

การวิเคราะห์ซัลไฟต์ในน้ำผลไม้ด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมทรี โดยใช้ขั้วไฟฟ้ากราฟีนชนิดพิมพ์สกรีนที่ไม่ผ่านการดัดแปลง

Differential Pulse Voltammetric Determination of Sulfite in Fruit Juice Samples Using an Unmodified Screen-Printed Graphene Electrode

กนกพร พวงคำ, สุพิชชา ผาสุก, เพชรลดา สัญชยานุกุล และ ศศิธร มั่นเจริญ*

Kanokphon Phuangkum, Suphicha Phasuk, Phetlada Sanchayanukun and Sasithorn Muncharoen*

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา ประเทศไทย

Department of Chemistry, Faculty of Science, Burapha University, Thailand

Received : 21 November 2025, Received in revised form : 24 January 2025, Accepted : 30 January 2026

Available online : 12 February 2026

บทคัดย่อ

วัตถุประสงค์และที่มา : ปัจจุบันผู้บริโภคมีแนวโน้มที่จะให้ความสำคัญกับการดูแลสุขภาพเพิ่มมากขึ้น จึงส่งผลให้ความนิยมในการบริโภคน้ำผลไม้เพิ่มมากขึ้นด้วยเช่นกัน ทั้งนี้เนื่องจากน้ำผลไม้จัดเป็นแหล่งของวิตามินและแร่ธาตุที่มีประโยชน์ อย่างไรก็ตามน้ำผลไม้บรรจุกล่องมักมีการเติมวัตถุเจือปนอาหาร เช่น ซัลไฟต์ ซึ่งทำหน้าที่เป็นสารกันเสียและช่วยยืดอายุผลิตภัณฑ์ แต่หากบริโภคในปริมาณมากอาจเป็นอันตรายต่อสุขภาพได้ ดังนั้นจึงจำเป็นต้องมีวิธีการตรวจวิเคราะห์ซัลไฟต์ที่รวดเร็ว แม่นยำสูง และมีต้นทุนเหมาะสม ซึ่งมีความสำคัญอย่างยิ่งต่อการประกันคุณภาพ และความปลอดภัยของผลิตภัณฑ์อาหาร ด้วยเหตุนี้เทคนิควิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า โดยเฉพาะเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมทรี (DPV) ร่วมกับการใช้ขั้วไฟฟ้าชนิดพิมพ์สกรีน (Screen-Printed Electrode: SPE) จึงได้รับความสนใจอย่างกว้างขวาง เนื่องจากมีสภาพไวในการวิเคราะห์สูง ต้นทุนการวิเคราะห์ต่ำ ใช้สารตัวอย่างในการวิเคราะห์น้อย และเหมาะสำหรับการประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์ภาคสนาม โดยในงานวิจัยนี้เลือกใช้ขั้วไฟฟ้ากราฟีนชนิดพิมพ์สกรีนที่ไม่ผ่านการดัดแปลง ซึ่งมีสมบัติเด่นด้านการนำไฟฟ้า ความเสถียรทางเคมีและความแข็งแรงสูง ทั้งนี้วัตถุประสงค์ในการวิจัยนี้เพื่อพัฒนา และประยุกต์ใช้ขั้วไฟฟ้ากราฟีนชนิดพิมพ์สกรีนที่ไม่ผ่านการดัดแปลงร่วมกับเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมทรีในการวิเคราะห์ซัลไฟต์ในน้ำผลไม้บรรจุกล่อง อีกทั้งประเมินประสิทธิภาพของวิธีการที่พัฒนาขึ้นในด้านสภาพไวในการวิเคราะห์ ความแม่นยำ ความเที่ยงตรง และความเหมาะสมต่อการตรวจวิเคราะห์ในภาคสนาม

วิธีดำเนินงานวิจัย : การวิเคราะห์ซัลไฟต์ด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมทรี (DPV) ภายใต้สภาวะที่เหมาะสม โดยการเตรียมสารละลายมาตรฐานซัลไฟต์ในช่วงความเข้มข้น 25 – 500 ไมโครโมลาร์ ตัวอย่างปริมาตร 80 ไมโครลิตร โดยกำหนดช่วงศักย์ไฟฟ้าที่ 0.00 – 1.50 โวลต์ สเตปโพลเทนเชียล (step potential) 20 มิลลิโวลต์ มอดูเลชันแอมพลิจูด (modulation amplitude) 80 มิลลิโวลต์ มอดูเลชันไทม์ (interval time) 50 มิลลิวินาที และอินเทอร์วัลไทม์ (interval time) 200 มิลลิวินาที สำหรับการศึกษาพฤติกรรมทางไฟฟ้าเคมีของขั้วไฟฟ้าด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี สำหรับการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์ ด้วยการศึกษาคurve ของพีเอชของสารละลายบัฟเฟอร์ และศึกษาพารามิเตอร์ของเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมทรี ได้แก่ สเตปโพลเทนเชียล (step potential) มอดูเลชันแอมพลิจูด (modulation amplitude)

มอดูเลชันไทม์ (interval time) และอินเทอร์วัลไทม์ (interval time) โดยพิจารณากระแสไฟฟ้า และลักษณะสัญญาณที่เหมาะสมที่สุด นอกจากนี้ได้ศึกษาคุณลักษณะทางารวิเคราะห์ โดยศึกษาช่วงความเป็นเส้นตรง (linearity) ค่าขีดจำกัดต่ำสุดในการตรวจวัด (Limit of Detection: LOD) และขีดจำกัดในการวิเคราะห์ปริมาณ (Limit of Quantitation: LOQ) ศึกษาความเที่ยงในการวิเคราะห์จากความสามารถในการทำซ้ำ (Repeatability) และความสามารถในการทวนซ้ำ (Reproducibility) โดยแสดงในรูปของค่าร้อยละส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (%RSD) สำหรับการศึกษาสารรบกวน อาทิ กรดแอสคอร์บิก กรดซิตริก ไปแตสเซียมซอร์เบต และซูโครส เป็นต้น ทำโดยเลือกสารที่อาจพบในน้ำผลไม้ สำหรับการประยุกต์ใช้ในตัวอย่างจริง ได้นำตัวอย่างน้ำผลไม้ทั้งหมด 9 ชนิด ได้แก่ น้ำมะพร้าว น้ำแอปเปิล น้ำผักผลไม้รวม น้ำส้ม น้ำลิ้นจี่ น้ำลำไย น้ำฝรั่ง น้ำสตอร์เบอรี่ และน้ำใบเตย จากซูเปอร์มาร์เก็ต โดยตัวอย่างแต่ละชนิดจะถูกนำมาวิเคราะห์ด้วยขั้วไฟฟ้ากราฟีน ชนิดพิมพ์สกรีนภายใต้สภาวะที่เหมาะสม

ผลการวิจัย : ขั้วไฟฟ้ากราฟีนชนิดพิมพ์สกรีน (SPGE) ให้กระแสไฟฟ้าสูงกว่าขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน (SPCE) อย่างชัดเจน แสดงถึงสมบัติการนำไฟฟ้าที่ดีกว่าซึ่งสอดคล้องกับรายงานก่อนหน้านี้ที่เกี่ยวข้องกับวัสดุกราฟีน นอกจากนี้ผลดังกล่าวยังสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคอิมพีแดนซ์สเปกโทรสโกปี (Electrochemical Impedance Spectroscopy: EIS) ที่พบว่าขั้วไฟฟ้ากราฟีนมีค่าความต้านทานการถ่ายเทประจุ (charge transfer resistance) ต่ำกว่า นอกจากนี้ได้ทำการศึกษาผลของค่าพีเอช (pH) ที่มีต่อลักษณะสัญญาณที่ตรวจวัดได้ของซัลไฟต์ พบว่าค่ากระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้นเมื่อพีเอชอยู่ในช่วง 2.0 – 3.5 และลดลงเมื่อค่าพีเอชมากกว่า 5.5 ดังนั้นจึงเลือกพีเอชที่ 3.5 เป็นสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์ต่อไป สำหรับพารามิเตอร์ของเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลเทอเมทรี (Differential Pulse Voltammetry: DPV) พบว่าพิกที่มีความสมมาตรและเสถียรที่สุดได้ภายใต้สภาวะการทดลอง คือ สเตปโพลาร์ 20 มิลลิโวลต์ มอดูเลชันแอมพลิจูด 80 มิลลิโวลต์ มอดูเลชันไทม์ 50 มิลลิวินาที และอินเทอร์วัลไทม์ 200 มิลลิวินาที ซึ่งจัดเป็นสภาวะที่เหมาะสมที่สุด และภายใต้สภาวะนี้ การวิเคราะห์ซัลไฟต์ให้ความเป็นเส้นตรงในช่วงความเข้มข้น 25 – 500 ไมโครโมลาร์ มีค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (r^2) เท่ากับ 0.9945 ค่าขีดจำกัดการตรวจวัด (LOD) และขีดจำกัดการวิเคราะห์เชิงปริมาณ (LOQ) มีค่าเท่ากับ 12.27 μM และ 40.92 μM ตามลำดับ และสำหรับการศึกษารบกวนพบว่า ซูโครสมีผลรบกวนน้อยที่สุด ในขณะที่กรดแอสคอร์บิกมีผลรบกวนสูงที่สุด ทั้งนี้อาจเป็นเพราะกรดแอสคอร์บิกเป็นสารที่สามารถเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ได้ อย่างไรก็ตามพบว่าผลการรบกวนยังอยู่ในช่วงที่ยอมรับได้ และไม่ส่งผลกระทบต่อผลการวิเคราะห์ของวิธีวิเคราะห์ที่พัฒนาขึ้นนี้ได้ เมื่อนำวิธีนี้ไปประยุกต์ใช้กับน้ำผลไม้บรรจุกล่องจำนวน 9 ชนิด พบว่ามีค่าร้อยละการได้กลับคืนของซัลไฟต์อยู่ในช่วงระหว่างร้อยละ 80 – 120 แสดงให้เห็นว่าวิธีที่พัฒนาขึ้นนี้มีศักยภาพที่จะนำไปใช้ในการวิเคราะห์ซัลไฟต์ในตัวอย่างจริงได้

สรุปผลการวิจัย : งานวิจัยนี้ได้พัฒนาวิธีการวิเคราะห์ซัลไฟต์ในเครื่องดื่มน้ำผลไม้โดยใช้เทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลเทอเมทรีร่วมกับขั้วไฟฟ้ากราฟีนชนิดพิมพ์สกรีนที่ไม่ผ่านการดัดแปลงใดๆ ภายใต้สภาวะที่เหมาะสมของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่พีเอช 3.5 โดยวิธีที่พัฒนาขึ้นแสดงให้เห็นถึงประสิทธิภาพ และความน่าเชื่อถือสูง มีช่วงความเป็นเส้นตรงตั้งแต่ 25 – 500 ไมโครโมลาร์ ($r^2 = 0.9945$) ค่าขีดจำกัดการตรวจวัด และการวิเคราะห์เชิงปริมาณเท่ากับ 12.27 และ 40.92 ไมโครโมลาร์ ตามลำดับ ทั้งยังมีความเที่ยงที่ดีทั้งความสามารถในการทำซ้ำและการทวนซ้ำ โดยมีค่าร้อยละของส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์อยู่ที่ร้อยละ 6.04 และ 5.68 ตามลำดับ การประยุกต์ใช้กับตัวอย่างน้ำผลไม้จริงให้ค่าร้อยละการได้กลับคืน

อยู่ในช่วงร้อยละ 80 – 120 ซึ่งอยู่ในเกณฑ์มาตรฐานแสดงให้เห็นว่าวิธีที่พัฒนาขึ้นนี้มีความถูกต้อง แม่นยำ เสถียร และสามารถนำไปใช้ในการตรวจวิเคราะห์ซัลไฟต์ในผลิตภัณฑ์น้ำผลไม้ได้อย่างรวดเร็วและมีประสิทธิภาพ

คำสำคัญ : ซัลไฟต์; เครื่องดื่มน้ำผลไม้; ขั้วไฟฟ้ากราฟีนชนิดพิมพ์สกรีน; เทคนิคเคมีไฟฟ้า; อุปกรณ์ตรวจวัดแบบพกพา

Abstract

Background and Objectives : In recent years, consumers have become increasingly health-conscious and tend to consume fruit juices more frequently due to their valuable content of essential vitamins and minerals. However, commercially packaged fruit juices often contain food additives such as sulfites, which serve as preservatives to extend shelf life and maintain product quality. However, excessive intake of sulfites can pose potential health risks. Therefore, the development of analytical methods that are rapid, accurate and cost-effective for sulfite determination is essential. Electrochemical techniques, particularly Differential Pulse Voltammetry (DPV) combined with Screen-Printed Electrodes (SPEs) have gained considerable attention due to their high analytical sensitivity, low cost, minimal sample preparation requirements and suitable on-site analysis. In this study, an unmodified Screen-Printed Graphene Electrode (SPGE) was employed owing to its outstanding electrical conductivity, chemical stability and mechanical strength including robust structural properties. The objective of this research was to develop and apply the unmodified SPGE coupled with DPV for the determination of sulfite in commercially available fruit juice samples, as well as to evaluate the analytical performance in terms of sensitivity, accuracy and precision including feasibility of this method for practical field applications in the future.

Methodology : The sulfite analysis was carried out using DPV under optimized conditions. Standard sulfite solutions with concentrations ranging from 25 to 500 μM were prepared, and 80 μL of each solution was used for measurement. The applied potential was set between 0.00 and 1.50 V with a step potential of 20 mV, modulation amplitude of 80 mV, modulation time of 50 ms and interval time of 200 ms. The electrochemical behavior of the electrode was examined by Cyclic voltammetry (CV), while the optimal analytical conditions were determined by studying the effects of buffer pH and various DPV parameters, including step potential, modulation amplitude, modulation time and interval time considering the current response and peak characteristics. Analytical performance was evaluated in terms of linearity, limit of detection (LOD) and limit of quantitation (LOQ). Additionally, the precision of the method was assessed through repeatability and reproducibility tests in terms of relative standard deviation (%RSD). The study of interferences was investigated using compounds commonly present in fruit juices for instant ascorbic acid, citric acid, potassium sorbate and sucrose. For real sample analysis, nine (9) types of fruit juice such as coconut, apple, mixed fruit and vegetable, orange, lychee, longan, guava, strawberry and pandan were purchased from a local supermarket. All samples were analyzed using the unmodified screen-printed graphene electrode under the optimized DPV conditions.

Main Results : The screen-printed graphene electrode (SPGE) exhibited a significantly higher current response compared to the screen-printed carbon electrode (SPCE) indicating superior electrical conductivity as previously reported for graphene-based materials. This observation was consistent with the electrochemical impedance spectroscopy (EIS) results, which showed that the SPGE possessed a lower charge transfer resistance. The effect of pH on the voltametric response behavior of sulfite was also examined. The results revealed that the current increased within the pH range of 2.0 – 3.5 and decreased at pH values above 5.5. Therefore, pH 3.5 was selected as the optimal condition for subsequent measurements. For differential pulse voltametric parameters, the sharpest and most stable peak was obtained under the following conditions of step potential of 20 mV, a modulation amplitude of 80 mV, a modulation time of 50 ms and an interval time of 200 ms. These parameters provided a well-defined peak with minimal background noise, ensuring reliable quantitative analysis. Under the optimized conditions, the developed method demonstrated a linear response for sulfite determination within the concentration range of 25 – 500 μM with a correlation coefficient (r^2) of 0.9945, indicating excellent linearity. The limits of detection (LOD) and quantification (LOQ) were found to be 12.27 μM and 40.92 μM , respectively. Interference studies revealed that sucrose caused the least interference, whereas ascorbic acid produced the most noticeable interference due to its electroactive nature. Nevertheless, the magnitude of this interference remained within an acceptable range and did not compromise the overall analytical performance. Application of the method to nine commercially available fruit juice samples yielded recovery values ranging from 80 – 120%, which fall within the acceptable limits for standard analytical procedures (AOAC standard). These results confirm that the proposed method provides satisfactory accuracy and precision. Overall, the findings indicate that the developed method is suitable for sulfite determination in fruit juice beverages and gives potential for practical implementation in quality control laboratories.

Conclusions : This study successfully developed a method for the rapid and efficient determination of sulfite in fruit juice using DPV coupled with an unmodified screen-printed graphene electrode (SPGE), achieving optimal results at an electrolyte pH of 3.5. The method demonstrated high analytical performance, exhibiting a wide linear range of 25 – 500 μM ($r^2 = 0.9945$), low limits of detection and quantification of 12.27 μM and 40.92 μM , respectively and excellent precision with repeatability and reproducibility values of 6.04% and 5.68%, respectively. Furthermore, the method proved highly reliable when tested with real fruit juice samples, %recovery in the range of 80 – 120%, thereby confirming its accuracy, precision and stability for practical quality control applications.

Keywords : sulfite; fruit juice beverage; screen printed electrode; electrochemical technique; portable device

*Corresponding author. E-mail : muncharoen@buu.ac.th

Introduction

ปัจจุบันประชากรทุกเพศทุกช่วงวัยหันมาให้ความสำคัญกับการดูแลสุขภาพเพิ่มมากขึ้น ทั้งการออกกำลังกาย การเลือกรับประทานอาหาร รวมทั้งการเลือกเครื่องดื่มเพื่อสุขภาพ น้ำผลไม้จัดเป็นหนึ่งในทางเลือกที่ได้รับความนิยม เนื่องจากเป็นแหล่งสำคัญของวิตามินและแร่ธาตุที่มีประโยชน์ต่อร่างกาย อีกทั้งยังมีจำหน่ายอย่างแพร่หลาย ทั้งในรูปแบบน้ำผลไม้ คั้นสดและน้ำผลไม้บรรจุกล่องที่สามารถหาซื้อได้สะดวกในซูเปอร์มาร์เก็ตและห้างสรรพสินค้าทั่วไป อย่างไรก็ตามน้ำผลไม้บรรจุกล่องมักผ่านกระบวนการผลิตที่มีการเติมวัตถุเจือปนในอาหาร (Food additives) ต่าง ๆ ทั้งนี้เพื่อยืดอายุการเก็บรักษา รักษาความสด สี สัน และคุณภาพของผลิตภัณฑ์ โดยวัตถุเจือปนในอาหารที่ใช้มีหลายชนิดขึ้นอยู่กับวัตถุประสงค์ อาทิ โมโนโซเดียมกลูตาเมต (Monosodium glutamate) ใส่เพื่อช่วยเพิ่มรสชาติอาหารให้มีความกลมกล่อมเพิ่มขึ้น โซเดียมเบนโซเอต (Sodium benzoate) ใส่เพื่อช่วยป้องกันการเจริญเติบโตของแบคทีเรียและเชื้อรา โพแทสเซียมซอร์เบต (Potassium sorbate) ใส่เพื่อช่วยยับยั้งการเจริญเติบโตของยีสต์และแบคทีเรีย หรือซัลไฟต์ (Sulfite) ใส่เพื่อเป็นสารกันเสียและช่วยป้องกันการเจริญของจุลินทรีย์ ซึ่งทำให้ยืดอายุของผลิตภัณฑ์อาหารได้ เป็นต้น (Gutema *et al.*, 2025; Lee *et al.*, 2024; Mercy Magomya *et al.*, 2020; Shaha *et al.*, 2024; Zhang *et al.*, 2024)

ซัลไฟต์ (SO_3^{2-}) เป็นวัตถุเจือปนอาหารที่ถูกนำมาใช้กันอย่างแพร่หลายทั้งในอาหารและเครื่องดื่ม เนื่องจากมีคุณสมบัติสำคัญในการยับยั้งการเจริญของจุลินทรีย์ ป้องกันการเปลี่ยนสีของผลิตภัณฑ์ และชะลอการเสื่อมสภาพหรือการเน่าเสียที่เกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation) ของอาหารและเครื่องดื่ม อย่างไรก็ตามหากผู้บริโภคได้รับซัลไฟต์ในปริมาณที่มากเกินไปหรือมีการสะสมในร่างกายอาจก่อให้เกิดผลกระทบต่อสุขภาพ โดยมีรายงานอาการไม่พึงประสงค์ เช่น หายใจติดขัด ปวดท้อง ท้องร่วง เวียนศีรษะ อาเจียน ไปจนถึงหมดสติ โดยเฉพาะในผู้ที่มีภาวะแพ้หรือผู้ป่วยโรคหอบหืด ซึ่งในกรณีรุนแรงอาจนำไปสู่การเสียชีวิตได้ (Candido da Silva *et al.*, 2024; Martins *et al.*, 2011) ด้วยเหตุนี้คณะกรรมการอาหารและยา (Codex Alimentarius Commission: CAC) ซึ่งเป็นคณะกรรมการภายใต้การกำกับร่วมขององค์การอาหารและเกษตรแห่งสหประชาชาติ (FAO) และองค์การอนามัยโลก (World Health Organization: WHO) จึงได้กำหนดปริมาณการบริโภคที่ยอมรับได้ต่อวันของซัลไฟต์ (แสดงเป็นซัลเฟอร์ไดออกไซด์) ไว้ที่ 0.7 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัมของน้ำหนักตัวต่อวัน (Codex Alimentarius, 2019; Joint, 2009) ขณะที่ในประเทศไทยสำนักงานคณะกรรมการอาหารและยา (อย.) ได้ออกประกาศกระทรวงสาธารณสุข ฉบับที่ 214 (พ.ศ. 2543) กำหนดให้ปริมาณซัลเฟอร์ไดออกไซด์ในเครื่องดื่มที่บรรจุในภาชนะปิดสนิทต้องไม่เกิน 70 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม (Ministry of Public Health, & Food and Drug Administration, 2000)

จากเหตุผลดังกล่าว นักวิทยาศาสตร์ได้ให้ความสนใจในการพัฒนาเทคนิคการวิเคราะห์ซัลไฟต์ในอาหาร โดยเฉพาะในกลุ่มเครื่องดื่มเพิ่มมากขึ้น เทคนิคที่นิยมใช้ในปัจจุบัน ได้แก่ เทคนิคโครมาโทกราฟีแบบกีดกันไอออน (Ion Exclusion Chromatography: IEC) (Kim, 1990) เทคนิคไอออนโครมาโทกราฟี (Ion Chromatography) (Kim & Kim, 2006; Koch *et al.*, 2010) และเทคนิคสเปกโทรสโกปีอินฟราเรดฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มแบบสะท้อนกระจาย (Diffuse Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy: DRS-FTIR) (Verma & Deb, 2007) แม้ว่าจะเป็นเทคนิคที่ให้ผลการวิเคราะห์ที่มีความถูกต้อง และมีสภาพไวสูง (High sensitivity) แต่ยังคงมีข้อจำกัดหลายประการ เช่น ขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างที่ซับซ้อน ใช้เวลานาน เครื่องมือมีราคาสูงและมีขนาดใหญ่ รวมถึงต้องอาศัยผู้เชี่ยวชาญในการปฏิบัติงาน และด้วยข้อจำกัดดังกล่าว

จึงได้มีการนำเทคนิคทางเคมีไฟฟ้ามาประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์ซัลไฟต์ เนื่องจากเป็นเทคนิคที่มีความถูกต้องแม่นยำ ใช้ปริมาณสารตัวอย่างน้อย มีต้นทุนต่ำกว่า และสามารถพัฒนาให้อุปกรณ์มีขนาดเล็กเหมาะสมต่อการใช้งานภาคสนาม (On-site analysis) ได้ หนึ่งในอุปกรณ์ที่ได้รับความนิยมอย่างแพร่หลายคือ ขั้วไฟฟ้าชนิดพิมพ์สกรีน (Screen-Printed Electrode: SPE) ซึ่งรวมขั้วไฟฟ้าทำงาน (Working electrode) ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode) และขั้วไฟฟ้าช่วย (Auxiliary electrode) ไว้บนแผ่นรองรับเดียวกัน ทำให้ขั้วไฟฟ้ามีขนาดเล็กกะทัดรัด พกพาสะดวก และผลิตได้ง่าย และในช่วงทศวรรษที่ผ่านมาขั้วไฟฟ้าชนิดพิมพ์สกรีนได้รับการพัฒนาให้มีสมรรถนะสูงขึ้นโดยการปรับปรุงพื้นผิวด้วยวัสดุนาโนชนิดต่าง ๆ เช่น อนุภาคทองคำนาโน (AuNPs-SPEs) และอนุภาคเงินนาโน (AgNPs-SPEs) สำหรับการวิเคราะห์ซัลไฟต์ในเครื่องดื่ม (Molinero-Abad *et al.*, 2013) อนุภาคคาร์บอนนาโนทิวบ์สำหรับการวิเคราะห์ไนโตรเจน (Lozer *et al.*, 2022) และอนุภาคซีเรียมออกไซด์สำหรับการวิเคราะห์ไนเตรต (Mohammadzadeh Jahani *et al.*, 2024) เป็นต้น

ในปัจจุบันขั้วไฟฟ้ากราฟีนชนิดพิมพ์สกรีน (Screen-Printed Graphene Electrode: SPGE) ได้รับความนิยมเพิ่มมากขึ้นในการประยุกต์ใช้ด้านเคมีไฟฟ้า เนื่องจากกราฟีนมีคุณสมบัติทางฟิสิกส์และเคมีที่โดดเด่นแตกต่างจากคาร์บอนรูปแบบอื่น เช่น มีความแข็งแรงสูงกว่าทั้งเหล็กและเพชร มีการนำไฟฟ้าดีกว่าทองแดง มีความยืดหยุ่นสูง และสามารถส่งเสริมการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนระหว่างขั้วไฟฟ้าและสารละลายได้อย่างมีประสิทธิภาพ (Ehsan *et al.*, 2021; Karuwan *et al.*, 2017) ด้วยคุณสมบัติดังกล่าวกราฟีนจึงถูกนำมาใช้ร่วมกับวัสดุนาโนชนิดอื่น ๆ เพื่อปรับปรุงพื้นผิวของขั้วไฟฟ้าชนิดพิมพ์สกรีนให้มีสมรรถนะสูงขึ้นในการวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า เช่น ท่อนาโนโพลีไพร์โรล และอนุภาคนาโนโลหะต่างๆ (Jahani *et al.*, 2022; Pungjunun *et al.*, 2022) อย่างไรก็ตามการปรับปรุงพื้นผิวด้วยวัสดุนาโนหลายชนิดในกระบวนการเดียวกันมักก่อให้เกิดความยุ่งยากในการเตรียมขั้วไฟฟ้า รวมถึงมีต้นทุนสูงและระยะเวลาการเตรียมที่นาน

ด้วยเหตุนี้ทางคณะผู้วิจัยจึงมีวัตถุประสงค์ในการพัฒนาและประยุกต์ใช้ขั้วไฟฟ้ากราฟีนชนิดพิมพ์สกรีนแบบพร้อมใช้ (ready-to-use) ร่วมกับเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมตรี (Differential Pulse Voltammetry: DPV) สำหรับการวิเคราะห์ปริมาณซัลไฟต์ในตัวอย่างน้ำผลไม้บรรจุกล่องที่จำหน่ายในท้องตลาด เพื่อเป็นแนวทางในการพัฒนาเครื่องมือวิเคราะห์ที่มีความไว แม่นยำ ใช้งานสะดวก เหมาะสำหรับการตรวจวิเคราะห์ในภาคสนาม ทั้งนี้เพื่อเพิ่มความเชื่อมั่นด้านความปลอดภัยของผลิตภัณฑ์ให้แก่ผู้บริโภคต่อไป

Methodology

1. สารเคมี และอุปกรณ์

สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัยนี้ เป็นเกรดวิเคราะห์ (Analytical Reagent Grade) ได้แก่ โซเดียมซัลไฟต์ (Na_2SO_3 , Loba Chemie) ใช้เป็นสารมาตรฐาน กรดแอซีติก (CH_3COOH , QR&C™) และโซเดียมแอซีเตต ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Ajax Finechem) ใช้สำหรับการเตรียมสารละลายแอซีเตตบัฟเฟอร์พีเอช 3.5 กรดซิดริก ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, RCI Labscan) กรดแอสคอร์บิก ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, Ajax Finechem) ซูโครส ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, Ajax Finechem) และโพแทสเซียมซอร์เบต ($\text{C}_6\text{H}_7\text{KO}_2$, thermos scientific) ใช้สำหรับการศึกษาผลของสารรบกวน

เครื่องมือที่ใช้ในการวิจัยนี้ ได้แก่ Potentiostat (Autolab PGSTAT204, Metrohm, The Netherlands) ถูกควบคุมการทำงานผ่านโปรแกรม NOVA เวอร์ชัน 1.11 ขั้วไฟฟ้ากราฟีนชนิดพิมพ์สกรีน (ได้รับการอนุเคราะห์จาก ดร.จันทร์เพ็ญ ครุวรรณ ศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ (NANOTEC)) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และเครื่องวิเคราะห์รังสีเอ็กซ์แบบกระจายพลังงาน (EDX) (PANalytical) ถูกนำมาใช้เพื่อศึกษารูปร่าง ลักษณะพื้นผิว และวิเคราะห์องค์ประกอบของกราฟีน

2. การวิเคราะห์สัณฐานด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแควลวอลเทมเมทรี

การวิเคราะห์สัณฐานไฟต์ดำเนินการโดยใช้เทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแควลวอลเทมเมทรี ภายใต้สภาวะที่เหมาะสม โดยเตรียมสารละลายมาตรฐานสัณฐานไฟต์ในช่วงความเข้มข้น 25 – 500 ไมโครโมลาร์ ปริมาตรตัวอย่างเท่ากับ 80.00 ไมโครลิตร กำหนดช่วงศักย์ไฟฟ้าที่สแกนระหว่าง 0.00 – 1.50 โวลต์ ใช้สแตปโพเทนเชียล 20 มิลลิโวลต์ มอดูเลชันแอมพลิจูด 80 มิลลิโวลต์ มอดูเลชันไทม์ 50 มิลลิวินาที และอินเทอร์วัลไทม์ 200 มิลลิวินาที

3. การศึกษาพฤติกรรมของขั้วไฟฟ้ากราฟีน

การศึกษาพฤติกรรมของขั้วไฟฟ้ากราฟีนชนิดพิมพ์สกรีน ด้วยเทคนิคไซคลิกวอลเทมเมทรี (Cyclic Voltammetry: CV) โดยวิเคราะห์สารละลายสัณฐานไฟต์เข้มข้น 100 ไมโครโมลาร์ ปริมาตร 80.00 ไมโครลิตร โดยสแกนศักย์ไฟฟ้าในช่วง 0.00 – 1.20 โวลต์ ที่อัตราการสแกนระหว่าง 20 – 70 มิลลิโวลต์ต่อวินาที

4. การศึกษาสภาวะที่เหมาะสม

4.1 พีเอชของสารละลาย

การศึกษาพีเอชของสารละลายอิเล็กโทรไลต์นี้ โดยใช้สารละลายบัฟเฟอร์ในช่วงพีเอช 2.0 – 9.0 เป็นอิเล็กโทรไลต์ในการศึกษานี้ แล้วตรวจวัดกระแสไฟฟ้าของสารละลายสัณฐานไฟต์เข้มข้น 500 ไมโครโมลาร์ ในสารละลายบัฟเฟอร์ที่พีเอชต่างๆ ภายใต้สภาวะการตรวจวัดด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแควลวอลเทมเมทรีที่เหมาะสม

4.2 เทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแควลวอลเทมเมทรี

สำหรับการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแควลวอลเทมเมทรี โดยปัจจัยที่ศึกษา ได้แก่ สแตปโพเทนเชียล (step potential) ที่ 5 – 25 มิลลิโวลต์ มอดูเลชันแอมพลิจูด (modulation amplitude) ที่ 5 – 100 มิลลิโวลต์ มอดูเลชันไทม์ (modulation time) ที่ 10 – 250 มิลลิวินาที และอินเทอร์วัลไทม์ (interval time) ที่ 150 – 400 มิลลิวินาที เป็นต้น โดยมีเกณฑ์ในการพิจารณา คือ กระแสไฟฟ้าที่ตรวจวัดได้และลักษณะสัญญาณ

5. คุณลักษณะในการวิเคราะห์

5.1 ช่วงความเป็นเส้นตรง (Linear range)

ได้ศึกษาจากการวิเคราะห์สัณฐานไฟต์ในช่วง 25 – 500 ไมโครโมลาร์ โดยขั้วไฟฟ้ากราฟีนชนิดพิมพ์สกรีน ตรวจวัดด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแควลวอลเทมเมทรีภายใต้สภาวะที่เหมาะสม

5.2 ขีดจำกัดการตรวจวัด (Limit of Detection : LOD) และขีดจำกัดการวิเคราะห์เชิงปริมาณ (Limit of Quantitation : LOQ)

การศึกษาขีดจำกัดการตรวจวัด และขีดจำกัดการตรวจวิเคราะห์เชิงปริมาณ โดยการวิเคราะห์ขีดไฟต์ที่ความเข้มข้นต่ำสุดของกราฟมาตรฐาน ทำการวัดซ้ำจำนวน 10 ครั้ง โดยการคำนวณขีดจำกัดการตรวจวัด และขีดจำกัดการตรวจวิเคราะห์เชิงปริมาณ สามารถคำนวณได้จาก $LOD = 3.3SD$ of blank/the slope of calibration graph และ $LOQ = 10 SD$ of blank/the slope of the calibration graph

5.3 ความสามารถในการทำซ้ำ (Repeatability) และความสามารถในการทวนซ้ำ (Reproducibility)

สำหรับการศึกษาความสามารถในการทำซ้ำ และความสามารถในการทวนซ้ำของวิธีที่พัฒนาขึ้นนี้ รายงานผลในรูปร้อยละส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (%RSD) โดยการศึกษาความสามารถในการทำซ้ำ ทำโดยการตรวจวัดกระแสไฟฟ้าของสารละลายซิลไฟต์ที่ความเข้มข้น 100 ไมโครโมลาร์ ในสารละลายแอสิตเตดบัฟเฟอร์พีเอช 3.5 ซ้ำจำนวน 6 ครั้งต่อหนึ่งชั่วโมง ไฟฟ้า ภายใต้สภาวะการทดลองเดียวกัน และสำหรับการศึกษาความสามารถในการทวนซ้ำ ทำโดยการวัดสารละลายซิลไฟต์ที่ความเข้มข้นเท่ากันด้วยชั่วโมงไฟฟ้ากราฟฟิสิกส์ชนิดพิมพ์สกรีนต่างกัน จำนวน 10 ชั่วโมง แล้วคำนวณร้อยละส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ เพื่อประเมินความเสถียรของสัญญาณที่ได้ระหว่างชั่วโมงไฟฟ้า

6. การศึกษาสารรบกวน

ในการศึกษานี้เลือกสารรบกวนที่มีผลต่อการวิเคราะห์ซิลไฟต์จากตัวอย่างเครื่องดื่มจากน้ำผลไม้ โดยสารรบกวนที่ศึกษามีทั้งหมด 4 ชนิด ได้แก่ กรดแอสคอร์บิก กรดซิตริก โปแตสเซียมซอร์เบต และซูโครส โดยศึกษาอัตราส่วนระหว่างซิลไฟต์และสารรบกวนที่ 1:1, 1:2, 1:5, 1:10, และ 1:100 โดยความเข้มข้นของซิลไฟต์ที่ใช้ในการศึกษานี้ถูกกำหนดให้คงที่ที่ 100 ไมโครโมลาร์

7. ประยุกต์ใช้ในตัวอย่างจริง

ตัวอย่างน้ำผลไม้ที่ใช้ในการศึกษา ได้แก่ น้ำมะพร้าว น้ำแอปเปิล น้ำผักผลไม้รวม น้ำส้ม น้ำลิ้นจี่ น้ำลำไย น้ำฝรั่ง น้ำสตอร์เบอร์รี่ และน้ำใบเตย ซึ่งซื้อจากซูเปอร์มาร์เก็ตในอำเภอเมือง จังหวัดชลบุรี ตัวอย่างน้ำผลไม้แต่ละชนิดถูกนำมาทำการเจือจางด้วยสารละลายแอสิตเตดบัฟเฟอร์พีเอช 3.5 เพื่อปรับให้อยู่ในช่วงความเข้มข้นที่เหมาะสมต่อการวิเคราะห์ จากนั้นทำการวิเคราะห์ซิลไฟต์ด้วยชั่วโมงไฟฟ้ากราฟฟิสิกส์ชนิดพิมพ์สกรีนร่วมกับการตรวจวัดด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลเทอเมทรีภายใต้สภาวะที่เหมาะสม และสำหรับการวิเคราะห์ปริมาณซิลไฟต์ในตัวอย่างจริงนี้ดำเนินการโดยใช้วิธีการเติมสารมาตรฐาน (standard addition method)

Results

1. ผลการศึกษาความเป็นไปในการวิเคราะห์ซิลไฟต์ด้วยชั่วโมงไฟฟ้ากราฟฟิสิกส์ชนิดพิมพ์สกรีน

ความเป็นไปได้ในการวิเคราะห์ซิลไฟต์โดยใช้ชั่วโมงไฟฟ้ากราฟฟิสิกส์ชนิดพิมพ์สกรีน ตรวจวัดด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลเทอเมทรี โดยได้ศึกษาเปรียบเทียบระหว่างชั่วโมงไฟฟ้า 2 ชนิด ได้แก่ ชั่วโมงไฟฟ้ากราฟฟิสิกส์ชนิดพิมพ์สกรีน และชั่วโมงไฟฟ้าคาร์บอนชนิดพิมพ์สกรีน ผลการศึกษาแสดงดัง Figure 1 และจาก Figure 2 แสดงภาพถ่ายของชั่วโมงไฟฟ้าทั้ง 2 ชนิดด้วยกล้องและกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (SEM)

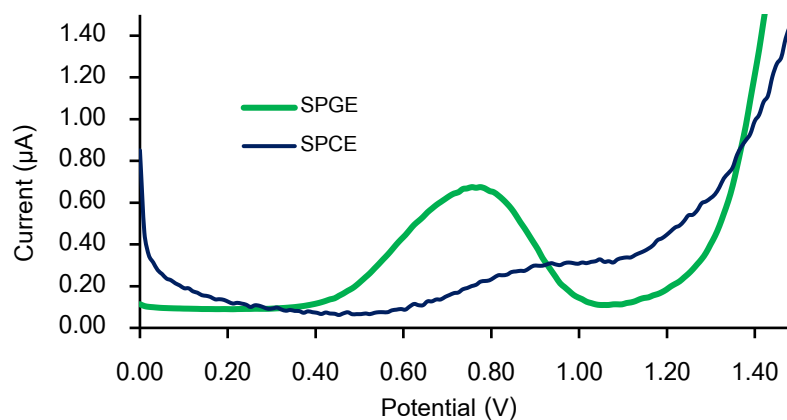


Figure 1 Differential pulse voltammograms of sulfite (500 μM) using a screen-printed graphene electrode: SPGE (green) and a screen-printed carbon electrode: SPCE (blue), within the potential range of 0.00 – 1.50 V and a step potential of 10 mV.

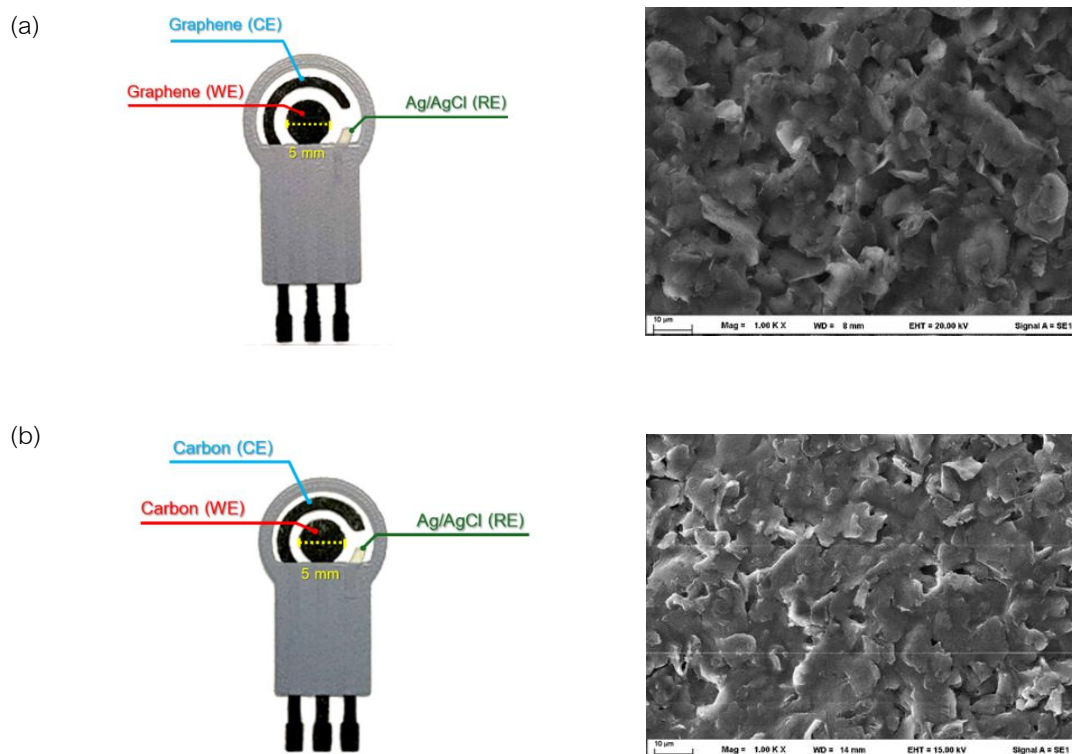


Figure 2 (a) Graphene screen printed electrode (SPGE) (b) Carbon screen printed electrode (SPCE)

2. ผลการศึกษาพฤติกรรมของขั้วไฟฟ้ากราฟีนชนิดพิมพ์สกรีน

2.1 ความสามารถในการนำไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าด้วยเทคนิคอิเล็กโทรเคมีคอลลิมีพีแดนซ์สเปกโทรสโกปี

ความสามารถในการนำไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้า 2 ชนิด ได้แก่ ขั้วไฟฟ้ากราฟีนชนิดพิมพ์สกรีน และขั้วไฟฟ้าคาร์บอนชนิดพิมพ์สกรีน ซึ่งทำการทดลองโดยการนำขั้วไฟฟ้าทั้ง 2 ชนิด มาทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคอิเล็กโทรเคมีคอลลิมีพีแดนซ์สเปกโทรสโกปี ได้ผลการทดลองดัง Figure 3

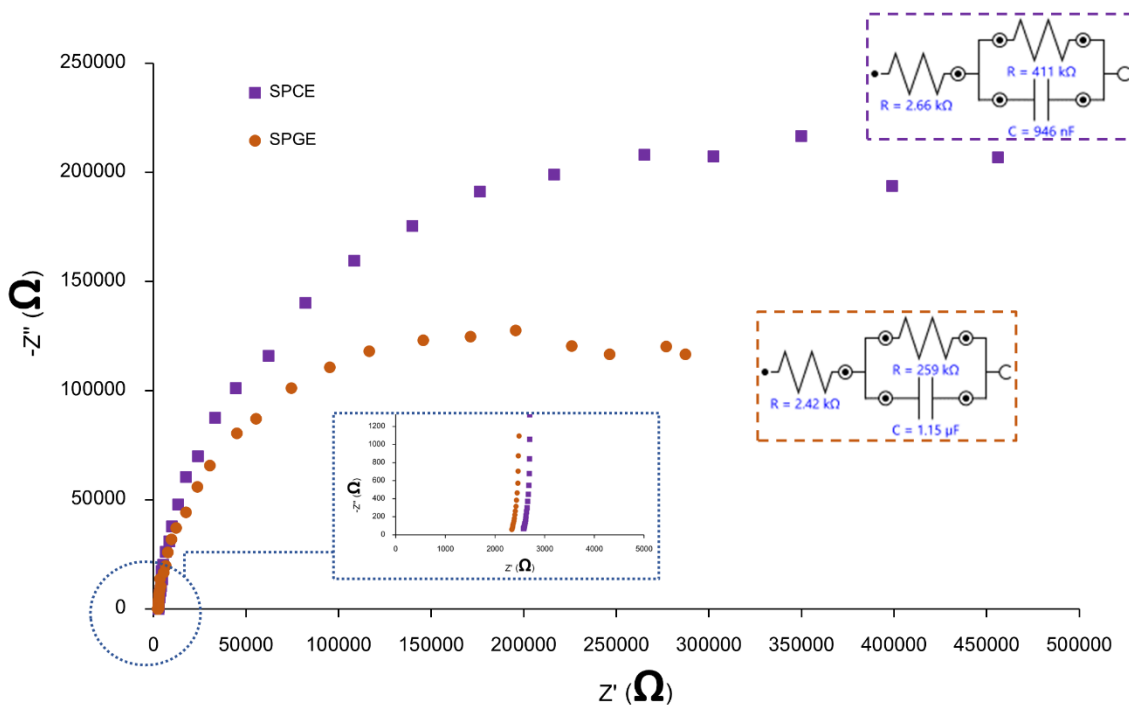


Figure 3 Nyquist diagrams of the screen-printed graphene electrode (SPGE: orange) and the screen-printed carbon electrode (SPCE: purple).

2.2 พฤติกรรมของขั้วไฟฟ้ากราฟีนชนิดพิมพ์สกรีนด้วยเทคนิคไซคลิกโวลเทมเมทรี

พฤติกรรมของขั้วไฟฟ้ากราฟีนชนิดพิมพ์สกรีน ทำการวัดความเข้มข้นของซัลไฟต์ที่ความเข้มข้น 100 ไมโครโมลาร์ ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลเทมเมทรี โดยกำหนดอัตราการสแกนที่ 10 – 70 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ได้ผลการทดลองดัง Figure 4

3. ผลการศึกษาสภาวะที่เหมาะสม

3.1 พีเอชของสารละลาย

สารละลายไฮโดรไลต์มีความสำคัญโดยเฉพาะต่อการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้า ซึ่งจากการวิเคราะห์พบว่าค่ากระแสไฟฟ้าได้จากการวิเคราะห์ซัลไฟต์เข้มข้น 500 ไมโครโมลาร์ ที่พีเอช 2.0 – 9.0 แสดงดัง Table 1 และ Figure 5

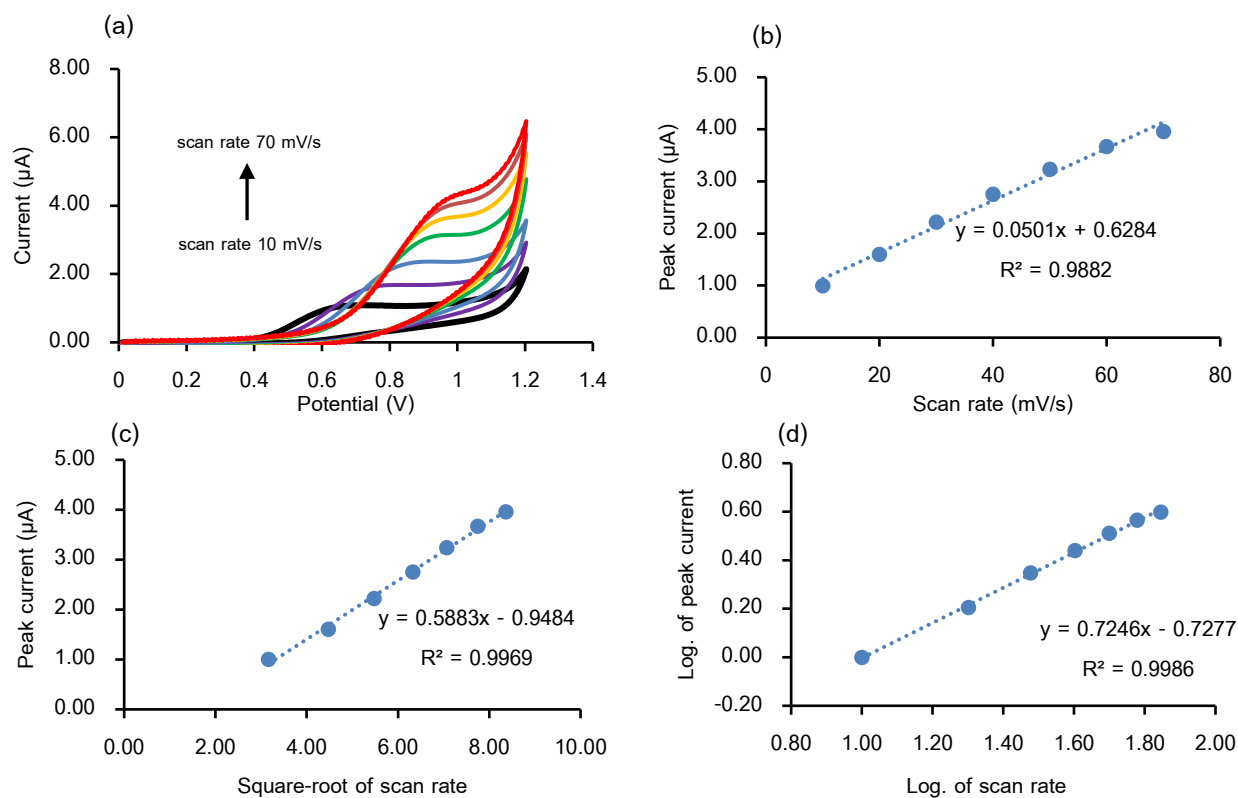


Figure 4 (a) Cyclic voltammogram of 100 μM sulfite in 0.1 M acetate buffer pH 3.5 at different scan rates (10 – 70 mV/s), (b) graph of peak current vs. scan rate, (c) graph of peak current vs. square-root of scan rate and (d) graph of logarithm of peak current vs. logarithm of scan rate.

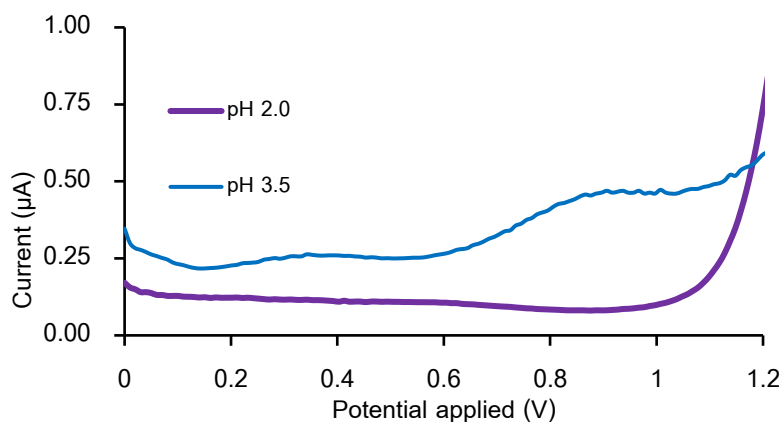
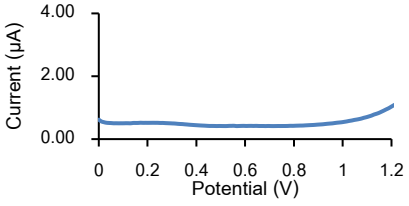
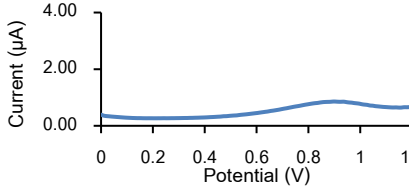
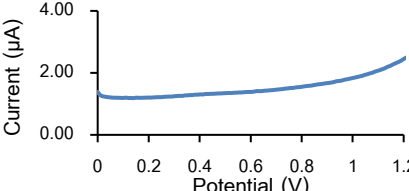
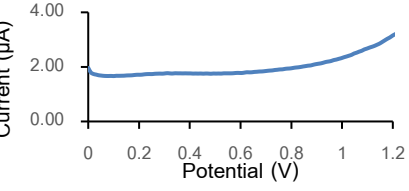
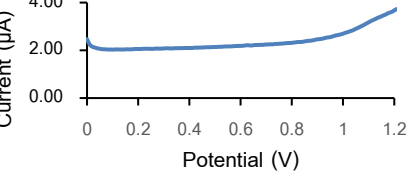


Figure 5 Differential pulse voltammograms obtained under the following experimental conditions : step potential 10 mV, modulation amplitude 10 mV, modulation time 100 ms and interval time 300 ms.

Table 1 The solution pH affecting on voltammograms for sulfite analysis

pH	Electrolyte type	Signal features
2.0	Hydrochloric acid	
3.5	acetate buffer	
5.5	phosphate buffer	
7.0	phosphate buffer	
9.0	phosphate buffer	

3.2 เทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลเทมเมทรี

การศึกษากวาระที่เหมาะสมในการตรวจวัดซัลไฟต์ด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลเทมเมทรี โดยการวิเคราะห์ซัลไฟต์เข้มข้น 500 ไมโครโมลาร์ ในสารละลายแอสิตเทบัพเฟอร์พีเอช 3.5 ด้วยสเตปโพลเทนเชียล 20 มิลลิโวลต์ มอดูเลชันแอมพลิจูด 80 มิลลิโวลต์ มอดูเลชันไทม์ 50 มิลลิวินาที และอินเทอร์วาลไทม์ 200 มิลลิวินาที (Table 2)

Table 2 The optimal experimental conditions for differential pulse voltametric (DPV) analysis

Parameter	Study value	Selected value
Step potential (mV)	5 - 25	20
Modulation amplitude (mV)	5 - 100	80
Modulation time (ms)	10 - 250	50
Interval time (ms)	150 - 400	200

4. ผลการศึกษาคุณลักษณะในการวิเคราะห์

คุณลักษณะการวิเคราะห์ที่ศึกษาในรายงานวิจัยนี้ ได้แก่ ช่วงความเป็นเส้นตรงในการวิเคราะห์ซัลไฟต์ ค่าขีดจำกัดต่ำสุดในการตรวจวัด และค่าขีดจำกัดต่ำสุดในการวิเคราะห์เชิงปริมาณ ความสามารถในการทำซ้ำ (Repeatability) และความสามารถในการทวนซ้ำ (Reproducibility) ซึ่งผลการศึกษาแสดงดัง Figure 6 และ Table 3

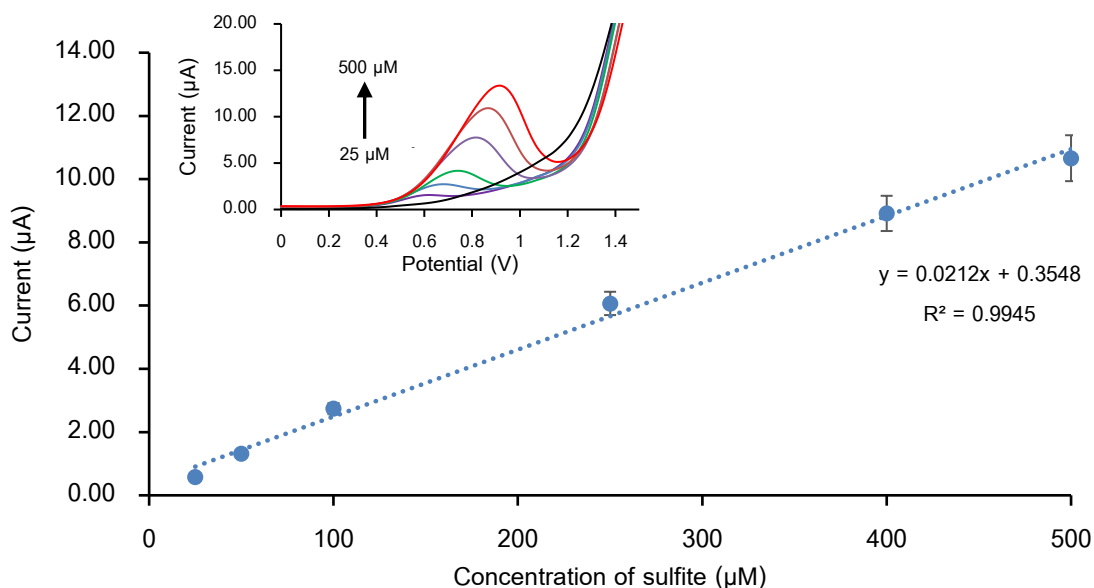


Figure 6 Calibration curve and differential pulse voltammograms (inset) obtained for sulfite analysis using a screen-printed graphene electrode

Table 3 Analytical characteristics of sulfite determination on a screen-printed graphene electrode using differential pulse voltammetry

Analytical performance	Results
Linear range (μM)	25 – 500
Linear equation	$y = 0.0212x + 0.3548$
Coefficient of determination (r^2)	0.9945
Limit of Detection (LOD) (μM)	12.27
Limit of Quantitation (LOQ) (μM)	40.92
Repeatability (%RSD, $n = 6$)	6.04
Reproducibility (%RSD, $n = 10$)	5.68

5. การศึกษาสารรบกวน (Interference study)

สารรบกวนที่อาจมีผลต่อการวิเคราะห์ซัลไฟต์ในตัวอย่างน้ำผลไม้ได้ถูกนำมาศึกษาในการทดลองนี้มีทั้งหมด 4 ชนิด ได้แก่ กรดแอสคอร์บิก (Ascorbic acid) กรดซิตริก (Citric acid) โปแตสเซียมซอร์เบต (Potassium sorbate) และซูโครส (Sucrose) โดยทำการศึกษาอัตราส่วนระหว่างซัลไฟต์กับสารรบกวนที่อัตราส่วน 1:1, 1:2, 1:5, 1:10 และ 1:100 โดยผลการศึกษาแสดงดัง Table 4

Table 4 Interference substances affecting on sulfite analysis

Interference	Standard Sulfite : Interference	% error
Ascorbic acid	1 : 1	8.54
Citric acid	1 : 2	6.33
Potassium sorbate	1 : 2	6.73
Sucrose	1 : 100	1.91

6. การวิเคราะห์ในตัวอย่างจริง (Real sample analysis)

สำหรับการวิเคราะห์ซัลไฟต์ในตัวอย่างน้ำผลไม้ชนิดต่าง ๆ ในรายงานวิจัยนี้ได้ศึกษาจากร้อยละการได้กลับคืน (% Recovery) โดยผลการศึกษาแสดงดัง Table 5

Table 5 Percentage recovery (%Recovery) for sulfite analysis in fruit juice beverage samples

Sample	Sulfite concentration (μM)		%Recovery
	Added	Detected	
Coconut water A	0	18.80 ± 8.21	
	75	86.69 ± 13.89	90.52 ± 7.60
	125	126.51 ± 13.12	86.17 ± 3.95
	200	204.19 ± 17.74	92.69 ± 5.75
Coconut water B	0	N.D.	
	75	73.14 ± 2.08	98.33 ± 1.30
	125	131.44 ± 3.27	105.94 ± 2.19
	200	230.16 ± 6.21	115.57 ± 2.56
Apple juice	0	N.D.	
	75	70.39 ± 10.21	94.77 ± 10.37
	125	124.43 ± 6.25	100.09 ± 3.27
	200	162.76 ± 48.59	99.03 ± 7.01
Mixed fruit and vegetable juice	0	N.D.	
	75	58.86 ± 3.56	81.87 ± 1.18
	125	130.16 ± 7.52	106.16 ± 3.80
	200	223.62 ± 14.71	113.08 ± 5.98
Longan juice	0	N.D.	
	75	50.09 ± 7.08	85.08 ± 4.06
	125	115.83 ± 16.83	103.64 ± 10.25
	200	191.65 ± 18.76	102.69 ± 7.45
Lychee juice	0	N.D.	
	75	46.23 ± 5.46	82.89 ± 3.07
	125	105.63 ± 9.97	97.25 ± 5.50
	200	201.76 ± 20.62	108.85 ± 8.76
Orange juice	0	9.29 ± 2.37	
	75	75.47 ± 2.83	88.24 ± 0.82
	125	132.07 ± 1.79	98.22 ± 0.79
	200	220.42 ± 17.07	105.56 ± 7.77

Sample	Sulfite concentration (μM)		%Recovery
	Added	Detected	
Guava juice	0	N.D.	
	75	42.51 ± 0.77	80.81 ± 0.42
	125	99.41 ± 2.89	94.00 ± 2.20
	200	201.83 ± 12.87	109.96 ± 6.26
Strawberry juice	0	N.D.	
	75	42.39 ± 0.43	80.74 ± 0.24
	125	97.93 ± 4.34	92.87 ± 3.59
	200	182.31 ± 2.47	100.24 ± 1.31
Pandan juice	0	N.D.	
	75	78.06 ± 1.32	101.95 ± 0.84
	125	136.51 ± 4.03	107.93 ± 2.74
	200	224.23 ± 11.44	111.31 ± 5.47

Note N.D. : not detected.

Discussion

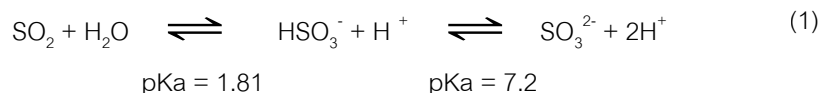
รายงานวิจัยนี้ มีวัตถุประสงค์เพื่อเสนอแนวทางการวิเคราะห์ซัลไฟต์ที่ให้ผลถูกต้องและแม่นยำ โดยใช้อุปกรณ์ที่สามารถประยุกต์พัฒนาเป็นชุดทดสอบภาคสนามได้ง่าย ในการศึกษาได้เลือกใช้ขั้วไฟฟ้าชนิดพิมพ์สกรีน ที่ไม่ผ่านการดัดแปลงโครงสร้างพื้นผิวใดๆ สำหรับการวิเคราะห์ซัลไฟต์ในตัวอย่างเครื่องดื่มน้ำผลไม้ โดยในการศึกษาเบื้องต้นได้เปรียบเทียบสมบัติของขั้วไฟฟ้าชนิดพิมพ์สกรีน 2 ชนิด ได้แก่ ขั้วไฟฟ้ากราฟีนชนิดพิมพ์สกรีน และขั้วไฟฟ้าคาร์บอนชนิดพิมพ์สกรีน (Figure 1) ซึ่งจากการสังเกตลักษณะภายนอกพบว่าไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ และเมื่อตรวจสอบลักษณะพื้นผิวบริเวณขั้วไฟฟ้าทำงานด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด (SEM) พบว่าพื้นผิวของวัสดุทั้งสองชนิดมีลักษณะคล้ายคลึงกัน (Figure 2) อย่างไรก็ตามเมื่อทำการวิเคราะห์ซัลไฟต์ด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลเทอเมทรี พบว่าขั้วไฟฟ้ากราฟีนชนิดพิมพ์สกรีนให้ค่ากระแสไฟฟ้าที่สูงกว่าขั้วไฟฟ้าคาร์บอนชนิดพิมพ์สกรีนอย่างชัดเจน แสดงดัง Figure 1 ซึ่งอาจเนื่องมาจากสมบัติการนำไฟฟ้าที่ดีกว่าของกราฟีน และเพื่อยืนยันผลดังกล่าว ได้ศึกษาความสามารถในการนำไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าทั้งสองชนิดเพิ่มเติมด้วยเทคนิคอิมพีแดนซ์สเปกโทรสโกปี (EIS) (Figure 3) โดยผลการทดลองนำเสนอในรูปของ Nyquist diagram ซึ่งโดยทั่วไปส่วนโค้งของครึ่งวงกลมใน Nyquist plot แสดงถึงความต้านทานการถ่ายโอนประจุ (charge transfer resistance; R_{ct}) ที่บริเวณผิวหน้าขั้วไฟฟ้า ผลการศึกษาแสดงให้เห็นว่าขั้วไฟฟ้ากราฟีนชนิดพิมพ์สกรีนมีลักษณะของครึ่งวงกลมที่แคบกว่าขั้วไฟฟ้าคาร์บอนชนิดพิมพ์สกรีน (R_{ct} ของขั้วไฟฟ้ากราฟีนชนิดพิมพ์สกรีน และขั้วไฟฟ้าคาร์บอนชนิดพิมพ์สกรีน มีค่าเท่ากับ 292 และ 411 $k\Omega$ ซึ่งแสดงถึงความต้านทานที่ต่ำกว่า และมีสมบัติการนำ

ไฟฟ้าที่ดีกว่าของขั้วไฟฟ้ากราฟีนชนิดพิมพ์สกรีน และจากผลการทดลองนี้ สอดคล้องกับโครงสร้างทางกายภาพของกราฟีนซึ่งประกอบด้วยชั้นอะตอมคาร์บอนเพียงชั้นเดียวที่จัดเรียงเป็นโครงข่ายหกเหลี่ยม ทำให้สามารถถ่ายโอนอิเล็กตรอนได้อย่างมีประสิทธิภาพสูงกว่าโครงสร้างของคาร์บอนทั่วไป (แกรไฟต์) ที่ประกอบด้วยชั้นอะตอมคาร์บอนหลายชั้นซ้อนกัน (Arnold *et al.*, 2025; Lee *et al.*, 2017; Pasakon *et al.*, 2024) ด้วยเหตุนี้ขั้วไฟฟ้ากราฟีนชนิดพิมพ์สกรีนจึงให้สัญญาณกระแสไฟฟ้าที่สูงกว่า มีผลให้มีสภาพไวในการวิเคราะห์ (sensitivity) ที่สูงกว่า และเหมาะสมสำหรับใช้เป็นขั้วไฟฟ้าในงานวิเคราะห์ซัลไฟด์ต่อไป

สำหรับการศึกษาพฤติกรรมของขั้วไฟฟ้ากราฟีนชนิดพิมพ์สกรีน ได้ทำการวิเคราะห์สภาวะละลายซัลไฟด์ที่มีความเข้มข้น 100 ไมโครโมลาร์ โดยปรับอัตราการสแกนในช่วง 10 – 70 มิลลิโวลต์ต่อวินาที และวัดด้วยเทคนิคไซคลิกโวลเทมเมทรี จากผลการทดลองแสดงให้เห็นฟิสิกออกซิเดชันของซัลไฟด์ที่เริ่มปรากฏที่ศักย์ไฟฟ้าประมาณ 0.8 โวลต์ และเมื่อเพิ่มอัตราการสแกนพบว่าศักย์ไฟฟ้าเลื่อนไปทางศักย์บวกในช่วง 0.8 – 1.0 โวลต์ ดัง Figure 4(a) ลักษณะการเปลี่ยนแปลงดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาออกซิเดชันของซัลไฟด์บนผิวขั้วไฟฟ้ากราฟีนเป็นปฏิกิริยาแบบไม่ผันกลับ (irreversible) ซึ่งสอดคล้องกับรายงานของ Asangil และคณะ (2012) (Asangil *et al.*, 2012) และเมื่อพิจารณาความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้าออกซิเดชันและอัตราการสแกน (Figure 4(b)) พบว่ากราฟมีความเป็นเส้นตรง ($r^2 = 0.9882$) แสดงให้เห็นถึงอิทธิพลของกระบวนการดูดซับของซัลไฟด์บนผิวขั้วไฟฟ้า ในขณะที่เดียวกันการพล็อตความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้าและรากที่สองของอัตราการสแกน (Figure 4(c)) ก็ให้ความเป็นเส้นตรงเช่นเดียวกัน โดยมีค่า $r^2 = 0.9969$ ซึ่งแสดงให้เห็นว่ากระบวนการแพร่ของซัลไฟด์จากสารละลายสู่ผิวขั้วไฟฟ้ามีบทบาทร่วมในกลไกการถ่ายโอนประจุ และจากผลการวิเคราะห์ทั้งสองลักษณะจึงสะท้อนว่าพฤติกรรมของขั้วไฟฟ้ากราฟีนชนิดพิมพ์สกรีนในการวิเคราะห์ซัลไฟด์เป็นแบบผสมระหว่างการดูดซับและการแพร่ นอกจากนี้ยังได้ศึกษาพฤติกรรมของขั้วไฟฟ้าโดยอาศัยแนวคิดที่รายงานโดย Asangil และคณะ (2012) (Asangil *et al.*, 2012) ซึ่งพิจารณาจากความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้าและลอการิทึมของอัตราการสแกน โดยค่าความชันที่น้อยกว่า 0.5 แสดงให้เห็นถึงพฤติกรรมที่ควบคุมด้วยการแพร่ ขณะที่ค่าความชันมากกว่า 1.0 แสดงให้เห็นถึงการควบคุมด้วยการดูดซับ และหากค่าความชันอยู่ระหว่าง 0.5 – 1.0 จะสะท้อนพฤติกรรมแบบผสม ซึ่งจากผลการศึกษาในงานวิจัยนี้ พบว่าค่าความชันของกราฟดังกล่าวมีค่าเท่ากับ 0.7246 (Figure 4(d)) ซึ่งยืนยันว่ากระบวนการออกซิเดชันของซัลไฟด์บนผิวขั้วไฟฟ้ากราฟีนชนิดพิมพ์สกรีนถูกควบคุมโดยทั้งการดูดซับและการแพร่ร่วมกัน

ในการศึกษาผลของค่าพีเอชของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ต่อสัญญาณกระแสไฟฟ้าที่ได้จากการวิเคราะห์ซัลไฟด์ พบว่าค่ากระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องเมื่อพีเอชของสารละลายอยู่ในช่วง 2.0 – 3.5 และไม่สามารถตรวจพบสัญญาณของซัลไฟด์ได้เมื่อพีเอชอยู่ในช่วง 5.5 – 9.0 แสดงใน Table 1 จากผลการทดลองนี้ แสดงให้เห็นว่าความเป็นกรดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์มีผลโดยตรงต่อสมรรถนะของการตรวจวัดซัลไฟด์ด้วยเทคนิคโพรมิเตอร์เรโนเชียลพัลส์โวลเทมเมทรี และจากผลการศึกษานี้สอดคล้องกับรายงานของ Silva และคณะ (2015) (Silva *et al.*, 2015) ที่ได้กล่าวว่าพีเอชมีอิทธิพลอย่างมีนัยสำคัญต่อการเปลี่ยนแปลงของรูปสปีชีส์ทางเคมีของซัลไฟต์ในสารละลายโดยที่ค่าพีเอชต่ำ (สภาวะกรด) ซัลไฟต์ จะอยู่ในรูปของซัลเฟอร์ไดออกไซด์ที่ละลายอยู่ในน้ำ (dissolved SO_2) ตามสมการ (1) โดยการเกิดซัลเฟอร์ไดออกไซด์นี้ ส่งผลให้จำนวนของไอออนซัลไฟต์ที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันบนผิวขั้วไฟฟ้าลดลง ส่งผลให้กระแสไฟฟ้าที่วัดได้มีค่าลดลง

ในขณะที่เมื่อค่าพีเอชเพิ่มขึ้นจาก 2.0 เป็น 3.5 พบว่าสัญญาณกระแสไฟฟ้ามีค่ามากขึ้น ซึ่งอาจเกิดจากการที่ซัลไฟต์มีเสถียรภาพในสปีชีส์ของ HSO_3^- มากกว่าสปีชีส์ SO_2 ที่สามารถระเหยได้ง่าย ทำให้สามารถเข้าร่วมปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าได้อย่างมีประสิทธิภาพมากกว่า จากผลดังกล่าวจึงสรุปได้ว่าค่าพีเอชของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ 3.5 (Figure 5) เป็นสภาวะที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการวิเคราะห์ซัลไฟต์ด้วยเทคนิคดังกล่าว เนื่องจากให้กระแสไฟฟ้าที่สูงและมีความเสถียร



การหาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์ซัลไฟต์ด้วยเทคนิคโฟลว์อินเจกชันพัลส์โวลเทมเมตรี โดยศึกษาผลของการเปลี่ยนแปลงพารามิเตอร์ทางไฟฟ้าเคมีที่สำคัญ ได้แก่ สเตปโพเทนเชียล มอดูเลชันแอมพลิจูด มอดูเลชันไทม์ และอินเทอร์วัลไทม์ ซึ่งมีอิทธิพลโดยตรงต่อรูปร่างของโวลเทมโมแกรมและสภาพโวลของการตรวจวัด จากผลการทดลองพบว่าการปรับค่าพารามิเตอร์ดังกล่าวส่งผลต่อความสูง และความสมมาตรของโวลเทมโมแกรม โดยค่าพารามิเตอร์ที่เหมาะสมควรให้สัญญาณกระแสไฟฟ้าที่มีค่าสูง รูปร่างพีคคมชัด และมีความสมมาตร เพื่อให้สามารถระบุสัญญาณของซัลไฟต์ได้อย่างถูกต้อง และแม่นยำ ผลการศึกษาพบว่าสภาวะที่เหมาะสมที่สุดประกอบด้วยสเตปโพเทนเชียล 20 มิลลิโวลต์ มอดูเลชันแอมพลิจูด 80 มิลลิโวลต์ มอดูเลชันไทม์ 50 มิลลิวินาที และอินเทอร์วัลไทม์ 200 มิลลิวินาที ซึ่งภายใต้สภาวะที่เหมาะสมดังกล่าว โวลเทมโมแกรมที่ได้มีลักษณะพีคชัดเจน และสมมาตร เมื่อเปรียบเทียบกับการศึกษาความเป็นไปได้ก่อนหน้า (Figure 1 และ Figure 6) พบว่าสภาพโวลในการวิเคราะห์สูงขึ้นมาก (กระแสไฟฟ้าที่ตรวจวัดได้จาก $0.8 \mu\text{A}$ เป็น $15.0 \mu\text{A}$) ทั้งนี้เนื่องจากอัตราการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนระหว่างสารที่ต้องการวิเคราะห์และผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าทำงานมีค่าเพิ่มขึ้น และหากพิจารณาค่าศักย์ไฟฟ้า พบว่าการเลื่อนของค่าศักย์ไฟฟ้าภายใต้สภาวะที่เหมาะสมนี้ อาจเกิดจากการที่ต้องการวิเคราะห์ มีค่าการดูดซับเพิ่มขึ้น ซึ่งส่งผลให้ค่าศักย์ไฟฟ้าเพิ่มขึ้นได้ นอกจากนี้การปรับการทดลองให้อยู่ในสภาวะที่เหมาะสม อาจส่งผลให้มีสภาวะในการตรวจวิเคราะห์ที่ไม่เหมาะสมกับแมทริกซ์อีกด้วย แสดงให้เห็นถึงประสิทธิภาพในการถ่ายโอนประจุและการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของซัลไฟต์ที่บริเวณผิวขั้วไฟฟ้าได้อย่างสมบูรณ์ ดังนั้นจึงเลือกใช้ค่าพารามิเตอร์ดังกล่าวเป็นสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์ซัลไฟต์ในตัวอย่างจริงต่อไป

จากการศึกษาคุณลักษณะทางวิเคราะห์ของวิธีการตรวจวัดซัลไฟต์ในตัวอย่างเครื่องดื่มน้ำผลไม้โดยใช้ขั้วไฟฟ้ากราฟีนชนิดพิมพ์สกรีนภายใต้สภาวะที่เหมาะสม (Table 3) พบว่าช่วงความเป็นเส้นตรงของการวิเคราะห์อยู่ในช่วงความเข้มข้น 25 – 500 ไมโครโมลาร์ โดยมีค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (r^2) เท่ากับ 0.9945 ค่าขีดจำกัดต่ำสุดในการตรวจวัด (LOD) และขีดจำกัดต่ำสุดในการวิเคราะห์เชิงปริมาณ (LOQ) มีค่าเท่ากับ 12.27 และ 40.92 ไมโครโมลาร์ ตามลำดับ ซึ่งถือว่ามีประสิทธิภาพในการวิเคราะห์ที่ดี เมื่อเปรียบเทียบกับงานวิจัยก่อนหน้า เช่น การใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนเพสต์ที่ปรับปรุงด้วยอนุภาคนาโนทิวบ์ จากรายงานวิจัยของ Silva และคณะ (2015) (Silva *et al.*, 2015) ซึ่งรายงานค่าขีดจำกัดต่ำสุดในการตรวจวัดเท่ากับ 16 ไมโครโมลาร์ และการใช้ขั้วไฟฟ้าที่ปรับปรุงด้วยอนุภาคนาโนทอง และซิลเซสควิออกเซน (Silsesquioxane) จากรายงานวิจัยของ Winiarski และคณะ (2017) (Winiarski *et al.*, 2017) ที่ให้ค่าขีดจำกัดต่ำสุดในการตรวจวัดเท่ากับ 11 ไมโครโมลาร์

ซึ่งพบว่าผลการศึกษานี้มีสภาพไวในการวิเคราะห์ที่ใกล้เคียง และอยู่ในระดับที่เหมาะสมต่อการประยุกต์ใช้จริง ทั้งนี้ค่าร้อยละส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (%RSD) จากการประเมินความสามารถในการทำซ้ำและการทวนซ้ำอยู่ที่ร้อยละ 6.04 ($n=6$) และร้อยละ 5.68 ($n=10$) ตามลำดับ ซึ่งอยู่ในเกณฑ์ตามมาตรฐาน AOAC (AOAC, 2016) ที่กำหนดคือไม่เกิน $\pm 7.30\%$ และ $\pm 11\%$ แสดงให้เห็นว่าวิธีการวิเคราะห์นี้ มีความเที่ยงในการวิเคราะห์ดี อีกทั้งยังแสดงถึงศักยภาพของข้าวไฟฟ้ากราฟีนชนิดพิมพ์สกรีนในการนำไปประยุกต์ใช้เป็นเครื่องมือทางเคมีวิเคราะห์สำหรับการตรวจวัดซัลไฟต์ในตัวอย่างเครื่องดื่มได้อย่างถูกต้องและเชื่อถือได้เทียบเท่ากับเทคนิคที่รายงานในงานวิจัยก่อนหน้า

สำหรับการศึกษาผลของสารบวกรวมที่อาจมีผลต่อการวิเคราะห์ซัลไฟต์ในตัวอย่างเครื่องดื่มน้ำผลไม้ได้ทำการศึกษาสารบวกรวมจำนวน 4 ชนิด ได้แก่ กรดแอสคอร์บิก (Ascorbic acid) กรดซิตริก (Citric acid) โพแทสเซียมซอร์เบต (Potassium sorbate) และซูโครส (Sucrose) โดยทำการทดสอบที่อัตราส่วนระหว่างซัลไฟต์ต่อสารบวกรวมเท่ากับ 1:1, 1:2, 1:5, 1:10 และ 1:100 ตามลำดับ ผลการศึกษพบว่าซูโครสเป็นสารที่มีผลรบกวนต่อการตรวจวัดซัลไฟต์น้อยที่สุด ในขณะที่กรดแอสคอร์บิกแสดงผลรบกวนมากที่สุด (Table 4) โดยมีค่าขีดจำกัดความอดทน หรือ 'tolerance limit' ต่ำที่สุด ซึ่งอาจส่งผลให้สัญญาณที่ตรวจวัดได้ของซัลไฟต์ลดลง ทั้งนี้ตามเกณฑ์มาตรฐานของ AOAC (AOAC, 2016) กำหนดให้ค่าร้อยละความคลาดเคลื่อนของการตรวจวัดต้องน้อยกว่าร้อยละ 10 จึงถือว่าวิธีที่พัฒนาขึ้นมีความสามารถในการทนต่อสารบวกรวมอยู่ในเกณฑ์ที่ยอมรับได้ และเมื่อเปรียบเทียบกับรายงานวิจัยของ Sartori และคณะ (2011) (Sartori *et al.*, 2011) ซึ่งศึกษาผลของกรดแอสคอร์บิกต่อการตรวจวัดซัลไฟต์ในเครื่องดื่มน้ำผลไม้เช่นเดียวกัน พบว่าในระดับความเข้มข้นของกรดแอสคอร์บิกที่พบจริงในตัวอย่างเครื่องดื่มนั้น ไม่ก่อให้เกิดผลรบกวนต่อการวิเคราะห์ซัลไฟต์อย่างมีนัยสำคัญ ซึ่งผลการศึกษานี้จึงสอดคล้องกับรายงานวิจัยดังกล่าว ซึ่งแสดงให้เห็นว่าสารบวกรวมทั้ง 4 ชนิดนี้ ในระดับที่พบทั่วไปในเครื่องดื่มไม่ส่งผลกระทบต่อความถูกต้องของวิธีการวิเคราะห์ที่พัฒนาขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ

จากการศึกษาการวิเคราะห์ปริมาณซัลไฟต์ในตัวอย่างเครื่องดื่มน้ำผลไม้ ได้แก่ น้ำมะพร้าว น้ำแอปเปิล น้ำผัก และผลไม้รวม น้ำลำไย น้ำลิ้นจี่ น้ำส้ม น้ำฝรั่ง น้ำสตรอว์เบอร์รี่ และน้ำใบเตย เป็นต้น พบว่าค่าร้อยละการได้กลับคืน (%recovery) ของซัลไฟต์ที่วิเคราะห์ได้อยู่ในช่วงร้อยละ 80 – 120 ซึ่งเป็นช่วงค่าที่อยู่ในเกณฑ์ที่ยอมรับได้ตามมาตรฐานของ AOAC (AOAC, 2016) ซึ่งแสดงให้เห็นว่าวิธีการวิเคราะห์ซัลไฟต์ที่พัฒนาขึ้นมีความถูกต้อง และมีศักยภาพเพียงพอในการนำไปประยุกต์ใช้กับการวิเคราะห์ซัลไฟต์ในตัวอย่างจริงได้อย่างเหมาะสม (Table 5) นอกจากนี้พบว่าผลการศึกษามีความสอดคล้องกับรายงานวิจัยของ Sartori และคณะ (2011) (Sartori *et al.*, 2011) ซึ่งใช้เทคนิคโวลแทมเมทรีเช่นเดียวกัน และพบว่าให้ค่าการได้กลับคืนของซัลไฟต์ในเครื่องดื่มผลไม้ได้ในช่วงที่ใกล้เคียงกับผลการศึกษาในรายงานวิจัยนี้ ทั้งนี้โดยมีความเที่ยงและความถูกต้องอยู่ในระดับที่น่าพอใจ นอกจากนี้พบว่าผลการวิเคราะห์ยังมีค่าใกล้เคียงกับรายงานวิจัยของ (Silva *et al.*, 2015) ที่เสนอการใช้ข้าวไฟฟ้าคาร์บอนเพสตีในการตรวจวิเคราะห์ซัลไฟต์ในไวน์และน้ำผลไม้ ซึ่งพบว่ามีค่าร้อยละการได้กลับคืนอยู่ในช่วงร้อยละ 85 – 115 ดังนั้นวิธีที่พัฒนาขึ้นในงานวิจัยนี้ได้นำเสนอการใช้เทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมทรีร่วมกับข้าวไฟฟ้ากราฟีนชนิดพิมพ์สกรีนที่ไม่มีการปรับปรุงพื้นผิว จึงถือเป็นแนวทางในการวิเคราะห์ที่ง่าย สะดวก และสามารถนำไปใช้ในการวิเคราะห์ซัลไฟต์ในเครื่องดื่มน้ำผลไม้จริงได้อย่างมีประสิทธิภาพ

Conclusions

จากการศึกษาทั้งหมดในรายงานวิจัยนี้ พบว่ามีความสำเร็จในการพัฒนาวิธีการวิเคราะห์ซัลไฟต์ในตัวอย่างเครื่องดื่ม น้ำผลไม้โดยใช้เทคนิคดีฟเฟอร์เรนเชียลพัลส์โวลเทมเมทรีร่วมกับขั้วไฟฟ้ากราไฟท์ชนิดพิมพ์สกรีน ภายใต้สภาวะที่เหมาะสม ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่พีเอช 3.5 และผลการศึกษาคุณลักษณะในการวิเคราะห์แสดงให้เห็นถึงประสิทธิภาพและความ น่าเชื่อถือของวิธีที่พัฒนาขึ้นนี้ที่ดี โดยเฉพาะอย่างยิ่งช่วงความเป็นเส้นตรงที่กว้าง 25 – 500 ไมโครโมลาร์ (สมการเส้นตรง : $y = 0.0212x + 0.3548$) ด้วยค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (r^2) 0.9945 ค่าขีดจำกัดต่ำสุดในการตรวจวัด และค่าขีดจำกัดในการ วิเคราะห์เชิงปริมาณ มีค่าเท่ากับ 12.27 และ 40.92 ไมโครโมลาร์ ตามลำดับ สำหรับความสามารถในการทำซ้ำและทวนซ้ำ (ร้อยละ 6.04 และร้อยละ 5.68) แสดงให้เห็นว่าวิธีนี้มีความเสถียรที่สูง นอกจากนี้การประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์กับตัวอย่าง จริง พบว่าค่าร้อยละการได้กลับคืน (ร้อยละ 80 – 120) ซึ่งอยู่ในเกณฑ์ที่ยอมรับได้ แสดงให้เห็นว่าวิธีการที่พัฒนาขึ้นนี้มีความ ถูกต้องแม่นยำ ทนทานต่อสารรบกวนในเมทริกซ์ตัวอย่าง และมีศักยภาพสูงในการนำไปใช้เป็นทางเลือกในการตรวจ วิเคราะห์ซัลไฟต์ในผลิตภัณฑ์น้ำผลไม้จริงอย่างรวดเร็วและมีประสิทธิภาพ

Acknowledgments

คณะผู้วิจัยขอขอบคุณอย่างสูงต่อภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา สำหรับการสนับสนุนเงินทุน บางส่วน และเครื่องมือต่างๆ ในการดำเนินงานวิจัยนี้จนสำเร็จลุล่วงด้วยดี นอกจากนี้ทางคณะผู้วิจัยต้องขอขอบคุณเป็นพิเศษ ต่อ ดร.จันทร์เพ็ญ คุรวรรณ จากศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ (NANOTEC) ที่ได้กรุณาอนุเคราะห์และให้การสนับสนุน ขั้วไฟฟ้ากราไฟท์ชนิดพิมพ์สกรีน (SPGE) ซึ่งเป็นส่วนสำคัญอย่างยิ่งที่ทำให้การวิเคราะห์ซัลไฟต์ในงานวิจัยนี้บรรลุผลตาม วัตถุประสงค์ที่ตั้งไว้

References

- AOAC, I. (2016). *Guidelines for Standard Method Performance Requirements (Appendix F), Official Methods of Analysis*. Retrieved from <https://www.aoac.org/>
- Arnold, B. C., Machado, E. d. S., Martins, J. B. L., Paterno, L. G., & Politi, J. R. d. S. (2025). Exploring the Electronic Structure of Graphene and Graphene Ultrathin Films with Adsorbed Lithium. *The Journal of Physical Chemistry C*, 129(16), 7879-7893. doi.org/10.1021/acs.jpcc.4c08241
- Asangil, D., Hudai Tasdemir, I., & Kilic, E. (2012). Adsorptive stripping voltammetric methods for determination of aripiprazole. *J Pharm Anal*, 2(3), 193-199. doi.org/10.1016/j.jpha.2012.01.009

Candido da Silva, M. C., Cardoso Viana, A., Araujo Carvalho, A. J. B., Colombo Pimentel, T., Magnani, M., & Dos Santos Lima, M. (2024). Impact of sulfite use and acidification on chemical quality components in thermally processed watermelon juices. *Food Res Int*, 180, 114088.
doi.org/10.1016/j.foodres.2024.114088

Codex Alimentarius, C. (2019). *General Standard for Food Additives (CODEX STAN 192-1995)*. Retrieved from
Retrieved from https://www.fao.org/gsfaonline/docs/CXS_192e.pdf

Ehsan, M. A., Khan, S. A., & Rehman, A. (2021). Screen-Printed Graphene/Carbon Electrodes on Paper Substrates as Impedance Sensors for Detection of Coronavirus in Nasopharyngeal Fluid Samples. *Diagnostics (Basel)*, 11(6). doi.org/10.3390/diagnostics11061030

Gutema, K. F., Mekonnen, M. L., Yilma, B. T., Asrat, T. E., Dellith, J., Diegel, M., Csaki, A., & Fritzsche, W. (2025). Rapid Colorimetric Detection of Sulfite in Red Wine Using Alginate-Copper Laccase Nanozyme with Smartphone as an Optical Readout. *ACS Meas Sci Au*, 5(1), 145-154.
doi.org/10.1021/acsmeasuresciau.4c00085

Jahani, P. M., Beitollahi, H., & Tajik, S. (2022). Surface amplification of graphite screen printed electrode using reduced graphene oxide/polypyrrole nanotubes nanocomposite; a powerful electrochemical strategy for determination of sulfite in food samples. *Food Chem Toxicol*, 167, 113274.
doi.org/10.1016/j.fct.2022.113274

Joint, F. A. O. W. H. O. E. C. o. F. A. (2009). *Evaluation of Certain Food Additives*.
Retrieved from <https://apps.who.int/iris/handle/10665/43979>

Karuwan, C., Wisitsoraat, A., Chaisuwana, P., Nacapricha, D., & Tuantranont, A. (2017). Screen-printed graphene-based electrochemical sensors for a microfluidic device [10.1039/C7AY00379J]. *Analytical Methods*, 9(24), 3689-3695. doi.org/10.1039/C7AY00379J

Kim, H. J. (1990). Determination of sulfite in foods and beverages by ion exclusion chromatography with electrochemical detection: collaborative study. *J Assoc Off Anal Chem*, 73(2), 216-222.

- Kim, H. J., & Kim, Y. K. (2006). Analysis of Free and Total Sulfites in Food by Ion Chromatography with Electrochemical Detection. *Journal of Food Science*, 51, 1360-1361.
doi.org/10.1111/j.1365-2621.1986.tb13122.x
- Koch, M., Köppen, R., Siegel, D., Witt, A., & Nehls, I. (2010). Determination of Total Sulfite in Wine by Ion Chromatography after In-Sample Oxidation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58(17), 9463-9467. doi.org/10.1021/jf102086x
- Lee, D., Ro, H., Hwang, S., Lee, M., Kim, H., Heo, J., & Cha, S. (2024). Determination of Sulfites in Dried Fruits by Paper Spray Ionization Tandem Mass Spectrometry. *Molecules*, 29(10).
doi.org/10.3390/molecules29102192
- Lee, H. C., Liu, W.-W., Chai, S.-P., Mohamed, A. R., Aziz, A., Khe, C.-S., Hidayah, N. M. S., & Hashim, U. (2017). Review of the synthesis, transfer, characterization and growth mechanisms of single and multilayer graphene. *RSC Advances*, 7(26), 15644-15693. doi.org/10.1039/C7RA00392G
- Lozer, T., Prezilius, A., dos Santos, G., Schaffel, I., Ramon Rosa, T., & Ferreira, R. (2022). Development of a portable electroanalytical methodology for determination of sulfite in wine using screen-printed carbon electrodes modified with carbon nanotubes. *Journal of Food Composition and Analysis*, 116, 105052. doi.org/10.1016/j.jfca.2022.105052
- Martins, P. R., Popolim, W. D., Nagato, L. A. F., Takemoto, E., Araki, K., Toma, H. E., Angnes, L., & Penteado, M. D. V. C. (2011). Fast and reliable analyses of sulphite in fruit juices using a supramolecular amperometric detector encompassing in flow gas diffusion unit. *Food Chemistry*, 127(1), 249-255.
doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.12.103
- Mercy Magomya, A., Garbunga Yebpella, G., Chidinma Okpaegbe, U., John Oko, O., & Bature Gambo, S. (2020). Analysis and Health Risk Assessment of Sodium Benzoate and Potassium Sorbate in Selected Fruit Juice and Soft Drink Brands in Nigeria. *International Journal of Pharmacy and Chemistry*, 6(5).
doi.org/10.11648/j.ijpc.20200605.11
- Ministry of Public Health, & Food and Drug Administration. (2000). Ministry of Public Health Announcement No. 214 (2000) on Food Additives. Retrieved from
https://food.fda.moph.go.th/law/data/announ_moph/214-43.pdf

- Mohammadzadeh Jahani, P., Beitollahi, H., Tajik, S., Aflatoonian, M. R., Garkani Nejad, F., Zaimbashi, R., & Mohammadnavaz, A. (2024). CeO₂ nanoparticles modified screen-printed carbon electrode: Electrochemical sensing platform for sulfite determination in water samples. *International Journal of Electrochemical Science*, 19(7). doi.org/10.1016/j.ijoes.2024.100621
- Molinero-Abad, B., Alonso-Lomillo, M. A., Domínguez-Renedo, O., & Arcos, J. (2013). Amperometric determination of sulfite using screen-printed electrodes modified with metallic nanoparticles. *Microchimica Acta*, 180, 1351-1355. doi.org/10.1007/s00604-013-1074-8
- Pasakon, P., Primpray, V., Thangphatthanarunguang, J., Kamsong, W., Wisitsoraat, A., Laiwattanapaisa, W., Intasanta, V., & Karuwan, C. (2024). Conductive disposable screen-printed graphene oxide-molybdenum disulfide electrode for electrochemical sensing applications. *Electrochemistry Communications*, 166. doi.org/10.1016/j.elecom.2024.107778
- Pungjunun, K., Yakoh, A., Chaiyo, S., Siangproh, W., Praphairaksit, N., & Chailapakul, O. (2022). Smartphone-based electrochemical analysis integrated with NFC system for the voltammetric detection of heavy metals using a screen-printed graphene electrode. *Mikrochim Acta*, 189(5), 191. doi.org/10.1007/s00604-022-05281-x
- Sartori, E., Takeda, H., & Fatibello-Filho, O. (2011). Glassy Carbon Electrode Modified with Functionalized Carbon Nanotubes Within a Poly(allylamine hydrochloride) Film for the Voltammetric Determination of Sulfite in Foods. *Electroanalysis*, 23. doi.org/10.1002/elan.201100122
- Shaha, A., Esrafil, M., Akter, S., Bari, L., Khan, M. S. H., Alam, M. J., Dina, P. R., & Zubair, M. A. (2024). Determination of sodium benzoate in different brands of orange juices available in Bangladesh by high-performance liquid chromatography. *Food Research*, 8(1), 313-318. doi.org/10.26656/fr.2017.8(1).198
- Silva, E. M., Takeuchi, R. M., & Santos, A. L. (2015). Carbon nanotubes for voltammetric determination of sulphite in some beverages. *Food Chem*, 173, 763-769. doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.10.106
- Verma, S. K., & Deb, M. K. (2007). Single-Drop and Nanogram Level Determination of Sulfite (SO₃²⁻) in Alcoholic and Nonalcoholic Beverage Samples Based on Diffuse Reflectance Fourier Transform Infrared

Spectroscopic (DRS-FTIR) Analysis on KBr Matrix. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55(21), 8319-8324. doi.org/10.1021/jf071344c

Winiarski, J. P., de Barros, M., Magosso, H., & Jost, C. (2017). Electrochemical reduction of sulfite based on gold nanoparticles/silsesquioxane-modified electrode. *Electrochimica Acta*, 251. doi.org/10.1016/j.electacta.2017.08.171

Zhang, X., Liao, X., Wang, Y., Rao, L., & Zhao, L. (2024). Health effects of fruit juices and beverages with varying degrees of processing. *Food Science and Human Wellness*, 13(5), 2456-2479. doi.org/10.26599/fshw.2022.9250202