รายงานโครงการวิจัย

ทุนพัฒนาอาจารย์/นักวิจัยใหม่

เรื่อง

(ภาษาไทย) ตัวรับรู้โพเทนชิโอเมทริกฐานเซลลูโลสสำหรับการตรวจวัดไอออนในสารคัดหลั่งไม่ต้องเจาะผ่านผิวหนัง

(ภาษาอังกฤษ) Non-invasive Cellulose-based potentiometric ion sensors for detection of biological fluids

ผู้เสนอโครงการ

ดร.นิภาพรรณ ฤๅชา

สถาบันวิจัยโลหะและวัสดุ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

กิตติกรรมประกาศ

ดร.นิภาพรรณ ฤๅชา ขอขอบพระคุณ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในการให้ทุนสนับสนุนเพื่อการดำเนินงานวิจัย

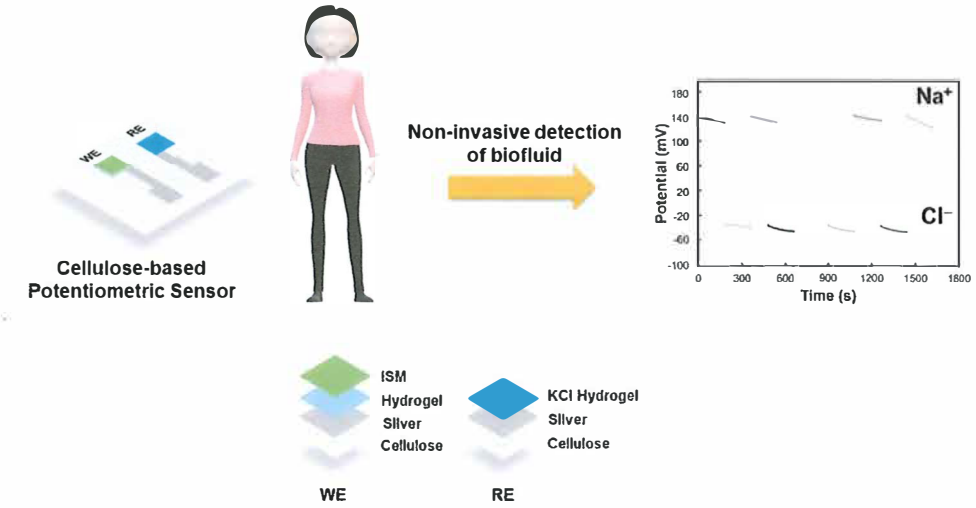
ขอขอบพระคุณ Professor Dr. Daniel Citterio และ Professor Dr. Suzuki Koji ที่ให้คำปรึกษา ให้ความช่วยเหลือ และอำนวยความสะดวก ในระหว่างการดำเนินงานวิจัยมาโดยตลอด

ขอขอบพระคุณ ศ.ดร.อรวรรณ ชัยลภากุล และ ดร.นาฏนัดดา รอดทองคำ ที่ให้ความช่วยเหลือ และอำนวยความสะดวก ในระหว่างการดำเนินงานวิจัยมาโดยตลอด

และขอขอบพระคุณ สถาบันวิจัยโลหะและวัสดุ ซึ่งเป็นต้นสังกัดของนักวิจัย ที่ให้ใช้สถานที่ และอำนวยความสะดวกเพื่อให้งานวิจัยสำเร็จลุล่วง

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้พัฒนาระบบการตรวจวัดไอออน โดยทำการพัฒนาขั้วไฟฟ้าทำงาน และขั้วไฟฟ้าอ้างอิงฐานเซลลูโลส สำหรับประยุกต์ใช้เป็นตัวรับรู้ที่จำเพาะต่อไอออนระบบของแข็งชนิดใหม่ ที่มีราคาถูก และสามารถใช้ซ้ำได้ สำหรับการตรวจวัดไอออนในสารตัวอย่างทางชีวภาพแบบไม่ต้องเจาะผ่านทางผิวหนัง เช่น ปัสสาวะ หรือเหงื่อ โดยทำการเตรียมอนุภาคนาโนของทอง ซึ่งมีสภาพนำไฟฟ้าที่สูง พื้นที่ผิวมาก มาใช้สร้างขั้วไฟฟ้าทำงาน และใช้หมึกซิลเวอร์เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง โดยขั้วไฟฟ้าทำงานจะทำการเคลือบด้วยพอลิเมอร์ไฮโดรเจล และตามด้วยพีวีซีเมมแบรนที่ใส่ไอโอโนฟอร์ที่มีความจำเพาะต่อไอออนที่สนใจลงไป โดยพอลิเมอร์ไฮโดรเจลจะทำหน้าที่เปรียบเสมือนกาวที่ช่วยให้พีวีซีเมมแบรนยึดติดพื้นผิวของขั้วไฟฟ้าได้ดียิ่งขึ้น นอกจากนี้ในขั้วไฟฟ้าอ้างอิงจะทำการเคลือบด้วยพอลิเมอร์ไฮโดรเจลที่เติมอนุภาคของเกลือโพแทสเซียมคลอไรด์ลงไป เพื่อช่วยในการกักเก็บอนุภาคของเกลือสำหรับเพิ่มความเสถียรของขั้วไฟฟ้าอ้างอิง จากผลการทดลองพบว่าการเคลือบขั้วไฟฟ้าอ้างด้วยพอลิเมอร์ไฮโดรเจลที่เติมอนุภาคของเกลือช่วยเพิ่มประสิทธิภาพ และเสถียรภาพในการตรวจวัดได้เป็นอย่างดี โดยตัวรับรู้ที่จำเพาะต่อไอออนระบบของแข็งชนิดใหม่ที่พัฒนาขึ้นนี้จะสามารถนำไปประยุกต์ใช้ได้ทั้งทางการแพทย์ และสิ่งแวดล้อมต่อไป



คำสำคัญ (3-5 คำ)

ตัวรับรู้ที่จำเพาะต่อไอออน ขั้วไฟฟ้าที่จำเพาะต่อไอออนระบบของแข็ง ไฮโดรเจล อนุภาคนาโนของทอง

บทที่ 1

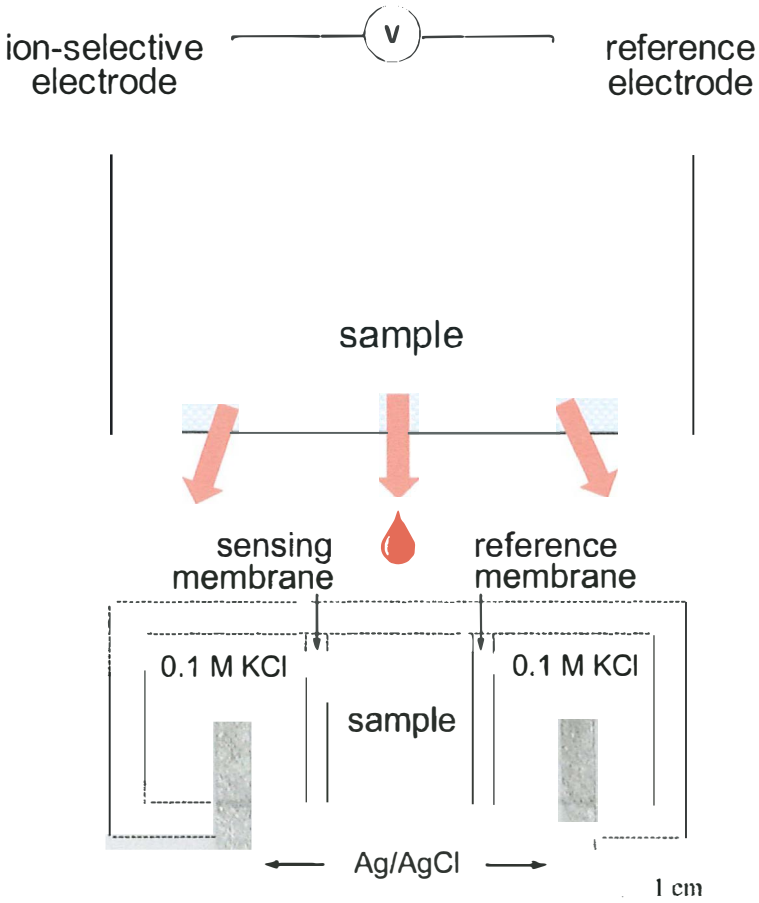
บทนำ และทบทวนวรรณกรรม

ปัจจุบันการพัฒนาอุปกรณ์ในการตรวจวัดสารบ่งชี้ทางชีวภาพ (biomarker) ซึ่งเป็นสารที่สามารถบอกถึงภาวะความผิดปกติในสุขภาพของมนุษย์ ได้รับความสนใจอย่างมาก โดยมุ่งเน้นในการพัฒนาเพื่อให้อุปกรณ์ดังกล่าวสามารถใช้งานได้สะดวก รวดเร็ว อีกทั้งยังสามารถพกพาไปใช้นอกห้องปฏิบัติการได้ โดยเฉพาะอย่างยิ่งการพัฒนาตัวรับรู้ที่สามารถนำไปตรวจวิเคราะห์สารที่สนใจได้ในระหว่างทำกิจกรรมในชีวิตประจำวัน และสามารถตรวจวัดสารที่สนใจในสารคัดหลั่งของมนุษย์ (เช่น เหงื่อ ปัสสาวะ น้ำลาย น้ำตา) โดยไม่จำเป็นต้องเจาะผ่านผิวหนัง (non-invasive) อีกทั้งยังสามารถตรวจวัด และบันทึกข้อมูลที่สนใจได้ทันที (real-time monitoring) และต่อเนื่อง (continuous monitoring) โดยสารบ่งชี้ทางชีวภาพที่พบในเหงื่อ และปัสสาวะของมนุษย์ อาทิเช่น สารที่บ่งบอกภาวะเมตาบอลิซึมผิดปกติ และกล้ามเนื้ออ่อนแรง เช่น กลูโคส และแลคเตท

สารอิเล็กโทรไลต์ที่อยู่ภายในร่างกายจะมีความสำคัญต่อการทำงานของระบบต่างๆของร่างกาย โดยเฉพาะอย่างยิ่งการทำงานของระบบประสาท กล้ามเนื้อ และการปรับสมดุลของร่างกาย ซึ่งโดยปกติปริมาณสารอิเล็กโทรไลต์จะมีค่าคงที่อยู่ค่าหนึ่งเสมอ เช่น คลอไรด์ไอออน (ในเหงื่อควรต่ำกว่า 40 มิลลิโมลต่อลิตร) โซเดียมไอออน (ในเหงื่อควรต่ำกว่า 70 มิลลิโมลต่อลิตร และในปัสสาวะอยู่ในช่วง 50-130 มิลลิโมลต่อลิตร) [1] โดยพบว่าปริมาณอิเล็กโทรไลต์สามารถบ่งชี้โรคต่างๆได้มากมาย เช่น โรคซีสติกไฟโบรซีส ภาวะการขาดน้ำ ความเครียด และโรคกระดูกพรุน ดังนั้นการพัฒนาอุปกรณ์ในการตรวจวัดปริมาณสารอิเล็กโทรไลต์ที่มีความจำเพาะเจาะจงสูง สามารถบันทึกปริมาณสารได้อย่างต่อเนื่อง และทันท่วงทีจึงมีความสำคัญ

เทคโนโลยีตัวรับรู้ที่จำเพาะต่อไอออน (Ion selective electrode: ISE) เป็นตัวรับรู้ที่ใช้เทคนิคโพเทนชิโอเมทรีในการตรวจวัดผลต่างของศักย์ไฟฟ้าจากขั้วไฟฟ้าทำงานและขั้วไฟฟ้าอ้างอิง [1] ซึ่งจากระบบดั้งเดิมของ ISE ขั้วไฟฟ้าทั้งสองชนิด จะมีขนาดใหญ่ ทำให้ต้องใช้ปริมาณสารตัวอย่างมาก และต้องมีค่าใช้จ่ายในการบำรุงรักษาขั้วไฟฟ้าซึ่งมีราคาสูงอีกด้วย ดังนั้นการย่อขนาดระบบโดยรวม และออกแบบเพื่อย่อส่วนให้ขั้วไฟฟ้าเป็นอุปกรณ์ระบบ all solid-state ทั้งหมด ทำให้สามารถพกพาอุปกรณ์ไปใช้นอกห้องปฏิบัติการได้ง่าย จึงเป็นวิธีการที่น่าสนใจ ซึ่งทำให้มีข้อดีเหนือกว่าวิธีมาตรฐานที่ใช้ในการตรวจวิเคราะห์ปริมาณสารอิเล็กโทรไลต์ เช่นการไทเทรต ซึ่งระบบ all solid-state ที่ถูกออกแบบ และย่อส่วนให้ขั้วไฟฟ้ามีขนาดเล็ก จะส่งผลให้ใช้ปริมาณสารตัวอย่างน้อย นอกจากนี้อุปกรณ์ดังกล่าวยังมีราคาที่ถูกลง ซึ่ง

สามารถนำไปใช้ตรวจวัด และบันทึกข้อมูลที่ได้แบบทันที และต่อเนื่องอีกด้วย จึงมีความน่าสนใจอย่างยิ่งในการนำ ISE มาพัฒนาให้มีระบบ all solid-state เพื่อให้สามารถตรวจวัดปริมาณสารอิเล็กโทรไลต์ในตัวอย่างที่ไม่จำเป็นต้องเจาะผ่านผิวหนัง เช่น เหงื่อ หรือ ปัสสาวะ



รูปที่ 1 ระบบตัวรับรู้ที่จำเพาะต่อไอออน (Ion selective electrode: ISE) แบบดั้งเดิม (บน) และแบบย่อส่วนให้ขั้วไฟฟ้าเป็นระบบ all solid-state ทั้งหมด (ล่าง) [2]

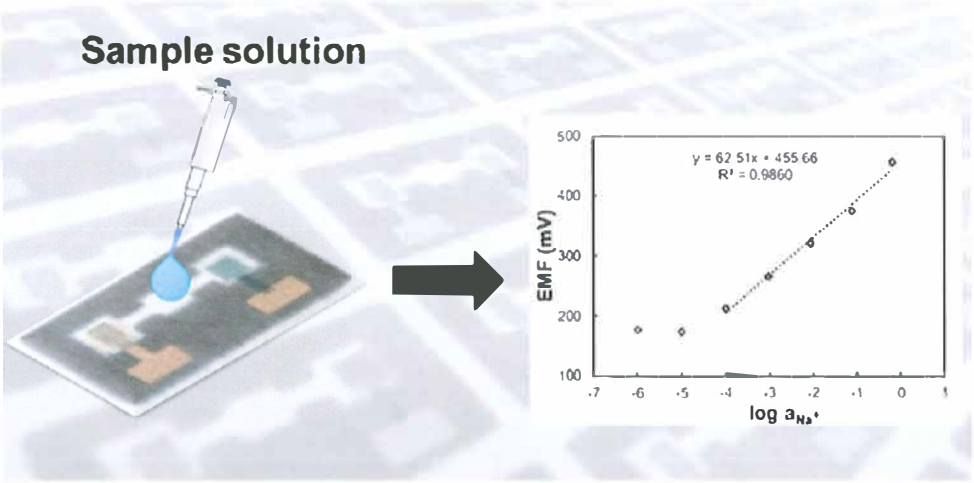
ในการพัฒนา ISE ให้มีระบบ all solid-state นั้น การเลือกวัสดุรองรับสำหรับการประดิษฐ์ตัวรับรู้มีความสำคัญเป็นอย่างยิ่ง โดยวัสดุที่ถูกเลือกควรมีความเข้ากันได้กับสิ่งมีชีวิต มีความยืดหยุ่น และไม่ก่อให้เกิดการแพ้ หรือระคายเคือง ซึ่งวัสดุรองรับที่เหมาะสมต่อการนำมาประดิษฐ์ตัวรับรู้ ISE ได้แก่ เซลลูโลส เช่น กระดาษ[2-4] และสิ่งทอ[1, 5, 6] เป็นต้น จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่ากระดาษ และสิ่งทอเป็นวัสดุที่มีความน่าสนใจอย่างยิ่ง ในการนำมาใช้เป็นวัสดุรองรับสำหรับการประดิษฐ์ตัวรับรู้ ISE เนื่องจากกระดาษ และสิ่งทอ เป็นเซลลูโลสที่ได้จากธรรมชาติ จึงไม่ก่อให้เกิดอาการแพ้กับผิวหนังของมนุษย์ อีกทั้ง

ยังมีราคาไม่แพง น้ำหนักเบา มีความยืดหยุ่น และสามารถนำไปประกอบหรือติดกับอุปกรณ์ที่ใช้ในชีวิตประจำวันเพื่อการวิเคราะห์อย่างต่อเนื่อง

Bühlmann's group [2] ได้พัฒนาตัวรับรู้ ISE โดยการย่อส่วน ISE แบบดั้งเดิมให้เป็นระบบ all solid-state ทั้งหมดบนวัสดุกระดาษ ซึ่งพบว่าตัวรับรู้ ISE ที่ได้มีขนาดเล็กมาก พกพาได้ง่าย สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการตรวจวิเคราะห์คลอไรด์ และโพแทสเซียมไอออนได้ โดยอุปกรณ์ดังกล่าวเป็นอุปกรณ์ที่ใช้งานครั้งเดียวแล้วทิ้ง (disposal devices) สามารถนำมาใช้ตรวจวิเคราะห์สารอิเล็กโทรไลต์ของคลอไรด์และโพแทสเซียมได้โดยไม่ต้องทำการปรับสภาพใดๆ ก่อนการใช้งาน และใช้ปริมาตรสารตัวอย่างเพียงแค่ 20 ไมโครลิตรอีกด้วย

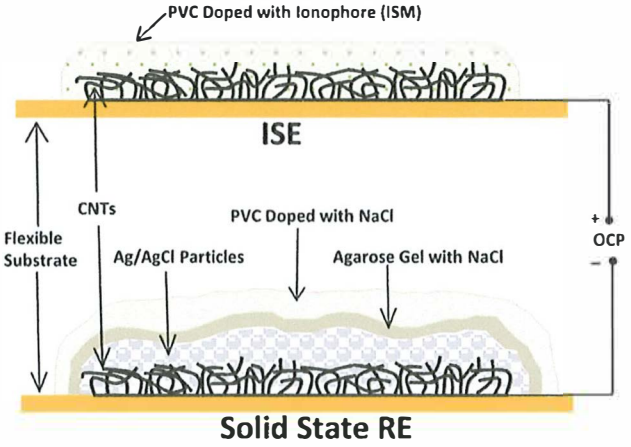
ในส่วนของการพัฒนาย่อส่วนให้ตัวรับรู้ ISE เป็นระบบ all solid-state ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงเป็นขั้วไฟฟ้าที่มีความสำคัญเป็นอย่างยิ่ง เนื่องจากใช้เทคนิคโพเทนชิโอเมทรีในการตรวจวัดผลของความต่างศักย์จากขั้วไฟฟ้าทั้งสองชนิด ดังนั้นขั้วไฟฟ้าอ้างอิงจะต้องมีความเสถียรสูง และมีค่าศักย์ไฟฟ้าต่ำ และคงที่หรือเปลี่ยนแปลงน้อยมากๆเมื่อถูกนำไปใช้งาน โดยผู้วิจัย [7] ได้เคยพัฒนาตัวรับรู้ ISE เป็นระบบ all solid-state โดยใช้เทคโนโลยีการพิมพ์ (Ink-jet technology) มาช่วยในการประดิษฐ์ขั้วไฟฟ้า โดยประดิษฐ์ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงจากซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ แล้วเพิ่มความเสถียรของขั้วไฟฟ้าอ้างอิงโดยการเคลือบพีวีซีเมมเบรนที่มีส่วนผสมของเกลือ lipophilic (tetrabutylammonium tetrabutylborate: TBATBB) และเคลือบทับอีกชั้นด้วยโพแทสเซียมคลอไรด์เพื่อทำให้ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงมีศักย์ไฟฟ้าคงที ซึ่งพบว่าขั้วไฟฟ้าอ้างอิงดังกล่าวสามารถประยุกต์ใช้ในการตรวจวัดโซเดียม และโพแทสเซียมไอออน ในปัสสาวะได้ โดยขั้วไฟฟ้าอ้างอิงที่พัฒนาขึ้นนี้มีความเสถียรสูง และมีค่าศักย์ไฟฟ้าคงที่ตลอดไม่ว่าจะถูกนำไปใช้วิเคราะห์ในสารละลายตัวอย่าง หรือสารละลายมาตรฐานที่ความเข้มข้นต่างๆ ก็ตาม แต่อย่างไรก็ตามขั้วไฟฟ้าอ้างอิงในงานนี้ยังไม่เหมาะสมในการนำมาใช้ประยุกต์ใช้เป็นตัวรับรู้ ISE สำหรับการวิเคราะห์สารอิเล็กโทรไลต์ในเหงื่อ เนื่องจากโพแทสเซียมคลอไรด์ที่ถูกเคลือบบนขั้วไฟฟ้าอ้างอิงอาจละลายออกมาทำให้รบกวนต่อการตรวจวัดได้

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University



รูปที่ 2 ตัวรับรู้ ISE ที่มีระบบ all solid-state บนกระดาษเพื่อการประยุกต์ใช้ในการตรวจวัดโซเดียม และโพแทสเซียมไอออนในปัสสาวะ [7]

ดังนั้นเพื่อให้ได้ตัวรับรู้ ISE สำหรับการตรวจวัดสารอิเล็กโทรไลต์ที่เหมาะสมต่อการบันทึกข้อมูลทันที และต่อเนื่อง ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงจึงจำเป็นต้องพัฒนาต่อ จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่ามีการพัฒนาขั้วไฟฟ้าอ้างอิงแบบ all solid-state บนพอลิเมอร์ฟิล์มที่ยืดหยุ่นสูงสำหรับประยุกต์ใช้เป็นตัวรับรู้แบบสวมใส่ โดยประดิษฐ์ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงด้วยหมึกท่อคาร์บอนขนาดนาโน (carbon nanotubes: CNTs ink) แล้วเพิ่มสเถียรภาพของขั้วไฟฟ้าด้วยคอมพอสิตของซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ในอะกาโรสเจลที่เติมเกลือของโซเดียมคลอไรด์ลงไปเพื่อให้มีค่าศักย์ไฟฟ้าที่คงที่ ซึ่งพบว่าขั้วไฟฟ้าอ้างอิงนี้ มีค่าศักย์ไฟฟ้าคงที่และต่ำเพียงแค่ -1.7 ± 1.2 mV/decade



รูปที่ 3 ตัวรับรู้ ISE ที่เป็นระบบ all solid-state โดยมีการใช้ไฮโดรเจลในการช่วยเพิ่มความสเถียรของขั้วไฟฟ้าอ้างอิง [8]

ดังนั้นวิจัยนี้จึงสนใจที่จะนำไฮโดรเจล เช่น อะกาโรสเจล ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ชอบน้ำ (hydrophilic) ที่มีพันธะหรือแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลเป็นโครงสร้างร่างแหสามมิติ และมีสมบัติพิเศษในการดูดซับน้ำและกักเก็บน้ำไว้ในโครงสร้างได้ดี มาใช้กักเก็บโมเลกุลของเกลือเพื่อช่วยปรับสมดุลให้กับขั้วไฟฟ้าอ้างอิงซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ และใช้ขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์เป็นขั้วไฟฟ้าทำงานในการตรวจวิเคราะห์คลอไรด์ไอออน และขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์ที่เคลือบด้วยพีวีซีเมมเบรนในการตรวจวัดไอออนชนิดอื่น เช่น โซเดียม โดยจะทำการประดิษฐ์ตัวรับรู้ ISE ระบบ all solid-state บนวัสดุเซลลูโลสของกระดาษ หรือสิ่งทอ และประยุกต์ใช้ในการตรวจวัดสารอิเล็กโทรไลต์ในเหงื่อ หรือปัสสาวะ

เอกสารอ้างอิง

1. Zhang, S.; Zhang, R.; Ma, B.; Qiu, J.; Li, J.; Sang, Y.; Liu, W.; Liu, H., Specific detection of potassium ion in serum by a modified G-quadruplex method. *RSC Advances* **2016,** *6* (48), 41999-42007.
2. Noda, M.; Hiyama, T. Y., Sodium sensing in the brain. *Pflugers Arch* **2015,** *467* (3), 465-474.
3. Solovei, D.; Žák, J.; Majzlíková, P.; Sedláček, J.; Hubálek, J., Chemical sensor platform for non-invasive monitoring of activity and dehydration. *Sensors (Basel)* **2015,** *15* (1), 1479-1495.
4. Villiger, M.; Stoop, R.; Vetsch, T.; Hohenauer, E.; Pini, M.; Clarys, P.; Pereira, F.; Clijsen, R., Evaluation and review of body fluids saliva, sweat and tear compared to biochemical hydration assessment markers within blood and urine. *Eur J Clin Nutr* **2018,** *72* (1), 69-76.
5. Cuartero, M.; Parrilla, M.; Crespo, G. A., Wearable Potentiometric Sensors for Medical Applications. *Sensors (Basel)* **2019,** *19* (2), 363.
6. Bobacka, J.; Lindfors, T.; McCarrick, M.; Ivaska, A.; Lewenstam, A., Single-piece all-solid-state ion-selective electrode. *Analytical Chemistry* **1995,** *67* (20), 3819-3823.
7. Michalska, A., All-Solid-State Ion Selective and All-Solid-State Reference Electrodes. *Electroanalysis* **2012,** *24* (6), 1253-1265.
8. Novell, M.; Guinovart, T.; Blondeau, P.; Rius, F. X.; Andrade, F. J., A paper-based potentiometric cell for decentralized monitoring of Li levels in whole blood. *Lab on a Chip* **2014,** *14* (7), 1308-1314.
9. Hu, J.; Ho, K. T.; Zou, X. U.; Smyrl, W. H.; Stein, A.; Bühlmann, P., All-Solid-State Reference Electrodes Based on Colloid-Imprinted Mesoporous Carbon and Their Application in

Disposable Paper-based Potentiometric Sensing Devices. *Analytical Chemistry* **2015,** *87* (5), 2981-2987.

10. Hu, J.; Zou, X. U.; Stein, A.; Bühlmann, P., Ion-Selective Electrodes with Colloid-Imprinted Mesoporous Carbon as Solid Contact. *Analytical Chemistry* **2014,** *86* (14), 7111-7118.
11. Sjöberg, P.; Määttänen, A.; Vanamo, U.; Novell, M.; Ihalainen, P.; Andrade, F. J.; Bobacka, J.; Peltonen, J., Paper-based potentiometric ion sensors constructed on ink-jet printed gold electrodes. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2016,** *224*, 325-332.
12. Ruecha, N.; Chailapakul, O.; Suzuki, K.; Citterio, D., Fully Inkjet-Printed Paper-Based Potentiometric Ion-Sensing Devices. *Analytical Chemistry* **2017,** *89* (19), 10608-10616.
13. Novell, M.; Parrilla, M.; Crespo, G. A.; Rius, F. X.; Andrade, F. J., Paper-Based Ion-Selective Potentiometric Sensors. *Analytical Chemistry* **2012,** *84* (11), 4695-4702.
14. Määttänen, A.; Ihalainen, P.; Pulkkinen, P.; Wang, S.; Tenhu, H.; Peltonen, J., Inkjet-Printed Gold Electrodes on Paper: Characterization and Functionalization. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2012,** *4* (2), 955-964.
15. Rosenberg, R.; Bono, M. S., Jr.; Braganza, S.; Vaishnav, C.; Karnik, R.; Hart, A. J., In-field determination of soil ion content using a handheld device and screen-printed solid-state ion-selective electrodes. *PLOS ONE* **2018,** *13* (9), e0203862.
16. Walter, B., Dry reagent chemistries in clinical analysis. *Analytical Chemistry* **1983,** *55* (4), 498A-514A.
17. Rezk, M.; Michael, A.; Lotfy, H.; Shehata, M., Validation of Selective Electrochemical Method for Determination of Sumatriptan in Combined Dosage Form. 2012.
18. Lan, W.-J.; Zou, X. U.; Hamedi, M. M.; Hu, J.; Parolo, C.; Maxwell, E. J.; Bühlmann, P.; Whitesides, G. M., Paper-Based Potentiometric Ion Sensing. *Analytical Chemistry* **2014,** *86* (19), 9548-9553.
19. Hu, J.; Stein, A.; Bühlmann, P., A Disposable Planar Paper-Based Potentiometric Ion-Sensing Platform. *Angewandte Chemie International Edition* **2016,** *55* (26), 7544-7547.
20. Pérez-Luna, V. H.; González-Reynoso, O., Encapsulation of Biological Agents in Hydrogels for Therapeutic Applications. *Gels* **2018,** *4* (3), 61.
21. Roy, S.; David-Pur, M.; Hanein, Y., Carbon Nanotube-Based Ion Selective Sensors for Wearable Applications. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2017,** *9* (40), 35169-35177.

1.2 วัตถุประสงค์

เพื่อพัฒนาตัวรับรู้โพเทนชิโอเมทริกฐานเซลลูโลสสำหรับการตรวจวัดไอออน เช่น โซเดียม ในสารคัดหลั่งไม่ต้องเจาะผ่านผิวหนัง เช่น ปัสสาวะ

1.3 ขอบเขตการวิจัย

พัฒนาตัวรับรู้ ISE บนวัสดุเซลลูโลสของกระดาษ หรือสิ่งทอ เพื่อใช้สำหรับการตรวจวัดปริมาณสารอิเล็กโทรไลต์ที่บ่งชี้ต่อสุขภาพ เช่น คลอไรด์ โซเดียม ในสารคัดหลั่งตัวอย่างแบบไม่ต้องเจาะผ่านผิวหนัง

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้องค์ความรู้สำหรับการพัฒนาตัวรับรู้โพเทนชิโอเมทริกฐานเซลลูโลสสำหรับการตรวจวัดไอออนตัวรับรู้ ที่มีระบบ all solid-state บนวัสดุเซลลูโลสของกระดาษ หรือสิ่งทอ ที่มีความจำเพาะเจาะจง และมีความไวสูง เพื่อประยุกต์ใช้ในการตรวจวัดสารอิเล็กโทรไลต์ที่บ่งชี้ต่อสุขภาพ ในสารคัดหลั่งตัวอย่างแบบไม่ต้องเจาะผ่านผิวหนัง

บทที่ 2

วิธีดำเนินการวิจัย

2.1. ศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้อง ออกแบบการทดลอง

2.2. จัดซื้อวัสดุ อุปกรณ์ และสารเคมี

2.3. ออกแบบอุปกรณ์สำหรับการตรวจวัดปริมาณสารอิเล็กโทรไลต์ที่บ่งชี้ต่อสุขภาพ เช่น คลอไรด์ โซเดียม

2.4. เตรียมขั้วไฟฟ้าอ้างอิง pseudo Ag/AgCl บนวัสดุเซลลูโลสของกระดาษ โดยใช้เทคนิคการพิมพ์แบบอิงค์เจท โดยนำหมึกซิลเวอร์มาพิมพ์ลงบนกระดาษ และอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที จากนั้นทำการพิมพ์สารละลายเฟอริกคลอไรด์ลงไปบนขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์ที่เตรียมขึ้น สารละลายเฟอริกคลอไรด์จะทำปฏิกิริยากับขั้วซิลเวอร์เกิดเป็นสารประกอบของซิลเวอร์คลอไรด์ขึ้น โดยจะเห็นได้จากการที่ขั้วซิลเวอร์เปลี่ยนจากสีเงิน เป็นสีเทาดำ

2.5. ศึกษาพารามิเตอร์ต่างๆ ในการทำให้ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงให้มีเสถียรภาพ เช่น ปริมาณไฮโดรเจลที่ใช้ ปริมาณเกลือคลอไรด์ที่ใส่ในไฮโดรเจล เป็นต้น

2.6. เตรียมอนุภาคนาโนของทอง เพื่อใช้ในการสร้างขั้วไฟฟ้าทำงานในการตรวจวัด โซเดียมไอออน

2.7. ศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาของอนุภาคนาโนของทอง ขั้วไฟฟ้าทอง และขั้วไฟฟ้าอ้างอิง pseudo Ag/AgCl ที่เตรียมขึ้น ด้วยเทคนิค Scanning electron microscopy (SEM), Transmission electron microscope (TEM) และ Potentiometry

2.7. ทดสอบตัวรับรู้ ISE ที่เตรียมได้ ในการตรวจวัดปริมาณสารอิเล็กโทรไลต์ที่สนใจ เช่น คลอไรด์ โซเดียม

2.8. นำเสนอผลงานวิจัยในงานประชุมวิชาการระดับนานาชาติ RSC Tokyo International Conference 2019 ณ เมืองชิบะ ประเทศญี่ปุ่น ระหว่างวันที่ 4-5 กันยายน 2562

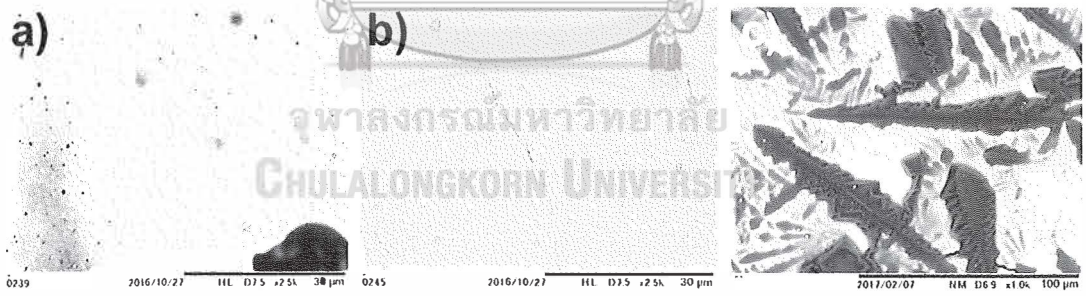
2.9. วิเคราะห์ผลการทดลอง และสรุปผล

บทที่ 3

ผลการทดลอง และอภิปรายผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ประสบความสำเร็จในการเตรียมขั้วไฟฟ้าอ้างอิง pseudo Ag/AgCl บนวัสดุเซลลูโลสของกระดาษ โดยใช้เทคนิคการพิมพ์แบบอิงค์เจท ซึ่งหลังจากทำให้แห้งที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 นาที พบว่าหมึกซิลเลอร์กระจายตัวแบบเป็นเนื้อเดียวกันบนวัสดุเซลลูโลส ดังแสดงในรูปที่ 3.1a และเมื่อทำการพิมพ์เฟอริกคลอไรด์เพื่อทำปฏิกิริยา Chlorination เพื่อเปลี่ยนซิลเวอร์ให้อยู่ในรูปของ ซิลเวอร์คลอไรด์ (รูปที่ 3.1b) ซึ่งจากรูปพบว่าพื้นผิวของขั้วซิลเวอร์มีลักษณะเปลี่ยนแปลงไปโดยมีอนุภาคของซิลเวอร์คลอไรด์เกิดขึ้น ซึ่งแสดงให้เห็นว่าสามารถเตรียมขั้วฟฟ้า pseudo Ag/AgCl ได้

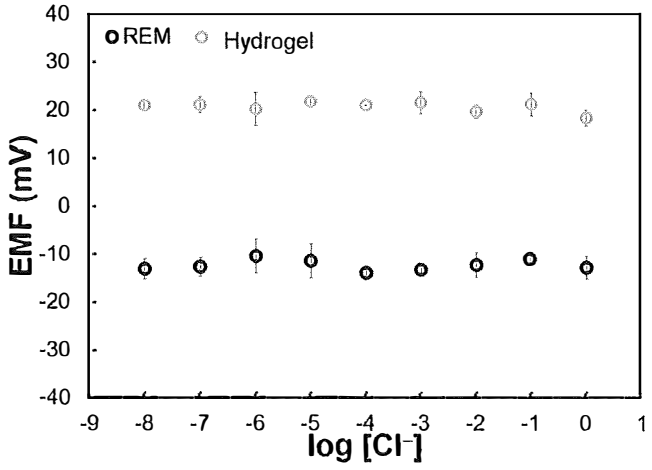
ในการนำขั้วไฟฟ้าอ้างอิง pseudo Ag/AgCl มาใช้ในการตรวจวัดไอออน โดยปกติแล้วขั้วไฟฟ้า pseudo Ag/AgCl จะมีค่าการนำไฟฟ้าที่เปลี่ยนแปลงไปเมื่อในสารละลายตัวอย่างมีไอออนคลอไรด์อยู่ ดังนั้นหากต้องนำมาใช้เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง จึงต้องทำการดัดแปรพื้นผิวให้มีเสถียรภาพที่ดีขึ้น โดยงานวิจัยนี้เลือกใช้พอลิเมอร์ไฮโดรเจลที่เติมอนุภาคของเกลือโพแทสเซียมคลอไรด์ลงไป ซึ่งเมื่อนำขั้วไฟฟ้าอ้างอิง pseudo Ag/AgCl ที่ดัดแปรด้วยพอลิเมอร์ไฮโดรเจลไปทำการศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยเทคนิค SEM พบว่ามีชั้นของเจลเคลือบอยู่บนขั้วไฟฟ้าอ้างอิง pseudo Ag/AgCl ที่เตรียมขึ้น (รูปที่ 3.1c) ซึ่งจะพบว่างานวิจัยนี้สามารถสร้างขั้วไฟฟ้าอ้างอิงที่เป็นระบบของแข็งทั้งระบบ (all solid state reference electrode) ได้



รูปที่ 3.1 ภาพถ่ายด้วยเทคนิค SEM ของ a) ขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์ b) ขั้วไฟฟ้า pseudo Ag/AgCl และ c) ชั้นของพอลิเมอร์ไฮโดรเจลที่ถูกเคลือบบนขั้วไฟฟ้า pseudo Ag/AgCl

ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงที่เป็นระบบของแข็งทั้งระบบที่ถูกสร้างขึ้นสามารถนำมาทดสอบประสิทธิภาพได้โดยการตรวจวัดสารละลายโพแทสเซียมคลอไรด์ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ (1×10^{-8} – 1.0 โมลาร์) ด้วย

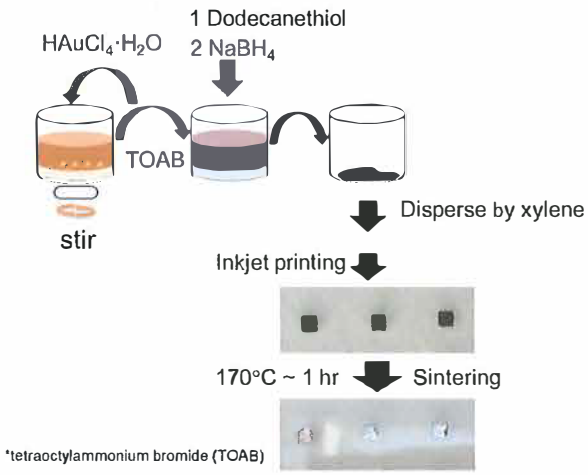
เทคนิคโพเทนชิโอเมตทรี โดยเปรียบเทียบกับขั้วไฟฟ้า pseudo Ag/AgCl ที่เคลือบด้วย Reference membrane ซึ่งเป็นระบบที่ใช้กับขั้วไฟฟ้าอ้างอิงที่เป็นระบบของแข็งทั้งระบบ ซึ่งจากการทดสอบพบว่าขั้วไฟฟ้าที่เคลือบด้วยพอลิเมอร์ไฮโดรเจลที่พัฒนาขึ้นในงานวิจัยนี้มีค่าศักย์ไฟฟ้าที่คงที่ที่ 20. 3± 2. 1 มิลลิโวลต์ ทุกความเข้มข้นที่เปลี่ยนแปลงไปของสารละลายโพแทสเซียมคลอไรด์ในช่วง 1×10^{-8} ถึง 1.0 โมลาร์) ดังแสดงในรูปที่ 3.2



รูปที่ 3.2 สัญญาณจากเทคนิคโพเทนชิโอเมตทรีเมื่อใช้ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง pseudo Ag/AgCl ที่เคลือบด้วย Reference membrane และพอลิเมอร์ไฮโดรเจล ในการตรวจวัดสารละลายโพแทสเซียมคลอไรด์ที่ความเข้มข้น 1×10^{-8} ถึง 1.0 โมลาร์ โดยใช้ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง double junction-type Ag/AgCl

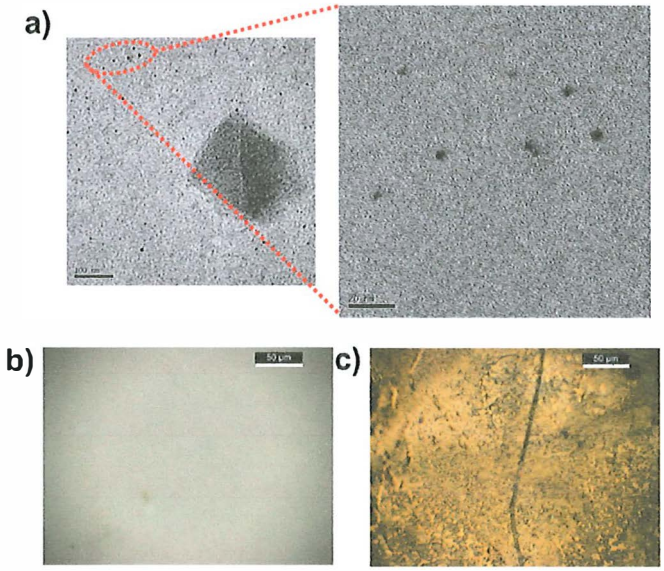
งานวิจัยนี้ประสบความสำเร็จในการพัฒนาขั้วไฟฟ้าอ้างอิงที่เป็นระบบของแข็งทั้งระบบโดยใช้พอลิเมอร์ไฮโดรเจลเคลือบที่ผิวของขั้วไฟฟ้า pseudo Ag/AgCl เพื่อช่วยเพิ่มความเสถียรภาพในการตรวจวัดไอออนในสารละลาย

ในส่วนของขั้วทำงาน งานวิจัยนี้เลือกอนุภาคนาโนของทอง ซึ่งมีสภาพการนำไฟฟ้า และพื้นที่ผิวสูง มาใช้สร้างขั้วไฟฟ้าทำงาน โดยทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโนของทองตามงานวิจัยของ Määttänen A et al.[14] ซึ่งมีการปรับวิธีการสังเคราะห์เล็กน้อย โดยขั้นตอนการสังเคราะห์ดังแสดงในรูปที่ 3.3 โดยทำการรีดิวซ์สารละลาย $HAuCl_4$ ด้วยโซเดียมบอโรไฮไดร์ ($NaBH_4$) แล้วนำอนุภาคของทองที่ได้มาละลายใน Xylene เพื่อนำไปใช้เป็นหมึกในการพิมพ์เป็นขั้วไฟฟ้าทำงานต่อไป



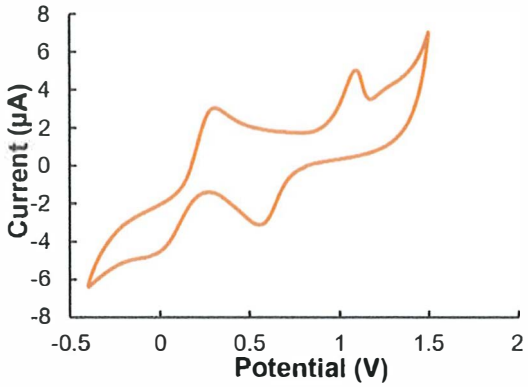
รูปที่ 3.3 ขั้นตอนการสังเคราะห์อนุภาคนาโนของทอง

โดยเมื่อนำอนุภาคนาโนของทองที่เตรียมขึ้นมาศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิยาด้วยเทคนิค TEM พบว่าอนุภาคทองที่เตรียมได้มีขนาดประมาณ 5 นาโนเมตร ดังแสดงในรูปที่ 3.4a เมื่อทำการศึกษาพื้นผิวของกระดาษด้วยกล้องจุลทรรศน์ก่อนและหลังทำการพิมพ์ด้วยสารละลายทอง พบว่าหลังจากการพิมพ์สารละลายทอง และ Syntering ที่ 170 องศาเซลเซียส พบว่าพื้นผิวของกระดาษเปลี่ยนเป็นสีทอง ซึ่งแสดงให้เห็นว่าประสบความสำเร็จในการสร้างขั้วไฟฟ้าทองบนกระดาษ (รูปที่ 3.4b และ 3.4c)



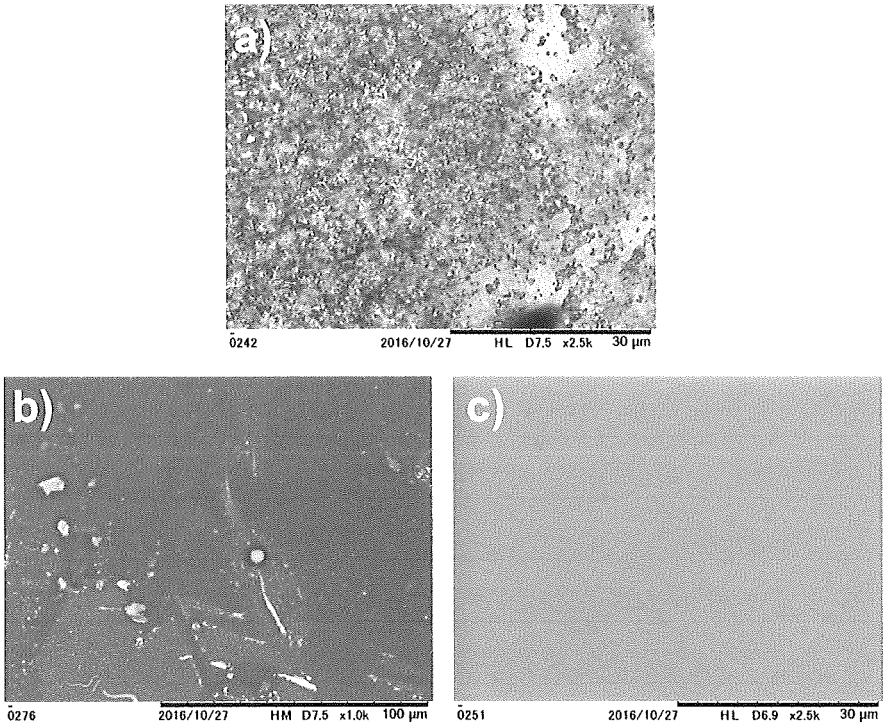
รูปที่ 3.4 a) ภาพถ่ายด้วยเทคนิค TEM ของอนุภาคทองขนาดนาโนที่ละลายใน Xylene และภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์ของกระดาษ b) ก่อน และ c) หลัง การพิมพ์ด้วยสารละลายทอง และ Syntering ที่ 170 องศาเซลเซียส

เมื่อนำขั้วไฟฟ้าทองมาทำการศึกษาลักษณะทางเคมีไฟฟ้าด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตทรี โดยใช้สารละลายมาตรฐานของ Ferri/ferrocyanide ในการตรวจวัด พบว่าให้สัญญาณในการตรวจวัดที่ดี พบพีคออกซิเดชันและรีดักชัน อย่างละ 2 พีค คือ เหล็กไอออน และทอง อย่างชัดเจน (รูปที่ 3.5) แสดงให้เห็นว่าสามารถสร้างขั้วไฟฟ้าทองบนเซลลูโลสของกระดาษ และประยุกต์ใช้เป็นขั้วไฟฟ้าได้ในงานวิจัยนี้



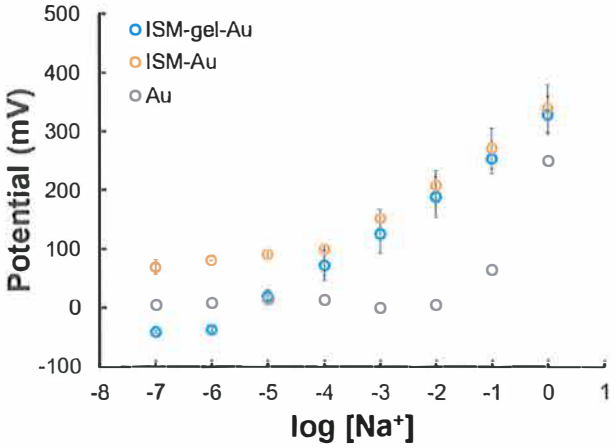
รูปที่ 3.5 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของสารละลายมาตรฐาน Ferri/ferrocyanide ที่ความเข้มข้น 1 โมลาร์ โดยใช้ขั้วไฟฟ้าทองที่ถูกพิมพ์บนเซลลูโลสของกระดาษ

นำขั้วไฟฟ้าทองบนเซลลูโลสของกระดาษมาทำการศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยเทคนิค SEM พบว่ามีอนุภาคของทองเคลือบอยู่บนพื้นผิวของกระดาษ (รูปที่ 3.6a) ขั้วไฟฟ้าทองที่เตรียมขึ้นจะถูกนำไปใช้เป็นขั้วทำงานเพื่อการตรวจวัดไอออนของโซเดียม โดยการเคลือบด้วยพีวีซีเมมแบรนที่เติมไอโอโนฟอร์ที่มีความจำเพาะต่อโซเดียมไอออน เมื่อทำการเคลือบขั้วไฟฟ้าทองด้วยเทคนิคการพิมพ์แบบอิงค์เจท พบว่าขั้วไฟฟ้าทองถูกเคลือบด้วยชั้นบาง ๆ ของพีวีซีเมมเบรนอย่างทั่วถึง มีลักษณะเป็นแผ่นฟิล์มบาง แต่อย่างไรก็ตามจากภาพถ่าย SEM (รูปที่ 3.6b) จะพบว่าพีวีซีเมมแบรนที่ถูกพิมพ์ลงไปมีพื้นผิวที่ไม่สม่ำเสมอ อาจเนื่องมากจากการยึดติดระหว่างผิวของขั้วไฟฟ้าทอง และพีวีซีเมมเบรนไม่ดีพอ ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงทำการลดข้อจำกัดของการยึดติดของพีวีซีเมมเบรน โดยการนำพอลิเมอร์ไฮโดรเจลมาเคลือบลงบนขั้วไฟฟ้าทองด้วยเทคนิคการพิมพ์แบบอิงค์เจท ก่อนที่จะทำการเคลือบพีวีซีเมมเบรนลงไป เนื่องจากพอลิเมอร์ไฮโดรเจลสามารถทำหน้าที่เปรียบเสมือนกาวที่ช่วยให้พีวีซีเมมแบรนยึดติดพื้นผิวของขั้วไฟฟ้าได้ดียิ่งขึ้น (รูปที่ 3.6c) ซึ่งพบว่าขั้วไฟฟ้าที่ใช้พอลิเมอร์ไฮโดรเจลเป็นตัวกลางระหว่างขั้วไฟฟ้าทองและพีวีซีเมมเบรนมีพื้นผิวที่เรียบ และดูมีความเข้ากันเป็นเนื้อเดียวเมื่อเปรียบเทียบกับขั้วไฟฟ้าที่ไม่ได้ใช้พอลิเมอร์ไฮโดรเจลเป็นตัวกลาง



รูปที่ 3.6 ภาพถ่ายด้วยเทคนิค SEM ของ a) ขั้วไฟฟ้าทอง b) ขั้วไฟฟ้าทองที่ถูกเคลือบด้วยพีวีซีเมมเบรน และ c) ขั้วไฟฟ้าทองที่ถูกเคลือบด้วยพีวีซีเมมเบรนโดยใช้พอลิเมอร์ไฮโดรเจลเป็นตัวกลาง

เมื่อนำขั้วไฟฟ้าทอง และขั้วไฟฟ้าทองที่ถูกเคลือบด้วยพีวีซีเมมเบรนเติมไอโอโนพอร์ที่มีความจำเพาะต่อโซเดียมไอออนทั้งแบบที่มีและไม่มีพอลิเมอร์ไฮโดรเจลเป็นตัวกลาง มาทดสอบการตรวจวัดความเข้มข้นของโซเดียมไอออนในสารละลาย พบว่าขั้วไฟฟ้าที่ใช้พอลิเมอร์ไฮโดรเจลเป็นตัวกลางมีความไวในการตรวจวัดโซเดียมไอออนสูงกว่าขั้วไฟฟ้าทอง และขั้วไฟฟ้าทองถูกเคลือบด้วยพีวีซีเมมเบรนโดยไม่มีพอลิเมอร์ไฮโดรเจลเป็นตัวกลาง (รูปที่ 3.7) โดยสามารถตรวจวัดโซเดียมไอออนได้ในช่วงความเข้มข้น 1×10^{-6} ถึง 1.0 โมลาร์



รูปที่ 3.7 สัญญาณจากเทคนิคโพเทนชิโอเมตทรีเมื่อใช้ขั้วไฟฟ้าทำงานเป็นขั้วไฟฟ้าทอง ขั้วไฟฟ้าทองที่ถูกเคลือบด้วยพีวีซีเมมเบรน และขั้วไฟฟ้าทองที่ถูกเคลือบด้วยพีวีซีเมมเบรนโดยใช้พอลิเมอร์ไฮโดรเจลเป็นตัวกลาง ในการตรวจวัดสารละลายโซเดียมคลอไรด์ที่ความเข้มข้น 1×10^{-7} ถึง 1.0 โมลาร์ โดยใช้ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงเป็น double junction-type Ag/AgCl

ในอนาคตผู้วิจัยจะนำขั้วไฟฟ้าอ้างอิง และขั้วไฟฟ้าทำงานที่พัฒนาขึ้นมาใช้ร่วมกันเป็นตัวรับรู้สำหรับการตรวจวัดไอออนระบบของแข็งชนิดใหม่บนกระดาษ ที่มีขนาดเล็ก พกพาได้ง่าย เพื่อการประยุกต์ใช้ทั้งทางการแพทย์ และสิ่งแวดล้อมต่อไป

บทที่ 4

สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ได้พัฒนาระบบการตรวจวัดไอออน โดยทำการพัฒนาขั้วไฟฟ้าทำงาน และขั้วไฟฟ้าอ้างอิงบนเซลลูโลสของกระดาษ เพื่อการประยุกต์ใช้เป็นตัวรับรู้ที่จำเพาะต่อไอออนระบบของแข็งชนิดใหม่ ที่มีราคาถูก และสามารถใช้ซ้ำได้

โดยขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง pseudo Ag/AgCl ที่เคลือบด้วยพอลิเมอร์ไฮโดรเจลที่เติมอนุภาคของเกลือโพแทสเซียมคลอไรด์ลงไปในงานวิจัยนี้มีประสิทธิภาพ และเสถียรภาพในการตรวจวัดไอออนในสารละลายได้เป็นอย่างดี และขั้วไฟฟ้าทองที่ถูกเคลือบด้วยพีวีซีเมมเบรนเติมไอโอโนพอร์ที่มีความจำเพาะต่อโซเดียมไอออน ที่ใช้พอลิเมอร์ไฮโดรเจลเป็นตัวกลางที่ช่วยให้พีวีซีเมมแบรนยึดติดพื้นผิวของขั้วไฟฟ้าทองได้ดียิ่งขึ้น ยังสามารถตรวจวัดโซเดียมไอออนได้ในช่วงความเข้มข้น 1×10^{-6} ถึง 1.0 โมลาร์ ซึ่งจัดว่ามีความไวในการตรวจวัดโซเดียมไอออนสูงมาก

โดยผู้วิจัยจะนำขั้วไฟฟ้าอ้างอิง และขั้วไฟฟ้าทำงานที่พัฒนาขึ้น มาต่อยอดโดยการนำมาใช้ร่วมกัน เพื่อพัฒนาเป็นตัวรับรู้สำหรับการตรวจวัดไอออนระบบของแข็งชนิดใหม่บนกระดาษ ที่มีขนาดเล็กพกพาได้ง่าย เพื่อการประยุกต์ใช้ทั้งทางการแพทย์ และสิ่งแวดล้อมต่อไป

การไปนำเสนอผลงานในที่ประชุมวิชาการระดับนานาชาติ และการสร้างเครือข่ายการวิจัย

ดร.นิภาพรรณ ฤๅชา ได้สร้างความร่วมมือกับ Prof. Daniel Citterio ณ Department of Applied Chemistry, Keio University ประเทศญี่ปุ่น ซึ่งเป็น Professor ที่มีความเชี่ยวชาญในหลากหลายด้าย อาทิ เช่น microfluidic paper-based analytical devices (μPADs), optical sensors และ low-cost analytical devices โดยได้เดินทางไปเยี่ยมชมห้องปฏิบัติการ และหารือเกี่ยวกับงานวิจัยที่จะทำร่วมกันในอนาคต

นอกจากนี้ยังได้นำผลงานวิจัยในหัวข้อเรื่อง “Highly Stable and Reusable Paper-Based Potentiometric Ion-Sensing Using Intermediate Hydrogel Layer” ไปนำเสนอผลงานแบบโปสเตอร์และปากเปล่า ในงานประชุมวิชาการระดับนานาชาติ RSC Tokyo International Conference ณ Makuhari Messe เมืองชิบะ ประเทศญี่ปุ่น ในระหว่างวันที่ 4-5 กันยายน 2562

บันทึกข้อความ

ส่วนงาน สถาบันวิจัยโลหะและวัสดุ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย โทร. 81823 โทรสาร 02-6117586

ที่ - **วันที่** 28 มิถุนายน 2562

เรื่อง ขออนุมัติเดินทางและเบิกจ่ายงบประมาณในการสร้างเครือข่ายและนำเสนอผลงานในการประชุมวิชาการ ณ ประเทศญี่ปุ่น

เรียน ผู้อำนวยการสถาบันวิจัยโลหะและวัสดุ

ตามที่ข้าพเจ้า ดร.นิภาพรรณ ฤาชา ตำแหน่ง นักวิจัย AR-5 ได้รับการสนับสนุนงบประมาณจากกองทุนรัชดาภิเษกสมโภช จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ให้ดำเนินโครงการวิจัย เรื่อง "ตัวรับรู้โพเทนชิโอเมทริกฐานเซลลูโลสสำหรับการตรวจวัดไอออนในสารคัดหลั่งไม่ต้องเจาะผ่านผิวหนัง" ในการนี้เพื่อพัฒนาศักยภาพในการทำงานวิจัยให้เกิดผลสัมฤทธิ์ที่เป็นรูปธรรม จึงมีความประสงค์ที่จะไปสร้างเครือข่ายร่วมกับ Professor Dr.Daniel Citterio ณ Department of Applied Chemistry, Keio University, Yokohama, Japan ในระหว่างวันที่ 2-3 กันยายน 2562 และนำเสนอผลงานในการประชุมวิชาการระดับนานาชาติ RSC Tokyo International Conference 2019, Makuhari Messe, Chiba, Japan ในระหว่างวันที่ 4-5 กันยายน 2562

ในการนี้จึงใคร่ขออนุมัติให้ ดร.นิภาพรรณ ฤาชา เดินทางไปประเทศญี่ปุ่น ในระหว่างวันที่ 1-6 กันยายน 2562 โดยค่าใช้จ่ายทั้งหมดจะขอเบิกจากทุนพัฒนาอาจารย์ใหม่/นักวิจัยใหม่ กองทุนรัชดาภิเษกสมโภช และขอความอนุเคราะห์อำนวยความสะดวกในการออกหนังสือเดินทางราชการ และการตรวจลงตราให้กับบุคลากรที่จะเดินทางไปปฏิบัติงานในช่วงเวลาดังกล่าว

จึงเรียนมาเพื่อโปรดพิจารณาอนุมัติด้วย จักเป็นพระคุณยิ่ง

(ดร.นิภาพรรณ ฤาชา)
นักวิจัย AR-5

เรียน ผู้อำนวยการสถาบัน (ผ่านหัวหน้าสายวิชา)
เพื่อโปรดพิจารณาอนุมัติ

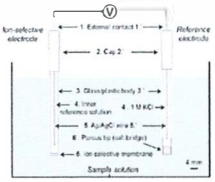
อนุมัติ
2.ก.ค.62

Poster No. 2-03

Nipapan Ruecha, Koji Suzuki, Daniel Citterio

Highly Stable and Reusable Paper-Based Potentiometric Ion-Sensing Using Intermediate Hydrogel Layer

Conventional methods for ions selective electrode



Limitations

- ✗ Expensive
- ✗ Require large sample volume
- ✗ Difficult to operate

All solid state ISEs and reference electrodes

- All-solid-state ion-selective electrode and reference electrode with internal solution free.

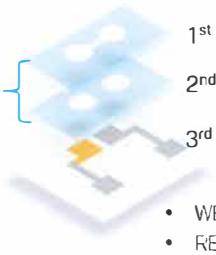
Advantages

- Simplification of the sensing device construction
- Truly miniaturization

Aims: to develop all-solid-state ion selective electrodes (ISEs) and all-solid-state reference electrode (s-RE) via inkjet-printing method and use as a low-cost and reusable paper-based potentiometric ions-sensing

Adhesive tape

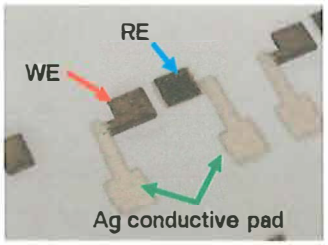
Photo paper



1st layer: Chanel flow

2nd layer: Reservoirs

3rd layer: ISEs & s-RE



- WE: ISM-hydrogel-AuNPs/CNTs
- RE: Hydrogel-*p*-Ag/AgCl

1

Poster No. 2-03

Nipapan Ruecha, Koji Suzuki, Daniel Citterio

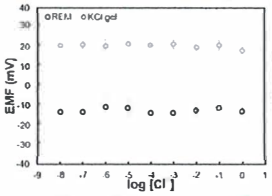
Highly Stable and Reusable Paper-Based Potentiometric Ion-Sensing Using Intermediate Hydrogel Layer

All-solid-state reference electrodes (s-RE)

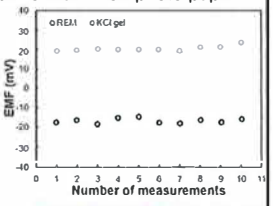
- Hydrogel modified pseudo silver/silver chloride (p-Ag/AgCl) electrode shows good performance on photo paper

p-Ag/AgCl

Hydrogel-*p*-Ag/AgCl



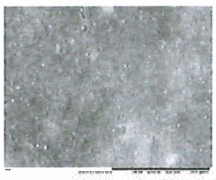
Potentiometric signal



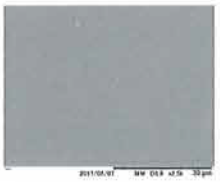
Reusable s-RE (10 times)

All-solid-state ion selective electrode (ISEs)

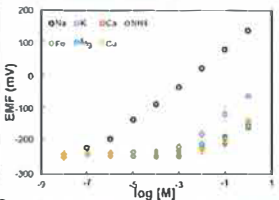
- Hydrogel intermediate layer modified ISEs was firstly introduced and integrated with hydrogel-p-Ag/AgCl reference electrode to exhibit a highly sensitive for Na^+ measurement.



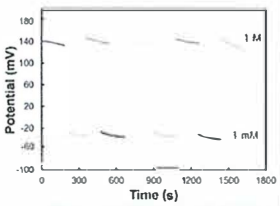
Hydrogel-AuNPs/CNTs



ISM-Hydrogel-AuNPs/CNTs



Selective detection of Na^+



Repeatability & Stability

2

Highly Stable and Reusable Paper-Based Potentiometric Ion-Sensing Using Intermediate Hydrogel Layer

Nipapan Ruecha[1*], Koji Suzuki[2], Daniel Citterio[2*]

[1] Metallurgy and Materials Science Research Institute, Chulalongkorn University, Soi Chula 12, Wangmai, Pathumwan Bangkok, 10330 Thailand

[2] Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Technology, Keio University, 3-14-1, Hiyoshi, Kohoku-ku, Yokohama 223-8522, Japan

*Corresponding author. E-mail: Citterio@applc.keio.ac.jp and Nipapan.r@chula.ac.th

Background

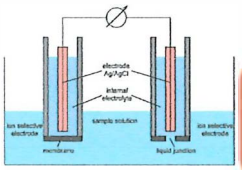
❑ Potentiometric signal readout

- ➢ The measurement of a working electrode potential with respect to a reference electrode as function of the concentration.
- ➢ Required equipment for signal readout

❑ Conventional methods for ions selective electrode

Advantages

- Higher sensitivity compared to optical readout
- Independent of applied sample volume



ISEs system

Limitations

- Expensive
- Require large sample volume
- Difficult to operate

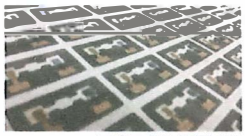
Concept

❑ All solid state ISEs and reference electrodes

- ➢ To develop all-solid-state ion selective electrodes (ISEs) and all-solid-state reference electrode (s-RE) via inkjet-printing method and use as a low-cost and reusable paper-based potentiometric ions-sensing

❑ Paper-based Potentiometric ion-sensing

- ➢ All-solid-state ion-selective electrode and reference electrode with internal solution free.



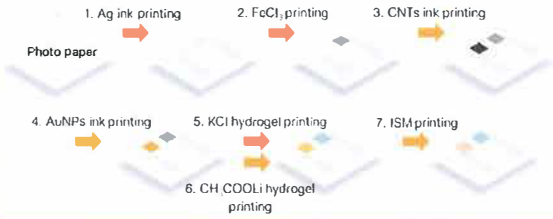
Anal. Chem. 2014, 86, 9648-9653

Advantages

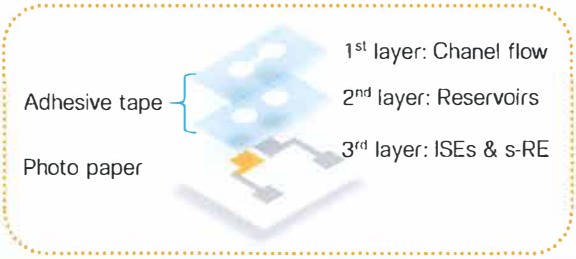
- Simplification of the sensing device construction
- Truly miniaturization

Device design

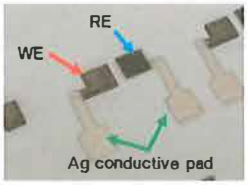
❑ Fabrication procedure



❑ Paper-Based Potentiometric Ion-Sensing Device



❑ Device Image

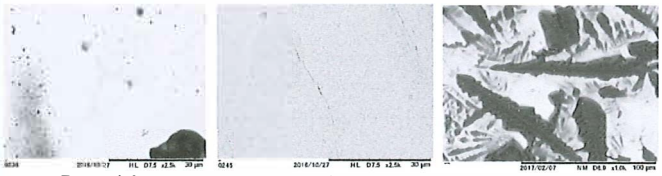


- WE: ISM-hydrogel-AuNPs/CNTs
- RE: Hydrogel-*p*-Ag/AgCl

Results and Discussion

❑ All-solid-state reference electrode (s-RE)

SEM images



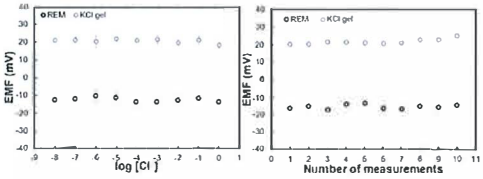
Printed Ag | *p*-Ag/AgCl | Hydrogel-*p*-Ag/AgCl

Potentiometric responses

RE (commercial Ag/AgCl)

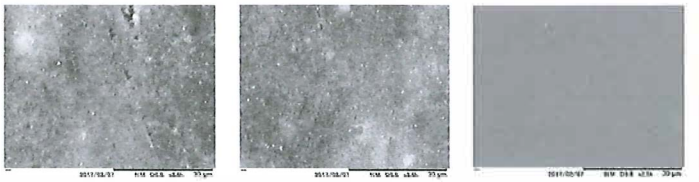
WE (Hydrogel-*p*-Ag/AgCl)

- (Hydrogel*p*-Ag/AgCl) vs (REM-*p*-Ag/AgCl)



❑ All-solid-state ion selective electrode (ISEs)

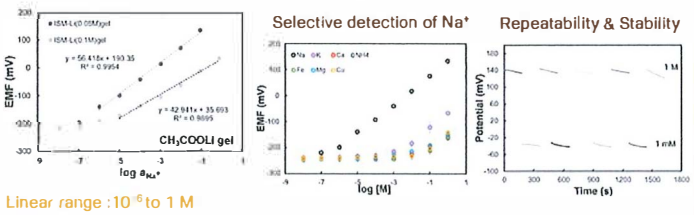
SEM images



AuNPs/CNTs | Hydrogel-AuNPs/CNTs | ISM-Hydrogel-AuNPs/CNTs

Potentiometric responses

- ISM/CH_3CooLi (0.05 M) incorporated with Hydrogel/AuNPs/CNTs



Linear range : 10^{-6} to 1 M

Sensitivity : 56.4 ± 2.2 mV/decade

Conclusions

- ➢ Highly stable RE using hydrogel containing 1 M KCl modified on *p*-Ag/AgCl was successfully prepared and used as all-solid-state reference electrode.
- ➢ Hydrogel containing 0.05 M CH_3COOLi as intermediate layer between ISM and AuNPs/CNTs electrode was introduced and exhibited highly sensitive for Na^+ measurement.
- ➢ This system could be applied as a promising extremely low-cost and reusable potentiometric ion-sensing.

Acknowledgements

- ➢ Medical Research and Development Programs Focused on Technology Transfer: Development of Advanced Measurement and Analysis Systems (SENTAN) (Japan Agency for Medical Research and Development; AMED)
- ➢ Grants for Development of New Faculty Staff, Ratchadaphiseksomphot Endowment Fund