



## รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ: การพัฒนาชุดทดสอบภาคสนามสำหรับการวิเคราะห์ปริมาณโลหะหนักด้วยอนุภาคนาโนบิสมัทเพื่อเฝ้าระวังและติดตามคุณภาพของน้ำทะเลบริเวณชายฝั่ง

Development of a portable device for trace-heavy metals analysis using bismuth nanoparticles to monitor and control the quality of seawater in coastal area

ศศิธร มั่นเจริญ  
การระกวด เทศศรี

หัวหน้าโครงการ  
ผู้ร่วมวิจัย

โครงการวิจัยประเภทงบประมาณเงินรายได้  
จากเงินอุดหนุนรัฐบาล (งบประมาณแผ่นดิน)  
ประจำปีงบประมาณ พ.ศ.2557  
มหาวิทยาลัยบูรพา

รหัสโครงการ: 2557A10802172  
สัญญาเลขที่: 69/2557

## รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ: การพัฒนาชุดทดสอบภาคสนามสำหรับการวิเคราะห์ปริมาณโลหะหนัก  
ด้วยอนุภาคนาโนบิสมัทเพื่อเฝ้าระวังและติดตามคุณภาพของน้ำทะเล  
บริเวณชายฝั่ง

Development of a portable device for trace-heavy metals  
analysis using bismuth nanoparticles to monitor and  
control the quality of seawater in coastal area

หัวหน้าโครงการ: ดร.ศศิธร มั่นเจริญ  
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา  
ผู้ร่วมโครงการ: ดร.การะเกด เทศศรี  
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา

วัน เดือน ปี ที่เสร็จโครงการ : กันยายน 2559

## กิตติกรรมประกาศ

คณะผู้วิจัยขอขอบคุณสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติที่สนับสนุนทุนวิจัยประเภททุนวิจัยงบประมาณแผ่นดินประจำปีงบประมาณ 2556 – 2557

ขอขอบคุณภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพาที่ให้ความอนุเคราะห์เครื่องมืออุปกรณ์ และสถานที่ในการดำเนินการวิจัย

ขอขอบคุณนางสาวจุฑามาศ บุญตั้งแต่ง, นางสาวศศิกร ชื่นศิริ, นางสาวกัลยากร เรืองวิเศษ, นางสาวธิดารัตน์ ผลสุวรรณ และนางสาววารุณี ศาสตร์ศรี นิสิตระดับปริญญาโทและตรีสำหรับการเป็นผู้ช่วยวิจัยในโครงการวิจัยนี้

คณะผู้วิจัย  
กันยายน 2559

## สารบัญ

	หน้า
<b>บทที่ 1</b>	
ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย	1
วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย	2
ขอบเขตของโครงการวิจัย	2
ประโยชน์ที่ได้รับจากโครงการวิจัย	3
<b>บทที่ 2</b>	
ทฤษฎี และกรอบแนวความคิด	5
เทคนิคสตริปปีงโวลแทมเมทรี (Stripping Voltammetry)	7
การพัฒนาชุดทดสอบภาคสนาม	9
ทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง	10
<b>บทที่ 3</b>	
เครื่องมือ และสารเคมี	12
การเตรียมสารเคมี	13
วิธีดำเนินการทดลอง	18
<b>บทที่ 4</b>	
การสังเคราะห์อนุภาคนาโนบิสมัท	23
การสร้างขั้วไฟฟ้าอนุภาคนาโนบิสมัท	25
การศึกษาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์ด้วยแอนโอดิกสตริปปีงสแควร์- เวฟโวลแทมเมทรี	27
ลักษณะเด่นในการวิเคราะห์	31
การวิเคราะห์สารตัวอย่าง	35
การสร้างชุดทดสอบภาคสนามต้นแบบ	36
<b>บทที่ 5</b>	
สรุปผลการทดลอง	45
บรรณานุกรม	46
ภาคผนวก	49

## สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
3.1	ชื่อ, รุ่น, บริษัท และประเทศของเครื่องมือที่ใช้ในโครงการวิจัย	12
3.2	ชื่อ, เกรด, บริษัท และประเทศของสารเคมีที่ใช้ในโครงการวิจัย	13
3.3	การเตรียมกราฟมาตรฐานของสารละลายผสมสังกะสี แคดเมียม และตะกั่ว สำหรับการวิเคราะห์โลหะหนักด้วยเทคนิคสแคว์เวฟโวลแทมเมทรี	14
3.4	ปริมาณสารละลายมาตรฐานสังกะสี หรือแคดเมียม ความเข้มข้นอย่างละ 100 มิลลิกรัมต่อลิตร เพื่อใช้สำหรับการสร้างกราฟมาตรฐานสังกะสี หรือแคดเมียม	15
3.5	ปริมาณสารละลายมาตรฐานตะกั่ว ความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร เพื่อใช้สำหรับการสร้างกราฟมาตรฐานตะกั่ว	16
3.6	ความเข้มข้น และปริมาตรของสารละลายมาตรฐานแคดเมียมสำหรับการหาปริมาณโลหะหนักด้วยวิธี standard method	17
3.7	ความเข้มข้น และปริมาตรของสารละลายมาตรฐานตะกั่วสำหรับการหาปริมาณโลหะหนักด้วยวิธี standard method	17
4.1	สภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนบิสมัททรงกลม และทรงแท่ง	24
4.2	สภาวะที่เหมาะสมของการเตรียมขั้วไฟฟ้าอนุภาคนาโนบิสมัท	26
4.3	ลักษณะเด่นในการวิเคราะห์โลหะหนักด้วยเทคนิคสแคว์-เวฟโวลแทมเมทรี	34
4.4	ความเข้มข้นของแคดเมียม และตะกั่วที่ตรวจวัดได้ด้วยขั้วไฟฟ้าอนุภาคนาโนบิสมัทชนิดทรงกลมที่พัฒนาขึ้น	35

## สารบัญรูป

รูปที่		หน้า
2.1	(ก) ภาพจำลองขั้วไฟฟ้าอนุภาคนาโนบิสมัทใช้เป็นขั้วไฟฟ้าทำงานสำหรับชุดทดสอบภาคสนามต้นแบบ และ (ข) ภาพด้านหน้าของขั้วไฟฟ้าอนุภาคนาโนบิสมัท	6
2.2	(ก) กราฟความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้าและเวลาของเทคนิคสตริบปีงโวลแทมเมทรี และ(ข) ตัวอย่างโวลแทมโมแกรม	8
2.3	ตัวอย่างกราฟความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้าและเวลาของเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมทรี	8
2.4	สัญญาณที่ได้จากเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมทรี (สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรม)	9
2.5	ภาพจำลองชุดทดสอบภาคสนามต้นแบบสำหรับการวิเคราะห์โลหะหนักด้วยขั้วไฟฟ้าอนุภาคนาโนบิสมัท : (ก) แสดงส่วนประกอบของชุดทดสอบ, (ข) ภาพด้านบน และ (ค) ภาพด้านหลัง	9
3.1	ภาพถ่ายการติดตั้งอุปกรณ์ในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนบิสมัท (ก) ทรงกลม และ (ข) ทรงแท่ง	19
3.2	ขั้นตอนการเตรียมขั้วไฟฟ้าอนุภาคนาโนบิสมัท	19
4.1	ภาพถ่ายอนุภาคนาโนบิสมัทชนิด (ก) ทรงกลม และ (ข) ทรงแท่ง ที่ได้จากการสังเคราะห์	24
4.2	ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และผลการวิเคราะห์ชนิดของธาตุด้วยเครื่องวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (EDX) ของ (ก) อนุภาคนาโนบิสมัทชนิดทรงกลม และ (ข) ชนิดทรงแท่ง	25
4.3	สแควร์เวฟ-โวลแทมโมแกรมสำหรับการวิเคราะห์สังกะสี (Zn), แคดเมียม (Cd) และตะกั่ว (Pb) เข้มข้น 80, 50 และ 30 ไมโครกรัมต่อลิตร ตามลำดับ ด้วยขั้วไฟฟ้าอนุภาคนาโนบิสมัทชนิดทรงแท่ง และชนิดทรงกลม (ศักย์ไฟฟ้าการเกาะติด -1.4 โวลต์, ระยะเวลาการเกาะ 240 วินาที, ความถี่ 25 เฮิรต์, แอมพลิจูด 25 มิลลิโวลต์ และสแต็ปโพเทนเชียล 4 มิลลิโวลต์)	26
4.4	(ก) ขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอน (glassy carbon) และ (ข) ขั้วไฟฟ้าอนุภาคนาโนบิสมัท (nano bismuth electrode)	27
4.5	กราฟความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้าของสัญญาณที่ได้และระยะเวลาในการเกาะติดสำหรับการวิเคราะห์สังกะสี (Zn), แคดเมียม (Cd) และตะกั่ว (Pb) เข้มข้น 40 ไมโครกรัมต่อลิตร (ศักย์ไฟฟ้าการเกาะติด -1.4 โวลต์, ความถี่ 25 เฮิรต์, แอมพลิจูด 25 มิลลิโวลต์ และ สแต็ปโพเทนเชียล 4 มิลลิโวลต์)	28

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่		หน้า
4.6	กราฟความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้าของสัญญาณที่ได้และความถี่ของศักย์ไฟฟ้าสำหรับการวิเคราะห์สังกะสี (Zn), แคดเมียม (Cd) และตะกั่ว (Pb) เข้มข้น 40 ไมโครกรัมต่อลิตร (ศักย์ไฟฟ้าการเกาะติด -1.4 โวลต์, ระยะเวลาการเกาะ 240 วินาที, แอมพลิจูด 25 มิลลิโวลต์ และ สเต็ปโพเทนเชียล 4 มิลลิโวลต์)	29
4.7	กราฟความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้าของสัญญาณที่ได้และความถี่ของศักย์ไฟฟ้าสำหรับการวิเคราะห์สังกะสี (Zn), แคดเมียม (Cd) และตะกั่ว (Pb) เข้มข้น 40 ไมโครกรัมต่อลิตร (ศักย์ไฟฟ้าการเกาะติด -1.4 โวลต์, ระยะเวลาการเกาะ 240 วินาที, ความถี่ 25 เฮิร์ต และสเต็ปโพเทนเชียล 4 มิลลิโวลต์)	30
4.8	กราฟความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้าของสัญญาณที่ได้และสเต็ปโพเทนเชียลของศักย์ไฟฟ้าสำหรับการวิเคราะห์สังกะสี (Zn), แคดเมียม (Cd) และตะกั่ว (Pb) เข้มข้น 40 ไมโครกรัมต่อลิตร (ศักย์ไฟฟ้าการเกาะติด -1.4 โวลต์, ระยะเวลาการเกาะ 240 วินาที, ความถี่ 25 เฮิร์ต และแอมพลิจูด 25 มิลลิโวลต์)	31
4.9	กราฟมาตรฐานของสังกะสี, แคดเมียม และตะกั่ว ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิคสแควร์-เวฟโวลแทมเมทรี(ศักย์ไฟฟ้าการเกาะติด -1.4 โวลต์, ระยะเวลาการเกาะ 240 วินาที, ความถี่ 25 เฮิร์ต, แอมพลิจูด 25 มิลลิโวลต์ และสเต็ปโพเทนเชียล 4 มิลลิโวลต์)	32
4.10	กราฟความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้าและจำนวนการวัดสัญญาณของขั้วไฟฟ้าอนุภาคนาโนบิสมีทชนิดทรงกลมโดยคาร์บอนการเบี่ยงเบนมาตรฐานต้องไม่เกิน $\pm 10\%RSD$ : (ก) สังกะสี, (ข) แคดเมียม และ (ค) ตะกั่ว	33
4.11	ตัวอย่างกราฟการศึกษาผลของแมทริกซ์ในตัวอย่างระหว่างตัวทำละลายบัฟเฟอร์, น้ำทะเลสังเคราะห์ (NaCl) และน้ำทะเลบริเวณอ่างศิลา	35
4.12	(ก) แบบวงจรอิเล็กทรอนิกส์ (Circuit design) สำหรับโพเทนชิโอสเตทชนิดพกพา (portable potentiostat)	37
4.13	การออกแบบแผ่นพิมพ์วงจร (PCB)	39
4.14	แผ่นพิมพ์วงจร (ก) top layer และ (ข) bottom layer	40
4.15	แผ่นวงจรต้นแบบสำหรับเครื่องโพเทนชิโอสเตทชนิดพกพา (portable potentiostat)	41
4.16	การสื่อสารข้อมูลระหว่างคอมพิวเตอร์และเครื่องโพเทนชิโอสเตทชนิดพกพา	42
4.17	โวลแทมโมแกรมของสารละลายเหล็ก(II) เข้มข้น 10 มิลลิโมลาร์ : (ก) ตรวจวัดสัญญาณจากเครื่อง PGSTATE 204 และ (ข) ตรวจวัดจากเครื่องโพเทนชิโอสเตทชนิดพกพา (ชุดทดสอบภาคสนาม)	43

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่		หน้า
4.18	ตัวอย่างกราฟมาตรฐานสำหรับการวิเคราะห์สารละลายเหล็กด้วยเครื่องโพเทนชิโอสเตทชนิดพกพา (ชุดทดสอบภาคสนาม)	43
4.19	ตัวอย่างโวลแทมโมแกรมของแคดเมียมและตะกั่วที่ตรวจวัดได้จากชุดทดสอบภาคสนามที่พัฒนาขึ้น	44



# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย

ปัจจุบันทรัพยากรธรรมชาติและสิ่งแวดล้อมของประเทศไทยมีแนวโน้มเสื่อมโทรมลงอย่างรวดเร็ว ซึ่งทำให้เกิดปัญหาต่างๆ ตามมาอย่างมากมายและนับวันยิ่งทวีความรุนแรงมากขึ้นเรื่อยๆ ทั้งนี้อาจมีสาเหตุมาจากการเจริญเติบโตทางเศรษฐกิจและการขยายตัวของชุมชนอย่างรวดเร็ว อีกทั้งมนุษย์มีพฤติกรรมการใช้ทรัพยากรธรรมชาติที่ขาดความรู้ความเข้าใจในการอนุรักษ์ทรัพยากรธรรมชาติเหล่านี้ โดยเฉพาะอย่างยิ่งทรัพยากรน้ำ ซึ่งพบว่าปัญหามลพิษทางน้ำเป็นปัญหาทางสิ่งแวดล้อมที่สำคัญของประเทศไทย ดังนั้นการแก้ไขปัญหานี้โดยการป้องกันหรือลดมลพิษที่ลงสู่แหล่งน้ำธรรมชาติต่างๆ จึงมีความจำเป็นอย่างยิ่ง

แหล่งน้ำเค็มจัดเป็นแหล่งน้ำธรรมชาติบนผิวโลกชนิดหนึ่ง โดยมีแหล่งที่มาจากมหาสมุทรและทะเล [1] จากประกาศคณะกรรมการสิ่งแวดล้อมแห่งชาติ [2] ได้แบ่งมาตรฐานคุณภาพของน้ำทะเลแต่ละประเภทแตกต่างกันออกไปโดยอาศัยปัจจัยทางกายภาพ, ปัจจัยทางชีวภาพและปัจจัยทางเคมี ซึ่งปัจจัยทางเคมีที่ใช้ในการกำหนดมาตรฐานคุณภาพของน้ำทะเล ได้แก่ ความเค็ม, ความเป็นกรด-เบส, ปริมาณสารเคมีต่างๆ เช่น ปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอน, ไนเตรท, ฟอสเฟต, ยาฆ่าแมลงและยาปราบศัตรูพืช รวมทั้งโลหะหนักต่างๆ ด้วยเหตุนี้โลหะหนักจึงถูกจัดเป็นมลพิษชนิดหนึ่งและหากพบในปริมาณที่เกินกว่ามาตรฐานกำหนด [2] ก็สามารถก่อให้เกิดปัญหาต่อมนุษย์และสิ่งมีชีวิตอื่นได้อย่างมากมาย [3] โดยโลหะหนักต่างๆ ที่ใช้กำหนดมาตรฐานคุณภาพของน้ำทะเล ได้แก่ ปรอท, แคดเมียม, ตะกั่ว, ทองแดง, แมงกานีสและสังกะสี เป็นต้น ดังนั้นการติดตามปริมาณของโลหะหนักเหล่านี้จึงสามารถใช้เป็นดัชนีชี้วัดคุณภาพของแหล่งน้ำทะเลได้อีกด้วย

อย่างไรก็ตามวิธีวิเคราะห์ที่นิยมใช้ในการหาปริมาณของโลหะหนักเหล่านี้ในน้ำทะเล ได้แก่ วิธี cold-vapor/hydride generation atomic absorption spectrometry [4-6], วิธี hydride generation atomic fluorescence spectrometry [7], วิธี inductively coupled plasma coupled to mass spectrometry [8-11] และวิธี electrothermal atomic absorption spectrometry [12-14] ซึ่งเป็นวิธีที่ใช้เครื่องมือที่มีขนาดใหญ่, ราคาแพง, ผู้ทำการทดลองต้องมีความเชี่ยวชาญพิเศษและในบางกรณีต้องมีขั้นตอนการแยกสาร (Separation) และการเพิ่มความเข้มข้น (Pre-concentration) ก่อนการตรวจวัด อีกทั้งยังเป็นวิธีที่ต้องนำสารตัวอย่างกลับมาวิเคราะห์ในห้องปฏิบัติการซึ่งอาจทำให้เกิดการปนเปื้อนในแต่ละขั้นตอนและสามารถเกิดความผิดพลาดในขณะขนส่งได้ด้วย นอกจากนี้ได้ผลการวิเคราะห์ที่ล่าช้าซึ่งส่งผลให้ไม่สามารถป้องกันหรือแก้ไขปัญหาต่างๆ ที่เกิดขึ้นได้ทันเวลาและเพื่อแก้ปัญหาดังกล่าวเทคนิคทางเคมีไฟฟ้าจึงได้รับความนิยมมากขึ้น ทั้งนี้เพราะเป็นเทคนิคที่มีศักยภาพในการพัฒนาให้มีขนาดเล็กได้ง่าย (Miniaturization) และโลหะสามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิซันหรือรีดักชันได้ดี ซึ่ง

ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้า (Electrode) ดังนั้นงานวิจัยส่วนใหญ่จึงพยายามพัฒนาขั้วไฟฟ้าให้มีพื้นที่ผิวที่ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาซึ่งจะส่งผลให้ขั้วไฟฟ้าที่มีการตอบสนองสูง [15]

ด้วยเหตุผลดังกล่าวทำให้คณะผู้วิจัยมีความสนใจที่จะพัฒนาวิธีวิเคราะห์ที่อาศัยหลักการทางเคมีไฟฟ้าด้วยการพัฒนาการเตรียมขั้วไฟฟ้าโดยการลดขนาดลงสู่อณูภาคนาโนเพื่อเพิ่มอัตราส่วนของพื้นที่ผิวต่อปริมาตร (Surface to volume ratio) มีผลทำให้ประสิทธิภาพการตรวจวัดเพิ่มขึ้น ซึ่งโครงการวิจัยนี้ต้องการพัฒนาการเตรียมขั้วไฟฟ้าอณูภาคนาโนบิสมีท์ให้มีวิธีเตรียมที่ง่าย, มีรูปร่างและขนาดสม่ำเสมอ, มีสภาพไว (Sensitivity) และมีความเสถียร (Stability) สูงเหมาะที่จะวิเคราะห์โลหะหนักปริมาณน้อยและน้อยมาก (Trace and ultra-trace analysis) เช่น แคดเมียม, ตะกั่วและสังกะสีในน้ำทะเลได้ นอกจากนี้คณะผู้วิจัยมีความสนใจที่จะพัฒนาต่อยอดขั้วไฟฟ้าอณูภาคนาโนบิสมีท์ที่พัฒนาขึ้นนี้ให้สามารถใช้ในการวิเคราะห์ภาคสนาม (On-site analysis) จึงทำให้โครงการวิจัยนี้มีศักยภาพในการติดตามและเฝ้าระวังการเปลี่ยนแปลงปริมาณโลหะหนักในน้ำทะเลเพื่อเป็นแนวทางในการปฏิบัติและวางแผนการจัดการการบริหารสิ่งแวดล้อมเพื่อป้องกันและแก้ไขปัญหาเสื่อมโทรมของแหล่งน้ำทะเลซึ่งเป็นทรัพยากรธรรมชาติที่สำคัญของประเทศได้อีกทางหนึ่งด้วย

## 1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

- 6.1 เพื่อสังเคราะห์และเตรียมอนุภาคนาโนบิสมีท์ที่มีความเสถียรและมีประสิทธิภาพในการวิเคราะห์โลหะหนักปริมาณน้อยในน้ำทะเลได้ (สำหรับปีงบประมาณ 2556)
- 6.2 การออกแบบและพัฒนาชุดทดสอบภาคสนามต้นแบบโดยใช้ขั้วไฟฟ้าอณูภาคนาโนบิสมีท์ที่พัฒนาขึ้นให้มีประสิทธิภาพในการวิเคราะห์ที่รวดเร็วขึ้น เพื่อให้วิธีการตรวจวัดคุณภาพน้ำทะเลเป็นไปด้วยความรวดเร็วและทำให้การป้องกันปัญหามลพิษทางน้ำทำได้ทันทั่วถึง (สำหรับปีงบประมาณ 2557)

## 1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย

สำหรับในปีงบประมาณ 2557 ขอบเขตของโครงการวิจัยมีดังนี้ คือ

### ส่วนที่ 2: การวิเคราะห์โลหะหนักด้วยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้า

#### 2.1 การวิเคราะห์เปรียบเทียบผลด้วยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้า :

- (ก) นำขั้วไฟฟ้าอณูภาคนาโนบิสมีท์มาศึกษาความเป็นไปได้สำหรับวิเคราะห์โลหะหนักมาตรฐาน แคดเมียม, ตะกั่วและสังกะสี (ใช้เป็นโลหะต้นแบบสำหรับการวิเคราะห์คุณภาพน้ำ)
- (ข) นำผลการทดลองที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยขั้วไฟฟ้าอณูภาคนาโนบิสมีท์เปรียบเทียบกับวิธีการมาตรฐาน
- (ค) วิเคราะห์ผลที่ได้และศึกษาความแตกต่างของผลการทดลองที่ได้ระหว่างขั้วไฟฟ้าอณูภาคนาโนและขั้วไฟฟ้าแก๊สซีคาร์บอน (Glassy carbon: GC) ซึ่งจัดเป็นขั้วไฟฟ้าที่มีขายทั่วไป

#### 2.2 ออกแบบและสร้างชุดทดสอบภาคสนาม

- (ก) ออกแบบภาพรวมของชุดทดสอบภาคสนาม
- (ข) ออกแบบวงจรอิเล็กทรอนิกส์สำหรับการตรวจวัดด้วยเทคนิคสตริปปีงโวลเทมเมทรี
- (ค) ออกแบบและผลิตแผ่นวงจรพิมพ์ (Printed Circuit Board, PCB) ชนิดพิเศษสำหรับวงจรอิเล็กทรอนิกส์ขนาดเล็ก (Surface mount device, SMD)
- (ง) ผลิตชุดทดสอบภาคสนามต้นแบบสำหรับการวิเคราะห์โลหะหนักด้วยเทคนิคสตริปปีง-โวลเทมเมทรี

### 2.3 ศึกษาการวิเคราะห์โลหะด้วยชุดทดสอบภาคสนามต้นแบบ

- (ก) ศึกษาความเป็นไปได้สำหรับการวิเคราะห์โลหะหนักมาตรฐานแคดเมียม, ตะกั่วและสังกะสีโดยใช้ชุดทดสอบภาคสนามต้นแบบ
- (ข) ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์โลหะหนักมาตรฐานต่างๆ โดยใช้ชุดทดสอบภาคสนามต้นแบบ
- (ค) ศึกษาเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์โลหะหนักมาตรฐานต่างๆ ระหว่างการวิเคราะห์ด้วยชุดทดสอบภาคสนามและวิธีที่เป็นมาตรฐานหรือเป็นที่ยอมรับ
- (ง) นำชุดทดสอบภาคสนามต้นแบบมาประยุกต์ใช้กับการวิเคราะห์ปริมาณโลหะหนักแคดเมียม, ตะกั่วและสังกะสีในตัวอย่างน้ำทะเลสังเคราะห์

### 2.4 การเผยแพร่หรือถ่ายทอดองค์ความรู้แก่กลุ่มเป้าหมาย

- (ก) เตรียมการนำเสนอผลงานวิจัยนี้ในรูปแบบต่างๆ เช่น การนำเสนอในการประชุม, การสาธิตหรือการจัดอบรมการใช้วิธีการวิเคราะห์ใหม่ที่พัฒนาขึ้นนี้แก่กลุ่มเป้าหมาย
- (ข) เตรียม manuscript สำหรับการตีพิมพ์ผลงานวิจัยในวารสารต่างๆ เพื่อเผยแพร่องค์ความรู้นี้แก่กลุ่มเป้าหมาย

## 1.4 ประโยชน์ที่ได้รับจากโครงการวิจัย

ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	ดัชนีชี้วัดความสำเร็จ
<ul style="list-style-type: none"> <li>● ได้วิธีการสังเคราะห์อนุภาคนาโนบิสมีท์ที่ประยุกต์ใช้เป็นขั้วไฟฟ้าสำหรับการวิเคราะห์โลหะแคดเมียม ตะกั่ว และสังกะสี</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์ ปีงบประมาณ 2556</li> <li>● รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์ ปีงบประมาณ 2557</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>● ได้ชุดทดสอบภาคสนามต้นแบบที่ใช้ขั้วไฟฟ้าอนุภาคนาโนบิสมีท์สำหรับการวิเคราะห์โลหะ</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● ชุดทดสอบภาคสนามต้นแบบ จำนวน 2 ชุด</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>● มีผลงานวิจัยตีพิมพ์</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● ผลงานวิจัยตีพิมพ์ในงานประชุมวิชาการระดับนานาชาติ (Burapha University International Conference 2015)</li> </ul>

ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	ดัชนีชี้วัดความสำเร็จ
<ul style="list-style-type: none"> <li>● การผลิตนิสิต</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● ผลงานส่วนที่เหลืออยู่ในขั้นตอนของการร่างต้นฉบับบทความวิจัยเพื่อตีพิมพ์ลงในวารสาร</li> <li>● ผลิตินิสิตในระดับปริญญาตรี จำนวน 4 คน คือ <ul style="list-style-type: none"> <li>- นางสาวศศิกร ชื่นศิริ (สำเร็จการศึกษาแล้ว)</li> <li>- นางสาวธิดารัตน์ ผลสุวรรณ (สำเร็จการศึกษาแล้ว)</li> <li>- นางสาวกัลยากร เรืองวิเศษ (สำเร็จการศึกษาแล้ว)</li> <li>- นางสาววารุณี ศาสตร์ศรี (กำลังศึกษาอยู่)</li> </ul> </li> <li>● ผลิตินิสิตในระดับปริญญาโท (คาดว่าจะสำเร็จการศึกษาในปีพ.ศ. 2559) จำนวน 1 คน คือ <ul style="list-style-type: none"> <li>- นางสาวจุฑามาศ บุญตั้งแต่ง</li> </ul> </li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>● การนำเสนอผลงานในการประชุมวิชาการ</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● นำเสนอผลงานวิชาการในรูปแบบโปสเตอร์ในการประชุมวิชาการระดับชาติ “วิทยาศาสตร์วิจัย” ครั้งที่ 6 เมื่อวันที่ 20-21 มีนาคม 2557 ณ มหาวิทยาลัยบูรพา (ได้รับรางวัลรองชนะเลิศอันดับ 1 การนำเสนอผลงานวิจัยแบบโปสเตอร์กลุ่มสาขาเคมี)</li> <li>● นำเสนอผลงานวิชาการในรูปแบบโปสเตอร์ในการประชุมวิชาการระดับนานาชาติ “Burapha University International Conference 2015” on 10-12 July 2015</li> </ul>

## บทที่ 2

# ทฤษฎี กรอบแนวความคิด และวรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง

### 2.1 ทฤษฎี และกรอบแนวความคิด

#### 2.1.1 การพัฒนาขั้วไฟฟ้าอนุภาคนาโนบิสมัท

ขั้วไฟฟ้าปรอท (mercury electrode) ได้รับการยอมรับอย่างกว้างขวางว่ามีประสิทธิภาพสูงในการตรวจวัดโลหะหนัก เนื่องจากสามารถเกิดเป็นโลหะผสมกับโลหะต่างๆมากมาย อย่างไรก็ตาม เนื่องจากความเป็นพิษของปรอทและความยากลำบากในการกำจัดเมื่อเกิดการปนเปื้อน ทำให้นักวิทยาศาสตร์ได้ให้ความสำคัญกับการค้นคว้าเพื่อหาวัสดุใหม่มาทดแทนปรอท [16-19]

เมื่อไม่นานมานี้ บิสมัทซึ่งมีสมบัติและประสิทธิภาพคล้ายกับปรอทคือสามารถเกิดเป็นโลหะผสมกับโลหะต่างๆได้เช่นกัน นอกจากนี้ยังมีประสิทธิภาพในการตรวจวัดสูงและยังเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมอีกด้วย ดังนั้นบิสมัทจึงกลายเป็นวัสดุที่นิยมใช้สำหรับการเตรียมเป็นขั้วไฟฟ้าแทนปรอทและในปัจจุบันงานวิจัยส่วนมากเน้นการพัฒนาขั้วไฟฟ้าบิสมัทในรูปของขั้วไฟฟ้าบิสมัทฟิล์ม (bismuth film electrode) [20] อย่างไรก็ตาม เป็นที่น่าสนใจว่าวัสดุนาโนซึ่งมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูง (high specific surface area) และพลังงานพื้นผิวสูง (surface free energy) ซึ่งเป็นลักษณะที่มีประสิทธิภาพเหนือกว่าการเตรียมในรูปของฟิล์มมาประยุกต์ใช้เป็นเซนเซอร์ทางเคมี ยังไม่มีการศึกษาค้นคว้ากันเท่าที่ควร

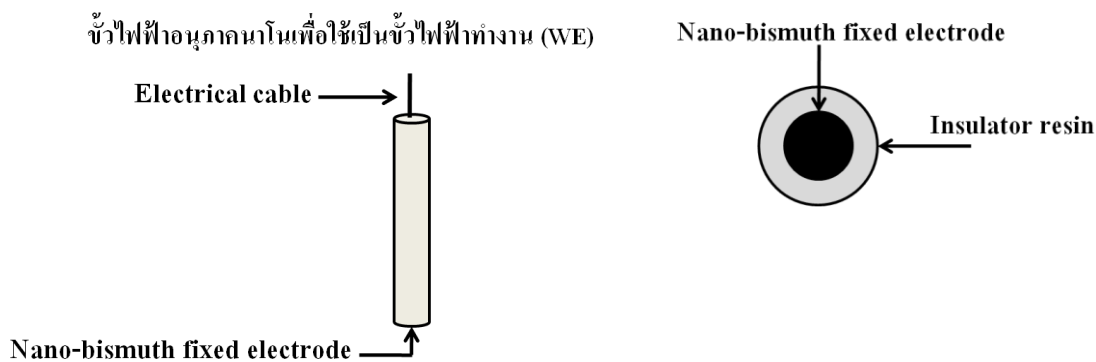
การตรวจวิเคราะห์โลหะหนักโดยใช้วิธีทางเคมีไฟฟ้า จะเห็นว่าปฏิกิริยาออกซิเดชัน/รีดักชันของโลหะหนักจะเกิดขึ้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้าเท่านั้น และการที่ขั้วไฟฟ้ามีพื้นที่ผิวมากแสดงให้เห็นว่ามีตำแหน่งที่ว่างในการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้ามากกว่า ซึ่งสามารถส่งผลให้ได้ขั้วไฟฟ้าที่มีการตอบสนองสูงหรือมีสภาพไวในการวิเคราะห์สูง และเป็นที่น่าทึ่งที่ทราบกันว่าปริมาณพื้นที่ผิวสุทธิที่ว่างในการเกิดปฏิกิริยา (specific surface area) ขึ้นอยู่กับขนาดและการกระจายตัวของอนุภาคนาโนที่นำมาทำขั้วไฟฟ้า ดังนั้นการลดขนาดอนุภาคลงสู่ระดับนาโนจึงมีผลทำให้ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาโดยมวล เพิ่มขึ้น นอกจากนี้ขนาดอนุภาคที่แตกต่างกัน แสดงถึงความแตกต่างของอัตราส่วนจำนวนอะตอมที่ ขอบ (edge) มุม (corner) และผิวหน้า (facet) ที่แตกต่างกันด้วย โดยการลดลงของขนาดอนุภาคทำให้จำนวนอะตอมที่ไม่อิ่มตัว (unsaturated sites) ที่ตำแหน่งขอบหรือมุมมีอัตราส่วนที่เพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับอะตอมอะตอมที่ผิวหน้า ซึ่งอะตอมที่ตำแหน่งเหล่านี้มีจำนวนอะตอมที่ล้อมรอบ (coordination number) น้อยจึงมีความสามารถในการดูดซับและว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งส่งผลให้ประสิทธิภาพในการตรวจวัดเพิ่มขึ้น มีรายงานการวิจัยเกี่ยวกับการใช้ขั้วไฟฟ้าผลึกเดี่ยว (single crystal electrode) ในการศึกษาปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า [21] แสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าที่ขั้วไฟฟ้าเป็นปฏิกิริยาที่ว่องไวต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างพื้นผิว (surface sensitive reaction) ดังนั้นในกรณีของอนุภาคนาโนผลกระทบของโครงสร้างที่สำคัญนอกจากขนาดของอนุภาคโลหะที่ใช้ทำขั้วไฟฟ้าแล้วการจัดเรียงของอะตอมบนพื้นผิวที่แตกต่างกัน (shape effect) ก็ควรส่งผลต่อประสิทธิภาพและความจำเพาะในการตรวจวัดด้วย เป็นไปได้ว่าการจัดเรียงตัวของ

อะตอมพื้นผิวเพียงแบบใดแบบหนึ่ง เช่น รูปร่างแบบลูกบาศก์ รูปแผ่นสามเหลี่ยม จะเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพ ความจำเพาะ รวมถึงความสามารถในการแยกของสัญญาณด้วย

โครงการวิจัยในส่วนที่ 1 (ปีงบประมาณ 2556) จะเตรียมอนุภาคนาโนของบิสมัทที่มีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่แคบ (narrow size distribution), มีขนาดต่างๆ ในช่วงตามที่ต้องการ (size controlled synthesis nanobismuth) นอกจากนี้จะเตรียมอนุภาคนาโนของบิสมัทรูปร่างต่างๆ (shape controlled synthesis) เช่น รูปลูกบาศก์, รูปแผ่น, รูปแท่งและรูปทรงกลม เป็นต้น อนุภาคนาโนที่เตรียมได้จะถูกนำไปเตรียมเป็นขั้วไฟฟ้าเพื่อศึกษาผลของขนาดและรูปร่างต่อประสิทธิภาพในการตรวจวัดโลหะหนักเช่น ตะกั่ว แคดเมียม สังกะสี เป็นต้น โดยอนุภาคนาโนเหล่านี้จะถูกนำไปยึดอยู่บนตัวรองรับคาร์บอนพื้นที่ผิวสูง (activated carbon) และใช้พอลิเมอร์นำไฟฟ้า เช่น แนนีออน (Nafion) เป็นตัวประสานระหว่างขั้วไฟฟ้าและบิสมัทบนคาร์บอนรองรับ จะเรียกขั้วไฟฟ้านี้ว่า Nano-bismuth fixed electrode โดยผลการทดลองคาดหวังว่าขนาดที่เล็กของบิสมัทในระดับนาโนจะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน/รีดักชัน ทำให้มีความไวในการตอบสนองต่อสัญญาณได้ดีกว่าและขนาดอนุภาคที่เหมาะสมจะส่งผลให้ขั้วไฟฟ้ามีความเสถียรสูงด้วย นอกจากนี้การเกิดปฏิกิริยาเฉพาะบนพื้นที่ผิวที่มีการจัดเรียงอะตอมแบบใดแบบหนึ่งในแต่ละรูปร่าง จะช่วยเพิ่มสภาพไวในการวิเคราะห์หรือมีการตอบสนองสัญญาณที่ความเข้มข้นต่ำ รวมทั้งช่วยให้ความสามารถในการแยกของสัญญาณดีขึ้น เนื่องจากลดผลการเกิดสัญญาณบนอนุภาคที่มีการจัดเรียงของอะตอมบนพื้นที่ผิวที่หลากหลาย โดยคาดหวังว่าอิเล็กทรอนิกส์ที่พัฒนาขึ้นนี้จะมีประสิทธิภาพสูงเพียงพอที่จะนำมาประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์โลหะหนักปริมาณน้อยหรือน้อยมาก (trace and ultra-trace analysis) และมีศักยภาพพอที่จะนำมาใช้กับระบบการวิเคราะห์ภาคสนามได้อีกด้วย จากรูปที่ 1 แสดงภาพจำลองขั้วไฟฟ้าอนุภาคนาโนบิสมัทที่พัฒนาขึ้นมาสำหรับชุดทดสอบภาคสนามต้นแบบ

(ก) ภาพด้านข้าง

(ข) ภาพด้านบน



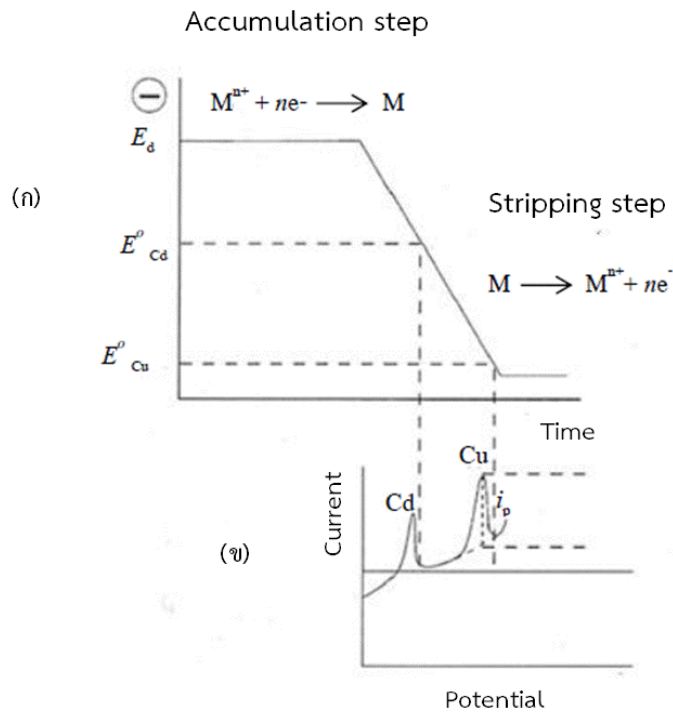
รูปที่ 2.1 (ก) ภาพจำลองขั้วไฟฟ้าอนุภาคนาโนบิสมัทใช้เป็นขั้วไฟฟ้าทำงานสำหรับชุดทดสอบภาคสนามต้นแบบ และ (ข) ภาพด้านบนของขั้วไฟฟ้าอนุภาคนาโนบิสมัท

## 2.2.2 การวิเคราะห์โลหะหนักด้วยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้า

จากที่กล่าวแล้วข้างต้น วิธีการวิเคราะห์ปริมาณโลหะหนักที่อาศัยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้าที่นิยมใช้มีหลากหลายวิธี ได้แก่ เทคนิคโวลแทมเมทรี (Voltammetry), แอมเพอโรเมทรี (Amperometry) ซึ่งเป็นเทคนิคที่สามารถตรวจวัดโลหะหนักปริมาณน้อยถึงน้อยมากได้ (Trace and ultra-trace metals analysis) [3, 22-23] โดยเฉพาะอย่างยิ่งเทคนิคสตรipping โวลแทมเมทรีซึ่งสามารถตอบสนองต่อสารที่มีความเข้มข้นระดับต่ำได้ดี ( $10^{-6}$ – $10^{-12}$  โมลาร์) และจากรายงานวิจัย [22, 23] พบว่าระดับความเข้มข้นของโลหะหนักที่มีอยู่ในน้ำทะเลประเภทต่างๆ นั้นจะมีระดับที่ต่ำกว่า  $10^{-8}$  โมลาร์ ดังนั้นการเลือกใช้เทคนิคสตรipping โวลแทมเมทรีจึงจัดเป็นเทคนิคที่มีความเหมาะสม แต่อย่างไรก็ตามเมื่อความเข้มข้นของโลหะหนักที่ต้องการวิเคราะห์ในน้ำทะเลนั้นมีความเข้มข้นที่ต่ำมาก หากต้องมีขั้นตอนการเก็บตัวอย่างแล้วนำมาวิเคราะห์ในห้องปฏิบัติการ อาจทำให้เกิดการปนเปื้อนได้ ดังนั้นนักวิทยาศาสตร์จึงได้พยายามที่จะพัฒนาการทดลองที่เป็นอัตโนมัติหรือสามารถวิเคราะห์ได้จากภาคสนามเพื่อลดปัญหาดังกล่าว แต่อย่างไรก็ตามระบบวิเคราะห์ภาคสนามที่ได้รับการพัฒนาขึ้นมานั้นเป็นระบบที่ใหญ่และค่อนข้างซับซ้อนรวมทั้งมีราคาที่สูงอีกด้วย

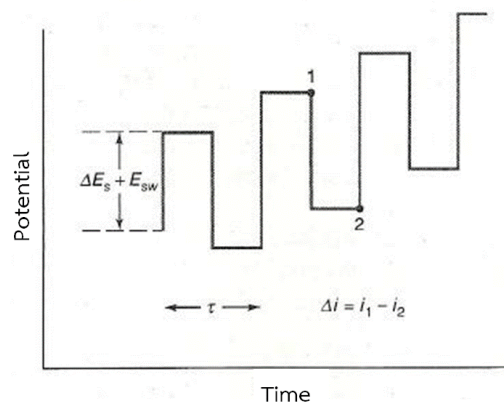
## 2.2 เทคนิคสตรipping โวลแทมเมทรี (Stripping Voltammetry)

เทคนิคสตรipping โวลแทมเมทรีเป็นเทคนิคทางเคมีไฟฟ้าชนิดหนึ่งที่มีความนิยมอย่างมากในการวิเคราะห์โลหะ ทั้งนี้เพราะสามารถวิเคราะห์ได้อย่างรวดเร็ว ใช้ปริมาณสารตัวอย่างเพียงเล็กน้อย นอกจากนี้ยังพบว่าเทคนิคสตรipping โวลแทมเมทรีมีความไวในการวิเคราะห์สูงสุดเมื่อเปรียบเทียบกับเทคนิคต่างๆ ในโวลแทมเมทรีปัจจุบัน เพราะนอกจากกำจัดกระแสไฟฟ้าคาปาซิทีฟได้แล้ว ยังประกอบด้วยขั้นตอนที่เรียกว่า accumulation step หรือบางครั้งอาจเรียกว่า pre-concentration step ซึ่งทำให้โลหะที่เจือจาง เกิดการยึดเกาะที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าทำงาน (working electrode) ทำให้มีความเข้มข้นมากขึ้นซึ่งเพิ่มความไวให้กับการวิเคราะห์ อีกขั้นตอนหนึ่งคือ ขั้นตอนสตรipping ซึ่งขั้นนี้จะให้ศักย์ไฟฟ้าเพื่อทำให้สารที่เกาะอยู่ที่ผิวขั้วไฟฟ้าละลายออกมาสู่สารละลาย (stripping) ตัวอย่างกราฟความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้าและเวลาของขั้นตอนต่างๆ ในเทคนิคสตรipping และตัวอย่างโวลแทมโมแกรมที่ได้แสดงดังรูปที่ 2.2(ก) และ 2.2(ข) ตามลำดับ



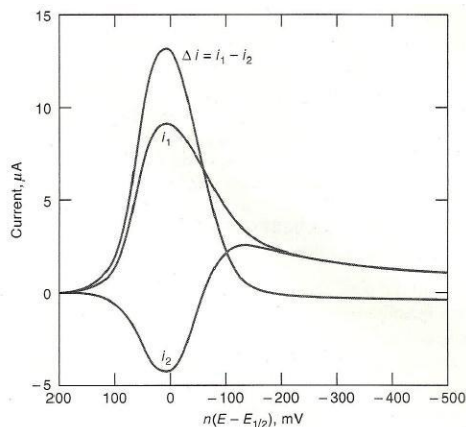
รูปที่ 2.2 (ก) กราฟความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้าและเวลาของเทคนิค stripping voltammetry และ(ข) ตัวอย่างโวลแทมโมแกรม

ในโครงการวิจัยนี้ได้ใช้เทคนิคสแควร์-เวฟโวลแทมเมตรีสำหรับขั้นตอนการ stripping ซึ่งเทคนิคสแควร์-เวฟโวลแทมเมตรีจะมีการให้ศักย์ไฟฟ้าในลักษณะที่เป็นพัลส์ ดังแสดงในรูปที่ 2.3 ซึ่งข้อดีของการให้ศักย์ไฟฟ้าลักษณะนี้จะมีสภาพไวในการวิเคราะห์สูง และสำหรับกระแสที่วัดได้จากจุดที่ 1 และ 2 (รูปที่ 2.3) คือ  $i_1$  และ  $i_2$  (รูปที่ 2.4) ตามลำดับ หลังจากหักลบกันจะได้โวลแทมโมแกรมดังเส้น  $\Delta i$  ดังรูปที่ 2.4 ซึ่งความสูงของสัญญาณจะแปรผันโดยตรงกับความเข้มข้น



รูปที่ 2.3 ตัวอย่างกราฟความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้าและเวลาของเทคนิคสแควร์-เวฟโวลแทมเมตรี



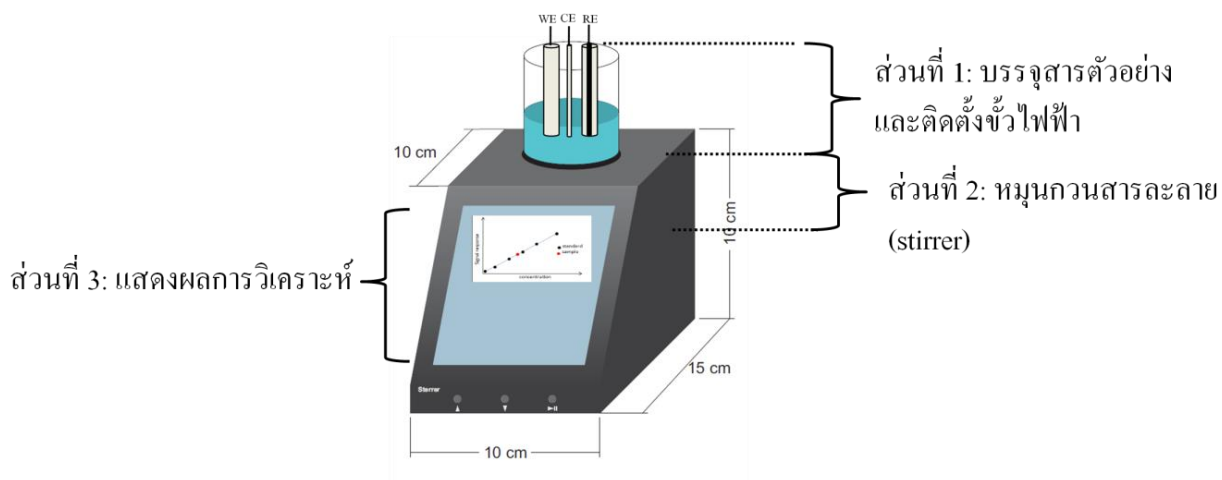


รูปที่ 2.4 สัญญาณที่ได้จากเทคนิคสแควร์-เวฟโวลแทมเมตรี (สแควร์-เวฟโวลแทมโมแกรม)

### 2.3 การพัฒนาชุดทดสอบภาคสนามต้นแบบ

ดังนั้นในโครงการวิจัยนี้ (ปี 2557) จะพัฒนาระบบการตรวจวัดแบบภาคสนามที่มีขนาดเล็ก ราคาถูก วิเคราะห์ผลได้ถูกต้องแม่นยำและรวดเร็ว อีกทั้งยังเป็นชุดทดสอบที่ไม่เป็นอันตรายต่อสิ่งแวดล้อมเพราะใช้ออกุณานาโนบิสมัททำขั้วไฟฟ้าทำงาน จากรูปที่ 2.5 แสดงภาพจำลองชุดทดสอบภาคสนามต้นแบบสำหรับการวิเคราะห์โลหะหนักที่อาศัยหลักการสตริบปีงโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้าออกุณานาโนบิสมัทที่พัฒนาขึ้น ซึ่งชุดทดสอบภาคสนามต้นแบบจะประกอบด้วย 3 ส่วน คือ

- (1) ส่วนที่บรรจุสารตัวอย่างและติดตั้งขั้วไฟฟ้า (ใช้ระบบ 3 ขั้วไฟฟ้า)
- (2) ส่วนหมุนกวนสารละลายเพื่อช่วยให้สารรีเอเจนต์ต่างๆ ผสมเป็นเนื้อเดียวกันและช่วยในระบบของการเพิ่มความเข้มข้น (pre-concentration) ในเทคนิคสตริบปีงโวลแทมเมตรีด้วย
- (3) ส่วนที่แสดงผลการวิเคราะห์



รูปที่ 2.5 ภาพจำลองชุดทดสอบภาคสนามต้นแบบสำหรับการวิเคราะห์โลหะหนักด้วยขั้วไฟฟ้าออกุณานาโนบิสมัท : (ก) แสดงส่วนประกอบของชุดทดสอบ, (ข) ภาพด้านบน และ (ค) ภาพด้านหลัง

(ข) ภาพด้านบน



(ค) ภาพด้านหลัง



รูปที่ 2.2 (ต่อ)

### 2.3 ทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง

เนื่องจากโครงการวิจัยนี้แบ่งออกเป็น 2 ส่วนหลักคือ ส่วนที่ 1 คือการสังเคราะห์และสร้างขั้วไฟฟ้าอนุภาคนาโนบิสมัทและส่วนที่ 2 คือการออกแบบและสร้างชุดทดสอบภาคสนามต้นแบบ ดังนั้นการทบทวนวรรณกรรมสำหรับผลการศึกษาในปีงบประมาณ 2557 นี้ จะขอกกล่าวถึงเฉพาะวรรณกรรมที่เกี่ยวข้องกับส่วนที่ 2 เท่านั้น

#### การทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้องกับระบบการวิเคราะห์โลหะภาคสนาม

จากการทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้องสำหรับการวิเคราะห์โลหะหนักแบบภาคสนามนั้นพบว่าการรายงานไม่มากนักซึ่งพบว่าระบบการตรวจวัดจะใช้เป็นเทคนิคทางเคมีไฟฟ้า [22-23, 30-32] ทั้งนี้เพราะเป็นเทคนิคที่สามารถทำให้มีขนาดเล็ก (compact instrumentation) และยังต้องการกำลังไฟฟ้าที่ต่ำ (low power requirement) ซึ่งทำให้เทคนิคทางเคมีไฟฟ้าเป็นที่นิยมใช้เป็นระบบตรวจวัดในการวิเคราะห์ภาคสนาม

ในปี 1995 Wang, J. และคณะ [30-31] รายงานการพัฒนาโพรบ (Probe) สำหรับการวิเคราะห์โลหะที่ปนเปื้อนอยู่ในสิ่งแวดล้อมโดยการนำโพรบที่พัฒนาขึ้นจุ่มลงในแหล่งน้ำธรรมชาติและทำการตรวจวัดด้วยวิธีสตริปปีงโวลเทมเมทรี อย่างไรก็ตามปัญหาที่พบคือคลื่นที่เกิดในแหล่งน้ำธรรมชาติมีผลกระทบต่อการใช้วิธีสตริปปีงโวลเทมเมทรี นอกจากนี้ยังพบปัญหาเกี่ยวกับความไม่แน่นอนของความแรงไอออน (Ionic strength) ที่มีอยู่ในธรรมชาติและปัญหาของออกซิเจนในแหล่งน้ำซึ่งส่งผลถึงการวิเคราะห์อีกด้วย

Achterberg, E.P. และคณะ [23, 32] พัฒนาการวิเคราะห์ภาคสนามโดยใช้ระบบการวิเคราะห์แบบไหล (Flow analysis) ควบคู่กับการตรวจวัดด้วยวิธีสตริปปีงโวลเทมเมทรีที่มีขั้วไฟฟ้าปรอทเป็นขั้วทำงานซึ่งให้ผลการทดลองเป็นที่น่าพอใจและสามารถทำการวิเคราะห์แบบ real-time อย่างไรก็ตามพบว่าระบบที่พัฒนาขึ้นนี้จะต้องใช้ปั๊มหลายตัวทำให้ระบบมีความยุ่งยากซับซ้อนเพิ่มมากขึ้นและยังมีราคาสูงขึ้นอีกด้วย

ในปี 2005 Goodwin, A. และคณะ [33] ได้เสนอการใช้ขั้วไฟฟ้า boron-doped diamond โดยใช้เทคนิค sonoelectroanalysis ชนิดภาคสนามสำหรับการเฝ้าติดตามปริมาณแมงกานีสในน้ำทะเล ซึ่งข้อดีของเทคนิคในงานวิจัยนี้คือการลดขั้นตอนของการเตรียมตัวอย่างก่อนการวิเคราะห์ อีกทั้งยังเป็นเทคนิคที่มีความจำเพาะเจาะจงและสภาพไวในการวิเคราะห์ที่สูงด้วย

การทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้องกับการวิเคราะห์โลหะในน้ำทะเลด้วยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้า  
สำหรับเทคนิคการวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้าที่นิยมใช้สำหรับการหาปริมาณโลหะความเข้มข้นต่ำๆ นั้นวิธีที่เป็นที่นิยมได้แก่ วิธีสตริปปีงโวลแทมเมทรี (stripping voltammetry) และจากการทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้องพบว่ามีการพัฒนาขั้วไฟฟ้าชนิดต่างๆ ควบคู่กับการใช้วิธีสตริปปีงโวลแทมเมทรี ดังตัวอย่างเช่น Güell, R. และคณะ [34] เสนอการใช้ screen-printed electrode ควบคู่กับวิธีสแควร์เวฟอะโนดิกสตริปปีงโวลแทมเมทรี (SWASV) เพื่อประยุกต์ใช้สำหรับการวิเคราะห์หาปริมาณตะกั่วและแคดเมียมในน้ำทะเล, Segura, R. และคณะ [35] ได้นำเสนอการพัฒนาขั้วไฟฟ้าฟิล์มบิสมีทสำหรับการวิเคราะห์เหล็กในน้ำทะเลโดยใช้เทคนิค adsorptive stripping voltammetry ซึ่งเป็นวิธีที่มีความจำเพาะเจาะจงในการวิเคราะห์ที่สูงและมีสภาพไวในการวิเคราะห์ที่สูงเช่นกันและหากต้องการเพิ่มสภาพไวในการวิเคราะห์นั้นสามารถปรับเปลี่ยนขั้นตอนในการเพิ่มความเข้มข้น (pre-concentration step) นอกจากนี้ Gun และคณะ [36] ได้พัฒนา mercury coated micro-wire electrode และ mercury coated gold electrode สำหรับการวิเคราะห์เหล็กในน้ำทะเลโดยใช้เทคนิค adsorptive cathodic stripping voltammetry เป็นต้น

จากความสำคัญและที่มารวมทั้งการทบทวนวรรณกรรมที่กล่าวมาแล้วนั้น ทำให้คณะผู้ทำวิจัยมีความสนใจที่จะพัฒนาระบบการตรวจวัดโลหะหนักปริมาณน้อย เช่น แคดเมียม, ตะกั่วและสังกะสีในน้ำทะเล ซึ่งโลหะหนักดังกล่าวจัดเป็นดัชนีชี้วัดคุณภาพของน้ำทะเล โดยจะทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโนบิสมีทที่มีขนาดและรูปร่างที่มีความจำเพาะกับโลหะหนักนี้ ทำให้มีความจำเพาะและมีขีดจำกัดการตรวจวัดลดลงได้ต่ำซึ่งเหมาะกับการตรวจวัดโลหะหนักในน้ำทะเลและยังสามารถนำอนุภาคนาโนบิสมีทที่สังเคราะห์นี้พัฒนาเป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน (ซึ่งยังไม่มีรายงานการศึกษานี้) ที่มีความเหมาะสมกับชุดทดสอบภาคสนามต้นแบบโดยอาศัยหลักการสตริปปีงโวลแทมเมทรีในระบบการวิเคราะห์แบบ Batch ซึ่งสามารถลดปัญหาการปนเปื้อนที่เกิดจากความแรงไอออนจากแหล่งน้ำที่ต่างกันและลดปัญหา convection ที่เกิดขึ้นจากคลื่นใต้ทะเลอีกด้วย นอกจากนี้ยังทำให้ชุดทดสอบภาคสนามต้นแบบนี้มีราคาถูกเพราะไม่ต้องใช้ปั๊มในระบบและยังทำให้มีขนาดเล็กกะทัดรัดอีกด้วย

## บทที่ 3

### วิธีดำเนินการทดลอง

#### 3.1 เครื่องมือ และสารเคมี

ในงานวิจัยนี้ได้ใช้เครื่องมือในขั้นตอนการสังเคราะห์อนุภาคนาโนบิสมัท และการศึกษาลักษณะพื้นผิว และรูปร่างของอนุภาคนาโนบิสมัทรวมทั้งขั้นตอนการนำอนุภาคนาโนบิสมัทไปประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์โลหะหนักทั้ง 3 ชนิด ได้แก่ สังกะสี แคดเมียม และตะกั่ว ด้วยเทคนิคสตริปปีงโวลเทมเมทรี โดยอุปกรณ์และสารเคมีที่ใช้แสดงดังตารางที่ 3.1 และ 3.2 ตามลำดับ

ตารางที่ 3.1 ชื่อ, รุ่น, บริษัท และประเทศของเครื่องมือที่ใช้

ลำดับ	เครื่องมือ, รุ่น	บริษัท, ประเทศ
1	เครื่องหมุนเหวี่ยง (Centrifuge), Neofuge15	Heal Force Bio-Meditech Holdings LTD, China
2	เครื่องกวนแม่เหล็ก (Hot plat stirrer), Model C-MAG HS7	IKAWorks (Asia) SdnBhd, Malasia
3	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope : SEM), LEO 1450 VP	LEO.CO.LTD, China
4	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope : TEM), JEM-2100	JEOL LTD, Japan
5	เครื่องเขย่าสารโดยใช้คลื่นเสียงความถี่สูง (Ultrasonic sonicate), Model VGT- 1620 QTD	Protonicintertade CO.,LTD, Hongkong
6	เครื่องทดสอบทางเคมีไฟฟ้า (Potentiostat), PGSTAT-20	Metrohm, Switzerland
7	เครื่องทดสอบทางเคมีไฟฟ้า (Potentiostat), PGATA-204	Metrohm, Switzerland
8	ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์	Metrohm, Switzerland
9	ขั้วไฟฟ้าลดแพลทินัม	
10	ขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอน	Metrohm, Switzerland
11	เครื่องกลั่นน้ำบริสุทธิ์ รุ่น Ultrapure Water System Easy pure LF	Branstead

ตารางที่ 3.2 ชื่อ, เกรด, บริษัท และประเทศของสารเคมีที่ใช้

ลำดับ	สารเคมี	เกรด	บริษัท, ประเทศ
1	บิสมัทไนเตรตเพนตะไฮเดรต ( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )	เกรดวิเคราะห์	Sigma-aldrich, Mexico
2	โพลีไวนิลไพโรลิโดน ( $\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}$ )	เกรดวิเคราะห์	Sigma-aldrich, China
3	เอทิลีนไกลคอล ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ )	เกรดวิเคราะห์	QReC, New Zealand
4	ไฮดราซีนไฮเดรต ( $\text{H}_6\text{N}_2\text{O}$ )	เกรดห้องปฏิบัติการ	Rankem, India
5	เอทานอล ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ )	เกรดวิเคราะห์	Baker analyzed, Malaysia
6	โซเดียมอะซิเตตไตรไฮเดรต ( $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )	เกรดวิเคราะห์	Ajax Finechem, Australia
7	กรดแอสติติก ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )	เกรดวิเคราะห์	QReC, New Zealand
8	แนฟิออน	เกรดวิเคราะห์	Sigma-aldrich, USA
9	สังกะสี (Zn)	เกรดมาตรฐาน	lobachemie, India
10	แคดเมียม (Cd)	เกรดมาตรฐาน	Ajax Finechem, New Zealand
11	ตะกั่ว (Pb)	เกรดมาตรฐาน	Ajax Finechem, New Zealand
12	วัสดุอ้างอิง (Certified reference material : CRM) Estuarine water รหัส LGC6016	เกรดมาตรฐาน	LGC, UK

### 3.2 การเตรียมสารเคมี

#### 3.2.1 การเตรียมสารละลายบัฟเฟอร์แอสติติก พีเอช 4.5 ปริมาตร 500 มิลลิลิตร

- เตรียมสารละลายโซเดียมแอสติเตทความเข้มข้น 0.3 โมลาร์ โดยชั่งโซเดียมแอสติเตทหนัก 2.04 กรัม ละลายในน้ำกลั่นเล็กน้อย เทลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 50.00 มิลลิลิตร เติมน้ำกลั่นให้ถึงขีดบอกริมาตร

- จากนั้นเตรียมสารละลายกรดแอสติติกความเข้มข้น 0.3 โมลาร์ โดยตวงกรดแอสติติกเข้มข้น 1.7 มิลลิลิตร เทลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 100.00 มิลลิลิตรที่มีน้ำบรรจุอยู่ 50 มิลลิลิตร แล้วปรับปริมาตรให้ถึงขีดบอกริมาตร

- ผสมสารละลายโซเดียมแอสติเตทความเข้มข้น 0.3 โมลาร์ ปริมาตร 40 มิลลิลิตร และสารละลายกรดแอสติติกความเข้มข้น 0.3 โมลาร์ปริมาตร 63 มิลลิลิตร ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 500.00 มิลลิลิตร จากนั้นปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่นจนถึงขีดบอกริมาตรเขย่าให้เข้ากัน แล้วทำการทดสอบค่าพีเอชด้วยเครื่องวัดค่าพีเอช (pH meter)

### 3.2.2 การเตรียมสต็อกสารละลายมาตรฐานโลหะหนักความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร

#### 3.2.2.1 สต็อกสารละลายมาตรฐานสังกะสี

ปิเปตสารละลายมาตรฐานสังกะสีเข้มข้น 1000 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 5.00 มิลลิลิตร ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 50.00 มิลลิลิตร จากนั้นปรับปริมาตรให้ถึงขีดบอกปริมาตรด้วยสารละลายบัฟเฟอร์ แอซิเตท พีเอช 4.5

#### 3.2.2.2 สต็อกสารละลายมาตรฐานแคดเมียม

ปิเปตสารละลายมาตรฐานแคดเมียมเข้มข้น 1000 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 5.00 มิลลิลิตร ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 50.00 มิลลิลิตร จากนั้นปรับปริมาตรให้ถึงขีดบอกปริมาตรด้วยสารละลายบัฟเฟอร์ แอซิเตท พีเอช 4.5

#### 3.2.2.3 สต็อกสารละลายมาตรฐานตะกั่ว

ปิเปตสารละลายมาตรฐานตะกั่วเข้มข้น 1000 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 5.00 มิลลิลิตร ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 50.00 มิลลิลิตร จากนั้นปรับปริมาตรให้ถึงขีดบอกปริมาตรด้วยสารละลายบัฟเฟอร์แอซิเตท พีเอช 4.5

### 3.2.3 การเตรียมสารละลายมาตรฐานผสมสังกะสี, แคดเมียม และตะกั่ว สำหรับการสร้างกราฟมาตรฐาน

เตรียมสารละลายมาตรฐานผสมของสังกะสี, แคดเมียม และตะกั่วที่ความเข้มข้นต่างๆ เพื่อใช้ในการสร้างกราฟมาตรฐานโดยแบ่งเป็น 3 รูปแบบ ดังตารางที่ 3.3 ส่วนการกราฟมาตรฐานสามารถเตรียมได้โดยทำการปิเปตสารละลายมาตรฐานสังกะสี, แคดเมียม หรือตะกั่วเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตรต่างๆ ตามตารางที่ 3.4 สำหรับการสร้างกราฟมาตรฐานสังกะสี และแคดเมียม และตารางที่ 3-5 สำหรับตะกั่ว ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 25.00 มิลลิลิตร แล้วปรับปริมาตรจนถึงขีดบอกปริมาตร

**ตารางที่ 3.3** การเตรียมกราฟมาตรฐานของสารละลายผสมสังกะสี แคดเมียม และตะกั่ว สำหรับการวิเคราะห์โลหะหนักด้วยเทคนิคสแคว์เวฟโวลแทมเมทรี

รูปแบบกราฟมาตรฐาน	ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐาน (มิลลิกรัมต่อลิตร)		
	สังกะสี	แคดเมียม	ตะกั่ว
รูปแบบที่ 1 : วิเคราะห์สังกะสี	(ก)	50	30
รูปแบบที่ 2 : วิเคราะห์แคดเมียม	80	(ก)	30
รูปแบบที่ 3 : วิเคราะห์ตะกั่ว	80	50	(ข)

หมายเหตุ : (ก) ความเข้มข้นของสังกะสี หรือแคดเมียมปรับตามตารางที่ 3.4, (ข) ความเข้มข้นของตะกั่วปรับตามตารางที่ 3.5

ตารางที่ 3.4 ปริมาณสารละลายมาตรฐานสังกะสี หรือแคดเมียม ความเข้มข้นอย่างละ 100 มิลลิกรัมต่อลิตร เพื่อใช้สำหรับการสร้างกราฟมาตรฐานสังกะสี หรือแคดเมียม

ความเข้มข้นสารละลายมาตรฐานที่ต้องการเตรียมสังกะสี หรือแคดเมียม (ไมโครกรัมต่อลิตร)	ปริมาณสารละลายมาตรฐานความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร (ไมโครลิตร)	
	สังกะสี	แคดเมียม
10	2.5	2.5
20	5.0	5.0
30	7.5	7.5
40	10.0	10.0
50	12.5	12.5
60	15.0	17.5
70	17.5	20.0
80	20.0	22.5
90	22.5	25.0
100	25.0	30.0
110	27.5	35.0
120	30.0	40.0
130	42.5	45.0

ตารางที่ 3.5 ปริมาณสารละลายมาตรฐานตะกั่ว ความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร เพื่อใช้สำหรับการสร้างกราฟมาตรฐานตะกั่ว

ความเข้มข้นสารละลายมาตรฐานตะกั่ว ที่ต้องการเตรียม (ไมโครกรัมต่อลิตร)	ปริมาณสารละลายมาตรฐานความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร (ไมโครลิตร)
	ตะกั่ว
6	1.5
12	3.0
18	4.5
24	6.0
30	7.5
42	9.0
48	10.5
54	12.0
60	13.5
66	15.0
72	16.5

### 3.2.4 การเตรียมสารละลายตัวอย่าง

ตัวอย่างที่ใช้ในการวิเคราะห์สำหรับการทดลองนี้มี 2 ชนิด ได้แก่ ตัวอย่างวัสดุอ้างอิง (certified reference material : CRM, รหัส estuarine water LGC6016) และตัวอย่างน้ำทะเล (sea water) แสดงดังภาคผนวก (ก)

(ก) การหาปริมาณของโลหะหนักในสารละลายตัวอย่างด้วยวิธี standard addition

ในการหาปริมาณโลหะหนักแคดเมียม และตะกั่วในวัสดุอ้างอิง (CRM) มีการเตรียมสารละลาย  
ดังนี้

(ก1) สำหรับแคดเมียม ปิเปตตัวอย่าง CRM ปริมาตร 1225 ไมโครลิตร ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 25.00 มิลลิตร ปรับปริมาตรด้วยสารละลายบัฟเฟอร์อะซิเตท พีเอช 4.5 จนถึงขีดบอกปริมาตร

(ก2) สำหรับแคดเมียม ปิเปตตัวอย่าง CRM ปริมาตร 505 ไมโครลิตร ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 25.00 มิลลิตร ปรับปริมาตรด้วยสารละลายบัฟเฟอร์อะซิเตท พีเอช 4.5 จนถึงขีดบอกปริมาตร



จากนั้นเทสารละลายดังกล่าว (ก1) หรือ (ก2) ลงบีกเกอร์ขนาด 25 มิลลิลิตร แล้วปิเปตสารละลายมาตรฐานโลหะหนักแคดเมียม หรือตะกั่วเติมลงในบีกเกอร์ โดยปริมาตรของสารมาตรฐานโลหะหนักของแคดเมียมแสดงดังตารางที่ 3.6 และตะกั่วแสดงดังตารางที่ 3.7

**ตารางที่ 3.6** ความเข้มข้น และปริมาตรของสารละลายมาตรฐานแคดเมียมสำหรับการหาปริมาณโลหะหนักด้วยวิธี standard method

ความเข้มข้นสารละลายมาตรฐานแคดเมียมที่เติม (ไมโครกรัมต่อลิตร)	ปริมาตรสารละลายมาตรฐานความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร (ไมโครลิตร)
10	2.5
20	5.0
30	7.5
40	10.0
50	12.5
60	15.0

**ตารางที่ 3.7** ความเข้มข้น และปริมาตรของสารละลายมาตรฐานตะกั่วสำหรับการหาปริมาณโลหะหนักด้วยวิธี standard method

ความเข้มข้นสารละลายมาตรฐานตะกั่วที่เติม (ไมโครกรัมต่อลิตร)	ปริมาตรสารละลายมาตรฐานความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร (ไมโครลิตร)
6	1.5
12	3.0
18	4.5
24	6.0
30	7.5
42	9.0

### 3.3 วิธีดำเนินการทดลอง

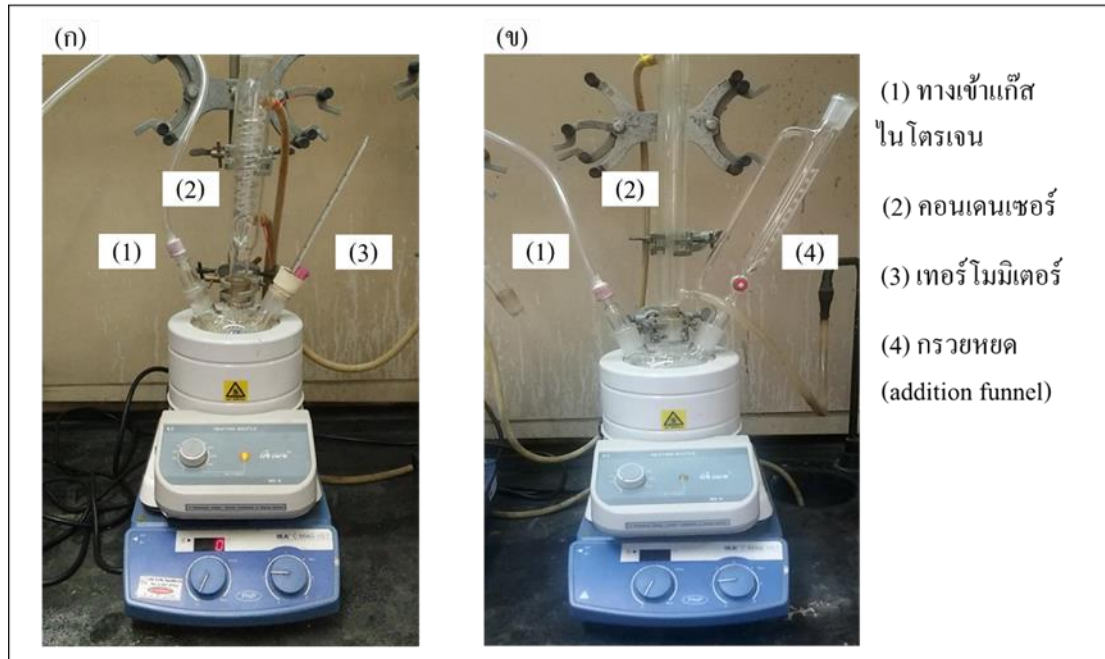
#### 3.3.1 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนบิสมัท

##### (ก) ชนิดทรงกลม

ในขั้นตอนของการสังเคราะห์อนุภาคนาโนบิสมัทชนิดทรงกลม สังเคราะห์โดยซึ่งบิสมัทคลอไรด์, โซเดียมไฮดรอกไซด์ และโพสโวลไฟโรลิโดนในอัตราส่วนที่ต้องการ ละลายด้วยเอทิลีนไกลคอลปริมาตร 40 มิลลิลิตร จากนั้นเทสารละลายลงในขวดสามคอ (three neck flask) แล้วติดตั้งอุปกรณ์ดังรูปที่ 3.1 โดยควบคุมอุณหภูมิให้คงที่ที่ 175 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 60 นาที ภายใต้สภาวะแก๊สไนโตรเจน เมื่อถึงระยะเวลาที่กำหนดแล้ว นำสารละลายในขวดสามคอเทลงในแอซีโตนเย็นเพื่อหยุดปฏิกิริยา จากนั้นล้างด้วยเอทานอลหลาย ๆ ครั้ง แล้วนำไปเหวี่ยงด้วยเครื่องเหวี่ยง เพื่อแยกตะกอนออก เป่าอนุภาคที่สังเคราะห์ได้ให้แห้งด้วยแก๊สไนโตรเจน จะได้อนุภาคนาโนบิสมัทที่มีลักษณะเป็นผงละเอียดสีดำ นำตะกอนของอนุภาคนาโนบิสมัทที่ได้เก็บลงในภาชนะปิดภายใต้สภาวะแก๊สไนโตรเจน เพื่อนำไปวิเคราะห์คุณลักษณะ และพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และนำไปสร้างเป็นชีวไฟฟ้าเพื่อศึกษาความเป็นไปได้ในการวิเคราะห์สังกะสี, แคดเมียม และตะกั่วต่อไป

##### (ข) ชนิดทรงแท่ง

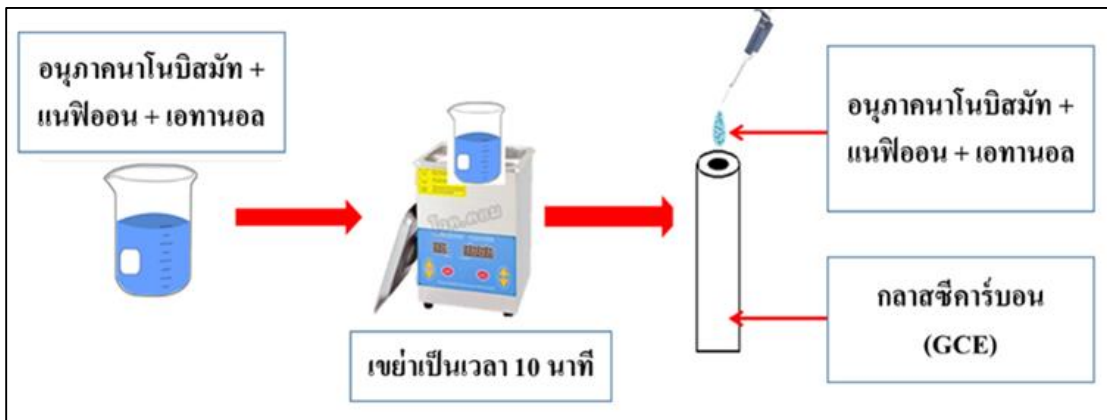
ในงานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโนบิสมัทชนิดแท่ง โดยซึ่งบิสมัทไนเตรตเพนตะไฮเดรตละลายด้วยเอทิลีนไกลคอลปริมาตร 12.5 มิลลิลิตร จากนั้นเทเอทิลีนไกลคอลปริมาตร 52.5 มิลลิลิตร ลงในขวดสามคอที่ โดยติดตั้งอุปกรณ์ดังรูปที่ 3.1 ทำการเพิ่มอุณหภูมิของสารละลายจนถึง 175 องศาเซลเซียส แล้วหยดสารละลายบิสมัทไนเตรตเพนตะไฮเดรตลงไปลงในขวดสามคออย่างสม่ำเสมอโดยใช้อุปกรณ์ช่วยหยด จากนั้นควบคุมอุณหภูมิที่ 175 องศาเซลเซียสเป็นเวลาประมาณ 150 นาที ภายใต้สภาวะแก๊สไนโตรเจน เมื่อถึงระยะเวลาที่กำหนดแล้วนำสารละลายในขวดสามคอเทลงในเอทานอลเย็นเพื่อหยุดปฏิกิริยา ล้างด้วยเอทานอลหลาย ๆ ครั้ง แล้วนำไปเหวี่ยงด้วยเครื่องเหวี่ยงเพื่อแยกตะกอน จากนั้นทำอนุภาคให้แห้งด้วยแก๊สไนโตรเจน จะได้อนุภาคนาโนบิสมัทที่มีลักษณะเป็นผงละเอียดสีดำ นำตะกอนของอนุภาคนาโนบิสมัทที่ได้เก็บลงในภาชนะปิดภายใต้สภาวะแก๊สไนโตรเจน เพื่อนำไปวิเคราะห์คุณลักษณะ และพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และนำไปสร้างเป็นชีวไฟฟ้าเพื่อศึกษาความเป็นไปได้ในการวิเคราะห์สังกะสี, แคดเมียม และตะกั่วต่อไป



รูปที่ 3.1 ภาพถ่ายการติดตั้งอุปกรณ์ในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนบิสมัท (ก) ทรงกลม และ (ข) ทรงแท่ง

### 3.3.2 การสร้างขั้วไฟฟ้าอนุภาคนาโนบิสมัท

เตรียมอนุภาคนาโนบิสมัทความเข้มข้น 0.5 กรัมต่อลิตร ในเอทานอลปริมาตร 10 มิลลิลิตร จากนั้นเปิดแก๊สไนโตรเจนปริมาตร 100 ไมโครลิตร ลงในขวดอนุภาคนาโนบิสมัทในเอทานอลดังกล่าว แล้วนำไปเขย่าด้วยเครื่องเขย่าด้วยเสียงเป็นเวลา 10 นาที จากนั้นเปิดสารละลายดังกล่าวหยดลงขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอนปริมาตร 10 ไมโครลิตร (ครึ่งละ 0.5 ไมโครลิตร) ทั้งให้แห้งเพื่อนำไปใช้ในการวิเคราะห์สังกะสี, แคดเมียม และตะกั่วต่อไป และจากรูปที่ 3.2 แสดงขั้นตอนการเตรียมขั้วไฟฟ้าอนุภาคนาโนบิสมัท



รูปที่ 3.2 ขั้นตอนการเตรียมขั้วไฟฟ้าอนุภาคนาโนบิสมัท

### 3.3.3 การศึกษาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์ด้วยแอนโอดิกสตริปปีงสแควร์-เวฟ โวลแทมเมทรี

สำหรับการวิเคราะห์สังกะสี, แคดเมียม และตะกั่ว ด้วยเทคนิคสแควร์-เวฟ โวลแทมเมทรี ได้ทำการศึกษาปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อสัญญาณ มีดังต่อไปนี้

(ก) ระยะเวลาในการเกาะติด (deposition time)

เตรียมขั้วไฟฟ้าอนุภาคนาโนบิสมัทชนิดทรงกลม ภายใต้สภาวะที่เหมาะสม จากนั้นจากนั้นทำตรวจวัดโลหะดังกล่าวด้วยเทคนิคแอนโอดิกสตริปปีง สแควร์-เวฟ โวลแทมเมทรี โดยศึกษาระยะเวลาที่เหมาะสมในการเกาะติด จากการปรับเปลี่ยนระยะเวลาการเกาะติด คือ 15, 30, 60, 120, 240 และ 300 วินาที และใช้ศักย์ไฟฟ้าในการเกาะติด (deposition potential) -1.4 โวลต์, ความถี่ (frequency) 25 เฮิรต์, แอมพลิจูด (amplitude) 25 มิลลิโวลต์ และสเต็ปโพเทนเชียล (step potential) 4 มิลลิโวลต์

(ข) ความถี่ (frequency)

เตรียมขั้วไฟฟ้าอนุภาคนาโนบิสมัทชนิดทรงกลม ภายใต้สภาวะที่เหมาะสม จากนั้นทำตรวจวัดโลหะดังกล่าวด้วยเทคนิคแอนโอดิกสตริปปีง สแควร์-เวฟ โวลแทมเมทรี โดยศึกษาความถี่ของศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสม จากการปรับเปลี่ยนความถี่ของศักย์ไฟฟ้า คือ 15, 25, 40 และ 50 เฮิรต์ และใช้ศักย์ไฟฟ้าในการเกาะติด -1.4 โวลต์, ระยะเวลาในการเกาะติด 25 เฮิรต์, แอมพลิจูด 25 มิลลิโวลต์ และสเต็ปโพเทนเชียล 4 มิลลิโวลต์

(ค) แอมพลิจูด (amplitude)

เตรียมขั้วไฟฟ้าอนุภาคนาโนบิสมัทชนิดทรงกลม ภายใต้สภาวะที่เหมาะสม จากนั้นทำตรวจวัดโลหะดังกล่าวด้วยเทคนิคแอนโอดิกสตริปปีง สแควร์-เวฟ โวลแทมเมทรี โดยศึกษาแอมพลิจูดที่เหมาะสม จากการปรับเปลี่ยนแอมพลิจูด ดังนี้ 15, 25, 35, 40 และ 50 มิลลิโวลต์ และใช้ศักย์ไฟฟ้าในการเกาะติด -1.4 โวลต์, ระยะเวลาในการเกาะติด 25 เฮิรต์, ความถี่ 25 มิลลิโวลต์ และสเต็ปโพเทนเชียล 4 มิลลิโวลต์

(ง) สเต็ปโพเทนเชียล (step potential)

เตรียมขั้วไฟฟ้าอนุภาคนาโนบิสมัทชนิดทรงกลม ภายใต้สภาวะที่เหมาะสม จากนั้นทำตรวจวัดโลหะดังกล่าวด้วยเทคนิคแอนโอดิกสตริปปีง สแควร์-เวฟ โวลแทมเมทรี โดยศึกษาสเต็ปโพเทนเชียลที่เหมาะสม จากการปรับเปลี่ยนสเต็ปโพเทนเชียล ดังนี้ 1, 2, 4, 8 และ 10 มิลลิโวลต์ ตามลำดับ และใช้ศักย์ไฟฟ้าในการเกาะติด -1.4 โวลต์, ระยะเวลาในการเกาะติด 25 เฮิรต์, ความถี่ 25 มิลลิโวลต์ แอมพลิจูด 25 มิลลิโวลต์

### 3.3.4 ลักษณะเด่นในการวิเคราะห์ (analytical features)

ลักษณะเด่นในการวิเคราะห์ที่ทำการศึกษาในงานวิจัยนี้ ได้แก่ ช่วงความเป็นเส้นตรง (linear range), ค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ ( $r^2$ ), ความเสถียรของขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้น (stability of the

electrode), ขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัด (limit of detection: LOD) และขีดจำกัดต่ำสุดของการวิเคราะห์ปริมาณ (limit of quantitative: LOQ)

(ก) ช่วงความเป็นเส้นตรง (linear range)

การศึกษาช่วงความเป็นเส้นตรงของสังกะสี, แคดเมียม และตะกั่ว โดยเตรียมสารละลายตามหัวข้อที่ 3.2 แล้วนำไปวัดสัญญาณโดยใช้เทคนิคแอนดิก สตรีปิงสแควร์-เวฟโวลแทมเมตรี

(ข) ความเสถียรของขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้น (stability of the electrode)

การศึกษาความเสถียรของขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้น ซึ่งแสดงผลในรูปแบบของร้อยละค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (%RSD) โดยทำการวิเคราะห์กระแสไฟฟ้าที่ได้จากการตรวจวัดสารละลายสังกะสี, แคดเมียม และตะกั่ว เข้มข้น 80, 50 และ 30 ไมโครกรัมต่อลิตร ตามลำดับ จำนวน 30 ครั้ง

(ค) ขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัด (limit of detection: LOD) และขีดจำกัดต่ำสุดของการวิเคราะห์ปริมาณ (limit of quantitative: LOQ)

การศึกษาขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัด และขีดจำกัดต่ำสุดของการวิเคราะห์ปริมาณ โดยทำการวิเคราะห์กระแสไฟฟ้าที่ได้จากการตรวจวัดสารละลายสังกะสี และแคดเมียม เข้มข้น 10 ไมโครกรัมต่อลิตร และตะกั่ว เข้มข้น 6 ไมโครกรัมต่อลิตร จำนวน 7 ครั้ง จากนั้นนำไปคำนวณหาขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัด และขีดจำกัดต่ำสุดของการวิเคราะห์ปริมาณ และสำหรับตัวอย่างการคำนวณแสดงดังภาคผนวก ก

### 3.3.5 การวิเคราะห์สารตัวอย่าง (sample analysis)

โครงการวิจัยนี้ มีวัตถุประสงค์เพื่อพัฒนาขั้วไฟฟ้าอนุภาคนาโนบิสมัทในการวิเคราะห์สังกะสี, แคดเมียม และตะกั่วในตัวอย่างน้ำทะเล ซึ่งในการทดลองนี้ได้ทำการวิเคราะห์น้ำทะเลจาก certified reference materials (รหัส LGC6016) และน้ำทะเลจากบริเวณชายหาดบางแสน ซึ่งใช้วิธี standard addition ในการวิเคราะห์โลหะดังกล่าวโดยเตรียมสารละลายตัวอย่างสำหรับการวิเคราะห์ตามหัวข้อที่ 3.2.4 (ก) จากนั้นทำการตรวจวัดด้วยเทคนิคแอนดิก สตรีปิงสแควร์-เวฟโวลแทมเมตรี แล้วนำสัญญาณที่ได้มาพล็อตกราฟ และคำนวณหาความเข้มข้นของโลหะหนักในตัวอย่าง ซึ่งการคำนวณหาความเข้มข้นของโลหะหนักด้วยวิธี standard addition จะแสดงในภาคผนวก (ข)

### 3.3.6 การสร้างชุดทดสอบภาคสนามต้นแบบ (Portable device model)

(ก) การออกแบบวงจรอิเล็กทรอนิกส์ (Circuit design) และการสร้างแผ่นวงจรพิมพ์ (Printed circuit board)

(ข) การศึกษาเบื้องต้นสำหรับการวิเคราะห์โลหะ (Preliminary study)

การศึกษาเบื้องต้นสำหรับการวิเคราะห์โลหะนั้นได้ใช้เหล็ก (Fe) เป็นโลหะต้นแบบในการวิเคราะห์ด้วยเครื่องโพเทนชิโอสเตทชนิดพกพา (ชุดทดสอบภาคสนาม) โดยได้ทำการวิเคราะห์ด้วยวิธีไซ-

คลิกโวลแทมเมทรี (cyclic voltammetry: CV) ตรวจวัดสารละลายเหล็ก(II) เข้มข้น 10 มิลลิโมลาร์ เปรียบเทียบสัญญาณที่ได้กับเครื่อง PGSTAT 204 (Metrohm, Switzerland)

(ค) การศึกษาเบื้องต้นสำหรับการวิเคราะห์แคดเมียม และตะกั่ว

การศึกษาเบื้องต้นสำหรับการวิเคราะห์แคดเมียม และตะกั่ว ซึ่งเป็นโลหะต้นแบบในการวิเคราะห์ด้วยเครื่องโพเทนชิโอสเตทชนิดพกพา (ชุดทดสอบภาคสนาม) โดยได้ทำการวิเคราะห์ด้วยวิธีแอนอดิก สตรีปปิงสแควร์-เวฟโวลแทมเมทรี (anodic stripping square-wave voltammetry: ASWW) ของสารละลายผสมแคดเมียมและตะกั่วด้วยเครื่องโพเทนชิโอสเตทชนิดพกพา ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.17

## บทที่ 4

### ผลการทดลอง

#### 4.1 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนบิสมัท

##### 4.1.1 ชนิดทรงกลม

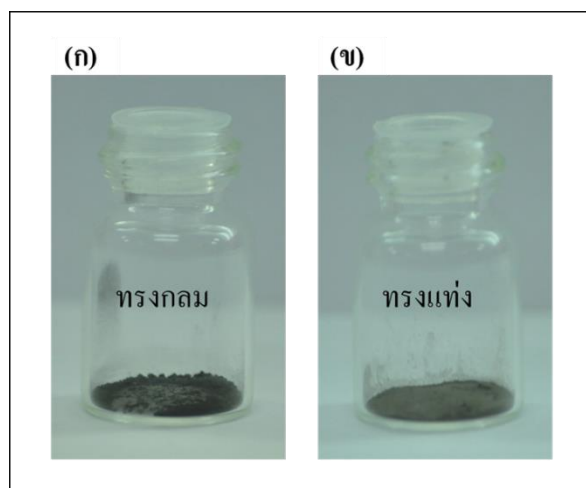
จากการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนบิสมัททรงกลม โดยทำการศึกษาปัจจัยต่างๆ เช่น อัตราส่วนระหว่าง Bi : PVP, ความเข้มข้นของบิสมัทคลอไรด์, ปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์ และอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ พบว่าได้สภาวะที่เหมาะสมแสดงดังตารางที่ 4.1 ซึ่งอนุภาคที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นผงละเอียดสีดำ (ดังรูปที่ 4.1(ก)) และเมื่อนำอนุภาคที่สังเคราะห์ภายใต้สภาวะที่เหมาะสมไปส่องกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) พบว่าอนุภาคนาโนบิสมัทที่ได้มีลักษณะเป็นทรงกลม และมีขนาดอยู่ที่  $179 \pm 19$  นาโนเมตร (รูปที่ 4.2(ก)) ซึ่งการหาขนาดของอนุภาคดังกล่าวสามารถทำได้โดยใช้โปรแกรม semafore และเมื่อนำไปวิเคราะห์ชนิดของธาตุที่เป็นองค์ประกอบด้วยเครื่องวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (Energy Dispersive x-ray spectrometer: EDX) พบว่าอนุภาคนาโนบิสมัทที่สังเคราะห์ได้ มีบิสมัทเป็นองค์ประกอบหลักร้อยละ 70 โดยน้ำหนัก ดังรูปที่ 4.2(ก)

##### 4.1.2 ชนิดทรงแท่ง

จากการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนบิสมัททรงแท่ง โดยทำการศึกษาปัจจัยต่างๆ เช่น อัตราส่วนระหว่าง Bi : PVP, ความเข้มข้นของบิสมัทไนเตรท, ระยะเวลาการเกิดปฏิกิริยา และวิธีการหยุดปฏิกิริยา จากผลการศึกษาพบว่าได้สภาวะที่เหมาะสมแสดงดังตารางที่ 4.1 และเมื่อนำอนุภาคที่สังเคราะห์ภายใต้สภาวะที่เหมาะสมไปส่องกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) พบว่าอนุภาคนาโนบิสมัทที่ได้มีลักษณะเป็นทรงแท่ง และมีขนาดอยู่ที่  $464 \pm 139$  นาโนเมตร (รูปที่ 4.1(ข)) ซึ่งการหาขนาดของอนุภาคนาโนบิสมัทดังกล่าว สามารถทำได้โดยใช้โปรแกรม semaphore เช่นเดียวกัน และจากค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (sd) ของขนาดชนิดทรงแท่งที่ทำได้เมื่อนำมาเปรียบเทียบกับค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของขนาดชนิดทรงกลม พบว่าชนิดทรงแท่งมีค่ามากกว่าชนิดทรงกลมอย่างมาก (ชนิดทรงแท่ง  $\pm 139$  นาโนเมตร และชนิดทรงกลม  $\pm 19$  นาโนเมตร ) และเมื่อนำไปวิเคราะห์ชนิดของธาตุที่เป็นองค์ประกอบด้วยเครื่องวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (Energy Dispersive x-ray spectrometer: EDX) พบว่าอนุภาคนาโนบิสมัทที่สังเคราะห์ได้ มีบิสมัทเป็นองค์ประกอบหลักร้อยละ 97 โดยน้ำหนัก ดังรูปที่ 4.2(ข)

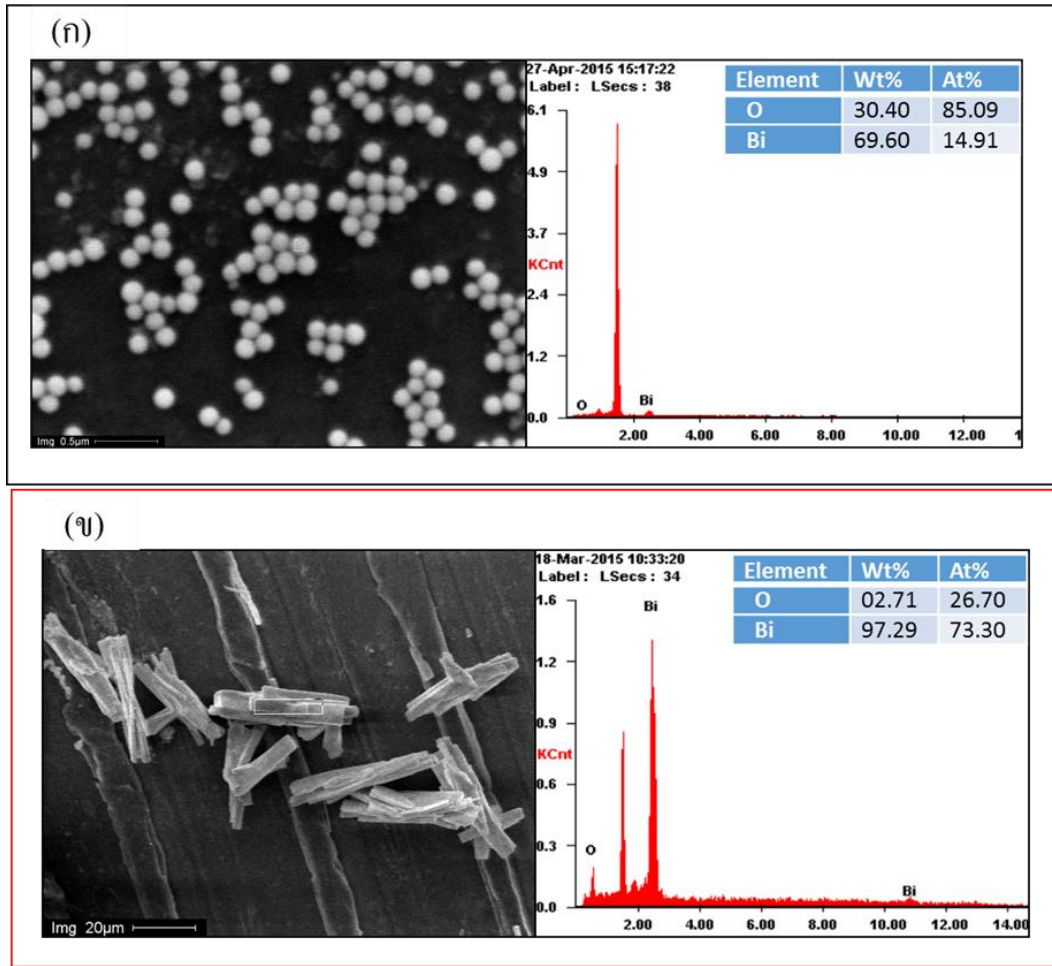
**ตารางที่ 4.1** สภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนบิสมัทรงกลม และทรงแท่ง

ปัจจัยที่ศึกษา	สภาวะที่ทำการศึกษา	สภาวะที่เหมาะสม
<i>ชนิดทรงกลม</i>		
● อัตราส่วนระหว่าง Bi : PVP	1:0, 1:2, 1:5 และ 1:7	1:5
● ความเข้มข้นของบิสมัทคลอไรด์ ( $\text{BiCl}_3$ ) (โมลาร์)	0.001, 0.003, 0.005, 0.01 และ 0.05	0.005
● ปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) (มิลลิกรัม)	15, 32, 45 และ 60	32
● อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ (องศาเซลเซียสต่อนาที)	2, 3, 6 และ 9	6
<i>ชนิดทรงแท่ง</i>		
● อัตราส่วนระหว่าง Bi : PVP	1:0, 1:1, 1:2, 1:3 และ 1:4	1:0
● ความเข้มข้นของบิสมัทคลอไรด์ ( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ ) (โมลาร์)	0.005, 0.01, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.08 และ 0.1	0.04
● ระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยา (นาที)	15, 30, 60, 120, 150 และ 180	150
● วิธีการหยุดปฏิกิริยา	ทิ้งให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง, หยุดปฏิกิริยาด้วยเอทานอล และหยุดปฏิกิริยาด้วยเอทานอลเย็น	หยุดปฏิกิริยาด้วยเอทานอลเย็น



**รูปที่ 4.1** ภาพถ่ายอนุภาคนาโนบิสมัทชนิด (ก) ทรงกลม และ (ข) ทรงแท่ง ที่ได้จากการสังเคราะห์





**รูปที่ 4.2** ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และผลการวิเคราะห์ชนิดของธาตุด้วยเครื่องวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (EDX) ของ (ก) อนุภาคนาโนบิสมัทชนิดทรงกลม และ (ข) ชนิดทรงแท่ง

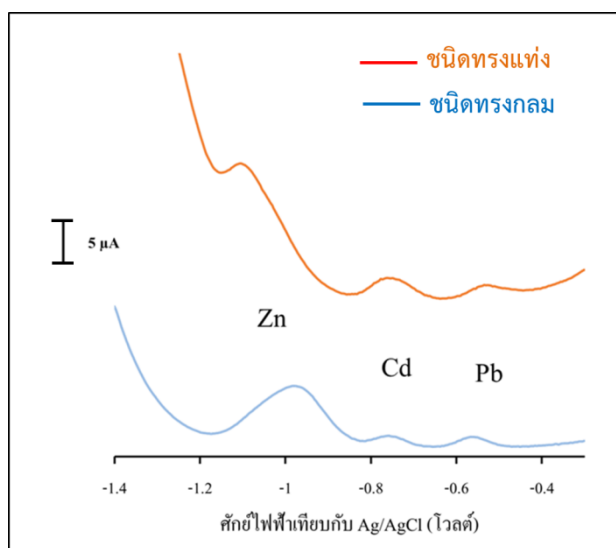
#### 4.2 การสร้างขั้วไฟฟ้านาโนภาคนาโนบิสมัท

เมื่อสังเคราะห์อนุภาคนาโนบิสมัททั้งสองชนิด แล้วนำมาศึกษาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการสร้างขั้วไฟฟ้าได้ผลการทดลองดังตารางที่ 4.2 และเมื่อนำขั้วไฟฟ้านาโนภาคนาโนทั้งสองชนิดมาทำการวิเคราะห์สังกะสี, แคดเมียม และตะกั่ว พบว่าขั้วไฟฟ้านาโนภาคนาโนบิสมัทชนิดทรงกลมมีสภาพไวในการวิเคราะห์โลหะทั้งสามได้ดีกว่าขั้วไฟฟ้านาโนภาคนาโนบิสมัทชนิดทรงแท่ง ดังรูปที่ 4.3 นอกจากนี้ยังพบว่าลักษณะรูปร่างของสัญญาณที่ได้สำหรับการวิเคราะห์สังกะสีโดยขั้วไฟฟ้านาโนภาคนาโนบิสมัทชนิดทรงกลมมีความสมมาตรมากกว่าการวิเคราะห์ด้วยขั้วไฟฟ้านาโนภาคนาโนบิสมัทชนิดแท่งอีกด้วย นอกจากนี้จะเห็นได้ว่าฐานพีค (baseline) ของสังกะสีสำหรับการวิเคราะห์ด้วยขั้วไฟฟ้านาโนภาคนาโนบิสมัทชนิดแท่งจะเลื่อนขึ้น เมื่อเปรียบเทียบกับฐานพีคที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยขั้วไฟฟ้านาโนภาคนาโนบิสมัทชนิดทรงกลม ดังนั้นในการทดลองนี้จึงเลือกใช้ขั้วไฟฟ้านาโนภาคนาโนบิสมัทชนิดทรงกลม ที่เตรียมจากขั้วไฟฟ้ากลาสซี-

คาร์บอน (glassy carbon) เคลือบด้วยอนุภาคนาโนบิสมีทชนิดทรงกลมเป็นขั้วไฟฟ้าทำงานสำหรับการวิเคราะห์ต่อไป

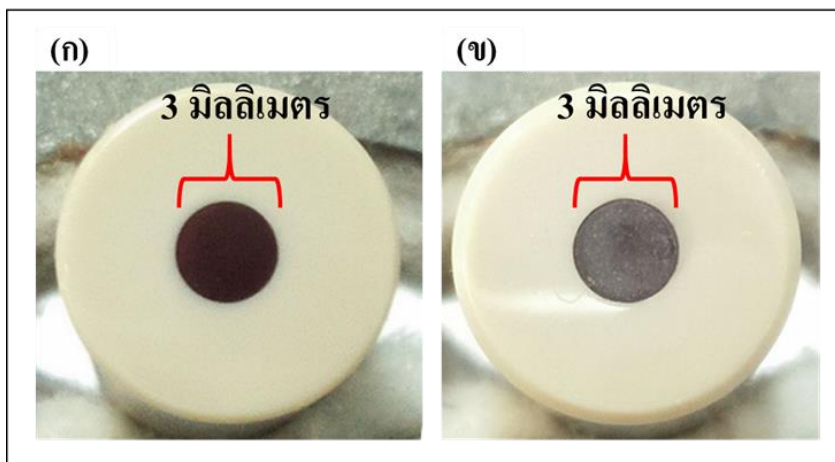
ตารางที่ 4.2 สภาวะที่เหมาะสมของการเตรียมขั้วไฟฟ้าอนุภาคนาโนบิสมีท

ปัจจัยที่ศึกษา	สภาวะที่ศึกษา	สภาวะที่เหมาะสม
<ul style="list-style-type: none"> <li>ลำดับการใส่สารละลายแแนฟิออนและอนุภาคนาโนบิสมีท</li> </ul>	<ol style="list-style-type: none"> <li>หยุดอนุภาคนาโนบิสมีทก่อนใส่สารละลายแแนฟิออน</li> <li>หยุดสารละลายแแนฟิออนก่อนอนุภาคนาโนบิสมีท</li> <li>หยุดสารละลายแแนฟิออนพร้อมกับอนุภาคนาโนบิสมีท</li> </ol>	3. หยุดสารละลายแแนฟิออนพร้อมกับอนุภาคนาโนบิสมีท
<ul style="list-style-type: none"> <li>ความเข้มข้นของอนุภาคนาโนบิสมีทชนิดต่างๆ</li> </ul>	0.2, 0.5, 1.0 และ 2.0 กรัมต่อลิตร	0.5 กรัมต่อลิตร
<ul style="list-style-type: none"> <li>การเคลือบขั้วไฟฟ้าด้วยแแนฟิออน</li> </ul>	ใส่แแนฟิออน และไม่ใส่แแนฟิออน	ใส่แแนฟิออน



รูปที่ 4.3 สแควร์เวฟ-โวลแทมโมแกรมสำหรับการวิเคราะห์สังกะสี (Zn), แคดเมียม (Cd) และตะกั่ว (Pb) เข้มข้น 80, 50 และ 30 ไมโครกรัมต่อลิตร ตามลำดับ ด้วยขั้วไฟฟ้าอนุภาคนาโนบิสมีทชนิดทรงแท่ง และชนิดทรงกลม (ศักย์ไฟฟ้าการเกาะติด -1.4 โวลต์, ระยะเวลาการเกาะ 240 วินาที, ความถี่ 25 เฮิรต์, แอมพลิจูด 25 มิลลิโวลต์ และสแต็ปโพเทนเชียล 4 มิลลิโวลต์)

จากรูปที่ 4.4 แสดงภาพถ่ายขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอน และขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอนที่เคลือบด้วยอนุภาคนาโนบิสมัทชนิดทรงกลม (ขั้วไฟฟ้าอนุภาคนาโนบิสมัท) ซึ่งจะเห็นว่าขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอน (รูปที่ 4.4 (ก)) จะมีความมันเงาว่าขั้วไฟฟ้าอนุภาคนาโนบิสมัท (รูปที่ 4.4 (ข)) นั้นแสดงให้เห็นว่าอนุภาคนาโนบิสมัทสามารถเคลือบติดที่ผิวของขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอนได้ (supporting material)



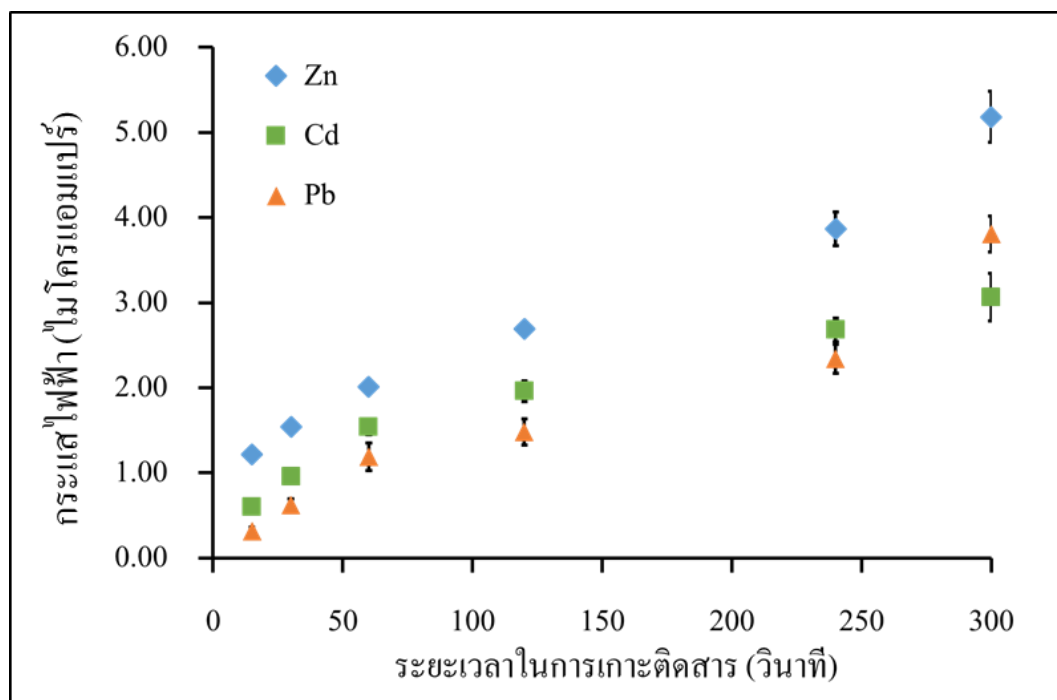
**รูปที่ 4.4** (ก) ขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอน (glassy carbon) และ (ข) ขั้วไฟฟ้าอนุภาคนาโนบิสมัท (nano bismuth electrode)

### 4.3 การศึกษาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์ด้วยแอนดิกสตริปิงสแควร์-เวฟโวลแทมเมตรี

โครงการวิจัยนี้ได้พัฒนาขั้วไฟฟ้านาโนบิสมัทชนิดทรงกลมเป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน เพื่อนำมาวิเคราะห์โลหะหนักทั้ง 3 ชนิด ได้แก่ สังกะสี, แคดเมียม และตะกั่ว ซึ่งสภาวะที่เหมาะสมสำหรับเทคนิคแอนดิกสตริปิง สแควร์-เวฟโวลแทมเมตรีที่ถูกเลือกใช้เทคนิคในการตรวจวัดนั้นจัดเป็นปัจจัยสำคัญที่ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการวิเคราะห์ได้ และส่งผลต่อลักษณะรูปร่างของสัญญาณด้วย ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้ทำการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์ดังนี้ ระยะเวลาในการเกาะติด (deposition time), ความถี่ (frequency), แอมพลิจูด (amplitude) และสเต็ปโพเทนเชียล (step potential)

#### 4.3.1 ระยะเวลาในการเกาะติด (Deposition time)

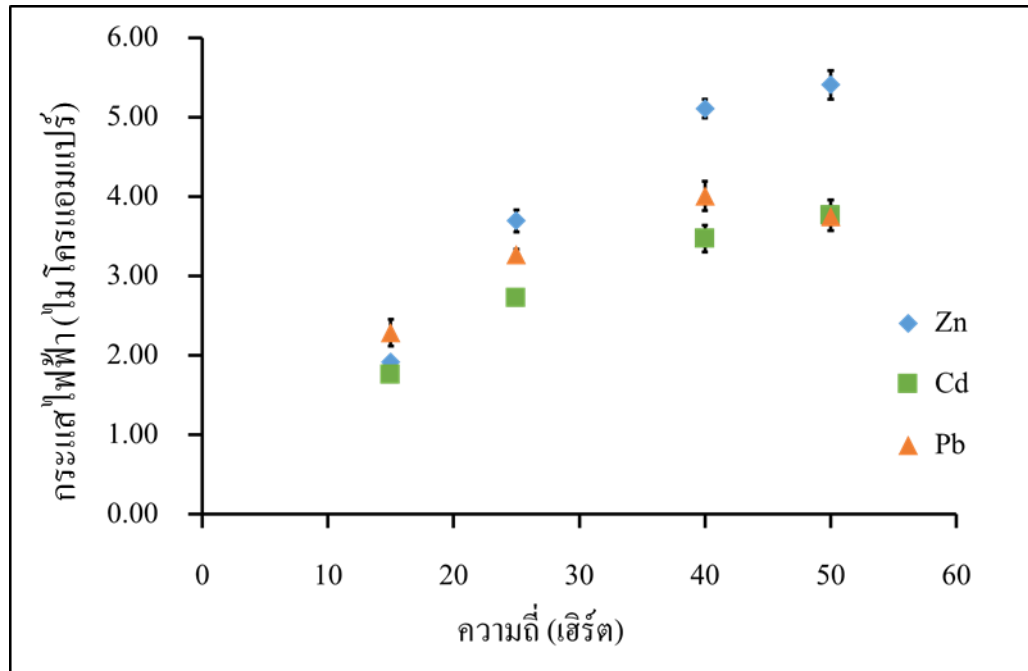
จากผลการศึกษาระยะเวลาในการเกาะติด โดยทำการปรับเปลี่ยนเวลาในการเกาะติดของสารดังนี้ 15, 30, 60, 120, 240 และ 300 วินาที ผลการศึกษา พบว่าเมื่อระยะเวลาในการเกาะติดเพิ่มขึ้น สัญญาณก็สูงขึ้นด้วย (ดังรูปที่ 4.5) แม้กระแสไฟฟ้าที่ได้จะมีค่าสูง แต่พบว่าที่ระยะเวลา 300 วินาทีลักษณะรูปร่างของสัญญาณแคดเมียมที่ได้ จะสังเกตเห็นว่าสัญญาณของแคดเมียมที่ได้ไม่สมมาตร อีกทั้งยังใช้ระยะเวลาในการวิเคราะห์นานอีกด้วย และด้วยเหตุผลดังกล่าว ในการทดลองนี้จึงเลือกระยะเวลาในการเกาะติดสารที่ 240 วินาทีเป็นสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์ต่อไป



รูปที่ 4.5 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้าของสัญญาณที่ได้และระยะเวลาในการเกาะติดสำหรับการวิเคราะห์สังกะสี (Zn), แคดเมียม (Cd) และตะกั่ว (Pb) เข้มข้น 40 ไมโครกรัมต่อลิตร (ศักย์ไฟฟ้าการเกาะติด -1.4 โวลต์, ความถี่ 25 เฮิร์ต, แอมพลิจูด 25 มิลลิโวลต์ และ สเต็ปโพเทนเชียล 4 มิลลิโวลต์)

#### 4.3.2 ความถี่ (Frequency)

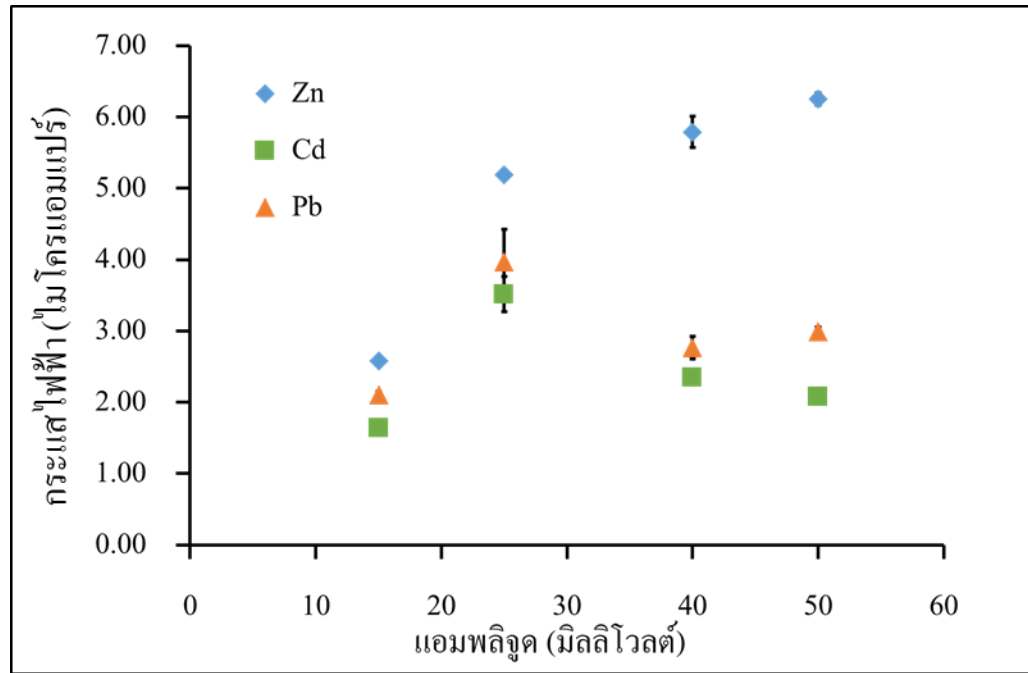
ความถี่เป็นปัจจัยที่ส่งผลต่อความสูง และรูปร่างของสัญญาณที่ได้จากวิธีสแควร์-เวฟโวลแทมเมตรี เมื่อความถี่เพิ่มขึ้นจะส่งผลทำให้สัญญาณสูงขึ้น โดยการทดลองนี้ทำการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมของความถี่ โดยปรับเปลี่ยนความถี่เป็น 15, 25, 40 และ 50 เฮิร์ตซ์ ตามลำดับ และจากรูปที่ 4.6 จะเห็นว่ากระแสไฟฟ้าที่ได้จากสัญญาณของสังกะสี และแคดเมียมมีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อความถี่เพิ่มขึ้น แต่กระแสไฟฟ้าที่ได้จากสัญญาณของตะกั่วลดลงเมื่อความถี่มากกว่า 40 เฮิร์ตซ์ และเมื่อพิจารณาศักย์ไฟฟ้าของสังกะสี, แคดเมียม และตะกั่วที่ความถี่ 40 เฮิร์ตซ์เริ่มเลื่อนไปในทิศทางศักย์ไฟฟ้าบวกมากขึ้น นอกจากนี้ยังสังเกตเห็นว่ามีสัญญาณรบกวนเพิ่มมากขึ้นด้วย ดังนั้นในการทดลองนี้จึงเลือกความถี่ที่ 25 เฮิร์ตซ์ เพื่อใช้ในการทำการทดลองต่อไป



รูปที่ 4.6 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้าของสัญญาณที่ได้และความถี่ของศักย์ไฟฟ้าสำหรับการวิเคราะห์สังกะสี (Zn), แคดเมียม (Cd) และตะกั่ว (Pb) เข้มข้น 40 ไมโครกรัมต่อลิตร (ศักย์ไฟฟ้าการเกาะติด -1.4 โวลต์, ระยะเวลาการเกาะ 240 วินาที, แอมพลิจูด 25 มิลลิโวลต์ และ สเต็ปโพเทนเชียล 4 มิลลิโวลต์)

#### 4.3.3 แอมพลิจูด (Amplitude)

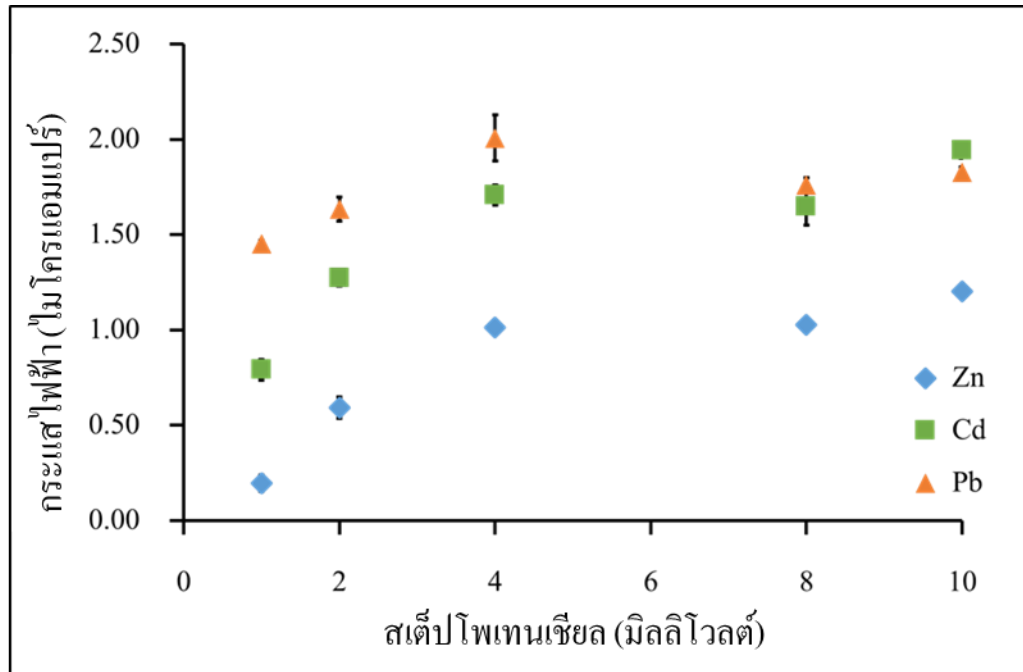
แอมพลิจูดเป็นปัจจัยที่ส่งผลต่อความสูงของสัญญาณที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแอสควร์-เวฟโวลแทมเมทรี ซึ่งในการทดลองนี้ได้ทำการศึกษาแอมพลิจูดที่เหมาะสม โดยทำการปรับเปลี่ยนแอมพลิจูด ดังนี้ 15, 25, 40 และ 50 มิลลิโวลต์ ตามลำดับ และจากผลการศึกษา พบว่ากระแสไฟฟ้าที่ได้จากการวิเคราะห์สังกะสี, แคดเมียม และตะกั่วจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว เมื่อแอมพลิจูดเพิ่มขึ้นจาก 15 เป็น 25 มิลลิโวลต์ และจะเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยเมื่อเพิ่มแอมพลิจูดจาก 25 เป็น 50 มิลลิโวลต์ สำหรับการวิเคราะห์สังกะสี แต่จะลดลงอย่างรวดเร็วสำหรับการวิเคราะห์แคดเมียม และตะกั่ว ตามลำดับ (ดังรูปที่ 4.7) ดังนั้นในการทดลองนี้จึงเลือกใช้แอมพลิจูดที่ 25 มิลลิโวลต์เป็นสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการทดลองต่อไป



รูปที่ 4.7 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้าของสัญญาณที่ได้และความถี่ของศักย์ไฟฟ้าสำหรับการวิเคราะห์สังกะสี (Zn), แคดเมียม (Cd) และตะกั่ว (Pb) เข้มข้น 40 ไมโครกรัมต่อลิตร (ศักย์ไฟฟ้าการเกาะติด -1.4 โวลต์, ระยะเวลาการเกาะ 240 วินาที, ความถี่ 25 เฮิรต์ และสเต็ปโพเทนเชียล 4 มิลลิโวลต์)

#### 4.3.4 สเต็ปโพเทนเชียล (Step potential)

สเต็ปโพเทนเชียล คือขนาดของศักย์ไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้นในแต่ละขั้น ซึ่งส่งผลต่อความสูง และรูปร่างของสัญญาณ ซึ่งในการทดลองนี้ได้ทำการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมของสเต็ปโพเทนเชียลที่ 1, 2, 4, 8 และ 10 มิลลิโวลต์ จากผลการทดลองพบว่ากระแสไฟฟ้าของสัญญาณของสังกะสี, แคดเมียม และตะกั่วจะเพิ่มขึ้นเมื่อ สเต็ปโพเทนเชียลเพิ่มขึ้นจาก 1-4 มิลลิโวลต์ และคงที่ที่สเต็ปโพเทนเชียลมากกว่า 4 มิลลิโวลต์ (ดังรูปที่ 4.8) นอกจากนี้เมื่อสเต็ปโพเทนเชียลเพิ่มมากขึ้น ค่าศักย์ไฟฟ้าของโลหะหนักทั้ง 3 ชนิดเกิดการเปลี่ยนไปทางศักย์ไฟฟ้าเป็นบวก และที่สเต็ปโพเทนเชียล 8 และ 10 มิลลิโวลต์ สัญญาณของตะกั่วที่ได้มีลักษณะไม่สมมาตร ดังนั้นในการทดลองนี้จึงได้เลือกสเต็ปโพเทนเชียลที่ 4 มิลลิโวลต์ ในการทำการทดลองครั้งต่อไป

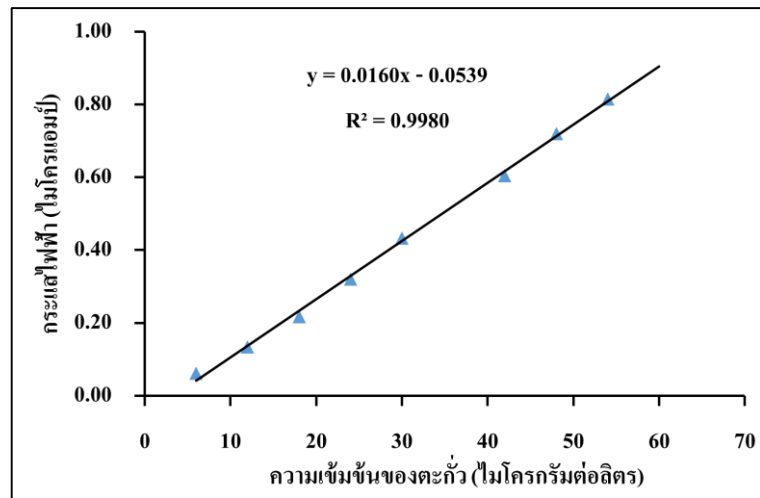
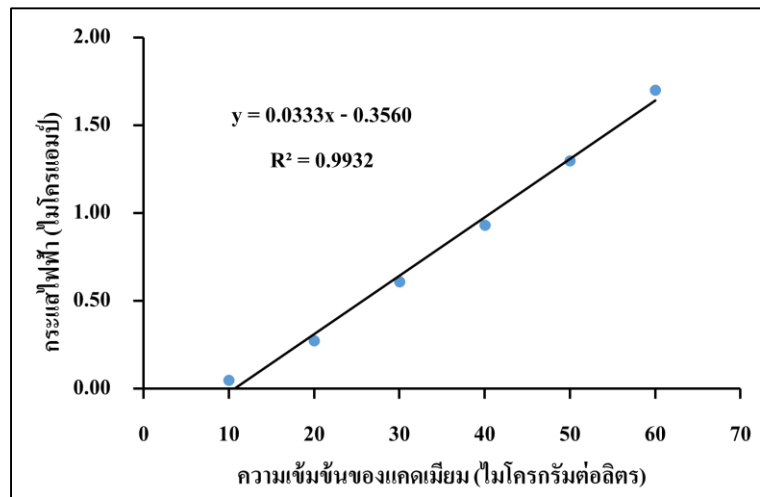
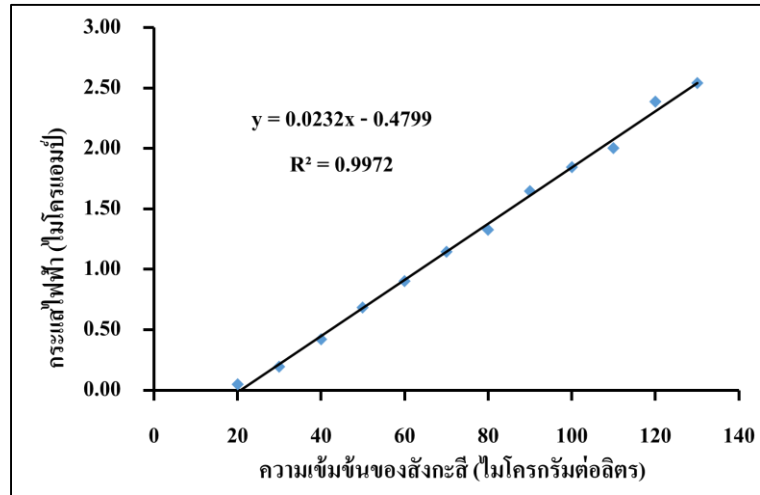


รูปที่ 4.8 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้าของสัญญาณที่ได้และสเต็ปโพเทนเชียลของศักย์ไฟฟ้า สำหรับการวิเคราะห์สังกะสี (Zn), แคดเมียม (Cd) และตะกั่ว (Pb) เข้มข้น 40 ไมโครกรัมต่อลิตร (ศักย์ไฟฟ้าการเกาะติด -1.4 โวลต์, ระยะเวลาการเกาะ 240 วินาที, ความถี่ 25 เฮิร์ต และแอมพลิจูด 25 มิลลิโวลต์)

#### 4.4 ลักษณะเด่นในการวิเคราะห์ (Analytical features)

##### 4.4.1 ช่วงความเป็นเส้นตรง (linear range)

จากผลการศึกษาช่วงความเป็นเส้นตรงในการวิเคราะห์โลหะทั้งสามชนิด พบว่าช่วงความเป็นเส้นตรงของสังกะสี, แคดเมียม และตะกั่วอยู่ในช่วง 20-130, 10-60 และ 6-54 ไมโครกรัมต่อลิตร ตามลำดับ และมีสมการเส้นตรงคือ  $y = 0.0232x - 0.4799$  สำหรับสังกะสี,  $y = 0.0333x - 0.3560$  สำหรับแคดเมียม และ  $y = 0.0160x - 0.0539$  สำหรับตะกั่ว โดยมีค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ ( $r^2$ ) เท่ากับ 0.9972, 0.9932 และ 0.9980 ตามลำดับ (ดังรูป 4.9)

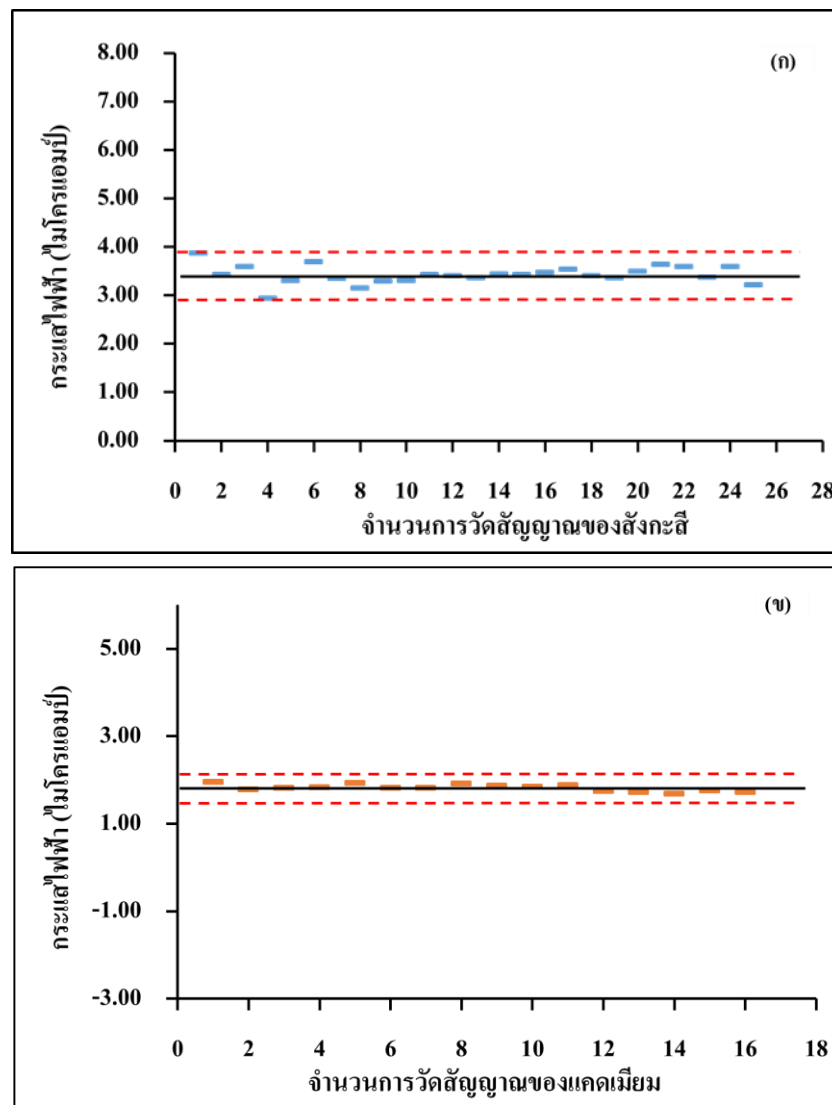


รูปที่ 4.9 กราฟมาตรฐานของซัลเฟอร์ไดออกไซด์, แคดเมียม และตะกั่ว ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิคสแควร์-เวฟโวลแทมเมทรี (ศักย์ไฟฟ้าการเกาะติด -1.4 โวลต์, ระยะเวลาการเกาะ 240 วินาที, ความถี่ 25 เฮิรต, แอมพลิจูด 25 มิลลิโวลต์ และสแต็บโพเทนเชียล 4 มิลลิโวลต์)

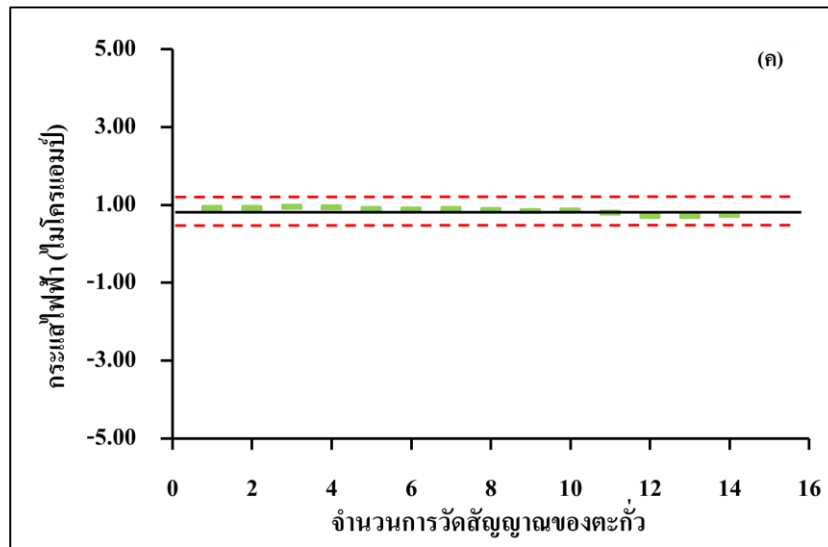


#### 4.4.2 ความเสถียรของขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้น (stability of the electrode)

จากผลการศึกษาความเสถียรของขั้วไฟฟ้าอนุภาคนาโนบิสมัทชนิดทรงกลมที่พัฒนาขึ้น โดยทำการวิเคราะห์ซ้ำจำนวน 30 ครั้ง ของสังกะสี, แคดเมียม และตะกั่ว เข้มข้น 80, 50 และ 30 ไมโครกรัมต่อลิตร ตามลำดับ พบว่า ร้อยละการเบี่ยงเบนมาตรฐาน (%RSD) ของสังกะสี, แคดเมียม และตะกั่วมีค่าเท่ากับ 5.48 (n=25), 4.38 (n=16) และ 9.27 (n=14) ตามลำดับ (ดังรูปที่ 4.10)



รูปที่ 4.10 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้าและจำนวนการวัดสัญญาณของขั้วไฟฟ้าอนุภาคนาโนบิสมัทชนิดทรงกลมโดยค่าร้อยละการเบี่ยงเบนมาตรฐานต้องไม่เกิน  $\pm 10\%$ RSD: (ก) สังกะสี, (ข) แคดเมียม และ (ค) ตะกั่ว



รูปที่ 4.10 (ต่อ)

(ค) ขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัด (limit of detection: LOD) และขีดจำกัดต่ำสุดของการวิเคราะห์ปริมาณ (limit of quantitative: LOQ)

จากผลการศึกษาค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัด และขีดจำกัดต่ำสุดของการวิเคราะห์ปริมาณ พบว่าขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัดสำหรับสังกะสี, แคดเมียม และตะกั่ว มีค่าเท่ากับ 2.19, 6.40 และ 1.13 ไมโครกรัมต่อลิตร ตามลำดับ และขีดจำกัดต่ำสุดของการวิเคราะห์ปริมาณมีค่าเท่ากับ 6.64 ไมโครกรัมต่อลิตร สำหรับสังกะสี, 19.41 ไมโครกรัมต่อลิตร สำหรับแคดเมียม และ 3.41 ไมโครกรัมต่อลิตร สำหรับตะกั่ว ดังตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 ลักษณะเด่นในการวิเคราะห์โลหะหนักด้วยเทคนิคสแควร์-เวฟโวลแทมเมตรี

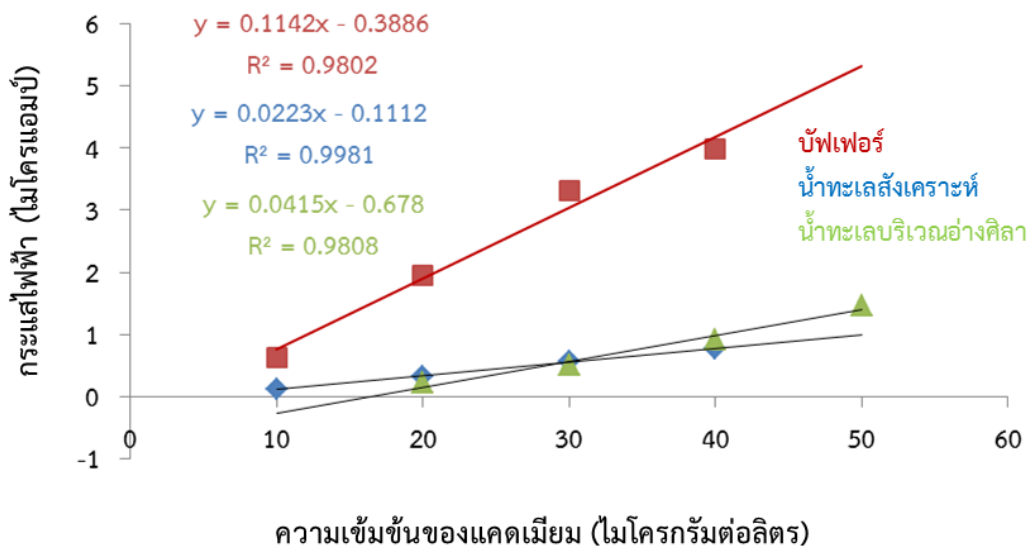
ลักษณะเด่นในการวิเคราะห์	โลหะหนัก		
	สังกะสี	แคดเมียม	ตะกั่ว
ความเป็นเส้นตรง (ไมโครกรัมต่อลิตร)	20-130	10-60	6-54
สัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ ( $r^2$ )	0.9972	0.9879	0.9987
สมการเส้นตรง	$y = 0.0232x - 0.4799$	$y = 0.033x - 0.3560$	$y = 0.0160x - 0.0539$
ขีดจำกัดการตรวจวัด (LOD) (ไมโครกรัมต่อลิตร)	2.19	6.40	1.13
ปริมาณต่ำสุดที่ตรวจพบ (LOQ) (ไมโครกรัมต่อลิตร)	6.64	19.41	3.41
ความเที่ยง (%RSD.)	5.77 (n=25)	5.58 (n=17)	9.27 (n=14)

#### 4.5 การวิเคราะห์สารตัวอย่าง (Sample analysis)

เมื่อนำขี้ไฟฟ้าอนุภาคนาโนบิสมีทชนิดทรงกลมที่พัฒนาขึ้นมาประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์โลหะหนักในตัวอย่างน้ำทะเล โดยได้วิเคราะห์น้ำทะเลจาก certified reference materials (รหัส LGC6016) ได้ผลดังตารางที่ 4.4 และเมื่อนำมาศึกษาการรื้อยสะการได้กลับคืน (% recovery) พบว่ามีอยู่ในช่วงร้อยละ 82 – 122 สำหรับแคดเมียม และร้อยละ 110 – 124 สำหรับตะกั่ว ตามลำดับ สำหรับการวิเคราะห์ปริมาณโลหะทั้ง 3 ชนิดในตัวอย่างน้ำทะเลบริเวณชายหาดบางแสนนั้น ได้ทำการศึกษาผลแมทริกซ์ที่มีอยู่ในตัวอย่างน้ำทะเล โดยทำการศึกษาเปรียบเทียบระหว่างตัวทำละลายที่เป็นบัฟเฟอร์, โซเดียมคลอไรด์ (น้ำทะเลสังเคราะห์) และตัวอย่างน้ำทะเลที่เก็บจากบริเวณอ่างศิลา จากผลการทดลองพบว่ามีค่าแตกต่างกัน โดยสัญญาณของโลหะทั้ง 3 ชนิดในตัวทำละลายบัฟเฟอร์มีสภาพไวในการวิเคราะห์ที่สูงที่สุด รองลงมาคือน้ำทะเลสังเคราะห์ และที่ต่ำสุดคือแมทริกซ์จากน้ำทะเลบริเวณอ่างศิลา (ดังรูปที่ 4.11) อย่างไรก็ตามการวิเคราะห์หาปริมาณในโครงการวิจัยนี้ได้เลือกวิธีการหาด้วยวิธี standard addition ซึ่งทำให้ผลของแมทริกซ์ที่แตกต่างกันของตัวอย่างสามารถวิเคราะห์ได้ถูกต้อง

ตารางที่ 4.4 ความเข้มข้นของแคดเมียม และตะกั่วที่ตรวจวัดได้ด้วยขี้ไฟฟ้าอนุภาคนาโนบิสมีทชนิดทรงกลมที่พัฒนาขึ้น

โลหะหนัก	ความเข้มข้นตามฉลาก (ไมโครกรัมต่อลิตร)	ความเข้มข้นที่วิเคราะห์ได้ (ไมโครกรัมต่อลิตร)	ความคลาดเคลื่อนสัมพัทธ์
แคดเมียม	102	99 ± 6	2.9
ตะกั่ว	198	194 ± 10	1.8



รูปที่ 4.11 ตัวอย่างกราฟการศึกษาผลของแมทริกซ์ในตัวอย่างระหว่างตัวทำละลายบัฟเฟอร์, น้ำทะเลสังเคราะห์ (NaCl) และน้ำทะเลบริเวณอ่างศิลา

## 4.6 การสร้างชุดทดสอบภาคสนามต้นแบบ (Portable device model)

### 4.6.1 การออกแบบวงจรอิเล็กทรอนิกส์ (Circuit design)

แหล่งจ่ายไฟ หรือ power supply ถูกออกแบบมาเพื่อความสะดวกในการพกพา โดยสามารถใช้ร่วมกับ AC-DC adaptor ขนาด 9-40 โวลต์ ทั่วไปได้ U101 LM2575-5.0 เป็น switching regulator ให้ output คงที่ 5 โวลต์ และจ่ายกระแสไฟฟ้าได้สูงสุด 1 แอมแปร์ โดย regulator ตัวนี้มีจุดเด่น คือให้ค่าประสิทธิภาพสูง (high efficiency) เกิดความร้อนต่ำสามารถออกแบบให้ติดตั้งอยู่ในแผ่นวงจรพิมพ์ (printed circuit board: PCB) ได้ ซึ่งจะทำให้สามารถลดขนาดของเครื่องลงได้

เนื่องจากวงจรโพเทนชิโอสแตท (potentiostat) ใช้โอป-แอมป์ (op-amp: operational amplifier) ในการวัดค่ากระแสไฟฟ้าจากปฏิกิริยาทางเคมี ซึ่งโอป-แอมป์จำเป็นต้องใช้แหล่งจ่ายไฟแยก (split supply) +, - และกราวนด์ (ground: GND) ซึ่งยุ่งยากไม่สะดวกในการพกพา จึงมีการดัดแปลงให้ใช้ไฟแบบเดี่ยว (single supply) + และกราวนด์โดยมีการจำลองกราวนด์ขึ้นมาให้เรียกว่า virtual ground ทำหน้าที่เป็นกราวนด์เสมือนให้ออป-แอมป์ทำงานได้ ซึ่งใช้ U102 TLE2426 เป็นตัวสร้าง virtual ground

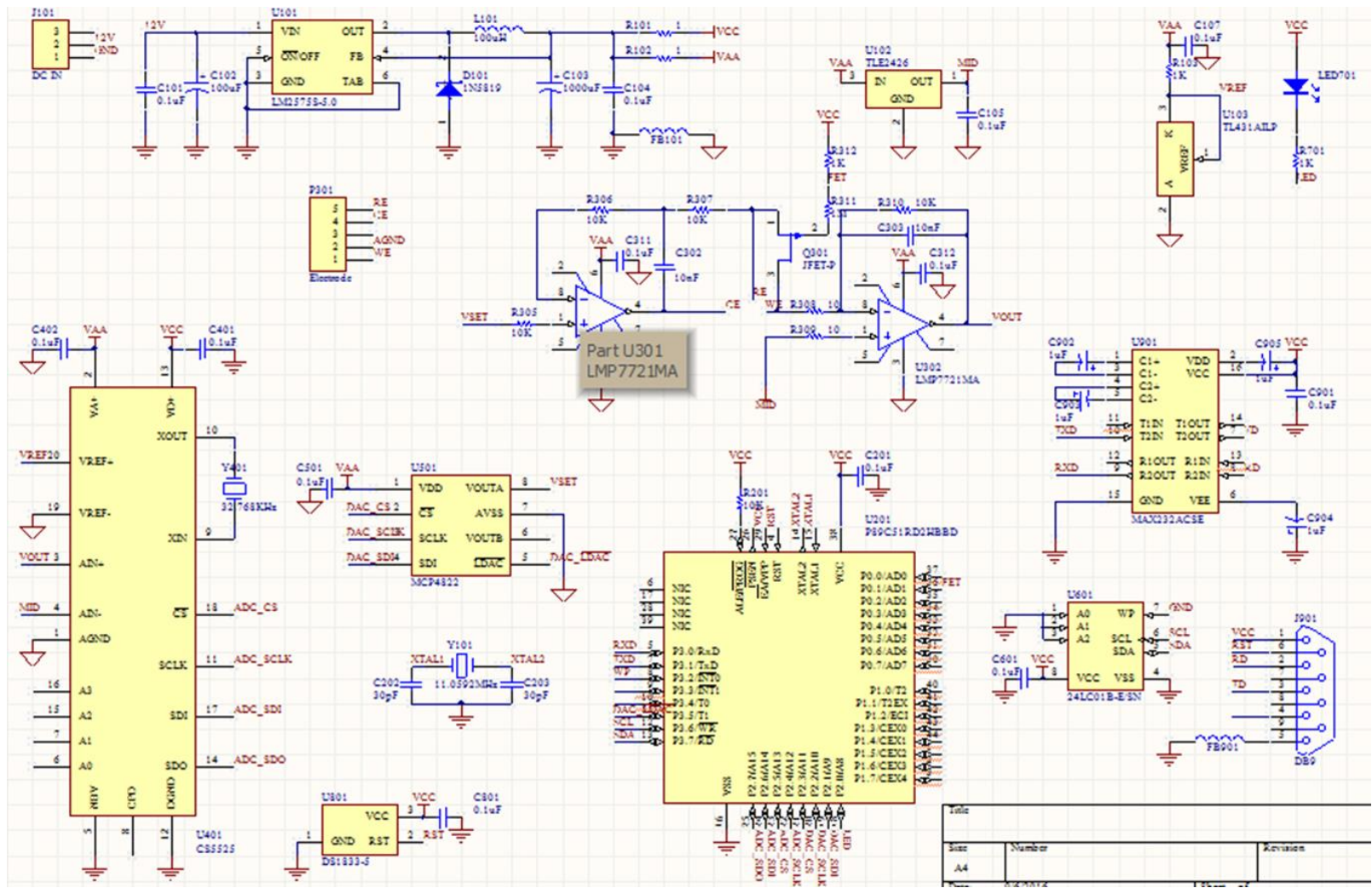
วงจรจ่ายแรงดันอ้างอิง (reference voltage) เป็นวงจรหนึ่งที่สำคัญมากสำหรับเครื่องมือวัด กล่าวคือ การที่เราจะวัดค่าแรงดันได้นั้นเราจะต้องมีแรงดันอ้างอิงที่เรารู้ค่ามาอ้างอิงว่าแรงดันที่จะวัดได้มีความต่างจากแรงดันอ้างอิงไปเท่าไร ความแตกต่างนี้จะถูกคำนวณกลับมาเป็นค่าของแรงดันที่วัดได้ ซึ่ง U103 TL431 เป็นตัวจ่ายแรงดันอ้างอิงคงที่ 2.5 โวลต์

ระบบ reset ของเครื่องถูกออกแบบมาสำหรับวัตถุประสงค์ในการใช้งานติดต่อกันเป็นระยะเวลานาน ทำให้มีโอกาสที่ microcontroller จะทำงานค้าง ทำให้ต้องเสียเวลาเริ่มการงานทำงานใหม่ จึงได้มีการออกแบบระบบ reset ให้มีประสิทธิภาพโดยจะ reset ทุกครั้งเมื่อเครื่องทำงานไม่ปกติพร้อมกับกลับมาทำงานต่อเนื่องอย่างอัตโนมัติ โดยมีรายละเอียดดังนี้

- watch dog จะ reset เมื่อ microcontroller ไม่ทำงานภายในระยะเวลา 1 วินาที
- power monitor โดย U801 DS1833 ซึ่งจะเป็นตัวเฝ้าระวังความผิดปกติของแหล่งจ่ายไฟ และจะ reset เมื่อ มีแรงดันเปลี่ยนแปลงไป 5%

หน่วยความจำ U601 เป็น memory เสมือน hard disk ขนาดเล็กภายในเครื่อง ที่ทำหน้าที่เก็บข้อมูลการปรับตั้งค่า และค่าสัญญาณไฟฟ้าจากปรากฏการณ์ทางเคมีไฟฟ้าในกรณีที่น่าเครื่องออกไปวัดนอกสถานที่เพื่อเก็บตัวอย่าง

จากรูปที่ 4.12 แสดงวงจรอิเล็กทรอนิกส์สำหรับโพเทนชิโอสแตทชนิดพกพา เพื่อนำไปสร้างเป็นแผ่นวงจรพิมพ์ต่อไป



รูปที่ 4.12 (ก) แบบวงจรอิเล็กทรอนิกส์ (Circuit design) สำหรับโพเทนชิโอสเตทชนิดพกพา (portable potentiostat)

วงจรวัดโพเทนชิโอสเตทเป็นวงจรรอ่านค่ากระแสไฟฟ้าอันเนื่องมาจากปรากฏการณ์ทางเคมีไฟฟ้า โดยประยุกต์ใช้วงจร feedback control ของอุปกรณ์ออป-แอมป์ในการให้ศักย์ไฟฟ้าคงที่แก่ขั้วไฟฟ้าทำงาน (working electrode) และขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (reference electrode) โดย U301B และวัดกระแสไฟฟ้าขนาดเล็กที่ไหลระหว่างขั้วไฟฟ้าทำงานกับขั้วไฟฟ้าช่วย (counter electrode) ของขั้วไฟฟ้าเคมี ในการวัดกระแสไฟฟ้าในวงจรมีใช้วงจรขยายแรงดัน (amplifier) ทั่วไปในการวัดแต่มีการคำนวณกลับเป็นค่ากระแสไฟฟ้าและเนื่องจากสัญญาณไฟฟ้ามืดมีความแรงที่ต่ำมากจึงจำเป็นต้องมีการขยายสัญญาณโดย U301C เพื่อให้ระบบอ่านค่าได้

วงจรร DAC: Digital to Analog Convertor การให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าแก่สารเคมีจำเป็นต้องสั่งการจากโปรแกรมคอมพิวเตอร์ว่าต้องการให้แรงดันแก่สารเคมีเท่าใด คำสั่งดังกล่าวจะถึงถอตรหัสโดย microcontroller แล้วสั่งให้วงจรร DAC (U501) ผลิตแรงดันป้อนให้กับวงจรวัดโพเทนชิโอสเตทซึ่ง U501 MCP4822 เป็น DAC ที่มีความละเอียด 12 Bit โดยสามารถจ่ายแรงดันได้ 0-2.048V โดยมี DAC 2 ชุดคือ VOUTA และ VOUTB

เนื่องจากวงจรวัดโพเทนชิโอสเตทต้องการความต่างศักย์ไฟฟ้าให้แก่สารเคมีทั้ง + และ - แต่ DAC สามารถจ่ายแรงดัน + ได้เพียงอย่างเดียว จึงจำเป็นต้องใช้ U301A Differential Amplifier มาช่วย โดยมี VOUTA เป็นตัวควบคุมแรงดัน - และ VOUTB ควบคุมแรงดัน + ทำให้เครื่องสามารถจ่ายความต่างศักย์ไฟฟ้าให้แก่สารเคมีได้ (-2.048) - 2.048 โวลต์

วงจรร ADC: analog to digital convertor สัญญาณไฟฟ้าจากปรากฏการณ์ทางเคมีไฟฟ้าที่วัดได้จะถูกอ่านโดยวงจรร ADC ประสิทธิภาพสูงโดย U401 CS5525 ที่มีความละเอียดในการอ่านถึง 20 Bit ประกอบด้วยมี input range ปรับค่าได้ 25 มิลลิโวลต์, 50 มิลลิโวลต์, 1 โวลต์, 2.5 โวลต์ และ 5 โวลต์ เหมาะที่จะใช้กับเซนเซอร์ (sensor) หลายประเภทที่ให้สัญญาณไฟฟ้าในระดับที่แตกต่างกัน ทำให้ไม่ต้องเปลี่ยนวงจรรเมื่อเปลี่ยนเซนเซอร์ โดยค่าที่อ่านได้จาก U401 จะถูกส่งไปให้ microcontroller คำนวณเป็นค่าที่แท้จริงและส่งต่อไปยังโปรแกรมคอมพิวเตอร์เพื่อประมวลผลต่อไป

การสื่อสารข้อมูล U 901 MAX232 เป็นตัวเชื่อมต่อเพื่อสื่อสารระหว่างเครื่องโพเทนชิโอสเตท กับคอมพิวเตอร์ผ่าน Serial Port, RS-232 เป็นการสื่อสารข้อมูลแบบ ASCII และเข้ารหัส Check Sum Coding เพื่อให้ปลายทางตรวจสอบความถูกต้องของข้อมูลที่ได้รับ

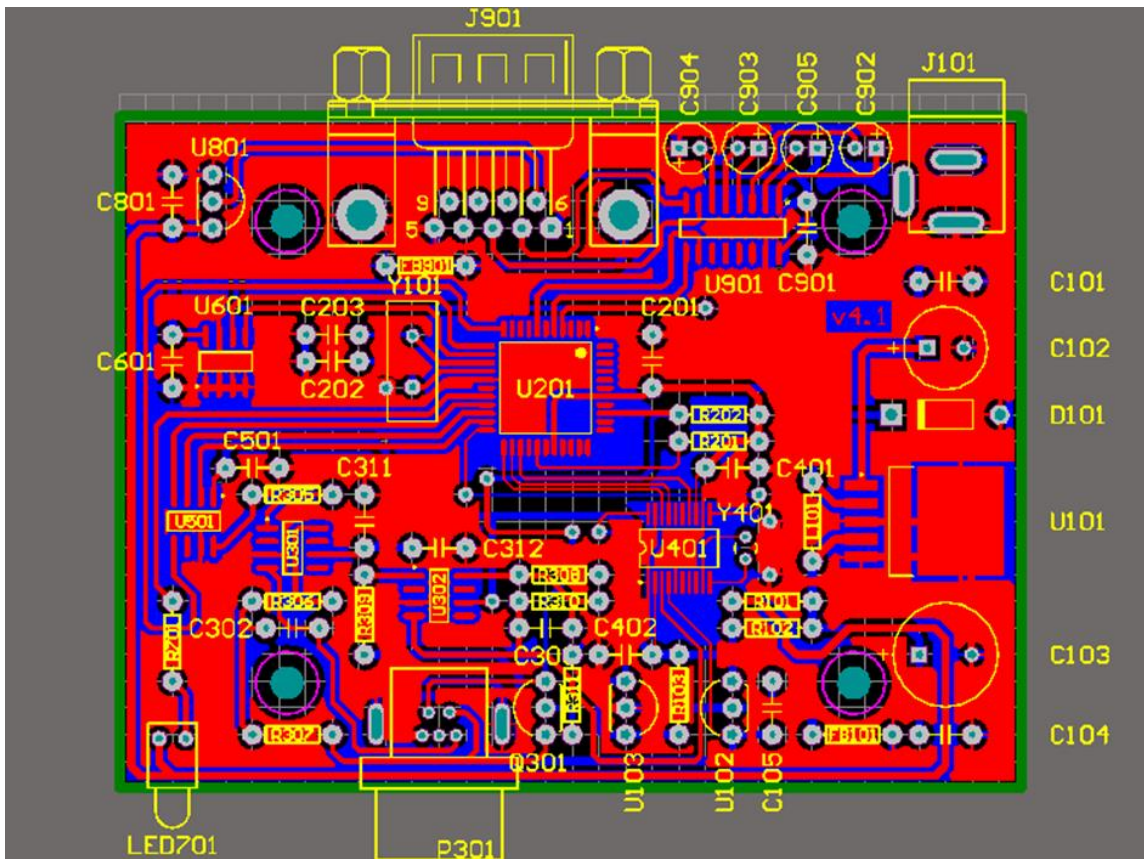
microcontroller เปรียบเสมือนคอมพิวเตอร์ขนาดเล็กที่คอยควบคุมการทำงานของระบบทั้งหมดไม่จำเป็นที่จะเป็นการสั่งให้ DAC จ่ายความต่างศักย์คงที่ให้แก่ขั้วไฟฟ้าทำงานและขั้วไฟฟ้าอ้างอิง รวมทั้งการอ่านค่ากระแสไฟฟ้าขนาดเล็กที่ไหลระหว่างขั้วไฟฟ้าทำงานและขั้วไฟฟ้าอ้างอิงของขั้วไฟฟ้าเคมีที่อ่านได้โดย ADC การคำนวณค่าต่างๆ ของระบบการสื่อสารกับเครื่องคอมพิวเตอร์ เป็นต้น

#### 4.5.2 การออกแบบแผ่นวงจรรพิมพ์ (Printed circuit board: PCB)

การออกแบบ PCB: Printed Circuit Board มีขนาดเล็กเพียง 86 x 64 เซนติเมตร ซึ่งจะแยกกราวด์ระยะห่าง digital ground และ analog ground ออกจากกันโดยอิสระป้องกันสัญญาณรบกวนข้ามฟากระหว่าง analog และ digital พร้อมกับออกแบบ ground plane ป้องกันสัญญาณรบกวนจากภายนอกเข้าสู่ระบบ (ดังรูปที่ 4.13)

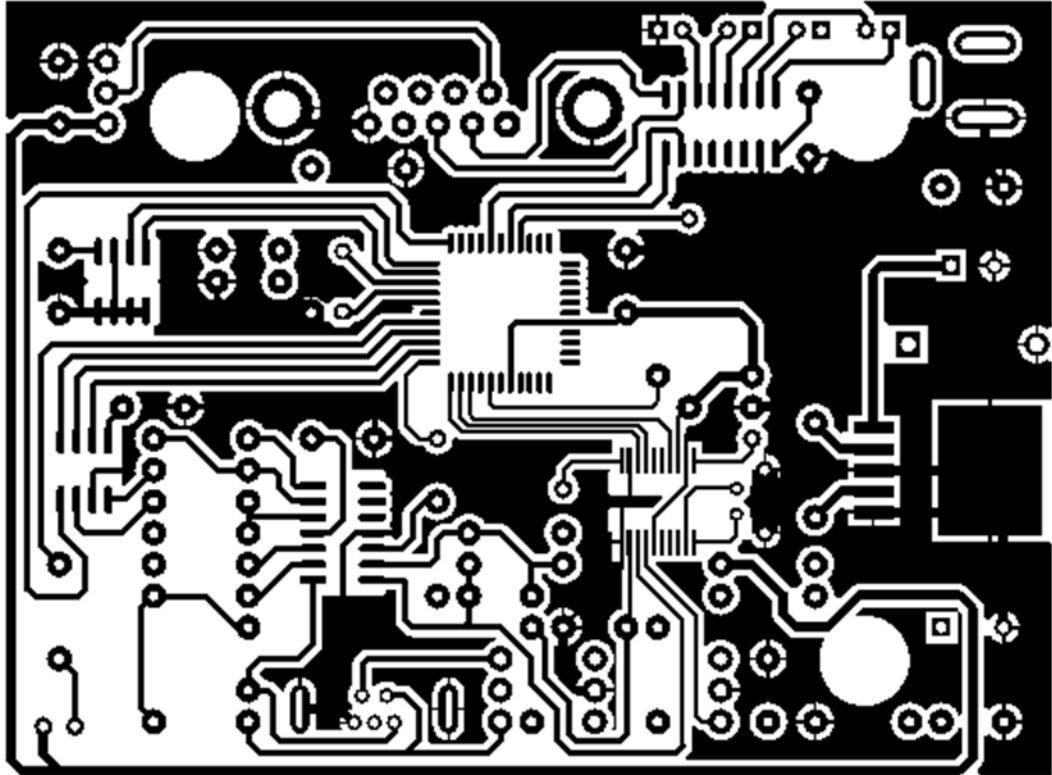


จากรูปที่ 4.14 (ก) คือลายทองแดงด้านบน (top layer) และรูปที่ 4.12 (ข) คือลายทองแดงด้านล่าง (bottom layer)

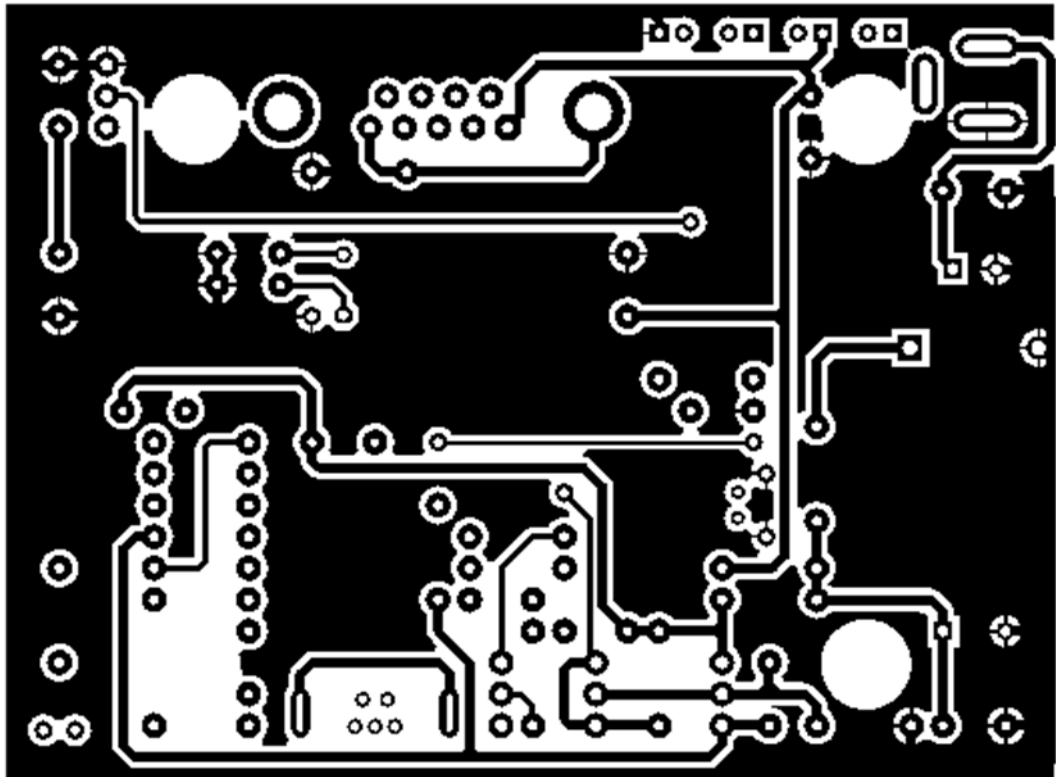


รูปที่ 4.13 การออกแบบแผ่นพิมพ์วงจร (PCB)

(ก)



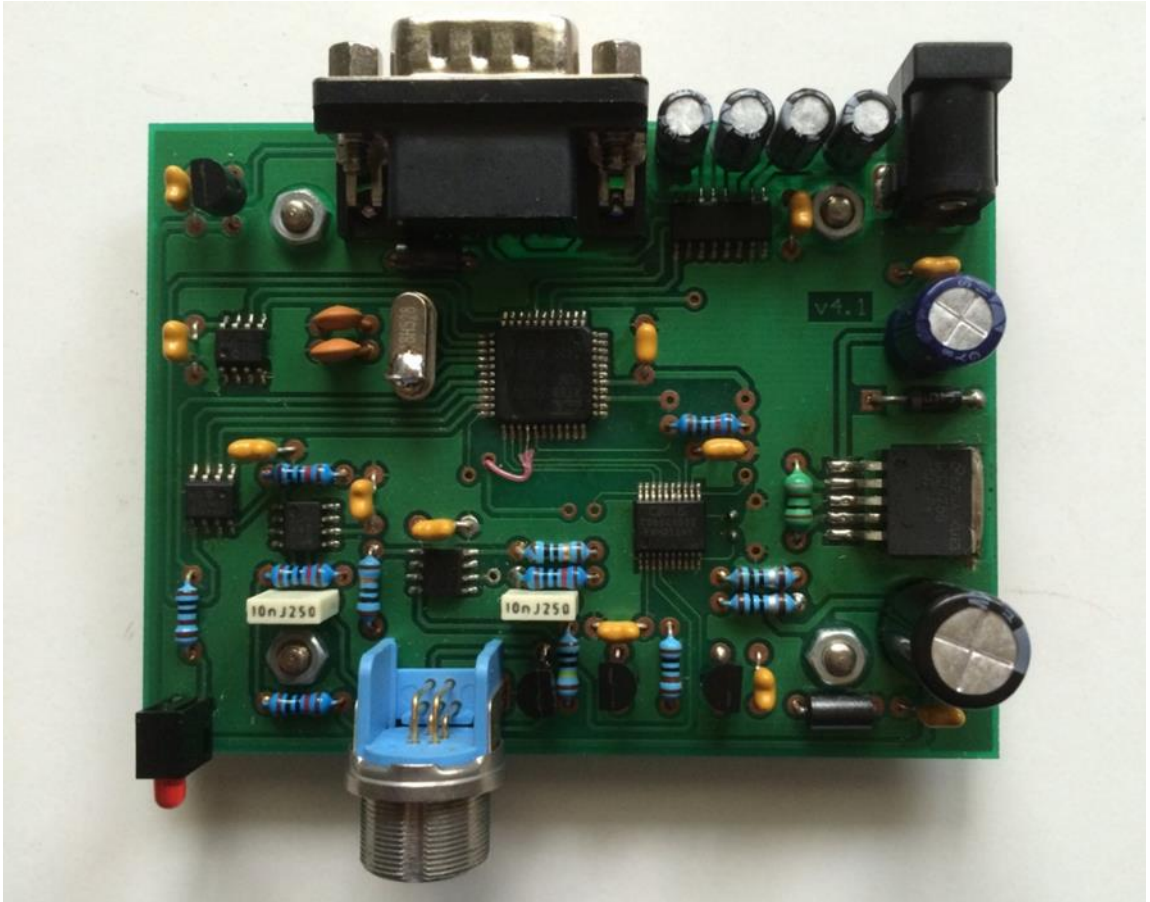
(ข)



รูปที่ 4.14 แผ่นพิมพ์วงจร (ก) top layer และ (ข) bottom layer



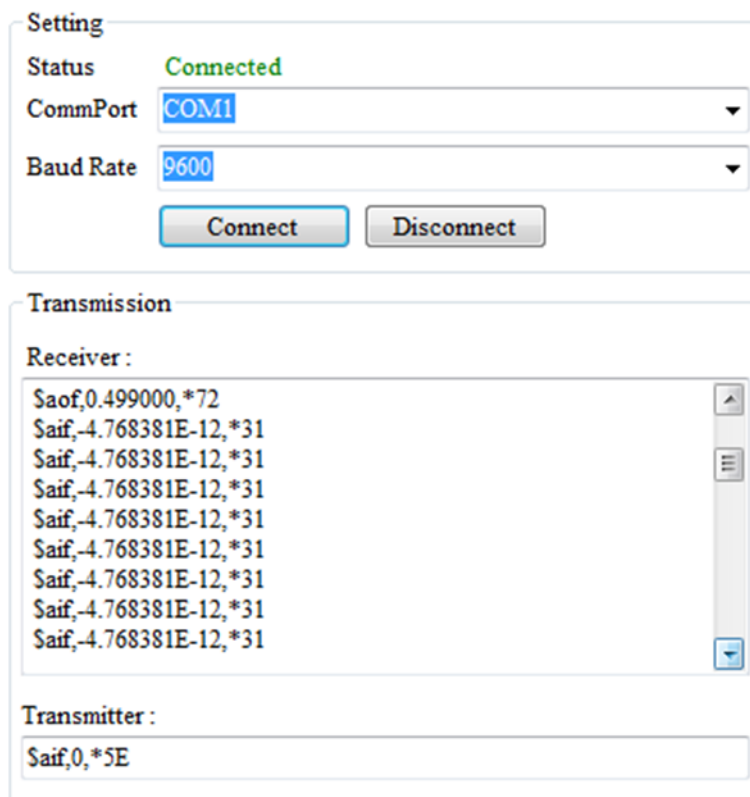
การประกอบวงจรอิเล็กทรอนิกส์ของเครื่องโพเทนซิโอสเตทชนิดพกพาเป็นการบัดกรีอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์แบบ SMD: Surface Mount Device โดยใช้เทคนิคการบัดกรีแบบลมร้อน ผสมผสานกับการบัดกรีโดยใช้หัวแร้งในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์แบบธรรมดา ดังแสดงรูปที่ 4.15 ซึ่งเป็นรูปของแผ่นวงจรต้นแบบสำหรับเครื่องโพเทนซิโอสเตทชนิดพกพา



รูปที่ 4.15 แผ่นวงจรต้นแบบสำหรับเครื่องโพเทนซิโอสเตทชนิดพกพา (portable potentiostat)

หลังจากการประกอบวงจรอิเล็กทรอนิกส์เสร็จสิ้นแล้วมีการทดสอบการทำงานเบื้องต้นของโดยเริ่มจากการโปรแกรม firmware เข้าไปยัง microcontroller โดยใช้โปรแกรมคอมพิวเตอร์ flash magic ซึ่งเป็นโปรแกรมเฉพาะที่ใช้ในการโปรแกรมข้อมูลเข้า microcontroller ของบริษัท Philips โดยจะโปรแกรมข้อมูลผ่าน serial port

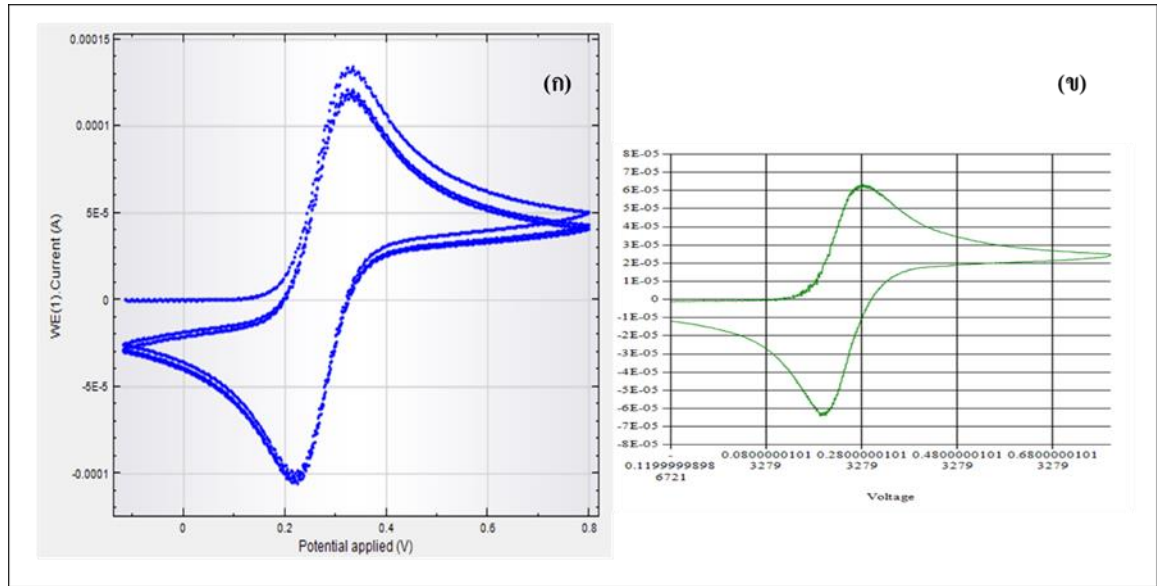
จากนั้นทดสอบการทำงานของระบบ serial port ที่ใช้สื่อสารข้อมูลระหว่างเครื่องโพเทนซิโอสเตทชนิดพกพาต้นแบบ และคอมพิวเตอร์และการทดสอบการอ่านค่าแรงกดเบื้องต้นโดยการให้โปรแกรมคอมพิวเตอร์สั่งเครื่องโพเทนซิโอสเตทชนิดพกพาอ่านค่ากระแสไฟฟ้าขนาดเล็กที่อ่านได้จากปรากฏการณ์เคมีไฟฟ้าแล้วส่งกลับมาที่คอมพิวเตอร์ผ่าน serial port ดังแสดงในรูปที่ 4.16



รูปที่ 4.16 การสื่อสารข้อมูลระหว่างคอมพิวเตอร์และเครื่องโพเทนชิโอสเตทชนิดพกพา

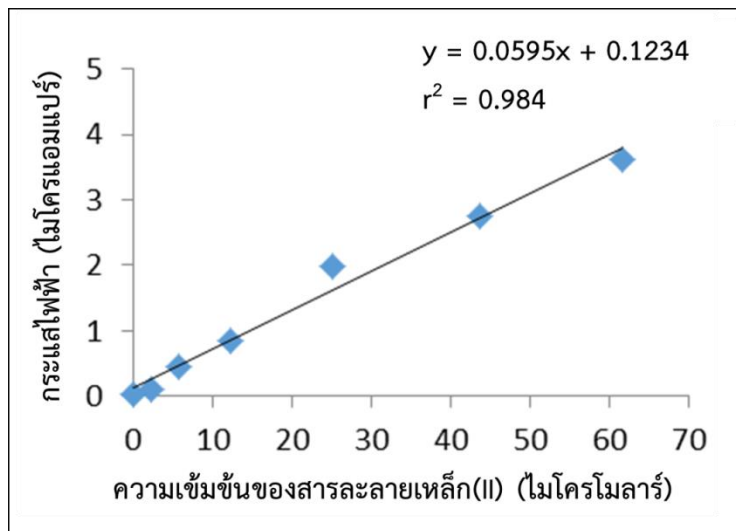
#### 4.5.3 การศึกษาเบื้องต้นสำหรับการวิเคราะห์โลหะ (Preliminary study)

จากผลการศึกษาการวิเคราะห์สารละลายเหล็ก(II) ซึ่งเป็นโลหะต้นแบบในการทดสอบการวิเคราะห์โลหะด้วยเครื่องโพเทนชิโอสเตทชนิดพกพา (ชุดทดสอบภาคสนาม) เปรียบเทียบกับเครื่อง PGSTAT 204 (Metrohm, Switzerland) แสดงดังรูปที่ 4.17 จะเห็นได้ว่าไซคลิกโวลแทมโมแกรมของสารละลายเหล็ก(II) เข้มข้น 10 มิลลิโมลาร์ที่ได้จากเครื่องโพเทนชิโอสเตทชนิดพกพา และเครื่อง PGSTAT 204 ไม่แตกต่างกัน และเมื่อพิจารณาค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชัน และออกซิเดชันพบว่าไม่แตกต่างกันมากนัก อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณากระแสไฟฟ้าที่ได้จะเห็นว่ากระแสไฟฟ้ารีดักชันและออกซิเดชันที่ได้จากเครื่องโพเทนชิโอสเตทมีค่าต่ำกว่าเครื่อง PGSTAT 204 ค่อนข้างมาก



รูปที่ 4.17 โวลแทมโมแกรมของสารละลายเหล็ก(II) เข้มข้น 10 มิลลิโมลาร์ : (ก) ตรวจวัดสัญญาณจากเครื่อง PGSTATE 204 และ (ข) ตรวจวัดจากเครื่องโพเทนชิโอสเตทชนิดพกพา (ชุดทดสอบภาคสนาม)

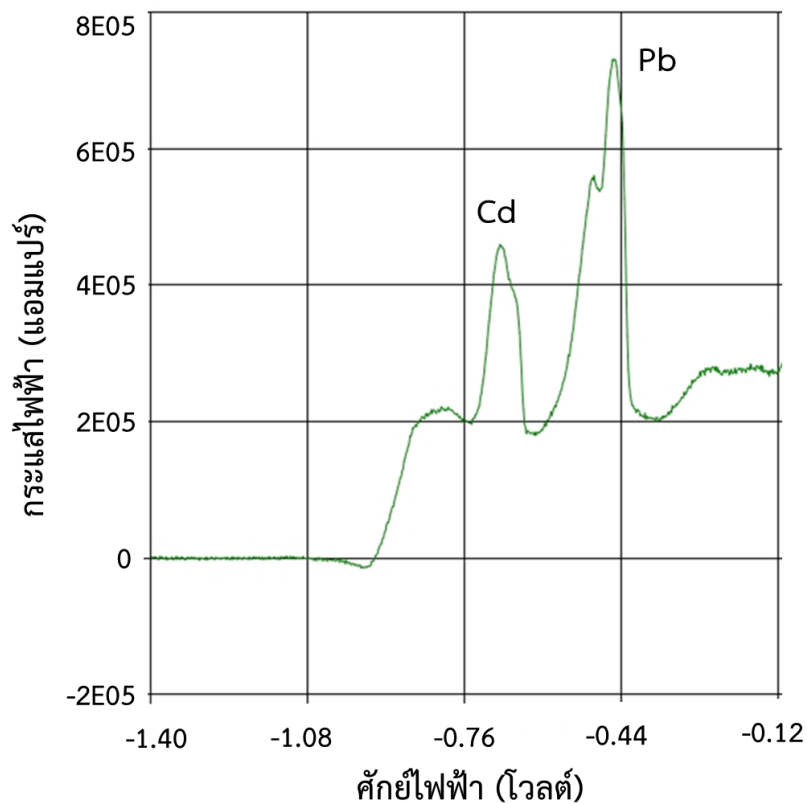
นอกจากนี้เมื่อนำเครื่องโพเทนชิโอสเตทชนิดพกพามาวิเคราะห์สารละลายเหล็ก(II) ความเข้มข้นต่างๆ กันดังนี้ 2.3, 5.6, 12.2, 25.0, 43.7 และ 61.62 ไมโครโมลาร์ พบว่าสัญญาณที่ได้ตอบสนองเป็นเส้นตรง และให้ค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ ( $r^2$ ) เท่ากับ 0.984 ดังรูปที่ 4.18 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าเครื่องโพเทนชิโอสเตทชนิดพกพามีศักยภาพในการนำมาวิเคราะห์หาปริมาณโลหะ (เหล็ก) ได้ อย่างไรก็ตามจะต้องทำการพัฒนาต่อไปเพื่อให้มีสภาพไวในการวิเคราะห์ที่สูงขึ้น



รูปที่ 4.18 ตัวอย่างกราฟมาตรฐานสำหรับการวิเคราะห์สารละลายเหล็กด้วยเครื่องโพเทนชิโอสเตทชนิดพกพา (ชุดทดสอบภาคสนาม)

#### 4.5.4 การศึกษาเบื้องต้นสำหรับการวิเคราะห์แคดเมียม และตะกั่ว

จากผลการศึกษาเบื้องต้นสำหรับการวิเคราะห์แคดเมียม และตะกั่วโดยใช้เทคนิคแอนโอดิก สตรีปปิง สแควร์-เวฟโวลแทมเมตรีด้วยเครื่องทดสอบภาคสนามต้นแบบที่พัฒนาขึ้น จะเห็นได้ว่าสัญญาณที่ได้ของแคดเมียม (cadmium: Cd) และตะกั่ว (lead: Pb) ค่าศักย์ไฟฟ้าออกซิเดชันมีค่าใกล้เคียงกับสัญญาณที่ได้จากเครื่อง PGSTAT 204 แต่อย่างไรก็ตามพบว่าสัญญาณที่ได้ก็ยังมีลักษณะไม่สมมาตรและหวัแตก (ดังรูปที่ 4.19) ดังนั้นชุดทดสอบภาคสนามยังคงพบปัญหาด้านสภาพไวในการวิเคราะห์ซึ่งจะต้องทำการปรับเปลี่ยนอุปกรณ์บางอย่าง และโปรแกรมสำหรับ microcontroller เพื่อให้ตรวจวัดได้ไวและมีสภาพไวในการวิเคราะห์ที่ดีขึ้นกว่าเดิม



รูปที่ 4.19 ตัวอย่างโวลแทมโมแกรมของแคดเมียมและตะกั่วที่ตรวจวัดได้จากชุดทดสอบภาคสนามที่พัฒนาขึ้น

## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลอง

#### 5.1 การเตรียมขั้วไฟฟ้าอนุภาคนาโนบิสมีท

เมื่อนำอนุภาคนาโนบิสมีทที่สังเคราะห์ได้มาเตรียมเป็นขั้วไฟฟ้าทำงานสำหรับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแอนโอดิก-สตริบิงโวลแทมเมทรี พบว่าปริมาณของอนุภาคนาโนบิสมีทมีผลต่อลักษณะสัญญาณโวลแทมโมแกรมที่ได้ ซึ่งน้ำหนักอนุภาคนาโนบิสมีทที่ให้ลักษณะสัญญาณดีในการวิเคราะห์โลหะทั้ง 3 ชนิดนั้น พบว่าที่น้ำหนักอนุภาคนาโนบิสมีทเท่ากับ 0.010 กรัม นอกจากนี้ลำดับในการหดยสารละลายสำหรับการเตรียมขั้วไฟฟ้าอนุภาคนาโนบิสมีท ก็ส่งผลต่อลักษณะสัญญาณโวลแทมโมแกรมด้วย พบว่าการเตรียมขั้วไฟฟ้าด้วยการหดยสารผสมระหว่างอนุภาคนาโนบิสมีทและแนฟิออน (สารยึดเหนี่ยวซึ่งเป็นพอลิเมอร์นำไฟฟ้า) ให้สัญญาณที่ดีที่สุด

ดังนั้นจะเห็นได้ว่าอนุภาคนาโนบิสมีทที่สังเคราะห์ได้และเมื่อนำมาเตรียมเป็นขั้วไฟฟ้าทำงานมีศักยภาพในการวิเคราะห์สังกะสี, แคดเมียม และตะกั่ว ด้วยเทคนิคแอนโอดิกสตริบิง สแควร์-เวฟโวลแทมเมทรี

#### 5.2 การสร้างชุดทดสอบภาคสนาม

สำหรับการสร้างชุดทดสอบภาคสนามได้ดำเนินการโดยการออกแบบวงจรอิเล็กทรอนิกส์และแผ่นวงจรพิมพ์ รวมทั้งได้สร้างแผ่นวงจรพิมพ์ต้นแบบ จากนั้นได้นำมาสร้างเป็นชุดทดสอบภาคสนามต้นแบบ (หรือโพเทนชิโอสเตทชนิดพกพา) โดยทำการตรวจวัดสารละลายเหล็ก(II) ด้วยวิธีไซคลิกโวลแทมเมทรีเทียบกับเครื่อง PG STAT 204 ของ Metrohm ที่มีจำหน่ายอยู่ในท้องตลาดทั่วไป พบว่าสัญญาณโวลแทมโมแกรมที่ได้จากชุดทดสอบภาคสนามต้นแบบมีลักษณะรูปร่างไม่แตกต่างจากเครื่อง PG STAT 204 และให้ค่าศักย์ไฟฟ้าออกซิเดชัน และรีดักชันของสารละลายเหล็ก(II) ที่ใกล้เคียงกัน แต่พบว่าค่ากระแสไฟฟ้าที่ได้จากชุดทดสอบภาคสนามนั้นมีความแตกต่างจากเครื่อง PG STAT 204 อยู่มากพอสมควร และเมื่อนำมาวิเคราะห์สารละลายแคดเมียม(II) และตะกั่ว(II) ด้วยวิธีแอนโอดิก สตริบิง สแควร์-เวฟโวลแทมเมทรี จะเห็นว่าชุดทดสอบภาคสนามสามารถทำการตรวจวัดสารทั้งสองได้ แต่ยังคงพบปัญหาในส่วนของสภาพไวในการวิเคราะห์เช่นเดิม ซึ่งมีสภาพไวในการวิเคราะห์ที่ไม่เหมาะสมกับการวัดในตัวอย่างน้ำทะเล

ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าการพัฒนาขั้วไฟฟ้าที่ใช้ร่วมกับชุดทดสอบภาคสนามที่พัฒนาขึ้นในโครงการวิจัยนี้ มีศักยภาพในการวิเคราะห์โลหะได้ อีกทั้งยังสามารถทำการตรวจวัดได้ทั้งวิธีไซคลิกโวลแทมเมทรี และสแควร์-เวฟ โวลแทมเมทรี ถึงแม้ว่าสภาพไวในการวิเคราะห์ยังไม่เหมาะสมที่จะนำไปประยุกต์ใช้กับการวิเคราะห์โลหะหนักในตัวอย่างน้ำทะเลก็ตาม แต่ทางคณะผู้วิจัยยังคงต้องทำการพัฒนาชุดทดสอบภาคสนามให้มีสภาพไวในการวิเคราะห์ที่เหมาะสมสำหรับการตรวจวัดโลหะในตัวอย่างน้ำทะเลให้สามารถใช้ได้จริงเพื่อเป็นการเฝ้าระวังอันตรายที่จะเกิดขึ้นอันเนื่องมาจากปริมาณของโลหะหนักทั้งสามชนิด (แคดเมียม, ตะกั่ว และสังกะสี) ต่อไป

## บรรณานุกรม

- [1] ลักษณ์ สัมมานิติ เอกสารประกอบการสอน: วิชาภูมิศาสตร์กายภาพ ภาควิชาภูมิทัศน์และอนุรักษ์สิ่งแวดล้อม คณะผลิตกรรมการเกษตร มหาวิทยาลัยแม่โจ้
- [2] ประกาศคณะกรรมการสิ่งแวดล้อมแห่งชาติ ฉบับที่ 27 (พ.ศ.2549) เรื่อง กำหนดมาตรฐานคุณภาพน้ำทะเล ดัชนีพื้ในราชกิจจานุเบกษา ฉบับประกาศทั่วไป เล่มที่ 124 ตอนที่ 11 ง วันที่ 1 กุมภาพันธ์ 2550
- [3] Buffle, J., Tercier-Waeber, M.-L. (2005) Voltammetric environmental trace-metal analysis and speciation: from laboratory to *in situ* measurements. Trends in Analytical Chemistry. 24, 172-191.
- [4] Karthikeyan, S., Rao, T.P., Iyer, C.S.P. (1999) Determination of arsenic in sea water by sorbent extraction with hydride generation atomic absorption spectrometry. Talanta. 49, 523-530.
- [5] Camero, R.M., Sturgeon, R.E. (1999) Hydride generation-electrostatic deposition-graphite furnace atomic absorption spectrometric determination of arsenic, selenium and antimony. Spectrochimica Acta Part B. 54, 753-762.
- [6] Martinis, E.M., Bertón, P., Olsina, R.A., Altamirano, J.C., Wuilloud, R.G. (2009) Trace mercury determination in drinking and natural water samples by room temperature ionic liquid based-preconcentration and flow injection-cold vapor atomic absorption spectrometry. Journal of Hazardous materials. 167, 475-481.
- [7] D'Ulivo, A., Paolicchi, I., Onor, M., Zamboni, R., Lampugnani, L. (2009) Flame-in-gas-shield miniature flame hydride atomizers for ultra trace element determination by chemical vapor generation atomic fluorescence spectrometry. Spectrochimica Acta Part B. 64, 48-55.
- [8] Fu, Q., Yang, L., Wang, Q. (2007) On-line preconcentration with a novel alkyl phosphinic acid extraction resin coupled with inductively coupled plasma mass spectrometry for determination of trace rare earth elements in seawater. Talanta. 72, 1248-1254.
- [9] Willie, S.N., Sturgeon, R.E. (2001) Determination of transition and rare earth elements in seawater by flow injection inductively coupled plasma time-of-flight mass spectrometry. Spectrochimica Acta Part B. 56, 1707-1716.
- [10] Emanuele Magi, F.A., Grotti, M. (in press) Determination of ultratrace levels of dissolved metals in seawater by reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry after ammonia induced magnesium hydroxide coprecipitation. Analytica Chimica Acta. Available online 9 August 2011.

- [11] Otero-Romanía, J., Moreda-Piñeroa, A., Bermejo-Barreraa, P., Martín-Estebanb, A. (2009) Inductively coupled plasma–optical emission spectrometry/mass spectrometry for the determination of Cu, Ni, Pb and Zn in seawater after ionic imprinted polymer based solid phase extraction. *Talanta*, 79, 723-729.
- [12] Yong-Liang, Y., Zhuo, D., Jian-Hua, W. (2007) Determination of copper in seawater using a sequential injection system incorporating a sample pretreatment module coupled to electrothermal atomic absorption spectrometry. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*. 35(3), 431–434.
- [13] Akman, S., Tokman, N. (2003) Determination of lead and nickel in Apple-Leaves and seawater by electrothermal atomic absorption spectrometry after solid-phase extraction using Chromosorb-107 filled in a syringe. *Talanta*. 60, 199-204.
- [14] Cabon, J.Y., Giamarchi, P., Bihan, A.L. (2010) Determination of iron in seawater by electrothermal atomic absorption spectrometry and atomic fluorescence spectrometry: A comparative study. *Analytica Chimica Acta* 664, 114–120.
- [15] Céspedes, F., Martínez-Fàbregas, E., Alegret, S. (1996) New materials for electrochemical sensing I. Rigid conducting composites. *Trends in Analytical Chemistry*. 15, 296-304.
- [16] Wang, J., Lu J., Hocevar, S.B., Farias, P.A.M. (2000) Bismuth-coated carbon electrodes for anodic stripping voltammetry. *Analytical Chemistry*. 72, 3218-3222
- [17] Hocevar, S.B., Svancara, I., Vytras, K., Ogorevc, B., (2005) Novel electrode for electrochemical stripping analysis based on carbon paste modified with bismuth powder. *Electrochimica Acta*. 51, 706-710.
- [18] Svobodova-Tesarovaa, E., Baldrianovaa, L., Stocesa, M., Svancaraa, I., Vytrasa, K., Hocevarb, S.B., Ogorevc, B. (2011) Antimony powder-modified carbon paste electrodes for electrochemical stripping determination of trace heavy metals. 56, 6673-6677.
- [19] Kefala, G., Economou, A., Voulgaropoulos, A., Sofioiu, M. (2003) A study of bismuth-film electrodes for the detection of trace metals by anodic stripping voltammetry and their application to the determination of Pb and Zn in tap water and human hair. 61, 603-610.
- [20] Lee, G., Kim, C.K., Lee, K.M. (2010) Effect of phase stability degradation of bismuth on sensor characteristic of nano-bismuth fixed electrode, *Talanta*. 83, 682-685.
- [21] Hofmann, P.H., Wells, J.W. (2009) Surface sensitive conductance measurements. *Journal Physics Condensed Matter*, 21, 1-22.

- [22] Howell, K.A., Achterberg, E.P., Braungardt, C.B., Tappin, A.D., Worsfold, P.J., Turner, D.R. (2003) Voltametric *in situ* measurements of trace metals in coastal waters. Trends in Analytical Chemistry. 22, 828-835.
- [23] Achterberg, E.P., Braungardt, C. (1999) Stripping voltammetry for the determination of trace metal speciation and in-situ measurements of trace metal distributions in marine waters. Analytica Chimica Acta. 400, 381-397.
- [24] Hocever, S.B., Svanava, I., Vytras, K., Ogoreva, B. (2005) Novel electrode for electrochemical stripping analysis based on carbon. Electrochimica Acta. 51, 706-710.
- [25] Lee, G.J., Lee, H.M., Rhee, C.K. (2007) Bismuth nano-powder electrode for trace analysis of heavy metals using anodic stripping voltammetry. Electrochemistry Communication. 9, 2514-2518.
- [26] Lee, G.J., Kim, C.K., Rhee, C.K. (2010) Simultaneous voltammetric determination of Zn, Cd and Pb at bismuth nanopowder electrodes with various particle size distribution. Electroanalysis, 22(5), 530-535.
- [27] Lee, G.J., Kim, C.K., Lee, M.L., Rhee, C.K. (2010) A study on optimization of nano-sized bismuth binding technology using a nafion solution. Journal Korean Physical Society, 57(6), 1667-1671.
- [28] Wang, W.Z., Poudel, B., Ma, Y., Ren, Z.F. (2006) Shape control of single crystalline bismuth nanostructure. Journal of Physics Chemistry B, 110, 25702-25710.
- [29] Wang, Y.K., Hong, B.H., Kim, K.S. (2005) Size control of semimetal bismuth nanoparticles and the uv-visible and IR adsorption. 109, 7067-7072.
- [30] Wang, J., Larson, D., Foster, N., Armalis, S., Lu, J., Rongrong, X., Olsen, K., Zirino, A. (1995) Remote electrochemical sensor for trace metal contaminants. Analytical Chemistry. 67, 1481-1485.
- [31] Wang, J., Foster, N., Armalis, S., Larson, D., Zirino, A., Olsen, K. (1995) Remote stripping electrode for in situ monitoring of labile copper in the marine environment. Analytica Chimica Acta. 310, 223-231.
- [32] Achterberg, E.P., Van den Berg, C.M.G. (1996) Automated monitoring of Ni, Cu and Zn in the Irish sea. Marine Pollution Bulletin. 32, 471-479.
- [33] Wang, Y.W., Hong, B.H., Kim, K.S. (2005) Size control of semimetal bismuth nanoparticles and the UV-Visible and IR absorption spectra. Journal of Physical Chemistry B. 109, 7067-7072.



ภาคผนวก

## ภาคผนวก ก

(ก) การหาค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัด (limit of detection: LOD) และขีดจำกัดต่ำสุดของการวิเคราะห์ปริมาณ (limit of quantitative: LOQ)

การหาค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัด และขีดจำกัดต่ำสุดของการวิเคราะห์ปริมาณ โดยทำการวัดสัญญาณของโลหะหนักที่ความเข้มข้นต่ำที่สุด (สังกะสี และแคดเมียม 10 ไมโครกรัมต่อลิตร และตะกั่ว 6 ไมโครกรัมต่อลิตร) ซ้ำกัน 7 ครั้ง แล้วนำไปคำนวณหาค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัด และขีดจำกัดต่ำสุดของการวิเคราะห์ปริมาณ

ตัวอย่างการคำนวณค่า LOD และ LOQ

- สังกะสี

สารละลายสังกะสีเข้มข้น 10 ไมโครกรัมต่อลิตร	กระแสไฟฟ้า (ไมโครแอมป์)						
	1	2	3	4	5	6	7
	1.7664	1.7978	1.8561	1.9163	1.8382	1.7504	1.8654

หาค่าเฉลี่ย และค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานของสารละลายสังกะสีเข้มข้น 10 ไมโครกรัมต่อลิตร

$$\begin{aligned} \text{หาค่าเฉลี่ยจากสมการที่} \quad \bar{x} &= \sum_{i=1}^7 \frac{12.7906}{7} \\ &= 1.8272 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{หาค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานจากสมการที่} \quad SD &= \left[ \sum_{i=1}^n \frac{(x_i - \bar{x})^2}{n-1} \right]^{1/2} \\ SD &= \left[ \sum_{i=1}^7 \frac{(1.7664 - 1.8272)^2}{7-1} \right]^{1/2} \\ &= 0.0589 \end{aligned}$$

จากสมการเส้นตรง

$$y = 0.0887x - 0.1441$$

หาค่าขีดจำกัดต่ำสุดในการตรวจวัด

หาค่า x

$$\begin{aligned} x &= 3.3SD / m \\ x &= 3(0.0589) / 0.0887 \\ x &= 2.1912 \end{aligned}$$

ดังนั้นค่าขีดจำกัดต่ำสุดในการตรวจวัดเท่ากับ 2.20 ไมโครกรัมต่อลิตร

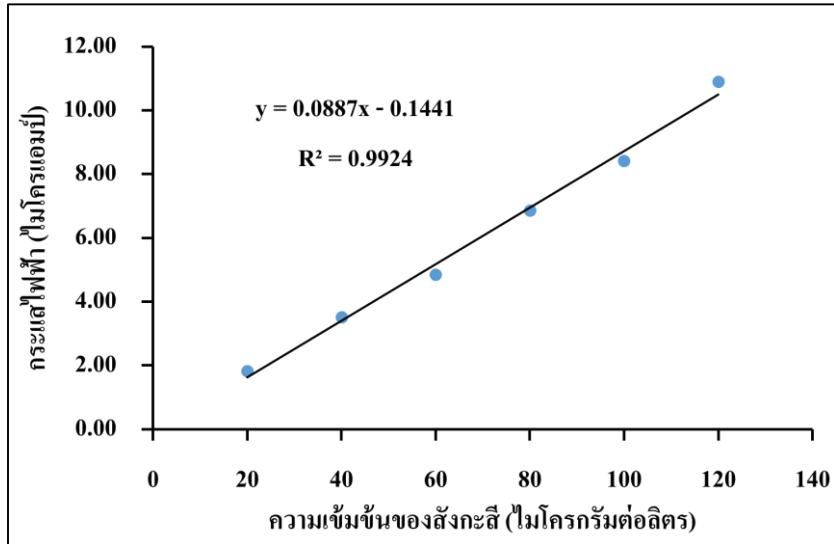
หาค่าปริมาณต่ำสุดการวิเคราะห์ปริมาณ (LOQ)

$$\text{หาค่า x} \quad x = 10SD / m$$

$$x = 10(0.0589) / 0.0887$$

$$x = 6.6401$$

ดังนั้นค่าขีดจำกัดต่ำสุดในการตรวจวัดเท่ากับ 6.64 ไมโครกรัมต่อลิตร



## ภาคผนวก ข

### (ข1) การหาค่าร้อยละการได้กลับคืน (% recovery)

การหาค่าร้อยละการได้กลับคืนโดยเตรียมสารละลายตามหัวข้อ 3.2.4 (ก) แล้วนำไปวัดสัญญาณเพื่อให้ได้กราฟเส้นตรง และสมการเพื่อหาจุดตัดแกน  $x_1$  ซึ่งค่า  $x_1$  ที่ได้จากสมการคือความเข้มข้นของตัวอย่างที่ไม่ได้เติมสารละลายมาตรฐานโลหะหนัก ทำการหาค่า  $x_2$  โดยให้ความเข้มข้นแรกที่ได้เติมสารละลายมาตรฐานโลหะหนักเป็น 0 แล้วพล็อตกราฟหาจุดตัดแกน  $x_2$  ซึ่งคือความเข้มข้นของตัวอย่างที่เติมสารละลายมาตรฐานแล้ว จากนั้นนำไปคำนวณร้อยละการได้กลับคืน

$$\text{ร้อยละการได้กลับคืน} = \frac{(\text{ค่าจากตัวอย่างที่เติมสารมาตรฐาน}) - (\text{ค่าจากตัวอย่างที่ไม่เติม})}{(\text{ค่าความเข้มข้นของสารมาตรฐานที่เติม})} \times 100$$

### ตัวอย่างการคำนวณค่าร้อยละการได้กลับคืนของตัวอย่าง CRM

#### ตารางที่ ข-1 ร้อยละการได้กลับคืนของแคดเมียมในตัวอย่าง CRM

ตัวอย่าง CRM	ความเข้มข้นของแคดเมียม (ไมโครกรัมต่อลิตร)		ร้อยละการได้กลับคืน
	เติม	ตรวจพบ	
แคดเมียม	-	5.42	
	10	13.65	82
	20	25.81	122

หาจุดตัดแกน  $x_1$

จากสมการเส้นตรง  $y = 0.0124x + 0.0672$   
 $x = 0.0672/0.0124$   
 $x = 5.0564$

หาจุดตัดแกน  $x_2$

จากสมการเส้นตรง  $y = 0.0130x + 0.1774$   
 $x = 0.1774/0.0130$   
 $x = 13.6462$

นำค่าที่ได้แทนในสมการ (5)

$$\begin{aligned} \text{ร้อยละการได้กลับคืน} &= \frac{(13.6462 - 5.0564)}{10} \times 100 \\ &= 82.27\% \end{aligned}$$

ตารางที่ ข-2 ร้อยละการได้กลับคืนของตะกั่วในตัวอย่าง CRM

ตัวอย่าง CRM	ความเข้มข้นของตะกั่ว (ไมโครกรัมต่อลิตร)		ร้อยละการได้กลับคืน
	เดิม	ตรวจพบ	
ตะกั่ว	-	4.06	
	6	9.58	110
	12	15.81	124
	18	21.86	121

หาจุดตัดแกน  $x_1$

จากสมการเส้นตรง

$$y = 0.0274x + 0.1112$$

$$x = 0.1112/0.0274$$

$$x = 4.0584$$

หาจุดตัดแกน  $x_2$

จากสมการเส้นตรง

$$y = 0.0278x + 0.2664$$

$$x = 0.2664/0.0278$$

$$x = 9.5827$$

นำค่าที่ได้แทนในสมการ (5)

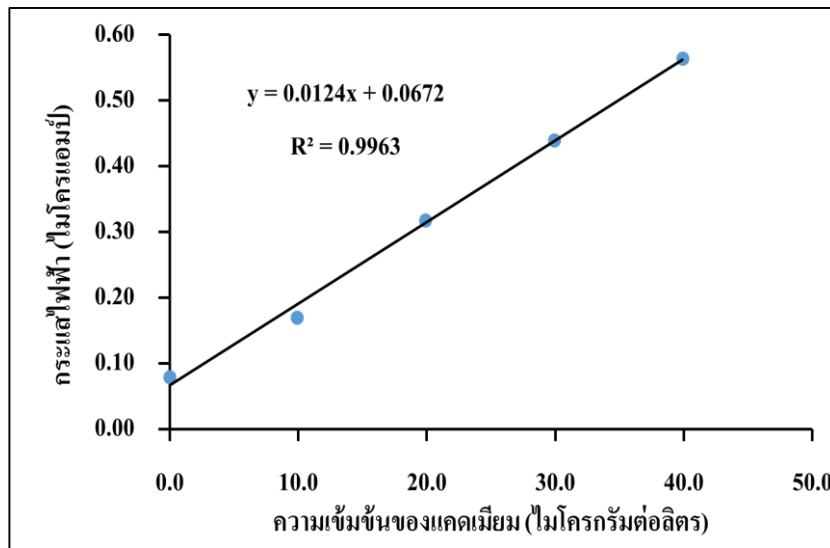
$$\text{ร้อยละการได้กลับคืน} = \frac{(9.5827-4.0584)}{5} \times 100$$

$$= 110.49 \%$$

## (ข2) การหาความเข้มข้นของตัวอย่างโดยวิธี Standard addition

การหาความเข้มข้นของโลหะหนักในตัวอย่างจริง ซึ่งตัวอย่างจริงในงานวิจัยนี้ได้แก่ CRM (certified reference materials : LGC6016) และน้ำทะเล (sea water) โดยใช้วิธี standard addition โดยทำการเตรียมสารละลายตัวอย่างสำหรับการวิเคราะห์ตามหัวข้อที่ (3.3.5) จากนั้นทำการวัดสัญญาณ นำสัญญาณที่ได้มาพล็อตกราฟเพื่อหาจุดตัดแกน  $x$  และนำค่าจุดตัดแกน  $x$  ที่ได้ไปคูณกับแฟกเตอร์เจือจางจะได้ความเข้มข้นของโลหะหนักในสารตัวอย่าง ตัวอย่างการคำนวณแสดงดังต่อไปนี้

- แคดเมียม



รูปที่ ข-1 กราฟมาตรฐานสำหรับการวิเคราะห์หาปริมาณแคดเมียมด้วยวิธี standard addition

หาค่าจุดตัดแกน x

สมการเส้นตรง  $y = 0.0124x + 0.0672$

ให้ y เป็นศูนย์  $x = 0.0672/0.0124$

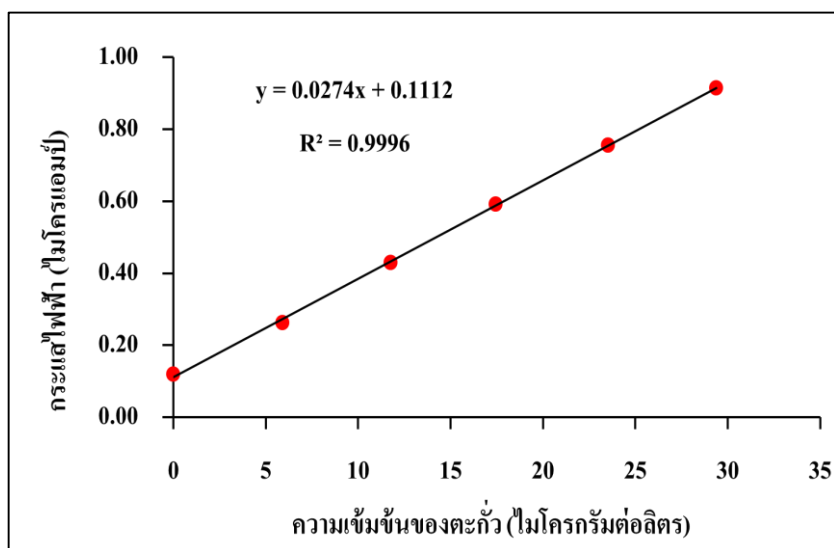
$x = 5.0564$

คูณแฟกเตอร์เจือจาง 20.41

ความเข้มข้นของตัวอย่าง  $5.0564 \times 20.41 = 103.1926$  มิลลิโมลาร์

ดังนั้น ความเข้มข้นของตัวอย่างที่ได้จากการทดลองเท่ากับ 103.19 โมลาร์

- ตะกั่ว



รูปที่ ข-2 กราฟมาตรฐานสำหรับการวิเคราะห์หาปริมาณตะกั่วด้วยวิธี standard addition

หาค่าจุดตัดแกน x

สมการเส้นตรง  $y = 0.0274x + 0.1112$

ให้ y เป็นศูนย์  $x = 0.1112/0.0274$

$$x = 3.9783$$

คุณสมบัติของตัวอย่าง 49.4850

ความเข้มข้นของตัวอย่าง  $3.9783 \times 49.4850 = 196.8681$  มิลลิโมลาร์

ดังนั้น ความเข้มข้นของตัวอย่างที่ได้จากการทดลองเท่ากับ 196.87 โมลาร์

### (ข3) การหาค่าความคลาดเคลื่อนสัมพัทธ์ (%relative error)

จากสมการ

$$\text{ความคลาดเคลื่อนสัมพัทธ์} = [(C_1 - C_0)/C_0] \times 100$$

$C_1$  = ความเข้มข้นที่คำนวณได้

$C_0$  = ความเข้มข้นจริง


- แคลเมียม

$$\text{ความคลาดเคลื่อนสัมพัทธ์} = [(103.19 - 102)/102] \times 100 = 1.1692\%$$

- ตะกั่ว

$$\text{ความคลาดเคลื่อนสัมพัทธ์} = [(194.35 - 198)/198] \times 100 = 1.8423\%$$

# ภาคผนวก ค



**PERCH-CIC  
PERDO**

**การสังเคราะห์อนุภาคนาโนบิสมัทชนิดแท่งเพื่อใช้เป็นชีวไฟฟ้าในการวิเคราะห์โลหะหนัก**


จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย<sup>1,2</sup> ภาวะเกด เทศศรี<sup>1,2</sup> และ ศศิธร มั่นเจริญ<sup>1,2</sup>  
 ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา อ.เมือง จ.ชลบุรี 20131  
 ศูนย์ความเป็นเลิศด้านนวัตกรรมทางเคมี (PERCH-CIC) ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา

**บทคัดย่อ**

งานวิจัยนี้ได้พัฒนาชีวไฟฟ้าโดยเคลือบชีวไฟฟ้าด้วยอนุภาคนาโนบิสมัทชนิดแท่งเพื่อนำไปประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์โลหะหนัก (สังกะสี แคดเมียม และ ตะกั่ว) โดยใช้เทคนิคสแควร์-เวฟแอนโอดิกสตรippingโวลแทมเมตรี (Square – wave Anodic stripping Voltammetry) ซึ่งอนุภาคนาโนบิสมัทที่สังเคราะห์ได้มีรูปร่างเป็นแท่งที่มีขนาดของอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 150 - 300 นาโนเมตร จากนั้นนำไปศึกษาความเป็นไปได้ในการวิเคราะห์โลหะหนักซึ่งจากผลการทดลองศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์คือ ค่าศักย์ไฟฟ้า และระยะเวลาในการเกาะติดสารที่เหมาะสมมีค่าเท่ากับ -1.4 โวลต์ และ 120 วินาที นอกจากนี้ยังพบว่าช่วงความเป็นเส้นตรงอยู่ในช่วง 50 – 120 ไมโครกรัมต่อลิตร ซึ่งจำกัดค่าสูงสุดของการตรวจวัด เท่ากับ 6.53, 2.42 และ 3.89 ไมโครกรัมต่อลิตร สำหรับสังกะสี แคดเมียม และตะกั่ว ตามลำดับ

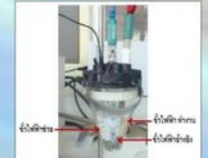
**วิธีการทดลอง**

**การสังเคราะห์อนุภาคนาโนบิสมัทชนิดแท่ง**




**รูปที่ 1** ขั้นตอนการสังเคราะห์อนุภาคนาโนบิสมัทชนิดแท่ง

**การวิเคราะห์**



**รูปที่ 2** การติดตั้งอุปกรณ์ และชีวไฟฟ้าในการวิเคราะห์โลหะหนัก

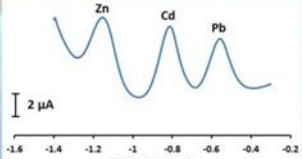
**ผลการทดลอง**



**รูปที่ 3** อนุภาคนาโนบิสมัทที่สังเคราะห์ได้ในสภาวะที่เหมาะสม : ก) กล้อง SEM และ ข) กล้อง TEM

**ตารางที่ 1** สภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์โลหะหนัก

ปัจจัยศึกษา	สภาวะที่เลือก
ความเข้มข้นของอนุภาคนาโนบิสมัท	0.02 (g/L)
ชนิดของตัวทำละลาย	เอทานอล
ความเข้มข้นของแบิฟอน	0.20 % (v/v)
ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการเกาะติด	-1.4 V
เวลาในการเกาะติด	120 s



**รูปที่ 4** สัญญาณของโลหะผสม สังกะสี แคดเมียม และตะกั่ว

**สรุปผลการทดลอง**

งานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโนบิสมัทชนิดแท่งเพื่อใช้เป็นชีวไฟฟ้าทำงานในการวิเคราะห์โลหะหนัก 3 ชนิด ได้แก่ สังกะสี สังกะสี และแคดเมียม ซึ่งจากผลการทดลองพบว่าอนุภาคนาโนบิสมัทที่สังเคราะห์ได้มีรูปร่างเป็นแท่ง และมีขนาดตามยาวเฉลี่ย 150-300 นาโนเมตร และในการวิเคราะห์โลหะหนักทั้ง 3 ชนิดพบว่า การทดลองนี้มีแนวโน้มที่จะพัฒนาชีวไฟฟ้านาโนบิสมัทเพื่อใช้เป็นชีวไฟฟ้าทำงานในการวิเคราะห์โลหะหนักทั้ง 3 ชนิด ซึ่งแสดงให้เห็นว่าชีวไฟฟ้าอนุภาคนาโนบิสมัทที่พัฒนาขึ้นนี้สามารถนำไปวิเคราะห์กับตัวอย่างจริงได้ซึ่งต้องทำการทดลองต่อไป

**ถ้อยแถลง**

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนจาก (1) ศูนย์นวัตกรรมวิจัยบูรพาได้จากเงินอุดหนุนจากรัฐบาล ประจำปีงบประมาณ 2556 มหาวิทยาลัยบูรพา และ (2) ศูนย์นวัตกรรมวิจัยสำหรับนิสิตระดับปริญญาตรี ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา ประจำปีงบประมาณ 2556 และของศูนย์ นวัตกรรมคิดส์ นิสิตปริญญาตรีสนับสนุนการสังเคราะห์อนุภาคนาโนบิสมัทชนิดแท่งเบื้องต้น

Reference : [1] Ma, D., Zhao, J., Li, Y., Su, X., Hou, S., Zhao, Y., Hao, X. and Li, L. "Organic molecule directed synthesis of bismuth nanostructures with varied shapes in aqueous solution and their optical characterization" *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 368 : 105-111 ; 2110.

รูปที่ ค-1 โปสเตอร์นำเสนอผลงานวิจัยในการประชุมวิชาการระดับชาติ “วิทยาศาสตร์วิจัย” ครั้งที่ 6 เมื่อวันที่ 20-21 มีนาคม 2557 ณ มหาวิทยาลัยบูรพา



## ภาคผนวก ง



รูปที่ ง-1 เกียรติบัตรรางวัลรองชนะเลิศอันดับ 1 การนำเสนอผลงานวิจัยแบบโปสเตอร์ กลุ่มสาขาเคมี ในการประชุมวิชาการระดับชาติ “วิทยาศาสตร์วิจัย” ครั้งที่ 6 เมื่อวันที่ 20-21 มีนาคม 2557 ณ มหาวิทยาลัยบูรพา



## A study of the optimal conditions for determination of heavy metals using anodic stripping voltammetry via a nanobismuth electrode

Juthamas Boontungtang<sup>a,b</sup>, Karaked Tedsree<sup>a,b</sup>, Sasithorn Muncharoen<sup>a,b\*</sup>

<sup>a</sup>Department of Chemistry, Faculty of Science, Burapha University, Bangsaen, Chonburi, 20131 Thailand

<sup>b</sup>Department of Chemistry and Center of Excellence for Innovation in Chemistry, Faculty of Science, Burapha University

---

### Abstract

In this research, the optimization of Zn(II), Cd(II) and Pb(II) determination using anodic stripping voltammetry (ASV) with a nanobismuth electrode was studied. The several parameters influencing to the peak current such as deposition time, amplitude, frequency and step potential were optimized. In addition, the optimal conditions for the electrode preparation were also investigated. The optimum conditions for determining of these metals were -1.4 V for deposition potential with 240 s and 25 mV, 25 Hz and 4 mV for amplitude, frequency and potential step, respectively. Under the optimal conditions, the peak currents depended linearly on the concentration of Zn(II), Cd(II) and Pb(II) in range of 28-56  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , 14-30  $\mu\text{g.L}^{-1}$  and 12-36  $\mu\text{g.L}^{-1}$  with correlation coefficient ( $r^2$ ) of 0.9968, 0.9980 and 0.9970 for Zn(II), Cd(II) and Pb(II), respectively. The limit of detections (LOD) based on 3S/N ratio were 4.67  $\mu\text{g.L}^{-1}$  for Zn(II), 3.00  $\mu\text{g.L}^{-1}$  for Cd(II) and 3.53  $\mu\text{g.L}^{-1}$  for Pb(II). Additionally, reproducibility, which was indicated from the relative standard deviations (%RSD), was 8.4% (n=20), 7.8% (n=13) and 8.5% (n=15) for Zn(II), Cd(II) and Pb(II), respectively. Moreover, the conditions were applied to determine Zn(II), Cd(II) and Pb(II) in artificial samples. It gave the satisfactory results consequently these studies imply that electrochemical method using the nanobismuth electrode may be alternatively candidate to analyze these metals in real samples.

© 2015 Published by Burapha University.

*Keywords:* Anodic stripping voltammetry (ASV); nanobismuth electrode; Cd(II); Pb(II); Zn(II); optimum conditions

---

\* Corresponding author. Tel.: 038-102-222 ext 3039; fax: 038-393-494.

E-mail address: [muncharoen@buu.ac.th](mailto:muncharoen@buu.ac.th) and [muncharoen@yahoo.com](mailto:muncharoen@yahoo.com)

## **1. Introduction**

Presently, the human activity leads to increasing levels of heavy metal contamination in the environment such as waste from communities or industries (metal plating, metal surface treatment, wood processing and petroleum refining). Heavy metals are the main sources of pollution in the environment because the heavy metals have a significant effect on its ecological quality. Cadmium, lead, zinc, iron, copper and manganese were recognized as trace metals whose high levels in the environment represent a reliable index of environmental pollution (Tüzen, 2003; Barakat, 2011). Uptaking these metals causes health problems (Dugo, 2004). In addition, zinc is an active component of some important enzyme and it is widely distributed in animal tissues (Engelking, 2015). However, if the body uptake many zinc can be cause of nausea, abdominal cramping, vomiting and diarrhea with or without bleeding (Sandstead, 2015). Then, analysis of these metals in environment is important to specify the impairment of surrounding.

There has been an increasing interest in the development of highly sensitive analytical methods for the detection of trace amounts of toxic heavy metals especially cadmium, lead and zinc. Most of the methods used for determination of heavy metals such as spectroscopy: X-Ray fluorescence spectrometry (Sastre, 2002; Kocot, 2014), flame atomic absorption spectrophotometry (FAAS) (Duran, 2007; Feist, 2008), graphite furnace atomic absorption spectrophotometry (AAS) (Mahmoud, 2010; Zhao, 2015), inductively coupled plasma atomic emission spectrophotometry (ICP-AES) (Jia, 2011; Duane, 1996), inductively coupled plasma mass spectrophotometry (ICP-MS) (Li, 2015; Qin, 2013). In addition, one of popular methods for analysis of heavy metals is electrochemistry for instant, potentiometry (Aragay, 2012; Dugo, 2006; Zolotov, 1987), pulse polarography (Möller, 2010; El-Hasani, 1999), chronoamperometry (Oztekina, 2011) and particularly anodic stripping voltammetry (ASV) (Pierini, 2013; Saturna, 2011; Xiao, 2014; Yang, 2014; Ouyang, 2011). The ASV is an interesting technique in electrochemistry because of giving the highest sensitivity ( $10^{-10}$  M) compared to others (Wang, 2000). The deposition step in this technique plays an important role to accumulate the detected analytes in low concentration. Additionally, this has several advantages such as simultaneous analysis, simplicity and economical measurement (Legeai, 2006). Besides, it was found that the measuring conditions have an effect on the detected signals. These influence the sensitivity of the technique.

Consequently, to improve the signals from this technique, the optimal conditions of ASV technique using a nanobismuth electrode for determination of Zn(II), Cd(II) and Pb(II) were studied in this work. Additionally, to investigate the technique feasibility in application for real samples, the analytical performance such as linear range, correlation coefficient ( $r^2$ ), limit of detection (LOD) and reproducibility (%RSD) were also achieved.

## **2. Methodology**

### *2.1. Materials and apparatus*

Solutions of 1000 mg.L<sup>-1</sup> cadmium, lead (Ajax Finechem) and zinc (Lobachemie) were used as standard stock solutions. These solutions were standard grade. Acetic acid (QR&C) and sodium acetate (Ajax Finechem) were used for preparation of 0.1 mol.L<sup>-1</sup> acetate buffer (pH 4.5). Nafion solution (Sigma-aldrich) and ethanol (99.9%) (QR&C) were used to prepare the nanobismuth electrode. The chemicals were of analytical reagent grade and used without further purification. High-quality deionized water used for preparation of all aqueous solutions was obtained by passing distilled water through a Milli-Q Plus System (Millipore).

Square-wave anodic stripping voltammetry was performed with a PGSTAT-204 Potentiostat (Metrohm). The electrochemical cell assembly consisted of the nanobismuth working electrode, an Ag/AgCl reference electrode (model AG 9101 Herisau; Metrohm) and a platinum wire counter electrode.

## *2.2. Synthesis of nanobismuth particles*

The nanobismuth electrode was prepared using bismuth nanoparticles coated on glassy carbon (supporting material). The nanoparticles were synthesized followed Li, *et al.*, 2009. Describe briefly, bismuth solution: 4.85 g of bismuth nitrate was dissolved in 50 mL ethylene glycol (EG) and polyvinyl pyrrolidone (PVP) solution: 1.0 g of PVP was dissolved in 50 mL EG. Then, the bismuth and PVP solutions were simultaneously dropped into three neck flask containing 100 mL EG. After that the mixed solution was refluxed at 175 °C for 150 min. The blacked powder of nanobismuth particles as the product was occurred. After finished the reaction, the nanoparticles were washed with ethanol for several times. Then, these were centrifuged at 6000 rpm for 6 min, and dried with nitrogen gas. The blacked particles were kept under nitrogen gas condition until used.

## *2.3. Working electrode preparation*

The solution of bismuth nanoparticles was prepared by dispersion of the nanoparticles (Section 2.2) with ethanol. The bismuth solution was dropped onto a bare glassy carbon electrode. After drying, 5  $\mu$ L of nafion solution (1 % diluted in ethanol) was dropped onto the glassy carbon electrode, which was coated with the bismuth solution. Then, the electrode was dried once more. Finally, the nanobismuth electrode was ready to use for metals analysis.

## *2.4. ASV Procedure*

The anodic stripping voltammetric measurement was performed in a electrochemical cell containing 25 mL of pH 4.5 acetate buffer, 50  $\mu$ g.L<sup>-1</sup> of Zn(II), Cd(II) and Pb(II). The deposition step was carried out at -1.4 V for 240 s under stirring condition and after that 10 s equilibration step was performed. The stripping step was achieved by scanning the potential from -1.4 to -0.2 V with optimal parameters of amplitude, frequency and step potential. The cleaning step was done at -0.2 V for 30 s to remove the residual metals under stirring condition. All experiments were carried out at room temperature.

## *2.5. Artificial samples*

Stock solution of artificial sample (100 mg.L<sup>-1</sup>) was prepared form 1000 mg.L<sup>-1</sup> Zn(II), Cd(II) and Pb(II). For mixed artificial samples, required concentrations of the artificial samples were prepared by dilution of the stock solution with acetate buffer (pH 4.5).

# **3. Results and discussion**

## *3.1. Optimization*

### *3.1.1 The nanobismuth electrode*

For preparation of the electrode, the optimum conditions such as coating the electrode with/without nafion and solution concentration of the bismuth nanoparticles were studied. For coating with/without nafion, it was observed that the current signals of detected metals for coating with nafion showed higher than that for coating without nafion (Fig. 1(a)). Nafion is a polymer containing with sulfonate group. The sulfonate group has negative charge. Then, the nanobismuth electrode, which is coated with nafion, acts as a cation-exchanger



with the cation analytes, it can improve the detection sensitivity. According to this property, nafion can resist chemical and thermal solubility in water, so nafion can protect and help adhesion of nanobismuth particles onto the supporting material (GC electrode) during experimental. (Kokkino, 2011; Kefala, 2004; Xu, 2008) Additionally, when the signals of BiNPsE and Nafion-BiNPsE were compared, it found that the peak potentials of three metals on Nafion-BiNPsE were also slightly shifted to the cathodic direction (as shown in Fig. 1). These shifted signals can establish the exchange between nafion and metals. (Rehacek, 2012; Xu, 2008) Then, the nanobismuth electrode coated with nafion was used for further experiments. Additionally,  $0.5 \text{ g L}^{-1}$  bismuth nanoparticles solution (Section 2.3) was selected as the optimum concentration of bismuth solution for electrode preparation because of giving suitable signal current for all detected metals (Fig 1(b)) including appropriate signal shapes.

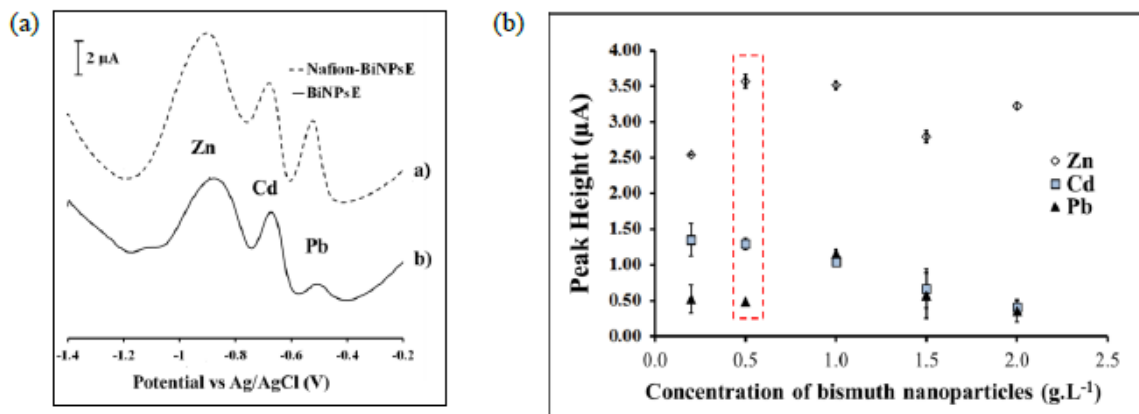


Fig. 1. (a) Stripping voltammograms for determination of  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  Zn(II), Cd(II) and Pb(II) using a) the nanobismuth electrode coated with nafion (Nafion-BiNPsE) and b) the nanobismuth electrode (BiNPsE) and (b) Effect of bismuth nanoparticles concentrations on the peak currents of  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  Zn(II), Cd(II) and Pb(II).

### 3.1.2 Parameters for ASV method

For electrochemical method especially ASV, it was found that many parameters influence the analytical signals such as deposition time, amplitude, frequency, and the step potential. These parameters are interrelated and have a combined effect on the signals (Kefala, 2003; Zen, 1996; Lu, 1999; Maleki, 2007; Giacomino, 2008; Jorge, 2010). So, influence of these parameters, which have affected on the detected signals particularly Zn(II), Cd(II) and Pb(II), has been studied.

The deposition time plays an important role on shape and intensity of the signals. Usually, at low concentrations of interesting species, longer deposition time can be applied. However, at high concentrations, avoidance of electrode saturation should be concerned. The short deposition time could be selected (Dai, 2004; Tarma, 2008). In this work, the effect of the deposition time on the peak currents of Zn(II), Cd(II) and Pb(II) was studied in the range of 15-300 s. The results showed that more increase deposition time provided, the higher the current was obtained as shown in Fig. 2(a). However, at 300 s deposition time, the peak shape of Cd(II) was not symmetric thus a deposition period of 240 s was selected for further investigations.

The amplitude is parameter that influences to the peak current. The amplitude ( $\Delta E_A$ ) affects on the peak shaped. (Henze, n.d.) The amplitude was studied in the range of 15–50 mV. The detected currents for all metals increased when amplitude enhanced up to 25 mV. For more potentials (40-50 mV), the peak currents

of Cd(II) and Pb(II) decreased as shown in Fig. 2(b)). So, amplitude of 25 mV was selected as the optimum value.

The frequency has induced to the sample throughput. That means, when the frequency (1/sec) increases, the sample throughput also increases. In addition, it could effect on the peak currents as well (Mirceski, 2013; Ridge, n.d.; Christie, 1977). Variation of frequency showed an appreciable increase of the peak current with increasing frequency in the range of 15-40 Hz. When the frequency was higher than 40 Hz, the peak of Pb(II) starts to decrease. However, it was observed that the signals for all metals from 40-50 Hz exhibited more noise. Accordingly, a frequency of 25 Hz was used as the optimum value for further.

The step potential affected on the peak currents of interesting metals were studied in the range of 1-10 mV. When the step potentials were increased, the peak currents enlarged up to 4 mV. At step potential above 4 mV, decreasing of the peak currents was appeared (Fig. 2(d)). Therefore, 4 mV was selected as the optimum step potential.

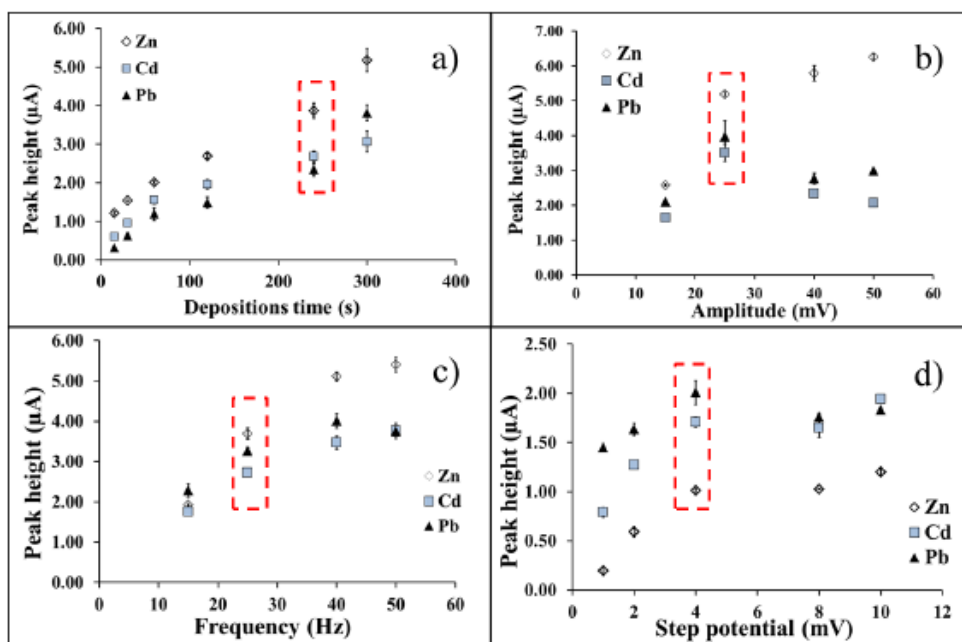


Fig. 2. The effect of parameters on ASV signals: a) Deposition time, b) Amplitude, c) Frequency and d) Step potential

### 3.2. Analytical performance

The features of analysis such as linearity range, correlation coefficients ( $r^2$ ), the relative standard deviation (%RSD) and limit of detection (LOD) were investigated. Under the experimental conditions selected on the optimization studies, ASV experiments using the nanobismuth electrode were performed. It was observed that the peak currents of the analytes increased with increasing their concentrations. The working ranges of 28-56  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , 14-30  $\mu\text{g.L}^{-1}$  and 12-36  $\mu\text{g.L}^{-1}$  for Zn(II), Cd(II) and Pb(II), respectively were observed. Additional, The linear equations of these metals with correlation coefficients ( $r^2$ ) were illustrated in Table 1. Besides, the relative standard deviations (%RSD) were 8.4% (n=20) for 40  $\mu\text{g.L}^{-1}$  Zn(II), 7.8% (n=13) for 20  $\mu\text{g.L}^{-1}$  Cd(II) and 8.6% (n=15) for 20  $\mu\text{g.L}^{-1}$  Pb(II) as shown in Table 1. The limit of detection (LOD; 3S/N ratio) were 4.67

$\mu\text{g.L}^{-1}$ ,  $3.00 \mu\text{g.L}^{-1}$  and  $3.53 \mu\text{g.L}^{-1}$  for Zn(II), Cd(II) and Pb(II) with the deposition time of 240 s, respectively. An example of the ASV signals of Zn(II), Cd(II) and Pb(II) was measured by the proposed method as shown in Fig. 3.

Table 1. The working range, correlation coefficient ( $r^2$ ) and linear equation of Zn(II), Cd(II) and Pb(II)

Metal	Working range ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	( $r^2$ )	Equation	LOD ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	Precision (%RSD)*
Zn	28-56	0.9968	$y = 0.0445x - 1.1118$	4.67	8.4(n=20)
Cd	14-30	0.9980	$y = 0.0302x - 0.0120$	3.00	7.8(n=13)
Pb	12-36	0.9970	$y = 0.0367x - 0.1922$	3.53	8.6(n=15)

\*Concentration of  $40 \mu\text{g.L}^{-1}$  for Zn and  $20 \mu\text{g.L}^{-1}$  for Cd and Pb

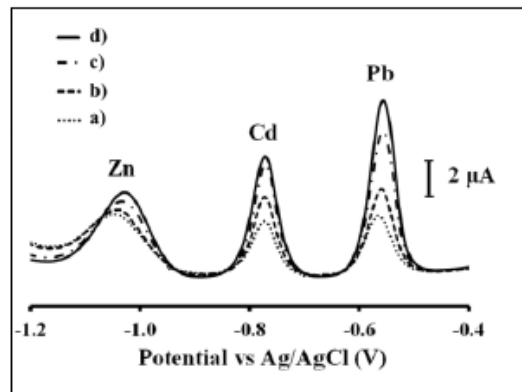


Fig. 3. The voltammograms of various concentrations of Zn(II), Cd(II) and Pb(II): a)  $36 \mu\text{g.L}^{-1}$  Zn(II),  $18 \mu\text{g.L}^{-1}$  Cd(II) and  $18 \mu\text{g.L}^{-1}$  Pb(II), b)  $42 \mu\text{g.L}^{-1}$  Zn(II),  $22 \mu\text{g.L}^{-1}$  Cd(II) and  $24 \mu\text{g.L}^{-1}$  Pb(II); c)  $48 \mu\text{g.L}^{-1}$  Zn(II),  $26 \mu\text{g.L}^{-1}$  Cd(II) and  $30 \mu\text{g.L}^{-1}$  Pb(II), d)  $54 \mu\text{g.L}^{-1}$  Zn(II),  $30 \mu\text{g.L}^{-1}$  Cd(II) and  $36 \mu\text{g.L}^{-1}$  Pb(II)

### 3.3. Application to the artificial samples

The proposed method that was applied for determination of Zn(II), Cd(II) and Pb(II) in artificial samples using ASV with the nanobismuth electrode was investigated in this work. By applying the optimum conditions described above, the results of these determinations compared to labeled values in artificial samples. There revealed good agreement between labeled and detected values as shown in Table 2.

Table 2. Results for determination of Zn(II), Cd(II) and Pb(II) in artificial samples by ASV on the nanobismuth electrode.

Artificial sample	Heavy metal	Concentration of heavy metal ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	
		Labeled value	Detected value
Sample 1	Zn	28.0	28.3 $\pm$ 0.57
	Cd	12.0	12.0 $\pm$ 0.67
	Pb	12.0	12.4 $\pm$ 1.46
Sample 2	Zn	36.0	35.6 $\pm$ 0.22
	Cd	14.0	14.1 $\pm$ 0.92
	Pb	24.0	24.9 $\pm$ 0.47
Sample 3	Zn	40.0	39.9 $\pm$ 1.41
	Cd	18.0	18.6 $\pm$ 0.33
	Pb	44.0	45.4 $\pm$ 1.39

#### 4. Conclusions

The suggested ASV under these optimal conditions could be pleased for evaluation of trace heavy metals: Zn(II), Cd(II) and Pb(II). The obtained results showed that the optimum conditions of stripping voltammetric parameters enhanced the responses to increase the sensitivity in a significant way, although synthesis of the bismuth nanoparticles seemed to be complicated. In addition, it effectively showed that this was a selective method with good reproducibility and good accuracy for the artificial sample. Furthermore, efforts are aimed at developing this method for analysis of these metals in real samples such as wastewaters and natural waters etc.

#### Acknowledgements

This work was financially supported by the Research Grant of Burapha University through National research Council of Thailand (Grant no.40/2556 and no. 69/2557) and the Center of Excellence for Innovation in Chemistry (PERCH-CIC), Commission on Higher Education, Ministry of Education.

#### References

- Aragay, G., Merkoçi, A. 2012. Nanomaterials application in electrochemical detection of heavy metals. *Electrochimica Acta* 84, 49– 61.
- Barakat, M.A. 2011. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*. 4, 361–377.
- Dai, X., Nekrassova, O., Hyde, E. M., Compton, G. R. 2004. Anodic stripping voltammetry of arsenic(III) using gold nanoparticle-modified electrodes. *Analytical Chemistry*. 76, 5924-5929.
- Duane, M.J., Facchetti, S., Pigozzi, G. 1996. Site characterization of polluted soils and comparison of screening techniques for heavy metals by mobile ICP-MS, GFAAS/ICP-AES ( fixed laboratory) and EDXRF (fixed laboratory). *The Science of the Total Environment*. 177, 195-214.
- Dugo, G., Pera, L. L., Bruzzese, A., Pellicanò, M. T., Turco, L. V. 2006. Concentration of Cd (II), Cu (II), Pb (II), Se (IV) and Zn (II) in cultured sea bass (*Dicentrarchus labrax*) tissues from Tyrrhenian Sea and Sicilian Sea by derivative stripping potentiometry. *Food Control*. 17, 146–152.
- Dugo, G., Pera, L. L., Torre, L. L. G., Giuffrida, D. 2004. Determination of Cd(II), Cu(II), Pb(II), and Zn(II) content in commercial vegetable oils using derivative potentiometric stripping analysis. *Food Chemistry*. 87, 639–645.
- Duran, C., Gundogdua, A., Bulut, N. V., Soylak, M., Elci, L., Sentürk, B. H., Tüfekci, M. 2007. Solid-phase extraction of Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II) and Pb(II) ions from environmental samples by flame atomic absorption spectrometry (FAAS). *Journal of Hazardous Materials*. 146, 347–355.
- El-Hasani, S.R., Al-Dhaheer, S.M., El-Maazawi, M.S., Kamal, M.M. 1999. Polarographic and voltammetric determination of some



- toxic heavy metal ions in the treated waste water at Abu-Dhabi, U.A.E. *Water Science and Technology*. 40, 67–74.
- El-Maali, A. N., Temerka, M. Y., El-Azizb, S.A. M. 1997. Application of stripping voltammetry at a static mercury drop electrode for the determination of aluminium and iron in portland cement. *Analytica Chimica Acta*. 353, 313-318.
- Engelking R. L. 2015. "Textbook of veterinary physiological chemistry: Chapter 49 – Zinc" 3<sup>rd</sup>. ACADEMIC PRESS, p. 309–313.
- Feist, B., Mikula, B., Pytlakowska, K., Puzio, B., Buhl, F. 2008. Determination of heavy metals by ICP-OES and F-AAS after preconcentration with 2,2'-bipyridyl and erythrosine. *Journal of Hazardous Materials*. 152, 1122–1129.
- Giacomino, A., Abollino, O., Malandrino, M., Mentasti, E. 2008. Parameters affecting the determination of mercury by anodic stripping voltammetry using a gold electrode. *Talanta*. 75, 266–273.
- Henze, G. no date. "Introduction to polarography and voltammetry" Metrohm Ltd. Herisau, Switzerland, p. 12.
- Jia, L.H., Li, Y., Li, Y.-Zh. 2011. Determination of wholesome elements and heavy metals in safflower (*Carthamus tinctorius L.*) from Xinjiang and Henan by ICP-MS/ICP-AES. *Journal of Pharmaceutical Analysis*. 1, 100–103.
- Jorge, E.O., Rocha, M.M., Fonseca, I.T.E., Neto, M.M.M. 2010. Studies on the stripping voltammetric determination and speciation of chromium at a rotating-disc bismuth film electrode. *Talanta*. 81, 556–564.
- Kefala, G., Economou, A., Voulgaropoulos, A., Sofoniou, M. 2003. A study of bismuth-film electrodes for the detection of trace metals by anodic stripping voltammetry and their application to the determination of Pb and Zn in tapwater and human hair. *Talanta*. 61, 603- 610.
- Kefala, G., Economou, A., Voulgaropoulos, A., Sofoniou, M. 2004. A study of Nafion-coated bismuth-film electrodes for the determination of trace metals by anodic stripping voltammetry. *Analyst*. 129, 1082- 1090.
- Kocot, K., Sikko, R. 2014. Trace and ultratrace determination of heavy metal ions by energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry using graphene as solid sorbent in dispersive micro solid-phase extraction. *Spectrochimica Acta Part B*. 94–95, 7–13.
- Kokkinos, C., Economou, A. 2011. Disposable Nafion-modified micro-fabricated bismuth-film sensors for voltammetric stripping analysis of trace metals in the presence of surfactants. *Talanta*. 84, 696-701.
- Legai, S., Vittori, O. 2006. A Cu/Nafion/Bi electrode for on-site monitoring of trace heavy metals in natural waters using anodic stripping voltammetry: An alternative to mercury-based electrodes. *Analytica Chimica Acta*. 560, 184–190.
- Li, Y., Peng, G., He, Q., Zhu, H., Al-Hamadani, M.Z.F. S. 2015. Dispersive liquid-liquid microextraction based on the solidification of floating organic drop followed by ICP-MS for the simultaneous determination of heavy metals in wastewaters. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 140, 156–161.
- Lin, L., Lawrence, S. N., Thonggamdee, S., Wang, J., Lin, Y. 2005. Catalytic adsorptive stripping determination of trace chromium (VI) at the bismuth film electrode. *Talanta*. 65, 144–148.
- Lin, L., Thonggamdee, S., Wang, J., Lin, Y., Sadik, A. O., Ly, S.Y. 2005. Adsorptive stripping voltammetric measurements of trace uranium at the bismuth film electrode. *Analytica Chimica Acta*. 535, 9–13.
- Lu, T.H., Yang, H.Y., Sun, W. 1999. Square-wave anodic stripping voltammetric determination of thallium(I) at a Nafion:mercury film modified electrode. *Talanta*. 49, 59–68.
- Mahmoud, M.E., Kenawy, I.M.M., Hafez, M.M.A.H., Lashein, R.R. 2010. Removal, preconcentration and determination of trace heavy metal ions in water samples by AAS via chemically modified silica gel N-(1-carboxy-6-hydroxy) benzylidenepropylamine ion exchanger. *Desalination*. 250, 62–70.
- Maleki, N., Absalan, G., Safavi, A., Farjami, E. 2007. Ultra trace adsorptive stripping voltammetric determination of atrazine in soil and water using mercury film electrode. *Analytica Chimica Acta*. 581, 37–41.
- Mirceski, V., Sebez, B., Jancovska, M., Ogorevc, B., Hocevar, B. S. 2013. Mechanisms and kinetics of electrode processes at bismuth and antimony film and bare glassy carbon surfaces under square-wave anodic stripping voltammetry conditions. *Electrochimica Acta*. 105, 254–260.
- Möller, S., Prikler, S., Einax, W. J. 2010. Pulse polarographic determination of the complexation capacity of various organic phosphonates of heavy metals with the aid of design of experiments. *Microchemical Journal*. 96, 296–300.
- Ouyang, R., Zhu, Z., Tatum, E. C., Chambers, Q. J., Xue, Z.L. 2011. Simultaneous stripping detection of Zn(II), Cd(II) and Pb(II) using a bimetallic Hg-Bi/single-walled carbon nanotubes composite electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 656, 78–84.
- Oztekina, Y., Ramanaviciene, A., Ryskevici, N., Yazicigil, Z., Üstündag, Z., Solak, O. A., Ramanavicius, A., 1,10-Phenanthroline modified glassy carbon electrode for voltammetric determination of cadmium(II) ions. *Sensors and Actuators B*. 157, 146–153.
- Pierini, D. G., Granero, M. A., Nezio, S. D. M., Centurión, E. M., Zon, A. M., Fernández, H. 2013. Development of an electroanalytical method for the determination of lead in Argentina raw propolis based on bismuth electrodes. *Microchemical Journal*. 106, 102–106.
- Rehacek, V., Hotovy, I., Vojs, M., Kups, T., Spiess, L. 2012. Nafion-coated bismuth film electrodes on pyrolyzed photoresist/alumina supports for analysis of trace heavy metals. *Electrochimica Acta*. 63, 192-196.
- Ridge, O. no date. Application Note S-7 Subject: Square wave voltammetry. The Princeton Applied research; Illinois Avenue.
- Qin, Y., Zhang, Z., Li, L., Chen, C., Shun, S., Huang, Y. 2013. Inductively coupled plasma orthogonal acceleration time-of-flight mass spectrometry (ICP-oo-TOF-MS) analysis of heavy metal content in *Indocalamus tessellatus* samples. *Food Chemistry*. 141, 2154–2157.
- Sandstead, H. H. 2015 "Handbook on the toxicology of metals: Chapter 61 – Zinc" 4<sup>th</sup>. ACADEMIC PRESS, p. 1369-1385.
- Sastre, J., Sahuquillo, A., Vidal, M., Rauret, G. 2002. Determination of Cd, Cu, Pb and Zn in environmental samples: microwave-assisted total digestion versus aqua regia and nitric acid extraction. *Analytica Chimica Acta*. 462, 59–72.
- Saturno, J., Valera, D., Carrero, H., Fernandez, Lenys. 2011. Electroanalytical detection of Pb, Cd and traces of Cr at micro/nano-structured bismuth film electrodes. *Sensors and Actuators B*. 159, 92–96.
- Torma, F., Kadar, M., Toth, K., Tatar, E. 2008. Nafion®/2,2'-bipyridyl-modified bismuth film electrode for anodic stripping voltammetry.

- Analytica Chimica Acta.* 619, 173–182.
- Tüzen, M. 2003. Determination of heavy metals in soil, mushroom and plant samples by atomic absorption spectrometry. *Microchemical Journal.* 74, 289–297.
- Wang, J. 2000. "Analytical electrochemistry" 2<sup>nd</sup> Wiley-VCH. pp. 1-2.
- Wen-Jing, S., Xue-Wei, W., Jia-Wang, D., Jun, Z., Rui-Ming, Z., Wei, Q. 2012. Electrochemical sensing system for determination of heavy metals in seawater. *Chinese Journal of Analytical Chemistry.* 40, 670–674.
- Xiao, L., Xu, H., Zhou, S., Song, T., Wang, H., Li, S., Gan, W., Yuan, Q. 2014. Simultaneous detection of Cd(II) and Pb(II) by differential pulse anodic stripping voltammetry at a nitrogen-doped microporous carbon/Nafion/bismuth-film electrode. *Electrochimica Acta.* 143, 143–151.
- Xu, H., Zeng, L., Huang, D., Xian, Y., Litong, J. 2008. A Nafion-coated bismuth film electrode for the determination of heavy metals in vegetable using differential pulse anodic stripping voltammetry: An alternative to mercury-based electrodes. *Food Chemistry.* 109, 834–839.
- Yang, D., Wang, L., Chen, Z., Megharaj, M., Naidu, R. 2014. Voltammetric determination of lead (II) and cadmium (II) using a bismuth film electrode modified with mesoporous silicananoparticles. *Electrochimica Acta.* 132, 223–229.
- Yang, H., Li, J., Lu, X., Xi, G., Yan, Y. 2013. Reliable synthesis of bismuth nanoparticles for heavy metal detection. *Materials research Bulletin.* 48, 4718-4722.
- Zen, J.M., Ting, Y.S. 1996. Square-wave voltammetric stripping analysis of lead(II) at a Nafion<sup>®</sup>/copper-mercury film electrode. *Analytica Chimica Acta.* 332, 59-65.
- Zhao, S.L., Chen, F.S., Zhang, J., Ren, S.B., Liang, H.D., Li, S.S. 2015. On-line flame AAS determination of traces Cd(II) and Pb(II) in water samples using thiol-functionalized SBA-15 as solid phase extractant. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry.* 1–6.
- Zhu, L., Xu, L., Huang, B., Jia, N., Tan, L., Yao, Sh. 2014. Simultaneous determination of Cd(II) and Pb(II) using square wave anodic stripping voltammetry at a gold nanoparticle-graphene-cysteine composite modified bismuth film electrode. *Electrochimica Acta.* 115, 471– 477.
- Zolotov, Yu.A., Shpigun, L.K., Kolotyrykina, I.Ya., Novikov, E.A., Bazanov, O.V. 1987. The trace determination of some heavy metals in waters by flow-injection spectrophotometry and potentiometry. *Analytica Chimica Acta.* 200, 21–33.