จิญาภา ศรีภิรมย์ : คาร์บอนไฟเบอร์เซนเซอร์ชนิดใหม่ เพื่อการวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้าสำหรับสารปริมาณน้อยและการใช้เป็นขั้วสำหรับสแกนนิงโพรบไมโครสโกปี และการวิเคราะห์โวลทามเมตรีในระบบปริมาณระดับไมโครลิตรอย่างง่าย (CARBON FIBER-BASED SENSORS FOR TRACE ELECTROANALYSIS AND SCANNING PROBE MICROSCOPY, AND A NOVEL SYSTEM FOR SIMPLE SMALL-VOLUME VOLTAMMETRY) อาจารย์ที่ปรึกษา : รองศาสตราจารย์ ดร.อัลแบรต ชูลเทอร์, 167 หน้า

การย่อขนาดเครื่องมือตรวจวัดทางเคมีไฟฟ้าให้เล็กลงได้รับการพัฒนาอย่างต่อเนื่องในปัจจุบัน เพื่อการตรวจวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้าสมัยใหม่ และวิทยาการการตรวจพื้นผิวด้วยเครื่องสแกนนิงโพรบไมโครสโกปีในระบบเคมีไฟฟ้า ซึ่งในวิทยานิพนธ์นี้ได้อธิบายถึง (i) การสร้างกระบวนการอย่างง่ายสำหรับการเตรียมคาร์บอนไฟเบอร์อัลตราไมโครอิเล็กโทรดปลายเข็ม ซึ่งคาร์บอนไฟเบอร์ส่วนที่เผยออกมามีลักษณะรูปทรงกรวย และ (ii) การพัฒนาของเซลล์ไฟฟ้าเคมีสามอิเล็กโทรดปริมาตรน้อยใหม่ โดยใช้งานกับการวิเคราะห์โวลแทมเมตรีเพื่อหาสารจำนวนเล็กน้อยปริมาตร 15 ไมโครลิตร

(i) คาร์บอนไฟเบอร์อิเล็กโทรดปลายเข็มถูกเตรียมด้วยวิธีการกัดกร่อนด้วยไฟฟ้ากระแสตรงอย่างง่ายในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นขั้นตอนแรก เพื่อทำให้ปลายด้านหนึ่งของคาร์บอนไฟเบอร์แคบลงจนเกิดเป็นปลายเข็มแหลม จากนั้นคาร์บอนไฟเบอร์ปลายเข็มถูกเคลือบบางส่วน ยกเว้นส่วนปลายเข็มไว้ ด้วยวิธีการหุ้มด้วยกระแสไฟฟ้า (อีดีพี) การหุ้มด้วยกระแสไฟฟ้าดังกล่าว เป็นการจำกัดขนาดของพื้นที่การนำไฟฟ้าและการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ที่คาร์บอนไฟเบอร์ส่วนปลายเข็ม ผลที่ได้จากการตรวจสอบด้วยโวลแทมเมตรีของคาร์บอนไฟเบอร์รูปกรวยอัลตราไมโครอิเล็กโทรดแสดงลักษณะของโวลแทมโมแกรมของสารละลายเฮกซะเอมีนรูทีเนียมคลอไรด์แบบซิกมอยด์ ซึ่งพิสูจน์ถึงคุณภาพของการหุ้มคาร์บอนไฟเบอร์อิเล็กโทรดปลายเข็ม สำหรับการประยุกต์ใช้อิเล็กโทรดปลายเข็มเพื่อเป็นโพรบในเครื่องสแกนนิงเทิลเนลลิงไมโครสโกปี คาร์บอนไฟเบอร์ที่จุดปลายสุดเปลือย ถูกใช้จำลองภาพพื้นผิวซิลิคอน (111) ความละเอียดระดับอะตอมในสภาวะสูญญากาศ ส่วนคาร์บอนไฟเบอร์อัลตราไมโครอิเล็กโทรดปลายเข็มถูกเคลือบบางส่วน ซึ่งมีความสามารถวิเคราะห์เสมือนโพรบของสแกนนิงเทิลเนลลิงไมโครสโกปีในระบบเคมีไฟฟ้า เพื่อวิเคราะห์โครงสร้างอะตอมพื้นผิวทอง (111) นอกจากนี้ยังสามารถจำลองภาพชั้นโมเลกุลเดี่ยวของสารอินทรีย์บนพื้นผิวทอง (111) ความละเอียดระดับโมเลกุลในสภาวะแวดล้อมอิเล็กโทรไลต์ได้ การจำลองภาพของสแกนนิงเทิลเนลลิงไมโครสโกปีความละเอียดระดับ

อะตอมด้วยคาร์บอนโพรบเป็นความสำเร็จใหม่ ซึ่งเปิดโอกาสสำหรับการทดลองทางวิทยาการพื้นผิวในระบบเคมีไฟฟ้าที่โพรบชนิดโลหะมีตระกูลไม่สามารถดำเนินการได้

(ii) เซลล์เคมีไฟฟ้าปริมาตรน้อยใหม่ได้ถูกออกแบบให้ใช้งานง่ายและรวดเร็ว อีกทั้งยังสามารถใช้ได้กับอิเล็กโทรดย่อขนาดทั้งวัสดุคาร์บอนและโลหะมีตระกูลสำหรับการวิเคราะห์โวลแทมเมตรี เช่น ในวิธีการตรวจวิเคราะห์แบบเติมสารละลายมาตรฐาน ระดับความสามารถของการวิเคราะห์เคมีไฟฟ้าปริมาตร 15 ไมโครลิตรใหม่นี้ ถูกประเมินผลผ่านการทดสอบวิเคราะห์ด้วยยาระงับอาการปวดพาราเซตามอล ซึ่งถูกทดสอบกับตัวอย่างจำลองพบว่ามีค่าความเบี่ยงเบนมาตรฐานน้อยกว่า 5% หลังจากนั้นจึงประยุกต์กับการตรวจหาปริมาณพาราเซตามอลในซีรัมของมนุษย์ ซึ่งแสดงผลของช่วงที่ไม่มีอยู่ ช่วงปรากฏในซีรัม และช่วงหมดไปของยาในตัวอย่างซีรัมจากอาสาสมัคร ผู้ซึ่งรับประทานยา 1,000 มิลลิกรัม การตรวจวัดหาปริมาณในซีรัมตัวอย่างหลังจากรับประทานไปหนึ่งชั่วโมง และสี่ชั่วโมง และเลือดที่ไม่มีพาราเซตามอล ซึ่งผลออกมาสอดคล้องกับข้อมูลที่ได้รับการตีพิมพ์แล้ว โดยสรุปเซลล์เคมีย่อขนาดไฟฟ้าสามารถใช้งานง่าย รวดเร็ว และสามารถวิเคราะห์เชิงปริมาณ โดยให้ผลที่ถูกต้อง และแม่นยำ

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

สาขาวิชาเคมี ลายมือชื่อนักศึกษา _____

ปีการศึกษา 2556 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา _____

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม _____

JIYAPA SRIPIROM : CARBON FIBER-BASED SENSORS FOR TRACE ELECTROANALYSIS AND SCANNING PROBE MICROSCOPY, AND A NOVEL SYSTEM FOR SIMPLE SMALL-VOLUME VOLTAMMETRY. THESIS ADVISOR : ASSOC. PROF. ALBERT SCHULTE, Ph.D. 167 PP.

CARBON FIBER/ELECTROCHEMICAL ETCHING/ SCANNING TUNNELING MICROSCOPY/SMALL-VOLUME CELL/VOLTAMMETRY

Miniaturized electrochemical tools are nowadays routinely used for modern electroanalysis and surface science with electrochemical probe microscopes. The contributions of this dissertation to these subjects were (i) the establishment of a novel procedure for the preparation of needle-type carbon ultramicroelectrodes (UMEs) with conical geometry of the exposed conductive carbon surface and (ii) the development of a novel small-volume three-electrode electrochemical cell that works with the full spectra of powerful voltammetric trace analysis available for normal sized cell configurations, in only 15 µL of measuring buffer.

(i) The desired needle-type carbon UMEs were prepared by a simple DC etching procedure in NaOH solution to provide, in a first step, narrowed single carbon fibers (CF) with very well-formed nanocones at their bottom. Coating the stems but not the ends of the tips of the carbon cones effectively with electrodeposition paint (EDP) layers limited the bare carbon to the foremost end and restricted the faradaic current response due to interfacial redox activity to exactly this area. The resulting conical carbon UMEs adequately displayed well-shaped sigmoidal voltammograms of dissolved $Ru(NH_3)_6Cl_3$, which proved the quality of the tapered carbon tips in terms of redox activity as well as insulation stability. At duty as STM probes, bare CF-tips imaged a Si (111) surface with atomic resolution in UHV. With a tip-sparing

insulation in place, tapered UMEs were gained that had the capacity to resolve as electrochemical scanning tunneling microscopy (EC-STM) tips the atomic fine structure of a Au(111) surface reconstruction. Also, individual molecules of an organic monolayer on Au(111) could be imaged with molecular resolution in electrolyte environment. Atomic resolution STM imaging with carbon-based scanning probes is a world-wide novel achievement that opens up opportunities for exciting electrochemical surface science experiments that cannot be carried out with common noble metal EC-STM tips.

(ii) The novel small-volume electrochemical cell was designed to be simple and rapid in use, and meant to be compatible with miniaturized carbon and noble metal working electrodes for common voltammetry, e.g. in the standard addition mode. The performance level of 15 µL electroanalysis in the novel cell was evaluated through analytical trials with the common analgesic paracetamol (ACMP). Adjusted ACMP levels in model samples were well recovered with the deviations from true values being less than ± 5%. Applied to human serum ACMP detection, the strategy revealed nicely the absence, appearance and clearance of the drug in samples coming from a volunteer who did not or did ingest a 1000 mg dose of the medicine. Quantitative measurements on a serum sample taken 1 hour past tablet uptake revealed and free blood ACMP level that was in good accordance with published data. In conclusion a miniaturized electrochemical cell has been accomplished that can accurately handle 15 µL sample volumes for voltammetric quantification.

School of Chemistry
Academic Year 2013

Student's Signature _____
Advisor's Signature _____
Co-advisor's Signature _____