

## เทคนิคแอนดิกสทริปปิงโวลแทมเมทรีเพื่อตรวจวัดโลหะหนักที่มีปริมาณ

### น้อยมากอย่างพร้อมกันในผัก

## Anodic Stripping Voltammetry for Simultaneous Determination of Heavy Metals in Vegetables

สุภัทร บานเย็น

Supat Banyen

สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

### บทคัดย่อ

การวิเคราะห์หาปริมาณโลหะหนัก สังกะสี แคดเมียม ตะกั่ว และทองแดงในตัวอย่างผัก ที่ผ่านการย่อยสลายด้วยวิธีการย่อยแบบเปียก โดยใช้กรดซัลฟิวริกเข้มข้นเป็นตัวย่อยสลาย และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวออกซิไดส์ จากนั้นวิเคราะห์ปริมาณโลหะหนัก ด้วยเทคนิคโพเทนชิโอสแตติกสทริปปิงโวลแทมเมทรีร่วมกับเทคนิคการเติมสารละลายมาตรฐานที่เตรียมในสารละลาย อิเล็กโทรไลต์ผสมระหว่างสารละลายอิเล็กโทรไลต์โพแทสเซียมคลอไรด์เข้มข้น 1.5 โมลาร์ และสารละลาย อิเล็กโทรไลต์โซเดียมอะซิเตท 0.5 โมลาร์ โดยป้อนศักย์ไฟฟ้าคงที่เท่ากับ -1100 มิลลิโวลต์ เป็นเวลา 60 วินาทีและให้สมดุล 10 วินาที วัดกระแสไฟฟ้าของพีคที่ศักย์ครึ่งเซลล์ ( $E_{1/2}$ ) ของสังกะสีเท่ากับ -980 มิลลิโวลต์ แคดเมียมเท่ากับ -610 มิลลิโวลต์ ตะกั่วเท่ากับ -410 มิลลิโวลต์ และทองแดงเท่ากับ -170 มิลลิโวลต์ ได้ความสัมพันธ์เชิงเส้นของกราฟมาตรฐานมีค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์มากกว่า 0.9906 พบส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ของสังกะสี มีค่าอยู่ในช่วง 0.07 – 3.28 เปอร์เซ็นต์ แคดเมียม 0.01 – 6.82 เปอร์เซ็นต์ ตะกั่ว 0.43 – 6.66 เปอร์เซ็นต์ และ ทองแดง 0.82 – 15.82 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับการหาความสามารถของเทคนิค จากการประเมินคุณสมบัติเด่นของเทคนิคพบว่าความเป็นเส้นตรง ของโลหะสังกะสีอยู่ในช่วง 0.05 – 2.00 มิลลิกรัมต่อลิตร แคดเมียม 0.005 – 0.040 มิลลิกรัมต่อลิตร ตะกั่ว 0.02 – 0.20 มิลลิกรัมต่อลิตร และ ทองแดง 0.05 – 2.00 มิลลิกรัมต่อลิตร มีค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์เท่ากับ 1, 0.9987, 0.9982 และ 0.9999 ตามลำดับ ซึ่ดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัด ของโลหะสังกะสี แคดเมียม ตะกั่ว และทองแดง เท่ากับ 0.0132, 0.0018, 0.0103 และ 0.0239 มิลลิกรัมต่อลิตร ตามลำดับ ค่าขีดจำกัดต่ำสุดในการวิเคราะห์เชิงปริมาณ ของสังกะสี แคดเมียม ตะกั่ว และทองแดง เท่ากับ 0.0439, 0.0060, 0.0343 และ 0.0799 มิลลิกรัมต่อลิตร ตามลำดับ ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน

E-mail address : banyenchem@hotmail.com

สัมพัทธ์ ของสังกะสี แคดเมียม ตะกั่ว และทองแดงมีค่าเท่ากับ 0.010, 0.001, 0.002 และ 0.011 ตามลำดับ ซึ่งค่าที่ได้นั้นอยู่ในเกณฑ์ที่ยอมรับได้ (โดยใช้ Horwitz's equation ค่า Horrat < 2 ) ให้ค่าเปอร์เซ็นต์การกลับคืน ของสังกะสี อยู่ในช่วง 90.49 – 109.93 เปอร์เซ็นต์ แคดเมียม 91.96 – 115.13 เปอร์เซ็นต์ ตะกั่ว 91.80 – 111.13 เปอร์เซ็นต์ และ ทองแดง 89.43 – 100.38 เปอร์เซ็นต์ ผลการศึกษา แสดงว่า เทคนิคการวิเคราะห์นี้เป็นเทคนิคที่มีสภาพไวและความเที่ยงสูง

**คำสำคัญ :** ผัก ตรวจวัดโลหะหนัก ดิฟเฟอเรนเชียลแอนโอดิกสทริปปิงโวลแทมเมทรี (DPASV) ปริมาณน้อย

### Abstract

The determination of heavy metals, zinc, cadmium, lead and copper, in vegetable samples were conducted by wet digestion method with concentrated sulfuric acid and using of hydrogen peroxide as oxidizing agent. The heavy metals content in digested vegetable samples were determined by differential pulse anodic stripping voltammetric (DPASV) method with standard addition technique. The experiments were carried out in the mixed electrolyte solution of 1.5 M potassium chloride and 0.5 M sodium acetate at the deposition potential of -1100 mV, deposition time 60 s, equilibration time 10 s, and peak potential  $E_{1/2}$  for Zn, Cd, Pb and Cu were -980, -610, -410 and -170 mV, respectively. The relative standard deviations of Zn, Cd, Pb and Cu were in the range of 0.07-3.28%, 0.01-6.82%, 0.43-6.66% and 0.82-15.82%, respectively with the correlation coefficient higher than 0.9906. To evaluate the ability of DPASV technique, the calibration curve shows good linearity in the range of 0.05-2.00, 0.005-0.040, 0.02-0.20, and 0.05-2.00 mgL<sup>-1</sup> with the correlation coefficient of 1, 0.9987, 0.9982 and 0.9999 for Zn, Cd, Pb and Cu, respectively. The limit of detection (LOD) of 0.0439, 0.0060, 0.034 and 0.0799 mgL<sup>-1</sup> for Zn, Cd, Pb and Cu, respectively, were obtained. The limit of quantification (LOQ) of Zn, Cd, Pb and Cu were 0.0439, 0.0060, 0.0343 and 0.0343 mgL<sup>-1</sup>, respectively. The relative standard deviations (Horrat) of 0.010, 0.001, 0.002 and 0.011 for Zn, Cd, Pb and Cu, respectively, were investigated. The results were accepted according to the standard deviation test for %RSD (Horwitz's equation; Horrat < 2). The percentage recoveries obtained of Zn, Cd, Pb and Cu were in the range of 90.49 – 109.93, 91.96 – 115.13, 91.80 – 111.13 and 89.43 – 100.38, respectively. The studies indicated that the method used provides a sensitive, selective, reproducible, and adequate quantitative determination.

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

## 1. บทนำ

พืชผักที่มนุษย์ใช้รับประทาน ประกอบด้วยแร่ธาตุต่างๆ ที่จำเป็นและเป็นประโยชน์ต่อการเจริญเติบโตของร่างกาย เช่น เหล็ก ทองแดง สังกะสี และแมงกานีส แต่ในขณะที่เดียวกันพบว่าในพืชผักเหล่านั้นอาจมีธาตุที่เป็นพิษต่อร่างกายมนุษย์ เช่น ตะกั่วปรอท แคดเมียม และสารหนู ปนเปื้อนอยู่ด้วย โดยการปนเปื้อนของโลหะเหล่านี้เกิดขึ้นได้จากของเสียจากโรงงานอุตสาหกรรม สารกำจัดศัตรูพืช ปุ๋ยเคมี ฝุ่นละอองในบรรยากาศ มลภาวะจากการจราจรที่ปลดปล่อยเขม่าควันจากกระบวนการเผาไหม้น้ำมันเชื้อเพลิง [1] ธาตุพิษเหล่านี้เมื่อตกลงสู่ดิน จะเกิดการสะสมในดินเป็นจำนวนมาก พืชที่เพาะปลูกอยู่บริเวณนี้ก็จะดูดกินธาตุพิษและธาตุอาหาร ในกรณีสังกะสี ทองแดงและนิกเกิลนั้นจะเริ่มเป็นพิษต่อพืชก่อนที่มนุษย์และสัตว์จะกินเข้าไป แต่ในกรณีตะกั่ว แคดเมียมและเทลลูเรียมนั้นทำให้เกิดการสะสมพิษในมนุษย์และสัตว์ได้ เพราะระดับเริ่มเป็นพิษของธาตุเหล่านี้ในพืชสูงกว่า พืชได้รับเข้าไปจึงยังไม่แสดงอาการให้เห็น เมื่อมนุษย์และสัตว์บริโภคเข้าไป ธาตุชนิดนี้เข้าสู่ร่างกายอาจมีคุณ และโทษที่ต่างกันออกไปขึ้นกับปริมาณที่ได้รับ ซึ่งการนำสารเคมีเหล่านี้มาใช้อย่างปราศจากความรู้ที่แท้จริงและขาดการควบคุมดูแลที่ถูกต้อง อาจทำให้เกิดปัญหาการสะสมของโลหะหนักในร่างกายได้ จึงได้ทำการศึกษามาเทคนิคเพื่อวิเคราะห์ปริมาณโลหะดังกล่าว

การวิเคราะห์หาปริมาณโลหะ สังกะสี แคดเมียม ตะกั่วและทองแดง ได้มีผู้ทำการค้นคว้าไว้ดังนี้ Matloob [2] ใช้เทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์แอนโอดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี (DPASV) บนขั้วหยดปรอทแบบแขวน (HMDE) เพื่อหาปริมาณโลหะในแคต (khatе, ยาเสพติดอย่างอ่อนใช้เถียวเหมือนหมากพลู) ที่ผ่านการย่อยสารตัวอย่างด้วยวิธีการย่อยแบบเปียกโดยใช้กรดไนตริกเข้มข้น และกรดซัลฟิวริกเข้มข้น และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวออกซิไดส์ Komy [3] ใช้ DPASV บนขั้วหยดปรอทแบบแขวน (HMDE) เพื่อหาปริมาณโลหะในพืชกลุ่มเครื่องเทศ จากการศึกษาใช้สารสกัดสองชนิดระหว่างกรดไนตริกกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และระหว่างกรดไฮโดรคลอริกกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และ Kocak และคณะ[4] ใช้เทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โพลาริกราฟี (DPP) บนขั้วหยดปรอทแบบแขวน (HMDE) เพื่อหาปริมาณโลหะดังกล่าวในผลิตภัณฑ์อาหารกระป๋อง ที่ผ่านการย่อยแบบเปียกโดยใช้กรดไฮโดรคลอริก และควบคุม pH เท่ากับ 4.64 ด้วยโพแทสเซียมคลอไรด์กับ โซเดียมอะซิเตต

จากงานวิจัยดังกล่าวจึงเป็นแนวทางสำคัญในการนำไปสู่การเลือกเทคนิคการวิเคราะห์หาโลหะหนักปริมาณน้อยๆ ในตัวอย่างผักโดยใช้เทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์แอนโอดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี (DPASV) ซึ่งเป็นเทคนิคที่มีความไวสูงและสามารถทำการตรวจวัดโลหะหนักที่ต้องการวิเคราะห์ได้พร้อมกันทั้งหมดในครั้งเดียว ในตัวอย่างที่ผ่านการย่อยแล้วเพียงตัวอย่างเดียว

## 2. วิธีการทดลอง

### 2.1 การเตรียมสารละลายตัวอย่าง

2.1.1 การเก็บและการเตรียมตัวอย่าง [5] เก็บตัวอย่างผักบุ้ง กะหล่ำ ข่า ถั่วพู ถั่วพีกยาว คენ้ำ ฟักทอง ถั่วงอก และต้นหอม จากตลาดสดหัวตะเข้ ระยะเวลาเดือนมกราคม ถึงเดือนกรกฎาคม 2554 ผักแต่ละชนิดเก็บมาประมาณอย่างละครึ่งกิโลกรัม ทำการล้างผักให้สะอาด และผึ่งให้สะเด็ดน้ำ เลือกเอาเฉพาะส่วนที่ใช้ในการรับประทาน ไปทำการหั่นให้เป็นชิ้นเล็กซึ่งน้ำหนักสดไว้ แล้วนำไปทำให้แห้งด้วยการอบที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส ประมาณ 1-2 วัน ชั่งน้ำหนักผักแห้ง คำนวณค่าเปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้งของผักแต่ละชนิด นำตัวอย่างผักแห้งมาบดให้ละเอียด เก็บใส่ในภาชนะที่ปิดสนิทและเก็บในโถดูดความชื้น (desicator) เพื่อรอการวิเคราะห์

2.1.2 การทำละลายตัวอย่าง [6] ซึ่งตัวอย่างผักบดละเอียดที่ผ่านการเตรียมจากหัวข้อ 2.1.1 ด้วยน้ำหนักละเอียด 1.xxxx กรัม ใส่ในขวดรูปชมพู่ขนาด 50 มิลลิลิตร เติม 6 มิลลิลิตรของกรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 96 โดยปริมาตร จากนั้นนำสารละลายผสมที่ได้ไปย่อยด้วยความร้อนด้วยแท่นความร้อนที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส (ทำในตู้ดูดควัน) เป็นเวลา 20 นาที สังเกตว่าสารละลายที่ได้จะใสมีสีน้ำตาล ไม่มีตะกอนปล่อยสารละลายให้เย็นลง และทำการเติมสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ( $H_2O_2$ ) เข้มข้นร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก ที่ละลายจนทำให้สารละลายใสไม่มีสี ให้ความร้อนต่ออีกสักครึ่งหยดให้ความร้อน ปริมาณของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ใช้ทั้งหมดไม่เกิน 5 มิลลิลิตร ตั้งทิ้งให้เย็น จากนั้นถ่ายสารละลายตัวอย่างที่ย่อยแล้วลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 25 มิลลิลิตร ปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากไอออน แล้วเก็บสารละลายตัวอย่างที่ได้ในขวดพลาสติกโพลีเอทิลีน เพื่อนำไปวิเคราะห์ต่อไปด้วย DPASV ร่วมกับเทคนิคการเติมสารละลายมาตรฐาน

### 2.2 การศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์

งานวิจัยได้วิเคราะห์ปริมาณโลหะหนัก สังกะสี แคลเซียม ตะกั่ว และทองแดง โดยใช้สภาวะต่างๆ ดังข้อมูล ตารางที่ 1[6]

ตารางที่ 1 สภาวะเบื้องต้นที่ใช้ในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DPASV ร่วมกับเทคนิคการเติมสารละลายมาตรฐาน

Working electrode	HDME	Pulse amplitude	50 mV
Stirrer speed	200 rpm	Deposition potential	-1150 mV
Mode	DP	Deposition time	60 s
Purge time	300 s	Equilibration time	10 s
Start potential	-1150 mV	Peak potential (Zn)	-980 mV
End potential	1150 mV	Peak potential (Cd)	-610 mV

Voltage step	6 mV	Peak potential (Pb)	-410 mV
Voltage step time	0.15 s	Peak potential (Cu)	-170 mV
Sweep rate	50 mV/s		

2.2.1 การศึกษาความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่เหมาะสม [7] เตรียมสารละลายอิเล็กโทรไลต์โพแทสเซียมคลอไรด์และโซเดียมอะซิเตตแต่ละชนิด เข้มข้น 0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 และ 3.0 โมลาร์ โดยเปิดสารละลายโพแทสเซียมคลอไรด์ 0.5 มิลลิโมลาร์ ที่เตรียมได้ลงในโพลีโพรพิลีนเซลล์ที่มีน้ำกลั่นปริมาตร 20.0 มิลลิลิตร เติมสารละลายมาตรฐานผสม สังกะสี แคดเมียม ตะกั่ว และทองแดง ความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตรลงไปในโพลีโพรพิลีนแล้วตรวจสอบศักย์ไฟฟ้าเทียบกับความเข้มข้น เมื่อศึกษาจนครบทุกความเข้มข้นแล้วจึงเปลี่ยนมาศึกษาสารละลายโซเดียมอะซิเตตที่มีความเข้มข้นต่างๆ ในสถานะเดิมโดยใช้สารละลายโพแทสเซียมคลอไรด์ที่ถูกเลือกให้เป็นความเข้มข้นที่เหมาะสมลงไป

2.2.2 การศึกษาเวลาของการเกาะติด (deposition time) [7] ที่เหมาะสม เติมสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีความเข้มข้นที่เหมาะสมอย่างละ 0.50 มิลลิโมลาร์ ในโพลีโพรพิลีนเซลล์ที่มีน้ำกลั่น 20.0 มิลลิลิตร แล้วเติมสารละลายมาตรฐานผสมลงไป 10 ไมโครลิตร แล้วตรวจสอบศักย์ไฟฟ้าเทียบกับเวลาของการเกาะติด ที่เวลา 30, 60, 120, 180, 240, 300, 360, 480, 720 และ 1000 วินาทีเพื่อหาช่วงความเป็นเส้นตรงและเลือกเวลาของการเกาะติดที่เหมาะสม

### 2.3 คุณลักษณะเด่นของเทคนิค [8]

2.3.1 ศึกษาความแม่นยำของเทคนิค (Accuracy) ประเมินจากค่าร้อยละการวิเคราะห์หาค่ากลับคืน (% recovery)

2.3.1.1 เตรียมสารละลายมาตรฐานสังกะสี แคดเมียม ตะกั่ว และทองแดง ในช่วงความเข้มข้น 0.05 – 2.00, 0.005 – 0.040, 0.02 – 0.20, 0.05 – 2.00 มิลลิกรัมต่อลิตรตามลำดับ แล้วนำไปตรวจวัดปริมาณกระแส นำผลที่ได้มาสร้างกราฟมาตรฐาน (calibration curve)

2.3.1.2 เตรียม spiked sample ที่มีระดับความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานผสม สังกะสี แคดเมียม ตะกั่ว ทองแดง เท่ากับ 0.500, 0.020, 0.080 และ 0.500 มิลลิกรัมต่อลิตรตามลำดับ ซึ่งผ่านการย่อยสกัดด้วยวิธีที่ได้จากข้อ 2.1.2 ความเข้มข้นละ 3 ซ้ำแล้วนำไปตรวจวัดปริมาณกระแส กระแสไฟฟ้าที่วัดได้เทียบกับความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานแล้วคำนวณหาค่า % recovery

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

2.3.3 การทดสอบความเที่ยง (Precision) ตรวจวิเคราะห์สารละลายมาตรฐานผสม ที่มีระดับความเข้มข้นของสังกะสีแคดเมียม ตะกั่ว และทองแดง เท่ากับ 0.500 0.020 0.080 0.500 มิลลิกรัมต่อลิตร ตามลำดับ ความเข้มข้นละ 5 ซ้ำแล้วคำนวณหา RSD อัตราส่วนระหว่าง RSD ที่คำนวณได้จากผลการทดลอง ( $RSD_{obs}$ ) กับค่า RSD ที่คำนวณได้จาก Horwitz's equation ( $RSD_{expected}$ ) ต้องมีค่าน้อยกว่าหรือเท่ากับ 2 จึงถือเป็นค่าของความเที่ยงที่สามารถยอมรับได้

## 2.4 การตรวจวัดปริมาณสังกะสี แคดเมียม ตะกั่ว และทองแดงในตัวอย่างด้วยเทคนิคแอนโอดิกสทริปปิง

โวลแทมเมทรี (DPASV) ร่วมกับเทคนิคการเติมสารละลายมาตรฐาน [6]

2.4.1 ปิเปตตัวอย่างผกที่ผ่านการย่อยจากข้อ 2.1 มา 1.0 มิลลิลิตรลงใน โพลทาโรกราฟิเคเซลล์ที่มีน้ำกลั่นปริมาตร 20.0 มิลลิลิตรและอิเล็กโทรไลต์อย่างละ 0.5 มิลลิลิตรแล้ววัดกระแสไฟฟ้า

2.4.2 เติมสารละลายมาตรฐานผสมเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร จำนวน 10 ไมโครลิตร ลงไปในเซลล์เดิมแล้ววัดกระแสไฟฟ้า

2.4.3 ทำขั้นตอนข้อที่ 2.4.2 ซ้ำ 2 ครั้ง แล้วนำค่าที่ได้มาพลอตกราฟความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับความเข้มข้นของสารละลาย สามารถคำนวณ ความเข้มข้นของสารละลายตัวอย่างได้ โดยหาจุดตัดแกน x จากสมการเส้นตรงที่ได้จากกราฟ

## 3. ผลการทดลองและวิจารณ์

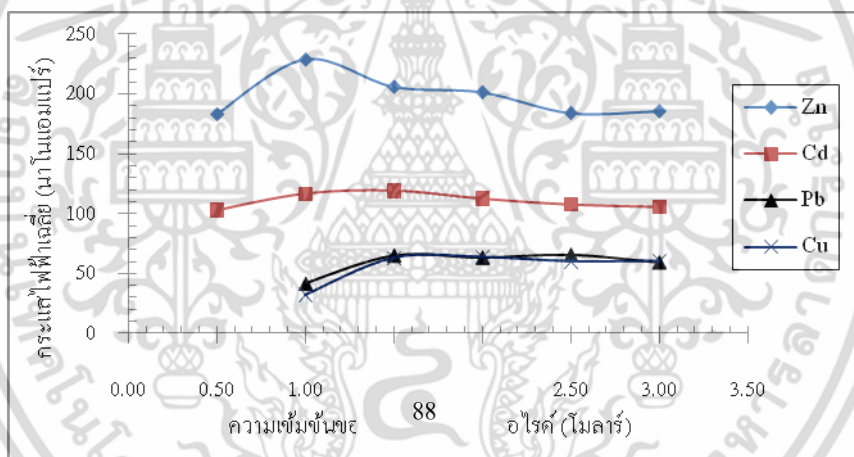
### 3.1 ผลการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์

3.1.1 ผลการศึกษาความเข้มข้นอิเล็กโทรไลต์โซเดียมอะซิเตท พบมีสัญญาณที่สูงใกล้เคียงกันกับโพแทสเซียมคลอไรด์ เพียงทำให้กราฟที่ได้ระหว่างศักย์ไฟฟ้ากับกระแสไฟฟ้านั้นมีความสมมาตรยิ่งขึ้น ดังนั้นจึงจะแสดงเฉพาะผลการศึกษาเมื่อใช้โพแทสเซียมคลอไรด์ ที่ความเข้มข้นต่างๆ ผลการศึกษา ดังตารางที่ 2 และแสดงกราฟผังรูปที่ 1

ตารางที่ 2 ค่ากระแสไฟฟ้าที่อ่านได้เมื่อเติมโพแทสเซียมคลอไรด์ (n=3) ที่ความเข้มข้นในช่วง 0.00 - 3.00 โมลาร์ 0.50 มิลลิตร

KCl (โมลาร์)	กระแสไฟฟ้าเฉลี่ย (นาโนแอมแปร์)			
	Zn	Cd	Pb	Cu
0.00	ND*	ND*	ND*	ND*
0.50	183.30±0.80	102.87±0.78	ND*	ND*
1.00	229.10±0.36	116.52±0.56	41.26±1.08	32.33±0.30
1.50	206.30±0.61	119.02±0.67	64.80±0.39	62.92±0.76
2.00	201.70±0.26	112.35±0.66	63.08±0.18	63.54±0.45
2.50	184.37±0.57	107.45±0.66	65.49±0.87	60.07±1.15
3.00	185.87±0.25	105.52±0.42	58.99±1.50	60.48±0.89

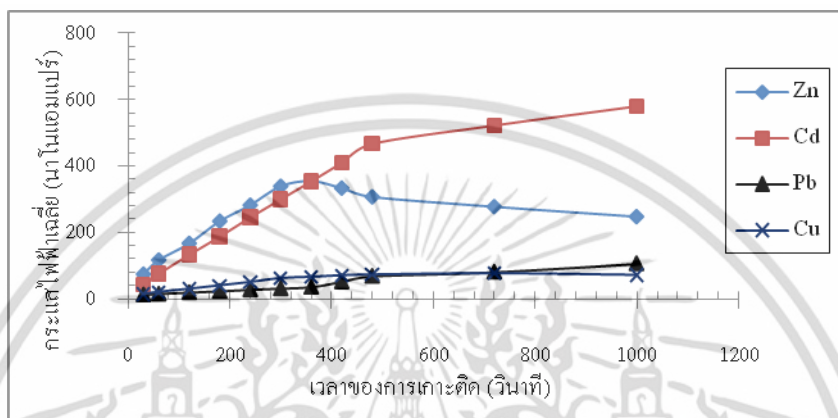
หมายเหตุ \*ND คือ ตรวจไม่พบสัญญาณ



รูปที่ 1 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างสัญญาณที่วัดได้กับอิเล็กโทรไลต์ที่ระดับความเข้มข้นต่างๆกัน

ระดับความเข้มข้นของโพแทสเซียมคลอไรด์ที่นำมาใช้ก็คือ 1.50 โมลาร์ เนื่องจากสามารถตรวจวัดสัญญาณของโลหะหนักได้ครบทั้ง 4 ชนิด และให้สัญญาณที่วัดได้สูง รวมทั้งไม่เป็นการสิ้นเปลืองสารเคมีที่ใช้ แต่เนื่องจากการเติมโพแทสเซียมคลอไรด์ลงไปเพียงตัวเดียวนั้นทำให้กราฟระหว่างศักย์ไฟฟ้ากับกระแสไฟฟ้านั้นไม่มีความสมมาตร ดังนั้น ในการวิจัยนี้จะเลือกใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์โพแทสเซียมคลอไรด์ 1.50 โมลาร์ 0.50 มิลลิตรผสมกับสารละลายอิเล็กโทรไลต์โซเดียมอะซิเตท 0.50 โมลาร์ 0.50 มิลลิตรเพื่อให้ สมมาตรและมีการตรวจวัดที่เป็นระเบียบมากยิ่งขึ้น

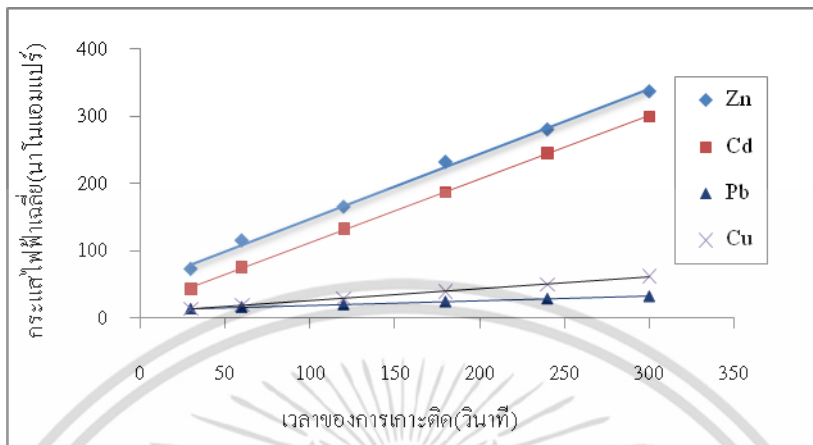
3.1.2 ผลการศึกษา เวลาของการเกาะติด ที่เหมาะสม ในช่วงเวลา 30 – 1000 วินาที แสดงกราฟความสัมพันธ์เปรียบเทียบสัญญาณที่วัดได้กับ เวลาของการเกาะติด ดังกราฟรูปที่ 2 และแสดงข้อมูลดังตารางที่ 3



รูปที่ 2 กราฟเปรียบเทียบความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้าที่วัดได้จากสารละลายมาตรฐานผสม และ เวลาของการเกาะติด (n=3) ที่ใช้ในช่วง 30-1000 วินาที

ตารางที่ 3 แสดงเวลาของการเกาะติด (n=3) ในช่วง 30 – 1000 วินาที ที่มีผลต่อกระแสไฟฟ้าที่อ่านได้จาก สารมาตรฐานผสมอย่างละ 100.00 มิลลิกรัมต่อลิตร จำนวน 0.01 มิลลิตร ที่ผสมกับน้ำกลั่น 20.0 มิลลิตร

เวลาของการเกาะติด (วินาที)	กระแสไฟฟ้าเฉลี่ย (นาโนแอมแปร์)			
	Zn	Cd	Pb	Cu
30	72.53±0.47	43.42±0.45	13.51±0.40	13.86±0.23
60	115.06±0.65	75.40±0.62	16.06±0.39	19.64±0.54
120	165.30±0.63	132.73±0.20	20.14±0.55	29.25±0.25
180	232.18±0.34	187.40±0.36	24.04±0.16	39.38±0.36
240	280.60±0.62	245.46±0.60	28.53±0.67	49.89±0.61
300	337.40±0.50	299.90±0.10	32.05±0.94	62.08±0.10
360	353.32±0.36	353.90±0.20	36.23±0.41	65.46±0.45
420	332.00±0.02	409.90±0.10	52.26±1.28	70.44±0.60
480	305.43±0.50	466.90±0.85	68.63±0.56	72.48±0.52
720	276.03±0.20	522.53±0.56	80.70±0.26	76.45±0.50
1000	246.00±0.10	580.26±0.55	105.64±1.01	71.36±0.47



รูปที่ 3 ช่วงความเป็นเส้นตรง เวลาของการเกาะติด ( $n = 3$ ) ที่ทำให้ค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจเข้าใกล้ 1 มากที่สุด

จากรูปที่ 3 แสดงให้เห็นว่าที่ เวลาของการเกาะติด ในช่วง 30 – 300 วินาที เป็นช่วงที่มีความเป็นเส้นตรงมากที่สุด เนื่องจากเป็นช่วงที่มีค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจเข้าใกล้ 1 มากที่สุด ผลการศึกษา เวลาของการเกาะติด ที่ 300 วินาที ถือเป็นเวลาที่มีความเหมาะสมที่สุดเนื่องจากมีสัญญาณที่สูง แต่ในที่นี้เลือกใช้ที่ 60 วินาที เพราะไม่เป็นการสิ้นเปลืองเวลาในการวิเคราะห์และหากเลือกใช้เวลาของการเกาะติดที่ 30 วินาที จะได้สัญญาณของกระแสไฟฟ้าที่น้อยเกินไปซึ่งอาจส่งผลต่อสภาพไว (sensitivity)

### 3.2 คุณลักษณะเด่นของเทคนิค

3.2.1 ศึกษาความแม่นยำของเทคนิค (Accuracy) สร้างกราฟมาตรฐาน ได้สมการเส้นตรงของ สังกะสี แคดเมียม ตะกั่ว และทองแดง เท่ากับ  $y = 3.2501x - 0.0557$ ,  $y = 1871.30x - 4.976$ ,  $y = 1041.90x - 8.3694$ ,  $y = 388.88x + 15.4560$  มีค่า  $R^2$  เท่ากับ 1, 0.9987, 0.9982, 0.9999 มีค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์อยู่ในช่วง 0.0808 – 2.2969, 0.0031 – 0.2292, 0.0062 – 0.1949, 0.0266 – 0.2655 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ ส่วนค่าร้อยละของการวิเคราะห์กลับคืนของเทคนิคนั้นแสดงดังตารางที่ 4 และ 5

ตารางที่ 4 ค่าเปอร์เซ็นต์การกลับคืน (n=3) ของการตรวจวัดปริมาณสังกะสีที่ระดับความเข้มข้น 0.50 และแคดเมียม 0.02 มิลลิกรัมต่อลิตร ในตัวอย่างผักที่ได้จากการย่อยแบบเปียกโดยใช้กรดซัลฟิวริกเข้มข้น

ตัวอย่างผัก	สารมาตรฐานที่เติม (มิลลิกรัมต่อลิตร)		เปอร์เซ็นต์การกลับคืน			
	Zn	Cd	Zn	%RSD	Cd	%RSD
ผักบุ้ง	0.50	0.02	101.82±0.83	0.81	102.09±4.13	4.04
บร็อคโคลี่	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 5 ค่าเปอร์เซ็นต์การกลับคืน (n=3) ของการตรวจวัดปริมาณตะกั่วที่ระดับความเข้มข้น 0.08 และทองแดง 0.50 มิลลิกรัมต่อลิตร ในตัวอย่างผักที่ได้จากการย่อยแบบเปียกโดยใช้กรดซัลฟิวริกเข้มข้น

ตัวอย่างผัก	สารมาตรฐานที่เติม (มิลลิกรัมต่อลิตร)		เปอร์เซ็นต์การกลับคืน			
	Pb	Cu	Pb	%RSD	Cu	%RSD
ผักบุ้ง	0.08	0.50	98.09±1.87	1.91	89.43±0.31	0.35
บร็อคโคลี่	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

ค่าการวิเคราะห์กลับคืนของสังกะสี อยู่ในช่วง 90.49 – 109.93 แคดเมียม 91.96 – 115.13 ตะกั่ว 91.80 – 111.13 และทองแดง 89.43 – 100.38 เปอร์เซ็นต์ ค่าการวิเคราะห์กลับคืนที่เป็นที่ยอมรับได้จะอยู่ในช่วง 80 – 110 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งผักบางชนิดนั้นให้ค่าที่สูง เนื่องมาจากองค์ประกอบของผักหรือโลหะในผักบางชนิดอาจรบกวนการวิเคราะห์ ต้องศึกษาอิทธิพลของตัวรบกวนเพิ่มเติม

3.2.2 ปริมาณที่ต่ำที่สุดของโลหะหนักที่ตรวจวัดได้ (LOD) และปริมาณที่ต่ำที่สุดของโลหะหนักที่สามารถวิเคราะห์ได้ (LOQ) ดังแสดงในตารางที่ 6

ตารางที่ 6 ค่าขีดจำกัดการตรวจพบ และขีดจำกัดการวิเคราะห์เชิงปริมาณ ของวิธีการวิเคราะห์ที่คำนวณได้จากกราฟมาตรฐาน

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

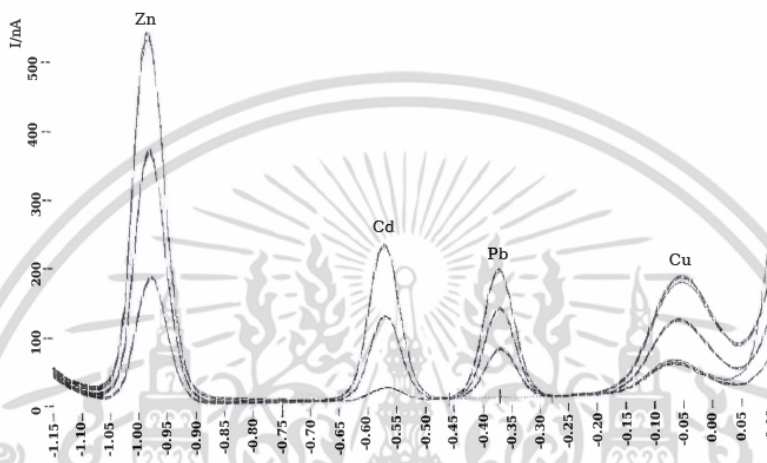
3.2.3 ศึกษาความเที่ยง (precision) แสดงผลดังตารางที่ 7

ตารางที่ 7 ค่าความเที่ยงของการทดสอบสารละลายมาตรฐานสังกะสี 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
% RSD <sub>obs</sub>	0.117	0.012	0.023	0.132
Horwitz's equation (RSD <sub>expected</sub> )	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 ตามลำดับซึ่งอยู่ในเกณฑ์น้อยกว่า 2 ตามมาตรฐาน AOAC และ Codex,EU

3.3 ผลการตรวจวัดปริมาณสังกะสี แคลเซียม ตะกั่ว และทองแดงในตัวอย่างด้วยเทคนิค แอนโอดิก สหรีปึงโวลแทมเมตรี (DPASV) ร่วมกับเทคนิคการเติมสารละลายมาตรฐานแสดงผลดังตารางที่ 8 แสดง โวลแทมโมแกรมของ ตัวอย่างที่วัดได้จากเครื่องโพราโรกราฟีดังรูปที่ 4



รูปที่ 4 โวลแทมโมแกรมของตัวอย่างที่วัดสัญญาณกระแสไฟฟ้าของโลหะหนักทั้ง 4 ชนิดด้วยเทคนิคแอนโอดิกสหรีปึงโวลแทมเมตรีร่วมกับเทคนิคการเติมสารมาตรฐาน

ตารางที่ 8 ปริมาณของสังกะสี แคลเซียม ตะกั่วและทองแดงในตัวอย่างผักชนิดต่างๆ

ชนิดของผัก	ชนิดของโลหะ	ปริมาณที่พบ (ไมโครกรัมต่อกรัมน้ำหนักสด)	ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (เปอร์เซ็นต์)
ผักบุ้ง	Zn	4.29±0.01	0.22
	Cd	0.04±0.00	0.18
	Pb	0.07±0.00	6.22
	Cu	0.11±0.00	3.58
บร็อคโคลี่	Zn	2.42±0.04	1.77
	Cd	0.05±0.00	1.89
	Pb	0.04±0.00	6.66
	Cu	0.50±0.01	2.68
ข่า	Zn	6.93±0.00	0.07
	Cd	0.03±0.00	0.27
	Pb	0.09±0.00	0.43
	Cu	0.84±0.05	6.14

ตารางที่ 8 (ต่อ) ตารางแสดงปริมาณของสังกะสี แคดเมียม ตะกั่วและทองแดงในตัวอย่างผักชนิดต่างๆ

ชนิดของผัก	ชนิดของโลหะ	ปริมาณที่พบ (ไมโครกรัมต่อกรัมน้ำหนักสด)	ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (เปอร์เซ็นต์)
ถั่วพู	Zn	0.88±0.02	2.40
	Cd	0.03±0.00	2.95
	Pb	0.12±0.00	2.21
	Cu	1.39±0.08	5.91
ถั่วฝักยาว	Zn	3.37±0.11	3.24
	Cd	0.06±0.00	1.34
	Pb	0.04±0.00	1.89
	Cu	0.96±0.07	7.63
คะน้า	Zn	1.65±0.05	3.28
	Cd	0.02±0.00	1.34
	Pb	0.01±0.00	4.42
	Cu	0.40±0.00	0.82
ผักทอง	Zn	0.76±0.00	0.14
	Cd	0.04±0.00	1.47
	Pb	0.01±0.00	1.91
	Cu	0.53±0.01	2.36
ดอกแค	Zn	1.46±0.01	0.60
	Cd	0.06±0.00	0.01
	Pb	0.01±0.00	1.26
	Cu	0.30±0.03	9.64
ต้นหอม	Zn	1.05±0.00	0.16
	Cd	0.01±0.00	6.82
	Pb	0.24±0.00	1.77
	Cu	0.12±0.02	15.82

จากการศึกษาปริมาณโลหะหนักตกค้างในตัวอย่างผักพบว่า ปริมาณสังกะสี อยู่ในช่วง 0.76- 6.93 แคดเมียม 0.01-0.06 ตะกั่ว 0.01-0.24 และทองแดง 0.11-1.39 ไมโครกรัมต่อกรัมน้ำหนักสด ซึ่งปริมาณที่พบยังอยู่ในเกณฑ์มาตรฐานที่กระทรวงสาธารณสุขแห่งประทศไทย (พ.ศ. 2529) อนุญาตให้มีได้ในอาหาร ซึ่งถือว่ายังอยู่ในระดับที่ปลอดภัยสำหรับผู้บริโภค

ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ของโลหะแต่ละชนิดที่ตกค้างในตัวอย่างผักพบว่าสังกะสี มีค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์อยู่ในช่วง 0.07 – 3.28 เปอร์เซ็นต์ แคดเมียม 0.01 – 6.82 เปอร์เซ็นต์ ตะกั่ว 0.43 – 6.66 เปอร์เซ็นต์ และทองแดง 0.82 – 15.82 เปอร์เซ็นต์

#### 4. สรุปผลการทดลอง

การวิเคราะห์หาปริมาณของสังกะสี แคดเมียม ตะกั่ว และทองแดงในตัวอย่างผัก ที่ผ่านการย่อยสลายด้วยวิธี การย่อยแบบเปียก ใช้กรดซัลฟิวริกเป็นตัวย่อยสลาย และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวออกซิไดส์ วิเคราะห์ปริมาณด้วยเทคนิคแอนโอดิกสทริปปิง โวลแทมเมตรีร่วมกับเทคนิคการเติมสารละลายมาตรฐานที่ระดับความเข้มข้น 3 ระดับ โดยศึกษาเกี่ยวกับสารละลายอิเล็กโทรไลต์โพแทสเซียมคลอไรด์ และสารละลายอิเล็กโทรไลต์โซเดียมอะซิเตท โดยป้อนศักย์ไฟฟ้าคงที่ที่  $-1100$  mV เป็นเวลา 60 วินาที และทิ้งให้สมดุล 10 วินาที วัดกระแสไฟฟ้าของฟิสิกส์ครึ่งเซลล์ ( $E_{1/2}$ ) ของ Zn ( $-980$  mV) Cd ( $-610$  mV) Pb ( $-410$  mV) และ Cu ( $-170$  mV) พบว่าสังกะสี แคดเมียม ตะกั่ว และทองแดงมีค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์อยู่ในช่วง 0.07 – 3.28, 0.01 – 6.82, 0.43 – 6.66, 0.82 – 15.82 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ

การทดสอบความสามารถและประสิทธิภาพของเทคนิค ในการหาปริมาณของสังกะสี แคดเมียม ตะกั่ว และทองแดง ทำได้โดยสร้างกราฟมาตรฐาน ซึ่งการหาปริมาณสังกะสี แคดเมียม ตะกั่ว และทองแดง มีช่วงความเป็นเส้นตรงเท่ากับ 0.05 – 2.00, 0.005 – 0.040 0.02 – 0.20, 0.05 – 2.00 มิลลิกรัมต่อลิตรตามลำดับ มีค่าสัมประสิทธิ์การตัดล้นใจเท่ากับ 1, 0.9987, 0.9982, และ 0.9999 ตามลำดับ ค่าขีดจำกัดต่ำสุด (LOD) ของการตรวจวัดของสังกะสี แคดเมียมตะกั่ว และทองแดงเท่ากับ 0.0132, 0.0018, 0.0103 และ 0.0239 มิลลิกรัมต่อลิตร และค่าขีดจำกัดการวิเคราะห์เชิงปริมาณ (LOQ) เท่ากับ 0.0439, 0.0060, 0.0343, และ 0.0799 มิลลิกรัมต่อลิตรตามลำดับ สำหรับความเที่ยงของเทคนิคประเมินจากค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (Horrat) ซึ่งสังกะสี แคดเมียม ตะกั่ว และทองแดงมีค่าเท่ากับ 0.010, 0.001, 0.002, และ 0.011 ตามลำดับ ซึ่งอยู่ในเกณฑ์ที่ยอมรับได้ (โดยใช้ Horwitz's equation ค่า Horrat  $< 2$ ) และความแม่นยำของวิธีประเมินได้จากค่าร้อยละการวิเคราะห์ห้กลับคืนซึ่ง สังกะสี แคดเมียม ตะกั่ว และทองแดง มีค่าอยู่ในช่วง 90.49 – 109.93, 91.96 – 115.13, 85.71 – 111.13 และ 88.94 – 100.38 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ ค่าการวิเคราะห์ห้กลับคืนที่เป็นที่ยอมรับได้จะอยู่ในช่วง 80 – 110 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งผักบางชนิดนั้นให้ค่าที่สูง เนื่องมาจากองค์ประกอบของผักหรือโลหะในผักบางชนิดอาจรบกวนการวิเคราะห์ ต้องศึกษาอิทธิพลของตัวรบกวนเพิ่มเติม จากผลการศึกษาแสดงว่า วิธีการวิเคราะห์นี้เป็นวิธีที่มีสภาพไวและความเที่ยงสูง เหมาะสมกับงานควบคุมคุณภาพ

จากนั้นเมื่อตรวจวัดปริมาณของสังกะสี แคดเมียม ตะกั่ว และทองแดงในตัวอย่างผักโดยเทคนิคแอนโอดิกสทริปปิง โวลแทมเมตรีร่วมกับเทคนิคการเติมสารละลายมาตรฐาน ซึ่งแสดงปริมาณ โลหะที่

ตรวจพบในหน่วยไมโครกรัมต่อกรัมน้ำหนักสด แสดงไว้ในตารางที่ 8 แล้วเปรียบเทียบกับผลที่ได้กับค่าเกณฑ์มาตรฐานที่กระทรวงสาธารณสุขแห่งประเทศไทย (พ.ศ. 2529) ที่ยอมให้โลหะตกค้างในอาหารพบว่า ไม่มีโลหะชนิดใดที่ตรวจพบในตัวอย่างผักเกินกว่าเกณฑ์มาตรฐานกำหนด สรุปได้ว่าปริมาณโลหะหนักทั้ง 4 ชนิดคือสังกะสี แคดเมียม ตะกั่ว และทองแดงที่ตรวจพบในตัวอย่างผักนั้นอยู่ในเกณฑ์มาตรฐานที่กระทรวงสาธารณสุขแห่งประเทศไทย (พ.ศ. 2529) อนุญาตให้มีได้ในอาหาร จึงยังไม่ทำให้เกิดอันตรายต่อสุขภาพของผู้บริโภค

### กิตติกรรมประกาศ

โครงการวิจัยฉบับนี้สำเร็จได้อย่างดีด้วยคำแนะนำและคำปรึกษาจาก รศ.อรุณี คงศักดิ์ไพศาล ดร.วิบูลย์ ประดิษฐ์เวียงคำ ที่ให้ความช่วยเหลือให้คำชี้แนะ ช่วยแก้ปัญหาตลอดจนให้ความรู้และประสบการณ์ที่ดีในการทำงาน

ขอขอบคุณคณะกรรมการคณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังที่อนุมัติทุนส่งเสริมนักวิจัยให้ได้รับการทำโครงการวิจัย “การวิจัยครั้งนี้ได้รับทุนการวิจัยจากสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง จากเงินรายได้คณะวิทยาศาสตร์ ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2554” ขอขอบคุณวีรชน ภูหินกอง และคุณณฤชิต ไพโรจน์ที่ให้ความช่วยเหลือขอเสนอแนะ ตลอดจนช่วยตรวจรายละเอียดต่างๆ ในงานวิจัยเล่มนี้ให้เป็นไปอย่างถูกต้อง

สุดท้ายขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา ครูอาจารย์ และพี่น้องญาติมิตรที่ให้ความรัก ให้การศึกษา และให้กำลังใจผู้วิจัยตลอดมา สำหรับประโยชน์และคุณค่าอันพึงมีจากงานวิจัยฉบับนี้ ผู้วิจัยขอมอบแด่ผู้มีพระคุณทุกท่าน

### เอกสารอ้างอิง

- [1] สุภมาศ พนิชศักดิ์พัฒนา, 2540. ภาวะมลพิษของดินจากการใช้สารเคมี. พิมพ์ครั้งที่ 2, มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์, กรุงเทพฯ. [Supamard Panichsakpatana, 1997. Soil Pollution from Use of Chemical. 2<sup>nd</sup> ed. Kasetsart University. Thailand. (in Thai) ]
- [2] Matloob, M.H., 2003. Determination of cadmium, lead, copper and zinc in Yemeni khat by Anodic Stripping Voltammetry. *Eastern Mediterranean Health Journal*, 9, 1-7.
- [3] 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 Electrode. *American Journal of Applied Sciences*, 2(5), 961-968.

- [4] Kocak, S., Tokusoglu, O. and Aycan, S., 2002. Some heavy metal and trace essential element detection in canned vegetable foodstuffs by Differential pulse Polarography (DPP). Ph.D. Thesis, Celal Bayar University, Turkey.
- [5] จำเป็น อ่อนทอง, 2555. คู่มือการวิเคราะห์ดินและพืช. ภาควิชาธรณีศาสตร์ คณะทรัพยากรธรรมชาติ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์. สงขลา. [Jumpen Onthong, 2012. Manual Analysis of Soil and Plants. Department of Earth Science. Faculty of Natural Resources Prince of Songkla University. (in Thai)]
- [6] Metrohm., N.D., *Determination of lead, cadmium and copper in foodstuffs, waste water and sewage sludge by anodic stripping voltammetry after digestion* (I13/2e). [online] Available at: <<http://www.metrohm.com/applications/lit/industries/water.htm>> [Accessed 20 November 2009]
- [7] Schroder, U. and Kahlert, H., 2002. Practical Voltammetry with the 757 VA Computrace. Metrohm Ltd., Switzerland.
- [8] ทิพวรรณ นิ่งน้อย, 2549. แนวปฏิบัติการทดสอบความถูกต้องของวิธีวิเคราะห์ทางเคมีโดยห้องปฏิบัติการเดียว. กรมวิทยาศาสตร์การแพทย์ กระทรวงสาธารณสุข. จังหวัดนนทบุรี. [Tippawan Ningnoi, 2006. A Practical Guide for Single Laboratory Method Validation of Chemical Methods. Department of Medical Science. Ministry of Public Health. Nonthaburi Province (in Thai)]