

การตรวจวัดไอออนตะกั่ว (II) และไอออนแคดเมียม (II) พร้อมกันโดยใช้วิธีอิน-ซิติวพลวง (III) / บิสมัท (III) ฟิล์ม บนอิเล็กโทรดไส้ดินสอด้านทันท่ำ

สิริรัตน์ ลิคนันท์^{1*} ณัฐริกา ศิริยานนท์² รัชดาวรรณ ตามกลาง² ณัฐธัญยาน์ บุตรวงศ์³
และ อาทิตย์ อัครสุชี⁴

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลอีสาน ถ.สุรนารายณ์ จ.นครราชสีมา 30000

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการพัฒนาการตรวจวัดปริมาณไอออนตะกั่ว (II) และไอออนแคดเมียม (II) อย่างว่องไวด้วยเทคนิคสแควร์เวฟแอนโอดิกโพลาไรเซชัน โดยใช้อิเล็กโทรดไส้ดินสอดัดแปรด้วยฟิล์มบางของพลวง (III) / บิสมัท (III) ฟิล์มโดยวิธีอิน-ซิติว การทดลองทำโดยการศึกษาตัวแปรที่มีอิทธิพลต่อผลการวิเคราะห์ เช่น การทดสอบประสิทธิภาพของอิเล็กโทรดไส้ดินสอดัดแปรโดยศึกษาการทำซ้ำและการวัดซ้ำ พีเอชของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ศักย์ดิโพสิชันและช่วงเวลาดิโพสิชัน สภาวะที่เหมาะสมคือ ศักย์ดิโพสิชัน - 1.2 โวลต์ และเวลาดิโพสิชัน 120 วินาที ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์อะซิเตทบัฟเฟอร์ พีเอช 4.5 การตรวจวัดไอออนตะกั่ว (II) และไอออนแคดเมียม (II) พร้อมกันมีช่วงความเป็นเส้นตรง 2 - 200 พีพีพี ($R^2 = 0.9904$) ซีดจำกัดในการตรวจวัดเท่ากับ 0.60 พีพีพี และช่วงความเป็นเส้นตรง 4 - 200 พีพีพี ($R^2 = 0.9982$) ซีดจำกัดในการตรวจวัด 0.65 พีพีพี สำหรับไอออนตะกั่ว (II) และไอออนแคดเมียม (II) ตามลำดับ งานวิจัยนี้ประสบความสำเร็จในการใช้อิเล็กโทรดไส้ดินสอดัดแปรพลวง (III) / บิสมัท (III) ฟิล์ม ที่มีต้นทุนต่ำและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมในการตรวจวัดปริมาณไอออนตะกั่ว (II) และไอออนแคดเมียม (II) ในตัวอย่างน้ำประปา และน้ำแร่ โดยทดสอบความถูกต้องและความแม่นยำของวิธีการโดยการเติมสารมาตรฐานตะกั่ว (II) และแคดเมียม (II) ลงไปในน้ำตัวอย่างจริง พบว่ามีค่าร้อยละส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (ร้อยละ 1.54-2.77) และค่าร้อยละการกลับคืน (ร้อยละ 103.8-108.6) ที่ดี

คำสำคัญ : อิเล็กโทรดไส้ดินสอดัดแปร / อิเล็กโทรดพลวง (III) บิสมัท (III) ฟิล์ม / ไอออนตะกั่ว (II) และไอออนแคดเมียม (II) / แอนโอดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี

* Corresponding Author : insireerat@gmail.com

¹ อาจารย์ กลุ่มวิจัยนวัตกรรมวัสดุเพื่อพลังงานและสิ่งแวดล้อม สาขาวิชาเคมีประยุกต์ วิทยาศาสตร์และศิลปศาสตร์

² นักศึกษาระดับปริญญาตรี สาขาวิชาเคมีประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์และศิลปศาสตร์

³ อาจารย์ สาขาวิชาเคมีประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์และศิลปศาสตร์

⁴ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ กลุ่มวิจัยนวัตกรรมวัสดุเพื่อพลังงานและสิ่งแวดล้อม สาขาวิชาเคมีประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์และศิลปศาสตร์

Simultaneous Determination of Lead (II) and Cadmium (II) Using Antimony (III) / Bismuth (III) Film *in-situ* method on Low Cost Pencil-Lead Electrode

Sireerat Lisnund^{1*} Nattarika Siriyanon² Ratchadawan Tamklang² Nutthaya Butwong³
and Artit Ausavasukhi⁴

Rajamangala University of Technology Isan, Suranarai Road, Nakhon Ratchasima 30000

Abstract

A highly sensitive determination method for lead (II) and cadmium (II) was developed based on square-wave anodic stripping voltammetry using a pencil-lead electrode modified with antimony (III) / bismuth (III) thin film via an *in-situ* method. A study was then conducted to investigate the influences of selected variables on the analytical performance, namely, the determination of the reproducibility and repeatability of the performance of the pencil-lead electrode, pH of the electrolyte solution, deposition potential and deposition time. The optimal condition was noted to be - 1.2 Volt deposition potential and 120 s deposition time in acetate buffer at pH 4.5. The simultaneous detection of lead (II) and cadmium (II) exhibited linear relations within the concentrations of 2-200 ppb ($R^2 = 0.9904$) with the limit of detection (LOD) of 0.60 ppb and 4-200 ppb ($R^2 = 0.9982$) with LOD of 0.65 ppb for lead (II) and cadmium(II), respectively. Low cost and environmentally friendly pencil-lead antimony (III) / bismuth (III) film electrode was successfully applied to determine lead (II) and cadmium (II) in tap water and mineral drinking water samples. Accuracy and precision of the developed method was examined by spiking lead (II) and cadmium (II) standard solutions into real water samples, which provided good %RSD of 1.54-2.77% and %recovery of 103.8-108.6%.

Keywords : Pencil-graphite Electrode / Antimony (III) Bismuth (III) Film Electrode / Lead (II) and Cadmium (II) / Anodic Stripping Voltammetry

* Corresponding Author : insireerat@gmail.com

¹ Lecturer, Innovative Materials for Energy and Environment Research Group, Applied Chemistry Department, Faculty of Sciences and Liberal Arts.

² B.Sc. Student, Applied Chemistry Department, Faculty of Sciences and Liberal Arts.

³ Lecturer, Applied Chemistry Department, Faculty of Sciences and Liberal Arts.

⁴ Assistant Professor, Innovative Materials for Energy and Environment Research Group, Applied Chemistry Department, Faculty of Sciences and Liberal Arts.

1. บทนำ

ไอออนของโลหะหนักแคดเมียม (II) และตะกั่ว (II) มีความเป็นพิษค่อนข้างรุนแรงแม้จะได้รับในปริมาณเพียงเล็กน้อย ตะกั่ว (II) เมื่อร่างกายได้รับจะก่อให้เกิดอาการเฉียบพลันและเรื้อรัง คือ ปวดท้อง น้ำหนักลด เบื่ออาหาร คลื่นไส้ อาเจียน ประสาทหลอน ชัก เป็นอัมพาต สลบ และอาจเสียชีวิตได้ในขณะที่แคดเมียม (II) เป็นสารก่อมะเร็งอาจทำให้เกิดพิษต่อไต ตับ ปอด หัวใจ และหลอดเลือด นอกจากนี้ยังผลเสียต่อระบบภูมิคุ้มกันและระบบสืบพันธุ์ [1-3] โดยสำนักงานปกป้องสิ่งแวดล้อม (Environmental Protection Agency -EPA) ประเทศสหรัฐอเมริกา กำหนดค่าสูงสุดของปริมาณตะกั่ว (II) และ แคดเมียม (II) ที่ไม่เป็นอันตรายในน้ำดื่มมีค่าไม่เกิน 0.015 และ 0.005 มิลลิกรัมต่อลิตร ตามลำดับ [22]

การตรวจวัดปริมาณตะกั่ว (II) และแคดเมียม (II) ในตัวอย่างทางสิ่งแวดล้อมสามารถทำได้โดยใช้เทคนิค อะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรสโกปี (Atomic absorption spectroscopy) [4] อินดักทีฟลี คัปเปิล พลาสมา-แมสสเปกโตรเมทรี (Inductively coupled plasma-mass spectrometry) [5] และอัลตราไวโอเลต-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี (UV-visible spectroscopy) [6] แต่วิธีการเหล่านี้จะต้องใช้เครื่องมือที่มีราคาสูง ใช้งานยาก ต้องการการบำรุงรักษาเครื่องมือ ใช้สารเคมีปริมาณมาก และใช้เวลาในการวิเคราะห์ต่อตัวอย่างค่อนข้างนาน ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกใช้วิธีวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้าในการวิเคราะห์ปริมาณโลหะหนัก เนื่องจากสามารถตรวจวัดไอออนตะกั่ว (II) และไอออนแคดเมียม (II) ได้พร้อมกันและเป็นวิธีที่ใช้งานง่าย สะดวก ไม่ต้องมีการบำรุงรักษาเครื่องมือ ให้ผลที่น่าเชื่อถือได้ ให้ความไวในการตรวจวัดสูง ใช้สารเคมีปริมาณน้อย ใช้เวลาในการวิเคราะห์สั้น [7, 8] อย่างไรก็ตามประสิทธิภาพการวิเคราะห์ไอออนของโลหะหนักขึ้นกับอิเล็กโทรดที่ใช้ ดังนั้นจึงจำเป็นต้องมีการพัฒนาอิเล็กโทรดหรือขั้วไฟฟ้าในงานทางด้านเคมีไฟฟ้าวิเคราะห์ เพื่อให้อิเล็กโทรดมีประสิทธิภาพในการทำงานที่ดีขึ้น สามารถวัดสารปริมาณต่ำระดับพิพิปี หรือ นาโนโมลาร์ มีความไว และมีความจำเพาะสูงชัน โดยการดัดแปรพื้นผิวอิเล็กโทรดด้วย โปรท [9] บิสมัท [10, 11] และพลวง [12] เป็นต้น แต่เนื่องจากในปัจจุบันจะไม่นิยมนำไอออนโปรท (II) มาทำเป็นฟิล์ม เนื่องจากโปรทเป็นโลหะที่มีความเป็นพิษสูง ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกใช้

บิสมัท(III) นำมาทำเป็นฟิล์มดัดแปรพื้นผิวอิเล็กโทรดเนื่องจาก บิสมัท (III) ฟิล์มมีประสิทธิภาพการทำงานเทียบเท่ากับอิเล็กโทรดโปรท มีความไวสูง มีความเป็นพิษต่ำ และเป็นสารเคลือบผิวที่ดี [10, 11] และเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพอิเล็กโทรดทำงานให้ดียิ่งขึ้นและให้ค่ากระแสไฟฟ้าสูงขึ้น มีการเพิ่มพลวง (III) ผสมกับบิสมัท (III) ทำเป็นฟิล์มเพื่อดัดแปรบนพื้นผิวสั้ดินสอดที่เป็นอิเล็กโทรดทำงาน จากงานวิจัยของ Jiao และคณะ [13] เป็นผู้วิจัยกลุ่มแรกสำหรับการวิเคราะห์ไอออนแคดเมียม (II) ชนิดเดียว โดยใช้บิสมัท/พลวงฟิล์ม บนกลาสคาร์บอนอิเล็กโทรดและประยุกต์ใช้วิเคราะห์ไอออนแคดเมียม (II) ในตัวอย่างน้ำประปา ต่อมา Ashrafi และคณะ [14] ได้ศึกษาบิสมัท (III)/พลวง (III) ฟิล์ม บนอิเล็กโทรดคาร์บอนเพอเล็กโทรดเพื่อวิเคราะห์ไอออนแคดเมียม (II) และไอออนตะกั่ว (II) พร้อมกัน แต่ไม่ได้นำไปประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์ตัวอย่างจริง อีกทั้งการเลือกใช้สั้ดินสอดที่เป็นวัสดุคาร์บอนที่ต้นทุนต่ำและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม [15] มีการนำไปประยุกต์ใช้ในการหาปริมาณวิตามินซี [20] ดีเอนเอไอโอเซนเซอร์ [21] ไอออนตะกั่วและไอออนแคดเมียม [17] เป็นต้น อย่างไรก็ตามการนำสั้ดินสอดสำหรับเป็นฐานอิเล็กโทรดให้แกบิสมัท (III) / พลวง (III) ฟิล์มยังไม่มีผู้ศึกษามาก่อน

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงศึกษาพลวง/บิสมัทฟิล์มบนอิเล็กโทรดสั้ดินสอด ด้วยวิธีอิน-ซิตู สำหรับการตรวจวัดปริมาณไอออนตะกั่ว (II) และไอออนแคดเมียม (II) พร้อมกัน และประยุกต์ใช้ในตัวอย่างจริง ได้แก่ น้ำประปาและน้ำแร่สำหรับดื่ม

2. วิธีการดำเนินการ

2.1 สารเคมีและอุปกรณ์

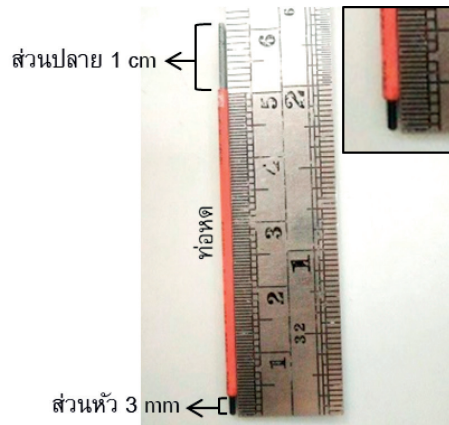
สารมาตรฐานไอออนตะกั่ว (II) 10019 พีพีเอ็ม ในสารมาตรฐานไอออนแคดเมียม (II) 10147 พีพีเอ็ม ใน $\leq 2\%$ กรดไนตริก (ICP Grade, Sigma Aldrich) สารมาตรฐานไอออนบิสมัท (III) 5000 พีพีเอ็ม สารมาตรฐานไอออนพลวง (III) 1000 พีพีเอ็ม (AAS Grade, Carlo erba) โพแทสเซียม-เฟอร์ริกไซยาไนด์ ($K_3[Fe(CN)_6]$, AR Grade, Sigma-Aldrich) และสารเคมีพื้นฐานในการเตรียมสารละลายบัฟเฟอร์กรดวิเคราะห์ น้ำปราศจากไอออน ตัวอย่างน้ำดื่ม น้ำแร่ (น้ำแร่ธรรมชาติที่ขายตามร้านสะดวกซื้อ) ตัวอย่างน้ำประปา (จากห้องปฏิบัติการ สาขาวิชาเคมีประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์

และศิลปศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี นครราชสีมา)

เครื่องมือ ประกอบด้วย เครื่องเป่าลมร้อน (Gordak 952A, China) เครื่อง DC power supply (GIEINSTEK, GPS-18500) Potensiostat (Metrohm Autolab, PGSTAT204, Netherlands)

2.2 การเตรียมอิเล็กโทรด

อิเล็กโทรดทำงาน เตรียมไส้ดินสอดำเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.9 มิลลิเมตร ความเข้ม 2B (Pentel High Polymer) มาหุ้มด้วยท่อหูด เส้นผ่านศูนย์กลาง 1.0 มิลลิเมตร (WOER RSFR-H TUBE 125 °C VW-1 H) โดยใช้เครื่องเป่าลมร้อน ให้ส่วนปลายเหลือ 3 มิลลิเมตร ดังรูปที่ 1 ทำความสะอาด



รูปที่ 1 อิเล็กโทรดไส้ดินสอดำ และภาพขยายบริเวณส่วนหัวของอิเล็กโทรด

อิเล็กโทรดช่วยคือ ลวดแพลทินัม ความยาว 10 เซนติเมตร นำส่วนปลายมาขดเป็นวง ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 0.5 เซนติเมตร จำนวน 5 รอบ

2.3 การทดสอบประสิทธิภาพของอิเล็กโทรดไส้ดินสอดำ

การทดลองการวัดซ้ำ (Repeatability) ทำได้โดยนำอิเล็กโทรดไส้ดินสอดำ มาวัดในสารละลายโพแทสเซียมเพอร์ริกโชยานด์ 5 มิลลิโมลาร์ (ที่มีสารละลายโพแทสเซียมคลอไรด์ 0.1 โมลาร์ เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์) ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี อัตราการสแกน 50 มิลลิโวลต์ต่อวินาที จำนวน 10 ครั้ง ส่วนกรณีการทดลองการทำซ้ำ (Reproducibility) ทำการทดลองด้วยวิธีเดียวกัน แต่ใช้อิเล็กโทรดไส้ดินสอดำที่เตรียมไว้จำนวน 10 อันในการวัด

พื้นผิวไส้ดินสอดำโดยนำอิเล็กโทรดไส้ดินสอดำจุ่มลงในสารละลายกรดซัลฟิวริกที่ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ วัดโดยใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีด้วยอัตราการสแกน 100 mV/s จำนวน 50 รอบ อิเล็กโทรดอ้างอิงคือ ซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl) เตรียมได้โดยนำลวดเงิน มาจุ่มลงในสารละลายโพแทสเซียมคลอไรด์ ความเข้มข้น 3 โมลาร์ จากนั้นต่อเข้ากับเครื่องให้ศักย์ไฟฟ้าที่ 2 โวลต์ เป็นเวลา 1 นาที โดยต่อลวดเงินไปที่ขั้วบวกและต่อลวดแพลทินัมไปที่ขั้วลบ จากนั้นนำลวด Ag/AgCl ที่ได้มาบรรจุลงในหลอดแก้วที่มีสารละลาย 3 โมลาร์ KCl และที่ปลายหลอดด้านหนึ่งมีเซรามิก อีกปลายหลอดด้านหนึ่งจะปิดด้วยพาราฟิน

2.4 การวิเคราะห์ไอออนแคดเมียมและตะกั่วโดยวิธี

อิน-ซีตู พลวง (III) / บิสมัท (III) ฟิล์ม บนอิเล็กโทรดไส้ดินสอดำ สารละลายในบีกเกอร์ประกอบด้วยสารละลาย 4 ชนิด ได้แก่ สารละลายบิสมัท (III) 500 พีพีบี (ใช้ 10 ไมโครลิตรจากสารละลายมาตรฐานบิสมัท (III) 1000 พีพีเอ็ม) และ สารละลายพลวง (III) 500 พีพีบี (ใช้ 10 ไมโครลิตรจากสารละลายมาตรฐานพลวง (III) 1000 พีพีเอ็ม) สารละลายมาตรฐานตะกั่ว (II) และแคดเมียม (II) ความเข้มข้น 50 พีพีบี ใน สารละลายอะซิเตตบัฟเฟอร์ 0.1 โมลาร์ พีเอช 4.5 ใช้อิเล็กโทรดไส้ดินสอดำเป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน การทำให้เกิดพลวง (III) / บิสมัท (III) ฟิล์มบาง ใช้ศักย์ดีโพซิชัน -1.2 โวลต์ ช่วงเวลาดีโพซิชัน 120 วินาที จากนั้นใช้วิธีสแควร์เวฟแอนอดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี

สำหรับการตรวจวัดปริมาณไอออนตะกั่ว (II) และไอออนแคดเมียม (II) พร้อมกัน

2.5 การหาสภาวะที่เหมาะสมในการทดลอง

การเปรียบเทียบประสิทธิภาพของอิเล็กโทรดไครโครมไดโนสที่ไม่ผ่านการตัดแปรรูปและตัดแปรรูปด้วยฟิล์มพลวง (III) / บิสมัท (III) นำอิเล็กโทรดไครโครมไดโนสที่ไม่ผ่านการตัดแปรรูป (Bare-PLE) ตัดแปรรูปด้วยบิสมัท (III) ชนิดเดี่ยว (BiPLE) ตัดแปรรูปด้วยพลวง (III) ชนิดเดี่ยว (SbPLE) และตัดแปรรูปด้วยพลวงบิสมัท (Sb/BiPLE) โดยวิธีอิน-ซิตู

จากนั้นศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อประสิทธิภาพการวิเคราะห์โดยการศึกษาค่าพิเอชของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ นำอิเล็กโทรดไครโครมไดโนสมาตรฐานตะกั่ว (II) และแคดเมียม (II) ที่ความเข้มข้น 50 พีพีบี ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ 0.1 โมลาร์ โพแทสเซียมคลอไรด์ พีเอช 6.2, 0.1 โมลาร์ อะซิเตตบัฟเฟอร์ พีเอช 4.5, 0.01 โมลาร์ กรดไฮโดรคลอริก พีเอช 2 และ 0.01 โมลาร์ กรดไฮโดรคลอริก พีเอช 4.5 ด้วยวิธี สแควร์เวฟแอนอติกสทริปปิงโวลแทมเมตรี

ศึกษาผลของศักย์ดิโพสิชันและช่วงเวลาดิโพสิชัน ทำได้โดยการเปลี่ยนแปลงศักย์ดิโพสิชัน - 1.4, - 1.3, - 1.2, - 1.1 และ - 1.0 โวลต์ เปลี่ยนแปลงเวลาดิโพสิชัน 60, 120, 180, 240 และ 300 วินาที ในการตรวจวัดความเข้มข้นไอออนตะกั่ว (II) และแคดเมียม (II) 50 พีพีบี

2.6 การศึกษาช่วงความเป็นเส้นตรงและขีดจำกัดในการตรวจวัด

ศึกษาช่วงความเป็นเส้นตรงโดยการวัดไอออนตะกั่ว (II) และไอออนแคดเมียม (II) ที่ความเข้มข้น 2 ถึง 200 พีพีบี และการหาค่าขีดจำกัดในการตรวจวัด โดยใช้วิธี สแควร์เวฟ สทริปปิงโวลแทมเมตรี

2.7 การตรวจวัดไอออนตะกั่ว (II) และไอออนแคดเมียม (II) ในตัวอย่างน้ำปะปาและน้ำดื่มแร่

ปิเปตตัวอย่างน้ำ 1 มิลลิลิตร และ 0.1 โมลาร์ สารละลายอะซิเตตบัฟเฟอร์ พีเอช 4.5 ปริมาตร 9 มิลลิลิตร ลงในบีกเกอร์ขนาด 10 มิลลิลิตร ทำการวัด 3 ซ้ำ และวิเคราะห์ด้วยวิธี Standard Addition โดยมีการทำซ้ำของการทดลองเพื่อหาค่าร้อยละการกลับคืน (%Recovery) และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (%RSD)

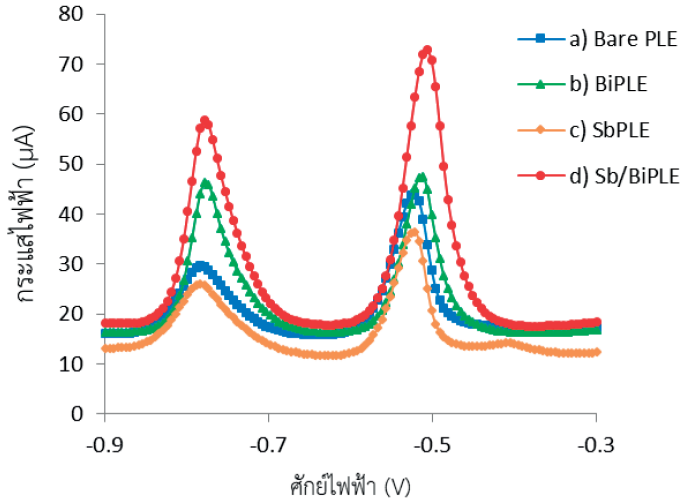
3. ผลการวิจัย/ผลการดำเนินการ/ผลการทดลอง

3.1 การทดสอบประสิทธิภาพของอิเล็กโทรดไครโครมไดโนส

ผลการทดสอบประสิทธิภาพการวัดซ้ำ และการทำซ้ำของอิเล็กโทรดไครโครมไดโนสที่ยังไม่ผ่านการตัดแปรรูป (Bare PLE) ได้ค่าเฉลี่ยสัญญาณของกระแสแอนอติกและค่าเฉลี่ยของสัญญาณกระแสแคโทดิก ซึ่งเมื่อวิเคราะห์ร้อยละส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (%RSD= $SD/\bar{x} * 100$) พบว่าการทำซ้ำและการวัดซ้ำเท่ากับ 8.19 และ 9.42 (n=10) ตามลำดับ ซึ่งค่าดังกล่าวมีค่าต่ำกว่า 10 เป็นค่าที่ยอมรับได้ทางสถิติ อัตราส่วนระหว่างสัญญาณกระแสแอนอติกและสัญญาณกระแสแคโทดิกในการทำซ้ำและการวัดซ้ำมีค่า 1.08 และ 1.00 ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าอิเล็กโทรดไครโครมไดโนสมีการถ่ายเทอิเล็กตรอนได้ดี แสดงให้เห็นว่าอิเล็กโทรดไครโครมไดโนสมีประสิทธิภาพในการตรวจวัดได้ดี สามารถทำซ้ำได้มากไปกว่านั้นอิเล็กโทรดไครโครมไดโนสสามารถเตรียมได้ง่ายใช้เวลาไม่นาน และราคาไม่แพง

3.2 การเปรียบเทียบประสิทธิภาพของอิเล็กโทรดไครโครมไดโนสที่ไม่ผ่านการตัดแปรรูป และตัดแปรรูปด้วยพลวง (III) / บิสมัท (III) ฟิล์ม โดยวิธีอิน-ซิตู

จากการเติมสารละลายพลวง (III) 500 พีพีบี และบิสมัท (III) 500 พีพีบี ลงไปทำเป็นฟิล์มด้วยวิธีอิน-ซิตูบนอิเล็กโทรดไครโครมไดโนส ดังรูปที่ 2 (เส้น d) พบว่าทำให้พิคสัญญาณกระแสไฟฟ้าของไอออนตะกั่ว (II) และไอออนแคดเมียม (II) มีค่ากระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัดเจนเมื่อเปรียบเทียบกับการใช้อิเล็กโทรดไครโครมไดโนสที่ไม่ผ่านการตัดแปรรูป (รูปที่ 2 เส้น a) การตัดแปรรูปด้วยบิสมัท (III) (รูปที่ 2 เส้น b) และการตัดแปรรูปด้วยพลวง (III) (รูปที่ 2 เส้น c) เนื่องจาก SbBi เข้าไปช่วยในการทำให้เกิดเป็นโลหะผสม (alloy) เกิดเป็น SbBiPb และ SbBiCd [13, 18] ที่บริเวณพื้นผิวอิเล็กโทรดได้ดีและเกิดการสะสมของไอออนตะกั่ว (II) และไอออนแคดเมียม (II) ได้มากขึ้น ทำให้พื้นที่ผิวของอิเล็กโทรดเพิ่มมากขึ้น จึงเกิดการเคลื่อนที่ของมวล (mass transfer) การแพร่ (diffusion) และเกิดการถ่ายเทประจุ (charge transfer) ได้เพิ่มมากขึ้นในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไอออนโลหะ แสดงให้เห็นว่าการผสมไอออนโลหะบิสมัท (III) / พลวง (III) ช่วยเพิ่มความไวในการวิเคราะห์ปริมาณไอออนตะกั่ว (II) และไอออนแคดเมียม (II)

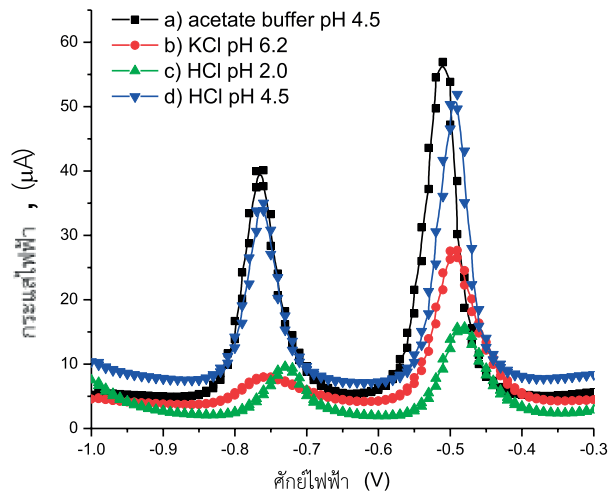


รูปที่ 2 แสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมการเปรียบเทียบประสิทธิภาพของอิเล็กโทรดไส้ดินสอที่ไม่ผ่านการดัดแปร และ ดัดแปรด้วยฟิล์มพลวง (III) / บิสมัท (III)

3.3 การหาสภาวะที่เหมาะสมในการทดลอง

การศึกษาผลของพีเอชของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ให้ผลการทดลองดังรูปที่ 3 พบว่าพีเอช ที่อยู่ในสภาวะเหมาะสม ที่สุดในการวิเคราะห์ปริมาณไอออนตะกั่ว (II) และไอออนแคดเมียม (II) คืออะซิเตตบัฟเฟอร์ พีเอช 4.5 เนื่องจากมีสัญญาณกระแสสูงที่สุดและมีศักย์ดีโพซิชั่นต่ำที่สุด เมื่อเทียบกับพีเอชอื่นๆ เมื่อพีเอชน้อยกว่า 4.5 มีสัญญาณกระแสไฟฟ้าต่ำ อาจมีสาเหตุมาจากการไฮโดรไลซิสของพลวงในสารละลาย

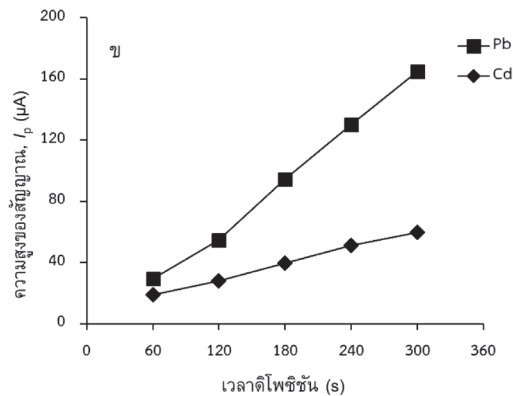
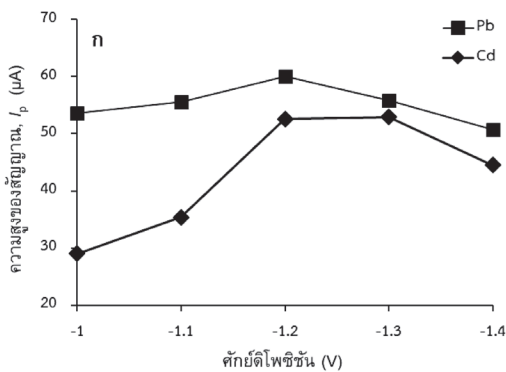
ทำให้ความเข้มข้นของพลวงลดลง และเมื่อพีเอช มากกว่า 4.5 ไอออนของโลหะหนักอาจเกิดการตกตะกอนเป็นสารประกอบไฮดรอกไซด์ได้ และเมื่อเปรียบเทียบระหว่างกรดไฮโดรคลอริก (HCl) และ อะซิเตตบัฟเฟอร์ พีเอช 4.5 ความเข้มข้น 0.01 โมลาร์ พบว่าการใช้บัฟเฟอร์ที่ความเข้มข้นต่ำๆ ทำให้การเคลื่อนที่ของมวล (mass transfer) ลดลง ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Baldrianova และคณะ [19]



รูปที่ 3 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของการวิเคราะห์ปริมาณไอออนตะกั่ว และไอออนแคดเมียม โดยใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ชนิดต่างๆ

การศึกษาผลของศักย์ไฟฟ้าโพสิชันและช่วงเวลาโพสิชันให้ผลการทดลอง ดังรูปที่ 4 ก พบว่าศักย์ไฟฟ้าโพสิชันที่ทำให้กระแสไฟฟ้าที่ตรวจวัดได้ออนตะกั่ว (II) และไอออนแคดเมียม (II) ได้สูงสุดของ คือ -1.2 โวลต์ เมื่อให้ศักย์ไฟฟ้ามากกว่า -1.2 โวลต์ จะทำให้กระแสไฟฟ้าที่ตรวจวัดได้ลดลงเล็กน้อย แสดงว่าที่ความต่างศักย์ -1.2 โวลต์ เป็นความต่างศักย์ที่เพียงพอต่อการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของไอออนตะกั่วและไอออนแคดเมียม การลดลงของสัญญาณเล็กน้อยที่ความต่างที่มากกว่า -1.2 โวลต์ อาจเกิดจากสะสมของไอออนตะกั่วและไอออนแคดเมียมบนบริเวณพื้นผิวหน้าของอิเล็กโทรดมากและแน่นเกินไปทำให้ในขั้นตอนสทริปปิงไอออนตะกั่ว (II) และไอออนแคดเมียม (II) ในขั้นตอนการวิเคราะห์หลุดออกมาไม่หมด แต่ถ้าศักย์ไฟฟ้าโพสิชัน

น้อยกว่า -1.2 โวลต์อาจทำให้ไอออนตะกั่ว (II) และไอออนแคดเมียม (II) เกาะติด (deposition) ที่บนพื้นผิวอิเล็กโทรดได้ไม่หมด จึงทำให้สัญญาณที่ตรวจวัดลดลง ส่วนในกรณีผลของช่วงเวลาโพสิชัน พบว่าเมื่อใช้เวลาคือโพสิชันมากขึ้นทำให้กระแสไฟฟ้าที่ตรวจวัดได้สูงขึ้น และจะมีแนวโน้มเป็นเส้นตรง (รูปที่ 4 ข) แต่เมื่อเพิ่มเวลาคือโพสิชันมากกว่า 180 วินาที ค่ากระแสไฟฟ้าที่ตรวจวัดได้ก็ยังมีค่าเพิ่มขึ้น แต่พื้นผิวของอิเล็กโทรดอาจเกิดการอิ่มตัวและค่าแบล็คกราวด์เริ่มมีค่าสูงขึ้นเมื่อเวลาเพิ่มขึ้น ดังนั้นจึงเลือกเวลาคือโพสิชันที่ 120 วินาทีซึ่งเป็นเวลาที่เหมาะสมที่สามารถให้สัญญาณสูงเพียงพอกับการวิเคราะห์ปริมาณไอออนตะกั่ว (II) และไอออนแคดเมียม (II)



รูปที่ 4 ก. ความสูงของสัญญาณไอออนตะกั่วและไอออนแคดเมียมกับศักย์ไฟฟ้าโพสิชัน ข. ความสูงของสัญญาณไอออนตะกั่วและไอออนแคดเมียมกับเวลาโพสิชัน

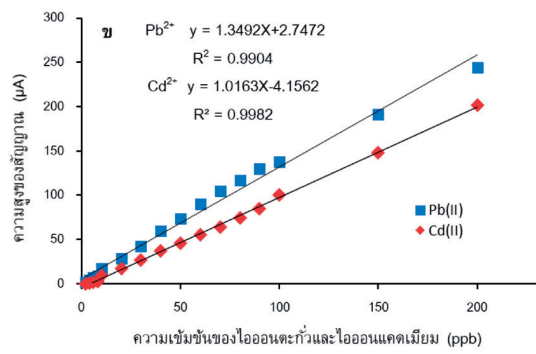
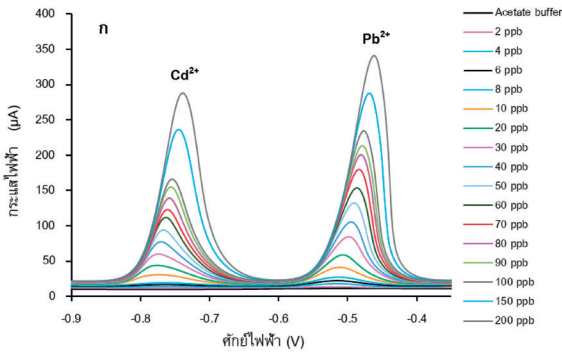
3.4 การศึกษาช่วงความเป็นเส้นตรงและขีดจำกัดในการตรวจวัด

เมื่อศึกษาช่วงความเป็นเส้นตรงของการวิเคราะห์ไอออนตะกั่ว (II) และไอออนแคดเมียม (II) ให้ผลการทดลอง ดังรูปที่ 5 โดยพบว่าช่วงความสัมพันธ์เชิงเส้นของความเข้มข้นของไอออนตะกั่วที่ความสามารถตรวจวัดได้คือ 2.0 ถึง 200.0 พีพีบี และความเข้มข้นของไอออนแคดเมียมที่ความสามารถตรวจวัดได้คือ 4.0 ถึง 200.0 พีพีบี ดังนั้นงานวิจัยนี้สามารถนำไปวิเคราะห์ปริมาณไอออนตะกั่วและไอออนแคดเมียมที่ปนเปื้อนในน้ำดื่มได้ เนื่องจากช่วงความเป็นเส้นตรงในการตรวจวัดอยู่ในค่าที่ Environmental Protection Agency (EPA) กำหนด คือปริมาณไอออนตะกั่วและไอออนแคดเมียมที่สามารถ

ปนเปื้อนในน้ำดื่มได้สูงสุดมีค่าไม่เกิน 15 พีพีบี และ 5 พีพีบี ตามลำดับ [22] ขีดจำกัดในการตรวจวัด (3SD/Slope) ของไอออนตะกั่วและไอออนแคดเมียมเท่ากับ 0.60 และ 0.65 พีพีบี ตามลำดับ การเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ที่ได้จากงานวิจัยนี้กับงานวิจัยที่ผ่านมาแสดงได้ในตารางที่ 1 เช่น Jiao และคณะ [14] ใช้ฟลวงบิสมัทฟิล์มบนกลาสสึคาร์บอนอิเล็กโทรดวิเคราะห์ปริมาณไอออนแคดเมียมเพียงชนิดเดียว Ashrafi และคณะ [13] ใช้ฟลวงบิสมัทฟิล์มบนคาร์บอนเฟลสึอิเล็กโทรดวิเคราะห์ปริมาณไอออนแคดเมียมและไอออนตะกั่วแต่ไม่ได้ประยุกต์ในตัวอย่างจริง Intarakamhang และคณะ [17] ใช้บิสมัทฟิล์มบนอิเล็กโทรดใส่ดินสอดและใช้เวลาโพสิชันนานถึง 600 วินาที และเมื่อเปรียบเทียบการศึกษาของ Yang และคณะ

[16] ดัดแปรอิเล็กโทรดด้วยวัสดุนาโนซิลิกาด้วยบิสมัทฟิล์ม พบว่าเมื่อเปรียบเทียบกับงานวิจัยที่ยกตัวอย่างมา ค่าศักย์ดิโพซิชั่นในงานวิจัยนี้ใช้ค่า - 1.2 โวลต์น้อยกว่าหรือเท่ากับงานวิจัยอื่น และพบว่าอิเล็กโทรดในงานนี้มีช่วงความเป็นเส้นตรง

กว้างกว่า และมีขีดจำกัดในการตรวจวัดที่ต่ำกว่าหรือใกล้เคียงกับงานวิจัยอื่น อีกทั้งการใช้สัณฐานที่เป็นวัสดุแกรไฟต์มีราคาถูกกว่ากลาซิคาร์บอนอิเล็กโทรด



รูปที่ 5 ก. แสดงสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมของการวิเคราะห์ปริมาณไอออนตะกั่วและไอออนแคดเมียมที่ความเข้มข้นต่างๆ ข. กราฟเส้นตรงแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของไอออนตะกั่วและไอออนแคดเมียมกับกระแสไฟฟ้า

ตารางที่ 1 เปรียบเทียบช่วงความเป็นเส้นตรงและขีดจำกัดในการตรวจวัดโลหะไอออนกับงานวิจัยอื่น

อิเล็กโทรด	ตัวอย่าง	ศักย์ดิโพซิชั่น (โวลต์)	เวลาดิโพซิชั่น (วินาที)	ช่วงความเป็นเส้นตรง (พีพีบี)		ขีดจำกัดในการตรวจวัด (พีพีบี)		อ้างอิง
				Pb ²⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺	
Bi/SbGCE	Cd ²⁺	-1.3	210	-	1-220	-	0.15	[14]
NanoSiO ₂ BiFE/GCE	Cd ²⁺ , Pb ²⁺	-1.1	120	2-150	2-150	0.60	0.20	[16]
PLE	Cd ²⁺ , Pb ²⁺	-1.4	600	2-200	2-200	-	-	[17]
SbBi/CPE	Cd ²⁺ , Pb ²⁺	-1.2	120	10-70	10-70	0.90	0.80	[13]
SbBi/PLE	Cd ²⁺ , Pb ²⁺	-1.2	120	2-200	4-200	0.60	0.65	งานวิจัยนี้

หมายเหตุ : Bi/SbGCE คือ Bismuth/Antimony Film Glassy Carbon Electrode
 NanoSiO₂BiFE คือ silica nanoparticles modified bismuth film electrode,
 GCE คือ Glassy Carbon Electrode,
 Sb-BiF/CPEs คือ Antimony-Bismuth film carbon paste electrodes,
 PLE คือ pencil lead electrode

3.5 การประยุกต์ใช้อิเล็กโทรดเส้ดินสอดที่ผ่านการดัดแปรในการตรวจวัดไอออนตะกั่ว (II) และไอออนแคดเมียม (II) ในตัวอย่างน้ำจริง

เมื่อนำอิเล็กโทรดเส้ดินสอดที่ดัดแปรด้วยพลวง (III) / บิสมัท (III) ฟิล์ม มาตรวจวัดปริมาณตะกั่วไอออน (II) และแคดเมียมไอออน (II) แสดงผลดังตารางที่ 2 ซึ่งจากการวิเคราะห์ไม่พบไอออนตะกั่ว (II) และไอออนแคดเมียม (II) ปนเปื้อนในน้ำประปา เมื่อตรวจสอบความถูกต้องและความแม่นยำของวิธี โดยทำการเติมสารละลายมาตรฐานไอออนตะกั่ว (II) และไอออนแคดเมียม (II) พบว่ามีค่าร้อยละการกลับคืน (%Recovery)

เป็นค่าที่อยู่ในช่วงยอมรับได้ ($100 \pm 10\%$) แสดงให้เห็นถึงความถูกต้องของวิธีวิเคราะห์ และมีค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (%RSD) เป็นค่าที่อยู่ในช่วงยอมรับได้ ($\leq 5\%$) ซึ่งแสดงให้เห็นถึงความแม่นยำของวิธีวิเคราะห์ มากไปกว่านั้นสารรบกวน เช่น ไอออนต่างๆ ในตัวอย่างน้ำแร่ยังไม่รบกวนต่อการตรวจวัดไอออนตะกั่วและไอออนแคดเมียม ดังนั้น อิเล็กโทรดเส้ดินสอดพลวง (III) / บิสมัท (III) ฟิล์ม ที่เตรียมได้สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณตะกั่ว (II) และแคดเมียม (II) ในตัวอย่างจริงได้อย่างมีประสิทธิภาพ

ตารางที่ 2 ปริมาณไอออนตะกั่วและไอออนแคดเมียมในตัวอย่างน้ำประปา

Sample	Added (ppb)		Found (ppb)		%RSD		%Recovery	
	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺
Tap	-	-	< LOD	< LOD	-	-	-	-
water	20	20	21.7 ± 0.39	21.34 ± 0.37	1.81	1.74	108.6	106.7
	30	30	31.8 ± 0.49	32.2 ± 0.53	1.54	1.65	105.6	107.3
Mineral	-	-	< LOD	< LOD	-	-	-	-
drinking	20	20	20.8 ± 0.58	21.2 ± 0.39	2.77	1.84	103.8	104.1
	water	30	30	31.2 ± 0.59	31.5 ± 0.70	1.88	2.21	104.1

4. วิจัยและสรุปผลการทดลอง

อิเล็กโทรดเส้ดินสอดดัดแปรด้วยพลวง (III) / บิสมัท (III) ฟิล์ม โดยวิธีอิน-ซิตู เป็นการปรับปรุงเพื่อเพิ่มสัญญาณการตรวจวัดตะกั่ว (II) และแคดเมียม (II) ได้ดีและมีประสิทธิภาพสถานะในการทดลองที่เหมาะสมคือ สารละลายอิเล็กโทรไลต์-อะซิเตตบัฟเฟอร์ พีเอช 4.5 ศักย์ดิโพซิชั่นที่ -1.2 โวลต์ และช่วงเวลาดิโพซิชั่นที่ 120 วินาที โดยมีช่วงความสัมพันธ์เชิงเส้นตรงในการตรวจวัดตะกั่ว (II) และแคดเมียม (II) อยู่ในช่วงกว้าง มีขีดจำกัดในการตรวจวัดตะกั่ว (II) และแคดเมียม (II) ต่ำกว่า 1 พีพีบี และสามารถนำอิเล็กโทรดที่ได้นี้มาวิเคราะห์ปริมาณตะกั่ว (II) และแคดเมียม (II) พร้อมกันในน้ำตัวอย่างจริงได้ดี

5. กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณทุนพัฒนาศักยภาพในการทำงานวิจัยของอาจารย์รุ่นใหม่ สัญญาเลขที่ MRG6180072 จากสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา (สกอ.) และสำนักงานกองทุนสนับสนุนงานวิจัย (สกว.) ในการสนับสนุนทุนวิจัยครั้งนี้

6. เอกสารอ้างอิง

1. Cooksey, C., 2012, "Health Concerns of Heavy Metals and Metalloids," *Science progress*, 95 (1), pp. 73-88.
2. Egorova, K.S. and Ananikov, V.P., 2017, "Toxicity of Metal Compounds: Knowledge and Myths,"

Organometallic, 36 (21), pp. 4017-4090.

3. Jarup, L. and Akesson, A., 2009, "Current Status of Cadmium as an Environmental Health Problem," *Toxicology and Applied Pharmacology*, 238, pp. 201-208.

4. Assubaie, F.N., 2015. "Assessment of the Levels of some Heavy Metals in Water in Alahsa Oasis Farms, Saudi Arabia, with Analysis by Atomic Absorption Spectrophotometry," *Arabian Journal of Chemistry*, 8 (2), pp. 240-245.

5. Cengiz, M.F., Kilic, S., Yalcin, F., Kilic, M., and Yalcin, M.G., 2017, "Evaluation of Heavy Metal Risk Potential in Bogacayi River Water (Antalya, Turkey)," *Environmental Monitoring and Assessment*, 189 (248), pp.1-12

6. Okoye, C.O.B., Chukwuneke, A.M., Ekere, N.R. and Ihedioha, J.N., 2013, "Simultaneous Ultraviolet-visible (UV-VIS) Spectrophotometric Quantitative Determination of Pb, Hg, Cd, As and Ni Ions in Aqueous Solutions using Cyanidin as a Chromogenic Reagent," *International Journal of Physical Sciences*, 8 (3), pp. 98-102.

7. Liu, X., Li, Z., Ding, R., Ren, B. and Li, Y., 2016, "A Nanocarbon Paste Electrode Modified with Nitrogen-doped Graphene for Square Wave Anodic Stripping Voltammetric Determination of Trace Lead and Cadmium," *Microchimica Acta*, 183 (2), pp. 709-714.

8. Dimovasilis, P.A. and Prodromidis, M.I., 2016, "Preparation of Screen-Printed Compatible Bismuth-Modified Sol-Gel Microspheres: Application to the Stripping Voltammetric Determination of Lead and Cadmium," *Analytical Letters*, 49 (7), pp. 979-989.

9. Fischer, E. and Berg, M.G., 1999, "Anodic Stripping Voltammetry of Lead and Cadmium using a Mercury Film Electrode and Thiocyanate," *Analytica Chimica Acta*, 385 (1-3), pp. 273-280.

10. Economou, A., 2005, "Bismuth-Film Electrodes: Recent Developments and Potentialities for Electroanalysis," *Trends in Analytical Chemistry*, 24 (4), pp. 334-340.

11. Wang, J., 2005, "Stripping Analysis at Bismuth Electrodes: A Review," *Electroanalysis*, 17 (15-16), pp. 1341-1346.

12. Hocevar, S.B., Švancara, I., Ogorevc, B. and Vytřas, K., 2007, "Antimony Film Electrode for Electrochemical Stripping Analysis," *Analytical Chemistry*, 79 (22), pp. 8639-8643.

13. Jiao, Y.W., Yang, L., Gu, R., Hong, Q.L. and Nian, B.L., 2012, "Determination of Cadmium (II) by Square Wave Anodic Stripping Voltammetry using Bismuth-antimony Film Electrode," *Sensors and Actuators B: Chemical*, 166-167, pp. 544-548.

14. Ashrafi, A.M. and Vytras, K., 2013, "Codeposited Antimony-Bismuth Film Carbon Paste Electrodes for Electrochemical Stripping Determination of Trace Heavy Metals," *International Journal of Electrochemical Science*, 8, pp. 2095-2103.

15. Qureshi, A., Kang, W.P., Davidson, J.L. and Gurbuz, Y., 2009, "Review on Carbon-derived, Solid-state, Micro and Nano Sensors for Electrochemical Sensing Applications," *Diamond and Related Materials*, 18 (12), pp. 1401-142.

16. Yang, D., Wang, L., Chen, Z., Megharaj, M., and Naidu, R., 2014, "Voltammetric Determination of Lead (II) and Cadmium (II) using a Bismuth Film Electrode Modified with Mesoporous Silica Nanoparticles," *Electrochimica Acta*, 132, pp. 223-229.

17. Intarakamhang, S., Schuhman, W. and Schulte, A., 2013, "Robotic Heavy Metal Anodic Stripping Voltammetry: Ease and Efficacy for Trace Lead and Cadmium Electroanalysis," *Journal Solid State Electrochemical*, 17, pp. 1535-1542.

18. Robert, M.C. and Saravanan, R., 2010, "Triple

Phase Structure and Electron Density Analysis of the Thermoelectric Material $\text{Bi}_{80}\text{Sb}_{20}$,” *Powder Technology*, 197, pp. 159-164.

19. Baldrianova, L., Svancara, I., Economou, A. and Sotiropoulos, S. “Anodic Stripping Voltammetry at *In Situ* Bismuth-plated Carbon and Gold Microdisc Electrodes in Variable Electrolyte Content Unstirred Solutions,” *Analytica Chimica Acta*, 580 (1), pp. 24-31.

20. Theanponkrang, S., Intarakamhang, S. and Schulte, A., 2015, “Robotic Ascorbic Acid Electroanalysis: Quality Gain via Carbon Nanotube Working Electrode

Coatings,” *KMUTT Research and Development Journal*, 38 (1), pp. 101-109.

21. Leyla, K., Sevinc, K., Bengi, U. and Sibel, A.U., 2017 “Electrochemical DNA Biosensors in Drug Analysis,” *Current Pharmaceutical Analysis*, 13 (3), pp. 195-207.

22. [EPA] United states Environmental Protection Agency. <https://www.epa.gov/ground-water-and-drinking-water/national-primary-drinking-water-regulations#Inorganic>. [May 2018].

