

การตรวจวัดวิตามินซีด้วยวิธีทางเคมีไฟฟ้าโดยใช้ขั้วไฟฟ้าไส้ดินสอที่ดัดแปรด้วยฟิล์มแอนติโมนี

Electrochemical Determination of Vitamin C Using Antimony Film Modified Pencil Electrode

สิริรัตน์ ลิคนันท์* ศรัณย์ณพัชญ์ สายเนตร และสุदारัตน์ สมบัติศรี

Sireerat Lisnund* Sarannaphat Sainet and Sudarat Sombatsri

Received: August 13, 2024; Revised: October 2, 2024; Accepted: October 4, 2024

บทคัดย่อ

วิตามินซีหรือกรดแอสคอร์บิกเป็นสารที่มีความจำเป็นและมีความสำคัญสำหรับสุขภาพ งานวิจัยนี้พัฒนาเซ็นเซอร์ทางเคมีไฟฟ้าเพื่อหาปริมาณกรดแอสคอร์บิกด้วยวิธีที่ง่ายและไว โดยใช้ขั้วไฟฟ้าฟิล์มแอนติโมนี (Sb) และแนฟฟิออน (NF) เตรียมด้วยวิธี ex-situ บนขั้วไฟฟ้าไส้ดินสอ (Pencil Lead Electrode, PLE) จากไซคลิกโวลแทมเมตรีตรวจวัดกรดแอสคอร์บิก แสดงแวนดิกพิคที่ +0.4 โวลต์ (Ag/AgCl) ในพอสเพตบัฟเฟอร์พีเอช 4 โดยใช้ PLE/NF/Sb จากนั้นใช้วิธีแอมเพโรเมตรีสำหรับการทำปริมาณวิเคราะห์เนื่องจากเป็นวิธีที่แม่นยำและรวดเร็ว โดยวัดระหว่างสัญญาณกระแสและความเข้มข้นของกรดแอสคอร์บิก ได้ความสัมพันธ์เชิงเส้นที่ 50 - 500 ไมโครโมลาร์ ($R^2 = 0.9959$) ขีดจำกัดต่ำสุดในการตรวจวัด LOD (3SD/m) 2.57 ไมโครโมลาร์ และพบว่าผลของสารรบกวน ได้แก่ เกลือของสารอินทรีย์และสารอินทรีย์ไม่มีผลอย่างมีนัยสำคัญ (ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของสัญญาณกระแส ± 5 %) ต่อการตรวจวัดกรดแอสคอร์บิก ผลการทดลองส่วนสุดท้ายพบว่าเซ็นเซอร์เคมีไฟฟ้าดัดแปรในงานนี้สามารถนำมาประยุกต์ใช้ตรวจวัดปริมาณกรดแอสคอร์บิกในเมล็ดยาวิตามินซีที่มีขายตามท้องตลาดได้ดี

คำสำคัญ : วิตามินซี; ขั้วไฟฟ้าไส้ดินสอ; ฟิล์มแอนติโมนี

คณะวิทยาศาสตร์และศิลปศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลอีสาน

Faculty of Science and Liberal Arts, Rajamangala University of Technology Isan

* Corresponding Author, Tel. 08 1282 3001, E - mail: sireerat.in@rmuti.ac.th

Abstract

Vitamin C, or ascorbic acid, is an important nutrient necessary for maintaining human health. This proposed study aims to develop a simple and sensitive electrochemical sensor for quantifying ascorbic acid. The antimony film (Sb) with Nafion (NF) was prepared by ex-situ method on a supporting pencil lead electrode (Pencil Lead Electrode, PLE). Ascorbic acid exhibits a very sensitive anodic peak at +0.4 V (vs. Ag/AgCl) in a pH 4 phosphate buffer solution when using cyclic voltammetry with the PLE/NF/Sb. Amperometry, accurate and fast technique, was utilized for quantitative analysis, showing a good linear relationship between current and ascorbic acid concentration within a linear range of 50 - 500 μM ($R^2 = 0.9959$) with limit of detection, LOD (3SD/m) 2.57 μM . Several potentially interfering species, including ionic and organic compounds, did not have any significant effect on the determination of ascorbic acid. The final experimental results revealed that the proposed modified electrochemical sensor successfully analyzed commercial pharmaceutical ascorbic acid tablets.

Keywords: Vitamin C; Pencil Lead Electrode; Antimony Film

บทนำ

วิตามินซีหรือกรดแอสคอร์บิก (Ascorbic Acid) มีบทบาทสำคัญต่อสุขภาพ โดยเป็นสารต้านอนุมูลอิสระที่มีประสิทธิภาพสูง ช่วยปกป้องเซลล์จากความเสียหายจากอนุมูลอิสระและมลพิษ อีกทั้งยังมีบทบาทสำคัญในการสังเคราะห์คอลลาเจน ทำให้ผิวหนัง กระดูกอ่อน เส้นเอ็น และหลอดเลือดแข็งแรง นอกจากนี้วิตามินซียังเสริมสร้างระบบภูมิคุ้มกัน ช่วยให้ร่างกายต่อสู้กับการติดเชื้อได้ดีขึ้น รวมถึงช่วยเพิ่มการดูดซึมธาตุเหล็กจากพืช ป้องกันภาวะขาดธาตุเหล็กและโรคโลหิตจาง การบริโภควิตามินซีในปริมาณสูงยังมีความสัมพันธ์กับการลดความเสี่ยงของโรคเรื้อรัง เช่น โรคหัวใจและหลอดเลือด โรคมะเร็ง และโรคประสาทเสื่อม รวมถึงช่วยปกป้องผิวจากรังสียูวี และส่งเสริมการรักษาบาดแผล ทำให้สุขภาพเหงือก และฟันแข็งแรง (Doseděl et al., 2021) วิตามินซีเป็นสารที่ร่างกายสามารถสังเคราะห์ขึ้นได้ แต่มักไม่เพียงพอกับความต้องการจึงจำเป็นต้องได้รับเพิ่มจากการรับประทาน ผลไม้และผัก เช่น ส้ม มะนาว มะขามป้อม กีวี สตรอว์เบอร์รี แบล็กเบอร์รี่ สับปะรด มะม่วง ฝรั่ง พริกหวานสีแดงและสีเขียว บรอกโคลี กะหล่ำปลี ผักคะน้า ผักโขม มะเขือเทศ เป็นต้น (Mieszczakowska-Frąc et al., 2021) และจากวิตามินซีที่อยู่ในรูปของผลิตภัณฑ์อาหารเสริม ที่มีขายตามท้องตลาด ปริมาณวิตามินซีสูงสุดที่ควรบริโภคต่อวัน (Upper Intake Levels) สำหรับผู้ใหญ่ (รวมถึงหญิงตั้งครรภ์และให้นมบุตร) อยู่ที่ 2,000 มิลลิกรัม โดยการบริโภควิตามินซีเกินปริมาณที่แนะนำนี้อาจทำให้เกิดผลข้างเคียง เช่น ท้องเสีย ปวดท้อง และอาการแพ้ที่เกิดจากระบบทางเดินอาหาร ส่งผลเสียต่อสุขภาพได้ (Jacob and Sotoudeh, 2002) วิตามินซีในอาหารที่ร่างกายสามารถนำไปใช้ได้มี 2 รูปแบบ คือ Ascorbic Acid และ Dehydroascorbic Acid สามารถดูดซึมเข้าสู่ลำไส้ภายหลังจากรับประทาน 2 - 3 ชั่วโมง ผ่านเข้าสู่กระแสเลือด และเซลล์ในเนื้อเยื่อต่าง ๆ และบางส่วนของวิตามินซีจะถูกขับออกมาทางปัสสาวะ (Mason et al., 2023)

จากความสำคัญของวิตามินซี ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงได้สนใจที่จะหาปริมาณของวิตามินซีในอาหารและยา ซึ่งวิธีที่ตรวจวัดหาปริมาณวิตามินซีสามารถทำได้หลายวิธี (Njus et al., 2020) เช่น การไทเทรต (Samayoa-Oviedo and Laskin, 2022) วิธีสเปกโตรโฟโตเมตรี (Desai, 2019; Kong et al., 2020) วิธีฟลูออโรเมตรี (Ma et al., 2021) วิธีโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง (Abe-Matsumoto et al., 2020; Zhu et al., 2020) และวิธีทางเคมีไฟฟ้า (Dodevska et al., 2023; Huang et al., 2021) โดยงานวิจัยนี้ได้เลือกใช้วิธีทางเคมีไฟฟ้า ได้แก่ โวลแทมเมตรี (Voltammetry) และแอมเพอโรเมตรี (Amperometry) เนื่องจากมีความไว มีความเลือกสรรต่อการวัดวิตามินซี ขั้นตอนการตรวจวัดไม่ยุ่งยาก และใช้เวลาไม่นาน วิธีนี้ประกอบไปด้วย เซลล์ที่มีขั้วไฟฟ้า 3 ขั้ว ได้แก่ ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง

ขี้ไฟฟ้าทำงาน และขี้ไฟฟ้าช่วย ขี้ไฟฟ้าทำงานที่นิยมใช้ ได้แก่ ขี้ไฟฟ้ากลาสีคาร์บอน และขี้ไฟฟ้าแกรไฟต์ที่ทำมาจากไส้ดินสอ (Annu, Sharma, 2020) ที่ขี้ไฟฟ้าทำงานที่ใช้ตรวจวัดหาปริมาณวิตามินซีจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของวิตามินซี เมื่อให้ศักย์ไฟฟ้าเข้าไปในวงจร สารที่ต้องการวิเคราะห์จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันจากนั้นจะมีอิเล็กตรอนเกิดขึ้น ซึ่งจำนวนอิเล็กตรอนจะมีความสัมพันธ์กับปริมาณของสารที่ต้องการวิเคราะห์ การทำให้ขี้ไฟฟ้าทำงานได้อย่างมีประสิทธิภาพ คือ การวัดสารปริมาณต่ำ ๆ ระดับหนึ่งในพันล้านส่วนหรือนาโนโมลาร์ มีความไว มีความจำเพาะสูงต่อสารที่ตรวจวัดมากไปกว่านั้นขี้ไฟฟ้าต้องสามารถวัดซ้ำ และทำซ้ำได้ การดัดแปรขี้ไฟฟ้าเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการตรวจวัดปริมาณวิตามินซีบนบริเวณพื้นผิวของขี้ไฟฟ้าทำงานทำได้โดย 1) ใช้เอนไซม์ L-ascorbic Acid Oxidase และ 2) วัสดุนาโนกลุ่มโลหะนาโน เช่น โลหะทรานซิชัน โลหะออกไซด์ โลหะสองชนิด (Bimetallic) กลุ่มคาร์บอนนำไฟฟ้านาโน เช่น คาร์บอนนาโนทิวบ์ กราฟีน คาร์บอนนาโนไฟเบอร์ หรือกลุ่มพอลิเมอร์นำไฟฟ้า เช่น Polyaniline (PANI) และ Polypyrrole (PPy) (Dhara and Debiprosad, 2019) เป็นต้น จากงานวิจัยที่ผ่านมามีการนำโลหะฟิล์มบางมาดัดแปรขี้ไฟฟ้า เช่น พรอท (II) บิสมัท (II) ฟลาคาเดียม (II) และพลวงหรือแอนติโมนี (III) (Sawan et al., 2020) แต่เนื่องจากปัจจุบันไม่นิยมนำไอออนปรอทมาทำเป็นฟิล์มเนื่องจากปรอทมีความเป็นพิษสูง โดยที่แอนติโมนี (III) มีประสิทธิภาพการทำงานเทียบเท่ากับปรอท มีความไวสูง มีความเป็นพิษต่ำ และเป็นสารเคลือบผิวที่ดี มีช่วงความต่างศักย์กว้างและมีความคงทนต่อสารละลายที่เป็นกรดที่ พี่เอชเท่ากับสองหรือน้อยกว่าและให้สัญญาณของแอนติโมนี (III) เองต่ำ (Serrano et al., 2016) มากไปกว่านั้นการใช้พอลิเมอร์นำไฟฟ้า คือ แนนฟิออน ผสมร่วมกับฟิล์มแอนติโมนีจะส่งผลให้สัญญาณกระแสของวิตามินซีสูงเพิ่มขึ้น เนื่องจากแนนฟิออนมีหมู่ฟังก์ชันซัลโฟเนต (Sulfonate) ซึ่งมีประจุเป็นลบ จึงช่วยดึงดูดแอนติโมนีไอออน (Sb^{3+}) มาเกาะที่ขี้ไฟฟ้าได้ดีขึ้นและเพิ่มขึ้นมีประสิทธิภาพการทำงานที่ดี และยังช่วยในการเพิ่มความเข้มข้น (Preconcentration) ของสารที่วิเคราะห์ที่มีประจุเป็นบวกผ่านอันตรกิริยาทางไฟฟ้า (Pinyou et al., 2020; Tyszczyk-Rotko et al., 2014)

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงสร้างและศึกษาคุณสมบัติของขี้ไฟฟ้าไส้ดินสอเคลือบด้วยแอนติโมนี (III) ร่วมกับแนนฟิออนฟิล์ม จากนั้นวิเคราะห์หาปริมาณของวิตามินซีด้วยวิธีทางเคมีไฟฟ้า และนำขี้ไฟฟ้านี้ไปประยุกต์ตรวจวัดปริมาณวิตามินซีในตัวอย่างผลิตภัณฑ์อาหารเสริมวิตามินซี

วิธีดำเนินการวิจัย

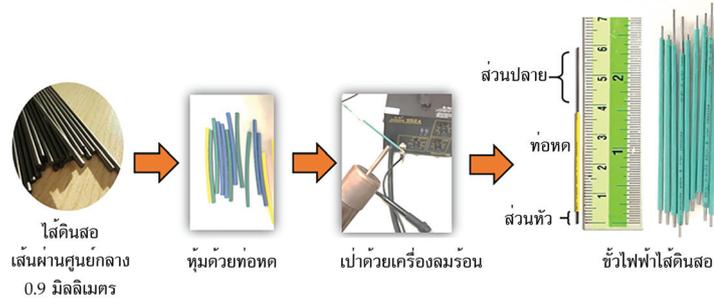
สารเคมี ได้แก่ วิตามินซี (Ascorbic Acid or Vitamin C, AR Grade, Acros) แนนฟิออน (Nafion) โพแทสเซียมคลอไรด์ (KCl, AR Grade, Qrec) แอนติโมนี (Sb^{3+} , AR Grade, Carlo Erba) กรดไนตริก (HNO_3 , AR Grade, Carlo Erba) เครื่องมือ ได้แก่ เครื่องเป่าลมร้อน (GORDA รุ่น 952 A) เครื่อง Potensiostat (Metrohm รุ่น 910 PSTAT mini) กล้องอิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM, Zeiss AURIGA FE-SEM/FBI/EDX) เครื่องวัดความเป็นกรด-เบส (pH meter, Sartorius, Doeu-pH+11doe) วัสดุและอุปกรณ์ ไส้ดินสอ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.9 มิลลิเมตร (ยี่ห้อ Pentel High Polymer) และท่อหัดขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1 มิลลิเมตร

1. การเตรียมขี้ไฟฟ้าทำงาน (Working Electrode)

เตรียมไส้ดินสอเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.9 มิลลิเมตร ความเข้ม 2B (Pentel High Polymer) มาหุ้มด้วยท่อหัดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1 มิลลิเมตร โดยใช้เครื่องเป่าลมร้อนให้ส่วนหัวเหลือ 3 มิลลิเมตร โดยมีวิธีการดังรูปที่ 1

2. การดัดแปรขี้ไฟฟ้าไส้ดินสอด้วยแนนฟิออนและแอนติโมนี โดยใช้วิธี Ex Situ (PLE/NF/Sb)

นำขี้ไฟฟ้ามาทำความสะอาดก่อนการดัดแปรโดยต่อเข้ากับเครื่อง Potensiostat แล้วจุ่มลงในสารละลายกรดไนตริก ความเข้มข้น 1 % โดยใช้เทคนิคไซคลิกโวลเทมเมตรีให้อัตราการสแกน 0.1 โวลต์ต่อวินาที 20 รอบ แล้วล้างด้วยน้ำปราศจากไอออน จากนั้นนำมาจุ่มแนนฟิออนความเข้มข้น 1 % ที่ 5 นาที แล้วรอให้แห้ง 5 นาที แล้วนำมาเคลือบด้วยแอนติโมนีความเข้มข้น 20 พีพีเอ็ม ใช้เทคนิคแอมโพรอเมตรีให้กระแสไฟ -0.7 โวลต์ เป็นเวลา 60 วินาที (Nigović and Hocevar, 2011)



รูปที่ 1 วิธีการเตรียมขั้วไฟฟ้าไส้ดินสอดำ

3. เปรียบเทียบประสิทธิภาพขั้วไฟฟ้าไส้ดินสอดำที่ยังไม่ผ่านการดัดแปร (Bare PLE) ดัดแปรขั้วไฟฟ้าไส้ดินสอดำด้วยแอนติโมนี (PLE/Sb) แอนติโมนีกับแนฟฟิออน (PLE/NF/Sb) แนฟฟิออนกับแอนติโมนี (PLE/Sb/NF) และแนฟฟิออน (PLE/NF) โดยจะทำการต่อขั้วไฟฟ้าเข้ากับเครื่อง Potensiostat แล้วทำการวัดด้วยวิธีไซคลิกโวลแทมเมตรีในสารละลายกรดแอสคอร์บิก

4. การศึกษาผลของพีเอชที่เหมาะสมสำหรับการตรวจวัดกรดแอสคอร์บิกบนขั้วไฟฟ้า PLE/NF/Sb โดยทำการวัดสารละลายกรดแอสคอร์บิก 1 มิลลิโมลาร์ ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีในอะซีเตทบัฟเฟอร์พีเอช 2, 3, 4, 5, 6 และ 7

5. ศึกษาช่วงความเป็นเส้นตรงในการตรวจวัดสารละลายกรดแอสคอร์บิกโดยใช้ขั้วไฟฟ้า PLE/NF/Sb ด้วยเทคนิคแอมเพอโรเมตรี โดยการวัดกรดแอสคอร์บิกที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ทำได้โดยเปิดสารละลายกรดแอสคอร์บิกปริมาตรต่าง ๆ ตามความเข้มข้นที่กำหนดไว้

6. ศึกษาผลของสารรบกวนที่มีต่อการวัดกรดแอสคอร์บิกโดยใช้ขั้วไฟฟ้า PLE/NF/Sb ด้วยเทคนิคแอมเพอโรเมตรี โดยการวัดกรดแอสคอร์บิก 50 ไมโครโมลาร์ จากนั้นเติมสารรบกวนซึ่งจะแบ่งเป็น 2 กลุ่ม คือ กลุ่มที่เป็นสารอนินทรีย์ ได้แก่ โซเดียมคลอไรด์ (NaCl) แคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO₃) แมกนีเซียมคลอไรด์ (MgCl₂) และกลุ่มที่เป็นสารอินทรีย์ ได้แก่ กลูโคส (C₆H₁₂O₆) ซูโครส (C₁₂H₂₂O₁₁) ยูริก (C₅H₄N₄O₃) และซิตริก (C₆H₈O₇) ที่มีความเข้มข้น 1 โมลาร์ ปริมาตร 50 ไมโครลิตร

7. ประยุกต์ขั้วไฟฟ้าดัดแปรในการวิเคราะห์กรดแอสคอร์บิกในตัวอย่างจริง นำขั้วไฟฟ้า PLE/NF/Sb มาตรวจวัดผลิตภัณฑ์อาหารเสริมวิตามินซีในตัวอย่างจริงที่ขายตามท้องตลาด ด้วยเทคนิคแอมเพอโรเมตรี

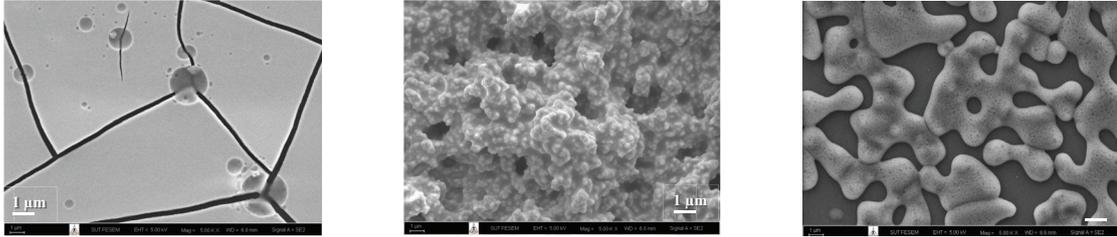
ผลการทดลองและวิจารณ์

1. การดัดแปรขั้วไฟฟ้าด้วยวิธีทางเคมีไฟฟ้าแบบให้ศักย์ไฟฟ้าคงที่โดยมีขั้วไฟฟ้าไส้ดินสอดำอยู่สารละลายแอนติโมนีไอออน นำขั้วไฟฟ้าที่ดัดแปรแล้วออกมาจากภาชนะ จากนั้นเป็นขั้นตอนการวิเคราะห์หาปริมาณวิตามินซี คือ การเปลี่ยนสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งเป็นการเปลี่ยนภาชนะหรือสิ่งแวดล้อมในการวิเคราะห์ เรียกว่า Ex Situ (Venegas et al., 2023) โดยการเตรียมแอนติโมนีฟิล์มบนขั้วไฟฟ้าไส้ดินสอดำ ด้วยวิธี Electrodeposition (Ghosh and Kappana, 1924) เกิดปฏิกิริยาดังสมการที่ (1)



นำสารละลายแอนติโมนี ความเข้มข้น 20 พีพีเอ็ม ให้ความต่างศักย์ -0.7 โวลต์ (Nigović and Hocevar, 2011) ศึกษาเวลาในการเกิดฟิล์มแอนติโมนี ที่เวลาดีโพสิชัน (Deposition) 30 60 และ 120 วินาที ให้ผลการทดลองดังรูปที่ 2 พบว่า ที่เวลา 30 วินาที (รูปที่ 2(ก)) เห็นเป็นลักษณะเรียบและมีรอยแตกของแกรไฟต์โดยยังไม่เกิดเป็น

ฟิล์มของแอนติโมนีเกาะที่พื้นผิวของขั้วไฟฟ้า เนื่องจากเวลาที่ใช้สั้นเกินไป เมื่อใช้เวลาในการเกิดฟิล์มที่ 120 วินาที (รูปที่ 2(ค)) พบการรวมตัวกันของแอนติโมนีขนาดใหญ่ในระดับไมโครเมตร และเมื่อใช้เวลาเป็น 60 วินาทีพบการเกิดกลุ่มก้อนเล็กกระจายอยู่อย่างสม่ำเสมอมีขนาดในช่วงนาโนเมตร แสดงถึงการเกิดฟิล์มของแอนติโมนี (รูปที่ 2(ข)) ดังนั้นจึงเลือกเวลาดีโพสิชัน (Deposition) เพื่อเกิดเป็นแอนติโมนีฟิล์มที่ 60 วินาที



(ก) 30 วินาที

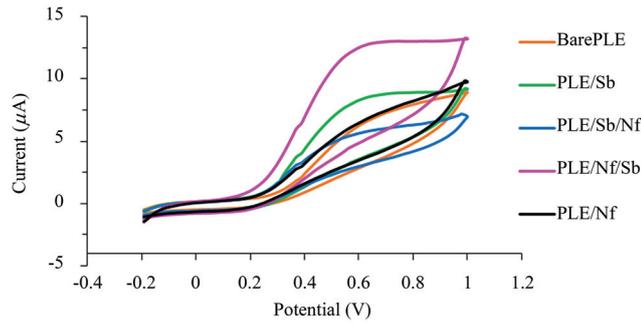
(ข) 60 วินาที

(ค) 120 วินาที

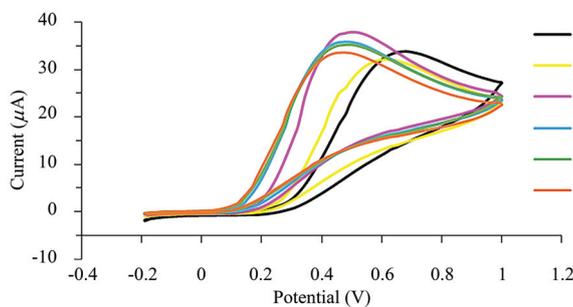
รูปที่ 2 FESEM แอนติโมนีฟิล์มที่ใช้เวลาดีโพสิชัน

2. การเปรียบเทียบประสิทธิภาพของขั้วไฟฟ้าไส้ดินสอดที่ยังไม่ผ่านการดัดแปร (Bare PLE) ดัดแปรขั้วไฟฟ้าไส้ดินสอดด้วยแอนติโมนี (PLE/Sb) แอนติโมนีกับแนฟฟิออน (PLE/Sb/NF) แนฟฟิออนกับแอนติโมนี (PLE/NF/Sb) และแนฟฟิออน (PLE/NF) โดยวัดในสารละลายกรดแอสคอร์บิกในอะซิเตทบัฟเฟอร์พีเอช 4 ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีที่อัตราสแกน 100 มิลลิโวลต์/วินาที ดังรูปที่ 3 พบว่า Bare PLE มีสัญญาณกระแส (I_p) ต่ำที่สุดเมื่อเทียบกับขั้วไฟฟ้าที่ดัดแปรตัวอื่น ๆ กรณีของการดัดแปรด้วยแนฟฟิออนเพียงอย่างเดียว (PLE/NF) เนื่องจากแนฟฟิออนเป็นพอลิเมอร์ที่นำไฟฟ้าจึงเป็นวัสดุที่ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการตรวจวัด การดัดแปรขั้วไฟฟ้าเมื่อใช้แอนติโมนีฟิล์มเคลือบไปที่ขั้วไฟฟ้าไส้ดินสอด (PLE/Sb) เกิดปฏิกิริยาดักจับดังสมการที่ (1) พบว่า ค่า I_p ในการตรวจวัดกรดแอสคอร์บิกมีค่าสูงขึ้นเนื่องจากแอนติโมนีมีสมบัติเป็นโลหะและช่วยในการเร่งปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าได้ (Electrocatalysis) (Nigović and Hocevar, 2011) มากไปกว่านั้นพบว่าเมื่อใช้แนฟฟิออน เคลือบไส้ดินสอดก่อนแล้วใช้วิธี Electrodeposition แอนติโมนี (PLE/NF/Sb) ให้สัญญาณกระแสสูงกว่าการใช้ Electrodeposition บนขั้วไฟฟ้าโดยตรง เนื่องจากแนฟฟิออนซึ่งมีหมู่ฟังก์ชันซัลโฟนิกแอซิด ($-SO_3H$, Sulfonic Acid) ซึ่งมีประจุเป็นลบ จะเกิดแรงดึงดูดทางไฟฟ้า (Electrostatic Attraction) ช่วยดึงดูดแอนติโมนีไอออน (Sb^{3+}) มาเกาะที่ขั้วไฟฟ้าได้ดีขึ้น กรณี PLE/Sb/NF คือทำการ Electrodeposition Sb^{3+} เกิดเป็นฟิล์มแอนติโมนี (Sb) ก่อนจึงเคลือบด้วยแนฟฟิออน ดังนั้นจึงไม่เกิดการดึงดูดทางเคมีไฟฟ้า จึงทำให้สัญญาณต่ำกว่า PLE/NF/Sb และ PLE/NF

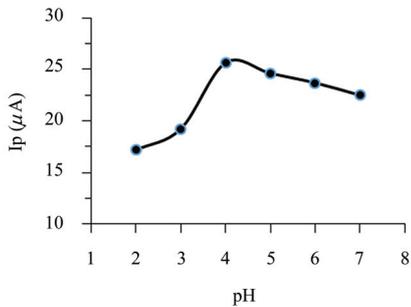
3. การศึกษาผลของพีเอชที่เหมาะสมสำหรับการตรวจวัดกรดแอสคอร์บิกบนขั้วไฟฟ้า PLE/NF/Sb ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี เนื่องจากพีเอชเป็นปัจจัยหนึ่งที่มีค่าต่อผลสัญญาณกระแสไฟฟ้าของกรดแอสคอร์บิก ศึกษาที่อะซิเตทบัฟเฟอร์พีเอช 2, 3, 4, 5, 6 และ 7 ที่พีเอชมากกว่า 7 ไม่ได้ทำการศึกษาเนื่องจากกรดแอสคอร์บิกมีสมบัติเป็นกรดจะทำปฏิกิริยาสะเทินกับเบสเกิดเป็นเกลือได้ ดังรูปที่ 4(ก) แสดงไซคลิกโวลแทมโแกรมกรดแอสคอร์บิก และแสดงค่าสัญญาณกระแสสูงสุดเมื่อเทียบกับพีเอชอื่น ดังรูปที่ 4(ข) พบว่าพีเอชที่อยู่ในสภาวะที่เหมาะสมคือ พีเอช 4 ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับค่า pK_a ของกรดแอสคอร์บิกที่ 4.17 เป็นค่าพีเอชที่ทำให้กรดแอสคอร์บิกแตกตัวได้ดี จากนั้นนำข้อมูลที่ได้ไปสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า pH และค่าศักย์ไฟฟ้า (E_p) ของกรดแอสคอร์บิกให้ผล ดังรูปที่ 4(ค) ได้สมการเส้นตรง คือ $E_p = -0.0415pH + 0.717$ ค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (R^2) = 0.991 มีค่า R^2 ใกล้เคียง 1 แสดงให้เห็นว่ากระบวนการถ่ายโอนจำนวนโปรตอนเท่ากับจำนวนอิเล็กตรอนในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของกรดแอสคอร์บิก (Pinyou et al., 2020) การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของกรดแอสคอร์บิกได้ผลิตภัณฑ์เป็นดีไฮโดรแอสคอร์บิก ดังรูปที่ 5



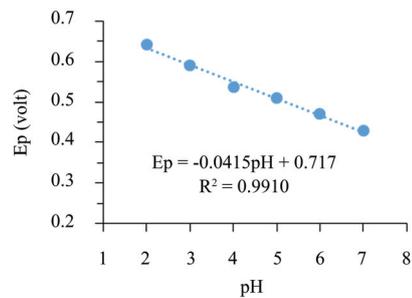
รูปที่ 3 ไชคคลิกโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าเสัคตินสอดที่ยังไม่ผ่านการดัดแปร (Bare PLE) ขั้วไฟฟ้าเสัคตินสอดด้วยแอนติโมนี (PLE/Sb) แอนติโมนีกับแนฟฟิออน (PLE/Sb/Nf) แนฟฟิออนกับแอนติโมนี (PLE/Nf/Sb) และแนฟฟิออน (PLE/Nf) สารละลายกรดแอสคอร์บิก 50 ไมโครโมลาร์ ในอะซีเตทบัฟเฟอร์พีเอช 4 ที่อัตราการสแกน 100 มิลลิโวลต์/วินาที



(ก) ไชคคลิกโวลแทมเมแกรมของ 1 มิลลิโมลาร์กรดแอสคอร์บิก ในอะซีเตทบัฟเฟอร์พีเอช 2, 3, 4, 5, 6 และ 7 โดยใช้ PLE/Nf/Sb



(ข) กราฟระหว่างค่า I_p กับพีเอช

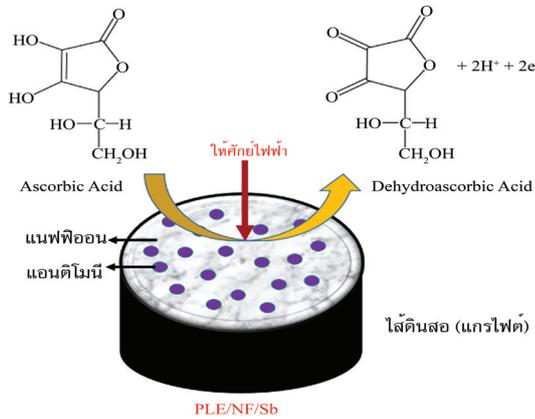


(ค) กราฟระหว่างค่า E_p กับพีเอช

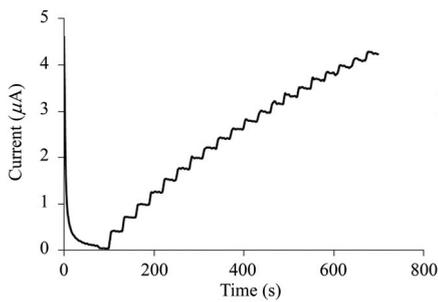
รูปที่ 4 ผลของ pH ต่อการตรวจวัดกรดแอสคอร์บิก

4. การศึกษาช่วงความเป็นเส้นตรงและขีดจำกัดในการตรวจวัดของกรดแอสคอร์บิกบนขั้วไฟฟ้า PLE/Nf/Sb จากไชคคลิกโวลแทมเมแกรมของกรดแอสคอร์บิก ดังรูปที่ 3 พบว่าปฏิกิริยาออกซิเดชันของกรดแอสคอร์บิกมีค่าศักย์ไฟฟ้าครึ่งพีค (Half Peak Potential, $E_{1/2}$) ที่ความต่างศักย์ 0.4 V จากนั้นเลือกใช้เทคนิคแอมเพอโรเมตรีมาทำปริมาณวิเคราะห์ให้ศักย์ไฟฟ้าคงที่ 0.4 โวลต์ เนื่องจากใช้เวลาในการตรวจวัดรวดเร็ว และมีความไว (Sensitivity) สูง (Malik et al., 2022) วิธีการทดลองคือนำขั้วไฟฟ้า PLE/Nf/Sb มาวัดอะซีเตทบัฟเฟอร์ พีเอช 4 ปริมาตร รวม 5 มิลลิลิตร อัตราการกวนสารละลายที่ 30 รอบ/นาที จากนั้นใส่สารละลายกรดแอสคอร์บิกมาตรฐาน 0.005 โมลาร์ ครั้งละ 50 ไมโครลิตร ความเข้มข้นตั้งแต่ 50 - 700 ไมโครโมลาร์ โดยเปิดสารห่างกันครั้งละ 20 วินาที ได้แอมเพอโรแกรม ดังรูปที่ 6(ก) นำสัญญาณของกระแสมาสร้างกราฟความสัมพันธ์กับความเข้มข้นของกรดแอสคอร์บิกดังรูปที่ 6(ข)

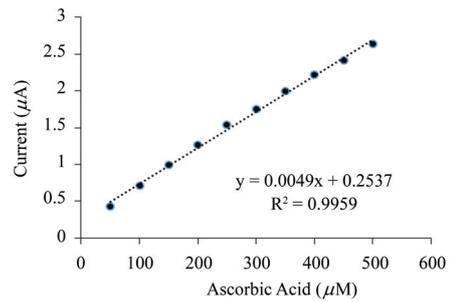
พบว่าขั้วไฟฟ้าที่ PLE/NF/Sb สามารถวัดสารละลายกรดแอสคอร์บิกได้ต่ำสุดที่ 50 ไมโครโมลาร์ และมีช่วงความเป็นเส้นตรงที่กว้าง 50 - 500 ไมโครโมลาร์ มีค่าสัมประสิทธิ์สหพันธ์ (R^2) 0.9959 ขีดจำกัดต่ำสุดในการตรวจวัด (LOD, 3SD/m) ที่ 2.57 μM เมื่อเปรียบเทียบกับงานวิจัยอื่น (Argoubi et al., 2019) โดยใช้อนุภาคนาโน Melanin ตัดแปรรูปขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนคาร์บอนด้วยเทคนิคดิฟเฟอร์เรนซ์เซลล์พัลส์โวลแทมเมตรี พบว่าสามารถตรวจวัดสารละลายกรดแอสคอร์บิกในช่วงความเป็นเส้นตรง 5 - 500 พีพีบี LOD 0.23 พีพีบี จากค่าที่ได้พบว่ามีความใกล้เคียงกับงานวิจัยนี้



รูปที่ 5 ภาพจำลองการตัดแปรรูปไส้ดินสอดด้วยแนฟไฟออนและแอนติโมนี และแสดงการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกรดแอสคอร์บิก



(ก) แอมเพอโรแกรมของกรดแอสคอร์บิก ความเข้มข้น 50 - 700 ไมโครโมลาร์ โดยใช้เวลาในการวัด 700 วินาที

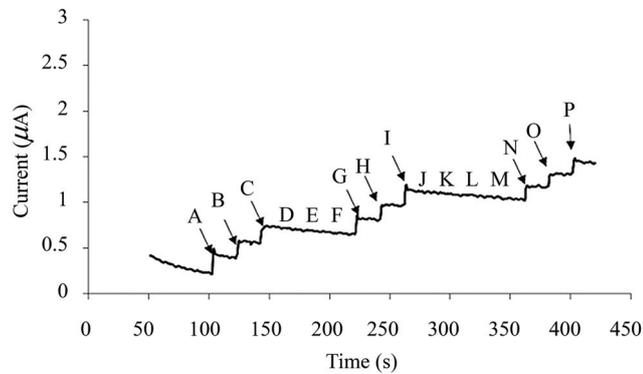


(ข) กราฟมาตรฐานของสารละลายกรดแอสคอร์บิก ความเข้มข้น 50 - 500 ไมโครโมลาร์ โดยขั้วไฟฟ้า PLE/Nf/Sb

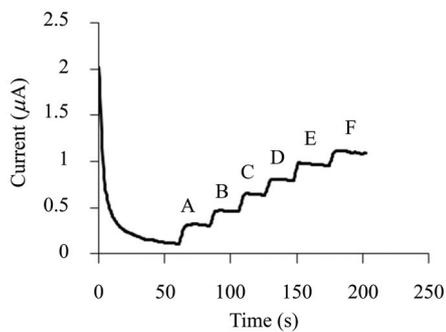
รูปที่ 6 การศึกษาช่วงความเป็นเส้นตรงในการตรวจวัดกรดแอสคอร์บิก

5. ศึกษาผลการรบกวนของสารที่มีต่อการวัดสารละลายกรดแอสคอร์บิกโดยขั้วไฟฟ้า PLE/Nf/Sb วัดสารละลายกรดแอสคอร์บิก 50 ไมโครโมลาร์ โดยเติมสารรบกวนซึ่งจะแบ่งเป็น 2 กลุ่ม คือ กลุ่มที่เป็นสารอนินทรีย์ ได้แก่ โซเดียมคลอไรด์ (NaCl) แคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) แมกนีเซียมคลอไรด์ (MgCl_2) และกลุ่มที่เป็นสารอินทรีย์ ได้แก่ กลูโคส ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) ซูโครส ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) กรดยูริก ($\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3$) และกรดซิตริก ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) ความเข้มข้น 1 โมลาร์ ปริมาตร 50 ไมโครลิตร วัดด้วยเทคนิคแอมเพอโรเมตรีที่ศักย์ไฟฟ้า 0.4 V จากรูปที่ 7 แสดงแอมเพอโรแกรมโดยเติมสารละลายกรดแอสคอร์บิก 50 ไมโครโมลาร์ ลงไป 3 ครั้ง จุด A, B, C พบว่ามีสัญญาณกระแสสูงขึ้นเป็นอัตราส่วนที่เท่ากับกับความเข้มข้นของสารละลายกรดแอสคอร์บิกที่เติมลงไป จากนั้นเติมสารรบกวน NaCl (D) CaCO_3 (E) MgCl_2 (F) ลงไปพบว่ากระแสมีการเปลี่ยนแปลงต่ำกว่า $\pm 5\%$ ของกระแสก่อนเติมและหลังเติมสารรบกวน จากนั้นเติมสารละลายกรดแอสคอร์บิก 50 ไมโครโมลาร์ ลงไปอีก 3 ครั้ง (จุด G, H, I) พบว่ามีสัญญาณกระแสสูงขึ้นเป็นอัตราส่วนที่เท่ากับปริมาณของแอสคอร์บิก จากนั้นเติมกลูโคส (J) ซูโครส (K) กรดยูริก (L) และกรดซิตริก (M) ลงไปพบว่าสัญญาณของกระแสกรดแอสคอร์บิกมีการเปลี่ยนแปลงต่ำกว่า $\pm 5\%$ เช่นกัน และทำการตรวจเช็คค่าสัญญาณของกระแสเป็นของกรดแอสคอร์บิกโดยการเติมกรดแอสคอร์บิกลงไปอีก 3 ครั้ง ที่จุด N, O, P พบว่ากระแสสัญญาณเพิ่มขึ้นเป็น

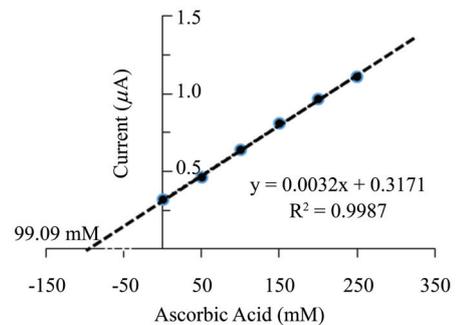
อัตราส่วนที่เท่ากันกับความเข้มข้นของกรดแอสคอร์บิกที่เติมลงไป ดังนั้นขั้วไฟฟ้า PLE/NF/Sb มีความสามารถในการเลือกสรร (Selectivity) ต่อกรดแอสคอร์บิก จึงสามารถนำไปประยุกต์ใช้วัดปริมาณกรดแอสคอร์บิกในตัวอย่างจริงที่มีสารรบกวนได้



รูปที่ 7 แอมเพโรแกรมการศึกษาผลของการรบกวนต่อการวัดกรดแอสคอร์บิกด้วยขั้วไฟฟ้า PLE/NF/Sb



(ก) แอมเพโรแกรมของเม็ดยาวิตามินซีที่ขายตามท้องตลาด



(ข) วิธี Standard Addition ในการหาปริมาณกรดแอสคอร์บิก

รูปที่ 8 การตรวจวัดกรดแอสคอร์บิกในตัวอย่างเม็ดยาวิตามินซี

6. การตรวจวัดกรดแอสคอร์บิกในตัวอย่างจริง โดยนำเม็ดยาวิตามินซีที่ขายตามท้องตลาดยี่ห้อหนึ่งที่ข้างขวดระบุว่าปริมาณวิตามินซี 1,000 mg/tablet บดให้ละเอียดและละลายในน้ำปริมาตร 60 มิลลิลิตร จากนั้นใช้ขั้วไฟฟ้า PLE/NF/Sb วัดด้วยเทคนิคแอมเพโรเมตรี วิเคราะห์ข้อมูลด้วยวิธี Standard Addition จากรูปที่ 8(ก) แสดงแอมเพโรแกรมที่จุด A คือสารละลายตัวอย่างเม็ดยา 50 ไมโครลิตร จากนั้นที่จุด B - F คือสารละลายกรดแอสคอร์บิก 50 มิลลิโมลาร์ วิเคราะห์ผลด้วยวิธี Standard Addition โดยสร้างกราฟค่าเฉลี่ยสัญญาณกระแสในช่วงเวลา 50 วินาที กับค่าความเข้มข้นของกรดแอสคอร์บิกมาตรฐาน ดังรูปที่ 8(ข) พบจุดตัดแกน x ที่ 99.09 มิลลิโมลาร์ คำนวณกลับจากการละลายเม็ดยาวิตามินซี 60 มิลลิลิตร ได้ความเข้มข้นแอสคอร์บิกในเม็ดยาเท่ากับ 1,047 mg/tablet โดยที่ข้างขวดระบุ 1,000 mg/tablet พบว่าค่าที่วัดได้มีค่ามากกว่าข้างขวด โดยคิดเป็นค่าร้อยละความคลาดเคลื่อน 4.75 % เนื่องจากวิตามินซีในขวดมีส่วนผสมอนุพันธ์แอสคอร์บิก เช่น กรดเอลแอสคอร์บิลไดซัลเฟต กรดเอลแอสคอร์บิลโมโนฟอสเฟต และกรดเอลแอสคอร์บิลไดฟอสเฟต ซึ่งมีโครงสร้างทางเคมีคล้ายกับกรดแอสคอร์บิก จึงอาจเกิดสัญญาณไฟฟ้าจากการเกิดออกซิเดชันได้ ทำให้มีค่าปริมาณแอสคอร์บิกที่วัดได้มีค่าสูงกว่าค่าที่ระบุข้างขวดเล็กน้อย แต่อย่างไรก็ตาม ค่าร้อยละความคลาดเคลื่อนมีค่าต่ำกว่า 5 % เป็นค่าที่ยอมรับได้ทางสถิติ ทำให้การนำขั้วไฟฟ้า PLE/NF/Sb สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในตัวอย่างจริงได้

สรุปผล

การชุบไฟฟ้าใส่ดินสอดเพื่อใช้เป็นเซ็นเซอร์เคมีไฟฟ้าสำหรับหาปริมาณวิตามินซีหรือกรดแอสคอร์บิก โดยใช้ขั้วไฟฟ้าใส่ดินสอดชุบด้วยแนฟฟิออนและแอนติโมนี จากการศึกษาโครงสร้างสัณฐานและลักษณะพื้นผิวขั้วไฟฟ้าด้วยเทคนิค FESEM พบว่า เวลาที่ใช้กระแสไฟฟ้าในการเคลือบฟิล์มแอนติโมนี (Electrodeposition Time) ที่ -0.7 โวลต์ เวลา 60 วินาที เป็นเวลาที่เหมาะสมเนื่องจากฟิล์มไม่มีรอยแตก และไม่รวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อนขนาดไมโครเมตร ขั้วไฟฟ้า PLE/NF/Sb ให้สัญญาณกระแสในการตรวจวัดกรดแอสคอร์บิกสูงที่สุดเมื่อเทียบกับขั้วไฟฟ้าชุบด้วยอื่น เนื่องจากแนฟฟิออน ซึ่งมีหมู่ฟังก์ชันซัลโฟนิกแอซิด ($-SO_3H$, Sulfonic Acid) ซึ่งมีประจุเป็นลบช่วยดึงดูดแอนติโมนีไอออน (Sb^{3+}) มาเกาะที่ขั้วไฟฟ้าได้ดีขึ้นเกิดเป็นแอนติโมนี (Sb) โดยแอนติโมนีมีสมบัติเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางไฟฟ้า (Electrocatalysis) ที่เหมาะสำหรับการตรวจวัดกรดแอสคอร์บิกโดยใช้ขั้วไฟฟ้า PLE/NF/Sb อยู่ที่พีเอช 4 จากเทคนิคแอมเพอโรเมตรี พบว่าขั้วไฟฟ้า PLE/NF/Sb วัดปริมาณกรดแอสคอร์บิกได้ต่ำสุดที่ $50 \mu M$ และมีช่วงความเป็นเส้นตรงที่กว้าง $50 - 500 \mu M$ มีค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (R^2) 0.9959 ขีดจำกัดต่ำสุดในการตรวจวัด (LOD, $3SD/m$) $2.57 \mu M$ ผลของสารรบกวน ได้แก่ ไอออนและสารประกอบอินทรีย์ไม่มีผลอย่างมีนัยสำคัญ (ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของสัญญาณกระแส ± 5 %) ต่อการตรวจวัดกรดแอสคอร์บิก การตรวจวัดกรดแอสคอร์บิกในตัวอย่างจริง โดยนำมาเม็ดวิตามินซียี่ห้อหนึ่งมาตรวจวัดปริมาณวิตามินซี โดยคิดเป็นค่าร้อยละความคลาดเคลื่อน 4.75 % ซึ่งค่าร้อยละความคลาดเคลื่อนมีค่าต่ำกว่า 5 % เป็นค่าที่ยอมรับได้ทางสถิติ ทำให้สามารถนำขั้วไฟฟ้า PLE/NF/Sb ไปประยุกต์ใช้ในตัวอย่างจริงได้

กิตติกรรมประกาศ

โครงการวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนจากกองทุนส่งเสริมวิทยาศาสตร์ วิจัยและนวัตกรรม สัญญาเลขที่ FF66-P1-020

References

- Abe-Matsumoto, L.T., Sampaio, G.R. and Bastos, D.H.M. (2020). Is Titration as Accurate as HPLC for Determination of Vitamin C in Supplements? —Titration versus HPLC for Vitamin C Analysis. *American Journal of Analytical Chemistry*, 11, 269-279. <https://doi.org/10.4236/ajac.2020.117021>
- Annu, Sharma, S., Jain, R. and Raja, A. N. (2020). Review—Pencil Graphite Electrode: An Emerging Sensing Material. *Journal of The Electrochemical Society*, 167(3), 037501. <https://doi.org/10.1149/2.0012003JES>
- Argoubi, W., Rabti, A., Ben Aoun, S. and Raouafi, N. (2019). Sensitive Detection of Ascorbic Acid Using Screen-Printed Electrodes Modified by Electroactive Melanin-Like Nanoparticles. *RSC Advances*, 64, 37384-37390. <https://doi.org/10.1039/C9RA07948C>
- Desai, A.P. (2019). UV Spectroscopic Method for Determination of Vitamin C (Ascorbic Acid) Content in Different Fruits in South Gujarat Region. *International Journal of Environmental Sciences & Natural Resources*, 22(2), <https://doi.org/10.19080/IJESNR.2019.21.556056>
- Dhara, K. and Debiprosad, R.M. (2019). Review on Nanomaterials-Enabled Electrochemical Sensors for Ascorbic Acid Detection. *Analytical Biochemistry*, 586, 113415. <https://doi.org/10.1016/j.ab.2019.113415>
- Dodevska, T., Hadzhiev, D. and Shterev, I. (2023). A Review on Electrochemical Microsensors for Ascorbic Acid Detection: Clinical, Pharmaceutical, and Food Safety Applications. *Micromachines*, 14(1), <https://doi.org/10.3390/mi14010041>

- Doseděl, M., Jirkovský, E., Macáková, K., Krčmová, L.K., Javorská, L., Pourová, J., Mercolini, L., Remião, F., Nováková, L., Mladěnka, P. and on behalf of the Oeonom. (2021). Vitamin C—Sources, Physiological Role, Kinetics, Deficiency, Use, Toxicity, and Determination. *Nutrients*, 13(2), 615, <https://doi.org/10.3390/nu13020615>
- Ghosh, J.C. and Kappana, A.N. (1924). Electrodeposition of Antimony. *The Journal of Physical Chemistry*, 28(2), 149-160. <https://doi.org/10.1021/j150236a005>
- Huang, L., Tian, S., Zhao, W., Liu, K. and Guo, J. (2021). Electrochemical Vitamin Sensors: A Critical Review. *Talanta*, 222, 121645. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121645>
- Jacob, R.A. and Sotoudeh, G. (2002). Vitamin C Function and Status in Chronic Disease. *Nutrition in Clinical Care*, 5(2), 66-74. <https://doi.org/10.1046/j.1523-5408.2002.00005.x>
- Kong, L., Gan, Y., Liang, T., Zhong, L., Pan, Y., Kirsanov, D., Legin, A., Wan, H. and Wang, P. (2020). A Novel Smartphone-Based CD-Spectrometer for High Sensitive and Cost-Effective Colorimetric Detection of Ascorbic Acid. *Analytica Chimica Acta*, 1093, 150-159. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2019.09.071>
- Ma, F., Luo, J., Li, X., Liu, S., Yang, M. and Chen, X. (2021). A “Switch-On” Fluorescence Assay Based on Silicon Quantum Dots for Determination of Ascorbic Acid. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 249, 119343. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2020.119343>
- Malik, M., Narwal, V. and Pundir, C.S. (2022). Ascorbic Acid Biosensing Methods: A Review. *Process Biochemistry*, 118, 11-23. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2022.03.028>
- Mason, S.A., Parker, L., van der Pligt, P. and Wadley, G.D. (2023). Vitamin C Supplementation for Diabetes Management: A Comprehensive Narrative Review. *Free Radical Biology and Medicine*, 194, 255-283. <https://doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2022.12.003>
- Mieszczakowska-Frać, M., Celejewska, K. and Płocharski, W. (2021). Impact of Innovative Technologies on the Content of Vitamin C and Its Bioavailability from Processed Fruit and Vegetable Products. *Antioxidants*, 10(1), 54, <https://doi.org/10.3390/antiox10010054>
- Nigović, B. and Hocevar, S.B. (2011). Antimony Film Electrode for Direct Cathodic Measurement of Sulfasalazine. *Electrochimica Acta*, 58, 523-527. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.09.087>
- Njus, D., Kelley, P.M., Tu, Y.-J. and Schlegel, H.B. (2020). Ascorbic Acid: The Chemistry Underlying its Antioxidant Properties. *Free Radical Biology and Medicine*, 159, 37-43. <https://doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2020.07.013>
- Pinyou, P., Blay, V., Chansaenpak, K. and Lisnund, S. (2020). Paracetamol Sensing with a Pencil Lead Electrode Modified with Carbon Nanotubes and Polyvinylpyrrolidone. *Chemosensors*, 8(4), <https://doi.org/10.3390/chemosensors8040133>
- Samayoa-Oviedo, H.Y. and Laskin, J. (2022). Undergraduate Laboratory Project Comparing Two Analytical Techniques for Ascorbic Acid Determination. *Journal of Chemical Education*, 99(12), 4043-4050. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.2c00224>
- Sawan, S., Maalouf, R., Errachid, A. and Jaffrezic-Renault, N. (2020). Metal and Metal Oxide Nanoparticles in the Voltammetric Detection of Heavy Metals: A Review. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 131, 116014. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2020.116014>
- Serrano, N., Díaz-Cruz, J.M., Ariño, C. and Esteban, M. (2016). Antimony-Based Electrodes for Analytical Determinations. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 77, 203-213. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2016.01.011>



- Tyszczyk-Rotko, K., Bęczkowska, I., Wójciak-Kosior, M. and Sowa, I. (2014). Simultaneous Voltammetric Determination of Paracetamol and Ascorbic Acid Using a Boron-Doped Diamond Electrode Modified with Nafion and Lead Films. *Talanta*, 129, 384-391. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.06.023>
- Venegas, C.J., Gutierrez, F. A., Reeves-McLaren, N., Rivas, G.A., Ruiz-León, D. and Bollo, S. (2023). *In situ* or *Ex situ* Synthesis for Electrochemical Detection of Hydrogen Peroxide—An Evaluation of $\text{Co}_2\text{SnO}_4/\text{RGO}$ Nanohybrids. *Micromachines*, 14(5), <https://doi.org/10.3390/mi14051059>
- Zhu, M., Tang, J., Tu, X. and Chen, W. (2020). Determination of Ascorbic Acid, Total Ascorbic Acid, and Dehydroascorbic Acid in Bee Pollen Using Hydrophilic Interaction Liquid Chromatography-Ultraviolet Detection. *Molecules*, 25(23), <https://doi.org/10.3390/molecules25235696>