การดัดแปรขั้วไฟฟ้าฟิล์มบางโบรอน-โดปไดมอนด์ด้วยวิธีการฝังนิกเกิล สำหรับการหาปริมาณสารในกลุ่มเททระไซคลิน

นางสาว สุฤดี ตรีเทพวิจิตร

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาเคมี ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2547

ISBN 974-53-1346-7

MODIFICATION OF BORON-DOPED DIAMOND THIN FILM ELECTRODES BY NICKEL IMPLANTATION OF THE DETERMINATION OF TETRACYCLINES

Miss Surudee Treetepvijit

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Science in Chemistry

Department of Chemistry

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2004

ISBN 974-53-1346-7

Thesis Title	Modification of boron-doped diamond thin film electrodes by nickel implantation for the determination of tetracyclines
By	Miss Surudee Treetepvijit
Field of Study	Chemistry
Thesis Advisor	Associate Professor Orawon Chailapakul, Ph.D.
Thesis Co-Advisor	Assistant Professor Narong Praphairaksit, Ph.D.

Accepted by the Faculty of Science, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirement for the Master's Degree

.....Dean of the Faculty of Science
(Professor Piamsak Menasveta, Ph.D.)

THESIS COMMITTEE

.....Chairman
(Associate Professor Siri Varothai, Ph.D.)

.....Thesis Advisor
(Associate Professor Orawon Chailapakul, Ph.D.)

.....Thesis Co-advisor
(Assistant Professor Narong Praphairaksit, Ph.D.)

.....Member
(Associate Professor Nattaya Ngamrojnavanich, Ph.D.)

.....Member
(Winai Ouangpipat, Ph.D.)

สุฤดี ตรีเทพวิจิตร: การดัดแปรขั้วไฟฟ้าฟิล์มบางโบรอน-โดปไดมอนด์ด้วยวิธีการฝังนิเกิลสำหรับการหาปริมาณสารในกลุ่มเททระไซคลิน (MODIFICATION OF BORON-DOPED DIAMOND THIN FILM ELECTRODES BY NICKEL IMPLANTATION FOR THE DETERMINATION OF TETRACYCLINES) อาจารย์ที่ปรึกษา: รศ. ดร. อรวรรณ ชัยลภากุล; อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม: ผศ. ดร. ณรงค์ ประไพรักษ์สิทธิ์; 137 หน้า. ISBN 974-53-1346-7

งานวิจัยนี้เป็นการดัดแปรขั้วไฟฟ้าฟิล์มบางโบรอน-โดปไดมอนด์ด้วยโลหะนิเกิลโดยใช้เทคนิคการฝังลงในขั้วไฟฟ้า การตรวจวัดทางเคมีไฟฟ้าของสารในกลุ่มเททระไซคลินโดยใช้ขั้วไฟฟ้าฟิล์มบางโบรอนโดป-ไดมอนด์ที่ดัดแปรด้วยนิเกิลโดยใช้การตรวจวัดแบบไซคลิกโวลแทมเมทรี แบบแอมเพอโรเมทรีที่ประยุกต์ใช้ร่วมกับระบบโฟลว์อินเจคชัน และแบบแอมเพอโรเมทรีที่ประยุกต์ใช้ร่วมกับเทคนิคไฮเพอร์ฟอร์มานซ์ลิควิดโครมาโทกราฟี ในการศึกษาเคมีไฟฟ้าของสารในกลุ่มเททระไซคลินโดยใช้ไซคลิกโวลแทมเมทรี เปรียบเทียบการทดลองกับขั้วไฟฟ้าโบรอน-โดปไดมอนด์ที่ไม่ได้ดัดแปรและขั้วไฟฟ้ากลาสสิคาร์บอน ขั้วไฟฟ้าโบรอน-โดปไดมอนด์ที่ผ่านการดัดแปรจะให้ผลของไซคลิกโวลแทมโมแกรมที่ชัดเจน และมีอัตราส่วนของสัญญาณกระแสต่อกระแสพื้นหลังที่สูงกว่าที่ได้รับจากขั้วไฟฟ้าโบรอน-โดปไดมอนด์ที่ไม่ได้ดัดแปร และขั้วไฟฟ้ากลาสสิคาร์บอน จากนั้นนำระบบโฟลอินเจคชันและแอมเปอโรเมทรีที่มีขั้วไฟฟ้าโบรอน-โดปไดมอนด์ที่ผ่านการดัดแปรเป็นอุปกรณ์ตรวจวัดมาใช้ในการวิเคราะห์วิธีการนี้จะให้ค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัดเท่ากับ 10 นาโนโมลาร์ ซึ่งให้ค่าสัญญาณกระแสต่อสัญญาณรบกวนมากกว่า 3 และให้ค่าความเป็นเส้นตรง 2-3 ออร์เดอร์ของแมกนีจูด นอกจากนั้นยังได้นำระบบเทคนิคไฮเพอร์ฟอร์มานซ์ลิควิดโครมาโทกราฟี และแอมเปอโรเมทรีที่มีขั้วไฟฟ้าโบรอน-โดปไดมอนด์ที่ผ่านการดัดแปรเป็นอุปกรณ์ตรวจวัดมาใช้ในการแยก และวิเคราะห์สารในกลุ่มเททระไซคลิน ในระบบนี้จะใช้คอลัมน์ Inertsil C18 เฟสเคลื่อนที่ที่ใช้คือฟอสเฟสบัฟเฟอร์ที่ pH 2.5 ต่ออะซิโทรไนไตรล์ ในอัตราส่วน 80 ต่อ 20 ตรวจวัดที่ศักย์ไฟฟ้า 1.55 โวลต์ ในวิธีการนี้จะให้ช่วงความเข้มข้นที่เป็นเส้นตรง คือ 0.05 ถึง 100 พีพีเอ็ม ค่าการกลับคืนอยู่ในช่วง 83.3 ถึง 102.5 เปอร์เซ็นต์ และค่าเบี่ยงเบนไม่เกิน 10 เปอร์เซ็นต์ ในงานวิจัยนี้ได้ทำการประยุกต์ใช้กับตัวอย่างกุ้ง โดยผลที่ได้สอดคล้องกับวิธีที่วัดตามมาตรฐานเอโอเอซี

ภาควิชา .....เคมี.....ลายมือชื่อนิสิต.....

สาขาวิชา.....เคมี..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....

ปีการศึกษา.....2547..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

457 25560 23: MAJOR ANALYTICAL CHEMISTRY
KEY WORDS: Ni-IMPLANTED BORON-DOPED DIAMOND THIN FILM ELECTRODE/TETRACYCLINES /AMPEROMETRIC DETECTION/ FLOW INJECTION SYSTEM /DRUGS/SHRIMP

SURUDEE TREETEPVIJIT: MODIFICATION OF BORON-DOPED DIAMOND THIN FILM ELECTRODES BY NICKEL IMPLANTATION FOR THE DETERMINATION OF TETRACYCLINES. THESIS ADVISOR: ASSOC. PROF. ORAWON CHAILAPAKUL, Ph.D., THESIS CO-ADVISOR: ASST. PROF. NARONG PRAPHAIRAKSIT, Ph.D., 137 pp., ISBN 974-53-1346-7

The purpose of this research is to develop a modified boron-doped diamond electrodes (BDD) of Ni-catalyst by implantation technique. The electrochemical analysis of tetracyclines was investigated using nickel-implanted boron-doped diamond thin film electrode (Ni-DIA) by cyclic voltammetry, amperometry with flow injection system and high performance liquid chromatographic with amperomatry. Cyclic voltammetry was used to study the electrochemical oxidation of tetracyclines. Comparison experiments were carried out using as-deposited BDD and glassy carbon electrodes. Ni-DIA electrode provided well-resolved oxidative irreversible cyclic voltammograms and the highest current signals when compared to the as-deposited BDD and glassy carbon electrode. Flow injection with amperometric detection was also studied. A significantly low detection limit of 10 nM with signal to noise ratios higher than 3 and a linear range over 2-3 orders of magnitude were obtained. High performance liquid chromatographic with amperomatric detection was also studied. The chromatography was performed using a commercially available Inertsil C18 column, with the mobile phase being: 80% phosphate buffer (pH 2.5) - 20%acetonitrile and detected at 1.55 V. The methods were validated over the concentration range 0.05-100 ppm with overall average recoveries from 83.3 to 102.5% and RSD of less than 10%. The proposed method was further applied to analyse shrimp samples. The results were in good agreement with those obtained by AOAC official method.

Department.....Chemistry.....Student's signature.....Surudee Treetepvijit.....
Field of study.....Chemistry..... Advisor's signature.....Orawon Chailapakul.....
Academic year .....2004..... Co-advisor's signature .....Narong P.....

ACKNOWLEDGEMENTS

First of all, I would like to thank my thesis adviser, Associate Professor Dr. Orawon Chailapakul and my thesis co-advisor, Assistant Professor Dr.Narong Praphairaksit for their invaluable guidance, kind advices, profound assistance, encouragement and especially sincere forgiveness for my harsh mistake throughout my course of study. In addition, I would like to thank other members of the thesis committee for their extensive and excellent comments on early works and drafts of the thesis.

Special thanks are also extended to Associate Professor Dr. Yasuki Einaga (Keio University) for his kindness, encouragement, valuable experience, provision of equipment and constructive suggestions given to me during my stay in Japan.

Furthermore, my great thanks go to the staffs of the department of chemistry, Chulalongkorn University for their helpfulness. Moral supports and encouragement of my friends and all members of the electroanalytical chemistry research group of Chulalongkorn University are truly appreciated.

Finally, I would like to express my deepest gratitude and sincerest thank to my parents and family for their understanding and encouragement throughout the entire course of study.

CONTENTS

PAGE

PAGE

PAGE

PAGE

LIST OF TABLES

TABLE **PAGE**

PAGE

LIST OF FIGURES

FIGURE **PAGE**

PAGE

PAGE

PAGE

PAGE

PAGE

PAGE

ABBREVIATIONS

i	-	current (A)
i_{pa}	-	anodic peak current (A)
i_{pc}	-	cathodic peak current (A)
E_p	-	peak potential (V)
E_{pa}	-	anodic peak potential (V)
E_{pc}	-	cathodic peak potential (V)
r.p.m.	-	revolution per minute
F	-	Faraday constant (96,484.6 C $equiv^{-1}$)
A	-	area of electrode (cm^2)
D	-	diffusion coefficient ($cm^2 s^{-1}$)
ν	-	kinematic viscosity of the liquid ($cm^2 s^{-1}$)
υ	-	scan rate (V sec^{-1})
ω	-	angular velocity of the disk (radians per second)
C	-	solution concentration (mol dm^{-3})
AOAC	-	Association of Official Analytical Chemists
HPLC	-	High performance liquid chromatrography
ppm	-	part per million
ppb	-	part per billion
mL	-	milliter
g	-	gram
µA	-	microamp
mm	-	milliliter
µm	-	micrometer
nm	-	nanometer
i.d.	-	internal diameter
r^2	-	correlation coefficient