



รายงานผลการวิจัย

เรื่อง

การพัฒนาเคมีคอลเซนเซอร์สำหรับวัดตะกั่วในน้ำผึ้งด้วยขั้วไฟฟ้าบิสมัท
อะมัลกัม-ท่อคาร์บอนนาโนปรับแต่งด้วยไคโตซานแบบเชื่อมไขว้

Development of Chemical Sensor for Pb in Honey Product Using a Bismuth

Amalgam-Carbon Nanotube Modified With Cross Linked Chitosan

โดย

ธานินทร์ แดงกวารัมย์ และมานิชย์ ถนอมวัฒน์

มหาวิทยาลัยแม่โจ้

2556

รหัสโครงการวิจัยมจ.1-55-022



รายงานผลการวิจัย

เรื่องการพัฒนาเคมีคอลเซนเซอร์สำหรับวัดตะกั่วในน้ำผึ้งด้วยขั้วไฟฟ้าบิสมัท

อะมัลกัม-ท่อคาร์บอนนาโนปรับแต่งด้วยไคโตซานแบบเชื่อมไขว้

Development of Chemical Sensor for Pb in Honey Product Using a Bismuth

Amalgam-Carbon Nanotube Modified With Cross Linked Chitosan

ได้รับการจัดสรรงบประมาณวิจัย ประจำปี 2555

จำนวน 350,000 บาท

หัวหน้าโครงการ นายธานินทร์ แดงกวารัมย์

ผู้ร่วมโครงการ นายมานิชย์ ถนอมวัฒน์

งานวิจัยเสร็จสิ้นสมบูรณ์

18 มีนาคม 2556

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบคุณสำนักวิจัยและส่งเสริมวิชาการการเกษตร มหาวิทยาลัยแม่โจ้ ที่สนับสนุน
ทุนอุดหนุนวิจัย ประจำปี 2555 จนสำเร็จเสร็จสิ้นโครงการ

ขอขอบคุณสาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้ที่ให้ความอนุเคราะห์เครื่องมือ
อุปกรณ์ และสถานที่ในการดำเนินการวิจัยจนงานวิจัยนี้สำเร็จ

ขอขอบคุณนางสาววรารมย์ หวังวัฒนาพานิช ที่ให้ความช่วยเหลือในการเก็บตัวอย่างและ
วิเคราะห์ปริมาณตะกั่วในตัวอย่างน้ำดื่ม

ท้ายที่สุดนี้ขอขอบพระคุณบิดา มารดา น้องสาว และครอบครัวที่ให้ความช่วยเหลือสนับสนุน
แนะนำ และเป็นกำลังใจจนงานวิจัยสำเร็จคล่องไปด้วยดี

คณะผู้วิจัย



สารบัญ

	หน้า
สารบัญตาราง	จ
สารบัญภาพ	ค
บทคัดย่อ	1
Abstract	2
คำย่อและสัญลักษณ์	3
คำนำ	5
วัตถุประสงค์ของการศึกษาวิจัย	18
ขอบเขตการศึกษาวิจัย	18
ประโยชน์ที่ได้รับ	18
การตรวจเอกสาร	19
อุปกรณ์และวิธีการ	21
ผลการวิจัยและวิจารณ์ผลการวิจัย	36
สรุปผลการวิจัย	70
เอกสารอ้างอิง	74
ภาคผนวก	79

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 1 สารเคมี	21
ตารางที่ 2 เครื่องมือและอุปกรณ์	22
ตารางที่ 3 การเตรียมตัวอย่างน้ำผึ้งสำหรับการทดสอบด้วย BiAm/CNT-CHIT/GCE และเครื่อง อะตอมมิกแอ็บซอร์พชันสเปกโทรสโกปี	25
ตารางที่ 4 ค่ากระแสไฟฟ้าและศักย์ไฟฟ้าของฟิสิกของขั้วไฟฟ้าเปลือยและขั้วไฟฟ้าปรับปรุงชนิด ต่างๆในการวิเคราะห์ตะกั่ว	47
ตารางที่ 5 การทดสอบสารรบกวนการวิเคราะห์ชนิดต่างๆ ที่ความเข้มข้น 50 พีพีเอ็ม	60
ตารางที่ 6 การทดสอบค่าการทำซ้ำ (Repeatability)	61
ตารางที่ 7 การศึกษาค่าการประเมินซ้ำ (Reproducibility)	62
ตารางที่ 8 การศึกษาอายุการใช้งานของขั้วไฟฟ้า BiAm/CNT-CHIT/GCE	63
ตารางที่ 9 การทดสอบร้อยละการกลับคืนของการวิเคราะห์ในตัวอย่างน้ำผึ้งทั้ง 5 ตัวอย่างด้วย ขั้วไฟฟ้า BiAm/CNT-CHIT/GCE	66
ตารางที่ 10 ผลการทดสอบหาปริมาณตะกั่วในตัวอย่างน้ำผึ้งทั้ง 5 ตัวอย่างด้วยขั้วไฟฟ้า BiAm/CNT-CHIT/GCE เทียบกับเครื่องอะตอมมิกแอ็บซอร์พชันสเปกโทรสโกปี (Atomic absorption spectroscopy)	68
ตารางที่ 11 ผลการทดสอบสภาวะของขั้วไฟฟ้า BiAm/CNT-CHIT/GCE	71
ตารางที่ 12 คุณสมบัติของขั้วไฟฟ้า BiAm/CNT-CHIT/GCE	72

สารบัญภาพ

	หน้า
ภาพที่ 1 การประกอบเซลล์ไฟฟ้าเคมี	7
ภาพที่ 2 การตรึงคาร์บอนนาโนทิวป์-โคโคซาน/บิสมัทอะมัลกัม	9
ภาพที่ 3 สหรีปปีงโวลแทมเมตรี (ก) ขั้วของการทำให้สารเข้มข้นขึ้นที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าและ ขั้วการไล่สารออกสู่สารละลาย (ข) โวลแทมโมแกรมของสหรีปปีงโวลแทมเมตรี	10
ภาพที่ 4 องค์ประกอบของเครื่องอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรสโกปี	13
ภาพที่ 5 ความแตกต่างระหว่างความแม่นยำและความเที่ยง ก) ความแม่นยำสูง ความเที่ยงสูง ข) ความแม่นยำสูง ความเที่ยงต่ำ ค) ความแม่นยำต่ำ ความเที่ยงสูง ง) ความแม่นยำต่ำ ความเที่ยง ต่ำ	14
ภาพที่ 6 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า Response กับ Concentration	17
ภาพที่ 7 การปรับปรุงผิวหน้าขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอนด้วยคาร์บอนนาโนทิวป์-โคโคซานและ บิสมัทอะมัลกัม	26
ภาพที่ 8 แอนโอดิกสหรีปปีงสแควเวฟโวลแทมโมแกรมของ (a) ขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอน เปลือย (Bare GCE) ที่ทดสอบในสารละลาย 0.1 โมลาร์ อะซิเตทบัฟเฟอร์ (พีเอช 4.5) และ (b) ขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอนเปลือย (Bare GCE) ที่ทดสอบในสารละลาย มาตรฐานตะกั่ว 5 พีพีเอ็ม ผสมกับสารละลายอะซิเตทบัฟเฟอร์ 0.1 โมลาร์ (พีเอช 4.5) โดยใช้สภาวะการทดลองดังนี้: สแกนศักย์ไฟฟ้าจาก -1.2 โวลต์ ถึง -0.2 โวลต์, ความถี่ (frequency) 15 เฮิรตซ์, ศักย์ไฟฟ้าสแตป (step potential) 4 มิลลิโวลต์ และ แอมพลิจูด (amplitude) 25 มิลลิโวลต์	36
ภาพที่ 9 แอนโอดิกสหรีปปีงสแควเวฟโวลแทมโมแกรมของ (a) ขั้วไฟฟ้า Bi/GCE ที่ทดสอบใน สารละลาย 0.1 โมลาร์ อะซิเตทบัฟเฟอร์ (พีเอช 4.5) และ (b) ขั้วไฟฟ้า Bi/GCE ที่ ทดสอบในสารละลายมาตรฐานตะกั่ว 5 พีพีเอ็ม ผสมกับสารละลายอะซิเตทบัฟเฟอร์ 0.1 โมลาร์	37

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่ 10 แอโนดิกสทริปปิงสแควเวฟโวลแทมโมแกรมของ (a) ขั้วไฟฟ้า Hg/GCE ที่ทดสอบในสารละลาย 0.1 โมลาร์ อะซิเตทบัฟเฟอร์ (พีเอช 4.5) และ (b) ขั้วไฟฟ้า Hg/GCE ที่ทดสอบในสารละลายมาตรฐานตะกั่ว 5 พีพีเอ็ม ผสมกับสารละลายอะซิเตทบัฟเฟอร์ 0.1 โมลาร์ (พีเอช 4.5)	38
ภาพที่ 11 แอโนดิกสทริปปิงสแควเวฟโวลแทมโมแกรมของ (a) ขั้วไฟฟ้า CNT/GCE ที่ทดสอบในสารละลาย 0.1 โมลาร์ อะซิเตทบัฟเฟอร์ (พีเอช 4.5) และ (b) ขั้วไฟฟ้า CNT/GCE ที่ทดสอบในสารละลายมาตรฐานตะกั่ว 5 พีพีเอ็ม ผสมกับสารละลายอะซิเตทบัฟเฟอร์ 0.1 โมลาร์ (พีเอช 4.5)	39
ภาพที่ 12 แอโนดิกสทริปปิงสแควเวฟโวลแทมโมแกรมของ (a) ขั้วไฟฟ้า Bi/CNT/GCE ที่ทดสอบในสารละลาย 0.1 โมลาร์ อะซิเตทบัฟเฟอร์ (พีเอช 4.5) และ (b) ขั้วไฟฟ้า Bi/CNT/GCE ที่ทดสอบในสารละลายมาตรฐานตะกั่ว 5 พีพีเอ็ม ผสมกับสารละลายอะซิเตทบัฟเฟอร์ 0.1 โมลาร์ (พีเอช 4.5)	40
ภาพที่ 13 แอโนดิกสทริปปิงสแควเวฟโวลแทมโมแกรมของ (a) ขั้วไฟฟ้า Hg/CNT/GCE ที่ทดสอบในสารละลาย 0.1 โมลาร์ อะซิเตทบัฟเฟอร์ (พีเอช 4.5) และ (b) ขั้วไฟฟ้า Hg/CNT/GCE ที่ทดสอบในสารละลายมาตรฐานตะกั่ว 5 พีพีเอ็ม ผสมกับสารละลายอะซิเตทบัฟเฟอร์ 0.1 โมลาร์ (พีเอช 4.5)	41
ภาพที่ 14 แอโนดิกสทริปปิงสแควเวฟโวลแทมโมแกรมของ (a) ขั้วไฟฟ้า BiAm/CNT/GCE ที่ทดสอบในสารละลาย 0.1 โมลาร์ อะซิเตทบัฟเฟอร์ (พีเอช 4.5) และ (b) ขั้วไฟฟ้า BiAm/CNT/GCE ที่ทดสอบในสารละลายมาตรฐานตะกั่ว 5 พีพีเอ็ม ผสมกับสารละลายอะซิเตทบัฟเฟอร์ ในสารละลายอะซิเตทบัฟเฟอร์ 0.1 โมลาร์ (พีเอช 4.5)	42
ภาพที่ 15 แอโนดิกสทริปปิงสแควเวฟโวลแทมโมแกรมของ (a) ขั้วไฟฟ้า CNT-CHIT/GCE ที่ทดสอบในสารละลาย 0.1 โมลาร์ อะซิเตทบัฟเฟอร์ (พีเอช 4.5) และ (b) ขั้วไฟฟ้า CNT-CHIT/GCE ที่ทดสอบในสารละลายมาตรฐานตะกั่ว 5 พีพีเอ็ม ผสมกับสารละลายอะซิเตทบัฟเฟอร์ 0.1 โมลาร์ (พีเอช 4.5)	43

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่ 16 แอโนดิกสทริปปิงสแควเวฟโวลแทมโมแกรมของ (a) ขั้วไฟฟ้า Bi/CNT-CHIT/GCE ที่ทดสอบในสารละลาย 0.1 โมลาร์ อะซิเตทบัฟเฟอร์ (พีเอช 4.5) และ (b) ขั้วไฟฟ้า Bi/CNT-CHIT/GCE ที่ทดสอบในสารละลายมาตรฐานตะกั่ว 5 พีพีเอ็ม ผสมกับสารละลายอะซิเตทบัฟเฟอร์ 0.1 โมลาร์ (พีเอช 4.5)	44
ภาพที่ 17 แอโนดิกสทริปปิงสแควเวฟโวลแทมโมแกรมของ (a) ขั้วไฟฟ้า Hg/CNT-CHIT/GCE ที่ทดสอบในสารละลาย 0.1 โมลาร์ อะซิเตทบัฟเฟอร์ (พีเอช 4.5) และ (b) ขั้วไฟฟ้า Hg/CNT-CHIT/GCE ที่ทดสอบในสารละลายมาตรฐานตะกั่ว 5 พีพีเอ็ม ผสมกับสารละลาย อะซิเตทบัฟเฟอร์ 0.1 โมลาร์ (พีเอช 4.5)	45
ภาพที่ 18 แอโนดิกสทริปปิงสแควเวฟโวลแทมโมแกรมของ (a) ขั้วไฟฟ้า BiAm/CNT-CHIT/GCE ที่ทดสอบในสารละลาย 0.1 โมลาร์ อะซิเตทบัฟเฟอร์ (พีเอช 4.5) และ (b) ขั้วไฟฟ้า BiAm/CNT-CHIT/GCE ที่ทดสอบในสารละลายมาตรฐานตะกั่ว 5 พีพีเอ็ม ผสมกับสารละลายอะซิเตทบัฟเฟอร์ 0.1 โมลาร์ (พีเอช 4.5)	46
ภาพที่ 19 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนของเมอร์คิวรีต่อบิสมัทกับกระแสที่ตรวจวัดได้	48
ภาพที่ 20 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ตรึงบิสมัทอะมัลกัมกับกระแสไฟฟ้าที่ได้	49
ภาพที่ 21 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ใช้ตรึงบิสมัทอะมัลกัมกับกระแสไฟฟ้าที่ได้	50
ภาพที่ 22 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของคาร์บอนนาโนทิวบ์-ไคโดซานกับกระแสที่ได้	51
ภาพที่ 23 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในขั้นตอนความเข้มข้นกับกระแสที่ตรวจวัดได้	52
ภาพที่ 24 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ใช้ในขั้นตอนความเข้มข้นกับกระแสที่ตรวจวัดได้	53
ภาพที่ 25 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างพีเอชของสารละลาย 0.1 โมลาร์ อะซิเตทบัฟเฟอร์กับกระแสไฟฟ้าที่ได้	54
ภาพที่ 26 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างศักย์แอมพลิจูดกับกระแสที่ตรวจวัดได้	55

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่ 27 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์เพิ่มขึ้นต่อการหลุดของตะกั่วกับกระแสที่ตรวจวัดได้	56
ภาพที่ 28 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความถี่ของสแกนเวฟกับกระแสที่ตรวจวัดได้	57
ภาพที่ 29 แอโนดิกสทริปปิงสแกนเวฟโวลแทมโมแกรมของ ขั้วไฟฟ้า BiAm/CNT-CHIT/GCE ที่ทดสอบ ในสารละลายมาตรฐานตะกั่วผสมกับสารละลายอะซิเตทบัฟเฟอร์ 0.1 โมลาร์ (พีเอช 4.5) ความเข้มข้น 0.001, 0.01, 0.1, 1, 5, 10, 20, 30, 40 และ 50 พีพีเอ็ม โดยใช้สภาวะการทดลองดังนี้ $E_{\text{modified}} = -1.1 \text{ V}$, $t_{\text{modified}} = 150 \text{ s}$, $E_{\text{preconcentration}} = -1.0 \text{ V}$, $t_{\text{preconcentration}} = 140 \text{ s}$, $E_{\text{Amplitude}} = 125 \text{ mV}$, $\text{Frequency} = 5 \text{ Hz}$ และ $E_{\text{step}} = 0.002 \text{ mV}$	59
ภาพที่ 30 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของตะกั่วกับกระแสที่ตรวจวัดได้	59
ภาพที่ 31 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์กระแสที่ลดลงกับจำนวนครั้งที่ทดสอบของ ขั้วไฟฟ้า BiAm/CNT-CHIT/GCE	65

การพัฒนาเคมีคอลเซนเซอร์สำหรับวัดตะกั่วในน้ำผึ้งด้วยขั้วไฟฟ้าบิสมัทอะมัลกัม-ท่อคาร์บอนนาโน
โนปรับแต่งด้วยไคโตซานแบบเชื่อมไขว้

Development of Chemical Sensor for Pb in Honey Product Using a Bismuth Amalgam-
Carbon Nanotube Modified With Cross Linked Chitosan

ชานินทร์ แดงกวรัมย์ย์ และมาโนชญ์ ถนอมวัฒน์

คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้ จ.เชียงใหม่ 50290

บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้ได้ใช้บิสมัทอะมัลกัม/คาร์บอนนาโนทิวป์-ไคโตซานปรับปรุงบนผิวหน้าของขั้วไฟฟ้ากลาสลิคาร์บอน สำหรับใช้ตรวจวัดตะกั่วในน้ำผึ้ง ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้ากลาสลิคาร์บอนถูกปรับปรุงด้วย บิสมัทอะมัลกัม/คาร์บอนนาโนทิวป์-ไคโตซาน หลังจากนั้นจึงใช้เทคนิคแอโนดิกสทริปปิงสแควเวฟโวลแทมเมตรี ทดสอบเซนเซอร์ที่ปรับปรุง โดยทดสอบใน 5 พีพีเอ็ม ของตะกั่วที่ละลายในสารละลาย 0.1 โมลาร์ อะซิเตทบัฟเฟอร์ (พีเอช 4.5) ภายใต้สภาวะที่เหมาะสม เซนเซอร์นี้ให้ค่าการวิเคราะห์ต่ำที่สุด คือ 3.85 เปอร์เซ็นต์ ให้ค่าขีดจำกัดการตรวจวัดที่ต่ำ คือ 0.79 พีพีเอ็ม และมีช่วงความเป็นเส้นตรงที่กว้างตั้งแต่ 1.0 พีพีเอ็ม ถึง 50 พีพีเอ็ม เมื่อนำเซนเซอร์นี้ไปตรวจวัดตะกั่วในน้ำผึ้ง 5 ยี่ห้อพบว่า ตรวจพบตะกั่วในน้ำผึ้งทั้ง 5 ยี่ห้อ หลังจากนั้นจึงนำไปทดสอบเทียบกับวิธีอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรสโกปี นำผลที่ได้ไปทดสอบความเที่ยงด้วยวิธี F-Test และทดสอบความแม่นยำด้วยวิธี t-Test พบว่าทั้งสองวิธีไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่น 95%

คำสำคัญ: คาร์บอนนาโนทิวป์, ไคโตซาน, แอโนดิกสทริปปิงสแควเวฟโวลแทมเมตรี, ผลึกภัณฑ์
น้ำผึ้ง

Abstract

In this research, the bismuth amalgam was co-deposited with the carbon nanotube and chitosan on the surface of glassy carbon electrode for the lead determination in honey products. The surface of glassy carbon electrode (GCE) was modified by deposition of bismuth amalgam/carbon nanotube (CNT)-chitosan(CHIT). The anodic stripping square-wave voltammetric was selected technique for testing the modified electrode in solution of 0.1 M acetate buffer (pH 4.5) containing 5 ppm lead (II). Under the optimal conditions, this sensor showed a high repeatability of 3.85% with a low detection limit of 0.79 ppb and wide linearity range of 1.0 ppb to 50 ppm. This sensor was applied to determine the Pb^{+2} in 5 honey brands and all brands were found Pb^{2+} contamination. This sensor was validated to the determine the Pb^{2+} with the atomic absorption spectroscopy and the results were tested by precision (F-Test) and accuracy (t-Test). They were not significant difference at the confidence level of 95%.

Keywords: Carbon nanotube, Chitosan, Anodic stripping square-wave voltammetry, Honey products

คำย่อและสัญลักษณ์

AAS	Atomic absorption spectroscopy
β	Beta
Bare GCE	Bare glassy carbon electrode
BiAm/CNT/GCE	Bismuth amulgam/carbon nanotube/glassy carbon electrode
Bi/CNT/GCE	Bismuth/carbon nanotube/glassy carbon electrode
Bi/CNT-CHIT/GCE	Bismuth/carbon nanotube-chitosan/glassy carbon electrode
BiFE	Bismuth film electrode
Bi/GCE	Bismuth/glassy carbon electrode
$^{\circ}\text{C}$	Degree celsius
CNT/GCE	Carbon nanotube/glassy carbon electrode
CNT-CHIT/GCE	Carbon nanotube-chitosan/glassy carbon electrode
$E_{\text{Amplitude}}$	Stripping amplitude
E_{M}	Modified potential
E_{p}	Preconcentration potential
E_{Step}	Step of stripping potential
g/cm^3	Gram per cubic centimeter
Hg/CNT-CHIT/GCE	Mercury/carbon nanotube-chitosan/glassycarbon electrode
Hg/CNT/GCE	Mercury/ carbon nanotube/glassy carbon electrode
Hg/GCE	Mercury/glassy carbon electrode
HMF	Hydroxy methyl ferfuran
HPLC	Hight performance liquid chromatography
Hz	Hertz
mL	Milli litter
$\text{mS}.\text{cm}^{-1}$	Milli semen per centimeter
mV	Milli volt
M.W.	Molecular weight

คำย่อและสัญลักษณ์ (ต่อ)

ppm	Part per million
s	Second
t_M	Modified time
t_p	Preconcentration time
μL	Micro litter
V	Volt



คำนำ

ความสำคัญของปัญหา

น้ำผึ้ง เป็นผลิตภัณฑ์ของน้ำหวานจากดอกไม้ และจากแหล่งน้ำหวานอื่น ๆ ที่ผึ้งงานนำมาเก็บสะสมไว้ และผ่านขั้นตอนการเปลี่ยนแปลงทางเคมี และทางกายภาพบางประการ แล้วสะสมไว้ในรังผึ้ง น้ำหวานที่ได้จากเกสรดอกไม้ส่วนใหญ่ในประเทศไทยมักถูกปนเปื้อนด้วยโลหะหนัก เช่น ตะกั่ว (Pb) สังกะสี (Zn) แคดเมียม (Cd) ทองแดง (Cu) นิกเกิล (Ni) เหล็ก (Fe) ซีรีเนียม (Se) แมงกานีส (Mn) โครเมียม (Cr) และอลูมิเนียม (Al) (Tuzen *et al.*, 2007) ซึ่งโลหะหนักเหล่านี้เป็นอันตรายต่อร่างกายและในบรรดาโลหะหนักเหล่านี้ ตะกั่วเป็นโลหะที่ถูกศึกษาอย่างกว้างขวาง เนื่องจากตะกั่วถูกปลดปล่อยออกสู่บรรยากาศจากแหล่งต่างๆ เช่น โรงไฟฟ้า โรงงานอุตสาหกรรม โรงงานรีไซเคิลขยะ การหลุดลอกของสีตะกั่ว และจากรถยนต์ที่ใช้น้ำมันที่มีสารตะกั่ว เป็นต้น กระทรวงสาธารณสุขได้กำหนดปริมาณที่ไม่เป็นอันตรายของโลหะต่างๆ และระบุปริมาณของตะกั่วในน้ำผึ้งให้ไม่เกิน 0.5 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม (<0.5 ppm) (กระทรวงสาธารณสุข, 2543)

โดยทั่วไปแล้วการวิเคราะห์โลหะหนักสามารถทำได้โดยใช้เครื่องมือวิเคราะห์ขั้นสูง เช่น เครื่องอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรสโกปี (Atomic absorption spectroscopy) (Zaijun *et al.*, 2003; Silva and Roldan, 2009), เครื่องอะตอมมิกอิมิซชันสเปกโทรสโกปี (Atomic emission spectroscopy) (Wensing *et al.*, 1994; Bispo *et al.*, 2002; Xu *et al.*, 2007) และอะตอมมิกฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปี (Atomic fluorescence spectroscopy) (Boutron *et al.*, 1990; Cheam *et al.*, 1992; Rodriguez García *et al.*, 2005; Song *et al.*, 2007) ถึงแม้ว่าเครื่องมือดังกล่าวข้างต้นจะให้การวิเคราะห์ที่แม่นยำ แต่ก็ไม่สามารถนำไปทดสอบภาคสนามได้ เนื่องจากข้อจำกัดด้านขนาดใหญ่ การวิเคราะห์ที่ต้องการห้องที่มีการปรับอากาศ นอกจากนี้เครื่องมือเหล่านี้ยังมีค่าใช้จ่ายในการวิเคราะห์ที่สูง

จุดเด่นของวิธีการวิเคราะห์ทางไฟฟ้าในการวิเคราะห์ไอออนของโลหะ คือ มีความไวสูง, สามารถตรวจวัดได้พร้อมกันหลายๆ ธาตุ, ทำได้ง่าย และ มีต้นทุนต่ำ (Cobelo-García and Prego, 2004) แอนโอดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรีเป็นวิธีทางไฟฟ้าเคมีที่เป็นที่นิยมมากวิธีหนึ่งในการวิเคราะห์

หาไอออนโลหะ เนื่องจากแอโนดิกสทริปปิง โวลเทมเมทรีประกอบไปด้วยขั้นตอนการวัดไอออนโลหะที่เกาะติดบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้าทำงานจึงทำให้สามารถตรวจวัดไอออนโลหะหนักได้ในระดับพีพีบีหรือในระดับพีพีที (Ouyang *et al.*, 2011) มีหลากหลายวัสดุที่นำมาทำขั้วไฟฟ้า เช่น ทอง แพลททินัม เงิน โปรท อิริเดียม โลหะผสมต่างๆ อะมัลกัม และ แอนติโมนี ส่วนใหญ่แอโนดิกสทริปปิงโวลเทมเมทรีนิยมใช้ขั้วโปรท เนื่องจากโปรทมีประสิทธิภาพในการวิเคราะห์ทางไฟฟ้าที่สูงกว่าวัสดุอื่นๆ แต่ข้อเสียของโปรท คือ ความเป็นพิษ ขาดต่อการเก็บรักษา และขาดต่อการกำจัด (Achterberg and Braungardt, 1999; Fischer *et al.*, 2006; Tesarova *et al.*, 2009)

ในปัจจุบันขั้วโปรทถูกแทนที่ด้วยขั้วฟิล์มบิสมัทและเป็นที่นิยมนำใช้กันอย่างกว้างขวางในห้องปฏิบัติการ แต่อย่างไรก็ตามด้วยข้อจำกัดของขั้วฟิล์มบิสมัท เช่น มีความไวในการวิเคราะห์ต่ำ มีขีดจำกัดการตรวจวัดสูงในงานนี้จึงนำวัสดุผสมระหว่างบิสมัทและโปรทมาปรับปรุงผิวหน้าขั้วไฟฟ้าเพื่อให้มีประสิทธิภาพในการตรวจวัดดีขึ้น (Korolczuk *et al.*, 2005)

คาร์บอนนาโนทิวบ์ นิยมนำมาปรับปรุงร่วมกับวัสดุชนิดอื่นๆ ในการวิเคราะห์โลหะหนัก เนื่องจากมีคุณสมบัติในการดูดซับที่ดี มีความสามารถในการนำไฟฟ้าสูง มีพื้นที่ผิวมาก มีโครงสร้างที่แข็งแรง (Trojanowicz, 2006) และมีความเสถียรทางเคมีสูง การตรึงคาร์บอนนาโนทิวบ์ลงบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้าทำให้ขั้วไฟฟ้ามีประสิทธิภาพในการนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้น

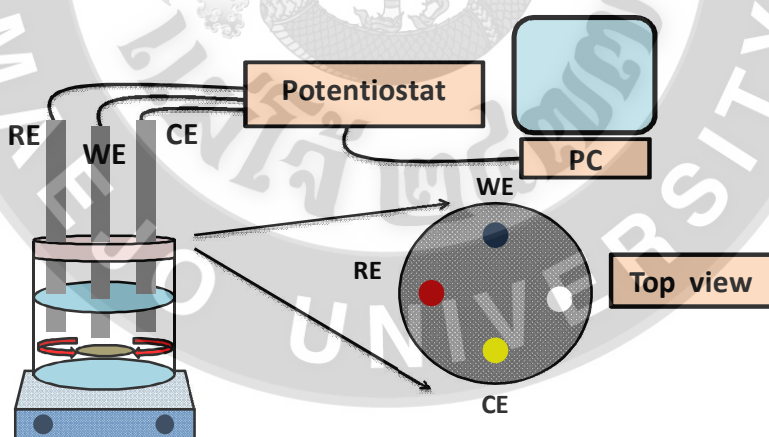
ไคโตซานเป็นพอลิเมอร์ที่มีรูพรุนขนาดใหญ่สามารถตรึงบนขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอนได้ และมีความต้านทานการไหลผ่านเข้าออกของน้ำระหว่างรูพรุน และการกระจายของคาร์บอนนาโนทิวบ์ใน รูพรุนของไคโตซานเมื่อนำมาปรับปรุงบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอนจะทำให้ขั้วไฟฟ้ามีคุณสมบัติในการนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้นมีความเข้ากันได้ทางชีวภาพ มีความเสถียร ทำให้ฟิล์มมีความแข็งแรงมากขึ้น (Higgins *et al.*, 2011)

ในงานวิจัยนี้ได้พัฒนาแคปซูลเซนเซอร์สำหรับตรวจวัดตะกั่วโดยนำไคโตซานมาทำครอสลิงค์กับคาร์บอนนาโนทิวบ์หลังจากนั้นจึงนำโปรทและบิสมัทมาตรึงเป็นอะมัลกัมแล้วใช้

เทคนิคทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemistry) ในการตรวจวัด ซึ่งจะทำให้เซนเซอร์มีความถูกต้อง (Precision) แม่นยำ (Accuracy) และมีความไว (Sensitivity) เพิ่มขึ้น

เซนเซอร์ทางไฟฟ้าเคมี

เป็นอุปกรณ์ที่นำหลักการทางไฟฟ้าเคมีมาใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณหรือความเข้มข้นของตะกั่ว โดยโลหะตะกั่วจะให้สัญญาณตอบสนองทางไฟฟ้า อันเป็นผลจากการเปลี่ยนแปลงทางเคมีของสารนั้น ซึ่งในการวิเคราะห์ต้องประกอบเซลล์เคมีไฟฟ้าดังภาพที่ 1 โดยประกอบด้วยขั้วไฟฟ้า 3 ขั้วคือ ขั้วไฟฟ้าทำงาน ในงานวิจัยนี้ใช้ขั้วไฟฟ้าทำงาน (Working electrode; WE) คือ ขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอน (Glassy carbon electrode; GCE), ขั้วไฟฟ้าเคาเตอร์หรือขั้วไฟฟ้าช่วย (Counter electrode; CE) คือ ขั้วไฟฟ้าแพลททินัม (Pt wire) และขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode; RE) คือ ขั้วไฟฟ้า Ag/AgCl โดยขั้วไฟฟ้าทั้งหมดจุ่มอยู่ในสารละลายเกลือหนุน (Supporting electrolyte) ขั้วไฟฟ้าทั้ง 3 ชนิดนี้จะต่อกับเครื่องวัดกระแส-ศักย์ไฟฟ้า (Potentiostat) และต่อเข้ากับเครื่องคอมพิวเตอร์ประมวลผลต่อไป



ภาพที่ 1 การประกอบเซลล์ไฟฟ้าเคมี

1. **ขั้วไฟฟ้าทำงาน (Working electrode : WE)** จะมีขนาดของขั้วไฟฟ้าเล็กเพื่อให้มีพื้นที่ผิวในการสัมผัสกับสารตัวอย่างน้อยๆ ทำให้สามารถเกิดสถานะของโพลาริเซชันตลอดการวิเคราะห์ มักจะใช้ขั้วไฟฟ้าที่เป็นโลหะเฉื่อย เช่น แพลทินัมหรือทองคำ โพลีไธติกราไฟต์ กลาสลิคาร์บอน และผงคาร์บอน

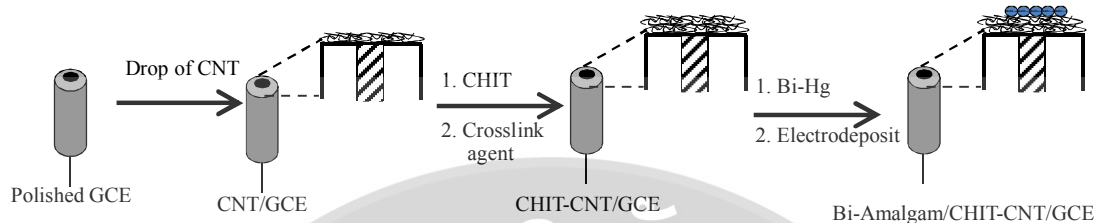
2. **ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode : RE)** เป็นขั้วไฟฟ้าที่ใช้เทียบศักย์ไฟฟ้าที่ต้องให้กับขั้วไฟฟ้าทำงาน ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงนี้จะมีค่าศักย์ที่แน่นอนไม่ขึ้นกับการเปลี่ยนแปลงของกระแสไฟฟ้าในวงจร ไม่ขึ้นกับส่วนประกอบของสารตัวอย่าง ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงที่ดีต้องมีส่วนประกอบคงตัวไม่เปลี่ยนแปลงง่ายเมื่อเก็บไว้และไม่แปรเปลี่ยนตามอุณหภูมิ ปกติแล้วค่าศักย์ของวงจรที่อ่านได้จากอุปกรณ์วัดสัญญาณไฟฟ้าเป็นค่าที่เกิดจากผลต่างของศักย์จากขั้วไฟฟ้าทั้งสองของวงจร อาจเรียกค่าศักย์ของวงจรที่วัดได้นี้ว่า ค่าศักย์สัมพัทธ์ (Relative potential) ถ้าขั้วไฟฟ้าตัวหนึ่งของวงจรเป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิงที่รู้ค่าศักย์แน่นอน ก็สามารถหาค่าศักย์ของอีกขั้วไฟฟ้าที่ต่อในวงจรซึ่งเป็นขั้วไฟฟ้าใช้งานได้

3. **ขั้วไฟฟ้าช่วย (Counter electrode : CE)** จะมีคุณลักษณะที่เฉพาะคือ ทำหน้าที่เป็นตัวนำไฟฟ้าที่ดี เป็นขั้วที่รับพลังงานไฟฟ้าจากขั้วไฟฟ้าทำงาน ที่ได้จากการเกิดปฏิกิริยาเคมีของสารตัวอย่างที่ขั้วไฟฟ้าจุ่มอยู่ แล้วส่งต่อพลังงานที่ได้รับเข้าสู่เครื่องวัดคุณสมบัติไฟฟ้า ขั้วไฟฟ้าช่วยนี้ไม่มีส่วนเกี่ยวข้องหรือไม่มีการเปลี่ยนแปลงใดๆ เกิดขึ้นในขณะเกิดปฏิกิริยาของสารตัวอย่างระหว่างการวิเคราะห์ ขั้วไฟฟ้าช่วยมักมีพื้นที่ผิวมากๆ เพื่อให้การนำไฟฟ้าเป็นไปได้ดี วัสดุที่ใช้ทำขั้วไฟฟ้าชนิดนี้ได้แก่ ลวดแพลทินัมหรือแผ่นแพลทินัม, กลาสลิคาร์บอน และกราไฟต์

การปรับปรุงขั้วไฟฟ้าให้มีความเลือกเฉพาะสำหรับตะกั่ว

ขั้วไฟฟ้าเปลือยต้องนำมาปรับปรุงให้มีความเลือกเฉพาะสำหรับตะกั่ว (Pb selectivity) ซึ่งสามารถทำได้โดยนำมาตรึง (Immobilization) โพลีเมอร์ทางชีวภาพเช่นไคโตซาน (Chitosan) แล้วทำให้เกิดหมู่ฟังก์ชันเพื่อให้ตัวเร่งทางเคมีไฟฟ้า (Electrocatalyst) เช่นคาร์บอนนาโนทิวป์คาร์บอน

นาโนทิวป์เกาะติด ส่วนสารที่ทำหน้าที่ในการเลือกเฉพาะตะกั่วคือบิสมต์อะมัลกัม ขั้นตอนดังกล่าวแสดงดังภาพที่ 2



ภาพที่ 2 การตรึงคาร์บอนนาโนทิวป์-ไคโตซาน/บิสมต์อะมัลกัม

บิสมต์อะมัลกัมสามารถดูดซับ (Adsorption) ตะกั่วได้เป็นอย่างดี ทำให้การวิเคราะห์เกิดการเลือกเฉพาะ (Selectivity) ต่อโลหะตะกั่ว ส่วนโลหะหนักชนิดอื่นเช่นทองแดง สังกะสี และแคดเมียมสามารถดูดซับได้แต่ในปริมาณเล็กน้อยเท่านั้น

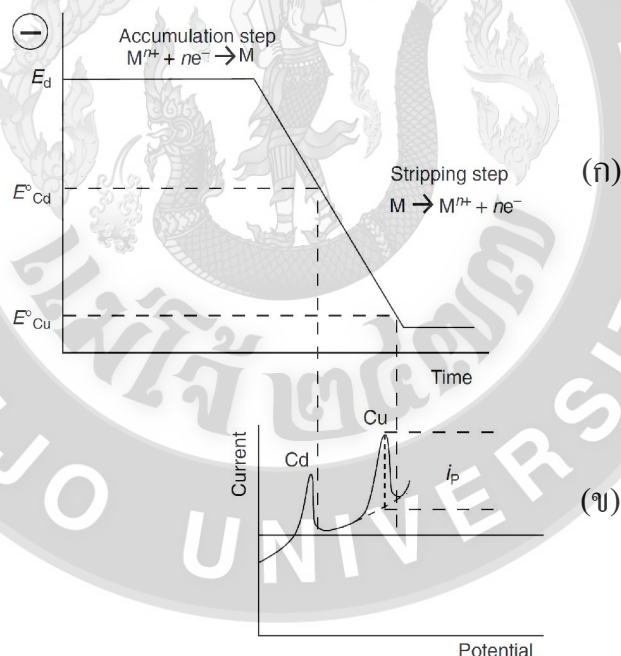
การวิเคราะห์ตะกั่วให้มีความเลือกเฉพาะสามารถใช้เทคนิคทางเคมีไฟฟ้าคือเทคนิคสทริปปิงโวลแทมเมตรี ซึ่งเทคนิคนี้สามารถวิเคราะห์หาชนิดและปริมาณของโลหะตะกั่วได้เป็นอย่างดี

เทคนิคสทริปปิงโวลแทมเมตรีเป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์หาปริมาณของโลหะหนักซึ่งเป็นที่นิยมอย่างแพร่หลายเพราะสามารถทำได้อย่างรวดเร็ว ใช้เวลาสั้น และใช้ปริมาณสารตัวอย่างน้อย เทคนิคนี้มีความไวในการวิเคราะห์สูงสุดเมื่อเทียบกับเทคนิคต่างๆ ในโวลแทมเมตรีปัจจุบัน เพราะนอกจากกำจัดกระแสไฟฟ้าคาปาซิทิฟได้แล้ว ยังประกอบด้วยขั้นตอนที่เรียกว่า Accumulation ซึ่งทำให้โลหะที่เจือจาง เกิดการยึดเกาะที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าทำงาน (Working electrode) ทำให้มีความเข้มข้นมากขึ้นซึ่งเพิ่มความไวให้กับการวิเคราะห์

เทคนิคสทริปปิงโวลแทมเมตรีทำได้ดังภาพที่ 3 ซึ่งมี 2 ขั้นตอนหลัก(Wang, 2006)ด้วยกันคือ 1. ขั้นความเข้มข้น ขั้นนี้สารที่จะวิเคราะห์จะเข้าไปยึดเกาะที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า (Electrodeposition) โดยใช้ศักย์ไฟฟ้าที่เป็นลบหรือบวกก็ได้ และ 2 ขั้นการสทริปปิง ขั้นนี้จะให้ศักย์ไฟฟ้าเพื่อทำให้สารที่เกาะอยู่ที่ผิวขั้วไฟฟ้าละลายออกมาสู่สารละลาย (Stripping) ดังภาพที่ 3(ก)

การเขียนกราฟระหว่างศักย์ไฟฟ้าที่ให้แก่วัสดุไฟฟ้า (E_{applied}) กับกระแสไฟฟ้าที่วัดได้เรียกว่า สหรีปป์งโวลแทมโมแกรม แสดงดังภาพที่ 3(ข) การวัดความสูงของพิกทำได้หลายแบบเช่น วัดแบบการลากเส้นตรงผ่านฐานหน้า (Linear front base line) วัดแบบฐานหน้าถึงฐานหลัง (Whole base line) หรือวัดแบบการลากเส้นตรงฐานหลัง (Linear rear base line)

สหรีปป์งโวลแทมโมแกรมที่ได้ สามารถบอกถึงคุณภาพวิเคราะห์ (Qualitative analysis) และ ปริมาณวิเคราะห์ (Quantitative analysis) โดยคุณภาพวิเคราะห์สามารถดูได้จากตำแหน่งศักย์ไฟฟ้า ของพิก (E_p) ที่เกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า ส่วนปริมาณวิเคราะห์ทำได้โดยการวัดความสูงกระแสไฟฟ้า ของพิก (I_p) แล้วนำกระแสไฟฟ้าที่ได้ไปแปรผลเพื่อหาความเข้มข้นของสารตัวอย่าง



ภาพที่ 3 สหรีปป์งโวลแทมเมทรี (ก) ขั้นตอนของการทำให้สารเข้มข้นขึ้นที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าและขั้นตอนการไล่สารออกสู่สารละลาย (ข) โวลแทมโมแกรมของสหรีปป์งโวลแทมเมทรี

โลหะที่ต้องการวิเคราะห์ในสารละลาย (Pb^{2+}) จะเกิด Accumulation ติดที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า ทำงานด้วยขั้วไฟฟ้าบิสมัทอะมัลกัม-ท่อคาร์บอนนาโนปรับแต่งด้วยไคโตซาน (Bi-Hg/CNT/CHIT/GCE) ดังปฏิกิริยา 1



เมื่อสแกนศักย์ไฟฟ้าไปทางบวก โลหะ Pb^{2+} จะเกิดการ Stripping ดังปฏิกิริยา 2



กระแสไฟฟ้าที่วัดได้ (I_p) จะได้อัตราสมการ 3

$$I_p = 2.72 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} \nu^{1/2} C \quad \dots\dots\dots(3)$$

เมื่อ A คือ พื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนคาร์บอน (cm^2)

D คือ สัมประสิทธิ์การแพร่ของสารตัวอย่าง ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

ν คือ อัตราเร็วในการสแกนศักย์ไฟฟ้าในขั้นสทริปปิง ($\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$)

C คือ ความเข้มข้นของตะกั่วที่ต้องการวัด

ถ้า $2.72 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} \nu^{1/2}$ ของการทดลองเป็นค่าคงที่ สมการ 3 ลดรูปได้เป็นสมการ 4

$$I_p = kC \quad \dots\dots\dots(4)$$

เมื่อ I_p = ปริมาณของกระแสไฟฟ้าที่วัดได้

k = ค่าคงที่ของไมโครเซนเซอร์

C = ความเข้มข้นของตะกั่ว

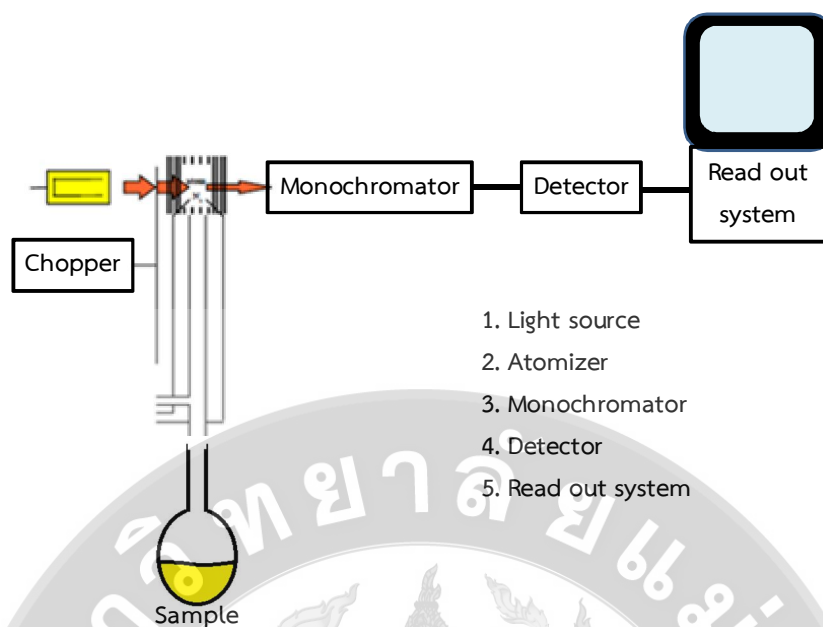
อะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรสโกปี (Atomic Absorption Spectroscopy, AAS)

เทคนิค AAS เป็นเทคนิคการวิเคราะห์ธาตุอย่างหนึ่ง ซึ่งสามารถทำได้ทั้งเชิงคุณภาพและปริมาณวิเคราะห์ที่ได้รับความนิยมมากวิธีหนึ่งเพราะเป็นเทคนิคที่ให้ความเที่ยง ความแม่นยำ มีสภาพไวสูง ปริมาณวิเคราะห์สูง ดังนั้นห้องปฏิบัติการวิเคราะห์ที่ทันสมัย โดยทั่วไปจะมีเครื่องอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์อยู่ด้วยเสมอ ความสามารถของเทคนิคนี้สูงมาก เพราะสามารถวิเคราะห์ธาตุต่างๆ ได้ถึง 67 ธาตุ

ในการวิเคราะห์ธาตุด้วยเทคนิคอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรสโกปีนั้น อาศัยหลักการที่สำคัญ 3 ประการด้วยกัน คือ

1. อะตอมของธาตุทุกชนิดสามารถดูดกลืนแสงได้
2. ธาตุแต่ละชนิดจะดูดกลืนแสงที่มีความยาวคลื่น (Wavelength) ต่างกัน
3. ปริมาณของแสงที่ถูกดูดกลืนนั้นจะเพิ่มตามจำนวนอะตอมของธาตุนั้นที่แสงผ่านเพิ่มขึ้น และเป็นปฏิกิริยาโดยตรงกับความเข้มข้นของธาตุที่ดูดกลืนแสงนั้น

ดังนั้นความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของแสงที่ถูกดูดกลืนจะเป็นปฏิกิริยาโดยตรงกับความเข้มข้นของธาตุที่ดูดกลืนแสงนั้น ซึ่งสามารถนำไปใช้วิเคราะห์หาปริมาณของธาตุต่างๆ ได้ เครื่องอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ จึงเป็นเครื่องมือที่ออกแบบมาเพื่อประยุกต์หลักการนี้แล้วนำไปใช้วิเคราะห์หาปริมาณธาตุต่างๆ ได้ดีมากและเป็นที่นิยมใช้กันในปัจจุบันนี้ โดยองค์ประกอบของเครื่องมีดังภาพที่ 4



ภาพที่ 4 องค์ประกอบของเครื่องอะตอมมิกแอ็บซอร์พชันสเปกโทรสโกปี

1.12 ความแม่นยำ (Accuracy) และ ความเที่ยง (Precision)

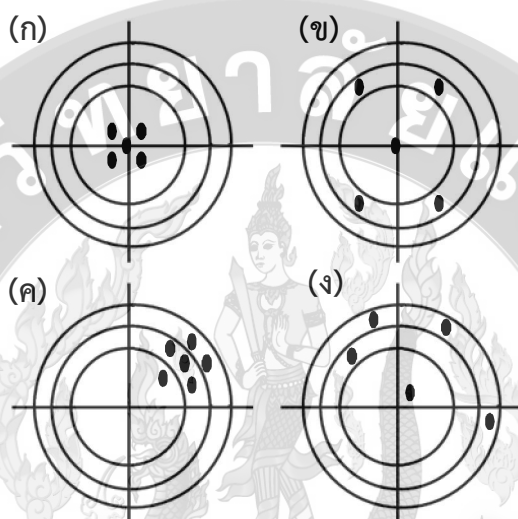
ความแม่นยำ ในทางวิทยาศาสตร์ตรวจสอบว่าการวัดปริมาณของสารอันหนึ่งแม่นยำหรือไม่นั้น ต้องทราบปริมาณที่แท้จริงของสารนั้น ถ้าผลของการวัดของเรามีค่าใกล้เคียงกับค่าจริงก็แสดงว่ามีความแม่นยำสูง แต่ถ้ามากกว่าค่าจริงก็แสดงว่ามีความแม่นยำต่ำ การวัดแบบนี้ไม่มีประโยชน์สำหรับนักเคมีวิเคราะห์ เป็นการตรวจสอบฝีมือหรือตรวจสอบกระบวนการวิเคราะห์ว่ามีความแม่นยำแค่ไหน แต่ในการวิเคราะห์เราไม่ทราบค่าที่แท้จริงของสารตัวอย่าง

ในภาษาไทย ความแม่นยำและความเที่ยง มีความหมายใกล้เคียงกันมาก แต่ในด้านวิทยาศาสตร์คำว่า “เที่ยง” ไม่จำเป็นต้อง “แม่นยำ” เสมอไป เช่นในการยิงเป้า คำว่า “เที่ยง” หมายถึงการยิงเป้าหลายๆ นัดลงบริเวณที่ใกล้เคียงกันเสมอแต่อาจห่างจากกลางเป้า ไปทางซ้าย 1 เมตรเสมอ แต่ถ้าใช้คำว่า “แม่นยำ” ทุกนัดจะต้องถูกบริเวณกลางเป้าเสมอ

ในการทดลองวัดปริมาณของสาร ผลที่ได้อาจมีความเที่ยงดีแต่ไม่จำเป็นต้องมีความแม่นยำมาก ก็เป็นที่ยอมรับในงานวิทยาศาสตร์ เนื่องจากในการทดลองทุกครั้งจะต้องมีความคลาดเคลื่อนชนิดที่

แก้ไขไม่ได้เกิดขึ้นเสมอ การทดลองที่ให้ผลเที่ยงจะทำให้สามารถแปลความหมายในเชิงปริมาณวิเคราะห์ได้ถูกต้อง

ความแตกต่างระหว่างความแม่นยำและความเที่ยงแสดงให้เห็นดังภาพที่ 5 ในรูปแสดงผลการวิเคราะห์ 4 แบบ



ภาพที่ 5 ความแตกต่างระหว่างความแม่นยำและความเที่ยง ก) ความแม่นยำสูงความเที่ยงสูง ข) ความแม่นยำสูงความเที่ยงต่ำ ค) ความแม่นยำต่ำความเที่ยงสูง ง) ความแม่นยำต่ำความเที่ยงต่ำ

ในการวิเคราะห์สามารถพิสูจน์ความแม่นยำของวิธีทดลอง โดยใช้สูตรทางสถิติ t-Test ตามสมการ 5 และ สมการ 6

$$t = \frac{\bar{D}}{S_d} \sqrt{N} \quad \dots\dots\dots(5)$$

$$S_d = \sqrt{\frac{\sum (D_i - \bar{D})^2}{N-1}} \quad \dots\dots\dots(6)$$

โดย D_i = ความแตกต่างของผลการทดลองโดยวิธีวิเคราะห์ทั้งสอง ต่อสารตัวอย่างแต่ละสาร

(ต้องคิดเครื่องหมายบวกลบด้วย)

$\bar{D}$ = เป็นค่าเฉลี่ยของ D_i (คิดเครื่องหมายบวกลบ)

N = จำนวนสารตัวอย่างที่นำมาวิเคราะห์

S_d = ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของค่า D

และสามารถตรวจสอบความเที่ยงของวิธีที่สร้างขึ้นกับวิธีมาตรฐานโดยใช้สถิติ F-Test ตาม
สมการ 7-9

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2} \quad \text{โดยที่ } S_1^2 > S_2^2 \quad (7)$$

$$S_1^2 = \frac{\sum [(x_i)_1 - \bar{x}_1]^2}{n_1 - 1} \quad (8)$$

$$S_2^2 = \frac{\sum [(x_i)_2 - \bar{x}_2]^2}{n_2 - 1} \quad (9)$$

โดย S_1^2 = ค่าแวลเรียนซ์ ของผลการทดลองโดยวิธีวิเคราะห์วิธีที่ 1

S_2^2 = ค่าแวลเรียนซ์ ของผลการทดลองโดยวิธีวิเคราะห์วิธีที่ 2

$(x_i)_1$ = เป็นค่าที่ได้จากการวิเคราะห์ครั้งที่ i ของวิธีวิเคราะห์วิธีที่ 1

$(x_i)_2$ = เป็นค่าที่ได้จากการวิเคราะห์ครั้งที่ i ของวิธีวิเคราะห์วิธีที่ 2

$\bar{x}_1$ = ค่าเฉลี่ยของวิธีวิเคราะห์วิธีที่ 1

$\bar{X}_2$ = ค่าเฉลี่ยของวิธีวิเคราะห์ครั้งที่ 2

n_1 = จำนวนสารตัวอย่างที่นำมาวิเคราะห์ของวิธีวิเคราะห์ที่ 1

n_2 = จำนวนสารตัวอย่างที่นำมาวิเคราะห์ของวิธีวิเคราะห์ที่ 2

การหาขีดจำกัดการตรวจวัด (Limit of detection ; LOD)

กรณี Blank ไม่ให้สัญญาณ

กรณีของ Skoog's Blank จะต้องให้สัญญาณ ถ้า Blank ไม่มีสัญญาณจะต้องใช้วิธีของ Miller's ซึ่ง Blank ไม่มีสัญญาณจะเกิดในกลุ่มของ Chromatography, FIA, Trace analysis, UV-visible spectroscopy ตามสมการของ Miller's จะต้องหาความคลาดเคลื่อนมาตรฐานของสัญญาณ ($S_{y/x}$) โดยหาได้จากสมการ 10 (Miller, 2000)

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-2}} \quad (10)$$

เมื่อ $\hat{y}$ = ค่า y ที่ได้จากการแทนค่า x ลงในสมการเส้นตรง

= Prediction y_i

y_i = ค่าจากการทดลอง

เมื่อแทนค่า y_i และ $\hat{y}$ จะได้ค่า $S_{y/x}$ จากสัญญาณต่ำสุด (y_{LOD}) คือ สัญญาณของ Blank

รวมกับ $3S_{y/x}$ ดังสมการ 11

$$y_{LOD} = b + 3S_{y/x} \quad (11)$$

จากสมการเส้นตรงดังภาพที่ 6

$$y = mx + b$$

แทนค่า $y = y_{\text{LOD}} = b + 3S_{y/x}$

$$b + 3S_{y/x} = b + mx$$

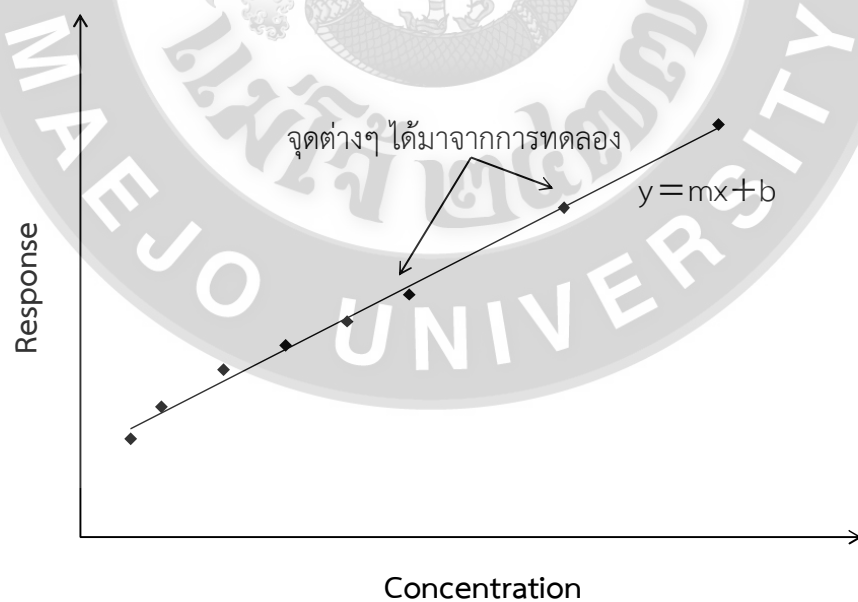
$$x = \frac{3S_{y/x}}{m}$$

$$= \text{LOD}$$

เมื่อ $S_{y/x}$ = ความคลาดเคลื่อนมาตรฐานของสัญญาณ

X = ค่าที่ได้จากแกน X

m = ค่าความชัน



ภาพที่ 6 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า Response กับ Concentration

วัตถุประสงค์ของการศึกษาวิจัย

1. เพื่อพัฒนาเซนเซอร์สำหรับตรวจวัดตะกั่ว
2. นำเซนเซอร์ที่พัฒนาไปตรวจวัดตะกั่วในตัวอย่างน้ำฝั่

ขอบเขตการศึกษาวิจัย

1. ทำการตรึง บิสมัทอะมัลกัม/คาร์บอนนาโนทิวบ์-โคโคซาน บนขั้วไฟฟ้ากลาสสิคาร์บอน
2. หาช่วงความเป็นเส้นตรงของเซนเซอร์ตะกั่ว
3. หาขีดจำกัดการตรวจวัด
4. นำเซนเซอร์ตะกั่วไปตรวจวัดตะกั่วในตัวอย่างน้ำฝั่ในเขตจังหวัดเชียงใหม่

ประโยชน์ที่ได้รับ

ประโยชน์ที่ได้รับ	ดัชนีวัดความสำเร็จ
1. เทคโนโลยีใหม่	เซนเซอร์ตะกั่วชนิดใหม่ปรับปรุงด้วยบิสมัทอะมัลกัม-ทอคาร์บอนนาโนปรับแต่งด้วยโคโคซานแบบเชื่อมต่อ
2. องค์ความรู้ใหม่	ปฏิกิริยาบิสมัท-ไดเมธิลไกลออกซิมกับตะกั่ว
3. หน่วยงานที่จะนำไปใช้ประโยชน์	3.1 ชุมชนในท้องถิ่น 3.2 สถาบันการศึกษาต่างๆ
4. การผลิตนักศึกษา	ผลิตนักศึกษาปริญญาตรีจำนวน 1 คน/ปี - นางสาวรารมย์ หวังวัฒนพานิช สำเร็จการศึกษา เมื่อ มีนาคม 2555
5. การตีพิมพ์ผลงานวิชาการ	-
6. ลิขสิทธิ์	ชื่อ : การปรับปรุงขั้วไฟฟ้ากลาสสิคาร์บอน ด้วยบิสมัทอะมัลกัม/คาร์บอนนาโนทิวบ์-โคโคซาน เพื่อตรวจวัดตะกั่วในน้ำฝั่ เจ้าของ : มหาวิทยาลัยแม่โจ้ พ.ศ. : 2555

ประโยชน์ที่ได้รับ	ดัชนีวัดความสำเร็จ
7. การนำเสนอผลงานในที่ประชุม	ระดับ: นานาชาติ ประเภท: ปากเปล่า (Oral presentation) ชื่องานประชุม : PACCON 2012 วันที่ : 11-13 มกราคม 2555 สถานที่ : โรงแรมดิเอ็มเพรส จ.เชียงใหม่ ชื่อเรื่อง : การปรับปรุงขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอน ด้วยบิสมัทอะมัลกัม/คาร์บอนนาโนทิวบ์-ไคโตซาน เพื่อตรวจวัดตะกั่วในน้ำฝิ่ง

การตรวจเอกสาร

การตรวจวัดตะกั่วโดยทั่วไปจะใช้เครื่องมือ graphite furnace atomic absorption spectroscopy (GF-AAS) (Rodriguez Garcia *et al.*, 2005), inductively coupled plasma mass spectroscopy (ICP-MS) (Caroli *et al.*, 1999), inductively coupled plasma – optically emission spectroscopy (ICP-OES) (Caroli *et al.*, 1999), ion chromatography with UV-Vis detector (IC-UV-Vis) (Buldini *et al.*, 2001) แม้ว่าการตรวจวัดดังกล่าวจะมีประสิทธิภาพสูง แต่ราคาของการวิเคราะห์ของการวิเคราะห์จะสูงตามไปด้วย และไม่สามารถนำออกไปตรวจสอบนอกห้องปฏิบัติการ ด้วยข้อจำกัดดังกล่าวจึงทำให้มีผู้พัฒนาเทคนิคทางเคมีไฟฟ้าเพื่อตรวจวัดตะกั่วโดยเทคนิค anodic stripping voltammetry (ASV) (Yingjian *et al.*, 1995) และ potentiometric stripping analysis (PSV) (Munoz and Palmero, 2006) ซึ่งพบว่าให้ความเที่ยงและความแม่นยำเมื่อเทียบกับเทคนิคมาตรฐาน

การพัฒนาเซนเซอร์สำหรับตรวจวัดตะกั่วถูกพัฒนาอย่างต่อเนื่องโดยเฉพาะสำหรับตรวจวัดในตัวอย่างในทางสิ่งแวดล้อม เช่นการใช้การพัฒนาโดยใช้ให้เกิดการเรืองแสง fluorescent (Wu *et al.*, 2006), การทำ stripping บนขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอนโดยใช้ bismuth/poly(p-aminobenzene sulfonic acid) (Wu *et al.*, 2008), การพัฒนาโดยใช้ chalcogenide glasses (ChG)-GeSe₂-PbSe-PbTe มาทำเป็นขั้วไฟฟ้าชนิดโพเทนชิโอเมทรีแบบเลือกเฉพาะตะกั่ว (Vassilev *et al.*, 2007), การ

พัฒนาโดยใช้ Pb-EDTA ร่วมกับเทคนิค ASV สำหรับวิเคราะห์ตะกั่วในการเพาะเลี้ยงเนื้อเยื่อ (Vacek *et al.*, 2004), การพัฒนาโดยใช้ thiol ตรึงแบบ self-assembled mono-layers (SH-SAM) บนแผ่นมีโซพอร์รัส (mesoporous supports) ร่วมกับ Nafion บนขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอนแล้วตรวจวัดด้วยเทคนิค square wave voltammetry (SWV) (Yantasee *et al.*, 2008), การพัฒนาโดยใช้ acetamide phosphonic acid self-assembled monolayer (Ac-Phos SAM) บนซิลิกา แล้วตรึงบนขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนแล้วตรวจวัดด้วยเทคนิค ASV (Yantasee *et al.*, 2005), การตรวจวัดตะกั่วในปลาในภาคสนามโดยใช้ขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนและใช้เทคนิค ASV (Yingjian *et al.*, 1995) และการพัฒนาโดยใช้ขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนขนาดเล็กโดยตรึงบิสมัตบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้าสำหรับวิเคราะห์ตะกั่ว (Zou *et al.*, 2008)

จากการทบทวนเอกสารที่เกี่ยวข้อง ยังไม่พบการพัฒนาเซนเซอร์สำหรับวัดตะกั่วในอาหารจำพวกน้ำผึ้งโดยใช้ขั้วไฟฟ้าที่ปรับปรุงด้วยบิสมัทอะมัลกัม-ท่อคาร์บอนนาโนปรับแต่งด้วยโคโคซานแบบเชื่อมไขว้ ดังนั้นในงานวิจัยนี้ต้องการพัฒนาเซนเซอร์สำหรับวัดตะกั่วในน้ำผึ้งโดยตรึงสโมเลกุลดังกล่าว เซนเซอร์ที่พัฒนาได้จะมีความเลือกเฉพาะต่อตะกั่ว มีความไว และราคาการวิเคราะห์ตะกั่วมีราคาถูก

อุปกรณ์และวิธีการ

สารเคมี

ในการทำการวิจัยนี้ได้จัดเตรียมสารเคมี ดังตารางที่ 1 เพื่อนำไปเตรียมสารละลายที่ใช้ในการทดลอง และใช้สำหรับปรับปรุงผิวหน้าขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอน เพื่อใช้เป็นเซนเซอร์สำหรับตรวจวัดตะกั่วในน้ำฝิ่ง

ตารางที่ 1 สารเคมี

ลำดับ	ชื่อสารเคมี	เกรด	บริษัทผู้ผลิต	ประเทศ
1.	Acetic acid	99.8%	BDH	England
2.	Alumina powder Ø 0.05 µm	-	Sigma	Singapore
3.	Bismuth solution	AA	Reagecon	Ireland
4.	Cadmium nitrate	99.0%	Ajax Chemical	Australia
5.	Calcium sulphate	99.0%	Ajax Chemical	Australia
6.	Carbon nanotube	> 98.9%	Nanolab	USA
7.	Chitosan low M.W.	-	Aldrich	China
8.	Copper (II) sulphate	99.0%	Ajax Chemical	Australia
9.	Iron (III) sulphate	101.0%	Ajax Chemical	Australia
10.	Lead (II) nitrate	99.5%	Qrce	New zealand
11.	Magnesium sulphate	98-102%	Ajax Chemical	Australia
12.	Mercury solution	AA	Reagecon	Ireland
13.	Nitric acid	100%	Rcil Labscan	Thailand
14.	Sodium acetate	99.0-100.5%	Ajax Chemical	Australia
15.	Sodium chloride	99.9%	Loba chemie	India
16.	Zinc sulfate	103%	Ajax Chemical	Australia

เครื่องมือ

ในการทำการวิจัยนี้ได้จัดเตรียมเครื่องมือและอุปกรณ์ที่สำคัญเพื่อใช้ในการทดลอง เช่น อุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมสาร หรือเครื่องมือที่ใช้ในการตรวจวัดเพื่อวิเคราะห์หาปริมาณตะกั่วในสารตัวอย่างดังตารางที่ 2

ตารางที่ 2 เครื่องมือและอุปกรณ์

ลำดับ	ชื่อเครื่องมือและอุปกรณ์	บริษัทผู้ผลิต/รุ่น	ประเทศ
1.	เครื่องชั่งสี่ตำแหน่ง	Mettler Toledo/pg 5002-s	Switzerland
2.	เครื่องอะตอมมิกแอปซอร์พ- ชันสเปกโทรสโกปี	Perkin Elmer/Analyst 100	USA
3.	เครื่องวัดคุณสมบัติ- กระแสไฟฟ้า	CH Instrument/CH1230A	USA
4.	เครื่องอัลตราโซนิก	Labquip	England
5.	เตาอบ	Gallenkamp	Germany
6.	เครื่องผลิตน้ำอัลตราเพียว	Milla-Q Academic/ZMQ50007	France
7.	ขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอน Ø 3 mm	CH Instrument	USA
8.	ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง Ag/AgCl	CH Instrument	USA
9.	ขั้วไฟฟ้าแพลตทินัม Pt wire	CH Instrument	USA

การเตรียมสารละลาย

การเตรียมคาร์บอนนาโนทิวบ์-โคโคซาน

การเตรียมคาร์บอนนาโนทิวบ์

ชั่งผงคาร์บอนนาโนทิวบ์ 0.0500 กรัม ละลายในกรดไนตริกเข้มข้น (conc. HNO_3) ปิดด้วยพาราฟิล์ม จากนั้นนำไปเข้าเครื่องอัลตราโซนิกเป็นเวลา 10 ชั่วโมง และตั้งทิ้งไว้ให้แยกชั้นเป็นเวลา 10 ชั่วโมง นำสารละลายชั้นบนทิ้งไป แล้วใช้น้ำอัลตราเพียวปรับปริมาตรเป็น

1,000 มิลลิลิตร ตั้งทิ้งไว้ให้แยกชั้น ล้างด้วยน้ำอัลตราเพียวซ้ำหลายๆ ครั้ง จนกระทั่งฟิเอชเท่ากับ 7 จากนั้นนำไปไล่ความชื้นโดยอบที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส

เตรียมคาร์บอนนาโนทิวบ์ 2 มิลลิกรัม/มิลลิลิตร โดยซึ่งผงคาร์บอนนาโนทิวบ์ 0.0025 กรัม ละลายในสารละลายไดเมทิลฟอร์มมาไมด์ (Dimethylformamide) 5 มิลลิลิตร และนำไปเข้าเครื่องอัลตราโซนิกเป็นเวลา 1 ชั่วโมง

การเตรียมสารละลาย 1% ไคโตซาน

ชั่งไคโตซาน 1 กรัม ละลายในน้ำอัลตราเพียว 60 มิลลิลิตร คนด้วยแท่งคนแม่เหล็ก เติมกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น (conc.HCl) ให้ pH ~3 หรือจนกว่าไคโตซานละลายหมด จากนั้นปรับฟิเอชให้เป็น 5 ด้วย 1.0 โมลาร์ โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ปรับปริมาตรเป็น 100 มิลลิลิตร ด้วยน้ำอัลตราเพียว แล้วเก็บสารละลายที่อุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียส

การเตรียมสารละลายคาร์บอนนาโนทิวบ์-ไคโตซาน

นำสารละลาย 1% ไคโตซาน ผสมกับสารละลายกลูทาร์ลดีไฮด์ ในอัตราส่วน 1 ต่อ 200 โดยโมล และนำไปเข้าเครื่องอัลตราโซนิก เป็นเวลา 48 ชั่วโมง จากนั้นสกัดซ้ำ 3 ครั้งด้วยสารละลายเอทิลอีเทอร์ (Ethyl Ether) นำสารละลายที่สกัดได้ผสมกับ 2 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร คาร์บอนนาโนทิวบ์ ในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 โดยปริมาตรแล้วนำไปเข้าเครื่องอัลตราโซนิกเป็นเวลา 4 ชั่วโมงจะได้สารละลายคาร์บอนนาโนทิวบ์-ไคโตซาน

การเตรียมสารละลายอะซิเตทบัฟเฟอร์ ความเข้มข้น 0.10 โมลาร์ ฟิเอช 5.0

- เตรียมสารละลาย 0.10 โมลาร์ $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (สาร A)

ชั่ง $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ มา 8.6358 กรัม ที่ได้จากการคำนวณในภาคผนวก ก.1.1 ละลายด้วยน้ำอัลตราเพียว และปรับปริมาตรให้ได้ 1,000 มิลลิลิตร

- เตรียมสารละลาย 0.10 โมลาร์ CH_3COOH (สาร B)

ปิเปตสารละลาย CH_3COOH มา 3.0 มิลลิลิตร ที่ได้จากการคำนวณในภาคผนวก ก.1.2
ปรับปริมาตรด้วยน้ำอัลตราเพียวให้ได้ปริมาตร 500 มิลลิลิตร

นำสาร A มา 643.0 มิลลิลิตร ผสมกับสาร B ปริมาตร 357.0 มิลลิลิตร จะได้
สารละลายอะซิเตทบัฟเฟอร์เข้มข้น 0.10 โมลาร์ พีเอช 5.0

การเตรียมสารละลายมาตรฐานตะกั่วความเข้มข้น 5 พีพีเอ็ม

- เตรียมสารละลายมาตรฐานตะกั่วความเข้มข้น 500 พีพีเอ็ม

ชั่ง $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0.0126 กรัม ละลายและปรับปริมาตรด้วยสารละลายอะซิเตทบัฟเฟอร์
เข้มข้น 0.10 โมลาร์ พีเอช 5.0 ปริมาตร 25 มิลลิลิตร

- เตรียมสารละลายมาตรฐานตะกั่วความเข้มข้น 5 พีพีเอ็ม

ปิเปตสารละลายมาตรฐานตะกั่วความเข้มข้น 500 พีพีเอ็ม มา 1 มิลลิลิตร แล้วปรับ
ปริมาตรเป็น 100 มิลลิลิตร ด้วยสารละลายอะซิเตทบัฟเฟอร์เข้มข้น 0.10 โมลาร์ พีเอช 5.0

การเตรียมสารละลายไอออนรบกวน

เตรียมสารละลายไอออนรบกวนที่ความเข้มข้น 50 พีพีเอ็ม

นำสารรบกวนที่เราต้องการวิเคราะห์ ได้แก่ $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,
 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ และ NaCl ซึ่งมาอย่างละ 0.0025 กรัม ละลายด้วย
น้ำอัลตราเพียวแล้วปรับปริมาตรเป็น 50 มิลลิลิตร

การสกัดน้ำผึ้งตัวอย่าง

ทำการสกัดน้ำผึ้งตัวอย่างเพื่อวิเคราะห์โลหะหนักโดยทำตามวิธีของ AOAC (AOAC,
2004) ดังตารางที่ 3สรุปได้ดังนี้ นำน้ำผึ้งตัวอย่างปริมาตร 100 มิลลิลิตร มาย่อยด้วยกรดไนตริก
เข้มข้น 10 มิลลิลิตรจากนั้นให้ความร้อน 80-90 องศาเซลเซียส (ห้ามเดือด) จนน้ำผึ้งเหลือ 40
มิลลิลิตร ทำการกรองด้วยกระดาษกรองเบอร์ 1 จำนวน 1 ครั้ง และกรองด้วยกระดาษกรองเบอร์ 6
อีก 4-5 ครั้งเพื่อให้ไม่มีตะกอน ปรับปริมาตรด้วยน้ำอัลตราเพียวให้ได้ปริมาตรเป็น 100 มิลลิลิตร

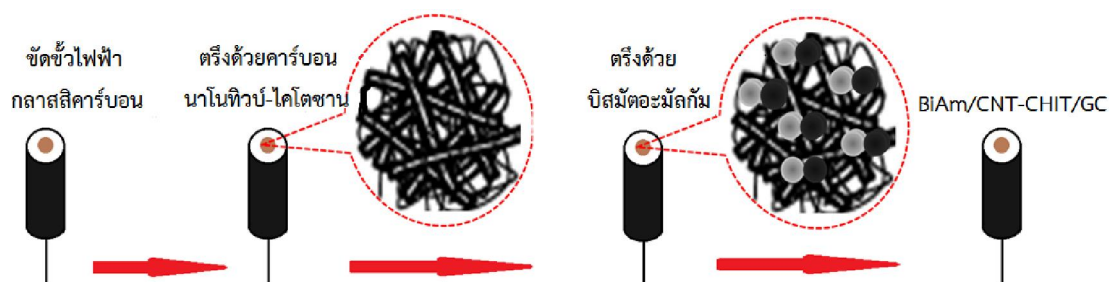
ตารางที่ 3 การเตรียมตัวอย่างน้ำผั่งสำหรับการทดสอบด้วย BiAm/CNT-CHIT/GCE และเครื่องอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรสโกปี

ปริมาณ	ความเข้มข้น (ppm)	ปริมาณสารที่เติม		
		น้ำผั่ง (ml)	ตะกั่ว 100 ppm (ml)	*น้ำอัลตราเพียวหรือ 0.1 M Acetate buffer (pH 5.0) (ml)
100	0	20.00	0.00	80.00
100	1	20.00	1.00	79.00
100	3	20.00	3.00	77.00
100	5	20.00	5.00	75.00
100	8	20.00	8.00	72.00
100	10	20.00	10.00	70.00

หมายเหตุ: - การทดสอบทางไฟฟ้าใช้ 0.1 M Acetate buffer (pH 5.0) ปรับปริมาตร
- การทดสอบด้วยเครื่องมือมาตรฐานอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรสโกปีใช้น้ำอัลตราเพียวปรับปริมาตร

การปรับปรุงขั้วไฟฟ้า BiAm/CNT-CHIT/GCE

การปรับปรุงขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอนทำได้โดยขัดผิวหน้าขั้วไฟฟ้าให้สะอาดด้วยผงอะลูมินา 0.05 ไมครอน แล้วตรึงด้วยการรับอนนาโนทิวบ์-ไคโตซาน จากนั้นตรึงบิสมัทอะมัลกัม โดยใช้ศักย์ไฟฟ้าที่ -1.1 โวลต์ เป็นเวลา 150 วินาที สุดท้ายจะได้ขั้ว BiAm/CNT-CHIT/GCE ดังภาพที่ 7



ภาพที่ 7 การปรับปรุงผิวหน้าขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอนด้วยคาร์บอนนาโนทิวบ์-ไคโตซานและบิสมัทอะมัลกัม

การทดสอบขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอนปรับปรุงชนิดต่างๆ

ขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอนเปลือย (Bare GCE)

นำขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอนเปลือย (Bare GCE) มาตรวจวัดด้วยเทคนิคแวนดิกสทริปปีง สแควเวฟโวลแทมเมทรี โดยทดสอบในสารละลาย 0.1 โมลาร์ อะซิเตทบัฟเฟอร์ (พีเอช 4.5) แล้วตามด้วยการวิเคราะห์ในสารละลายมาตรฐานตะกั่ว 5 พีพีเอ็ม ผสมกับสารละลายอะซิเตทบัฟเฟอร์ 0.1 โมลาร์ (พีเอช 4.5) การวิเคราะห์ทั้งหมดกระทำภายใต้สภาวะดังนี้ สแกนศักย์ไฟฟ้าจาก -1.2 โวลต์ ถึง -0.2 โวลต์, ความถี่ (frequency) 15 เฮิรตซ์, ศักย์ไฟฟ้าสแตป (step potential) 4 มิลลิโวลต์ และ แอมพลิจูด (amplitude) 25 มิลลิโวลต์ ทำการวิเคราะห์ที่อุณหภูมิห้อง

ขั้วไฟฟ้า BI/GCE

นำขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอนเปลือย (Bare GCE) มาปรับปรุงด้วยบิสมัท โดยจุ่มขั้วไฟฟ้าดังกล่าวในสารละลายบิสมัทเข้มข้น 1,000 พีพีเอ็ม แล้วใช้ศักย์ไฟฟ้าที่ -1.4 โวลต์ เป็นเวลา 120 วินาที ทิ้งให้แห้ง แล้วนำมาตรวจวัดด้วยเทคนิคแวนดิกสทริปปีง สแควเวฟโวลแทมเมทรี โดยทดสอบในสารละลาย 0.1 โมลาร์ อะซิเตทบัฟเฟอร์ (พีเอช 4.5) แล้วตามด้วยการวิเคราะห์ในสารละลายมาตรฐานตะกั่ว 5 พีพีเอ็ม ผสมกับสารละลายอะซิเตทบัฟเฟอร์ 0.1 โมลาร์ (พีเอช 4.5) การวิเคราะห์ทั้งหมดกระทำภายใต้สภาวะดังนี้ สแกนศักย์ไฟฟ้าจาก -1.2 โวลต์ ถึง -0.2 โวลต์, ความถี่ (frequency) 15 เฮิรตซ์, ศักย์ไฟฟ้าสแตป (step potential) 4 มิลลิโวลต์ และ แอมพลิจูด (amplitude) 25 มิลลิโวลต์ ทำการวิเคราะห์ที่อุณหภูมิห้อง

ขั้วไฟฟ้า Hg/GCE

นำขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอนเปลือย (Bare GCE) มาปรับปรุงด้วยเมอร์คิวรี โดยจุ่มขั้วไฟฟ้าดังกล่าวในสารละลายเมอร์คิวรีเข้มข้น 1,000 พีพีเอ็ม แล้วใช้ศักย์ไฟฟ้าที่ -1.4 โวลต์ เป็นเวลา 120 วินาที ทิ้งให้แห้ง แล้วนำมาตรวจวัดด้วยเทคนิคแวนเดอฮอฟฟ์โวลแทมเมตรี โดยทดสอบในสารละลายเหมือนกับขั้วไฟฟ้า Bi/GCE และใช้สภาวะเดียวกัน

ขั้วไฟฟ้า CNT/GCE

นำขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอนเปลือย (Bare GCE) มาปรับปรุงด้วยคาร์บอนนาโนทิวบ์ โดยหยดสารละลายคาร์บอนนาโนทิวบ์ ลงบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอน ทิ้งไว้ให้แห้งแล้วนำมาตรวจวัดด้วยเทคนิคแวนเดอฮอฟฟ์โวลแทมเมตรี โดยทดสอบในสารละลายเหมือนกับขั้วไฟฟ้า Bi/GCE และใช้สภาวะเดียวกัน

ขั้วไฟฟ้า Bi/CNT/GCE

นำขั้วไฟฟ้า CNT/GCE มาปรับปรุงเพิ่มด้วยบิสมัทโดยจุ่มขั้วไฟฟ้าดังกล่าวในสารละลาย บิสมัทเข้มข้น 1,000 พีพีเอ็ม แล้วใช้ศักย์ไฟฟ้าที่ -1.4 โวลต์ เป็นเวลา 120 วินาที ทิ้งให้แห้ง จะได้ขั้วไฟฟ้า Bi/CNT/GCE แล้วนำมาตรวจวัดด้วยเทคนิคแวนเดอฮอฟฟ์โวลแทมเมตรี โดยทดสอบในสารละลายเหมือนกับขั้วไฟฟ้า Bi/GCE และใช้สภาวะเดียวกัน

ขั้วไฟฟ้า Hg/CNT/GCE

นำขั้วไฟฟ้า CNT/GCE มาปรับปรุงด้วยเมอร์คิวรีโดยจุ่มขั้วไฟฟ้าดังกล่าวในสารละลายเมอร์คิวรีเข้มข้น 1,000 พีพีเอ็ม โดยใช้ศักย์ไฟฟ้าที่ -1.4 โวลต์ เป็นเวลา 120 วินาที ทิ้งให้แห้ง แล้วนำมาตรวจวัดด้วยเทคนิคแวนเดอฮอฟฟ์โวลแทมเมตรี โดยทดสอบในสารละลายเหมือนกับขั้วไฟฟ้า Bi/GCE และใช้สภาวะเดียวกัน

ขั้วไฟฟ้า BiAm/CNT/GCE

นำขั้วไฟฟ้า CNT/GCE มาปรับปรุงด้วยบิสมัทอะมัลกัมโดยผสมสารละลายเมอร์คิวรีเข้มข้น 1,000 พีพีเอ็ม และสารละลายบิสมัทเข้มข้น 1000 พีพีเอ็ม ด้วยอัตราส่วน 3:1 หลังจากนั้นจึงจุ่มขั้วไฟฟ้า CNT/GCE ลงในสารละลายผสม แล้วใช้ศักย์ไฟฟ้าที่ -1.4 โวลต์ เป็นเวลา 120 วินาทีทิ้งให้แห้ง แล้วนำมาตรวจวัดด้วยเทคนิคแอดโนติกสทรีปปีงสแคววเฟโวลแทมเมทรี โดยทดสอบในสารละลายเหมือนกับขั้วไฟฟ้า Bi/GCE และใช้สภาวะเดียวกัน

ขั้วไฟฟ้า CNT-CHIT/GCE

นำขั้วไฟฟ้ากลาสีคาร์บอนเปลือย (Bare GCE) มาปรับปรุงด้วยคาร์บอนนาโนทิวบ์-ไคโตซาน โดยหยดสารละลายคาร์บอนนาโนทิวบ์-ไคโตซาน ปริมาณ 40 ไมโครลิตร ลงบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้ากลาสีคาร์บอน ทิ้งให้แห้ง แล้วนำมาตรวจวัดด้วยเทคนิคแอดโนติกสทรีปปีงสแคววเฟโวลแทมเมทรี โดยทดสอบในสารละลายเหมือนกับขั้วไฟฟ้า Bi/GCE และใช้สภาวะเดียวกัน

ขั้วไฟฟ้า Bi/CNT-CHIT/GCE

นำขั้วไฟฟ้า CNT-CHIT/GCE มาปรับปรุงด้วยบิสมัท โดยใช้วิธีตรึงบิสมัทเช่นเดียวกับข้อ 2.5.5 แล้วนำมาตรวจวัดด้วยเทคนิคแอดโนติกสทรีปปีงสแคววเฟโวลแทมเมทรี โดยทดสอบในสารละลายเหมือนกับขั้วไฟฟ้า Bi/GCE และใช้สภาวะเดียวกัน

ขั้วไฟฟ้า Hg/CNT-CHIT/GCE

นำขั้วไฟฟ้า CNT-CHIT/GCE มาปรับปรุงด้วยเมอร์คิวรี โดยใช้วิธีการตรึงเช่นเดียวกับข้อ 2.5.7 แล้วนำมาตรวจวัดด้วยเทคนิคแอดโนติกสทรีปปีงสแคววเฟโวลแทมเมทรี โดยทดสอบในสารละลายเหมือนกับขั้วไฟฟ้า Bi/GCE และใช้สภาวะเดียวกัน

ขั้วไฟฟ้า BiAm/CNT-CHIT/GCE

นำขั้วไฟฟ้า CNT-CHIT/GCE มาปรับปรุงด้วยบิสมต์อะมัลกัม โดยใช้ศักย์ไฟฟ้าที่ -1.4 โวลต์ เป็นเวลา 120 วินาที ที่ทิ้งให้แห้ง แล้วนำมาตรวจวัดด้วยเทคนิคแวนดิกสทริปปิงสแควเวฟโวลแทมเมทรี โดยทดสอบในสารละลายเหมือนกับขั้วไฟฟ้า Bi/GCE และใช้สภาวะเดียวกัน

การทดสอบหาสภาวะขั้วไฟฟ้า BiAm/CNT-CHIT/GCE

การศึกษาอัตราส่วนที่เหมาะสมระหว่างเมอร์คิวรีและบิสมต์ที่ใช้ในการร่วมตรึงเป็นอะมัลกัมด้วยเทคนิคแอมเปอร์อิมเมทรี

นำขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอนที่ทำความสะอาดแล้วมาหยดด้วยคาร์บอนนาโนทิวบ์-โคโตน ปริมาตร 40 ไมโครลิตร แล้วปล่อยให้แห้ง จะได้ขั้วไฟฟ้า CNT-CHIT/GCE จากนั้นนำสารละลายของเมอร์คิวรีและบิสมต์ (BiAm) ที่อัตราส่วน 6:1, 5:1, 4:1, 3:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5 และ 1:6 โดยใช้ศักย์ไฟฟ้าในขั้นปรับปรุงขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอน (Modified potential) ที่ -1.4 โวลต์ และกำหนดเวลาในขั้นปรับปรุงขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอน (Modified time) ที่ 120 วินาที เพื่อศึกษาอัตราส่วนที่เหมาะสมระหว่างเมอร์คิวรีและบิสมต์ที่ใช้ในการร่วมตรึงเป็นอะมัลกัม จากนั้นทำการตรวจวัดในสารละลายมาตรฐานตะกั่ว 5 พีพีเอ็ม ผสมกับสารละลายอะซิเตทบัฟเฟอร์ 0.1 โมลาร์ (พีเอช 4.5) ด้วยเทคนิคแวนดิกสทริปปิงสแควเวฟโวลแทมเมทรี

การศึกษาการตอบสนองของศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการตรึงของ BiAm (Modified potential, E_M)

นำขั้วไฟฟ้า CNT-CHIT/GCE มาตรึงบิสมต์อะมัลกัม (BiAm) โดยกำหนดค่าเวลาในขั้นปรับปรุง (Modified time) ที่ 120 วินาที และหาศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมของการตรึงบิสมต์อะมัลกัม (BiAm) ในขั้นปรับปรุง (Modified potential) ตั้งแต่ -1.6 โวลต์ ถึง -0.9 โวลต์ โดยเพิ่มขึ้นขั้นละ 0.1 โวลต์ ตรวจวัดในสารละลายมาตรฐานตะกั่ว 5 พีพีเอ็ม ผสมกับสารละลายอะซิเตทบัฟเฟอร์ 0.1 โมลาร์พีเอช 4.5 ด้วยเทคนิคแวนดิกสทริปปิงสแควเวฟโวลแทมเมทรี

การศึกษาการตอบสนองของเวลาที่ใช้ในการตรึง BiAm (Modified time, t_M)

นำขั้วไฟฟ้า CNT-CHIT/GCE มาตรึงบิสมัทอะมัลกัม(BiAm)โดยใช้ศักย์ไฟฟ้าในขั้นปรับปรุง (Modified potential) ที่ได้จากการศึกษา คือ -1.1 โวลต์ และหาเวลาที่เหมาะสมของการตรึงบิสมัทอะมัลกัม(BiAm)ในขั้นปรับปรุงขั้วไฟฟ้า (Modified time) ตั้งแต่ 90 วินาที ถึง 180 วินาที โดยเพิ่มขึ้นขั้นละ 15 วินาที ทำการตรวจวัดในสารละลายมาตรฐานตะกั่ว 5 พีพีเอ็ม ผสมกับสารละลายอะซิเตทบัฟเฟอร์ 0.1 โมลาร์พีเอช 5.0 ด้วยเทคนิคแอมโพลีกราฟปัลสแควเวฟโวลแทมเมทรี

การศึกษาผลของปริมาณคาร์บอนนาโนทิวบ์-ไคโตซานที่ใช้ในการตรึง (Modified, CNT-CHIT_M)

นำขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอนเปลือย (Bare GC) มาหดยคาร์บอนนาโนทิวบ์-ไคโตซานเพื่อหาปริมาณคาร์บอนนาโนทิวบ์-ไคโตซานที่เหมาะสมสำหรับการตรึง โดยใช้คาร์บอนนาโนทิวบ์-ไคโตซาน ปริมาตร 10, 20, 30, 40 และ 50 ไมโครลิตร แล้วปล่อยให้แห้ง จะได้ขั้วไฟฟ้า CNT-CHIT/GCE จากนั้นนำขั้วไฟฟ้า CNT-CHIT/GCE มาตรึงบิสมัทอะมัลกัม(BiAm)โดยใช้ค่าศักย์ไฟฟ้าในขั้นปรับปรุง (Modified potential) ที่ได้จากการศึกษา คือ -1.1 โวลต์ เป็นเวลา 150 วินาที จากนั้นทำการตรวจวัดในสารละลายมาตรฐานตะกั่ว 5 พีพีเอ็ม ผสมกับสารละลายอะซิเตทบัฟเฟอร์ 0.1 โมลาร์ (พีเอช 4.5) ด้วยเทคนิคแอมโพลีกราฟปัลสแควเวฟโวลแทมเมทรี

การศึกษาการตอบสนองของศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในขั้นความเข้มข้นของตะกั่ว(Preconcentration potential, E_p)

นำขั้วไฟฟ้า BiAm/CNT-CHIT/GCE มาตรวจวัดในสารละลายมาตรฐานตะกั่ว 5 พีพีเอ็ม ผสมกับสารละลายอะซิเตทบัฟเฟอร์ 0.1 โมลาร์(พีเอช 4.5) ด้วยเทคนิคแอมโพลีกราฟปัลสแควเวฟโวลแทมเมทรี กำหนดเวลาที่ใช้ในขั้นความเข้มข้นของตะกั่วที่ 140 วินาที และกำหนดค่าศักย์ไฟฟ้าในขั้นความเข้มข้นที่ทำให้ตะกั่วมาเกาะติดที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า BiAm/CNT-CHIT/GCE โดยช่วงที่ใช้ตั้งแต่ -0.8 ถึง -1.3 โวลต์ โดยเพิ่มขึ้นขั้นละ 0.1 โวลต์ เพื่อหาค่าศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมในขั้นความเข้มข้นของตะกั่ว

การศึกษาผลของเวลาที่ใช้ในขั้นความเข้มข้นของตะกั่ว(Preconcentration time, t_p)

นำขั้วไฟฟ้า BiAm/CNT-CHIT/GCE มาทำการตรวจวัด โดยใช้ค่าศักย์ไฟฟ้าในขั้นความเข้มข้นที่ได้จากการศึกษา คือ -1.0 โวลต์ เพื่อหาเวลาที่เหมาะสมในขั้นความเข้มข้นของตะกั่ว กำหนดช่วงเวลาตั้งแต่ 80 ถึง 180 วินาที เพิ่มขึ้นทีละ 20 วินาที

การศึกษาการตอบสนองของฟิเอช

นำขั้วไฟฟ้า BiAm/CNT-CHIT/GCE มาทำการหาค่าการตอบสนองของฟิเอชทำการตรวจวัดในสารละลายมาตรฐานตะกั่ว 5 พีพีเอ็ม ผสมกับสารละลายอะซิเตทบัฟเฟอร์ 0.1 โมลาร์ที่ฟิเอชตั้งแต่ 3.0 ถึง 6.0 โดยเพิ่มค่าฟิเอชทีละ 0.5 จากนั้นพล็อตกราฟระหว่างค่ากระแสไฟฟ้า (แกน y) กับค่าฟิเอช (แกน x) เลือกใช้ฟิเอชที่ให้ค่าการตรวจวัดสูงสุด

การศึกษาการตอบสนองของค่าศักย์แอมพลิจูดต่อการหลุดของตะกั่วด้วยเทคนิคแควฟโวลแทมเมทรี (Stripping amplitude, $E_{\text{Amplitude}}$)

นำขั้วไฟฟ้า CNT-CHIT/GCE มาตรึงบิสมัทอะมัลกัม(BiAm)โดยใช้ศักย์ไฟฟ้าในขั้นปรับปรุง (Modified potential) ที่ได้จากการศึกษา คือ -1.1 โวลต์ กำหนดเวลาในขั้นปรับปรุง (Modified time) ที่ 150 วินาที ทำการตรวจวัดในสารละลายมาตรฐานตะกั่ว 5 พีพีเอ็ม ผสมกับสารละลายอะซิเตทบัฟเฟอร์ 0.1 โมลาร์ ฟิเอช 5.0 ด้วยเทคนิคแอนอดิกสทริปปิงสแควฟโวลแทมเมทรี กำหนดค่าศักย์ไฟฟ้าในขั้นความเข้มข้นที่ -1.0 โวลต์ เป็นเวลา 140 วินาที

จากนั้นใช้สแควฟโวลแทมเมทรีเพื่อให้ตะกั่วหลุดออกจากผิวหน้าขั้วไฟฟ้ากลาสลิคาร์บอน ใช้ค่าศักย์เพิ่มขึ้น (E_{Step}) ที่ 4 มิลลิโวลต์ หาค่าศักย์แอมพลิจูด ($E_{\text{Amplitude}}$) ที่เหมาะสมในขั้นการหลุดของตะกั่ว ในช่วงตั้งแต่ 25 ถึง 200 มิลลิโวลต์ โดยเพิ่มขึ้นครั้งละ 25 มิลลิโวลต์

การศึกษาการตอบสนองของค่าศักย์เพิ่มขึ้นต่อการหลุดของตะกั่วด้วยเทคนิคสแควเวฟโวลแทมเมทรี (Step of stripping potential, E_{Step})

สร้างขั้วไฟฟ้า BiAm/CNT-CHIT/GCE ทำการตรวจวัดในสารละลายมาตรฐานตะกั่ว 5 พีพีเอ็ม ผสมกับสารละลายอะซิเตทบัฟเฟอร์ 0.1 โมลาร์พีเอช 5.0 ด้วยเทคนิคแอนโอดิกสทริปปิงสแควเวฟโวลแทมเมทรีกำหนดค่าศักย์ไฟฟ้าในขั้นความเข้มข้นที่ -1.0 โวลต์ เป็นเวลา 140 วินาที

จากนั้นใช้สแควเวฟโวลแทมเมทรีหาช่วงค่าศักย์เพิ่มขึ้น (E_{Step}) ที่เหมาะสมในขั้นการหลุดของตะกั่วเพื่อให้ตะกั่วหลุดออกจากผิวหน้าขั้วไฟฟ้ากลาสลิคาร์บอน โดยค่าศักย์ไฟฟ้าที่ใช้วิเคราะห์ คือ 1, 2, 4 และ 8 มิลลิโวลต์

การศึกษาการตอบสนองของความถี่ของคลื่นสแควเวฟต่อการหลุดของตะกั่วด้วยเทคนิคสแควเวฟโวลแทมเมทรี (Stripping, Frequency, Fre/Hz)

สร้างขั้วไฟฟ้า BiAm/CNT-CHIT/GCE หลังจากนั้นนำไปทดสอบกับสารละลายมาตรฐานตะกั่ว 5 พีพีเอ็ม ผสมกับสารละลายอะซิเตทบัฟเฟอร์ 0.1 โมลาร์พีเอช 5.0 ด้วยเทคนิคแอนโอดิกสทริปปิงสแควเวฟโวลแทมเมทรีกำหนดค่าศักย์ไฟฟ้าในขั้นความเข้มข้นที่ -1.0 โวลต์ และเวลาในขั้นความเข้มข้นที่ 140 วินาที

จากนั้นใช้เทคนิคสแควเวฟโวลแทมเมทรีเพื่อให้ตะกั่วหลุดออกจากผิวหน้าขั้วไฟฟ้ากลาสลิคาร์บอนกำหนดช่วงค่าศักย์เพิ่มขึ้น (E_{Step}) ได้จากการศึกษาจาก 2.6.9 และค่าศักย์แอมพลิจูด ($E_{\text{Amplitude}}$) ที่ได้จากข้อ 2.6.8 หาช่วงความถี่ของคลื่นสแควเวฟ ที่เหมาะสมในขั้นการหลุดของตะกั่ว โดยกำหนดค่า Frequency ตั้งแต่ 5 ถึง 50 เฮิรตซ์ โดยเพิ่มขึ้นทีละ 10 เฮิรตซ์ จาก 10 ถึง 50 เฮิรตซ์

การศึกษาคุณลักษณะเฉพาะของขั้วไฟฟ้า BiAm/CNT-CHIT/GCE

การศึกษาช่วงความเป็นเส้นตรง(Linearity)

นำขั้วไฟฟ้า BiAm/CNT-CHIT/GCE มาทำการตรวจวัดในสารละลายมาตรฐานตะกั่วที่มีความเข้มข้นต่างๆ ได้แก่ 0.001, 0.01, 0.1, 1, 5, 10, 20, 30, 40 และ 50 พีพีเอ็ม ผสมกับสารละลายอะ

ซิเตทบัฟเฟอร์ 0.1 โมลาร์พีเอช 5.0 ด้วยเทคนิคแวนดิกสทริปปิงสแควเวฟโวลแทมเมตรี จากนั้นพล็อตกราฟระหว่างค่ากระแสไฟฟ้า (แกน y) กับค่าความเข้มข้นของตะกั่ว (แกน x) และหาค่าความเป็นเส้นตรง

การศึกษาขีดจำกัดการตรวจวัด(Limit of detection : LOD)

นำขั้วไฟฟ้า BiAm/CNT-CHIT/GCE มาทดสอบขีดจำกัดการตรวจวัด โดยกำหนดสภาวะที่ได้จากการศึกษาตัวแปรแล้วได้กระแสสูงสุด($E_p = -1.0$ โวลต์, $t_p = 140$ วินาที, $E_{step} = 2$ มิลลิโวลต์, $E_{Amplitude} = 125$ มิลลิโวลต์, Frequency = 5 เฮิรตซ์) ทำการตรวจวัดในสารละลายมาตรฐานตะกั่วความเข้มข้นต่างๆ ได้แก่ 0.0001, 0.001 และ 0.01 พีพีเอ็ม ผสมกับสารละลายอะซิเตทบัฟเฟอร์ 0.1 โมลาร์พีเอช 5.0 ด้วยเทคนิคแวนดิกสทริปปิงสแควเวฟโวลแทมเมตรี เมื่อนำค่าของกระแสไฟฟ้าที่วัดได้มาคำนวณในสมการที่ 10 และ 11

การศึกษาสารละลายไอออนรบกวน(Interferences)

ขั้นตอนนี้เป็นการศึกษาการรบกวนของสารละลายที่คาดว่าจะมีผลต่อการตรวจวัดของเซนเซอร์ในการตรวจวัดตะกั่ว โดยทำการตรวจวัดในสารละลายที่ต้องการวิเคราะห์ ได้แก่ $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ และ NaCl ที่ความเข้มข้น 50 พีพีเอ็ม

การศึกษาค่าการทำซ้ำ(Repeatability)

นำขั้วไฟฟ้า BiAm/CNT-CHIT/GCE มาทดสอบความเที่ยงในการตรวจวัด ด้วยเทคนิคแวนดิกสทริปปิงสแควเวฟโวลแทมเมตรี ส่วนสารละลายที่ใช้ทดสอบความเที่ยง คือ สารละลายมาตรฐานตะกั่ว 5 พีพีเอ็ม ผสมกับสารละลายอะซิเตทบัฟเฟอร์ 0.1 โมลาร์พีเอช 5.0 จำนวน 8 ซ้ำ คำนวณค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานและค่าเฉลี่ย

ใช้สภาวะการทดลองดังนี้ $t_M = 150$ วินาที, $E_M = -1.1$ โวลต์, $E_p = -1.0$ โวลต์, $t_p = 140$ วินาที, $E_{Step} = 2$ มิลลิโวลต์, $E_{Amplitude} = 125$ มิลลิโวลต์ และ Frequency = 5 เฮิรตซ์

การศึกษาค่าการศึกษาค่าการประเมินซ้ำ (Reproducibility)

นำขั้วไฟฟ้า BiAm/CNT-CHIT/GCE มาทำการตรวจวัด ด้วยเทคนิคแวนดิกสทริปปิงสแคววเฟวโวลแทมเมทรี โดยใช้ $t_M=150$ วินาที, $E_M = -1.1$ โวลต์, $E_p = -1.0$ โวลต์, $t_p = 140$ วินาที, $E_{Step} = 2$ มิลลิโวลต์, $E_{Amplitude} = 125$ มิลลิโวลต์และ Frequency = 5 เฮิรตซ์ ในสารละลายมาตรฐานตะกั่ว 5 พีพีเอ็ม ผสมกับสารละลายอะซิเตทบัฟเฟอร์ 0.1 โมลาร์พีเอช 5.0 จากนั้นทำการทดลองซ้ำแบบเดิมอีก 4 วัน (รวม 5 วัน) คำนวณหาค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์

การศึกษาอายุการใช้งานของขั้วไฟฟ้า BiAm/CNT-CHIT/GCE (Life time usage)

นำขั้วไฟฟ้า BiAm/CNT-CHIT/GCE จำนวน 5 ขั้ว มาทำการตรวจวัดในสารละลายมาตรฐานตะกั่ว 5 พีพีเอ็ม ผสมกับสารละลายอะซิเตทบัฟเฟอร์ 0.1 โมลาร์พีเอช 5.0 โดยกำหนดสภาวะ $t_M=150$ วินาที, $E_M = -1.1$ โวลต์, $E_p = -1.0$ โวลต์, $t_p = 140$ วินาที, $E_{Step} = 2$ มิลลิโวลต์, $E_{Amplitude} = 125$ มิลลิโวลต์และ Frequency = 5 เฮิรตซ์ ใช้เทคนิคแวนดิกสทริปปิงสแคววเฟวโวลแทมเมทรีทำการตรวจวัดจนกว่ากระแสไฟฟ้าที่ได้จะลดลงเหลือครึ่งหนึ่งของกระแสไฟฟ้าที่ได้ครั้งแรก

การศึกษาร้อยละการกลับคืน (%Recovery)

นำขั้วไฟฟ้า BiAm/CNT-CHIT/GCE มาทำการหาร้อยละการกลับคืนของตะกั่วในตัวอย่างน้ำผึ้งทั้ง 5 ตัวอย่าง โดยทำการตรวจวัดด้วยเทคนิคแวนดิกสทริปปิงสแคววเฟวโวลแทมเมทรี โดยใช้ $t_M=150$ วินาที, $E_M = -1.1$ โวลต์, $E_p = -1.0$ โวลต์, $t_p = 140$ วินาที, $E_{Step} = 2$ มิลลิโวลต์, $E_{Amplitude} = 125$ มิลลิโวลต์และ Frequency = 5 เฮิรตซ์ในสารละลายตัวอย่างน้ำผึ้งที่มีการเติมสารละลายมาตรฐานตะกั่ว 5 พีพีเอ็ม ผสมกับสารละลายอะซิเตทบัฟเฟอร์ 0.1 โมลาร์ พีเอช 5.0 จำนวน 5 ซ้ำ

การทดสอบชีวไฟฟ้า BiAm/CNT-CHIT/GCE เทียบกับเครื่องมือมาตรฐานในการตรวจสอบตัวอย่างน้ำฝั่

นำตัวอย่างน้ำฝั่ที่ใช้ในการทดลองทั้ง 5 ตัวอย่าง มาทำการเตรียมโดยใช้วิธีตาม AOAC เลขที่ 9.1.09 โดยมีการปรับขั้นตอน ดังข้อ 2.3.5 นำชีวไฟฟ้า BiAm/CNT-CHIT/GCE มาทดสอบกับตัวอย่างที่เตรียมได้ โดยใช้สภาวะของเครื่องดังนี้ $t_M=150$ วินาที, $E_M=-1.1$ โวลต์, $E_p=-1.0$ โวลต์, $t_p=140$ วินาที, $E_{Step}=2$ มิลลิโวลต์, $E_{Amplitude}=125$ มิลลิโวลต์และ Frequency = 5 เฮิรตซ์

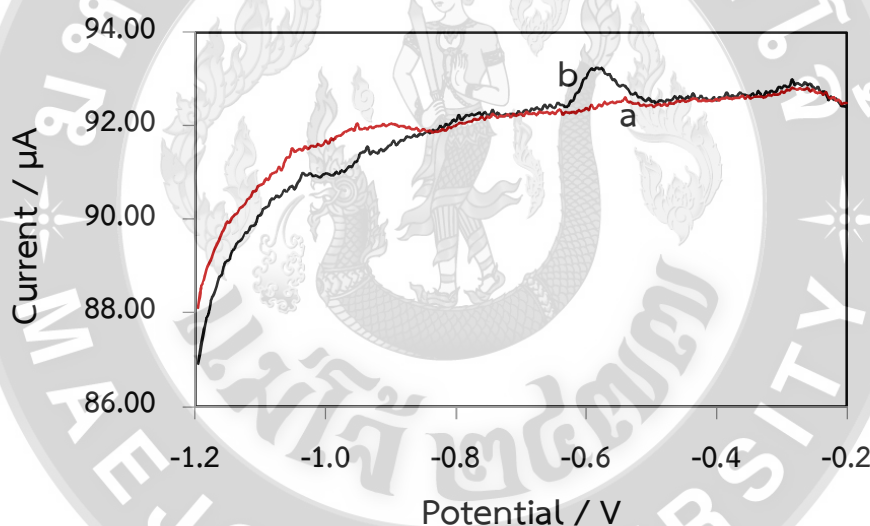
จากนั้นนำตัวอย่างเดียวกันที่ทดสอบกับชีวไฟฟ้า BiAm/CNT-CHIT/GCE ไปทำการตรวจวัดด้วยเครื่องอะตอมมิกแอ็บซอร์พชันสเปกโทรสโกปี โดยใช้หลอดฮาโลเจนเป็นหลอด Pb และใช้เชื้อเพลิงคือ แก๊สอะซิไทีน (Acetylene) และใช้ออกซิเจนที่ คืออากาศ นำผลการทดลองที่ได้จากเครื่อง AAS มาเปรียบเทียบความแม่นยำ (t-Test) และความเที่ยง (F-Test) กับเซนเซอร์ที่พัฒนาได้

ผลการวิจัยและวิจารณ์ผลการวิจัย

ผลการทดสอบขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอนเปลือยและขั้วไฟฟ้าปรับปรุงชนิดต่างๆ

ขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอนเปลือย (Bare GCE)

นำขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอนเปลือย (Bare GCE) มาตรวจวัดด้วยเทคนิคแวนดิกสทริปปิง สแควเวฟโวลแทมเมทรี โดยทดสอบในสารละลาย 0.1 โมลาร์ อะซิเตทบัฟเฟอร์ (พีเอช 4.5) และสารละลายมาตรฐานตะกั่ว 5 พีพีเอ็ม ผสมกับสารละลายอะซิเตทบัฟเฟอร์ 0.1 โมลาร์ (พีเอช 4.5) โดยใช้สภาวะการทดลองดังนี้ สแกนศักย์ไฟฟ้าจาก -1.2 โวลต์ ถึง -0.2 โวลต์, ความถี่ (frequency) 15 เฮิรตซ์, ศักย์ไฟฟ้าสเตป (step potential) 4 มิลลิโวลต์ และ แอมพลิจูด (amplitude) 25 มิลลิโวลต์ ผลที่ได้แสดงดังภาพที่ 8

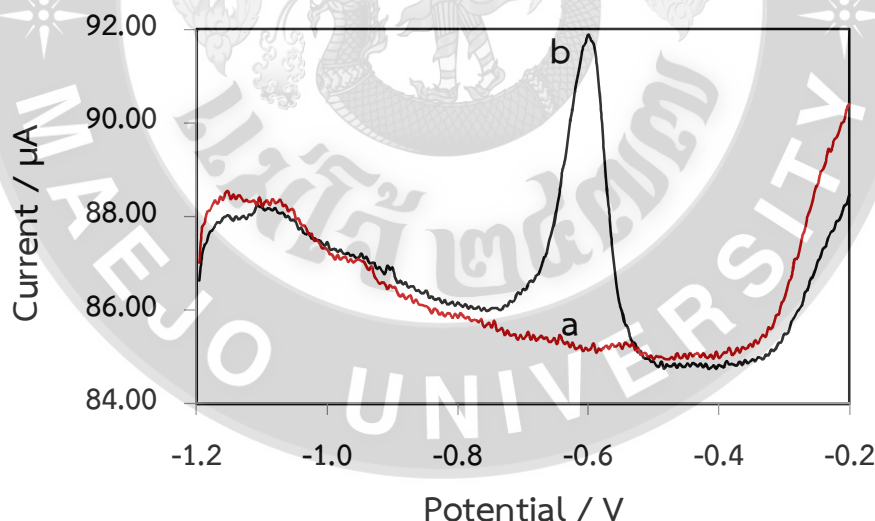


ภาพที่ 8 แวนดิกสทริปปิงสแควเวฟโวลแทมโมแกรมของ (a) ขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอนเปลือย (Bare GCE) ที่ทดสอบในสารละลาย 0.1 โมลาร์ อะซิเตทบัฟเฟอร์ (พีเอช 4.5) และ (b) ขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอนเปลือย (Bare GCE) ที่ทดสอบในสารละลายมาตรฐานตะกั่ว 5 พีพีเอ็ม ผสมกับสารละลายอะซิเตทบัฟเฟอร์ 0.1 โมลาร์ (พีเอช 4.5) โดยใช้สภาวะการทดลองดังนี้ สแกนศักย์ไฟฟ้าจาก -1.2 โวลต์ ถึง -0.2 โวลต์, ความถี่ (frequency) 15 เฮิรตซ์, ศักย์ไฟฟ้าสเตป (step potential) 4 มิลลิโวลต์ และ แอมพลิจูด (amplitude) 25 มิลลิโวลต์

จากภาพที่ 8(a) เป็นขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอนเปลือย (Bare GCE) ที่ทดสอบในสารละลาย 0.1 โมลาร์ อะซิเตทบัฟเฟอร์ (พีเอช 4.5) ไม่มีสัญญาณของตะกั่วเกิดขึ้น ส่วนภาพที่ 8 (b) เป็นขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอนเปลือย (Bare GCE) ที่ทดสอบในสารละลายมาตรฐานตะกั่ว 5 พีพีเอ็ม ผสมกับสารละลายอะซิเตทบัฟเฟอร์ 0.1 โมลาร์ (พีเอช 4.5) จะเกิดพีกตะกั่วที่ -0.55 โวลต์ ให้กระแสไฟฟ้า 0.84 ไมโครแอมแปร์

ขั้วไฟฟ้า Bi/GCE

นำขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอนเปลือยมาปรับปรุงด้วยบิสมัทโดยใช้ศักย์ไฟฟ้าที่ -1.4 โวลต์ เป็นเวลา 120 วินาที จะได้ขั้วไฟฟ้า Bi/GCE จากนั้น นำขั้วไฟฟ้างี้ไปตรวจวัดในสารละลาย 0.1 โมลาร์ อะซิเตทบัฟเฟอร์ (พีเอช 4.5) และสารละลายมาตรฐานตะกั่ว 5 พีพีเอ็ม ผสมกับสารละลายอะซิเตทบัฟเฟอร์ 0.1 โมลาร์ (พีเอช 4.5) ด้วยเทคนิคแวนดิกสทริปปิงสแคววเพิลแอมเพอรี ผลที่ได้แสดงดังภาพที่ 9



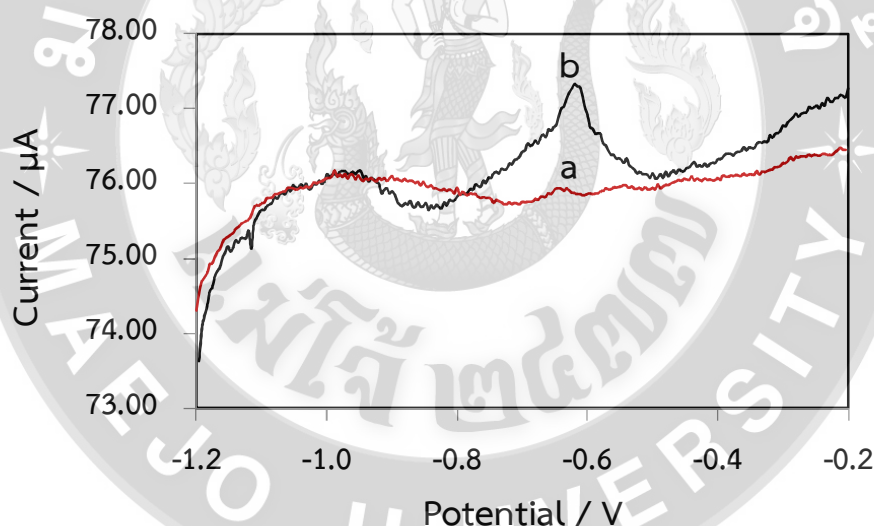
ภาพที่ 9 แวนดิกสทริปปิงสแคววเพิลแอมเพอรีโมแกรมของ (a) ขั้วไฟฟ้า Bi/GCE ที่ทดสอบในสารละลาย 0.1 โมลาร์ อะซิเตทบัฟเฟอร์ (พีเอช 4.5) และ (b) ขั้วไฟฟ้า Bi/GCE ที่ทดสอบในสารละลายมาตรฐานตะกั่ว 5 พีพีเอ็ม ผสมกับสารละลายอะซิเตทบัฟเฟอร์ 0.1 โมลาร์

จากภาพที่ 9(a) เป็นขั้วไฟฟ้า Bi/GCE ที่ทดสอบในสารละลาย 0.1 โมลาร์ อะซิเตทบัฟเฟอร์ (พีเอช 4.5) ไม่มีสัญญาณของพีกเกิดขึ้น ส่วนภาพที่ 9 (b) เป็นขั้วไฟฟ้า Bi/GCE ที่ทดสอบ

ในสารละลายมาตรฐานตะกั่ว 5 พีพีเอ็ม ผสมกับสารละลายอะซิเตทบัฟเฟอร์ 0.1 โมลาร์ (พีเอช 4.5) จะเกิดฟลักซ์ที่ -0.6 โวลต์ ให้กระแสไฟฟ้า 5.84 ไมโครแอมแปร์ซึ่งได้กระแสที่สูงกว่าขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอนเปลือย (Bare GCE) จากข้อมูลดังกล่าวแสดงว่าขั้วไฟฟ้าที่ปรับปรุงด้วยบิสมัทให้ผลการตอบสนองที่ดีกว่าขั้วไฟฟ้าที่ไม่มีการปรับปรุง ทั้งนี้เนื่องจากบิสมัทสามารถเร่งปฏิกิริยาการเกิดออกซิเดชันของตะกั่วให้หลุดออกจากผิวหน้าขั้วไฟฟ้าได้ดีขึ้น

ขั้วไฟฟ้า Hg/GCE

นำขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอนเปลือยมาปรับปรุงด้วยเมอร์คิวรี โดยใช้ศักย์ไฟฟ้าที่ -1.4 โวลต์ เป็นเวลา 120 วินาที จะได้ขั้วไฟฟ้า Hg/GCE จากนั้นนำมาตรวจวัดด้วยวิธีการเดียวกับขั้วไฟฟ้า Bi/GCE ผลที่ได้แสดงดังภาพที่ 10



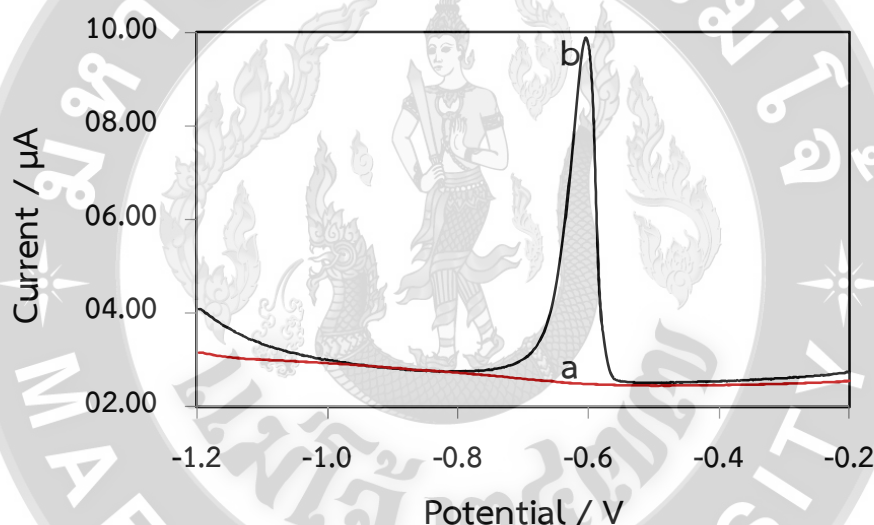
ภาพที่ 10 แอโนดิกสทริปปิงสแคววเพิโวลแทมโมแกรมของ (a) ขั้วไฟฟ้า Hg/GCE ที่ทดสอบในสารละลาย 0.1 โมลาร์ อะซิเตทบัฟเฟอร์ (พีเอช 4.5) และ (b) ขั้วไฟฟ้า Hg/GCE ที่ทดสอบในสารละลายมาตรฐานตะกั่ว 5 พีพีเอ็ม ผสมกับสารละลายอะซิเตทบัฟเฟอร์ 0.1 โมลาร์ (พีเอช 4.5)

จากภาพที่ 10(a) เป็นขั้วไฟฟ้า Hg/GCE ที่ทดสอบในสารละลาย 0.1 โมลาร์ อะซิเตทบัฟเฟอร์ (พีเอช 4.5) ไม่มีสัญญาณของฟลักซ์ขึ้นส่วนภาพที่ 10 (b) เป็นขั้วไฟฟ้า Hg/GCE ที่ทดสอบในสารละลายมาตรฐานตะกั่ว 5 พีพีเอ็ม ผสมกับสารละลายอะซิเตทบัฟเฟอร์ 0.1 โมลาร์ (พีเอช 4.5)

เลข 4.5) จะเกิดฟิสิกส์ที่ -0.6 โวลต์ ให้กระแสไฟฟ้า 1.64 ไมโครแอมแปร์ ซึ่งมีกระแสที่สูงกว่าขั้วไฟฟ้า Bare GCE เล็กน้อยแต่ต่ำกว่าขั้วไฟฟ้า Bi/GCE ถึง 4 เท่า ซึ่งแสดงว่าเมอร์คิวรีเร่งการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของตะกั่วให้หลุดออกจากผิวหน้าขั้วไฟฟ้าได้น้อยกว่าบิสมัท

ขั้วไฟฟ้า CNT/GCE

นำขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอนเปลี่ยนมาปรับปรุงด้วยคาร์บอนนาโนทิวบ์ปริมาตร 40 ไมโครลิตร จะได้ขั้วไฟฟ้า CNT/GCE จากนั้นนำขั้วไฟฟ้า CNT/GCE มาตรวจวัดด้วยวิธีการเดียวกันกับขั้วไฟฟ้า Bi/GCE ผลที่ได้แสดงดังภาพที่ 11



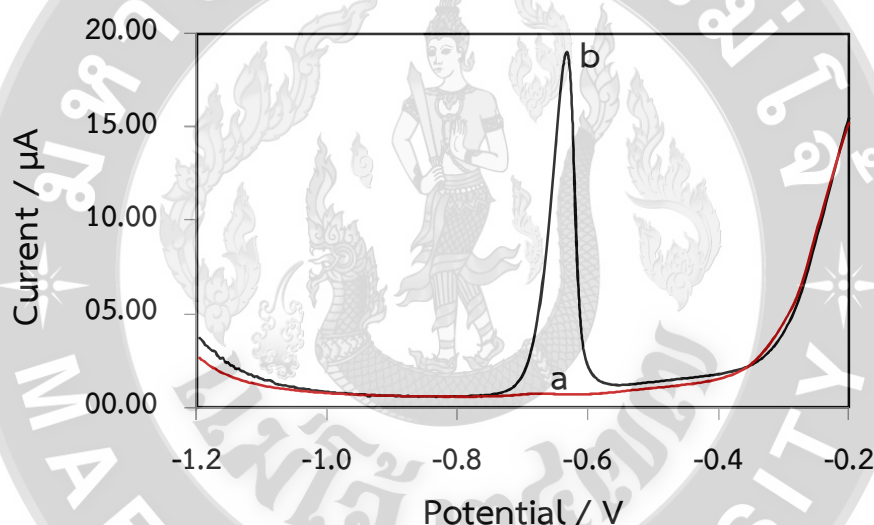
ภาพที่ 11 แอโนดิกสทริปปิงสแคววเพิโวลแทมโมแกรมของ (a) ขั้วไฟฟ้า CNT/GCE ที่ทดสอบในสารละลาย 0.1 โมลาร์ อะซิเตทบัฟเฟอร์ (พีเอช 4.5) และ (b) ขั้วไฟฟ้า CNT/GCE ที่ทดสอบในสารละลายมาตรฐานตะกั่ว 5 พีพีเอ็ม ผสมกับสารละลายอะซิเตทบัฟเฟอร์ 0.1 โมลาร์ (พีเอช 4.5)

จากภาพที่ 11(a) เป็นขั้วไฟฟ้า CNT/GCE ที่ทดสอบในสารละลาย 0.1 โมลาร์ อะซิเตทบัฟเฟอร์ (พีเอช 4.5) ไม่มีสัญญาณของฟิสิกส์ขึ้นส่วนภาพที่ 11 (b) เป็นขั้วไฟฟ้า CNT/GCE ที่ทดสอบในสารละลายมาตรฐานตะกั่ว 5 พีพีเอ็ม ผสมกับสารละลายอะซิเตทบัฟเฟอร์ 0.1 โมลาร์ (พีเอช 4.5) จะเกิดฟิสิกส์ที่ -0.6 โวลต์ ให้กระแสไฟฟ้า 7.11 ไมโครแอมแปร์ ซึ่งมีกระแสไฟฟ้าสูงมากกว่าขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอนเปลือย (Bare GCE) ขั้วไฟฟ้า Bi/GCE และขั้วไฟฟ้า Hg/GCE ซึ่ง

ผลดังกล่าวเกิดเนื่องจากคาร์บอนนาโนทิวบ์มีพื้นที่ผิวต่อปริมาณตะกั่วที่สูงกว่าบิสมัทและเมอร์คิวรี นอกจากนี้ คาร์บอนนาโนทิวบ์ยังสามารถเร่งปฏิกิริยาการหลอมของตะกั่วได้ดีกว่าโลหะทั้ง 2 ชนิด ดังกล่าวด้วย

ชีวไฟฟ้า Bi/CNT/GCE

นำชีวไฟฟ้า CNT/GCE มาปรับปรุงเพิ่มด้วยบิสมัทโดยใช้ศักย์ไฟฟ้าที่ -1.4 โวลต์ เป็นเวลา 120 วินาที จะได้ชีวไฟฟ้า Bi/CNT/GCE แล้วนำมาทดสอบด้วยเทคนิคแวนโดกสทริปปิงสแคววเฟวโวลแทมเมตรี ผลที่ได้แสดงดังภาพที่ 12



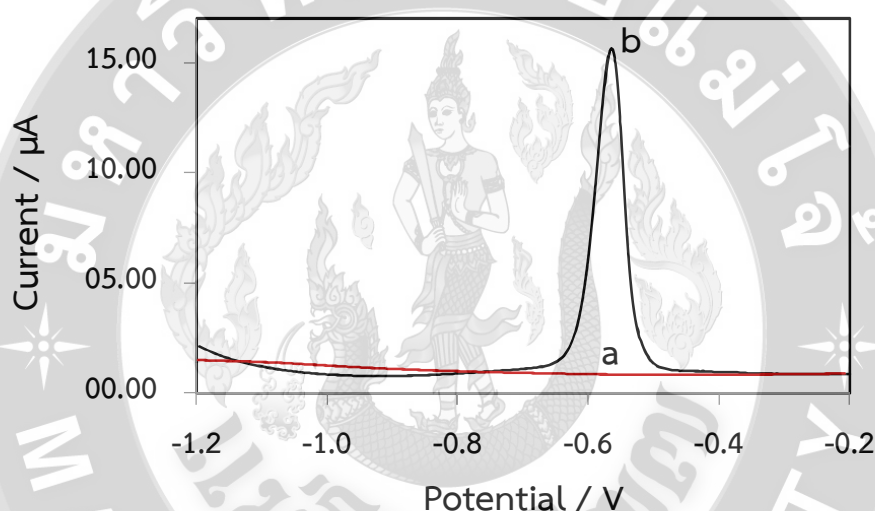
ภาพที่ 12 แวนโดกสทริปปิงสแคววเฟวโวลแทมโมแกรมของ (a) ชีวไฟฟ้า Bi/CNT/GCE ที่ทดสอบในสารละลาย 0.1 โมลาร์ อะซิเตทบัฟเฟอร์ (พีเอช 4.5) และ (b) ชีวไฟฟ้า Bi/CNT/GCE ที่ทดสอบในสารละลายมาตรฐานตะกั่ว 5 พีพีเอ็ม ผสมกับสารละลายอะซิเตทบัฟเฟอร์ 0.1 โมลาร์ (พีเอช 4.5)

จากภาพที่ 12(a) เป็นชีวไฟฟ้า Bi/CNT/GCE ที่ทดสอบในสารละลาย 0.1 โมลาร์ อะซิเตทบัฟเฟอร์ (พีเอช 4.5) ไม่มีสัญญาณของพิกเกิดขึ้น ส่วนภาพที่ 12 (b) เป็นชีวไฟฟ้า Bi/CNT/GCE ที่ทดสอบในสารละลายมาตรฐานตะกั่ว 5 พีพีเอ็ม ผสมกับสารละลายอะซิเตทบัฟเฟอร์ 0.1 โมลาร์ (พีเอช 4.5) จะเกิดพิกที่ -0.65 โวลต์ ให้กระแสไฟฟ้า 18.36 ไมโครแอมแปร์ซึ่งมีกระแสไฟฟ้าสูงมากกว่าชีวไฟฟ้า Bi/GCE 3 เท่าและสูงกว่าชีวไฟฟ้า CNT/GCE 2.5 เท่า ผลดังกล่าวเกิดเนื่องจาก

การมีพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้น จึงสามารถทำให้ตะกั่วเกาะได้มากขึ้นและทำให้การหลุดออกของตะกั่วมากขึ้นตามไปด้วย

ชีวไฟฟ้า Hg/CNT/GCE

นำชีวไฟฟ้า CNT/GCE มาปรับปรุงเพิ่มด้วยเมอร์คิวรี โดยใช้ศักย์ไฟฟ้าที่ -1.4 โวลต์ เป็นเวลา 120 วินาทีจะได้ชีวไฟฟ้า Hg/CNT/GCE แล้วนำมาทดสอบด้วยวิธีการเดียวกันกับชีวไฟฟ้า Bi/CNT/GCE ผลที่ได้แสดงดังภาพที่ 13

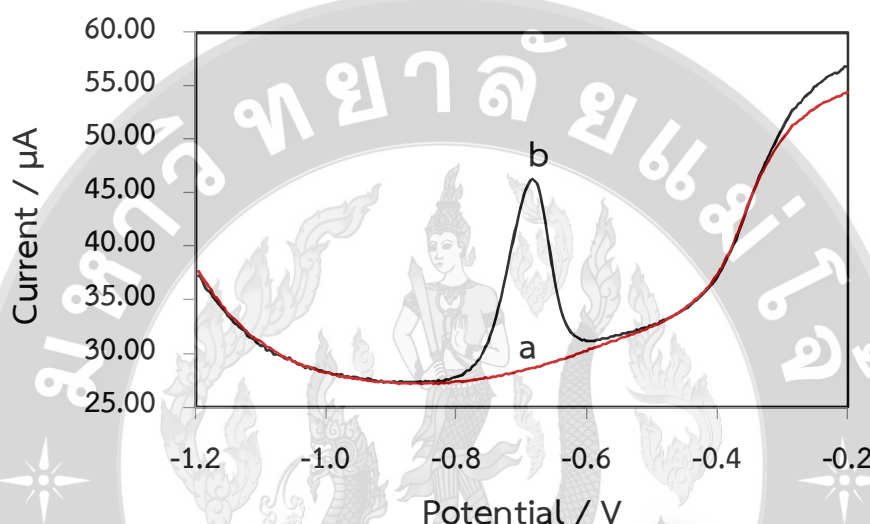


ภาพที่ 13 แอโนดิกสทริปปิงสแคววฟโวลแทมโมแกรมของ (a) ชีวไฟฟ้า Hg/CNT/GCE ที่ทดสอบในสารละลาย 0.1 โมลาร์ อะซิเตทบัฟเฟอร์ (พีเอช 4.5) และ (b) ชีวไฟฟ้า Hg/CNT/GCE ที่ทดสอบในสารละลายมาตรฐานตะกั่ว 5 พีพีเอ็ม ผสมกับสารละลายอะซิเตทบัฟเฟอร์ 0.1 โมลาร์ (พีเอช 4.5)

จากภาพที่ 13(a) เป็นชีวไฟฟ้า Hg/CNT/GCE ที่ทดสอบในสารละลาย 0.1 โมลาร์ อะซิเตทบัฟเฟอร์ (พีเอช 4.5) ไม่มีสัญญาณของฟิสิกเกิดขึ้นส่วนภาพที่ 13 (b) เป็นชีวไฟฟ้า Hg/CNT/GCE ที่ทดสอบในสารละลายมาตรฐานตะกั่ว 5 พีพีเอ็ม ผสมกับสารละลายอะซิเตทบัฟเฟอร์ 0.1 โมลาร์ (พีเอช 4.5) จะเกิดฟิสิกตะกั่วที่ -0.55 โวลต์ ให้กระแสไฟฟ้า 14.89 ไมโครแอมแปร์ซึ่งมีกระแสไฟฟ้าสูงมากกว่าชีวไฟฟ้า Hg/GCE และสูงกว่าชีวไฟฟ้า CNT/GCE เพียง 2 เท่า ซึ่งผลดังกล่าวเกิดขึ้นเนื่องจากการบ่อนนาโนทิวบ์มีพื้นที่ผิวมากจึงทำให้การเกาะติดและการหลุดของตะกั่วมากขึ้นตามไปด้วย

ขั้วไฟฟ้า BiAm/CNT/GCE

เมื่อนำขั้วไฟฟ้า CNT/GCE มาปรับปรุงเพิ่มด้วยบิสมัทและเมอร์คิวรี(บิสมัทอะมัลกัม) ในอัตราส่วน 1:1 โดยใช้ศักย์ไฟฟ้าที่ -1.4 โวลต์ เป็นเวลา 120 วินาทีเมื่อได้ขั้วไฟฟ้า BiAm/CNT/GCE แล้ว นำไปตรวจวัดด้วยเทคนิคแวนดิกสทริปปิงสแคววเพิโวลแทมเมทรี ผลที่ได้แสดงดังภาพที่ 14

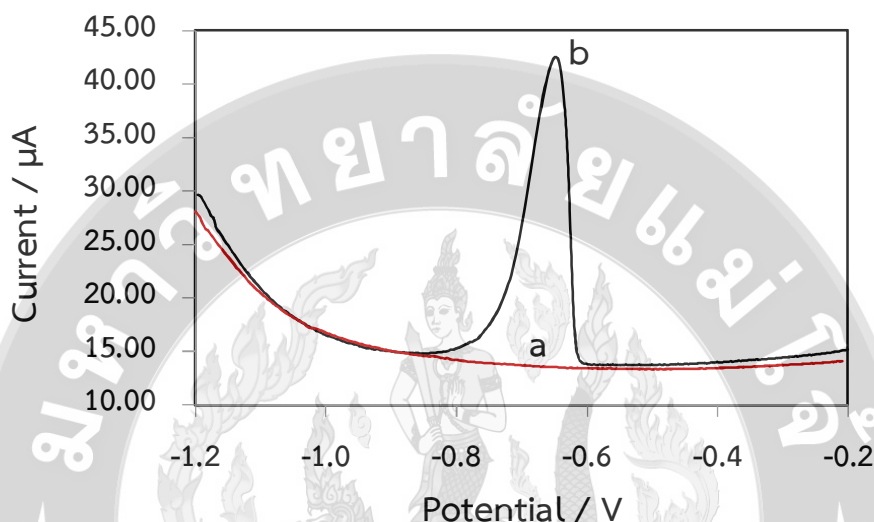


ภาพที่ 14 แวนดิกสทริปปิงสแคววเพิโวลแทมโมแกรมของ (a) ขั้วไฟฟ้า BiAm/CNT/GCE ที่ทดสอบในสารละลาย 0.1 โมลาร์ อะซิเตทบัฟเฟอร์ (พีเอช 4.5) และ (b) ขั้วไฟฟ้า BiAm/CNT/GCE ที่ทดสอบในสารละลายมาตรฐานตะกั่ว 5 พีพีเอ็ม ผสมกับสารละลายอะซิเตทบัฟเฟอร์ ในสารละลายอะซิเตทบัฟเฟอร์ 0.1 โมลาร์ (พีเอช 4.5)

จากภาพที่ 14(a) เป็นขั้วไฟฟ้า BiAm/CNT/GCE ที่ทดสอบในสารละลาย 0.1 โมลาร์ อะซิเตทบัฟเฟอร์ (พีเอช 4.5) ไม่มีสัญญาณของฟิสิกเกิดขึ้น ส่วนภาพที่ 14 (b) เป็นขั้วไฟฟ้า BiAm/CNT/GCE ที่ทดสอบในสารละลายมาตรฐานตะกั่ว 5 พีพีเอ็ม ผสมกับสารละลายอะซิเตทบัฟเฟอร์ 0.1 โมลาร์ (พีเอช 4.5) จะเกิดฟิสิกที่ -0.7 โวลต์ ให้กระแสไฟฟ้า 19.01 ไมโครแอมแปร์ซึ่งมีกระแสไฟฟ้าใกล้เคียงกับขั้วไฟฟ้า Bi/CNT/GCE และ ขั้วไฟฟ้า Hg/CNT/GCE เนื่องจากการเกิดฟิล์มอะมัลกัมไม่สามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดีกว่าการใช้โมโนเมทัลลิก (monometallic) เพียงอย่างเดียว

ขั้วไฟฟ้า CNT-CHIT/GCE

นำขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอนเปลี่ยนมาปรับปรุงเพิ่มเติมด้วย คาร์บอนนาโนทิวบ์-ไคโตซาน ปริมาณ 40 ไมโครลิตร จะได้ขั้วไฟฟ้า CNT-CHIT/GCE จากนั้นนำมาตรวจวัดด้วยเทคนิคแอมเพอเมตริกสวิตชิงสแคววโวลเทมเมตริก ผลที่ได้แสดงดังภาพที่ 15

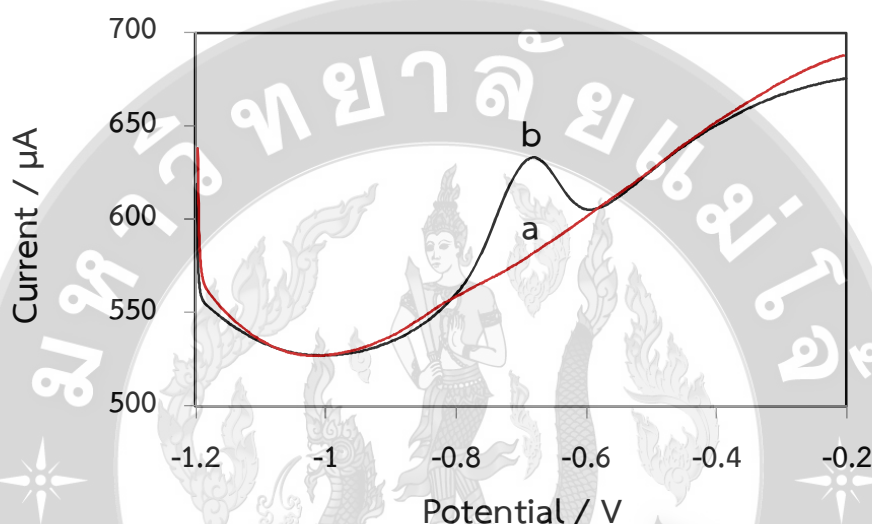


ภาพที่ 15 แอมเพอเมตริกสวิตชิงสแคววโวลเทมเมตริกของ (a) ขั้วไฟฟ้า CNT-CHIT/GCE ที่ทดสอบในสารละลาย 0.1 โมลาร์ อะซิเตทบัฟเฟอร์ (พีเอช 4.5) และ (b) ขั้วไฟฟ้า CNT-CHIT/GCE ที่ทดสอบในสารละลายมาตรฐานตะกั่ว 5 พีพีเอ็ม ผสมกับสารละลายอะซิเตทบัฟเฟอร์ 0.1 โมลาร์ (พีเอช 4.5)

จากภาพที่ 15(a) เป็นขั้วไฟฟ้า CNT-CHIT/GCE ที่ทดสอบในสารละลาย 0.1 โมลาร์ อะซิเตทบัฟเฟอร์ (พีเอช 4.5) ไม่มีสัญญาณของฟลักซ์ขึ้นส่วนภาพที่ 15 (b) เป็นขั้วไฟฟ้า CNT-CHIT/GCE ที่ทดสอบในสารละลายมาตรฐานตะกั่ว 5 พีพีเอ็ม ผสมกับสารละลายอะซิเตทบัฟเฟอร์ 0.1 โมลาร์ (พีเอช 4.5) จะเกิดฟลักซ์ที่ -0.65 โวลต์ ให้กระแสไฟฟ้า 27.72 ไมโครแอมแปร์ ซึ่งมีกระแสไฟฟ้าสูงกว่าขั้วไฟฟ้า CNT/GCE ถึง 4 เท่า ทั้งนี้ เนื่องจากการเกิดสแกฟโฟลด์ (Schaffold) ที่ทำให้เกิดรูพรุนที่มีขนาดเท่าๆกัน มากขึ้น

ชีวไฟฟ้า Bi/CNT-CHIT/GCE

นำชีวไฟฟ้า CNT-CHIT/GCE มาปรับปรุงเพิ่มเติมด้วยบิสมัท โดยใช้ศักย์ไฟฟ้าที่ -1.4 โวลต์ เป็นเวลา 120 วินาทีจะได้ชีวไฟฟ้า Bi/CNT-CHIT/GCE นำชีวไฟฟ้างกล่าวมาตรวจวัดด้วยเทคนิคแอมเพโรเมตริกสแกนนิ่งสแคววโวลเทมเมตริก ในสารละลายเช่นเดียวกับชีวไฟฟ้า CNT-CHIT/GCE และใช้สภาวะเดียวกัน ผลที่ได้แสดงดังภาพที่ 16

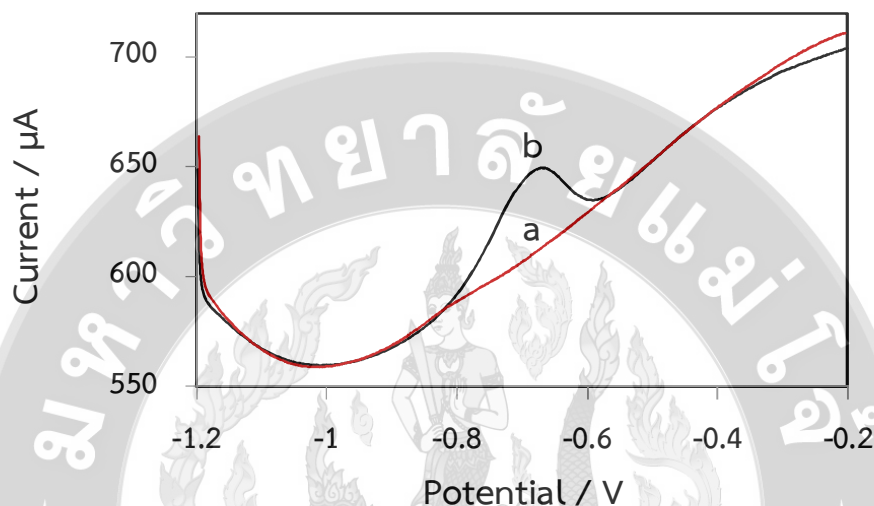


ภาพที่ 16 แอมเพโรเมตริกสแกนนิ่งสแคววโวลเทมเมตริกของ (a) ชีวไฟฟ้า Bi/CNT-CHIT/GCE ที่ทดสอบในสารละลาย 0.1 โมลาร์ อะซิเตทบัฟเฟอร์ (พีเอช 4.5) และ (b) ชีวไฟฟ้า Bi/CNT-CHIT/GCE ที่ทดสอบในสารละลายมาตรฐานตะกั่ว 5 พีพีเอ็ม ผสมกับสารละลายอะซิเตทบัฟเฟอร์ 0.1 โมลาร์ (พีเอช 4.5)

จากภาพที่ 16(a) เป็นชีวไฟฟ้า Bi/CNT-CHIT/GCE ที่ทดสอบในสารละลาย 0.1 โมลาร์ อะซิเตทบัฟเฟอร์ (พีเอช 4.5) ไม่มีสัญญาณของฟิสิกส์ขึ้นภาพที่ 16 (b) เป็นชีวไฟฟ้า Bi/CNT-CHIT/GCE ที่ทดสอบในสารละลายมาตรฐานตะกั่ว 5 พีพีเอ็ม ผสมกับสารละลายอะซิเตทบัฟเฟอร์ 0.1 โมลาร์ (พีเอช 4.5) จะเกิดฟิสิกส์ที่ -0.7 โวลต์ ให้กระแสไฟฟ้า 75.46 ไมโครแอมแปร์ ซึ่งมีกระแสไฟฟ้าสูงกว่าชีวไฟฟ้า Bi/CNT/GCE4 เท่า และสูงกว่าชีวไฟฟ้า CNT-CHIT/GCE3 เท่า แต่พบว่ากระแสฟิสิกส์ขึ้นสูงกว่าชีวไฟฟ้าทั้ง 2 ชนิดถึง 18 เท่า ซึ่งผลดังกล่าวแสดงให้เห็นอย่างชัดเจนว่า ผลของพื้นที่ผิวมีมากกว่าผลของการเร่งปฏิกิริยา

ขั้วไฟฟ้า Hg/CNT-CHIT/GCE

นำขั้วไฟฟ้า CNT-CHIT/GCE มาปรับปรุงเพิ่มด้วยเมอร์คิวรี โดยใช้ศักย์ไฟฟ้าที่ -1.4 โวลต์ เป็นเวลา 120 วินาทีเมื่อได้ขั้วไฟฟ้า Hg/CNT-CHIT/GCE แล้ว ทำการตรวจวัดด้วยวิธีการเช่นเดียวกับขั้วไฟฟ้า Bi/CNT-CHIT/GCE ผลที่ได้แสดงดังภาพที่ 17

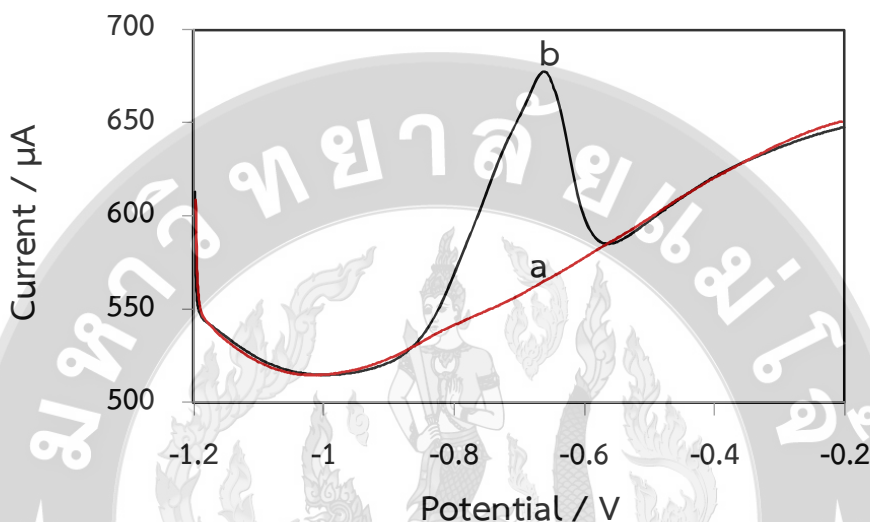


ภาพที่ 17 แอโนดิกสทริปปิงสแคววเพิลแทมโมแกรมของ (a) ขั้วไฟฟ้า Hg/CNT-CHIT/GCE ที่ทดสอบในสารละลาย 0.1 โมลาร์ อะซิเตทบัฟเฟอร์ (พีเอช 4.5) และ (b) ขั้วไฟฟ้า Hg/CNT-CHIT/GCE ที่ทดสอบในสารละลายมาตรฐานตะกั่ว 5 พีพีเอ็ม ผสมกับสารละลาย อะซิเตทบัฟเฟอร์ 0.1 โมลาร์ (พีเอช 4.5)

จากภาพที่ 17(a) เป็นขั้วไฟฟ้า Hg/CNT-CHIT/GCE ที่ทดสอบในสารละลาย 0.1 โมลาร์ อะซิเตทบัฟเฟอร์ (พีเอช 4.5) ไม่มีสัญญาณของฟิสิกเกิดขึ้นส่วนภาพที่ 17 (b) เป็นขั้วไฟฟ้า Hg/CNT-CHIT/GCE ที่ทดสอบในสารละลายมาตรฐานตะกั่ว 5 พีพีเอ็ม ผสมกับสารละลายอะซิเตทบัฟเฟอร์ 0.1 โมลาร์ (พีเอช 4.5) จะเกิดฟิสิกตะกั่วที่ -0.7 โวลต์ ให้กระแสไฟฟ้า 57.69 ไมโครแอมแปร์ซึ่งมีกระแสไฟฟ้าสูงกว่าขั้วไฟฟ้า Hg/CNT/GCE และ ขั้วไฟฟ้า CNT-CHIT/GCE แต่ฟิสิกกระแสไฟฟ้าและกระแสพื้นใกล้เคียงกับขั้วไฟฟ้า Bi/CNT-CHIT/GCE แสดงว่าผลของสแคฟโฟลด์ (Schaffold) มีมากกว่าผลของโลหะ

ขั้วไฟฟ้า BiAm/CNT-CHIT/GCE

นำขั้วไฟฟ้า CNT-CHIT/GCE มาปรับปรุงเพิ่มด้วยบิสมัทและเมอร์คิวรี (BiAm) ในอัตราส่วน 1:1 โดยใช้ศักย์ไฟฟ้าที่ -1.4 โวลต์ เป็นเวลา 120 วินาที จะได้ขั้วไฟฟ้า BiAm/CNT-CHIT/GCE โดยใช้เทคนิคแอนอดิซทรีปิ้งสแคววฟโวลแทมเมตรี ผลที่ได้ดังภาพที่ 18



ภาพที่ 18 แอนอดิซทรีปิ้งสแคววฟโวลแทมโมแกรมของ (a) ขั้วไฟฟ้า BiAm/CNT-CHIT/GCE ที่ทดสอบในสารละลาย 0.1 โมลาร์ อะซิเตทบัฟเฟอร์ (พีเอช 4.5) และ (b) ขั้วไฟฟ้า BiAm/CNT-CHIT/GCE ที่ทดสอบในสารละลายมาตรฐานตะกั่ว 5 พีพีเอ็ม ผสมกับสารละลายอะซิเตทบัฟเฟอร์ 0.1 โมลาร์ (พีเอช 4.5)

จากภาพที่ 18(a) เป็นขั้วไฟฟ้า BiAm/CNT-CHIT/GCE ที่ทดสอบในสารละลาย 0.1 โมลาร์ อะซิเตทบัฟเฟอร์ (พีเอช 4.5) ไม่มีสัญญาณของฟิสิกเกิดขึ้น ส่วนภาพที่ 18 (b) เป็นขั้วไฟฟ้า BiAm/CNT-CHIT/GCE ที่ทดสอบในสารละลายมาตรฐานตะกั่ว 5 พีพีเอ็ม ผสมกับสารละลายอะซิเตทบัฟเฟอร์ 0.1 โมลาร์ (พีเอช 4.5) จะเกิดฟิสิกตะกั่วที่ -0.65 โวลต์ ให้กระแสไฟฟ้า 162.4 ไมโครแอมแปร์ ซึ่งให้กระแสไฟฟ้าสูงสุดเมื่อเทียบกับขั้วไฟฟ้าชนิดอื่นๆ คือ สูงกว่าขั้วไฟฟ้า Bi/CNT-CHIT/GCE ที่ให้กระแสไฟฟ้าสูงสุดถึง 2 เท่า แต่กระแสพื้นใกล้เคียงกับขั้วไฟฟ้าที่ใช้สแคฟโฟลด์ (Schaffold) ทั้งนี้ เนื่องจากผลของฟิล์มอะมัลกัมที่แทรกตัวและติดอยู่บนผิวของสแคฟโฟลด์ (Schaffold) ที่ทำให้เกิดการเร่งปฏิกิริยาได้มากขึ้น ด้วยเหตุผลดังกล่าวนี้ จึงเลือกขั้วไฟฟ้า BiAm/CNT-CHIT/GCE ไปทำการทดลองในขั้นต่อไป

ค่ากระแสไฟฟ้าฟลัก ค่าศักย์ไฟฟ้าฟลักของขั้วไฟฟ้าปรับปรุงชนิดต่างๆ สรุปได้ดังตารางที่

4

ตารางที่ 4 ค่ากระแสไฟฟ้าและศักย์ไฟฟ้าของฟลักของขั้วไฟฟ้าเปลือยและขั้วไฟฟ้าปรับปรุงชนิดต่างๆ ในการวิเคราะห์ตะกั่ว

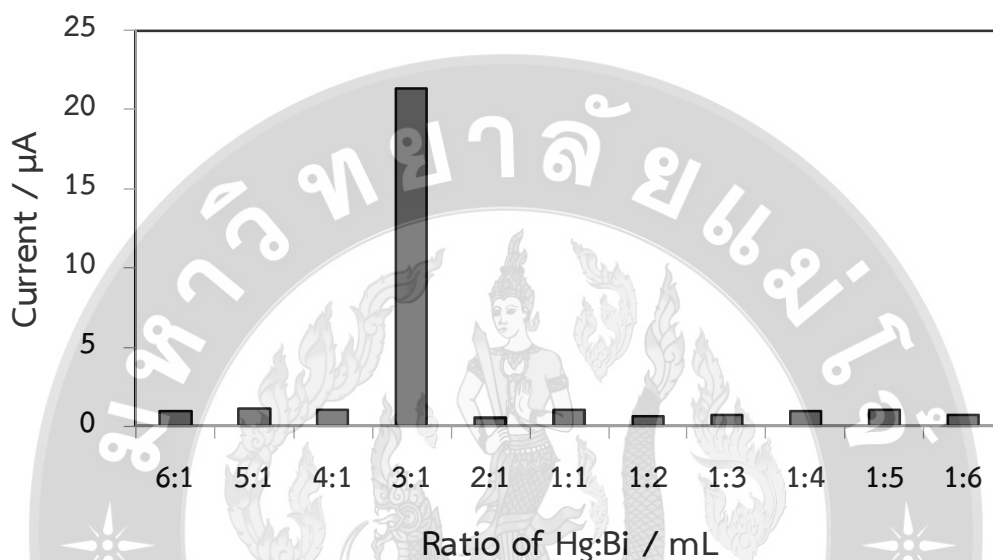
ขั้วไฟฟ้าปรับปรุง/เปลือย	ศักย์ไฟฟ้าฟลัก / V	กระแสไฟฟ้า / μA
Bare GCE	-0.55	0.84
Bi/GCE	-0.60	5.84
Hg/GCE	-0.60	1.64
CNT/GCE	-0.60	7.11
Bi/CNT/GCE	-0.65	18.36
Hg/CNT/GCE	-0.55	14.89
BiAm/CNT/GCE	-0.70	19.01
CNT-CHIT/GCE	-0.65	27.72
Bi/CNT-CHIT/GCE	-0.70	75.46
Hg/CNT-CHIT/GCE	-0.70	57.69
BiAm/CNT-CHIT/GCE	-0.65	162.4

ผลการทดสอบหาสถานะขั้วไฟฟ้า BiAm/CNT-CHIT/GCE

ผลการศึกษาอัตราส่วนที่เหมาะสมระหว่างเมอร์คิวรีและบิสมัทที่ใช้ร่วมในการตรึงเป็นอะมัลกัมด้วยเทคนิคแอมเพอโรเมทรี

นำขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอนเปลือยมาหดยคาร์บอนนาโนทิวบ์-ไคโตซาน ปริมาตร 40 ไมโครลิตร แล้วปล่อยให้แห้ง จากนั้นนำขั้วไฟฟ้า CNT-CHIT/GCE มาตรึงบิสมัทอะมัลกัม (BiAm) ในอัตราส่วนของเมอร์คิวรีและบิสมัทที่ 6:1, 5:1, 4:1, 3:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5 และ 1:6 โดยใช้ศักย์ไฟฟ้าในขั้นปรับปรุงขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอน (Modified potential) ที่ -1.4 โวลต์ และกำหนดเวลาในขั้นปรับปรุงขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอน (Modified time) ที่ 120 วินาที เพื่อศึกษาอัตราส่วนที่เหมาะสมระหว่างเมอร์คิวรีและบิสมัทที่ใช้ในการร่วมตรึงเป็นอะมัลกัมโดยทำการ

ตรวจวัดในสารละลายมาตรฐานตะกั่ว 5 พีพีเอ็ม ผสมกับสารละลายอะซิเตทบัฟเฟอร์ 0.1 โมลาร์ (พีเอช 4.5) ด้วยเทคนิคแวนดิกสทริปปีงสแคววเฟวโวลแทมเมตรี จากการทดสอบจะได้แวนดิกสทริปปีงสแคววเฟวโวลแทมโมแกรมออกมา ซึ่งผลการทดลองที่ได้แสดงดังตาราง ข.1 นำกระแสที่ได้มาพล็อตเทียบกับอัตราส่วนของเมอร์คิวรีและบิสมัท ได้ผลดังภาพที่ 19



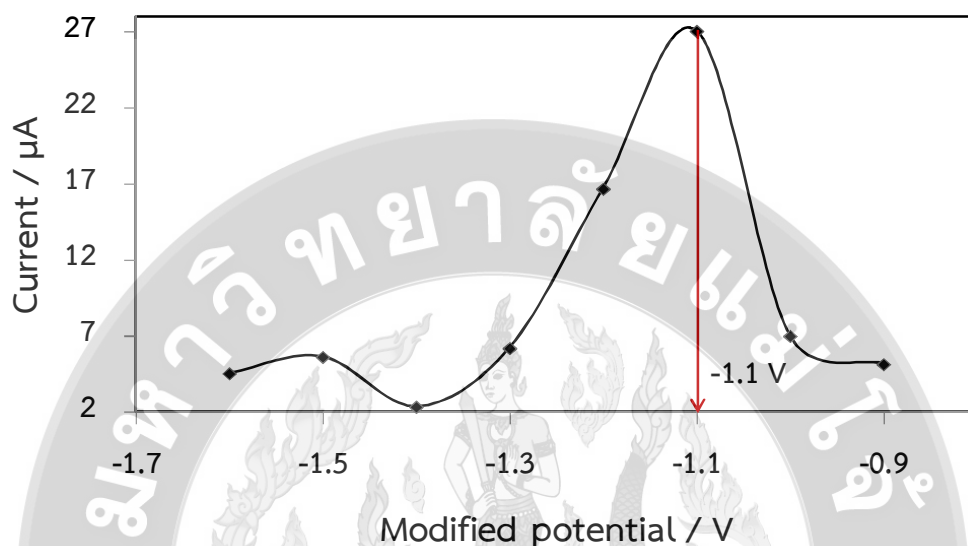
ภาพที่ 19 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนของเมอร์คิวรีต่อบิสมัทกับกระแสที่ตรวจวัดได้

จากภาพที่ 19 พบว่าเมื่ออัตราส่วนของเมอร์คิวรีต่อบิสมัทที่ 6:1 กระแสที่ได้ คือ 0.94 ไมโครแอมแปร์ และกระแสที่ได้ยังคงเท่าเดิม จนกระทั่งเปลี่ยนอัตราส่วนของเมอร์คิวรีต่อบิสมัทเป็น 3:1 กระแสที่ได้เพิ่มสูงขึ้นเป็น 21.32 ไมโครแอมแปร์ ซึ่งเป็นกระแสสูงสุด เมื่อเปลี่ยนอัตราส่วนเป็น 2:1 กระแสที่ได้ลดลงเป็น 0.51 ไมโครแอมแปร์ และเท่าเดิมที่อัตราส่วน 1:1 ถึง 1:6 ดังนั้นอัตราส่วนที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาของเมอร์คิวรีต่อบิสมัท จึงเหมาะสมที่อัตราส่วน 3:1 จึงใช้อัตราส่วนดังกล่าวไปใช้ในการวิเคราะห์ขั้นต่อไป

ผลการศึกษาการตอบสนองของศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการตรึง BiAm (Modified potential, E_M)

นำขั้วไฟฟ้า CNT-CHIT/GCE มาตรึงบิสมัทอะมัลกัม (BiAm) ในอัตราส่วน 3:1 ของเมอร์คิวรีและบิสมัท กำหนดค่าเวลาในขั้นปรับปรุง (Modified time) ที่ 120 วินาที และหาค่าศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมของการตรึงบิสมัทอะมัลกัม (BiAm) ในขั้นปรับปรุง (Modified potential)

ตั้งแต่ -1.6 โวลต์ ถึง -0.9 โวลต์ โดยเพิ่มขึ้นขั้นละ 0.1 โวลต์ จากการทดสอบจะได้แอมโนดิกสทรีปิงสแคววเฟวโวลแทมโมแกรมออกมา ซึ่งผลการทดลองที่ได้แสดงดังตาราง ข.2 นำกระแสที่ได้มาพล็อตเทียบกับศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการตรึงบิสมต์อะมัลกัม (BiAm) ได้ผลดังภาพที่ 20



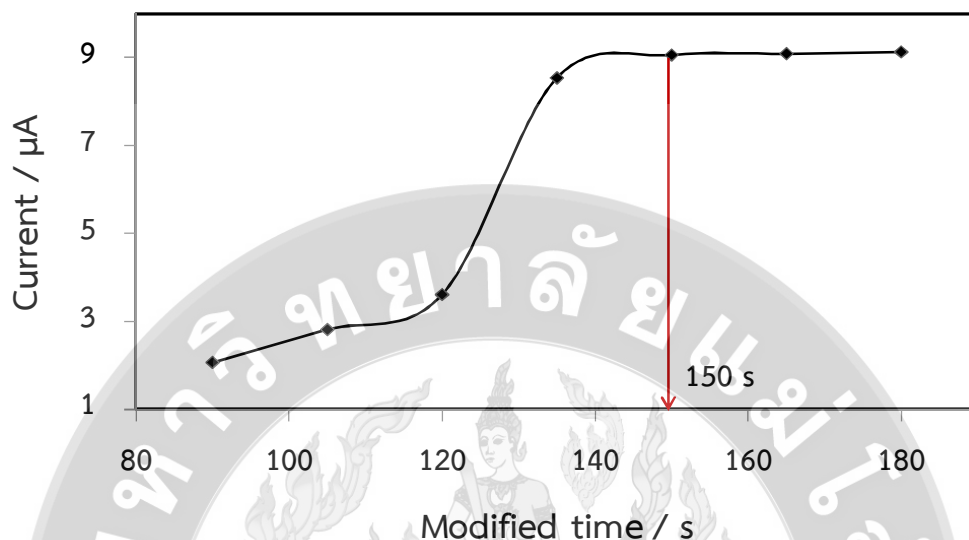
ภาพที่ 20 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ตรึงบิสมต์อะมัลกัมกับกระแสไฟฟ้าที่ได้

จากภาพที่ 20 เมื่อใช้ศักย์ไฟฟ้าในการตรึงที่ -1.6 โวลต์ กระแสไฟฟ้าที่ได้อยู่ที่ 4.55 ไมโครแอมแปร์ เมื่อเพิ่มศักย์ไฟฟ้าเป็น -1.5 โวลต์ ถึง -1.3 โวลต์ กระแสไฟฟ้าที่ได้อยู่ที่ประมาณ 2 ถึง 6 ไมโครแอมแปร์ เมื่อเพิ่มศักย์ไฟฟ้าเป็น -1.2 โวลต์ ถึง -1.1 โวลต์ กระแสไฟฟ้าที่ได้เพิ่มขึ้นเรื่อยๆ จนถึงกระแสไฟฟ้าสูงสุดที่ศักย์ไฟฟ้า -1.1 โวลต์ กระแสที่ได้ คือ 27.03 ไมโครแอมแปร์ เมื่อเพิ่มศักย์ไฟฟ้าเป็น -1.0 โวลต์ และ -0.9 โวลต์ กระแสไฟฟ้าที่ได้ลดต่ำลงจนถึง 5 ไมโครแอมแปร์ ดังนั้นจึงเลือก ศักย์ไฟฟ้าที่ -1.1 โวลต์ มาใช้ในการวิเคราะห์ในขั้นต่อไป

ผลการศึกษาการตอบสนองของเวลาที่ใช้ในการตรึง BiAm (Modified time, t_m)

นำขั้วไฟฟ้า CNT-CHIT/GCE มาตรึงบิสมต์อะมัลกัม (BiAm) โดยใช้ศักย์ไฟฟ้าในขั้นปรับปรุง (Modified potential) ที่ -1.1 โวลต์ และหาเวลาที่เหมาะสมของการตรึงบิสมต์อะมัลกัม (BiAm) ในขั้นปรับปรุงขั้วไฟฟ้า (Modified time) ตั้งแต่ 90 วินาที ถึง 180 วินาที โดยเพิ่มขึ้นขั้นละ 15 วินาที จากการทดสอบจะได้แอมโนดิกสทรีปิง สแคววเฟวโวลแทมโมแกรมออกมา ซึ่งผลการ

ทดลองที่ได้แสดงดังตาราง ข.3 นำกระแสที่ได้มาพล็อตเทียบกับเวลาที่ใช้ในการตรึงบิสมัทอะมัลกัม(BiAm) ได้ผลดังรูปภาพที่ 21



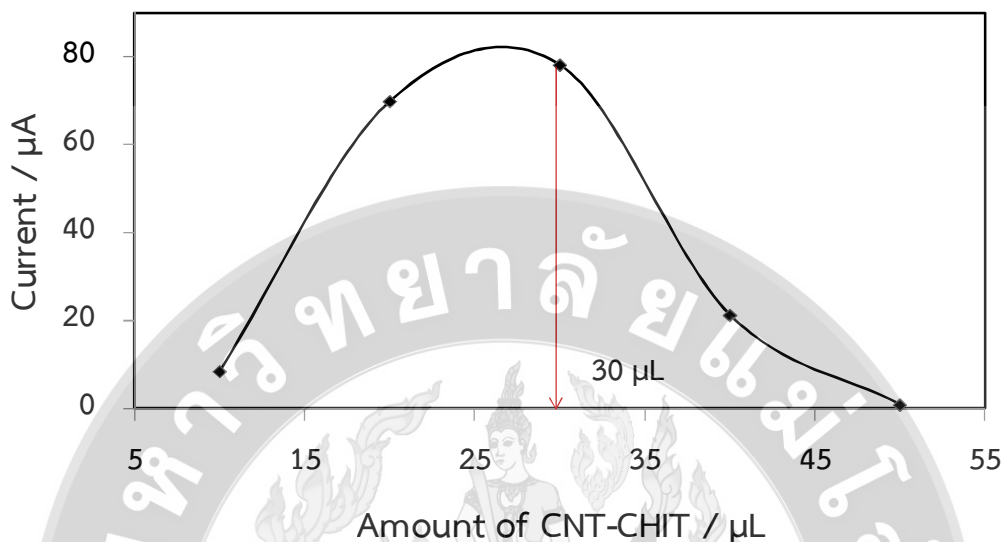
ภาพที่ 21 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ใช้ตรึงบิสมัทอะมัลกัมกับกระแสไฟฟ้าที่ได้

จากภาพที่ 21 พบว่าเวลาที่ใช้ในการตรึงบิสมัทอะมัลกัม ที่เวลา 90 วินาที ได้กระแสที่ 2.08 ไมโครแอมแปร์ หลังจากนั้นเมื่อเวลาเพิ่มขึ้นทีละ 15 วินาที กระแสก็จะสูงขึ้น ที่เวลา 135 วินาที และที่เวลา 150 วินาที ได้กระแสสูงขึ้นเป็น 8.55 ไมโครแอมแปร์ และ 9.07 ไมโครแอมแปร์ ตามลำดับ หลังจากนั้นเมื่อเพิ่มเวลามากขึ้นเป็น 165 และ 180 วินาที ตามลำดับ พบว่ากระแสจะเริ่มคงที่ ดังนั้นจึงเลือกเวลาการตรึงที่ 150 วินาที มาใช้ในการวิเคราะห์ในขั้นต่อไป

ผลการศึกษาผลของปริมาณของคาร์บอนนาโนทิวป์-โพลีโดซานที่ใช้ในการตรึง (Modified, CNT-CHIT_M)

นำขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอนเปลือย (Bare GC) มาหยดคาร์บอนนาโนทิวป์-โพลีโดซาน เพื่อหาปริมาณที่เหมาะสมสำหรับการตรึง โดยใช้คาร์บอนนาโนทิวป์-โพลีโดซาน ปริมาตร 10, 20, 30, 40 และ 50 ไมโครลิตร แล้วทิ้งให้แห้ง จะได้ขั้วไฟฟ้า CNT-CHIT/GCE จากนั้นนำขั้วไฟฟ้า CNT-CHIT/GCE มาตรึงบิสมัทอะมัลกัม(BiAm) โดยใช้ค่าศักย์ไฟฟ้าในขั้นปรับปรุง (Modified potential) ที่ได้จากการศึกษา คือ -1.1 โวลต์ เป็นเวลา 150 วินาที จากการทดสอบจะได้แอมโพลิกสท

รีปปีงสแคววเฟวโวลแทมโมแกรมออกมา ซึ่งผลการทดลองที่ได้แสดงดังตาราง ข.4 นำกระแสที่ได้มาพล็อตเทียบกับปริมาณของคาร์บอนนาโนทิวบ์-ไคโตซาน ได้ผลดังภาพที่ 22



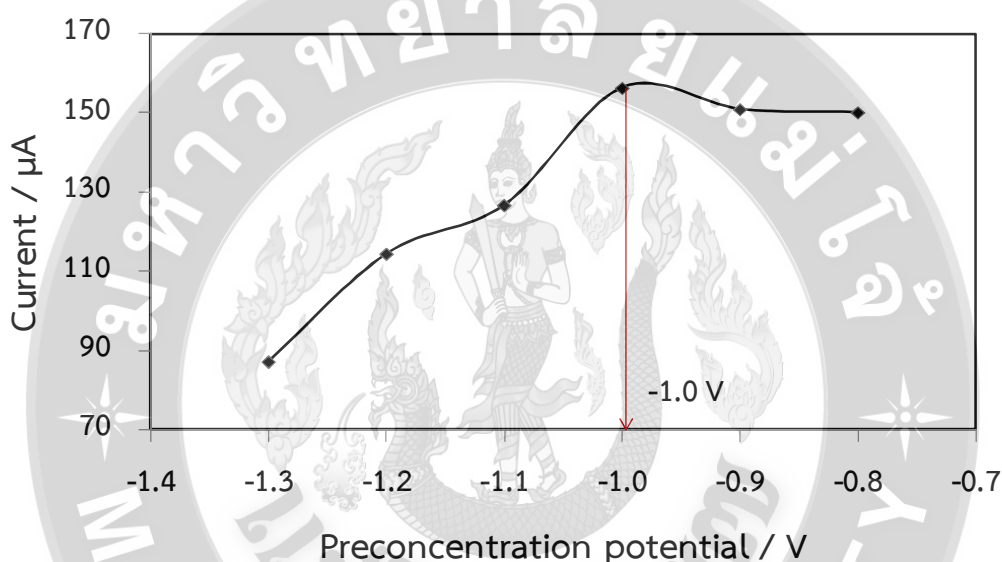
ภาพที่ 22 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของคาร์บอนนาโนทิวบ์-ไคโตซานกับกระแสที่ได้

จากภาพที่ 22 พบว่าเมื่อตรึงคาร์บอนนาโนทิวบ์-ไคโตซานลงบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้ากลาสลิคาร์บอนปริมาณ 10 ไมโครลิตร กระแสไฟฟ้าที่ได้อยู่ที่ประมาณ 8.51 ไมโครแอมแปร์ ต่อมาเพิ่มปริมาณคาร์บอนนาโนทิวบ์-ไคโตซานเป็น 20 ไมโครลิตร กระแสไฟฟ้าที่ได้เพิ่มขึ้นเป็น 69.89 ไมโครแอมแปร์ จากนั้น เมื่อเพิ่มปริมาณคาร์บอนนาโนทิวบ์-ไคโตซานเป็น 30 ไมโครลิตร กระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้นเป็น 78.18 ไมโครแอมแปร์ ซึ่งเป็นกระแสไฟฟ้าที่สูงที่สุด และเมื่อเพิ่มปริมาณคาร์บอนนาโนทิวบ์-ไคโตซานเป็น 40 ไมโครลิตร ถึง 50 ไมโครลิตร กระแสไฟฟ้าที่ได้ลดต่ำลงเรื่อยๆ ดังนั้นจึงเลือกปริมาณคาร์บอนนาโนทิวบ์-ไคโตซาน ที่ 30 ไมโครลิตร ไปใช้ในการวิเคราะห์ขั้นต่อไป

ผลการศึกษาการตอบสนองของศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในขั้นความเข้มข้นของตะกั่ว (Preconcentration potential, E_p)

นำขั้วไฟฟ้า BiAm/CNT-CHIT/GCE มาตรววัดในสารละลายมาตรฐานตะกั่ว 5 พีพีเอ็ม ผสมกับสารละลายอะซิเตทบัฟเฟอร์ 0.1 โมลาร์ (พีเอช 4.5) ด้วยเทคนิคแวนดิกสทรีปปีงสแควว

เวฟโวลแทมเมทรี กำหนดเวลาที่ใช้ในขั้นตอนการเข้มข้นของตะกั่วที่ 140 วินาที และกำหนดค่าศักย์ไฟฟ้าในขั้นตอนการเข้มข้นที่ทำให้ตะกั่วมาเกาะติดที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า BiAm/CNT-CHIT/GCE โดยช่วงที่ใช้ตั้งแต่ -0.8 ถึง -1.3 โวลต์ โดยเพิ่มขึ้นขั้นละ 0.1 โวลต์ เพื่อหาค่าศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมในขั้นตอนการเข้มข้นของตะกั่ว จากการทดสอบจะได้แอมโวนดิกสทรีปปีงสแควเวฟโวลแทมโมแกรมออกมา ซึ่งผลการทดลองที่ได้แสดงดังตาราง ข.5 นำกระแสที่ได้มาพล็อตเทียบกับศักย์ไฟฟ้า ได้ผลดังภาพที่ 23

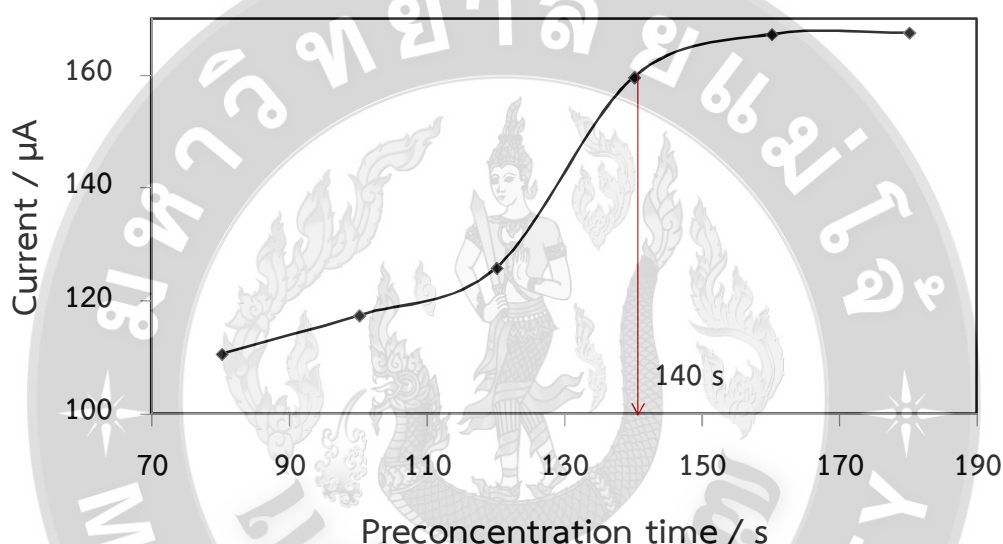


ภาพที่ 23 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในขั้นตอนการเข้มข้นกับกระแสที่ตรวจวัดได้

จากภาพที่ 23 พบว่าศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในขั้นตอนการเข้มข้นตะกั่ว ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ -1.3 โวลต์ ได้กระแสที่ 87.19 ไมโครแอมแปร์ หลังจากนั้นเมื่อเพิ่มศักย์ไฟฟ้าครั้งละ 0.1 โวลต์ ค่าความสูงของกระแสที่ตรวจวัดได้จะสูงขึ้น ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ -1.0 โวลต์ ได้กระแสสูงขึ้นไปเป็น 156.30 ไมโครแอมแปร์ หลังจากนั้นเมื่อเพิ่มค่าศักย์ไฟฟ้ามากขึ้น พบว่ากระแสกลับคงที่ซึ่งแสดงให้เห็นว่าถึงจุดอิ่มตัวสูงสุด ดังนั้นการศึกษาค้นคว้าของศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในขั้นตอนการเข้มข้นของตะกั่ว จึงเลือกใช้ศักย์ไฟฟ้าที่ -1.0 โวลต์ เพื่อนำไปใช้ในการวิเคราะห์ต่อไป

ผลการศึกษาผลของเวลาที่ใช้ในขั้นตอนความเข้มข้นของตะกั่ว(Preconcentration time, t_p)

นำขั้วไฟฟ้า BiAm/CNT-CHIT/GCE มาทำการตรวจวัดตะกั่วโดยใช้ค่าศักย์ไฟฟ้าในขั้นตอนความเข้มข้นที่ได้จากการศึกษา คือ -1.0 โวลต์ เพื่อหาเวลาที่เหมาะสมในขั้นตอนความเข้มข้นของตะกั่ว กำหนดช่วงเวลาที่จะให้ไอออนตะกั่วมาเกาะที่ผิวหน้าโดยใช้เวลา ตั้งแต่ 80 ถึง 180 วินาที เพิ่มขึ้นขั้นละ 20 วินาที จากการทดสอบจะได้แอมโวนดิกสทริปปิงสแควเวฟโวลแทมโมแกรมออกมา ซึ่งผลการทดลองที่ได้แสดงดังตาราง ข.6 นำกระแสที่ได้มาพล็อตเทียบกับเวลา ได้ผลดังภาพที่ 24

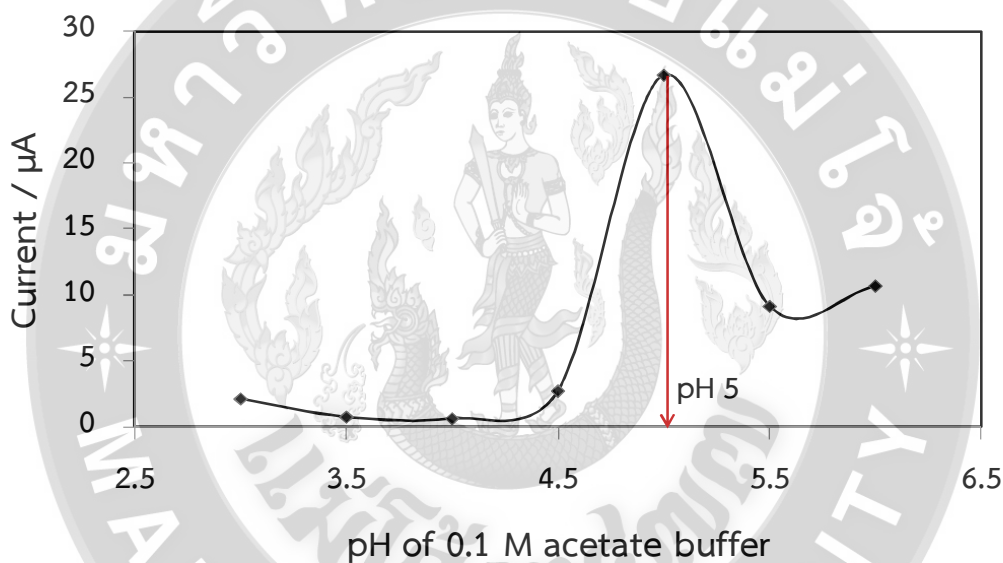


ภาพที่ 24กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ใช้ในขั้นตอนความเข้มข้นกับกระแสที่ตรวจวัดได้

จากภาพที่ 24พบว่าเวลาที่ใช้ในขั้นตอนความเข้มข้นของตะกั่วที่เวลา 80 วินาที ได้กระแสที่ 110.7 ไมโครแอมแปร์ เมื่อเพิ่มเวลาเป็น 100 ถึง 140 วินาที กระแสยังสูงขึ้น ซึ่งที่วินาทีที่ 140 ได้กระแสสูงสุดคือ 159.6 ไมโครแอมแปร์ และเมื่อเพิ่มเวลาเป็น 160 และ 180 วินาที ตามลำดับ พบว่ากระแสเริ่มคงที่ แสดงให้เห็นว่าถึงจุดอิ่มตัวสูงสุดของการเกิดปฏิกิริยา ดังนั้นจึงเลือกเวลาในขั้นตอนความเข้มข้นของตะกั่วที่ 140 วินาที มาใช้ในการวิเคราะห์ต่อไป

ผลการศึกษาการตอบสนองของพีเอช

นำขั้วไฟฟ้า BiAm/CNT-CHIT/GCE มาทำการหาค่าการตอบสนองของพีเอช โดยใช้ผลของสภาวะที่หาได้จากข้อ 3.2.1 ถึง 3.2.6 และทำการตรวจวัดในสารละลายมาตรฐานตะกั่ว 5 พีพีเอ็ม ผสมกับสารละลายอะซิเตทบัฟเฟอร์ 0.1 โมลาร์ที่พีเอชตั้งแต่ 3.0 ถึง 6.0 โดยเพิ่มค่าพีเอช ทีละ 0.5 จากการทดสอบจะได้แอมโวนิกสทริปปิงสแคววเฟวโวลแทมโมแกรมออกมา ซึ่งผลการทดลองที่ได้แสดงดังตาราง ข.7 นำกระแสที่ได้มาพล็อตเทียบกับพีเอชของสารละลายมาตรฐานตะกั่ว 5 พีพีเอ็ม ในสารละลายอะซิเตทบัฟเฟอร์ 0.1 โมลาร์ได้ผลดังภาพที่ 25

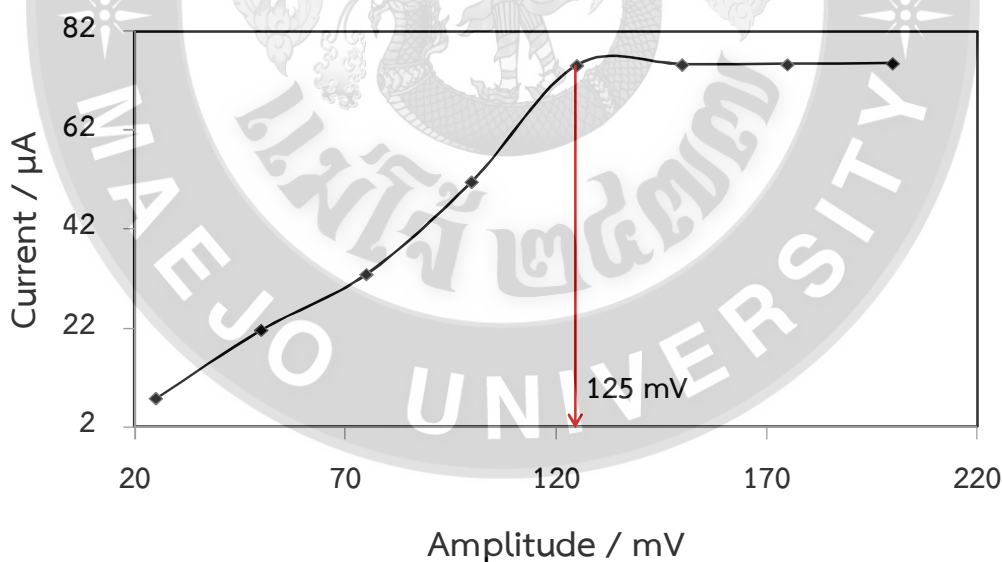


ภาพที่ 25 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างพีเอชของสารละลาย 0.1 โมลาร์ อะซิเตทบัฟเฟอร์กับกระแสไฟฟ้าที่ได้

จากภาพที่ 25 เมื่อวัดกระแสที่ได้จากสารละลาย 0.1 โมลาร์ อะซิเตทบัฟเฟอร์ ที่พีเอช 3.0 กระแสไฟฟ้าที่ได้คือ 2.17 ไมโครแอมแปร์ และยังคงเท่าเดิมจนถึงพีเอช 4.5 เมื่อเปลี่ยนพีเอชเป็นพีเอช 5.0 กระแสไฟฟ้าที่ได้คือ 27 ไมโครแอมแปร์ และเป็นกระแสไฟฟ้าสูงสุด จากนั้นได้เพิ่มพีเอชเป็น พีเอช 5.5 และ 6.0 กระแสไฟฟ้าที่ได้ลดลง 9 ไมโครแอมแปร์ ดังนั้นจึงเลือก พีเอช 5.0 มาใช้ในการวิเคราะห์ขั้นต่อไป

ผลการศึกษาการตอบสนองของค่าศักย์แอมพลิจูดต่อการหลุดของตะกั่วด้วยเทคนิคสแควเวฟ โวลแทมเมทรี (Stripping, amplitude, $E_{\text{Amplitude}}$)

นำขั้วไฟฟ้า CNT-CHIT/GCE มาตรึงบิสมัทอะมัลกัม (BiAm) โดยใช้ศักย์ไฟฟ้าในขั้นปรับปรุง (Modified potential) ที่ได้จากการศึกษา คือ -1.1 โวลต์ กำหนดเวลาในขั้นปรับปรุง (Modified time) ที่ 150 วินาที เมื่อได้ขั้วไฟฟ้า BiAm/CNT-CHIT/GCE แล้ว นำมาตรวจวัดในสารละลายมาตรฐานตะกั่ว 5 พีพีเอ็ม ผสมกับสารละลายอะซิเตทบัฟเฟอร์ 0.1 โมลาร์พีเอช 5.0 ด้วยเทคนิคแอนโอดิกสทริปปิงสแควเวฟโวลแทมเมทรี โดยใช้สภาวะการทดลองดังนี้ $E_{\text{modified}} = -1.1 \text{ V}$, $t_{\text{modified}} = 150 \text{ s}$, $E_{\text{preconcentration}} = -1.0 \text{ V}$, $t_{\text{preconcentration}} = 140 \text{ s}$, $E_{\text{step}} = 0.004 \text{ mV}$ และ Frequency = 25 Hz เพื่อหาค่าศักย์แอมพลิจูด ($E_{\text{Amplitude}}$) ที่เหมาะสมในขั้นการหลุดของไอออนตะกั่วช่วงที่หาตั้งแต่ 25 ถึง 200 มิลลิโวลต์ เพิ่มขึ้นขั้นละ 25 มิลลิโวลต์ จากการทดสอบจะได้แอนโอดิกสทริปปิงสแควเวฟโวลแทมโมแกรมออกมา ซึ่งผลการทดลองที่ได้แสดงดังตาราง ข.8 นำกระแสที่ได้มาพล็อตเทียบกับศักย์แอมพลิจูดได้ผลภาพที่ 26



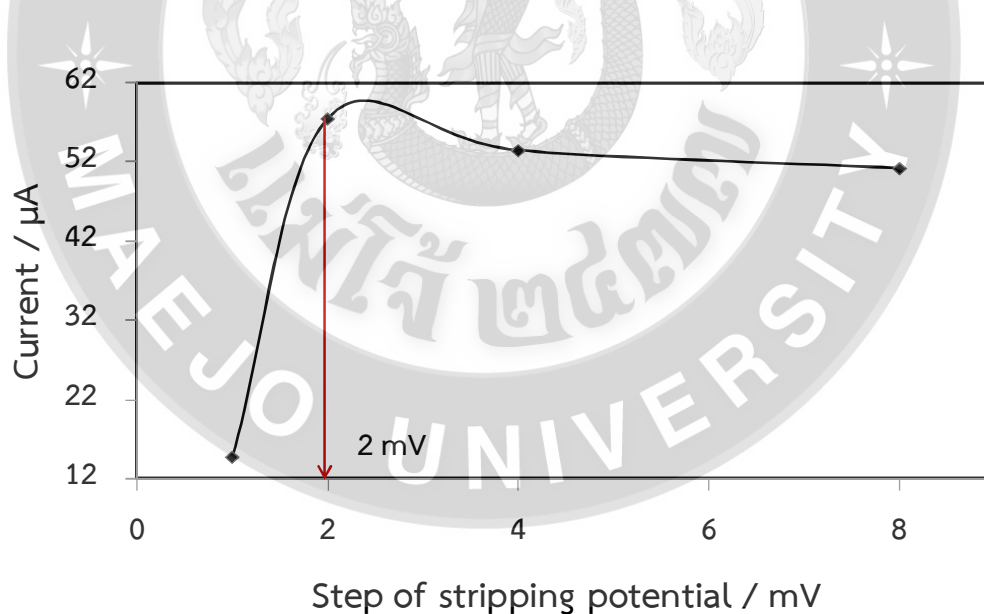
ภาพที่ 26 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างศักย์แอมพลิจูดกับกระแสที่ตรวจวัดได้

จากภาพที่ 26 พบว่าค่าศักย์แอมพลิจูดต่อการหลุดของตะกั่วค่าจากผิวหน้าขั้วไฟฟ้า เมื่อให้ค่าศักย์แอมพลิจูดที่ 25 มิลลิโวลต์ ได้กระแสเพียง 7.89 ไมโครแอมแปร์ แต่เมื่อให้ค่าศักย์แอมพลิจูดสูงขึ้นจะได้กระแสสูงสุดที่ 125 มิลลิโวลต์ ได้กระแสเท่ากับ 75.14 ไมโครแอมแปร์ เมื่อเพิ่ม

ค่าศักย์แอมพลิจูดมากขึ้นจนถึงค่าศักย์แอมพลิจูดที่ 200 มิลลิโวลต์ กระแสที่ได้จะเริ่มคงที่ ดังนั้นในการศึกษาผลตอบสนองของค่าศักย์แอมพลิจูดต่อการหลุดของตะกั่วค่า $E_{\text{Amplitude}}$ จึงเลือกที่ 125 มิลลิโวลต์ ไปใช้ในการวิเคราะห์ในขั้นต่อไป

ผลการศึกษาการตอบสนองของค่าศักย์เพิ่มขึ้นต่อการหลุดของตะกั่วด้วยเทคนิคสแกนวโวลแทมเมทรี (Step of stripping potential, E_{Step})

นำขั้วไฟฟ้า BiAm/CNT-CHIT/GCE มาตรวจวัดโดยใช้สภาวะการทดลองดังนี้ $E_{\text{preconcentration}} = -1.0 \text{ V}$, $t_{\text{preconcentration}} = 140 \text{ s}$, $E_{\text{Amplitude}} = 125 \text{ mV}$ และ Frequency = 25 Hz เพื่อหาค่าศักย์เพิ่มขึ้น (E_{Step}) ที่เหมาะสมในขั้นการหลุดของตะกั่ว โดยค่าที่ทำ ได้แก่ 1, 2, 4 และ 8 มิลลิโวลต์ (E_{Step}) จากการทดสอบจะได้แอโนดิกสทริปปิงสแกนวโวลแทมโมแกรมออกมา ซึ่งผลการทดลองที่ได้แสดงดังตาราง ข.9 นำกระแสที่ได้มาพล็อตเทียบกับค่าศักย์เพิ่มขึ้นต่อการหลุดของไอออนตะกั่วได้ผลดังภาพที่ 27



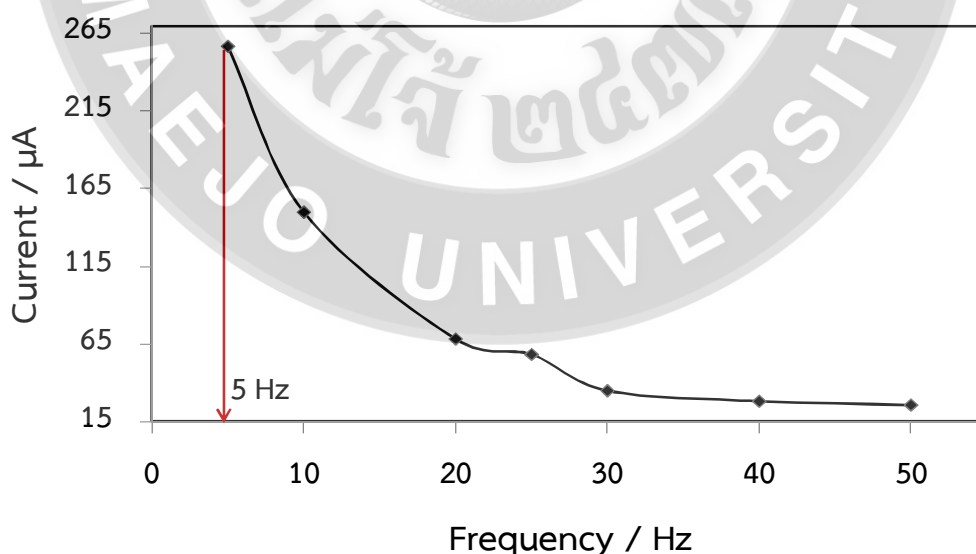
ภาพที่ 27 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์เพิ่มขึ้นต่อการหลุดของตะกั่วกับกระแสที่ตรวจวัดได้

จากภาพที่ 27 พบว่าค่าศักย์เพิ่มขึ้น (E_{Step}) ที่ทำให้ตะกั่วหลุดออกจากผิวหน้าขั้วไฟฟ้าที่ 2 มิลลิโวลต์ ได้กระแสสูงสุด เท่ากับ 57.51 ไมโครแอมแปร์ แต่เมื่อให้ศักย์เพิ่มขึ้น (E_{Step}) เป็น 4 มิลลิ

โวลต์ และ 8 มิลลิโวลต์ กระแสที่ได้ลดลง เป็น 53.49 ไมโครแอมแปร์ และเริ่มคงที่ ดังนั้นในการศึกษาผลตอบสนองของค่าศักย์เพิ่มขึ้นต่อการหลุดของไอออนตะกั่วค่า (E_{Step}) จึงเลือกที่ 2 มิลลิโวลต์ ไปใช้ในการวิเคราะห์ในขั้นต่อไป

ผลการศึกษาการตอบสนองของความถี่ของคลื่นสแกนเวฟต่อการหลุดของไอออนตะกั่วด้วยเทคนิคสแกนเวฟโวลแทมเมทรี (Stripping, Frequency, Fre/Hz)

นำขั้วไฟฟ้า BiAm/CNT-CHIT/GCE ไปทดสอบกับสารละลายมาตรฐานตะกั่ว 5 พีพีเอ็ม ผสมกับสารละลายอะซิเตทบัฟเฟอร์ 0.1 โมลาร์พีเอช 5.0 ด้วยเทคนิคแอโนดิกสทริปปิงสแกนเวฟ โวลแทมเมทรีที่สภาวะการทดลอง คือ $E_{\text{preconcentration}} = -1.0 \text{ V}$, $t_{\text{preconcentration}} = 140 \text{ s}$, $E_{\text{Amplitude}} = 125 \text{ mV}$ และ $E_{\text{step}} = 0.002 \text{ mV}$ โดยกำหนดค่า Frequency ตั้งแต่ 5 ถึง 50 เฮิรตซ์ เพิ่มขึ้นทีละ 10 เฮิรตซ์ จาก 10 ถึง 50 เฮิรตซ์ เพื่อหาค่าความถี่ของคลื่นสแกนเวฟที่เหมาะสมในขั้นการหลุดของไอออนตะกั่ว จากการทดสอบจะได้แอโนดิกสทริปปิงสแกนเวฟโวลแทมโมแกรมออกมา ซึ่งผลการทดลองที่ได้แสดงดังตาราง ข.10 นำกระแสที่ได้มาพล็อตเทียบกับค่าความถี่ของคลื่นสแกนเวฟ ได้ผลดังภาพที่ 28



ภาพที่ 28 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความถี่ของสแกนเวฟกับกระแสที่ตรวจวัดได้

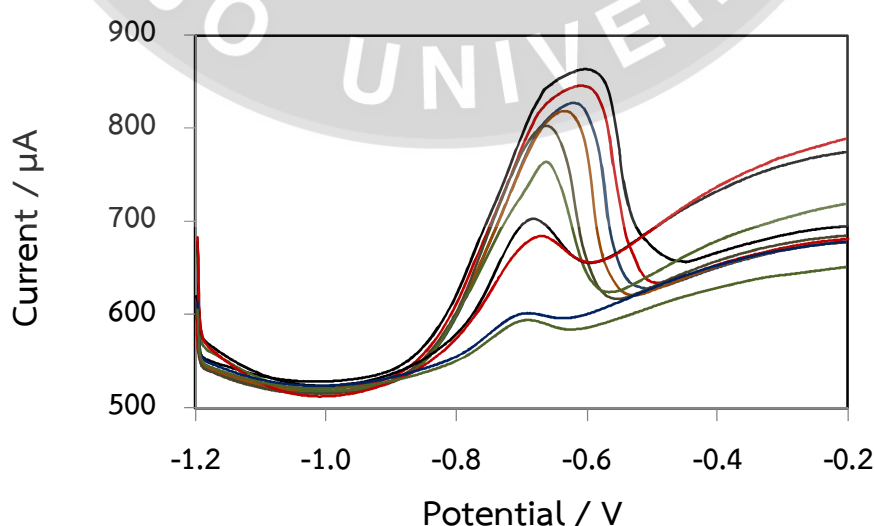
จากภาพที่ 28 พบว่าความถี่ของสแควเวฟต่อการหลุดของตะกั่วจากผิวหน้าขั้วไฟฟ้า เมื่อให้ความถี่ที่ 5 เฮิรตซ์ ได้กระแสสูงสุด คือ 257 ไมโครแอมแปร์ แต่เมื่อให้ความถี่สูงขึ้นจะได้กระแสลดลงเรื่อยๆ ดังนั้นจึงเลือกความถี่ของสแควเวฟต่อการหลุดของตะกั่วที่ 5 มิลลิโวลต์ มาใช้ในการวิเคราะห์ในขั้นต่อไป

ผลการศึกษาลักษณะเฉพาะของขั้วไฟฟ้า BiAm/CNT-CHIT/GCE

ผลการศึกษาช่วงความเป็นเส้นตรง (Linearity)

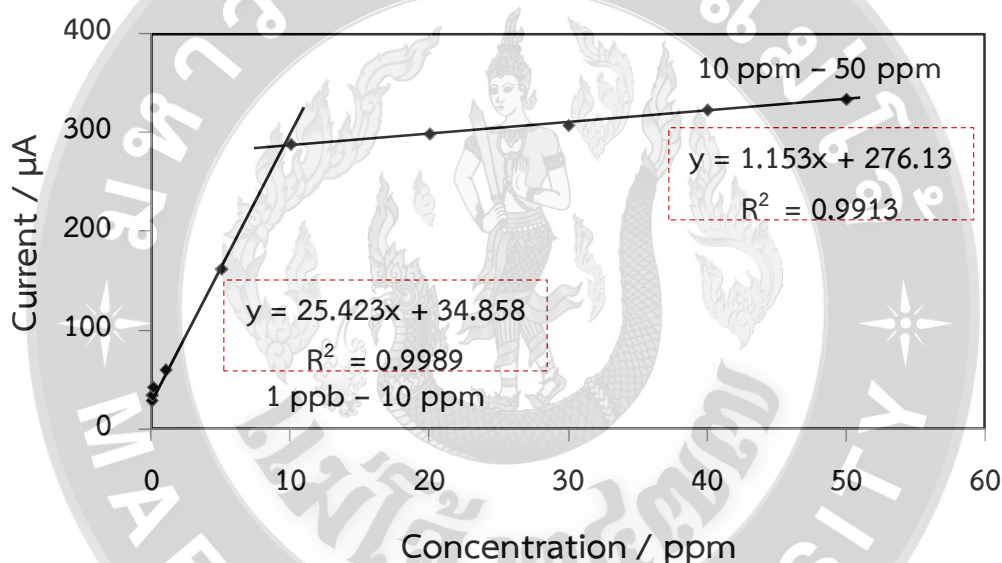
นำขั้วไฟฟ้ากลาสีคาร์บอนเปลือย (Bare GCE) มาปรับปรุงด้วยคาร์บอนนาโนทิวบ์-ไคโตซาน โดยหยดสารละลายคาร์บอนนาโนทิวบ์-ไคโตซาน ปริมาณ 30 ไมโครลิตร ลงบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้ากลาสีคาร์บอน ทิ้งให้แห้ง จากนั้นปรับปรุงด้วยบิสมัทอะมัลกัม โดยใช้ศักย์ไฟฟ้าที่ -1.1 โวลต์ เป็นเวลา 150 วินาที ทิ้งให้แห้งจะได้ขั้วไฟฟ้า BiAm/CNT-CHIT/GCE แล้วนำขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาได้มาทำการทดสอบโดยใช้สภาวะดังนี้ $E_{\text{preconcentration}} = -1.0 \text{ V}$, $t_{\text{preconcentration}} = 140 \text{ s}$, $E_{\text{step}} = 0.002 \text{ mV}$, Amplitude = 125 mV และ Frequency = 5 Hz

จากนั้นทำการตรวจวัดในสารละลายมาตรฐานตะกั่วความเข้มข้นต่างๆ ได้แก่ 0.001, 0.01, 0.1, 1, 5, 10, 20, 30, 40 และ 50 พีพีเอ็ม ผสมกับสารละลายอะซิเตทบัฟเฟอร์ 0.1 โมลาร์พีเอช 5.0 ด้วยเทคนิคแวนดิกสทริปปีงสแควเวฟโวลแทมเมทรี ได้ผลดังภาพที่ 29



ภาพที่ 29 แอโนดิกสทริปปิงสแคววเฟวโวลแทมโมแกรมของ ขั้วไฟฟ้า BiAm/CNT-CHIT/GCE ที่ทดสอบ ในสารละลายมาตรฐานตะกั่วผสมกับสารละลายอะซิเตทบัฟเฟอร์ 0.1 โมลาร์ (พีเอช 4.5) ความเข้มข้น 0.001, 0.01, 0.1, 1, 5, 10, 20, 30, 40 และ 50 พีพีเอ็ม โดยใช้สภาวะการทดลองดังนี้ $E_{\text{modified}} = -1.1 \text{ V}$, $t_{\text{modified}} = 150 \text{ s}$, $E_{\text{preconcentration}} = -1.0 \text{ V}$, $t_{\text{preconcentration}} = 140 \text{ s}$, $E_{\text{Amplitude}} = 125 \text{ mV}$, Frequency = 5 Hz และ $E_{\text{step}} = 0.002 \text{ mV}$

จากนั้นพล็อตกราฟระหว่างค่ากระแสไฟฟ้า (แกน y) กับค่าความเข้มข้นของตะกั่ว (แกน x) ซึ่งผลที่ได้แสดงดังภาพที่ 30



ภาพที่ 30 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของตะกั่วกับกระแสที่ตรวจวัดได้

จากภาพที่ 30 เนื่องด้วยการตรวจวัดของขั้วไฟฟ้า BiAm/CNT-CHIT/GCE ในช่วงที่มีความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานตะกั่วต่ำ (1 พีพีบี - 10 พีพีเอ็ม) มีความแตกต่างกันในด้านผลการตรวจวัดกับสารละลายมาตรฐานตะกั่วที่มีความเข้มข้นสูง (10 - 50 พีพีเอ็ม) ดังนั้นจึงแบ่งช่วงความเป็นเส้นตรงออกเป็นสองช่วงโดยช่วงที่มีความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานตะกั่วต่ำ (1 พีพีบี - 10 พีพีเอ็ม) มีค่าความเป็นเส้นตรงเท่ากับ 0.9989 และที่ความเข้มข้นสูง (10 - 50 พีพีเอ็ม) ค่าความเป็นเส้นตรงเท่ากับ 0.9913 ซึ่งค่าดังกล่าวมีช่วงที่กว้างกว่าในรายงานของ Y. Wu และคณะ (Wu *et al.*, 2006)(1-130 พีพีบี)

ผลการศึกษาขีดจำกัดการตรวจวัด(Limit of detection : LOD)

นำขั้วไฟฟ้า BiAm/CNT-CHIT/GCE มาทดสอบขีดจำกัดการตรวจวัด โดยกำหนดสภาวะที่ได้จากการศึกษาตัวแปรแล้วได้กระแสสูงสุด($E_{\text{preconcentration}} = -1.0 \text{ V}$, $t_{\text{preconcentration}} = 140 \text{ s}$, $E_{\text{step}} = 0.002 \text{ mV}$, Amplitude = 125 mV และ Frequency = 5 Hz) และตรวจวัดในสารละลายมาตรฐานตะกั่วความเข้มข้นต่างๆ ได้แก่ 0.0001, 0.001 และ 0.01 พีพีเอ็ม ผสมกับสารละลาย อะซิเตทบัฟเฟอร์ 0.1 โมลาร์พีเอช 5.0 ด้วยเทคนิคแวนเดอกราดิชทรูปป์สแคววเฟวโวลแทมเมทรี เมื่อพล็อตกราฟแล้วคำนวณหาค่าขีดจำกัดการตรวจวัดดังแสดงไว้ในภาคผนวก ค.1 พบว่าขั้วไฟฟ้า BiAm/CNT-CHIT/GCE ให้ขีดจำกัดการตรวจวัดอยู่ที่ 0.79 พีพีบี

ผลการศึกษาสารละลายไอออนรบกวน (Interferences)

นำขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอนเปลือย (Bare GC) มาปรับปรุงด้วยคาร์บอนนาโนทิวบ์-ไคโตซาน โดยหยดสารละลายคาร์บอนนาโนทิวบ์-ไคโตซาน ปริมาณ 30 ไมโครลิตร ลงบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอน ที่แห้ง จากนั้นปรับปรุงด้วยบิสมัทอะมัลกัม โดยใช้ศักย์ไฟฟ้าที่ -1.1 โวลต์ เป็นเวลา 150 วินาที ที่แห้ง แล้วนำขั้วไฟฟ้า BiAm/CNT-CHIT/GCE มาทำการทดสอบด้วยเทคนิค แวนเดอกราดิชทรูปป์สแคววเฟวโวลแทมเมทรี โดยใช้สภาวะดังนี้ $E_{\text{preconcentration}} = -1.0 \text{ V}$, $t_{\text{preconcentration}} = 140 \text{ s}$, $E_{\text{step}} = 0.002 \text{ mV}$, Amplitude = 125 mV และ Frequency = 5 Hz โดยตรวจวัดในสารละลายมาตรฐานตะกั่ว 50 พีพีเอ็ม ผสมกับสารละลายอะซิเตทบัฟเฟอร์เข้มข้น 0.1 โมลาร์พีเอช 5.0 แล้วเติมสารรบกวนแต่ละชนิด ได้แก่ $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ และ NaCl ที่ความเข้มข้น 50 พีพีเอ็ม เพียง 1 ชนิดแล้วสังเกตผลจากสทรูปป์สแคววเฟวโวลแทมเมทรีที่เกิดขึ้นและทดลองซ้ำกับสารรบกวนที่เหลือ ได้ผลดังตารางที่ 5 พบว่าไอออนต่างๆ ไม่รบกวนการวิเคราะห์ตะกั่วด้วยขั้วไฟฟ้า BiAm/CNT-CHIT/GCE

ตารางที่ 5 การทดสอบสารรบกวนการวิเคราะห์ชนิดต่างๆ ที่ความเข้มข้น 50 พีพีเอ็ม

ลำดับ	ชนิดของสารรบกวน	ผลทดสอบ
1.	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	ไม่รบกวน
2.	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	ไม่รบกวน

3.	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	ไม่รบกวน
4.	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	ไม่รบกวน
5.	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	ไม่รบกวน
6.	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	ไม่รบกวน
7.	NaCl	ไม่รบกวน

ผลการศึกษาค่าการทำซ้ำ(Repeatability)

นำขั้วไฟฟ้า BiAm/CNT-CHIT/GCE มาทดสอบความเที่ยงในการตรวจวัด ด้วยเทคนิค แอโนดิกสทริปปิงสแควเวฟโวลแทมเมทรี ในสารละลายมาตรฐานตะกั่ว 5 พีพีเอ็ม ผสมกับ สารละลายอะซิเตทบัฟเฟอร์ 0.1 โมลาร์พีเอช 5.0 จำนวน 8 ซ้ำ โดยให้ $t_M = 150$ วินาที, $E_M = -1.10$ โวลต์, $E_p = -1.0$ โวลต์, $t_p = 140$ วินาที, $E_{\text{Step}} = 2$ มิลลิโวลต์, $E_{\text{Amplitude}} = 125$ มิลลิโวลต์และ Frequency = 5 เฮิรตซ์แล้วคำนวณค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานของค่ากระแสที่วัดได้พบว่ามีความเท่ากับ 8.263 เมื่อคำนวณหา % RSD มีความเท่ากับ 3.856 % ดังตารางที่ 6 ซึ่งค่าวัดได้ไม่เกิน 10% ถือว่าเป็นค่าที่ยอมรับได้

ตารางที่ 6 การทดสอบค่าการทำซ้ำ (Repeatability)

ครั้งที่	ค่ากระแสไฟฟ้าที่วัดได้ (μA)
1	210.3
2	203.9
3	217.5
4	214.7
5	206.8
6	222.1
7	228.8
8	210.3
ค่าเฉลี่ย ($\bar{X}$)	214.3
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD)	8.263

ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (%RSD)	3.856
-------------------------------------	-------

ผลการศึกษาค่าการประเมินซ้ำ (Reproducibility)

นำขั้วไฟฟ้า BiAm/CNT-CHIT/GCE มาทำการตรวจวัด ด้วยเทคนิคแอมโอดิกสทริปปิงสแควเวฟโวลแทมเมตรี ในสารละลายมาตรฐานตะกั่ว 5 พีพีเอ็ม ผสมกับสารละลายอะซิเตทบัฟเฟอร์ 0.1 โมลาร์พีเอช 5.0 โดยให้ $t_M = 150$ วินาที, $E_M = -1.10$ โวลต์, $E_p = -1.0$ โวลต์, $t_p = 140$ วินาที, $E_{Step} = 2$ มิลลิโวลต์, $E_{Amplitude} = 125$ มิลลิโวลต์และ Frequency = 5 เฮิรตซ์

จากนั้นทำการทดลองซ้ำแบบเดิมอีก 4 วัน (รวม 5 วัน) ได้ผลดังตารางที่ 7 แล้วคำนวณค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานของค่ากระแสที่วัดได้พบว่ามีความเท่ากับ 3.283 เมื่อคำนวณหา % RSD มีความเท่ากับ 2.283 % ซึ่งค่าการประเมินซ้ำที่ได้ไม่เกิน 10% ซึ่งถือว่าอยู่ในเกณฑ์ที่ยอมรับได้

ตารางที่ 7 การศึกษาค่าการประเมินซ้ำ (Reproducibility)

วันที่	ค่ากระแสไฟฟ้าที่วัดได้ (μA)
1	147.9
2	140.1
3	146.2
4	143.5
5	141.2
ค่าเฉลี่ย ($\bar{X}$)	143.8
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD)	3.283
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (%RSD)	2.283

ผลการศึกษาอายุการใช้งานของขั้วไฟฟ้า BiAm/CNT-CHIT/GCE (Life time usage)

นำขั้วไฟฟ้า BiAm/CNT-CHIT/GCE จำนวน 5 ขั้ว มาทำการตรวจวัดในสารละลายมาตรฐานตะกั่ว 5 พีพีเอ็ม ผสมกับสารละลายอะซิเตทบัฟเฟอร์ 0.1 โมลาร์พีเอช 5.0 โดยกำหนด

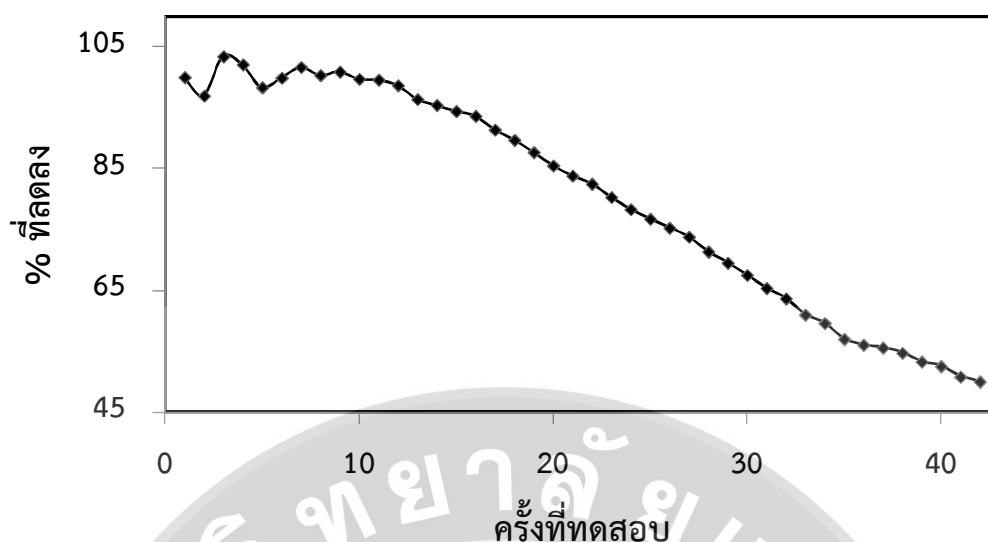
สภาวะ $t_M=150$ วินาที, $E_M = -1.1$ โวลต์, $E_p = -1.0$ โวลต์, $t_p = 140$ วินาที, $E_{Step} = 2$ มิลลิโวลต์, $E_{Amplitude} = 125$ มิลลิโวลต์และ Frequency= 5 เฮิรตซ์ ใช้เทคนิคแอมโนดิกสทริปปิงสแคววเฟโวลแทมเมตรีทำการตรวจวัดจนกว่ากระแสไฟฟ้าที่ได้จะลดลงเหลือครึ่งหนึ่งของกระแสไฟฟ้าที่ได้ครั้งแรก ผลที่ได้ดังตารางที่ 8 และนำค่า % ที่ลดลงของกระแสไปสร้างกราฟกับจำนวนครั้งที่ทดสอบ ได้ผลดังภาพที่

31

ตารางที่ 8 การศึกษาอายุการใช้งานของขั้วไฟฟ้า BiAm/CNT-CHIT/GCE

ครั้งที่ทดสอบ	กระแสที่วัดได้ / μA	% ที่ลดลง
1	210.3	100.0
2	203.9	97.0
3	217.5	103.4
4	214.7	102.1
5	206.8	98.3
6	210.1	100.0
7	213.8	101.7
8	211	100.3
9	212.2	101.0
10	209.7	99.7
11	209.4	99.6
12	207.5	98.7
13	202.7	96.4
14	200.7	95.4
15	198.6	94.4
16	196.9	93.6
17	192.2	91.4
18	188.6	89.7
19	184.4	87.7

ครั้งที่ทดสอบ	กระแสที่วัดได้ / μA	% ที่ลดลง
20	179.8	85.5
21	176.3	83.8
22	173.5	82.5
23	168.9	80.3
24	164.7	78.3
25	161.4	76.7
26	158.3	75.3
27	155.2	73.8
28	150.1	71.4
29	146.2	69.5
30	142	67.5
31	137.5	65.4
32	133.9	63.7
33	128.3	61.0
34	125.4	59.6
35	119.9	57.0
36	117.9	56.1
37	116.9	55.6
38	115.1	54.7
39	112.1	53.3
40	110.5	52.5
41	106.9	50.8
42	105.2	50.0



ภาพที่ 31 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์กระแสที่ลดลงกับจำนวนครั้งที่ทดสอบของ
ขั้วไฟฟ้า BiAm/CNT-CHIT/GCE

จากภาพที่ 31 พบว่ามีการเปลี่ยนแปลงกระแสจากการทดสอบครั้งแรกเพียง $\pm 5\%$ ที่อายุการใช้งาน 14 ครั้ง หลังจากนั้นกระแสจะลดลงเรื่อยๆ จนถึง 50% ที่การใช้งานครั้งที่ 42 แสดงว่าเซนเซอร์นี้มีอายุการใช้งาน 42 ครั้ง

ผลการศึกษาร้อยละการกลับคืน (%Recovery)

นำขั้วไฟฟ้า BiAm/CNT-CHIT/GCE มาทำการหาร้อยละการกลับคืนของตะกั่วในตัวอย่างน้ำผึ้งทั้ง 5 ตัวอย่าง โดยทำการตรวจวัดด้วยเทคนิคแอมโพรอเมตริกสวิตชิงสแคววเฟวโวลแทมเมทรี ในสารละลายตัวอย่างน้ำผึ้งที่มีการเติมสารละลายมาตรฐานตะกั่ว 5 พีพีเอ็ม ผสมกับสารละลายอะซิเตทบัฟเฟอร์ พีเอช 5.0 จำนวน 5 ชั่วโมง โดยให้ $t_M = 150$ วินาที, $E_M = -1.10$ โวลต์, $E_p = -1.0$ โวลต์, $t_p = 140$ วินาที, $E_{Step} = 2$ มิลลิโวลต์, $E_{Amplitude} = 125$ มิลลิโวลต์ และ Frequency = 5 เฮิรตซ์ ผลที่ได้เป็นดังตารางที่ 9 ซึ่งผลการทดลองที่ได้พบว่ามีร้อยละการกลับคืน (%recovery) อยู่ในช่วง $100 \pm 5\%$ ถือว่าเซนเซอร์ที่พัฒนาได้สามารถตรวจวัดตะกั่วในน้ำผึ้งได้อย่างถูกต้อง

ตารางที่ 9 การทดสอบร้อยละการกลับคืนของการวิเคราะห์ในตัวอย่างน้ำฝิ่งทั้ง 5 ตัวอย่างด้วย
ขั้วไฟฟ้า BiAm/CNT-CHIT/GCE

ตัวอย่างน้ำฝิ่ง	ขวดที่	กระแสไฟฟ้าที่ได้ (μ A)	[Pb] ที่เติม (ppm)	[Pb] ที่เจอ (ppm)
Sample 1	1	229.9	5.0	5.24
	2	222.7	5.0	5.06
	3	221.5	5.0	5.03
	4	220.8	5.0	5.01
	5	227.4	5.0	5.17
	ค่าเฉลี่ย		5.0	5.10
		%recovery		102.03%
Sample 2	1	428.2	5.0	5.17
	2	420.6	5.0	5.07
	3	418.4	5.0	5.04
	4	420.0	5.0	5.06
	5	402.1	5.0	5.12
	ค่าเฉลี่ย		5.0	5.09
		%recovery		101.86%
Sample 3	1	135.2	5.0	5.11
	2	134.7	5.0	5.09
	3	134.2	5.0	5.07
	4	133.9	5.0	5.05
	5	135.1	5.0	5.11
	ค่าเฉลี่ย		5.0	5.09
		%recovery		101.72%

ตารางที่ 9 การทดสอบร้อยละการกลับคืนของการวิเคราะห์ในตัวอย่างน้ำฝิ่งทั้ง 5 ตัวอย่างด้วย
ขั้วไฟฟ้า BiAm/CNT-CHIT/GCE (ต่อ)

ตัวอย่างน้ำฝิ่ง	ขวดที่	กระแสไฟฟ้าที่ได้ (μA)	[Pb] ที่เติม (ppm)	[Pb] ที่เจอ (ppm)
Sample 4	1	257.7	5.0	5.13
	2	255.2	5.0	5.08
	3	251.9	5.0	5.01
	4	251.2	5.0	5.00
	5	250.9	5.0	4.99
ค่าเฉลี่ย			5.0	5.04
%recovery				100.92%
Sample 5	1	269.7	5.0	4.97
	2	268.1	5.0	4.93
	3	269.9	5.0	4.97
	4	269.3	5.0	4.96
	5	268.6	5.0	4.94
ค่าเฉลี่ย			5.0	4.95
%recovery				99.10%

ผลการทดสอบขั้วไฟฟ้า BiAm/CNT-CHIT/GCE เทียบกับเครื่องมือมาตรฐานในตัวอย่างน้ำฝิ่ง

เมื่อนำขั้วไฟฟ้า BiAm/CNT-CHIT/GCE มาทดสอบหาปริมาณตะกั่วในตัวอย่างน้ำฝิ่งทั้ง 5 ตัวอย่าง โดยเติมสารละลายมาตรฐานตะกั่วความเข้มข้น 0, 1, 3, 5, 8, และ 10 พีพีเอ็ม ลงในตัวอย่าง และทดสอบด้วยเทคนิคแวนดิกสทริปปีงสแกนแวลเทมเมทรี โดยใช้สภาวะของเครื่องดังนี้ $t_M=150$ วินาที, $E_M = -1.10$ โวลต์, $E_p = -1.0$ โวลต์, $t_p=140$ วินาที, $E_{Step} = 2$ มิลลิโวลต์, $E_{Amplitude} = 125$ มิลลิโวลต์ และ Frequency = 5 เฮิร์ตซ์ จากนั้นนำตัวอย่างไปทำการตรวจวัดด้วยเครื่องอะตอมมิคแอบซอร์พชันสเปกโทรสโกปี ได้ผลดังตารางในภาคผนวก ข.11 นำข้อมูลจากตาราง ข 11 มา

สร้างกราฟมาตรฐานหาความเข้มข้นของตะกั่ว ได้ผลเป็นดังตารางที่ 10 จากนั้นเปรียบเทียบความแม่นยำ (t-Test) และความเที่ยง (F-Test) ของวิธีที่พัฒนาขึ้นกับวิธีมาตรฐาน

ตารางที่ 10 ผลการทดสอบหาปริมาณตะกั่วในตัวอย่างน้ำฝิ่งทั้ง 5 ตัวอย่างด้วยวิธีไฟฟ้า BiAm/CNT-CHIT/GCE เทียบกับเครื่องอะตอมมิกแอ็บซอร์พชันสเปกโทรสโกปี (Atomic absorption spectroscopy)

ตัวอย่างน้ำฝิ่ง	ความเข้มข้นของตะกั่วที่พบ / ppm	
	BiAm/CNT-CHIT/GCE	AAS*
Sample 1	0.13	0.21
Sample 2	0.5	0.61
Sample 3	0.21	0.29
Sample 4	1.1	0.97
Sample 5	1.22	1.17

AAS* = Atomic absorption spectroscopy

จากการทดสอบด้วยเครื่องมือมาตรฐานคือ เครื่องอะตอมมิกแอ็บซอร์พชันสเปกโทรสโกปี ในกลุ่มตัวอย่างที่ทำการสุ่มจากท้องตลาด 5 ตัวอย่าง พบว่าน้ำฝิ่งทุกตัวอย่างมีสารตะกั่ว เมื่อนำตัวอย่างเดียวกันนี้ทั้ง 5 ตัวอย่าง ไปทดสอบกับเซนเซอร์ที่พัฒนาขึ้น พบว่าได้ผลเช่นเดียวกับเครื่องมือมาตรฐาน โดยจากการทดสอบด้วยเซนเซอร์ที่พัฒนาขึ้น ในน้ำฝิ่งตัวอย่างที่ 1 ถึง ตัวอย่างที่ 5 พบว่ามีตะกั่ว 0.13 พีพีเอ็ม 0.5 พีพีเอ็ม 0.21 พีพีเอ็ม 1.1 พีพีเอ็ม และ 1.22 พีพีเอ็ม ตามลำดับ และจากการทดสอบด้วยเครื่องอะตอมมิกแอ็บซอร์พชันสเปกโทรสโกปี ในน้ำฝิ่งตัวอย่างที่ 1 ถึง ตัวอย่างที่ 5 พบว่ามีตะกั่ว 0.21 พีพีเอ็ม 0.61 พีพีเอ็ม 0.29 พีพีเอ็ม 0.97 พีพีเอ็ม และ 1.17 พีพีเอ็ม ตามลำดับ

เมื่อนำผลการทดลองที่ได้จากเครื่อง AAS และเซนเซอร์ที่พัฒนาขึ้น มาเปรียบเทียบหาความแม่นยำ (t-Test) และความเที่ยง (F-Test) โดยแสดงวิธีคำนวณในภาคผนวก ค.2 จากการทดสอบความแม่นยำ (t-Test) พบว่าค่า t ที่ได้จากการทดลองเท่ากับ 0.39 ทำการเปรียบเทียบกับตาราง t ที่ระดับความเชื่อมั่น 95% ที่ระดับขั้นเสรีที่ 4 มีค่าเท่ากับ 2.78 ซึ่งค่า t ที่ได้จากการทดลองมีค่าน้อยกว่าค่า t ในตาราง ดังนั้นค่าที่ได้จากการทดลองทั้งสองวิธีไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่น 95 % และการทดสอบความเที่ยง (F-Test) พบว่าค่าที่ F ที่ได้จากการทดลองเท่ากับ 1.45 ทำการเปรียบเทียบกับตาราง F ที่ระดับความเชื่อมั่น 95% ที่ $V_1 = 4, V_2 = 4$ ค่า F จากตารางมีค่าเท่ากับ 6.39 ซึ่งค่า F ที่ได้จากการทดลองมีค่าน้อยกว่าค่า F ในตารางแสดงว่าเทคนิคที่พัฒนาขึ้นให้ผลไม่แตกต่างกับเครื่องมือวิเคราะห์มาตรฐานอย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่น 95 %



สรุปผลการวิจัย

ในการวิจัยนี้ได้พัฒนาเซนเซอร์ทางเคมีไฟฟ้าสำหรับตรวจวัดหาปริมาณตะกั่วในน้ำผิวดิน โดยนำขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอนมาปรับปรุงให้มีความเฉพาะสำหรับตะกั่ว (Pb selectivity) ซึ่งสามารถทำได้โดยนำมาตรึง (Immobilization) ด้วยโพลิเมอร์ทางชีวภาพ ได้แก่ ไคโตซาน (Chitosan) แล้วทำให้เกิดหมู่ฟังก์ชันเพื่อใช้เป็นตัวเร่งทางเคมีไฟฟ้า (Electrocatalyst) ได้แก่ คาร์บอนนาโนทิวบ์ เกาะติดส่วนสารที่ทำหน้าที่ในการเลือกเฉพาะสำหรับตะกั่ว คือ บิสมัทอะมัลกัม ซึ่งบิสมัทอะมัลกัม มีคุณสมบัติในการดูดซับ (Adsorption) ตะกั่วได้เป็นอย่างดี ทำให้การวิเคราะห์เกิดการเลือกเฉพาะ (Selectivity) ต่อไอออนตะกั่ว การวิเคราะห์ตะกั่วให้มีความเฉพาะสามารถใช้เทคนิคทางเคมีไฟฟ้า คือ เทคนิคแวนดิกสทริปปิงสแควเวฟโวลแทมเมทรี ซึ่งเทคนิคนี้สามารถวิเคราะห์หาชนิดและปริมาณของตะกั่วได้เป็นอย่างดี เทคนิคสทริปปิงสแควเวฟโวลแทมเมทรี เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์หาปริมาณของโลหะหนักซึ่งเป็นที่นิยมอย่างแพร่หลาย เพราะสามารถทำได้อย่างรวดเร็ว ใช้เวลาน้อย และใช้ปริมาณสารตัวอย่างน้อย เทคนิคนี้มีความไวในการวิเคราะห์สูงสุดเมื่อเทียบกับเทคนิคต่างๆ ในโวลแทมเมทรีปัจจุบัน เพราะ นอกจากกำจัดกระแสไฟฟ้าคาปาซิทิฟได้แล้ว ยังประกอบด้วยขั้นตอนที่เรียกว่า Accumulation ซึ่งทำให้โลหะเจือจาง เกิดการยึดเกาะที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าทำงาน (Working electrode) ทำให้มีความเข้มข้นมากขึ้นซึ่งเพิ่มความไวในการวิเคราะห์

เมื่อนำขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอนมาปรับปรุงผิวหน้าจะได้ขั้วไฟฟ้าชนิดต่างๆ ได้แก่ ขั้วไฟฟ้า Bi/GCE, ขั้วไฟฟ้า Hg/GCE, ขั้วไฟฟ้า CNT/GCE, ขั้วไฟฟ้า Bi/CNT/GCE, ขั้วไฟฟ้า Hg/CNT/GCE, ขั้วไฟฟ้า BiAm/CNT/GCE, ขั้วไฟฟ้า CNT-CHIT/GCE, ขั้วไฟฟ้า Bi/CNT-CHIT/GCE, ขั้วไฟฟ้า Hg/CNT-CHIT/GCE และขั้วไฟฟ้า BiAm/CNT-CHIT/GCE ทำการทดสอบกับสารละลายมาตรฐานตะกั่ว 5 พีพีเอ็ม ผสมกับสารละลายอะซิเตทบัฟเฟอร์ 0.1 โมลาร์ พีเอช 5.0 โดยใช้เทคนิคแวนดิกสทริปปิงสแควเวฟโวลแทมเมทรี กำหนดสภาวะดังนี้ สแกนศักย์ไฟฟ้าจาก -1.2 โวลต์ ถึง -0.2 โวลต์, ความถี่ (frequency) 15 เฮิรตซ์ ศักย์ไฟฟ้าสแตป (step potential) 4 มิลลิโวลต์ และ แอมพลิจูด (amplitude) 25 มิลลิโวลต์พบว่าขั้วไฟฟ้า BiAm/CNT-CHIT/GCE ให้ค่ากระแสที่ตรวจวัดสูงที่สุด จึงเลือกขั้วไฟฟ้า BiAm/CNT-CHIT/GCE ไปทำการทดลองในขั้นต่อไป

ในการหาสภาวะของขั้วไฟฟ้า BiAm/CNT-CHIT/GCE เพื่อที่จะนำไปทดสอบในตัวอย่างน้ำผึ้งจะแบ่งเป็น 3 ขั้นตอนได้แก่ ขั้นตอนแรก คือ การทำให้บิสมัทอะมัลกัมมาตรึงที่ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอน เรียกว่า Modified ในขั้นตอนที่สอง คือ การทำให้ไอออนตะกั่วมาเกาะที่ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า BiAm/CNT-CHIT/GCE เรียกว่า Preconcentration และ ขั้นตอนที่สาม คือ การทำให้ไอออนตะกั่วหลุดออกเรียกว่า Stripping โดยสภาวะที่ได้จากการทดลองสรุปได้ดังตารางที่ 11

ตารางที่ 11 ผลการทดสอบสภาวะของขั้วไฟฟ้า BiAm/CNT-CHIT/GCE

สภาวะ	Modified	Preconcentration	Stripping
1. อัตราส่วน Hg : Bi ที่ใช้ตรึง	3:1 mL		
2. ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการตรึงของ BiAm	-1.1 V		
3. เวลาที่ใช้ในการตรึง BiAm	150 s		
4. ปริมาณคาร์บอนนาโนทิวบ์-ไคโตซานที่ใช้ในการตรึง	30 μ L		
5. ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในขั้นความเข้มข้นของตะกั่ว		-1.0 V	
6. เวลาที่ใช้ในขั้นความเข้มข้นของตะกั่ว		140 s	
7. พีเอชของสารละลายเกลือหนู		5.0	
8. ค่าศักย์แอมพลิจูดต่อการหลุดของตะกั่ว			125 mV
9. ค่าศักย์เพิ่มขึ้นต่อการหลุดของตะกั่ว			2 mV
10. ความถี่ของคลื่นสแควเวฟต่อการหลุดของตะกั่ว			5 Hz

ในการศึกษาช่วงความเป็นเส้นตรงพบว่าเส้นตรงแบ่งออกเป็นสองช่วง คือ ช่วง 1 พีพีบี - 10 พีพีเอ็ม และ 10 – 50 พีพีเอ็ม

ผลการศึกษาขีดจำกัดการตรวจวัดพบว่าขั้วไฟฟ้า BiAm/CNT-CHIT/GCE มีขีดจำกัดการตรวจวัดเท่ากับ 0.79 พีพีบี

เมื่อนำขั้วไฟฟ้า BiAm/CNT-CHIT/GCE มาศึกษาสารรบกวนโดยสารที่นำมาทดสอบ ได้แก่ $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ และ NaCl ผลที่ได้คือ ไม่มีสารใดรบกวนที่ความเข้มข้น 50 พีพีเอ็มและ เมื่อศึกษาความเที่ยงในการตรวจวัดของขั้วไฟฟ้า BiAm/CNT-CHIT/GCE ในสารละลายตะกั่วที่ความเข้มข้น 5 พีพีเอ็มจำนวน 8 ซ้ำ แล้วคำนวณค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานของกระแส ที่วัดได้มีค่าเท่ากับ 8.263 เมื่อคำนวณหาค่าเปอร์เซ็นต์ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์(%RSD) มีค่าเท่ากับ 3.856 % ค่าคุณลักษณะของเซนเซอร์ที่พัฒนาได้สรุปได้ดังตารางที่ 12

ตารางที่ 12 คุณลักษณะของขั้วไฟฟ้า BiAm/CNT-CHIT/GCE

คุณลักษณะ	ค่าที่ได้	วิธีทดสอบ
ช่วงความเป็นเส้นตรง	1 ppb - 10 ppm และ 10-50 ppm	BiAm/CNT-CHIT/GCE
ขีดจำกัดการตรวจวัด	0.79 ppb	
สารละลายไอออนรบกวน ได้แก่ Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Cd^{2+} และ Na^+	ไม่รบกวน	ที่ระดับความเข้มข้น 50 ppm ของสารรบกวน
ค่าการทำซ้ำ	3.856 %	ที่ระดับความเข้มข้น 5 ppm ของ
ค่าการประเมินซ้ำ	3.283 %	ตะกั่วในสารละลายอะซิเตท
อายุการใช้งาน	42 ครั้ง	บัฟเฟอร์ 0.1 โมลาร์พีเอช 5.0
ค่าร้อยละการกลับคืน	100±5%	ที่ระดับความเข้มข้น 5 ppm ของ ตะกั่วในสารละลายตัวอย่างน้ำผึ้ง
ความเที่ยงเทียบกับวิธี	ไม่แตกต่างอย่างมีนัยสำคัญ	F-Test
มาตรฐาน AAS	ที่ระดับความเชื่อมั่น 95%	
ความแม่นยำเทียบกับวิธี	ไม่แตกต่างอย่างมีนัยสำคัญ	t-Test
มาตรฐาน AAS	ที่ระดับความเชื่อมั่น 95%	

เมื่อนำขั้วไฟฟ้า BiAm/CNT-CHIT/GCE ไปตรวจวัดหาปริมาณตะกั่วในน้ำฝิ่ง 5 ตัวอย่าง แล้วทำการทดสอบเพื่อเปรียบเทียบกับเครื่องอะตอมมิกแอ็บซอร์พชันสเปกโทรสโกปี (Atomic absorption spectroscopy ; AAS) ซึ่งเป็นเครื่องมือมาตรฐานพบว่าทั้ง 2 วิธี ให้ผลการทดลองเช่นเดียวกันคือ จากตัวอย่างน้ำฝิ่ง 5 ตัวอย่าง พบว่าน้ำฝิ่งทุกตัวอย่างมีสารตะกั่ว เมื่อศึกษาความแตกต่างของข้อมูลทั้ง 2 วิธีด้วยการทดสอบหาความแม่นยำ (t-Test) พบว่าผลการทดลองที่ได้จากเครื่อง AAS มีความแม่นยำไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่น 95 % และการทดสอบความเที่ยงโดยใช้ F-Test พบว่าเทคนิคที่พัฒนาขึ้นให้ผลไม่แตกต่างกับเครื่องมือวิเคราะห์มาตรฐานอย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่น 95 %



เอกสารอ้างอิง

- Achterberg, E. P. and C. Braungardt. 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 (1-3): 381-397.
- AOAC. 2004. **An American National Standard**: 1-16.
- Bispo, M. S., M. d. G. A. Korn, E. S. d. B. Morte and L. S. G. Teixeira. 2002. Determination of lead in seawater by inductively coupled plasma optical emission spectrometry after separation and pre-concentration with cocrystallized naphthalene alizarin. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**. 57 (12): 2175-2180.
- Boutron, C. F., M. A. Bolshov, V. G. Koloshnikov, C. C. Patterson and N. I. Barkov. 1990. Direct determination of lead in vostok antarctic ancient ice by laser excited atomic fluorescence spectrometry. **Atmospheric Environment, Part A. General Topics**. 24 (7): 1797-1800.
- Buldini, P. L., S. Cavalli, A. Mevoli and J. L. Sharma. 2001. Ion chromatographic and voltammetric determination of heavy and transition metals in honey. **Food Chemistry**. 73 (4): 487-495.
- Caroli, S., G. Forte, A. L. Iamiceli and B. Galopi. 1999. Determination of essential and potentially toxic trace elements in honey by inductively coupled plasma-based techniques. **Talanta**. 50: 327-336.
- Caroli, S., G. Forte, A. L. Iamiceli and B. Galopi. 1999. Determination of essential and potentially toxic trace elements in honey by inductively coupled plasma-based techniques. **Talanta**. 50: 327-336.
- Cheam, V., J. Lechner, I. Sekerka, R. Desrosiers, J. Nriagu and G. Lawson. 1992. Development of a laser-excited atomic fluorescence spectrometer and a method for the direct determination of lead in Great Lakes waters. **Analytica Chimica Acta**. 269 (1): 129-136.

- Cobelo-Garcia, A. and R. Prego. 2004. Chemical speciation of dissolved copper, lead and zinc in a ria coastal system: the role of resuspended sediments. **Analytica Chimica Acta**. 524 (1–2): 109-114.
- Fischer, J., J. Barek, B. Yosypchuk and T. Navratil. 2006. Voltammetric determination of trace amounts of 2-methyl-4,6-dinitrophenol at a silver solid amalgam electrode. **Electroanalysis (New York)**. 18 (2): 127-130.
- Higgins, S. R., D. Foerster, A. Cheung, C. Lau, O. Bretschger, S. D. Minter, K. Neilson, P. Atanassov and M. J. Cooney. 2011. Fabrication of macroporous chitosan scaffolds doped with carbon nanotubes and their characterization in microbial fuel cell operation. **Enzyme and Microbial Technology**. 48 (6–7): 458-465.
- Korolczuk, M., A. Moroziewicz and M. Grabarczyk. 2005. Determination of subnanomolar concentrations of cobalt by adsorptive stripping voltammetry at a bismuth film electrode. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**. 382 (7): 1678-1682.
- Miller, J. N. M. a. J. C. 2000. Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry 116, 121.
- Munoz, E. and S. Palmero. 2006. Determination of heavy metals in honey by potentiometric stripping analysis and using a continuous flow methodology. **Food Chemistry**. 94 (3): 478-483.
- Ouyang, R., Z. Zhu, C. E. Tatum, J. Q. Chambers and Z.-L. Xue. 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 (1–2): 78-84.
- Rodriguez Garcia, J. C., J. Barciela Garcia, C. Herrero Latorre, S. Garcia Martin and R. M. Pena Crecente. 2005. Comparison of palladium-magnesium nitrate and ammonium dihydrogenphosphate modifiers for lead determination in honey by electrothermal atomic absorption spectrometry. **Food Chemistry**. 91 (3): 435-442.
- Rodriguez García, J. C., J. Barciela García, C. Herrero Latorre, S. García Martín and R. M. Peña Crecente. 2005. Comparison of palladium–magnesium nitrate and ammonium

- dihydrogenphosphate modifiers for lead determination in honey by electrothermal atomic absorption spectrometry. **Food Chemistry**. 91 (3): 435-442.
- Silva, E. L. and P. D. Roldan. 2009. Simultaneous flow injection preconcentration of lead and cadmium using cloud point extraction and determination by atomic absorption spectrometry. **Journal of Hazardous Materials**. 161 (1): 142-147.
- Song, X.-J., P.-R. Guo, H.-T. Chen and T.-C. Duan. 2007. Determination of Arsenic in Lead-based Alloy Using Hydride Generation Atomic Fluorescence Spectrometry. **Chinese Journal of Analytical Chemistry**. 35 (8): 1183-1186.
- Tesarova, E., L. Baldrianova, S. B. Hocevar, I. Svancara, K. Vytras and B. Ogorevc. 2009. Anodic stripping voltammetric measurement of trace heavy metals at antimony film carbon paste electrode. **Electrochimica Acta**. 54 (5): 1506-1510.
- Trojanowicz, M. 2006. Analytical applications of carbon nanotubes: a review. **Trac-Trends in Analytical Chemistry**. 25 (5): 480-489.
- Tuzen, M., S. Silici, D. Mendil and M. Soylak. 2007. Trace element levels in honeys from different regions of Turkey. **Food Chemistry**. 103 (2): 325-330.
- Vacek, J., J. Petrek, R. Kizek, L. Havel, B. Klejdus, L. Trnkova and F. Jelen. 2004. Electrochemical determination of lead and glutathione in a plant cell culture. **Bioelectrochemistry**. 63 (1-2): 347-351.
- Vassilev, V., K. Tomova and S. Boycheva. 2007. Pb(II)-ion-selective electrodes based on chalcogenide glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**. 353 (29): 2779-2784.
- Wang, J. 2006. **Analytical electrochemistry**. John Wiley & Sons: New Jersey. 78-87.
- Wensing, M. W., D.-Y. Liu, B. W. Smith and J. D. Winefordner. 1994. Determination of lead in whole blood using a capacitively coupled 4wave plasma atomic emission spectrometer. **Analytica Chimica Acta**. 299 (1): 1-7.
- Wu, F.-Y., S. W. Bae and J.-I. Hong. 2006. A selective fluorescent sensor for Pb(II) in water. **Tetrahedron Letters**. 47: 8851-8854.

- Wu, F.-Y., S. W. Bae and J.-I. Hong. 2006. A selective fluorescent sensor for Pb(II) in water. **Tetrahedron Letters**. 47: 8851-8854.
- Wu, Y., N. B. Li and H. Q. Luo. 2008. Simultaneous measurement of Pb, Cd and Zn using differential pulse anodic stripping voltammetry at a bismuth/poly(p-aminobenzene sulfonic acid) film electrode. **Sensors and Actuators B: Chemical**. 133 (2): 677-681.
- Xu, Y., J. Zhou, G. Wang, J. Zhou and G. Tao. 2007. Determination of trace amounts of lead, arsenic, nickel and cobalt in high-purity iron oxide pigment by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after iron matrix removal with extractant-contained resin. **Analytica Chimica Acta**. 584 (1): 204-209.
- Yantasee, W., B. Charnhattakorn, G. E. Fryxell, Y. Lin, C. Timchalk and R. S. Addleman. 2008. Detection of Cd, Pb, and Cu in non-pretreated natural waters and urine with thiol functionalized mesoporous silica and Nafion composite electrodes. **Analytica Chimica Acta**. 620 (1-2): 55-63.
- Yantasee, W., L. A. Deibler, G. E. Fryxell, C. Timchalk and Y. Lin. 2005. Screen-printed electrodes modified with functionalized mesoporous silica for voltammetric analysis of toxic metal ions. **Electrochemistry Communications**. 7 (11): 1170-1176.
- Yingjian, L., W. Faramaz and N. Rolf. 1995. Digestion-free determination of heavy metals (Pb, Cd, Cu) in honey using anodic stripping differential pulse voltammetry and potentiometric stripping analysis. **Fresenius J. Anal. Chem.** 351: 678-682.
- Zaijun, L., Y. Yuling, T. Jian and P. Jiaomai. 2003. Spectrophotometric determination of trace lead in water after preconcentration using mercaptosephadex. **Talanta**. 60 (1): 123-130.
- Zou, Z., A. Jang, E. MacKnight, P.-M. Wu, J. Do, P. L. Bishop and C. H. Ahn. 2008. Environmentally friendly disposable sensors with microfabricated on-chip planar bismuth electrode for in situ heavy metal ions measurement. **Sensors and Actuators B: Chemical**. 134 (1): 18-24.

กระทรวงสาธารณสุข. 2543. กฎกระทรวง. กระทรวงสาธารณสุข. กรุงเทพฯ, กระทรวง
สาธารณสุข. 211.





ภาคผนวก ก

การคำนวณ

ก.1 การเตรียมอะซิเตทบัฟเฟอร์ ความเข้มข้น 0.10 M pH 5.0

ก.1.1 เตรียมสารละลาย 0.10 M NaAc ปริมาตร 1,000 ml (สาร A)

$$n = CV/1000$$

$$n = 0.10 \times 1000/1000$$

$$n = 0.10 \text{ โมล}$$

จาก $n = g/MW$ (มวลโมเลกุลของ $\text{CH}_3\text{COONa} = 82.04 \text{ g/mol}$, Assay = 95.0%)

$$0.10 = (g/82.04) \times (100.0/95.0)$$

$$g = 8.6358 \text{ g}$$

เพราะฉะนั้นชั่ง $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ มา 8.6358 g ละลายด้วยน้ำอัลตราเพียวและปรับปริมาตรเป็น 1,000 ml

ก.1.2 เตรียมสารละลาย 0.10 M CH_3COOH ปริมาตร 500 ml (สาร b)

(มวลโมเลกุลของ $\text{CH}_3\text{COOH} = 60.05 \text{ g/mol}$, density 1.05, % = 99.7)

$$C = (10 \times \% \times d)/MW$$

$$C = (10) (99.7) (1.05) / (60.05)$$

$$C = 17.43 \text{ โมลต่อลิตร}$$

จาก $C_1V_1 = C_2V_2$ (ความเข้มข้น $C_1 = 17.43 \text{ โมล}$)

$$C_1V_1 = C_2V_2$$

$$(17.43 \text{ M}) (V_1) = (0.10 \text{ M}) (500 \text{ ml})$$

$$V_1 = (0.10 \text{ M}) (500 \text{ ml}) / (17.43 \text{ M})$$

$$V_1 = 3.0 \text{ ml}$$

เพราะฉะนั้นเปิดสารละลาย CH_3COOH มา 3.0 ml ปรับปริมาตรด้วยอัลตราเพียวให้ได้ปริมาตร 500 ml

จากนั้นนำสาร A (ก.1.1) มา 643.0 มิลลิลิตร ผสมกับสาร B (ก.1.2) มา 357.0 มิลลิลิตร
จะได้ อะซิเตทบัฟเฟอร์ เข้มข้น 0.10 MpH 5.0



ภาคผนวก ข

ตารางผลการทดลอง

ตาราง ข.1 ผลการศึกษาอัตราส่วนที่เหมาะสมระหว่างเมอร์คิวรีและบิสมัทที่ใช้ในการร่วมตรึงเป็นอะมัลกัมด้วยเทคนิคแอมเปอโรเมทรี

อัตราส่วนเมอร์คิวรี : บิสมัท (มิลลิตร)	กระแสไฟฟ้าที่ได้ (ไมโครแอมแปร์)
6:1	0.9435
5:1	1.1142
4:1	1.064
3:1	21.32
2:1	0.5126
1:1	1.012
1:2	0.6272
1:3	0.6651
1:4	0.9781
1:5	1.022
1:6	0.743

ตาราง ข.2 ผลการศึกษาการตอบสนองของศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการตรึง BiAm

ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการตรึง BiAm (โวลต์)	กระแสไฟฟ้าที่ได้ (ไมโครแอมแปร์)
-0.9	5.155
-1.0	7.008
-1.1	27.03
-1.2	16.67

ตาราง ข.2 ผลการศึกษาการตอบสนองของศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการตรึง BiAm (ต่อ)

ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการตรึง BiAm (โวลต์)	กระแสไฟฟ้าที่ได้ (ไมโครแอมแปร์)
-1.3	6.212
-1.4	2.355
-1.5	5.632
-1.6	4.554

ตาราง ข.3 ผลการศึกษาการตอบสนองของเวลาที่ใช้ในการตรึง BiAm

เวลาที่ใช้ในการตรึง BiAm (วินาที)	กระแสไฟฟ้าที่ได้ (ไมโครแอมแปร์)
90	2.085
105	2.829
120	3.627
135	8.55
150	9.07
165	9.1
180	9.14

ตาราง ข.4 ผลการศึกษาผลของปริมาณของคาร์บอนนาโนทิวบ์-ไลโคซานที่ใช้ในการตรึง

ปริมาณคาร์บอนนาโนทิวบ์-ไลโคซาน (ไมโครลิตร)	กระแสไฟฟ้าที่ได้ (ไมโครแอมแปร์)
10	8.512
20	69.89
30	78.18

ตาราง ข.4 ผลการศึกษาผลของปริมาณของคาร์บอนนาโนทิวบ์-ไลโคซานที่ใช้ในการตรึง (ต่อ)

ปริมาณคาร์บอนนาโนทิวบ์-ไลโคซาน (ไมโครลิตร)	กระแสไฟฟ้าที่ได้ (ไมโครแอมแปร์)
40	21.28
50	0.9169

ตาราง ข.5 ผลการศึกษาการตอบสนองของศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในชั้นความเข้มข้นของตะกั่ว

ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในชั้นความเข้มข้นของตะกั่ว (โวลต์)	กระแสไฟฟ้าที่ได้ (ไมโครแอมแปร์)
-1.3	87.19
-1.2	114.4
-1.1	126.7
-1.0	156.3
-0.9	150.9
-0.8	150.1

ตาราง ข.6 ผลการศึกษาผลของเวลาที่ใช้ในชั้นความเข้มข้นของตะกั่ว

เวลาที่ใช้ในชั้นความเข้มข้นของตะกั่ว (วินาที)	กระแสไฟฟ้าที่ได้ (ไมโครแอมแปร์)
80	110.7
100	117.5
120	125.9
140	159.6

ตาราง ข.6 ผลการศึกษาผลของเวลาที่ใช้ในขั้นตอนความเข้มข้นของตะกั่ว(ต่อ)

เวลาที่ใช้ในขั้นตอนความเข้มข้นของตะกั่ว (วินาที)	กระแสไฟฟ้าที่ได้ (ไมโครแอมแปร์)
160	167.2
180	167.5

ตาราง ข.7 ผลการศึกษาการตอบของสนองพีเอช

พีเอช	กระแสไฟฟ้าที่ได้ (ไมโครแอมแปร์)
3.0	2.173
3.5	0.7964
4.0	0.6779
4.5	2.7793
5.0	26.7
5.5	9.182
6.0	10.73

ตาราง ข.8 ผลการศึกษาค่าศักย์แอมพลิจูดต่อการหลุดของตะกั่ว

ค่าศักย์แอมพลิจูดต่อการหลุดของตะกั่ว (มิลลิโวลต์)	กระแสไฟฟ้าที่ได้ (ไมโครแอมแปร์)
25	7.89
50	21.7
75	32.95
100	51.61
125	75.14
150	75.28

ตาราง ข.8 ผลการศึกษาค่าศักย์แอมพลิจูดต่อการหลุดของตะกั่ว(ต่อ)

ค่าศักย์แอมพลิจูดต่อการหลุดของตะกั่ว (มิลลิโวลต์)	กระแสไฟฟ้าที่ได้ (ไมโครแอมแปร์)
175	75.32
200	75.55

ตาราง ข.9 ผลการศึกษาการตอบสนองของค่าศักย์เพิ่มขึ้นต่อการหลุดของตะกั่ว

ค่าศักย์ไฟฟ้าเพิ่มขึ้นต่อการหลุดของตะกั่ว (มิลลิโวลต์)	กระแสไฟฟ้าที่ได้ (ไมโครแอมแปร์)
1	14.76
2	57.51
4	53.49
8	51.22

ตาราง ข.10 ผลการศึกษาการตอบสนองของความถี่ของคลื่นสแควเวฟต่อการหลุดของตะกั่ว

ความถี่ของคลื่นสแควเวฟ (เฮิรท์)	กระแสไฟฟ้าที่ได้ (ไมโครแอมแปร์)
5	257
10	150.2
20	68.52
25	58.59
30	35.21
40	28.42
50	26.02

ตาราง ข.11ผลการทดสอบชีวไฟฟ้า BiAm/CNT-CHIT/GCE เทียบกับเครื่องมือมาตรฐานใน

Sample 2

BiAm/CNT-CHIT/GCE		AAS*	
ความเข้มข้นของตะกั่ว (ppm)	กระแสไฟฟ้าที่ได้ (ไมโครแอมแปร์)	ความเข้มข้นของตะกั่ว (ppm)	Absorbance
0	10.37	0	0.001
1	44.88	1	0.006
3	167.3	3	0.011
5	229.9	5	0.017
8	322.2	8	0.028
10	409.3	10	0.032

*AAS = Atomic absorption spectroscopy

ภาคผนวก ค

การหาค่าขีดจำกัดการตรวจวัดและการทดสอบความแม่นยำและความเที่ยง

ค.1 การหาค่าขีดจำกัดการตรวจวัด

นำค่ากระแสที่ได้ (y_i) จากการทดลองที่ความเข้มข้นต่างๆ (x_i) มาหาค่าต่างๆ ดังตาราง ค.1

ตาราง ค.1 การคำนวณค่าขีดจำกัดการตรวจวัด

x_i	y_i	$\hat{y}_i$	$ y_i - \hat{y}_i $	$(y_i - \hat{y}_i)^2$
0.0001	28.54	28.65	0.1135	1.29×10^{-2}
0.001	29.35	29.22	0.1249	1.56×10^{-2}
0.01	34.93	34.94	0.0114	1.30×10^{-4}
$\sum (y_i - \hat{y}_i)^2 = 2.86 \times 10^{-2}$				

จากสมการเส้นตรง $y = 635.14x + 28.59$

หาค่า
$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-2}}$$

เมื่อ $\hat{y}$ = ค่า y ที่ได้จากการแทนค่า x ลงในสมการเส้นตรง

= Prediction y_i

y_i = ค่ากระแสที่ได้จากการทดลอง

n = จำนวนข้อมูล

x_i = ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานตะกั่ว

เมื่อแทนค่า y_i และ $\hat{y}$ จะได้ค่า $S_{y/x}$

$$= \sqrt{\frac{2.86 \times 10^{-2}}{3-2}}$$

$$= 0.1691$$

$$\text{LOD} = \frac{3S_{y/x}}{m}$$

เมื่อ m = ค่าความชันที่ได้จากสมการเส้นตรง

$$= \frac{3 \times 0.1691}{635.14}$$

ดังนั้น $\text{LOD} = 0.79 \text{ ppb}$

ค.2 การทดสอบแบบ t-Test และ F-Test โดยทำการวิเคราะห์สองวิธีต่อสารตัวอย่างเดียวกัน

ในการหาปริมาณของตะกั่วในตัวอย่างน้ำผิ้ว ทำการทดลองด้วยวิธีวิเคราะห์สองแบบ คือ วิเคราะห์ปริมาณตะกั่วในตัวอย่างน้ำผิ้วด้วยวิธี AAS และเซนเซอร์ที่ได้พัฒนาขึ้นผลการวิเคราะห์ทั้งสองวิธีต่อสารตัวอย่างเดียวกัน โดยคำนวณหาค่า t เพื่อนำไปเทียบกับตารางค่า t ที่ระดับความเชื่อมั่น 95% (ตาราง ค.2) และคำนวณหาค่า F เพื่อนำไปเทียบกับตารางค่า F ที่ระดับความเชื่อมั่น 95% (ตาราง ค.3) เพื่อเปรียบเทียบผลการทดลองทั้งวิธี 2 นี้มีความแตกต่างกันหรือไม่

ตาราง ค.2 ค่าสถิติ t ที่ระดับความเชื่อมั่น 95%

Degree of freedom	Factor for confidence interval, 95%
1	12.7
2	4.30

ตาราง ค.2 ค่าสถิติ t ที่ระดับความเชื่อมั่น 95% (ต่อ)

Degree of freedom	Factor for confidence interval, 95%
3	3.18
4	2.78
5	2.57
6	2.45
7	2.36
8	2.31
9	2.26
10	2.23
11	2.20
12	2.18
13	2.16
∞	1.96

ตาราง ค.3 ค่าสถิติ F ที่ระดับความเชื่อมั่น 95%

$V_2 \backslash V_1$	2	3	4	5	6	7	8	9	10
2	19.0	19.2	19.2	19.3	19.3	19.4	19.4	19.4	19.4
3	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89	8.85	8.81	8.79
4	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00	5.96
5	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.77	4.74
6	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10	4.06
7	4.74	4.36	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68	3.64
8	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39	3.35
9	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18	3.14
10	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.14	3.07	3.02	2.98

ตาราง ค.4 ผลการวิเคราะห์ปริมาณตะกั่วในตัวอย่างน้ำฝิ่งด้วย BiAm/CNT-CHIT/GC และ AAS

BiAm/CNT-CHIT/GC / ppm	AAS* / ppm
0.13	0.21
0.5	0.61
0.21	0.29
1.1	0.97
1.22	1.17

*AAS = Atomic absorption spectroscopy

ผลการวิเคราะห์ทั้งสองแบบจะมีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญหรือไม่ที่ขีดความเชื่อมั่น 95% แสดงดังตาราง ค.5 และตาราง ค.6

ตาราง ค.5 การทดสอบความแม่นยำ (t-Test)

Sample	Standard Method	This work	D_i	$D_i - \bar{D}$	$[D_i - \bar{D}]^2$
1	0.21	0.13	0.08	0.062	0.003844
2	0.61	0.5	0.11	0.092	0.008464
3	0.29	0.21	0.08	0.062	0.003844
4	0.97	1.1	-0.13	-0.148	0.021904
5	1.17	1.22	-0.05	-0.068	0.004624
Sum			0.09		0.04268
$\bar{D}$			0.018		

$$S_d = \sqrt{\frac{0.04268}{5-1}} = 0.1033$$

$$t = \frac{0.01}{0.1033} \times \sqrt{5}$$

$$= 0.3896$$

จากตาราง ค.2 ค่า t ที่ระดับขั้นเสรี = 4 มีค่า 2.78 ที่ขีดความเชื่อมั่น 95%

ตาราง ค.6 การทดสอบความเที่ยง (F-Test)

	$(x_i)_1$	$[(x_i)_1 - \bar{x}_1]$	$[(x_i)_1 - \bar{x}_1]^2$	$(x_i)_2$	$[(x_i)_2 - \bar{x}_2]$	$[(x_i)_2 - \bar{x}_2]^2$
	0.13	-0.502	0.252004	0.21	-0.44	0.1936
	0.5	-0.132	0.017424	0.61	-0.04	0.0016
	0.21	-0.422	0.178084	0.29	-0.36	0.1296
	1.1	0.468	0.219024	0.97	0.32	0.1024
	1.22	0.588	0.345744	1.17	0.52	0.2704
SUM	3.16	0	1.01228	3.25	0	0.6976
$\bar{x}$	0.632			0.65		

$$S_1^2 = \frac{1.01228}{5-1} = 0.2531$$

$$S_2^2 = \frac{0.6976}{5-1} = 0.1744$$

จาก F-test เนื่องจาก $S_1^2 > S_2^2$

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2} = \frac{0.2531}{0.1744}$$

$$= 1.4511$$

จากตาราง ค.3 $V_1=4$, $V_2=4$ ค่า F จากตารางมีค่าเท่ากับ 6.39 ค่า F จากการคำนวณมีค่าน้อยกว่าในตาราง

จากค่า t-Test และค่า F-Test แสดงให้เห็นว่าการทดลองทั้งสองวิธีไม่มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ

ภาคผนวก ง

การนำเสนอในที่ประชุมวิชาการ

ง.1 การประชุมวิชาการระดับนานาชาติ PACCON 2012

ประเภท: ปากเปล่า

สถานที่: โรงแรมดิเอ็มเพรส เชียงใหม่

เวลา: วันที่ 11 – 13 มีนาคม 2555

บทคัดย่อ:

MODIFICATION OF GLASSY CARBON ELECTRODE BY BISMUTH AMALGAM/CARBON NANOTUBE/CHITOSAN FOR DETECTION OF LEAD IN HONEY PRODUCTS

Wararom Wangwattanapanich¹, Anchana Preechaworapun², Tanin Tangkuaram^{1,3,*}

¹ Chemistry Program, Faculty of Science, Maejo University, Chiang Mai 50290, Thailand

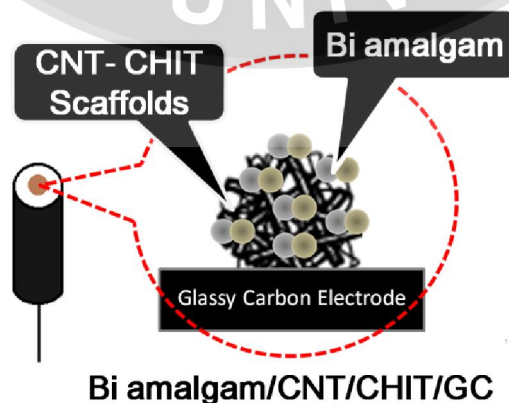
² Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Pibulsongkram Rajabhat University, Phitsanulok 65000, Thailand

³ Nanoscience and Nanotechnology Research Laboratory, Faculty of Science, Maejo University, Chiang Mai 50290, Thailand

* Corresponding Author: tanin@mju.ac.th

ABSTRACT

In this research, a bismuth amalgam (BiAm) will be co-deposited with the carbon nanotube (CNT) and chitosan (CHIT) on the surface of a glassy carbon electrode (GCE) for determination of Pb^{2+} . This sensor was in situ modified by electrodepositing simultaneously of bismuth and mercury at -1.4 V on the CNT/CHIT/GCE. The anodic stripping square-wave voltammetry was selected technique for testing the modified electrode by test in solution of 0.01 M acetate buffer (pH 4.5) containing 5 ppm Pb^{2+} . Compared with the BiAm/GCE and the Bi/CNT/CHIT/GCE, the BiAm/CNT/CHIT/GCE yielded a largest stripping signal for Pb^{2+} . Under the optimal conditions, this sensor was observed low detection limit and wide linearity range. Finally, the sensor had been applied to determination of Pb^{2+} in honey products and the results were validated with the atomic absorption spectroscopy.



Keywords Anodic stripping square-wave voltammetry; carbon nanotube; chitosan; lead sensors

ง.2 ลิขสิทธิ์

ชื่อเรื่อง: การปรับปรุงขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอน ด้วยบิสมัทอะมัลกัม/คาร์บอนนาโนทิวบ์-ไคโตซาน เพื่อตรวจวัดตะกั่วในน้ำผึ้ง

หน่วยงาน: คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้

ประเภท: บทความ

รายละเอียด:

การปรับปรุงขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอน ด้วยบิสมัทอะมัลกัม/คาร์บอนนาโนทิวบ์-ไคโตซาน เพื่อตรวจวัดตะกั่วในน้ำผึ้ง

MODIFICATION OF GLASSY CARBON ELECTRODE BY BISMUTH AMALGAM/CARBON NANOTUBE-CHITOSAN FOR DETECTION OF LEAD IN HONEY PRODUCTS

วรารมย์ หวังวัฒนาพานิช และ ชานินทร์ แทงกวารัมย์*

Wararom Wangwattanapanich and Tanin Tangkuarum*

สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้ เชียงใหม่ 50290 ประเทศไทย

Department of Chemistry, Faculty of Science, Maejo University, Chiang Mai, 50290, Thailand

* Corresponding author: tanin@mju.ac.th

บทคัดย่อ:

ในงานวิจัยนี้ได้ใช้บิสมัทอะมัลกัม/คาร์บอนนาโนทิวบ์-ไคโตซานปรับปรุงบนผิวหน้าของขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอน สำหรับใช้ตรวจวัดตะกั่วในน้ำผึ้ง เซนเซอร์นี้ถูกปรับปรุงโดย การตรึงบิสมัทและปรอทด้วยศักย์ไฟฟ้า -1.1 โวลต์ ลงบนผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า คาร์บอนนาโนทิวบ์-ไคโตซาน/กลาสติคาร์บอน หลังจากนั้นจึงใช้เทคนิคแอโนดิกสทริปปิง สแคว์-เวฟ โวลแทมเมทรี ทดสอบเซนเซอร์ที่ปรับปรุง โดยทดสอบใน 5 พีพีเอ็ม ของตะกั่วที่ละลายในสารละลาย 0.1 โมลาร์ อะซิเตทบัฟเฟอร์ ภายใต้สภาวะที่เหมาะสม เซนเซอร์นี้ให้ค่าการทำซ้ำที่สูงคือ 3.85 เปอร์เซ็นต์ให้ค่าขีดจำกัดการตรวจวัดที่ต่ำคือ 0.79 พีพีบี และมีช่วงความเป็นเส้นตรงที่กว้างตั้งแต่ 1.0 พีพีบี ถึง 10 พีพีเอ็ม และ 10 พีพีเอ็ม ถึง 50 พีพีเอ็ม เซนเซอร์นี้สามารถนำไปหาปริมาณตะกั่วในน้ำผึ้งได้

คำสำคัญ: คาร์บอนนาโนทิวบ์, ไคโตซาน, แอโนดิกสทริปปิง สแคว์-เวฟโวลแทมเมทรี, ผลึกกัณฑ์น้ำผึ้ง

Abstract:

In this research, a bismuth amalgam (BiAm) will be co-deposited with the carbon nanotube (CNT) and chitosan (CHIT) on the surface of a glassy carbon electrode (GCE) for determination of Pb^{2+} . This sensor was in-situ modified by simultaneously electrodeposition of bismuth and mercury at -1.1 V on the CNT-CHIT/GCE. The anodic stripping square-wave voltammetry was selected technique for testing the modified electrode by test in solution of 0.1 M acetate buffer (pH 4.5) containing 5 ppm Pb^{2+} . Under the optimal conditions, this sensor showed a high repeatability of 3.85% with a low detection limit of 0.79 ppb and wide linearity ranges of 1.0 ppb to 10 ppm and 10 ppm to 50 ppm. This sensor was applied to determine the Pb^{2+} in honey products.

Keywords: Carbon nanotube, Chitosan, Anodic stripping square-wave voltammetry, Honey products

1. บทนำ:

น้ำผึ้ง เป็นผลิตภัณฑ์ของน้ำหวานจากดอกไม้ และจากแหล่งน้ำหวานอื่น ๆ ที่ผึ้งงานนำมาเก็บสะสมไว้ และผ่านขั้นตอนการเปลี่ยนแปลงทางเคมี และทางกายภาพบางประการ แล้วสะสมไว้ในรังผึ้ง น้ำหวานที่ได้จากเกสรดอกไม้ส่วนใหญ่ในประเทศมักถูกปนเปื้อนด้วยโลหะหนัก เช่น ตะกั่ว (Pb) สังกะสี (Zn) แคดเมียม (Cd) ทองแดง (Cu) นิกเกิล (Ni) เหล็ก (Fe) ซีรีเนียม (Se) แมงกานีส (Mn) โครเมียม (Cr) และอลูมิเนียม (Al) [1] ซึ่งโลหะเหล่านี้เป็นอันตรายต่อร่างกายและในบรรดาโลหะหนักเหล่านี้ ตะกั่วเป็นโลหะที่ถูกศึกษาอย่างกว้างขวาง เนื่องจากตะกั่วปลดปล่อยออกสู่บรรยากาศจากแหล่งต่างๆ เช่น โรงไฟฟ้า โรงงานอุตสาหกรรม และโรงงานรีไซเคิลขยะ การหลุดลอกของสีตะกั่ว และจากรอยขีดที่ใช้น้ำมันที่มีสารตะกั่ว เป็นต้น กระทรวงสาธารณสุขได้กำหนดปริมาณที่เหมาะสมของโลหะต่างๆ และระบุปริมาณของตะกั่วในน้ำผึ้งให้ไม่เกิน 0.5 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม (<0.5 ppm) [2]

โดยทั่วไปแล้วการวิเคราะห์โลหะหนักสามารถทำได้โดยใช้เครื่องมือวิเคราะห์ขั้นสูง เช่น เครื่องอะตอมมิกแอบซอร์บชันสเปกโทรสโกปี (Atomic absorption spectroscopy) [3, 4], เครื่องอะตอมมิกอิมิสชันสเปกโทรสโกปี (Atomic emission spectroscopy) [5-7] และอะตอมมิกฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปี (Atomic fluorescence spectroscopy) [8-11] ถึงแม้ว่าเครื่องมือดังกล่าวข้างต้นจะให้ค่าการวิเคราะห์ที่แม่นยำ แต่ก็ไม่สามารถปฏิบัติได้ในภาคสนาม เนื่องจากข้อจำกัดด้านขนาดที่ใหญ่ การวิเคราะห์ที่ต้องการห้องที่มีการปรับอากาศ นอกจากนี้เครื่องมือเหล่านี้ยังมีค่าของการวิเคราะห์ที่แพง และราคาของการวิเคราะห์มีราคาถูก (Modest cost)

จุดเด่นของวิธีการวิเคราะห์ทางไฟฟ้าในการวิเคราะห์ไอออนของโลหะ คือ มีความไวสูงสามารถตรวจวัดได้พร้อมกันหลายๆธาตุมีความง่ายในการวิเคราะห์ และมีต้นทุนต่ำ [12] แอนโอดิกสทริปปิงโวลเทมเมทรีเป็นวิธีทางไฟฟ้าเคมีที่เป็นที่นิยมมากวิธีหนึ่งที่ใช้วิเคราะห์หาไอออนโลหะ เนื่องจากแอนโอดิกสทริปปิงโวลเทมเมทรีประกอบไปด้วยขั้นตอนการวัดไอออนโลหะที่เกาะติดบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้าทำงานจึงทำให้สามารถ

ตรวจวัดไอออนโลหะหนักได้ในระดับพีพีบีหรือในระดับพีพีที [13] มีหลากหลายวัสดุที่นำมาทำขั้วไฟฟ้า เช่น ทอง, แพลททินัม, เงิน, โปรต, อิริเดียม, โลหะผสมต่างๆ, อะมัลกัม, และ แอนติโมนี ส่วนใหญ่แอโนดิกทรีปปีงโวลเทมเมทรีนิยมใช้ขั้วโปรต เนื่องจากโปรตมีประสิทธิภาพในการวิเคราะห์ทางไฟฟ้าที่สูงกว่าวัสดุอื่นๆ แต่ข้อเสียของโปรต คือ มีความเป็นพิษ, ยากต่อการเก็บรักษา และ ยากต่อการกำจัด [14-16]

ในปัจจุบันขั้วโปรตถูกแทนที่ด้วยขั้วบิสมัทและเป็นที่ยอมรับกันอย่างกว้างขวางในห้องปฏิบัติการทางไฟฟ้าเคมีขั้วบิสมัทมีความคล้ายคลึงกับขั้วไฟฟ้าโปรต แต่อย่างไรก็ตามด้วยข้อจำกัดของของบิสมัท เช่น มีขีดจำกัดการตรวจวัดสูงในงานนี้จึงนำวัสดุผสมระหว่างบิสมัทและโปรตมาปรับปรุงผิวหน้าขั้วไฟฟ้าเพื่อให้มีประสิทธิภาพในการตรวจวัดดีขึ้น [17]

คาร์บอนนาโนทิวบ์มีความสามารถในการวิเคราะห์โลหะหนัก เนื่องจากมีคุณสมบัติในการดูดซับที่ดีมีความสามารถในการนำไฟฟ้าสูงมีพื้นที่ผิวมากมีโครงสร้างที่แข็งแรง [18] และมีความเสถียรทางเคมีสูง การตรึงคาร์บอนนาโนทิวบ์ลงบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้าทำให้ขั้วไฟฟ้ามีประสิทธิภาพในการนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้น

ไคโดซานเป็นพอลิเมอร์ที่มีรูพรุนขนาดใหญ่สามารถตรึงบนขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอนได้ และมีความต้านทานการไหลผ่านเข้าออกของน้ำระหว่างรูพรุน และมากกว่านั้น การกระจายของคาร์บอนนาโนทิวบ์ในรูพรุนของไคโดซานทำให้ขั้วไฟฟ้ามีคุณสมบัติในการนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้น คาร์บอนนาโนทิวบ์-ไคโดซาน มีความเข้ากันได้ทางชีวภาพ, นำไฟฟ้า, มีความเสถียร และใช้ตรึงบนขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอนได้ [19]

ในงานวิจัยนี้ได้พัฒนาเคมีคอลเซนเซอร์สำหรับตรวจวัดตะกั่วโดยนำไคโดซานมาทำครอสลิงก์กับคาร์บอนนาโนทิวบ์หลังจากนั้นจึงนำโปรตและบิสมัทมารวมตรึงเป็นอะมัลกัมแล้วใช้เทคนิคทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemistry) ตรวจวัดซึ่งจะทำให้เซนเซอร์มีความถูกต้อง (Precision) แม่นยำ (Accuracy) และมีความไว (Sensitivity) เพิ่มขึ้น

2. วิธีการทดลอง:

2.1 สารเคมี

สารละลายทั้งหมดเตรียมด้วยน้ำอูตราพิว (Milli-QAcademic/ZMQ5007, France) สารละลายมาตรฐานบิสมัทและโปรต 1000 พีพีเอ็ม ใน 1 โมลาร์ กรดไนตริก สารละลายมาตรฐานอะตอมมิกแอบซอบชัน (Reagecon, Ireland), สารละลายเกลือหนู คือ 0.1 โมลาร์ อะซิเตทบัฟเฟอร์ (พีเอช 5) เตรียมจากสารละลาย 0.1 โมลาร์ อะซิดิกแอซิด (CH_3COOH) จากบริษัท BDH, England และ สารละลาย 0.1 โมลาร์ โซเดียมอะซิเตท (CH_3COONa) จากบริษัท Ajax chemical, Australia, 5 พีพีเอ็ม ตะกั่วในสารละลายอะซิเตทบัฟเฟอร์ 0.1 โมลาร์ (พีเอช 5) เตรียมจากตะกั่วไนเตรท ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) จากบริษัท Qrce, New Zealand แล้วปรับปริมาตรด้วยสารละลาย 0.1 โมลาร์ อะซิเตทบัฟเฟอร์ (พีเอช 5), คาร์บอนนาโนทิวบ์ 98.9% (Nanolab, USA), ไคโดซาน (Aldrich, China) และ 25% กลูทารัลดีไฮด์ เกรด I, สารเคมีที่ใช้วิเคราะห์หาไอออนรบกวน คือ แคลเซียมไนเตรท ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$), คอปเปอร์ไนเตรท

($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$), เฟอรัสซัลเฟต (FeSO_4) จากบริษัท Ajax chemical, Australia และ โซเดียมคลอไรด์ (NaCl) จากบริษัท Merck, Germany

2.2 เครื่องมือ

เครื่องมือที่ใช้คือ CHI 1230 Electrochemical Analyzer (CH Instrument, USA) ใช้เทคนิคแอโนดิกสทริปปิงสแควเวฟ โวลแทมเมทรี ในการตรวจวัดและเทคนิคแอมเปอร์โรเมทรีในการตรึงบิสมัทอะมัลกัม ซึ่งประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าสามขั้ว ได้แก่ ขั้วไฟฟ้าทำงาน คือ BiAm/CNT-CHIT/GCE, ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง คือ ขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl), และขั้วไฟฟ้าช่วย คือ ขั้วไฟฟ้าแพลทินัม (Pt wire)

2.3 การเตรียมคาร์บอนนาโนทิวบ์-ไคโตซาน

2.3.1 การเตรียมคาร์บอนนาโนทิวบ์

ชั่งคาร์บอนนาโนทิวบ์ 0.0500 กรัม ละลายในกรดไนตริกเข้มข้น (conc. HNO_3) ปิดด้วยพาราฟิล์ม จากนั้นนำไปเข้าเครื่องอัลตราโซนิกเป็นเวลา 10 ชั่วโมง และตั้งทิ้งไว้ให้แยกชั้นเป็นเวลา 10 ชั่วโมง นำสารละลายชั้นบนทิ้งไป แล้วใช้น้ำอัลตราเพียวปรับปริมาตรเป็น 1000 มิลลิลิตร ตั้งทิ้งไว้ให้แยกชั้น ปรับพีเอชให้เป็น 7 ด้วยน้ำอัลตราเพียว โดยการล้างด้วยน้ำอัลตราเพียวซ้ำหลายๆ ครั้ง จนกระทั่งพีเอชเท่ากับ 7 เมื่อได้พีเอชเท่ากับ 7 แล้วนำไปไล้ความชื้นโดยอบที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส

เตรียมคาร์บอนนาโนทิวบ์ 2 มิลลิกรัม/มิลลิลิตร โดยชั่งผงคาร์บอนนาโนทิวบ์ 0.025 กรัม ละลายในสารละลายไดเมทิลฟอร์มามิด (Dimethyl formamide) 5 มิลลิลิตร และนำไปเข้าเครื่องอัลตราโซนิกเป็นเวลา 1 ชั่วโมง

2.3.2 การเตรียมสารละลาย 1% ไคโตซาน

ชั่งไคโตซาน 1 กรัม ละลายในน้ำอัลตราเพียว 60 มิลลิลิตร คนด้วยแท่งแม่เหล็ก ปรับพีเอชให้เป็น 3 ด้วยกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น (conc. HCl) และคนต่อไปเรื่อยๆ จนกระทั่งไคโตซานละลายจนหมด จากนั้นปรับพีเอชให้เป็น 5 ด้วย 1.0 โมลาร์ โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ปรับปริมาตรเป็น 100 มิลลิลิตร ด้วยน้ำอัลตราเพียว แล้วเก็บสารละลายที่อุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียส

2.3.3 การเตรียมสารละลายคาร์บอนนาโนทิวบ์-ไคโตซาน

นำสารละลาย 1.0 เปอร์เซ็นต์ ไคโตซาน ผสมกับสารละลายกลูทาร์ดีไฮด์ ในอัตราส่วน 1 ต่อ 200 โดยโมล และนำไปเข้าเครื่องอัลตราโซนิก เป็นเวลา 48 ชั่วโมง จากนั้นสกัดซ้ำ 3 ครั้งด้วยสารละลายเอทิลอีเทอร์

(Ethyl Ether) ผสม 2 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร คาร์บอนนาโนทิวป์ กับ 1.0 เปอร์เซ็นต์สารละลายไคโตซาน ในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 โดยปริมาตรแล้วนำไปเข้าเครื่องอัลตราโซนิกเป็นเวลา 4 ชั่วโมง

2.4 การปรับปรุงผิวไฟฟ้ากลาสติคาร์บอน

การปรับปรุงผิวไฟฟ้ากลาสติคาร์บอนทำได้โดยขัดผิวหน้าขั้วไฟฟ้าให้สะอาดด้วยผงอลูมินา 0.05 ไมครอน แล้วตรึงด้วยคาร์บอนนาโนทิวป์-ไคโตซาน จากนั้นตรึงบิสมัตอะมัลกัม โดยใช้ศักย์ไฟฟ้าที่แอมเปอร์โรเมตริก -1.1 โวลต์ เป็นเวลา 150 วินาที สุดท้ายจะได้ขั้ว BiAm/CNT-CHIT/GCE ดังรูป 1



2.5 ขั้นตอนการวิเคราะห์

ทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแอมเพโรเมตริกสวิตชิง สแกนเวฟ โวลแทมเมตริ โดยจุ่มขั้วไฟฟ้าทั้งสาม (BiAm/CNT-CHIT/GCE, Ag/AgCl, Pt wire) ลงในสารละลาย 0.1 โมลาร์ อะซิเตทบัฟเฟอร์ (พีเอช 5.0) แล้วตามด้วยการวิเคราะห์ในสารละลาย 5 พีพีเอ็ม ตะกั่วในสารละลายอะซิเตทบัฟเฟอร์ 0.1 โมลาร์ (พีเอช 5) การวิเคราะห์ทั้งหมดกระทำภายใต้สภาวะที่เหมาะสมดังนี้ 1. ขั้นตอนการเข้มข้น (preconcentration potential) ใช้ศักย์ไฟฟ้า -1.0 โวลต์, 150 วินาที 2. สแกนศักย์ไฟฟ้าจาก -1.2 โวลต์ ถึง -0.2 โวลต์, ความถี่ (frequency) 5 เฮิรตซ์, ศักย์ไฟฟ้าสแตป (step potential) 2 มิลลิโวลต์ และ แอมพลิจูด (amplitude) 125 มิลลิโวลต์ การวิเคราะห์ทั้งหมดกระทำที่อุณหภูมิห้อง

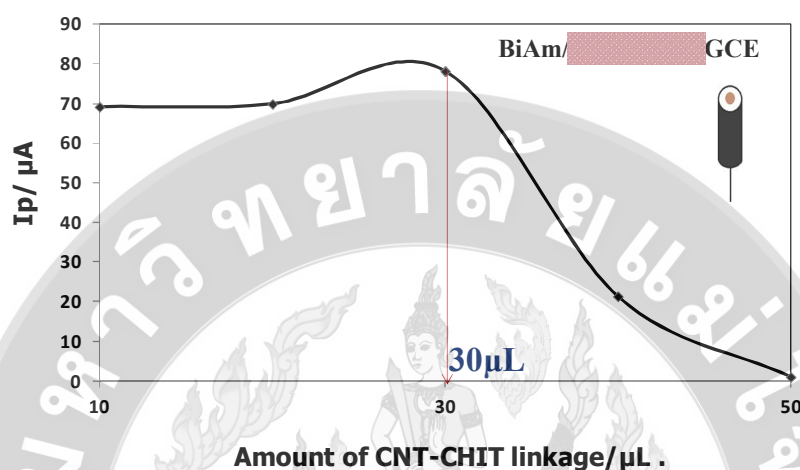
3. ผลการทดลอง:

3.1 ผลการหาสภาวะที่เหมาะสม

3.1.1 ปริมาณที่เหมาะสมของคาร์บอนนาโนทิวป์-ไคโตซาน

เมื่อตรึงคาร์บอนนาโนทิวป์-ไคโตซานลงบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอนปริมาณ 10 ไมโครลิตร กระแสไฟฟ้าที่ได้อยู่ที่ประมาณ 68 ไมโครแอมแปร์ ต่อมาเพิ่มปริมาณคาร์บอนนาโนทิวป์-ไคโตซานเป็น 20 ไมโครลิตร กระแสไฟฟ้าที่ได้ยังคงเท่าเดิม จากนั้น เมื่อเพิ่มปริมาณคาร์บอนนาโนทิวป์-ไคโตซานเป็น 30

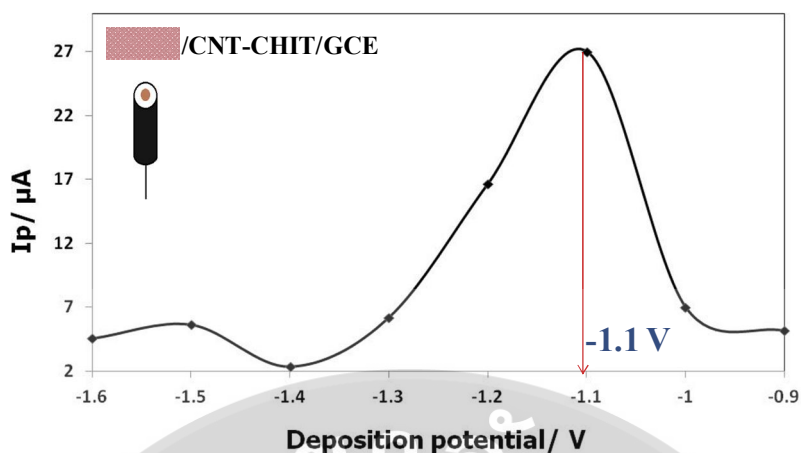
ไมโครลิตร กระแสไฟฟ้าที่ได้ประมาณ 78 ไมโครแอมแปร์ ซึ่งเป็นกระแสไฟฟ้าที่สูงที่สุด แต่เมื่อเพิ่มปริมาณคาร์บอนนาโนทิวบ์-ไคโตซานเป็น 40 ไมโครลิตร ถึง 50 ไมโครลิตร กระแสไฟฟ้าที่ได้ลดต่ำลงเรื่อยๆ ดังนั้นจึงเลือกปริมาณคาร์บอนนาโนทิวบ์-ไคโตซาน ที่ 30 ไมโครลิตร ไปใช้ในการวิเคราะห์ขั้นต่อไป ลักษณะของกราฟที่ได้แสดงดังรูป 2



รูป 2 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณ CNT-CHIT กับกระแสไฟฟ้าที่ได้ ซึ่งทดลองในสารละลายตะกั่วเข้มข้น 5.0 พีพีเอ็ม ในสารละลาย 0.1 โมลาร์อะซิเตทบัฟเฟอร์ พีเอช 4.5 โดยใช้สภาวะการทดลองดังนี้ $E_{\text{modified}} = -1.4 \text{ V}$, $t_{\text{modified}} = 120 \text{ s}$, $E_{\text{preconcentration}} = -1.4 \text{ V}$, $t_{\text{preconcentration}} = 140 \text{ s}$, $E_{\text{step}} = 0.004 \text{ V}$, Amplitude = 0.025 V และ Frequency = 25 Hz

3.1.2 ศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมสำหรับการปรับปรุงชีวไฟฟ้าด้วยบิสมัทอะมัลกัม

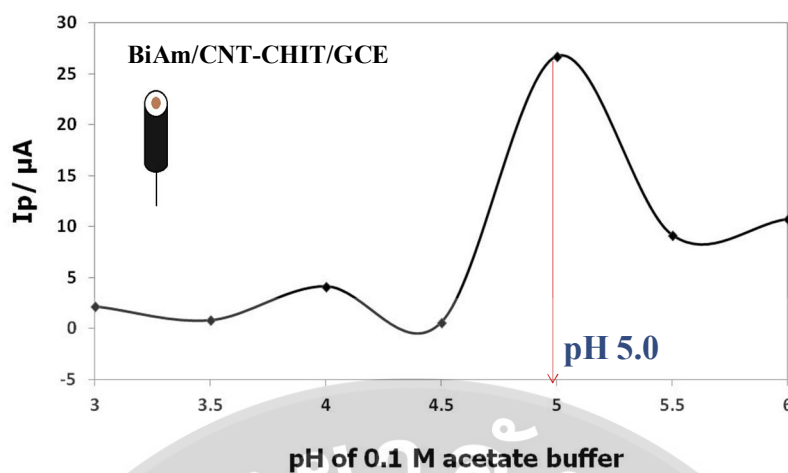
เมื่อใช้ศักย์ไฟฟ้าในการตรึงที่ -1.6 โวลต์ กระแสไฟฟ้าที่ได้อยู่ที่ประมาณ 4 ไมโครแอมแปร์ เมื่อเพิ่มศักย์ไฟฟ้าเป็น -1.5 โวลต์ ถึง -1.3 โวลต์ กระแสไฟฟ้าที่ได้อยู่ที่ประมาณ 2 ถึง 7 ไมโครแอมแปร์ เมื่อเพิ่มศักย์ไฟฟ้าเป็น -1.2 โวลต์ ถึง -1.1 โวลต์ กระแสไฟฟ้าที่ได้เพิ่มขึ้นเรื่อยๆ จนถึงกระแสไฟฟ้าสูงสุดที่ศักย์ไฟฟ้า -1.1 โวลต์ กระแสที่ได้ คือ 27 ไมโครแอมแปร์ เมื่อเพิ่มศักย์ไฟฟ้าเป็น -1.0 โวลต์ และ -0.9 โวลต์ กระแสไฟฟ้าที่ได้ลดต่ำลงจนถึง 4 ไมโครแอมแปร์ ดังนั้นจึงเลือก ศักย์ไฟฟ้าที่ -1.1 โวลต์ มาใช้ในการวิเคราะห์ในขั้นต่อไป ลักษณะของกราฟที่ได้แสดงดังรูป 3



รูป 3 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ตรึงบิสมัทอะมัลกัมกับกระแสไฟฟ้าที่ได้จากการปรับปรุงขั้วไฟฟ้า ซึ่งทดลองในสารละลายตะกั่วเข้มข้น 5.0 พีพีเอ็ม ในสารละลาย 0.1 โมลาร์อะซิเตทบัฟเฟอร์ พีเอช 4.5 โดยใช้สภาวะการทดลองดังนี้ ปริมาณของ CNT-CHIT = 30 μL , $t_{\text{modified}} = 120$ s, $E_{\text{preconcentration}} = -1.4$ V, $t_{\text{preconcentration}} = 140$ s, $E_{\text{step}} = 0.004$ V, Amplitude = 0.025 V และ Frequency = 25 Hz

3.1.3 พีเอชที่เหมาะสมของสารละลาย 0.1 โมลาร์ อะซิเตทบัฟเฟอร์

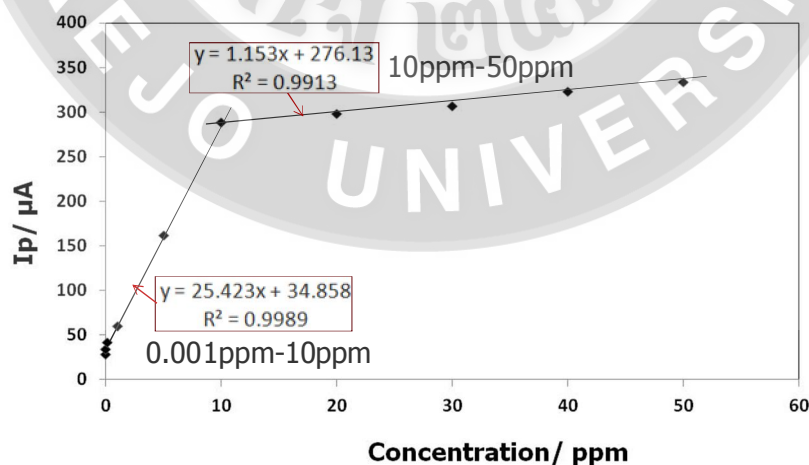
เมื่อวัดกระแสที่ได้จากสารละลาย 0.1 โมลาร์ อะซิเตทบัฟเฟอร์ ที่พีเอชต่างๆ โดยเริ่มที่พีเอช 3.0 กระแสไฟฟ้าที่ได้ประมาณ 2 ไมโครแอมแปร์ และยังคงเท่าเดิมจนถึงพีเอช 4.5 เมื่อเปลี่ยนพีเอชเป็น พีเอช 5.0 กระแสไฟฟ้าที่ได้ประมาณ 27 ไมโครแอมแปร์ และเป็นกระแสไฟฟ้าสูงสุดที่ได้ ต่อมาได้เพิ่มพีเอชเป็น พีเอช 5.5 และ 6.0 กระแสไฟฟ้าที่ได้ลดต่ำลงประมาณ 9 ไมโครแอมแปร์ ดังนั้นจึงเลือกสารละลาย 0.1 โมลาร์ อะซิเตทบัฟเฟอร์ พีเอช 5.0 มาใช้ในการวิเคราะห์ขั้นต่อไปลักษณะของกราฟที่ได้แสดงดังรูป 4



รูป 4 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างพีเอชของสารละลาย 0.1 โมลาร์ อะซิเตทบัฟเฟอร์กับกระแสไฟฟ้าที่ได้ ซึ่งทดลองในสารละลายตะกั่วเข้มข้น 5.0 พีพีเอ็ม ในสารละลาย 0.1 โมลาร์อะซิเตทบัฟเฟอร์ พีเอชต่างๆโดยใช้สภาวะการทดลองดังนี้ ปริมาณของ CNT-CHIT = 30 μL , $E_{\text{modified}} = -1.1 \text{ V}$, $t_{\text{modified}} = 120 \text{ s}$, $E_{\text{preconcentration}} = -1.4 \text{ V}$, $t_{\text{preconcentration}} = 140 \text{ s}$, $E_{\text{step}} = 0.004 \text{ V}$, Amplitude = 0.025 V และ Frequency = 25 Hz

3.2 ผลการหาคุณสมบัติของเซนเซอร์

หลังจากได้สภาวะที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์แล้ว นำสภาวะที่ได้ทั้งหมดมาวิเคราะห์หาขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัด และหาช่วงความเป็นเส้นตรงของการวิเคราะห์ ซึ่งขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัดอยู่ที่ 0.79 พีพีบี และมีช่วงความเป็นเส้นตรงของการวิเคราะห์ที่กว้าง คือ ตั้งแต่ 1.0 พีพีบี ถึง 10 พีพีเอ็ม และ 10 พีพีเอ็ม ถึง 50 พีพีเอ็ม ลักษณะของกราฟที่ได้แสดงดังรูป 5



รูป 5 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างสารละลายตะกั่วที่มีความเข้มข้นต่างๆในสารละลาย 0.1 โมลาร์อะซิเตทบัฟเฟอร์ พีเอช 5.0 กับกระแสไฟฟ้าที่ได้ ซึ่งทดลองโดยใช้สภาวะการทดลองดังนี้ ปริมาณของ CNT-CHIT = 30 μL , $E_{\text{modified}} = -1.1 \text{ V}$, $t_{\text{modified}} = 150 \text{ s}$, $E_{\text{preconcentration}} = -1.0 \text{ V}$, $t_{\text{preconcentration}} = 140 \text{ s}$, $E_{\text{step}} = 0.002 \text{ V}$, Amplitude = 0.125 V และ Frequency = 5 Hz

3.3 การหาไอออนรบกวนการวิเคราะห์

การวิเคราะห์หาไอออนรบกวน ได้แก่ Ca^{2+} , Cu^{2+} , Na^+ และ Fe^{2+} พบว่าไอออนทั้งหมดนี้ ไม่รบกวนการวิเคราะห์เมื่อใช้ BiAm/CNT-CHIT/GCE ผลการวิเคราะห์แสดงดังตาราง 1

ตาราง 1 แสดงผลการหาไอออนรบกวนการวิเคราะห์

Interferences (50 ppm)	Results
Ca^{2+}	-
Cu^{2+}	-
Na^+	-
Fe^{2+}	-

* - = Not interfere

3.4 การวิเคราะห์หาตะกั่วในตัวอย่างน้ำดื่มโดยใช้ BiAm/CNT-CHIT/GCE เปรียบเทียบกับ AAS

เมื่อนำตัวอย่างน้ำดื่มสองตัวอย่างมาวิเคราะห์หาตะกั่วในน้ำดื่มด้วย BiAm/CNT-CHIT/GCE พบว่าสามารถตรวจพบตะกั่วจากทั้งสองตัวอย่าง ที่ความเข้มข้น 0.13 ppm และ 1.22 ppm ตามลำดับ เมื่อเทียบกับวิธีมาตรฐาน คือ อะตอมมิกสแอบซอร์บชันสเปกโทรสโกปี พบว่าตรวจพบตะกั่วจากทั้งสองตัวอย่างที่ความเข้มข้น 0.16 ppm และ 1.29 ppm ตามลำดับ และพบว่าผลการวิเคราะห์ทั้งสองให้ผลการวิเคราะห์ที่ไม่แตกต่างกันเมื่อคำนวณหาความแม่นยำ (precision) และความเที่ยง (accuracy)

ตาราง 2 แสดงการหาปริมาณตะกั่วในตัวอย่างน้ำดื่มโดยใช้ BiAm/CNT-CHIT/GCE เปรียบเทียบกับ AAS

Sample	[Pb] / ppm		F-test (95% CL)	T-test (95% CL)
	BiAm/CNT-CHIT/GCE	AAS		
Sample 1	0.13	0.16	No significant	No significant
Sample 2	1.22	1.29	No significant	No significant

4. วิจารณ์และสรุปผลการทดลอง:

เมื่อวิเคราะห์หาคุณสมบัติของเซนเซอร์ตามสภาวะที่เหมาะสม ดังนี้ ปริมาณของ CNT-CHIT = 30 μL , $E_{\text{modified}} = -1.1 \text{ V}$, $t_{\text{modified}} = 150 \text{ s}$, $E_{\text{preconcentration}} = -1.0 \text{ V}$, $t_{\text{preconcentration}} = 140 \text{ s}$, $E_{\text{step}} = 0.002 \text{ V}$, $\text{Amplitude} = 0.125 \text{ V}$, $\text{Frequency} = 5 \text{ Hz}$ และตรวจวัดในสารละลายตะกั่วเข้มข้น 5.0 พีพีเอ็ม ในสารละลาย 0.1 โมลาร์ อะซิเตทบัฟเฟอร์ พีเอช 5.0 พบว่าเซนเซอร์นี้ให้ขั้วจำกัดการตรวจวัดต่ำที่ 0.79 พีพีบี และมีช่วงความความ เป็นเส้นตรงของการวิเคราะห์ คือ 1 พีพีบี ถึง 10 พีพีเอ็ม และ 10 พีพีเอ็ม ถึง 50 พีพีเอ็ม ให้ค่าเปอร์เซ็นต์การซ้ำเท่ากับ 3.85 เปอร์เซ็นต์ ไอออนรบกวนที่ศึกษาได้แก่ Ca^{2+} , Cu^{2+} , Na^+ และ Fe^{2+} พบว่าไอออนทั้งหมดนี้ไม่รบกวน

การวิเคราะห์เมื่อใช้ BiAm/CNT-CHIT/GCE และเซนเซอร์ที่พัฒนาขึ้นนี้สามารถนำตรวจวัดหาตะกั่วในตัวอย่างน้ำผึ้งได้จริงและให้ผลการวิเคราะห์ที่ไม่แตกต่างเมื่อเปรียบเทียบกับ การวิเคราะห์ด้วยวิธีมาตรฐาน ที่เปอร์เซ็นต์ความเชื่อมั่น 95 %

5. กิตติกรรมประกาศ:

คณะผู้วิจัยขอขอบคุณสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติที่สนับสนุนทุนวิจัย ผ่านสำนักวิจัยและส่งเสริมวิชาการการเกษตร มหาวิทยาลัยแม่โจ้ ประจำปีงบประมาณ 2555 ทุนเลขที่ มจ.1-55-022

6. เอกสารอ้างอิง

- [1]. Tuzen, M., et al., Trace element levels in honeys from different regions of Turkey. Food Chemistry, 2007. 103(2): p. 325-330.
- [2]. กระทรวงสาธารณสุข, กฎกระทรวง, กระทรวงสาธารณสุข, Editor. 2543, กระทรวงสาธารณสุข: กรุงเทพฯ.
- [3]. Silva, E.L. and P.D. Roldan, Simultaneous flow injection preconcentration of lead and cadmium using cloud point extraction and determination by atomic absorption spectrometry. Journal of Hazardous Materials, 2009. 161(1): p. 142-147.
- [4]. Zaijun, L., et al., Spectrophotometric determination of trace lead in water after preconcentration using mercaptosephadex. Talanta, 2003. 60(1): p. 123-30.
- [5]. Xu, Y., et al., Determination of trace amounts of lead, arsenic, nickel and cobalt in high-purity iron oxide pigment by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after iron matrix removal with extractant-contained resin. Analytica Chimica Acta, 2007. 584(1): p. 204-209.
- [6]. Bispo, M.S., et al., Determination of lead in seawater by inductively coupled plasma optical emission spectrometry after separation and pre-concentration with cocrystallized naphthalene alizarin. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2002. 57(12): p. 2175-2180.
- [7]. Wensing, M.W., et al., Determination of lead in whole blood using a capacitively coupled 4wave plasma atomic emission spectrometer. Analytica Chimica Acta, 1994. 299(1): p. 1-7.
- [8]. Song, X.-J., et al., Determination of Arsenic in Lead-based Alloy Using Hydride Generation Atomic Fluorescence Spectrometry. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2007. 35(8): p. 1183-1186.
- [9]. Cheam, V., et al., Development of a laser-excited atomic fluorescence spectrometer and a method for the direct determination of lead in Great Lakes waters. Analytica Chimica Acta, 1992. 269(1): p. 129-136.

- [10]. Boutron, C.F., et al., Direct determination of lead in vostok antarctic ancient ice by laser excited atomic fluorescence spectrometry. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 1990. 24(7): p. 1797-1800.
- [11]. Rodríguez García, J.C., et al., Comparison of palladium–magnesium nitrate and ammonium dihydrogenphosphate modifiers for lead determination in honey by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Food Chemistry*, 2005. 91(3): p. 435-442.
- [12]. Cobelo-García, A. and R. Prego, Chemical speciation of dissolved copper, lead and zinc in a ria coastal system: the role of resuspended sediments. *Analytica Chimica Acta*, 2004. 524(1–2): p. 109-114.
- [13]. Ouyang, R., et al., 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*, 2011. 656(1–2): p. 78-84.
- [14]. Achterberg, E.P. and C. Braungardt, Stripping voltammetry for the determination of trace metal speciation and in-situ measurements of trace metal distributions in marine waters. *Analytica Chimica Acta*, 1999. 400(1–3): p. 381-397.
- [15]. Fischer, J., et al., Voltammetric determination of trace amounts of 2-methyl-4,6-dinitrophenol at a silver solid amalgam electrode. *Electroanalysis*, 2006. 18(2): p. 127-130.
- [16]. Tesarova, E., et al., Anodic stripping voltammetric measurement of trace heavy metals at antimony film carbon paste electrode. *Electrochimica Acta*, 2009. 54(5): p. 1506-1510.
- [17]. Korolczuk, M., A. Moroziewicz, and M. Grabarczyk, Determination of subnanomolar concentrations of cobalt by adsorptive stripping voltammetry at a bismuth film electrode. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2005. 382(7): p. 1678-1682.
- [18]. Trojanowicz, M., Analytical applications of carbon nanotubes: a review. *Trac-Trends in Analytical Chemistry*, 2006. 25(5): p. 480-489.
- [19]. Higgins, S.R., et al., Fabrication of macroporous chitosan scaffolds doped with carbon nanotubes and their characterization in microbial fuel cell operation. *Enzyme and Microbial Technology*, 2011. 48(6–7): p. 458-465.