

เซนเซอร์ทางไฟฟ้าเคมีสำหรับวิเคราะห์แคดเมียมและตะกั่วอย่างพร้อมกัน
โดยใช้โพลีเมอร์ประทักบิพิมพ์แอทกราฟีนออกไซด์



หนึ่งทัย ชัยยา

ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาเคมีประยุกต์
มหาวิทยาลัยแม่โจ้
พ.ศ. 2565

เซนเซอร์ทางไฟฟ้าเคมีสำหรับวิเคราะห์แคดเมียมและตะกั่วอย่างพร้อมกัน
โดยใช้โพลีเมอร์ประทักพิมพ์แอทกราฟีนออกไซด์



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของความสมบูรณ์ของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาเคมีประยุกต์
สำนักบริหารและพัฒนางานวิชาการ มหาวิทยาลัยแม่โจ้
พ.ศ. 2565

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยแม่โจ้

เซนเซอร์ทางไฟฟ้าเคมีสำหรับวิเคราะห์แคดเมียมและตะกั่วอย่างพร้อมกัน
โดยใช้โพลีเมอร์ประตบพิมพ์แอทกราฟีนออกไซด์

หนึ่งทัย ชัยยา

วิทยานิพนธ์นี้ได้รับการพิจารณาอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของความสมบูรณ์ของการศึกษา
ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาเคมีประยุกต์

พิจารณาเห็นชอบโดย

อาจารย์ที่ปรึกษา

อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ธานินทร์ แต่งกวารัมย์)

วันที่.....เดือน.....พ.ศ.

อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อัญชญา ปรีชาวรพันธ์)

วันที่.....เดือน.....พ.ศ.

อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

(ดร.วีรภัญญา มณีประกรณ์)

วันที่.....เดือน.....พ.ศ.

ประธานอาจารย์ผู้รับผิดชอบหลักสูตร

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สุภาพร แสงศรีจันทร์)

วันที่.....เดือน.....พ.ศ.

สำนักบริหารและพัฒนาวิชาการรับรองแล้ว

.....
(รองศาสตราจารย์ ดร.ญาณิน โอภาสพัฒนกิจ)

รองอธิการบดี

วันที่.....เดือน.....พ.ศ.

ชื่อเรื่อง	เซนเซอร์ทางไฟฟ้าเคมีสำหรับวิเคราะห์แคดเมียมและตะกั่วอย่างพร้อมกัน โดยใช้โพลีเมอร์ประตบพิมพ์แอทกราฟีนออกไซด์
ชื่อผู้เขียน	นางสาวหนึ่งหทัย ชัยยา
ชื่อปริญญา	วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีประยุกต์
อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ธานินทร์ แดงกาวรัมย์

บทคัดย่อ

เซนเซอร์ทางเคมีสำหรับการตรวจวัดแคดเมียมและตะกั่วอย่างพร้อมกันโดยใช้โพลีเมอร์ประตบพิมพ์แอทกราฟีนออกไซด์ (GO@IIP) ที่เตรียมจากมอนอเมอร์ 4-ไวนิล-ไพรีดีน ร่วมกับเอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลท โดยมีกลูตาราลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมโยงไว้โดยทำการศึกษา 2 เฟส เฟสแรกเป็นการนำ GO@IIP มาปรับปรุงบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอน ซึ่งพบว่าเซนเซอร์ที่พัฒนาขึ้นมีคุณลักษณะดังนี้ มีขีดจำกัดการตรวจวัดแคดเมียมและตะกั่วเท่ากับ 36.67 และ 14.86 พีพีบีตามลำดับ มีความเป็นเส้นตรงสำหรับแคดเมียม 100 – 10,000 พีพีบี สำหรับตะกั่ว 25 – 7,000 พีพีบี สารรบกวน เช่น ไอออนแมกนีเซียม ไนเตรท แมงกานีส คลอไรด์ และเฟอร์รัส มีการรบกวนที่ความเข้มข้นสูง เมื่อพบว่า GO@IIP สามารถใช้เป็นเซนซิงได้จึงนำมาศึกษาเฟส 2 โดยทำการศึกษาคุณลักษณะของวัสดุ GO@IIP โดยใช้เทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี พบว่าสเปกตรัม ของ GO@IIP ยืนยันการแทรกของลิแกนด์เบนซิมิดาโซลในโพลีเมอร์ได้สำเร็จ เมื่อนำไปทดสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่าบนพื้นผิวโพลีเมอร์มีความหยาบและมีรูพรุน ส่วนการทดสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน พบว่ามีกราฟีนออกไซด์เคลือบอยู่บนโพลีเมอร์ที่สังเคราะห์ และเทคนิคการวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์พบว่า มีธาตุ คาร์บอน ไนโตรเจน และออกซิเจนอยู่ในโพลีเมอร์ สำหรับการนำ GO@IIP มาเป็นเซนซิงสำหรับแคดเมียมและตะกั่วบนขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีน เฟสนี้ได้ทำการสร้างขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนขึ้นแล้วปรับปรุงขั้วไฟฟ้าด้วย GO@IIP และนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคสแควร์เวฟแอนอดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี พบว่าสามารถวิเคราะห์แคดเมียมและตะกั่วได้พร้อมกัน มีค่าขีดจำกัดการตรวจวัดของแคดเมียมเท่ากับ 610 พีพีบี และตะกั่ว 411 พีพีบี ช่วงความเป็นเส้นตรงสำหรับแคดเมียม 1,000 - 7,000 พีพีบี สำหรับตะกั่ว 500 – 5,000 พีพีบี สารรบกวนที่ใช้ในการทดสอบมีผลการรบกวนที่ความเข้มข้นสูง ได้แก่ ไนเตรท เฟอร์รัส แคลเซียม และไฮโดรเจนพोटเฟส เซนเซอร์นี้ได้ถูกนำไปตรวจวัดในตัวอย่างไม่ทราบค่า จากผลการวิเคราะห์พบว่าเซนเซอร์นี้ให้ผลการวิเคราะห์ใกล้เคียงกับวิธีมาตรฐาน

คำสำคัญ : ใยไฟฟ้ากลาสสิคาร์บอน, ใยไฟฟ้ापิมพ์สกรีน, โพลีเมอร์ประທပ်พิมพ์แອທกรາพิน
ออกไซด์, เทคนิคสแควร์เวฟแเอโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมทรี



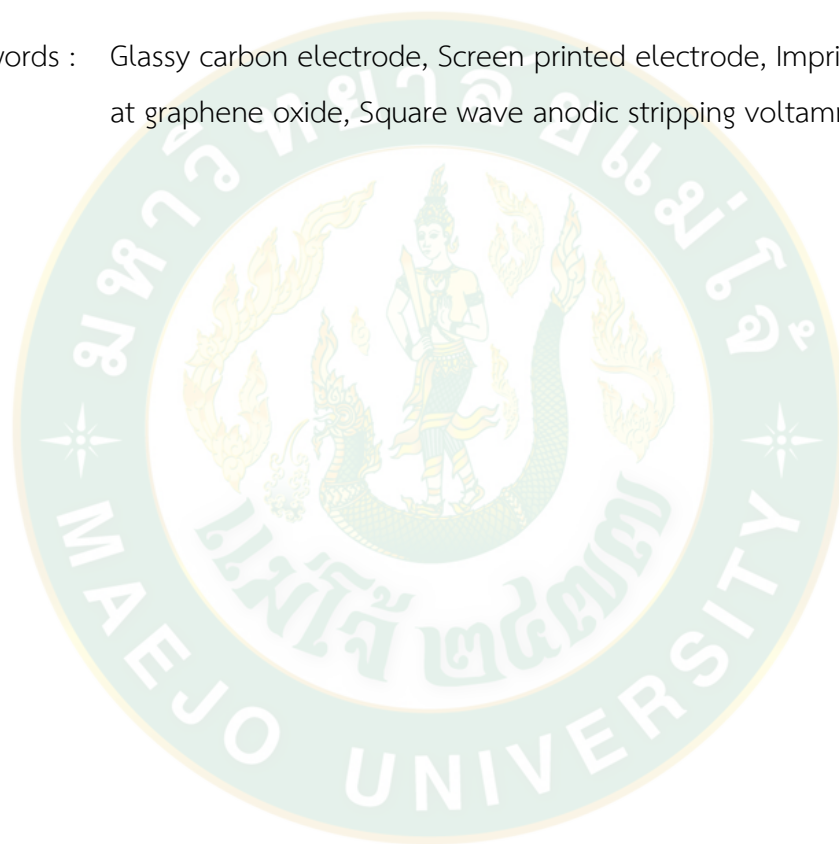
Title	ELECTROCHEMICAL SENSORS FOR SIMULTANEOUS SENSING OF CADMIUM AND LEAD BASED ON IMPRINTED POLYMER AT GRAPHENE OXIDE
Author	Miss Nuenghathai Chaiya
Degree	Master of Science in Applied Chemistry
Advisory Committee Chairperson	Assistant Professor Dr. Tanin Tangkuaram

ABSTRACT

Chemical sensor for simultaneous measurement of cadmium and lead using imprinted polymer at graphene oxide (GO@IIP) was successfully developed. The GO@IIP was prepared using 4-vinyl-pyridine as a monomer reacted with ethylene glycol dimethacrylate and added glutaraldehyde as was a crosslinking agent. The development was divided into 2 phases. The first one was modified GO@IIP on the surface of glassy carbon electrode for showing the ability of GO@IIP for detection of Cd and Pb. It was found that the developed sensor showed detection limit (DL) of cadmium (Cd) and lead (Pb) at 36.67 and 14.86 ppb with the linear range found for 100 - 10,000 ppb and 25 - 7,000 ppb, respectively. The interferences such as magnesium, nitrate, manganese, chloride, and ferrous were interfered at high concentrations. The second phase was focused on characterization and modification of GO@IIP on screen printed carbon electrode (SPCE). The GO@IIP was characterized using fourier transform infrared spectroscopy, it was found that the spectra of GO@IIP confirmed the successful insertion of the benzimidazole ligand into the polymer. The scanning electron microscope found that the polymer surface was rough and porous while the transmission electron microscope found graphene oxide was coated on the polymer. The energy dispersive X-ray spectroscopy revealed that carbon, nitrogen and oxygen were present in the polymer. For the GO@IIP sensing for Cd and Pb in this phase, it was immobilized on home-made SPCE. The modified GO@IIP/SPCE was studied using the square wave anodic stripping

voltammetry. The DL of GO@IIP/SPCE was 610 ppb of Cd and 411 ppb of Pb. The linear calibration for cadmium was 1,000 – 7,000 ppb and for lead was 500 – 5,000 ppb. The interferences such as nitrate, ferrous, calcium and hydrogen phosphate were affected at high concentrations. This sensor was measured for Cd and Pb in tap water and it was found that this sensor provides results comparative to the standard method.

Keywords : Glassy carbon electrode, Screen printed electrode, Imprinted polymer at graphene oxide, Square wave anodic stripping voltammetry



กิตติกรรมประกาศ

ข้าพเจ้าขอขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ธานินทร์ แต่งกวรัมย์ อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก ที่กรุณาให้ความรู้ คำปรึกษา คำแนะนำ มอบโอกาสต่าง ๆ และตรวจแก้ไขรูปเล่มวิทยานิพนธ์จนเสร็จสมบูรณ์ ทำให้การทำวิทยานิพนธ์ในครั้งนี้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

ขอขอบพระคุณ ดร.วีรกัญญา มณีประภรณ์ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อัญชญา ปรีชาวรรณ อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.กุลวดี ปิ่นวัฒนะผู้ทรงคุณวุฒิภายนอก ที่ให้ความอนุเคราะห์ในการเป็นกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ รวมถึงตรวจแก้ไขรูปเล่มวิทยานิพนธ์ครั้งนี้ให้สมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบพระคุณสถาบันบัณฑิตวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีไทย (TGIST) สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ สัญญารับทุนเลขที่ SCA-CO-2563-12224-TH ที่มอบเงินทุนสนับสนุนในการศึกษาต่อครั้งนี้ และทุนนักศึกษาเรียนดี มหาวิทยาลัยแม่โจ้ ที่มอบเงินสนับสนุนค่าทำวิจัย งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

ขอขอบพระคุณคณาจารย์ เจ้าหน้าที่ และบุคลากร สาขาวิชาเคมีประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้ ที่ได้ให้คำแนะนำ และสั่งสอนให้ความรู้ในด้านต่างๆ ตลอดจนให้ความอนุเคราะห์เครื่องมือ สารเคมี และอุปกรณ์ต่างๆ และขอขอบคุณ ดร.ตึก อัยรัมย์ ดร.ชชนน มูลหล้า ที่คอยช่วยเหลือ และให้คำแนะนำในการทดลองให้สำเร็จลุล่วง

ขอขอบคุณบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยแม่โจ้ ที่ให้ความอนุเคราะห์ในการตรวจแก้ไขรูปเล่มวิทยานิพนธ์ครั้งนี้ให้สมบูรณ์ยิ่งขึ้น

สุดท้ายนี้ขอขอบพระคุณบิดามารดา พี่ๆ น้องๆ นักศึกษาปริญญาโท-เอก และกลุ่มไบโอเซนเซอร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้ ที่คอยให้ความช่วยเหลือสนับสนุน แนะนำ และเป็นกำลังใจจนทำให้วิทยานิพนธ์สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

หนึ่งหทัย ชัยยา

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ค
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ช
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฉ
สารบัญรูปภาพ.....	ต
รายการสัญลักษณ์.....	น
บทที่ 1	
บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	2
1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	2
บทที่ 2	
ทฤษฎีและการตรวจเอกสาร.....	3
2.1 แคดเมียม (Cadmium).....	3
2.2 ตะกั่ว (Lead).....	3
2.3 สารที่นำมาปรับปรุงขั้วไฟฟ้า.....	4
2.3.1 กราฟีนออกไซด์ (Graphene oxide).....	4
2.3.2 โพลีเมอร์ประทับพิมพ์ (Imprinted polymer).....	5
2.4 เซนเซอร์ทางเคมีไฟฟ้า.....	6
2.4.1 ขั้วไฟฟ้าทำงาน (Working electrode).....	6
2.4.2 ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode).....	6

2.4.3	ขั้วไฟฟ้าร่วม หรือขั้วไฟฟ้าช่วย (Counter electrode).....	7
2.5	การปรับปรุงขั้วไฟฟ้าให้มีความเลือกเฉพาะสำหรับแคตโอดและตะกั่ว.....	7
2.6	เทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์.....	10
2.6.1	ไซคลิกโวลแทมเมทรี (Cyclic voltammetry).....	10
2.6.2	อิมพีแดนซ์สเปกโทรสโกปีเชิงเคมีไฟฟ้า (Electrochemical impedance spectroscopy: EIS).....	12
2.6.3	สแควร์เวฟแอนอดิกสทริปปิงโวลแทมเมทรี (Square wave anodic stripping voltammetry: SWASV).....	13
2.7	เครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง.....	14
2.7.1	เครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier-transform infrared spectroscopy, FTIR).....	14
2.7.2	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM).....	16
2.7.3	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope, TEM).....	17
2.8	เอกสารที่เกี่ยวข้อง.....	19
บทที่ 3		
	วิธีการวิจัย หรืออุปกรณ์และวิธีการ.....	21
3.1	โพลีเมอร์ประทับพิมพ์แอทกราฟีนออกไซด์บนขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอน (GO@IP/GCE).....	21
3.1.1	สารเคมี.....	21
3.1.2	เครื่องมือและอุปกรณ์.....	23
3.1.3	การเตรียมสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง.....	24
3.1.3.1	เตรียมสารละลายโพแทสเซียมคลอไรด์ (KCl) เข้มข้น 0.1 โมลาร์ ปริมาตร 25 มิลลิลิตร.....	24
3.1.3.2	เตรียมสารละลายโพแทสเซียมเฮกซะไซยาโนเฟอร์เรต (III) ($K_3[Fe(CN)_6]$) เข้มข้น 10 มิลลิโมลาร์ ปริมาตร 25 มิลลิลิตร.....	24

3.1.3.3 การเตรียมสารละลายกรดไนตริก (HNO_3) เข้มข้น 0.1% ปริมาตร 500 มิลลิลิตร.....	24
3.1.3.4 การเตรียมสารละลายกรดไนตริก (HNO_3) เข้มข้น 0.05 โมลาร์ ปริมาตร 25 มิลลิลิตร.....	24
3.1.3.5 การเตรียมสารละลายไฮโดรคลอริก (HCl) เข้มข้น 1 โมลาร์ ปริมาตร 250 มิลลิลิตร.....	24
3.1.3.6 การเตรียมสารละลายโพแทสเซียมไนเตรท (KNO_3) เข้มข้น 0.05 โมลาร์ ปริมาตร 25 มิลลิลิตร	25
3.1.3.7 การเตรียมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) เข้มข้น 0.05 โมลาร์ ปริมาตร 25 มิลลิลิตร	25
3.1.3.8 การเตรียมสารละลายโซเดียมคลอไรด์ (NaCl) เข้มข้น 0.05 โมลาร์ ปริมาตร 25 มิลลิลิตร	25
3.1.3.9 การเตรียมสารละลายแคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) เข้มข้น 0.05 โมลาร์ พีเอช 2 ปริมาตร 25 มิลลิลิตร.....	25
3.1.3.10 การเตรียมสารละลายอะซิเตทบัฟเฟอร์ เข้มข้น 0.1 โมลาร์ พีเอช 4.5.....	25
3.1.3.11 การเตรียมสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ เข้มข้น 0.05 โมลาร์ พีเอช 6.2....	26
3.1.3.12 การเตรียมสารละลายไอออนรบกวน (Interference).....	26
3.1.3.13 การเตรียมสารละลายแคดเมียมและตะกั่วที่ความเข้มข้นต่าง ๆ.....	26
3.1.4 การสังเคราะห์กราฟีนออกไซด์ (GO).....	27
3.1.5 การสังเคราะห์โพลีเมอร์ประทับพิมพ์แอทกราฟีนออกไซด์ (GO@IIP).....	28
3.1.6 การเตรียมตัวอย่างน้ำ.....	29
3.1.6.1 การเก็บตัวอย่างน้ำประปา.....	29
3.1.6.2 การย่อยตัวอย่างน้ำประปาตามวิธี APHA (1992)	30
3.1.7 การเตรียมขั้วไฟฟ้าทำงาน.....	31
3.1.7.1 ขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอนเปลือย (Bare GCE)	31
3.1.7.2 ขั้วไฟฟ้า GO@NIP/GCE.....	31

3.1.7.3	ขั้วไฟฟ้า GO@IIP/GCE.....	32
3.1.8	การทดสอบขั้วไฟฟ้าด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี.....	33
3.1.9	การทดสอบขั้วไฟฟ้าด้วยเทคนิคอิมพีแดนซ์สเปกโทรเชิงเคมีไฟฟ้า.....	33
3.1.10	การทดสอบขั้วไฟฟ้าด้วยเทคนิคสแควร์เวฟแอนอติกสทริปปิงโวลแทมเมตรี.....	33
3.1.11	การทดสอบหาสถานะของ GO@IIP/GCE.....	34
3.1.11.1	การทดสอบหาค่าศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในชั้นความเข้มข้นของแคดเมียมและตะกั่ว (Deposition potential, E_{dep}).....	34
3.1.11.2	การทดสอบหาเวลาที่เหมาะสมที่ใช้ในชั้นความเข้มข้นของแคดเมียมและตะกั่ว (Deposition time, T_{dep}).....	34
3.1.11.3	การทดสอบหาชนิดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์.....	35
3.1.11.4	การทดสอบหาปริมาณโพลีเมอร์ประทับพิมพ์แอทกราฟีนออกไซด์ที่ตรึงลงบนขั้วไฟฟ้า.....	35
3.1.11.5	การทดสอบหาความถี่ (Frequency).....	35
3.1.11.6	การทดสอบค่าศักย์แอมพลิจูด (Amplitude potential, $E_{Amplitude}$).....	35
3.1.11.7	การทดสอบหาค่าพีเอชของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่เหมาะสม.....	36
3.1.12	การศึกษาคุณลักษณะเฉพาะของ GO@IIP/GCE.....	36
3.1.12.1	การทดสอบช่วงความเป็นเส้นตรง (Linearity).....	36
3.1.12.2	การทดสอบขีดจำกัดการตรวจวัด (Limit of detection).....	36
3.1.12.3	การทดสอบการผลิตรซ้ำ (Reproducibility).....	36
3.1.12.4	การทดสอบสารละลายไอออนรบกวน (Interference).....	36
3.1.13	การทดสอบด้วยวิธีมาตรฐาน AAS.....	37
3.1.14	การทดสอบขั้วไฟฟ้า GO@IIP/GCE เทียบกับเครื่องมือมาตรฐานสำหรับตรวจวัดในตัวอย่งน้ำประปา.....	37
3.2	โพลีเมอร์ประทับพิมพ์แอทกราฟีนออกไซด์บนขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีน (GO@IIP/SPCE).....	37
3.2.1	สารเคมี.....	37

3.2.2 เครื่องมือและอุปกรณ์.....	38
3.2.3 การเตรียมสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง	38
3.2.3.1 เตรียมสารละลายโพแทสเซียมคลอไรด์ (KCl) เข้มข้น 0.1 โมลาร์ ปริมาตร 25 มิลลิลิตร.....	38
3.2.3.2 เตรียมสารละลายโพแทสเซียมเฮกซะไซยาโนเฟอร์ต (III) ($K_3[Fe(CN)_6]$) เข้มข้น 10 มิลลิโมลาร์ ปริมาตร 25 มิลลิลิตร.....	39
3.2.3.3 การเตรียมสารละลายกรดไนตริกเข้มข้น 0.1% ปริมาตร 500 มิลลิลิตร	39
3.2.3.4 การเตรียมสารละลายอะซิเตทบัฟเฟอร์ เข้มข้น 0.1 โมลาร์ พีเอช 4.5.....	39
3.2.3.5 การเตรียมสารละลายไอออนรบกวน (Interference)	39
3.2.3.6 การเตรียมสารละลายแคดเมียมและตะกั่วที่ความเข้มข้นต่าง ๆ	40
3.2.4 การเตรียมขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนเปลือย (Bare SPCE)	41
3.2.5 การปรับปรุงขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีน	41
3.2.5.1 ขั้วไฟฟ้า GO@NIP/SPCE.....	41
3.2.5.2 ขั้วไฟฟ้า GO@IIP/SPCE.....	42
3.2.6 การทดสอบขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนเปลือยด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี	42
3.2.7 การทดสอบขั้วไฟฟ้าที่การปรับปรุงด้วยเทคนิคสแควร์เวฟแอนอติกสทริปปิงโวลแทมเมทรี	42
3.2.8 การทดสอบหาสภาวะขั้วไฟฟ้าที่มีการปรับปรุง	43
3.2.8.1 การทดสอบหาค่าศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในชั้นความเข้มข้นของแคดเมียมและตะกั่ว (Deposition potential, E_{dep})	43
3.2.8.2 การทดสอบหาเวลาที่เหมาะสมที่ใช้ในชั้นความเข้มข้นของแคดเมียมและตะกั่ว (Deposition time, T_{dep}).....	43
3.2.8.3 การทดสอบความถี่ (Frequency)	44
3.2.8.4 การทดสอบค่าศักย์แอมพลิจูด (Amplitude potential, $E_{Amplitude}$).....	44

3.2.8.5 การทดสอบหาปริมาณโพลีเมอร์ประทับพิมพ์แอทกราฟีนออกไซด์ที่ตรึงลงบน ขั้วไฟฟ้า.....	44
3.2.9 การศึกษาคุณลักษณะเฉพาะของ GO@IIP/SPCE	44
3.2.9.1 การทดสอบช่วงความเป็นเส้นตรง (Linearity)	44
3.2.9.2 การทดสอบขีดจำกัดการตรวจวัด (Limit of detection)	44
3.2.9.3 การทดสอบการผลัดซ้ำของการวัดของขั้วไฟฟ้าที่ปรับปรุง (Reproducibility)	45
3.2.9.4 การทดสอบสารละลายไอออนรบกวน (Interference)	45
3.2.10 การทดสอบขั้วไฟฟ้า GO@IIP/SPCE ด้วยการหำร้อยละการกลับคืน (%Recovery).....	45
บทที่ 4	
ผลการวิจัย และวิจารณ์.....	47
4.1 โพลีเมอร์ประทับพิมพ์แอทกราฟีนออกไซด์บนขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอน (GO@IIP/GCE).....	47
4.1.1 ผลการศึกษาคุณลักษณะของโพลีเมอร์ประทับพิมพ์แอทกราฟีนออกไซด์	47
4.1.2 ผลการทดสอบขั้วไฟฟ้าด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี	50
4.1.3 ผลการทดสอบขั้วไฟฟ้าด้วยเทคนิคอิมพีแดนซ์สเปกโทรเชิงเคมีไฟฟ้า.....	50
4.1.4 ผลการทดสอบขั้วไฟฟ้าด้วยเทคนิคแควร์เวฟแอนติคสทริปปิงโวลแทมเมตรี	51
4.1.5 ผลการทดสอบหาสภาวะของ GO@IIP/GCE.....	52
4.1.5.1 ผลการทดสอบหาค่าศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในชั้นความเข้มข้นของแคดเมียมและตะกั่ว (Deposition potential, E_{dep})	52
4.1.5.2 ผลการทดสอบหาเวลาที่เหมาะสมที่ใช้ในชั้นความเข้มข้นของแคดเมียมและ ตะกั่ว (Deposition time, T_{dep})	53
4.1.5.3 ผลการทดสอบหาชนิดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์	54
4.1.5.4 ผลการทดสอบหาปริมาณโพลีเมอร์ประทับพิมพ์แอทกราฟีนออกไซด์ที่ตรึงลง บนขั้วไฟฟ้า	55
4.1.5.5 ผลการทดสอบหาความถี่ (Frequency).....	56

4.1.5.6 ผลการทดสอบค่าศักย์แอมพลิจูด (Amplitude potential, $E_{\text{Amplitude}}$).....	57
4.1.5.7 ผลการทดสอบหาค่าพีเอชของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่เหมาะสม.....	58
4.1.6 ผลการศึกษาคุณลักษณะเฉพาะของ GO@IIP/GCE	59
4.1.6.1 ผลการทดสอบช่วงความเป็นเส้นตรง (Linearity).....	59
4.1.6.2 ผลการทดสอบขีดจำกัดการตรวจวัด (Limit of detection).....	61
4.1.6.3 ผลการทดสอบการผลิตรซ้ำ (Reproducibility).....	61
4.1.6.4 ผลการทดสอบสารละลายไอออนรบกวน (Interference).....	61
4.1.7 ผลการทดสอบด้วยวิธีมาตรฐาน AAS.....	65
4.1.8 ผลการทดสอบขั้วไฟฟ้า GO@IIP/GCE เทียบกับเครื่องมือมาตรฐาน AAS สำหรับ ตรวจวัดในตัวอย่างน้ำประปา	67
4.2 โพลีเมอร์ประทับพิมพ์แอทกราฟีนออกไซด์บนขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีน (GO@IIP/SPCE).....	67
4.2.1 ผลการทดสอบขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนเปลี่ยนด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี	67
4.2.2 ผลการทดสอบขั้วไฟฟ้าที่การปรับปรุงด้วยเทคนิคสแควร์เวฟแอนดิกสทริปปิงโวลแทม เมทรี	69
4.2.3 ผลการทดสอบหาสภาวะขั้วไฟฟ้าที่มีการปรับปรุง	70
4.2.3.1 ผลการทดสอบหาค่าศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในชั้นความเข้มข้นของแคดเมียมและตะกั่ว (Deposition potential, E_{dep})	70
4.2.3.2 ผลการทดสอบหาเวลาที่เหมาะสมที่ใช้ในชั้นความเข้มข้นของแคดเมียมและ ตะกั่ว (Deposition time, T_{dep})	71
4.2.3.3 ผลการทดสอบความถี่ (Frequency).....	71
4.2.3.4 ผลการทดสอบค่าศักย์แอมพลิจูด (Amplitude, $E_{\text{Amplitude}}$).....	72
4.2.3.5 ผลการทดสอบหาปริมาณโพลีเมอร์ประทับพิมพ์แอทกราฟีนออกไซด์ที่ตรึงลง บนขั้วไฟฟ้า	73
4.2.4 ผลการศึกษาคุณลักษณะเฉพาะของ GO@IIP/SPCE.....	74
4.2.4.1 ผลการทดสอบช่วงความเป็นเส้นตรง (Linearity).....	74

4.2.4.2 การทดสอบขีดจำกัดการตรวจวัด (Limit of detection)	76
4.2.4.3 ผลการทดสอบการผลัดซ้ำของการวัดของขั้วไฟฟ้าที่ปรับปรุง (Reproducibility).....	76
4.2.4.4 ผลการทดสอบสารละลายไอออนรบกวน (Interference).....	76
4.2.5 ผลการทดสอบขั้วไฟฟ้า GO@IIP/SPCE ด้วยการหำร้อยละการกลับคืน (%Recovery)	81
4.3 เปรียบเทียบการตรวจวัดแคดเมียมและตะกั่วของเซนเซอร์ที่พัฒนาขึ้นกับงานวิจัยอื่น ๆ	81
บทที่ 5	
สรุปและข้อเสนอแนะ	83
5.1 โพลีเมอร์ประตบพิมพ์แอทกราฟีนออกไซด์บนขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอน (GO@IIP/GCE).....	83
5.2 โพลีเมอร์ประตบพิมพ์แอทกราฟีนออกไซด์บนขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีน (GO@IIP/SPCE).....	83
5.3 ข้อเสนอแนะ	85
บรรณานุกรม.....	86
ภาคผนวก.....	92
ภาคผนวก ก	
ภาพอุปกรณ์ในการทดลอง	93
ภาคผนวก ข	
การคำนวณความเข้มข้นต่ำสุดในการตรวจวัด และค่าร้อยละการกลับคืน	95
ภาคผนวก ค	
ผลงานการตีพิมพ์ที่ได้รับ	98
ภาคผนวก ง	
ประวัติผู้วิจัย.....	104
ประวัติผู้วิจัย.....	105

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 1 คุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของแคดเมียม.....	3
ตารางที่ 2 คุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของตะกั่ว	4
ตารางที่ 3 สารเคมีสำหรับการปรับปรุงขั้วไฟฟ้ากลาสส์คาร์บอนด้วยโพลีเมอร์ประทับพิมพ์แอก กราฟีนออกไซด์.....	21
ตารางที่ 4 เครื่องมือและอุปกรณ์.....	23
ตารางที่ 5 การเตรียมสารละลายแคดเมียมและตะกั่วที่ความเข้มข้นต่าง ๆ	27
ตารางที่ 6 การเตรียมตัวอย่างน้ำประปาด้วยวิธีการเติมสารมาตรฐานสำหรับการทดสอบหาแคดเมียม และตะกั่วด้วยเครื่องมือมาตรฐาน AAS.....	31
ตารางที่ 7 สารละลายไอออนรบกวนชนิดต่าง ๆ.....	37
ตารางที่ 8 สารเคมีสำหรับการปรับปรุงขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนด้วยโพลีเมอร์ประทับพิมพ์แอกกราฟีน ออกไซด์.....	38
ตารางที่ 9 เครื่องมือและอุปกรณ์.....	38
ตารางที่ 10 การเตรียมสารละลายแคดเมียมและตะกั่วที่ความเข้มข้นต่าง ๆ	41
ตารางที่ 11 สารละลายไอออนรบกวนชนิดต่าง ๆ.....	45
ตารางที่ 12 ผลการทดสอบการผลิตรซ้ำ (Reproducibility).....	61
ตารางที่ 13 ผลการทดสอบสารละลายไอออนรบกวนการวิเคราะห์ชนิดต่าง ๆ ของขั้วไฟฟ้า GO@IIP/GCE (โดยใช้สารละลายแคดเมียมและตะกั่วความเข้มข้น 0.5 พีพีเอ็ม).....	62
ตารางที่ 14 ช่วงการรบกวนของไอออนรบกวนในการตรวจวัดแคดเมียมและตะกั่วของขั้วไฟฟ้า GO@IIP/GCE	64
ตารางที่ 15 ผลการทดสอบขั้วไฟฟ้า GO@IIP/GCE เทียบกับเครื่องมือมาตรฐาน AAS สำหรับตรวจวัด แคดเมียมและตะกั่วในตัวอย่างน้ำประปา.....	67
ตารางที่ 16 ผลการทดสอบการผลิตรซ้ำ (Reproducibility).....	76

ตารางที่ 17 ผลการทดสอบสารละลายไอออนรบกวนการวิเคราะห์ชนิดต่าง ๆ ของข้าวไฟฟ้า GO@IIP/SPCE (โดยใช้สารละลายแคดเมียมและตะกั่วที่ความเข้มข้น 5.0 พีพีเอ็ม).....	77
ตารางที่ 18 ช่วงการรบกวนของไอออนรบกวนในการตรวจวัดแคดเมียมและตะกั่วของข้าวไฟฟ้า GO@IIP/SPCE	80
ตารางที่ 19 ผลการทดสอบข้าวไฟฟ้า GO@IIP/SPCE ด้วยการหำร้อยละการกลับคืน	81
ตารางที่ 20 เปรียบเทียบการตรวจวัดแคดเมียมและตะกั่วของเซนเซอร์ที่พัฒนาขึ้นกับงานวิจัยอื่น ๆ	82
ตารางที่ 21 สภาวะและคุณลักษณะของเซนเซอร์ GO@IIP/GCE กับ GO@IIP/SPCE ที่เหมาะสม...	84
ตารางที่ 22 การคำนวณค่าขีดจำกัดในการตรวจวัด.....	96
ตารางที่ 23 การคำนวณค่าร้อยละการกลับคืน (%Recovery).....	97



สารบัญรูปภาพ

	หน้า
รูปภาพที่ 1 โครงสร้าง 3 มิติของกราฟีนออกไซด์	5
รูปภาพที่ 2 วิธีการเตรียมโพลีเมอร์ประทับพิมพ์	6
รูปภาพที่ 3 การจัดเซลล์ไฟฟ้าเคมี ; WE = ขั้วไฟฟ้าทำงาน, RE = ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง และ CE = ขั้วไฟฟ้าช่วย	7
รูปภาพที่ 4 กลไกการตรวจวัดแคดเมียมและตะกั่วที่ปรับปรุงขั้วไฟฟ้าด้วย GO@IIP	8
รูปภาพที่ 5 การทำสทริปปิงโวลแทมเมตรี (ก) ขั้นตอนการทำให้สารเข้มข้นขึ้นที่พื้นผิวหน้าขั้วไฟฟ้า สารละลาย (Accumulation step) แล้วตามด้วยขั้นตอนการไล่สารออกจากขั้วไฟฟ้าสู่ (Stripping step) (ข) ลักษณะโวลแทมโมแกรมของสทริปปิงโวลแทมเมตรีและการวัดส่วนของฟีก	9
รูปภาพที่ 6 แสดงการให้ศักย์ไฟฟ้าแก่ขั้วไฟฟ้าทำงานด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี	11
รูปภาพที่ 7 ไซคลิกโวลแทมโมแกรม	11
รูปภาพที่ 8 แผนภาพของการวัดค่าอิมพีแดนซ์เชิงไฟฟ้าเคมีของค่าอิมพีแดนซ์ส่วนจริง (Z') และส่วน จินตภาพ (Z'')	13
รูปภาพที่ 9 การเกิดสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี จากการกระตุ้นสัญญาณโดยเริ่มจากสัญญาณขั้นบันได (ก) เกิดขึ้นบนพัลส์แบบรูดไฟ (ข) ทำให้ได้ผลลัพธ์แบบสแควร์เวฟ (ค) กระแสที่ได้ Δi เท่ากับกระแสที่ ศักย์ไฟฟ้า i_2 - กระแสที่ศักย์ไฟฟ้า i_1	14
รูปภาพที่ 10 ส่วนประกอบของเครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี	16
รูปภาพที่ 11 องค์ประกอบหลักของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด	16
รูปภาพที่ 12 องค์ประกอบหลักของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน	18
รูปภาพที่ 13 วิธีการสังเคราะห์กราฟีนออกไซด์	28
รูปภาพที่ 14 วิธีการสังเคราะห์ GO@IIP	29
รูปภาพที่ 15 ตัวอย่างน้ำประปาที่ใช้ในการทดลองจากแหล่งต่าง ๆ (ก) น้ำประปา 1 (ข) น้ำประปา 2 (ค) น้ำประปา 3 (ง) น้ำประปา 4 และ (จ) น้ำประปา 5	30
รูปภาพที่ 16 วิธีการเตรียมตัวอย่างน้ำประปา	30

รูปภาพที่ 17 การเตรียมขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอน.....	31
รูปภาพที่ 18 การเตรียมขั้วไฟฟ้า GO@NIP/GCE.....	32
รูปภาพที่ 19 การเตรียมขั้วไฟฟ้า GO@IIP/GCE.....	32
รูปภาพที่ 20 การจัดเซลล์สำหรับทดสอบด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี (ก) อิมพีแดนซ์สเปกโทร เชิงเคมีไฟฟ้า (ข) และสแควร์เวฟแอนอดิกสทริปปิงโวลแทมเมทรี (ค).....	34
รูปภาพที่ 21 การเตรียมขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนเปลือย.....	41
รูปภาพที่ 22 การเตรียมขั้วไฟฟ้า GO@NIP/SPCE.....	42
รูปภาพที่ 23 การเตรียมขั้วไฟฟ้า GO@IIP/SPCE.....	42
รูปภาพที่ 24 การจัดเซลล์สำหรับทดสอบด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี (ก) และสแควร์เวฟ แอ โนดิกสทริปปิงโวลแทมเมทรี (ข).....	43
รูปภาพที่ 25 ภาพถ่าย GO@NIP (ก) GO@IIP (ค) และภาพ SEM GO@NIP (ข) และ GO@IIP (ง). 47	
รูปภาพที่ 26 TEM ของ GO@IIP (ก) EDS mapping ของคาร์บอน (ข) ไนโตรเจน (ค) ออกซิเจน (ง) และสเปกตรัม FT-IR (จ).....	49
รูปภาพที่ 27 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ bare GCE GO@NIP/GCE และ GO@IIP/GCE ทดสอบ ด้วยสารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมเฮกซะไซยาโนเฟอร์ต เข้มข้น 5.0 มิลลิโมลาร์ ในสารละลาย โพแทสเซียมคลอไรด์ เข้มข้น 0.1 โมลาร์ แล้วให้ศักย์ไฟฟ้า -1 ถึง 1 โวลต์ ที่อัตราการสแกน 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที.....	50
รูปภาพที่ 28 อิมพีแดนซ์สเปกตรัมของ bare GCE GO@NIP/GCE และ GO@IIP/GCE ทดสอบด้วย สารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมเฮกซะไซยาโนเฟอร์ต เข้มข้น 5.0 มิลลิโมลาร์ ในสารละลาย โพแทสเซียมคลอไรด์ เข้มข้น 0.1 โมลาร์ ที่สภาวะความถี่ 100,000 ถึง 0.1 เฮิร์ตซ์ ศักย์แอมพลิจูด 0.01 มิลลิแอมแปร์.....	51
รูปภาพที่ 29 สแควร์เวฟแอนอดิกสทริปปิงโวลแทมโมแกรมของ bare GCE GO@NIP/GCE และ GO@IIP/GCE ทดสอบในสารละลายแคลเซียมคาร์บอเนต เข้มข้น 0.05 โมลาร์ แล้วทำการตรวจวัด ด้วยสารละลายแคดเมียมและตะกั่ว 0.5 พีพีเอ็ม โดยใช้ศักย์ไฟฟ้าที่ -1.40 โวลต์ เป็นเวลา 30 วินาที ศักย์ไฟฟ้าเพิ่มขึ้น (E_{step}) = 5 มิลลิโวลต์ ศักย์แอมพลิจูด ($E_{amplitude}$) = 20 มิลลิโวลต์ และความถี่ (Frequency) = 10 เฮิร์ตซ์.....	52

รูปภาพที่ 30 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในชั้นความเข้มข้นของแคดเมียมและตะกั่วกับ
กระแสที่วัดได้..... 53

รูปภาพที่ 31 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ใช้ในชั้นความเข้มข้นของแคดเมียมและตะกั่วกับ
กระแสที่วัดได้..... 54

รูปภาพที่ 32 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างชนิดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์กับกระแสที่วัดได้ 55

รูปภาพที่ 33 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณ GO@IIP กับกระแสที่วัดได้ 56

รูปภาพที่ 34 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความถี่กับกระแสที่วัดได้ 57

รูปภาพที่ 35 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างศักย์แอมพลิจูดกับกระแสที่วัดได้ 58

รูปภาพที่ 36 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าพีเอชกับกระแสที่วัดได้ 59

รูปภาพที่ 37 สแควร์เวฟแอนดิกสทริบปีงโวลแทมโมแกรมของขั้วไฟฟ้า GO@IIP/GCE ทดสอบใน
สารละลายแคดเมียมและตะกั่วที่ความเข้มข้น 25, 50, 100, 500, 1,000, 2,500, 5,000, 7,000 และ
10,000 พีพีบี 60

รูปภาพที่ 38 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นแคดเมียมและตะกั่วที่ความเข้มข้น ต่าง ๆ กับ
กระแสที่วัดได้..... 60

รูปภาพที่ 39 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นแคดเมียมและตะกั่วที่ตรวจวัดได้ของเครื่องมือ
มาตรฐาน AAS 66

รูปภาพที่ 40 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนเปลือยในสารละลายโพแทสเซียมเฮกซะ
ไซยาโนเฟอร์ไรต์ที่ความเข้มข้น 0.5, 1.0 และ 2.5 มิลลิโมลาร์ ตามลำดับ..... 68

รูปภาพที่ 41 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของโพแทสเซียมเฮกซะไซยาโนเฟอร์ไรต์กับ
กระแสที่..... 68

รูปภาพที่ 42 สแควร์เวฟแอนดิกสทริบปีงโวลแทมโมแกรมของขั้วไฟฟ้า bare SPCE,
GO@NIP/SPCE และ GO@IIP/SPCE ทดสอบในสารละลายแคดเมียมและตะกั่วที่ความเข้มข้น 5.0 พี
พีเอ็ม 69

รูปภาพที่ 43 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในชั้นความเข้มข้นของแคดเมียมและตะกั่ว
กับกระแสที่วัดได้..... 70

รูปภาพที่ 44 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ใช้ในชั้นความเข้มข้นของแคดเมียมและตะกั่วกับ
กระแสที่วัดได้..... 71

รูปภาพที่ 45 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความถี่กับกระแสที่วัดได้	72
รูปภาพที่ 46 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างศักย์แอมพลิจูดกับกระแสที่วัดได้	73
รูปภาพที่ 47 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณ GO@IIP กับกระแสที่วัดได้	74
รูปภาพที่ 48 สแควร์เวฟแอนดิกสทริบิวทิงโวลแทจโมแกรมของขั้วไฟฟ้า GO@IIP/SPCE ทดสอบในสารละลายแคดเมียมและตะกั่วที่ความเข้มข้น 0.5, 1.0, 3.0, 5.0 และ 7.0 พีพีเอ็ม.....	75
รูปภาพที่ 49 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นแคดเมียม (ก) และตะกั่ว (ข) ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ กับกระแสที่วัดได้	75



รายการสัญลักษณ์

°C	องศาเซลเซียส
V	อัตราการเปลี่ยนค่าความต่างศักย์
μA	กระแสไฟฟ้าในหน่วยไมโครแอมแปร์
μg	ปริมาณในหน่วยไมโครกรัม
μL	ปริมาตรในหน่วยไมโครลิตร
μm	ขนาดในหน่วยไมโครเมตร
μM	ความเข้มข้นในหน่วยไมโครโมลาร์
AAS	เครื่องอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรมิเตอร์
Cd	แคดเมียม
CE	ขั้วไฟฟ้าช่วย
CV	เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี
E _{applied}	ศักย์ไฟฟ้าที่ให้แกขั้วไฟฟ้า
E _p	ตำแหน่งศักย์ไฟฟ้า
E _{pa}	ตำแหน่งศักย์ไฟฟ้าแอนอดิกของพีก
E _{pc}	ตำแหน่งศักย์ไฟฟ้าแคโทดิกของพีก
I _p	กระแสของพีก
I _{pa}	กระแสของพีกแอนอดิก
I _{pc}	กระแสของพีกแคโทดิก
IIP	โพลีเมอร์ประทับพิมพ์
GCE	ขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอน
GO	กราฟีนออกไซด์
GO@IIP	โพลีเมอร์ประทับพิมพ์แอทกราฟีนออกไซด์
GO@NIP	โพลีเมอร์ไร้การประทับพิมพ์แอทกราฟีนออกไซด์
LOD	ขีดจำกัดต่ำสุดการตรวจวัด
M	ความเข้มข้นในหน่วยโมลาร์
mg	ปริมาณในหน่วยมิลลิกรัม
mM	ความเข้มข้นในหน่วยมิลลิโมลาร์
mV	ค่าศักย์ไฟฟ้าในหน่วยมิลลิโวลต์
mV s ⁻¹	มิลลิโวลต์ต่อวินาที

NIP	โพลีเมอร์ไร้การประทับพิมพ์
nm	ขนาดในหน่วยนาโนเมตร
Pb	ตะกั่ว
ppb	ความเข้มข้นในหน่วยพีพีบี
ppm	ความเข้มข้นในหน่วยพีพีเอ็ม
RE	ข้าวไฟฟ้าอ้างอิง
SD	ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน
SPCE	ข้าวไฟฟ้าพิมพ์สกรีน
SWV	เทคนิคสแควร์เวฟโวลแทมเมตรี
SWASV	เทคนิคสแควร์เวฟแอนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี
WE	ข้าวไฟฟ้าทำงาน



บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

การปนเปื้อนของโลหะหนักในสิ่งแวดล้อมเป็นปัญหาที่สำคัญ เช่น ตะกั่ว (Pb), สังกะสี (Zn), แคดเมียม (Cd), ทองแดง (Cu), นิกเกิล (Ni), เหล็ก (Fe), แมงกานีส (Mn), โครเมียม (Cr), สารหนู (As) และอลูมิเนียม (Al) เพราะในชีวิตประจำวัน ผู้คนมีความเสี่ยงที่จะบริโภคโลหะหนักเข้าไปโดยทางอาหารหรือน้ำดื่มที่ปนเปื้อนสารเหล่านี้ โดยเฉพาะผู้ที่อาศัยอยู่ในพื้นที่โรงงาน โลหะหนักเหล่านี้เป็นอันตรายต่อสิ่งแวดล้อมและสุขภาพของมนุษย์ สำหรับแคดเมียมและตะกั่วเป็นหนึ่งในองค์ประกอบของโลหะหนักที่อันตรายมีความเป็นพิษต่อร่างกาย องค์การอนามัยโลกจำกัดการปนเปื้อนสารตะกั่วและแคดเมียมในน้ำดื่มไม่เกิน 10 ppb และ 3 ppb ตามลำดับ (Xue and Xiao, 2015) ในการวิเคราะห์ตรวจวัดการปนเปื้อนของโลหะหนักในน้ำ ใช้เทคนิคการวิเคราะห์มาตรฐานและเทคนิคการวิเคราะห์ขั้นสูง เช่น Atomic absorption spectroscopy (AAS) (Zhao et al., 2015), Atomic fluorescence spectroscopy (AFS) (Lins et al., 2019), inductively coupled plasma-Optical emission spectroscopy (ICP-OES) (Rodríguez Giraldo et al., 2022), Inductively couple plasma-mass spectrometry (ICP-MS) (Vicentino et al., 2020) เทคนิคเหล่านี้ แม้ว่าจะมีความไวสูง อย่างไรก็ตาม จำเป็นต้องใช้ปริมาณตัวอย่างมากสำหรับการวิเคราะห์ การดำเนินงานที่ซับซ้อน ค่าบำรุงรักษา เครื่องมือราคาแพง ดังนั้นวิธีทางเคมีไฟฟ้าเป็นอีกวิธีหนึ่งที่มีความน่าสนใจและนิยมนำไปประยุกต์ใช้ เนื่องจากมีความรวดเร็วในการวิเคราะห์ มีความไวสูง ใช้งานง่าย ใช้ตัวอย่างน้อย และต้นทุนต่ำ

ในปัจจุบันโพลีเมอร์เริ่มเข้ามามีบทบาทมากขึ้นในด้านอุตสาหกรรม เนื่องจากคุณสมบัติที่พิเศษในด้าน การดูดซับ และความยืดหยุ่น ถูกนำไปประยุกต์ใช้งานในการดูดซับโลหะหนักในน้ำเสียหรือน้ำทิ้งจากโรงงาน วัสดุที่นำมาปรับปรุงขั้วไฟฟ้าเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของการตรวจวัดแคดเมียมและตะกั่ว ประกอบด้วยโพลีเมอร์ประทับพิมพ์ (Imprinted polymer; IIP) เนื่องจากมีคุณสมบัติการยึดเกาะที่เป็นเอกลักษณ์ และคัดลอกแบบจำลองสารวิเคราะห์ที่ใช้สำหรับการดูดซับ (Ozay et al., 2011) ส่งผลให้เพิ่มประสิทธิภาพของการตรวจวัดแคดเมียมและตะกั่ว และกราฟีนออกไซด์ (Graphene oxide; GO) เป็นวัสดุที่แข็งแรง น้ำหนักเบา และมีความยืดหยุ่นสูง คุณสมบัติทางไฟฟ้าและความร้อนที่ดีมาก โดยเฉพาะอย่างยิ่งการเคลื่อนตัวของอิเล็กตรอนหรือสภาพคล่องสูงถึง $200,000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ S}^{-1}$ (Bolotin et al., 2008) ดังนั้นเมื่อนำสารที่กล่าวมาแล้วข้างต้นมาพัฒนาเซนเซอร์ในการตรวจวัดแคดเมียมและตะกั่ว ก็จะทำให้มีประสิทธิภาพมากขึ้น ส่งผลให้เซนเซอร์มีความไวสูง และมีความเลือก

เฉพาะต่อสารที่ตรวจวัด สารรบกวนหรือโลหะหนักชนิดอื่น เช่น คลอไรด์ (Chloride; Cl) แมงกานีส (Manganese; Mn)

ในงานวิจัยนี้ได้พัฒนาเคมีคอลเซนเซอร์สำหรับตรวจวัดโลหะหนักแคดเมียมและตะกั่วอย่างพร้อมกัน และตรวจวัดโลหะหนักตะกั่วเพียงอย่างเดียวโดยใช้โพลีเมอร์ประตักพิมพ์แอทกราฟีนออกไซด์ ซึ่งเป็นโพลีเมอร์ที่สังเคราะห์ขึ้นให้มีความเลือกเฉพาะกับโลหะแคดเมียมและตะกั่ว ปรับปรุงขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอน (Glassy carbon electrode; GCE) และขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีน (Screen print electrode; SPCE) ด้วยเทคนิคสควาร์เวฟแอนอติกสทริปปิงโวลแทมเมทรี และนำไปประยุกต์ใช้ในการตรวจการปนเปื้อนของโลหะแคดเมียมและตะกั่วในตัวอย่างน้ำประปา

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. เพื่อประดิษฐ์ขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีน
2. เพื่อสังเคราะห์โพลีเมอร์ประตักพิมพ์ไอออนแอทกราฟีนออกไซด์
3. เพื่อพัฒนาเซนเซอร์สำหรับตรวจวัดโลหะหนักแคดเมียมและตะกั่วในตัวอย่างน้ำประปา ด้วยโพลีเมอร์ประตักพิมพ์แอทกราฟีนออกไซด์

1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ได้ประดิษฐ์ขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีน
2. ได้พัฒนาเซนเซอร์สำหรับตรวจวัดโลหะตะกั่วและแคดเมียมอย่างพร้อมกัน
3. ได้เผยแพร่ความรู้เกี่ยวกับโพลีเมอร์ประตักพิมพ์

บทที่ 2

ทฤษฎีและการตรวจเอกสาร

2.1 แคดเมียม (Cadmium)

แคดเมียมเป็นโลหะหนักชนิดหนึ่งเป็นพิษต่อร่างกายและสิ่งแวดล้อม ในธรรมชาติมักพบร่วมกับสังกะสี ในปัจจุบันนำมาใช้ประโยชน์ในอุตสาหกรรมผลิตเหล็กกล้า อุตสาหกรรมหมึกพิมพ์ สี สิ่งทองซึ่งสามารถปนเปื้อนกับสิ่งแวดล้อมและตกค้างในอาหารได้

แคดเมียมสามารถเข้าสู่ร่างกายได้ 2 ทาง คือ ทางเดินอาหารและทางเดินหายใจ เมื่อเข้าสู่ร่างกายจะส่งผลให้เกิดอาการต่าง ๆ ได้แก่ อาการไอ แน่นหน้าอก หนาวสั่น ปวดเมื่อยตามร่างกาย หากอาการรุนแรงมากขึ้นอาจพบภาวะปอดอักเสบและปอดบวม (กองโรคจากการประกอบอาชีพและสิ่งแวดล้อม) ซึ่งแคดเมียมยังจัดเป็นสารที่ก่อให้เกิดมะเร็งปอด โรคที่เกิดจากพิษแคดเมียมเรียกว่า โรคพิษแคดเมียม หรือโรคอิไต อิไต อาการเรื้อรัง จะทำลายกระดูก ปวดกระดูก ทำลายปอด ตับและไต เป็นโรคโลหิตจาง คุณสมบัติต่าง ๆ ของแคดเมียมสามารถแสดงได้ดังตารางที่ 1

ตารางที่ 1 คุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของแคดเมียม

ประเภท	คุณลักษณะ
ชื่อสารเคมี	แคดเมียม (Cadmium)
สัญลักษณ์	Cd
มวลอะตอม	112.411 กรัม/โมล
จุดหลอมเหลว	321.07 °C
จุดเดือด	767 °C
ลักษณะทางกายภาพ	เป็นของแข็ง สีเงินแกมขาวและดัดขึ้นรูปได้ง่าย ทนต่อการกัดกร่อนเป็นธาตุมีพิษ ในธรรมชาติพบ อยู่ในแร่สังกะสี

2.2 ตะกั่ว (Lead)

ตะกั่วเป็นโลหะหนักที่มีลักษณะอ่อน มักพบปนเปื้อนทั่วไปในสิ่งแวดล้อม แหล่งที่มาสำคัญคือจากอุตสาหกรรมได้แก่ โรงงานทำแบตเตอรี่ และคอมพิวเตอร์

โดยทั่วไปคนเราสามารถได้รับตะกั่วจากอาหารที่รับประทานรวมถึงน้ำดื่มที่ปนเปื้อน และทางหายใจ โดยทั่วไปอากาศอาจจะมีปริมาณตะกั่ว 1-2 μgm^{-3} (มหาวิทยาลัยมหิดล คณะแพทยศาสตร์

โรงพยาบาลรามาริบัติ) ผงฝุ่นตะกั่วที่เล็กกว่า 0.5 μm ร่างกายสามารถดูดซึมได้ถึง 90% ตะกั่วที่เข้าสู่ร่างกายจะถูกกำจัดออกไปช้า ๆ ทำให้ตะกั่วมีการสะสมในร่างกาย ในคนทั่วไปตะกั่วอาจจะสะสมในร่างกายประมาณ 200 mg ส่วนในคนงานที่ทำงานเกี่ยวกับสารตะกั่วอาจจะสะสมถึง 500 mg (กองโรคจากการประกอบอาชีพและสิ่งแวดล้อม) ส่งผลให้เกิดอาการแบบเฉียบพลัน ได้แก่ อาเจียน ปวดท้องอย่างรุนแรง ความคิดสับสน การทำงานของร่างกายไม่ประสานกัน อาการแบบเรื้อรัง เบื่ออาหาร น้ำหนักลด ปวดตามกล้ามเนื้อและข้อต่อต่าง ๆ ชาตามปลายมือปลายเท้า ภาวะเลือดจางภาวะไตวายเรื้อรัง คุณสมบัติต่าง ๆ ของตะกั่วสามารถแสดงได้ดังตารางที่ 2

ตารางที่ 2 คุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของตะกั่ว

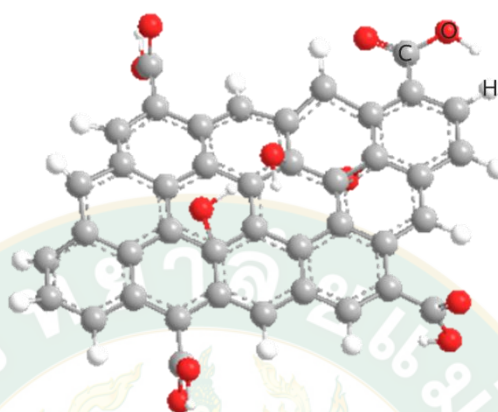
ประเภท	คุณลักษณะ
ชื่อสารเคมี	ตะกั่ว (Lead)
สัญลักษณ์	Pb
น้ำหนักโมเลกุล	207.2 กรัม/โมล
จุดหลอมเหลว	327.46 °C
จุดเดือด	1,749 °C
ลักษณะทางกายภาพ	ที่สภาวะปกติเป็นของแข็งเนื้ออ่อนนุ่มสามารถยืดได้ มีสีขาวอมน้ำเงิน

2.3 สารที่นำมาปรับปรุงชีวไฟฟ้า

2.3.1 กราฟีนออกไซด์ (Graphene oxide)

กราฟีนออกไซด์ (Graphene oxide; GO) เป็นรูปออกซิไดส์ฟอร์มของกราฟีน (Graphene) ซึ่งเป็นวัสดุในสองมิติที่มีโครงสร้างเป็นอะตอมคาร์บอนจัดเรียงตัวกันอย่างหนาแน่นเรียงตัวต่อกันเป็นโครงสร้างรูปหกเหลี่ยม (Hexagonal) มีไฮบริดไดเซชัน (Hybridization) แบบ sp^2 ที่เชื่อมกันด้วยพันธะโควาเลนต์ที่มีความแข็งแรง ลักษณะโครงสร้างคล้ายรังผึ้ง (วารุณี ตานันต์ และ สายันต์ แสงสุวรรณ, 2557) มีคุณสมบัติความแข็งแรงเชิงกลที่แข็งแกร่ง มีพื้นที่เฉพาะขนาดใหญ่และมีการนำไฟฟ้าที่ดี กราฟีนมีการใช้อย่างแพร่หลายในด้านไฟฟ้าเคมี (Cheng et al., 2019) อย่างไรก็ตามการปรับปรุงกราฟีนให้มีประสิทธิภาพเป็นสิ่งสำคัญเพื่อให้ได้คุณสมบัติที่ดีก่อนนำไปประยุกต์ใช้ จึงทำให้มีการปรับปรุงประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าที่เหมาะสมยิ่งขึ้นโดยทำให้กราฟีนมีโครงสร้างเครือข่ายเป็นรูปรูสามมิติแสดงในรูปภาพที่ 1 มีหมู่ฟังก์ชันที่เพิ่มขึ้นมา ได้แก่ หมู่อีพอกไซด์ (Epoxide) หมู่ไฮดรอกซิล (Hydroxyl) หมู่คาร์บอนิล (Carbonyl) และหมู่คาร์บอกซิลิก (Carboxylic) ซึ่งการเพิ่มหมู่ฟังก์ชันที่มีขั้วบนพื้นผิวของกราฟีนจะช่วยปรับปรุงคุณสมบัติความเข้า

กันได้กับพอลิเมอร์เมทริกซ์ (แมนมัส ศรีแก้ว และสายันต์ แสงสุวรรณ, 2563) ทำให้การตอบสนองทางไฟฟ้าเคมีเพิ่มขึ้นเนื่องจากมีพื้นที่ผิวที่กว้าง มีด้านข้างของโครงสร้างที่มีหมู่คาร์บอกซิลิกเพิ่มขึ้น ส่งผลให้การขนส่งอิเล็กตรอนกับขั้วไฟฟ้าได้ง่ายขึ้น



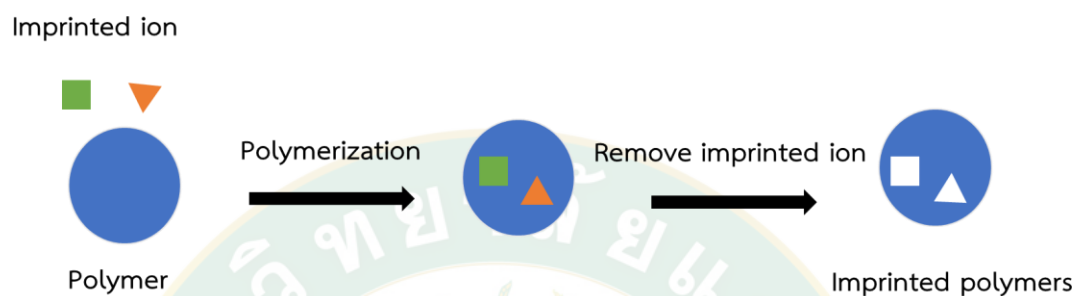
รูปภาพที่ 1 โครงสร้าง 3 มิติของกราฟีนออกไซด์

จากสมบัติดังกล่าวนี้สามารถนำมาประยุกต์ใช้เพื่อสร้างเป็นอุปกรณ์ที่หลากหลาย เช่น พัฒนาหลอดไฟกราฟีนชนิดใหม่ สามารถช่วยปรับปรุงประสิทธิภาพและอายุการใช้งาน ใช้เป็นทรานซิสเตอร์ที่บรรจุในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ต่าง ๆ เช่น คอมพิวเตอร์ เครื่องซักผ้า เพื่อเพิ่มความถี่ให้กับทรานซิสเตอร์ใช้เป็นเซนเซอร์เพื่อใช้ตรวจหาปริมาณกลูโคส คอเลสเทอรอล ฮีโมโกลบินและดีเอ็นเอ รวมไปถึงการนำไปใช้เป็นวัสดุคอมพอสิตร่วมกับวัสดุชนิดอื่น ๆ เพื่อเพิ่มความแข็งแรงของชิ้นงาน และนำไปใช้เป็นตัวดูดซับสีย้อมหรือโลหะหนักจากน้ำเสียรวมทั้งใช้เป็นวัสดุในการขนส่งยา เนื่องจากมีความเข้ากันได้ดีทางชีวภาพ เป็นต้น

2.3.2 โพลีเมอร์ประทับพิมพ์ (Imprinted polymer)

โพลีเมอร์ประทับพิมพ์ (Imprinted polymer; IIP) เป็นสารโมเลกุลขนาดใหญ่ ประกอบด้วยหน่วยของมอนอเมอร์ (Monomer) เชื่อมต่อกันเป็นจำนวนมาก โดยมีการเติมสารที่ทำให้เกิดการเชื่อมโยง (Crosslink) ทำให้มีคุณสมบัติ และโครงสร้างที่เปลี่ยนไปทั้งทางกายภาพและเคมี ซึ่ง IIP เป็นโพลีเมอร์ที่มีช่องว่าง (Cavities) (ณัฐวัฒน์ นนธ์ธนสิน และกฤติน บิลอับดุลลาห์, 2556) ภายในโพลีเมอร์ใกล้เคียงกับโมเลกุลของสารที่ต้องการดูดซับ ทั้งในด้านรูปร่างหรือขนาด ลักษณะของช่องว่างจะขึ้นอยู่กับพันธะระหว่างโมเลกุลของ Monomer และไอออนลอกแบบ (Imprinted ion) การเตรียมโพลีเมอร์ประทับพิมพ์โดยทั่วไปทำได้โดยผสมระหว่าง Monomer Crosslink Imprinted ion และตัวเริ่มปฏิกิริยา (Initiator) เข้าด้วยกัน หลังจากนั้นให้ความร้อนจนเกิดเป็นพอลิเมอร์ ต่อมา

Imprinted ion จะถูกแยกออกได้เป็นโพลีเมอร์ประทับพิมพ์ วิธีการเตรียมแสดงดังรูปภาพที่ 2 ขณะเดียวกัน โพลีเมอร์ไร้การประทับพิมพ์ (NIP) จะมีรูพรุนซึ่งสามารถดูดซับโมเลกุลของสารที่มีขนาดเล็กกว่ารูพรุนได้ ทั้งนี้การดูดซับที่เกิดขึ้นจะไม่จำเพาะเจาะจงต่อสารใดสารหนึ่ง กล่าวคือการดูดซับจะเป็นกลไกการคัดขนาดเท่านั้น



รูปภาพที่ 2 วิธีการเตรียมโพลีเมอร์ประทับพิมพ์

2.4 เซนเซอร์ทางเคมีไฟฟ้า

2.4.1 ขั้วไฟฟ้าทำงาน (Working electrode)

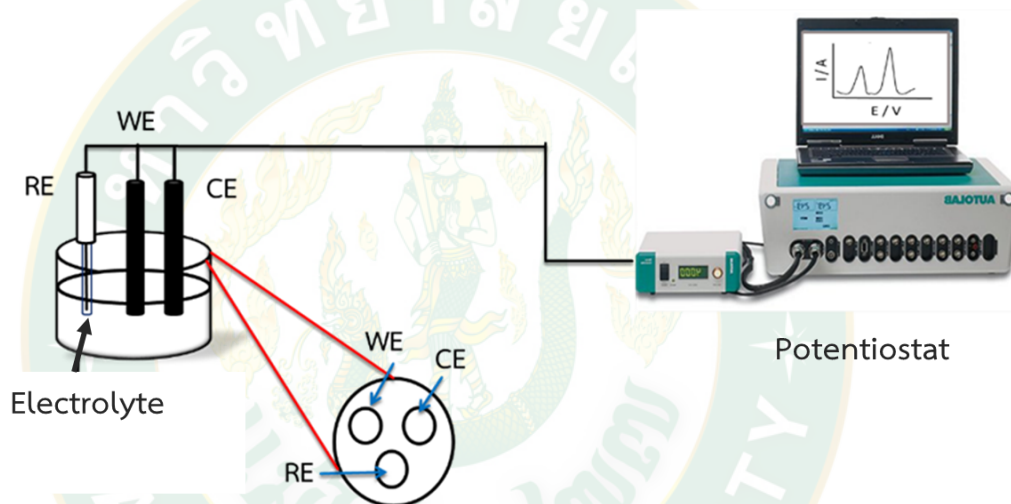
เป็นขั้วไฟฟ้าที่มีขนาดเล็ก เพื่อให้พื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้า ในการสัมผัสกับสารตัวอย่างมีน้อย เกิดสถานะของโพลีโพรเซชันตลอดการวิเคราะห์ วัสดุหลักของขั้วไฟฟ้าจุลภาคที่ใช้กันเ็นทางปฏิบัติ มักเป็นโลหะเฉื่อย เช่น แพลทินัม หรือทอง ไพโรไลต์กราไฟต์ หรือกลาสคาร์บอน และปรอท รูปแบบของขั้วไฟฟ้าที่ผลิตออกสู่ท้องตลาดมีได้แตกต่างกันไป ขึ้นกับชนิดของส่วนประกอบของขั้วไฟฟ้านั้น กะทัดรัด เหมาะแก่การใช้งานวิเคราะห์ทั่วไป หรือการนำไปประยุกต์ใช้กับการวิเคราะห์อื่น ๆ

2.4.2 ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode)

เป็นขั้วไฟฟ้าที่ใช้เทียบศักย์ไฟฟ้าที่ต้องให้กับขั้วไฟฟ้าทำงาน ต้องมีค่าศักย์ไฟฟ้าที่แน่นอน ไม่ขึ้นกับการเปลี่ยนแปลงของกระแสไฟฟ้าในวงจร และส่วนประกอบของสารตัวอย่าง ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงที่ดีต้องมีส่วนประกอบคงตัวไม่เปลี่ยนแปลงง่ายเมื่อเก็บไว้ และไม่แปรเปลี่ยนตามอุณหภูมิ ปกติแล้วค่าศักย์ของวงจรที่อ่านได้จากอุปกรณ์วัดสัญญาณเป็นค่าที่ได้จากผลต่างของศักย์จากขั้วไฟฟ้าทั้งสองของวงจร อาจเรียกค่าศักย์ของวงจรที่วัดได้นี้ว่า ค่าศักย์สัมพัทธ์ (Relative potential) ถ้าขั้วไฟฟ้าตัวหนึ่งของวงจรเป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิงที่รู้ค่าศักย์แน่นอน ก็สามารถหาค่าศักย์ของอีกขั้วไฟฟ้าที่ต่อในวงจร ซึ่งเป็นขั้วไฟฟ้าใช้งานได้

2.4.3 ขั้วไฟฟ้าร่วม หรือขั้วไฟฟ้าช่วย (Counter electrode)

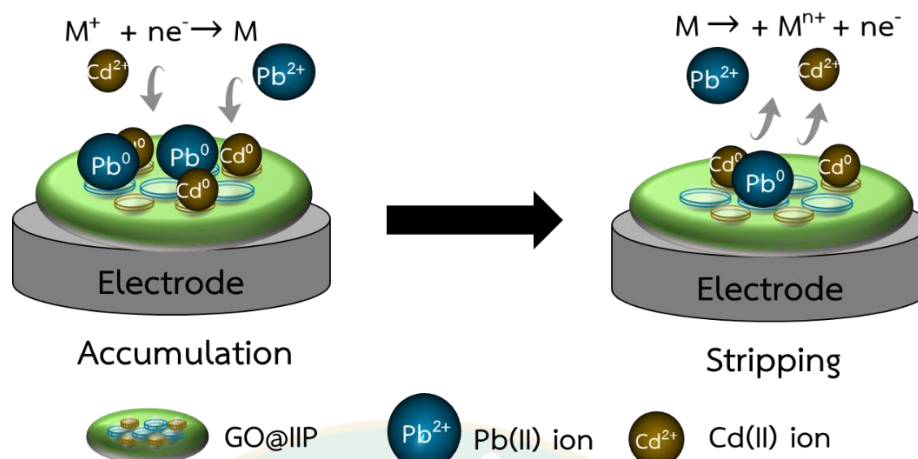
เป็นขั้วไฟฟ้าที่สามของวงจรโวลแทมเมตรีที่มีคุณลักษณะเฉพาะคือ ทำหน้าที่เป็นตัวนำไฟฟ้าที่ดี เป็นขั้วที่รับพลังงานไฟฟ้าจากขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ส่งต่อผ่านสารละลายไปยังขั้วไฟฟ้าใช้งาน เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาเคมีของสารตัวอย่างที่ขั้วไฟฟ้าจุ่มอยู่โดยขั้วไฟฟ้าร่วมนี้ไม่มีส่วนเกี่ยวข้องหรือไม่มี การเปลี่ยนแปลงใด ๆ เกิดขึ้นในขณะเกิดปฏิกิริยาของสารตัวอย่างระหว่างการวิเคราะห์ ซึ่งขั้วไฟฟ้าร่วมมักมีพื้นที่ผิวมาก ๆ เพื่อให้การนำไฟฟ้าเป็นไปได้ดี ลดการเกิดศักย์ของวงจรขดลวดแพลทินัม หรือแผ่นแพลทินัม หรืออ่างปรอท มักใช้เป็นขั้วไฟฟ้าร่วมได้ โดยอยู่ในสารละลายที่แยกเฉพาะจาก สารละลายตัวอย่างด้วยสะพานเกลือ หรือแผ่นแก้วพอร์น การจัดเซลล์ไฟฟ้าเคมีแสดงดังรูปภาพที่ 3



รูปภาพที่ 3 การจัดเซลล์ไฟฟ้าเคมี ; WE = ขั้วไฟฟ้าทำงาน, RE = ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง และ CE = ขั้วไฟฟ้าช่วย

2.5 การปรับปรุงขั้วไฟฟ้าให้มีความเลือกเฉพาะสำหรับแคตเมียมและตะกั่ว

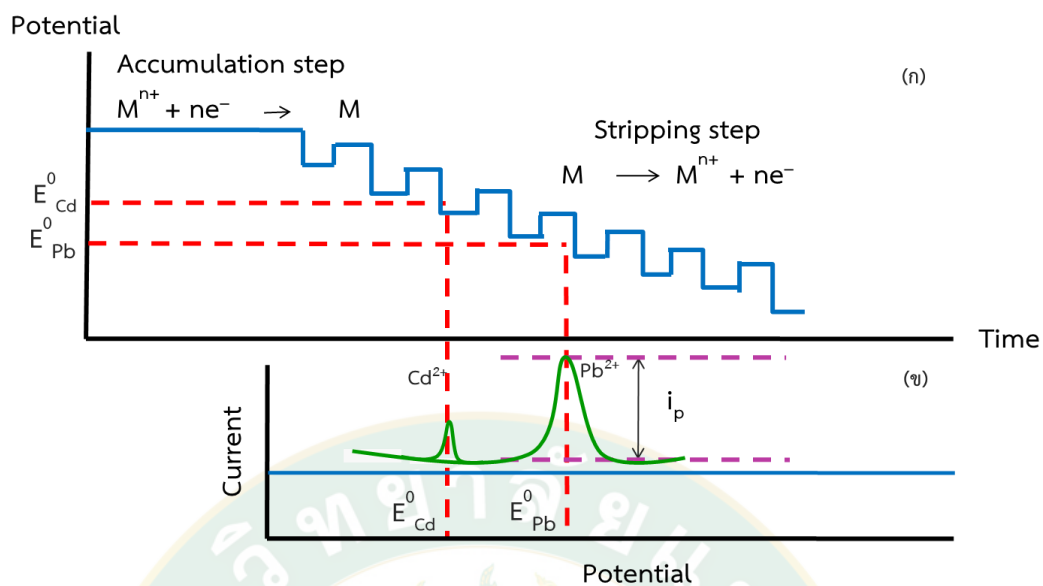
ขั้วไฟฟ้าที่เตรียมต้องนำมาปรับปรุงให้มีความเลือกเฉพาะสำหรับแคตเมียมและตะกั่ว โดยการนำ สารต่าง ๆ ที่มีคุณสมบัติจำเพาะต่อการตรวจวัดแคตเมียมและตะกั่วมาตรึงบนขั้วไฟฟ้า คือ โพลี เมอร์ประทับพิมพ์ซึ่งสามารถเพิ่มพื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้า และมีความจำเพาะต่อแคตเมียมและตะกั่ว กราฟีนออกไซด์มีการนำไฟฟ้าได้ดี และช่วยเพิ่มความแข็งแรงให้กับโพลีเมอร์



รูปภาพที่ 4 กลไกการตรวจวัดแคดเมียมและตะกั่วที่ปรับปรุงขั้วไฟฟ้าด้วย GO@IIP

การวิเคราะห์แคดเมียมและตะกั่วให้มีความเลือกเฉพาะนี้จะใช้เทคนิคทางเคมีไฟฟ้า คือ เทคนิคสแควร์เวฟแอนโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี ซึ่งสามารถวิเคราะห์หาชนิดและปริมาณของโลหะแคดเมียมและตะกั่วได้ดี เทคนิคสแควร์เวฟแอนโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรีทำไดดังรูปภาพที่ 4 ประกอบด้วย 2 ขั้นตอนหลัก คือ ขั้นแรกจะเป็นขั้นเพิ่มความเข้มข้น ขั้นนี้สารที่วิเคราะห์จะเข้าไปยึดเกาะที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า (Electrodesition) โดยใช้ศักย์ไฟฟ้าที่เป็นลบหรือบวกก็ได้ และขั้นที่สองเป็นขั้นการสทริปปิงขั้นนี้จะให้ศักย์ไฟฟ้าเพื่อทำให้สารที่เกาะอยู่ที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าละลายออกมาสู่สารละลาย (Stripping) เป็นขั้นที่ตรวจวัดการส่งผ่านอิเล็กตรอนของสารกับขั้วไฟฟ้าจะได้สัญญาณกระแสไฟฟ้าของสารที่เราวิเคราะห์ ดังรูปภาพที่ 5 (ก)

การเขียนกราฟระหว่างศักย์ไฟฟ้าที่ให้แกขั้วไฟฟ้า (E_{applied}) กับกระแสไฟฟ้าที่วัดได้เรียกว่า สทริปปิงโวลแทมโมแกรม แสดงดังรูปภาพที่ 5 (ข) การวัดความสูงของพีคทำได้หลายแบบ เช่น วัดแบบการลากเส้นตรงผ่านฐานหน้า (Linear front base line) วัดแบบฐานหน้าถึงฐานหลัง (Whole base line) หรือวัดแบบการลากเส้นตรงฐานหลัง (Linear rear base line) สทริปปิงโวลแทมโมแกรมที่ได้สามารถบอกถึงคุณภาพวิเคราะห์ (Qualitative analysis) และปริมาณวิเคราะห์ (Quantitative analysis) โดยคุณภาพวิเคราะห์สามารถดูได้จากตำแหน่งศักย์ไฟฟ้าของพีค (E_p) ที่เกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า ส่วนปริมาณวิเคราะห์ทำได้โดยการวัดความสูงกระแสไฟฟ้าของพีค (I_p) แล้วนำกระแสไฟฟ้าที่ได้ไปแปรผลเพื่อหาความเข้มข้นของสารตัวอย่าง

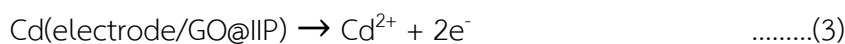


รูปภาพที่ 5 การทำสทริปปิงโวลแทมเมตรี (ก) ขั้นตอนการทำให้สารเข้มข้นขึ้นที่พื้นผิวหน้าขั้วไฟฟ้า สารละลาย (Accumulation step) แล้วตามด้วยขั้นตอนการไล่สารออกจากขั้วไฟฟ้าสู่ (Stripping step) (ข) ลักษณะโวลแทมโมแกรมของสทริปปิงโวลแทมเมตรีและการวัด ส่วนสูงของพีค

โลหะที่ต้องการวิเคราะห์ในสารละลาย Cd^{2+} และ Pb^{2+} จะเกิด Accumulation ติดที่ผิวหน้า ขั้วไฟฟ้าปรับปรุงโพลีเมอร์ประจุลบพิมพ์แอทกราฟีนออกไซด์ (GO@IIP) ดังปฏิกิริยา (1) และ (2)



เมื่อสแกนศักย์ไฟฟ้าไปทางบวกโลหะ Cd^{2+} และ Pb^{2+} จะเกิดการ Stripping ดังปฏิกิริยา (3) และ (4)



กระแสไฟฟ้าของพีคที่วัดได้ (I_p) จะได้ดังสมการ (5)

$$I_p = (2.72 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \quad \text{.....(5)}$$

- เมื่อ I_p คือ กระแสไฟฟ้าของพีค
 n คือ จำนวนอิเล็กตรอนในปฏิกิริยาออกซิเดชันหรือรีดักชัน
 A คือ พื้นที่หน้าตัดของขั้วไฟฟ้าทำงาน (cm^2)
 D คือ ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของสารตัวอย่าง ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)
 C คือ ความเข้มข้นของสารที่ต้องการวิเคราะห์
 V คือ อัตราการเปลี่ยนค่าความต่างศักย์ต่อเวลาในการวิเคราะห์ (V s^{-1})

ถ้า $(2.72 \times 10^5) n^{3/2} AD^{1/2} V^{1/2}$ เป็นค่าคงที่ สมการ (5) ลดรูปได้เป็นสมการ (6)

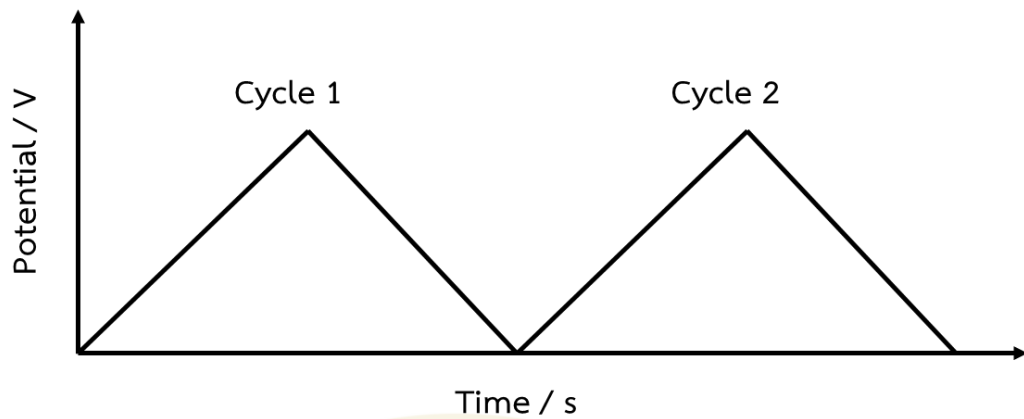
$$I_p = kC \quad \text{.....(6)}$$

- เมื่อ I_p = ปริมาณของกระแสไฟฟ้าที่วัด
 K = ค่าคงที่ของไมโครเซนเซอร์ ($2.72 \times 10^5 n^{3/2} AD^{1/2} V^{1/2}$)
 C = ความเข้มข้นของตะกั่ว

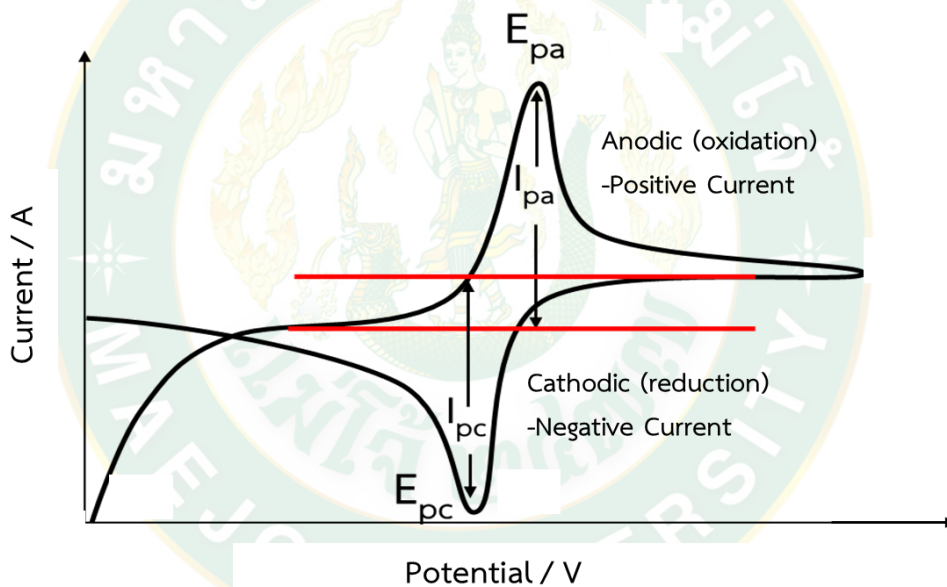
2.6 เทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์

2.6.1 ไซคลิกโวลแทมเมตรี (Cyclic voltammetry)

เป็นเทคนิคทางไฟฟ้าเคมีชนิดหนึ่ง ที่นำหลักการจ่ายหรือให้พลังงานไฟฟ้าแล้วนำพลังงานไฟฟ้าที่ได้รับจากการเกิดปฏิกิริยาเคมีมาใช้ในการวิเคราะห์จะให้สัญญาณตอบสนองทางไฟฟ้า อันเป็นผลมาจากการเปลี่ยนแปลงทางเคมีของสารนั้น ซึ่งเทคนิคนี้เป็นเทคนิคที่ถูกใช้อย่างกว้างขวาง เป็นเทคนิคทางไฟฟ้าเคมีที่ให้ศักย์ไฟฟ้าแบบลิเนียร์ค่อย ๆ สูงขึ้นเรื่อย ๆ เรียกว่า การสแกนไปข้างหน้า (Forward scan) หลังจากนั้นศักย์ไฟฟ้าที่ให้แก่ขั้วไฟฟ้าจะค่อย ๆ ลดลงด้วยอัตราเดียวกับที่สูงขึ้น การสแกนด้านนี้เรียกว่า การสแกนย้อนกลับ (Reverse scan) ในขณะที่ทำการสแกนเครื่องคุมศักย์-วัตกระแสไฟฟ้าจะทำการวัตกระแสไฟฟ้าที่ไหลผ่านเซลล์ไฟฟ้าเคมีระหว่างขั้วไฟฟ้าช่วยกับขั้วไฟฟ้าทำงาน การวาดกราฟในการสแกนไปข้างหน้าและย้อนกลับ ดังรูปภาพที่ 6 ในการทดลองอาจทำได้หลายรอบการสแกน ซึ่งจะขึ้นอยู่กับปฏิกิริยาที่ศึกษา (เพ็ญศรี ทองนพแก้ว, 2556)



รูปภาพที่ 6 แสดงการให้ศักย์ไฟฟ้าแก่ขั้วไฟฟ้าทำงานด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี



รูปภาพที่ 7 ไซคลิกโวลแทมโมแกรม

จากเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรีกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ป้อนให้กับขั้วไฟฟ้า และกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี เรียกว่าไซคลิกโวลแทมโมแกรม ดังรูปภาพที่ 7 ซึ่งสารจะเกิดได้ทั้งปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชัน โดยพิกัดด้านบนจากจุดยอดของพีกลากเส้นมาตัดแกนศักย์ จะได้ตำแหน่งของพีกแอโนดิก (Anodic peak potential, E_{pa}) ในทำนองเดียวกันพิกัดด้านล่างเป็นตำแหน่งศักย์ของพีกแคโทดิก (Cathodic peak potential, E_{pc}) ส่วนความสูงของพีกด้านบนคือกระแสของพีกแอโนดิก (Anodic peak current, I_{pa}) และความสูงของพีกด้านล่างเป็นกระแสของพีกแคโทดิก (Cathodic peak current, I_{pc}) ซึ่งกระแสของพีกจะแปรผันตามความเข้มข้นของสาร และตำแหน่งของพีกก็เป็นค่าเฉพาะของสารแต่ละตัว ซึ่งโดยทั่วไปสำหรับ

ปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าแบบย้อนกลับ (Electrochemical reversible reaction) มักนิยามรายงานเป็นค่าความต่างศักย์มาตรฐานของปฏิกิริยารีดักชัน (Formal electrode potential; E°)

ในกรณีของสารที่สามารถเกิดปฏิกิริยาแบบย้อนกลับ ค่ากระแสไฟฟ้าของปฏิกิริยาออกซิเดชันมีค่าเท่ากับค่ากระแสไฟฟ้าของปฏิกิริยารีดักชัน และค่าความแตกต่างของศักย์ไฟฟ้าระหว่างสองปฏิกิริยาสามารถเป็นตัวบอกจำนวนของอิเล็กตรอนในปฏิกิริยาดังสมการ (7)

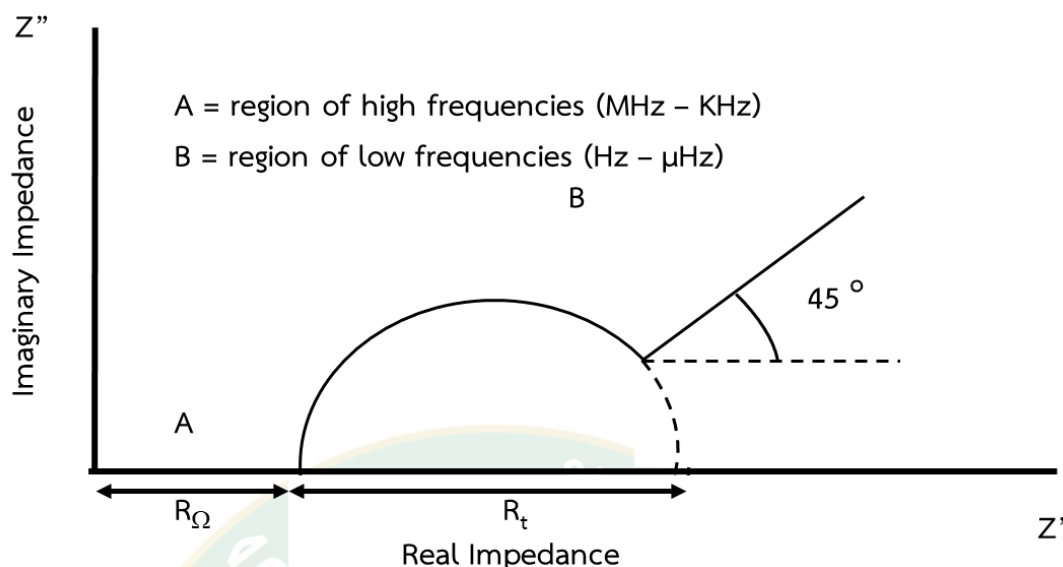
$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = \frac{0.059}{n} \quad \dots\dots (7)$$

โดย n คือ จำนวนอิเล็กตรอนในปฏิกิริยาออกซิเดชันหรือรีดักชัน

2.6.2 อิมพีแดนซ์สเปกโทรสโกปีเชิงเคมีไฟฟ้า (Electrochemical impedance spectroscopy: EIS)

การศึกษาอิมพีแดนซ์สเปกโทรสโกปีเชิงเคมีไฟฟ้า (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) เป็นเทคนิคทางเคมีไฟฟ้าอย่างหนึ่ง ใช้สำหรับบ่งบอกสมรรถนะของขั้วไฟฟ้า (Sarac et al., 2008) โดยให้ความต่างศักย์ไฟฟ้ากระแสสลับในระดับมิลลิโวลต์หรือในระดับน้อย แล้วทำการวัดค่ากระแสไฟฟ้า โดยเปรียบเสมือนว่าที่ขั้วบริเวณรอยต่อของสารละลายมีลักษณะทางกายภาพคล้ายกับอุปกรณ์ในวงจรไฟฟ้ากระแสสลับ (วรพรรณ พรหมศิลา, 2556) การที่ค่ากระแสไฟฟ้ามีขนาดที่เปลี่ยนแปลงและมีเฟสที่เปลี่ยนแปลง เนื่องจากอุปกรณ์หรือลักษณะทางกายภาพของขั้วไฟฟ้า การใช้เทคนิคดังกล่าวทำให้สามารถตรวจสอบลักษณะทางกายภาพของขั้วไฟฟ้าได้โดยเฉพาะขั้วไฟฟ้าที่มีการปรับปรุงผิวหน้าสามารถใช้วิธีการดังกล่าวติดตามพื้นผิวแต่ละชั้นโดยไม่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมีอื่น ๆ

สัญญาณที่ได้จากการวัดค่าอิมพีแดนซ์คือค่ากระแสไฟฟ้าที่เป็นสัญญาณรูปไซน์ สัญญาณกระแสดังกล่าวจะแสดงให้เห็นลักษณะทางกายภาพของบริเวณรอยต่อระหว่างขั้วไฟฟ้ากับสารละลาย กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างส่วนจริงกับส่วนจินตภาพของอิมพีแดนซ์ เรียกว่า Nyquist plot ดังแสดงในรูปภาพที่ 8 ข้อดีของ Nyquist plot คือสามารถแสดงภาพรวมของข้อมูลได้อย่างรวดเร็วและยังสามารถอธิบายได้ในเชิงคุณภาพ ข้อเสียของ Nyquist plot คือการไม่ได้แสดงมิติของค่าความถี่ ทางหนึ่งที่จะช่วยแก้ปัญหาที่กล่าวมาสามารถทำได้โดยระบุค่าความถี่ลงไปในกราฟเลย

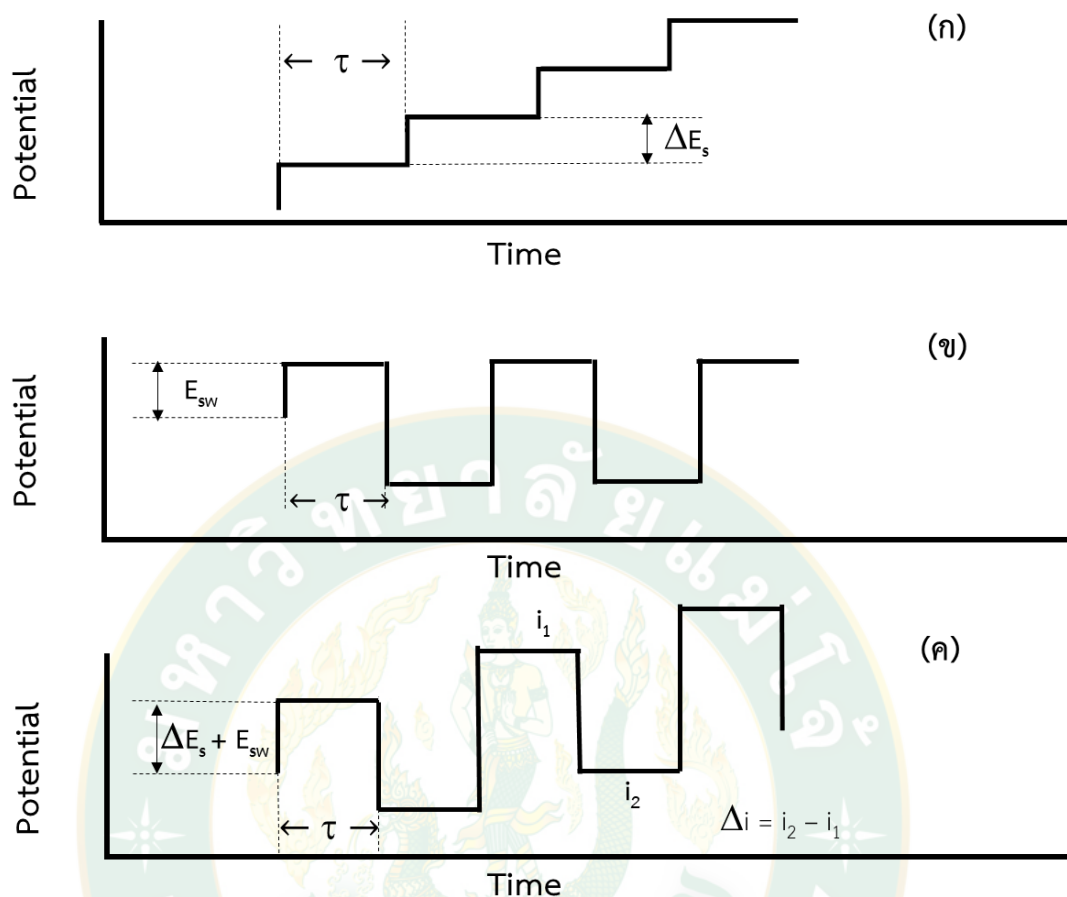


รูปภาพที่ 8 แผนภาพของการวัดค่าอิมพีแดนซ์เชิงไฟฟ้าเคมีของค่าอิมพีแดนซ์ส่วนจริง (Z') และส่วนจินตภาพ (Z'')

2.6.3 สแควร์เวฟแอนโนติกสทริปปิงโวลแทมเมทรี (Square wave anodic stripping voltammetry: SWASV)

งานวิจัยนี้เลือกใช้เทคนิควิเคราะห์ในกลุ่มโวลแทมเมทรี (Voltammetry) เนื่องจากเป็นเทคนิคการวิเคราะห์ทางไฟฟ้าเคมีชนิดนอนโพเทนชิโอเมตริกที่เกี่ยวข้องกับการให้ศักย์ไฟฟ้าที่ควบคุมได้จากวงจรอิเล็กทรอนิกส์ภายนอกแก่ขั้วไฟฟ้าของเซลล์ไฟฟ้าเคมี ศักย์ไฟฟ้าที่ให้นี้ทำให้ขั้วไฟฟ้าทำงาน (Working electrode: WE) มีค่าศักย์ไฟฟ้าเปลี่ยนแปลงไป ซึ่งจะทำให้สารบางชนิดที่อยู่ในสารละลายสามารถเกิดปฏิกิริยาถ่ายเทอิเล็กตรอน (Electron transfer reaction) บนผิวของขั้วไฟฟ้าได้ นั่นคือมีการให้หรือรับอิเล็กตรอนที่ขั้วไฟฟ้าทำงาน ทำให้เกิดกระแสไฟฟ้าไหลผ่านขั้วไฟฟ้าทำงาน กระแสเกิดขึ้นนี้จะถูกตรวจวัดโดยวงจรอิเล็กทรอนิกส์ภายนอกซึ่งขนาดของกระแสมีความสัมพันธ์กับความเข้มข้นของสารที่เกิดปฏิกิริยา

สแควร์เวฟเป็นประเภทหนึ่งในประเภทพัลส์โวลแทมเมทรี โดยให้ศักย์ไฟฟ้าในรูปของขั้นบันไดบนพัลส์แบบตุ้รตไฟดังรูปภาพที่ 9 เทคนิคนี้มีข้อดีคือ มีความรวดเร็วมากและมีความไวสูงพัลส์แบบตุ้รตไฟจะเกิดการรวมพัลส์ทั้งสองชนิดเข้าด้วยกัน คือ พัลส์แบบขั้นบันไดดังรูปภาพที่ 9 (ก) ΔE_s คือ ความสูงของแต่ละขั้นบันได และแบบที่ 2 คือ พัลส์แบบสี่เหลี่ยมดังรูปภาพที่ 9 (ข) E_{sw} คือ พัลส์สแควร์เวฟ เมื่อรวมพัลส์แบบขั้นบันไดเข้ากับพัลส์แบบสี่เหลี่ยมจะได้พัลส์แบบสแควร์เวฟดังรูปภาพที่ 9 (ค) $\Delta E_s + E_{sw}$ คือ ความสูงของแต่ละขั้นบันไดรวมกับพัลส์สแควร์เวฟ ในส่วนของ τ คือช่วงเวลาของแต่ละพัลส์ซึ่งต้องมีค่าเท่ากัน จะได้ Δi คือ ค่าความต่างของกระแสไฟฟ้า



รูปภาพที่ 9 การเกิดสแควร์เวฟโวลแทมเมทรี จากการกระตุ้นสัญญาณโดยเริ่มจากสัญญาณขั้นบันได
 (ก) เกิดขึ้นบนพัลส์แบบรถไฟ (ข) ทำให้ได้ผลลัพธ์แบบสแควร์เวฟ (ค) กระแสที่ได้ Δi
 เท่ากับกระแสที่ศักย์ไฟฟ้า i_2 - กระแสที่ศักย์ไฟฟ้า i_1

2.7 เครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

2.7.1 เครื่องฟูริเยร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier-transform infrared spectroscopy, FTIR)

เป็นเครื่องมือที่ใช้สำหรับวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันของสารประกอบอินทรีย์ โดยอาศัยหลักการของการดูดกลืนคลื่นรังสีช่วงกลางอินฟราเรด (Middle infrared region) ประมาณ $400-4000 \text{ cm}^{-1}$ เมื่อโมเลกุลได้รับพลังงานจากคลื่นรังสีอินฟราเรด ที่มีความถี่ตรงกับความถี่ของการสั่น (Stretching) หรือ การหมุน (Bending) ของพันธะโคเวเลนต์ในโมเลกุล จะทำให้โมเลกุลดังกล่าวเกิดการดูดกลืนแสง และมีการเปลี่ยนแปลงค่าโมเมนต์ขั้วคู่ (Dipole moment) ของโมเลกุล จากนั้นเครื่องมือจะวัด ค่าความเข้มแสงต่อความถี่หรือเลขคลื่น (Wave number) ได้เป็นสเปกตรัมที่เรียกว่า "Interferogram" ซึ่งในแต่ละพันธะของหมู่ฟังก์ชันจะแสดงค่าความถี่เฉพาะต่างกัน

ส่วนประกอบหลักของเครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปีจะประกอบไปด้วย

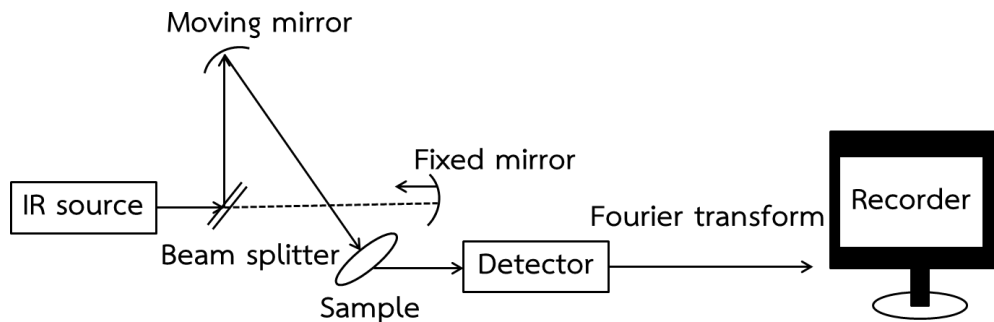
(1) แหล่งกำเนิดแสง ทำหน้าที่ให้รังสีอินฟราเรด ได้แก่ ไยเนินสต์ (Nernst filament) โกลบาร์ (globar) และลวดนิโครม แต่ที่นิยมคือไยเนินสต์ทำจากออกไซด์ของเซอร์โคเนียม (ZrO_2) ทอเรียม (ThO_2) และซีเรียม (CeO_2) ให้พลังงานสูงสุด $5,500\text{ cm}^{-1}$ และโกลบาร์ลักษณะเป็นแท่งซิลิคอนคาร์ไบด์ (Silicon carbide) ให้พลังงานสูงสุด $7,100\text{ cm}^{-1}$

(2) เซลล์ตัวอย่าง สำหรับตัวอย่างบางชนิดต้องบรรจุในเซลล์ตัวอย่างก่อนวิเคราะห์ โดยส่วนใหญ่เซลล์ตัวอย่างทำมาจากเกลือของเฮไลด์ เช่น โซเดียมคลอไรด์ (NaCl) โพแทสเซียมโบรไมด์ (KBr) ลิเทียม-ฟลูออไรด์ (LiF) และซิลเวอร์คลอไรด์ (AgCl) เป็นต้น มีลักษณะโปร่งใสและไม่ดูดกลืนรังสีอินฟราเรดช่วงเดียวกับตัวอย่าง

(3) ตัวทำแสงเอกรงค์ เป็นส่วนประกอบเฉพาะเครื่องอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์แบบกระจายเท่านั้น ทำหน้าที่เลือกความยาวคลื่น นิยมใช้เกรตติงมากกว่าปริซึม เนื่องจากการแยกขีด (Resolution) สูงกว่า

(4) เครื่องตรวจหา ทำหน้าที่เปลี่ยนความเข้มของรังสีที่ผ่านตัวอย่างเป็นสัญญาณไฟฟ้า ได้แก่ เครื่องตรวจหาเทอร์โมคัปเปิล (Thermocouple detector) มีการตอบสนองสัญญาณช้าจึงเหมาะสำหรับเครื่องอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์แบบกระจาย ส่วนเครื่องตรวจหาสภาพนิยมใช้กับเครื่องอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์แบบฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์ม เรียกชื่อย่อว่า เอฟทีไออาร์ (Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR) ซึ่งมีการตอบสนองสัญญาณไวกว่าเครื่องตรวจหาเทอร์โมคัปเปิล

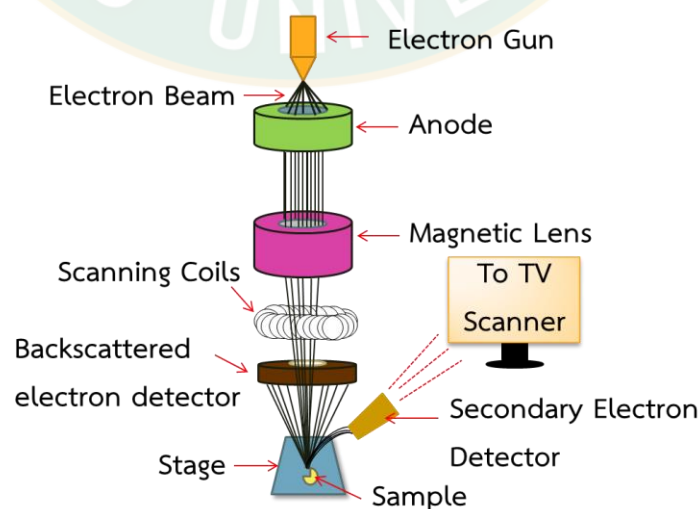
(5) เครื่องบันทึก ทำหน้าที่บันทึกสัญญาณที่ออกมาจากเครื่องตรวจหา ส่วนใหญ่การวิเคราะห์หมู่ทำหน้าที่ของสารอินทรีย์ด้วยเครื่องอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์จะเป็นโหมด (Mode) การดูดกลืนมากกว่าการสะท้อน ลักษณะสเปกตรัมทั้งสองชนิด ปัจจุบันสเปกตรัมแบบดูดกลืนนิยมพล็อต (Plot) ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละความส่องผ่าน (%T) และเลขคลื่น (cm^{-1}) ตามกฎของเบียร์-แลมเบิร์ต ซึ่งส่วนประกอบหลักของเครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปีจะแสดงดังรูปภาพที่ 10



รูปภาพที่ 10 ส่วนประกอบของเครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี

2.7.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM)

เป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่จะให้ลำอิเล็กตรอนตกกระทบที่ผิวหน้าของวัตถุที่ต้องการจะศึกษา และเกิดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary electron) สะท้อนกลับมา ตัวอย่างที่จะศึกษาจึงต้องมีผิวหน้าที่นำไฟฟ้าได้ (หากเป็นตัวอย่างที่ไม่นำไฟฟ้า เช่น เซรามิก ต้องเคลือบผิวด้วยโลหะเช่น ทอง เพื่อให้หน้าไฟฟ้า) กล้องชนิดนี้จะให้ภาพที่มีลักษณะเป็นสามมิติ และยังสามารถวิเคราะห์ปริมาณของธาตุต่าง ๆ ในตัวอย่างได้อีกด้วย SEM มีจุดเด่น คือมีระยะชัดลึกมากกว่า ซึ่งจะใช้คุณสมบัติคลื่นของอิเล็กตรอนที่มีความยาวคลื่นสั้น ทำให้ SEM มีอำนาจแยกแยะเชิงระยะได้มากถึง 0.2 นาโนเมตร และด้วยความสามารถในการบีบลำแสงของอิเล็กตรอนให้เป็นมุมแคบ ๆ ได้ ทำให้ได้ภาพที่มีความชัดลึกสูงนอกจากนี้ SEM ยังสามารถใช้ร่วมกับเทคนิคอื่น เช่น Energy dispersive spectrometry (EDS) และ Wavelength dispersive spectrometry (WDS) เพื่อให้ข้อมูลด้านองค์ประกอบทางเคมีของตัวอย่างได้อีกด้วย



รูปภาพที่ 11 องค์ประกอบหลักของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

ส่วนประกอบหลักของ SEM แสดงดังรูปภาพที่ 11 ส่วนบนสุดเป็นแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนที่เรียกว่า ปืนอิเล็กตรอน (Electron gun) อิเล็กตรอนจากแหล่งกำเนิดจะถูกเร่งให้เคลื่อนที่ลงมาตามคอลัมน์ซึ่งมีสภาพเป็นสุญญากาศ ด้วยความต่างศักย์เร่ง (Accelerating Voltage) ในช่วง 3-30 kV (บางเครื่องอาจทำได้สูงถึง 50 kV) โดยทิศทางการเคลื่อนที่จะถูกควบคุมด้วยเลนส์แม่เหล็กไฟฟ้า (Electromagnetic lens) 2 ชุด หรือมากกว่า และปริมาณของอิเล็กตรอนจะถูกควบคุมโดยแอฟเพอร์เจอร์ (Aperture) หรือช่องเปิด ซึ่งมีขนาดต่าง ๆ กัน ตามลักษณะการใช้งาน

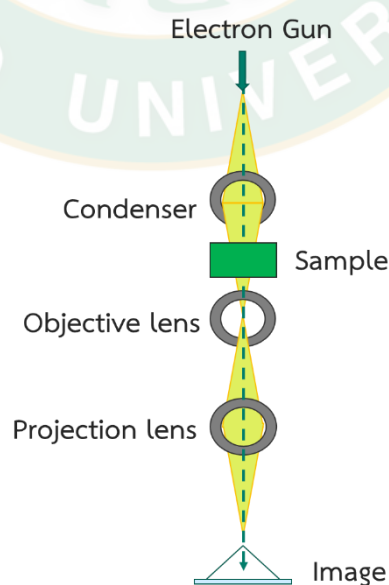
เลนส์แม่เหล็กไฟฟ้าชุดแรก ที่เรียกว่า เลนส์คอนเดนเซอร์ (Condenser lens) นับว่าเป็นอุปกรณ์ที่มีความสำคัญที่สุดต่อการควบคุมทัศนศาสตร์อิเล็กตรอน (Electro optics) เพราะเป็นเลนส์ที่ทำหน้าที่บีบอิเล็กตรอนที่วิ่งลงมาจากแหล่งกำเนิดให้เป็นลำที่มีขนาดพื้นที่หน้าตัดเล็กลง ส่วนเลนส์วัตถุ (Objective lens) ซึ่งเป็นเลนส์ชุดสุดท้าย จะทำหน้าที่โฟกัสลำอิเล็กตรอน (Electron beam) ให้ไปตกบนผิวของตัวอย่าง โดยมีสแกนคอยล์ (Scan coil) ทำหน้าที่กวาดลำอิเล็กตรอนให้ไปบนผิวของตัวอย่างภายในกรอบพื้นที่สี่เหลี่ยมเล็ก ๆ ซึ่งพื้นที่ผิวของตัวอย่างบริเวณที่ถูกยิงด้วยลำอิเล็กตรอนนี้จะเกิดสัญญาณ (Signal) ต่าง ๆ ขึ้นหลายชนิดในเวลาเดียวกัน และ SEM จะมีอุปกรณ์สำหรับตรวจจับสัญญาณ (Detector) ชนิดต่าง ๆ เหล่านั้น แล้วส่งไปประมวลผลเป็นภาพแสดงบนจอภาพต่อไป ตัวอย่างสัญญาณที่เกิดขึ้น ได้แก่ อิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary electrons, SE) สัญญาณชนิดนี้จะให้ข้อมูลเกี่ยวกับลักษณะพื้นผิวของตัวอย่าง เป็นสัญญาณที่ถูกนำมาใช้ในการสร้างภาพมากที่สุด ภาพที่ได้จากสัญญาณชนิดนี้ เรียกว่า ภาพอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary electrons image, SEI) อิเล็กตรอนกระเจิงกลับ (Back scattered electron, BSE) ให้ข้อมูลเกี่ยวกับส่วนประกอบทางเคมีบนผิวของตัวอย่าง และแสดงให้เห็นลักษณะความสูงต่ำของพื้นผิวนอกเหนือจากสัญญาณเหล่านี้แล้วยังมีสัญญาณอีกหลายชนิดที่เกิดขึ้น เช่น เอ็กซ์เรย์ (X-ray) คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า (Electromagnetic wave) โอลิเจอร์อิเล็กตรอน (Auger electron) เป็นต้น ซึ่งสัญญาณแต่ละชนิดจะให้ข้อมูลของตัวอย่างแตกต่างกันไป

2.7.3 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope, TEM)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านเป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่ใช้ศึกษาตัวอย่างชนิดบาง ซึ่งเตรียมขึ้นโดยวิธีพิเศษเพื่อให้ลำอนุภาคอิเล็กตรอนผ่านทะลุได้ การสร้างภาพจากกล้องประเภทนี้จะทำได้โดยการตรวจวัดอิเล็กตรอนที่ทะลุผ่านตัวอย่างนั่นเอง เครื่อง TEM เหมาะสำหรับศึกษารายละเอียดขององค์ประกอบภายในของตัวอย่าง เช่น องค์ประกอบภายในเซลล์ ลักษณะของเยื่อหุ้มเซลล์ ผนังเซลล์ เป็นต้น ซึ่งจะให้รายละเอียดสูงกว่ากล้องจุลทรรศน์ชนิดอื่น ๆ เนื่องจากมี

กำลังขยายและประสิทธิภาพในการแจกแจงรายละเอียดสูงมาก (กำลังขยายสูงสุดประมาณ 0.1 นาโนเมตร)

ส่วนประกอบหลักจะประกอบด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนซึ่งทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอนเพื่อป้อนให้กับระบบ แสดงดังรูปภาพที่ 12 โดยกลุ่มอิเล็กตรอนที่ได้จากแหล่งกำเนิดจะถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้า จากนั้นกลุ่มอิเล็กตรอนจะผ่านเลนส์รวบรวมรังสี (Condenser lens) เพื่อทำให้กลุ่มอิเล็กตรอนกลายเป็นลำอิเล็กตรอน ซึ่งสามารถปรับให้ขนาดของลำอิเล็กตรอนใหญ่หรือเล็กได้ตามต้องการ จากนั้นลำอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ผ่านตัวอย่างที่จะศึกษา (Specimen) ซึ่งตัวอย่างที่จะศึกษาจะต้องมีลักษณะที่แบนและบางมาก (บ่อยครั้งที่พบว่าอยู่ในช่วงระหว่าง 1 - 100 นาโนเมตร) จากนั้นจะเกิดการกระเจิงอนุภาคขึ้นเมื่ออิเล็กตรอนทะลุผ่านตัวอย่างไป และอิเล็กตรอนที่ทะลุผ่านตัวอย่างนี้ก็จะถูกปรับโฟกัสของภาพโดยเลนส์ใกล้วัตถุ (Objective lens) ซึ่งเป็นเลนส์ที่ทำหน้าที่ขยายภาพให้ได้รายละเอียดมากที่สุด จากนั้นจะได้รับการขยายด้วยเลนส์ทอดภาพไปสู่จอรับ (Projector lens) และปรับโฟกัสของลำอนุภาคอิเล็กตรอนให้ยาวพอดีที่จะปรากฏบนฉากรเรืองแสง สุดท้ายจะเกิดการสร้างภาพขึ้นมาได้ ในการใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ร่วมกับเทคนิคการวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ (Energy dispersive X-ray spectroscopy / EDS / EDX) หลักการทำงานคือลำอิเล็กตรอนพุ่งชนวัตถุตัวอย่าง ซึ่งปลดปล่อยพลังงานออกมาในรูปรังสีเอกซ์ (X-ray) โดยพลังงานของรังสีเอกซ์ชนิดนี้มีค่าเฉพาะตามชนิดของธาตุ จากนั้นเมื่อรังสีเอกซ์เข้าสู่หัววัดชนิด Silicon drift detectors (SSD) หัววัดจะสร้างสัญญาณไฟฟ้าซึ่งเป็นสัดส่วนโดยตรงกับพลังงานของรังสีที่ตกกระทบ และจะนำสัญญาณที่ได้มาวิเคราะห์หาความสูงของสัญญาณ ส่งไปยังระบบคอมพิวเตอร์เพื่อประเมินและรายงานผลเป็นค่าสเปกตรัมรังสีเอกซ์ต่อไป



รูปภาพที่ 12 องค์ประกอบหลักของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน

2.8 เอกสารที่เกี่ยวข้อง

การประดิษฐ์เซนเซอร์สำหรับวัดโลหะหนักเช่นแคดเมียม (Cd sensor) มีรายงานเมื่อปี 1995 โดย Li และคณะ (Li et al., 1995) ได้ใช้ขั้วไฟฟ้าเปลือยและวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแอนโอดิกสทริปปิงโวลแทมเมทรี ต่อมา Munoz. และ Palmero. (Muñoz and Palmero, 2006) ได้ใช้เทคนิคการไหลแบบต่อเนื่องโดยใช้เทคนิคโพเทนชิเมตริกสทริปปิงเพื่อวิเคราะห์โลหะหนักซึ่งพบว่าสามารถตรวจวัดได้อย่างรวดเร็ว ส่วน Yatasee และคณะ (Yantasee et al., 2008) ได้ปรับแต่งผิวหน้าขั้วไฟฟ้าด้วยซิลิกาพอร์ (Porous silica) เคลือบทับด้วยแนฟิออน (Nafion®) สำหรับวิเคราะห์โลหะหนักอย่างพร้อมกันในน้ำปัสสาวะโดยไม่ต้องเตรียมตัวอย่าง Li และคณะ (Li et al., 2009) ได้นำแนฟิออนไปเคลือบผิวกราฟีนเพื่อวิเคราะห์หาแคดเมียมโดยใช้เทคนิคแอนโอดิกสทริปปิงโวลแทมเมทรี พบว่าสามารถวิเคราะห์แคดเมียมได้ในช่วง 1 - 30 ppb (Parts per billion, ppb) และมีขีดจำกัดการตรวจวัด 0.02 ppb ส่วน Parat และคณะ (Parat et al., 2009) ได้ทดลองหาปริมาณแคดเมียมอิสระและแคดเมียมเลบิล (Labile Cd) ในดินโดยใช้เทคนิคแอนโอดิกสทริปปิงโวลแทมเมทรี ส่วน Jang และคณะ (Jang et al., 2010) ได้ทดสอบหาปริมาณแคดเมียมในตัวอย่างดินโดยใช้เทคนิคโพเทนซิโอมเมทรีร่วมกับเทคนิคโวลแทมเมทรี พบว่าสามารถวิเคราะห์แคดเมียมได้อย่างดี

ในการปรับปรุงเซนเซอร์ให้มีความเลือกเฉพาะ (Selectivity) ในปี 2011 Khamjumphol และคณะ (Khamjumphol et al., 2011) ได้พัฒนาเทคนิคการวิเคราะห์แคดเมียมโดยใช้ไอโอโนฟอร์ชนิดทริโปดามีน (Tripodalamine) เพื่อปรับแต่งบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้า พบว่าสามารถวิเคราะห์แคดเมียมได้ในช่วง 0.089 ppb – 9.0 ppm (Parts per million, ppm) มีขีดจำกัดการตรวจวัด 1.22 ppt (Parts per trillion, ppt) ส่วน Noyhouzer และคณะ (Noyhouzer and Mandler, 2011) ได้พัฒนาเลเยอร์ก่อตนเองชั้นเดียว (Self-assembled monolayer) โดยใช้ 3-mercaptopropionic acid บนขั้วไฟฟ้าทอง พบว่าสามารถวิเคราะห์แคดเมียมได้เป็นอย่างดี ด้านทีมวิจัยของ Prabakar (Prabakar et al., 2011) ได้ปรับแต่งผิวหน้าขั้วไฟฟ้ากราฟไฟต์ด้วยคาร์บอนนาโนทิวบ์เคลือบด้วยปรอท โดยใช้เทคนิคสทริปปิงโวลแทมเมทรีในการวิเคราะห์ พบว่าสามารถวิเคราะห์ได้ถึง 0.94 ppb ส่วนทีมงานของ Saturno (Saturno et al., 2011) ได้พัฒนาขั้วไฟฟ้าบิสมัทฟิล์มบางบนขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอนแล้วตรวจวัดแคดเมียมด้วยเทคนิคแอดซอร์บทีฟสทริปปิงโวลแทมเมทรี พบว่าสามารถวิเคราะห์ได้ถึง 0.12 ppb

จากรายงานการตีพิมพ์ในการประดิษฐ์เซนเซอร์สำหรับวิเคราะห์แคดเมียมและตะกั่วอย่างพร้อมกัน (Simultaneous determination) มีรายงานของ Pizarro และคณะ. (Pizarro et al., 2020) โดยใช้กราฟีนควอนตัมดอทร่วมกับฟิล์มแนฟิออนบนขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีน เซนเซอร์ที่เขาประดิษฐ์ขึ้นให้ขีดจำกัดการตรวจวัดแคดเมียมที่ 11.3 ppb และตะกั่ว 8.49 ppb สำหรับการวิเคราะห์แบบรวดเร็วโดยใช้ขั้วไฟฟ้าปรอทแขวนตัว (Hanging mercury electrode) มีรายงานของ Grabarczyk

และ Adamczyk (Grabarczyk and Adamczyk, 2017) ใช้วิเคราะห์ตะกั่วในน้ำธรรมชาติ การประยุกต์ใช้บิสมัทสำหรับเป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน (Bismuth electrode) มีรายงานของ Armstaong และคณะ (Armstrong et al., 2010) พบว่าขั้วไฟฟ้ามีขีดจำกัดการตรวจวัดที่ 93 ppt (Pb) และ 54 ppt (Cd) ในรายงานการประดิษฐ์เซนเซอร์โดยการใช้ท่อคาร์บอนนาโนทิวบ์ (Carbon nanotube) ร่วมกับเบต้าไซโคลเด็กทรีนซ์ (β -cyclodextrin) บนขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนสำหรับวิเคราะห์ตะกั่วของ Alam และคณะ (Arif Ul Alam et al., 2019) พบว่ามีขีดจำกัดการตรวจวัดที่ 2.3 ppb ส่วนงานวิจัยของ Dahaghin และคณะ (Dahaghin et al., 2020) มีการใช้โพลีเมอร์ประทับพิมพ์แมกนีไทต์แอกทอนูภาคซิลิกอนไดออกไซด์บนขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอน ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{IIP}$) พบว่ามีขีดจำกัดการตรวจวัดที่ 0.05 ppt

ในด้านการประดิษฐ์ขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนสำหรับตรวจวัดโลหะ ได้เริ่มพัฒนาในปี 2005 โดย Yantasee และคณะ (Yantasee et al., 2005) ได้ทำการพัฒนาขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนปรับแต่งผิวหน้าด้วยซิลิกาพอรุนสำหรับวิเคราะห์โลหะหนักจากงานวิจัยของ Zou และคณะ (Zou et al., 2008) ได้ประดิษฐ์ขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนแล้วปรับแต่งผิวหน้าด้วยบิสมัทแล้วนำไปใช้กับระบบไมโครชิป งานวิจัยของ Cugnet และคณะ (Cugnet et al., 2009) ได้ปรับแต่งขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนขนาดไมโครแล้วนำไปประยุกต์ใช้กับเทคนิคเลเซอร์อะเบลชันเพื่อวิเคราะห์หาแคดเมียมในตัวอย่างที่เป็นของแข็ง ในงานของ Rico และคณะ (Rico et al., 2009) ได้ปรับปรุงผิวหน้าขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนด้วยอนุภาคนาโนบิสมัทและนำไปทดสอบหาปริมาณแคดเมียมด้วยเทคนิคสทริปปิงโวลแทมเมตรีพบว่าเซนเซอร์ดังกล่าวมีช่วงความเป็นเส้นตรง 0.9 ppb - 4.9 ppb

จากการทบทวนเอกสารที่เกี่ยวข้อง ยังไม่พบการพัฒนาเซนเซอร์สำหรับวัดแคดเมียมและตะกั่วโดยใช้โพลีเมอร์ประทับพิมพ์แอกทราฟีนออกไซด์ตรึงบนขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอน และขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีน ดังนั้นในงานวิจัยนี้ต้องการพัฒนาเซนเซอร์โดยใช้การสังเคราะห์โพลีเมอร์ด้วยวิธีตกตะกอน (Precipitation polymerization) แอกทราฟีนออกไซด์แล้วประทับพิมพ์ด้วยไอออนของแคดเมียมและตะกั่ว (Imprinting) นำโพลีเมอร์ประทับพิมพ์แอกทราฟีนออกไซด์มาตรึงบนขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอน และขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนที่ประดิษฐ์ขึ้นในห้องปฏิบัติการ แล้วนำไปวิเคราะห์แคดเมียมและตะกั่วโดยพร้อมกัน (Simultaneous) เซนเซอร์ที่พัฒนาได้จะมีราคาถูก มีความเลือกเฉพาะ ง่ายต่อการใช้งาน

บทที่ 3 วิธีการวิจัย หรืออุปกรณ์และวิธีการ

3.1 โพลีเมอร์ประทับพิมพ์แอทกราฟีนออกไซด์บนขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอน (GO@IIP/GCE)

3.1.1 สารเคมี

ในงานวิจัยได้จัดเตรียมสารเคมีและวัสดุตั้งตารางที่ 3 เพื่อนำไปใช้ในการเตรียมสารละลายที่ใช้ในการทดลองหรือใช้ในการสังเคราะห์สารต่าง ๆ ดังนี้

ตารางที่ 3 สารเคมีสำหรับการปรับปรุงขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอนด้วยโพลีเมอร์ประทับพิมพ์แอทกราฟีนออกไซด์

ลำดับ	ชื่อสารเคมี	Assay/SKU	บริษัทผู้ผลิต	ประเทศ
1	Acetic acid	99.7%	RCL Labscan	Thailand
2	Acetonitrile	99.8%	Sigma- Aldrich	USA
3	2-(2-Aminophenyl)-1H-benzimidazole	97%	Sigma- Aldrich	USA
4	2,2 Azobisisobutyronitrile	≥99.0%	M&G	England
5	Cadmium nitrate tetrahydrate	99.0%	RFCL Limited	India
6	Calcium carbonate	99.0%	Fluka	USA
7	Dimethylformamide	99.8%	RCL Labscan	Thailand
8	Ethylene glycol dimethylacrylate	≥98.0%	Sigma- Aldrich	USA
9	Ethanol	98.0%	Merck	Germany
10	Glutaraldehyde solution	~50%	Fluka	USA
11	Graphite powder	≥99%	Sigma- Aldrich	USA

ตารางที่ 3 สารเคมีสำหรับการปรับปรุงผิวไฟฟ้ากลาสคาร์บอนด้วยโพลีเมอร์ประทับพิมพ์แอท
กราฟีนออกไซด์ (ต่อ)

ลำดับ	ชื่อสารเคมี	Assay/SKU	บริษัทผู้ผลิต	ประเทศ
12	Hydrochloric acid	37%	Sigma- Aldrich	USA
13	Iron(III) nitrate nonahydrate	98.5%	Sigma- Aldrich	USA
14	Lead(II) nitrate	99.0%	QRëC	New Zealand
15	Magnesium sulfate heptahydrate	98.0%	Ajax Chemical	Australia
16	Manganese(II) sulfate monohydrate	99.0%	Loba chemie	India
17	Nitric acid	65.0%	QRëC	New Zealand
18	Nickel nitrate hexahydrate	<97.0%	QRëC	New Zealand
19	Potassium chloride	99.8	Ajax Chemical	Australia
20	Potassium hexacyanoferrate(III)	≥99.0%	Sigma- Aldrich	USA
21	Potassium nitrate	99.0%	Loba chemie	India
22	Potassium permanganate	99.0-100.5%	Sigma- Aldrich	USA
23	Sodium hydroxide	97.0%	Loba chemie	India
24	Sulfuric acid	98.0%	QRëC	New Zealand
25	4-Vinyl pyridine	≥95.0%	Sigma- Aldrich	USA

3.1.2 เครื่องมือและอุปกรณ์

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการจัดเตรียมเครื่องมืออุปกรณ์ที่สำคัญดังตารางที่ 4 เพื่อใช้ในการทดลอง เช่น การเตรียมสารละลาย การสังเคราะห์สารเคมี การตรวจวัดและวิเคราะห์หาปริมาณ แคลเซียมและตะกั่วในน้ำตัวอย่าง

ตารางที่ 4 เครื่องมือและอุปกรณ์

ลำดับ	ชื่อเครื่องมือและอุปกรณ์	บริษัทผู้ผลิต/รุ่น	ประเทศ
1	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และอีดีเอ็กซ์	TESCAN/VEGA3	Czech Republic
2	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน	JEM-2100 (URP)	Japan
3	ขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอน	CH Instrument/Ø 3 mm	USA
4	ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์	CH Instrument/Ø 3 mm	USA
5	เครื่องชั่งวิเคราะห์สี่ตำแหน่ง	Mettler Toledo/pg 5002-s	Switzerland
6	เครื่องปั่นเหวี่ยง	Labquip/1000 Series	England
7	เครื่องวัดความเป็นกรด-ด่าง	Metrohm/827 pH lab	Switzerland
8	เครื่องวัดคุณสมบัติกระแสไฟฟ้า	CHI 1230A / CHI Instrument	USA
9	เครื่องเวอร์เทกซ์	MX-S/DLAB	USA
10	เครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรด สเปกโตรมิเตอร์	PerkinElmer/RX I	England
11	เครื่องอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรมิเตอร์	PerkinElmer/900F	USA
12	เตาอบ	Gallenkamp	Germany
13	อ่างอัลตราโซนิก	Labquip	England

3.1.3 การเตรียมสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

3.1.3.1 เตรียมสารละลายโพแทสเซียมคลอไรด์ (KCl) เข้มข้น 0.1 โมลาร์ ปริมาตร 25 มิลลิลิตร

ชั่งโพแทสเซียมคลอไรด์ 0.1873 กรัม ละลายด้วยน้ำอัลตราเพียวแล้วปรับปริมาตรให้ได้ 25 มิลลิลิตร

3.1.3.2 เตรียมสารละลายโพแทสเซียมเฮกซะไซยาโนเฟอร์ต (III) ($K_3[Fe(CN)_6]$) เข้มข้น 10 มิลลิโมลาร์ ปริมาตร 25 มิลลิลิตร

ชั่งโพแทสเซียมเฮกซะไซยาโนเฟอร์ต (III) 0.0831 กรัม ละลายด้วย 0.1 โมลาร์ KCl ปริมาตร 25 มิลลิลิตร

3.1.3.3 การเตรียมสารละลายกรดไนตริก (HNO_3) เข้มข้น 0.1% ปริมาตร 500 มิลลิลิตร

ปิเปตสารละลายกรดไนตริกเข้มข้นมา 0.77 มิลลิลิตร ใส่ในขวดวัดปริมาตรขนาด 500 มิลลิลิตร ที่มีน้ำอัลตราเพียวอยู่เล็กน้อยแล้วปรับปริมาตรด้วยน้ำอัลตราเพียวจนถึงขีดวัดปริมาตร

3.1.3.4 การเตรียมสารละลายกรดไนตริก (HNO_3) เข้มข้น 0.05 โมลาร์ ปริมาตร 25 มิลลิลิตร

ปิเปตสารละลายกรดไนตริกเข้มข้นมา 87.17 ไมโครลิตร ใส่ในขวดวัดปริมาตรขนาด 25 มิลลิลิตร ที่มีน้ำอัลตราเพียวอยู่เล็กน้อยแล้วปรับปริมาตรด้วยน้ำอัลตราเพียวจนถึงขีดวัดปริมาตร

3.1.3.5 การเตรียมสารละลายไฮโดรคลอริก (HCl) เข้มข้น 1 โมลาร์ ปริมาตร 250 มิลลิลิตร

ปิเปตสารละลายไฮโดรคลอริกเข้มข้นมา 20.70 มิลลิลิตร ใส่ในขวดวัดปริมาตรขนาด 250 มิลลิลิตร ที่มีน้ำอัลตราเพียวอยู่เล็กน้อยแล้วปรับปริมาตรด้วยน้ำอัลตราเพียวจนถึงขีดวัดปริมาตร

3.1.3.6 การเตรียมสารละลายโพแทสเซียมไนเตรท (KNO_3) เข้มข้น 0.05 โมลาร์ ปริมาตร 25 มิลลิลิตร

ชั่งโพแทสเซียมไนเตรท 0.125x กรัม ละลายด้วยน้ำอัลตราเพียวแล้วปรับปริมาตรด้วยน้ำอัลตราเพียวจนถึงขีดวัดปริมาตร

3.1.3.7 การเตรียมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) เข้มข้น 0.05 โมลาร์ ปริมาตร 25 มิลลิลิตร

ชั่งโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.048x กรัม ละลายด้วยน้ำอัลตราเพียวแล้วปรับปริมาตรด้วยน้ำอัลตราเพียวจนถึงขีดวัดปริมาตร

3.1.3.8 การเตรียมสารละลายโซเดียมคลอไรด์ (NaCl) เข้มข้น 0.05 โมลาร์ ปริมาตร 25 มิลลิลิตร

ชั่งโซเดียมคลอไรด์ 0.072x กรัม ละลายด้วยน้ำอัลตราเพียวแล้วปรับปริมาตรด้วยน้ำอัลตราเพียวจนถึงขีดวัดปริมาตร

3.1.3.9 การเตรียมสารละลายแคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) เข้มข้น 0.05 โมลาร์ พีเอช 2 ปริมาตร 25 มิลลิลิตร

ชั่งแคลเซียมคาร์บอเนต 0.124x กรัม ละลายด้วยกรดไฮโดรคลอริกเล็กน้อย เติมโซเดียมไฮดรอกไซด์ เข้มข้น 1 โมลาร์ เพื่อปรับพีเอชแล้วปรับปริมาตรด้วยน้ำอัลตราเพียวให้ได้ 25 มิลลิลิตร ในขวดวัดปริมาตร

3.1.3.10 การเตรียมสารละลายอะซิเตทบัฟเฟอร์ เข้มข้น 0.1 โมลาร์ พีเอช 4.5

1. เตรียมสารละลาย 0.1 โมลาร์ โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ปริมาตร 100 มิลลิลิตร (สาร A)

ชั่งโซเดียมไฮดรอกไซด์ มา 0.412x กรัม ละลายด้วยน้ำอัลตราเพียวแล้วปรับปริมาตรให้ได้ 100 มิลลิลิตร ในขวดวัดปริมาตร

2. เตรียมสารละลาย 0.1 โมลาร์ กรดอะซิติก (CH_3COOH) ปริมาตร 100 มิลลิลิตร (สาร B)

ปิเปตสารละลายกรดอะซิติกมา 0.57 มิลลิลิตร ลงในขวดวัดปริมาตร ปรับปริมาตรด้วยน้ำอัลตราเพียวให้ได้ 100 มิลลิลิตร

จากนั้นนำสาร A มา 20 มิลลิลิตร ผสมกับสาร B 30 มิลลิลิตร ปรับปริมาตรด้วยน้ำอัลตราเพียวให้ได้ 100 มิลลิลิตร ในขวดวัดปริมาตร จะได้อะซิเตรทบัฟเฟอร์เข้มข้น 0.1 โมลาร์ พีเอช 4.5

3.1.3.11 การเตรียมสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ เข้มข้น 0.05 โมลาร์ พีเอช 6.2

ซึ่งไดโซเดียมไฮโดรเจนฟอสเฟต (Na_2HPO_4) 0.0326 กรัม และโพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต (KH_2PO_4) 0.3108 กรัม ละลายสารทั้งสองผสมกันด้วยน้ำอัลตราเพียว ปรับปริมาตรให้ได้ 50.00 มิลลิลิตร ตรวจวัดพีเอชด้วยพีเอชมิเตอร์

3.1.3.12 การเตรียมสารละลายไอออโนรบกวน (Interference)

1. การเตรียมสารละลายแมงกานีส (Mn^{2+}) เข้มข้น 285,000 พีพีบี

ซึ่ง $\text{Mn}(\text{SO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0.022X กรัม ละลายด้วยน้ำอัลตราเพียว ปรับปริมาตรให้ได้ 25 มิลลิลิตร ในขวดปรับปริมาตร จะได้สารละลายแมงกานีส เข้มข้น 285,000 พีพีบี

2. การเตรียมสารละลายไนเตรท (NO_3^-) เข้มข้น 500,000 พีพีบี

ซึ่ง KNO_3 0.0082 กรัม ละลายด้วยน้ำอัลตราเพียว ปรับปริมาตรให้ได้ 25 มิลลิลิตร ในขวดปรับปริมาตร จะได้สารละลายไนเตรท เข้มข้น 500,000 พีพีบี

3. การเตรียมสารละลายคลอไรด์ (Cl^-) เข้มข้น 500,000 พีพีบี

ซึ่ง KCl 0.010x กรัม ละลายด้วยน้ำอัลตราเพียว ปรับปริมาตรให้ได้ 25 มิลลิลิตร ในขวดปรับปริมาตร จะได้สารละลายคลอไรด์ เข้มข้น 500,000 พีพีบี

4. การเตรียมสารละลายนิกเกิล (Ni^{2+}) เข้มข้น 500,000 พีพีบี

ซึ่ง $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.063x กรัม ละลายด้วยน้ำอัลตราเพียว ปรับปริมาตรให้ได้ 25 มิลลิลิตรในขวดปรับปริมาตร จะได้สารละลายนิกเกิล เข้มข้น 500,000 พีพีบี

5. การเตรียมสารละลายเหล็ก (Fe^{2+}) เข้มข้น 500,000 พีพีบี

ซึ่ง $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 0.036x กรัม ละลายด้วยน้ำอัลตราเพียว ปรับปริมาตรให้ได้ 25 มิลลิลิตร ในขวดปรับปริมาตร จะได้สารละลายเหล็ก เข้มข้น 500,000 พีพีบี

6. การเตรียมสารละลายแมกนีเซียม (Mg^{2+}) เข้มข้น 500,000 พีพีบี

ซึ่ง $\text{Mg}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.051x กรัม ละลายด้วยน้ำอัลตราเพียว ปรับปริมาตรให้ได้ 25 มิลลิลิตร ในขวดปรับปริมาตร จะได้สารละลายแมกนีเซียม เข้มข้น 500,000 พีพีบี

3.1.3.13 การเตรียมสารละลายแคดเมียมและตะกั่วที่ความเข้มข้นต่าง ๆ

ซึ่ง $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 0.027X กรัม และ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0.016X กรัม ละลายด้วยกรดไนตริกเข้มข้น 0.1% ปรับปริมาตรให้ได้ 100 มิลลิลิตร ในขวดปรับปริมาตร จะได้สารละลาย

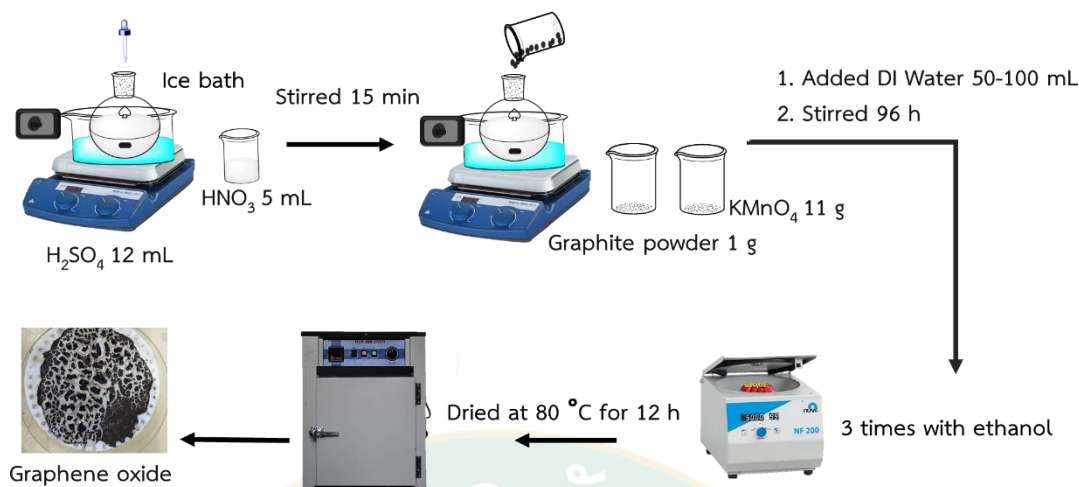
แคดเมียมและตะกั่ว เข้มข้น 100,000 พีพีบี ส่วนความเข้มข้นของแคดเมียมและตะกั่วอื่น ๆ เตรียมได้
ดังตารางที่ 5

ตารางที่ 5 การเตรียมสารละลายแคดเมียมและตะกั่วที่ความเข้มข้นต่าง ๆ

ความเข้มข้นของแคดเมียมและ ตะกั่ว / ppb	ปิเปตสารละลายแคดเมียมและ ตะกั่วจากขั้นตอน 3.1.3.13 / μL	ปรับปริมาตรในขวดวัด ปริมาตรขนาด / mL
25,000	2,500	10
10,000	1,000	10
5,000	500	10
1,000	100	10
5,00	50	10
100	25	10
50	5	10

3.1.4 การสังเคราะห์กราฟีนออกไซด์ (GO)

ค่อย ๆ หยดกรดไนตริกเข้มข้น (Conc. HNO_3) 5 มิลลิลิตรลงในขวดก้นกลมขนาด 250 มิลลิลิตร ที่มีกรดซัลฟิวริกเข้มข้น (Conc. H_2SO_4) 12 มิลลิลิตร แล่อยู่ในอ่างน้ำแข็งจากนั้นทำกวนสารละลายเป็นเวลา 15 นาที แล้วเติมผงกราฟไฟต์ 1 กรัม เมื่อสารละลายเข้ากันดีให้เติมโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต 11 กรัม กวนสารละลายเป็นเวลา 96 ชั่วโมง ค่อย ๆ เติมน้ำอัลตราเพียวประมาณ 50-100 มิลลิลิตร เพื่อไม่ให้สารละลายหนืดเกินไป จะได้สารละลายเป็นเนื้อโคลนจากนั้นนำไปปั่นเหวี่ยงด้วยเอทานอล 3 รอบ เก็บตะกอนที่ได้ไปอบให้แห้งที่ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จะได้เป็นกราฟีนออกไซด์ (GO) แสดงวิธีการสังเคราะห์กราฟีนออกไซด์ดังรูปภาพที่ 13

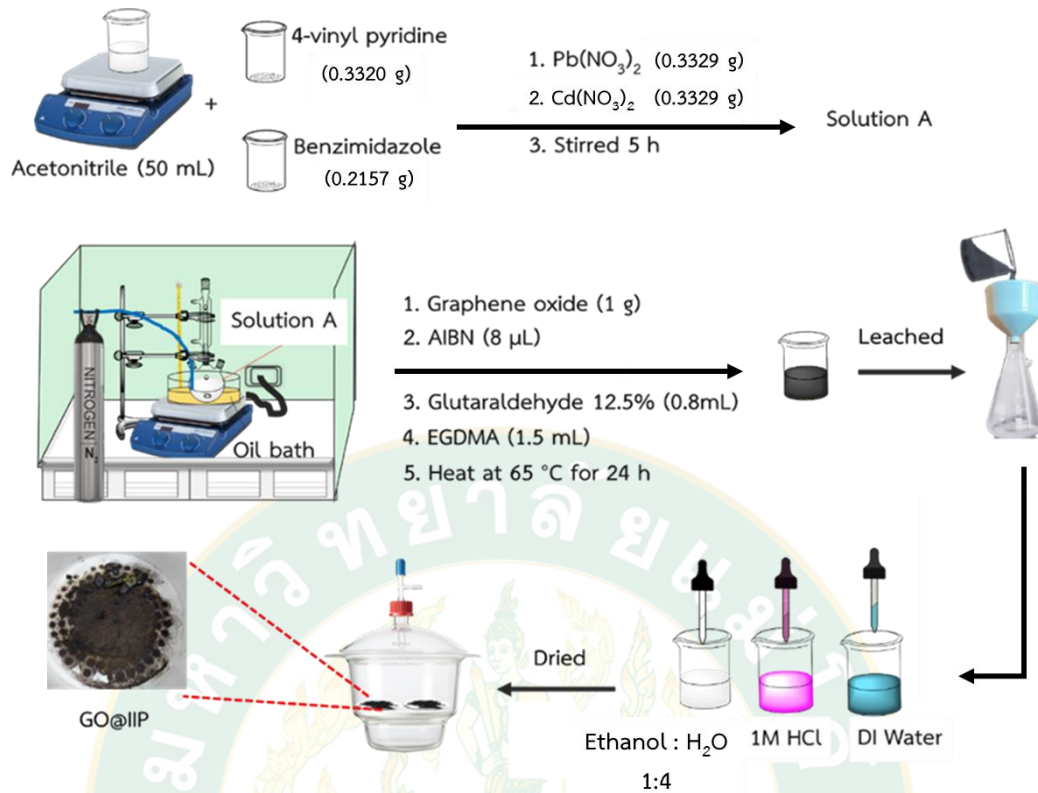


รูปภาพที่ 13 วิธีการสังเคราะห์กราฟีนออกไซด์

3.1.5 การสังเคราะห์โพลีเมอร์ประทับพิมพ์แอทกราฟีนออกไซด์ (GO@IIP)

โพลีเมอร์ประทับพิมพ์ (IIP) สังเคราะห์โดยเทคนิคการตกตะกอนโพลีเมอไรเซชัน (Dahaghin et al., 2020) นำ 2-(2-อะมิโนฟีนิล)-1H-เบนซิมิดาโซล 0.2157 กรัม และ 4-ไวนิล ไพรีดีน 0.3320 กรัม เติมนลงใน 50 มิลลิลิตร อะซิโตนไนไตรล์ ทำการกวนสารละลาย เติมแคดเมียม (II) ไนเตรท 0.3329 กรัม และตะกั่ว (II) ไนเตรท 0.3148 กรัม ลงในขวดแก้ว จากนั้นกวนสารละลายเป็นเวลา 5 ชั่วโมง ต่อมาเติมกราฟีนออกไซด์ 1 กรัม เอทิลีน ไกลคอล ไดเมทิลอะคริเลต (EGDMA) 1.5 มิลลิลิตร กลูตาราลดีไฮด์ (12.5%) และอะโซบิโซบิวติโรไนไตรล์ (AIBN) 12 wt.% 8 มิลลิกรัม ลงในสารละลาย ในอ่างน้ำมันอุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง กวนสารละลายภายใต้แก๊สไนโตรเจน โพลีเมอร์ประทับพิมพ์ที่เกิดขึ้นจะนำมาล้างหลายครั้งด้วย 1:4 เอทานอล/น้ำอัลตราเพียว และ 1 โมลาร์ ไฮโดรคลอริกเพื่อชะล้างไอออนของโลหะ จากนั้นล้างด้วยน้ำอัลตราเพียวเพื่อให้ค่า pH เป็นกลาง และนำไปใส่เครื่องดูดความชื้นแบบสุญญากาศเพื่อทำให้แห้งจะได้ผลิตภัณฑ์เป็น GO@IIP แสดงวิธีการสังเคราะห์ GO@IIP ดังรูปภาพที่ 14 ในขณะที่เดียวกันโพลีเมอร์ไร้ประทับพิมพ์ (NIP) ก็ทำการสังเคราะห์เช่นเดียวกันเพียงแต่ไม่เติมโลหะหนักแคดเมียมและตะกั่ว

ชั่ง GO@IIP มา 0.0100 กรัม ปิเปตไดเมทิลฟอร์มาไมด์ 0.6 มิลลิลิตร ลงไปผสมให้เข้ากันด้วยอ่างอัลตราโซนิก 30 นาที เมื่อผสมเข้ากันแล้วก็สามารถนำไปใช้ในการทดลองต่อไปได้ หากคุณลักษณะของ GO@IIP ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน และเทคนิคการวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์

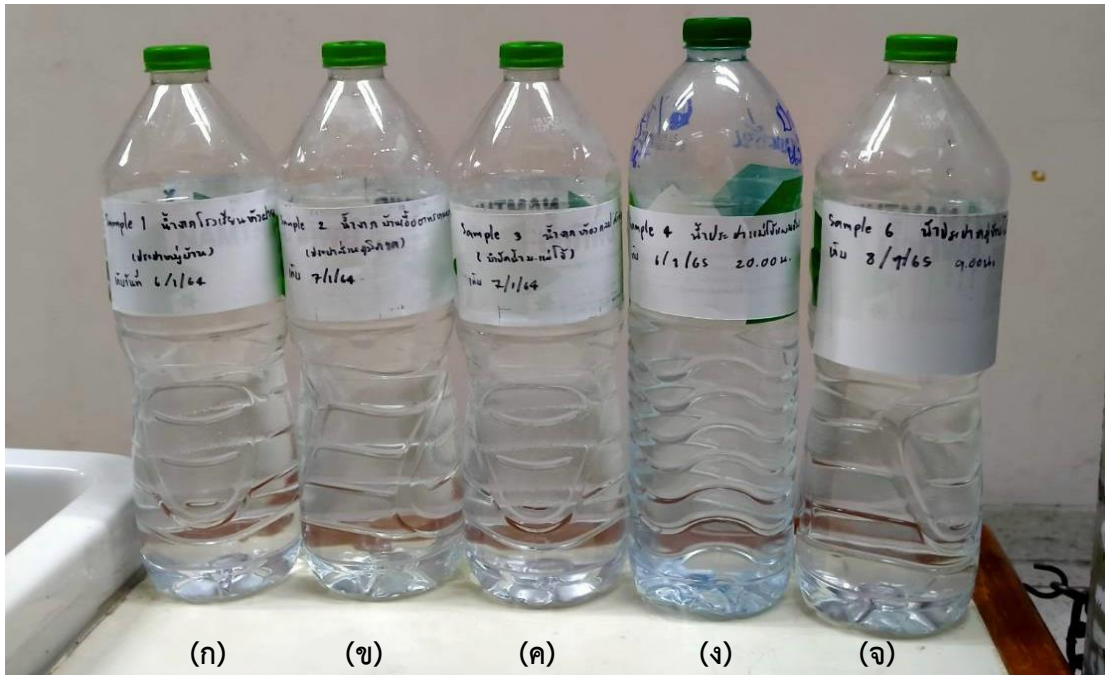


รูปภาพที่ 14 วิธีการสังเคราะห์ GO@IIP

3.1.6 การเตรียมตัวอย่างน้ำ

3.1.6.1 การเก็บตัวอย่างน้ำประปา

เก็บตัวอย่างน้ำประปามาทั้งหมด 5 ตัวอย่างดังรูปภาพที่ 15 ขวดละ 1.0 ลิตร เติมกรดไนตริกเข้มข้น 2 มิลลิลิตร ให้ค่าพีเอชน้อยกว่า 2 ป้องกันไม่ให้แคดเมียมและตะกั่วตกตะกอน และเกาะติดที่ผนังของภาชนะที่เก็บใส่น้ำ

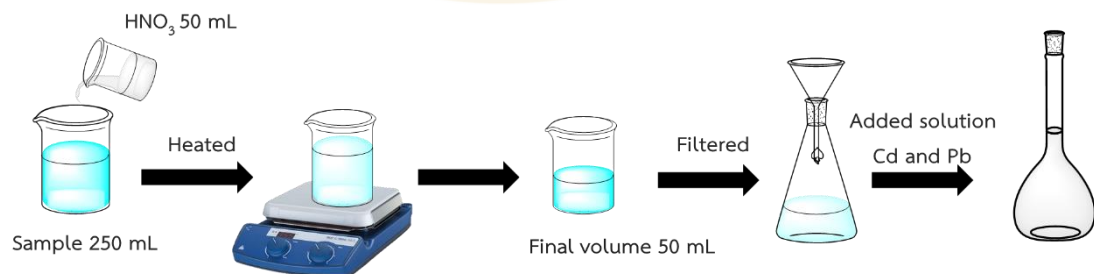


รูปภาพที่ 15 ตัวอย่างน้ำประปาที่ใช้ในการทดลองจากแหล่งต่าง ๆ (ก) น้ำประปา 1 (ข) น้ำประปา 2 (ค) น้ำประปา 3 (ง) น้ำประปา 4 และ (จ) น้ำประปา 5

3.1.6.2 การย่อยตัวอย่างน้ำประปาตามวิธี APHA (1992)

ปีเปิดน้ำตัวอย่างมา 250 มิลลิลิตร เติมกรดไนตริกเข้มข้น 50 มิลลิลิตร นำไปให้ความร้อนให้จนเหลือปริมาตรสุดท้ายเท่ากับ 50 มิลลิลิตร นำไปกรองด้วยกระดาษเบอร์ 42 หลังจากนั้นจะนำไปเตรียมตัวอย่างด้วยวิธีเติมสารมาตรฐานปรับปริมาตรด้วยน้ำอัลตราเพียวสำหรับการทดสอบด้วยเครื่องมือมาตรฐาน AAS ดังตารางที่ 6 วิธีการเตรียมตัวอย่างน้ำประปาแสดงดังรูปภาพที่

16



รูปภาพที่ 16 วิธีการเตรียมตัวอย่างน้ำประปา

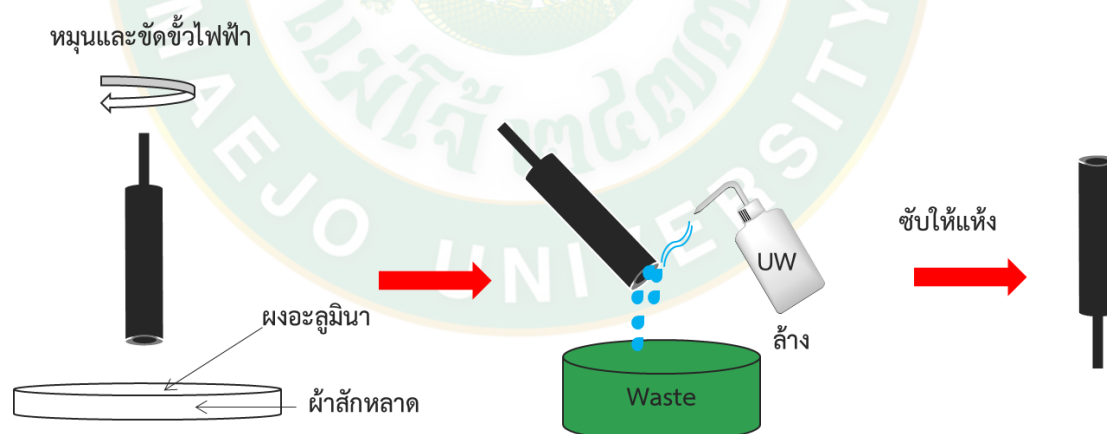
ตารางที่ 6 การเตรียมตัวอย่างน้ำประปาด้วยวิธีการเติมสารมาตรฐานสำหรับการทดสอบหาแคดเมียมและตะกั่วด้วยเครื่องมือมาตรฐาน AAS

ลำดับที่	ปริมาตร / mL	ความเข้มข้น / ppb	ปริมาณสารที่เติม / mL	
			น้ำประปา ตัวอย่างที่ย่อย	สารละลายมาตรฐาน แคดเมียมและตะกั่ว 500 ppm
1	25	0	10	0.000
2	25	500	10	0.025
3	25	1,000	10	0.050
4	25	2,000	10	0.100

3.1.7 การเตรียมขั้วไฟฟ้าทำงาน

3.1.7.1 ขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอนเปลือย (Bare GCE)

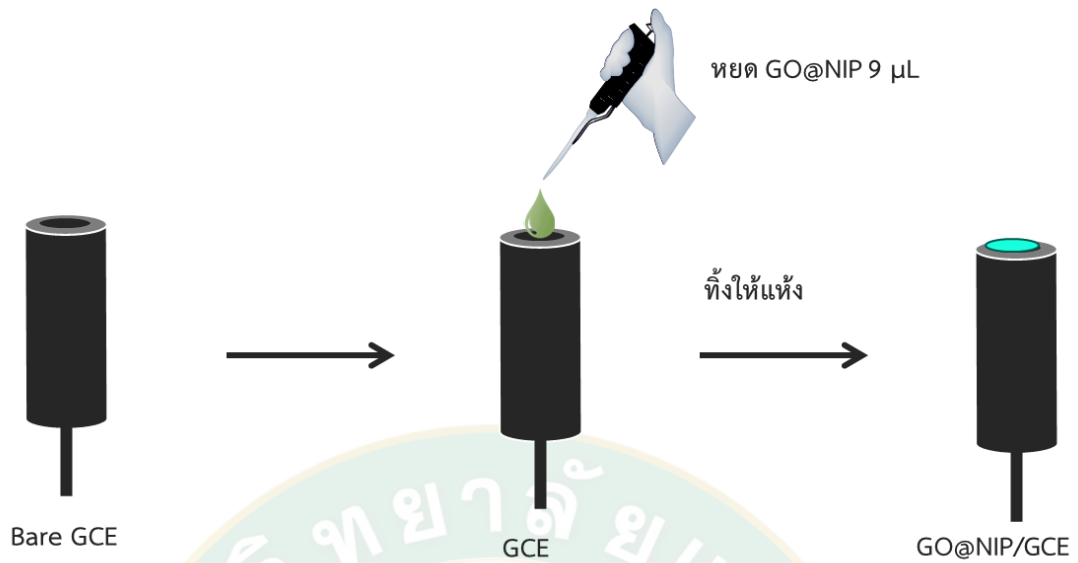
ขัดขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอนด้วยผงอะลูมินา (Al_2O_3) บนผ้าสักหลาด โดยขัดวนเป็นวงกลมหรือเลขแปดประมาณ 30 วินาที จากนั้นล้างด้วยน้ำอัลตราเพียวให้สะอาดและซับให้แห้งดังรูปภาพที่ 17



รูปภาพที่ 17 การเตรียมขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอน

3.1.7.2 ขั้วไฟฟ้า GO@NIP/GCE

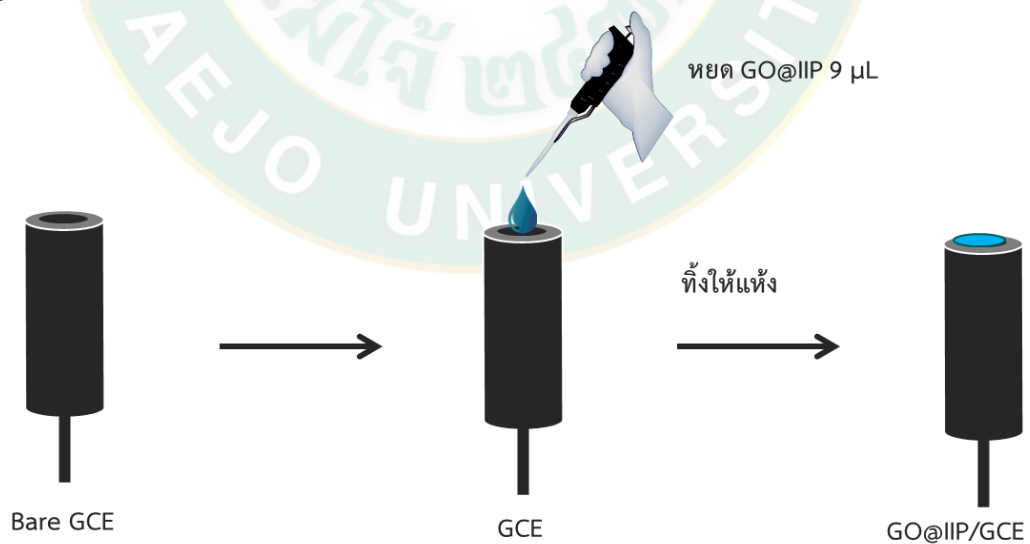
หยดโพลีเมอร์ไรการประทับพิมพ์แอทกราฟีนออกไซด์ (GO@NIP) เข้มข้น 5.0 มิลลิกรัมต่อ 0.3 มิลลิลิตร ปริมาตร 9 ไมโครลิตร ลงบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้ากลาสติคาร์บอนที่ทำความสะอาดแล้ว ทิ้งไว้ให้แห้ง จากนั้นล้างด้วยน้ำอัลตราเพียว ตามขั้นตอนที่แสดงวิธีการเตรียมขั้วไฟฟ้า GO@NIP/GCE ดังรูปภาพที่ 18



รูปภาพที่ 18 การเตรียมขั้วไฟฟ้า GO@NIP/GCE

3.1.7.3 ขั้วไฟฟ้า GO@IIP/GCE

หยดโพลีเมอร์ประทับพิมพ์แอทกราฟีนออกไซด์ (GO@IIP) เข้มข้น 5.0 มิลลิกรัม ต่อ 0.3 มิลลิลิตร ปริมาตร 9 ไมโครลิตร ลงบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอนที่ทำความสะอาดแล้ว ทิ้งไว้ให้แห้ง จากนั้นล้างด้วยน้ำอัลตราเพียว ตามขั้นตอนที่แสดงวิธีการเตรียมขั้วไฟฟ้า GO@IIP/GCE ดังรูปภาพที่ 19



รูปภาพที่ 19 การเตรียมขั้วไฟฟ้า GO@IIP/GCE

3.1.8 การทดสอบขั้วไฟฟ้าด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี

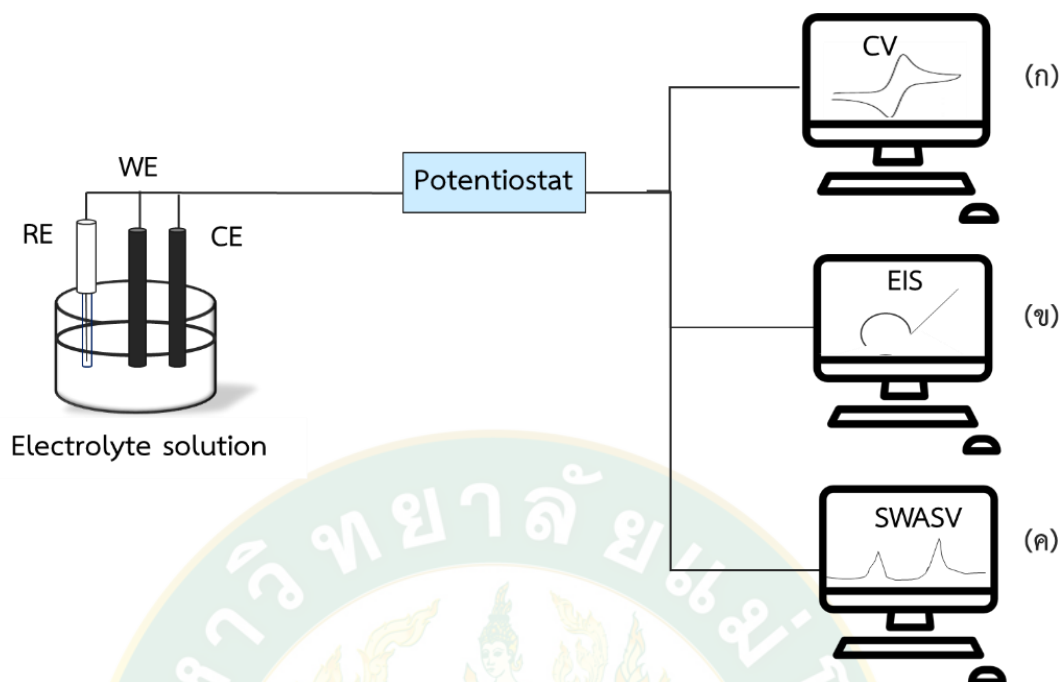
นำขั้วไฟฟ้าทำงานทั้ง 3 ขั้วที่เตรียมในขั้นตอนที่ 3.1.7 มาทดสอบโดยใช้สารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมเฮกซะไซยาโนเฟอร์ต เข้มข้น 5.0 มิลลิโมลาร์ ในสารละลายโพแทสเซียมคลอไรด์ เข้มข้น 0.1 โมลาร์ แล้วให้ศักย์ไฟฟ้า -1 ถึง 1 โวลต์ ศึกษาการเกิดปฏิกิริยาบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้าที่เกิดขึ้นดังรูปภาพที่ 20 (ก)

3.1.9 การทดสอบขั้วไฟฟ้าด้วยเทคนิคอิมพีแดนซ์สเปกโทรเซียมไฟฟ้า

นำขั้วไฟฟ้าทำงานทั้ง 3 ขั้วที่เตรียมในขั้นตอนที่ 3.1.7 มาทดสอบโดยใช้สารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมเฮกซะไซยาโนเฟอร์ต เข้มข้น 5.0 มิลลิโมลาร์ ในสารละลายโพแทสเซียมคลอไรด์ เข้มข้น 0.1 โมลาร์ ศึกษาความต้านทานทางไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้างดรูปภาพที่ 20 (ข)

3.1.10 การทดสอบขั้วไฟฟ้าด้วยเทคนิคสแควร์เวฟแอนอติกสทริปปิงโวลแทมเมทรี

นำขั้วไฟฟ้าทำงานทั้ง 3 ขั้วที่เตรียมในขั้นตอนที่ 3.1.7 มาทดสอบด้วยแคลเซียมคาร์บอเนต เข้มข้น 0.05 โมลาร์ แล้วทำการตรวจวัดด้วยสารละลายแคดเมียมและตะกั่ว 0.5 พีพีเอ็ม ซึ่งมี 2 ขั้นตอนคือเพิ่มความเข้มข้นของแคดเมียมและตะกั่ว เป็นการทำให้สารละลายแคดเมียมและตะกั่วมาเกาะผิวหน้าขั้วไฟฟ้าทำงาน (Deposition step) โดยใช้ศักย์ไฟฟ้าที่ -1.30 โวลต์ เป็นเวลา 40 วินาที และขั้นการไล่สารออกจากผิวหน้าขั้วไฟฟ้าสู่สารละลาย (Stripping) โดยกำหนดศักย์เพิ่มขึ้น (Estep) ที่ 5 มิลลิโวลต์ ศักย์แอมพลิจูด ($E_{\text{amplitude}}$) 25 มิลลิโวลต์ และความถี่ (Frequency) 40 เฮิร์ตซ์ ดังรูปภาพที่ 20 (ค)



รูปภาพที่ 20 การจัดเซลล์สำหรับทดสอบด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (ก) อิมพีแดนซ์สเปกโทรเชิงเคมีไฟฟ้า (ข) และสแควร์เวฟแอนอดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี (ค)

3.1.11 การทดสอบหาสถานะของ GO@IIP/GCE

3.1.11.1 การทดสอบหาค่าศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในชั้นความเข้มข้นของแคดเมียมและตะกั่ว (Deposition potential, E_{dep})

นำขั้วไฟฟ้า GO@IIP/GCE โดยใช้เทคนิคแอมเปอร์โอมเมทรี ทำการหาค่าศักย์ไฟฟ้าที่ -1.40, -1.35, -1.30, -1.25, -1.20, -1.15 และ -1.10 โวลต์ โดยกำหนดเวลา 30 วินาที แล้วทำการตรวจวัดสารละลายแคดเมียมและตะกั่ว เข้มข้น 0.5 พีพีเอ็ม ในสารละลายอะซิเตรทบัฟเฟอร์ เข้มข้น 0.1 โมลาร์ pH 4.5 ด้วยเทคนิคสแควร์เวฟแอนอดิกสทริปปิง โวลแทมเมทรี เพื่อหาค่าศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสม

3.1.11.2 การทดสอบหาเวลาที่เหมาะสมที่ใช้ในชั้นความเข้มข้นของแคดเมียมและตะกั่ว (Deposition time, T_{dep})

นำขั้วไฟฟ้า GO@IIP/GCE โดยใช้เทคนิคแอมเปอร์โอมเมทรี ทำการหาเวลาที่เหมาะสมที่ 0, 10, 20, 30, 40, 50 และ 60 วินาที โดยกำหนดค่าศักย์ไฟฟ้าที่ -1.30 โวลต์ แล้วทำการตรวจวัดสารละลายแคดเมียมและตะกั่ว เข้มข้น 0.5 พีพีเอ็ม ในสารละลายอะซิเตรทบัฟเฟอร์ เข้มข้น 0.1 โมลาร์ pH 4.5 ด้วยเทคนิคสแควร์เวฟแอนอดิกสทริปปิงโวลแทมเมทรี เพื่อหาเวลาที่เหมาะสมในชั้นความเข้มข้นของแคดเมียมและตะกั่ว

3.1.11.3 การทดสอบหาชนิดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์

นำขั้วไฟฟ้า GO@IIP/GCE โดยใช้เทคนิคแอมเปโรเมทรี โดยกำหนดค่าศักย์ไฟฟ้าที่ -1.30 โวลต์ ในเวลา 40 วินาที แล้วทำการตรวจวัดสารละลายแคดเมียมและตะกั่วเข้มข้น 0.5 พีพีเอ็ม ในสารละลาย 0.05 โมลาร์ KNO_3 , 0.05 โมลาร์ CaCO_3 , 0.05 โมลาร์ NaCl , 0.05 โมลาร์ NaOH , 0.05 โมลาร์ HNO_3 , 0.1 โมลาร์ acetate buffer pH 4.5 และ 0.05 โมลาร์ phosphate buffer pH 6.2 ด้วยเทคนิคสแควร์เวฟแอนโอดิกสทริปปิงโวลแทมเมทรี เพื่อชนิดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่เหมาะสมในการทดลองต่อไป

3.1.11.4 การทดสอบหาปริมาณโพลีเมอร์ประับพิมพ์แอทกราฟีนออกไซด์ที่ตรึงลงบนขั้วไฟฟ้า

ทำการหดยดโพลีเมอร์ประับพิมพ์แอทกราฟีนออกไซด์ลงบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้าปริมาณ $0, 2, 4, 6, 8$ และ 10 ไมโครลิตร แล้วปล่อยให้แห้ง จากนั้นใช้เทคนิคแอมเปโรเมทรีโดยให้เวลาที่ 40 วินาที และศักย์ไฟฟ้าที่ -1.30 โวลต์ ทำการตรวจวัดสารละลายแคดเมียมและตะกั่วเข้มข้น 0.5 พีพีเอ็ม ในสารละลาย 0.05 โมลาร์ CaCO_3 ด้วยเทคนิคสแควร์เวฟแอนโอดิกสทริปปิงโวลแทมเมทรีเพื่อหาปริมาณโพลีเมอร์ประับพิมพ์แอทกราฟีนออกไซด์ที่เหมาะสมสำหรับการตรึง

3.1.11.5 การทดสอบหาความถี่ (Frequency)

นำขั้วไฟฟ้า GO@IIP/GCE โดยใช้เทคนิคแอมเปโรเมทรีกำหนดเวลาที่ 40 วินาที และศักย์ไฟฟ้าที่ -1.30 โวลต์ ทำการตรวจวัดสารละลายแคดเมียมและตะกั่วเข้มข้น 0.5 พีพีเอ็ม ในสารละลาย 0.05 โมลาร์ CaCO_3 ด้วยเทคนิคสแควร์เวฟแอนโอดิกสทริปปิงโวลแทมเมทรีกำหนดช่วงค่าศักย์เพิ่มขึ้น (E_{Step}) ที่ 5 มิลลิโวลต์ หาช่วงความถี่ของคลื่นสแควร์เวฟตั้งแต่ $5, 10, 20, 30, 40$ และ 50 เฮิร์ตซ์ เพื่อหาค่าความถี่ที่เหมาะสม

3.1.11.6 การทดสอบค่าศักย์แอมพลิจูด (Amplitude potential, $E_{\text{Amplitude}}$)

นำขั้วไฟฟ้า GO@IIP/GCE โดยใช้เทคนิคแอมเปโรเมทรีกำหนดเวลาที่ 40 วินาที และศักย์ไฟฟ้าที่ -1.30 โวลต์ ทำการตรวจวัดสารละลายแคดเมียมและตะกั่วเข้มข้น 0.5 พีพีเอ็ม ในสารละลาย 0.05 โมลาร์ CaCO_3 ด้วยเทคนิคสแควร์เวฟแอนโอดิกสทริปปิงโวลแทมเมทรีกำหนดช่วงค่าศักย์เพิ่มขึ้น (E_{Step}) ที่ 5 มิลลิโวลต์ หาค่าศักย์แอมพลิจูดตั้งแต่ $2, 5, 10, 15, 20, 25, 30$ และ 35 มิลลิโวลต์ เพื่อหาค่าศักย์แอมพลิจูดที่เหมาะสม

3.1.11.7 การทดสอบหาค่าพีเอชของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่เหมาะสม

นำขั้วไฟฟ้า GO@IIP/GCE โดยใช้เทคนิคแอมแปโรเมทรีกำหนดเวลาที่ 40 วินาที และศักย์ไฟฟ้าที่ -1.30 โวลต์ ทำการตรวจวัดสารละลายแคดเมียมและตะกั่ว เข้มข้น 0.5 พีพีเอ็ม ในสารละลาย 0.05 โมลาร์ CaCO_3 ที่มีค่าพีเอชตั้งแต่ 1, 2, 3, 4, 5, 6 และ 7 ด้วยเทคนิคสแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมทรีกำหนดช่วงค่าศักย์เพิ่มขึ้น (E_{Step}) ที่ 5 มิลลิโวลต์ เพื่อค่าพีเอชของสารละลาย CaCO_3 เข้มข้น 0.05 โมลาร์ ที่ให้ค่ากระแสไฟฟ้าสูงสุด

3.1.12 การศึกษาคุณลักษณะเฉพาะของ GO@IIP/GCE

3.1.12.1 การทดสอบช่วงความเป็นเส้นตรง (Linearity)

นำขั้วไฟฟ้า GO@IIP/GCE โดยใช้สภาวะที่เหมาะสมซึ่งหาได้ตั้งแต่ขั้นตอน 3.1.11.1 ถึง 3.1.11.7 โดยทำการตรวจวัดสารละลายแคดเมียมและตะกั่ว ที่ความเข้มข้น 25, 50, 100, 500, 1,000, 2,500, 5,000, 7,000 และ 10,000 พีพีบี ตามลำดับ จากนั้นนำค่ากระแสไฟฟ้า (แกน Y) มาพล็อตกับความเข้มข้นของแคดเมียมและตะกั่ว (แกน X)

3.1.12.2 การทดสอบขีดจำกัดการตรวจวัด (Limit of detection)

หาค่าความเข้มข้นต่ำสุดในการตรวจวัดโดยการนำสามเท่าของค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของกระแสไฟฟ้าที่ได้จากสารละลายมาตรฐานหารด้วยความชันจากสมการเส้นตรงที่ได้จากกราฟมาตรฐานแล้วหาค่าความเข้มข้นออกมาจะทำให้ทราบความเข้มข้นต่ำสุดในการวิเคราะห์

3.1.12.3 การทดสอบการผลิตซ้ำ (Reproducibility)

นำขั้วไฟฟ้า GO@IIP/GCE โดยใช้สภาวะที่เหมาะสมซึ่งหาได้ตั้งแต่ขั้นตอน 3.1.11.1 ถึง 3.1.11.7 โดยทำการตรวจวัดสารละลายแคดเมียมและตะกั่ว ที่ความเข้มข้น 0.5 พีพีเอ็ม จากนั้นทำการปรับปรุงขั้วใหม่และทดสอบเช่นเดิม 5 ครั้ง แล้วคำนวณค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน เพื่อทดสอบประสิทธิภาพของขั้วไฟฟ้าที่ปรับปรุงขึ้นในการวัดซ้ำ

3.1.12.4 การทดสอบสารละลายไอออนรบกวน (Interference)

นำขั้วไฟฟ้า GO@IIP/GCE โดยใช้สภาวะที่เหมาะสมซึ่งหาได้ตั้งแต่ขั้นตอน 3.1.11.1 ถึง 3.1.11.7 โดยทำการตรวจวัดในสารละลายแคดเมียมและตะกั่ว ที่ความเข้มข้น 0.5 พีพีเอ็ม จากนั้นเติมสารรบกวนที่ใช้ ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ เพียง 1 ชนิด แสดงดังตารางที่ 7 หากสัญญาณที่เกิดขึ้นมากกว่า 10% ของสัญญาณความเข้มข้นเริ่มต้นจะถือว่าความเข้มข้นดังกล่าวรบกวนขั้วไฟฟ้า

ตารางที่ 7 สารละลายไอออนรบกวนชนิดต่าง ๆ

สารละลายที่ใช้	ไอออนรบกวนที่ศึกษา
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Ni^{2+}
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Fe^{2+}
$\text{Mg}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Mg^{2+}
KCl	Cl^-
$\text{Mn}(\text{SO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$	Mn^{2+}
KNO_3	NO_3^-

3.1.13 การทดสอบด้วยวิธีมาตรฐาน AAS

นำตัวอย่างน้ำประปาในขั้นตอน 3.1.6.2 มาทดสอบหาสารแคดเมียมและตะกั่วด้วยเครื่อง AAS โดยใช้วิธีการเติมสารมาตรฐาน

3.1.14 การทดสอบด้วยไฟฟ้า GO@IIP/GCE เทียบกับเครื่องมือมาตรฐานสำหรับตรวจวัดในตัวอย่างน้ำประปา

นำตัวอย่างน้ำประปาในขั้นตอน 3.1.6.1 ที่ไม่ผ่านการย่อยใส่ลงใน cell 3,000 ไมโครลิตร แล้วเติมสารละลาย 0.05 โมลาร์ CaCO_3 92 ไมโครลิตร จากนั้นทำการเติมสารละลายมาตรฐานแคดเมียมและตะกั่ว ได้ความเข้มข้นสุดท้ายเท่ากับ 0, 0.5, 1.0 และ 2.0 พีพีเอ็ม ตามลำดับ แล้วทำการตรวจวัดโดยใช้ไฟฟ้า GO@IIP/GCE ด้วยเทคนิคสแควร์เวฟแอนอดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรีในสภาวะที่เหมาะสม นำผลการทดลองที่ได้มาเทียบกับเครื่องมือมาตรฐาน AAS

3.2 โพลีเมอร์ประทักพิมพ์แอทกราฟีนออกไซด์บนขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีน (GO@IIP/SPCE)

3.2.1 สารเคมี

ในงานวิจัยได้จัดเตรียมสารเคมีและวัสดุจากตารางที่ 3 และมีสารเคมีและวัสดุอื่นเพิ่มเติมดังตารางที่ 8 เพื่อนำไปใช้ในการเตรียมสารละลายที่ใช้ในการทดลองหรือใช้ในการสังเคราะห์สารต่าง ๆ ดังนี้

ตารางที่ 8 สารเคมีสำหรับการปรับปรุงขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนด้วยโพลีเมอร์ประทับพิมพ์แอทกราฟีนออกไซด์

ลำดับ	ชื่อสารเคมี	Assay/SKU	บริษัทผู้ผลิต	ประเทศ
1	Ag/AgCl ink	-	Gwent Group	UK
2	Carbon ink	-	Gwent Group	UK
3	Polyester sheet	หนา 0.35 มม.	-	Thailand
4	Sodium phosphate	99.0%	Loba chemie	India
5	ลวดนำไฟฟ้าเคลือบดีบุก	-	-	Thailand

3.2.2 เครื่องมือและอุปกรณ์

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการจัดเตรียมเครื่องมืออุปกรณ์ที่สำคัญดังตารางที่ 4 และมีเครื่องมืออื่นเพิ่มเติมดังตารางที่ 9 เพื่อใช้ในการทดลอง เช่น การเตรียมสารละลาย การสังเคราะห์สารเคมี การตรวจวัดและวิเคราะห์หาปริมาณแคดเมียมและตะกั่วในน้ำตัวอย่าง

ตารางที่ 9 เครื่องมือและอุปกรณ์

ลำดับ	ชื่อเครื่องมือและอุปกรณ์	บริษัทผู้ผลิต/รุ่น	ประเทศ
1	เครื่องวัดคุณสมบัติกระแสไฟฟ้า	Metrohm Autolab B.V. / PGSTAT128N	Netherland

3.2.3 การเตรียมสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

3.2.3.1 เตรียมสารละลายโพแทสเซียมคลอไรด์ (KCl) เข้มข้น 0.1 โมลาร์ ปริมาตร 25 มิลลิลิตร

ชั่งโพแทสเซียมคลอไรด์ 0.1873 กรัม ละลายด้วยน้ำอัลตราเพียวแล้วปรับปริมาตรให้ได้ 25 มิลลิลิตร

3.2.3.2 เตรียมสารละลายโพแทสเซียมเฮกซะไซยาโนเฟอร์ต (III) ($K_3[Fe(CN)_6]$) เข้มข้น 10 มิลลิโมลาร์ ปริมาตร 25 มิลลิลิตร

ชั่งโพแทสเซียมเฮกซะไซยาโนเฟอร์ต (III) 0.0831 กรัม ละลายด้วย 0.1 โมลาร์ KCl ปริมาตร 25 มิลลิลิตร

3.2.3.3 การเตรียมสารละลายกรดไนตริกเข้มข้น 0.1% ปริมาตร 500 มิลลิลิตร

ปิเปตสารละลายกรดไนตริกเข้มข้นมา 0.77 มิลลิลิตร ใส่ในขวดวัดปริมาตรขนาด 500 มิลลิลิตร ที่มีน้ำอัลตราเพียวอยู่เล็กน้อยแล้วปรับปริมาตรด้วยน้ำอัลตราเพียวจนถึงขีดวัด ปริมาตร

3.2.3.4 การเตรียมสารละลายอะซิเตทบัฟเฟอร์ เข้มข้น 0.1 โมลาร์ พีเอช 4.5

1. เตรียมสารละลาย 0.1 โมลาร์ โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ปริมาตร 100 มิลลิลิตร (สาร A)

ชั่งโซเดียมไฮดรอกไซด์ มา 0.412X กรัม ละลายด้วยน้ำอัลตราเพียวแล้วปรับ ปริมาตรให้ได้ 100 มิลลิลิตร ในขวดวัดปริมาตร

2. เตรียมสารละลาย 0.1 โมลาร์ อะซิติก แอซิด (CH_3COOH) ปริมาตร 100 มิลลิลิตร (สาร B)

ปิเปตสารละลายอะซิติก แอซิด มา 0.57 มิลลิลิตร ลงในขวดวัดปริมาตร ปรับ ปริมาตรด้วยน้ำอัลตราเพียวให้ได้ 100 มิลลิลิตร

จากนั้นนำสาร A มา 20 มิลลิลิตร ผสมกับสาร B 30 มิลลิลิตร ปรับปริมาตรด้วยน้ำอัลตรา เพียวให้ได้ 100 มิลลิลิตร ในขวดวัดปริมาตรจะได้อะซิเตทบัฟเฟอร์เข้มข้น 0.1 โมลาร์ พีเอช 4.5

3.2.3.5 การเตรียมสารละลายไอออนรบกวน (Interference)

1. การเตรียมสารละลายแมงกานีส (Mn^{2+}) เข้มข้น 285,000 พีพีบี

ชั่ง $Mn(SO_4) \cdot H_2O$ 0.022X กรัม ละลายด้วยน้ำอัลตราเพียว ปรับปริมาตรให้ ได้ 25 มิลลิลิตร ในขวดปรับปริมาตรจะได้สารละลายแมงกานีส เข้มข้น 285,000 พีพีบี

2. การเตรียมสารละลายไนเตรท (NO_3^-) เข้มข้น 500,000 พีพีบี

ชั่ง KNO_3 0.0082 กรัม ละลายด้วยน้ำอัลตราเพียว ปรับปริมาตรให้ได้ 25 มิลลิลิตร ในขวดปรับปริมาตรจะได้สารละลายไนเตรท เข้มข้น 500,000 พีพีบี

3. การเตรียมสารละลายคลอไรด์ (Cl^-) เข้มข้น 500,000 พีพีบี

ซึ่ง KCl 0.010x กรัม ละลายด้วยน้ำอัลตราเพียว ปรับปริมาตรให้ได้ 25 มิลลิลิตร ในขวดปรับปริมาตรจะได้สารละลายคลอไรด์ เข้มข้น 500,000 พีพีบี

4. การเตรียมสารละลายไฮโดรเจนฟอสเฟต (HPO_4^{2-}) เข้มข้น 100,000 พีพีบี

ซึ่ง Na_2HPO_4 0.0075 กรัม ละลายด้วยน้ำอัลตราเพียว ปรับปริมาตรให้ได้ 50 มิลลิลิตร ในขวดปรับปริมาตรจะได้สารละลายไฮโดรเจนฟอสเฟต เข้มข้น 100,000 พีพีบี

5. การเตรียมสารละลายนิกเกิล (Ni^{2+}) เข้มข้น 500,000 พีพีบี

ซึ่ง $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.063x กรัม ละลายด้วยน้ำอัลตราเพียว ปรับปริมาตรให้ได้ 25 มิลลิลิตร ในขวดปรับปริมาตรจะได้สารละลายนิกเกิล เข้มข้น 500,000 พีพีบี

6. การเตรียมสารละลายเหล็ก (Fe^{2+}) เข้มข้น 500,000 พีพีบี

ซึ่ง $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 0.036x กรัม ละลายด้วยน้ำอัลตราเพียว ปรับปริมาตรให้ได้ 25 มิลลิลิตร ในขวดปรับปริมาตรจะได้สารละลายเหล็ก เข้มข้น 500,000 พีพีบี

7. การเตรียมสารละลายแมกนีเซียม (Mg^{2+}) เข้มข้น 500,000 พีพีบี

ซึ่ง $\text{Mg}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.051x กรัม ละลายด้วยน้ำอัลตราเพียว ปรับปริมาตรให้ได้ 25 มิลลิลิตรในขวดปรับปริมาตร จะได้สารละลายแมกนีเซียม เข้มข้น 500,000 พีพีบี

8. การเตรียมสารละลายแคลเซียม (Ca^{2+}) เข้มข้น 100,000 พีพีบี

ซึ่ง CaCO_3 0.0063 กรัม ละลายด้วยน้ำอัลตราเพียว ปรับปริมาตรให้ได้ 25 มิลลิลิตร ในขวดปรับปริมาตรจะได้สารละลายแคลเซียม เข้มข้น 100,000 พีพีบี

3.2.3.6 การเตรียมสารละลายแคดเมียมและตะกั่วที่ความเข้มข้นต่าง ๆ

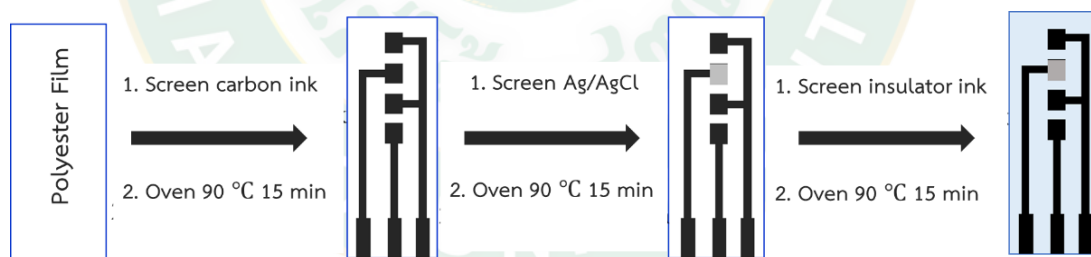
ซึ่ง $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 0.027X กรัม และ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0.016X กรัม ละลายด้วยกรดไนตริกเข้มข้น 0.1% ปรับปริมาตรให้ได้ 100 มิลลิลิตร ในขวดปรับปริมาตร จะได้สารละลายแคดเมียมและตะกั่ว 100,000 พีพีบี ส่วนความเข้มข้นของแคดเมียมและตะกั่วอื่น ๆ เตรียมได้ดังตารางที่ 10

ตารางที่ 10 การเตรียมสารละลายแคดเมียมและตะกั่วที่ความเข้มข้นต่าง ๆ

ความเข้มข้นของแคดเมียมและ ตะกั่ว / ppb	ปิเปตสารละลายแคดเมียมและ ตะกั่วจากขั้นตอน 3.2.3.6 / μL	ปรับปริมาตรในขวดวัด ปริมาตรขนาด / mL
7,000	700	10
5,000	500	10
3,000	300	10
1,000	100	10
500	50	10

3.2.4 การเตรียมขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนเปลือย (Bare SPCE)

ขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนเปลือยใช้วิธีการสกรีนของ (Tanguaram et al., 2007) ดังรูปภาพที่ 21 เริ่มจากการสกรีน Carbon ink ลงบนแผ่นไมลาร์ (Mylar; Polyester) เพื่อทำ Conducting track จากนั้นขั้นตอนที่ 2 นำมาสกรีนต่อด้วย Ag/AgCl เพื่อเป็นขั้วอ้างอิง และขั้นตอนสุดท้ายสกรีนทับด้วย Insulator ink เพื่อกำหนดขอบเขตขั้วไฟฟ้าทุกขั้นตอนที่ทำการสกรีนให้นำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 15 นาที จะได้ขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนเปลือย

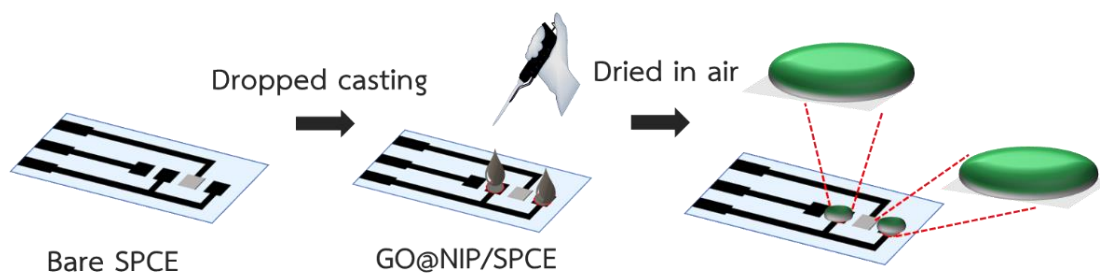


รูปภาพที่ 21 การเตรียมขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนเปลือย

3.2.5 การปรับปรุงขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีน

3.2.5.1 ขั้วไฟฟ้า GO@NIP/SPCE

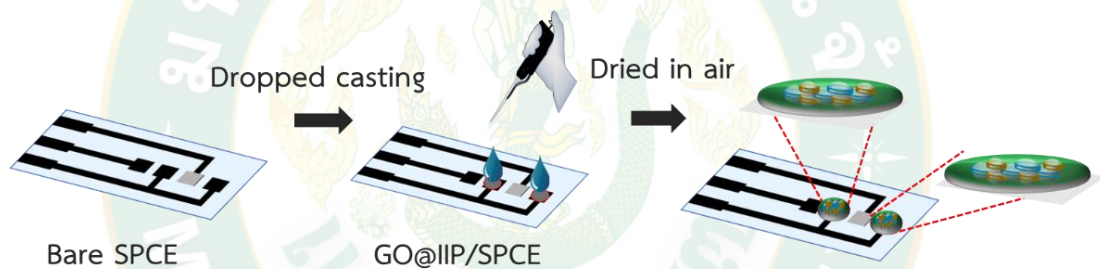
หยดโพลีเมอร์ไคริลิกการประทับพิมพ์แอทกราฟีนออกไซด์ (GO@NIP) เข้มข้น 5.0 มิลลิกรัมต่อ 0.3 มิลลิลิตร ปริมาตร 4 ไมโครลิตร ลงบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้าทำงานพิมพ์สกรีน ที่ไว้ให้แห้ง ตามขั้นตอนที่แสดงวิธีการเตรียมขั้วไฟฟ้า GO@NIP/SPCE ดังรูปภาพที่ 22



รูปภาพที่ 22 การเตรียมขั้วไฟฟ้า GO@NIP/SPCE

3.2.5.2 ขั้วไฟฟ้า GO@IIP/SPCE

หยดโพลีเมอร์ประทับพิมพ์แอกกราฟีนออกไซด์ (GO@IIP) เข้มข้น 5.0 มิลลิกรัม ต่อ 0.3 มิลลิลิตร ปริมาตร 4 ไมโครลิตร ลงบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้าทำงานพิมพ์สกรีน ทิ้งไว้ให้แห้ง ตามขั้นตอนที่แสดงวิธีการเตรียมขั้วไฟฟ้า GO@IIP/SPCE ดังรูปภาพที่ 23



รูปภาพที่ 23 การเตรียมขั้วไฟฟ้า GO@IIP/SPCE

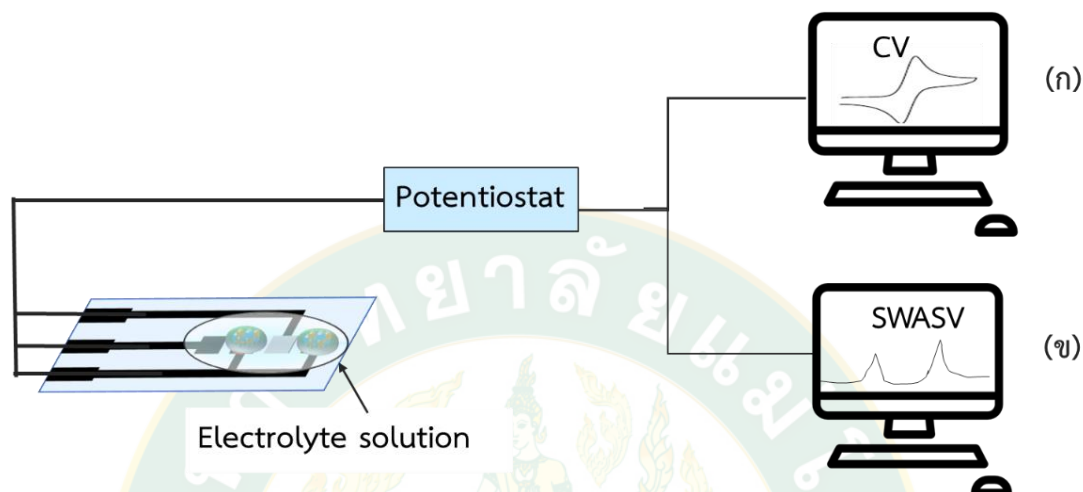
3.2.6 การทดสอบขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนเปลือยด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี

นำขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนเปลือยมาวัดด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี ทดสอบในสารละลายโพแทสเซียมเฮกซะไซยาโนเฟอเรตที่ความเข้มข้น 0.5, 1.0 และ 2.5 มิลลิโมลาร์ ตามลำดับ ให้ศักย์ไฟฟ้าในช่วง -1.0 ถึง 1.0 โวลต์ เพื่อทดสอบขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนเปลือยในการให้สัญญาณดังรูปภาพที่ 24 (ก)

3.2.7 การทดสอบขั้วไฟฟ้าที่การปรับปรุงด้วยเทคนิคสแควร์เวฟแอนอติกสทริปปิงโวลแทมเมทรี

นำขั้วไฟฟ้าที่ปรับปรุงในขั้นตอนที่ 3.2.5 มาทดสอบด้วยสารละลายอะซิเตรทบัฟเฟอร์ เข้มข้น 0.1 โมลาร์ พีเอช 4.5 แล้วทำการวัดด้วยสารละลายแคดเมียมและตะกั่ว 5.0 พีพีเอ็ม ซึ่งมี 2 ขั้นตอนคือเพิ่มความเข้มข้นของแคดเมียมและตะกั่วเป็นการทำให้สารละลายแคดเมียมและตะกั่วมา

เกาะ (Deposition step) โดยใช้ศักย์ไฟฟ้าที่ -1.40 โวลต์ เป็นเวลา 90 วินาที และขั้นการไล่อารออก จากผิวหน้าขั้วไฟฟ้าสู่สารละลาย (Stripping) โดยกำหนดศักย์เพิ่มขึ้น (E_{step}) ที่ 5 มิลลิโวลต์ ศักย์แอมพลิจูด ($E_{amplitude}$) 20 มิลลิโวลต์ และความถี่ (Frequency) 10 เฮิร์ตซ์ ดังรูปภาพที่ 24 (ข)



รูปภาพที่ 24 การจัดเซลล์สำหรับทดสอบด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (ก) และสแควร์เวฟแอนโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี (ข)

3.2.8 การทดสอบหาสภาวะขั้วไฟฟ้าที่มีการปรับปรุง

3.2.8.1 การทดสอบหาค่าศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในขั้นความเข้มข้นของแคดเมียมและตะกั่ว

(Deposition potential, E_{dep})

ขั้วไฟฟ้า GO@IIP/SPCE ถูกทดสอบด้วยเทคนิคสแควร์เวฟแอนโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรีเพื่อหาค่าศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสม ทำการหาค่าศักย์ไฟฟ้าที่ -1.55 , -1.50 , -1.45 , -1.40 , -1.35 , -1.30 และ -1.25 โวลต์ โดยกำหนดเวลา 90 วินาที แล้วทำการตรวจวัดในสารละลายแคดเมียมและตะกั่ว เข้มข้น 5.0 พีพีเอ็ม

3.2.8.2 การทดสอบหาเวลาที่เหมาะสมที่ใช้ในขั้นความเข้มข้นของแคดเมียมและตะกั่ว

(Deposition time, T_{dep})

ขั้วไฟฟ้า GO@IIP/SPCE ถูกทดสอบด้วยเทคนิคสแควร์เวฟแอนโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรีเพื่อหาเวลาที่เหมาะสมที่ 0 , 10 , 20 , 30 , 40 , 50 , 60 , 70 , 80 , 90 , 100 , 110 และ 120 วินาที โดยกำหนดค่าศักย์ไฟฟ้าที่ -1.50 โวลต์ แล้วทำการตรวจวัดในสารละลายแคดเมียมและตะกั่ว เข้มข้น 5.0 พีพีเอ็ม เพื่อหาเวลาที่เหมาะสมในขั้นความเข้มข้นของแคดเมียมและตะกั่ว

3.2.8.3 การทดสอบความถี่ (Frequency)

นำขั้วไฟฟ้า GO@IIP/SPCE โดยใช้เทคนิคสแควร์เวฟแอนโอดิกสทริปปิงโวลแทมเมทรีกำหนดเวลาที่ 100 วินาที และศักย์ไฟฟ้าที่ -1.50 โวลต์ ทำการตรวจวัดในสารละลายแคดเมียมและตะกั่ว เข้มข้น 5.0 พีพีเอ็ม หาช่วงความถี่ของคลื่นสแควร์เวฟตั้งแต่ 0, 5, 10, 15, 20, 25 และ 30 เฮิร์ตซ์ เพื่อหาค่าความถี่ที่เหมาะสม

3.2.8.4 การทดสอบค่าศักย์แอมพลิจูด (Amplitude potential, $E_{\text{Amplitude}}$)

นำขั้วไฟฟ้า GO@IIP/SPCE โดยใช้เทคนิคสแควร์เวฟแอนโอดิกสทริปปิงโวลแทมเมทรีกำหนดเวลาที่ 100 วินาที และศักย์ไฟฟ้าที่ -1.50 โวลต์ ทำการตรวจวัดในสารละลายแคดเมียมและตะกั่ว เข้มข้น 5.0 พีพีเอ็ม หาค่าศักย์แอมพลิจูดตั้งแต่ 0, 5, 10, 15, 20, 25 และ 30 มิลลิโวลต์ เพื่อหาค่าศักย์แอมพลิจูดที่เหมาะสม

3.2.8.5 การทดสอบหาปริมาณโพลีเมอร์ประทับพิมพ์แอทกราฟินออกไซด์ที่ตรึงลงบนขั้วไฟฟ้า

ทำการหยดโพลีเมอร์ประทับพิมพ์แอทกราฟินออกไซด์ลงบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้า ปริมาณ 0, 1, 2, 3, 4, 5 และ 6 ไมโครลิตร แล้วปล่อยให้แห้ง จากนั้นใช้เทคนิคสแควร์เวฟแอนโอดิกสทริปปิงโวลแทมเมทรีโดยให้เวลาที่ 100 วินาที และศักย์ไฟฟ้าที่ -1.50 โวลต์ ทำการตรวจวัดในสารละลายแคดเมียมและตะกั่ว เข้มข้น 5.0 พีพีเอ็ม เพื่อหาปริมาณโพลีเมอร์ประทับพิมพ์แอทกราฟินออกไซด์ที่เหมาะสมสำหรับการตรึง

3.2.9 การศึกษาคุณลักษณะเฉพาะของ GO@IIP/SPCE

3.2.9.1 การทดสอบช่วงความเป็นเส้นตรง (Linearity)

นำขั้วไฟฟ้า GO@IIP/SPCE โดยใช้สภาวะที่เหมาะสมซึ่งหาได้ตั้งแต่ขั้นตอน 3.2.8.1 ถึง 3.2.8.5 โดยทำการตรวจวัดสารละลายแคดเมียมและตะกั่ว ที่ความเข้มข้น 0.5, 1.0, 3.0, 5.0 และ 7.0 พีพีเอ็ม ตามลำดับ จากนั้นนำค่ากระแสไฟฟ้า (แกน Y) มาพล็อตกับความเข้มข้นของแคดเมียมและตะกั่ว (แกน X)

3.2.9.2 การทดสอบขีดจำกัดการตรวจวัด (Limit of detection)

การหาค่าความเข้มข้นต่ำสุดในการตรวจวัดโดยการนำสามเท่าของค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของกระแสไฟฟ้าที่ได้จากสารละลายมาตรฐานหารด้วยค่าความชันจากสมการเส้นตรงที่ได้จากกราฟมาตรฐานแล้วหาค่าความเข้มข้นออกมาจะทำให้ทราบความเข้มข้นต่ำสุดในการวิเคราะห์

3.2.9.3 การทดสอบการผลิตซ้ำของการวัดของขั้วไฟฟ้าที่ปรับปรุง

(Reproducibility)

นำขั้วไฟฟ้า GO@IIP/SPCE โดยใช้สภาวะที่เหมาะสมซึ่งหาได้ตั้งแต่ 3.2.8.1 ถึง 3.2.8.5 โดยทำการตรวจวัดในสารละลายแคดเมียมและตะกั่ว ที่ความเข้มข้น 5.0 พีพีเอ็ม จากนั้นทำการปรับปรุงขั้วใหม่และทดสอบเช่นเดิม 5 ครั้ง แล้วคำนวณค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน เพื่อทดสอบประสิทธิภาพของขั้วไฟฟ้าที่ปรับปรุงขึ้นในการวัดซ้ำ

3.2.9.4 การทดสอบสารละลายไอออนรบกวน (Interference)

นำขั้วไฟฟ้า GO@IIP/SPCE โดยใช้สภาวะที่เหมาะสมซึ่งหาได้ตั้งแต่ 3.2.8.1 ถึง 3.2.8.5 โดยทำการตรวจวัดในสารละลายแคดเมียมและตะกั่ว ที่ความเข้มข้น 5.0 พีพีเอ็ม จากนั้นเติมสารรบกวนที่ใช้ ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ เพียง 1 ชนิด แสดงดังตารางที่ 11 หากสัญญาณที่เกิดขึ้นมากกว่า 10% ของสัญญาณความเข้มข้นเริ่มต้นจะถือว่าความเข้มข้นดังกล่าวรบกวนขั้วไฟฟ้า

ตารางที่ 11 สารละลายไอออนรบกวนชนิดต่าง ๆ

สารละลายที่ใช้	ไอออนรบกวนที่ศึกษา
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Ni^{2+}
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Fe^{2+}
$\text{Mg}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Mg^{2+}
CaCO_3	Ca^{2+}
$\text{Mn}(\text{SO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$	Mn^{2+}
KCl	Cl^-
KNO_3	NO_3^-
Na_2HPO_4	HPO_4^{2-}

3.2.10 การทดสอบขั้วไฟฟ้า GO@IIP/SPCE ด้วยการหาค่าร้อยละการกลับคืน (%Recovery)

นำตัวอย่างน้ำประปาในขั้นตอน 3.1.6.1 ใส่ลงใน micro tube 50 ไมโครลิตร แล้วเติมสารละลายอะซิเตรทบัฟเฟอร์เข้มข้น 0.1 โมลาร์ พีเอช 4.5 50 ไมโครลิตร จากนั้นทำการเติมสารละลายมาตรฐานแคดเมียมและตะกั่ว ให้ได้ความเข้มข้น 3.0 พีพีเอ็ม แล้วหยดลงบนขั้วไฟฟ้าพิมพ์กรีนให้ทั่ว ทำการตรวจวัดโดยใช้ขั้วไฟฟ้า GO@IIP/SPCE ด้วยเทคนิคสแควร์เวฟแอนโอดิกสทริปปิงโวลแทมเมทรีในสภาวะที่เหมาะสมค่ากระแสที่วัดได้นำไปเทียบกับกราฟมาตรฐานเพื่ออ่านค่าความเข้มข้นของแคดเมียมและตะกั่ว หลังจากนั้นจะคำนวณค่าร้อยละการกลับคืนดังสมการ 8

จากสูตร

$$\% \text{Recovery} = \left(\frac{C_2}{C_1} \times 100 \right) \dots\dots (8)$$

เมื่อ C_1 = ความเข้มข้นที่เติม

C_2 = ความเข้มข้นที่พบ

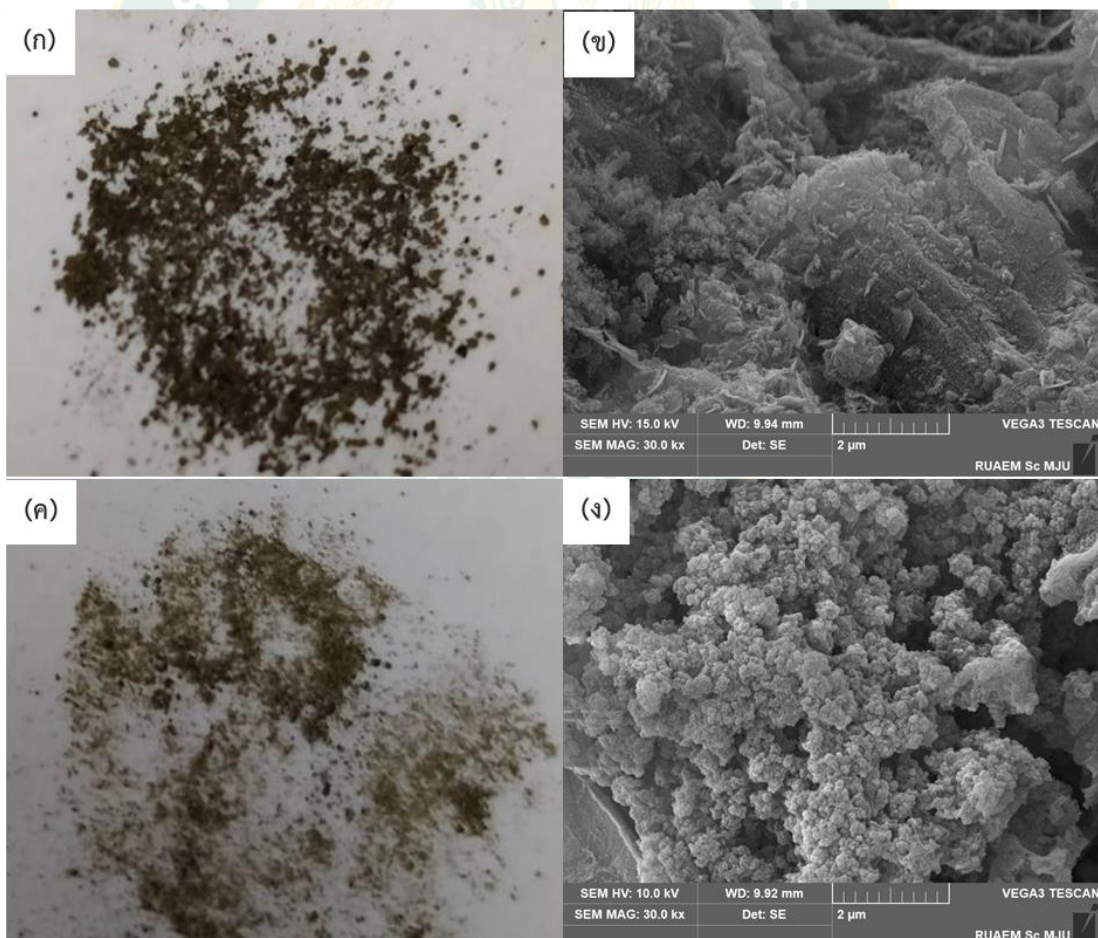


บทที่ 4 ผลการวิจัย และวิจารณ์

4.1 โพลีเมอร์ประัทับพิมพ์แอทกราฟีนออกไซด์บนขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอน (GO@IIP/GCE)

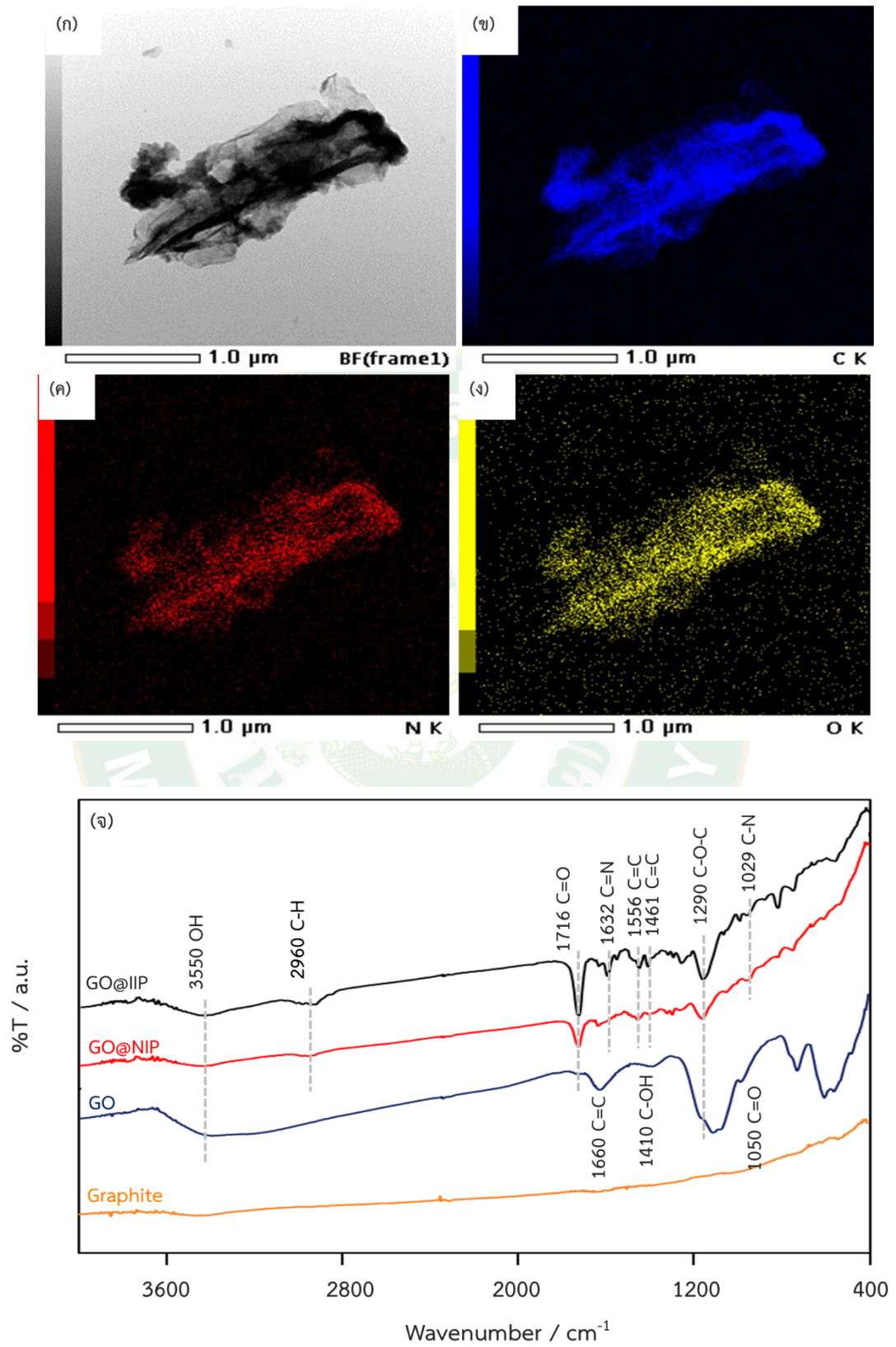
4.1.1 ผลการศึกษาคุณลักษณะของโพลีเมอร์ประัทับพิมพ์แอทกราฟีนออกไซด์

สำหรับการสังเคราะห์ GO@IIP ที่ถูกเตรียมขึ้นในขั้นตอนที่ 3.1.5 นั้นมีลักษณะเป็นผงสีน้ำตาลแสดงดังรูปภาพที่ 25 (ก) ในขณะที่ GO@NIP เป็นผงสีดำดังรูปภาพที่ 25 (ง) เมื่อนำมาศึกษาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope: SEM) พบว่า GO@IIP รูปภาพที่ 25 (จ) มีลักษณะหยาบ มีรูพรุนมากกว่าหลังจากถูกชะไอออนแคดเมียมและตะกั่วออก เมื่อเทียบกับ GO@NIP ในรูปภาพที่ 25 (ข) ความพรุนนี้ช่วยในการจับไอออนของแคดเมียมและตะกั่วบนพื้นผิวของขั้วไฟฟ้าที่ปรับปรุง ถือเป็นความสำเร็จในการปรับปรุงโพลีเมอร์ประัทับพิมพ์



รูปภาพที่ 25 ภาพถ่าย GO@NIP (ก) GO@IIP (ค) และภาพ SEM GO@NIP (ข) และ GO@IIP (ง)

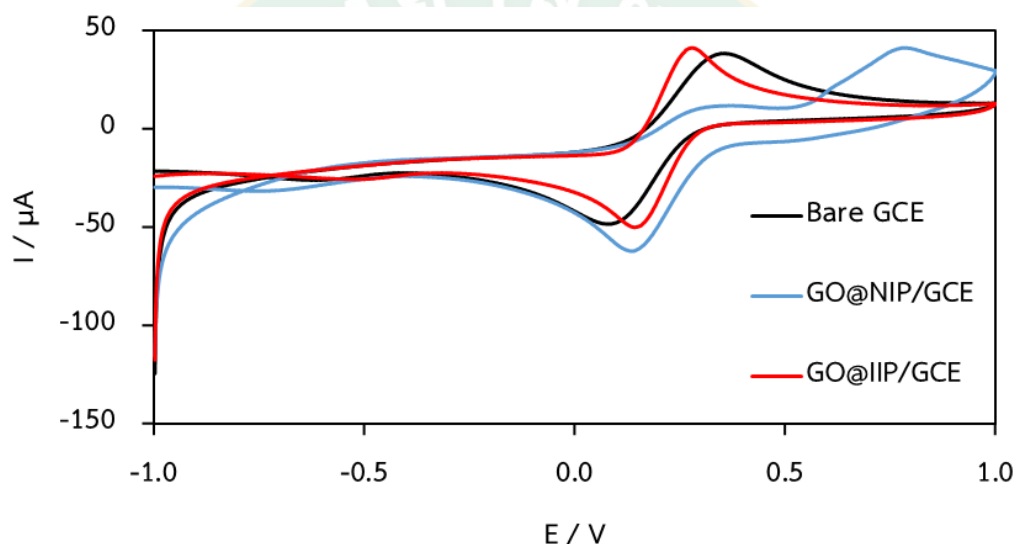
ในขณะที่เดียวกันทำการศึกษาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope: TEM) พบว่ากราฟีนออกไซด์ถูกเคลือบด้วยชั้นของโพลีเมอร์อย่างสมบูรณ์ ดังรูปภาพที่ 26 (ก) ผลของการวิเคราะห์ EDS mapping ยังพิสูจน์การมีอยู่ของอะตอม ดังรูปภาพที่ 26 (ข) คาร์บอน รูปภาพที่ 26 (ค) ไนโตรเจน และรูปภาพที่ 26 (ง) ออกซิเจน ในโครงสร้าง GO@IIP ซึ่งพิสูจน์การสังเคราะห์ที่มีประสิทธิภาพ จากการศึกษาคุณลักษณะเฉพาะของ GO@IIP ด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ ปรากฏพีกสเปกตรัมของ GO@IIP, GO@NIP, GO และแกรไฟต์แสดงไว้ในรูปภาพที่ 26 (จ) พบว่า Graphite (เส้นสีเขียว) ไม่มีพีกที่มีนัยสำคัญในสเปกตรัม FTIR ในขณะที่ GO (เส้นสีน้ำเงิน) แสดงพีกของ OH (3550 cm^{-1}) การสั่นแบบยืดของ C=C (1660 cm^{-1}) C-OH (1410 cm^{-1}) C=O (1716 และ 1050 cm^{-1}) (Bera et al., 2018) สำหรับ GO@IIP (เส้นสีดำ) และ GO@NIP (เส้นสีแดง) พบว่าที่ 1632 , 1556 และ 1461 cm^{-1} เป็นการสั่นของวงแหวนไพริดีน C=O จากวงแหวนไพโรลิโดนหลังจากการเกิดโคพอลิเมอร์เซชันที่ 1716 cm^{-1} (Xue and Xiao, 2015) C-O-C (1290 cm^{-1}) และ C-N (1029 cm^{-1}) (Xiao et al., 2014) สเปกตรัมเหล่านี้ยืนยันการแทรกलिแกนต์ 2-(2-อะมิโนฟีนิล)-1H-เบนซิมิดาโซลบนโพลีเมอร์ นอกจากนี้สเปกตรัมของ GO@IIP ยังแสดงให้เห็นการกำจัดแคดเมียมและตะกั่วอย่างสมบูรณ์โดยไม่พบสเปกตรัมของแคดเมียม (410 cm^{-1}) และตะกั่ว (686 cm^{-1}) ตามลำดับ ซึ่งไม่ส่งผลกระทบต่อโครงสร้างหลักของโพลีเมอร์



รูปภาพที่ 26 TEM ของ GO@IIP (ก) EDS mapping ของคาร์บอน (ข) ไนโตรเจน (ค) ออกซิเจน (ง) และสเปกตรัม FT-IR (จ)

4.1.2 ผลการทดสอบขั้วไฟฟ้าด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี

นำขั้วไฟฟ้า bare GCE GO@NIP/GCE และ GO@IIP/GCE ทั้ง 3 ขั้วมาทดสอบโดยใช้สารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมเฮกซะไซยาโนเฟอร์เรต เข้มข้น 5.0 มิลลิโมลาร์ ในสารละลายโพแทสเซียมคลอไรด์ เข้มข้น 0.1 โมลาร์ แล้วให้ศักย์ไฟฟ้า -1 ถึง 1 โวลต์ ที่อัตราการสแกน 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ได้ผลโวลแทมโมแกรมดังรูปภาพที่ 27 พบว่าขั้วไฟฟ้า bare GCE ให้กระแสแอโนดิกโนดิกต่ำสุดเท่ากับ 30 ไมโครแอมแปร์ ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.35 โวลต์ ในขณะที่ขั้วไฟฟ้า GO@NIP/GCE ให้กระแสไฟฟ้าฟลักสูงชันเท่ากับ 40 ไมโครแอมแปร์ ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.79 โวลต์ และ GO@IIP/GCE ให้กระแสไฟฟ้าฟลักสูงชันเท่ากับ 50 ไมโครแอมแปร์ ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.25 โวลต์

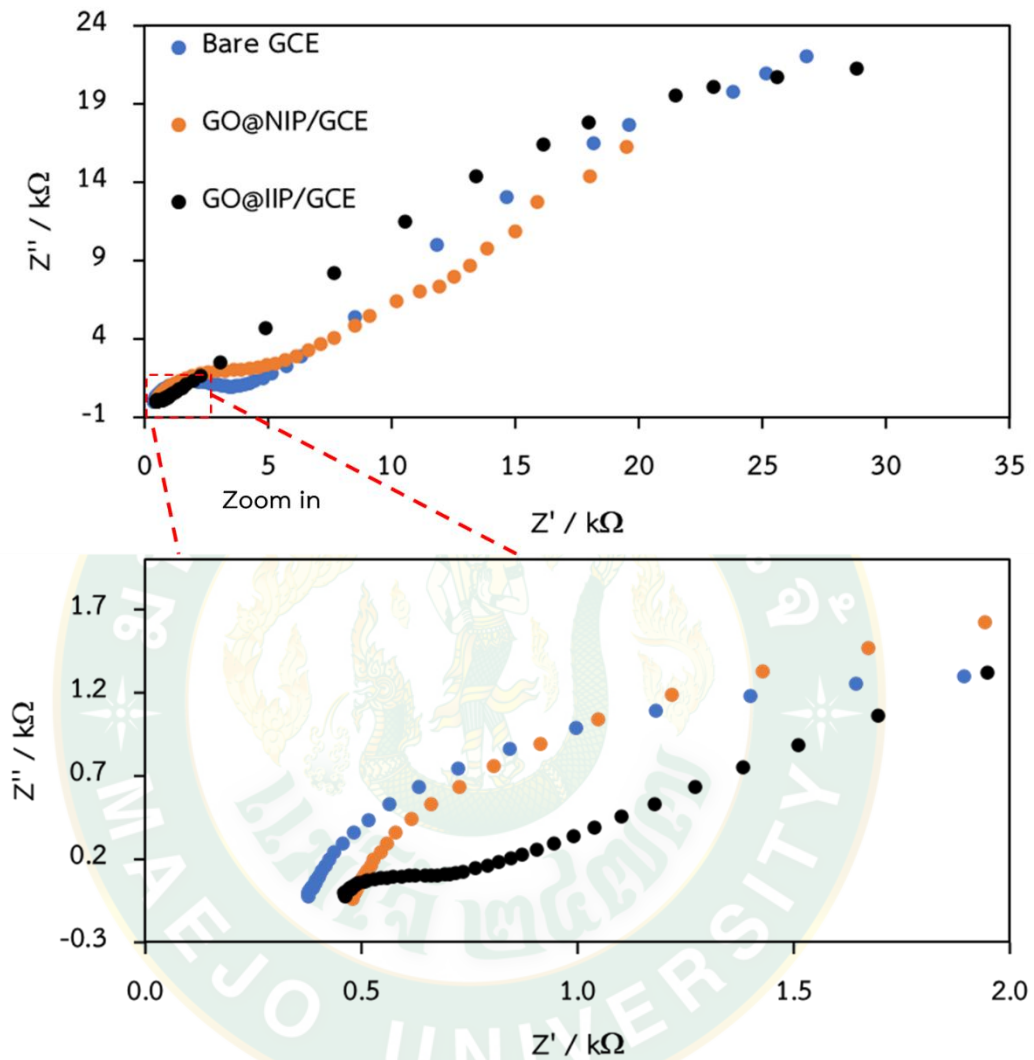


รูปภาพที่ 27 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ bare GCE GO@NIP/GCE และ GO@IIP/GCE ทดสอบด้วยสารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมเฮกซะไซยาโนเฟอร์เรต เข้มข้น 5.0 มิลลิโมลาร์ ในสารละลายโพแทสเซียมคลอไรด์ เข้มข้น 0.1 โมลาร์ แล้วให้ศักย์ไฟฟ้า -1 ถึง 1 โวลต์ ที่อัตราการสแกน 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที

4.1.3 ผลการทดสอบขั้วไฟฟ้าด้วยเทคนิคอิมพีแดนซ์สเปกโทรเชิงเคมีไฟฟ้า

นำขั้วไฟฟ้า bare GCE GO@NIP/GCE และ GO@IIP/GCE มาทดสอบโดยใช้สารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมเฮกซะไซยาโนเฟอร์เรต (III) เข้มข้น 5.0 มิลลิโมลาร์ ในสารละลายโพแทสเซียมคลอไรด์ เข้มข้น 0.1 โมลาร์ ศึกษาความต้านทานทางไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้างดรูปภาพที่ 28 พบว่าเส้นผ่านศูนย์กลางครึ่งวงกลมในแผนภาพ Nyquist ของ EIS เท่ากับความต้านทานไฟฟ้าการถ่ายเทอิเล็กตรอน (R_{ct}) เมื่อวัดค่าความต้านทานไฟฟ้าของ Bare GCE (เส้นสีฟ้า) GO@NIP/GCE (เส้นสีส้ม)

และ GO@IIP/GCE (เส้นสีดำ) มีค่าเท่ากับ 3.8, 5.4 และ 0.3 kOhm ตามลำดับ จะเห็นได้ว่า GO@IIP มีความนำไฟฟ้าสูงสุด

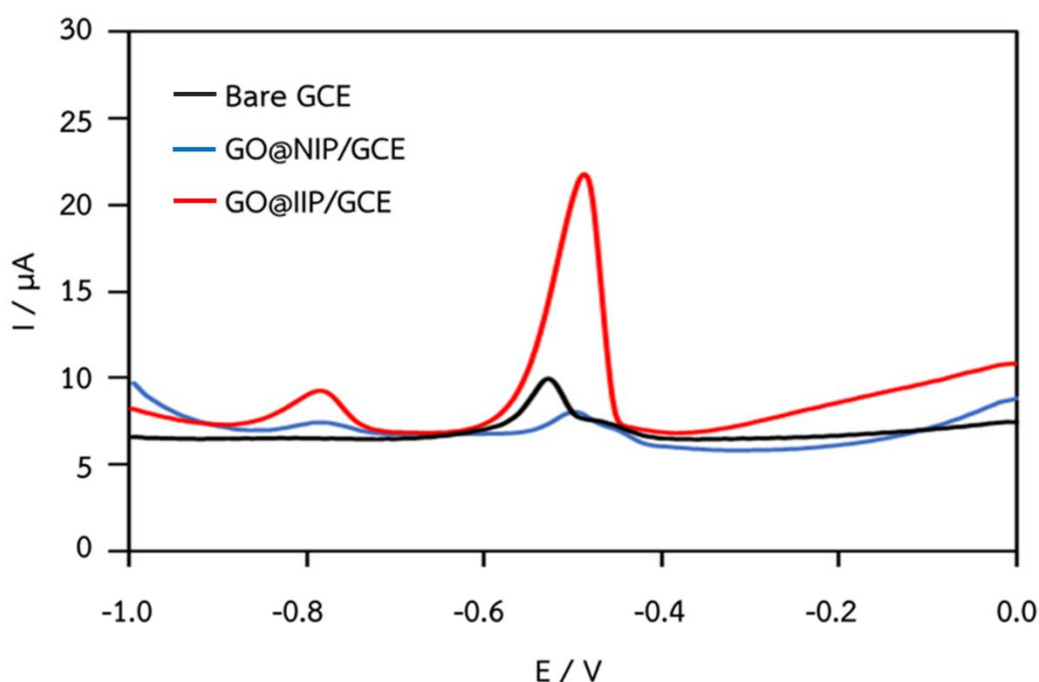


รูปภาพที่ 28 อิมพีแดนซ์สเปกตรัมของ bare GCE GO@NIP/GCE และ GO@IIP/GCE ทดสอบด้วยสารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมเฮกซะไซยาโนเฟอร์ต เข้มข้น 5.0 มิลลิโมลาร์ ในสารละลายโพแทสเซียมคลอไรด์ เข้มข้น 0.1 โมลาร์ ที่สภาวะความถี่ 100,000 ถึง 0.1 เฮิรตซ์ ศักย์แอมพลิจูด 0.01 มิลลิแอมแปร์

4.1.4 ผลการทดสอบชีวไฟฟ้าด้วยเทคนิคแควร์เวฟแอนิติกสทริปปิงโวลแทมเมตรี

นำชีวไฟฟ้า bare GCE GO@NIP/GCE และ GO@IIP/GCE มาทดสอบในสารละลายแคลเซียมคาร์บอเนต เข้มข้น 0.05 โมลาร์ แล้วทำการตรวจวัดด้วยสารละลายแคดเมียมและตะกั่ว 0.5 พีพีเอ็ม โดยใช้ศักย์ไฟฟ้าที่ -1.40 โวลต์ เป็นเวลา 30 วินาที ศักย์ไฟฟ้าเพิ่มขึ้น (E_{step}) = 5 มิลลิ

โวลต์ ศักย์แอมพลิจูด ($E_{\text{amplitude}}$) = 20 มิลลิโวลต์ และความถี่ (Frequency) = 10 เฮิรตซ์ แสดงดังรูปภาพที่ 29 พบว่า GO@IIP/GCE (เส้นสีแดง) ให้ค่ากระแสไฟฟ้าของแคดเมียม เท่ากับ 2.25 ที่ศักย์ไฟฟ้า -0.79 โวลต์ และให้ค่ากระแสไฟฟ้าของตะกั่ว เท่ากับ 14.15 ไมโครแอมแปร์ ที่ศักย์ไฟฟ้า -0.52 โวลต์ เป็นผลมาจากความจำเพาะของแคดเมียมและตะกั่วบนรูพรุนของโพลีเมอร์บนพื้นผิวของขั้วไฟฟ้าที่ปรับปรุง ส่งผลให้แคดเมียมและตะกั่วเกาะติดได้ดี อีกทั้งยังมี GO ช่วยเพิ่มพื้นที่ผิว และการนำไฟฟ้า เมื่อเทียบกับนำขั้วไฟฟ้า bare GCE (เส้นสีดำ) และ GO@NIP/GCE (เส้นสีฟ้า)



รูปภาพที่ 29 สแควร์เวฟแอนดิกสทริปปิงโวลแทมโมแกรมของ bare GCE GO@NIP/GCE และ GO@IIP/GCE ทดสอบในสารละลายแคลเซียมคาร์บอเนต เข้มข้น 0.05 โมลาร์ แล้วทำการตรวจวัดด้วยสารละลายแคดเมียมและตะกั่ว 0.5 พีพีเอ็ม โดยใช้ศักย์ไฟฟ้าที่ -1.40 โวลต์ เป็นเวลา 30 วินาที ศักย์ไฟฟ้าเพิ่มขึ้น (E_{step}) = 5 มิลลิโวลต์ ศักย์แอมพลิจูด ($E_{\text{amplitude}}$) = 20 มิลลิโวลต์ และความถี่ (Frequency) = 10 เฮิรตซ์

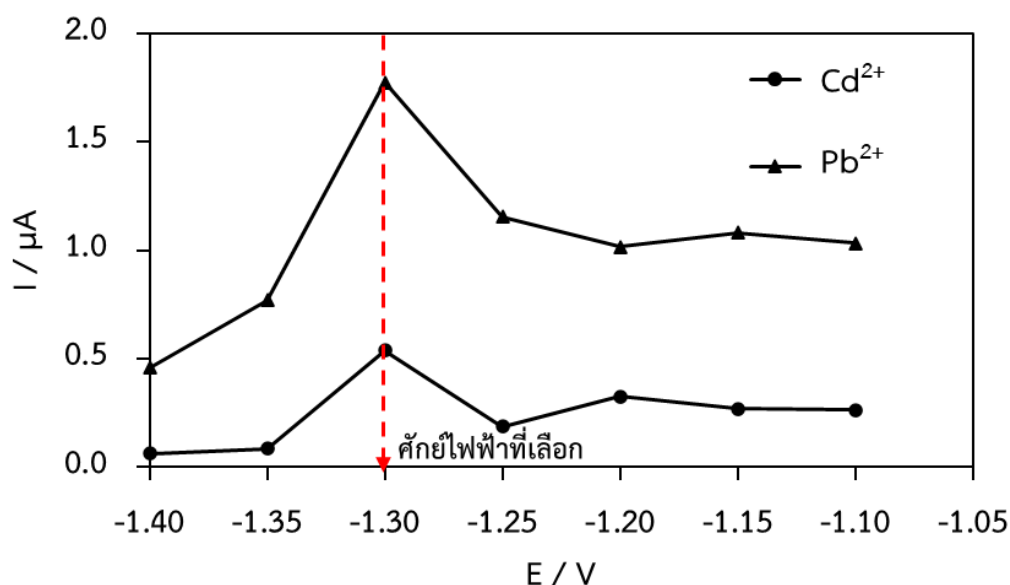
4.1.5 ผลการทดสอบหาสภาวะของ GO@IIP/GCE

4.1.5.1 ผลการทดสอบหาค่าศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในชั้นความเข้มข้นของแคดเมียมและตะกั่ว

(Deposition potential, E_{dep})

นำขั้วไฟฟ้า GO@IIP/GCE โดยใช้เทคนิคแอมเปอร์โอมเมทรี ทำการหาค่าศักย์ไฟฟ้าในการปรับปรุงขั้วที่ -1.40, -1.35, -1.30, -1.25, -1.20, -1.15 และ -1.10 โวลต์ โดยกำหนดเวลา 30 วินาที แล้วทำการตรวจวัดสารละลายแคดเมียมและตะกั่ว เข้มข้น 0.5 พีพีเอ็ม ในสารละลายอะซิ

เตรทบัฟเฟอร์ เข้มข้น 0.1 โมลาร์ pH 4.5 ด้วยเทคนิคสแควร์เวฟแอนโอดิกสทริปปิงโวลแทมเมทรี จากนั้นพล็อตกราฟโดยนำกระแสของพิกที่ได้เทียบกับศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในชั้นความเข้มข้นของแคดเมียมและตะกั่วแสดงดังรูปภาพที่ 30



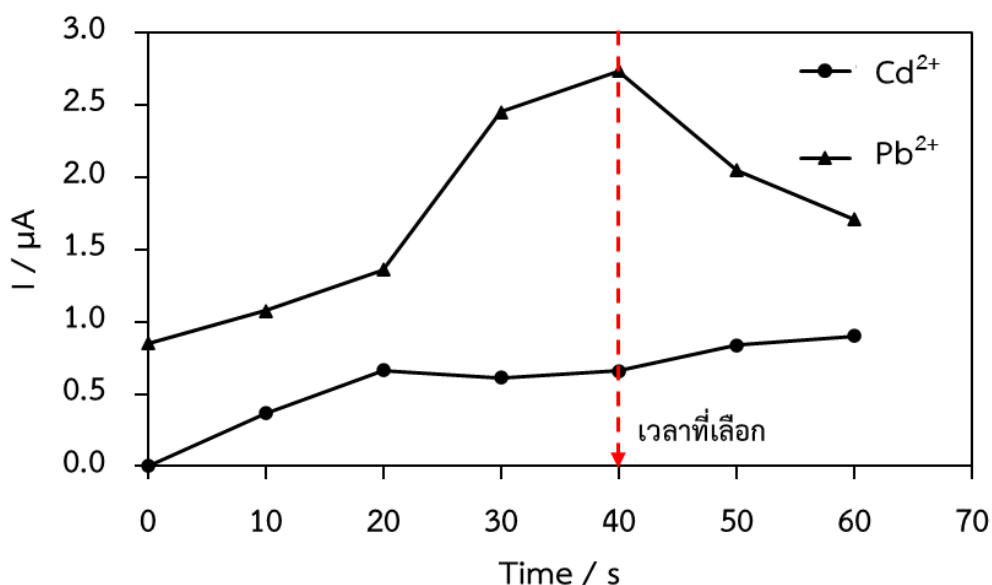
รูปภาพที่ 30 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในชั้นความเข้มข้นของแคดเมียมและตะกั่วกับกระแสที่วัดได้

จากรูปภาพที่ 30 แสดงให้เห็นว่าศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในชั้นความเข้มข้นของแคดเมียมและตะกั่ว เริ่มจากศักย์ไฟฟ้าที่ -1.40 ถึง -1.30 โวลต์ กระแสที่วัดได้มีค่าเพิ่มขึ้น จนกระทั่งที่ค่าศักย์ไฟฟ้า -1.25 โวลต์เป็นต้นไป กระแสที่ได้มีค่าลดลงและคงที่ เนื่องจากปริมาณพื้นที่ผิวสามารถรองรับแคดเมียมและตะกั่วได้เพียงปริมาณหนึ่งเมื่อแคดเมียมและตะกั่วมาเกาะที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้ามากเกินไป ก็จะไม่ทำให้ได้แคดเมียมและตะกั่วเพิ่มขึ้นอย่างที่ควรจะเป็น ดังนั้นค่าศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมที่ใช้ในชั้นความเข้มข้นของแคดเมียมและตะกั่ว คือ -1.30 โวลต์แล้วนำไปใช้ในการทดลองต่อไป

4.1.5.2 ผลการทดสอบหาเวลาที่เหมาะสมที่ใช้ในชั้นความเข้มข้นของแคดเมียมและตะกั่ว (Deposition time, T_{dep})

นำขั้วไฟฟ้า GO@IIP/GCE โดยใช้เทคนิคแอมเปอร์โอมิตรี ทำการหาเวลาที่เหมาะสมที่ 0, 10, 20, 30, 40, 50 และ 60 วินาที โดยกำหนดค่าศักย์ไฟฟ้าในการปรับปรุงขั้วไฟฟ้าที่ -1.30 โวลต์ แล้วทำการตรวจวัดสารละลายแคดเมียมและตะกั่ว เข้มข้น 0.5 พีพีเอ็ม ในสารละลายอะซิเตรทบัฟเฟอร์ เข้มข้น 0.1 โมลาร์ pH 4.5 ด้วยเทคนิคสแควร์เวฟแอนโอดิกสทริปปิง

โวลแทมเมทรี จากนั้นพล็อตกราฟโดยนำกระแสของพิกที่ได้เทียบกับเวลาที่ใช้ในชั้นความเข้มข้นของแคดเมียมและตะกั่วแสดงดังรูปภาพที่ 31

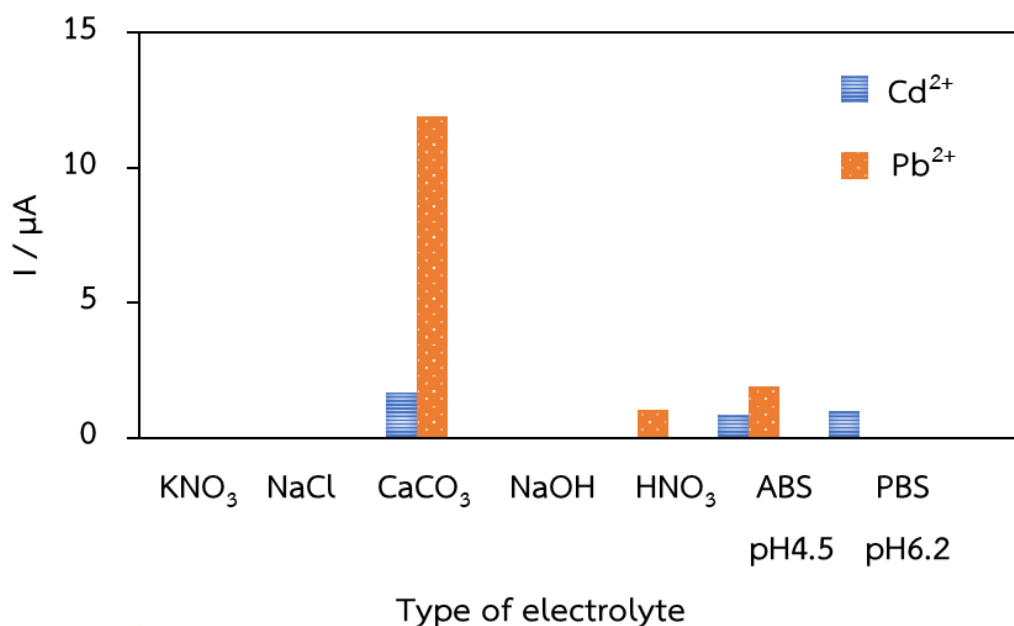


รูปภาพที่ 31 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ใช้ในชั้นความเข้มข้นของแคดเมียมและตะกั่วกับกระแสที่วัดได้

จากรูปภาพที่ 31 แสดงให้เห็นว่าเวลาที่ใช้ในชั้นความเข้มข้นของแคดเมียมและตะกั่วที่เวลา 0 วินาที สามารถวัดกระแสพิกได้เฉพาะตะกั่วจากนั้นเมื่อเพิ่มเวลาที่ละ 10 วินาที กระแสของแคดเมียมและตะกั่วสามารถตรวจวัดได้พร้อมกันและมีค่ากระแสเพิ่มมากขึ้น จนกระทั่งที่ 50 วินาที พบว่ากระแสของตะกั่วกลับมีค่าลดลงในขณะที่กระแสของแคดเมียมมีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อย ดังนั้นเวลาที่เหมาะสมที่ใช้ในชั้นความเข้มข้นของแคดเมียมและตะกั่ว คือ 40 วินาที แล้วนำไปใช้ในการทดลองต่อไป

4.1.5.3 ผลการทดสอบหาชนิดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์

นำขั้วไฟฟ้า GO@IIP/GCE โดยใช้เทคนิคแอมเปอร์โวลแทมเมทรี โดยกำหนดค่าศักย์ไฟฟ้าที่ -1.30 โวลต์ ในเวลา 40 วินาที แล้วทำการตรวจวัดสารละลายแคดเมียมและตะกั่วเข้มข้น 0.5 พีพีเอ็ม ในสารละลาย 0.05 โมลาร์ KNO_3 , 0.05 โมลาร์ CaCO_3 , 0.05 โมลาร์ NaCl , 0.05 โมลาร์ NaOH , 0.05 โมลาร์ HNO_3 , 0.1 โมลาร์ acetate buffer pH 4.5 และ 0.05 โมลาร์ phosphate buffer pH 6.2 ด้วยเทคนิคสแควร์เวฟแอนอดิกสทริปปิงโวลแทมเมทรี จากนั้นพล็อตกราฟโดยนำกระแสของพิกที่ได้เทียบกับชนิดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์แสดงดังรูปภาพที่ 32

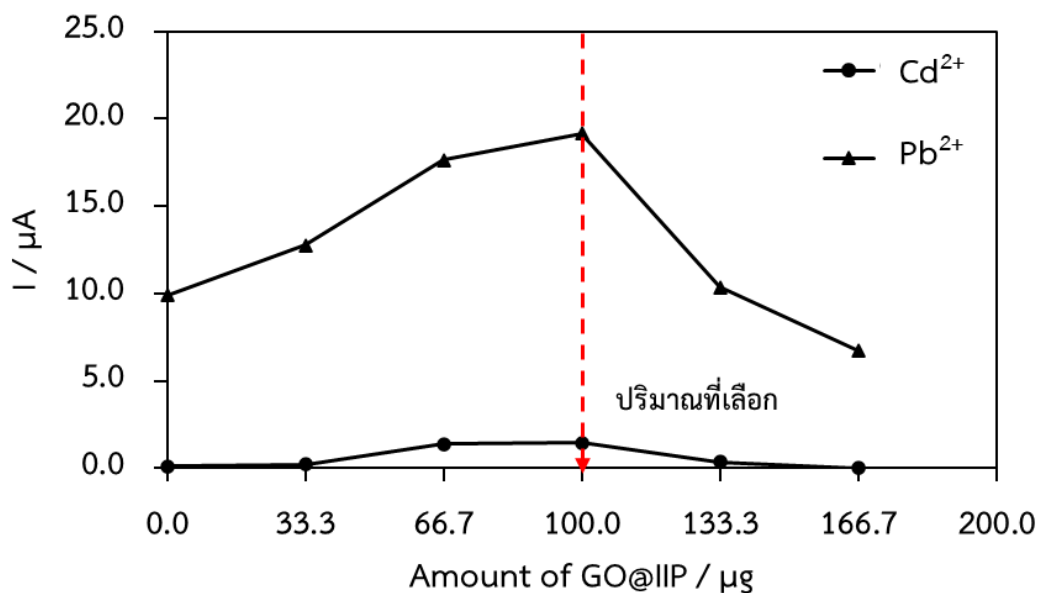


รูปภาพที่ 32 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างชนิดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์กับกระแสที่วัดได้

จากรูปภาพที่ 32 แสดงให้เห็นว่าสารละลายแคลเซียมคาร์บอเนตให้สัญญาณกระแสของแคดเมียมและตะกั่วได้มากที่สุด ในขณะที่สารละลายอิเล็กโทรไลต์ชนิดอื่นให้สัญญาณกระแสน้อยกว่า ดังนั้นในการทดลองต่อไปจึงเลือกสารละลายแคลเซียมคาร์บอเนต เข้มข้น 0.05 โมลาร์ ไปทำการทดลองต่อไป

4.1.5.4 ผลการทดสอบหาปริมาณโพลีเมอร์ประทับพิมพ์แอทกราฟีนอกไซด์ที่ตรึงลงบนขั้วไฟฟ้า

ทำการหยดโพลีเมอร์ประทับพิมพ์แอทกราฟีนอกไซด์ลงบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้า ปริมาณ 0, 2, 4, 6, 8 และ 10 ไมโครลิตร แล้วปล่อยให้แห้ง จากนั้นใช้เทคนิคแอมเปโรเมตรีโดยให้เวลาในขั้นปรับปรุงขั้วไฟฟ้า ที่ 40 วินาที และศักย์ไฟฟ้าในขั้นปรับปรุงขั้วไฟฟ้าที่ -1.30 โวลต์ ทำการตรวจวัดสารละลายแคดเมียมและตะกั่ว เข้มข้น 0.5 พีพีเอ็มในสารละลาย 0.05 โมลาร์ CaCO₃ ด้วยเทคนิคสแควร์เวฟแอนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี จากนั้นพล็อตกราฟโดยนำกระแสของพิกที่ได้เทียบกับปริมาณโพลีเมอร์ประทับพิมพ์แอทกราฟีนอกไซด์แสดงดังรูปภาพที่ 33

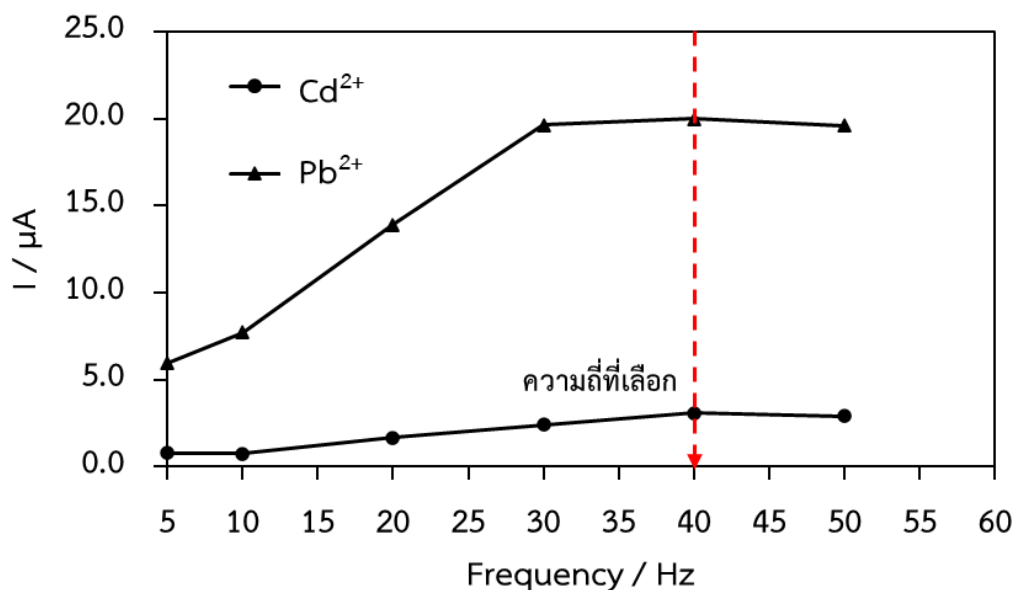


รูปภาพที่ 33 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณ GO@IIP กับกระแสที่วัดได้

จากรูปภาพที่ 33 แสดงให้เห็นว่าปริมาณ GO@IIP ตั้งแต่ 0.0 – 100.0 ไมโครกรัม กระแสที่วัดได้ของแคดเมียมและตะกั่วมีค่าเพิ่มขึ้นโดยที่ 100.0 ไมโครกรัมให้กระแสสูงสุด แต่เมื่อเพิ่มปริมาณ GO@IIP มากขึ้น กระแสไฟฟ้ามีค่าลดลงเป็นผลมาจาก GO@IIP เป็นฟิล์มหนามากเกินไป ทำให้มีความต้านทานไฟฟ้ามากขึ้น ดังนั้นในการทดลองนี้จึงเลือก 100 ไมโครกรัม ใช้ในการทดลองต่อไป

4.1.5.5 ผลการทดสอบหาความถี่ (Frequency)

นำขั้วไฟฟ้า GO@IIP/GCE โดยใช้เทคนิคแอมเปอร์โรเมทรีกำหนดเวลาในชั้นปรับปรุงขั้วไฟฟ้า ที่ 40 วินาที และศักย์ไฟฟ้าในชั้นปรับปรุงขั้วไฟฟ้าที่ -1.30 โวลต์ ทำการตรวจวัดสารละลายแคดเมียมและตะกั่ว เข้มข้น 0.5 พีพีเอ็ม ในสารละลาย 0.05 โมลาร์ CaCO_3 ด้วยเทคนิคสแควร์เวฟแอนอติกสทริปปิงโวลแทมเมทรีกำหนดช่วงค่าศักย์เพิ่มขึ้น (E_{Step}) ที่ 5 มิลลิโวลต์ หาช่วงความถี่ของคลื่นสแควร์เวฟตั้งแต่ 5, 10, 20, 30, 40 และ 50 เฮิร์ตซ์ จากนั้นพล็อตกราฟโดยนำกระแสของพีกที่ได้เทียบกับความถี่แสดงดังรูปภาพที่ 34

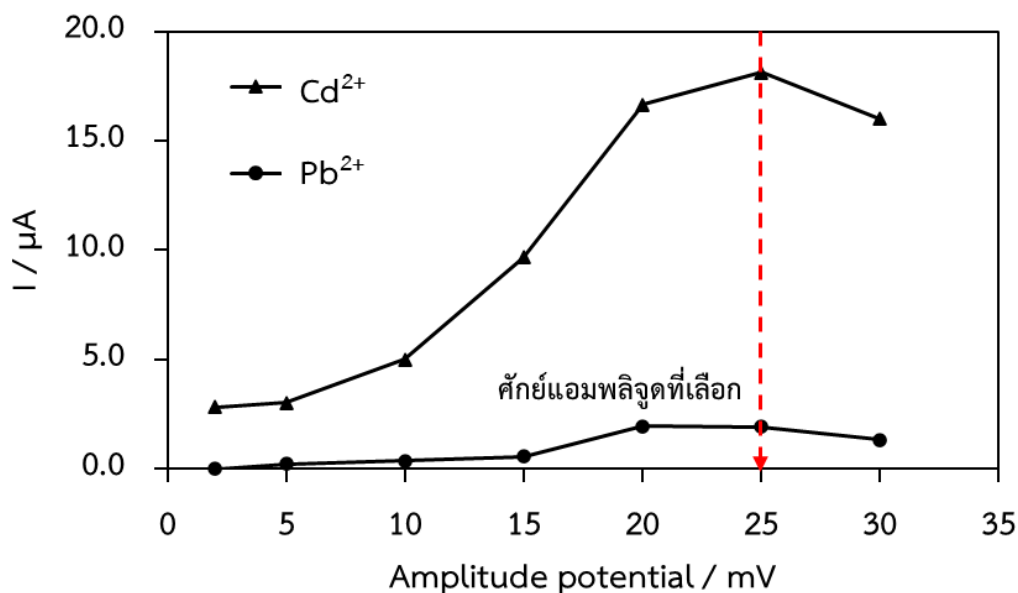


รูปภาพที่ 34 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความถี่กับความถี่ที่วัดได้

จากรูปภาพที่ 34 แสดงให้เห็นว่าเมื่อความถี่เพิ่มขึ้นจำนวนการวัดจึงเพิ่มขึ้นทำให้สัญญาณที่ได้สูงขึ้น (จุฬามาต บุญตั้งแต่ง, 2560) จากผลการทดลองพบว่ากระแสไฟฟ้าของแคดเมียมและตะกั่วที่ได้จากการวิเคราะห์หามีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อความถี่เพิ่มขึ้นถึง 40 เฮิรตซ์ และค่ากระแสเริ่มคงที่เมื่อความถี่มีค่าสูงกว่า 30 เฮิรตซ์ ดังนั้นในงานวิจัยจึงเลือกความถี่ที่ 40 เฮิรตซ์ ทำการทดลองต่อไป

4.1.5.6 ผลการทดสอบค่าศักย์แอมพลิจูด (Amplitude potential, $E_{\text{Amplitude}}$)

นำขั้วไฟฟ้า GO@IIP/GCE โดยใช้เทคนิคแอมแปโรเมทรีกำหนดเวลาในขั้นปรับปรุงขั้วไฟฟ้าที่ 40 วินาที และศักย์ไฟฟ้าในขั้นปรับปรุงขั้วไฟฟ้าที่ -1.30 โวลต์ ทำการตรวจวัดสารละลายแคดเมียมและตะกั่ว เข้มข้น 0.5 พีพีเอ็มในสารละลาย 0.05 โมลาร์ CaCO_3 ด้วยเทคนิคสแควร์เวฟแอนโอดิกสทริปปิงโวลแทมเมทรีกำหนดช่วงค่าศักย์เพิ่มขึ้น (E_{Step}) ที่ 5 มิลลิโวลต์ หาค่าศักย์แอมพลิจูดตั้งแต่ 2, 5, 10, 15, 20, 25, 30 และ 35 มิลลิโวลต์ จากนั้นพล็อตกราฟโดยนำกระแสของพิกที่ได้เทียบกับความถี่แสดงดังรูปภาพที่ 35

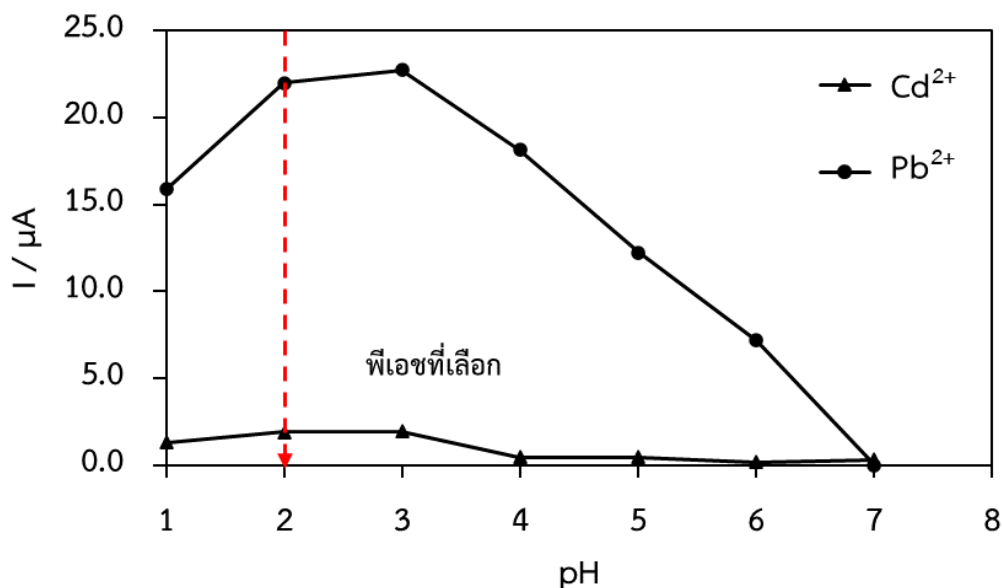


รูปภาพที่ 35 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างศักย์แอมพลิจูดกับกระแสที่วัดได้

จากรูปภาพที่ 35 ศักย์แอมพลิจูดนี้เป็นสภาวะที่ส่งผลต่อความสูง และรูปร่างของสัญญาณ (Charalambous and Economou, 2005) จะเห็นว่าสัญญาณของแคดเมียมและตะกั่วที่ขึ้นสูงจนถึงศักย์แอมพลิจูดที่ 25 มิลลิโวลต์ และที่ศักย์แอมพลิจูด 30 มิลลิโวลต์ กระแสของตะกั่วลดลง ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกศักย์แอมพลิจูดที่ 25 มิลลิโวลต์ เป็นสภาวะที่เหมาะสมเพื่อทำการทดลองต่อไป

4.1.5.7 ผลการทดสอบหาค่าพีเอชของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่เหมาะสม

นำขั้วไฟฟ้า GO@IIP/GCE โดยใช้เทคนิคแอมเพอโรเมตริกกำหนดเวลาในชั้นปรับปรุงขั้วไฟฟ้า ที่ 40 วินาที และศักย์ไฟฟ้าในชั้นปรับปรุงขั้วไฟฟ้าที่ -1.30 โวลต์ ทำการตรวจวัดสารละลายแคดเมียมและตะกั่ว เข้มข้น 0.5 พีพีเอ็มในสารละลาย 0.05 โมลาร์ CaCO₃ ที่มีค่าพีเอชตั้งแต่ 1, 2, 3, 4, 5, 6 และ 7 ด้วยเทคนิคสแควร์เวฟแอนโดกสทรีปิงโวลแทมเมตริคดังรูปภาพที่ 36



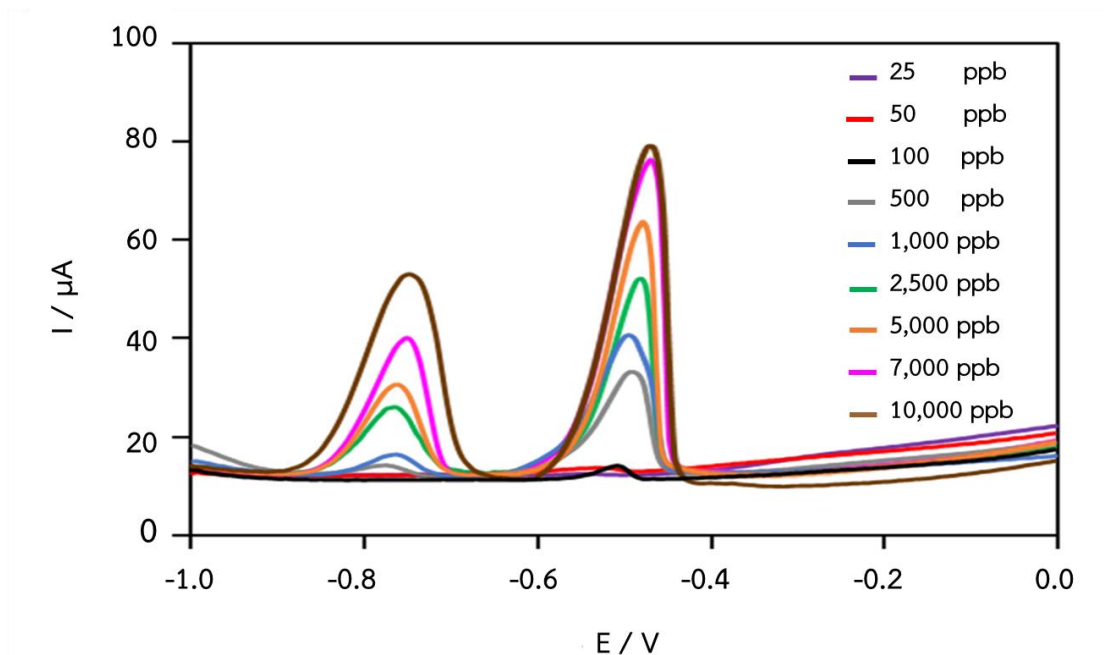
รูปภาพที่ 36 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าพีเอชกับกระแสที่วัดได้

จากรูปภาพที่ 36 แสดงให้เห็นว่าค่า pH ส่งผลต่อค่ากระแสไฟฟ้าอย่างมาก พบว่าค่า pH ต่ำ ๆ ส่งผลให้กลุ่มฟังก์ชันที่ประกอบด้วยออกซิเจนลดลง (Yu et al., 2018) ทำให้มีประจุลบเพิ่มขึ้นบนพื้นผิวของ GO@IIP/GCE ซึ่งจะช่วยให้แรงดึงดูดของไฟฟ้าสถิตระหว่าง GO@IIP/GCE กับแคตไอออนและตะกั่วช่วยเพิ่มกระแสไฟฟ้าในขณะเดียวกันเมื่อพีเอช มากกว่า 4.0 ไอออนของโลหะหนักอาจเกิดการตกตะกอนเป็นสารประกอบไฮดรอกไซด์ได้ ส่งผลให้กระแสลดลง ดังนั้นจึงเลือก pH 2.0 ที่เหมาะสมที่สุด

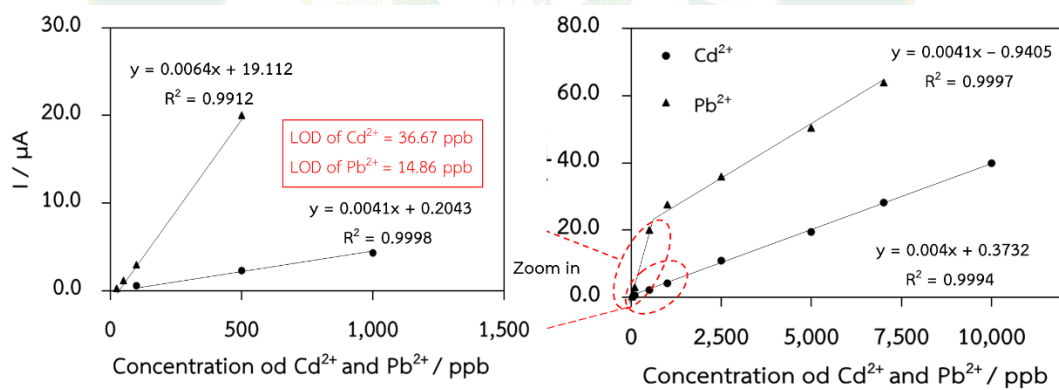
4.1.6 ผลการศึกษาคุณลักษณะเฉพาะของ GO@IIP/GCE

4.1.6.1 ผลการทดสอบช่วงความเป็นเส้นตรง (Linearity)

นำขั้วไฟฟ้า GO@IIP/GCE มาทดสอบด้วยเทคนิคสแควร์เวฟแอนอดิกสทริปปิง โวลแทมเมตรี กำหนดค่า $E_{dep} = -1.30$ โวลต์, $T_{dep} = 40$ วินาที, $E_{step} = 5$ มิลลิโวลต์, $E_{amplitude} = 25$ มิลลิโวลต์ และ frequency = 40 เฮิร์ตซ์ ตรวจวัดสารละลายแคตไอออนและตะกั่วที่ความเข้มข้น 25, 50, 100, 500, 1,000, 2,500, 5,000, 7,000 และ 10,000 พีพีบี ตามลำดับ จะได้ สแควร์เวฟแอนอดิกสทริปปิง โวลแทมโมแกรมดังรูปภาพที่ 37 จากนั้นนำค่ากระแสไฟฟ้า (แกน Y) มาพล็อตกับความเข้มข้นของแคตไอออนและตะกั่ว (แกน X) แสดงดังรูปภาพที่ 38



รูปภาพที่ 37 สแควร์เวฟแอนอติกสทริปปิงโวลแทมโมแกรมของขั้วไฟฟ้า GO@IIP/GCE ทดสอบในสารละลายแคดเมียมและตะกั่วที่ความเข้มข้น 25, 50, 100, 500, 1,000, 2,500, 5,000, 7,000 และ 10,000 พีพีบี



รูปภาพที่ 38 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นแคดเมียมและตะกั่วที่ความเข้มข้นต่าง ๆ กับกระแสที่วัดได้

จากรูปภาพที่ 38 แสดงการตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้า GO@IIP/GCE ในสารละลายแคดเมียมและตะกั่วที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ดังกล่าวไว้ข้างต้น พบว่าช่วงความเข้มข้นของแคดเมียมอยู่ที่ 100 – 1,000 พีพีบี ($y = 0.0041x + 0.2043$) และ 1,000 – 10,000 พีพีบี ($y = 0.004x + 0.3732$) ในขณะที่ตะกั่วมีความเข้มข้นอยู่ที่ 25 – 500 พีพีบี ($y = 0.0064x + 19.112$) และ 500 – 7,000 พีพีบี ($y = 0.0041x - 0.9405$)

4.1.6.2 ผลการทดสอบขีดจำกัดการตรวจวัด (Limit of detection)

จากรูปภาพที่ 38 สามารถคำนวณหาค่าขีดจำกัดการตรวจวัด (Limit of detection) โดยใช้ $S/N = 3$ พบว่าแคดเมียมได้เท่ากับ 36.67 และตะกั่ว 14.86 พีพีบี

4.1.6.3 ผลการทดสอบการผลิตซ้ำ (Reproducibility)

นำขั้วไฟฟ้า GO@IIP/GCE โดยใช้สภาวะที่เหมาะสม โดยทำการตรวจวัดสารละลายแคดเมียมและตะกั่วที่ความเข้มข้น 0.5 พีพีเอ็ม จากนั้นทำการปรับปรุงขั้วใหม่และทดสอบเช่นเดิม 5 ครั้ง แล้วคำนวณค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ของค่ากระแสที่วัดได้ (%RSD) พบว่าแคดเมียมมีค่าเท่ากับ 3.09% และตะกั่วเท่ากับ 3.15% แสดงดังตารางที่ 12 ตามมาตรฐานการวิเคราะห์ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์น้อยกว่า 5% แสดงว่ายอมรับได้

ตารางที่ 12 ผลการทดสอบการผลิตซ้ำ (Reproducibility)

ขั้วที่	ค่ากระแสที่วัดได้ของ Cd / μA	ค่ากระแสที่วัดได้ของ Pb / μA
1	1.65	21.03
2	1.59	22.16
3	1.70	22.40
4	1.68	20.90
5	1.59	21.30
ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (%RSD)	3.09	3.15

4.1.6.4 ผลการทดสอบสารละลายไอออนรบกวน (Interference)

นำขั้วไฟฟ้า GO@IIP/GCE โดยใช้สภาวะที่เหมาะสม โดยทำการตรวจวัดในสารละลายแคดเมียมและตะกั่ว เข้มข้น 0.5 พีพีเอ็ม จากนั้นเติมสารรบกวนที่ใช้ ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ เพียง 1 ชนิด แล้วสังเกตผลจากสแควร์เวฟแอมโพลิกสทริปปิงโวลแทมโมแกรมที่เกิดขึ้น และทดสอบซ้ำกับสารรบกวนชนิดอื่น ๆ ได้ผลดังตารางที่ 13 พบว่าสารละลายไอออนรบกวนชนิดต่าง ๆ เมื่อเติมความเข้มข้นเริ่มต้นลงไปจะทำให้ค่ากระแสที่วัดได้เพิ่มขึ้นหรือลดลง เป็นผลมาจาก Ionic Strength ซึ่งไอออนจะรบกวนก็ต่อเมื่อเปอร์เซ็นต์กระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจากการเติมไอออนสารรบกวนที่ความเข้มข้นถัดไป ทำให้กระแสไฟฟ้าเปลี่ยนแปลงเกิน 10% จากตารางที่ 13 พบว่า Cl^- รบกวนแคดเมียม แต่ไม่มีการรบกวนตะกั่ว ในขณะที่ Fe^{2+} รบกวนแคดเมียมและรบกวนตะกั่วที่ความเข้มข้น 100 และ

1,000 พีพีบี ตามลำดับ Mg^{2+} รบกวนแคดเมียมและรบกวนตะกั่วที่ความเข้มข้น 1,000 และ 5,000 พีพีบี ตามลำดับ Ni^{2+} รบกวนแคดเมียมที่ความเข้มข้น 100 พีพีบี แต่ไม่มีการรบกวนตะกั่ว NO_3^- รบกวนแคดเมียมและรบกวนตะกั่วที่ความเข้มข้น 500 และ 5,000 พีพีบี ตามลำดับ และ Mn^{2+} ที่ความเข้มข้น 2,850 พีพีบี มีการรบกวนแคดเมียมและรบกวนตะกั่วที่ความเข้มข้น 5,700 พีพีบี การจัดช่วงความเข้มข้นของไอออนสารรบกวนสามารถจัดได้เป็น 2 ช่วง คือ รบกวนในช่วงความเข้มข้นสูง (1,000 พีพีบี ขึ้นไป) และรบกวนในช่วงความเข้มข้นต่ำ (น้อยกว่า 1,000 พีพีบี) พบว่า Cl^- รบกวนแคดเมียมที่ความเข้มข้นสูงแต่ไม่มีการรบกวนตะกั่ว ในขณะที่ Fe^{2+} รบกวนแคดเมียมที่ความเข้มข้นต่ำ และรบกวนตะกั่วที่ความเข้มข้นสูง Mg^{2+} รบกวนแคดเมียมและรบกวนตะกั่วที่ความเข้มข้นสูง Ni^{2+} รบกวนแคดเมียมที่ความเข้มข้นต่ำแต่ไม่มีการรบกวนตะกั่ว NO_3^- รบกวนแคดเมียมที่ความเข้มข้นต่ำ และรบกวนตะกั่วที่ความเข้มข้นสูง และ Mn^{2+} รบกวนแคดเมียมและรบกวนตะกั่วที่ความเข้มข้นสูง การจัดช่วงของการรบกวนสรุปดังตารางที่ 14

ตารางที่ 13 ผลการทดสอบสารละลายไอออนรบกวนการวิเคราะห์ชนิดต่าง ๆ ของขั้วไฟฟ้า GO@IIP/GCE (โดยใช้สารละลายแคดเมียมและตะกั่วความเข้มข้น 0.5 พีพีเอ็ม)

สาร รบกวน	ความ เข้มข้น / ppb	กระแสไฟ ฟ้าของ Cd / μA	% กระแสไฟฟ้า ที่ต่างจาก กระแส เริ่มต้น		กระแสไฟ ฟ้าของ Pb / μA	% กระแสไฟฟ้า ที่ต่างจาก กระแส เริ่มต้น		ผลการ รบกวน
			ผลการ รบกวน	ผลการ รบกวน				
Cl^-	0	1.94	-	-	20.06	-	-	-
	100	5.67	192.27	ไม่รบกวน	20.64	2.89	ไม่รบกวน	ไม่รบกวน
	500	5.72	194.85	ไม่รบกวน	20.05	-0.05	ไม่รบกวน	ไม่รบกวน
	1,000	5.72	194.85	ไม่รบกวน	19.44	-3.09	ไม่รบกวน	ไม่รบกวน
	6,000	5.62	189.69	ไม่รบกวน	20.81	3.74	ไม่รบกวน	ไม่รบกวน
	11,000	5.34	175.26	รบกวน	20	-0.30	ไม่รบกวน	ไม่รบกวน
Fe^{2+}	0	2.53	-	-	33.12	-	-	-
	50	5.48	116.60	ไม่รบกวน	29.34	-11.41	ไม่รบกวน	ไม่รบกวน
	100	5.97	135.97	รบกวน	27.09	-18.21	ไม่รบกวน	ไม่รบกวน
	500	6.19	144.66	รบกวน	26.72	-19.32	ไม่รบกวน	ไม่รบกวน
	1,000	6.28	148.22	รบกวน	24.23	-26.84	รบกวน	รบกวน

ตารางที่ 13 ผลการทดสอบสารละลายไอออนรบกวนการวิเคราะห์ชนิดต่าง ๆ ของขั้วไฟฟ้า
GO@IIP/GCE (โดยใช้สารละลายแคดเมียมและตะกั่วความเข้มข้น 0.5 พีพีเอ็ม) (ต่อ)

สาร รบกวน	ความ เข้มข้น / ppb	กระแสไฟ ฟ้าของ Cd / μA	% กระแสไฟฟ้า ที่ต่างจาก กระแส เริ่มต้น		กระแส ไฟฟ้า ของ Pb / μA	% กระแสไฟฟ้า ที่ต่างจาก กระแส เริ่มต้น		ผลการ รบกวน
			ผลการ รบกวน	ผลการ รบกวน				
Mg^{2+}	0	3.60	-	-	17.56	-	-	-
	50	8.40	133.33	ไม่รบกวน	27.39	55.98	ไม่รบกวน	ไม่รบกวน
	100	8.59	138.61	ไม่รบกวน	27.64	57.40	ไม่รบกวน	ไม่รบกวน
	500	8.62	139.44	ไม่รบกวน	27.18	54.78	ไม่รบกวน	ไม่รบกวน
	1,000	8.90	147.22	รบกวน	28.08	59.91	ไม่รบกวน	ไม่รบกวน
	5,000	9.59	166.39	รบกวน	29.45	67.71	รบกวน	รบกวน
Ni^{2+}	0	3.18	-	-	23.63	-	-	-
	50	7.30	129.56	ไม่รบกวน	23.35	-1.18	ไม่รบกวน	ไม่รบกวน
	100	8.27	160.06	รบกวน	24.85	5.16	ไม่รบกวน	ไม่รบกวน
	500	8.16	156.60	รบกวน	24.42	3.34	ไม่รบกวน	ไม่รบกวน
	1,000	8.15	156.29	รบกวน	25.23	6.77	ไม่รบกวน	ไม่รบกวน
	5,000	7.27	128.62	รบกวน	23.51	-0.51	ไม่รบกวน	ไม่รบกวน
NO_3^-	0	1.90	-	-	24.86	-	-	-
	50	8.38	341.05	ไม่รบกวน	24.94	0.32	ไม่รบกวน	ไม่รบกวน
	100	8.45	344.74	ไม่รบกวน	24.2	-2.65	ไม่รบกวน	ไม่รบกวน
	500	8.82	364.21	รบกวน	25.75	3.58	ไม่รบกวน	ไม่รบกวน
	1,000	10.16	434.74	รบกวน	26.85	8.00	ไม่รบกวน	ไม่รบกวน
	5,000	10.19	436.32	รบกวน	27.50	10.62	รบกวน	รบกวน
	10,000	9.52	401.05	รบกวน	27.85	12.03	รบกวน	รบกวน

ตารางที่ 13 ผลการทดสอบสารละลายไอออนบวกการวิเคราะห์ชนิดต่าง ๆ ของขี้ไฟฟ้า
GO@IIP/GCE (โดยใช้สารละลายแคดเมียมและตะกั่วความเข้มข้น 0.5 พีพีเอ็ม) (ต่อ)

สาร รบก กวน	ความ เข้มข้น / ppb	กระแสไฟ ฟ้าของ Cd / μ A	% กระแสไฟฟ้า ที่ต่างจาก กระแส เริ่มต้น		กระแส ไฟฟ้า ของ Pb / μ A	% กระแสไฟฟ้า ที่ต่างจาก กระแส เริ่มต้น		ผลการ รบก กวน
				ผลการ รบก กวน			ผลการ รบก กวน	
Mn ²⁺	0	3.84	-	-	25.21	-	-	
	28.5	6.99	82.03	ไม่รบก กวน	25.23	0.08	ไม่รบก กวน	
	57	7.12	85.42	ไม่รบก กวน	26.38	4.64	ไม่รบก กวน	
	285	7.03	83.07	ไม่รบก กวน	26.48	5.04	ไม่รบก กวน	
	570	7.09	84.64	ไม่รบก กวน	23.89	-5.24	ไม่รบก กวน	
	2,850	7.62	98.44	รบก กวน	26.83	6.43	ไม่รบก กวน	
	5,700	6.83	77.86	รบก กวน	22.67	-10.08	รบก กวน	

ตารางที่ 14 ช่วงการรบกของไอออนบวกในการตรวจวัดแคดเมียมและตะกั่วของขี้ไฟฟ้า
GO@IIP/GCE

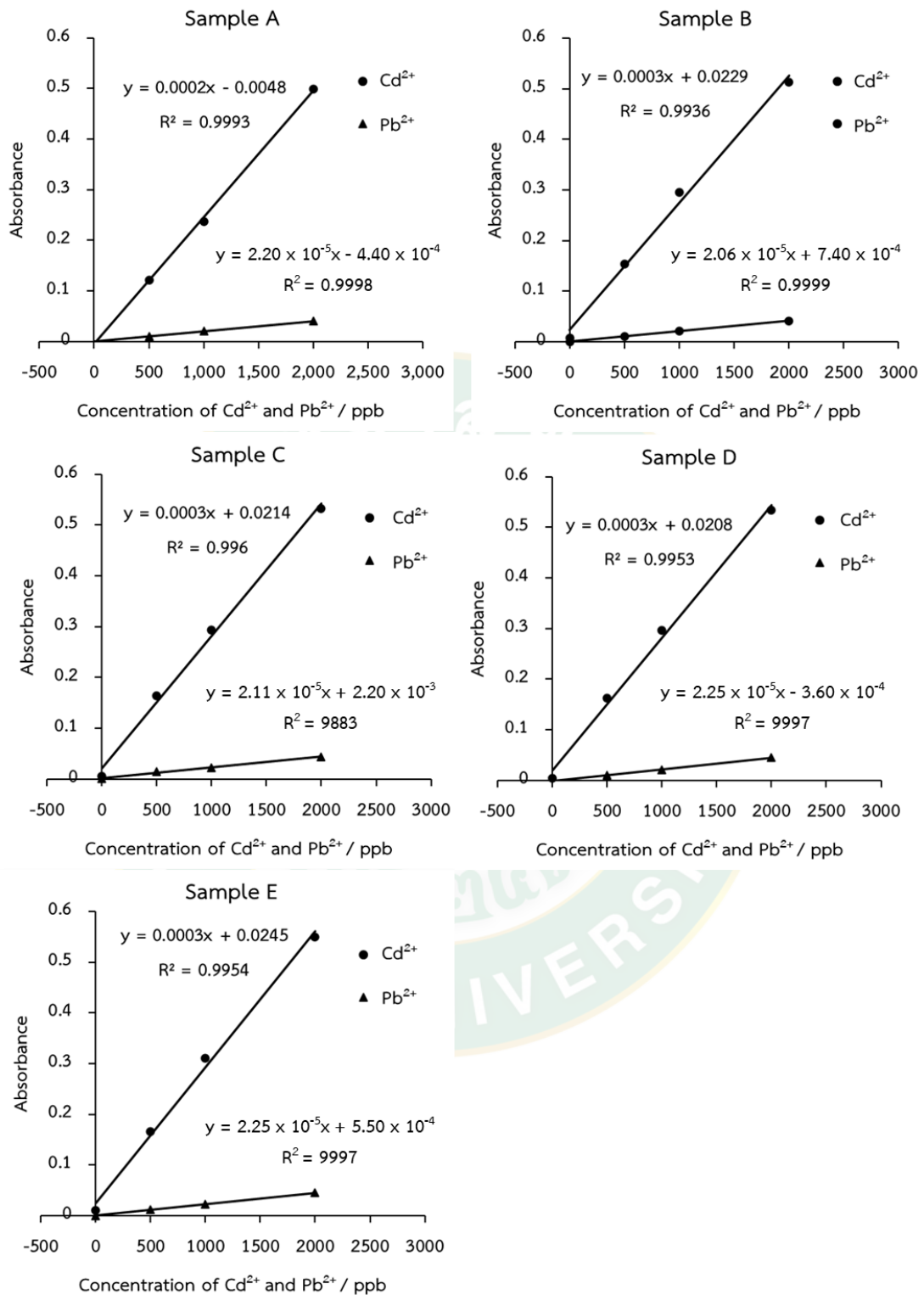
สารรบก กวน	รบกความเข้มข้นสูง (> 1,000 ppb)		รบกความเข้มข้นต่ำ (< 1,000 ppb)	
	Cd	Pb	Cd	Pb
Cl ⁻	✓	-	-	-
Fe ²⁺	-	✓	✓	-
Mg ²⁺	✓	✓	-	-
Ni ²⁺	-	-	✓	-
NO ₃ ⁻	-	✓	✓	-
Mn ²⁺	✓	✓	-	-

- = ไม่รบก

4.1.7 ผลการทดสอบด้วยวิธีมาตรฐาน AAS

ทำการตรวจแคดเมียมและตะกั่วในตัวอย่างน้ำประปาด้วยวิธีการเติมสารมาตรฐานนำไปตรวจวัดด้วยเครื่องมือมาตรฐาน AAS แล้วนำค่า Absorbance มาพล็อตกราฟ (แกน Y) กับความเข้มข้นของแคดเมียมและตะกั่ว (แกน X) ดังกราฟรูปภาพที่ 39 เมื่อลากเส้นต่อจากเส้นตรงไปตัดแกน X จะได้เป็นความเข้มข้นของแคดเมียมและตะกั่วในตัวอย่างน้ำประปา จากนั้นคำนวณค่าการเจือจางเพื่อหาความเข้มข้นของแคดเมียมและตะกั่วที่แท้จริง พบว่าในตัวอย่างน้ำประปา 1, 3 และ 4 ไม่พบแคดเมียมและตะกั่ว ในขณะที่ตัวอย่างน้ำประปา 2 มีความเข้มข้นของแคดเมียมเท่ากับ 38.17 พีพีบี และตะกั่วเท่ากับ 17.50 พีพีบี และตัวอย่างน้ำประปา 5 มีความเข้มข้นของแคดเมียมเท่ากับ 40.83 พีพีบี และตะกั่วเท่ากับ 15.00 พีพีบี





รูปภาพที่ 39 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นแคดเมียมและตะกั่วที่ตรวจวัดได้ของเครื่องมือมาตรฐาน AAS

4.1.8 ผลการทดสอบชีวไฟฟ้า GO@IIP/GCE เทียบกับเครื่องมือมาตรฐาน AAS สำหรับตรวจวัดในตัวอย่างน้ำประปา

ทำการตรวจวัดสารแคดเมียมและตะกั่ว โดยใช้ชีวไฟฟ้า GO@IIP/GCE ด้วยเทคนิคสแควร์เวฟแอนโอดิกสทริปปิงโวลแทมเมทรีในสภาวะที่เหมาะสม นำผลการทดลองที่ได้มาเทียบกับเครื่องมือมาตรฐาน AAS ได้ผลดังตารางที่ 15

ตารางที่ 15 ผลการทดสอบชีวไฟฟ้า GO@IIP/GCE เทียบกับเครื่องมือมาตรฐาน AAS สำหรับตรวจวัดแคดเมียมและตะกั่วในตัวอย่างน้ำประปา

ตัวอย่าง	แคดเมียม / ppb			ตะกั่ว / ppb		
	AAS	GO@IIP/GCE	% ผลต่าง	AAS	GO@IIP/GCE	% ผลต่าง
1	ND	ND	-	ND	ND	-
2	38.17	40.69	6.60	17.50	19.83	13.31
3	ND	ND	-	ND	ND	-
4	ND	ND	-	ND	ND	-
5	40.83	43.29	6.02	15.00	16.42	9.47

ND = ไม่พบ

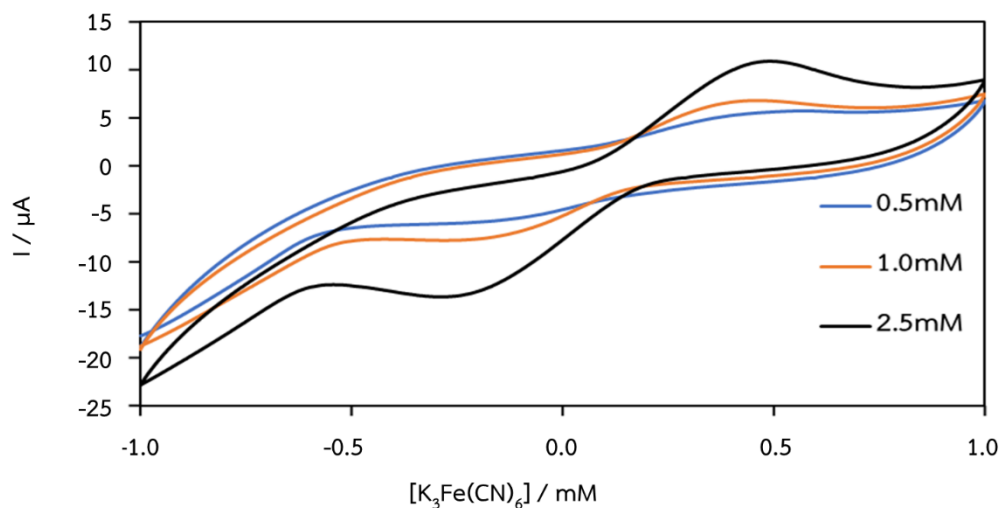
จากผลในตารางที่ 15 พบว่า GO@IIP/GCE ตรวจพบแคดเมียมและตะกั่วในตัวอย่างน้ำประปา 2 มีความเข้มข้นของแคดเมียมเท่ากับ 40.69 พีพีบี และตะกั่วเท่ากับ 19.83 พีพีบี เช่นเดียวกับตัวอย่างน้ำประปา 5 มีความเข้มข้นของแคดเมียมเท่ากับ 43.29 พีพีบี และตะกั่วเท่ากับ 16.42 พีพีบี เทียบกับผลการทดสอบในตัวอย่างน้ำประปา 2 มีความเข้มข้นของแคดเมียมเท่ากับ 38.17 พีพีบี และตะกั่วเท่ากับ 17.50 พีพีบี และตัวอย่างน้ำประปา 5 มีความเข้มข้นของแคดเมียมเท่ากับ 40.83 พีพีบี และตะกั่วเท่ากับ 15.00 พีพีบี ที่ได้จากเครื่องมือมาตรฐาน AAS แสดงให้เห็นว่าเซนเซอร์ที่พัฒนาขึ้นให้ผลการทดลองที่ใกล้เคียงกัน

4.2 โพลีเมอร์ประทักพิมพ์แอทกราฟีนออกไซด์บนชีวไฟฟ้าพิมพ์สกรีน (GO@IIP/SPCE)

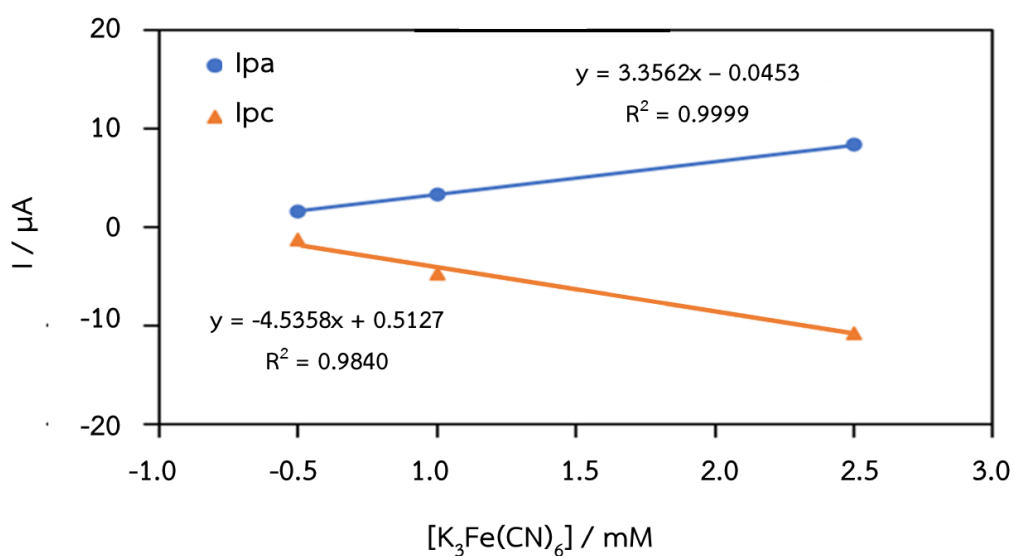
4.2.1 ผลการทดสอบชีวไฟฟ้าพิมพ์สกรีนเปลือยด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี

นำชีวไฟฟ้าพิมพ์สกรีนเปลือยมาวัดด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี ทดสอบในสารละลายโพแทสเซียมเฮกซะไซยาโนเฟอร์เรตที่ความเข้มข้น 0.5, 1.0 และ 2.5 มิลลิโมลาร์ ตามลำดับ โดยใช้

โพแทสเซียมคลอไรด์ 0.1 โมลาร์ ให้ศักย์ไฟฟ้าในช่วง -1.0 ถึง 1.0 โวลต์ ที่อัตราการสแกน 25 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ได้ไซคลิกโวลแทมโมแกรมดังรูปภาพที่ 40



รูปภาพที่ 40 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีนเปลี่ยนในสารละลายโพแทสเซียมเฮกซะไซยาโนเฟอร์ไรต์ที่ความเข้มข้น 0.5, 1.0 และ 2.5 มิลลิโมลาร์ ตามลำดับ



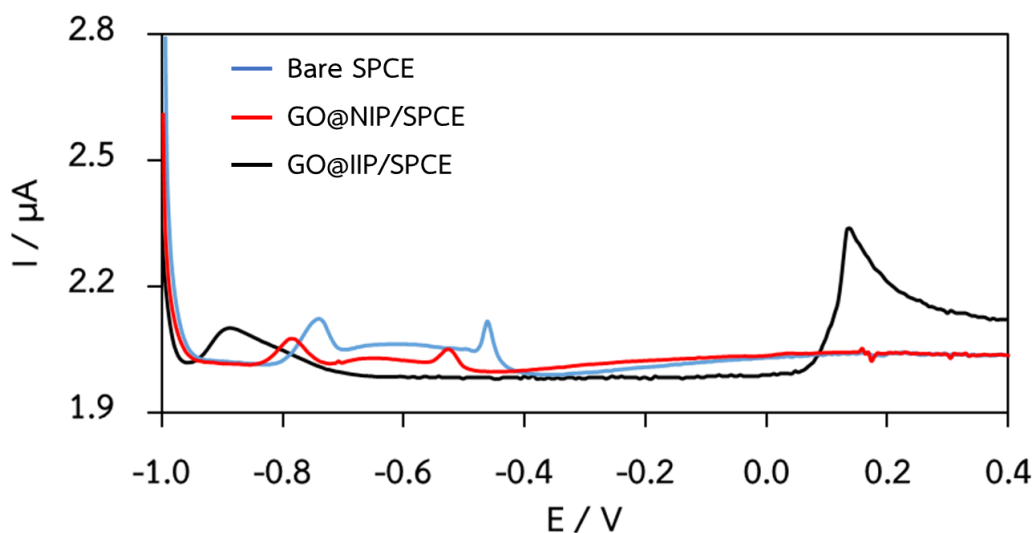
รูปภาพที่ 41 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของโพแทสเซียมเฮกซะไซยาโนเฟอร์ไรต์กับกระแสฟีก

จากรูปภาพที่ 41 พบว่ากระแสฟีกแอโนดิกมีค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (R^2) เท่ากับ 0.9999 และกระแสฟีกของแคโทดิกมีค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (R^2) เท่ากับ 0.9840 แสดงให้เห็นว่า

กระแสไฟฟ้าที่ได้มีความสัมพันธ์ต่อความเข้มข้นของโพแทสเซียมเฮกซะไซยาโนเฟอไรต์ นั่นคือการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนได้ดี

4.2.2 ผลการทดสอบขั้วไฟฟ้าที่การปรับปรุงด้วยเทคนิคสแควร์เวฟแอนโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมทรี

นำขั้วไฟฟ้าที่ปรับปรุงในขั้นตอนที่ 3.2.5 มาทดสอบด้วยสารละลายอะซิเตรทบัฟเฟอร์เข้มข้น 0.1 โมลาร์ พีเอช 4.5 แล้วทำการวัดด้วยสารละลายแคดเมียมและตะกั่ว 5.0 พีพีเอ็ม โดยใช้ศักย์ไฟฟ้าที่ -1.4 โวลต์ เป็นเวลา 90 วินาที กำหนดศักย์เพิ่มขึ้น (E_{step}) ที่ 5 มิลลิโวลต์ ศักย์แอมพลิจูด ($E_{amplitude}$) 20 มิลลิโวลต์ และความถี่ (Frequency) 10 เฮิรตซ์ พบว่าขั้วไฟฟ้า GO@IIP/SPCE ให้สัญญาณของกระแสของแคดเมียมเท่ากับ 0.08 ที่ศักย์ไฟฟ้า -0.89 โวลต์ และตะกั่วเท่ากับ 0.35 ไมโครแอมแปร์ ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.14 โวลต์ ซึ่งสูงกว่าขั้วไฟฟ้า bare SPCE และ GO@NIP/SPCE 1 - 3 เท่า แสดงดังรูปภาพที่ 42 เป็นผลมาจากวัสดุที่นำมาปรับปรุงขั้วไฟฟ้ามีความจำเพาะต่อแคดเมียมและตะกั่วมากกว่า จึงส่งผลให้ได้กระแสไฟฟ้าที่ดีกว่า เมื่อเทียบกับขั้วไฟฟ้า bare SPCE และ GO@NIP/SPCE



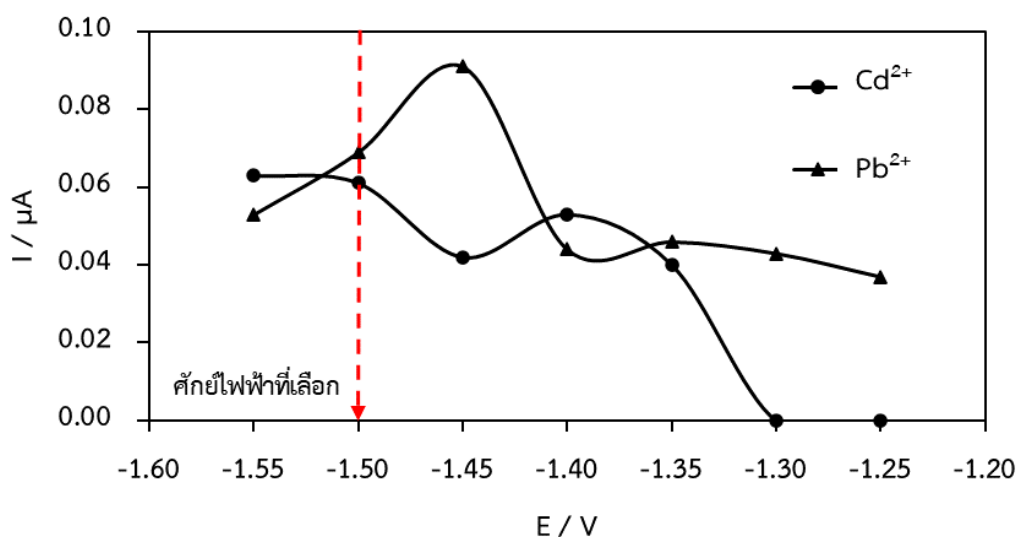
รูปภาพที่ 42 สแควร์เวฟแอนโนดิกสทริปปิงโวลแทมโมแกรมของขั้วไฟฟ้า bare SPCE, GO@NIP/SPCE และ GO@IIP/SPCE ทดสอบในสารละลายแคดเมียมและตะกั่วที่ความเข้มข้น 5.0 พีพีเอ็ม

4.2.3 ผลการทดสอบหาสถานะชั่วไฟฟ้าที่มีการปรับปรุง

4.2.3.1 ผลการทดสอบหาค่าศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในชั้นความเข้มข้นของแคดเมียมและตะกั่ว

(Deposition potential, E_{dep})

ชั่วไฟฟ้า GO@IIP/SPCE ถูกทดสอบด้วยเทคนิคสแควร์เวฟแอนโนดิกสทริปปิง โวลแทมเมทรี เพื่อหาค่าศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมทำการหาค่าศักย์ไฟฟ้าในการปรับปรุงชั่วที่ -1.55, -1.50, -1.45, -1.40, -1.30 และ -1.25 โวลต์ โดยกำหนดเวลาในการปรับปรุงชั่วไฟฟ้า 90 วินาที แล้วทำการตรวจวัดในสารละลายแคดเมียมและตะกั่ว เข้มข้น 5.0 พีพีเอ็ม จะได้พิกที่ออกมาแล้ว นำกระแสของพิกที่ได้มาพล็อตเทียบกับศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในชั้นความเข้มข้นของแคดเมียมและตะกั่ว ดังรูปภาพที่ 43

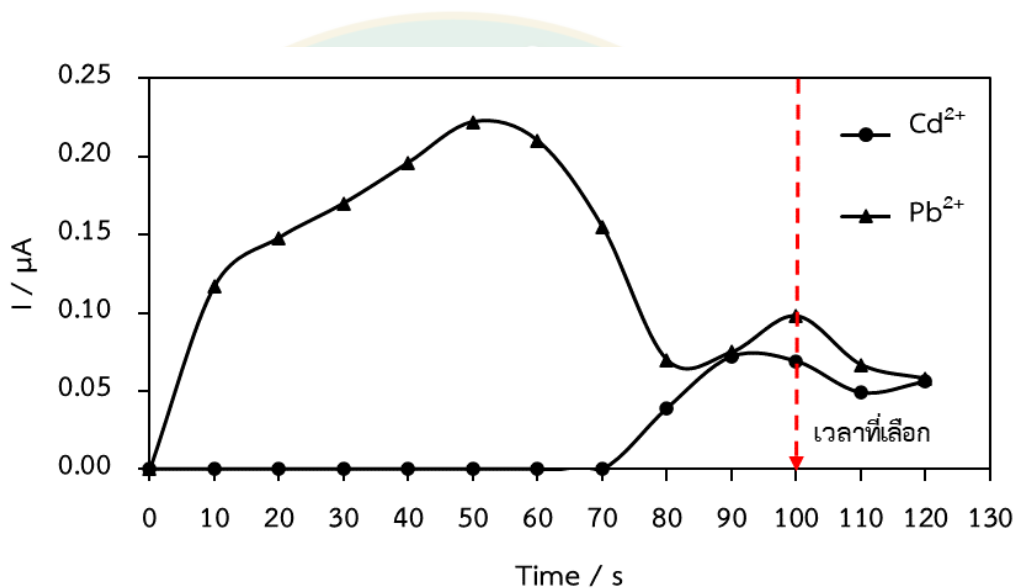


รูปภาพที่ 43 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในชั้นความเข้มข้นของแคดเมียมและตะกั่ว กับกระแสที่วัดได้

จากรูปภาพที่ 43 แสดงให้เห็นว่าศักย์ไฟฟ้า -1.55 ถึง -1.50 โวลต์ กระแสไฟฟ้าของแคดเมียมและตะกั่ว ที่ได้มีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อย ในขณะที่ศักย์ไฟฟ้า -1.45 โวลต์ กระแสไฟฟ้าของตะกั่วยังคงเพิ่มขึ้น แต่แคดเมียมมีค่าลดลงเรื่อย ๆ หลังจากนั้นเมื่อเพิ่มค่าศักย์ไฟฟ้ามากขึ้น ซึ่งแสดงให้เห็นว่าถึงจุดอิ่มตัวสูงสุดของชั่วไฟฟ้า เพราะเป็นไปตามปริมาณพื้นที่ผิวที่สามารถรองรับปริมาณของแคดเมียมและตะกั่ว ได้เพียงปริมาณหนึ่งเมื่อเพิ่มศักย์ไฟฟ้าก็จะไม่ทำให้ได้ปริมาณแคดเมียมและตะกั่ว เพิ่มขึ้นอย่างที่ควรจะเป็น ดังนั้นการศึกษาค่าผลตอบสนองของศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในชั้นความเข้มข้นของแคดเมียมและตะกั่ว จะเลือกใช้ศักย์ไฟฟ้าที่ -1.50 โวลต์ ในการทดลองต่อไป

4.2.3.2 ผลการทดสอบหาเวลาที่เหมาะสมที่ใช้ในชั้นความเข้มข้นของแคดเมียมและตะกั่ว (Deposition time, T_{dep})

ขั้วไฟฟ้า GO@IIP/SPCE ถูกทดสอบด้วยเทคนิคสแควร์เวฟแอนอติกสทริปปิง โวลแทมเมทรีเพื่อหาเวลาที่เหมาะสม 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110 และ 120 วินาที โดยกำหนดค่าศักย์ไฟฟ้าในการปรับปรุงขั้วไฟฟ้าที่ -1.50 โวลต์ แล้วทำการตรวจวัดในสารละลายแคดเมียมและตะกั่ว เข้มข้น 5.0 พีพีเอ็ม จะได้พิกที่ออกมาแล้วนำกระแสของพิกที่ได้มาพล็อตเทียบกับเวลาที่ใช้ในชั้นความเข้มข้นของแคดเมียมและตะกั่วดังรูปภาพที่ 44



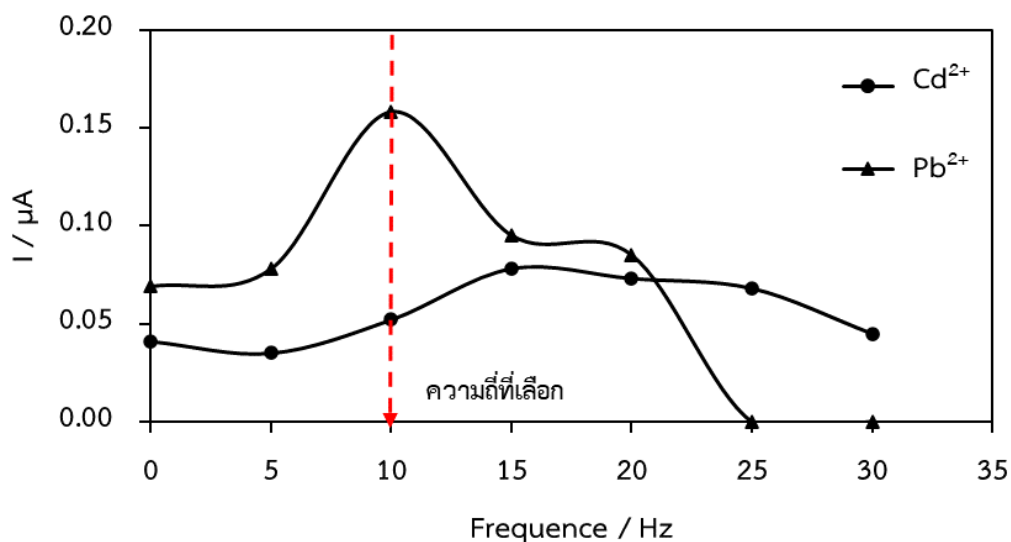
รูปภาพที่ 44 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ใช้ในชั้นความเข้มข้นของแคดเมียมและตะกั่วกับกระแสที่วัดได้

จากรูปภาพที่ 44 พบว่าเวลาที่ใช้ในชั้นความเข้มข้นของแคดเมียมและตะกั่ว ที่เวลา 0 ถึง 70 วินาที ไม่พบสัญญาณกระแสไฟฟ้าของแคดเมียม หลังจากนั้นเมื่อเพิ่มเวลาเป็น 80 ถึง 100 วินาที ตามลำดับ พบสัญญาณของแคดเมียมและตะกั่ว พร้อมกัน ต่อมาเพิ่มเวลาเป็น 100 ถึง 120 วินาที กระแสลดลงซึ่งแสดงให้เห็นว่าถึงจุดอิ่มตัวสูงสุดการเกิดปฏิกิริยา ดังนั้นเวลาที่ใช้ในชั้นความเข้มข้นของแคดเมียมและตะกั่ว จึงเลือกที่เวลา 100 วินาที

4.2.3.3 ผลการทดสอบความถี่ (Frequency)

นำขั้วไฟฟ้า GO@IIP/SPCE โดยใช้เทคนิคสแควร์เวฟแอนอติกสทริปปิง โวลแทมเมทรีกำหนดเวลาในชั้นปรับปรุงขั้วไฟฟ้า ที่ 100 วินาที และศักย์ไฟฟ้าในชั้นปรับปรุงขั้วไฟฟ้าที่ -1.50 โวลต์ ทำการตรวจวัดในสารละลายแคดเมียมและตะกั่ว เข้มข้น 5.0 พีพีเอ็ม หาช่วงความถี่ของคลื่น

สแควร์เวฟตั้งแต่ 0, 5, 10, 15, 20, 25 และ 30 เฮิร์ตซ์ จะได้พีคที่ออกมาแล้วนำกระแสของพีคที่ได้มาพล็อตเทียบกับความถี่ดังรูปภาพที่ 45

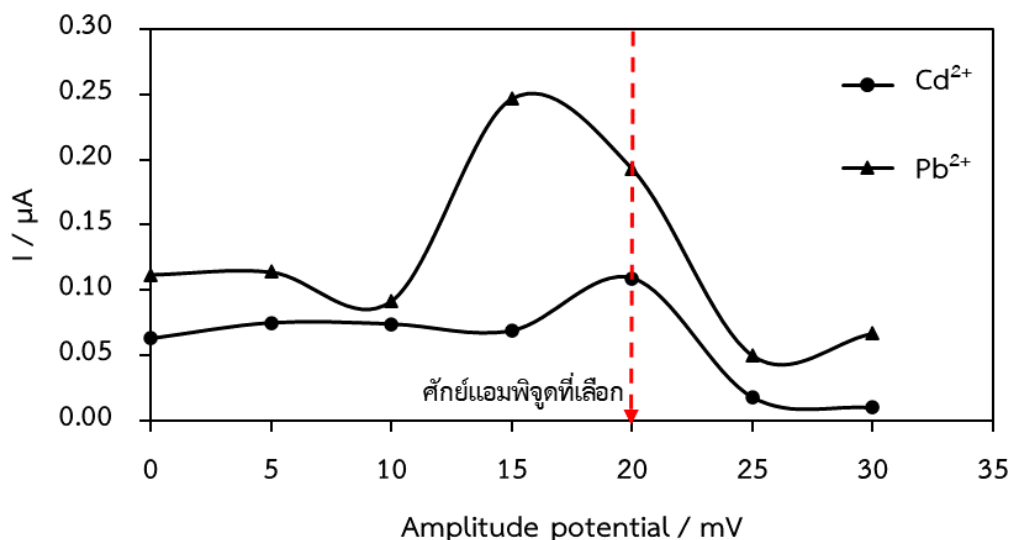


รูปภาพที่ 45 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความถี่กับความถี่ที่วัดได้

จากรูปภาพที่ 45 พบว่า กระแสไฟฟ้าของแคดเมียมและตะกั่วที่ได้จากการวิเคราะห์มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อความถี่เพิ่มขึ้น แต่พบว่ากระแสไฟฟ้าของแคดเมียมเริ่มมีค่าคงที่ ที่ความถี่ 15 เฮิร์ตซ์เป็นต้นไป และกระแสไฟฟ้าของตะกั่วที่ได้กลับมีค่าลดลงเมื่อความถี่มีค่าสูงกว่า 10 เฮิร์ตซ์ ในการศึกษาความถี่จึงเลือก 10 เฮิร์ตซ์ ทำการทดลองต่อไป

4.2.3.4 ผลการทดสอบค่าศักย์แอมพลิจูด (Amplitude, $E_{\text{Amplitude}}$)

นำขั้วไฟฟ้า GO@IIP/SPCE โดยใช้เทคนิคสแควร์เวฟแอนโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรีกำหนดเวลาในขั้นปรับปรุงขั้วไฟฟ้า ที่ 100 วินาที และศักย์ไฟฟ้าในขั้นปรับปรุงขั้วไฟฟ้าที่ -1.50 โวลต์ ทำการตรวจวัดในสารละลายแคดเมียมและตะกั่ว เข้มข้น 5.0 พีพีเอ็ม หาค่าศักย์แอมพลิจูดตั้งแต่ 0, 5, 10, 15, 20, 25 และ 30 มิลลิโวลต์ จะได้พีคที่ออกมาแล้วนำกระแสของพีคที่ได้มาพล็อตเทียบกับศักย์แอมพลิจูดดังรูปภาพที่ 46

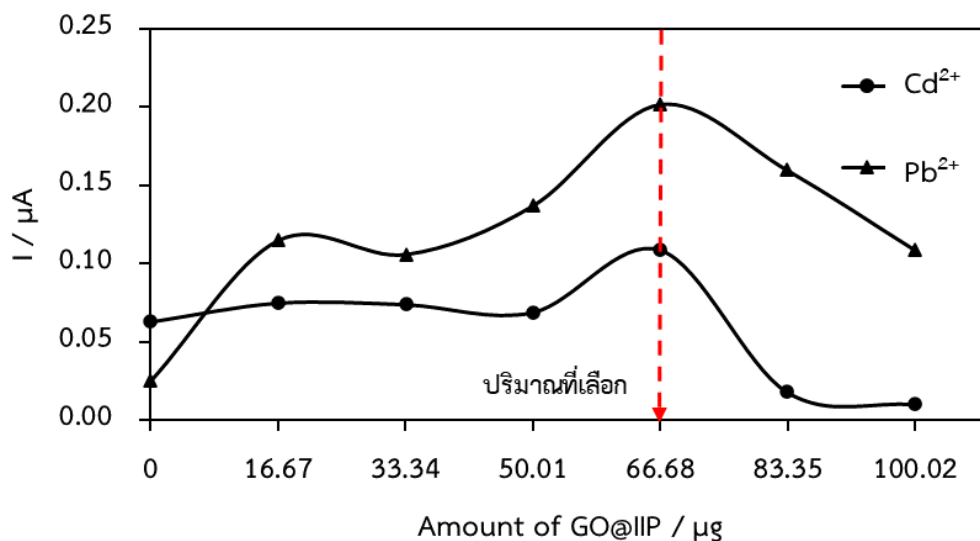


รูปภาพที่ 46 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างศักย์แอมพลิจูดกับกระแสที่วัดได้

จากรูปภาพที่ 46 จะเห็นว่าสัญญาณของแคดเมียมนั้นมีค่าคงที่ ในขณะที่ตะกั่วมีสัญญาณเพิ่มขึ้นจนถึงศักย์แอมพลิจูดที่ 15 มิลลิโวลต์ เมื่อให้ศักย์แอมพลิจูดมากขึ้นพบว่าศักย์แอมพลิจูดที่ 20 มิลลิโวลต์ สัญญาณของแคดเมียมเพิ่มขึ้น และลดลงเมื่อศักย์แอมพลิจูดมากกว่า 20 มิลลิโวลต์ ส่วนสัญญาณของตะกั่วลดลงเมื่อศักย์แอมพลิจูดมากกว่า 15 มิลลิโวลต์ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกศักย์แอมพลิจูดที่ 20 มิลลิโวลต์ เป็นสภาวะที่เหมาะสมเพื่อทำการทดลองต่อไป

4.2.3.5 ผลการทดสอบหาปริมาณโพลีเมอร์ประตบพิมพ์แอทกราฟีนออกไซด์ที่ตรึงลงบนขั้วไฟฟ้า

ทำการหยดโพลีเมอร์ประตบพิมพ์แอทกราฟีนออกไซด์ลงบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้า ปริมาณ 0, 1, 2, 3, 4, 5 และ 6 ไมโครลิตร แล้วปล่อยให้แห้ง จากนั้นใช้เทคนิคสแควร์เวฟแอนโนดิกสทริปปิง โวลแทมเมตรีโดยให้เวลาในขั้นปรับปรุงขั้วไฟฟ้า ที่ 100 วินาที และศักย์ไฟฟ้าในขั้นปรับปรุงขั้วไฟฟ้าที่ -1.50 โวลต์ ทำการตรวจวัดในสารละลายแคดเมียมและตะกั่ว เข้มข้น 5.0 พีพีเอ็ม จะได้พีกที่ออกมาแล้วนำกระแสของพีกที่ได้มาพล็อตเทียบกับปริมาณโพลีเมอร์ประตบพิมพ์แอทกราฟีนออกไซด์ดังรูปภาพที่ 47



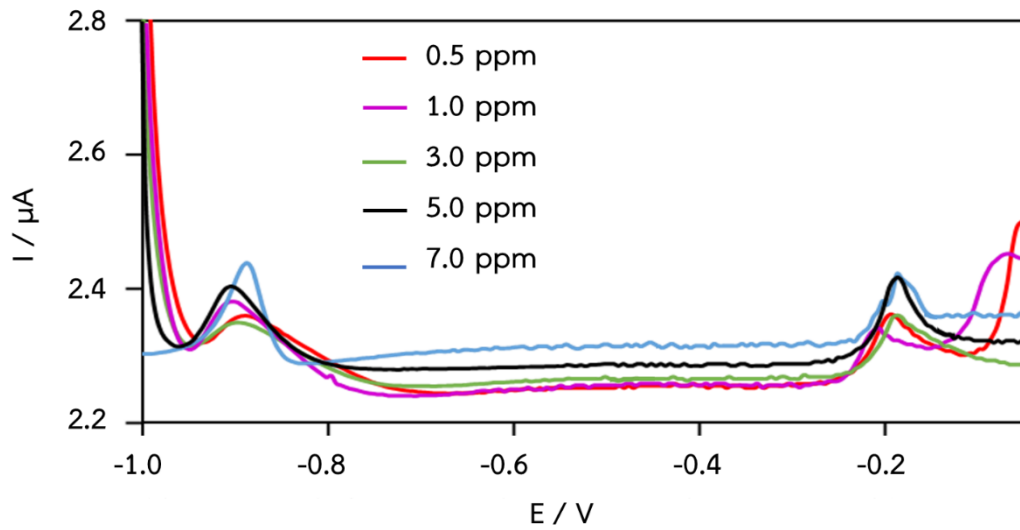
รูปภาพที่ 47 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณ GO@IIP กับกระแสที่วัดได้

จากรูปภาพที่ 47 จะเห็นว่าปริมาณ GO@IIP ตั้งแต่ 0 ถึง 66.68 ไมโครกรัม ให้สัญญาณกระแสของแคดเมียมและตะกั่วเพิ่มขึ้นตามปริมาณ จนถึงปริมาณที่ 83.33 ไมโครกรัม กระแสของแคดเมียมและตะกั่วเริ่มมีค่าลดลง เป็นผลมาจากปริมาณ GO@IIP ที่มากเกินไป เกิดเป็นฟิล์มหนาที่บริเวณผิวหน้าขั้วไฟฟ้าส่งผลให้ความต้านทานเพิ่มมากขึ้น กระแสไฟฟ้าจึงลดลง ดังนั้นในการศึกษาปริมาณ GO@IIP จึงเลือก 66.67 ไมโครกรัม ในการทดลองต่อไป

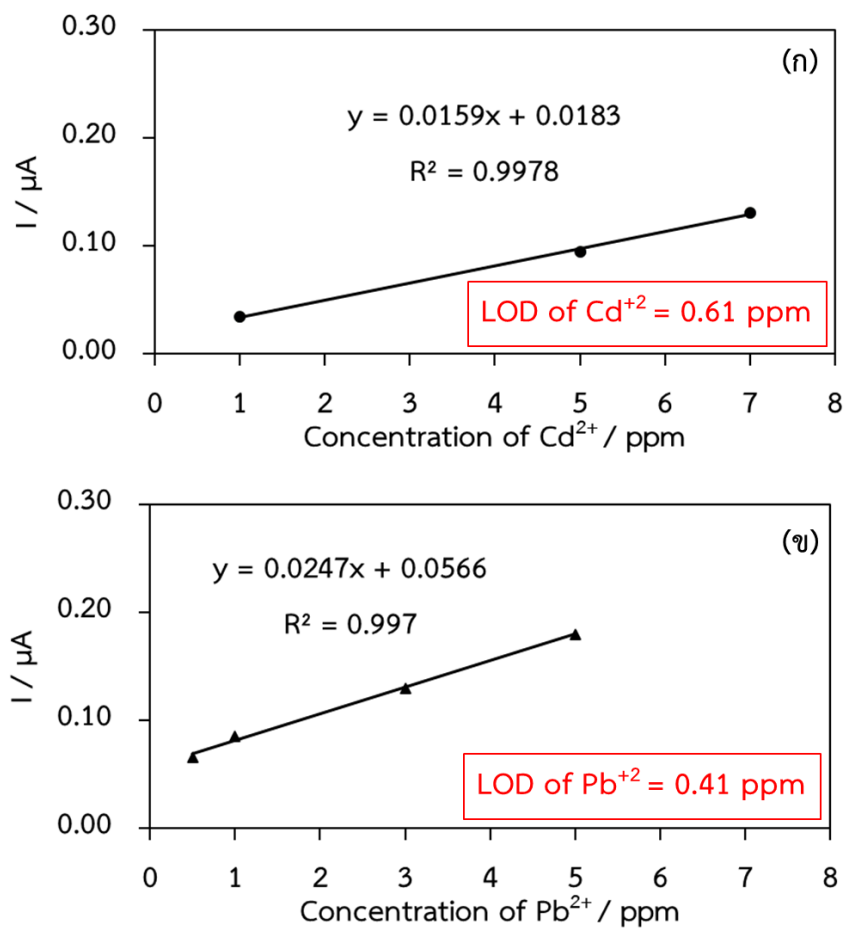
4.2.4 ผลการศึกษาคุณลักษณะเฉพาะของ GO@IIP/SPCE

4.2.4.1 ผลการทดสอบช่วงความเป็นเส้นตรง (Linearity)

นำขั้วไฟฟ้า GO@IIP/SPCE มาทดสอบด้วยเทคนิคสแควร์เวฟแอนโนดิกสทริปปิง โวลแทมเมทรี กำหนดค่า $E_{\text{dep}} = -1.50$ โวลต์, $T_{\text{dep}} = 100$ วินาที, $E_{\text{step}} = 5$ มิลลิโวลต์, $E_{\text{amplitude}} = 20$ มิลลิโวลต์ และ frequency = 10 เฮิรตซ์ ตรวจวัดสารละลายแคดเมียมและตะกั่วที่ความเข้มข้น 0.5, 1.0, 3.0, 5.0 และ 7.0 พีพีเอ็ม ตามลำดับ จะได้สแควร์เวฟแอนโนดิกสทริปปิง โวลแทมโมแกรมดังรูปภาพที่ 48 จากนั้นนำค่ากระแสไฟฟ้า (แกน Y) มาพล็อตกับความเข้มข้นของแคดเมียมและตะกั่ว (แกน X) แสดงดังรูปภาพที่ 49



รูปภาพที่ 48 สแควร์เวฟแอนอติกสทริปปิงโวลแทมโมแกรมของขั้วไฟฟ้า GO@IIP/SPCE ทดสอบในสารละลายแคดเมียมและตะกั่วที่มีความเข้มข้น 0.5, 1.0, 3.0, 5.0 และ 7.0 พีพีเอ็ม



รูปภาพที่ 49 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นแคดเมียม (ก) และตะกั่ว (ข) ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ กับกระแสที่วัดได้

จากรูปภาพที่ 49 พบว่าข้าวไฟฟ้า GO@IIP/SPCE วิเคราะห์ช่วงความเป็นเส้นตรงของแคดเมียมอยู่ที่ 1.0 – 7.0 พีพีเอ็ม ในขณะที่ตะกั่วมีช่วงความเป็นเส้นตรงที่ 0.5 – 5.0 พีพีเอ็ม

4.2.4.2 การทดสอบขีดจำกัดการตรวจวัด (Limit of detection)

การหาค่าขีดจำกัดการตรวจวัดของแคดเมียมจากสมการ ($y = 0.0159x - 0.0183$, $R^2 = 0.9978$) ได้เท่ากับ 0.61 พีพีเอ็ม และตะกั่วจากสมการ ($y = 0.0247x + 0.0566$, $R^2 = 0.997$) ได้เท่ากับ 0.41 พีพีเอ็ม

4.2.4.3 ผลการทดสอบการผลิตซ้ำของการวัดของข้าวไฟฟ้าที่ปรับปรุง (Reproducibility)

นำข้าวไฟฟ้า GO@IIP/SPCE โดยใช้สภาวะที่เหมาะสมทำการตรวจวัดในสารละลายแคดเมียมและตะกั่วที่ความเข้มข้น 5.0 พีพีเอ็ม จากนั้นทำการปรับปรุงข้าวใหม่และทดสอบเช่นเดิม 5 ครั้ง แล้วคำนวณค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานของค่ากระแสที่วัดได้ (%RSD) เพื่อทดสอบประสิทธิภาพของข้าวไฟฟ้าที่ปรับปรุงขึ้นในการวัดซ้ำ พบว่าแคดเมียมมีค่าเท่ากับ 4.66% และตะกั่ว 4.85% แสดงดังตารางที่ 16 ตามมาตรฐานการวิเคราะห์ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์น้อยกว่า 5% แสดงว่ายอมรับได้

ตารางที่ 16 ผลการทดสอบการผลิตซ้ำ (Reproducibility)

ซ้ำที่	ค่ากระแสที่วัดได้ของ Cd /	ค่ากระแสที่วัดได้ของ Pb
	μA	/ μA
1	0.047	0.142
2	0.047	0.147
3	0.051	0.140
4	0.052	0.158
5	0.050	0.144
ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (%RSD)		4.66 4.85

4.2.4.4 ผลการทดสอบสารละลายไอออนรบกวน (Interference)

นำข้าวไฟฟ้าที่ปรับปรุง GO@IIP/GCE โดยใช้สภาวะที่เหมาะสม โดยทำการตรวจวัดในสารละลายแคดเมียมและตะกั่วที่ความเข้มข้น 5.0 พีพีเอ็ม จากนั้นเติมสารรบกวนที่ใช้ ที่ความ

เข้มข้นต่าง ๆ เพียง 1 ชนิด สังเกตผลจากสแควร์เวฟแอนโอดิกสทริปปิงโวลแทมโมแกรมที่เกิดขึ้น และทดสอบซ้ำกับสารรบกวนชนิดอื่น ๆ ได้ผลดังตารางที่ 17 พบว่าค่ากระแสที่เพิ่มขึ้นหรือลดลง เมื่อเติมความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายไอออนรบกวนชนิดต่าง ๆ ลงไปเป็นผลมาจาก Ionic Strength ซึ่งไอออนจะรบกวนก็ต่อเมื่อเปอร์เซ็นต์กระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจากการเติมไอออนรบกวนที่ความเข้มข้นถัดไป ทำให้กระแสไฟฟ้าเปลี่ยนแปลงเกิน 10% ตารางที่ 17 พบว่า Ca^{2+} รบกวนแคดเมียมและตะกั่วที่ความเข้มข้น 3.0 และ 0.5 พีพีเอ็ม ตามลำดับ Cl^- ไม่รบกวนแคดเมียมแต่รบกวนตะกั่วที่ความเข้มข้น 0.5 พีพีเอ็ม Fe^{2+} รบกวนแคดเมียมที่ความเข้มข้น 1.0 พีพีเอ็ม และรบกวนตะกั่วที่ความเข้มข้น 3.0 พีพีเอ็ม Mg^{2+} รบกวนแคดเมียมและรบกวนตะกั่วที่ความเข้มข้น 0.5 พีพีเอ็ม เช่นเดียวกับ Ni^{2+} รบกวนแคดเมียมและตะกั่วที่ความเข้มข้น 0.5 พีพีเอ็ม NO_3^- รบกวนแคดเมียมและตะกั่วที่ความเข้มข้น 3.0 และ 1.0 พีพีเอ็ม ตามลำดับ HPO_4^{2-} รบกวนแคดเมียมและตะกั่วที่ความเข้มข้น 1.0 และ 20.0 พีพีเอ็ม ตามลำดับ และ Mn^{2+} รบกวนแคดเมียมและตะกั่วที่ความเข้มข้น 0.57 และ 0.28 พีพีเอ็ม ตามลำดับ การจัดช่วงความเข้มข้นของไอออนรบกวนสามารถจัดได้เป็น 2 ช่วง คือ รบกวนในช่วงความเข้มข้นสูง (1,000 พีพีบี ขึ้นไป) และรบกวนในช่วงความเข้มข้นต่ำ (น้อยกว่า 1,000 พีพีบี) พบว่า Ca^{2+} รบกวนแคดเมียมที่ความเข้มข้นสูง และรบกวนตะกั่วที่ความเข้มข้นต่ำ Cl^- ไม่รบกวนแคดเมียมแต่รบกวนตะกั่วที่ความเข้มข้นต่ำ Fe^{2+} รบกวนแคดเมียมและรบกวนตะกั่วที่ความเข้มข้นสูง Mg^{2+} รบกวนแคดเมียมและรบกวนตะกั่วที่ความเข้มข้นต่ำ Ni^{2+} รบกวนแคดเมียมและรบกวนตะกั่วที่ความเข้มข้นต่ำ NO_3^- รบกวนแคดเมียมและตะกั่วที่ความเข้มข้นสูง 3.0 HPO_4^{2-} รบกวนแคดเมียมและตะกั่วที่ความเข้มข้นสูง และ Mn^{2+} รบกวนแคดเมียมและตะกั่วที่ความเข้มข้นต่ำ การจัดช่วงของการรบกวนสรุปดังตารางที่ 18

ตารางที่ 17 ผลการทดสอบสารละลายไอออนรบกวนการวิเคราะห์ชนิดต่าง ๆ ของขั้วไฟฟ้า GO@IIP/SPCE (โดยใช้สารละลายแคดเมียมและตะกั่วที่ความเข้มข้น 5.0 พีพีเอ็ม)

สารรบกวน	ความเข้มข้น / ppm	กระแสไฟฟ้าของ Cd / μA	% กระแสไฟฟ้าที่ต่างจากกระแสเริ่มต้น	ผลการรบกวน	กระแสไฟ	%	ผลการรบกวน
					ฟ้าของ Pb / μA	ที่ต่างจากกระแสเริ่มต้น	
Ca^{2+}	0.0	0.055	-	-	0.158	-	-
	0.1	0.082	49.09	ไม่รบกวน	0.136	-13.92	ไม่รบกวน
	0.5	0.082	49.09	ไม่รบกวน	0.110	-30.78	รบกวน
	1.0	0.079	43.63	ไม่รบกวน	0.083	-47.49	รบกวน

ตารางที่ 17 ผลการทดสอบสารละลายไอออนรบกวนการวิเคราะห์ชนิดต่าง ๆ ของขั้วไฟฟ้า GO@IIP/SPCE (โดยใช้สารละลายแคดเมียมและตะกั่วที่ความเข้มข้น 5.0 พีพีเอ็ม) (ต่อ)

สาร รบกวน	ความ เข้มข้น / ppm	กระแส ไฟ ฟ้าของ Cd / μA	% กระแสไฟฟ้าที่ ต่างจาก กระแสเริ่มต้น	ผลการ รบกวน	กระแส ไฟ ฟ้าของ Pb / μA	% กระแสไฟฟ้า ที่ต่างจาก กระแส เริ่มต้น	ผลการ รบกวน
Ca^{2+}	3.0	0.074	34.54	รบกวน	0.077	-51.27	รบกวน
	5.0	0.071	29.09	รบกวน	0.125	-21.87	รบกวน
Cl^-	0	0.113	-	-	0.05	-	-
	0.1	0.099	-12.39	ไม่รบกวน	0.060	20.00	ไม่รบกวน
	0.5	0.097	-14.15	ไม่รบกวน	0.072	44.00	รบกวน
	1.0	0.091	-19.46	ไม่รบกวน	0.083	66.00	รบกวน
	5.0	0.093	-17.69	ไม่รบกวน	0.084	68.00	รบกวน
	10.0	0.096	-15.04	ไม่รบกวน	0.089	78.00	รบกวน
	15.0	0.095	-15.92	ไม่รบกวน	0.09	80.00	รบกวน
	20.0	0.097	-14.15	ไม่รบกวน	0.097	94.00	รบกวน
	30.0	0.099	-12.38	ไม่รบกวน	0.092	84.00	รบกวน
Fe^{2+}	0.0	0.045	-	-	0.119	-	-
	0.5	0.088	388.89	ไม่รบกวน	0.091	-58.63	ไม่รบกวน
	1.0	0.085	372.22	รบกวน	0.070	-68.18	ไม่รบกวน
	3.0	0.098	444.44	รบกวน	0.065	-70.45	รบกวน
	5.0	0.097	438.89	รบกวน	0.055	-75.00	รบกวน
	10.0	0.105	483.33	รบกวน	0.055	-75.00	รบกวน
Mg^{2+}	0.0	0.018	-	-	0.22	-	-
	0.1	0.056	211.11	ไม่รบกวน	0.167	-24.09	ไม่รบกวน
	0.5	0.061	238.89	รบกวน	0.135	-38.63	รบกวน
	1.0	0.062	244.44	รบกวน	0.110	-50.00	รบกวน
	5.0	0.062	244.44	รบกวน	0.098	-55.45	รบกวน
	10.0	0.064	255.56	รบกวน	0.080	-63.64	รบกวน

ตารางที่ 17 ผลการทดสอบสารละลายไอออนรบกวนการวิเคราะห์ชนิดต่าง ๆ ของขั้วไฟฟ้า GO@IIP/SPCE (โดยใช้สารละลายแคดเมียมและตะกั่วที่ความเข้มข้น 5.0 พีพีเอ็ม) (ต่อ)

สารรบกวน	ความเข้มข้น / ppm	กระแสไฟ		ผลการรบกวน	กระแสไฟ		ผลการรบกวน
		ไฟ	%		ไฟ	%	
		ของ Cd / μA	กระแสไฟฟ้าที่ต่างจากกระแสเริ่มต้น		Pb / μA	กระแสไฟฟ้าที่ต่างจากกระแสเริ่มต้น	
Mg^{2+}	15.0	0.064	255.56	รบกวน	0.075	-65.91	รบกวน
Ni^{2+}	0.0	0.058	-	-	0.350	-	-
	0.1	0.136	134.48	ไม่รบกวน	0.250	-28.57	ไม่รบกวน
	0.5	0.170	193.10	รบกวน	0.160	-54.28	รบกวน
	1.0	0.150	158.62	รบกวน	0.196	-44.00	รบกวน
	3.0	0.105	81.03	รบกวน	0.228	-34.88	รบกวน
NO_3^-	0.0	0.108	-	-	0.16	-	-
	0.5	0.130	20.37	ไม่รบกวน	0.137	-14.37	ไม่รบกวน
	1.0	0.120	11.11	ไม่รบกวน	0.07	-56.25	รบกวน
	3.0	0.110	1.85	รบกวน	0.115	-28.125	รบกวน
	5.0	0.095	-12.04	รบกวน	0.115	-28.125	รบกวน
HPO_4^{2-}	0.0	0.069	-	-	0.119	-	-
	0.1	0.113	63.77	ไม่รบกวน	0.079	-33.61	ไม่รบกวน
	1.0	0.129	86.95	รบกวน	0.075	-36.97	ไม่รบกวน
	3.0	0.130	88.40	รบกวน	0.077	-35.29	ไม่รบกวน
	5.0	0.131	89.86	รบกวน	0.078	-34.45	ไม่รบกวน
	10.0	0.134	94.20	รบกวน	0.073	-38.65	ไม่รบกวน
	15.0	0.126	82.61	รบกวน	0.074	-37.82	ไม่รบกวน
	20.0	0.128	85.51	รบกวน	0.064	-46.22	รบกวน
	30.0	0.132	91.30	รบกวน	0.069	-42.02	รบกวน

ตารางที่ 17 ผลการทดสอบสารละลายไอออนรบกวนการวิเคราะห์ชนิดต่าง ๆ ของขั้วไฟฟ้า GO@IIP/SPCE (โดยใช้สารละลายแคดเมียมและตะกั่วที่ความเข้มข้น 5.0 พีพีเอ็ม) (ต่อ)

สารรบกวน	กระแสไฟ			ผลการรบกวน	กระแสไฟ		ผลการรบกวน
	ความเข้มข้น / ppm	ไฟของ Cd / μA	% กระแสไฟฟ้าที่ต่างจากกระแสเริ่มต้น		ไฟของ Pb / μA	% กระแสไฟฟ้าที่ต่างจากกระแสเริ่มต้น	
Mn^{2+}	0.00	0.044	-	-	0.100	-	-
	0.06	0.056	27.27	ไม่รบกวน	0.087	-13.00	ไม่รบกวน
	0.28	0.059	34.09	ไม่รบกวน	0.070	-30.00	รบกวน
	0.57	0.072	63.64	รบกวน	0.055	-45.00	รบกวน
	1.71	0.075	70.45	รบกวน	0.055	-45.00	รบกวน
	2.85	0.075	70.45	รบกวน	0.050	-50.00	รบกวน
	5.70	0.090	104.55	รบกวน	0.040	-60.00	รบกวน

ตารางที่ 18 ช่วงการรบกวนของไอออนรบกวนในการตรวจวัดแคดเมียมและตะกั่วของขั้วไฟฟ้า GO@IIP/SPCE

สารรบกวน	รบกวนความเข้มข้นสูง (> 1,000 ppb)		รบกวนความเข้มข้นต่ำ (< 1,000 ppb)	
	Cd	Pb	Cd	Pb
Ca^{2+}	✓	-	-	✓
Cl^-	-	-	-	✓
Fe^{2+}	✓	✓	-	-
Mg^{2+}	-	-	✓	✓
Ni^{2+}	-	-	✓	-
NO_3^-	✓	✓	-	-
HPO_4^{2-}	✓	✓	-	-
Mn^{2+}	-	-	✓	✓

- = ไม่รบกวน

4.2.5 ผลการทดสอบขั้วไฟฟ้า GO@IIP/SPCE ด้วยการหาค่าร้อยละการกลับคืน (%Recovery)

ทำการตรวจวัดแคดเมียมและตะกั่วโดยใช้ขั้วไฟฟ้า GO@IIP/SPCE ด้วยเทคนิคสแควร์เวฟ แอโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมทรีในสภาวะที่เหมาะสม นำผลการทดลองที่ได้มาเทียบกับกราฟมาตรฐานเพื่ออ่านค่าความเข้มข้นของแคดเมียมและตะกั่วหลังจากนั้นจะคำนวณค่าร้อยละการกลับคืน แสดงผลดังตารางที่ 19

ตารางที่ 19 ผลการทดสอบขั้วไฟฟ้า GO@IIP/SPCE ด้วยการหาค่าร้อยละการกลับคืน

ตัวอย่าง	ความเข้มข้นที่เติม / ppm	กระแสไฟฟ้า Cd ที่	ความเข้มข้น Cd ที่พบ / ppm	ร้อยละการกลับคืน	กระแสไฟฟ้า Pb ที่วัดได้ / μA	ความเข้มข้น Pb ที่พบ / พีพีเอ็ม	ร้อยละการกลับคืน
1	3.00	0.033	2.87	95.65	0.131	3.01	100.40
2	3.00	0.038	3.07	102.24	0.127	2.85	95.01
3	3.00	0.040	3.15	104.87	0.130	2.97	99.06
4	3.00	0.040	3.15	104.87	0.129	2.93	97.71
5	3.00	0.036	2.99	99.60	0.135	3.17	105.80

จากผลตารางที่ 19 พบว่าในการวัดหาความเข้มข้นของแคดเมียมและตะกั่วในตัวอย่างน้ำประปา 1 -5 เมื่อคำนวณหาค่าร้อยละการกลับคืน (%Recovery) อยู่ในช่วง 95.01 – 105.80% ซึ่งค่าที่ได้มากหรือน้อยกว่า 100% เกิดจากเมทริกซ์ที่อยู่ในสารตัวอย่างส่งผลทั้งด้านบวกและด้านลบต่อขั้วไฟฟ้า

4.3 เปรียบเทียบการตรวจวัดแคดเมียมและตะกั่วของเซนเซอร์ที่พัฒนาขึ้นกับงานวิจัยอื่น ๆ

จากเซนเซอร์ทางเคมีไฟฟ้าสำหรับตรวจวัดแคดเมียมและตะกั่วที่พัฒนาขึ้นนี้จะนำมาเปรียบเทียบกับงานวิจัยอื่น ๆ ดังตารางที่ 20

ตารางที่ 20 เปรียบเทียบการตรวจวัดแคดเมียมและตะกั่วของเซนเซอร์ที่พัฒนาขึ้นกับงานวิจัยอื่น ๆ

ขั้วไฟฟ้าที่ ปรับปรุง	เทคนิค	ช่วงความเป็นเส้นตรง		ขีดจำกัดการตรวจวัด		Ref.
		/ ppb		/ ppb		
		Cd	Pb	Cd	Pb	
GO-Fe ₃ O ₄ - PAMAM/GCE	SWASV	0.4 -120	0.2 - 140	0.13	0.07	(Baghayeri et al., 2019)
CHIT-CNT/GCE	SWASV	1,500 – 4,400	630 – 3,700	800	600	(Wu et al., 2017)
N-CNTs/GCE	SWASV	11 – 11,200	2 – 14,500	5.6	0.21	(Joshi and Nagaiah, 2015)
P(DPA-co- 2ABN)/GCE	DPASV	1,260 – 907,800	260 – 58,730	255	165	(Philips et al., 2012)
G/PANI/PS nanoporous fiber/SPCE	SWASV	10.35 – 498.87	10.08 – 498.4	4.43	3.30	(Promphet et al., 2015)
Sb Sn oxide/SPCE	ASV	10 - 90	5 - 45	1.8	1.1	(Maczuga et al., 2013)
SbF/GO/SPCE	SWASV	20.7 – 310.5	20.7 – 310.5	6.05	5.38	(Ruengpirasiri et al., 2017)
GO@IIP/GCE	SWASV	100 - 10,000	25 – 7,000	36.67	14.86	งานวิจัยนี้
GO@IIP/SPCE	SWASV	1,000 – 7,000	500 – 5,000	610	411	งานวิจัยนี้

จากตารางที่ 20 พบว่าเซนเซอร์ GO@IIP/GCE ที่พัฒนามีช่วงความเป็นเส้นตรงที่กว้างกว่างานวิจัยที่อ้างอิงส่วนใหญ่ สำหรับเซนเซอร์ GO@IIP/SPCE มีค่าขีดจำกัดการตรวจวัดใกล้เคียงกับงานวิจัยของ Wu และคณะ (Wu et al., 2017) และ Philips และคณะ (Philips et al., 2012)

บทที่ 5

สรุปและข้อเสนอแนะ

5.1 โพลีเมอร์ประตัพิมพ์แอทกราฟีนออกไซด์บนขั้วไฟฟ้ากลาสสิคาร์บอน (GO@IIP/GCE)

งานวิจัยนี้ได้ทำการปรับปรุงขั้วไฟฟ้ากลาสสิคาร์บอน โดยการใช้ GO@IIP ตรึงบนขั้วไฟฟ้ากลาสสิคาร์บอน เพื่อใช้เป็นเซนเซอร์สำหรับการตรวจวัดแคดเมียมและตะกั่วอย่างพร้อม GO@IIP สังเคราะห์โดยเทคนิคการตกตะกอนโพลีเมโรเซชัน เมื่อนำไปศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่าโพลีเมอร์ที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะหยาบ มีรูพรุน เมื่อนำมาใช้ในการปรับปรุงขั้วไฟฟ้า พบว่าทำให้กระแสไฟฟ้าที่ได้จากการตรวจวัดแคดเมียมและตะกั่วมีสัญญาณที่สูงขึ้น เมื่อทดสอบกับสารรบกวน Cl^- , Mg^{2+} และ Mn^{2+} รบกวนการวิเคราะห์แคดเมียมที่ความเข้มข้นสูง เช่นเดียวกับกับ Mn^{2+} , Fe^{2+} , NO_3^- และ Mg^{2+} พบว่ารบกวนการวิเคราะห์ตะกั่วที่ความเข้มข้นสูงเช่นกัน จากการศึกษาช่วงความเป็นเส้นตรง พบว่าแคดเมียมมีความเป็นเส้นตรงที่ 100 – 10,000 พีพีบี และตะกั่วมีช่วงความเป็นเส้นตรงที่ 25 – 7,000 พีพีบี ค่าขีดจำกัดการตรวจวัดอยู่ที่ 36.67 และ 14.86 พีพีบี ตามลำดับ

นอกจากนี้เมื่อนำ GO@IIP/GCE ไปตรวจวิเคราะห์แคดเมียมและตะกั่วในตัวอย่างน้ำประปาทั้งหมด 5 ตัวอย่างเทียบกับวิธีมาตรฐานด้วยเครื่อง Atomic absorption spectrometer แสดงให้เห็นว่าเซนเซอร์ที่ได้ทำการพัฒนาขึ้นมานั้นมีประสิทธิภาพ และมีและมีความแม่นยำ ซึ่งสภาวะและคุณลักษณะของเซนเซอร์ GO@IIP/GCE แสดงดังตารางที่ 21

5.2 โพลีเมอร์ประตัพิมพ์แอทกราฟีนออกไซด์บนขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีน (GO@IIP/SPCE)

งานวิจัยนี้ได้ทำการปรับปรุงขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีน โดยการใช้วัสดุคล้ายกับงานวิจัยแรกนั่นคือ GO@IIP เพื่อใช้เป็นเซนเซอร์สำหรับการตรวจวัดแคดเมียมและตะกั่วพร้อมกันเซนเซอร์ที่พัฒนาขึ้นมีต้นทุนต่ำ มีความจำเพาะสูง เมื่อทดสอบสารรบกวนพบว่า Fe^{2+} , NO_3^- , และ HPO_4^{2-} มีการรบกวนการวิเคราะห์แคดเมียมและตะกั่วที่ความเข้มข้นสูง ในขณะที่ Ca^{2+} รบกวนการวิเคราะห์แคดเมียมที่ความเข้มข้นสูง จากการศึกษาช่วงความเป็นเส้นตรง พบว่าแคดเมียมมีความเป็นเส้นตรงที่ 1,000 – 7,000 พีพีบี และตะกั่วมีความเป็นเส้นตรงช่วงที่ 500 – 5,000 พีพีบี ค่าขีดจำกัดการตรวจวัดอยู่ที่ 610 และ 411 พีพีบี ตามลำดับ

นอกจากนี้เมื่อนำเซนเซอร์ GO@IIP/SPCE ทำการทดสอบประสิทธิภาพในการวิเคราะห์แคดเมียมและตะกั่วในตัวอย่างน้ำประปาทั้งหมด 5 ตัวอย่างด้วยการหาค่าร้อยละการกลับคืน (%Recovery) แสดงให้เห็นว่าเซนเซอร์ที่ได้ทำการพัฒนาขึ้นมานั้นมีประสิทธิภาพ สามารถวิเคราะห์

แคดเมียมและตะกั่วในตัวอย่างน้ำประปาได้จริง ซึ่งสภาวะและคุณลักษณะของเซนเซอร์ GO@IIP/SPCE แสดงดังตารางที่ 21

ตารางที่ 21 สภาวะและคุณลักษณะของเซนเซอร์ GO@IIP/GCE กับ GO@IIP/SPCE ที่เหมาะสม

ลำดับที่	สภาวะและคุณลักษณะ	ผลการทดลอง	
		GO@IIP/GCE	GO@IIP/SPCE
1	ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในชั้นความเข้มข้นของแคดเมียมและตะกั่ว	-1.30 V	-1.50 V
2	เวลาที่ใช้ในชั้นความเข้มข้นของแคดเมียมและตะกั่ว	40 s	100 s
3	ชนิดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์	แคลเซียมคาร์บอเนต เข้มข้น 0.05 M พีเอช 2.0	อะซิเตตรัทพ์เฟออร์ เข้มข้น 0.1 M พีเอช 4.5
4	ความถี่	40 Hz	10 Hz
5	ศักย์แอมพลิฟูด	25 mV	20 mV
6	ปริมาณของ GO@IIP	100 µg	66.67 µg
7	การผลิตซ้ำ (Reproducibility)	3.09 %RSD Cd 3.15 %RSD Pb	4.66 %RSD Cd 4.85 %RSD Pb
8	สภาพไว (Sensitivity)	0.0041 µA ppb ⁻¹ Cd 0.0064 µA ppb ⁻¹ Pb	0.0159 µA ppm ⁻¹ Cd 0.0247 µA ppm ⁻¹ Pb
9	ขีดจำกัดการตรวจวัด (Detection limit)	36.67 ppb Cd 14.86 ppb Pb	610 ppb Cd 411 ppb Pb
10	ไอออนสารรบกวน		
	- รบกวนแคดเมียมที่ความเข้มข้นสูง	Cl ⁻ , Mg ²⁺ , Mn ²⁺	Ca ²⁺ , Fe ²⁺ , NO ₃ ⁻ , HPO ₄ ²⁻
	- รบกวนตะกั่วที่ความเข้มข้นสูง	Fe ²⁺ , Mg ²⁺ , Mn ²⁺ , NO ₃ ⁻	Fe ²⁺ , NO ₃ ⁻ , HPO ₄ ²⁻
	- รบกวนแคดเมียมที่ความเข้มข้นต่ำ	Fe ²⁺ , Ni ²⁺ , NO ₃ ⁻	Mg ²⁺ , Ni ²⁺ , Mn ²⁺
	- รบกวนตะกั่วที่ความเข้มข้นต่ำ	-	Ca ²⁺ , Cl ⁻ , Mg ²⁺ , Mn ²⁺

5.3 ข้อเสนอแนะ

วัสดุโพลีเมอร์ประทับพิมพ์แอทกราฟีนออกไซด์ที่นำมาปรับปรุงขั้วไฟฟ้าไม่ค่อยคงทนต่อการแช่อยู่ในสารละลายเป็นเวลานาน สามารถแก้ไขโดยการเติมโคโตะซานครอสลิงค์กิลูตาราลดีไฮด์ในการเตรียมขั้วไฟฟ้า เพื่อเพิ่มการยึดเกาะที่บริเวณผิวหน้าขั้วไฟฟ้า จะทำให้การวิเคราะห์มีประสิทธิภาพเพิ่มมากขึ้น



บรรณานุกรม

- Arif Ul Alam, Matiar M. R. Howlader, Nan-Xing Hu & Deen, a. M. J. 2019. Electrochemical sensing of lead in drinking water using MWCNTs and β -Cyclodextrin. **Sensors and Actuators B: Chemical**, 26, 269.
- Armstrong, K. C., Tatum, C. E., Dansby-Sparks, R. N., Chambers, J. Q. & Xue, Z. L. 2010. Individual and simultaneous determination of lead, cadmium, and zinc by anodic stripping voltammetry at a bismuth bulk electrode. **Talanta**, 82(2), 675-680.
- Baghayeri, M., Alinezhad, H., Fayazi, M., Tarahomi, M., Ghanei-Motlagh, R. & Maleki, B. 2019. A novel electrochemical sensor based on a glassy carbon electrode modified with dendrimer functionalized magnetic graphene oxide for simultaneous determination of trace Pb(II) and Cd(II). **Electrochimica Acta**, 312, 80-88.
- Bera, M., Gupta, P. & Maji, P. K. 2018. Facile one-pot synthesis of graphene oxide by sonication assisted mechanochemical approach and its surface chemistry. **Journal of Nanoscience Nanotechnology**, 18(2), 902-912.
- Bolotin, K. I., Sikes, K. J., Jiang, Z., Klima, M., Fudenberg, G., Hone, J., Kim, P. & Stormer, H. L. 2008. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. **Solid State Communications**, 146(9), 351-355.
- Charalambous, A. & Economou, A. 2005. A study on the utility of bismuth-film electrodes for the determination of In(III) in the presence of Pb(II) and Cd(II) by square wave anodic stripping voltammetry. **Analytica Chimica Acta**, 547, 53-58.
- Cheng, Y., Li, H., Fang, C., Ai, L., Chen, J., Su, J., Zhang, Q. & Fu, Q. 2019. Facile synthesis of reduced graphene oxide/silver nanoparticles composites and their application for detecting heavy metal ions. **Journal of Alloys and Compounds**, 787, 683-693.
- Cugnet, C., Zaouak, O., René, A., Pécheyran, C., Potin-Gautier, M. & Authier, L. 2009. A novel microelectrode array combining screen-printing and femtosecond laser

- ablation technologies: Development, characterization and application to cadmium detection. **Sensors and Actuators B: Chemical**, 143, 158-163.
- Dahaghin, Z., Kilmartin, P. A. & Mousavi, H. Z. 2020. Novel ion imprinted polymer electrochemical sensor for the selective detection of lead(II). **Food Chemistry**, 303, 125374.
- Grabarczyk, M. & Adamczyk, M. 2017. A simple, fast, and inexpensive simultaneous determination of trace bismuth(III) and lead(II) in water samples by adsorptive stripping voltammetry. **Journal of Analytical Methods in Chemistry**, 2017, 1486497-1486497.
- Jang, A., Zou, Z., Lee, K. K., Ahn, C. H. & Bishop, P. L. 2010. Potentiometric and voltammetric polymer lab chip sensors for determination of nitrate, pH and Cd(II) in water. **Talanta**, 83(1), 1-8.
- Joshi, A. & Nagaiah, T. C. 2015. Nitrogen-doped carbon nanotubes for sensitive and selective determination of heavy metals. **RSC Advances**, 5(127), 105119-105127.
- Khamjumphol, U., Watchasit, S., Suksai, C., Janrungroatsakul, W., Boonchiangma, S., Tuntulani, T. & Ngeontae, W. 2011. New polymeric membrane cadmium(II)-selective electrodes using tripodal amine based ionophores. **Analytica Chimica Acta**, 704(1-2), 73-86.
- Li, J., Guo, S., Zhai, Y. & Wang, E. 2009. High-sensitivity determination of lead and cadmium based on the Nafion-graphene composite film. **Analytica Chimica Acta**, 649(2), 196-201.
- Li, Y., Wahdat, F. & Neeb, R. 1995. Digestion-free determination of heavy metals (Pb, Cd, Cu) in honey using anodic stripping differential pulse voltammetry and potentiometric stripping analysis. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, 351(7), 678-682.
- Lins, S. S., Virgens, C. F., dos Santos, W. N. L., Estevam, I. H. S., Brandão, G. C., Felix, C. S. A. & Ferreira, S. L. C. 2019. On-line solid phase extraction system using an ion imprinted polymer based on dithizone chelating for selective preconcentration and determination of mercury(II) in natural waters by CV AFS. **Microchemical Journal**, 150, 104075.

- Maczuga, M., Economou, A., Bobrowski, A. & Prodromidis, M. I. 2013. Novel screen-printed antimony and tin voltammetric sensors for anodic stripping detection of Pb(II) and Cd(II). **Electrochimica Acta**, 114, 758-765.
- Muñoz, E. & Palmero, S. 2006. Determination of heavy metals in honey by potentiometric stripping analysis and using a continuous flow methodology. **Food Chemistry**, 94, 478-483.
- Noyhouzer, T. & Mandler, D. 2011. Determination of low levels of cadmium ions by the under potential deposition on a self-assembled monolayer on gold electrode. **Analytica Chimica Acta**, 684(1-2), 1-7.
- Ozay, O., Ekici, S., Aktas, N. & Sahiner, N. 2011. P(4-vinyl pyridine) hydrogel use for the removal of UO₂(2+) and Th(4+) from aqueous environments. **J Environ Manage**, 92(12), 3121-3129.
- Parat, C., Cornu, J. Y., Schneider, A., Authier, L., Sapin-Didier, V., Denaix, L. & Potin-Gautier, M. 2009. Comparison of two experimental speciation methods with a theoretical approach to monitor free and labile Cd fractions in soil solutions. **Analytica Chimica Acta**, 648(2), 157-161.
- Philips, F., Gopalan, A. & Lee, K.-S. 2012. Development of a novel cyano group containing electrochemically deposited polymer film for ultrasensitive simultaneous detection of trace level cadmium and lead. **Journal of Hazardous Materials**, 237-238, 46-54.
- Pizarro, J., Segura, R., Tapia, D., Navarro, F., Fuenzalida, F. & Jesús Aguirre, M. 2020. Inexpensive and green electrochemical sensor for the determination of Cd(II) and Pb(II) by square wave anodic stripping voltammetry in bivalve mollusks. **Food Chemistry**, 321, 126682.
- Prabakar, S. J., Sakthivel, C. & Narayanan, S. S. 2011. Hg(II) immobilized MWCNT graphite electrode for the anodic stripping voltammetric determination of lead and cadmium. **Talanta**, 85(1), 290-297.
- Promphet, N., Rattanarat, P., Rangkupan, R., Chailapakul, O. & Rodthongkum, N. 2015. An electrochemical sensor based on graphene/polyaniline/polystyrene nanoporous fibers modified electrode for simultaneous determination of lead and cadmium. **Sensors and Actuators B: Chemical**, 207, 526-534.

- Rico, M. A., Olivares-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(2), 631-635.
- Rodríguez Giraldo, Y., Rodríguez Sánchez, E., Torres, L. G., Montenegro, A. C. & Pichimata, M. A. 2022. Development of validation methods to determine cadmium in cocoa almond from the beans by ICP-MS and ICP-OES. **Talanta Open**, 5, 100078.
- Ruengpirasiri, P., Punrat, E., Chailapakul, O. & Chuanuwatanakul, S. 2017. Graphene Oxide-Modified Electrode Coated with in-situ Antimony Film for the Simultaneous Determination of Heavy Metals by Sequential Injection-Anodic Stripping Voltammetry. **Electroanalysis**, 29(4), 1022-1030.
- Sarac, A. S., Ates, M. & Kilic, B. 2008. Electrochemical impedance spectroscopic study of polyaniline on platinum, glassy carbon and carbon fiber microelectrodes. **International Journal of Electrochemical Science**, 3, 777-786.
- Saturno, J., Valera, D., Carrero, H. & Fernández, L. 2011. Electroanalytical detection of Pb, Cd and traces of Cr at micro/nano-structured bismuth film electrodes. **Sensors and Actuators B: Chemical**, 159(1), 92-96.
- Tanguaram, T., Ponchio, C., Kangkasomboon, T., Katikawong, P. & Veerasai, W. 2007. Design and development of a highly stable hydrogen peroxide biosensor on screen printed carbon electrode based on horseradish peroxidase bound with gold nanoparticles in the matrix of chitosan. **Biosensors and Bioelectronics**, 22(9-10), 2071-2078.
- Vicentino, P. O., Cassella, R. J., Leite, D. & Resano, M. 2020. Extraction induced by microemulsion breaking as a novel tool for the simultaneous determination of Cd, Mn, Pb and Sb in gasoline samples by ICP-MS and discrete sample introduction. **Talanta**, 206, 120230.
- Wu, K.-H., Lo, H.-M., Wang, J.-C., Yu, S.-Y. & Yan, B.-D. 2017. Electrochemical detection of heavy metal pollutant using crosslinked chitosan/carbon nanotubes thin film electrodes. **Materials Express**, 7, 15-24.
- Xue, Y. & Xiao, H. 2015. Antibacterial/Antiviral property and mechanism of dual-

- functional quaternized pyridinium-type copolymer. **Polymers**, 7(11), 2290-2303.
- Yantasee, W., Charnhattakorn, B., Fryxell, G. E., Lin, Y., Timchalk, C. & Addleman, R. S. 2008. Detection of Cd, Pb, and Cu in non-pretreated natural waters and urine with thiol functionalized mesoporous silica and Nafion composite electrodes. **Analytica Chimica Acta**, 620(1-2), 55-63.
- Yantasee, W., Deibler, L. A., Fryxell, G. E., Timchalk, C. & Lin, Y. 2005. Screen-printed electrodes modified with functionalized mesoporous silica for voltammetric analysis of toxic metal ions. **Electrochemistry Communications**, 7(11), 1170-1176.
- Yu, L., Zhang, Q., Yang, B., Xu, Q., Xu, Q. & Hu, X. 2018. Electrochemical sensor construction based on Nafion/calcium lignosulphonate functionalized porous graphene nanocomposite and its application for simultaneous detection of trace Pb^{2+} and Cd^{2+} . **Sensors and Actuators B: Chemical**, 259, 540-551.
- 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**, 27, 362-367.
- Zou, Z., Jang, A., MacKnight, E., Wu, P.-M., Do, J., Bishop, P. & Ahn, C. 2008. Environmentally friendly disposable sensors with microfabricated on-chip planar bismuth electrode for in situ heavy metal ions measurement. **Sensors and Actuators B: Chemical**, 134, 18-24.
- เพ็ญศรี ทองนพเก้า. 2556. เคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า. โรงพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย: กรุงเทพฯ. หน้า 123-133.
- แมนมัส ศรีแก้ว และสายันต์ แสงสุวรรณ. 2563. วัสดุมหัศจรรย์แกรฟีน : กลยุทธ์การสังเคราะห์สมบัติ การพัฒนาการพิสูจน์เอกลักษณ์และการประยุกต์ใช้. หน้า 40-46.
- กองโรคจากการประกอบอาชีพและสิ่งแวดล้อม. โรคจากแคดเมียม. [Online]. Available <http://envocc.ddc.moph.go.th/contents/view/61> (2021 September 11).
- . โรคจากตะกั่ว. [Online]. Available <http://envocc.ddc.moph.go.th/contents/view/66> (2021 September 10).
- จุฑามาศ บุญตั้งแต่ง. 2560. การวิเคราะห์โลหะหนักด้วยขั้วไฟฟ้าอนุภาคนาโนบิสมีทรูปรางค์ต่าง ๆ. วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต. มหาวิทยาลัยบูรพา, หน้า 72-85.

- ณัฐวัฒน์ นนธ์ธนสิน และกฤติน บิลอัปเดตล่ำห์. 2556. การสังเคราะห์พอลิเมอร์ลอกแบบสติกมาสเตอรอล. วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต. สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าคุณทหารลาดกระบัง, หน้า 5-6.
- มหาวิทยาลัยมหิดล คณะแพทยศาสตร์โรงพยาบาลรามาธิบดี. ภาวะเป็นพิษจากสารตะกั่ว. [Online]. Available <https://med.mahidol.ac.th/poisoncenter/th/pois-cov/Lead> (2021 September 10).
- วรพรรณ พรหมศิลา. 2556. การศึกษาอิมพีแดนซ์สเปกโตรสโคปีเชิงเคมีไฟฟ้าของตัวตรวจวัดพอลิอะนิลีนสำหรับวัดการนำไฟฟ้าแบบไม่สัมผัส. มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลกรุงเทพ, หน้า 5.
- วารุณี ตานันต์ และสายันต์ แสงสุวรรณ. 2557. พอลิเมอร์ดูดซับน้ำได้มาก: การสังเคราะห์ การวิเคราะห์ และ การประยุกต์ใช้. หน้า 64-68.



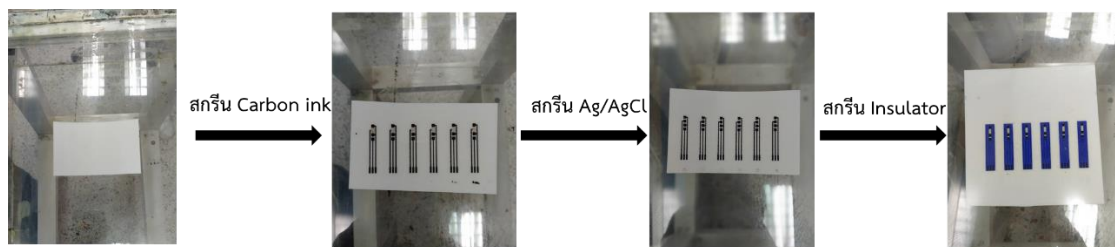


ภาคผนวก



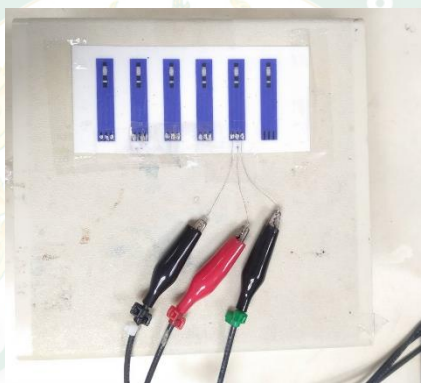
ภาคผนวก ก
ภาพอุปกรณ์ในการทดลอง

1. การเตรียมขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีน



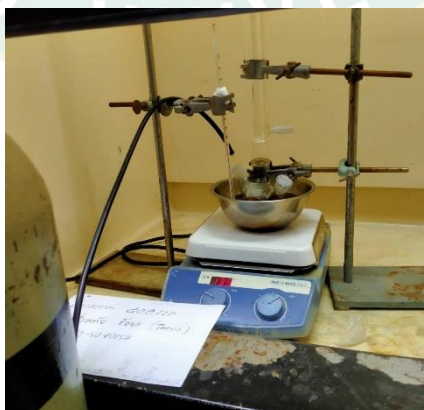
ภาคผนวกที่ 1 ขั้นตอนการเตรียมขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีน

2. การจัดเซลล์สำหรับขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีน



ภาคผนวกที่ 2 การจัดเซลล์สำหรับขั้วไฟฟ้าพิมพ์สกรีน

3. การสังเคราะห์โพลีเมอร์ประทับพิมพ์แอทกราฟินออกไซด์



ภาคผนวกที่ 3 การสังเคราะห์โพลีเมอร์ประทับพิมพ์แอทกราฟินออกไซด์



ภาคผนวก ข

การคำนวณความเข้มข้นต่ำสุดในการตรวจวัด และค่าร้อยละการกลับคืน

1. การคำนวณหาความเข้มข้นต่ำสุดในการตรวจวัด (Limit of detection)

สูตรที่ใช้ในการคำนวณจากสมการ

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_i (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-2}}$$

และ

$$\text{LOD} = \frac{3S_{y/x}}{m}$$

ยกตัวอย่าง การคำนวณค่าขีดจำกัดในการตรวจวัดแคดเมียมด้วย GO@IIP/SPCE

ตารางที่ 22 การคำนวณค่าขีดจำกัดในการตรวจวัด

X_i (ppm)	y_i	\hat{y}_i	$y_i - \hat{y}_i$	$(y_i - \hat{y}_i)^2$	
1.0	0.035	0.0342	0.0008	6.40×10^{-7}	
5.0	0.095	0.0978	-0.0028	7.84×10^{-6}	
7.0	0.131	0.1296	0.0014	1.96×10^{-6}	
				$\sum_i (y_i - \hat{y}_i)^2$	1.04×10^{-5}

จาก $n = 3$

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{1.04 \times 10^{-5}}{3-2}}$$

$$S_{y/x} = 0.00323$$

นำค่าความชันจากสมการเส้นตรง $y = 0.0159x + 0.0183$ ($m = 0.0159$) ที่ได้จากกราฟในรูปภาพที่ 49 (ก)

$$\text{LOD} = \frac{3 \times 0.0032310}{0.0159}$$

$$\text{LOD} = 0.6096 \times 1000 \text{ พีพีบี}$$

$$= 610 \text{ พีพีบี}$$

ดังนั้นค่าความเข้มข้นต่ำสุดในการตรวจวัดแคดเมียมด้วย GO@IIP/SPCE มีค่าเท่ากับ 610 พีพีบี

2. การคำนวณค่าร้อยละการกลับคืน (%Recovery)

สูตรที่ใช้ในการคำนวณจากสมการ (8)

$$\%Recovery = \left(\frac{C_2}{C_1} \times 100 \right)$$

ยกตัวอย่าง การคำนวณค่าร้อยละการกลับคืนของแคดเมียมในตัวอย่างน้ำประปาที่ 1

ตารางที่ 23 การคำนวณค่าร้อยละการกลับคืน (%Recovery)

ตัวอย่าง	ความเข้มข้นที่เดิม / พีพีเอ็ม (C ₁)	กระแสไฟฟ้า Cd ที่ วัดได้ / ไมโครแอม แปร์	ความเข้มข้น Cd ที่ พบ / พีพีเอ็ม (C ₂)	ร้อยละการ กลับคืน
1	3.00	0.033	2.87	95.65

$$\begin{aligned} \%Recovery &= \frac{2.87}{3.00} \times 100 \\ &= 95.65\% \end{aligned}$$

ดังนั้นค่าร้อยละการกลับคืนในการตรวจวัดแคดเมียม มีค่าเท่ากับ 95.65%



ภาคผนวก ค
ผลงานการตีพิมพ์ที่ได้รับ

Proceeding เรื่อง Development of lead (II) ion electrochemical sensor using imprinted polymers at graphene oxide (GO@IIP) modified glassy carbon electrode ในงาน The 1st International Conference on Science Technology & Innovation-Maejo University (1st ICSTI-MJU)

Development of lead (II) ion electrochemical sensor using imprinted polymers at graphene oxide (GO@IIP) modified glassy carbon electrode

Nuenghathai Chaiya¹, Anchana Preechaworapun², Weerakanya Maneepakorn³ and Tanin Tangkuaram^{1,*}

¹Chemistry program, Faculty of Science, Maejo University, Chiang Mai 50290, Thailand

²Chemistry Program, Faculty of Science and Technology, Pibulsongkram Rajabhat University, Phitsanulok 65000, Thailand

³National Nanotechnology Center, National Science and Technology Development Agency, Pathum Thani, Thailand 12120

*Corresponding author email: tanin@mju.ac.th

Abstract. An electrochemical sensor for the determination of lead (II) ion on the surface of glassy carbon electrode (GCE) was studied. The GCE was developed using imprinted polymers at graphene oxide (GO@IIP). The square wave anodic stripping voltammetry technique was used for the determination of Pb²⁺. This sensor showed linearity from 50 ppb to 50,000 ppb ($y = 0.0087x + 3.0769$, $R^2 = 0.9972$) with a detection limit at 9.9 ppb.

Keywords: lead (II) ion; glassy carbon electrode; imprinted polymers at graphene oxide

Introduction

Lead has been in use for centuries. It is bluish-white; however, on exposure to air, it tarnishes to a dull grayish color. Lead is one of the toxic elements influencing human health [1]. According to the standard criteria of the Ministry of Public Health, Thailand regulates that contaminated lead can be found in food not more than 1,000 µg per 1 kg (1,000 ppb) of food. Analysis of metal contamination in water sources of food production chains is necessary. The standard and advanced analysis techniques such as Atomic absorption spectroscopy (AAS) [2] and Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES) [3] can be utilized. However, these methods were laborious and required sample pretreatment, time-consuming, high operation cost, and expensive equipment.

In this work, an electrochemical sensor was developed for lead determination using imprinted polymers at graphene oxide (GO) by drop-casted on a glassy carbon electrode (GO@IIP/GCE) shown in Figure 1. The square wave anodic stripping voltammetry (SWASV) was employed for lead determination with ease of use, high accuracy, high sensitivity, and less time-consuming.

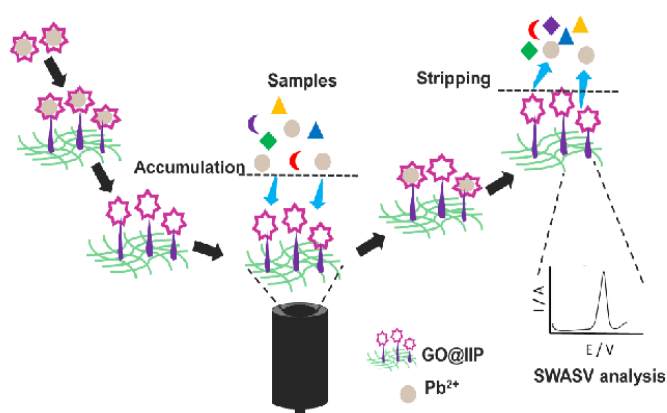


Figure 1. Schematic representation of imprinted polymers at graphene oxide modified GCE.

2. Materials and Methods

2.1 Materials and apparatus

The potassium permanganate was provided from Ajax Finechem (NSW, Australia). Sulfuric acid (98%), nitric acid (65%), and ethanol were supplied from RCI Labscan (Bangkok, Thailand). 4-vinyl pyridine (4-VP) was received from Merck (Germany) while ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA) was obtained from Fluka (USA). Graphite powder, glutaraldehyde, acetonitrile, methanol reagent grade HPLC, hydrochloric acid (37%), and 2,2 azobisisobutyronitrile (AIBN) (12 wt.% in acetone) were received from Sigma (USA). The voltammetric measurement was performed with Autolab, Metrohm (Autolab N101, Metrohm, Netherlands). A conventional three-electrode system equipped with a bare glassy carbon electrode (GCE) (CH instrument, Ø 3 mm) or the modified GCE as working electrodes, glassy carbon electrode (GCE) (CH instrument, Ø 3 mm) as a counter electrode, and an Ag/AgCl electrode (3 M KCl internal solution, CH instrument) as a reference electrode. All solutions used in this study were prepared with 18.2 MΩ-cm ultrapure water (ZMQ50007, Milli-Q Academic, USA). All solutions used in this study were prepared in 1% nitric acid and operated at room temperature.

2.2 Synthesis of imprinted polymers at graphene oxide (GO@IIP)

The preparation of graphene oxide(GO) was modified from Hummer's method [4]. Briefly, a 100-mL round-bottomed flask held in an ice bath was introduced with concentrated sulfuric acid (12 mL) then added nitric acid (5 mL in droplets). Graphite powder (1 g) was introduced under vigorous stirring. After being well mixed, the solution was added with potassium permanganate (11 g) for 30 min before the ice bath was removed. The solution was then stirred for 96 h. 150 mL of deionized water (D.I.) was then added while kept in an ice bath. After that, the solution was centrifuged for the removal of the supernatant. The collected precipitates were rinsed with ethanol. The muddy-like solid was dried at 80 °C for 12 h to yield the GO.

Imprinted polymer (IIP) was synthesized through the precipitation polymerization technique [1]. 1 mmol AIBN as the lead-binding ligand and 4-vinyl pyridine (3 mmol) were mixed 50 mL of acetonitrile. Next, 1 mmol $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ was gradually poured into a glass flask and the obtained mixture was kept under stirring for 5 h. Next, GO (1 g), (EGDMA) (1.5 mL) as a cross-linker, glutaraldehyde (12.5%), and AIBN (80 μL) were poured into the resultant mixture. Polymerization was carried out in an oil bath under stirring at 400 rpm at the temperature of 65 °C for 24 h in the presence of nitrogen. The polymer formed was rinsed several times with 1:4 (v/v) methanol/distillate water, and 1% HNO_3 was used for leaching the imprinted metal ions. Lastly, the product was rinsed with D.I. water until achieving a neutral

pH, and in the next step, the soft powder was placed in a vacuum desiccator to dry. Likewise, the non-imprinted polymer (NIP) was also achieved with no lead ions.

2.4 Preparation of modified GCE

The GCE was polished with alumina slurry (diameter 0.05 μm) and rinsed thoroughly with water between each polishing step. 16 mg of GO@IIP dispersed into 1 mL dimethylformamide by ultrasonic bath for 30 min to generate a homogeneous mixture. Drop-cast 7.5 μL GO@IIP on the GCE surface and dried at room temperature in air.

3. Results & Discussion

3.1 Effect of bare GCE and GO@IIP/GCE

The bare GCE, GO@NIP/GCE and GO@IIP/GCE were measured in 500 ppb Pb^{2+} by the SWASV with following conditions; deposition potential = -1.00 V, deposition time = 30 s, step potential = 0.005 V, amplitudes = 0.02 V, and frequency = 25 Hz. The current obtained at each deposition potential was plot versus current and shown in Figure 2. The SWASV voltammograms found that the GO@IIP/GCE in 500 ppb (red curve) showed a peak potential at -0.48V with the current of 7.00 μA while the GO@NIP/GCE (black curve) showed a peak potential at -0.48V with the current of 3.22 μA and bare GCE (blue curve) showed a peak potential at -0.48V with the current of 0.54 μA . The current of GO@IIP/GCE is higher than bare GCE 12.7 times expressed that the GO@IIP has a surface area that allowed the Pb^{2+} to adsorbed and stripped higher than the bare electrode.

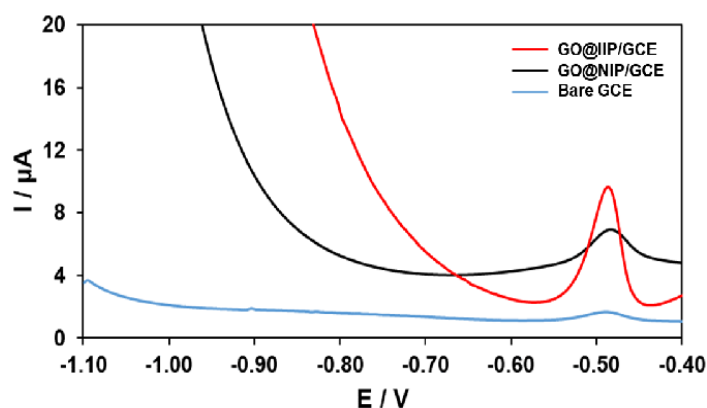


Figure 2. SWASV voltammograms of bare GCE (blue curve), GO@NIP/GCE (black curve), and GO@IIP (red curve) in 500 ppb Pb^{2+} in 1% HNO_3 .

3.2 Optimal condition of the deposition step

The optimization of the deposition condition was studied at the GO@IIP/GCE. The applied deposition potential was varied from -1.10 V to -0.70 V in 500 ppb Pb^{2+} while other conditions were fixed as in the previous section. The current obtained at each deposition potential was plot versus current and shown in Figure 3. The applied potential from -0.70 V to -0.85 V expressed the Pb^{2+} analytical current continuing evened until -0.90 V and at higher than this potential showed lower current. Thus, the deposition potential at -0.90 V was chosen, the current response at this potential was 22.6 μA . The deposition time was 30 s.

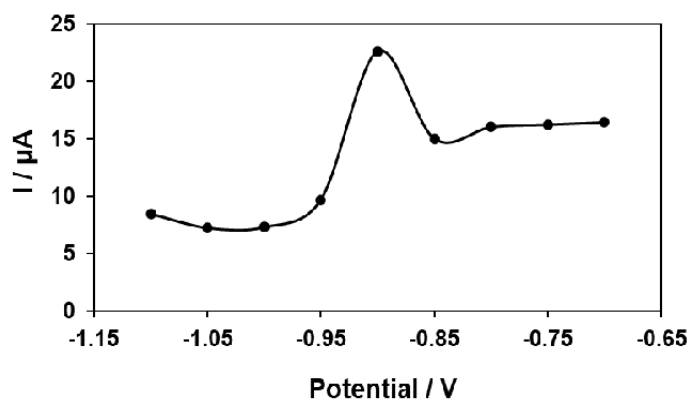


Figure 3. Effect of deposition potential of GO@IIP/GCE in 500 ppb Pb^{2+} .

3.3 Optimal amount of GO@IIP on the GCE

The amount of GO@IIP was loaded and varied from 0 to 200 μg on the GO@IIP/GCE, other conditions were fixed as previously. The current obtained at each amount of GO@IIP was plot versus current and shown in figure 4. The results showed that 125 μg provided the highest current response of 19.96 μA and it was chosen.

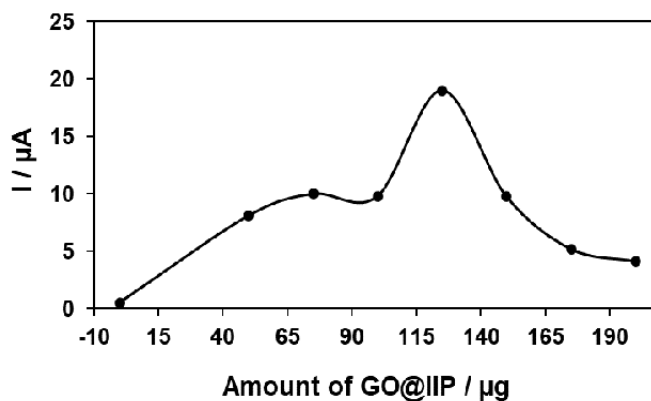


Figure 4. Effect of amount of GO@IIP on the GCE.

3.4 Linearity studies

This sensor operated under the optimized conditions by square wave anodic stripping voltammetry. It presented linear ranges from 50 ppb to 50,000 ppb ($y = 0.8.7404x + 3.0769$, $R^2 = 0.9972$). The calculated detection limit showed to be 9.9 ppb at $S/N=3$.

4. Conclusion

In this work, the Pb^{2+} sensor was successfully developed on the GO@IIP/GCE. This sensor exhibited high sensitivity ($8.7404 \mu\text{A ppb}^{-1}$), wide linearity of 50 ppb to 50,000 ppb with a low detection limit of 9.9 ppb.

5. Acknowledgments

The authors would like to thanks financial support from the Thailand Graduate Institute of Science and Technology : (TGIST) and a grant from the Graduate School of Maejo University.

References

- [1] Dahaghin, Z, Kilmartin, P A and Mousavi, H Z 2020 *Food Chemistry* 303 p 125374
- [2] Montiel, M and Silva, R 2013 *Journal of Marine Science: Research & Development* 03(03)
- [3] Atanassova, D, Stefanova, V and Russeva, E 1998 *Talanta* 47(5) pp 1237-1243
- [4] Yung, T Y, Liu, T Y, Huang, L Y, Wang, K S, Tzou, H M, Chen, P T, Chao, C Y and Liu, L K 2015 *Nanoscale Res Lett* 10(1) p 365



ภาคผนวก ง
ประวัติผู้วิจัย

ประวัติผู้วิจัย

ชื่อ-สกุล	นางสาว หนึ่งทัย ชัยยา
เกิดเมื่อ	26 มีนาคม 2541
ประวัติการศึกษา	พ.ศ. 2562 ปริญญาตรี สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้ เชียงใหม่ พ.ศ. 2558 มัธยมศึกษาปลาย โรงเรียนสันทรายวิทยาคม

