



การตรวจวัดปริมาณไกลโฟเสทในปัสสาวะ โดยโวลแทมเมทรี

โดย

นางสาวเนตรนภิส มณฑา

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีวิเคราะห์

ภาควิชาเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

ปีการศึกษา 2554

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

การตรวจวัดปริมาณไกลโฟเสทในปัสสาวะ โดยโวลแทมเมทรี

โดย

นางสาวเนตรนภิส มณฑา

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีวิเคราะห์

ภาควิชาเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

ปีการศึกษา 2554

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

GLYPHOSATE DETERMINATION IN URINE BY VOLTAMMETRY

By

Neatnapit Monta

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree

MASTER OF SCIENCE

Department of Chemistry

Graduate School

SILPAKORN UNIVERSITY

2011

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร อนุมัติให้วิทยานิพนธ์เรื่อง “การตรวจวัดปริมาณ
ไกลโคเลตในปัสสาวะโดยโวลแทมเมตรี” เสนอโดย นางสาวเนตรนภิส มณฑา เป็นส่วนหนึ่งของการ
ศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีวิเคราะห์

.....
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ปานใจ ชารัทสนวงศ์)

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

วันที่.....เดือน..... พ.ศ.....

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.รัศมี ชัยสุขสันต์

คณะกรรมการตรวจสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ

(อาจารย์ ดร.ศุภชัย ศุภลักษณ์นารี)

...../...../.....

..... กรรมการ

(อาจารย์ ดร.สมปอง ทองงามดี)

...../...../.....

..... กรรมการ

(อาจารย์ ดร.ศิริรัตน์ ชูสกุลเกรียง)

...../...../.....

..... กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.รัศมี ชัยสุขสันต์)

...../...../.....

49310203 : สาขาวิชาเคมีวิเคราะห์

คำสำคัญ : ไกลโฟเสท/ ขั้วแผ่นทองแดง / ลิเธียสฟิฟโวลแทมเมตรี/ ยากำจัดวัชพืช/ ปัสสาวะ

เนตรนภิส มณฑา : การตรวจวัดปริมาณไกลโฟเสทในปัสสาวะ โดยโวลแทมเมตรี.

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ : ผศ.ดร.รศมี ชัยสุขสันต์. 77 หน้า.

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาการใช้เทคนิคโวลแทมเมตรีในการวิเคราะห์หาปริมาณไกลโฟเสท [N-(phosphonomethyl) glycine] ในปัสสาวะ โดยการใช้ขั้วแผ่นทองแดงเป็นขั้วใช้งาน จากการศึกษาด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีกับขั้วแผ่นทองแดงในฟอสเฟตบัฟเฟอร์ ลักษณะของปฏิกิริยาที่ขั้วเป็นแบบกึ่งผันกลับได้ โดยพบพีคออกซิเดชันของทองแดง ณ ศักย์ไฟฟ้า -0.01 โวลต์ และพีครีดักชัน ณ ศักย์ไฟฟ้า -0.20 โวลต์ เทียบกับขั้วมาตรฐานซิลเวอร์ /ซิลเวอร์คลอไรด์ เมื่อมีไกลโฟเสทอยู่ด้วย พบว่ามีการเพิ่มขึ้นของกระแสไฟฟ้าจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของทองแดงอย่างชัดเจน จากการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์ปริมาณไกลโฟเสทด้วยเทคนิคลิเธียสฟิฟโวลแทมเมตรี พบว่าเมื่อใช้ 10 มิลลิโมลาร์ ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ พีเอช 7.0 เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ อัตราเร็วการกวาด ศักย์ไฟฟ้า 50 มิลลิโวลต์/ วินาที ได้กราฟมาตรฐานสำหรับการวิเคราะห์ไกลโฟเสทเป็นเส้นตรงในช่วงความเข้มข้น 0.90 - 4.30 มิลลิโมลาร์ (152 -727 พีพีเอ็ม) และเมื่อวิเคราะห์ไกลโฟเสทในฟอสเฟตบัฟเฟอร์และตัวอย่างปัสสาวะที่เติมสารมาตรฐานไกลโฟเสทลงไป พบว่าเปอร์เซ็นต์การได้กลับคืนอยู่ในช่วง 70.51-97.44 และ 112.81-151.31 เปอร์เซ็นต์ (n=3) ตามลำดับ การวิเคราะห์หาปริมาณไกลโฟเสทในปัสสาวะที่เป็นตัวอย่าง พบปริมาณไกลโฟเสทอยู่ในช่วง 41.08 ± 4.61 ถึง 145.43 ± 6.08 มิลลิโมลาร์ การศึกษาผลของสาร 4 ชนิด คือ ยูเรีย ยูริกแอซิด โซเดียมคลอไรด์ และโพแทสเซียมคลอไรด์ พบว่ามีผลต่อการวิเคราะห์ไกลโฟเสท จากงานวิจัยนี้เทคนิคลิเธียสฟิฟโวลแทมเมตรี เป็นวิธีที่สามารถใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณไกลโฟเสทในปัสสาวะได้ แต่ต้องมีวิธีการกำจัดตัวรบกวนการวิเคราะห์ออกก่อน

ภาควิชาเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

ลายมือชื่อนักศึกษา.....

ปีการศึกษา 2554

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

49310203: MAJOR: ANALYTICAL CHEMISTRY

KEY WORD: GLYPHOSATE/ COPPER PLATE ELECTRODE/ LINEAR SWEEP

VOLTAMMETRY/ HERBICIDE/ URINE

NEATNAPIT MONTA: GLYPHOSATE DETERMINATION IN URINE BY

VOLTAMMETRY. THESIS ADVISOR: ASST. PROF. RASAMEE CHAISUKSANT, Ph.D. 77 pp.

Determination of glyphosate in urine sample based on voltammetric technique with copper plate electrode as the working electrode was studied. Cyclic voltammetric study of copper plate electrode in phosphate buffer pH 7.0 showed a quasi-reversible reaction at oxidation peak potential -0.01 V and reduction peak potential at -0.20 V vs. Ag/AgCl. In presence of glyphosate, increasing of glyphosate concentration gave pronouncing peak current of copper oxidation. Optimized condition for glyphosate quantitative by linear sweep voltammetric technique were studied. In 10 mM phosphate buffer pH 7.0 as the supporting electrolyte at scan rate 50 mV/s gave linear calibration curve of glyphosate determination in the range of 0.90 - 4.30 mM (152 -727 ppm). %Recovery of glyphosate in phosphate buffer and spiked urine sample were found to be 70.51-97.44 and 112.81-151.31% (n =3). Determination of glyphosate in urine samples were in the range of 41.08 ± 4.61 to 145.43 ± 6.08 mM. Effect of four interference species as urea, uric acid, sodium chloride and potassium chloride studied interference effect on glyphosate analysis. Linear sweep voltammetry is a promising method for glyphosate in urine determination after the prior sample clean up step.

Department of Chemistry

Graduate School, Silpakorn University

Student's signature.....

Academic Year 2011

Thesis Advisor's signature

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดี ผู้ทำวิจัยต้องขอขอบพระคุณ ผศ.ดร.รัศมี ชัยสุขสันต์ อาจารย์ผู้ควบคุมงานวิจัย ที่กรุณาให้ความรู้ คำปรึกษา แนวคิด คำแนะนำ และสละเวลา ในการตรวจสอบและแก้ไขข้อบกพร่องต่างๆ ของวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ให้ถูกต้องสมบูรณ์ด้วยความดูแลเอาใจใส่และความเมตตากรุณาตลอดงานวิจัย

ขอขอบคุณอาจารย์ ดร.ศุภชัย สุภลักษณ์นารี อาจารย์ ดร.ศิริรัตน์ ชูสกุลเกรียง และ อาจารย์ ดร. สมปอง ทองงามดี กรรมการตรวจสอบวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาตรวจแก้ไข และให้แนวคิด รวมทั้งคำแนะนำอันมีคุณค่าแก่วิทยานิพนธ์ฉบับนี้

สุดท้ายนี้ขอขอบคุณอาจารย์และเจ้าหน้าที่ทุกท่านของภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศิลปากร วิทยาเขตพระราชวังสนามจันทร์ ที่กรุณาให้คำแนะนำ ความช่วยเหลือและอำนวยความสะดวกในด้านสารเคมีและอุปกรณ์การทดลองต่างๆ ตลอดงานวิจัย

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	จ
กิตติกรรมประกาศ	ฉ
สารบัญตาราง	ญ
สารบัญภาพ	ฐ
บทที่	
1 บทนำ	1
ความเป็นมาและความสำคัญ.....	1
Glyphosate	2
คุณสมบัติทางกายภาพและเคมี	2
ความคงตัวและการเกิดปฏิกิริยา	3
อันตรายต่อสุขภาพอนามัย	3
การกำจัดกรณีรั่วไหล	3
Toxicokinetic	4
Metabolism และ Elimination	4
ปัสสาวะ (Urine)	5
วิธีการตรวจวิเคราะห์ที่ใช้กับ glyphosate	6
Cyclic voltammetry (CV)	7
Linear sweep voltammetry (LSV)	12
งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการวิเคราะห์หาปริมาณของ glyphosate	13
วัตถุประสงค์ของการศึกษา	15
2 เครื่องมืออุปกรณ์และสารเคมี	16
สารเคมี	16
เครื่องมือและอุปกรณ์.....	16
การเตรียมสารเคมี	17
การเตรียมตัวอย่างปัสสาวะที่ใช้ในการทดลอง	19

บทที่		หน้า
3	การทดลองและผลการทดลอง	20
	ขั้วใช้งาน Copper plate electrode	20
	การประดิษฐ์ขั้วใช้งาน (Copper plate electrode, CuE)	20
	การเตรียม Copper plate electrode ก่อนการใช้งาน (Electrode pretreatment)	20
	การศึกษาการตอบสนองของ copper plate electrode ต่อ glyphosate.....	23
	เทคนิค Cyclic voltammetry (CV)	23
	เทคนิค Linear sweep voltammetry (LSV)	24
	การศึกษาความเสถียรของ copper plate electrode ก่อนการใช้งาน	26
	การศึกษาความเสถียรของ copper plate electrode ใน phosphate buffer	26
	การศึกษาความเสถียรของ copper plate electrode ในการวิเคราะห์ glyphosate	29
	การศึกษาสภาวะที่เหมาะสมของ copper plate electrode ต่อการวิเคราะห์ glyphosate.....	32
	การศึกษาผลของ supporting electrolytes	32
	การศึกษาผลของ phosphate buffer ที่ pH ต่างๆ	34
	การศึกษา matrix ที่มีผลต่อการวิเคราะห์ glyphosate	37
	เทคนิค Cyclic voltammetry (CV)	37
	เทคนิค Linear sweep voltammetry (LSV)	39
	การศึกษากาฟมาตรฐานของ glyphosate โดยเทคนิค LSV	40
	การหาช่วงความเป็นเส้นตรงของ glyphosate ในสารละลาย phosphate buffer	40
	กราฟมาตรฐานของ glyphosate ในตัวอย่างปัสสาวะ	43
	การศึกษาผลของ interference ที่มีต่อการวิเคราะห์ glyphosate	47
	การศึกษาผลของ urea ที่มีต่อการวิเคราะห์ glyphosate	47
	เทคนิค Cyclic voltammetry (CV)	47
	เทคนิค Linear sweep voltammetry (LSV)	49

บทที่	หน้า
การศึกษาผลของโซเดียมคลอไรด์ที่มีต่อการวิเคราะห์ glyphosate	51
เทคนิค Cyclic voltammetry (CV)	51
เทคนิค Linear sweep voltammetry (LSV)	53
การศึกษาผลของโพแทสเซียมคลอไรด์ที่มีต่อการวิเคราะห์	
glyphosate	55
เทคนิค Cyclic voltammetry (CV)	55
เทคนิค Linear sweep voltammetry (LSV)	56
การศึกษาผลของ uric acid ที่มีต่อการวิเคราะห์ glyphosate	58
เทคนิค Cyclic voltammetry (CV)	58
เทคนิค Linear sweep voltammetry (LSV)	60
การหาค่า Limit of Detection (LOD)	62
การตรวจสอบ % Recovery ของการวิเคราะห์	64
% Recovery ใน phosphate buffer	64
% Recovery ในตัวอย่างปัสสาวะ	65
การตรวจวิเคราะห์ glyphosate ในตัวอย่างปัสสาวะที่เป็น unknowns	67
4 สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง	69
ข้อเสนอแนะ	73
ขีดจำกัดของงานวิจัย	73
รายการอ้างอิง	74
ประวัติผู้วิจัย	77

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
1	ส่วนประกอบของสารในน้ำปัสสาวะ.....	6
2	รายชื่อสารเคมี เกรด และผู้ผลิต.....	16
3	ค่ากระแสไฟฟ้าและค่าศักย์ไฟฟ้าของพิกจาก Cyclic voltammogram ของ copper plate electrode ใน 10 mM phosphate buffer pH 7.0 จากการ เตรียมซ้ำ.....	22
4	ค่ากระแสไฟฟ้าออกซิเดชันจาก linear sweep voltammogram ของ copper plate electrode ใน 10 mM phosphate buffer pH 7.0 26 ในช่วงศักย์ไฟฟ้า -0.4 ถึง 0.5 V ความเร็วในการกวาดศักย์ไฟฟ้า 50 mV/s.....	27
5	ค่ากระแสไฟฟ้าออกซิเดชัน ณ ศักย์ไฟฟ้า -0.007 V จาก linear sweep voltammogram ของ copper plate electrode ในสารละลาย glyphosate ความเข้มข้น 1.7 mM ในช่วงศักย์ไฟฟ้า -0.4 ถึง 0.5 V ความเร็วในการกวาดศักย์ ไฟฟ้า 50 mV/s	29
6	ค่าศักย์ไฟฟ้าจาก linear sweep voltammogram ของ copper plate electrode ในสารละลาย glyphosate ความเข้มข้น 1.7 mM ในช่วงศักย์ไฟฟ้า -0.4 ถึง 0.5 V ความเร็วในการกวาดศักย์ไฟฟ้า 50 mV/s.....	30
7	ค่ากระแสออกซิเดชันของ copper plate electrode ใน 10 mM phosphate buffer pH ต่างๆ ที่มี glyphosate ความเข้มข้น 0.9 mM.....	36
8	ค่ากระแสไฟฟ้าของพิกออกซิเดชันจากการวิเคราะห์ glyphosate ที่ความเข้มข้น ต่างๆ ในสารละลาย 10 mM phosphate buffer pH 7.0 โดยเทคนิค LSV...	42
9	ค่ากระแสไฟฟ้าจากการวิเคราะห์ glyphosate ในตัวอย่างปัสสาวะที่ความเข้มข้น ต่างๆ ในสารละลาย 10 mM phosphate buffer pH 7.0 โดยเทคนิค LSV..	45
10	ค่าศักย์ไฟฟ้าของ copper plate electrode ในสารละลายที่มี glyphosate 2.6 mM และ urea ที่อัตราส่วนต่างๆ โดยเทคนิค CV.....	48
11	ค่ากระแสไฟฟ้าของ copper plate electrode ในสารละลาย glyphosate 2.6 mM และ urea ที่อัตราส่วนต่างๆ โดยเทคนิค LSV.....	49

ตารางที่		หน้า
12	ค่าศักย์ไฟฟ้าของ copper plate electrode ในสารละลายที่มี glyphosate 2.6 mM และ urea ที่อัตราส่วนต่างๆ โดยเทคนิค LSV.....	50
13	ค่าศักย์ไฟฟ้าของ copper plate electrode ในสารละลายที่มี glyphosate 2.6 mM และโซเดียมคลอไรด์อัตราส่วนต่างๆ โดยเทคนิค CV.....	52
14	ค่ากระแสไฟฟ้าของ copper plate electrode ในสารละลายที่มี glyphosate 2.6 mM และโซเดียมคลอไรด์อัตราส่วนต่างๆ โดยเทคนิค LSV.....	54
15	ค่าศักย์ไฟฟ้าของ copper plate electrode ในสารละลายที่มี glyphosate 2.6 mM และโซเดียมคลอไรด์อัตราส่วนต่างๆ โดยเทคนิค LSV.....	54
16	ค่าศักย์ไฟฟ้าของ copper plate electrode ในสารละลายที่มี glyphosate 2.6 mM และโพแทสเซียมคลอไรด์ที่อัตราส่วนต่างๆ โดยเทคนิค CV	56
17	ค่ากระแสไฟฟ้าของ copper plate electrode ในสารละลาย glyphosate 2.6 mM และโพแทสเซียมคลอไรด์ที่อัตราส่วนต่างๆ โดยเทคนิค LSV...	57
18	ค่าศักย์ไฟฟ้าของ copper plate electrode ในสารละลายที่มี glyphosate 2.6 mM และโพแทสเซียมคลอไรด์ที่อัตราส่วนต่างๆ โดยเทคนิค LSV.....	58
19	ค่าศักย์ไฟฟ้าของ copper plate electrode ในสารละลายที่มี glyphosate 2.6 mM และ uric acid ที่อัตราส่วนต่างๆ โดยเทคนิค CV.....	59
20	ค่ากระแสไฟฟ้าของ copper plate electrode ในสารละลาย glyphosate 2.6 mM และ urea ที่อัตราส่วนต่างๆ โดยเทคนิค LSV.....	61
21	ค่าศักย์ไฟฟ้าของ copper plate electrode ในสารละลายที่มี glyphosate 2.6 mM และ uric acid ที่อัตราส่วนต่างๆ โดยเทคนิค LSV.....	60
22	ค่ากระแสไฟฟ้าและค่า LOD ของ copper plate electrode ใน 10 mM phosphate buffer pH 7.0 (blank) และ 10 mM phosphate buffer pH 7.0 ที่มีปัสสาวะอยู่ด้วย	63
23	ค่ากระแสไฟฟ้าของ copper plate electrode ในสารละลาย 10 mM phosphate buffer pH 7.0 โดยเทคนิค LSV.....	64
24	% Recovery ของการวิเคราะห์ของการวิเคราะห์ glyphosate ในสารละลาย 10 mM phosphate buffer pH 7.0 โดยเทคนิค LSV	65

ตารางที่		หน้า
25	ค่ากระแสไฟฟ้าของ copper plate electrode ในตัวอย่างปัสสาวะที่ถูกเติม glyphosate โดยเทคนิค LSV	66
26	% Recovery ของการวิเคราะห์ของการวิเคราะห์ glyphosate ในตัวอย่างปัสสาวะ ที่ถูก glyphosate โดยเทคนิค LSV	66
27	ค่ากระแสไฟฟ้าออกซิเดชันและความเข้มข้นของ glyphosate ในตัวอย่าง ปัสสาวะที่เป็น unknowns โดยเทคนิค LSV.....	67
28	ผลของ interference ที่มีต่อการวิเคราะห์ glyphosate ในอัตราส่วนต่างๆ.....	72

สารบัญภาพ

รูปที่		หน้า
1	โครงสร้างโมเลกุลของ glyphosate	2
2	โครงสร้างของ Aminomethylphosphonic acid (AMPA)	5
3	ตัวอย่างแผนภาพสัญญาณกระตุ้นใน Cyclic voltammetry	7
4	ตัวอย่างลักษณะ Cyclic voltammogram ของปฏิกิริยาที่ขั้วแบบผันกลับได้	8
5	ตัวอย่างลักษณะ Cyclic voltammogram ของปฏิกิริยาที่ขั้วแบบผันกลับไม่ได้ (Irreversible) A และแบบกึ่งผันกลับได้ (Quasi-reversible) B	11
6	ตัวอย่างแผนภาพสัญญาณกระตุ้นใน Linear sweep voltammetry	12
7	ตัวอย่าง Linear sweep voltammogram	13
8	โครงสร้างของ ternary complex ของ copper กับ glyphosate และ valine	13
9	Cyclic voltammograms ของ cyclohexanol บน copper electrode	14
10	Copper plate electrode ขนาด 6.0 x 0.5 cm พื้นที่ใช้งานขนาด 5 x 5 mm	20
11	Cyclic voltammogram จากการทำ electrode pretreatment ของ copper plate electrode ใน 10 mM phosphate buffer pH 7.0 จำนวน 5 รอบ	21
12	Cyclic Voltammograms ของ copper plate electrode ใน 10 mM phosphate buffer pH 7.0 (Blank) และที่มี glyphosate ความเข้มข้น 2.6 mM	24
13	Linear sweep voltammogram ของ copper plate electrode ในสารละลาย 10 mM phosphate buffer pH 7.0 (Blank) และ ที่มี glyphosate ความเข้มข้น 2.6 mM	25
14	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่ากระแสไฟฟ้าและรอบของการใช้ copper plate electrode ของทั้ง 3 ขั้วใน 10 mM phosphate buffer pH 7.0 โดยเทคนิค LSV ช่วงศักย์ไฟฟ้า -0.4 ถึง 0.5 V	28
15	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่ากระแสไฟฟ้าและรอบของการใช้ copper plate electrode ของทั้ง 3 ขั้วในสารละลาย glyphosate ความเข้มข้น 1.7 mM โดยเทคนิค LSV ในช่วงศักย์ไฟฟ้า -0.4 ถึง 0.5 V	31
16	Cyclic voltammograms ของ copper plate electrode ใน 0.1 M KNO ₃ (A) และ 0.1 M KNO ₃ ที่มี glyphosate ความเข้มข้น 0.9 mM (B)	33

รูปที่		หน้า
17	Cyclic voltammograms ของ copper plate electrode ใน 0.1 M NaOH (A) และ 0.1 M NaOH ที่มี glyphosate ความเข้มข้น 0.9 mM (B)	33
18	Cyclic voltammograms ของ copper plate electrode ใน 0.1 M NaCO ₃ (A) และ 0.1 M NaCO ₃ ที่มี glyphosate ความเข้มข้น 0.9 mM (B)	33
19	Cyclic voltammograms ของ copper plate electrode ใน 10.0 mM phosphate buffer pH 7.0 (A) และ 10.0 mM phosphate buffer pH 7.0 ที่มี glyphosate ความเข้มข้น 0.9 mM (B)	34
20	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่ากระแสไฟฟ้าออกซิเดชันและค่า pH ต่างๆ ที่มี glyphosate ความเข้มข้น 0.9 mM	37
21	Cyclic voltammograms ของ copper plate electrode ใน 10 mM phosphate buffer pH 7.0 (Blank), phosphate buffer + ตัวอย่างปัสสาวะและ phosphate buffer + ตัวอย่างปัสสาวะ เจือจาง 100 เท่า + glyphosate ความเข้มข้น 1.7 mM	38
22	Linear sweep voltammograms ของ copper plate electrode ใน 10 mM phosphate buffer pH 7.0 (Blank), 10 mM phosphate buffer pH 7.0 ที่มี ตัวอย่างปัสสาวะเจือจาง 100 เท่า โดยเทคนิค LSV	39
23	Linear sweep voltammograms ของ copper plate electrode ใน 10 mM phosphate buffer pH 7.0 ที่มี glyphosate ที่ความเข้มข้นต่างๆ โดยเทคนิค LSV	40
24	Linear sweep voltammograms ของ copper plate electrode ใน 10 mM phosphate buffer pH 7.0 ที่มี glyphosate ที่ความเข้มข้นต่างๆ โดยเทคนิค LSV	41
25	กราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่ากระแสไฟฟ้าออกซิเดชันกับ glyphosate ที่ความเข้มข้นต่างๆ โดยเทคนิค LSV.....	43
26	Voltammograms ของ glyphosate ในตัวอย่างปัสสาวะในสารละลาย 10 mM phosphate buffer pH 7.0 โดยเทคนิค LSV	44
27	กราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่ากระแสไฟฟ้าออกซิเดชันกับ glyphosate ที่ความเข้มข้นต่างๆ ในตัวอย่างปัสสาวะ โดยเทคนิค LSV	46

รูปที่		หน้า
28	Cyclic voltammogram ของ copper plate electrode ในสารละลาย 10 mM phosphate buffer pH 7.0 ที่มี glyphosate และ urea อัตราส่วน 1:1, 1:10 และ 1:100	48
29	Linear sweep voltammograms ในสารละลาย 10 mM phosphate buffer pH 7.0 ที่มี glyphosate 2.6 mM และ urea	50
30	Cyclic voltammogram ของ copper plate electrode ในสารละลาย 10 mM phosphate buffer pH 7.0 ที่มี glyphosate 2.6 mM และ โซเดียมคลอไรด์ ..	54
31	Linear sweep voltammogram จากสารละลาย 10 mM phosphate buffer pH 7.0 ที่มี glyphosate 2.6 mM และ โซเดียมคลอไรด์	56
32	Cyclic voltammogram ของ copper plate electrode ในสารละลาย 10 mM phosphate buffer pH 7.0 ที่มี glyphosate 2.6 mM และ โปแทสเซียมคลอไรด์.....	55
33	Linear sweep voltammogram จากสารละลาย 10 mM phosphate buffer pH 7.0 ที่มี glyphosate 2.6 mM และ โปแทสเซียมคลอไรด์.....	57
34	Cyclic voltammogram ของ copper plate electrode ในสารละลาย 10 mM phosphate buffer pH 7.0 ที่มี glyphosate 2.6 mM และ uric acid.....	59
35	Linear sweep voltammogram จากสารละลาย 10 mM phosphate buffer pH 7.0 ที่มี glyphosate 2.6 mM และ uric acid	60
36	Copper plate electrode ขนาด 6.0 x 0.5 cm พื้นที่ใช้งานขนาด 5 x 5 mm	69

บทที่ 1

บทนำ

ความเป็นมาและความสำคัญ

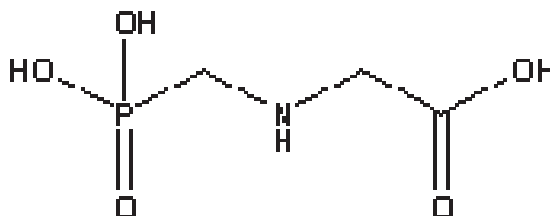
ปัจจุบันสารเคมีป้องกันหรือกำจัดศัตรูพืชสำหรับแมลงและวัชพืช ถูกนำมาใช้อย่างแพร่หลายในด้านเกษตรกรรมและก่อให้เกิดผลกระทบต่อสุขภาพของเกษตรกรและผู้บริโภค ตลอดจนเกิดปัญหาการตกค้างของสารเคมีในสิ่งแวดล้อม

สารกำจัดวัชพืช (Herbicides) เป็นสารเคมีที่ใช้กำจัดทำลายพืชที่แย่งอาหารจากพืชที่เพาะปลูก ปัจจุบันมีการนำมาใช้กันมากทางการเกษตร สารกำจัดวัชพืชที่พบบ่อย ได้แก่ พาราควอต (Paraquat) สารกลุ่มนี้ดูดซึมทางผิวหนังได้ดี โดยเฉพาะถ้ามีบาดแผล พืชเหี่ยวเฉา มีผลต่อดับและปอด อาจมีเลือดออกในทางเดินอาหาร พืชเรื้อรัง มีอาการเป็นพังผืดที่ปอด นอกจากนั้น สารกำจัดวัชพืชที่มีแนวโน้มถูกนำมาใช้มากขึ้นในปัจจุบันอีกชนิดหนึ่งที่มีรายงาน คือ สารไกลโฟเสต (Glyphosate) ซึ่งสารกลุ่มนี้ทำให้เกิดอาการคลื่นไส้ อาเจียน แน่นหน้าอก อาการรุนแรง อาจมีอาเจียนปนเลือด ปัสสาวะออกน้อย ไตวาย ปอดบวม อาการทางผิวหนัง ผื่นคัน ผิวหนังไหม้ ตาอักเสบได้

เนื่องจากปัจจุบัน เกษตรกรมีการใช้สารกำจัดศัตรูพืชที่มีปริมาณและความเข้มข้นค่อนข้างสูงและใช้อย่างไม่ถูกวิธีในการเพาะปลูก ประกอบกับการควบคุมการจำหน่ายสารเคมีกำจัดศัตรูพืชไม่ค่อยมีประสิทธิภาพ เกษตรกรมักใช้สารเคมีชนิดแบ่งขาย ไม่ทราบแหล่งผลิต เพราะมีราคาถูกหาซื้อง่ายและมีฤทธิ์ค่อนข้างสูง จึงทำให้เกิดอันตรายต่อสุขภาพได้ง่ายและรุนแรงมากขึ้น ดังนั้นเพื่อการควบคุมป้องกันการใช้อันตรายไม่ถูกวิธี ที่ก่อให้เกิดผลกระทบต่อสุขภาพและสิ่งแวดล้อมไม่ให้เกิดความรุนแรงมากขึ้น การเฝ้าระวังและรายงานข้อมูลการได้รับพิษจากสารกำจัดศัตรูพืชเป็นสิ่งสำคัญและควรทำอย่างต่อเนื่อง จึงทำให้มีผู้สนใจเรื่องการตกค้างของไกลโฟเสตรวมถึงการตรวจวิเคราะห์ในตัวอย่างทางสิ่งแวดล้อม ทางอาหาร และทางชีวภาพ เช่น เลือด ชีรุ่ม และปัสสาวะ จะทำให้ทราบข้อมูลอันตรายสำหรับการวางแผนป้องกัน ควบคุม เพื่อแก้ไขปัญหาการใช้สารกำจัดแมลงศัตรูพืชได้อย่างถูกต้องและเหมาะสม โดยไม่เกิดผลกระทบต่อสุขภาพของประชาชนในระยะยาวต่อไป

1.1 Glyphosate

Glyphosate มีชื่อทางเคมี คือ N - (phosphonomethyl) glycine ชื่อพ้องหรือชื่อทางการค้า ได้แก่ Mon 0573, Mon 2139, Mon 0573, Bronco, Landmaster, Ranger, Pondmaster, Rattler 4AS, Roundup, 2.5-(carboxymethylamino)methylphosphonic acid, Gialka, Mon 2139, Mon 6000, Phosphonomethylaminoacetic acid, Sonic, Spasor, Sting, Tumbleweed, N-Phosphoromethylglycine [1] มีสูตรโครงสร้างดังรูปที่ 1



รูปที่ 1 โครงสร้างโมเลกุลของ glyphosate

โมเลกุลของ glyphosate มีส่วนประกอบของหมู่ฟังก์ชัน 3 หมู่ในโครงสร้าง คือ หมู่ amine, carboxylate และ phosphonate ซึ่งสามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับโลหะได้ง่ายเช่น Zn^{2+} , Fe^{2+} และ Cu^{2+} และจะไม่สามารถละลายน้ำได้ อาจถูกดูดซับในสิ่งแวดล้อมได้นาน [2] ในทางการค้าสารกำจัดวัชพืช glyphosate จะมี isopropylamine salt อยู่ 15 -41% ผสมกับ surfactant และสารอนินทรีย์เพื่อปรับ pH [3]

1.1.1 คุณสมบัติทางกายภาพและเคมี (Physical and Chemical Properties) [1]

สถานะ	: ของแข็งสีขาว
กลิ่น	: เฉพาะตัว
สูตรโมเลกุล	: $C_3H_8NO_5P$
น้ำหนักโมเลกุล	: 169.01 g/mol
จุดหลอมเหลว	: 230 °C
ค่า LD ₅₀	: 4873 mg/kg (หนู)

1.1.2 ความคงตัวและการเกิดปฏิกิริยา (Stability and Reaction) [1]

สารที่เข้ากันไม่ได้ : สารออกซิไดซ์อย่างแรง หลีกเลี่ยงจากการสัมผัสกับโลหะ
 สารอันตรายจากการเผาไหม้หรือสลายตัว : ฟุม/ก๊าซพิษของคาร์บอนมอนอกไซด์
 คาร์บอนไดออกไซด์ ไนโตรเจนออกไซด์ฟอสฟอรัสออกไซด์ และ/หรือฟอสฟีน (PHOSPHINE)

1.1.3 อันตรายต่อสุขภาพอนามัย (Health Effect) [1]

1. การสัมผัสทางหายใจ

การหายใจเข้าไปสารนี้จะไปทำลายเนื้อเยื่อของเยื่อเมือกอย่างรุนแรง ทำให้
 กล้ามเนื้อหดเกร็ง กล้องเสียงและหลอดลมใหญ่เกิดการอักเสบและเกิดอาการบวม น้ำ และทางเดิน
 หายใจส่วนบน โรคปอดอุดตัน เนื่องจากสารเคมี ปอดบวม ไอหายใจติดขัด ปวดศีรษะ คลื่นไส้
 อาเจียน

2. สัมผัสทางผิวหนัง

การสัมผัสถูกผิวหนังจะทำให้เกิดการระคายเคือง แผลไหม้ สารนี้สามารถซึม
 ผ่านผิวหนังเข้าสู่ร่างกายได้ ทำให้เกิดอาการ เช่นเดียวกับการหายใจเข้าไป

3. กินหรือกลืนเข้าไป

การกลืนหรือกินเข้าไปจะไปทำลายเยื่อบุทางเดินอาหาร กล้ามเนื้อหดเกร็ง
 ไอ หายใจติดขัด กล้องเสียงอักเสบ ปวดศีรษะ คลื่นไส้ อาเจียน

4. สัมผัสถูกตา

การสัมผัสถูกตา จะทำให้เกิดการระคายเคือง ทำลายเยื่อบุตา ตาแดง เจ็บตา

1.1.4 การกำจัดกรณีรั่วไหล (Leak and Spill) [1]

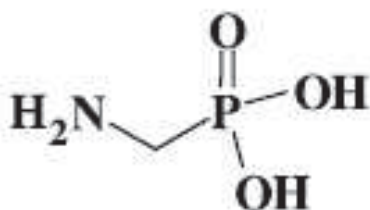
1. อพยพบุคคลที่ไม่เกี่ยวข้องออกจากพื้นที่ที่หกรั่วไหล
2. สวมใส่อุปกรณ์ช่วยหายใจชนิดมีถังอากาศในตัว รองเท้าบูทและถุงมือยา
3. เก็บกวาดและใส่ในถุงบรรจุสำหรับนำไปกำจัดเป็นกากของเสียต่อไป
4. หลีกเลี่ยงการทำให้เกิดฝุ่น
5. ระบายอากาศและล้างทำความสะอาดบริเวณที่หกรั่วไหลภายหลังจากสารนี้ถูก
 เก็บกวาดเรียบร้อยแล้ว
6. กำจัดโดยการเจือจางหรือผสมกับตัวทำละลายที่ติดไฟได้และเผาในเตาเผาเคมี
 ที่มีเตาเผาขั้นที่ 2 และอุปกรณ์กำจัดมลพิษ

1.1.5 Toxicokinetics

ความเป็นพิษของ glyphosate ที่ศึกษาในสัตว์ทดลอง พบว่าในหนูทดลองเมื่อได้รับ glyphosate ทางปากจะถูกดูดซึมเข้าสู่ร่างกายเพียง 30% ซึ่งพบว่าในเลือดจะอยู่นาน 1-2 ชั่วโมงและถูกขับออกจากร่างกายอย่างรวดเร็ว โดยอาจตกค้างอยู่ลำไส้เล็ก ลำไส้ใหญ่ ไต และ กระดูก ซึ่งส่วนที่ตกค้างนี้จะถูกควบคุมโดยกระบวนการเปลี่ยนแปลงของร่างกาย glyphosate จะถูกขับออกทางปัสสาวะโดยที่ไม่มีการเปลี่ยนโครงสร้าง ในมนุษย์กระบวนการดูดซึม กระบวนการ metabolism และการ elimination จากร่างกายมนุษย์หลังจากที่ได้รับเข้าสู่ร่างกายนั้น พบว่าผู้ที่ได้รับ glyphosate จะตรวจพบในเลือดได้ภายใน 4 ชั่วโมง และไม่สามารถตรวจพบหลังจาก 12 ชั่วโมง ซึ่งระบุว่าความเป็นพิษในเลือดต้องได้รับมากกว่า 1 mg/L (1 ppm) และความเข้มข้นที่ 1.6 mg/L (1.6 ppm) เคยตรวจพบแล้ว อย่างไรก็ตามพิษนั้นอาจไม่ได้เกิดจาก glyphosate เพียงอย่างเดียว แต่อาจขึ้นกับส่วนประกอบอื่นๆ ที่ผสมอยู่ด้วย [3]

1.1.6 Metabolism และ Elimination

ในสัตว์ทดลองพบว่าประมาณ 2% ของการให้ glyphosate ทางผิวหนังและ 15% ของการให้ทางปากจะถูกดูดกลืนไว้ในร่างกายปริมาณ 96% ถูกขับออกจากร่างกายภายใน 48 ชั่วโมง ในมนุษย์เมื่อได้รับทางปากและปริมาณของ glyphosate ที่ไม่เปลี่ยนรูปถูกขับออกทางปัสสาวะประมาณ 7-11% มีเพียงปริมาณเล็กน้อยที่ metabolism เปลี่ยนรูปไปเป็น aminomethylphosphonic acid (AMPA) ในซีรัมและปัสสาวะ [3]



รูปที่ 2 โครงสร้างของ Aminomethylphosphonic acid (AMPA)

1.2 ปัสสาวะ

ร่างกายมนุษย์มีระบบควบคุมที่ทำให้ส่วนประกอบของสิ่งแวดล้อมภายในร่างกาย (internal environment) อยู่ในสภาพคงที่หรือเปลี่ยนแปลงอยู่ในขอบเขตที่จำกัด การเปลี่ยนแปลงของสารน้ำ (fluid) เช่น ความเป็นกรด-ด่าง ความเข้มข้นของไอออน (ionic strength) หรือ ความเข้มข้นของสารที่มีมากเกินไป เช่น urea จะมีผลต่อโครงสร้างของโปรตีน ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงรูปร่าง (conformation) และการทำหน้าที่ให้กระบวนการเปลี่ยนแปลงในร่างกายนั้นเกิดขึ้นตลอดเวลา เนื่องจากเซลล์ต้องมี metabolism เพื่อใช้ในการดำรงชีวิตและการทำหน้าที่ของเซลล์ การเกิด metabolism ต้องใช้สารอาหาร ทำให้ปริมาณสารอาหารลดลงและในขณะเดียวกันก็ทำให้มีของเสีย (waste product) เกิดขึ้น ซึ่งจะต้องมีวิธีการที่ทำให้สารเหล่านี้กลับคืนสู่สภาพปกติ

ร่างกายมีกลไกหลายอย่างที่ทำหน้าที่ควบคุมการเปลี่ยนแปลงของส่วนประกอบภายในของร่างกายให้อยู่ในสภาพที่สมดุล (equilibrium) กลไกอย่างหนึ่ง คือ การขับถ่ายสารออกนอกร่างกายซึ่งได้แก่ การขับออกทางปัสสาวะ อุจจาระ ทางเหงื่อและลมหายใจ การขับถ่ายออกทางไต (renal excretion) หรือทางปัสสาวะเป็นวิธีการที่สำคัญของการขับสารออกนอกร่างกายทั้งทางด้านปริมาณและคุณภาพ วิธีการขับถ่ายของเสียของไต คือ เก็บของเสียที่มีอยู่ในพลาสมามารวมกันและขับออกทางปัสสาวะ

ในคนปกติจะขับปัสสาวะประมาณวันละ 1,000 – 1,500 มิลลิลิตร สารแต่ละชนิดที่ขับออกทางปัสสาวะในแต่ละวันมีปริมาณไม่เท่ากัน สารประกอบที่มีมากในปัสสาวะ คือ urea และ NaCl รวมกันแล้วมีมากเกินไปครึ่งหนึ่งของตัวถูกละลาย (solute) ที่มีอยู่ในปัสสาวะ มีปัจจัยหลายอย่างที่มีผลทำให้ปริมาตรของปัสสาวะและปริมาณสารในปัสสาวะมีค่าเปลี่ยนแปลง ปัจจัยที่สำคัญคือ ปริมาณน้ำและสารอาหารที่ร่างกายได้รับ metabolism ของเนื้อเยื่อ และการทำหน้าที่ของไต การวิเคราะห์ปริมาณของสารบางอย่างในปัสสาวะจึงอาจใช้ประเมินภาวะโภชนาการ metabolism ของสารอาหารและส่วนประกอบต่างๆ และประเมินการทำหน้าที่ของไต การขับถ่ายปัสสาวะ (micturition) น้ำปัสสาวะจะรวมอยู่ในกรวยไต (renal pelvis) แต่ละข้างและผ่านทางท่อไต (ureter) ไปยังกระเพาะปัสสาวะ ส่วนประกอบของน้ำปัสสาวะประกอบด้วยสารต่างๆ ดังต่อไปนี้

ตารางที่ 1 ส่วนประกอบของสารในน้ำปัสสาวะ

ส่วนประกอบ	กรัม
น้ำ	1,500
urea	30
คลอไรด์	6
โซเดียม	4
โพแทสเซียม	2
ฟอสฟอรัส	1
กรีนีน	1
กำมะถัน	1
แอมโมเนีย	0.6
แคลเซียม	0.2
เหล็ก	0.003

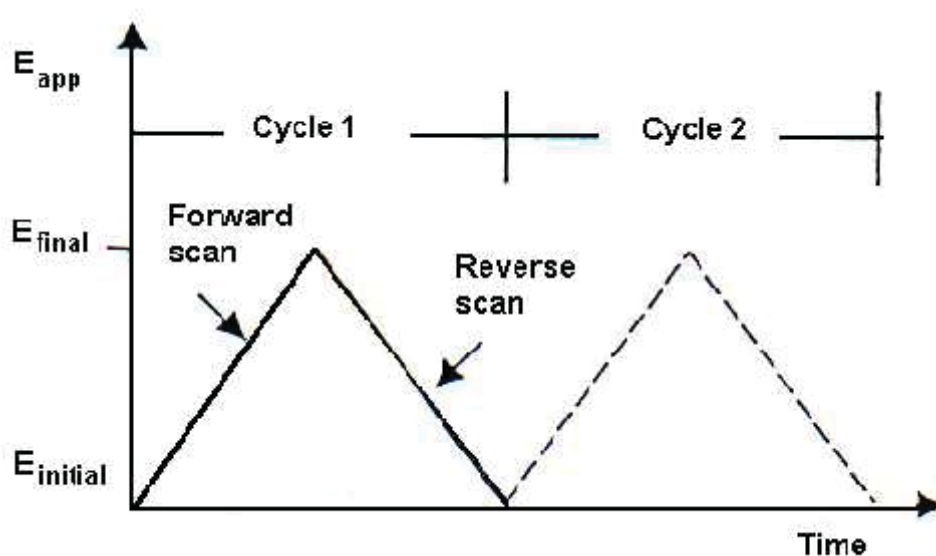
1.3 วิธีการตรวจวิเคราะห์ที่ใช้กับ glyphosate

Glyphosate เป็นสารกำจัดวัชพืช (Herbicides) ชนิดหนึ่งที่ใช้ในการเกษตรกันอย่างแพร่หลาย จึงทำให้มีผู้สนใจเรื่องการตกค้างของ glyphosate รวมถึงการหาตรวจวิเคราะห์ในตัวอย่างทางสิ่งแวดล้อม ทางอาหาร และทางชีวภาพ เช่น เลือด ชีรุ่มและปัสสาวะ การตรวจวิเคราะห์หา glyphosate นั้น มีทั้งการหาปริมาณวิเคราะห์และคุณภาพวิเคราะห์ ที่มีรายงานไว้สามารถวิเคราะห์ได้หลายวิธี เช่น เทคนิคทาง chromatography การใช้เครื่อง gas chromatography [4], gold electrode คู่กับ anion chromatography [5], ion – pair liquid chromatography – tandem mass spectrometry [6], Fluorescence และ UV-Vis เป็น detector [7, 8] โดยวิธีทาง chromatography จำเป็นต้องทำ derivative ก่อน เพื่อเพิ่ม sensitivity และ selectivity ในการตรวจวิเคราะห์ แต่ในกระบวนการทำ derivative นั้นเป็นกระบวนการที่ซับซ้อนยุ่งยาก ต้องการเครื่องมือที่จำเพาะ จึงมีการพัฒนาวิธีการตรวจวิเคราะห์โดยที่ไม่จำเป็นต้องทำ derivative ก่อน เช่น เทคนิคทาง spectrophotometry การใช้ inductively-coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) ซึ่งจากรายงานมีนำเคมีไฟฟ้ามาใช้ในการตรวจวิเคราะห์ โดยศึกษาข้อไฟฟ้าใช้งานชนิดต่างๆ และเทคนิค

อื่นๆ เช่น การใช้เทคนิค square wave voltammetry [9] โดยในงานวิจัยนี้จะเป็นการตรวจวิเคราะห์หาปริมาณ glyphosate ด้วยเทคนิค cyclic voltammetry และ linear sweep voltammetry

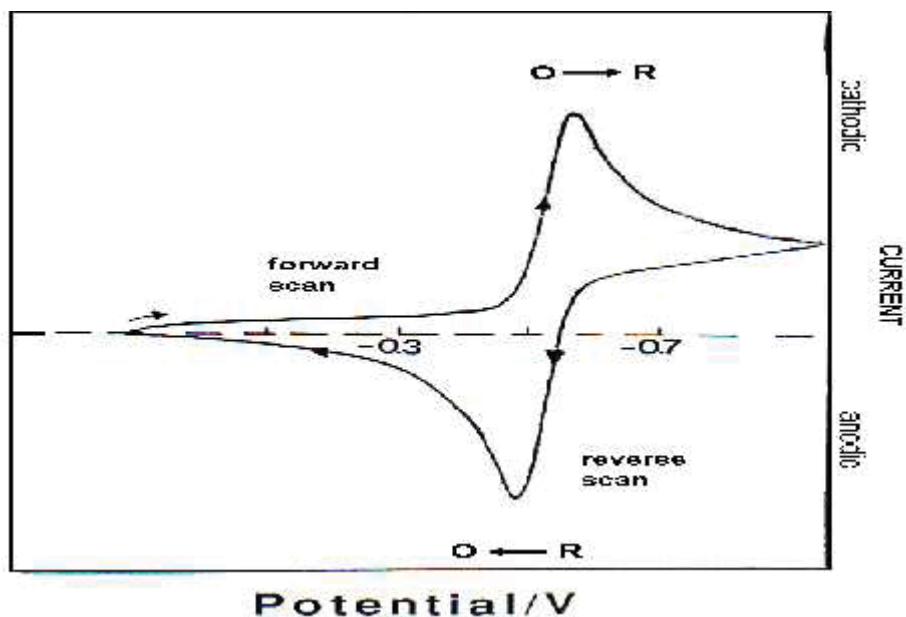
1.3.1 Cyclic voltammetry (CV)

Cyclic voltammetry เป็นเทคนิคทางเคมีไฟฟ้าที่นิยมใช้กันอย่างกว้างขวางโดยอาศัยปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าเข้ามาเกี่ยวข้อง มีการให้สัญญาณกระตุ้นศักย์ไฟฟ้าแก่ขั้วทำงานเป็นแบบรูปสามเหลี่ยมดังรูปที่ 3 ในสารละลายที่หนึ่ง ศักย์ไฟฟ้ารูปสามเหลี่ยมนี้สามารถให้วนได้หลายรอบหรือให้เพียงรอบเดียวขึ้นกับข้อมูลที่ต้องการตรวจสอบ [10]



รูปที่ 3 ตัวอย่างแผนภาพสัญญาณกระตุ้นใน Cyclic voltammetry

Cyclic voltammogram เป็นการพลอตระหว่างกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นกับศักย์ไฟฟ้าที่ให้มีทั้ง forward scan และ reward scan



รูปที่ 4 ตัวอย่างลักษณะ Cyclic voltammogram ของปฏิกิริยาที่ชั่วแบบผันกลับได้

พารามิเตอร์สำคัญใน Cyclic voltammetry ได้แก่ ศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้น (initial potential, E_{initial}) ทิศทางการกวาดเริ่มต้น (initial sweep direction, $-/+$) ศักย์ไฟฟ้าสูงสุด (maximum potential, E_{max}) ศักย์ไฟฟ้าต่ำสุด (minimum potential, E_{min}) ศักย์ไฟฟ้าสุดท้าย (final potential, E_{final}) อัตราการสแกน (scan rate, v) ศักย์ไฟฟ้าที่ยอดคาโทดิก (cathodic peak potential, E_{pc}) ศักย์ไฟฟ้าที่ยอดอานอดิก (anodic peak potential, E_{pa}) กระแสที่ยอดคาโทดิก (cathodic peak current, i_{pc}) และ กระแสที่ยอดอานอดิก (anodic peak current, i_{pa})

กลไกของปฏิกิริยาที่ชั่วไฟฟ้า และตัวแปรต่างๆ ในการทดลองจะเป็นตัวกำหนด ลักษณะของ cyclic voltammogram ตัวแปรที่สำคัญในการทดลองที่มีผลได้แก่

- Initial potential, E_i
- Initial sweep direction
- Sweep rate, $v = \frac{dE}{dt}$
- Switching potential, E_λ
- Final potential, E_f

ความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้ากับ scan rate, v :

$$\text{ที่ } 0 < t < \lambda \quad E = E_i - vt \quad (1)$$

$$t \geq \lambda \quad E = E_i - 2vt + vt$$

เมื่อ λ คือเวลาที่เปลี่ยน E จาก forward scan ไปเป็น reverse scan

กระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้น ประกอบด้วย

$$I = I_f + I_c \quad (2)$$

$$= I_f + AC_d \frac{dE}{dt} = I_f + AC_d v \quad (3)$$

เมื่อ I_f คือ faradaic current $\propto v^{1/2}$ และ I_c คือ charging current $\propto v$

ที่ scan rate (v) สูงๆ จะทำให้ I_c สูงไปด้วย ($I_c \propto v$) ถ้าต้องการ faradaic current ที่ถูกต้องจะต้องมีการหักลบ charging current ออก

สำหรับปฏิกิริยาแบบผันกลับได้ของปฏิกิริยา $O + ne \rightleftharpoons R$ ที่เกิดขึ้นบนขั้วซึ่งมีลักษณะเป็นแผ่นเรียบและกระแสไฟฟ้าถูกควบคุมโดยการแพร่ (ปฏิกิริยาส่งผ่านอิเล็กตรอนได้เร็วมาก) ความสัมพันธ์ของกระแสไฟฟ้า (i) กับเทอมต่างๆ จะมีค่าเป็นไปตามสมการ [10]

$$i = nFAC_0(\pi D_0 \sigma)^{1/2} \chi(\sigma t) \quad (4)$$

โดยที่

$$i/nFAC_0(D_0 \sigma)^{1/2} = \pi^{1/2} \chi(\sigma t) = \text{Current function}$$

เมื่อ A = พื้นที่ผิวอิเล็กโตรด

C_0 = ความเข้มข้นตั้งต้นของสารที่เกิดปฏิกิริยา

n = จำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้อง

F = Faraday constant

D_0 = diffusion coefficient ของสารที่เกิดปฏิกิริยา (subscript O หรือ R จะใช้ระบุว่าเป็น oxidized form หรือ reduced form)

โดยที่
$$\sigma = \left(\frac{nF}{RT} \right) v \quad (5)$$

และ
$$\sigma t = \left(\frac{nF}{RT} \right) \times (E_i - E) \quad (6)$$

กระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นและถูกควบคุมโดยการแพร่ จะมีความสัมพันธ์กับเทอมต่างๆ และ scan rate (v) ตามสมการของ Randles-Sevcik [10] ดังนี้

$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D_0^{1/2} C_0 v^{1/2} \quad (7)$$

ลักษณะสำคัญของ cyclic voltammogram ที่แสดงว่าเกิดปฏิกิริยาที่ช้าแบบผันกลับได้ (Reversible) มีดังต่อไปนี้

- $i_{pa} \propto v^{1/2}$
- E_p ไม่ขึ้นกับ scan rate
- $|E_p - E_{p/2}| = \frac{56.6}{n} \text{ mv}$
- $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = \frac{57.0}{n} \text{ mv}$
- $\left| \frac{i_{pa}}{i_{pc}} \right| = 1$

สำหรับปฏิกิริยาที่ช้าแบบผันกลับไม่ได้ (Irreversible) และแบบกึ่งผันกลับได้ (Quasi-reversible) [10] จะมีลักษณะ voltammogram ที่แตกต่างไปจากแบบผันกลับได้ ดังสมการ

$$E_p = E^0 - \frac{RT}{\alpha n_a F} [0.78 - \ln k^0 / D^{1/2} + \ln (\alpha n_a F v / RT)^{1/2}]$$

กระบวนการเกิดปฏิกิริยาที่ช้าแบบผันกลับไม่ได้ (Irreversible) ของปฏิกิริยา

$O + ne \rightarrow R$ จะมีขนาดพีคที่ลดลงและมีการแยกของพีคที่กว้าง ดังรูปที่ 5 (curve A) ปฏิกิริยาผันกลับไม่ได้โดยสมบูรณ์จะมีการ shift ของค่า E_p ที่ขึ้นกับ scan rate ค่ากระแสไฟฟ้ายังคงสัมพันธ์กับความเข้มข้นในสารละลายส่วนใหญ่ ดังสมการ

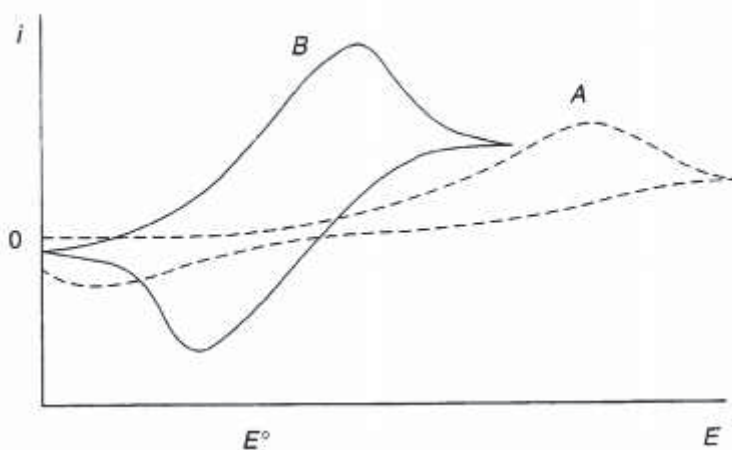
$$i_p = (2.99 \times 10^5) n^{1/2} (\alpha n_a) A C D_0^{1/2} v^{1/2}$$

เมื่อ α = charge transfer coefficient

n_a = จำนวนอิเล็กตรอนใน

k^0 = Standard rate constant

ในกระบวนการเกิดปฏิกิริยาที่ช้าแบบกึ่งผันกลับได้ (Quasi-reversible) ค่า $(10^{-1} > k^0 > 10^{-5} \text{ cm/s})$ ค่ากระแสจะถูกควบคุมโดย charge transfer และ mass transport ลักษณะของ cyclic voltammogram เป็นฟังก์ชันกับค่า $k^0 / \sqrt{aD}$ (เมื่อ $a = nFv/RT$) ลักษณะคล้ายกับเกิดปฏิกิริยาที่ช้าแบบผันกลับได้ (reversible) แต่ voltammogram ของการเกิดปฏิกิริยาที่ช้าแบบกึ่งผันกลับได้ (Quasi-reversible) จะมี ΔE_p กว้างมากกว่าปฏิกิริยาแบบผันกลับได้ ดังรูปที่ 5 (curve B)



รูปที่ 5 ตัวอย่างลักษณะ Cyclic voltammogram ของปฏิกิริยาที่ช้าแบบผันกลับไม่ได้ (Irreversible) curve A และแบบกึ่งผันกลับได้ (Quasi-reversible) curve B

1.3.2 Linear sweep voltammetry (LSV)

เป็นเทคนิคที่มีการให้ศักย์ไฟฟ้ากระตุ้นเป็นเชิงเส้นตรง ดังรูปที่ 6 ซึ่งให้ voltammogram ลักษณะดังรูปที่ 7 โดยบันทึกการวัดสัญญาณของค่ากระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นกับ ศักย์ไฟฟ้าที่ให้ข้อมูลที่ได้จาก linear sweep voltammogram ที่นำมาใช้ประโยชน์ เช่น peak potential (E_p), peak current (i_p) half peak potential ($E_p/2$) และ half wave potential ($E_{1/2}$) เป็นต้น ซึ่งศักย์ไฟฟ้าต่างๆ เหล่านี้มีความจำเพาะกับปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น ส่วนกระแสฟิค (i_p) แปรผันโดยตรงกับความเข้มข้นของสาร ตามสมการ Randles – Sevcik [10]

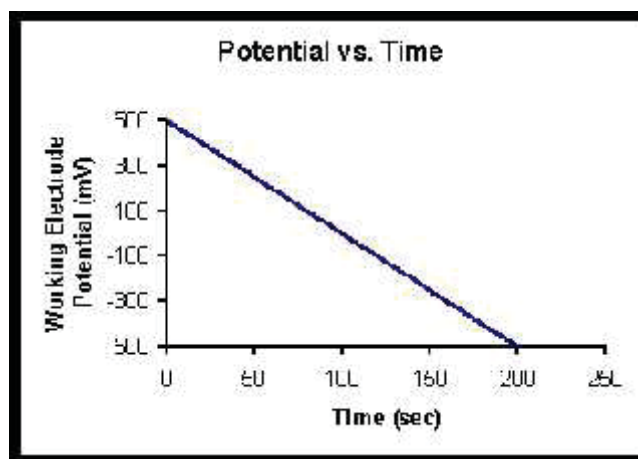
$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D_0^{1/2} C_0 v^{1/2}$$

เมื่อ n = จำนวนอิเล็กตรอน

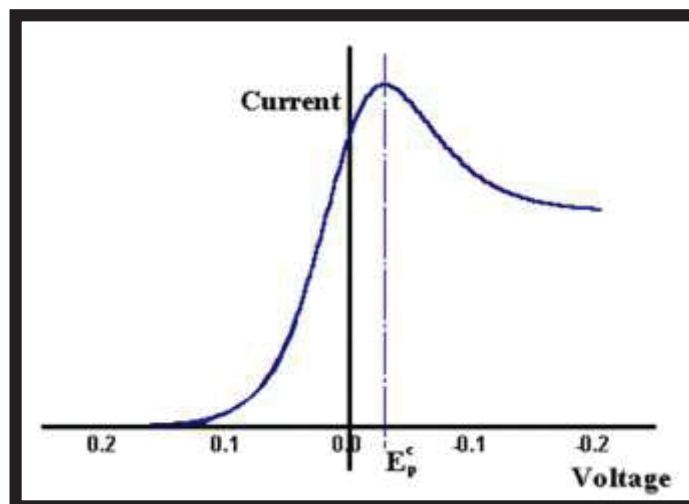
A = พื้นที่ผิวขั้วไฟฟ้า (cm^2)

V = scan rate (V/s)

C = ความเข้มข้นของสารละลาย (Bulk concentration)



รูปที่ 6 ตัวอย่างแผนภาพสัญญาณกระตุ้นใน Linear sweep voltammetry

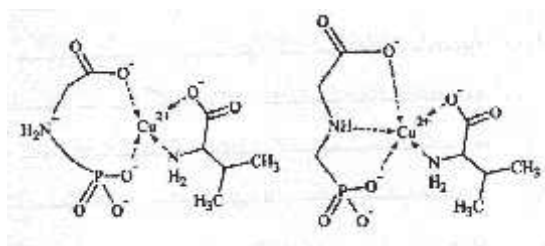


รูปที่ 7 ตัวอย่าง Linear sweep voltammogram

1.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการวิเคราะห์หาปริมาณของ glyphosate

ปี ค.ศ. 2006 Paixao และคณะ [11] ได้ศึกษาการเกิด oxidation ของ copper electrode โดยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้าต่างๆ ได้แก่ voltammetry, chronoamperometry, impedance/ และ electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM) ในสารละลาย NaOH 0.1 – 3.0 mol/L

ปี ค.ศ. 2006 Paschevskaya และคณะ [2] ได้ทำการศึกษาเกี่ยวกับสารประกอบเชิงซ้อนของ Cu (II) กับ glyphosate และ valine โดยใช้เทคนิค potentiometry และ Vis spectrophotometry พบว่ามีการเกิด binary และ ternary complex species ต่างๆ ของ copper และผู้วิจัยเสนอโครงสร้างของ ternary complex ของ copper กับ glyphosate และ valine จะมีความเสถียรมากที่สุด ดังรูปที่ 8



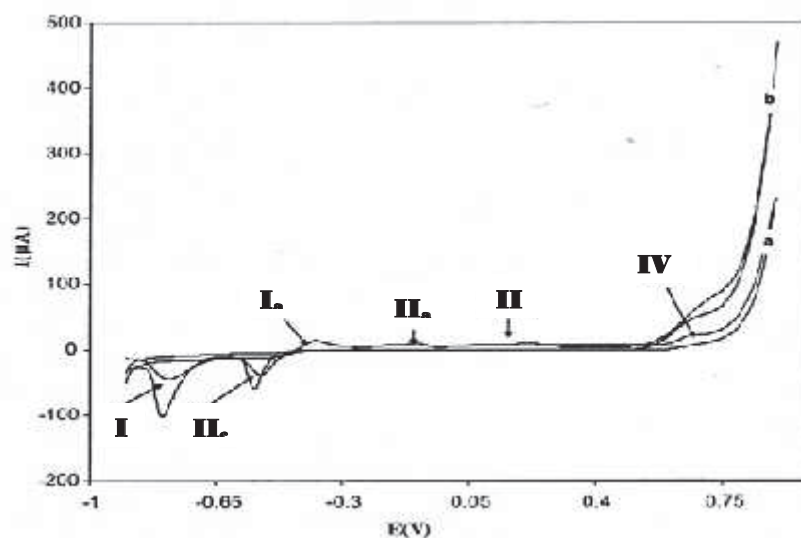
รูปที่ 8 โครงสร้างของ ternary complex ของ copper กับ glyphosate และ valine

ปี ค.ศ. 2007 Coutinho และคณะ [12] ได้ศึกษาผลของ glyphosate บน copper microelectrode (เส้นผ่านศูนย์กลาง 60 μm) ในสารละลาย phosphate buffer โดยอาศัยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้า linear sweep voltammetry และพบว่าเมื่อเติม glyphosate ลงไปในสารละลาย phosphate buffer จะทำให้กระแสออกซิเดชันของ copper เพิ่มขึ้นจากการละลาย (dissolute) ของ Cu และ

เนื่องจากการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของ Cu (II) กับ glyphosate ที่สามารถละลายได้ การศึกษาทางกายภาพของผิวขั้ว copper ทั้งที่มี glyphosate และไม่มี glyphosate โดยเทคนิค AFM และ SEM-EDX คาดว่า glyphosate สามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับ Cu (II) ได้โดยใช้หมู่ amine, carboxylate และ phosphonate ในโมเลกุล

ปี ค.ศ. 2007 Coutinho และคณะ [13] ใช้เทคนิค hydrophilic interaction chromatography ร่วมกับ coulometric detection ด้วย copper microelectrode หลักการตรวจวัดอาศัยการเพิ่มขึ้นของกระแส anodic จาก copper microelectrode เมื่อมี glyphosate อยู่ด้วยจะเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับ Cu (II) ที่ละลายได้ ภายใต้สภาวะที่เหมาะสม ได้ LOD ของการวิเคราะห์ glyphosate เท่ากับ 0.1 mg/L (0.59 μ M) กราฟมาตรฐานอยู่ในช่วงความเข้มข้น 0–34 mg/L; $R^2 = 0.9999$ และนำไปประยุกต์ใช้ในการตรวจวัดหา glyphosate ในน้ำผลไม้ โดยที่ไม่ผ่านการสกัด และการเพิ่มความเข้มข้น %Recovery เท่ากับ 92% และ 90% จากน้ำแอปเปิ้ลและน้ำองุ่น ตามลำดับ

ปี ค.ศ. 2008 Hasanzadeh และคณะ [14] ได้ศึกษาปฏิกิริยา oxidation ของ cyclohexanol บน copper electrode ในสารละลาย alkaline โดยใช้เทคนิค cyclic voltammetry และ chronoamperometry ปฏิกิริยา oxidation ของ cyclohexanol เกิดที่ศักย์ไฟฟ้าประมาณ 560 mV เทียบกับ Ag/AgCl จากการเร่งปฏิกิริยาด้วย Cu (III) species เพื่อศึกษารูปแบบการเกิด Cu (III) และเป็นตัวกลางในการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนของกลไกการเกิด oxidation ของ cyclohexanol ดังรูปที่ 9

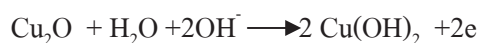


รูปที่ 9 Cyclic voltammograms ของ cyclohexanol บน copper electrode [14]

Peak I_a เกิดจากปฏิกิริยาของ Cu⁰ / Cu^I



Peak II_a เกิดจากปฏิกิริยาของ Cu / Cu^{II} และ Cu^I / Cu^{II}



Peak III_a เป็นปฏิกิริยา oxidation ของ cyclohexanol ที่เกิดผ่านการเร่งด้วย Cu(III) species



Peak I_c และ II_c ของกระแสไฟฟ้ารีดักชันเป็นการเกิดรีดักชันกลับของ Cu^I เป็น Cu และ Cu^{II} เป็น Cu^I

ปี ค.ศ. 2009 Rasul Jan และคณะ [15] ใช้วิธีทาง spectrometry ตรวจวัดหา glyphosate ในตัวอย่างทางสิ่งแวดล้อมโดยให้ glyphosate เกิดปฏิกิริยากับ carbon disulphide ให้ได้ dithiocarbamic acid ซึ่งจะเกิดสารประกอบกับ copper เมื่อมีแอมโมเนียอยู่ด้วยและให้ค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นแสง 435 นาโนเมตร ซึ่งผู้วิจัยได้ศึกษาพารามิเตอร์ต่างๆ เช่น ผลของความเข้มข้นของ carbon disulphide ผลของ pH ต่อการเกิด copper complex ซึ่งพบว่าอัตราส่วนของสารประกอบ คือ glyphosate ต่อ copper เป็น 2:1 ใช้วิเคราะห์ได้ในช่วงความเข้มข้น 1.0 – 70.0 µg/mL ค่า LOD และ LOQ เท่ากับ 1.1 และ 3.7 µg/mL ตามลำดับ จากนั้นจึงหา % recovery ในตัวอย่างทางสิ่งแวดล้อม คือ ดิน เมล็ดข้าวสาลี และน้ำ ตรวจพบ 80.0±0.46 ถึง 87.0±0.28%, 95.0±0.88 ถึง 102.0±0.98% และ 85.0±0.68 ถึง 92.0±0.37% ตามลำดับ

1.5 วัตถุประสงค์ของการศึกษา

เพื่อศึกษาการตอบสนองของ glyphosate โดยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้าเพื่อการตรวจวัดปริมาณ glyphosate ในปัสสาวะ

บทที่ 2

เครื่องมืออุปกรณ์และสารเคมี

2.1 สารเคมี

ตารางที่ 2 รายชื่อสารเคมี เกรด และผู้ผลิต

ชื่อ	เกรด	ยี่ห้อ
สารมาตรฐาน Glyphosate	Analytical std.	Fluka
Disodium hydrogen phosphate Dodecahydrate ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)	purum	Fluka
Sodium dihydrogen phosphate Monohydrate ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	purum	Fluka
Sodium hydroxide (NaOH)	purum	Fluka
Sodium carbonate (Na_2CO_3)	AR grade	Fluka
Potassium nitrate (KNO_3)	puriss	Riedel-dehaen
Sodium chloride (NaCl)	purum	Fluka
Potassium chloride (KCl)	purum	Fluka
Urea	purum	Riedel
Uric acid	purum	Riedel

2.2 เครื่องมือและอุปกรณ์

1. Autolab (PGSTAT 20, Eco Chemie) พร้อมโปรแกรม GPES for window version 4.5
2. ขั้วใช้งาน copper plate electrode พื้นที่ใช้งาน 5x5 mm
3. ขั้วอ้างอิงเป็น Ag/AgCl (saturated KCl)
4. ขั้วประกอบเป็น platinum electrode
5. เซลล์ใส่สารขนาด 10 mL
6. เครื่องวัด pH รุ่น Mettler Delta 300 พร้อมขั้ว pH glass membrane แบบ combined

7. เครื่องชั่งน้ำหนักละเอียดชนิด 4 ตำแหน่ง รุ่น Mettler Toledo
8. เครื่องชั่งน้ำหนักละเอียดชนิด 2 ตำแหน่ง รุ่น Mettler Toledo
9. แก๊ส Nitrogen 99.99 %

2.3 การเตรียมสารเคมี

2.3.1 สารมาตรฐาน glyphosate

ชั่งสารมาตรฐาน glyphosate 0.1818 g ละลายด้วย 10 mM phosphate buffer pH 7.0 และปรับปริมาตรให้เป็น 25 mL ในขวดปริมาตร ได้สารมาตรฐานตั้งต้น 43 mM แล้วใช้สารละลายนี้เจือจางด้วย 10 mM phosphate buffer pH 7.0 ให้เป็นความเข้มข้น 0.9 – 4.3 mM

2.3.2 สารละลาย 10 m M phosphate buffer pH 7.0

สารละลาย 10 m M Na_2HPO_4 1000 mL ชั่ง $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 8.95 g ละลายด้วย deionized water และปรับปริมาตรให้เป็น 1000 mL ในขวดปริมาตร

สารละลาย 10 m M NaH_2PO_4 1000 mL ชั่ง $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 3.45 g ละลายด้วย deionized water และปรับปริมาตรให้เป็น 1000 mL ในขวดปริมาตร

ดวงสารละลาย 10 m M Na_2HPO_4 1000 mL ใส่บีกเกอร์ขนาด 1000 mL ผสมกับ 10 mM NaH_2PO_4 1000 mL จากนั้นทำการวัด pH ของสารละลายและปรับ pH ให้เท่ากับ 7.0 ด้วยกรด phosphoric acid หรือเบส sodium hydroxide

2.3.3 สารละลาย 0.1 M Potassium nitrate

ชั่ง Potassium nitrate 10.08 g ละลายด้วย deionized water และปรับปริมาตรให้เป็น 1000 mL ในขวดปริมาตร

2.3.4 สารละลาย 0.1 M Sodium hydroxide

ชั่ง Sodium hydroxide 3.94 g ละลายด้วย deionized water และปรับปริมาตรให้เป็น 1000 mL ในขวดปริมาตร

2.3.5 สารละลาย 0.1 M Potassium carbonate

ชั่ง Potassium carbonate 3.96 g ละลายด้วย deionized water และปรับปริมาตรให้เป็น 1000 mL ในขวดปริมาตร

2.3.6 สารละลาย Urea

สารละลาย Urea ความเข้มข้น 2.60 M

ชั่ง Urea 15.61 g ละลายด้วย 10 mM phosphate buffer pH 7.0 และปรับปริมาตรให้เป็น 100 mL ในขวดปริมาตร

สารละลาย Urea ความเข้มข้น 0.26 M

ชั่ง Urea 1.56 g ละลายด้วย 10 mM phosphate buffer pH 7.0 และปรับปริมาตรให้เป็น 100 mL ในขวดปริมาตร

2.3.7 สารละลาย Sodium chloride

สารละลาย Sodium chloride ความเข้มข้น 2.60 M

ชั่ง Sodium chloride 15.31 g ละลายด้วย 10 mM phosphate buffer pH 7.0 และปรับปริมาตรให้เป็น 100 mL ในขวดปริมาตร

สารละลาย Sodium chloride ความเข้มข้น 0.26 M

ชั่ง Sodium chloride 1.53 g ละลายด้วย 10 mM phosphate buffer pH 7.0 และปรับปริมาตรให้เป็น 100 mL ในขวดปริมาตร

2.3.8 สารละลาย Potassium chloride

สารละลาย Potassium chloride ความเข้มข้น 2.60 M

ชั่ง Potassium chloride 19.30 g ละลายด้วย 10 mM phosphate buffer pH 7.0 และปรับปริมาตรให้เป็น 100 mL ในขวดปริมาตร

สารละลาย Potassium chloride ความเข้มข้น 0.26 M

ชั่ง Potassium chloride 1.93 g ละลายด้วย 10 mM phosphate buffer pH 7.0 และปรับปริมาตรให้เป็น 100 mL ในขวดปริมาตร

2.3.9 สารละลาย Uric acid

สารละลาย Uric acid ความเข้มข้น 2.60 M

ชั่ง Uric acid 21.85 g ละลายด้วย 10 mM phosphate buffer pH 7.0 และปรับปริมาตรให้เป็น 50 mL ในขวดปริมาตร

สารละลาย Uric acid ความเข้มข้น 0.26 M

ชั่ง Uric acid 2.18 g ละลายด้วย 10 mM phosphate buffer pH 7.0 และปรับปริมาตรให้เป็น 50 mL ในขวดปริมาตร

2.4 การเตรียมตัวอย่างปัสสาวะที่ใช้ในการทดลอง

2.4.1 ตัวอย่างปัสสาวะที่ถูกเติมสารมาตรฐาน glyphosate ความเข้มข้น 2.6 mM (เจือจาง 100 เท่า)

ปิเปตปัสสาวะที่ไม่มี glyphosate 0.50 mL ลงในขวดปริมาตร แล้วเติมสารมาตรฐาน glyphosate ความเข้มข้น 43.0 mM ลงไป 3.00 mL จากนั้นปรับปริมาตรด้วยสารละลาย 10 mM phosphate buffer pH 7.0 ให้เป็น 50 mL ในขวดปริมาตร

2.4.2 ตัวอย่างปัสสาวะที่เป็น Unknowns (เจือจาง 100 เท่า)

ปิเปตปัสสาวะ 0.50 mL ลงในขวดปริมาตร จากนั้นปรับปริมาตรด้วยสารละลาย 10 mM phosphate buffer pH 7.0 ให้เป็น 50 mL ในขวดปริมาตร

บทที่ 3

การทดลองและผลการทดลอง

3.1 ขั้วใช้งาน Copper plate electrode

3.1.1 การประดิษฐ์ขั้วใช้งาน (Copper plate electrode, CuE)

นำแผ่นทองแดงมาตัดขนาด 6.0 x 0.5 cm จากนั้นขัดด้วยกระดาษทรายเบอร์ 1000 ล้างด้วย deionized water เช็ดให้สะอาดแล้วพ่นด้วยสก็อตเทปใส (3M) เหลือส่วนที่เป็นผิวทองแดงใช้งานขนาด 5x5 mm



รูปที่ 10 Copper plate electrode ขนาด 6.0 x 0.5 cm พื้นที่ใช้งานขนาด 5x5 mm

3.1.2 การเตรียม Copper plate electrode ก่อนการใช้งาน (Electrode pretreatment)

วิธีการทดลอง

1. ขัด copper plate electrode ด้วยกระดาษทรายเบอร์ 1000 ล้างด้วย deionized water และซับให้แห้งด้วยกระดาษทิชชู
2. ใช้เทคนิค cyclic voltammetry (CV) ด้วยเครื่อง Autolab (PGSTAT 20, Eco Chemie) พร้อมโปรแกรม GPES for window version 4.5 ใช้ขั้วไฟฟ้า 3 ขั้วดังนี้

ขั้วใช้งานเป็น copper plate electrode พื้นที่ใช้งาน 5 x 5 mm

ขั้วอ้างอิงเป็น Ag/AgCl (saturated KCl)

ขั้วประกอบเป็น platinum electrode

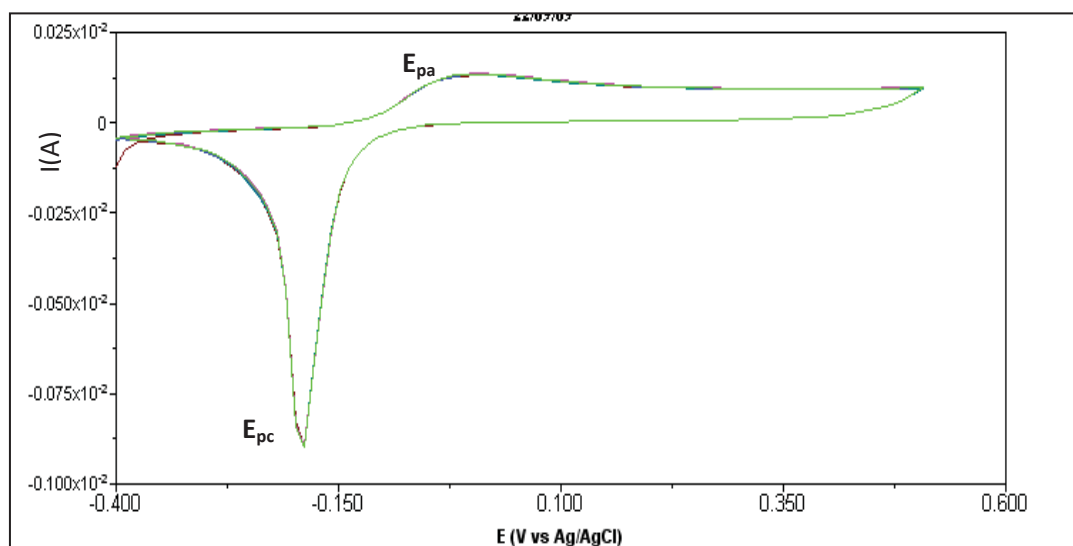
3. จุ่มขั้วไฟฟ้าทั้งสามลงในสารละลาย 10 mM phosphate buffer pH 7.0 ปริมาตร 10 mL ใส่ลงในเซลล์ ฟันแก๊ส nitrogen 1 นาที เพื่อไล่ oxygen

4. กำหนดพารามิเตอร์ของเทคนิค CV ดังต่อไปนี้

Start potential (V)	:	-0.40
First vertex potential (V)	:	0.50
Second vertex potential (V)	:	-0.40
Scan rate (V/s)	:	0.05
Step potential (V/s)	:	0.01

5. กวาดศักย์ไฟฟ้ากลับไปมา (cycling potential) ในช่วง -0.4 ถึง 0.5 V vs. Ag/AgCl จำนวน 5 รอบ หลังจากนั้นยกขั้วทั้งสามขึ้น ล้างขั้วไฟฟ้าด้วย deionized water ซับให้แห้งด้วยกระดาษทิชชู ทำเช่นนี้ก่อนทุกครั้งก่อนการใช้งาน

ผลการทดลอง



รูปที่ 11 Cyclic voltammogram จากการทำ electrode pretreatment ของ copper plate electrode ใน 10 mM phosphate buffer pH 7.0 จำนวน 5 รอบ

ตารางที่ 3 ค่ากระแสไฟฟ้าและค่าศักย์ไฟฟ้าของพิกจาก cyclic voltammogram ของ copper plate electrode ใน 10 mM phosphate buffer pH 7.0 จากการเตรียมขั้ว

รอบที่	ค่ากระแสไฟฟ้า พิกออกซิเดชัน (μA)	ค่าศักย์ไฟฟ้า ออกซิเดชัน (V)	ค่ากระแสไฟฟ้า พิกรีดักชัน (mA)	ค่าศักย์ไฟฟ้า รีดักชัน (V)
1	95.96	-0.007	-1.01	-0.199
2	91.28	-0.007	-1.09	-0.199
3	91.41	-0.007	-1.12	-0.199
4	91.23	-0.007	-1.12	-0.199
5	90.95	-0.007	-1.12	-0.199
ค่าเฉลี่ย	92.17	-0.007	-1.09	-0.199
SD	2.13	-	0.05	-
%RSD	2.31	-	4.36	-

จากผลการทดลองรูปที่ 11 cyclic voltammogram ของ copper plate electrode ใน 10 mM phosphate buffer pH 7.0 จากการ cycling potential จำนวน 5 รอบ ได้ค่ากระแสไฟฟ้าและค่าศักย์ไฟฟ้างดังตารางที่ 3 พบว่าค่ากระแสไฟฟ้าที่ได้มีค่าเปลี่ยนแปลงน้อยมากโดยพบพิก ออกซิเดชัน ณ ศักย์ไฟฟ้า -0.01 V vs. Ag/AgCl มีค่า SD เท่ากับ 2.13 และ %RSD เท่ากับ 2.31 และพิกรีดักชัน ณ ศักย์ไฟฟ้า -0.20 V vs. Ag/AgCl มีค่า SD เท่ากับ 0.05 และ %RSD เท่ากับ 4.36

3.2 การตอบสนองของ copper plate electrode ต่อ glyphosate

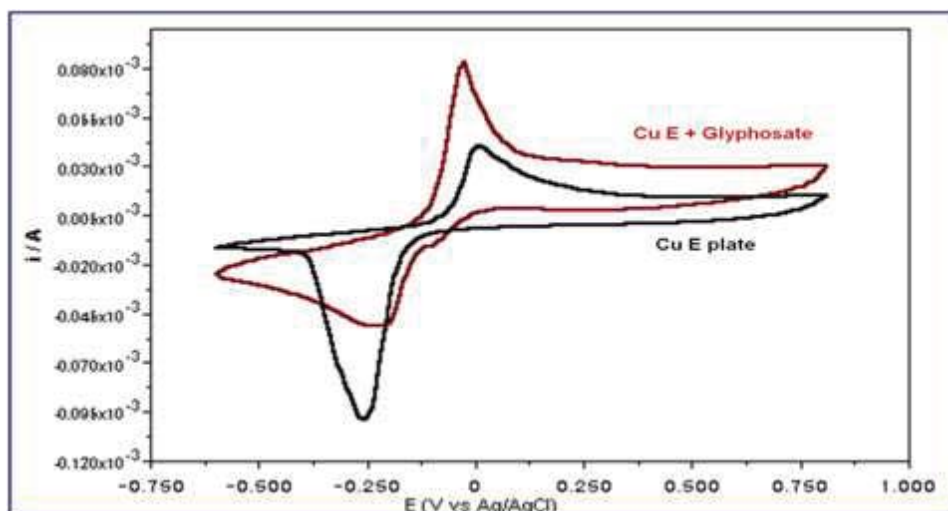
3.2.1 เทคนิค Cyclic voltammetry (CV)

วิธีการทดลอง

1. เตรียม copper plate electrode ตามข้อ 3.1.2
2. ใช้เทคนิค CV ของเครื่อง Autolab (PGSTAT 20, Eco Chemie) พร้อมโปรแกรม GPES for window version 4.5 ใช้ขั้วไฟฟ้า 3 ขั้วดังนี้
ขั้วใช้งานเป็น copper plate electrode พื้นที่ใช้งาน 5 x 5 mm
ขั้วอ้างอิงเป็น Ag/AgCl (saturated KCl)
ขั้วประกอบเป็น platinum electrode
3. จุ่มขั้วไฟฟ้าทั้งสามลงในสารละลาย 10 mM phosphate buffer pH 7.0 ปริมาตร 10 mL ใส่ลงในเซลล์ ฟันแก๊ส nitrogen 1 นาที เพื่อไล่ oxygen
4. บันทึก cyclic voltammogram เมื่อกำหนดพารามิเตอร์ดังต่อไปนี้

Start potential (V)	:	-0.60
First vertex potential (V)	:	0.80
Second vertex potential (V)	:	-0.60
Scan rate (V/s)	:	0.05
Step potential (V/s)	:	0.01
5. ทำเช่นเดียวกับข้อ 2-4 กับสารละลาย 10 mM phosphate buffer pH 7.0 ที่มี glyphosate ความเข้มข้น 2.6 mM

ผลการทดลอง



รูปที่ 12 Cyclic voltammograms ของ copper plate electrode ใน 10 mM phosphate buffer pH 7.0 (Blank) และในสารละลาย glyphosate ความเข้มข้น 2.6 mM

จากผลการทดลองรูปที่ 12 copper plate electrode ใน 10 mM phosphate buffer pH 7.0 ให้ cyclic voltammogram ที่มีลักษณะของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่ขั้วเป็นแบบกึ่งผันกลับได้ โดยพบฟิสิกออกซิเดชัน ณ ศักย์ไฟฟ้า -0.10 V vs. Ag/AgCl และฟิสิกิริดักชัน ณ ศักย์ไฟฟ้า -0.25 V vs. Ag/AgCl และเมื่อมี glyphosate ความเข้มข้น 2.6 mM พบว่ามีการเพิ่มขึ้นของค่ากระแสไฟฟ้าของ ฟิสิกออกซิเดชัน ณ ศักย์ไฟฟ้า -0.10 V vs. Ag/AgCl และค่ากระแสไฟฟ้าของฟิสิกิริดักชัน ณ ศักย์ไฟฟ้า -0.20 V vs. Ag/AgCl มีค่าลดลง เมื่อเทียบกับสารละลาย 10 mM phosphate buffer pH 7.0 ที่ไม่มี glyphosate และค่าศักย์ไฟฟ้าของฟิสิกออกซิเดชันจะ shift ไปทางด้านลบมากขึ้น ส่วนศักย์ไฟฟ้าของฟิสิกิริดักชันจะ shift ไปทางด้านบวกมากขึ้น แสดงว่า copper plate electrode สามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชันได้ง่ายขึ้น

3.2.2 เทคนิค Linear sweep voltammetry (LSV)

วิธีการทดลอง

1. เตรียม copper plate electrode ตามข้อ 3.1.2
2. ใช้เทคนิค LSV ของเครื่อง Autolab (PGSTAT 20, Eco Chemie) พร้อมโปรแกรม GPES for window version 4.5 ใช้ขั้วไฟฟ้า 3 ขั้วดังนี้
 - ขั้วใช้งานเป็น copper plate electrode พื้นที่ใช้งาน 5 x 5 mm
 - ขั้วอ้างอิงเป็น Ag/AgCl (saturated KCl)

ขั้วประกอบเป็น platinum electrode

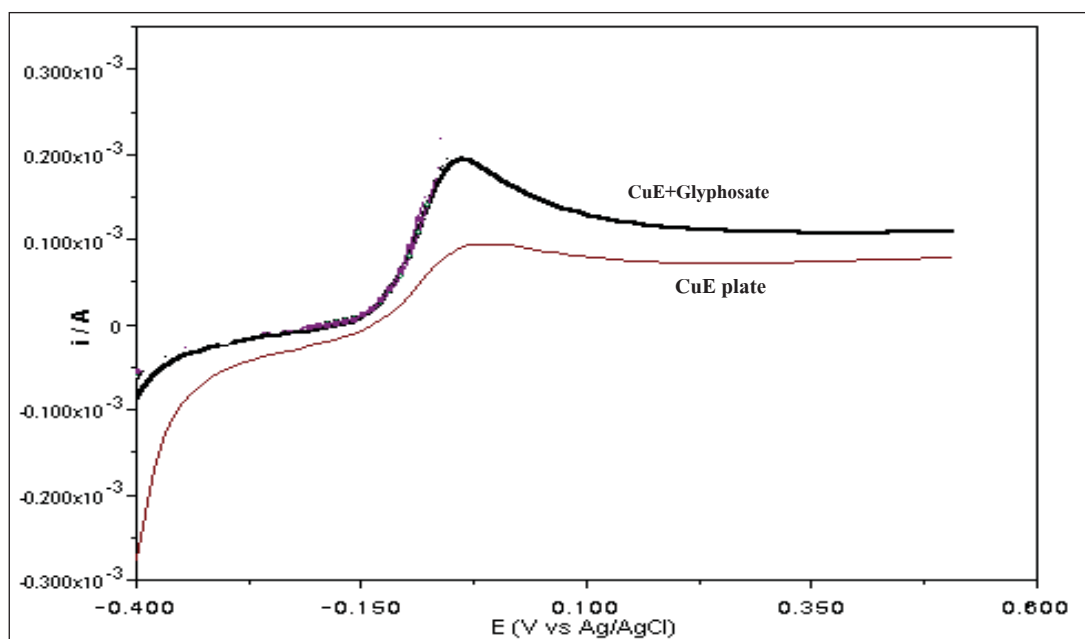
3. จุ่มขั้วไฟฟ้าทั้งสามลงในสารละลาย 10 mM phosphate buffer pH 7.0 ปริมาตร 10 mL ใส่ลงในเซลล์ ฟันแก๊ส nitrogen 1 นาที เพื่อได้ oxygen

4. บันทึก Linear sweep voltammogram เมื่อกำหนดพารามิเตอร์ดังต่อไปนี้

Initial potential (V)	:	-0.40
End potential (V)	:	0.50
Scan rate (V/s)	:	0.05
Step potential (V/s)	:	0.01

5. ทำเช่นเดียวกับข้อ 2-4 กับสารละลาย 10 mM phosphate buffer pH 7.0 ที่มี glyphosate ความเข้มข้น 2.6 mM

ผลการทดลอง



รูปที่ 13 Linear sweep voltammograms ของ copper plate electrode ในสารละลาย 10 mM phosphate buffer pH 7.0 (Blank) และในสารละลาย glyphosate ความเข้มข้น 2.6 mM

จากผลการทดลองรูปที่ 13 copper plate electrode ใน 10 mM phosphate buffer pH 7.0 ให้ linear sweep voltammograms ที่มีลักษณะของการเพิ่มขึ้นของกระแสออกซิเดชันเมื่อมี glyphosate เพิ่มขึ้นในสารละลายโดยพบพีค ออกซิเดชัน ณ ศักย์ไฟฟ้า -0.007 V vs. Ag/AgCl

3.3 การศึกษาความเสถียรของ copper plate electrode ก่อนการใช้งาน

3.3.1 ศึกษาความเสถียรของ copper plate electrode ในสารละลาย phosphate buffer

วิธีการทดลอง

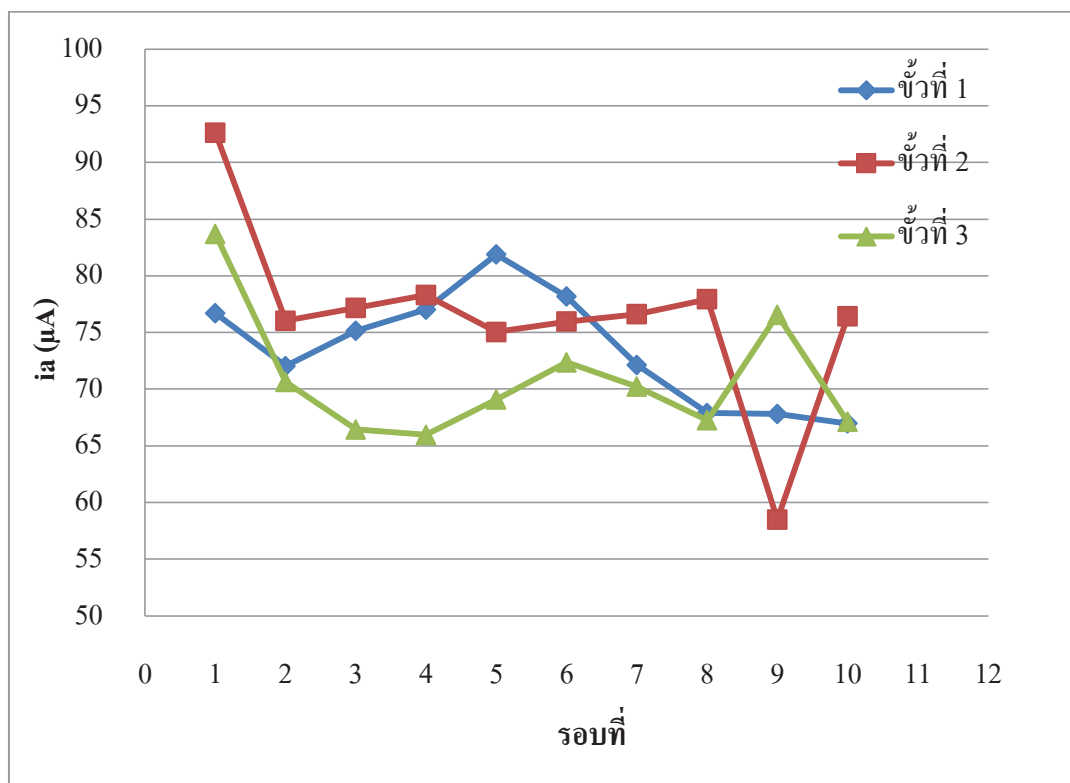
1. เตรียม copper plate electrode ตามข้อ 3.1.2
2. ใช้เทคนิค LSV ของเครื่อง Autolab (PGSTAT 20, Eco Chemie) พร้อมโปรแกรม GPES for window version 4.5 ใช้ขั้วไฟฟ้า 3 ขั้วดังนี้
ขั้วใช้งานเป็น Copper plate electrode พื้นที่ใช้งาน 5x5 mm
ขั้วอ้างอิงเป็น Ag/AgCl (saturated KCl)
ขั้วประกอบเป็น platinum electrode
3. จุ่มขั้วไฟฟ้าทั้งสามลงในสารละลาย 10 mM phosphate buffer pH 7.0 ปริมาตร 10 mL ใส่ลงในเซลล์ ฟันแก๊ส nitrogen 1 นาที เพื่อไล่ oxygen
4. บันทึก Linear sweep voltammogram เมื่อกำหนดพารามิเตอร์ดังต่อไปนี้

Initial potential (V)	:	-0.40
End potential (V)	:	0.50
Scan rate (V/s)	:	0.05
Step potential (V/s)	:	0.01
5. ทำเช่นเดียวกับข้อ 2-4 ทำการบันทึกซ้ำ 10 รอบ โดยไม่ต้องขัดขั้ว
6. ทำเช่นเดียวกับข้อ 1-5 ทำการวิเคราะห์ซ้ำอีก 2 ขั้ว

ผลการทดลอง

ตารางที่ 4 ค่ากระแสไฟฟ้าออกซิเดชันจาก Linear sweep voltammogram ของ copper plate electrode ใน 10 mM phosphate buffer pH 7.0 ในช่วงศักย์ไฟฟ้า -0.4 ถึง 0.5 V ความเร็วในการกวาดศักย์ไฟฟ้า 50 mV/s

รอบที่	ค่ากระแส (μA)					
	ซ้ำที่ 1	ซ้ำที่ 2	ซ้ำที่ 3	ค่าเฉลี่ย	SD	%RSD
1	76.70	92.62	83.69	84.34	7.98	9.46
2	72.03	76.03	70.64	72.90	2.80	3.84
3	75.15	77.17	66.44	72.92	5.70	7.82
4	77.01	78.31	65.97	73.76	6.78	9.19
5	81.89	75.04	69.09	75.34	6.41	8.50
6	78.18	75.97	72.36	75.50	2.94	3.89
7	72.13	76.62	70.23	72.99	3.28	4.50
8	67.89	77.94	67.26	71.03	5.99	8.44
9	67.81	58.50	76.56	67.62	9.03	13.36
10	66.99	76.43	67.13	70.18	5.41	7.71
ค่าเฉลี่ย	73.58	76.46	70.94	-	-	-
SD	5.03	8.11	5.51	-	-	-
%RSD	0.07	0.11	0.08	-	-	-



รูปที่ 14 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่ากระแสไฟฟ้าและรอบของการใช้ copper plate electrode ของทั้ง 3 ขั้วใน 10 mM phosphate buffer pH 7.0 โดยเทคนิค LSV ช่วง ศักย์ไฟฟ้า -0.4 ถึง 0.5 V

จากผลการทดลองตารางที่ 4 ค่ากระแสไฟฟ้าจากการออกซิเดชันของ copper plate electrode และค่าศักย์ไฟฟ้าที่ได้จาก copper plate electrode ที่ยังไม่ผ่านการใช้งานใน 10 mM phosphate buffer pH 7.0 โดยทำการวิเคราะห์ซ้ำ 3 ขั้ว ซึ่งการวิเคราะห์แต่ละขั้วทำการวัดซ้ำใหม่ และในแต่ละขั้วทำการวิเคราะห์ซ้ำอีก 10 รอบ พบว่ามีค่ากระแสไฟฟ้าออกซิเดชันในการวิเคราะห์ ขั้วเดียวกันมีค่าเฉลี่ยดังนี้ คือ ขั้วที่ 1, 2 และ 3 เท่ากับ 73.58, 76.46 และ 70.94 μA และค่า %RSD เท่ากับ 0.07, 1.11 และ 0.08 % ตามลำดับ และในแต่ละรอบการวิเคราะห์ผลที่ได้จากต่างขั้วกันมี ค่าเฉลี่ยอยู่ในช่วง 67.62 – 84.34 μA และ %RSD อยู่ในช่วง 3.84 – 13.36 % ซึ่งค่า % RSD ที่ได้มี ค่าสูงกว่าการวิเคราะห์ที่ใช้ขั้วเดียวกันตลอดการทดลอง ที่มีค่า %RSD ที่น้อย จึงใช้ขั้วเดียวกันในการวิเคราะห์และใช้ฟิสิกออกซิเดชันที่ค่าศักย์ไฟฟ้า ณ -0.007 V vs. Ag/AgCl

3.3.2 ศึกษาความเสถียรของ copper plate electrode ในการวิเคราะห์ glyphosate

วิธีการทดลอง

เตรียม copper plate electrode ตามข้อ 3.1.2 และใช้เทคนิค LSV บันทึก Linear sweep voltammogram ของสารละลาย glyphosate ความเข้มข้น 1.7 mM ใน 10 mM phosphate buffer pH 7.0 ตามวิธีในข้อ 3.3.1

ผลการทดลอง

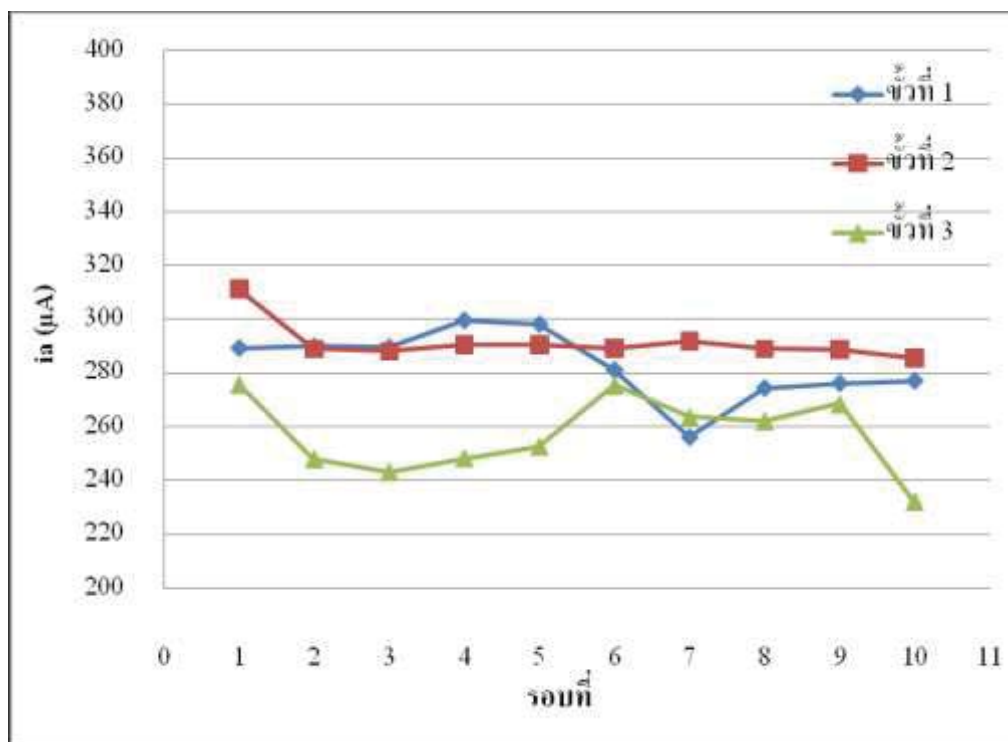
จาก voltammograms ได้ค่ากระแสไฟฟ้าและค่าศักย์ไฟฟ้า ดังแสดงในตารางที่ 5 และ 6 และกราฟรูปที่ 15

ตารางที่ 5 ค่ากระแสไฟฟ้าออกซิเดชัน ณ ศักย์ไฟฟ้า -0.007 V vs. Ag/AgCl จาก linear sweep voltammogram ของ copper plate electrode ในสารละลาย glyphosate ความเข้มข้น 1.7 mM ในช่วงศักย์ไฟฟ้า -0.4 ถึง 0.5 V ความเร็วในการกวาดศักย์ไฟฟ้า 50 mV/s

รอบที่	ค่ากระแส (μA)					
	ซ้ำที่ 1	ซ้ำที่ 2	ซ้ำที่ 3	ค่าเฉลี่ย	SD	%RSD
1	289.1	311.2	275.7	292.0	17.9	6.1
2	289.7	288.9	247.8	275.5	24.0	8.7
3	289.3	288.0	243.0	273.4	26.4	9.6
4	299.4	290.4	248.1	279.3	27.4	9.8
5	298.0	290.6	252.5	280.4	24.4	8.7
6	280.9	289.2	275.3	281.8	7.0	2.5
7	255.9	291.8	263.4	270.4	18.9	7.0
8	274.2	289.0	262.0	275.1	13.5	4.9
9	276.0	288.7	268.4	277.7	10.3	3.7
10	276.9	285.5	231.8	264.7	28.8	10.9
ค่าเฉลี่ย	282.9	291.3	256.8	-	-	-
SD	13.0	7.2	14.5	-	-	-
%RSD	4.6	2.5	5.7	-	-	-

ตารางที่ 6 ค่าศักย์ไฟฟ้าออกซิเดชันจาก linear sweep voltammogram ของ copper plate electrode
 ในสารละลาย glyphosate ความเข้มข้น 1.7 mM ในช่วงศักย์ไฟฟ้า -0.4 ถึง 0.5 V
 ความเร็วในการกวาดศักย์ไฟฟ้า 50 mV/s

รอบที่	ค่าศักย์ไฟฟ้า (V vs.Ag/AgCl)		
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3
1	-0.027	-0.027	-0.027
2	-0.027	-0.027	-0.017
3	-0.017	-0.017	-0.017
4	-0.017	-0.017	-0.017
5	-0.017	-0.017	-0.017
6	-0.017	-0.017	-0.017
7	-0.017	-0.017	-0.017
8	-0.007	-0.017	-0.017
9	-0.007	-0.007	-0.007
10	-0.007	-0.007	-0.007



รูปที่ 15 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่ากระแสไฟฟ้าและรอบของการใช้ copper plate electrode ของทั้ง 3 ขั้วในสารละลาย glyphosate ความเข้มข้น 1.7 mM โดยเทคนิค LSV ในช่วงศักย์ไฟฟ้า -0.4 ถึง 0.5 V

จากผลการทดลองตารางที่ 5 และ 6 พบว่าค่ากระแสไฟฟ้าและค่าศักย์ไฟฟ้าของปฏิกิริยาออกซิเดชันของ copper plate electrode ในสารละลาย glyphosate ความเข้มข้น 1.7 mM โดยทำการทดลองซ้ำ 3 ขั้ว ซึ่งการทดลองแต่ละครั้งทำการขัดขั้วใหม่และในการแต่ละขั้วทำการวิเคราะห์ซ้ำอีก 10 รอบ พบว่ามีค่ากระแสไฟฟ้าออกซิเดชันจากการใช้ขั้วเดียวกันมีค่าเฉลี่ยดังนี้ คือ ขั้วที่ 1, 2 และ 3 เท่ากับ 282.9, 291.3 และ 256.8 μA และ %RSD เท่ากับ 4.59, 2.47 และ 5.67 ตามลำดับ และในแต่ละรอบการวิเคราะห์ของแต่ละขั้วมีค่ากระแสเฉลี่ยอยู่ในช่วง 264.7 – 292.0 μA และ %RSD อยู่ในช่วง 2.48 – 10.90 ซึ่งการวิเคราะห์ต่างขั้วแต่ในรอบเดียวกันมีค่า % RSD ที่สูงกว่าการวิเคราะห์ที่ใช้ขั้วเดียวกันตลอดการทดลอง จึงใช้ขั้วเดียวกันในการวิเคราะห์และพบฟิสิกออกซิเดชัน ณ ศักย์ไฟฟ้าอยู่ในช่วง -0.007 ถึง -0.027 V ซึ่งมีแนวโน้มที่จะ shift ไปทางด้านบวกมากขึ้น

3.4 การศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมของ copper plate electrode ต่อการวิเคราะห์ glyphosate

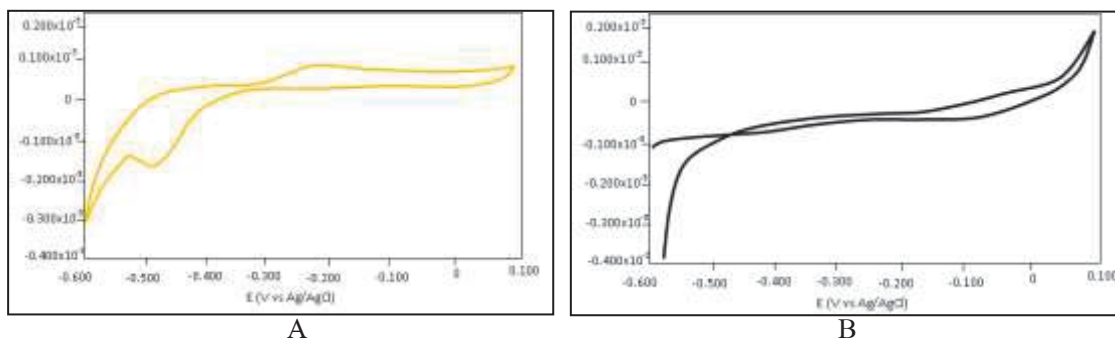
3.4.1 การศึกษาผลของ supporting electrolytes

วิธีการทดลอง

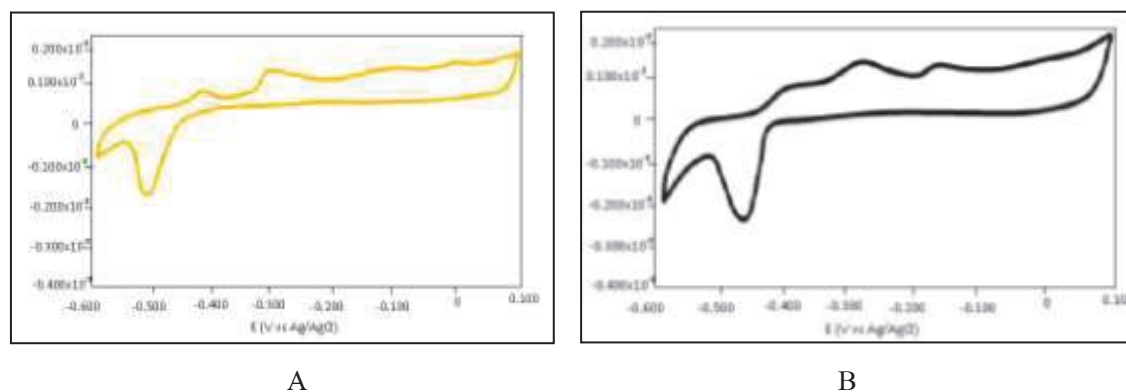
1. เตรียมผิวขั้วใช้งาน copper plate electrode ตามหัวข้อ 3.1.2
2. ใช้เทคนิค CV ของเครื่อง Autolab (PGSTAT 20, Eco Chemie) พร้อมโปรแกรม GPES for window version 4.5 ใช้ขั้วไฟฟ้า 3 ขั้ว
 ขั้วใช้งานเป็น Copper plate electrode พื้นที่ใช้งาน 5x5 mm
 ขั้วอ้างอิงเป็น Ag/AgCl (saturated KCl)
 ขั้วประกอบเป็น platinum electrode
3. จุ่มขั้วไฟฟ้าทั้งสามลงในสารละลาย supporting electrolyte 10 mM phosphate buffer pH 7.0 ปริมาตร 10 ml
4. บันทึก cyclic voltammogram เมื่อกำหนดค่าพารามิเตอร์ดังต่อไปนี้

Start potential (V)	:	-0.6
First vertex potential (V)	:	0.8
Second vertex potential (V)	:	-0.6
Scan rate (V/s)	:	0.05
Step potential (V/s)	:	0.01
5. ทำการทดลองเช่นเดียวกันกับข้อ 1–4 แต่เปลี่ยนสารละลาย supporting electrolyte เป็นสารละลาย 0.1 M KNO₃, 0.1 M Na₂CO₃ และ 0.1 M NaOH
6. ทำการทดลองเช่นเดียวกับข้อ 1-5 แต่ใช้สารละลาย supporting electrolytes แต่ละชนิดที่มี glyphosate ความเข้มข้น 0.9 mM อยู่ด้วย

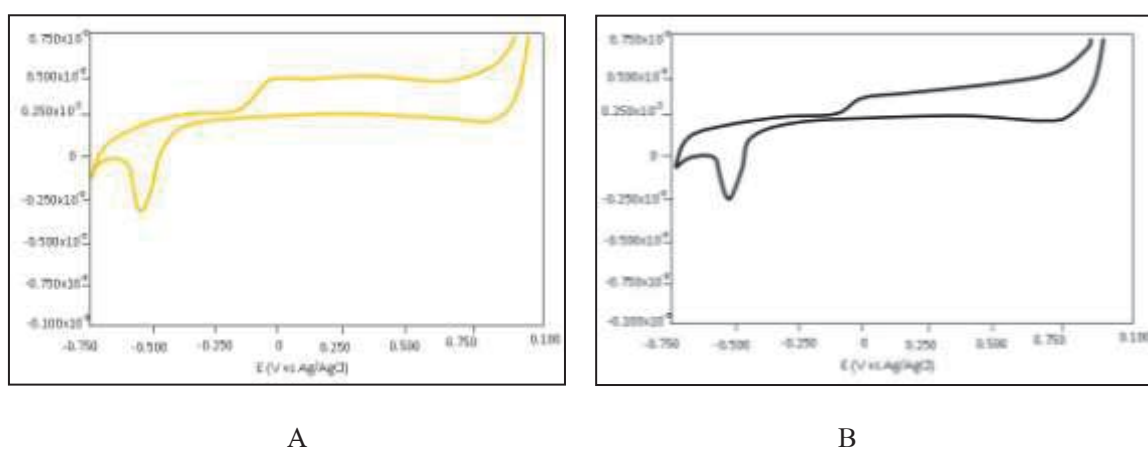
ผลการทดลอง



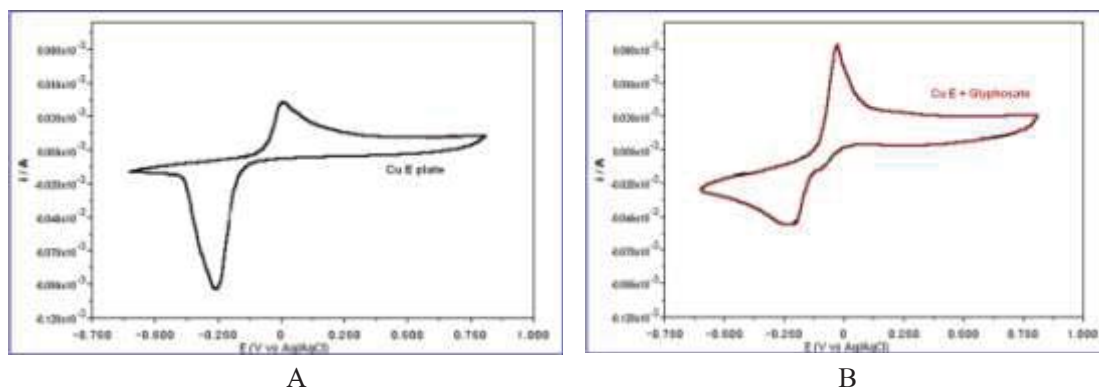
รูปที่ 16 Cyclic voltammograms ของ copper plate electrode ใน 0.1 M KNO_3 (A) และ 0.1 M KNO_3 ที่มี glyphosate ความเข้มข้น 0.9 mM (B)



รูปที่ 17 Cyclic voltammograms ของ copper plate electrode ใน 0.1 M NaOH (A) และ 0.1 M NaOH ที่มี glyphosate ความเข้มข้น 0.9 mM (B)



รูปที่ 18 Cyclic voltammograms ของ copper plate electrode ใน 0.1 M Na_2CO_3 (A) และ 0.1 M Na_2CO_3 ที่มี glyphosate ความเข้มข้น 0.9 mM (B)



รูปที่ 19 Cyclic voltammograms ของ copper plate electrode ใน 10 mM phosphate buffer pH 7.0 (A) และ 10 mM phosphate buffer pH 7.0 ที่มี glyphosate ความเข้มข้น 0.9 mM (B)

จากผลการทดลองรูปที่ 16 – 19 cyclic voltammograms ของ copper plate electrode ใน 0.1 M KNO_3 , 0.1 M NaOH, 0.1 M Na_2CO_3 และ 10 mM phosphate buffer pH 7.0 และเมื่อวิเคราะห์ใน 0.1 M KNO_3 พบว่ามีค่ากระแสไฟฟ้าออกซิเดชันและรีดักชันแต่เมื่อบันทึกใน 0.1 M KNO_3 ที่มี glyphosate ความเข้มข้น 0.9 mM ค่ากระแสไฟฟ้า ณ ศักย์ไฟฟ้าออกซิเดชันและรีดักชัน ลดลงเมื่อเทียบกับสารละลายที่ไม่มี glyphosate จากนั้นทำการบันทึกใน 0.1 M NaOH และใน 0.1 M Na_2CO_3 ค่ากระแสไฟฟ้าออกซิเดชันและรีดักชันมีค่าลดลง ขณะที่ใน 10 mM phosphate buffer pH 7.0 ปรากฏว่าฟิสิกออกซิเดชัน ณ ศักย์ไฟฟ้า -0.01 V vs. Ag/AgCl และฟิสิกรีดักชัน ณ ศักย์ไฟฟ้า -0.02 V vs. Ag/AgCl และเมื่อในสารละลายมี glyphosate เพิ่มขึ้นค่ากระแสไฟฟ้าออกซิเดชันเพิ่มขึ้น ส่วนกระแสไฟฟ้ารีดักชันลดลง จึงเลือกใช้สารละลาย phosphate buffer เป็นสารละลาย supporting electrolytes สำหรับการศึกษา glyphosate ในเทคนิค CV และ LSV ต่อไป

3.4.2 การศึกษาผลของ phosphate buffer ที่ pH ต่างๆ

วิธีการทดลอง

1. เตรียมผิว copper plate electrode ตามหัวข้อ 3.1.2
2. ใช้เทคนิค LSV ของเครื่อง Autolab (PGSTAT 20, Eco Chemie) พร้อมโปรแกรม

GPES for window version 4.5 ใช้ขั้วไฟฟ้า 3 ขั้ว

ขั้วใช้งานเป็น copper plate electrode พื้นที่ใช้งาน 5 x 5 mm

ขั้วอ้างอิงเป็น Ag/AgCl (saturated KCl)

ขั้วประกอบเป็น platinum electrode

3. จุ่มขั้วไฟฟ้าทั้งสามลงในสารละลาย 10 mM phosphate buffer pH 6.0 ที่มี glyphosate ความเข้มข้น 0.9 mM ปริมาตร 10 mL

4. บันทึก linear sweep voltammogram เมื่อกำหนดค่าพารามิเตอร์ดังต่อไปนี้

Initial potential (V) : -0.40

End potential (V) : 0.50

Scan rate (V/s) : 0.05

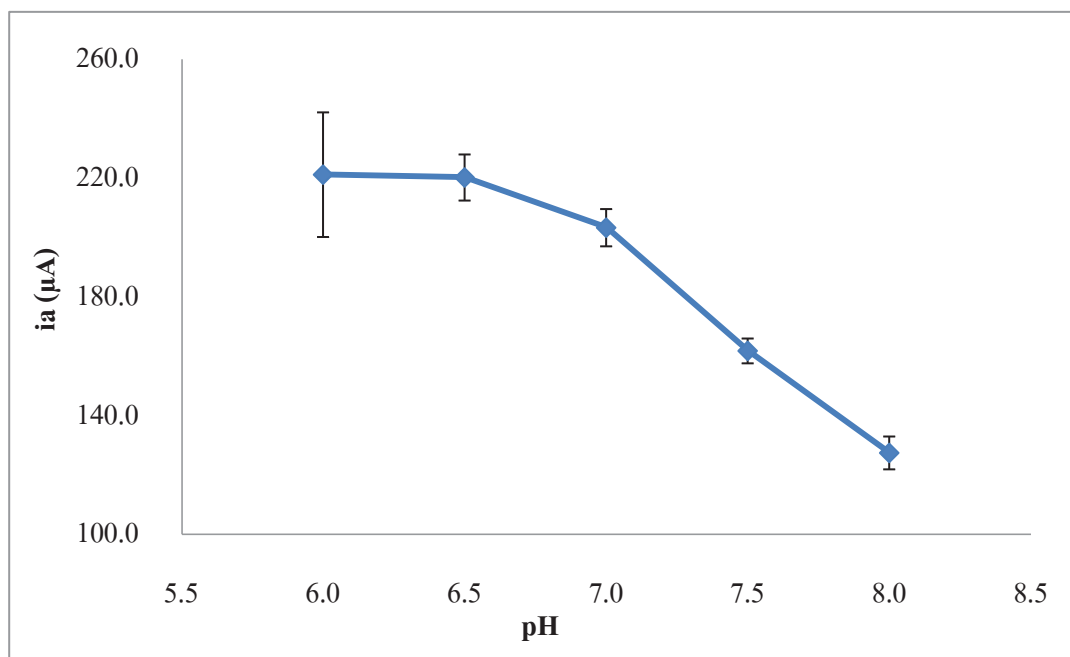
Step potential (V/s) : 0.01

5. ทำการทดลองเช่นเดียวกันกับข้อ 1 – 4 แต่เปลี่ยนเป็นสารละลาย phosphate buffer pH 6.5, 7.0, 7.5 และ 8.0 แต่ละ pH ทำซ้ำ 7 ครั้ง

ผลการทดลอง

ตารางที่ 7 ค่ากระแสไฟฟ้าออกซิเดชันของ copper plate electrode ใน 10 mM phosphate buffer ที่ pH ต่างๆ ที่มี glyphosate ความเข้มข้น 0.9 mM

pH	ค่ากระแสไฟฟ้า (μA)									
	ครั้งที่							ค่าเฉลี่ย	SD	%RSD
	1	2	3	4	5	6	7			
6.0	212.2	239.3	213.5	213.5	224.6	190.5	255.3	221.3	21.0	9.6
6.5	206.4	217.2	225.3	228.4	221.3	216.2	227.4	220.3	7.8	3.5
7.0	204.3	211.1	204.4	201.5	210.2	192.9	199.5	203.4	6.3	3.2
7.5	161.2	158.4	162.2	157.1	167.4	167.6	159.4	161.9	4.2	2.5
8.0	121.5	129.3	128.8	120.2	128.5	127.5	136.9	127.5	5.5	4.2



รูปที่ 20 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่ากระแสไฟฟ้าออกซิเดชันและค่า pH ต่างๆ ที่มี glyphosate ความเข้มข้น 0.9 mM

จากผลการทดลองตารางที่ 7 เป็นการตอบสนอง glyphosate ต่อ copper plate electrode ในสารละลาย phosphate buffer ที่ pH ต่างๆ และเมื่อนำค่ากระแสไฟฟ้าออกซิเดชันที่ได้มาสร้างกราฟแสดงความสัมพันธ์ดังรูปที่ 20 ค่ากระแสไฟฟ้าออกซิเดชันที่ได้มีแนวโน้มลดลงเมื่อสารละลาย phosphate buffer มีค่า pH ที่สูงขึ้น หรือเป็นเบสมากขึ้น และจะเห็นได้ว่าที่ pH 6.0 จะให้ค่ากระแสไฟฟ้าออกซิเดชันที่สูงแต่มีความแม่นยำน้อยเนื่องจากมี %RSD เท่ากับ 9.55 ซึ่งมีค่าสูง ส่วนค่ากระแสไฟฟ้าที่ pH 6.5 และ 7.0 พบว่าให้กระแสที่สูงเช่นเดียวกันแต่เมื่อเปรียบเทียบ %RSD ที่ pH 7.0 นั้นมีค่าน้อยกว่า ที่ pH 6.5 จึงเลือกใช้สารละลาย phosphate buffer pH 7.0 เป็น supporting electrolyte

3.5 การศึกษา matrix ที่มีผลต่อการวิเคราะห์ glyphosate

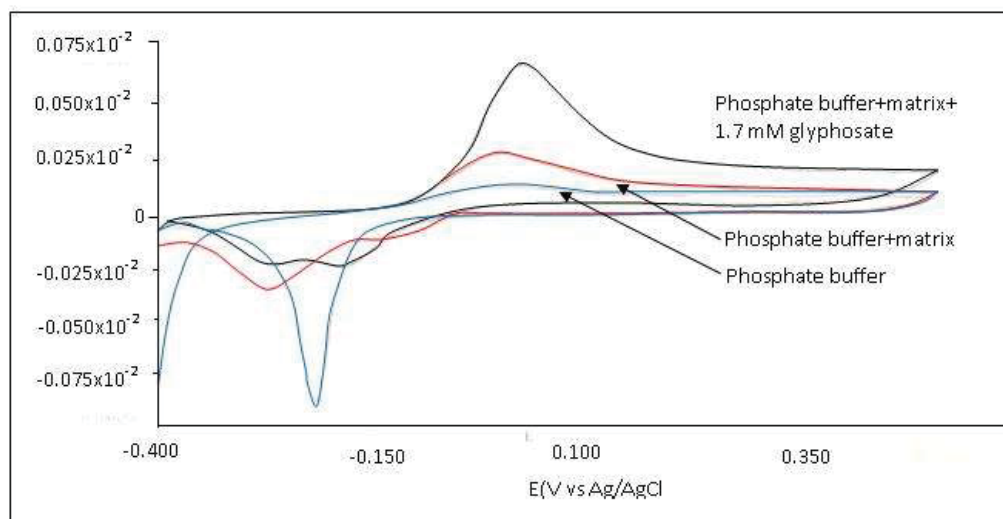
3.5.1 เทคนิค Cyclic voltammetry (CV)

วิธีการทดลอง

ทำการทดลองโดยเตรียมผิว copper plate electrode ตามข้อ 3.1.2 และบันทึก cyclic voltammograms ด้วยวิธีการและพารามิเตอร์ของเครื่องดังข้อ 3.2.1 กับสารละลาย 10 mM

phosphate buffer pH 7.0 (Blank) และทำซ้ำกับสารละลาย 10 mM phosphate buffer pH 7.0 ที่มีตัวอย่างปัสสาวะเจือจาง 100 เท่าและสารละลาย 10 mM phosphate buffer pH 7.0 ที่มีตัวอย่างปัสสาวะเจือจาง 100 เท่าและ glyphosate ความเข้มข้น 1.7 mM

ผลการทดลอง



รูปที่ 21 Cyclic voltammograms ของ copper plate electrode ใน 10 mM phosphate buffer pH 7.0 (Blank), 10 mM phosphate buffer pH 7.0 + ตัวอย่างปัสสาวะเจือจาง 100 เท่า และ สารละลาย 10 mM phosphate buffer pH 7.0 + ตัวอย่างปัสสาวะเจือจาง 100 เท่า + glyphosate 1.7 mM

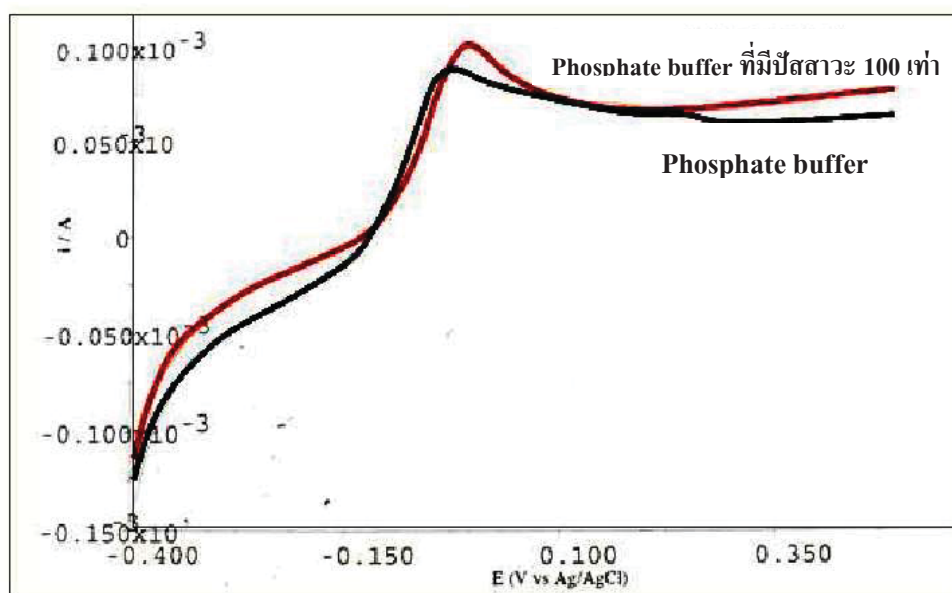
จากผลการทดลองรูปที่ 21 cyclic voltammograms ของ copper plate electrode ใน 10 mM phosphate buffer pH 7.0 (Blank) และ 10 mM phosphate buffer pH 7.0 ที่มีตัวอย่างปัสสาวะเจือจาง 100 เท่า จะพบว่ากระแสไฟฟ้าของฟิสิกส์ออกซิเดชันนั้นมีค่ากระแสเพิ่มขึ้น และเมื่อมี glyphosate ความเข้มข้น 1.7 mM ค่ากระแสไฟฟ้าออกซิเดชันจะเพิ่มขึ้นเช่นกันและค่าศักย์ไฟฟ้าจะ shift ไปทางด้านบวกมากขึ้น ส่วนกระแสไฟฟ้าของฟิสิกส์รีดักชันใน 10 mM phosphate buffer pH 7.0 phosphate buffer ที่มีตัวอย่างปัสสาวะและ phosphate buffer ที่มีตัวอย่างปัสสาวะเจือจาง 100 เท่า และ glyphosate ความเข้มข้น 1.7 mM อยู่ นั้น มีค่ากระแสลดลงจาก 10 mM phosphate buffer pH 7.0

3.5.2 เทคนิค Linear sweep voltammetry (LSV)

วิธีการทดลอง

ทำการทดลองโดยเตรียมผิว copper plate electrode ตามข้อ 3.1.2 และบันทึก linear sweep voltammograms ด้วยวิธีการและพารามิเตอร์ของเครื่องดังข้อ 3.2.2 กับ 10 mM phosphate buffer pH 7.0 (Blank) และทำซ้ำกับ 10 mM phosphate buffer pH 7.0 ที่มีตัวอย่างปัสสาวะเจือจาง 100 เท่า

ผลการทดลอง



รูปที่ 22 Linear sweep voltammograms ของ copper plate electrode ใน 10 mM phosphate buffer pH 7.0 (Blank), 10 mM phosphate buffer pH 7.0 ที่มีตัวอย่างปัสสาวะเจือจาง 100 เท่า

จากผลการทดลองรูปที่ 22 copper plate electrode ใน 10 mM phosphate buffer pH 7.0 (Blank) และ 10 mM phosphate buffer pH 7.0 ที่มีตัวอย่างปัสสาวะเจือจาง 100 เท่า โดยเทคนิค LSV ค่ากระแสไฟฟ้าออกซิเดชันของ phosphate buffer ที่มีตัวอย่างปัสสาวะอยู่นั้นมีค่ากระแสเพิ่มขึ้นจาก 10 mM phosphate buffer pH 7.0 ที่ไม่มีปัสสาวะอยู่ในสารละลาย และค่าศักย์ไฟฟ้าจะ shift ไปทางด้านบวกมากขึ้น

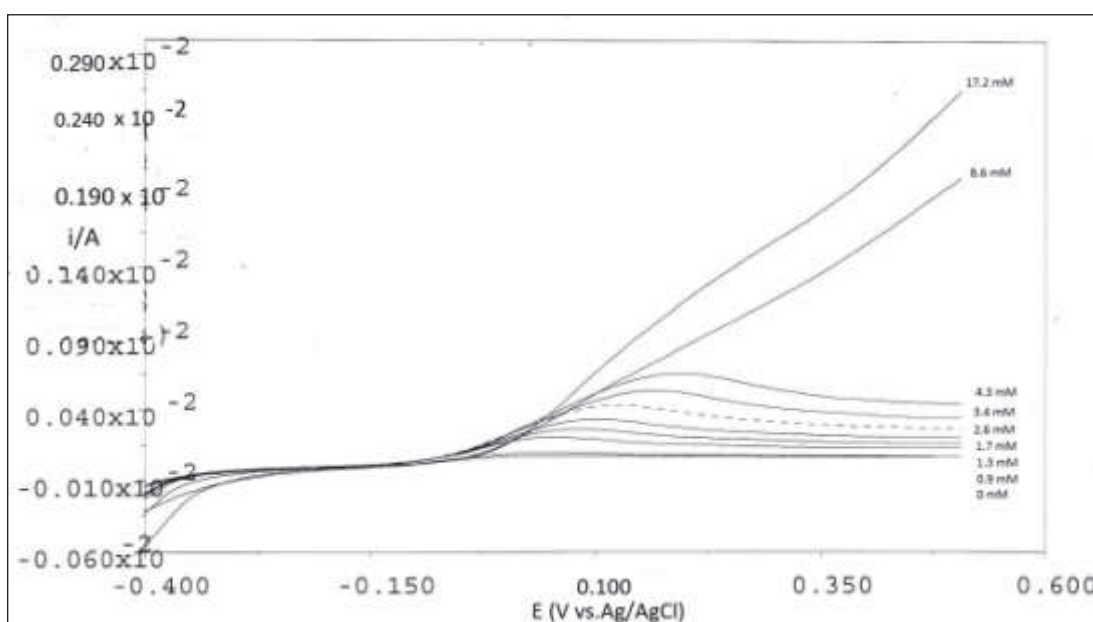
3.6 การศึกษากราฟมาตรฐานของ glyphosate โดยเทคนิค LSV

3.6.1 การหาช่วงความเป็นเส้นตรงของ glyphosate ในสารละลาย phosphate buffer

วิธีการทดลอง

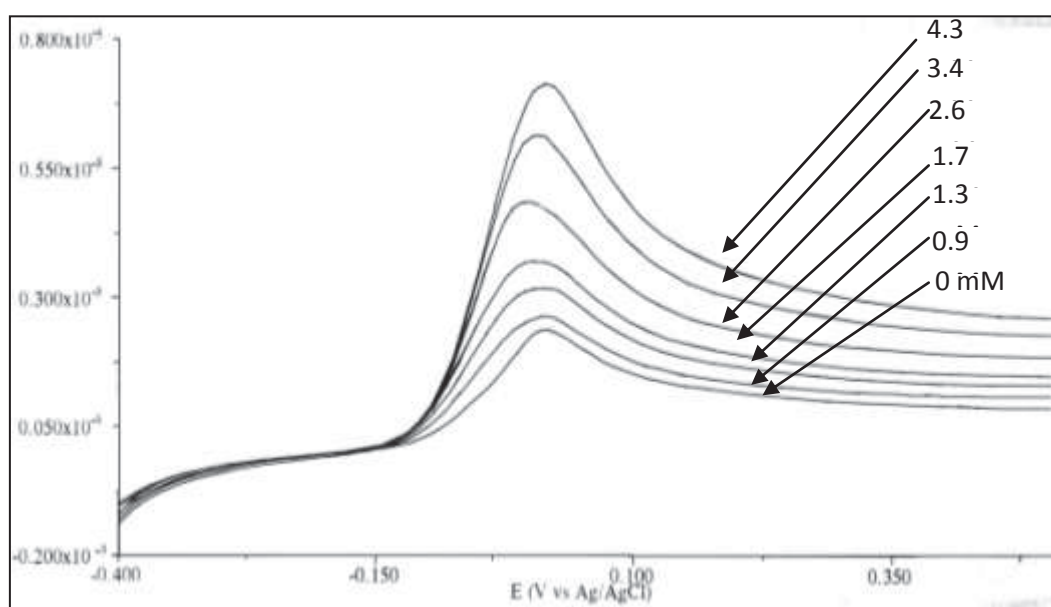
ทำการทดลองโดยเตรียมผิว copper plate electrode ตามข้อ 3.1.2 และบันทึก linear sweep voltammograms ด้วยวิธีการและพารามิเตอร์ของเครื่องดังข้อ 3.2.2 กับ 10 mM phosphate buffer pH 7.0 (Blank) และทำซ้ำโดยเปลี่ยนเป็นสารละลาย phosphate buffer ที่มี glyphosate ที่ความเข้มข้น 0.9-17.2 mM ทำการทดลองซ้ำ 3 ครั้ง ในแต่ละความเข้มข้น โดยไม่ต้องทำการเตรียมผิวซ้ำใหม่ เพียงแต่ล้างขั้วก่อนการบันทึก voltammogram ของแต่ละสารละลายด้วย deionized water และซับให้แห้ง

ผลการทดลอง



รูปที่ 23 Linear sweep voltammograms ของ copper plate electrode ใน 10 mM phosphate buffer pH 7.0 ที่มี glyphosate ที่ความเข้มข้นต่างๆ โดยเทคนิค LSV

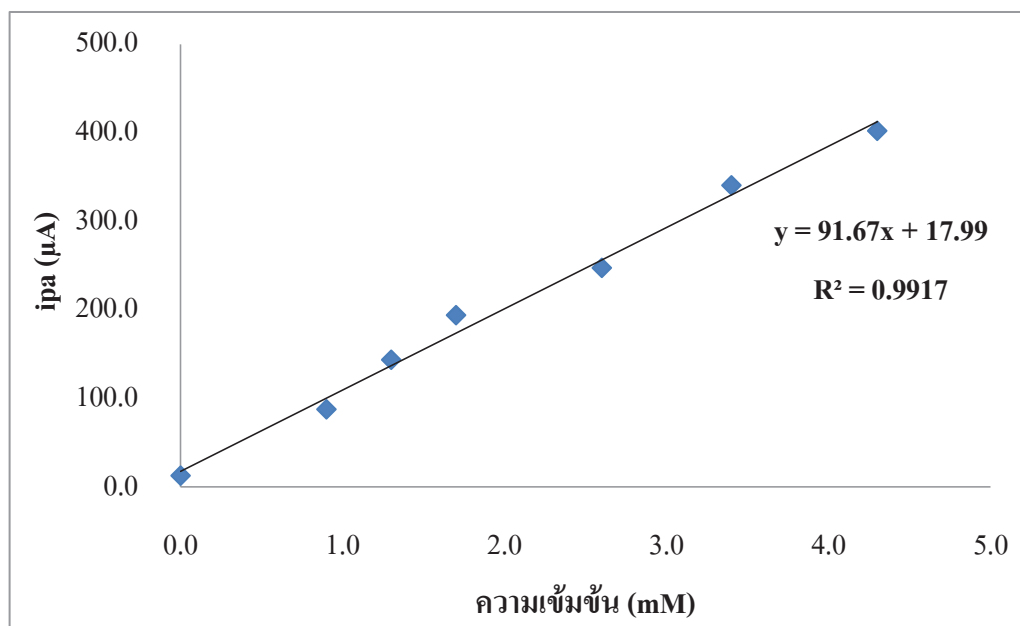
จากผลการทดลองรูปที่ 23 การตอบสนองของ copper plate electrode ต่อ glyphosate ที่ความเข้มข้น 0, 0.9, 1.3, 1.7, 2.6, 3.4 4.3, 8.6 และ 17.2 mM โดยเทคนิค LSV พบว่าเมื่อความเข้มข้นของ glyphosate เพิ่มขึ้นจะได้ voltammograms ที่มีค่ากระแสไฟฟ้าออกซิเดชันเพิ่มขึ้น แต่เมื่อในสารละลายมี glyphosate ความเข้มข้น 8.6 และ 17.2 mM นั้น voltammograms ไม่มีลักษณะเป็นพิกและทำให้ไม่สามารถหาค่ากระแสและศักย์ไฟฟ้าได้ จึงเลือกใช้ความเข้มข้นในช่วง 0-4.3 mM ดังรูปที่ 24



รูปที่ 24 Linear sweep voltammograms ของ copper plate electrode ใน 10 mM phosphate buffer pH 7.0 ที่มี glyphosate ที่ความเข้มข้นต่างๆ โดยเทคนิค LSV

ตารางที่ 8 ค่ากระแสไฟฟ้าของฟิโคออกซิเดชันจากการวิเคราะห์ glyphosate ที่ความเข้มข้นต่างๆ
ในสารละลาย 10 mM phosphate buffer pH 7.0 โดยเทคนิค LSV

ความเข้มข้น (mM)	ค่ากระแส (μ A)			ค่าเฉลี่ย	SD	%RSD
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3			
0 (blank)	11.12	13.73	13.74	12.8	1.5	11.7
0.9	85.78	102.1	75.09	87.7	13.6	15.5
1.3	141.0	130.3	159.5	143.6	14.8	10.3
1.7	185.2	198.2	198.4	193.9	7.6	3.9
2.6	225.3	265.2	251.4	247.3	20.3	8.2
3.4	353.8	333.4	334.1	340.4	11.6	3.4
4.3	410.6	406.6	388.7	402.0	11.7	2.9



รูปที่ 25 กราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่ากระแสไฟฟ้าออกซิเดชันกับ glyphosate ที่ความเข้มข้นต่างๆ โดยเทคนิค LSV

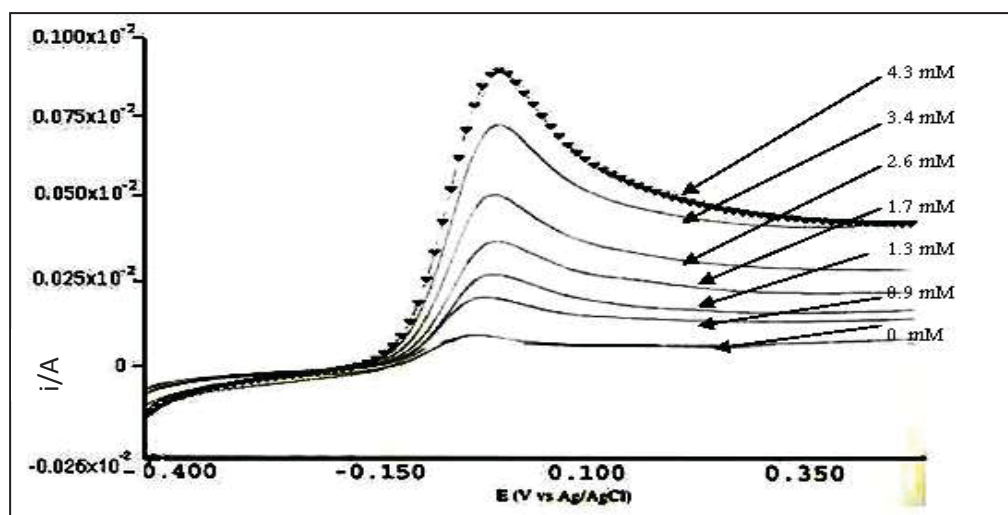
จากผลการทดลองรูปที่ 24 ค่าการตอบสนองของ glyphosate ที่ความเข้มข้น 0-4.3 mM ต่อ copper plate electrode โดยเทคนิค LSV พบว่าเมื่อมี glyphosate เพิ่มขึ้นจะได้ voltammograms ที่ให้กระแสไฟฟ้าออกซิเดชันเพิ่มขึ้นและเมื่อนำค่ากระแสจากตารางที่ 8 มาสร้างกราฟมาตรฐาน ความสัมพันธ์ระหว่างค่ากระแสไฟฟ้าออกซิเดชันและความเข้มข้นของ glyphosate ดังรูปที่ 25 จะได้กราฟมาตรฐานที่มีความเป็นเส้นตรงในช่วงความเข้มข้น 0 - 4.3 mM และสมการเส้นตรง $y = 91.67x + 17.99$; $R^2 = 0.9917$

3.6.2 กราฟมาตรฐานของ glyphosate ในตัวอย่างปัสสาวะ

วิธีการทดลอง

ทำการทดลองโดยเตรียมผิว copper plate electrode ตามข้อ 3.1.2 และบันทึก linear sweep voltammograms ด้วยวิธีการและพารามิเตอร์ของเครื่องดังข้อ 3.2.2 กับ 10 mM phosphate buffer pH 7.0 ที่มีปัสสาวะเจือจางและทำการทดลองซ้ำในสารละลาย phosphate buffer ที่มี glyphosate ที่ความเข้มข้น 0.9, 1.3, 1.7, 2.6, 3.4 และ 4.3 mM และมีตัวอย่างปัสสาวะเจือจาง 100 เท่า ปริมาตร 10 mL ตามลำดับ โดยทำการทดลองซ้ำ 5 ครั้ง โดยในแต่ละความเข้มข้นไม่ต้องทำการเตรียมผิวซ้ำใหม่ เพียงแต่ล้างขั้วก่อนการบันทึก voltammogram ของแต่ละสารละลายด้วย deionized water และเช็ดให้แห้ง

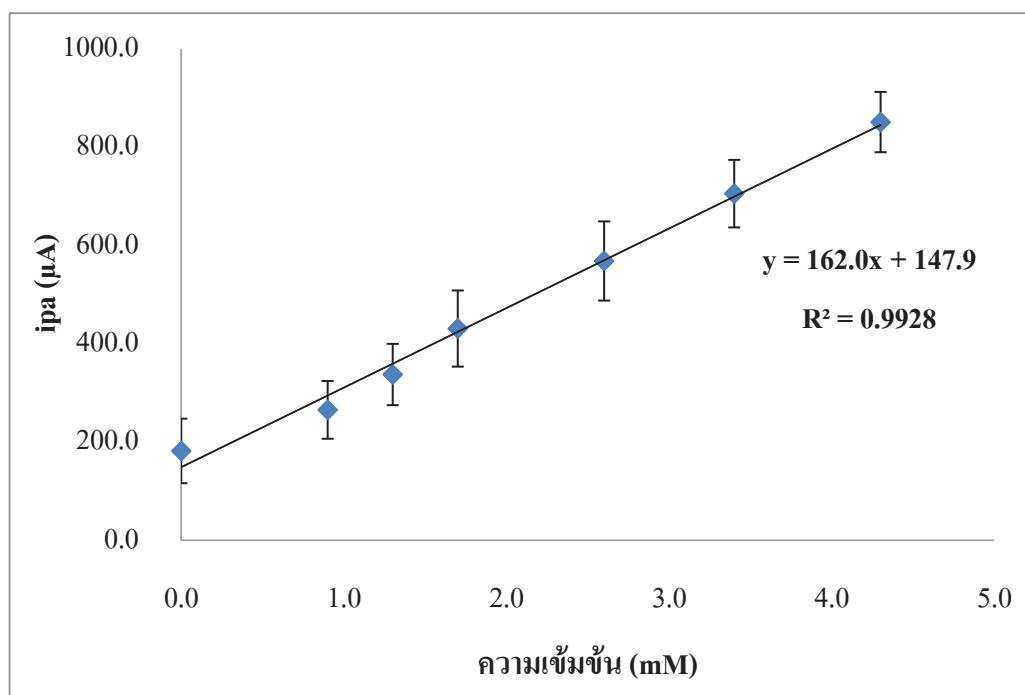
ผลการทดลอง



รูปที่ 26 Voltammograms ของ glyphosate ความเข้มข้นต่างๆ ในตัวอย่างปัสสาวะในสารละลาย 10 mM phosphate buffer pH 7.0 โดยเทคนิค LSV

ตารางที่ 9 ค่ากระแสไฟฟ้าออกซีเดชันจากการวิเคราะห์ glyphosate ความเข้มข้นต่างๆ ในตัวอย่างปัสสาวะในสารละลาย 10 mM phosphate buffer pH 7.0 โดยเทคนิค LSV

ความเข้มข้น (mM)	ค่ากระแส (µA)					ค่าเฉลี่ย	SD	%RSD
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	ครั้งที่ 4	ครั้งที่ 5			
0	91.8	160.0	163.3	256.4	234.4	181.2	65.65	36.23
0.9	173.6	261.0	257.4	325.8	305.8	264.7	58.71	22.18
1.3	229.3	340.2	355.7	377.3	381.3	336.8	62.34	18.51
1.7	309.3	445.8	406.2	503.8	486.5	430.3	77.50	18.01
2.6	426.9	580.6	593.9	625.5	612.0	567.8	80.59	14.19
3.4	593.5	692.7	718.6	768.2	751.4	704.9	68.77	9.76
4.3	752.1	842.3	877.4	916.8	864.0	850.5	61.34	7.21



รูปที่ 27 กราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่ากระแสไฟฟ้าออกซิเดชันกับ glyphosate ที่ความเข้มข้นต่างๆ ในตัวอย่างปัสสาวะ โดยเทคนิค LSV

ผลการทดลอง

จากผลการทดลองรูปที่ 26 linear sweep voltammograms จากสารละลาย glyphosate ในตัวอย่างปัสสาวะที่ความเข้มข้น 0 - 4.3 mM ด้วย copper plate electrode พบว่าเมื่อ glyphosate เพิ่มขึ้นค่ากระแสไฟฟ้าออกซิเดชันที่ได้จะเพิ่มขึ้นด้วยเช่นกันและเมื่อนำค่ากระแสไฟฟ้าออกซิเดชันจากตารางที่ 9 มาสร้างกราฟมาตรฐานความสัมพันธ์ระหว่างค่ากระแสไฟฟ้า (ที่หักค่ากระแสไฟฟ้าของ blank ออก) และ glyphosate ความเข้มข้นต่างๆ ในตัวอย่างปัสสาวะ ดังรูปที่ 27 จะได้กราฟมาตรฐานที่มีความเป็นเส้นตรงในช่วงความเข้มข้น 0 - 4.3 mM สมการเส้นตรง $y = 162.0x + 147.9$; $R^2 = 0.9928$

3.7 การศึกษาผลของ interference ที่มีต่อการวิเคราะห์ glyphosate

3.7.1 การศึกษาผลของ urea ที่มีต่อการวิเคราะห์ glyphosate

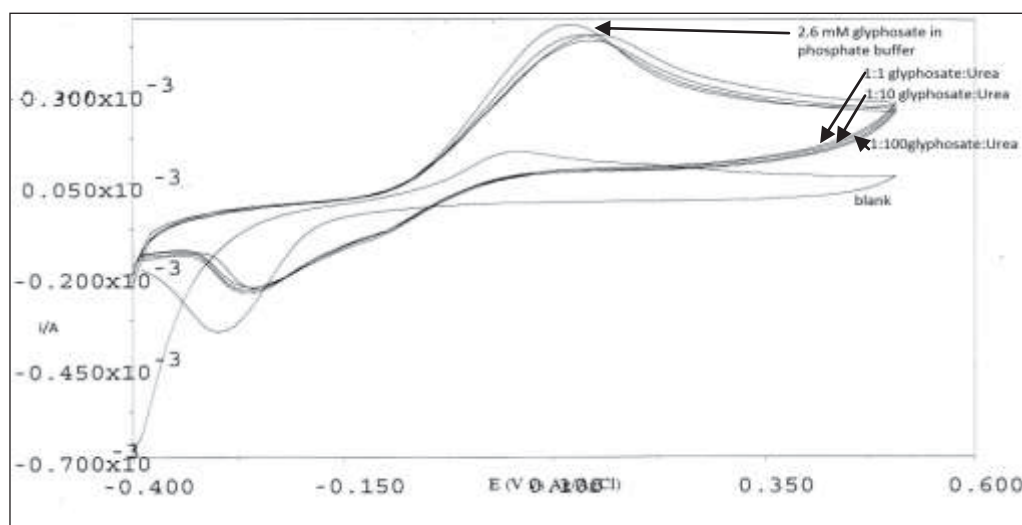
3.7.1.1 เทคนิค Cyclic voltammogram (CV)

วิธีการทดลอง

1. เตรียมผิวขั้วใช้งาน copper plate electrode ตามหัวข้อ 3.1.2
2. ใช้เทคนิค cyclic voltammetry (CV) ด้วยเครื่อง Autolab (PGSTAT 20, Eco Chemie) พร้อมโปรแกรม GPES for window version 4.5 ใช้ขั้วไฟฟ้า 3 ขั้วดังนี้
 ขั้วใช้งานเป็น copper plate electrode พื้นที่ใช้งาน 5 x 5 mm
 ขั้วอ้างอิงเป็น Ag/AgCl (saturated KCl)
 ขั้วประกอบเป็น platinum electrode
3. จุ่มขั้วไฟฟ้าทั้งสามลงในสารละลาย 10 mM phosphate buffer pH 7.0 ปริมาตร 10 mL ใส่ลงในเซลล์ ฟันแก๊ส nitrogen 1 นาที เพื่อไล่ oxygen
4. กำหนดพารามิเตอร์ของเทคนิค CV ดังต่อไปนี้

Start potential (V)	:	-0.40
First vertex potential (V)	:	0.50
Second vertex potential (V)	:	-0.40
Scan rate (V/s)	:	0.05
Step potential (V/s)	:	0.01
5. ทำซ้ำกับสารละลาย 10 mM phosphate buffer pH 7.0 ที่มี glyphosate และ urea ในอัตราส่วน 1:1, 1:10 และ 1:100 โดยทุกครั้งต้องบันทึก voltammogram ในสารละลาย 10 mM phosphate buffer pH 7.0 ก่อน

ผลการทดลอง



รูปที่ 28 Cyclic voltammogram ของ copper plate electrode ในสารละลาย 10 mM phosphate buffer pH 7.0 ที่มี glyphosate และ urea อัตราส่วน 1:1, 1:10 และ 1:100

ตารางที่ 10 ค่าศักย์ไฟฟ้าของ copper plate electrode ในสารละลายที่มี glyphosate 2.6 mM และ urea ที่อัตราส่วนต่างๆ โดยเทคนิค CV

อัตราส่วน Glyphosate : urea	ค่าศักย์ไฟฟ้าของพีก (V vs. Ag/AgCl)	
	ออกซิเดชัน	รีดักชัน
1 : 0	0.114	-0.249
1 : 1	0.124	-0.249
1 : 10	0.134	-0.249
1 : 100	0.134	-0.249

จากผลการทดลองรูปที่ 28 cyclic voltammograms ของการศึกษาผลของ urea ที่มีต่อการวิเคราะห์ glyphosate ด้วย copper plate electrode ในสารละลาย glyphosate ต่อ urea ในอัตราส่วน 1:1, 1:10 และ 1:100 พบว่าค่าศักย์ไฟฟ้าทางด้านออกซิเดชัน เท่ากับ 0.124, 0.134 และ 0.134 V vs. Ag/AgCl ตามลำดับซึ่งมีแนวโน้มจะ shift ไปทางด้านบวกมากขึ้นจากค่าศักย์ไฟฟ้าของพีกออกซิเดชันในสารละลาย 10 mM phosphate buffer pH 7.0 เช่นเดียวกับเมื่อมีสาร

glyphosate อยู่ด้วยค่าศักย์ไฟฟ้าของพีคจะ shift ไปทางด้านบวกเช่นกัน ส่วนค่าศักย์ไฟฟ้าทางด้านรีดักชัน เท่ากับ $-0.249\text{ V vs. Ag/AgCl}$ ซึ่งจะ shift ไปทางด้านลบมากขึ้นจากเมื่ออยู่ในสารละลาย 10 mM phosphate buffer pH 7.0

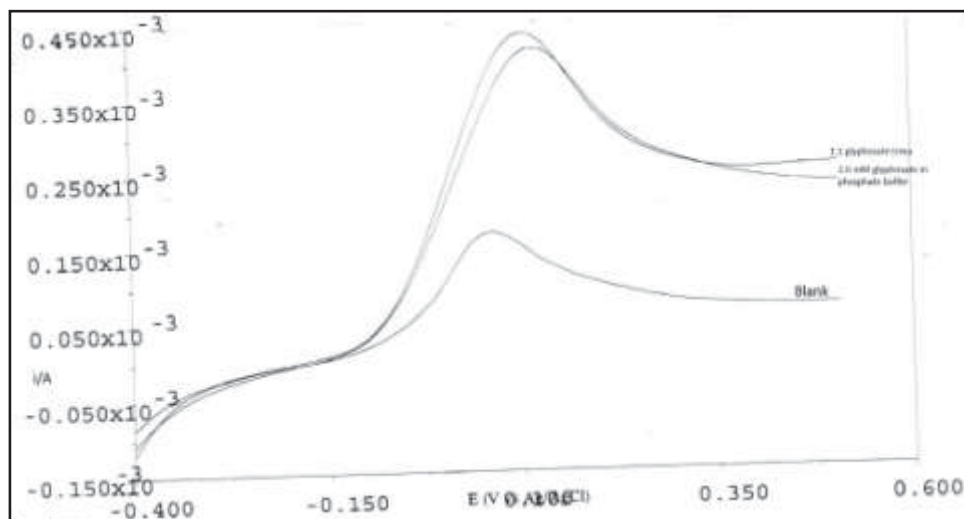
3.7.1.2 เทคนิค Linear sweep voltammogram (LSV)

วิธีการทดลอง

1. เตรียมผิวขั้วใช้งาน copper plate electrode ตามหัวข้อ 3.1.2
2. ใช้เทคนิค LSV ของเครื่อง Autolab (PGSTAT 20, Eco Chemie) พร้อมโปรแกรม GPES for window version 4.5 ใช้ขั้วไฟฟ้า 3 ขั้ว
 ขั้วใช้งานเป็น Copper plate electrode พื้นที่ใช้งาน 5x 5 mm
 ขั้วอ้างอิงเป็น Ag/AgCl (saturated KCl)
 ขั้วประกอบเป็น platinum electrode
3. จุ่มขั้วไฟฟ้าทั้งสามลงในสารละลาย 10 mM phosphate buffer electrode pH 7.0 ที่ ปริมาตร 10.0 mL ใส่ลงในเซลล์ ฟันแก๊ส nitrogen 1 นาที เพื่อไล่ oxygen
4. บันทึก linear sweep voltammogram เมื่อกำหนดค่าพารามิเตอร์ ดังต่อไปนี้

Initial potential (V)	:	-0.40
End potential (V)	:	0.50
Scan rate (V/s)	:	0.05
Step potential (V/s)	:	0.01
5. ทำการทดลองเช่นเดียวกันกับข้อ 2 – 4 แต่เปลี่ยนเป็นสารละลาย 10 mM phosphate buffer pH 7.0 ที่มี glyphosate และสารละลาย 10 mM phosphate buffer pH 7.0 ที่มี glyphosate กับ urea ในอัตราส่วน 1:1, 1:10 และ 1:100

ผลการทดลอง



รูปที่ 29 Linear sweep voltammograms ในสารละลาย 10 mM phosphate buffer pH 7.0

ที่มี glyphosate 2.6 mM และ urea

ตารางที่ 11 ค่ากระแสไฟฟ้าของ copper plate electrode ในสารละลาย glyphosate 2.6 mM และ urea ที่อัตราส่วนต่างๆ โดยเทคนิค LSV

อัตราส่วน Glyphosate : urea	ค่ากระแสไฟฟ้า (mA)			i ± SD	% Relative error
	ครั้งที่				
	1	2	3		
1 : 0	327.9	339.6	328.9	332.1 ± 6.5	-
1 : 1	311.9	370.6	356.7	346.4 ± 30.7	+4.30
1 : 10	295.5	310.7	324.4	310.2 ± 14.4	-6.60
1 : 100	309.1	297.3	306.8	304.4 ± 6.3	-8.35

ตารางที่ 12 ค่าศักย์ไฟฟ้าของ copper plate electrode ในสารละลายที่มี glyphosate 2.6 mM และ urea ที่อัตราส่วนต่างๆ โดยเทคนิค LSV

อัตราส่วน Glyphosate : urea	ค่าศักย์ไฟฟ้า (V vs. Ag/AgCl)			ค่าเฉลี่ย	SD	% Relative error
	ครั้งที่					
	1	2	3			
1 : 0	0.094	0.094	0.104	0.097	0.001	-
1 : 1	0.114	0.094	0.104	0.104	0.010	+7.22
1 : 10	0.124	0.144	0.134	0.134	0.010	+38.14
1 : 100	0.134	0.154	0.144	0.144	0.010	+48.45

จากผลการทดลองตารางที่ 11 ค่ากระแสไฟฟ้าออกซิเดชันของ copper plate electrode ในสารละลาย 10 mM phosphate buffer pH 7.0 ที่มี glyphosate ความเข้มข้น 2.6 mM และ urea อัตราส่วน 1:1, 1:10 และ 1:100 พบว่าค่ากระแสนั้นอยู่ในช่วง $3.044\text{E-}04$ ถึง $3.464\text{E-}04$ A ค่า %RE เท่ากับ +4.30, -6.60 และ -8.35% ตามลำดับ ซึ่งอัตราส่วน 1:1 มีค่าน้อยกว่า 5% จึงไม่มีผลต่อการวิเคราะห์แต่ที่อัตราส่วน 1:10 และ 1:100 มีค่ามากกว่า 5% จึงมีผลต่อการวิเคราะห์และเมื่อพิจารณา ศักย์ไฟฟ้าจากการทดลองตารางที่ 12 ซึ่งพบว่าเมื่อมีแนวโน้มจะ shift ไปทางด้านบวกมากขึ้นและค่า ศักย์ไฟฟ้าเปลี่ยนแปลงไป +7.22, +38.14 และ +48.45% จากที่ไม่มี urea ในสารละลายและเมื่อมี urea ต่อ glyphosate ในอัตราส่วนที่เพิ่มขึ้น

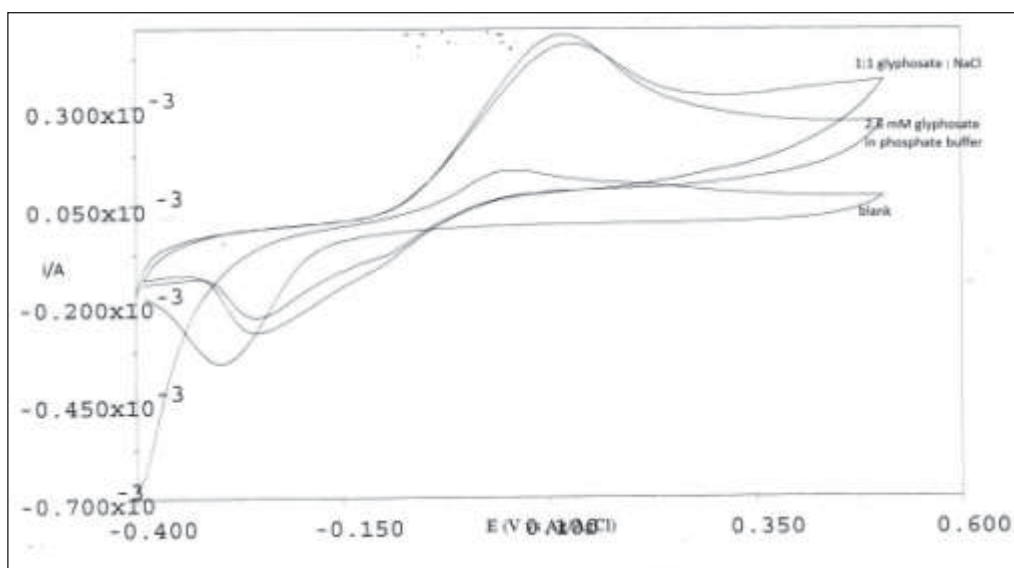
3.7.2 การศึกษาผลของโซเดียมคลอไรด์ที่มีต่อการวิเคราะห์ glyphosate

3.7.2.1 เทคนิค Cyclic voltammogram (CV)

วิธีการทดลอง

ทำการทดลองเช่นเดียวกับข้อ 3.7.1.1 แต่เปลี่ยนเป็นสารละลาย 10 mM phosphate buffer pH 7.0 และทำซ้ำกับสารละลาย 10 mM phosphate buffer pH 7.0 ที่มี glyphosate 2.6 mM และ โซเดียมคลอไรด์ (NaCl) ในอัตราส่วน 1:1, 1:10 และ 1:100

ผลการทดลอง



รูปที่ 30 Cyclic voltammograms ของ copper plate electrode ใน สารละลาย 10 mM phosphate buffer pH 7.0 ที่มี glyphosate 2.6 mM และ โซเดียมคลอไรด์

ตารางที่ 13 ค่าศักย์ไฟฟ้าของฟิสิกส์ของ copper plate electrode ในสารละลาย glyphosate 2.6 mM และ โซเดียมคลอไรด์อัตราส่วนต่างๆ โดยเทคนิค CV

อัตราส่วน glyphosate:NaCl	ค่าศักย์ไฟฟ้าของฟิสิกส์ (V vs. Ag/AgCl)	
	ออกซิเดชัน	รีดักชัน
1 : 0	0.114	-0.249
1 : 1	0.114	-0.249
1 : 10	0.305	-0.239
1 : 100	0.285	0.083

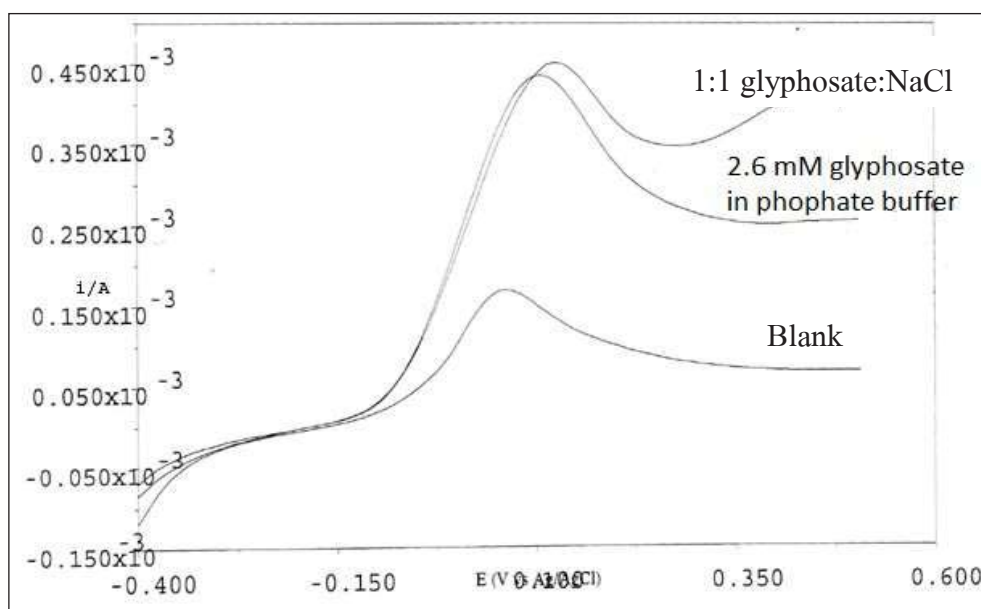
จากผลการทดลองรูปที่ 30 cyclic voltammograms ของการศึกษา glyphosate 2.6 mM ต่อโซเดียมคลอไรด์ในอัตราส่วน 1:1, 1:10 และ 1:100 พบว่าค่าศักย์ไฟฟ้าทางด้านออกซิเดชันเท่ากับ 0.114, 0.305 และ 0.285 V vs. Ag/AgCl ตามลำดับ ซึ่งมีค่า shift ไปทางด้านบวกมากขึ้นจากสารละลาย 10 mM phosphate buffer pH 7.0 ส่วนค่าศักย์ไฟฟ้าทางด้านรีดักชัน เท่ากับ -0.249, -0.239 และ 0.083 V vs. Ag/AgCl ตามลำดับ ซึ่งมีแนวโน้ม shift ไปทางด้านบวกมากขึ้นจากสารละลาย 10 mM phosphate buffer pH 7.0

3.7.2.2 เทคนิค Linear sweep voltammogram (LSV)

วิธีการทดลอง

ทำการทดลองเช่นเดียวกับข้อ 3.7.1.2 แต่เปลี่ยนเป็นสารละลาย 10 mM phosphate buffer pH 7.0 และทำซ้ำกับสารละลาย 10 mM phosphate buffer pH 7.0 ที่มี glyphosate 2.6 mM และโซเดียมคลอไรด์ (NaCl) ในอัตราส่วน 1:1, 1:10 และ 1:100

ผลการทดลอง



รูปที่ 31 Linear sweep voltammograms ของ copper plate electrode ในสารละลาย 10 mM phosphate buffer pH 7.0 ที่มี glyphosate 2.6 mM และโซเดียมคลอไรด์

ตารางที่ 14 ค่ากระแสไฟฟ้าของ copper plate electrode ในสารละลายที่มี glyphosate 2.6 mM และโซเดียมคลอไรด์อัตราส่วนต่างๆ โดยเทคนิค LSV

อัตราส่วน glyphosate:NaCl	ค่ากระแสไฟฟ้าของฟิโคโนออกซิเดชัน (μA)			$\bar{i} \pm \text{SD}$	% Relative error
	ครั้งที่				
	1	2	3		
1 : 0	228.1	230.1	229.8	2.293E-04±1.079E-06	-
1 : 1	268.5	261.3	256.0	2.619E-04±6.274E-06	+14.22
1 : 10	ไม่พบฟิโคโน	ไม่พบฟิโคโน	ไม่พบฟิโคโน	-	-
1 : 100	1124E-02	1.268E-02	1.393E-02	1.262E-02±1.346E-03	+5403.71

ตารางที่ 15 ค่าศักย์ไฟฟ้าของ copper plate electrode ในสารละลายที่มี glyphosate 2.6 mM และโซเดียมคลอไรด์อัตราส่วนต่างๆ โดยเทคนิค LSV

อัตราส่วน glyphosate:NaCl	ค่าศักย์ไฟฟ้าของฟิโคโนออกซิเดชัน (V vs.Ag/AgCl)			ค่าเฉลี่ย	SD	% Relative error
	ครั้งที่					
	1	2	3			
1 : 0	0.074	0.074	0.084	0.077	0.006	-
1 : 1	0.114	0.114	0.114	0.114	0	+48.05
1 : 10	ไม่พบฟิโคโน	ไม่พบฟิโคโน	ไม่พบฟิโคโน	-	-	-
1 : 100	0.285	0.315	0.285	0.295	0.017	+283.12

จากผลการทดลองตารางที่ 14 ค่ากระแสไฟฟ้าออกซิเดชันของ copper plate electrode ใน 10 mM phosphate buffer pH 7.0 ที่มี โซเดียมคลอไรด์และ glyphosate 2.6 mM ในอัตราส่วน 1:1, 1:10 และ 1:100 พบว่าในอัตราส่วน 1:1 และ 1:100 ค่ากระแสไฟฟ้าออกซิเดชันมีค่าเพิ่มมากขึ้นค่า %RE เท่ากับ +14.22 และ +5403.71% ตามลำดับ ซึ่งมีค่ามากกว่า 5% แสดงถึงการมีผลต่อการวิเคราะห์มาก ส่วนในอัตราส่วน 1:10 ไม่สามารถหาค่ากระแสได้ เนื่องจาก voltammogram ไม่

พบพิกและเมื่อพิจารณาจากค่าศักย์ไฟฟ้าจากการทดลองตารางที่ 15 พบว่าอัตราส่วน 1:1 และ 1:100 มีแนวโน้ม shift ไปทางด้านบวกมากขึ้น และค่าศักย์ไฟฟ้าที่เปลี่ยนแปลงไป +48.05 และ +283.12% จากที่ไม่มีโซเดียมคลอไรด์ ในสารละลาย ส่วนในอัตราส่วน 1:10 ไม่สามารถหาค่าศักย์ไฟฟ้าได้ และเนื่องจากเมื่อมีโซเดียมคลอไรด์ ในอัตราส่วนที่เพิ่มขึ้นมากกว่า glyphosate จะให้ค่ากระแสที่เพิ่มขึ้น ฉะนั้นโซเดียมคลอไรด์ อัตราส่วนถึง 1:100 มีผลต่อการวิเคราะห์

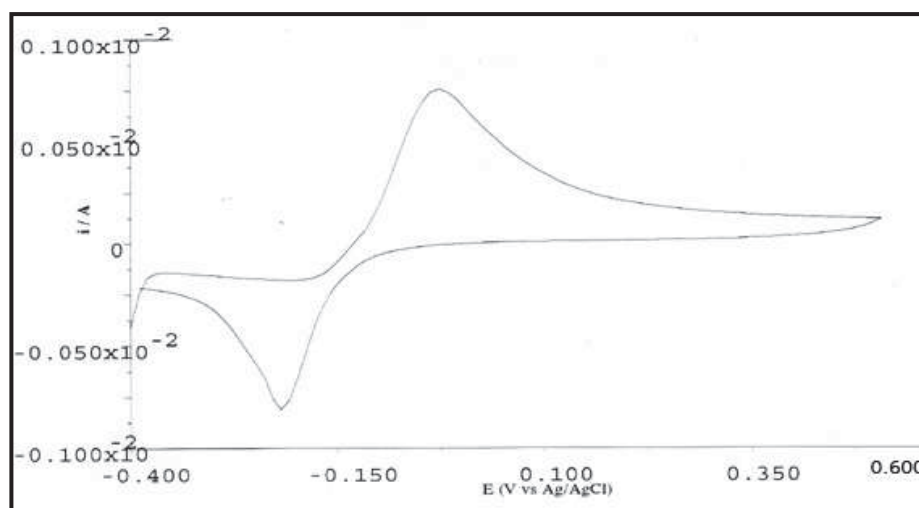
3.7.3 การศึกษาผลของโพแทสเซียมคลอไรด์ที่มีต่อการวิเคราะห์ glyphosate

3.7.3.1 เทคนิค Cyclic voltammogram (CV)

วิธีการทดลอง

ทำการทดลองเช่นเดียวกับข้อ 3.7.1.1 แต่เปลี่ยนเป็นสารละลาย 10 mM phosphate buffer pH 7.0 และทำซ้ำกับสารละลาย 10 mM phosphate buffer pH 7.0 ที่มี glyphosate 2.6 mM และโพแทสเซียมคลอไรด์ (KCl) ในอัตราส่วน 1:1, 1:10 และ 1:100

ผลการทดลอง



รูปที่ 32 Cyclic voltammogram ของ copper plate electrode ในสารละลาย 10 mM phosphate buffer pH 7.0 ที่มี glyphosate 2.6 mM และโพแทสเซียมคลอไรด์

ตารางที่ 16 ค่าศักย์ไฟฟ้าของ copper plate electrode ในสารละลายที่มี glyphosate 2.6 mM และ โปแทสเซียมคลอไรด์ที่อัตราส่วนต่างๆ โดยเทคนิค CV

อัตราส่วน glyphosate:KCl	ค่าศักย์ไฟฟ้าของพิก (V vs. Ag/AgCl)	
	ออกซิเดชัน	รีดักชัน
1 : 0	-0.017	-0.219
1 : 1	-0.017	-0.239
1 : 10	-0.027	-0.239
1 : 100	-0.027	-0.239

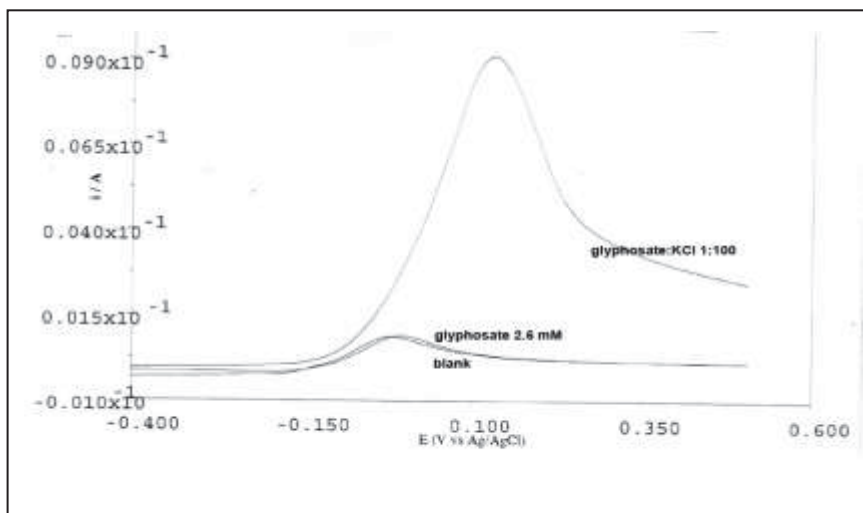
จากผลการทดลองรูปที่ 32 cyclic voltammograms ของการศึกษาผลของ โปแทสเซียมคลอไรด์ที่มีต่อการวิเคราะห์ glyphosate ด้วย copper plate electrode ในสารละลาย glyphosate 2.6 mM กับโปแทสเซียมคลอไรด์ในอัตราส่วน 1:1, 1:10 และ 1:100 พบว่ามีค่าศักย์ไฟฟ้าทางด้านออกซิเดชัน เท่ากับ -0.017, -0.027 และ -0.027 V vs. Ag/AgCl ตามลำดับซึ่งมีค่า shift ไปทางด้านลบมากขึ้นจากสารละลาย 10 mM phosphate buffer pH 7.0 ส่วนค่าศักย์ไฟฟ้าทางด้านรีดักชัน เท่ากับ -0.239, -0.239 และ -0.239 V vs. Ag/AgCl ตามลำดับ ซึ่งมีค่า shift ไปทางด้านลบมากขึ้นจากสารละลาย 10 mM phosphate buffer pH 7.0

3.7.3.2 เทคนิค Linear sweep voltammogram (LSV)

วิธีการทดลอง

ทำการทดลองเช่นเดียวกับข้อ 3.7.1.2 แต่เปลี่ยนเป็นสารละลาย 10 mM phosphate buffer pH 7.0 และทำซ้ำกับสารละลาย 10 mM phosphate buffer pH 7.0 ที่มี glyphosate 2.6 mM และโปแทสเซียมคลอไรด์ (KCl) ในอัตราส่วน 1:1, 1:10 และ 1:100

ผลการทดลอง



รูปที่ 33 Linear sweep voltammogram จากสารละลาย 10 mM phosphate buffer pH 7.0 ที่มี glyphosate 2.6 mM และ โพแทสเซียมคลอไรด์

ตารางที่ 17 ค่ากระแสไฟฟ้าของ copper plate electrode ในสารละลาย glyphosate 2.6 mM และ โพแทสเซียมคลอไรด์ที่อัตราส่วนต่างๆ โดยเทคนิค LSV

อัตราส่วน Glyphosate: KCl	ค่ากระแสไฟฟ้า (μA)			$\bar{i} \pm SD$	% Relative error
	ครั้งที่				
	1	2	3		
1 : 0	101.4	129.8	116.7	116.0±14.21	-
1 : 1	738.7	724.0	764.8	742.5±2.66	+540.27
1 : 10	583.5	519.0	497.9	533.5±44.60	+360.02
1 : 100	7706.0	7614.0	7706.0	7675.0±53.11	+6518.57

ตารางที่ 18 ค่าศักย์ไฟฟ้าของ copper plate electrode ในสารละลายที่มี glyphosate 2.6 mM และ โพลีเทสซีมคลอไรด์ที่อัตราส่วนต่างๆ โดยเทคนิค LSV

อัตราส่วน Glyphosate:KCl	ค่าศักย์ไฟฟ้า (V vs. Ag/AgCl)			ค่าเฉลี่ย	SD	% Relative error
	ครั้งที่					
	1	2	3			
1 : 0	-0.017	-0.027	-0.017	-0.020	0.006	-
1 : 1	-0.037	-0.047	-0.047	-0.044	0.006	+120.00
1 : 10	-0.068	-0.078	-0.078	-0.075	0.006	+275.00
1 : 100	0.124	0.134	0.124	0.127	0.006	+735.00

จากผลการทดลองตารางที่ 17 ค่ากระแสไฟฟ้าออกซิเดชันของ copper plate electrode ในสารละลาย 10 mM phosphate buffer pH 7.0 ที่มีโพลีเทสซีมคลอไรด์และ glyphosate 2.6 mM ในอัตราส่วน 1:1, 1:10 และ 1:100 ค่ากระแสไฟฟ้าเท่ากับ 742.5, 533.5 และ 5364.0 μ A ตามลำดับ ค่า %RE เท่ากับ +540.27, +360.02 และ +6518.57% ตามลำดับ ซึ่งมีค่ามากกว่า 5% จึงมีผลต่อการวิเคราะห์ ค่ากระแสนั้นเพิ่มขึ้นเมื่อโพลีเทสซีมคลอไรด์อัตราส่วนเพิ่มขึ้น แต่ค่ากระแสในอัตราส่วน 1:10 มีกระแสลดลงกว่าอัตราส่วน 1:1 จากนั้นเมื่ออัตราส่วน 1:100 ได้ค่ากระแสที่เพิ่มขึ้น เมื่อพิจารณาค่าศักย์ไฟฟ้าจากผลการทดลองตารางที่ 18 ซึ่งพบว่ามีแนวโน้มจะ shift ไปทางด้านบวกมากขึ้นค่าศักย์ไฟฟ้าที่เปลี่ยนแปลงไป +120.00, +275.00 และ -735.00% จากที่ไม่มีโพลีเทสซีมคลอไรด์ในสารละลาย แต่ในอัตราส่วน 1:10 นั้นค่าศักย์ไฟฟ้าจะ shift ไปทางด้านลบมากขึ้น

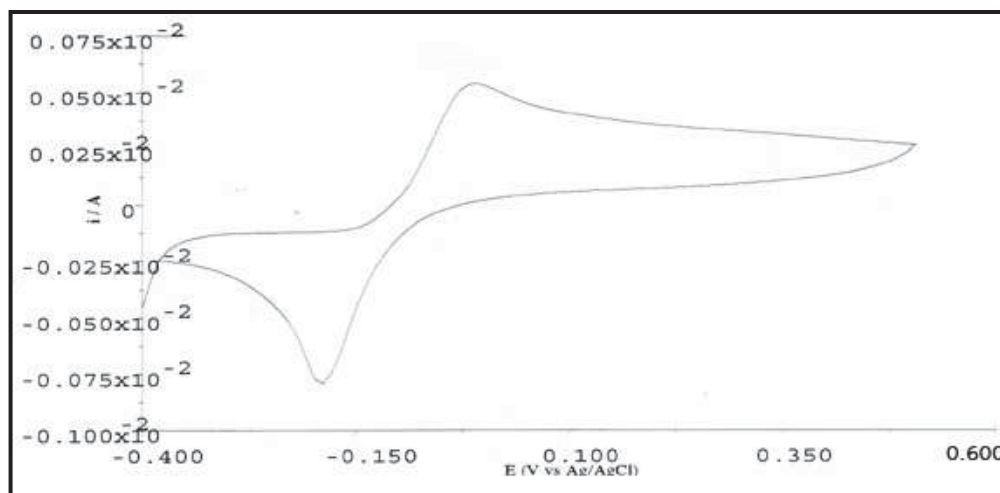
3.7.4 การศึกษาผลของ uric acid ที่มีต่อการวิเคราะห์ glyphosate

3.7.4.1 เทคนิค Cyclic voltammogram (CV)

วิธีการทดลอง

ทำการทดลองเช่นเดียวกับข้อ 3.7.1.1 แต่เปลี่ยนเป็นสารละลาย 10 mM phosphate buffer pH 7.0 และทำซ้ำกับสารละลาย 10 mM phosphate buffer pH 7.0 ที่มี glyphosate และ uric acid ในอัตราส่วน 1:1, 1:10 และ 1:100

ผลการทดลอง



รูปที่ 34 Cyclic voltammogram ของ copper plate electrode ในสารละลาย 10 mM phosphate buffer pH 7.0 ที่มี glyphosate 2.6 mM และ uric acid

ตารางที่ 19 ค่าศักย์ไฟฟ้าของ copper plate electrode ในสารละลายที่มี glyphosate 2.6 mM และ uric acid ที่อัตราส่วนต่างๆ โดยเทคนิค CV

อัตราส่วน Glyphosate : uric acid	ค่าศักย์ไฟฟ้าของพีก (V vs. Ag/AgCl)	
	ออกซิเดชัน	รีดักชัน
1 : 0	-0.017	-0.119
1 : 1	-0.013	-0.219
1 : 10	-0.013	-0.219
1 : 100	-0.023	-0.239

จากผลการทดลองรูปที่ 34 cyclic voltammograms ของการศึกษาผลของ uric acid ที่มีต่อ glyphosate ด้วย copper plate electrode ในอัตราส่วนสารละลาย glyphosate ต่อ uric acid ในอัตราส่วน 1:1, 1:10 และ 1:100 พบว่ามีค่าศักย์ไฟฟ้าทางด้านออกซิเดชันเท่ากับ -0.013, -0.013 และ -0.023 V vs. AgAgCl ตามลำดับซึ่งมีค่า shift ไปทางด้านลบมากขึ้น ส่วนค่าศักย์ไฟฟ้าทางด้าน

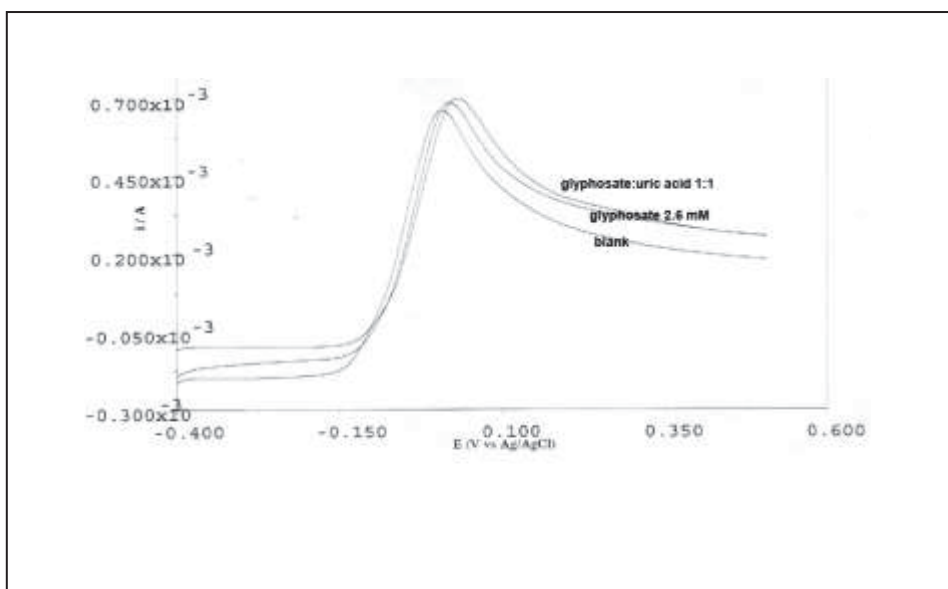
รีดักชัน เท่ากับ -0.219, -0.219 และ -0.239 V vs. Ag/AgCl ตามลำดับ ซึ่งมีค่า shift ไปทางด้านลบมากขึ้น

3.7.4.2 เทคนิค Linear sweep voltammogram (LSV)

วิธีการทดลอง

ทำการทดลองเช่นเดียวกับข้อ 3.7.1.2 แต่เปลี่ยนเป็นสารละลาย 10 mM phosphate buffer pH 7.0 และทำซ้ำกับสารละลาย 10 mM phosphate buffer pH 7.0 ที่มี glyphosate 2.6 mM และ uric acid ในอัตราส่วน 1:1, 1:10 และ 1:100

ผลการทดลอง



รูปที่ 35 Linear sweep voltammograms ของ copper plate electrode ในสารละลาย 10 mM phosphate buffer pH 7.0 ที่มี glyphosate 2.6 mM และ uric acid

ตารางที่ 20 ค่ากระแสไฟฟ้าของ copper plate electrode ในสารละลาย glyphosate 2.6 mM และ uric acid ที่อัตราส่วนต่างๆ โดยเทคนิค LSV

อัตราส่วน Glyphosate:uric acid	ค่ากระแสไฟฟ้า (μA)			$\bar{i} \pm \text{SD}$	% Relative error
	ครั้งที่				
	1	2	3		
1 : 0	708.6	719.8	709.8	712.7±6.149	-
1 : 1	746.2	796.8	776.6	773.2±25.47	+8.48
1 : 10	819.6	802.8	835.0	819.1±16.11	+14.93
1 : 100	911.8	884.5	921.8	906.0±19.31	+27.12

ตารางที่ 21 ค่าศักย์ไฟฟ้าของ copper plate electrode ในสารละลาย glyphosate 2.6 mM และ uric acid ที่อัตราส่วนต่างๆ โดยเทคนิค LSV

อัตราส่วน Glyphosate:uric acid	ค่าศักย์ไฟฟ้า (V vs. Ag/AgCl)			ค่าเฉลี่ย	SD	% Relative error
	ครั้งที่					
	1	2	3			
1 : 0	0.023	0.023	0.013	0.020	0.006	-
1 : 1	0.003	0.013	0.013	0.010	0.006	-50.00
1 : 10	0.013	0.013	0.013	0.013	0.000	-35.00
1 : 100	0.003	0.013	-0.007	0.003	0.010	-85.00

จากผลการทดลองตารางที่ 20 ค่ากระแสไฟฟ้าออกซิเดชันของ copper plate electrode ในสารละลาย 10 mM phosphate buffer pH 7.0 ที่มี glyphosate และ uric acid อัตราส่วน 1:1, 1:10 และ 1:100 พบว่าค่ากระแสนั้นเท่ากับ 773.2, 819.1 และ 906.0 μA ตามลำดับ ค่า %RE เท่ากับ +8.48, +14.93 และ +27.12% ตามลำดับ ซึ่งมีค่ามากกว่า 5% จึงมีผลต่อการวิเคราะห์ค่ากระแสที่ได้มีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อพิจารณาจากค่าศักย์ไฟฟ้าจากการทดลองตารางที่ 21 ซึ่งพบว่าค่าศักย์ไฟฟ้าอยู่

ในช่วง 0.003-0.013 ค่าศักย์ไฟฟ้าที่เปลี่ยนแปลงไป -50.00, -35.00 และ -85.00% จากที่ไม่มี urea ในสารละลาย ฉะนั้น uric acid ตั้งแต่ 1 – 100 เท่า มีผลต่อการวิเคราะห์

3.8 การหาค่า Limit of Detection (LOD) ของการวิเคราะห์ glyphosate

วิธีการทดลอง

ทำการเตรียมผิว copper plate electrode ตามข้อ 3.1.2 และใช้เทคนิค LSV ด้วยสภาวะต่างๆ เช่นเดียวกับข้อ 3.2.2 กับสารละลาย 10 mM phosphate buffer pH 7.0 และทำซ้ำกับสารละลาย 10 mM phosphate buffer pH 7.0 ที่มีปัสสาวะเจือจาง 100 เท่า ทำซ้ำ 7 ครั้ง

การหาค่า LOD ใช้ค่าจากการคำนวณตามนิยาม [16]

ค่า LOD คือ ความเข้มข้นของ glyphosate ที่ให้สัญญาณ $= \bar{X} + 3SD$

เมื่อ

$\bar{X}$ = ค่าสัญญาณเฉลี่ยของ sample blank

S = ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของ sample blank

ผลการทดลอง

ตารางที่ 22 ค่ากระแสไฟฟ้า ค่า LOD ของ copper plate electrode ใน 10 mM phosphate buffer pH 7.0 (blank) และ 10 mM phosphate buffer pH 7.0 ที่มีปีศาจจะอยู่ด้วย

ครั้งที่	10 mM phosphate buffer pH 7.0		10 mM phosphate buffer pH 7.0 ที่มีปีศาจจะอยู่ 100 เท่า	
	ค่ากระแสไฟฟ้าของ ฟิสิกส์ออกซิเดชัน (μA)	ความเข้มข้น (mM)	ค่ากระแสไฟฟ้าของ ฟิสิกส์ออกซิเดชัน (μA)	ความเข้มข้น (mM)
1	70.2	-	163.2	-
2	79.8	-	140.0	-
3	90.2	-	138.0	-
4	68.1	-	89.0	-
5	90.0	-	115.2	-
6	92.6	-	115.9	-
7	92.5	-	87.6	-
ค่าเฉลี่ย	83.4	-	121.2	-
SD	10.7	-	27.7	-
LOD	-	0.15	-	0.65

จากผลการทดลองตารางที่ 22 ค่ากระแสไฟฟ้าออกซิเดชันของ copper plate electrode เพื่อหาค่า LOD ซึ่งค่า LOD คือ ความเข้มข้นของ glyphosate ที่ให้สัญญาณ เท่ากับ $\bar{X} + 3SD$ โดยจากการทดลองทั้งในสารละลาย 10 mM phosphate buffer pH 7.0 เพียงอย่างเดียวและใน 10 mM

phosphate buffer pH 7.0 ที่มีปัสสาวะเจือจาง 100 เท่า ทำซ้ำ 7 ซ้ำ จากนั้นนำค่ากระแสไฟฟ้าที่ได้หาค่าเฉลี่ยและค่า SD ของการทดลอง แล้วนำไปคำนวณค่าจากสมการเส้นตรง $y = (91.67) X + 18.00$; $R^2 = 0.9917$ สำหรับสารละลาย 10 mM phosphate buffer pH 7 เพียงอย่างเดียวและ $y = (106.5) X + 13.65$; $R^2=0.9978$ สำหรับสารละลาย 10 mM phosphate buffer pH 7.0 ที่มีปัสสาวะเจือจาง 100 เท่าจะได้ค่า LOD ของ glyphosate บน copper electrode คือ ในสารละลาย 10 mM phosphate buffer pH 7 เท่ากับ 0.15 mM และค่า LOD ของ glyphosate บน copper electrode ในสารละลาย 10 mM phosphate buffer pH 7 ที่มีปัสสาวะเจือจาง เท่ากับ 0.65 mM

3.9 การตรวจสอบ % Recovery ของการวิเคราะห์

3.9.1 % Recovery ใน phosphate buffer

วิธีการทดลอง

เตรียมผิวขั้วใช้งาน copper plate electrode ตามหัวข้อ 3.1.2 ใช้เทคนิค LSV ตามสภาวะต่างๆ เช่นเดียวกับข้อ 3.2.2 บันทึก LSV ในสารละลาย 10 mM phosphate buffer pH 7.0 ปริมาตร 10 mL จากนั้นเปลี่ยนเป็นสารละลาย 10 mM phosphate buffer pH 7.0 ที่มี glyphosate ความเข้มข้น 1.3, 2.6 และ 3.4 mM ปริมาตร 10 mL ทำซ้ำความเข้มข้นละ 3 ซ้ำ โดยใช้ขั้วเดิมที่ล้างด้วย deionized water และซับให้แห้งก่อนใช้งาน

ผลการทดลอง

ตารางที่ 23 ค่ากระแสไฟฟ้าของ copper plate electrode ในสารละลาย 10 mM phosphate buffer pH 7.0 โดยเทคนิค LSV

ความเข้มข้น ที่เติม (mM)	ค่ากระแสไฟฟ้าออกซิเดชัน (μA)			$\bar{i} \pm \text{SD}$	%RSD
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3		
1.3	247.4	200.7	242.2	230.1 ± 25.6	11.12
2.6	303.7	290.7	260.0	284 ± 22.4	7.88
3.4	372.2	417.1	429.0	$406.130.0$	7.38

ตารางที่ 24 % Recovery ของการวิเคราะห์ของการวิเคราะห์ glyphosate ในสารละลาย 10 mM phosphate buffer pH 7.0 โดยเทคนิค LSV

ความเข้มข้น ที่เติม (mM)	ความเข้มข้นที่พบ (mM)				% Recovery
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	ค่าเฉลี่ย	
1.3	1.45	0.96	1.39	1.27	97.44
2.6	2.03	1.89	1.58	1.83	70.51
3.4	2.74	3.2	3.33	3.09	90.88

จากผลการทดลองตามตารางที่ 23 ค่ากระแสไฟฟ้าที่ได้จากในสารละลาย 10 mM phosphate buffer pH 7.0 ที่มี glyphosate ความเข้มข้น 1.3, 2.6 และ 3.4 mM ทำซ้ำความเข้มข้นละ 3 ครั้ง พบว่าค่า %RSD อยู่ในช่วง 7.38- 11.12% จากนั้นนำค่ากระแสที่ได้คำนวณหาความเข้มข้นจากสมการเส้นตรง $y=(107.8) X + 96.57$; $R^2 = 0.9917$ ได้ผลคือ % Recovery ของความเข้มข้น 1.3, 2.6 และ 3.4 เท่ากับ 97.44, 70.51 และ 90.88% ตามลำดับ

3.9.2 % Recovery ในตัวอย่างปัสสาวะ

วิธีการทดลอง

เตรียมผิวขั้วใช้งาน copper plate electrode ตามหัวข้อ 3.1.2 ใช้เทคนิค LSV ด้วยสภาวะต่างๆ เช่นเดียวกับข้อ 3.2.2 บันทึก LSV สารละลาย 10 mM phosphate buffer pH 7.0 ปริมาตร 10 mL จากนั้นเปลี่ยนเป็นสารละลาย 10 mM phosphate buffer pH 7.0 ที่มี ปัสสาวะเจือจาง 100 เท่า ปริมาตร 10 mL และสารละลาย 10 mM phosphate buffer pH 7.0 ที่มี ปัสสาวะเจือจาง 100 เท่า และ glyphosate ความเข้มข้น 1.3, 2.6 และ 3.4 mM ปริมาตร 10 mL โดยใช้ขั้วเดิมที่ล้างด้วย deionized water และซับให้แห้งก่อนใช้งาน

ผลการทดลอง

ตารางที่ 25 ค่ากระแสไฟฟ้าของ copper plate electrode ในตัวอย่างปัสสาวะที่ถูกเติม glyphosate โดยเทคนิค LSV

ความเข้มข้น ที่เติม (mM)	ค่ากระแสไฟฟ้าออกซิเดชัน (μA)			$\bar{i} \pm SD$	%RSD
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3		
1.3	333.9	351.1	371.0	352.0±18.6	5.3
2.6	534.8	467.2	511.6	504.5±34.4	6.8
3.4	686.4	712.3	761.9	720.2±38.4	5.3

ตารางที่ 26 % Recovery ของการวิเคราะห์ของการวิเคราะห์ glyphosate ในตัวอย่างปัสสาวะที่ถูกเติม glyphosate โดยเทคนิค LSV

ความเข้มข้น ที่เติม (mM)	ความเข้มข้นที่พบ (mM)				% Recovery
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	ค่าเฉลี่ย	
1.3	2.46	2.06	2.32	2.28	151.31
2.6	2.46	2.24	2.33	2.34	112.81
3.4	2.51	2.32	2.36	2.40	126.44

จากผลการทดลองตามตารางที่ 25 ค่ากระแสไฟฟ้าที่ได้จากตัวอย่างปัสสาวะที่ถูกเติม glyphosate ลงไปความเข้มข้น 1.3, 2.6 และ 3.4 mM ทำซ้ำความเข้มข้นละ 3 ครั้ง ค่า %RSD เท่ากับ 5.27, 6.81 และ 5.33 ตามลำดับ จากนั้นนำมาคำนวณหาความเข้มข้นจากสมการเส้นตรง $y = (413.8) X + 157.9$; $R^2 = 0.9866$ ได้ผลดังตารางที่ 26 พบว่า % Recovery ของความเข้มข้น 1.3, 2.6 และ 3.4 เท่ากับ 151.31, 112.81 และ 126.44 % ตามลำดับ

3.10 การตรวจวิเคราะห์ glyphosate ในตัวอย่างปัสสาวะที่เป็น unknowns

วิธีการทดลอง

1. เตรียมผิวขั้วใช้งาน copper plate electrode ตามหัวข้อ 3.1.2 ใช้เทคนิค LSV ด้วยสถานะต่างๆ เช่นเดียวกับข้อ 3.2.2 จากนั้นบันทึก LSV ใน 10 mM phosphate buffer pH 7.0 ที่มีปัสสาวะเจือจาง 100 เท่า และสารละลาย 10 mM phosphate buffer pH 7.0 ที่มีปัสสาวะเจือจาง 100 เท่า และ glyphosate ความเข้มข้น 0.9 – 4.3 mM ปริมาตร 10 mL โดยใช้ขั้วเดิมที่ล้างด้วย deionized water และซับให้แห้งก่อนใช้งานครั้งต่อไป

2. จากนั้นบันทึก LSV ในสารละลายตัวอย่างปัสสาวะที่เป็น unknowns ที่เจือจาง 100 เท่า (เตรียมตัวอย่างละ 3 ขวด) ทั้งหมด 10 ตัวอย่าง โดยใช้ขั้วเดิมจากข้อ 1

ผลการทดลอง

ตารางที่ 27 ค่ากระแสไฟฟ้าออกซิเดชันและความเข้มข้นของ glyphosate ในตัวอย่างปัสสาวะที่เป็น unknowns โดยเทคนิค LSV

ตัวอย่าง (Unknowns)	ค่ากระแสไฟฟ้า (μA)			ความเข้มข้น (mM)	%RSD
	ครั้งที่				
	1	2	3		
1	132.9	127.6	126.4	40.08±4.61	2.68
2	157.3	189.7	182.9	103.62±22.77	9.67
3	158.1	155.7	160.0	78.69±2.87	1.36
4	157.1	158.8	155.4	77.58±2.27	1.08
5	193.7	198.1	208.2	134.77±9.91	3.72
6	185.9	192.4	193.9	122.42±5.67	2.23
7	207.7	1801	184.3	122.37±19.82	7.80
8	177.7	177.1	199.0	114.24±16.63	6.76
9	207.7	203.6	212.7	145.43±6.08	2.19
10	203.7	200.2	197.3	135.30±4.27	1.60

จากผลการทดลองตารางที่ 27 ค่ากระแสไฟฟ้าออกซิเดชันจากเทคนิค LSV ในสารละลายตัวอย่างปัสสาวะ เก็บจากตัวอย่างผู้ชาย 10 คน แต่ละตัวอย่างเจือจาง 100 เท่า ด้วยสารละลาย 10 mM phosphate buffer pH 7.0 แล้วบันทึก linear sweep voltammograms ทำการตรวจวิเคราะห์ซ้ำ 3 ครั้ง นำค่ากระแสที่ได้มาคำนวณหาความเข้มข้นจากสมการเส้นตรง $y = (75.02) X + 98.91$; $R^2 = 0.9906$ พบว่าค่า %RSD ทั้ง 10 ตัวอย่างอยู่ในช่วง 1.08 – 9.63 % และตรวจพบปริมาณ glyphosate ในตัวอย่างปัสสาวะที่เป็น unknowns อยู่ในช่วง 40.08 ± 4.61 ถึง 145.43 ± 6.08 mM (6776.21 ± 779.53 ถึง 24588.48 ± 1027.13 ppm)

บทที่ 4

สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง

งานวิจัยครั้งนี้ได้ทำการศึกษาความสามารถของ copper plate electrode เพื่อการตรวจวิเคราะห์หาปริมาณ glyphosate ในปัสสาวะ ผู้ทำการวิจัยได้นำ copper plate electrode มาเป็นขั้วใช้งาน โดยนำแผ่นทองแดงมาตัดขนาด 6.0 x 0.5 cm จากนั้นขัดด้วยกระดาษทรายเบอร์ 1000 ล้างด้วย deionized water เช็ดให้สะอาดแล้วพ่นด้วยสก็อตเทปใส (3M) เหลือส่วนที่เป็นผิวทองแดงใช้งาน ขนาด 5x5 mm ดังรูปที่ 37

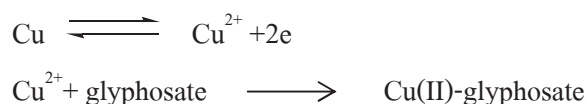


รูปที่ 36 Copper plate electrode ขนาด 6.0 x 0.5 cm พื้นที่ใช้งานขนาด 5 x 5 mm

โดยที่ก่อนการใช้งานต้องทำการ pretreatment electrode โดยขัด copper plate electrode ด้วยกระดาษทรายเบอร์ 1000 ล้างด้วย deionized water และซับให้แห้งด้วยกระดาษทิชชู จากนั้น cycling potential ในช่วง -0.4 ถึง 0.5 V vs. Ag/AgCl ใน 10 mM phosphate buffer pH ~7.0 จำนวน 5 รอบ ทำเช่นนี้ก่อนการใช้งานทุกครั้ง ซึ่งผลการ cycling potential จำนวน 5 รอบนั้น พบว่าค่ากระแสไฟฟ้าที่ได้มีการเปลี่ยนแปลงน้อยโดยที่ %RSD ของกระแสไฟฟ้าออกซิเดชันและรีดักชัน เท่ากับ 2.31 และ 4.41 %

จากการทดลองด้วยเทคนิค cyclic voltammetry ใช้ copper plate electrode ในสารละลาย 10 mM phosphate buffer pH 7.0 ทั้งที่ไม่มีและมี glyphosate ความเข้มข้น 2.6 mM จะให้ cyclic voltammogram ที่มีลักษณะของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่ขั้วเป็นแบบกึ่งผันกลับได้ พบพิกัดทั้งด้านออกซิเดชันและรีดักชัน พิกัดออกซิเดชันจะมีค่ากระแสที่เพิ่มขึ้น ณ ศักย์ไฟฟ้า -0.10 V vs. Ag/AgCl และพิกัดรีดักชันจะมีค่ากระแสที่ลดลง ณ ศักย์ไฟฟ้า -0.25 V vs. Ag/AgCl เมื่อสารละลาย

10 mM phosphate buffer pH 7.0 มี glyphosate อยู่ด้วย โดยที่ glyphosate จะเป็นตัวเร่งให้ copper plate electrode เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้มากขึ้นจึงได้กระแสออกซิเดชันที่เพิ่มขึ้น เช่นเดียวกับงานวิจัยของ Coutinho และคณะ [13] จากเทคนิค cyclic voltammogram ค่ากระแสออกซิเดชันที่ได้ ณ ศักย์ไฟฟ้า -0.17 และ 0.3 V เพิ่มขึ้นเมื่อมี glyphosate เพิ่มขึ้น ส่วนทิศทางด้านรีดักชันให้ค่ากระแสรีดักชันลดลง ณ ศักย์ไฟฟ้า -0.27 V เมื่อความเข้มข้นของ glyphosate เพิ่มขึ้น จึงศึกษากระแสไฟฟ้าของฟิโคโนออกซิเดชันด้วยเทคนิค linear sweep voltammetry ในการศึกษาหาปริมาณ glyphosate ในปัสสาวะ สรุปว่า copper plate electrode มีการตอบสนองต่อ glyphosate เป็น catalytic effect จากการมี glyphosate อยู่ด้วยเช่นกัน พบว่า glyphosate ไปเร่งให้ Cu เกิดออกซิเดชันได้มากขึ้นและเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับ Cu (II) โดยคาดว่า ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือ



เมื่อทำการศึกษาวารามิเตอร์ต่างๆ เพื่อพิจารณาประสิทธิภาพของข้อต่อการใช้งานการวิเคราะห์ glyphosate

1. การศึกษาความเสถียรของ copper plate electrode ก่อนการใช้งาน ค่ากระแสและค่าศักย์ไฟฟ้าที่ได้จากการวิเคราะห์โดย copper plate electrode ที่ยังไม่ผ่านการใช้งานใน 10 mM phosphate buffer pH 7.0 และ 10 mM phosphate buffer pH 7.0 ที่มี glyphosate โดยทำการวิเคราะห์ซ้ำ 3 ครั้ง แต่ละครั้งทำ 10 ชั่วโมง (ไม่ต้องขัดขั้ว) พบว่าการวิเคราะห์โดยใช้ขั้วเดียวกันตลอดการทดลอง และการใช้ขั้วต่างกันในการทำซ้ำ 10 ชั่วโมง ใน 10 mM phosphate buffer pH 7.0 มีค่า %RSD อยู่ในช่วง 0.07 – 0.11 และ 3.84 – 13.36 % ตามลำดับและ 10 mM phosphate buffer pH 7.0 ที่มี glyphosate จะมีค่า %RSD อยู่ในช่วง 2.47 – 5.65 และ 2.48 – 10.90% ตามลำดับ การวิเคราะห์ด้วย copper plate electrode โดยใช้ขั้วเดียวกันตลอดการทดลองจะมีความเที่ยงที่ดีกว่าการใช้คนละขั้วทำการวิเคราะห์ ซึ่งจะเห็นได้จากค่า %RSD ที่มีค่าน้อยกว่าที่ใช้ต่างขั้ว จึงใช้ขั้วเดียวในการทดลองแต่ละครั้ง

2. การศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมของ copper plate electrode ต่อการวิเคราะห์ glyphosate

การศึกษา supporting electrolyte ทำการทดลองทั้งหมด 4 ชนิด คือ 0.1 M KNO₃, 0.1 M Na₂ CO₃, 0.1 M NaOH และ 10 mM phosphate buffer pH 7.0 พบว่าเมื่อสารละลายมี glyphosate เพิ่มขึ้น ลักษณะของ cyclic voltammogram ที่ตอบสนองไม่ชัดเจนและมีการลดลงของ

กระแสไฟฟ้าแต่ในสารละลาย 10 mM phosphate buffer มีการตอบสนองฟิสิกเคมีและรีดักชันที่ชัดเจน

การศึกษา phosphate buffer ที่ pH ต่างๆ ทำการทดลองที่ pH 6.0, 6.5, 7.0, 7.5 และ 8.0 พบว่าค่ากระแสออกซิเดชันที่ได้นั้นลดลงเมื่อ pH มีค่าเป็นเบสมากขึ้นคือ pH 7.5 และ 8.0 ส่วนที่ pH 6.0 และ 6.5 ให้ค่ากระแสที่สูงแต่ค่า SD และ %RSD มีค่าสูงกว่าที่ pH 7.0

3. การศึกษา matrix ที่มีผลต่อการวิเคราะห์ glyphosate ด้วย copper plate electrode ด้วยเทคนิค CV ใน 10 mM phosphate buffer pH 7.0 (Blank), 10 mM phosphate buffer pH 7.0 ที่มีตัวอย่างปัสสาวะเจือจาง 100 เท่าและ 10 mM phosphate buffer pH 7.0 ที่มีตัวอย่างปัสสาวะเจือจาง 100 เท่าและ glyphosate 1.7 mM พบว่า cyclic voltammogram ที่ได้มีลักษณะเหมือนกันไม่มีฟิสิกเคมีทั้งทางด้านออกซิเดชันและรีดักชันแต่มีค่ากระแสออกซิเดชันเพิ่มขึ้นส่วนกระแสรีดักชันลดลงเมื่อมี glyphosate และปัสสาวะอยู่ในสารละลาย ผลจากวิธี LSV พบว่ามีค่ากระแสออกซิเดชันเพิ่มมากขึ้นเมื่อมีปัสสาวะอยู่ในสารละลายเช่นกัน จึงสรุปว่าปัสสาวะมี matrix ที่มีผลต่อการวิเคราะห์จึงเติมปัสสาวะที่ปราศจาก glyphosate ลงไปในการสร้างกราฟมาตรฐานด้วย รวมถึง blank ที่ใช้วิเคราะห์เพื่อให้มี matrix เดียวกันและเมื่อได้ค่ากระแสจากการวิเคราะห์แล้วนำมาหาค่ากระแสที่ได้จาก $\text{matrix}(i_{\text{matrix}})$ คือ

$$(i_{\text{blank+urine}}) - (i_{\text{blank}}) = i_{\text{matrix}}$$

เมื่อ $i_{\text{blank+urine}}$ = ค่ากระแสไฟฟ้าใน 10 mM phosphate buffer pH 7.0

i_{blank} = ค่ากระแสไฟฟ้าใน 10 mM phosphate buffer pH 7.0 ที่มีปัสสาวะอยู่

จากนั้นนำค่ากระแสที่ได้จาก $\text{matrix}(i_{\text{matrix}})$ ไปหักออกจากทุกกระแสที่ได้เมื่อมีปัสสาวะผสมอยู่

4. การหาช่วงความเป็นเส้นตรงของ glyphosate ในการวิเคราะห์ โดยการสร้างกราฟมาตรฐานจากค่ากระแสที่ได้จาก copper plate electrode ด้วยเทคนิค LSV ในสารละลาย phosphate buffer ที่ความเข้มข้น 0-17.2 mM ค่ากระแสออกซิเดชันที่ได้มีค่าเพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นที่เพิ่มขึ้นแต่ในความเข้มข้น 8.6 และ 17.2 mM ไม่สามารถหาค่ากระแสได้จึงสร้างกราฟมาตรฐานในช่วงความเข้มข้น 0-4.3 mM ได้สมการเส้นตรง คือ $y = 91.67 x + 17.99$; $R^2 = 0.9917$ จากนั้นเมื่อเติมปัสสาวะลงไปเจือจาง 100 เท่าในทุกความเข้มข้นแล้วนำค่าที่ได้มาสร้างกราฟมาตรฐานโดยนำค่ากระแสที่ได้มาหักค่ากระแสของปัสสาวะ (matrix) ออกก่อนในทุกความเข้มข้น แล้วสร้างกราฟมาตรฐานซึ่งได้สมการเส้นตรง คือ $y = 162.0 x + 147.9$; $R^2 = 0.9928$ ซึ่งพบว่าให้ความเป็นเส้นตรง

เช่นกัน ซึ่งงานวิจัยของ Coutinho และคณะ [12] นั้นได้ศึกษาในช่วงความเข้มข้น 0.5 – 2.83 mM ซึ่งอยู่ในช่วงความเข้มข้นเดียวกัน

5. การศึกษาผลของ interference ที่มีต่อการวิเคราะห์ glyphosate โดยเทคนิค LSV ทำการศึกษาทั้งหมด 4 ชนิด คือ uric acid, NaCl, KCl และ urea ในอัตราส่วน 1:1, 1:10 และ 1:100 จากผลการทดลองพบว่า urea อัตราส่วน 1:1 และ KCl อัตราส่วน 1:10 ไม่มีผลต่อ glyphosate แต่ uric acid, KCl และ NaCl มีต่อการวิเคราะห์ ผลดังตารางที่ 28

ตารางที่ 28 ผลของ interferences ที่มีต่อการวิเคราะห์ glyphosate ในอัตราส่วนต่างๆ

Interference	อัตราส่วน		
	1:1	1:10	1:100
Urea	X	√	√
NaCl	√	√	√
KCl	√	X	√
Uric acid	√	√	√

√ = มีผล X = ไม่มีผล

6. การหาค่า LOD ของ copper plate electrode ใน 10 mM phosphate buffer pH 7.0 (blank) และ 10 mM phosphate buffer pH 7.0 ที่มีปัสสาวะอยู่ด้วย โดยทำการบันทึก voltammogram ซ้ำ 7 ครั้ง พบว่าในสารละลาย 10 mM phosphate buffer pH 7.0 ค่า LOD เท่ากับ 0.15 mM และค่า LOD ในสารละลาย 10 mM phosphate buffer pH 7.0 ที่มีปัสสาวะเจือจาง เท่ากับ 0.65 mM

7. การหา % Recovery จาก 10 mM phosphate buffer pH 7.0 ที่มี glyphosate ความเข้มข้น 1.3, 2.6 และ 3.4 mM ทำซ้ำความเข้มข้นละ 3 ครั้ง พบว่าค่า % Recovery ของความเข้มข้น 1.3, 2.6 และ 3.4 เท่ากับ 97.44, 70.51 และ 90.88% ตามลำดับ และในตัวอย่างปัสสาวะที่ถูกเติม glyphosate ลงไปความเข้มข้น 1.3, 2.6 และ 3.4 mM พบว่า % Recovery ของความเข้มข้น 1.3, 2.6 และ 3.4 เท่ากับ 151.31, 112.81 และ 126.44 % ซึ่ง % Recovery ที่ได้เมื่อมีปัสสาวะอยู่ในสารละลาย นั้นมีค่าสูงกว่าในสารละลาย phosphate buffer ที่ไม่มีปัสสาวะ ฉะนั้นค่าความเข้มข้นที่ได้จึงอาจมีค่าคลาดเคลื่อนได้

8. การตรวจวิเคราะห์ glyphosate ในตัวอย่างปัสสาวะที่เป็น unknowns 10 ตัวอย่าง ซึ่งเก็บจากผู้ชาย 10 คน จากนั้นนำตัวอย่างเจือจาง 100 เท่า แล้วจึงบันทึก Linear sweep voltammograms ในแต่ละตัวอย่างที่ทำการตรวจวิเคราะห์ซ้ำ 3 ครั้ง ค่ากระแสที่ได้นำมาคำนวณหาความเข้มข้นจากสมการเส้นตรง $y = 75.02X + 98.91$; $R^2 = 0.9906$ โดยต้องหักค่ากระแสของ matrix ออกก่อนปริมาณ glyphosate ในตัวอย่างปัสสาวะที่เป็น unknowns ที่ตรวจพบอยู่ในช่วง 40.08 ± 4.61 ถึง 145.43 ± 6.08 mM (6776.21 ± 779.53 ถึง 24588.48 ± 1027.13 ppm) โดยคาดว่าความเข้มข้น glyphosate ที่สูงมากอาจมาจาก interferences และ matrix อื่นๆ จากปัสสาวะ

ข้อเสนอแนะ

1. การใช้ขั้ว copper plate electrode ตรวจวัดหาปริมาณ glyphosate ในปัสสาวะควรจะถูกนำไปทดสอบความจำเพาะเจาะจงของการตรวจวัด โดยการวัดกับสารกำจัดวัชพืชชนิดอื่นๆ ที่มีความนิยมใช้หรือสารชนิดใหม่และศึกษาการกำจัด interference ที่มีผลต่อการวิเคราะห์ออกก่อนที่จะวิเคราะห์

2. ตัวอย่างที่ใช้ในการตรวจวิเคราะห์ควรมีการศึกษาวิธีการกำจัด matrix หรือ interference ที่รบกวนการวิเคราะห์ออกก่อน

3. ขั้ว copper plate electrode สามารถนำไปใช้วิเคราะห์ glyphosate ด้วยวิธีวิเคราะห์ที่ต้องมีการแยก interference ต่างๆ ออกก่อนได้ เช่น ใช้ร่วมกับเทคนิค HPLC หรือ FIA/SIA ที่มี electrochemical detection และมี online interference exclusive เพื่อให้ได้ค่าที่ถูกต้องและแม่นยำ เช่น งานวิจัยของ Coutinho และคณะ [13] ที่มีการใช้ coulometric detector หลังผ่านการแยกด้วย Liquid chromatography (hydrophilic interaction)

ขีดจำกัดของงานวิจัย

1. ขั้ว copper plate electrode ยังไม่มีความจำเพาะเจาะจง เนื่องจากสามารถให้กระแสที่เพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นที่เพิ่มขึ้นได้กับสารหลายชนิดที่สามารถทำให้ Cu เกิดออกซิเดชันได้

2. การกำจัด matrix หรือ interference นั้นต้องระวังเรื่องการใส่ organic solvent เพราะ organic solvent ที่เหลืออยู่มีผลต่อการตรวจวัด glyphosate บนขั้ว copper plate electrode โดยเทคนิคโวลแทมเมทรี

รายการอ้างอิง

- [1] กรมควบคุมมลพิษ. (2001). “เอกสารข้อมูลความปลอดภัยเคมีภัณฑ์ (MSDS) เรื่อง Glyphosate.” ศูนย์ข้อมูลวัตถุอันตรายเคมีภัณฑ์.
- [2] N.V.Paschevskaya, S.N. Bolotin. A.A.Sklyar, N.M.Trudnikova, N.N.Bukov. V.T.Panyushkin. (2006). “Binary and ternary complexes of copper(II) with N-phosphonomethylglycine and valine.” **Journal of Molecular Liquids**, 126: 89-94.
- [3] C.B.Randall “**Disposition of Toxic Drugs and Chemical in Man**”. 7th ed. Biomedical Publications Foster City, California. 515.
- [4] J.V Sancho, F.Hernandez, F.J.Lopez, E.F.Hogendoorn, E.Digkman. (1996). Rapid determination of glufosinate, glyphosate and aminomethylphosphonic acid in environmental water samples using pre-column fluorogenic labeling and coupled-column liquid chromatography. **Journal of Chromatography A**, 737: 75-83.
- [5] K.Sato, J.Y.Jin, T.Takeuchi, T.Miwa, K.Suenami, Y.Takekoshi, S.Kanno. (2001). “Integrated pulsed amperometric detection of glyphosate, bialaphos and glyphosate at gold electrodes in anion-exchange chromatography.” **Journal of Chromatography A**, 919: 313-320.
- [6] K.C.Wang.S.M.Chen, J.F.Hus, S.G.Cheng, C.K.Lee. (2008). “Simultaneous detection and quantitation of Highly water-soluble herbicides in serum using ion-pair liquid chromatography-tandem mass spectrometry.” **Journal of Chromatography B**, 876: 211-218.
- [7] K.Qian, T.Tang, T.Shi, F.Wang, J.Li, Y.Cao. (2009). “Residue determination of glyphosate in environmental water samples with high-performance liquid chromatography and UV detection after derivatization with 4-chloro-3,5-dinitrobenzotrifluoride.” **Analytical Chimica Acta**, 635: 222-226.
- [8] J.L.Tadeo, C.Sanchez-Brunete, R.A.Perez, M.D.Fernandez. (2000). “Analysis of herbicides residues in cereals, fruits and vegetables.” **Journal of Chromatography A**, 882: 175-191.

- [9] F.T.Reinaldo, L.R.Efraim, R.Cesar, A.da.S.Gilmare, T.K.Lauro. (2004). "Experimental Design Employed to Square Wave Voltammetry Response Optimization for the Glyphosate Determination." **Journal Brazil Chemistry Sociedade**,15: 865-871.
- [10] J.Wang (2006). "**Analytical Electrochemistry**." 3rd ed. New jersey. John Wiley & Sons,Inc.
- [11] T.R.L.C.Paixao, E.A.Ponzio, R.M.Torrssi, M.Bertotti. (2006). "EQCM Behavior of Copper Anodes in Alkaline Medium and Characterization of the Electrocatalysis of Ethanol Oxidation by Cu(II)." **Journal Brazil Chemistry Sociedade**, 17: 374-381.
- [12] C.F.B.Coutinho, M.O.Silva, S.A.S.Machado, L.Mazo. (2007). "Influence of glyphosate on copper dissolution in phosphate buffer." **Applied Surface Science**, 253: 3270-3275.
- [13] C.F.B.Coutinho, L.F.M.Coutinho, L.H.Mazo, S.L.Nixdorf, C.A.P.Camara, F.M.Lancas. (2007). "Direct determination of glyphosate using hydrophilic interaction chromatography with coulometric detection at copper microelectrode." **Analytical Chimica Acta**, 592: 30-35.
- [14] M.Hasanzadeh, G.KariNezhad, M.G.Mahjani, M.Jafarian, N.Shadjou, B.Khalilzadeh, L.A.Saghatforoush. (2008). A study of the electrocatalytic oxidation of cyclohexanol on copper electrode." **Catalysis Communication**,10: 295-299.
- [15] M.Rasul Jan, J.Shah, M.Muhammad, B.Ara. (2009). "Glyphosate herbicide residue determination in samples of environmental importance using spectrophotometric method." **Journal of Hazardous Materials**, 169: 742-745.
- [16] J.N. Miller and J.C. Miller. (2005). "**Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry**". 5th ed. Great Britain.
- [17] G.McMahon (2007). "**Analytical Instrumentation ; A guide to Laboratory, Portable and Miniaturized Instrument**." 1ed., John Wiley & Son, Ltd.
- [18] Y.Zhu, F.Zhang, C.Tong, W.Liu. (1999). "Determination of glyphosate by ion chromatography." **Journal of Chromatography A**, 850: 297-301.
- [19] R.N.Goyal, M.Oyama, A.Tyagi, S.P.Singh. (2007). "Voltammetric determination of anabolic steroid nandrolone at gold nanoparticles modified ITO electrode in biological fluids." **Talanta**,72: 140-144.

- [20] R.N.Goyal, V.K.Gupta, M.Oyama, N.Bachheti. (2007). "Gold nanoparticles modified indium tin oxide electrode for the simultaneous determination of dopamine and serotonin: Application in pharmaceutical formulation and biological fluids." **Talanta**, 72: 976-983.
- [21] L.O.de B.Benetoli, H.de.Santana, .C.E.A.Carneiro, D.A.M.Zaia. (2010). "Adsorption glyphosate in a forest soil : A study using Mossbauer and FT-IR spectroscopy." **Quim. Nova**, 33:855-859.
- [22] C.F.B.Couutinho, M.O.Silva, M.L.Calegaro, S.A.S.Machado, L.Mazo. (2007). "Investigation of dissolution in the presence of glyphosate using hydrodynamic voltammetry and chronoampermetry." **Solid State Ionic**, 178: 161-164.
- [23] M.A.Mendez, M.F.Suarez, M.T.Cortes, V.M.Sarria. (2007). "Electrochemical properties and electro-aggregation of silver carbonate sol on polycrystalline platinum electrode and its electrocatalytic activity towards glyphosate oxidation." **Electrochemistry Communication**, 9: 2585-2590.
- [24] M.Ibanez, O.J.Pozo, J.V.Sancho, F.J.Lopez, F.Hernandez. (2006). " Re-evaluation of glyphosate determination in water by liquid chromatography coupled to electrospray tandem mass spectrometry." **Journal of Chromatography A**, 1134: 51-55.
- [25] ทิพวรรณ นิ่งน้อย. (2549). **A Practical Guide for Single Laboratory Method Validation of Chemical Methods**. นนทบุรี: กรม วิทยาศาสตร์การแพทย์ กระทรวงสาธารณสุข.

ประวัติผู้วิจัย

ชื่อ-สกุล	นางสาวเนตรนภิส มณฑา
ที่อยู่	142 หมู่ที่ 8 ตำบลวังไก่อ่อน อำเภอหันคา จังหวัดชัยนาท 17130
ประวัติการศึกษา	
พ.ศ. 2546	สำเร็จการศึกษาปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต วิชาเอกเคมี จากมหาวิทยาลัยราชภัฏสวนสุนันทา
พ.ศ. 2550	ศึกษาต่อระดับปริญญาโทบัณฑิต สาขาเคมีวิเคราะห์ บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร
ประวัติการทำงาน	
พ.ศ. 2546	รับราชการสถาบันนิติวิทยาศาสตร์ กระทรวงยุติธรรม
การเสนอผลงานวิจัย	
ระดับนานาชาติ	

N. Monta, R. Chaisuksant “Voltammetric determination of glyphosate in urine”,
Poster presentation, The 6th Pure and Applied Chemistry International Conference 2012, 11-13
January 2012, The Empress Convention Center, Chiang Mai, Thailand

ระดับประเทศ

N. Monta, R. Chaisuksant “Voltammetric determination of glyphosate”, Poster
presentation, The 36th Congress on Science and Technology of Thailand, 26-28 October 2010,
Venue Bangkok International Trade & Exhibition Center, Bangkok, Thailand.