

บทความวิจัย

การพัฒนาอุปกรณ์ปฏิบัติการบนขั้วไฟฟ้าเพื่อการตรวจวัดตะกั่ว และทองแดงพร้อมกันโดยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์แอนอติกสทริปปิงโวลแทมเมตรี

ภาณุมาศ ย่อมเที่ยงแท้ ชัยรัช รุ่งเรืองภาวรณ และ วิภา เลียงเพราะ*

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มุ่งเน้นศึกษาและพัฒนาอุปกรณ์ปฏิบัติการบนขั้วไฟฟ้าเพื่อการตรวจวัดปริมาณตะกั่ว และทองแดงพร้อมกันในตัวอย่างน้ำ อุปกรณ์ปฏิบัติการบนขั้วไฟฟ้าประกอบด้วยขั้วไฟฟ้า 3 ชนิด ได้แก่ ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีนดัดแปรด้วยอนุภาคทองนาโนและฟิล์มปรอทเป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนและขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ เป็นขั้วไฟฟ้าช่วยและขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ตามลำดับ การตรวจวัดทำโดยการหยุดสารละลายมาตรฐานหรือสารละลายตัวอย่างลงบนอุปกรณ์ปฏิบัติการบนขั้วไฟฟ้า และตรวจวัดโดยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์แอนอติกสทริปปิงโวลแทมเมตรี สภาวะที่เหมาะสมในการตรวจวัดคือ ใช้สารละลายเกลือหนุกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ใช้ศักย์ไฟฟ้าในการสะสมโลหะ -0.9 โวลต์ ใช้เวลาการสะสมโลหะ 90 วินาที และแอมพลิจูดเท่ากับ 100 มิลลิโวลต์ จากผลการศึกษาพบว่าสามารถวิเคราะห์ปริมาณตะกั่วและทองแดงได้ในช่วงความเข้มข้น 10 -100 ส่วนในพันล้านส่วน ($r^2 = 0.9919$) และในช่วงความเข้มข้น 5-100 ส่วนในพันล้านส่วน ($r^2 = 0.9992$) ตามลำดับ ขีดจำกัดต่ำสุดของการวิเคราะห์ตะกั่วและทองแดงที่ได้จากการทดลอง มีค่าเท่ากับ 10 และ 5 ส่วนในพันล้านส่วน ตามลำดับ อุปกรณ์ปฏิบัติการบนขั้วไฟฟ้าถูกนำไปประยุกต์วิเคราะห์หาปริมาณตะกั่วและทองแดงในตัวอย่างน้ำที่ไม่ต้องผ่านกระบวนการบำบัดใดๆ ให้ค่าร้อยละการกลับคืนการตรวจวัดตะกั่วและทองแดงอยู่ในช่วง 98.70-116.32% และ 92.83-114.66% และความเที่ยงอยู่ในช่วง 3.58-5.46% และ 3.08-6.47% ตามลำดับ

คำสำคัญ: อุปกรณ์ปฏิบัติการบนขั้วไฟฟ้า ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน อนุภาคทองนาโน ฟิล์มปรอท ดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์แอนอติกสทริปปิงโวลแทมเมตรี ตะกั่ว ทองแดง

Development of Lab-on-Electrode for Simultaneous Determination of Lead and Copper by Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry

Phanumas Yomthiangthae, Chaithawat Rungreangpawan, and Weena Siangproh*

ABSTRACT

This research aims to study and develop lab-on-electrode for simultaneous determination of lead (II) and copper (II) in water samples. Lab-on-electrode is composed of three-electrode system including screen-printed carbon electrode modified with gold nanoparticles and mercury film served as working electrode. Carbon electrode and silver/silver chloride were used as counter and reference electrode, respectively. The measurement is performed by dropping standard or sample solution onto lab-on-electrode and signal is recorded by differential pulse anodic stripping voltammetry. The optimal conditions were using electrolyte medium of 0.1 M hydrochloric acid, accumulation potential at -0.9 V, accumulate time of 90 s and amplitude of 100 mV. From the results obtained, the developed assay for lead (II) and copper (II) showed linear over the concentration range from 10-100 ppb ($r^2= 0.9919$) and 5-100 ppb ($r^2= 0.9992$), respectively. The limits of detection obtained from the experiment were 10 ppb for lead (II) and 5 ppb for copper (II), respectively. In addition, lab-on-electrode has been successfully applied to determine lead (II) and copper (II) in real water samples without any special pre-treatment. The recoveries are in the range from 98.70-116.32%, 92.83-114.66% and precision (RSD) values ranged from 3.58-5.46% and 3.08-6.47% for lead (II) and copper (II), respectively.

Keywords: Lab-on-electrode, Screen-Printed Carbon Electrode, Gold nanoparticles, Mercury Film, Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry, Lead (II), Copper (II)

บทนำ

ในปัจจุบันโลหะหนักถูกนำมาใช้ประโยชน์ในงานอุตสาหกรรมและชีวิตประจำวันของมนุษย์อย่างแพร่หลาย โดยเฉพาะงานอุตสาหกรรมหลายประเภทนิยมใช้โลหะหนักเป็นวัตถุดิบในการผลิต จึงทำให้ความต้องการใช้โลหะหนักเพิ่มมากขึ้น ส่งผลให้เกิดการปนเปื้อนของโลหะหนักในสิ่งแวดล้อมมากขึ้นตามไปด้วยเนื่องจากไม่มีการวางแผนหรือละเอียดมาตรการการกำจัดที่เหมาะสม โดยแหล่งที่พบการปนเปื้อนของโลหะหนักมากที่สุด คือ การปนเปื้อนในน้ำเสียที่ปล่อยจากโรงงานอุตสาหกรรม ซึ่งมีผลทำให้สิ่งมีชีวิตที่อาศัยอยู่ใกล้เคียงบริเวณแหล่งน้ำที่มีการปนเปื้อนได้รับความเสี่ยงต่อการสัมผัสโลหะหนักได้ทั้งทางตรงและทางอ้อม ดังนั้นจึงต้องมีการตรวจสอบค่าความเข้มข้นของโลหะหนักให้อยู่ในเกณฑ์มาตรฐานก่อนปล่อยระบายลงสู่แหล่งน้ำ โดยโลหะหนักที่นำมาใช้ในการศึกษาครั้งนี้ คือ ตะกั่วและทองแดง เนื่องจากเป็นโลหะหนักที่มีความเป็นพิษสูง เช่น การได้รับตะกั่วปริมาณสูงสามารถทำลายระบบประสาทส่วนกลางและระบบภูมิคุ้มกัน หรือการได้รับทองแดงปริมาณสูงก่อให้เกิดโรควิลสัน (Wilson' disease) นอกจากนี้โลหะหนักทั้งสองชนิดยังนิยมนำไปใช้ประโยชน์ในกระบวนการผลิตทางอุตสาหกรรมหลายประเภท เช่น การผลิตแบตเตอรี่ อุตสาหกรรมสี และอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ เป็นต้น ส่งผลให้มีการแพร่กระจายของตะกั่วและทองแดงสู่สิ่งแวดล้อมมากขึ้น ซึ่งสิ่งมีชีวิตอาจได้รับโลหะหนักดังกล่าวจากการสัมผัส การหายใจ การดื่มน้ำ หรือการบริโภคอาหารปนเปื้อนในชีวิตประจำวัน ดังนั้นกรมควบคุมมลพิษ กระทรวงทรัพยากรธรรมชาติและสิ่งแวดล้อมจึงได้กำหนดให้ตะกั่วและทองแดงเป็นโลหะควบคุมในมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมน้ำดื่มเพื่อการบริโภค โดยกำหนดค่ามาตรฐานปริมาณตะกั่วและทองแดงไม่ควรเกิน 0.05 และ 1 มิลลิกรัมต่อลิตรตามลำดับ [1] โดยทั่วไปการปนเปื้อนของโลหะหนักในแหล่งน้ำจะพบในระดับความเข้มข้นที่ต่ำ แต่อย่างไรก็ตามเมื่อสิ่งมีชีวิตได้รับโลหะหนักเป็นเวลานานๆ อาจส่งผลกระทบต่อจนถึงแก่ชีวิตได้ ดังนั้นจึงต้องหาวิธีการวิเคราะห์ที่มีความไวและความจำเพาะสูงเพื่อตรวจสอบคุณภาพน้ำ และเฝ้าระวังไม่ให้เกิดการปนเปื้อนของโลหะหนักที่เป็นพิษในแหล่งน้ำได้ ปัจจุบันมีรายงานการพัฒนาวิธีวิเคราะห์หาปริมาณตะกั่วและทองแดงที่ระดับความเข้มข้นต่ำๆ ในน้ำโดยใช้เทคนิคทางสเปกโทรเมตรี (Spectrometry) หลายวิธี [2-5] ซึ่งเทคนิคทางสเปกโทรเมตรีเป็นวิธีมาตรฐานที่มีความน่าเชื่อถือ แต่วิธีการดังกล่าวพบว่าเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์มีราคาสูง ใช้งานยาก มีขั้นตอนการเตรียมสารตัวอย่างหลายขั้นตอน ซึ่งเป็นการเพิ่มโอกาสการปนเปื้อนและการสูญเสียสารตัวอย่าง อีกทั้งยังต้องใช้ผู้ที่มีความรู้ความชำนาญในการทำงาน จากสาเหตุที่กล่าวมาในเบื้องต้นจึงนำไปสู่การศึกษาค้นคว้าเพื่อพัฒนาวิธีวิเคราะห์ตะกั่วและทองแดงในน้ำบรรจุขวด น้ำประปาและน้ำในสิ่งแวดล้อมด้วยวิธีที่ง่าย สะดวก เครื่องมือมีราคาถูก และใช้เวลาในการวิเคราะห์สั้น โดยสามารถวิเคราะห์สารที่ระดับความเข้มข้นต่ำๆ ได้อย่างน่าเชื่อถือ

เทคนิคทางเคมีไฟฟ้าเป็นเทคนิคที่ได้รับความสนใจและถูกนำมาพัฒนาเพื่อใช้แก้ไขข้อจำกัดของวิธีวิเคราะห์แบบมาตรฐาน โดยเฉพาะเทคนิคทางสเปกโทรเมตรี คุณสมบัติเด่นของเทคนิคทางเคมีไฟฟ้าคือ เป็นเทคนิคที่ใช้งานง่าย วิเคราะห์ผลได้รวดเร็ว สามารถตรวจวัดโลหะหนักได้โดยตรง ให้สภาพไวในการตรวจวัดสูงเนื่องจากสามารถทำให้สารตัวอย่างมีความเข้มข้นสูงก่อนการวิเคราะห์ และมีความจำเพาะเจาะจงค่อนข้างสูงอีกด้วย โดยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้าที่มีประสิทธิภาพและนิยมใช้มากที่สุดสำหรับการวิเคราะห์โลหะหนัก คือเทคนิคสตรipping โวลแทมเมตรี (Stripping voltammetry) [6-10] ซึ่งเป็นเทคนิคการวิเคราะห์ทางเคมี ที่ต้องให้ศักย์ไฟฟ้าเข้าไปในวงจรและวัดกระแสที่เกิดขึ้น ซึ่งกระแสที่วัดได้จะ

แปรผันโดยตรงกับปริมาณของโลหะหนักที่ต้องการวิเคราะห์ ซึ่งจากการศึกษางานวิจัยที่ผ่านมาพบว่า โดยทั่วไปการพัฒนาการตรวจวัดโดยเทคนิคนี้มักนำขั้วไฟฟ้าทางเชิงพาณิชย์ (Commercial probe) มาพัฒนาเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการตรวจวัดโลหะหนักที่ความเข้มข้นต่ำๆ โดยขั้วไฟฟ้าดังกล่าวมีราคาค่อนข้างสูง ต้องใช้ระยะเวลานานในการเตรียมผิวหน้าขั้วไฟฟ้าก่อนนำมาพัฒนาและใช้สารตัวอย่างในการวิเคราะห์ปริมาณที่มาก งานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นศึกษาวิธีการตรวจวัดปริมาณตะกั่วและทองแดงพร้อมกันในน้ำตัวอย่างซึ่งปนเปื้อนอยู่ในระดับต่ำๆ (trace level) โดยใช้เทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์แอนโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี (Differential pulse anodic stripping voltammetry, DPASV) โดยพัฒนาอุปกรณ์ปฏิบัติการบนขั้วไฟฟ้า (Lab-on-electrode) และเพื่อเพิ่มขีดความสามารถในการตรวจวัดสารให้สูงขึ้น จึงได้ทำการปรับปรุงผิวหน้าขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีนซึ่งสามารถผลิตขึ้นจากคาร์บอน และมีการเคลือบผิวหน้าขั้วไฟฟ้าใช้งานด้วยอนุภาคทองนาโนโดยใช้แรงทางไฟฟ้าและมีปรอทเป็นฟิล์มเคลือบที่ขั้วอีกชั้น ซึ่งขั้วไฟฟ้าใช้งานที่พัฒนาขึ้นเป็นขั้วไฟฟ้าชนิดใหม่ที่สามารถวิเคราะห์ตะกั่วและทองแดงในสารตัวอย่างที่ความเข้มข้นต่ำมากๆ ได้ โดยจุดเด่นของขั้วไฟฟ้านี้คือมีอนุภาคทองนาโนช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวในการยึดเกาะของแผ่นฟิล์มปรอทจึงเป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้าใช้งาน ส่งผลให้สภาพไวของการตรวจวัดสูงขึ้นด้วย นอกจากนี้ระบบการวิเคราะห์ทั้งหมดยังเป็นวิธีวิเคราะห์ที่ง่าย สะดวก รวดเร็ว ค่าใช้จ่ายในการวิเคราะห์ต่ำเมื่อเทียบกับวิธีมาตรฐาน และผ่านกระบวนการตรวจสอบความน่าเชื่อถือของวิธีวิเคราะห์ สามารถนำอุปกรณ์ที่พัฒนาขึ้นไปประยุกต์ใช้ในการตรวจวัดตะกั่วและทองแดงในตัวอย่างจริงได้อย่างถูกต้องและแม่นยำ

อุปกรณ์และวิธีทดลอง

สารเคมี

เมอร์คิวรี (II) ไนเตรต (Mercury (II) nitrate) เลด (II) ไนเตรต (Lead (II) nitrate) คอปเปอร์ (II) ไนเตรต (Copper (II) nitrate) กรดฟอสฟอริก (Phosphoric acid) กรดแอซิติก (Acetic acid) กรดฟอร์มิก (Formic acid) โซเดียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต (Sodium Dihydrogen Phosphate) กรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid) กรดซัลฟูริก (Sulfuric acid) โพแทสเซียมเตตระคลอโรเรต (Potassium tetrachloroaurate (III)) สารทั้งหมดซื้อจากบริษัท MERCK หมึกซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl) หมึกคาร์บอน (Carbon ink) บิวทิลไกลคอลแอซิเตต (Butyl glycol acetate 99%) และไดเอทิลีนไกลคอล โมโนบิวทิลอีเทอร์ (Diethylene glycol monobutyl ether 99%) จากบริษัท Gwent group

อุปกรณ์ และเครื่องมือ

เครื่อง Potentiostat รุ่น Autolab PGSTAT 128N จากบริษัท Metrohm Autolab ควบคุมโดยโปรแกรม Nova software ไมโครปีเปิดขนาด 10, 100 และ 1000 ไมโครลิตร จากบริษัท Eppendorf เครื่อง pH meter รุ่น 827 pH Lab จากบริษัท Metrohm Autolab เครื่องชั่งรุ่น AB104-S จากบริษัท Mettler toledo แม่พิมพ์ขั้วไฟฟ้า แผ่น PVC

วิธีการดำเนินการวิจัย

1. การเตรียมขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีนเปลือย (Bare Screen-Printed Carbon Electrode, Bare SPCE)

การเตรียมขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีนเปลือย เริ่มจากสกรีนหมึก Ag/AgCl ลงไปบนแผ่น PVC จากนั้นนำเข้าสู่ตู้อบอุณหภูมิ 50°C ทิ้งไว้เป็นเวลา 50 นาที ทำซ้ำ 2 รอบ ขั้นตอนที่ 2 นำมาสกรีนต่อกับ หมึกคาร์บอนเพื่อเป็น ขั้วไฟฟ้าช่วย และขั้วไฟฟ้าใช้งาน นำไปอบในตู้อบเป็นเวลา 50 นาที ทำซ้ำ 2 รอบเช่นกัน ในหมึกคาร์บอนมีส่วนผสมของ Carbon ink, Butyl glycol acetate และ Diethylene glycol monobutyl ether 2:1:1 หลังจากนั้นก่อนใช้งานจะทำความสะอาดขั้วไฟฟ้าที่เตรียมด้วยน้ำกลั่นจะได้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีนเปลือย (Bare SPCE) ในการทำขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีนเปลือยได้ดัดแปลงมาจากวิธีการของ ธานินทร์ แดงกาวรัมย์ และ จิราภรณ์ กิติกุล [11]

2. การเตรียมขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีนดัดแปรด้วยอนุภาคทองคำนาโน (Gold Nanoparticles modified Screen-Printed Carbon Electrode, AuNPs-SPCE)

นำขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีนเปลือยมาต่อวงจรเข้ากับเครื่อง Potentiostat หดสารละลาย KAuCl₄ ความเข้มข้น 15 มิลลิโมลาร์ ปริมาตร 100 ไมโครลิตร ลงบนอุปกรณ์ปฏิบัติการบนขั้วไฟฟ้าโดยให้สารละลายครอบคลุมขั้วไฟฟ้าทั้งสาม จากนั้นให้ศักย์ไฟฟ้า -0.7 โวลต์ เป็นเวลา 100 วินาที ต่อมานำอุปกรณ์ปฏิบัติการบนขั้วไฟฟ้าฉีดล้างด้วยน้ำกลั่นทิ้งให้แห้ง ก็จะได้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีนที่ดัดแปรด้วยอนุภาคทองคำนาโน ที่พร้อมใช้งานต่อไป การพัฒนาขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีนด้วยอนุภาคทองคำนาโน ได้ดัดแปลงมาจากงานของเบนซิ ลู [12]

3. ขั้นตอนการตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโพเทนชิออสแตตโนติกสทริปปิงโวลแทมเมตรี

3.1 เตรียมสารละลายกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ในขวดวัดปริมาตร ทำการปิเปตสารละลายกรดไฮโดรคลอริกที่เตรียมได้ปริมาตร 10 มิลลิลิตร ลงในหลอดทดลอง จากนั้นเติมสารละลายมาตรฐานตะกั่วและทองแดงความเข้มข้น 10 ส่วนในล้านส่วน (ppm) ปริมาตร 100 ไมโครลิตร ได้สารละลายมาตรฐานตะกั่วและทองแดงความเข้มข้นเท่ากับ 100 ส่วนในพันล้านส่วน (ppb)

3.2 เติมสารละลายมาตรฐานปรอทความเข้มข้น 100 ส่วนในล้านส่วน ปริมาตร 100 ไมโครลิตร ลงในสารละลายข้อ 3.1 และเขย่าให้เข้ากัน

3.3 ต่อขั้วไฟฟ้าใช้งาน ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงและขั้วไฟฟ้าช่วยของเครื่อง Potentiostat เข้ากับขั้วไฟฟ้าบนอุปกรณ์ปฏิบัติการบนขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้ในตอนที่ 2 จากนั้น ปิเปตสารละลายมาตรฐานที่เตรียมได้ในข้อ 3.2 ปริมาตร 100 ไมโครลิตร ลงบนอุปกรณ์ปฏิบัติการบนขั้วไฟฟ้าให้ครอบคลุมขั้วไฟฟ้าทั้ง 3 ขั้ว

3.4 ให้ศักย์ไฟฟ้ากับขั้วไฟฟ้าใช้งานที่ศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ -0.9 โวลต์ เป็นเวลา 90 วินาที

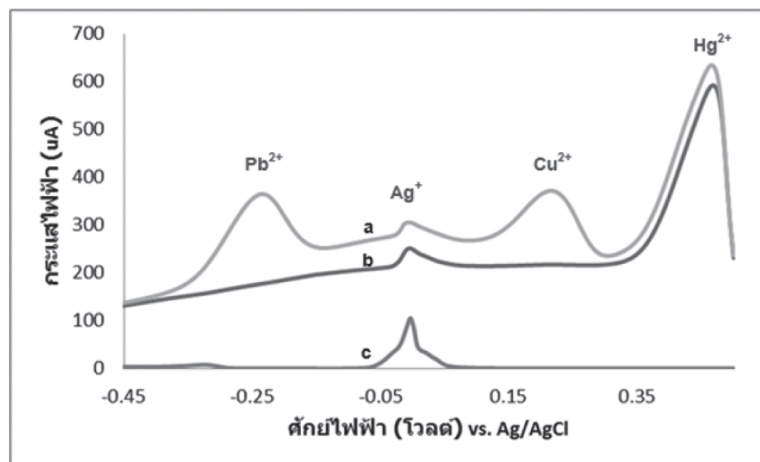
3.5 สแกนศักย์ไฟฟ้าตั้งแต่ -0.9 โวลต์ ถึง +0.5 โวลต์ แอมพลิจูดเท่ากับ 100 มิลลิโวลต์ อัตราการสแกน เท่ากับ 0.01 โวลต์ต่อวินาที และ Step potential เท่ากับ 5 มิลลิโวลต์

3.6 วัดกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นโดยใช้โปรแกรม Nova software จากเครื่อง Potentiostat

ผลการทดลอง

1. ผลการวิเคราะห์สารละลายมาตรฐานตะกั่วและทองแดงโดยใช้ไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีนเปลือยเปรียบเทียบกับไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีนดัดแปรด้วยอนุภาคทองนาโน

จากการวิเคราะห์สารละลายมาตรฐานตะกั่วและทองแดงที่ความเข้มข้นเท่ากับ 100 ส่วนในพันล้านส่วน ในสารละลาย 0.1 โมลาร์ของกรดไฮโดรคลอริก ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการสะสมโลหะเท่ากับ -0.9 โวลต์ เวลาที่ใช้ในการสะสมโลหะเท่ากับ 90 วินาที จากนั้นทำการวิเคราะห์โดยสแกนศักย์ไฟฟ้าตั้งแต่ -0.9 โวลต์ ถึง +0.5 โวลต์ แอมพลิจูดเท่ากับ 100 มิลลิโวลต์ อัตราการสแกน เท่ากับ 0.01 โวลต์ต่อวินาที และ Step potential เท่ากับ 5 มิลลิโวลต์ โดยใช้ไฟฟ้า 2 ชนิดได้แก่คาร์บอนพิมพ์สกรีนเปลือยและไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีนดัดแปรด้วยอนุภาคทองนาโน เมื่อเปรียบเทียบผลการทดลองพบว่า ไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีนเปลือยไม่สามารถตรวจวัดตะกั่วและทองแดงได้เนื่องจากไม่พบพิกของตะกั่วและทองแดงดังแสดงในภาพที่ 1(c) สำหรับพิกที่ปรากฏ ณ ตำแหน่งประมาณ 0 โวลต์คือพิกของเงินที่ใช้ในการพิมพ์ไฟฟ้า ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับการใช้ไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีนดัดแปรด้วยอนุภาคทองนาโนพบว่า พิกของตะกั่วและทองแดงเกิดขึ้นที่ศักย์ไฟฟ้าประมาณ -0.24 และ +0.22 โวลต์ ตามลำดับ ดังแสดงในภาพที่ 1(a) สำหรับภาพที่ 1(b) เป็นการยืนยันผลการทดลองโดยทำการตรวจวัดด้วยสถานะเดียวกับภาพที่ 1(a) แต่ไม่มีการเติมตะกั่วและทองแดงลงไป พบว่า ไม่ปรากฏพิกใดๆ นอกจากพิกของเงินและพิกของปรอทซึ่งไม่มีผลรบกวนการวิเคราะห์ ดังนั้นจึงสรุปได้ว่า ไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีนดัดแปรด้วยอนุภาคทองนาโนสามารถนำมาวิเคราะห์ตะกั่วและทองแดงได้

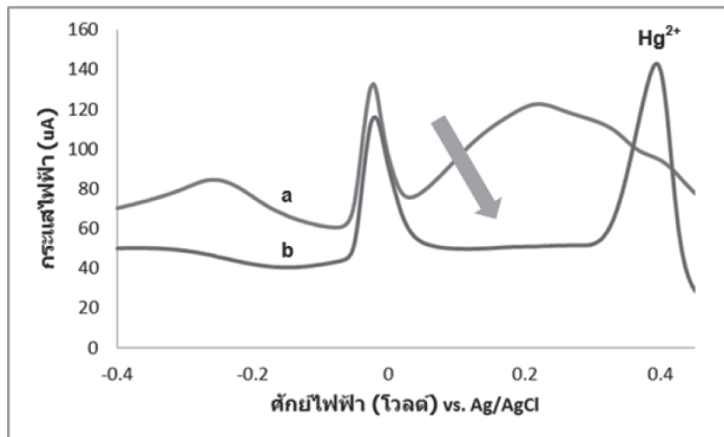


ภาพที่ 1 แสดงสทริปปิงโวลแทมโมแกรมของการวิเคราะห์สารละลายมาตรฐานตะกั่วและทองแดงความเข้มข้น 100 ส่วนในพันล้านส่วน ในสถานะที่มีปรอท 1 ส่วนในล้านส่วน ในสารละลาย 0.1 โมลาร์ของกรดไฮโดรคลอริก สภาวะที่ใช้ตรวจวัด: ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการสะสมโลหะเท่ากับ -0.9 โวลต์ เวลาที่ใช้ในการสะสมโลหะเท่ากับ 90 วินาที แอมพลิจูด เท่ากับ 100 มิลลิโวลต์และ Step Potential เท่ากับ 5 มิลลิโวลต์โดย (a) เป็น AuNPs-SPCE ที่เติมตะกั่วและทองแดงในระบบ (b) AuNPs-SPCE ที่ไม่มีการเติมตะกั่วและทองแดงในระบบ (c) Bare SPCE ที่เติมตะกั่วและทองแดงในระบบ

2. การศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์ปริมาณตะกั่วและทองแดงโดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีนดัดแปรด้วยอนุภาคทองขนาดนาโน

2.1 ผลการศึกษาความเข้มข้นของปรอทที่เหมาะสมในการเกิดฟิล์ม

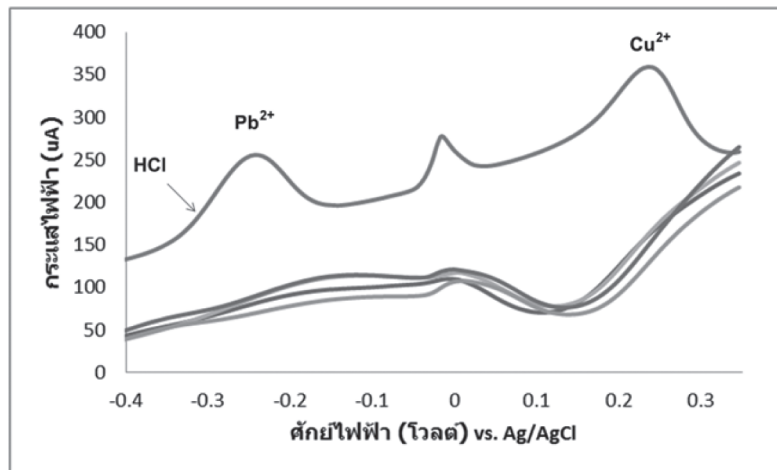
จากการตรวจวัดปริมาณตะกั่วและทองแดงด้วยขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีนดัดแปรด้วยอนุภาคทองนาโนพบว่าเกิดกระแสพื้นหลังสูงในตำแหน่งเดียวกับการเกิดพีคของทองแดงดังแสดงในภาพที่ 2(a) ส่งผลให้ความไวในการวิเคราะห์ทองแดงต่ำ ซึ่งจากการศึกษาพบว่าเมื่อมีการเติมปรอทลงไปในระบบ กระแสพื้นหลังที่ตำแหน่งการเกิดพีคของทองแดงมีค่าต่ำลงอย่างชัดเจนดังแสดงในภาพที่ 2(b) ส่งผลให้การวิเคราะห์ทองแดงมีความไวในการวิเคราะห์สูงขึ้น โดยสามารถอธิบายได้ว่าออกซิเจนในสารละลายสามารถเข้าทำปฏิกิริยากับอนุภาคทองนาโนทำให้เกิดเป็นฟิล์มออกไซด์ที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าได้จึงทำให้เกิดเป็นกระแสพื้นหลัง แต่เมื่อมีการเติมสารละลายปรอทเข้าไปในระบบปรอทจะเข้าไปเคลือบบนผิวหน้าอนุภาคทองนาโนแทน จึงส่งผลให้กระแสพื้นหลังลดลง ซึ่งจากการศึกษาความเข้มข้นของปรอทในช่วง 0.2-1 ส่วนในล้านส่วน พบว่าความเข้มข้นของปรอทที่เหมาะสมคือ 1 ส่วนในล้านส่วน เนื่องจากให้กระแสพื้นหลังต่ำที่สุด ซึ่งจะส่งผลให้ความไวในการวิเคราะห์ทองแดงสูงขึ้น



ภาพที่ 2 แสดงสทรีปปีงโวลแทมโมแกรมของสารละลาย 0.1 โมลาร์กรดไฮโดรคลอริก ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการสะสมโลหะเท่ากับ -0.9 โวลต์ เวลาที่ใช้ในการสะสมโลหะเท่ากับ 90 วินาที Amplitude เท่ากับ 100 มิลลิโวลต์และ Step Potential เท่ากับ 5 มิลลิโวลต์ โดย (a) เป็น AuNPs-SPCE ที่ไม่เติมปรอท (b) เป็น AuNPs-SPCE ที่เติมปรอทความเข้มข้น 1 ส่วนในพันส่วน

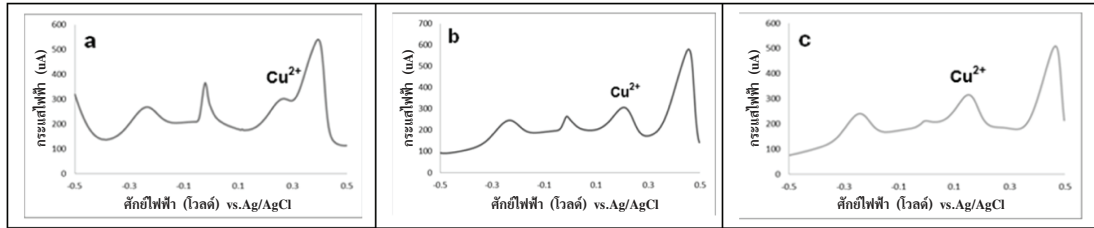
2.2 ผลการศึกษาชนิดและความเข้มข้นของสารละลายเกลือหนุ่ที่เหมาะสม

เนื่องจากชนิดและความเข้มข้นของสารละลายเกลือหนุ่เป็นปัจจัยหนึ่งที่มีผลต่อค่ากระแสไฟฟ้าที่ได้จากการวิเคราะห์ปริมาณตะกั่วและทองแดง ในงานวิจัยนี้ได้เลือกศึกษาชนิดของสารละลายเกลือหนุ่ 6 ชนิด ได้แก่ Phosphoric acid, Acetic acid, Formic acid, Sodium Dihydrogen Phosphate และ Hydrochloric acid โดยกำหนดความเข้มข้นสารละลายเกลือหนุ่ที่ใช้ในการศึกษาคือ 0.1 โมลาร์ ซึ่งจากผลการทดลองพบว่า เมื่อใช้ Hydrochloric acid เป็นสารละลายเกลือหนุ่เท่านั้นจึงจะสามารถตรวจวัดตะกั่วและทองแดงได้ดังแสดงในภาพที่ 3 ทั้งนี้เนื่องจากเกลือคลอไรด์สามารถเกิดปฏิกิริยาที่ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีนดัดแปรด้วยอนุภาคทองนาโนและฟิล์มปรอทได้ดี



ภาพที่ 3 แสดงสทริปปิงโวลแทมโมแกรมของการวิเคราะห์ตะกั่วและทองแดงที่ความเข้มข้น 100 ส่วนในพันล้านส่วน โดยใช้สารละลายเกลือหนุ่ที่แตกต่างกัน ได้แก่ Hydrochloric acid, Phosphoric acid, Acetic acid, Formic acid และ Sodium Dihydrogen Phosphate ในสถานะที่มีปรอท 1 ส่วนในล้านส่วน ให้ศักย์ไฟฟ้าในการสะสมโลหะเท่ากับ -0.9 โวลต์ เวลาที่ใช้ในการสะสมโลหะเท่ากับ 90 วินาที Amplitude เท่ากับ 100 มิลลิโวลต์และ Step Potential เท่ากับ 5 มิลลิโวลต์

ต่อมา ทำการศึกษาความเข้มข้นของกรดไฮโดรคลอริกที่ 0.01, 0.1 และ 1 โมลาร์ พบว่าเมื่อนำกรดไฮโดรคลอริกที่ความเข้มข้น 0.01 โมลาร์ และ 1 โมลาร์ มาใช้เป็นสารละลายเกลือหนุ่ในระบบ พิคของทองแดงไม่สามารถแยกออกจากพิกข้างเคียงได้อย่างสมบูรณ์ แต่ที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ พิคสามารถแยกออกจากกันได้อย่างสมบูรณ์ดังแสดงในภาพที่ 4 ทั้งนี้อาจเนื่องจากที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ เป็นความเข้มข้นที่เหมาะสมสำหรับการลดกระแสไมเกรชั่นในระบบ ดังนั้นจึงเลือกความเข้มข้นของกรดไฮโดรคลอริกที่ 0.1 โมลาร์ มาใช้เป็นสารละลายเกลือหนุ่ในการวิเคราะห์ตะกั่วและทองแดง



ภาพที่ 4 แสดงสทริปปิงโวลแทมโมแกรมของการวิเคราะห์ตะกั่วและทองแดงที่ความเข้มข้น 100 ส่วนในพันล้านส่วน โดยใช้สารละลายกรดไฮโดรคลอริกที่ความเข้มข้น 0.01, 0.1 และ 1 โมลาร์ (ภาพ 4a, 4b และ 4c ตามลำดับ) เป็นสารละลายเกือหนุน ในสถานะที่มีปรอท 1 ส่วนในล้านส่วน ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการสะสมโลหะเท่ากับ -0.9 โวลต์ เวลาที่ใช้ในการสะสมโลหะเท่ากับ 90 วินาที Amplitude เท่ากับ 100 มิลลิโวลต์และ Step Potential เท่ากับ 5 มิลลิโวลต์

2.3 ผลการศึกษาค่าแอมพลิจูด เวลาที่ใช้ในการสะสมโลหะ และศักย์ไฟฟ้าในการสะสมโลหะที่เหมาะสม

เนื่องจากค่าแอมพลิจูด เวลาที่ใช้ในการสะสมโลหะ และศักย์ไฟฟ้าในการสะสมโลหะมีผลต่อสัญญาณในการวิเคราะห์ ดังนั้นการทดลองนี้จึงทำการศึกษาค่าแอมพลิจูดในช่วง 25-175 มิลลิโวลต์ เวลาที่ใช้ในการสะสมโลหะในช่วง 0-210 วินาที และศักย์ไฟฟ้าในการสะสมโลหะทดสอบช่วง -0.4 ถึง -0.9 โวลต์ ซึ่งจากผลการทดลองพบว่าเมื่อให้ค่าแอมพลิจูดกับระบบสูงขึ้น ส่งผลให้สัญญาณของตะกั่วและทองแดงมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น แต่เมื่อเพิ่มค่าแอมพลิจูดให้กับระบบมากกว่า 100 มิลลิโวลต์ พบว่าพิกсарเกิดการแยกได้ไม่ดี เนื่องจากฐานพีคกว้างส่งผลให้เกิดการซ้อนทับกับพีคข้างเคียง ดังนั้นจึงเลือกค่าแอมพลิจูดที่ 100 มิลลิโวลต์ เป็นค่าที่เหมาะสมในการวิเคราะห์

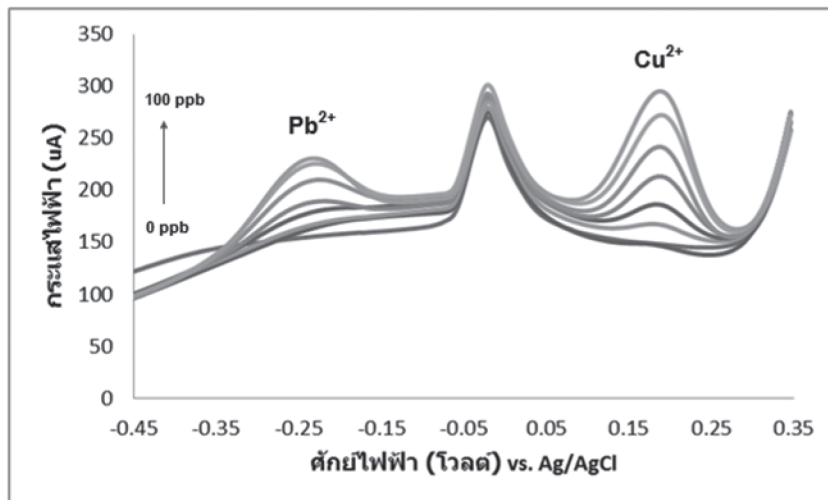
จากการศึกษาเวลาที่ใช้ในการสะสมโลหะในช่วง 0-210 วินาที พบว่าสัญญาณของตะกั่วและทองแดงมีแนวโน้มสูงขึ้นจนถึงเวลาที่ 30 วินาที จากนั้นสัญญาณของตะกั่วเริ่มคงที่ แต่สัญญาณของทองแดงยังคงมีแนวโน้มสูงขึ้นเรื่อยๆ ตามเวลาที่สูงขึ้น แต่เมื่อเพิ่มเวลามากกว่า 120 วินาที สัญญาณของการวิเคราะห์ทองแดงมีแนวโน้มลดลง ซึ่งในการทดลองนี้เลือกเวลาที่ใช้ในการสะสมโลหะที่เวลา 90 วินาที เพื่อเป็นการปรับสภาพไวของการวิเคราะห์ตะกั่วและทองแดงให้มีค่าดีที่สุดและใช้เวลาในการวิเคราะห์สั้น

จากการศึกษาศักย์ไฟฟ้าในการสะสมโลหะช่วง -0.4 ถึง -0.9 โวลต์ พบว่าเมื่อเพิ่มศักย์ไฟฟ้าให้สูงขึ้นสัญญาณของตะกั่วมีแนวโน้มสูงขึ้นเรื่อยๆ แต่สัญญาณของทองแดงมีแนวโน้มสูงขึ้นเล็กน้อยในช่วงที่ทำการศึกษา จากการทดลองศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการสะสมโลหะที่ -0.9 โวลต์ เป็นศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสม เนื่องจากให้สัญญาณในการวิเคราะห์สูงสุด

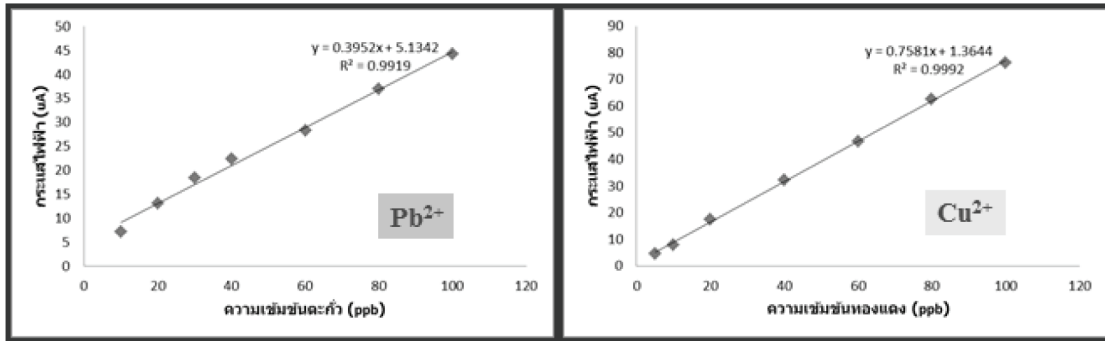
3. การทดสอบความใช้ได้ของวิธีวิเคราะห์

3.1 ผลการศึกษาหาช่วงความสัมพันธ์เชิงเส้นตรง

ทำการศึกษาหาช่วงความสัมพันธ์เชิงเส้นตรง โดยเตรียมสารละลายมาตรฐานตะกั่วและทองแดงที่ระดับความเข้มข้นต่างๆ นำสารละลายมาตรฐานตะกั่วและทองแดงทุกความเข้มข้นมาวิเคราะห์หาปริมาณของตะกั่วและทองแดงด้วยอุปกรณ์ปฏิบัติการบนขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้น โดยใช้ค่ากระแสความสูงของพีคเทียบกับความเข้มข้นหน่วย ส่วนในพันล้านส่วน ทำซ้ำ 3 ครั้งในแต่ละระดับความเข้มข้น ดังแสดงในสทริปปิงโวลแทมโมแกรมภาพที่ 5 จากนั้นนำค่าเฉลี่ยกระแสที่ได้มาสร้างกราฟเส้นตรงโดยใช้ค่ากระแสที่วัดได้เป็นแกน y และค่าความเข้มข้นของตะกั่วและทองแดงหน่วยส่วนในพันล้านส่วน เป็นแกน x และคำนวณหาค่า r^2 พบว่าช่วงความสัมพันธ์เชิงเส้นตรงของความเข้มข้นของตะกั่วและทองแดงที่สามารถตรวจวัดได้คือ 10-100 ส่วนในพันล้านส่วน และ 5-100 ส่วนในพันล้านส่วน ตามลำดับ ดังแสดงในภาพที่ 6 จากกราฟเส้นตรงนั้นคำนวณหาค่า r^2 ได้เท่ากับ 0.9919 และ 0.9992 ตามลำดับ ทดสอบหาค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัด (LOD) ของตะกั่วและทองแดง โดยทดลองลดความเข้มข้นจนถึงความเข้มข้นต่ำสุดที่ทำให้สัญญาณการตรวจวัดเป็น 3 เท่ากระแสพื้นหลัง พบว่าค่า LOD สำหรับการตรวจวัดตะกั่วอยู่ที่ 10 ส่วนในพันล้านส่วน และ LOD สำหรับการตรวจวัดทองแดงอยู่ที่ 5 ส่วนในพันล้านส่วน ตามลำดับ



ภาพที่ 5 แสดงสทริปปิงโวลแทมโมแกรมความเข้มข้นของตะกั่ว จาก 0, 10, 20, 30, 40, 60, 80, 100 ส่วนในพันล้านส่วน และทองแดง 0, 5, 10, 20, 40, 60, 80, 100 ส่วนในพันล้านส่วน ตามลำดับ ในสภาวะที่มีปรอท 1 ส่วนในล้านส่วน สารละลาย 0.1 โมลาร์ของกรดไฮโดรคลอริก ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการสะสมโลหะเท่ากับ -0.9 โวลต์ เวลาที่ใช้ในการสะสมโลหะเท่ากับ 90 วินาที Amplitude เท่ากับ 100 มิลลิโวลต์และ Step Potential เท่ากับ 5 มิลลิโวลต์



ภาพที่ 6 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นกับกระแสไฟฟ้าที่ได้จากการวิเคราะห์ตะกั่วและทองแดงด้วยอุปกรณ์ปฏิบัติการบนขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีนดัดแปรด้วยอนุภาคทองนาโนและฟิล์มปรอทโดยเทคนิคดีฟเฟอเรนเชียลพัลส์แอมโพลิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี

3.2 ผลการศึกษาความจำเพาะของวิธีวิเคราะห์

ทำการวิเคราะห์ปริมาณตะกั่วและทองแดงที่ความเข้มข้นเท่ากับ 100 ส่วนในพันล้านส่วน เมื่อมีเดิรบกวน (Interference) อื่นๆ เพื่อตรวจสอบว่าสารรบกวนเหล่านั้นมีผลกระทบต่อความสูงของกระแสไฟฟ้าที่วัดได้หรือไม่ โดยใช้หลักการว่าการรบกวนที่ยอมรับได้จะให้ช่วงค่าเบี่ยงเบนของกระแสที่วัดได้เท่ากับ ± 5 เปอร์เซ็นต์ พบว่าความเข้มข้นของสารรบกวนที่มีผลต่อการวิเคราะห์ปริมาณตะกั่วและทองแดงแสดงในตาราง 1 จากตารางที่ 1 จะเห็นได้ว่าสารรบกวนที่เติมลงไปที่มีความเข้มข้นสูงมากจึงจะมีผลรบกวนต่อผลการวิเคราะห์ มีเพียง Cd^{2+} , Se^{2+} และ As^{2+} ที่จะรบกวนที่อัตราส่วน 1, 10 และ 30 เท่าของปริมาณตะกั่วและทองแดง ส่วนสารตัวอื่น จะรบกวนที่ความเข้มข้นที่มากกว่า 1000 เท่า ซึ่งถ้าในตัวอย่างมีสารปนเปื้อน เช่น Cd^{2+} อาจต้องอาศัยวิธีการทางเคมีที่เหมาะสมเพื่อกำจัด Cd^{2+} ก่อนทำการวิเคราะห์

ตาราง 1 แสดงอัตราส่วนความเข้มข้นของสารรบกวนที่มีผลต่อการวิเคราะห์ปริมาณตะกั่วและทองแดง

สารรบกวน	อัตราส่วนความเข้มข้นของสารรบกวน
Zn^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{6+} Al^{3+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Cl^- , NO_3^- , NO_2^- SO_4^{2-} , CN^-	มากกว่า 1000
As^{2+}	30
Se^{2+}	10
Cd^{2+}	1

4. ผลของการวัดปริมาณตะกั่วและทองแดงในตัวอย่างจริง

ตัวอย่างที่เลือกทำการวิเคราะห์ในงานวิจัยนี้ได้แก่ น้ำดื่มบรรจุขวด น้ำประปา และน้ำคลอง ทดสอบโดยการเติมสารมาตรฐานตะกั่วและทองแดงลงไปในตัวอย่งที่ระดับความเข้มข้นต่างๆ กัน และนำมาวิเคราะห์ด้วยวิธีที่พัฒนาขึ้นภายใต้ภาวะที่เหมาะสม ทำการศึกษาความเที่ยงและความแม่นยำของวิธี จากการวิเคราะห์ปริมาณตะกั่วและทองแดงในตัวอย่างจริงดังแสดงในตารางที่ 2 พบว่าเมื่อทำการคำนวณหาค่าร้อยละการกลับคืน (Recovery) มีค่าอยู่ในช่วง 98.70-116.32 % และ 92.83-114.66 % และค่าความเที่ยง (RSD) อยู่ใน ช่วง 3.58-5.46% และ 3.08-6.47% ตามลำดับ จะเห็นได้ว่าค่าที่ได้เป็นค่าที่สามารถยอมรับได้ ดังนั้น อุปกรณ์ปฏิบัติการบนกระดาษสามารถวิเคราะห์ปริมาณตะกั่วและทองแดงที่พัฒนาขึ้นมานี้ สามารถนำมาตรวจวัดหาปริมาณตะกั่วและทองแดงในตัวอย่างจริงได้

ตาราง 2 แสดงค่า %Recovery และ %RSD ของตะกั่วและทองแดงที่ได้จากการเติมสารมาตรฐานลงไป ในตัวอย่างน้ำ

ตัวอย่าง	เติมสารมาตรฐาน (ส่วนในพันล้านส่วน)		ตรวจพบ (ส่วนในพันล้านส่วน)		Recovery (%)		RSD (%)	
	Pb ²⁺	Cu ²⁺	Pb ²⁺	Cu ²⁺	Pb ²⁺	Cu ²⁺	Pb ²⁺	Cu ²⁺
น้ำดื่มบรรจุขวด	0	0	-	-	-	-	-	-
	50	50	49.66	49.11	99.32	98.22	4.15	5.58
	90	90	90.83	98.77	100.92	109.74	3.58	5.53
น้ำประปา	0	0	-	-	-	-	-	-
	50	50	55.83	57.33	111.66	114.66	4.35	3.52
	90	90	88.83	83.55	98.70	92.83	5.36	6.47
น้ำในสิ่งแวดล้อม แหล่งที่ 1	0	0	-	23.39	-	-	-	5.11
	50	50	58.16	73.22	116.32	99.66	5.46	3.08
	90	90	94.16	115.55	104.62	102.40	5.17	3.27
น้ำในสิ่งแวดล้อม แหล่งที่ 2	0	0	-	13.89	-	-	-	4.98
	50	50	55.76	63.22	111.52	98.66	5.26	4.08
	90	90	96.06	109.11	106.73	105.80	5.05	3.59

สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาและพัฒนาอุปกรณ์ปฏิบัติการบนขั้วไฟฟ้าสำหรับใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณตะกั่วและทองแดง เพื่อเพิ่มความไวในการวิเคราะห์ตะกั่วและทองแดงให้สูงขึ้น โดยใช้เทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์แอนโอดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี ซึ่งได้มีการพัฒนาขั้วไฟฟ้าใช้งานโดยการปรับปรุงขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีนดัดแปรด้วยอนุภาคของนาโนและฟิล์มปรอท และนำขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้นมาศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์ตะกั่วและทองแดง จากนั้นนำอุปกรณ์ที่พัฒนาขึ้นมาประยุกต์ในการวิเคราะห์หาปริมาณตะกั่วและทองแดงในตัวอย่างน้ำดื่มบรรจุขวด น้ำประปาและน้ำธรรมชาติโดยตัวอย่างน้ำไม่ต้องผ่านกระบวนการเตรียมตัวอย่าง เนื่องจากเป็นวิธีที่มีความจำเพาะเจาะจงค่อนข้างสูงและให้ผลการทดสอบที่มีความถูกต้องและความแม่นยำ เหมาะกับการนำมาใช้ทดแทนวิธีวิเคราะห์ที่ใช้ขั้วไฟฟ้าเชิงพาณิชย์ในระบบการตรวจวัดปกติ เพราะเป็นวิธีที่มีต้นทุนในการวิเคราะห์ต่ำ ใช้เวลาในการวิเคราะห์สั้น เป็นวิธีที่ง่ายและสะดวกในการพกพาออกไปตรวจภาคสนาม นอกจากนี้ยังใช้สารเคมีในการวิเคราะห์ปริมาณน้อยเมื่อเทียบกับวิธีวิเคราะห์แบบเดิมเป็นการประหยัดสารเคมีและลดการเกิดของเสียจากการวิเคราะห์น้อยมาก นับได้ว่าเป็นวิธีวิเคราะห์ที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณเงินสนับสนุนการวิจัยจากงบประมาณแผ่นดินมหาวิทยาลัยประจำปี 2559 (รหัสโครงการ 012/2559) ขอขอบคุณภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

เอกสารอ้างอิง

1. Pollution Control Department (PCD), Ministry of Natural Resources and Environment. 1996. Available from URL: http://www.pcd.go.th/info_serv/reg_std_water04.html. 3 January 2014.
2. Khazaeli, S., Nezamabadi, N., Rabani, M., and Panahi, H.A. 2013. A New Functionalized Resin and its Application in Flame Atomic Absorption Spectrophotometric Determination of Trace Amounts of Heavy Metal Ions after Solid Phase Extraction in Water Samples. *Microchemical Journal*. 106: 147-153
3. Ghaedi, M., Montazerzohori, M., Sajedi M., Roosta M., Jahromi, M. N., and Asghari, A. 2013. Comparison of Novel Sorbents for Preconcentration of Metal Ions Prior to the Flame Atomic Absorption Spectrometry Determination. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 19: 1781-1787
4. Tuncel, S. G., Yenisooy-Karakas, S., and Dogangün A. 2004. Determination of Metal Concentrations in Lichen Samples by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy Technique after Applying Different Digestion Procedures. *Talanta*. 63: 273-277

5. Gupta, S., Pandotra, P., Gupta, A. P., Dhar, J. K., Sharma, G., Ram, G., Husain, M. K., and Bedi, Y.S. 2010. Volatile (As and Hg) and Non-Volatile (Pb and Cd) Toxic Heavy Metals Analysis in Rhizome of Zingiber Officinale Collected from Different locations of North Western Himalayas by Atomic Absorption Spectroscopy. *Food and Chemical Toxicology*. 48: 2966-2971
6. Es'haghi, Z., Khalili, M., Khazaeifar, A., and Rounaghi, G. H. 2011. Simultaneous Extraction and Determination of Lead, Cadmium and Copper in Rice Samples by a New Pre-Concentration Technique: Hollow Fiber Solid Phase Microextraction Combined with Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry. *Electrochimica Acta*. 56: 3139-3146.
7. Mahesar, S. A., Sherazi, S. T. H., Niaz, A., Bhangar, M. I., Uddin, S., and Rauf, A. 2010. Simultaneous Assessment of Zinc, Cadmium, Lead and Copper in Poultry Feeds by Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry. *Food and Chemical Toxicology*. 48: 2357-2360.
8. Guo, Z., Li, S., Liu, X., Gao, Y., Zhang, W., and Ding, X. 2011. Mesoporous Carbon-Polyaniline Electrode: Characterization and Application to Determination of Copper and Lead by Anodic Stripping Voltammetry. *Materials Chemistry and Physics*. 128: 238-242.
9. Pinto, L., and Lemos, S. G. 2013. Multivariate Optimization of the Voltammetric Determination of Cd, Cu, Pb and Zn at Bismuth Film. *Application to Analysis of Biodiesel*. *Microchemical Journal*. 110: 417-424.
10. Cypriano, J. C., Matos, M. A. C., Matos, R. C. 2008. Ultrasound-Assisted Treatment of Palm Oil Samples for the Determination of Copper and Lead by Stripping Chronopotentiometry. *Microchemical Journal*. 90: 26-30.
11. Tangkuaram, T., and Kitikul, J. 2012. Electrochemical Micro Sensor Fabrication for on-site Lead Determination in Honey from Mae-Rim District, Chiang Mai (Master's Thesis). Maejo University, Chiang Mai, Thailand. (in Thai)
12. Liu, B., Lu L., Wang, M., and Zi, Y. 2008. A Study of Nanostructured Gold Modified Glassy Carbon Electrode for the Determination of Trace Cr(VI). *Journal of Chemical Sciences*. 120: 493-498.

ได้รับบทความวันที่ 25 สิงหาคม 2559

ยอมรับตีพิมพ์วันที่ 19 ตุลาคม 2559