



# การวิเคราะห์ปริมาณ $Cd^{2+}$ และ $Pb^{2+}$ โดยใช้ขั้วไฟฟ้ากาสีคาร์บอนปรับปรุงด้วยอนุภาคนาโนบิสมัทควบคู่กับตรวจวัดด้วยโพเทนชิโอสแตทที่พัฒนาขึ้น

## Determination of Cadmium(II) and Lead(II) Using Glassy Carbon Modified Nano-Bismuth Electrode Coupled with a Homemade Potentiostat

### Modifed Nano-Bismuth Electrode Coupled with a Homemade Potentiostat

วารุณี ศาสตรศรี, เพชรลดดา สัจญชยานุกูล และ ศศิธร มั่นเจริญ\*

Varunee Sadsri, Phetlada Sunchayanukul and Sasithorn Muncharoen\*

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา

Chemistry Department, Faculty of Science, Burapha University

Received : 29 December 2021

Revised : 28 April 2022

Accepted : 19 May 2022

#### บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้เสนอการพัฒนาอุปกรณ์การวิเคราะห์สำหรับการหาปริมาณแคดเมียม(II) ( $Cd^{2+}$ ) และตะกั่ว(II) ( $Pb^{2+}$ ) โดยอุปกรณ์การวิเคราะห์นี้อาศัยหลักการทางเคมีไฟฟ้า และมีส่วนประกอบหลัก 3 ส่วน คือ ส่วนขั้วไฟฟ้า ส่วนการควบคุมศักย์ไฟฟ้า และส่วนการแสดงผล โดยส่วนขั้วไฟฟ้าเป็นระบบ 3 ขั้ว ได้แก่ ขั้วไฟฟ้ากาสีคาร์บอนปรับปรุงด้วยอนุภาคนาโนบิสมัท (ขั้วไฟฟ้าทำงาน) ขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ (ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง) และขั้วไฟฟ้าแพลทินัม (ขั้วไฟฟ้าช่วย) สำหรับส่วนการควบคุมศักย์ไฟฟ้า หรือที่เรียกว่า “โพเทนชิโอสแตท” ได้ถูกออกแบบและพัฒนาขึ้นให้มีขนาดเล็กเหมาะสำหรับการวิเคราะห์ภาคสนาม และส่วนการแสดงผลใช้คอมพิวเตอร์ชนิดพกพา งานวิจัยนี้ได้ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมต่าง ๆ เช่น ศักย์ไฟฟ้า และเวลาในการเกาะติด ความถี่ ศักย์ไฟฟ้าขึ้นบันได และแอมพลิจูด เป็นต้น จากการวิเคราะห์  $Cd^{2+}$  และ  $Pb^{2+}$  ด้วยอุปกรณ์การวิเคราะห์ที่พัฒนาขึ้น พบว่ามีช่วงความเป็นเส้นตรง 2 ช่วง คือ 100-800 และ 1,200-4,000 ไมโครกรัมต่อลิตร ขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัดสำหรับ  $Cd^{2+}$  และ  $Pb^{2+}$  เท่ากับ 43.8 และ 66.0 ไมโครกรัมต่อลิตร ตามลำดับ และปริมาณต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์เชิงปริมาณ เท่ากับ 145.9 และ 220.1 ไมโครกรัมต่อลิตร ตามลำดับ นอกจากนี้ได้นำอุปกรณ์การวิเคราะห์ที่พัฒนาขึ้นมาประยุกต์ใช้สำหรับวิเคราะห์หาปริมาณ  $Cd^{2+}$  และ  $Pb^{2+}$  ในตัวอย่างน้ำทิ้งจากห้องปฏิบัติการ และทำการเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์กับเทคนิคอินดักทีฟลิคิปปเปลพลาสมา-ออปติคอลล อิมิสชันสเปกโทรเมทรี (ICP-OES) ซึ่งพบว่าวิธีที่พัฒนาขึ้นสามารถวิเคราะห์  $Cd^{2+}$  และ  $Pb^{2+}$  ได้ไม่แตกต่างอย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่นที่ร้อยละ 95

คำสำคัญ : แคดเมียม(II) ; ตะกั่ว(II) ; อนุภาคนาโนบิสมัท ; ชุดทดสอบ ; น้ำทิ้งจากห้องปฏิบัติการ



### Abstract

Analysis of cadmium(II) ( $\text{Cd}^{2+}$ ) and lead(II) ( $\text{Pb}^{2+}$ ) using by a developed device was presented in this work. This developed device bases on electrochemical principles, and it was consisted of 3 parts: the 1<sup>st</sup> is electrodes part; the 2<sup>nd</sup> is voltage controlling part and the 3<sup>rd</sup> is signal display part. For electrodes part, the three electrodes system used were the bismuth nanoparticles electrode, the Ag/AgCl electrode and the platinum wire as working, reference, and auxiliary electrodes, respectively. The voltage regulator or “Potentiostat” was created and developed for being suitable of portable device. The last, laptop was applied as signal display part. The optimal conditions such as time and voltage for deposition of analytes, frequency, step potential and amplitude, etc. As the results, the calibration graphs of both  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  showed good linearity in the ranges of 100-800 and 1,200-1,400  $\mu\text{gL}^{-1}$ . The limit of detection (LOD) of  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  were 43.8 and 66.0  $\mu\text{gL}^{-1}$ , respectively. The limit of quantification (LOQ) of  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  were 145.9 and 220.1  $\mu\text{gL}^{-1}$ , respectively. Moreover, this developed device was applied for determination of  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  in laboratory wastewater samples. These results from the proposed method were compared to these from Inductively coupled plasma - optical emission spectrometry (ICP-OES). These showed that were not significantly different at the 95% confidence level.

**Keywords :** cadmium(II); Lead(II) ; bismuth nanoparticles ; test kit ;Laboratory wastewater



## บทนำ

การรั่วไหล หรือการปนเปื้อนของสิ่งแวดล้อมจากโลหะหนัก ส่งผลให้เกิดปัญหาทางด้านสิ่งแวดล้อมอย่างรุนแรง และยากที่จะแก้ไข ทั้งนี้เพราะปัจจุบันมีการใช้โลหะหนักเพิ่มขึ้นในทุกภาคส่วน อาทิ ด้านอุตสาหกรรมต่าง ๆ ทั้งอุตสาหกรรมถลุงแร่ อุตสาหกรรมย้อมสี อุตสาหกรรมฟอกหนัง อุตสาหกรรมปิโตรเคมี อุตสาหกรรมอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ ด้านเกษตรกรรม ซึ่งโลหะหนักมักเป็นส่วนผสมยาฆ่าแมลง และปุ๋ย ด้านการแพทย์ ทั้งนี้เพราะยาหรือเวชสำอาง รวมทั้งเครื่องสำอางชนิดมีโลหะหนักเป็นส่วนประกอบด้วย นอกจากนี้ยังสามารถพบการใช้โลหะหนักในสถานประกอบการขนาดเล็กที่มีอยู่ทั่วไป เช่น ชู่ออมรดเคาะพ่นสี หรือแหล่งกำจัดสิ่งปฏิกูลในพื้นที่กำจัดขยะตามท้องถิ่นต่าง ๆ ไม่เว้นแม้กระทั่งห้องปฏิบัติการที่มีการใช้โลหะหนักอยู่ทั่วไป และหลากหลายชนิด (Kanchak & Pasukphun, 2021; Sanchayanukun & Muncharoen, 2019)

ด้วยอันตรายที่เกิดจากการได้รับโลหะหนักที่ปนเปื้อนจากแหล่งต่าง ๆ แม้เพียงเล็กน้อย ซึ่งสามารถสะสมในร่างกาย และส่งผลกระทบต่อสุขภาพได้อย่างมาก ดังนั้นเทคนิคการวิเคราะห์ปริมาณโลหะหนักที่มีประสิทธิภาพ มีความแม่นยำ และรวดเร็ว รวมถึงการพัฒนาอุปกรณ์การวิเคราะห์ชนิดพกพา จึงได้รับความสนใจเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง เช่น เทคนิคอะตอมมิก แอปซอร์พชันสเปกโทรสโกปี (Bakirdere *et al.*, 2013; Dalman *et al.*, 2006; Zhong *et al.*, 2016) เทคนิคอินดักทีฟลีคัปเปิลพลาสมา-ออปติคัล อิมิสชันสเปกโทรเมทรี (da Silva *et al.*, 2017; Laur *et al.*, 2021) เทคนิคอินดักทีฟลีคัปเปิลพลาสมา-แมสสเปกโทรเมทรี (da Silva *et al.*, 2017; Laur *et al.*, 2021) เทคนิคฟลูออเรสเซนซ์ สเปกโทรสโกปี (Charles *et al.*, 2000) และเทคนิคเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์แบบกระจายความยาวคลื่น (Zheng *et al.*, 2014) เป็นต้น โดยเทคนิคที่กล่าวข้างต้นเป็นเทคนิคที่นิยมใช้ในการวิเคราะห์ปริมาณโลหะ ทั้งนี้เพราะเป็นเทคนิคที่มีความแม่นยำสูง อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาถึงขนาดของเครื่องมือ และค่าบำรุงรักษาที่ค่อนข้างสูง อีกทั้งยังเป็นเทคนิคที่จำเป็นต้องใช้ผู้เชี่ยวชาญในการทำการวิเคราะห์ ซึ่งข้อจำกัดของเทคนิคทางสเปกโทรสโกปีเหล่านี้ส่งผลต่อการที่จะพัฒนาต่อยอดเป็นชุดทดสอบ หรืออุปกรณ์ตรวจวัดภาคสนาม อย่างไรก็ตาม เทคนิคทางเคมีไฟฟ้า สามารถแก้ปัญหาจากข้อจำกัดข้างต้นได้ ทั้งนี้เพราะเป็นเทคนิคที่มีสภาพไวในการวิเคราะห์สูง ใช้งานง่าย ราคาไม่แพง และสามารถพัฒนาให้มีขนาดเล็กพกพาได้ จึงทำให้เทคนิคทางเคมีไฟฟ้าได้รับความสนใจอย่างมากในการพัฒนาเพื่อใช้วิเคราะห์ไอออนของโลหะ (Ding *et al.*, 2021; Mei *et al.*, 2021; Mourya *et al.*, 2019) โดยเฉพาะอย่างยิ่งการพัฒนาเป็นอุปกรณ์การวิเคราะห์ที่สามารถพกพาได้ (ชุดตรวจวัดภาคสนาม) (García-Miranda Ferrari *et al.*, 2020; Wu *et al.*, 2019; Zhao *et al.*, 2014) เช่น รายงานการวิจัยของ Ciprian Ionescu และคณะ ได้นำเสนออุปกรณ์การวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า และวงจรไฟฟ้าภายในของอุปกรณ์ (Ionescu *et al.*, 2010) ในปี 2018 Alar Ainla และคณะได้นำเสนอการออกแบบอุปกรณ์การวิเคราะห์สัญญาณเคมีไฟฟ้าแบบไร้สาย (Ainla *et al.*, 2018) นอกจากนี้ Arellano-Pérez, J.H. และคณะได้นำเสนอการออกแบบอุปกรณ์ชนิดพกพาสำหรับการตรวจวัดและติดตามการกักตุน โดยการให้ศักย์ไฟฟ้าและทำการตรวจวัดกระแสไฟฟ้าที่ได้ (Arellano-Pérez *et al.*, 2018) และในปี 2018 Zhen Gu ได้นำเสนออุปกรณ์ตรวจวัดทางเคมีไฟฟ้าที่มีขนาดเล็ก สำหรับการตรวจวัดและติดตามปริมาณโลหะหนัก  $Cd^{2+}$  และ  $Pb^{2+}$  ในสิ่งแวดล้อม (Gu *et al.*, 2018) นอกจากนี้ยังพบรายงานวิจัยทางด้านเคมีไฟฟ้าที่เกี่ยวข้องกับการวิเคราะห์โลหะโดยการดัดแปลงพื้นผิวของขั้วไฟฟ้าทำงานด้วยวัสดุต่าง ๆ เพื่อเพิ่มสภาพไว และความเลือกจำเพาะในการวิเคราะห์ให้สูงขึ้น และจากการสืบค้นพบว่าวัสดุนาโนเป็นหนึ่งในวัสดุที่ถูกนำมาใช้เพื่อเพิ่มความสามารถในการนำไฟฟ้า ประสิทธิภาพในการตรวจวัด และความเลือกจำเพาะ



ให้การตรวจวัด เช่น อนุภาคแม่เหล็กนาโนแมกนีไทต์ (Deshmukh *et al.*, 2017) อนุภาคนาโนทองคำ (Tayeb & Abdul Razak, 2018) อนุภาคนาโนซิลเวอร์ (Xing *et al.*, 2011) และอนุภาคนาโนบิสมีท์ (Arduini *et al.*, 2010) เป็นต้น

จากรายงานการวิจัยก่อนหน้านี้ พบว่าการนำอนุภาคนาโนบิสมีท์มาใช้ปรับปรุงเพื่อเป็นขั้วไฟฟ้าทำงานสำหรับการสร้างเป็นอุปกรณ์การวิเคราะห์ที่ไอออนของโลหะยังมีไม่มากนัก (Zurga *et al.*, 2021) ดังนั้นทางคณะผู้วิจัยจึงมีความสนใจที่จะพัฒนาอุปกรณ์การวิเคราะห์ที่ใช้ขั้วไฟฟ้าทึบคาร์บอนปรับปรุงด้วยอนุภาคนาโนบิสมีท์ควบคู่กับการตรวจวัดด้วยโพเทนชิโอสแตท เพื่อใช้วิเคราะห์ปริมาณ  $Cd^{2+}$  และ  $Pb^{2+}$  ในตัวอย่างน้ำทิ้งจากห้องปฏิบัติการ

## วิธีดำเนินการวิจัย

### 1. การสังเคราะห์ และการสร้างขั้วไฟฟ้าอนุภาคนาโนบิสมีท์

การสังเคราะห์อนุภาคนาโนบิสมีท์ในงานวิจัยนี้ดัดแปลงมาจากรายงานวิจัยของ Wang และ Kim (Wang & Kim, 2008) ทำการทดลองโดยซึ่งโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.032 กรัม บิสมีท์คลอไรด์ (ACROs, USA) 0.063 กรัม และโพลิไวนิลไพโรไลโดน (SIGMA-ALDRICH, USA) 0.111 กรัม เต็มเอทีลินไกลคอล (QRèC™, New Zealand) 40 มิลลิลิตร คนสารละลายจนเป็นเนื้อเดียวกัน แล้วเทสารใส่ในขวดสามคอ จากนั้นคนสารละลายด้วยแท่งแม่เหล็กภายใต้สภาวะแก๊สไนโตรเจน และให้ความร้อนจนกระทั่งถึงอุณหภูมิประมาณ 180 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เมื่อครบกำหนดเวลานำสารดังกล่าวมาเทใส่อะซิโตนที่แช่เย็นไว้ หลังจากนั้นก็นำสารที่ได้มาเซนต์ริฟิวจ์แล้วล้างด้วยเอทานอลบริสุทธิ์ และทำให้แห้งด้วยแก๊สไนโตรเจน เก็บไว้ในโถดูดความชื้นก่อนนำมาใช้ในการสร้างขั้วไฟฟ้า

สำหรับการสร้างขั้วไฟฟ้าทึบคาร์บอนปรับปรุงด้วยอนุภาคนาโนบิสมีท์ โดยซึ่งอนุภาคนาโนบิสมีท์ 0.005 กรัม ใส่ขวดแก้วขนาดเล็ก เต็มเอทานอล และแนฟิออน (Sigma-Aldrich, USA) อย่างละ 10 ไมโครลิตร ลงไปในขวดดังกล่าว จากนั้นนำไปแช่ด้วยเครื่องล้างความถี่สูงเป็นเวลา 10 นาที เมื่อครบระยะเวลาแล้วเปิดสารละลายอนุภาคนาโนบิสมีท์ครั้งละ 0.50 ไมโครลิตร ทั้งหมด 10 ครั้งลงบนขั้วไฟฟ้าทึบคาร์บอน (glassy carbon electrode: GCE) ที่ผ่านการทำความสะอาดพื้นผิวโดยการขัดด้วยผงอะลูมินา แล้วล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนและทิ้งไว้ให้แห้ง

### 2. การวิเคราะห์ $Cd^{2+}$ และ $Pb^{2+}$ ด้วยอุปกรณ์การวิเคราะห์ที่พัฒนาขึ้น

นำขั้วไฟฟ้าทึบคาร์บอนปรับปรุงด้วยอนุภาคนาโนบิสมีท์ที่เตรียมขึ้น มาวิเคราะห์สารละลายมาตรฐานผสมระหว่าง  $Cd^{2+}$  และ  $Pb^{2+}$  (Ajax Finechem, New Zealand) ที่ความเข้มข้น 1,500 ไมโครกรัมต่อลิตร โดยสภาวะที่เหมาะสมในการทดลอง คือ ให้ศักย์ไฟฟ้าในการเกาะติดโลหะที่ -1.0 โวลต์ ระยะเวลา 240 วินาที ความถี่ 25 เฮิรตซ์ ศักย์ไฟฟ้าขั้วบันได 6 มิลลิโวลต์ และแอมพิจูด 95 มิลลิโวลต์

### 3. การเตรียมตัวอย่างน้ำเสียจากห้องปฏิบัติการ

นำตัวอย่างน้ำทิ้งจากห้องปฏิบัติการทั้งหมด 4 ตัวอย่าง กรองด้วยกระดาษกรองเบอร์ 1 จากนั้นปรับพีเอชของน้ำตัวอย่างด้วยกรดไนตริกเข้มข้น ให้มีค่าพีเอชไม่เกิน 2 จากนั้นเก็บน้ำตัวอย่างไว้ที่อุณหภูมิ 4°C (Afkhani *et al.*, 2013) ในการวิเคราะห์ปริมาณ  $Cd^{2+}$  และ  $Pb^{2+}$  ในงานวิจัยนี้ใช้วิธีการเติมสารมาตรฐาน (standard addition) โดยก่อนการวิเคราะห์สารตัวอย่างจะต้องนำมาเจือจางให้อยู่ในช่วงที่เหมาะสมก่อนที่จะนำมาวิเคราะห์ด้วยอุปกรณ์การวิเคราะห์ที่พัฒนาขึ้น

## ผลการวิจัย

### 1. การออกแบบและสร้างอุปกรณ์การวิเคราะห์ที่พัฒนาขึ้น

คณะผู้วิจัยได้ออกแบบอุปกรณ์การวิเคราะห์ที่พัฒนาขึ้นนี้ โดยแบ่งออกเป็น 3 ส่วน ได้แก่ ส่วนที่ 1: ระบบขั้วไฟฟ้า ซึ่งประกอบด้วยขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอนปรับปรุงด้วยอนุภาคนาโนบิสมีท ขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ และขั้วไฟฟ้าแพลทินัม ส่วนที่ 2: การควบคุมศักย์ไฟฟ้า และตรวจวัดกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้น (โพเทนชิโอสแตทขนาดเล็ก) และส่วนที่ 3 เป็นส่วนของการแสดงผลใช้คอมพิวเตอร์ชนิดพกพา ดังภาพที่ 1

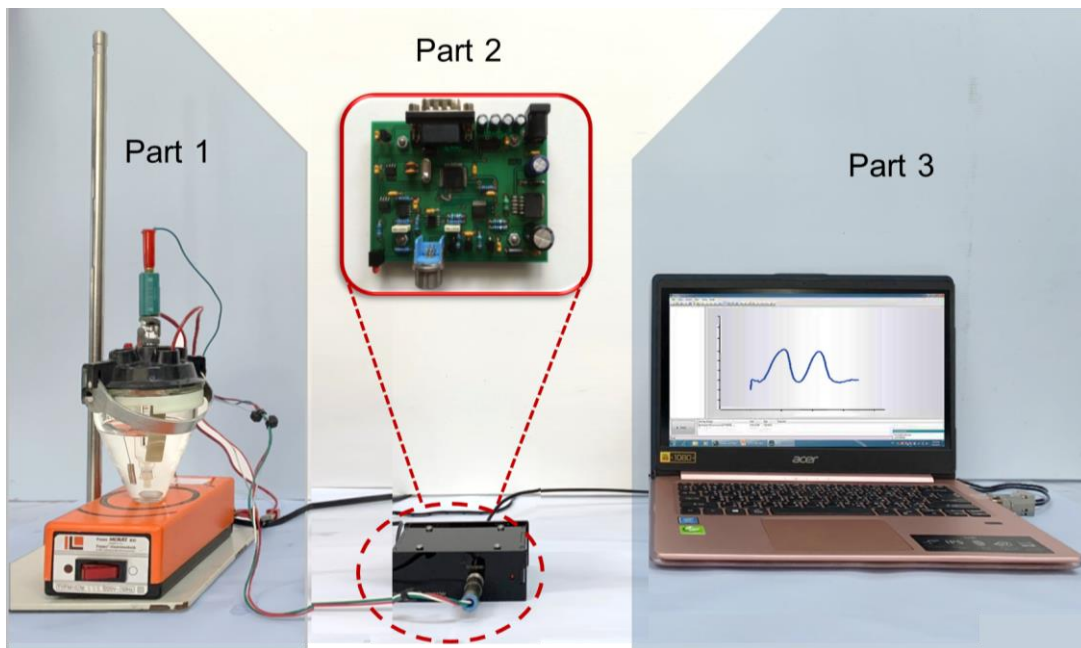


Figure 1 The developed device include part 1: electrode, part 2: electric potential control (small potentiostat) and part 3 : signal display (laptop) Inset: prototype circuit board for the potential control section (part 2) in developed device

### 2. การสังเคราะห์อนุภาคนาโนบิสมีทและการสร้างขั้วไฟฟ้า

#### 2.2.1 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนบิสมีทและพิกเจอร์เอกลักษณะ

อนุภาคนาโนบิสมีทที่สังเคราะห์ได้จากงานวิจัยนี้ มีลักษณะเป็นรูปทรงกลม และมีขนาดของอนุภาคประมาณ  $146 \pm 3.43$  นาโนเมตร ดังภาพที่ 2(a) และเมื่อนำมาวิเคราะห์องค์ประกอบของอนุภาคนาโนที่สังเคราะห์ขึ้นด้วยเทคนิคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุ (SEM/EDX) แสดงค่าร้อยละของธาตุที่เป็นองค์ประกอบหลักของอนุภาคที่สังเคราะห์ได้ คือ บิสมีท (Bi) และออกซิเจน (O) ที่ร้อยละโดยน้ำหนักเท่ากับร้อยละ 94.01 และ 5.91 ตามลำดับ (ภาพที่ 2 (b))

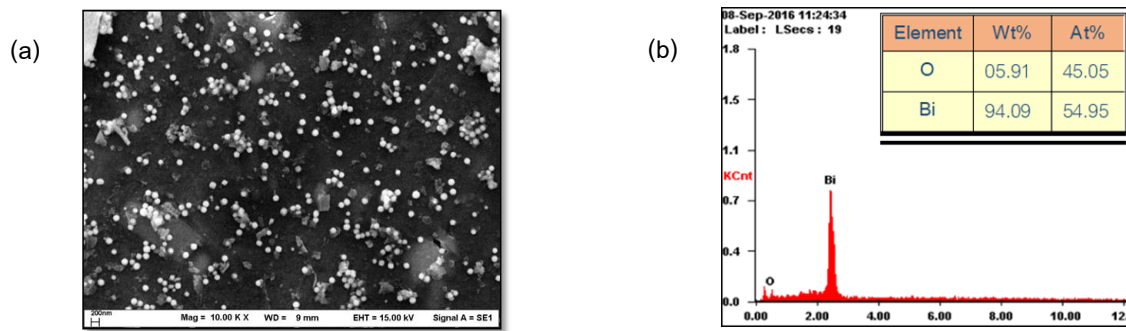


Figure 2 (a) Scanning electron microscopy (SEM) image of the synthesized spherical bismuth nanoparticles and (b) SEM/EDX composition study of the synthetic bismuth nanoparticles.

### 2.2.2 การสร้างขั้วไฟฟ้าพลาสติกคาร์บอนปรับปรุงด้วยอนุภาคนาโนบิสมัท

จากภาพที่ 3 แสดงผลการเปรียบเทียบลักษณะพื้นผิวระหว่างขั้วไฟฟ้าพลาสติกคาร์บอนที่เป็นวัสดุช่วย (supporting material) มีลักษณะเป็นมันวาว และขั้วไฟฟ้าที่ทำการปรับปรุงพื้นผิวด้วยอนุภาคนาโนบิสมัทด้วยวิธีการเตรียมข้างต้น พบว่าขั้วไฟฟ้าพลาสติกคาร์บอนปรับปรุงด้วยอนุภาคนาโนบิสมัท มีลักษณะขุ่น และไม่มันวาว นอกจากนี้หากทำการสแกนศักย์ไฟฟ้าจาก -1.0 ถึง 1.0 โวลต์ ของขั้วไฟฟ้าที่สร้างขึ้น จะพบออกซิเดชันพีคของบิสมัทที่ศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ -0.1 โวลต์ ดังภาพที่ 3 (right)

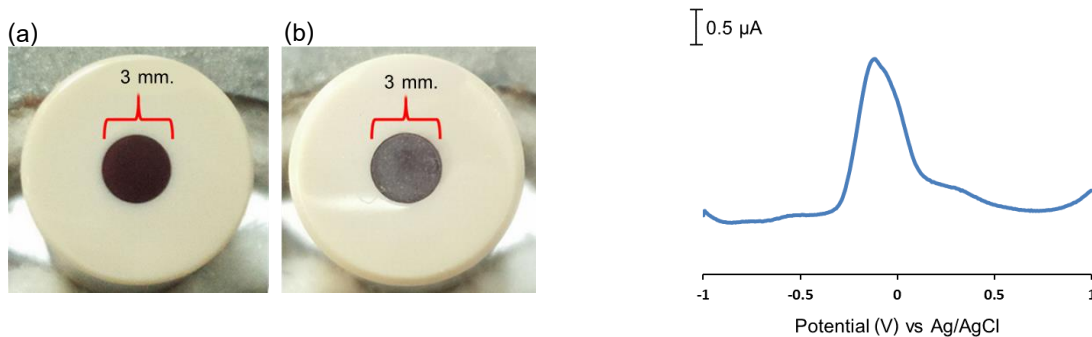
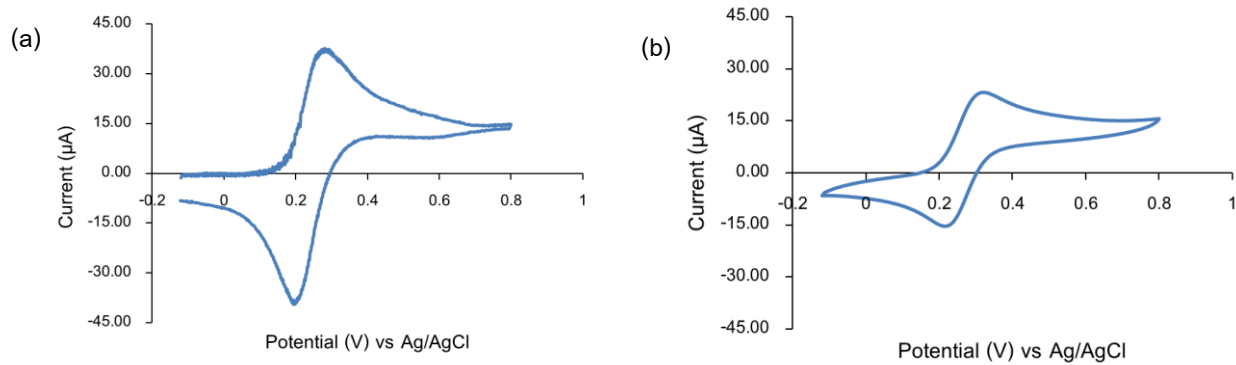


Figure 3 Images of electrode comparisons between (a) bared glassy carbon electrodes and (b) glassy carbon electrode modified with bismuth nanoparticles (left) and square wave stripping voltammetry of oxidation peaks of bismuth (experimental conditions: accumulation time 240 s, frequency 25 Hz, step potential 6 mV, and amplitude 95 mV) (right)

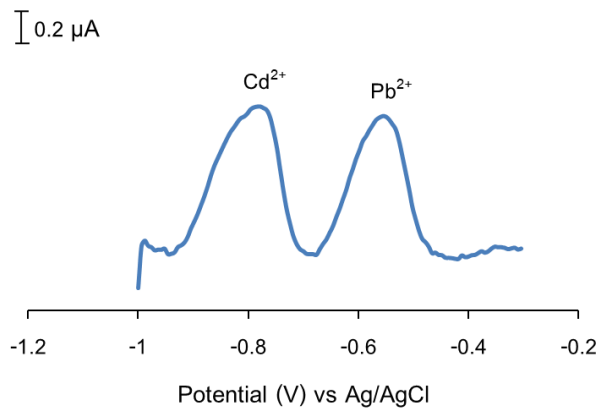
### 3. การศึกษาประสิทธิภาพการวิเคราะห์ของอุปกรณ์การวิเคราะห์ที่พัฒนาขึ้น

จากผลการศึกษาประสิทธิภาพการวิเคราะห์ของอุปกรณ์การวิเคราะห์ที่ต้นแบบ โดยเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์  $Fe^{2+}$  ระหว่างอุปกรณ์การวิเคราะห์ที่พัฒนาขึ้น และเครื่องโพเทนชิโอสแตทจากบริษัทเมทโรรัม พบว่าไวลแทมโมแกรมของ  $Fe^{2+}$  จาก

ทั้งสองอุปกรณ์มีลักษณะไม่แตกต่างกัน ดังภาพที่ 4 เมื่อนำอุปกรณ์ตรวจวัดที่พัฒนาขึ้นมาวิเคราะห์  $\text{Cd}^{2+}$  และ  $\text{Pb}^{2+}$  พบว่าค่าศักย์ไฟฟ้าออกซิเดชันของ  $\text{Cd}^{2+}$  และ  $\text{Pb}^{2+}$  มีค่าเท่ากับ -0.79 และ -0.58 โวลต์ ตามลำดับ (ภาพที่ 5)



**Figure 4** Voltammograms for determination of  $\text{Fe}^{2+}$  6.0 mM were performed using (a) the developed device in this work and (b) a potentiostat (PGSTAT-204, methorm company) (experimental conditions: cyclic voltammetry method The scan potential starts from -0.12 V and ends at 0.80 V, step potential 20 mV).

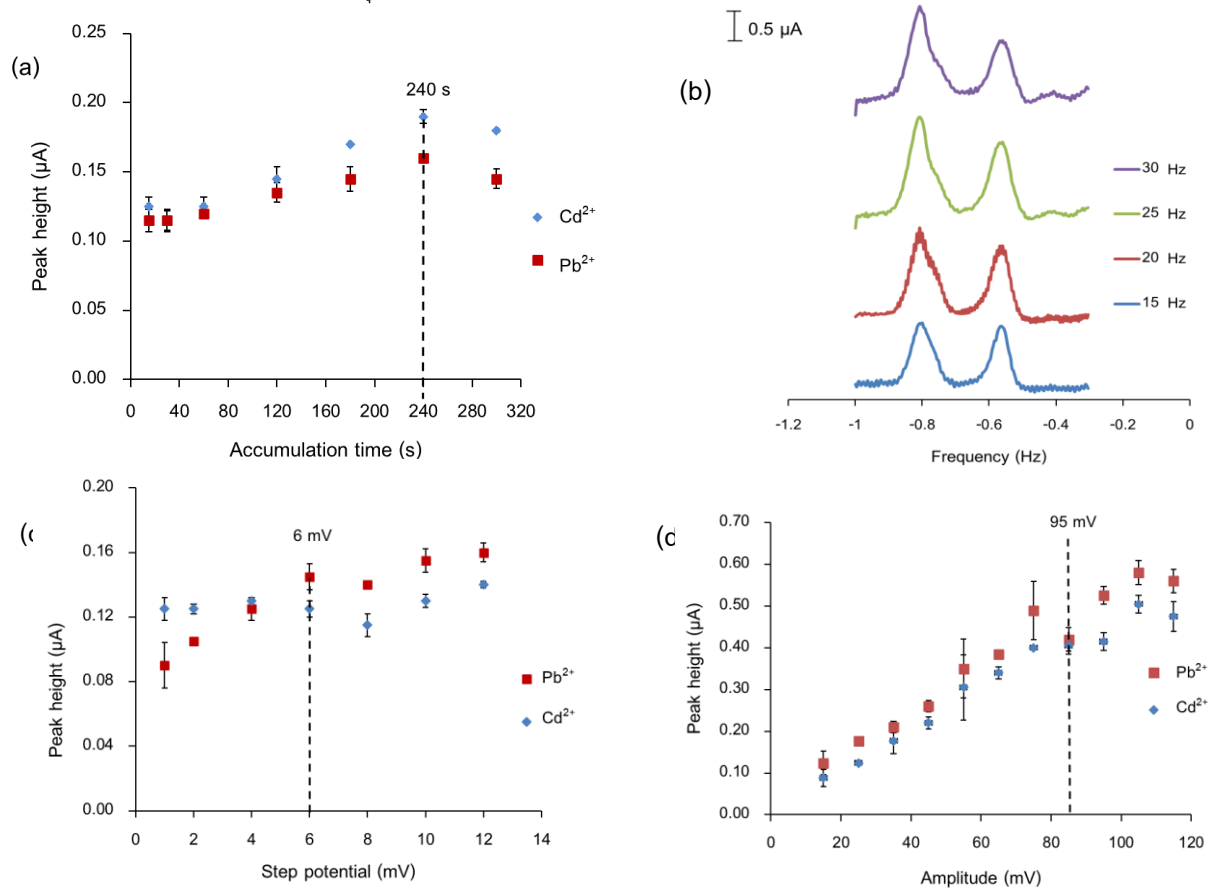


**Figure 5** Voltammogram for determination of  $\text{Cd}^{2+}$  concentration 2500  $\mu\text{g/L}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  concentration 2500  $\mu\text{g/L}$  with the developed device (experimental conditions: square-wave anodic stripping voltammetry method accumulation time 240 s, frequency 25 Hz, step potential 6 mV and amplitude 95 mV).



#### 4. สภาวะที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์ $Cd^{2+}$ และ $Pb^{2+}$ ด้วยเทคนิคสแควร์-เวฟแอนโอดิกสตริบปีงโวลแทมเมตรี

ปัจจัยที่ส่งผลต่อสัญญาณการวิเคราะห์  $Cd^{2+}$  และ  $Pb^{2+}$  ด้วยเทคนิคสแควร์-เวฟแอนโอดิกสตริบปีงโวลแทมเมตรี ได้แก่ ระยะเวลาในการสะสม ความถี่ ศักย์ไฟฟ้าขั้นบันได และแอมพลิจูด เป็นต้น จากผลการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมดังกล่าวแสดงได้ดังภาพที่ 6 (a)-(d) และสามารถสรุปได้ดังตารางที่ 1



**Figure 6** Analysis signals of  $Cd^{2+}$  concentrations  $1,500 \mu\text{gL}^{-1}$  and  $Pb^{2+}$  concentrations  $1,500 \mu\text{gL}^{-1}$  using square-wave anodic stripping voltammetry technique under the suitable conditions (a) accumulation time, (b) frequency, (c) step potential, and (d) amplitude





**Table 1** Summary of optimal conditions for analysis of  $Cd^{2+}$  and  $Pb^{2+}$  by square-wave anodic stripping voltammetry using the developed method

Parameter	Studied parameter	Optimum value
Deposition time (sec)	15 - 300	240
Frequency (Hz)	15 -30	25
Step potential (mV)	1 - 12	6
Amplitude (mV)	15 -115	95

### 5. การทดสอบความถูกต้องของวิธีวิเคราะห์

#### 5.1 ช่วงความเป็นเส้นตรง

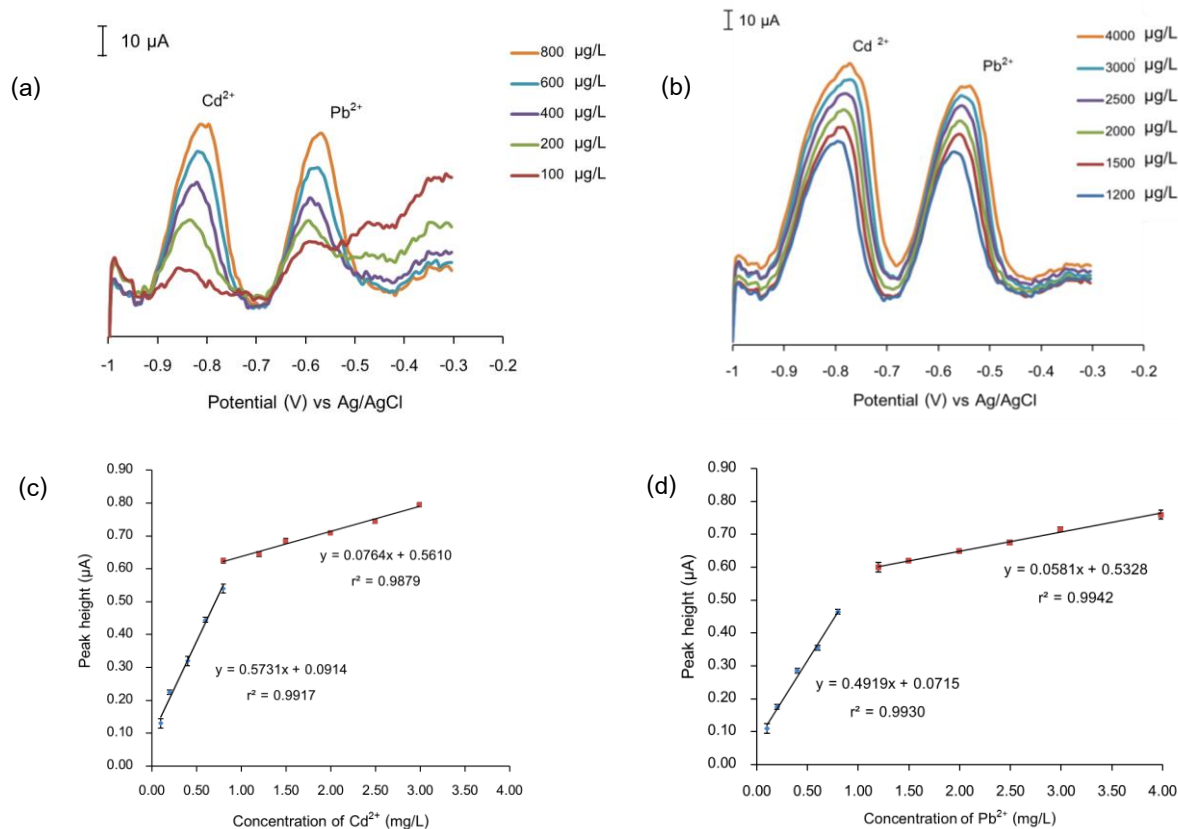
จากการศึกษาช่วงความเป็นเส้นตรงสำหรับการวิเคราะห์  $Cd^{2+}$  และ  $Pb^{2+}$  ด้วยอุปกรณ์การวิเคราะห์ที่พัฒนาขึ้น พบว่าโวลแทมโมแกรมในการศึกษาช่วงความเป็นเส้นตรงในการวิเคราะห์  $Cd^{2+}$  และ  $Pb^{2+}$  แสดงดังภาพที่ 7(a) และ 7(b) ซึ่งช่วงความเป็นเส้นตรงอยู่ 2 ช่วงทั้ง  $Cd^{2+}$  และ  $Pb^{2+}$  ซึ่งมีค่าอยู่ระหว่าง 100-800 ไมโครกรัมต่อลิตร และ 1200-4000 ไมโครกรัมต่อลิตร (ภาพที่ 7(c) และ (d))

5.2 ขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัด (*limit of detection:LOD*) และปริมาณต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์ปริมาณ (*limit of quantitation:LOQ*)

ผลการศึกษาขีดจำกัดต่ำสุดการตรวจวัด และขีดจำกัดต่ำสุดการวิเคราะห์ปริมาณ สำหรับการวิเคราะห์  $Cd^{2+}$  และ  $Pb^{2+}$  โดยใช้อุปกรณ์ตรวจวัดภาคสนามที่พัฒนาขึ้น พบว่าค่าขีดจำกัดต่ำสุดการตรวจวัดสำหรับการวิเคราะห์  $Cd^{2+}$  และ  $Pb^{2+}$  มีค่าเท่ากับ 43.8 และ 66.0 ไมโครกรัมต่อลิตร และมีค่าขีดจำกัดต่ำสุดการวิเคราะห์ปริมาณ เท่ากับ 145.9 และ 220.1 ไมโครกรัมต่อลิตร ตามลำดับ

#### 5.3 ความเที่ยงในการวิเคราะห์ (*precision*)

ค่าความเที่ยงในการวิเคราะห์สำหรับการวิเคราะห์  $Cd^{2+}$  และ  $Pb^{2+}$  ในการศึกษาครั้งนี้รายงานค่าในรูปแบบของค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (%RSD) พบว่ามีค่าอยู่ระหว่างร้อยละ 4.19-4.91 (n = 30) สำหรับการวิเคราะห์  $Cd^{2+}$  มีค่าอยู่ระหว่างร้อยละ 8.58-9.42 (n =30) สำหรับการวิเคราะห์  $Pb^{2+}$  ดังตารางที่ 2



**Figure 7** Voltammograms obtained by studying the standard curves for the determination of Cd<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> at two different concentration ranges: (a) 100-800 µg/L<sup>-1</sup> and (b) 1200-4000 µg/L<sup>-1</sup> using the developed electrodes and measured with the proposed method (experimental conditions: square-wave anodic stripping voltammetry method accumulation time 240 s, frequency 25 Hz, step potential 6 mV and amplitude 95 mV) and calibration curve for analysis of (c) Cd<sup>2+</sup> and (d) Pb<sup>2+</sup> at two concentration ranges

**Table 2** Relative standard deviation (%RSD) for the precision studies of Cd<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> analysis with glassy carbon electrodes modified with bismuth nanoparticles.

Analyte	Concentration (µg/L <sup>-1</sup> )	Relative standard deviation (%RSD) (x ± %RSD)
Cd <sup>2+</sup>	400	0.37 ± 4.19
	2,500	1.07 ± 4.91
Pb <sup>2+</sup>	400	0.27 ± 8.58
	2,500	0.84 ± 9.42



## 5.4 ร้อยละการกลับคืน (%Recovery)

ผลการศึกษาร้อยละการกลับคืนสำหรับวิธีการวิเคราะห์  $Cd^{2+}$  และ  $Pb^{2+}$  ในตัวอย่างน้ำทิ้งจากห้องปฏิบัติการด้วยอุปกรณ์การวิเคราะห์ที่พัฒนาขึ้น ได้ผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 3

Table 3 Recovery percentage of sample analysis using the proposed method

Sample	Heavy metal	Concentrations of heavy metal		Recovery percentage
		$(\mu gL^{-1})$		
		added	measured	
S <sub>1</sub>	Cd <sup>2+</sup>	-	146	-
		100	254	108
	Pb <sup>2+</sup>	-	166	-
		100	265	100
S <sub>2</sub>	Cd <sup>2+</sup>	-	150	-
		100	263	112
	Pb <sup>2+</sup>	-	178	-
		100	266	89
S <sub>3</sub>	Cd <sup>2+</sup>	-	152	-
		100	254	102
	Pb <sup>2+</sup>	-	139	-
		100	225	86
S <sub>4</sub>	Cd <sup>2+</sup>	-	196	-
		100	287	90
	Pb <sup>2+</sup>	-	122	-
		100	210	88

6. การประยุกต์ใช้อุปกรณ์การวิเคราะห์ที่พัฒนาขึ้นสำหรับการวิเคราะห์  $Cd^{2+}$  และ  $Pb^{2+}$  ในตัวอย่างน้ำเสียจากห้องปฏิบัติการ

เมื่อนำอุปกรณ์การวิเคราะห์ที่พัฒนาขึ้นมาประยุกต์ใช้สำหรับวิเคราะห์  $Cd^{2+}$  และ  $Pb^{2+}$  ในตัวอย่างน้ำเสียจากห้องปฏิบัติการ ซึ่งในการศึกษานี้ได้ใช้วิธีเติมสารมาตรฐาน (Standard addition) และนำค่าที่ได้จากอุปกรณ์การวิเคราะห์ที่พัฒนาขึ้นนี้มาเปรียบเทียบกับการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง ICP-OES (วิธีมาตรฐาน) ได้ผลการวิเคราะห์ ดังตารางที่ 4

**Table 4** Concentrations of Cd<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> in laboratory wastewater samples detected by the developed methods compared to the standard methods (ICP-OES)

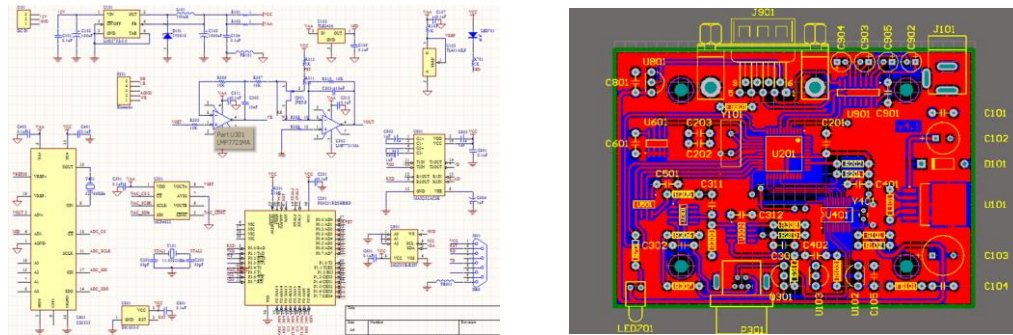
Sample	Concentrations of laboratory wastewater samples (µg L <sup>-1</sup> )			
	ICP-OES <sup>a</sup>		The proposed method	
	Cd <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>
S <sub>1</sub>	140	170	146.10 ± 7.07	165.83 ± 1.41
S <sub>2</sub>	143	200	150.67 ± 12.16	177.50 ± 1.27
S <sub>3</sub>	144	125	151.83 ± 2.24	139.00 ± 24.92
S <sub>4</sub>	172	120	196.17 ± 1.77	196.17 ± 1.77

Note: a: standard method ; sample dilution: S<sub>2-Pb</sub> 100 times, S<sub>3-Pb</sub> 200 times, S<sub>1-Cd</sub> และ S<sub>4-Pb</sub> 500 times, S<sub>2-Cd</sub> และ S<sub>4-Cd</sub> 5,000 times, S<sub>3-Cd</sub> 6,250 times และ S<sub>1-Pb</sub> 10,000 times

### วิจารณ์ผลการวิจัย

#### 1. ออกแบบและสร้างอุปกรณ์การวิเคราะห์ที่พัฒนาขึ้น

คณะผู้วิจัยได้ร่วมออกแบบ และสร้างอุปกรณ์การวิเคราะห์ต้นแบบที่พัฒนาขึ้น โดยเริ่มจากการออกแบบวงจรอิเล็กทรอนิกส์ (circuit design) และออกแบบแผ่นวงจรพิมพ์ (printed circuit board: PCB) ดังภาพที่ 8 เพื่อนำมาสร้างในส่วนที่ 2 หรือโพเทนชิโอสแตทขนาดเล็กของอุปกรณ์การวิเคราะห์ที่พัฒนาขึ้น สำหรับวงจรโพเทนชิโอสแตทเป็นวงจรที่ทำหน้าที่อ่านค่ากระแสไฟฟ้าอันเนื่องมาจากปรากฏการณ์ทางเคมีไฟฟ้าโดยประยุกต์ใช้วงจร feedback control ของอุปกรณ์ออปโตอิเล็กทรอนิกส์ในการให้ศักย์ไฟฟ้าคงที่แก่ขั้วไฟฟ้าทำงาน และขั้วไฟฟ้าอ้างอิง โดยอุปกรณ์ U301B จะตรวจวัดกระแสไฟฟ้าขนาดเล็กที่ไหลระหว่างขั้วไฟฟ้าทำงาน และขั้วไฟฟ้าช่วย ในวงจรนี้จะใช้วงจรรขยายแรงดัน (amplifier) ทั้งหมดที่มีการคำนวณกลับให้เป็นค่ากระแสไฟฟ้า และเนื่องจากสัญญาณไฟฟ้าที่ได้จากการวิเคราะห์มีความแรงที่ต่ำมากจึงจำเป็นต้องมีการขยายสัญญาณด้วยอุปกรณ์ U301C เพื่อให้ระบบอ่านค่าได้



**Figure 8** Electric circuit design (left) and printed circuit board (PCB) design (right) for design and construction of the developed device.



## 2. สภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนบิสมัท

การสังเคราะห์อนุภาคนาโนบิสมัทรูปทรงกลมในงานวิจัยนี้ได้นำมาจากงานวิจัยของจุฑามาศ บุญตั้งแต่ง (2560) อนุภาคนาโนบิสมัทที่สังเคราะห์มีลักษณะเป็นรูปทรงกลม ดังภาพที่ 2(a) แสดงภาพถ่ายจากเทคนิคการส่องกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด โดยมีขนาดของอนุภาคประมาณ  $146 \pm 3.43$  นาโนเมตร นอกจากนี้ได้มีการวิเคราะห์องค์ประกอบของอนุภาคนาโนที่สังเคราะห์ขึ้น ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุ ซึ่งแสดงค่าร้อยละของธาตุที่เป็นองค์ประกอบหลักของอนุภาคนาโนบิสมัท คือ ร้อยละ 94.09 สำหรับบิสมัท (Bi) และร้อยละ 5.91 ออกซิเจน (O) (ภาพที่ 2(b)) ซึ่งแสดงให้เห็นว่าวิธีการสังเคราะห์ที่ใช้ในงานวิจัยนี้สามารถสังเคราะห์อนุภาคนาโนบิสมัทที่มีขนาดในระดับนาโนเมตร และมีขนาดค่อนข้างสม่ำเสมอด้วย

## 3. ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมขั้วไฟฟ้าจากกลาสซีคาร์บอนปรับปรุงด้วยอนุภาคนาโนบิสมัท

สำหรับการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมขั้วไฟฟ้าจากกลาสซีคาร์บอนปรับปรุงด้วยอนุภาคนาโนบิสมัท เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการวิเคราะห์ และจากภาพที่ 3 แสดงผลการเปรียบเทียบลักษณะพื้นผิวระหว่างขั้วไฟฟ้าจากกลาสซีคาร์บอนที่เป็นวัสดุช่วยซึ่งมีลักษณะเป็นมันวาว และขั้วไฟฟ้าที่ทำการปรับปรุงพื้นผิวด้วยอนุภาคนาโนบิสมัทด้วยสภาวะที่เหมาะสมจะมีลักษณะขุ่น และไม่มันวาว ซึ่งให้เห็นถึงการเคลือบติดอนุภาคนาโนบิสมัทบนพื้นผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าจากกลาสซีคาร์บอน นอกจากนี้ได้ทำการศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชัน เพื่อเป็นการยืนยันผลการเกาะติดของอนุภาคนาโนบิสมัทบนพื้นผิวของขั้วไฟฟ้าจากกลาสซีคาร์บอนจริง พบว่าเมื่อทำการสแกนศักย์ไฟฟ้าจาก -1.0 ถึง 1.0 โวลต์ พบพีคของปฏิกิริยาออกซิเดชันของบิสมัทที่ศักย์ไฟฟ้า -0.1 โวลต์ ดังภาพที่ 3 (ด้านขวา) ซึ่งค่าศักย์ไฟฟ้าที่ได้สอดคล้องกับรายงานวิจัยของ Rehacek *et al.*, 2012 ดังนั้นจึงเป็นการยืนยันการเตรียมขั้วไฟฟ้าจากกลาสซีคาร์บอนปรับปรุงด้วยอนุภาคนาโนบิสมัทได้จริง

## 4. ผลการศึกษาประสิทธิภาพการวิเคราะห์ของอุปกรณ์การวิเคราะห์ที่พัฒนาขึ้น

การศึกษาประสิทธิภาพการวิเคราะห์ของอุปกรณ์การวิเคราะห์ที่พัฒนาขึ้น โดยการเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์  $Fe^{2+}$  ระหว่างอุปกรณ์การวิเคราะห์ที่พัฒนาขึ้น และเครื่องโพเทนชิโอสแตทมาตราชฐาน (PGSTAT-204, บริษัทเมทโรรัม) จากผลการศึกษาพบว่าโวลแทมโมแกรมของ  $Fe^{2+}$  ที่ได้จากทั้งสองอุปกรณ์มีลักษณะไม่แตกต่างกัน ดังภาพที่ 5 และเมื่อพิจารณาถึงค่าศักย์ไฟฟ้าออกซิเดชันและรีดักชันที่ได้จะเห็นได้ว่าจากอุปกรณ์การวิเคราะห์ที่พัฒนาขึ้น มีค่าศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ 0.32 โวลต์ และ 0.21 โวลต์ ตามลำดับ ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับค่าศักย์ไฟฟ้าที่ได้จากเครื่องโพเทนชิโอสแตทมาตราชฐาน เท่ากับ 0.28 โวลต์ และ 0.19 โวลต์ ตามลำดับ (ภาพที่ 4)

นอกจากนี้ในงานวิจัยนี้ได้วิเคราะห์  $Cd^{2+}$  และ  $Pb^{2+}$  ด้วยอุปกรณ์การวิเคราะห์ที่พัฒนาขึ้น พบว่าค่าศักย์ไฟฟ้าออกซิเดชันของ  $Cd^{2+}$  และ  $Pb^{2+}$  มีค่าเท่ากับ -0.79 โวลต์ และ -0.58 โวลต์ ตามลำดับ ดังภาพที่ 5 ซึ่งค่าศักย์ไฟฟ้าที่ได้สอดคล้องกับรายงานวิจัยก่อนหน้า (Rehacek *et al.*, 2012) ดังนั้นอุปกรณ์การวิเคราะห์ที่พัฒนาขึ้นนี้มีศักยภาพในการนำมาใช้วิเคราะห์  $Cd^{2+}$  และ  $Pb^{2+}$  ต่อไป



## 5. การศึกษาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์ $Cd^{2+}$ และ $Pb^{2+}$ ด้วยเทคนิคสแควร์-เวฟแอนโนดิกสตริบปีงโวลแทมเมตรี

### 5.1 ระยะเวลาในการสะสม (deposition time)

การศึกษาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์  $Cd^{2+}$  และ  $Pb^{2+}$  ด้วยเทคนิคสแควร์-เวฟแอนโนดิกสตริบปีงโวลแทมเมตรี ได้ศึกษาปัจจัยต่าง ๆ ที่ส่งผลต่อสัญญาณการตรวจวัด ได้แก่ ระยะเวลาในการสะสม ความถี่ ศักย์ไฟฟ้าขั้นบันได และ แอมพลิจูด จากผลการศึกษาพบว่าที่ระยะเวลาในการสะสมตั้งแต่ 15-300 วินาที กระแสไฟฟ้าออกซิเดชันของ  $Cd^{2+}$  และ  $Pb^{2+}$  มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น ทั้งนี้เพราะเมื่อเพิ่มระยะเวลาในการสะสมจะทำให้  $Cd^{2+}$  และ  $Pb^{2+}$  เกิดปฏิกิริยารีดักชันเพิ่มมากขึ้น ทำให้สะสมบนขั้วไฟฟ้าเพิ่มมากขึ้น (ภาพที่ 6 และตารางที่ 1) ดังนั้นจึงทำให้กระแสไฟฟ้าออกซิเดชันเพิ่มมากขึ้นด้วย อย่างไรก็ตามพบว่าเมื่อระยะเวลาในการสะสมเพิ่มขึ้นจาก 240 วินาทีเป็น 300 วินาที กระแสไฟฟ้าออกซิเดชันมีแนวโน้มลดลงเล็กน้อย ทั้งนี้เพราะเมื่อระยะเวลาในการสะสมเพิ่มมากขึ้น  $Cd^{2+}$  และ  $Pb^{2+}$  ที่สะสมบนผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าจะอิ่มตัว (saturation) และหากเพิ่มระยะเวลามากเกินไปอาจทำให้  $Cd^{2+}$  และ  $Pb^{2+}$  ที่สะสมบางส่วนหลุดออกมาจากผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าได้ จึงทำให้กระแสที่ได้ลดลงเล็กน้อย (Bagheri *et al.*, 2013) ดังนั้นเวลาที่ 240 วินาทีจึงเป็นระยะเวลาในการสะสมที่เหมาะสมในการศึกษาปัจจัยอื่นต่อไป

### 5.2 ความถี่ (frequency)

จากการศึกษาการหาความถี่ที่เหมาะสมตั้งแต่ 15-30 เฮิรตซ์ พบว่าโวลแทมโมแกรมที่ได้จากการวิเคราะห์  $Cd^{2+}$  และ  $Pb^{2+}$  ที่ความถี่เท่ากับ 15 และ 20 เฮิรตซ์ มีสัญญาณรบกวนสูง และค่ากระแสไฟฟ้าออกซิเดชันของทั้ง  $Cd^{2+}$  และ  $Pb^{2+}$  มีค่าน้อย อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาความถี่ที่ 25 เฮิรตซ์ พบว่าโวลแทมโมแกรมที่ได้มีลักษณะเรียบ การแยกดี และให้กระแสไฟฟ้าสูงทั้ง  $Cd^{2+}$  และ  $Pb^{2+}$  ในขณะที่ความถี่ 30 เฮิรตซ์ กระแสไฟฟ้าออกซิเดชันของ  $Pb^{2+}$  มีค่าต่ำกว่าที่ความถี่ 25 เฮิรตซ์ เพียงเล็กน้อย (ภาพที่ 6 และตารางที่ 1) ดังนั้นจึงเลือกใช้ความถี่ที่ 25 เฮิรตซ์ เป็นความถี่ที่เหมาะสม และใช้ในการศึกษาปัจจัยอื่นต่อไป

### 5.3 ศักย์ไฟฟ้าขั้นบันได (step potential)

จากการศึกษาศักย์ไฟฟ้าขั้นบันไดตั้งแต่ 1-12 มิลลิโวลต์ พบว่าเมื่อมีการปรับเปลี่ยนศักย์ไฟฟ้าขั้นบันไดดังกล่าว กระแสไฟฟ้าออกซิเดชันของ  $Cd^{2+}$  ค่อนข้างคงที่ ดังภาพที่ 6(c) แต่เมื่อพิจารณาการเพิ่มศักย์ไฟฟ้าขั้นบันไดจาก 1-6 มิลลิโวลต์ พบว่ากระแสไฟฟ้าออกซิเดชันของ  $Pb^{2+}$  มีค่าเพิ่มขึ้น และจะเริ่มคงที่ตั้งแต่ศักย์ไฟฟ้าขั้นบันไดที่ 6-12 มิลลิโวลต์ ดังนั้นศักย์ไฟฟ้าขั้นบันไดที่ 6 มิลลิโวลต์ จึงเป็นสภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์สารทั้งสองชนิด เนื่องจากกระแสไฟฟ้าออกซิเดชันที่ได้มีค่าสูง และโวลแทมโมแกรมที่ได้มีลักษณะสมมาตร

### 5.4 แอมพลิจูด (amplitude)

สำหรับผลการศึกษาแอมพลิจูดที่เหมาะสม พบว่าเมื่อแอมพลิจูดเพิ่มขึ้นจาก 15-95 มิลลิโวลต์ ค่ากระแสไฟฟ้าออกซิเดชันทั้งของ  $Cd^{2+}$  และ  $Pb^{2+}$  มีค่าเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจน แต่เมื่อเพิ่มค่าแอมพลิจูดจาก 95-115 มิลลิโวลต์ พบว่ากระแสไฟฟ้าออกซิเดชันมีค่าค่อนข้างคงที่ ดังภาพที่ 6(d) ดังนั้นจึงเลือก 95 มิลลิโวลต์ เป็นแอมพลิจูดที่เหมาะสมในการวิเคราะห์  $Cd^{2+}$  และ  $Pb^{2+}$



## 6. การทดสอบความถูกต้องของวิธีวิเคราะห์

### 6.1 ช่วงความเป็นเส้นตรง (linear range)

จากผลการวิเคราะห์  $Cd^{2+}$  และ  $Pb^{2+}$  ที่ตรวจวัดด้วยอุปกรณ์การวิเคราะห์ที่พัฒนาขึ้น ภายใต้สภาวะการตรวจที่เหมาะสม พบว่าช่วงความเป็นเส้นตรงสามารถแบ่งได้เป็น 2 ช่วง คือ 100-800 ไมโครกรัมต่อลิตร และ 1,200-4,000 ไมโครกรัมต่อลิตร โดยมีสมการเส้นตรงสำหรับการวิเคราะห์  $Cd^{2+}$  คือ  $y = 0.0006x + 0.0914$  ( $r^2 = 0.9917$ ) และ  $y = 0.0001x + 0.5560$  ( $r^2 = 0.9934$ ) ตามลำดับ และการวิเคราะห์  $Pb^{2+}$  มีสมการเส้นตรง คือ  $y = 0.0005x + 0.0715$  ( $r^2 = 0.9930$ ) และ  $y = 0.0001x + 0.5328$  ( $r^2 = 0.9942$ ) ตามลำดับ ดังแสดงในภาพที่ 7(c) และ 7(d)

### 6.2 ความเที่ยงในการวิเคราะห์

จากการศึกษาความเที่ยงในการวิเคราะห์  $Cd^{2+}$  และ  $Pb^{2+}$  ที่ความเข้มข้น 400 และ 2,500 ไมโครกรัมต่อลิตร จำนวน 30 ครั้ง ด้วยข้อผิดพลาดอนุภาคนาโนบิสมีทและตรวจวัดด้วยอุปกรณ์การวิเคราะห์ที่พัฒนาขึ้น พบว่าค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์มีค่าอยู่ระหว่าง 4.19-9.42 ดังแสดงในตารางที่ 2 ซึ่งเป็นค่าที่อยู่ในช่วงที่สามารถยอมรับได้ตามมาตรฐาน AOAC ไม่เกิน  $\pm 15\%$  (Horwitz, 2002) จากการศึกษาชี้ให้เห็นว่าข้อผิดพลาดกลศาสตร์ที่ปรับปรุงด้วยอนุภาคนาโนบิสมีทที่เตรียมขึ้นมีความเสถียร และสามารถนำมาใช้วิเคราะห์  $Cd^{2+}$  และ  $Pb^{2+}$  ได้

### 6.3 ขีดจำกัดต่ำสุดการตรวจวัด (LOD) และขีดจำกัดต่ำสุดการวิเคราะห์ปริมาณ (LOQ)

จากการนำผลการศึกษาที่ได้ไปคำนวณค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัด และปริมาณต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์ปริมาณ คำนวณหาค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัดจาก  $3s.d./m$  และคำนวณหาค่าปริมาณต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์ปริมาณจาก  $10s.d./m$  เมื่อ  $s.d.$  คือ ค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ และ  $m$  คือ ความชันที่ได้จากกราฟมาตรฐาน (Saleh et al., 2016) ซึ่งผลการคำนวณหาค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัดสำหรับการวิเคราะห์  $Cd^{2+}$  และ  $Pb^{2+}$  มีค่าเท่ากับ 43.8 และ 66.0 ไมโครกรัมต่อลิตร สำหรับค่าปริมาณต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์ปริมาณสำหรับการวิเคราะห์  $Cd^{2+}$  และ  $Pb^{2+}$  มีค่าเท่ากับ 145.9 และ 220.1 ไมโครกรัมต่อลิตร ตามลำดับ

### 6.4 ร้อยละการกลับคืน (%Recovery)

สำหรับผลการศึกษาร้อยละการกลับคืน พบว่าค่าร้อยละการกลับคืนมีค่าอยู่ในช่วง 86-112 แสดงดังตารางที่ 3 ซึ่งอยู่ในช่วงที่ยอมรับได้ตามเกณฑ์มาตรฐานของ AOAC (Horwitz, 2000) คือมีค่าอยู่ในช่วงร้อยละ 75-125 ดังนั้นอุปกรณ์การวิเคราะห์ที่พัฒนาขึ้นในงานวิจัยนี้ มีความแม่นยำ และสามารถนำไปใช้วิเคราะห์  $Cd^{2+}$  และ  $Pb^{2+}$  ในตัวอย่างน้ำทิ้งจากห้องปฏิบัติการได้

## 7. การประยุกต์อุปกรณ์การวิเคราะห์ที่พัฒนาขึ้นสำหรับการวิเคราะห์ $Cd^{2+}$ และ $Pb^{2+}$ ในตัวอย่างน้ำเสียจากห้องปฏิบัติการ

การวิเคราะห์  $Cd^{2+}$  และ  $Pb^{2+}$  ในตัวอย่างน้ำเสียจากห้องปฏิบัติการด้วยอุปกรณ์การวิเคราะห์ที่พัฒนาขึ้น โดยใช้วิธีเดิมสารมาตรฐาน และนำผลวิเคราะห์ที่ได้จากอุปกรณ์การวิเคราะห์ที่พัฒนาขึ้นมาเปรียบเทียบกับผลวิเคราะห์ที่ได้จากเครื่อง ICP-OES (วิธีมาตรฐาน) พบว่าปริมาณ  $Cd^{2+}$  และ  $Pb^{2+}$  ที่ได้จากอุปกรณ์การวิเคราะห์ที่พัฒนาขึ้นมีค่าใกล้เคียงกับวิธีมาตรฐาน แสดงดังตารางที่ 4 ซึ่งจากค่าการทดสอบทางสถิติ (Pair  $t$ -test) พบว่าทั้ง 2 เทคนิคให้ผลการวิเคราะห์  $Cd^{2+}$  และ  $Pb^{2+}$  ไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95 ( $t_{cal}(Cd) = 2.60$ ,  $t_{cal}(Pb) = 1.40$  และ  $t_{critical} = 4.30$ )





### สรุปผลการวิจัย

ในงานวิจัยนี้ได้พัฒนาอุปกรณ์การวิเคราะห์ที่สามารถนำมาใช้ในการวิเคราะห์  $Cd^{2+}$  และ  $Pb^{2+}$  โดยอุปกรณ์การวิเคราะห์ที่พัฒนาขึ้นนี้ มีองค์ประกอบหลักสำคัญคือ 1) ส่วนขั้วไฟฟ้า 2) ส่วนการควบคุมศักย์ไฟฟ้า และ 3) ส่วนการแสดงผล โดยขั้วไฟฟ้ากาสีคาร์บอนปรับปรุงด้วยอนุภาคนาโนบิสมาท์ได้ถูกเลือกใช้เป็นขั้วไฟฟ้าทำงานสำหรับอุปกรณ์วิเคราะห์ที่พัฒนาขึ้นนี้ เมื่อนำอุปกรณ์วิเคราะห์ที่พัฒนาขึ้นมาใช้วิเคราะห์โลหะหนักทั้งสองในตัวอย่งน้ำทิ้งจากห้องปฏิบัติการ เปรียบเทียบกับผลการวิเคราะห์จากวิธีมาตรฐาน (ICP-OES) พบว่าให้ผลการวิเคราะห์ไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95 แสดงให้เห็นว่าอุปกรณ์วิเคราะห์ที่พัฒนาขึ้นนี้มีศักยภาพที่จะนำมาใช้ในการวิเคราะห์  $Cd^{2+}$  และ  $Pb^{2+}$  ได้ไม่แตกต่างจากวิธีมาตรฐาน นอกจากนี้อุปกรณ์วิเคราะห์ที่พัฒนาขึ้นนี้ยังใช้งานได้ง่าย สะดวก และรวดเร็ว อีกทั้งมีขนาดเล็กซึ่งสามารถใช้เป็นอุปกรณ์แบบพกพาได้อีกด้วย

### กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนจากทุนโครงการวิจัยสำหรับนิสิตปริญญาตรี ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา ประจำปีการศึกษา 2560 ขอขอบคุณนางเสาวนีย์ เวียงนิล และนางสุภารัตน์ ไชยศรีหา จากศูนย์วิทยาศาสตร์การแพทย์ที่ 6 ชลบุรี ในการวิเคราะห์โลหะด้วยเทคนิค ICP-OES และขอขอบคุณ ผศ.ดร.การะเกด เทศศรี ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา สำหรับคำแนะนำในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนบิสมาท์

### เอกสารอ้างอิง

- Afkhami, A., Soltani-Felehgari, F., Madrakian, T., Ghaedi, H., & RezaeiVala, M. (2013). Fabrication and application of a new modified electrochemical sensor using nano-silica and a newly synthesized Schiff base for simultaneous determination of  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  and  $Hg^{2+}$  ions in water and some foodstuff samples. *Analytica Chimica Acta*, 771, 21–30. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2013.02.031>
- Ainla, A., Mousavi, M. P. S., Tsaloglou, M. N., Redston, J., Bell, J. G., Fernández-Abedul, M. T., & Whitesides, G. M. (2018). Open-Source Potentiostat for Wireless Electrochemical Detection with Smartphones. *Analytical Chemistry*, 90(10), 6240–6246. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.8b00850>
- Aragay, G., Pons, J., & Merkoj, A. (2011). Enhanced electrochemical detection of heavy metals at heated graphite nanoparticle-based screen-printed electrodes. *Journal of Materials Chemistry*, 21(12), 4326–4331. <https://doi.org/10.1039/c0jm03751f>



- Arduini, F., Calvo, J. Q., Palleschi, G., Moscone, D., & Amine, A. (2010). Bismuth-modified electrodes for lead detection. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 29(11), 1295–1304.  
<https://doi.org/10.1016/j.trac.2010.08.003>
- Arellano-Pérez, J. H., Ramos Negrón, O. J., Escobar-Jiménez, R. F., Gómez-Aguilar, J. F., & Uruchurtu-Chavarín, J. (2018). Development of a portable device for measuring the corrosion rates of metals based on electrochemical noise signals. *Measurement: Journal of the International Measurement Confederation*, 122(November 2017), 73–81. <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2018.03.008>
- Bagheri, H., Afkhami, A., Khoshsafar, H., Rezaei, M., & Shirzadmehr, A. (2013). Simultaneous electrochemical determination of heavy metals using a triphenylphosphine/MWCNTs composite carbon ionic liquid electrode. *Sensors and Actuators B Chemical*, 186, 451.
- Bakirdere, S., Yaroğlu, T., Tirik, N., Demiröz, M., Fidan, A. K., Maruldali, O., & Karaca, A. (2013). Determination of As, Cd, and Pb in tap water and bottled water samples by using optimized GFAAS system with Pd-Mg and Ni as matrix modifiers. *Journal of Spectroscopy*, 1(1). <https://doi.org/10.1155/2013/824817>
- Charles, S., Fabien, D., Yunus, S., & Donckt, E. (2000). Determination by Fluorescence Spectroscopy of Cadmium at the Subnanomolar Level: Application to Seawater. *Journal of Fluorescence*, 10, 99.  
<https://doi.org/10.1023/A:1009430723152>
- da Silva, C. S., Pinheiro, F. C., do Amaral, C. D. B., & Nóbrega, J. A. (2017). Determination of As, Cd, Hg and Pb in continuous use drugs and excipients by plasma-based techniques in compliance with the United States Pharmacopeia requirements. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, 138(April 2012), 14–17.  
<https://doi.org/10.1016/j.sab.2017.10.004>
- Dalman, Ö., Demirak, A., & Balci, A. (2006). Determination of heavy metals (Cd, Pb) and trace elements (Cu, Zn) in sediments and fish of the Southeastern Aegean Sea (Turkey) by atomic absorption spectrometry. *Food Chemistry*, 95(1), 157–162. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.02.009>



Deshmukh, S., Kandasamy, G., Upadhyay, R. K., Bhattacharya, G., Banerjee, D., Maity, D., Deshusses, M. A., & Roy, S. S. (2017). Terephthalic acid capped iron oxide nanoparticles for sensitive electrochemical detection of heavy metal ions in water. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 788(January 2018), 91–98.  
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.01.064>

Ding, R., Cheong, Y. H., Ahamed, A., & Lisak, G. (2021). Heavy Metals Detection with Paper-Based Electrochemical Sensors. *Analytical Chemistry*, 93(4), 1880–1888.  
<https://doi.org/10.1021/acs.analchem.0c04247>

García-Miranda Ferrari, A., Carrington, P., Rowley-Neale, S. J., & Banks, C. E. (2020). Recent advances in portable heavy metal electrochemical sensing platforms. In *Environmental Science: Water Research and Technology* (Vol. 6, Issue 10). <https://doi.org/10.1039/d0ew00407c>

Gu, Z., Liu, H. X., Ying, Y. L., Xiu, G., & Long, Y. T. (2018). A thumb-size electrochemical system for portable sensors. *Analyst*, 143(12), 2760–2764. <https://doi.org/10.1039/c8an00645h>

Hassan, K. M., Gaber, S. E., Altahan, M. F., & Azzem, M. A. (2020). Single and simultaneous voltammetric sensing of lead(II), cadmium(II) and zinc(II) using a bimetallic Hg-Bi supported on poly(1,2-diaminoanthraquinone)/glassy carbon modified electrode. *Sensing and Bio-Sensing Research*, 29(April), 100369. <https://doi.org/10.1016/j.sbsr.2020.100369>

Horwitz, W. (2002). AOAC guidelines for single laboratory validation of chemical methods for dietary supplements and botanicals. *Gaithersburg, MD, USA: AOAC International*, 12–19.

Ionescu, C., Svasta, P., Tămaş, C., Bala, C., & Rotariu, L. (2010). Portable measuring and display unit for electrochemical sensors. *2010 IEEE 16th International Symposium for Design and Technology of Electronics Packages, SIITME 2010*, 215–218. <https://doi.org/10.1109/SIITME.2010.5653021>

Kanchak, A., & Pasukphun, N. (2021). Water Quality and Heavy Metal Monitoring of the Pong River in Northeast Thailand. *Burapha Science Journal*, 26(August), 700–715.



- Kim, S. H., Lim, Y., Hwang, E., & Yim, Y. H. (2016). Development of an ID ICP-MS reference method for the determination of Cd, Hg and Pb in a cosmetic powder certified reference material. *Analytical Methods*, 8(4), 796–804. <https://doi.org/10.1039/c5ay02040a>
- Laur, N., Kaiser, L., Deigner, H. P., & Kinscherf, R. (2021). Sequential analysis of trace elements in a micro volume urine sample using inductively coupled plasma mass spectrometry. *Applied Sciences (Switzerland)*, 11(9). <https://doi.org/10.3390/app11093740>
- Mei, C. J., Yusof, N. A., & Alang Ahmad, S. A. (2021). Electrochemical determination of lead & copper ions using thiolated calix[4]arene-modified screen-printed carbon electrode. *Chemosensors*, 9(7). <https://doi.org/10.3390/chemosensors9070157>
- Mourya, A., Mazumdar, B., & Sinha, S. K. (2019). Determination and quantification of heavy metal ion by electrochemical method. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(6), 103459. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103459>
- Oliva, M., Camas, D. E., Valqui, X. J., Meléndez, J. B., & Leiva, S. (2019). Quantitative Determination of Cadmium (Cd) in Soil-Plant System in Potato Cropping ( *Solanum tuberosum* var. Huayro) . *Advances in Agriculture*, 2019, 1–4. <https://doi.org/10.1155/2019/9862543>
- Palisoc, S., Vitto, R. I. M., & Natividad, M. (2019). Determination of Heavy Metals in Herbal Food Supplements using Bismuth/Multi-walled Carbon Nanotubes/Nafion modified Graphite Electrodes sourced from Waste Batteries. *Scientific Reports*, 9(1), 1–13. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-54589-x>
- Peña, R. C., Cornejo, L., Bertotti, M., & Brett, C. M. A. (2018). Electrochemical determination of Cd(II) and Pb(II) in mining effluents using a bismuth-coated carbon fiber microelectrode. *Analytical Methods*, 10(29), 3624–3630. <https://doi.org/10.1039/c8ay00949j>



- Pozzatti, M., Borges, A. R., Dessuy, M. B., Vale, M. G. R., & Welz, B. (2017). Determination of cadmium, chromium and copper in vegetables of the Solanaceae family using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry and direct solid sample analysis. *Analytical Methods*, 9(2), 329–337.  
<https://doi.org/10.1039/c6ay02594c>
- Rehacek, V., Hotovy, I., Vojs, M., Kups, T., & Spiess, L. (2012). Nafion-coated bismuth film electrodes on pyrolyzed photoresist/alumina supports for analysis of trace heavy metals. *Electrochimica Acta*, 63(February 2021), 192–196. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.12.075>
- Saleh, G. A., Askal, H. F., Refaat, I. H., Naggar, A. H., & Abdel-aal, F. A. M. (2016). Adsorptive square wave voltammetric determination of the antiviral drug valacyclovir on a novel sensor of copper microparticles-modified pencil graphite electrode. *Arabian Journal of Chemistry*, 9(1), 143–151.  
<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.08.015>
- Sanchayanukun, P., & Muncharoen, S. (2019). Elimination of Cr(VI) in laboratory wastewater using chitosan coated magnetite nanoparticles (chitosan@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). *EnvironmentAsia*, 12(2), 32–48.  
<https://doi.org/10.14456/ea.2019.25>
- Sanchayanukun, P., & Muncharoen, S. (2020). Chitosan coated magnetite nanoparticle as a working electrode for determination of Cr(VI) using square wave adsorptive cathodic stripping voltammetry. *Talanta*, 63, 121027.  
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121027>
- Tayeb, I. A., & Abdul Razak, K. (2018). Development of Gold Nanoparticles Modified Electrodes for the Detection of Heavy Metal Ions. *Journal of Physics: Conference Series*, 1083(1).  
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1083/1/012044>
- Wang, Y., & Kim, K. S. (2008). Large-scale polyol synthesis of single-crystal bismuth nanowires and the role of NaOH in the synthesis process. *Nanotechnology*, 19(26), 265303.  
<https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/26/265303>



- Wu, J., Li, M., Tang, H., Su, J., He, M., Chen, G., Guan, L., & Tian, J. (2019). Portable paper sensors for the detection of heavy metals based on light transmission-improved quantification of colorimetric assays. *Analyst*, 144(21), 6382–6390. <https://doi.org/10.1039/c9an01131e>
- Xing, S., Xu, H., Chen, J., Shi, G., & Jin, L. (2011). Nafion stabilized silver nanoparticles modified electrode and its application to Cr(VI) detection. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 652(1–2), 60–65. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2010.03.035>
- Zhao, C., Zhong, G., Kim, D.-E., Liu, J., & Liu, X. (2014). A portable lab-on-a-chip system for gold-nanoparticle-based colorimetric detection of metal ions in water. *Biomicrofluidics*, 8(5), 052107. <https://doi.org/10.1063/1.4894244>
- Zheng, H., Jia, B., Zhu, Z., Tang, Z., & Hu, S. (2014). Determination of trace amounts of Pb, Cd, Ni and Co by wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry after preconcentration with dithizone functionalized graphene. *Analytical Methods*, 6(21), 8569–8576. <https://doi.org/10.1039/c4ay01381f>
- Zhong, W. S., Ren, T., & Zhao, L. J. (2016). Determination of Pb (Lead), Cd (Cadmium), Cr (Chromium), Cu (Copper), and Ni (Nickel) in Chinese tea with high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Journal of Food and Drug Analysis*, 24(1), 46–55. <https://doi.org/10.1016/j.jfda.2015.04.010>
- Žurga, N., Majer, D., & Finšgar, M. (2021). Pb(II) determination in a single drop using a modified screen-printed electrode. *Chemosensors*, 9(2), 1–10. <https://doi.org/10.3390/chemosensors9020038>