

การวิเคราะห์ตะกั่วและแคดเมียมพร้อมกันโดยใช้ขั้วไฟฟ้าไส้ดินสอดันทุนต่ำ
ด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์แอนโนดิกสตริบปีงโวลแทมเมทรี
**Simultaneous Lead and Cadmium Determination Using a Low Cost Pencil
Carbon Electrode by Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry**

อัญชนา ปรีชาวรรณ สุธาสินี ทุมพร สรวุฒิ สิงห์เส และอนุรักษ์ จิตต์บึงพร้าว
สาขาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏพิบูลสงคราม อำเภอเมือง
จังหวัดพิษณุโลก 65000
*Email: anchanaph@yahoo.com

บทคัดย่อ

การตรวจวัดที่ง่ายและพร้อมๆ กันของโลหะหนักได้แก่ ตะกั่ว และแคดเมียม ด้วยการใช้เทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์แอนโนดิกสตริบปีงโวลแทมเมทรีร่วมกับขั้วไฟฟ้าคาร์บอนจากไส้ดินสอด โดยหาสภาวะที่เหมาะสมภายใต้อิทธิพลของเวลาการเก็บสะสมโลหะ ศักย์ไฟฟ้าของการเก็บสะสมโลหะ และอิเล็กโตรไลต์ ได้แก่ ชนิด และพีเอชของอิเล็กโตรไลต์บนการตอบสนองของเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์แอนโนดิกสตริบปีงโวลแทมเมทรี ผลการทดลองพบว่าได้สภาวะที่เหมาะสมดังนี้ สารละลายอิเล็กโตรไลต์อะซิเตตบัฟเฟอร์ pH 5 เวลาและศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมอยู่ที่ 90 s และ -1.0 V ตามลำดับ แสดงให้เห็นอย่างชัดเจนว่าการวิเคราะห์ตะกั่วและแคดเมียมจะปรากฏที่ศักย์ไฟฟ้าออกซิเดชันที่ต่างกัน นั่นคือ -0.53 และ -0.79 V สำหรับตะกั่วและแคดเมียมตามลำดับ ทั้งสองโลหะหนักมีช่วงของความเข้มข้นที่เป็นเส้นตรงอยู่ที่ 200 ถึง 1750 ppb และขีดจำกัดการตรวจวัดอยู่ที่ 100 ppb

คำสำคัญ: แคดเมียม ตะกั่ว เคมีไฟฟ้า ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนไส้ดินสอด

Abstract

Simple and simultaneous detection of prominent heavy metals, including: lead, and cadmium using differential pulse anodic stripping voltammetry (DPASV) pencil carbon electrode. The influences of deposition time, deposition potential, and electrolyte, as well as the type and pH value of the electrolyte on the response of the DPASV detection were optimized. The results of optimum condition were received acetate buffer, pH 5 at the time and the potential as 90 s and -1.0 V, respectively. The clearly results were shown that reliable analysis for lead, and cadmium

by the difference oxidation potential occurs at -0.53 and -0.79 V for Pb^{2+} and Cd^{2+} , respectively. The both of heavy metals were received linear ranges as 200 to 1750 ppb and the detection limit as 100 ppb ($S/N = 3$).

Keywords: Cadmium, Lead, Differential pulse anodic stripping voltammetry, Pencil carbon electrode

บทนำ

โลหะหนักจัดได้ว่าเป็นสารพิษต่อมนุษย์และสิ่งแวดล้อมที่พบอยู่ทั่วไป การปนเปื้อนของโลหะหนักในสิ่งแวดล้อมจัดได้ว่าเป็นสิ่งที่ใกล้ตัวเรามาก สาเหตุของการปนเปื้อนของโลหะหนักในอาหารมาจากธรรมชาติ คือ ในดิน น้ำ อากาศ พืช และสัตว์ ตามวงจรธรรมชาติ จากของเสียทางอุตสาหกรรม ไม่ว่าจะเป็นโรงงานผลิตสารเคมี ถลุงโลหะ หล่อหรือผสมโลหะ ฯลฯ โลหะที่ออกสู่สิ่งแวดล้อมจะมีทั้งเป็นก๊าซ ของเหลว และของแข็ง โลหะบางชนิดเป็นโลหะที่ร่างกายต้องการเพื่อการเจริญเติบโต อย่างไรก็ตาม หากได้รับมากเกินไปก็ทำให้เกิดพิษได้ บางชนิดสะสมอยู่ในร่างกายได้นาน บางชนิดร่างกายจะขับถ่ายได้เร็วทำให้ยากที่จะแบ่งประเภทโลหะทุกชนิดได้อย่างชัดเจนว่าเป็นสารปนเปื้อนอาหารหรือไม่

โลหะหนักที่สนใจกันทั่วไปและนักวิชาการหลายประเทศกำลังศึกษาด้านพิษวิทยา ได้แก่ ตะกั่วปรอท แคดเมียม ดีบุก สารหนู ทองแดง สังกะสี และเหล็ก พิษของโลหะหนักจะเข้าไปขัดขวางการทำงานของเอนไซม์ ขัดขวางกระบวนการสร้างพลังงานของเซลล์ และไปเร่งปฏิกิริยาการเกิดอนุมูลอิสระขึ้นมากมายจนร่างกายกำจัดไม่ทัน ทำให้เข้าไปทำลายเซลล์ และระบบต้านอนุมูลอิสระ ซึ่งเกี่ยวข้องกับโรคความเสื่อมแทบทุกชนิด เช่น เกี่ยวข้องกับโรคอัลไซเมอร์ โรคพาร์กินสัน ออติสติก โรคหัวใจและหลอดเลือด โรคเบาหวาน โรคความดันโลหิตสูง โรคไตเสื่อม ตาเสื่อม โรคเรื้อรังเกือบจะทุกโรค ซึ่งจะมีส่วนเกี่ยวข้องไม่มากนักน้อย โลหะหนักจะเกิดการสะสมอย่างช้าๆ ตรวจก็ไม่พบว่าเกินมาตรฐาน แต่เมื่อรวมกันแล้ว ปรากฏว่าสูงมากโดยภาพรวม เนื่องจากทำงานที่จุดเดียวกัน ศัพท์ทางวิชาการเรียกว่าค่าความเป็นพิษโดยรวมสูงเกินมาตรฐาน (Total Toxic Load) ดังนั้นการตรวจวัดและวิเคราะห์โลหะหนักที่ระดับความเข้มข้นต่ำ แม่นยำ และต้นทุนในการวิเคราะห์ถูก จึงเป็นหัวใจต่อการวิเคราะห์เชิงปริมาณ เพื่อเฝ้าระวังปัญหาจากการปนเปื้อนของโลหะหนักที่มีผลกระทบต่อมนุษย์ และสิ่งแวดล้อม โดยเทคนิคที่นิยมวิเคราะห์โลหะหนักคือ อะตอมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรสโกปี (Atomic Absorption Spectroscopy; AAS) และ อะตอมิกอิมิซชันสเปกโทรสโกปี (Atomic Emission Spectroscopy; AES) ซึ่งเป็นการวิเคราะห์การดูดกลืนแสง และการปล่อยแสงของอะตอมโลหะอิสระ

ตามลำดับ ต้องมีขั้นตอนการเตรียมสารที่ยุ่งยากเพื่อให้ตัวอย่างที่เราวิเคราะห์อยู่ในภาพสารละลายที่มีอะตอมโลหะอิสระอยู่ ร่วมกับเครื่องมือวิเคราะห์ขั้นสูง ที่มีราคาแพง และต้องใช้ผู้เชี่ยวชาญในการวิเคราะห์เทคนิคทางเคมีไฟฟ้าเป็นอีกแนวทางเลือกหนึ่งที่สามารถวิเคราะห์โลหะหนักจากการตรวจวัดการส่งผ่านอิเล็กตรอนจากปฏิกิริยารีดอกซ์บนขั้วไฟฟ้าทำงาน ประกอบกับมีต้นทุนในการวิเคราะห์ต่อตัวอย่างต่ำและประหยัดเวลาในการวิเคราะห์ เนื่องจากเครื่องมือมีราคาถูก ลดขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างหรือมีขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างที่ไม่ยุ่งยาก ผู้วิจัยจึงมีแนวความคิดพัฒนาองค์ความรู้ด้านเคมีไฟฟ้า มาดัดแปรบนขั้วไฟฟ้าราคาถูกของขั้วไฟฟ้าคาร์บอนจากไส้ดินสอเพื่อวิเคราะห์โลหะหนักตะกั่วและแคดเมียมพร้อมกันในการวิเคราะห์ครั้งเดียว

โลหะหนัก หมายถึง โลหะที่มีความถ่วงจำเพาะมากกว่าน้ำ 5 เท่าขึ้นไป ได้แก่ ดีบุก สังกะสี ทองแดง ตะกั่ว สารหนูปรอท มีอัตราการสลายตัวค่อนข้างช้า ทำให้สะสมอยู่ในสิ่งแวดล้อมได้นาน เป็นมลพิษทางน้ำ มนุษย์รับโลหะหนักเข้าสู่ร่างกายทางน้ำ พิษน้ำ เช่น สารหนู สัตว์น้ำ จากการกินตามห่วงโซ่ ซึ่งพิษของโลหะหนัก เช่น ตะกั่ว (Pb) สามารถเข้าสู่ร่างกายได้ 3 ทาง คือ ทางอาหาร ทางการหายใจ และทางผิวหนัง เมื่อสารตะกั่วเข้าสู่ร่างกาย ส่วนใหญ่จะจับยึดอยู่กับเม็ดเลือดแดงจะไปลดการสร้าง heme ซึ่งเป็นองค์ประกอบที่สำคัญของเม็ดเลือดแดง ตะกั่วยังมีผลต่อตับ หัวใจและเส้นเลือด ภาวะเจริญพันธุ์ ไคโรโมโซม และเป็นก่อให้เกิดโรคมะเร็ง และความพิการแต่กำเนิด แคดเมียม (Cd) เมื่อเข้าสู่ร่างกายจะถูกดูดซึมในกระเพาะอาหารแล้วแพร่กระจายไปที่ตับ ม้ามและลำไส้ และสะสมเพิ่มขึ้นในปริมาณสูงจะทำให้เกิดมะเร็ง ไตทำงานผิดปกติ นอกจากนี้ยังทำให้เกิดโรคความดันโลหิตสูง ปวดกระดูกสันหลัง แขนขา ซึ่งจะทำให้ไตพิการได้ โรคที่เกิดจากพิษของแคดเมียมเรียกว่า โรคอิไต-อิไต (Itai Itai disease) การวิเคราะห์เพื่อหาปริมาณโลหะหนักโดยทั่วไปจะให้เทคนิค AAS ซึ่งเป็นกระบวนการที่อะตอมอิสระ (free atom) ของธาตุดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นระดับหนึ่งโดยเฉพาะซึ่งขึ้นอยู่กับธาตุแต่ละธาตุ เนื่องจากธาตุแต่ละชนิดมีระดับของพลังงานแตกต่างกันจึงมีการดูดกลืนพลังงานได้แตกต่างกัน พลังงานที่พอดีกับคุณสมบัติเฉพาะของธาตุจะทำให้อิเล็กตรอนของธาตุนั้นๆ เปลี่ยนสถานะจากสถานะพื้น (ground state) ไปเป็นสถานะกระตุ้น (excited state) ส่วนประกอบเครื่อง AAS จึงต้องประกอบไปด้วยส่วนที่ทำให้เกิดอะตอมอิสระ ส่วนที่ทำให้เกิดพลังงานแสงที่อะตอมอิสระจะสามารถดูดกลืนแสงได้ ส่วนที่ใช้ในการแยกความยาวคลื่นของแสง ส่วนที่ต้องตรวจจับค่าการดูดกลืน (absorbance) รวมทั้งส่วนประมวลผล โดยค่าของการดูดกลืนแสงจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับปริมาณของอะตอมอิสระของธาตุที่วิเคราะห์ เทคนิคโวลแทมเมทรีจะอาศัยหลักการส่งผ่านอิเล็กตรอนจากสารที่วิเคราะห์ไปยังขั้วไฟฟ้าทำงาน จากนั้นจะได้รับผลออกมาเป็นสัญญาณทางเคมีไฟฟ้า ซึ่งสัญญาณทางเคมีไฟฟ้าที่ได้จะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับปริมาณการส่งผ่านอิเล็กตรอนจากสารที่เราวิเคราะห์บนขั้วไฟฟ้าทำงาน ขั้วไฟฟ้า

ทำงานนั้นสามารถผลิตได้จากวัสดุหลายชนิดด้วยกัน เช่น โลหะ (เช่น ทอง แพลทินัม และเงิน เป็นต้น) และ คาร์บอน (เช่น คาร์บอนนาโนทิวป์ แกลสส์คาร์บอน เพชร และกราไฟต์) โดยในงานวิจัยนี้ได้สร้าง ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนต้นทุนต่ำเช่น ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนพิมพ์สกรีน หรือขั้วไฟฟ้าคาร์บอนจากไส้ดินสอ ร่วมกับ เทคนิคทางเคมีไฟฟ้าเป็นเทคนิคที่ให้สัญญาณที่มีความไวสูง ง่ายต่อการตรวจวัด ต้นทุนในการวิเคราะห์ ต่อด้อยกว่าเมื่อเทียบกับเทคนิคอื่นๆ เนื่องจากขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างไม่ซับซ้อน และสามารถ วิเคราะห์สารได้ในขณะที่สารละลายขุ่น ทำให้ง่ายต่อการวิเคราะห์ในตัวอย่างจริง ซึ่งคณะผู้วิจัยได้นำ เทคนิคนี้มาเป็นเครื่องตรวจวัดของห้ววัดโลหะหนักที่สามารถวิเคราะห์ได้ทั้งตะกั่วและแคดเมียมในการ ตรวจวัดเพียงครั้งเดียว

จากการสืบค้นข้อมูลพบว่าการวิเคราะห์โลหะหนักเป็นที่สนใจกับนักวิจัยมาก เนื่องจากเป็น อันตรายที่ใกล้มนุษย์ และเป็นอันตรายต่อสิ่งแวดล้อม ที่ก่อให้เกิดปัญหาด้านสุขภาพ ดังนั้นจึงมีการพัฒนา วิธีวิเคราะห์โลหะหนักขึ้นมาอย่างต่อเนื่อง โดยเน้นถึงความจำเพาะต่อการวิเคราะห์ การวิเคราะห์ที่ระดับ ความเข้มข้นที่ต่ำ มีความไวในการตรวจวัดสูง และมีความรวดเร็วในการวิเคราะห์ เทคนิคทั่วไปที่ใช้ในการ วิเคราะห์โลหะหนัก เช่น AAS (Akl, Kenawy, & Lasheen, 2004; Álvarez & Carrillo, 2012), inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES) (Karami, Mousavi, Yamini, & Shamsipur, 2004; Sereshti, Entezari Heravi, & Samadi, 2012; Zhao, Zhong, Fang, Qian, & Chen, 2012), inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES) (Chen, Hu, He, & Huang, 2010; Sereshti et al., 2012), inductively coupled mass spectrometry (ICP-MS) (Pereira et al., 2010), calorimetry (Li, Li, Li, Xu, & Long, 2011), laser-induced breakdown spectrometry combined with laser-induced fluorescence (LIBS-LIF) (Hilbk-Kortenbruck, Noll, Wintjens, Falk, & Becker, 2001), และ total-reflection X-ray fluorescence spectroscopy (TXRF) (Ritschel, Wobrauschek, China, Grass, & Fabjan, 1999) จากเทคนิคดังกล่าวต้องใช้เครื่องมือวิเคราะห์ที่มีราคา แพง ขั้นตอนในการเตรียมตัวอย่างยุ่งยาก และต้องใช้นักวิทยาศาสตร์ที่มีความเชี่ยวชาญในการวิเคราะห์ อีกแนวทางหนึ่งของการวิเคราะห์โลหะหนักคือการใช้เทคนิคทางเคมีไฟฟ้า (Afkhami et al., 2012; Aragay & Merkoçi, 2012; Bagheri, Afkhami, Khoshshafar, Rezaei, & Shirzadmehr, 2013; Chailapakul, Korsrisakul, Siangproh, & Grudpan, 2008; H. Li et al., 2011; M. Li et al., 2011; Ouyang, Zhu, Tatum, Chambers, & Xue, 2011; Song et al., 2012; Wei et al., 2012; Xu et al., 2013) ซึ่งเป็นเทคนิคที่ต้นทุนในการวิเคราะห์ต่ำ เนื่องจากไม่ต้องมีการเตรียมสารก่อนการวิเคราะห์ หรือมี ขั้นตอนที่ไม่ยุ่งยากและซับซ้อน และมีความไวในการตรวจวัดสูง เทคนิคในการวิเคราะห์โลหะหนักด้วย เคมีไฟฟ้า เช่น anodic stripping voltammetry (Christidis, Robertson, Gow, & Pollard, 2007;

Farghaly, 2003; Ouyang et al., 2011; Palchetti, Mascini, Minunni, Bilia, & Vincieri, 2003; Reay, Flannery, Storment, Kounaves, & Kovacs, 1996; Sanna, Pilo, Piu, Tapparo, & Seeber, 2000; Wei et al., 2012), potentiometric stripping voltammetry (Muñoz & Palmero, 2006; Tarley, Santos, Baêta, Pereira, & Kubota, 2009), และ differential pulse voltammetry (Philips, Gopalan, & Lee, 2012) พบว่ามีการดัดแปรขั้วไฟฟ้าให้มีความจำเพาะโดยใช้ขั้วไฟฟ้าเคลือบด้วยฟิล์มบางของปรอทเป็นส่วนใหญ่ ซึ่งเป็นที่ทราบกันว่าปรอทเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม ดังนั้นในงานวิจัยจึงทำการวิเคราะห์โลหะหนักตะกั่วและแคดเมียมในการวิเคราะห์เพียงครั้งเดียวโดยใช้ขั้วไฟฟ้าไส้ดินสอดที่ประยุกต์ขึ้นซึ่งจัดได้ว่าเป็นขั้วไฟฟ้าที่หาซื้อได้ง่ายและมีต้นทุนในการผลิตต่ำ

วิธีการดำเนินการวิจัย

1. เครื่องมือและอุปกรณ์

เครื่องวิเคราะห์ด้วยเคมีไฟฟ้า (Electrochemical Analyzer): รุ่น 1230A, CH Instruments, Europe และเครื่องกวนสารด้วยแม่เหล็กไฟฟ้า (Magnetic Stirrer) ขั้วไฟฟ้าทำงานแกสสลิคาร์บอน (เส้นผ่านศูนย์กลาง 3 mm) และขั้วไฟฟ้าไส้ดินสอด (เส้นผ่านศูนย์กลาง 0.5 mm สูง 6 mm) ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ (3 M) และขั้วไฟฟ้าช่วยเป็นสแตนเลสตีล

2. สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

น้ำปราศจากไอออน (DI water) ผลิตจากเครื่อง Milli-Q สารละลายมาตรฐานแคดเมียมความเข้มข้น 1000 mg/L จากบริษัท Loba Chemie สารละลายมาตรฐานตะกั่วความเข้มข้น 1000 mg/L จากบริษัท Ajax Finechem การตรวจวัดทางเคมีไฟฟ้าด้วยเทคนิคโพเทนชิโอสแตติกสแควร์วอลแทมเมตรี ต่อเซลล์เคมีไฟฟ้าในระบบ 3 ขั้ว ในสารละลายโลหะหนักความเข้มข้น 15 ppm จากนั้นเชื่อมต่อกับเครื่อง Electrochemical Analyzer ทำการตั้งพารามิเตอร์ในการตรวจวัดด้วยเทคนิค DPV ดังนี้

ตารางที่ 1 พารามิเตอร์ในการตรวจวัดด้วยเทคนิค DPV

พารามิเตอร์	ค่าที่ตั้ง
Init E	-1.2 V
Final E	0.2 V
Incr E	0.004 V
Amplitude	0.05 V
Pluse Width	0.05 s
Sample Width	0.01667 s
Pulse Period	0.2 s
Deposition E	-1 V
Deposition Time	90 s
Quiet Time	2 s

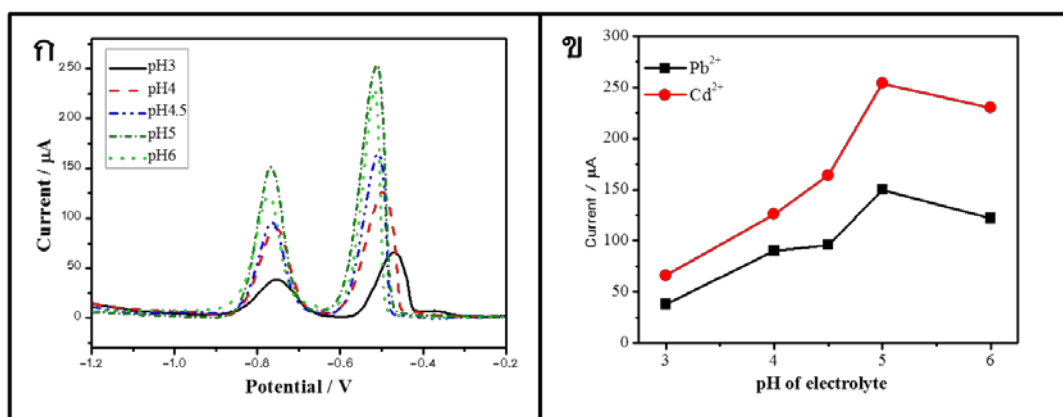
สรุปผลการวิจัย

ในงานวิจัยนี้ได้นำขั้วไฟฟ้าคาร์บอนไส้ดินสอมาใช้สำหรับเป็นขั้วไฟฟ้าทำงานเพื่อการตรวจวัดโลหะหนักตะกั่ว และแคดเมียม โดยเริ่มต้นจากเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมตรีที่ความเข้มข้นของโลหะหนักคงที่ 15 ppm ซึ่งเป็นความเข้มข้นที่สามารถให้สัญญาณในการตรวจวัดได้อย่างชัดเจน เพื่อการเลือกชนิดของอิเล็กโทรไลต์โดยเปรียบเทียบระหว่างสารละลายอิเล็กโทรไลต์อะซิเตตบัฟเฟอร์ และสารละลายกรดไนตริกผสมกับสารละลายโพแทสเซียมคลอไรด์ ผลการทดลองพบว่าการตรวจวัดแคดเมียม ให้สัญญาณกระแสออกซิเดชันของทั้งสองอิเล็กโทรไลต์เท่ากัน และพบว่าการตรวจวัดโลหะหนัก ตะกั่ว ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์กรดไนตริกผสมกับสารละลายโพแทสเซียมคลอไรด์สามารถให้สัญญาณกระแสออกซิเดชันที่สูงกว่าในสารละลายอิเล็กโทรไลต์อะซิเตตบัฟเฟอร์ถึง 2.5 เท่า แต่เนื่องจากลักษณะของโวลแทมโมแกรมที่ปรากฏในสารละลายอิเล็กโทรไลต์กรดไนตริกผสมกับสารละลายโพแทสเซียมคลอไรด์เกิดสัญญาณรบกวนที่ศักย์ไฟฟ้ามากกว่า -0.8 V (ไม่ได้แสดงผล)

ดังนั้นในการวิเคราะห์ตะกั่วและแคดเมียมจึงเลือกใช้อิเล็กโทรไลต์อะซิเตตบัฟเฟอร์ โดยศักย์ไฟฟ้าการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเกิดที่ -0.50 V และ -0.77 V ตามลำดับ รูปที่ 1 เป็นโวลแทมโมแกรมที่ได้จากการตรวจวัดสารละลายโลหะหนักผสมระหว่างตะกั่ว และแคดเมียมความเข้มข้น 15 ppm ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์อะซิเตตบัฟเฟอร์ที่ pH ต่างกันคือ pH 3 pH 4 pH 4.5 pH 5 และ pH 6 เนื่องจากโลหะสามารถเกิดปฏิกิริยาได้ดีในช่วงที่เป็นกรดโดยในการให้สภาวะของสตริปปีงเพื่อให้

เกิดปฏิกิริยารีดักชันของโลหะหนักทั้งสองโลหะบนขั้วไฟฟ้าสัณฐานไฮดรอกไซด์ก่อนทำการตรวจวัด ที่เลือกศักย์ไฟฟ้า -1.4 V ด้วยเวลา 60 s ตรวจวัดเริ่มต้นจากศักย์ไฟฟ้า -1.2 V ถึง -0.2 V

จากผลการทดลองพบว่าเมื่อค่าของ pH เพิ่มขึ้นส่งผลให้กระแสออกซิเดชันเพิ่มขึ้นจนถึง pH 5 ซึ่งจะให้กระแสของสัญญาณออกซิเดชันสูงที่สุด เมื่อตรวจวัดใน pH สูงกว่า 6 พบว่ากระแสออกซิเดชันของทั้งสองโลหะหนักเริ่มลดลง ดังนั้นในการตรวจวัดโลหะหนักตะกั่วและแคดเมียมจึงเลือกอิเล็กโทรไลต์อะซีเตตบัฟเฟอร์ pH 5 สำหรับในการวิเคราะห์ต่อไป



รูปที่ 1 โวลแทมโมแกรมสารละลายโลหะหนักผสมความเข้มข้น 15 ppm ของ ตะกั่วและแคดเมียมในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ 0.1 M อะซีเตตบัฟเฟอร์ที่ pH 3, 4, 4.5, 5 และ 6 ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าคาร์บอนสัณฐานไฮดรอกไซด์ด้วยเทคนิคโพเทนชิโอสแตติกสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี โดยให้ศักย์ไฟฟ้าในการรีดักชันของโลหะหนักสภาวะสตริบปีง -1.4 V เป็นเวลา 60 s

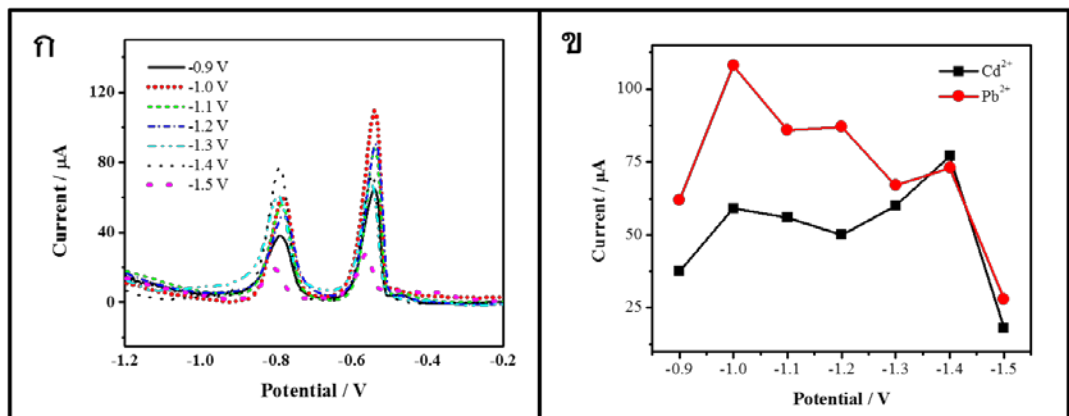
การหาสภาวะที่เหมาะสมของขั้นตอนการสตริบปีงเพื่อให้เกิดปฏิกิริยารีดักชันของโลหะหนักทั้งสองโลหะบนขั้วไฟฟ้าสัณฐานไฮดรอกไซด์ก่อนทำการตรวจวัด โดยตั้งเวลาที่ค่าเดียวคือ 60 s และให้ศักย์ไฟฟ้าที่ต่างกันคือ -0.9 -1.0 -1.1 -1.2 -1.3 -1.4 และ -1.5 V ได้ผลของโวลแทมโมแกรมดังรูปที่ 2

ผลจากโวลแทมโมแกรมที่ได้พบว่าการวิเคราะห์โลหะหนักตะกั่วที่ศักย์ไฟฟ้า -1.0 V ให้สัญญาณกระแสออกซิเดชันสูงสุด สำหรับการวิเคราะห์โลหะหนักแคดเมียมสัญญาณกระแสออกซิเดชันสูงสุดอยู่ที่ -1.4 V แต่เนื่องจากวัตถุประสงค์ของการทดลองต้องการวิเคราะห์ครั้งเดียวตรวจวัดได้ทั้งสองโลหะหนัก เมื่อพิจารณาที่ศักย์ไฟฟ้าสตริบปีง -1.0 V พบว่าให้กระแสออกซิเดชันสำหรับการตรวจวัดตะกั่ว

ที่สูงสุด ถึงแม้จะไม่ใช้กระแสสูงสุดสำหรับการตรวจวัดแคดเมียม แต่ก็ป็นสัญญาณการตรวจวัดที่รองลงมา ซึ่งลดจากกระแสออกซิเดชันสูงสุดของการตรวจวัดแคดเมียมคิดเป็นร้อยละ 20

เมื่อเปรียบเทียบกับศักย์ไฟฟ้าสำหรับการสตริบปีงที่ -1.4 V เป็นจัดได้ว่าเป็นกระแสสูงสุดของการตรวจวัดแคดเมียมแต่ในขณะที่สัญญาณการตรวจวัดจะก้วลดลงถึงร้อยละ 35 ของกระแสออกซิเดชันสูงสุด ประกอบกับการเลือกศักย์ไฟฟ้าของการสตริบปีงที่สูง ๆ จะส่งผลให้สารรบกวนบางตัวสามารถเกิดปฏิกิริยารีดักชันติดที่ขั้วร่วมกับโลหะหนักตะกั่วและแคดเมียมได้ และเมื่อถึงขั้นการตรวจวัดส่งผลให้เกิดสัญญาณรบกวนได้ ดังนั้นในการตรวจวัดโลหะหนักตะกั่วและแคดเมียมจึงเลือกศักย์ไฟฟ้า -1.0 V

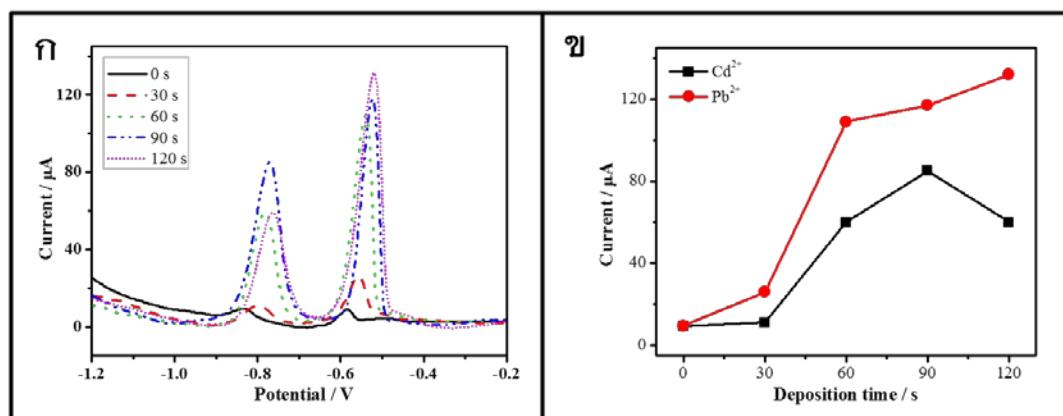
สำหรับขั้นตอนการสตริบปีงเพื่อเกิดปฏิกิริยารีดักชันบนขั้วไฟฟ้าไสดีนสอให้โลหะมีความเข้มข้นมากขึ้น ส่งผลให้ขั้นตอนการตรวจวัดโลหะหนักด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันมีสัญญาณที่สูงขึ้น



รูปที่ 2 โวลแทมโมแกรมสารละลายผสมความเข้มข้น 5 ppm ของ ตะกั่วและแคดเมียม ในสารละลาย อิเล็กโตรไลต์ 0.1 M อะซิเตดบัฟเฟอร์ที่ pH 5 ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าไสดีนสอด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนซ์ซีลพัลส์แอนอดิกสตริบปีงโวลแทมเมตรี โดยให้ศักย์ไฟฟ้าในการเก็บสะสมโลหะหนักที่ต่างกันตั้งแต่ -0.9 ถึง -1.5 V เป็นเวลา 60 s

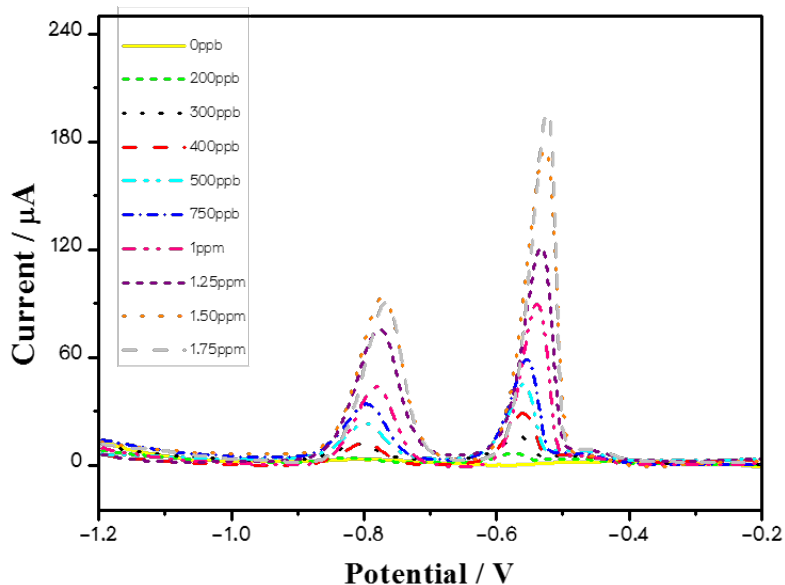
การหาเวลาที่เหมาะสมสำหรับการสตริบปีงที่ศักย์ไฟฟารีดักชัน -1.0 V โดยให้เวลาต่างกันคือ 0 30 60 90 และ 120 s ได้ผลของโวลแทมโมแกรมดังรูปที่ 3 ผลจากโวลแทมโมแกรมที่ได้พบว่าเวลาที่เหมาะสมในการให้กระแสของสัญญาณกระแสออกซิเดชันของแคดเมียมสูงที่สุดอยู่ที่ 90 s สำหรับการตรวจวัดตะกั่วอยู่ที่ 120 s รองลงมาคือ 90 s แต่เนื่องต้องเลือกเวลาที่เหมาะสมสำหรับการเกิดปฏิกิริยารีดักชันขั้นตอนการสตริบปีงได้เพียงเวลาเดียว ดังนั้นในงานวิจัยจึงเลือกที่เวลา 90 s เพราะเป็นเวลาที่ให้

กระแสการตรวจวัดโลหะหนักแคดเมียมสูงที่สุด และ ณ เวลาที่เลือกนี้ให้กระแสการตรวจวัดตะกั่วลดลงเพียงเล็กน้อยจากกระแสออกซิเดชันสูงสุดของการตรวจวัด

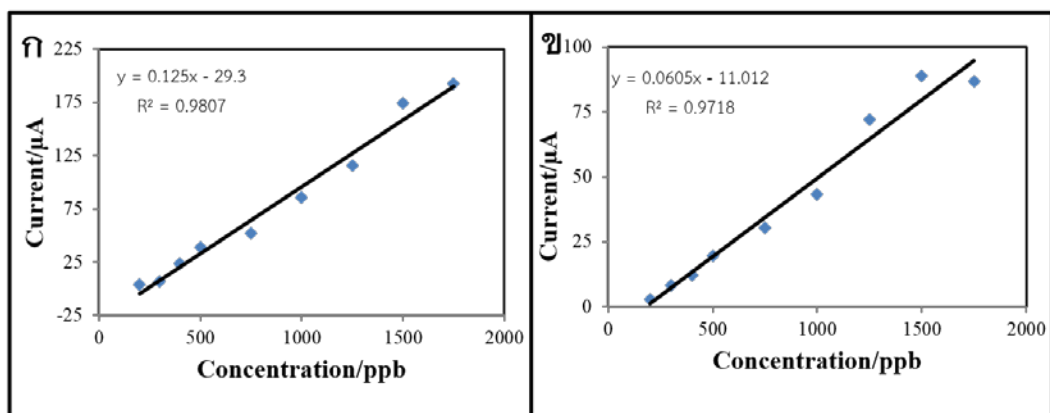


รูปที่ 3 โวลแทมโมแกรมสารละลายโลหะหนักผสมความเข้มข้น 15 ppm ของตะกั่วและแคดเมียม ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ 0.1 M อะซิเตตบัฟเฟอร์ที่ pH 5 ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าสัณฐานเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์แอมโอดิกสตริบิงโวลแทมเมตรี โดยให้ศักย์ไฟฟ้าในการเก็บสะสมโลหะหนักที่ 1.0 V เป็นเวลาต่างกันตั้งแต่ 0 ถึง 120 s

ผลจากการนำสภาวะที่เหมาะสมศึกษาประสิทธิภาพสำหรับการตรวจวัดโลหะหนักพบว่าสามารถวิเคราะห์ได้ในช่วงของความเข้มข้นที่เป็นเส้นตรงอยู่ในช่วง 200 -1750 ppb ได้ผลดังรูปที่ 4 และ 5 ขีดจำกัดในการตรวจวัดอยู่ที่ 100 ppb



รูปที่ 4 โวลแทมโมแกรมสารละลายผสมความเข้มข้น 0 ถึง 1.75 ppm ของ ตะกั่วและแคดเมียม ใน สารละลายอิเล็กโทรไลต์ 0.1 M อะซิเตตบัฟเฟอร์ที่ pH 5 ตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าสัณฐานด้วย เทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์แอมเพอเมตริกสตรipping โวลแทมเมตริก โดยให้ศักย์ไฟฟ้าสำหรับ เกิดปฏิกิริยารีดักชันขั้นตอนการสตรipping ที่ศักย์ไฟฟ้า -1.0 V เป็นเวลา 90 s



รูปที่ 5 ความสัมพันธ์ที่เป็นเส้นตรงจากโวลแทมโมแกรมสารละลายผสมความเข้มข้น 0 ถึง 1750 ppb ของ (ก) ตะกั่ว และ (ข) แคดเมียม

อภิปรายผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

จากผลการวิจัยสามารถพัฒนาการวิเคราะห์โลหะ 2 ชนิด คือตะกั่วและแคดเมียม ที่สามารถทำการวิเคราะห์พร้อมกันในการตรวจวัดเพียงครั้งเดียวบนขั้วไฟฟ้าคาร์บอนไส้ดินสอได้อย่างมีประสิทธิภาพ โดยใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์เป็นอะซิเตตบัฟเฟอร์ pH 5 ตรวจวัดด้วยเทคนิคแอมเพโรเมตริกสตริปปีงดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมตรี ศักย์ไฟฟ้าสำหรับการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของโลหะหนักทั้งสองในขั้นตอนการสตริปปีงอยู่ที่ -1.0 V ให้เวลาเวลา 90 s ทำให้ได้ช่วงของความเข้มข้นที่เป็นเส้นตรงอยู่ที่ 200 ppb ถึง 1750 ppb ขีดจำกัดในการตรวจวัดอยู่ที่ 100 ppb

การวิเคราะห์โลหะหนักที่พัฒนาขึ้นจัดได้ว่าเป็นวิธีการที่ง่าย และต้นทุนในการวิเคราะห์ต่ำ เนื่องจากใช้ไส้ดินสอที่สามารถหาซื้อได้ตามท้องตลาดทำให้สะดวกและง่ายต่อนักวิจัยที่จะวิเคราะห์ ซึ่งสามารถวิเคราะห์โลหะตะกั่วและแคดเมียมได้พร้อมกันต่อการวิเคราะห์ครั้งเดียว แต่เนื่องจากผลการวิจัยยังไม่ได้ขีดจำกัดของการตรวจวัดที่ต่ำมากเมื่อเปรียบเทียบกับกลุ่มนักวิจัยด้านเคมีไฟฟ้าของ Tarley et al. 2009 ที่สามารถวิเคราะห์ตะกั่วและแคดเมียมได้ในช่วงของความเข้มข้น 58.4 ถึง 646.2 ppb แต่จะเห็นได้ว่าของการวิเคราะห์ของงานวิจัยที่พัฒนาขึ้นมีช่วงที่กว้างของขอบบนมากกว่าถึง 2 เท่า และเมื่อเปรียบเทียบกับเทคนิคโวลแทมเมตรีในกลุ่มวิจัยของ Christidis ที่ได้พัฒนาขึ้น พบว่าเมื่อเปรียบเทียบขีดจำกัดต่ำสุดในการตรวจวัดของโลหะทั้งสองในวิธีที่พัฒนาขึ้นสามารถวิเคราะห์ได้ต่ำกว่าถึง 5 และ 7.5 เท่า ของตะกั่วและแคดเมียมตามลำดับ และพบว่าเทคนิคที่กลุ่มวิจัยของ Christidis ได้พัฒนาขึ้นยังไม่สามารถวิเคราะห์โลหะหนักได้พร้อมกัน

ข้อเสนอแนะ

ในงานวิจัยเป็นการวิเคราะห์โลหะหนักตะกั่วและแคดเมียม ที่สามารถวิเคราะห์พร้อมกันในครั้งเดียวซึ่งช่วยประหยัดเวลาในการวิเคราะห์ และเนื่องจากในงานวิจัยยังไม่ได้นำไปประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์ในตัวอย่างจริง ดังนั้นจึงควรนำไปประยุกต์ใช้ในระบบการวิเคราะห์ตัวอย่างจริงต่อไป และข้อเสนอแนะในการวิจัยครั้งต่อไปคือการประยุกต์วิเคราะห์ในตัวอย่างจริง และพัฒนาไปสู่การวิเคราะห์โลหะหนักมากกว่าสองตัวขึ้นไปในการตรวจวัดครั้งเดียว

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณสำนักงานคณะกรรมการการวิจัยแห่งชาติ ที่สนับสนุนทุนอุดหนุนการวิจัย ประจำปีงบประมาณ 2558 ผ่านทุนงบประมาณแผ่นดิน มหาวิทยาลัยราชภัฏพิบูลสงคราม และขอขอบคุณสาขาวิชาเคมี และคณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏพิบูลสงครามที่สนับสนุนอุปกรณ์ และเครื่องมือในการทำวิจัย

เอกสารอ้างอิง

- Afkhami, A., Bagheri, H., Khoshshafar, H., Saber-Tehrani, M., Tabatabaee, M., & Shirzadmehr, A. (2012). Simultaneous trace-levels determination of Hg(II) and Pb(II) ions in various samples using a modified carbon paste electrode based on multi-walled carbon nanotubes and a new synthesized Schiff base. *Analytica Chimica Acta*, 746(0), 98-106. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2012.08.024>
- Akl, M. A. A., Kenawy, I. M. M., & Lasheen, R. R. (2004). Organically modified silica gel and flame atomic absorption spectrometry: employment for separation and preconcentration of nine trace heavy metals for their determination in natural aqueous systems. *Microchemical Journal*, 78(2), 143-156. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2004.03.019>
- Álvarez, M. A., & Carrillo, G. (2012). Simultaneous determination of arsenic, cadmium, copper, chromium, nickel, lead and thallium in total digested sediment samples and available fractions by electrothermal atomization atomic absorption spectroscopy (ET AAS). *Talanta*, 97(0), 505-512. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2012.05.006>
- Aragay, G., & Merkoçi, A. (2012). Nanomaterials application in electrochemical detection of heavy metals. *Electrochimica Acta*, 84(0), 49-61. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2012.04.044>
- Bagheri, H., Afkhami, A., Khoshshafar, 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(0), 451-460. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2013.06.051>
- Chailapakul, O., Korsrisakul, S., Siangproh, W., & Grudpan, K. (2008). Fast and simultaneous detection of heavy metals using a simple and reliable microchip-electrochemistry route: An alternative approach to food analysis. *Talanta*, 74(4), 683-689. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2007.06.034>

- Chen, D., Hu, B., He, M., & Huang, C. (2010). Micro-column preconcentration/separation using thiocalix [4] arene tetracarboxylate derivative modified mesoporous TiO₂ as packing materials on-line coupled to inductively coupled plasma optical emission spectrometry for the determination of trace heavy metals in environmental water samples. *Microchemical Journal*, 95(1), 90-95. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2009.10.013>
- Christidis, K., Robertson, P., Gow, K., & Pollard, P. (2007). Voltammetric in situ measurements of heavy metals in soil using a portable electrochemical instrument. *Measurement*, 40 (9–10), 960-967. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.measurement.2006.10.015>
- Farghaly, O. A. (2003). Direct and simultaneous voltammetric analysis of heavy metals in tap water samples at Assiut city: an approach to improve the analysis time for nickel and cobalt determination at mercury film electrode. *Microchemical Journal*, 75(2), 119-131. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0026-265X\(03\)00090-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0026-265X(03)00090-0)
- Hilbk-Kortenbruck, F., Noll, R., Wintjens, P., Falk, H., & Becker, C. (2001). Analysis of heavy metals in soils using laser-induced breakdown spectrometry combined with laser-induced fluorescence. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 56(6), 933-945. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0584-8547\(01\)00213-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0584-8547(01)00213-0)
- Karami, H., Mousavi, M. F., Yamini, Y., & Shamsipur, M. (2004). On-line preconcentration and simultaneous determination of heavy metal ions by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 509(1), 89-94. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2003.12.022>
- Li, H., Li, J., Yang, Z., Xu, Q., Hou, C., Peng, J., & Hu, X. (2011). Simultaneous determination of ultratrace lead and cadmium by square wave stripping voltammetry with in situ depositing bismuth at Nafion-medical stone doped disposable electrode. *Journal of Hazardous Materials*, 191(1–3), 26-31. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.04.020>
- Li, M., Li, D.-W., Li, Y.-T., Xu, D.-K., & Long, Y.-T. (2011). Highly selective in situ metal ion determination by hybrid electrochemical “adsorption–desorption” and colorimetric methods. *Analytica Chimica Acta*, 701(2), 157-163. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2011.06.016>
- Muñoz, E., & Palmero, S. (2006). Determination of heavy metals in honey by potentiometric stripping analysis and using a continuous flow methodology. *Food Chemistry*, 94(3), 478-483. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.01.022>

- Ouyang, R., Zhu, Z., Tatum, C. E., Chambers, J. Q., & Xue, Z.-L. (2011). Simultaneous stripping detection of Zn(II), Cd(II) and Pb(II) using a bimetallic Hg-Bi/single-walled carbon nanotubes composite electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 656(1–2), 78-84. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2011.01.006>
- Palchetti, I., Mascini, M., Minunni, M., Bilia, A. R., & Vincieri, F. F. (2003). Disposable electrochemical sensor for rapid determination of heavy metals in herbal drugs. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 32(2), 251-256. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0731-7085\(03\)00132-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0731-7085(03)00132-8)
- Pereira, J. S. F., Moraes, D. P., Antes, F. G., Diehl, L. O., Santos, M. F. P., Guimarães, R. C. L., & Flores, É. M. M. (2010). Determination of metals and metalloids in light and heavy crude oil by ICP-MS after digestion by microwave-induced combustion. *Microchemical Journal*, 96(1), 4-11. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2009.12.016>
- Philips, M. F., Gopalan, A. I., & Lee, K.-P. (2012). Development of a novel cyano group containing electrochemically deposited polymer film for ultrasensitive simultaneous detection of trace level cadmium and lead. *Journal of Hazardous Materials*, 237–238(0), 46-54. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.07.069>
- Reay, R. J., Flannery, A. F., Stormont, C. W., Kounaves, S. P., & Kovacs, G. T. A. (1996). Microfabricated electrochemical analysis system for heavy metal detection. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 34(1–3), 450-455. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0925-4005\(97\)80018-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0925-4005(97)80018-4)
- Ritschel, A., Wobrauschek, P., Chinea, E., Grass, F., & Fabjan, C. (1999). An electrochemical enrichment procedure for the determination of heavy metals by total-reflection X-ray fluorescence spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 54(10), 1449-1454. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0584-8547\(99\)00070-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0584-8547(99)00070-1)
- Sanna, G., Pilo, M. I., Piu, P. C., Tapparo, A., & Seeber, R. (2000). Determination of heavy metals in honey by anodic stripping voltammetry at microelectrodes. *Analytica Chimica Acta*, 415(1–2), 165-173. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)00864-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0003-2670(00)00864-3)
- Sereshti, H., Entezari Heravi, Y., & Samadi, S. (2012). Optimized ultrasound-assisted emulsification microextraction for simultaneous trace multi-element determination of heavy metals in real water samples by ICP-OES. *Talanta*, 97(0), 235-241. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2012.04.024>
- Song, W.-J., Wang, X.-W., Ding, J.-W., Zhang, J., Zhang, R.-M., & Qin, W. (2012). Electrochemical Sensing System for Determination of Heavy Metals in Seawater.

- Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 40(5), 670-674. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S1872-2040\(11\)60545-8](http://dx.doi.org/10.1016/S1872-2040(11)60545-8)
- Tarley, C. R. T., Santos, V. S., Baêta, B. E. L., Pereira, A. C., & Kubota, L. T. (2009). Simultaneous determination of zinc, cadmium and lead in environmental water samples by potentiometric stripping analysis (PSA) using multi-walled carbon nanotube electrode. *Journal of Hazardous Materials*, 169(1–3), 256-262. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.03.077>
- Wei, Y., Yang, R., Chen, X., Wang, L., Liu, J.-H., & Huang, X.-J. (2012). A cation trap for anodic stripping voltammetry: NH₃–plasma treated carbon nanotubes for adsorption and detection of metal ions. *Analytica Chimica Acta*, 755(0), 54-61. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2012.10.021>
- Xu, R.-X., Yu, X.-Y., Gao, C., Jiang, Y.-J., Han, D.-D., Liu, J.-H., & Huang, X.-J. (2013). Non-conductive nanomaterial enhanced electrochemical response in stripping voltammetry: The use of nanostructured magnesium silicate hollow spheres for heavy metal ions detection. *Analytica Chimica Acta*, 790(0), 31-38. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2013.06.040>
- Zhao, L., Zhong, S., Fang, K., Qian, Z., & Chen, J. (2012). Determination of cadmium(II), cobalt(II), nickel(II), lead(II), zinc(II), and copper(II) in water samples using dual-cloud point extraction and inductively coupled plasma emission spectrometry. *Journal of Hazardous Materials*, 239–240(0), 206-212. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.08.066>