้เทคนิคการเพิ่มความเข้มข้นของรูตินด้วยการให้ศักย์ไฟฟ้าและช่วงเวลาสำหรับให้รูตินมาใกล้บริเวณพื้นผิวขั้วไฟฟ้าใช้งานก่อนการตรวจวัดปฏิกิริยาออกซิเดชันของรูตินด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี โดยศักย์ไฟฟ้าสำหรับเพิ่มความเข้มข้นของรูติน -0.8 ถึง -1.1 โวลต์ โดยให้เวลาคงที่ 30 วินาที ดังภาพที่ 5 (ก) พบว่าที่ศักย์ไฟฟ้า -0.9 โวลต์ ให้ความสูงของกระแสไฟฟ้าสูงที่สุด เมื่อเพิ่มค่าศักย์ไฟฟ้ามากกว่า -0.9 โวลต์ จะส่งผลให้ความสูงของกระแสไฟฟ้าเริ่มลดลงนั้น น่าจะเป็นผลเนื่องมาจากการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของ H^+ เป็น H_2 ส่งผลให้ปริมาณรูตินที่ออบริเวณผิวของขั้วไฟฟ้าทำงานเริ่มลดลง ซึ่งสอดคล้องกับภาพที่ 2 (ข) สัญญาณกระแสรีดักชันของอิเล็กโทรไลต์ที่ศักย์ไฟฟ้า -1.0 โวลต์ ลดลงอย่างเห็นได้ชัดนั้นเป็นผลจากการเกิดกระแสรีดักชันของ H^+ [18] ดังนั้นศักย์ไฟฟ้าที่ -0.9 โวลต์ เหมาะสมสำหรับการเพิ่มความเข้มข้นในการตรวจวิเคราะห์รูติน และทำการเพิ่มความเข้มข้นรูตินด้วยการให้เวลาคงที่บนขั้วไฟฟ้าใช้งาน Au/PCE ที่เวลา 15, 30, 45, 60 และ 90 วินาที ให้ศักย์ไฟฟ้าการเพิ่มความเข้มข้นของรูตินคงที่ที่ -0.9 โวลต์ ดังภาพที่ 5 (ข) พบว่าที่เวลา 30 วินาที ให้ความสูงของกระแสไฟฟ้าสูงที่สุด และเพื่อเพิ่มเวลาในการเพิ่มความเข้มข้นของรูตินมากกว่า 30 วินาที พบว่าความสูงของกระแสไฟฟ้าเริ่มลดลงและคงที่ที่เวลา 45 วินาที นั้นอาจเนื่องมาจากถูกจำกัดด้วยพื้นที่ของขั้วไฟฟ้าใช้งาน ดังนั้นจึงเลือกใช้เวลาที่ 30 วินาที ในการตรวจวิเคราะห์รูติน



ภาพที่ 5 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของสารละลายรูตินความเข้มข้น 5 มิลลิโมลาร์ โดยการให้ศักย์ไฟฟ้าที่ -0.8, -0.9, -1.0 และ -1.1 โวลต์ (ก) และเวลา 15, 30, 45, 60 และ 90 วินาที (ข) สำหรับเพิ่มความเข้มข้นของรูตินบนขั้วไฟฟ้าใช้งาน Au/PCE กราฟแทรกแผนภูมิแท่งใน (ก) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้ากับศักย์ไฟฟ้าสำหรับเพิ่มความเข้มข้นของรูตินบนขั้วไฟฟ้า Au/PCE และ กราฟแทรกแผนภูมิแท่งใน (ข) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้ากับเวลาสำหรับเพิ่มความเข้มข้นของรูตินบนขั้วไฟฟ้า Au/PCE

ความสัมพันธ์ที่เป็นเส้นตรงของการตรวจวัดรูติน

ผลของการตรวจวัดรูตินด้วยสภาวะที่เหมาะสมของเทคนิคสแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรีบนขั้วไฟฟ้า Au/PCE โดยตรวจวัดรูตินที่ความเข้มข้นตั้งแต่ 0.000 ถึง 1.314 มิลลิโมลาร์ ได้สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมดังภาพที่ 6 (ก) เมื่อวัดความสูงของกระแสแอโนดิกสทริปปิง และพลอตกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความสูงของกระแสกับความเข้มข้นของรูตินได้ดังภาพที่ 6 (ข) จากผลการตรวจวัดพบว่าได้ช่วงความสัมพันธ์ที่เป็นเส้นตรงอยู่ 2 ช่วง คือ ช่วงความเข้มข้น 3 ถึง 96 ไมโครโมลาร์ เป็นช่วงที่รูตินมีความเข้มข้นต่ำมีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาที่บริเวณผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าได้ดีเนื่องจากผิวหน้ามีพื้นที่ผิวที่เพียงพอประกอบกับอนุภาคทองช่วยในการส่งผ่านอิเล็กตรอนได้ดีทำให้ความไวในการตรวจวัดสูงถึง 1.07 มิลลิแอมแปร์/มิลลิโมลาร์ ด้วยสมการเส้นตรง $y = 1.0699x + 0.0023$ ($R^2 = 0.9984$) และช่วงความเข้มข้น 96 ถึง 1,314 ไมโครโมลาร์ เป็นช่วงของความเข้มข้นสูงขึ้น

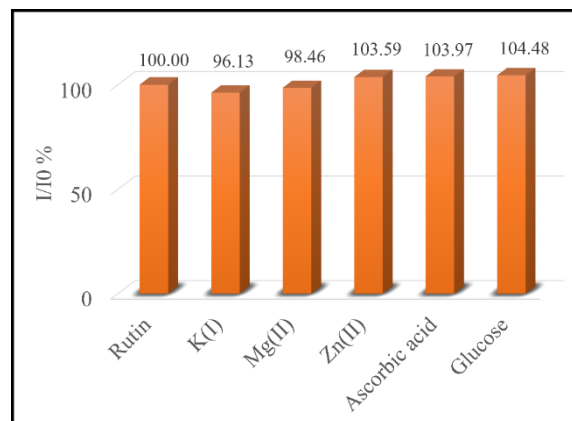


ภาพที่ 6 (ก) สแควร์เวฟแอนโนติกสทริปปิงโวลแทมโมแกรมของการตรวจวัดสารละลายรูตินที่ความเข้มข้นต่างๆ (ข) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้าที่ได้จากการวัดความสูงกระแสที่ความเข้มข้นต่างๆ ของรูติน

การเกิดปฏิกิริยาของรูตินที่ผิวหน้าถูกจำกัดด้วยพื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้าทำให้ความไวในการเกิดปฏิกิริยาลดลงเป็น 0.1019 แอมแปร์/มิลลิโมลาร์ ของสมการเส้นตรง $y = 0.1019x + 0.1069$ ($R^2 = 0.9875$) สามารถคำนวณขีดจำกัดในการตรวจวัด (limit of detection, LOD) ได้จาก $LOD = 3\sigma/m$ [17] เมื่อ σ แทนค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (sd) ของแบล็งค์ (จากการวัดอิเล็กโทรไลต์ 10 ครั้ง และหาค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานเท่ากับ 0.000923); m คือ ความไวในการตรวจวัดที่ได้จากความสัมพันธ์ของสมการเส้นตรงในช่วงความสัมพันธ์ของความเข้มข้นรูตินกับความสูงของกระแสที่เป็นเส้นตรง (จากสมการ $m = 1.0699$) ดังนั้น LOD เท่ากับ 0.003 มิลลิโมลาร์ และสามารถคำนวณขีดจำกัดในการตรวจวัดเชิงปริมาณ (Limit of quantitation, LOQ) ได้จาก $LOQ = 10\sigma/m$ มีค่าเท่ากับ 0.009 มิลลิโมลาร์ ผลของการศึกษาการเตรียมขั้วไฟฟ้าจำนวน 3 ขั้วไฟฟ้า พบว่ามีค่าร้อยละของความเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (%RSD) เท่ากับ 7 และในการเตรียม 1 ขั้วไฟฟ้าสามารถวัดรูตินซ้ำได้ 10 ครั้ง จึงจะทำให้สัญญาณของการตรวจวัดรูติน ลดลงครึ่งหนึ่งของสัญญาณเริ่มต้น

ผลของการศึกษาตัวรบกวนการตรวจวัดรูติน

ทำการตรวจวัดรูตินด้วยเทคนิคสแควร์เวฟแอนโนติกสทริปปิงโวลแทมเมตรีความเข้มข้นของรูติน 100 ไมโครโมลาร์ และเติมความเข้มข้นของตัวรบกวนประกอบด้วยสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ ดังนี้ K^+ Mg^{2+} Zn^{2+} และกลูโคสมีความเข้มข้นมากกว่า 50 เท่าของความเข้มข้นรูติน และกรดแอสคอร์บิกมีความเข้มข้นมากกว่า 10 เท่าของความเข้มข้นรูติน ได้ดังภาพที่ 7 I_0 และ I คือ กระแสออกซิเดชันรูตินความเข้มข้น 100 ไมโครโมลาร์ ก่อนและหลังเติมตัวรบกวน ผลที่ได้พบว่าร้อยละของสัดส่วนของกระแสหลังและก่อนเติมตัวรบกวนไม่เกิน $\pm 5\%$ ซึ่งให้เห็นว่าตัวรบกวนไม่มีผลต่อการตรวจวัดรูตินด้วยขั้วไฟฟ้าคาร์บอนไส้ดินสอที่ตรึงด้วยอนุภาคทอง [19]



ภาพที่ 7 ความจำเพาะของการตรวจวัดรูตินบนขั้วไฟฟ้าคาร์บอนไส้ดินสอที่ตรึงด้วยอนุภาคทอง

การตรวจวัดรูตินในตัวอย่างน้ำผลไม้

เมื่อนำขั้วไฟฟ้าใช้งาน Au/PCE มาประยุกต์วิเคราะห์หาปริมาณรูตินในตัวอย่างน้ำผลไม้พร้อมดื่ม ได้แก่ น้ำส้มเขียวหวาน และน้ำองุ่น ผลจากการวิจัยสามารถตรวจวัดรูตินได้ โดยใช้สภาวะที่เหมาะสมจากงานวิจัย โดยคำนวณจากการเทียบกราฟมาตรฐานของการตรวจวัดรูติน ได้ผลดังตารางที่ 1 ปริมาณรูตินในน้ำผลไม้พร้อมดื่มส้มเขียวหวานพบปริมาณน้อยกว่าน้ำผลไม้พร้อมดื่มองุ่น เมื่อคำนวณร้อยละการกลับคืนพบว่าอยู่ในช่วง 95-118

ตารางที่ 1 การตรวจวัดรูตินในน้ำผลไม้พร้อมดื่มส้มเขียวหวานและน้ำองุ่น

ตัวอย่าง	ปริมาณรูตินที่เติม (mM)	ปริมาณรูตินที่ตรวจวัดได้ (mM)	ร้อยละการกลับคืน
น้ำส้มเขียวหวาน	0	ND*	-
	0.016	0.018	112
	0.033	0.037	112
	0.049	0.058	118
	0.065	0.062	95
น้ำองุ่น	0	0.0078	-
	0.016	0.026	114
	0.033	0.045	113
	0.049	0.052	90
	0.065	0.070	96

หมายเหตุ: ND* (not determine) คือ ไม่สามารถระบุได้เนื่องจากความเข้มข้นที่คำนวณได้ต่ำกว่าขีดจำกัดในการตรวจวัด

อภิปรายและสรุปผลการวิจัย

จากงานวิจัยนี้สามารถพัฒนาชีวไฟฟ้าใช้งาน Au/PCE ที่มีความสามารถตรวจวัดรูตินในตัวอย่างน้ำผลไม้พร้อมดื่มได้อย่างมีประสิทธิภาพ โดยชีวไฟฟ้าใช้งาน Au/PCE มีฐานที่มาจากไส้ดินสอด่สามารถหาซื้อได้ตามท้องตลาด เมื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพของชีวไฟฟ้าใช้งานกับงานวิจัยที่ผ่านมาตามตารางที่ 2 พบว่าช่วงความเข้มข้นในการตรวจวัดรูตินกว้างมาก ได้ทั้งการตรวจวัดในช่วงของความเข้มข้นต่ำ และช่วงของความเข้มข้นที่สูง ความไวในการวิเคราะห์รูตินในช่วงความเข้มข้นต่ำพบว่าสูงกว่างานวิจัยของ Senocak และคณะ ซึ่งตรวจวัดด้วยชีวไฟฟ้า $Ti_3Al_{0.5}Cu_{0.5}C_2/GCE$ [20] และงานวิจัยของ Liu และคณะ ที่ทำการตรวจวัดรูตินด้วยชีวไฟฟ้า $CuO@f-CNTs/GCE$ [21] และงานวิจัยนี้มีขีดจำกัดที่สามารถตรวจวัดรูตินยังมีค่าที่สูงซึ่งต้องมีการพัฒนาชีวไฟฟ้าต่อไปเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของการตรวจวัดรูตินที่ดีขึ้น นอกจากนี้ในงานวิจัยนี้ได้นำชีวไฟฟ้ามาประยุกต์ตรวจวัดตัวอย่างจริงในน้ำผลไม้พร้อมดื่มน้ำส้มเขียวหวาน และน้ำองุ่น ที่มีขายในท้องตลาดซึ่งตรวจวัดอย่างมีประสิทธิภาพได้ ร้อยละการกลับคืนอยู่ในช่วง 95 – 118 จากประสิทธิภาพนี้สามารถนำไปประยุกต์และพัฒนาการตรวจวัดรูตินในน้ำผลไม้อื่นๆ มีอยู่ในธรรมชาติ และขายตามท้องตลาดได้

ตารางที่ 2 เปรียบเทียบประสิทธิภาพการตรวจวัดรูตินกับงานวิจัยที่ผ่านมา

Electrode material	Electrochemical method	Linear range (μM)	Sensitivity ($\mu A/\mu M$)	LOD (μM)	Ref.
PCE/Au	SWV	3 – 96 96 - 1314	1.0699 0.1019	3	[วิจัยนี้]
$Ti_3Al_{0.5}Cu_{0.5}C_2/GCE$	DPV	0.02-8 8-50	0.3079 0.0278	0.015	[20]
	CV	0.1-3 4-32	0.3079 0.0278	0.090	
NF/IL/CMC-MWCNTs/GCE	SWV	0.01 – 1 1-10	54.05 6.8107	0.0066	[22]
Co/ZIF-C/GCE	DPV	0.1–30	2.5384	0.022	[23]
[Cnmim][AA]/MWCNTs/CS/GCE	DPV	0.5–5 5–100	12.359 2.172	0.05	[17]
Ce-PEDOT/GCE	DPV	0.02 - 2.0 2.0 -9.0	11.98 4.88	0.0147	[24]
$CuO@f-CNTs/GCE$	DPV	10 - 200	0.06087	0.011	[21]
Mg-Al-Si@PC/GCE	DPV	1.0 - 10	4.212	0.01	[25]
ZIF-8-AB-CS/GCE	DPV	0.1 - 10	0.4569	0.004	[8]
N-MCS@graphene/GCE	CV	0.5 - 189	-	0.05	[9]



กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ขอขอบคุณทุนอุดหนุนการวิจัยและนวัตกรรม มหาวิทยาลัยราชภัฏพิบูลสงคราม ประเภทรากพัฒนางานวิจัย และนวัตกรรมเพื่อพัฒนาเศรษฐกิจชีวภาพ เศรษฐกิจหมุนเวียนและเศรษฐกิจสีเขียว (BCG) ประจำปีงบประมาณ 2565 (RDI-2-65-56) และทุนสำหรับนักศึกษาและบัณฑิตศึกษา ประจำปีงบประมาณ 2566 ขอขอบคุณสาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี และศูนย์วิทยาศาสตร์มหาวิทยาลัยราชภัฏพิบูลสงคราม ที่ให้การสนับสนุนเครื่องมืออุปกรณ์ และสถานที่ในการวิจัย

เอกสารอ้างอิง

1. Yang S, Qu L, Li G, Yang R, Liu C. Gold nanoparticles/ethylenediamine/carbon nanotube modified glassy carbon electrode as the voltammetric sensor for selective determination of rutin in the presence of ascorbic acid. *J Electroanal Chem* 2010;645(2):115-22.
2. Abou-Donia AH, Toaima SM, Hammada HM, Shawky E. Determination of rutin in *Amaryllis belladonna* L. flowers by HPTLC and spectrophotometry. *Chromatographia* 2006;64(1):109-12.
3. Mostafa NM. Comparative Analysis of rutin content in some Egyptian plants: a validated RP-HPLC-DAD approach. *European J Med Plants* 2017;19(2):1-8.
4. Gong A, Ping W, Wang J, Zhu X. Cyclodextrin polymer/ Fe_3O_4 nanocomposites as solid phase extraction material coupled with UV-vis spectrometry for the analysis of rutin. *Spectrochim Acta Part a-Mol Biomol Spectrosc* 2014;122:331-6.
5. Xu H, Li Y, Tang HW, Liu CM, Wu QS. Determination of Rutin with UV-Vis Spectrophotometric and Laser-Induced Fluorimetric detections using a non-scanning spectrometer. *Anal Lett* 2010;43(6):893-904.
6. Song Z, Hou S. Sensitive determination of sub-nanogram amounts of rutin by its inhibition on chemiluminescence with immobilized reagents. *Talanta* 2002;57(1):59-67.
7. Kokalj Ladan M, Straus J, Tavčar Benković E, Kreft S. FT-IR-based method for rutin, quercetin and quercitrin quantification in different buckwheat (*Fagopyrum*) species. *Sci Rep* 2017;7(1):7226.
8. Jin YF, Ge CY, Li XB, Zhang M, Xu GR, Li DH. A sensitive electrochemical sensor based on ZIF-8-acetylene black-chitosan nanocomposites for rutin detection. *RSC Adv* 2018;8(57):32740-6.
9. Zhen Q, Ma H, Jin Z, Zhu D, Liu X, Sun Y, et al. Electrochemical sensor for rutin detection based on N-doped mesoporous carbon nanospheres and graphene. *New J Chem* 2021;45(11):4986-93.
10. En-Nakra F, Uzun D, Hasdemir E. Voltammetric determination of rutin in fruit juice samples using a 2 mercaptobenzothiazole coated pencil graphite electrode. *J Food Compos Anal* 2021;104:104183.
11. Yang H, Li B, Cui R, Xing R, Liu S. Electrochemical sensor for rutin detection based on Au nanoparticle-loaded helical carbon nanotubes. *J Nanopart Res* 2017;19(10):354.
12. Sun W, Wang D, Zhang YY, Ju XM, Yang HX, Chen YX, et al. Electrodeposited graphene and gold nanoparticle modified carbon ionic liquid electrode for sensitive detection of rutin. *Chinese J Anal Chem* 2013;41(5): 709-13.



13. Karoonian FS, Etesami M, Hasnat MA, Mohamed N. Spontaneous Au electrodeposition on 3-D porous graphite for electrocatalytic applications. *Catal Commun* 2012;21:14-7.
14. Bozzini B, Romanello V, Mele C. A SERS investigation of the electrodeposition of Au in a phosphate solution. *Surf Coat Technol* 2007;201(14):6267-72.
15. Lomax DJ, Dryfe RAW. Electrodeposition of Au on basal plane graphite and graphene. *J Electroanal Chem* 2018;819:374-83.
16. Supiyeva Z, Avchukir K, Pavlenko V, Yeleuov M, Taurbekov A, Smagulova G, et al. The investigation of electroreduction of AuCl_4^- in the case of gold electrosorption using activated carbon. *Mater Today: Proc* 2020;25:33-8.
17. Tang J, Peng L, Ali A, Zhao S, Zeng Z, Yuan K, et al. Electrochemical detection of rutin in black tartary buckwheat tea and related health-care pills with new ionic liquid-based supramolecular hydrogels. *Food Control* 2024;155:110045.
18. Li Y, Sun J, Wang J, Bian C, Tong J, Li Y, et al. A microbial electrode based on the co-electrodeposition of carboxyl graphene and Au nanoparticles for BOD rapid detection. *Biochem Eng J* 2017;123:86-94.
19. Jiang M, Zhu L, Zhang Z, Ai Y, Zeng L, He S, et al. Electrochemical determination of rutin on ZIF-8-derived porous carbon and aminated graphene nanocomposite modified electrode. *Int J Electrochem Sci* 2022;17(10):221051.
20. Şenocak A, Sanko V, Tümay SO, Orooji Y, Demirbas E, Yoon Y, et al. Ultrasensitive electrochemical sensor for detection of rutin antioxidant by layered $\text{Ti}_3\text{Al}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{C}_2$ MAX phase. *Food Chem Toxicol* 2022;164:113016.
21. Liu Z, Liu Y, Tan Z, Liu Y, Meng L, Yang S. Electrochemical determination of rutin in herbal samples using CuO/CNT composite modified glassy carbon electrode. *Int J Electrochem Sci* 2022;17(7):220724.
22. Meng X, Xiao BL, Song XY, Ma XX, Li YY, Ma LL, et al. Highly selective and sensitive sensor based IL and CMC-MWCNTs nanocomposite for rutin determination. *Chemosensors* 2023;11(3):171.
23. Şenocak A, Khataee A, Demirbas E, Doustkhah E. Ultrasensitive detection of rutin antioxidant through a magnetic micro-mesoporous graphitized carbon wrapped Co nanoarchitecture. *Sens Actuators B: Chem* 2020;312:127939.
24. Wang Y, Chen J, Wang C, Zhang L, Yang Y, Chen C, et al. An electrochemical sensor based on Ce-MOF-derived Ce-doped poly(3,4-ethylenedioxythiophene) composite for efficient determination of rutin in food. *Talanta* 2023;263:124678.
25. Yalikun N, Mamat X, Li Y, Hu X, Wang P, Hu G. Taraxacum-like Mg-Al-Si@porous carbon nanoclusters for electrochemical rutin detection. *Microchim Acta* 2019;186(6):379.