

ขั้วไฟฟ้าไส้ดินสอสำหรับการวิเคราะห์เชิงเคมีไฟฟ้า Pencil Lead Electrodes for Electrochemical Analyses

เอกราช ตาแก้ว¹ และ รัตมี ชัยสุขสันต์^{*2}

1. กลุ่มสาระการเรียนรู้วิทยาศาสตร์ โรงเรียนรัตนราษฎร์บำรุง อ.บ้านโป่ง จ.ราชบุรี 70110
2. ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศิลปากร อ. เมือง จ.นครปฐม 73000

*Email: rasameec@su.ac.th

บทคัดย่อ

บทความนี้เป็นรวบรวมผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการนำไส้ดินสอมาทำเป็นขั้วไฟฟ้า โดยกล่าวถึงประวัติความเป็นมาของดินสอ ลักษณะรูปแบบของการประดิษฐ์ขั้วไฟฟ้าจากไส้ดินสอ เพื่อการนำไปใช้ในวิธีวิเคราะห์เชิงเคมีไฟฟ้าสำหรับสารอนินทรีย์ สารอินทรีย์และชีวโมเลกุลของตัวอย่างต่างๆ ในช่วงเวลาสามทศวรรษที่ผ่านมา

คำสำคัญ : ไส้ดินสอ ขั้วดินสอ ขั้วดินสอดัดแปลง การวิเคราะห์เชิงเคมีไฟฟ้า

Abstract

This article is a compilation of research work over the last three decades on the use of pencil leads as electrodes. It presents the history of pencils and the types and fabrications of pencil lead electrodes for electrochemical analyses of inorganic and organic substances and biological molecules in various samples.

Keywords: Pencil leads: Pencil lead electrodes: Pencil modified electrodes: Electrochemical analyses

บทนำ

ปัจจุบันมีการพัฒนาวัสดุที่ใช้เป็นขั้วไฟฟ้า ในการวิเคราะห์เชิงเคมีไฟฟ้าในรูปแบบต่างๆ เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพและขยายขอบเขตของงานวิเคราะห์ขั้วไฟฟ้าทำงาน (working electrode) แต่เดิม ใช้วัสดุ เช่น พรอท มีข้อจำกัดในเรื่องความเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อมและให้ช่วงศักย์ไฟฟ้าใช้งานได้เฉพาะศักย์ไฟฟ้าต่ำจน ขณะที่ใช้ขั้วทำงานจากวัสดุโลหะอื่น เช่น ทอง หรือ แพลทินัม มีข้อจำกัดเรื่องราคาแพง ให้ช่วงศักย์ไฟฟ้าใช้งานแคบในตัวที่ละลายที่เป็นน้ำ จึงมีการใช้คาร์บอนหรือที่เรียกว่าแกรไฟต์ซึ่งมีราคาถูกกว่า สามารถใช้งานด้านศักย์ไฟฟ้าเป็นบวกได้มากกว่า และด้วยสมบัติความเป็นสารเฉื่อยของคาร์บอน จึงมีสัญญาณรบกวนน้อย สามารถใช้ได้กับตัวทำละลายประเภทต่างๆ สะดวกในการเตรียมขั้ว ซึ่งคาร์บอนที่ใช้ทำขั้วไฟฟ้ามีหลากหลายรูปแบบต่างๆ [1] เช่น ไพโรไลติกแกรไฟต์ (pyrolytic graphite) เป็นคาร์บอนที่ได้จากการให้ความร้อนสูง (pyrolysis) แก่สารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีมวลโมเลกุลเบา กลาสซีคาร์บอน (glassy carbon) ที่ได้จากการให้ความร้อนอุณหภูมิสูงกับ

สารพอลิเมอร์จนธาตุที่ไม่ใช่คาร์บอนระเหยไป แต่สายโซ่หลักพอลิเมอร์ (polymer backbone) ไม่ถูกทำลาย คาร์บอนเพสต์ (carbon paste) เป็นผงคาร์บอนผสมกับตัวประสาน (binder) มีลักษณะเหมือนดินน้ำมัน และสามารถเปลี่ยนผิวหน้าขั้วได้ใหม่ โดยการปาดผิวหน้าเก่าทิ้งไปทำนองเดียวกับการใช้ขั้วพรอทหยด และปัจจุบันยังมีวัสดุคาร์บอนรูปแบบใหม่ๆ ที่พัฒนาขึ้นให้มีโครงสร้างระดับนาโนเมตร ให้สมบัติทางไฟฟ้าและทางกายภาพที่ดี [2] ได้แก่ คาร์บอนนาโนทิวบ์ (carbon nanotubes) เป็นวัสดุคาร์บอนที่มีรูปทรงเป็นท่อขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางในระดับนาโนเมตร ซึ่งมีทั้งคาร์บอนนาโนทิวบ์แบบผนังชั้นเดียว (single-walled carbon nanotubes, SWNT) และคาร์บอนนาโนทิวบ์แบบผนังหลายชั้น (multi-walled carbon nanotubes, MWNT) มีในระยะเวลากว่า 30 ปีที่ผ่านมาจึงนำไส้ดินสอ ซึ่งเป็นรูปแบบหนึ่งของคาร์บอนมาทำเป็นขั้วไฟฟ้า โดยใช้เป็นขั้วไฟฟ้าทำงานโดยตรง หรือมีการดัดแปลงแบบต่างๆ ให้เป็นเซนเซอร์ (sensor) สำหรับวิธีวิเคราะห์เชิงเคมีไฟฟ้าต่างๆ เช่น โพลเทนซีโอเมตรี (potentiometry) โวลแทมเมตรี (voltammetry) หรือ แอมเปโรเมตรี (amperometry)

ขั้วไฟฟ้าจากไส้ดินสอดสามารถใช้ในการวิเคราะห์สารหลากหลายประเภท และนิยมใช้วัดเพียงครั้งเดียวแล้วทิ้ง (disposable) เนื่องจากไส้ดินสอดมีราคาถูก และมีคุณสมบัติที่ดีของคาร์บอนดังกล่าวไว้ข้างต้น คือเนื้อเยื่อต่อปฏิกิริยาเคมีใช้ได้ในช่วงศักย์ไฟฟ้าที่กว้าง มีความแข็งเชิงกล สามารถนำไปใช้ปรับแต่งหรือดัดแปลง (modified) ในรูปแบบต่างๆ ได้ ในบทความนี้จะเป็นการรวบรวมข้อมูลที่เกี่ยวข้องกับขั้วดินสอดซึ่งประกอบด้วยประวัติความเป็นมาของดินสอด การออกแบบขั้วดินสอด การเตรียมผิวขั้วดินสอด ชนิดของขั้วดินสอด และการนำมาใช้วิเคราะห์สารประเภทต่างๆ ด้วยวิธีวิเคราะห์เชิงเคมีไฟฟ้า

ประวัติความเป็นมาของดินสอด

คำว่า pencil lead หรือ pencil graphite ที่ใช้กันอย่างแพร่หลายในปัจจุบัน มีประวัติความเป็นมาตั้งแต่ยุคจักรวรรดิโรมัน ซึ่งมีการใช้แท่งตะกั่วและแท่งแกรไฟต์เขียนลงบนกระดาษ แต่แท่งตะกั่วได้รับความนิยมมากกว่า เนื่องจากแท่งแกรไฟต์ให้ความเข้มข้นน้อยกว่า จนกระทั่งปี ค.ศ. 1564 มีการค้นพบแกรไฟต์บริสุทธิ์ จึงนำมาใช้เขียนแทนแท่งตะกั่วแต่คนส่วนใหญ่ยังเข้าใจว่า แกรไฟต์เป็นอีกัญธุ์หนึ่งของตะกั่ว จึงเรียกว่าตะกั่วดำ (black lead หรือ plumbago) [3] ในปี ค.ศ. 1779 Scheele นักเคมีชาวสวีเดน ได้วิเคราะห์ตะกั่วดำ แล้วพบว่าองค์ประกอบหลักคือคาร์บอน ปี ค.ศ. 1789 Werner นักธรณีวิทยา ชาวเยอรมัน ได้ตั้งชื่อตะกั่วดำว่า แกรไฟต์ (graphite) ซึ่งมาจากคำภาษากรีก graphien ซึ่งหมายถึง ใช้เขียนหรือวาด ในช่วงเวลานี้เริ่มมีการนำนำหมึกมาใช้อย่างแพร่หลาย โดยใช้เขียนหรือวาดลงบนกระดาษด้วยขนนกหรือแปรงที่เรียกว่า peniculus ซึ่งเป็นภาษาละติน หมายถึง หางเล็ก ๆ (little tail) จึงเป็นที่มาของคำว่าดินสอด (pencil) ในปัจจุบัน การใช้ดินสอดแรกๆ นั้นยังไม่มีปลอกหุ้มหรือด้ามจับที่แน่นอน มีการใช้เชือกพันและค้อยๆ คลายเชือกออกเมื่อแท่งแกรไฟต์สั้นลง หลังจากนั้นจึงมีการนำแผ่นไม้มาประกบแท่งแกรไฟต์ซึ่งเป็นรูปแบบของแท่งดินสอดในทุกวันนี้ ในปี ค.ศ. 1795 Conte นักเคมีชาวเยอรมันได้ผลิตดินสอดเป็นอุตสาหกรรม โดยใช้ดินเหนียว (clay) ผสมกับผงแกรไฟต์ให้ยึดติดกันเป็นไส้ดินสอด ในการผลิตดินสอดสมัยใหม่ยังอาศัยพื้นฐานการผลิตเช่นนี้ โดยอาจมีเทคนิคทันสมัยกว่า ร้อยขั้นตอน แต่ขั้นตอนหลักประกอบด้วย 2 ขั้นตอน คือ การทำไส้ดินสอดและการใส่ไส้ดินสอดเข้าไปในด้ามที่เหมาะสม [4] การใช้ดินสอดมีการพัฒนาจากการใช้แท่งตะกั่วถูกแทนที่ด้วยแท่งแกรไฟต์และกลายเป็นแกรไฟต์ผสมกับดิน

เหนียวการเรียกดินสอดยังใช้คำว่า pencil lead จึงเป็นคำที่ไม่น่าถูกต้อง เนื่องจากว่าไม่มีส่วนผสมของตะกั่วในดินสอดอยู่เลย และปัจจุบันมีการระบุตัวเลขและตัวอักษร B หรือ H แสดงคุณลักษณะของดินสอดนั้นๆ อักษร B แสดงความเข้มข้นของดินสอด และ อักษร H แสดงความแข็ง โดยมีตัวเลขอารบิกกำกับข้างตัวอักษร บอกระดับมากน้อยของความเข้มดำและความแข็ง [3],[4] และ [5] ในปัจจุบันมีการใช้ดินสอดที่มีด้ามจับหรือตัวแท่งคล้ายกับปากกาถูกลื่นเรียกว่า ดินสอดกุด ที่สามารถเปลี่ยนไส้ดินสอดใหม่ได้แทนการใช้ดินสอดแบบแท่งไม้ และมีการผลิตไส้ดินสอดสำหรับการใช้ด้ามจับแท่งเดิมจำหน่ายทั่วไป

การใช้ไส้ดินสอดเป็นขั้วไฟฟ้า

เนื่องด้วยความสะดวก ใช้งานและป้องกันสิ่งเจือปนที่เกิดจากวัสดุที่หุ้มไส้ดินสอด เมื่อสัมผัสกับสารละลายที่มีสภาพกรด-เบส ต่างกัน จึงนิยมนำไส้ดินสอดมาเป็นขั้วไฟฟ้ามากกว่าการใช้ไส้ดินสอดจากด้ามไม้ ในงานวิจัยของ Majidi และคณะ [6] รายงานว่าขั้วดินสอดจะมีผิวขรุขระมากกว่าขั้วกลาสซีคาร์บอนและไฟโรไลติกแกรไฟต์ ดังนั้นจึงมีความไวต่อปฏิกิริยาที่ขั้วได้ดี งานของ Tavares และ Barbeira [5] ได้ศึกษาผลของความแข็งของไส้ดินสอดต่อสัญญาณที่วัดโดยเทคนิคโวลแทมเมตรีพบว่า ไส้ดินสอดที่แข็งมากขึ้น จะทำให้ได้สัญญาณโวลแทมโมแกรม (voltammogram) ที่ชัดเจนมากขึ้น คือได้ความสูงของกระแสไฟฟ้า และค่าการแยกออกจากกันของพีค (peak separation; ΔE_p) ของระบบผันกลับได้ใกล้เคียงกับค่าทางทฤษฎี โดยทั่วไปแล้วก่อนนำขั้วดินสอดเป็นขั้วไฟฟ้านั้นต้องมีการเตรียมพื้นที่ผิวขั้วดินสอดก่อนใช้งาน และลักษณะการนำไส้ดินสอดมาทำเป็นขั้วไฟฟ้าสามารถแบ่งเป็น 2 ประเภท คือใช้โดยตรงเป็นขั้วดินสอดเปล่า (bare pencil graphite electrode) และการใช้ทำขั้วดินสอดดัดแปลงด้วยวัสดุต่างๆ ทำนองเดียวกับการดัดแปลงขั้วคาร์บอนเพลท์หรือ กลาสซีคาร์บอน มีรายงานว่าขั้วดินสอดสามารถใช้ในงานวิเคราะห์ได้ในระดับขีดจำกัดของการตรวจวัด (detection limit) ที่ต่ำกว่าขั้วคาร์บอนเพลท์ 50-60 เท่า เมื่อมีการกระตุ้นผิวขั้วดินสอดจะเกิดการเปลี่ยนแปลงมุมฟังก์ชันที่พื้นผิวช่วยให้เกิดปฏิกิริยากับสารที่จะวิเคราะห์ได้เช่นกัน [7],[8]

การเตรียมผิวขั้วดินสอด

ขั้วดินสอดที่ใช้ในลักษณะเป็นแบบแท่ง หรือเป็นแผ่นแบบแบนกลม (disc) จะมีการเตรียมพื้นผิวขั้วก่อนใช้งานด้วยวิธีต่างๆ ทำนองเดียวกันกับการเตรียมผิวขั้ว

โลหะหรือขั้วกลางสัทธิคาร์บอนดังต่อไปนี้

1. การล้างด้วยน้ำและ/หรือตัวทำละลายอินทรีย์เป็นการนำขั้วดินสอดมาใช้โดยการล้างซึ่งจะล้างด้วยน้ำปราศจากไอออน [9] และ [10] และ/หรือ ล้างด้วยตัวทำละลายอินทรีย์ เช่น การล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนก่อนแล้วล้างด้วยอะซิโตนไนล์ (acetone) เพื่อกำจัดสิ่งเจือปนและทำให้แห้งก่อนนำไปใช้ [11] และ [12] หรือจุ่มในสารละลายกรดไนตริก (nitric acid) เข้มข้น 6 M นาน 15 นาที แล้วล้างด้วยน้ำตามด้วยการซับผิวขั้วด้วยผ้านุ่ม (soft cotton) [13] และงานของ Demetrides และคณะ [14] ล้างผิวขั้วด้วยกรดไนตริกเข้มข้น 4 M และล้างด้วยน้ำกลั่นก่อนนำไปใช้งาน

2. การขัดผิวขั้ว เป็นวิธีการนำขั้วดินสอดมาขัดก่อนใช้งาน โดยทำการขัดด้วยผงอะลูมินา (alumina powder) ขนาด 3 μm บนผ้าขัดที่เปียก ล้างด้วยน้ำ จากนั้นไปแช่ในน้ำปราศจากไอออนและใช้คลื่นเสียงของอ่างอัลตราโซนิก (ultrasonic bath) ทำความสะอาด เสร็จแล้วนำออกมาล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนอีกครั้งก่อนล้างด้วยเอทานอล [15]

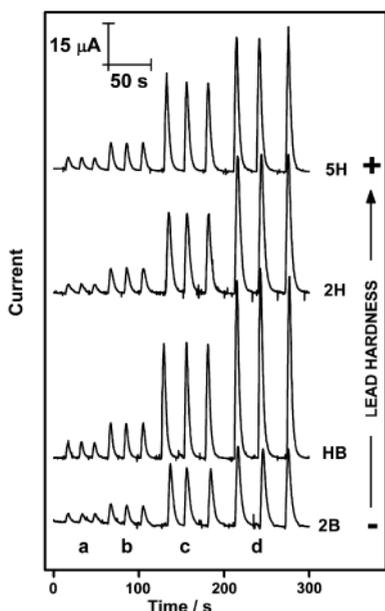
3. กระตุ้นผิวขั้วด้วยไฟฟ้า เป็นวิธีการนำขั้วดินสอดมากระตุ้นผิวขั้ว ด้วยการให้ศักย์ไฟฟ้าสูงๆ ไปด้านบวก (แอนอดิก, anodic) หรือลบ (แคโทดิก, cathodic) งานวิจัยของ Levent และคณะ [16] ใช้การกระตุ้นผิวขั้วที่ศักย์ไฟฟ้าที่ความต่างศักย์ +1.30 V นาน 30 นาที ในสารละลายของซัพพอร์ตทิง อิเล็กโตรไลต์ที่เป็นแบบล่งค์ (blank supporting electrolyte) หมายถึงอิเล็กโตรไลต์ที่ไม่มีสารที่สนใจให้ปฏิกิริยาที่ขั้ว หรือใช้การกวาดศักย์ไฟฟ้าไป-กลับ (potential cycling) หลายๆ รอบโดยไม่มีการวนสารละลาย ซึ่งเป็นวิธีการที่นิยมในการเตรียมผิวขั้วดินสอดดังรายงานวิจัยของ Gao และคณะ [7] ใช้การกวาดศักย์ไฟฟ้าในช่วง 0.0 ถึง 1.6 V และ 0.0 ถึง -0.6 V หลายๆ ครั้งในสารละลายบัฟเฟอร์ Britton-Robinson จนกระทั่งได้โวลแทมโมแกรมที่มีลักษณะคงที่ Rad [17] ใช้การกวาดศักย์ไฟฟ้าไป-กลับในช่วง 0.6 V ถึง 2.0 V ด้วยอัตราเร็ว (scan rate) 100 mV/s ในสารละลายโซเดียมไบคาร์บอเนต (sodium bicarbonate) pH 10 รวม 10 รอบ ก่อนนำไปใช้ในเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมตรี (differential pulse voltammetry) เพื่อการวิเคราะห์กรดแอสคอร์บิก (ascorbic acid) และกรดยูริก (uric acid) โดยใช้สารละลายพทาเลต (phthalate) pH 5 เป็นซัพพอร์ตทิงอิเล็กโตรไลต์ ผลการทดลองเทียบกับขั้วดินสอดที่ไม่ได้ทำการกระตุ้นผิวขั้วปรากฏว่า โวลแทมโมแกรมที่ต่างกัน คือขั้วที่ถูกกระตุ้นผิวขั้วด้วยไฟฟ้า สามารถแยกตำแหน่งศักย์ไฟฟ้าที่เกิด

ปฏิกิริยาออกซิเดชันของกรดแอสคอร์บิกและกรดยูริกออกจากกันอย่างชัดเจนได้มากกว่าการใช้ขั้วดินสอดที่ไม่ได้ถูกกระตุ้นผิวขั้ว และจากรายงานวิจัยของ Ozcan และ Sahin [18] ใช้การกวาดศักย์ไฟฟ้าไป-กลับระหว่าง -0.3 ถึง +2.0 V ด้วยอัตราเร็ว 50 mV/s จำนวน 5 รอบ แล้วถ่ายภาพผิวขั้วด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope) พบว่า พื้นผิวของขั้วดินสอดที่ถูกกระตุ้นด้วยไฟฟ้าแตกต่างจากขั้วดินสอดเปล่าที่ไม่ผ่านการบวนการกระตุ้น โดยขั้วดินสอดเดิมจะเห็นชั้นของแกรไฟต์เป็นเส้นเล็บบาง ไม่มีรูพรุนแต่หลังจากผ่านการกระตุ้น ชั้นของแกรไฟต์จะแตกหักเป็นชั้นเล็กๆ และมีหลุมบนผิวขั้วเกิดขึ้น ซึ่งเป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวและช่วยเพิ่มการดูดซับของสารที่ต้องการวิเคราะห์ได้

ขั้วดินสอดเปล่า (bare pencil lead electrode)

การนำไส้ดินสอดมาใช้โดยตรงเป็นขั้วดินสอดเปล่ามีการใช้ในลักษณะดังต่อไปนี้

1. ขั้วดินสอดแบบแท่ง (rod) คือการนำไส้ดินสอดมาใช้เป็นแท่งคาร์บอนโดยตรง ด้วยการยึดกับตัวนำไฟฟ้าที่ปลายไส้ดินสอดด้านหนึ่งด้วยคลิปหนีบกระดาษ [19] หรืออาจมีการเชื่อมต่อตัวแท่งกับลวดตัวนำทองแดง และติดด้วยกาวซิลเวอร์ (silver glue) ซึ่งจะช่วยให้ไฟฟ้ายึดติด [9], [10] และมีการใช้ฉนวน เช่น หลอดแก้ว (glass tube) เทฟลอน (teflon) หรือ ไมโครปิเปตทิป (micropipette tip) ห่อหุ้มส่วนบนพร้อมติดกาวช่วยยึดกับลวดตัวนำอีกที่หนึ่ง [14], [17] และ [20] นอกจากนี้มีการใช้ขั้วดินสอดที่มีส่วนปลายเป็นโลหะตัวนำ ซึ่งใช้เชื่อมต่อสัญญาณด้วยลวดตัวนำได้เลย ในลักษณะนี้สามารถกำหนดความยาวของไส้ดินสอดได้สะดวกโดยการกดไส้ดินสอดลงมา [21], [22] งานของ Buratti และ คณะ [21] ได้ศึกษาสมบัติของไส้ดินสอดที่นำมาทำเป็นขั้วไฟฟ้า โดยเลือกใช้ที่มีความแข็งต่างกัน 4 ชนิด คือ 2B, HB, 2H และ 5H ในการตอบสนองต่อคาเฟอีนในระบบโพลอินเจกชัน (flow injection system) ด้วยเทคนิคแอมเปอร์โรเมตรี (amperometry) ที่ศักย์ไฟฟ้า +0.5 V เทียบกับขั้วอ้างอิง Ag/AgCl ชนิด pseudo-reference ได้สัญญาณที่ต่างกันดังรูปที่ 1 โดยพบว่าขั้วดินสอดความแข็งแบบ HB ให้สัญญาณกระแสไฟฟ้าได้สูงสุด เมื่อเทียบกับขั้วดินสอดที่มีความแข็งแบบอื่นๆ



รูปที่ 1 สัญญาณการตอบสนองจากเทคนิคโพลีอินเจกชัน สารละลายมาตรฐานคาเฟอีนที่ความเข้มข้นต่างๆ (a) 5 μM ; (b) 15 μM ; (c) 50 μM ; (d) 70 μM) ได้จากการใช้ขั้วดินสอดที่มีความแข็งต่างกัน (2B; HB; 2H; 5H) อัตราการไหล 1 mL/min; สารละลายตัวพา 0.1 M acetate buffer pH 4.0 + 0.05 M sodium chloride ปริมาตรที่ฉีด 20 μL [21]

2. ขั้วดินสอดแบบแผ่นกลม (disc) กลุ่มของ Rehacek และคณะ [23] นำไส้ดินสอด HB บรรจุในไมโครปิเปตต์ทึบโพลีโพรพิลีน และยึดให้แน่นด้วยกาวอีพอกซี แล้วขัดจนกระทั่งได้ผิวหน้าเป็นขั้วแผ่นกลมเรียบ ส่วนกลุ่มของ Gao และคณะ [7] ใช้ไส้ดินสอด 2B ซูบด้วยซี่ผึ้งพาราฟินที่หลอม ก่อนปล่อยให้ซี่ผึ้งแข็งตัวแล้วตัดปลายข้างหนึ่งด้วยมีดและขัดให้เงาใช้เป็นผิวขั้วใช้งาน ส่วนปลายอีกข้างลอกจนวนพาราฟินที่เคลือบออกเพื่อใช้เคลือบหินบดในการเชื่อมต่อสัญญาณ

3. ขั้วคาร์บอนเพสต์จากไส้ดินสอด Zahir และ Ghani [24] นำไส้ดินสอดของดินสอดดำไม้ขนาด 2B มาบดให้ได้ขนาดอนุภาคประมาณ 700 μm ด้วยโกร้งและแท่งบด ก่อนนำไปสกัดด้วยเครื่องสกัดแบบซอกเล็ต (soxhlet extraction) ใช้ตัวทำละลายเป็นเมทานอล นาน 8 ชั่วโมง แล้วล้างด้วยกรดไฮโดรคลอริก 0.1 M และล้างด้วยน้ำปราศจากไอออน โดยใช้คลีนอัลตราโซนิคช่วยทำความสะอาดนาน 10 นาที ทำให้แห้งและเก็บผงแกรไฟต์ที่ได้ในโถดูดความชื้น จนกว่าจะนำไปใช้ การทำเป็นคาร์บอนเพสต์จะผสมผง

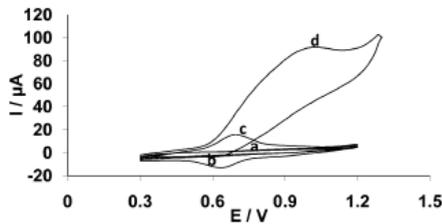
แกรไฟต์กับมินเนอรัลออยล์ (mineral oil) และ Triton[®] X-100 ในสัดส่วน 0.88 g : 0.5 mL : 0.01 mL ขั้วคาร์บอนเพสต์ที่ได้นี้ถูกนำไปตัดแปลงเพื่อการวิเคราะห์กลุ่มโคสต่อไป

ขั้วดินสอดดัดแปลง (Modified pencil lead electrode)

เป็นการนำขั้วดินสอดเปล่ามาใช้เป็นขั้วฐาน (base electrode) ทั้งในลักษณะที่เป็นแท่งหรือแผ่นกลมหรือคาร์บอนเพสต์ การทำเป็นขั้วดัดแปลงได้รับความนิยมมากในช่วงเวลา 10 ปีที่ผ่านมา วิธีการดัดแปลงขั้วดินสอดมีรูปแบบต่างๆ ดังต่อไปนี้

1. ขั้วดินสอดดัดแปลงด้วยการเคลือบสารเคมี (chemically coated modified pencil lead electrode) ในงานของ Selig [9] ได้รายงานการเคลือบไส้ดินสอดด้วยสารเคมีที่ประกอบด้วยโพลีไวนิลคลอไรด์ (polyvinylchloride, PVC) และไดออกทิลฟทาเลต (dioctylphthalate, DOP) ที่ละลายอยู่ในตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟูแรน (tetrahydrofuran) ขั้วดินสอดลงไปในสารละลายผสมดังกล่าวที่ร้อนแล้วปล่อยให้เย็นและแห้ง ทำซ้ำ 3-5 ครั้งก็จะได้ขั้วดินสอดที่เคลือบด้วย PVC/DOP เป็นเซนเซอร์สำหรับการวิเคราะห์สารไนโตรฟอร์ม (Nitroform[®], trinitromethane) ที่ใช้เป็นปุ๋ยให้ธาตุไนโตรเจนและคาร์บอนทางการเกษตร โดยวิธีการไตเตรตแบบโพเทนชิโอเมตริกกับไตเตรนต์ เซทิลไพริดีเนียม (cetylpyridinium) ในงานของ Majidi และคณะ [25] ใช้คอปเปอร์เฮกซะไซยาโนเฟอเรต (copper hexacyanoferrate, $\text{Cu}_2\text{[Fe(CN)}_6\text{]}_2$) ที่มีโครงสร้างในระดับนาโน เคลือบบนผิวขั้วของดินสอด เพื่อการตรวจวัดแอล-ซิสเทอีน (L-cysteine) ในปัสสาวะโดยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (cyclic voltammetry) และเทคนิคแอมเปอร์โรเมตรี ในระบบไหล (flow systems) เปรียบเทียบกับขั้วดินสอดเปล่าดังรูปที่ 2 และงานของ Ly และคณะ [26] ได้เคลือบขั้วดินสอดด้วยฟลูออรีน โดยการกวาดศักย์ไฟฟ้าไป-กลับ ในช่วง -1.0 ถึง 1.0 V ในสารละลายกรดไฮโดรฟลูออริกเข้มข้น และใช้ขั้วดัดแปลงที่ได้วิเคราะห์ปริมาณตะกั่วด้วยเทคนิคสแควร์เวฟสตรipping โวลแทมเมตรี (square wave stripping voltammetry)

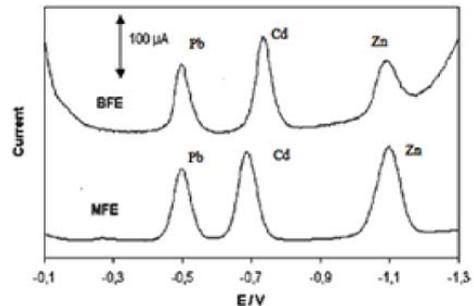
2. ขั้วดินสอดเคลือบแผ่นฟิล์มโลหะ (metallic film-plated pencil lead electrode) เป็นการนำขั้วดินสอดเป็นฐานสำหรับเคลือบแผ่นฟิล์มโลหะ ปรอท [27] ทอง [28] แพลเลเดียม (palladium) [29] หรือบิสมัท (bismuth) [14], [22], [23] และ [27] การเคลือบฟิล์มโลหะเหล่านี้ใช้วิธีอิเล็กโทรลิส ซึ่งอาจจะทำการเคลือบขั้วก่อนที่จะใส่ลงไปในสารตัวอย่างที่จะวิเคราะห์ (แบบ ex situ) หรือใช้ขั้วดินสอด



รูปที่ 2 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ ขั้วดินสอดัดแปลงด้วย CuHCF ในสารละลายอะซีเตตบัฟเฟอร์ 0.1 M มีค่า pH 6 ประกอบด้วยสารละลาย KNO_3 0.1 M เป็นซัพพอร์ตที่อิเล็กโทรไลต์ที่อัตราการกวาดศักย์ไฟฟ้า 20 mV /s เมื่อความเข้มข้นของแอล-ซิสเตอีนเท่ากับ (c) 0 และ (d) 13 mM ตามลำดับ ขณะที่ (a) และ (b) เหมือนกับ (c) และ (d) แต่เป็นการตอบสนองของขั้วดินสอดเปล่า [25]

จุ่มในสารละลายตัวอย่าง แล้วทำอิเล็กโทรลิซิสเพื่อเคลือบฟิล์มโลหะไปพร้อมกับการทำให้สารที่ต้องการวิเคราะห์ไปเกาะที่ขั้ว (แบบ in situ) เพื่อใช้กับวิธีวิเคราะห์เชิงเคมีไฟฟ้าแบบสตริบิงโวลแทมเมตรีซึ่งเป็นวิธีที่นิยมใช้ในการวิเคราะห์หาโลหะหนักที่มีปริมาณน้อยยิ่ง (trace) เพราะให้ความไว (sensitivity) และขีดจำกัดของการตรวจวัดที่ต่ำในงานวิจัยของ Demetriades และ คณะ [14] ใช้เทคนิค แบบ in situ ในการเคลือบขั้วดินสอดด้วยฟิล์มบิสมาท เปรียบเทียบกับการใช้ขั้วดินสอดที่เคลือบฟิล์มปรอท เพื่อวิเคราะห์ตะกั่ว แคดเมียม และสังกะสี พบว่า ตำแหน่งของพีค (peak) ของโลหะตะกั่วและสังกะสีเกิดที่ศักย์ไฟฟ้าใกล้เคียงกันทั้งสองขั้ว แต่พีคของโลหะแคดเมียมบนขั้วเคลือบด้วยฟิล์มบิสมาทมีการเลื่อนไปทางด้านศักย์ไฟฟ้าค่าลบมากกว่าที่พบบนขั้วดินสอดที่เคลือบด้วยฟิล์มปรอท ดังรูปที่ 3 ในงานวิจัยของ Mathur และ คณะ [30] ได้เคลือบแผ่นฟิล์มออกไซด์ของโลหะชนิดต่างๆ ที่มีโครงสร้างระดับนาโน (nanostructured metal oxide film) ได้แก่ไทเทเนียมออกไซด์ (TiO_2) ทินออกไซด์ (SnO_2) และเหล็กออกไซด์ (Fe_3O_4) ลงบนผิวขั้วดินสอดโดยใช้วิธีเคลือบแบบไอของสารเคมีเข้าเกาะ (chemical vapor deposition, CVD) แล้วกระตุ้นแผ่นฟิล์มด้วยศักย์ไฟฟ้า จากนั้นทำการตรึง DNA ด้วยวิธีการดูดซับเพื่อใช้เป็นเซนเซอร์ในการตรวจวัด DNA พบว่าขั้วที่เคลือบฟิล์มเหล็กออกไซด์ให้กระแสไฟฟ้าสูงสุดเมื่อเทียบกับฟิล์มของโลหะออกไซด์ตัวอื่นๆ และเมื่อเปรียบเทียบกับขั้วดินสอดเปล่าก็พบว่ามีการตอบสนองที่ดีกว่า เพราะว่าการเคลือบแผ่นฟิล์มดังกล่าว ส่งผลให้พื้นที่ผิวมีความขรุขระและความ

พรุนเพิ่มมากขึ้น จึงเหมาะสมต่อการยึดจับกับสารชีวโมเลกุลได้มากขึ้น



รูปที่ 3 สควอร์เวฟสตริบิงโวลแทมโมแกรมของสารละลายที่ประกอบด้วยโลหะ Zn(II), Cd(II) และ Pb(II) ที่มีความเข้มข้นอย่างละ 20 $\mu\text{g/L}$ เมื่อใช้ขั้วดินสอดที่เคลือบด้วยฟิล์มบิสมาท (BFE) และฟิล์มปรอท (MFE) แบบ in situ บนขั้วดินสอด ซัพพอร์ตที่อิเล็กโทรไลต์ บัฟเฟอร์อะซีเตต 0.1 M pH 4.5; ศักย์ไฟฟ้าในการเคลือบ: -1.4 V; เวลาในการเคลือบ: 120 s; ความถี่ 25 Hz; ความสูงของพัลส์: 40 mV; ชั้นบันไดของศักย์ไฟฟ้า: 2mV. ใช้ Bi(III) และ Hg(II) ความเข้มข้น 500 และ 1000 $\mu\text{g/L}$ ตามลำดับ [14]

3. ขั้วดินสอดัดแปลงเชิงชีวภาพ (biologically modified pencil lead electrode) เป็นการดัดแปลงขั้วดินสอดด้วยสารชีวโมเลกุลให้เป็นไบโอเซนเซอร์ เช่น ใช้เอ็นไซม์หรือเนื้อเยื่อพืช/สัตว์ ที่มีเอ็นไซม์เป็นองค์ประกอบหรือใช้ดีเอ็นเอในการดัดแปลง งานของ Dogan-Topal และ Ozkan [31] ประดิษฐ์เซนเซอร์สำหรับการวิเคราะห์หาต้านมะเร็ง fulvestrant (FLV) โดยใช้ดีเอ็นเอเฮกซามายด์คู่ (double stranded DNA) จากอสุจิของปลาตริงลงบนผิวขั้วดินสอดและใช้เทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมตรี (differential pulse voltammetry) วัดสัญญาณไฟฟ้าจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของเบสกวานีน (guanine base) ในสายดีเอ็นเอที่ลดลงเนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง FLV กับดีเอ็นเอ ในงานของ Kurula และคณะ [32] ใช้โพลีเมอร์โพลีไวนิลเฟอร์โรซีนีเยียม (polyvinylferrocenium) ซึ่งให้ปฏิกิริยารีดอกซ์ที่ขั้วไฟฟ้าได้ ในการตรึงดีเอ็นเอเคลือบบนขั้วดินสอดใช้วิธีไซคลิกโวลแทมเมตรีในการทำฟิล์มบนขั้วดินสอด และใช้เทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมตรีในการตรวจสอบการจับคู่เบสอย่างจำเพาะของดีเอ็นเอ (DNA hybridization) ซึ่งจะได้สัญญาณกระแสไฟฟ้าจากเฟอร์โรซีนีเยียม ที่เป็นตัวกลาง (mediator) ในการส่งผ่านอิเล็กตรอน

4. ขั้วดินสอดัดแปลงแบบแม่พิมพ์โมเลกุล (molecularly imprinted modified pencil lead electrode) เป็นการใช้ขั้วดินสอดัดแปลงเป็นฐานติดฟิล์มโพลีเมอร์ที่เป็นแม่พิมพ์โมเลกุลโดยทำให้เกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชัน (polymerization) ด้วยวิธีอิเล็กโทรลิซิสในสารละลายที่มีมอนอเมอร์ (monomer) พร้อมกับมีสารที่ต้องการวิเคราะห์เป็นแบบพิมพ์โมเลกุลที่สามารถเกิดพันธะโคเวเลนต์หรือนอนโคเวเลนต์กับโพลีเมอร์ที่เกิดขึ้นได้ แล้วจึงชะล้างเอาแม่พิมพ์ออกก่อนนำไปใช้ในงานวิเคราะห์ ซึ่งการติดโพลีเมอร์ในลักษณะนี้ สามารถควบคุมความหนาของฟิล์มได้ด้วยตัวอย่างเช่น งานของ Ozcan และ Sahin [11] ทำขั้วดินสอดัดแปลงดินสอดำสำหรับการวิเคราะห์ยาพาราเซตามอล (paracetamol) ใช้วิธีกวาดศักย์ไฟฟ้าไป-กลับ ระหว่าง -0.6 และ $+0.8$ V เทียบกับขั้วอ้างอิง Ag/AgCl ในสารละลาย 0.1 M LiClO₄ เป็นซัพพอร์ตของอิเล็กโทรไลต์ ที่มีโมโนเมอร์ไพร์โรล (pyrrole) พร้อมกับมีพาราเซตามอล เป็นแม่พิมพ์โมเลกุลอยู่ด้วย สามารถใช้วิเคราะห์พาราเซตามอลได้โดยปราศจากการรบกวนของสารอื่น ที่เป็นส่วนผสมในตัวอย่างยาปกติทั่วไป อีกงานของ Ozcan และคณะ [12] เสนอการใช้ขั้วดินสอดัดแปลงเคลือบโพลีไพร์โรลเป็นแบบพิมพ์โมเลกุลกรดแอสคอร์บิกและเสนอแบบจำลองการเกาะของกรดแอสคอร์บิก (ascorbic acid) กับโพลีไพร์โรลบนผิวขั้วดินสอดำ โดยคาดว่าน่าจะเกิดพันธะระหว่างอะตอมออกซิเจนจากหมู่คาร์บอนิล (carbonyl group, C=O) ในโมเลกุลของกรดแอสคอร์บิกกับอะตอมไฮโดรเจนในหมู่เอมีน (amine group, N-H) ของไพร์โรล และพันธะระหว่างไฮโดรเจน ในหมู่ไฮดรอกซิลของกรดแอสคอร์บิกกับอะตอมไนโตรเจนในหมู่เอมีนของไพร์โรล งานวิจัยของ Prasad และคณะ [33] ได้ปรับแต่งขั้วดินสอดำด้วยโพลีเมอร์จากโมโนเมอร์ 2-acrylamidoethyl dihydrogen phosphate ร่วมกับไอออนโลหะทองแดง เพื่อใช้เป็นแม่พิมพ์สารเชิงซ้อน (complex template) สำหรับการเกิดสารเชิงซ้อนระหว่าง ไอออนโลหะทองแดง กับ แอล-ฮิสทีดีน (L-histidine) เพื่อใช้เป็นเซนเซอร์สำหรับการตรวจวัดที่เฉพาะเจาะจงกับไอโซเมอร์แอล-ฮิสทีดีน ได้ในปริมาณระดับ ppb

5. ขั้วดินสอดัดแปลงด้วยคาร์บอนนาโนทิวป์ (carbon nanotube modified pencil lead electrode) ปัจจุบันวัสดุประเภทคาร์บอนนาโนทิวป์มีบทบาทสำคัญต่อการพัฒนาเซนเซอร์ในวิธีวิเคราะห์เชิงเคมีไฟฟ้าเนื่องจากวัสดุชนิดนี้มีคุณสมบัติพิเศษ ให้พื้นที่ผิวและเป็นตัวนำไฟฟ้าช่วยส่งเสริมการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนได้ดี จึงมีการนำมาใช้ทำเซนเซอร์ตรวจวัดสารชีวโมเลกุล และสารประกอบ

อินทรีย์หลากหลายชนิด ในงานของ Vural และคณะ [34] ได้ดัดแปลงขั้วดินสอดำด้วยคาร์บอนนาโนทิวป์แบบผนังชั้นเดียวผสมกับไคโตซาน (SWNT - chitosan) จากการศึกษาพฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าของขั้วที่ได้เปรียบเทียบกับขั้วดินสอดำที่ดัดแปลงด้วยไคโตซานอย่างเดียวและขั้วดินสอดำเปล่า โดยใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีพบว่า ขั้วดินสอดำที่ดัดแปลงด้วย SWNT - chitosan แสดงพฤติกรรมเร่งปฏิกิริยาการเกิดแก๊สไฮโดรเจน ที่ตำแหน่งศักย์ไฟฟ้าขยับไปทางบวกมากขึ้น และส่งเสริมให้ค่ากระแสไฟฟ้าจากปฏิกิริยารีดักชัน มีค่าสูงกว่าเมื่อเทียบกับการใช้ขั้วดินสอดำที่ดัดแปลงด้วยไคโตซานเพียงอย่างเดียวหรือขั้วดินสอดำเปล่า งานของ Kuralay และคณะ [35] ศึกษาพฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าของวิตามินบี 12 กับขั้วดินสอดำที่ดัดแปลงด้วย SWNT - chitosan เช่นกัน พบว่า มีการส่งเสริมให้เกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ของวิตามิน บี 12 ณ ตำแหน่งศักย์ไฟฟ้าที่ต่ำลง และได้สัญญาณกระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้น จึงสามารถใช้เป็นเซนเซอร์ในการตรวจหาวิตามิน บี 12 ในผลิตภัณฑ์ยาด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี และยังมีการงานของ Erdem และคณะ [36] ทำการเปรียบเทียบสมรรถนะของขั้วกลาสซีคาร์บอนและขั้วดินสอดำที่ดัดแปลงด้วยคาร์บอนนาโนทิวป์ โดยใช้เทคนิคฟลูออเรสเซนต์โวลแทมเมตรีในการตรวจสอบ DNA โดยอาศัยสัญญาณจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของเบสกวานีน พบว่า คาร์บอนนาโนทิวป์ ที่ดัดแปลงบนผิวขั้วดินสอดำให้ผลดีกว่าที่ดัดแปลงบนขั้วกลาสซีคาร์บอน และอธิบายว่าโครงสร้างที่เป็นวัสดุผสม (composite structure) ของไส้ดินสอดำ จะมีอนุภาคของแกรไฟต์ที่จัดเรียงตัวแบบอิสระ (random) อยู่ภายในส่วนผสมดินเหนียวที่เป็นฉนวนของไส้ดินสอดำ

ตัวอย่างงานวิเคราะห์ด้วยการใช้ขั้วดินสอดำ

การใช้ขั้วดินสอดำแบบขั้วดินสอดำเปล่า หรือแบบที่มีการดัดแปลงต่างๆ เพื่องานวิเคราะห์ในช่วงเวลาสามทศวรรษที่ผ่านมา (ระหว่างปี ค.ศ.1984-2012) สามารถจำแนกเป็นการวิเคราะห์สารอินทรีย์ในสิ่งแวดล้อม ดังตารางที่ 1 (หน้า 8) และการวิเคราะห์สารอินทรีย์และสารชีวโมเลกุลในอาหารและยา ดังตารางที่ 2 (หน้า 9) โดยกรดดินสอดำที่ใช้ส่วนใหญ่จะเป็น HB หรือ 2B และได้แสดงขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัด (detection limit) ชนิดของตัวอย่าง พร้อมกับวิธีทางเคมีไฟฟ้าที่ใช้ในการวิเคราะห์สารเหล่านั้นด้วย

บทสรุป

ขั้วดินสอมีลักษณะเทียบได้กับขั้วกลาสซีคาร์บอนแต่มีราคาถูกกว่า และมีความนิยมใช้กันมากขึ้น แม้ว่าข้อเสียคือความเปราะบางหักง่าย แต่เมื่อพิจารณาจากราคาต้นทุนในการทำขั้ว และสามารถใช้ครั้งเดียวแล้วทิ้ง จึงลดขั้นตอนในการเตรียมขั้วใหม่ ไม่มีปัญหาการรบกวนของสารตกค้างจากปฏิกิริยาที่ขั้วเดิม การดัดแปลงขั้วดินสอก็สามารถทำได้เช่นเดียวกับการดัดแปลงขั้วกลาสซีคาร์บอนหรือคาร์บอนเพสต์ ขั้วดินสอจึงเป็นอีกทางเลือกหนึ่งในการใช้งานที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมโดยเฉพาะเมื่อเทียบกับขั้วหยดปรอท (mercury drop electrode) ที่ก่อนหน้านี้นิยมใช้วิเคราะห์สารอนินทรีย์ในสิ่งแวดล้อม ปัจจุบันมีการใช้ขั้วดินสอมากขึ้นในการประดิษฐ์เป็นไบโอเซนเซอร์ และมีการใช้วัสดุนาโนเพื่อการดัดแปลงบนผิวขั้วดินสอ ทำให้สามารถใช้กับการวิเคราะห์สารที่ปนเปื้อน หรือเชื้อไวรัสในผลิตภัณฑ์อาหารและยาได้มากยิ่งขึ้น สรุปได้ว่าในปัจจุบันได้ดินสอไม่ได้ใช้ในการขีดเขียนเท่านั้น แต่สามารถใช้เป็นเซนเซอร์ในการวิเคราะห์เชิงเคมีไฟฟ้าได้อีกด้วย

หมายเหตุ ค่าย่อท้ายตารางที่ 1 และ 2

วัสดุดัดแปลง

Bi-NDLC	Bismuth plated Nitrogen diamond like carbon
FPE-doped	Fluorine doped graphite pencil electrodes
PPy	Polypyrrole
P4VP	Poly (4-vinyl pyridine)
ChIL-2	20 - merantisense single strand oligonucleotide
CuHCF	Copper hexacyanoferrate nanostructure
CIPs	Complex imprinting polymer
ds-DNA	double stranded DNA;
Ex-AP	Alkaline phosphase labeled extravidin
GOD/PVP	Glucose oxidase/Poly (4-vinyl pyridine)
MWCNTs	Multi wall carbon nanotube
OPPyNF/CoPcTS	Cobalt (II) phthalocyanine tetrasulfonate

ODN 20 DNA+MO _{Fe3O4}	20 mer bases DNA oligonucleotide+ Metal oxide nanostructures
PTA/GO	Phosphotungstic acid/grapheme oxide PTA/NR-
MMT	Phosphotungstic acid/neutral intercalated montmorillonite composite
PVF ⁺	Polyvinylferrocenium
PVC/DOP	Polyvinylchloride /dioctylphthalate
ss-DNA	Single stranded DNA
TAT	Trifunctional monomer

วิธีวิเคราะห์

AC	Alternative current
ADPV	Anodic differential pulse voltammetry
AdsDPV	Adsorptive differential pulse voltammetry
AdSWV	Adsorptive square wave voltammetry
AMP	Amperometry
ASV	Anodic stripping voltammetry
CNP	Chronopotentiometry
CV	Cyclic voltammetry
DPV	Differential pulse voltammetry
POT(dir.)	Potentiometry (direction)
DPCSV	Differential pulse cathodic stripping voltammetry
DPASV	Differential pulse anodic stripping voltammetry
POT(FIA.)	Potentiometry flow injection analysis
POT(titr.)	Potentiometry (titration)
SWASV	Square wave anodic stripping voltammetry SWV
	Square wave voltammetry

ตารางที่ 1 สารอินทรีย์ที่วิเคราะห์โดยใช้วิธีดินสอดำในวิธีทางเคมีไฟฟ้า

สารที่วิเคราะห์	ชั้นเคลือบวัสดุที่เคลือบ	เกลดินสอด	ขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัด	วิธีวิเคราะห์	ตัวอย่าง	เอกสารอ้างอิง
Cd ²⁺	Bi film	HB	0.3 µg/L	SWASV	tap water	[14]
Cd ²⁺	Hg film	HB	ng/mL level	ASV	model solution	[27]
Cd ²⁺	Bi film	HB	2.9 x 10 ⁻⁹ M	SWV	model solution	[23]
Cd ²⁺	P4VP	2B	2.51 x 10 ⁻⁹ M	POT(dir.)	water	[37]
K ⁺	Prussian blue	HB	23.1 mM	POT(dir.)	artificial saliva	[38]
Na ⁺	Prussian blue	HB	9 mM	POT(dir.)	artificial saliva	[38]
NO ₃ ⁻	PPy	2B	ppm level	POT(dir.)	model solution	[10]
Pb ²⁺	Bi film	HB	0.4 µg/L	SWASV	tap water	[14]
Pb ²⁺	Nafion-covered+Bi film	HB	µg/L level	SWASV	tap water	[14]
Pb ²⁺	Bi film	HB	2.4 x 10 ⁻⁸ M	DPV	model solution	[23]
Pb ²⁺	Bi-NDLC	HB	2.2 x 10 ⁻⁸ M	DPV	model solution	[23]
Pb ²⁺	Bi film	2H	ppm level	SWASV	river and lake sediment	[22]
Pb ²⁺	FPE-doped	6H	10 µg/L	SWV	earth worm tissue, artificial turf	[26]
Pb ²⁺	Hg film	HB	ng/mL level	ASV	model solution	[27]
Zn ²⁺	Bi film	HB	0.4 µg/L	SWASV	tap water	[14]
Zn ²⁺	Bi film	HB	1.2 x 10 ⁻⁸ M	SWV	model solution	[23]

ตารางที่ 2 สารอินทรีย์และชีวโมเลกุลในอาหารและยาก็วิเคราะห์โดยใช้วิธีทางเคมีไฟฟ้า

สารที่วิเคราะห์	ข้อผิดพลาด/วัสดุที่ดัดแปลง	การดีดผล	ขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัด	วิธีวิเคราะห์	ตัวอย่าง	เอกสารอ้างอิง
7,12-dimethylbenz	ds-DNA	ไม่ระบุ	0.5 mg/L	AdSWV	human urine	[39]
[O] anthracene (DMBA)	ข้าวเปลือก	HB	10.2 mg/100 mL	AMP	tea infusions	[21]
Antioxidant	ds-salmon sperm DNA	ไม่ระบุ	0.5 µM	DPV	tablets and human urine	[40]
Amiloride	ข้าวเปลือก	HB	0.458 x 10 ⁻⁷ M	DPV	human blood and urine	[41]
4-Aminophenazone	ข้าวเปลือก	HB	0.0326 mg/mL	CV	orange juice	[19]
Ascorbic acid	ข้าวเปลือก	ไม่ระบุ	1.18 x 10 ⁻⁶ M	AMP	human plasma	[17]
Ascorbic acid	PPy	HB	7.4 x 10 ⁻⁵ M	DPV	tablets ad syrup	[12]
Ascorbic acid	ข้าวเปลือก	HB	50 µM	DPV	Vitamin C tablets, guava juice and tea	[42]
Benzimidazole	PPy	ไม่ระบุ	7.0x10 ⁻⁷ M	DPV	turkey and chicken	[43]
Caffeine	ข้าวเปลือก	6H	9.23 mg/L	SWASV	pharmaceutical drinking water	[15]
Cholesterol	Cholesterol oxidase	HB	0.09 x10 ⁻³ M	AMP	blood	[44]
L-cystein	CuHCF	ไม่ระบุ	0.13 µM	AMP	human urine	[25]
DNA mismatch	PVF ⁺	ไม่ระบุ	9.23 µg/mL	DPV	model solution	[32]
DNA mismatch	Synthetic DNA	6H	0.5 mg/L	CNP	breast cancer gene	[45]
DNA mismatch	Ex-AP	ไม่ระบุ	ppm level	DPV	model solution	[46]
Dangue virus type 1	18-mer ss-DNA	4B	0.92 nM	DPV	model solution	[47]
Desipramine	ข้าวเปลือก	HB	0.8 nM	DPV	plasma and human urine	[48]
Efavirenz	ds-fish sperm DNA	ไม่ระบุ	0.599 ppm	AdsDPV	tablet dosage forms	[49]
Factor V leinden mutation	Gold nanoparticles	ไม่ระบุ	0.78 fmol	DPV	human cytomegalovirus	[50]
Flavonoids	ข้าวเปลือก	ไม่ระบุ	40 µM	DPV	model solution	[51]
Folic acid	TAT	2B	9.23 mg/L	DPCSV	blood serum	[13]
Glucose	GOD/PVP	2B	0.5 mM	AMP	human urine	[24]
Glucose	OPPyNF/CoPcTs	2B	0.1 mM	DPV	serum	[52]
Glutamate	Chitosan	2B	0.008 mM	POT(FIA)	foodstuffs	[53]
Guanine	ODN20 DNA+ MO _{Fe3O4}	ไม่ระบุ	45.8 nM	DPV	model solution	[30]
Hepatitis B virus DNA	Synthetic ss-DNA	HB	457 fM	DPV	human genome	[54]

ตารางที่ 2 (ต่อ) สารอินทรีย์และชีวโมเลกุลในอาหารและยาที่วิเคราะห์โดยใช้วิธีทดสอบในวิธีทางเคมีไฟฟ้า

สารที่วิเคราะห์	ข้อได้เปรียบ/ข้อดัดแปลง	เกณฑ์ทดสอบ	ขีดจำกัดต่ำสุดของภาวตรวจวัด	วิธีวิเคราะห์	ตัวอย่าง	เอกสารอ้างอิง
Hepatitis B virus DNA	Synthetic oligonucleotides	ไม่ระบุ	74.8 fM	DPV	patient sera	[55]
L-histidine	CIPs	2B	1.98 ng/mL	DPASV	blood serum and pharmaceuticals	[33]
Human IgG	Gold layer	ไม่ระบุ	36 pg/mL	AC	model solution	[28]
Human interleukin-2 DNA	chIL-2	H	69 pM	ADPV	bacterial cells	[56]
Human interleukin-2 DNA	chIL-2	H	0.58 ng/ μ L	DPV	blood	[57]
Insulin	MWCNTs	2B	0.0186 nM	DPV	blood serum and pharmaceutical	[58]
Interleukin-2	chIL-2	H	10.31 pg/ μ L	ADPV	model solution	[59]
Leuprolide	ds-fish sperm DNA	ไม่ระบุ	0.0014 ppm	AdSDPV	injection dosage form	[60]
Methyl jasmonate	PTA/GO	HB	2.0×10^{-7} M	DPV	wheat spikelet	[61]
Methyl jasmonate	PTA/NR-MMT	HB	2.0×10^{-7} M	DPV	spikelet of rice	[62]
Nicotine	ข้อได้เปรียบ	ไม่ระบุ	2.0 μ M	SWV	commercial cigarettes	[16]
Nitroform®	PVC/DOP	No.2	mg/L level	POT(titr.)	model solution	[9]
Perchlorate	PVC/POT	HB	100 nM	LSV	tab water	[63]
Riboflavin	ds-fish sperm DNA	ไม่ระบุ	0.076 ng/mL	AdSDPV	multivitamin tablet + urine	[64]
Salicylic acid	ข้อได้เปรียบ	ไม่ระบุ	1.7 mg/mL	SWV	willow barks and branches	[65]
Sulfamethoxazole	PPy	HB	3.59×10^{-4} mM	DPV	tablet and syrup	[66]
Sulfide	Quercetin (QH ₂)	ไม่ระบุ	0.3 μ M	AMP	waste water	[67]
Sulphide	Hematoxylin (HMT)	ไม่ระบุ	0.4 μ M	AMP	waste water	[68]
Sudan II	ds-fish sperm DNA	ไม่ระบุ	0.4 μ g/mL	AdSDPV	model solution	[69]
Tributone	ข้อได้เปรียบ	2B	20 ng/mL	SWV	tablets	[7]
Uric acid	ข้อได้เปรียบ	ไม่ระบุ	1.5 nM	DPV	blood serum	[70]

เอกสารอ้างอิง

- [1] McCreery, R. L. "Carbon electrodes: Structural effects on electron transfer kinetics" in **Electroanalytical Chemistry: A Series of Advances**, Volume 17, 1991, edited by A. J. Bard. Marcel Dekker, Inc., New York.
- [2] Li, C., Thostenson, E. T., Chou, T. 2008. "Sensors and actuators based on carbon nanotubes and their composites: A review", **Compos. Sci. Technol.** 68 :1227-1249.
- [3] Ritter, S. 2001. "Pencils & pencil lead". **C&EN.** 15 : 35.
- [4] Encke, F. L. 1970. "The chemistry and manufacturing of the lead pencil". **J. Chem. Educ.** 47 : 575-576.
- [5] Tavares, P. H. C. P. and Barbeira, P. J. S. 2008. "Influence of pencil lead hardness on voltammetric response of graphite reinforcement carbon electrodes". **J. Appl. Electrochem.** 38 : 827-832.
- [6] Majidi, M. R., Asadpour-Zeynali, K. and Hafezi, B. 2009. "Reaction and nucleation mechanism of copper electrodeposition on disposable pencil graphite electrode". **Electrochim. Acta.** 54 : 1119-1126.
- [7] Gao, W., Song, J. and Wu, N. 2005. "Voltammetric behavior and square-wave voltammetric determination of trepibutone at a pencil graphite electrode". **J. Electroanal. Chem.** 576 : 1-7.
- [8] Ozsoz, M., Erdem, A., Kerman, K., Ozkan, D., Tugrul, B., Topcuoglu, N., Ekren, H. and Taylan, M. 2003. "Electrochemical genosensor based on colloidal gold nanoparticles for the detection of factor V Leiden mutation using disposable pencil graphite electrodes". **Anal. Chem.** 75 : 2181-2187.
- [9] Selig, W. S. 1984. "Potentiometric titrations using pencil and graphite sensors". **J. Chem. Educ.** 61 : 80-82.
- [10] Bendikov, T. A. and Harman, T. C. L. 2005. "A sensitive nitrate ion-selective electrode from a pencil lead". **J. Chem. Educ.** 82 : 339-441.
- [11] Ozcan, L. and Sahin, Y. 2007. "Determination of paracetamol based on electropolymerized-molecularly imprinted polypyrrole modified pencil graphite electrode". **Sens. Actuators B.** 127 : 362-369.
- [12] Ozcan, L., Sahin, M. and Sahin, Y. 2008. "Electrochemical preparation of molecularly imprinted polypyrrole-modified pencil graphite electrode for determination of ascorbic acid". **Sensors.** 8, 5792-5805.
- [13] Prasad, B. B., Madhuri, R., Tiwari, M. P. and Sharma, P. S. 2010. "Electrochemical sensor for foric acid based on a hyperbranched molecularly imprinted polymer-immobilized sol-gel-modified pencil graphite electrode". **Sens. Actuators, B.** 146, 321-330.
- [14] Demetriades, D., Economou, A. and Voulgaropoulos, A. 2004. "A study of pencil-lead bismuth-film electrodes for the determination of trace metals by anodic stripping voltammetry". **Anal. Chim. Acta.** 519 : 167-172.
- [15] Ly, S. Y., Jung, Y. S., Kim, M. H., Han, I. K., Jung, W. W. and Kim, H. S. 2004. "Determination of caffeine using a simple graphite pencil electrode with square-wave anodic stripping voltammetry". **Microchim. Acta.** 146 : 207-203.
- [16] Levent, A., Yardim, Y. and Senturk, Z. 2009. "Voltammetric behavior of nicotine at pencil graphite electrode and its enhancement determination in the presence of anionic surfactant". **Electrochim. Acta.** 55 : 190-195.
- [17] Rad, A. S. 2011. "Vitamin C determination in human plasma using an electro-activated pencil graphite electrode". **Arab. J. Sci. Eng.** 36 : 21-28.

- [18] Ozcan, L. and Sahin, Y. 2011. "A novel approach for the determination of paracetamol based on the reduction of N-acetyl-p-benzoquinoneimine formed on the electrochemically treated pencil graphite electrode". **Anal. Chim. Acta.** 685 : 9–14.
- [19] King, D., Friend, J. and Kariuki, J. 2010. "Measuring vitamin C content of commercial orange juice using a pencil lead electrode". **J. Chem. Educ.** 87: 507–509.
- [20] Goldcamp, M. J., Conklin, A., Nelson, K., Marchetti, J., Brashear, R. and Epure, E. 2010. "Inexpensive and disposable pH electrodes". **J. Chem. Educ.** 87 : 1262–1264.
- [21] Buratti, S., Scamicchio, M., Giovanelli, G. and Mannino, S. 2008. "A low-cost and low-tech electrochemical flow system for the evaluation of total phenolic content and antioxidant power of tea in fusions". **Talanta.** 75 : 312-316.
- [22] Goldcamp, M. J., Underwood, M. N., Cloud, J. L. and Harshman, S. 2008. "An environmentally friendly, cost-effective of lead in environmental samples using anodic stripping voltammetry". **J. Chem. Educ.** 85 : 976–979.
- [23] Rehacek, V., Hotovy, I., Vojs, M. and Mika, F. 2008. "Bismuth film electrodes for heavy metals determination". **Microsyst. Technol.** 14 : 491–498.
- [24] Zahir, Md. H. and Ghani, S. Ab. 1997. "Fabrication of directly polymerized 4-vinylpyridine on to a pencil 2B graphite past electrode for glucose monitoring". **Anal. Chim. Acta.** 354 : 351–358.
- [25] Majidi, M. R., Asadpour-Zeynali, K. and Hafezi, B. 2010. "Sensing L-cysteine in urine using a pencil graphite electrode modified with a copper hexacyanoferrate nanostructure". **Microchim. Acta.** 169 : 283–288.
- [26] Ly, S. Y., Yoo, Hai-Soo., Kim, N. J., Lee, J. H., Woo. S. S., Kwon., M. G. and Lee, H. S. 2011. "Diagnostic assay of trace lead in an ex vivo tissue using a combination electrode". **Environ. Toxicol. Pharmacol.** 31 : 51–56.
- [27] Bond, A. M., Mahon, P. J., Schiewe, J. and Vicente-Beckett, V. 1997. "An inexpensive and renewable pencil electrode for use in field –based stripping voltammetry". **Anal. Chim. Acta.** 345 : 67–74.
- [28] Zhang, Y., Wang, H., Nie, J., Zhang, Y., Shen, G. and Yu, R. 2009. "Individually addressable microelectrode arrays fabricated with gold-coated pencil graphite particles for multiplexed and high sensitive impedance immunoassays". **Biosens. Bioelectron.** 25: 34–40.
- [29] Rezaei, M., Tabaian, S. H. and Haghshenas. D. F. 2011. "Nucleation and growth of Pd nanoparticles during electrocrystallization on pencil graphite". **Electrochim. Acta.** 59 : 360-366.
- [30] Mathur, S., Erdem, A., Cavelius, C., Barth, S. and Altmayer, J. 2009. "Amplified electrochemical DNA-sensing of nanostructured metal oxide films deposited on disposable graphite electrodes functionalized by chemical vapor deposition". **Sens. Actuators B.** 136 : 432–437
- [31] Dogan-Topal, B. and Ozkan, S. A. 2011. "Electrochemical determination of anticancer drug fulvestrant at dsDNA modified pencil graphite electrode". **Electrochim. Acta.** 56 : 4433–4438.
- [32] Kuralay, F., Erdem, A., Abaci, S., Ozyoruk, H. and Yildiz, A. 2009. "Poly(vinylferrocenium) coated disposable pencil electrode for DNA hybridization". **Electrochem. Commun.** 11 : 1242–1246.

- [33] Prasad, B. B., Kumar, D., Madhuri, R. and Tiwari, M. P. 2011. "Metal ion mediated imprinting for electrochemical enantioselective sensing of L-histidine at trace level". **Biosens. Bioelectron.** 28 : 117–126.
- [34] Vural, T., Kuralay, F., Bayram, C., Abaci, S. and Denkbaz, E. B. 2010. "Preparation and physical/electrochemical characterization of carbon nanotube-chitosan modified pencil graphite electrode". **Appl. Surf. Sci.** 257 : 622–627.
- [35] Kuralay, F., Vural, T., Bayram, C., Denkbaz, E.B. Abaci, S. 2011. "Carbon nanotube – chitosan modified disposable pencil graphite electrode for vitamin B₁₂ analysis". **Colloids and Surf. B: Biointerfaces.** 87: 18–22.
- [36] Erdem, A., Papakonstantinou, P. and Murphy, H. 2006. "Direct DNA hybridization at disposable graphite electrode modified with carbon nanotubes". **Anal. Chem.** 78 : 6656–6659.
- [37] Ling, J. L. W., Khan, A., Saad, B. and Ghani, S. A. 2012. "Electro polymerized 4-vinyl pyridine on 2B pencil graphite as ionophore for cadmium (II)". **Talanta.** 88: 477-483.
- [38] Ang, J. Q. and Li, S. F. 2012. "Novel sensor for simultaneous determination of K⁺ and Na⁺ using Prussian blue pencil graphite electrode". **Sens. Actuators B.** 173 : 914-918.
- [39] Yardim, Y., Keskin, E., Levent, A., Ozsoz, M., and Senturk, Z. 2010. "Voltammetric studies on the potent carcinogen 7,12-dimethylbenz[a]anthracene : Adsorptive stripping voltammetric determination in bulk aqueous forms and human urine sample and detection of DNA interaction on pencil graphite electrode". **Talanta.** 80 : 1347–1355.
- [40] Mirmomtaz, E., Ensafi, A. A. and Soleimani-Zad, S. 2009. "Determination of amiloride using a ds-DNA modified pencil graphite electrode based on guanine and adenine signals". **Electrochim. Acta.** 54 : 1141-1146.
- [41] Jayant, I. G. and Sharanappa, T. N. 2012. "Electrochemical behavior of 4-aminophenazone drug at a graphite pencil electrode and its application in real samples". **Ind. Eng. Chem. Res.** 51 : 15936-15941.
- [42] Intarakamhang, S., Leson, C., Schuhmann, W. and Schulte, A. 2011. "A novel automated electrochemical ascorbic acid assay in the 24-well microtiter plate format". **Anal. Chim. Acta.** 687 : 1-6.
- [43] Nezhadali, A., Mehri, L. and Shadmehri, R. 2012. "Determination of benzimidazole in biological model samples using electropolymerized-molecularly imprinted polypyrrole modified pencil graphite sensor". **Sens. Actuators B.** 171–172, 1125-1131.
- [44] Chauhan, N., Narang, J. and Pundir, C. S. 2010. "Amperometric determination of serum cholesterol with pencil graphite rod". **Am. J. Anal. Chem.** 83 : 41-46.
- [45] Wang, J. and Kawde, A. 2001. "Pencil-based renewable biosensor for label-free electrochemical detection of DNA hybridization". **Anal. Chim. Acta.** 431: 219–224.
- [46] Kara, P., Erdem, A., Girousi, S. and Ozsoz, M. 2005. "Electrochemical detection of enzyme labeled DNA based on disposable pencil graphite electrode". **J. Pharm. Biomed. Anal.** 38 :191–195.
- [47] Souza, E., Nascimento, G., Santana, N., Ferreira, D., Lima, M., Natividade, E., Martins, D. and Lima-Filho, J. 2011. "Label-free electrochemical detection of the

- specific oligonucleotide sequence of dengue virus type 1 on pencil graphite electrodes". **Sensors**. 11 : 5616–5629.
- [48] Saraji, M., Farajmand, B., Ensafi, A. A, Allafchi an. and Zare, Z. M. 2010. "Combined hollow fiber-based liquid-liquid-liquid microextraction and in-situ differential pulse voltammetry to improve selectivity, and interference elimination in electrochemical analysis". **Talanta**. 82 : 1588-1593.
- [49] Dogan –Topal, B., Uslu, B. and Ozkan, S. A. 2009. "Voltammetric studies on the HIV-1 inhibitory drug efavirenz; the interaction between ds DNA and drug using electrochemical DNA biosensor and adsorptive stripping voltammetric determination on disposable pencil graphite electrode". **Biosens. Bioelectron**. 24 : 2358–2364.
- [50] Ozsoz, M., Erdem, A., Ozkan, D., Kerman, K. and Pinnavaia, T.J. 2003. "Clay/Sol- gel – modified electrodes for the selective electrochemical monitoring of 2,4-dichlorophenol". **Langmuir**. 19 : 4728–4732.
- [51] Vestergaard, M., Kerman, K. and Tamiya, E. 2005. "An electrochemical approach for detecting copper- chelating properties of flavonoids using disposable pencil graphite electrodes ; Possible implications in copper- mediated illnesses". **Anal. Chim. Acta**. 538 : 273-281.
- [52] Ozcan, L., Sahin, Y. and Turk, H. 2008. "Non-enzymatic glucose biosensor based on overoxidized polypyrrole nanofiber electrode modified with cobalt(II) phthalocyanine tetrasulfonate". **Biosens Bioelectron**. 24 : 512–517.
- [53] Isa, I. M. and Ghani. S. A. 2009. "A non-plasticized chitosan based solid state electrode for flow injection analysis of glutamate in food samples". **Food Chem**. 112 : 756–759.
- [54] Ariksoysal, D. O., Karadeniz, H., Erdem, A., Sengonul, A., Sayiner, A. A. and Ozsoz, M. 2005. "Lable-electrochemical hybridization genosensor for detection of hepatitis B virus genotype on the development of lamivudine resistance". **Anal. Chem**. 77 : 4908–4917.
- [55] Erdem, A., Ariksoysal, D. O., Karadeniz, H., Kara, P., Sengonul, A., Sayiner, A.A. and Ozsoz, M. 2005. "Electrochemical genomagnetic assay for the detection of hepatitis B virus DNA in polymerase chain reaction amplicons by using disposable sensor technology". **Electrochem. Commun**. 7 : 815–820.
- [56] Pournaghi-Azar, M. H., Alipour, E., Zununi, S., Froohandeh, H. and Hejazi, M.S. 2008. "Direct and rapid electrochemical biosensing of the human interleukin-2 DNA in unpurified polymerase chain reaction (PRC)-amplified real samples". **Biosens. Bioelectron**. 24 : 524–530.
- [57] Alipour, E., Pournaghi-Azar, M. H., Parvizi, M., Golabi, S. M. and Hejazi, M. S. 2011. "Electrochemical detection and discrimination of single copy gene target DNA in non- amplified genomic DNA". **Electrochim. Acta**. 56 : 1925–1931.
- [58] Prasad, B. B., Madhuri, R., Tiwari, M. P. and Sharma, P. S. 2010. "Imprinting molecular recognition sites on multiwalled carbon nanotubes surface for electrochemical detection of insulin in real samples". **Electrochim. Acta**. 55 : 9146–9156.
- [59] Hejazi, M. S., Pournaghi-Azar, M, H., Alipour, E. and Karimi, F. 2008. "Construction, electrochemically biosensing and discrimination of recombinant plasmid (pETHIL-2) on the basis of interleukine-2 DNA insert". **Biosens. Bioelectron**. 23 : 1588-1594.

- [60] Dogan-Topal, B. and Ozkan, S. A. 2011. "A novel sensitive electrochemical DNA biosensor for assaying of anticancer drug leuprolide and its adsorptive stripping voltammetric determination". **Talanta**. 83 : 780-788.
- [61] Gan, T., Hu, C., Chen, Z. and Hu, S. 2010. "Fabrication and application of a novel plant hormone sensor for the determination of methyl jasmonate based on self-assembling of phosphotungstic acid-graphene oxide nanohybrid on graphite electrode". **Sens. Actuators B**. 151 : 8-14.
- [62] Gan, T., Hu, C., Chen, Z. and Hu, S. 2011. "Novel electrocatalytic system for the oxidation of methyl jasmonate based on layer-by-layer assembling of montmorillonite and phosphotungstic acid nanohybrid on graphite electrode". **Electrochim. Acta**. 56 : 4512-4517.
- [63] Izadyar, A., Kim, Y., Ward, M. M. and Amemiya, S. 2012. "Double-polymer-modified pencil lead for stripping voltammetry of perchlorate in drinking water". **J. Chem. Educ.** 89 : 1323-1326.
- [64] Ensafi, A. A., Heydari-Bafrooei, E. and Amini, M. 2012. "DNA-functionalized biosensor for riboflavin based electrochemical interaction on pretreated pencil graphite electrode". **Biosens. Bioelectron.** 31 : 376-381.
- [65] Petrek, J., Havel, L., Petrlova, J., Adam, V., Potesil, D., Babula, P. and Kizek, R. 2007. "Analysis of salicylic acid in Willow barks and branches by an electrochemical method". **Russ. J. Plant Physiol.** 54 : 533-558.
- [66] Ozkorucuklu, S. P., Sahin, Y. and Alsancak, G. 2008. "Voltammetric behavior of sulfamethoxazole on electropolymerized-molecularly imprinted overoxidized polypyrrole". **Sensors**. 8 : 8463-8478.
- [67] Dilgin, Y., Kizilkaya, B., Ertek., Isik. and Dilgin, D.G. 2012. "Electrocatalytic oxidation of sulphide using a pencil graphite electrode modified with hematoxylin". **Sens. Actuators B**. 171-172 : 223-229 . [68] Dilgin, Y., Kizilkaya, B., Ertek, B., Eren, N. and Dilgin, D.G. 2012. "Amperometric determination of sulfide based on its electrocatalytic at a pencil graphite electrode modified with quercetin". **Talanta**. 89 : 490-495.
- [69] Ensafi, A. A., Rezaei, B., Amini, M. and Heydari-Bafrooei, E. 2012. "A novel sensitive DNA-biosensor for detection of a carcinogen, Sudan II, using electrochemically treated pencil graphite electrode by voltammetric methods". **Talanta**. 88 : 244-251.
- [70] Ozcan, A. and Sahin, Y. 2010. "Preparation of selective and sensitive electrochemically treated pencil graphite electrodes for the determination of uric acid in urine and blood serum". **Biosens. Bioelectron.** 25 : 2497-2502.