

การวิเคราะห์โลหะหนักด้วยวิธีไฟฟ้าอนูภาคนาโนบิสมัทรูปร่างต่าง ๆ

จุฑามาศ บุญตั้งแต่ง

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมี

คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา

มกราคม 2560

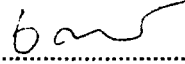
ลิขสิทธิ์เป็นของมหาวิทยาลัยบูรพา

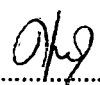
คณะกรรมการควบคุมวิทยานิพนธ์และคณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ได้พิจารณา  
วิทยานิพนธ์ของ จุฑามาศ บุญตั้งแต่ง ฉบับนี้แล้ว เห็นสมควรรับเป็นส่วนหนึ่งตามหลักสูตร  
วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมี ของมหาวิทยาลัยบูรพาได้

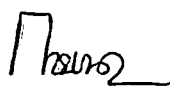
คณะกรรมการควบคุมวิทยานิพนธ์


  
.....อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก  
(ดร. ศศิธร มั่นเจริญ)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์


  
.....ประธาน  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. เสาวภาคย์ ธีราทรง)

  
.....กรรมการ  
(ดร. ศศิธร มั่นเจริญ)

  
.....กรรมการ  
(ดร. การะเกด เทศศรี)

  
.....กรรมการ  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. วิชณิ ชื่นขงพุทธกาล)

คณะวิทยาศาสตร์อนุมัติให้รับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา  
ตามหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมี ของมหาวิทยาลัยบูรพา

  
.....คณบดีคณะวิทยาศาสตร์  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. เอกรัฐ ศรีสุข)

วันที่ 16 เดือน มกราคม พ.ศ. 2560

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลงได้ด้วยความกรุณาจาก อาจารย์ศศิธร มั่นเจริญ อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก ที่กรุณาให้คำปรึกษาแนะนำแนวทางที่ถูกต้อง ตลอดจนแก้ไขข้อบกพร่องต่าง ๆ ด้วยความละเอียดถี่ถ้วนและเอาใจใส่ด้วยดีเสมอมา ผู้วิจัยรู้สึกซาบซึ้งเป็นอย่างยิ่ง จึงขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้

ขอขอบพระคุณ อาจารย์ การะเกด เทศศรี อาจารย์ประจำภาควิชาเคมี และ อาจารย์ เสาวภาคย์ ชีราทรงประธานกรรมการการสอบปากเปล่า ที่กรุณาให้ความรู้ ให้คำปรึกษา ตรวจสอบแก้ไข และวิจารณ์ผลงาน ทำให้งานวิจัยมีความสมบูรณ์ยิ่งขึ้น และผู้ทรงคุณวุฒิทุกท่านที่ให้ความอนุเคราะห์ในการตรวจสอบรวมทั้งให้คำแนะนำแก้ไขเครื่องมือ อุปกรณ์ และสารเคมีที่ใช้ในการวิจัยให้มีคุณภาพ ทำให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้เสร็จสมบูรณ์

ขอขอบพระคุณ นายจรูญ จันทร์เจริญ, นายนิวัฒน์ วงษ์พยัคฆ์ และนางประภัสสร นันทพงศ์ เจ้าหน้าที่ประจำห้องปฏิบัติการเคมี มหาวิทยาลัยบูรพา ซึ่งให้ความอนุเคราะห์เอื้อเฟื้อสถานที่ เครื่องมือ และอุปกรณ์ทางวิทยาศาสตร์ และสารเคมีในการทำงานวิทยานิพนธ์ ทำให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้เสร็จสมบูรณ์

เนื่องจากงานวิจัยครั้งนี้ส่วนหนึ่งได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยของมหาวิทยาลัยบูรพา และศูนย์ความเป็นเลิศด้านนวัตกรรมทางเคมี (PERCH-CIC) จึงขอขอบพระคุณมา ณ ที่นี้ด้วย

ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา และพี่ๆ น้องๆ เพื่อนๆ ทุกคนที่ให้กำลังใจ และสนับสนุนผู้วิจัยเสมอมา ทำให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้เสร็จสมบูรณ์

คุณค่าและประโยชน์ของวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ผู้วิจัยขอมอบเป็นกตัญญูทวดเวทิตาแด่ บพกาฬี บูรพาจารย์ และผู้มีพระคุณทุกท่านทั้งในอดีตและปัจจุบัน ที่ทำให้ข้าพเจ้าเป็นผู้มีการศึกษา และประสบความสำเร็จมาจนตราบเท่าทุกวันนี้

จุฑามาศ บุญตั้งแต่ง

55910127: สาขาวิชา: เคมี; วท.ม. (เคมี)

คำสำคัญ: อนุภาคนาโนบิสมัท / ตะกั่ว / แคดเมียม / สังกะสี / เทคนิคสแควร์เวฟแอโนดิกสตรipping  
โวลแทมเมตริก

จุฬามาศ บุญตั้งแต่ง: การวิเคราะห์โลหะหนักด้วยขั้วไฟฟ้าอนุภาคนาโนบิสมัทรูป  
ร่างต่าง ๆ (ELECTROCHEMICAL ANALYSIS OF HEAVY METALS BY VARIOUS SHAPES  
NANO BISMUTH ELECTRODE) คณะกรรมการการควบคุมวิทยานิพนธ์: ศศิธร มั่นเจริญ, Ph.D.  
139 หน้า ปี พ.ศ. 2560.

งานวิจัยนี้ได้พัฒนาขั้วไฟฟ้าบิสมัทโดยเคลือบขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอนด้วยอนุภาคนาโน  
บิสมัทรูปทรงกลม และอนุภาคบิสมัทรูปทรงแท่ง เพื่อนำไปใช้เป็นขั้วไฟฟ้าในการวิเคราะห์โลหะหนัก  
ได้แก่ สังกะสี, แคดเมียม และตะกั่ว โดยใช้เทคนิคสแควร์เวฟแอโนดิกสตรippingโวลแทมเมตริก (Square –  
wave anodic stripping voltammetric technique) ในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนบิสมัทชนิดต่างๆ นี้ได้  
ทำการศึกษาปัจจัยต่างๆที่ส่งผลต่อการสังเคราะห์อนุภาคนาโนรูปทรงกลม และอนุภาคบิสมัทรูปทรง  
แท่ง ตามลำดับ นอกจากนี้ยังศึกษาคุณลักษณะ โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด  
(SEM) ในสภาวะที่เหมาะสมสามารถสังเคราะห์อนุภาคนาโนรูปทรงกลม และอนุภาคบิสมัทรูปทรงแท่ง  
ที่มีขนาด  $137.0 \pm 3.43$  นาโนเมตร และ  $5.18 \pm 1.36$  ไมโครเมตร ตามลำดับ เมื่อนำขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาแล้ว  
ไปวิเคราะห์โลหะหนัก ซึ่งจากผลการทดลองศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์คือ ค่าศักย์ไฟฟ้า  
และระยะเวลาในการเกาะติดสารที่เหมาะสมมีค่าเท่ากับ -1.4 โวลต์ และ 240 วินาที ตามลำดับ ที่  
ความถี่ 25 เฮิร์ต แอมพลิจูด 25 มิลลิโวลต์ และสแตปโพอเทนเชียล 4 มิลลิโวลต์ และสำหรับช่วงความ  
เป็นเส้นตรงของสังกะสี, แคดเมียม และตะกั่วมีค่าอยู่ในช่วง 20 – 130 ไมโครกรัมต่อลิตร, 10 – 60  
ไมโครกรัมต่อลิตร และ 6 – 54 ไมโครกรัมต่อลิตร ตามลำดับ ค่าขีดจำกัดการตรวจวัด (LOD) คือ  
3.2 ไมโครกรัมต่อลิตรสำหรับ สังกะสี และ 1.60 ไมโครกรัมต่อลิตรสำหรับ แคดเมียม และตะกั่ว  
ตามลำดับ นอกจากนี้ได้นำขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้นนี้ไปวิเคราะห์หาปริมาณโลหะดังกล่าวในตัวอย่าง  
น้ำทะเล พบว่าให้ผลเป็นที่น่าพอใจ



55910127: MAJOR: CHEMISTRY; M.Sc. (CHEMISTRY)

KEYWORDS: BISMUTH NANOPARTICLES/ LEAD/ CADMIUM/ ZINC/ SQUARE-WAVE ANODIC STRIPPING VOLTAMMETRY

JUTHAMAS BOONTUNGTANG: ELECTROCHEMICAL ANALYSIS OF HEAVY METALS BY VARIOUS SHAPES NANOBISMUTH ELECTRODE. ADVISORY

COMMITTEE: SASITHORN MUNCHAROEN, Ph.D. 139 P. 2017.

Modification the bismuth nanoparticles (Spheres and Rods) onto glassy carbon electrode as a working electrode has been developed and applied for heavy metal analysis (Zinc, Cadmium and Lead) by square-wave anodic stripping voltammetric technique. The optimization of synthesis the nanobismuth spheres and bismuth rods) was investigated. The morphology and structure of the nanoparticles were analyzed with a scanning electron microscope (SEM). The under optimal conditions, the size of synthesise nanobismuth spheres and bismuth rods were  $137.0 \pm 3.43$  nm and  $5.18 \pm 1.36$  nm, respectively. For the heavy metal analysis using the modify electrode, it was observed that the optimal conditions of deposition potential and deposition time were -1.4 V and 240 s and frequency 25 Hz, amplitude 25 mV and step potential 4 mV. The linearity of zinc, cadmium and lead were  $20 - 130 \mu\text{g.L}^{-1}$ ,  $10 - 60 \mu\text{g.L}^{-1}$  and  $6 - 54 \mu\text{g.L}^{-1}$ , limit of detection were  $3.20 \mu\text{g.L}^{-1}$  for zinc and  $1.60 \mu\text{g.L}^{-1}$  for cadmium and lead, respectively. Moreover, the propose electrode was applied to determine the metals in sea water. It gave the satisfactorily results.

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
สารบัญ.....	ฉ
สารบัญตาราง.....	ช
สารบัญภาพ.....	ฉ
บทที่	
1 บทนำ.....	1
ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	2
สมมติฐานของงานวิจัย.....	2
ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย.....	2
ขอบเขตของงานวิจัย.....	2
2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	5
เซลล์ไฟฟ้าเคมี (Electrochemical cell).....	5
ขั้วไฟฟ้าบิสมัท (Bismuth electrode).....	8
เทคนิคสตรipping โวลแทมเมทรี (Stripping Voltammetry).....	9
วัสดุนาโนหรืออนุภาคนาโน (Nanomaterial or nanoparticles).....	11
โลหะหนัก (Heavy metal).....	12
งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	15
3 วิธีดำเนินการวิจัย.....	30
เครื่องมือ และสารเคมี.....	30
การเตรียมสาร.....	32
วิธีดำเนินการ.....	38
4 ผลการวิจัย.....	48
การสังเคราะห์อนุภาคนาโนบิสมัท.....	48

**สารบัญ (ต่อ)**

บทที่	หน้า
4 ผลการวิจัย (ต่อ)	
ศึกษาความเป็นไปได้ในการวิเคราะห์สังกะสี, แคดเมียม และตะกั่ว โดยใช้ ขี้ไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้น.....	72
ศึกษาสถานะที่เหมาะสมในการเตรียมขี้ไฟฟ้าบิสมัท.....	73
ศึกษาสถานะที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทม- เมทรี.....	79
ศึกษาลักษณะเด่นในการวิเคราะห์.....	86
ผลของแมทริกซ์.....	92
ร้อยละการได้กลับคืน (%Recovery).....	93
การประยุกต์ใช้ขี้ไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้นในการวิเคราะห์โลหะหนักในตัวอย่าง จริง.....	95
5 อภิปรายและสรุปผล.....	97
บรรณานุกรม.....	100
ภาคผนวก.....	112
ภาคผนวก ก.....	113
ภาคผนวก ข.....	116
ภาคผนวก ค.....	118
ภาคผนวก ง.....	127
ประวัติย่อของผู้วิจัย.....	139

ตารางที่	หน้า
2-1 ระยะเวลา ขนาด และรูปร่างของอนุภาคนาโนที่สังเคราะห์ได้ภายใต้สภาวะปกติ และ สุญญากาศ.....	24
2-2 ความเข้มข้นของโลหะหนักในตัวอย่างดินโคลนจากบริเวณด้านล่างของทะเลสาบ นี้                    ำ                    เ                    คี                    ม .....	25
2-3 ความเข้มข้นของโลหะหนักในตัวอย่างน้ำที่เก็บมาจากระดับความลึกที่แตกต่างกัน	25
3-1 รุ่น , บริษัท และประเทศของเครื่องมือ และอุปกรณ์ที่ใช้ใน งานวิจัย.....	30
3-2 สารเคมี, เกรด, บริษัท และประเทศของสารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย.....	31
3-3 การเตรียมกราฟมาตรฐานของสารละลายผสมสังกะสี, แคลเซียม และตะกั่ว สำหรับ การวิเคราะห์โลหะหนักด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมท รี.....	33
3-4 ปริมาตรสารละลายมาตรฐานสังกะสี หรือแคลเซียม ความเข้มข้นอย่างละ 100 มิลลิกรัมต่อลิตร เพื่อใช้สำหรับการสร้างกราฟมาตรฐานสังกะสี หรือ แคลเซียม....	33
3-5 ปริมาตรสารละลายมาตรฐานตะกั่ว ความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร เพื่อใช้ สำ ห ร้ บ ก า ร ส ร้ า ง ก ร า ฟ ม า ต ร ฐ า น ตะกั่ว.....	34
3-6 ความเข้มข้น และปริมาตรของสารละลายมาตรฐานสังกะสีสำหรับการหาปริมาณ โ ล หะ ห น้ ก ค้ ว ย วิ ธี ก า ร เ ตื ม ส า ร มาตรฐาน.....	36
3-7 ความเข้มข้น และปริมาตรของสารละลายมาตรฐานแคลเซียมสำหรับการหาปริมาณ โ ล หะ ห น้ ก ค้ ว ย วิ ธี ก า ร เ ตื ม ส า ร มาตรฐาน.....	37
3-8 ความเข้มข้น และปริมาตรของสารละลายมาตรฐานตะกั่วสำหรับการหาปริมาณโลหะ ห น้ ก ค้ ว ย วิ ธี ก า ร เ ตื ม ส า ร มาตรฐาน.....	37

3-9	ปัจจัยที่ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี.....	44
4-1	ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และขนาดของอนุภาคนาโนบิสมีทที่อัตราส่วนระหว่างบิสมีท และฟิวีฟี่ 1:0, 1:2, 1:5 และ 1:7.....	50
4-2	ภาพถ่ายสีของสารคอลลอยด์ และภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของอนุภาคนาโนบิสมีทที่ความเข้มข้นของบิสมีทคลอไรด์ต่าง ๆ (กำลังขยาย 10000 เท่า).....	52

### สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางที่		หน้า
4-3	ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และขนาดของอนุภาคนาโนบิสมีทที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 2, 3, 6 และ 9 องศาเซลเซียสต่อนาที.....	57
4-4	ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของอนุภาคนาโนบิสมีทที่อัตราส่วนระหว่างบิสมีท ต่อ โพลีไวนิลไพโรลิโดน.....	59
4-5	ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และขนาดอนุภาคนาโนบิสมีททรงแท่ง ที่ความเข้มข้นของบิสมีทในเตรตเพนตะไฮเดรต 0.005, 0.01, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.08 และ 0.1 โมลาร์.....	62
4-6	ภาพถ่ายของอนุภาคนาโนบิสมีทที่สังเคราะห์เสร็จ, ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และขนาดของอนุภาคนาโนบิสมีท ที่ระยะเวลาการเกิดปฏิกิริยา 15, 30, 60, 120, 150 และ 180 นาที.....	65
4-7	ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และขนาดของอนุภาคนาโนบิสมีท รูปทรงแท่ง ที่วิธีการหยุดปฏิกิริยาแบบต่างๆ.....	68

4-8	สภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนบิสมัทรูปทรงกลม และรูปทรงแท่ง ..	70
4-9	ลักษณะเด่นในการวิเคราะห์โลหะหนักด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมทรี.....	91
4-10	ร้อยละการได้กลับคืนของตัวอย่างที่วิเคราะห์ได้.....	93
4-11	ความเข้มข้นของแคดเมียม และตะกั่วตามผลึก และที่วิเคราะห์ได้ และร้อยละความคลาดเคลื่อนสัมพัทธ์.....	96
4-12	ความเข้มข้นของสังกะสี, แคดเมียม และตะกั่วที่วิเคราะห์ได้ในตัวอย่างน้ำทะเล.....	96
ก-1	ตารางแสดงข้อมูลตัวอย่างจริงสำหรับการวิเคราะห์โลหะหนักสังกะสี, แคดเมียม และสังกะสี.....	114
ก-2	แสดงสถานที่เก็บตัวอย่างน้ำทะเล, ความเป็นกรด – เบส, ลักษณะของน้ำทะเล, สภาพอากาศ และวัน เวลาในการเก็บตัวอย่างน้ำทะเล.....	114
ก-3	วิธีการเก็บตัวอย่างน้ำทะเล และวิธีการเก็บรักษาตัวอย่างน้ำทะเล.....	115

### สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางที่	หน้า
ก-1	ค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัด (LOD) และค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการวิเคราะห์ (LOQ).....
ป	ริ
ม	า
ณ	

ค-2	ตารางแสดงจำนวนครั้งของการวัด และกระแสไฟฟ้าของโลหะหนักที่วัดได้เพื่อศึกษา ค ว า ม เ ส ถี ย ร ข อ ง ขั้วไฟฟ้า.....	122
ค-3	ค่าเฉลี่ย, ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน, ค่าร้อยละเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ และจำนวนการ วัด .....	123
ค-4	ความเข้มข้นของแคดเมียมที่เติม และตรวจพบของแคดเมียม และร้อยละการได้ กลับคืนของการหาปริมาณแคดเมียมในตัวอย่างวัสดุอ้างอิง.....	124
ค-5	ความเข้มข้นของตะกั่วที่เติม และตรวจพบ และร้อยละการได้กลับคืนของการหา ป ริ ม า ณ ตะ ก ั่ว ใน ต ัว อ ย ่ า ง วั ส ุ ด อ้างอิง.....	124

ภาพที่	หน้า
2-1 เซลล์บรรจุสารรูปแบบต่างๆสำหรับการวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า.....	5
2-2 ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง: ก) ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์และ ข) ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงคาโดแมล.....	6
2-3 ขั้วไฟฟ้าทำงานชนิดต่างๆ: แพลทินัม, ทอง, เงิน และกลาสซีคาร์บอน.....	7
2-4 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแอนอติคสตริปปีง โวลแทมเมตรี : (ก) กราฟความสัมพันธ์ระหว่างเวลา และศักย์ไฟฟ้า และ (ข) โวลแทม โม่แกรมของแคดเมียม (Cd) และทองแดง (Cu).....	10
2-5 ภาพถ่ายของธาตุโลหะหนักสังกะสี.....	13
2-6 ภาพถ่ายของธาตุโลหะหนักแคดเมียม.....	14
2-7 ภาพถ่ายของธาตุโลหะหนักตะกั่ว.....	15
2-8 แผนภาพจำลองการสังเคราะห์อนุภาคนาโนบิสมัทรูปทรงกลม.....	16
2-9 แผนภาพจำลองการสังเคราะห์อนุภาคนาโนบิสมัทรูปทรงแผ่นบาง: (a) รูปร่างเริ่มต้นของอนุภาคบิสมัท, (b) อนุภาคบิสมัทเริ่มเป็นรูปทรงแผ่น, (c) อนุภาคบิสมัทค่อย ๆ เปลี่ยนรูปจากทรงแผ่นเป็นทรงโพลีฮีดรัล และ (d) อนุภาคบิสมัทรูปทรงโพลีฮีดรัลหลังจากเสร็จปฏิกิริยา.....	18
2-10 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของ PVP-Bi ที่สังเคราะห์ได้: (ก) เปรียบเทียบสเปกตรัมระหว่าง PVP, PVP-BiCl <sub>3</sub> และ Bi (ข) เปรียบเทียบสเปกตรัมของ PVP-BiCl <sub>3</sub> ที่อัตราส่วนต่างๆ.....	20
2-11 ภาพถ่าย SEM ของอนุภาคบิสมัทที่มีขนาดอยู่ในระดับนาโนและไมโครเมตร.....	21
2-12 ภาพถ่าย SEM ของอนุภาคนาโนบิสมัทในตัวทำละลายผสมของเอทิลีนไกลคอล (EG) และเอทานอล (AE) ที่อัตราส่วนต่างๆ : (ก) EG, (ข) EG/AE 3:1, (ค) EG/AE 1:1 และ (ง) EG/AE 1:3.....	21
2-13 (ก) โครงสร้างของท่อนาโนบิสมัทแบบสองชั้น (Double-walled bismuth-nanotube) และ (ข) ภาพถ่าย (HR)TEM ของอนุภาคนาโนบิสมัทรูปทรงท่อสองชั้น.....	22

**สารบัญภาพ (ต่อ)**



ภาพที่	หน้า
2-14 ภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของอนุภาคนาโนบิสมีท.....	23
2-15 ดิฟเฟอร์เรนซ์เชิงพัลซ์แอนโอดิสตริปปิง โวลแทมเมทรีของแคดเมียมที่ความเข้มข้น 50-800 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร โดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนเฟลทที่พัฒนาด้วย SiZrPH.....	27
2-16 ตัวอย่างโวลแทมโมแกรมได้จากการวิเคราะห์โลหะสังกะสี แคดเมียม และตะกั่วที่ใช้วัสดุช่วยที่แตกต่างกันคือ (ก) กลาสซีคาร์บอน (ข) คาร์บอนไฟเบอร์ (i) ขั้วไฟฟ้าฟิล์มบิสมีท (ii) ขั้วไฟฟ้าฟิล์มตะกั่ว.....	28
3-1 แผนภาพการติดตั้งอุปกรณ์ในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนบิสมีท (ก) ทรงกลม และ (ข) ทรงแท่ง.....	39
3-2 แผนภาพแสดงการศึกษาลำดับการใส่สารละลายเนฟิออนและอนุภาคนาโนบิสมีท.....	42
3-3 แผนภาพแสดงการศึกษาลำดับการใส่สารละลายเนฟิออนและอนุภาคนาโนบิสมีท.....	42
3-4 แผนภาพแสดงการศึกษาลำดับการใส่สารละลายเนฟิออนและอนุภาคนาโนบิสมีท.....	43
3-5 ภาพถ่ายการติดตั้งอุปกรณ์สำหรับการวิเคราะห์สังกะสี, แคดเมียม และตะกั่วในงานวิจัยนี้.....	45
4-1 ภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของอนุภาคนาโนบิสมีทที่น้ำหนักของโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่างๆ : (ก) ที่กำลังขยายต่ำ 5000 เท่า และ (ข) ที่กำลังขยายสูง 30000 เท่า.....	56
4-2 ภาพถ่าย (ก) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM), การวิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณ (EDX) และ (ข) ลักษณะอนุภาคของอนุภาคนาโนบิสมีทรูปทรงกลมและรูปทรงแท่ง.....	71
4-3 โวลแทมโมแกรมเปรียบเทียบสัญญาณการวิเคราะห์สังกะสี แคดเมียม และตะกั่วโดยใช้ขั้วไฟฟ้าที่ปรับปรุงด้วย (ก) อนุภาคบิสมีทรูปทรงแท่ง และ (ข) อนุภาคนาโนบิสมีทรูปทรงกลม.....	73

**สารบัญภาพ (ต่อ)**

ภาพที่	หน้า
4-4 โวลแทมโมแกรมของการวิเคราะห์โลหะหนักทั้ง 3 ชนิด ได้แก่ สังกะสี, แคดเมียม และตะกั่วโดยใช้ : (ก) ขั้วไฟฟ้าอนุภาคนาโนบิสมัทรูปทรงกลมโดยมีแนฟิออน และ (ข) ไม่มีแนฟิออน.....	74
4-5 (ก) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้า และความเข้มข้นของอนุภาคนาโนบิสมัทที่เคลือบขั้วไฟฟ้าทำงาน และ (ข) โวลแทมโมแกรมของการศึกษาความเข้มข้นอนุภาคนาโนบิสมัท (0.2, 0.5, 1.0, 1.5 และ 2.0 กรัมต่อลิตร).....	76
4-6 กราฟแสดงความสัมพันธ์ของลำดับการหาค่าลดสลายแนฟิออน และอนุภาคนาโนบิสมัท ความเข้มข้น 50 ไมโครกรัมต่อลิตร.....	78
4-7 แสดงภาพถ่ายเปรียบเทียบขั้วไฟฟ้าระหว่าง (ก) ขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอน และ (ข) ขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอนที่เคลือบด้วยอนุภาคนาโนบิสมัททรงกลม.....	79
4-8 รูปแบบคลื่นของเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมทรี (Step potential: $E_{step}$ ; Amplitude: $E_{sw}$ ; Frequency: $f$ , $f = 1/T$ ; Current forward: $i_1$ and Current reverse: $i_2$ ).....	80
4-9 (ก) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้าที่ได้จากการวิเคราะห์สังกะสี, แคดเมียม และตะกั่วที่ระยะเวลาในการเกาะติดสาร 15, 30, 60, 120, 240 และ 300 วินาที และ (ข) โวลแทมโมแกรมที่ได้จากการศึกษาระยะเวลาในการเกาะติดสาร.....	81
4-10 (ก) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้าที่ได้จากการวิเคราะห์สังกะสี, แคดเมียม และตะกั่วที่ความถี่ 15, 25, 40 และ 50 เฮิร์ตซ์ และ (ข) โวลแทมโมแกรมที่ได้จากการศึกษาความถี่.....	82
4-11 (ก) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้าที่ได้จากการวิเคราะห์สังกะสี, แคดเมียม และตะกั่วที่แอมพลิจูด 15, 25, 40 และ 50 มิลลิโวลต์ และ (ข) โวลแทมโมแกรมที่ได้จากการศึกษาผลของแอมพลิจูด.....	84
4-12 (ก) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้าที่ได้จากการวิเคราะห์สังกะสี, แคดเมียม และตะกั่วที่สเตปโปเทนเชียล 1, 2, 4, 8 และ 10 มิลลิโวลต์ และ (ข) โวลแทมโมแกรมที่ได้จากการศึกษาสเตปโปเทนเชียล.....	85

### สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่	หน้า
--------	------

4-13	(ก) โวลแทจโมแกรมที่ได้จากการศึกษาช่วงความเป็นเส้นตรงของสังกะสี, แคดเมียม และตะกั่ว, (ข) กราฟมาตรฐานของสังกะสี, (ค) กราฟมาตรฐานของแคดเมียม และ(ง) กราฟมาตรฐานของตะกั่ว.....	87
4-14	ภาพแสดงความเสถียรของขั้วไฟฟ้าอนุภาคนาโนบิสมัททรงกลมโดยค่าร้อยละการเบี่ยงเบนมาตรฐานต้องไม่เกิน $\pm 10\%$ : (ก) สังกะสี, (ข) แคดเมียม และ (ค) ตะกั่ว.....	89
4-15	ภาพการคำนวณหาค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัด (LOD) และขีดจำกัดต่ำสุดของการวิเคราะห์ปริมาณ (LOQ) ด้วยวิธีวัดสัญญาณต่อสัญญาณรบกวน (signal – to – noise : S/N).....	91
4-16	กราฟมาตรฐานของตะกั่วในแมทริกซ์ที่แตกต่างกัน; (แดง) : บัฟเฟอร์แอซิเตด, (น้ำเงิน)โซเดียมคลอไรด์ และ (เขียว) ตัวอย่างน้ำทะเล.....	92
ข-1	โวลแทจโมแกรมของการศึกษาลำดับการหยดอนุภาคนาโนบิสมัท และเนฟิออน; (สีฟ้า) หยดสารละลายเนฟิออนก่อนแล้วตามด้วยสารละลายอนุภาคนาโนบิสมัท, (สีส้ม) หยดสารละลายอนุภาคนาโนบิสมัทก่อนแล้วตามด้วยสารละลายเนฟิออน และ (สีเขียว) หยดสารละลายผสมของเนฟิออน และอนุภาคนาโนบิสมัท.....	117
ค-1	ภาพการคำนวณหาค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัด (LOD) และขีดจำกัดต่ำสุดของการวิเคราะห์ปริมาณ (LOQ) ด้วยวิธีวัดสัญญาณต่อสัญญาณรบกวน (signal – to – noise : S/N) .....	119
ค-2	โวลแทจโมแกรมของแคดเมียมในการหาค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัด.....	120
ค-3	โวลแทจโมแกรมของแคดเมียมในการหาขีดจำกัดต่ำสุดของการวิเคราะห์ปริมาณ.....	120
ค-4	กราฟการหาแคดเมียมในตัวอย่างวัสดุอ้างอิงด้วยวิธีการเติมสารมาตรฐาน.....	125
ง-1	(ก)ใบรับรองการเข้าร่วมงานประชุมวิชาการ “Burapha University International Conference 2015” และ (ข) เกียรติบัตรรับรองผลงานรางวัลรองชนะเลิศอันดับ 1 จากงานงานประชุมวิชาการระดับชาติ “วิทยาศาสตร์วิจัย ครั้งที่ 6”.....	138

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

หลักการของเทคนิคทางเคมีไฟฟ้าขึ้นอยู่กับกระบวนการการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนระหว่างขั้วไฟฟ้า (Electrode) และสารที่ต้องการวิเคราะห์ (Analytes) โดยทำการวัดปริมาณไฟฟ้าที่ได้จากการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนในรูปแบบต่าง ๆ เช่น กระแสไฟฟ้า, ศักย์ไฟฟ้า และประจุไฟฟ้า เป็นต้น (Wang, 2000) ปัจจุบันพบว่าเทคนิคทางเคมีไฟฟ้าเป็นเทคนิคการวิเคราะห์ที่ได้รับความสนใจจากนักวิทยาศาสตร์อย่างมาก ทั้งนี้เพราะเป็นเทคนิคที่ใช้งานง่าย สะดวกรวดเร็ว สามารถพัฒนาให้เป็นอุปกรณ์ที่มีขนาดเล็ก และใช้งานภาคสนามได้ นอกจากนี้ยังพบว่าเทคนิคทางเคมีไฟฟ้าเป็นเทคนิคที่มีความถูกต้อง และมีสภาพไวในการวิเคราะห์ (Li, Guo, Zhai, & Wang, 2009; Tesarova et al., 2009) ซึ่งจากรายงานการวิจัยที่เกี่ยวข้องต่างๆ เห็นว่าการปรับเปลี่ยนชนิดลักษณะโครงสร้าง และองค์ประกอบบางอย่างของขั้วไฟฟ้า โดยเฉพาะอย่างยิ่งขั้วไฟฟ้าทำงาน (Working electrode) ส่งผลอย่างมากต่อความถูกต้องแม่นยำ และสภาพไวในการวิเคราะห์ ดังนั้นจึงเห็นว่างานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการพัฒนา และปรับปรุงคุณภาพของขั้วไฟฟ้าทำงานมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว (Alkire, Kolb, Lipkowski, & Ross, 2009, pp.1-2; Martin-Yerga, Gonzalez-Gaeca, & Costa-Garcia, 2013; Raymundo-Pereira et al., 2013; Ricci, Adornetto, & Palleschi, 2012)

เทคโนโลยีนาโนเป็นทางเลือกหนึ่งในการพัฒนา และปรับปรุงคุณภาพของขั้วไฟฟ้าทำงาน โดยทั่วไปการนำเทคโนโลยีนาโนมาประยุกต์ใช้นั้นจะนิยมนำอนุภาคนาโน (ขนาดประมาณ 1-100 นาโนเมตร) มาใช้เป็นวัสดุในการสร้างขั้วไฟฟ้าทำงาน (Brechignac, Houdy, & Lahmani, 2007, p. 3; Schmid, 2008, p. 3) ขั้วไฟฟ้าอนุภาคนาโนที่ใช้ในการวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้ามีหลายชนิด เช่น ขั้วไฟฟ้าอนุภาคนาโนทอง, ขั้วไฟฟ้าอนุภาคนาโนแพลทินัม, ขั้วไฟฟ้าอนุภาคนาโนคอปเปอร์, ขั้วไฟฟ้าอนุภาคนาโนนิกเกิล, ขั้วไฟฟ้าอนุภาคนาโนยูเรนิล, ขั้วไฟฟ้าอนุภาคนาโนคาร์บอน และขั้วไฟฟ้าอนุภาคนาโนบิสมัท (Asadi, Asadi, Firuzabadi, & Shorkaei, 2014; Dharuman, Hahn, Jayakumar, & Teng, 2013; Fedotov, Grigoriev, Lyutikova, Millet, & Fateev, 2013; Han et al., 2006; Jayakumar et al., 2012; Lo, Aldous, & Compton, 2012; Mazaheri & Allahkaram, 2012; Yang, Li, Lu, Xi, & Yan, 2013; Zen & Ting, 1996) อย่างไรก็ตามพบว่ารายงานการวิจัยที่เกี่ยวข้องดังกล่าว ยัง

ขาดการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างลักษณะรูปร่างของอนุภาคนาโนที่ใช้เป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน และประสิทธิภาพในการวิเคราะห์ (Aragay & Merkoci, 2012; Saturno, Valera, Carrero, & Fernandez, 2011; Wang, Li, & Liu, 2013) ดังนั้นสำหรับงานวิจัยนี้ ผู้วิจัยมีวัตถุประสงค์ในการศึกษาลักษณะรูปร่างของอนุภาคนาโนบิสมัทรูปร่างต่าง ๆ เช่น รูปทรงกลม และรูปทรงแท่ง เพื่อนำมาใช้เป็นวัสดุในการสร้างขั้วไฟฟ้าทำงาน สำหรับการวิเคราะห์โลหะหนักต้นแบบ 3 ชนิด ได้แก่ สังกะสี, แคดเมียม และตะกั่ว

## 1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1.2.1 เพื่อศึกษาวิธีการและสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์อนุภาคนาโนบิสมัทรูปทรงกลม และรูปทรงแท่ง

1.2.2 เพื่อศึกษาการนำอนุภาคนาโนบิสมัทที่สังเคราะห์ได้ไปประยุกต์ใช้เป็นขั้วไฟฟ้าทำงานในการวิเคราะห์โลหะหนัก

1.2.3 เพื่อนำขั้วไฟฟ้าอนุภาคนาโนบิสมัทที่พัฒนาขึ้นไปประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์โลหะหนักในตัวอย่างจริง

1.2.4 เพื่อเปรียบเทียบลักษณะรูปร่างของอนุภาคนาโนบิสมัทต่อประสิทธิภาพในการวิเคราะห์

## 1.3 สมมติฐานของการวิจัย

ขั้วไฟฟ้าถือเป็นองค์ประกอบสำคัญของเทคนิคทางเคมีไฟฟ้า ซึ่งลักษณะรูปร่าง และพื้นที่ผิวของวัสดุที่ใช้เป็นขั้วไฟฟ้ามีส่วนสำคัญต่อประสิทธิภาพในการวิเคราะห์ ดังนั้นในงานวิจัยนี้ต้องการศึกษาเปรียบเทียบลักษณะรูปร่างต่าง ๆ ของอนุภาคนาโนบิสมัทที่นำมาประยุกต์ใช้เป็นขั้วไฟฟ้าทำงานในการวิเคราะห์สังกะสี แคดเมียม และตะกั่ว

## 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากการวิจัย

สามารถนำขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้นไปใช้ในการวิเคราะห์โลหะหนักชนิดอื่นๆ ได้อีกทั้งยังสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในตัวอย่างจริงได้

## 1.5 ขอบเขตของการวิจัย

สำหรับขอบเขตงานวิจัยนี้ได้แบ่งงานออกเป็น 3 ส่วนดังนี้

1.5.1 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนบิสมัทรูปร่างต่าง ๆ โดยทำการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมที่ส่งผลต่อขนาดและรูปร่าง ซึ่งปัจจัยที่ทำการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมคือ

- รูปร่างกลม : อัตราส่วนระหว่างบิสมัทต่อโพลีไวนิลไพโรลิโดน (Bi : PVP), ความเข้มข้นของบิสมัทคลอไรด์ ( $\text{BiCl}_3$ ), น้ำหนักของโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) และอัตราการเพิ่มอุณหภูมิในขั้นตอนการให้ความร้อน

- รูปร่างแท่ง : อัตราส่วนระหว่างบิสมัทต่อโพลีไวนิลไพโรลิโดน (Bi : PVP), ความเข้มข้นของบิสมัทไนเตรต ( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ ), ระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยา และวิธีการหยุดปฏิกิริยาของการสังเคราะห์

1.5.2 การเตรียมขั้วไฟฟ้าอนุภาคนาโนบิสมัทและสภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์

(ก) การเตรียมขั้วไฟฟ้าอนุภาคนาโนบิสมัท และสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมขั้วไฟฟ้ามีปัจจัยหลายอย่างที่ส่งผลต่อการวิเคราะห์ เช่น ความเข้มข้นของแนฟิออน ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ที่ใช้ในการยึดเหนี่ยวระหว่างขั้วไฟฟ้าและอนุภาคนาโนบิสมัท เพื่อป้องกันไม่ให้อนุภาคนาโนบิสมัทหลุดออกไปจากวัสดุช่วย (Support material) ซึ่งพอลิเมอร์ที่ใช้จะต้องสามารถนำไฟฟ้าได้เพื่อให้เกิดการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนระหว่างขั้วไฟฟ้ากับไอออนที่เราต้องการวิเคราะห์ ดังนั้นความเข้มข้นของแนฟิออนจึงมีผลต่อความหนา และบางของขั้วไฟฟ้าบิสมัทที่ติดอยู่บริเวณผิวหน้าของขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอน นอกจากนี้ความเข้มข้นของอนุภาคนาโนบิสมัท และลำดับการใส่อนุภาคนาโนบิสมัท และแนฟิออนก็ยังส่งผลต่อประสิทธิภาพการวิเคราะห์โลหะหนัก ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้ทำการศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อการวิเคราะห์ดังนี้

- ศึกษาการเคลือบขั้วไฟฟ้าอนุภาคนาโนบิสมัท โดยมี และไม่มีแนฟิออน
- ศึกษาความเข้มข้นของอนุภาคนาโนบิสมัทชนิดต่างๆ
- ศึกษาลำดับในการใส่อนุภาคนาโนบิสมัทและแนฟิออน

(ข) ศึกษาความเป็นไปได้ในการวิเคราะห์โลหะหนักโดยใช้ขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้นเปรียบเทียบกับรูปร่างกลม และรูปร่างแท่ง

(ค) ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคสแควร์เวฟแอมป์โนติกสตรipping โวลเทมเมตรีในการวิเคราะห์โลหะหนักนั้นมีปัจจัย และสภาวะหลากหลายที่ส่งผลต่อการวิเคราะห์ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้ทำการศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อการวิเคราะห์ดังนี้

- ระยะเวลาในการเกาะติดสาร (Deposition time)
- ความถี่ (Frequency)

- แอมพลิจูด (Amplitude)
- สเตปโปเทนเชียล (Step potential)

(ง) ลักษณะเด่นในการวิเคราะห์ (Analytical features) เป็นการศึกษาค่าทางเคมีวิเคราะห์เพื่อใช้ในการบ่งบอกความสามารถของวิธีวิเคราะห์ ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาลักษณะเด่นในการวิเคราะห์ดังนี้

- ความเป็นเส้นตรง (Linearity range)
- ขีดจำกัดต่ำสุดการตรวจวัด (Limit of detection: LOD) และขีดจำกัดต่ำสุดของการวิเคราะห์ปริมาณ (limit of quantitative: LOQ)
- ความเสถียรของขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้น (Stability of the electrode)
- ร้อยละการได้กลับคืน (%recovery)

### 1.5.3 การศึกษาแมทริกซ์

1.5.4 การประยุกต์วิเคราะห์โลหะหนักในตัวอย่างจริงโดยใช้ขั้วไฟฟ้าอนุภาคนาโนบิสมัทที่พัฒนาขึ้น

## บทที่ 2

### เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1 เซลล์ไฟฟ้าเคมี (Electrochemical cell)

เซลล์ไฟฟ้าเคมีจัดเป็นอุปกรณ์หรือเครื่องมือทางเคมีที่ใช้สำหรับการวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า โดยทั่วไปเซลล์ไฟฟ้าเคมีจะแบ่งออกเป็น 2 ชนิด ได้แก่ (1) เซลล์กัลวานิก (Galvanic cell) เกิดจากการทำปฏิกิริยาทางเคมีแล้วเกิดเป็นพลังงานทางไฟฟ้า และ (2) เซลล์อิเล็กโทรไลต์ (Electrolytic cell) คือการให้พลังงานไฟฟ้าแล้วทำให้เกิดปฏิกิริยาทางเคมี ซึ่งองค์ประกอบของเซลล์ไฟฟ้าเคมีทั้ง 2 ชนิดนี้ประกอบด้วยส่วนที่สำคัญ 3 ส่วนคือ (วิรัช เรืองศรีตระกูล, 2549 และ ลาวัลย์ ศรีพงษ์, 2543)

(ก) ภาชนะบรรจุสาร (Cell หรือ Vessel) เป็นอุปกรณ์สำหรับบรรจุสารละลายอิเล็กโทรไลต์ หรือสารตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์ ปัจจุบันมีการพัฒนารูปแบบของเซลล์เพื่อให้สามารถใช้สารในปริมาณน้อยๆได้ ในทางปฏิบัติบางครั้งอาจมีการนำบีกเกอร์มาใช้เป็นเซลล์บรรจุสารแทนได้ ดังภาพที่ 2-1



ภาพที่ 2-1 เซลล์บรรจุสารรูปแบบต่างๆสำหรับการวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า (Metrohm Autolab B.V. n.d.; Used-Line Used Hi-Tech & Scientific Equipment, n.d.)

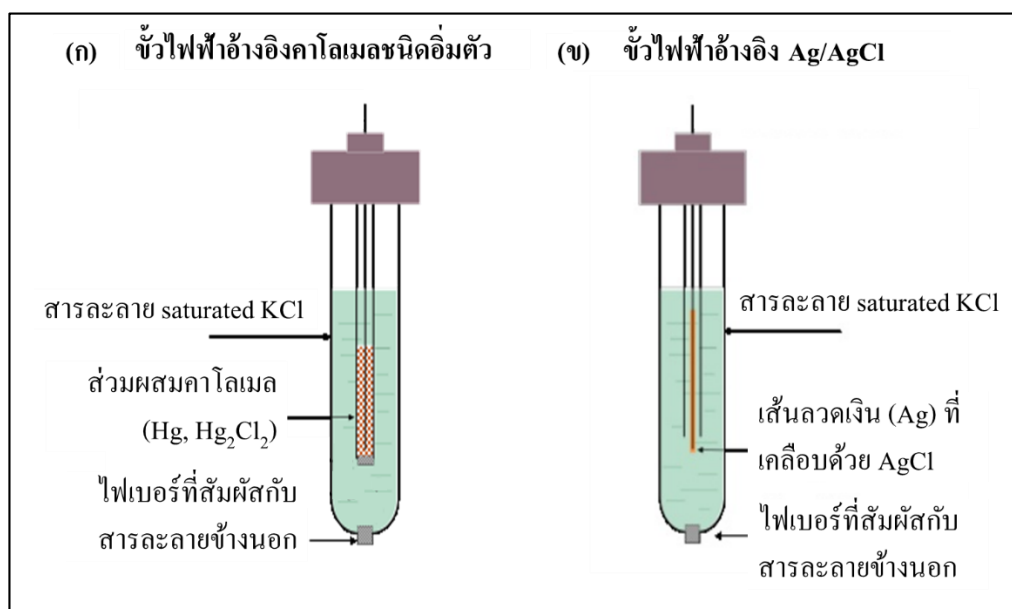
(ข) สารละลายอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) คือสารที่มีสถานะเป็นของเหลว และสามารถแตกตัวเป็นไอออนได้ทำให้เกิดการนำไฟฟ้า สารอิเล็กโทรไลต์ที่ดีสำหรับเซลล์ไฟฟ้าเคมีจะต้องละลายสารที่เราต้องการวิเคราะห์ได้ และต้องไม่ทำปฏิกิริยากับสารที่เราต้องการวิเคราะห์



โดยทั่วไปสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้อาจเป็นสารละลายกรด, เบส, เกลือ หรือบัฟเฟอร์ก็ได้ ซึ่งในระบบที่ต้องการควบคุมค่าพีเอชนั้นนิยมใช้สารละลายบัฟเฟอร์เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์

(ค) ขั้วไฟฟ้า (Electrodes) เป็นอุปกรณ์ที่เกิดการถ่ายเทอิเล็กตรอนที่เกิดจากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน ขั้วไฟฟ้าสามารถแบ่งออกเป็น 3 ชนิด คือ

□ ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode : RE) เป็นขั้วไฟฟ้าที่ใช้เทียบศักย์ไฟฟ้าที่ต้องให้กับขั้วไฟฟ้าทำงาน ซึ่งขั้วไฟฟ้าอ้างอิงนี้จะต้องมีค่าศักย์ไฟฟ้าคงที่ ไม่แปรผันกับการเปลี่ยนแปลงของกระแสไฟฟ้าในวงจร และต้องไม่เกิดปฏิกิริยาตอบสนองกับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ โดยปกติค่าศักย์ไฟฟ้าของวงจรที่อ่านได้จากอุปกรณ์ตรวจวัดสัญญาณไฟฟ้านั้นเป็นค่าที่เกิดจากผลต่างของศักย์ไฟฟ้าจากขั้วไฟฟ้าทั้งสองวงจร ซึ่งค่าศักย์ไฟฟ้าของวงจรที่วัดได้นี้เรียกว่าค่าศักย์ไฟฟ้าสัมพัทธ์ (Relative potentials) ดังนั้นหากขั้วไฟฟ้าหนึ่งของวงจรเป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิงที่มีศักย์ไฟฟ้าคงที่จะทำให้สามารถหาค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าอีกขั้วหนึ่ง (ขั้วไฟฟ้าทำงาน) ที่ต่อในวงจรได้ ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงที่นิยมใช้ ได้แก่ ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl electrode) และขั้วไฟฟ้าอ้างอิงคาโลเมล (SCE) เป็นต้น และจากภาพที่ 2-2 แสดงตัวอย่างขั้วไฟฟ้าอ้างอิงซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ และขั้วไฟฟ้าอ้างอิงคาโลเมล



ภาพที่ 2-2 ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง: ก) ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์และ ข) ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงคาโลเมล (ดัดแปลงมาจาก: สถาบันนวัตกรรมและพัฒนาระบบการเรียนรู้ออนไลน์ มหาวิทยาลัยมหิดล; SlideShare, n.d.)

□ ขั้วไฟฟ้าช่วย (Auxiliary Electrode : AE or Counter Electrode : CE) ขั้วไฟฟ้าชนิดนี้มีคุณลักษณะที่เฉพาะคือต้องเป็นตัวนำไฟฟ้าที่ดี และเป็นขั้วที่รับพลังงานไฟฟ้าจากขั้วไฟฟ้าอ้างอิงส่งต่อผ่านสารละลายไปยังขั้วไฟฟ้าทำงาน เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาเคมีกับสารตัวอย่าง โดยขั้วไฟฟ้าช่วยนี้ไม่มีส่วนเกี่ยวข้องหรือทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงใด ๆ เกิดขึ้น นั่นคือไม่ส่งผลกระทบต่อค่าศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้นั่นเอง โดยทั่วไปวัสดุที่นิยมใช้เป็นขั้วไฟฟ้าช่วยนี้ ได้แก่ ลวดแพลทินัม หรือแผ่นแพลทินัม กลาสซีคาร์บอน และแกรไฟต์ เป็นต้น

□ ขั้วไฟฟ้าทำงาน (Working electrode : WE) ขั้วไฟฟ้าทำงานนี้เป็นขั้วไฟฟ้าที่สำคัญต่อการวิเคราะห์เพราะเป็นขั้วไฟฟ้าที่เกิดการถ่ายเทอิเล็กตรอนบนพื้นผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าชนิดนี้ นั่นคือมีการให้หรือรับอิเล็กตรอนบริเวณผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าทำงานทำให้เกิดการไหลผ่านของกระแสไฟฟ้า ขั้วไฟฟ้าทำงานนั้นจะประกอบไปด้วยส่วนที่นำไฟฟ้า และส่วนที่เป็นฉนวน ส่วนใหญ่แล้วขั้วไฟฟ้าทำงานนิยมใช้เป็นโลหะเฉื่อย เช่น แพลทินัม (Platinum), แกรไฟต์ (Graphite), กลาสซีคาร์บอน (Glassy carbon) หรือผงคาร์บอน (Carbon powder) เป็นต้น



ภาพที่ 2-3 ขั้วไฟฟ้าทำงานชนิดต่างๆ: แพลทินัม, ทอง, เงิน และกลาสซีคาร์บอน (Metrohm Auto lab B.V., n.d.)

## 2.2 ขั้วไฟฟ้าบิสมัท (Bismuth electrode)

ขั้วไฟฟ้าทำงานที่ใช้ในเทคนิคทางเคมีไฟฟ้ามีอยู่ด้วยกันหลายชนิดเช่น ขั้วไฟฟ้าทอง, ขั้วไฟฟ้าเงิน, ขั้วไฟฟ้าแอนติโมนี, ขั้วไฟฟ้าแกรไฟน์, ขั้วไฟฟ้าผงคาร์บอน และขั้วไฟฟ้าปรอท เป็นต้น (Hocevar et al., 2007; Jena & Raj, 2008; Li et al., 2009; Lo et al., 2012; Omanovic, Peharec, Pizeta, Brug, & Branica, 1997; Piech, Bas, Paczosa-Bator, & Kubiak, 2009) ซึ่งในอดีต ขั้วไฟฟ้าที่ได้รับความนิยมคือขั้วไฟฟ้าปรอท เนื่องจากขั้วไฟฟ้าปรอทนั้นมีความถูกต้อง และสภาพไวในการวิเคราะห์สูง โดยเฉพาะอย่างยิ่งขั้วไฟฟ้าปรอทหยด (Dropping mercury electrode: DME) ซึ่งเป็นขั้วไฟฟ้าที่มีการสร้างพื้นที่ผิวใหม่ทุกครั้งในแต่ละการทดลอง ทำให้สภาพผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าทำงานชนิดนี้สะอาด และไม่มีการปนเปื้อนสารที่ต้องการวิเคราะห์เกาะอยู่ที่ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า (Chen & Hussey, 2004; Nagles, Arancibia, Rojas, & Segura, 2012; Zen & Ting, 1996) จึงเป็นเหตุผลที่ทำให้ขั้วไฟฟ้าปรอทเป็นที่นิยม อย่างไรก็ตามแม้ว่าขั้วไฟฟ้าปรอทจะมีข้อดีอยู่มากมาย แต่ด้วยความเป็นพิษที่รุนแรงของปรอททั้งต่อผู้ทำการทดลอง และสิ่งแวดล้อม จนกระทั่งบางประเทศมีการห้ามใช้ (คณะผู้แทนไทยประจำประชาคมยุโรป, /ม.ป.ป.; Grant et al., 2014; Llop et al., 2014; Wang et al., 2014) ด้วยเหตุนี้ในปี ค.ศ. 2000 Wang และ Lu ได้นำเสนอการใช้ขั้วไฟฟ้าฟิล์มบิสมัท (Bismuth film electrode) ขึ้นเป็นครั้งแรกเพื่อใช้ทดแทนขั้วไฟฟ้าฟิล์มปรอท (Mercury film electrode) ทั้งนี้ยังไม่เพียงแต่ขั้วไฟฟ้าฟิล์มบิสมัทจะมีความเป็นพิษน้อยกว่าขั้วไฟฟ้าฟิล์มปรอท แต่ยังคงมีสภาพไวในการวิเคราะห์ที่สูงกว่าอีกด้วย

ปัจจุบันนักวิจัยได้มีการนำบิสมัทมาทำเป็นขั้วไฟฟ้าทำงานในหลากหลายรูปแบบ เช่น ขั้วไฟฟ้าโลหะบิสมัท (Bismuth electrode) (Jiang, Wang, Ding, Lou, & Qin, 2010; Pierini et al., 2013; Romann & Lust, 2010) ขั้วไฟฟ้าฟิล์มบิสมัท (Jorge, Rocha, Fonseca, & Neto, 2010; Kafala, Economou, Voulgaropoulos, & Sofonou, 2003; Rehacek, Hotovy, Vojs, Kups, & Spiess, 2012; Sopha, Hocevar, Pihlar, & Ogarevc, 2012; Van Staden & Matoetoe, 2000; Xu, Zeng, Huang, Xian, & Jin, 2008) ขั้วไฟฟ้าผงบิสมัท (Bismuth powder electrode) (Hocevar, Svancara, Vytras, & Ogorevc, 2005; Hwang, Han, Hong, Park, & Kang, 2009) และขั้วไฟฟ้าอนุภาคนาโนบิสมัท (Nano-bismuth electrode) (Hocevar et al., 2005; Lee, Lee, & Rhee, 2007; Yang et al., 2008; Yang et al., 2013) เป็นต้น ซึ่งการพัฒนาขั้วไฟฟ้าบิสมัทส่วนใหญ่มีวัตถุประสงค์เพื่อให้การวิเคราะห์มีประสิทธิภาพมากที่สุด และเมื่อไม่นานมานี้เทคโนโลยีนาโนได้เข้ามามีส่วนสำคัญในการสร้างขั้วไฟฟ้านาโนบิสมัท เนื่องจากการวิเคราะห์ทางเทคนิคไฟฟ้าที่นั่นเกิดการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนกันบริเวณผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า ดังนั้นหากพื้นที่ผิวบริเวณขั้วไฟฟ้ามากการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนก็จะเกิดมากขึ้น ทำให้ประสิทธิภาพในการวิเคราะห์นั้นเพิ่มมากขึ้นด้วย จึงได้มีนักวิจัยหลายท่านได้

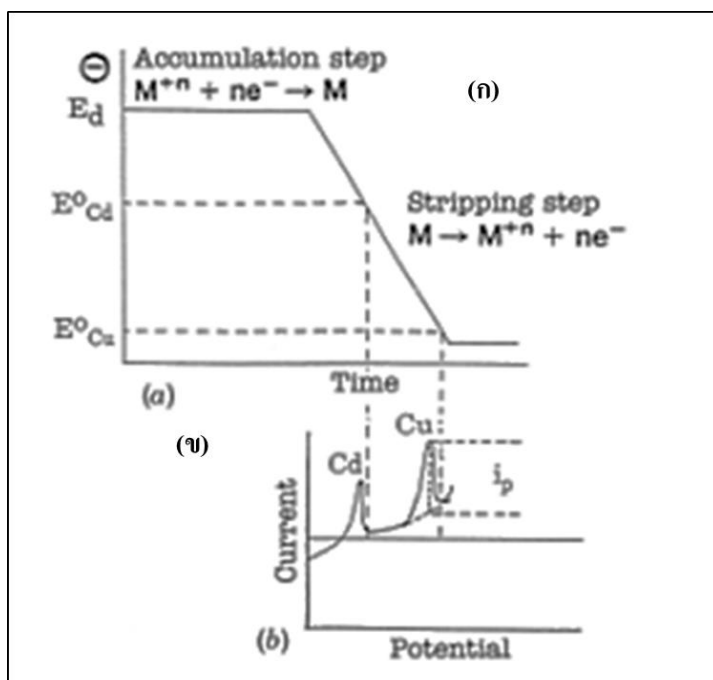
ทำการศึกษาระยะการสังเคราะห์อนุภาคนาโนบิสมัทเพื่อมาประยุกต์ใช้เป็นขั้วไฟฟ้าทำงานในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้า ซึ่งส่วนใหญ่งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการสร้างขั้วไฟฟ้าอนุภาคนาโนบิสมัท (Hocevar et al., 2005; Rico, Olivars- Marín, & Gil, 2009; Piankova et al., 2011; Yang et al., 2008; Yang et al., 2013) เป็นงานวิจัยที่ยังไม่มีการศึกษาเปรียบเทียบชนิด และรูปร่างของอนุภาคนาโนบิสมัทที่ใช้ในการสร้างขั้วไฟฟ้าที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า ดังนั้นในงานวิจัยนี้ทางคณะผู้วิจัยมีวัตถุประสงค์ในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนบิสมัทที่มีลักษณะรูปร่างต่าง ๆ เพื่อนำมาสร้างเป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน และศึกษาประสิทธิภาพในการวิเคราะห์โลหะหนักต้นแบบ ได้แก่ สังกะสี, แคดเมียม และตะกั่ว อีกทั้งยังสามารถนำขั้วไฟฟ้าอนุภาคนาโนบิสมัทที่พัฒนานี้ไปประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์ตัวอย่างจริงอีกด้วย

### 2.3 เทคนิคสตรipping โวลแทมเมทรี (Stripping Voltammetry)

เทคนิคสตรipping โวลแทมเมทรีเป็นเทคนิคทางเคมีไฟฟ้าที่นิยมใช้สำหรับการวิเคราะห์สารปริมาณน้อย ๆ (Trace analysis) โดยเฉพาะการวิเคราะห์โลหะปริมาณน้อย ๆ ทั้งนี้เนื่องจากเทคนิคสตรipping โวลแทมเมทรีประกอบด้วย 2 ขั้นตอน คือ (1) ขั้นตอนการเกาะติดสาร (Deposition or accumulation step) ซึ่งเป็นขั้นตอนที่ทำให้โลหะปริมาณน้อย ๆ ในสารละลาย เกิดการเกาะติดที่ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าทำงาน ซึ่งทำให้ความเข้มข้นของโลหะที่ต้องการวิเคราะห์มีความเข้มข้นเพิ่มมากขึ้น ซึ่งเป็นขั้นตอนที่ทำให้เทคนิคสตรipping โวลแทมเมทรีมีสภาพไวในการวิเคราะห์ และ (2) ขั้นตอนการสตรipping (Stripping step) ซึ่งขั้นตอนนี้จะมีการให้ศักย์ไฟฟ้าเพื่อทำให้โลหะที่ยึดเกาะที่ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าทำงานในขั้นตอนแรกหลุดออก หรือละลายออกสู่สารละลาย ในขั้นนี้ได้แบ่งการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคสตรipping โวลแทมเมทรีออกเป็น 2 ประเภทคือ

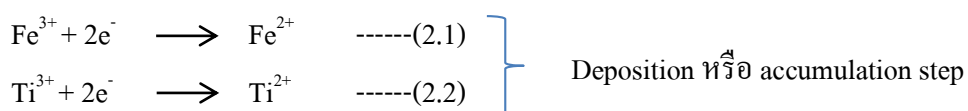
#### 2.2.1 แอโนดิก สตรipping โวลแทมเมทรี (Anodic Stripping Voltammetry: ASV)

แอโนดิกสตรipping โวลแทมเมทรี ประกอบด้วย 2 ขั้นตอนเช่นเดียวกันโดยขั้นตอนที่ 1 คือ ขั้นตอนการเกาะติดของสารที่ต้องการวิเคราะห์บนผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าทำงาน ซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในขั้นตอนนี้คือปฏิกิริยารีดักชัน ของสารที่ต้องการวิเคราะห์ ในขณะที่ขั้นตอนที่ 2 คือ ขั้นตอนสตรipping สำหรับแอโนดิกสตรipping โวลแทมเมทรีนี้ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในขั้นนี้จะเป็นปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Wang, 2000; Kelly, n.d.) ดังแสดงในภาพที่ 2-4

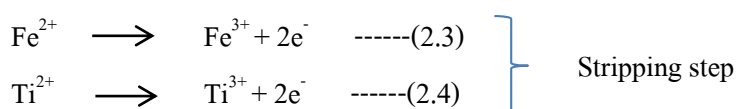


ภาพที่ 2-4 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแอโนดิกสตริปปีงโวลแทมเมตรี : (ก) กราฟความสัมพันธ์ระหว่างเวลา และศักย์ไฟฟ้า และ (ข) โวลแทมโมแกรมของแคดเมียม (Cd) และทองแดง (Cu) (Wang, 2000)

จากภาพที่ 2-4 โลหะที่ต้องการวิเคราะห์ในสารละลาย คือ แคดเมียมและทองแดง โดยโลหะทั้งสองจะเกิดปฏิกิริยารีดักชัน เกิดการยึดเกาะที่ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าทำงาน ดังสมการ (2.1) และ (2.2) (Steckhan, Fox, Schafer, Uneyama, & Utley, 1987)



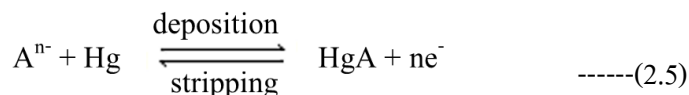
จากนั้นเมื่อสแกนศักย์ไฟฟ้าไปในทางบวก (เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน) จะเกิดขึ้นตอนการสตริปปีง ดังสมการที่ (2.3) และ (2.4)



### 2.2.2 แคโทดิก สตริปปีง โวลแทมเมตรี (Cathodic Stripping Voltammetry : CSV)

แคโทดิกสตริปปีงโวลแทมเมตรีเป็นเสมือนภาพสะท้อนกระจก (mirror image) ของแอโนดิกสตริปปีงโวลแทมเมตรี ซึ่งประกอบด้วย 2 ขั้นตอน หลักการเช่นเดียวกัน ซึ่งขั้นตอนที่ 1 เป็น

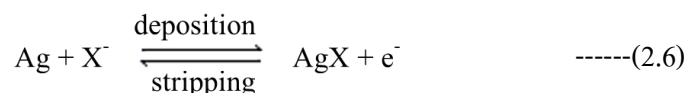
ขั้นตอนการเกาะติดของสารที่ต้องการวิเคราะห์ ในขณะที่ขั้นตอนที่ 2 คือขั้นตอนสตรipping แต่สำหรับแคโทดิกสตรipping โวลแทมเมทรี่นั้นในขั้นตอนการเกาะติดจะเป็นการสแกนศักย์ไฟฟ้าไปในทางบวก (เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน) โดยทั่วไปวิธีนี้นิยมทำการวิเคราะห์โดยขั้วไฟฟ้าปรอทเป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน โดยสมการที่เกิดขึ้นสำหรับขั้นตอนการยึดเกาะติดสาร และขั้นตอนสตรipping แสดงดังสมการที่ (2.5) (Wang, 2000; Kelly, n.d.)



Hg : ขั้วไฟฟ้าปรอท (ขั้วไฟฟ้าทำงาน)

$A^{n-}$  : แอนไอออนที่ต้องการวิเคราะห์

ผลของกระแสที่ได้จากพีคิรด์ักชันในขั้นตอนสตรipping นั้นจะสามารถนำมาใช้ในการวิเคราะห์ปริมาณได้ ส่วนใหญ่แคโทดิกสตรipping โวลแทมเมทรี่ นิยมใช้สำหรับการวิเคราะห์สารจำพวกสารอินทรีย์ และสารอนินทรีย์ที่สามารถเกิดเป็นสารประกอบหรือเกลือของปรอทที่ไม่ละลายได้ ดังตัวอย่างเช่น สารกลุ่มไทออล (Thiols), กลุ่มเพนิซิลลิน (Penicillins), กลุ่มเฮไลด์ไอออน (Halide ions), ไซยาไนด์ (Cyanide) และซัลไฟด์ (Sulfide) เป็นต้น สำหรับแอนไอออนที่เป็นสารจำพวกเฮไลด์ สามารถจะเกิดเป็นเกลือของเงิน (Silver : Ag) ที่ไม่ละลายได้ จึงสามารถนำมาประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์โดยใช้ขั้วไฟฟ้าทำงานที่ทำจากเงิน (Ag) ได้ และจากสมการที่ (2.6) (Wang, 2000) เป็นสมการที่แสดงปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นสำหรับแคโทดิกสตรipping โวลแทมเมทรี่ของสารจำพวกเฮไลด์ที่ใช้ขั้วไฟฟ้าเงินเป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน



$X^- = Cl^-, Br^-$

## 2.4 วัสดุหรืออนุภาคนาโน (Nanomaterials or nanoparticles)

อนุภาคนาโนเป็นอนุภาคที่ได้จากการสังเคราะห์หรือการบดอนุภาคที่มีขนาดใหญ่ให้ละเอียดจนกระทั่งมีขนาดเล็กมากในระดับนาโน (1-100 นาโนเมตร) โดยทั่วไปอนุภาคนาโนจะมีคุณสมบัติบางอย่างที่เปลี่ยนไปจากเดิม ตัวอย่างเช่น คุณสมบัติเชิงแสง, ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา, ความแข็งแรงของวัสดุ, คุณสมบัติทางไฟฟ้า และคุณสมบัติทางแม่เหล็ก เป็นต้น ซึ่ง

คุณสมบัติที่เปลี่ยนไปของอนุภาคนาโนนี้สามารถนำไปประยุกต์ใช้ให้เกิดประโยชน์ในหลายด้าน จึงเป็นสาเหตุให้นักวิทยาศาสตร์มีความสนใจในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเพื่อให้มีคุณสมบัติที่เหมาะสมกับการประยุกต์ใช้ (วิกิพีเดียสารานุกรมเสรี, ม.ป.ป.; ประยูร ส่งศิริฤทธิกุล, ม.ป.ป.; Brechignac, Houdy, & Lahmani, 2007; Schmid, 2008)

### 2.3.1 การสังเคราะห์อนุภาคนาโน (*Synthesis of nanoparticles*)

การสังเคราะห์อนุภาคนาโนนั้นสามารถกระทำได้หลายวิธี ซึ่งสามารถแบ่งได้ตามลักษณะการสร้างเป็น จากล่างสู่บน (Bottom-up approach) และจากบนลงล่าง (Top-Down approach) นอกจากนี้การสังเคราะห์อนุภาคแบบล่างสู่บนกล่าวคือการนำเอาอะตอมมาจัดเรียงตัวกันเป็นกลุ่ม ซึ่งในขั้นต้นแต่ละอะตอมจะอยู่แยกออกจากกัน ในลักษณะที่เกิดจากการแยกตัวหรือกระจายตัวอยู่ในรูปของก๊าซ สารละลาย หรือ ของแข็ง ดังนั้นวิธีการสังเคราะห์อนุภาคนาโนหรือวิธีการนำเอาอะตอมมารวมกันเป็นกลุ่มก่อนอาจแบ่งได้เป็น 2 ประเภทใหญ่ๆ (ศุภกร ภู่อเกิด, อุดม ทิพรราช และทิพวรรณ สายพิณ, 2549) คือ

- (1) การทำปฏิกิริยาจากแก๊ส การสังเคราะห์อนุภาคนาโนโดยใช้วิธีนี้สังเคราะห์โดยการทำให้อนุภาคนาโนเปลี่ยนเป็นสถานะแก๊สก่อน โดยทำให้วัสดุบริสุทธิ์ระเหย แล้วเกิดการรวมตัวควบแน่นลงมาเป็นคอลลอยด์ ซึ่งวิธีดังกล่าวเรียกว่า การสังเคราะห์อนุภาคนาโนแบบการควบแน่นจากสถานะแก๊ส (Gas condensation synthesis)
- (2) การทำปฏิกิริยาจากของเหลว วิธีนี้เป็นวิธีการสังเคราะห์ที่อนุภาคนาโนจากสารตั้งต้นที่มีสถานะเป็นของเหลว แล้วทำการตกตะกอนของผลึกซึ่งอาจจะตกผลึกเกลือจากสารละลายเกลือแกง เป็นต้น จุดสำคัญของการสังเคราะห์คือการควบคุมขนาดของอนุภาคไม่ให้มีขนาดใหญ่เกินไป ซึ่งขึ้นอยู่กับอัตราการคน อุณหภูมิ หรืออัตราการเย็นตัวของอนุภาค โดยวิธีที่นิยมใช้กันคือการจำกัดบริเวณของอนุภาค เช่น ไมเซลล์ (Micelles), รีเวอร์สไมเซลล์ (Reverse micelles) และ การใช้โพลิเมอร์เป็นสารคงตัว (Stabilizer) เป็นต้น

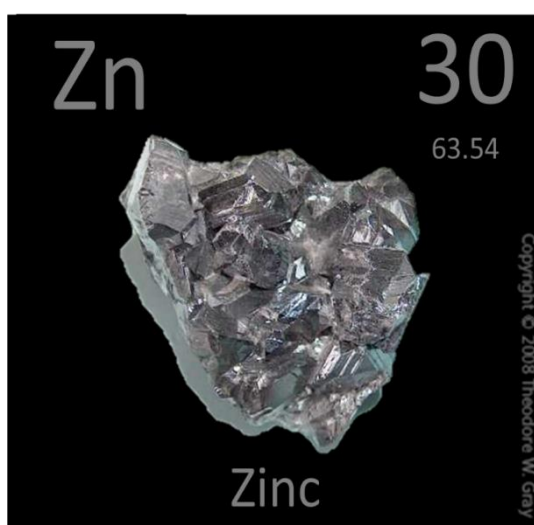
## 2.5 โลหะหนัก (Heavy metals)

โลหะหนักคือกลุ่มธาตุที่มีความถ่วงจำเพาะมากกว่า 4 ขึ้นไปซึ่งจะเป็นพิษต่อสิ่งมีชีวิต โลหะหนักนี้จัดเป็นสารที่คงตัว และไม่สามารถสลายตัวได้ในกระบวนการธรรมชาติ จึงมีบางส่วนตกตะกอนสะสมอยู่ในดิน หรือดินตะกอน และบางส่วนอยู่ในน้ำ อาจรวมถึงการสะสมอยู่ในสัตว์

น้ำหรือสิ่งมีชีวิตอื่น ๆ ดังนั้น โลหะหนักสามารถเข้าสู่ร่างกายมนุษย์ได้หลายทาง เช่น ทางอาหาร, ทางน้ำ หรือทางอากาศ รวมทั้งการดูดซับผ่านทางผิวหนัง เป็นต้น

### 2.5.1 สังกะสี (Zinc: Zn)

สังกะสีจัดเป็นแร่ธาตุในกลุ่มแร่ธาตุปริมาณน้อย (Trace Minerals) มีชื่ออีกอย่างว่า ซิงค์ (Zinc: Zn) สังกะสีมีเลขอะตอมเท่ากับ 30 มีการจัดเรียงตัวคือ  $[Ar] 3d^{10} 4s^2$  ปรมาณร้อยละ 90 ของสังกะสี ในร่างกายอยู่ที่กระดูก และกล้ามเนื้อ อีกร้อยละ 10 อยู่ที่ ตับอ่อน, ตับ และเลือด โดยส่วนที่อยู่ในเม็ดเลือดนั้นร้อยละ 80 อยู่ในเม็ดเลือดแดง และร้อยละ 20 อยู่ในน้ำเลือด สังกะสีส่วนใหญ่ที่รับประทานเข้าไปจะถูกขับถ่ายออกทางอุจจาระ ซึ่งเป็นผลรวมถึงสังกะสีที่บริโภคเข้าไปแล้ว ไม่ถูกดูดซึมจากน้ำย่อยของลำไส้เล็ก นอกจากนี้ร่างกายยังขับถ่ายสังกะสีออกทางปัสสาวะ โดยจับกับกรดอะมิโนได้อีกด้วย สังกะสีที่พบในอากาศส่วนใหญ่อยู่ในรูปของ  $ZnO$ ,  $ZnS$  และ  $ZnSO_4$  จากอุตสาหกรรมทำเหมืองแร่ เช่น การบด, ย่อยแร่, ส่วนประกอบรื้อบ้านหลังคา หรือวัสดุอื่นที่ใช้สังกะสีเป็นโลหะผสมทำให้เกิดอาการอ่อนเพลีย, วิงเวียนศีรษะ และอาการท้องร่วง ถ้าได้รับไอฝุ่นของสังกะสีเข้าร่างกายมาก ๆ จะเกิดอาการไข้ที่เรียกว่า Zinc chills ซึ่งมีอาการจับไข้, หนาวสั่น, ปวดกล้ามเนื้อ และอาเจียน เป็นต้น ฝุ่นหรือควันของซิงค์ออกไซด์สามารถก่อความระคายเคืองต่อทางเดินหายใจได้ การสัมผัสกับผิวหนังเป็นเวลานานสามารถทำให้เกิดผิวหนังอักเสบอย่างรุนแรง ซึ่งเรียกว่า โรคออกไซด์พ็อกซ์ (oxide pox) (วิกิพีเดีย สารานุกรมเสรี, ม.ป.ป. และ มหาวิทยาลัยมหิดล, ม.ป.ป.)

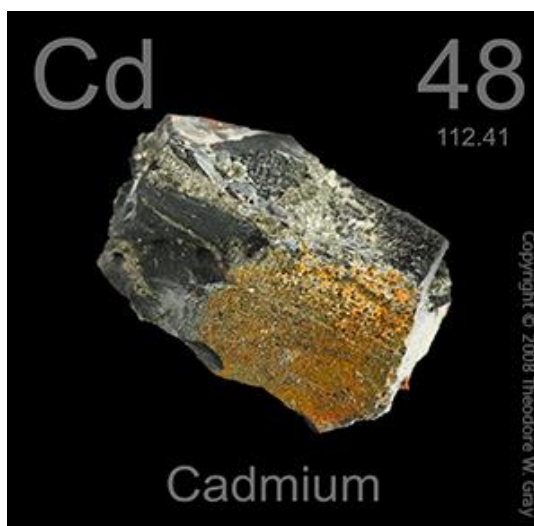


ภาพที่ 2-5 ภาพถ่ายของธาตุโลหะหนักสังกะสี (ดัดแปลงมาจาก: วิกิพีเดีย สารานุกรมเสรี, ม.ป.ป.; และ Wallace, 2014)



### 2.5.2 แคดเมียม (Cadmium: Cd)

แคดเมียมคือธาตุเคมีที่มีเลขอะตอมเท่ากับ 48 มีสัญลักษณ์คือ Cd มีการจัดเรียงตัวคือ  $[Kr] 4d^{10} 5s^2$  แคดเมียมเป็นโลหะมีสีเงินดั่งภาพที่ 2-6 โดยทั่วไปแคดเมียมที่ปนเปื้อนอยู่ในสิ่งแวดล้อมจะพบในแหล่งทำเหมืองสังกะสี และตะกั่ว, ในอุตสาหกรรมยาสูบ และบุหรี่, พลาสติก และยาง นอกจากนี้ยังนิยมใช้เป็นวัสดุผลิตแบตเตอรี่, อุปกรณ์ไฟฟ้า, โลหะผสม และอะไหล่รถยนต์ในอุตสาหกรรม รวมทั้งโลหะผสมในอุตสาหกรรมเพชรพลอยอีกด้วย แคดเมียมที่ปนเปื้อนในน้ำ อาหาร และในยาสูบเมื่อเข้าสู่ร่างกายจะถูกดูดซึมในกระเพาะอาหาร แล้วแพร่กระจายไปที่ตับ ม้าม และลำไส้ เมื่อสะสมเพิ่มขึ้นในปริมาณสูงจะทำให้เกิดมะเร็ง ไตทำงานผิดปกติ นอกจากนี้ยังทำให้เกิดโรคความดันโลหิตสูง ปวดกระดูกสันหลัง แขนขา ซึ่งจะทำให้ไตพิการได้ นอกจากนี้แคดเมียมยังเป็นพิษต่อแบคทีเรีย ซึ่งแคดเมียมจะเข้าไปแทนที่ไอออนที่จำเป็นต่อการทำงานของเอนไซม์ทำให้เอนไซม์นั้นไม่ทำงาน โดยโรคที่เกิดจากพิษของแคดเมียมเรียกว่า โรคอิไต-อิไต (Itai-Itai disease) (วิกิพีเดีย สารานุกรมเสรี, ม.ป.ป.; มหาวิทยาลัยมหิดล, ม.ป.ป.)



ภาพที่ 2-6 ภาพถ่ายของธาตุโลหะหนักแคดเมียม (Wallace,2014)

### 2.4.3 ตะกั่ว (Lead: Pb)

ตะกั่วจัดเป็นโลหะหนักชนิดหนึ่งมีสัญลักษณ์เคมีคือ Pb มีเลขอะตอมเท่ากับ 82 มีการจัดเรียงตัวคือ  $[Xe] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$  ตะกั่วมีสีเทาเงิน ดังภาพที่ 2-7 ปัจจุบันมีการนำตะกั่วไปใช้เป็นวัสดุทางอุตสาหกรรมหลากหลายชนิด เช่น ใช้ทำเป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์, ทำกระสุน, พลาสติกพีวีซี และยาฆ่าแมลง เป็นต้น แม้ว่าตะกั่วจะมีประโยชน์มากมายในทางอุตสาหกรรม แต่อันตรายที่เกิดจากการได้รับตะกั่วเข้าสู่ร่างกายก็มากมายเช่นเดียวกัน โดยอวัยวะ

หลักที่ตะกั่วสามารถเข้าทำปฏิกิริยา คือกรด, สมอง, ไต และต่อมไทรอยด์ นอกจากนี้ยังพบว่ามีผลต่อดับ, หัวใจ และเส้นเลือดอีกด้วย เมื่อตะกั่วเข้าสู่ร่างกายสามารถแบ่งอาการออกเป็น 2 ชนิด คือ

(ก) พิษตะกั่วเฉียบพลัน อาการสำคัญที่พบคือ เนื้อสมองเสื่อมเฉียบพลัน ส่วนใหญ่จะเกิดเมื่อมีระดับของตะกั่วในเลือดสูงกว่า 1.2 มิลลิกรัมต่อลิตร

(ข) พิษตะกั่วเรื้อรัง อาการปรากฏอาจไม่ชัดเจน คืออาจมีอาการชัก, ปัญญาอ่อน และมีพฤติกรรมบางอย่างเปลี่ยนแปลง บางครั้งอาจพบปลายประสาทเสื่อมได้ (สมาคมส่งเสริมความปลอดภัยและอนามัยในการทำงาน, ม.ป.ป.; วิถีพิเศษสารานุกรมเสรี, ม.ป.ป.; มหาวิทยาลัยมหิดล, ม.ป.ป.)



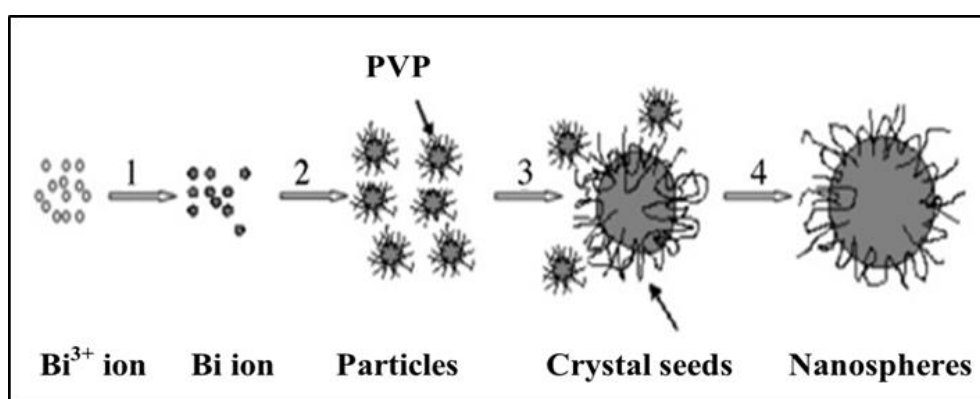
ภาพที่ 2-7 ภาพถ่ายของธาตุโลหะหนักตะกั่ว (Wallace, 2014)

## 2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

### 2.5.1 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนบิสมัท

ในงานวิจัยนี้ได้สังเคราะห์อนุภาครูปทรงต่าง ๆ ได้แก่ ทรงกลม และทรงแท่ง โดยในงานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโนบิสมัททรงกลม และทรงแท่งตามรายงานวิจัยของ Wang and Kim (2008) และ Li, Fan, Chen, and Liu (2009) ตามลำดับ โดยอาศัยการเกิดปฏิกิริยรีดักชัน (Reduction reaction) ของบิสมัทโดยใช้เอทิลีนไกลคอล (Ethylene glycol; EG) เป็นตัวรีดิวซ์ทำให้บิสมัทกลายเป็นบิสมัทที่มีประจุเป็นศูนย์ที่อุณหภูมิประมาณ 175 องศาเซลเซียส จากนั้นอนุภาคจะค่อย ๆ รวมตัวกัน โดยมีโพลีไวนิลไพโรลิโดน (Polyvinyl pyrrolidone; PVP) ที่ทำหน้าที่เป็นสารที่

ทำให้คงตัว (Stabilizer) ซึ่งอนุภาคนาโนบิสมัทที่เกิดขึ้น จะอยู่ในรูปของแข็งขนาดเล็กที่กระจายตัว อยู่ในของเหลว และเมื่อต้องการอนุภาคนาโนบิสมัทที่สังเคราะห์มาใช้ในการสร้างขั้วไฟฟ้านั้น สามารถแยกออกจากของเหลวได้โดยใช้แรงเหวี่ยงจากภาพที่ 2-8 แผนภาพแสดงการสังเคราะห์ อนุภาคนาโนบิสมัทชนิดทรงกลม นอกจากนี้ยังพบอีกว่าปัจจัยในการสังเคราะห์ที่มีผลต่อขนาด และรูปร่างของอนุภาคนาโนบิสมัทที่สังเคราะห์ได้ จะขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายชนิด เช่น อัตราส่วน ระหว่างบิสมัทต่อโพลีไวนิลไพโรลิโดนอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา และระยะเวลาในการ เกิดปฏิกิริยา เป็นต้น



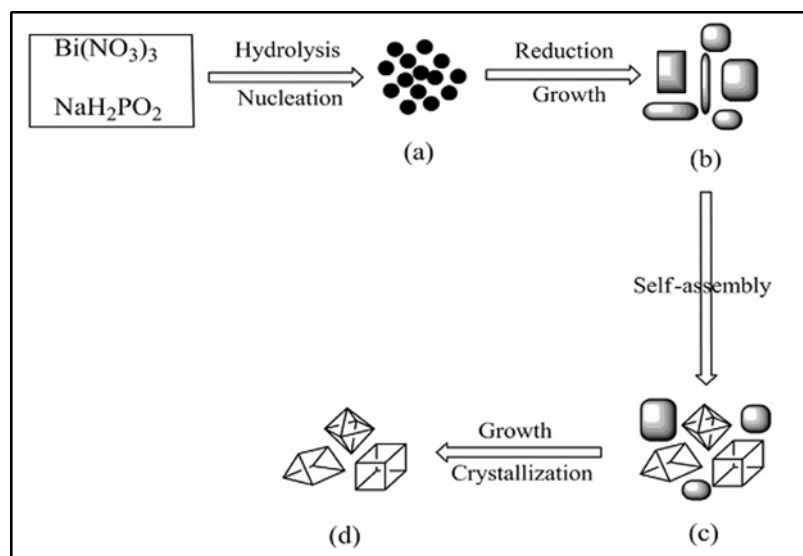
ภาพที่ 2-8 แผนภาพจำลองการสังเคราะห์อนุภาคนาโนบิสมัทรูปทรงกลม (Li et al., 2009)

Wang and Kim (2008) ได้ทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโนบิสมัทโดยใช้เอทิลีนไกลคอล (EG) เป็นทั้งตัวทำละลาย และตัวรีดิวซ์ โดยในการเกิดปฏิกิริยาจะใช้บิสมัทคลอไรด์ ( $\text{BiCl}_3$ ) ในสภาวะเบสทำให้เกิดเป็นตะกอนของ  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  และเมื่อให้ความร้อนที่ 190 องศาเซลเซียส  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  จะกลายเป็น  $\text{NaBiO}_2$  โดยโซเดียมไฮดรอกไซด์ ( $\text{NaOH}$ ) ที่เหลือ จากนั้น  $\text{BiO}_2$  จะถูกรีดิวซ์กลายเป็น  $\text{Bi}^0$  โดย Wang ยังได้ทำการศึกษาปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มีผลต่อรูปร่างของอนุภาคนาโนบิสมัทที่เกิดขึ้น ซึ่งจากผลการทดลองจะได้อนุภาคนาโนบิสมัทชนิดเส้นลวด และในปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่เหมาะสมปริมาณหนึ่งจะได้อนุภาคนาโนบิสมัทชนิดแผ่นซึ่งแสดงให้เห็นว่าค่าพีเอชนั้นส่งผลต่ออัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยา และรูปร่างของอนุภาคนาโนบิสมัทที่เกิดขึ้น

Wang, Wang, Peng, and Li (2004) ได้ทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโนบิสมัทชนิดกลมโดยใช้เอทิลีนไกลคอลเป็นตัวรีดิวซ์โซเดียมบิสมัทเตต โดยมีโพลีไวนิลไพโรลิโดนเป็นสารคงตัว

ควบคุมขนาดของอนุภาคนาโนบิสมีท พบว่าเมื่อปริมาณของโพลีไวนิลไพโรลิโดน และอะซิโตนที่แตกต่างกันในแต่ละการสังเคราะห์นั้นส่งผลต่อรูปร่าง และขนาดของอนุภาคนาโนที่สังเคราะห์ได้ โดยเมื่อทำการรีดิวซ์บิสมีทที่มีโพลีไวนิลไพโรลิโดนนั้นทำให้รูปร่างของอนุภาคนาโนบิสมีทที่ได้เป็นรูปทรงเส้นลวด แต่เมื่อนำเอทิลีนไกลคอลกับอะซิโตนมารีดิวซ์บิสมีทที่มีโพลีไวนิลไพโรลิโดนทำให้รูปร่างของอนุภาคนาโนบิสมีทที่สังเคราะห์ได้มีรูปทรงกลม ซึ่งอัตราส่วนระหว่างเอทิลีนไกลคอลและอะซิโตนนั้นมีผลต่อขนาดของอนุภาคนาโนบิสมีทรูปทรงกลม และเมื่อเปลี่ยนเอทิลีนไกลคอลเป็นกลีเซอรอล รูปทรงของอนุภาคนาโนที่ได้จะเป็นรูปทรงเข็มขัดและทรงกลม นอกจากนี้เขายังได้สังเคราะห์อนุภาคนาโนโดยใช้เอทิลีนไกลคอลกับน้ำกลั่นรีดิวซ์บิสมีท ซึ่งอนุภาคนาโนบิสมีทที่สังเคราะห์ได้นั้นมีรูปทรงเป็นแท่งยาวคล้ายสายเคเบิล จะเห็นได้ว่าปฏิกิริยาที่แตกต่างกันนั้นส่งผลถึงรูปร่างและขนาดของอนุภาคนาโนที่สังเคราะห์ได้ เช่น อุณหภูมิ, ความเข้มข้น และชนิดของตัวรีดิวซ์ เป็นต้น

Ma et al. (2013) ได้เสนอวิธีในการสังเคราะห์อนุภาคบิสมีทแบบคริสตัลทรงโพลีอีตรัล โดยใช้โซเดียมไฮโปฟอสไฟท์ (Sodium hypophosphite :  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) เป็นตัวรีดิวซ์ ซึ่งขนาดอนุภาคที่สังเคราะห์ได้มีขนาดประมาณ 100 นาโนเมตร และหนาประมาณ 2 นาโนเมตร นอกจากนี้เขายังได้ทำการศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อรูปร่างและขนาดของอนุภาคนาโนบิสมีทที่สังเคราะห์ได้ โดยทำการศึกษาความเข้มข้นของโซเดียมไฮโปฟอสไฟท์, ระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยา และพีเอชของสารละลาย จากผลการทดลองพบว่า ความเข้มข้นที่เหมาะสมของโซเดียมไฮโปฟอสไฟท์คือที่ 5 โมลาร์ ส่วนระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยาคือที่ 90 นาที และที่พีเอช 2.5 จากนั้นทำการศึกษาลักษณะของอนุภาคนาโนบิสมีทโดยใช้ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM), เอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน (XRD) และ ยูวี-วิสิเบิล (UV-visible)



ภาพที่ 2-9 แผนภาพจำลองการสังเคราะห์อนุภาคนาโนบิสมัทรูปทรงแผ่นบาง (Ma et al., 2013): (a) รูปร่างเริ่มต้นของอนุภาคบิสมัท, (b) อนุภาคบิสมัทเริ่มเป็นรูปทรงแผ่น, (c) อนุภาคบิสมัทค่อย ๆ เปลี่ยนรูปจากทรงแผ่นเป็นทรงโพลีฮีดรัล และ (d) อนุภาคบิสมัทรูปทรงโพลีฮีดรัลหลังจากเสร็จปฏิกิริยา

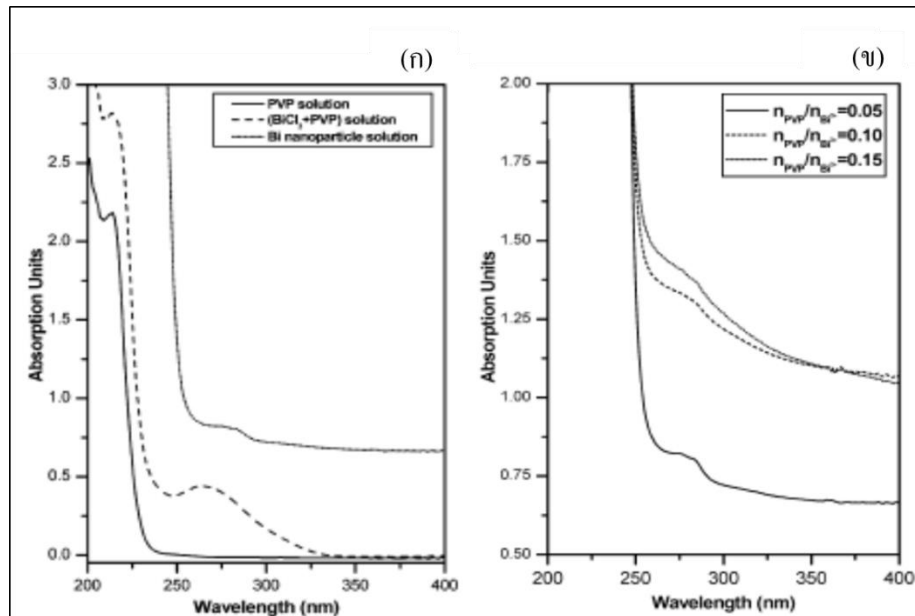
นอกจากนี้ยังมีวิธีการสังเคราะห์อนุภาคนาโนบิสมัทชนิดต่าง ๆ อีกหลากหลายวิธีแสดงดังต่อไปนี้

Zhao, Zhang, and Dang (2004) ได้เสนอการสังเคราะห์อนุภาคนาโนบิสมัทอย่างง่ายจากบิสมัทขนาดใหญ่ โดยผสมบิสมัท และน้ำมันพาราฟินเข้าด้วยกันแล้วนำไปปนพร้อมทั้งให้ความร้อนที่ 280 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง จากนั้นตั้งทิ้งไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้องแล้วนำไปหมุนเหวี่ยงให้เกิดการรวมตัว และล้างด้วยคลอโรฟอร์ม ซึ่งจะได้ตะกอนสีดำน้ำตาล นำไปศึกษาคุณลักษณะของอนุภาคโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) และ เอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน (XRD) พบว่าอนุภาคนาโนที่ได้มีลักษณะเป็นทรงกลม มีขนาดอนุภาคประมาณ 40 – 50 นาโนเมตร

Fu, Xu, Lu, and Zhu (2005) ได้ทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโนบิสมัทรูปทรงแผ่นสามเหลี่ยม โดยสังเคราะห์ผ่านกระบวนการให้ความร้อน ทำการรีฟลักซ์ เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จากนั้นทำการศึกษาคุณลักษณะโดยใช้เทคนิคเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน (XRD), กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนความละเอียดสูงแบบส่องผ่าน ((HR)TEM), เทคนิควิเคราะห์เทอร์โมกราวิเมตริก

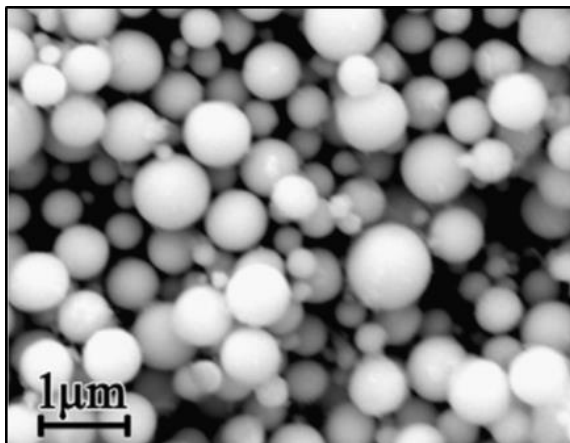
(TGA), เทคนิคอินดักทีฟเพิลพลาสติก (ICP) และ เทคนิคอินฟราเรด (IR) ซึ่งจากผลการทดลองพบว่าอนุภาคนาโนที่ได้มีรูปร่างเป็นสามเหลี่ยมแผ่นบาง ซึ่งในการสังเคราะห์นั้นเวลา อัตราส่วนระหว่างบิสมัทกับโพลีไวนิลไพโรลิโดน (Bi:PVP) และความเป็นกรด-เบส ส่งผลต่อขนาดและรูปร่างของอนุภาคนาโนที่สังเคราะห์ได้ จากผลการทดลองเขาได้ทำการศึกษาเวลาที่เหมาะสมซึ่งเวลาที่เหมาะสมคือ 12 ชั่วโมง จะทำให้รูปร่างของอนุภาคเป็นทรงสามเหลี่ยม นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อพีเอชต่ำกว่า 7 อนุภาคนาโนจะไม่ตกตะกอน แต่ขณะเดียวกันเมื่อพีเอชประมาณ 10 – 11 บิสมัทจะถูกรีดิวซ์และกลายเป็นตะกอนเชิงซ้อนกับเอทิลีนไดเอมีนเตตระแอสिटิกแอซิด (EDTA) ซึ่งมีความเสถียร นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่ออัตราส่วนของ Bi:PVP อยู่ในช่วง 0.5 – 1.0 ขนาดของอนุภาคนาโนบิสมัทจะลดลงเมื่อปริมาณโพลีไวนิลไพโรลิโดนเพิ่มขึ้น ซึ่งในงานวิจัยนี้เลือกที่อัตราส่วน 0.5 และ 0.8 เพื่อทำการทดลองต่อไป

Wang, Hong, and Kim (2005) ได้ทำการศึกษาการควบคุมขนาดของอนุภาคนาโนบิสมัท โดยทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโนบิสมัท ใช้ไดเมทิลฟอร์มาไมด์ (DMF) เป็นตัวทำละลายและรีดิวซ์ด้วยโซเดียมโบโรไฮไดรด์ ( $\text{NaBH}_4$ ) นอกจากนี้ยังใช้โพลีไวนิลไพโรลิโดน (PVP) เป็นสารคงตัว จากผลการทดลองพบว่าการควบคุมขนาดและรูปร่างของอนุภาคสามารถทำได้โดยการปรับเปลี่ยนสภาวะของการสังเคราะห์ เช่น อัตราส่วนระหว่างโพลีไวนิลไพโรลิโดนต่อบิสมัท และความเข้มข้นของบิสมัท เป็นต้น จากนั้นทำการศึกษาคุณลักษณะของอนุภาคโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM), ยูวี-วิสิเบิล (UV-Visible) และ เทคนิคอินฟราเรด (IR) ผลการทดลองพบว่าสามารถใช้เทคนิคยูวี-วิสิเบิลเพื่อศึกษาการเกิดสารเชิงซ้อนของบิสมัทและโพลีไวนิลไพโรลิโดน และใช้ศึกษาขนาดของอนุภาคนาโนบิสมัทที่สังเคราะห์ได้ดังภาพที่ 2-10 นอกจากนี้ยังใช้เทคนิคอินฟราเรดในการศึกษาการเกิดพันธะของบิสมัทและโพลีไวนิลไพโรลิโดน ซึ่งพบว่ามีเกิดพันธะที่แข็งแรงของ C=O ของโพลีไวนิลไพโรลิโดนกับบิสมัทไอออน และเกิดพันธะอ่อนของ C=O ของโพลีไวนิลไพโรลิโดนกับอะตอมบิสมัท ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่าโพลีไวนิลไพโรลิโดนนั้นเกิดพันธะกับบิสมัท และป้องกันไม่ให้อิออนบิสมัทเกิดการรวมตัวกันเป็นอนุภาคขนาดใหญ่



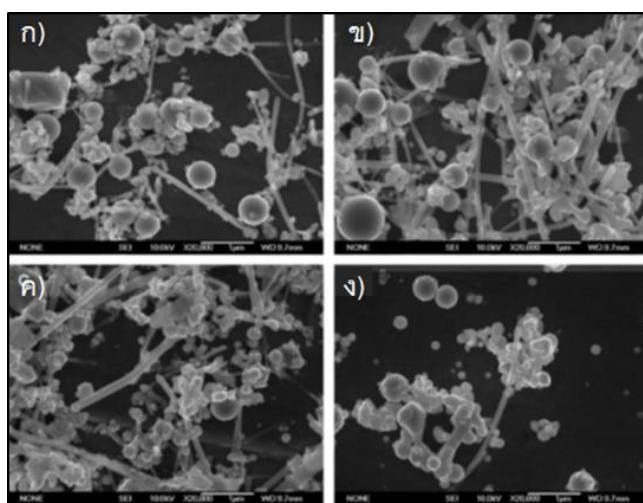
ภาพที่ 2-10 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของ PVP-Bi ที่สังเคราะห์ได้: (ก) เปรียบเทียบสเปกตรัมระหว่าง PVP, PVP-BiCl<sub>3</sub> และ Bi (ข) เปรียบเทียบสเปกตรัมของ PVP-BiCl<sub>3</sub> ที่อัตราส่วนต่าง ๆ (Wang, Hong, & Kim, 2005)

Cheng et al. (2009) ได้ทำการสังเคราะห์อนุภาคบิสมัทในระดับนาโนและไมโครโดยใช้วิธีฟลักซ์อย่างง่าย โดยผสมบิสมัทซึเตรต และยูเรีย ละลายในเอทิลีนไกลคอล ทำการรีฟลักซ์ที่ 198 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นทำการศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และ เอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน (XRD) จากผลการทดลองพบว่าปริมาณของสารแต่ละตัวส่งผลต่อขนาดและรูปร่างของอนุภาคบิสมัทซึ่งขนาดอนุภาคบิสมัทที่สังเคราะห์ได้นั้นอยู่ในช่วง 400 – 800 นาโนเมตร ดังภาพที่ 2-11



ภาพที่ 2-11 ภาพถ่าย SEM ของอนุภาคบิสมัทที่มีขนาดอยู่ในระดับนาโนเมตรและไมโครเมตร  
(Cheng et al., 2009)

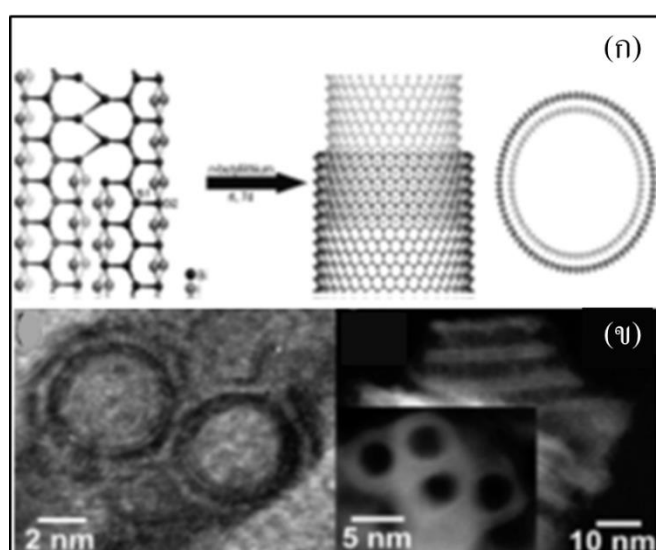
Zou, Gao, Yang, and Zhai (2009) ทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโนบิสมัทรูปทรงเส้นลวด (Wires) และทรงกลมโดยใช้กระบวนการทางความร้อน นอกจากนี้เขาได้ทำการศึกษาอัตราส่วนของเอทานอลต่อเอทิลีนไกลคอลที่ส่งผลต่อขนาดและรูปร่างของอนุภาคนาโนบิสมัทโดยเมื่อปริมาณของเอทานอลมากขึ้นอนุภาคนาโนบิสมัทรูปทรงเส้นลวดมีความยาวเพิ่มขึ้น จาก 100 นาโนเมตร เป็น 500 นาโนเมตร ดังภาพที่ 2-12



ภาพที่ 2-12 ภาพถ่าย SEM ของอนุภาคนาโนบิสมัทในตัวทำละลายผสมของเอทิลีนไกลคอล (EG) และเอทานอล (AE) ที่อัตราส่วนต่าง ๆ (Zou, Gao, Yang, & Zhai, 2009) : (ก) EG, (ข) EG:AE 3:1, (ค) EG:AE 1:1 และ (ง) EG:AE 1:3

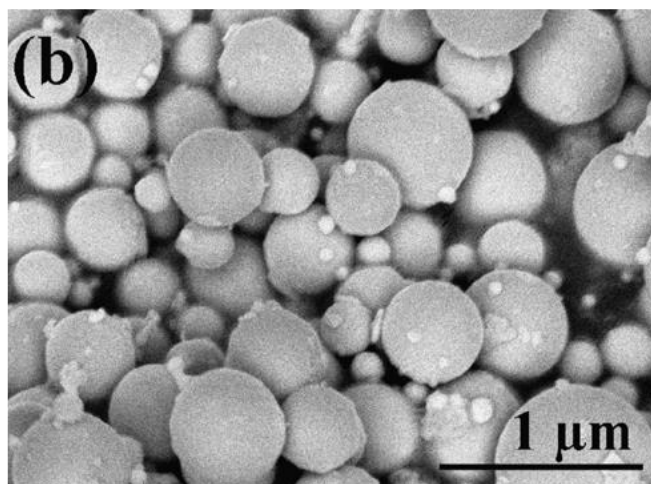


Boldt, Kaiser, Kohier, Krumeich, and Ruck (2010) ทำการสังเคราะห์ท่อนาโนบิสมัทแบบสองชั้น ซึ่งเป็นวิธีการสังเคราะห์ที่ไม่รุนแรงสามารถทำได้ที่อุณหภูมิห้อง โดยใช้ *n*-butyllithium เป็นสารที่ช่วยในการคงรูปให้แก่ท่อนาโนบิสมัทแบบสองชั้น ท่อนาโนบิสมัทที่สังเคราะห์ได้นี้มีความยาวประมาณ 100 นาโนเมตร, เส้นผ่านศูนย์กลางของท่อวงในประมาณ 4.5 นาโนเมตร, เส้นผ่านศูนย์กลางของท่อวงนอกประมาณ 6 นาโนเมตร และความหนาของท่อประมาณ 0.75 นาโนเมตร นอกจากนี้ในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนบิสมัทรูปทรงแท่งนี้ยังให้ร้อยละผลผลิตกัณฑ์ที่สูงอีกด้วย



ภาพที่ 2-13 (ก) โครงสร้างของท่อนาโนบิสมัทแบบสองชั้น (Double-walled bismuth-nanotube) และ (ข) ภาพถ่าย (HR)TEM ของอนุภาคนาโนบิสมัทรูปทรงท่อสองชั้น (Boldt, Kaiser, Kohier, Krumeich, & Ruck, 2010)

Wu et al. (2010) ทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโนบิสมัท โดยสังเคราะห์จากบิสมัทซิติเรต และยูเรียในไดเอทิลีนไกลคอล ซึ่งงานวิจัยนี้ได้ใช้ไมโครเวฟในการควบคุมความร้อน จากผลการทดลองพบว่าบิสมัทซิติเรตเป็นสารที่สำคัญในการเกิดอนุภาคนาโนบิสมัท และปริมาณของยูเรียส่งผลต่อขนาดของอนุภาคนาโนบิสมัทที่สังเคราะห์ได้ ซึ่งยูเรียทำหน้าที่ในการควบคุมขนาดของอนุภาคนาโนบิสมัทเช่นเดียวกับโพลีไวนิลไพโรลิโดน ทำการศึกษาคุณลักษณะของอนุภาคนาโนบิสมัทโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM), กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) และ เอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน (XRD) ซึ่งขนาดของอนุภาคนาโนที่สังเคราะห์ได้เท่ากับ 400 ถึง 700 นาโนเมตร



ภาพที่ 2-14 ภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของอนุภาคนาโนบิสมัท (Wu et al., 2010)

Kharissova et al. (2010) ทำการศึกษาเปรียบเทียบรูปร่างของอนุภาคนาโนบิสมัทที่สังเคราะห์โดยใช้ไมโครเวฟ โดยการอบภายใต้สภาวะปกติ และสภาวะสุญญากาศ นอกจากนี้ยังทำการศึกษาระยะเวลาที่เหมาะสมในการอบ ในสภาวะปกติจะทำการปรับเปลี่ยนเวลาที่ใช้คือ 15, 30, 60 และ 90 นาที ส่วนกรณีสุญญากาศคือที่ระยะเวลา 5, 10 และ 15 นาที ซึ่งจากการทดลองพบว่าในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนบิสมัทในสภาวะปกติ เมื่อเพิ่มเวลาในการสังเคราะห์มากขึ้นพบว่าอนุภาคเกิดการรวมตัวกันมากขึ้น เช่น ที่ระยะเวลา 90 นาทีอนุภาคนาโนบิสมัทที่มีขนาด 200 นาโนเมตร เมื่อเทียบกับการสังเคราะห์ในสภาวะที่เป็นสุญญากาศพบว่าเมื่อเพิ่มระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยาอนุภาคนาโนบิสมัทจะมีรูปร่างที่เปลี่ยนไปจากรูปทรงกลมเป็นทรงท่อ และเป็นรูปทรงกึ่งก้าน เช่น ที่ระยะเวลา 15 นาที รูปร่างของอนุภาคที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นรูปทรงท่อนขนาด 95 นาโนเมตร และรูปทรงกึ่งก้านขนาด 63 นาโนเมตร ซึ่งจากผลการทดลองจึงสามารถสรุปได้ว่าการสังเคราะห์อนุภาคนาโนบิสมัทโดยใช้ไมโครเวฟภายใต้สภาวะสุญญากาศเป็นระยะเวลา 5 นาที จะได้อนุภาคนาโนบิสมัทรูปทรงกลม และที่ระยะเวลา 15 นาทีนั้นอนุภาคนาโนบิสมัทที่สังเคราะห์ได้จะมีรูปทรงท่อ (Tube)

ตารางที่ 2-1 ระยะเวลา ขนาด และรูปร่างของอนุภาคนาโนที่สังเคราะห์ได้ภายใต้สภาวะปกติ และ  
 สุธัญญาภาศ (Kharissova et al., 2010)

สภาวะ	ระยะเวลาที่ให้ความร้อน (นาทีก)	ขนาดของอนุภาคนาโนบิสมีท (นาโนเมตร)	ร้อยละของผลิตภัณฑ์ (%)	รูปร่างของอนุภาคนาโนบิสมีทที่สังเคราะห์ได้
อากาศ	15	-	0	-
	30	10-20	5-7	ทรงกลม
	60	40-80	40	ทรงกลม
	75	90-100	90	ทรงกลมของบิสมีทและมีบิสมีท
	90	200	90	เกิดการรวมตัวกันของอนุภาคนาโนบิสมีท และมีบิสมีทออกไซด์ร้อยละ 2-6
สุธัญญาภาศ	5	50-90	80	ทรงกลม
	10	50-90	65	ทรงกลม และท่อ
	15	630-990 (ยาว)	30	ท่อที่มีกิ่งก้านยื่น
		1,144 (ยาว) 95 (Ø ของท่อ) 63 (Ø ของกิ่ง)	95	

### 2.5.2 การวิเคราะห์โลหะหนักด้วยเทคนิคต่าง ๆ

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการพัฒนาข้อไฟฟ้าเพื่อใช้ในการวิเคราะห์โลหะหนัก 3 ชนิด คือ สังกะสี, แคดเมียม และตะกั่ว ซึ่งมีนักวิจัยที่วิเคราะห์โลหะทั้ง 3 ชนิดนี้ด้วยเทคนิคต่าง ๆ ได้แก่

Radulesu et al. (2014) ทำการวิเคราะห์โลหะหนัก (ตะกั่ว, แคดเมียม, โครเมียม, นิกเกิล, แมงกานีส, สังกะสี และเหล็ก) ในตัวอย่างชนิดต่าง ๆ จากประเทศโรมาเนียด้วยเทคนิคอะตอมมิก แอพซอร์พชันสเปกโตรเมทรี ซึ่งจากผลการทดลองพบว่าพบปริมาณของโลหะหนักในตัวอย่างดินโคลนสูงกว่าในตัวอย่างน้ำ แสดงดังตารางที่ 2-2 สำหรับตัวอย่างดินโคลน และตารางที่ 2-3 สำหรับ

ตัวอย่างน้ำ นอกจากนี้ยังทำการศึกษาความสัมพันธ์ทางเคมีกายภาพเช่น พีเอช, การนำไฟฟ้า, ความขุ่น และความเค็ม

ตารางที่ 2-2 ความเข้มข้นของโลหะหนักในตัวอย่างดิน โคลนจากบริเวณด้านล่างของทะเลสาบน้ำเค็ม (Radulesu et al., 2014)

ตัวอย่าง ดิน โคลน	ความเข้มข้นของโลหะหนักที่พบ (มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม)						
	Pb*	Cd*	Zn*	Ni*	Cr*	Mn*	Fe*
TL3	12.13±1.5	9.11±2.5	1721.28±5.2	17.51±1.5	17.33±1.4	92.47±3.0	34572.66±4.0
SL3	17.69±4.2	6.07±2.1	2465.44±6.5	15.43±1.2	15.43±1.2	89.88±2.8	33568.43±4.5
OL3	11.03±1.1	8.22±2.0	1848.11±6.5	12.19±1.5	12.19±1.5	55.13±2.5	21901.73±3.0
AIL3	10.87±1.5	9.08±1.5	1345.67±4.5	13.85±2.0	13.85±2.0	54.32±2.2	21834.52±3.5
BL3	9.66±1.0	10.77±2.8	1504.18±5.5	12.41±1.0	12.41±1.0	56.66±2.0	23410.24±4.0
FL3	10.48±1.0	9.71±3.5	1721.32±5.0	12.77±2.0	12.77±2.0	53.28±2.5	21730.30±4.5
AL3	13.31±2.6	7.69±2.0	2246.41±4.5	10.33±1.0	10.33±1.0	76.68±5.0	39574.78±5.5

\*Flame Atomic Absorption Spectrometry (FAAS)

ตารางที่ 2-3 ความเข้มข้นของโลหะหนักในตัวอย่างน้ำที่เก็บมาจากระดับความลึกที่แตกต่างกัน (Radulesu et al., 2014)

ตัวอย่าง ดิน โคลน	ความเข้มข้นของโลหะหนักที่พบ (มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม)						
	Pb*	Cd**	Zn*	Ni*	Cr*	Mn*	Fe*
TL1	5.478±1.2	0.771±0.1	234.211±4.5	11.156±1.5	1.257±0.1	21.498±3.5	301.16±5.5
TL2	0.412±0.1	0.051±0.01	266.347±3.0	2.204±1.0	0.326±0.1	7.031±1.5	351.22±5.0

\*Flame Atomic Absorption Spectrometry (FAAS)  
\*\*Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry (GFAAS)

ตารางที่ 2-3 (ต่อ)

ตัวอย่าง ดิน โคลน	ความเข้มข้นของโลหะหนักที่พบ (มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม)						
	Pb*	Cd**	Zn*	Ni*	Cr*	Mn*	Fe*
SL1	5.458±1.6	0.935±0.8	218.023±5.3	7.435±0.8	7.103±0.4	20.324±2.3	267.11±3.4
SL2	2.862±0.1	0.052±0.01	248.976±6.0	3.452±1.0	1.908±0.1	17.903±2.4	260.99±4.0
OL1	3.456±1.0	0.212±1.0	214.113±4.5	8.032±1.5	1.744±0.5	28.355±3.5	365.77±4.0
OL2	0.244±0.01	0.042±0.01	233.512±4.2	0.874±0.5	0.341±0.1	19.845±2.5	381.66±3.5
AIL1	4.014±1.5	0.799±0.05	228.514±4.1	10.251±1.5	2.867±0.5	29.147±3.0	321.61±4.5
AL2	0.381±0.1	0.073±0.01	297.850±6.0	1.113±0.5	0.621±0.1	20.138±2.5	399.05±5.5
BL1	4.321±1.0	0.698±0.1	216.243±4.5	10.183±1.5	2.371±0.5	28.221±3.0	374.22±6.5
BL2	0.412±0.1	0.068±0.01	286.095±3.0	1.035±0.1	0.422±0.05	21.847±2.7	419.29±4.0
FL1	5.331±0.5	0.738±0.1	222.355±4.1	9.961±0.5	2.038±0.5	26.158±2.0	381.66±5.0
FL2	0.421±0.1	0.062±0.01	271.267±3.3	1.253±0.1	0.436±0.1	19.833±3.0	376.59±4.0
AL1	6.017±1.0	1.881±0.5	261.221±4.5	9.336±1.5	4.755±0.5	23.665±2.5	314.41±5.0
AL2	4.458±1.6	0.855±0.1	278.558±3.5	7.284±0.5	1.133±0.4	20.371±2.0	287.01±3.8

\*Flame Atomic Absorption Spectrometry (FAAS)

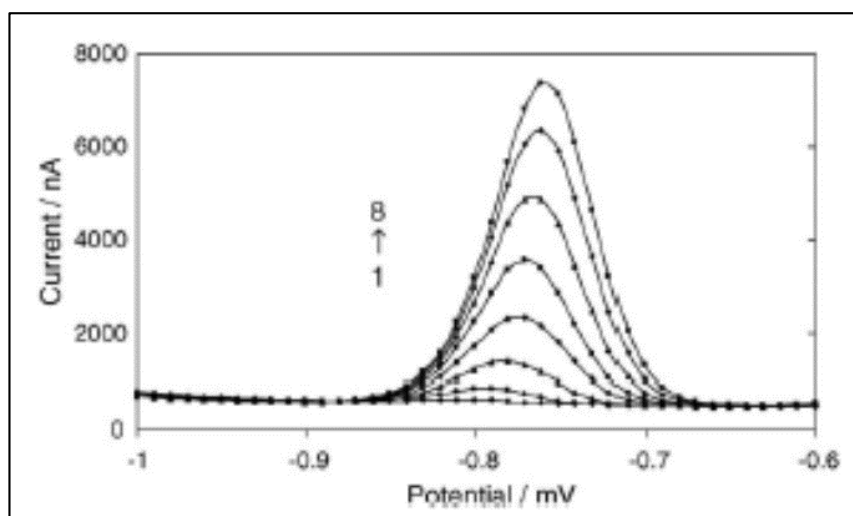
\*\*Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry (GFAAS)

Zarazua et al. (2006) ได้นำเสนอการวิเคราะห์หาปริมาณโลหะหนักได้แก่ โครเมียม (Cr), แมงกานีส (Mn), เหล็ก (Fe), คอปเปอร์ (Cu) และตะกั่ว (Pb) ในตัวอย่างน้ำจากแม่น้ำในประเทศเม็กซิโกด้วยเทคนิคโททอลรีเฟลคชันเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนส์สเปกโตรเมทรี (Total-reflection X-Ray fluorescence spectrometry) ซึ่งจะทำให้การวิเคราะห์ตัวอย่างน้ำเทียบกับน้ำมาตรฐานอ้างอิง โดยเทคนิคนี้สามารถวิเคราะห์หาปริมาณโลหะหนักในน้ำเสียที่มีความเข้มข้นต่ำๆ ได้

Souza, Canteras, and Moreira (2014) ได้ทำการวิเคราะห์โลหะหนักในน้ำเสีย และกากตะกอนจากโรงงานบำบัดในเมือง Campinas และ Jaguariúna โดยใช้ SR-TXRF ซึ่งในการพัฒนาเมือง และอุตสาหกรรมในช่วงเวลาที่ผ่านมาส่งผลให้เกิดมลพิษ โดยเฉพาะการปนเปื้อนโลหะหนักที่ก่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางสิ่งแวดล้อม และสุขภาพของมนุษย์ โดยค่าที่วิเคราะห์ได้จะนำไป

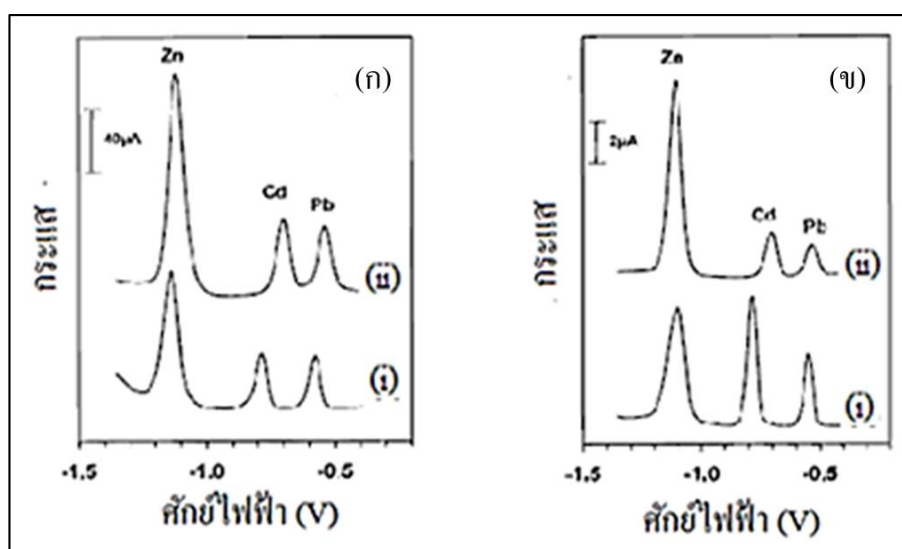
เปรียบเทียบกับค่าที่สามารถยอมรับได้ที่จัดตั้งขึ้นโดยกฎหมายของบราซิล ผลการทดลองพบว่าพบโครเมียม (Cr) ซึ่งมีความเข้มข้นมากกว่าค่าที่กำหนดโดย CONAMA357 แต่อย่างไรก็ตามการศึกษา รูปแบบอื่นของโครเมียม (Species) ถือว่าเป็นสิ่งสำคัญเพราะโครเมียมสามารถแสดงได้ในรูปของ  $Cr^{3+}$  และ  $Cr^{6+}$  สำหรับตัวอย่างอื่นที่บริเวณเดียวกันความเข้มข้นของ Cr, Cu, Pb, Zn และ Ni ค่าที่ตรวจวัดได้นั้นมีค่าน้อยกว่าค่าที่กำหนดโดย CONAMA357 นอกจากนี้ยังทำการเปรียบเทียบระหว่างน้ำเสีย และน้ำเสียที่ทำการบำบัดแล้วเพื่อป้องกัน ไม่ให้กากตะกอนที่ใช้ในการบำบัดเพิ่มความเข้มข้นให้กับธาตุบางตัวเช่น As, Ni, Cu และ Zn

Shams and Torabi (2006) ได้ทำการพัฒนาขั้วไฟฟ้าคาร์บอนเพทด้วยเซอร์โคเนียมฟอสเฟตอะมอร์ฟัสซิลิกา (SiZrPH) เพื่อใช้ในการตรวจวัดแคดเมียมที่ความเข้มข้นระดับนาโนโมลาร์ โดยในการวิเคราะห์นี้มีด้วยกัน 3 ขั้นตอน คือขั้นตอนแรกเปิดวงจรให้เกิดการสะสม จากนั้นตามด้วยการสะสมแคดเมียมที่ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนเพท และสุดท้ายคือขั้นตอนการตรวจวัดโดยใช้เทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลซ์โวลแทมเมตรี นอกจากนี้ยังทำการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมซึ่งมีผลต่อการทดลองเช่น พีเอชของสารละลายในขั้นตอนของการสะสม, พีเอช และความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการเกาะติด และระยะเวลาในการเกาะติด จากผลการทดลองเทคนิคนี้ให้ช่วงความเข้มข้นกว้างคือ 3-1400 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร ที่ระยะเวลาในการสะสมที่ 120 วินาที



ภาพที่ 2-15 ดิฟเฟอเรนเชียลพัลซ์แอโนดิกสตริบปีงโวลแทมเมตรีของแคดเมียมที่ความเข้มข้น 50-800 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร โดยใช้ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนเพทที่พัฒนาด้วย SiZrPH (Shams & Torabi, 2006)

Wang, Lu, Hocevar, and Farias (2000) ได้นำเสนอการใช้ขั้วไฟฟ้าฟิล์มบิสมัทสำหรับการวิเคราะห์โลหะสังกะสี แคดเมียม และตะกั่ว โดยใช้เทคนิคแวนโวลตามเมตรี จากการทดลองได้วิเคราะห์เปรียบเทียบการใช้ขั้วไฟฟ้าฟิล์มบิสมัท และขั้วไฟฟ้าฟิล์มตะกั่วที่เคลือบบนวัสดุช่วย (Supporting material) ที่แตกต่างกันคือ กลาสซีคาร์บอน (Glassy carbon) และคาร์บอนไฟเบอร์ (Carbon fiber) ซึ่งจากการทดลองพบว่าขั้วไฟฟ้าฟิล์มบิสมัทสามารถวิเคราะห์โลหะหนักทั้ง 3 ชนิดได้เหมือนกับขั้วไฟฟ้าฟิล์มตะกั่ว ดังภาพที่ 2-16 ดังนั้นจึงสามารถใช้ขั้วไฟฟ้าฟิล์มบิสมัทแทนขั้วไฟฟ้าฟิล์มตะกั่วได้ เพื่อลดการใช้ขั้วไฟฟ้าฟิล์มตะกั่วที่มีความเป็นพิษสูงได้



ภาพที่ 2-16 ตัวอย่างโวลแทมโมแกรมได้จากการวิเคราะห์โลหะสังกะสี แคดเมียม และตะกั่ว ที่ใช้วัสดุช่วยที่แตกต่างกันคือ (ก) กลาสซีคาร์บอน (ข) คาร์บอนไฟเบอร์ (i) ขั้วไฟฟ้าฟิล์มบิสมัท (ii) ขั้วไฟฟ้าฟิล์มตะกั่ว (Wang, Lu, Hocevar, & Farias, 2000)

Yebrá-Biurrun, Bermejo-Barrera, Bermejo-Barrera, and Barciela-Alonso (1995) ได้นำเสนอการวิเคราะห์หาปริมาณโลหะหนักในตัวอย่างน้ำจากประเทศสเปน โดยใช้เทคนิคเฟลมอะตอมมิคแอบซอร์พชันสเปกโทรเมทรี (Flam atomic absorption spectrometry; AAS) ร่วมกับโฟลว์อินเจกชัน (Flow injection) ซึ่งเทคนิคนี้จะมีการเพิ่มความเข้มข้นของโลหะในสารละลายตัวอย่างก่อน ด้วยคอลัมน์ขนาดเล็กที่บรรจุโพลีเมอร์ที่สามารถดักจับโลหะได้ (poly(amino-phosphonic acid) chelating resin) โดยการใช้หลักการการแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchange) จากนั้นจะส่งต่อไปยังเครื่องเฟลมอะตอมมิคแอบซอร์พชันสเปกโทรเมทรี โดยโลหะที่สามารถ

วิเคราะห์ได้ ได้แก่ แคดเมียมโคบอลต์, โครเมียม, ทองแดง, เหล็ก, แมงกานีส, นิกเกิล, ตะกั่ว และ สังกะสี โดยการวิเคราะห์จะทำการวิเคราะห์ตัวอย่างน้ำเทียบกับน้ำมาตรฐานอ้างอิง



## บทที่ 3

### วิธีดำเนินการวิจัย

#### 3.1 เครื่องมือ และสารเคมี

ในงานวิจัยนี้ได้ใช้เครื่องมือในขั้นตอนการสังเคราะห์อนุภาคนาโนบิสมัท การศึกษา ลักษณะสัญญาณวิทยา และรูปร่างของอนุภาคนาโนบิสมัท รวมทั้งขั้นตอนการนำอนุภาคนาโนบิสมัทไปประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์โลหะหนักทั้ง 3 ชนิด ได้แก่ สังกะสี, แคดเมียม และตะกั่วโดย เครื่องมือและสารเคมีที่ใช้แสดงดังตารางที่ 3-1 และ 3-2 ตามลำดับ

ตารางที่ 3-1 รุ่น, บริษัท และประเทศของเครื่องมือ และอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย

ลำดับ	เครื่องมือ, รุ่น	บริษัท, ประเทศ
1	เครื่องหมุนเหวี่ยง (Centrifuge), Neofuge15	Heal Force Bio-Meditech Holdings LTD, ญี่ปุ่น
2	เครื่องกวนแม่เหล็ก (Hot plat stirrer), Model C-MAG HS7	IKA (Asia), เยอรมนี
3	เครื่องให้ความร้อน (Heating mantle), MS-E102	MTOPs, เกาหลี
4	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope : SEM), LEO 1450 VP	LEO.CO.LTD, อังกฤษ
5	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope : TEM), JEM-2100	JEOL LTD, ฮอนแลนด์
6	เครื่องเขย่าสารโดยใช้คลื่นเสียงความถี่สูง (Ultrasonic sonicate), Model VGT- 1620 QTD	Protonicintertade CO.,LTD,ฮ่องกง
7	เครื่องทดสอบทางเคมีไฟฟ้า (Potentiostat), PGSTAT-20	Metrohm, สวิตเซอร์แลนด์
8	เครื่องทดสอบทางเคมีไฟฟ้า (Potentiostat), PGATA-204	Metrohm, สวิตเซอร์แลนด์
9	ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์	Metrohm, สวิตเซอร์แลนด์
10	ขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอน	Metrohm, สวิตเซอร์แลนด์
11	เครื่องกลั่นน้ำบริสุทธิ์ รุ่น Barnstead Pacific-T(II)	Thermosciencetific, เยอรมัน
12	เครื่องกลั่นน้ำ รุ่น Barnstead micropure-T(I)	Thermosciencetific, เยอรมัน

ตารางที่ 3-2 สารเคมี, เกรด, บริษัท และประเทศของสารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

ลำดับ	สารเคมี	เกรด	บริษัท, ประเทศ
1	บิสมัทไนเตรตเพนตะไฮเดรต ( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )	เกรดวิเคราะห์	Sigma-aldrich, เม็กซิโก
2	บิสมัท(III)คลอไรด์ แอนไฮไดรอส ( $\text{BiCl}_3$ , anhydrous)	เกรดวิเคราะห์	ACRÖS, สหรัฐอเมริกา
3	โพลีไวนิลไพโรลิโดน ( $\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}$ )	เกรดวิเคราะห์	Sigma-aldrich, จีน
4	เอทิลีนไกลคอล ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ )	เกรดวิเคราะห์	QR&C, นิวซีแลนด์
5	เอทานอล ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ )	เกรดวิเคราะห์	Baker analyzed, มาเลเซีย
6	อะซิโตน ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ )	เกรดวิเคราะห์	QR&C, นิวซีแลนด์
7	โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH)	เกรดวิเคราะห์	Ajax Finechem, ออสเตรเลีย
8	โซเดียมอะซิเตตไตรไฮเดรต ( $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )	เกรดวิเคราะห์	Ajax Finechem, ออสเตรเลีย
9	กรดแอซติก ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )	เกรดวิเคราะห์	QR&C, นิวซีแลนด์
10	แอฟลูออโรซัลเฟอร์เฮกซะฟลูออไรด์ ( $\text{C}_7\text{HF}_{13}\text{O}_5\text{S} \cdot \text{C}_2\text{F}_4$ )	เกรดวิเคราะห์	Sigma-aldrich, สหรัฐอเมริกา
11	สังกะสี (Zn)	เกรดมาตรฐานสำหรับ เทคนิคอะตอมมิกแอบ ซอร์พชันสเปกโตร- สโกปี	Lobachemie, อินเดีย
12	แคดเมียม (Cd)	เกรดมาตรฐานสำหรับ เทคนิคอะตอมมิกแอบ ซอร์พชันสเปกโตร- สโกปี	Ajax Finechem, นิวซีแลนด์
13	ตะกั่ว (Pb)	เกรดมาตรฐานสำหรับ เทคนิคอะตอมมิกแอบ ซอร์พชันสเปกโตร- สโกปี	Ajax Finechem, นิวซีแลนด์

### 3.2 การเตรียมสารเคมี

การเตรียมสารเคมีชนิดต่าง ๆ นั้นเป็นสารเคมีที่ใช้ในขั้นตอนการหาสภาวะที่เหมาะสมของการวิเคราะห์ และการวิเคราะห์โลหะหนักทั้งหมด ซึ่งได้อธิบายการเตรียมสารเคมีตามหัวข้อดังต่อไปนี้

#### 3.2.1 การเตรียมสารละลายบัฟเฟอร์แอสิติก 0.1 โมลาร์ พีเอช 4.5 ปริมาตร 500 มิลลิลิตร

เตรียมสารละลายโซเดียมแอสิติกความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ โดยชั่งโซเดียมแอสิติกหนัก 2.721x กรัม ละลายในน้ำกลั่นเล็กน้อย เติมน้ำกลั่นให้ถึงขีดบอกปริมาตร จากนั้นเตรียมสารละลายกรดแอสิติกความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ โดยตวงกรดแอสิติกเข้มข้น ปริมาตร 2.8 มิลลิลิตร เติมน้ำกลั่นในขวดวัดปริมาตรขนาด 500.00 มิลลิลิตรที่มีน้ำบรรจุอยู่ 400 มิลลิลิตร แล้วปรับปริมาตรให้ถึงขีดบอกปริมาตร จากนั้นทำการเตรียมสารละลายบัฟเฟอร์โดยตวงสารละลายโซเดียมแอสิติกความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ปริมาตร 184 มิลลิลิตร และสารละลายกรดแอสิติกความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ปริมาตร 316 มิลลิลิตร ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 500.00 มิลลิลิตร จากนั้นปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่นจนถึงขีดบอกปริมาตรเขย่าให้เข้ากัน แล้วทำการทดสอบค่าพีเอชด้วยเครื่องวัดค่าพีเอช (pH meter)

#### 3.2.2 การเตรียมสต็อกสารละลายมาตรฐานโลหะหนักความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร

##### 3.2.2.1 สต็อกสารละลายมาตรฐานสังกะสี

เปิดสารละลายมาตรฐานสังกะสีเข้มข้น 1000 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 5.00 มิลลิลิตร ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 50.00 มิลลิลิตร จากนั้นปรับปริมาตรให้ถึงขีดบอกปริมาตรด้วยสารละลายบัฟเฟอร์แอสิติก พีเอช 4.5

##### 3.2.2.2 สต็อกสารละลายมาตรฐานแคดเมียม

เปิดสารละลายมาตรฐานแคดเมียมเข้มข้น 1000 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 5.00 มิลลิลิตร ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 50.00 มิลลิลิตร จากนั้นปรับปริมาตรให้ถึงขีดบอกปริมาตรด้วยสารละลายบัฟเฟอร์แอสิติก พีเอช 4.5

##### 3.2.2.3 สต็อกสารละลายมาตรฐานตะกั่ว

ปิเปตสารละลายมาตรฐานตะกั่วเข้มข้น 1000 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 5.00 มิลลิลิตร ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 50.00 มิลลิลิตร จากนั้นปรับปริมาตรให้ถึงขีดบอกปริมาตรด้วยสารละลายบัฟเฟอร์แอสซิเตท พีเอช 4.5

### 3.2.3 การเตรียมสารละลายมาตรฐานผสมของสังกะสี, แคดเมียม และตะกั่วเพื่อใช้ในการสร้างกราฟมาตรฐาน

เตรียมสารละลายมาตรฐานผสมของสังกะสี, แคดเมียม และตะกั่วที่ความเข้มข้นต่างๆ เพื่อใช้ในการสร้างกราฟมาตรฐาน โดยแบ่งเป็น 3 รูปแบบ ดังตารางที่ 3-3 สำหรับกราฟมาตรฐานทำได้โดยปิเปตสารละลายมาตรฐานสังกะสี, แคดเมียม หรือตะกั่วเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตรต่างๆตามตารางที่ 3-4 สำหรับสังกะสี และแคดเมียม และตารางที่ 3-5 สำหรับตะกั่ว ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 25.00 มิลลิลิตร แล้วปรับปริมาตรจนถึงขีดบอกปริมาตร

ตารางที่ 3-3 การเตรียมกราฟมาตรฐานของสารละลายผสมสังกะสี, แคดเมียม และตะกั่ว สำหรับการวิเคราะห์โลหะหนักด้วยเทคนิคสแควร์เวฟแอโนดิกสตริบปีงโวลแทมเมทรี

รูปแบบ	ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐาน (มิลลิกรัมต่อลิตร)		
	สังกะสี	แคดเมียม	ตะกั่ว
รูปแบบที่ 1 : กราฟมาตรฐานสำหรับวิเคราะห์สังกะสี	(ก)	50	30
รูปแบบที่ 2 : กราฟมาตรฐานสำหรับวิเคราะห์แคดเมียม	80	(ก)	30
รูปแบบที่ 3 : กราฟมาตรฐานสำหรับวิเคราะห์ตะกั่ว	80	50	(ข)

หมายเหตุ : (ก) ความเข้มข้นของสังกะสี หรือแคดเมียมปรับตามตารางที่ 3-4, (ข) ความเข้มข้นของตะกั่วปรับตามตารางที่ 3-5

ตารางที่ 3-4 ปริมาตรสารละลายมาตรฐานสังกะสี หรือแคดเมียม ความเข้มข้นอย่างละ 100 มิลลิกรัมต่อลิตร เพื่อใช้สำหรับการสร้างกราฟมาตรฐานสังกะสี หรือแคดเมียม

ความเข้มข้นสารละลายมาตรฐานสังกะสี หรือแคดเมียมที่ต้องการเตรียม	ปริมาตรสารละลายมาตรฐานความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร
--	--

(ไมโครกรัมต่อลิตร)	(ไมโครลิตร)	
	สังกะสี	แคดเมียม
10	2.5	2.5
20	5.0	5.0

ตารางที่ 3-4 (ต่อ)

ความเข้มข้นสารละลายมาตรฐานสังกะสี หรือแคดเมียมที่ต้องการเตรียม (ไมโครกรัมต่อลิตร)	ปริมาตรสารละลายมาตรฐานความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร (ไมโครลิตร)	
	สังกะสี	แคดเมียม
10	2.5	2.5
20	5.0	5.0
30	7.5	7.5
40	10.0	10.0
50	12.5	12.5
60	15.0	17.5
70	17.5	20.0
80	20.0	22.5
90	22.5	25.0
100	25.0	30.0
110	27.5	35.0
120	30.0	40.0
130	42.5	45.0

ตารางที่ 3-5 ปริมาตรสารละลายมาตรฐานตะกั่ว ความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร เพื่อใช้สำหรับการสร้างกราฟมาตรฐานตะกั่ว

ความเข้มข้นสารละลายมาตรฐานตะกั่ว ที่ต้องการเตรียม (ไมโครกรัมต่อลิตร)	ปริมาตรสารละลายมาตรฐานความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร (ไมโครลิตร) ตะกั่ว
6	1.5
12	3.0

ตารางที่ 3-5 (ต่อ)

ความเข้มข้นสารละลายมาตรฐานตะกั่ว ที่ต้องการเตรียม (ไมโครกรัมต่อลิตร)	ปริมาตรสารละลายมาตรฐานความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร (ไมโครลิตร) ตะกั่ว
18	4.5
24	6.0
30	7.5
42	9.0
48	10.5
54	12.0
60	13.5
66	15.0
72	16.5

### 3.2.4 การเตรียมสารละลายตัวอย่าง

สารละลายตัวอย่างที่ใช้ในงานวิจัยนี้แบ่งเป็น 2 ประเภท ได้แก่ ตัวอย่างวัสดุอ้างอิง (Certified reference material (CRM) : Estuarine water LGC6016) และตัวอย่างน้ำทะเล (Sea water) แสดงดังภาคผนวก (ก)

3.2.4.1 การหาปริมาณของโลหะหนักในสารละลายตัวอย่างด้วยวิธีเติมสารมาตรฐาน (standard addition) ในวัสดุอ้างอิง โดยมีวิธีการเตรียมดังนี้

(ก) ตัวอย่างที่ 1 ทำการเจือจางตัวอย่างวัสดุอ้างอิง 20 เท่า โดยปิเปตตัวอย่างวัสดุอ้างอิง ปริมาตร 1225.0 ไมโครลิตร ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 25.00 มิลลิลิตร ปรับปริมาตรด้วยสารละลาย บัฟเฟอร์อะซิเตต พีเอช 4.5 จนถึงขีดบอกปริมาตร

3.2.4.2 การหาปริมาณของโลหะหนักในสารละลายตัวอย่างด้วยวิธีเดิมสารมาตรฐานใน ตัวอย่างน้ำทะเลโดยมีวิธีการเตรียมดังนี้

(ก) ในการหาปริมาณของสังกะสี, แคดเมียม และตะกั่ว ในตัวอย่างน้ำทะเลที่ 2, 3 และ 4 ทำการเจือจางตัวอย่างน้ำทะเล 5 เท่า โดยปิเปตตัวอย่างน้ำทะเลมา 5.0 มิลลิลิตร ลงในขวดวัดปริมาตร ขนาด 25.00 มิลลิลิตร จากนั้นปรับปริมาตรด้วยสารละลายบัฟเฟอร์อะซิเตต พีเอช 4.5 จนถึงขีดบอก ปริมาตร

จากนั้นเทสารละลายในหัวข้อ 3.2.4.1 และ 3.2.4.2 ลงบีกเกอร์ขนาด 25 มิลลิลิตร แล้วปิ เปตสารละลายมาตรฐาน โลหะหนักสังกะสี, แคดเมียม และตะกั่วเติมลงในบีกเกอร์ดังกล่าว โดย ปริมาตรของสารมาตรฐาน โลหะหนักของสังกะสีแสดงดังตารางที่ 3-6, แคดเมียมแสดงดังตารางที่ 3-7 และตะกั่วแสดงดังตารางที่ 3-8 แล้วทำการวิเคราะห์สาร โดยใช้เทคนิคสแควร์เวฟแอ โนดิก สตรีปปีง โวลแทมเมทรีเพื่อสร้างกราฟวิธีเดิมสารมาตรฐานในการหาปริมาณของสังกะสี, แคดเมียม และตะกั่ว

ตารางที่ 3-6 ความเข้มข้น และปริมาตรของสารละลายมาตรฐานสังกะสีสำหรับการหาปริมาณโลหะ หนักด้วยวิธีเดิมสารมาตรฐาน

ความเข้มข้นสารละลายมาตรฐาน สังกะสีที่เติม (ไมโครกรัมต่อลิตร)	ปริมาตรสารละลายมาตรฐานความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร (ไมโครลิตร)
30	7.5
50	5.0
70	5.0
90	5.0
110	5.0
130	5.0

ตารางที่ 3-7 ความเข้มข้น และปริมาณของสารละลายมาตรฐานแคดเมียมสำหรับการหาปริมาณโลหะหนักด้วยวิธีเติมสารมาตรฐาน

ความเข้มข้นสารละลายมาตรฐาน แคดเมียมที่เติม (ไมโครกรัมต่อลิตร)	ปริมาณสารละลายมาตรฐานความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร (ไมโครลิตร)
10	2.5
20	5.0
30	7.5
40	10.0
50	12.5
60	15.0

ตารางที่ 3-8 ความเข้มข้น และปริมาณของสารละลายมาตรฐานตะกั่วสำหรับการหาปริมาณโลหะหนักด้วยวิธีเติมสารมาตรฐาน

ความเข้มข้นสารละลายมาตรฐาน ตะกั่วที่เติม (ไมโครกรัมต่อลิตร)	ปริมาณสารละลายมาตรฐานความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร (ไมโครลิตร)
6	1.5



12	3.0
18	4.5
24	6.0
30	7.5
42	9.0

### 3.3 วิธีดำเนินการ

#### 3.3.1 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนบิสมัท

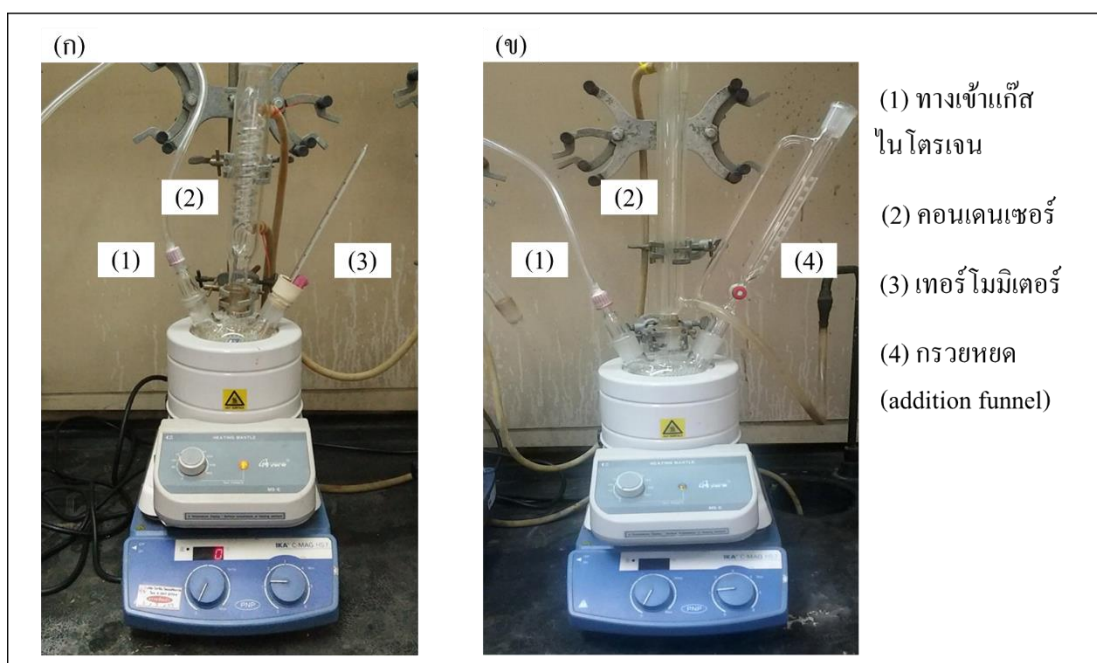
##### - ชนิดกลม

ในขั้นตอนของการสังเคราะห์อนุภาคนาโนบิสมัทชนิดกลม สังเคราะห์โดยชั่งบิสมัท คลอไรด์, โซเดียมไฮดรอกไซด์ และโพลิไวนิลไพโรลิโดน 0.063, 0.032 และ 0.1110 กรัม ตามลำดับ ละลายด้วยเอทิลีนไกลคอลปริมาตร 40 มิลลิลิตร จากนั้นเทสารละลายลงในขวดสามคอ (Three neck flask) แล้วติดตั้งอุปกรณ์ดังภาพที่ 3-1(ก) โดยควบคุมอุณหภูมิที่ 175 องศาเซลเซียส เป็นเวลาประมาณ 60 นาที ภายใต้สภาวะแก๊สไนโตรเจน เมื่อถึงระยะเวลาที่กำหนดแล้วนำสารละลายในขวดสามคอเทลงใน อะซิโตนเย็นเพื่อหยุดปฏิกิริยา ล้างด้วยเอทานอลหลาย ๆ ครั้ง แล้วนำไปเหวี่ยงด้วยเครื่องเหวี่ยง เพื่อแยกตะกอน จากนั้นทำอนุภาคให้แห้งด้วยแก๊สไนโตรเจนจะได้อนุภาคนาโนบิสมัทที่มีลักษณะเป็นผงละเอียดสีดำ นำตะกอนของอนุภาคนาโนบิสมัทที่ได้เก็บลงในภาชนะปิดภายใต้สภาวะแก๊สไนโตรเจน เพื่อนำไปวิเคราะห์ลักษณะสัญญาณวิทยา และรูปร่าง ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และนำไปสร้างเป็นจิวไฟฟ้าเพื่อศึกษาความเป็นไปได้ในการวิเคราะห์สังกะสี, แคดเมียม และตะกั่ว

##### - ชนิดแท่ง

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโนบิสมัทชนิดแท่งโดยชั่งบิสมัทไนเตรต เพนตะไฮเดรต 1.2125 กรัม ละลายด้วยเอทิลีนไกลคอลปริมาตร 12.5 มิลลิลิตร จากนั้นเทเอทิลีนไกลคอลปริมาตร 52.5 มิลลิลิตร ลงในขวดสามคอโดยติดตั้งอุปกรณ์ดังภาพที่ 3-2 (ข) ทำการเพิ่มอุณหภูมิของสารละลายจนถึง 175 องศาเซลเซียสแล้วหยดสารละลายบิสมัทไนเตรตเพนตะไฮเดรต ลงไปในขวดสามคออย่างสม่ำเสมอโดยใช้อุปกรณ์ช่วยหยด (Adding funnel) จากนั้นควบคุมอุณหภูมิที่ 175 องศาเซลเซียสเป็นเวลาประมาณ 150 นาที ภายใต้สภาวะแก๊สไนโตรเจน เมื่อถึงระยะเวลาที่กำหนดแล้วนำสารละลายในขวดสามคอเทลงในเอทานอลเย็นเพื่อหยุดปฏิกิริยา ล้าง

ด้วยเอทานอลหลาย ๆ ครั้ง แล้วนำไปเหวี่ยงด้วยเครื่องเหวี่ยงเพื่อแยกตะกอน จากนั้นทำอนุภาคให้แห้งด้วยแก๊สไนโตรเจนจะได้อนุภาคนาโนบิสมัทที่มีลักษณะเป็นผงละเอียดสีดำ นำตะกอนของอนุภาคนาโนบิสมัทที่ได้เก็บลงในภาชนะปิดภายใต้สภาวะแก๊สไนโตรเจน เพื่อนำไปวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานวิทยา และรูปร่างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และนำไปสร้างเป็นจิวไฟฟ้าเพื่อศึกษาความเป็นไปได้ในการวิเคราะห์สังกะสี, แคดเมียม และตะกั่ว



ภาพที่ 3-1 แผนภาพการติดตั้งอุปกรณ์ในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนบิสมัท (ก) ทรงกลม และ (ข) ทรงแท่ง

### 3.3.2 การศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนบิสมัท

ในขั้นตอนของการสังเคราะห์อนุภาคนาโนบิสมัทเพื่อให้ได้รูปทรงตามที่ต้องการได้นั้นต้องทำการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนบิสมัทโดยมีการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมดังนี้

#### - อนุภาคนาโนบิสมัทชนิดทรงกลม

(ก) อัตราส่วนระหว่างบิสมัทต่อโพลีไวนิลไพโรลิโดน (Ratio of Bi : PVP)

ทำการศึกษาอัตราส่วนที่เหมาะสมระหว่างบิสมัทต่อโพลีไวนิลไพโรลิโดนที่อัตราส่วน 1:0, 1:2, 1:5 และ 1:7 โดยทำการสังเคราะห์ตามหัวข้อที่ 3.3.1 แต่ปรับเปลี่ยนปริมาณของโพลีไวนิลไพโรลิโดน ผลการทดลองแสดงดัง หัวข้อที่ 4.1.1.1

(ข) ความเข้มข้นของบิสมัทคลอไรด์ (Concentration of  $\text{BiCl}_3$ )

ทำการศึกษาความเข้มข้นของบิสมัทคลอไรด์ที่ความเข้มข้น 1.0, 3.0, 5.0, 10.0 และ 50.0 มิลลิโมลาร์ โดยทำการสังเคราะห์ตามหัวข้อที่ 3.3.1 แต่ปรับเปลี่ยนความเข้มข้นของบิสมัทคลอไรด์ซึ่งเป็นสารตั้งต้น ผลการทดลองแสดงดังหัวข้อที่ 4.1.1.2

(ค) ปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์ (Amount of  $\text{NaOH}$ )

ทำการศึกษาปริมาณของโซเดียมที่มีผลต่อการเกิดอนุภาคนาโนบิสมัทที่ปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์ 15, 32, 45 และ 60 มิลลิกรัม โดยทำการสังเคราะห์ตามหัวข้อที่ 3.3.1 แต่ปรับเปลี่ยนปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์ ผลการทดลองแสดงดังหัวข้อที่ 4.1.1.3

(ง) อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ (Increasing temperature rate)

ทำการศึกษาอัตราการเพิ่มอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเกิดอนุภาคนาโนบิสมัทชนิดกลม โดยศึกษาที่ 2, 3, 6 และ 9 องศาเซลเซียสต่อนาที โดยทำการสังเคราะห์ตามหัวข้อที่ 3.3.1 แต่ปรับเปลี่ยนอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ ผลการทดลองแสดงดังหัวข้อที่ 4.1.1.4

#### - อนุภาคนาโนบิสมัทชนิดทรงแท่ง

(ก) อัตราส่วนระหว่างบิสมัทต่อโพลีไวนิลไพโรลิโดน (Ratio of  $\text{Bi} : \text{PVP}$ )

ทำการศึกษาอัตราส่วนที่เหมาะสมระหว่างบิสมัทต่อโพลีไวนิลไพโรลิโดนที่อัตราส่วน 1:0, 1:1, 1:2 และ 1:4 โดยทำการสังเคราะห์ตามหัวข้อที่ 3.3.1 แต่ปรับเปลี่ยนปริมาณของโพลีไวนิลไพโรลิโดน ผลการทดลองแสดงดังหัวข้อที่ 4.1.2.1

(ข) ความเข้มข้นของบิสมัทไนเตรต (Concentration of  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ )

ทำการศึกษาความเข้มข้นของบิสมัทไนเตรตเพนตะไฮเดรตที่ความเข้มข้น 5.0, 10.0, 30.0, 40.0, 50.0, 60.0, 80.0 และ 100.0 มิลลิโมลาร์ โดยทำการสังเคราะห์ตามหัวข้อที่ 3.3.1 แต่ปรับเปลี่ยนความเข้มข้นของบิสมัทไนเตรต ผลการทดลองแสดงดังหัวข้อที่ 4.1.2.2

(ค) ระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยา (Reaction time)

ทำการศึกษาระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่ระยะเวลา 15, 30, 60, 120, 150 และ 180 วินาที ทำการสังเคราะห์ตามหัวข้อที่ 3.3.1 แต่ปรับเปลี่ยนระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยา ผลการทดลองแสดงดังหัวข้อที่ 4.1.2.3

### (ง) วิธีการหยุดปฏิกิริยา (Methodology for stop the synthesis reaction)

ทำการศึกษาวิธีการหยุดปฏิกิริยาเพื่อหยุดไม่ให้อนุภาคนาโนเกิดปฏิกิริยารวมตัวกันจนมีขนาดใหญ่ ซึ่งการศึกษานี้ใช้วิธีการหยุดปฏิกิริยาโดยทิ้งสารละลายให้เย็นที่อุณหภูมิ, หยุดปฏิกิริยาด้วยเอทานอล และหยุดปฏิกิริยาด้วยเอทานอลเย็น ผลการทดลองแสดงดังหัวข้อที่ 4.1.2.4

#### 3.3.3 การเตรียมขั้วไฟฟ้าอนุภาคนาโนบิสมัท

เตรียมอนุภาคนาโนบิสมัทความเข้มข้น 0.5 กรัมต่อลิตร ในเอทานอลปริมาตร 10 มิลลิลิตร จากนั้นเปิดแฉโฟนอนปริมาตร 100.0 ไมโครลิตร ลงในขวดอนุภาคนาโนบิสมัทในเอทานอลดังกล่าว แล้วนำไปแช่ด้วยเครื่องเขย่าด้วยเสียงเป็นเวลา 10 นาที จากนั้นเปิดสารละลายดังกล่าวหยดลงขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอนปริมาตร 10.0 ไมโครลิตร (ครั้งละ 0.5 ไมโครลิตร 20 ครั้ง) ทิ้งให้แห้งเพื่อนำไปใช้ในการวิเคราะห์สัγγกะสี, แคลเดียม และตะกั่ว ต่อไป

#### 3.3.4 การศึกษาความเป็นไปได้ในการวิเคราะห์สัγγกะสี, แคลเดียม และตะกั่ว โดยใช้ขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้น

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาความเป็นไปได้ในการวิเคราะห์สัγγกะสี, แคลเดียม และตะกั่ว โดยใช้ขั้วไฟฟ้าอนุภาคนาโนบิสมัทชนิดต่าง ๆ ที่พัฒนาขึ้น (เตรียมขั้วไฟฟ้าภายใต้สภาวะที่เหมาะสม) ซึ่งความเข้มข้นของสารละลายโลหะหนักผสมที่ใช้ในการศึกษา คือ สัγγกะสี, แคลเดียม และตะกั่วเข้มข้น 40 มิลลิกรัมต่อลิตร ตามลำดับ ผลการทดลองแสดงดังหัวข้อที่ 4.2

#### 3.3.5 การศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมขั้วไฟฟ้าอนุภาคนาโนบิสมัท

ขั้วไฟฟ้าทำงานเป็นอุปกรณ์ที่สำคัญต่อสัญญาณการวิเคราะห์ เพราะเกิดการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนบริเวณพื้นผิวของขั้วไฟฟ้าทำงาน ดังนั้นจึงได้มีการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมขั้วไฟฟ้าอนุภาคนาโนบิสมัท ซึ่งศึกษาดังหัวข้อต่อไปนี้

##### 3.3.5.1 การเคลือบขั้วไฟฟ้าอนุภาคนาโนบิสมัท โดยมี และ ไม่มีแฉโฟนอน

ทำการศึกษาสัญญาณของโลหะหนักเปรียบเทียบระหว่างขั้วไฟฟ้าบิสมัทที่ใส่แฉโฟนอน และไม่ใส่แฉโฟนอน โดยทำการทดลองตามหัวข้อที่ 3.3.3 ผลการทดลองแสดงดังหัวข้อที่ 4.3.1

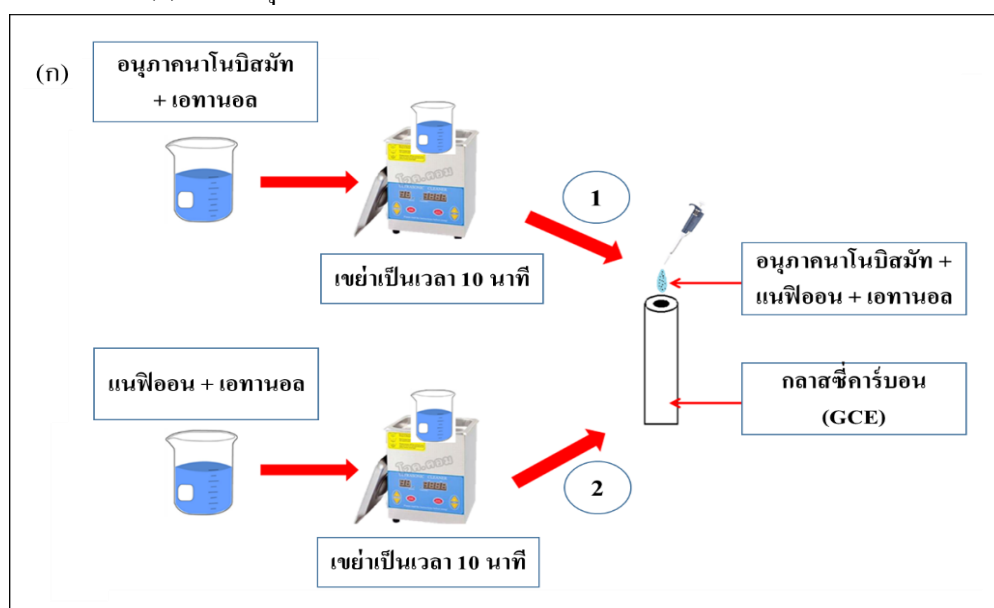
##### 3.3.5.2 ความเข้มข้นของอนุภาคนาโนบิสมัทชนิดต่างๆ

ทำการศึกษาค่าความเข้มข้นของอนุภาคนาโนบิสมัทชนิดแห้งที่ 0.2, 0.5, 1.0 และ 2.0 กรัมต่อลิตร โดยทำการทดลองตามหัวข้อที่ 3.3.3 ผลการทดลองแสดงดังหัวข้อที่ 4.3.2

### 3.3.5.3 ลำดับของการใส่สารละลายแแนฟิออนและอนุภาคนาโนบิสมัท

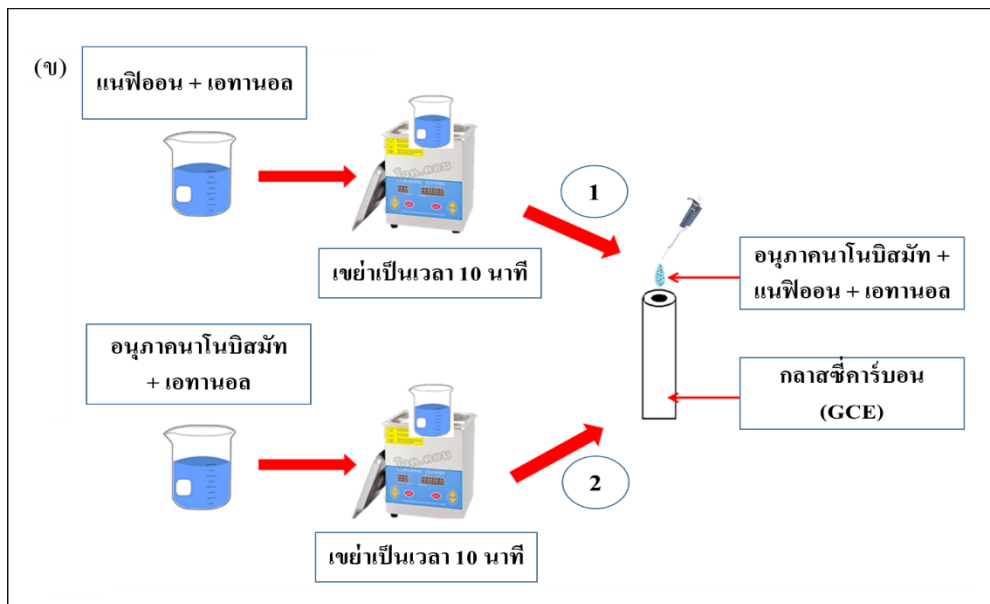
ทำการศึกษาลำดับการใส่สารละลายแแนฟิออนและอนุภาคนาโนบิสมัท ซึ่งมีผลต่อสัญญาณของโลหะหนักที่ได้จากการวิเคราะห์โดยทำการศึกษาดังต่อไปนี้ แสดงดังภาพที่ 3-2

#### (ก) หยอดอนุภาคนาโนบิสมัทก่อนสารละลายแแนฟิออน



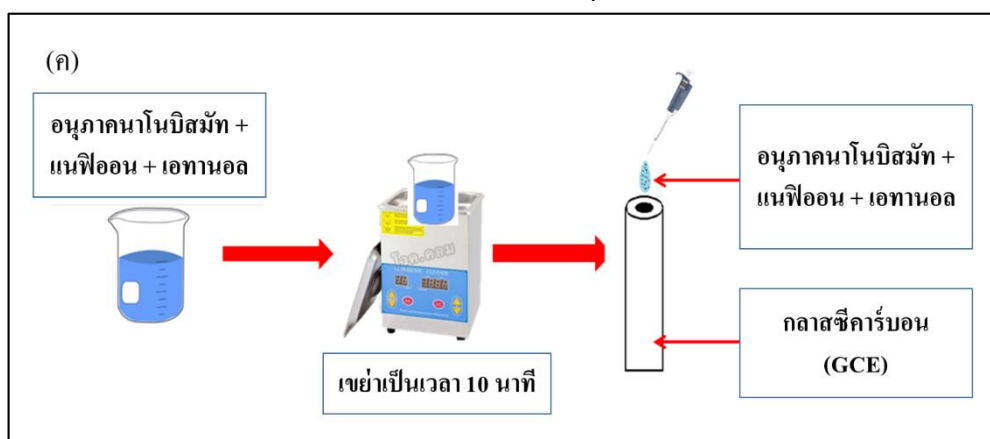
ภาพที่ 3-2 แผนภาพแสดงการศึกษาลำดับการใส่สารละลายแแนฟิออนและอนุภาคนาโนบิสมัท

#### (ข) หยอดสารละลายแแนฟิออนก่อนอนุภาคนาโนบิสมัท



ภาพที่ 3-3 แผนภาพแสดงการศึกษาลำดับการใส่สารละลายแฉะฟิออนและอนุภาคนาโนบิสมัท

(ค) หยอดสารละลายแฉะฟิออนพร้อมกับอนุภาคนาโนบิสมัท



ภาพที่ 3-4 แผนภาพแสดงการศึกษาลำดับการใส่สารละลายแฉะฟิออนและอนุภาคนาโนบิสมัท

### 3.3.6 การศึกษาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์โลหะหนักด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมทรี เพราะสภาวะที่ใช้ในเทคนิคดังกล่าวนั้นส่งผลต่อประสิทธิภาพในการวิเคราะห์โลหะหนัก ซึ่งสภาวะที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพการสังเคราะห์ที่ได้ทำการศึกษามีดังต่อไปนี้ ทำการทดลองโดยใช้ขั้วไฟฟ้าอนุภาคนาโนบิสมัททรงกลม

(ก) ระยะเวลาในการเกาะติดสาร (Deposition time)

ทำการศึกษาระยะเวลาที่เหมาะสมที่ใช้ในการเกาะติด โดยทำการศึกษาที่เวลา 15, 30, 60, 120, 240 และ 300 วินาที โดยใช้ศักย์ไฟฟ้าในการเกาะติดเท่ากับ -1.4 โวลต์ ทำการทดลองโดยใช้ขั้วไฟฟ้าที่เหมาะสม ผลการทดลองแสดงดังหัวข้อที่ 4.4.1

(ข) ความถี่ (Frequency)

ทำการศึกษาความถี่ซึ่งส่งผลต่อรูปร่างของสัญญาณในการวิเคราะห์สังกะสี, แคดเมียม และตะกั่ว โดยทำการศึกษาที่ 15, 25, 40 และ 50 เฮิรตซ์ ซึ่งทำการทดลองตามหัวข้อที่ 3.3.4 ผลการทดลองแสดงดังหัวข้อที่ 4.4.2

(ค) แอมพลิจูด (Amplitude)

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาแอมพลิจูดซึ่งส่งผลต่อความสูง และรูปร่างของสัญญาณในการวิเคราะห์สังกะสี, แคดเมียม และตะกั่ว โดยทำการศึกษาที่ 15, 25, 35, 40 และ 50 มิลลิโวลต์ ซึ่งทำการทดลองตามหัวข้อที่ 3.3.4 ผลการทดลองแสดงดังหัวข้อที่ 4.4.3

(ง) สเต็ปโพเทนเชียล (Step potential)

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาสเต็ปโพเทนเชียลซึ่งส่งผลต่อสัญญาณในการวิเคราะห์สังกะสี, แคดเมียม และตะกั่ว โดยทำการศึกษาที่ 1, 2, 4, 8 และ 10 มิลลิโวลต์ ซึ่งทำการทดลองตามหัวข้อที่ 3.3.4 ผลการทดลองแสดงดังหัวข้อที่ 4.4.4

ตารางที่ 3-9 แสดงปัจจัยที่ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมทรี

---

ปัจจัยที่ศึกษา

---

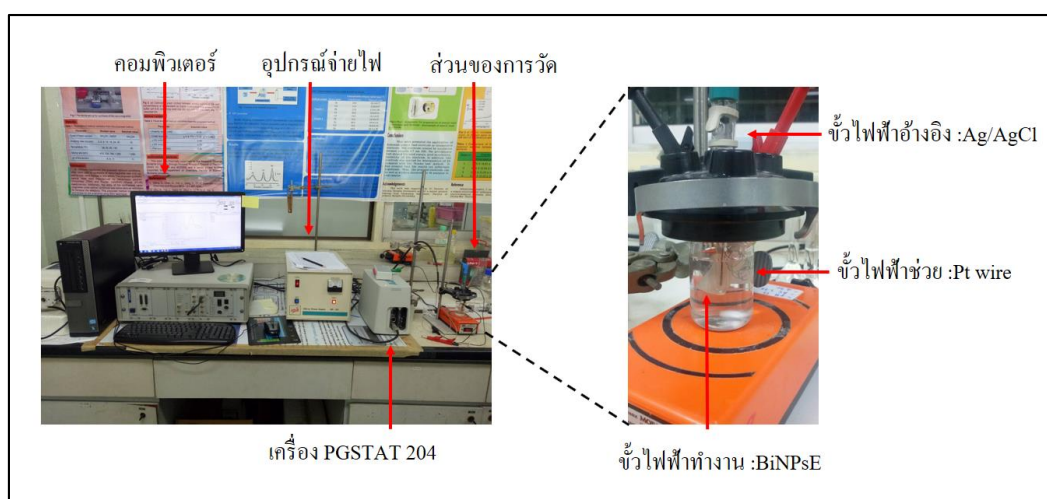
สภาวะที่ศึกษา

---

ระยะเวลาในการเกาะติดสาร (Deposition time, s)	15, 30, 60, 120, 240 และ 300
ความถี่ของคลื่น (Frequency, Hz)	15, 25, 40 และ 50
แอมพลิจูด (Amplitude, mV)	15, 25, 35, 40 และ 50
สเตปโปเทนเชียล (Step potential, mV)	1, 2, 4, 8 และ 10

### 3.3.7 การวิเคราะห์สังกะสี, แคดเมียม และตะกั่ว

ในขั้นตอนของการวิเคราะห์สังกะสี, แคดเมียม และตะกั่วด้วยเทคนิคเทคนิคสแควร์เวฟ โวลแทมเมทรี โดยนำขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาแล้วจากหัวข้อที่ 3.3.3 มาเป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน ซึ่งศักย์ไฟฟ้า และระยะเวลาในการเกาะติดสารเท่ากับ -1.4 โวลต์ และ 240 วินาที ตามลำดับ โดยทำการคนสารละลายตลอดเวลาที่ทำการเกาะติดสาร จากนั้นทิ้งให้สารละลายนิ่งเป็นระยะเวลา 10 วินาที ในขั้นตอนของการสตริปปีง (เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน) ทำการแสกนศักย์ไฟฟ้าตั้งแต่ -1.4 ถึง -0.3 โวลต์ ที่อัตราการเพิ่มศักย์ไฟฟ้า, แอมพลิจูด, อัตราการสแกน และความถี่ที่เหมาะสม ซึ่งการวิเคราะห์ดังกล่าวจะทำการติดตั้งอุปกรณ์ดังภาพที่ 3-5



ภาพที่ 3-5 ภาพถ่ายการติดตั้งอุปกรณ์สำหรับการวิเคราะห์สังกะสี, แคดเมียม และตะกั่วในงานวิจัยนี้

### 3.3.8 ศึกษาลักษณะเด่นในการวิเคราะห์

ลักษณะเด่นในการวิเคราะห์ที่ทำการศึกษาในงานวิจัยนี้ ได้แก่ ช่วงความเป็นเส้นตรง (linear range), ค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ ( $r^2$ ), ขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัด (limit of detection:



LOD), ขีดจำกัดต่ำสุดของการวิเคราะห์ปริมาณ (limit of quantitative: LOQ) และความเสถียรของขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้น (stability of the electrode) ในเทอมของความเที่ยง (precision)

(ก) ช่วงความเป็นเส้นตรง (linear range)

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาช่วงความเป็นเส้นตรงของสังกะสี, แคดเมียม และตะกั่ว โดยเตรียมสารละลายตามหัวข้อที่ 3.2.3 แล้วนำไปวัดสัญญาณโดยใช้เทคนิคสแควร์เวฟแอโนดิกสตริบปีงโวลแทมเมทรี ผลการทดลองแสดงดังหัวข้อที่ 4.5.1

(ข) ความเสถียรของขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้น (stability of the electrode)

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาความเสถียรของขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้น โดยแสดงในเทอมของความเที่ยง (precision) แสดงค่าเป็นร้อยละเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (%RSD) ซึ่งทำโดยการวัดสัญญาณของโลหะหนักที่ความเข้มข้นของสังกะสี, แคดเมียม และตะกั่ว 80, 50 และ 30 ไมโครกรัมต่อลิตร ตามลำดับซ้ำกัน 30 ครั้ง และคำนวณหาร้อยละเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ แสดงผลการทดลองดังหัวข้อที่ 4.5.2 วิธีการคำนวณจะแสดงในภาคผนวก (ค1)

(ค) ขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัด (limit of detection: LOD) และขีดจำกัดต่ำสุดของการวิเคราะห์ปริมาณ (limit of quantitative: LOQ)

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัด และขีดจำกัดต่ำสุดของการวิเคราะห์ปริมาณ โดยทำการวัดสัญญาณของโลหะหนักที่ความเข้มข้นต่ำที่สุด (สังกะสี และแคดเมียม 10 ไมโครกรัมต่อลิตร และตะกั่ว 6 ไมโครกรัมต่อลิตร) ซ้ำกัน 7 ครั้ง แล้วนำไปคำนวณหาค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัด และขีดจำกัดต่ำสุดของการวิเคราะห์ปริมาณ ผลการทดลองแสดงดังหัวข้อที่ 4.5.3 โดยวิธีการคำนวณจะแสดงในภาคผนวก (ค2)

### 3.3.9 ผลของเมทริกซ์ (Matrix effect)

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการวิเคราะห์โลหะหนักในน้ำทะเล จึงได้มีการศึกษาเมทริกซ์ที่ส่งผลต่อสัญญาณของโลหะหนัก โดยใช้โซเดียมคลอไรด์ 0.6 โมลาร์, ตัวอย่างน้ำทะเลจากทั้ง 3 แหล่ง (สะพานปลาอ่างศิลา, จุดชมวิวแหลมแท่น และชายหาดหาดวอนนภา) เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ เทียบกับสารละลายบัฟเฟอร์อะซิเตด (Güell, 2008) ทำการทดลองตามหัวข้อที่ 3.3.8 (ก) โดยเปิดสารละลายโซเดียมคลอไรด์ความเข้มข้น 0.6 โมลาร์ หรือ ตัวอย่างน้ำทะเล (สะพานปลาอ่างศิลา, จุดชมวิวแหลมแท่น และชายหาดหาดวอนนภา) 10 มิลลิลิตร ลงในบีกเกอร์ที่มีบัฟเฟอร์อะซิเตด 0.1 โมลาร์ (พีเอช 4.5) ปริมาตร 15 มิลลิลิตร จากนั้นทำการเปิดสารละลายมาตรฐานโลหะหนักสังกะสี, แคดเมียม และตะกั่ว ตามหัวข้อที่ 3.2.3 แล้วทำการวิเคราะห์สัญญาณโลหะหนักที่ได้ และสร้างกราฟที่ได้จากการวัดความสูงของกระแสไฟฟ้า หาค่าความชันของแต่ละกราฟ แล้วนำค่าความชันมาเปรียบเทียบกันเพื่อดู

ความแตกต่างของความชื้นที่ได้จากสารละลายอิเล็กโทรไลต์ชนิดต่างๆซึ่งผลการทดลองแสดงในหัวข้อที่ 4.6

### 3.3.10 การคำนวณร้อยละการได้กลับคืน

การศึกษาร้อยละการได้กลับคืนของการวิเคราะห์โลหะหนัก โดยปีเปิดสารละลายตัวอย่างตามหัวข้อ 3.2.4 ลงในขวดวัดปริมาตร 25.00 มิลลิลิตร จากนั้นปรับปริมาตรด้วยสารละลายบัฟเฟอร์แอสซิดิกพีเอช 4.5 จนถึงขีดวัดปริมาตร เขย่าให้สารละลายเป็นเนื้อเดียวกัน นำสารละลายที่ได้ไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคสแควร์เวฟแอนโอดิกสตีปิงโวลแทมเมตรี จากนั้นเติมสารละลายมาตรฐานของสังกะสี, แคดเมียม และตะกั่วดังตารางที่ 3-6, 3-7 และ 3-8 ตามลำดับ แล้วนำค่าที่ได้ไปคำนวณค่าร้อยละการได้กลับคืนตามภาคผนวกที่ ก4

### 3.3.11 การประยุกต์วิเคราะห์โลหะหนักในตัวอย่างจริงโดยใช้ชีวไฟฟ้าอนุภาคนาโนบิสมัทที่พัฒนาขึ้น

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการพัฒนาชีวไฟฟ้าด้วยอนุภาคนาโนบิสมัทเพื่อใช้ในการวิเคราะห์โลหะหนักในตัวอย่างจริง โดยใช้วิธีเติมสารมาตรฐานในการวิเคราะห์โลหะหนักในสารละลายตัวอย่างชนิดต่างๆซึ่งตัวอย่างจริงในงานวิจัยนี้ได้แก่ วัสดุอ้างอิง (Certified reference materials : LGC6016) และน้ำทะเล (Sea water) ทำการเตรียมสารละลายตัวอย่างสำหรับการวิเคราะห์ตามหัวข้อที่ 3.2.4.1 และ 3.2.4.2 จากนั้นทำการวัดความสูงของกระแสไฟฟ้า นำกระแสที่ได้มาสร้างกราฟ และคำนวณหาความเข้มข้นของโลหะหนักในตัวอย่าง ซึ่งการคำนวณหาความเข้มข้นของโลหะหนักด้วยวิธีเติมสารมาตรฐานจะแสดงในภาคผนวก (ค3) นอกจากนี้ในงานวิจัยนี้ได้ทำการวิเคราะห์โลหะหนักในตัวอย่างจริงคือน้ำทะเลซึ่งวิธีการเก็บตัวอย่าง และวิธีการเก็บรักษาจะแสดงในภาคผนวก (ก)

## บทที่ 4

### ผลการวิจัย

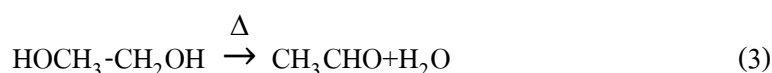
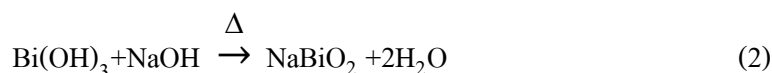
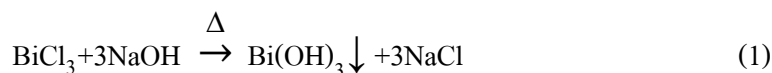
#### 4.1 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนบิสมีท

ในงานวิจัยนี้ได้สังเคราะห์อนุภาคนาโนบิสมีทรูปทรงกลม และรูปทรงแท่ง โดยทำการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนบิสมีทรูปทรงกลม และรูปทรงแท่ง ดังหัวข้อที่ 4.1.1 และ 4.1.2 ซึ่งสภาวะดังกล่าวที่ทำการศึกษานั้นส่งผลต่อขนาด และรูปร่างของอนุภาคนาโนบิสมีท ซึ่งเกณฑ์ในการตัดสินใจสำหรับการเลือกสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ ได้แก่ ขนาดของอนุภาคนาโนบิสมีท, ความสม่ำเสมอของอนุภาคนาโนบิสมีท และรูปร่างของอนุภาคนาโนบิสมีท

##### 4.1.1 สภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนบิสมีทรูปทรงกลม

ขั้นตอนการสังเคราะห์อนุภาคนาโนบิสมีทรูปทรงกลมในงานวิจัยนี้ได้ปรับปรุงมาจากงานวิจัยของ Wang and Kim (2008) ซึ่งสมการการเกิดปฏิกิริยาแสดงดังสมการ (1)-(4) โดยบิสมีท

คลอไรด์จะทำปฏิกิริยากับไฮดรอกไซด์ได้เป็นบิสมาทไฮดรอกไซด์ จากนั้นบิสมาทไฮดรอกไซด์จะทำปฏิกิริยาต่อกับไฮดรอกไซด์ที่เหลือเกิดเป็นสารเชิงซ้อนของไฮดรอกไซด์บิสมาทออกไซด์ ซึ่งสารเชิงซ้อนของไฮดรอกไซด์บิสมาทออกไซด์จะถูกรีดิวซ์ด้วยเอทิลีนไกลคอลกลายเป็นบิสมาทศูนย์



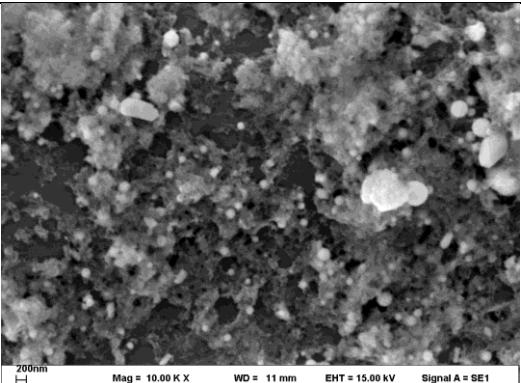
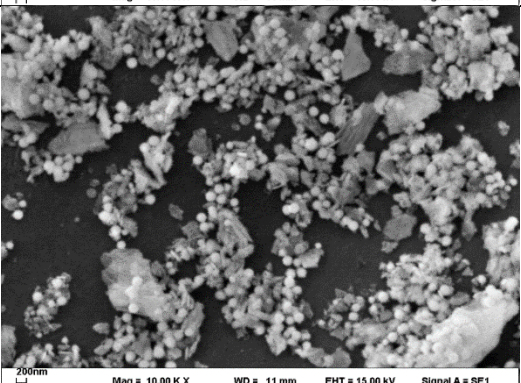
#### 4.1.1.1 ศึกษาอัตราส่วนระหว่างบิสมาทต่อโพลีไวนิลไพโรลิโดน (Ratio of Bi : PVP)

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาอัตราส่วนระหว่างบิสมาทต่อโพลีไวนิลไพโรลิโดน ซึ่งโพลีไวนิลไพโรลิโดนมีโครงสร้างคล้ายตาข่ายเป็นพอลิเมอร์ที่สำคัญทำหน้าที่เป็นตัวป้องกันการรวมตัวกันของอนุภาคนาโน (stabilizer) ทำให้อนุภาคนาโนไม่รวมตัวกันกลายเป็นอนุภาคนาโนใหญ่ (Wang et al., 2004; Cheng et al., 2009) โดยศึกษาที่อัตราส่วน 1:0, 1:2, 1:5 และ 1:7 จากผลการทดลองพบว่าอนุภาคนาโนบิสมาทที่ได้มีรูปร่างที่หลากหลาย ซึ่งเมื่อพิจารณาจากอนุภาคนาโนบิสมาทรูปทรงกลม จะเห็นว่าขนาดอนุภาคนาโนบิสมาทรูปทรงกลมที่อัตราส่วน 1:0, 1:2 และ 1:5 มีขนาดที่ใกล้เคียงกันดังตารางที่ 4-1 ส่วนขนาดของอนุภาคที่อัตราส่วน 1:7 มีขนาดเล็กที่สุดเท่ากับ  $153.35 \pm 31.16$  นาโนเมตร ในงานวิจัยนี้ได้เลือกอัตราส่วนระหว่างบิสมาทต่อโพลีไวนิลไพโรลิโดนที่ 1:5 เพราะจากภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด จะสังเกตเห็นว่าที่อัตราส่วน 1:7 นั้น อนุภาคนาโนบิสมาทมีความหลากหลายของรูปร่าง ซึ่งในงานวิจัยนี้ต้องการอนุภาคนาโนบิสมาทรูปทรงกลม นอกจากนี้ที่อัตราส่วน 1:5 ยังมีการกระจายตัวของอนุภาคนาโนบิสมาทที่ดีเมื่อเทียบกับอัตราส่วนต่างๆ (ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของขนาดอนุภาคมีค่าเท่ากับ  $\pm 13.87$ ) ดังนั้นจึง

เลือกอนุภาคนาโนบิสมัทที่อัตราส่วนระหว่างบิสมัทต่อโพลีไวนิลไพโรลิโดนที่ 1:5 เป็นอัตราส่วนที่เหมาะสมสำหรับการศึกษาสภาวะต่อไป

ตารางที่ 4-1 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และขนาดของอนุภาคนาโนบิสมัทที่อัตราส่วนระหว่างบิสมัท และโพลีไวนิลไพโรลิโดนเท่ากับ 1:0, 1:2, 1:5 และ 1:7

อัตราส่วนระหว่าง บิสมัทต่อโพลีไวนิล ไพโรลิโดน	ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบ ส่องกราด (SEM)	ขนาดอนุภาคนาโน บิสมัท (นาโนเมตร)
1:0		$170.27 \pm 17.56$

1:2		170.74 ± 63.91
1:5		176.62 ± 13.87

หมายเหตุ สภาวะที่ใช้ในการศึกษาอัตราส่วนระหว่างบิสมัทต่อโพลีไวนิลไพโรลิโดน : ความเข้มข้นของบิสมัทคลอไรด์ 0.005 โมลาร์ และน้ำหนักของโซเดียมไฮดรอกไซด์ 32 มิลลิกรัม

ตารางที่ 4-1 (ต่อ)

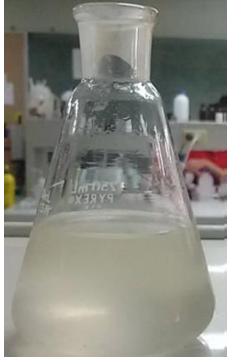
อัตราส่วนระหว่าง บิสมัทต่อโพลีไวนิล ไพโรลิโดน	ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบ ส่องกราด (SEM)	ขนาดอนุภาคนาโน บิสมัท (นาโนเมตร)
1:7		153.35 ± 31.16

หมายเหตุ สภาวะที่ใช้ในการศึกษาอัตราส่วนระหว่างบิสมัทต่อโพลีไวนิลไพโรลิโดน : ความเข้มข้นของบิสมัทคลอไรด์ 0.005 โมลาร์ และน้ำหนักของโซเดียมไฮดรอกไซด์ 32 มิลลิกรัม

#### 4.1.1.2 ศึกษาความเข้มข้นของบิสมัทคลอไรด์ (Concentration of BiCl<sub>3</sub>)

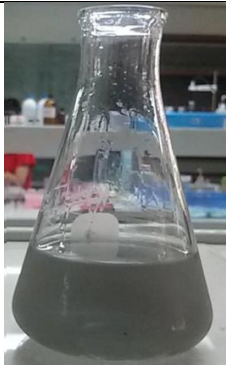
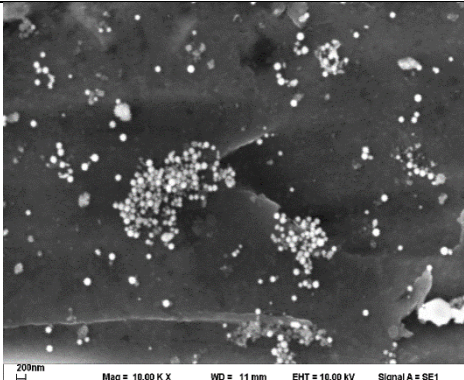
ความเข้มข้นของบิสมัทคลอไรด์เป็นสถานะที่สำคัญอีกสถานะหนึ่งซึ่งส่งผลต่อขนาดของอนุภาคนาโนบิสมัทที่สังเคราะห์ได้ โดยเมื่อความเข้มข้นของบิสมัทเพิ่มมากขึ้นขนาดของอนุภาคนาโนบิสมัทจะมีขนาดใหญ่ขึ้น (Wang & Xia, 2004) นอกจากนี้ยังส่งผลต่อปริมาณของอนุภาคนาโนบิสมัทที่สังเคราะห์ได้อีกด้วย ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาความเข้มข้นของบิสมัทคลอไรด์ที่ 0.001, 0.003, 0.005, 0.01 และ 0.05 โมลาร์ จากผลการทดลอง พบว่าที่ความเข้มข้นของบิสมัทคลอไรด์ 0.001 โมลาร์ ลักษณะของสารละลายที่ได้นั้นเป็นสารละลายใสไม่มีสี ไม่มีคอลลอยด์ของอนุภาคนาโนบิสมัทที่แขวนลอยอยู่ในสารละลาย ทั้งนี้อาจเกิดจากความเข้มข้นของบิสมัทคลอไรด์น้อยเกินไป ซึ่งไม่เพียงพอต่อการเกิดปฏิกิริยากับโซเดียมไฮดรอกไซด์ดังแสดงในปฏิกิริยาที่ (1) (Wang & Kim, 2008) และที่ความเข้มข้นบิสมัทคลอไรด์ 0.01 โมลาร์ สังเกตจากภาพถ่ายของสารละลาย จะเห็นว่ามิตะกอนขนาดใหญ่เกิดขึ้นที่ก้นภาชนะ (ตารางที่ 4.2) และเมื่อพิจารณาจากภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด จะเห็นว่าที่ความเข้มข้น 0.01 โมลาร์ อนุภาคไม่เป็นรูปทรงกลม แต่มีลักษณะจับตัวกันเป็นแพซึ่งอาจเป็นเหตุผลที่ทำให้อนุภาคตกตะกอน ส่วนที่ความเข้มข้นบิสมัทคลอไรด์ 0.05 โมลาร์ เกิดเป็นตะกอนสีขาวขุ่น และเมื่อพิจารณาจากสมการข้างต้น (สมการที่ (1)-(3)) สามารถอธิบายได้ว่าปริมาณของบิสมัทคลอไรด์มากเกินไป จนทำให้ทำปฏิกิริยากับโซเดียมไฮดรอกไซด์หมด (สมการที่ (1)) จึงไม่เหลือโซเดียมไฮดรอกไซด์มาทำปฏิกิริยากับบิสมัทไฮดรอกไซด์ในสมการที่ (2) ซึ่งทำให้ไม่เกิดสารเชิงซ้อนของบิสมัทออกไซด์ จึงทำให้ไม่เกิดตะกอนสีดำของอนุภาคนาโนบิสมัทขึ้น (โดยบิสมัทออกไซด์นี้จะถูกรีดิวซ์เกิดเป็นอนุภาคนาโนบิสมัท) ส่วนที่ความเข้มข้นของบิสมัทคลอไรด์ 0.003 และ 0.005 โมลาร์ มีอนุภาคนาโนบิสมัทเกิดขึ้นจากตารางที่ 4-2 จะสังเกตเห็นว่าความเข้มข้นบิสมัทคลอไรด์ที่ 0.003 และ 0.005 โมลาร์อนุภาคมีขนาดเท่ากับ  $131.57 \pm 17.55$  และ  $135.28 \pm 8.81$  นาโนเมตร ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบร้อยละผลิตภัณฑ์ของอนุภาคนาโนบิสมัทที่ความเข้มข้นทั้งสองความเข้มข้น จะพบว่าที่ความเข้มข้นของบิสมัทคลอไรด์ 0.005 โมลาร์ (ร้อยละผลิตภัณฑ์ 43.35) มีร้อยละผลิตภัณฑ์มากกว่าที่ความเข้มข้นของบิสมัทคลอไรด์ 0.003 โมลาร์ (ร้อยละผลิตภัณฑ์ 8.38) ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกความเข้มข้นของบิสมัทที่ 0.005 โมลาร์ในการศึกษาสถานะที่เหมาะสมต่อไป

ตารางที่ 4-2 ภาพถ่ายสีของสารคอลลอยด์ และภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของอนุภาคนาโนบิสมัทที่ความเข้มข้นของบิสมัทคลอไรด์ต่างๆ (กำลังขยาย 10000 เท่า)

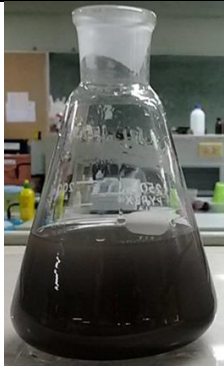
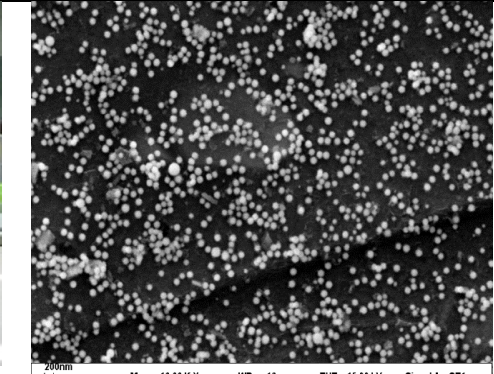
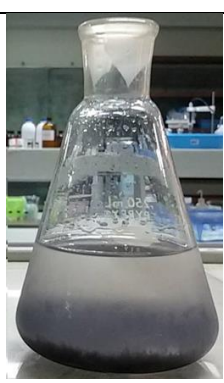
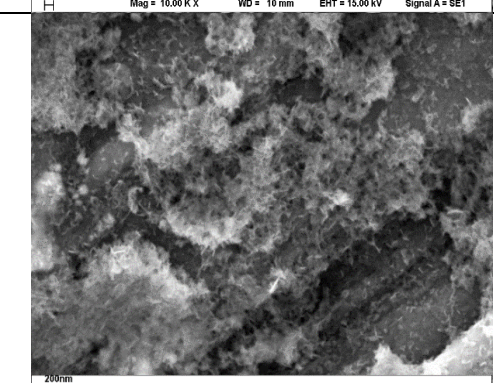
ความเข้มข้นของบิสมัท (โมลาร์)	ภาพถ่ายสีของสารคอลลอยด์	ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)	ขนาดอนุภาคนาโนบิสมัท (นาโนเมตร)
0.001		ไม่มีอนุภาคเกิดขึ้น	-

หมายเหตุ สภาวะที่ใช้ในการศึกษาความเข้มข้นของบิสมัทคลอไรด์ : อัตราส่วนระหว่างบิสมัทต่อโพลิไวนิลไพโรลิโดน 1:5 และ ปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์ 32 มิลลิกรัม

ตารางที่ 4-2 (ต่อ)


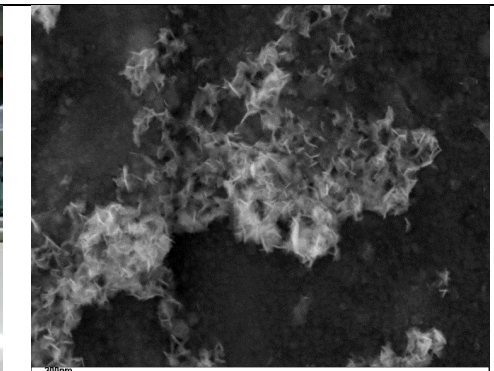
ความเข้มข้นของบิสมัท (โมลาร์)	ภาพถ่ายสีของสารคอลลอยด์	ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)	ขนาดอนุภาคนาโนบิสมัท (นาโนเมตร)
0.003			$131.57 \pm 17.55$



0.005			135.28 ± 8.81
0.01			ไม่สามารถวัด ขนาดได้

หมายเหตุ สภาวะที่ใช้ในการศึกษาความเข้มข้นของบิสมัทคอลลอยด์ : อัตราส่วนระหว่างบิสมัทต่อโพลีไวนิลไพโรลิโดน 1:5 และ ปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์ 32 มิลลิกรัม

ตารางที่ 4-2 (ต่อ)

ความเข้มข้น ของบิสมัท (โมลาร์)	ภาพถ่ายสีของสาร คอลลอยด์	ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน แบบส่องกราด (SEM)	ขนาดอนุภาค โนบิสมัท (นาโนเมตร)
0.05			ไม่สามารถวัด ขนาดได้

หมายเหตุ สภาวะที่ใช้ในการศึกษาความเข้มข้นของบิสมัทคลอไรด์ : อัตราส่วนระหว่างบิสมัทต่อโพลิไวนิลไพโรลิโดน 1:5 และ ปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์ 32 มิลลิกรัม

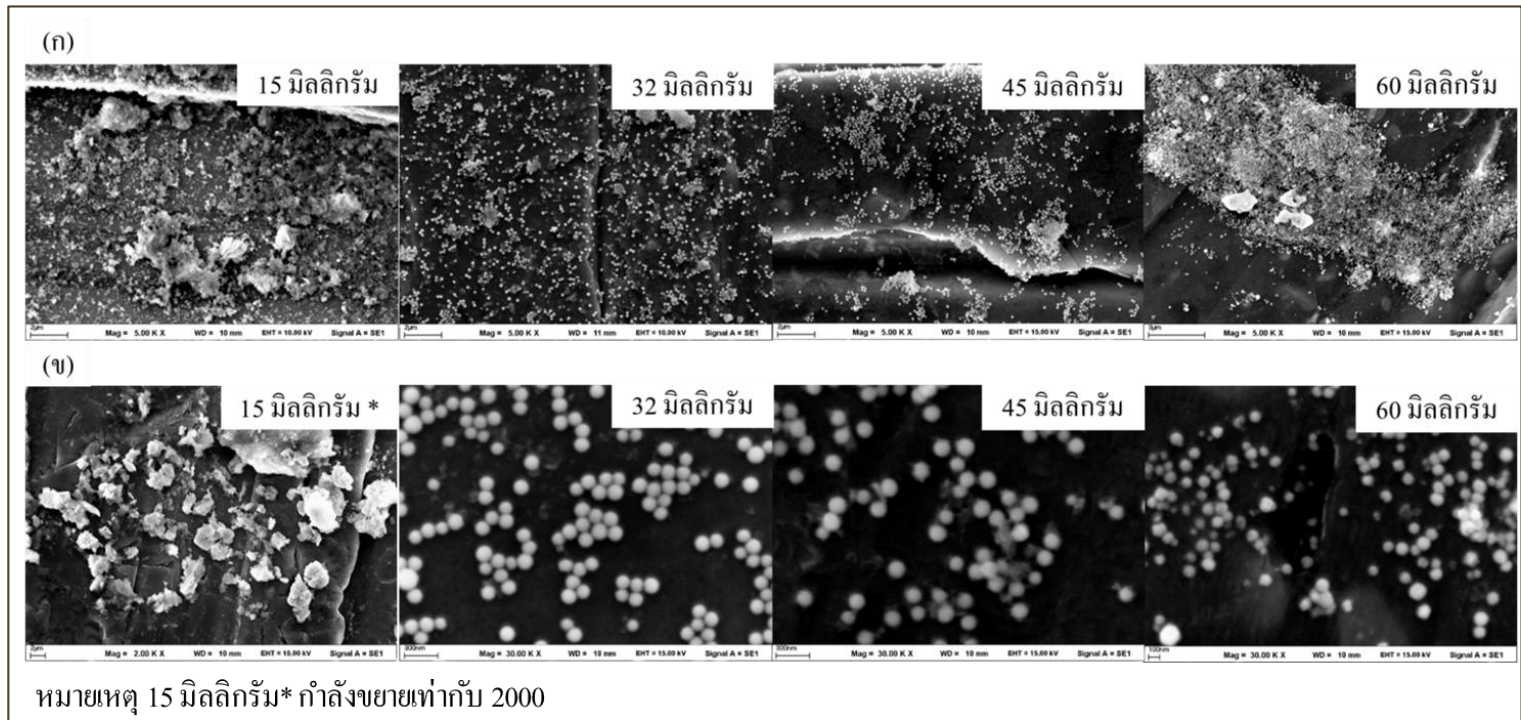
#### 4.1.1.3 ศึกษาน้ำหนักของโซเดียมไฮดรอกไซด์ (Weight of NaOH)

ในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนบิสมัททรงกลมนี้ โซเดียมไฮดรอกไซด์จะทำปฏิกิริยากับ บิสมัทไฮดรอกไซด์ ( $\text{Bi}(\text{OH})_3$ ) กลายเป็นสารเชิงซ้อนของบิสมัทออกไซด์ ( $\text{NaBiO}_2$ ) ดังสมการที่ (2) ซึ่ง ปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์นั้นส่งผลต่อการเกิด และรูปร่างของอนุภาคนาโนบิสมัททรงกลม (Wang & Kim, 2008) ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงศึกษาน้ำหนักของโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ 15, 32, 45 และ 60 มิลลิกรัม และจากผลการศึกษาจากภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (ภาพที่ 4-1) พบว่าน้ำหนักโซเดียมไฮดรอกไซด์ 15 มิลลิกรัม จะไม่เกิดเป็นอนุภาคนาโนบิสมัททรงกลม ทั้งนี้อาจเกิดจากปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์ไม่พอต่อการเกิดปฏิกิริยาทำให้เกิดสารเชิงซ้อนของบิสมัทออกไซด์สำหรับการเกิดปฏิกิริยาต่อไป (ดังสมการที่ (2)) และสำหรับน้ำหนักโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ 32, 45 และ 60 มิลลิกรัม จะเห็นว่าเกิดอนุภาคนาโนบิสมัทที่เป็นทรงกลมแต่มีขนาดที่แตกต่างกันไป โดยที่น้ำหนักโซเดียมไฮดรอกไซด์ 45 มิลลิกรัม มีขนาดอนุภาคนาโนบิสมัทขนาดใหญ่ที่สุดเท่ากับ  $236 \pm 21.80$  นาโนเมตร และที่น้ำหนักโซเดียมไฮดรอกไซด์ 60 มิลลิกรัมมีขนาดอนุภาคนาโนบิสมัทเล็กที่สุดเท่ากับ  $93.70 \pm 20.44$  นาโนเมตร แต่อย่างไรก็ตามพบว่าอนุภาคนาโนบิสมัทที่ได้จากการใช้น้ำหนักโซเดียมไฮดรอกไซด์ 60 มิลลิกรัมนี้ มีขนาดไม่สม่ำเสมอ และกระจายตัวไม่ดี (ดังภาพที่ 4-1) และเมื่อพิจารณาลักษณะรูปร่างของอนุภาคนาโนบิสมัทที่ได้จากการใช้น้ำหนักโซเดียมไฮดรอกไซด์เท่ากับ 32 มิลลิกรัม นั้น จะเห็นว่าอนุภาคนาโนบิสมัทที่สังเคราะห์ได้ มีลักษณะเป็นรูปทรงกลมที่มีขนาดสม่ำเสมอ และมีการกระจายตัวที่ดี ดังนั้นในงานวิจัยนี้ได้เลือกปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์ 32 มิลลิกรัม เพราะรูปร่างของอนุภาคเป็นทรงกลม และมีขนาดสม่ำเสมอในการทำการทดลองครั้งต่อไป

#### 4.1.1.4 ศึกษาอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ (Increasing temperature rate)

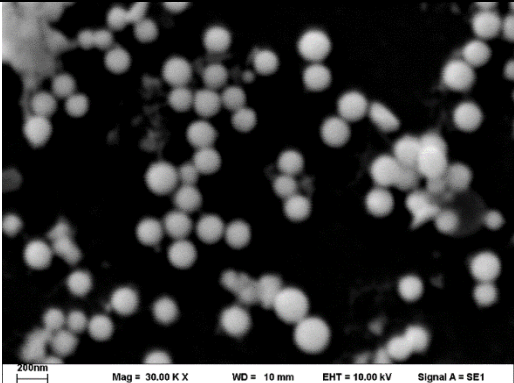
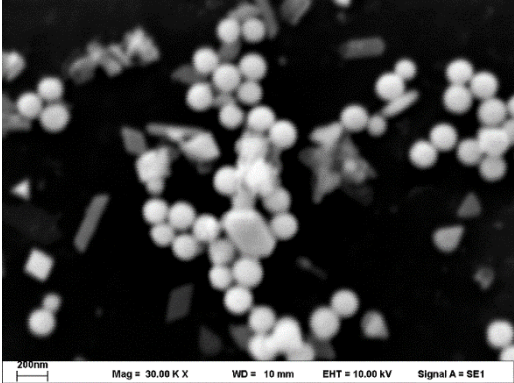
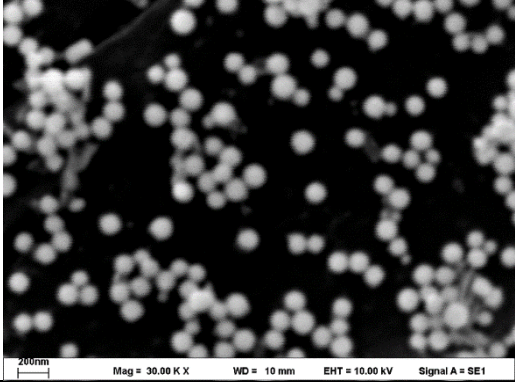
อัตราการเพิ่มอุณหภูมินั้นสามารถส่งผลต่อขนาด และรูปร่างของอนุภาคนาโนบิสมัทได้ โดยทำการศึกษาที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 2, 3, 6 และ 9 องศาเซลเซียสต่อนาที จากผลการทดลองพบว่า เมื่ออัตราการเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้นจะส่งผลให้ขนาดของอนุภาคนาโนบิสมัทมีขนาดที่เล็กลง ซึ่งอาจเกิดจากอุณหภูมิที่เพิ่มอย่างรวดเร็วส่งผลให้ปฏิกิริยาเกิดอย่างรวดเร็วทำให้อะตอมเกิดการแยกกันจำนวนมากทำให้อนุภาคนาโนมีขนาดเล็กลง (Clark, 2002) ดังตารางที่ 4-3 จะเห็นว่าอนุภาคนาโนบิสมัทมีขนาด  $187.35 \pm 21.81$ ,  $176.79 \pm 13.66$ ,  $137.69 \pm 12.67$  และ  $126.62 \pm 16.43$  นาโน

เมตร เมื่อมีอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเท่ากับ 2, 3, 6 และ 9 องศาเซลเซียสต่อนาที ตามลำดับ และเมื่อพิจารณาจากขนาดของอนุภาคนาโนบิสมัทที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิที่ 9 องศาเซลเซียสต่อนาที อนุภาคนาโนบิสมัทที่สังเคราะห์ได้มีขนาดเล็กที่สุด แต่อย่างไรก็ตาม เมื่อพิจารณาถึงความสม่ำเสมอของอนุภาค (พิจารณาจากค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน) พบว่าขนาดของอนุภาคที่ได้ไม่สม่ำเสมอ เมื่อเทียบกับอนุภาคนาโนบิสมัทที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิที่ 6 องศาเซลเซียสต่อนาที ดังนั้นในงานวิจัยนี้เลือกอัตราการเพิ่มอุณหภูมิที่ 6 องศาเซลเซียสต่อนาที สำหรับการทดลองต่อไป



ภาพที่ 4-1 ภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของอนุภาคนาโนบิสมัทที่น้ำหนักรวมของโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่างๆ : (ก) ที่กำลังขยายต่ำ 5000 เท่า และ (ข) ที่กำลังขยายสูง 30000 เท่า (สภาวะที่ใช้ในการศึกษาปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์ : อัตราส่วนระหว่างบิสมัทต่อโพลีไวนิลไพโรลิโดน 1:5 และความเข้มข้นของบิสมัทคลอไรด์ 0.005 โมลาร์)

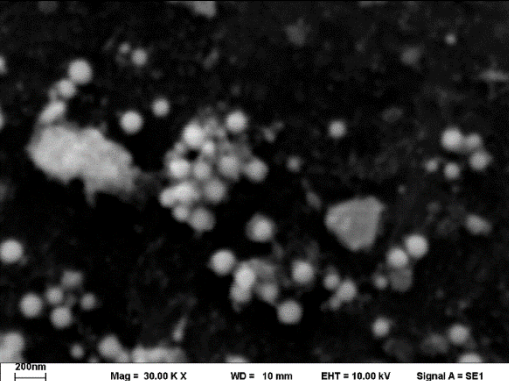
ตารางที่ 4-3 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และขนาดของอนุภาคนาโนบิสมัทที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 2, 3, 6 และ 9 องศาเซลเซียสต่อนาที

อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ (องศาเซลเซียส ต่อนาที)	ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน แบบส่องกราด (SEM)	ขนาดอนุภาคนาโนบิสมัท (นาโนเมตร)
2		$187.35 \pm 21.81$
3		$176.79 \pm 13.66$
6		$137.69 \pm 12.67$

หมายเหตุ กำลังขยาย 30000 เท่า; สภาวะที่ใช้ในการศึกษาอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ :อัตราส่วนระหว่างบิสมัทต่อโพลิไวนิลไพโรลิโดน 1:5, ความเข้มข้นของบิสมัทคลอไรด์ 0.005 โมลาร์ และน้ำหนักโซเดียมไฮดรอกไซด์ 32 มิลลิกรัม



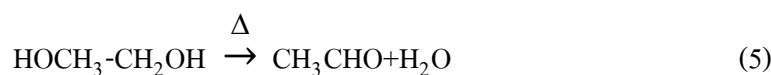
ตารางที่ 4-3 (ต่อ)

อัตราการผลิตอนุภาค (องศาเซลเซียส ต่อนาที)	ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน แบบส่องกราด (SEM)	ขนาดอนุภาค นาโนบิสมัท (นาโนเมตร)
9		126.62 ± 16.43

หมายเหตุ กำลังขยาย 30000 เท่า; สภาวะที่ใช้ในการศึกษาอัตราการผลิตอนุภาค : อัตราส่วนระหว่างบิสมัทต่อโพลีไวนิลไพโรลิโดน 1:5, ความเข้มข้นของบิสมัทคลอไรด์ 0.005 โมลาร์ และน้ำหนักโซเดียมไฮดรอกไซด์ 32 มิลลิกรัม

#### 4.1.2 สภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์อนุภาค นาโนบิสมัททรงแท่ง

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์อนุภาคบิสมัทรูปทรงแท่งโดยใช้บิสมัทไนเตรตเพนตะไฮเดรตเป็นสารตั้งต้น และเอทิลีนไกลคอลเป็นทั้งตัวทำละลาย และตัวรีดิวซ์โดยใช้อุณหภูมิสูงทำการทดลองโดยอ้างอิงตามงานวิจัยของ Li, Fan, Chen, and Liu (2009) ดังสมการ (5) และ (6) และทำการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ตามหัวข้อ 4.1.2.1 ถึง หัวข้อ 4.1.2.4



##### 4.1.2.1 ศึกษาอัตราส่วนระหว่างบิสมัทต่อโพลีไวนิลไพโรลิโดน (Ratio of Bi : PVP)

อัตราส่วนระหว่างบิสมัทต่อโพลีไวนิลไพโรลิโดนส่งผลต่อรูปร่าง และขนาดของอนุภาคบิสมัท ซึ่งโพลีไวนิลไพโรลิโดนมีโครงสร้างคล้ายตาข่ายเป็นพอลิเมอร์ที่สำคัญทำหน้าที่เป็นตัวป้องกันการรวมตัวกันของอนุภาคนาโน (stabilizer) ทำให้อนุภาคนาโนบิสมัทไม่รวมตัวกันกลายเป็นอนุภาคขนาดใหญ่ดังที่กล่าวไว้ในหัวข้อที่ 4.1.1.1 (Wang et al., 2004; Cheng et al., 2009)

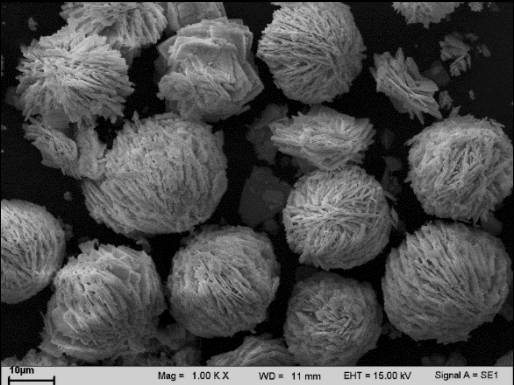

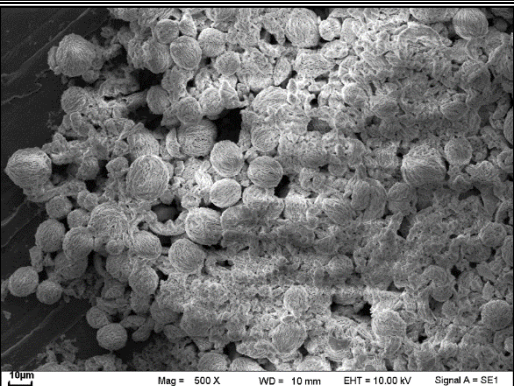
ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาที่อัตราส่วน 1:0, 1:1, 1:2, 1:3 และ 1:4 จากผลการทดลองพบว่าอัตราส่วนระหว่างบิสมัทต่อโพลีไวนิลไพโรลิโดนที่ 1:1, 1:2, 1:3 และ 1:4 อนุภาคที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นรูปทรงกลม ซึ่งไม่ใช่รูปทรงแท่งตามที่ต้องการ อีกทั้งอนุภาคบิสมัทสังเคราะห์ได้ยังมีขนาดใหญ่อีกด้วย (ระดับไมโครเมตร) และสำหรับอัตราส่วน 1:0 อนุภาคที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นรูปทรงแท่ง มีขนาดความกว้างของอนุภาครูปทรงแท่งเท่ากับ  $2.51 \pm 0.38$  ไมโครเมตร จากผลการทดลองนี้ที่อนุภาคบิสมัทมีลักษณะเป็นรูปทรงแท่งซึ่งตรงกับการศึกษาของ Li, Fan, Chen, and Liu (2009) ได้อธิบายไว้ว่าโพลีไวนิลไพโรลิโดนเป็นตัวควบคุมรูปร่างของอนุภาคนาโนบิสมัท โดยในงานวิจัยของ Li ได้ศึกษาการสังเคราะห์อนุภาคนาโนบิสมัททรงกลมที่เติมและไม่เติมโพลีไวนิลไพโรลิโดน ซึ่งจากผลการทดลองพบว่า เมื่อไม่เติมโพลีไวนิลไพโรลิโดนอนุภาคนาโนบิสมัททรงกลมนั้น จะแตกออกเป็นทรงแท่ง ดังนั้นในงานวิจัยนี้ได้เลือกที่อัตราส่วน 1:0 เพราะอนุภาคที่สังเคราะห์ได้มีรูปร่างที่ใกล้เคียงกับรูปร่างที่ต้องการนั่นคือทรงแท่ง

ตารางที่ 4-4 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของอนุภาคนาโนบิสมัทที่อัตราส่วนระหว่างบิสมัทต่อโพลีไวนิลไพโรลิโดน

อัตราส่วนระหว่างบิสมัทต่อโพลีไวนิลไพโรลิโดน	ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)	ลักษณะของอนุภาคนาโนบิสมัท
1:0		อนุภาคมีลักษณะเป็นรูปทรงแท่งขนาดใหญ่ในระดับไมโครเมตร บางอนุภาคแยกเป็นอนุภาคเดี่ยว และมีการซ้อนทับกัน ในบางอนุภาค

**หมายเหตุ** สภาวะที่ใช้ในการศึกษาอัตราส่วนระหว่างบิสมัทต่อโพลีไวนิลไพโรลิโดน: ความเข้มข้นของบิสมัทในเตรต 0.05 โมลาร์, ระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 150 นาที และทิ้งให้เย็นที่อุณหภูมิห้องเป็นวิธีหยุดปฏิกิริยา

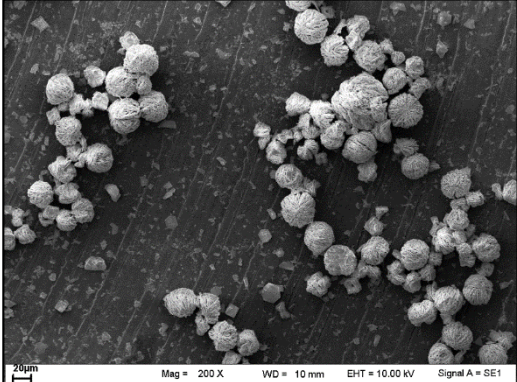
ตารางที่ 4-4 (ต่อ)

อัตราส่วนระหว่าง บิสมัทต่อโพลีไวนิล ไพโรลิโดน	ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน แบบส่องกราด (SEM)	ลักษณะของอนุภาค นาโนบิสมัท
1:1		อนุภาคมีลักษณะเป็น รูปทรงกลมขนาดใหญ่ มีพื้นผิวไม่เรียบ
1:2		อนุภาคมีลักษณะเป็น รูปทรงกลมขนาดใหญ่ มีพื้นผิวไม่เรียบ
1:3		อนุภาคมีลักษณะเป็น รูปทรงกลมขนาดใหญ่ มีพื้นผิวไม่เรียบ และมี การซ้อนทับกันของ อนุภาค

หมายเหตุ สภาวะที่ใช้ในการศึกษาอัตราส่วนระหว่างบิสมัทต่อโพลีไวนิลไพโรลิโดน: ความเข้มข้นของบิสมัทในเตรด 0.05 โมลาร์, ระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 150 นาที และทิ้งให้เย็นที่อุณหภูมิห้องเป็นวิธีหยุดปฏิกิริยา



ตารางที่ 4-4 (ต่อ)

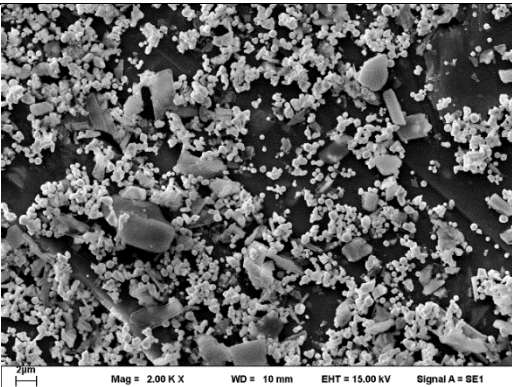
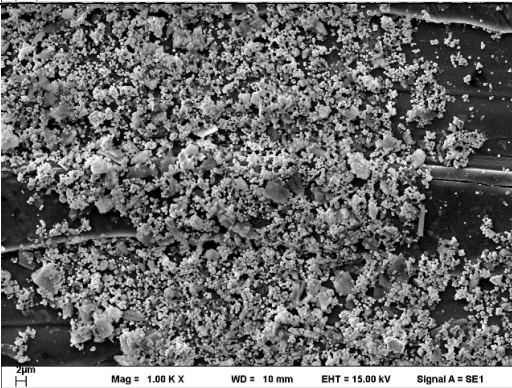
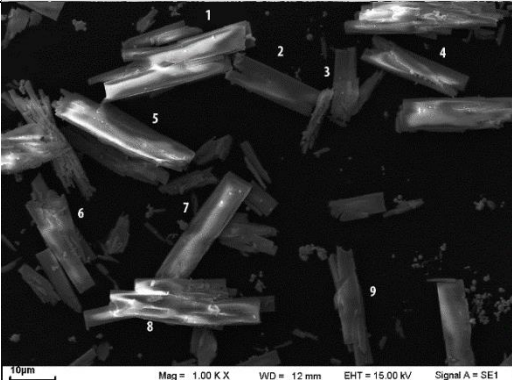
อัตราส่วนระหว่าง บิสมัทต่อโพลิไว- นิตไฟโรลิโคน	ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน แบบส่องกราด (SEM)	ลักษณะของอนุภาคนา โนบิสมัท
1:4		อนุภาคมีลักษณะเป็น ทรงกลมขนาดใหญ่ มี พื้นผิวไม่เรียบ

หมายเหตุ สภาวะที่ใช้ในการศึกษาอัตราส่วนระหว่างบิสมัทต่อโพลิไวนิตไฟโรลิโคน: ความเข้มข้นของบิสมัทในเตรต 0.05 โมลาร์, ระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 150 นาที และทิ้งให้เย็นที่อุณหภูมิห้องเป็นวิธีหยุดปฏิกิริยา

#### 4.1.2.2 ศึกษาความเข้มข้นของบิสมัทในเตรต (Concentration of $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ )

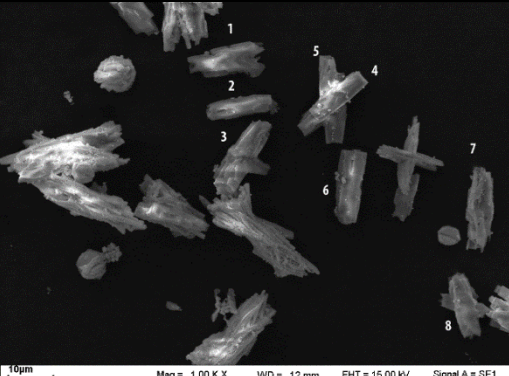
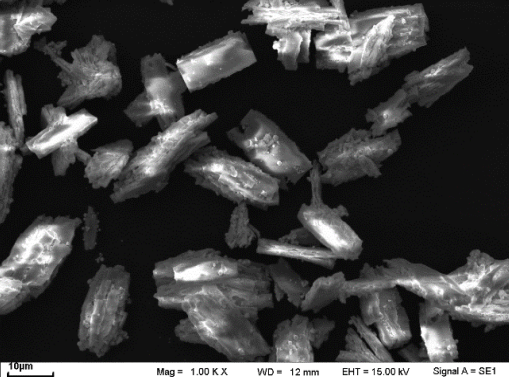
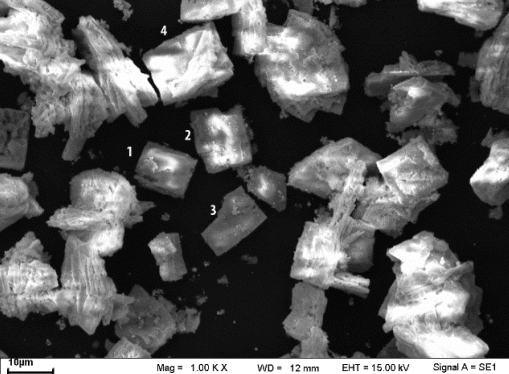
ความเข้มข้นของบิสมัทในเตรตที่ทำการศึกษาคือ 0.005, 0.01, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.08 และ 0.1 โมลาร์ ที่ความเข้มข้นของบิสมัทในเตรตที่ 0.005, 0.01 และ 0.1 โมลาร์ อนุภาคบิสมัทที่ได้มีลักษณะหลากหลายรูปทรงรวมกัน ส่วนที่ความเข้มข้นของบิสมัทในเตรต 0.03 ถึง 0.08 โมลาร์ อนุภาคที่ได้มีลักษณะเป็นรูปทรงแท่ง แต่เมื่อความเข้มข้นของบิสมัทในเตรตมากขึ้น ความยาวของอนุภาคบิสมัทรูปทรงแท่งมีขนาดลดลง และความกว้างของอนุภาคบิสมัทเพิ่มขึ้น จึงทำให้รูปทรงที่ได้มีลักษณะคล้ายรูปทรงสี่เหลี่ยมจัตุรัสมากขึ้น ทั้งนี้อาจเกิดจากความเข้มข้นของบิสมัทในเตรตที่เพิ่มมากขึ้น จะทำให้เกิดการชนกันของอนุภาคบิสมัทมากขึ้นซึ่งส่งผลให้เกิดการรวมตัว (aggregation) ของอนุภาคบิสมัทที่สังเคราะห์ได้ โดยเฉพาะด้านกว้างของอนุภาคบิสมัท (Sibiya & Moloto, 2014) ในงานวิจัยนี้ได้เลือกความเข้มข้นของบิสมัทในเตรตที่ 0.04 โมลาร์ เพื่อทำการหาสภาวะที่เหมาะสมต่อไป เนื่องจากอนุภาคบิสมัทมีขนาดเล็ก และมีโอกาสแตกตัวเป็นรูปทรงแท่งขนาดเล็กเมื่อดูจากภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดจากตารางที่ 4-5 สำหรับการวัดขนาดของอนุภาครูปทรงแท่งนี้ ทำการวัดโดยใช้โปรแกรม Semafore ในการวัดขนาดอนุภาค โดยอ้างอิงขนาดตามขนาดบาร์ในภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

ตารางที่ 4-5 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และขนาดอนุภาคนาโน บิสมัททรงแท่ง ที่ความเข้มข้นของบิสมัทไนเตรดเพนตะไฮเดรต 0.005, 0.01, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.08 และ 0.1 โมลาร์

ความเข้มข้นของ บิสมัทไนเตรดเพนตะไฮเดรตที่ศึกษา(โมลาร์)	ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)	ขนาดอนุภาคนาโน บิสมัททรงแท่ง (ไมโครเมตร)
0.005		ไม่สามารถวัดขนาดได้ เนื่องจากอนุภาคที่สังเคราะห์ได้มีหลากหลายรูปร่าง
0.01		ไม่สามารถวัดขนาดได้ เนื่องจากอนุภาคที่สังเคราะห์ได้มีหลากหลายรูปร่าง
0.03		$5.11 \pm 1.24$

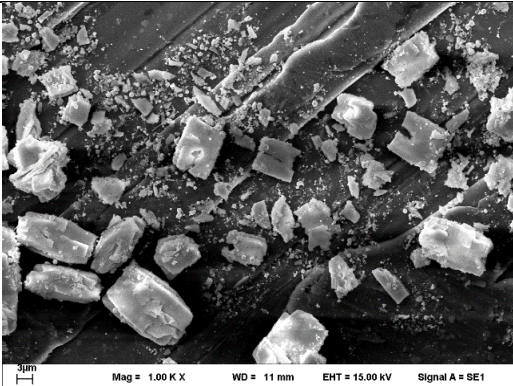
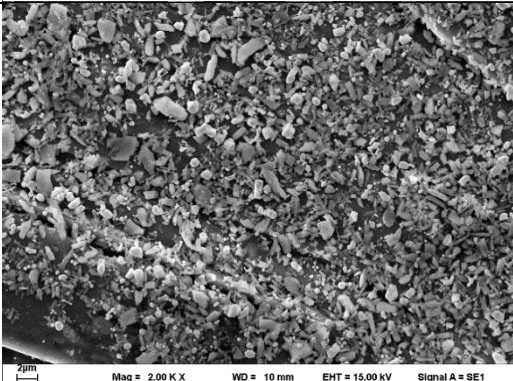
**หมายเหตุ** ภาพถ่าย SEM ที่ความเข้มข้น 0.005 โมลาร์ กำลังขยาย 2000 เท่า และที่ความเข้มข้น 0.01, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.08 และ 0.1 โมลาร์ กำลังขยาย 4000 เท่า; สภาวะที่ใช้ในการศึกษาความเข้มข้นของบิสมัทไนเตรด: อัตราส่วนระหว่างบิสมัทต่อโพลิไวนิลไพโรลิโดน 1:0, ระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 150 นาที และทิ้งให้เย็นที่อุณหภูมิห้องเป็นวิธีหยุดปฏิกิริยา

ตารางที่ 4-5 (ต่อ)

ความเข้มข้นของ บิสมัทในเตรตเพน ตะไฮเดรตที่ศึกษา (โมลาร์)	ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบ ส่องกราด (SEM)	ขนาดอนุภาคนาโน บิสมัททรงแท่ง (ไมโครเมตร)
0.04		$4.96 \pm 1.06$
0.05		$6.90 \pm 2.03$
0.06		$9.72 \pm 2.86$

**หมายเหตุ** ภาพถ่าย SEM ที่ความเข้มข้น 0.005 โมลาร์ กำลังขยาย 2000 เท่า และที่ความเข้มข้น 0.01, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.08 และ 0.1 โมลาร์ กำลังขยาย 4000 เท่า; สภาวะที่ใช้ในการศึกษาความเข้มข้นของบิสมัทในเตรต: อัตราส่วนระหว่างบิสมัทต่อโพลิไวนิลไพโรลิโดน 1:0, ระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 150 นาที และทิ้งให้เย็นที่อุณหภูมิห้องเป็นวิธีหยุดปฏิกิริยา

ตารางที่ 4-5 (ต่อ)

ความเข้มข้นของ บิสมัทในเตรตเพน ตะไฮเดรตที่ศึกษา (โมลาร์)	ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบ ส่องกราด (SEM)	ขนาดอนุภาคนาโน บิสมัททรงแท่ง (ไมโครเมตร)
0.08		$6.87 \pm 1.75$
0.1		วัดไม่ได้เนื่องจากอนุ - ภาคที่สังเคราะห์ได้มี หลากหลายรูปทรง

หมายเหตุ ภาพถ่าย SEM ที่ความเข้มข้น 0.005 โมลาร์ กำลังขยาย 2000 เท่า และที่ความเข้มข้น 0.01, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.08 และ 0.1 โมลาร์ กำลังขยาย 4000 เท่า; สภาวะที่ใช้ในการศึกษาความเข้มข้นของบิสมัทในเตรต: อัตราส่วนระหว่างบิสมัทต่อโพลิไวนิลไพโรลิโดน 1:0, ระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 150 นาที และทิ้งให้เย็นที่อุณหภูมิห้องเป็นวิธีหยุดปฏิกิริยา

#### 4.1.2.3 ศึกษาระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยา (Reaction time)

ระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยาของการสังเคราะห์นั้นส่งผลต่อขนาดของอนุภาคบิสมัทรูปทรงแท่ง โดยทำการศึกษาที่ระยะเวลา 15, 30, 60, 120, 150 และ 180 นาที เมื่อพิจารณาจากภาพถ่าย (ตารางที่ 4-6) พบว่าสีของอนุภาคที่สังเคราะห์ได้นั้นจะมีสีเข้มขึ้นเมื่อระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น และจะมีสีเข้มที่สุด (สีดำ) ที่ระยะเวลา 150 นาที และเมื่อพิจารณาที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา 15 นาที พบว่าอนุภาคที่สังเคราะห์ได้มีสีขาวขุ่น ทั้งนี้เพราะระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่ 15 นาทีนั้น อาจไม่เพียงพอที่จะทำให้บิสมัทถูกรีดิวซ์กลายเป็นบิสมัทศูนย์ (อนุภาคสีดำ) ดังสมการที่ (5) และ (6) และ




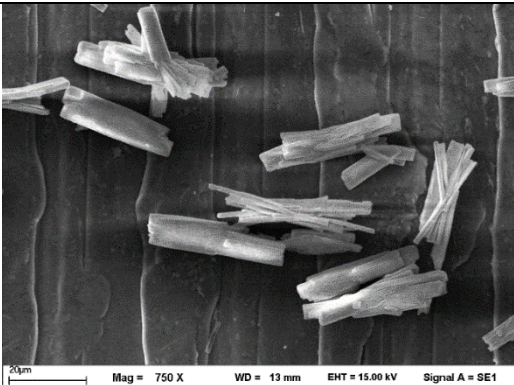

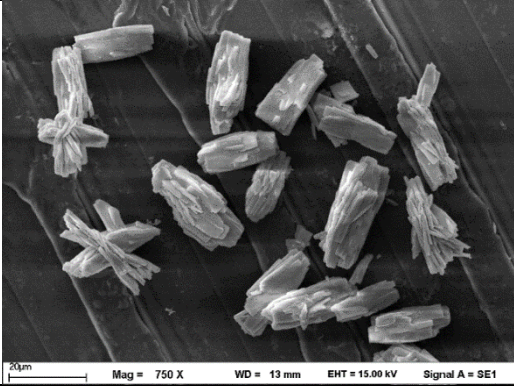

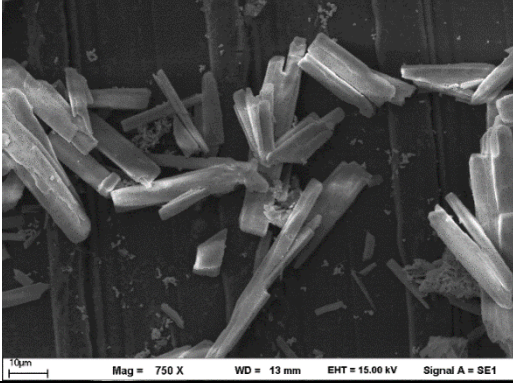
เมื่อเพิ่มระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยา จะเห็นได้ว่าอนุภาคที่สังเคราะห์ได้มีสีดำนเข้มขึ้น นั่นหมายความว่าบิสมัทถูกออกซิไดซ์กลายเป็นบิสมัทซุนย์ จึงทำให้สีของอนุภาคกลายเป็นสีดำนเข้มในที่สุด ดังนั้นในงานวิจัยนี้ได้เลือกระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่ 150 นาที เป็นสภาวะที่เหมาะสมต่อไป เนื่องจากสีของอนุภาคมีสีดำนเข้ม (เป็นสีของอนุภาคบิสมัทซุนย์) และขนาดของอนุภาคบิสมัทเล็กที่สุด ดังตารางที่ 4-6 แต่อย่างไรก็ตาม จะเห็นว่าอนุภาคบิสมัทที่สังเคราะห์ได้ยังมีขนาดใหญ่ (ระดับไมโครเมตร) ดังนั้นจึงต้องทำการศึกษาปัจจัยอื่นที่อาจส่งผลต่อขนาดของรูปทรงแท่งของอนุภาคบิสมัทที่สังเคราะห์ได้ต่อไป

ตารางที่ 4-6 ภาพถ่ายของอนุภาคนาโนบิสมัทที่สังเคราะห์เสร็จ, ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และขนาดของอนุภาคนาโนบิสมัท ที่ระยะเวลาการเกิดปฏิกิริยา 15, 30, 60, 120, 150 และ 180 นาที

ระยะเวลาการเกิดปฏิกิริยา (นาที)	ภาพถ่ายของอนุภาคนาโนบิสมัทที่สังเคราะห์เสร็จ	ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)	ขนาดอนุภาคนาโนบิสมัททรงแท่ง (ไมโครเมตร)
15			$7.56 \pm 1.93$


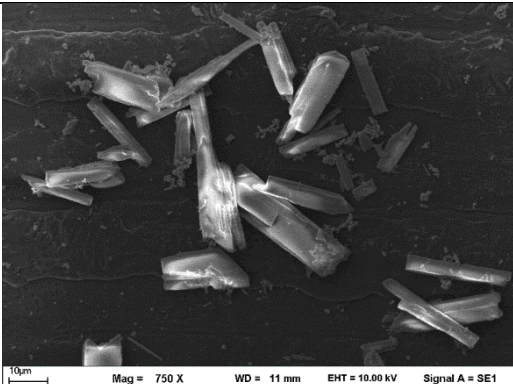

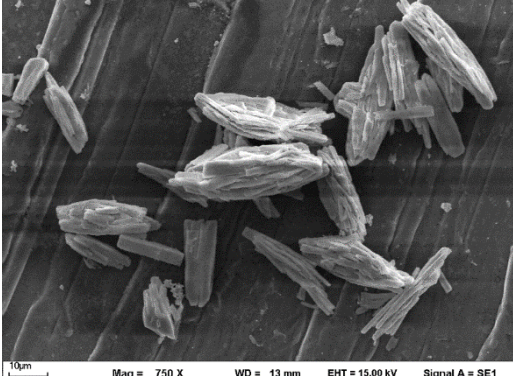
หมายเหตุ สภาวะที่ใช้ในการศึกษาระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยา: อัตราส่วนระหว่างบิสมัทต่อโพลิไวนิลไพโรลิโดน 1:0, ความเข้มข้นของบิสมัทในกรด 0.04 โมลาร์ และทิ้งให้เย็นที่อุณหภูมิห้องเป็นวิธีหยุดปฏิกิริยา

ตารางที่ 4-6 (ต่อ)

ระยะเวลา การเกิด ปฏิกิริยา (นาที)	ภาพถ่ายของอนุภาค นาโนบิสมีทที่ สังเคราะห์เสร็จ	ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน แบบส่องกราด (SEM)	ขนาดอนุภาค นาโนบิสมีท ทรงแท่ง (ไมโครเมตร)
30			$6.60 \pm 1.49$
60			$8.97 \pm 1.69$
120			$6.95 \pm 2.71$

หมายเหตุ สภาวะที่ใช้ในการศึกษาระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยา: อัตราส่วนระหว่างบิสมีทต่อโพลิไวนิลไพโรลิโดน 1:0, ความเข้มข้นของบิสมีทในกรด 0.04 โมลาร์ และทิ้งให้เย็นที่อุณหภูมิห้องเป็นวิธีหยุดปฏิกิริยา

ตารางที่ 4-6 (ต่อ)

ระยะเวลา การเกิด ปฏิกิริยา (นาที)	ภาพถ่ายของอนุภาค นาโนบิสมาท์ที่ สังเคราะห์เสร็จ	ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบ ส่องกราด (SEM)	ขนาดอนุภาค นาโนบิสมาท์ ทรงแท่ง (ไมโครเมตร)
150			$5.42 \pm 2.33$
180			$7.41 \pm 2.35$

หมายเหตุ สภาวะที่ใช้ในการศึกษาระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยา: อัตราส่วนระหว่างบิสมาท์ต่อโพลิไวนิลไพโรลิโดน 1:0, ความเข้มข้นของบิสมาท์ในกรด 0.04 โมลาร์ และทิ้งให้เย็นที่อุณหภูมิห้องเป็นวิธีหยุดปฏิกิริยา

#### 4.1.2.4 ศึกษาวิธีการหยุดปฏิกิริยา (Methodology for stop the synthesis reaction)

การดำเนินไปของปฏิกิริยาส่งผลต่อขนาดของอนุภาคที่สังเคราะห์ได้ ด้วยเหตุนี้วิธีการหยุดปฏิกิริยาเพื่อป้องกันการเกิดการรวมตัวของอนุภาคที่สังเคราะห์ได้นั้นจึงเป็นปัจจัยหนึ่งที่ทำให้อนุภาคบิสมาท์ที่สังเคราะห์ได้มีขนาดใหญ่ในการทดลองก่อนหน้านี้ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้ทำการศึกษาวิธีการหยุดปฏิกิริยา โดยทำการศึกษาทั้งหมด 3 วิธี คือ ทิ้งสารละลายที่ทำปฏิกิริยาเสร็จแล้วให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง, หยุดปฏิกิริยาคัวยเอทานอล และหยุดปฏิกิริยาคัวยเอทานอลเย็น ซึ่งจากผลการทดลองพบว่าอนุภาคที่สังเคราะห์ได้จากวิธีทิ้งให้เย็นที่อุณหภูมิห้องได้ขนาดความกว้างของอนุภาค

บิสมัทรูปทรงแท่งเท่ากับ  $2.89 \pm 1.01$  ไมโครเมตร, การหยุดปฏิกิริยาคด้วยเอทานอลได้ขนาดความกว้างของอนุภาคเท่ากับ  $3.57 \pm 1.43$  ไมโครเมตร และการหยุดปฏิกิริยาคด้วยเอทานอลเย็นได้ขนาดความกว้างของอนุภาคเท่ากับ  $3.06 \pm 0.72$  ไมโครเมตร ตามลำดับ และสำหรับงานวิจัยนี้ได้เลือกวิธีการหยุดปฏิกิริยาคด้วยเอทานอลเย็นเป็นสภาวะที่เหมาะสม เพราะอนุภาคบิสมัทที่สังเคราะห์ได้มีขนาดเล็กที่สุด และมีความสม่ำเสมอของอนุภาคมากที่สุด (ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน) ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาคเป็นปัจจัยหนึ่งที่ส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยาค เมื่ออุณหภูมิต่ำๆ ปฏิกิริยาคอาจเกิดได้ช้าลง หรืออาจเกิดการหยุดปฏิกิริยาค (ชาลิวิตซ์, ม.ป.ป.) จึงทำให้ขนาดของอนุภาคบิสมัทที่สังเคราะห์ได้มีขนาดเล็กและสม่ำเสมอมากที่สุด ดังที่กล่าวแล้วข้างต้น

ตารางที่ 4-7 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และขนาดของอนุภาคนาโนบิสมัทรูปทรงแท่งที่วิธีการหยุดปฏิกิริยาคแบบต่าง ๆ

วิธีการหยุดปฏิกิริยาค	ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)	ขนาดอนุภาคนาโนบิสมัทรูปทรงแท่ง (ไมโครเมตร)
ทิ้งสารละลายที่ทำปฏิกิริยาคเสร็จแล้วให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง		$2.89 \pm 1.01$

หมายเหตุ สภาวะที่ใช้ในการศึกษาวิธีการหยุดปฏิกิริยาค: อัตราส่วนระหว่างบิสมัทต่อโพลิไวนิลไพโรลิโดน 1:0, ความเข้มข้นของบิสมัทในเตรด 0.04 โมลาร์ และระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยาค 150 นาที



ตารางที่ 4-7 (ต่อ)

วิธีการหุคปฏิกิริยา	ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบ ส่องกราด (SEM)	ขนาดอนุภาคนาโน บิสมัททรงแท่ง (ไมโครเมตร)
หุคปฏิกิริยาด้วย เอทานอลเย็น		$3.06 \pm 0.72$

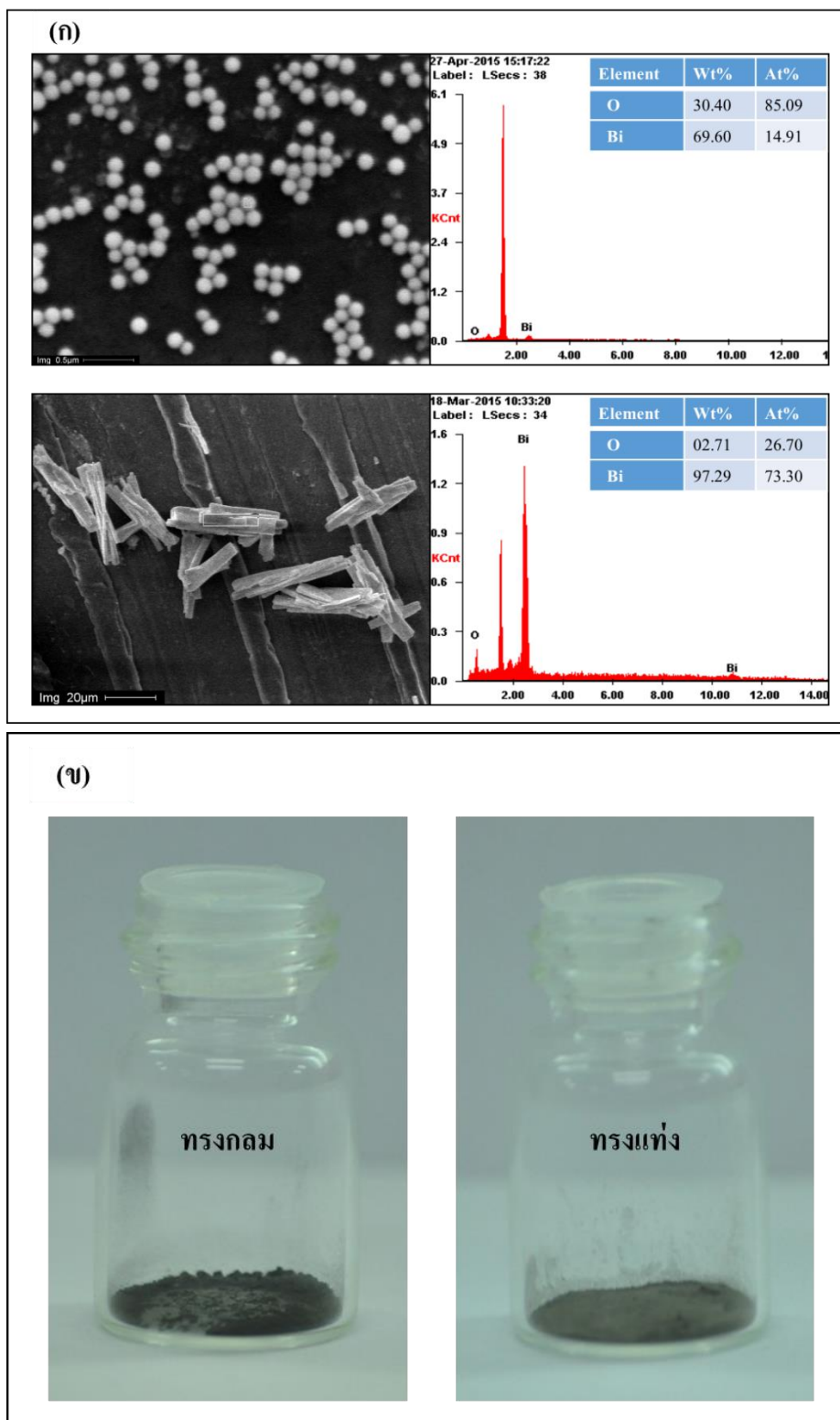
หมายเหตุ สภาวะที่ใช้ในการศึกษาวิธีการหุคปฏิกิริยา: อัตราส่วนระหว่างบิสมัทต่อโพลีไวนิลไพโรลิโดน 1:0, ความเข้มข้นของบิสมัทใน-  
เตรต 0.04 โมลาร์ และระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 150 นาที

#### 4.1.3 สภาวะที่เหมาะสมของการสังเคราะห์อนุภาคนาโนบิสมัท

จากการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนบิสมัทรูปทรงกลม และรูปทรงแท่ง ซึ่งจากการทดลองพบว่าสภาวะที่ศึกษาต่าง ๆ นั้น ส่งผลต่อขนาด และรูปทรงของอนุภาคนาโนบิสมัท โดยสภาวะที่เหมาะสมที่ทำการศึกษาแสดงดังตารางที่ 4-8 ซึ่งขนาดของอนุภาคนาโนบิสมัทที่สังเคราะห์ได้ในสภาวะที่เหมาะสมคือรูปทรงกลมมีขนาด  $137.0 \pm 3.43$  นาโนเมตร และรูปทรงแท่งมีขนาดความกว้าง  $5.18 \pm 1.36$  ไมโครเมตร นอกจากนี้ยังได้นำอนุภาคนาโนที่ได้ไปทำการวิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณ (EDX) เพื่อศึกษาองค์ประกอบของอนุภาคนาโนบิสมัทแสดงดังรูปที่ 4-2

ตารางที่ 4-8 สถานะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนบิสมัทรูปทรงกลม และรูปทรงแท่ง

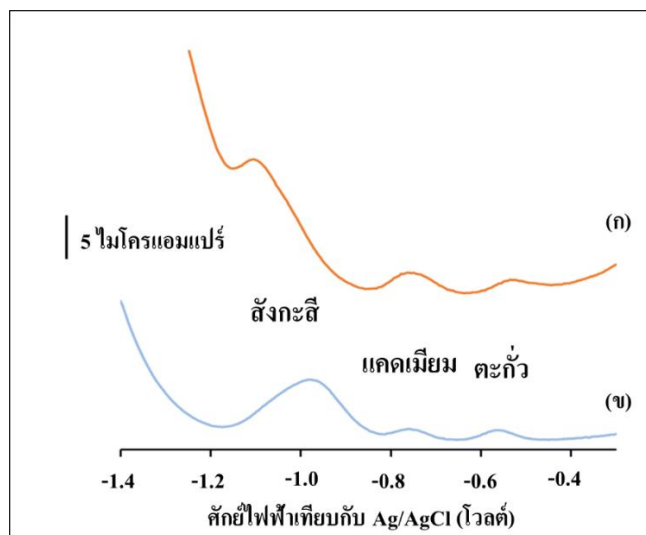
ปัจจัยที่ทำการศึกษา	สถานะที่ทำการศึกษา	สถานะเหมาะสม
<u>อนุภาคนาโนบิสมัทรูปทรงกลม</u>		
○ อัตราส่วนระหว่าง Bi : PVP	1:0, 1:2, 1:5 และ 1:7	1:5
○ ความเข้มข้นของบิสมัทคลอไรด์ (BiCl <sub>3</sub> )(โมลาร์)	0.001, 0.003, 0.005, 0.01 และ 0.05	0.005
○ ปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) (มิลลิกรัม)	15, 32, 45 และ 60	32
○ อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ (องศาเซลเซียสต่อนาที)	2, 3, 6 และ 9	6
<u>อนุภาคนาโนบิสมัทรูปทรงแท่ง</u>		
○ อัตราส่วนระหว่าง Bi : PVP	1:0, 1:1, 1:2, 1:3 และ 1:4	1:0
○ ความเข้มข้นของบิสมัทไนเตรต (Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) (โมลาร์)	0.005, 0.01, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.08 และ 0.1	0.04
○ ระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยา (นาที)	15, 30, 60, 120, 150 และ 180	150
○ วิธีการหยุดปฏิกิริยา	ทิ้งให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง, หยุดปฏิกิริยาด้วยเอทานอล และหยุดปฏิกิริยาด้วยเอทานอลเย็น	หยุดปฏิกิริยาด้วยเอทานอลเย็น



ภาพที่ 4-2 ภาพถ่าย (ก) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM), การวิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณ (EDX) และ (ข) ลักษณะอนุภาคของอนุภาคนาโนบิสมัทรูปทรงกลม และรูปทรงแท่ง

#### 4.2 ศึกษาความเป็นไปได้ในการวิเคราะห์สังกะสี, แคดเมียม และตะกั่วโดยใช้ขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้น

เมื่อได้สภาวะที่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์อนุภาคนาโนบิสมัทรูปทรงกลม และอนุภาคบิสมัทรูปทรงแท่งแล้ว (จากข้อ 4.1) ขั้นตอนต่อไปคือ การนำอนุภาคบิสมัทที่สังเคราะห์ได้มาปรับปรุงขั้วไฟฟ้าทำงาน เพื่อนำไปวิเคราะห์โลหะหนักทั้ง 3 ชนิด ได้แก่ สังกะสี, แคดเมียม และตะกั่ว จากผลการทดลอง พบว่าเมื่อทำการวิเคราะห์โลหะหนักทั้ง 3 ชนิดที่ความเข้มข้นสำหรับสังกะสี, แคดเมียม และตะกั่ว เท่ากับ 80, 50 และ 30 ไมโครกรัมต่อลิตร ตามลำดับ จากภาพที่ 4-3 จะเห็นว่าความสูงของสัญญาณที่ได้จากแคดเมียม และตะกั่วมีค่าใกล้เคียงกันสำหรับการตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าทำงานทั้งที่เคลือบด้วยอนุภาคนาโนบิสมัทรูปทรงกลม และอนุภาคบิสมัทรูปทรงแท่ง แต่เมื่อพิจารณาสัญญาณที่ได้จากสังกะสี พบว่าสัญญาณที่ได้จากขั้วไฟฟ้าทำงานที่เคลือบด้วยอนุภาคบิสมัทรูปทรงแท่งนั้น มีความสูงของสัญญาณที่ต่ำกว่าและไม่สมมาตร เมื่อเปรียบเทียบกับสัญญาณที่ได้จากขั้วไฟฟ้าทำงานที่เคลือบด้วยอนุภาคนาโนบิสมัทรูปทรงกลม ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้นำอนุภาคนาโนบิสมัทรูปทรงกลมมาใช้ในการปรับปรุงขั้วไฟฟ้าทำงานเพื่อประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์โลหะหนักทั้ง 3 ชนิดในตัวอย่างจริงต่อไป



ภาพที่ 4-3 โวลแทมโมแกรมเปรียบเทียบสัญญาณการวิเคราะห์สังกะสี แคดเมียม และตะกั่ว โดยใช้ขั้วไฟฟ้าที่ปรับปรุงด้วย (ก) อนุภาคบิสมัทรูปทรงแท่ง และ (ข) อนุภาคนาโนบิสมัทรูปทรงกลม; สภาวะที่ทำการทดลอง : โดยสภาวะของการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคสแควร์เวฟ โวลแทมเมตรีคือศักย์ไฟฟ้าในการเกาะติด (Deposition potential)  $-1.4$  โวลต์, ระยะเวลาในการเกาะติด (Deposition time) 180 วินาที, ความถี่ (Frequency) 25 เฮิรตซ์, แอมพลิจูด (Amplitude) 25 มิลลิโวลต์ และสเตปโปเทนเชียล (Step potential) 4 มิลลิโวลต์ ความเข้มข้นของสังกะสี, แคดเมียม และตะกั่ว 50 ไมโครกรัมต่อลิตรในสารละลายบัฟเฟอร์แอสซิเตดพีเอช 4.5

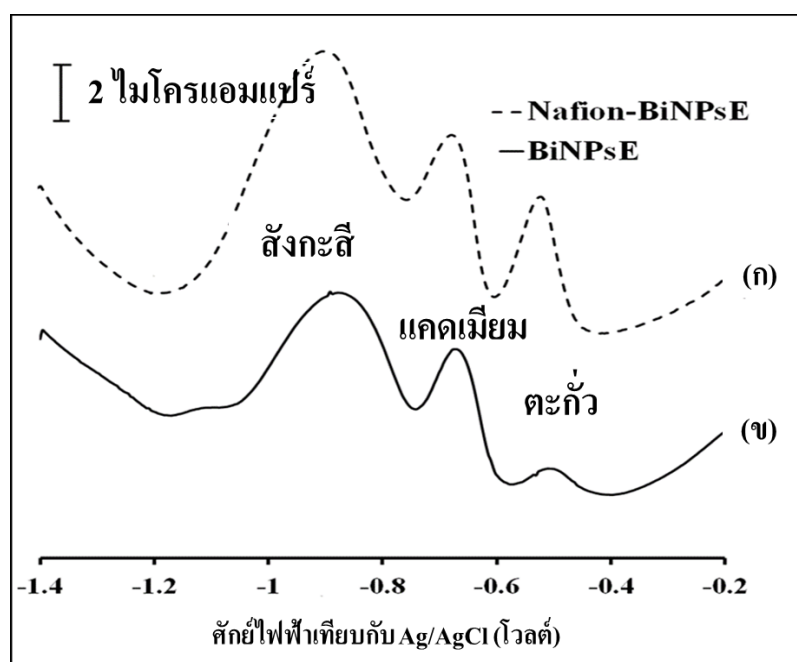
### 4.3 ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมขั้วไฟฟ้าบิสมัท

ขั้วไฟฟ้าทำงาน หรือที่นิยมเรียกกันว่า Working electrode จัดเป็นขั้วไฟฟ้าที่สำคัญในระบบการวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า โดยทำหน้าที่แลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนกับไอออนของสารที่เราต้องการวิเคราะห์ทำให้เกิดกระแสไฟฟ้าไหลผ่าน (Wikipedia, ม.ป.ป.; Jorge et al., 2010) ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้นำอนุภาคนาโนบิสมัทรูปทรงกลม (ข้อ 4.1) มาปรับปรุงขั้วไฟฟ้าทำงาน เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการวิเคราะห์ นอกจากนี้สภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมขั้วไฟฟ้าทำงานนั้นยังส่งผลให้สัญญาณที่ได้จากการวิเคราะห์เพิ่มขึ้น โดยการศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการเตรียมขั้วไฟฟ้าบิสมัท ดังนี้

#### 4.3.1 ศึกษาการเคลือบขั้วไฟฟ้าอนุภาคนาโนบิสมัทโดยมี และไม่มีแนฟิออน

แนฟิออน (Nafion) เป็นโพลิเมอร์ที่ถูกนำมาใช้ร่วมกับการปรับปรุงประสิทธิภาพของขั้วไฟฟ้าทำงาน เนื่องจากแนฟิออนมีคุณสมบัตินำไฟฟ้า คือแนฟิออนประกอบด้วยหมู่ซัลโฟเนต ( $\text{RSO}_3^-$ ) ซึ่งหมู่ซัลโฟเนตมีประจุลบจึงทำให้เกิดการแลกเปลี่ยนประจุ นอกจากนี้แนฟิออนยังเป็นโพลิเมอร์ที่มีความทนทานต่อสารเคมี และช่วยยึดอนุภาคนาโนบิสมัทกับพื้นผิวของขั้วไฟฟ้าทำงานให้ติดกันมากขึ้น

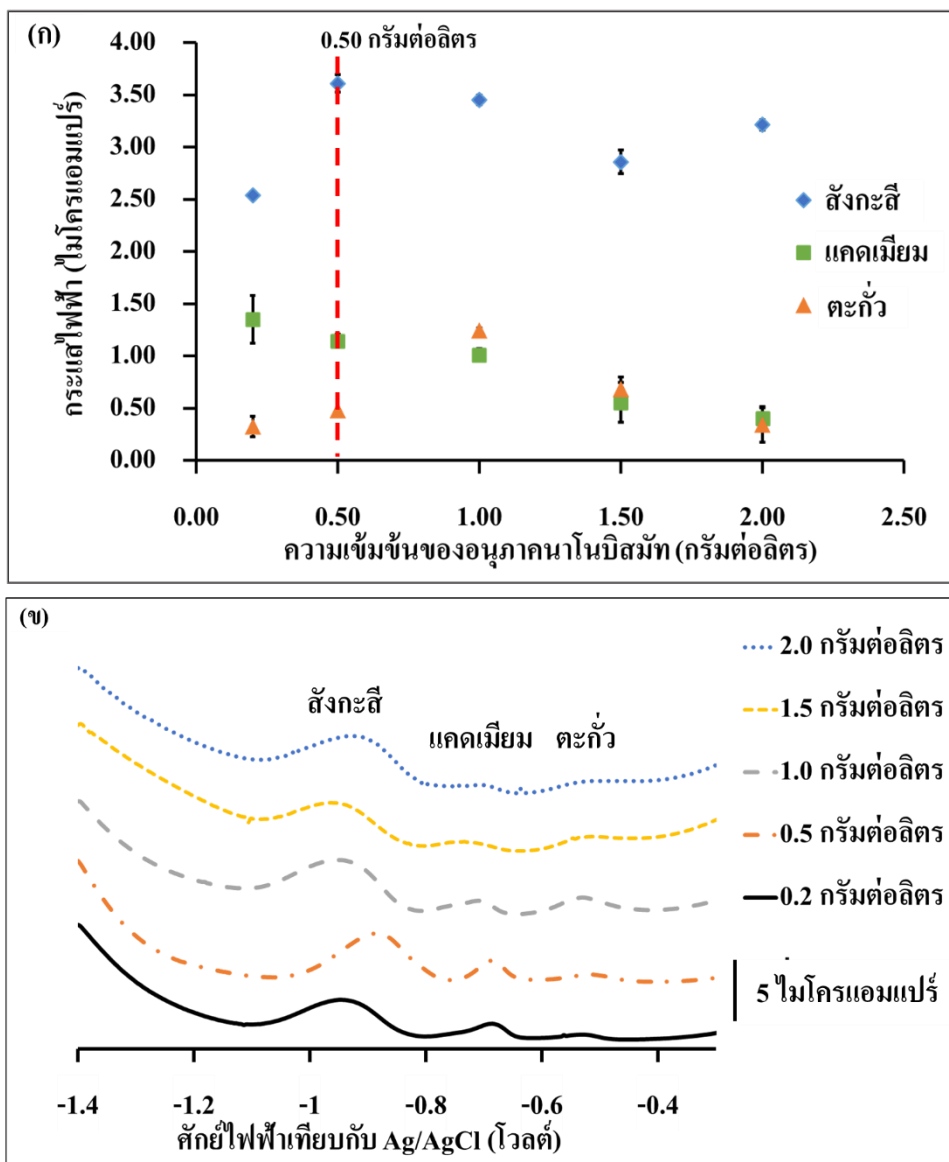
อีกด้วย (Hurst & Bruland, 2005; Legeai & Vittori, 2006) ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้ทำการศึกษาเปรียบเทียบสัญญาณจากการวิเคราะห์โลหะทั้ง 3 ชนิดที่ได้ระหว่างขั้วไฟฟ้าที่ปรับปรุงด้วยอนุภาคนาโนบิสมัทที่มีและไม่มีแนฟิออน ซึ่งจากผลการทดลองพบว่า สัญญาณของสังกะสี, แคดเมียม และตะกั่วที่ใช้ขั้วไฟฟ้าอนุภาคนาโนบิสมัทที่มีแนฟิออน ให้สัญญาณในการวิเคราะห์สูงกว่าสัญญาณที่ใช้ขั้วไฟฟ้าอนุภาคนาโนบิสมัทที่ไม่มีแนฟิออน ดังภาพที่ 4-5 ซึ่งจากผลการทดลองนี้สอดคล้องกับรายงานการวิจัยของ Xu et al. (2008) และ Economou (2005) ที่พบว่า การวิเคราะห์สังกะสี, แคดเมียม และตะกั่วโดยใช้ขั้วไฟฟ้าบิสมัทฟิล์มที่เคลือบด้วยแนฟิออน (NCBFE) นั้นให้สัญญาณที่สูง และแคบกว่าขั้วไฟฟ้าบิสมัทฟิล์มที่ไม่เคลือบด้วยแนฟิออน ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้วิธีการเคลือบขั้วไฟฟ้าอนุภาคนาโนบิสมัทโดยมีแนฟิออน ในการทดลองต่อไป



ภาพที่ 4-4 โวลแทมโมแกรมของการวิเคราะห์โลหะหนักทั้ง 3 ชนิด ได้แก่ สังกะสี, แคดเมียม และตะกั่วโดยใช้ : (ก) ขั้วไฟฟ้าอนุภาคนาโนบิสมัทรูปทรงกลมโดยมีแนฟิออน และ (ข) ไม่มีแนฟิออน; สภาวะที่ทำการทดลอง : โดยสภาวะของการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคสแควร์เวฟ โวลแทมเมตรีคือศักย์ไฟฟ้าในการเกาะติด (Deposition potential) -1.4 โวลต์, ระยะเวลาในการเกาะติด (Deposition time) 180 วินาที, ความถี่ (Frequency) 25 เฮิรตซ์, แอมพลิจูด (Amplitude) 25 มิลลิโวลต์ และสเตปโพเทนเชียล (Step potential) 4 มิลลิโวลต์ ความเข้มข้นของสังกะสี, แคดเมียม และตะกั่ว 50 ไมโครกรัมต่อลิตรในสารละลายบัฟเฟอร์แอสซิเตตพีเอช 4.5

#### 4.3.2 ศึกษาความเข้มข้นของอนุภาคนาโนบิสมีท

ปริมาณของอนุภาคนาโนบิสมีท และความหนาของอนุภาคนาโนบิสมีทที่เคลือบลงบริเวณผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าทำงานนั้น สามารถส่งผลต่อสัญญาณในการวิเคราะห์โลหะหนักได้ (Zhu, Li, & Luo, 2007; Lee et al., 2015) โดยงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาความเข้มข้นของอนุภาคนาโนบิสมีทรูปทรงกลมที่นำมาปรับปรุงขั้วไฟฟ้าทำงานที่ความเข้มข้นต่างๆ กัน ดังนี้ 0.2, 0.5, 1.0, 1.5 และ 2.0 กรัมต่อลิตร (ทำการทดลองตามข้อที่ 3.3.3) และเมื่อพิจารณาสัญญาณที่ได้จากการวิเคราะห์สังกะสี ผลจากการวิเคราะห์พบว่า กระแสไฟฟ้าของสังกะสีที่ได้สูงสุด เมื่อใช้ความเข้มข้นของอนุภาคนาโนบิสมีทเท่ากับ 0.5 กรัมต่อลิตร ในการเตรียมขั้วไฟฟ้า และกระแสไฟฟ้าจะมีแนวโน้มลดลงเมื่อความเข้มข้นของอนุภาคนาโนบิสมีทมากกว่า 0.5 กรัมต่อลิตร (ดังภาพที่ 4-6) สำหรับสัญญาณที่ได้จากการวิเคราะห์แคดเมียม พบว่ากระแสไฟฟ้าที่ได้จะค่อยๆ ลดลง เมื่อความเข้มข้นของอนุภาคนาโนบิสมีทที่นำมาปรับปรุงขั้วไฟฟ้าเพิ่มขึ้น แต่เมื่อพิจารณาสัญญาณที่ได้จากการวิเคราะห์ตะกั่ว พบว่ากระแสไฟฟ้าของตะกั่วเพิ่มขึ้นจนถึงความเข้มข้นของอนุภาคนาโนบิสมีทเท่ากับ 1.0 กรัมต่อลิตร และที่ความเข้มข้นของอนุภาคนาโนบิสมีทเท่ากับ 1.5 กรัมต่อลิตร จะเห็นว่ากระแสไฟฟ้าที่ได้ลดลง (ดังภาพ 4-6) ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากอนุภาคนาโนบิสมีทที่ความเข้มข้นต่ำ จะส่งผลให้การรวมตัวเป็นอัลลอยด์กับโลหะที่ต้องการวิเคราะห์ได้ไม่ดี ทำให้สัญญาณที่ได้จากการวิเคราะห์ในโลหะทั้ง 3 ชนิดต่ำ แต่ที่ความเข้มข้นของอนุภาคนาโนบิสมีทสูง อาจทำให้มีอนุภาคนาโนบิสมีทเคลือบบนผิวหน้าของวัสดุช่วย (ในที่นี้หมายถึงกลาสซีคาร์บอน) เป็นฟิล์มหนาขึ้น ซึ่งทำให้เกิดการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนได้ไม่ดี ส่งผลให้กระแสที่ได้จากการวิเคราะห์ลดลง (Wang et al., 2010; Li, Jia, & Wang, 2010) อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาโวลแทมโมแกรมของการวิเคราะห์โลหะหนักที่ได้จากขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากอนุภาคนาโนบิสมีทที่มีความเข้มข้นต่างกัน (ภาพที่ 4-6 (ข)) พบว่าที่ความเข้มข้นของอนุภาคนาโนบิสมีทเท่ากับ 0.5 กรัมต่อลิตรนั้น สัญญาณที่ได้จากการวิเคราะห์มีลักษณะพีคที่สมมาตร ดังนั้นในการทดลองนี้จึงเลือกความเข้มข้นของอนุภาคนาโนบิสมีทที่ความเข้มข้น 0.5 กรัมต่อลิตร เพื่อใช้ในการทดลองต่อไป

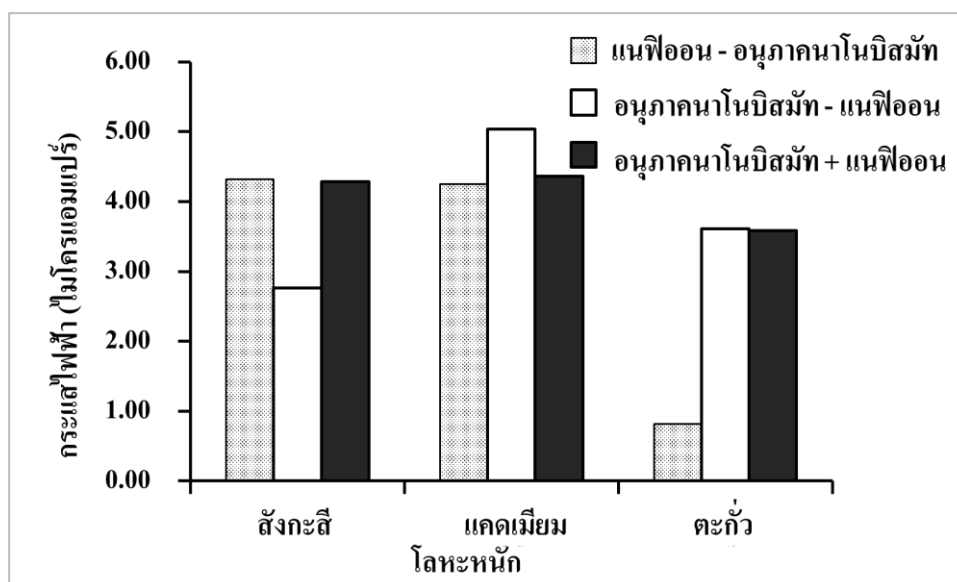


ภาพที่ 4-5 (ก) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้า และความเข้มข้นของอนุภาคนาโนบิสมัทที่เคลือบขั้วไฟฟ้าทำงาน และ (ข) โวลแทมโมแกรมของการศึกษาความเข้มข้นอนุภาคนาโนบิสมัท (0.2, 0.5, 1.0, 1.5 และ 2.0 กรัมต่อลิตร); สภาวะที่ทำการทดลอง : โดยสภาวะของการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคสแควร์เวฟ โวลแทมเมตรีคือศักย์ไฟฟ้าในการเกาะติด (Deposition potential) -1.4 โวลต์, ระยะเวลาในการเกาะติด (Deposition time) 180 วินาที, ความถี่ (Frequency) 25 เฮิรตซ์, แอมพลิจูด (Amplitude) 25 มิลลิโวลต์ และสแตปโพลเทนเชียล (Step potential) 4 มิลลิโวลต์ ความเข้มข้นของสังกะสี, แคดเมียม และตะกั่ว 50 ไมโครกรัมต่อลิตรในสารละลายบัฟเฟอร์แอซิเตดพีเอช 4.5



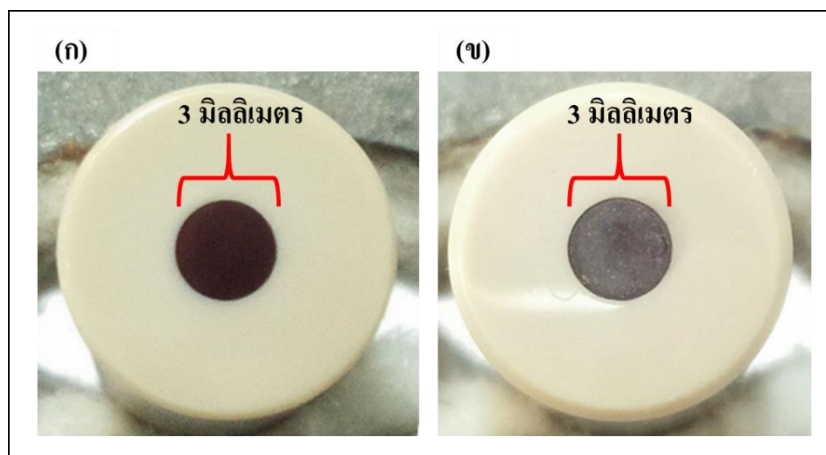
### 4.3.3 ศึกษาลำดับของการหดยสารละลายแอฟออนและอนุภาคนาโนบิสมัท

นอกจากนี้ลำดับการหดยสารละลายแอฟออน และอนุภาคนาโนบิสมัทรูปทรงกลมได้ถูกนำมาศึกษาในงานวิจัยนี้ด้วย โดยได้ทำการศึกษาลำดับการหดยในขั้นตอนการเตรียมขั้วไฟฟ้าทำงานซึ่งวิธีการทดลองนั้น ได้ปรับปรุงมาจากวิธีการเตรียมขั้วไฟฟ้าจากรายงานวิจัยของ Malakhova, Stojko, and Brainina (2007) ซึ่งเตรียมสารละลายแอฟออนแยกกับสารละลายอนุภาคนาโนบิสมัท แล้วจึงนำมาหดยลงขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอน (เป็นวัสดุช่วยสำหรับงานวิจัยนี้) โดยหดยสารละลายอนุภาคนาโนบิสมัทก่อน จากนั้นหดยสารละลายแอฟออนลงไปเคลือบ ทิ้งให้แห้งแล้วจึงนำไปวิเคราะห์สังกะสี, แคดเมียม และตะกั่ว จากผลการวิเคราะห์ พบว่าสัญญาณที่ได้จากการวิเคราะห์สังกะสีให้กระแสไฟฟ้าที่ต่ำ ทั้งนี้ อาจเกิดจากแอฟออนไปบดบังการเกิดเป็นคอลลอยด์ระหว่างบิสมัท และโลหะจึงทำให้สัญญาณของสังกะสีต่ำ (Li, Jia, & Wang, 2010) และเมื่อพิจารณาการเตรียมขั้วไฟฟ้าโดยการหดยสารละลาย แอฟออนก่อนแล้วตามด้วยการหดยสารละลายอนุภาคนาโนบิสมัทลงไปเคลือบ ทิ้งให้แห้งก่อนที่จะนำไปตรวจวิเคราะห์โลหะดังกล่าว พบว่าสัญญาณที่ได้จากการวิเคราะห์ตะกั่วให้กระแสไฟฟ้าที่ต่ำมาก เมื่อเทียบกับโลหะชนิดอื่น (ดังภาพที่ 4-6) ซึ่งอาจทำให้ไม่สามารถวิเคราะห์ตะกั่วที่ความเข้มข้นต่ำ ๆ ได้ ดังนั้นหากนำขั้วไฟฟ้าที่เตรียมด้วยวิธีการดังกล่าวนี้ไปวิเคราะห์ในตัวอย่างจริงอาจทำให้ไม่สามารถวิเคราะห์ได้ ทั้งนี้เนื่องจากขั้วไฟฟ้าอนุภาคนาโนบิสมัทที่เตรียมด้วยวิธีนี้มีสภาพไวในการวิเคราะห์ต่ำ จากนั้นเมื่อพิจารณาการเตรียมขั้วไฟฟ้าอนุภาคนาโนบิสมัทโดยการผสมอนุภาคนาโนบิสมัท และ แอฟออนก่อนแล้วจึงค่อยหดยสารละลายผสมลงบนขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอน จากผลการทดลองพบว่าสัญญาณของโลหะทั้ง 3 ชนิด ให้กระแสไฟฟ้าที่สูงเมื่อเทียบกับสภาวะอื่นที่ทำการศึกษา ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้เลือกลำดับการหดย คือการนำแอฟออนและอนุภาคนาโนบิสมัทมาเตรียมรวมกันแล้วหดยลงขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอน ทั้งนี้เพราะเป็นวิธีที่มีสภาพไวในการวิเคราะห์โลหะทั้ง 3 ชนิดที่สูง และยังเป็นวิธีนี้ยังง่ายต่อการเตรียมขั้วไฟฟ้าอีกด้วย



ภาพที่ 4-6 กราฟแสดงความสัมพันธ์ของลำดับการหดยสารละลายแนฟิออน และอนุภาคนาโนบิสมัท ความเข้มข้น 50 ไมโครกรัมต่อลิตร; สภาวะที่ทำการทดลอง : โดยสภาวะของการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคสแควร์เวฟ โวลแทมเมตรีคือศักย์ไฟฟ้าในการเกาะติด (Deposition potential) -1.4 โวลต์, ระยะเวลาในการเกาะติด (Deposition time) 180 วินาที, ความถี่ (Frequency) 25 เฮิรตซ์, แอมพลิจูด (Amplitude) 25 มิลลิโวลต์ และสเกลโพเทนเชียล (Step potential) 4 มิลลิโวลต์ ความเข้มข้นของสังกะสี, แคดเมียม และตะกั่ว 50 ไมโครกรัมต่อลิตรในสารละลายบัฟเฟอร์แอซิเตตพีเอช 4.5

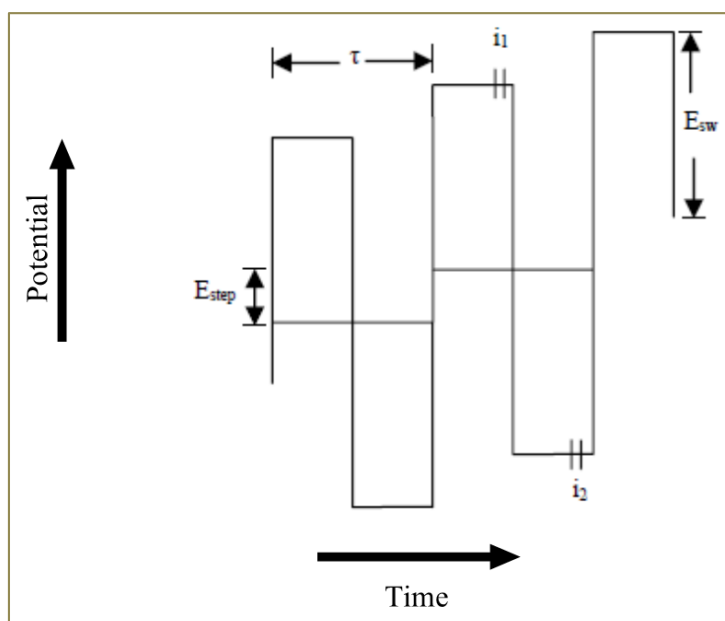
จากภาพที่ 4-7 แสดงภาพถ่ายของขั้วไฟฟ้าที่ปรับปรุงด้วยอนุภาคนาโนบิสมัทรูปทรงกลม โดยใช้สภาวะในการเตรียมที่เหมาะสม ดังนี้คือ (ก) ใส่แนฟิออนผสมลงไปในการละลายอนุภาคนาโนบิสมัท, (ข) ความเข้มข้นของอนุภาคนาโนบิสมัทเท่ากับ 0.5 กรัมต่อลิตร และ (ค) เตรียมขั้วไฟฟ้าอนุภาคนาโนบิสมัทโดยการผสมอนุภาคนาโนบิสมัท และแนฟิออนก่อนแล้วจึงหดยสารละลายผสมลงบนขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอน ซึ่งจากภาพ 4-7 (ก) จะเห็นว่าเป็นขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอนที่เป็นวัสดุช่วย (supporting material) มีลักษณะเป็นมันวาว และเมื่อทำการปรับปรุงขั้วไฟฟ้าด้วยวิธีการเตรียมขั้วไฟฟ้าอนุภาคนาโนบิสมัทด้วยสภาวะที่เหมาะสมตามข้อ 4.3 จะเห็นว่าผิวหน้าของขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอนมีลักษณะขุ่น และไม่มันวาว นั่นแสดงให้เห็นว่าขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอนได้มีอนุภาคนาโนบิสมัทเคลือบอยู่บนผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าแล้ว



ภาพที่ 4-7 แสดงภาพถ่ายเปรียบเทียบขั้วไฟฟ้าระหว่าง (ก) ขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอน และ (ข) ขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอนที่เคลือบด้วยอนุภาคนาโนบิสมัททรงกลม; สภาพะที่ทำการทดลอง : โดยสภาวะของการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคสแควร์เวฟ โวลแทมเมทรีคือศักย์ไฟฟ้าในการเกาะติด (Deposition potential) -1.4 โวลต์, ระยะเวลาในการเกาะติด (Deposition time) 180 วินาที, ความถี่ (Frequency) 25 เฮิรตซ์, แอมพลิจูด (Amplitude) 25 มิลลิโวลต์ และสเตปโพนเชียล (Step potential) 4 มิลลิโวลต์ ความเข้มข้นของสังกะสี, แคดเมียม และตะกั่ว 50 ไมโครกรัมต่อลิตรในสารละลายบัฟเฟอร์แอซิเตตพีเอช 4.5

#### 4.4 ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมทรี

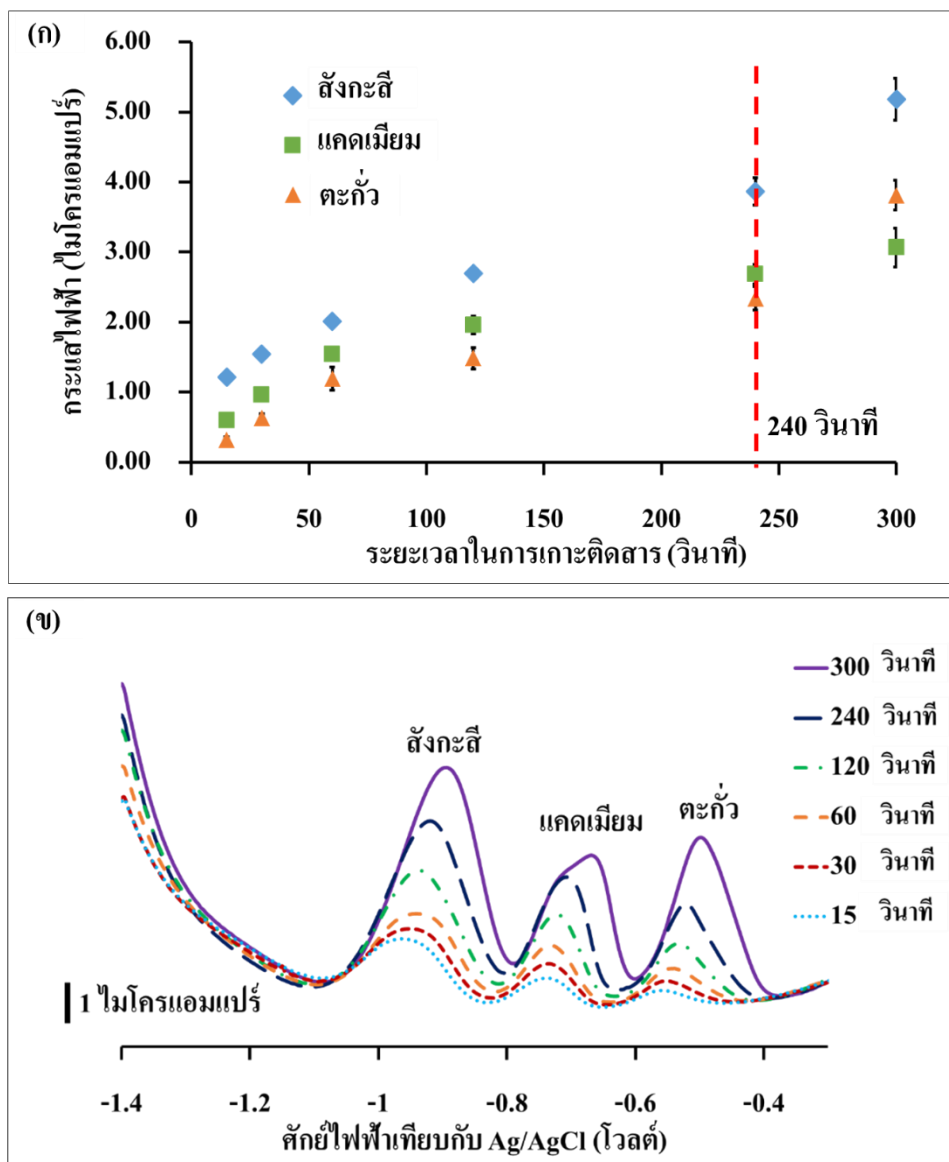
ในงานวิจัยนี้ ได้ทำการพัฒนาขั้วไฟฟ้าทำงานเพื่อนำมาวิเคราะห์โลหะหนักทั้ง 3 ชนิด ได้แก่ สังกะสี, แคดเมียม และตะกั่ว ซึ่งขั้วไฟฟ้าทำงานที่ใช้นั้นถูกปรับปรุงด้วยอนุภาคนาโนบิสมัทรูปทรงกลมในสภาวะที่เหมาะสมที่ได้ทำการศึกษาไปแล้วข้างต้น นอกจากนี้สภาวะที่เหมาะสมสำหรับเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมทรีที่ใช้วิเคราะห์โลหะหนักนั้นก็ถือเป็นปัจจัยสำคัญที่ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการวิเคราะห์ได้ และส่งผลต่อลักษณะของสัญญาณจากการวิเคราะห์ได้ (Giacomino et al., 2008; Chaiyo et al., 2016) โดยจากภาพที่ 4-8 แสดงให้เห็นรูปแบบคลื่น และความสัมพันธ์ของตัวแปรต่าง ๆ ของเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมทรี ได้แก่ ความถี่ (frequency:  $f$ ,  $f = 1/T$ ), แอมพลิจูด (amplitude:  $E_{sw}$ ) และสเตปโพนเชียล (step potential:  $E_{sep}$ ) (Princeton applied research, n.d.) ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้ทำการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมทรีดังนี้ ระยะเวลาในการเกาะติด, ความถี่, แอมพลิจูด และสเตปโพนเชียล



ภาพที่ 4-8 รูปแบบคลื่นของเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี (Step potential:  $E_{step}$ ; Amplitude:  $E_{sw}$ ; Frequency:  $f, f = 1/\tau$ ; Current forward:  $i_1$  and Current reverse:  $i_2$ ) (ดัดแปลงจาก Princeton applied research, n.d.)

#### 4.4.1 ระยะเวลาในการเกาะติดสาร (Deposition time)

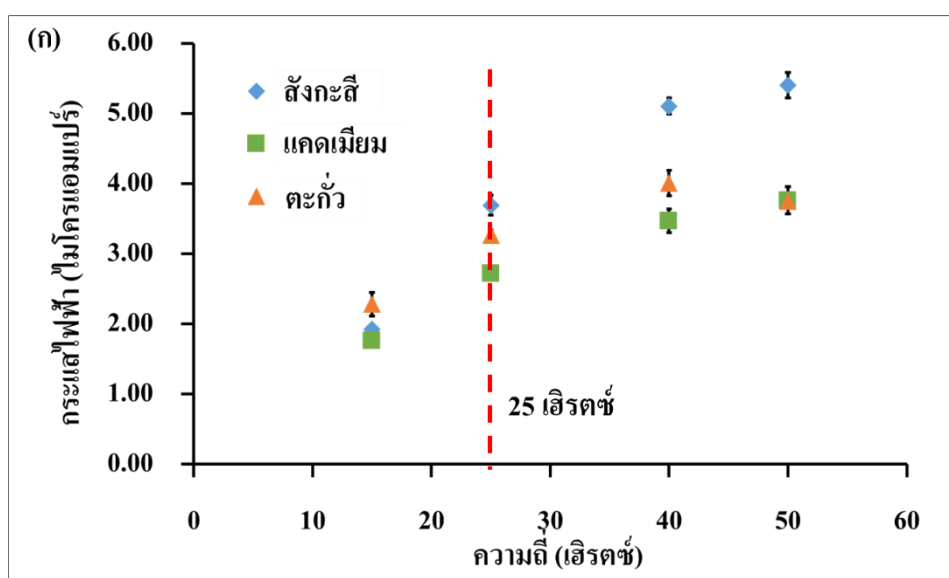
ระยะเวลาในการเกาะติดสารนั้นเป็นสภาวะหนึ่งที่ส่งผลต่อรูปร่าง และความสูงของสัญญาณตามทฤษฎีนั้นเมื่อระยะเวลาในการเกาะติดสารเพิ่มมากขึ้น สัญญาณของสารที่ต้องการวิเคราะห์ (analyte) ก็จะมีสูงขึ้นด้วย (Kefala et al., 2003; Demetriades, Economou, & Voulgaropoulos, 2004) ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาระยะเวลาในการเกาะติดที่ 15, 30, 60, 120, 240 และ 300 วินาที ตามลำดับ และจากผลการทดลองพบว่า เมื่อระยะเวลาในการเกาะติดเพิ่มขึ้น สัญญาณก็สูงขึ้นด้วยเช่นเดียวกัน ซึ่งสอดคล้องกับรายงานวิจัยของ Zhang et al. (2016) และ Yiwei et al. (2016) แต่เมื่อพิจารณารูปร่างของสัญญาณที่ได้พบว่าที่ระยะเวลาในการเกาะติดสารที่ 300 วินาที จะสังเกตเห็นว่าสัญญาณของแคดเมียมมีลักษณะไม่สมมาตร และศักย์ไฟฟ้าของสังกะสี, แคดเมียม และตะกั่วเปลี่ยนไปทางศักย์ไฟฟ้าบวก ดังภาพที่ 4-9 (ข) ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกระยะเวลาในการเกาะติดสารที่ 240 วินาที เป็นสภาวะที่เหมาะสม



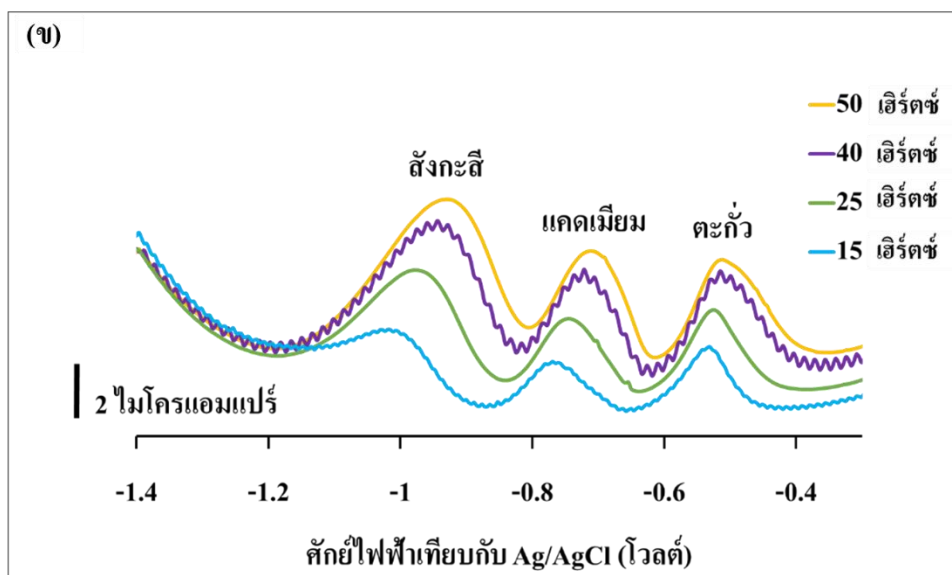
ภาพที่ 4-9 (ก) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้าที่ได้จากการวิเคราะห์สังกะสี, แคลเดเมียม และตะกั่วที่ระยะเวลาในการเกาะติดสาร 15, 30, 60, 120, 240 และ 300 วินาที และ (ข) โวล-แทมโมแกรมที่ได้จากการศึกษาระยะเวลาในการเกาะติดสาร; สภาวะในการทดลอง: ศักย์ไฟฟ้าในการเกาะติด -1.4 โวลต์, ความถี่ 25 เฮิรตซ์, แอมพลิจูด 25 มิลลิโวลต์ และสเตปโพลเทนเซียล 4 มิลลิโวลต์ ที่ความเข้มข้นของสังกะสี, แคลเดเมียม และตะกั่วที่ความเข้มข้น 50 ไมโครกรัมต่อลิตร ในสารละลายบัฟเฟอร์แอซิเตดพีเอช 4.5

#### 4.4.2 ความถี่ (Frequency)

ความถี่เป็นจำนวนคลื่นที่เกิดในระยะเวลาหนึ่ง ๆ ซึ่งส่งผลต่อความสูง และรูปร่างของสัญญาณที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทจเมทรี เมื่อความถี่เพิ่มขึ้นจำนวนการวัดจึงเพิ่มขึ้นทำให้สัญญาณที่ได้สูงขึ้น (Avenue & Ridge, n.d.) ดังนั้นในงานวิจัยนี้ทำการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมของความถี่ที่ 15, 25, 40 และ 50 เฮิร์ตซ์ ตามลำดับ และจากผลการทดลองพบว่า กระแสไฟฟ้าของสังกะสี และแคดเมียมที่ได้จากการวิเคราะห์หามีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อความถี่เพิ่มขึ้น แต่พบว่ากระแสไฟฟ้าของตะกั่วที่ได้กลับมีค่าลดลงเมื่อความถี่มีค่าสูงกว่า 40 เฮิร์ตซ์ แสดงดังภาพที่ 4-10 (ก) และเมื่อพิจารณาโวลแทจโมแกรมของสัญญาณที่ได้ จะเห็นว่าศักย์ไฟฟ้าของโลหะทั้ง 3 ชนิดเปลี่ยนแปลงไปทางศักย์ไฟฟ้าบวกมากขึ้นเมื่อความถี่เพิ่มขึ้น อีกทั้งยังสังเกตเห็นว่าสัญญาณกว้างมากขึ้นอีกด้วย (ภาพที่ 4-10 (ข)) ซึ่งสอดคล้องกับรายงานวิจัยของ Kefala et al. (2003) ทั้งนี้เพราะปฏิกิริยาออกซิเดชันของโลหะนั้นเกิดปฏิกิริยาผันกลับได้น้อยเมื่อความถี่เพิ่มขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่าที่ความถี่ 40 เฮิร์ตซ์ สัญญาณในการวิเคราะห์หามีสัญญาณรบกวนเกิดขึ้นอีกด้วย แสดงดังภาพที่ 4-10 (ข) ด้วยเหตุผลดังกล่าวข้างต้น งานวิจัยนี้จึงเลือกความถี่ที่ 25 เฮิร์ตซ์ในการทำการทดลองต่อไป



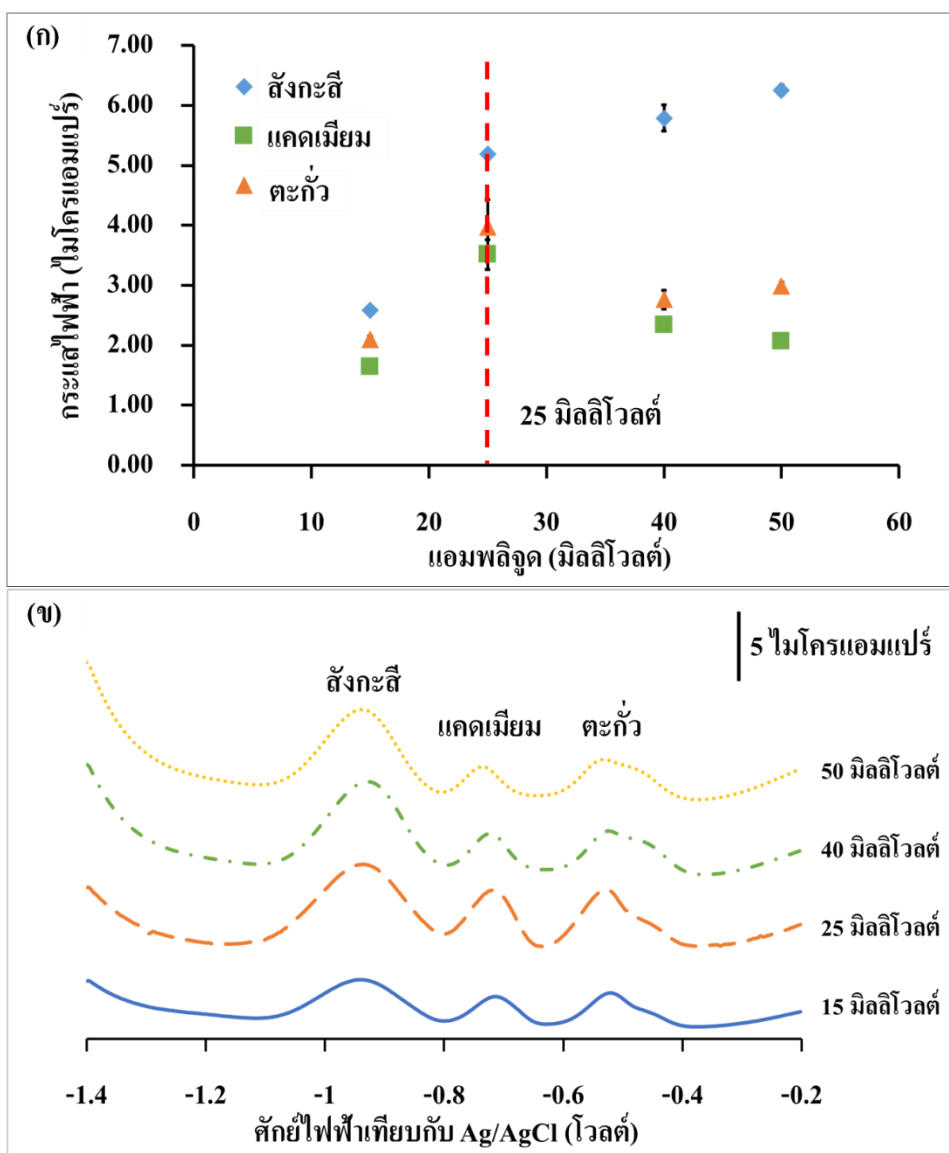
ภาพที่ 4-10 (ก) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้าที่ได้จากการวิเคราะห์สังกะสี, แคดเมียม และตะกั่วที่ความถี่ 15, 25, 40 และ 50 เฮิร์ตซ์ และ (ข) โวลแทจโมแกรมที่ได้จากการศึกษาความถี่; สภาวะที่ทำการทดลอง: ศักย์ไฟฟ้าในการเกาะติด -1.4 โวลต์, ระยะเวลาในการเกาะติด 240 วินาที, แอมพลิจูด 25 มิลลิโวลต์ และสเตปโพลเทนเชียล 4 มิลลิโวลต์ ที่ความเข้มข้นของสังกะสี, แคดเมียม และตะกั่วที่ความเข้มข้น 50 ไมโครกรัมต่อลิตร ในสารละลายบัฟเฟอร์แอสซิเตด พีเอช 4.5



ภาพที่ 4-10 (ต่อ)

#### 4.4.3 แอมพลิจูด (Amplitude)

แอมพลิจูด คือความสูงของพัลส์ หรือ  $E_{sw}$  จากภาพที่ 4-8 ซึ่งแอมพลิจูดนี้เป็นสภาวะที่ส่งผลต่อความสูง และรูปร่างของสัญญาณ (Charalambous & Economou, 2005) ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาแอมพลิจูดที่ 15, 25, 40 และ 50 มิลลิโวลต์ ตามลำดับ จากภาพที่ 4-11 (ก) จะเห็นว่าสัญญาณของแคดเมียม และตะกั่ว นั้นสูงขึ้นจนถึงแอมพลิจูดที่ 25 มิลลิโวลต์ และลดลงเมื่อแอมพลิจูดมากกว่า 25 มิลลิโวลต์ ส่วนสัญญาณของสังกะสีเพิ่มขึ้นเมื่อแอมพลิจูดมากขึ้น เมื่อสังเกต โวลแทม โมแกรมจากภาพที่ 4-11 (ข) จะเห็นว่าศักย์ไฟฟ้าของโลหะทั้ง 3 ชนิดเปลี่ยนแปลงไปทางศักย์ไฟฟ้าลบ (cathodic direction) เล็กน้อยเมื่อแอมพลิจูดมากขึ้น (Kefala et al., 2003) แต่อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาสัญญาณที่ได้จากการวิเคราะห์ที่แอมพลิจูดสูง ๆ คือ 40 และ 50 มิลลิโวลต์ พบว่าสัญญาณที่ได้มีความกว้างเพิ่มขึ้น ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกแอมพลิจูดที่ 25 มิลลิโวลต์เป็นสภาวะที่เหมาะสมเพื่อทำการทดลองต่อไป



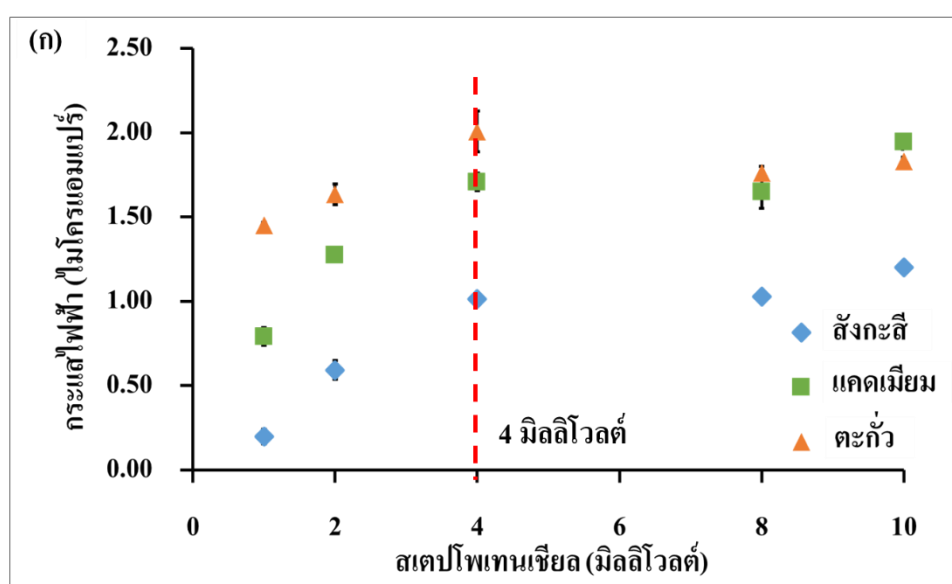
ภาพที่ 4-11 (ก) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้าที่ได้จากการวิเคราะห์สังกะสี, แคลเดียม และตะกั่วที่แอมพลิจูด 15, 25, 40 และ 50 มิลลิโวลต์ และ (ข) โวลแทมโมแกรมที่ได้จากการศึกษาผลของแอมพลิจูด; สภาวะที่ทำการทดลอง: ศักย์ไฟฟ้าในการเกาะติด -1.4 โวลต์, ระยะเวลาในการเกาะติด 240 วินาที, แอมพลิจูด 25 มิลลิโวลต์ และสแตปโพลเทนเชียล 4 มิลลิโวลต์ ที่ความเข้มข้นของสังกะสี, แคลเดียม และตะกั่วที่ความเข้มข้น 50 ไมโครกรัมต่อลิตร ในสารละลายบัฟเฟอร์แอสซิเตด พีเอช 4.5

#### 4.4.4 สแตปโพลเทนเชียล (Step potential)

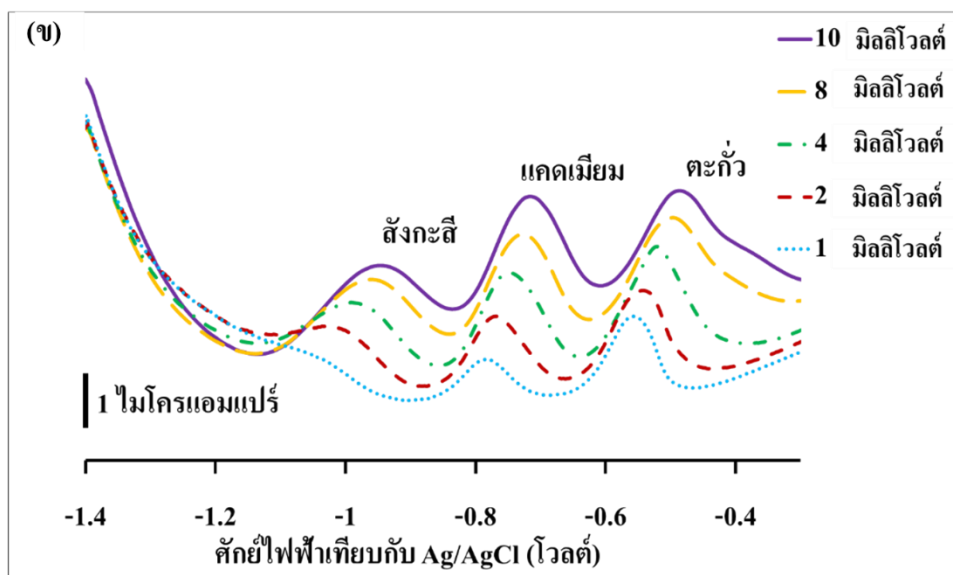
สแตปโพลเทนเชียล คือขนาดของศักย์ไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้นในแต่ละขั้นดังภาพที่ 4-8 ซึ่งส่งผลต่อความสูง และรูปร่างของสัญญาณเช่นเดียวกัน โดยในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมของ



สเตปโปเทนเชียลที่ 1, 2, 4, 8 และ 10 มิลลิโวลต์ ตามลำดับ และจากผลการทดลองพบว่า กระแสไฟฟ้าของโลหะทั้ง 3 ชนิดจะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อสเตปโปเทนเชียลเพิ่มขึ้นจาก 1 ถึง 4 มิลลิโวลต์และสัญญาณคงที่ที่สเตปโปเทนเชียลมากกว่า 4 มิลลิโวลต์ และเมื่อพิจารณาจาก โวลแทมโมแกรมในภาพที่ 4-12 (ข) จะเห็นว่าค่าศักย์ไฟฟ้าของโลหะทั้ง 3 ชนิดเปลี่ยนแปลงไปทางศักย์ไฟฟ้าบวก (anodic direction) เพิ่มขึ้นเมื่อสเตปโปเทนเชียลเพิ่มขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่าความกว้างของสัญญาณที่ได้จากการวิเคราะห์หามีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อสเตปโปเทนเชียลเพิ่มขึ้นเช่นเดียวกัน ซึ่งสอดคล้องกับรายงานวิจัยของ Kefala et al. (2003) ดังนั้นในงานวิจัยนี้เลือกสเตปโปเทนเชียลที่ 4 มิลลิโวลต์ เพื่อทำการทดลองต่อไป



ภาพที่ 4-12 (ก) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้าที่ได้จากการวิเคราะห์สังกะสี, แคดเมียม และตะกั่วที่สเตปโปเทนเชียล 1, 2, 4, 8 และ 10 มิลลิโวลต์ และ (ข) โวลแทมโมแกรมที่ได้จากการศึกษาสเตปโปเทนเชียล; สภาวะที่ทำการทดลอง: ศักย์ไฟฟ้าในการเกาะติด -1.4 โวลต์, ระยะเวลาในการเกาะติด 240 วินาที, แอมพลิจูด 25 มิลลิโวลต์ และสเตปโปเทนเชียล 4 มิลลิโวลต์ ที่ความเข้มข้นของสังกะสี, แคดเมียม และตะกั่วที่ความเข้มข้น 50 ไมโครกรัมต่อลิตร ในสารละลายบัฟเฟอร์แอสซิเตด พีเอช 4.5

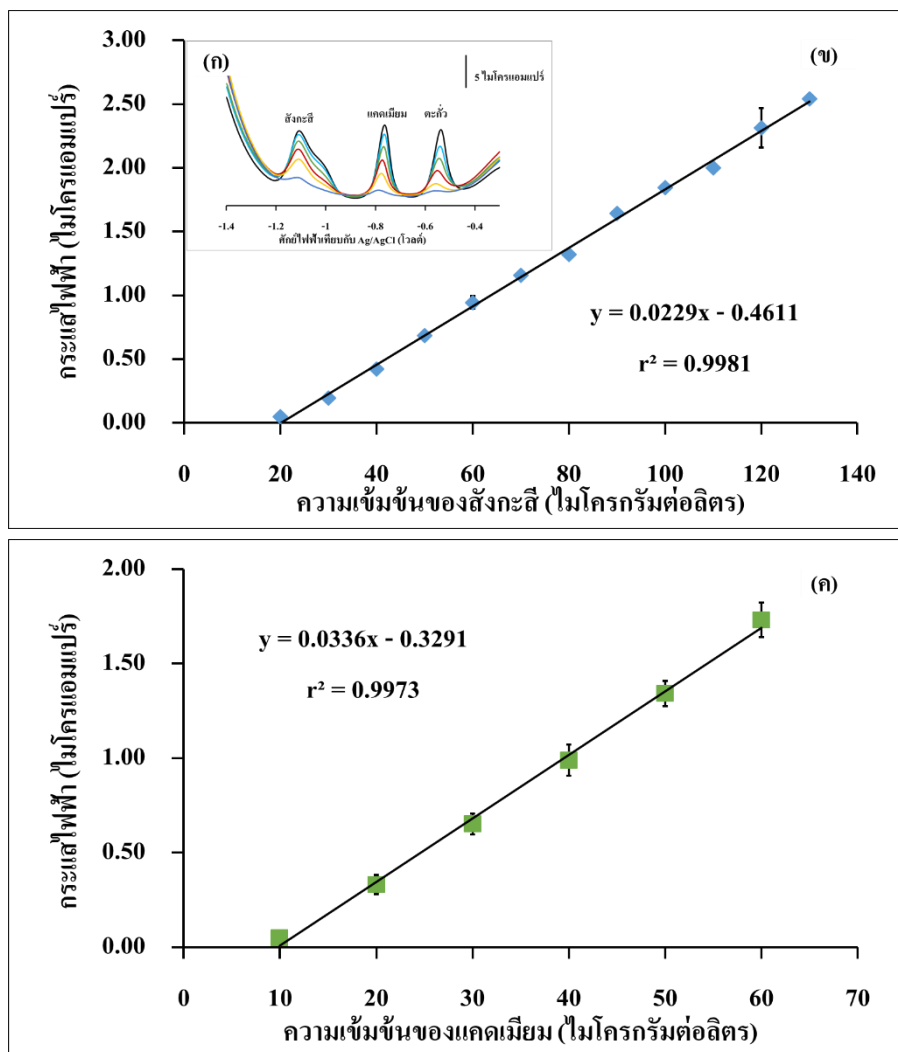


ภาพที่ 4-12 (ต่อ)

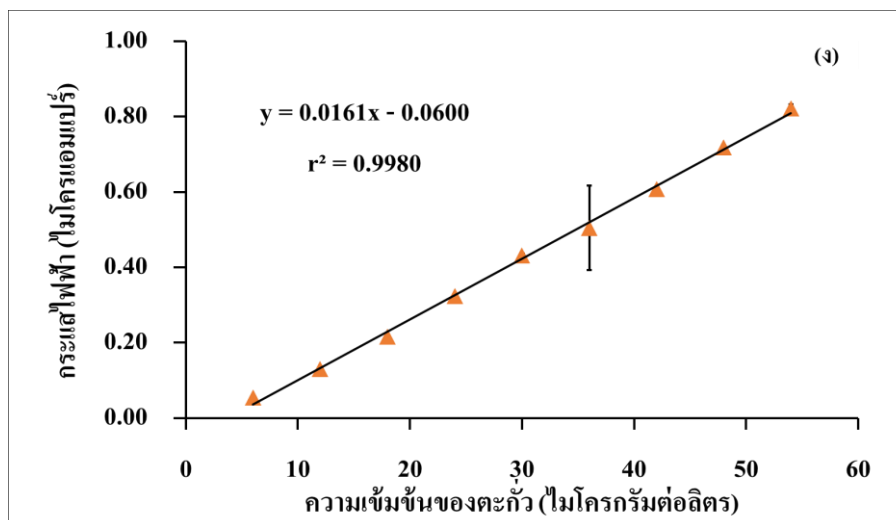
#### 4.5 ศึกษาลักษณะเด่นในการวิเคราะห์

##### 4.5.1 ช่วงความเป็นเส้นตรง (Linear range)

จากการศึกษาช่วงความเป็นเส้นตรงของโลหะหนักทั้ง 3 ชนิด โดยทำการทดลองตามข้อที่ 3.2.3 จากผลการทดลองพบว่าช่วงความเป็นเส้นตรงของสังกะสี, แคดเมียม และตะกั่ว มีค่าเท่ากับ 20 – 130, 10 – 60 และ 6 – 54 ไมโครกรัมต่อลิตร ตามลำดับ ที่ศักย์ไฟฟ้า -1.4 โวลต์, เวลาในการเกาะติดสารละลาย 240 วินาที, ความถี่ 25 เฮิรตซ์, แอมพลิจูด 25 มิลลิโวลต์ และสแตปโพเทนเชียล 4 มิลลิโวลต์ แสดงดังภาพที่ 4-13



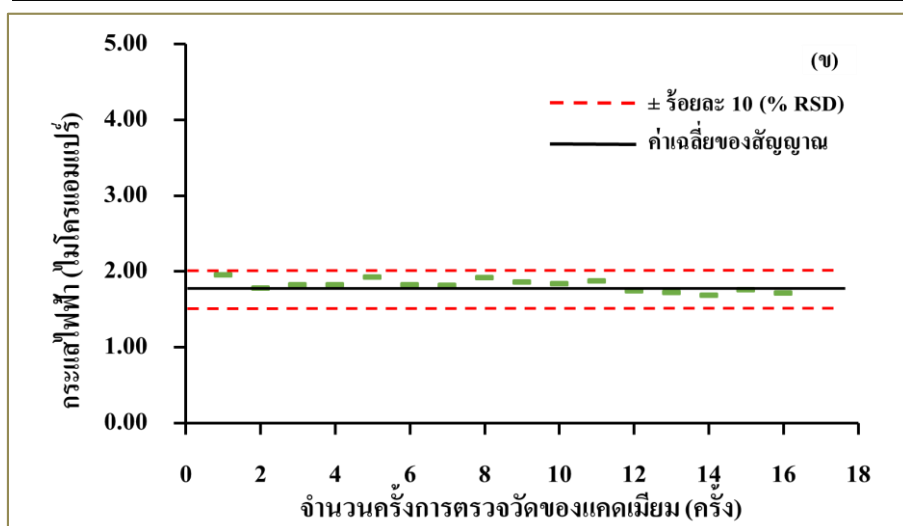
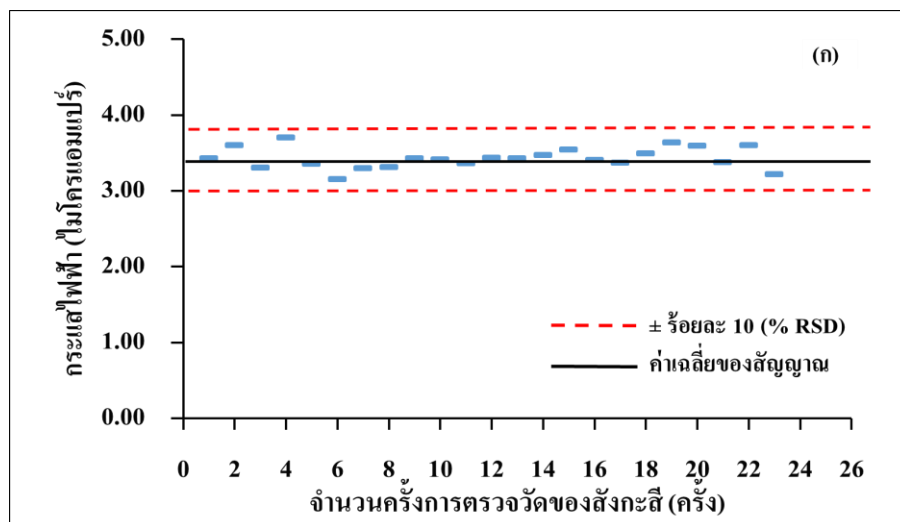
ภาพที่ 4-13 (ก) โวลแทมโมแกรมที่ได้จากการศึกษาช่วงความเป็นเส้นตรงของสังกะสี, แคดเมียม และตะกั่ว, (ข) กราฟมาตรฐานของสังกะสี, (ค) กราฟมาตรฐานของแคดเมียม และ (ง) กราฟมาตรฐานของตะกั่ว; สภาวะที่ทำการทดลอง: ศักย์ไฟฟ้าในการเกาะติด -1.4 โวลต์, ระยะเวลาในการเกาะติด 240 วินาที, แอมพลิจูด 25 มิลลิโวลต์ และสแกนโพเทนเชียล 4 มิลลิโวลต์ ที่ความเข้มข้นของสังกะสี, แคดเมียม และตะกั่วที่ความเข้มข้น 50 ไมโครกรัมต่อลิตร ในสารละลายบัฟเฟอร์แอสซิเตด พีเอช 4.5



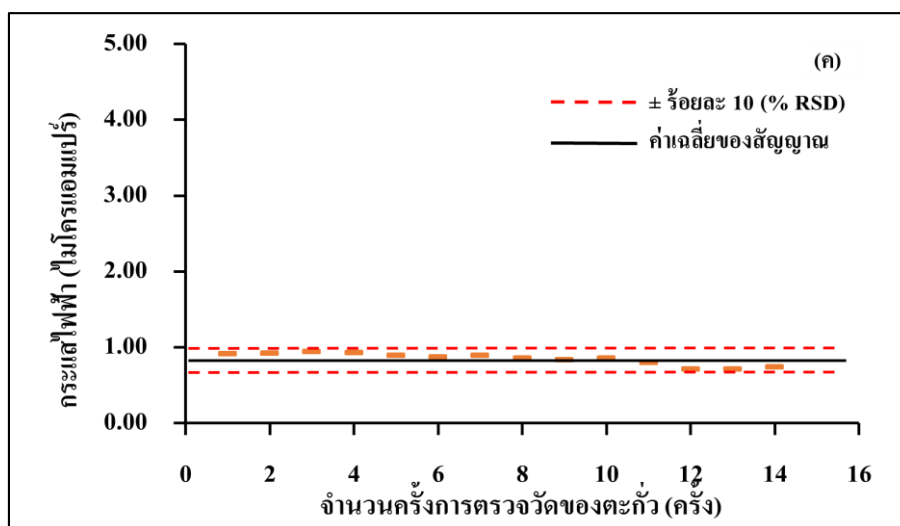
ภาพที่ 4-13 (ต่อ)

#### 4.5.2 ความเสถียรของขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้น (stability of the electrode)

สำหรับการศึกษาความเสถียรของขั้วไฟฟ้าแสดงในรูปของร้อยละเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (%RSD) โดยตรวจวัดสังกะสี, แคดเมียม และตะกั่วในสารละลายบัฟเฟอร์แอสิตต เข้มข้น 80, 50 และ 30 ไมโครกรัมต่อลิตร ตามลำดับ จำนวน 30 ครั้ง และคำนวณหาร้อยละเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์โดยร้อยละเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ที่ได้จะต้องมีค่าไม่เกิน  $\pm 15\%$  (AOAC, 2002) จากผลการทดลองพบว่า ร้อยละเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ของสังกะสี, แคดเมียม และตะกั่วมีค่าเท่ากับ 5.48 ( $n=25$ ), 4.38 ( $n=16$ ) และ 9.27 ( $n=14$ ) ซึ่งแสดงให้เห็นว่าขั้วไฟฟ้าอนุภาคนาโนบิสมัทรูปทรงกลมมีความเสถียรที่ดีสำหรับการวิเคราะห์โลหะหนักด้วยเทคนิคสแควร์เวฟแอโนดิกสตรipping โวลแทมเมทรี และจากภาพที่ 4-14 (ก-ค) แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้าและจำนวนครั้งของการตรวจวัดสำหรับสังกะสี, แคดเมียม และตะกั่วในการศึกษาความเสถียรของขั้วไฟฟ้าอนุภาคนาโนบิสมัทรูปทรงกลมที่พัฒนาขึ้น



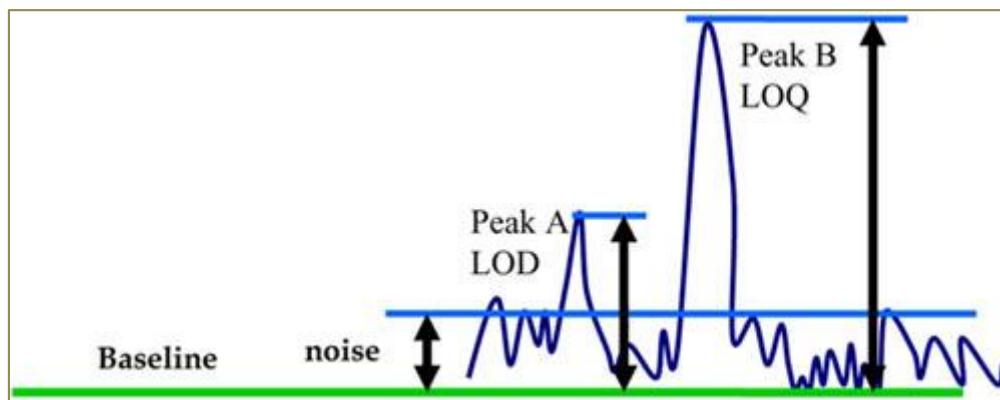
ภาพที่ 4-14 ภาพแสดงความเสถียรของขั้วไฟฟ้าอนุภาคนาโนบิสมัททรงกลม โดยค่าร้อยละการเบี่ยงเบนมาตรฐานต้องไม่เกิน  $\pm 10\%$ : (ก) สังกะสี, (ข) แคดเมียม และ (ค) ตะกั่ว



ภาพที่ 4-14 (ต่อ)

#### 4.5.3 ขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัด (*limit of detection: LOD*) และขีดจำกัดต่ำสุดของการวิเคราะห์ปริมาณ (*Limit of quantitative: LOQ*)

ศึกษาค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัด และขีดจำกัดต่ำสุดของการวิเคราะห์ปริมาณ โดยทำการวัดความสูงของสัญญาณโลหะหนักที่วิเคราะห์ได้ต่อสัญญาณรบกวน (signal – to – noise: S/N) ซึ่งสัญญาณที่วัดได้ต้องมีความสูงเป็น 3 เท่า ของสัญญาณรบกวนสำหรับการหาค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัด และสัญญาณที่วัดได้ต้องมีความสูงเป็น 10 เท่า ของสัญญาณรบกวนสำหรับการหาค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการวิเคราะห์ปริมาณ (WHO Supplementary Training Modules, 2007)



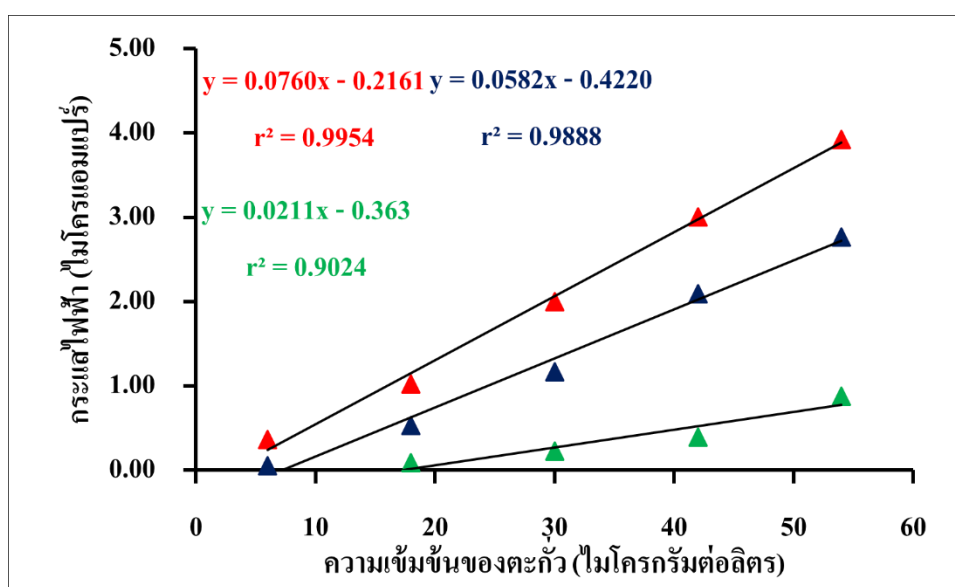
ภาพที่ 4-15 ภาพการคำนวณหาค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัด (LOD) และขีดจำกัดต่ำสุดของการวิเคราะห์ปริมาณ (LOQ) ด้วยวิธีวัดสัญญาณต่อสัญญาณรบกวน (signal – to – noise : S/N) (WHO Supplementary Training Modules, 2007)

ตารางที่ 4-9 แสดงลักษณะเด่นในการวิเคราะห์โลหะหนักด้วยเทคนิคสเปกตรัมโฟลว์โวลแทมเมทรี

ลักษณะเด่นในการวิเคราะห์	โลหะหนัก		
	สังกะสี	แคดเมียม	ตะกั่ว
กราฟมาตรฐาน (ไม่โครกรัมต่อลิตร)	20-130	10-60	6-54
สัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ ( $r^2$ )	0.9972	0.9879	0.9987
สมการเส้นตรง	$y = 0.0232x - 0.4799$	$y = 0.033x - 0.3560$	$y = 0.0160x - 0.0539$
ขีดจำกัดการตรวจวัด (LOD) (ไม่โครกรัมต่อลิตร)	4.0	1.6	1.6
ปริมาณต่ำสุดที่ตรวจพบ (LOQ) (ไม่โครกรัมต่อลิตร)	6.0	3.2	3.2
ความเที่ยง (%RSD.)	5.77 (n=25)	5.58 (n=17)	9.27 (n=14)

#### 4.6 ผลของแมทริกซ์ (Matrix effect)

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการวิเคราะห์โลหะหนักในน้ำทะเล ซึ่งในน้ำทะเลนั้นมีโซเดียมคลอไรด์เป็นองค์ประกอบหลัก ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้ศึกษาแมทริกซ์ที่ส่งผลต่อการวิเคราะห์โดยทำการทดลองตามข้อที่ 3.3.9 จากผลการทดลองพบว่า กราฟมาตรฐานที่ได้จากการวิเคราะห์โลหะทั้ง 3 ชนิด ที่มีแมทริกซ์แตกต่างกัน (บัฟเฟอร์, น้ำเกลือ และน้ำทะเลตัวอย่าง) ให้ค่าความชันที่แตกต่างกันด้วย และจากภาพที่ 4-16 แสดงตัวอย่างกราฟที่ได้จากการศึกษาผลของแมทริกซ์ที่มีต่อการวิเคราะห์ตะกั่ว เมื่อพิจารณาความชันของกราฟพบว่า ความชันของกราฟที่ได้จากการวิเคราะห์ตัวแก้วในแมทริกซ์ที่เป็นบัฟเฟอร์แอซิติก, สารละลายโซเดียมคลอไรด์ (น้ำเกลือ) และตัวอย่างน้ำทะเล มีค่าเท่ากับ 0.0760, 0.0582 และ 40.0211 ไมโครแอมแปร์.ลิตรต่อไมโครกรัม ตามลำดับ จากความแตกต่างของความชันดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าแมทริกซ์มีผลต่อการวิเคราะห์โลหะหนักในตัวอย่าง แต่อย่างไรก็ตามในงานวิจัยนี้ได้ใช้วิธีการวิเคราะห์ปริมาณของโลหะหนักทั้ง 3 ชนิดในตัวอย่างน้ำทะเลด้วยวิธีเติมสารละลายมาตรฐาน (standard addition) ซึ่งสามารถแก้ปัญหาการรบกวนของแมทริกซ์ได้ นอกจากนี้การในการวิเคราะห์ตัวอย่างนั้นได้มีขั้นตอนการเจือจางตัวอย่าง (dilution step) ก่อนที่จะทำการวิเคราะห์ ซึ่งทำให้สามารถลดผลกระทบที่เกิดขึ้นจากแมทริกซ์ได้อีกทางหนึ่งด้วย (AOAC, 2002; Miller & Miller, 2005; Güell et al., 2008)



ภาพที่ 4-16 กราฟมาตรฐานของตะกั่วในแมทริกซ์ที่แตกต่างกัน; (แดง) : บัฟเฟอร์แอซิติก, (น้ำเงิน) โซเดียมคลอไรด์ และ (เขียว) ตัวอย่างน้ำทะเล



#### 4.7 ร้อยละการได้กลับคืน (% Recovery)

สำหรับการศึกษาร้อยละการได้กลับคืนทำการทดลองตามข้อที่ 3.3.10 แล้วนำมาคำนวณร้อยละการได้กลับคืน โดยวิธีการคำนวณร้อยละการได้กลับคืนแสดงดังภาคผนวกที่ ค5 และจากผลการทดลองพบว่าค่าร้อยละการได้กลับคืนมีค่าอยู่ในช่วง 82 – 110 แสดงดังตารางที่ 4-10 ซึ่งค่าร้อยละการได้กลับคืนดังกล่าวอยู่ในช่วงค่าที่ยอมรับได้ตามเกณฑ์มาตรฐานของ AOAC, (2002) คือมีค่าอยู่ในช่วงร้อยละ 75 – 125

ตารางที่ 4-10 ร้อยละการได้กลับคืนของตัวอย่างที่วิเคราะห์ได้

ตัวอย่าง	โลหะหนัก	ความเข้มข้นของโลหะหนัก (ไมโครกรัมต่อลิตร)		% recovery
		ที่เดิม	ที่วัดได้	
ตัวอย่างที่ 1	แคดเมียม	-	5.4	
		10.0	13.7	82
		20.0	25.8	102
	ตะกั่ว	-	4.1	
		6.0	9.6	92
		12.0	15.8	98
ตัวอย่างที่ 2	สังกะสี	-	0.7	
		30.0	28.9	94
		50.0	48.1	94
	แคดเมียม	70.0	71.5	101
		-	3.9	
		10.0	13.8	99
	20.0	24.6	103	
	30.0	34.0	100	

ตารางที่ 4-10 (ต่อ)

น้ำทะเล	โลหะหนัก	ความเข้มข้นของโลหะหนัก (ไมโครกรัมต่อลิตร)		% recovery
		ที่เดิม	ที่วัดได้	
ตัวอย่างที่ 2	ตะกั่ว	-	3.5	
		6.0	8.9	90
		12.0	15.9	103
		18.0	22.9	108
ตัวอย่างที่ 3	สังกะสี	-	33.2	
		20.0	51.5	91
		40.0	73.1	100
	แคดเมียม	60.0	91.0	96
		-	4.7	
		10.0	15.1	104
ตะกั่ว	ตะกั่ว	20.0	25.0	102
		30.0	36.0	105
		-	1.5	
		6.0	6.9	90
		12.0	13.3	98
		18.0	18.9	97

ตารางที่ 4-10 (ต่อ)

น้ำทะเล	โลหะหนัก	ความเข้มข้นของโลหะหนัก (ไมโครกรัมต่อลิตร)		% recovery
		ที่เดิม	ที่วัดได้	
ตัวอย่างที่ 4	สังกะสี	-	18.9	
		30.0	39.7	104
		50.0	59.2	101
		70.0	79.8	102
	แคดเมียม	-	2.5	
		10.0	11.8	93
		20.0	22.4	99
		30.0	33.6	104
	ตะกั่ว	-	2.9	
		6.0	9.2	105
		12.0	16.1	110
		18.0	22.3	107

#### 4.8 การประยุกต์ใช้ข้อมูลไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้นในการวิเคราะห์โลหะหนักในตัวอย่างจริง

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการพัฒนาข้อมูลไฟฟ้าอนุภาคนาโนบิสมัทเพื่อใช้ในการวิเคราะห์โลหะหนักสังกะสี, แคดเมียม และตะกั่วในตัวอย่างน้ำทะเล ซึ่งตัวอย่างน้ำทะเลที่ได้ทำการวิเคราะห์แบ่งเป็น 2 ชนิด ได้แก่ วัสดุอ้างอิง และตัวอย่างน้ำทะเลจริง โดยวิธีการเก็บตัวอย่างน้ำทะเลแสดงตามภาคผนวก ก จากนั้นทำการเตรียมตัวอย่างวัสดุอ้างอิงตามหัวข้อ 3.2.4.1 และตัวอย่างน้ำทะเลตามหัวข้อ 3.2.4.2 แล้วนำไปวิเคราะห์โดยใช้วิธีเดิมสารมาตรฐาน จากผลการทดลองพบว่าปริมาณของแคดเมียม และตะกั่วในวัสดุอ้างอิงตามฉลากและที่ตรวจวัดได้นั้นมีความคลาดเคลื่อนไม่เกินร้อยละ 3 ดังตารางที่ 4-11 ผลจากการวิเคราะห์สังกะสี, แคดเมียม และตะกั่วในน้ำทะเลจริงพบว่าปริมาณของโลหะหนักในตัวอย่างที่ 3 เท่ากับ 3.3, 19.5 และ 17.6 ไมโครกรัมต่อลิตร (สังกะสี, แคดเมียม และตะกั่ว), ตัวอย่างที่ 4 เท่ากับ 23.5

และ 7.5 ไมโครกรัมต่อลิตร (แคดเมียม และตะกั่ว) และ ตัวอย่างที่ 5 เท่ากับ 12.5 และ 14.5 ไมโครกรัมต่อลิตร (แคดเมียม และตะกั่ว) แสดงดังตารางที่ 4-11

ตารางที่ 4-11 ความเข้มข้นของแคดเมียม และตะกั่วตามผลาก และที่วิเคราะห์ได้ และร้อยละความคลาดเคลื่อนสัมพัทธ์

ตัวอย่างที่ 1	ความเข้มข้นตามผลาก (ไมโครกรัมต่อลิตร)		ความเข้มข้นที่วิเคราะห์ได้ (ไมโครกรัมต่อลิตร)		% RE	
	แคดเมียม	ตะกั่ว	แคดเมียม	ตะกั่ว	แคดเมียม	ตะกั่ว
	ตัวอย่าง วัสดุอ้างอิง (LGC6016)	102	198	99 ± 6	194 ± 10	3.14 ± 0.09

ตารางที่ 4-12 ความเข้มข้นของสังกะสี, แคดเมียม และตะกั่วที่วิเคราะห์ได้ในตัวอย่างน้ำทะเล

ตัวอย่าง	ความเข้มข้นที่วิเคราะห์ได้ (ไมโครกรัมต่อลิตร)		
	สังกะสี	แคดเมียม	ตะกั่ว
ตัวอย่างที่ 2 (ชายหาดวอนนภา)	3.3	19.5	17.6
ตัวอย่างที่ 3 (สะพานแหลมแท่น)	n.d.	23.5	7.5
ตัวอย่างที่ 4 (สะพานปลาอ่างศิลา)	n.d.	12.5	14.5

n.d. คือตรวจไม่พบ

## บทที่ 5

### อภิปรายและสรุปผล

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการปรับปรุงขั้วไฟฟ้าทำงานด้วยอนุภาคนาโนบิสมัทเพื่อใช้สำหรับวิเคราะห์โลหะหนักสังกะสี, แคดเมียม และตะกั่วในตัวอย่างน้ำทะเล ด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมทรี เพื่อเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพในการวิเคราะห์โลหะหนักทำการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนบิสมัทรูปทรงกลม และอนุภาคบิสมัทรูปทรงแท่ง, สภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมขั้วไฟฟ้าอนุภาคนาโนบิสมัทรูปทรงกลมและสภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์โลหะหนักด้วยเทคนิคสแควร์เวฟแอโนดิกสตริปปีงโวลแทมเมทรี ซึ่งแสดงดังต่อไปนี้

#### 5.1 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนบิสมัท

ในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนบิสมัทในงานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโนบิสมัท 2 รูปร่างด้วยกันคือ รูปทรงกลม และรูปทรงแท่ง โดยใช้กระบวนการสังเคราะห์โพลีออล (polyol) ในการสังเคราะห์ และทำการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนบิสมัททั้งสองรูปร่าง วิธีการสังเคราะห์อนุภาคนาโนบิสมัททรงกลม ผลการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมพบว่า อัตราส่วนระหว่างบิสมัทคลอไรด์และโพลีไวนิลไพโรลิโดน (Bi : PVP) 1:5, ความเข้มข้นของบิสมัทคลอไรด์ 0.005 โมลาร์, ปริมาณไซเดียมไฮดรอกไซด์ 32 มิลลิกรัม และอัตราการเพิ่มอุณหภูมิที่ 6 องศาเซลเซียสต่อนาที ซึ่งได้อนุภาคนาโนบิสมัททรงกลมที่มีขนาด  $137.0 \pm 3.43$  นาโนเมตร และวิธีการสังเคราะห์อนุภาคนาโนบิสมัททรงแท่ง ผลการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์พบว่า อัตราส่วนระหว่างบิสมัทไนเตรต และโพลีไวนิลไพโรลิโดน (Bi : PVP) 1:0 ซึ่งจะเห็นได้จากผลการทดลองในหัวข้อที่ 4.1.2.1, ความเข้มข้นของบิสมัทไนเตรต 0.04 โมลาร์, ระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 150 นาที และใช้เอทานอลเย็นในการหยุดปฏิกิริยา ซึ่งจะได้อนุภาคนาโนบิสมัททรงแท่งที่มีขนาดความกว้าง  $5.18 \pm 1.36$  ไมโครเมตร

จากผลการทดลองดังกล่าวนำอนุภาคนาโนบิสมัททั้ง 2 รูปร่างมาปรับปรุงขั้วไฟฟ้าทำงานกลาสซีคาร์บอนแล้วนำไปวิเคราะห์โลหะหนักสังกะสี, แคดเมียม และตะกั่ว เมื่อนำสัญญาณมาเปรียบเทียบกันจะพบว่าสัญญาณที่ได้จากขั้วไฟฟ้าที่ปรับปรุงด้วยอนุภาคนาโนบิสมัททรงกลมมีความสมมาตรมากกว่าสัญญาณที่ได้จากขั้วไฟฟ้าที่ปรับปรุงด้วยอนุภาคบิสมัททรงแท่ง โดยเฉพาะสัญญาณของสังกะสีเมื่อนำมาเปรียบเทียบกันจะสังเกตเห็นว่าสัญญาณสังกะสีที่ได้จากขั้วไฟฟ้าที่ปรับปรุงด้วยอนุภาคนาโนบิสมัททรงกลมนั้นมีลักษณะเป็นเป็นพีคมากกว่า นอกจากนี้ขนาดของอนุภาคนาโนบิสมัทที่ได้ของทั้ง 2 รูปร่างจะเห็นได้ว่าอนุภาคนาโนบิสมัททรงกลมมีขนาดเล็ก

กว่าอนุภาคบิสมัททรงแท่ง ซึ่งอนุภาคบิสมัททรงแท่งนั้นมีขนาดใหญ่เกินระดับนาโนเมตร ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้เลือกอนุภาคนาโนบิสมัททรงกลมในการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมขั้วไฟฟ้าอนุภาคนาโนบิสมัทเพื่อนำไปวิเคราะห์โลหะหนักในน้ำทะเล

### 5.2 การเตรียมขั้วไฟฟ้าอนุภาคนาโนบิสมัทสำหรับวิเคราะห์โลหะหนัก

ขั้วไฟฟ้าทำงานคือส่วนสำคัญในการวิเคราะห์สาร ดังนั้นการเตรียม และการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมของขั้วไฟฟ้าจึงมีส่วนสำคัญในการเพิ่มประสิทธิภาพของขั้วไฟฟ้า และสัญญาณที่วัดได้ ซึ่งจากผลการทดลองพบว่าสัญญาณการวิเคราะห์โลหะหนักโดยใช้ขั้วไฟฟ้าอนุภาคนาโนบิสมัทที่ผสมแนฟิออนนั้นให้สัญญาณที่สูงกว่าสัญญาณที่ใช้ขั้วไฟฟ้าอนุภาคนาโนบิสมัทที่ไม่ผสมแนฟิออน ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกใช้ขั้วไฟฟ้าอนุภาคนาโนบิสมัทที่ผสมแนฟิออน และความเข้มข้นของอนุภาคนาโนบิสมัทที่ใช้คือ ความเข้มข้น 0.5 กรัมต่อลิตร โดยการชั่งอนุภาคนาโนบิสมัทแล้วกระจายตัวอนุภาคนาโนบิสมัทด้วยเอทานอล และเติมแนฟิออนเพื่อช่วยการยึดติดของอนุภาคนาโนบิสมัทและพื้นผิวของขั้วไฟฟ้าทำงาน

### 5.3 การวิเคราะห์สังกะสี, แคดเมียม และตะกั่ว ในตัวอย่างวัสดุอ้างอิง และ น้ำทะเลด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมทรี

ในงานวิจัยนี้ได้นำขั้วไฟฟ้าทำงานที่พัฒนาแล้วด้วยอนุภาคนาโนบิสมัททรงกลมมาวิเคราะห์สังกะสี, แคดเมียม และตะกั่วในตัวอย่างวัสดุอ้างอิง และน้ำทะเล ด้วยเทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมทรี โดยได้ทำการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมของการวิเคราะห์ สภาวะที่ทำการศึกษานั้นได้แก่ ระยะเวลาในการเกาะติดสาร, ความถี่, แอมพลิจูด และสแตปโพเทนเชียล เป็นต้น ซึ่งส่งผลต่อลักษณะ และรูปร่างของสัญญาณที่ได้จากการวิเคราะห์ จากผลการทดลองพบว่าระยะเวลาในการเกาะติดสารคือ 240 วินาที, ความถี่ 25 เฮิรตซ์, แอมพลิจูด 25 มิลลิโวลต์ และสแตปโพเทนเชียล 4 มิลลิโวลต์ เมื่อนำไปวิเคราะห์โลหะหนัก และหาลักษณะเด่นในการวิเคราะห์พบว่าช่วงความเป็นเส้นตรงของสังกะสีคือ 20 – 130 ไมโครกรัมต่อลิตร, แคดเมียม 10 – 60 ไมโครกรัมต่อลิตร และ 6 – 54 ไมโครกรัมต่อลิตร ชีตจำกัดการตรวจวัดของสังกะสี, แคดเมียม และตะกั่ว 4.0, 1.60 และ 1.60 ไมโครกรัมต่อลิตร ตามลำดับ และเมื่อวิเคราะห์โลหะหนักในวัสดุอ้างอิง และในน้ำทะเลจริง พบว่าได้ร้อยละการได้กลับคืน 82 – 102 และ 92 – 98 สำหรับแคดเมียม และตะกั่วในวัสดุอ้างอิง และสำหรับในน้ำทะเลจริงได้ 91 - 104, 93 – 105 และ 90 – 110 สำหรับสังกะสี, แคดเมียม และตะกั่วตามลำดับ

#### 5.4 ข้อเสนอแนะ

จากโครงการวิจัยนี้ได้ทำการพัฒนาขั้วไฟฟ้าอนุภาคนาโนบิสมัทรูปทรงกลม และรูปทรงแท่งสำหรับการวิเคราะห์ปริมาณโลหะหนักสังกะสี, แคดเมียม และตะกั่วในตัวอย่างน้ำทะเล ซึ่งจากผลการทดลองพบว่าอนุภาคนาโนบิสมัทรูปทรงกลมเมื่อนำมาปรับปรุงขั้วไฟฟ้าทำงานแล้วนำมาวิเคราะห์โลหะหนักทั้ง 3 ชนิดนั้นให้สัญญาณที่มีความสมมาตรมากกว่าขั้วไฟฟ้าทำงานที่ปรับปรุงด้วยอนุภาคนาโนบิสมัทรูปทรงแท่ง แต่อย่างไรก็ตามควรมีการศึกษาปรับปรุงขนาดของอนุภาคนาโนบิสมัทรูปทรงกลมให้มีขนาดที่เล็กลงกว่าเดิม ซึ่งอาจจะส่งผลให้มีสภาพไวในการวิเคราะห์ที่สูงขึ้น และนำไปพัฒนาต่อยอดเป็นชุดทดสอบภาคสนามต่อไป

## บรรณานุกรม

- กรมควบคุมมลพิษ กระทรวงทรัพยากรธรรมชาติและสิ่งแวดล้อม. (ม.ป.ป.). *มาตรฐานคุณภาพน้ำ*. เข้าถึงได้จาก [http://www.pcd.go.th/info\\_serv/reg\\_std\\_water02.html](http://www.pcd.go.th/info_serv/reg_std_water02.html)
- คณะผู้แทนไทยประจำประชาคมยุโรป. (ม.ป.ป.). *สวีเดนสั่งห้ามสารปรอทเข้มข้นกว่าอียู*. เข้าถึงได้จาก <http://news.thaieurope.net/content/view/3150/247/>
- จุไรรัตน์ มหาเทียน (ม.ป.ป.). *การตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบ (method validation)*. เข้าถึงได้จาก <http://reo06.mmre.go.th/home/images/upload/file/report/Jurairut070509.pdf>
- ชาญวิทย์ ปรีชาพาณิชย์พัฒนา. (ม.ป.ป.). *วิทยาศาสตร์*. เข้าถึงได้จาก <https://sites.google.com/site/akadahtwongrat/2-sar-laea-smbati-khxng-sar/05>
- ประยูร ส่งศิริฤทธิกุล. (ม.ป.ป.). *วัสดุนาโน*. เข้าถึงได้จาก [http://science.sut.ac.th/physics/Doc/Man%20&%20Tec%2011%20-%20NanoMaterials%20\(slide\).pdf](http://science.sut.ac.th/physics/Doc/Man%20&%20Tec%2011%20-%20NanoMaterials%20(slide).pdf)
- ศุภกร ภู่เกิด, อุดม ทิพราช และทิพวรรณ สายพิน. (2549). *วัสดุนาโน. วารสารวิชาการมหาวิทยาลัยอุบลราชธานี, 1, 27-40.*
- มหาวิทยาลัยมหิดล. (ม.ป.ป.). *นิเวศวิทยาและสิ่งแวดล้อม*. เข้าถึงได้จาก [http://www.il.mahidol.ac.th/e-media/ecology/chapter2/chapter2\\_airpolution11.htm](http://www.il.mahidol.ac.th/e-media/ecology/chapter2/chapter2_airpolution11.htm)
- ลาวัลย์ ศรีพงษ์. (2543). *การวิเคราะห์เชิงเคมีไฟฟ้า*. นครปฐม: คณะเภสัชศาสตร์, มหาวิทยาลัยศิลปากร.
- วิกิพีเดียสารานุกรมเสรี. (ม.ป.ป.). *แคดเมียม*. เข้าถึงได้จาก <http://th.wikipedia.org/wiki/แคดเมียม>
- วิกิพีเดียสารานุกรมเสรี. (ม.ป.ป.). *ตะกั่ว*. เข้าถึงได้จาก <http://th.wikipedia.org/wiki/ตะกั่ว>
- วิกิพีเดียสารานุกรมเสรี. (ม.ป.ป.). *นาโนเทคโนโลยี*. เข้าถึงได้จาก <http://th.wikipedia.org/wiki/นาโนเทคโนโลยี>
- วิกิพีเดียสารานุกรมเสรี. (ม.ป.ป.). *สังกะสี*. เข้าถึงได้จาก <http://th.wikipedia.org/wiki/สังกะสี>
- วิรัช เรืองศรีตระกูล. (2549). *การวิเคราะห์เชิงเคมีไฟฟ้า (Electrochemical method of analysis)* (พิมพ์ครั้งที่ 2). ขอนแก่น : ภาควิชาเภสัชเคมี คณะเภสัชศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น.



- สถาบันนวัตกรรมและพัฒนาระบบการเรียนรู้ออนไลน์มหาวิทยาลัยมหิดล. (ม.ป.ป.). *ไฟฟ้าเคมีเชิงบูรณาการ. โปเทนชิอเมทรี (Potentiometry)*. เข้าถึงได้จาก [http://www.il.mahidol.ac.th/e-media/electrochemistry/web/Eanal/anal\\_main.htm](http://www.il.mahidol.ac.th/e-media/electrochemistry/web/Eanal/anal_main.htm)
- สมาคมส่งเสริมความปลอดภัยและอนามัยในการทำงาน(ประเทศไทย). (ม.ป.ป.). *อันตรายตะกั่ว: สารพิษมรณะ*. เข้าถึงได้จาก <http://www.shawpat.or.th>
- แหล่งเรียนรู้ด้านประมง. (ม.ป.ป.). *การเก็บตัวอย่างน้ำ*. เข้าถึงได้จาก <http://www.aquatoyou.com/index.php/2013-05-16-04-06-08/843-2013-05-16-06-59-47>
- AOAC. (2002). *Guidelines for Single Laboratory Validation of Chemical Methods for Dietary Supplements and Botanicals*. Retrieved from [http://www.aoac.org/aoac\\_prod\\_imis/AOAC\\_Docs/StandardsDevelopment/SLV\\_Guidelines\\_Dietary\\_Supplements.pdf](http://www.aoac.org/aoac_prod_imis/AOAC_Docs/StandardsDevelopment/SLV_Guidelines_Dietary_Supplements.pdf)
- Asadi, Z., Asadi, M., Firuzabadi, F. D., & Shorkaei, M. R. (2014). New method in synthesis of nano uranyl(VI) schiff base complexes: characterization and electrochemical studies. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20, 4227-4232.
- Alkire, R. C., Kolb, D. M., Lipkowsky, J., & Ross, P. N. (2009). *Chemically modified electrodes*. Germany : Wiley-VCH.
- Aragay, G., & Merkoci, A. (2012). Nanomaterials application in electrochemical detection of heavy metals. *Electrochimica Acta*, 84, 49-61.
- Boldt, R., Kaiser, M., Kohier, D., Krumeich, F., & Ruck, M. (2010). High-yield synthesis and structure of double-walled bismuth-nanotubes. *NANO LETTERS*, 10, 208-210.
- Brechignac, C., Houdy, P., & Lahmani, M. (2007). *Nanomaterials and nano chemistry*. Berlin Heidelberg, New York: Springer-Verlag.
- Chaiyo, S., Mehmeti, E., Zagar, K., Siangproh, W., Chailapakul, O., & Kalcher, K. (2016). Electrochemical sensors for the simultaneous determination of zinc, cadmium and lead using a Nafion/ ionic liquid/ graphene composite modified screen- printed carbon electrode. *Analytical Chimica Acta*, 918, 26-34.

- Charalambous, A., & Economou, A. (2005). A study on the utility of bismuth-film electrode for the determination of In(III) in the presence of Pb(II) and Cd(II) by square wave anodic stripping voltammetry. *Analytical Chimica Acta*, 547, 53-58.
- Clark, J. (2002). *The effect of surface area on reaction rates*. Retrieved from <http://www.chemguide.co.uk/physical/basicratesmenu.html#top>
- Cheng, G., Wu, J., Xiao, F., Yu, H., Lu, Z., Yu, X., & Chen, R. (2009). Synthesis of bismuth micro- and nanospheres by a simple refluxing method. *Materials Letters*, 63, 2239-2242.
- Chen, P. Y., & Hussey, C. L. (2004). Electrodeposition of cesium at mercury electrodes in the tri-1-butylmethylammonium bis((trifluoromethyl)sulfonyl) imide room-temperature ionic liquid. *Electrochimica Acta*, 49, 5125-51738.
- Dharuman, V., Hahn, J. H., Jayakumar, K., & Teng, W. (2013). Electrochemically reduced graphene-gold nano particle composite on indium tin oxide for label free immuno sensing of estradiol. *Electrochimica Acta*, 114, 590-597.
- Demetriades, D., Economou, A., & Voulgaropoulos, A. (2004). A study of pencil-lead bismuth-film electrodes for the determination of trace metals by anodic stripping voltammetry. *Analytica Chimica Acta*, 519, 167-172.
- Economou, A. (2005). Bismuth-film electrode: recent developments and potentialities for electroanalysis. *Trends in Analytical Chemistry*, 24, 334-340.
- Fedotov, A. A., Grigoriev, S. A., Lyutikova, E. K., Millet, P., & Fateev, V. N. (2013). Characterization of carbon-supported platinum nanoparticles synthesized using magnetron sputtering for application in PEM electrochemical systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, 426-430.
- Fu, R., Xu, S., Lu, Y. N., & Zhu, J. J. (2005). Synthesis and characterization of triangular bismuth nanoplates. *Crystal Growth & Design*, 5, 1379-1385.

- Giancomino, A., Abollino, O., Malandrino, M., & Mentasti, E. (2008). Parameters affecting the determination of mercury by anodic stripping voltammetry using a gold electrode. *Talanta*, *75*, 266-273.
- Grant, S. L., Kim, M., Lin, P., Crist, K. C., Ghosh, S., & Kotamarthi, V. R. (2014). A simulation study of atmospheric mercury and its deposition in the Great Lakes. *Atmospheric Environment*, *94*, 164-172.
- Güell, R., Aragay, G., Fontàs, C., Anticó, E., & Merkoçi, A. (2008). Sensitive and stable monitoring of lead and cadmium in seawater using screen – printed electrode and electrochemical stripping analysis. *Analytica Chimica Acta*, *627*, 219-224.
- Hocevar, S. B., Svancara, I., Ogorevc, B., & Vytras, K. (2007). Antimony film electrode for electrochemical stripping analysis. *Analytical Chemistry*, *79*, 8639-8643.
- Hocevar, S. B., Svancara, I., Vytras, K., & Ogorevc, B. (2005). Novel electrode for electrochemical stripping analysis based on carbon paste modified with bismuth powder. *Electrochimica Acta*, *51*, 706-710.
- Huest, M. P., & Bruland, K. W. (2005). The use of nafion – coated thin mercury film electrodes for the determination of the dissolved copper speciation in estuarine water. *Analytica Chimica Acta*, *546*, 68-78.
- Hwang, G., Han, W., Hong, S., Park, J., & Kang, S. (2009). Determination of trace for anodic stripping voltammetric determination of tin. *Analytica Chimica Acta*, *580*, 244-250.
- Jayakumar, K., Rajesh, R., Dharuman, V., Venkatasan, R., Hahn, J.H., & Pandian, S. K. (2012). Gold nano particle decorated graphene core first generation PAMAM dendrimer for label free electrochemical DNA hybridization sensing. *Biosensors and Bioelectronics*, *31*, 406-416.
- Jena, B. K., & Raj, C. R. (2008). Highly sensitive and selective electrochemical detection of sub-ppb level chromium (VI) using nano-sized gold particle. *Talanta*, *76*, 161-165.

- Jiang, L., Wang, Y., Ding, J., Lou, T., & Qin, W. (2010). An ionophore–Nafion modified bismuth electrode for the analysis of cadmium(II). *Electrochemistry Communications*, *12*, 202-205.
- Jorge, E.O., Rocha, M.M., Fonseca, I.T.E., & Neto, M.M.M. (2010). Studies on the stripping voltammetric determination and speciation of chromium at a rotating-disc bismuth film electrode. *Talanta*, *81*, 556-564.
- Kefala, G., Economou, A., Voulgaropoulos, A., & Sofoniou, M. (2003). A study of bismuth-film electrodes for the detection of trace metals by anodic stripping voltammetry and their application to the determination of Pb and Zn in tapwater and human hair. *Talanta*, *61*, 603-610.
- Kelly, R. S.(n.d.). *Analytical Electrochemistry: The Basic Concepts*. Retrieved from <http://jasdl.asdlib.org/2009/06/analytical-electrochemis-try-the-basic-concepts/>
- Kharissova, O. V., Osorio, M., Kharisov, B. I., Yacaman, M. J., & Mendez, U. O. (2010). A comparison of bismuth nanoforms obtained in vacuum and air by microwave heating of bismuth powder. *Materials Chemistry and Physics*, *121*, 489-496.
- Lee, G.J., Lee, H.M., & Rhee, C.K. (2007). Bismuth nano-powder electrode for trace analysis of heavy metals using anodic stripping voltammetry. *Electrochemistry Communications*, *9*, 2514-1518.
- Lee, S., Bong, S., Ha, J., Kwak, M., Park, S., & Piao, Y. (2015). Electrochemical deposition of bismuth on activated graphene- nafion composite for anodic stripping voltammetric determination of trace heavy metals. *Sensore and Actuators B*, *215*, 62-69.
- Legeai, S., & Vittori, O. (2006). A Cu/Nafion/Bi electrode for on-site monitoring of trace heavy metals in natural waters using anodic stripping voltammetry: An alternative to mercury-based electrode. *Analytica Chimica Acta*, *560*, 184-190.

- Li, D., Jia, J., & Wang, J. (2010). Simultaneous determination of Cd(II) and Pb(II) by differential pulse anodic stripping voltammetry based on graphite nanofibers-Nafion composite modified bismuth film electrode. *Talanta*, *83*, 332-336.
- Li, J., Fan, H., Chen, J., & Liu, L. (2009). Synthesis and characterization of poly (vinyl pyrrolidone)-capped bismuth nanospheres. *Colloids and Surface A: Physico chemical and Engineering Aspects*, *340*, 66-69.
- Li, J., Guo, S., Zhai, Y., & Wang, E. (2009). High-sensitivity determination of lead and cadmium based on the Nafion-graphene composite film. *Analytical Chimica Acta*, *649*, 196-201.
- Llop, S., Murcia, M., Aguinalde, X., Vioque, J., Rebagliato, M., Cases, A., Iniguez, C., Lopez-Espinosa, M., Amurrio, A., Navarrete-Munoz, E. M., & Ballester, F. (2014). Exposure to mercury among Spanish preschool children: Trend from birth to age four. *Environmental Research*, *132*, 83-92.
- Lo, T. W.B., Aldous, L., & Compton, R. G. (2012). The use of nano-carbon as an alternative to multi-walled carbon in modified electrodes for adsorptive stripping voltammetry. *Sensors and Actuators B*, *162*, 361-368.
- Ma, D., Zhao, J., Chu, R., Yang, S., Zhao, Y., Hao, X., Li, L., Zhang, L., Lu, Y., & Yu, C. (2013). Novel synthesis and characterization of bismuth nano/ microcrystals with sodium hypophosphite as reductant. *Advanced Powder Technology*, *24*, 79-85.
- Malakhova, N. A., Stojko, N. A., & Brainina, K. Z. (2007). Novel approach to bismuth modifying procedure for voltammetric thick film carbon containing electrodes. *Electrochemistry Communications*, *9*, 221-227.
- Martín- Yerga, D., Gonzalez- Garcia, M. B., & Costa- Garcia, A. (2013). Electrochemical determination of mercury: A review. *Talanta*, *116*, 1091-1104.

- Mazaheri, H. , & Allahkaram, S. A. ( 2012) . Deposition, characterization and electrochemical evaluation of Ni–P–nano diamond composite coatings. *Applied Surface Science*, 258, 4574-4580.
- Metrohm Autolab B.V. (n.d.). *Glass vessels*. Retrieved from <http://www.metrohmautolab.com/Products/Echem/Accessories/GlassVessels.html>
- Metrohm Autolab B.V. (n.d.). *Reference electrodes for measurement and titration*. Retrieved from <http://www.metrohm.com/com/Produkte2/Electrodes/607.html>
- Metrohm Autolab B.V. (n.d.). *Working electrode*. Retrieved from [http://www.ecochemie.nl/Products/Echem/Accessories/Metal\\_WE.html](http://www.ecochemie.nl/Products/Echem/Accessories/Metal_WE.html)
- Miller, J. N., & Miller, J. C. (2005). *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry* (5<sup>th</sup> ed.). England: Pearson Education.
- Nagles, E., Arancibia, V., Rojas, C., & Segura, R. (2012). Nafion–mercury coated film electrode for the adsorptive stripping voltammetric determination of lead and cadmium in the presence of pyrogallol red. *Talanta*, 99, 119-124.
- Omanovic, D., Peharec, Z., Pizeta, I., Brug, G., & Branica, M. (1997). A new mercury drop electrode for trace metal analysis. *Analytica Chimica Acta*, 399, 147-153.
- Piankova, L. A. , Malakhova, N. A. , Stozhko, N. Y. , Brainina, Kh. Z. , Murzakaev, A. M. , & Timoshenkova, O.R. (2011). Bismuth nanoparticles in adsorptive stripping voltammetry of nickel. *Electrochemistry Communications*, 13, 981-984.
- Piech, R. , Bas, B. , Paczosa-Bator, B. , & Kubiak, W. W. (2009). Adsorptive stripping voltammetric determination of vanadium ( V ) with chloranilic acid using cyclic renewable mercury film silver based electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 633, 333-338.

- Pierini, G. D., Granero, A. M., Di Nezio, M. S., Centurion, M. E., Zon, M. A., & Fernandez, H. (2013). Development of an electroanalytical method for the determination of lead in Argentina raw propolis based on bismuth electrodes. *Microchemical Journal*, *106*, 102-106.
- Princeton Applied Research. (n.d.). *Application Note S-7 (Square Wave Voltammetry)*  
Retrieved from [http://www.ameteki.com//media/ameteki/download\\_links/documentations/library/princetonappliedresearch/application\\_note\\_e-4.pdf?la=en](http://www.ameteki.com//media/ameteki/download_links/documentations/library/princetonappliedresearch/application_note_e-4.pdf?la=en)
- Radulescu, C., Dulama, I. D., Stihl, C., Ionita, I., Chilian, A., Necula, C., & Chelarescu, E. D. (2014). Determination of heavy metal levels in water and therapeutic mud by atomic absorption spectrometry. *Romanian Journal of Physics*, *59*, 1057-1066.
- Raymundo-Pereira, P. A., Teixeira, M. F.S., Fatibello-Filho, O., Dockal, E. R., Bonifacio, V. G., & Marcolino-Junior, L. H. (2013). Electrochemical sensor for ranitidine determination based on carbon paste electrode modified with oxovanadium (IV) salen complex. *Materials science and engineering C*, *33*, 4081-4085.
- 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*, 192-196.
- Ricci, F., Adornetto, G., & Palleschi, G. (2012). A review of experimental aspects of electrochemical immunosensors. *Electrochimica Acta*, *84*, 74-83.
- Rico, M. Á. G., Olivars-Marín, M., & Gil, E. P. (2009). Modification of carbon screen-printed electrodes by adsorption of chemically synthesized Bi nanoparticles for the voltammetric stripping detection of Zn(II), Cd(II) and Pb(II). *Talanta*, *80*, 631 – 635.
- Romann, T., & Lust, E. (2010). Electrochemical properties of porous bismuth electrodes. *Electrochimica Acta*, *55*, 5746-5752.

- Saturno, J., Valera, D., Carrero, H., & Fernandez, L. (2011). Electroanalytical detection of Pb, Cd and traces of Cr at micro/nano-structured bismuth film electrodes. *Sensors and Actuators B*, 159, 92-96.
- Schmid, G. (2008). *Nanotechnology*. Weinheim, Germany : Wiley-VCH.
- Shams, E., & Torabi, R. (2006). Determination of nanomolar concentrations of cadmium by anodic-stripping voltammetry at a carbon paste electrode modified with zirconium phosphated amorphous silica. *Sensors and Actuator B*, 117, 86-92.
- Sibiya, P. N., & Moloto, M. J. (2014). Effect of precursor concentration and pH on the shape and size of starch capped silver selenide (Ag<sub>2</sub>Se) nanoparticles. *Chalcogenide Letters*, 11, 577-588.
- SlideShare. (n.d.). *Engineering Electrochemistry*. Retrieved from <http://www.slideshare.net/Kumar4556/engineering-electrochemistry>
- Sopha, H., Hocevar, S. B., Pihlar, B., & Ogorevc, B. (2012). Bismuth film electrode for stripping voltammetric measurement of sildenafil citrate. *Electrochimica Acta*, 60, 274-277.
- Souza, L. C. F., Canteras, F. B., & Moreira, S. (2014). Analyses of heavy metals in sewage and sludge from treatment plants in the cities of Campinas and Jaguariuna, using synchrotron radiation total reflection X-ray fluorescence. *Radiation Physics and Chemistry*, 95, 342-345.
- Steckhan, E., Fox, M. A., Schafer, H., Uneyama, K., & Utley, J. (1987). *Electrochemistry I (Topics in current chemistry ; 142)*. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Tesarova, E., Baldianova, L., Hocevar, S. B., Svancara, I., Vytras, K., & Ogorevc, B. (2009). Anodic stripping voltammetric measurement of trace heavy metals at antimony film carbon paste electrode. *Electrochimica Acta*, 54, 1506-1510.
- Used-Line Used Hi-Tech & Scientific Equipment. (n.d.). *Metrohm*. Retrieved from <http://www.used-line.com/list-manufacturers/metrohm/2>



- Van Staden, J. F., & Matoetoe, M. C. (2000). Simultaneous determination of copper, lead, cadmium and zinc using differential pulse anodic stripping voltammetry in a flow system. *Analytica Chimica Acta*, 411, 201-207.
- Wallace, D. (2014). *The Gaia Health Blog. In Eat Smart*. Retrieved from <http://www.gaihealthblog.com/2014/02/04/garden-of-life-raw-protein-contain-heavy-metals-tungsten-lead-and-cadmium/>
- Wang, J. (2000). *Analytical electrochemistry* (2<sup>nd</sup> ed.). U.S.A.: Wiley-VCH.
- Wang, J., & Lu, J. (2000). Bismuth film electrodes for adsorptive stripping voltammetry of trace nickel. *Electrochemistry Communications*, 2, 390-393.
- Wang, J., Lu, J., Hocevar, S. B., & Farias, P. A. M. (2000). Bismuth-coated carbon electrodes for anodic stripping voltammetry. *Analytical Chemistry*, 72, 3218-3222.
- Wang, J., Wang, X., Peng, Q., & Li, Y. (2004). Synthesis and characterization of bismuth single-crystalline nanowires and nanospheres. *Inorganic Chemistry*, 43, 7552-7556.
- Wang, L., Wang, S., Zhang, L., Wang, Y., Zhang, Y., Nielsen, C., McElroy, M. B., & Hao, J. (2014). Source apportionment of atmospheric mercury pollution in China using the GEOS-Chem model. *Environmental Pollution*, 190, 166-175.
- 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, 1-6.
- Wang, Y., & Xia, Y. (2004). Bottom – up and top – down approaches to the synthesis of monodispersed spherical colloids of low melting – point metals. *Nano Letters*, 4, 2047-2050.
- Wang, Y. W., Hong, B. H., & Kim, K. S. (2005). Size Control of Semimetal bismuth nanoparticles and the UV- visible and IR absorption spectra. *Journal of Physical Chemistry B*, 109, 7067-7072.

- Wang, Z., Li, L., & Liu, E. (2013). Graphene ultrathin film electrodes modified with bismuth nanoparticles and polyaniline porous layers for detection of lead and cadmium ions in acetate buffer solutions. *Thin solid film*, 544, 362-367.
- Wang, Y., Liu, Z., Yao, G., Zhu, P., Hu, X., Xu, Q., & Yang, C. (2010). Determination of cadmium with a sequential injection lab-on-valve by anodic stripping voltammetry using a nafion coated bismuth film electrode. *Talanta*, 80, 1959-1963.
- WHO Supplementary Training Modules. (2006). *Validation, water, air handling systems – validation (Part 4): Analytical method validation*. Retrieved from <http://apps.who.int/medicine/docs/en/d/Js14055e/24.html>
- Wikipedia. (n.d.). *Working electrode*. Retrieved from [https://en.wikipedia.org/wiki/Working\\_electrode](https://en.wikipedia.org/wiki/Working_electrode)
- Wikipedia. (n.d.). *Standard addition*. Retrieved from [https://en.wikipedia.org/wiki/Standard\\_addition](https://en.wikipedia.org/wiki/Standard_addition)
- Wu, J., Yang, H., Li, H., Lu, Zh., Yu, X., & Chen, R. (2010). Microwave synthesis of bismuth nanospheres using bismuth citrate as a precursor. *Journal of Alloy and Compounds*, 498, L8 – L11.
- Xu, H., Zeng, L., Huang, D., Xian, Y., & Jin, L. (2008). A Nafion-coated bismuth film electrode for the determination of heavy metals in vegetable using differential pulse anodic stripping voltammetry: An alternative to mercury-based electrodes. *Food Chemistry*, 109, 834-839.
- Yang, D., Meng, G., Xu, Q., Han, F., Kong, M., & Zhang, L. (2008). Electronic transport behavior of bismuth nanotubes with a predesigned wall thickness. *Journal of Physical Chemistry C*, 112, 8614-8616.
- Yang, H., Li, J., Lu, X., Xi, G., & Yan, Y. (2013). Reliable synthesis of bismuth nano-particles for heavy metal detection. *Materials research Bullrtin*, 48, 4718-4722.

- Yebrá-Biurrún, M. C., Bermejo-Barrera, A., Bermejo-Barrera, M. P., & Barciela-Alonso, M. C. (1995). Determination of trace metals in natural waters by flame atomic absorption spectrometry following on-line ion-exchange preconcentration. *Analytica Chimica Acta*, *303*, 341-345.
- Yiwei, X., Wen, Z., Jiyong, S., Xiaobo, Z., Zhihua, Li., & Yaodi, Z. (2016). Microfabricated interdigitated Au electrode for voltammetric determination of lead and cadmium in chinese mitten crab (*Eriocheir sinensis*). *Food Chemistry*, *201*, 190-196.
- Zarazua, G., Avila-Perez, P., Tejada, S., Barcelo-Quintal, I., & Martinez, T. (2006). Analysis of total and dissolved heavy metals in surface water of a Mexican polluted river by total reflection X-ray fluorescence spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B*, *61*, 1180-1184.
- Zen, J.M., & Ting, Y.S. (1996). Square-wave voltammetric stripping analysis of lead (II) at a Nafion®/copper-mercury film electrode. *Analytica Chimica Acta*, *332*, 59-65.
- Zhao, Y., Zhang, Z., & Dang, H. (2004). A simple way to prepare bismuth nanoparticles. *Materials Letters*, *58*, 790-793.
- Zhang, X., Zhang, Y., Ding, D., Zhao, J., Yang, W., & Qu, K. (2016). On-site determination of  $Pb^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  in seawater by double stripping voltammetry with bismuth-modified working electrodes. *Microchemical Journal*, *126*, 280-286.
- Zhu, W. W., Li, N. B., & Luo, H. Q. (2007). Simultaneous determination of chromium(III) and cadmium(II) by differential pulse anodic stripping voltammetry on a stannum film electrode. *Talanta*, *72*, 1733-1737.
- Zou, C.D., Gao, Y.L., Yang, B., & Zhai, Q.J. (2009). Melting and under cooling of bismuth nanocrystals by solvothermal synthesis. *Physica B*, *404*, 4045-4050.

ภาคผนวก

**ภาคผนวก ก**

ข้อมูลสำหรับการศึกษาตัวอย่างจริง

### (ก) วิธีการเก็บตัวอย่างน้ำทะเล และวิธีการเก็บรักษา

งานวิจัยนี้ได้ทำการวิเคราะห์โลหะหนักทั้ง 3 ชนิด ได้แก่ สังกะสี, แคดเมียม และตะกั่วในน้ำทะเล บริเวณที่เก็บตัวอย่างน้ำทะเลที่นำมาวิเคราะห์ปริมาณของโลหะหนักในงานวิจัยนี้มี 3 บริเวณด้วยกันคือ ชายหาดวอนนภา, สะพานแหลมแท่น และสะพานปลาอ่างศิลา บางแสน จังหวัดชลบุรี ซึ่งวิธีการเก็บตัวอย่างน้ำทะเลบริเวณหาดบางแสนแบ่งเป็น 2 บริเวณด้วยกัน บริเวณแรกคือ ชายหาดวอนนภาเป็นการเก็บตัวอย่างน้ำทะเลริมชายหาด และบริเวณที่สองคือสะพานแหลมแท่น และสะพานปลาอ่างศิลาเป็นการเก็บตัวอย่างน้ำทะเลจากบริเวณกลางทะเล (กรมควบคุมมลพิษ/ม.ป.ป. และ แหล่งเรียนรู้ด้านประมง/ม.ป.ป.) ซึ่งวิธีการเก็บตัวอย่างน้ำทะเล และวิธีการรักษาตัวอย่างน้ำทะเล แสดงดังตารางที่ ก-3

ตารางที่ ก-1 ตารางแสดงข้อมูลตัวอย่างจริงสำหรับการวิเคราะห์โลหะหนักสังกะสี, แคดเมียม และตะกั่ว

ตัวอย่างจริง	ข้อมูลตัวอย่าง
ตัวอย่างที่ 1	วัสดุอ้างอิง (Estuarine water LGC6016)
ตัวอย่างที่ 2	น้ำทะเลบริเวณชายหาดวอนนภา
ตัวอย่างที่ 3	น้ำทะเลบริเวณสะพานแหลมแท่น
ตัวอย่างที่ 4	น้ำทะเลบริเวณสะพานปลาอ่างศิลา

ตารางที่ ก-2 แสดงสถานที่เก็บตัวอย่างน้ำทะเล, ความเป็นกรด – เบส, ลักษณะของน้ำทะเล, สภาพอากาศ และวัน เวลาในการเก็บตัวอย่างน้ำทะเล

สถานที่เก็บตัวอย่างน้ำทะเล	กรด-เบส	สี และลักษณะของน้ำทะเล	สภาพอากาศ	วัน และเวลาในการเก็บตัวอย่าง
ชายหาดวอนนภา	ประมาณ 9	น้ำมีสีเขียวคล้ำ และมีขุ่นลอยอยู่	มีคลื่น และมีลมปานกลาง	3 กันยายน 2559 เวลา 18.55 น

ตารางที่ ก-2 (ต่อ)

สถานที่เก็บตัวอย่างน้ำทะเล	กรด-เบส	สี และลักษณะของน้ำทะเล	สภาพอากาศ	วัน และเวลาในการเก็บตัวอย่าง
สะพานแหลมแท่น	ประมาณ 8	น้ำมีสีเขียวเข้ม	มีคลื่น และมีลมปานกลาง	3 กันยายน 2559 เวลา 18.30 น
สะพานปลาอ่างศิลา	ประมาณ 6	น้ำทะเลมีสีเขียวออกน้ำตาล และมีขยะลอยอยู่	มีคลื่น และมีลมปานกลาง	3 กันยายน 2559 เวลา 18.04 น

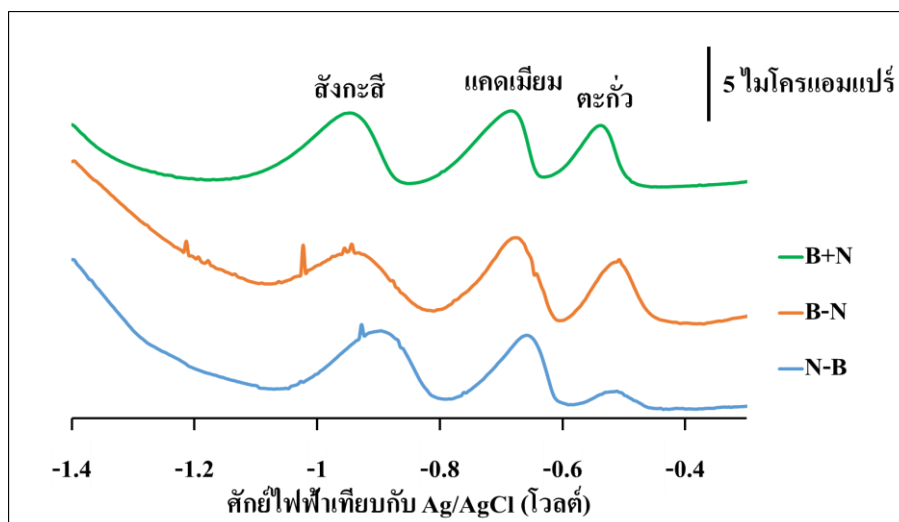
ตารางที่ ก-3 วิธีการเก็บตัวอย่างน้ำทะเล และวิธีการเก็บรักษาตัวอย่างน้ำทะเล

ตัวอย่าง	วิธีการเก็บตัวอย่างน้ำทะเล	วิธีเก็บรักษาตัวอย่างน้ำทะเล
ตัวอย่างที่ 2	ใช้อุปกรณ์ช่วยตักน้ำทะเลจุ่มลงไปใต้น้ำทะเลประมาณกึ่งกลางของความลึกของน้ำทะเล จากนั้นตักน้ำทะเลขึ้นมาเทลงขวดพลาสติก วัดความเป็นกรด – เบส	เก็บรักษาน้ำทะเลด้วยการหยดไนตริกเข้มข้นให้พีเอชของสารละลายน้อยกว่า 2 ปิดฝาให้สนิท นำไปเก็บที่อุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียส
ตัวอย่างที่ 3	ใช้อุปกรณ์ช่วยตักน้ำทะเลจุ่มลงไปใต้น้ำทะเลความลึก 1 เมตร ตักน้ำทะเลขึ้นมาเทลงขวดพลาสติก วัดความเป็นกรด – เบส	เก็บรักษาเช่นเดียวกับตัวอย่างที่ 2
ตัวอย่างที่ 4	เก็บตัวอย่างเช่นเดียวกับตัวอย่างที่ 3	เก็บรักษาเช่นเดียวกับตัวอย่างที่ 2

ภาคผนวก ข  
ผลการทดลองที่เกี่ยวข้อง



## (ข1) โวลแทมโมแกรมการศึกษาลำดับการหดยอนุภาคนาโนบิสมีท์ และแนฟิออน



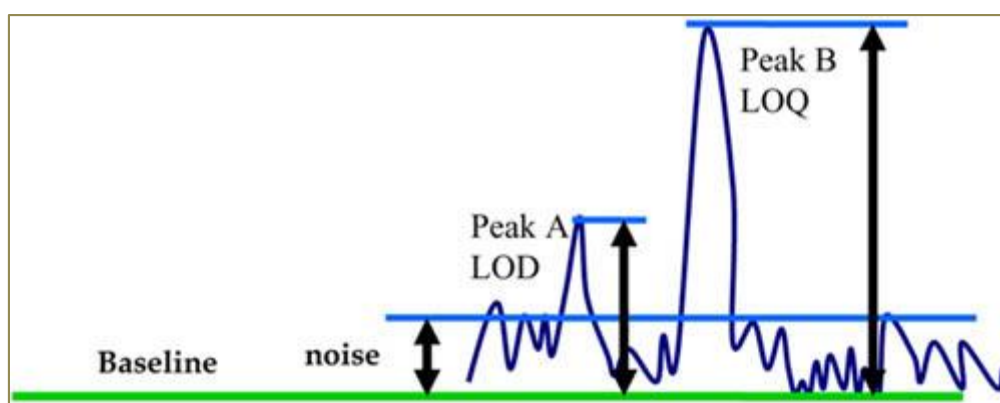
ภาพที่ ข-1 โวลแทมโมแกรมของการศึกษาลำดับการหดยอนุภาคนาโนบิสมีท์ และแนฟิออน; (สีฟ้า) หดยสารละลายแนฟิออนก่อนแล้วตามด้วยสารละลายอนุภาคนาโนบิสมีท์, (สีส้ม) หดยสารละลายอนุภาคนาโนบิสมีท์ก่อนแล้วตามด้วยสารละลายแนฟิออน และ (สีเขียว) หดยสารละลายผสมของแนฟิออน และอนุภาคนาโนบิสมีท์

ภาคผนวก ค

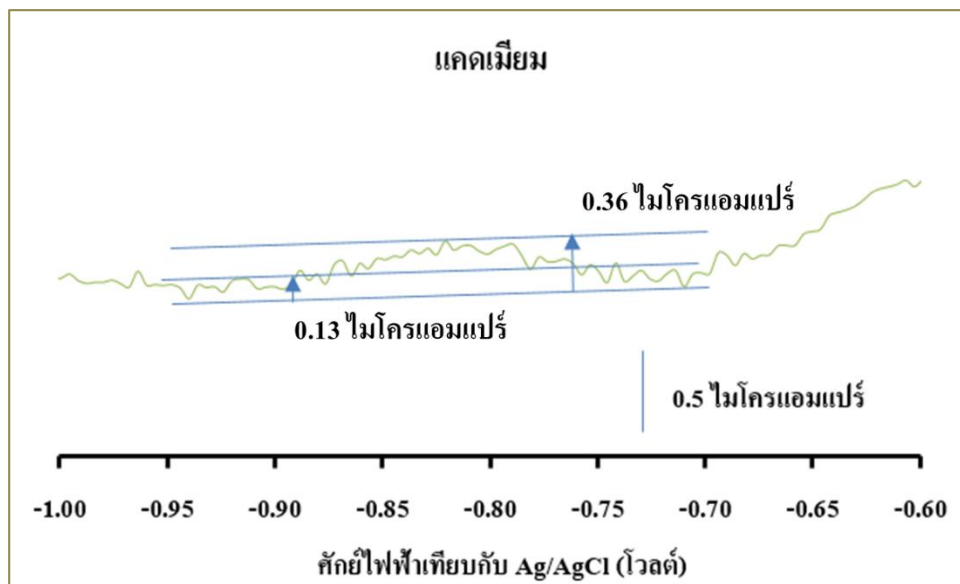
การคำนวณ

**(ค1) การหาค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัด (limit of detection: LOD) และขีดจำกัดต่ำสุดของการวิเคราะห์ปริมาณ (limit of quantitative: LOQ)**

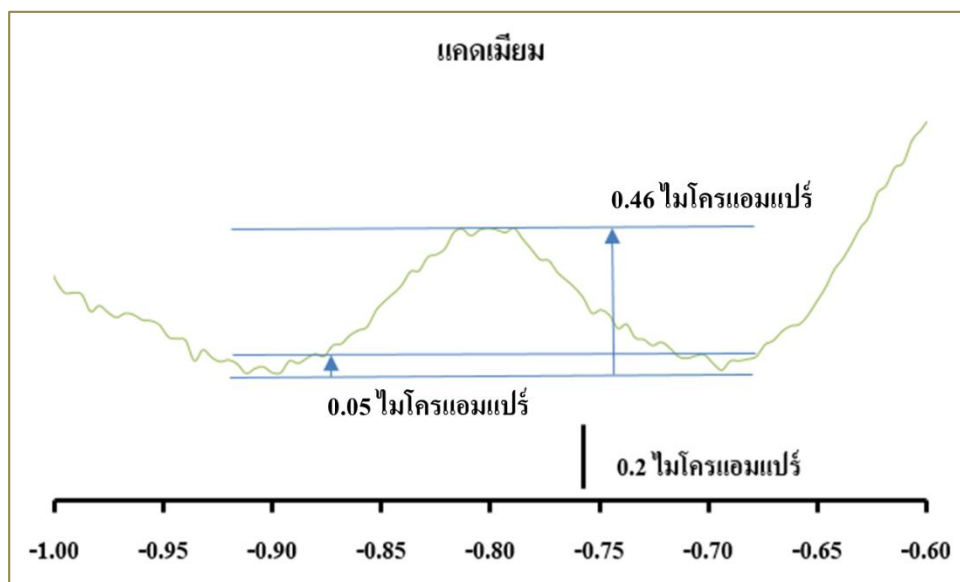
การศึกษาค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัด และขีดจำกัดต่ำสุดของการวิเคราะห์ปริมาณ โดยทำการวัดสัญญาณโลหะหนักต่อสัญญาณรบกวน (Signal - to - noise: S/N) ซึ่งสัญญาณที่วัดได้ต้องเป็น 3 เท่าของสัญญาณรบกวน ( $S/N = 3$ ) สำหรับการหาค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัด และสัญญาณที่วัดได้ต้องเป็น 10 เท่าของสัญญาณรบกวน ( $S/N = 10$ ) สำหรับการหาค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการวิเคราะห์ปริมาณ (WHO Supplementary Training Modules, 2007)



ภาพที่ ค-1 ภาพการคำนวณหาค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัด (LOD) และขีดจำกัดต่ำสุดของการวิเคราะห์ปริมาณ (LOQ) ด้วยวิธีวัดสัญญาณต่อสัญญาณรบกวน (signal - to - noise : S/N) (WHO Supplementary Training Modules, 2007)



ภาพที่ ค-2 โวลแทมโมแกรมของแคดเมียมในการหาขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัด



ภาพที่ ค-3 โวลแทมโมแกรมของแคดเมียมในการหาขีดจำกัดต่ำสุดของการวิเคราะห์ปริมาณ

จากภาพที่ ค-2 ที่ความเข้มข้นของแคดเมียม 1.6 ไมโครกรัมต่อลิตร

สัญญาณของแคดเมียม เท่ากับ 0.36 ไมโครแอมแปร์

สัญญาณรบกวน เท่ากับ 0.13 ไมโครแอมแปร์

จากสูตร  $S/N = 3$  จะได้  $0.36/0.13 = 3$

จากภาพที่ ค-3 ที่ความเข้มข้นของแคดเมียม 3.2 ไมโครกรัมต่อลิตร

สัญญาณของแคดเมียม เท่ากับ 0.46 ไมโครแอมแปร์

สัญญาณรบกวน เท่ากับ 0.05 ไมโครแอมแปร์

จากสูตร  $S/N = 10$  จะได้  $0.46/0.05 = 10$

ตารางที่ ค-1 ค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัด (LOD) และค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการวิเคราะห์ปริมาณ (LOQ)

	โลหะ		
	สังกะสี	แคดเมียม	ตะกั่ว
LOD (ไมโครกรัมต่อลิตร)	4.0	1.6	1.6
LOQ (ไมโครกรัมต่อลิตร)	6.0	3.2	3.2

(ค2) การหาความเสถียรของข้าว โดยแสดงในรูปของร้อยละเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (%RSD)

ศึกษาความเสถียรของข้าวไฟฟ้าโดยแสดงในรูปของร้อยละเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ โดยวัดสัญญาณของโลหะหนักที่ความเข้มข้นของสังกะสี, แคดเมียม และตะกั่ว 80, 50 และ 30 ไมโครกรัมต่อลิตร ตามลำดับ ซ้ำกัน 30 ครั้ง และคำนวณหาร้อยละเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (%RSD) (จุไรรัตน์ มหาเทียน, ม.ป.ป.)

ตารางที่ ก-2 ตารางแสดงจำนวนครั้งของการวัด และกระแสไฟฟ้าของโลหะหนักที่วัดได้เพื่อศึกษาความเสถียรของขั้วไฟฟ้า

จำนวนครั้งที่วัด	กระแสไฟฟ้า (ไมโครแอมแปร์)		
	สังกะสี	แคดเมียม	ตะกั่ว
1	3.88	1.95	0.92
2	3.43	1.78	0.93
3	3.60	1.82	0.95
4	2.94	1.83	0.93
5	3.30	1.93	0.89
6	3.70	1.82	0.88
7	3.35	1.82	0.90
8	3.15	1.92	0.86
9	3.30	1.86	0.84
10	3.31	1.84	0.86
11	3.42	1.88	0.80
12	3.41	1.74	0.71
13	3.36	1.72	0.72
14	3.44	1.69	0.75
15	3.43	1.76	-
16	3.47	1.72	-
17	3.55	-	-
18	3.41	-	-
19	3.37	-	-
20	3.49	-	-
21	3.64	-	-
22	3.59	-	-
23	3.38	-	-
24	3.60	-	-
25	3.22	-	-

### ตัวอย่างการคำนวณหาร้อยละเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์

หาค่าเฉลี่ย และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของสัญญาณที่วิเคราะห์ได้

จากสูตร

$$\bar{x} = \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{n} \quad (7)$$

$$SD = \left[ \sum_{i=1}^n \frac{(x_i - \bar{x})^2}{n-1} \right]^{1/2} \quad (8)$$

### สูตรการหาค่าร้อยละเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์

$$\%RSD = \frac{\text{ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน}}{\text{ค่าเฉลี่ย}} \times 100 \quad (9)$$

ตารางที่ ค-3 ค่าเฉลี่ย, ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน, ค่าร้อยละเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ และจำนวนการวัด

โลหะหนัก	สังกะสี	แคดเมียม	ตะกั่ว
ค่าเฉลี่ย	3.43	1.82	0.85
ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน	0.14	0.08	0.08
%RSD	3.95	4.38	9.27
n	22	16	14

### (ค3) การหาร้อยละการได้กลับคืน (%Recovery)

การหาร้อยละการได้กลับคืนโดยเตรียมสารละลายตามหัวข้อ 3.2.4 (ก) แล้วนำไปวัดสัญญาณเพื่อให้ได้กราฟเส้นตรง และสมการเพื่อหาจุดตัดแกน  $x_1$  ซึ่งค่า  $x_1$  ที่ได้จากสมการคือความเข้มข้นของตัวอย่างที่ไม่ได้เติมสารละลายมาตรฐานโลหะหนัก ทำการหาค่า  $x_2$  โดยให้ความเข้มข้นแรกที่เติมสารละลายมาตรฐานโลหะหนักเป็น 0 แล้วพล็อตกราฟหาจุดตัดแกน  $x_2$  ซึ่งคือความเข้มข้นของตัวอย่างที่เติมสารละลายมาตรฐานแล้ว จากนั้นนำไปคำนวณร้อยละการได้กลับคืน (จูไรรัตน์ มหาเทียน, ม.ป.ป.)

$$\% \text{ recovery} = \frac{(\text{ค่าจากตัวอย่างที่เติมสารมาตรฐาน}) - (\text{ค่าจากตัวอย่างที่ไม่เติม})}{(\text{ค่าความเข้มข้นของสารมาตรฐานที่เติม})} \times 100$$

ตารางที่ ค-4 ความเข้มข้นของแคดเมียมที่เติม และตรวจพบของแคดเมียม และร้อยละการได้กลับคืนของการหาปริมาณแคดเมียมในตัวอย่างวัสดุอ้างอิง

ตัวอย่าง CRM	ความเข้มข้นของแคดเมียม (ไมโครกรัมต่อลิตร)		ร้อยละการได้กลับคืน
	เติม	ตรวจพบ	
แคดเมียม	-	5.4	
	10	13.7	82
	20	25.8	102

ตัวอย่างการคำนวณค่าร้อยละการได้กลับคืนของตัวอย่างวัสดุอ้างอิง

$$\begin{aligned} \% \text{Recovery} &= \left[ \frac{13.7 - 5.4}{10} \right] \times 100 \\ &= 82 \% \end{aligned}$$

ตารางที่ ค-5 ความเข้มข้นของตะกั่วที่เติม และตรวจพบ และร้อยละการได้กลับคืนของการหาปริมาณตะกั่วในตัวอย่างวัสดุอ้างอิง

ตัวอย่าง CRM	ความเข้มข้นของตะกั่ว (ไมโครกรัมต่อลิตร)		ร้อยละการได้กลับคืน
	เติม	ตรวจพบ	
ตะกั่ว	-	4.06	
	6	9.58	110
	12	15.81	124
	18	21.86	121



ตัวอย่างการคำนวณค่าร้อยละการ ได้กลับคืนของตัวอย่างวัสดุอ้างอิง

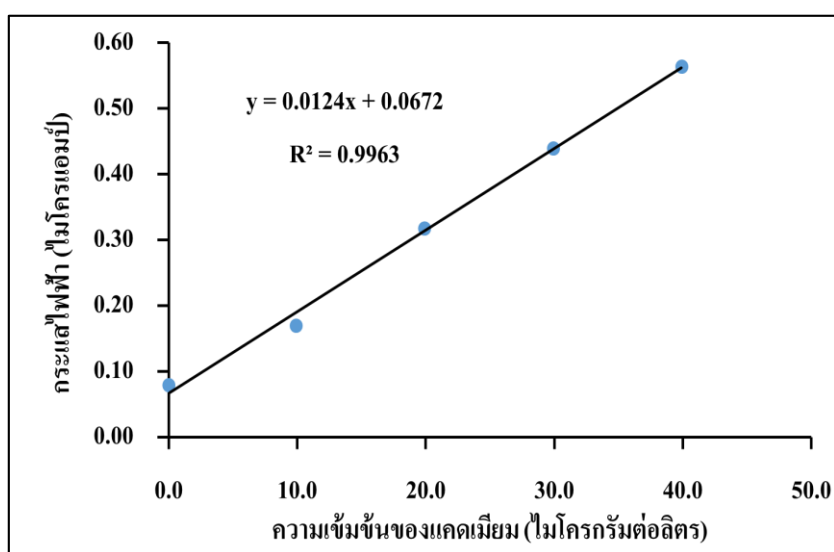
$$\begin{aligned} \% \text{ recovery} &= \frac{(9.58-4.06)}{6} \times 100 \\ &= 110 \% \end{aligned}$$

#### (ค4) การหาความเข้มข้นของตัวอย่างโดยวิธี Standard addition

การหาความเข้มข้นของโลหะหนักในตัวอย่างจริง ซึ่งตัวอย่างจริงในงานวิจัยนี้ได้แก่ วัสดุอ้างอิง (Certified reference materials : LGC6016) และน้ำทะเล (Sea water) โดยใช้วิธีเติมสารมาตรฐาน โดยทำการเตรียมสารละลายตัวอย่างสำหรับการวิเคราะห์ตามหัวข้อที่ 3.2.4 จากนั้นทำการวัดสัญญาณนำสัญญาณที่ได้มาพล็อตกราฟเพื่อหาจุดตัดแกน x และนำค่าจุดตัดแกน x ที่ได้ไปคูณกับแฟกเตอร์เจือจางจะได้ความเข้มข้นของโลหะหนักในสารตัวอย่าง (Miller & Miller, 2005; Wikipedia, n.d.)

ตัวอย่างการคำนวณความเข้มข้นตัวอย่างที่ CRM

- แคดเมียม



ภาพที่ ค-4 กราฟการหาแคดเมียมในตัวอย่างวัสดุอ้างอิงด้วยวิธีการเติมสารมาตรฐาน

จากสมการเส้นตรงในภาพที่ ค-4

หาค่าจุดตัดแกน x

$$\text{สมการเส้นตรง} \quad y = 0.0124x + 0.0672$$

$$\text{ให้ } y \text{ เป็นศูนย์} \quad x = 0.0672/0.0124$$

$$x = 5.0564$$

คูณแฟกเตอร์เจือจาง 20

ความเข้มข้นของตัวอย่าง  $5.0564 \times 20 = 103.1926$  ไมโครกรัมต่อลิตร

ดังนั้น ความเข้มข้นของตัวอย่างที่ได้จากการทดลองเท่ากับ 103.19 ไมโครกรัมต่อลิตร

**(ค5) การหาค่าร้อยละความถูกต้อง (Relative error: RE)**

จากสมการ (จุไรรัตน์ มหาเทียน, ม.ป.ป.)

$$\%RE = \left[ \frac{\text{ความเข้มข้นที่คำนวณได้} - \text{ความเข้มข้นจริง}}{\text{ความเข้มข้นจริง}} \right] \times 100$$

ตัวอย่างการคำนวณ

- แคดเมียม

$$\%RE = \left[ \frac{103.19 - 102}{102} \right] \times 100 = 3.14$$

- ตะกั่ว

$$\%RE = \left[ \frac{194.35 - 195}{195} \right] \times 100 = 1.84$$

ภาคผนวก ง

ผลงานวิจัย



PERCH-CIC  
PERDO

## A study of the optimal conditions for determination of heavy metals using anodic stripping voltammetry via a nanobismuth electrode

Juthamas Boontungtan<sup>a,b</sup>, Karaked Tedsree<sup>a,b</sup>, Sasithorn Muncharoen<sup>\*a,b</sup>

<sup>a</sup>Department of Chemistry, Faculty of Science, Burapha University, Bangsaen, Chonburi, 20131 Thailand

<sup>b</sup>Department of Chemistry and Center of Excellence for Innovation in Chemistry, Faculty of Science, Burapha University

### Abstract

In this research, the optimization of Zn(II), Cd(II) and Pb(II) determination using anodic stripping voltammetry (ASV) with a nanobismuth electrode was studied. The several parameters influencing to the peak current such as deposition time, amplitude, frequency and step potential were optimized. In addition, the optimal conditions for the electrode preparation were also investigated. The optimum conditions for determining of these metals were -1.4 V for deposition potential with 240 s and 25 mV, 25 Hz and 4 mV for amplitude, frequency and potential step, respectively. Under the optimal conditions, the peak currents depended linearly on the concentration of Zn(II), Cd(II) and Pb(II) in range of 28-36  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , 14-30  $\mu\text{g.L}^{-1}$  and 12-36  $\mu\text{g.L}^{-1}$  with correlation coefficient ( $r^2$ ) of 0.9968, 0.9980 and 0.9970 for Zn(II), Cd(II) and Pb(II), respectively. The limit of detections (LOD) based on 3S/N ratio were 4.67  $\mu\text{g.L}^{-1}$  for Zn(II), 3.00  $\mu\text{g.L}^{-1}$  for Cd(II) and 3.53  $\mu\text{g.L}^{-1}$  for Pb(II). Additionally, reproducibility, which was indicated from the relative standard deviations (%RSD), was 8.4% (n=20), 7.8% (n=13) and 8.6% (n=15) for Zn(II), Cd(II) and Pb(II), respectively.

### Objective

To study some parameters that influence to the ASV signals of Zn(II), Cd(II) and Pb(II) such as deposition time, amplitude, frequency, and the step potential.

### Methodology

#### ➤ Working electrode preparation

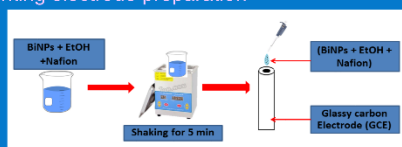


Fig. 1 Scheme of the electrode preparation

#### ➤ ASV procedure

Anodic stripping voltammetric (ASV) measurements were performed using PGSTAT 204 (Metrohm). Various parameters such as deposition time, amplitude, potential step and frequency in the range of 15-300 s, 15-50 mV, 1-10 mV and 15-50 Hz, respectively were studied and then the signals of 50  $\mu\text{g.L}^{-1}$  of Zn(II), Cd(II) and Pb(II) in acetate buffer (pH 4.5) were observed.

### Results

The signals of metals using optimal conditions (Deposition time 240 s, Amplitude 25 mV, Frequency 25 Hz and Potential step 4 mV) for determination of Zn(II), Cd(II) and Pb(II) were shown in Fig. 2.

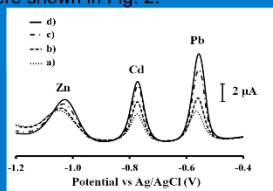


Fig. 2 Example of the analyzed metals signals

### Results

Table 1 Analytical feature.

Metal	Linear range ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	$r^2$	Equation	LOD ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	Precision (%RSD)
Zn	28-56	0.9968	$y = 0.0445x - 1.1118$	4.67	8.4(n=20)
Cd	14-30	0.9980	$y = 0.0302x + 0.0120$	3.00	7.8(n=13)
Pb	12-36	0.9970	$y = 0.0367x + 0.1922$	3.53	8.6(n=15)

Table 2 Determination of heavy metals in artificial sample.

Artificial sample	Heavy metal	Concentration of heavy metal ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	
		Labeled value	Detected value
Sample 1	Zn	28.0	28.3±0.57
	Cd	12.0	12.0±0.67
	Pb	12.0	12.4±1.46
Sample 2	Zn	36.0	35.6±0.22
	Cd	14.0	14.1±0.92
	Pb	24.0	24.9±0.47
Sample 3	Zn	40.0	39.9±1.41
	Pb	18.0	18.6±0.33
	Pb	44.0	45.4±1.39

### Conclusion

The suggested ASV under these optimal conditions could be pleased for evaluation of trace heavy metals: Zn(II), Cd(II) and Pb(II). The obtained results showed that the optimum conditions of stripping voltammetric parameters enhanced the responses to increase the sensitivity in a significant way, although synthesis of the bismuth nanoparticles seemed to be complicated. In addition, it effectively showed that this was a selective method with good reproducibility and good accuracy for the synthetic sample.

### Acknowledgements

This work was financially supported by the Research Grant of Burapha University through National research Council of Thailand (Grant no.40/2556 and no. 69/2557) and the Center of Excellence for Innovation in Chemistry (PERCH-CIC), Commission on Higher Education, Ministry of Education



Available online at [www.buu.ac.th/BUUConference](http://www.buu.ac.th/BUUConference)

Burapha University International Conference 2015

"Moving Forward to a Prosperous and Sustainable Community"

ST-P-001



## A study of the optimal conditions for determination of heavy metals using anodic stripping voltammetry via a nanobismuth electrode

Juthamas Boontungtang<sup>a,b</sup>, Karaked Tedsree<sup>a,b</sup>, Sasithorn Muncharoen<sup>a,b\*</sup>

<sup>a</sup>Department of Chemistry, Faculty of Science, Burapha University, Bangsaen, Chonburi, 20131 Thailand

<sup>b</sup>Department of Chemistry and Center of Excellence for Innovation in Chemistry, Faculty of Science, Burapha University

---

### Abstract

In this research, the optimization of Zn(II), Cd(II) and Pb(II) determination using anodic stripping voltammetry (ASV) with a nanobismuth electrode was studied. The several parameters influencing to the peak current such as deposition time, amplitude, frequency and step potential were optimized. In addition, the optimal conditions for the electrode preparation were also investigated. The optimum conditions for determining of these metals were -1.4 V for deposition potential with 240 s and 25 mV, 25 Hz and 4 mV for amplitude, frequency and potential step, respectively. Under the optimal conditions, the peak currents depended linearly on the concentration of Zn(II), Cd(II) and Pb(II) in range of 28-56  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , 14-30  $\mu\text{g.L}^{-1}$  and 12-36  $\mu\text{g.L}^{-1}$  with correlation coefficient ( $r^2$ ) of 0.9968, 0.9980 and 0.9970 for Zn(II), Cd(II) and Pb(II), respectively. The limit of detections (LOD) based on 3S/N ratio were 4.67  $\mu\text{g.L}^{-1}$  for Zn(II), 3.00  $\mu\text{g.L}^{-1}$  for Cd(II) and 3.53  $\mu\text{g.L}^{-1}$  for Pb(II). Additionally, reproducibility, which was indicated from the relative standard deviations (%RSD), was 8.4% (n=20), 7.8% (n=13) and 8.5% (n=15) for Zn(II), Cd(II) and Pb(II), respectively. Moreover, the conditions were applied to determine Zn(II), Cd(II) and Pb(II) in artificial samples. It gave the satisfactory results consequently these studies imply that electrochemical method using the nanobismuth electrode may be alternative candidate to analyze these metals in real samples.

© 2015 Published by Burapha University.

**Keywords:** Anodic stripping voltammetry (ASV); nanobismuth electrode; Cd(II); Pb(II); Zn(II); optimum conditions

---

\* Corresponding author. Tel.: 038-102-222 ext 3039; fax: 038-393-494.  
E-mail address: [muncharoen@buu.ac.th](mailto:muncharoen@buu.ac.th) and [muncharoen@yahoo.com](mailto:muncharoen@yahoo.com)

## 1. Introduction

Presently, the human activity leads to increasing levels of heavy metal contamination in the environment such as waste from communities or industries (metal plating, metal surface treatment, wood processing and petroleum refining). Heavy metals are the main sources of pollution in the environment because the heavy metals have a significant effect on its ecological quality. Cadmium, lead, zinc, iron, copper and manganese were recognized as trace metals whose high levels in the environment represent a reliable index of environmental pollution (Tüzen, 2003; Barakat, 2011). Uptaking these metals causes health problems (Dugo, 2004). In addition, zinc is an active component of some important enzyme and it is widely distributed in animal tissues (Engelking, 2015). However, if the body uptake many zinc can be cause of nausea, abdominal cramping, vomiting and diarrhea with or without bleeding (Sandstead, 2015). Then, analysis of these metals in environment is important to specify the impairment of surrounding.

There has been an increasing interest in the development of highly sensitive analytical methods for the detection of trace amounts of toxic heavy metals especially cadmium, lead and zinc. Most of the methods used for determination of heavy metals such as spectroscopy: X-Ray fluorescence spectrometry (Sastre, 2002; Kocot, 2014), flame atomic absorption spectrophotometry (FAAS) (Duran, 2007; Feist, 2008), graphite furnace atomic absorption spectrophotometry (AAS) (Mahmoud, 2010; Zhao, 2015), inductively coupled plasma atomic emission spectrophotometry (ICP-AES) (Jia, 2011; Duane, 1996), inductively coupled plasma mass spectrophotometry (ICP-MS) (Li, 2015; Qin, 2013). In addition, one of popular methods for analysis of heavy metals is electrochemistry for instant, potentiometry (Aragay, 2012; Dugo, 2006; Zolotov, 1987), pulse polarography (Möller, 2010; El-Hasani, 1999), chronoamperometry (Oztekina, 2011) and particularly anodic stripping voltammetry (ASV) (Pierini, 2013; Saturna, 2011; Xiao, 2014; Yang, 2014; Ouyang, 2011). The ASV is an interesting technique in electrochemistry because of giving the highest sensitivity ( $10^{-10}$  M) compared to others (Wang, 2000). The deposition step in this technique plays an important role to accumulate the detected analytes in low concentration. Additionally, this has several advantages such as simultaneous analysis, simplicity and economical measurement (Legeai, 2006). Besides, it was found that the measuring conditions have an effect on the detected signals. These influence the sensitivity of the technique.

Consequently, to improve the signals from this technique, the optimal conditions of ASV technique using a nanobismuth electrode for determination of Zn(II), Cd(II) and Pb(II) were studied in this work. Additionally, to investigate the technique feasibility in application for real samples, the analytical performance such as linear range, correlation coefficient ( $r^2$ ), limit of detection (LOD) and reproducibility (%RSD) were also achieved.

## 2. Methodology

### 2.1. Materials and apparatus

Solutions of  $1000 \text{ mg.L}^{-1}$  cadmium, lead (Ajax Finechem) and zinc (Lobachemie) were used as standard stock solutions. These solutions were standard grade. Acetic acid (QR&C) and sodium acetate (Ajax Finechem) were used for preparation of  $0.1 \text{ mol.L}^{-1}$  acetate buffer (pH 4.5). Nafion solution (Sigma-aldrich) and ethanol (99.9%) (QR&C) were used to prepare the nanobismuth electrode. The chemicals were of analytical reagent grade and used without further purification. High-quality deionized water used for preparation of all aqueous solutions was obtained by passing distilled water through a Milli-Q Plus System (Millipore).

Square-wave anodic stripping voltammetry was performed with a PGSTAT-204 Potentiostat (Metrohm). The electrochemical cell assembly consisted of the nanobismuth working electrode, an Ag/AgCl reference electrode (model AG 9101 Herisau; Metrohm) and a platinum wire counter electrode.



## 2.2. Synthesis of nanobismuth particles

The nanobismuth electrode was prepared using bismuth nanoparticles coated on glassy carbon (supporting material). The nanoparticles were synthesized followed Li, *et al.*, 2009. Describe briefly, bismuth solution: 4.85 g of bismuth nitrate was dissolved in 50 mL ethylene glycol (EG) and polyvinyl pyrrolidone (PVP) solution: 1.0 g of PVP was dissolved in 50 mL EG. Then, the bismuth and PVP solutions were simultaneously dropped into three neck flask containing 100 mL EG. After that the mixed solution was refluxed at 175 °C for 150 min. The blacked powder of nanobismuth particles as the product was occurred. After finished the reaction, the nanoparticles were washed with ethanol for several times. Then, these were centrifuged at 6000 rpm for 6 min, and dried with nitrogen gas. The blacked particles were kept under nitrogen gas condition until used.

## 2.3. Working electrode preparation

The solution of bismuth nanoparticles was prepared by dispersion of the nanoparticles (Section 2.2) with ethanol. The bismuth solution was dropped onto a bare glassy carbon electrode. After drying, 5  $\mu$ L of nafion solution (1 % diluted in ethanol) was dropped onto the glassy carbon electrode, which was coated with the bismuth solution. Then, the electrode was dried once more. Finally, the nanobismuth electrode was ready to use for metals analysis.

## 2.4. ASV Procedure

The anodic stripping voltammetric measurement was performed in a electrochemical cell containing 25 mL of pH 4.5 acetate buffer, 50  $\mu$ g.L<sup>-1</sup> of Zn(II), Cd(II) and Pb(II). The deposition step was carried out at -1.4 V for 240 s under stirring condition and after that 10 s equilibration step was performed. The stripping step was achieved by scanning the potential from -1.4 to -0.2 V with optimal parameters of amplitude, frequency and step potential. The cleaning step was done at -0.2 V for 30 s to remove the residual metals under stirring condition. All experiments were carried out at room temperature.

## 2.5. Artificial samples

Stock solution of artificial sample (100 mg.L<sup>-1</sup>) was prepared from 1000 mg.L<sup>-1</sup> Zn(II), Cd(II) and Pb(II). For mixed artificial samples, required concentrations of the artificial samples were prepared by dilution of the stock solution with acetate buffer (pH 4.5).

# 3. Results and discussion

## 3.1. Optimization

### 3.1.1 The nanobismuth electrode

For preparation of the electrode, the optimum conditions such as coating the electrode with/without nafion and solution concentration of the bismuth nanoparticles were studied. For coating with/without nafion, it was observed that the current signals of detected metals for coating with nafion showed higher than that for coating without nafion (Fig. 1(a)). Nafion is a polymer containing with sulfonate group. The sulfonate group has negative charge. Then, the nanobismuth electrode, which is coated with nafion, acts as a cation-exchanger

with the cation analytes, it can improve the detection sensitivity. According to this property, nafion can resist chemical and thermal solubility in water, so nafion can protect and help adhesion of nanobismuth particles onto the supporting material (GC electrode) during experimental. (Kokkino, 2011; Kefala, 2004; Xu, 2008) Additionally, when the signals of BiNPsE and Nafion-BiNPsE were compared, it found that the peak potentials of three metals on Nafion-BiNPsE were also slightly shifted to the cathodic direction (as shown in Fig. 1). These shifted signals can establish the exchange between nafion and metals. (Rehacek, 2012; Xu, 2008) Then, the nanobismuth electrode coated with nafion was used for further experiments. Additionally,  $0.5 \text{ g L}^{-1}$  bismuth nanoparticles solution (Section 2.3) was selected as the optimum concentration of bismuth solution for electrode preparation because of giving suitable signal current for all detected metals (Fig 1(b)) including appropriate signal shapes.

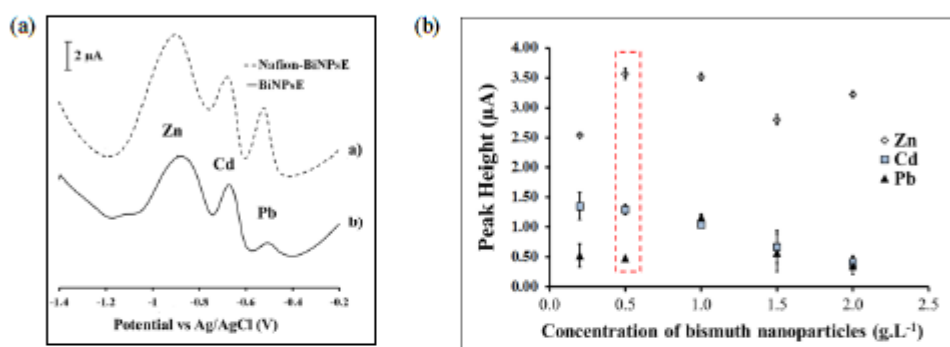


Fig. 1. (a) Stripping voltammograms for determination of  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  Zn(II), Cd(II) and Pb(II) using a) the nanobismuth electrode coated with nafion (Nafion-BiNPsE) and b) the nanobismuth electrode (BiNPsE) and (b) Effect of bismuth nanoparticles concentrations on the peak currents of  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  Zn(II), Cd(II) and Pb(II).

### 3.1.2 Parameters for ASV method

For electrochemical method especially ASV, it was found that many parameters influence the analytical signals such as deposition time, amplitude, frequency, and the step potential. These parameters are interrelated and have a combined effect on the signals (Kefala, 2003; Zen, 1996; Lu, 1999; Maleki, 2007; Giacomino, 2008; Jorge, 2010). So, influence of these parameters, which have affected on the detected signals particularly Zn(II), Cd(II) and Pb(II), has been studied.

The deposition time plays an important role on shape and intensity of the signals. Usually, at low concentrations of interesting species, longer deposition time can be applied. However, at high concentrations, avoidance of electrode saturation should be concerned. The short deposition time could be selected (Dai, 2004; Tama, 2008). In this work, the effect of the deposition time on the peak currents of Zn(II), Cd(II) and Pb(II) was studied in the range of 15-300 s. The results showed that more increase deposition time provided, the higher the current was obtained as shown in Fig. 2(a). However, at 300 s deposition time, the peak shape of Cd(II) was not symmetric thus a deposition period of 240 s was selected for further investigations.

The amplitude is parameter that influences to the peak current. The amplitude ( $\Delta E_A$ ) affects on the peak shaped. (Herze, n.d.) The amplitude was studied in the range of 15-50 mV. The detected currents for all metals increased when amplitude enhanced up to 25 mV. For more potentials (40-50 mV), the peak currents



of Cd(II) and Pb(II) decreased as shown in Fig. 2(b)). So, amplitude of 25 mV was selected as the optimum value.

The frequency has induced to the sample throughput. That means, when the frequency (1/sec) increases, the sample throughput also increases. In addition, it could effect on the peak currents as well (Mirceski, 2013; Ridge, n.d.; Christie, 1977). Variation of frequency showed an appreciable increase of the peak current with increasing frequency in the range of 15-40 Hz. When the frequency was higher than 40 Hz, the peak of Pb(II) starts to decrease. However, it was observed that the signals for all metals from 40-50 Hz exhibited more noise. Accordingly, a frequency of 25 Hz was used as the optimum value for further.

The step potential affected on the peak currents of interesting metals were studied in the range of 1-10 mV. When the step potentials were increased, the peak currents enlarged up to 4 mV. At step potential above 4 mV, decreasing of the peak currents was appeared (Fig. 2(d)). Therefore, 4 mV was selected as the optimum step potential.

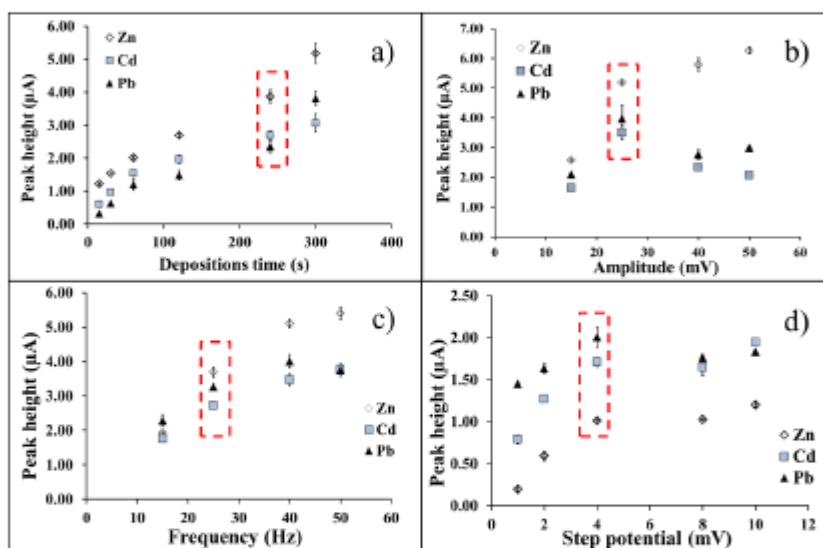


Fig. 2. The effect of parameters on ASV signals: a) Deposition time, b) Amplitude, c) Frequency and d) Step potential

### 3.2. Analytical performance

The features of analysis such as linearity range, correlation coefficients ( $r^2$ ), the relative standard deviation (%RSD) and limit of detection (LOD) were investigated. Under the experimental conditions selected on the optimization studies, ASV experiments using the nanobismuth electrode were performed. It was observed that the peak currents of the analytes increased with increasing their concentrations. The working ranges of 28-56  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 14-30  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  and 12-36  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  for Zn(II), Cd(II) and Pb(II), respectively were observed. Additionally, the linear equations of these metals with correlation coefficients ( $r^2$ ) were illustrated in Table 1. Besides, the relative standard deviations (%RSD) were 8.4% ( $n=20$ ) for 40  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  Zn(II), 7.8% ( $n=13$ ) for 20  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  Cd(II) and 8.6% ( $n=15$ ) for 20  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  Pb(II) as shown in Table 1. The limit of detection (LOD;  $3S/N$  ratio) were 4.67

$\mu\text{g.L}^{-1}$ ,  $3.00 \mu\text{g.L}^{-1}$  and  $3.53 \mu\text{g.L}^{-1}$  for Zn(II), Cd(II) and Pb(II) with the deposition time of 240 s, respectively. An example of the ASV signals of Zn(II), Cd(II) and Pb(II) was measured by the proposed method as shown in Fig. 3.

Table 1. The working range, correlation coefficient ( $r^2$ ) and linear equation of Zn(II), Cd(II) and Pb(II)

Metal	Working range ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	( $r^2$ )	Equation	LOD ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	Precision (%RSD)*
Zn	28-56	0.9968	$y = 0.0445x - 1.1118$	4.67	8.4(n=20)
Cd	14-30	0.9980	$y = 0.0302x - 0.0120$	3.00	7.8(n=13)
Pb	12-36	0.9970	$y = 0.0367x - 0.1922$	3.53	8.6(n=15)

\*Concentration of  $40 \mu\text{g.L}^{-1}$  for Zn and  $20 \mu\text{g.L}^{-1}$  for Cd and Pb

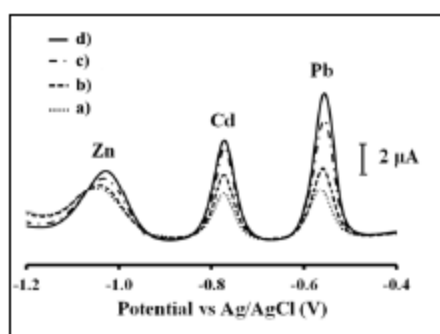


Fig. 3. The voltammograms of various concentrations of Zn(II), Cd(II) and Pb(II): a)  $36 \mu\text{g.L}^{-1}$  Zn(II),  $18 \mu\text{g.L}^{-1}$  Cd(II) and  $18 \mu\text{g.L}^{-1}$  Pb(II), b)  $42 \mu\text{g.L}^{-1}$  Zn(II),  $22 \mu\text{g.L}^{-1}$  Cd(II) and  $24 \mu\text{g.L}^{-1}$  Pb(II); c)  $48 \mu\text{g.L}^{-1}$  Zn(II),  $26 \mu\text{g.L}^{-1}$  Cd(II) and  $30 \mu\text{g.L}^{-1}$  Pb(II), d)  $54 \mu\text{g.L}^{-1}$  Zn(II),  $30 \mu\text{g.L}^{-1}$  Cd(II) and  $36 \mu\text{g.L}^{-1}$  Pb(II)

### 3.3. Application to the artificial samples

The proposed method that was applied for determination of Zn(II), Cd(II) and Pb(II) in artificial samples using ASV with the nanobismuth electrode was investigated in this work. By applying the optimum conditions described above, the results of these determinations compared to labeled values in artificial samples. There revealed good agreement between labeled and detected values as shown in Table 2.

Table 2. Results for determination of Zn(II), Cd(II) and Pb(II) in artificial samples by ASV on the nanobismuth electrode.

Artificial sample	Heavy metal	Concentration of heavy metal ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	
		Labeled value	Detected value
Sample 1	Zn	28.0	28.3±0.57
	Cd	12.0	12.0±0.67
	Pb	12.0	12.4±1.46
Sample 2	Zn	36.0	35.6±0.22
	Cd	14.0	14.1±0.92
	Pb	24.0	24.9±0.47
Sample 3	Zn	40.0	39.9±1.41
	Cd	18.0	18.6±0.33
	Pb	44.0	45.4±1.39

#### 4. Conclusions

The suggested ASV under these optimal conditions could be pleased for evaluation of trace heavy metals: Zn(II), Cd(II) and Pb(II). The obtained results showed that the optimum conditions of stripping voltammetric parameters enhanced the responses to increase the sensitivity in a significant way, although synthesis of the bismuth nanoparticles seemed to be complicated. In addition, it effectively showed that this was a selective method with good reproducibility and good accuracy for the artificial sample. Furthermore, efforts are aimed at developing this method for analysis of these metals in real samples such as wastewaters and natural waters etc.

#### Acknowledgements

This work was financially supported by the Research Grant of Burapha University through National research Council of Thailand (Grant no.40/2556 and no. 69/2557) and the Center of Excellence for Innovation in Chemistry (PERCH-CIC), Commission on Higher Education, Ministry of Education.

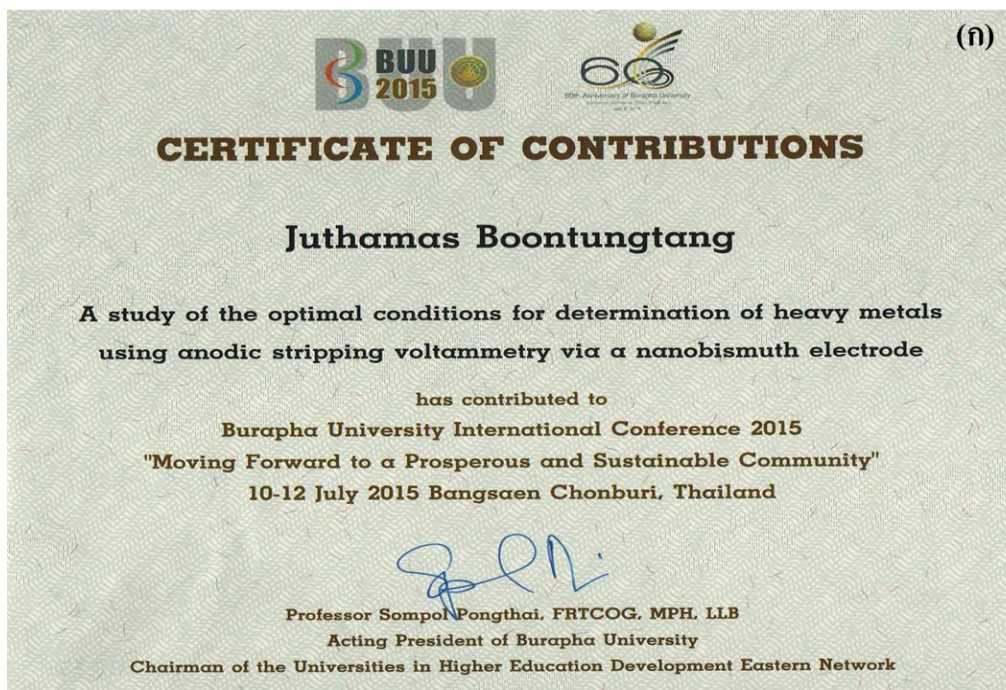
#### References

- Aragay, G., Merkoçi, A. 2012. Nanomaterials application in electrochemical detection of heavy metals. *Electrochimica Acta* 84, 49–61.
- Barakat, M.A. 2011. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian Journal of Chemistry* 4, 361–377.
- Dai, X., Nekrasova, O., Hyde, E. M., Compton, G. R. 2004. Anodic stripping voltammetry of arsenic(III) using gold nanoparticle-modified electrodes. *Analytical Chemistry* 76, 5924–5929.
- Duane, M.J., Facchetti, S., Pigozzi, G. 1996. Site characterization of polluted soils and comparison of screening techniques for heavy metals by mobile ICP-MS, GFAAS/ICP-AES (fixed laboratory) and EDXRF (fixed laboratory). *The Science of the Total Environment* 177, 195–214.
- Dugo, G., Pera, L. L., Bruzzese, A., Pellicano, M. T., Turco, L. V. 2006. Concentration of Cd (II), Cu (II), Pb (II), Se (IV) and Zn (II) in cultured sea bass (*Dicentrarchus labrax*) tissues from Tyrrhenian Sea and Sicilian Sea by derivative stripping potentiometry. *Food Control* 17, 146–152.
- Dugo, G., Pera, L. L., Torre, L. L. G., Giuffrida, D. 2004. Determination of Cd(II), Cu(II), Pb(II), and Zn(II) content in commercial vegetable oils using derivative potentiometric stripping analysis. *Food Chemistry* 87, 639–645.
- Duran, C., Gundogdu, A., Bulut, N. V., Soyлак, M., Elci, L., Sentürk, B. H., Tüfekci, M. 2007. Solid-phase extraction of Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II) and Pb(II) ions from environmental samples by flame atomic absorption spectrometry (FAAS). *Journal of Hazardous Materials* 146, 347–355.
- El-Hasani, S. R., Al-Dhaheri, S. M., El-Maazawi, M. S., Kamal, M. M. 1999. Polarographic and voltammetric determination of some

- toxic heavy metal ions in the treated waste water at Abu-Dhabi, U.A.E. *Water Science and Technology*. 40, 67–74.
- El-Maali, A. N., Temerka, M. Y., El-Aziz, S. A. M. 1997. Application of stripping voltammetry at a static mercury drop electrode for the determination of aluminium and iron in portland cement. *Analytica Chimica Acta*. 353, 313–318.
- Engelking R. L. 2015. "Textbook of veterinary physiological chemistry: Chapter 49 – Zinc" 3<sup>rd</sup>, ACADEMIC PRESS, p. 309–313.
- Feist, B., Mikuš, B., Pyšlakowska, K., Puzio, B., Buňl, F. 2008. Determination of heavy metals by ICP-OES and F-AAS after preconcentration with 2,2'-bipyridyl and erythroline. *Journal of Hazardous Materials*. 152, 1122–1129.
- Giacomino, A., Abollino, O., Malandrino, M., Mentasti, E. 2008. Parameters affecting the determination of mercury by anodic stripping voltammetry using a gold electrode. *Talanta*. 75, 266–273.
- Henze, G. no date. "Introduction to polarography and voltammetry" Metrohm Ltd. Herisau, Switzerland, p. 12.
- Jia, L.H., Li, Y., Li, Y.-Zh. 2011. Determination of wholesome elements and heavy metals in safflower (*Carthamus tinctorius L.*) from Xinjiang and Henan by ICP-MS/ICP-AES. *Journal of Pharmaceutical Analysis*. 1, 100–103.
- Jorge, E.O., Rocha, M.M., Fonseca, I.T.E., Neto, M.M.M. 2010. Studies on the stripping voltammetric determination and speciation of chromium at a rotating-disc bismuth film electrode. *Talanta*. 81, 556–564.
- Kefala, G., Economou, A., Voulgaropoulos, A., Sofoniou, M. 2003. A study of bismuth-film electrodes for the detection of trace metals by anodic stripping voltammetry and their application to the determination of Pb and Zn in tapwater and human hair. *Talanta*. 61, 603–610.
- Kefala, G., Economou, A., Voulgaropoulos, A., Sofoniou, M. 2004. A study of Nafion-coated bismuth-film electrodes for the determination of trace metals by anodic stripping voltammetry. *Analyst*. 129, 1082–1090.
- Kocot, K., Siko, R. 2014. Trace and ultratrace determination of heavy metal ions by energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry using graphene as solid sorbent in dispersive micro solid-phase extraction. *Spectrochimica Acta Part B*. 94–95, 7–13.
- Kokkinos, C., Economou, A. 2011. Disposable Nafion-modified micro-fabricated bismuth-film sensors for voltammetric stripping analysis of trace metals in the presence of surfactants. *Talanta*. 84, 696–701.
- Legesi, S., Vittori, O. 2006. A Cu/Nafion/Bi electrode for on-site monitoring of trace heavy metals in natural waters using anodic stripping voltammetry: An alternative to mercury-based electrodes. *Analytica Chimica Acta*. 560, 184–190.
- Li, Y., Peng, G., He, Q., Zhu, H., Al-Hamadani, M.Z.F. S. 2015. Dispersive liquid-liquid microextraction based on the solidification of floating organic drop followed by ICP-MS for the simultaneous determination of heavy metals in wastewaters. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 140, 156–161.
- Lin, L., Lawrence, S. N., Thonggamdee, S., Wang, J., Lin, Y. 2005. Catalytic adsorptive stripping determination of trace chromium (VI) at the bismuth film electrode. *Talanta*. 65, 144–148.
- Lin, L., Thonggamdee, S., Wang, J., Lin, Y., Sadik, A. O., Ly, S.Y. 2005. Adsorptive stripping voltammetric measurements of trace uranium at the bismuth film electrode. *Analytica Chimica Acta*. 535, 9–13.
- Lu, T.H., Yang, H.Y., Sun, W. 1999. Square-wave anodic stripping voltammetric determination of thallium(I) at a Nafion:mercury film modified electrode. *Talanta*. 49, 59–68.
- Mahmoud, M.E., Kenawy, I.M.M., Hafez, M.M.A.H., Lashein, R.R. 2010. Removal, preconcentration and determination of trace heavy metal ions in water samples by AAS via chemically modified silica gel N-(1-carboxy-6-hydroxy) benzylidene-propylamine ion exchanger. *Desalination*. 250, 62–70.
- Maleki, N., Absalan, G., Safavi, A., Farjami, E. 2007. Ultra trace adsorptive stripping voltammetric determination of atrazine in soil and water using mercury film electrode. *Analytica Chimica Acta*. 581, 37–41.
- Mirceski, V., Sebez, B., Jancovska, M., Ogorevc, B., Hovevar, B. S. 2013. Mechanisms and kinetics of electrode processes at bismuth and antimony film and bare glassy carbon surfaces under square-wave anodic stripping voltammetry conditions. *Electrochimica Acta*. 105, 254–260.
- Möller, S., Prikler, S., Einax, W. J. 2010. Pulse polarographic determination of the complexation capacity of various organic phosphonates of heavy metals with the aid of design of experiments. *Microchemical Journal*. 96, 296–300.
- Ouyang, R., Zhu, Z., Tatum, E. C., Chambers, Q. J., 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, 78–84.
- Oztekina, Y., Ramanaviciene, A., Ryskevicius, N., Yazicigil, Z., Untedag, Z., Solak, O. A., Ramanavicius, A., 1,10-Phenanthroline modified glassy carbon electrode for voltammetric determination of cadmium(II) ions. *Sensors and Actuators B*. 157, 146–153.
- Piarini, D. G., Granero, M. A., Nezio, S. D. M., Centurión, E. M., Zon, A. M., Fernández, H. 2013. Development of an electroanalytical method for the determination of lead in Argentina raw propolis based on bismuth electrodes. *Microchemical Journal*. 106, 102–106.
- Rehacek, V., Hotovy, I., Vojta, M., Kupa, T., Spiess, L. 2012. Nafion-coated bismuth film electrodes on pyrolyzed photoresist/alumina supports for analysis of trace heavy metals. *Electrochimica Acta*. 63, 192–196.
- Ridge, O. no date. Application Note S-7 Subject Square wave voltammetry. The Princeton Applied research, Illinois Avenue.
- Qin, Y., Zhang, Z., Li, L., Chen, C., Shun, S., Huang, Y. 2013. Inductively coupled plasma orthogonal acceleration time-of-flight mass spectrometry (ICP-oo-TOF-MS) analysis of heavy metal content in *Indocalamus tessellatus* samples. *Food Chemistry*. 141, 2154–2157.
- Sandstead, H. H. 2015. "Handbook on the toxicology of metals: Chapter 61 – Zinc" 4<sup>th</sup>, ACADEMIC PRESS, p. 1369–1385.
- Sastre, J., Sahuquillo, A., Vidal, M., Rauret, G. 2002. Determination of Cd, Cu, Pb and Zn in environmental samples: microwave-assisted total digestion versus aqua regia and nitric acid extraction. *Analytica Chimica Acta*. 462, 59–72.
- Satamo, J., Valera, D., Carrero, H., Fernandez, Lenys. 2011. Electroanalytical detection of Pb, Cd and traces of Cr at micro/nano-structured bismuth film electrodes. *Sensors and Actuators B*. 159, 92–96.
- Torma, F., Kadar, M., Toth, K., Tatai, E. 2008. Nafion<sup>®</sup>/2,2'-bipyridyl-modified bismuth film electrode for anodic stripping voltammetry.



- Analytica Chimica Acta. 619, 173–182.
- Tuzen, M. 2003. Determination of heavy metals in soil, mushroom and plant samples by atomic absorption spectrometry. *Microchemical Journal*. 74, 289–297.
- Wang, J. 2000. "Analytical electrochemistry" 2<sup>nd</sup> Wiley-VCH, pp. 1-2.
- Wen-Jing, S., Xue-Wei, W., Jia-Wang, D., Jun, Z., Rui-Ming, Z., Wei, Q. 2012. Electrochemical sensing system for determination of heavy metals in seawater. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*. 40, 670–674.
- Xiao, L., Xu, H., Zhou, S., Song, T., Wang, H., Li, S., Gan, W., Yuan, Q. 2014. Simultaneous detection of Cd(II) and Pb(II) by differential pulse anodic stripping voltammetry at a nitrogen-doped microporous carbon/Nafion<sup>®</sup>/bismuth-film electrode. *Electrochimica Acta*. 143, 143–151.
- Xu, H., Zeng, L., Huang, D., Xian, Y., Litong, J. 2008. A Nafion-coated bismuth film electrode for the determination of heavy metals in vegetable using differential pulse anodic stripping voltammetry: An alternative to mercury-based electrodes. *Food Chemistry*. 109, 834–839.
- Yang, D., Wang, L., Chen, Z., Megharaj, M., Naidu, R. 2014. Voltammetric determination of lead (II) and cadmium (II) using a bismuth film electrode modified with mesoporous silicananoparticles. *Electrochimica Acta*. 132, 223–229.
- Yang, H., Li, J., Lu, X., Xi, G., Yan, Y. 2013. Reliable synthesis of bismuth nanoparticles for heavy metal detection. *Materials research Bulletin*. 48, 4718–4722.
- Zen, J.M., Ting, Y.S. 1996. Square-wave voltammetric stripping analysis of lead(II) at a Nafion<sup>®</sup>/copper-mercury film electrode. *Analytica Chimica Acta*. 332, 59–65.
- Zhao, S.L., Chen, F.S., Zhang, J., Ren, S.B., Liang, H.D., Li, S.S. 2015. On-line flame AAS determination of traces Cd(II) and Pb(II) in water samples using thiol-functionalized SBA-15 as solid phase extractant. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 1–6.
- Zhu, L., Xu, L., Huang, B., Jia, N., Tan, L., Yao, Sh. 2014. Simultaneous determination of Cd(II) and Pb(II) using square wave anodic stripping voltammetry at a gold nanoparticle-graphene-cysteine composite modified bismuth film electrode. *Electrochimica Acta*. 115, 471–477.
- Zolotov, Yu.A., Shpigun, L.K., Kolotyckina, I.Ya., Novikov, E.A., Bazanov, O.V. 1987. The trace determination of some heavy metals in waters by flow-injection spectrophotometry and potentiometry. *Analytica Chimica Acta*. 200, 21–33.



ภาพที่ ง-1 (ก)ใบรับรองการเข้าร่วมงานประชุมวิชาการ “Burapha University International Conference 2015” และ (ข) เกียรติบัตรรับรองผลงานรางวัลรองชนะเลิศอันดับ 1 จากงานประชุมวิชาการระดับชาติ “วิทยาศาสตร์วิจัย ครั้งที่ 6”