



รายงานผลการวิจัย

เรื่อง

การประดิษฐ์ไมโครเซนเซอร์ทางเคมีไฟฟ้าสำหรับตรวจวัดตะกั่วสำหรับงาน

ภาคสนามในน้ำผึ้งในเขตอำเภอแมริม จังหวัดเชียงใหม่

Electrochemical Micro Sensor Fabrication for on-site Lead

Determination in Honey from Mae-Rim District, Chiang Mai

โดย

ธานินทร์ แดงกวารัมย์ และ จิราภรณ์ กิติกุล

มหาวิทยาลัยแม่โจ้

2555



รายงานผลการวิจัย

เรื่อง การประดิษฐ์ไมโครเซนเซอร์ทางเคมีไฟฟ้าสำหรับตรวจวัดตะกั่วสำหรับงานภาคสนามใน
น้ำผึ้งในเขตอำเภอแมริม จังหวัดเชียงใหม่

**Electrochemical Micro Sensor Fabrication for on-site Lead Determination in Honey
from Mae-Rim District, Chiang Mai**

ได้รับการจัดสรรงบประมาณวิจัย ประจำปี 2554

จำนวน 243,300 บาท

หัวหน้าโครงการ นายชานินทร์ แดงกวารัมย์

ผู้ร่วมโครงการ นางสาวจิราภรณ์ กิติกุล

งานวิจัยเสร็จสิ้นสมบูรณ์

24 ธันวาคม 2555

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบคุณสำนักวิจัยและส่งเสริมวิชาการการเกษตร มหาวิทยาลัยแม่โจ้ ที่สนับสนุน
ทุนอุดหนุนวิจัย ประจำปี 2554 จนสำเร็จเสร็จสิ้นโครงการ

ขอขอบคุณสาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้ที่ให้ความอนุเคราะห์เครื่องมือ
อุปกรณ์ และสถานที่ในการดำเนินการวิจัยจนงานวิจัยนี้สำเร็จ

ขอขอบคุณนายเดวิช ดีหา ที่ให้ความช่วยเหลือในการผลิตข้าวไฟฟ้าพิมพ์สกรีน

ท้ายที่สุดนี้ขอขอบพระคุณบิดา มารดา น้องสาว และครอบครัวที่ให้ความช่วยเหลือสนับสนุน
แนะนำ และเป็นกำลังใจจนงานวิจัยสำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

คณะผู้วิจัย

สารบัญ

	หน้า
สารบัญตาราง	ข
สารบัญภาพ	ค
บทคัดย่อ	1
Abstract	2
คำย่อและสัญลักษณ์	3
คำนำ	5
วัตถุประสงค์ของการศึกษาวิจัย	19
ขอบเขตการศึกษาวิจัย	19
ประโยชน์ที่ได้รับ	20
การตรวจเอกสาร	20
อุปกรณ์และวิธีการ	23
ผลการวิจัยและวิจารณ์ผลการวิจัย	36
สรุปผลการวิจัย	56
เอกสารอ้างอิง	59
ภาคผนวก	62

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 1 สารเคมี	23
ตารางที่ 2 เครื่องมือและอุปกรณ์	24
ตารางที่ 3 การเตรียมตัวอย่างน้ำฝิ่งสำหรับการทดสอบด้วยข้าวไฟฟ้าพิมพ์สกรีน และเครื่องอะตอม มิกแอบซอร์พชันสเปกโทรสโกปี	27
ตารางที่ 4 การทดสอบสารรบกวนการวิเคราะห์	54
ตารางที่ 5 ตารางการตรวจวัดปริมาณตะกั่วในน้ำฝิ่งภายในห้องปฏิบัติการ	55
ตารางที่ 6 สภาวะของข้าวไฟฟ้าพิมพ์สกรีน	57

สารบัญภาพ

หน้า

ภาพที่ 1	การปรับปรุงขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนให้มีความเลือกเฉพาะสำหรับ ตะกั่วโดยการปรับปรุงด้วย CNT/Bi-DMG	6
ภาพที่ 2	สทริปปิงโวลแทมเมทรี (ก) ขั้นตอนของการทำให้สารเข้มข้นขึ้นที่ ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า(Accumulation step) แล้วตามด้วยการล้างสาร ออกจากขั้วไฟฟ้าสู่สารละลาย (Stripping) (ข) ลักษณะโวลแทมโม แกรมของสทริปปิงโวลแทมเมทรีและการวัดส่วนสูงของพีค	8
ภาพที่ 3	แบบของศักย์ไฟฟ้าที่ให้ในไซคลิกโวลแทมเมทรี	12
ภาพที่ 4	ไซคลิกโวลแทมโมแกรม	13
ภาพที่ 5	การเกิดสแควร์เวฟโวลแทมเมทรี จากการกระตุ้นสัญญาณโดยเริ่ม จากสัญญาณขั้นบันได (ก) เกิดขึ้นบนพัลส์แบบรถไฟ (ข) ทำให้ ได้ผลลัพธ์เป็นสแควร์เวฟ (ค) กระแสที่ได้ Δi จะเท่ากับกระแสที่ ศักย์ไฟฟ้า 1 – กระแสที่ศักย์ไฟฟ้า 2	15
ภาพที่ 6	สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมผลลัพธ์หลังจากการให้สัญญาณ กระตุ้นแบบขั้นบันได	16
ภาพที่ 7	องค์ประกอบของเครื่องอะตอมมิกแอบซอร์ชันสเปกโทรสโกปี	17
ภาพที่ 8	ความแตกต่างระหว่างความแม่นยำและความเที่ยงของการวิเคราะห์ สารชนิดหนึ่งด้วย 4 กระบวนการวิเคราะห์จุดที่แสดงแทนค่าของผล การวิเคราะห์แต่ละครั้ง สมมติให้ค่าจริง (μ) มีค่าเท่ากับ 31 และ $\bar{X}$ ซึ่งเป็นค่าเฉลี่ยของแต่ละกระบวนการ	19
ภาพที่ 9	ขั้นตอนการสร้างขั้วไฟฟ้าแบบพิมพ์สกรีน	28
ภาพที่ 10	การเตรียมขั้วไฟฟ้า Bare SPCE ทั้ง 3 แบบ	28
ภาพที่ 11	การทดสอบขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีน	29
ภาพที่ 12	การเตรียมขั้วไฟฟ้า SPCE /CNT	30
ภาพที่ 13	การเตรียมขั้วไฟฟ้า SPCE/CNT/Bi-DMG และการทดลองด้วย เทคนิคสทริปปิง	30

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่ 14	การออกแบบขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีน (ก) เสี้ยวพระจันทร์ (ข) สี่เหลี่ยม (ค) วงกลม	36
ภาพที่ 15	ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนแบบเสี้ยวพระจันทร์ ในสารละลายโพแทสเซียมเฮกซะไซยาโนเฟอร์รต์ที่ความเข้มข้น (ก) 0, (ข) 10, (ค) 20, (ง) 30 มิลลิโมลาร์โดยใช้โพแทสเซียมคลอไรด์เข้มข้น 0.1 โมลาร์เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ช่วย	37
ภาพที่ 16	ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนแบบสี่เหลี่ยม ในสารละลายโพแทสเซียมเฮกซะไซยาโนเฟอร์รต์ที่ความเข้มข้น (ก) 0, (ข) 10, (ค) 20, (ง) 30 มิลลิโมลาร์ โดยใช้สภาวะเหมือนภาพที่ 15	38
ภาพที่ 17	ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนแบบวงกลม ในสารละลายโพแทสเซียมเฮกซะไซยาโนเฟอร์รต์ที่ความเข้มข้น (ก) 0, (ข) 10, (ค) 20, (ง) 30 มิลลิโมลาร์ โดยใช้สภาวะเหมือนภาพที่ 15	38
ภาพที่ 18	กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของโพแทสเซียมเฮกซะไซยาโนเฟอร์รต์กับกระแสฟลัก/พื้นที่ โดยใช้ขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนแบบเสี้ยวพระจันทร์ทดสอบด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (กระแสแอโนดิก ■, กระแสแคโทดิก ◆)	39
ภาพที่ 19	กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของโพแทสเซียมเฮกซะไซยาโนเฟอร์รต์กับกระแส ฟลัก/พื้นที่ โดยใช้ขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนแบบสี่เหลี่ยมทดสอบด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (กระแสแอโนดิก ■, กระแสแคโทดิก ◆)	39
ภาพที่ 20	กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของโพแทสเซียมเฮกซะไซยาโนเฟอร์รต์กับกระแส ฟลัก/พื้นที่ โดยใช้ขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนแบบวงกลมทดสอบด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (กระแสแอโนดิก ■, กระแสแคโทดิก ◆)	40

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่ 21	กราฟความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณสเล็คคาร์บอนนาโนทิวป์กับ กระแสที่ตรวจวัด	41
ภาพที่ 22	กราฟความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้าในการตรึงบิสมัทกับกระแสที่ ตรวจวัดได้	42
ภาพที่ 23	กราฟความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ใช้ในการตรึงกับกระแสที่ ตรวจวัดได้	43
ภาพที่ 24	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้าในการตรึงตะกั่วกับ กระแสที่ตรวจวัดได้	44
ภาพที่ 25	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลาในการตรึงตะกั่วกับกระแสที่ ตรวจวัดได้	45
ภาพที่ 26	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้าในการหลุดของตะกั่ว กับกระแสที่ตรวจวัดได้	47
ภาพที่ 27	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างศักย์แอมพลิจูดกับกระแสที่ ตรวจวัดได้	48
ภาพที่ 28	กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความถี่ของสแควเวฟกับกระแสที่ ตรวจวัดได้	49
ภาพที่ 29	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพีเอชกับกระแสที่ตรวจวัดได้	50
ภาพที่ 30	แอดมิตานซ์ทรานซิมิตานซ์ของขั้วไฟฟ้า SPCE/CNT/Bi- DMG ในการตรวจวัดสารละลายตะกั่วที่ความเข้มข้น (ก) 5 และ (ข) 0 พีพีเอ็ม โดยใช้สารละลายอะซิเตตบัฟเฟอร์พีเอช 5.5	51
ภาพที่ 31	กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของตะกั่วกับกระแสที่ ตรวจวัดได้	52

ได้พัฒนาไมโครเซนเซอร์ทางเคมีไฟฟ้าในการตรวจวัดหาปริมาณของตะกั่วในน้ำผิ่ เพื่อให้มีความเลือกเฉพาะสำหรับตะกั่ว โดยนำสารประกอบกลุ่มอนินทรีย์และกลุ่มอินทรีย์มาตรึงบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้า สารดังกล่าวได้แก่ บิสมัทและโดเมธิลไกลออกซิม ซึ่งทั้งบิสมัทและโดเมธิล-ไกลออกซิมสามารถดูดซับตะกั่วได้เป็นอย่างดี สำหรับงานวิจัยในครั้งนี้ได้ออกแบบขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนเปลี่ยนทั้งหมด 3 แบบได้แก่ แบบพระจันทร์เสี้ยว แบบสี่เหลี่ยม และแบบวงกลม จากการทดสอบในสารละลายโพแทสเซียมเฮกซะไซยาโนเฟอเรตด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี พบว่าสัญญาณที่วัดได้มีความสัมพันธ์กับความเข้มข้นของเฮกซะไซยาโนเฟอเรตที่ตรวจวัด ทำการเปรียบเทียบขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนทั้งสามแบบพบว่า ขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนแบบสี่เหลี่ยม ให้ค่าการตรวจวัดสูงสุด จากนั้นนำขั้วไฟฟ้าที่ได้มาทำการปรับปรุงผิวหน้าด้วย คาร์บอนนาโนทิวบ์ บิสมัท-โดเมธิลไกลออกซิมโดยใช้เทคนิคสแกวเฟอโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี พบว่าเซนเซอร์นี้มีความไว 0.35 ไมโครแอมแปร์ต่อฟิพีเอ็ม มีช่วงความเป็นเส้นตรง 0.5 ฟิพีเอ็ม ถึง 100 ฟิพีเอ็ม และมีขีดจำกัดการตรวจวัด 0.46 ฟิพีเอ็ม (2.21 ไมโครโมลาร์) จากนั้นนำขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนที่ปรับปรุงด้วยคาร์บอนนาโนทิวบ์/บิสมัท-โดเมธิลไกลออกซิม ไปตรวจวัดหาปริมาณความเข้มข้นของตะกั่วในน้ำผิ่ที่มีขายอยู่ตามท้องตลาดและทดสอบในภาคสนาม ทำการทดสอบเพื่อเปรียบเทียบกับเครื่องอะตอมมิก-แอบซอร์พชันสเปกโทรสโกปี ซึ่งเป็นเครื่องมือวิเคราะห์มาตรฐาน ทดสอบความ

แม่นยำโดยใช้ T-test และทดสอบความเที่ยงโดยใช้ F-test พบว่าเซนเซอร์ที่ได้พัฒนาขึ้นมีความแม่นยำและความเที่ยงไม่แตกต่างจากวิธีมาตรฐานอย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่น 95%

คำสำคัญ: คาร์บอนนาโนทิวบ์ ไมโครเซนเซอร์ตะกั่ว เทคนิคสแควเวฟแอนโอดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี บิสมัท-ไดเมทิลไกลออกซิม

Abstract

A lead chemical micro sensor for honey was fabricated by immobilizing a group of inorganic compounds and organic compounds on electrode surface for enhance selectivity. These substances were bismuth and dimethylglyoxime which absorb lead ion electrode easily. Three types of bare Screen Printing Carbon Electrodes (SPCE); crescent, square and circle were designed and tested by cyclic voltammetry with potassium hexacyanoferrate (III). All bare SPCEs signal were observed the same concentration, where the cathodic peak height of the CV signal was proportional to the concentration of potassium hexacyanoferrate. The square design SPCE gave the highest signal and was then selected. The selected SPCE was then modified with carbon nanotube/bismuth-dimethylglyoxime. The square wave anodic stripping voltammetry was selected to measure the lead concentration with a modified SPCE. It was found that the figure of merit of this sensor shown wide linear range of 0.5 ppm to 100 ppm with the sensitivity of $0.3468 \mu\text{A ppm}^{-1}$, and the detection limit of 0.458 ppm (2.21 μM). The modified SPCE sensor was used to measure the concentration of lead in honey samples collected from market Chiang Mai and in field. The sensor performance was validated with the atomic absorption spectroscopy by using the T-test and F-test for accuracy and precision, respectively. The results showed no different between two methods at the confidence interval of 95%.

Key words: Carbon nanotube, Square wave anodic stripping voltammetry, Lead chemical micro sensor,

Bismuth-dimethylglyoxime

คำย่อและสัญลักษณ์

AAS	อะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรสโกปี
Ag/AgCl	ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์
AuNP	อนุภาคทองคำนาโน
°C	องศาเซลเซียส
CE	ขั้วไฟฟ้าช่วย
CNT	คาร์บอนนาโนทิวบ์
CNT _D	ปริมาณคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่ใช้ในการตรึงบิสมัทได
DMG	ไดเมธิลไกลออกซิม
E _{Ampli}	ค่าศักย์แอมพลิฟิเคชันต่อการหลุดของตะกั่ว
E _M	ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการเกาะติดบิสมัทไดเมธิลไกลออกซิม
E _{step}	ค่าศักย์เพิ่มขึ้นต่อการหลุดของตะกั่ว
E _p	ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการเกาะติดตะกั่ว
F-test	สถิติทดสอบแบบ F เพื่อทดสอบความเที่ยง
g	น้ำหนักในหน่วยกรัม
HCL	เป็นหลอดที่ขั้วทำมาจากโลหะที่สนใจวิเคราะห์
M	ความเข้มข้นในหน่วยโมลาร์
mg	น้ำหนักในมิลลิกรัม
mM	ความเข้มข้นในหน่วยมิลลิโมลาร์
mV	มิลลิโวลต์
PBS	สารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์
RE	ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง
SPCE	ขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีน
t _M	เวลาที่ใช้ในการตรึงบิสมัทไดเมธิลไกลออกซิม
t _p	เวลาที่ใช้ในการเกาะติดตะกั่ว
T-test	สถิติทดสอบแบบ t เพื่อทดสอบความแม่นยำ
V	โวลต์

WE	จั่วไฟฟ้าทำงาน
μL	ปริมาตรในหน่วยไมโครลิตร

คำนำ

ความสำคัญของปัญหา

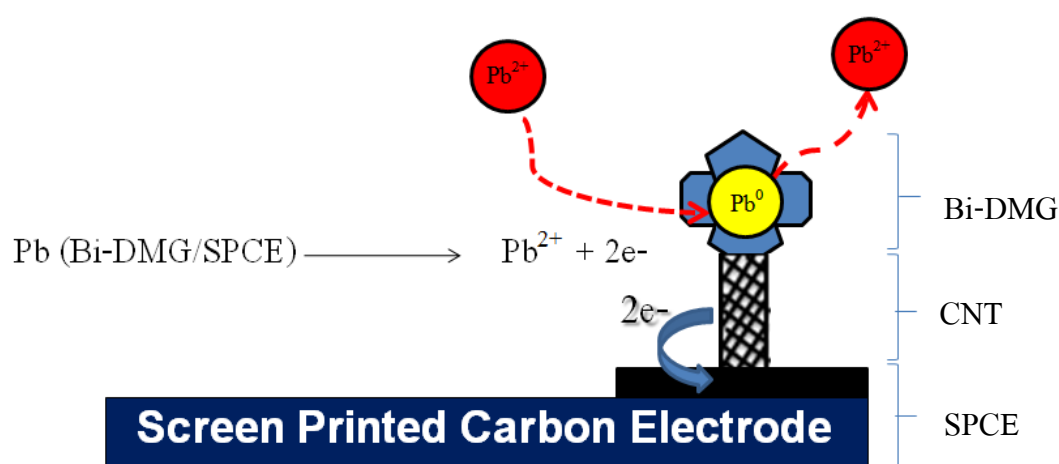
น้ำผึ้งเป็นสารให้ความหวานตามธรรมชาติที่ได้จากผึ้ง ลักษณะเป็นของเหลวค่อนข้างข้นมีสีเหลืองจนถึงน้ำตาล ผึ้งผลิตน้ำตาลโดยใช้น้ำหวานที่ได้จากดอกไม้ โดยเก็บไว้ในกระเพาะอาหารแล้วนำมาเก็บไว้ในรังผึ้ง น้ำตาลในน้ำผึ้งมีถึง 95-99% (กระทรวงสาธารณสุข, 2543) ได้แก่ ฟรุคโทส กลูโคส ที่ร่างกายสามารถดูดซึมไปสร้างพลังงานได้ทันที น้ำผึ้งสามารถใช้เป็นสารแทนความหวานแทนน้ำตาลทั่วไปได้โดยเหมาะสำหรับบุคคลที่ไม่ต้องการควบคุมน้ำตาลมากนัก

น้ำหวานที่ได้จากดอกไม้ส่วนใหญ่ในประเทศจะถูกปนเปื้อนด้วยโลหะหนักเช่นตะกั่ว (Pb) สังกะสี (Zn) แคดเมียม (Cd) ทองแดง (Cu) นิกเกิล (Ni) ซีรีเนียม (Se) แมงกานีส (Mn) โครเมียม (Cr) และอะลูมิเนียม (Al) ซึ่งโลหะเหล่านี้เป็นอันตรายต่อร่างกาย กระทรวงสาธารณสุขได้กำหนดให้ปริมาณของโลหะต่างๆ ไว้ และระบุปริมาณของตะกั่วในน้ำผึ้งไม่ให้เกิน 0.5 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม(กระทรวงสาธารณสุข, 2543) (<0.5ppm)

โดยทั่วไปแล้วการตรวจวิเคราะห์โลหะหนักทำโดยใช้เครื่องมือขั้นสูงในการวิเคราะห์เช่นอะตอมมิกแอบซอร์ปชันสเปกโทรสโกปี (Atomic absorption spectroscopy) (Zaijun *et al.*, 2003; Silva and Roldan, 2009) อะตอมมิกอิมิชันสเปกโทรสโกปี (Atomic emission spectroscopy) (Zaijun *et al.*, 2003; Silva and Roldan, 2009) และ อะตอมมิกฟลูออเรสเซนซ์-สเปกโทรสโกปี (Atomic fluorescence spectroscopy) (Bispo *et al.*, 2002; Song *et al.*, 2007) ถึงแม้ว่าเครื่องมือดังกล่าวข้างต้นจะให้ค่าการตรวจวัดที่แม่นยำ แต่ก็ไม่สามารถทำในภาคสนามได้เนื่องจากความจำกัดในด้านขนาดใหญ่ การวิเคราะห์ที่ต้องการห้องที่มีการปรับอากาศ รวมถึงเครื่องมือเหล่านั้นยังมีค่าการวิเคราะห์ที่แพง ดังนั้นในการวิจัยจึงต้องการประดิษฐ์ไมโครเซนเซอร์สำหรับวิเคราะห์ตะกั่วโดยใช้เทคนิคทางเคมีไฟฟ้า(Electrochemistry) โดยการออกแบบไมโครเซนเซอร์ให้มีขนาดเล็ก (Miniaturization) เคลื่อนย้ายได้ (Portability) มีความถูกต้อง (Precision) แม่นยำ (Accuracy) และราคาของการวิเคราะห์มีราคาถูก (Modest cost) ไมโครเซนเซอร์ที่ประดิษฐ์ได้นำไปตรวจวิเคราะห์ตะกั่วในน้ำผึ้งในภาคสนาม

การปรับปรุงขั้วไฟฟ้าให้มีความเลือกเฉพาะสำหรับตะกั่ว

ขั้วไฟฟ้าที่ปรับปรุงได้ต้องนำมาปรับปรุงให้มีความเลือกเฉพาะสำหรับตะกั่ว (Pb selectivity) ซึ่งสามารถทำได้โดยนำสารประกอบกลุ่มอนินทรีย์และกลุ่มอินทรีย์มาตรึง (Immobilization) บนผิวหน้าขั้วไฟฟ้า สารดังกล่าวได้แก่ บิสมัทและไดเมทิลไกลออกซิม ซึ่งทั้งบิสมัทและไดเมทิลไกลออกซิมสามารถดูดซับ (Adsorption) ตะกั่วได้เป็นอย่างดีเป็นดังภาพที่ 1 ส่วนโลหะหนักชนิดอื่นเช่น ทองแดง สังกะสี และแคดเมียมสามารถดูดซับได้แต่ในปริมาณเล็กน้อยเท่านั้น



ภาพที่ 1 การปรับปรุงขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนให้มีความเลือกเฉพาะสำหรับตะกั่วโดยการปรับปรุงด้วย CNT/Bi-DMG

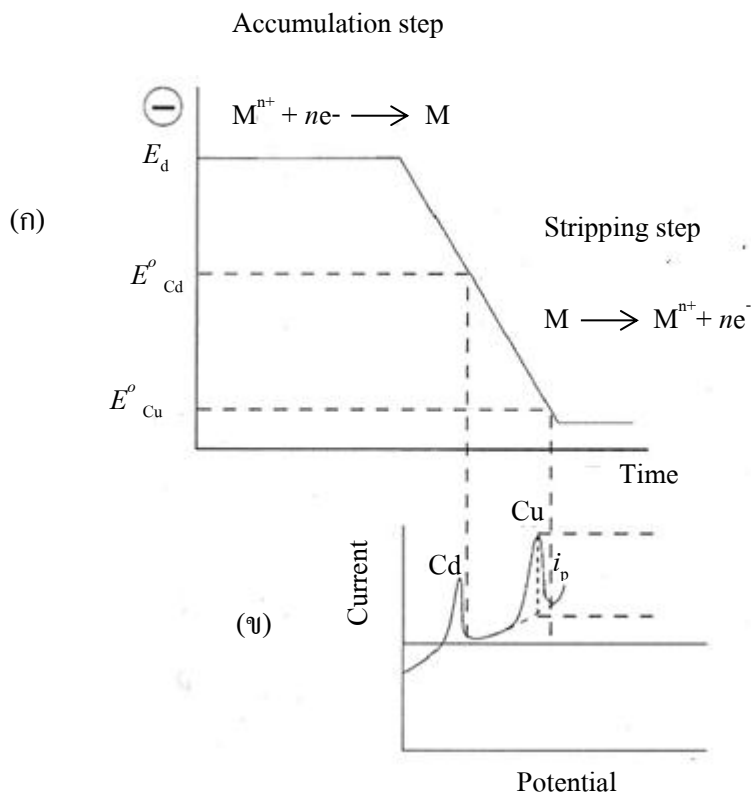
การวิเคราะห์ตะกั่วให้มีความเลือกเฉพาะสามารถใช้เทคนิคทางเคมีไฟฟ้าคือ เทคนิคสทรีปปีงโวลแทมเมทรี ซึ่งเทคนิคนี้สามารถวิเคราะห์หาชนิดและปริมาณของโลหะตะกั่วได้เป็นอย่างดี

เทคนิคสทรีปปีงโวลแทมเมทรีเป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์หาปริมาณของโลหะหนักซึ่งเป็นที่นิยม อย่างแพร่หลายเพราะสามารถทำได้อย่างรวดเร็ว ใช้เวลาสั้น และใช้ปริมาณสารตัวอย่างน้อย เทคนิคนี้มีความไวในการวิเคราะห์สูงสุดเมื่อเทียบกับเทคนิคต่างๆ ในโวลแทมเมทรีปัจจุบัน เพราะนอกจากกำจัดกระแสไฟฟ้าคาปาซิทีฟได้แล้ว ยังประกอบด้วยขั้นตอนที่เรียกว่า Accumulation ซึ่งทำให้โลหะที่เจือจาง เกิดการยึดเกาะที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าทำงาน (Working electrode) ทำให้มีความเข้มข้นมากขึ้นซึ่งเพิ่มความไวให้การวิเคราะห์

เทคนิคสทริปปิงโวลแทมเมทรีทำได้ดังภาพที่ 2 ประกอบด้วย 2 ขั้นตอนหลักคือ 1.ขั้นความเข้มข้น ขั้นนี้สารที่จะวิเคราะห์จะเข้าไปยึดเกาะที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า (Electrodeposition) โดยใช้ศักย์ไฟฟ้าที่เป็นลบหรือบวกก็ได้ และ 2.ขั้นการสทริปปิง ขั้นนี้จะให้ศักย์ไฟฟ้าเพื่อทำให้สารที่เกาะอยู่ที่ผิวขั้วไฟฟ้าละลายออกมาสู่สารละลาย (Stripping) ดังภาพที่ 2 (ก)

การเขียนกราฟระหว่างศักย์ไฟฟ้าที่ให้แก่ขั้วไฟฟ้า (E_{applied}) กับกระแสไฟฟ้าที่วัดได้เรียกว่า สทริปปิงโวลแทมโมแกรม แสดงดังภาพที่ 2 (ข) การวัดความสูงของพีคทำได้หลายแบบเช่นวัดแบบการลากเส้นตรงผ่านฐานหน้า (Linear front base line) วัดแบบฐานหน้าถึงฐานหลัง (Whole base line) หรือวัดแบบการลากเส้นตรงฐานหลัง (Linear rear base line)

สทริปปิงโวลแทมโมแกรมที่ได้ สามารถบอกถึงคุณภาพวิเคราะห์ (Qualitative analysis) และปริมาณวิเคราะห์ (Quantitative analysis) โดยคุณภาพวิเคราะห์สามารถดูได้จากตำแหน่งศักย์ไฟฟ้าของพีค (E_p) ที่เกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า ส่วนปริมาณวิเคราะห์ทำได้โดยการวัดความสูงกระแสไฟฟ้าของพีค (I_p) แล้วนำกระแสไฟฟ้าที่ได้ไปแปรผลเพื่อหาความเข้มข้นของสารตัวอย่าง

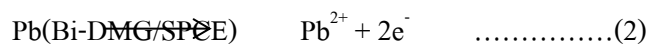


ภาพที่ 2 สทรีปปีงโวลแทมเมทรี (ก) ขั้นตอนของการทำให้สารเข้มข้นขึ้นที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า (Accumulation step) แล้วตามด้วยขั้นตอนการไล่สารออกจากขั้วไฟฟ้าสู่สารละลาย (Stripping) (ข) ลักษณะโวลแทมโมแกรมของสทรีปปีงโวลแทมเมทรีและการวัดส่วนสูงของพีค

โลหะที่ต้องการวิเคราะห์ในสารละลาย (Pb^{2+}) จะเกิด Accumulation ติดที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า ฟิมพ์สกรีนปรับปรุงด้วยบิสมีท-โดเมธิลไกลออกซิม (Bi-DMG/SPCE) ดังปฏิกิริยา (1)



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



กระแสไฟฟ้าที่วัดได้ (I_p) จะได้ตามสมการ (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 คือพื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนสติกคาร์บอน (cm^2) D คือ สัมประสิทธิ์การแพร่ของสารตัวอย่าง ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) ν คืออัตราเร็วในการสแกนศักย์ไฟฟ้าในขั้นสทรีปปีง (V s^{-1}) C คือความเข้มข้นของตะกั่วที่ต้องการวัด

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

เซลล์เคมีไฟฟ้า

เป็นอุปกรณ์ที่นำหลักการทางเคมีไฟฟ้ามาใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณหรือความเข้มข้นของตะกั่ว โดยโลหะตะกั่วจะให้สัญญาณตอบสนองทางไฟฟ้า อันเป็นผลจากการเปลี่ยนแปลงทางเคมีของสาร ซึ่งแต่ละขั้วมีหน้าที่ดังนี้

ขั้วไฟฟ้าใช้งาน (Working electrode: WE) จะมีขนาดของขั้วไฟฟ้าที่มีขนาดเล็กเพื่อให้มีพื้นที่ผิวในการสัมผัสกับสารตัวอย่างน้อย ๆ ทำให้สามารถเกิดสภาวะโพลาไรเซชันตลอดการวิเคราะห์ มักใช้ขั้วไฟฟ้าที่เป็นโลหะเฉื่อย เช่น แพลทินัมหรือทอง ไพรโรไลติกกราไฟต์ กลาสสติกคาร์บอน และผงคาร์บอน

ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode: RE) เป็นขั้วไฟฟ้าที่ใช้เทียบศักย์ไฟฟ้าที่ต้องให้กับขั้วไฟฟ้าใช้งาน ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงนี้จะมีค่าศักย์ที่แน่นอนไม่แปรหรือขึ้นกับการเปลี่ยนแปลงของกระแสไฟฟ้าในวงจร ไม่ขึ้นกับส่วนประกอบของสารตัวอย่าง ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงที่ดีต้องมีส่วนประกอบคงตัว ไม่เปลี่ยนแปลงง่ายเมื่อเก็บไว้ และไม่มีแปรเปลี่ยนตามอุณหภูมิด้วย ปกติแล้วค่าศักย์ของวงจรที่อ่านได้จากอุปกรณ์วัดสัญญาณ ไฟฟ้าเป็นค่าที่เกิดจากผลต่างของศักย์จากขั้วไฟฟ้าทั้งสองของวงจร อาจเรียกว่าศักย์ของวงจรที่วัดได้นี้ว่า ค่าศักย์สัมพัทธ์ (Relative potentials) ถ้าขั้วไฟฟ้าตัวหนึ่งของวงจรเป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิงที่รู้ค่าแน่นอน ย่อมทำให้สามารถหาค่าศักย์ของอีกขั้วไฟฟ้าที่ต่อในวงจรซึ่งเป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน

ขั้วไฟฟ้าช่วย (Counter electrode: CE) จะมีคุณลักษณะที่เฉพาะคือ ทำหน้าที่เป็นตัวนำไฟฟ้าที่ดี เป็นขั้วที่รับพลังงานไฟฟ้าจากขั้วไฟฟ้าทำงาน ที่ได้จากการเกิดปฏิกิริยาเคมีของสารตัวอย่างที่ขั้วไฟฟ้าจุ่มอยู่แล้วส่งต่อพลังงานที่รับได้เข้าสู่เครื่องวัดคุณสมบัติไฟฟ้าช่วยนี้ไม่มีส่วนเกี่ยวข้องหรือไม่มีการเปลี่ยนแปลงใดๆ เกิดขึ้นในขณะเกิดปฏิกิริยาของสารตัวอย่างระหว่างการวิเคราะห์ ขั้วไฟฟ้าช่วยมักมีพื้นที่ผิวมาก ๆ เพื่อให้การนำไฟฟ้าเป็นไปได้ดี วัสดุที่ใช้ทำขั้วไฟฟ้าชนิดนี้ได้แก่ ลวดแพลทินัมหรือแผ่นแพลทินัม กลาสลิคาร์บอน และกราไฟต์

เทคนิคทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemical techniques)

โวลแทมเมตรีเป็นเทคนิคการวิเคราะห์ทางไฟฟ้าเคมีที่เกี่ยวข้องกับการให้ศักย์ไฟฟ้าที่ควบคุมได้จากวงจรอิเล็กทรอนิกส์ภายนอกแก่ขั้วไฟฟ้าของเซลล์ไฟฟ้าเคมี ศักย์ไฟฟ้าที่ให้นี้ทำให้ขั้วทำงาน (Working electrode; WE) มีค่าศักย์ไฟฟ้าเปลี่ยนแปลงไป ซึ่งจะทำให้สารบางชนิดที่อยู่ในสารละลายสามารถเกิดปฏิกิริยาถ่ายเทอิเล็กตรอน (electron transfer reaction) บนผิวของขั้วไฟฟ้าได้ นั่นคือ มีการให้ หรือ รับอิเล็กตรอนที่ WE ทำให้เกิดกระแสไฟฟ้าไหลผ่านของ WE กระแสที่เกิดขึ้นนี้จะถูกตรวจวัดโดยวงจรอิเล็กทรอนิกส์ภายนอก ซึ่งขนาดของกระแสมีความสัมพันธ์กับความเข้มข้นของสารที่เกิดปฏิกิริยา

ไซคลิกโวลแทมเมตรี (Cyclic Voltammetry: CV)

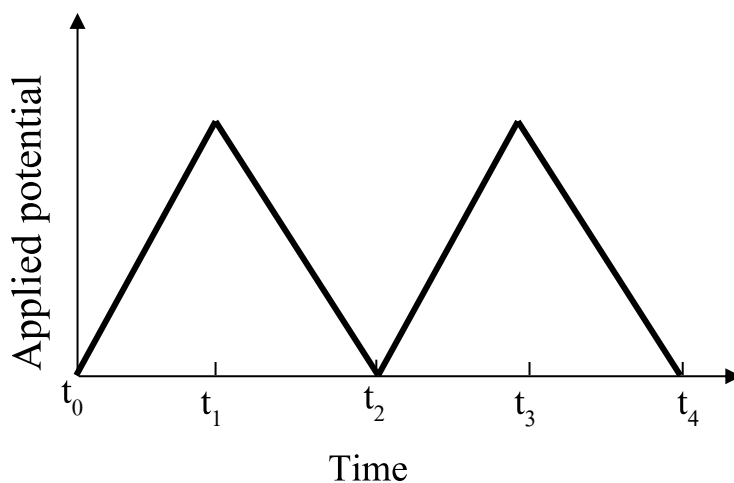
ไซคลิกโวลแทมเมตรี (cyclic voltammetry) เรียกย่อ ๆ ว่าเทคนิค CV เป็นเทคนิคหนึ่งที่น่าสนใจอย่างแพร่หลายในการวิเคราะห์เชิงปริมาณ (quantitative analysis) ทางด้านสาขาเคมีและสาขาอื่นๆ ที่เกี่ยวข้อง นอกจากนี้ยังมีการนำมาศึกษาในด้านที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการรีดอกซ์ (redox process) การเกิดสารตัวกลาง (intermediates) และความคงตัวของสารผลิตภัณฑ์ เป็นต้น

ทางด้านนักเคมีอินทรีย์ได้ใช้เทคนิคนี้ศึกษาปฏิกิริยาทางชีวสังเคราะห์ และปฏิกิริยาที่ให้อนุมูลอิสระและนักเคมีอนินทรีย์ได้ใช้เทคนิคนี้เพื่อหาผลของลิแกนด์ต่อค่าศักย์ของโลหะไอออนตรงกลางในสารประกอบเชิงซ้อน รวมทั้งใช้ศึกษาการเร่งของเอนไซม์

รูปแบบศักย์ (Waveform)

ไซคลิกโวลแทมเมตรีมีการให้ศักย์ไฟฟ้าเป็นไซเคิลที่มีลักษณะเป็นสามเหลี่ยมไปยังขั้วไฟฟ้าที่จุ่มอยู่ในสารละลายที่อยู่นิ่งแล้ววัดกระแสที่เกิดขึ้น ศักย์ที่ขั้วไฟฟ้าทำงานจะถูกควบคุมเมื่อเทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิงได้แก่ ขั้วไฟฟ้าคาโลเมลอิ่มตัว (saturated calomel electrode : SCE) หรือขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์ ซิลเวอร์คลอไรด์ (silver/silver chloride) เมื่อพลอตกราฟระหว่างแกนตั้งเป็นศักย์ไฟฟ้า และแกนนอนเป็นเวลาเมื่อมีการให้ศักย์ไฟฟ้าเข้าไปในเซลล์ เมื่อเวลาผ่านไปศักย์ที่ให้อาจเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ เรียกศักย์ไฟฟ้านี้ว่า การสแกนไปข้างหน้า (forward scan) เมื่อสแกนไปถึงจุดหนึ่งที่กำหนดไว้ แล้วศักย์ไฟฟ้าก็จะเริ่มลดลงด้วยอัตราการสแกนเท่าเดิมเรียกว่า การสแกนย้อนกลับ (reverse scan) จนกระทั่งศักย์ไฟฟ้ามีค่าเท่ากับศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้นจะได้เป็นหนึ่งไซเคิลดัง

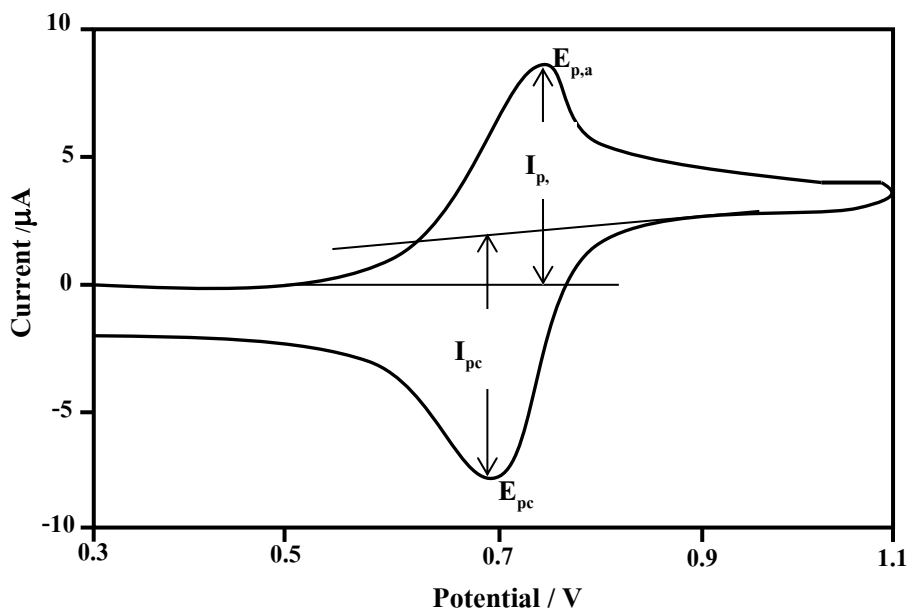
ภาพที่ 3 ไซเคิลที่สองก็จะเริ่มเหมือนกับศักย์ไฟฟ้าที่หนึ่งทุกประการ



ภาพที่ 3 แบบของศักย์ไฟฟ้าที่ให้ในไซคลิกโวลแทมเมตรี

ไซคลิกโวลแทมโมแกรม (Cyclic Voltammogram)

ไซคลิกโวลแทมโมแกรมที่วัดได้จากกระแสที่ชั่วไฟฟ้าทำงานในระหว่างการสแกนศักย์ เมื่อนำมาพลอตกราฟระหว่างกระแส (แกนตั้ง) กับศักย์ไฟฟ้า (แกนนอน) จะได้ดังภาพที่ 4 เมื่อพิจารณาพิกัดด้านบนจากจุดยอดของพีคลากเส้นมาตัดแกนศักย์จะได้ตำแหน่งศักย์ของพิกทางด้านพิกแอโนดิก (anodic peak potential) หรือ E_{pa} ซึ่งมีค่าเป็นบวก ในทำนองเดียวกันพิกด้านล่างเป็นกระแสแคโทดิก หรือ E_{pc} (cathodic peak potential) ของ ส่วนความสูงของพิกทางด้านบนคือกระแสของพิกแอโนดิก (anodic peak current), i_{pa} และความสูงของพิกด้านล่างเป็นกระแสของพิกแคโทดิก (cathodic peak current), i_{pc} ซึ่งกระแสของพิกจะแปรผันตามความเข้มข้นของสาร และตำแหน่งศักย์ของพิกก็เป็นค่าเฉพาะของสารแต่ละตัวเหมือนกับเทคนิคอื่นๆ



ภาพที่ 4 ไชคลิกโวลแทมโมแกรม

พารามิเตอร์ที่สำคัญในไชคลิกโวลแทมโมแกรมคือ ค่าศักย์ไฟฟ้าสูงสุด (E_{pc} , E_{pa}) และกระแสสูงสุด (i_{pc} , i_{pa}) ของสัญญาณแบบแคโทดิกและแอโนดิก หากปฏิกิริยาที่สารออกซิแดนท์รับอิเล็กตรอนหรือเกิดปฏิกิริยารีดักชัน มีอัตราเร็วเท่ากับสารรีดิวซ์ให้อิเล็กตรอน หรือเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันจะเรียกปฏิกิริยาแบบนี้ว่า เป็นปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าแบบย้อนกลับได้ (electrochemically reversible) พบว่าระยะห่างระหว่างพีค (peak separation) จะมีค่าเท่ากับ ΔE_p ดังสมการ (5)

$$\Delta E_p = [E_{pa} - E_{pc}] = 2.303 RT / nF \quad \dots\dots\dots (5)$$

ในปฏิกิริยาแบบสามารถย้อนกลับได้ ถ้าทำการศึกษาที่ 25 °C ด้วยจำนวนอิเล็กตรอนเท่ากับ n พบว่า E_p จะมีค่าเท่ากับ 0.0592/nV หรือประมาณ 60 mV ต่อหนึ่งอิเล็กตรอน สำหรับในกรณีที่ปฏิกิริยาที่ไม่สามารถย้อนกลับได้ (irreversibility) ซึ่งมีอัตราการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนที่ค่อนข้างช้าจะพบว่ามีค่า $\Delta E_p > 0.0592/n$ V หรือโดยประมาณเท่ากับ 70 mV ต่อหนึ่งหน่วยอิเล็กตรอน

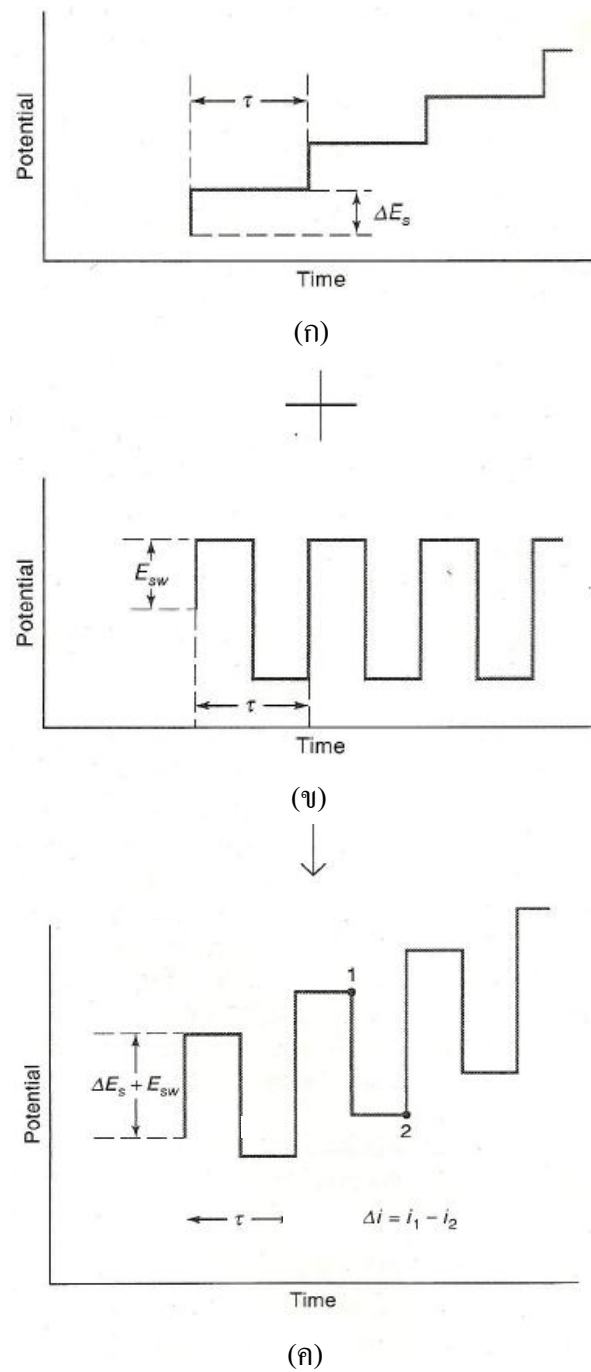
เทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี (Square Wave Voltammetry)

สแควร์เวฟ (Boutron *et al.*, 1990; Wensing *et al.*, 1994; Song *et al.*, 2007) เป็นประเภทหนึ่งในประเภทพัลส์โวลแทมเมตรี โดยให้ศักย์ในรูปของขั้นบันไดบนพัลส์แบบดูร์ดไฟดังภาพที่ 5 เทคนิคนี้มีข้อดีคือ มีความเร็วมากและมีความไวสูง

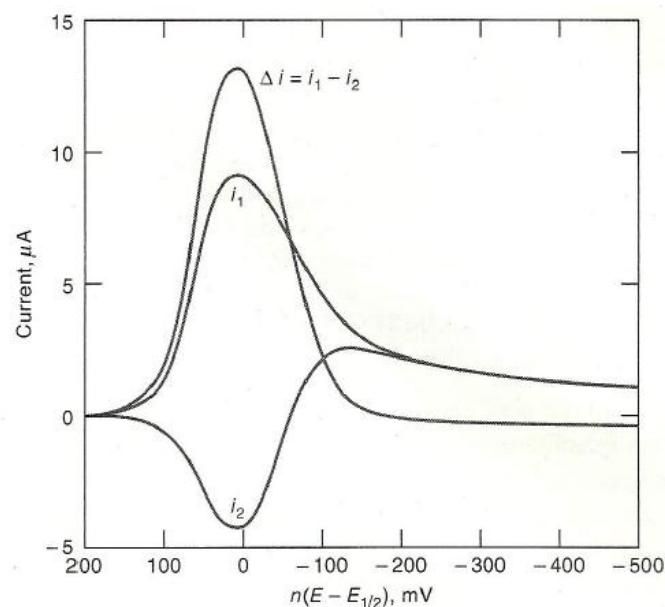
จากภาพที่ 5 (ค) คือเวฟฟอร์มของสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี ความยาวของแต่ละขั้นบันไดและระยะเวลาของพัลส์ (time) ซึ่งมีค่าเหมือนกันและจะมีค่าประมาณ 5 มิลลิวินาที ขั้นตอนของศักย์ไฟฟ้าที่เป็นขั้นบันได ΔE_s จะมีค่าเท่ากับ 10 มิลลิโวลต์ และมีปริมาณของพัลส์ที่ 50 มิลลิโวลต์ การทำทดลองภายใต้สภาวะซึ่งจะสอดคล้องกับความถี่ของพัลส์ที่ 200 เฮิรท์ ซึ่งการตรวจวัดจะต้องใช้เวลา 0.05 วินาที ลักษณะของโวลแทมโมแกรมจะเป็นดัง

ภาพที่ 6 ซึ่งเกิดจากการวัดกระแสที่จุด 1 ได้เส้นกราฟ i_1 และการวัดกระแสที่จุด i_2 ได้เส้นกราฟ i_2 หลังจากหักลบ i_1 และ i_2 แล้วจะได้โวลแทมโมแกรมดังเส้นกราฟ Δi ความสูงของพีคสแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมจะแปรผันโดยตรงกับสัดส่วนของความเข้มข้นและศักย์ไฟฟ้าของพีคจะสอดคล้องกับศักย์ไฟฟ้าของไซคลิกโวลแทม-โมแกรมขีดจำกัดของการตรวจวัดสำหรับเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรีสามารถตรวจวัดได้ถึง 10^{-7} ถึง 10^{-8} โมลาร์

สแควร์เวฟโวลแทมเมตรีเป็นเครื่องมือในเชิงพาณิชย์ที่มีความสามารถในการแปรผลได้อย่างรวดเร็วและผลที่ตามมาทำให้ดูเหมือนกับว่าเทคนิคจะถูกใช้มากในการวิเคราะห์สารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ และได้มีการเสนอแนะว่าเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรีสามารถใช้ในการตรวจวัดสำหรับเทคนิค HPLC



ภาพที่ 5 การเกิดสแควร์เวฟโวลเทจเมตริ จากการกระตุ้นสัญญาณโดยเริ่มจากสัญญาณขั้นบันได
 (ก) เกิดขึ้นบนพัลส์แบบรถไฟ (ข) ทำให้ได้ผลลัพธ์เป็นสแควร์เวฟ (ค) กระแสที่ได้ Δi จะเท่ากับกระแสที่ศักย์ไฟฟ้า 1 – กระแสที่ศักย์ไฟฟ้า 2



ภาพที่ 6 สแควร์เวฟโวลแทมโมแกรมผลลัพธ์หลังจากการให้สัญญาณกระตุ้นแบบขั้นบันได

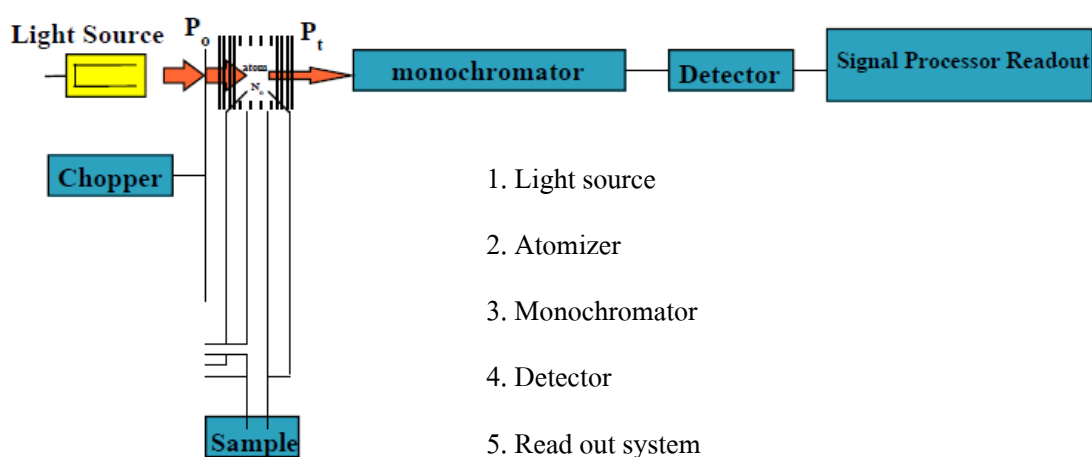
อะตอมมิกแอบซอร์ชันสเปกโทรสโกปี (Atomic Absorption Spectroscopy, AAS)

เทคนิค AAS เป็นเทคนิคการวิเคราะห์ธาตุอย่างหนึ่งซึ่งสามารถทำได้ทั้งเชิงคุณภาพและปริมาณวิเคราะห์ที่ได้รับความนิยมมากวิธีหนึ่งเพราะเป็นเทคนิคที่ให้ความเที่ยง ความแม่นยำ มีสภาพไวสูงปริมาณวิเคราะห์สูง ดังนั้นห้องปฏิบัติการวิเคราะห์ที่ทันสมัย โดยทั่วไปจะมีเครื่องอะตอมมิกแอบซอร์ชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์อยู่ด้วยเสมอ ความสามารถของเทคนิคนี้สูงมากเพราะสามารถวิเคราะห์ธาตุต่างๆ ได้ถึง 67 ธาตุ ซึ่งนับว่ามากพอสมควรสำหรับเครื่องมือเพียงอย่างเดียวทำให้การใช้งานเป็นไปอย่างมีประสิทธิภาพ

ในการวิเคราะห์ธาตุด้วยเทคนิคอะตอมมิกแอบซอร์ชันสเปกโทรสโกปีนั้น อาศัยหลักการที่สำคัญ 3 ประการด้วยกันคือ

1. อะตอมของธาตุทุกชนิดสามารถดูดกลืนแสงได้
2. ธาตุแต่ละชนิดจะดูดกลืนแสงที่มีความยาวคลื่น (Wavelength)
3. ปริมาณของแสงที่ถูกดูดกลืนนั้นจะเพิ่มตามจำนวนอะตอมของธาตุนั้นที่แสงผ่านเพิ่มขึ้นและเป็นปฏิกิริยาโดยตรงกับความเข้มข้นของธาตุที่ดูดกลืนแสงนั้น

ดังนั้นความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของแสงที่ถูกดูดกลืนจะเป็นปฏิภาคโดยตรงกับความเข้มข้นของธาตุที่ถูกดูดกลืนแสงนั้น ซึ่งสามารถนำไปใช้วิเคราะห์หาปริมาณของธาตุต่างๆ ได้ เครื่องอะตอมมิกแอบซอร์ชันสเปกโทรสโกปีโตมิเตอร์ จึงเป็นเครื่องมือที่ออกแบบมาเพื่อประยุกต์หลักการนี้แล้วนำไปใช้วิเคราะห์หาปริมาณธาตุต่างๆ ได้ดีมาก และเป็นที่นิยมใช้กันในปัจจุบันนี้ โดยองค์ประกอบของเครื่องมือดังภาพที่ 7



ภาพที่ 7 องค์ประกอบของเครื่องอะตอมมิกแอบซอร์ชันสเปกโทรสโกปี

ความแม่นยำและความเที่ยง

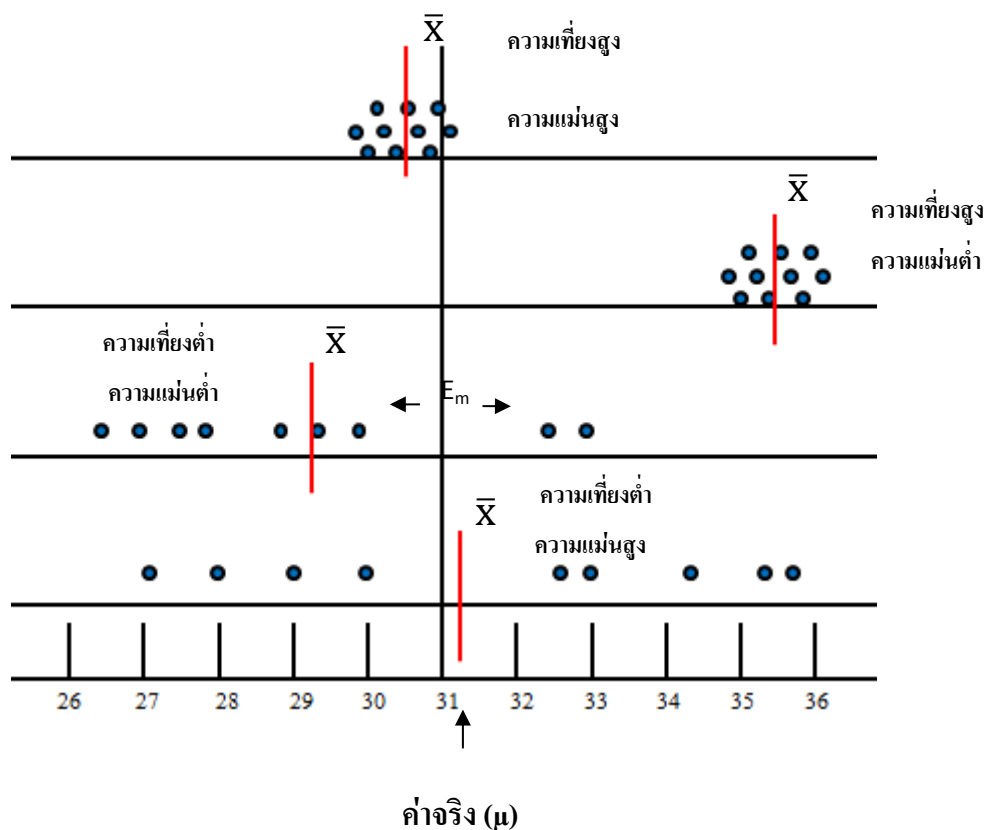
ความแม่นยำ ในทางวิทยาศาสตร์ (Skoog and J, 1971) ตรวจสอบว่าการวัดปริมาณของสารอันหนึ่งแม่นยำหรือไม่นั้นต้องทราบปริมาณที่แท้จริงของสารนั้น ถ้าผลของการวัดของเรามีค่าใกล้เคียงกับค่าจริงก็แสดงว่ามีความแม่นยำ แต่ถ้าห่างไกลจากค่าจริงก็มีความแม่นยำน้อย การวัดแบบนี้ไม่มีประโยชน์มากนักสำหรับนักเคมีวิเคราะห์ เป็นการตรวจสอบฝีมือหรือตรวจสอบกระบวนการวิเคราะห์ว่ามีความแม่นยำแค่ไหน แต่ในการวิเคราะห์เราไม่ทราบค่าที่แท้จริงของสารตัวอย่าง

ความเที่ยง ในภาษาไทย ความแม่นยำและความเที่ยง มีความรู้สึกในความหมายใกล้เคียงกันมากแต่ในด้านวิทยาศาสตร์ คำว่า “เที่ยง” ไม่จำเป็นต้อง “แม่นยำ” เสมอไป เช่นในการยิงเป้า คำว่า “เที่ยง” หมายถึงการยิงเป้าหลายๆ นัดลงบริเวณที่ใกล้เคียงกันเสมอแต่อาจห่างจากกลางเป้า เป็นต้นว่าห่างจากกลางเป้าไปทางซ้าย 1 เมตรเสมอ แต่ถ้าใช้คำว่า “แม่นยำ” แล้วทุกคนจะต้องถูกบริเวณกลางเป้าเสมอ

ในการทดลองวัดปริมาณของสารผลที่ได้อาจมีความเที่ยงดีแต่ไม่จำเป็นต้องมีความแม่นยำมากก็เป็นที่ยอมรับในงานวิทยาศาสตร์ เนื่องจากในการทดลองทุกครั้งจะต้องมีความคลาดเคลื่อนชนิดที่แก้ไขไม่ได้เกิดขึ้นเสมอ การทดลองที่ให้ผลเที่ยงจะทำให้สามารถแปลความหมายในเชิงปริมาณวิเคราะห์ได้ถูกต้อง

ความแตกต่างระหว่างความแม่นยำและความเที่ยงแสดงให้เห็นดังภาพที่ 8 ในภาพแสดงผลการวิเคราะห์ 4 แบบ

จากการวิเคราะห์สารตัวอย่างด้วย 4 กระบวนการวิเคราะห์ ค่าของการวิเคราะห์แต่ละครั้งแสดงด้วยจุดบนแกน X สองกระบวนการวิเคราะห์แรกแสดงผลของการวิเคราะห์ที่มีความเที่ยงดีแต่ค่าเฉลี่ยของกระบวนการที่สองห่างไกลจากค่าจริง (μ) แสดงว่าผลการวิเคราะห์มีความแม่นยำต่ำ



$\bar{X}$ = ค่าการวัดของการวิเคราะห์แต่ละแบบ

E_m = ความคลาดเคลื่อนเฉลี่ย

ภาพที่ 8 ความแตกต่างระหว่างความแม่นยำและความเที่ยงของการวิเคราะห์สารชนิดหนึ่งด้วย 4 กระบวนการวิเคราะห์จุดที่แสดงแทนค่าของผลการวิเคราะห์แต่ละครั้ง สมมุติให้ค่าจริง (μ) มีค่าเท่ากับ 31 และ $\bar{X}$ ซึ่งเป็นค่าเฉลี่ยของแต่ละกระบวนการ

วัตถุประสงค์ของการศึกษาวิจัย

1. เพื่อพัฒนาเซนเซอร์สำหรับตะกั่วให้มีราคาถูก
2. เพื่อสร้างเครื่องมือสำหรับตรวจวัดตะกั่วในน้ำฝิ่งในภาคสนาม

ขอบเขตการศึกษาวิจัย

1. ออกแบบขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนให้มีขนาดเล็ก
2. ศึกษาปฏิกิริยาของบิสมัท-ไดเมทิลไกลออกซิมต่อการวิเคราะห์ตะกั่ว

3. หาช่วงที่เป็นเส้นตรงของเซนเซอร์ตะกั่ว
4. หาขีดจำกัดการตรวจวัด
5. สอบเทียบ (Validation) เซนเซอร์ที่พัฒนามาพร้อมกับเครื่องมือมาตรฐานที่ใช้ตรวจวัดปริมาณตะกั่ว
5. นำเซนเซอร์ตะกั่วไปตรวจวัดตะกั่วในน้ำฝิ่งในเขตอำเภอแม่อริม จ.เชียงใหม่

ประโยชน์ที่ได้รับ

ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	ดัชนีวัดความสำเร็จ
1. เทคโนโลยีใหม่	เซนเซอร์ตะกั่วชนิดใหม่โดยใช้เทคโนโลยีพิมพ์สกรีน
2. องค์ความรู้ใหม่	ปฏิกิริยาบิสมัท-ไดเมธิลไกลออกซิมกับตะกั่ว
3. หน่วยงานที่จะนำไปใช้ประโยชน์	3.1 ชุมชนในท้องถิ่น 3.2 สถาบันการศึกษาต่างๆ
4. การผลิตนักศึกษา	ผลิตนักศึกษานิเทศศาสตร์จำนวน 1 คน/ปี นายเดวิด ดีหา สำเร็จการศึกษา เมื่อ ตุลาคม 2554
5. การตีพิมพ์ผลงานวิชาการ	-
6. การนำเสนอผลงานในที่ประชุม	ได้นำเสนอผลงานวิจัยในการประชุมวิชาการในงาน การประชุมวิชาการวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีครั้งที่ 9 ณ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้ วันศุกร์ ที่ 4 กุมภาพันธ์ 2554

การตรวจเอกสาร

Economou, A. และคณะ (ใช้เทียมวงศ์, 2546) ได้ทำการตรวจหา Co(II) โดยใช้เทคนิค adsorptive stripping vatammetry โดยใช้ขั้วไฟฟ้า BiFE ซึ่งจะมีการทำ strip กับ Ag และ Pt โดยจะให้ เป็นขั้วอ้างอิงตามลำดับ ซึ่งโลหะจะถูกเก็บไว้ในแผ่นซิลิกอนโดยการพ่นลงบนพื้นที่ผิวของอิเล็กโทรด ส่วน Co (II) จะถูกตรวจวัดโดยวิธี SWAdSV หลังรวมเป็นสารเชิงซ้อนกับ DMG ในการทดลองจะตรวจสอบตัวแปรที่มีการรบกวนในการทดลองด้วย โดยเงื่อนไขที่เลือกใช้นั้นสำหรับการ

การตรวจวัด Co(II) จะมีขอบเขตอยู่ที่ 0.09 ไมโครกรัมต่อลิตร และ Co(II) มาตรฐานจะอยู่ที่ 2 ไมโครกรัมต่อลิตร ซึ่งวิธีการนี้จะเป็นการประยุกต์ใช้ในการตรวจวัดหา Co(II) ในตัวอย่างน้ำจากแม่น้ำ

Wang J. และคณะ (Economou *et al.*, 2009) ได้ทำการทดลองการเคลือบบิสมัทบนขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนแสดงให้เห็นถึงการวิเคราะห์เชิงปริมาณของตะกั่ว ซึ่งเชื่อมโยงไปยังเทคนิคแอนโอดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี เช่น การใช้บิสมัทมาเคลือบแทนการเคลือบด้วยปรอทซึ่งให้ผลที่ไม่น่าเชื่อถือ โดยการวัดด้วยเทคนิคด้วยการสทริปปิงของตะกั่วและการศึกษาอิทธิพลของตัวแปรในการทดลองแบบต่างๆ เมื่อมีการตรวจวัดสัญญาณของตะกั่วโดยใช้เซ็นเซอร์บิสมัทฟิล์ม มีการตอบสนองต่อเทคนิค square wave voltammetric stripping ซึ่งมีช่วงของการตรวจวัดตะกั่วที่เป็นเส้นสูงถึง 10 ถึง 100 พีพีบี (2 นาทีของการเกาะติด) ด้วยขีดจำกัดการตรวจวัดที่ 0.3 พีพีบี (10 นาทีของการเกาะติด) และมีความแม่นยำ ซึ่งมี % RSD = 74 % ที่ความเข้มข้นของตะกั่ว 20 พีพีบี ความไวของเทคนิค square wave voltammetry ทำให้การวิเคราะห์น้ำอัครมลตัวอย่างได้อย่างสะดวกขึ้น

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

การพัฒนาเซนเซอร์สำหรับตรวจวัดตะกั่วถูกพัฒนามาอย่างต่อเนื่องโดยเฉพาะสำหรับตรวจวัดในตัวอย่างในทางสิ่งแวดล้อม เช่นการใช้การพัฒนาโดยใช้ให้เกิดการเรืองแสง fluorescent (Munoz and Palmero, 2006), การทำ stripping บนขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอนโดยใช้ bismuth/poly(p-aminobenzene sulfonic acid) (Wu *et al.*, 2008), การพัฒนาโดยใช้ chalcogenide glasses (ChG)-GeSe₂-PbSe-PbTe มาทำเป็นขั้วไฟฟ้าชนิดโพเทนชิโอเมทรีแบบเลือกเฉพาะตะกั่ว

(Wu *et al.*, 2006), การพัฒนาโดยใช้ Pb-EDTA ร่วมกับเทคนิค ASV สำหรับวิเคราะห์ตะกั่วในการเพาะเลี้ยงเนื้อเยื่อ (Vassilev *et al.*, 2007), การพัฒนาโดยใช้ thiol ตรึงแบบ self-assembled monolayers (SH-SAM) บนแผ่นมีโซพอร์รัส (mesoporous supports) ร่วมกับ Nafion บนขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอนแล้วตรวจวัดด้วยเทคนิค square wave voltammetry (SWV) (Vacek *et al.*, 2004), การพัฒนาโดยใช้ acetamide phosphonic acid self-assembled monolayer (Ac-Phos SAM) บนซิลิกาแล้วตรึงบนขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนแล้วตรวจวัดด้วยเทคนิค ASV (Yantasee *et al.*, 2008), การตรวจวัดตะกั่วในปลาในภาคสนามโดยใช้ขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนและใช้เทคนิค ASV (Yantasee *et al.*, 2005) และการพัฒนาโดยใช้ขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนขนาดเล็กโดยตรึงบิสมันต์บนผิวหน้าขั้วไฟฟ้าสำหรับวิเคราะห์ตะกั่ว (Yingjian *et al.*, 1995)

จากการทบทวนเอกสารที่เกี่ยวข้อง ยังไม่พบการพัฒนาเซนเซอร์สำหรับวัดตะกั่วในอาหารจำพวกน้ำผึ้งโดยใช้ขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนตรึงด้วยบิสมันต์และโคมิธิลไกลอออกซิม ดังนั้นในงานวิจัยนี้ต้องการพัฒนาเซนเซอร์สำหรับวัดตะกั่วในน้ำผึ้งโดยตรึงด้วยสารเคมีดังกล่าว เซนเซอร์ที่พัฒนาได้จะมีราคาถูกและทำให้สามารถนำไปใช้ในการวัดภาคสนามได้

อุปกรณ์และวิธีการ

สารเคมี

ในการทำการวิจัยนี้ได้จัดเตรียมสารเคมี ดังตารางที่ 1 เพื่อนำไปเตรียมสารละลายที่ใช้ในการทดลอง หรือใช้ในการสังเคราะห์สารสำคัญ สำหรับการสร้างและปรับปรุงขั้วไฟฟ้าแบบพิมพ์สกรีนเพื่อใช้เป็นไมโครเซนเซอร์สำหรับตรวจวัดตะกั่วในน้ำฝิ่ง

ตารางที่ 1 สารเคมี

ลำดับ	ชื่อสารเคมี	เกรด	บริษัทผู้ผลิต	ประเทศ
1.	Acetic acid	100%	BDH	England
2.	Insulator ink	-	-	USA
3.	Ag/AgCl ink	-	-	USA
4.	Bismuth AAS	-	Reagecon	Ireland
5.	Cadmium nitrate	99.0%	Ajax Chemical	Australia
6.	Calcium nitrate	99.0%	Ajax Chemical	Australia
7.	Carbon ink	-	-	USA
8.	Carbon nanotube	> 98.9%	Nanolab	USA
9.	Chitosan	-	Aldrich	China
10.	Copper(II) nitrate	99.0%	Ajax Chemical	Australia
11.	Dimethylglyoxime	95.5%	Fluka	Switzerland
12.	Ethanol	99.9%	BDH	England
13.	Iron(III) nitrate	101.0%	Ajax Chemical	Australia
14.	Lead(II) nitrate	99.5%	Qrce	New zealand
15.	Magnesium sulphate	98-102%	Ajax Chemical	Australia
16.	Nitric acid	100%	Rcil Labscan	Thailand
17.	Potassium chloride	99.5%	Merck	Germany

ลำดับ	ชื่อสารเคมี	เกรด	บริษัทผู้ผลิต	ประเทศ
18.	Potassium hexacyanoferrate(III)	99.0%	Ajax Chemical	Australia
19.	Sodium acetate	99.0-100.5%	Ajax Chemical	Australia
20.	Zinc sulfate	103%	Ajax Chemical	Australia

เครื่องมือและอุปกรณ์

ในการทำการวิจัยนี้ได้จัดเตรียมเครื่องมือและอุปกรณ์ที่สำคัญเพื่อใช้ในการทดลอง เช่น อุปกรณ์ที่ใช้ในการสังเคราะห์สาร หรือเครื่องมือที่ใช้ในการตรวจวัดเพื่อวิเคราะห์หาปริมาณตะกั่ว ในสารตัวอย่าง ดังตารางที่ 2

ตารางที่ 2 เครื่องมือและอุปกรณ์

ลำดับ	ชื่อเครื่องมือและอุปกรณ์	บริษัทผู้ผลิต/รุ่น	ประเทศ
1.	เครื่องชั่งสี่ตำแหน่ง	Mettler Toledo / pg 5002-s	Switzerland
2.	เครื่องไมโครเวฟ	Samsung / M181GN	Thailand
3.	เครื่องอะตอมมิกแอ็บซอร์พ ชันสเปกโทรสโกปี	Perkin Elmer/AAAnalst 100	USA
4.	เครื่องวัดคุณสมบัติ-กระแสไฟฟ้า	CH Instrument/CH1230A	USA
5.	เครื่องอัลตราโซนิก	Labquip	England
6.	เตาอบ	Gallenkamp	Germany
7.	เครื่องผลิตน้ำอัลตราเพียว	Milla-Q Academic/ZMQ50007	France

การเตรียมสารละลาย

การเตรียมสารละลาย $K_3Fe(CN)_6$ ใน KCl เพื่อใช้ในการทดสอบการเลือกจำ

การเตรียม 0.10 M KCl

ชั่ง KCl มา 0.3734 กรัม ละลายด้วยน้ำอัลตราเพียวให้ได้ปริมาตร 50 มิลลิลิตร

การเตรียม $K_3Fe(CN)_6$ ที่ความเข้มข้น 10, 20 และ 30 มิลลิโมลาร์ ใน KCl

ชั่ง $K_3Fe(CN)_6$ มา 0.0332, 0.0644 และ 0.996 กรัม ตามลำดับ จากนั้นปีเปต 0.10 โมลาร์ KCl ลงไปขวดละ 10 มิลลิลิตร

การล้างคาร์บอนนาโนทิวบ์ (carbon nanotube)

ชั่งคาร์บอนนาโนทิวบ์มา 0.0500 กรัม แล้วเติมกรดไนตริกเข้มข้น (HNO_3) ลงไป 20 มิลลิลิตร แล้วปิดด้วยพาราฟิล์ม จากนั้นนำไปโซนิเคต (sonicate) เป็นเวลา 10-12 ชั่วโมง ตั้งทิ้งไว้ให้ตกตะกอนอีก 10-12 ชั่วโมง จากนั้นเทกรดออกให้เหลือเฉพาะตะกอนแล้วนำสารแขวนลอยที่ได้มาเติมน้ำอัลตราเพียวจนเต็มบีกเกอร์ ตั้งทิ้งไว้ให้ตกตะกอน วัดค่า pH ให้ได้ค่า ~ 7 แต่ถ้า pH ไม่เท่ากับ 7 ทำการล้างด้วยน้ำอัลตราเพียวซ้ำจนไปเรื่อยๆ จนน้ำล้างตะกอนมีค่าได้ pH ~ 7 เมื่อได้ pH ~ 7 เทน้ำออกให้เหลือเฉพาะตะกอน แล้วนำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส

การเตรียมสเลอลีคาร์บอนนาโนทิวบ์ (carbon nanotube slurry)

การเตรียม 0.10 % ไคโตซาน

โดยชั่งไคโตซานมา 0.01 กรัม ปีเปตน้ำอัลตราเพียว 10 มิลลิลิตร หยดกรดอะซิติกจนไคโตซานละลาย แล้วทำการปรับ pH ~ 4

การเตรียมสเลอลีคาร์บอนนาโนทิวบ์

นำคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่ได้จากข้อ 2.3.2 มา 3.00 มิลลิกรัม เติมน้ำ 0.10% ไคโตซาน ลงไป 1 มิลลิลิตร จากนั้นนำไปโซนิเคต ด้วยเครื่องอัลตราโซนิกเป็นเวลา 2 ชั่วโมง

การเตรียมอะซิเตตบัฟเฟอร์ เข้มข้น 0.1 โมลาร์ พีเอช 5.5

การเตรียม 0.1 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 2.052 กรัม ละลายด้วยน้ำอัลตราเพียวให้ได้

ปริมาตร 250 มิลลิลิตร

การเตรียม 0.1 โมลาร์ CH_3COOH (สาร B)

ปิเปต CH_3COOH มา 0.6 มิลลิลิตร ปรับปริมาตรด้วยอัลตราเพียวให้ได้

ปริมาตร 100 มิลลิลิตร

นำสาร A มา 200 มิลลิลิตรผสมกับสาร B มา 32 มิลลิลิตร จะได้อะซิเตตบัฟเฟอร์ เข้มข้น 0.1 M พีเอช 5.5

การเตรียมบิสมีตไนไตรดในไดเมทิลไกลออกซิม

การเตรียม 0.1 โมลาร์ ไดเมทิลไกลออกซิม (DMG) (สาร A)

ชั่ง DMG 1.1612 กรัม ละลายในเอทานอล แล้วปรับปริมาตรด้วยเอทานอลให้ได้ 100 มิลลิลิตร

การเตรียมบิสมีต (1000 mg Bi/L) ใน 1.0 M HNO_3 (สาร B)

นำสาร A มา 0.25 มิลลิลิตรผสมกับสาร B มา 0.75 มิลลิลิตร จะได้บิสมีตไนไตรดในไดเมทิลไกล-ออกซิมเพื่อที่จะนำไปปรับปรุงข้อไฟฟ้าต่อไป

การเตรียมสารละลายตะกั่วที่ความเข้มข้น 50 พีพีเอ็ม

ชั่งตะกั่วไนเตรท 0.0025 กรัม ละลายในอะซิเตตบัฟเฟอร์พีเอช 5.5 (2.3.4) แล้วปรับปริมาตรด้วยอะซิเตตบัฟเฟอร์พีเอช 5.5 ให้ได้ปริมาตร 50 มิลลิลิตร

การเตรียมสารละลายไอรอนรบกวนที่ความเข้มข้น 50 มิลลิกรัมต่อลิตร

นำสารรบกวนที่เราต้องการวิเคราะห์ ได้แก่ $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, MgSO_4 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ และ KCl ชั่งมาอย่างละ 0.0025 กรัม ละลายด้วยน้ำอัลตราเพียว ปรับปริมาตร 50 มิลลิลิตร

การสกัดน้ำผึ้งตัวอย่าง

ทำการสกัดน้ำผึ้งตัวอย่างเพื่อวิเคราะห์โลหะหนักโดยทำตามวิธีของ AOAC 911 (Zou *et al.*, 2008) ดังตารางที่ 3 สรุปได้ดังนี้ นำน้ำผึ้งตัวอย่างปริมาตร 100 มิลลิลิตร มาหยดย้อยด้วยกรดไฮโดรคลอริก 10 มิลลิลิตร จากนั้นให้ความร้อน 80-90 องศาเซลเซียส (ห้ามเดือด) จนน้ำผึ้งเหลือ 40 มิลลิลิตร ทำการกรองด้วยกระดาษกรองเบอร์ 1 จำนวน 1 ครั้ง และกรองด้วยกระดาษกรองเบอร์ 6 อีก 4-5 ครั้งเพื่อให้ไม่มีตะกอน ปรับด้วยน้ำอัลตราเพียวให้ครบ 100 มิลลิลิตร

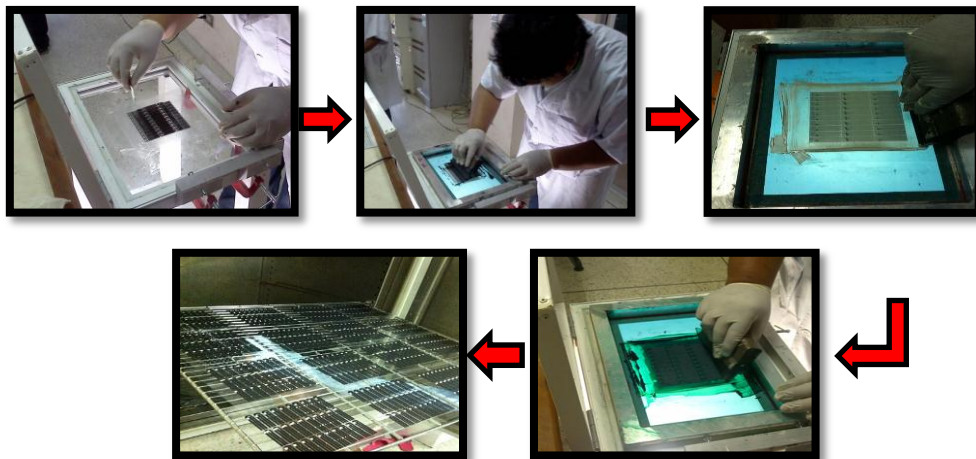
ตารางที่ 3 การเตรียมตัวอย่างน้ำผึ้งสำหรับการทดสอบด้วยข้าวไฟฟ้าพิมพ์สกรีนและเครื่องอะตอมมิกแอปซอร์พชันสเปกโทรสโกปี

ขวดที่	ความเข้มข้น (ppm)	ปริมาณสารที่เติม		
		น้ำผึ้ง (ml)	ตะกั่ว 100 ppm (ml)	น้ำอัลตราเพียว (ml)
1	0	10.00	0.00	40.00
2	5	10.00	2.50	37.50
3	10	10.00	5.00	35.00
4	15	10.00	7.50	32.50
5	20	10.00	10.00	30.00

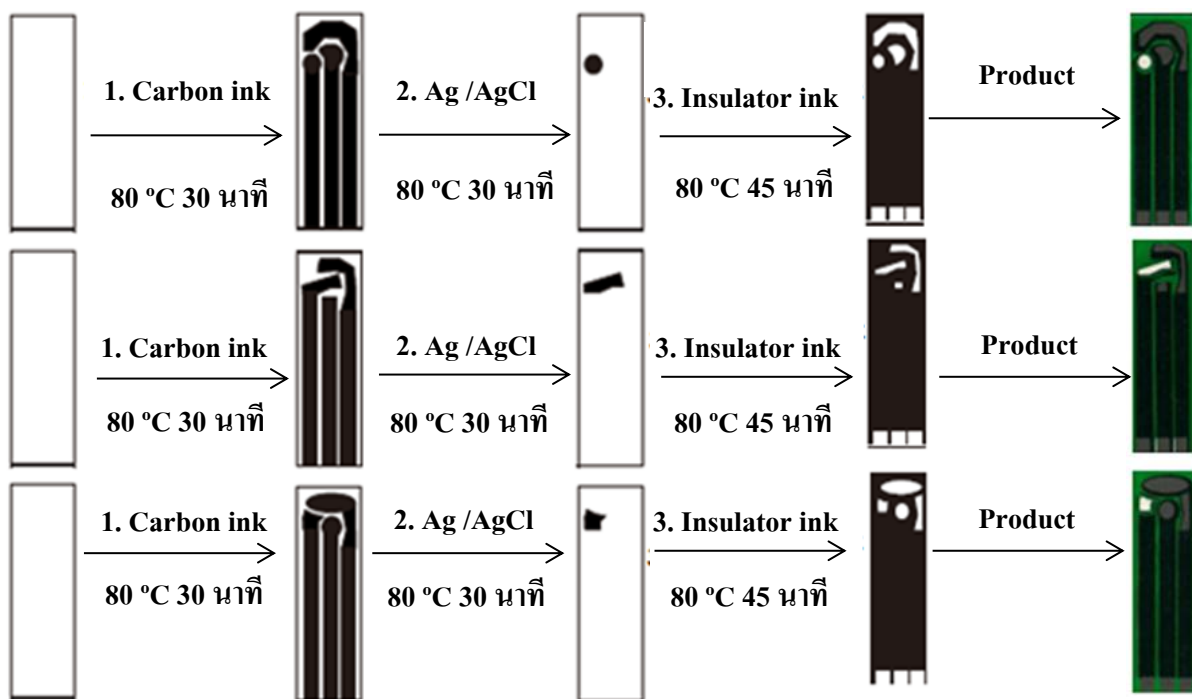
การเตรียมข้าวไฟฟ้าไมโครเซนเซอร์

ข้าวไฟฟ้าพิมพ์สกรีนเปลือย (bare SPCE)

ข้าวไฟฟ้าพิมพ์สกรีนเปลือยนี้ได้ใช้วิธีการสร้างข้าวตามวิธีของ Tangkuaram (AOAC, 2006) ซึ่งมีวิธีดังภาพที่ 9 ตามวิธีขั้นตอนดังนี้ คือเริ่มจากสกรีน Carbon-ink ลงไปบนแผ่น PVC ตามขั้นตอนที่ 1 เพื่อทำ Conducting track โดยมีรูปแบบต่างๆ 3 แบบ ดังภาพที่ 10 จากนั้นขั้นตอนที่ 2 นำมาสกรีนต่อด้วย Ag/AgCl เพื่อเป็นขั้วอ้างอิง ขั้นตอนที่ 3 ขั้นตอนสุดท้าย สกรีนทับด้วย Insulator ink เพื่อกำหนดขอบเขตข้าวไฟฟ้า หลังจากนั้นก่อนใช้งานจะทำความสะอาดด้วยน้ำอัลตราเพียวจะได้ข้าวไฟฟ้า Bare SPCE



ภาพที่ 9 ขั้นตอนการสร้างขั้วไฟฟ้าแบบพิมพ์สกรีน

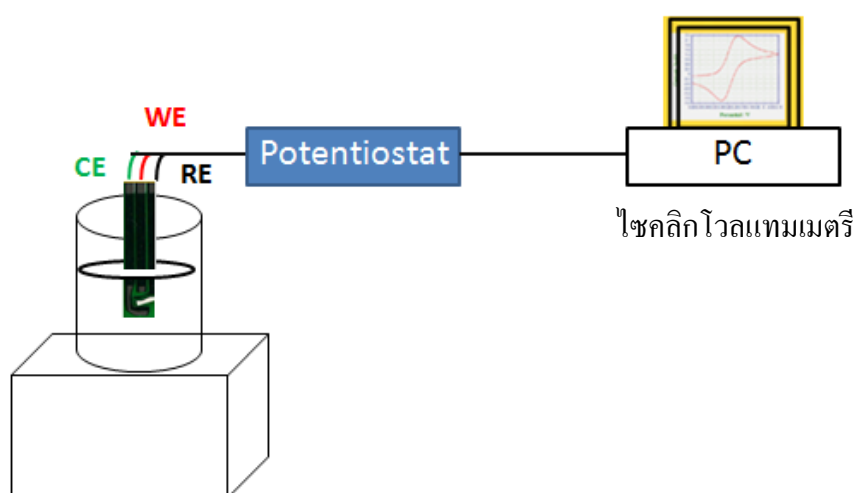


ภาพที่ 10 การเตรียมขั้วไฟฟ้า Bare SPCE ทั้ง 3 แบบ

การทดสอบขั้วไฟฟ้าพื้สกรีน

การทดสอบขั้วไฟฟ้าพื้สกรีนเปลี่ยนด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี

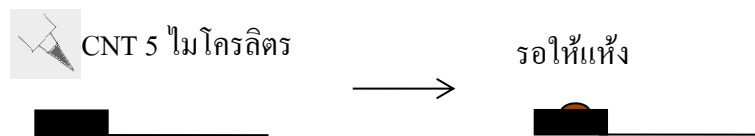
นำขั้วไฟฟ้าพื้สกรีนทำงานทั้ง 3 แบบ มาวัดด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี โดยจัดการทดลองดังภาพที่ 11 ทำการวัดสารละลายมาตรฐานหรือสารละลายโพแทสเซียมคลอไรด์ 0.1 โมลาร์ จากนั้นทำการวัดโพแทสเซียมเฮกซะไซยาโนเฟอร์เรต ที่ความเข้มข้น 10, 20 และ 30 มิลลิโมลาร์ ตามลำดับ โดยให้ศักย์ไฟฟ้าในช่วง -1.0 ถึง 1.0 โวลต์ เพื่อหาขั้วไฟฟ้าพื้สกรีนที่ให้สัญญาณสูงที่สุด



ภาพที่ 11 การทดสอบขั้วไฟฟ้าพื้สกรีน

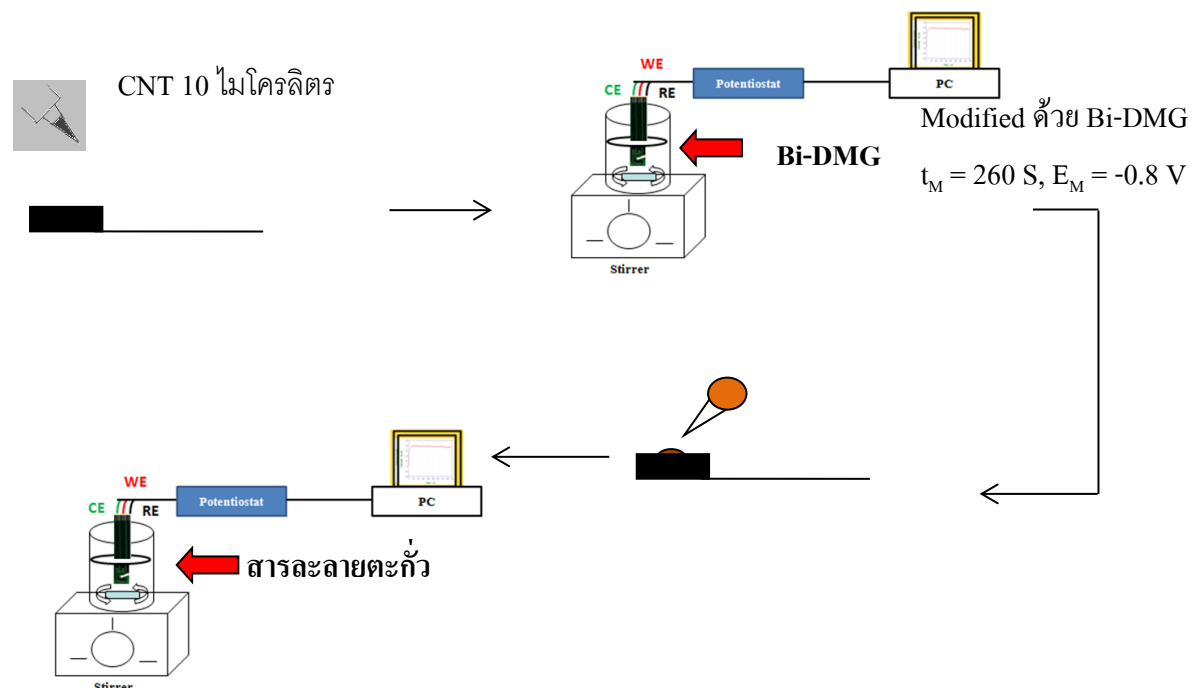
ขั้วไฟฟ้าปรับปรุง SPCE/CNT/ Bi-DMG

ตรึงสเลคทีคาร์บอนนาโนทิวป์ลงบนขั้วไฟฟ้าพื้สกรีนที่ทำความสะอาดแล้ว โดยหยดสเลคทีคาร์บอนนาโนทิวป์สเลคทีปริมาณ 10 ไมโครลิตร ลงบนขั้วไฟฟ้าพื้สกรีนรอให้ขั้วไฟฟ้าพื้สกรีนแห้งในแล้วล้างด้วยน้ำอัลตราเพียว แล้วใช้ถุงยางเป่าให้แห้ง ดังขั้นตอนแสดงวิธีการเตรียมขั้วไฟฟ้า SPCE/CNT ดังภาพที่ 12



ภาพที่ 12 การเตรียมขั้วไฟฟ้า SPCE /CNT

จากนั้นทำการปรับปรุงขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนโดยทำการตรึง (Modified) Bi-DMG ด้วยเครื่องเครื่องวัดคัมศักย์กระแสไฟฟ้า โดยให้ศักย์ไฟฟ้าในช่วง -1.0 ถึง 1.0 โวลต์ เวลาในการตรึง Bi-DMG ที่ 260 วินาที และใช้ศักย์ไฟฟ้าที่ -0.8 โวลต์ แล้วเป่าให้แห้งด้วยลูกยาง ขั้นตอนต่อไปคือขั้นตอนการเพิ่มความเข้มข้นของตะกั่ว เป็นการทำให้ตะกั่วมาเกาะ (Preconcentration) ที่ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าโดยใช้ศักย์ไฟฟ้าที่ -0.95 โวลต์ เป็นเวลา 120 วินาที จากนั้นเป็นการทำให้ตะกั่วหลุดออก (Stripping) โดยกำหนดศักย์เพิ่มขึ้น (E_{Step}) ที่ - 1.1 โวลต์ ศักย์แอมพลิจูด (E_{Ampli}) 0.025 โวลต์ และความถี่ (Frequency) 25 เฮิรตซ์ ดังภาพที่ 13



ภาพที่ 13 การเตรียมขั้วไฟฟ้า SPCE/CNT/Bi-DMG และการทดลองด้วยเทคนิคสทริปปิง

การทดสอบหาสภาวะการปรับปรุงขั้วไฟฟ้า

การศึกษาปริมาณสเลอติคาร์บอนนาโนทิวป์ที่ใช้ในการตรึง (Modified, CNT_M)

นำขั้วไฟฟ้า SPCE หยดสเลอติคาร์บอนนาโนทิวป์ ปริมาตร 5, 10, 15 และ 20 ไมโครลิตร แล้วปล่อยให้แห้ง จากนั้นนำขั้วไฟฟ้า SPCE/CNT มาตรึง Bi-DMG ด้วยเทคนิคแอมเพอโรเมตรีโดยใช้เวลาในขั้นปรับปรุงขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีน (Modified time) ที่ 260 วินาที และศักย์ไฟฟ้าในขั้นปรับปรุงขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีน (Modified potential) ที่ -0.80 โวลต์ ทำการตรวจวัดในสารละลายตะกั่วในเตรทที่ความเข้มข้น 50 พีพีเอ็ม ด้วยเทคนิคสแควเวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี เพื่อหาปริมาณสเลอติคาร์บอนนาโนทิวป์ที่เหมาะสมสำหรับการตรึง

การศึกษาผลตอบสนองของศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการตรึงของ Bi-DMG (Modified potential, E_M)

นำขั้วไฟฟ้า SPCE/CNT มาตรึง Bi-DMG โดยใช้เทคนิคแอมเพอโรเมตรี กำหนดค่าเวลาในขั้นปรับปรุงขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีน (Modified time) ที่ 260 วินาที และหาค่าศักย์ไฟฟ้าในขั้นปรับปรุงขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีน (Modified potential) ตั้งแต่ -0.60 โวลต์ ถึง -1.00 โวลต์ โดยเพิ่มขึ้นทีละ 0.05 โวลต์ จากนั้นทำการตรวจวัดในสารละลายตะกั่วในเตรทที่ความเข้มข้น 50 พีพีเอ็ม ด้วยเทคนิคสแควเวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี เพื่อหาค่าเวลาที่เหมาะสมในขั้นปรับปรุงขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีน

การศึกษาผลตอบสนองของเวลาที่ใช้ในการตรึงของ Bi-DMG (Modified time, t_M)

นำขั้วไฟฟ้า SPCE/CNT มาตรึง Bi-DMG โดยใช้เทคนิคแอมเพอโรเมตรี กำหนดค่าศักย์ไฟฟ้าในขั้นปรับปรุงขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีน (Modified potential) ที่ -0.80 โวลต์ และหาค่าเวลาในขั้นปรับปรุงขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีน (Modified time) ตั้งแต่ 160 วินาที ถึง 320 วินาที โดยเพิ่มขึ้นทีละ 30 วินาที ทำการตรวจวัดในสารละลายตะกั่วในเตรทที่ความเข้มข้น 50 พีพีเอ็ม ด้วยเทคนิคสแควเวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี เพื่อหาเวลาที่เหมาะสมของการตรึง Bi-DMG ในขั้นปรับปรุงขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีน

การศึกษาผลตอบสนองของศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในขั้นตอนความเข้มข้นของตะกั่ว

(Preconcentration potential, E_p)

นำขั้วไฟฟ้า SPCE/CNT มาตรึง Bi-DMG โดยใช้เทคนิคแอมเปอร์โรเมตรี กำหนดค่าเวลาในขั้นปรับปรุงขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีน (Modified time) ที่ 260 วินาที และค่าศักย์ไฟฟ้าในขั้นปรับปรุงขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีน (Modified potential) ที่ -0.80 โวลต์ จากนั้นทำการตรวจวัดในสารละลายตะกั่วในเตรทที่ความเข้มข้น 50 พีพีเอ็ม ด้วยเทคนิคสแควเวฟแวนโวลติกสทริปปิงโวลแทมเมตรี กำหนดค่าศักย์ไฟฟ้าในขั้นตอนความเข้มข้นที่ทำให้ตะกั่วมาเกาะติดที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า SPCE/CNT/Bi-DMG โดยช่วงที่ใช้ตั้งแต่ -0.90 ถึง -1.20 โวลต์ โดยเพิ่มขึ้นทีละ -0.05 โวลต์ เพื่อหาค่าศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมในขั้นตอนความเข้มข้นของตะกั่ว

การศึกษาผลตอบสนองของเวลาที่ใช้ในการขึ้นความเข้มข้นของตะกั่ว (Preconcentration

time, t_p)

นำขั้วไฟฟ้า SPCE/CNT มาตรึง Bi-DMG โดยใช้เทคนิคแอมเปอร์โรเมตรี กำหนดค่าเวลาในขั้นปรับปรุงขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีน (Modified time) ที่ 260 วินาที และค่าศักย์ไฟฟ้าในขั้นปรับปรุงขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีน (Modified potential) ที่ -0.80 โวลต์ จากนั้นทำการตรวจวัดในสารละลายตะกั่วในเตรทที่ความเข้มข้น 50 พีพีเอ็ม ด้วยเทคนิคสแควเวฟแวนโวลติกสทริปปิงโวลแทมเมตรี กำหนดค่าศักย์ไฟฟ้าในขั้นตอนความเข้มข้นที่ -0.95 โวลต์ หาช่วงเวลาที่ให้ตะกั่วมาเกาะที่ผิวหน้าช่วงที่ใช้ ตั้งแต่ 30 ถึง 310 วินาที โดยเพิ่มขึ้นทีละ 30 วินาที เพื่อหาเวลาที่เหมาะสมในขั้นตอนความเข้มข้นของตะกั่ว

การศึกษาผลตอบสนองของค่าศักย์เพิ่มขึ้นต่อการหลุดของตะกั่วค่า E_{Step} (Step of

stripping potential, E_{Step}) ด้วยเทคนิคสแควเวฟโวลแทมเมตรี

นำขั้วไฟฟ้า SPCE/CNT มาตรึง Bi-DMG โดยใช้เทคนิคแอมเปอร์โรเมตรี กำหนดค่าเวลาในขั้นปรับปรุงขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีน (Modified time) ที่ 260 วินาที และค่าศักย์ไฟฟ้าในขั้นปรับปรุงขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีน (Modified potential) ที่ -0.80 โวลต์ ทำการตรวจวัดในสารละลายตะกั่วในเตรทที่ความเข้มข้น 50 พีพีเอ็ม ด้วยเทคนิคสแควเวฟแวนโวลติกสทริปปิงโวล

ลแทมเมตรี กำหนดค่าศักย์ไฟฟ้าในขั้นความเข้มข้นที่ -0.95 โวลต์ และเวลาในขั้นความเข้มข้นที่ 120 วินาที จากนั้นใช้สแควร์เวฟโวลแทมเมตรีหาช่วงค่าศักย์เพิ่มขึ้น (E_{Step}) เพื่อให้ตะกั่วหลุดออกจากผิวหน้าขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีน โดยค่าที่หาได้แก่ 2, 4, 8, 12, 16 และ 20 มิลลิโวลต์ต่อวินาที เพื่อหาค่าศักย์เพิ่มขึ้น (E_{Step}) ที่เหมาะสมในขั้นการหลุดของตะกั่ว

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

นำขั้วไฟฟ้า SPCE/CNT มาตรึง Bi-DMG โดยใช้เทคนิคแอมเปโรเมตรี กำหนดค่าเวลาในขั้นปรับปรุงขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีน (Modified time) ที่ 260 วินาที และค่าศักย์ไฟฟ้าในขั้นปรับปรุงขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีน (Modified potential) ที่ -0.80 โวลต์ ทำการตรวจวัดในสารละลายตะกั่วในเตรทที่ความเข้มข้น 50 พีพีเอ็ม ด้วยเทคนิคสแควร์เวฟแอนอติกสทริปปิงโวลแทมเมตรี กำหนดค่าศักย์ไฟฟ้าในขั้นความเข้มข้นที่ -0.95 โวลต์ และเวลาในขั้นความเข้มข้นที่ 120 วินาที จากนั้นใช้สแควร์เวฟโวลแทมเมตรีเพื่อให้ตะกั่วหลุดออกจากผิวหน้าขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนกำหนดหาช่วงค่าศักย์เพิ่มขึ้น (E_{Step}) ที่ 8 มิลลิโวลต์ต่อวินาที หาค่าศักย์แอมพลิจูด ($E_{\text{Amplitude}}$) โดยช่วงที่หาตั้งแต่ 5 ถึง 15 มิลลิโวลต์ โดยเพิ่มขึ้นทีละ 10 มิลลิโวลต์ เพื่อหาค่าแอมพลิจูด ($E_{\text{Amplitude}}$) ที่เหมาะสมในขั้นการหลุดของตะกั่ว

การศึกษาผลตอบสนองของความถี่ของคลื่นสแควร์เวฟต่อการหลุดของตะกั่ว (Stripping, Frequency, Fre/Hz) ด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี

นำขั้วไฟฟ้า SPCE/CNT มาตรึง Bi-DMG โดยใช้เทคนิคแอมเปโรเมตรี กำหนดค่าเวลาในขั้นปรับปรุงขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีน (Modified time) ที่ 260 วินาที และค่าศักย์ไฟฟ้าในขั้นปรับปรุงขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีน (Modified potential) ที่ -0.80 โวลต์ ทำการตรวจวัดในสารละลายตะกั่วในเตรทที่ความเข้มข้น 50 พีพีเอ็ม ด้วยเทคนิคสแควร์เวฟแอนอติกสทริปปิงโวลแทมเมตรี กำหนดค่าศักย์ไฟฟ้าในขั้นความเข้มข้นที่ -0.95 โวลต์ และเวลาในขั้นความเข้มข้นที่ 120 วินาที จากนั้นใช้เทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรีเพื่อให้ตะกั่วหลุดออกจากผิวหน้าขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนกำหนดหาช่วงค่าศักย์เพิ่มขึ้น (E_{Step}) ที่ 8 มิลลิโวลต์ต่อวินาที และค่าศักย์แอมพลิจูด

($E_{\text{Amplitude}}$) ที่ 25 มิลลิโวลต์ หาช่วงความถี่ของคลื่นสแกนเวฟ โดยกำหนดค่า Frequency ตั้งแต่ 5 ถึง 45 มิลลิโวลต์ โดยเพิ่มขึ้นทีละ 10 มิลลิโวลต์ เพื่อหาค่าความถี่ของคลื่นสแกนเวฟที่เหมาะสมในขั้นตอนการหลุดของตะกั่ว

ผลตอบของสนองพีเอช

นำขั้วไฟฟ้า SPCE/CNT /Bi-DMG มาทำการหาค่าการตอบสนองของพีเอชโดยใช้สภาวะที่หาได้จากข้อ 2.6.1 ถึง 2.6.8 และทำการตรวจวัดในสารละลายตะกั่วไนเตรทที่ความเข้มข้น 50 พีพีเอ็ม โดยละลายตะกั่วไนเตรทในอะซิเตทบัฟเฟอร์ตั้งแต่ 3 ถึง 6 โดยเพิ่มค่าพีเอชทีละ 0.5 จากนั้นพล็อตกราฟระหว่างค่ากระแสไฟฟ้า (แกน y) กับค่าพีเอช (แกน x) เลือกใช้พีเอชที่ให้ค่าการตรวจวัดสูงสุด

การศึกษาช่วงความเป็นเส้นตรง

นำขั้วไฟฟ้า SPCE/CNT /Bi-DMG มาทำการทดสอบโดยใช้สภาวะที่หาได้จากข้อ 2.6.1 ถึง 2.6.9 โดยทำการตรวจวัดในสารละลายตะกั่วไนเตรทที่ความเข้มข้นต่างๆ ได้แก่ 0.5, 1, 5, 10, 25, 50 และ 100 พีพีเอ็ม จากนั้นพล็อตกราฟระหว่างค่ากระแสไฟฟ้า (แกน y) กับค่าความเข้มข้นของตะกั่ว (แกน x) และหาค่าความเป็นเส้นตรง

การศึกษาขีดจำกัดการตรวจวัด

นำขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีน SPCE/Bi-DMG มาทดสอบต่อดัวยแอมเปโรเมตรีในสารละลาย Bi-DMG โดยให้ $t_M = 260$ วินาที, $E_M = -0.80$ โวลต์, $E_p = -0.95$ โวลต์, $t_p = 120$ วินาที, $E_{\text{Step}} = 8$ มิลลิโวลต์ต่อวินาที, $E_{\text{Amplitude}} = 25$ มิลลิโวลต์ และ Frequency = 25 เฮิรท์ซ์ จากนั้นใช้สแกนเวฟ-โวลแทมเมตรีทำการตรวจวัดในอะซิเตทบัฟเฟอร์พีเอช 5.5 จำนวน 5 ซ้ำ แล้วคำนวณค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน และค่าเฉลี่ย

การศึกษาสารละลายไอออนรบกวน

ขั้นตอนนี้เป็นการศึกษาการรบกวนของสารละลายที่คาดว่าจะรบกวนต่อการตรวจวัดของไมโครเซนเซอร์ในการตรวจวัดตะกั่ว โดยทำการตรวจวัดในสารละลายที่เราต้องการวิเคราะห์

ได้แก่ $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, MgSO_4 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ และ KCl ที่ความเข้มข้น 50 พีพีเอ็ม โดยใช้สภาวะตามข้อ 2.6.1 ถึง 2.6.9 ในการศึกษาการรบกวนของสาร

การศึกษาความเที่ยงในการตรวจวัด

นำขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีน SPCE/CNT/Bi-DMG มาทดสอบต่อดัวยแอมเปโรเมตรีในสารละลาย Bi-DMG โดยให้ $t_M = 260$ วินาที, $E_M = -0.80$ โวลต์, $E_p = -0.95$ โวลต์, $t_p = 120$ วินาที, $E_{\text{Step}} = 8$ มิลลิโวลต์ต่อวินาที, $E_{\text{Amplitude}} = 25$ มิลลิโวลต์ และ Frequency = 25 เฮิรท์ซ จากนั้นใช้สแควร์เวฟ โวลแทมเมตรีทำการตรวจวัดในสารละลายตะกั่วในเตรทเข้มข้น 50 พีพีเอ็มพีเอช 5.5 จำนวน 5 ซ้ำ แล้วคำนวณค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน และค่าเฉลี่ย

การทดสอบของขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนเทียบกับเครื่องมือมาตรฐานในตัวอย่างน้ำผึ้ง

ตัวอย่างน้ำผึ้งที่ใช้ในการทดลองจากบริษัทต่างๆ ได้แก่ จุฬาฟาร์มผึ้ง, ฟาร์มผึ้งสายพันธ์, เวชพงศ์ มาเก้ตติ้ง, สุภาพาร์มผึ้ง, ฟาร์มผึ้งเอราวัณ, กลุ่มผู้เลี้ยงผึ้ง จ.พิษณุโลก, ตะวันพืชผล ทำการเตรียมสารตัวอย่างแล้วนำขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนมาทดสอบกับตัวอย่างที่เตรียมได้ โดยใช้สภาวะในการทดสอบที่ได้ข้างต้นจากนั้นนำตัวอย่างไปทำการตรวจวัดด้วยเครื่องเครื่องอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรสโกปี โดยใช้ HCL: Pb, Air: Acetylene ทำผลการทดลองที่ได้จากเครื่อง AAS มาเปรียบเทียบกับความแม่นยำ (T-test) และความเที่ยง (F-test) กับไมโครเซนเซอร์ที่ได้พัฒนาได้

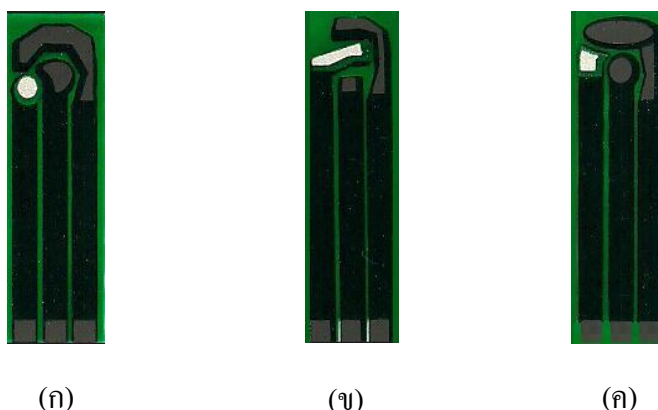
การทดสอบนอกห้องปฏิบัติการ

นำไมโครเซนเซอร์ที่พัฒนาขึ้นและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลองไปทำการทดลองนอกห้องปฏิบัติการซึ่งเป็นจุดเด่นของไมโครเซนเซอร์ที่ถูกพัฒนาขึ้น

ผลการวิจัยและวิจารณ์ผลการวิจัย

ผลจากการทดสอบขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนทั้ง 3 แบบ

นำขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนทำงานทั้ง 3 แบบ ดังภาพที่ 14 โดยทั้ง 3 แบบจะมีข้อแตกต่างกันที่พื้นที่ผิวสัมผัสกับสารละลาย ทดสอบด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี ทำการวัดสารละลายมาตรฐานหรือสารละลายอิเล็กโทรไลต์ช่วยโพแทสเซียมคลอไรด์ 0.1 โมลาร์ จากนั้นก็ทำการวัดสารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมเฮกซะไซยาโนเฟอร์เรตที่ความเข้มข้น 10, 20 และ 30 มิลลิโมลาร์ ตามลำดับ โดยสแกนศักย์ไฟฟ้าในช่วง -1.0 ถึง 1.0 โวลต์ เพื่อหาขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนที่ให้สัญญาณสูงที่สุด

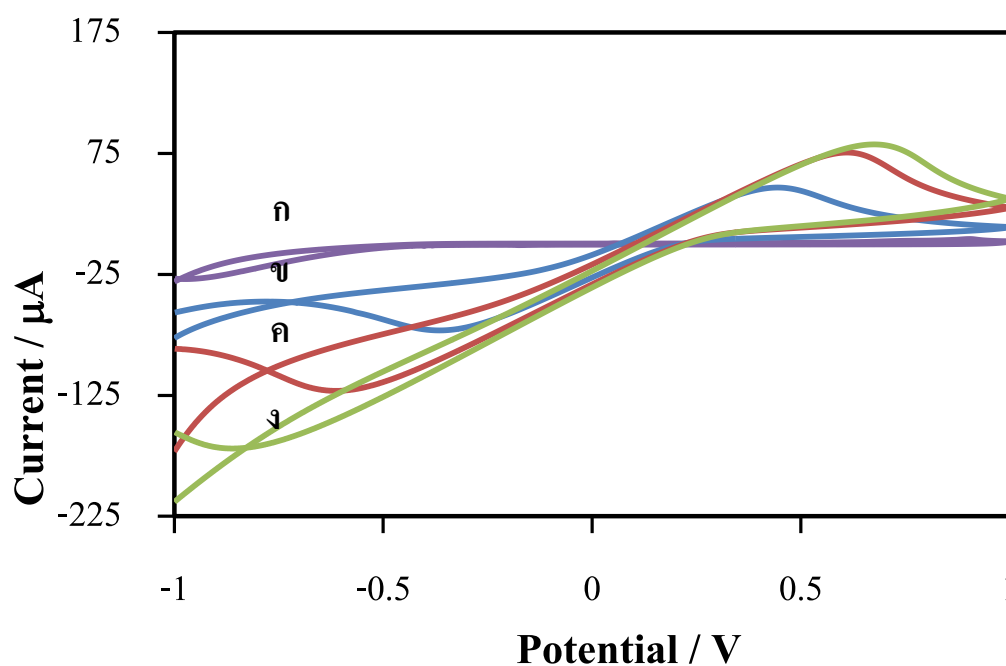


ภาพที่ 14 การออกแบบขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีน (ก) เลี้ยวพระจันทร์ (ข) สี่เหลี่ยม (ค) วงกลม

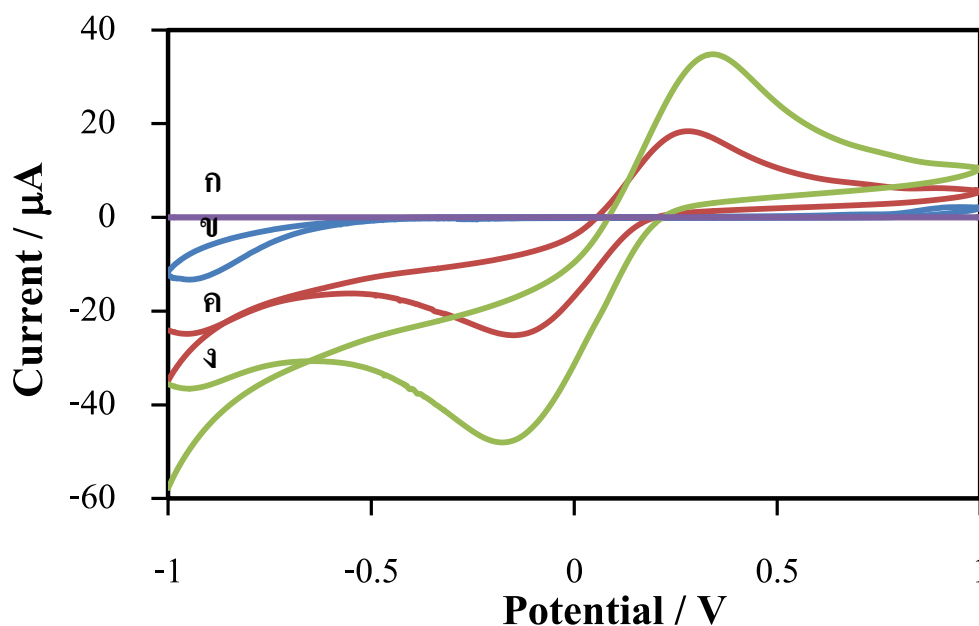
ฟิล์มที่ได้จากขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนทั้ง 3 แบบ มีความสอดคล้องเหมือนกัน คือความสูงของกระแส แอนโนดิกหรือแคโทดิก ที่ตรวจวัดได้สัมพันธ์กับความเข้มข้นของสารละลายโพแทสเซียมเฮกซะไซยาโนเฟอร์เรต ลักษณะดังภาพที่ 15 ถึง ภาพที่ 17 ซึ่งเป็นไปตามสมการของ Randles-Sevcik (Tangkuaram *et al.*, 2007)

จากข้อมูลในภาคผนวก ค.1 แสดงให้เห็นว่าขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนแบบสี่เหลี่ยมให้ค่าตามความสัมพันธ์ของ Randles-Sevcik คือปริมาณกระแสที่วัดได้จากขั้วไฟฟ้าจะขึ้นอยู่กับพื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้า และเมื่อสังเกตลักษณะของฟิล์มในภาพที่ 16 มีลักษณะที่สมมาตรมากกว่าภาพที่ 15 และภาพที่ 17 การเปรียบเทียบขั้วไฟฟ้าที่มีพื้นที่ผิวไม่เท่ากัน จะทำการนอมอลไลซ์เซชัน

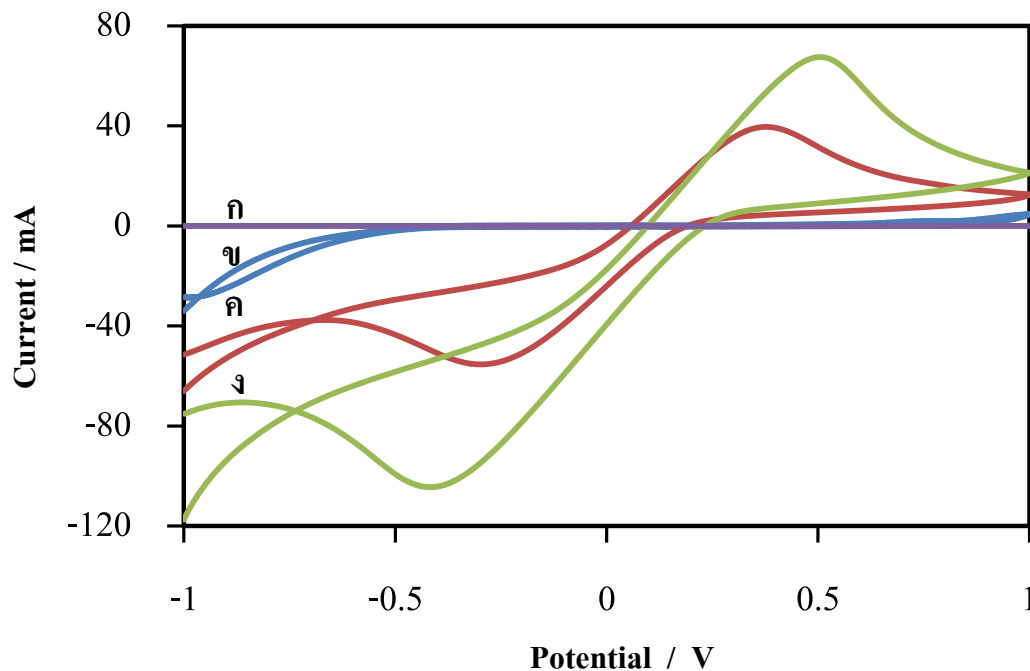
(Normalization) พื้นที่ผิวขั้วไฟฟ้าโดยการหารด้วยพื้นที่ผิวได้ผลดังตาราง ค.1 เมื่อนำกระแสหารด้วยพื้นที่ผิวมาพล็อตเทียบกับความเข้มข้นของโพแทสเซียมเฮกซะไซยาโนเฟอร์เรตใน 0.1 โมลาร์ โพแทสเซียมคลอไรด์ได้ผลดังภาพที่ 18 ถึง ภาพที่ 20



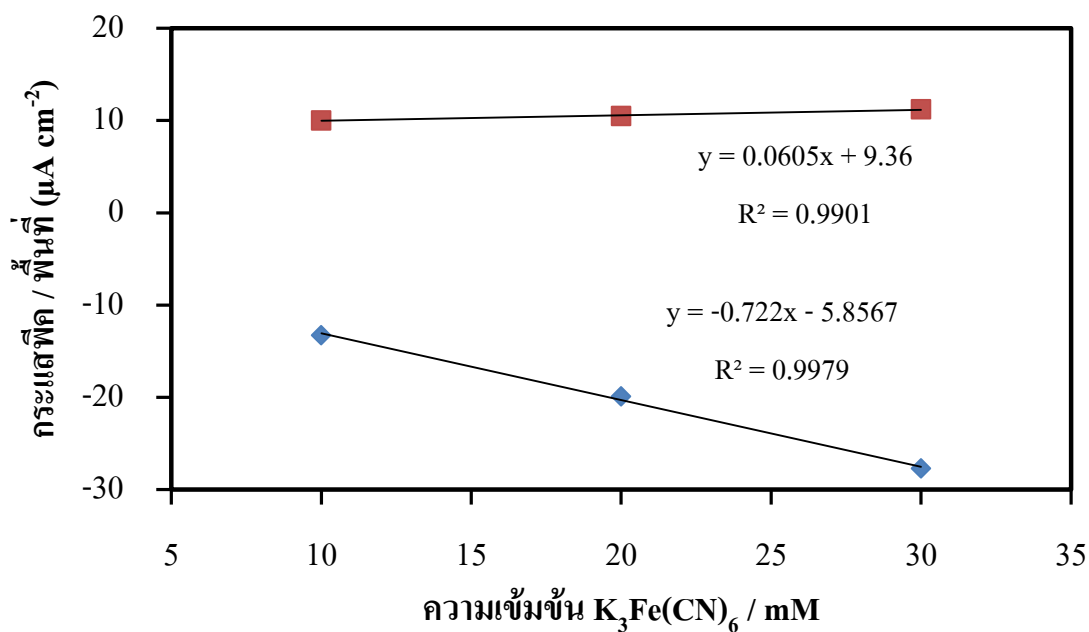
ภาพที่ 15 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนแบบเสี้ยวพระจันทร์ ในสารละลายโพแทสเซียมเฮกซะไซยาโนเฟอร์เรตที่ความเข้มข้น (ก) 0, (ข) 10, (ค) 20, (ง) 30 มิลลิโมลาร์โดยใช้โพแทสเซียมคลอไรด์เข้มข้น 0.1 โมลาร์เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ช่วย



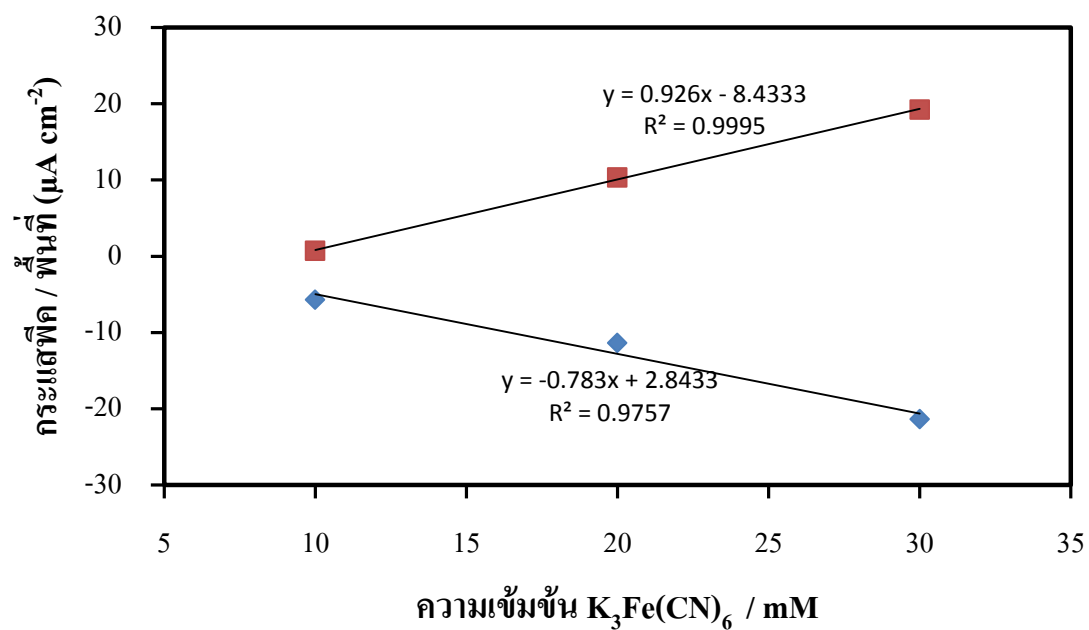
ภาพที่ 16 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของขั้วไฟฟ้าพิกมพ์สกรีนแบบสี่เหลี่ยม ในสารละลายโพแทสเซียมเฮกซะไซยาโนเฟอร์เรตที่ความเข้มข้น (ก) 0, (ข) 10, (ค) 20, (ง) 30 มิลลิโมลาร์ โดยใช้สภาวะเหมือนภาพที่ 15



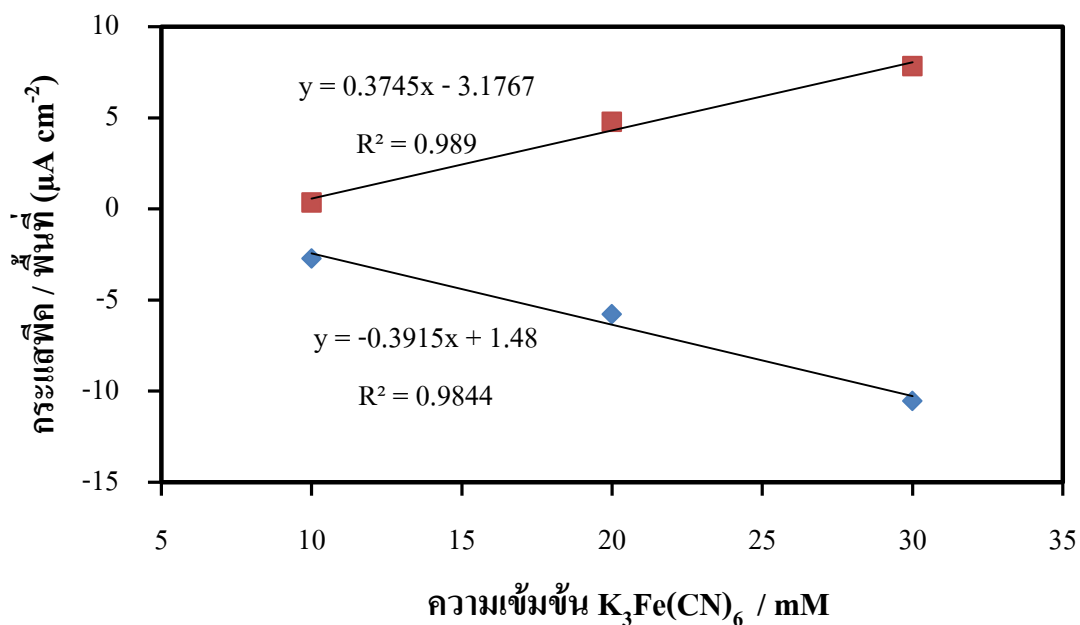
ภาพที่ 17 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของขั้วไฟฟ้าพิกมพ์สกรีนแบบวงกลม ในสารละลายโพแทสเซียมเฮกซะไซยาโนเฟอร์เรตที่ความเข้มข้น (ก) 0, (ข) 10, (ค) 20, (ง) 30 มิลลิโมลาร์ โดยใช้สภาวะเหมือนภาพที่ 15



ภาพที่ 18 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของโพแทสเซียมเฮกซะไซยาโนเฟอร์ตกับกระแสฟลัก/พื้นที่ โดยใช้ขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนแบบเสี้ยวพระจันทร์ทดสอบด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (กระแสแอโนดิก ■, กระแสแคโทดิก ◆)



ภาพที่ 19 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของโพแทสเซียมเฮกซะไซยาโนเฟอร์ตกับกระแสฟลัก/พื้นที่ โดยใช้ขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนแบบสี่เหลี่ยมทดสอบด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (กระแสแอโนดิก ■, กระแสแคโทดิก ◆)



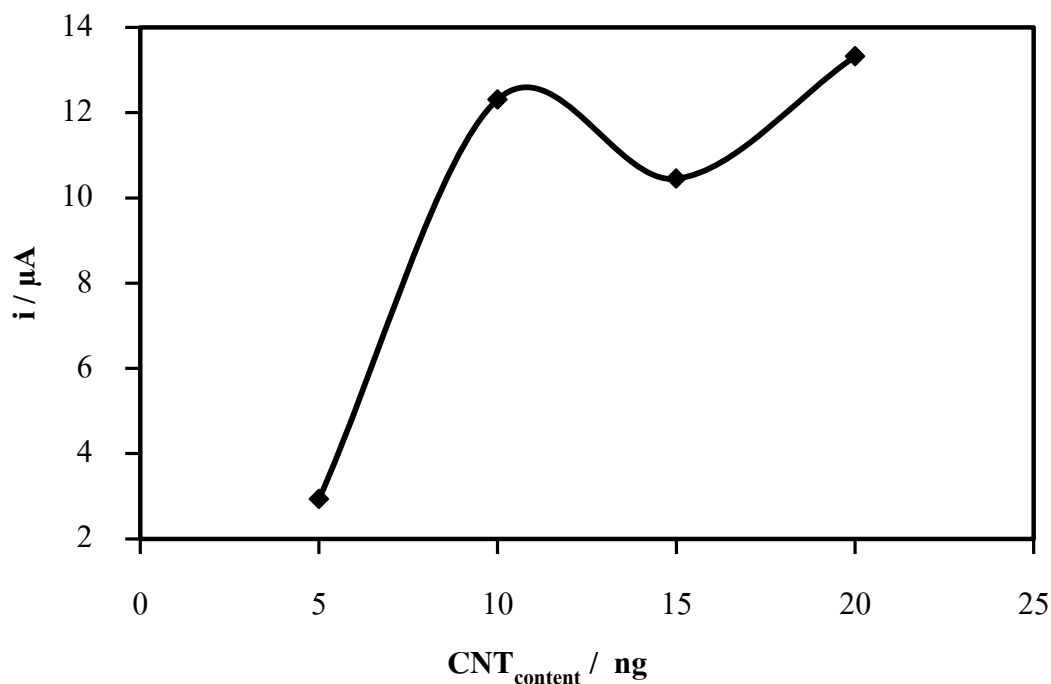
ภาพที่ 20 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของโพแทสเซียมเฮกซะไซยาโนเฟอร์รกับกระแส ฟิค/พื้นที่ โดยใช้ขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนแบบวงกลมทดสอบด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (กระแสแอโนดิก ■, กระแสแคโทดิก ◆)

จากภาพที่ 18 ถึง ภาพที่ 20 พบว่าความชันของกระแสแอโนดิกและแคโทดิกของขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนแบบสี่เหลี่ยมให้ค่าความชันมากที่สุดคือนั้นหมายถึงการเกิดปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนเหมาะสมที่สุดจึงทำการเลือกขั้วไฟฟ้าแบบสี่เหลี่ยมเพื่อทำการทดลองต่อไป

ผลทดสอบหาสถานะขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีน

ผลของการศึกษาปริมาณสเลอิลีคาร์บอนนาโนทิวป์ที่ใช้ในการตรึง

นำขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนแบบสี่เหลี่ยม แต่ละขั้วมาหยดสเลอิลีคาร์บอนนาโนทิวป์ ปริมาตร 5, 10, 15 และ 20 ไมโครลิตร ตามลำดับ แล้วปล่อยให้แห้ง จากนั้นนำขั้วไฟฟ้า SPCE/CNT แต่ละขั้วมาทดสอบโดยใช้เทคนิคสแควเวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรีทดสอบกับสารละลายตะกั่วเข้มข้น 50 พีพีเอ็มโดยให้ศักย์ไฟฟ้าการตรึงของตะกั่ว -0.80 โวลต์ และใช้เวลาในการตรึงตะกั่ว 260 วินาที จากการทดสอบด้วยเทคนิคสแควเวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี จะได้ฟิคที่ออกมาแล้วนำกระแสของฟิคที่ได้มาพล็อตเทียบกับปริมาณของสเลอิลีคาร์บอนนาโนทิวป์ได้ผลดังภาพที่ 21



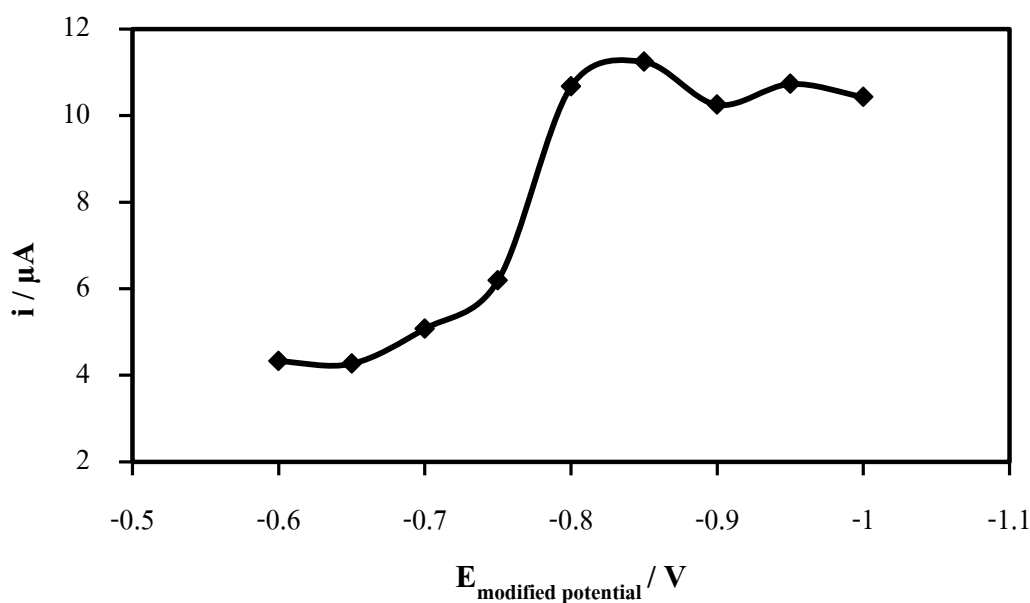
ภาพที่ 21 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณสเลอติคาร์บอนนาโนทิวป์กับกระแสที่ตรวจวัด

จากภาพที่ 21 พบว่าเมื่อปริมาณของสเลอติคาร์บอนนาโนทิวป์ที่ 5 นาโนกรัม ได้กระแสที่ 2.93 ไมโครแอมแปร์ หลังจากนั้นเมื่อเพิ่มปริมาณสเลอติคาร์บอนนาโนทิวป์เป็น 10 นาโนกรัม ได้กระแสสูงขึ้นเป็น 12.31 ไมโครแอมแปร์ เมื่อเพิ่มปริมาณสเลอติคาร์บอนนาโนทิวป์มากขึ้นเป็น 15 และ 20 นาโนกรัม กระแสกลับลงที่ซึ่งแสดงว่าถึงจุดอิ่มตัวสูงสุด เพราะว่าคาร์บอนนาโนทิวป์ไม่นำไฟฟ้าเมื่อปริมาณสูงขึ้นจึงทำให้เพียงแค่กระแสสูงขึ้น ดังนั้นจึงเลือกสเลอติคาร์บอนนาโนทิวป์ที่ 10 นาโนกรัม ไปใช้ต่อไป

ผลตอบแทนของศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการตรึง Bi-DMG (Modified potential, E_M)

นำขั้วไฟฟ้า SPCE/CNT มาตรึงด้วยบิสมัท-ไดเมทิลไกลออกซิมที่ 260 วินาที และทดสอบค่าศักย์ไฟฟ้าของการตรึงบิสมัท-ไดเมทิลไกลออกซิม ตั้งแต่ -0.60 โวลต์ ถึง -1.00 โวลต์ โดยเพิ่มขึ้นทีละ 0.05 โวลต์ ด้วยเทคนิคแอมเพโรเมตรี จากนั้นทดสอบโดยใช้เทคนิคสแคววเฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรีทดสอบกับสารละลายตะกั่วที่ความเข้มข้น 50 พีพีเอ็ม โดยให้ศักย์ไฟฟ้าของขั้นความเข้มข้นของตะกั่ว -0.80 โวลต์ และใช้เวลาในของขั้นความเข้มข้นตะกั่ว 260

วินาที จากการทดสอบด้วยเทคนิคสแควเวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรีจะได้ฟิคที่ออกมาแล้ว นำกระแสของฟิคที่ได้มาพล็อตเทียบกับศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการตรึงบิสมัท-โคเมธิลไกลออกซิมได้ผล ภาพที่ 22



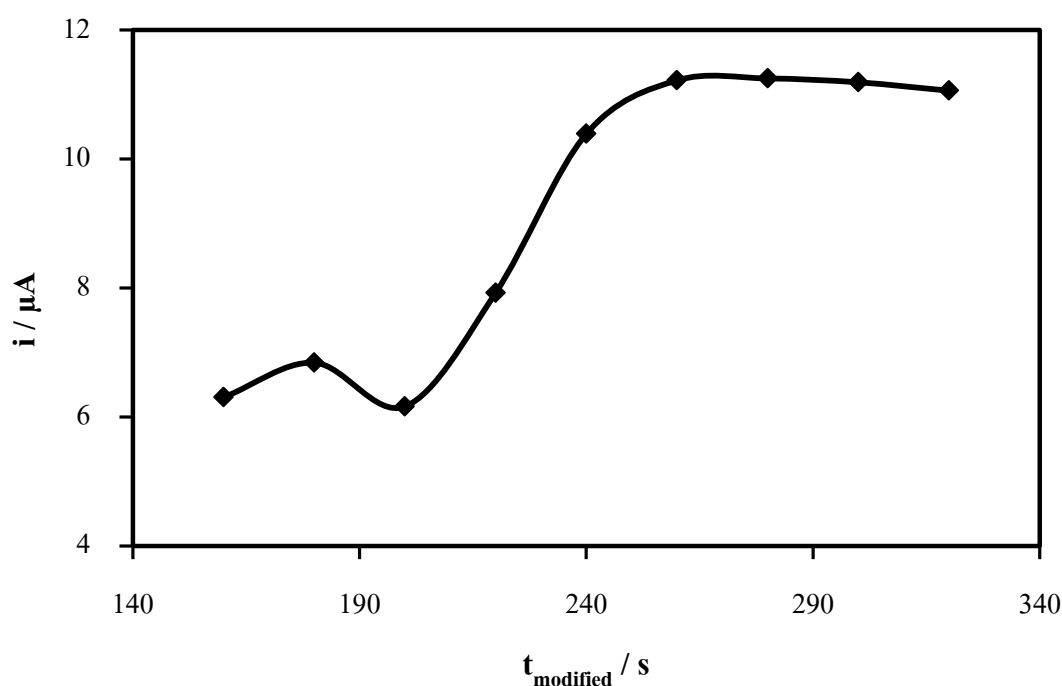
ภาพที่ 22 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้าในการตรึงบิสมัทกับกระแสที่ตรวจวัดได้

จากภาพที่ 22 พบว่าศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการตรึงบิสมัท-โคเมธิลไกลออกซิม ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ -0.6 โวลต์ ได้กระแสที่ 4.32 ไมโครแอมแปร์ หลังจากนั้นเมื่อเพิ่มศักย์ไฟฟ้าขึ้นทีละ 0.5 โวลต์ กระแสที่ตรวจวัดได้จะสูงขึ้นและพบว่าค่าศักย์ไฟฟ้าที่ -0.8 โวลต์ ได้กระแสสูงขึ้นเป็น 10.67 ไมโครแอมแปร์ หลังจากนั้นเมื่อเพิ่มค่าศักย์ไฟฟ้ามากขึ้น พบว่ากระแสกลับคงที่ซึ่งแสดงให้เห็นว่าถึงจุดอิ่มตัวสูงสุดของขั้วไฟฟ้า เพราะเป็นไปตามปริมาณพื้นที่ผิวที่สามารถรองรับปริมาณของตะกั่วได้เพียงปริมาณหนึ่งเมื่อเพิ่มศักย์เพื่อให้ตะกั่วมาเกาะเกินกว่าพื้นที่ผิวที่ขั้วไฟฟ้าจะรองรับได้ การเพิ่มศักย์ไฟฟ้าก็จะไม่ทำให้ได้ปริมาณตะกั่วเพิ่มขึ้นอย่างที่เราควรจะเป็น ดังนั้นการเลือกศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการตรึงบิสมัท-โคเมธิลไกลออกซิม จะเลือกใช้ศักย์ไฟฟ้าที่ -0.80 โวลต์ เพื่อนำไปใช้ต่อไป

ผลการตอบสนองของเวลาที่ใช้ในการตรึง Bi-DMG (Modified time, t_M)

นำขั้วไฟฟ้า SPCE/CNT มาตรึงด้วยบิสมัท-ไคเมธิลไกลออกซิมที่ -0.8 โวลต์ และทดสอบในช่วงเวลาในการตรึงบิสมัท-ไคเมธิลไกลออกซิม ตั้งแต่ 160 วินาที ถึง 320 วินาที โดยเพิ่มขึ้นทีละ 20 วินาที ด้วยเทคนิคแอมเพอโรเมตรี จากนั้นทดสอบโดยใช้เทคนิคสแควเวฟแอโนดิกสทริปปิง-โวลแทมเมตรีทดสอบกับสารละลายตะกั่วที่ความเข้มข้น 50 พีพีเอ็ม โดยให้ศักย์ไฟฟ้าของขั้นความเข้มข้นของตะกั่วที่ -0.80 โวลต์ และใช้เวลาในขั้นความเข้มข้นตะกั่ว 260 วินาที จากการทดสอบด้วยเทคนิคสแควเวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรีจะได้ฟลักที่ออกมาแล้วนำกระแสของฟลักที่ได้มาพล็อตเทียบกับเวลาที่ใช้ในการตรึงของบิสมัท-ไคเมธิลไกลออกซิมได้ผลดังภาพที่

23



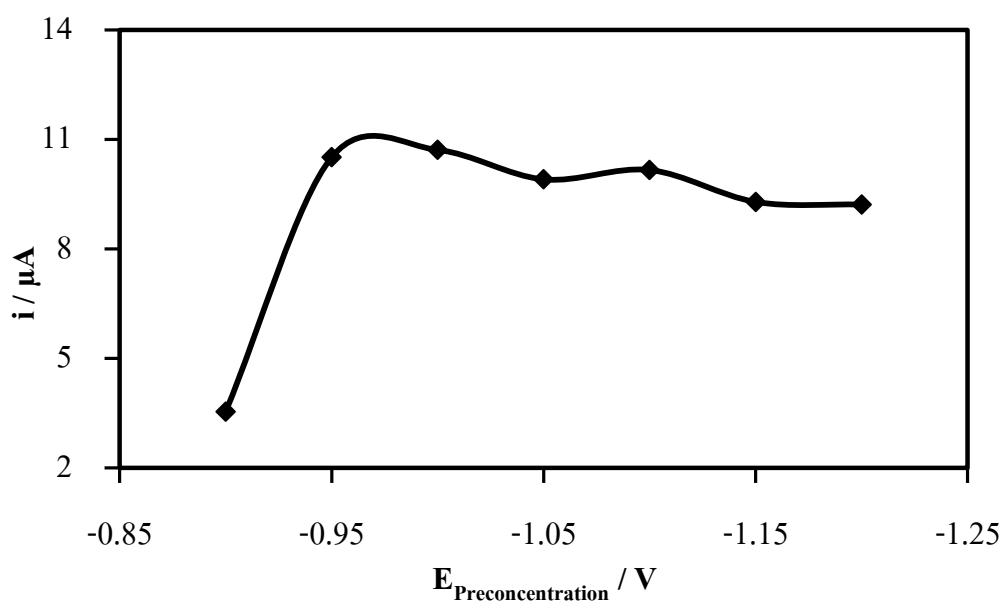
ภาพที่ 23 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ใช้ในการตรึงกับกระแสที่ตรวจวัดได้

จากภาพที่ 23 พบว่าเวลาที่ใช้ในการตรึงบิสมัท-ไคเมธิลไกลออกซิมที่เวลา 160 วินาที ได้กระแสที่ 6.30 ไมโครแอมแปร์ หลังจากนั้นเมื่อเพิ่มเวลาอีกทีละ 20 วินาที ความสูงของกระแสที่ตรวจวัดได้จะสูงขึ้น ที่เวลา 260 วินาทีได้กระแสสูงขึ้นเป็น 11.22 ไมโครแอมแปร์ หลังจากนั้นเมื่อเพิ่มเวลามากขึ้นเป็น 280, 300 และ 320 วินาที ตามลำดับ พบว่ากระแสกลับลงที่ซึ่ง

แสดงให้เห็นว่าถึงจุดอิ่มตัวสูงสุดที่ เพราะการเพิ่มเวลาขึ้น แต่พื้นที่ของขั้วไฟฟ้ามีจำกัดจึงไม่ทำให้ บิสมัท-โคบอลต์ไกลออกซิม เกาะได้มากขึ้น ดังนั้นจึงเลือกเวลาการตรึงบิสมัท-โคบอลต์ไกลออกซิม ที่เวลา 260 วินาทีไปใช้ต่อไป

ผลการตอบสนองของศักย์ที่ใช้ในขั้นตอนความเข้มข้นของตะกั่ว (Preconcentration potential, E_p)

นำขั้วไฟฟ้า SPCE/CNT มาตรึงในสารละลาย บิสมัท-โคบอลต์ไกลออกซิม ด้วย เทคนิคแอมเพโรเมตรี โดยให้ $t_M = 260$ วินาที, $E_M = -0.80$ โวลต์ จะได้ขั้วไฟฟ้า SPCE/CNT/Bi-DMG จากนั้นนำขั้วไฟฟ้า SPCE/CNT/Bi-DMG มาทดสอบโดยใช้เทคนิคสแควเวฟแอนอดิกสทริปปิง-โวลแทมเมตรีในสารละลายตะกั่วที่ความเข้มข้น 50 พีพีเอ็ม โดยใช้เวลาที่ใช้ในความเข้มข้นของตะกั่วที่ 120 วินาที และทดสอบค่าศักย์ไฟฟ้าขึ้นความเข้มข้นตะกั่วตั้งแต่ -0.90 โวลต์ ถึง -1.20 โวลต์ โดยเพิ่มขึ้นทีละ 0.05 โวลต์ จากการทดสอบด้วยเทคนิคสแควเวฟแอนอดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรีจะได้ฟลักที่ออกมาแล้วนำกระแสของฟลักที่ได้มาพล็อตเทียบกับศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการตรึง ตะกั่วได้ผลดังภาพที่ 24

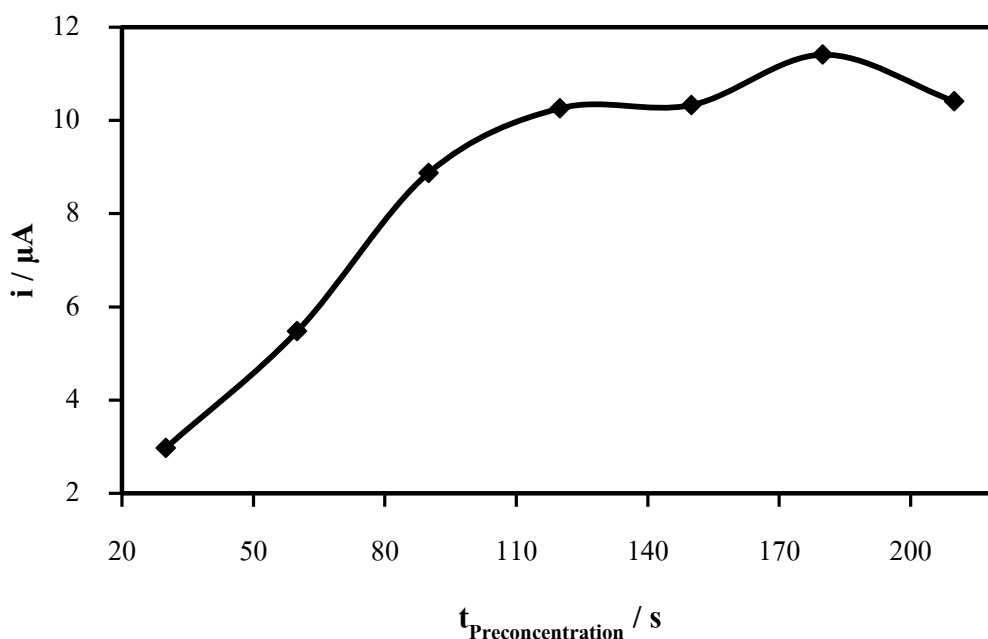


ภาพที่ 24 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้าในการตรึงตะกั่วกับกระแสที่ตรวจวัดได้

จากภาพที่ 24 พบว่าศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในขั้นตอนความเข้มข้นตะกั่ว ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ -0.9 โวลต์ ได้กระแสที่ 3.54 ไมโครแอมแปร์ หลังจากนั้นเมื่อเพิ่มศักย์ไฟฟ้าอีกทีละ 0.05 โวลต์ ค่าความสูงของกระแสที่ตรวจวัดได้จะสูงขึ้น ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ -0.95 โวลต์ ได้กระแสสูงขึ้นเป็น 10.51 ไมโครแอมแปร์ หลังจากนั้นเมื่อเพิ่มค่าศักย์ไฟฟ้ามากขึ้น พบว่ากระแสกลับคงที่ซึ่งแสดงให้เห็นว่าถึงจุดอิ่มตัวสูงสุด ดังนั้นการศึกษาค้นคว้าของศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในขั้นตอนความเข้มข้นของตะกั่ว จะเลือกใช้ศักย์ไฟฟ้าที่ -0.95 โวลต์ เพื่อนำไปใช้ต่อไป

ผลการตอบสนองของเวลาที่ใช้ในขั้นตอนความเข้มข้นของตะกั่ว (Preconcentration time, t_p)

นำขั้วไฟฟ้า SPCE/CNT มาตรึงในสารละลาย บิสมัท-โคบอลต์-นิกเกิลออกไซด์ โดยใช้ $t_M = 260$ วินาที, $E_M = -0.80$ โวลต์ ด้วยเทคนิคแอมเพอโรเมตรี จากนั้นนำขั้วไฟฟ้า SPCE/CNT/Bi-DMG มาทดสอบโดยใช้เทคนิคสแควเวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรีในสารละลายตะกั่วที่ความเข้มข้น 50 พีพีเอ็ม แล้วกำหนดให้ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในขั้นตอนความเข้มข้นของตะกั่วที่ -0.95 โวลต์ และหาช่วงเวลาที่ให้ตะกั่วมาตรึงที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า ช่วงที่ใช้ตั้งแต่ 30 ถึง 210 วินาที โดยเพิ่มขึ้นทีละ 30 วินาที จากการทดสอบด้วยเทคนิคสแควเวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรีจะได้ฟิสิกส์ออกมาแล้วนำกระแสของฟิสิกส์ที่ได้มาพล็อตเทียบกับเวลาที่ใช้ในการตรึงตะกั่วได้ผลดังภาพที่ 25

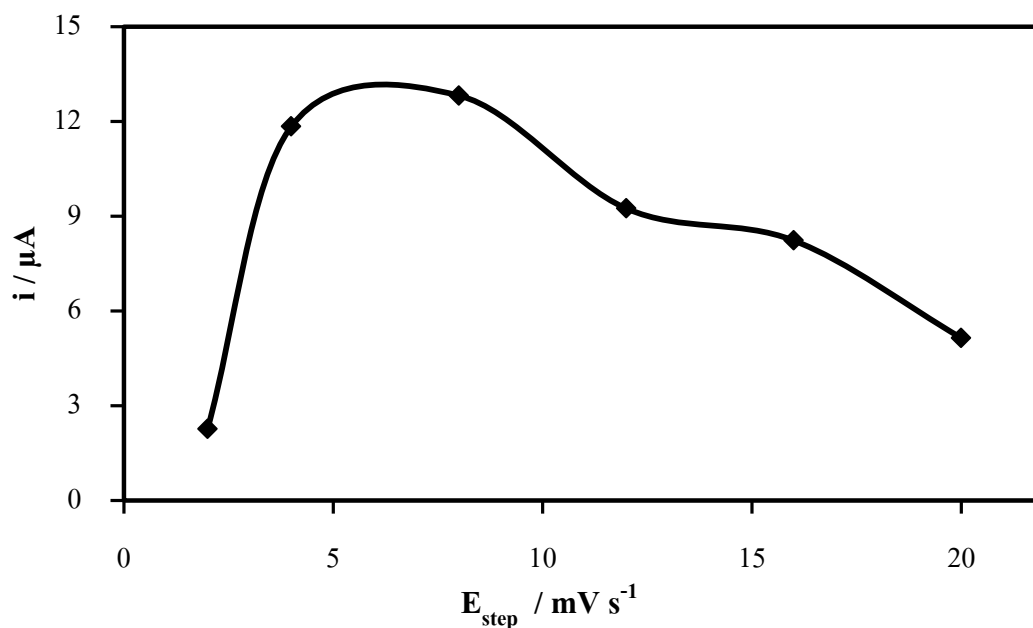


ภาพที่ 25 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลาในการตรึงตะกั่วกับกระแสที่ตรวจวัดได้

จากภาพที่ 25 พบว่าเวลาที่ใช้ในขั้นตอนความเข้มข้นของตะกั่วที่เวลา 30 วินาที ได้กระแสที่ 2.97 ไมโครแอมแปร์ หลังจากนั้นเมื่อเพิ่มเวลาอีกที่ 30 ถึง 90 วินาที กระแสยังสูงขึ้นที่ 120 วินาที ได้กระแสสูงขึ้นเป็น 10.26 ไมโครแอมแปร์ และเมื่อเพิ่มเวลาเป็น 150, 180 และ 210 วินาที ตามลำดับ พบว่ากระแสเริ่มคงที่ซึ่งแสดงให้เห็นว่าถึงจุดอิ่มตัวสูงสุดการเกิดปฏิกิริยา ดังนั้นเวลาที่ใช้ในขั้นตอนความเข้มข้นของตะกั่วที่เวลา 120 วินาที ไปใช้ต่อไป

ผลการผลตอบสนองของค่าศักย์เพิ่มขึ้นต่อการหลุดของตะกั่ว (Step of stripping potential, E_{Step}) ด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี

นำขั้วไฟฟ้า SPCE/CNT มาตรึงในสารละลายบิสมาต์-ไดเมทิลไกลออกซิมโดยใช้ $t_M = 260$ วินาที และ $E_M = -0.80$ โวลต์ ด้วยเทคนิคแอมเพอโรเมตรี จากนั้นนำขั้วไฟฟ้า SPCE/CNT/Bi-DMG มาทดสอบโดยใช้เทคนิคสแควร์เวฟแอนอดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรีในสารละลายตะกั่วที่ความเข้มข้น 50 พีพีเอ็ม โดยให้ศักย์และเวลาขั้นตอนความเข้มข้นเป็น -0.95 โวลต์ และ 120 วินาที ตามลำดับ ($E_p = -0.95$ โวลต์ และ $t_p = 120$ วินาที) แล้ว กำหนดค่า E_{Step} ที่จะให้ตะกั่วหลุดออกจากผิวหน้าขั้วไฟฟ้า ค่า E_{Step} ที่ใช้ได้แก่ 2, 4, 8, 12, 16 และ 20 มิลลิโวลต์ต่อวินาที จากการทดสอบด้วยเทคนิคสแควร์เวฟแอนอดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรีจะได้ฟลักที่ออกมาแล้วนำกระแสของฟลักที่ได้มาพล็อตเทียบกับค่าศักย์เพิ่มขึ้นต่อการหลุดของตะกั่วได้ผลดังภาพที่ 26



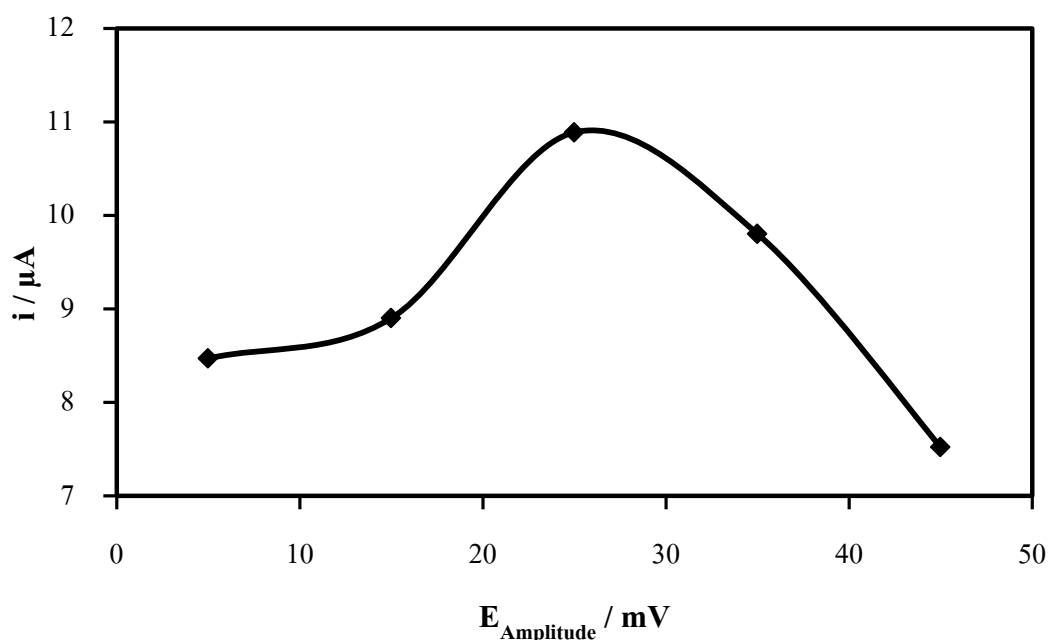
ภาพที่ 26 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้าในการหลุดของตะกั่วกับกระแสที่ตรวจวัดได้

จากภาพที่ 26 พบว่าค่าศักย์เพิ่มขึ้น (E_{Step}) ที่ทำให้ตะกั่วหลุดออกจากผิวหน้าขั้วไฟฟ้าที่ 2 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ได้กระแสเพียง 2.26 ไมโครแอมแปร์ แต่เมื่อให้ศักย์เพิ่มขึ้น (E_{Step}) สูงขึ้นที่ 8 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ได้กระแสเท่ากับ 12.82 ไมโครแอมแปร์ เมื่อเพิ่มศักย์เพิ่มขึ้น (E_{Step}) (12, 16, 20 มิลลิโวลต์ต่อวินาที) มากขึ้นจะได้กระแสลดลง ดังนั้นในการศึกษาผลตอบสนองของค่าศักย์เพิ่มขึ้นต่อการหลุดของตะกั่ว (E_{Step}) จึงเลือกใช้ที่ 8 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ไปใช้ต่อไป

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

นำขั้วไฟฟ้า SPCE/CNT มาตรึงในสารละลายบิสมัท-ไดเมทิลไกลออกซิมโดยให้ $t_M = 260$ วินาที, $E_M = -0.80$ โวลต์ ด้วยเทคนิคแอมเพอโรเมตรี จากนั้นนำขั้วไฟฟ้า SPCE/CNT/Bi-DMG โดยทำการตรวจวัดใช้สแควร์เวฟโวลแทมเมตรีในสารละลายตะกั่วที่ความเข้มข้น 50 พีพีเอ็ม โดยให้ศักย์ในขั้นความเข้มข้น, เวลาในขั้นความเข้มข้นและศักย์เพิ่มขึ้นเป็น -0.95 โวลต์, 120 วินาที และ 8 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ตามลำดับ ($E_p = -0.95$ โวลต์, $t_p = 120$ วินาที และ $E_{\text{Step}} = 8$ มิลลิโวลต์ต่อวินาที) แล้วกำหนดค่า $E_{\text{Amplitude}}$ ที่จะทำให้ตะกั่วหลุดออกจากผิวหน้าช่วงที่ใช้ตั้งแต่ 5 ถึง 45 มิลลิโวลต์ โดยเพิ่มขึ้นทีละ 10 มิลลิโวลต์ ตามลำดับ จากการทดสอบด้วยเทคนิคสแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิง-

โวลแทมเมตรีจะได้ฟิสิกส์ออกมาแล้วนำกระแสของฟิสิกส์ที่ได้มาพล็อตเทียบกับค่าศักย์แอมพลิจูดต่อการหลุดของตะกั่วได้ผลดังภาพที่ 27

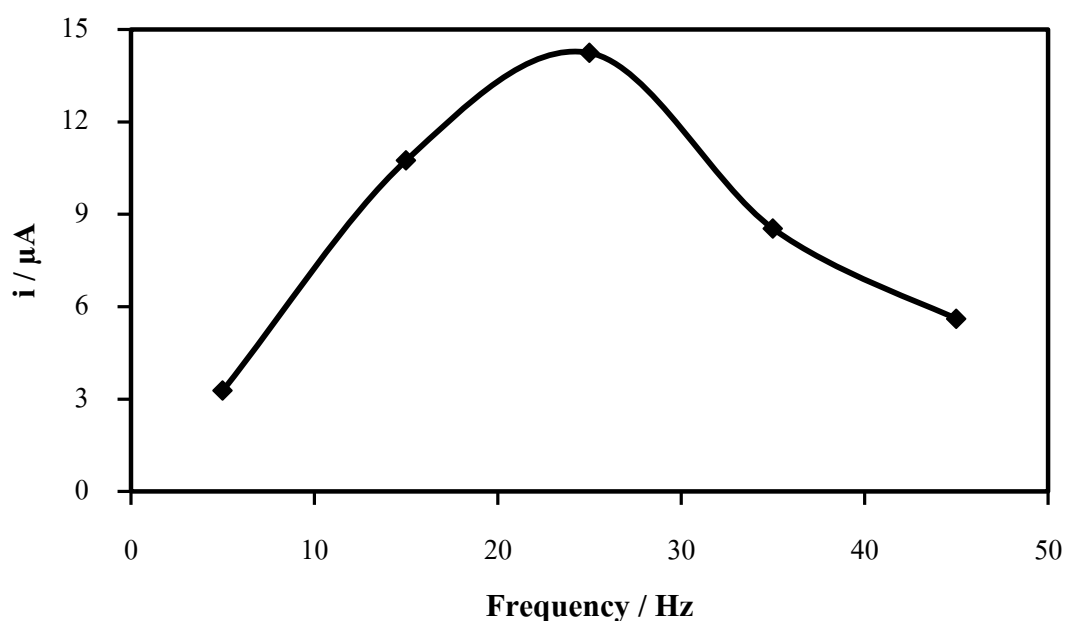


ภาพที่ 27 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างศักย์แอมพลิจูดกับกระแสที่ตรวจวัดได้

จากภาพที่ 27 พบว่าค่าศักย์แอมพลิจูดต่อการหลุดของตะกั่วค่าจากผิวหน้าขั้วไฟฟ้า เมื่อให้ค่าศักย์แอมพลิจูดที่ 5 มิลลิโวลต์ ได้กระแสเพียง 8.47 ไมโครแอมแปร์ แต่เมื่อให้ค่าศักย์แอมพลิจูดสูงขึ้นจะได้กระแสสูงสุดที่ 25 มิลลิโวลต์ ได้กระแสเท่ากับ 10.89 ไมโครแอมแปร์ เมื่อเพิ่มค่าศักย์แอมพลิจูดมากขึ้น (35, 45 มิลลิโวลต์) จะได้กระแสลดลง ดังนั้นในการศึกษาผลตอบสนองของค่าศักย์แอมพลิจูดต่อการหลุดของตะกั่ว ($E_{\text{Amplitude}}$) จึงเลือกที่ 25 มิลลิโวลต์ ไปใช้ต่อไป

ผลการตอบสนองของความถี่ของคลื่นสแกนเวฟต่อการหลุดของตะกั่ว (Stripping, frequency, Fr/Hz) ด้วยเทคนิคสแกนเวฟโวลแทมเมตรี

นำขั้วไฟฟ้า SPCE/CNT มาตรึงในสารละลายบิสมัท-ไดเมทิลไกลออกซิมโดยให้ $t_M = 260$ วินาที, $E_M = -0.80$ โวลต์ ด้วยเทคนิคแอมเพอโรเมตรี จากนั้นนำขั้วไฟฟ้า SPCE/CNT/Bi-DMG โดยทำการทดลองใช้สแกนเวฟโวลแทมเมตรีในสารละลายตะกั่วที่ความเข้มข้น 50 พีพีเอ็ม กำหนดสภาวะเป็น $E_p = -0.95$ โวลต์, $t_p = 120$ วินาที, $E_{\text{Step}} = 8$ มิลลิโวลต์ต่อวินาที และ $E_{\text{Amplitude}} = 25$ มิลลิโวลต์ แล้วกำหนดค่าความถี่ของสแกนเวฟต่อการหลุดของตะกั่ว ที่จะให้ตะกั่วหลุดออกจากผิวหน้า ช่วงที่ใช้ ตั้งแต่ 5 ถึง 15 เฮิรท์ซ์ โดยเพิ่มขึ้นทีละ 10 เฮิรท์ซ์ จากการทดสอบด้วยเทคนิคสแกนเวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรีจะได้ฟิสิกส์ที่ออกมาแล้วนำกระแสของฟิสิกส์ที่ได้มาพล็อตเทียบกับความถี่ของสแกนเวฟที่ใช้ในการหลุดตะกั่วได้ผลดังภาพที่ 28



ภาพที่ 28 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความถี่ของสแกนเวฟกับกระแสที่ตรวจวัดได้

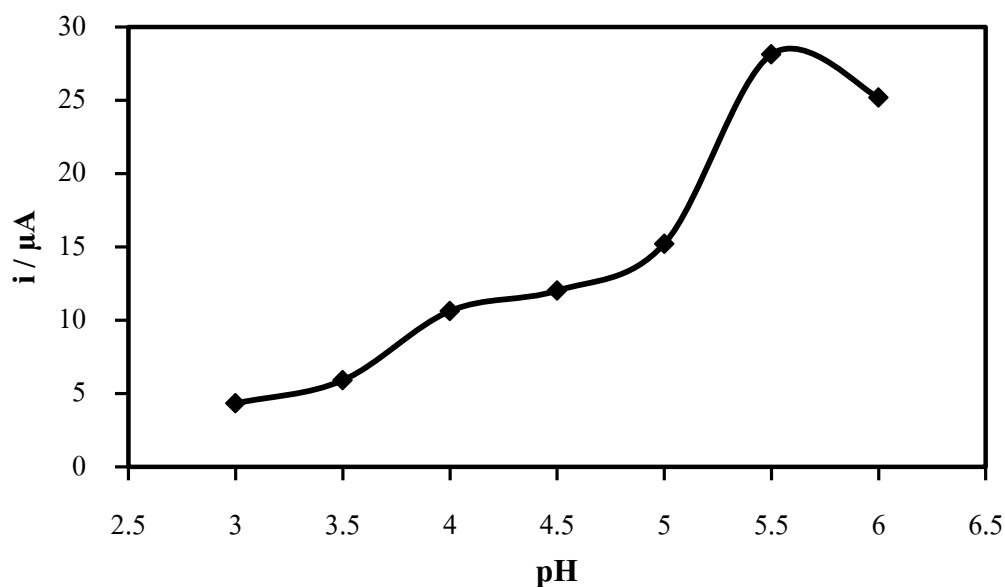
จากภาพที่ 28 พบว่าความถี่ของสแกนเวฟต่อการหลุดของตะกั่วจากผิวหน้าขั้วไฟฟ้า เมื่อให้ความถี่ที่ 5 เฮิรท์ซ์ ได้กระแสเพียง 3.28 ไมโครแอมแปร์ แต่เมื่อให้ความถี่สูงขึ้นจะได้กระแสสูงสุดที่ 25 เฮิรท์ซ์ ได้กระแสเท่ากับ 14.24 ไมโครแอมแปร์ เมื่อเพิ่มความถี่มากขึ้น (35,

45 เฮิรท์ซ์) จะได้กระแสลดลง ดังนั้นความถี่ของสแกนเวฟต่อการหลุดของตะกั่วจึงเลือกใช้ที่ 25 มิลลิโวลต์ ไปใช้ต่อไป

ผลการตอบสนองของฟิเอช

นำขั้วไฟฟ้า SPCE/CNT มาตรึงในสารละลายสารละลายบิสมัทไดเมทิลไกลออกซิมโดยให้ $t_M = 260$ วินาที และ $E_M = -0.80$ โวลต์ ด้วยเทคนิคแอมเพอโรเมตรี จากนั้นนำขั้วไฟฟ้า SPCE/CNT/Bi-DMG ใช้สแกนเวฟโวลแทมเมตรีทำการตรวจวัดในสารละลายตะกั่วที่ความเข้มข้น 50 พีพีเอ็ม กำหนดสภาวะเป็น ($E_p = -0.95$ โวลต์, $t_p = 120$ วินาที, $E_{Step} = 8$ มิลลิโวลต์ต่อวินาที, $E_{Amplitude} = 25$ มิลลิโวลต์ และ Frequency = 25 เฮิรท์ซ์) โดยละลายตะกั่วในอะซิเตทบัฟเฟอร์ ตั้งแต่ฟิเอช 3 ถึง 6 โดยเพิ่มค่าฟิเอชทีละ 0.5 จากการทดสอบด้วยเทคนิคสแกนเวฟแอนดิกสทริปปิง-โวลแทมเมตรีจะได้ฟิเคที่ออกมาแล้วนำกระแสของฟิเคที่ได้มาพล็อตเทียบกับฟิเอชได้ผลดังภาพที่

29

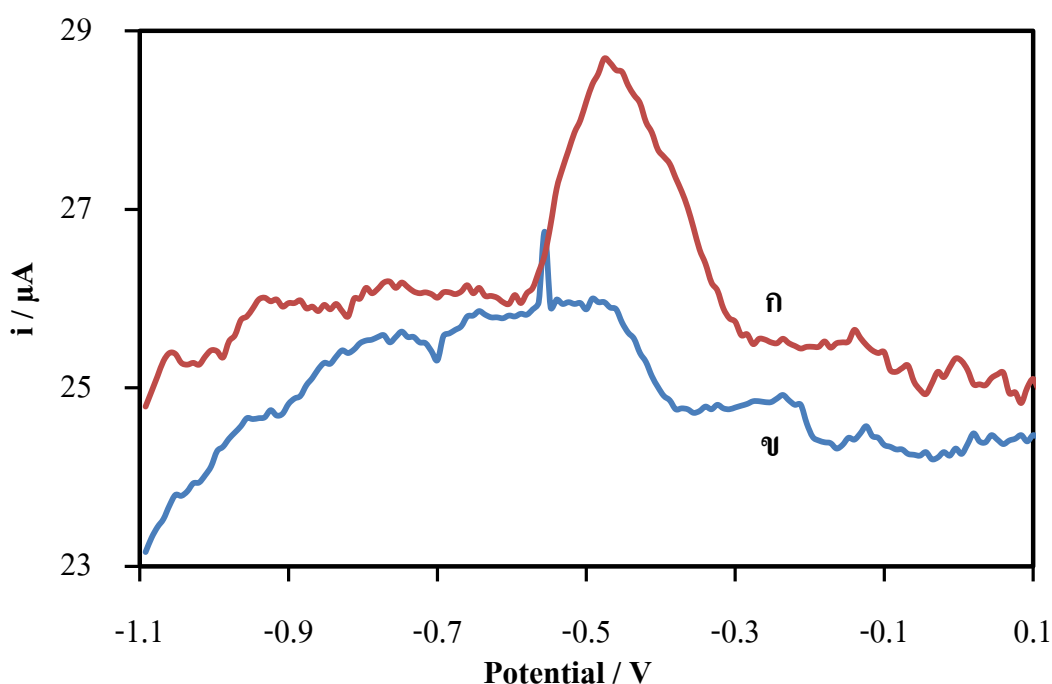


ภาพที่ 29 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างฟิเอชกับกระแสที่ตรวจวัดได้

จากภาพที่ 29 พบว่าค่าพีเอชที่ 3 ได้กระแสเพียง 4.33 ไมโครแอมแปร์ แต่เมื่อค่าพีเอชสูงขึ้นกระแสที่ได้ก็สูงขึ้น (พีเอช 3.5 ถึง 5) และได้กระแสสูงสุดที่พีเอช 5.5 ได้กระแสเท่ากับ 28.14 ไมโครแอมแปร์ เมื่อเพิ่มค่าพีเอชขึ้นอีกจะได้กระแสลดลง (พีเอช 6) ดังนั้นในการศึกษาผลตอบสนองของค่าพีเอช 5.5 ให้กระแสสูงสุด จึงเลือกใช้อะซิเตทบัฟเฟอร์พีเอช 5.5 ไปใช้ต่อไป

ผลการศึกษาช่วงความเป็นเส้นตรง

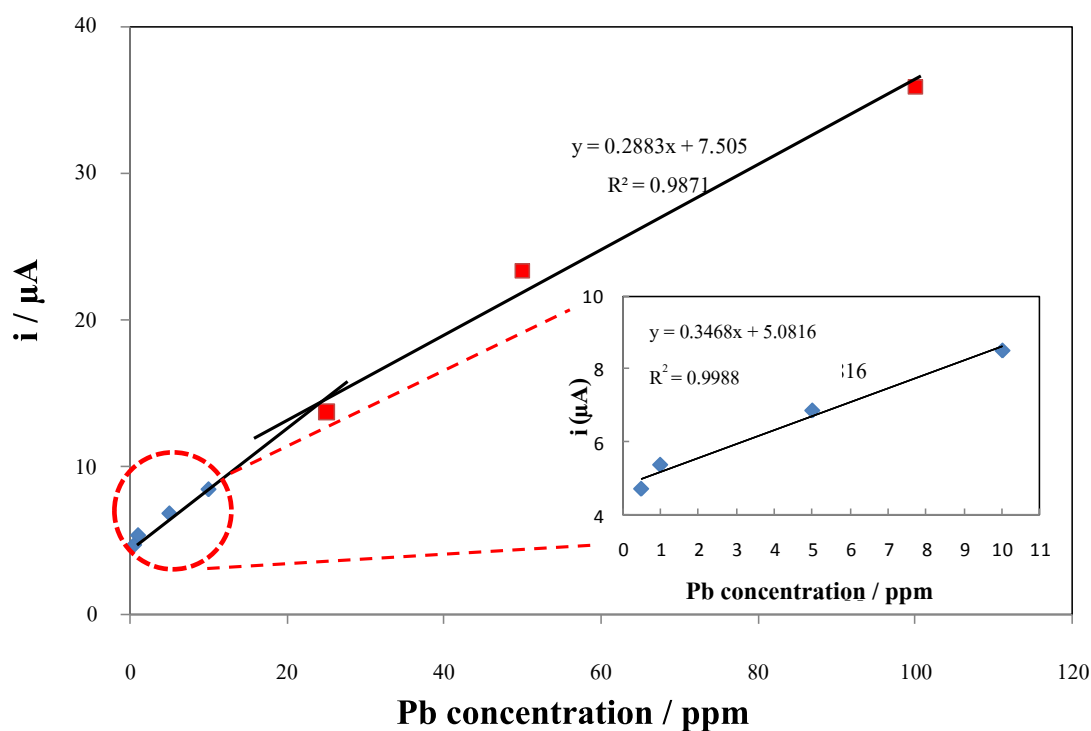
นำขั้วไฟฟ้า SPCE/CNT มาตรึงในสารละลาย สารละลายบิสมัทไดเมทิลไกลออกซิมโดยให้ $t_M = 260$ วินาที และ $E_M = -0.80$ โวลต์ ด้วยเทคนิคแอมเพอโรเมตรี จากนั้นนำขั้วไฟฟ้า SPCE/CNT/Bi-DMG ตรวจวัดในสารละลายตะกั่วที่มีความเข้มข้น 50 พีพีเอ็ม ในอะซิเตทบัฟเฟอร์พีเอช 5.5 ใช้สแกนเนอร์โวลแทมเมทรี โดยกำหนดสถานะ $E_p = -0.95$ โวลต์, $t_p = 120$ วินาที, $E_{Step} = 8$ มิลลิโวลต์ต่อวินาที, $E_{Amplitude} = 25$ มิลลิโวลต์ และ Frequency = 25 เฮิรท์ส ได้ผลดังภาพที่ 30



ภาพที่ 30 แอโนดิกสทริปปิงโวลแทมโมแกรมของขั้วไฟฟ้า SPCE/CNT/Bi-DMG ในการตรวจวัดสารละลายตะกั่วที่มีความเข้มข้น (ก) 5 และ (ข) 0 พีพีเอ็ม โดยใช้สารละลายอะซิเตทบัฟเฟอร์พีเอช 5.5

ภาพที่ 30 เป็นภาพผลการทดสอบโดยใช้ขั้วไฟฟ้า SPCE/CNT/DMG/Bi ด้วยเครื่องคุมศักย์ วัดกระแสไฟฟ้า โดยทำการตรวจวัดในสารละลายตะกั่วที่มีความเข้มข้น 50 พีพีเอ็ม โดยละลายตะกั่ว ในอะซิเตทบัฟเฟอร์พีเอช 5.5 สังเกตได้ลักษณะของมีจะมีความเป็นสมมาตรและให้กระแสที่สูง ในช่วงที่ -0.4 ถึง -0.5 ซึ่งเป็นค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันมาตรฐานของตะกั่วโดยเฉพาะ

หลังจากนั้นจึงใช้ความเข้มข้นของตะกั่วที่มีความเข้มข้นต่างๆ ได้แก่ 0.5, 5, 10, 25, 50, 100 และ 100 พีพีเอ็ม จากนั้นพล็อตกราฟระหว่างค่ากระแสไฟฟ้า (แกน y) กับค่าความเข้มข้นของตะกั่ว (แกน x) และหาค่าความเป็นเส้นตรง โดยค่าความเป็นเส้นตรง ช่วง 0.5-100 พีพีเอ็ม ได้ดังภาพที่ 31



ภาพที่ 31 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของตะกั่วกับกระแสที่ตรวจวัดได้

จากภาพที่ 31 พบว่าในช่วงที่มีความเข้มข้นของสารละลายตะกั่วต่ำ (0.5-10 พีพีเอ็ม) มีความแตกต่างกันในด้านผลการตรวจวัดกับสารละลายตะกั่วที่มีความเข้มข้นสูง (25-100 พีพีเอ็ม) ดังนั้นจึงแบ่งช่วงออกเป็นสองช่วงโดยช่วงที่มีความเข้มข้นของตะกั่วต่ำ (0.5-10 พีพีเอ็ม) มีค่าความเป็นเส้นตรงเท่ากับ 0.9988 และที่ความเข้มข้นสูงค่าความเป็นเส้นตรงเท่ากับ 0.9871 ดังนั้นเพื่อให้

ได้ผลที่แม่นยำมากที่สุดจึงเลือกใช้ช่วงที่เหมาะสมกับการทดลองกับสารตัวอย่างจริง และควรเลือกช่วงที่เหมาะสมไปคำนวณหาปริมาณของสารตะกั่วที่ตรวจพบ

ผลการศึกษาจำกัดการตรวจวัด

นำขั้วไฟฟ้า SPCE/CNT มาตรึงในสารละลายบิสมัท-ไคเมธิลไกลออกซิมโดยให้ $t_M = 260$ วินาที และ $E_M = -0.80$ โวลต์ ใช้สแกนเนอร์เวฟ ด้วยเทคนิคแอมเพอโรเมตรีโวลแทมเมทรีโดยกำหนดสถานะที่ $E_p = -0.95$ โวลต์, $t_p = 120$ วินาที, $E_{Amplitude} = 25$ มิลลิโวลต์, $E_{Amplitude} = 25$ มิลลิโวลต์ และ Frequency = 25 เฮิรท์ซ จากนั้นนำขั้วไฟฟ้า SPCE/CNT/Bi-DMG ทำการตรวจวัดในอะซิเตทบัฟเฟอร์พีเอช 5.5 จำนวน 5 ขั้ว แล้วคำนวณค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานเท่ากับ 0.053 และค่าเฉลี่ยเท่ากับ 3.32 และเมื่อนำค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (b) ไปคำนวณในสมการ $y = mx + b$ โดยใช้ค่า $y = 0.347x + 5.082$ ทำให้ทราบค่าการตรวจวัดที่ต่ำสุดคือ 0.46 พีพีเอ็ม (2.21 ไมโครโมลาร์) ดังนั้นขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนสามารถตรวจวัดสารละลายตะกั่วที่ความเข้มข้นต่ำสุดคือ 0.46 พีพีเอ็ม (2.21 ไมโครโมลาร์)

ผลการศึกษาสารละลายไอออนรบกวน

นำขั้วไฟฟ้า SPCE/CNT มาตรึงในสารละลายบิสมัท-ไคเมธิลไกลออกซิมโดยให้ $t_M = 260$ วินาที และ $E_M = -0.80$ โวลต์ ด้วยเทคนิคแอมเพอโรเมตรี จากนั้นนำขั้วไฟฟ้า SPCE/CNT/Bi-DMG ใช้สแกนเนอร์เวฟโวลแทมเมทรี โดยกำหนดสถานะดังนี้ $E_p = -0.95$ โวลต์, $t_p = 120$ วินาที, $E_{Step} = 8$ มิลลิโวลต์, $E_{Amplitude} = 25$ มิลลิโวลต์ และ Frequency = 25 เฮิรท์ซ ทำการตรวจวัดในสารละลายตะกั่ว 50 พีพีเอ็ม ในอะซิเตทบัฟเฟอร์พีเอช 5.5 แล้วเติมสารรบกวนแต่ละชนิด ได้แก่ $Cd(NO_3)_2$, $Ca(NO_3)_2$, $Zn(NO_3)_2$, $Cu(NO_3)_2$, $MgSO_4$, $Fe(NO_3)_3$ และ KCl ที่ความเข้มข้น 50 พีพีเอ็ม ได้ผลดังตารางที่ 4 ซึ่งพบว่าไม่รบกวนการวิเคราะห์ตะกั่วด้วยขั้วไฟฟ้า SPCE/CNT/Bi-DMG

ตารางที่ 4 การทดสอบสารรบกวนการวิเคราะห์

ลำดับ	สารที่รบกวน	ผลทดสอบ
1.	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	ไม่รบกวน
2.	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	ไม่รบกวน
3.	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	ไม่รบกวน
4.	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	ไม่รบกวน
5.	MgSO_4	ไม่รบกวน
6.	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	ไม่รบกวน
7.	KCl	ไม่รบกวน

ผลการศึกษาความเที่ยงในการตรวจวัด

นำขั้วไฟฟ้า SPCE/CNT มาตรึงในสารละลายสารละลายบิสมัท-ไดเมทิลไกลออกซิม โดยให้ $t_M = 260$ วินาที และ $E_M = -0.80$ โวลต์ ด้วยเทคนิคแอมเพอโรเมตรี ใช้สแกนเนอร์โวลแทมเมทรี โดยกำหนดสภาวะ $E_p = -0.95$ โวลต์, $t_p = 120$ วินาที, $E_{\text{Step}} = 8$ มิลลิโวลต์, $E_{\text{Amplitude}} = 25$ มิลลิโวลต์ และ Frequency = 25 เฮิรตซ์ จากนั้นนำขั้วไฟฟ้า SPCE/CNT/Bi-DMG ตรวจวัดในสารละลายตะกั่ว ที่ความเข้มข้น 50 พีพีเอ็ม โดยละลายตะกั่วในอะซิเตทบัฟเฟอร์พีเอช 5.5 ใช้สแกนเนอร์โวลแทมเมทรีทำการตรวจวัดจำนวน 5 ซ้ำ แล้วคำนวณค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานมีค่าเท่ากับ 1.42 เมื่อคำนวณหา % RSD มีค่าเท่ากับ 9.32 %

ผลการทดสอบของปริมาณตะกั่วขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนเทียบกับเครื่องมือวิเคราะห์มาตรฐานในตัวอย่างน้ำผึ้ง

นำขั้วไฟฟ้า SPCE/CNT/Bi-DMG มาทำการตรวจวัดในตัวอย่างน้ำผึ้งเพื่อนำผลไปเปรียบเทียบกับเครื่องอะตอมมิกแอ็บซอร์พชันสเปกโทรสโกปีซึ่งเป็นเครื่องมือวิเคราะห์มาตรฐาน โดยตัวอย่างน้ำผึ้งที่ใช้ในการทดลองจากบริษัทต่างๆ ได้แก่ จุฬาฟาร์มผึ้ง, ฟาร์มผึ้งสายพันธ์, เวชพงศ์ มาเก็ดดิง, สุภาพาร์มผึ้ง, ฟาร์มผึ้งเอราวัณ, กลุ่มผู้เลี้ยงผึ้ง จ.พิษณุโลก, ตะวันพืชผล ผลการทดลองได้ดัง ตารางที่ 5

ตารางที่ 5 ตารางการตรวจวัดปริมาณตะกั่วในน้ำฝักภายในห้องปฏิบัติการ

ลำดับ	ที่มาของน้ำฝัก	AAS**/ppm	This work/ppm
		Calibration graph	Calibration graph
1	จุฬาฟาร์มฝัก	ND*	ND
2	ฟาร์มฝักสายพันธ์	ND	ND
3	เวชพงศ์ มาเก็ดดิง	ND	ND
4	สุภาฟาร์มฝัก	ND	ND
5	ฟาร์มฝักเฮอร์วีน	ND	ND
6	กลุ่มผู้เลี้ยงฝัก จ.พิษณุโลก	ND	ND
7	ตะวันพืชผล	8.03 ± 0.06	7.12 ± 0.09

* ND = Not Detectable

** AAS = Atomic absorption spectroscopy

จากการทดสอบด้วยเครื่องมือมาตรฐานด้วยเครื่องอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทร-สโกปี ในกลุ่มตัวอย่างที่ทำการสุ่มจากท้องตลาด 7 ตัวอย่างพบว่าน้ำฝักจาก ตะวันพืชผล มีสารตะกั่วเพียงตัวอย่างเดียว เมื่อนำตัวอย่างเดียวกันนี้ทั้ง 7 ตัวอย่าง ไปทดสอบกับไมโครเซนเซอร์ที่ถูกพัฒนาขึ้นคือผลการทดลองก็ได้ผลเช่นเดียวกับเครื่องมือมาตรฐาน

ผลการทดลองที่ได้จากเครื่อง AAS มาเปรียบเทียบกับความแม่นยำโดยใช้ T-test พบว่าค่า t ที่ได้จากการทดลองเท่ากับ 1.28 ทำการเปรียบเทียบกับตาราง t ที่ระดับความเชื่อมั่น 95% (ตาราง ก.1) ค่า t ระดับขั้นเสรีที่ 4 มีค่าเท่ากับ 2.78 ซึ่งค่า t ที่ได้จากการทดลองมีค่าน้อยกว่าค่า t ในตาราง ดังนั้นค่าที่ได้จากการทดลองทั้งสองวิธีไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่น 95 %และการทดสอบความเที่ยงโดยใช้ F-test พบว่าค่าที่ F ที่ได้จากการทดลองเท่ากับ 2.26 ทำการเปรียบเทียบกับตาราง F ที่ระดับความเชื่อมั่น 95% (ตาราง ก.2) $V_1 = 2$, $V_2 = 2$ ค่า F จากตารางมีค่าเท่ากับ 19.0 ซึ่งค่า F ที่ได้จากการทดลองมีค่าน้อยกว่าค่า F ในตารางแสดงว่าเทคนิคที่พัฒนาขึ้นให้ผลไม่แตกต่างกับเครื่องมือวิเคราะห์มาตรฐานอย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่น 95 %

สรุปผลการวิจัย

ในการวิจัยนี้ได้พัฒนาไมโครเซนเซอร์ในการตรวจวัดหาปริมาณของตะกั่วในน้ำผิ้ว้ำไฟฟ้าที่ปรับปรุงได้ต้องนำมาปรับปรุงให้มีความเลือกเฉพาะสำหรับตะกั่ว (Pb selectivity) ซึ่งสามารถทำได้โดยนำสารประกอบกลุ่มอนินทรีย์และกลุ่มอินทรีย์มาตรึง (Immobilization) บนผิวหน้าขั้วไฟฟ้า สารดังกล่าวได้แก่ บิสมัทและไคเมธิลไกลออกซิม ซึ่งทั้งบิสมัทและไคเมธิลไกลออกซิมสามารถดูดซับ (Adsorption) ตะกั่วได้เป็นอย่างดี

การเลือกแบบขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรินทำได้ทั้งหมด 3 แบบได้แก่ แบบเสื้อพระจันทร์ แบบสี่เหลี่ยม และแบบวงกลม จากการทดลองที่วัดด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีในสารละลายโพแทสเซียมเฮกซะไซยาโนเฟอร์รต์ที่ความเข้มข้น 10, 20 และ 30 มิลลิโมลาร์ ตามลำดับ พบว่าสัญญาณที่วัดได้มีความสอดคล้องเช่นเดียวกันคือความเข้มข้นแปรผันตรงกับความสูงของสัญญาณที่ตรวจวัด ทำการเปรียบเทียบพบว่าขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรินที่ให้ค่าการตรวจวัดสูงสุดคือ ขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรินแบบสี่เหลี่ยม

ในการหาสถานะของขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรินเพื่อที่จะนำไปทดสอบในตัวอย่างน้ำผิ้ว้ำจะแบ่งเป็น 3 ขั้นตอนได้แก่ ขั้นตอนแรกการทำให้บิสมัทและไคเมธิลไกลออกซิมมาตรึงที่ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรินเรียกว่า Modified ในขั้นตอนที่สองคือการทำให้ตะกั่วมาเกาะที่ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรินเรียกว่า Preconcentration และขั้นตอนที่สามคือการทำให้ตะกั่วหลุดออกเรียกว่า Stripping โดยสถานะที่ได้จากการทดลองสรุปได้ดังตารางที่ 6

ผลตอบสนองที่เฝ้าพบว่าขั้วไฟฟ้าที่ให้กระแสสูงที่สุดคือ SPCE/CNT/Bi-DMG ที่วัดในสารละลายตะกั่วเข้มข้น 50 พีพีเอ็ม ในอะซิเตทบัฟเฟอร์พีเอช 5.5 ในการศึกษาช่วงความเป็นเส้นตรงพบว่าเส้นตรงแบ่งออกเป็นสองช่วงได้ที่ช่วง 0.5-10 พีพีเอ็ม และ 25-100 พีพีเอ็ม ซึ่งค่าความเป็นเส้นตรงมีค่า 0.9988 และ 0.9871 ตามลำดับ

ผลการศึกษาคัดจำกัดการตรวจวัดจำนวน 5 ชั่วโมง ในสารละลายอะซิเตทบัฟเฟอร์ แล้วคำนวณค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานเท่ากับ 0.53 และเมื่อนำค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (b) ไปคำนวณในสมการ $y = mx + b$ โดยใช้ค่า $y = 0.347x + 5.082$ การตรวจวัดที่ต่ำสุดคือ 0.46 พีพีเอ็ม (2.21 ไมโครโมลาร์)

ตารางที่ 6 สภาวะของขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีน

สภาวะ	Modified	Preconcentration	Stripping
1. ปริมาณคาร์บอนนาโนทิวป์ที่ใช้ในการตรึง	10 ng	-	-
2. เวลาที่ใช้ในการตรึง Bi-DMG	260 s	-	-
3. ศักย์ที่ใช้ในการตรึง Bi-DMG	-0.80 V	-	-
4. ศักย์ที่ใช้ในขั้นตอนการชุบของตะกั่ว	-	-0.95 V	-
5. เวลาที่ใช้ในขั้นตอนการชุบของตะกั่ว	-	120 s	-
6. ค่าศักย์เพิ่มขึ้นต่อการหลุดของตะกั่วค่า E_{Step}	-	-	8 mV
7. ค่าศักย์แอมพลิจูดต่อการหลุดของตะกั่ว	-	-	25 mV
8. ความถี่ของคลื่นสแกนต่อการหลุดของตะกั่ว	-	-	25 Hz

เมื่อนำขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนมาศึกษาสารรบกวนโดยสารที่นำมาทดสอบได้แก่ $Cd(NO_3)_2$, $Ca(NO_3)_2$, $Zn(NO_3)_2$, $Cu(NO_3)_2$, $MgSO_4$, $Fe(NO_3)_3$ และ KCl ผลที่ได้คือไม่มีสารใดรบกวนที่ความเข้มข้น 50 พีพีเอ็ม และเมื่อศึกษาความเที่ยงในการตรวจวัดของขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนในสารละลายตะกั่วที่ความเข้มข้น 50 พีพีเอ็ม จำนวน 5 ซ้ำ แล้วคำนวณค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานมีค่าเท่ากับ 1.42 เมื่อคำนวณหา % RSD มีค่าเท่ากับ 9.32 %

เมื่อนำขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนที่สร้างขึ้น SPCE/CNT/Bi-DMG ที่ปรับปรุงได้ไปตรวจวัดหาปริมาณของตะกั่วในน้ำฝิ่ง และที่ต่างๆ ที่มีขายอยู่ตามท้องตลาด ทั้งหมด 7 ตัวอย่าง ได้ทำการทดสอบเพื่อเปรียบเทียบกับเครื่องอะตอมมิกแอ็บซอร์พชันสเปกโทรสโกปี (AAS) ซึ่งเป็นเครื่องมือมาตรฐานโดยทั้ง 2 วิธีให้ผลทดลองเช่นเดียวกันคือ จากตัวอย่างน้ำฝิ่ง 7 ตัวอย่างมีเพียง 1 ตัวอย่างที่ตรวจพบสารตะกั่ว คือ ตะวันพืชผล เมื่อนำไปศึกษาความแตกต่างของข้อมูลทั้ง 2 วิธีด้วยการทดสอบหาความแม่นยำ (T-test) พบว่าผลการทดลองที่ได้จากเครื่อง AAS มีความแม่นยำไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่น 95 % และการทดสอบความเที่ยงโดยใช้ F-test พบว่าเทคนิคที่พัฒนาขึ้นให้ผลไม่แตกต่างกับเครื่องมือวิเคราะห์มาตรฐานอย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่น 95 %

เมื่อนำไมโครเซนเซอร์ที่ได้พัฒนาขึ้นไปทำการตรวจวัดปริมาณตะกั่วในน้ำฝิ่งภายนอกห้องปฏิบัติการ โดยได้สุ่มจากห้องตลาดมา 2 ตัวอย่าง ได้แก่ ยี่ห้อชุมชน และยี่ห้อดีไลท์ ผลจากการทดสอบไม่พบปริมาณสารตะกั่วในน้ำฝิ่งทั้ง 2 ตัวอย่าง

เอกสารอ้างอิง

- AOAC. 2006. Lead, cadmium, copper, iron, and zinc in foods. *In*: AOAC (ed). **AOAC**. 9.1.09.
- 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.
- Economou, A., C. Kokkinos and M. Koupparis. 2009. Determination of trace cobalt(II) by stripping voltammetry on disposable microfabricated electrochemical cells with planar metal-film electrodes. **Talanta**. 77 (1): 1137-1142.
- 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.
- 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.

- Silva, E. L. and P. d. S. 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.
- Skoog, A. and L. J. 1971. Principles of instrumental analysis. 556-558.
- 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.
- Tangkuaram, T., C. Ponchio, T. Kangkasomboon, P. Katikawong and W. Veerasai. 2007. Design and development of a highly stable hydrogen peroxide biosensor on screen printed carbon electrode based on horseradish peroxidase bound with gold nanoparticles in the matrix of chitosan. **Biosensors and Bioelectronics**. 22 (9-10): 2071-2078.
- 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., J. Lu, S. B. Hocevar and B. Ogorevc. 2001. Bismuth-Coated Screen-Printed Electrodes for Stripping Voltammetric Measurements of Trace Lead. **Electroanalysis (New York)**. 13 (1): 13-16.
- 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, Y., N. B. Li and H. Q. Luo. 2008. Simultaneous measurement of Pb, Cd, and Zn using different pulse anodic stripping voltammetry at a bismuth/poly(p-aminobenzene sulfonic acid film electrode. **Sensors and Actuators, B: Chemical Sensors and Materials**. 133 (2): 677-681.
- 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.
- ศุภชัย ใช้เทียมวงศ์. 2546. เคมีวิเคราะห์. สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์: กรุงเทพฯ. 12-14.
- กระทรวงสาธารณสุข. 2543. ประกาศกระทรวงสาธารณสุข. 211.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

การคำนวณ

ก.1 การเตรียมอะซิเตทบัฟเฟอร์ 0.1 M pH 5.5

ก.1.1 เตรียม 0.1 M NaAc ปริมาตร 250 ml (สาร A)

$$n = CV/1000$$

$$n = 0.1 \times 250/1000$$

$$n = 0.025 \text{ โมล}$$

จาก $n = g/MW$ (มวลโมเลกุลของ $\text{CH}_3\text{COONa} = 82.08 \text{ g/mol}$)

$$0.0025 = g/82.08$$

$$g = 2.052 \text{ g}$$

เพราะฉะนั้นจึง $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ มา 2.052 g ละลายด้วยน้ำอัลตราเพียว ให้ได้ปริมาตร 250 ml

ก.1.2 เตรียม 0.1 M CH_3COOH ปริมาตร 100 ml (สาร b)

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

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

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

$$C = 17.43 \text{ โมล}$$

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

$$C_1V_1 = C_2V_2$$

$$(17.43 \text{ M}) (V_1) = (0.1 \text{ M}) (100 \text{ ml})$$

$$V_1 = (0.1 \text{ M}) (100 \text{ ml}) / (17.43 \text{ M})$$

$$V_1 = 0.6 \text{ ml}$$

เพราะฉะนั้นเปิด CH_3COOH มา 0.6 ml ปรับปริมาตรด้วยอัลตราเพียวให้ได้ปริมาตร 100 ml

จากนั้นนำสาร A (ก.1.1) มา 200 มิลลิลิตรผสมกับสาร B (ก.1.2) มา 32 มิลลิลิตร จะได้

อะซิเตทบัฟเฟอร์ เข้มข้น 0.1 M pH 5.5

ก.2 การทดสอบแบบ T-test และ F-test โดยทำการวิเคราะห์สองวิธีต่อสารตัวอย่างเดียวกัน

ในการหาปริมาณของตะกั่วในน้ำฝิ่ง ทำการทดลองด้วยวิธีการวิเคราะห์สองแบบคือ วิเคราะห์ปริมาณตะกั่วในน้ำฝิ่งด้วย AAS และไมโครเซนเซอร์ที่ได้พัฒนาขึ้นผลการวิเคราะห์ทั้งสองวิธีต่อสารตัวอย่างเดียวกัน โดยคำนวณหาค่า t เพื่อนำไปเทียบกับตารางค่า t ที่ระดับความเชื่อมั่น 95% (ตาราง ก.1) และคำนวณหาค่า F เพื่อนำไปเทียบกับตารางค่า t ที่ระดับความเชื่อมั่น 95% (ตาราง ก.2) เพื่อเปรียบเทียบผลการทดลองทั้งวิธี 2 นี้มีความต่างกันหรือไม่

ตาราง ก.1 ค่า t ที่ระดับความเชื่อมั่น 95%

Degree of freedom	Factor for confidence interval, 95%
1	12.7
2	4.30
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
14	2.14
∞	1.96

ตาราง ก.2 ค่า F ที่ระดับความเชื่อมั่น 95%

$V_1 \backslash V_2$	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 ก.3 ผลการวิเคราะห์ปริมาณตะกั่วในน้ำผิวด้วยเทคนิค AAS และ SPCE

AAS/ppm	This work/ppm
8.13	7.86
8.03	7.92
8.01	7.73

ผลการวิเคราะห์ทั้งสองแบบจะมีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญหรือไม่ ที่ลิ้มิตความเชื่อมั่น 95% โดยทำการคำนวณได้ผลดังตาราง ก.4

ตาราง ก.4 ผลการคำนวณสำหรับเปรียบเทียบ T-test และ F-test

	$(X_i)_1$	$(X_i)_1 - \bar{X}_1$	$[(X_i)_1 - \bar{X}_1]^2$	$(X_i)_2$	$(X_i)_2 - \bar{X}_2$	$[(X_i)_2 - \bar{X}_2]^2$
	8.13	0.07	0.0049	7.86	0.02	0.0004
	8.03	-0.03	0.0009	7.92	0.08	0.0064
	8.01	-0.05	0.0025	7.73	-0.11	0.0121
SUM	24.17	-0.01	0.0083	23.51	-0.01	0.0189
$\bar{X}_1$	8.06			7.84		

$$s_1^2 = \frac{0.0083}{3-1} = 0.0042$$

$$s_2^2 = \frac{0.0189}{3-1} = 0.0095$$

จาก F-test เนื่องจาก $s_2^2 > s_1^2$

$$F = \frac{s_2^2}{s_1^2} = \frac{0.0095}{0.0042}$$

$$= 2.26$$

จากตาราง ก.2 $V_1 = 2$, $V_2 = 2$ ค่า F จากตารางมีค่าเท่ากับ 19.0

ค่า F จากการคำนวณมีค่าน้อยกว่าตาราง

$$S_p = \sqrt{\frac{\sum[(x_i)_1 - \bar{x}_1]^2 + \sum[(x_i)_2 - \bar{x}_2]^2}{N_1 + N_2 - k}}$$

$$S_p = \sqrt{\frac{0.0083 + 0.0189}{3 + 3 - 2}}$$

$$S_p = 0.0083$$

$$\pm t = \frac{0.0189 - 0.0083}{0.0083} \sqrt{\frac{3 \times 3}{3 + 3}}$$

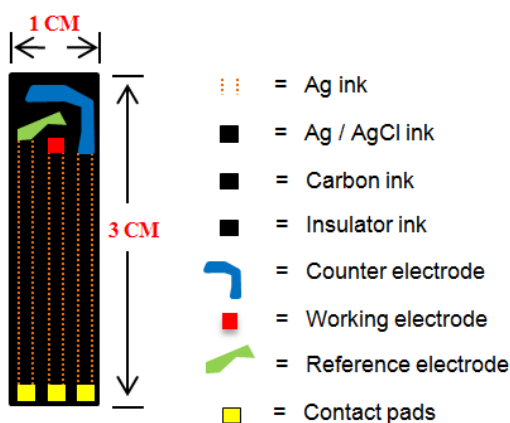
$$= 1.28$$

จากตาราง ก.1 ค่า t ที่ระดับชั้นเสรี = 4 มีค่าเท่ากับ 2.78 ที่ลิ้มิตความเชื่อมั่น 95 % ทั้งค่า F และ t แสดงให้เห็นว่าไม่มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญระหว่างผลการทดลองทั้งสองวิธี

ภาคผนวก ข

ขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีน

ขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนเป็นอุปกรณ์ที่นำหลักการทางเคมีไฟฟ้ามาใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณหรือความเข้มข้นของตะกั่ว โดยโลหะตะกั่วจะให้สัญญาณตอบสนองทางไฟฟ้า อันเป็นผลจากการเปลี่ยนแปลงทางเคมีของสารนั้น ซึ่งในการวิเคราะห์ต้องประดิษฐ์เซ็นเซอร์ (ขั้วไฟฟ้า) โดยเซ็นเซอร์ดังกล่าวประกอบด้วยขั้วไฟฟ้า 3 ขั้วดังรูป ข.1



รูป ข. 1 โครงสร้างของเซ็นเซอร์ทางเคมีไฟฟ้า

1. **ขั้วไฟฟ้าใช้งาน (Working electrode: WE)** จะมีขนาดของขั้วไฟฟ้าที่มีขนาดเล็กเพื่อให้มีพื้นที่ผิวในการสัมผัสกับสารตัวอย่างน้อย ๆ ทำให้สามารถเกิดสถานะโพลาไรเซชันตลอดการวิเคราะห์ มักใช้ขั้วไฟฟ้าที่เป็นโลหะเฉื่อย เช่น แพลทินัมหรือทองคำ ไพโรไลติกกราไฟต์ กลาสคาร์บอน และผงคาร์บอน

2. **ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode: RE)** เป็นขั้วไฟฟ้าที่ใช้เทียบศักย์ไฟฟ้าที่ต้องให้กับขั้วไฟฟ้าใช้งาน ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงนี้จะมีค่าศักย์ที่แน่นอนไม่แปรหรือขึ้นกับการเปลี่ยนแปลงของกระแสไฟฟ้าในวงจร ไม่ขึ้นกับส่วนประกอบของสารตัวอย่าง ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงที่ดีต้องมีส่วนประกอบคงตัว ไม่เปลี่ยนแปลงง่ายเมื่อเก็บไว้ และไม่มีแปรเปลี่ยนตามอุณหภูมิด้วย ปกติแล้วค่าศักย์ของวงจรที่อ่านได้จากอุปกรณ์วัดสัญญาณ ไฟฟ้าเป็นค่าที่เกิดจากผลต่างของศักย์จากขั้วไฟฟ้าทั้งสองของวงจร อาจเรียกว่าศักย์ของวงจรที่วัดได้นี้ว่า ค่าศักย์สัมพัทธ์ (Relative

potentials) ถ้าขั้วไฟฟ้าตัวหนึ่งของวงจรเป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิงที่รู้ค่าแน่นอน ย่อมทำให้สามารถหาค่าศักย์ของอีกขั้วไฟฟ้าที่ต่อในวงจรซึ่งเป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน

3 ขั้วไฟฟ้าช่วย (Counter electrode: CE) จะมีคุณลักษณะที่เฉพาะคือ ทำหน้าที่เป็นตัวนำไฟฟ้าที่ดี เป็นขั้วที่รับพลังงานไฟฟ้าจากขั้วไฟฟ้าทำงาน ที่ได้จากการเกิดปฏิกิริยาเคมีของสารตัวอย่างที่ขั้วไฟฟ้าจุ่มอยู่แล้วส่งต่อพลังงานที่รับได้เข้าสู่เครื่องวัดคุณสมบัติไฟฟ้าช่วยนี้ไม่มีส่วนเกี่ยวข้องหรือไม่มีการเปลี่ยนแปลงใดๆ เกิดขึ้นในขณะที่เกิดปฏิกิริยาของสารตัวอย่างระหว่างการวิเคราะห์ ขั้วไฟฟ้าช่วยมักมีพื้นที่ผิวมาก ๆ เพื่อให้การนำไฟฟ้าเป็นไปได้ดี วัสดุที่ใช้ทำขั้วไฟฟ้าชนิดนี้ได้แก่ ลวดแพลทินัมหรือแผ่นแพลทินัม, กลาสคาร์บอน และกราไฟต์

ภาคผนวก ก

ตารางผลการทดลอง

ตาราง ก.1 ผลของขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนชนิดต่างๆ ต่อกระแสที่วัดได้

ลักษณะ ขั้วไฟฟ้า	พื้นที่ขั้ว ไฟฟ้า ทำงาน (mm ²)	ความเข้มข้น K ₃ Fe(CN) ₆ ใน 0.1 M KCl (mM)	กระแสฟิค แอโนดิก (μA)	กระแสฟิค แคโทดิก (μA)	กระแสฟิคแอ โนดิก/พื้นที่ ขั้วไฟฟ้า ทำงาน	กระแสฟิค แคโรดิก/ พื้นที่ขั้วไฟฟ้า ทำงาน
เส้น		10	-60.00	45.00	-13.27	10.00
พระจันทร์	4.52	20	-90.00	47.50	-19.91	10.50
		30	-125.00	10.00	-27.71	11.10
		10	-12.30	1.54	-5.70	0.71
สี่เหลี่ยม	2.16	20	-24.61	22.30	-11.39	10.32
		30	-46.25	41.53	-21.36	19.23
		10	-18.38	2.28	-2.72	0.34
วงกลม	6.71	20	-38.95	32.0	-5.78	4.77
		30	-70.95	52.57	-10.55	7.83

ตาราง ก.2 ผลของการศึกษาปริมาณสเลอติคาร์บอนนาโนทิวป์ที่ใช้ในการตรึง

ปริมาณ CNT /ng	i (μA)
5	2.93
10	12.31
15	10.45
20	13.32

ตาราง ก.3 ผลตอบสนองของศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการตรึง Bi-DMG (Modified potential, E_M)

ศักย์ไฟฟ้าในการเกาะติด (E_M / V)	i (μ A)
-0.60	4.32
-0.65	4.26
-0.70	5.07
-0.75	6.18
-0.80	10.67
-0.85	11.24
-0.90	10.25
-0.95	10.73
-1.00	10.43

ตาราง ค.4 ผลการตอบสนองของเวลาที่ใช้ในการตรึง Bi-DMG (Modified time, t_M)

เวลาในการเกาะติด (t_M / s)	i (μ A)
160	6.30
180	6.84
200	6.16
220	7.92
240	10.39
260	11.22
280	11.25
300	11.19
320	11.06

ตาราง ค.5 ผลการตอบสนองของศักย์ที่ใช้ในขั้นความเข้มข้นของตะกั่ว (Preconcentration potential, E_p)

$E_{\text{Preconcentration}} / \text{V}$	$i (\mu\text{A})$
-0.90	3.54
-0.95	10.51
-1.00	10.71
-1.05	9.90
-1.10	10.16
-1.15	9.28
-1.20	9.21

ตาราง ค.6 ผลการตอบสนองของเวลาที่ใช้ในขั้นความเข้มข้นของตะกั่ว (Preconcentration time, t_p)

$t_{\text{Preconcentration}} / \text{s}$	$i (\mu\text{A})$
30	2.97
60	5.47
120	8.87
150	10.26
180	10.33
210	11.41

ตาราง ค.7 ผลการตอบสนองของค่าศักย์เพิ่มขึ้นต่อการหลุดของตะกั่วค่า E_{Step} (Step of stripping potential, E_{Step}) ด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี

$E_{\text{Step}} / \text{mV}$	$i (\mu\text{A})$
2	2.26
4	11.84
8	12.82
12	9.24
16	8.22
20	5.14

ตาราง ค.8 ผลการตอบสนองของค่าศักย์แอมพลิจูดต่อการหลุดของตะกั่วค่า (Stripping, amplitude, $E_{\text{Amplitude}}$) ด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี

$E_{\text{Ampli}} / \text{mV}$	$i (\mu\text{A})$
5	8.47
15	8.90
25	10.89
35	9.80
45	7.52

ตาราง ค.9 ผลการตอบสนองของความถี่ของคลื่นสแกนสแควเวฟต่อการหลุดของตะกั่ว Frequency /Hz

(Stripping, frequency, Fre/Hz) ด้วยเทคนิคสแควเวฟโวลแทมเมตรี

Frequency / Hz	i (μ A)
5	3.27
15	10.75
25	14.24
35	8.53
45	5.60

ตาราง ค.10 ผลการตอบสนองของพีเอชต่อกระแสที่วัดได้ของขั้วไฟฟ้า SPCE/CNT/Bi-DMG

pH	i (μ A)
3.0	4.33
3.5	5.90
4.0	10.63
4.5	12.02
5.0	15.22
5.5	28.14
6.5	25.19

ตาราง ค.11 ผลของกระแสไฟฟ้าที่วัดได้ของขั้วไฟฟ้า SPCE/CNT/Bi-DMG ในสารละลายตะกั่ว

ความเข้มข้นของตะกั่ว	i (μ A)
0.1	4.73
1	5.39
5	6.87
10	8.52
25	13.76
50	23.35
100	35.86
200	45.89
500	54.57

ตาราง ค.12 ผลของกระแสไฟฟ้าที่วัดได้ของขั้วไฟฟ้า SPCE/CNT/Bi-DMG ในสารละลายแบลงค์

ครั้งที่	i (μ A)
1	3.40
2	3.28
3	3.26
4	3.32
5	3.33
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน	0.05
ค่าเฉลี่ย	3.32

ตาราง ค.13 ผลของกระแสไฟฟ้าที่วัดได้ของขั้วไฟฟ้า SPCE/CNT/Bi-DMG ในสารละลายตะกั่ว
เข้มข้น 50 พีพีเอ็ม

ครั้งที่	i (μ A)
1	16.45
2	16.59
3	15.71
4	13.35
5	14.22
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน	1.42
ค่าเฉลี่ย	15.26

ภาคผนวก ง

การนำเสนอในที่ประชุมวิชาการ

การประชุมวิชาการวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีครั้งที่ 9 ณ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้
วันศุกร์ ที่ 4 กุมภาพันธ์ 2554 ได้รับรางวัลประเภทโปสเตอร์คณะวิทยาศาสตร์ระดับดี

ง.1 รายละเอียดบทความ

การออกแบบขั้วไฟฟ้าแบบพิมพ์สกรีน

Design of screen printed Electrode

เทวิช ดีหา, จิราภรณ์ กิติกุล และ ธานินทร์ แดงกวารัมย์*

Tevit Decha, Jiraporn Kitikul and Tanin Tangkuaram*

สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้ เชียงใหม่ 50290 ประเทศไทย

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

*Email: tanin@mju.ac.th

บทคัดย่อ:

การออกแบบขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีน เพื่อให้ปฏิกิริยารีดอกซ์เกิดขึ้นได้อย่างสมบูรณ์ โดยออกแบบขั้วไฟฟ้าเป็น 3 แบบ ได้แก่ แบบวงกลม แบบสี่เหลี่ยม และแบบครึ่งวงกลม ขั้วไฟฟ้าประกอบแบบสมบูรณ์ด้วยขั้วทำงาน 3 ขั้ว คือ ขั้วไฟฟ้าทำงาน ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง และขั้วไฟฟ้าช่วย ซึ่งจะอยู่ในขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนขนาด 1×3 ตารางเซนติเมตร ขั้วไฟฟ้าทั้ง 3 ชนิดดังกล่าว จะถูกทดสอบในสารละลายของ 10, 20, 30 mM $K_3Fe(CN)_6$ ใน 0.1 M KCl ซึ่งพบว่าขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนที่มีลักษณะแบบสี่เหลี่ยม ให้ความชันของกระแสต่อความเข้มข้นมากที่สุด ขั้วไฟฟ้านี้จะถูกเลือกไปใช้ทำเป็นเซนเซอร์สำหรับตรวจวัดตะกั่ว คำสำคัญ: ขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีน, การออกแบบขั้วไฟฟ้า

Abstract:

The design of screen printed electrode is aimed for the complete redox reaction occur. These design were 3 type of configurations: circular, square and half circle. Each of design was comprised of working (WE), counter (CE) and reference (RE) electrode. The electrode design was size in $1 \times 3 \text{ cm}^3$ and was tested in the solution of 10, 20 and 30 mM $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ / 0.1 M KCl, respectively. The electrode with the square design gave the highest slope and was selected for the Pb sensor application.

Keywords: Screen printed electrode, Electrode design.

บทนำ :

ขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนเป็นขั้วไฟฟ้าสมบูรณภายในตัวเองสามารถใช้งานได้เพราะประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าใช้งาน ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง และขั้วไฟฟ้าช่วย ซึ่งแต่ละขั้วมีหน้าที่ดังนี้

1. ขั้วไฟฟ้าใช้งาน (Working electrode: WE) จะมีขนาดของขั้วไฟฟ้าที่มีขนาดเล็ก เพื่อให้มีพื้นที่ผิวสัมผัสน้อยๆ ทำให้เกิดสภาวะของโพลาริเซชันตลอดการวิเคราะห์ มักจะใช้ขั้วไฟฟ้าที่เป็นโลหะเฉื่อย เช่น แพลทินัมหรือทองคำ โพลีไธติคกราไฟต์ กลาสคาร์บอน และ ผงคาร์บอน

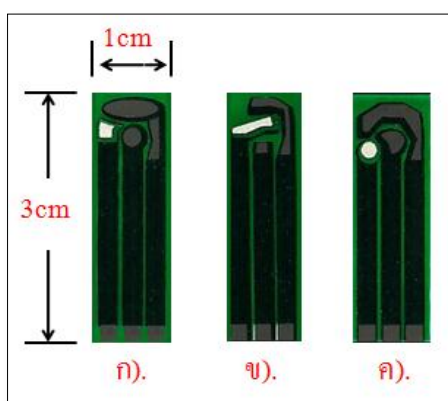
2. ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode: RE) เป็นขั้วไฟฟ้าที่ใช้เปรียบเทียบกับศักย์ไฟฟ้าที่ต้องให้กับขั้วไฟฟ้าใช้งาน ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงนี้มีค่าศักย์ที่แน่นอนไม่เปลี่ยนแปลงตามสารประกอบตัวอย่าง

3. ขั้วไฟฟ้าช่วย (Counter electrode: CE) ทำหน้าที่เป็นตัวนำไฟฟ้าที่ดี เป็นขั้วที่รับพลังงานไฟฟ้าจากขั้วไฟฟ้าทำงาน ที่ได้จากการเกิดปฏิกิริยาเคมีของสารตัวอย่างที่จุ่มอยู่ แล้วส่งต่อพลังงานที่รับเข้าสู่เครื่องวัดคุณสมบัติไฟฟ้าวัสดุที่ใช้ทำขั้วไฟฟ้าชนิดนี้ได้แก่ ลวดแพลทินัมหรือแผ่นแพลทินัม, กลาสคาร์บอนและกราไฟต์

จุดประสงค์ของงานวิจัยนี้ ต้องการขั้วไฟฟ้าให้มีขนาดเล็ก (miniature) เคลื่อนย้ายได้ (Portability) ให้สัญญาณสูง (highly signal) และมีราคาถูก (modest cost)

วิธีการทดลอง :

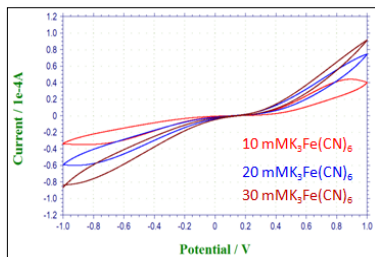
ออกแบบขั้วได้เป็น 3 แบบ ดังรูป 1 โดยอ้างอิงจาก Tangkuaram [1] นำขั้วไฟฟ้าทั้ง 3 ชนิดไปตรวจวัดด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรีในสารละลายโพแทสเซียมเฮกซะไซยาโนเฟอร์เรตที่ความเข้มข้น 10, 20 และ 30 mM ละลายในสารละลายโพแทสเซียมคลอไรด์เข้มข้น 0.1 M เพื่อใช้ในการเลือกขั้ว



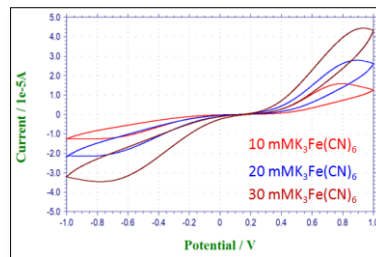
รูป 1 ขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนทั้ง 3 แบบ โดย ก). แบบวงกลม, ข). แบบสี่เหลี่ยม และ ค). แบบครึ่งวงกลม

ผลการทดลอง

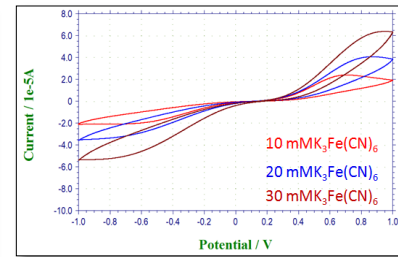
ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนแบบที่ 1, 2 และ 3 แสดงดังรูป 2



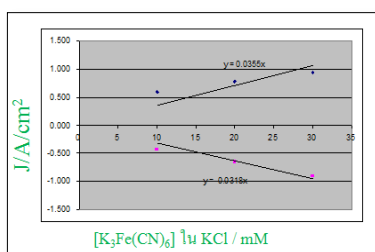
ก 1



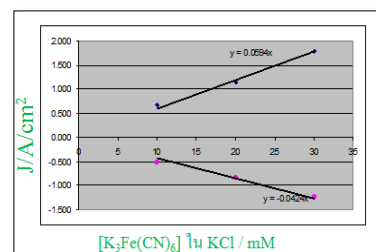
ข 1



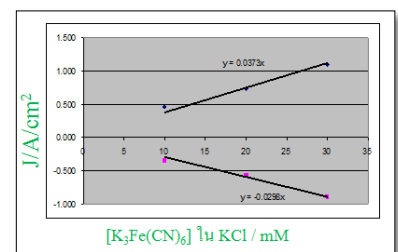
ค 1



ก 2



ข 2



ค 2

รูป 2 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนแบบที่ 1 (ก 1), 2 (ข 1) และ 3 (ค 1) และการพล็อตระหว่างฟลักซ์ของขั้วไฟฟ้ากับความเข้มข้นของ $K_3Fe(CN)_6$ ใน KCl ของขั้วไฟฟ้าแบบที่ 1 (ก 2), แบบที่ 2 (ข 2), และแบบที่ 3 (ค 2)

จากรูป 2 ก1, ข1 และ ค1 เป็นกราฟที่ได้จากการทดสอบของขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนแบบวงกลมแบบสี่เหลี่ยม และแบบครึ่งวงกลม ตามลำดับ อัตราการสแกน 50 มิลลิโวลต์ต่อวินาที จาก -1.0 ถึง +1.0 โวลต์ โดยทั้งสามแบบค่าศักย์ไฟฟ้าจะแปรผันตรงกับค่าความเข้มข้นของโพแทสเซียมเฮกซะไซยาโนเฟอร์รต์ ($K_3Fe(CN)_6$)

จากรูป ก 2, ข 2 และ ค 2 เป็นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า $J/A/cm^2$ กับ $[K_3Fe(CN)_6]$ ใน KCl / mM โดยมีความแตกต่างของพื้นที่ผิวบริเวณผิวหน้าแตกต่างกัน รูป ก 2 มีพื้นที่ผิวเท่ากับ $6.71 mm^2$ รูป ข 2 มีพื้นที่ผิวเท่ากับ $2.16 mm^2$ และรูป ค 2 มีพื้นที่ผิวเท่ากับ $4.52 mm^2$ ซึ่งแบบที่ 2 ให้ค่าความชันของสูงสุดและให้ผลทางเคมีไฟฟ้าดีที่สุด

สรุปผลการวิจัย:

ในการออกแบบขั้วไฟฟ้าแบบพิมพ์สกรีน จากการทดสอบขั้นตอนในการเลือกขั้วสรุปได้ว่า
ขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนแบบสี่เหลี่ยม ให้ค่าการตรวจวัดที่ดีที่สุด

กิตติกรรมประกาศ:

โครงการวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนงบประมาณจากสำนักงานวิจัยและพัฒนาส่งเสริมวิชาการ
เกษตร มหาวิทยาลัยแม่โจ้ งบประมาณประจำปี 2554

เอกสารอ้างอิง:

- [1] **T. Tangkuaram**, C. Ponchio, T. Kangkasomboon, P. Katikawong and W. Veerasai, Design and development of a highly stable hydrogen peroxide biosensor on screen printed carbon electrode based on horseradish peroxidase bound with gold nanoparticles in the matrix of chitosan, *Biosensors and Bioelectronics*, **2007**, **22**, 2071–2078.

ง.2 โปสเตอร์ผลงาน



การออกแบบขั้วไฟฟ้าแบบพิมพ์สกรีน

Design of screen printed Electrode

เดวิธ ดีหา, จิราภรณ์ กิติกุล และ ธาณินทร์ แทงควารัมย์*

Tevit Deeha, Jiraporn Kitikul and Tanin Tangkuaram*

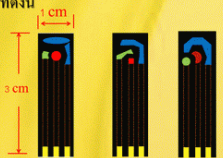
Programme of Chemistry, Faculty of Science, Maejo University, Chiang Mai, 50290, Thailand

*Email: tanin@mju.ac.th



บทคัดย่อ การออกแบบขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีน เพื่อให้ปฏิกิริยารีดอกซ์เกิดขึ้นได้อย่างสมบูรณ์ โดยออกแบบขั้วไฟฟ้าเป็น 3 แบบ ได้แก่ แบบวงกลม แบบสี่เหลี่ยม และแบบครึ่งวงกลม ขั้วไฟฟ้าประกอบแบบสมบูรณ์ด้วยขั้วทำงาน 3 ขั้ว คือ ขั้วไฟฟ้าทำงาน ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง และขั้วไฟฟ้าช่วย ซึ่งจะอยู่ในขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนขนาด 1 x 3 ตารางเซนติเมตร ขั้วไฟฟ้าทั้ง 3 ชนิดดังกล่าวจะถูกทดสอบในสารละลายของ 10, 20, 30 mM $K_3Fe(CN)_6$ ใน 0.1 M KCl ซึ่งพบว่าขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนที่มีลักษณะแบบสี่เหลี่ยม ให้ความเข้มข้นของกระแสต่อความเข้มข้นมากที่สุด ขั้วไฟฟ้านี้จะถูกเลือกไปใช้ทำเป็นเซนเซอร์สำหรับตรวจวัดตะกั่วในอนาคด

บทนำ ขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนเป็นขั้วไฟฟ้าสมบูรณ์ภายในตัวเอง สามารถใช้ได้ทันที ได้เพราะประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าใช้งาน ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง และขั้วไฟฟ้าช่วย ซึ่งแต่ละขั้วมีหน้าที่ดังนี้



Reference : RE

Working electrode : WE

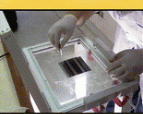
Counter electrode : CE

รูปที่ 1 ตัวอย่างการออกแบบขั้วไฟฟ้าแบบพิมพ์สกรีน A) วงกลม B) สี่เหลี่ยม C) ครึ่งวงกลม

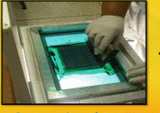
- ขั้วไฟฟ้าใช้งาน (Working electrode: WE) จะมีขนาดของขั้วไฟฟ้าที่มีขนาดเล็กเพื่อให้มีพื้นที่ผิวสัมผัสน้อยๆ ทำให้เกิดสภาวะของโพลาไรเซชันลดอัตราการวิเคราะห้มักจะใช้ขั้วไฟฟ้าที่เป็นโลหะเฉื่อยเช่น แพลตินัมหรือทองคำ และ หงคาร์บอน
- ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode: RE) เป็นขั้วไฟฟ้าที่เปรียบเทียบกับศักย์ไฟฟ้าที่ต้องใช้กับขั้วไฟฟ้าใช้งาน ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงนี้มีค่าศักย์ที่แน่นอนไม่เปลี่ยนแปลงตามสารประกอบตัวอย่าง
- ขั้วไฟฟ้าช่วย (Counter electrode: CE) ทำหน้าที่เป็นขั้วนำไฟฟ้าที่ดี เป็นขั้วที่รับพลังงานไฟฟ้าจากขั้วไฟฟ้าทำงาน ที่ได้จากการเกิดปฏิกิริยาเคมีของสารตัวอย่างที่จุ่มอยู่ แล้วส่งต่อพลังงานที่รับเข้าสู่เครื่องวัดคุณสมบัติไฟฟ้า วัสดุที่ใช้ทำขั้วไฟฟ้าชนิดนี้ได้แก่ กลาสคาร์บอนและกราไฟต์

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นบนขั้วไฟฟ้าทำงาน คือ $Fe^{III}(CN)_6^{4-} \rightarrow Fe^{II}(CN)_6^{3-}$

ขั้นตอนการสร้างขั้วไฟฟ้าแบบพิมพ์สกรีน



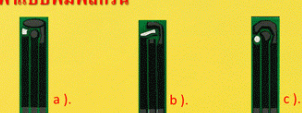


เอกสารอ้างอิง

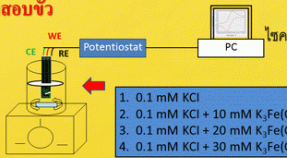
[1] T. Tangkuaram, C. Ponchio, T. Kangkasomboon, P. Katikawong and W. Veerasai, Design and development of a highly stable hydrogen peroxide biosensor on screen printed carbon electrode based on horseradish peroxidasebound with gold nanoparticles in the matrix of chitosan, *Biosensors and Bioelectronics*, **2007**, *22*, 2071–2078.

ตัวอย่างขั้วไฟฟ้าแบบพิมพ์สกรีน



รูปที่ 2 ตัวอย่างขั้วไฟฟ้าแบบพิมพ์สกรีน a) วงกลม b) สี่เหลี่ยม c) ครึ่งวงกลม

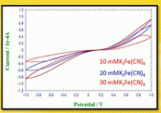
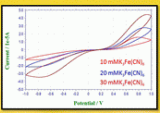
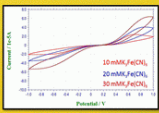
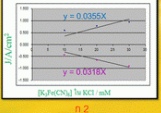
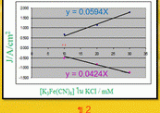
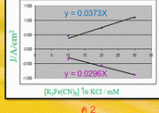
วิธีการทดสอบขั้ว



ไซคลิกโวลแทมเมทรี

- 0.1 mM KCl
- 0.1 mM KCl + 10 mM $K_3Fe(CN)_6$
- 0.1 mM KCl + 20 mM $K_3Fe(CN)_6$
- 0.1 mM KCl + 30 mM $K_3Fe(CN)_6$

ผลการทดลอง

รูปที่ 3 ไซคลิกโวลแทมเมทรีในกรณีของขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนแบบที่ 1 (ก 1), 2 (ข 1) และ 3 (ค 1) และการทดสอบระหว่างศักย์ของขั้วไฟฟ้ากับความเข้มข้นของ $K_3Fe(CN)_6$ ใน KCl ของขั้วไฟฟ้าแบบที่ 1 (ก 2), แบบที่ 2 (ข 2), และแบบที่ 3 (ค 2)

สรุปผลการทดลอง

ในการออกแบบขั้วไฟฟ้าแบบพิมพ์สกรีน จากการทดสอบขั้นตอนในการเลือกขั้วสรุปได้ว่า ขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนแบบสี่เหลี่ยม ให้ผลการตรวจวัดที่ดีที่สุด

กิตติกรรมประกาศ

โครงการวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนงบประมาณจากสำนักงานวิจัยและพัฒนาส่งเสริมวิชาการกรม มหาวิทยาลัยแม่โจ้ งบประมาณประจำปี 2554

รูป ง. 1 โปสเตอร์ผลงานในการประชุมวิชาการวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีครั้งที่ 9