



รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

เทคนิคแอนโอดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรีเพื่อตรวจวัดโลหะหนักที่มีปริมาณ  
น้อยมากอย่างพร้อมกันในผัก

Anodic Stripping Voltammetry for Simultaneous Determination  
of Heavy Metals in Vegetables

นางสาวสุภัทร บานเย็น

ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัยจากเงินงบประมาณได้ประเภทส่งเสริมนักวิจัย

ประจำปีงบประมาณ 2554

คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

RCH

GD

116

.V64

8834ก

เลขหมู่.....

130281

เลขทะเบียน.....

2 ๒๑๐ 2557

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สนับสนุนงานวิจัยของท่าน ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามเผยแพร่เนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

b. 1259801X

วิเคราะห์เชิงปริมาณ (LOQ) ของสังกะสี แคดเมียม ตะกั่วและทองแดง เท่ากับ 0.0439, 0.0060, 0.0343 และ 0.0799 มิลลิกรัมต่อลิตร ตามลำดับ พบว่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (Horrat) ของสังกะสี แคดเมียม ตะกั่ว และทองแดงมีค่าเท่ากับ 0.010, 0.001, 0.002, และ 0.011 ตามลำดับ ซึ่งค่าที่ได้นั้นอยู่ในเกณฑ์ที่ยอมรับได้ (โดยใช้ Horwitz equation ค่า Horrat <2) ให้ค่าการกลับคืน (% recovery) ของสังกะสี แคดเมียม ตะกั่วและทองแดง อยู่ในช่วง 90.49 – 109.93 เปอร์เซ็นต์ 91.96 – 115.13 เปอร์เซ็นต์ 91.80 – 111.13 เปอร์เซ็นต์ และ 89.43 – 100.38 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ ผลการศึกษาแสดงว่า วิธีการวิเคราะห์นี้เป็นวิธีที่มีสภาพไวและความเที่ยงสูง เหมาะสมกับงานควบคุมคุณภาพ

คำสำคัญ ผัก ตรวจวัดโลหะหนัก ดิฟเฟอเรนเชียลแอนดิกสทริปปีง โวลแทมเมตรี (DPASV) ปริมาณน้อย

**Research title:** Anodic Stripping Voltammetry for Simultaneous Determination of Heavy Metals in Vegetables

**Researcher:** Miss Supat Banyen

**Faculty:** Science

**Department:** chemistry

### ABSTRACT

The determination of zinc, cadmium, lead and copper in vegetables, were conducted wet digestion with concentrated sulfuric acid. This method used hydrogen peroxide as oxidizing agent. Vegetable samples were determined by differential pulse anodic stripping voltammetric (DPASV) method with three- concentration of standard addition technique. Condition of process, using 1.5 M potassium chloride and 0.5 M sodium acetate as electrolyte solution pH 4.6, deposition potential -1100 mV, deposition time 60 s, equilibration time 10 s, and peak potential  $E_{1/2}$  for Zn was -980 mV, Cd -610 mV, Pb -410 mV, and Cu -170 mV. The correlation coefficient of standard addition curve were 0.9906. The relative standard deviations of vegetable samples were in the ranged for Zn 0.07-3.28%, Cd 0.01-6.82%, Pb 0.43-6.66%, and Cu 0.82-15.82%.

The evaluate the method, the linear calibration curve were in the range for Zn 0.05-2.00  $\text{mgL}^{-1}$ , Cd 0.005-0.040  $\text{mgL}^{-1}$ , Pb 0.02-0.20  $\text{mgL}^{-1}$ , and Cu 0.05-2.00  $\text{mgL}^{-1}$ . The correlation coefficient were for Zn 1, Cd 0.9987, Pb 0.9982, and Cu 0.9999. The limit of detection (LOD) were for Zn 0.0439  $\text{mgL}^{-1}$ , Cd 0.0060  $\text{mgL}^{-1}$ , Pb 0.0343  $\text{mgL}^{-1}$  and Cu 0.0799  $\text{mgL}^{-1}$ . The limit of quantification (LOQ) were for Zn 0.0439  $\text{mgL}^{-1}$ , Cd 0.0060  $\text{mgL}^{-1}$ , Pb 0.0343  $\text{mgL}^{-1}$  and Cu 0.0343  $\text{mgL}^{-1}$ . The relative standard deviations (Horrat) were for Zn 0.010, Cd 0.001, Pb 0.002, and Cu 0.011. The results were accepted according to the standard deviation test for %RSD (Horwitz equation; Horrat<2). The recovery values were in the range for Zn 90.49 –109.93%, Cd 91.96–115.13%, Pb 91.80–111.13%, and Cu 89.43–100.38%. The studies indicated that the method used provides a sensitive, selective, reproducible, and adequate quantitative determination. This technique is as a quality control tool. Suitable for simultaneous determine these elements in the vegetables.

**Keywords:** Vegetables , Determination of Heavy Metals , DPASV, Simultaneous.

## กิตติกรรมประกาศ

โครงการวิจัยฉบับนี้สำเร็จได้อย่างดีด้วยคำแนะนำ และคำปรึกษาจาก รศ.อรุณี คงศักดิ์-ไพศาล ดร.วิบูลย์ ประดิษฐ์เวียงคำ และ รศ.ดร.สุวรรณ ไชยสิทธิ์ ซึ่งเป็นอาจารย์ที่ปรึกษา ที่ให้ความช่วยเหลือ ให้คำชี้แนะ ช่วยแก้ปัญหาตลอดจนให้ความรู้และประสบการณ์ที่ดีในการทำงาน

ขอขอบคุณคณะกรรมการคณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่อนุมัติทุนส่งเสริมนักวิจัยให้ได้รับการทำโครงการวิจัย “การวิจัยครั้งนี้ได้รับทุนการวิจัยจากสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง จากเงินรายได้คณะวิทยาศาสตร์ ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2554”

ขอขอบคุณวีรชน ภูหินกอง และนายณฤชิต ไพโรจน์ที่ให้ความช่วยเหลือ ข้อเสนอแนะตลอดจนช่วยตรวจรายละเอียดต่างๆ ในวิจัยเล่มนี้ให้เป็นไปอย่างถูกต้อง

ขอขอบคุณนักศึกษาปริญญาโท สาขาวิชาเคมีวิเคราะห์ ทุกคนที่คอยช่วยเหลือ ให้คำแนะนำและเป็นกำลังใจที่ดีเสมอมา

สุดท้ายขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา ครูอาจารย์ และพี่น้องญาติมิตรที่ให้ความรัก ให้การศึกษาและให้กำลังใจผู้วิจัยตลอดมา สำหรับประโยชน์และคุณค่าอันพึงมีจากงานวิจัยฉบับนี้ ผู้วิจัยขอบแต่ผู้มีพระคุณทุกท่าน

สุภัทร บานเย็น

# สารบัญ

	หน้า	
บทคัดย่อภาษาไทย.....	I	
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	III	
กิตติกรรมประกาศ.....	IV	
สารบัญ.....	V	
สารบัญตาราง.....	IX	
สารบัญภาพ.....	XII	
<b>บทที่ 1 บทนำ</b>		
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1	
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	3	
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	3	
1.4 วิธีดำเนินการวิจัย.....	4	
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	4	
<b>บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....</b>		5
2.1 โลหะหนัก.....	5	
2.1.1 สังกะสี (Zn).....	5	
2.1.2 แคดเมียม(Cd).....	6	
2.1.3 ตะกั่ว (Pb).....	8	
2.1.4 ทองแดง (Cu).....	9	
2.2 หลักการทางเคมีไฟฟ้าทั่วไป.....	11	
2.2.1 การถ่ายเทมวลในสารละลาย (Mass transfer).....	12	
2.2.1.1 ไมเกรชัน (Migration).....	12	
2.2.1.2 การแพร่ (Diffusion).....	12	
2.2.1.3 การพา (Convection).....	13	
2.2.2 กระบวนการที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า.....	14	
2.3 การวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า (Analysis of electrochemistry).....	15	
2.3.1 อุปกรณ์และเครื่องมือการทำโวลแทมเมตรี.....	15	

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.3.1.1 เซลล์โวลแทมเมตรี.....	15
2.3.1.2 ขั้วไฟฟ้า (Electrode).....	17
2.3.1.3 อุปกรณ์วัดค่าทางไฟฟ้า.....	20
2.3.2 เทคนิคโวลแทมเมตรี.....	21
2.4 ดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์แอโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี.....	22
2.4.1 โวลแทมเมตรี.....	22
2.4.2 สทริปปิงโวลแทมเมตรี.....	22
2.4.3 แอโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี.....	23
2.4.4 สัญญาณกระตุ้นแบบพัลส์.....	29
2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	30
<b>บทที่ 3 การดำเนินงานวิจัย.....</b>	<b>35</b>
3.1 สารเคมี.....	35
3.2 ตัวอย่างที่ใช้ในงานวิจัย.....	35
3.3 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย.....	36
3.4 การดำเนินการวิจัย.....	36
3.4.1 การเตรียมสารละลายอิเล็กโทรไลต์.....	36
3.4.2 การเตรียมสารละลายมาตรฐานสังกะสี แคดเมียม ตะกั่ว และทองแดง.....	37
3.4.3 การเตรียมสารละลายตัวอย่าง.....	37
3.4.3.1 การเก็บและการเตรียมตัวอย่าง.....	37
3.4.3.2 การทำละลายตัวอย่าง.....	37
3.4.4 การศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์.....	38
3.4.4.1 การศึกษาความเข้มข้นบัฟเฟอร์ที่เหมาะสม.....	39
3.4.4.2 การศึกษา deposition time ที่เหมาะสม.....	39
3.4.5 การตรวจวัดปริมาณสังกะสี แคดเมียม ตะกั่ว และทองแดง ในตัวอย่าง ด้วยวิธี แอโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี (DPASV) ร่วมกับเทคนิคการเติมสารละลาย มาตรฐาน.....	40
3.4.6 คุณลักษณะเด่นของเทคนิค.....	40
3.4.6.1 ศึกษาความแม่นยำของวิธี (Accuracy).....	40

## สารบัญ (ต่อ)

หน้า

3.4.6.2 การศึกษาขีดจำกัดของการวัด (detection limit) และ ขีดจำกัดเชิงปริมาณ (detection quantitation) .....	41
3.4.6.3 การทดสอบความเที่ยง (Precision).....	41
<b>บทที่ 4 ผลการวิจัยและอภิปรายผล.....</b>	<b>42</b>
4.1 ผลการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์.....	42
4.1.1 ผลการศึกษาความเข้มข้นอิเล็กโทรไลต์ที่เหมาะสม.....	42
4.1.2 ผลการศึกษา deposite time ที่เหมาะสม .....	43
4.2 ผลการตรวจวัดปริมาณสังกะสี แคดเมียม ตะกั่ว และทองแดง ในตัวอย่าง ด้วยวิธี แอนโอดิกสทริปปิง โวลแทมเมทรี (DPASV) ร่วมกับเทคนิคการเติมสารละลาย มาตรฐาน.....	45
4.3 คุณลักษณะเด่นของวิธี.....	49
4.3.1 ศึกษาความแม่นยำของวิธี(Accuracy).....	49
4.3.1.1 กราฟมาตรฐานสำหรับการตรวจวัดสังกะสี.....	49
4.3.1.2 กราฟมาตรฐานสำหรับการตรวจวัดแคดเมียม.....	50
4.3.1.3 กราฟมาตรฐานสำหรับการตรวจวัดตะกั่ว.....	51
4.3.1.4 กราฟมาตรฐานสำหรับการตรวจวัดทองแดง.....	52
4.3.2 การศึกษาค่าร้อยละของการกลับคืน (%Recovery).....	53
4.3.3 ค่าขีดจำกัดการตรวจพบและขีดจำกัดการวิเคราะห์เชิงปริมาณ .....	55
4.3.4 ศึกษาความเที่ยง (precision).....	56
<b>บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ .....</b>	<b>57</b>
5.1 สรุปผลการวิจัย.....	57
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	58
<b>เอกสารอ้างอิง.....</b>	<b>59</b>
<b>ภาคผนวก.....</b>	<b>62</b>
ภาคผนวก ก ศึกษาความเข้มข้นอิเล็กโทรไลต์ที่เหมาะสม.....	63
ภาคผนวก ข ศึกษา deposite time ที่เหมาะสม.....	66
ภาคผนวก ค หน้านักตัวอย่างผักร้างและผักสด.....	71

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ (ต่อ)

หน้า

ภาคผนวก ง การคำนวณปริมาณความเข้มข้นของโลหะหนักในตัวอย่างผัก.....	72
ภาคผนวก จ แสดงสัญญาณที่วัดได้จากผักชนิดต่างๆ.....	77
ภาคผนวก ฉ การคำนวณค่าความแม่นยำ (accuracy) .....	81
ภาคผนวก ช การคำนวณค่าขีดจำกัดในการตรวจวัด (LOD) และการคำนวณ ค่าขีดจำกัดในการตรวจวิเคราะห์ปริมาณ (LOQ) .....	86
ภาคผนวก ซ การคำนวณค่าความเที่ยง (precision) .....	87
ภาคผนวก ฌ ประกาศกระทรวงสาธารณสุข ฉบับที่ 98 (พ.ศ.2529) มาตรฐานอาหารที่มีสารปนเปื้อน.....	90
ประวัติผู้เขียน.....	93

## สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
1.1 แสดงวิธีวิเคราะห์ต่างๆ และช่วงความเข้มข้นที่เหมาะสม.....	3
3.1 สภาวะเบื้องต้นที่ใช้ในการวิเคราะห์ด้วยวิธีแอนโอดิกสทริปปิงโวลแทมเมทรีร่วมกับเทคนิคการเติมละลายสารมาตรฐาน.....	38
3.2 สภาวะที่ใช้ในการศึกษาความเข้มข้นของอิเล็กโทรไลต์.....	39
3.3 สภาวะที่ใช้ในการศึกษา deposition time.....	39
4.1 แสดงค่ากระแสไฟฟ้าที่อ่านได้เมื่อเติมโพแทสเซียมคลอไรด์ (n=3) ที่ความเข้มข้นในช่วง 0.00 - 3.00 โมลาร์ 0.50 มิลลิลิตร (แสดงการคำนวณค่ากระแสไฟฟ้าเฉลี่ยในภาคผนวก ก.1).....	42
4.2 แสดง deposit time (n=3) ในช่วง 30 – 1000 วินาที ที่มีผลต่อกระแสไฟฟ้าที่อ่านได้จากสารมาตรฐานผสมอย่างละ 100.00 มิลลิกรัมต่อลิตร จำนวน 0.01 มิลลิลิตร ที่ผสมกับน้ำกลั่น 20.0 มิลลิลิตร(แสดงการคำนวณค่ากระแสไฟฟ้าเฉลี่ยในภาคผนวก ข.1).....	44
4.3 ตารางแสดงปริมาณของสังกะสี แคดเมียม ตะกั่วและทองแดงในตัวอย่างผักชนิดต่างๆ (แสดงการคำนวณปริมาณความเข้มข้นของโลหะหนักในตัวอย่างผักในภาคผนวก ง.).....	46
4.3 ตาราง(ต่อ)แสดงปริมาณของสังกะสี แคดเมียม ตะกั่วและทองแดงในตัวอย่างผักชนิดต่างๆ..	47
4.4 แสดงค่ากระแสของสารละลายมาตรฐานสังกะสีที่ความเข้มข้นต่างๆ.....	49
4.5 แสดงค่ากระแสของสารละลายมาตรฐานแคดเมียมที่ความเข้มข้นต่างๆ.....	50
4.6 แสดงค่ากระแสของสารละลายมาตรฐานตะกั่วที่ความเข้มข้นต่างๆ.....	51
4.7 แสดงค่ากระแสของสารละลายมาตรฐานทองแดงที่ความเข้มข้นต่างๆ.....	52
4.8 แสดงค่าการกลับคืน (% recovery ) (n=3) ของการตรวจวัดปริมาณสังกะสีที่ระดับความเข้มข้น 0.50 และแคดเมียม 0.02 มิลลิกรัมต่อลิตร ในตัวอย่างผักที่ได้จากการย่อยด้วยวิธี wet digestion โดยใช้ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (แสดงการคำนวณค่าความแม่นยำในภาคผนวก ฉ.).....	54
4.9 แสดงค่าการกลับคืน (% recovery ) (n=3) ของการตรวจวัดปริมาณตะกั่วที่ระดับความเข้มข้น 0.08 และทองแดง 0.50 มิลลิกรัมต่อลิตร ในตัวอย่างผักที่ได้จากการย่อยด้วยวิธี wet digestion โดยใช้ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (แสดงการคำนวณค่าความแม่นยำในภาคผนวก ฉ.).....	54
4.10 แสดงค่าขีดจำกัดการตรวจพบ และขีดจำกัดการวิเคราะห์เชิงปริมาณของวิธีการวิเคราะห์ที่คำนวณได้จากกราฟมาตรฐาน (แสดงการคำนวณค่าขีดจำกัดในการตรวจวัด (LOD) และการคำนวณค่าขีดจำกัดในการตรวจวิเคราะห์ปริมาณ (LOQ) ในภาคผนวก ช.).....	55

## สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางที่	หน้า
4.11 แสดงค่าความเที่ยงของการทดสอบสารละลายมาตรฐานสังกะสี แคดเมียม ตะกั่ว และทองแดงที่ระดับความเข้มข้น 0.50 0.02 0.08 และ 0.50 มิลลิกรัมต่อลิตร ตามลำดับ (แสดงการคำนวณค่าความเที่ยงในภาคผนวก ซ.).....	56
ก.1 แสดงค่ากระแสไฟฟ้าเฉลี่ย และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานที่ได้จากการคำนวณเมื่อใช้อิเล็กโทรไลต์ (n=3) ที่ความเข้มข้นต่างๆ 0.50 มิลลิลิตร ในสารละลายมาตรฐานผสมอย่างละ 100.00 มิลลิกรัมต่อลิตร 0.01 มิลลิลิตร ที่ผสมกับน้ำกลั่น 20.00 มิลลิกรัมต่อลิตร.....	64
ก.2 แสดงค่ากระแสไฟฟ้าเฉลี่ย และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานที่ได้จากการคำนวณเมื่อใช้อิเล็กโทรไลต์ (n=3) ที่ความเข้มข้นต่างๆ 0.50 มิลลิลิตร ในสารละลายมาตรฐานผสมอย่างละ 100.00 มิลลิกรัมต่อลิตร 0.01 มิลลิลิตร ที่ผสมกับน้ำกลั่น 20.00 มิลลิกรัมต่อลิตร...	65
ข.1 แสดงค่ากระแสไฟฟ้าเฉลี่ย และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของโลหะหนักที่ได้จากการคำนวณเมื่อใช้ deposition time (n=3) ตั้งแต่ 30 -300 วินาที ในสารละลายมาตรฐานผสมอย่างละ 100.00 มิลลิกรัมต่อลิตร 0.01 มิลลิลิตร ที่ผสมกับน้ำกลั่น 20.00 มิลลิกรัมต่อลิตร....	67
ข.2 (ต่อ) แสดงค่ากระแสไฟฟ้าเฉลี่ย และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของโลหะหนักที่ได้จากการคำนวณเมื่อใช้ deposition time (n=3) ตั้งแต่ 30 -300 วินาที ในสารละลายมาตรฐานผสมอย่างละ 100.00 มิลลิกรัมต่อลิตร 0.01 มิลลิลิตร ที่ผสมกับน้ำกลั่น 20.00 มิลลิกรัมต่อลิตร.....	68
ข.3 (ต่อ) แสดงค่ากระแสไฟฟ้าเฉลี่ย และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของโลหะหนักที่ได้จากการคำนวณเมื่อใช้ deposition time (n=3) ตั้งแต่ 30 -300 วินาที ในสารละลายมาตรฐานผสมอย่างละ 100.00 มิลลิกรัมต่อลิตร 0.01 มิลลิลิตร ที่ผสมกับน้ำกลั่น 20.00 มิลลิกรัมต่อลิตร.....	69
ข.4 (ต่อ)แสดงค่ากระแสไฟฟ้าเฉลี่ย และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของโลหะหนักที่ได้จากการคำนวณเมื่อใช้ deposition time (n=3) ตั้งแต่ 30 -300 วินาที ในสารละลายมาตรฐานผสมอย่างละ 100.00 มิลลิกรัมต่อลิตร 0.01 มิลลิลิตร ที่ผสมกับน้ำกลั่น 20.00 มิลลิกรัมต่อลิตร.....	70
ค.1 แสดงน้ำหนักตัวอย่างฝักแห้งและฝักสด.....	71
ง.1 แสดงค่ากระแสไฟฟ้าของสังกะสี แคดเมียม ตะกั่วและทองแดงที่วัดได้จากสารตัวอย่างฝักนึ่ง ( $I_S(\text{average})$ ) และแบลจค์ ( $I_B$ ) ที่ผ่านการย่อยด้วยวิธี wet digestion โดยใช้ $H_2SO_4$ .....	72
ง.2 ตารางแสดงปริมาณของสังกะสี แคดเมียม ตะกั่ว และทองแดงในตัวอย่างฝักชนิดต่างๆ.....	76
จ.1 แสดงค่ากระแสไฟฟ้าของสังกะสี แคดเมียม ตะกั่วและทองแดงที่วัดได้จากสารตัวอย่างฝักอื่นๆ ( $I_{S(\text{average})}$ ) และแบลจค์ ( $I_B$ ) ที่ผ่านการย่อยด้วยวิธี wet digestion โดยใช้ $H_2SO_4$ .....	77

## สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางที่	หน้า
จ.2 (ต่อ) แสดงค่ากระแสไฟฟ้าของสังกะสี แคดเมียม ตะกั่วและทองแดงที่วัดได้ จากสารตัวอย่างผักอื่นๆ ( $I_{S(\text{average})}$ ) และแบลลงค์ ( $I_B$ ) ที่ผ่านการย่อยด้วยวิธี wet digestion โดยใช้ $H_2SO_4$ .....	78
จ.3 (ต่อ) แสดงค่ากระแสไฟฟ้าของสังกะสี แคดเมียม ตะกั่วและทองแดงที่วัดได้ จากสารตัวอย่างผักอื่นๆ ( $I_{S(\text{average})}$ ) และแบลลงค์ ( $I_B$ ) ที่ผ่านการย่อยด้วยวิธี wet digestion โดยใช้ $H_2SO_4$ .....	79
จ.4 (ต่อ) แสดงค่ากระแสไฟฟ้าของสังกะสี แคดเมียม ตะกั่วและทองแดงที่วัดได้จากสาร ตัวอย่างผักอื่นๆ ( $I_{S(\text{average})}$ ) และแบลลงค์ ( $I_B$ ) ที่ผ่านการย่อยด้วยวิธี wet digestion โดยใช้ $H_2SO_4$ .....	80
ฉ.1 เกณฑ์การยอมรับร้อยละการกลับคืนตามมาตรฐาน AOAC มีเกณฑ์มาตรฐาน.....	81
ฉ.2 เกณฑ์การยอมรับร้อยละการกลับคืนตามมาตรฐาน โคเค็กซ์.....	82
ฉ.3 ผลการคำนวณค่าร้อยละการกลับคืน (%Recovery) ของการทดสอบของสารละลาย มาตรฐานสังกะสีที่ระดับความเข้มข้น 0.50 มิลลิกรัมต่อลิตรในตัวอย่างผักที่ได้จากการ ย่อยด้วยวิธี wet digestion โดยใช้ $H_2SO_4$ .....	82
ฉ.4 ผลการคำนวณค่าร้อยละการกลับคืน (%Recovery) ของการทดสอบของสารละลาย มาตรฐานแคดเมียมที่ระดับความเข้มข้น 0.02 มิลลิกรัมต่อลิตรในตัวอย่างผักที่ได้จากการ ย่อยด้วยวิธี wet digestion โดยใช้ $H_2SO_4$ .....	83
ฉ.5 ผลการคำนวณค่าร้อยละการกลับคืน (%Recovery) ของการทดสอบของสารละลาย มาตรฐานตะกั่วที่ระดับความเข้มข้น 0.08 มิลลิกรัมต่อลิตรในตัวอย่างผักที่ได้จากการย่อย ด้วยวิธี wet digestion โดยใช้ $H_2SO_4$ .....	84
ฉ.6 ผลการคำนวณค่าร้อยละการกลับคืน (%Recovery) ของการทดสอบของสารละลาย มาตรฐานทองแดงที่ระดับความเข้มข้น 0.50 มิลลิกรัมต่อลิตรในตัวอย่างผักที่ได้จากการย่อย ด้วยวิธี wet digestion โดยใช้ $H_2SO_4$ .....	85
ซ.1 แสดงค่า expected %RSD <sub>r</sub> ที่คำนวณจาก Horwitz' equation ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ.....	87
ซ.2 แสดงเกณฑ์ค่า HORRAT ที่ยอมรับ.....	88
ซ.3 แสดงสัญญาณค่ากระแสไฟฟ้าของสารละลายมาตรฐานสังกะสี แคดเมียม ตะกั่ว และ ทองแดงที่ระดับความเข้มข้น 0.50 0.02 0.08 และ 0.50 มิลลิกรัมต่อลิตรตามลำดับ.....	88
ซ.4 ค่าความเที่ยง(% RSD <sub>experimented</sub> )ของการทดสอบสารละลายมาตรฐานสังกะสี แคดเมียม ตะกั่ว และทองแดงที่ระดับความเข้มข้น 0.50 0.02 0.08 และ 0.50 มิลลิกรัมต่อลิตร ตามลำดับ.....	89

## สารบัญญภาพ

ภาพที่	หน้า
2.1 แสดงการเคลื่อนที่ของไอออนแบบไมเกรชัน.....	12
2.2 แสดงการนำพามวลจากชั้นสารละลายไปยังผิวหน้าอิเล็กโทรดด้วยการแพร่.....	13
2.3 แสดงการนำพามวลจากชั้นสารละลายไปยังผิวหน้าอิเล็กโทรดด้วยการพา.....	14
2.4 รูปแบบแสดงกระบวนการที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า	
ก. กระบวนการฟาราเดอิก $\text{Red} \rightleftharpoons \text{OX} + e^-$	
ข. กระบวนการอัดประจุ (นอนฟาราเดอิก).....	14
2.5 โวลแทมโมแกรมของสารละลาย 0.1 โมลาร์ โพแทสเซียมคลอไรด์ (KCl)	
(a) สารละลายโพแทสเซียมคลอไรด์อิมิตัวไปด้วยอากาศทำให้เห็นรูปคลื่น (Wave) ของออกซิเจน	
(b) มีการไล่ออกซิเจนออกจากสารละลายบางส่วน	
(c) มีการไล่ออกซิเจนออกจากสารละลายจนหมด.....	17
2.6 แสดงช่วงศักย์ไฟฟ้าที่สามารถให้แก่ขั้วไฟฟ้าแพลทินัม คาร์บอน และเมอร์คิวรี ในอิเล็กโทรไลต์เกลือหนุชนิดต่าง ๆ.....	19
2.7 แสดงผังการต่อขั้วไฟฟ้าแบบ 3 ขั้ว (1, 2 และ 3 แทน Op amp (Operational amplifier)).....	20
2.8 แสดงขั้นตอนวิธีการ และเคอร์ฟกระแสศักย์ไฟฟ้าสำหรับการวิเคราะห์โดยเทคนิคแอมโนดิก สทริปปิงโวลแทมเมตรี.....	24
2.9 แสดงภาพขั้วแบบโหมดร่วม (muti-mode electrode) จากบริษัทเมทโรห์ม.....	28
2.10 แสดงหลักของความเลือกเฉพาะและการตรวจวัด โลหะหนักทั้ง 3 ชนิดพร้อมกัน ด้วยวิธี ASV โดย A คือ DC polarogram ของ Pb, Cd and Zn (each $10^{-3}$ mol/L) ใน 0.1 mol/L KCl ; B Stripping voltammogram ของ Pb, Cd and Zn (each $10^{-5}$ ) ใน 0.1 mol/L KCl ภายหลังการแอดคิวมูลที่ศักย์ไฟฟ้าที่ต่างกัน ; $aE_{acc}^1$ (Pb); $bE_{acc}^2$ (Pb, Cd) $cE_{acc}^3$ (Pb, Cd, Zn).....	29
2.11 แสดงการวัดด้วยเทคนิค DP พร้อมทั้งแสดงเคอร์ฟ กระแสที่ถูกวัดทั้งสองกระแส ที่แต่ละหยดปรอท คือก่อนหน้า และสิ้นสุดพัลส์แต่ละพัลส์ (pulse time $t_p$ ).....	30
4.1 แสดงกราฟความสัมพันธ์เปรียบเทียบสัญญาณที่วัดได้เมื่อเติมอิเล็กโทรไลต์ที่ระดับ ความเข้มข้นต่างๆกันสังกะสี (■) แคดเมียม (▲) ตะกั่ว (●) และทองแดง (◆).....	43
4.2 แสดงกราฟความสัมพันธ์เปรียบเทียบสัญญาณที่วัดได้และ deposit time ( $n=3$ ) ที่ใช้ในช่วง 30-1000 วินาที สังกะสี (■) แคดเมียม (▲) ตะกั่ว (●) และทองแดง (◆).....	44

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่	หน้า
4.3 แสดงช่วงความเป็นเส้นตรง deposite time ( $n = 3$ ) ที่ทำให้ค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจ เข้าใกล้ 1 มากที่สุด สังกะสี (■) แคลเมียม (▲) ตะกั่ว (●) และทองแดง (◆) .....	45
4.4 แสดงโวล โหมดแกรมของตัวอย่างที่วัดสัญญาณกระแสไฟฟ้าของโลหะหนักทั้ง 4 ชนิดด้วย วิธีแอน โนดิกสทริปปิง โวลแทมเมทรีร่วมกับเทคนิคการเติมสารมาตรฐาน.....	46
4.5 กราฟมาตรฐานของการวิเคราะห์ปริมาณสังกะสี.....	49
4.6 กราฟมาตรฐานของการวิเคราะห์ปริมาณแคลเมียม.....	50
4.7 กราฟมาตรฐานของการวิเคราะห์ปริมาณตะกั่ว.....	51
4.8 กราฟมาตรฐานของการวิเคราะห์ปริมาณทองแดง.....	52
ง.1 แสดงกราฟมาตรฐานของสังกะสี แคลเมียม ตะกั่วและทองแดง (ครั้งที่ 1).....	73
ง.2 แสดงกราฟมาตรฐานของสังกะสี แคลเมียม ตะกั่วและทองแดง (ครั้งที่ 2).....	73

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา [8,13]

พืชผักเป็นสิ่งมีชีวิตที่เป็นสิ่งแวดล้อมของทุกชีวิตมาแต่ดึกดำบรรพ์ มีการพัฒนาขยายพันธุ์อย่างต่อเนื่องหลากหลาย พืชผักเป็นอาหารหล่อเลี้ยงทุกชีวิตในพื้นที่พิภพนี้มาตลอด สิ่งมีชีวิตประเภทมนุษย์นอกจากจะมีชีวิตเติบโตใหญ่ อายุยืนยาวด้วยพืชผักแล้ว ยังมีวิวัฒนาการที่ก้าวหน้าสู่ความเจริญหลายครั้งหลายครา ผ่านอารยธรรมต่างๆ มากมายมาจนกระทั่งทุกวันนี้ อะไรจะเปลี่ยน อะไรจะก้าวหน้าไปแล้วก็ตาม แต่ชีวิตมนุษย์ขาดอาหารประเภทพืชผักไม่ได้เลย ดังนั้นในพืชผักย่อมอุดมไปด้วยธาตุอาหาร เพราะพืชผักเติบโตจากแร่ธาตุในดิน น้ำ ท้องฟ้าและแสงแดดจากดวงตะวัน ซึ่งเป็นแหล่งอาหารอันอุดม ความต้องการของสิ่งมีชีวิตโดยเฉพาะมนุษย์นั้น ต้องการธาตุอาหาร 2 ประเภท คือ มหาธาตุอาหาร (macronutrients) ได้แก่ โปรตีน ไขมันและคาร์โบไฮเดรต เพื่อสร้างพลังงานเพื่อการเจริญเติบโต และจุลธาตุอาหาร (micronutrients) ได้แก่ วิตามินแร่ธาตุต่างๆ ซึ่งแม้ร่างกายจะไม่ต้องการมากมาย แต่มีความจำเป็นอย่างยิ่งเพราะช่วยกระตุ้น หล่อเลี้ยงและเป็นจักรกลให้กับอวัยวะภายในทั้งหลายให้ทำงานอย่างมีประสิทธิภาพ ดังนั้นความสมดุลของร่างกาย จึงต้องให้ได้ธาตุอาหารทั้งสองส่วนอย่างพอเพียง ซึ่งธาตุอาหารทั้งสองประเภทมีอยู่ในพืชผักอย่างสมบูรณ์เพียงพอ แต่ในขณะที่เดียวกันไม่มีชีวิตใดที่ขยายจำนวนประชากรได้รวดเร็วผืนกฏสมดุลแห่งธรรมชาติได้เทียบเท่ามนุษย์ จนกระทั่งเกิดความจำเป็นที่ต้องพัฒนาเทคโนโลยีการผลิตทั้งหมดให้ผลิตปริมาณมากทันต่ออัตราการขยายจำนวนดังกล่าว ผลข้างเคียงจากผลิตผลทางเทคโนโลยีนี้เองที่เป็นแหล่งปัญหาและเป็นแหล่งที่มาของสารมลพิษสู่ดิน จากสารเคมีในการเกษตร เช่น ปุ๋ยและสารฆ่าแมลง โรงถลุงแร่ โรงงานอุตสาหกรรม ของเหลือใช้จากโรงงานและจากชุมชน การเผาไหม้ น้ำมันและไอเสียรถยนต์ ตัวอย่างเช่น ในเมืองใหญ่ที่มีการจราจรคับคั่ง จะมีการฟุ้งกระจายของตะกั่วและแคดเมียมในปริมาณที่สูง ธาตุพิษเหล่านี้เมื่อตกลงสู่ดิน จะเกิดการสะสมในดินเป็นจำนวนมาก พืชที่เพาะปลูกอยู่บริเวณนี้ก็จะดูดกินธาตุพิษและจุลธาตุอาหาร ระดับความเป็นพิษของธาตุพิษเหล่านี้ต่อพืชและสัตว์ จะมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับลักษณะต่างๆ ของจุลธาตุ จุลธาตุที่เป็นธาตุอาหารพืช จะมีระดับความเป็นพิษไม่รุนแรง เช่น ทองแดง แมงกานีสหรือสังกะสี ขณะที่ธาตุที่ไม่ใช่จุลธาตุอาหารจะเกิดพิษได้รุนแรงมากอันได้แก่ ปรอท แคดเมียม ตะกั่ว เบริลเลียมและเทลลูเรียม ในกรณีสังกะสี ทองแดงและนิกเกิลนั้นจะเริ่มเป็นพิษต่อพืชก่อนที่มนุษย์และสัตว์จะกินเข้าไป สำหรับโครเมียมและปรอทนั้นจะเคลื่อนย้ายจากดินและรากสู่ส่วนเหนือดินได้น้อยมากจนไม่น่าจะเกิดพิษแก่พืชและสัตว์ได้ แต่ในกรณีตะกั่ว แคดเมียมและเทลลูเรียมนั้นทำให้เกิดการสะสมพิษในมนุษย์และสัตว์ได้ เพราะระดับเริ่มเป็นพิษของธาตุเหล่านี้ในพืชสูงกว่า เมื่อพืชได้รับเข้าไปจึง

ยังไม่แสดงอาการให้เห็น ทำให้คนและสัตว์บริโภคเข้าไป โดยไม่มีสิ่งบอกเหตุให้พึงระวัง ธาตุชนิดนี้เข้าสู่ร่างกายอาจมีคุณ และโทษที่ต่างกันออกไปขึ้นอยู่กับปริมาณที่ได้รับ ซึ่งการนำสารเคมีเหล่านี้มาใช้อย่างปราศจากความรู้ที่แท้จริงและขาดการควบคุมดูแลที่ถูกต้อง อาจทำให้เกิดปัญหาการสะสมของโลหะหนักในร่างกายได้

ดังนั้นจุดนี้จึงถือเป็นประเด็นสำคัญในการตรวจวิเคราะห์หาปริมาณสังกะสี แคดเมียม ตะกั่ว และทองแดง เพื่อให้ทราบว่าในผักชนิดใดมีปริมาณ โลหะหนักทั้ง 4 ชนิดอยู่ในปริมาณที่มากน้อยเพียงใด ผู้บริโภคจะได้ใช้ข้อมูลเหล่านี้ ในการเลือกรับประทานเพื่อให้ได้รับโลหะหนักเหล่านี้เข้าไปในร่างกายในปริมาณที่ไม่มากเกินไปจนก่อให้เกิดอันตราย จึงจำเป็นที่จะต้องเลือกเทคนิคที่มีความสามารถในการตรวจวัดและในการตรวจหาสารเหล่านั้นให้มีความถูกต้อง (precision) ความน่าเชื่อถือ (reliability) ความไว (sensitivity) และความเลือกเฉพาะในชนิดของสาร (selectivity) รวมถึงความรวดเร็วในการวิเคราะห์ให้อยู่ในระดับที่ดี

ความต้องการในการตรวจสอบและหาปริมาณของโลหะหนักในปริมาณน้อยๆ ในตัวอย่างผักนั้นมีด้วยกันหลายวิธี เช่น การตรวจสอบโดยใช้เทคนิคสเปกโทรโฟโตเมทรี เทคนิคอะตอมมิกแอบซอร์ชันสเปกโทรสโกปี เทคนิคอะตอมมิกอีมิสชันสเปกโทรสโกปี ซึ่งเทคนิคเหล่านี้มีความสามารถในการตรวจสอบปริมาณโลหะหนักได้ถึงระดับต่ำกว่ามิลลิกรัมต่อลิตร ถึงแม้จะมีความไวสูงในการตรวจวัด แต่มีข้อเสียซึ่งจำกัดในการเลือกเฉพาะในชนิดของสารที่ทำการวิเคราะห์จะลดลง เมื่อต้องการวิเคราะห์หองค์ประกอบหลายชนิดในตัวอย่างเดียวกัน รวมถึงเครื่องมือเหล่านี้ราคาสูงมาก ยังมีอีกเทคนิคหนึ่งที่ใช้กันอย่างแพร่หลายในการหาปริมาณโลหะหนักปริมาณน้อยๆ ในตัวอย่างคือ เทคนิคการวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า มีด้วยกันหลายเทคนิค เทคนิคหนึ่งที่ได้รับ ความสนใจคือเทคนิคสตริปปีง โวลแทมเมทรี ซึ่งแบ่งออกได้อีก 3 เทคนิคคือ แอนโอดิกสตริปปีง โวลแทมเมทรี แคโทดิกสตริปปีง โวลแทมเมทรี และแอดซอร์พทีฟแคโทดิกสตริปปีง โวลแทมเมทรี ซึ่งแต่ละวิธีวิเคราะห์จะมีความไวแตกต่างกันดังแสดงไว้ในตาราง

ด้วยเหตุผลและหลักการดังกล่าวมานี้ จึงเป็นแนวทางสำคัญในการนำไปสู่การเลือกเทคนิคการวิเคราะห์หาโลหะหนักปริมาณน้อยๆ ในตัวอย่างผักโดยใช้เทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์ แอนโอดิกสตริปปีง โวลแทมเมทรี (DPASV) ซึ่งเป็นเทคนิคที่สามารถทำการตรวจวัดโลหะหนักที่ต้องการวิเคราะห์ได้พร้อมกันทั้งหมดในครั้งเดียว ในตัวอย่างที่ผ่านการย่อยแล้วเพียงตัวอย่างเดียว

ตารางที่ 1.1 แสดงวิธีวิเคราะห์ต่างๆ และช่วงความเข้มข้นที่เหมาะสม

เทคนิค	ความเข้มข้น (โมลต่อลิตร)
Titration methods	$10^{-2}$ – $10^{-6}$
Molecular absorption spectrophotometry	$10^{-5}$ – $10^{-6}$
Atomic absorption spectrophotometry	$10^{-6}$ – $10^{-7}$
Atomic fluorescence spectrophotometry	$10^{-7}$ – $10^{-8}$
Emission spectrophotometry	$10^{-5}$ – $10^{-6}$
Neutron activation analysis	$10^{-9}$ – $10^{-10}$
Classical polarography	$10^{-5}$ – $10^{-6}$
Cathodic stripping voltammetry	$10^{-6}$ – $10^{-7}$
Anodic stripping voltammetry	$10^{-7}$ – $10^{-10}$
Adsorptive stripping voltammetry	$10^{-7}$ – $10^{-12}$

## 1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1.2.1 ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์

1.2.2 เพื่อวิเคราะห์หาปริมาณของสังกะสี แคดเมียม ตะกั่ว และทองแดง ที่มีปริมาณน้อยมากอย่างพร้อมกันในผักด้วยเทคนิคแอดโนติกสทริปปิง โวลแทมเมทรี

## 1.3 ขอบเขตของการวิจัย

1.3.1 ศึกษาหาสภาวะของการทดลอง โดยศึกษาความเข้มข้นของอิเล็กโทรไลต์ที่เหมาะสม และ deposition time ที่ให้ช่วงที่เป็นเส้นตรงและเหมาะสมในการวิเคราะห์ตัวอย่าง

1.3.2 วิเคราะห์หาปริมาณของโลหะหนัก 4 ชนิด คือ สังกะสี แคดเมียม ตะกั่ว และทองแดง ในตัวอย่างผัก

## 1.4 วิธีดำเนินการวิจัย

1.4.1 ศึกษาเอกสารเกี่ยวกับเทคนิคแอนโอดิกสทริปปิงโวลแทมเมทรี เพื่อตรวจวัดโลหะหนักในผัก จากแหล่งต่างๆ และศึกษาข้อมูลปริมาณของโลหะหนักที่มีอยู่ในผักชนิดต่างๆ

1.4.2 คัดเลือกวิธีที่เหมาะสมกับห้องปฏิบัติการ โดยพิจารณาจากเครื่องมือ และอุปกรณ์ที่มีอยู่

1.4.3 จัดหาสารเคมี สารมาตรฐาน และตัวอย่างผักเพื่อใช้ในการศึกษา

1.4.4 ศึกษาสถานะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์

1.4.5 ศึกษาความสามารถในการวิเคราะห์โดยพิจารณาจากค่าขีดจำกัดของการตรวจพบ (limit of detection) และขีดจำกัดของการตรวจวัดเชิงปริมาณ (limit of quantitation) ความถูกต้อง (accuracy) ประเมินจากค่าร้อยละของการกลับคืน (%Recovery) และความเที่ยง (Precision)

1.4.6 การตรวจวัดสังกะสี แคดเมียม ตะกั่ว และทองแดงในตัวอย่างผักด้วยวิธีแอนโอดิกสทริปปิงโวลแทมเมทรี ร่วมกับเทคนิคการเติมสารละลายมาตรฐาน

1.4.7 รวบรวมผลการวิเคราะห์ และอภิปรายผล

## 1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.5.1 สามารถใช้เทคนิค DPASV เพื่อวิเคราะห์หาปริมาณของสังกะสี แคดเมียม ตะกั่ว และทองแดงที่มีปริมาณต่ำในตัวอย่างผักได้

1.5.2 สามารถนำผลที่ได้จากการวิจัยไปใช้ในการพิจารณาเลือกรับประทานผักได้

1.5.3 สามารถนำผลที่ได้จากการวิจัยไปใช้เป็นข้อมูลอ้างอิงในการวิเคราะห์หาปริมาณโลหะหนักในตัวอย่างผักชนิดอื่นๆ ต่อไปได้

## บทที่ 2

### ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1 โลหะหนัก [6]

โลหะหนัก คือ สารที่มีความถ่วงจำเพาะมากกว่า 5 เมื่อเปรียบเทียบกับความถ่วงจำเพาะของน้ำที่เท่ากับ 1 ที่ 4 °C เป็นธาตุในกลุ่มโลหะทรานสิชันที่อยู่ในคาบที่ 4 และ 5 ธาตุในกลุ่มแลนทาไนด์และธาตุในกลุ่มแอกทิไนด์ โลหะหนักเป็นโลหะที่มีความเป็นพิษต่อระบบชีววิทยารวมทั้งเป็นสารที่มีผลต่อระบบชีวเคมีของสิ่งมีชีวิต

โลหะหนักเข้าสู่ร่างกายได้ทั้งทางการกิน หายใจ หรือผิวหนัง แล้วผ่านเข้าสู่ระบบหมุนเวียนโลหิต ซึ่งจะกระจายโลหะหนักเหล่านี้ไปสู่ส่วนต่างๆ ของร่างกาย โดยเฉพาะที่ตับและไต ตับจะจับโลหะหนัก และส่งไปยังระบบย่อยอาหารเพื่อขับถ่ายออกจากร่างกาย ในขณะที่ไตจะจับโลหะหนักออกมากับปัสสาวะ และโลหะหนักยังถูกขับออกทางต่อมเหงื่อและตามรูขุมขนของผิวหนัง

ความเป็นพิษของโลหะหนักที่มีการกระจายตัวในสิ่งแวดล้อมและเคยพบว่าทำให้อาการพิษในสัตว์และมนุษย์ ขึ้นอยู่กับหลายปัจจัยได้แก่ ชนิดของโลหะหนัก ภาวะที่ได้รับโลหะหนัก ปริมาณและระยะเวลาที่ได้รับ อายุ ระบบภูมิคุ้มกัน และการดำเนินชีวิตของผู้ที่ได้รับโลหะหนัก โลหะหนักที่เป็นพิษมีหลายชนิด ในที่นี้มีการบรรยายถึงโลหะ 4 ชนิด คือ สังกะสี แคดเมียม ตะกั่ว และทองแดง

##### 2.1.1 สังกะสี (Zn) [9,13]

ประโยชน์ของสังกะสีในทางอุตสาหกรรมได้แก่ การชุบโลหะ การทำบรอนซ์ ภาชนะโลหะเคลือบสี น้ำยารักษาคุณภาพไม้ ผลิตภัณฑ์เครื่องสำอาง เช่น โลชั่นบำรุงผิว ยาสระผมกันรังแค ยารักษาโรคผิวหนัง ยาฆ่าเชื้อโรค ในทางเกษตรใช้เป็นสารคลุกเมล็ดฆ่าเชื้อรา

ในร่างกายมีสังกะสีประมาณ 2-3 กรัม กระจายอยู่ทั่วๆ ไปพบมากที่สุดที่ตา โดยเฉพาะที่ไอริส (Iris) และยังพบสังกะสีได้ที่ตับ กระจก พม และต่อมลูกหมาก ร่างกายจะได้รับสังกะสีจากอาหาร ประมาณวันละ 10-15 มิลลิกรัม ในพลาสมามีสังกะสีประมาณ 100-140 ไมโครกรัมต่อเดซิลิตร ในเลือดสังกะสีประมาณ 85 เปอร์เซ็นต์อยู่ในเม็ดเลือดแดง และในเม็ดเลือดแดงแต่ละเม็ดมีปริมาณสังกะสีน้อยกว่าในเม็ดเลือดขาวประมาณ 25 เท่า

### ความต้องการของร่างกาย

เด็กทารก	ควรได้รับวันละ 3-5	มิลลิกรัม
เด็กวัยเจริญเติบโต	ควรได้รับวันละ 10	มิลลิกรัม
คนปกติ	ควรได้รับวันละ 10-15	มิลลิกรัม
หญิงมีครรภ์	ควรได้รับวันละ 20	มิลลิกรัม
หญิงให้นมบุตร	ควรได้รับวันละ 25	มิลลิกรัม

### แหล่งของสังกะสีในอาหาร

อาหารที่มีปริมาณสังกะสีมากได้แก่ หอยนางรม ปลาแฮริง ตับ ยีสต์ และอาหารที่มีโปรตีนสูง เช่น เนื้อสัตว์ต่างๆ ส่วนผักและผลไม้ไม่มีสังกะสีน้อยมาก ดังนั้น คนที่กินอาหารประเภทผักหรือกินอาหารที่มีโปรตีนต่ำ จะเกิดภาวะการขาดสังกะสีได้

### ผลของขาดสังกะสี

ถ้าร่างกายได้รับสังกะสีไม่เพียงพอ จะทำให้แผลหายช้า ร่างกายเจริญเติบโตช้าลง ตับโต เกิดภาวะโลหิตจาง หัวล้าน เบื่ออาหาร ต่อมสร้างเชื้อสปีพันท์น้อยกว่าปกติ การรับความรู้สึกของรส และกลิ่นช้าลง คนที่ดื่มแอลกอฮอล์มากๆ จะทำให้ร่างกายขับสังกะสีออกมาในปัสสาวะเพิ่มขึ้นด้วย อาจทำให้ร่างกายขาดสังกะสี

### 2.1.2 แคดเมียม(Cd) [13]

แคดเมียมอยู่ติดกับสังกะสีในตารางธาตุ จึงมีลักษณะทางฟิสิกส์และทางเคมีคล้ายคลึงกัน แต่แคดเมียมมีความเป็นพิษสูง แคดเมียมสามารถเข้าแทนที่สังกะสีในระบบเอนไซม์เนื่องจากมีโครงสร้างของอะตอมคล้ายกัน ตัวอย่างเช่นแคดเมียมสามารถแทนที่สังกะสีในระบบเอนไซม์ carboxypeptidase ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการสลายตัวของเพปไทด์ (peptide) แคดเมียมจะพบร่วมกับสังกะสีในดินเสมอ โดยมีอัตราส่วน Cd/Zn ในช่วงประมาณ 1: 100 ถึง 1: 1000

### ประโยชน์และโทษ

ในทางอุตสาหกรรมแคดเมียมถูกใช้ประโยชน์มาก เช่น ใช้เป็นสารหล่อลื่น สารกันสนิม ใช้ในโรงงานทำพลาสติก ทำสี แบตเตอรี่ และลวดเชื่อม ในสภาพธรรมชาติแคดเมียมเป็นสารเจือปนในสินแร่สังกะสี เช่นในสินแร่สฟาเลอไรต์ (sphalerite, ZnS) หรือ คาลาไมน์ (calamine, ZnCO<sub>3</sub>) ผู้ที่ได้รับแคดเมียมมากเกินไป เช่นดื่มน้ำที่มีแคดเมียมเจือปนตั้งแต่ 15 ppm จะเกิดภาวะปัสสาวะมีโปรตีนเนื่องจากมีโปรตีนยูเรีย (protein urea) ในไตสูงอันเนื่องมาจากท่อไตชำรุดและไตบาดเจ็บ ในหญิงสูงอายุจะมีการเปลี่ยนแปลงของกระดูกที่เรียกว่าโรค “อิต-อิต” (Itai-Itai) ผู้เป็นโรคเรื้อรังจากแคดเมียมจะเป็นโรคทางเดินหายใจ โรคหัวใจและความดันโลหิตสูง และแคดเมียมเป็น

สารก่อมะเร็ง โดยทำให้เกิดมะเร็งของเนื้อเยื่อที่อยู่ลึก (sarcoma) เช่น กล้ามเนื้อ กระดูก ในหนูทดลอง

แคดเมียมเป็นธาตุที่เป็นพิษมากที่สุดธาตุหนึ่ง เคลื่อนที่ได้ดีในดินที่มีค่าพีเอชระหว่าง 4.5 ถึง 5.5 ขณะที่ในสภาพเป็นด่างไม่ค่อยเคลื่อนที่ ซึ่งในสภาพดินเป็นกรดสภาพละลายได้ของแคดเมียมจะขึ้นอยู่กับออกไซด์ของเหล็กและอลูมิเนียม และปริมาณอินทรีย์วัตถุในดิน มักปนเปื้อนอยู่ในสิ่งแวดล้อม ทั้งในอากาศ น้ำ ดิน รวมทั้งอาหาร โดยเฉพาะในพืชเพราะพืชสามารถดูดซึมแคดเมียมไว้ได้ดีกว่าโลหะชนิดอื่นๆ แคดเมียมเป็นอันตรายต่อสัตว์ได้มาก เพราะพืชที่สะสมแคดเมียมไม่แสดงอาการเป็นพิษ ซึ่งเมื่อเข้าสู่ร่างกายแคดเมียมจะยับยั้งการทำงานของระบบเอ็นไซม์ โดยก่อกวนการทำงานของเอ็นไซม์และโปรตีนที่มีโลหะประกอบ (metalloprotein, metallo-enzyme) และฟอสโฟไลปิด (phospholipids) สำหรับมนุษย์อวัยวะที่เป็นอันตรายที่สำคัญมี 2 ส่วนคือ เมื่อได้รับแคดเมียมระยะสั้นจะมีผลต่อระบบย่อยอาหารหากินอาหารหรือน้ำที่มีแคดเมียมเจือปนเข้าไป และต่อระบบปอดภายหลังการสูดดม เมื่อได้รับในระยะยาวจะมีผลต่อไต โดยที่ครึ่งชีวิตทางชีวภาพของ แคดเมียมประมาณ 18 ปี จากการศึกษาในญี่ปุ่นพบว่า หากได้รับแคดเมียมทางปากทุกวันเท่ากับ 200 ไมโครกรัม จะเป็นอันตรายต่อไตในผู้สูงอายุตั้งแต่ 50 ปีขึ้นไป ในสหรัฐอเมริกาและแคนาดาประมาณกันว่า คนจะบริโภคแคดเมียมจากอาหารทุกวันในปริมาณ 50-80 ไมโครกรัม จะเห็นได้ว่าค่าความปลอดภัยของแคดเมียมกับค่าความเป็นพิษของมันนั้น มีค่าใกล้เคียงกันมาก

#### ปริมาณในดินและพืช

ปริมาณแคดเมียมในดินทั่วไปมีค่าเฉลี่ยระหว่าง 0.07 ถึง 1.0 ppm โดยมีค่าเฉลี่ยสูงในดินฮิสโตซอลส์ และค่าเฉลี่ยโดยรวมของดินทั่วไปมีค่า 0.53 ppm สำหรับดินที่มีการปนเปื้อน แหล่งปนเปื้อนที่สำคัญคือการถลุงแร่ กากตะกอนน้ำโสโครก และปุ๋ย ผลการทดลองของสถานีทดลองโรธามสเตด (Rothamsted Experimental Station) ซึ่งเป็นสถานีทดลองการเกษตรในประเทศอังกฤษที่เก่าแก่และมีชื่อเสียงที่สุดแห่งหนึ่งของโลก พบว่าการให้ปุ๋ยฟอสเฟตหรือปุ๋ยคอกเป็นเวลา 140 ปีทำให้ดินมีแคดเมียมเพิ่มจากปริมาณที่มีอยู่เดิม 0.51 ppm เป็น 0.77 ppm

ปริมาณแคดเมียมในพืชทั่วไปมีค่าต่ำ จะมีค่าสูงในพืชบางชนิด เช่น ผักกาดหอม 0.66 ppm หรือในใบผักโขม (spinach) ในปริมาณ 0.11 ppm (น้ำหนักสด) พืชกินใบ หรือพืชหัวบางชนิดจึงเป็นตัวนำแคดเมียมสู่มนุษย์ เมื่อมีการปนเปื้อน แคดเมียมจะสะสมในรากมากที่สุด โดยสะสมในใบรองลงมา และมีการเคลื่อนย้ายสู่เมล็ดได้น้อย เมื่อเปรียบเทียบระหว่างพืชผักคือ ผักคะน้า ผักกาดขาว และกวางตุ้งแล้วผักกาดขาวสะสมแคดเมียมไว้ในต้นมากที่สุด ส่วนกวางตุ้งสะสมไว้ในรากมากที่สุด

จากกรณี โรคอิตาลี-อิตาลี ดังที่ได้กล่าวมาแล้ว ทำให้ทราบถึงระดับแคดเมียมที่เป็นพิษในคน จึงได้มีการกำหนดปริมาณแคดเมียมไว้ ในกรณีอาหารสัตว์ กำหนดให้มีแคดเมียมได้ไม่เกิน 0.5 ppm แคดเมียมในข้าวกล้องให้มีค่าได้ไม่เกิน 1.0 ppm โดยค่าเพียง 0.4 ppm ก็นับว่าสูงมาก ในกรณีแคดเมียมนี้ไม่ได้กำหนดค่าสูงสุดที่ยอมให้มีได้ในดิน ทั้งนี้เพราะการละลายได้ของแคดเมียมขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายชนิดของดิน เช่นระดับความชื้นและศักย์รีดอกซ์ของดิน ซึ่งผันแปรได้มากในนาข้าว

### 2.1.3 ตะกั่ว (Pb)

ตะกั่วเป็นธาตุหมู่ 4A ทุกธาตุในหมู่นี้มีเวเลนซ์อิเล็กตรอน 4 ตัวตะกั่วมีสถานะออกซิเดชัน +2 ที่เสถียร มีรัศมีอะตอม (โคเวเลนต์) 154 พิโกเมตร (pm) มีรัศมีไอออน M+ เป็น 120 พิโกเมตร

#### ประโยชน์

ตะกั่วในรูปอนินทรีย์ใช้ทำประโยชน์มาก เช่น ใช้ทำฉนวนหุ้มสายเคเบิล ฉนวนกันกัมมันตรังสี ใช้ในอุตสาหกรรมพลาสติกและแก้ว ใช้ทำเม็ดสี เช่น “ตะกั่วขาว” ( $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$ ) “ตะกั่วแดง” ( $\text{Pb}_3\text{O}_4 \cdot \text{CaPbO}_4 \cdot \text{PbCrO}_4$ ) ถ้าเม็ดสีเหล่านี้ใช้ทาของเล่นเด็กหรือดินสอจะเป็นอันตรายต่อเด็กมาก ตะกั่วเททราเอทิล และ เททราเมทิลใช้ผสมน้ำมัน ซึ่งตะกั่วแอลคิลเหล่านี้ เป็นสารที่ถูกที่สุดในการเพิ่มค่าออกเทน (octane) เมื่อเกิดการเผาไหม้ตะกั่วก็จะถูกปลดปล่อยออกมากับไอเสีย ปัจจุบันได้มีการนำตะกั่วมาใช้ผลิตวัสดุอุปกรณ์เพื่อใช้งานกันมาก ทำให้อุตสาหกรรมประเภทนี้ต้องใช้ตะกั่วเป็นวัตถุดิบมีจำนวนมาก เช่น อุตสาหกรรมผลิตสีทาวัสดุ อุตสาหกรรมผลิตแบตเตอรี่รถยนต์ อุตสาหกรรมผลิตโลหะ เป็นต้น อุตสาหกรรมเหล่านี้ได้ปล่อยตะกั่วออกสู่สิ่งแวดล้อม และมีผลกระทบต่อคุณภาพของสภาวะแวดล้อมในธรรมชาติอย่างรุนแรง ตัวอย่างสารตะกั่วที่พบบ่อยและก่อให้เกิดเป็นปัญหาต่อสุขภาพของมนุษย์ ได้แก่ ตะกั่วโมโนออกไซด์ (Lead Monoxide,  $\text{PbO}$ ) หรือ Litharge ใช้เป็นสารสีเหลืองผสมสีทาบ้านตะกั่วไดออกไซด์ (Lead Dioxide,  $\text{PbO}_2$ ) ใช้ทำขั้วบวกของแบตเตอรี่รถยนต์ และเครื่องจักรตะกั่วคาร์บอเนต (Lead Carbonate,  $\text{PbCO}_3$ ) ผสมกับตะกั่วไฮดรอกไซด์ (Lead Hydroxide,  $\text{Pb(OH)}_2$ ) เรียกว่า “White Lead” ผสมในฝุ่นสีขาว สีน้ำมัน หมึกพิมพ์ สีพลาสติก ตะกั่วออกไซด์ (Lead Oxide,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ) หรือ ตะกั่วแดง (Red Lead) ใช้ผสมสีทาโลหะเพื่อกันสนิม

#### การปนเปื้อน

การปนเปื้อนต่อสภาพแวดล้อมของตะกั่ว เกิดได้จากทั้งที่เป็นกรปนเปื้อนจากสภาพเหตุการณ์ธรรมชาติ เช่น ภูเขาไฟระเบิดและจากการกระทำของมนุษย์ เช่น จากการถลุงแร่ จากควันทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรม และจาก ไอเสียรถยนต์ ควันเป็นแหล่งแพร่กระจายตะกั่วที่สำคัญ ตะกั่วที่เป็นสารมลพิษจากควันโรงงานส่วนใหญ่อยู่ในรูปแร่ตะกั่ว เช่น  $\text{PbS}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{PbSO}_4$  และ  $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$  ขณะที่ตะกั่วในควันจากรถยนต์อยู่ในรูปเกลือเฮไลด์ (halide salt) เช่น  $\text{PbBr}$ , เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$PbBrCl$ ,  $Pb(OH)Br$ , และ  $(PbO)_2PbBr_2$  ละอองตะกั่วเหล่านี้ไม่เสถียร และจะเปลี่ยนไปเป็นรูปออกไซด์ คาร์บอเนต และซัลเฟต

สำหรับการปนเปื้อนในดินเกิดได้จากการใช้ดินเป็นแหล่งทิ้งกากตะกอนน้ำโสโครก (sewage sludge) และอินทรีย์วัสดุเหลือใช้ (organic waste) ต่างๆ เช่น มูลสัตว์ สารประกอบทางเคมี เช่น ปุ๋ย สารกำจัดศัตรูพืชและวัสดุเหลือใช้จากครัวเรือน (domestic waste) ตัวอย่างเช่น การขุดและถลุงแร่กาลีนา อันเป็นสินแร่ตะกั่วที่รู้จักกันดี ทำให้เกิดการปนเปื้อนได้ในวงกว้าง

#### ผลต่อสภาพแวดล้อม

ละอองผงตะกั่วจากไอเสียรถยนต์ทำให้ดินบริเวณสองฟากถนนมีปริมาณตะกั่วเพิ่มขึ้น ในดินข้างทางที่มีการจราจรแออัดอาจพบตะกั่วในดินบนในปริมาณที่สูงมาก

ละอองตะกั่วในอากาศเป็นแหล่งใหญ่ของสารมลพิษชนิดนี้ ปริมาณตะกั่วบนใบพืชที่มากจะมาจากผงละอองตะกั่วเตตราเอทิล (tetra-ethyl lead) จากไอเสียรถยนต์ที่ฉาบบนผิวใบ ตะกั่วที่ฉาบบนขนหรือผิวใบอาจถูกดูดซึมโดยเซลล์ของใบและเคลื่อนย้ายเข้าสู่เนื้อเยื่อของพืชได้ การดูดกินตะกั่วของพืชโดยวิธีนี้มีปริมาณไม่มากนักเพราะตะกั่วส่วนนี้จะซึมเข้าสู่พืชผ่านชั้น cuticle ของใบได้ยาก และจะถูกชะลงดินได้เมื่อฝนตก รากพืชสามารถดูดกินตะกั่วเหล่านี้ได้ แหล่งที่มีตะกั่วมากที่สำคัญอีกแหล่งคือเหมืองหรือโรงถลุงที่ทำให้ดินมีตะกั่วได้ในปริมาณสูง และพืชดูดกินได้มากจนอาจเป็นพิษต่อคนและสัตว์

ตะกั่วที่เจือปนอยู่ในอากาศอาจแพร่กระจายเข้าสู่สิ่งมีชีวิตได้สองทาง ได้แก่ ทางตรงโดยมนุษย์หรือสัตว์หายใจหรือกินอาหารที่มีตะกั่วปนเปื้อนเข้าไป ส่วนทางอ้อมนั้นตะกั่วจะเข้ารบกวนหรือทำอันตรายต่อสิ่งมีชีวิตได้โดยผ่านไปตามห่วงโซ่อาหาร การกระจายของตะกั่วเมื่อเข้าสู่ร่างกายอาจเป็นไปอย่างช้าๆ และหลังจากที่ถูกดูดซึมจากลำไส้แล้วตะกั่วถูกพาผ่านทางเส้นเลือดดำอย่างรวดเร็วเข้าสู่ตับ และบางส่วนถูกขับออกมาทางน้ำดีและทางอุจจาระ ถ้าหากเข้าไปในปอดตะกั่วจะเข้าสู่กระแสเลือดโดยตรง กระแสไหลเวียนเลือดจะนำตะกั่ววนเวียนไปทั่วร่างกาย ตะกั่วจะสะสมอยู่ในตับและไตมากที่สุด ต่อมาเคลื่อนที่ไปตามกระแสเลือดไปเกาะสะสมที่กระดูกในสภาพเกลือที่ละลายยาก เช่น ตะกั่วฟอสเฟต ( $Pb_3PO_4$ ) ตะกั่วเป็นสารที่ขับออกจากร่างกายได้ช้ามาก ครึ่งชีวิตของตะกั่ว ( $^{210}Pb$ ) ในร่างกายเท่ากับ 1940 วัน หรือ 3-5 ปี นั้นหมายความว่าตะกั่วจะถูกเก็บไว้นานมากในกระดูก และเนื้อเยื่อประมาณห้าปีจึงจะเหลือเพียงครั้งเดียว

#### 2.1.4 ทองแดง(Cu)[9]

ทองแดงจัดอยู่ในกลุ่มเกลือแร่ส่วนน้อย ในร่างกายมีทองแดงประมาณ 100-150 มิลลิกรัม พบตามเนื้อเยื่อต่างๆ ทั่วร่างกาย พบมากที่สุดที่ตับ ไต สมอง และหัวใจ เด็กทารกที่อยู่ในครรภ์ จะมีปริมาณทองแดงมากกว่าคนปกติ 5-10 เท่า และจะค่อยๆ ลดลงในช่วงอายุ 1 ปี

### ความต้องการของร่างกาย

ทารก	3-5 เดือน	0.5-0.7 มิลลิกรัม
	6-11 เดือน	0.7-1.0 มิลลิกรัม
เด็ก	1-6 ปี	1.0-2.0 มิลลิกรัม
	7-9 ปี	2.0-2.5 มิลลิกรัม
อายุ	10 ปีขึ้นไป	2.0-3.0 มิลลิกรัม

### แหล่งที่พบในอาหาร

อาหารเกือบทุกชนิดมีทองแดงปนอยู่ด้วย อาหารที่มีปริมาณทองแดงสูงมาก ได้แก่ หอยนางรมอัลมอนต์ ซีอิ๊วโกแลต โกโก้ วอลนัท เห็ด และตับวัว ที่มีปริมาณมากรองลงมา ได้แก่ ถั่วต่างๆ เมล็ดธัญพืชต่างๆ (เช่น ข้าวสาลี ข้าวโอ๊ต ข้าวไรย์ และข้าวโพด) กุ้ง ไข่ กลัวย และอาโวคาโด ในน้ำนมมีทองแดงน้อยเด็กทารกที่กินน้ำนมเพียงอย่างเดียว อาจจะขาดทองแดง และทำให้เกิดภาวะโลหิตจางได้

### ผลของการขาดทองแดง

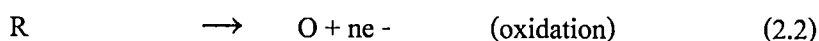
ไม่ค่อยพบบนนัก ถ้าพบบนมักพบในเด็กทารกที่คลอดก่อนกำหนด มีน้ำหนักแรกคลอดต่ำกว่า 1500 กรัม และเลี้ยงด้วยนมวัวอย่างเดียว อาการที่พบคือ ระดับทองแดงในเลือดต่ำ (hypocupremia) ควบคู่ไปกับโลหิตจาง เนื่องจากขาดเหล็ก (iron-deficiency anemia) ผมมีลักษณะแข็งและขาดเป็นเกลียว สีผมและสีผิวจาง บวมหน้า อาการของการขาดจะรวมทั้ง การอ่อนเพลีย การหายใจผิดปกติ เป็นแผลที่ผิวหนัง เป็นต้น ผลการได้รับในปริมาณที่มากเกินไปไม่ค่อยพบเช่นกัน เนื่องจากการดูดซึมและการเก็บของทองแดงในร่างกายน้อยมาก ในขณะที่ส่วนใหญ่ถูกขับออกจากร่างกาย แต่อย่างไรก็ตามพิษของการมีทองแดงอยู่มาก ก็อาจปรากฏขึ้นได้ถ้าบริโภคมากกว่า 30 เท่า ของปริมาณที่แนะนำให้บริโภคเป็นระยะเวลาานานและอาจพบได้ในโรค Wilsons disease ซึ่งเป็นโรคที่เกิดจากพันธุกรรมซึ่งไม่ค่อยพบบ่อยนัก

## 2.2 หลักการทางเคมีไฟฟ้าทั่วไป (Principles of electrochemistry) [16-17,23,26]

เคมีไฟฟ้า (electrochemistry) เป็นการศึกษาเกี่ยวกับปฏิกิริยาเคมีที่ทำให้เกิดกระแสไฟฟ้า หรือศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณกระแสไฟฟ้ากับการเปลี่ยนแปลงทางเคมีของสารที่เกิดขึ้น บริเวณขั้วไฟฟ้าในเซลล์ไฟฟ้าเคมี ซึ่งเซลล์ไฟฟ้าเคมีโดยทั่วไป จะประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าอย่างน้อย 2-3 ขั้ว คือ ขั้วไฟฟ้าทำงาน (working electrode) ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (reference electrode) และขั้วไฟฟ้าช่วย (counter electrode or auxiliary electrode)

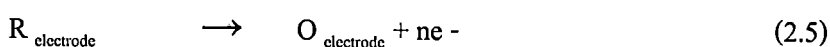
โดยทั่วไปขั้วไฟฟ้าทางเคมี เป็นอุปกรณ์ที่ใช้ศึกษาการเปลี่ยนแปลงการเกิดปฏิกิริยาทางเคมี โดยอาศัยคุณสมบัติการเกิดปฏิกิริยาของสารดังต่อไปนี้

1. ปฏิกิริยารีดอกซ์ (redox reaction) เป็นปฏิกิริยาที่มีการเปลี่ยนแปลงเลขออกซิเดชันของสาร โดยปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าสามารถแยกออกเป็นปฏิกิริยาย่อยได้ 2 ปฏิกิริยา ได้แก่ ปฏิกิริยาย่อย เรียกว่า “ครึ่งปฏิกิริยา” โดยครึ่งปฏิกิริยาที่มีการให้อิเล็กตรอนเรียกว่า “ปฏิกิริยาออกซิเดชัน” (oxidation) และครึ่งปฏิกิริยาที่มีการรับอิเล็กตรอนเรียกว่า “ปฏิกิริยารีดักชัน” (reduction) ซึ่งปฏิกิริยาทั้งสองต้องเกิดขึ้นพร้อมกันได้จึงเรียกปฏิกิริยารวมว่า ปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันหรือปฏิกิริยารีดอกซ์และสารละลายในปฏิกิริยานี้เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ดังสมการต่อไปนี้



โดย O เป็นสารออกซิไดซ์ และ R เป็นสารรีดิวซ์

2. ปฏิกิริยารีดอกซ์ (heterogenous reaction) คือ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างผิวหน้าขั้วไฟฟ้ากับสารที่ละลายในตัวทำละลายด้วยการถ่ายเทมวล (mass transfer) และอิเล็กตรอน ดังสมการต่อไปนี้



ปริมาณกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจากการเกิดปฏิกิริยาดังกล่าวจะถูกควบคุมด้วยกระบวนการถ่ายเทมวลของสาร ซึ่งประกอบด้วย 3 ลักษณะคือ ไมเกรชัน (migration) การแพร่ (diffusion) และการพา (convection)

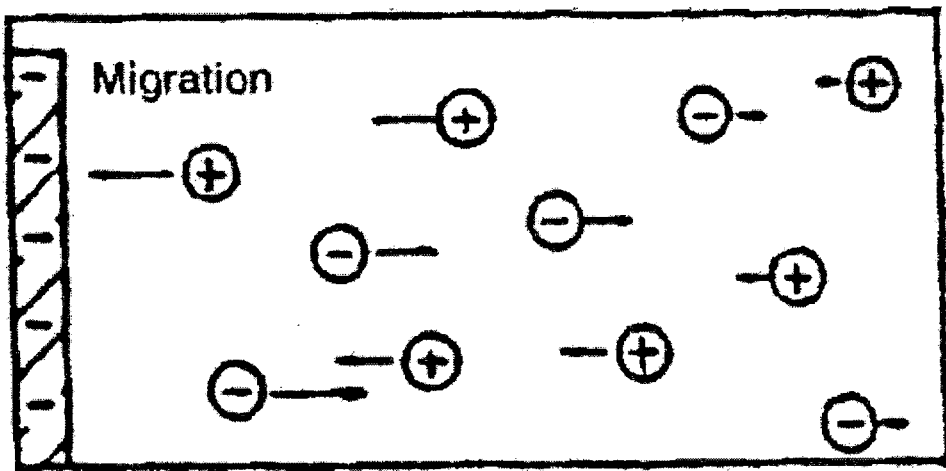
โดย O เป็นสารออกซิไดซ์ และ R เป็นสารรีดิวซ์

### 2.2.1 การถ่ายเทมวลในสารละลาย (Mass transfer)

ปริมาณกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจากการเกิดปฏิกิริยาดังกล่าวถูกควบคุมด้วยกระบวนการถ่ายเทมวลของสารซึ่งประกอบด้วย 3 ลักษณะดังนี้

#### 2.2.1.1 ไมเกรชัน (Migration)

ไมเกรชันคือ การเคลื่อนที่อย่างมีทิศทางโดยแรงดึงดูดหรือแรงผลักภายใต้อิทธิพลของสนามไฟฟ้าที่เกิดขึ้นในสารละลาย แรงจากสนามไฟฟ้าของขั้วสามารถส่งแรงดึงดูดให้อิออนบวกเคลื่อนเข้าหาขั้วไฟฟ้าลบและให้อิออนลบเคลื่อนที่เข้าหาขั้วไฟฟ้าบวก (ดังรูปที่ 2.1) และความเร็วของการเคลื่อนที่เข้าหาหรือเคลื่อนออกจากผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าอาจเพิ่มขึ้นหรือลดลงตามแต่ศักย์ไฟฟ้าที่ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้านั้น ซึ่งมีผลทำให้การไหลของกระแสไฟฟ้าในวงจร อันเนื่องมาจากอิออนที่ต้องการลดลงไปด้วย นอกจากนี้ถ้ามีอิออนอื่นที่มีประจุชนิดเดียวกันกับอิออนที่ต้องการอยู่ในสารละลายด้วยกันจะเกิดการแย่งกันเคลื่อนที่แบบไมเกรชัน ทำให้การไหลของกระแสในวงจรอันเนื่องมาจากอิออนที่ต้องการลดลงไปด้วย



รูปที่ 2.1 แสดงการเคลื่อนที่ของอิออนแบบไมเกรชัน

#### 2.2.1.2 การแพร่ (Diffusion)

การแพร่คือ การเคลื่อนที่ของโมเลกุลหรืออิออน ซึ่งจะเคลื่อนที่จากบริเวณที่มีความหนาแน่นของโมเลกุลที่มากกว่า ไปยังบริเวณที่มีความหนาแน่นของโมเลกุลที่น้อยจนกว่า จนกระทั่งความหนาแน่นของโมเลกุลของสารเกิดความสมดุลคือ ความหนาแน่นของโมเลกุลเท่ากันจึงหยุดแพร่ ซึ่งสารที่จะแพร่ได้ต้องอยู่ในสถานะ โมเลกุลหรืออิออนที่เคลื่อนที่ได้ เช่น สถานะก๊าซหรือของเหลวหรืออนุภาคของแข็งที่แขวนลอยในตัวกลางที่เป็นของเหลวและต้องอาศัย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

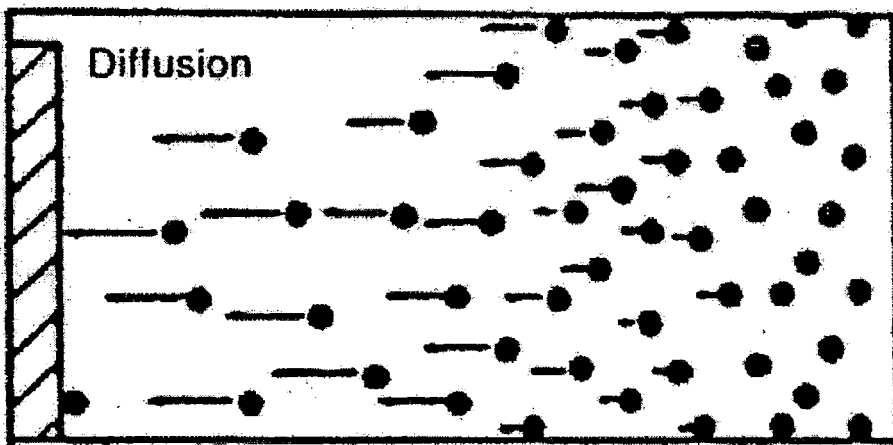
พลังงานจลน์ที่อยู่ในโมเลกุลหรือไอออนในการแพร่ โดยการแพร่ของอนุภาคของแข็งในตัวกลางที่เป็นของเหลวจะอาศัยพลังงานจลน์ของของเหลวที่กระแทกโมเลกุลของของแข็งตลอดเวลา ซึ่งเกิดขึ้นเมื่อมี โมเลกุลหรือ ไอออนของสารในที่ 2 แห่งหนาแน่นไม่เท่ากัน ซึ่งจะเกิดการแพร่จากบริเวณที่หนาแน่นมากไปยังบริเวณที่หนาแน่นน้อยกว่า โดยโมเลกุลของสารที่อยู่กันอย่างหนาแน่นจะชนกันเองและกระแทกให้โมเลกุลรอบนอกเคลื่อนที่ออกไปจากบริเวณที่หนาแน่นมากและจะกระจายออกไปเรื่อยๆ

ปัจจัยที่มีผลต่อการแพร่ ได้แก่

1. ความเข้มข้นของสาร – สารที่เข้มข้นจะแพร่ได้มาก
2. อุณหภูมิ – การเพิ่มอุณหภูมิทำให้การแพร่เป็นไปได้เร็วขึ้น
3. ความดัน – การเพิ่มความดันช่วยให้โมเลกุลหรือ ไอออนของสารเคลื่อนที่ได้ดีขึ้น
4. สิ่งเจือปนอื่นๆ – ที่ปนอยู่ในสารจะเป็นอุปสรรคขัดขวางทำให้การแพร่เกิดได้

ข้างล่าง

5. การดูดติดของสารอื่น – ถ้าโมเลกุลหรือ ไอออนของสารที่แพร่ถูกดูดติดด้วยองค์ประกอบของสารต่างๆ จะทำให้ความสามารถในการแพร่ลดลง

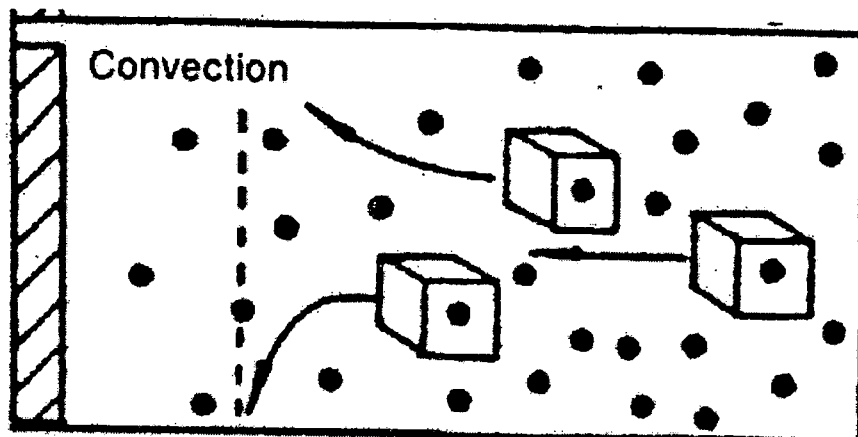


รูปที่ 2.2 แสดงการนำพามวลจากชั้นสารละลายไปยังผิวหนังเล็กโตรดด้วยการแพร่

### 2.2.1.3 การพา (Convection)

การพา คือ การที่ไอออนหรือโมเลกุลในสารละลายถูกพาเข้าหาหรือออกจากผิวหนังขั้วไฟฟ้า อันเป็นผลจากความแตกต่างของอุณหภูมิหรือความหนาแน่น (มวลต่อหนึ่งหน่วยปริมาตร) ของสารละลายหรือด้วยกลไกภายนอก เช่น โดยการคนหรือการกวนสารละลาย ซึ่งเป็นการเร่งการเคลื่อนตัวของไอออนหรือโมเลกุลภายในสารละลาย ดังแสดงในรูปที่ 2.3

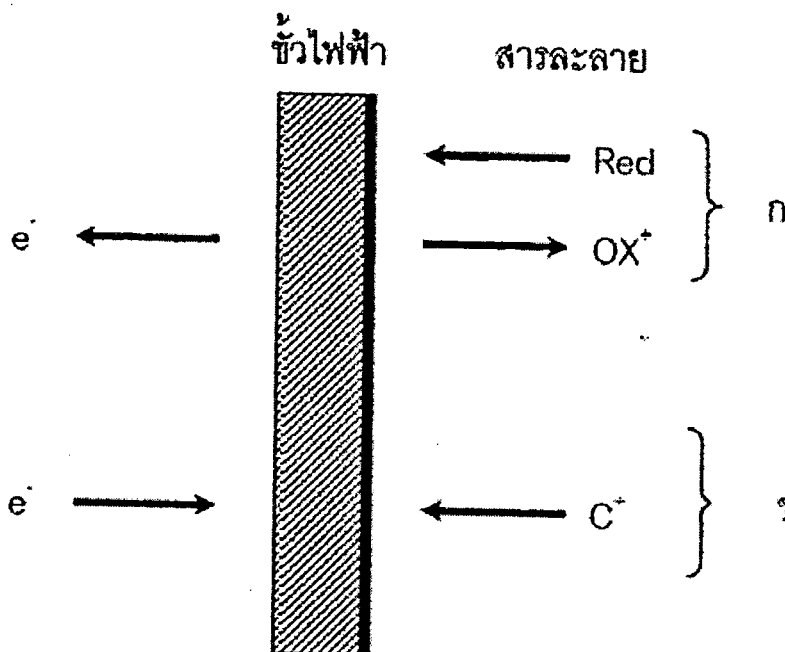
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.3 แสดงการนำพามวลจากชั้นสารละลายไปยังผิวหน้าอิเล็กโทรดด้วยการพา

### 2.2.2 กระบวนการที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า

เมื่อไอออนของสารในอิเล็กโทรไลต์ถูกนำพาจากสารละลายมายังผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า ไม่ว่าจะด้วยกลไกใดก็ตาม กระบวนการที่เกิดขึ้นตรงผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า ซึ่งเป็นรอยต่อระหว่างขั้วไฟฟ้ากับสารละลายอิเล็กโทรไลต์เป็นไปได้อย่างใดอย่างหนึ่ง ดังแสดงในรูปที่ 2.4 ดังนี้คือ



รูปที่ 2.4 รูปแบบแสดงกระบวนการที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า

ก. กระบวนการฟาราดิก  $\text{Red} \rightleftharpoons \text{OX}^+ + e^-$

ข. กระบวนการอัดประจุ (นอนฟาราดิก)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ถ้าไอออนหรือประจุที่ตรงผิวหน้าขั้วไฟฟ้าสามารถข้ามรอยต่อระหว่างสารละลายกับผิวหน้าขั้วไฟฟ้านั้นและมีปฏิกิริยาของการรับและคายอิเล็กตรอนเกิดขึ้น (ปฏิกิริยารีดอกซ์) ซึ่งเป็นไปตามกฎของฟาราเดย์ เรียกกระบวนการที่เกิดขึ้นว่า “กระบวนการฟาราเดอิก” (faradaic process) ผลลัพธ์ของการเกิดกระบวนการฟาราเดอิกที่อิเล็กโทรดจะทำให้เกิดการไหลของกระแสในวงจรของเซลล์เคมีไฟฟ้านั้นได้ เรียกว่า “กระแสฟาราเดอิก” (Faradaic current)

ถ้าไอออนหรือประจุที่ถูกพาไปยังผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าจะถูกดูดซับไว้ที่บริเวณรอยต่อของสารละลายกับขั้วไฟฟ้าไม่มีปฏิกิริยารีดอกซ์เกิดขึ้น โดยประจุที่ถูกดูดซับไว้จะมีการจัดเรียงตัวตรงบริเวณรอยต่อนั้น ซึ่งในระหว่างการเกิดการจัดเรียงตัวจะมีการเปลี่ยนแปลงของกระแสหรือศักย์ไฟฟ้าขึ้น แต่ก็เป็นเพียงชั่วขณะที่การจัดเรียงตัวยังไม่ยุติ เรียกกระบวนการที่เกิดขึ้นนี้ว่า กระบวนการนอนฟาราเดอิก (nonfaradaic process) ซึ่งกระแสชั่วขณะที่เกิดขึ้นนั้น จะเรียกว่า กระแสนอนฟาราเดอิก (nonfaradaic current)

สำหรับเซลล์เคมีไฟฟ้าหนึ่งๆ กระบวนการที่เกิดขึ้นที่ขั้วไฟฟ้าจะเป็นฟาราเดอิกหรือนอนฟาราเดอิก ไม่ได้ขึ้นกับการจัดเซลล์หรือชนิดของเซลล์เคมีไฟฟ้าแต่ขึ้นกับสถานะของการวิเคราะห์ว่ามีเทอร์โมไดนามิกส์หรือจลนศาสตร์ที่เหมาะสมกับการที่จะเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ขึ้นตรงผิวหน้าขั้วไฟฟ้านั้นได้หรือไม่เพียงใด

## 2.3 การวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า (Analysis of electrochemistry)

### 2.3.1 อุปกรณ์และเครื่องมือการทำโวลแทมเมทรี

เครื่องมือ โวลแทมเมทรีจะประกอบด้วยส่วนสำคัญต่างๆ ดังนี้

- เซลล์โวลแทมเมทรี
- ขั้วไฟฟ้า
- อุปกรณ์วัดค่าทางไฟฟ้า

#### 2.3.1.1 เซลล์โวลแทมเมทรี

เซลล์โวลแทมเมทรีมักใช้เรียกเซลล์เคมีไฟฟ้าในกลุ่มการวิเคราะห์โวลแทมเมทรี ประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าและสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่แตกต่างไปจากการทำโพเทนชิอเมทรีตรงที่ว่า ขั้วไฟฟ้าในการทำโวลแทมเมทรี ประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ขั้วไฟฟ้าใช้งานและขั้วไฟฟ้าช่วยหรือขั้วไฟฟ้าวร่วมที่จมอยู่ในสารละลายที่มีสารตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์และสารอิเล็กโทรไลต์ที่ไม่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งมักเรียกว่าเป็นสารอิเล็กโทรไลต์ช่วยหรือเกลือหนุน (supporting electrolyte) โดยสารอิเล็กโทรไลต์ช่วยมักใช้ในปริมาณที่มากเกินไป นอกจากนี้ยังมีระบบกำจัดแก๊สออกซิเจน

### 1. สารอิเล็กโทรไลต์ช่วย หรือเกลือหนูน (Supporting electrolyte)

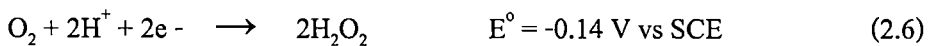
สารละลายในเซลล์โวลแทมเมทรี นอกจากจะมีสารละลายตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์แล้ว ยังต้องมีสารละลายอิเล็กโทรไลต์ช่วย โดยใช้ปริมาณมากกว่าสารละลายตัวอย่าง 50-100 เท่า เพื่อที่จะให้เกิดกระบวนการแพร่ของไอออนตรงผิวหน้าขั้วไฟฟ้ามากที่สุดและให้เกิดกระบวนการไมเกรชันของไอออนตรงผิวหน้าขั้วไฟฟ้าน้อยที่สุดหรือแทบจะไม่เกิดขึ้นเลย นั่นคือ อัตราส่วนของกระแสไมเกรชัน ( $I_m$ ) ต่อกระแสของการแพร่ ( $I_d$ ) มีค่าน้อยมากๆ สารละลายอิเล็กโทรไลต์ช่วยควรเตรียมจากสารที่มีความบริสุทธิ์สูงและไม่ถูกออกซิไดส์หรือถูกรีดิวซ์ได้ง่าย ความเข้มข้นของสารละลายที่อยู่ในช่วง 0.1-1.0 โมลาร์

หน้าที่ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ช่วย มีดังนี้

- ช่วยลดความต้านทานของสารละลาย
- ช่วยนำไฟฟ้าในกรณีสารตัวอย่างนำไฟฟ้าได้น้อย
- ช่วยขจัดโลหะไอออนแทรกซ้อนที่ปนมาในสารตัวอย่าง
- ช่วยป้องกันการเกิดไมเกรชัน
- ช่วยทำหน้าที่เป็นสารละลายบัฟเฟอร์ (ช่วยปรับหรือรักษาพีเอช (pH) ของสารละลายให้คงที่)

### 2. การกำจัดออกซิเจน

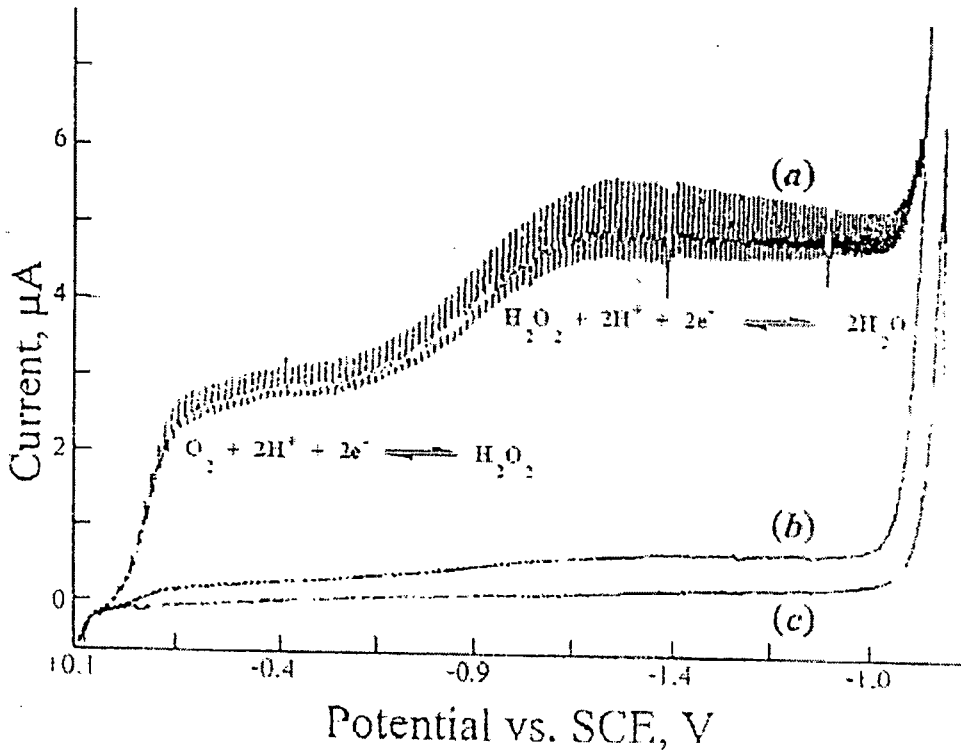
โดยปกติแล้วออกซิเจนมีอยู่ทั่วไปในบรรยากาศในรูปแก๊สและละลายอยู่ในสารละลาย สำหรับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้า ออกซิเจนจะสามารถละลายได้ในตัวทำละลายทุกชนิด เช่น น้ำ ออกซิเจนสามารถละลายในน้ำได้ดี (ประมาณ  $10^{-3}$  โมลาร์) ซึ่งออกซิเจนที่อยู่ในสารละลายจะเป็นสารที่รบกวนต่อการวิเคราะห์ เพราะจะเกิดกระแสเนื่องจากการแพร่อยู่สองส่วน ส่วนแรกออกซิเจนในสารละลายที่มีตัวทำละลายเป็นน้ำจะเกิดปฏิกิริยารีดักชันในโมเลกุลของน้ำ ซึ่งจะไปเป็นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ โดยมีศักย์ไฟฟ้าครึ่งคลื่นเท่ากับ -0.14 โวลต์ (เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง SCE) และส่วนที่สอง ซึ่งเป็นส่วนที่ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จะถูกรีดิวซ์ได้น้ำ โดยจะเกิดขึ้นที่ศักย์ไฟฟ้าประมาณ -0.9 โวลต์



ผลจากการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของแก๊สออกซิเจนทั้งสองปฏิกิริยาดังกล่าวเกิดขึ้นในช่วงศักย์ไฟฟ้า 0 ถึง -1 โวลต์ โดยเฉพาะที่ศักย์ไฟฟ้า -0.14 โวลต์นั้นถือว่าต่ำมาก ซึ่งทำให้เกิดกระแสแคโทดิกได้ไม่น้อยกว่า 5 ไมโครแอมแปร์และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่เกิดขึ้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

นั้นยังสามารถที่จะทำปฏิกิริยากับสารอื่นๆ ในสารตัวอย่างได้ด้วย ดังนั้นในการวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้าจึงจำเป็นต้องกำจัดออกซิเจนออกจากสารละลายที่จะทำการตรวจวัดก่อน โดยการผ่านแก๊สเฉื่อยที่บริสุทธิ์ เช่น แก๊สไนโตรเจน หรือแก๊สอาร์กอนลงไป ในสารละลาย ที่จะทำการวัดประมาณ 10-15 นาที ก่อนเริ่มทำการวิเคราะห์และผ่านแก๊สปกคลุมบรรยากาศบริเวณเหนือสารตัวอย่างตลอดการวิเคราะห์ เพื่อให้แน่ใจว่าไม่มีการละลายของออกซิเจนลงไป ในสารละลายตัวอย่างขณะทำการวิเคราะห์



รูปที่ 2.5 โวลแทมโมแกรมของสารละลาย 0.1 โมลาร์ โพแทสเซียมคลอไรด์ (KCl)

- (a) สารละลายโพแทสเซียมคลอไรด์อิ่มตัวไปด้วยอากาศทำให้เห็นรูปคลื่น (Wave) ของออกซิเจน
- (b) มีการไล่ออกซิเจนออกจากสารละลายบางส่วน
- (c) มีการไล่ออกซิเจนออกจากสารละลายทั้งหมด

### 2.3.1.2 ขั้วไฟฟ้า (Electrode)

#### 1. ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode)

ในการวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้าจำเป็นต้องมีขั้วไฟฟ้าอ้างอิงไว้เพื่อเทียบศักย์ไฟฟ้า เนื่องจากศักย์ไฟฟ้าที่อ่านได้จากวงจรเป็นค่าของความต่างศักย์ของขั้วไฟฟ้าทั้งสองขั้วจึงเรียกได้ว่าเป็น “ค่าศักย์ไฟฟ้าสัมพัทธ์” (Relative potential) การใช้ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงต้องมีค่าศักย์ขั้วไฟฟ้าคงที่ตลอดการทดลอง ไม่เปลี่ยนแปลงไปตามการเปลี่ยนแปลงไปตามกระแสไฟฟ้าในวงจร และสามารถควบคุมค่าศักย์ของขั้วไฟฟ้าใช้งานด้วย แม้ขั้วไฟฟ้าคาโทดจะเคยถูกจัดเป็นขั้วไฟฟ้า

อ้างอิงที่ใช้ได้ทั่วไปแต่ด้วยเหตุผล ด้านความเป็นพิษและผลต่อมลพิษของปรอททำให้ขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์เป็นที่ยอมรับในการเป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิงแทน

### 2. ขั้วไฟฟ้าร่วม หรือขั้วไฟฟ้าช่วย (Counter electrode)

ขั้วไฟฟ้าร่วมหรือขั้วไฟฟ้าช่วยจัดเป็นขั้วไฟฟ้าที่สามของวงจรโวลแทมเมทรี ที่มีคุณลักษณะเฉพาะคือ ทำหน้าที่เป็นตัวนำไฟฟ้าที่ดีเป็นขั้วที่รับพลังงานไฟฟ้าจากขั้วไฟฟ้าอ้างอิงส่งต่อผ่านสารละลายไปยังขั้วไฟฟ้าใช้งานเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาเคมีของสารตัวอย่างที่ขั้วไฟฟ้าจุ่มอยู่ โดยขั้วไฟฟ้าร่วมนี้จะไม่มีส่วนเกี่ยวข้องหรือไม่มีการเปลี่ยนแปลงใดๆ เกิดขึ้นในขณะที่เกิดปฏิกิริยาของสารตัวอย่างระหว่างการวิเคราะห์

ขั้วไฟฟ้าร่วมหรือขั้วไฟฟ้าช่วยมักมีพื้นที่ผิวมากๆ เพื่อให้การนำไฟฟ้าเป็นไปได้ดี ซึ่งจะลดการเกิดศักย์จากโอห์มของวงจรและควรมีความเสถียรของศักย์ไฟฟ้าที่ใช้งานได้ในช่วงที่กว้างขวางด้วย ซึ่งตัวอย่างของขั้วไฟฟ้าร่วมหรือขั้วไฟฟ้าช่วย ได้แก่ ขดลวดแพลทินัมหรือแผ่นแพลทินัม เป็นต้น

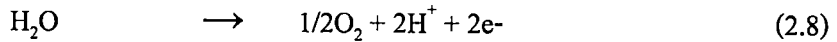
### 3. ขั้วไฟฟ้าใช้งาน (Working electrode)

ในกลุ่มการวิเคราะห์โวลแทมเมทรีขั้วไฟฟ้าใช้งานจะแตกต่างจากการวิเคราะห์อื่นๆ ที่ว่าขนาดของขั้วไฟฟ้าต้องเล็ก ซึ่งมักเรียกเป็นขั้วไฟฟ้าจุลภาค ทั้งนี้เพื่อให้พื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้าในการสัมผัสกับสารตัวอย่างมีน้อยๆ เกิดสภาวะของโพลาไรเซชันตลอดการวิเคราะห์และส่วนประกอบหลักของขั้วไฟฟ้าใช้งานที่ใช้กันในทางปฏิบัติมักเป็นโลหะเฉื่อย เช่น แพลทินัม ทอง ไพลโรไลต์ กราไฟต์หรือกลาสคาร์บอนและปรอท เป็นต้น

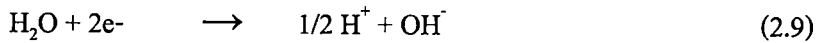
ขั้วไฟฟ้าใช้งานในกลุ่มการวิเคราะห์โวลแทมเมทรีนั้น จะมีผลโดยตรงอย่างมากต่อประสิทธิภาพของการวิเคราะห์ ขึ้นอยู่กับวัสดุที่ใช้ทำขั้วไฟฟ้าใช้งาน โดยส่วนใหญ่จะนิยมที่ทำมาจากแพลทินัม (Pt) คาร์บอน (C) หรือ ปรอท (Hg) เป็นต้น ซึ่งขั้วไฟฟ้าใช้งานที่ดีควรจะให้ค่าสัญญาณต่อสัญญาณรบกวนที่สูง รวมทั้งมีการตอบสนองที่คงที่ เชื่อถือได้ตลอดอายุการใช้งานและสิ่งที่จะต้องพิจารณาในการเลือกวัสดุที่ใช้ทำขั้วไฟฟ้าใช้งานคือ ลักษณะของปฏิกิริยารีดอกซ์ของสารตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์และกระแสพื้นในช่วงศักย์ไฟฟ้าที่ใช้งาน โดยปัจจัยย่อยอื่นๆ ที่นำมาพิจารณาด้วย เช่น ช่วงของศักย์ไฟฟ้าที่ใช้งานได้ ค่าการนำไฟฟ้า ราคา ความยากง่ายในการหาและความเป็นพิษ เป็นต้น

โดยทั่วไปตัวทำละลายของสารตัวอย่างมักเป็นน้ำ ช่วงศักย์ไฟฟ้าใช้งานของแต่ละขั้วไฟฟ้า หาได้จากการใช้พลังงานไฟฟ้าในรูปศักย์แก่เซลล์เคมีไฟฟ้าที่มีขั้วไฟฟ้าที่ต้องการศึกษาเป็นขั้วไฟฟ้าใช้งานและมีขั้วไฟฟ้าอ้างอิงรวมอยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ศักย์ที่ให้กับวงจรจนเกิดการไหลของกระแส อันเป็นผลจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำและให้โมเลกุลออกซิเจนเป็นขีดจำกัดศักย์ไฟฟ้าทางบวก

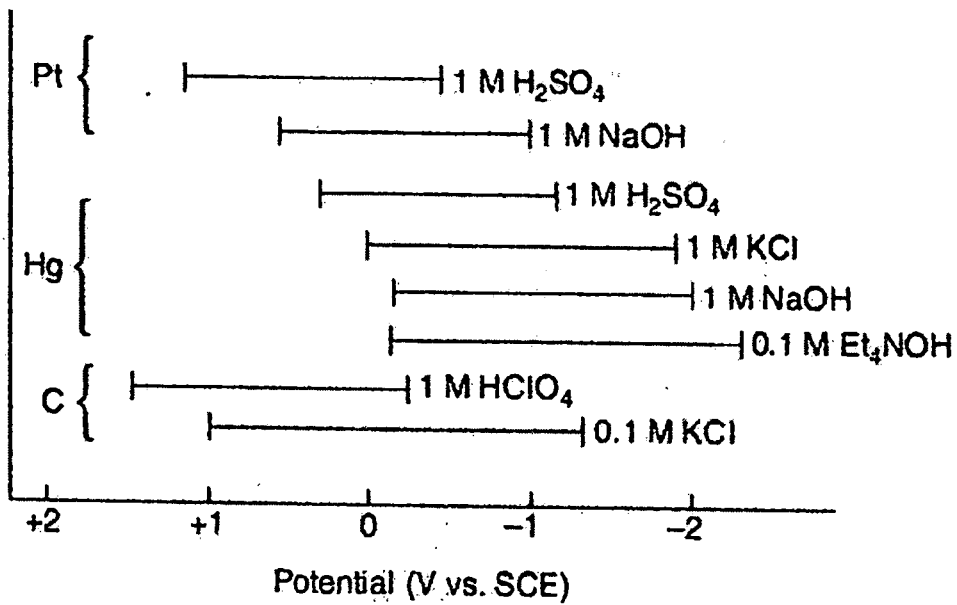
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ขณะเดียวกันขีดจำกัดศักย์ไฟฟ้าทางลบเกิดจากปฏิกิริยารีดักชันของน้ำ และได้โมเลกุลไฮโดรเจน



นอกจากขีดจำกัดศักย์ทั้งบวกและลบของขั้วไฟฟ้าใช้งานจะแตกต่างกันตามชนิดของขั้วไฟฟ้าแล้วยังแตกต่างกันตามแต่ชนิดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ช่วย ซึ่งสรุปได้ในรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 แสดงช่วงศักย์ไฟฟ้าที่สามารถให้แก่ขั้วไฟฟ้าแพลทินัม คาร์บอนและเมอร์คิวรี ในอิเล็กโทรไลต์เกลือชนิดต่าง ๆ

สำหรับขั้วไฟฟ้าที่เป็นแพลทินัมหรือคาร์บอน ขีดจำกัดทางบวกในการเกิดออกซิเดชันของน้ำมีค่าไม่น้อยกว่า +1.0 โวลต์ ซึ่งขึ้นอยู่กับชนิดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ช่วย โดยสารละลายอิเล็กโทรไลต์ช่วยที่มีความเป็นกรดสูง เช่น 1 โมลาร์ HClO<sub>4</sub> (C) หรือ 1 โมลาร์ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Pt) จะทำให้ขีดจำกัดศักย์ไฟฟ้าทางบวกมากขึ้น ส่วนขีดจำกัดศักย์ทางลบของทั้งแพลทินัมและคาร์บอนมีความแตกต่างกัน เนื่องจากศักย์ไฟฟ้าที่ทำให้เกิดแก๊สไฮโดรเจนของแต่ละขั้วไฟฟ้าต่างกัน ขีดจำกัดศักย์ทางลบของคาร์บอนได้ -1.0 โวลต์หรือมากกว่า ซึ่งก็ขึ้นกับค่าความเป็นกรด-เบสของสารละลายแต่ละชนิดด้วย ส่วนขีดจำกัดศักย์ทางลบของแพลทินัมได้เพียง -0.1 โวลต์ ส่วนขั้วไฟฟ้าปรอทมีขีดจำกัดศักย์ทางบวกและลบต่างจากแพลทินัมและคาร์บอน โดยช่วงศักย์ทางบวกไม่เกิน +0.4 โวลต์ เพราะปรอทเกิดออกซิเดชันได้แต่ขีดจำกัดศักย์ทางลบมีค่ามากกว่าการใช้แพลทินัมหรือคาร์บอน เพราะศักย์ไฟฟ้าที่ทำให้เกิดแก๊สไฮโดรเจนเมื่อใช้ขั้วไฟฟ้าปรอทมีค่า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สูงมาก ทำให้ศักย์ที่ใช้งานทางลบสำหรับขั้วไฟฟ้าปรอทมากถึง  $-2.0$  โวลต์หรือตามแต่สารละลาย อิเล็กโทรไลต์ช่วยที่เลือกใช้

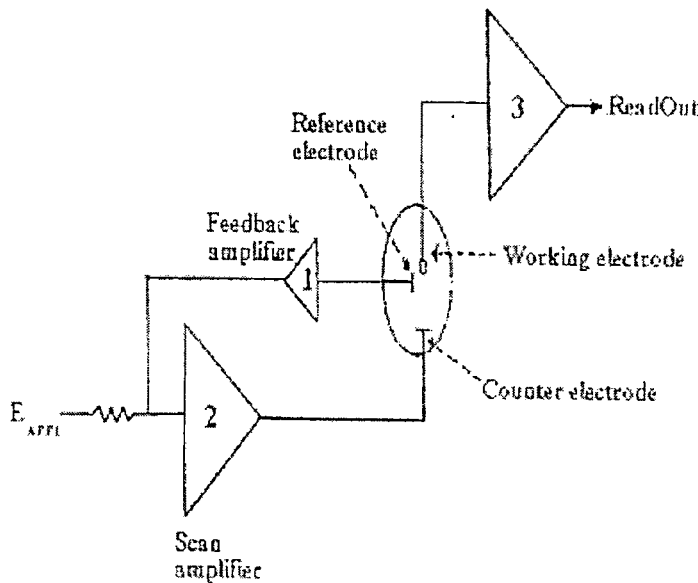
### 2.3.1.3 อุปกรณ์วัดค่าทางไฟฟ้า

ประกอบด้วย

- แหล่งให้ศักย์ไฟฟ้า
- เครื่องวัดศักย์ไฟฟ้าใช้โวลต์มิเตอร์ที่อ่านค่าได้ละเอียดใน

ช่วง  $0.01-100$  ไมโครแอมแปร์ ( $\mu\text{A}$ )

การต่อขั้วไฟฟ้าเข้ากับอุปกรณ์วัดค่าทางไฟฟ้าเป็นวงจรนั้นทำได้ 2 แบบคือ การต่อแบบ 2 ขั้วและการต่อแบบ 3 ขั้ว ซึ่งในหัวข้อนี้ขอกล่าวเฉพาะการต่อแบบ 3 ขั้ว ซึ่งเป็นแบบที่ใช้ในการต่อวงจรสำหรับทำเทคนิคโวลแทมเมตรีที่ใช้ในการวิจัยนี้การต่อขั้วไฟฟ้าแบบ 3 ขั้วสามารถเขียนเป็นผังวงจรได้ดังรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 แสดงผังการต่อขั้วไฟฟ้าแบบ 3 ขั้ว (1, 2 และ 3 แทน Op amp (Operational amplifier))

การทำงานของผังวงจร Op amp อธิบายได้ดังนี้คือ เมื่อมีการให้พลังงานไฟฟ้าในรูปศักย์ไฟฟ้าแก่วงจร ศักย์จะถูกส่งไปยัง Op amp (1) ซึ่งควบคุมศักย์ของขั้วไฟฟ้าอ้างอิงไม่ให้เกิดการไหลของกระแสผ่านส่วนนี้ ผลลัพธ์คือ Op amp (1) ถูกส่งไปยัง Op amp (2) เพื่อให้ครบวงจรไฟฟ้า โดยที่ Op amp (2) มีกระแสไหลผ่านขั้วไฟฟ้าช่วยกับขั้วไฟฟ้าใช้งาน ซึ่งจะทำให้เกิดปฏิกิริยาเคมีของสารที่ต้องการวิเคราะห์ขึ้นที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า ขณะเดียวกันส่วนของ Op amp (2) ก็ช่วยรักษาระดับความต่างศักย์ระหว่างขั้วไฟฟ้าอ้างอิงและขั้วไฟฟ้าใช้งานกระแสที่เกิดขึ้นจากการดำเนินไปของปฏิกิริยาของสารที่ต้องการวิเคราะห์ถูกส่งไปยัง Op amp (3) ซึ่งต่อกับเครื่องบันทึกผลในการบันทึกหรือสร้างกราฟของค่าศักย์ที่ให้แก่วงจรกับกระแสที่เปลี่ยนไป

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 2.3.2 เทคนิคโวลแทมเมตรี

โวลแทมเมตรี (voltametry) เป็นชื่อรวมของกลุ่มวิธีการวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้าที่ข้อมูลของการวิเคราะห์ได้จากความสัมพันธ์ของการเกิดกระแสกับการให้พลังงานศักย์แก่วงจรภายใต้สภาวะการทดลองที่เกิดกระบวนการนอนพาราเดอิกหรือเกิดโพลาริเซชันขึ้นที่ขั้วไฟฟ้าใช้งาน โดยทำให้ขั้วไฟฟ้าใช้งานมีขนาดเล็กและมีพื้นที่ผิวน้อย (เพียงไม่กี่ตารางเมตร) ทำให้เกิดปฏิกิริยาเคมีของสารตัวอย่าง ซึ่งจำเป็นต้องอาศัยพลังงานศักย์จากภายนอกด้วยขนาดที่เล็กของขั้วไฟฟ้าใช้งาน จึงเรียกขั้วไฟฟ้าใช้งานในเทคนิคโวลแทมเมตรีว่า ขั้วไฟฟ้าจุลภาค (microelectrode)

โวลแทมเมตรีเป็นเทคนิคการวิเคราะห์ทางเคมีที่ต้องให้ศักย์ไฟฟ้าคงที่เข้าไปในวงจรและวัดกระแสที่เกิดขึ้น เซลล์เคมีไฟฟ้าของเทคนิคโวลแทมเมตรีจัดเป็นเซลล์อิเล็กโทรไลต์สำหรับขั้วไฟฟ้าที่ใช้สำหรับเทคนิคนี้จะแตกต่างจากเทคนิคโพเทนชิอเมตรีคือ มีการใช้ขั้วไฟฟ้าช่วย (auxiliary electrode) ซึ่งส่วนมากมักเป็นขั้วไฟฟ้าช่วยแพลตินัม (platinum wire auxiliary electrode) นอกจากนี้ขั้วไฟฟ้าใช้งานสำหรับเทคนิคนี้มักเป็นขั้วไฟฟ้าจุลภาค ทั้งนี้เพื่อให้เกิดโพลาริเซชันที่ขั้วไฟฟ้าใช้งานและเทคนิคที่สำคัญสำหรับการวิเคราะห์โดยใช้โวลแทมเมตรีคือ

1. Chronoamperometry
2. Current-Sample Polarography
3. Pulse Voltammetry
  - Normal Pulse Voltammetry
  - Differential Pulse Voltammetry
  - Square-Wave Voltammetry
  - Staircase Voltammetry
4. AC Polarography
5. Linear Sweep Polarography
6. Cyclic Voltammetry
7. Stripping Voltammetry
  - Anodic Stripping Voltammetry
  - Cathodic Stripping Voltammetry
  - Potentiometric Stripping Analysis

## 2.4 คิฟเฟอเรนเชียลพัลส์แอนดิกสทริปปิงโวลแทมเมทรี [24,25]

### 2.4.1 โวลแทมเมทรี

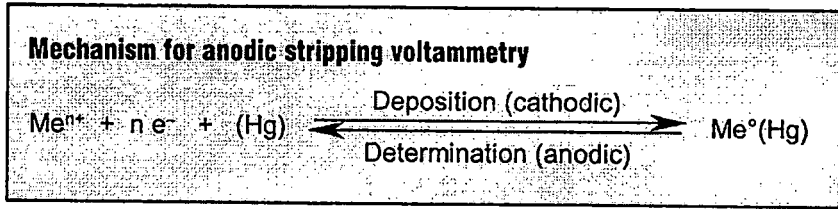
โวลแทมเมทรีเป็นเทคนิคการวิเคราะห์ทางไฟฟ้าเคมีที่เกี่ยวกับการให้ศักย์ไฟฟ้าที่ควบคุมได้จากวงจรอิเล็กทรอนิกส์ภายนอกแก่ขั้วไฟฟ้าของเซลล์ไฟฟ้าเคมี ศักย์ไฟฟ้าที่ให้นี้ทำให้ขั้ว working electrode (WE) มีศักย์ไฟฟ้าเปลี่ยนแปลงไป ซึ่งจะทำให้สารบางชนิดที่อยู่ในสารละลายรอบ WE สามารถเกิดปฏิกิริยาถ่ายเทอิเล็กตรอน (electron transfer reaction) บนผิวของขั้วไฟฟ้าได้นั่นคือ มีการให้ หรือ รับอิเล็กตรอนที่ WE ทำให้เกิดกระแสไฟฟ้าไหลผ่าน WE กระแสที่เกิดขึ้นนี้จะถูกตรวจวัดโดยวงจรอิเล็กทรอนิกส์ภายนอก ซึ่งขนาดของกระแสมีความสัมพันธ์กับความเข้มข้นของสารที่เกิดปฏิกิริยา

### 2.4.2 สทริปปิงโวลแทมเมทรี

สทริปปิงโวลแทมเมทรี เป็นเทคนิคทางเคมีไฟฟ้าที่มีประสิทธิภาพสูงสุดสำหรับใช้ในการวิเคราะห์สปีชีส์หรือโลหะที่มีปริมาณน้อย ความไวและความเลือกเฉพาะขึ้นอยู่กับวิธีการยัดเกาะที่ขั้วไฟฟ้าก่อนถูกตรวจวัด นอกจากนี้การ accumulation และการตรวจวัดยังเป็นกระบวนการทางเคมีไฟฟ้าที่สามารถควบคุมได้

ในการเปรียบเทียบกับการทำงานของโพลารोगราฟิค โดยทั่วไป การตรวจวัดโดยใช้สทริปปิงโวลแทมเมทรีจะมีความไวมากกว่า  $10^3$ - $10^5$  เท่า ดังนั้นขีดจำกัดในการวัด (detection limits) จึงอยู่ระหว่าง  $10^{-9}$ - $10^{-11}$  โมล/ลิตร และในบางกรณีอาจวัดได้ต่ำถึง  $10^{-12}$  โมล/ลิตร นั้นหมายความว่าวิธีสทริปปิงจัดเป็นกลุ่มวิธีการวิเคราะห์ที่มีความไวมากที่สุด เนื่องจากมีความเหนือชั้นในการวิเคราะห์โลหะที่มีปริมาณน้อยโดยให้ค่าการวัดที่มีความถูกต้อง ทั้งการ accumulation และการตรวจวัดที่เกิดขึ้นที่ขั้วไฟฟ้าเดียวกันโดยไม่จำเป็นจะต้องเปลี่ยนเซลล์ นั้นหมายความว่า การเกิดความผิดพลาดอย่างมีระบบ (systematic errors) จากการปนเปื้อน หรือการระเหยสามารถรักษาไว้ให้อยู่ในระดับต่ำได้

Accumulation มักเกิดขึ้นเสมอที่ศักย์ไฟฟ้าคงที่ ( $E_{acc}$ , accumulation potential) ที่ขั้วหยดปรอทอยู่นิ่ง ขั้วฟิล์มปรอท ขั้วกราไฟต์ หรือขั้วโลหะมีตระกูล และใช้ในการควบคุมช่วงเวลา ( $t_{acc}$ , accumulation time) โลหะที่ต้องการตรวจวัดจะเข้ายัดเกาะที่ขั้วด้วยวิธีทางเคมีไฟฟ้า ซึ่งโลหะเหล่านี้ต้องละลายในปรอท หรือสามารถดูดซับเป็นสารประกอบเชิงซ้อนได้ ขณะที่โลหะที่ยัดเกาะเคลื่อนออกจากขั้วไฟฟ้า ก็จะเข้าสู่ขั้นตอนการวัดใช้กระบวนการออกซิเดชัน หรือรีดักชัน แล้วกลับไปสู่ขั้นตอน accumulation ในรูปแบบดั้งเดิมเรียกว่า โวลแทมเมทรีแบบผกกลับ (inverse voltammetry)

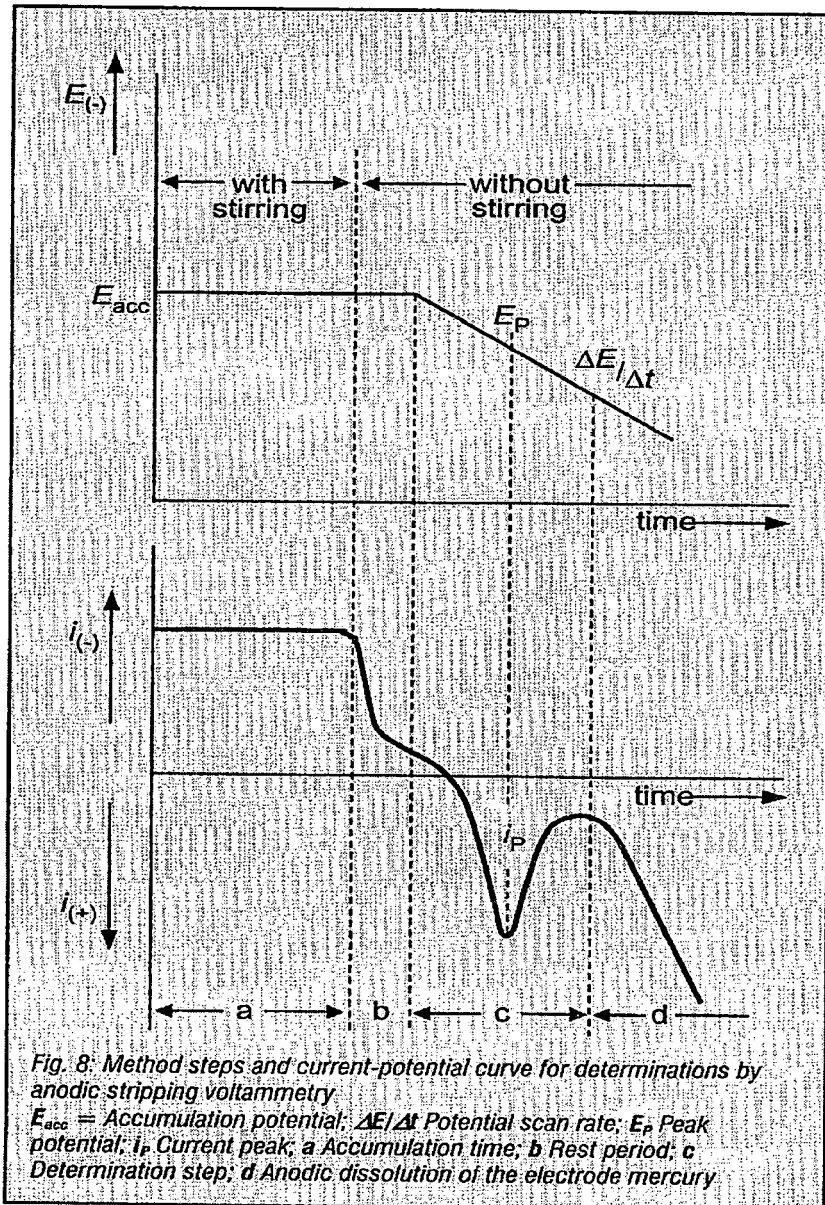


เพื่อที่จะจำแนกวิธีนี้ออกจากวิธีอื่นๆ ฉะนั้นในการตรวจวัดจึงไม่วัดผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากกระบวนการออกซิเดชัน แต่จะวัดผลิตภัณฑ์ที่ยึดเกาะที่ขั้วไฟฟ้าที่เกิดจากกระบวนการรีดักชัน เรียกวิธีนี้ว่า แอนโอดิกสทริปปิงโวลแทมเมทรี (ASV) นอกจากนี้ยังมีวิธีอื่นๆ ที่เป็นที่ยูจกอีก เช่น แคโทดิกสทริปปิงโวลแทมเมทรี (CSV) แอ็ดซอร์พทีฟสทริปปิงโวลแทมเมทรี (AdSV) เป็นต้น

### 2.4.3 แอนโอดิกสทริปปิงโวลแทมเมทรี

แอนโอดิกสทริปปิงโวลแทมเมทรี (ASV) สามารถใช้ในการตรวจวัดได้กับโลหะทุกตัวที่สามารถละลายได้ในปรอทด้วยการเกิดเป็นอะมัลกัม หรือที่สามารถเกิดการยึดเกาะที่ขั้วคาร์บอนหรือขั้วโลหะมีตระกูล สำหรับขั้นตอนในการตรวจวัดด้วย ASV แสดงดังรูปที่ 2.8

ส่วน a คือ accumulation time ในส่วนนี้โลหะที่ต้องการตรวจวัดจะเกาะติดอยู่ที่ขั้วไฟฟ้าทำงานที่ศักย์ไฟฟ้าคงที่ พร้อมกับสารละลายตัวอย่างถูกคนอย่างต่อเนื่อง การยึดเกาะมักเกิดขึ้นอย่างไม่สมบูรณ์เสมอ ดังนั้นสภาวะทำงานต้องถูกควบคุมอย่างดีหากมีการวัดซ้ำ accumulation time ประกอบด้วย accumulation potential, ขนาด, รูปร่าง และตำแหน่งการจัดวางแท่งปั่นกววน, ความเร็วรอบการคน (rotation), ปริมาตรตัวอย่าง และผิวหน้าอิเล็กโทรด (ผิวหน้าของหยดปรอทหรือฟิล์ม) ส่วน b คือ rest period ในระหว่างที่สารละลายตัวอย่างไม่มีการคน กระแสแคโทดิกจะลดลงเนื่องจากขาดการพา โลหะที่ต้องการที่มีอยู่ในปริมาณน้อยจากส่วนที่ไม่ถูกคนจะเข้าไปเกาะที่ขั้วไฟฟ้า ช่วงนี้ต้องมีการควบคุมเป็นอย่างดี ในส่วนนี้สารละลายจะไม่มีกรคนอีกต่อไป และโลหะที่ยึดเกาะจะกระจายตัวอย่างดีในหยดปรอท ซึ่งใช้เวลา 5-30 วินาที เป็นอย่างมาก ส่วน c ในรูปที่ 2.8 ถูกกำหนดโดยอัตราการเปลี่ยนแปลงศักย์ (potential scan rate) ( $\Delta E / \Delta t = \text{const.}$ ) ซึ่งเป็นอัตราคงที่ที่ใช้ในการบันทึกกระแสของโลหะแต่ละตัว การวัดสัญญาณของกระแสยอดคลื่น (peak current  $i_p$ ) ในส่วน d ช่วงเวลาที่กระแสแคโทดิกจะถูกเปลี่ยนไปเป็นกระแสแอนโอดิกเพื่อการละลายของขั้วไฟฟ้าปรอท



รูปที่ 2.8 แสดงขั้นตอนวิธีการ และเคอร์ฟกระแสศักย์ไฟฟ้าสำหรับการวิเคราะห์โดยเทคนิค แอนโอดิกสทริปปิงโวลแทมเมทรี

ตามสมการที่ 2.10 accumulation เช่น ปริมาณของโลหะที่ขีดยึดเกาะขั้วไฟฟ้าด้วยกระแสแคโทดิกหรือความเข้มข้นของโลหะในอะมัลกัม ขึ้นอยู่กับกระแสอิเล็กโทรไลซิส (electrolysis current  $i_{acc}$ ), accumulation duration และปริมาตรของหยดปรอท หรือฟิล์มปรอท

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Amount of cathodically accumulated metal in the amalgam

$$C_{Me'(Hg)} = \frac{i_{acc} \cdot t_{acc}}{V_{Hg} \cdot n \cdot F} \dots\dots\dots (2.10)$$

- $C_{Me'(Hg)}$  = ความเข้มข้นของโลหะในอะมัลกัม
- $i_{acc}$  = กระแสสะสม
- $t_{acc}$  = เวลาการเกิดสะสม
- $n$  = จำนวนอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นระหว่างรีดักชันของ analyte
- $F$  = ค่าคงที่ฟาราเดย์
- $V_{Hg}$  = ปริมาตรของ HMD
- $$V_{Hg} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3$$
- หรือฟิล์มปรอท
- $$V_{Hg} = A_F \cdot \mathcal{G}$$
- $r$  = รัศมีของหยดปรอท
- $A_F$  = พื้นที่ผิวของฟิล์มปรอท
- $\mathcal{G}$  = ความหนาของฟิล์มปรอท

กระแสอิเล็กโทรไลซิสถูกตรวจวัดโดยการเคลื่อนที่ของโลหะที่ต้องการและศักย์ไฟฟ้าที่เกิด accumulation สำหรับ accumulation อัตราสูง ควรจะคนสารละลาย และ accumulation potential ควรอยู่ในช่วงกระแสเนื่องจากการแพร่ (diffusion current) โพลารแกรมกระแสตรง (direct current polarograms) หรือศักย์ครึ่งคลื่น (half-wave potentials) หรือศักย์ยอดพีค (peak potentials) สามารถนำมาใช้เป็นแนวทางได้ ตามกฎหัวแม่มือ (thumb rule) สามารถอธิบายถึง accumulation potential ได้ว่าควรอยู่ในช่วงที่มากกว่าด้านลบของศักย์ครึ่งคลื่น 200-400 มิลลิโวลต์

การเคลื่อนที่ของโลหะไปยังผิวหน้าอิเล็กโทรดเกิดขึ้นได้โดยการแพร่ และการพาถ้าสารละลายถูกคนระหว่างการเกิด accumulation ในวิธีนี้ไม่เพียงแต่สภาวะของการแพร่เท่านั้นที่มีอิทธิพลต่อกระแสอิเล็กโทรไลซิส แต่สภาวะไฮโดรไดนามิกที่เกี่ยวข้องกับการไหลแบบลามินาร์และเทอร์บิวเลนซ์ (laminar and turbulent flow) ก็มีอิทธิพลร่วมด้วยเช่นกัน เมื่อมีความเร็วรอบการคนสูงหรือเมื่อใช้ขั้วไฟฟ้าแบบหมุนได้ (rotating electrode) ที่ความเร็วรอบการคนคงที่ หรือ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ขนาดของการเปลี่ยนแปลงปริมาณ โลหะที่ยึดเกาะอยู่ที่ขั้วแคโทดจะเป็นสัดส่วนกับทั้ง accumulation time และความเข้มข้นของโลหะในสารละลายตัวอย่าง

accumulation time ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารละลายตัวอย่าง และต้องเลือกให้อยู่ในช่วงที่สัญญาณการวัดยังคงเป็นมีความเส้นตรงตลอดช่วงของความเข้มข้นที่สูงเท่าที่จะเป็นไปได้ การยึดเกาะที่ขั้วไฟฟ้านั้นมักไม่มีความสมบูรณ์ ที่ขั้วไฟฟ้าโวลแทมเมตริก แต่จะเกิดได้อย่างสมบูรณ์เมื่อขั้วไฟฟ้าทำงานร่วมกับตัวอย่างปริมาณน้อย (<0.1 มิลลิกรัม) และใช้เวลานานในการ อิเล็กโทรไลซิส ภายใต้สภาวะทำงานปกติจะใช้สารละลายตัวอย่างที่ 5-20 มิลลิกรัม และใช้การ accumulation ที่ขั้วหยดปรอทที่มีผิวหน้าเพียงไม่กี่ลูกบาศก์เมตร ประมาณ 1 นาที แต่ก็เพียง 1 ใน 10 เปอร์เซนต์เท่านั้นที่ยึดเกาะอยู่ที่ขั้วไฟฟ้า

การวัดใน ASV อยู่บนพื้นฐานของการละลายโลหะออกจากขั้วไฟฟ้าเนื่องจากกระแส แอนอติกกระบวนการนี้ดำเนินการตามวิธีทางโวลแทมเมตริก และมีการสร้างกระแสขดพิค เมื่อใช้ ขั้วหยดปรอทแบบแขวนตัว (HMDE) จะเป็นสัดส่วนกับอัตราการเปลี่ยนแปลงศักย์ และรัศมีของ ปรอท  $r^2$  (สมการที่ 2.11)

Peak current in an anodic stripping voltammogram using a HMDE

$$i_p = k \cdot n^{3/2} \cdot D_{Me^+(Hg)}^{1/2} \cdot c_{Me^+(Hg)} \cdot v^{1/2} \cdot r^2 \cdot t_{acc} \quad \dots\dots\dots (2.11)$$

- $i_p$  = กระแสพิค
- $k$  = ค่าคงที่
- $n$  = จำนวนอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นระหว่างการเกิดออกซิเดชันของ analyte
- $D_{Me^+(Hg)}^{1/2}$  = สัมประสิทธิ์การกระจายของโลหะในอะมัลกัม
- $c_{Me^+(Hg)}$  = ความเข้มข้นของโลหะในอะมัลกัม
- $v$  = อัตราการสแกน
- $r$  = รัศมีของหยด ปรอท
- $t_{acc}$  = เวลาการเกิดสะสม

สมการที่ 2.11 ใช้ในการหากระแสขดพิคเมื่อใช้ขั้วปรอทชนิดฟิล์มบาง (TMFE) สังเกตได้ว่ากระแสขดพิคนี้เป็นสัดส่วนกับอัตราการเปลี่ยนแปลง (scan rate) และพื้นที่ผิวหน้า  $A_F$  ของฟิล์ม ปรอท จากทั้ง 2 กรณีกระแสขดพิคต่างก็ขึ้นอยู่กับ accumulation time  $t_{acc}$  และยังเป็นสัดส่วนกับความเข้มข้นของโลหะ  $c_{Me^+(Hg)}$  ในอะมัลกัม และเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นของโลหะใน สารละลายตัวอย่าง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดยทั่วไปการวัดใน ASV โดยใช้ขั้วฟิล์มปรอทจะมีความไวสูงกว่าขั้วหยดปรอท และพิกที่ไต่ยังแคบกว่าอีกด้วย ดังนั้นพิกข้างเคียงจึงแยกออกได้ดีกว่า เหตุผลสำหรับ ขั้วชนิดฟิล์มมีผิวหน้าทีมากกว่า ดังนั้นจึงมีการถ่ายโอนมวลได้มากกว่าที่ accumulation rate เดียวกัน เงื่อนไขที่ขาดสำหรับความไวของการวัดทางโวลแทมเมตริกไม่เพียงแต่ในเรื่องของขนาดผิวหน้าขั้วไฟฟ้าเท่านั้น แต่ยังรวมถึงความพยายามที่จะทำให้โลหะที่ยึดเกาะที่ขั้วไฟฟ้ากระจายตัวได้ด้วยตัวเองอย่างเป็นระเบียบในปรอท การวัดด้วยขั้วฟิล์มปรอทจะให้กระแสของสัญญาณที่สูง และมีรูปร่างพิกที่แคบกว่า แต่ก็ให้กระแสภูมิหลัง (background currents) ค่อนข้างสูง ด้วยผลที่ดีเช่นกัน (ด้วยกระแสภูมิหลังที่ต่ำกว่า) สามารถใช้การวัดด้วยขั้วหยดปรอท ที่อัตราการเปลี่ยนแปลงอย่างช้า และหยดปรอทที่มีขนาดเล็กมาก เช่นขั้วแบบโหมคร่วม (multi-mode electrode) จากบริษัทเมทโรทรม์ ดังรูปที่ 2.9 ข้อดีของหยดปรอทขนาดเล็ก (คล้ายกับชนิดฟิล์ม) คือมีพื้นที่ของการแพร่ค่อนข้างน้อย จึงทำให้ในขณะที่เกิดการละลายด้วยกระแสแอโนดิกนั้น โลหะสามารถแพร่เข้าสู่ผิวหน้าเพื่อให้เกิดการแลกเปลี่ยนได้อย่างรวดเร็วหยดปรอทนั้นใช้ได้ง่ายและสามารถวัดซ้ำใหม่ได้อีก โดยหยดปรอทออกโดยการเคาะ (tapping) ฉะนั้นขั้วหยดปรอทจึงถูกนำมาใช้บ่อยครั้งมากกว่าขั้วฟิล์มปรอท

เคอร์ฟระหว่างกระแส และศักย์ไฟฟ้าสามารถบันทึกได้ในทุกๆ วิธีการวัดทางโวลแทมเมตริก ซึ่งวิธีการทำงานสามารถสังเกตได้จากคำย่อจากพยัญชนะตัวแรกของโหมดที่ใช้ในการสแกน (scan mode or scan wave modulation) ตัวอย่างเช่น DCASV คือ แอโนดิกทริปปิง โวลแทมเมตริก โดยใช้โวลแทมเมตริกกระแสตรง (direct current anodic stripping voltammetry) และ DPASV คือ แอโนดิกสทริปปิง โวลแทมเมตริก โดยใช้โวลแทมเมตริกแบบดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์ (differential pulse anodic stripping voltammetry) ในการวิเคราะห์ด้วย ASV ถายหลังจากเกิด amalgam accumulation มักมีการบันทึกผลในโหมดของ DP หรือ SW (DPASV or SWASV) เป็นหลัก ภายใต้สภาวะเดียวกันวิธีการนี้โดยทั่วไปแล้วจะมีความไวมากกว่า DC แต่ DCASV ก็เป็นอีกทางเลือกหนึ่งที่สามารถใช้ได้ดีในหลายกรณี เพื่อเป็นการกำจัดการรบกวนจากปฏิกิริยาที่ไม่สามารถผันกลับได้ ศักย์ยอดพิกของเทคนิคสทริปปิง โวลแทมเมตริกเหมือนกับศักย์ครึ่งคลื่นของเทคนิคโพลารोगราฟิ์ ซึ่งทั้งชนิดของ accumulation และ accumulation rate ต่างก็ไม่มีอิทธิพลต่อปริมาณของโลหะที่ต้องการตรวจวัด ส่วนศักย์ยอดพิกขึ้นอยู่กับอัตราการเปลี่ยนแปลงเท่านั้นเมื่อใช้ TMFE เป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน ในกรณีนี้ตำแหน่งของศักย์ไฟฟ้าจะขึ้นอยู่กับความหนาของฟิล์มด้วย ดังนั้นศักย์ครึ่งคลื่นอาจมีขนาดที่มากกว่าการวัดโดยใช้ HMDE ในกรณีของกระบวนการที่สามารถผันกลับได้ จะมี  $i_p$  ที่มากกว่าด้านบวกของศักย์ครึ่งคลื่น  $E_{1/2}$  เท่ากับ  $28.5/n$  mV และกระบวนการที่ใช้กระแสแคโทดิกจะมี  $i_p$  ที่มากกว่าด้านลบของศักย์ครึ่งคลื่น  $E_{1/2}$  เท่ากับ  $28.5/n$  mV เช่นกัน ดังภาพที่ 2.10 อธิบายถึงความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ครึ่งคลื่น และศักย์ยอดพิกที่ใช้ในการวัดตะกั่วในตัวอย่างที่มีแคดเมียมและสังกะสี ที่แสดงให้เห็นถึงความเลือกเฉพาะของการวัดด้วย ASV ที่สามารถควบคุมผ่าน accumulation potential

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

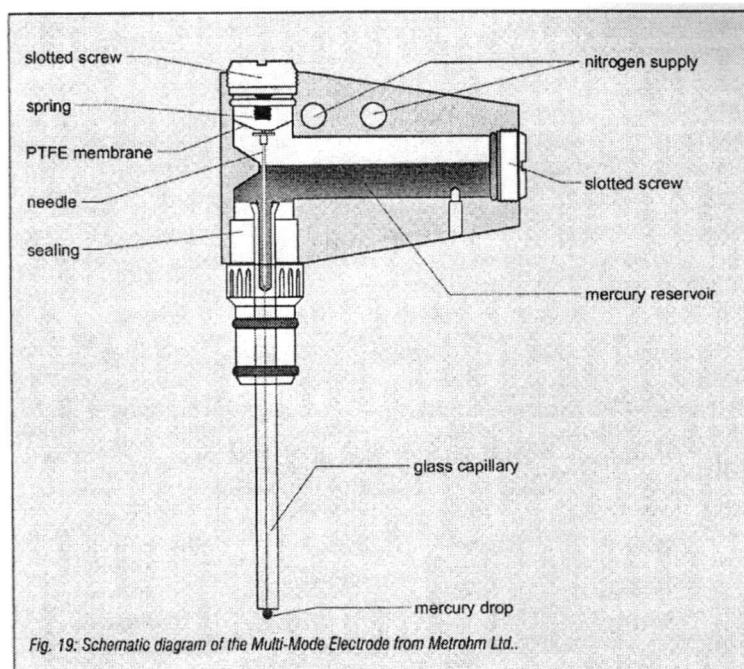
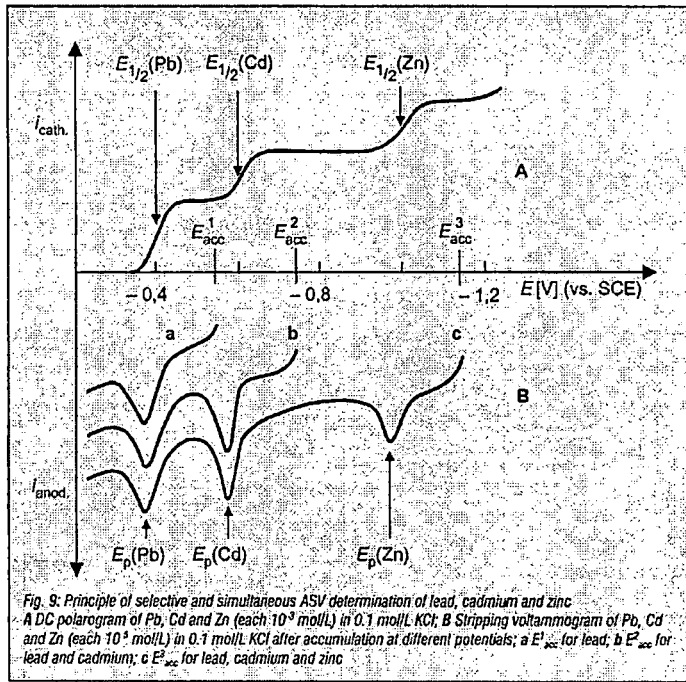


Fig. 19: Schematic diagram of the Multi-Mode Electrode from Metrohm Ltd..

### รูปที่ 2.9 แสดงภาพขั้วแบบโหมคร่วม (multi-mode electrode) จากบริษัทเมโทรห์ม

การใช้เทคนิค ASV ร่วมกับขั้วปรอทเป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน (HDME, TMFE) จัดเป็นเทคนิคเบื้องต้นที่ใช้ในการวิเคราะห์ธาตุที่มีอยู่ในปริมาณน้อย คือ ตะกั่ว ทองแดง แคดเมียม แอนติโมนี คีบุก สังกะสี บิสมัท อินเดียม แมงกานีส และเทลลูเรียม และมีความสำคัญยิ่งสำหรับวิเคราะห์ สังกะสี แคดเมียม ตะกั่ว และทองแดง ในสารละลายตัวอย่าง แต่การวิเคราะห์ผิวหน้า (แม่น้ำ หรือน้ำในทะเลสาบ) น้ำทิ้งจากแหล่งชุมชน และโรงงานอุตสาหกรรม รวมถึงตัวอย่างชีวภาพ เช่น ยูรีน จะให้ผลที่ถูกต้องเมื่อตัวอย่างอินทรีย์ถูกย่อยสลายยูวีโฟโต้ไลซิส หรือไมโครเวฟ (UV-photolysis or microwave digestion) โดยมีขั้นตอนการทำงานที่ต่างกันแต่จะใช้วิธีการฉายแสงและมีไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นออกซิไดซิงเอเจนต์เหมือนกัน สำหรับตัวอย่างที่เป็นน้ำดื่ม และน้ำทะเลไม่จำเป็นที่จะต้องเตรียมตัวอย่างก่อนการตรวจวัด ยูวีโฟโต้ไลซิส ไม่เพียงแต่ใช้ในการย่อยสลายอินทรีย์เท่านั้น แต่ยังมีผลต่อโลหะหนักเชิงซ้อนทั้งสเตียรและไมสเตียรในแหล่งน้ำธรรมชาติอีกด้วย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



**รูปที่ 2.10** แสดงหลักของความเลือกเฉพาะและการตรวจวัด โลหะหนักทั้ง 3 ชนิดพร้อมกัน ด้วยวิธี ASV โดย A คือ DC polarogram ของ Pb, Cd and Zn (each  $10^{-3}$  mol/L) ใน 0.1 mol/L KCl ; B Stripping voltammogram ของ Pb, Cd and Zn (each  $10^{-5}$ ) ใน 0.1 mol/L KCl ภายหลังการแอดคิวมูลที่ศักย์ไฟฟ้าที่ต่างกัน ; a  $E_{acc}^1$  (Pb); b  $E_{acc}^2$  (Pb,Cd) c  $E_{acc}^3$  (Pb, Cd, Zn)

#### 2.4.4 สัญญาณกระตุ้นแบบพัลส์

สัญญาณกระตุ้นแบบพัลส์ ประกอบด้วยสแควร์-เวฟ(SW) พัลส์ปกติ (NP) และดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์ (DP) ซึ่งในที่นี้บรรยายไว้เฉพาะวิธี DP เท่านั้น

DP เป็นวิธีพัลส์ที่มีประสิทธิภาพสูงสุดในเครื่องมือระบบบดจิตัลสัญญาณกระตุ้นมีลักษณะที่เป็นพัลส์ขั้นบันไดที่มีการเพิ่มศักย์ไฟฟ้าขึ้นไปทีละขั้น (potential step,  $\Delta E_{step}$ ) และแต่ละขั้นก็เพิ่มศักย์ไฟฟ้าคงที่ (pulse amplitude  $\Delta E_A$ ) ให้กับพัลส์แต่ละพัลส์ ภาพที่ 2.11 แสดงการวัดด้วยเทคนิค DP พร้อมทั้งแสดงเคอร์ฟ กระแสที่ถูกวัดทั้งสองกระแสที่แต่ละหยดปรอท คือก่อนหน้าและสิ้นสุดพัลส์แต่ละพัลส์ (pulse time  $t_p$ ) ผลต่างระหว่างกระแสที่วัดได้ ( $\Delta i$ ) ถูกพล็อตเทียบกับศักย์ไฟฟ้าให้เป็นเคอร์ฟออกมา ซึ่ง  $\Delta i$  จะมีค่าสูงสุดเมื่อศักย์หยุดอยู่ในช่วงของศักย์ครึ่งคลื่น การให้สัญญาณแบบ DP นั้นมีความไวมากกว่าเมื่อเทียบสัญญาณกระตุ้นแบบพัลส์ปกติ

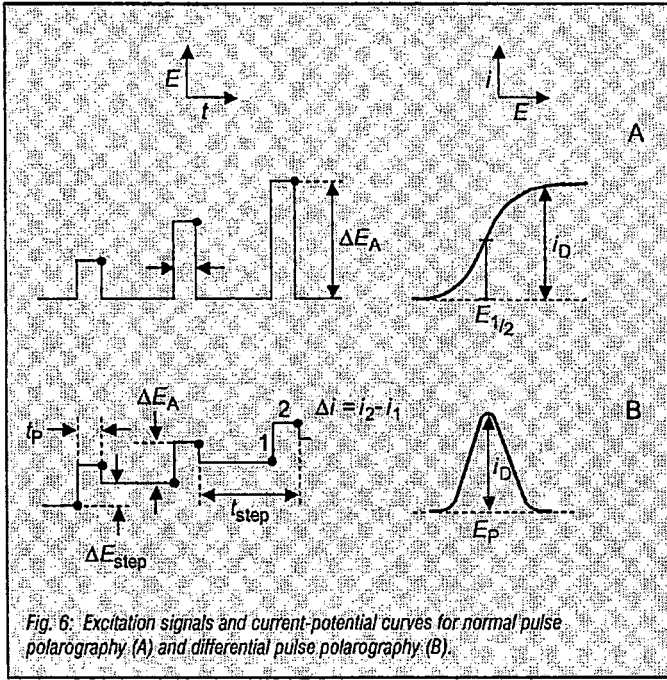


Fig. 6: Excitation signals and current-potential curves for normal pulse polarography (A) and differential pulse polarography (B).

รูปที่ 2.11 แสดงการวัดด้วยเทคนิค DP พร้อมทั้งแสดงเคอร์ฟ กระแสที่ถูกวัดทั้งสองกระแสที่แต่ละหยดปรอท คือก่อนหน้า และสิ้นสุดพัลส์แต่ละพัลส์ (pulse time  $t_p$ )

## 2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

กณทิพย์ รัตนชาติชูชัย และประวิทย์ แซ่เตียว[1] ได้วิเคราะห์หาโลหะปริมาณน้อยในน้ำธรรมชาติโดยวิธีคิฟเฟอเรนเชียลพัลส์อะโนดิกสตริพพิงโวลแทมเมตรีบนขั้วหยดปรอทแบบแวนโลหะปริมาณน้อยคือทองแดง แคดเมียม และตะกั่ว ซึ่งเป็นโลหะที่อันตราย ซึ่งจะสามารถวิเคราะห์ได้อย่างต่อเนื่องเมื่อเลือกสารละลายช่วย (supporting electrolyte) ที่เหมาะสม การทดลองนี้ได้ทำการวิเคราะห์ปริมาณโลหะดังกล่าวในน้ำธรรมชาติจากแหล่งน้ำบางแห่งในเขตชุมชนใกล้เคียงแหล่งอุตสาหกรรม ด้วยวิธีเติมสารละลายมาตรฐานในสารละลายช่วย คือ กรดไนตริกความเข้มข้น 1 เปอร์เซ็นต์ ใช้เวลาในการเดโพสิท 120 วินาที ที่ -1.1 โวลต์ เทียบกับขั้วซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์มาตรฐาน จะปรากฏอะโนดิกพีคของทองแดง แคดเมียม และตะกั่วที่ -0.20 -0.62 และ -0.43 โวลต์ ตามลำดับ ปริมาณโลหะต่างๆ ที่ตรวจพบต่ำกว่าระดับมาตรฐานสากลสำหรับน้ำที่ใช้บริโภค

บุษบา สุภาพันธุ์ [10] ได้วิเคราะห์แบเรียม แคดเมียม ตะกั่ว และทองแดงแบบพร้อมกันด้วยเทคนิคคิฟเฟอเรนเชียลพัลส์อะโนดิกสตริพพิงโวลแทมเมตรีได้ทำการเปรียบเทียบการใช้อิเล็กโทรดใช้งาน 2 ชนิดคือ อิเล็กโทรดแบบฟิล์มปรอทบาง (Thin Mercury Film Electrode, TMFE) และอิเล็กโทรดแบบฟิล์มปรอทบางเคลือบบนนาฟิออน (Nafion coated Thin Mercury Film Electrode, NCTMFE) จากนั้นเลือกอิเล็กโทรดใช้งานที่เหมาะสมเพื่อใช้ตรวจวัดแบเรียม แคดเมียม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตะกั่ว และทองแดง ในตัวอย่างคราบเขม่าป็น จากการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์แบบเรียม แคดเมียม ตะกั่ว และทองแดง แบบพร้อมกันด้วยเทคนิคไฟฟ้าเฟอเรนเชียลแอนโอดิกสตริปปิง โวลแทมเมตรี พบว่าอิเล็กโทรดแบบฟิล์มปรอทบางเป็นอิเล็กโทรดใช้งานที่เหมาะสมที่สุดโดยศึกษาอิเล็กโทรไลต์ที่เหมาะสมและตัวแปรของเครื่องมือ ที่ทำการศึกษาคือ ใช้เตตระเอทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (tetraethylammonium bromide) 0.1 โมลาร์, step potential 6 มิลลิโวลต์ step time 0.1 วินาที, pulse amplitude 75 มิลลิโวลต์, pulse time 25 มิลลิวินาที และ measurement time 0.1 วินาที ส่วนตัวแปรใช้ในการปลดปล่อย (stripping parameter) คือ deposition potential -2.35 โวลต์ และ deposition time 180 วินาที ซึ่งจำกัดค่าสูงสุดของการวิเคราะห์แบบเรียม แคดเมียม ตะกั่ว และทองแดง เท่ากับ 3.32, 3.37, 1.71 และ 2.38 ไมโครกรัมต่อลิตร ตามลำดับ

การหาความสามารถในการวัดซ้ำของอิเล็กโทรดใช้งาน ทำได้โดยการตรวจวัดแบบเรียม แคดเมียม ตะกั่ว และทองแดง เข้มข้น 50 ไมโครกรัมต่อลิตร จำนวน 10 ครั้ง พบว่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ ของแบบเรียม แคดเมียม ตะกั่ว และทองแดงมีค่าเท่ากับ 3.80, 3.53, 5.27 และ 6.73 ตามลำดับ นอกจากนี้ยังได้ทำการศึกษาผลของไอออนรบกวน ทั้งไอออนลบ และไอออนบวก ได้ประยุกต์ใช้ TMFE ในการหาปริมาณ แบบเรียม แคดเมียม ตะกั่ว และทองแดงในตัวอย่างคราบเขม่าป็น พบว่าตรวจไม่พบแคดเมียม ปริมาณของแบบเรียม ตะกั่ว และทองแดงที่บริเวณฝ่ามือขวาอยู่ในช่วง  $3.50 \pm 0.46$  ถึง  $7.33 \pm 0.48$  ไมโครกรัมต่อลิตร  $4.28 \pm 0.28$  ถึง  $6.03 \pm 0.60$  ไมโครกรัมต่อลิตร และ  $17.17 \pm 0.76$  ถึง  $22.68 \pm 2.28$  ไมโครกรัมต่อลิตร ตามลำดับ ปริมาณ แบบเรียม และตะกั่ว ที่บริเวณหลังมือขวาอยู่ในช่วง  $2.49 \pm 0.42$  ถึง  $4.48 \pm 0.54$  ไมโครกรัมต่อลิตร และ  $2.00 \pm 0.11$  ถึง  $3.25 \pm 0.33$  ไมโครกรัมต่อลิตร ตามลำดับ ได้ร้อยละการกลับคืนอยู่ในช่วง 90.63 ถึง 105.25%

ฉัตรจิรา ช้วนบุญกุล [4] ได้วิเคราะห์หาปริมาณ ทองแดง แคดเมียม ตะกั่ว และปรอท ด้วยเทคนิคไฟฟ้าเฟอเรนเชียลพัลส์สตริปปิง โวลแทมเมตรีโดยอาศัยขั้วปรับแต่งทางเคมีด้วยสารประกอบในกลุ่มของแซนโทน ได้แก่ แซนโทน แซนทีน ไทโอแซนโทน และ อะคริโตน พบว่าสารประกอบดังกล่าวข้างต้น มีความสามารถต้านทานการกัดกร่อนของโลหะหลายชนิดแต่ ณ สภาวะที่ทำการศึกษานี้ไม่เอื้อต่อการเพิ่มความไววิเคราะห์ของโลหะกลุ่มดังกล่าว

การศึกษาวิธีวิเคราะห์ปริมาณตะกั่วในตัวอย่างอาหารกระป๋องด้วยเทคนิคสตริปปิง โวลแทมเมตรีแบบดูดซับ ซึ่งเป็นเทคนิคที่ให้ความไวและความรวดเร็วในการวิเคราะห์ โดยอาศัยกระบวนการดูดซับของสารเชิงซ้อนตะกั่วกับ 8-ไฮดรอกซีควิโนน เคาเบนซ์ไฟฟ้าแบบปรอทหยดแขวน จากนั้นสารเชิงซ้อนที่ดูดซับอยู่บนพื้นผิวขั้วจะถูกสตริปปิงออกโดยการสแกนศักย์ไฟฟ้าไปทางค่าลบหรือการให้กระแสคาโทดิกด้วยสัญญาณการกระตุ้นพัลส์แบบคลื่นรูปจตุรัส จากการศึกษาพบว่า สภาวะที่เหมาะสมของสารละลายในโวลแทมเมตริกเซลล์ คือ ใช้สารละลายแอมโมเนียมอะซิเตตเป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์เกือบหนืดที่ความเข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร ความเป็นกรด-เบสของสารละลายเท่ากับ 7.5 ความเข้มข้นของ 8-ไฮดรอกซีควิโนน 1.5 ไมโครกรัมต่อลิตร สำหรับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สภาวะที่เหมาะสมของเครื่องมือได้แก่ ศักย์ไฟฟ้าสะสมที่  $-0.7$  โวลต์ เวลาในการสะสม 120 วินาที อัตราการสแกนเท่ากับ  $0.3$  โวลต์ต่อวินาทีและพัลส์แอมป์พลิจูดเท่ากับ  $20$  มิลลิโวลต์ จากสภาวะที่เหมาะสมดังกล่าวข้างต้น พบ ช่วงความเป็นเส้นตรง คือ  $0.5 - 90.0$  ไมโครกรัมต่อลิตร ด้วยค่าสัมประสิทธิ์เชิงเส้น  $0.9973$  ขีดจำกัดต่ำสุดการตรวจวัด (LOD) เท่ากับ  $0.108$  ไมโครกรัมต่อลิตร ขีดจำกัดต่ำสุดในการวิเคราะห์เชิงปริมาณ (LOQ) เท่ากับ  $0.360$  ไมโครกรัมต่อลิตร ให้ค่าการกลับคืนของตะกั่วอยู่ในช่วง  $93.68 - 95.13\%$  และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (%RSD) อยู่ในช่วงระหว่าง  $2.00 - 6.23\%$

เมื่อนำสภาวะดังกล่าวมาใช้ในการวิเคราะห์ตัวอย่างอาหารกระป๋องพบระดับการปนเปื้อนของตะกั่วในตัวอย่างปลากระป๋อง (ไมโครกรัมต่อกรัม น้ำหนักเปียก) อยู่ในช่วง  $0.121 - 0.285$  ไมโครกรัมต่อกรัม อย่างไรก็ตามปริมาณการปนเปื้อนของตะกั่วในตัวอย่างอาหารกระป๋องที่ตรวจพบไม่เกิน  $1.00$  ไมโครกรัมต่อกรัม ซึ่งยังคงอยู่ในระดับที่ปลอดภัยสำหรับผู้บริโภคตามมาตรฐานของกระทรวงสาธารณสุข

บุษพงษ์ อุดแน่น [12]วิเคราะห์การศึกษาคอมเพล็กซ์ลิแกนด์บางตัว เพื่อนำมาใช้ในการหาปริมาณตะกั่ว โดยวิธีแวนดิกสตริปปีงโวลแทมเมตรี ในงานวิจัยนี้ได้ทำการหาค่าคงที่ของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน ของตะกั่วกับลิแกนด์ 3 ชนิด ได้แก่ เอทิลลีนไกลคอล-บิส(-2-อะมิโนเอทิล) เตตระอะซิติก แอสิค (อีทีเอ) เอทิลลีนไดเอมีนเตตระอะซิติก แอสิค (อีดีทีเอ) และ 2,3-ไดเมอร์แคปโต-1-โพรพานอล (บริดิช แอนติเลวิสไซท์, บีเอแอล) ซึ่งมีค่าลอการิทึมของค่าคงที่ของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนเท่ากับ  $14.13$   $15.71$  และ  $13.87$  ตามลำดับ และได้เลือกบีเอแอลมาใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณตะกั่วที่เติมลงไปในการละลายนมผง โดยวิธีแวนดิกสตริปปีงโวลแทมเมตรี โดยใช้  $0.01$  โมลาร์อะซิเตทบัฟเฟอร์ พีเอช  $6.67$  เป็นอิเล็กโทรไลต์ และใช้ความเข้มข้นของ บีเอแอล  $100$  เท่าของความเข้มข้นของตะกั่วที่ต้องการจะวิเคราะห์ พบว่าใช้ได้กับความเข้มข้นของตะกั่วในช่วง  $10^{-7} - 10^{-9}$  โมลาร์ซึ่งให้ค่าร้อยละของการกลับคืนอยู่ในช่วง  $30 - 40\%$  ส่วนกราฟมาตรฐานที่ได้เป็นเส้นตรงในช่วง  $2.00 \times 10^{-9} - 4.98 \times 10^{-9}$ ,  $1.00 \times 10^{-8} - 5.96 \times 10^{-8}$  และ  $1.00 \times 10^{-7} - 5.66 \times 10^{-7}$  โมลาร์ ความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถหาได้จากการคำนวณเท่ากับ  $1.703 \times 10^{-9}$  โมลาร์ ในขณะที่โดยวิธีพีเอสหาได้เท่ากับ  $1.086 \times 10^{-8}$  โมลาร์

หทัยชนก สิงห์ประพันธ์ และอมรา เกรือรอดวงศ์ [14]ได้วิเคราะห์หาปริมาณของโลหะหนัก ได้แก่ สังกะสี แคดเมียม ตะกั่ว และทองแดง ใน ผลไม้กระป๋องตัวอย่างที่ผ่านการย่อยสลายด้วยวิธี wet digestion ใช้กรดซัลฟิวริกเข้มข้น และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวออกซิไดส์ ให้ความร้อนที่ระดับสเกล  $100$  องศาเซลเซียส เป็นเวลา  $20$  นาที วิเคราะห์ปริมาณด้วยวิธีดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์แวนดิกสตริปปีงโวลแทมเมตรี โดยเทคนิคการเติมสารมาตรฐานที่ความเข้มข้น 3 ระดับ ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์โพแทสเซียมคลอไรด์เข้มข้น  $1.5$  M และสารละลายบัฟเฟอร์โซเดียมอะซิเตท  $0.5$  M pH  $4.6$  โดยป้อนศักย์ไฟฟ้าคงที่ที่  $-1100$  mV เป็นเวลา  $60$  วินาที และทิ้งให้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สมมูล 10 วินาที วัดกระแสไฟฟ้าของฟลักซ์ที่ศักย์ครึ่งเซลล์ (E1/2) ของ Zn (-980 mV) Cd (-610 mV) Pb (-410 mV) และ Cu (-170 mV) ทำการวิเคราะห์ที่ 2 วันต่างกันสามารถวัดเชิงปริมาณ มีความสัมพันธ์เชิงเส้นของกราฟการเติมสารมาตรฐานที่มีค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์มากกว่า 0.9995 สำหรับการวิเคราะห์ตัวอย่างผลไม้กระป๋อง พบว่า % recovery สังกะสี อยู่ในช่วง 86.16-92.28 แคดเมียม อยู่ในช่วง 94.80-98.93 ตะกั่วอยู่ในช่วง 94.81-99.17 และทองแดง อยู่ในช่วง 87.96-95.32 ผลการวิเคราะห์ มีค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์อยู่ในเกณฑ์ที่ยอมรับได้ (โดยใช้ Horwitz equation ค่า Horrat<sup>2</sup>) แสดงว่า วิธีการวิเคราะห์นี้เป็นวิธีที่มีสภาพไว และความเที่ยงสูง เหมาะสมกับงานควบคุมคุณภาพผลิตภัณฑ์ผลไม้กระป๋องในอุตสาหกรรม

Matloob M.H. และคณะ [20] ศึกษาปริมาณของโลหะที่พบในแคต (khat, ยาเสพติดอย่างอ่อนใช้เคี้ยวเหมือนหมากพลู) นั้นจะรบกวนปริมาณของโลหะที่พบในร่างกาย ในสาธารณรัฐเยเมน จะตรวจวัดปริมาณของแคดเมียม ตะกั่ว ทองแดงและสังกะสีในแคต โดยจะย่อยสารตัวอย่างด้วยเทคนิคการย่อยแบบเปียก จากนั้นตรวจวัดปริมาณโลหะดังกล่าว ด้วยเทคนิค DPASV ซึ่งในแคตจะพบปริมาณของทองแดงและสังกะสีที่มากกว่าผักชนิดอื่นๆ แต่ปริมาณของแคดเมียมและตะกั่วใกล้เคียงกับผักชนิดอื่นๆ โดยปริมาณของโลหะแคดเมียม ตะกั่ว ทองแดงและสังกะสี ที่ร่างกายสามารถรับได้นั้นอยู่ในช่วง 2.0-10.2 ไมโครกรัมต่อวัน, 23.6-118.0 ไมโครกรัมต่อวัน, 530-2654 ไมโครกรัมต่อวันและ 662-3311 ไมโครกรัมต่อวัน ตามลำดับ ซึ่งปริมาณดังกล่าวอยู่ในการกำกับลูแลขององค์การอนามัยโลก

Marfa T. Arcos และคณะ [21] ศึกษาเทคนิค DPASV ซึ่งเป็นเทคนิคทางด้านเคมีวิเคราะห์ที่ให้ความถูกต้องและให้ความจำเพาะเจาะจงสูง รวมทั้งมีราคาถูก ใช้สำหรับวิเคราะห์หาปริมาณโลหะหนักและให้ข้อมูลเกี่ยวกับเสถียรภาพการยึดเกาะของลิแกนด์กับโลหะแกนกลาง ในการศึกษาจะศึกษาปริมาณของสังกะสี แคดเมียม ตะกั่วและทองแดง ในไวน์ 3 ชนิดที่มีอายุการบ่มแตกต่างกัน รวมทั้งใช้กระบวนการเตรียมตัวอย่างแตกต่างกัน 3 วิธีคือการย่อยแบบเปียก (wet digestion) การปรับสภาพความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 1 (acidification) และการเจือจาง (dilution) โดยจากการศึกษาปริมาณโลหะหนักพบว่า สังกะสีมีปริมาณมากที่สุด สำหรับตะกั่วจะอยู่ในรูปเชิงซ้อนที่สภาวะกรด-เบสเท่ากับ 7 แต่ที่สภาวะกรด-เบสเท่ากับ 1 โลหะอื่นก็จะสามารถแทนที่ตะกั่วได้อย่างง่ายดาย ส่วนทองแดงสามารถเกิดการยึดเหนี่ยวที่มีความแข็งแรงที่สภาวะกรด-เบสเท่ากับ 1 และจะอยู่ในสภาวะเสถียร ส่วนแคดเมียมที่พบนั้นมีปริมาณ 1 ไมโครกรัมต่อลิตร

Komy Z.R. และคณะ [19] จะศึกษาปริมาณของสังกะสี แคดเมียม ตะกั่วและทองแดงในพืชกลุ่มเครื่องเทศ (kakade, anise, cumin และ caraway black pepper) ที่สกัดด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริก 0.1 โมลาร์และตรวจวัดปริมาณโลหะด้วยเทคนิค DPASV โดยใช้ขั้วไฟฟ้าทำงานชนิดขั้วปรอทหยดแบบแขวนตัว (HMDE) โดยสารสกัดที่ได้จะมียอดประจักษ์ของโปรตีนและคาร์โบไฮเดรตด้วยที่สภาวะความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 7 ซึ่งอิทธิพลของระยะเวลาในการสกัดและ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ค่าความเป็นกรด-เบสมีผลต่อปริมาณของโปรตีนและคาร์โบไฮเดรต รวมทั้งปริมาณของโลหะไอออนด้วย โดยจากการศึกษาการใช้สารสกัดสองชนิดระหว่างกรดไนตริกกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และระหว่างกรดไฮโดรคลอริกกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในการสกัดเพื่อให้ได้โลหะทั้ง 4 ชนิด พบว่าการใช้สารสกัดสองชนิดระหว่างกรดไนตริกกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ จะให้ประสิทธิภาพในการทำลายและลดปริมาณขององค์ประกอบทางอินทรีย์ลงได้ให้เหลือเพียงร้อยละ 16 เท่านั้น

Kocak S. และคณะ [18]ศึกษาการวิเคราะห์หาปริมาณแคดเมียม ตะกั่ว ทองแดงและสังกะสี ในอาหารกระป๋องภายในประเทศตุรกีโดยเทคนิค DPP โดยใช้ศักย์ไฟฟ้า (differential pulse) เท่ากับ -0.98 โวลต์ -0.58 โวลต์ -0.40 โวลต์และ -0.07 โวลต์ สำหรับ ทองแดง แคดเมียม ตะกั่วและทองแดงตามลำดับ ผลิตภัณฑ์อาหารกระป๋องจำพวกถั่ว (pea) และมะเขือ (okra) และผักผสมบรรจุกระป๋อง ซึ่งจะบรรจุในภาชนะแก้วและภาชนะโลหะ ซึ่งจะนำตัวอย่างมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DPP เพื่อวิเคราะห์ในเชิงปริมาณวิเคราะห์ จากการทดลองพบว่า การวิเคราะห์โลหะสังกะสีจะให้ช่วงความเป็นเส้นตรง (linear range) อยู่ในช่วง 0.564-6.101 มิลลิกรัมต่อลิตรและให้สัมประสิทธิ์การตัดสิ้นใจ ( $R^2$ ) เท่ากับ 0.9999 ซึ่งช่วงความเป็นเส้นตรงของทองแดงอยู่ในช่วง 0.867-4.388 มิลลิกรัมต่อลิตรและให้สัมประสิทธิ์การตัดสิ้นใจ ( $R^2$ ) เท่ากับ 0.9998 สำหรับอาหารกระป๋องในตุรกีปริมาณของสังกะสี แคดเมียม ตะกั่วและทองแดง ในอาหารกระป๋องแต่ละชนิดพบว่า มีปริมาณสังกะสีเท่ากับ 0.377 มิลลิกรัมต่อลิตร แคดเมียมพบอยู่ในช่วง 0.308-0.475 มิลลิกรัมต่อลิตร ตะกั่วอยู่ในช่วง 0.262-0.875 มิลลิกรัมต่อลิตร และทองแดงอยู่ในช่วง 0.0000-0.3074 มิลลิกรัมต่อลิตร ซึ่งผลที่ได้จากการศึกษานี้สามารถวิเคราะห์ได้อย่างรวดเร็วและสามารถนำมาใช้ในกระบวนการควบคุมคุณภาพของอาหารกระป๋องได้

## บทที่ 3

### การดำเนินงานวิจัย

#### 3.1 สารเคมี

1. โปแตสเซียมคลอไรด์ (Potassium chloride; KCl : มวลโมเลกุล 74.55 กรัมต่อโมล ความบริสุทธิ์มากกว่า 97% ของบริษัท Carlo Erba Reagenti)
2. โซเดียมอะซิเตท (Sodium acetate;  $\text{CH}_3\text{COONa}$  : มวลโมเลกุล 136.98 กรัมต่อโมล ความบริสุทธิ์ 99% ของบริษัท Carlo Erba Reagenti)
3. สารมาตรฐานสต็อกซิงค์ (II) ไนเตรท 1000 มิลลิกรัมต่อลิตร (Zinc nitrate,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  ของบริษัท Fisher Scientific, UK)
4. สารมาตรฐานสต็อกแคดเมียม (II) ไนเตรท 1000 มิลลิกรัมต่อลิตร (Cadmium nitrate,  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  ของบริษัท CARLO ERBA, Italy)
5. สารมาตรฐานสต็อกลีด (II) ไนเตรท 1000 มิลลิกรัมต่อลิตร (Lead nitrate,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  ของบริษัท Fisher Scientific, UK)
6. สารมาตรฐานสต็อกคอปเปอร์ (II) ไนเตรท 1000 มิลลิกรัมต่อลิตร (Copper nitrate,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  ของบริษัท Ajax Finechem, NZ)
7. กรดไนตริก (Nitric Acid;  $\text{HNO}_3$ ) (มวลโมเลกุล 63.01 ความหนาแน่น  $1.42 \text{ g/cm}^3$  ความบริสุทธิ์ 69% ของบริษัท BDH Laboratory Supplies)
8. กรดซัลฟูริก (Sulfuric Acid;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  : มวลโมเลกุล 98.078 กรัมต่อโมล ความหนาแน่น  $1.835 \pm 0.001 \text{ g/cm}^3$  ความบริสุทธิ์ 96% ของบริษัท Carlo Erba Reagenti; PRE)
9. กรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric Acid; HCl : มวลโมเลกุล 36.46 กรัมต่อโมล ความหนาแน่น  $1.18 \text{ g/cm}^3$  ความบริสุทธิ์ 37% ของบริษัท Fisher Chemical Science)
10. สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ( Hydrogenperoxide;  $\text{H}_2\text{O}_2$  : มวลโมเลกุล 34.02 กรัมต่อโมล ความบริสุทธิ์ 30% ของบริษัท Carlo Erba Reagenti; PRE)
11. น้ำปราศจากไอออน Milli-Q (Milford, MA, USA)

#### 3.2 ตัวอย่างที่ใช้ในงานวิจัย

ผักบุ้ง กะหล่ำ ข่า ถั่วพู ถั่วพิกยาว กระน้ำ พักทอง ถั่วอก ต้นหอม

### 3.3 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย

1. 746 Trace Analyzer คู่กับ 695 Auto sample และ 647 VA Stand (METROHM)
  - 1.1 Working electrode ชนิด Capillary hanging mercury drop electrode (HMDE)
  - 1.2 Reference electrode ชนิด Ag/AgCl ใน 3M KCl
  - 1.3 Auxiliary electrode ชนิด Pt
2. เครื่องชั่งทศนิยม 4 ตำแหน่ง รุ่น CP224s ยี่ห้อ Sartorius
3. เครื่อง pH meter รุ่น 713 ของบริษัท Metrohm, Switzerland
4. เตาให้ความร้อน (Hot plate)
5. เครื่องปั่นน้ำผลไม้
6. ตู้อบตัวอย่าง
7. ไมโครปิเปต ขนาด 10, 100 และ 1000 ไมโครลิตร รุ่น Witopet ของบริษัท Witeg, Germany
8. ขวดวัดปริมาตรขนาด 10, 25, 50 และ 100 มิลลิลิตร พร้อมฝาปิด
9. ขวดรูปกรวยขนาด 25 มิลลิลิตร
10. ปิเปตขนาด 2, 5, 10 และ 20 มิลลิลิตร พร้อมจุกยาง
11. แท่งแก้วคนสาร
12. กระจกบอควงขนาด 10, 50 มิลลิลิตร
13. หลอดหยดพร้อมจุกยาง
14. ช้อนตักสาร

หมายเหตุ เครื่องแก้วทุกชนิดควรล้างด้วยกรดไนตริกเจือจาง ตามด้วยน้ำปราศจากไอออนเพื่อ  
กำจัดไอออนที่ตกค้างในภาชนะ

### 3.4 การดำเนินการวิจัย

สารละลายทุกชนิดที่เตรียมขึ้นสำหรับการวิเคราะห์ใช้น้ำปราศจากไอออน (Deionization water) ที่ผลิตจากเครื่อง Milli-Q (Milford, MA, USA)

#### 3.4.1 การเตรียมสารละลายอิเล็กโทรไลต์

3.4.1.1 การเตรียมสารละลายอิเล็กโทรไลต์โพแทสเซียมคลอไรด์เข้มข้น 3.00 โมลาร์  
ชั่งโพแทสเซียมคลอไรด์ (KCl) 22.3650 กรัม ใส่ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 100  
มิลลิลิตร แล้วปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่นให้เป็น 100.0 มิลลิลิตร

3.4.1.2 การเตรียมสารละลายอิเล็กโทรไลต์โซเดียมอะซิเตทเข้มข้น 3.00 โมลาร์ ซังโซเดียมอะซิเตท ( $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) 40.8240 กรัม ใส่ในขวดวัดปริมาตร ขนาด 100 มิลลิลิตร แล้วปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากไอออนให้เป็น 100.0 มิลลิลิตร

3.4.2 การเตรียมสารละลายมาตรฐานผสมสังกะสี แคดเมียม ตะกั่ว และทองแดง ความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร

เปิดสารละลายมาตรฐานสต็อก 1000 มิลลิกรัมต่อลิตรของสังกะสี, แคดเมียม, ตะกั่ว และทองแดงอย่างละ 1.00 มิลลิลิตร ใส่ในขวดวัดปริมาตรขนาด 10 มิลลิลิตร แล้วปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากไอออน ให้เป็น 10.0 มิลลิลิตร

### 3.4.3 การเตรียมสารละลายตัวอย่าง

3.4.3.1 การเก็บและการเตรียมตัวอย่าง เก็บตัวอย่างผักบั้ง กะหล่ำ ข่า ถั่วพู ถั่วพิกยาว กระน้ำ พักทอง ถั่วงอก และต้นหอม จากตลาดสดหัวตะเข้ เก็บในเดือนมกราคม ถึงเดือนกรกฎาคม 2554 ผักแต่ละชนิดเก็บมาประมาณอย่างละครึ่งกิโลกรัม ทำการล้างผักให้สะอาดโดยล้างด้วยน้ำประปาและน้ำกลั่น ตามลำดับ ผึ่งให้สะเด็ดน้ำ เลือกเอาเฉพาะส่วนที่ใช้สำหรับรับประทาน ซังน้ำหนักสดไว้ นำไปอบที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส ประมาณ 1-2 วัน ซังน้ำหนักแห้ง คำนวณค่าเปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้งของผักแต่ละชนิด นำตัวอย่างผักแห้งบดให้ละเอียด เก็บตัวอย่างที่เตรียมแล้วไว้ในภาชนะที่ปิดสนิทและเก็บในโถดูดความชื้น (desicator) เพื่อรอการวิเคราะห์และอบอีกครั้งที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส โดยใช้เวลาอย่างน้อย 5 ชั่วโมง ก่อนที่จะซังวิเคราะห์

3.4.3.2 การทำละลายตัวอย่าง ซังตัวอย่างผักแห้งที่บดละเอียดแล้ว 1.0000 กรัม ใส่ในขวดรูปชมพู่ขนาด 50 มิลลิลิตร เติมกรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 96 (v/v) จำนวน 6.0 มิลลิลิตร นำไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียสด้วยแท่นให้ความร้อน จนกระทั่งตัวอย่างละลายหมดเปลี่ยนเป็นสารละลายสีน้ำตาล เติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) เข้มข้นร้อยละ 30 (w/v) ลงไปที่ละหยดจำนวน 1 มิลลิลิตร สารละลายที่ได้จะใส ทิ้งไว้สักครู่สารละลายจะเปลี่ยนเป็นสีน้ำตาลอีกครั้ง ให้เติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เข้มข้นร้อยละ 30 ลงไปที่ละหยด อีกจำนวน 2.0 มิลลิลิตร ให้ความร้อนต่อที่อุณหภูมิ 350-400 องศาเซลเซียส จนกว่าจะได้สารละลายใส ปล่อยให้เย็นให้อุ่นค่อยๆ เติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เข้มข้นร้อยละ 30 ลงไปที่ละหยดจนกว่าจะได้สารละลายใสไม่มีสีคงที่ ให้ความร้อนต่ออีกสักครู่จึงหยุดให้ความร้อน ปริมาตรของไฮโดรเจน – เปอร์ออกไซด์ที่ใช้ทั้งหมดไม่เกิน 5 มิลลิลิตร ตั้งทิ้งให้เย็น จากนั้นถ่ายสารละลายตัวอย่างที่ขุ่นแล้วลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 25 มิลลิลิตร ปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากไอออน แล้วเก็บสารละลายตัวอย่างที่ได้ในขวดพลาสติกโพลีเอทิลีน เพื่อนำไปวิเคราะห์ต่อไปด้วย DPASV ร่วมกับเทคนิคการเติมสารละลายมาตรฐาน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.4.4 การศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์

เนื่องจากมีการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในหลายวิธี ดังนั้นจึงได้กำหนดขอบเขตของสภาวะการใช้งานในเบื้องต้นขึ้นมาเพื่อยึดเป็นหลักในการศึกษาสภาวะต่างๆ ดังตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 สภาวะเบื้องต้นที่ใช้ในการวิเคราะห์ด้วยวิธีแอมโพลีเมอไรเซชันของโพลีเมอร์ร่วมกับเทคนิคการเติมละลายสารมาตรฐาน

Working electrode	HDME
Stirrer speed	200 rpm
Mode	DP
Purge time	300 s
Pulse amplitude	50 mV
Deposition potential	-1150 mV
Deposition time	60 s
Equilibration time	10 s
Start potential	-1150 mV
End potential	1150 mV
Voltage step	6 mV
Voltage step time	0.15 s
Sweep rate	50 mV/s
Peak potential (Zn)	-980 mV
Peak potential (Cd)	-610 mV
Peak potential (Pb)	-410 mV
Peak potential (Cu)	-170 mV

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.4.4.1 การศึกษาความเข้มข้นอิเล็กโทรไลต์ที่เหมาะสม

เตรียมสารละลายอิเล็กโทรไลต์โพแทสเซียมคลอไรด์และโซเดียมอะซิเตทโดยเจือจางจากข้อ 3.4.1.1 และ 3.4.1.2 ปีเปตสารละลายโพแทสเซียมคลอไรด์ที่เตรียมได้ลงในโพลาริกราฟิเคเซลล์ที่มีน้ำกลั่น 20.0 มิลลิลิตร เติมสารละลายมาตรฐานผสมลงไป 10.00 ไมโครลิตร แล้วตรวจวัดสัญญาณของกระแสไฟฟ้าเทียบกับความเข้มข้น เมื่อศึกษาจนครบทุกความเข้มข้นแล้วจึงเปลี่ยนมาศึกษาสารละลายโซเดียมอะซิเตท โดยใช้สภาวะเดิมเพียงแต่เติมสารละลายโพแทสเซียมคลอไรด์ที่ถูกเลือกให้เป็นความเข้มข้นที่เหมาะสมลงไปผสมกับสารละลายโซเดียมอะซิเตทที่ความเข้มข้นต่างๆ ดังตารางแสดงในตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.2 สภาวะที่ใช้ในการศึกษาความเข้มข้นของอิเล็กโทรไลต์

สารละลายอิเล็กโทรไลต์	ความเข้มข้น (โมลาร์)	ปริมาตร (มิลลิลิตร)	ปริมาตรสารละลายมาตรฐานผสม (มิลลิลิตร)
โพแทสเซียมคลอไรด์ pH 4.6	0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 และ 3.0	0.5	0.01
โซเดียมอะซิเตท pH 4.6	0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 และ 3.0	0.5	0.01

### 3.4.4.2 การศึกษา deposition time ที่เหมาะสม

เติมสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ความเข้มข้นที่เหมาะสมอย่างละ 0.50 มิลลิลิตร ในโพลาริกราฟิเคเซลล์ที่มีน้ำกลั่น 20.0 มิลลิลิตร แล้วเติมสารละลายมาตรฐานผสมลงไป 10.00 ไมโครลิตร แล้วตรวจวัดสัญญาณกระแสไฟฟ้าเทียบกับ deposition time ที่เวลาต่างๆ ดังแสดงในตารางที่ 3.3 เพื่อหาช่วงความเป็นเส้นตรงและเลือก deposition time ที่เหมาะสม

ตารางที่ 3.3 สภาวะที่ใช้ในการศึกษา deposition time

สารละลายมาตรฐานผสม	สารละลายอิเล็กโทรไลต์	deposition time (วินาที)
Zn, Cd, Pb และ Cu อย่างละ 100 มิลลิกรัมต่อลิตร	0.50 มิลลิลิตร โพแทสเซียม คลอไรด์ + 0.50 มิลลิลิตร สารละลายโซเดียมอะซิเตท ที่ความเข้มข้น ที่เหมาะสมจากข้อ 3.4.4.1	30, 60, 120, 180, 240, 300, 360, 480, 720 และ 1000

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.4.5 การตรวจวัดปริมาณสังกะสี แคดเมียม ตะกั่ว และทองแดงในตัวอย่างด้วยวิธี  
 แอนโอดิกสทริปปิงโวลแทมเมทรี (DPASV) ร่วมกับเทคนิคการเติมสารละลายมาตรฐาน  
 ย่อยตัวอย่างผกด้วยวิธีที่ได้จากข้อ 3.4.3 แล้วนำตัวอย่างที่ผ่านการย่อยแล้วมาทำการ  
 วิเคราะห์ด้วยเทคนิคแอนโอดิกสทริปปิงโวลแทมเมทรี โดยใช้วิธีการเติมสารละลายมาตรฐาน

เทคนิคการเติมสารละลายมาตรฐาน (standard addition)

เติมสารละลายตัวอย่าง 1.0 มิลลิลิตร ลงใน โพลทาโรกราฟิกเซลล์ที่มีน้ำกลั่น 20.0  
 มิลลิลิตร และอิเล็กโทรไลต์อย่างละ 0.5 มิลลิลิตร เริ่มวัดกระแสไฟฟ้าครั้งที่ 1 เมื่อวัดเสร็จสิ้นให้  
 เติมสารละลายมาตรฐานผสมเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร จำนวน 10.00 ไมโครลิตร ลงไปในเซลล์  
 เดิมแล้ววัดกระแสไฟฟ้าครั้งที่ 2 เมื่อวัดเสร็จสิ้นให้เติมสารละลายมาตรฐานเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อ  
 ลิตร จำนวน 10.00 ไมโครลิตร ลงในเซลล์เดิมอีกครั้งแล้ววัดกระแสไฟฟ้าเป็นครั้งที่ 3 เมื่อวัด  
 กระแสไฟฟ้าจนครบ 3 ครั้ง แล้วนำผลของกระแสไฟฟ้าที่วัดได้เทียบกับความเข้มข้นของ  
 สารละลายมาตรฐาน

### 3.4.6 คุณลักษณะเด่นของเทคนิค

#### 3.4.6.1 ศึกษาความแม่นยำของวิธี (Accuracy)

การศึกษาความแม่นยำของวิธีจะประเมินจากค่าร้อยละการวิเคราะห์กลับคืน  
 (% recovery)

1. เตรียมสารละลายมาตรฐานสังกะสีในช่วงความเข้มข้น 0.05 – 2.00 มิลลิกรัมต่อ  
 ลิตร สารละลายมาตรฐานแคดเมียมในช่วงความเข้มข้น 0.005 – 0.040 มิลลิกรัมต่อลิตร สารละลาย  
 มาตรฐานตะกั่วในช่วงความเข้มข้น 0.02 – 0.20 มิลลิกรัมต่อลิตร และสารละลายมาตรฐานทองแดง  
 ในช่วงความเข้มข้น 0.05 – 2.00 มิลลิกรัมต่อลิตร แล้วนำไปตรวจวัดปริมาณกระแสด้วยเทคนิค  
 แอนโอดิกสทริปปิงโวลแทมเมทรี (DPASV) แล้วนำผลที่ได้สร้างกราฟมาตรฐาน (calibration curve)
2. เตรียม spiked sample ที่มีระดับความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานผสม  
 สังกะสี แคดเมียม ตะกั่ว ทองแดง เท่ากับ 0.500, 0.020, 0.080 และ 0.500 มิลลิกรัมต่อลิตร  
 ตามลำดับ ซึ่งผ่านการย่อยตัวอย่างผกด้วยวิธีที่ได้จากข้อ 3.4.3 ความเข้มข้นละ 3 ซ้ำแล้วนำไป  
 ตรวจวัดปริมาณกระแสด้วยเทคนิคแอนโอดิกสทริปปิงโวลแทมเมทรี (DPASV) กระแสไฟฟ้าที่วัด  
 ได้เทียบกับความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานแล้วคำนวณหาค่า % recovery

### 3.4.6.2 การศึกษาขีดจำกัดของการวัด (detection limit) และขีดจำกัดเชิงปริมาณ (detection quantitation)

การศึกษาขีดจำกัดของการวิเคราะห์ (detection limit) เป็นการศึกษาปริมาณที่ต่ำที่สุดของโลหะหนักที่ตรวจวัดได้ และขีดจำกัดเชิงปริมาณ (detection quantitation) คือปริมาณที่ต่ำสุดของโลหะหนักที่สามารถวิเคราะห์ได้โดยอาศัยข้อมูลในกราฟมาตรฐาน

### 3.4.6.3 การทดสอบความเที่ยง (Precision)

ตรวจวิเคราะห์สารละลายมาตรฐานผสม ที่มีระดับความเข้มข้นของสังกะสี แคดเมียม ตะกั่ว และทองแดง เท่ากับ 0.500 0.020 0.080 0.500 มิลลิกรัมต่อลิตรตามลำดับ ความเข้มข้นละ 5 ซ้ำแล้วคำนวณหา  $RSD_R$  (repeatability) และ  $RSD_r$  (reproducibility) ที่ได้จากการทดลองเปรียบเทียบกับค่า  $RSD$  ที่ได้จากการคำนวณโดยใช้ Horwitz equation ที่คำนวณได้ต้องมีค่าน้อยกว่าหรือเท่ากับ 2 จึงถือเป็นค่าของความเที่ยงที่สามารถยอมรับได้

## บทที่ 4

### ผลการวิจัยและอภิปรายผล

#### 4.1 ผลการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์

##### 4.1.1 ผลการศึกษาความเข้มข้นอิเล็กโทรไลต์ที่เหมาะสม

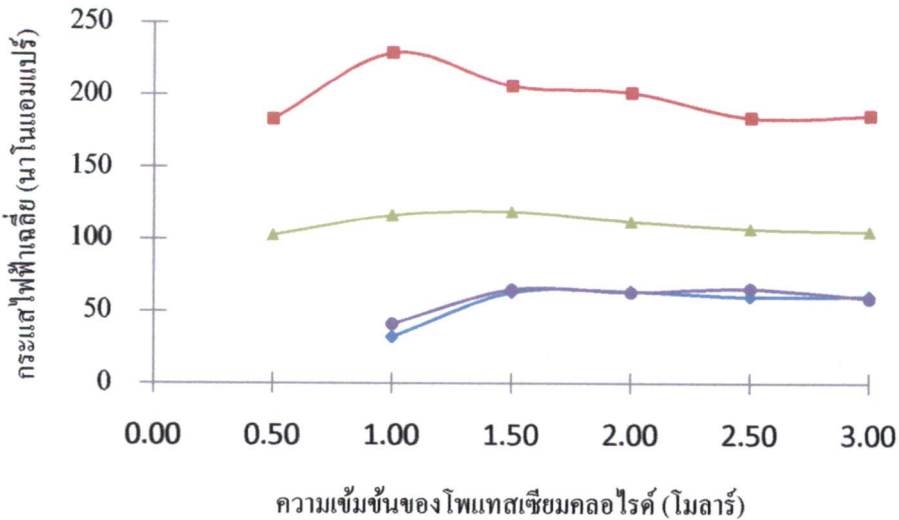
จากการศึกษาความเข้มข้นเข้มข้นอิเล็กโทรไลต์คือ โซเดียมอะซิเตทที่ระดับความเข้มข้นในช่วง 0.00 - 3.00 โมลาร์ นั้นไม่มีผลต่อสัญญาณการตรวจวัด พบมีสัญญาณที่สูงใกล้เคียงกันกับผลการศึกษาความเข้มข้นของอิเล็กโทรไลต์โพแทสเซียมคลอไรด์และเพียงทำให้กราฟที่ได้ระหว่างศักย์ไฟฟ้ากับกระแสไฟฟ้านั้นมีความสมมาตรยิ่งขึ้น

ส่วนการศึกษาความเข้มข้นอิเล็กโทรไลต์คือ โพแทสเซียมคลอไรด์ที่ระดับความเข้มข้นในช่วง 0.00 - 3.00 โมลาร์ ที่มีผลต่อค่ากระแสไฟฟ้าของโลหะหนักทั้ง 4 ชนิดคือ สังกะสี แคดเมียม ตะกั่ว และทองแดงซึ่งได้ผลการทดลองดังแสดงในตารางที่ 4.1 พบว่าหากไม่มีการเติมโพแทสเซียมคลอไรด์ลงไปจะไม่สามารถตรวจวัดสัญญาณของโลหะหนักทั้ง 4 ชนิดได้ สำหรับที่ระดับความเข้มข้น 0.50 โมลาร์ พบว่าไม่สามารถตรวจวัดสัญญาณของตะกั่ว และทองแดงได้ สำหรับที่ระดับความเข้มข้น 1.00 โมลาร์ พบว่าสัญญาณของตะกั่วและทองแดงที่วัดได้มีค่าต่ำกว่าครึ่งหนึ่งของระดับความเข้มข้นอื่นๆ และสำหรับที่ระดับความเข้มข้นตั้งแต่ 1.50 - 3.00 โมลาร์ นั้นสามารถตรวจวัดสัญญาณของโลหะหนักได้ครบทั้ง 4 ชนิดและมีสัญญาณที่สูงใกล้เคียงกัน เพื่อให้เห็นภาพการเปลี่ยนแปลงได้ชัดเจนยิ่งขึ้นจึงแสดงเป็นกราฟความสัมพันธ์ปริมาตรสัญญาณที่วัดได้เมื่อเติมอิเล็กโทรไลต์ในระดับต่างๆ กัน ซึ่งแสดงดังรูปที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 แสดงค่ากระแสไฟฟ้าที่อ่านได้เมื่อเติมโพแทสเซียมคลอไรด์ (n=3) ที่ความเข้มข้นในช่วง 0.00 - 3.00 โมลาร์ 0.50 มิลลิโมลาร์ และเติม 0.5 โมลาร์ โซเดียมอะซิเตท 0.50 มิลลิโมลาร์ (แสดงการคำนวณค่ากระแสไฟฟ้าเฉลี่ยในภาคผนวก ก.1)

KCl (โมลาร์)	กระแสไฟฟ้าเฉลี่ย (นาโนแอมแปร์)			
	Zn	Cd	Pb	Cu
0.00	ND*	ND*	ND*	ND*
0.50	183.300±0.800	102.867±0.777	ND*	ND*
1.00	229.100±0.361	116.517±0.562	41.260±1.083	32.330±0.303
1.50	206.300±0.608	119.017±0.671	64.803±0.391	62.920±0.762
2.00	201.700±0.265	112.350±0.661	63.080±0.184	63.537±0.450
2.50	184.367±0.569	107.450±0.661	65.495±0.870	60.067±1.151
3.00	185.867±0.252	105.517±0.425	58.992±1.500	60.477±0.894

หมายเหตุ \*ND คือ ตรวจไม่พบสัญญาณ



รูปที่ 4.1 แสดงกราฟความสัมพันธ์เปรียบเทียบสัญญาณที่วัดได้เมื่อเติมอิเล็กโทรไลต์ ที่ระดับความเข้มข้นต่าง ๆ กัน

ซัลเฟต (■) แคลเซียม (▲) ตะกั่ว (●) และทองแดง (◆)

ดังนั้นระดับความเข้มข้นของอิเล็กโทรไลต์โพแทสเซียมคลอไรด์ที่ควรนำมาใช้ก็คือ 1.50 โมลาร์ เนื่องจากสามารถตรวจวัดสัญญาณของโลหะหนักได้ครบทั้ง 4 ชนิด และให้สัญญาณที่วัดได้สูง รวมทั้งไม่เป็นการสิ้นเปลืองสารเคมีที่ใช้สำหรับการวิจัย

แต่เนื่องจากว่าการเติมสารละลายอิเล็กโทรไลต์โพแทสเซียมคลอไรด์ลงไปเพียงตัวเดียวนั้นทำให้ที่ได้กราฟระหว่างศักย์ไฟฟ้ากับกระแสไฟฟ้านั้นไม่มีความสมมาตร และมีการตรวจวัดแบบกระจุกกระจาย ดังนั้นจึงได้เติมสารละลายอิเล็กโทรไลต์โซเดียมอะซิเตทลงไปที่มีความเข้มข้น 0.50 โมลาร์ 0.50 มิลลิลิตร เพื่อให้ได้โวลแทจโมแกรมที่ชัดเจน สมมาตรและมีการตรวจวัดที่เป็นระเบียบมากยิ่งขึ้น ดังนั้น ในการวิจัยนี้จะเลือกใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์โพแทสเซียมคลอไรด์ 1.50 โมลาร์ 0.50 มิลลิลิตรผสมกับสารละลายอิเล็กโทรไลต์โซเดียมอะซิเตท 0.50 โมลาร์ 0.50 มิลลิลิตร

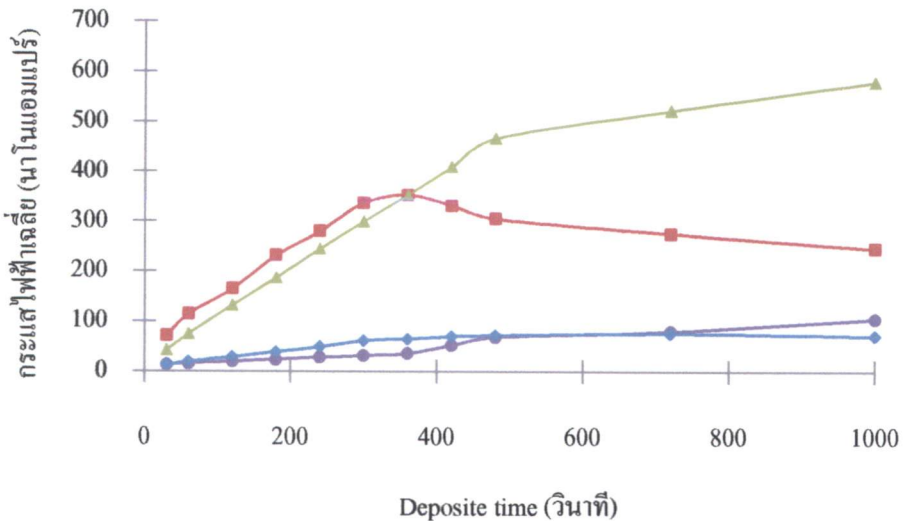
#### 4.1.2 ผลการศึกษา deposit time ที่เหมาะสม

จากการศึกษา deposit time ในช่วงเวลา 30 – 1000 วินาที ซึ่งดังแสดงตารางที่ 4.2 พบว่าเมื่อใช้เวลาในการ deposit time มากขึ้น กระแสที่อ่านได้จะเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ สำหรับแคลเซียม ตะกั่ว และทองแดง แต่เมื่อใช้เวลาในการ deposit time ประมาณ 420 จนถึง 1000 วินาที มีผลทำให้กระแสไฟฟ้าที่อ่านได้จากสารละลายมาตรฐานสังกะสีค่อยๆ ลดลงซึ่งผลการทดลองที่ได้แสดงดังกราฟความสัมพันธ์เปรียบเทียบสัญญาณที่วัดได้และ deposit time ในรูปที่ 4.2

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

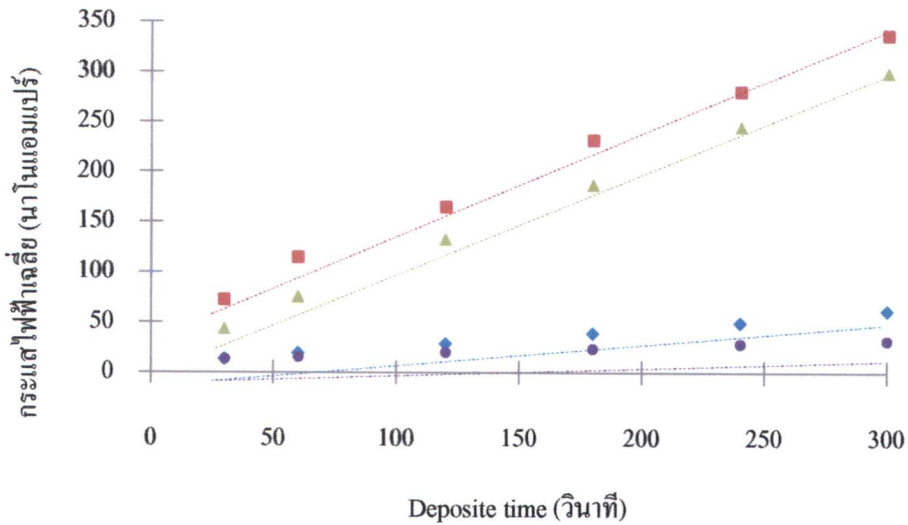
ตารางที่ 4.2 แสดง deposit time (n=3) ในช่วง 30 – 1000 วินาที ที่มีผลต่อกระแสไฟฟ้าที่อ่านได้จากสารมาตรฐานผสมอย่างละ 100.00 มิลลิกรัมต่อลิตร จำนวน 0.01 มิลลิลิตร ที่ผสมกับน้ำกลั่น 20.0 มิลลิลิตร(แสดงการคำนวณค่ากระแสไฟฟ้าเฉลี่ยในภาคผนวก ข.1)

Deposition Time (s)	กระแสไฟฟ้าเฉลี่ย (นาโนแอมแปร์)			
	Zn	Cd	Pb	Cu
30	72.533±0.471	43.427±0.456	13.517±0.401	13.860±0.234
60	115.067±0.651	75.407±0.621	16.060±0.391	19.640±0.544
120	165.300±0.636	132.733±0.208	20.143±0.558	29.257±0.251
180	232.183±0.340	187.400±0.361	24.040±0.164	39.387±0.369
240	280.600±0.624	245.467±0.603	28.537±0.672	49.897±0.615
300	337.400±0.500	299.900±0.100	32.053±0.941	62.087±0.105
360	353.320±0.362	353.900±0.200	36.233±0.416	65.467±0.452
420	332.000±0.026	409.900±0.100	52.267±1.286	70.447±0.604
480	305.430±0.509	466.900±0.854	68.633±0.569	72.483±0.521
720	276.033±0.208	522.533±0.569	80.700±0.265	76.450±0.503
1000	246.000±0.100	580.267±0.551	105.643±1.015	71.367±0.472



รูปที่ 4.2 แสดงกราฟความสัมพันธ์เปรียบเทียบสัญญาณที่วัดได้และ deposit time (n=3) ที่ใช้ในช่วง 30-1000 วินาที สังกะสี (■) แคดเมียม (▲) ตะกั่ว (●) และทองแดง (◆)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



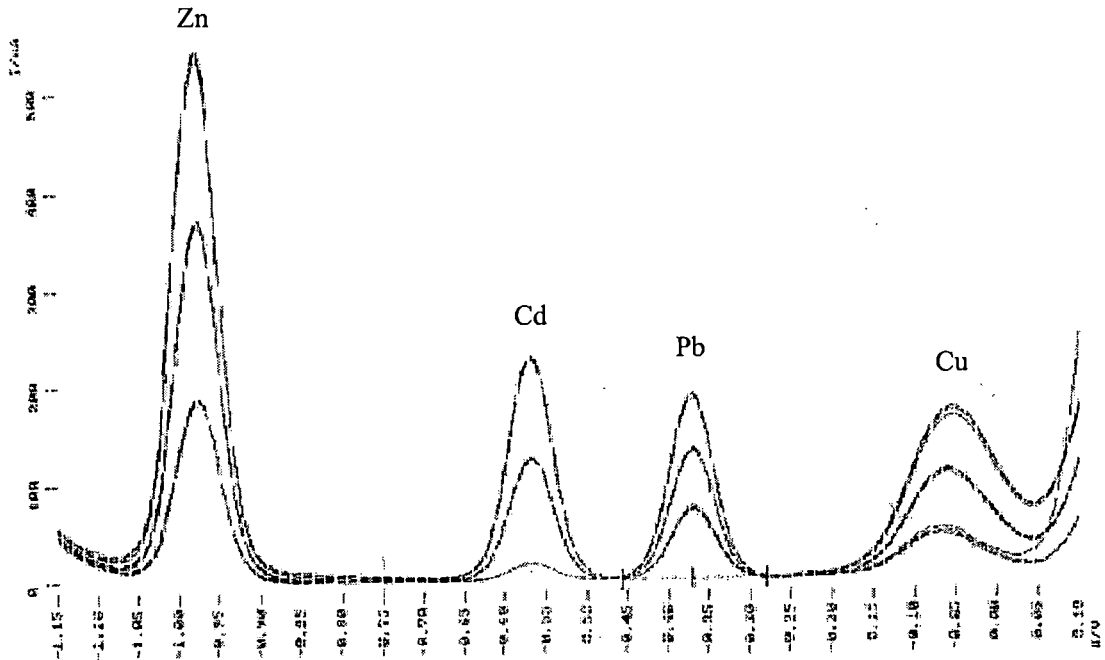
รูปที่ 4.3 แสดงช่วงความเป็นเส้นตรง deposit time ( $n = 3$ ) ที่ทำให้ค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจเข้าใกล้ 1 มากที่สุด สังกะสี (■) แคคเมียม (▲) ตะกั่ว (●) และทองแดง (◆)

จากรูปที่ 4.3 แสดงให้เห็นว่าที่ deposit time ในช่วง 30 – 300 วินาที เป็นช่วงที่มีความเป็นเส้นตรงมากที่สุด เนื่องจากเป็นช่วงที่มีค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจเข้าใกล้ 1 มากที่สุด โดยที่ค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจของสังกะสี แคคเมียม ตะกั่วและทองแดงเท่ากับ 0.9968 0.9997 0.9987 และ 0.9986 ตามลำดับ ดังนั้นจากผลการศึกษา deposit time ในเบื้องต้นถือเอาเวลาในการ deposit ที่ 300 วินาที ถือเป็นเวลาที่มีความเหมาะสมที่สุดเนื่องจากมีสัญญาณที่สูง แต่ในที่นี้เลือกใช้ที่ 60 วินาที เพราะไม่เป็นการสิ้นเปลืองเวลาในการวิเคราะห์และหากเลือกใช้เวลาในการ deposit ที่ 30 วินาที จะได้สัญญาณของกระแสไฟฟ้าที่น้อยเกินไปซึ่งอาจส่งผลกระทบต่อสภาพไว (sensitivity) นั่นคือทำให้มีสภาพไวต่ำ

#### 4.2 ผลการตรวจวัดปริมาณสังกะสี แคคเมียม ตะกั่ว และทองแดงในตัวอย่างด้วยวิธี

แอนโคลิกสทริปปิงโวลแทมเมทรี (DPASV) ร่วมกับเทคนิคการเติมสารละลายมาตรฐาน

เมื่อย่อยผักด้วยวิธีจากข้อ 3.4.3 แล้วนั้น นำตัวอย่างที่ผ่านกระบวนการย่อยดังกล่าว วิเคราะห์ด้วยวิธีแอนโคลิกสทริปปิงโวลแทมเมทรี (DPASV) ร่วมกับเทคนิคการเติมสารละลายมาตรฐาน ซึ่งจะตรวจวัดปริมาณของสังกะสี แคคเมียม ตะกั่วและทองแดงพร้อมกันในตัวอย่าง ซึ่งแสดงโวลแทมโมแกรมของตัวอย่างที่วัดได้จากเครื่องโพราโรกราฟิ ดังรูปที่ 4.4 และแสดงปริมาณของสังกะสี แคคเมียม ตะกั่วและทองแดงในตัวอย่างผัก ซึ่งได้ผลการทดลองดังตารางที่ 4.3



รูปที่ 4.4 แสดง โวล โโมแกรมของตัวอย่างที่วัดสัญญาณกระแสไฟฟ้าของ โลหะหนักทั้ง 4 ชนิดด้วยวิธีแอนโนดิกสทริปปิง โวลแทมเมทรีร่วมกับเทคนิคการเติมสารมาตรฐาน

ตารางที่ 4.3 ตารางแสดงปริมาณของสังกะสี แคดเมียม ตะกั่วและทองแดงในตัวอย่างผักชนิดต่างๆ (แสดงการคำนวณปริมาณความเข้มข้นของโลหะหนักในตัวอย่างผักในภาคผนวก ง.)

ชนิดของผัก	ชนิดของโลหะ	ปริมาณที่พบ (ไมโครกรัมต่อกรัม น้ำหนักสด)	ค่าเบี่ยงเบน มาตรฐานสัมพัทธ์ (เปอร์เซ็นต์)
ผักบุ้ง	Zn	4.2909±0.0094	0.22
	Cd	0.0387±0.0001	0.18
	Pb	0.0749±0.0046	6.22
	Cu	0.1157±0.0041	3.58
บร็อคโคลี่	Zn	2.4197±0.0429	1.77
	Cd	0.0533±0.0010	1.89
	Pb	0.0420±0.0028	6.66
	Cu	0.4977±0.0134	2.68
ข่า	Zn	6.9303±0.0050	0.07
	Cd	0.0326±0.0008	0.27
	Pb	0.0892±0.0004	0.43
	Cu	0.8362±0.0513	6.14

ตารางที่ 4.3 (ต่อ) ตารางแสดงปริมาณของสังกะสี แคดเมียม ตะกั่วและทองแดงในตัวอย่างผักชนิดต่างๆ

ชนิดของผัก	ชนิดของโลหะ	ปริมาณที่พบ (ไมโครกรัมต่อกรัม น้ำหนักสด)	ค่าเบี่ยงเบน มาตรฐานสัมพัทธ์ (เปอร์เซ็นต์)
ถั่วพู	Zn	0.8812±0.0211	2.40
	Cd	0.0307±0.0009	2.95
	Pb	0.1187±0.0026	2.21
	Cu	1.3891±0.0821	5.91
ถั่วฝักยาว	Zn	3.3751±0.1093	3.24
	Cd	0.0637±0.0008	1.34
	Pb	0.0389±0.0007	1.89
	Cu	0.9626±0.0735	7.63
คะน้า	Zn	1.6485±0.0540	3.28
	Cd	0.0187±0.0002	1.34
	Pb	0.0115±0.0005	4.42
	Cu	0.4038±0.0033	0.82
ฟักทอง	Zn	0.7643±0.0010	0.14
	Cd	0.0430±0.0006	1.47
	Pb	0.0122±0.0002	1.91
	Cu	0.5356±0.0126	2.36
ดอกแค	Zn	1.4633±0.0087	0.60
	Cd	0.0629±0.0001	0.01
	Pb	0.0109±0.0001	1.26
	Cu	0.3056±0.0295	9.64
ต้นหอม	Zn	1.0558±0.0016	0.16
	Cd	0.0092±0.0006	6.82
	Pb	0.2420±0.0043	1.77
	Cu	0.1227±0.0194	15.82

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากตารางที่ 4.3 แสดงปริมาณของสังกะสี แคดเมียม ตะกั่วและทองแดงในตัวอย่างผัก โดยแสดงปริมาณโลหะในหน่วยไมโครกรัมต่อกรัมน้ำหนักสด ซึ่งเกณฑ์มาตรฐานที่กระทรวงสาธารณสุขแห่งประเทศไทย (พ.ศ. 2529) ได้แสดงปริมาณโลหะหนักตกค้างในอาหารที่อนุญาตสูงสุดพบว่า สังกะสีอนุญาตให้ตกค้างได้ 100.00 ไมโครกรัมต่อกรัม แคดเมียมอนุญาตให้ตกค้างได้ 0.30 ไมโครกรัมต่อกรัม ตะกั่วอนุญาตให้ตกค้างได้ 1.00 ไมโครกรัมต่อกรัม และทองแดงอนุญาตให้ตกค้างได้ 20.00 ไมโครกรัมต่อกรัม จากการศึกษาปริมาณโลหะหนักตกค้างในตัวอย่างผักพบว่า ปริมาณสังกะสี อยู่ในช่วง 0.7643- 6.9303 ไมโครกรัมต่อกรัม แคดเมียม 0.0092-0.0637 ไมโครกรัมต่อกรัม ตะกั่ว 0.0109-0.2420 ไมโครกรัมต่อกรัม และทองแดง 0.1157-1.3891 ไมโครกรัมต่อกรัม ซึ่งปริมาณที่พบยังอยู่ในเกณฑ์มาตรฐานที่กระทรวงสาธารณสุขแห่งประเทศไทย (พ.ศ. 2529) อนุญาตให้มีได้ในอาหาร ซึ่งถือว่ายังอยู่ในระดับที่ปลอดภัยสำหรับผู้บริโภค

และจากตารางที่ 4.3 แสดงค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ของโลหะแต่ละชนิดที่ตกค้างในตัวอย่างผักพบว่าสังกะสีมีค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์อยู่ในช่วง 0.07 – 3.28 เปอร์เซ็นต์ แคดเมียมมีค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์อยู่ในช่วง 0.01 – 6.82 เปอร์เซ็นต์ ตะกั่วมีค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์อยู่ในช่วง 0.43 – 6.66 เปอร์เซ็นต์ และทองแดงมีค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์อยู่ในช่วง 0.82 – 15.82 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ

### 4.3 คุณลักษณะเด่นของวิธี

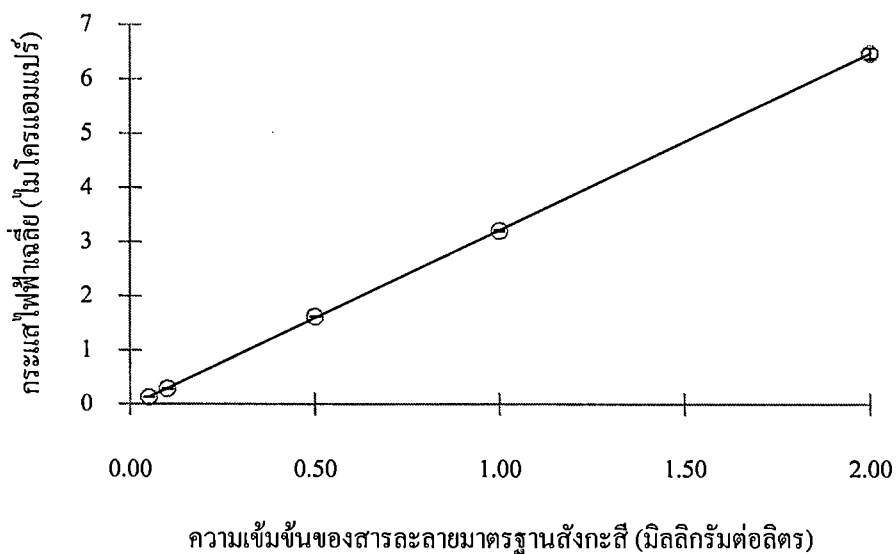
#### 4.3.1 ศึกษาความแม่นยำของวิธี(Accuracy)

##### 4.3.1.1 กราฟมาตรฐานสำหรับการตรวจวัดสังกะสี

ศึกษาโดยวัดค่ากระแสของสารละลายมาตรฐานสังกะสีที่ความเข้มข้นต่างๆ ได้ผลดังตารางที่ 4.4 และได้กราฟมาตรฐานดังรูปที่ 4.5 ได้สมการเส้นตรงคือ  $y = 3.2501x - 0.0557$  (ลบ blank 0.0323  $\mu\text{A}$ ) มีค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจเท่ากับ 1 ช่วงความเป็นเส้นตรงเท่ากับ 0.05 – 2.00 มิลลิกรัมต่อลิตร และมีค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์อยู่ในช่วง 0.0808 – 2.2969 เปอร์เซ็นต์

ตารางที่ 4.4 แสดงค่ากระแสของสารละลายมาตรฐานสังกะสีที่ความเข้มข้นต่างๆ

ความเข้มข้น (มิลลิกรัมต่อลิตร)	ค่ากระแส (ไมโครแอมแปร์)			ค่าเฉลี่ย	ค่าเบี่ยงเบน มาตรฐานสัมพัทธ์ (เปอร์เซ็นต์)
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3		
0.05	0.1372	0.1346	0.1315	0.1344±0.0029	2.1227
0.10	0.2958	0.2999	0.2867	0.2941±0.0068	2.2969
0.50	1.6220	1.6250	1.6230	1.6230±0.0013	0.0808
1.00	3.1990	3.2200	3.2340	3.2180±0.0176	0.5475
2.00	6.5870	6.3910	6.4510	6.4763±0.1004	1.5507



รูปที่ 4.5 กราฟมาตรฐานของการวิเคราะห์ปริมาณสังกะสี

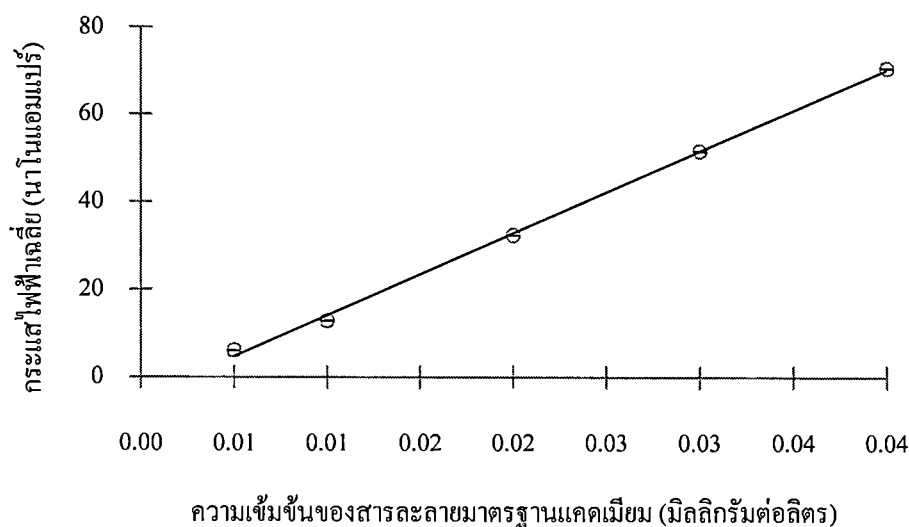
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 4.3.1.2 กราฟมาตรฐานสำหรับการตรวจวัดแคดเมียม

ศึกษาโดยวัดค่ากระแสของสารละลายมาตรฐานแคดเมียมที่ความเข้มข้นต่างๆ ได้ผลดังตารางที่ 4.5 และได้กราฟมาตรฐานดังรูปที่ 4.6 ได้สมการเส้นตรงคือ  $y = 1871.30x - 4.976$  (ลบ blank 0.3877 nA) มีค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจเท่ากับ 0.9987 ช่วงความเป็นเส้นตรงเท่ากับ 0.005 – 0.040 มิลลิกรัมต่อลิตรและมีค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์อยู่ในช่วง 0.0031 – 0.2292 เปอร์เซ็นต์

ตารางที่ 4.5 แสดงค่ากระแสของสารละลายมาตรฐานแคดเมียมที่ความเข้มข้นต่างๆ

ความเข้มข้น (มิลลิกรัมต่อลิตร)	ค่ากระแส (นาโนแอมแปร์)			ค่าเฉลี่ย	ค่าเบี่ยงเบน มาตรฐานสัมพัทธ์ (เปอร์เซ็นต์)
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3		
0.005	6.1270	6.1290	6.1250	6.1270±0.0020	0.0326
0.010	12.8710	12.9000	12.8410	12.8710±0.0295	0.2292
0.020	32.3410	32.3420	32.3400	32.3410±0.0010	0.0031
0.030	51.5400	51.5370	51.5430	51.5400±0.0030	0.0058
0.040	70.6600	70.6400	70.6800	70.6600±0.0200	0.0283



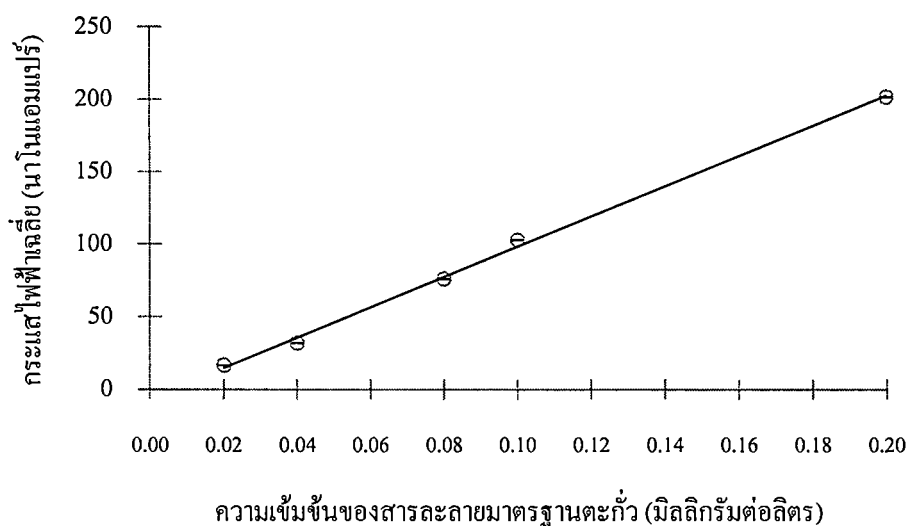
รูปที่ 4.6 กราฟมาตรฐานของการวิเคราะห์ปริมาณแคดเมียม

### 4.3.1.3 กราฟมาตรฐานสำหรับการตรวจวัดตะกั่ว

ศึกษาโดยวัดค่ากระแสของสารละลายมาตรฐานตะกั่วที่ความเข้มข้นต่างๆ ได้ผลดังตารางที่ 4.6 และได้กราฟมาตรฐานดังรูปที่ 4.7 ได้สมการเส้นตรงคือ  $y = 1041.90x - 8.3694$  (ลบ blank 2.4090 nA) มีค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจเท่ากับ 0.9982 ช่วงความเป็นเส้นตรงเท่ากับ 0.02 – 0.20 มิลลิกรัมต่อลิตร และมีค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์อยู่ในช่วง 0.0062 – 0.1949 เปอร์เซ็นต์

ตารางที่ 4.6 แสดงค่ากระแสของสารละลายมาตรฐานตะกั่วที่ความเข้มข้นต่างๆ

ความเข้มข้น (มิลลิกรัมต่อลิตร)	ค่ากระแส (นาโนแอมแปร์)			ค่าเฉลี่ย	ค่าเบี่ยงเบน มาตรฐานสัมพัทธ์ (เปอร์เซ็นต์)
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3		
0.02	16.5800	16.5900	16.6000	16.5900±0.0100	0.0603
0.04	32.0680	32.0700	32.0720	32.0700±0.0020	0.0062
0.08	76.0200	76.0400	76.0700	76.0430±0.0252	0.0331
0.10	102.6000	102.8000	102.4000	102.6000±0.2000	0.1949
0.20	201.3000	201.5000	201.2000	201.3333±0.1527	0.0759



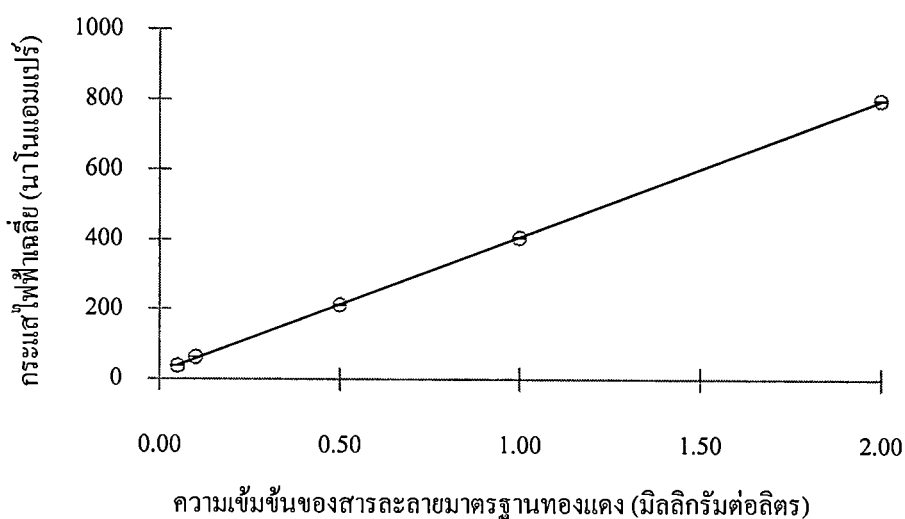
รูปที่ 4.7 กราฟมาตรฐานของการวิเคราะห์ปริมาณตะกั่ว

#### 4.3.1.4 กราฟมาตรฐานสำหรับการตรวจวัดทองแดง

ศึกษาโดยวัดค่ากระแสของสารละลายมาตรฐานทองแดงที่ความเข้มข้นต่างๆ ได้ผลดังตารางที่ 4.7 และได้กราฟมาตรฐานดังรูปที่ 4.8 ได้สมการเส้นตรงคือ  $y = 388.88x + 15.4560$  (ลบ blank 4.3870 nA) มีค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจเท่ากับ 0.9999 ช่วงความเป็นเส้นตรงเท่ากับ 0.05 – 2.00 มิลลิกรัมต่อลิตร และมีค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์อยู่ในช่วง 0.0266 – 0.2655 เปอร์เซ็นต์

ตารางที่ 4.7 แสดงค่ากระแสของสารละลายมาตรฐานทองแดงที่ความเข้มข้นต่างๆ

ความเข้มข้น (มิลลิกรัมต่อลิตร)	ค่ากระแส (นาโนแอมแปร์)			ค่าเฉลี่ย	ค่าเบี่ยงเบน มาตรฐานสัมพัทธ์ (เปอร์เซ็นต์)
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3		
0.05	37.7000	37.200	37.7090	37.7100±0.0100	0.0266
0.10	62.7400	62.7690	62.7710	62.7600±0.0173	0.0276
0.50	212.5870	212.9000	213.2370	212.9080±0.3251	0.1527
1.00	407.2870	406.2010	405.1300	406.2060±1.0785	0.2655
2.00	798.0040	799.0120	800.1200	799.0450±1.0584	0.1325



รูปที่ 4.8 กราฟมาตรฐานของการวิเคราะห์ปริมาณทองแดง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 4.3.2 การศึกษาค่าร้อยละของการกลับคืน(%Recovery)

การศึกษาค่าความแม่นยำของวิธีจะประเมินจากค่าร้อยละการวิเคราะห์กลับคืน (% recovery) โดยค่า % recovery นั้นหาได้จากสมการดังนี้

$$\%recovery = \frac{C_{spike} - C_{sample}}{C_{std}} \times 100$$

โดยที่  $C_{spike}$  คือ ความเข้มข้นของสารละลายตัวอย่างที่เติมสารละลายมาตรฐาน  
 $C_{sample}$  คือ ความเข้มข้นของสารละลายตัวอย่าง  
 $C_{std}$  คือ ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐาน

ซึ่งความเข้มข้นของสังกะสี สามารถหาได้จากกราฟมาตรฐานของสารละลายมาตรฐานสังกะสีได้สมการเส้นตรงคือ  $y = 3.2501x - 0.0557$  ความเข้มข้นของแคดเมียมหาค่าได้จากกราฟมาตรฐานของสารละลายมาตรฐานแคดเมียมได้สมการเส้นตรงคือ  $y = 1871.30x - 4.9767$  ความเข้มข้นของตะกั่วหาค่าได้จากกราฟมาตรฐานของสารละลายมาตรฐานตะกั่วได้สมการเส้นตรงคือ  $y = 1041.90x - 8.3694$  และความเข้มข้นของทองแดงหาค่าได้จากกราฟมาตรฐานของสารละลายมาตรฐานทองแดงได้สมการเส้นตรงคือ  $y = 388.88x + 15.4560$  ตามลำดับ

ค่าร้อยละของการวิเคราะห์กลับคืนของวิธีนั้นแสดงดังตารางที่ 4.8 และ 4.9 ซึ่งค่าการวิเคราะห์กลับคืนที่เป็นที่ยอมรับได้จะอยู่ในช่วง 80 – 110 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งผลการศึกษานั้นพบว่า การตรวจวัดปริมาณสังกะสีมีค่าการวิเคราะห์กลับคืนอยู่ในช่วง 90.49 – 109.93 เปอร์เซ็นต์ การตรวจวัดปริมาณแคดเมียมมีค่าการวิเคราะห์กลับคืนอยู่ในช่วง 91.96 – 115.13 เปอร์เซ็นต์ การตรวจวัดปริมาณตะกั่วมีค่าการวิเคราะห์กลับคืนอยู่ในช่วง 91.80 – 111.13 เปอร์เซ็นต์และการตรวจวัดปริมาณทองแดงมีค่าการวิเคราะห์กลับคืนอยู่ในช่วง 89.43 – 100.38 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ ซึ่งตัวอย่างผักบางชนิดนั้นให้ค่าการวิเคราะห์กลับคืนที่สูง ทั้งนี้เนื่องมาจากองค์ประกอบของผักตัวอย่างหรือโลหะในผักบางชนิดอาจรบกวนการวิเคราะห์ ซึ่งต้องศึกษาอิทธิพลของตัวรบกวนเพิ่มเติม

ตารางที่ 4.8 แสดงค่าการกลับคืน (% recovery) (n=3) ของการตรวจวัดปริมาณสังกะสีที่ระดับ

ความเข้มข้น 0.50 และแคดเมียม 0.02 มิลลิกรัมต่อลิตร ในตัวอย่างผักที่ได้จากการย่อยด้วยวิธี wet digestion โดยใช้  $H_2SO_4$  (แสดงการคำนวณค่าความแม่นยำในภาคผนวก จ.)

ตัวอย่างผัก	สารมาตรฐานที่เติม (ppm)		ค่าการกลับคืน (% recovery)			
	Zn	Cd	Zn	%RSD	Cd	%RSD
ผักบุ้ง	0.50	0.02	101.82±0.83	0.81	102.09±4.13	4.04
บร็อกโคลี่	0.50	0.02	106.22±2.21	2.08	102.05±5.94	5.82
ข่า	0.50	0.02	99.59±0.56	0.56	115.13±0.96	0.84
ถั่วพู	0.50	0.02	108.21±2.22	2.05	93.60±1.47	1.55
ถั่วฝักยาว	0.50	0.02	108.81±1.20	1.11	97.05±1.27	1.32
คะน้า	0.50	0.02	106.40±2.50	2.35	94.07±2.00	2.13
ฟักทอง	0.50	0.02	96.05±3.61	3.76	94.91±0.41	0.44
ดอกแค	0.50	0.02	90.49±3.92	4.33	98.93±1.80	1.82
ต้นหอม	0.50	0.02	109.93±0.97	0.88	91.96±4.99	5.42

ตารางที่ 4.9 แสดงค่าการกลับคืน (% recovery) (n=3) ของการตรวจวัดปริมาณตะกั่วที่ระดับความ

เข้มข้น 0.08 และทองแดง 0.50 มิลลิกรัมต่อลิตร ในตัวอย่างผักที่ได้จากการย่อยด้วยวิธี wet digestion โดยใช้  $H_2SO_4$  (แสดงการคำนวณค่าความแม่นยำในภาคผนวก จ.)

ตัวอย่างผัก	สารมาตรฐานที่เติม (ppm)		ค่าการกลับคืน (% recovery)			
	Pb	Cu	Pb	%RSD	Cu	%RSD
ผักบุ้ง	0.08	0.50	98.09±1.87	1.91	89.43±0.31	0.35
บร็อกโคลี่	0.08	0.50	94.06±1.68	1.78	90.34±3.89	4.30
ข่า	0.08	0.50	111.13±0.87	0.79	90.56±2.16	2.39
ถั่วพู	0.08	0.50	92.29±10.21	11.06	92.65±7.34	7.93
ถั่วฝักยาว	0.08	0.50	92.17±0.34	0.38	96.95±7.33	7.56
คะน้า	0.08	0.50	91.80±0.86	0.93	96.98±6.26	6.46
ฟักทอง	0.08	0.50	92.44±3.23	3.50	97.17±9.13	9.40
ดอกแค	0.08	0.50	93.94±5.18	5.51	100.38±6.22	6.19
ต้นหอม	0.08	0.50	93.98±1.43	1.53	91.29±5.65	6.19

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 4.3.3 ค่าขีดจำกัดการตรวจพบและขีดจำกัดการวิเคราะห์เชิงปริมาณ

ค่าขีดจำกัดการตรวจพบ (limit of detection, LOD) และขีดจำกัดการวิเคราะห์เชิงปริมาณ (limit of quantitation, LOQ) นั้นจะคำนวณจากค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของเส้นกราฟ ( $S_{y/x}$ ) ซึ่งมีสูตรการคำนวณดังนี้

$$LOD = Y_{intercept} + 3S_{y/x}$$

$$LOQ = Y_{intercept} + 10S_{y/x}$$

โดยที่

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

$y_i$  คือ ค่าสัญญาณที่อ่านได้จากเครื่องมือวัด

$\hat{y}$  คือ ค่าสัญญาณที่ได้จากกราฟมาตรฐาน

$n$  คือ ระดับความเชื่อมั่นของเส้นกราฟ (จำนวนจุดบนเส้นกราฟ)

จากการคำนวณค่าขีดจำกัดการตรวจพบและขีดจำกัดการวิเคราะห์เชิงปริมาณของโลหะทั้ง 4 ชนิด ซึ่งแสดงผลการคำนวณดังตารางที่ 4.10

**ตารางที่ 4.10** แสดงค่าขีดจำกัดการตรวจพบ และขีดจำกัดการวิเคราะห์เชิงปริมาณของวิธีการวิเคราะห์ที่คำนวณได้จากกราฟมาตรฐาน (แสดงการคำนวณค่าขีดจำกัดในการตรวจวัด (LOD) และการคำนวณค่าขีดจำกัดในการตรวจวิเคราะห์ปริมาณ (LOQ) ในภาคผนวก ข.)

ชนิดของโลหะ	LOD (มิลลิกรัมต่อลิตร)	LOQ (มิลลิกรัมต่อลิตร)
สังกะสี	0.0132	0.0439
แคดเมียม	0.0018	0.0060
ตะกั่ว	0.0103	0.0343
ทองแดง	0.0239	0.0799

#### 4.3.4 ศึกษาความเที่ยง (precision)

ความเที่ยงของการวิเคราะห์โลหะทั้ง 4 ชนิด ศึกษาได้โดยนำสารละลายมาตรฐานสังกะสี ความเข้มข้น 0.50 มิลลิกรัมต่อลิตร สารละลายมาตรฐานแคดเมียมความเข้มข้น 0.02 มิลลิกรัมต่อลิตร สารละลายมาตรฐานตะกั่วความเข้มข้น 0.08 มิลลิกรัมต่อลิตร และสารละลายมาตรฐานทองแดงความเข้มข้น 0.50 มิลลิกรัมต่อลิตร ทำการตรวจวัดซ้ำ 5 ครั้ง แล้วคำนวณหา  $RSD_R$  (repeatability) และ  $RSD_r$  (reproducibility) ที่ได้จากการทดลองเปรียบเทียบกับค่า RSD ที่ได้จากการคำนวณ โดยใช้ Horwitz equation (ค่า Horrat ที่คำนวณได้ต้องมีค่าน้อยกว่า หรือเท่ากับ 2 จึงถือเป็นค่าของความเที่ยงที่สามารถยอมรับได้) ซึ่งแสดงผลดังตารางที่ 4.11

**ตารางที่ 4.11** แสดงค่าความเที่ยงของการทดสอบสารละลายมาตรฐานสังกะสี แคดเมียม

ตะกั่ว และทองแดงที่ระดับความเข้มข้น 0.50 0.02 0.08 และ 0.50 มิลลิกรัมต่อลิตร ตามลำดับ (แสดงการคำนวณค่าความเที่ยงในภาคผนวก ซ.)

ครั้งที่	ความเข้มข้นที่วิเคราะห์ได้ (มิลลิกรัมต่อลิตร)			
	ความเข้มข้นของ Zn 0.50 (ppm)	ความเข้มข้นของ Cd 0.02 (ppm)	ความเข้มข้นของ Pb 0.08 (ppm)	ความเข้มข้นของ Cu 0.50 (ppm)
1	0.506	0.019	0.078	0.495
2	0.507	0.019	0.078	0.496
3	0.506	0.019	0.078	0.497
4	0.509	0.019	0.078	0.496
5	0.507	0.019	0.078	0.497
ค่าเฉลี่ย	0.507	0.019	0.078	0.496
% $RSD_R$	0.117	0.012	0.023	0.132
Horwitz equation ( $RSD_r$ )	11.717	19.022	15.440	11.717
HORRAT target	0.010	0.001	0.002	0.011

สารละลายมาตรฐานสังกะสี แคดเมียม ตะกั่ว และทองแดงที่ระดับความเข้มข้น 0.50 0.02 0.08 และ 0.50 มิลลิกรัมต่อลิตร เมื่อประเมินด้วยความเที่ยงพบว่า HORRAT มีค่าเท่ากับ 0.010 0.001 0.002 และ 0.011 อยู่ในเกณฑ์น้อยกว่า 2 ตามมาตรฐาน AOAC และ Codex,EU

## บทที่ 5

### สรุปผลและข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลการทดลอง

การวิเคราะห์หาปริมาณของสังกะสี แคดเมียม ตะกั่ว และทองแดง ในตัวอย่างผัก ที่ผ่านการย่อยสลายด้วยวิธี wet digestion ใช้กรดซัลฟิวริกเป็นตัวย่อยสลาย และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวออกซิไดส์ แล้วตรวจวัดด้วยวิธีแอนโอดิกสทริปปิง โวลแทมเมทรีร่วมกับเทคนิคการเติมสารละลายมาตรฐานที่ระดับความเข้มข้น 3 ระดับ ผสมกับสารละลายอิเล็กโทรไลต์โพแทสเซียมคลอไรด์ และสารละลายอิเล็กโทรไลต์โซเดียมอะซิเตท pH 4.6 โดยป้อนศักย์ไฟฟ้าคงที่ที่  $-1100$  mV เป็นเวลา 60 วินาที และทิ้งให้สมดุล 10 วินาที วัดกระแสไฟฟ้าของพีกที่ศักย์ครึ่งเซลล์ ( $E_{1/2}$ ) ของ Zn ( $-980$  mV) Cd ( $-610$  mV) Pb ( $-410$ ) และ Cu ( $-170$ ) สำหรับการวิเคราะห์ตัวอย่างผัก พบว่าสังกะสีมีค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์อยู่ในช่วง 0.07 – 3.28 เปอร์เซ็นต์ แคดเมียมมีค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์อยู่ในช่วง 0.01 – 6.82 เปอร์เซ็นต์ ตะกั่วมีค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์อยู่ในช่วง 0.43 – 6.66 เปอร์เซ็นต์ และทองแดงมีค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์อยู่ในช่วง 0.82 – 15.82 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ

การทดสอบความสามารถและประสิทธิภาพของวิธี ในการหาปริมาณของสังกะสี แคดเมียม ตะกั่ว และทองแดง ทำได้โดยสร้างกราฟมาตรฐาน ซึ่งการหาปริมาณสังกะสีมีช่วงความเป็นเส้นตรงเท่ากับ 0.05 – 2.00 มิลลิกรัมต่อลิตร มีค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจเท่ากับ 1 ค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัดเท่ากับ 0.0132 มิลลิกรัมต่อลิตร และค่าขีดจำกัดการวิเคราะห์เชิงปริมาณเท่ากับ 0.0439 มิลลิกรัมต่อลิตร สำหรับความเที่ยงของวิธีประเมินจากค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (Horrat) ซึ่งมีค่าเท่ากับ 0.010 ซึ่งอยู่ในเกณฑ์ที่ยอมรับได้ (โดยใช้ Horwitz equation ค่า Horrat  $< 2$ ) และความแม่นยำของวิธีประเมินได้จากค่าร้อยละการวิเคราะห์ที่กลับคืนซึ่งมีค่าอยู่ในช่วง 90.49 – 109.93 เปอร์เซ็นต์

การหาปริมาณแคดเมียมมีช่วงความเป็นเส้นตรงเท่ากับ 0.005 – 0.040 มิลลิกรัมต่อลิตร มีค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจเท่ากับ 0.9987 ค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัดเท่ากับ 0.0018 มิลลิกรัมต่อลิตร และค่าขีดจำกัดการวิเคราะห์เชิงปริมาณเท่ากับ 0.0060 มิลลิกรัมต่อลิตร สำหรับความเที่ยงของวิธีประเมินจากค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (Horrat) ซึ่งมีค่าเท่ากับ 0.001 ซึ่งอยู่ในเกณฑ์ที่ยอมรับได้ (โดยใช้ Horwitz equation ค่า Horrat  $< 2$ ) และความแม่นยำของวิธีประเมินได้จากค่าร้อยละการวิเคราะห์ที่กลับคืนซึ่งมีค่าอยู่ในช่วง 91.96 – 115.13 เปอร์เซ็นต์

การหาปริมาณตะกั่วมีช่วงความเป็นเส้นตรงเท่ากับ 0.02 – 0.20 มิลลิกรัมต่อลิตร มีค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจเท่ากับ 0.9982 ค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัดเท่ากับ 0.0103 มิลลิกรัมต่อลิตร และค่าขีดจำกัดการวิเคราะห์เชิงปริมาณเท่ากับ 0.0343 มิลลิกรัมต่อลิตร สำหรับความเที่ยงของวิธีประเมินจากค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (Horrat) ซึ่งมีค่าเท่ากับ 0.002 ซึ่งอยู่ในเกณฑ์ที่ยอมรับได้ (โดยใช้ Horwitz equation ค่า Horrat < 2) และความแม่นยำของวิธีประเมินได้จากค่าร้อยละการวิเคราะห์หักลับคืนซึ่งมีค่าอยู่ในช่วง 85.71 – 111.13 เปอร์เซ็นต์

การหาปริมาณทองแดงมีช่วงความเป็นเส้นตรงเท่ากับ 0.05 – 2.00 มิลลิกรัมต่อลิตร มีค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจเท่ากับ 0.9999 ค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัดเท่ากับ 0.0239 มิลลิกรัมต่อลิตร และค่าขีดจำกัดการวิเคราะห์เชิงปริมาณเท่ากับ 0.0799 มิลลิกรัมต่อลิตร สำหรับความเที่ยงของวิธีประเมินจากค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (Horrat) ซึ่งมีค่าเท่ากับ 0.011 ซึ่งอยู่ในเกณฑ์ที่ยอมรับได้ (โดยใช้ Horwitz equation ค่า Horrat < 2) และความแม่นยำของวิธีประเมินได้จากค่าร้อยละการวิเคราะห์หักลับคืนซึ่งมีค่าอยู่ในช่วง 88.94 – 100.38 เปอร์เซ็นต์

จากนั้นเมื่อตรวจวัดปริมาณของสังกะสี แคดเมียม ตะกั่วและทองแดงในตัวอย่างผักโดยเทคนิคแอนโอดิกสทริปปิง โวลแทมเมทรีร่วมกับเทคนิคการเติมสารละลายมาตรฐาน ซึ่งแสดงปริมาณโลหะที่ตรวจพบในหน่วยไมโครกรัมต่อกรัมน้ำหนักสด แสดงไว้ในตารางที่ 4.3 แล้วเปรียบเทียบผลที่ได้กับค่าเกณฑ์มาตรฐานที่กระทรวงสาธารณสุขแห่งประเทศไทย (พ.ศ. 2529) ที่ยอมให้โลหะตกค้างในอาหาร พบว่า ไม่มีโลหะชนิดใดที่ตรวจพบในตัวอย่างผักเกินกว่าเกณฑ์มาตรฐานกำหนด สรุปได้ว่าปริมาณโลหะหนักทั้ง 4 ชนิดคือสังกะสี แคดเมียม ตะกั่ว และทองแดงที่ตรวจพบในตัวอย่างผักนั้นอยู่ในเกณฑ์มาตรฐานที่กระทรวงสาธารณสุขแห่งประเทศไทย (พ.ศ. 2529) อนุญาตให้มีได้ในอาหาร จึงยังไม่ทำให้เกิดอันตรายสุขภาพของผู้บริโภค

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

สำหรับสถานะการย่อยผู้วิจัยได้ทำการศึกษาเปรียบเทียบชนิดของกรด ปริมาณของกรด ปริมาณของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และเวลาในการย่อยตัวอย่าง เพื่อให้ได้ผลการตรวจวัดของกระแสไฟฟ้าให้ได้มากที่สุดแล้วนั้น ผลสถานะที่ได้ก็นำมาวิจัยในครั้งนี้ เพียงแต่ผู้วิจัยไม่ได้นำเสนอเปรียบเทียบผลให้เห็นผลการวิจัย หากเป็นไปได้ผู้ที่สนใจควรที่จะศึกษาและลงรายละเอียดในเล่มวิจัยด้วยก็จะเป็นประโยชน์อย่างยิ่ง

สำหรับสถานะที่ใช้ในการย่อยตัวอย่างอันที่จริงแล้วควรใช้การย่อยแบบ microwave digestion เนื่องจากการย่อยแบบปิดที่ไม่ก่อให้เกิดอันตรายต่อผู้ทำการย่อย และมีความเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมมากกว่าการย่อยแบบ wet digestion ที่ใช้กรดซัลฟิวริก

และหากเป็นไปได้ ควรจะศึกษาเกี่ยวกับผลของเวลาที่เปลี่ยนไปต่อปริมาณของโลหะหนักในตัวอย่างผักว่ามีปริมาณที่เพิ่มขึ้นหรือไม่ เพื่อให้ได้ข้อมูลที่เป็นประโยชน์ต่อผู้บริโภค

## เอกสารอ้างอิง

- [1] กัณฑ์พิชย์ รัตนชาติชูชัย และประวิทย์ แซ่เตีย. 2528. “การวิเคราะห์หาโลหะปริมาณน้อยในน้ำธรรมชาติโดยวิธีดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์อะโนดิกสตริพพิง โวลแทมเมตรีบนขั้วหยดปรอทแบบแขวน.” งานวิจัย. ภาควิชาเคมี. คณะวิทยาศาสตร์, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี.
- [2] จรรยา คงฤทธิ์. 2546. “การกำจัดโลหะหนัก ฟีนอล และสีย้อมผ้าออกจากน้ำเสียด้วยขั้วถั่วแกลบดำ.” วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต. สาขาวิชาเคมี. บัณฑิตวิทยาลัย, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.
- [3] จำเป็น อ่อนทอง และจักรกฤษณ์ พูนภักดี. 2555. **คู่มือการวิเคราะห์ดินและพืช**. ภาควิชาธรณีศาสตร์ คณะทรัพยากรธรรมชาติ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์.
- [4] ฉัตรจิรา ช่วยนุกูล. 2550. “การวิเคราะห์หาปริมาณตะกั่วในอาหารบรรจุกระป๋องโดยวิธีสตริปปิง โวลแทมเมตรี.” วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต. สาขาเคมีวิเคราะห์. บัณฑิตวิทยาลัย, มหาวิทยาลัยขอนแก่น
- [5] เฉลิมพล อินนุพัฒน์. 2550. “การหาปริมาณตะกั่ว (II) ปริมาณน้อยในน้ำประปาด้วยวิธีแอนอดิกสตริปปิง โวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วโบรอนโดฟโดมอน (BDD).” วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต. สาขาวิชาเคมีวิเคราะห์. บัณฑิตวิทยาลัย, มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์.
- [6] จิตติยา แซ่ปิ้ง. 2552. **พิษวิทยาสิ่งแวดล้อม**. กรุงเทพฯ : สำนักพิมพ์มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์. 188 หน้า.
- [7] ทิพวรรณ นิ่งน้อย. 2549. **แนวปฏิบัติการทดสอบความถูกต้องของวิธีวิเคราะห์ทางเคมีโดยห้องปฏิบัติการเดียว**. นนทบุรี : กรมวิทยาศาสตร์การแพทย์ กระทรวงสาธารณสุข.
- [8] ทวีทอง หงส์วิวัฒน์ และคณะ. 2546. **ผักและสุขภาพ**. กรุงเทพฯ : สำนักพิมพ์แสงแดด. 160 หน้า.
- [9] นิธิยา รัตนานนท์ และวิบูลย์ รัตนานนท์. 2537. **โภชนศาสตร์เบื้องต้น**. กรุงเทพฯ : โอเดียนสโตร์. 266 หน้า.
- [10] บุษบา สุภาพันธุ์. 2548. “การวิเคราะห์แบเรียม แคลเซียม ตะกั่ว และทองแดงแบบพร้อมกันด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์อะโนดิกสตริพพิง โวลแทมเมตรี.” วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต. บัณฑิตวิทยาลัย, มหาวิทยาลัยขอนแก่น.
- [11] วงศ์วิวัฒน์ ทศนียกุล และสุพัตรา ปรศุพัฒนา. 2551. **ตำราวิชาการอาหารเพื่อสุขภาพ**. กรุงเทพฯ : กรมพัฒนาการแพทย์แผนไทยและการแพทย์ทางเลือก กระทรวงสาธารณสุข.

- [12] ยุทธพงษ์ อุดแน่น. 2551. “การศึกษาคอมเพล็กซ์ซึ่งลิแกนด์บางตัวเพื่อนำมาใช้ในการหาปริมาณตะกั่วโดยวิธีแวนอดิกสตริปปีงโวลแทมเมตรี.” วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี. สาขาวิชาเคมี. บัณฑิตวิทยาลัย, มหาวิทยาลัยเชียงใหม่.
- [13] ศุภมาส พนิชศักดิ์พัฒนา. 2540. **ภาวะมลพิษของดินจากการใช้สารเคมี.** พิมพ์ครั้งที่ 2. กรุงเทพฯ : มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์. 327 หน้า.
- [14] หทัยชนก สิงห์ประพันธ์ และอมรา เครือรอดวงศ์. 2549. “ การวิเคราะห์หาปริมาณสังกะสี แคดเมียม ตะกั่ว และทองแดง ในผลไม้กระป๋องด้วยเทคนิคดีฟเฟอเรนเชียลพัลส์แวนอดิกสตริปปีงโวลแทมเมตรี.” โครงการงานพิเศษวิทยาศาสตร์บัณฑิต. สาขาวิชาเคมีอุตสาหกรรม-เครื่องมือวิเคราะห์. คณะวิทยาศาสตร์, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.
- [15] อลงกรณ์ อยู่สำราญ. 2543. “ เทคนิคแอดซอร์พทีฟแคโทดิกสตริปปีงโวลแทมเมตรีเพื่อตรวจวัดโลหะหนักที่มีปริมาณน้อยมากอย่างพร้อมกัน.” วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี. สาขาวิชาเคมี. บัณฑิตวิทยาลัย, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.
- [16] Bagotsky, V.S., 2006. **Fundamentals of Electrochemistry. 2nd Edition.** John Wiley & Sons, Inc.
- [17] Bard, A.J. and Faulkner, L.R., 2001. **Electrochemical Methods Fundamentals, Experimental Techniques and Applications,** Wiley New.
- [18] Kocak, S., 2002. “ **Some Heavy Metal and Trace Essential Element Detection in Canned Vegetable Foodstuffs by Differential pulse Polarography(DPP).**” Celal Bayar University, Department, 45040, Muradiye, Manisa, Turkey.
- [19] Komy, Z.R., 2005. “ **Determination of Zinc,Cadmium, Lead and Copper in Kakade, Anise, Cumin, Caraway Black Pepper Extracts Using Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry with Hanging Mercury Drop Electrde.**” Department of Chemistry, Faculty of Science, South Valley University, Sohag, Egypt, Retrived American Journal of Applied Sciences 2 (5): 961-968, 2005
- [20] Matloob, M.H., 2003. “ **Determination of cadmium, cadmium, lead,copper and zinc in Yemeni khat by anodic stripping voltammetry.**” Department of Chemistry, College of Science for Girts, University of Babylon, Iraq, Retrived November 20, 2009, From [http://www.emro.who.int/Publications/emhi/0901\\_2/Determination.htm](http://www.emro.who.int/Publications/emhi/0901_2/Determination.htm)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [21 ] Marfa ,T.Arcos., 1993. **“Study of Lability of Heavy Metals in Wines with Different Degrees of Aging through Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry.”**  
 Departamento de Quimica, Universidad Publica de Navarra, C/Sadar s/n, 31006 Pamplona, Navarra, Spain .
- [22] Metrohm. [n.d.]. **Determiation of lead, cadmium and copper in foodstuffs, waste water and sewage sludge by anodic stripping voltammetry after digestion,** (113/2e), Retrived Retrived November 20, 2011, From  
<http://www.metrohm.com/applications/lit/industries/water.htm>
- [23 ] Oldham, K.B., and Myland,J.C., 1994. **Fundamentals of Electrochemical Science.**  
 Academic Press in San Diego.
- [24] Univ.-Prof.Dr.Gunter(2001). **Introduction to Polarography and Voltammetry**  
 (Metrohm, Trans.) Switzerland:Metrohm
- [25] Univ.-Prof.Dr.Gunter (2001). **Practical Voltammetry** (Metrohm, Trans.)  
 Switzerland:Metrohm
- [26] Wang, J., 2006. **Analytical Electrochemistry. 3<sup>rd</sup> Edition.** John Wiley & Sons, Inc.

## ภาคผนวก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ภาคผนวก ก.

## ศึกษาความเข้มข้นอิเล็กโทรไลต์ที่เหมาะสม

## ก.1 แสดงการคำนวณค่ากระแสไฟฟ้าเฉลี่ยของตารางที่ 4.1

## ตัวอย่างการคำนวณ

1. การหาค่ากระแสไฟฟ้าเฉลี่ยของสังกะสีที่ระดับความเข้มข้นของอิเล็กโทรไลต์ 0.50 M

$$\bar{X} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} \quad (1.1)$$

$$\bar{X} = \frac{183.30 + 184.10 + 182.50}{3}$$

$$\bar{X} = 183.30$$

2. การหาค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของกระแสไฟฟ้าของสังกะสีที่ระดับความเข้มข้นของอิเล็กโทรไลต์ 0.50 M

$$SD = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (1.2)$$

$$SD = \sqrt{\frac{(183.30 - 183.30)^2 + (184.10 - 183.30)^2 + (182.50 - 183.30)^2}{3-1}}$$

$$SD = 0.80$$

หมายเหตุ การรายงานค่ากระแสไฟฟ้าเฉลี่ยให้รายงานเป็นค่า  $\bar{X} \pm SD$  นั่นคือ  $183.30 \pm 0.80$  และที่ความเข้มข้นของอิเล็กโทรไลต์ในระดับอื่นๆ สามารถคำนวณได้จากสูตรในสมการ 1.1 และ 1.2 เช่นเดียวกัน

ตารางที่ ก.1 แสดงค่ากระแสไฟฟ้าเฉลี่ย และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานที่ได้จากการคำนวณเมื่อใช้

อิเล็กโทรไลต์( $n=3$ ) ที่ความเข้มข้นต่างๆ 0.50 มิลลิลิตร ในสารละลายมาตรฐานผสม

อย่างละ 100.00 มิลลิกรัมต่อลิตร 0.01 มิลลิลิตร ที่ผสมกับน้ำกลั่น 20.00 มิลลิกรัมต่อลิตร

[E]	Zn			Cd		
	I(nA)	$\bar{X}$	SD	I(nA)	$\bar{X}$	SD
0.00	ND			ND		
	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	ND			ND		
0.50	183.300			102.000		
	184.100	183.300	0.800	103.500	102.870	0.777
	182.500			103.100		
1.00	229.000			116.650		
	229.500	229.100	0.361	117.000	116.520	0.562
	228.800			115.900		
1.50	206.000			118.250		
	207.000	206.300	0.608	119.300	119.020	0.671
	205.900			119.020		
2.00	201.600			112.100		
	201.500	201.700	0.265	113.100	112.35	0.661
	202.000			111.850		
2.50	184.200			106.950		
	183.900	184.370	0.569	107.200	107.45	0.661
	185.000			108.200		
3.00	185.600			105.350		
	186.100	185.870	0.252	105.200	105.52	0.425
	185.900			106.000		

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ก.2 แสดงค่ากระแสไฟฟ้าเฉลี่ย และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานที่ได้จากการคำนวณเมื่อใช้อิเล็กโทรไลต์ ( $n=3$ ) ที่ความเข้มข้นต่างๆ 0.50 มิลลิลิตร ในสารละลายมาตรฐานผสมอย่างละ 100.00 มิลลิกรัมต่อลิตร 0.01 มิลลิลิตร ที่ผสมกับน้ำกลั่น 20.00 มิลลิกรัมต่อลิตร

[E]	Pb			Cu		
	I(nA)	$\bar{X}$	SD	I(nA)	$\bar{X}$	SD
0.00	ND			ND		
	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	ND			ND		
0.50	ND			ND		
	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	ND			ND		
1.00	40.780			32.520		
	42.500	41.260	1.083	31.980	32.330	0.303
	40.500			32.490		
1.50	64.360			63.470		
	65.100	64.803	0.391	62.050	62.920	0.762
	64.950			63.240		
2.00	63.290			63.550		
	62.950	63.08	0.184	63.980	63.537	0.450
	63.000			63.080		
2.50	64.985			60.000		
	66.500	65.495	0.870	58.950	60.067	1.151
	65.000			61.250		
3.00	58.975			60.080		
	60.500	58.992	1.500	61.500	60.477	0.894
	57.500			59.850		

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ภาคผนวก ข.

## ศึกษา deposit time ที่เหมาะสม

## ข.1 แสดงการคำนวณค่ากระแสไฟฟ้าเฉลี่ยของตารางที่ 4.2

## ตัวอย่างการคำนวณ

1. การหาค่ากระแสไฟฟ้าเฉลี่ยของถังกะสีที่เมื่อใช้ deposition time ที่ 30 วินาที

$$\bar{X} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} \quad (1.1)$$

$$\bar{X} = \frac{72.810 + 72.800 + 71.990}{3}$$

$$\bar{X} = 72.533$$

2. การหาค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของกระแสไฟฟ้าของถังกะสีที่ระดับความเข้มข้นของอิเล็กโตรไลต์ 0.50 M

$$SD = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (1.2)$$

$$SD = \sqrt{\frac{(72.810 - 72.533)^2 + (72.800 - 72.810)^2 + (71.990 - 72.533)^2}{3-1}}$$

$$SD = 0.471$$

หมายเหตุ การรายงานค่ากระแสไฟฟ้าเฉลี่ยให้รายงานเป็นค่า  $\bar{X} \pm SD$  นั่นคือ  $72.533 \pm 0.471$  และที่ความเข้มข้นของอิเล็กโตรไลต์ในระดับอื่นๆ สามารถคำนวณได้จากสูตรในสมการ 1.1 และ 1.2 เช่นเดียวกัน

ตารางที่ ข.1 แสดงค่ากระแสไฟฟ้าเฉลี่ย และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของ โลหะหนักที่ได้จากการ  
 จำนวนเมื่อใช้ deposition time (n=3) ตั้งแต่ 30 -300 วินาที ในสารละลายมาตรฐานผสม  
 อย่างละ 100.00 มิลลิกรัมต่อลิตร 0.01 มิลลิลิตร ที่ผสมกับน้ำกลั่น 20.00 มิลลิกรัมต่อลิตร

Deposition time (s)	Zn			Cd		
	I(nA)	$\bar{X}$	SD	I(nA)	$\bar{X}$	SD
30	72.810	72.533	0.471	43.680	43.427	0.456
	72.800			43.700		
	71.990			42.900		
60	114.400	115.067	0.651	75.220	75.407	0.621
	115.700			74.900		
	115.100			76.100		
120	165.000	165.300	0.636	132.800	132.733	0.208
	166.030			132.900		
	164.870			132.500		
180	232.300	232.183	0.340	187.800	187.400	0.361
	232.450			187.3000		
	231.800			187.100		
240	280.8	280.600	0.624	245.400	245.467	0.603
	279.9			244.900		
	281.1			246.100		
300	337.4	337.400	0.500	300.000	299.900	0.100
	337.9			299.800		
	336.9			299.900		

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
 ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ข.2 (ต่อ) แสดงค่ากระแสไฟฟ้าเฉลี่ย และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของโลหะหนักที่ได้จากการ  
 จำนวนเมื่อใช้ deposition time (n=3) ตั้งแต่ 30 -300 วินาที ในสารละลายมาตรฐานผสม  
 อย่างละ 100.00 มิลลิกรัมต่อลิตร 0.01 มิลลิลิตร ที่ผสมกับน้ำกลั่น 20.00 มิลลิกรัมต่อลิตร

Deposition time (s)	Pb			Cu		
	I(nA)	$\bar{X}$	SD	I(nA)	$\bar{X}$	SD
30	13.550	13.517	0.401	13.720	13.860	0.234
	13.900			13.730		
	13.100			14.130		
60	15.870	16.060	0.391	19.780	19.640	0.544
	16.510			20.100		
	15.80			19.040		
120	20.430	20.143	0.558	29.320	29.257	0.251
	20.500			29.470		
	19.500			28.980		
180	24.220	24.040	0.164	39.670	39.387	0.369
	23.900			39.520		
	24.000			38.970		
240	28.470	28.537	0.672	49.920	49.897	0.615
	27.900			50.500		
	29.240			49.270		
300	32.970	32.053	0.941	62.190	62.087	0.105
	31.090			62.090		
	32.100			61.980		

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
 ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ข.3 (ต่อ)แสดงค่ากระแสไฟฟ้าเฉลี่ย และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของโลหะหนักที่ได้จากการ  
คำนวณเมื่อใช้ deposition time (n=3) ตั้งแต่ 30 -300 วินาที ในสารละลายมาตรฐานผสม  
อย่างละ 100.00 มิลลิกรัมต่อลิตร 0.01 มิลลิลิตร ที่ผสมกับน้ำกลั่น 20.00 มิลลิกรัมต่อลิตร

Deposition time (s)	Zn			Cd		
	I(nA)	$\bar{X}$	SD	I(nA)	$\bar{X}$	SD
360	353.700	353.320	0.362	353.900	353.900	0.200
	352.980			354.100		
	353.280			353.700		
420	332.010	332.000	0.026	410.000	409.900	0.100
	331.970			409.800		
	332.020			409.900		
480	305.500	305.430	0.509	467.700	466.900	0.854
	305.900			466.000		
	304.890			467.000		
720	275.800	276.033	0.208	522.700	522.533	0.569
	276.100			523.000		
	276.200			521.900		
1000	245.900	246.000	0.100	580.900	580.267	0.551
	246.100			579.900		
	246.000			580.000		

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ข.4 (ต่อ)แสดงค่ากระแสไฟฟ้าเฉลี่ย และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของโลหะหนักที่ได้จากการ  
 คำนวณเมื่อใช้ deposition time (n=3) ตั้งแต่ 30 -300 วินาที ในสารละลายมาตรฐานผสม  
 อย่างละ 100.00 มิลลิกรัมต่อลิตร 0.01 มิลลิลิตร ที่ผสมกับน้ำกลั่น 20.00 มิลลิกรัมต่อลิตร

Deposition time (s)	Pb			Cu		
	I(nA)	$\bar{X}$	SD	I(nA)	$\bar{X}$	SD
360	36.100	36.233	0.416	65.660	65.467	0.452
	36.700			64.950		
	35.900			65.790		
420	52.800	52.267	1.286	70.330	70.447	0.604
	53.200			71.100		
	50.800			69.910		
480	68.800	68.633	0.569	72.450	72.483	0.521
	68.000			71.980		
	69.100			73.020		
720	80.600	80.700	0.265	76.510	76.450	0.503
	80.500			75.920		
	81.000			76.920		
1000	105.230	105.643	1.015	71.420	71.367	0.472
	106.800			71.810		
	104.900			70.870		

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
 ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ภาคผนวก ก.

## น้ำหนักตัวอย่างผักแห้งและผักสด

การคำนวณเปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้งของตัวอย่างผัก

$$\text{เปอร์เซ็นต์น้ำหนักผักแห้ง} = \frac{\text{น้ำหนักผักแห้ง (กรัม)} \times 100}{\text{น้ำหนักผักสด (กรัม)}}$$

ตารางที่ ก.1 แสดงน้ำหนักตัวอย่างผักแห้งและผักสด

รายการผัก	น้ำหนัก ผักสด (กรัม)	น้ำหนัก ผักแห้ง (กรัม)	น้ำหนักผักสด - น้ำหนักผักแห้ง(กรัม)	เปอร์เซ็นต์ น้ำหนักแห้ง	น้ำหนักผักสด (จะได้น้ำหนัก ผักแห้ง 1 กรัม)
ผักบุ้ง	324.50	19.64	304.86	6.0524	16.5224
บร็อคโคลี่	237.95	27.33	210.62	11.4856	8.7065
ข่า	306.52	32.85	273.67	10.7171	9.3309
ถั่วพู	412.46	35.02	377.44	8.4905	11.7778
ถั่วพิกยาว	459.45	47.88	411.57	10.4212	9.5959
คะน้า	465.26	36.98	428.28	7.9482	12.5814
ฟักทอง	526.08	82.13	443.95	15.6117	6.4055
ดอกแค	528.48	55.94	472.54	10.5851	9.4473
ต้นหอม	396.73	33.68	363.05	8.4894	11.7794

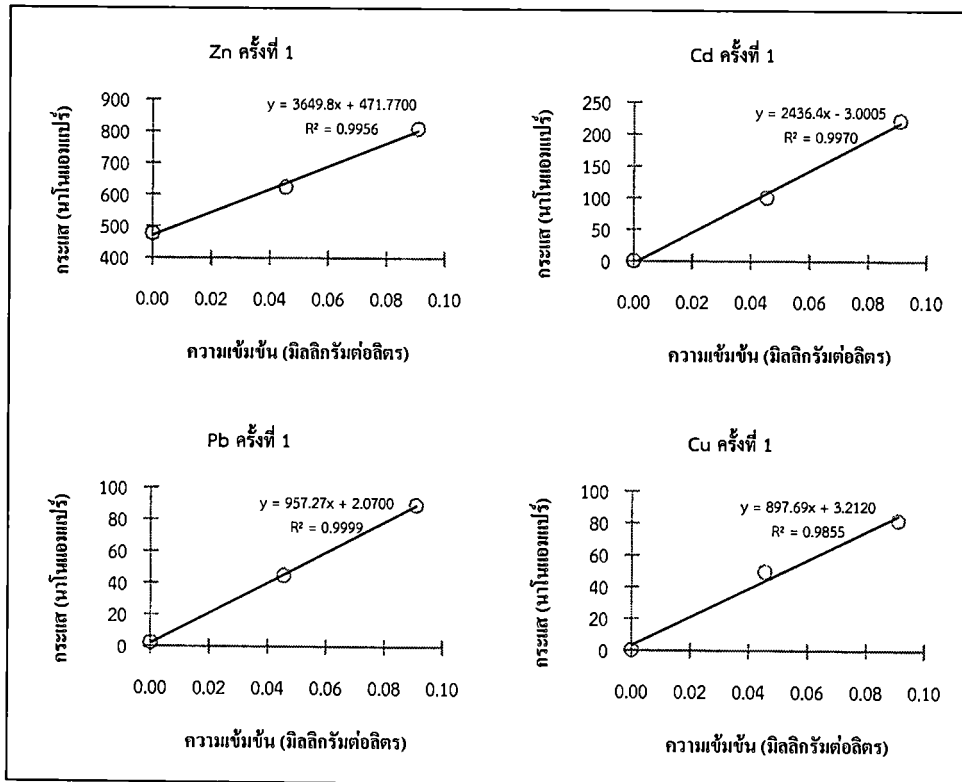
## ภาคผนวก ง.

## การคำนวณปริมาณความเข้มข้นของโลหะหนักในตัวอย่างผัก

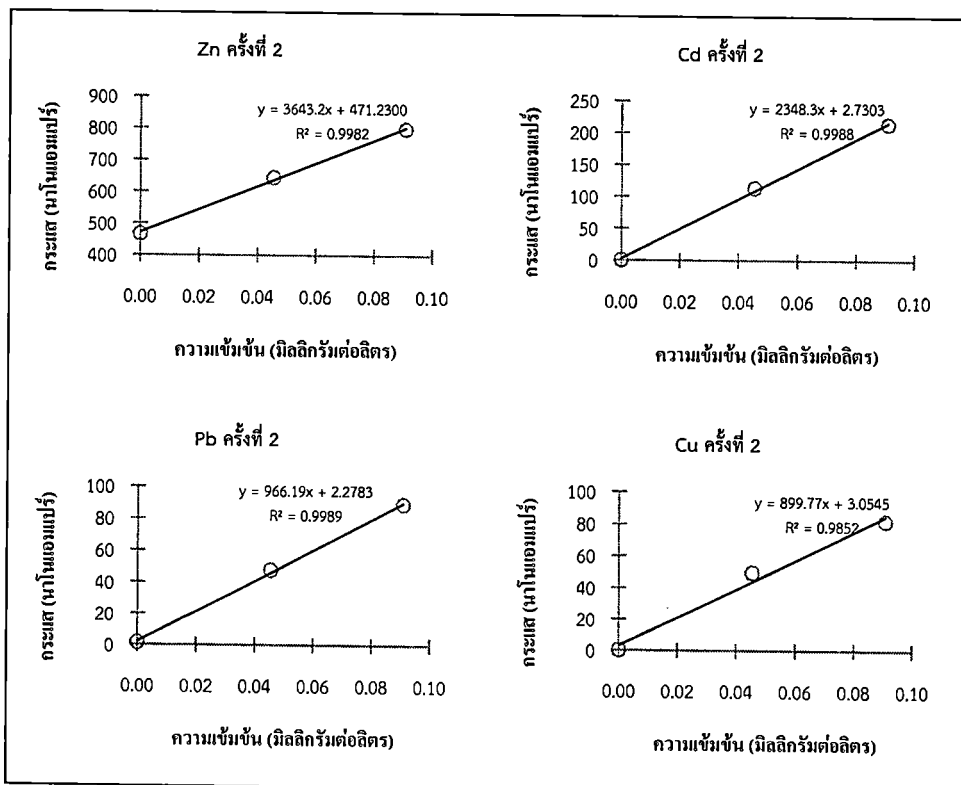
## ง.1 แสดงสัญญาณที่วัดได้จากผักนึ่ง

ตารางที่ ง. 1 แสดงค่ากระแสไฟฟ้าของสังกะสี แคดเมียม ตะกั่วและทองแดงที่วัดได้จากสารตัวอย่างผักนึ่ง ( $I_{S(\text{average})}$ ) และแบลจค์ ( $I_B$ ) ที่ผ่านการย่อยด้วยวิธี wet digestion โดยใช้  $H_2SO_4$

โลหะหนัก	สารมาตรฐานที่เติม (มิลลิกรัมต่อลิตร)	ครั้งที่ 1			ครั้งที่ 2		
		$I_{S(\text{average})}$	$I_B$	$I_S - I_B$	$I_{S(\text{average})}$	$I_B$	$I_S - I_B$
Zn	0.0000	500.1000	22.0000	478.1000	489.2000	22.0000	467.2000
	0.0454	646.8000	22.0000	624.8000	666.7000	22.0000	644.7000
	0.0908	831.5000	22.0000	809.5000	820.0000	22.0000	798.0000
Cd	0.0000	0.7790	0.2828	0.4960	0.8760	0.2828	0.5930
	0.0454	100.9000	0.2828	100.6170	113.9000	0.2828	113.6170
	0.0908	221.0000	0.2828	221.7170	214.1000	0.2828	213.8170
Pb	0.0000	5.2340	2.8750	2.3600	4.3110	2.8750	1.4400
	0.0454	47.8200	2.8750	44.9500	50.6900	2.8750	47.8200
	0.0908	92.1500	2.8750	89.2800	92.0400	2.8750	89.1700
Cu	0.0000	3.2500	2.8930	0.3570	3.0610	2.8930	0.1680
	0.0454	52.5700	2.8930	49.6770	52.5700	2.8930	49.6770
	0.0908	84.7600	2.8930	81.8670	84.7600	2.8930	81.8670



รูปที่ ง.1 แสดงกราฟมาตรฐานของสังกะสี แคดเมียม ตะกั่วและทองแดง (ครั้งที่ 1)



รูปที่ ง.2 แสดงกราฟมาตรฐานของสังกะสี แคดเมียม ตะกั่วและทองแดง (ครั้งที่ 2)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตัวอย่างการคำนวณ

ครั้งที่ 1 ใช้สมการจากกราฟมาตรฐานรูปที่ ง.1 Zn ครั้งที่ 1,  $y = 3649.8x + 471.7700$  เพื่อหาจุดตัดแกน x จะเท่ากับค่าความเข้มข้นของสังกะสีโดยไม่คิดเครื่องหมาย (ความเข้มข้นของสังกะสีเมื่อเติมสารมาตรฐานที่เบลงค์ 0.00 มิลลิกรัมต่อลิตร)

สมการ	$y = 3649.8x + 471.7700$
แทน $y = 0$ จะได้	$0 = 3649.8x + 471.7700$
เพราะฉะนั้น	$x = 0.1293$ มิลลิกรัมต่อลิตร

การคำนวณปริมาณสังกะสีที่อยู่จริงในโพราโรกราฟิกเซลล์

จากความสัมพันธ์

$$C_1 V_1 = C_2 V_2$$

เมื่อ

$C_1$  คือ ความเข้มข้นที่ต้องการคำนวณ

$C_2$  คือ ความเข้มข้นที่วัดได้เมื่อใช้สารตัวอย่าง

$V_1$  คือ ปริมาตรของตัวอย่างที่เติมลงในโพราโรกราฟิกเซลล์  
(1.00 มิลลิลิตร)

$V_2$  คือ ปริมาตรรวมในโพราโรกราฟิกเซลล์ (สารละลายตัวอย่าง  
1.00 มิลลิลิตร + สารละลายอิเล็กโทรไลต์ 1.00 มิลลิลิตร  
และน้ำปราศจากไอออน 20.00 มิลลิลิตร)

เพราะฉะนั้น

$$C_1 (1) = 0.1293 (22.00)$$

$$C_1 = 2.8437 \text{ มิลลิกรัมต่อลิตร}$$

หรือเท่ากับ ไมโครกรัมต่อมิลลิลิตร

สรุปได้ว่า

ที่สารละลายตัวอย่าง 1 มิลลิลิตร จะมีปริมาณสังกะสีอยู่ 2.8437 ไมโครกรัม

ถ้ามีสารละลายตัวอย่าง 25 มิลลิลิตร จะมีปริมาณสังกะสีอยู่  $2.8437(25) = 71.0925$  ไมโครกรัม

กำหนดให้

ตัวอย่างผักบุงในการวัดสัญญาณครั้งที่ 1 เท่ากับ 1.0043 กรัมของน้ำหนักผักแห้ง และมีน้ำหนักเท่ากับ 16.5224 กรัมของน้ำหนักผักสด

นั่นคือ ในตัวอย่างผัก 1.0043 กรัม จะมีปริมาณของสังกะสีเท่ากับ 71.0925 ไมโครกรัม  
 ถ้าในตัวอย่างผัก 1.0000 กรัม จะมีปริมาณของสังกะสีเท่ากับ  $\frac{71.0925 (1)}{1.0043} = 70.7881$  ไมโครกรัม

เพราะฉะนั้น

ในตัวอย่างผักบุงสด 16.5224 กรัม จะมีปริมาณของสังกะสีเท่ากับ 70.7881 ไมโครกรัม  
 ถ้าในตัวอย่างผักบุงสด 1.0000 กรัม จะมีปริมาณของสังกะสีเท่ากับ  $\frac{70.7881}{16.5224} = 4.2843$  ไมโครกรัม

ดังนั้น ในตัวอย่างผักบุงสด 1.0000 กรัม จะมีปริมาณของสังกะสีเท่ากับ 4.2843 ไมโครกรัมต่อกรัม

หมายเหตุ สำหรับตัวอย่างผักชนิดอื่นๆ คำนวณเช่นเดียวกันกับวิธีการคำนวณข้างต้น

## จ. 2 ผลการคำนวณหาปริมาณโลหะหนักในตัวอย่างผัก

ตารางที่ จ.2 ตารางแสดงปริมาณของสังกะสี แคดเมียม ตะกั่ว และทองแดง ในตัวอย่างผักชนิดต่างๆ

ชนิดของผัก	ครั้งที่	น้ำหนักของตัวอย่าง(กรัม)	ปริมาณความเข้มข้นของโลหะหนัก (ไมโครกรัมต่อกรัมน้ำหนักสด)			
			สังกะสี	แคดเมียม	ตะกั่ว	ทองแดง
ผักบุ้ง	1	1.00433	4.28424*	0.03872*	0.07162*	0.07374
	2	1.00385	4.33898	0.03604	0.04886	0.11865*
	3	1.00190	4.29749*	0.03863*	0.07821*	0.11279*
บร็อคโคลี	1	1.00339	2.38931*	0.07883	0.05517	0.57127
	2	1.00467	2.45001*	0.05406*	0.04003*	0.48822*
	3	1.00440	2.64524	0.05263*	0.04399*	0.50710*
ข่า	1	1.00968	6.92683*	0.03259*	0.09728	0.87251*
	2	1.00967	7.41178	0.03523	0.08891*	0.79994*
	3	1.00494	6.93385*	0.03271*	0.08946*	1.05135
ถั่วพู	1	1.00398	0.83867	0.03631	0.11686*	1.72364
	2	1.00499	0.86631*	0.03013*	0.09832	1.44717*
	3	1.00162	0.89618*	0.03141*	0.12057*	1.33107*
ถั่วฝักยาว	1	1.00433	3.73228	0.06436*	0.03395	1.01458*
	2	1.00385	3.29780*	0.07158	0.03944*	0.91064*
	3	1.00190	3.45244*	0.06314*	0.03840*	0.61578
คะน้า	1	1.01020	1.68674*	0.02055	0.01115*	0.40617*
	2	1.00674	1.61028*	0.01887*	0.01187*	0.37357
	3	1.00216	1.72679	0.01852*	0.01351	0.40149*
ฟักทอง	1	1.00249	0.76511*	0.04340*	0.01697	0.52665*
	2	1.00592	0.77576	0.04250*	0.01205*	0.54451*
	3	1.00512	0.76363*	0.03904	0.01238*	0.40898
ดอกแค	1	1.00445	1.46945*	0.06292*	0.01379	0.37542
	2	1.00519	1.45709*	0.07636	0.01086*	0.28479*
	3	1.00754	1.55253	0.06291*	0.01105*	0.32645*
ต้นหอม	1	1.00633	1.05468*	0.00962*	0.23894*	0.10894*
	2	1.00153	1.04518	0.00873*	0.24498*	0.13639
	3	1.00163	1.05700*	0.00781	0.22038	0.08661*

หมายเหตุ \* = ผลวิเคราะห์ที่นำไปใช้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ภาคผนวก จ.

## แสดงสัญญาณที่วัดได้จากผักชนิดต่างๆ

ตารางที่ จ.1 แสดงค่ากระแสไฟฟ้าของสังกะสี แคดเมียม ตะกั่วและทองแดงที่วัดได้จากสารตัวอย่าง ผักอื่นๆ ( $I_{S(\text{average})}$ ) และแบลจค์ ( $I_B$ ) ที่ผ่านการย่อยด้วยวิธี wet digestion โดยใช้  $H_2SO_4$

ชนิดผัก	โลหะหนัก	สารมาตรฐานที่เติม (มิลลิกรัมต่อลิตร)	ครั้งที่ 1			ครั้งที่ 2		
			$I_{S(\text{average})}$	$I_B$	$I_S - I_B$	$I_{S(\text{average})}$	$I_B$	$I_S - I_B$
บร็อคโคลี่	Zn	0.0000	71.97	22.0000	49.97	91.66	22.0000	69.60
		0.0454	131.00	22.0000	109.00	167.30	22.0000	145.30
		0.0908	191.10	22.0000	169.01	250.90	22.0000	228.90
	Cd	0.0000	4.981	0.2828	4.698	5.032	0.2828	4.749
		0.0454	109.100	0.2828	108.817	93.290	0.2828	93.007
		0.0908	228.700	0.2828	228.417	199.300	0.2828	199.017
	Pb	0.0000	3.570	2.8750	0.695	3.770	2.8750	0.895
		0.0454	59.550	2.8750	56.675	65.600	2.8750	62.725
		0.0908	124.800	2.8750	121.925	127.100	2.8750	124.225
	Cu	0.0000	8.146	2.8930	5.253	8.519	2.8930	5.626
		0.0454	53.390	2.8930	50.497	57.720	2.8930	54.827
		0.0908	88.780	2.8930	85.887	94.74	2.8930	91.847
งา	Zn	0.0000	421.90	22.0000	399.90	447.40	22.0000	425.40
		0.0454	581.00	22.0000	559.00	606.60	22.0000	584.60
		0.0908	729.30	22.0000	707.30	773.20	22.0000	751.20
	Cd	0.0000	2.025	0.2828	1.742	1.103	0.2828	0.820
		0.0454	104.000	0.2828	103.717	94.550	0.2828	94.267
		0.0908	208.800	0.2828	208.517	186.100	0.2828	185.817
	Pb	0.0000	4.519	2.8750	1.644	4.690	2.8750	1.815
		0.0454	56.521	2.8750	53.646	56.100	2.8750	53.225
		0.0908	107.975	2.8750	105.100	107.989	2.8750	105.114
	Cu	0.0000	12.600	2.8930	9.707	12.160	2.8930	9.267
		0.0454	58.660	2.8930	55.767	55.660	2.8930	52.767
		0.0908	88.250	2.8930	85.357	87.000	2.8930	84.107

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ จ.2 (ต่อ) แสดงค่ากระแสไฟฟ้าของสังกะสี แคดเมียม ตะกั่วและทองแดงที่วัดได้จากสาร  
ตัวอย่างผักอื่นๆ ( $I_{S(average)}$ ) และแบลจค์ ( $I_B$ ) ที่ผ่านการย่อยด้วยวิธี wet digestion  
โดยใช้  $H_2SO_4$

ชนิด ผัก	โลหะ หนัก	สารมาตรฐานที่เติม (มิลลิกรัมต่อลิตร)	ครั้งที่ 1			ครั้งที่ 2		
			$I_{S(average)}$	$I_B$	$I_S - I_B$	$I_{S(average)}$	$I_B$	$I_S - I_B$
ถั่วพู	Zn	0.0000	49.73	22.0000	27.73	45.60	22.0000	23.60
		0.0454	112.70	22.0000	90.70	96.82	22.0000	74.82
		0.0908	180.70	22.0000	158.70	153.10	22.0000	131.10
	Cd	0.0000	2.741	0.2828	2.458	1.529	0.2828	1.246
		0.0454	101.820	0.2828	101.537	89.500	0.2828	89.217
		0.0908	206.900	0.2828	206.617	193.500	0.2828	193.217
	Pb	0.0000	6.782	2.8750	3.910	4.411	2.8750	1.540
		0.0454	57.570	2.8750	54.700	51.690	2.8750	48.82
		0.0908	114.000	2.8750	111.13	93.040	2.8750	90.17
	Cu	0.0000	29.35	2.8930	26.457	26.73	2.8930	23.837
		0.0454	77.27	2.8930	74.377	72.37	2.8930	69.477
		0.0908	112.60	2.8930	109.707	107.90	2.8930	105.007
ถั่วพิททาว	Zn	0.0000	95.52	22.0000	73.52	96.19	22.0000	74.19
		0.0454	148.00	22.0000	126.00	149.80	22.0000	127.80
		0.0908	212.20	22.0000	190.20	206.20	22.0000	184.20
	Cd	0.0000	2.193	0.2828	1.910	3.560	0.2828	3.277
		0.0454	97.950	0.2828	97.667	90.530	0.2828	90.247
		0.0908	191.000	0.2828	190.717	183.900	0.2828	183.617
	Pb	0.0000	3.893	2.8750	1.018	4.259	2.8750	1.384
		0.0454	58.990	2.8750	56.115	45.720	2.8750	42.845
		0.0908	115.100	2.8750	112.225	91.580	2.8750	88.705
	Cu	0.0000	12.700	2.8930	9.807	20.510	2.8930	17.617
		0.0454	31.140	2.8930	28.247	64.990	2.8930	62.097
		0.0908	56.550	2.8930	53.657	115.100	2.8930	112.207

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ จ.3 (ต่อ) แสดงค่ากระแสไฟฟ้าของสังกะสี แคดเมียม ตะกั่วและทองแดงที่วัดได้จากสาร

ตัวอย่างผักรุ่นอื่นๆ ( $I_{S(\text{average})}$ ) และแบลจค์ ( $I_B$ ) ที่ผ่านการย่อยด้วยวิธี wet digestion

โดยใช้  $H_2SO_4$

ชนิดผัก	โลหะหนัก	สารมาตรฐานที่เติม (มิลลิกรัมต่อลิตร)	ครั้งที่ 1			ครั้งที่ 2		
			$I_{S(\text{average})}$	$I_B$	$I_S - I_B$	$I_{S(\text{average})}$	$I_B$	$I_S - I_B$
คะน้า	Zn	0.0000	83.32	22.0000	61.32	76.68	22.0000	54.68
		0.0454	146.40	22.0000	124.40	141.10	22.0000	119.10
		0.0908	221.50	22.0000	199.50	209.10	22.0000	187.10
	Cd	0.0000	2.078	0.2828	1.795	2.636	0.2828	2.353
		0.0454	102.200	0.2828	101.917	86.850	0.2828	86.567
		0.0908	207.200	0.2828	206.917	180.200	0.2828	179.917
	Pb	0.0000	4.135	2.8750	1.26	3.700	2.8750	0.83
		0.0454	56.810	2.8750	53.940	56.200	2.8750	53.33
		0.0908	119.000	2.8750	116.130	111.700	2.8750	108.83
	Cu	0.0000	9.486	2.8930	6.593	9.179	2.8930	6.28
		0.0454	59.250	2.8930	56.357	53.500	2.8930	50.607
		0.0908	95.330	2.8930	92.437	87.750	2.8930	84.857
ฟักทอง	Zn	0.0000	43.89	22.0000	21.89	44.47	22.0000	22.47
		0.0454	159.20	22.0000	137.20	138.30	22.0000	116.30
		0.0908	271.50	22.0000	249.50	247.20	22.0000	225.20
	Cd	0.0000	0.997	0.2828	0.714	0.561	0.2828	0.278
		0.0454	100.500	0.2828	100.217	100.300	0.2828	100.017
		0.0908	197.700	0.2828	197.417	195.300	0.2828	195.017
	Pb	0.0000	3.201	2.8750	0.33	3.854	2.8750	0.98
		0.0454	53.900	2.8750	51.03	57.790	2.8750	54.92
		0.0908	105.600	2.8750	102.73	118.700	2.8750	115.83
	Cu	0.0000	5.167	2.8930	2.274	2.959	2.8930	0.066
		0.0454	64.120	2.8930	61.227	31.320	2.8930	28.427
		0.0908	98.710	2.8930	95.817	101.700	2.8930	98.807

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ จ.4 (ต่อ) แสดงค่ากระแสไฟฟ้าของสังกะสี แคดเมียม ตะกั่วและทองแดงที่วัดได้จากสาร  
ตัวอย่างผักอื่นๆ ( $I_{S(\text{average})}$ ) และแบลจค์ ( $I_B$ ) ที่ผ่านการย่อยด้วยวิธี wet digestion  
โดยใช้  $H_2SO_4$

ชนิด ผัก	โลหะ หนัก	สารมาตรฐานที่เติม (มิลลิกรัมต่อลิตร)	ครั้งที่ 1			ครั้งที่ 2		
			$I_{S(\text{average})}$	$I_B$	$I_S - I_B$	$I_{S(\text{average})}$	$I_B$	$I_S - I_B$
ดอกแค	Zn	0.0000	74.02	22.0000	52.02	62.23	22.0000	40.23
		0.0454	167.40	22.0000	145.40	129.20	22.0000	107.20
		0.0908	260.50	22.0000	238.50	203.20	22.0000	181.20
	Cd	0.0000	2.760	0.2828	2.477	2.386	0.2828	2.103
		0.0454	105.900	0.2828	105.617	99.420	0.2828	99.137
		0.0908	209.100	0.2828	208.817	195.200	0.2828	194.917
	Pb	0.0000	3.067	2.8750	0.192	3.294	2.8750	0.419
		0.0454	42.340	2.8750	39.465	51.260	2.8750	48.385
		0.0908	81.790	2.8750	78.915	103.000	2.8750	100.125
Cu	0.0000	6.363	2.8930	3.470	5.996	2.8930	3.103	
	0.0454	46.040	2.8930	43.147	57.370	2.8930	54.477	
	0.0908	81.970	2.8930	79.077	94.370	2.8930	91.477	
ต้นหอม	Zn	0.0000	57.72	22.0000	35.72	58.76	22.0000	36.76
		0.0454	119.80	22.0000	97.80	120.00	22.0000	98.00
		0.0908	193.00	22.0000	171.00	197.00	22.0000	175.00
	Cd	0.0000	2.065	0.2828	1.782	1.112	0.2828	0.829
		0.0454	87.541	0.2828	87.258	85.430	0.2828	85.147
		0.0908	186.234	0.2828	185.951	172.600	0.2828	172.317
	Pb	0.0000	8.866	2.8750	5.991	8.373	2.8750	5.498
		0.0454	62.290	2.8750	59.415	53.870	2.8750	50.995
		0.0908	115.400	2.8750	112.525	100.400	2.8750	97.525
	Cu	0.0000	5.340	2.8930	2.447	6.147	2.8930	3.254
		0.0454	47.020	2.8930	44.127	45.361	2.8930	42.468
		0.0908	90.214	2.8930	87.321	88.231	2.8930	85.338

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ภาคผนวก ฉ.

## การคำนวณค่าความแม่นยำ (accuracy)

## การคำนวณค่าความแม่นยำ (accuracy) ของวิธีทดสอบ

ค่าความแม่นยำ คือการแสดงความใกล้เคียงของค่าเฉลี่ยของผลการทดสอบค่าความถูกต้อง  
คำนวณได้จากร้อยละการกลับคืน (%Recovery)

$$\text{ร้อยละการกลับคืน} = \frac{(C_1 - C_2) \times 100}{C_3} \dots\dots\dots(1)$$

- เมื่อ  $C_1$  = ความเข้มข้นของตัวอย่างที่เติมสารละลายมาตรฐาน  
 $C_2$  = ความเข้มข้นของตัวอย่างที่ไม่เติมสารละลายมาตรฐาน  
 $C_3$  = ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานที่เติม

The AOAC Manual for the Peer Verified Methods Program (1993) ได้กำหนดแนวทาง  
สำหรับการยอมรับ ร้อยละการกลับคืน (%Recovery) โดยทั่วไปตามตารางที่ ฉ.1

ตารางที่ ฉ.1 เกณฑ์การยอมรับร้อยละการกลับคืนตามมาตรฐาน AOAC มีเกณฑ์มาตรฐาน

ความเข้มข้นของ analyte	ร้อยละการกลับคืน
10-100%	98-102
$\geq 1\%$ (10,000 ppm)	97-103
$> 0.1\%$ (1,000 ppm)	95-105
100 ppm	90-107
10 ppm, 1 ppm, 100 ppb	80-110
10 ppb	60-115
1 ppb	40-120

เกณฑ์การยอมรับร้อยละการกลับคืนของสารตามมาตรฐานโคเด็กซ์ ได้กำหนดงานด้าน  
สารตกค้างจากยาฆ่าแมลงและยาสัตว์ตกค้างในอาหาร มีเกณฑ์มาตรฐาน ดังตารางที่ ฉ.2

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ๑.2 เกณฑ์การยอมรับร้อยละการกลับคืนตามมาตรฐาน โคเค็กซ์

ความเข้มข้นของ analyte	ร้อยละการกลับคืน
< 1 $\mu\text{g/kg}$	50-120
> 1 $\mu\text{g/kg}$ $\leq$ 0.001 mg/kg	60-120
> 0.01 mg/kg $\leq$ 0.1 mg/kg	70-120
> 0.1 mg/kg < 1 mg/kg	70-110
>10 mg/kg	70-110

ตารางที่ ๑.3 ผลการคำนวณค่าร้อยละการกลับคืน (%Recovery) ของการทดสอบของสารละลายมาตรฐานสังกะสีที่ระดับความเข้มข้น 0.50 มิลลิกรัมต่อลิตร ในตัวอย่างผักที่ได้จากการย่อยด้วยวิธี wet digestion โดยใช้  $\text{H}_2\text{SO}_4$

ตัวอย่างผัก	ความเข้มข้นของสังกะสีที่เติม (mg/L)	ร้อยละการกลับคืน (% recovery 1)	ร้อยละการกลับคืน (% recovery 2)	ร้อยละการกลับคืน (% recovery 3)	เฉลี่ย
ผักบุ้ง	0.50	101.95	102.56	100.92	101.82
บร็อคโคลี่	0.50	107.74	103.68	107.22	106.22
ข่า	0.50	100.24	99.24	99.29	99.59
ถั่วพู	0.50	108.76	105.76	110.10	108.21
ถั่วฝักยาว	0.50	109.61	107.42	109.39	108.81
คะน้า	0.50	103.66	108.58	106.94	106.40
ฟักทอง	0.50	91.88	98.07	98.19	96.05
ดอกแค	0.50	91.99	93.44	86.05	90.49
ต้นหอม	0.50	110.79	108.88	110.09	109.93

สังกะสีระดับความเข้มข้น 0.50 มิลลิกรัมต่อลิตร เมื่อประเมินด้วยความแม่นยำ พบว่า ร้อยละการกลับคืนมีค่าเท่ากับ 90.49-109.93 ซึ่งอยู่ในเกณฑ์การยอมรับร้อยละการกลับคืนตามมาตรฐาน AOAC มีเกณฑ์มาตรฐาน 80-110

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ๓.4 ผลการคำนวณค่าร้อยละการกลับคืน (%Recovery) ของการทดสอบของสารละลาย  
มาตรฐานแคดเมียมที่ระดับความเข้มข้น 0.02 มิลลิกรัมต่อลิตรในตัวอย่างผักที่ได้จาก  
การย่อยด้วยวิธี wet digestion โดยใช้  $H_2SO_4$

ตัวอย่าง ผัก	ความเข้มข้นของ แคดเมียมที่เติม (mg/L)	ร้อยละการ กลับคืน (% recovery 1)	ร้อยละการ กลับคืน (% recovery 2)	ร้อยละการ กลับคืน (% recovery 3)	เฉลี่ย
ผักบุ้ง	0.02	100.22	99.23	106.82	102.09
บร็อกโคลี่	0.02	97.18	108.66	100.30	102.05
ข่า	0.02	116.23	114.67	114.48	115.13
ถั่วพู	0.02	93.56	92.17	95.08	93.60
ถั้วฝักยาว	0.02	96.10	98.51	96.56	97.05
คะน้า	0.02	91.79	95.57	94.85	94.07
ฟักทอง	0.02	94.63	94.72	95.39	94.91
ดอกแค	0.02	96.94	99.38	100.46	98.93
ต้นหอม	0.02	87.90	90.47	97.53	91.96

แคดเมียมระดับความเข้มข้น 0.02 มิลลิกรัมต่อลิตร เมื่อประเมินด้วยความแม่นยำพบว่า ร้อย  
ละการกลับคืนมีค่าเท่ากับ 91.96 -115.13 ซึ่งไม่อยู่ในเกณฑ์การยอมรับร้อยละการกลับคืนตาม  
มาตรฐาน AOAC มีเกณฑ์มาตรฐาน 80-110

**ตารางที่ ๑.5** ผลการคำนวณค่าร้อยละการกลับคืน (%Recovery) ของการทดสอบของสารละลาย  
มาตรฐานตะกั่วที่ระดับความเข้มข้น 0.08 มิลลิกรัมต่อลิตรในตัวอย่างผักที่ได้จากการ  
ย่อยด้วยวิธี wet digestion โดยใช้ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

ตัวอย่าง ผัก	ความเข้มข้น ของตะกั่วที่เติม (mg/L)	ร้อยละการ กลับคืน (% recovery 1)	ร้อยละการ กลับคืน (% recovery 2)	ร้อยละการ กลับคืน (% recovery 3)	เฉลี่ย
ผักบุ้ง	0.08	96.15	99.88	98.23	98.09
บร็อกโคลี่	0.08	93.79	92.52	95.85	94.06
ข่า	0.08	110.20	111.26	111.93	111.13
ถั่วพู	0.08	102.56	92.17	82.15	92.29
ถั่วฝักยาว	0.08	92.02	91.92	92.57	92.17
คะน้า	0.08	91.04	91.63	92.74	91.80
ฟักทอง	0.08	90.20	90.97	96.15	92.44
ดอกแค	0.08	98.09	95.59	88.14	93.94
ต้นหอม	0.08	92.61	95.47	93.86	93.98

ตะกั่วระดับความเข้มข้น 0.08 มิลลิกรัมต่อลิตร เมื่อประเมินด้วยความแม่นยำ พบว่า ร้อยละ  
การกลับคืนมีค่าเท่ากับ 91.80 -111.13 ซึ่งไม่อยู่ในเกณฑ์การยอมรับร้อยละการกลับคืนตาม  
มาตรฐาน AOAC มีเกณฑ์มาตรฐาน 80-110

ตารางที่ ๑.6 ผลการคำนวณค่าร้อยละการกลับคืน (%Recovery) ของการทดสอบของสารละลาย  
มาตรฐานทองแดงที่ระดับความเข้มข้น 0.50 มิลลิกรัมต่อลิตร ในตัวอย่างผักที่ได้จากการ  
ย่อยด้วยวิธี wet digestion โดยใช้  $H_2SO_4$

ตัวอย่าง ผัก	ความเข้มข้นของ ทองแดงที่เติม (mg/L)	ร้อยละการ กลับคืน (% recovery 1)	ร้อยละการ กลับคืน (% recovery 2)	ร้อยละการ กลับคืน (% recovery 3)	เฉลี่ย
ผักบุ้ง	0.50	89.22	89.78	89.28	89.43
บร็อคโคลี่	0.50	86.21	93.92	90.87	90.34
ข่า	0.50	90.15	92.90	88.63	90.56
ถั่วพู	0.50	96.28	84.19	97.46	92.65
ถั่วฝักยาว	0.50	103.16	98.82	88.86	96.95
คะน้า	0.50	103.89	95.35	91.69	96.98
ฟักทอง	0.50	97.76	105.99	87.75	97.17
ดอกแค	0.50	94.71	107.04	99.39	100.38
ต้นหอม	0.50	85.17	92.37	96.31	91.29

ทองแดงระดับความเข้มข้น 0.05 มิลลิกรัมต่อลิตร เมื่อประเมินด้วยความแม่นยำ พบว่า ร้อย  
ละการกลับคืนมีค่าเท่ากับ 89.43 -100.38 ซึ่งอยู่ในเกณฑ์การยอมรับร้อยละการกลับคืนตาม  
มาตรฐาน AOAC มีเกณฑ์มาตรฐาน 80-110

## ภาคผนวก ช.

การคำนวณค่าขีดจำกัดในการตรวจวัด (LOD) และการคำนวณค่าขีดจำกัดในการตรวจ  
วิเคราะห์ปริมาณ (LOQ)

## ผลการคำนวณค่าขีดจำกัดในการตรวจวัด (LOD) ของสังกะสี

สามารถคำนวณได้จากกราฟมาตรฐานสังกะสีจากรูปที่ 4.5 จะคำนวณจากค่าเบี่ยงเบน  
มาตรฐานของเส้นกราฟ ( $S_{y/x}$ ) ซึ่งมีสูตรการคำนวณดังนี้

$$LOD = Y_{intercept} + 3S_{y/x} \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$LOQ = Y_{intercept} + 10S_{y/x} \quad \dots\dots\dots (2)$$

โดยที่

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

$y_i$  คือ ค่าสัญญาณที่อ่านได้จากเครื่องมือวัด

$\hat{y}$  คือ ค่าสัญญาณที่ได้จากกราฟมาตรฐาน

$n$  คือ ระดับความเชื่อมั่นของเส้นกราฟ (จำนวนจุดบนเส้นกราฟ)

ได้สมการเส้นตรงจากกราฟมาตรฐานสังกะสี

$$Y = 3.2501x - 0.0557 \quad \dots\dots\dots (3)$$

โดยที่  $x = 0$      $Y = 3.2501(0) - 0.0557$

$$Y \text{ intercept} = -0.0557$$

$$S_{y/x} = 0.014266745$$

แทนค่าลงในสมการที่ 1 จะได้

$$\begin{aligned} LOD &= -0.0557 + 3(0.014266745) \\ &= 0.013169303 \\ &= 0.0132 \text{ มิลลิกรัมต่อลิตร} \end{aligned}$$

แทนค่าลงในสมการที่ 2 จะได้

$$\begin{aligned} LOQ &= -0.0557 + 10(0.014266745) \\ &= 0.043897676 \\ &= 0.0439 \text{ มิลลิกรัมต่อลิตร} \end{aligned}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ข.  
การคำนวณค่าความเที่ยง (precision)

การคำนวณค่าความเที่ยง (precision) ของวิธีทดสอบ

เกณฑ์การยอมรับความเที่ยงประเมินโดยการเปรียบเทียบกับค่าที่คำนวณได้จาก Horwitz's equation และHORRAT (Horwitz ratio) ซึ่งความสัมพันธ์ระหว่าง %RSD กับความเข้มข้นโดยไม่มีคำนี้ถึงวิธีวิเคราะห์ที่ใช้และตัวอย่างที่วิเคราะห์ เนื่องจากวิธีวิเคราะห์และลักษณะตัวอย่างไม่มีอิทธิพลต่อ %RSD

การคำนวณ %RSD

$$\%RSD = \left( \frac{SD \times 100}{\bar{x}} \right) \dots\dots\dots(1)$$

Horwitz equation

สำหรับ reproducibility : $RSD_R = 2^{(1-0.5 \log C)} = 2C^{-0.1505}$

สำหรับ repeatability : $RSD_r = 0.66 \times 2^{(1-0.5 \log C)} = 0.66 \times 2C^{-0.1505}$

โดย C เป็น Concentration ratio (ไม่มีหน่วย)

ตารางที่ ข.1 แสดงค่า expected %RSD<sub>r</sub> ที่คำนวณจาก Horwitz' equation ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ

ความเข้มข้นของ analyte	C	Expected %RSD <sub>r</sub>
100% (100g/100g)	1	$0.66 \times 2 \times (1^{-0.1505}) = 1.3$
10% (10g/100g)	0.1	$0.66 \times 2 \times (0.1^{-0.1505}) = 1.8$
1% (1g/100g)	0.01	$0.66 \times 2 \times (0.01^{-0.1505}) = 2.6$
0.1% (0.1g/100g)	0.001	$0.66 \times 2 \times (0.001^{-0.1505}) = 3.7$
100 ppm(100mg/kg)	$1 \times 10^{-4} = 0.0001$	$0.66 \times 2 \times (10^{-4})^{-0.1505} = 5.2$
10 ppm(10mg/kg)	$1 \times 10^{-5} = 0.00001$	$0.66 \times 2 \times (10^{-5})^{-0.1505} = 7.4$
1ppm(1mg/kg)	$1 \times 10^{-6} = 0.000001$	$0.66 \times 2 \times (10^{-6})^{-0.1505} = 10.5$
0.1 ppm หรือ 100 ppb	$1 \times 10^{-7} = 0.0000001$	$0.66 \times 2 \times (10^{-7})^{-0.1505} = 14.9$
0.01 ppm หรือ 10 ppb	$1 \times 10^{-8} = 0.00000001$	$0.66 \times 2 \times (10^{-8})^{-0.1505} = 21.1$
0.001 ppm หรือ 1 ppb	$1 \times 10^{-9} = 0.000000001$	$0.66 \times 2 \times (10^{-9})^{-0.1505} = 29.8$

เกณฑ์การยอมรับ

ใช้เกณฑ์ AOAC และ Codex กับ EU กำหนดไว้ทั่วไป ดังนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ข.2 แสดงเกณฑ์ค่า HORRAT ที่ยอมรับ

Reference	ค่า HORRAT ที่ยอมรับ
AOAC	<2
Codex, EU	<2

โดย HORRAT หรือ Horwitz ratio คือ อัตราส่วนระหว่างค่า RSD ที่คำนวณได้จากผลการทดลอง ( $RSD_{obs}$ ) กับค่า RSD ที่คำนวณจาก Horwitz's equation ( $RSD_{expected}$ ) ใช้ประเมินการยอมรับความเที่ยงได้ สำหรับ repeatability;  $HORRAT = RSD_{obs} / RSD_{expected}$  ความเที่ยงเป็นคุณลักษณะเฉพาะของวิธีที่แสดงถึงความใกล้เคียงกันของผลการทดสอบซ้ำ ภายใต้ภาวะที่กำหนด

### ตัวอย่างการคำนวณ

1. วัดสัญญาณค่ากระแสไฟฟ้าของสารละลายมาตรฐานสังกะสี แคดเมียม ตะกั่ว และทองแดงที่ระดับความเข้มข้น 0.50 0.02 0.08 และ 0.50 มิลลิกรัมต่อลิตรตามลำดับ ทำการตรวจวัดซ้ำ 5 ครั้ง ได้ผลดังตารางที่ ข.3

ตารางที่ ข.3 แสดงสัญญาณค่ากระแสไฟฟ้าของสารละลายมาตรฐานสังกะสี แคดเมียม ตะกั่ว และทองแดงที่ระดับความเข้มข้น 0.50 0.02 0.08 และ 0.50 มิลลิกรัมต่อลิตรตามลำดับ

ครั้งที่	ค่ากระแสไฟฟ้าของสารละลายมาตรฐาน			
	สังกะสี ( $\mu\text{A}$ )	แคดเมียม (nA)	ตะกั่ว (nA)	ทองแดง (nA)
1	1.622	32.341	76.020	212.587
2	1.625	32.342	76.040	212.900
3	1.623	32.34	76.070	213.237
4	1.627	32.351	76.030	212.870
5	1.624	32.345	76.050	213.140

2. นำผลกระแสไฟฟ้าที่วัดได้หาความเข้มข้นได้โดยเทียบกับกราฟมาตรฐานสังกะสี แคดเมียม ตะกั่ว และทองแดง โดยมีสมการเส้นตรงดังรูปที่ 4.5 4.6 4.7 และ 4.8 ตามลำดับ ได้ผลดังตารางที่ ข.4

ตารางที่ ข.4 ค่าความเที่ยง(%  $RSD_{\text{experimented}}$ ) ของการทดสอบสารละลายมาตรฐานสังกะสี แคดเมียม ตะกั่ว และทองแดงที่ระดับความเข้มข้น 0.50 0.02 0.08 และ 0.50 มิลลิกรัมต่อลิตร ตามลำดับ

ครั้งที่	ความเข้มข้นที่วิเคราะห์ได้ (มิลลิกรัมต่อลิตร)			
	ความเข้มข้นของ Zn 0.50 (ppm)	ความเข้มข้นของ Cd 0.02 (ppm)	ความเข้มข้นของ Pb 0.08 (ppm)	ความเข้มข้นของ Cu 0.50 (ppm)
1	0.506	0.019	0.078	0.495
2	0.507	0.019	0.078	0.496
3	0.506	0.019	0.078	0.497
4	0.509	0.019	0.078	0.496
5	0.507	0.019	0.078	0.497
ค่าเฉลี่ย	0.507	0.019	0.078	0.496
SD	5.918E-04	2.372E-06	1.846E-05	6.544E-04
% $RSD_{\text{experimented}}$	0.117	0.012	0.023	0.132

3. จำนวน % $RSD_{\text{predicted}}$  ของสารละลายมาตรฐานสังกะสีที่ระดับความเข้มข้น 0.50 มิลลิกรัมต่อลิตร

$$\begin{aligned} \text{repeatability : } RSD_r &= 0.66 \times 2^{(1-0.5 \log C)} = 0.66 \times 2C^{-0.1505} \\ &= 0.66 \times 2(0.50 \times 10^{-6})^{-0.1505} \\ &= 11.717 \end{aligned}$$

4. การหาค่า Horrat ของสารละลายมาตรฐานสังกะสีที่ระดับความเข้มข้น 0.50 มิลลิกรัมต่อลิตร

$$\begin{aligned} \text{Horrat} &= \frac{0.117}{11.717} \\ &= 0.009985 \\ &= 0.010 \end{aligned}$$

ที่สารละลายมาตรฐานอื่นๆ สามารถคำนวณได้เช่นเดียวกันกับตัวอย่างการคำนวณ

(สำเนา)

ประกาศกระทรวงสาธารณสุข

(ฉบับที่ 280) พ.ศ.2547

เรื่อง ชาสมุนไพร

ด้วยปรากฏว่ามีการนำพืชสมุนไพรมาใช้เป็นอาหารในลักษณะขงดื่มกันอย่างแพร่หลาย ดังนั้น เพื่อเป็นการคุ้มครองผู้บริโภค จึงจำเป็นต้องกำหนดคุณภาพหรือมาตรฐานของชาสมุนไพร

อาศัยอำนาจตามความในมาตรา 5 และมาตรา 6(3)(4)(5)(6)(7) และ (10) แห่งพระราชบัญญัติอาหาร พ.ศ.2522 อันเป็นพระราชบัญญัติที่มีบทบัญญัติบางประการเกี่ยวกับการจำกัดสิทธิและเสรีภาพของบุคคล ซึ่งมาตรา 29 ประกอบกับมาตรา 35 มาตรา 39 มาตรา 48 และมาตรา 50 ของรัฐธรรมนูญแห่งราชอาณาจักรไทยบัญญัติให้กระทำได้ โดยอาศัยอำนาจตามบทบัญญัติแห่งกฎหมาย รัฐมนตรีว่าการกระทรวงสาธารณสุขออกประกาศไว้ ดังต่อไปนี้

ข้อ 1 ให้ชาสมุนไพร เป็นอาหารที่กำหนดคุณภาพหรือมาตรฐาน

ข้อ 2 "ชาสมุนไพร" หมายความว่า ผลិតภัณฑ์ที่ได้จากส่วนต่างๆ ของพืชซึ่งมิได้แปรสภาพโดยมีจุดมุ่งหมายเพื่อนำไปบริโภคโดยการต้มหรือชงกับน้ำ

ข้อ 3 พืชตามข้อ 2 ให้เป็นไปตามรายชื่อในบัญชีแนบท้ายประกาศนี้ และรายชื่อเพิ่มเติมที่สำนักงานคณะกรรมการอาหารและยาประกาศโดยความเห็นชอบของคณะกรรมการอาหาร

ข้อ 4 ชาสมุนไพร ต้องมีคุณภาพหรือมาตรฐาน ดังต่อไปนี้

(1) มีความชื้นตามมาตรฐานที่กำหนดในตำรายาที่รัฐมนตรีประกาศตามกฎหมายว่าด้วยยา ในกรณีที่ไม่มีการกำหนดไว้ ให้มีความชื้นได้ไม่เกินร้อยละ 10 ของน้ำหนัก

(2) ไม่มีจุลินทรีย์ที่ทำให้เกิดโรค

(3) ไม่มีสารเป็นพิษจากจุลินทรีย์ สารเคมีป้องกันกำจัดศัตรูพืช สารปนเปื้อน หรือสารเป็นพิษอื่น ในปริมาณที่อาจเป็นอันตรายต่อสุขภาพ เว้นแต่ดังต่อไปนี้

(3.1) สารหนู	ไม่เกิน 0.2 มิลลิกรัม ต่ออาหาร 1 กิโลกรัม
(3.2) แคดเมียม	ไม่เกิน 0.3 มิลลิกรัม ต่ออาหาร 1 กิโลกรัม
(3.3) ตะกั่ว	ไม่เกิน 0.5 มิลลิกรัม ต่ออาหาร 1 กิโลกรัม
(3.4) ทองแดง	ไม่เกิน 5 มิลลิกรัม ต่ออาหาร 1 กิโลกรัม
(3.5) สังกะสี	ไม่เกิน 5 มิลลิกรัม ต่ออาหาร 1 กิโลกรัม
(3.6) เหล็ก	ไม่เกิน 15 มิลลิกรัม ต่ออาหาร 1 กิโลกรัม
(3.7) ดีบุก	ไม่เกิน 250 มิลลิกรัม ต่ออาหาร 1 กิโลกรัม
(3.8) ซัลเฟอร์ไดออกไซด์	ไม่เกิน 10 มิลลิกรัม ต่ออาหาร 1 กิโลกรัม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

(4) ไม่มียาแผนปัจจุบันหรือวัตถุที่ออกฤทธิ์ต่อจิตและประสาท หรือยาเสพติดให้โทษตามกฎหมายว่าด้วยการนั้นแล้วแต่กรณี

(5) ไม่ใช่สี

(6) ไม่มีการปรุงแต่งกลิ่น รส ด้วยวัตถุอื่น นอกจากพืชที่ระบุในบัญชีแนบท้ายประกาศตามข้อ 3 หรือใบ ยอด และก้านที่ยังอ่อนอยู่ของต้นชาในสกุล Camellia

ข้อ 5 ผู้ผลิตหรือผู้นำเข้าชาสมุนไพรเพื่อจำหน่าย ต้องปฏิบัติตามประกาศกระทรวงสาธารณสุขว่าด้วยเรื่อง วิธีการผลิต เครื่องมือเครื่องใช้ในการผลิต และการเก็บรักษาอาหาร

ข้อ 6 การใช้ภาชนะบรรจุชาสมุนไพร ให้ปฏิบัติตามประกาศกระทรวงสาธารณสุขว่าด้วยเรื่อง ภาชนะบรรจุ

ข้อ 7 การแสดงฉลากของชาสมุนไพร ให้ปฏิบัติตามประกาศกระทรวงสาธารณสุขว่าด้วยเรื่อง ฉลาก

ข้อ 8 ให้ผู้ผลิตหรือนำเข้าชาสมุนไพรที่ได้รับ ใบสำคัญการขึ้นทะเบียนตำรับอาหารหรือใบสำคัญการใช้ฉลากอาหาร ตามประกาศกระทรวงสาธารณสุข (ฉบับที่ 214) พ.ศ.2543 เรื่อง เครื่องดื่มในภาชนะบรรจุที่ปิดสนิท ลงวันที่ 19 กันยายน พ.ศ.2543 แก้ไขเพิ่มเติมโดยประกาศกระทรวงสาธารณสุข (ฉบับที่ 230) พ.ศ.2544 เรื่อง เครื่องดื่มในภาชนะบรรจุที่ปิดสนิท (ฉบับที่ 2) ลงวันที่ 24 กรกฎาคม พ.ศ.2544 ซึ่งออกให้ก่อนวันที่ประกาศนี้ใช้บังคับใช้เลขสารบบอาหารดังกล่าวต่อไปได้ โดยถือว่าได้ยื่นจดทะเบียนรายละเอียดของอาหารตามประกาศนี้แล้ว

ข้อ 9 ประกาศนี้ ให้ใช้บังคับนับแต่วันถัดจากวันประกาศในราชกิจจานุเบกษาเป็นต้นไป

ประกาศ ณ วันที่ 4 มิถุนายน พ.ศ.2547

นางสุดารัตน์ เกยุราพันธุ์

รัฐมนตรีว่าการกระทรวงสาธารณสุข

(คัดจากราชกิจจานุเบกษา ฉบับประกาศทั่วไป เล่ม 121 ตอนพิเศษ 82 ง. ลงวันที่ 26 กรกฎาคม 2547)

## ประวัติผู้เขียน

ชื่อ - นามสกุล (ภาษาไทย)	นางสาวสุภัทร บานเย็น
ชื่อ - นามสกุล (ภาษาอังกฤษ)	MissSupat Banyen
หน่วยงานและสถานที่ติดต่อ	สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้า เจ้าคุณทหารลาดกระบัง กรุงเทพฯ 10520 <a href="mailto:Banyenchem@hotmail.com">Banyenchem@hotmail.com</a>
ตำแหน่งปัจจุบัน	นักวิทยาศาสตร์
ประวัติการศึกษา	
ปริญญาโท	วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต วท.ม. (วิทยาศาสตร์ทั่วไป) สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง พ.ศ. 2548
ปริญญาตรี	วิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาเคมี วท.บ. (เคมี) มหาวิทยาลัยราชภัฏอุบลราชธานี พ.ศ. 2537
มัธยมศึกษา	โรงเรียนสิรินธร อำเภอเมือง จังหวัดสุรินทร์ พ.ศ. 2532