

การพัฒนาวิธีโวลแทมเมตรีสำหรับการหาปริมาณแคดเมียมและตะกั่วที่ถูกชะจากกระเบื้องคอนกรีตมุงหลังคา

Development of voltammetric method for determination of cadmium and lead released from concrete roofing tiles



จรรณ จันทรสมบัติ¹, จรรณ จักรมณี²
Jaroon Junsomboon¹, Jaroon Jakkumee²

บทคัดย่อ

ได้พัฒนาวิธีในการวิเคราะห์หาปริมาณแคดเมียมและตะกั่วที่ถูกชะออกมาจากกระเบื้องคอนกรีตมุงหลังคาโดยวิธีดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์แอนโอดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี ตัวอย่างจะถูกสกัดด้วยน้ำเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ตามวิธีมาตรฐาน มอก.535-2556 เติมสารละลายตัวอย่างที่สกัดได้ 5 มิลลิลิตร และ 5 มิลลิลิตรของร้อยละ 4 โดยปริมาตรต่อปริมาตรกรดอะซิติกลงในโวลแทมเมตริกเซลล์ หลังจากนั้นสารละลายจะถูกกวนที่อัตราความเร็ว 2000 รอบต่อนาทีพร้อมกับกำจัดตัวรบกวนด้วยแก๊สไนโตรเจนเป็นเวลา 3 นาที ก่อนที่จะทำการสะสมปริมาณโลหะโดยการให้ศักย์ไฟฟ้าคงที่ -0.9 โวลต์ อย่างต่อเนื่องเทียบกับขั้วอ้างอิง ซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ ที่ขั้วแขวนปรอทหยด (HMDE) เป็นเวลา 45 วินาที หลังจากนั้นทำการสแกนด้วยวิธีดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์จากศักย์ไฟฟ้า -0.90 โวลต์ ไปยังศักย์ไฟฟ้า -0.10 โวลต์ และทำการบันทึกออกมาเป็นโวลทแอมแกรมพีคสัญญาณสูงสุดของแคดเมียมและตะกั่วอยู่ที่ -0.555 โวลต์ และ -0.364 โวลต์ เมื่อเทียบกับขั้วอ้างอิง ซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ ตามลำดับ ทำการวิเคราะห์หาปริมาณโดยวิธีเติมสารมาตรฐานค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ที่ความเข้มข้น 8 ไมโครกรัมต่อลิตรของโลหะทั้งสองชนิดจำนวน 11 ซ้ำ อยู่ในช่วง 1.59-1.74 ร้อยละการคืนกลับโดยทำการเติมสารมาตรฐานที่ความเข้มข้น 8 ไมโครกรัมต่อลิตร ของแคดเมียมและตะกั่วลงในสารละลายตัวอย่าง พบว่าเท่ากับ 107 และมีขีดจำกัดของการตรวจวัดเท่ากับ 0.15 ไมโครกรัมต่อลิตร ของโลหะทั้งสอง พบว่าปริมาณแคดเมียมและตะกั่ว ที่ถูกชะออกมาจากตัวอย่างกระเบื้องคอนกรีตมุงหลังคาอยู่ในช่วง <math><0.15-0.55</math> ไมโครกรัมต่อลิตร และ <math><0.15-11.95</math> ไมโครกรัมต่อลิตร ตามลำดับ ซึ่งต่ำกว่าเกณฑ์มาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมของไทยกำหนด (มอก. 535-2556) วิธีที่นำเสนอนี้ไม่ยุ่งยาก สะดวก และมีความไวในการวิเคราะห์มากกว่าวิธีมาตรฐานที่ใช้เทคนิคอะตอมมิกสเปกโตรโฟโตเมตรี

Abstract

Differential pulse anodic stripping voltammetric method has been developed for determination of cadmium and lead released from concrete roofing tiles. The sample was extracted with water for 24 h according to the TIS 535-2556 standard method. An aliquot of 5 mL of the extracted solution and 5 mL of 4% v/v acetic acid solution were put in a voltammetric cell. Then, the solution was stirred at 2000 rpm and purged with nitrogen gas for 3 min before the deposition of the metals was carried out by applying a constant potential of -0.90 V versus Ag/AgCl to a hanging mercury drop electrode (HMDE) for 45 s. After that a differential pulse scanning waveform from -0.90 to -0.10 V was applied and a voltammogram was recorded. Peak current of cadmium and lead were measured at peak potentials of -0.555 and -0.364 V vs Ag/AgCl, respectively. Standard addition procedure was used for quantification. Relative standard deviation for 11 replicate determinations of $8 \mu\text{gL}^{-1}$ of both metals were in the range of 1.59-1.74%. Percentage recoveries obtained by spiking $8 \mu\text{gL}^{-1}$ of cadmium and lead to the sample solution were found to be 107% and with detection limit of $0.15 \mu\text{gL}^{-1}$ for both metals. It was found that contents of cadmium and lead released from the concrete roofing tile samples were in the range of $<0.15-0.55 \mu\text{gL}^{-1}$ and $<0.15-11.95 \mu\text{gL}^{-1}$, respectively, which are lower than the regulated values of the Thailand industrial standard (TIS 535-2540). The proposed method is simpler, more convenient and more sensitive than the standard method based on an atomic absorption spectrophotometry.

คำสำคัญ: ดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์แอนโอดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี แคดเมียม ตะกั่ว กระเบื้องคอนกรีตมุงหลังคา
Keywords: Differential pulse anodic stripping voltammetry, Cadmium, Lead, Concrete roofing tiles

¹กรมวิทยาศาสตร์บริการ

²ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

E-mail address: jaroon@dss.go.th

^{*}Corresponding author. E-mail address: jaroon@dss.go.th

1. บทนำ (Introduction)

กระเบื้องคอนกรีตมุงหลังคาเป็นวัสดุก่อสร้างทั่วไปที่ตอบสนองความต้องการขั้นพื้นฐานของมนุษย์ ในการก่อสร้างที่อยู่อาศัย โดยที่กระเบื้องคอนกรีตมุงหลังคา ทำมาจากปูนซีเมนต์ผสมมวลผสมคอนกรีตและน้ำเข้าด้วยกัน โดยมีการใช้สีเคลือบบนผิวกระเบื้องคอนกรีต เป็นสีต่างๆ เพื่อให้เกิดความสวยงามตามความต้องการของผู้บริโภค โดยในปัจจุบันกระเบื้องคอนกรีตได้รับความนิยมนำมาใช้ในการปลูกสร้างที่อยู่อาศัยมากกว่ากระเบื้องมุงหลังคาชนิดอื่น ๆ สำหรับในประเทศไทยผลิตภัณฑ์กระเบื้องคอนกรีตมุงหลังคา มีแหล่งผลิตส่วนใหญ่ กระจายไปตามจังหวัดในภูมิภาคต่างๆ ของประเทศไทย อาทิเช่น กรุงเทพมหานคร ปทุมธานี นนทบุรี สระบุรี ชลบุรี ลำพูน ขอนแก่น และนครศรีธรรมราช เป็นต้น โดยแหล่งที่มาที่แตกต่างกันของวัตถุดิบจากธรรมชาติ และสีที่ใช้ในกระบวนการผลิต อาจมีสารที่เป็นอันตรายต่าง ๆ เช่น โลหะหนักละลายออกมาเมื่อนำไปใช้งาน ทำให้ต้องมีการควบคุมคุณภาพกระเบื้องคอนกรีตมุงหลังคา โดยที่แคดเมียมและตะกั่วเป็นที่รู้จักกันดีว่าเป็นโลหะที่มีพิษโลหะเหล่านี้จะพบในบริเวณพื้นผิวกระเบื้องคอนกรีตมุงหลังคาสำหรับประเทศไทยจะถูกควบคุมโดยมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม โดยกำหนดผลที่เกิดขึ้นกับน้ำของผลิตภัณฑ์กระเบื้องคอนกรีตมุงหลังคาที่กำหนดปริมาณแคดเมียมและตะกั่ว ที่ยอมให้มีได้ต้องไม่เกินเกณฑ์กำหนดสูงสุดตามมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม (มอก. 535-2556) [1] วิธีการสกัดโลหะจากกระเบื้องคอนกรีตมุงหลังคาทำได้โดยการแช่ตัวอย่างลงในน้ำปราศจากไอออนในภาชนะที่เก็บไว้ที่อุณหภูมิ $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 24 ± 1 ชั่วโมง และทำการวิเคราะห์โลหะในสารละลายที่สกัดออกมาได้ ด้วยเทคนิคอะตอมมิคแอบซอร์บชันสเปกโทรโฟโตเมตรี (AAS) ซึ่งวิธีนี้ต้องมีขั้นตอนยุ่งยากและใช้เวลานาน และมีขีดจำกัดต่ำสุดในการตรวจวัดค่อนข้างสูง ดังนั้น จึงต้องมีวิธีการและขั้นตอนในการเพิ่มความเข้มข้นหรือแยก เช่น การใช้คอลัมน์ที่บรรจุด้วยเรซิน Pb-Spec [2], คีเลตเรซิน Muramac A-1 [3], เรซิน thioureasulfonamide [4] และเทคนิคบิโทนิเจคชั่นโดยใช้วัสดุที่ดูดซับ [5] ก่อนที่จะวิเคราะห์หาปริมาณแคดเมียม

และตะกั่วด้วยเทคนิค Flame AAS หรือ Electrothermal AAS สำหรับเทคนิคอื่น ๆ ที่ถูกนำมาใช้ได้แก่ แอนโอดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี (ASV) ซึ่งมีการให้ศักย์ไฟฟ้าคงที่ ในขั้นตอนเพิ่มความเข้มข้นของโลหะบนขั้วไฟฟ้า (electrodeposition) โดยสามารถวิเคราะห์หาปริมาณแคดเมียมและตะกั่วได้โดยตรงพร้อมกัน [6-13] โดยมีการเพิ่มความเข้มข้นด้วยการสะสมปริมาณโลหะบนขั้วหยดปรอทแขวน (HMDE) หรือขั้วไฟฟ้าฟิล์มปรอท [6-8] ปัจจุบันได้มีการใช้ขั้วไฟฟ้าที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมมากขึ้น ได้แก่ ขั้วไฟฟ้าฟิล์มบิสมีท [9-12,14-18,20] ขั้วไฟฟ้าคาร์บอน [19] หรือ ขั้วไฟฟ้าเงินอะมัลกัมแบบสั้น [21] หลังจากนั้นจะทำการสแกนศักย์ไฟฟ้าไปในทางบวก (ขั้วบวก) เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของโลหะที่สะสมบนขั้วไฟฟ้า โดยจะมีศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นที่มีความเฉพาะเจาะจงสำหรับแต่ละโลหะ อย่างไรก็ตามวิธีนี้สามารถตรวจจับโลหะในสภาวะไอออนอิสระเท่านั้น และจะถูกรบกวน ในการวิเคราะห์จากสารอินทรีย์บนพื้นผิวที่ใช้งาน [6] จึงทำให้ขั้วไฟฟ้าได้รับการพัฒนาเพื่อเพิ่มความไว และความเฉพาะเจาะจง สำหรับการวิเคราะห์กลุ่มตัวอย่างที่มีความซับซ้อนมาก [8-10,15-21]

สำหรับสารสกัดจากกระเบื้องคอนกรีตมุงหลังคานั้นจะปราศจากสารอินทรีย์ ดังนั้น ในงานวิจัยนี้จึงเลือกใช้วิธี ASV ร่วมกับขั้วหยดปรอทแขวน (HMDE) ในการวิเคราะห์หาปริมาณแคดเมียมและตะกั่ว โดยสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ถูกนำมาใช้อย่างแพร่หลายในการวิเคราะห์หาปริมาณแคดเมียมและตะกั่ว คือ อะซิเตทบัฟเฟอร์ [6-10,14-18,21] ในงานวิจัยนี้กรดอะซิติกซึ่งมีความบริสุทธิ์สูงกว่าอะซิเตทบัฟเฟอร์ได้ถูกนำมาใช้เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ASV ตารางที่ 1 ได้สรุปงานวิจัยที่ใช้วิธี ASV สำหรับการวิเคราะห์หาปริมาณแคดเมียมและตะกั่ว เมื่อเปรียบเทียบกับวิธีมาตรฐาน FAAS วิธีที่พัฒนาขึ้น มีความสะดวกในการใช้งานมากกว่า มีความไวในการวิเคราะห์ที่ดีขึ้น รวดเร็วขึ้น ใช้สารเคมีน้อย มีค่าใช้จ่ายในการวิเคราะห์ที่ต่ำ รวมทั้งเครื่องมือและวัสดุที่ใช้วิเคราะห์มีราคาไม่แพง

ตารางที่ 1 แอนโอดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรีที่วิเคราะห์หาปริมาณแคดเมียมและตะกั่ว

Technique	Determination	Sample	Detection condition*	Linear range ($\mu\text{g L}^{-1}$)**	Detection limit ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Precision (%RSD)	Ref.
SWASV	Cd(II), Pb(II), Zn(II), Cu(II)	glazed ceramic	Hanging mercury drop electrode (HMDE), E_s -1.20 V, E_r 0.15 V, t_r 45 s, 10 mV/s, ΔE 40 mV, E_{step} 10 mV, stir 2000 rpm, 4%v/v acetic acid	0 - 200 (t_r 45 s)	Cd(II) 0.25, Pb(II) 0.07, Cu (II) 2.7, Zn(II) 0.5 (t_r 45 s)	2.8 - 3.6% (n=11)	13
SI-MSFA-SWASV	Cd(II), Pb(II)	surface water	Bismuth film working electrode (BIFE), E_s -1.10 V, E_r 0.20 V, t_r 90 s, 50mV/s, 0.2 M acetate buffer	10 - 100 (t_r 90 s)	Cd(II) 1.4 (t_r 90 s), Pb(II) 6.9 (t_r 90 s)	2.7 - 3.1% (n=11)	14
SWASV	Cd(II), Pb(II)	-	Bismuth-glassy carbon(Bi/C) composite electrode, E_s -1.20V, E_r -0.30 V, t_r 300 s, 20mV/s, f 50 Hz, E_{step} 5 mV, 0.1 M acetate buffer (pH 4.5)	0 - 100 (t_r 300 s)	Cd(II) 0.49 (td 300 s), Pb(II) 0.41 (td 300 s)	-	15
DPASV	Cd(II), Pb(II)	river water, human blood	Bismuth- film modified graphite nanofibers-Nafion glassy carbon electrode (BIF/GNFs-NA/GCE), E_s -1.20V, t_r 120 s, ΔE 80 mV, E_{step} 5 mV, pulse period 0.2s, pulse width 5ms, 0.1 M acetate buffer (pH 4.5)	0.2 - 50 (t_r 120 s)	Cd(II) 0.09 (td 120 s), Pb(II) 0.02 (td 120 s)	1.4 - 2.1% (n=16)	16
SWASV	Pb(II), Cd(II), Zn(II)	river water	Bismuth bulk electrode(BIBE), E_s -1.4 V, E_r -0.35 V, t_r 180 s, E_{step} 4 mV, ΔE 25 mV, f 15 Hz, stir 1200 rpm, 0.1 M Sodium acetate pH 5.0	10 - 100 (t_r 180 s)	Cd(II) 0.93 (td 180 s), Pb(II) 0.54 (td 180 s), Zn(II) 3.96 (td 180 s)	-	17
SI-SWASV	Pb(II), Cd(II)	water, food	Bismuth coated screen- printed carbon nanotube electrode (Bi-SPCNTE), E_s -1.3 V, E_r -0.30 V, E_{step} 4 mV, ΔE 50 mV, f 75 Hz, 0.1 M acetate buffer (pH 3.0)	0.5 - 15	0.01	2.56 - 5.67% (n=10)	18

Technique	Determination	Sample	Detection condition*	Linear range ($\mu\text{g L}^{-1}$)**	Detection limit ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Precision (%RSD)	Ref.
SWASV	Pb(II), Cd(II)	several foodstuffs, water	Multi-walled carbon paste electrode (MWCNT), E_d -1.10 V, E_r 6 mV, E_s -0.22V, t_d 190 s, ΔE 65 mV, f 40 Hz, Britton – Robinson universal buffer pH 3.5	0.4 - 1200 Pb(II) 1.0 - 1200 Cd(II)	Pb(II) 0.25 (t_d 190s) Cd(II) 0.74 (t_d 190s)	2.30 - 3.56% (n=8)	19
SI-SWASV	Pb(II), Cd(II)	rice	Bismuth film/crown ether/Nafion modified screen-printed carbon electrode(Bi-D24C8/Nafion SPCE), E_d -1.2 V, E_r -0.00 V, t_d 180 s, E_{step} 7 mV, ΔE 50 mV, f 70 Hz, 0.5 M HCl	0.5 - 60	Pb(II) 0.11 (t_d 180s) Cd(II) 0.27 (t_d 180s)	-	20
SWASV	Pb(II), Cd(II)	sea water	Vibrating silver amalgam microwire electrode (SAM), E_d -1.2 V, E_r -0.20 V, t_d 60 s, E_{step} 5 mV, ΔE 50 mV, f 50 Hz, 40 mM acetate buffer (pH 4.5)	0.82 - 6.56	Pb(II) 0.066 (t_d 60s) Cd(II) 0.379 (t_d 60s)	-	21
DPASV	Cd(II), Pb(II)	concrete roofing tiles	Hanging mercury drop electrode (HMDE), E_d -0.90 V, E_r -0.10 V, t_d 45 s, 3 mV/s, ΔE 50 mV, stir 2000 rpm, 4%v/v acetic acid	0 - 20 (t_d 45 s)	Pb(II) 0.15 (t_d 45s) Cd(II) 0.15 (t_d 45s)	1.59% (n=11) 1.74% (n=11)	22

* E_d = deposition potential, E_r = final potential, t_d = deposition time, E_{step} = step potential, ΔE = amplitude, f = frequency, rpm = round per min

2. วิธีการวิจัย (Experimental)

2.1 สารเคมี

สารเคมีทั้งหมดเป็นเกรดที่ใช้สำหรับการวิเคราะห์ (Analytical grade) และใช้น้ำปราศจากไอออน(Deionized water, Millipore, Sweden) ในการเตรียมสารละลาย

สารละลายมาตรฐานของตะกั่ว (II) (1000 mg/L) เตรียมโดยละลาย 0.1615 กรัมของตะกั่วไนเตรท ((Merck, Germany) ใน 0.1 M กรดไนตริก ปริมาตรจนวนครบ 100 มิลลิลิตร สารละลายมาตรฐานแคดเมียม (II) (1000 mg /L) เตรียมโดยละลาย 0.1991 กรัม ของแคดเมียมคลอไรด์ (J.T. Baker, Canada) ใน 0.1 M กรดไฮโดรคลอริก ปริมาตรจนวนครบ 100 มิลลิลิตร สารละลายมาตรฐานในช่วงที่ใช้งานทำการเตรียมใหม่ทุกครั้งโดยการเจือจางจากสต็อกของสารละลายมาตรฐานความเข้มข้น 1000 mg/L ด้วยสารละลายกรดแอสติกเข้มข้นร้อยละ 4 โดยปริมาตรต่อปริมาตร สารละลายอิลเลคโตรไลต์ (กรดแอสติกเข้มข้นร้อยละ 4 โดยปริมาตรต่อปริมาตร) เตรียมโดยใช้กรดอะซิติกเข้มข้น 40 มิลลิลิตรทำการเจือจางในน้ำปราศจากไอออนและทำการปรับปริมาตรจนวนครบ 1000 มิลลิลิตร แก๊สไนโตรเจน (99.9995%, TIG, Thailand) ถูกใช้เพื่อกำจัดออกซิเจนที่ละลายอยู่ในสารละลาย

2.2 เครื่องมือ

ทำการวิเคราะห์ด้วยวิธีโพลาไรซ์เรอเนเชียลพัลส์แอนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี โดยใช้เครื่อง Metrohm 797 VA Computrace Voltammograph (Metrohm, Switzerland) พร้อมด้วยโวลแทมเมตริกเซลล์ ขั้วหยดปรอทแขวน (HMDE) เป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน ขั้วไฟฟ้าช่วยแพททินัม และขั้วอ้างอิง Ag/AgCl/3M KCl โดยทำการควบคุมการทำงานของเครื่องด้วยคอมพิวเตอร์โดยใช้ VA Computrace software version 1.3 (8.797.8067, 797 VA Computrace, Metrohm)

2.3 ขั้นตอนการสกัด

การสกัดโลหะจากกระเบื้องคอนกรีตมุงหลังคาได้ดำเนินการตามวิธีมาตรฐาน [1] กระเบื้องคอนกรีตมุงหลังคาที่จะใช้ทดสอบจะถูกทำความสะอาดให้ปราศจากไขมันและสิ่งสกปรกอื่น ๆ ที่จะส่งผลกระทบต่อผลการทดสอบ ตัวอย่างกระเบื้องคอนกรีตมุงหลังคาที่ถูกตัดให้มีพื้นที่ผิวประมาณ 5500 mm² จะถูกแช่ลงในภาชนะ ทำการเติมน้ำปราศจากไอออนลงไป 500 มิลลิลิตร ในภาชนะที่มีฝาครอบแล้วเก็บตัวอย่างที่

อุณหภูมิ 23±2°C เป็นเวลา 24±1 ชั่วโมง เมื่อครบเวลานำแผ่นกระเบื้องคอนกรีตมุงหลังคาออกและทำการเทน้ำตัวอย่างทั้งหมดที่สกัดได้ลงในขวดปริมาตร 500 มิลลิลิตรและเติมกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 2 มิลลิลิตร จากนั้นทำการปรับปริมาตรจนวนครบ 500 มิลลิลิตรและเก็บตัวอย่างในขวดพลาสติกเพื่อนำไปวิเคราะห์หาปริมาณโลหะที่ละลายออกมาโดยเทคนิคโวลแทม-เมตริต่อไป

2.4 ขั้นตอนการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโวลแทมเมตริ

นำสารละลายตัวอย่างที่สกัดได้ 5 มิลลิลิตรและสารละลายกรดแอสติกเข้มข้นร้อยละ 4 โดยปริมาตรต่อปริมาตร 5 มิลลิลิตรเติมลงในโวลแทมเมตริกเซลล์ หลังจากนั้นสารละลายจะถูกกวนที่อัตราความเร็ว 2000 รอบต่อนาทีพร้อมกับกำจัดตัวรบกวนด้วยแก๊สไนโตรเจนเป็นเวลา 3 นาที ก่อนที่จะทำการสะสมปริมาณโลหะบนขั้วหยดปรอทแขวน (HMDE) โดยการให้ศักย์ไฟฟ้าคงที่ -0.9 โวลต์ เทียบกับขั้วอ้างอิง ซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์อย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 45 วินาที หลังจากนั้นหยุดกวนสารละลายเป็นเวลา 5 วินาที แล้วทำการสแกนด้วยวิธีโพลาไรซ์เรอเนเชียลพัลส์จากศักย์ไฟฟ้า -0.90 โวลต์ ไปยังศักย์ไฟฟ้า -0.10 โวลต์ โดยใช้ pulse amplitude 50 มิลลิโวลต์ step potential 6 มิลลิโวลต์ ด้วยอัตราในการเกิดพัลส์ 0.0298 โวลต์ต่อวินาที และทำการบันทึกโวลแทมโมแกรม หากกระแสที่สัญญาณสูงสุดของแคดเมียมและตะกั่ว และทำการวิเคราะห์หาปริมาณโดยวิธีเติมสารมาตรฐานโดยการเติมสารละลายมาตรฐานของแคดเมียมและตะกั่วลงในสารละลายตัวอย่าง ทำการสะสมปริมาณโลหะบนขั้วหยดปรอทแขวน ตามขั้นตอนที่ได้อธิบายไว้ข้างต้น โดยเติมสารละลายมาตรฐานซ้ำจำนวน 4 ครั้ง ความเข้มข้นของแคดเมียมและตะกั่วในตัวอย่างจะถูกประเมินจากกราฟมาตรฐานโดยการลบค่าความเข้มข้นของแคดเมียมและตะกั่วในสารละลายแบลด์สออกก่อน รายงานปริมาณของแคดเมียมและตะกั่วที่ถูกชะออกมาจากกระเบื้องคอนกรีตมุงหลังคาเป็น ไมโครกรัม / ลิตร

3. ผลและวิจารณ์ (Results and discussion)

3.1 ผลของพารามิเตอร์บางอย่างเกี่ยวกับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโวลแทมเมตริ

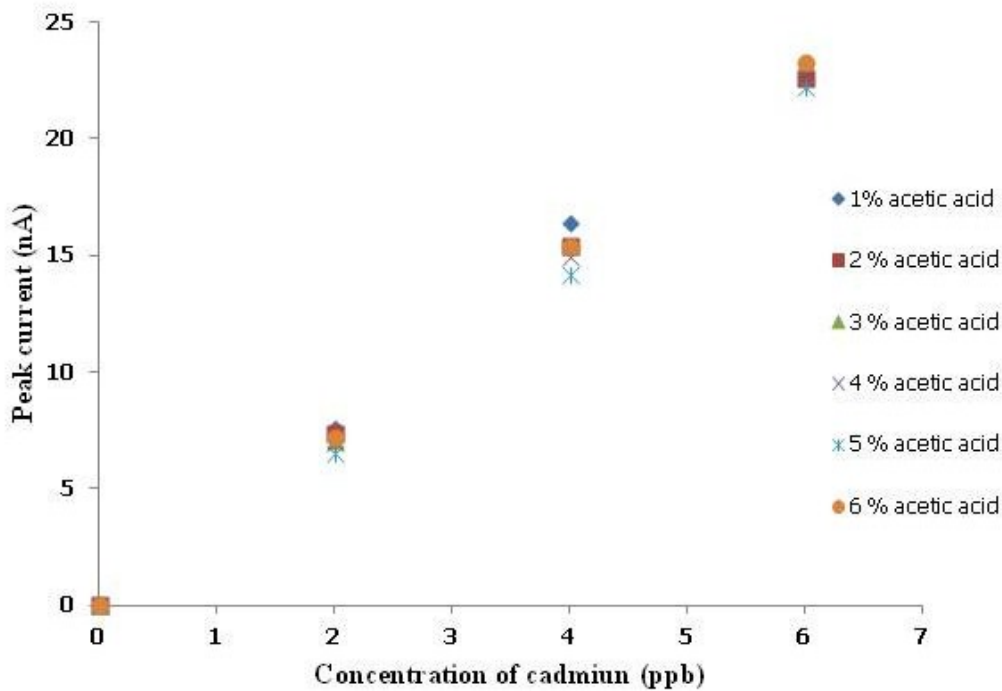
วิธีโพลาไรซ์เรอเนเชียลพัลส์แอนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตริ

อาศัยการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของไอออนของโลหะที่ขั้วไฟฟ้าทำงานโดยจะทำการสะสมปริมาณโลหะบนพื้นผิวของขั้วไฟฟ้าก่อนเป็นระยะเวลาที่แน่นอนค่าหนึ่ง หลังจากนั้นทำการสแกนศักย์ไฟฟ้าไปทางขั้วบวก ซึ่งโลหะจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ศักย์ไฟฟ้าต่างกันตามลักษณะเฉพาะของไอออนโลหะแต่ละชนิด และทำการบันทึกเป็นโวลแทมโมแกรมออกมา ได้ศึกษาสถานะในขั้นตอนการสะสมปริมาณโลหะบนขั้วไฟฟ้าทำงานในการทดสอบด้วยแอนโอดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี โดยใช้รูปแบบศักย์ไฟฟ้าดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์ในขั้นตอนสทริปปิง ซึ่งทำให้สแกนได้อย่างรวดเร็วและมีความไวในการวิเคราะห์ที่ดี โดยใช้ pulse amplitude 50 มิลลิโวลต์ step potential 6 มิลลิโวลต์ ด้วยอัตราในการเกิดพัลส์ 0.0298 โวลต์ต่อวินาที

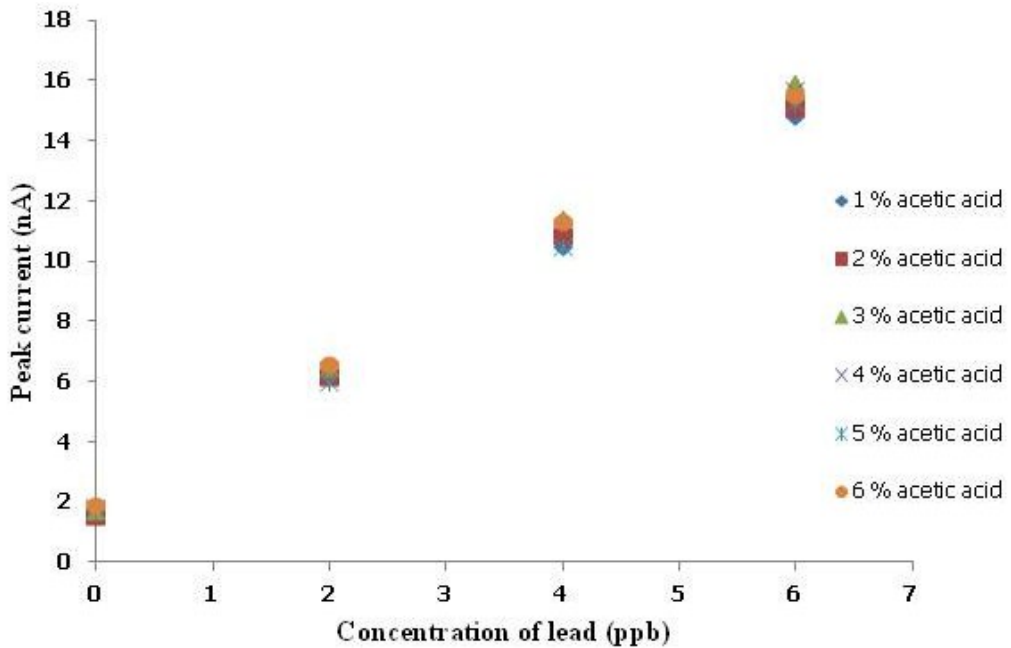
ขั้วหยดปรอทแขวน (HMDE) ถูกใช้เป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน เพราะมันเป็นขั้วไฟฟ้าที่หาง่ายและสะดวกในการใช้ในการวิเคราะห์สำหรับงานประจำ ขั้วปรอทมีข้อดีหลายอย่าง เช่น มันมีศักย์ไฟฟ้าใช้งานทางลบที่กว้างเหมาะสำหรับนำมาใช้วิเคราะห์หาปริมาณตะกั่ว และ แคดเมียม พื้นผิวขั้วไฟฟ้าจะถูกเปลี่ยนใหม่ทุกครั้ง ทำให้สะอาดมาก และโลหะปรอทของเหลวสามารถละลายตะกั่วและแคดเมียมได้เป็นอย่างดี อยู่ในรูปโลหะอะมัลกัม ในขั้นตอนเพิ่มความเข้มข้น สิ่งเหล่านี้ทำให้มีความไวสำหรับการวิเคราะห์ที่ดีและผลการวิเคราะห์ซ้ำที่ดีด้วย ถึงแม้ว่าปริมาณสารปรอทที่น้อยมากจะถูกนำมาใช้ในการวิเคราะห์ แต่ปรอท

เป็นสารที่มีพิษอย่างมาก เพราะฉะนั้นปรอทที่เป็นของเสียหลังใช้งานแล้วจะต้องถูกรวบรวมเพื่อการเก็บรักษาที่เหมาะสม

สารละลายกรดแอสिटิกถูกนำมาใช้เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ คล้ายกับที่รายงานในการศึกษาก่อนหน้านี้ [13, 22] โดยที่กรดแอสिटิกมี pH ประมาณ 2.3 เพื่อป้องกันการตกตะกอนของโลหะไฮดรอกไซด์ในสารละลาย นอกจากนี้ยังมีในควมบริสุทธิ์สูงกว่าเกลืออะซิเตทที่มักจะใช้สำหรับการเตรียมอะซิเตทบัฟเฟอร์ ทำให้มีสัญญาณของสารละลายแบลนด์ต่ำซึ่งเหมาะสำหรับการหาปริมาณโลหะหนัก ผลของความเข้มข้นของกรดแอสिटิกที่ให้สัญญาณสูงสุดที่ความเข้มข้น 8 โมโคกรัมต่อลิตรของโลหะแต่ละชนิดที่ใช้ทดสอบ พบว่ากรดแอสिटิกที่อยู่ในช่วงความเข้มข้นของ 1-6% v/v ไม่ได้ส่งผลกระทบต่อทั้งศักย์ไฟฟ้าและพีคสัญญาณสูงสุดของโลหะทุกชนิดที่ศึกษา ดังแสดงในรูป 1 และ 2 แต่ความแม่นยำของวิธีทดสอบจะแย่ลง เมื่อใช้ความเข้มข้นของกรดแอสिटิก สูงเกินไปหรือต่ำเกินไป (%RSD 9.25, 5.02, 4.77, 2.93, 8.15, 8.58 ที่ความเข้มข้น 1, 2, 3, 4, 5, 6% v/v กรดแอสिटิกตามลำดับ) นอกจากนี้ความเข้มข้นที่สูงขึ้นของกรดแอสिटิกใช้จะทำให้ปริมาณตะกั่วที่สูงขึ้นในสารละลายแบลนด์ที่ใช้เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ดังนั้นกรดแอสिटิกเข้มข้นร้อยละ 4 โดยปริมาตรต่อปริมาตรจึงถูกเลือกใช้สำหรับการศึกษาต่อไป



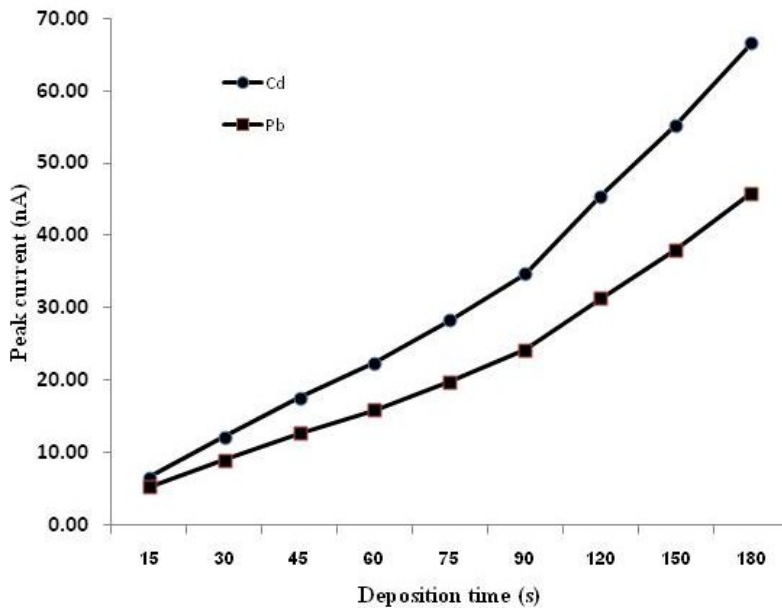
รูปที่ 1 ผลของความเข้มข้นของกรดแอสिटิกที่ใช้เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ สำหรับวิเคราะห์หาปริมาณแคดเมียม สถานะที่ใช้ : deposition potential -0.90 V, deposition time 45 s, stirring rate 2000 rpm, differential pulse waveform with pulse amplitude of 50 mV, step potential of 6 mV, Voltage step time 0.2 s and sweep rate 0.0298 V/s, potential scan range -0.90 to -0.10 V.



รูปที่ 2 ผลของความเข้มข้นของกรดแอซิกที่ใช้เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ สำหรับการวิเคราะห์หาปริมาณตะกั่ว สภาวะที่ใช้: deposition potential -0.90 V, deposition time 45 s, stirring rate 2000 rpm, differential pulse waveform with pulse amplitude of 50 mV, step potential of 6 mV, Voltage step time 0.2 s and sweep rate 0.0298 V/s, potential scan range -0.90 to -0.10 V.

ได้ศึกษาผลของศักย์ไฟฟ้าคงที่ ที่ใช้ในการสะสมปริมาณโลหะบนขั้วไฟฟ้าทำงาน ที่ใช้ในการทดสอบในช่วง-0.90 ถึง 1.30 V โดยการเติมสารละลายมาตรฐานของแคดเมียมและตะกั่วลงไปในสารละลายอิเล็กโทรไลต์และตรวจวัดหาปริมาณโลหะทั้งสองชนิด พบว่าที่ศักย์ไฟฟ้าที่เป็นลบมากขึ้นจะให้ความไวสำหรับการวิเคราะห์ได้สูงขึ้น อย่างไรก็ตาม ศักย์ไฟฟ้าคงที่ ที่ใช้ในการสะสมปริมาณโลหะบนขั้วไฟฟ้าทำงาน ที่ -0.90 V ได้ถูกเลือกนำมาใช้ต่อไป เพราะศักย์ไฟฟ้าที่เป็นลบมากเกินไปอาจนำไปสู่การรบกวนในขั้นตอนการสะสมปริมาณตะกั่ว หรือการเกิดก๊าซไฮโดรเจนที่ขั้วไฟฟ้าทำงานที่สภาวะเป็นกรดสูง

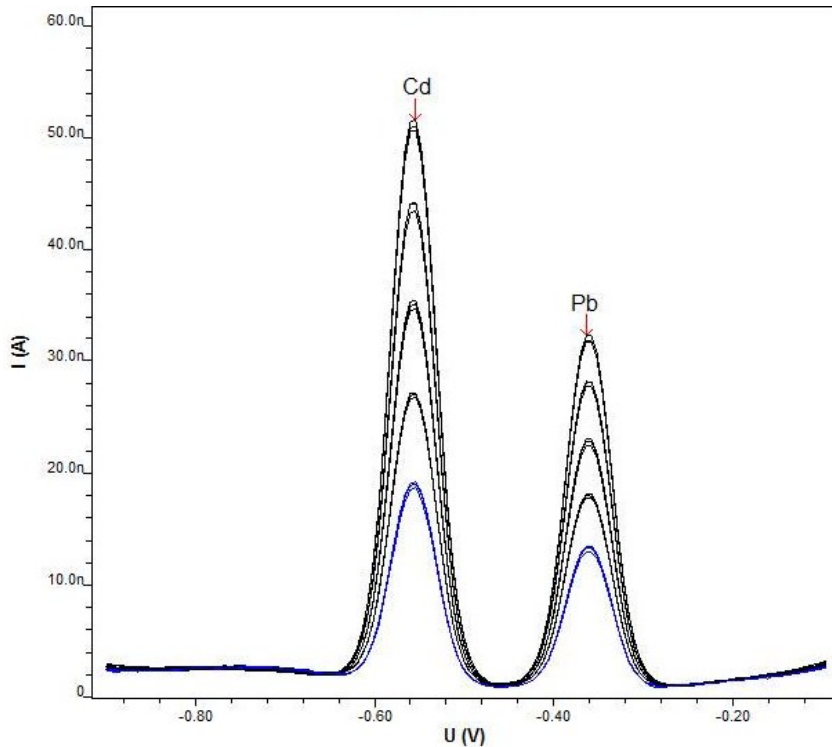
ได้ศึกษาเวลาที่ใช้ในการสะสมปริมาณโลหะที่ขั้วไฟฟ้าทำงาน โดยใช้ความเข้มข้น 8 ไมโครกรัมต่อลิตร ของแต่ละโลหะ ทำการพล็อตสัญญาณพีคสูงสุดเมื่อเทียบกับระยะเวลาที่ใช้ในการการสะสมปริมาณโลหะแสดงดังรูปที่ 3 พบว่าระยะเวลาที่ใช้ในการการสะสมปริมาณโลหะที่ให้ความสัมพันธ์เป็นเส้นตรงตามสัดส่วนเวลาที่ใช้ในการสะสมปริมาณโลหะไปจนถึง ที่เวลา 3 นาที ส่วนในช่วงเวลาการสะสมที่นานกว่า 3 นาที โลหะที่ถูกสะสมบนขั้วไฟฟ้าทำงาน (HDME) จะอิ่มตัวบนพื้นผิวของขั้ว จึงไม่มีการเพิ่มขึ้นอีกของพีคสัญญาณที่ได้



รูปที่ 3 ผลของเวลาที่ใช้ในการสะสมปริมาณโลหะบนขั้วไฟฟ้าทำงาน สภาวะที่ใช้ : deposition potential -0.90 V, stirring rate 2000 rpm, differential pulse waveform with pulse amplitude of 50 mV, step potential of 6 mV, Voltage step time 0.2 s and sweep rate 0.0298 V/s., potential scan range -0.90 to -0.10 V.

3.2 คุณลักษณะทางเคมีวิเคราะห์

ภายใต้สภาวะที่เลือกสำหรับการวิเคราะห์ : ใช้กรดแอสติคเข้มข้นร้อยละ 4 โดยปริมาตรต่อปริมาตรเป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์, ศักย์ไฟฟ้าคงที่ -0.9 โวลต์ ในการสะสมปริมาณโลหะที่ขั้วไฟฟ้าทำงาน, เวลาที่ใช้ในการสะสมโลหะ 45 วินาที, pulse amplitude 50 มิลลิโวลต์ step potential 6 มิลลิโวลต์ ด้วยอัตราในการเกิดพัลส์ 0.0298 โวลต์ต่อวินาที ได้โวลแทมโมแกรมดังแสดงในรูปที่ 4 สามารถให้กราฟมาตรฐานที่เป็นเส้นตรงในช่วงความเข้มข้น 0-20 ไมโครกรัมต่อลิตรของแต่ละโลหะ โดยมีสมการเส้นตรงของแคดเมียม (Cd: $Y = 1.5696X + 0.282$, $r^2 = 0.9996$) และ ตะกั่ว (Pb: $Y = 0.9304X + 1.566$, $r^2 = 0.9996$) โดยที่ Y คือ ค่าความสูงของพีค มีหน่วยเป็น ไมโครแอมป์ (μA) และ X คือ ความเข้มข้น มีหน่วยเป็น ไมโครกรัมต่อลิตร ($\mu g L^{-1}$) โดยวิธีนี้มีขีดจำกัดต่ำสุดในการตรวจวัด (3SD blank/slope) [23] เท่ากับ 0.15 ไมโครกรัมต่อลิตรของทั้งแคดเมียมและตะกั่ว โดยที่ขีดจำกัดต่ำสุดในการตรวจวัด และความไวในการตรวจวัดอาจจะดีขึ้นอีกโดยใช้เวลาในการสะสมปริมาณโลหะที่ขั้วไฟฟ้าทำงานต่อไปอีกตามที่อธิบายไว้ในข้อ 3.1 อย่างไรก็ตามในงานวิจัยนี้ความเป็นเส้นตรงและขีดจำกัดต่ำสุดในการตรวจวัดที่ได้มีความเหมาะสมสำหรับการประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์เพื่อใช้ในการควบคุมคุณภาพของกระเบื้องคอนกรีตมุงหลังคาแล้ว ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ที่ความเข้มข้น 8 ไมโครกรัมต่อลิตรของโลหะแคดเมียมและตะกั่ว จำนวน 11 ซ้ำ อยู่ในช่วง 1.59-1.74% ค่าการคืนกลับของการวิเคราะห์ (Recovery) เท่ากับ 107% สำหรับการเติมโลหะทั้งสองลงไปนสารตัวอย่างกระเบื้องคอนกรีตมุงหลังคาที่ถูกชะออกมาที่ความเข้มข้น 8 ไมโครกรัมต่อลิตร เวลาที่ใช้ในการวิเคราะห์คือ 5 นาทีต่อตัวอย่าง โดยใช้วิธีการวิเคราะห์หาปริมาณแบบเติมสารมาตรฐาน (Standard addition) สำหรับการวิเคราะห์โลหะทั้ง 2 ชนิดพร้อม ๆ กัน ซึ่งจะเร็วกว่าวิธีมาตรฐานที่ใช้เทคนิคอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตเมตรี [1]



รูปที่ 4 โวลแทมโมแกรมของแคดเมียมและตะกั่วในสารละลายอิเล็กโทรไลต์กรดแอสติกเข้มข้นร้อยละ 4 โดยปริมาตรต่อปริมาตร สภาวะที่ใช้ : deposition potential -0.90 V, deposition time 45 s, stirring rate 2000 rpm, differential pulse waveform with pulse amplitude of 50 mV, step potential of 6 mV, Voltage step time 0.2 s and sweep rate 0.0298 V/s, potential scan range -0.90 to -0.10 V.

3.3 การประยุกต์ใช้ในตัวอย่างจริง

วิธีที่พัฒนาขึ้นนี้สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณแคดเมียมและตะกั่วที่สกัดจากพื้นผิวของกระเบื้องคอนกรีตมุงหลังคา วิธีการวิเคราะห์แบบเติมสารมาตรฐาน (Standard addition) มักจะใช้ลดความคลาดเคลื่อนของผลการวิเคราะห์ที่เกิดจากสารรบกวนที่เป็นส่วนประกอบในตัวอย่าง อย่างไรก็ตามในที่นี้พบว่าผลการวิเคราะห์จากวิธีเติมสารมาตรฐานและวิธีกราฟมาตรฐานมีความสอดคล้องกันดีสำหรับ Pb, $Y = 0.9304X + 1.566$, $r^2 = 0.9996$ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าไม่มีการรบกวนในการวิเคราะห์ในตัวอย่างด้วยวิธีที่ถ่วงน้ำหนักนี้ ผลการวิเคราะห์หาปริมาณแคดเมียมและตะกั่ว ได้สรุปไว้ในตารางที่ 2 จากการวิเคราะห์ตัวอย่างพบว่าปริมาณแคดเมียมและตะกั่ว ที่ถูกชะออกมาจากตัวอย่างกระเบื้องคอนกรีตมุงหลังคาอยู่ในช่วง $<0.15-0.55$ ไมโครกรัมต่อลิตร และ $<0.15-11.95$ ไมโครกรัมต่อลิตร ตามลำดับ ซึ่งต่ำกว่าที่เกณฑ์มาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมของไทยกำหนดไว้ (มอก. 535-2556) ซึ่งกำหนดไว้ในระดับสูงสุดที่ 10 และ 50 ไมโครกรัมต่อลิตร สำหรับแคดเมียมและตะกั่วตามลำดับ วิธีการที่พัฒนาขึ้นนี้ไม่ยุ่งยาก สะดวกและมีความไวในการวิเคราะห์สูง และสามารถนำไปใช้เป็นวิธีทางเลือกกับวิธีมาตรฐานสำหรับการวิเคราะห์หาปริมาณแคดเมียมและตะกั่ว ในตัวอย่างกระเบื้องคอนกรีตมุงหลังคาได้

ตารางที่ 2 ปริมาณแคดเมียมและตะกั่วในกระเบื้องคอนกรีตมุงหลังคาโดยวิธีดีฟเฟอเรนเชียลพัลส์แอนโอดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี

ตัวอย่าง	ปริมาณโลหะที่ถูกชะออกมา ($\mu\text{g/L}$)*	
	แคดเมียม	ตะกั่ว
1	0.34 ± 0.03	9.84 ± 0.04
2	0.34 ± 0.02	4.03 ± 0.03
3	0.16 ± 0.03	2.61 ± 0.03
4	N.D.	1.30 ± 0.02
5	N.D.	N.D.
6	0.45 ± 0.04	8.25 ± 0.05
7	N.D.	0.20 ± 0.02
8	N.D.	0.68 ± 0.03
9	N.D.	N.D.
10	N.D.	0.40 ± 0.03

ตัวอย่าง	ปริมาณโลหะที่ถูกระบายออกมา ($\mu\text{g/L}$)*	
	แคดเมียม	ตะกั่ว
11	N.D.	0.20 ± 0.02
12	0.34 ± 0.03	9.07 ± 0.06
13	0.32 ± 0.02	3.26 ± 0.03
14	0.16 ± 0.02	1.84 ± 0.02
15	N.D.	0.53 ± 0.02
16	N.D.	N.D.
17	N.D.	0.30 ± 0.03
18	N.D.	0.86 ± 0.02
19	N.D.	0.40 ± 0.03
20	N.D.	0.38 ± 0.04
21	N.D.	2.78 ± 0.05
22	N.D.	2.89 ± 0.03
23	N.D.	0.67 ± 0.02
24	N.D.	0.47 ± 0.04
25	N.D.	0.21 ± 0.03
26	N.D.	2.24 ± 0.05
27	N.D.	1.76 ± 0.04
28	N.D.	1.62 ± 0.03
29	N.D.	2.21 ± 0.06
30	N.D.	2.05 ± 0.03
31	N.D.	0.63 ± 0.03
32	N.D.	N.D.
33	0.49 ± 0.03	11.95 ± 0.05
34	0.19 ± 0.03	0.43 ± 0.03
35	N.D.	0.98 ± 0.05
36	N.D.	0.31 ± 0.02
37	N.D.	1.94 ± 0.03
38	0.55 ± 0.07	2.41 ± 0.06
39	N.D.	0.63 ± 0.04
40	N.D.	0.57 ± 0.05

*mean of triplicated results, N.D. = not detected

4. สรุป (Conclusion)

วิธีแอนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรีสำหรับการวิเคราะห์หาปริมาณแคดเมียมและตะกั่วในน้ำที่ถูกชะออกมาจากตัวอย่างกระเบื้องคอนกรีตมุงหลังคาได้ถูกพัฒนาขึ้น สารที่ถูกสกัดออกมาสามารถวิเคราะห์ได้โดยตรงหลังจากการเติมสารละลายอิเล็กโทรไลต์ กรดแอสติกเข้มข้นร้อยละ 4 โดยปริมาตรต่อปริมาตร วิธีนี้มีความไวสูงมากเป็นผลมาจากการเพิ่มความเข้มข้นของโลหะบนขั้วไฟฟ้าทำงาน วิธีการที่พัฒนาขึ้นนี้ง่าย รวดเร็ว มีความไวสูง และมีความจำเพาะ และสามารถวิเคราะห์หาปริมาณโลหะสองชนิดได้พร้อมกัน มีความแม่นยำและความถูกต้องสูง โดยสามารถใช้วิธีการวิเคราะห์เชิงปริมาณโดยการเติมสารมาตรฐาน หรือใช้วิธีกราฟมาตรฐานก็ได้ ซึ่งสามารถนำวิธีที่พัฒนาขึ้นนี้ไปใช้วิเคราะห์หาปริมาณแคดเมียมและตะกั่วในตัวอย่างกระเบื้องคอนกรีตมุงหลังคา สำหรับการควบคุมคุณภาพผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม และสามารถนำไปใช้เป็นวิธีทางเลือกกับวิธีมาตรฐาน (มอก 535-2556) ได้

5. กิตติกรรมประกาศ (Acknowledgement)

ผู้เขียนขอขอบคุณ กลุ่มวัสดุก่อสร้าง กองวัสดุวิศวกรรม กรมวิทยาศาสตร์บริการ ที่ให้การสนับสนุนสารเคมี และเครื่องมือ ในงานวิจัยนี้

6. เอกสารอ้างอิง (References)

- [1] THAILAND INDUSTRIAL STANDARD. TIS.535-2556. *Test method for concrete roofing tiles.*
- [2] BAKIRCIOGLU, Y., S.R. SEGADE, E.R. YOURD and J.F. TYSON. Evaluation of Pb-Spec® for flow-injection solid-phase extraction preconcentration for the determination of trace lead in water and wine by flame atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta.* 2003, 485, 9-18.
- [3] SUNG, H.Y. and S.D. HUANG. On-line preconcentration system coupled to electrothermal atomic absorption spectrometry for the simultaneous determination of bismuth, cadmium, and lead in urine. *Anal. Chim. Acta.* 2003, 495, 165-176.
- [4] FILIZ SENKAL, B., M. INCE, E. YAVUZ and M. YAMAN. The synthesis of new polymeric sorbent and its application in preconcentration of cadmium and lead in water samples. *Talanta.* 2007, 72, 962-967.
- [5] AMPAN, P., J. RUZICKA, R. ATALLAH, G.D. CHRISTIAN, J. JAKMUNEE and K. GRUDPAN. Exploiting sequential injection analysis with bead injection and lab-on-valve for determination of lead using electrothermal atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta.* 2003, 499, 167-172.

- [6] JAKMUNEE, J., S. SUTEERAPATARANON, Y. VANEESORN and K. GRUDPAN. Determination of Cadmium, Copper, Lead and Zinc by Flow Voltammetric Analysis. *Anal. Sci.* 2001, 17, i399-i401.
- [7] JAKMUNEE, J., L. PATIMAPORNLERT, S. SUTEERAPATARANON, N. LENGHOR and K. GRUDPAN. Sequential injection with lab-at-valve (LAV) approach for potentiometric determination of chloride. *Talanta*. 2005, 65, 789-793.
- [8] SHERIGARA, B.S., Y. SHIVARAJ, R.J. MASCARENHAS and A.K. SATPATI. Simultaneous determination of lead, copper and cadmium onto mercury film supported on wax impregnated carbon paste electrode: Assessment of quantification procedures by anodic stripping voltammetry. *Electrochim. Acta.* 2007, 52, 3137-3142.
- [9] HOCEVAR, S.B., I. SVANCARA, K. VYTRAS and B. OGOREVC. Novel electrode for electrochemical stripping analysis based on carbon paste modified with bismuth powder. *Electrochim. Acta*, 2005, 51, 706-710.
- [10] HWANG, G. H., W.K. HAN, J.S. PARK and S.G. KANG. Determination of trace metals by anodic stripping voltammetry using a bismuth-modified carbon nanotube electrode. *Talanta*. 2008, 76, 301-308.
- [11] CAO, L., J. JIA and Z. WANG. Sensitive determination of Cd and Pb by differential pulse stripping voltammetry with in situ bismuth-modified zeolite doped carbon paste electrodes. *Electrochimica Acta*. 2008, 53, 2177-2182.
- [12] ECONOMOU, A. Bismuth-film electrodes: recent developments and potentialities for electroanalysis. *Trends Anal. Chem.* 2005, 24, 334-340.
- [13] JAKMUNEE, J. and J. JUNSOMBOON. Determination of cadmium, lead, copper and zinc in the acetic acid extract of glazed ceramic surfaces by anodic stripping voltammetric method. *Talanta*. 2008, 77, 172-175.
- [14] SIRIANGKHAWUT, W., S. PENCHAREE, K. GRUDPAN and J. JAKMUNEE. Sequential injection monosegmented flow voltammetric determination of cadmium and lead using a bismuth film working electrode. *Talanta*. 2009, 79, 1118-1124.
- [15] HWANG, G.H., W.K. HAN, S.J. HONG, J.S. PARK and S.G. KANG. Determination of trace amounts of lead and cadmium using a bismuth/glassy carbon composite electrode. *Talanta*. 2009, 77, 1432-1436.
- [16] LI, D., J. JIA and J. WANG. Simultaneous determination of Cd(II) and Pb(II) by differential pulse anodic stripping voltammetry based on graphite nanofibers–Nafion composite modified bismuth film electrode. *Talanta*. 2010, 83, 332-336.
- [17] ARMSTRONG, K.C., C.E. TATUM, R.N. DANSBY-SPARKS, J.Q. CHAMBERS and Z.L. XUE. Individual and simultaneous determination of lead, cadmium, and zinc by anodic stripping voltammetry at a bismuth bulk electrode. *Talanta*. 2010, 82, 675-680.
- [18] NINWONG, B., S. CHUANWATANAKUL, O. CHAILAPAKUL, W. DUNGCHAI and S. OTOMIZU. On-line preconcentration and determination of lead and cadmium by sequential injection/anodic stripping voltammetry. *Talanta*. 2012, 96, 75-81.
- [19] AFKHAMI, A., H. GHAEDI, T. MADRAKIAN and M. REZAEIVALA. Highly sensitive simultaneous electrochemical determination of trace amounts of Pb(II) and Cd(II) using a carbon paste electrode modified with multi-walled carbon nanotubes and a newly synthesized Schiff base. *Electrochim. Acta*. 2013, 89, 377-386.
- [20] KEAWKIM, K., S. CHUANWATANAKUL, O. CHAILAPAKUL and S. MOTOMIZU. Determination of lead and cadmium in rice samples by sequential injection/anodic stripping voltammetry using a bismuth film/crown ether/Nafion modified screen-printed carbon electrode. *Food Control*. 2013, 31, 14-21.
- [21] BI, Z., P. SALAÜN and C. M.G. VAN DEN BERG. Determination of lead and cadmium in seawater using a vibrating silver amalgam microwire electrode. *Anal. Chim. Acta*. 2013, 769, 56-64.
- [22] JUNSOMBOON, J. and J. JAKMUNEE. Determination of Cadmium and Lead in Concrete Roofing Tiles by Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetric Method. *Chiang Mai J. Sci.* 2016, 43, 1122-1131.
- [23] CHRISTIAN G. D. *Analytical Chemistry*. 6th ed., New York : Wiley, 2004.