

REFERENCES

- [1] Friberg, L.; Nordberg, G.F.; Vouk, S. *Handbook on the Toxicity of Metals* Elsevier, New York, **1979**.
- [2] Runnells, D.D.; Sherpherd, T.A. *Environ. Sci. Technol.* **1992**, *26*, 2316.
- [3] Nriagu, J.O.; Pacyna, J.M. *Nature (London)* **1988**, *333*, 134.
- [4] Neuman, M.C.; McIntosh, A.W. *Metal Ecotoxicity: Concepts and Applications* Lewis Publishers, Chelsea, MI, **1991**.
- [5] Buffle, J.; Tercier-Waeber, M.L. *Trends Anal. Chem.* **2005**, *24*, 172.
- [6] Brett, C.M.A. *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 1969.
- [7] Brett, C.M.A.; Brett, A.M.O. *Comprehensive Chemical Kinetics*, Elsevier, **1986**, *26*, 355.
- [8] Sharp, M.; Peterson, M.; Edstrom, K. *J. Electroanal. Chem.* **1980**, *109*, 271.
- [9] Laviron, E. *J. Electroanal. Chem.* **1974**, *52*, 355.
- [10] Economou, A.; Fielden, P. R. *Analyst* **2003**, *128*, 205.
- [11] El Succary, S. A. A.; Svancara, I.; Metelka, R.; Baldrianova, L.; Hassouna, M. E. M.; Vytras, K. *Sci. Pap. Univ. Pardubice, Ser. A*, **2003**, *9*, 5.
- [12] Pauliukaite, R.; Metelka, R.; Svancara, I.; Krolicka, A.; Bobrowski, A.; Vytras, K.; Norkus, E.; Kalcher, K. *Anal. Bioanal. Chem.* **2002**, *374*, 1155.
- [13] Hanrahan, G.; Patil, D.G.; Wang, J. *J. Environ. Monit.* **2004**, *6*, 657.
- [14] Palchetti, I.; Marrazza, G.; Mascini, M. *Anal. Lett.* **2001**, *34*, 813.
- [15] Kreiss, K.; Mroz, M.M.; Zhen, B.; Wiedemann, H.; Barna, B. *Occup. Environ. Med.* **1997**, *54*, 605.
- [16] Ensafi, A. A.; Khayamian, T.; Atabati, M. *Talanta* **2002**, *57*, 785.
- [17] Ensafi, A. A.; Khaloo, S. S. *Talanta* **2005**, *65*, 781.
- [18] Gao, Z. Q.; Siow, K. S. *Talanta* **1996**, *43*, 719.
- [19] Adeloju, S. B. O.; Pablo, F. *Electroanal.* **1995**, *7*, 476.
- [20] Sun, Y. C.; Mierzwa, J.; Lan, C. R. *Talanta* **2000**, *52*, 417.

- [21] Karakaplan M.; Henze, G. *Electroanal.* **1993**, *5*, 623.
- [22] Safavi, A.; Shams, E. *Anal. Chim. Acta* **1999**, *396*, 215.
- [23] Jiao, K.; Jin, W.; Metzner, H. *Anal. Chim. Acta* **260**(1992), p. 35.
- [24] De Andrade, J. C.; De Almeida, A. M.; Coscione, A. R.; Aleixo, L. M. *Analyst* **2001**, *126*, 892.
- [25] Economou, A. *Trends Anal. Chem.* **2005**, *24*, 334.
- [26] Wang, J. *Electroanal.* **2005**, *17*, 1341.
- [27] Wang, J.; Lu, J. *Electrochem. Commun.* **2000**, *2*, 390.
- [28] Morfobos, M.; Ecomomou, A.; Voulgaropoulos, A. *Anal. Chim. Acta* **2004**, *519*, 57.
- [29] Lin, L.; Thongngamdee, S.; Wang, J.; Lin, Y.H. Sadik, O.A.; Ly, S.Y. *Anal. Chim. Acta* **2005**, *535*, 9.
- [30] Lin, L.; Lawrence, N.S.; Thongngamdee, S.; Wang, J.; Lin, Y. *Talanta* **2005**, *65*, 144.
- [31] Wang, J.; Thongngamdee, S.; Lu, D. *Electroanal.* **2006**, *18*, 59.
- [32] Wang, J.; Lu, D.; Thongngamdee, S. *Talanta* **2006**, *69*, 914.
- [33] Gao, Z. Q.; Siow, K. S.; Ng, A. *Electroanal.* **1996**, *8*, 1183.
- [34] de Andrade, J. C.; de Almeida, A. M.; Aleixo, L. M.; Coscione, A. R.; de Abreu, M. F. *Anal. Chim. Acta* **2003**, *487*, 243.
- [35] Wang, J. Thongngamdee, S. *Anal. Chim. Acta* **2006**, *564*, 248.



Output จากโครงการวิจัยที่ได้รับทุนจาก สกว.

1. ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติ

1.1 Thonggamdee, S. and Nacapricha, D. "Bismuth Coated Carbon Fiber Microelectrodes for Square Wave Adsorptive Stripping Voltammetric Measurements of Trace Beryllium" Talanta, Submitted.

2. การนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์

2.1 ผลิตบัตถิตและนักวิจัยในระดับต่าง ๆ

- ระดับปริญญาเอก สาขาวิชาเคมี มหาวิทยาลัยมหิดล จำนวน 1 คน ได้แก่ นางศศิธร มั่นเจริญ

- ระดับปริญญาโท สาขาวิชาวิทยาศาสตร์ศึกษา มหาวิทยาลัยราชภัฏนครปฐม จำนวน 1 คน ได้แก่ นายฉัฐสิทธิ์ เลาหเรณู

- ระดับปริญญาตรี สาขาเคมี มหาวิทยาลัยราชภัฏนครปฐม จำนวน 5 คน ได้แก่ นางสาวฉัฐวิภา ดาวเรือง นางสาวศดานันท์ อัสสาไพโร นางสาวอภิญา แฉล้มนงนุช นางสาวอรอนงค์ แคนจา และ นางสาวชลธิชา พงษ์สุทัศน์

2.2 นำความรู้ที่ได้จากการวิจัยไปให้คำปรึกษาในงานวิจัยต่าง ๆ

- เป็นอาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ นักศึกษาระดับปริญญาเอก สาขาวิชาเคมี (หลักสูตรนานาชาติ) มหาวิทยาลัยมหิดล ได้แก่ นางศศิธร มั่นเจริญ

2.3 นำความรู้ที่ได้จากการวิจัยไปประยุกต์ใช้ในการเรียนการสอนในรายวิชาต่าง ๆ

- รายวิชา หัวข้อพิเศษ (เซนเซอร์) สำหรับนักศึกษาระดับปริญญาเอกและปริญญาโท สาขาวิชาเคมี มหาวิทยาลัยมหิดล

- รายวิชา เคมีวิเคราะห์ขั้นสูง สำหรับนักศึกษาระดับปริญญาโท สาขาวิชาวิทยาศาสตร์ศึกษา มหาวิทยาลัยราชภัฏนครปฐม

- รายวิชาเคมีวิเคราะห์ สำหรับนักศึกษาระดับปริญญาตรี สาขาวิชาเคมี มหาวิทยาลัยราชภัฏนครปฐม

4. ผลงานตีพิมพ์ในวารสารการประชุมวิชาการระดับนานาชาติ (Proceedings)

4.1 **Thongngamdee, S.** “Bismuth Film Electrode for Adsorptive Stripping Voltammetric Measurements of Ultratrace Beryllium” **Pure and Applied Chemistry International Conference (PACCON) Proceedings 2009**, 58.

4.2 Ruengsri, S.; Sripanlom, T.; **Thongngamdee, S.** “Effect of carbonizing conditions on electrical resistivity of white popinac, bamboo, coconut shell and eucalyptus charcoal” **Pure and Applied Chemistry International Conference (PACCON) Proceedings 2010**, 467.

5. ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับชาติ

3.1 **Thongngamdee, S.**; Ruengsri, S.; Sripanlom, T. “Bismuth-modified Electrodes from Eucalyptus Charcoal Powders for Anodic Stripping Voltammetric Determination of Lead and Cadmium” **NPRU Journal of Science and Technology 2010**, 3(1), 1.

3.2 Saowongchan, K.; Sripanlom, T.; Ruengsri, S.; **Thongngamdee, S.** “Fabrication of Graphite Electrodes from Eucalyptus for Trace Analysis of Lead” **NPRU Journal of Science and Technology 2010**, 3(1), 13.

3.3 Pohyen, K.; Sripanlom, T.; **Thongngamdee, S.**; Ruengsri, S. “Comparison between the Efficiency of Glassy Carbon and Bamboo Charcoal Electrodes” **NPRU Journal of Science and Technology 2010**, 3(1), 22.

5. การเสนอผลงานปากเปล่า (Oral presentations)

5.1 **Thongngamdee, S.** “Bismuth-modified Electrodes from Eucalyptus Charcoal Powders for Anodic Stripping Voltammetric Determination of Lead and Cadmium” The 2nd Nakhon Pathom Rajabhat University National Conference, Nakhon Pathom Rajabhat University, Nakhon Pathom, THAILAND (Jun. 2010).

6. การเสนอผลงานภาคโปสเตอร์ (Poster presentations)

6.1 Thongngamdee, S. “Adsorptive Stripping Voltammetric Measurements of Trace Metal at Bismuth Film Electrode” The First Nakhon Pathom Rajabhat University Academic Conference, Nakhon Pathom Rajabhat University, Nakhon Pathom, THAILAND (Oct. 2008).

6.2 Thongngamdee, S. “Bismuth Film Electrode for Adsorptive Stripping Voltammetric Measurements of Ultratrace Beryllium” Pure and Applied Chemistry International Conference 2009 (PACCON 2009) Naresuan University, Phitsanulok, THAILAND (Jan. 2009).

6.3 Thongngamdee, S. “Adsorptive Stripping Voltammetric Measurements on Bismuth Film Electrode for Determination of Ultratrace Beryllium” The Thailand Research Fund (TRF) Academic Conference, Holiday Inn Resort Regent Beach Cha-Am, Cha Am, Phetchaburi, THAILAND (Oct. 2009).

6.4 Ruengsri, S.; Sripanlom, T.; Thongngamdee, S. “Effect of Carbonizing Conditions on Electrical Resistivity of White Popinac, Bamboo, Coconut Shell and Eucalyptus Charcoal” Pure and Applied Chemistry International Conference (PACCON) 2010, Ubon Ratchathani University, Ubon Ratchathani, THAILAND (Jan. 2010).

6.5 Muncharoen, S.; Thongngamdee, S.; Wilairat, P.; Nacapricha, D. “Simplex Optimization for Simultaneous Analysis of Cobalt and Nickel by Square Wave Voltammetry on Bismuth Film Electrode” Pure and Applied Chemistry International Conference (PACCON) 2010, Ubon Ratchathani University, Ubon Ratchathani, THAILAND (Jan. 2010).

6.6 Thongngamdee, S.; Chidthong, R.; Muncharoen, S. “Electrochemical Flow System for Simultaneous Real-Time Assay of Zinc Cadmium and Lead by Square Wave Anodic Stripping Voltammetry Using Bismuth Film Electrodes” 16th International Conference on Flow Injection Analysis (16th ICFIA) 2010, Pattaya, Chonburi, THAILAND (Apr. 2010).

6.7 Thongngamdee, S.; Chidthong, R. “Bismuth Coated Carbon Fiber Microelectrodes for Square Wave Adsorptive Stripping Voltammetric Measurements of Trace Beryllium” 16th International Conference on Flow Injection Analysis (16th ICFIA) 2010, Pattaya, Chonburi, THAILAND (Apr. 2010).

6.8 Muncharoen, S.; Mantim, T.; **Thongngamdee, S.**; Wilairat, P.; Nacapricha, D. "Development of a Flow-Voltammetric Stripping Measurement of Cobalt and Nickel Using Bismuth Film Electrode" 16th International Conference on Flow Injection Analysis (16th ICFA) 2010, Pattaya, Chonburi, THAILAND (Apr. 2010).

7. หนังสือและเอกสารประกอบการสอน

7.1 คู่มือปฏิบัติการเคมี โปรแกรมวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏนครปฐม 2551

7.2 คู่มือปฏิบัติการเคมีวิเคราะห์ขั้นสูง โปรแกรมวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏนครปฐม 2552

APPENDIX

Submitted Manuscript

Thongngamdee, S. and Nacapricha, D. "Bismuth Coated Carbon Fiber Microelectrodes for Square Wave Adsorptive Stripping Voltammetric Measurements of Trace Beryllium" *Talanta*, Submitted.

Bismuth Coated Carbon Fiber Microelectrodes

Square Wave Adsorptive Stripping Voltammetric Measurements of Trace Beryllium

Sompong Thongngamdee^{*1,2}, Duangjai Nacapricha³

¹Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Nakhon Pathom Rajabhat University,
Nakhon Pathom, 73000 Thailand

²Research Center for Nanomaterials and Sensors, Nakhon Pathom Rajabhat University,
Nakhon Pathom, 73000 Thailand

³Department of Chemistry, Faculty of Science, Mahidol University, Bangkok 10400 Thailand

*Corresponding Author E-Mail Address : sthongng@npru.ac.th



Abstract:

A sensitive adsorptive stripping voltammetric protocol for measuring trace beryllium, in which the concentration is achieved by adsorption of the beryllium–arsenazo-III complex at a preplated bismuth-coated carbon fiber electrode, is described. Optimal conditions were found to be a 0.05 M ammonium buffer (pH 9.7) containing 10 μM arsenazo-III, an accumulation potential of 0.0 V (versus Ag/AgCl). The new procedure eliminates the need for toxic mercury film electrodes used in early stripping protocols for beryllium. A linear response is observed over the 10–50 $\mu\text{g l}^{-1}$ concentration range (60 s accumulation), along with a detection limit of 25 $\mu\text{g l}^{-1}$ beryllium. A 15-s electrochemical cleaning enables the same bismuth film to be used for a prolonged operation. High stability is thus indicated from the reproducible response of a 100 $\mu\text{g l}^{-1}$ beryllium solution ($n = 40$; RSD = 3.9%) over a 2-h operation. Applicability to a ground water sample is illustrated. The sensitive behavior of the new sensor holds great promise for on-site environmental and industrial monitoring of beryllium. Preliminary data in this direction using bismuth-coated screen-printed electrodes are encouraging.

Introduction

Beryllium is recognized as the most toxic element without radioactivity [1] and its poisoning occurs primarily by inhalation of dust and gas. Beryllium is toxic both as a carcinogen and agent that causes the chronic beryllium disease (CBD). Environmental Protection Agency (EPA) has set a maximum allowable amount of 0.01 mg l^{-1} beryllium in drinking water. Despite the health hazards of beryllium, it is widely used by the

aerospace, nuclear and defense industries. Such widespread industrial use reflects the unique properties of beryllium, including its low density, high stiffness and high melting point [2,3]. To protect workers from beryllium-related diseases it is essential to detect and monitor for the presence of trace amounts of beryllium.

Several methods for the determination of beryllium have been reported, including inductively coupled plasma-mass spectrometry [4] electrothermal atomic absorption spectroscopy [3,5] gas chromatography [6] or liquid chromatography with fluorescence detection [7]. In contrast to these sophisticated and expensive protocols, electrochemical (stripping) procedures offer great promise for obtaining ultra high sensitivity while meeting the portability, speed, cost and low-power demands of field detection of trace beryllium [8]. Since beryllium cannot be readily electrodeposited it has been measured at trace levels using adsorptive stripping voltammetry (AdSV), based on the interfacial accumulation and voltammetric determination of its complexes [9,10]. Two complexing agents, thorin [9] and beryllon III [10] have been particularly useful for such AdSV measurements of beryllium. A limitation of these AdSV procedures, particularly for field screening applications, is their reliance on a mercury drop detector. Reliable AdSV sensors, based on preplated film electrodes should particularly benefit field measurements of beryllium.

Although these mercury electrodes offer an attractive AdSV performance, new alternative electrode materials with a similar performance are urgently desired for addressing growing concerns regarding the toxicity, handling, and disposal of mercury. The development of a reliable 'non-mercury' beryllium sensor should particularly benefit on-site (and especially in situ) measurements of beryllium. Bismuth electrodes have attracted considerable attention as an attractive alternative to mercury electrodes used in stripping analysis [11,12]. Most early stripping applications of bismuth film electrodes (BiFEs) focused on measurements of electrodeposited heavy metals. The suitability of BiFEs for AdSV has been demonstrated recently in connection to trace measurements of nickel [13], cobalt [14], uranium [15], chromium [16], molybdenum [17] or vanadium [18].

The aim of this work was to optimize and characterize an effective adsorptive-stripping voltammetric protocol for trace measurements of beryllium at a preplated bismuth film electrode (BiFE), based on the adsorptive accumulation of the arsenazo-III/Be complex. The arsenazo-III complexing agent dye has been shown useful for absorption spectrophotometric measurements of trace beryllium [19]. This dye is commonly used as an indicator for complexometric titrations of alkali earth metals [20].

It has been reported on the measurement of beryllium at mercury electrode [21]. However, there are no early reports on the voltammetric detection of arsenazo-III or related electrochemical measurements of its metal complexes on BiFE. As will be illustrated below, the adsorptive accumulation of Be–arsenazo-III complex onto the BiFE results in a highly sensitive and reproducible AdSV protocol for measuring trace levels of beryllium.

Materials and Methods

Ammonium chloride was obtained from Mallinckrodt Inc. Sodium acetate and stock solutions of beryllium (1000 mg l^{-1}) were purchased from Aldrich. Beryllium solutions were diluted daily as required. The 0.5 mM stock solutions of arsenazo-III (Sigma–Aldrich) were prepared by dissolving the appropriate amount of the ligand in nanopure water. The seawater sample, collected from Cha-Am Bay, Petchburi, was used without any pretreatment. The water was adjusted to pH 9.7 with ammonium buffer (4:1 volume ratio of water:buffer) before the measurement. All experiments were carried out at room temperature.

Square-wave AdSV measurements were conducted using an Electrochemical Analyzer 621A (CH Instruments, Austin, TX) connected to a personal computer. The 10 ml electrochemical cell assembly (BAS, Model VC-2) consisted of bismuth-coated carbon-fiber working electrode, an Ag/AgCl (3 M KCl) reference electrode (Model CHI111, CH Instruments), and a platinum wire counter electrode. The carbon fibers (Alfa Aesar 10451, Johnson Matthey Co., Ward Hill, MA) were pretreated first by a 12 h immersion in ethanol. Subsequently, the fibers were dipped into a 6 M nitric acid solution for 30 s , and rinsed with distilled water. This was followed by another wash with acetone, a thorough rinse with distilled water, and an air dry. A bundle of ca. 20 fibers was then glued to a copper wire with a silver conductive paint (SPI Supplies Inc., West Chester, PA). The bundle of carbon fibers was then inserted into a $100 \mu\text{l}$ plastic pipette tip, exposing a 3 mm length of the fibers at the narrow end of the tip. An internal copper wire provided the electrical contact. The narrow end of the pipette tip was then sealed with a nail polish. All glassware were soaked in 1 M nitric acid and rinsed several times with deionized water prior to use.

The bismuth-coated carbon-fiber electrode was prepared by a 15 min electrodeposition of bismuth at -0.8 V from a 0.1 M acetate buffer (pH 4.5) solution containing 20 mg l^{-1} bismuth. A similar film preparation (but in the presence of 100 mg l^{-1} bismuth) was employed in connection to the screen-printed carbon substrates.

The ammonium buffer (0.05 M , pH 9.7) supporting electrolyte solution contained $5 \mu\text{M}$ of the arsenazo-III complexing agent. The solution was first purged with nitrogen for 5 min to remove the dissolved oxygen. The electrode was poised at a potential of 0.0 V for 90 s for adsorbing the Be-ligand complex. The stirring was then stopped and after 15 s the square-wave voltammogram (SWV) was recorded over the 0.0 to -1.0 V range (using a step potential of 4 mV , amplitude of 25 mV and a frequency of 25 Hz). A 15 s ‘cleaning’ period (with stirring at -1.0 V) was employed between successive runs.

Results and Discussion

A comparison of a typical linear-sweep (A), square-wave (B) and differential pulse (C) AdSV signals at the bismuth-film electrode for $100 \mu\text{g l}^{-1}$ beryllium in the presence of $5 \mu\text{M}$ arsenazo-III recorded following a 90 s

accumulation in an ammonium buffer medium (pH 9.7) is illustrated in Figure 1. The square-wave (B) and differential pulse (C) stripping modes resulted in well-defined beryllium signals of different sizes ($E_p = -0.43$ V for both (A) and (B)). A larger background slope and unwell-defined beryllium signal were observed using the linear scan mode. Both differential pulse and square-wave techniques corrected for the charging-current background contribution and yielded better signal-to-background characteristics. Square wave voltammetry was selected for all subsequent work due to its distinct speed and sensitivity advantages.

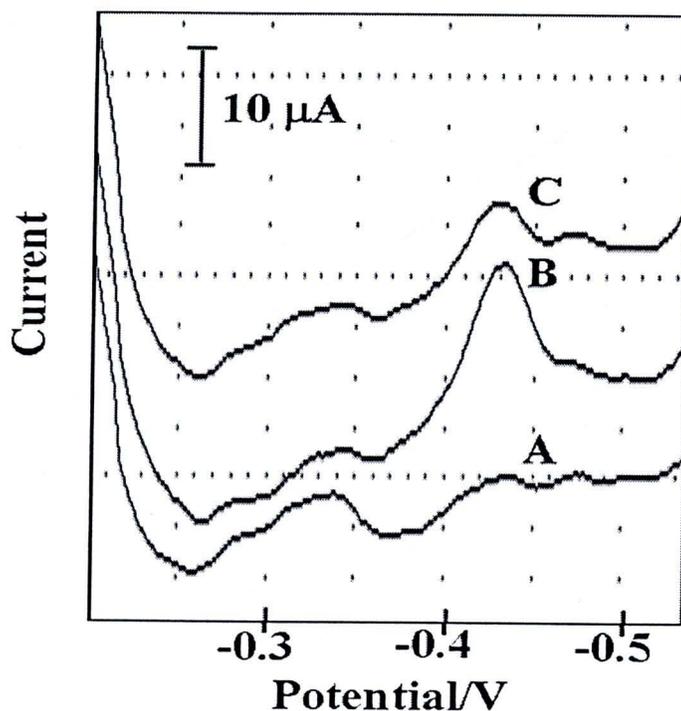


Figure 1. Comparison of different stripping modes: linear scan voltammetry (A); square-wave voltammetry (B) and differential pulse voltammetry; (C). Conditions: bismuth-coated carbon-fiber electrode; supporting electrolyte, 0.05 M ammonium buffer (pH 9.7) containing $100 \mu\text{g l}^{-1}$ beryllium and $5 \mu\text{M}$ arsenazo-III; nitrogen purging time, 5 min; pre-conditioning potential, -1.0 V; pre-conditioning time, 15 s; accumulation potential, 0.0 V; accumulation time, 90 s; quiet potential, 0 V; quiet time, 15 s; scanning potential window, 0.0 to -1.0 V. Scan rate, 0.1 V/s (A); amplitude, 0.025 V (B); and 0.05 V (C) potential step, 0.004 V (B and C); pulse width, 0.05 s (C); pulse period, 0.2 s (C); frequency, 25 Hz (B).

The influence of the pH on the Be AdSV peak current was examined over the 6.0 – 11.0 range (Figure 2A). The response increases slowly between pH 6.0 and 8.3 , and very rapidly between pH 8.3 and 9.7 . A sharp decrease of the signal is observed at higher pH. Such profile reflects the effect of the pH upon the complexation, adsorption and redox processes. The peak potential of the Be–arsenazo-III complex shifted gradually (from -0.43 to -0.48 V) upon increasing the pH from 6.0 to 9.7 (not shown). All subsequent work involved a solution of pH 9.7 .

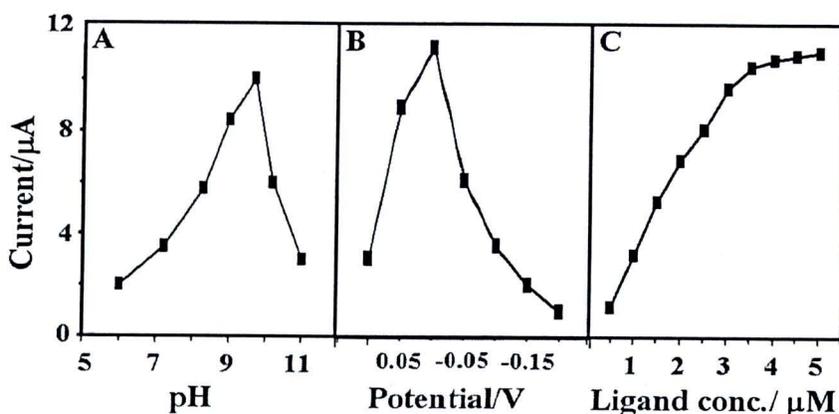


Figure 2. Effect of the pH (A), accumulation potential (B) and arsenazo-III concentration (C) upon the square-wave adsorptive stripping response of $100 \mu\text{g l}^{-1}$ beryllium. Other conditions, as in Figure 1B.

The influence of the accumulation potential on the Be stripping peak current was examined over the range of +0.10 to -0.20 V (Figure 2B). The peak rises rapidly between +0.10 and +0.05, and then more slowly up to 0.0 V. The response decreases sharply between 0.0 and -0.05 V and more slowly at more negative potentials. An accumulation potential of 0.0 V led to the highest degree of adsorption and was thus used for the further measurements. The effect of the arsenazo-III concentration upon the Be peak current is shown in Figure 2C. As expected for such adsorptive accumulation processes. The response increases rapidly up to around $3 \mu\text{M}$ arsenazo-III, more slowly up to $4 \mu\text{M}$, and levels off thereafter.

The influence of the accumulation time upon the Be–arsenazo-III stripping peak current increases linearly with the accumulation time up to 60 s, then more slowly up to 120 s and starts to level off for longer periods (not shown). The resulting current–time dependence thus displays a curvature characteristic to AdSV measurements, reflecting saturation of the surface at longer accumulation periods.

The coupling of the effective adsorptive accumulation of the Be–arsenazo-III complex at the BiFE with the fast square-wave voltammetric scan results in a highly sensitive beryllium response. Figure 3 displays stripping voltammograms for increasing concentrations of beryllium in $10 \mu\text{g l}^{-1}$ steps following a 90 s preconcentration time and using the optimised parameters. Such short accumulation results in well defined peaks for these low beryllium concentrations. As expected for adsorptive accumulation processes, the response increases linearly with the beryllium concentration up to $50 \mu\text{g l}^{-1}$, then more slowly above $60 \mu\text{g l}^{-1}$. Although a curvature, characteristic of adsorption processes, is observed above $60 \mu\text{g l}^{-1}$, no leveling off is indicated even at high beryllium levels. (see inset for the resulting calibration plot; slope of the linear portion, $80 \text{ nA } 1 \mu\text{g l}^{-1}$; correlation coefficient, 0.998). While the data of Figure 3 (curve a) indicate a detection limit of around $3 \mu\text{g l}^{-1}$ (based on the signal-to-noise characteristics; $S/N = 3$), a substantially lower detection limit can be obtained in

connection to longer accumulation times and a background subtraction operation. Such background-subtraction AdSV response for a $2 \mu\text{g l}^{-1}$ beryllium solution following a 10 min preconcentration has been investigated (not shown). A well defined response, with favorable signal-to-noise characteristics, is observed, indicating a detection limit of around $0.25 \mu\text{g l}^{-1}$ (27.8 nM) beryllium. Such detection limit meets the requirements of monitoring of contaminated sites and of most water quality applications.

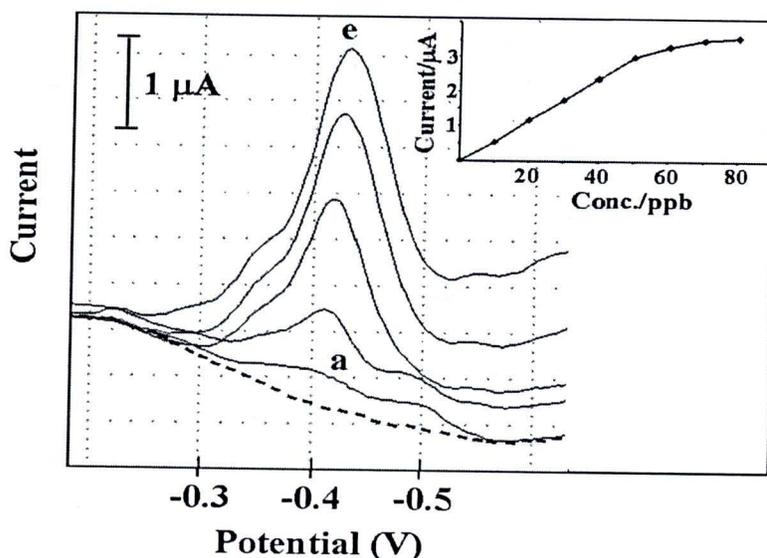


Figure 3. Adsorptive stripping square wave voltammograms for increasing levels of beryllium in $10 \mu\text{g l}^{-1}$ steps (curves a–e) along with the background response (dotted line). Also shown (inset) is the resulting calibration plot. Other conditions, as in Figure 1B.

The new electrochemical detection is suitable for measuring beryllium in natural water systems. The determination of beryllium in such water systems is indicative of the metal uptake through dust or gas sources [2]. Figure 4 demonstrates the suitability of the system for monitoring low levels of beryllium in an untreated seawater sample. Well defined peaks ($E_p = -0.41 \text{ V}$) are observed for increasing beryllium concentrations in $20 \mu\text{g l}^{-1}$ steps (a–g). The peak height increases linearly with the Be concentration up to ca. $100 \mu\text{g l}^{-1}$ and then more slowly (slope of the initial linear portion, $50 \text{ nA l } \mu\text{g}^{-1}$; correlation coefficient, 0.995, not shown). The smaller slope, compared to that observed in the synthetic sample (of Figure 3), appears to reflect matrix effects, including co-existing calcium and magnesium ions and surface-active macromolecules. The low background response (unspiked sample; dotted line) indicates the absence of potential interferences.

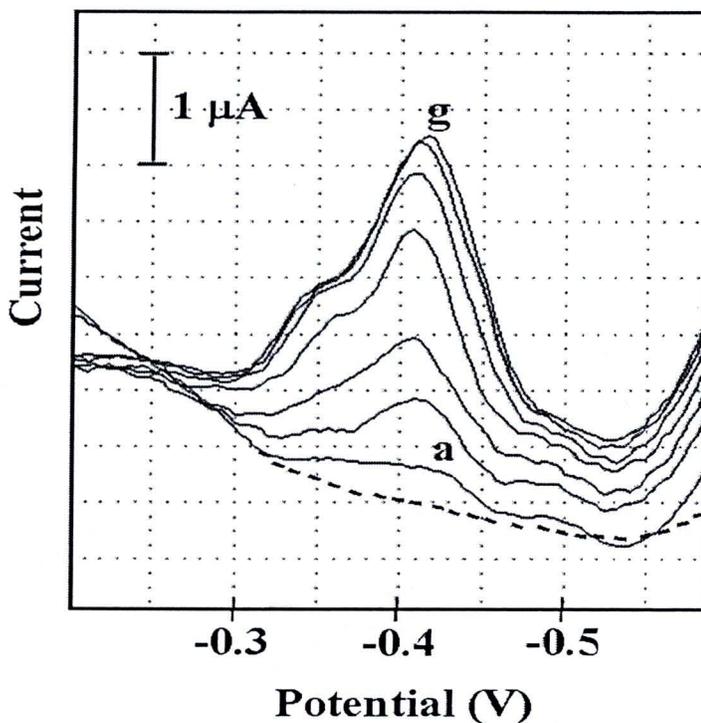


Figure 4. Adsorptive stripping square-wave voltammograms for a seawater sample spiked with increasing levels of beryllium in $20 \mu\text{g l}^{-1}$ steps (a–g) along with the response for the unspiked sample (dotted line). The water sample was adjusted to pH 9.7 with ammonium buffer (4:1 volume ratio of water:buffer) before the measurement. Other conditions, as in Figure 1B.

The long-term stability of 40 repetitive voltammograms recorded, for a seawater sample containing $100 \mu\text{g l}^{-1}$ beryllium, at 3 min intervals over a prolonged (120 min) period is illustrated (not shown). A highly stable response, with a mean peak current of $14.6 \mu\text{A}$ and a relative standard deviation of 3.9%, is observed for these 40 runs. Such stability indicates no apparent surface fouling by surface-active substances of the seawater matrix.

Conclusions

We have demonstrated a highly sensitive cathodic stripping protocol for detecting trace beryllium based on the adsorptive accumulation of the Be-arsenazo-III complex at a bismuth film electrode. Because of the toxicity, handling, and disposal of mercury, the new procedure obviates the need for the large mercury-drop electrode, mercury film electrode and related mercury disposal issues. The same pre-plated bismuth film could thus be employed for multiple measurements of beryllium. The new electrochemical protocol offers great promise for meeting the portability, sensitivity, speed, cost and low-power demands of field detection beryllium. Future efforts in this direction will focus on developing single-use screen printed electrode (SPE) for on-site measurements of beryllium.

Acknowledgements

This work was financially supported by the Thailand Research Fund (TRF) and Nakhon Pathom Rajabhat University (NPRU). Useful discussions with J. Wang at the Center for Bioelectronics and Biosensors, the Biodesign Institute, Arizona State University, is gratefully acknowledged.

References

- [1] K. Kreiss, M.M. Mroz, B. Zhen, H. Wiedemann, B. Barna, *Occup. Environ. Med.* **54** (1997), p. 605.
- [2] A. A. Ensafi, T. Khayamian, M. Atabati, *Talanta* **57** (2002), p. 785.
- [3] A. A. Ensafi, S. S. Khaloo, *Talanta* **65** (2005), p. 781.
- [4] Z. Q. Gao, K. S. Siow, *Talanta* **43** (1996), p. 719.
- [5] S. B. O. Adeloju, F. Pablo, *Electroanal.* **7** (1995), p. 476.
- [6] Y. C. Sun, J. Mierzwa, C. R. Lan, *Talanta* **52** (2000), p. 417.
- [7] M. Karakaplan and G. Henze, *Electroanal.* **5** (1993), p. 623.
- [8] A. Safavi, E. Shams, *Anal. Chim. Acta* **396** (1999), p. 215.
- [9] K. Jiao, W. Jin, H. Metzner, *Anal. Chim. Acta* **260**(1992), p. 35.
- [10] J. C. De Andrade, A. M. De Almeida, A. R. Coscione, L. M. Aleixo, *Analyst* **126** (2001), p. 892.
- [11] A. Economou, *Trends Anal. Chem.* **24** (2005), p. 334.
- [12] J. Wang, *Electroanal.* **17** (2005), p. 1341.
- [13] J. Wang, J. Lu, *Electrochem. Commun.* **2** (2000), p. 390.
- [14] M. Morfobos, A. Ecomomou, A. Voulgaropoulos, *Anal. Chim. Acta* **519** (2004), p. 57.
- [15] L. Lin, S. Thongngamdee, J. Wang, Y.H. Lin, O.A. Sadik, S.Y. Ly, *Anal. Chim. Acta* **535** (2005), p. 9.
- [16] L. Lin, N.S. Lawrence, S. Thongngamdee, J.Wang, Y.Lin, *Talanta* **65** (2005), p. 144.
- [17] J. Wang, S. Thongngamdee, D. Lu, *Electroanal.* **18** (2006), p.59.
- [18] J. Wang, D. Lu, S. Thongngamdee, *Talanta* **69** (2006), p. 914.
- [19] Z. Q. Gao, K. S. Siow, A. Ng, *Electroanal.* **8** (1996), p. 1183.
- [20] J. C. de Andrade, A. M. de Almeida, L. M. Aleixo, A. R. Coscione, M. F. de Abreu, *Anal. Chim. Acta* **487** (2003), p. 243.
- [21] J. Wang, S. Thongngamdee, *Anal. Chim. Acta* **564** (2006), p. 248.

PACCON
PURE AND APPLIED CHEMISTRY
INTERNATIONAL CONFERENCE **2009**

PROCEEDINGS

PROCEEDINGS

PURE AND APPLIED CHEMISTRY
INTERNATIONAL CONFERENCE

JANUARY 14-16, 2009

NARESUAN UNIVERSITY, PHITSANULOK, THAILAND

Sustainable Development in Chemistry Based on Indigenous Knowledge



BISMUTH FILM ELECTRODE FOR ADSORPTIVE STRIPPING VOLTAMMETRIC MEASUREMENTS OF ULTRATRACE BERYLLIUM

Sompong Thongngamdee*

*Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Nakhon Pathom Rajabhat University,
Nakhon Pathom, 73000 Thailand*

*Center for Bioelectronics and Biosensors, The Biodesign Institute, Arizona State University,
Tempe, AZ 85287, USA*



* Corresponding Author E-Mail Address : sthongng@hotmail.com

Abstract: A sensitive adsorptive stripping voltammetric protocol for measuring trace beryllium, in which the preconcentration is achieved by adsorption of the beryllium–arsenazo-III complex at a preplated bismuth-coated carbon fiber electrode, is described. Optimal conditions were found to be a 0.05 M ammonium buffer (pH 9.7) containing 10 μM arsenazo-III, an accumulation potential of 0.0 V (versus Ag/AgCl). The new procedure obviates the need for toxic mercury film electrodes used in early stripping protocols for beryllium. A linear response is observed over the 10–50 $\mu\text{g l}^{-1}$ concentration range (60 s accumulation), along with a detection limit of 0.25 $\mu\text{g l}^{-1}$ beryllium. A 15-s electrochemical cleaning enables the same bismuth film to be used for a prolonged operation. High stability is thus indicated from the reproducible response of a 100 $\mu\text{g l}^{-1}$ beryllium solution ($n = 40$; RSD = 3.9%) over a 2-h operation. Applicability to a ground water sample is illustrated. The attractive behavior of the new sensor holds great promise for on-site environmental and industrial monitoring of beryllium. Preliminary data in this direction using bismuth-coated screen-printed electrodes are encouraging.

Introduction

Beryllium is recognized as the most toxic element without radioactivity [1] and its poisoning occurs primarily by inhalation of dust and gas. Beryllium is toxic both as a carcinogen and agent that causes the chronic beryllium disease (CBD). Environmental Protection Agency (EPA) has set a maximum allowable amount of 0.004 mg l^{-1} beryllium in drinking water. Despite the health hazards of beryllium, it is widely used by the aerospace, nuclear and defense industries. Such widespread industrial use reflects the unique properties of beryllium, including its low density, high stiffness and high melting point [2,3]. To protect workers from beryllium-related diseases it is essential to detect and monitor for the presence of trace amounts of beryllium.

Several methods for the determination of beryllium have been reported, including inductively coupled plasma-mass spectrometry [4] electrothermal atomic absorption spectroscopy [3,5] gas chromatography [6] or liquid chromatography with fluorescence detection [7]. In contrast to these sophisticated and expensive protocols, electrochemical (stripping) procedures offer

great promise for obtaining ultra high sensitivity while meeting the portability, speed, cost and low-power demands of field detection of trace beryllium [8]. Since beryllium cannot be readily electrodeposited it has been measured at trace levels using adsorptive stripping voltammetry (AdSV), based on the interfacial accumulation and voltammetric determination of its complexes [9,10]. Two complexing agents, thorin [9] and beryllon III [10] have been particularly useful for such AdSV measurements of beryllium. A limitation of these AdSV procedures, particularly for field screening applications, is their reliance on a mercury drop detector. Reliable AdSV sensors, based on preplated film electrodes should particularly benefit field measurements of beryllium.

Although these mercury electrodes offer an attractive AdSV performance, new alternative electrode materials with a similar performance are urgently desired for addressing growing concerns regarding the toxicity, handling, and disposal of mercury. The development of a reliable ‘non-mercury’ beryllium sensor should particularly benefit on-site (and especially in situ) measurements of beryllium. Bismuth electrodes have attracted considerable attention as an attractive alternative to mercury electrodes used in stripping analysis [11,12]. Most early stripping applications of bismuth film electrodes (BiFEs) focused on measurements of electrodeposited heavy metals. The suitability of BiFEs for AdSV has been demonstrated recently in connection to trace measurements of nickel [13], cobalt [14], uranium [15], chromium [16], molybdenum [17] or vanadium [18].

The aim of this work was to optimize and characterize an effective adsorptive-stripping voltammetric protocol for trace measurements of beryllium at a preplated bismuth film electrode (BiFE), based on the adsorptive accumulation of the arsenazo-III/Be complex. The arsenazo-III complexing agent dye has been shown useful for absorption spectrophotometric measurements of trace beryllium [19]. This dye is commonly used as an indicator for complexometric titrations of alkali earth metals [20].

It has been reported on the measurement of beryllium at mercury electrode [21]. However, there are no early reports on the voltammetric detection of

arsenazo-III or related electrochemical measurements of its metal complexes on BiFE. As will be illustrated below, the adsorptive accumulation of Be-arsenazo-III complex onto the BiFE results in a highly sensitive and reproducible AdSV protocol for measuring trace levels of beryllium.

Materials and Methods

Ammonium chloride was obtained from Mallinckrodt Inc. Sodium acetate and stock solutions of beryllium (1000 mg l^{-1}) were purchased from Aldrich. Beryllium solutions were diluted daily as required. The 0.5 mM stock solutions of arsenazo-III (Sigma-Aldrich) were prepared by dissolving the appropriate amount of the ligand in nanopure water. The seawater sample, collected from Cha-Am Bay, Petchburi, was used without any pretreatment. The water was adjusted to pH 9.7 with ammonium buffer (4:1 volume ratio of water:buffer) before the measurement. All experiments were carried out at room temperature.

Square-wave AdSV measurements were conducted using an Electrochemical Analyzer 621A (CH Instruments, Austin, TX) connected to a personal computer. The 10 ml electrochemical cell assembly (BAS, Model VC-2) consisted of bismuth-coated carbon-fiber working electrode, an Ag/AgCl (3 M KCl) reference electrode (Model CHI111, CHInstruments), and a platinum wire counter electrode. The carbon fibers (Alfa Aesar 10451, Johnson Matthey Co., Ward Hill, MA) were pretreated first by a 12 h immersion in ethanol. Subsequently, the fibers were dipped into a 6 M nitric acid solution for 30 s , and rinsed with distilled water. This was followed by another wash with acetone, a thorough rinse with distilled water, and an air dry. A bundle of ca. 20 fibers was then glued to a copper wire with a silver conductive paint (SPI Supplies Inc., West Chester, PA). The bundle of carbon fibers was then inserted into a $100 \mu\text{l}$ plastic pipette tip, exposing a 3 mm length of the fibers at the narrow end of the tip. An internal copper wire provided the electrical contact. The narrow end of the pipette tip was then sealed with a nail polish. All glassware were soaked in 1 M nitric acid and rinsed several times with deionized water prior to use.

The bismuth-coated carbon-fiber electrode was prepared by a 15 min electrodeposition of bismuth at -0.8 V from a 0.1 M acetate buffer (pH 4.5) solution containing 20 mg l^{-1} bismuth. A similar film preparation (but in the presence of 100 mg l^{-1} bismuth) was employed in connection to the screen-printed carbon substrates.

The ammonium buffer (0.05 M , pH 9.7) supporting electrolyte solution contained $5 \mu\text{M}$ of the arsenazo-III complexing agent. The solution was first purged with nitrogen for 5 min to remove the dissolved oxygen. The electrode was poised at a potential of 0.0 V for 90 s for adsorbing the Be-ligand complex. The stirring was then stopped and after 15 s the square-wave

voltammogram (SWV) was recorded over the 0.0 to -1.0 V range (using a step potential of 4 mV , amplitude of 25 mV and a frequency of 25 Hz). A 15 s 'cleaning' period (with stirring at -1.0 V) was employed between successive runs.

Results and Discussion

A comparison of a typical linear-sweep (A), square-wave (B) and differential pulse (C) AdSV signals at the bismuth-film electrode for $100 \mu\text{g l}^{-1}$ beryllium in the presence of $5 \mu\text{M}$ arsenazo-III recorded following a 90 s accumulation in an ammonium buffer medium (pH 9.7) is illustrated in Figure 1. The square-wave (B) and differential pulse (C) stripping modes resulted in well-defined beryllium signals of different sizes ($E_p = -0.43 \text{ V}$ for both (A) and (B)). A larger background slope and unwell-defined beryllium signal were observed using the linear scan mode. Both differential pulse and square-wave techniques corrected for the charging-current background contribution and yielded better signal-to-background characteristics.

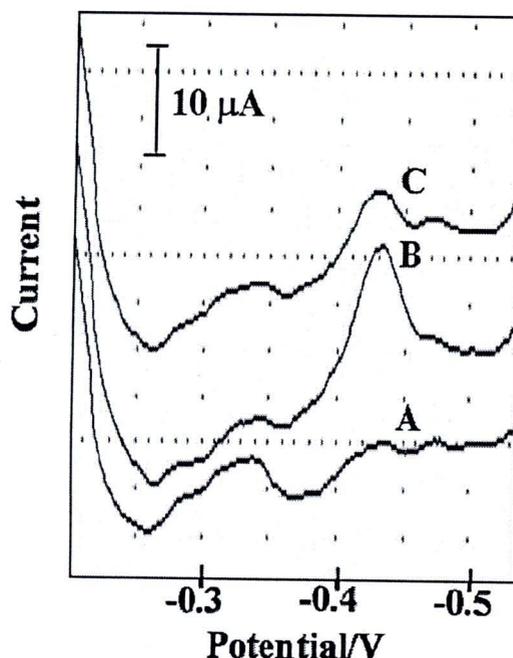


Figure 1. Comparison of different stripping modes: linear scan voltammetry (A); square-wave voltammetry (B) and differential pulse voltammetry; (C). Conditions: bismuth-coated carbon-fiber electrode; supporting electrolyte, 0.05 M ammonium buffer (pH 9.7) containing $100 \mu\text{g l}^{-1}$ beryllium and $5 \mu\text{M}$ arsenazo-III; nitrogen purging time, 5 min ; pre-conditioning potential, -1.0 V ; pre-conditioning time, 15 s ; accumulation potential, 0.0 V ; accumulation time, 90 s ; quiet potential, 0 V ; quiet time, 15 s ; scanning potential window, 0.0 to -1.0 V . Scan rate, 0.1 V/s (A); amplitude, 0.025 V (B); and 0.05 V (C) potential step, 0.004 V (B and C); pulse width, 0.05 s (C); pulse period, 0.2 s (C); frequency, 25 Hz (B).

Square wave voltammetry was selected for all subsequent work due to its distinct speed and sensitivity advantages.

The influence of the pH on the Be AdSV peak current was examined over the 6.0–11.0 range (Figure 2A). The response increases slowly between pH 6.0 and 8.3, and very rapidly between pH 8.3 and 9.7. A sharp decrease of the signal is observed at higher pH. Such profile reflects the effect of the pH upon the complexation, adsorption and redox processes. The peak potential of the Be–arsenazo-III complex shifted gradually (from -0.43 to -0.48 V) upon increasing the pH from 6.0 to 9.7 (not shown). All subsequent work involved a solution of pH 9.7.

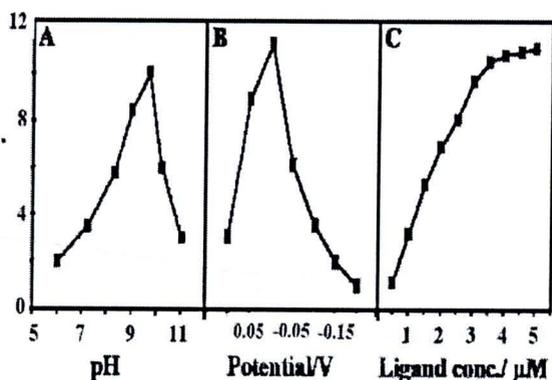


Figure 2. Effect of the pH (A), accumulation potential (B) and arsenazo-III concentration (C) upon the square-wave adsorptive stripping response of $100 \mu\text{g l}^{-1}$ beryllium. Other conditions, as in Figure 1B.

The influence of the accumulation potential on the Be stripping peak current was examined over the range of $+0.10$ to -0.20 V (Figure 2B). The peak rises rapidly between $+0.10$ and $+0.05$, and then more slowly up to 0.0 V. The response decreases sharply between 0.0 and -0.05 V and more slowly at more negative potentials. An accumulation potential of 0.0 V led to the highest degree of adsorption and was thus used for the further measurements. The effect of the arsenazo-III concentration upon the Be peak current is shown in Figure 2C. As expected for such adsorptive accumulation processes. The response increases rapidly up to around $3 \mu\text{M}$ arsenazo-III, more slowly up to $4 \mu\text{M}$, and levels off thereafter.

The influence of the accumulation time upon the Be–arsenazo-III stripping peak current increases linearly with the accumulation time up to 60 s, then more slowly up to 120 s and starts to level off for longer periods (not shown). The resulting current–time dependence thus displays a curvature characteristic to AdSV measurements, reflecting saturation of the surface at longer accumulation periods.

The coupling of the effective adsorptive accumulation of the Be–arsenazo-III complex at the BiFE with the fast square-wave voltammetric scan results in a highly sensitive beryllium response. Figure

3 displays stripping voltammograms for increasing concentrations of beryllium in $10 \mu\text{g l}^{-1}$ steps following a 90 s preconcentration time and using the optimised parameters. Such short accumulation results in well defined peaks for these low beryllium concentrations. As expected for adsorptive accumulation processes, the response increases linearly with the beryllium concentration up to $50 \mu\text{g l}^{-1}$, then more slowly above $60 \mu\text{g l}^{-1}$. Although a curvature, characteristic of adsorption processes, is observed above $60 \mu\text{g l}^{-1}$, no leveling off is indicated even at high beryllium levels. (see inset for the resulting calibration plot: slope of the linear portion, $80 \text{ nA } \mu\text{g}^{-1}$; correlation coefficient, 0.998). While the data of Figure 3 (curve a) indicate a detection limit of around $3 \mu\text{g l}^{-1}$ (based on the signal-to-noise characteristics; $S/N = 3$), a substantially lower detection limit can be obtained in connection to longer accumulation times and a background subtraction AdSV response. Such background-subtraction AdSV response for a $2 \mu\text{g l}^{-1}$ beryllium solution following a 10 min preconcentration has been investigated (not shown). A well defined response, with favorable signal-to-noise characteristics, is observed, indicating a detection limit of around $0.25 \mu\text{g l}^{-1}$ (27.8 nM) beryllium. Such detection limit meets the requirements of monitoring of contaminated sites and of most water quality applications.

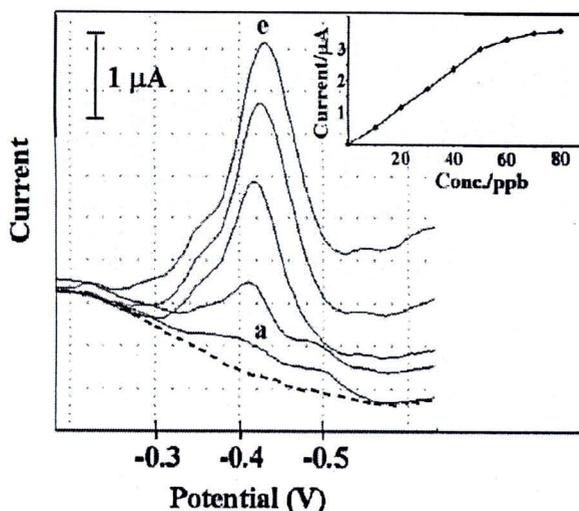


Figure 3. Adsorptive stripping square wave voltammograms for increasing levels of beryllium in $10 \mu\text{g l}^{-1}$ steps (curves a–e) along with the background response (dotted line). Also shown (inset) is the resulting calibration plot. Other conditions, as in Figure 1B.

The new electrochemical detection is suitable for measuring beryllium in natural water systems. The determination of beryllium in such water systems is indicative of the metal uptake through dust or gas sources [2]. Figure 4 demonstrates the suitability of the system for monitoring low levels of beryllium in an

untreated seawater sample. Well defined peaks ($E_p = -0.41$ V) are observed for increasing beryllium concentrations in $20 \mu\text{g l}^{-1}$ steps (a–g). The peak height increases linearly with the Be concentration up to ca. $100 \mu\text{g l}^{-1}$ and then more slowly (slope of the initial linear portion, $50 \text{ nA l } \mu\text{g}^{-1}$; correlation coefficient, 0.995, not shown). The smaller slope, compared to that observed in the synthetic sample (of Figure 3), appears to reflect matrix effects, including co-existing calcium and magnesium ions and surface-active macromolecules. The low background response (unspiked sample: dotted line) indicates the absence of potential interferences.

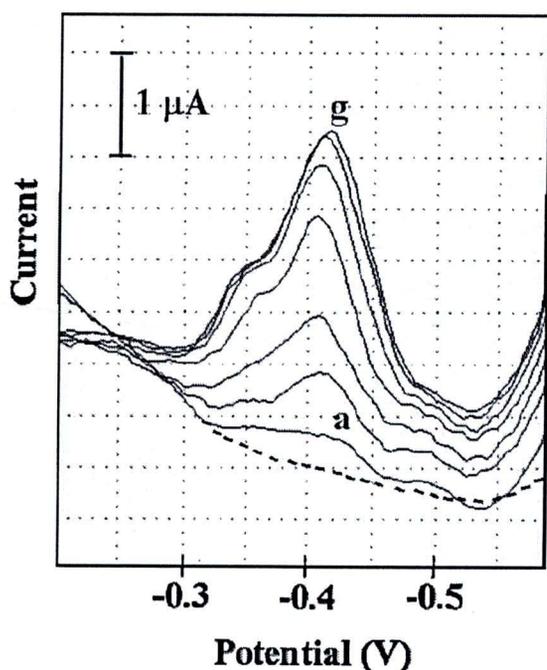


Figure 4. Adsorptive stripping square-wave voltammograms for a seawater sample spiked with increasing levels of beryllium in $20 \mu\text{g l}^{-1}$ steps (a–g) along with the response for the unspiked sample (dotted line). The water sample was adjusted to pH 9.7 with ammonium buffer (4:1 volume ratio of water:buffer) before the measurement. Other conditions, as in Figure 1B.

The long-term stability of 40 repetitive voltammograms recorded, for a seawater sample containing $100 \mu\text{g l}^{-1}$ beryllium, at 3 min intervals over a prolonged (120 min) period is illustrated (not shown). A highly stable response, with a mean peak current of $14.6 \mu\text{A}$ and a relative standard deviation of 3.9%, is observed for these 40 runs. Such stability indicates no apparent surface fouling by surface-active substances of the seawater matrix.

Conclusions

We have demonstrated a highly sensitive cathodic stripping protocol for detecting trace beryllium based

on the adsorptive accumulation of the Be-arsenazo-III complex at a bismuth film electrode. Because of the toxicity, handling, and disposal of mercury, the new procedure obviates the need for the large mercury-drop electrode, mercury film electrode and related mercury disposal issues. The same pre-plated bismuth film could thus be employed for multiple measurements of beryllium. The new electrochemical protocol offers great promise for meeting the portability, sensitivity, speed, cost and low-power demands of field detection beryllium. Future efforts in this direction will focus on developing single-use screen printed electrode (SPE) for on-site measurements of beryllium.

Acknowledgements

This work was financially supported by the Thailand Research Fund (TRF) and Nakhon Pathom Rajabhat University (NPRU). Useful discussions with J. Wang at the Center for Bioelectronics and Biosensors, the Biodesign Institute, Arizona State University, is gratefully acknowledged.

References

- [1] K. Kreiss, M.M. Mroz, B. Zhen, H. Wiedemann, B. Barna, *Occup. Environ. Med.* **54** (1997), p. 605.
- [2] A. A. Ensafi, T. Khayamian, M. Atabati, *Talanta* **57** (2002), p. 785.
- [3] A. A. Ensafi, S. S. Khaloo, *Talanta* **65** (2005), p. 781.
- [4] Z. Q. Gao, K. S. Siow, *Talanta* **43** (1996), p. 719.
- [5] S. B. O. Adeloju, F. Pablo, *Electroanal.* **7** (1995), p. 476.
- [6] Y. C. Sun, J. Mierzwa, C. R. Lan, *Talanta* **52** (2000), p. 417.
- [7] M. Karakaplan and G. Henze, *Electroanal.* **5** (1993), p. 623.
- [8] A. Safavi, E. Shams, *Anal. Chim. Acta* **396** (1999), p. 215.
- [9] K. Jiao, W. Jin, H. Metzner, *Anal. Chim. Acta* **260** (1992), p. 35.
- [10] J. C. De Andrade, A. M. De Almeida, A. R. Coscione, L. M. Aleixo, *Analyst* **126** (2001), p. 892.
- [11] A. Economou, *Trends Anal. Chem.* **24** (2005), p. 334.
- [12] J. Wang, *Electroanal.* **17** (2005), p. 1341.
- [13] J. Wang, J. Lu, *Electrochem. Commun.* **2** (2000), p. 390.
- [14] M. Morfobos, A. Economou, A. Voulgaropoulos, *Anal. Chim. Acta* **519** (2004), p. 57.
- [15] L. Lin, S. Thongngamdee, J. Wang, Y.H. Lin, O.A. Sadik, S.Y. Ly, *Anal. Chim. Acta* **535** (2005), p. 9.
- [16] L. Lin, N.S. Lawrence, S. Thongngamdee, J. Wang, Y.H. Lin, *Talanta* **65** (2005), p. 144.
- [17] J. Wang, S. Thongngamdee, D. Lu, *Electroanal.* **18** (2006), p. 59.
- [18] J. Wang, D. Lu, S. Thongngamdee, *Talanta* **69** (2006), p. 914.
- [19] Z. Q. Gao, K. S. Siow, A. Ng, *Electroanal.* **8** (1996), p. 1183.
- [20] J. C. de Andrade, A. M. de Almeida, L. M. Aleixo, A. R. Coscione, M. F. de Abreu, *Anal. Chim. Acta* **487** (2003), p. 243.
- [21] J. Wang, S. Thongngamdee, *Anal. Chim. Acta* **564** (2006), p. 248.

Challenges in Chemistry for Sustainable Development



PACCON
PURE AND APPLIED CHEMISTRY
INTERNATIONAL CONFERENCE 2010

PROCEEDINGS

**Pure and Applied Chemistry
International Conference 2010**

January 21-23, 2010

**Ubon Ratchathani University
Ubon Ratchathani
THAILAND**

Effect of carbonizing conditions on electrical resistivity of white popinac, bamboo, coconut shell and eucalyptus charcoal

S. Ruengsri*, T. Sripanlom and S.Thonggamdee

Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Nakhon Pathom Rajabhat University,
Muang Nakhon Pathom, Thailand

*E-mail:suwimonn@hotmail.com

Abstract: Electrical resistivity of *White Popinac*, *Bamboo*, *Coconut Shell* and *Eucalyptus* wood charcoal produced under different carbonizing conditions were determined. The results showed that electrical resistivity of the charcoal indicated strong and systematic dependence on the calcination temperature. The appropriate conditions for all were started from 400, 700 and up to 1000 °C. The soaking time at the highest temperature were 30 minutes for all samples, while the electrical resistivity of the charcoal powders were found to be 5.1, 9.7, 19.8 and 4.1 •• for White Popinac, Bamboo, Coconut Shell and Eucalyptus, respectively. After that the prepared powders were placed in containers, electrical resistivity were also determined.

Introduction

Wood charcoal is an important functional materials [1] which are widening use in structural applications such as carbon fibres [2], carbon fuel cells and carbon electrodes [3]. During 1970's, Stanford Research Institute (RSI) developed a coal base fuel cell in molten lead at temperature of 500 to 900 °C [4,5], while Gur and Huggins constructed a high temperature fuel cell (725 to 955 °C) that employed stabilized zirconia as a solid electrolyte and a graphite anode [6]. In 1810 carbonized charcoal electrodes were use in arc lamp, and in 1830 carbonized charcoal was used as an electrode for primary batteries. These electrodes were made from powdered charcoal or coke bonded with sugar syrup or coal tar, pressed and carbonized at high temperatures [7].

Charcoal is the carbon residue from thermal decomposition with insufficient oxygen. Good quality of charcoal has fixed carbon content, measured by ASTM D 1762-84, to about 70%. These charcoals prepared by heating up to 400-500 °C. Chemical formula for charcoal is $\text{CH}_{0.60}\text{O}_{0.13}$ [8]. Higher quality of charcoal corresponded to the higher carbon content, which prepared by treated higher carbonizing temperature to above 500 °C. Carbon content can have in excess of 94% in high temperature carbonized charcoal. Some carbonized charcoals are purer than natural graphite [9], and electrical properties are closely related to degree of graphitization in wood charcoals [10].

Accordingly, the objective of this work was to find out the suitable carbonizing conditions of White Popinac, Bamboo, Coconut Shell and Eucalyptus charcoal which affected to their electrical resistivity.

Materials and Methods

Wood samples of *White Popinac*, *Bamboo*, *Coconut Shell* and *Eucalyptus* were cut into 12 cm². The samples were carbonized from 30 to 400 °C at the starting rate of 4 °C/min and then to 600, 700, 800, 900 and 1000 °C at the heating rate of 12 °C/min and the holding time was 30 min. After that the charcoals were allowed to cool in the furnace, electrical resistivity were measured using digital multimeter.

The charcoal powders were ground and placed in pipette tips, which used as containers for voltammetric electrode. Mineral oil was used as binder. Electrical resistivities of the charcoal powders were determined. Two probes of multimeter were hold between the two copper wires. The first wire was touched to the contact surface to eliminate the resistant at the surface, while the other was inserted to the charcoal powders at the different height of 1 to 4 cm, as see in figure 1.

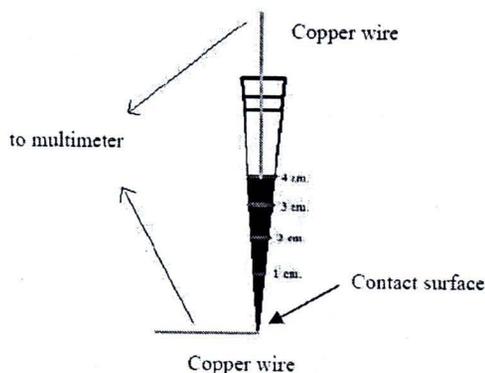


Figure 1. Apparatus for electrical resistivity measurement

Results and Discussion

The relation between carbonizing temperatures and electrical resistivity of *White Popinac*, *Bamboo*, *Coconut Shell* and *Eucalyptus* are shown in table 1.

Table 1: Electrical resistivity of wood charcoals at different carbonizing temperature

Type of wood charcoal	Temperature (°C)	Electrical resistivity (Ω)
<i>White Popinac</i>	400	-
	600	4.15×10^6
	700	3.72×10^2
	800	9.4
	900	7.4
	1000	5.1
<i>Bamboo</i>	400	-
	600	2.36×10^7
	700	1.75×10^5
	800	23.6
	900	10.5
	1000	9.7
<i>Coconut Shell</i>	400	-
	600	6.96×10^5
	700	1.51×10^4
	800	108.3
	900	26.3
	1000	19.8
<i>Eucalyptus</i>	400	-
	600	2.25×10^7
	700	1.76×10^5
	800	11.2
	900	5.6
	1000	4.1

From the table, the wood charcoals showed electrical resistivity decreases as increasing carbonizing temperature. At room temperature to about 400 °C, the removal of insulating volatile matters and breakage of C-H bonds has occurred. After the temperature increase to about 800 °C, C-H bonds are completely broken whereas the loss of volatiles predominates and results in an increase in both fixed and total carbon contents in wood charcoal [11]. Such reason depicts that electrical resistivity of wood charcoals had much decrease during carbonization temperature up to 800 °C.

Above 800 °C, electrical resistivity slightly decreases due to the breakage of the C-H bond resulting in the formation of free valence electron and appears to contribute to the electrical conductivity of wood charcoals. According to Neely [12], increase of carbonizing temperature affected to higher C/H ratio in wood charcoals. This means that the extent of aromatization increases with increasing carbonization temperature. The aromatization of wood charcoals leads to decrease in its resistivity of aromatic nuclei [13]. And from Kuma and Gupta [3], the soaking time (2 to 5 hours) is not the strong function to the carbon content in wood charcoals.

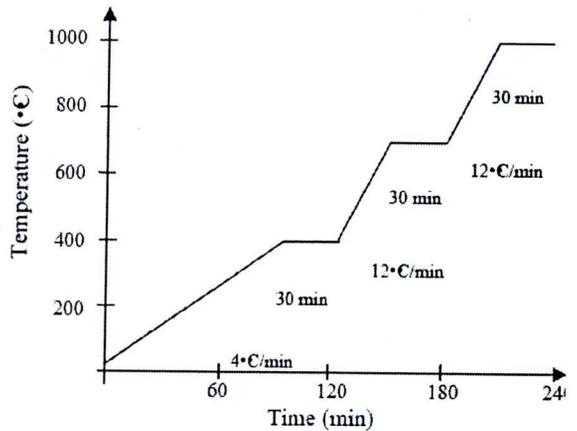


Figure 2. Suitable carbonizing conditions for wood charcoals

From table 1, electrical resistivity of *White Popinac*, *Bamboo*, *Coconut Shell* and *Eucalyptus* are close but slightly different due to the different in principal chemical constituents in wood. Cellulose, which has an electrical insulating effect, has higher electrical resistivity and energy gap than lignin [13]. The ratio of cellulose:lignin in wood indicated electrical resistivity, the higher ratio in wood, the high electrical resistivity in charcoals. *Bamboo*, *white popinac* and *coconut shell* have higher electrical resistivity due to their higher ratio of cellulose than *Eucalyptus*.

From these results, the suitable carbonizing temperatures to all wood charcoals were obtained. The heating temperature increases stepwise from room temperature to 400 °C at the heating rate of 4 °C/min and from 400 - 700, 700 - 1000 °C at the heating rate of 12 °C/min (figure 2). Accordingly, the soaking time was 30 min for completing the reaction in each step.

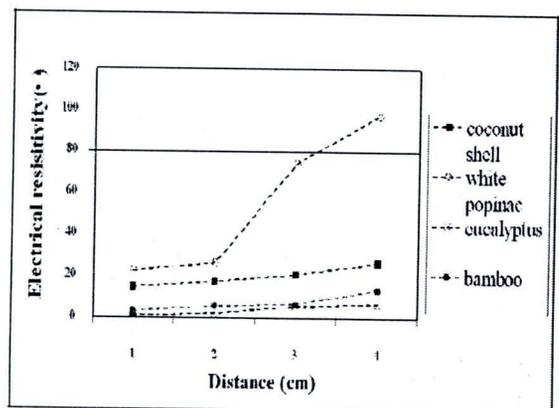


Figure 3. Electrical resistivity of wood charcoals after forming

After forming by placing the charcoal powders into the containers, electrical resistivity was observed, as shown in figure 3. Electrical resistivity increases with increasing distance between two copper wires in all samples.

Conclusions

Carbonizing conditions affected to the electrical resistivity of *White Popinac*, *Bamboo*, *Coconut Shell* and *Eucalyptus* wood charcoal. The suitable conditions were started from 400, 700 and up to 1000 °C. The soaking time at the highest temperature were 30 minutes for all samples. Electrical resistivity of the charcoal powders were found to be 5.1, 9.7, 19.8 and 4.1 • for *White Popinac*, *Bamboo*, *Coconut Shell* and *Eucalyptus*, respectively. After forming, electrical resistivity increases with increasing distance between two copper wires in all samples.

Acknowledgement

The researchers would like to thanks the Thailand Research Fund (TRF) and the Research and Development Institute of Nakhon Pathom Rajabhat University (NPRU) for financial supports.

References

- [1] Y. Imamura, *Shokubai*. 41 (1991), pp. 254-258.
- [2] <http://acs.omnibooksonline.com/data/papers/1995.738.pdf>
- [3] M. Kumar and R.C. Gupta, *J. Mat. Sci.* 28 (1993), pp. 440-444.
- [4] M. Anbar, D.E. McMillen, R.D. Weaver and P.J. Jorgensen, U.S. Pat. No. 3,940,474, 1996.
- [5] M. Anbar, U.S. Pat. No. 3,741,809, 1973.
- [6] T.M. Gur and R.A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992), p. L95.
- [7] A.R. Ford, *Modern Aspects of Graphite Technology*, Academic Press, London, 1970, pp. 258.
- [8] M.J. Antal and M. G. Gronli, *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003), p. 1919.
- [9] M.J. Antal, U.S. Pat. No. 7,405,020 B2, 2008.
- [10] K. Nishiyama, T. Hata, H. Kikushi and Y. Imamura, *J. Wood. Sci.* 50 (2004), pp. 177-181.
- [11] M. Kumar, Ph.D. Thesis, Banarus Hindu University, India, 1991.
- [12] J.W. Neely, *ibid.* 19 (1981), p. 27.
- [13] K. Ouchi, *Fuel*. 46 (1967), p. 71.



วารสาร

วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี

มหาวิทยาลัยราชภัฏนครปฐม

NPRU JOURNAL OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

ปีที่ 3 ฉบับที่ 1

ISSN : 1905-7105

• BISMUTH-MODIFIED ELECTRODES FROM EUCALYPTUS CHARCOAL POWDERS FOR ANODIC STRIPPING VOLTAMMETRIC DETERMINATION OF LEAD AND CADMIUM	1
Sompong Thonggamdee, Suwimon Ruengsrri and Thanyanan Sripanlom	
• การศึกษาผลจากการเติมแป้งมันสำปะหลังต่อสมบัติทางกายภาพและการย่อยสลายได้ของโฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็ง	7
ปานจันทร์ ศรีจัญญ และศรีนทิพย์ พิบูลย์ศิลป์	
• การสร้างขั้วไฟฟ้าแกรไฟต์จากไม้ยูคาลิปตัสสำหรับตรวจหาโลหะตะกั่วปริมาณน้อย	13
เกศินี เสาวงามจันทร์, ธันยนันท์ ศรีพันธ์ธม, สุวิมล เรืองศรี, และสมปอง ทองงามดี	
• การเปรียบเทียบประสิทธิภาพการทำงานของขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอนกับขั้วไฟฟ้าถ่านไม้ไผ่	22
กาญจนา โพธิ์เย็น, ธันยนันท์ ศรีพันธ์ธม, สมปอง ทองงามดี และสุวิมล เรืองศรี	
• การพัฒนาโปรแกรมประมวลผลภาพและอัลกอริทึมสำหรับธุรกิจขนาดกลางและขนาดย่อม	29
ศิริรักษ์ อินทร์น่วมพันธ์ และกิตติชัย ธนทรัพย์สิน	
• สมบัติทางโครงสร้างและทางแสงของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมที่เตรียมโดยการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วยความร้อน	39
โรสลินา ยูโซะ, กมล เอี่ยมพนาภัก, มัสลิน โชติรัตน์, จูติศักดิ์ กุลเกล้าปรการ, มติ ห่อประทุม และพงศ์พันธ์ จินดาอุดม	
• STUDY ON PHYSICAL AND OPTICAL PROPERTIES OF BaO-B ₂ O ₃ -SiO ₂ TERNARY GLASS SYSTEM	47
Suparat Tuscharoen, Narongchai Boonyopakorn, Weerapong Chayarun, Pichet Limsuwan and Weerapong Chewpraditkul	
• การวิจัยและพัฒนากระบวนการเรียนรู้วิทยาศาสตร์ท้องถิ่น เรื่อง ความหลากหลายทางชีวภาพ และการใช้ประโยชน์ของพืชและสัตว์น้ำในระบบนิเวศชายน้ำ อ.สามพราน จ.นครปฐม.....	53
ทศพร ทิพัฒน์ภานุกุล, อนุญา ทองลิมา และวาสนา เนียมแสง	
• การวิจัยและพัฒนากระบวนการเรียนรู้บทเรียนคณิตศาสตร์ท้องถิ่น เรื่อง แผนที่ชุมชนท่าพูด.....	59
ศิริชัย โสกา, อรุณี เล้าอรุณ, รัตนา ธนธนาพันธ์ และมัทริยา นาคสงวน	
• การวัดความคงตัวต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำมันภายใต้สภาวะเร่งโดยวิธีวัดค่าการนำไฟฟ้า	65
จินตนา วิบูลย์ศิริกุล, ณัฐวุฒิ จุยกะจาย และกาญจนา มะลิวัลย์	
• การพัฒนาน้ำฟักข้าวพร้อมดื่ม	73
ประภาพรณ เพ็ชรชอบ, ลาววัลย์ จันทร์วงษ์ และสุพัทธา เหลืองรัตนวัฒนะ	
• การเปลี่ยนแปลงปริมาณวิตามินบี 1 ในการผลิตข้าวกล้องอกหนึ่งแบบทั้งเปลือกและกะเพาะเปลือก	83
และข้าวอมลตึงจากข้าวขาวดอกมะลิ 105 ระดับห้องปฏิบัติการ	
วาสนา กล้าหาญ, พุทธิษษฐ์ พ่วงวีระกุล และอินทรา แถมพยัคฆ์	
• ผลของการเสริมสาหร่ายทะเล กาดำ และข้าวกล้องหอมมะลิออกต่อคุณภาพของปาห่องไก่	90
สุธรรมา พิสุทธิโสภณ	
• บัจจุบันที่มีผลต่อการตัดสินใจซื้อขนมหม้อแกงที่จำหน่ายในจังหวัดเพชรบุรี	99
อรอนงค์ ศรีพาทกุล, กัญญา วิชชชัยศ, กิตติมา ลิละพงศ์วัฒนา และจินตนา วิบูลย์ศิริกุล	
• พัฒนาการสกัดเอ็นเอเพื่อใช้ในการวินิจฉัยโรคในชาวอ้อยที่มีประสิทธิภาพและรวดเร็ว	105
สุปราณี บุญโนนแต่ และสิริภัทร พราหมณี	
• การพัฒนาชุดฝึกการเรียนการสอนโดยใช้โปรแกรม VISUAL BASIC ร่วมกับ SCILAB	113
จิรันดร บัววดใช้ และปิยะ โควินท์ทวีวัฒน์	
• การเปรียบเทียบประสิทธิภาพของวงจรถวายหา NPML ในช่องสัญญาณการบันทึกแบบแนวตั้งที่มีผลกระทบของสัญญาณรบกวนสื่อนบันทึก.....	123
ณัฐนันท์ ภัทรสวรรค์ และปิยะ โควินท์ทวีวัฒน์	
• การเปรียบเทียบความซับซ้อนของโหมมิ่งรีดไฟเวอร์แบบประมวลค่าในช่วงสำหรับระบบการบันทึกเชิงแม่เหล็กแบบแนวตั้งที่มีสัญญาณรบกวนแบบจิตเตอร์	134
สุนทร นฤฤดาพร, ปิยะ โควินท์ทวีวัฒน์, และจตุรงค์ ต้นดิบัณฑิต	
คำแนะนำสำหรับผู้เขียน	145
ตัวอย่างเทมเพลตของการเขียนบทความวิจัยภาษาไทย	148
ตัวอย่างเทมเพลตของการเขียนบทความวิจัยภาษาอังกฤษ	150
แบบฟอร์มส่งบทความเพื่อพิจารณาเลือกรวบรวมวารสารวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี	152
ใบสมัครสมาชิกวารสารวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี	153



FACULTY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
NAKHON PATHOM RAJABHAT UNIVERSITY

BISMUTH-MODIFIED ELECTRODES FROM EUCALYPTUS CHARCOAL POWDERS FOR ANODIC STRIPPING VOLTAMMETRIC DETERMINATION OF LEAD AND CADMIUM

Sompong Thongngamdee*, Suwimon Ruengsri and Thanyanan Sripanlom

Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology,
Nakhon Pathom Rajabhat University, Nakhon Pathom, Thailand

Abstract

Charcoal powders (CPs) produced from Eucalyptus under different carbonization temperatures for use as the substrate of bismuth film electrodes were examined. The electrical resistivity of CPs within an interval of 4-5 Ω was obtained by stepwise increasing carbonization temperatures to 400, 800 and finally 1,000°C with the soaking time of 30 min. The bismuth film can be generated onto the bare charcoal paste surface from internal plating (in-situ) solution to make bismuth film charcoal paste electrodes (BiF-CPEs). As shown on selected examples, BiF-CPEs exhibit a good performance in anodic stripping voltammetric analysis of some heavy metals such as lead and cadmium.

Keywords Eucalyptus, Charcoal, Lead, Cadmium, Anodic stripping voltammetry

1. INTRODUCTION

Carbon electrodes as the substrates for deposition of bismuth film were first proposed as early as in the period of initial characterization of bismuth film electrodes (BiFEs) [1-2] and supports of this type are still of continuing interest [3- 6]. Several studies have been devoted to the formation of the bismuth film onto different supporting transducers such as screen-printed carbon electrode [7], glassy carbon [8], carbon fiber [9], carbon paste [10], graphite [11], etc. Furthermore, the connection of BiFEs to stripping voltammetric procedures has been developed for the determination of trace metals, e.g. molybdenum [12], vanadium [13], chromium [14], uranium [15], beryllium [16], etc.

Among the various electrode materials available, carbon paste attracts immense attention due to its inherent properties such as simple preparation, fast and effective surface renewal, favorable signal-to-noise characteristics and the ease and variability with which carbon paste can be modified [6]. Wood charcoal powder which can be used as carbon paste electrodes [17] is one form of charcoal powders. The carbon paste electrodes made from charcoal powders or coke bonded with sugar syrup or coal tar can be produced from carbonization process at high temperatures [18]. Carbon content in high temperature carbonized charcoal can have in excess of 94%. Some carbonized charcoals were purer than natural graphite [19], and electrical properties were closely related to degree of graphitization in wood charcoals [20].

In this article, we report for the first time of preparing and characterizing the charcoal powders from Eucalyptus to use as substrate for bismuth film electrodes. The bismuth-modified electrodes from Eucalyptus charcoal powders were successfully exploited the favorable mechanical and electrochemical properties of carbon paste electrodes. The bismuth film charcoal paste electrodes (BiF-CPEs) revealed its attractive electroanalytical performance in conjunction with advanced anodic stripping voltammetric analysis for trace lead and cadmium determination.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1 Materials

All chemicals used for the preparation of stock and standard solutions were of analytical reagent grade and purchased from Sigma-Aldrich. Stock 0.1 M solutions of acetate buffer (pH 4.5) were prepared in deionized water. The atomic absorption grade of Bi(III) for plating the bismuth film and Pb(II), Cd(II) standard solutions contained 1000 mg l⁻¹ of the respective ions. The solutions were diluted as required. Deionized water was used throughout the experimental work. All measurements were carried out at room temperature.

2.2 Methods

Charcoal powders produced from Eucalyptus were prepared as mentioned previously [21]. Briefly, wood sample of Eucalyptus were cut into 12 cm² and carbonized to 400°C at the starting rate of 4°C/min and then to 800 and 1000°C (soaking time of 30 min) at the heating rate of 12°C/min. After the charcoals were allowed to cool in the furnace, the electrical resistivity was measured. Electrodes were constructed by grinding the charcoal into powders, mixing with mineral oil which is functioned as binder, and placing in a pipette tip which is used for charcoal paste container. Copper wire is inserted into the paste for electrical conductor. The design of CPEs contained in pipette tip is shown in Fig. 1.

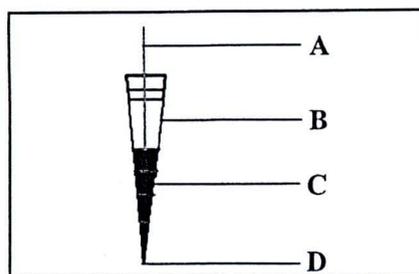


Figure 1 Charcoal powder electrode contained in pipette tip; A, copper wire; B, pipette tip; C, charcoal paste and D, electrode surface.

2.3 Apparatus

Square wave anodic stripping voltammetric (SWASV) measurements were conducted using a "Potentiostat" Electrochemical Analyzer (Edaq, Australia) connected to a laptop computer. The cell assembly consisted of BiF-CPEs working electrode, a Ag/AgCl (3 M KCl) reference electrode (Model CHI111, CH Instruments), and a platinum wire counter electrode. All glassware was soaked in a 1 M nitric acid solution and rinsed several times with deionized water prior to use.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Characterization of Eucalyptus wood charcoal

The relation between carbonizing temperatures and electrical resistivity of Eucalyptus during carbonization process is shown in Table 1. The decrease of electrical resistivity of wood charcoals as increase carbonizing temperature is indicated. The removal of insulating volatile matters and breakage of C-H bonds occurred during heating up to 400°C. C-H bonds are completely broken whereas the loss of volatiles predominates and results in an increase in

both fixed and total carbon contents in wood charcoal when the temperature is up to 800°C. Such reason depicts that electrical resistivity of wood charcoals had much decrease during carbonization temperature up to 800°C [21].

Table 1 Electrical resistivity of Eucalyptus wood charcoal at different carbonizing temperatures.

Temperature (°C)	Electrical resistivity (Ω)
room temperature	N/A
400	2.25×10^7
800	11.2
1000	4.1

Above 800°C, electrical resistivity slightly decreased due to the breakage of the C-H bond resulting in the formation of free valence electron and appeared to contribute to the electrical conductivity of wood charcoals. The increase of carbonizing temperature affected to higher C/H ratio in wood charcoals. This means that the extent of aromatization increased with increasing carbonization temperature. The aromatization of wood charcoals led to decrease in its resistivity [21].

Moreover, the electrical resistivity of Eucalyptus wood charcoal within an interval of 4-5 Ω was obtained from 5 repetitive carbonizing experiments. However, the typical ohmic resistivity of between 5 and 15 Ω shows a well-homogenized powders [6] and can readily be used as a substrate for bismuth film plating. Accordingly, in this work the Eucalyptus powders of 4.1 Ω resistance were used as a substrate throughout.

3.2 Bismuth film plated bare charcoal paste

The freshly renewed surface of the bare carbon paste in the pipette tip holder was coated with the bismuth film using an internal plating (in-situ) method. The sample solutions of Pb(II) and Cd(II) were directly spiked into the internal plating solution containing supporting electrolyte solution (0.05 M acetate buffer (pH 4.5)) and 500 ppb Bi(III) ions.

The sample solution of Pb(II) (50 ppb) and Cd(II) (50 ppb) in plating solution was accumulated with stirring by holding the potential of the BiF-CPEs at -1.0 V for 90 s. Following the preconcentration, the stirring was stopped and after 15 s equilibration, the square wave anodic stripping voltammogram was recorded over the -1.0 to -0.4 V range (using an amplitude of 25 mV, a step potential of 4 mV, and a frequency of 25 Hz). After each scan (and before the next measurement) the electrode was held at -0.4 V for 15 s (to allow removal of the oxidized species from the surface). The response of the bismuth films deposited on charcoal paste by using SWASV measurements is depicted in Fig. 2.

As shown in Fig. 2 the stripping voltammogram recorded at BiF-CPEs exhibited well-defined, sharp and undistorted stripping signals for both heavy metals with peak potentials at -0.80 and -0.56 V for cadmium and lead, respectively. The voltammogram yielded significantly high stripping peaks for both metals, implying rich preconcentration capabilities of BiF-CPEs. Also large response can be also attributed to the low measured resistivity of charcoal powders produced from carbonizing procedure and sufficient mixing between charcoal powder and mineral oil.

3.3 Analytical performance of BiF-CPEs

With the aim of attaining more insights into the electroanalytical performance of BiF-CPEs, we followed the anodic stripping voltammetric responses of the proposed electrodes for 8

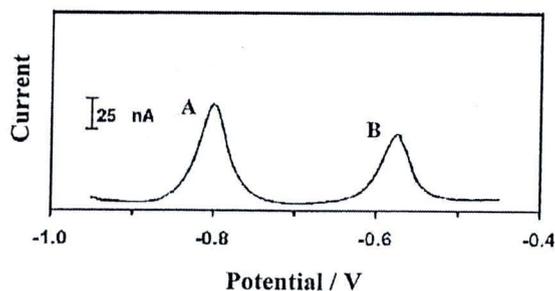


Figure 2 Square wave anodic stripping voltammogram of 50 ppb Cd (A) and 50 ppb Pb (B) at BiF-CPEs. Supporting electrolyte, 0.05 M acetate buffer (pH 4.5); accumulation, -1.0 V for 90 s with stirring, anodic potential scanning from -1.0 to -0.4 V with an amplitude of 25 mV, step potential of 4 mV, and a frequency of 25 Hz.

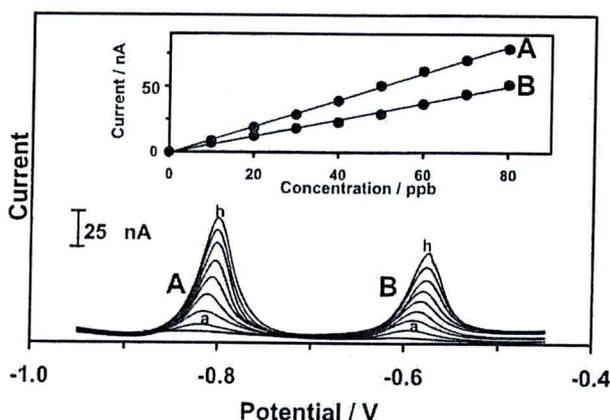


Figure 3 Square wave anodic stripping voltammograms for increasing levels of cadmium (A) and lead (B) in 10 ppb steps (curves a – h) at BiF-CPEs along with the background response (dotted line). Accumulation time, 60 s. Also shown, inset is the resulting calibration plots. Other conditions, as in Fig. 2.

successive increments of a 10 ppb additions up to 80 ppb of cadmium and lead in connection with a 60 s deposition period at a potential of -1.0 V. Those voltammograms and linear response plots were illustrated in Fig. 3.

The BiF-CPEs displayed excellent linear behavior in the examined concentration range with a correlation coefficient (R^2) of 0.998 and 0.997 for cadmium and lead, respectively. The reproducibility tests from 10 repetitive measurements ($n = 10$), in connection with 60 s deposition time at -1.0 V, yielded %R.S.D. of 3.8 and 4.5 for 20 ppb cadmium and lead, respectively (not shown). The estimated limit of detection, based on 3σ criterion for the 5 ppb cadmium and lead after a 300 s deposition step, was 1.5 and 1.2 ppb for cadmium and lead, respectively. In addition, the electrode did not show any memory effects for both analytes under inspection, which presence could be a serious obstacle for its further application to real samples.

4. CONCLUSION

We have demonstrated an attractive protocol of charcoal powders produced from Eucalyptus under different carbonization temperatures for use as the substrate of bismuth film electrodes.

The carbonizing temperature intensely affected the electrical resistivity of Eucalyptus charcoal during carbonization. The suitable conditions were started from 400 to 800 and finally up to 1000°C with the soaking time at the highest temperature of 30 min. The electrical resistivity of powders within an interval of 4-5 Ω was obtained from five repetitive carbonization processes.

The bismuth film can be generated onto the bare surface of Eucalyptus charcoal paste from internal plating (in-situ) solution to make bismuth film charcoal paste electrodes. Application of the electrodes to determine the trace amount of cadmium and lead was successful. The results exhibited a good analytical performance of the electrodes in connection to square wave anodic stripping voltammetric mode. The excellent linearity of concentration dependence, good reproducibility and low limit of detection were accomplished for both metals. Furthermore, electrode fouling and memory effects were not found on the electrodes during measurements. Hence, further efforts in this direction will attend on employing the electrodes to analyze some heavy metals in real samples. The developing of single-use electrodes for on-site measurements of cadmium and lead in the environments will also be focused.

5. ACKNOWLEDGEMENTS

Financial support from the Thailand Research Fund (TRF) and the Research Development Institute (RDI) of Nakhon Pathom Rajabhat University (NPRU) is gratefully acknowledged.

6. REFERENCES

- [1] Krolicka, A., Pauliukaite, R., Svancara, I., Metelka, R., Bobrowski, A., Norkus, E., Kalcher, K. and Vytras, K., *Electrochem. Commun.*, Vol. 4; 193, 2002.
- [2] Vytras, K., Svancara, I. and Metelka, R., *Electroanalysis*, Vol.14; 1359, 2002.
- [3] Flechsig, G.U., Korbout, O., Hocevar, S. B., Thongngamdee, S., Ogorevc, B., GrVndler P. and Wang, J. *Electroanalysis*, Vol. 14; 192, 2002.
- [4] Svancara, I., Baldrianova, L., Vlcek, M., Metelka, R. and Vytras, K., *Electroanalysis*, Vol 17; 120, 2005.
- [5] Svancara, I., Kotzian, P., Bartos, M. and Vytras, K., *Electrochem. Commun.*, Vol 7; 657, 2005.
- [6] Hocevar, S. B., Svancara, I., Vytras, K. and Ogorevc, B., *Electrochim. Acta*, Vol 51; 706, 2005.
- [7] Wang, J., Lu, J., Hocevar, S.B. and Ogorevc, B., *Electroanalysis*, Vol. 13; 13, 2001.
- [8] Hocevar, S.B., Ogorevc, B., Wang, J. and Pihlar, B., *Electroanalysis*, Vol. 14; 1707, 2002.
- [9] Hutton, E.A., Hocevar, S.B. and Ogorevc, B., *Anal. Chim. Acta*, Vol. 537; 285, 2005.
- [10] Elsuccary, S.A.A., Svancara, I., Metelka, R., Baldrianova, L., Hassouna, M.E.M. and Vytras, K., *Sci. Pap. Univ. Pardubice, Ser. A* 9; 5, 2003.
- [11] Demetriades, D., Economou, A. and Voulgaropoulos, A., *Anal. Chim. Acta*, Vol. 519; 167, 2004.
- [12] Wang, J., Thongngamdee, S. and Lu, D., *Electroanalysis*. Vol. 18; 59, 2006.
- [13] Wang, J., Lu, D. and Thongngamdee, S., *Talanta*, Vol. 69; 914, 2006.

การสร้างขั้วไฟฟ้าแกรไฟต์จากไม้ยูคาลิปตัส
สำหรับตรวจหาโลหะตะกั่วปริมาณน้อย

**Fabrication of Graphite Electrode from Eucalyptus
for Trace Analysis of Lead**

เกศินี เสาวงจันทร์, ธันชนันท์ ศรีพันธุ์ลอม*, สุวิมล เรืองศรี, และสมปอง ทองงามดี

โปรแกรมวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏนครปฐม



บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ เป็นการสร้างขั้วไฟฟ้าแกรไฟต์จากไม้ยูคาลิปตัสสำหรับตรวจหาโลหะตะกั่วปริมาณน้อย ด้วยเทคนิคสแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมทรี โดยเผาไม้ยูคาลิปตัสด้วยสภาวะที่เหมาะสม คือ 400, 700 และ 1000 องศาเซลเซียส แต่ละอุณหภูมิปล่อยให้เย็นเป็นเวลา 30 นาที วัดค่าความต้านทานไฟฟ้าของถ่านได้ 3.50 โอห์ม การวิเคราะห์หาปริมาณโลหะตะกั่วปริมาณน้อย โดยใช้สารละลายบัฟเฟอร์ pH 4.5 ในการวิเคราะห์ด้วยขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอนฟิล์มบิสมัทเพื่อใช้ในการสร้างกราฟมาตรฐาน ผลจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคสแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมทรี จะปรากฏที่คอกออกซิเดชันโพเทนเชียลที่ -0.5 โวลต์ และพบว่าเมื่อความเข้มข้นของสารมาตรฐานเพิ่มขึ้นเป็น 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7 และ 0.8 ไมโครกรัมต่อลิตร ค่ากระแสของการตรวจจับได้เพิ่มขึ้นเป็น 4.00, 10.40, 16.00, 24.00, 46.40, 51.20, 56.00 และ 62.40 นาโนแอมแปร์ ตามลำดับ การวิเคราะห์สัญญาณกระแสไฟฟ้าโดยใช้ขั้วไฟฟ้าที่เตรียมขึ้นพบว่า มีการตอบสนองของขั้วไฟฟ้าในสารละลายตะกั่วที่มีค่าใกล้เคียงกับสัญญาณกระแสไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอนและขั้วไฟฟ้าที่สามารถตอบสนองได้ คือ ขั้วไฟฟ้ายูคาลิปตัสผสมพาราฟินอค์ไอปีเปิดเทียบกับขั้วไฟฟ้า ยูคาลิปตัสบริสุทธิ์อัดแท่ง

คำสำคัญ ไม้ยูคาลิปตัส, โวลแทมเมทรี, แกรไฟต์, ตะกั่ว

Abstract

The purpose of this research is to construct the graphite electrodes from eucalyptus for trace determination of lead by square-wave anodic stripping voltammetric technique. Eucalyptus was carbonized at 400, 700 and 1000°C with the holding time of 30 min for each step. The resistivity of the eucalyptus graphite was found to be 3.50 Ω . The determination of lead using acetate buffer (pH 4.5) on bismuth coated glassy carbon electrodes was examined and showed the oxidation peak potential at -0.5 volts. The peak current of standard solution at the concentration of 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7 and 0.8 $\mu\text{g/L}$ was found to be 4.00, 10.40, 16.00, 24.00, 46.40, 51.20, 56.00 and 62.40 nA, respectively. Response signals from lead solution of prepared electrodes and glassy carbon electrode were similar. Furthermore,

electrodes made from eucalyptus graphite mixed with paraffin oil compressing into pipette tip and pure eucalyptus graphite compressing into rod shape also showed the similar signals.

Keywords eucalyptus, voltammetry, graphite, lead

1. บทนำ

เทคนิคโวลแทมเมทรี (Voltammetry) เป็นวิธีการวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้าที่อาศัยความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับศักย์ไฟฟ้า (Current-Voltage) มีส่วนประกอบสำคัญ 2 ส่วน คือ ส่วนของเซลล์ไฟฟ้า และส่วนของเครื่องมือในการควบคุมสัญญาณไฟฟ้า ซึ่งส่วนของเซลล์ไฟฟ้าประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าและสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ขั้วไฟฟ้าในการทำโวลแทมเมทรี ประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ขั้วไฟฟ้าใช้งาน และขั้วไฟฟ้าช่วยหรือร่วม ซึ่งขั้วไฟฟ้าที่มีความสำคัญคือ ขั้วไฟฟ้าใช้งาน เพราะทำหน้าที่เป็นตัวติดตามหรือตรวจวัดสารที่สนใจวิเคราะห์ ซึ่งมีหลายประเภท เช่น ขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอน ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนไฟเบอร์ ขั้วไฟฟ้าผงคาร์บอน ขั้วไฟฟ้าไส้ดินสอดำ ซึ่งขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอนเป็นขั้วไฟฟ้าที่นิยมใช้ เพราะมีความบริสุทธิ์สูง เมื่อเกิดการเกิดปฏิกิริยาเคมี มีคุณสมบัติเป็นฉนวนไฟฟ้าเมื่อมีความถี่สูงๆ และไม่ทำปฏิกิริยากับเกลือของอินทรีย์และอนินทรีย์ แต่ขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอนนั้นมีราคาสูง ดังนั้นในงานวิจัยนี้จะใช้ไม้อยูคาลิปตัสเพื่อสร้างขั้วไฟฟ้า เนื่องจากเป็นวัสดุที่มีเนื้อแข็งสามารถนำมาเผาให้เป็นถ่านแกรไฟต์ได้และสามารถนำมาสร้างเป็นขั้วไฟฟ้าในการตรวจวิเคราะห์โลหะหนักโดยใช้เทคนิคโวลแทมเมทรี

2. อุปกรณ์และวิธีการ

2.1 เครื่องมือและอุปกรณ์

- 1) เครื่องพีโคสแตต (Picostat) รุ่น e-corder 210 บริษัท eDAQ ผลิตโดยออสเตรเลีย
- 2) เครื่องวัดพีเอช (pH meter) บริษัท Mettler-Toledo.
- 3) เครื่องชั่งละเอียด (Analytical balance) บริษัท Mettler-Toledo GmbH. รุ่น AG204
- 4) เตาเผา (Furnace) บริษัท Vulcan.
- 5) เครื่องกวนสาร (Stirrer) ยี่ห้อ FAVORIT ผลิตโดยมาเลเซีย
- 6) เครื่องอัลตราโซนิก (Ultrasonic) บริษัท Elma. รุ่น T760 DH.
- 7) กล้องจุลทรรศน์ดิจิทัล (Microscope) ขนาดกำลังขยาย 400 เท่า บริษัท Olympus รุ่น CX31, America
- 8) เครื่องมัลติมิเตอร์ (Multimeter) บริษัท UNI-TREND Group Limited รุ่น UT60A, Hong Kong
- 9) เครื่องเอ็กซ์เรย์ ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ (X-ray diffraction, XRD) บริษัท Bruker Axs Model D8 Discover, Germany
- 10) เซลล์ไฟฟ้าเคมี (Electrochemical cell)
- 11) ขั้วไฟฟ้าช่วย คือ ขั้วไฟฟ้าแพลทินัม (Pt electrode)

- 12) ขั้วไฟฟ้าใช้งานชนิดต่างๆ
- 13) ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง คือ ขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl electrode)
- 14) อุปกรณ์และเครื่องแก้วพื้นฐาน

2.2 วิธีการทดลอง

2.2.1 การเตรียมวัสดุ

- 1) ตัดไม้ยูคาลิปตัสให้เป็นทรงกลม เส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 4 เซนติเมตร สูง 2 เซนติเมตร
- 2) นำไม้ยูคาลิปตัสวางใส่เบ้าหลอมแก้วแล้วนำทรายกลบให้มีขนาดประมาณ 1 เซนติเมตร
- 3) ตั้งอุณหภูมิเตาเผาให้เสถียรในครั้งเดียวก่อนการเผาที่สภาวะ 400, 700 และ 1000 องศาเซลเซียส

2.2.2 การศึกษาขนาดอนุภาคของผงถ่านไม้ยูคาลิปตัสเทียบกับผงแกรไฟต์

นำผงถ่านไม้ยูคาลิปตัส ผงแกรไฟต์ มาบดในโกร่งแล้วร่อนในตะแกรงร่อน จากนั้นนำมาวัดขนาดอนุภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์ดิจิตอล

2.2.3 การตรวจสอบโครงสร้างของผงถ่านไม้ยูคาลิปตัสเทียบกับผงแกรไฟต์

นำผงถ่านไม้ยูคาลิปตัส ผงแกรไฟต์ ที่ผ่านการร่อนด้วยตะแกรงส่งตรวจสอบโครงสร้างด้วยเครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ (XRD)

2.2.4 ศึกษาขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอนเพื่อวิเคราะห์หาโลหะตะกั่ว โดยเทคนิคสแควร์เวฟแอนอดิกสทริปปิงโวลแทมเมทรี (SWASV)

1) ทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคสแควร์เวฟแอนอดิกสทริปปิงโวลแทมเมทรีโดยใช้ขั้วไฟฟ้า glassy carbon electrode วัดสัญญาณที่ได้จากสารละลายบิสมัทเข้มข้น 2 พีพีเอ็ม ในสารละลายอะซิติกบัฟเฟอร์ 0.1 M (pH 4.5) สารละลายมาตรฐานตะกั่ว ที่ระดับความเข้มข้น 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7 และ 0.8 พีพีบี ตามลำดับ โดยทำการเดโพสิตสารที่ค่าศักย์ไฟฟ้า -1.4 โวลต์ เป็นเวลา 120 วินาที และสแกนจากค่าศักย์ไฟฟ้า -1.4 ถึง 0.3 โวลต์ บันทึกผลการวิเคราะห์ที่ได้

2) เปลี่ยนขั้วไฟฟ้าใช้งานจาก glassy carbon electrode เป็นขั้วไฟฟ้าใช้งานที่สร้างขึ้น

3) นำข้อมูลที่ได้มาสร้างกราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความสูงของพีกและความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานตะกั่ว

2.2.5 การเตรียมขั้วไฟฟ้าใช้งาน

1) การเตรียมขั้วไฟฟ้าผงแกรไฟต์เทียบกับผงถ่านไม้ยูคาลิปตัสโดยอัดขึ้นรูป

ซึ่งผงแกรไฟต์ ผงถ่านไม้ยูคาลิปตัสหนัก 1.00 g ลงในโกร่งบด บดให้ละเอียด จากนั้นทำการอัดผงถ่านไม้ยูคาลิปตัสและผงแกรไฟต์บริสุทธิ์ ผสมน้ำมันพาราฟิน และผสมดินเหนียว โดยอัดด้วยเครื่องอัด จากนั้นนำไปอัดด้วยเครื่องอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และหุ้มด้วยแผ่นพาราฟิล์ม

ตารางที่ 1 สภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมผงถ่านจากไม้ยูคาลิปตัส

สภาวะที่เผา	ลักษณะของถ่านหลังการเผา	ค่าความต้านทานไฟฟ้า(Ω)
	ได้ถ่านสีดำเข้ม เป็นก้อนแข็ง แต่เล็กกว่าเดิม ทรายที่ใช้กลับเป็นสีแดงส้ม	3.50

หมายเหตุ ค่า $R_1 = 4^\circ\text{C}/\text{min}$, $R_2 = 12^\circ\text{C}/\text{min}$, $R_3 = 12^\circ\text{C}/\text{min}$

ที่เสียบลวดทองแดงที่ขัดแล้ว ให้เหลือส่วนที่เป็นผิวหน้าขั้วไฟฟ้า แล้วนำประกอบเข้ากับเซลล์ และวัดสัญญาณทางเคมีไฟฟ้าที่ค่าศักย์ไฟฟ้า 1.4 ถึง 0.3 โวลต์ แล้วบันทึกผลการวิเคราะห์ได้

2) การเตรียมขั้วไฟฟ้าผงถ่านไม้ยูคาลิปตัสเทียบกับผงแกรไฟต์โดยการอัดใส่ปิเปตทิป

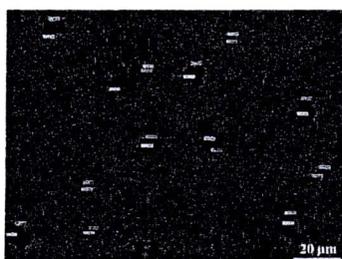
ทำการบรรจุผงถ่านไม้ยูคาลิปตัส ผงแกรไฟต์บริสุทธิ์และผสมน้ำมันพาราฟิน ใส่ในปิเปตทิปอัดให้แน่นเสียบลวดทองแดงที่ขัดแล้วลงไป ปิดส่วนบนด้วยพาราฟิล์ม นำไปประกอบเข้ากับเซลล์ และวัดสัญญาณทางเคมีไฟฟ้าที่ค่าศักย์ไฟฟ้า -1.4 ถึง 0.3 โวลต์ บันทึกผลการวิเคราะห์

3. ผลการทดลอง

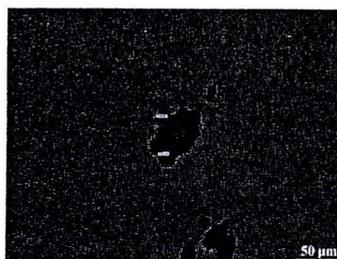
จากการศึกษาการเตรียมไม้ยูคาลิปตัสเพื่อเป็นขั้วไฟฟ้าใช้งานโดยศึกษาการเผาที่อุณหภูมิต่างๆ และได้สภาวะที่เหมาะสมดังแสดงในตารางที่ 1 ซึ่งเมื่อวัดค่าความต้านทานมีค่าน้อยที่สุด จากการศึกษาการวัดขนาดของผงถ่านไม้ยูคาลิปตัสเปรียบเทียบกับผงแกรไฟต์นั้น จากภาพที่ 1 พบว่าขนาดอนุภาคของถ่านยูคาลิปตัสกับผงแกรไฟต์มีขนาดใกล้เคียงกัน แต่อนุภาคของถ่านยูคาลิปตัสมีสีดำ ค่อนข้างใหญ่กว่าผงแกรไฟต์ และมีขนาดอนุภาคประมาณ 50 ไมโครเมตร ซึ่งใกล้เคียงกับขนาดของแกรไฟต์ และผลการตรวจสอบโครงสร้างทางเคมีของผงถ่านยูคาลิปตัสและผงแกรไฟต์มีโครงสร้างที่คล้ายกัน แต่โครงสร้างของแกรไฟต์มีความเป็นโครงสร้างผลึกมากกว่าผงถ่านยูคาลิปตัส ดังแสดงในภาพที่ 2

เมื่อนำผงถ่านไม้ยูคาลิปตัสที่ได้มาวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเครื่อง XRD เทียบกับโครงสร้างผลึกของผงแกรไฟต์ที่แกน 2 θ มี 1 ตำแหน่งที่มีค่าตรงกับผลึกคือ ตำแหน่ง 26.4733 ดังภาพที่ 2

การศึกษาขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอนเพื่อวิเคราะห์หาโลหะตะกั่วโดยเทคนิคสแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี โดยการเติมสารละลายมาตรฐานตะกั่วที่มีความเข้มข้น 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8 ไมโครกรัมต่อลิตร ตามลำดับ ลงในสารละลายอะซิติกบัฟเฟอร์ ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ pH 4.5 ซึ่งวัดสัญญาณทางเคมีไฟฟ้าที่ -1.4 โวลต์ ถึง 0.3 โวลต์ ใช้บิสมัทในการเคลือบขั้วไฟฟ้า ผลการวิเคราะห์ดังภาพที่ 3

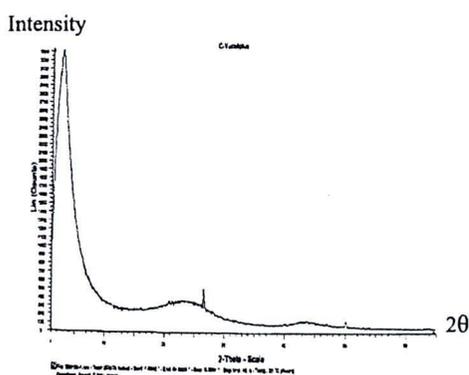


(ก)

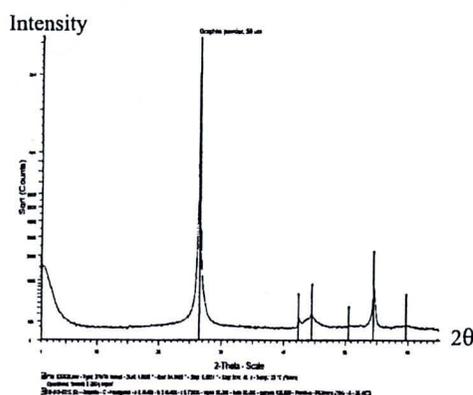


(ข)

ภาพที่ 1 ขนาดอนุภาคของวัสดุ (ก) ผงถ่านยูคาลิปตัส และ (ข) ผงแกรไฟต์

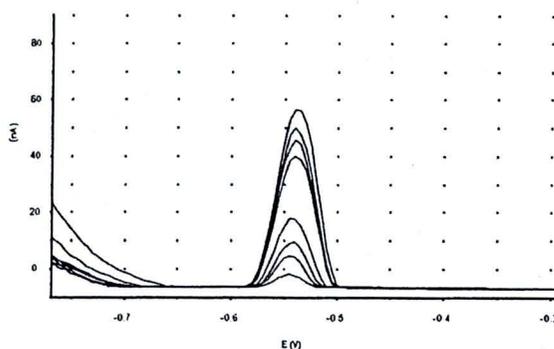


(ก)



(ข)

ภาพที่ 2 รูปแบบ XRD ของวัสดุ (ก) ผงถ่านไม้ยูคาลิปตัส และ (ข) ผงแกรไฟต์

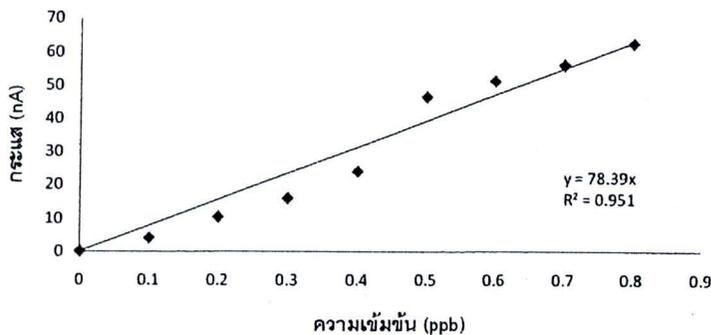


ภาพที่ 3 โวลแทมโมแกรมมาตรฐานแสดงการวิเคราะห์หาปริมาณตะกั่วด้วยเครื่องพีโคสแตท

เมื่อนำความสูงของพีคที่ได้จากโวลแทมโมแกรมของสารละลายมาตรฐานตะกั่วมาเทียบกับความเข้มข้น จะได้ผลตามตารางที่ 2 และเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารมาตรฐานกับกระแสที่ได้ เป็นกราฟมาตรฐานของตะกั่วในสารละลายอะซิเตตบัฟเฟอร์ pH 4.5 ด้วยวิธี SWASV โดยใช้ขั้วไฟฟ้า ใช้งานเคลือบบิสมัท ดังภาพที่ 4

ตารางที่ 2 แสดงการวิเคราะห์หาปริมาณตะกั่วด้วยเครื่องพีโคสแตท

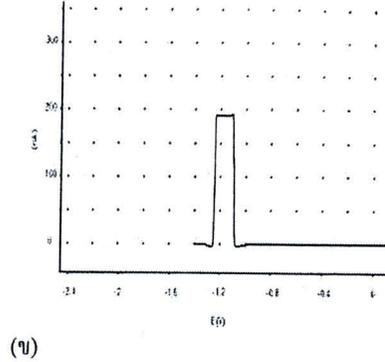
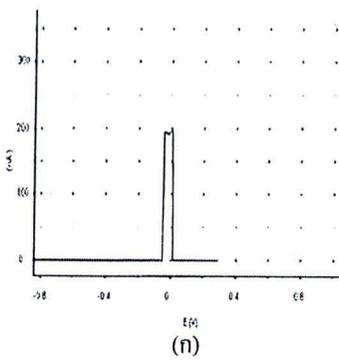
ความเข้มข้น (ppb)	กระแส (nA)
0.10	4.00
0.20	10.40
0.30	16.00
0.40	24.00
0.50	46.40
0.60	51.20
0.70	56.00
0.80	62.40

กราฟมาตรฐาน Pb+ ในสารละลายอะซิตรีกบัฟเฟอร์ pH 4.5
ด้วยวิธี SWASV โดยใช้ BIFE เป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน

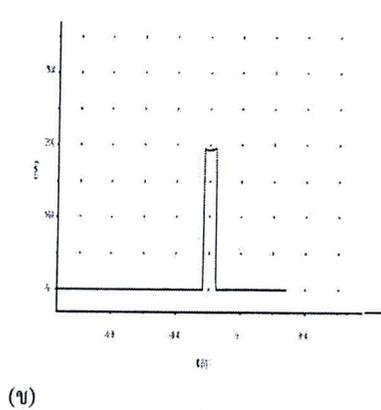
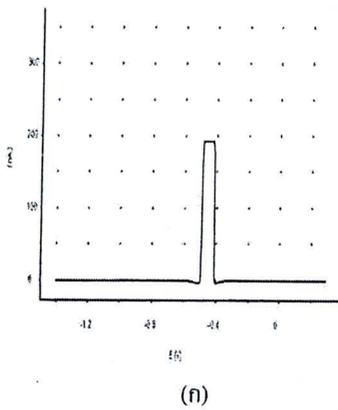
ภาพที่ 4 กราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ของกระแสกับความเข้มข้นของตะกั่ว ในสารละลายอะซิตรีกบัฟเฟอร์ pH 4.5

ภาพแสดงโวลแทมโมแกรมของขั้วไฟฟ้าผงถ่านยูคาลิปตัสเทียบกับผงแกรไฟต์โดยการใช้ตัวประสานและลักษณะที่อัดขึ้นรูปต่างกัน นำไปประกอบเข้ากับเซลล์ และวัดสัญญาณทางเคมีไฟฟ้าที่ค่าศักย์ไฟฟ้า -1.4 ถึง 0.3 โวลต์ แสดงดังภาพที่ 5 – 10

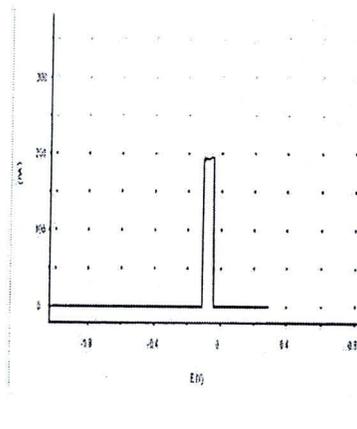
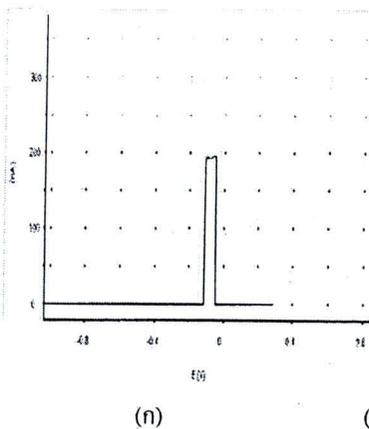
ผลการวิเคราะห์หาโลหะตะกั่วด้วยเทคนิคสแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี โดยใช้ขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอน และขั้วไฟฟ้าที่สร้างขึ้นแสดงดังภาพที่ 5-10 พบว่าขั้วไฟฟ้ายูคาลิปตัสผสมพาราฟินอัดใส่เปิดเทียบกับขั้วไฟฟ้ายูคาลิปตัสบริสุทธิ์อัดแท่งมีการตอบสนองของขั้วไฟฟ้าในสารละลายตะกั่ว โดยให้ศักย์ไฟฟ้า -0.4 V ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับสัญญาณกระแสไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอนค่าศักย์ไฟฟ้า -0.5 โวลต์



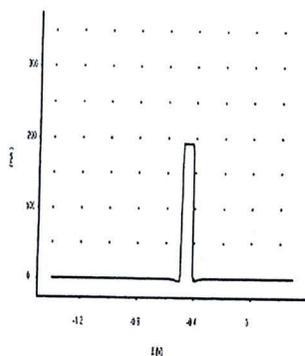
ภาพที่ 5 โวลแทจโมแกรมของการวิเคราะห์หาปริมาณตะกั่ว โดยใช้ขั้วไฟฟ้าที่อัดปิเปดทึบ
(ก) ผงถ่านไม้ยูคาลิปตัส และ (ข) ผงแกรไฟต์



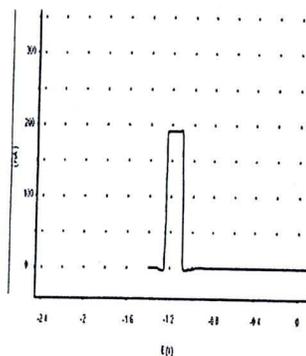
ภาพที่ 6 โวลแทจโมแกรมของการวิเคราะห์หาปริมาณตะกั่ว โดยใช้ขั้วไฟฟ้าที่ผสมน้ำมันพาราฟินอัดปิเปดทึบ
(ก) ผงถ่านไม้ยูคาลิปตัส และ (ข) ผงแกรไฟต์



ภาพที่ 7 โวลแทจโมแกรมของการวิเคราะห์หาปริมาณตะกั่ว โดยใช้ขั้วไฟฟ้าที่อัดปิเปดทึบผสมดินเหนียว
(ก) ผงถ่านไม้ยูคาลิปตัส และ (ข) ผงแกรไฟต์



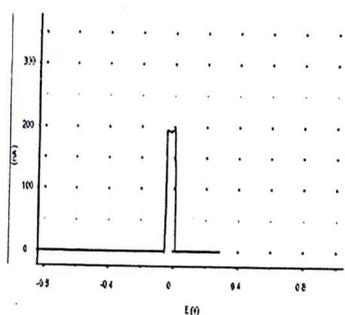
(ก)



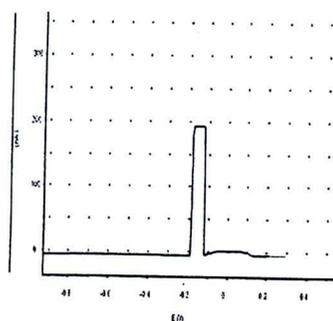
(ข)

ภาพที่ 8 โวลแทมโมแกรมของการวิเคราะห์หาปริมาณตะกั่วโดยใช้ขั้วไฟฟ้าที่อัดแท่ง

(ก) ผงถ่าน ไม้ยูคาลิปตัส และ (ข) ผงแกรไฟต์



(ก)



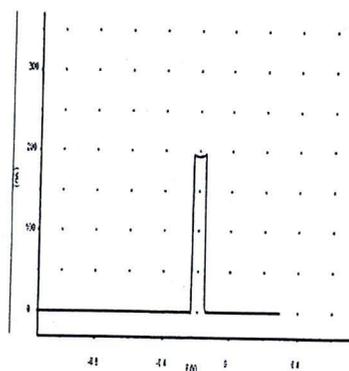
(ข)

ภาพที่ 9 โวลแทมโมแกรมของการวิเคราะห์หาปริมาณตะกั่วโดยใช้ขั้วไฟฟ้าที่อัดแท่งผสมน้ำมันพาราฟิน

(ก) ผงถ่าน ไม้ยูคาลิปตัส และ (ข) ผงแกรไฟต์



(ก)



(ข)

ภาพที่ 10 (ก) ผงถ่าน ไม้ยูคาลิปตัสที่ไม่สามารถขึ้นรูปได้

(ข) โวลแทมโมแกรมของการวิเคราะห์หาปริมาณตะกั่วโดยใช้ขั้วไฟฟ้าผงแกรไฟต์อัดแท่งผสมดินเหนียว

4. สรุปผลการทดลอง

จากการทดลองวัดขนาดของผงถ่านจากการศึกษาเปรียบเทียบประสิทธิภาพการทำงานของขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอนกับขั้วไฟฟ้าถ่านไม้ยูคาลิปตัส พบว่าขั้วไฟฟ้าถ่านไม้ยูคาลิปตัสสามารถขึ้นรูปได้ การวิเคราะห์สัญญาณกระแสไฟฟ้าโดยใช้ขั้วไฟฟ้าที่เตรียมขึ้นพบว่า มีการตอบสนองของขั้วไฟฟ้าในสารละลายตะกั่วที่มีค่าใกล้เคียงกับสัญญาณกระแสไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอน และขั้วไฟฟ้าที่สามารถตอบสนองได้คือ ขั้วไฟฟ้ายูคาลิปตัสผสมพาราฟินอัดใส่ปิเปตทิป กับขั้วไฟฟ้ายูคาลิปตัสบริสุทธิ์อัดแท่ง

5. กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณสถาบันวิจัยและพัฒนา มหาวิทยาลัยราชภัฏนครปฐม ที่ให้ทุนสนับสนุนการวิจัย

6. เอกสารอ้างอิง

- [1] ณัฐวิภา คาวเรือง. การพัฒนาวิธีการวิเคราะห์หาโลหะตะกั่วปริมาณน้อยโดยวิธีสแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิง โวลแทมเมทรี. ปรินญาวิทยาศาสตร์บัณฑิต. มหาวิทยาลัยราชภัฏนครปฐม, นครปฐม, 2551.
- [2] วิจิตรา เตือนฉายและคณะ. การหาปริมาณโลหะ โดยเทคนิคซีเควินเชิงขั้วอินเจกชันแอโนดิกสทริปปิง โวลแทมเมทรีที่ใช้ขั้วไฟฟ้าบิสมัทฟิล์มคาร์บอนพิมพ์สกรีน. คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, กรุงเทพฯ. ๑.
- [3] อรวรรณ ชัยลภากุล. การประยุกต์ใช้ขั้วไฟฟ้าฟิล์มบางโบรอนโคปโดมอนต์สำหรับการหาปริมาณสารประกอบอินทรีย์. แหล่งที่มา <http://www.research.chula.ac.th>
- [4] ศदानันท์ อัสสาไพโร. การวิเคราะห์หาแคดเมียมปริมาณน้อยโดยวิธีสแควร์เวฟแอโนดิกสทริปปิง โวลแทมเมทรี. ปรินญาวิทยาศาสตร์บัณฑิต. มหาวิทยาลัยราชภัฏนครปฐม, นครปฐม, 2551.
- [5] ทองพูล วรรณโพธิ์. ไม้ป่าเศรษฐกิจ. กรุงเทพฯ ๑, 2545.
- [6] ณัญญา รักฝักฝนและทยานิจ เพ็ชรสีม่วง. การพัฒนาขั้วไฟฟ้าฟิล์มบิสมัทสำหรับตรวจวัดโลหะหนักในเครื่องสำอาง. ปรินญาวิทยาศาสตร์บัณฑิต. จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, กรุงเทพฯ ๑, 2550.
- [7] Kumar, M. and Gupta, R.C., J. Mat. Sci. Vol. 28; 440, 1993.

การเปรียบเทียบประสิทธิภาพการทำงานของขั้วไฟฟ้า
 กลาสซีคาร์บอนกับขั้วไฟฟ้าถ่านไม้ไผ่

Comparison between the Efficiency of Glassy Carbon and
 Bamboo Charcoal Electrodes

กาญจนา โพธิ์เย็น, ธนชนันท์ ศรีพันธุ์ลอม สมปอง ทองงามดี และสุวิมล เรืองศรี*

โปรแกรมวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏนครปฐม



บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาเปรียบเทียบประสิทธิภาพการทำงานของขั้วไฟฟ้างลาสซีคาร์บอนกับขั้วไฟฟ้าถ่านไม้ไผ่ โดยเริ่มจากการเผาไม้ไผ่ให้เป็นถ่านที่นำไฟฟ้าได้ พบว่าสภาวะที่เหมาะสมในการเผาไม้ไผ่ให้เป็นถ่านที่ความต้านทานไฟฟ้าน้อยที่สุด คือ เเผาที่อุณหภูมิ 30 – 400 °C, 400 – 700 °C และเผาต่อที่อุณหภูมิ 700 – 1000 °C ที่ไว้ที่อุณหภูมิ 400, 700 และ 1000 °C เป็นเวลา 30 นาที ได้ค่าความต้านทานไฟฟ้าเท่ากับ 1.5 Ω แล้วนำมาอัดขึ้นรูปเพื่อผลิตเป็นขั้วไฟฟ้า และศึกษาการใช้งานขั้วไฟฟ้าที่ผลิตขึ้นเทียบกับขั้วไฟฟ้างลาสซีคาร์บอนเพื่อวิเคราะห์หาปริมาณโลหะตะกั่ว โดยเทคนิคสแควร์เวฟแอนโอดิกสทริปปิงโวลแทมเมทรี พบว่าขั้วไฟฟ้างลาสซีคาร์บอนให้สัญญาณในการตรวจวัดโลหะตะกั่วในสารละลายมาตรฐาน ที่ -0.52 V (scan จาก -1.4 ถึง 0.3 V เดพโพสิชันที่ 120 วินาที) ที่ความเข้มข้น 0, 0.3, 0.6, 0.9 และ 1.1 ppb ให้ค่ากระแสไฟฟ้า 0, 24, 70.4, 134.4 และ 174.4 nA ตามลำดับ มีความสัมพันธ์เป็นเส้นตรง ($R^2 = 0.9588$) ส่วนขั้วไฟฟ้าจากถ่านไม้ไผ่ให้สัญญาณตอบสนองต่อสารละลายมาตรฐานตะกั่ว

คำสำคัญ ถ่านไม้ไผ่, โวลแทมเมทรี, ขั้วไฟฟ้างลาสซีคาร์บอน, ตะกั่ว

Abstract

In this research, the efficiency of glassy carbon and bamboo charcoal electrodes was studied and compared. The suitable carbonizing condition was starting at 30 to 400 °C, raising up to 700 °C and up to 1000 °C holding time at each step for 30 minutes. The electrical resistivity measured at suitable carbonizing condition was 1.5 Ω. The efficiencies of glassy carbon and bamboo charcoal electrode were studied by analyzing of trace lead with square wave anodic stripping voltammetric technique. It was found that, glassy carbon electrode offered the signal to lead (II) standard solution at -0.52 V (scan from -1.4 to 0.3 V, deposition time at 120 second). The current at the concentration of 0, 0.3, 0.6, 0.9 and 1.1 ppb were 0, 24, 70.4, 134.4 and 174.4 nA, respectively. The linear relationship between lead concentration and response current was obtained. ($R^2 = 0.9588$). Accordingly, the electrodes produced from bamboo charcoal detected some signals to lead (II) standard solution.

Keywords Bamboo charcoal, Voltammetry, Glassy carbon electrode, Lead

1. บทนำ

โลหะหนัก [1] คือธาตุทรานซิชันที่มีความถ่วงจำเพาะมากกว่า 4 ได้แก่ ตะกั่ว, พรอท, แคดเมียม และโครเมียม เป็นต้น โลหะหนักเหล่านี้มักพบและปนเปื้อนในสิ่งแวดล้อม ซึ่งวิธีในการวิเคราะห์หาโลหะหนักมีหลายวิธี เช่น การใช้เทคนิค Atomic Absorption Spectrometer (AAS), Ultraviolet and Visible Spectroscopy (UV-Vis) และอีกเทคนิคหนึ่งที่น่าสนใจคือการใช้วิเคราะห์หาปริมาณโลหะหนัก คือ เทคนิคโวลแทมเมทรี [2] (Voltammetry) ซึ่งเป็นวิธีการวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้าที่อาศัยความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับศักย์ไฟฟ้า (Current – Voltage) โดยการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าที่ให้แก่ขั้วทำงานที่มีพื้นผิวคงที่ขนาดเล็กมีผลทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงกระแสไฟฟ้าขึ้นที่ขั้วไฟฟ้า [3] เทคนิคโวลแทมเมทรี มีส่วนประกอบสำคัญ 2 ส่วน คือ ส่วนของเซลล์ไฟฟ้า และส่วนของเครื่องมือในการควบคุมสัญญาณไฟฟ้า ซึ่งเซลล์ไฟฟ้าประกอบด้วยขั้วไฟฟ้า และสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ขั้วไฟฟ้าในการทำโวลแทมเมทรี มักประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ขั้วไฟฟ้าใช้งาน และขั้วไฟฟ้าช่วยหรือร่วม ขั้วไฟฟ้าที่มีความสำคัญ คือ ขั้วไฟฟ้าใช้งาน [4] เพราะทำหน้าที่เป็นตัวติดตามหรือตรวจวัดสารที่สนใจวิเคราะห์ ขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอนเป็นขั้วไฟฟ้าที่นิยมใช้ เนื่องจากเป็นขั้วไฟฟ้าที่มีพื้นผิวของคาร์บอนคล้ายแก้ว หรือที่เรียกว่า glassy ซึ่งจะต้องขัดให้มีความเงางามก่อนการใช้งาน ขั้วไฟฟ้านี้ถูกนำมาใช้ในเทคนิคโวลแทมเมทรีเพื่อการวิเคราะห์แบบสทริปปิง (stripping analysis) ลักษณะที่สำคัญของขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอน คือ มีความบริสุทธิ์สูง เลือดยต่อการเกิดปฏิกิริยาเคมี มีเสถียรภาพสูง มีสมบัติเป็นฉนวนไฟฟ้าเมื่อความถี่สูงๆ และไม่ทำปฏิกิริยากับเกลือของอินทรีย์และอนินทรีย์ นอกจากขั้วไฟฟ้าใช้งานกลาสซีคาร์บอนแล้ว ขั้วไฟฟ้าใช้งานที่นิยมใช้ ได้แก่ ขั้วไฟฟ้าผงคาร์บอน และขั้วไฟฟ้าไส้ดินสอด เนื่องจากเป็นขั้วไฟฟ้าที่สามารถผลิตขึ้นใช้เองได้ มีข้อดีคือใช้งานได้ง่าย ราคาไม่แพง สามารถใช้แล้วทิ้งได้ ความสามารถในการตรวจวิเคราะห์สูง [2] ทำให้มีการคิดประดิษฐ์ขั้วไฟฟ้าที่มีคุณสมบัติการใช้งานได้เทียบเท่ากับขั้วไฟฟ้าที่ใช้กันในปัจจุบัน

ผู้วิจัยจึงสนใจที่จะสร้างขั้วไฟฟ้าจากวัสดุธรรมชาติ คือ ถ่านไม้ไผ่ ซึ่งหาได้ง่ายในท้องถิ่น โดยในงานวิจัยจะนำไม้ไผ่ มาเผาให้เป็นถ่านแล้วบด ได้ผงถ่านที่มีลักษณะคล้ายผงแกรไฟต์ [5] สามารถนำมาใช้เป็นขั้วไฟฟ้าในการตรวจวิเคราะห์โลหะหนัก โดยใช้เทคนิคโวลแทมเมทรี และทดสอบการตรวจวัดโลหะหนักเพื่อทำการเปรียบเทียบประสิทธิภาพการทำงานของขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอนกับขั้วไฟฟ้าที่สร้างขึ้น

2. อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

2.1 เครื่องมือและอุปกรณ์

1. เครื่องพิโคสแตต (Potentiostat) บริษัท EDAQ รุ่น e - corder 210
2. เตาเผา (Furnace) บริษัท Vulcan
3. มัลติมิเตอร์ (Multimeters) บริษัท UNI – TREND Group Limited รุ่น UT60A

4. กล้องจุลทรรศน์ดิจิทัล บริษัท Olympus รุ่น CX 31
5. เครื่อง X-Ray Diffractometer (XRD) บริษัท Bruker AXS Model D8 Discover
6. เซลล์ไฟฟ้าเคมี (Electrochemical cell)
7. ขั้วไฟฟ้าใช้งาน 2 ชนิดคือ
 - 7.1 ขั้วไฟฟ้ากาสีคาร์บอน (Glassy carbon electrode)
 - 7.2 ขั้วไฟฟ้าไม้ไผ่ที่พัฒนาขึ้น (Bamboo electrode)
8. ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงชนิดซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl electrode)
9. ขั้วไฟฟ้าร่วมชนิดแพลทินัม (Pt electrode)

2.2 สารเคมี

1. สารละลายมาตรฐานตะกั่ว (lead (II) nitrate standard solution) ความเข้มข้น 1000 ppm
2. สารละลายมาตรฐานบิสมัท (Bismuth standard solution) ความเข้มข้น 1000 ppm

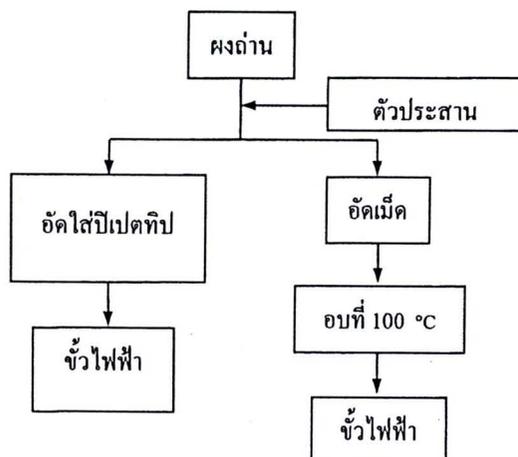
2.3 วิธีการทดลอง

2.3.1 การศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการเผาและลักษณะทางกายภาพของวัสดุ

- 1.1 นำไม้ไผ่มาตัดให้มีขนาดประมาณ 12 cm^2 สูงประมาณ 1 cm นำมาเผาในลักษณะอับอากาศที่อุณหภูมิต่าง ๆ เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสม
- 1.2 นำผงถ่านไม้ไผ่ มาบดและร่อน ศึกษาขนาดและรูปร่างของอนุภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์ดิจิทัล
- 1.3 ส่งตรวจสอบโครงสร้างด้วยเครื่อง X-Ray Diffractometer (XRD)

2.2.2 การขึ้นรูปวัสดุ

การขึ้นรูปวัสดุมี 2 วิธีคือ ขึ้นรูปโดยการอัดใส่ปีเปดทูป และการอัดเม็ดด้วยเครื่องอัด



หมายเหตุ

1. ผงถ่านที่ใช้คือผงถ่านไม้ไผ่
2. อาจมีการใช้ตัวประสานในกรณีที่ไม่สามารถขึ้นรูปตัวอย่างผงถ่านบริสุทธิ์ได้
3. ตัวประสานที่ใช้คือ พาราฟิน และดินเหนียว
4. หลังจากขึ้นรูปวัสดุแล้ว ทำการเสียบลวดทองแดง และพันด้วยพาราฟิล์ม เพื่อนำไปใช้เป็นขั้วไฟฟ้า

2.2.3 การวิเคราะห์โลหะตะกั่ว โดยเทคนิคแควร์เวฟแอนโอดิกสทริปปิงโวลแทมเมทรี

3.1 ใช้ขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอน วิเคราะห์สารละลายมาตรฐานตะกั่ว ที่ระดับความเข้มข้น 0, 0.3, 0.6, 0.9 และ 1.1 ppb ตามลำดับ โดยทำการเคปโพลิตสารที่ค่าศักย์ไฟฟ้า -1.4 V เป็นเวลา 120 วินาที และสแกนจากค่าศักย์ไฟฟ้า -1.4 ถึง 0.3 V บันทึกผลการวิเคราะห์ที่ได้

3.2 เปลี่ยนขั้วไฟฟ้าใช้งานจาก glassy carbon electrode เป็นขั้วไฟฟ้าใช้งานที่พัฒนาขึ้น

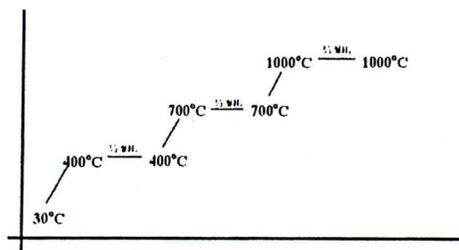
3.3 บันทึกและวิเคราะห์ผลการทดลอง

3. ผลการทดลอง

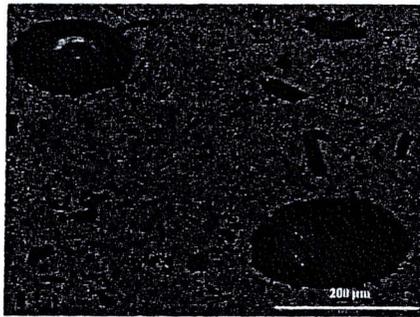
3.1 การหาสภาวะที่เหมาะสมในการเผา และลักษณะทางกายภาพของวัสดุ

จากการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมที่ใช้ในการเผาไม้ไผ่ในลักษณะอับอากาศ ให้มีค่าความต้านทานต่ำที่สุดคือการเผาในสภาวะดังภาพที่ 1 ซึ่งให้ค่าความต้านไฟฟ้าที่ 1.5 Ω

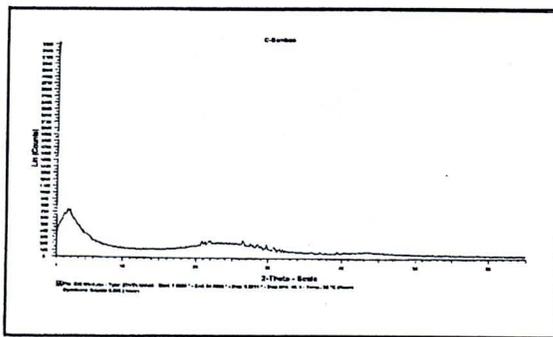
ภาพที่ 2 แสดงขนาดของผงถ่านไม้ไผ่ ถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์ดิจิทัลกำลังขยาย 400 เท่า จากภาพพบว่าผงถ่านไม้ไผ่มีรูปร่างกลม มีขนาดเฉลี่ย 200.16 μm และภาพที่ 3 แสดงโครงสร้างของผงถ่านไม้ไผ่ โดยตรวจสอบด้วยเครื่อง XRD ผลการตรวจสอบโครงสร้างแสดงดังภาพที่ 3



ภาพที่ 1 สภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมผงถ่านจากไม้ไผ่



ภาพที่ 2 การวัดขนาดอนุภาคของผงถ่านไม้ไผ่ด้วยกล้องจุลทรรศน์ดิจิทัล



ภาพที่ 3 ดิฟแฟร็กโทแกรมของผงถ่านไม้ไผ่

3.2 การขึ้นรูปวัสดุ

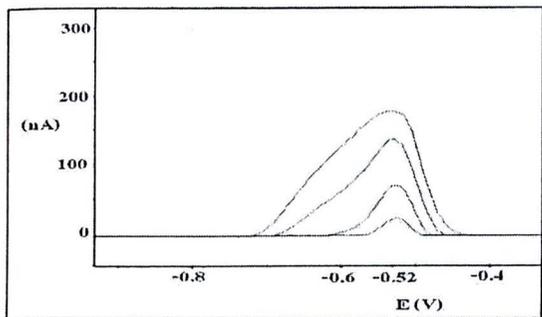
จากการขึ้นรูปวัสดุ โดยการอัดใส่ปีเปิดทึบ และการอัดเม็ด ทั้งผงถ่านบริสุทธิ์ ผงถ่านที่ใช้พาราฟิน และผงถ่านที่ใช้ดินเหนียวเป็นตัวประสานพบว่า การขึ้นรูปโดยการอัดใส่ปีเปิดทึบสามารถทำได้ทุกตัวอย่าง แต่การขึ้นรูปโดยการอัดเม็ดสามารถขึ้นรูปได้เฉพาะผงถ่านไม้ไผ่ผสมดินเหนียวเท่านั้น

3.3 การวิเคราะห์โลหะตะกั่ว โดยเทคนิคสแควร์เวฟแอนโอดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี

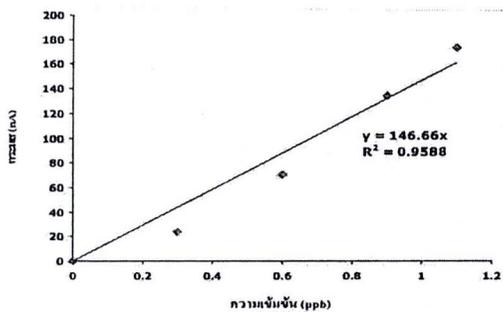
1) การวิเคราะห์โลหะตะกั่วโดยใช้ขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอนเป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน ได้ผลการทดลองดังภาพที่ 4-5 และตารางที่ 1

ตารางที่ 1 ความเข้มข้นของโลหะตะกั่วและปริมาณกระแสที่วัดได้จากเทคนิคสแควร์เวฟแอนโอดิกสทริปปิงโวลแทมเมตรี

ความเข้มข้นของโลหะตะกั่ว (ppb)	กระแส (nA)
0	0.0
0.3	24
0.6	70.4
0.9	134.4
1.1	174.4

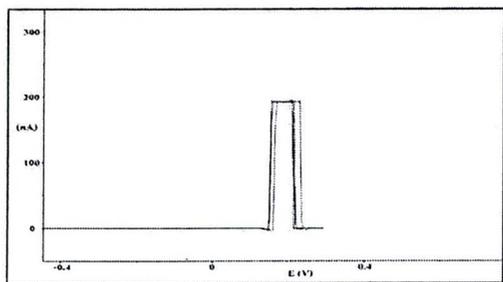


ภาพที่ 4 โวลแทมโมแกรมของการวิเคราะห์สารละลายตะกั่วมาตรฐานโดยขั้วไฟฟ้าใช้งานกลาสซีคาร์บอน

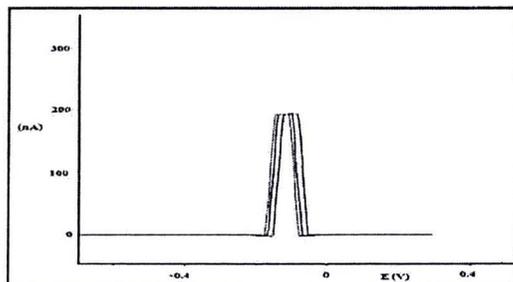


ภาพที่ 5 กราฟมาตรฐานของสารละลายตะกั่ว

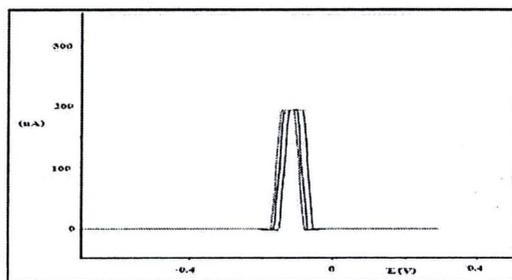
2) การวิเคราะห์โลหะตะกั่วโดยใช้ขั้วไฟฟ้าถ่านไม้ไม่เป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน ได้ผลการทดลอง ดังภาพที่ 6 (ก)-(ค)



(ก)



(ข)



(ค)

ภาพที่ 6 โวลแทมโมแกรมของสารมาตรฐานตะกั่ว ความเข้มข้น 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 และ 0.5 ppb เมื่อใช้

- (ก) ขั้วไฟฟ้าถ่านไม้ไม่ผสมดินเหนียว ขึ้นรูปโดยการอัดเม็ด
- (ข) ขั้วไฟฟ้าถ่านไม้ไม่บริสุทธิ์ขึ้นรูปโดยการอัดใส่ปีเปดทิง
- (ค) ขั้วไฟฟ้าถ่านไม้ไม่ผสมพาราฟินขึ้นรูปโดยการอัดใส่ปีเปดทิง

4. สรุปผลการทดลอง

จากการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการเผาให้ได้ถ่านไม้ไผ่ที่มีค่าความต้านทานต่ำที่สุดคือ เเผาที่อุณหภูมิ 30 – 400 °C, 400 - 700 °C, และ 700 - 1000 °C โดยทิ้งไว้ที่อุณหภูมิสูงสุดในแต่ละขั้นคือที่ 400 °C, 700 °C และ 1000 °C เป็นเวลา 30 นาที ได้ค่าความต้านทานไฟฟ้า 1.5 Ω เมื่อนำผงด่านที่เผาได้ไปวัดขนาดของอนุภาค พบว่ามีขนาดเฉลี่ย 200.16 μm และจากการศึกษาโครงสร้างด้วยเครื่อง XRD มีพีคที่แสดงถึงความเป็นผลึกของถ่านไม้ไผ่ที่ค่า $2\theta = 27.5296$ มีค่า intensity 30.2 % เมื่อเทียบกับคิฟแฟรกโทแกรมของผงแกรไฟต์มาตรฐานที่มีค่า intensity ที่ตำแหน่งเดียวกันเป็น 100% แสดงถึงการจัดเรียงตัวของคาร์บอนในผลึกแกรไฟต์ที่มีความเป็นระเบียบสูงกว่า ส่งผลให้สามารถนำไฟฟ้าได้ดีกว่าผงด่านไม้ไผ่

จากการศึกษาเปรียบเทียบประสิทธิภาพการทำงานของขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอนกับขั้วไฟฟ้าถ่านไม้ไผ่ พบว่าขั้วไฟฟ้าถ่านไม้ไผ่สามารถขึ้นรูปทั้งโดยการอัดใส่บีเปิดทึบ ในผงด่านไม้ไผ่บริสุทธิ์ รวมถึงที่ใช้พาราฟินเป็นตัวประสาน และโดยการอัดเม็ดโดยใช้ดินเหนียวเป็นตัวประสาน จากการวิเคราะห์พบว่า ขั้วไฟฟ้าผงด่านไม้ไผ่ให้สัญญาณตอบสนองในสารละลายมาตรฐานตะกั่วที่ตำแหน่ง -0.1 V ซึ่งยังไม่สามารถวิเคราะห์ได้ว่าเป็นสัญญาณของสารชนิดใดในสารละลาย ดังนั้น ขั้วไฟฟ้าถ่านไม้ไผ่จึงมีประสิทธิภาพในการตรวจวัดโลหะตะกั่วต่ำกว่าขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอน

5. กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณสถาบันวิจัยและพัฒนา มหาวิทยาลัยราชภัฏนครปฐม ที่ให้ทุนสนับสนุนการวิจัย

6. เอกสารอ้างอิง

- [1] ขวลิต เชียงกุล. โลหะวิทยา. สมาคมส่งเสริมเทคโนโลยี (ไทย-ญี่ปุ่น), กรุงเทพฯ, 2547.
- [2] ณัฐวิภา ดาวเรือง. การพัฒนาวิธีการวิเคราะห์หาโลหะหนักตะกั่วปริมาณน้อย โดยวิธีสแควร์เวฟแอนโอดิกสทริปปิง โวลแทมเมทรี. ปรินญาวิทยาศาสตร์บัณฑิต. มหาวิทยาลัยราชภัฏนครปฐม, นครปฐม, 2551.
- [3] ศคานันท์ อัสสาไพโร. การวิเคราะห์หาแคดเมียมปริมาณน้อย โดยวิธีสแควร์เวฟแอนโอดิกสทริปปิง โวลแทมเมทรี. ปรินญาวิทยาศาสตร์บัณฑิต. มหาวิทยาลัยราชภัฏนครปฐม, นครปฐม, 2551.
- [4] Kumar, M. and Gupta, R. C., Electrical resistivity of Acacia Eucalyptus wood chars, J. Mat. Sci., Vol. 28; pp. 440-444, 1993.



