รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

การทดสอบการใช้ได้ของวิธีการสกัดอาร์เซนิกทั้งหมด ด้วยเทคนิคการย่อยด้วยคลื่นไมโครเวฟ

Validation Method for Determination of Total Arsenic using Microwave Digestion Technique

วรวิทย์ จันทร์สุวรรณ

งานวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนจากงบประมาณรายได้ ประจำปีงบประมาณ พ.ศ.2560

คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลพระนคร

ชื่อเรื่อง : การทดสอบการใช้ได้ของวิธีการสกัดอาร์เซนิกทั้งหมดด้วยเทคนิคการย่อยด้วยคลื่นไมโครเวฟ

ผู้วิจัย : ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วรวิทย์ จันทร์สุวรรณ

พ.ศ. : 2560

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อทดสอบการใช้ได้ของวิธีการสกัดอาร์เซนิกทั้งหมดในตัวอย่างดิน โดยอาศัยการย่อยตัวอย่างดินด้วยเครื่องไมโครเวฟ โดยทำการวิเคราะห์ปริมาณอาร์เซนิกทั้งหมดด้วยเทคนิคกราไฟต์เฟอร์เนตอะตอมมิกแอบซอร์บชันสเปกโทรมิเตอร์ (GFAAS) โดยใช้แพลลาเดียมไนเตรทเป็นสารตัวช่วย พบว่าสภาวะอุณหภูมิที่เหมาะสมในขั้นตอน drying, ashing, atomizing และ cleaning เป็น 100, 1200, 2250, และ 2600 °C จากการเตรียมกราฟมาตรฐาน พบว่าการตอบสนองความเป็นเส้นตรง (linearity range) คือ 1 ถึง 20 ppb โดยมีค่า R^2>0.999 จากการเปรียบเทียบปริมาณอาร์เซนิกที่พบในตัวอย่างดินที่มีการเติมสารละลายมาตรฐานอาร์เซนิก 10 ppb พบว่าปริมาณอาร์เซนิกที่พบจากการย่อยด้วย HF และไม่ใช้ HF ไม่ความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญ ที่ระดับความเชื่อมั่น 95% ร้อยละการกลับคืนของความเข้มข้น 2.5 และ 10 ppb เป็น 80.3 และ 82.3% ความแม่นของการทดลอง เมื่อการทดลองซ้ำ 11 ครั้ง พบว่าร้อยละความเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (RSD) พบว่ามีค่าเท่ากับ 2.15% ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าวิธีการย่อยตัวอย่างด้วยเครื่องไมโครเวฟเหมาะสมสำหรับการนำไปประยุกต์ใช้ในการเตรียมตัวอย่างอื่น ๆ เนื่องจากรวดเร็วและให้ความแม่นยำสูง

คำสำคัญ: การทดสอบการใช้ได้, อาร์เซนิกทั้งหมด, การย่อยด้วยคลื่นไมโครเวฟ

Title : Validation method for determination of total arsenic using microwave digestion technique

Researcher : Asst.Prof.Woravith Chansuvarn, Ph.D

Year : 2017

ABSTRACT

The aim of this work was to validate the sample preparation using a microwave digestion for determination of total arsenic in a spiked soil. Graphite fernace atomic absorbtion spectrophotometer (GFAAS) technique was used to determine the total arsenic using palladium nitrate, $Pd(NO_3)_3$, as a modifier agent. The instrumental detection was performed under the condition steps of drying, ashing, atomizing and cleaning to be 100, 1200, 2250 and 2600 °C. The external calibration curve was constructed using the automatic program based on the master standard of arsenic with 20 ppb. It was found that linearity range was in the range of 1 to 20 ppb with R^2>0.999. Based on microwave digestion condition, the sample preparation with and without HF was also compared the total arsenic in the spiked soil with a 10 ppb. The result shoewd that the arsenic content obtained fron the prearation with and without HF did not significantly diferent at the 95% confidence limit. The recovery was 80.3 and 82.3% for the spiked sample with 2.5 and 10 ppb, respectively. The relative standard deviation was 2.15% (n=11). The results of this work can also confirmed that the preparation method using microwave digestion provided the more advantages, such as rapid, a little volume of reagents, completely digestion.

Keywords: Validation method, microwave digestion, total arsenic

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบคุณ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลพระนคร ที่ให้ทุนสนับสนุนงานวิจัยจากงบประมาณรายได้ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ประจำปี พ.ศ. 2560

ผู้วิจัยขอขอบคุณคณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ที่อนุเคราะห์เครื่องมือวิเคราะห์และอุปกรณ์ ขอขอบคุณ คุณกัลทิมา เจ้าหน้าที่เทคนิค บริษัทซายน์ สเปค จำกัด ที่อนุเคราะห์ตรวจสอบและแนะนำการใช้เครื่องมือวิเคราะห์และคำแนะนำ จนทำให้งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

ผู้วิจัยขอขอบคุณเพื่อน พี่ และน้องทุกท่านที่ให้ความช่วยเหลือ ให้กำลังใจ ตลอดจนช่วยแก้ไขปัญหาจนทำให้งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วรวิทย์ จันทร์สุวรรณ

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อ (ภาษาไทย)	ก
บทคัดย่อ (ภาษาอังกฤษ)	ข
กิตติกรรมประกาศ	จ
สารบัญตาราง	ฉ
สารบัญภาพ	ช
บทที่ 1 บทนำ	
ความสำคัญและที่มาของปัญหา	1
วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย	3
ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	3
บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	
นิยาม	4
คุณลักษณะเฉพาะที่แสดงคุณสมบัติของวิธีทดสอบ	5
การทดสอบความแม่น	8
การทดสอบความเที่ยง	10
การเตรียมตัวอย่าง	12
การย่อยสลายสารอนินทรีย์โดยใช้กรด	15
การเผาให้เป็นเถ้า	17
การเตรียมตัวอย่างด้วยคลื่นไมโครเวฟ	17
อะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรสโกปี	22
การทบทวนวรรณกรรม	22
บทที่ 3 การดำเนินงานวิจัย	
เครื่องมือ	25
สารเคมี	25
วิธีการทดลอง	25
บทที่ 4 ผลการทดลองและสรุปผลการทดลอง	
การหาสภาวะเครื่องมือวิเคราะห์	27

การทำกราฟมาตรฐานอาร์เซนิก 28
สภาวะที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมตัวอย่าง 29
การหาร้อยละการกลับคืน 30
ความแม่น 30

บทที่ 5 อภิปรายผลการวิจัย 32

เอกสารอ้างอิง 34
ภาคผนวก 36
ประวัติผู้วิจัย 40

สารบัญตาราง

		หน้า
ตารางที่ 2.1	เกณฑ์การยอมรับของร้อยละการกลับคืนตามมาตรฐานทางอาหารและยา	9
ตารางที่ 2.2	ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเข้มข้นกับ predicted Horwitz	11
ตารางที่ 2.3	วิธีการเตรียมตัวอย่างสำหรับการวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือบางชนิด	13
ตารางที่ 2.4	ขั้นตอนของโปรแกรมการย่อยและ acid digestion (EPA 3050B)	19
ตารางที่ 2.5	การย่อยตัวอย่างดินตามวิธี USEPA-3050B, USEPA-3051A และ USEPA-3052	21
ตารางที่ 3.1	สภาวะที่ปรับเปลี่ยนของวิธี GFAAS	25
ตารางที่ 4.1	สภาวะที่ศึกษาและสภาวะที่เหมาะสมของวิธี GFAAS	27
ตารางที่ 4.2	สภาวะที่เหมาะสมของวิธี GFAAS	28
ตารางที่ 4.3	สภาวะที่เหมาะสมย่อยตัวอย่าง	29
ตารางที่ 4.4	การหาร้อยละการกลับคืน	30
ตารางที่ 4.5	ผลการวัดซ้ำ (n=11)	31
ตารางที่ 4.6	ผลการคำนวณความแม่น	31

สารบัญภาพ

		หน้า
ภาพที่ 2.1	ลักษณะทั่วไปของ (ก) microwave oven และ (ข) vessel	18
ภาพที่ 2.2	ลักษณะ pressure vessel HF100 (รุ่นเครื่อง MW3000 ผู้ผลิต PerKinElmer)	18
ภาพที่ 2.3	ความเข้มข้นของโลหะหนักที่ทำการสกัดด้วยวิธี USEPA-3050B, USEPA-3051A และ USEPA-3052	21
ภาพที่ 2.4	ส่วนประกอบของเครื่อง AAS	22
ภาพที่ 4.1	กราฟมาตรฐานของสารละลายมาตรฐานอาร์เซนิก	28

บทที่ 1
บทนำ

ความสำคัญและที่มาของปัญหา

อาร์เซนิก หรือสารหนู (arsenic, As) เป็นธาตุกึ่งโลหะ พบได้ทั่วไปในธรรมชาติ เช่น ส่วนประกอบของหิน ถ่านหินและดิน อาร์เซนิกมีพิษร้ายแรงมาก แต่ยังถูกนำมาใช้ประโยชน์มากมาย เช่น เป็นองค์ประกอบสำคัญในอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ อุตสาหกรรมผลิตแก้ว เซรามิก กระจก กระจกสีและสีย้อม การผลิตยากำจัดศัตรูพืช อุตสาหกรรมฟอกหนัง และโรงงานถลุงเหล็ก อาร์เซนิกที่พบในธรรมชาติ แบ่งเป็นอาร์เซนิกอนินทรีย์ (inorganic arsenic) และอาร์เซนิกอินทรีย์ (organic arsenic) อาร์เซนิกในรูปฟอร์มที่อาร์เซนิกอนินทรีย์มีความเป็นพิษสูงมากกว่าอาร์เซนิกอินทรีย์ โดยองค์การวิจัยโรคมะเร็งนานาชาติ (The International Agency for Research on Cancer, IARC) ซึ่งเป็นหน่วยงานขององค์การอนามัยโลกจัดอาร์เซนิกอนินทรีย์เป็นสารก่อมะเร็งในมนุษย์ (carcinogenic to humans (group 1)) หมายถึง เป็นสารที่มีการยืนยันชัดเจนว่าเป็นสารก่อมะเร็ง โดยส่วนใหญ่จะพบอาร์เซนิกอนินทรีย์ในโรงงานอุตสาหกรรมที่มีการใช้อาร์เซนิกเป็นองค์ประกอบ ส่วนอาร์เซนิกอินทรีย์ส่วนมากพบมากในสัตว์ทะเล โดยเฉพาะอย่างยิ่งปลาเป็นรูปแบบที่ไม่เป็นอันตรายต่อร่างกายมนุษย์ (Bhattacharya et al., 2007)

การวิเคราะห์หาปริมาณอาร์เซนิกในตัวอย่างต่าง ๆ นิยมใช้วิธี graphite furnace atomic absorption spectrometry (GF-AAS) ซึ่งเป็นการหาปริมาณอาร์เซนิกในรูปอาร์เซนิกทั้งหมดหรืออาร์เซนิกรวม (total arsenic) เช่นในตัวอย่างข้าว (Nriagu and Lin, 1995) แต่เนื่องจากความเป็นพิษของอาร์เซนิกขึ้นอยู่กับชนิดและรูปแบบ (species) ที่แตกต่างกันของอาร์เซนิก ดังนั้นจึงมีการศึกษาหาปริมาณรูปแบบของอาร์เซนิก (speciation) โดยใช้วิธี hydride generation atomic absorption spectrometry (HG-AAS) แต่เทคนิค HG-AAS เป็นเทคนิคที่ค่อนข้างยุ่งยาก แต่มีข้อดีคือสามารถตรวจได้ระดับต่ำมากและไม่มีการรบกวนจากตัวรบกวน ในปัจจุบันเทคนิคที่นิยมกันมากคือ inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) ซึ่งเป็นเทคนิคที่สามารถวิเคราะห์หาปริมาณอาร์เซนิกรวมถึงโลหะหนักชนิดอื่นได้ด้วย เป็นเทคนิคที่มีความไววิเคราะห์สูง (sensitivity) และสามารถวิเคราะห์ได้หลายธาตุในครั้งเดียวกัน (multielement analysis) และเพื่อจำแนกรูปแบบของอาร์เซนิกได้ดียิ่งขึ้นจึงมีการนำเทคนิคการแยกแบบสมรรถนะสูง high performance liquid chromatography (HPLC) มาต่อเข้ากับเทคนิค HG-AAS หรือ ICP-MS (Cullen, 1989)

เทคนิค HPLC-ICP-MS ได้มีรายงานผลงานวิจัยการวิเคราะห์อาร์เซนิกอนินทรีย์ในข้าวจำนวนมาก (Baba et al., 2008; Narukawa et al., 2008; Signes-Pastor et al., 2009; Huang et al., 2010; Arao et al., 2011; Basista et al., 2011) การเลือกใช้เทคนิคการวิเคราะห์รูปแบบของอาร์เซนิกในข้าวเป็นตามข้อกำหนดขององค์กรระหว่างประเทศ ซึ่งเมื่อปี 2013 Joint FAO/WHO Food

standards Programme Codex Committee on Contaminantd in Foods ได้รายงานความเชื่อมั่นของเทคนิค HPLC-ICP-MS สำหรับเป็นวิธีมาตรฐานในการวิเคราะห์อาร์เซนิกอนินทรีย์ในข้าว (Codex Alimentarius Commission, 2013) อย่างไรก็ตาม เทคนิค HPLC-ICP-MS มีราคาของเครื่องมือวิเคราะห์ที่สูงมาก เพื่อให้การวิคราะห์สามารถทำได้โดยให้ผลการวิเคราะห์ที่ไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ จึงได้มีการพัฒนาวิธีการวิเคราะห์โดยศึกษาวิธีการสกัดตัวอย่างข้าวเพื่อนำไปวิเคราะห์หารูปแบบของอาร์เซนิก พบว่าการสกัดด้วยตัวสกัดที่ต่างกัน (น้ำ กรดไนตริก เมทานอล และ เอนไซม์) และวิธีสกัดที่ต่างกัน (shaking, heating, ultrasonic, accelerate และ microwave) จะทำให้ผลการสกัดแตกต่างกัน ซึ่งการสกัดที่ดีที่สุดคือใช้น้ำและสกัดด้วยไมโครเวฟที่อุณหภูมิ 80°C (Narukawa et al., 2008) Welna et al. (2015) ได้รวบรวมรายงานวิจัยการวิเคราะห์อาร์เซนิกทั้งหมดและรูปแบบของอาร์เซนิกที่เกี่ยวกับเทคนิคการวิเคราะห์ การสร้างกราฟมาตรฐาน ขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างและการควบคุมคุณภาพของผลการทดลอง พบว่าการเตรียมตัวอย่างเป็นขั้นตอนที่สำคัญที่สุดในกระบวนการวิเคราะห์อาร์เซนิกทั้งหมดและรูปแบบของอาร์เซนิก การเตรียมตัวอย่างที่พบโดยทั่วไปคือการย่อยเบียก (wet digestion) และการสกัด (extraction)

เนื่องจากเทคนิค HPLC-ICP-MS มีข้อจำกัดด้านราคาเครื่องมือวิเคราะห์ที่มีราคาสูง Pasias et al. (2013) ได้เผยแพร่รายงานวิจัยวิธีวิเคราะห์อาร์เซนิกทั้งหมดและรูปแบบของอาร์เซนิกโดยเทคนิค electrothermal atomic absorption spectrometry (ETAAS) หรือ GF-AAS โดยอาศัยการเตรียมตัวอย่างข้าวด้วยวิธีการย่อยด้วยคลื่นไมโครเวฟ (microwave) โดยวิธีที่เสนอสามารถวิเคราะห์ได้ทั้งรูปแบบอาร์เซนิกทั้งหมดและรูปแบบของอาร์เซนิกอนินทรีย์ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงสนใจทำการตรวจสอบการใช้ได้ของวิธีที่พัฒนาขึ้นสำหรับการวิเคราะห์อาร์เซนิกทั้งหมดโดยการย่อยเปียก (wet digestion) และวิธีการย่อยด้วยคลื่นไมโครเวฟ (microwave digestion) และทำการตรวจวัดเชิงปริมาณอาร์เซนิกด้วยเครื่องอะตอมมิกแอบซอร์บชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์

เครื่องย่อยสลายตัวอย่างด้วยคลื่นไมโครเวฟเป็นเครื่องมือเตรียมตัวอย่างให้เหมาะสม ก่อนนำตัวอย่างที่ได้ไปวิเคราะห์หาปริมาณโลหะชนิดต่าง ๆ โดยใช้เครื่องมืออื่น ๆ เช่น AAS, GFAAS และ ICP เป็นต้น ทั้งนี้ในการวิเคราะห์หาปริมาณโลหะในตัวอย่างสิ่งแวดล้อม เช่น ดิน น้ำเสีย กากของเสีย ตะกอน และสารชีวภาพ จะต้องทำการย่อยสลายสารประกอบอินทรีย์ออกก่อน เพื่อทำให้โลหะอยู่ในรูปสารละลายไอออน และลดปัญหาจากการรบกวนค่าสัญญาณการวิเคราะห์จากสารประกอบอินทรีย์ (EPA Method 3051) การทำงานของเครื่องไมโครเวฟระบบการย่อยสลายอาศัยหลักการให้พลังงานแก่ตัวอย่างในช่วงคลื่นไมโครเวฟ (ความยาวคลื่น 10^{-2}–10^{-4} เมตร) ซึ่งเป็นพลังงานที่ทำให้โมเลกุลของน้ำเกิดการสั่นและทำให้เกิดความร้อนขึ้นอย่างฉับพลัน และในการย่อยสลายตัวอย่างนิยมใช้กรดอินทรีย์ชนิดต่าง ๆ เช่น กรดไนตริกเข้มข้น กรดไฮโดรเจนคลอไรด์เข้มข้น หรือใช้กรดมากกว่า 1 ชนิดผสมกัน เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการย่อย ทำให้เกิดการย่อยสลายพันธะและโครงสร้างของสารประกอบอินทรีย์ให้หมดสิ้นไป โดยส่วนใหญ่เครื่องไมโครเวปจะมีระบบการย่อยแบบปิด (close system) ซึ่งสามารถควบคุมอุณหภูมิและความดันตามที่กำหนด และใช้

ระยะเวลาในการย่อยได้พร้อม ๆ กันอย่างน้อย 10 ตัวอย่าง ทำให้สามารถย่อยตัวอย่างได้อย่างรวดเร็ว ใช้เวลาประมาณ 30 นาที รวมทั้งมีวิธีมาตรฐาน (standard method) รับรองเทคนิคการย่อยสลายตัวอย่างโดยใช้เครื่องไมโครเวฟ

วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

1) เพื่อตรวจสอบการใช้ได้ของวิธีวิเคราะห์อาร์เซนิกทั้งหมดที่พัฒนาขึ้นโดยอาศัยกระบวนการย่อยตัวอย่างด้วยเครื่องไมโครเวฟ

ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

องค์ความรู้เกี่ยวกับวิธีการวิเคราะห์ปริมาณอาร์เซนิกโดยผ่านกระบวนการเตรียมตัวอย่างที่เหมาะสม

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลพระนคร

บทที่ 2
เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

นิยาม

การทดสอบความใช้ได้ของวิธีวิเคราะห์ (validation method) กระบวนการที่พิสูจน์ว่าวิธีทดสอบมีความเหมาะสมที่จะนาไปใช้ทดสอบตามวัตถุประสงค์ที่ต้องการใช้งาน โดยจัดทำหลักฐานที่เป็นรูปธรรมยืนยันเพื่อแสดงถึงคุณภาพ ระดับความน่าเชื่อถือของการทดสอบภายใต้เงื่อนไขความจำเพาะของวิธีทดสอบทั้งนี้โดยการตรวจสอบคุณลักษณะเฉพาะของวิธีทดสอบ (method performance characteristic) ได้แก่ การทดสอบความเที่ยง (precision) ความแม่น (accuracy) ขีดจำกัดในการตรวจพบ (limit of detection; LOD) ขีดจำกัดในการวัดเชิงปริมาณ (limit of quantitation; LOQ) ความเอนเอียง (bias) ความจำเพาะ (selective/specificity) สภาพไว (sensitivity) ช่วงการใช้งาน (work range) ความสัมพันธ์เชิงเส้นตรง (linearity) ความคงทนของวิธี (robustness) ซึ่งวิธีทดสอบแต่ละวิธีไม่จำเป็นต้องตรวจสอบทุกคุณลักษณะเฉพาะขึ้นอยู่กับประเภทของวิธีทดสอบ

การทดสอบความใช้ได้ (validation) ตามมาตรฐาน ISO/IEC 17025 : 2005 หมายถึงการยืนยันโดยการตรวจสอบและจัดทำหลักฐานที่เป็นรูปธรรม เพื่อแสดงว่าข้อกำหนดพิเศษต่าง ๆ สำหรับการใช้ตามที่ตั้งใจไว้โดยเฉพาะสามารถบรรลุผลได้ครบถ้วน

การทดสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบ (test method validation) คือ กระบวนการที่พิสูจน์ว่าวิธีทดสอบมีความเหมาะสมที่จะนำไปใช้ทดสอบตามวัตถุประสงค์ ที่ต้องการใช้ โดยมีหลักฐานยืนยันหลักฐานที่ต้องทำการ ตรวจสอบยืนยันนั้น ขึ้นอยู่วัตถุประสงค์ของการทดสอบวัตถุประสงค์ที่แตกต่างกัน การตรวจสอบยืนยันจะแตกต่างกันด้วย เช่นการทดสอบเชิงคุณภาพกับการทดสอบเชิงปริมาณจะมีปัจจัยที่ต้องตรวจสอบต่างกัน ดังนั้นการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบจึงต้องคำนึงถึงปัจจัยหลายประการ เช่น ประเภทของการทดสอบ

หลักฐานที่ใช้ในการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบเพื่อยืนยันของห้องปฏิบัติการ คือผลการทดสอบคุณลักษณะเฉพาะของวิธี ซึ่งเป็นข้อมูลที่แสดงถึงคุณภาพ ระดับความน่าเชื่อถือของการทดสอบภายใต้เงื่อนไข ความจำเพาะของวิธีทดสอบโดยใช้หลักการทางสถิติมาแสดง ได้แก่ ความเที่ยง (precision) ความแม่น (accuracy) ขีดจำกัดในการตรวจพบ (LOD) ขีดจำกัดในการวัดเชิงปริมาณ (LOQ) ความเอนเอียง (bias) ความจำเพาะ สภาพไว ช่วงความเข้มข้นที่ทดสอบ ความสัมพันธ์เชิงเส้นตรง ความคงทนของวิธี ห้องปฏิบัติการต้องเลือกวิธีทดสอบตามความเหมาะสมกับตัวอย่าง โดยทั่วไปจะเลือกใช้วิธีมาตรฐาน (standard method) ซึ่งเป็นวิธีที่ยอมรับทั่วไป ในวงการที่เกี่ยวข้องมีการตีพิมพ์ไม่ว่าจะเป็นมาตรฐานระหว่างประเทศ ระดับภูมิภาค หรือระดับประเทศ หรือโดยองค์การทางวิชาการที่มีชื่อเสียง เช่น ISO, ASTM, AOAC และ AWWA เป็นต้น วิธีมาตรฐานจะมีข้อมูลที่แสดงคุณลักษณะเฉพาะของวิธีหรือมีข้อมูลการเปรียบเทียบผลการวัดระหว่างห้องปฏิบัติการที่มีความเชี่ยวชาญเฉพาะด้าน (collaborative trial) เมื่อพิจารณาแล้วว่าวิธี

มาตรฐานที่เลือกมีความเหมาะสมกับความต้องการห้องปฏิบัติการต้องทาการทวนสอบ (verification) เพื่อยืนยันว่าสามารถนามาใช้ภายใต้เงื่อนไขที่กำหนดและยังคงให้ผลการทดสอบที่ไม่แตกต่างจากที่กำหนดในวิธีมาตรฐานก่อนนำมาใช้

คุณลักษณะเฉพาะที่แสดงคุณสมบัติของวิธีทดสอบ

1. ความแม่น (accuracy)

ความแม่นเป็นคุณลักษณะที่ชี้ว่าผลการทดสอบมีค่าเข้าใกล้ค่าจริงหรือค่าอ้างอิงหรือค่าที่ยอมรับ เนื่องจากในทางปฏิบัติยากที่จะทราบค่าจริง จึงใช้วิธีเปรียบเทียบกับค่าที่ยอมรับแทน เป็นคุณลักษณะที่แสดงถึงความสอดคล้องกับค่าจริง การตรวจสอบความแม่นของวิธีทดสอบ ทำได้ 2 แบบ ดังนี้

1) การเปรียบเทียบกับค่าอ้างอิงหรือค่าที่ยอมรับ (reference value) ทำได้ 2 วิธี คือทดสอบเปรียบเทียบกับวัสดุอ้างอิง (reference material; RM) ซึ่งวัสดุอ้างอิงควรจะสอบกลับ (traceable) ไปยังระบบมาตรฐานสากลซึ่งถ้าเป็นไปได้ควรไปถึง SI unit โดยทั่วไปวัสดุที่สอบกลับไปถึง SI unit คือวัสดุอ้างอิงรับรอง (CRM) และอีกวิธีโดยการทดสอบตัวอย่างกับวิธีอื่นที่อ้างอิงได้ เช่น standard method เปรียบเทียบผลโดยใช้หลักทางสถิติ

2) การตรวจสอบค่าคืนกลับ (recovery test) กรณีไม่มีวัสดุอ้างอิง การตรวจสอบความแม่นให้ทำโดยการเติมธาตุที่ทดสอบซึ่งเป็นสารมาตรฐานและรู้ค่าที่แน่นอนปริมาณน้อยลงในตัวอย่าง (spike/fortified sample) แล้วทดสอบและคำนวณหาร้อยละการกลับคืน (% recovery)

2. ความเที่ยง (precision)

ความเที่ยง เป็นคุณลักษณะที่แสดงความสามารถในการทดสอบ ตัวอย่างซ้ำหลายครั้งแล้วให้ผลใกล้เคียงกัน หรือหมายถึง การทดสอบนั้นให้ผลที่ใกล้เคียงเมื่อทำด้วยวิธีเดียวกัน ภายใต้สภาวะที่ใกล้เคียงกัน มักแสดงในรูปของค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (standard deviation; s) หรือค่าความแปรปรวน (variance; s^2) หรือสัมประสิทธิ์ความแปรปรวน (coefficient of variation; CV) หรือค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (relative standard deviation; RSD) เกี่ยวข้องกับการคลาดเคลื่อนแบบสุ่ม (random error) คำที่จะแสดงค่าความเที่ยงในวิธีทดสอบต่าง ๆ มักจะใช้คำว่า repeatability หรือ reproducibility อย่างไรก็ตาม ความเที่ยงไม่ได้บอกถึงความถูกต้องของผลการทดสอบ แต่ชี้ว่าการทดสอบนั้นมีความสม่ำเสมอ เที่ยงตรงในระดับใดเมื่อมีการทดสอบซ้ำ โดยทั่วไปการตรวจสอบความเที่ยงใช้สภาวะ (condition) ในการทดสอบ 3 สภาวะ คือ

1) repeatability condition เป็นสภาวะการทดสอบที่ทำในสภาวะเดิมทั้งหมด ได้แก่ตัวอย่าง เครื่องมือ สารเคมี วิธีทดสอบ ผู้ทดสอบและห้องปฏิบัติการเดียวกัน ทดสอบซ้ำในช่วงเวลาสั้นที่สุดเท่าที่ทำได้ ข้อมูลที่ได้จากการ ตรวจสอบสภาวะแบบนี้ใช้ชี้คุณลักษณะของวิธีได้ แต่ไม่สามารถใช้ควบคุมสภาวะการทดสอบในระยะยาวได้

2) intermediate precision condition เป็นสภาวะการทดสอบที่ทำในสถานที่เดิม ทดสอบในช่วงเวลาหนึ่ง ซึ่งอาจทาให้สภาวะการทดสอบอื่นๆ ที่เปลี่ยนด้วย เช่น เปลี่ยนผู้ทดสอบ ทั้งนี้เพื่อให้สามารถครอบคลุมการเปลี่ยนแปลงที่อาจเกิดขึ้นในสภาวะการทำงานจริง ข้อมูลที่ได้สามารถนำไปใช้ควบคุมคุณภาพการทดสอบในระยะยาวของห้องปฏิบัติการได้

3) reproducibility condition เป็นสภาวะการวัดตัวอย่างเดิม แต่มีการเปลี่ยนแปลงสภาวะบางประการ เช่น เปลี่ยนผู้ทดสอบด้วยเครื่องมือและห้องปฏิบัติการที่ต่างกัน การตรวจสอบด้วยสภาวะเช่นนี้ไม่จำเป็นสำหรับห้องปฏิบัติการเดี่ยว แต่ใช้ในกรณีที่ต้องการให้วิธีทดสอบเป็นวิธีมาตรฐานสามารถใช้กับห้องปฏิบัติการทั่วไป ความเที่ยงที่ได้จึงเป็นตัวแทนของวิธีทดสอบ การทำ intermediate precision ถือเป็น reproducibility ของห้องปฏิบัติการเดี่ยวได้

3. ขีดต่ำสุดการตรวจวัด (limit of detection)

ขีดจำกัดในการตรวจพบ หมายถึงปริมาณความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถตรวจวัดได้ แต่ไม่สามารถ แสดงปริมาณได้อย่างมีความแม่น เป็นค่าที่ต่างจากค่าศูนย์ และมีค่ามากกว่าค่าความไม่แน่นนอนของวิธีทดสอบ คุณลักษณะข้อนี้จำเป็นต้องจัดทำในกรณีที่วัดสารปริมาณน้อยมากๆ มีการรายงานว่าตรวจไม่พบในตัวอย่าง จำเป็นต้องรายงานค่าขีดจากัดในการตรวจพบด้วยซึ่งเป็นคุณสมบัติที่แสดงความสามารถของวิธีในการตรวจวัดได้โดยมีความมั่นใจร้อยละ 99 ว่าสัญญาณที่ตรวจพบเป็นสัญญาณที่มาจากสารที่วัด การรายงานค่าขีดจำกัดในการตรวจพบ ไม่ต้องรายงานค่าความไม่แน่นอนของผลการทดสอบ ค่า LOD ของวิธีทดสอบ ต่างกับค่าสัญญาณต่ำสุดของเครื่องมือทดสอบที่ใช้ signal to the noise ratio ในการชี้บ่งคุณลักษณะของเครื่องมือ แต่การหาค่า LOD ของวิธีทดสอบต้องทำตามขั้นตอนของวิธีทดสอบทั้งหมด โดยทั่วไป LOD มีค่าประมาณ 3 เท่าของส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานของสารละลายแบลงค์ของตัวอย่าง

4. ขีดจากัดในการวัดเชิงปริมาณ (limit of quantitation, LOQ)

ขีดจำกัดในการวัดเชิงปริมาณ คือปริมาณความเข้มข้นต่ำสุดของสารที่ทดสอบ ซึ่งสามารถหาปริมาณได้โดยที่มีความแม่นและความเที่ยงเป็นที่ยอมรับ สามารถแสดงค่าความไม่แน่นอนของการทดสอบได้ ดังนั้นขีดจำกัดในการวัดเชิงปริมาณจึงเป็นคุณสมบัติของวิธีที่แสดงความสามารถของวิธีในการรายงานผลที่ความเข้มข้นต่ำสุดที่ มีความแม่น ความเที่ยงและความไม่แน่นอนอยู่ในเกณฑ์ที่ยอมรับ โดยทั่วไป LOQ จะมีค่าเป็น 3 เท่าของ LOD หรือประมาณ 10 เท่าของส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานแต่บางกรณี LOQ อาจมากกว่าหรือน้อยกว่า 10 เท่าของส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานก็ได้ขึ้นอยู่กับแต่ละเทคนิคของการทดสอบและการนำผลการตรวจสอบความแม่นมาพิจารณาปรับตามความเหมาะสมการตรวจสอบ LOD และ LOQ จะตรวจสอบเฉพาะการทดสอบธาตุปริมาณต่ำๆ เท่านั้น ในระดับ trace หรือ ultra-trace ในการทดสอบธาตุปริมาณสูงไม่ต้องตรวจสอบ

5. ความสัมพันธ์เชิงเส้นตรง (linearity)

ความสัมพันธ์เชิงเส้นตรง เป็นคุณลักษณะเฉพาะของวิธีทดสอบที่แสดงความสัมพันธ์อย่างเป็นสัดส่วนโดยตรง ระหว่างปริมาณที่ทราบค่ากับปริมาณจากการวัด/ทดสอบ จำเป็นต้องตรวจสอบสำหรับวิธีที่ มีช่วงการทดสอบ หรือมีช่วงการใช้งานที่กว้าง การตรวจสอบความความสัมพันธ์เชิงเส้นตรงทำได้ 2 กรณี คือ

1) ความสัมพันธ์เชิงเส้นตรงของเครื่องมือ เป็นคุณลักษณะที่แสดงความสมพันธ์อย่างเป็นสัดส่วนโดยตรง ระหว่างสัญญาณจากเครื่องมือวัดและความเข้มข้นของสารในช่วงของการใช้งานโดยใช้กราฟมาตรฐาน โดยตามทฤษฎีแล้วความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณกับสัญญาณจากเครื่องมือเป็นเส้นตรง ในการหาปริมาณความสัมพันธ์เชิงเส้นตรงของเครื่องมือเกี่ยวข้องกับสภาพไวและบางกรณีเกี่ยวข้องกับ matrix effect ด้วย

2) ความสัมพันธ์เชิงเส้นของวิธีทดสอบ เป็นความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของสารมาตรฐานที่วัดกับปริมาณที่วัดได้ ทดสอบโดยใช้วัสดุอ้างอิงรับรองหรือวัสดุอ้างอิงที่มีเนื้อสารเดียวกันหรือใกล้เคียงกับตัวอย่างความสัมพันธ์เชิงเส้นไม่ใช้คุณสมบัติเชิงปริมาณ หากการตรวจสอบพบว่าความสัมพันธ์ไม่เป็นเส้นตรง อาจสามารถแก้ไขได้ด้วยการใช้สมการอื่นหรือกำหนดช่วงให้แคบลงที่มีความสัมพันธ์เชิงเส้นตรง

6. สภาพไว (sensitivity)

สภาพไวของวิธีทดสอบหมายถึงโอกาสที่สัญญาณการวัดจะเปลี่ยนไปเมื่อความเข้มข้นเปลี่ยนไป ถ้ามีสภาพไวสูงแสดงว่าวิธีดังกล่าวสามารถแสดงความแตกต่างได้ดีเมื่อความเข้มข้นเปลี่ยนเพียงเล็กน้อย การเปลี่ยนแปลง ของสัญญาณวัดกับความเข้มข้นจะต้องมีความสัมพันธ์กันเป็นเส้นตรงจึงจะใช้สภาพไว ในสภาวะนั้นในการทดสอบเชิงปริมาณได้ สภาพไวของวิธีการทดสอบบางครั้งแสดงคุณสมบัติใน 2 ลักษณะ คือขีดจำกัดในการตรวจพบและขีดจำกัดในการวัดเชิงปริมาณ หากวิธีทดสอบมีสภาพไวเปลี่ยนแปลงในแต่ละวัน วิธีทดสอบดังกล่าวก็ต้องทำการตรวจสอบสภาพไว โดยทั่วไปวิธีทดสอบที่สภาพไวเปลี่ยนแปลงได้ง่าย การตรวจสอบสภาพไวมักจะเป็นส่วนหนึ่งของการประกันคุณภาพหรือการควบคุมคุณภาพประจำ

7. ช่วงความเข้มข้นที่ทดสอบหรือช่วงการใช้งาน (working range)

ช่วงความเข้มข้นที่ทดสอบหรือช่วงการใช้งาน หมายถึงขอบข่ายของการทดสอบหรือช่วงใช้งานหรือช่วงของการวัดเป็นช่วงของความเข้มข้นที่วิธีนั้น ๆ จะใช้ทดสอบได้ เช่นช่วงความเข้มข้นในการทดสอบซิลิคอนในตัวอย่างเฟอร์โรซิลิคอนตามมาตรฐาน ASTM E360-96 มีค่าอยู่ระหว่าง 40%-80% ในกรณีตัวอย่างที่มีความเข้มข้นต่ำ การตรวจสอบช่วงของความเข้มข้มที่ทดสอบจะเริ่มต้นที่ค่า LOQ ขึ้นไป ช่วงการทดสอบไม่จำเป็นต้องมีความสัมพันธ์เชิงเส้นเสมอไปช่วงการใช้งานเป็นคุณสมบัติของวิธีที่แสดงถึงความสามารถในการวัดตัวอย่างที่ช่วงความเข้มข้นหรือปริมาณสารที่

สนใจได้โดยมีความแม่น ความเที่ยงและความไม่แน่นอนอยู่ในเกณฑ์ที่กำหนด โดยห้องปฏิบัติการต้องดำเนินการตรวจสอบ ความแม่นและความเที่ยงอย่างน้อย 3 ความเข้มข้น คือความเข้มข้นต่ำ กลาง สูง ครอบคลุมช่วงการใช้งาน

8. ความจำเพาะ (selectivity/specificity)

ความจำเพาะของวิธีทดสอบ เป็นคุณลักษณะที่แสดงความสามารถของวิธีที่จะตรวจวัด/ทดสอบได้อย่างมีความแม่น ความเที่ยงและความไม่แน่นอนอยู่ในเกณฑ์ที่ยอมรับ โดยมีธาตุรบกวนจากสารอื่น (interference) เจือปนอยู่ หรือความสามารถของวิธีที่จะตรวจวัดได้เฉพาะสิ่งที่ต้องการตรวจวัดโดยไม่มีการรบกวนจากสารอื่นที่มีคุณสมบัติคล้ายกัน หากวิธีสามารถทดสอบได้โดยไม่มีการรบกวนจากสารเจือปนทุกระดับ แสดงว่าวิธีนั้นมีความจำเพาะสูง เช่นการทดสอบด้วยเครื่อง GC หรือ MS จะมีความจำเพาะสูง ในขณะที่การทดสอบด้วยเทคนิคทางการวัดสี จะมีความจำเพาะต่ำ เนื่องจากมีโอกาสที่ธาตุรบกวนจะเกิดสีร่วมด้วย การตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีคือการศึกษาชนิดของสารที่สงสัยว่าจะรบกวนในวิธีนั้น ๆ ในทางปฏิบัติห้องปฏิบัติการต้องใช้ประสบการณ์ เพื่อพิจารณาความจำเป็นเปรียบเทียบกับค่าใช้จ่ายและเวลาที่จะสูญเสียไป ไม่ต้องทำทุกธาตุรบกวน

การทดสอบความแม่น

1) การตรวจสอบความแม่น สามารถดำเนินการได้ 2 แบบดังนี้

แบบที่ 1 กรณีมีวัสดุอ้างอิง/วัสดุอ้างอิงรับรอง ทำดังนี้

(1) ให้ทดสอบวัสดุอ้างอิงอย่างน้อย 3 ความเข้มข้น คือ ความเข้มข้นที่ใกล้เคียงค่าต่ำ กลาง และสูง หรือระดับความเข้มข้นที่ LOQ (ถ้ามีการหา LOQ) และ/หรือ 0.5 เท่า, 1.0 เท่า และ 1.5 เท่า (หรือ 2.0 เท่า) ของค่าความเข้มข้นที่กำหนดเช่น ค่าที่กำหนดตามกฎหมาย แต่ละความเข้มข้นทดสอบไม่น้อยกว่า 10 ซ้ำ

(2) ทำการทดสอบตามวิธีที่ใช้ในการวิเคราะห์สารตัวอย่าง คำนวณหาค่าเฉลี่ยของแต่ละความเข้มข้น

(3) เกณฑ์การยอมรับ ให้เลือกวิธีใดวิธีหนึ่ง ดังนี้

วิธีที่ 1 ค่าเฉลี่ยที่ได้จากการทดลองมีค่าอยู่ในช่วงของค่ารับรอง เช่น ค่ารับรองมีค่า 40.0%±0.15% ค่าเฉลี่ยที่ได้จากการวิเคราะห์วัสดุอ้างอิงต้องอยู่ในช่วง 39.85% ถึง 40.15%

วิธีที่ 2 ใช้หลักสถิติทดสอบค่าเฉลี่ยที่ได้จากการทดสอบเปรียบเทียบกับค่าอ้างอิงว่าเป็นไปตามเกณฑ์หรือไม่ โดยใช้ t-test

วิธีที่ 3 คำนวณค่าแตกต่างสัมบูรณ์ (ค่าแตกต่างระหว่างค่าเฉลี่ยที่ได้จากการวัดกับค่ารับรอง) และค่าความไม่แน่นอนขยายของความแตกต่างระหว่างผลการวัดกับค่าอ้างอิงรับรอง โดยมีขั้นตอนดังนี้

1) คำนวณค่าแตกต่างสัมบูรณ์

$$\Delta_m = |C_m - C_{CRM}|$$

เมื่อ Δ_m = ค่าแตกต่างสัมบูรณ์

C_m = ค่าเฉลี่ยที่ได้จากการวัด

C_{CRM} = ค่าอ้างอิงรับรอง

2) ประมาณค่าความไม่แน่นอนของความแตกต่างระหว่างผลการวัดกับค่าอ้างอิงรับรอง ซึ่งมาจากความไม่แน่นอนของการวัด และค่าความไม่แน่นอนของค่าอ้างอิงรับรอง ดังนี้

$$u_\Delta = \sqrt{u_m{}^2 + u_{CRM}{}^2}$$

เมื่อ u_Δ= ความไม่แน่นอนของความแตกต่างระหว่างผลการวัดกับค่าอ้างอิงรับรอง

u_m = ความไม่แน่นอนของการวัด

u_{CRM} = ความไม่แน่นอนของค่าอ้างอิงรับรอง

3) ขยายค่าความไม่แน่นอนของความแตกต่างระหว่างผลการวัดกับค่าอ้างอิงรับรอง ที่ระดับความเชื่อมั่น 95% โดยคูณด้วย coverage factor (k)=2

$$U_\Delta = 2u_\Delta$$

เมื่อ U_Δ= ความไม่แน่นอนขยายของความแตกต่างระหว่างผลการวัดกับค่าอ้างอิงรับรอง

4) เกณฑ์การยอมรับ ค่าแตกต่างสัมบูรณ์ต้องมีค่าน้อยกว่าหรือเท่ากับความไม่แน่นอนขยายของความแตกต่างระหว่างผลการวัดกับค่าอ้างอิง

แบบที่ 2 กรณีไม่มีวัสดุอ้างอิง/วัสดุอ้างอิงรับรอง ให้เตรียมสารที่มีเมทริกซ์ใกล้เคียงกับสารตัวอย่าง เรียกว่า QC sample เพื่อทำการเติมสารมาตรฐานของสารที่สนใจ (spiked/fortified sample) แล้วคำนวณหาร้อยละการกลับคืน (%recovery) ทำดังนี้

(1) ให้เติมสารมาตรฐานปริมาณที่แน่นอนลงใน QC sample เรียกว่า spiked sample แล้วนำ QC sample และ unspiked sample ทดสอบตามวิธีวิเคราะห์อย่างน้อย 3 ความเข้มข้น คือ ความเข้มข้นที่ใกล้เคียงค่าต่ำ กลาง และสูง หรือระดับความเข้มข้นที่ LOQ (ถ้ามีการหา LOQ) และ/หรือ 0.5 เท่า, 1.0 เท่า และ 1.5 เท่า (หรือ 2.0 เท่า) ของค่าความเข้มข้นที่กำหนด แต่ละความเข้มข้นทดสอบไม่น้อยกว่า 10 ซ้ำ

(2) คำนวณหาร้อยละการกลับคืนของการทดสอบแต่ละซ้ำ ดังนี้

$$\%\text{recovery} = \left(\frac{C_1 - C_2}{C_3} \right) \times 100$$

เมื่อ C_1 = ความเข้มข้นที่วัดได้จากสัญญาณของตัวอย่างที่ spiked

C_2 = ความเข้มข้นที่วัดได้จากสัญญาณของตัวอย่างที่ไม่ spiked

C_3 = ความเข้มข้นของสารมาตรฐานที่ spiked

(3) คำนวณค่าเฉลี่ยของร้อยละการกลับคืนจากการทดสอบ 10 ซ้ำนำไปเปรียบเทียบผลกับเกณฑ์ที่ยอมรับ

(4) เกณฑ์การยอมรับขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของตัวอย่าง ตัวอย่างเกณฑ์ยอมรับตามมาตรฐานทางอาหารและยาแสดงในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 เกณฑ์การยอมรับของร้อยละการกลับคืนตามมาตรฐานทางอาหารและยา

ความเข้มข้น	**Recovery limit (%)**
100%	98-101
10%	95-102
1%	92-105
0.1%	90-108
0.01%	85-110
10 μg/g (ppm)	80-115
1 μg/g (ppm)	75-120
10 μg/kg (ppb)	70-125

เกณฑ์การยอมรับตามตารางข้างต้น เป็นเพียงแนวทางเท่านั้น ห้องปฏิบัติการอาจปรับตามความเหมาะสม หรือตามค่าอ้างอิงเฉพาะของการทดสอบแต่ละด้าน เกณฑ์ค่ากลาง ๆ ทั่วไปแนะนำให้อยู่ที่ 80%-120% และถ้าตรวจสอบแล้วได้ค่าต่ำกว่า 60%-70% หรือสูงกว่า 120% ควรปรับปรุงวิธีใหม่

การทดสอบความเที่ยง

ความเที่ยงจะแสดงในรูปของ repeatability ได้แก่ repeatability standard deviation (s) หรือ relative standard deviation (RSD) หรือ repeatability limit โดยดำเนินการดังนี้

1) ทำการทดสอบตัวอย่างซ้ำในช่วงความเข้มข้นที่ครอบคลุมช่วงการใช้งานความเข้มข้นละ 10 ซ้ำ (ไม่น้อยกว่า 7 ซ้ำ) ใช้ข้อมูลชุดเดียวกับการหาความแม่นได้ โดยใช้ผลการทดสอบวัสดุอ้างอิงหรือ spiked/fortified sample

2) ทดสอบอย่างน้อย 3 ความเข้มข้น คือความเข้มข้นต่ำ กลาง สูง หรือระดับความเข้มข้นที่ LOQ (ถ้ามีการหา LOQ) และหรือ 0.5 เท่า 1.0 เท่า 1.5 เท่า (หรือ 2.0 เท่า) ของค่าความเข้มข้นที่กำหนด

3) คำนวณค่า repeatability ตามที่วิธีมาตรฐานแสดงข้อมูลไว้ เช่น repeatability standard deviation (s) หรือ relative standard deviation (RSD) หรือ repeatability limit

4) นำค่าที่ได้ไปเทียบกับเกณฑ์ที่กำหนด ให้เลือกวิธีใดวิธีหนึ่ง ดังนี้

วิธีที่ 1 เกณฑ์การยอมรับที่ถูกกำหนดไว้แล้ว ได้แก่ ข้อกำหนดตามวิธีมาตรฐานกำหนด

วิธีที่ 2 การประเมินผลตามสมการของ Horwitz ให้นำค่าการคำนวณ RSD จากการทดสอบซ้ำ มาเปรียบเทียบกับ RSD จากการคำนวณในสมการของ Horwitz สมการที่ Horwitz พบว่า RSD สัมพันธ์กับ log concentration โดยที่การทดสอบซ้ำจากหลายห้องปฏิบัติการ พบความสัมพันธ์ว่า $RSD = \pm 2^{(1 - 0.5 \log C)}$ และการทดสอบซ้ำภายในห้องปฏิบัติการเดียวกันจะมีค่า RSD อยู่ที่ 2 ใน 3 (~0.66) ของการทดสอบจากหลายห้องปฏิบัติการ โดยสรุปเป็นสมการ Horwitz ดังนี้

วัดซ้ำจากห้องปฏิบัติการหลายแห่ง

$$RSD_R = \pm(2)C^{-0.1505}$$

วัดซ้ำจากห้องปฏิบัติการเดียวกัน

$$RSD_r = \pm(0.66)(2)C^{-0.1505}$$

เมื่อ C = concentration ratio

จากสมการ Horwitz เมื่อคำนวณ RSD ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ จะได้ค่า predicted Horwitz ดังตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเข้มข้นกับ predicted Horwitz

ความเข้มข้น	Conc. ratio:C	Predicted Horwitz	
		RSD_R	RSD_r
100%	1	2.0	1.3
10%	0.1	2.8	1.9
1%	0.01	4.0	2.6
0.1%	0.001	5.7	3.7
0.01%	0.0001	8.0	5.3
10 ppm	0.00001	11.3	7.5
1 ppm	0.000001	16.3	10.6
10 ppb	0.0000001	22.6	14.9

RSD_R คือการทดสอบซ้ำจากห้องปฏิบัติการหลายแห่ง

RSD_r คือการทดสอบซ้ำจากห้องปฏิบัติการเดียวกัน

เกณฑ์การยอมรับความเที่ยงตามสมการ Horwitz

1) ค่า RSD จากการทดลองต้องน้อยกว่า RSD จากสูตรในการคำนวณตามสมการ Horwitz

2) ถ้าค่า RSD จากการทดลองมากกว่า RSD จากสูตรในการคำนวณตามสมการ Horwitz ให้หาค่า HOORAT จากสูตร

$$\text{HORRAT} = \text{HoR} = \frac{RSD_{ex}}{RSD_{pr}}$$

เมื่อ RSD_{ex} = experimental RSD

RSD_{pr} = predicted RSD

- ค่าที่ยอมรับ HORRAT ต้องอยู่ระหว่าง 0.5 – 1.5
- AOAC ยอมรับ HORRAT น้อยกว่าหรือเท่ากับ 2
- EU, Codec ยอมรับ HORRAT น้อยกว่า 2

การเตรียมตัวอย่าง

ตัวอย่างที่ผ่านขั้นตอนการเก็บและการเก็บรักษาที่เหมาะสม จะเป็นสถานะที่ไม่เหมาะสมสำหรับการนำไปวิเคราะห์กับเครื่องมือโดยตรง เช่นการหาปริมาณโลหะตะกั่วในเนื้อปลา เราไม่สามารถนำเนื้อปลาที่บดละเอียดไปใส่ในเครื่องมือวิเคราะห์ได้โดยตรง ตัวอย่างเนื้อปลาต้องทำการย่อยให้โลหะตะกั่วละลายออกมาอยู่ในรูปของไอออนตะกั่วในสารละลายก่อนแล้วจึงจะสามารถนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือวิเคราะห์ ขั้นตอนการเปลี่ยนรูปหรือสถานะของตัวอย่างให้อยู่ในรูปทางเคมีหรือสถานะที่เหมาะสมกับเครื่องมือวัด เรียกว่า การเตรียมตัวอย่าง (sample preparation) แม้ว่าจะมีหลักการของเทคนิคการวิเคราะห์เพียงไม่กี่วิธีที่จะสามารถวิเคราะห์ตัวอย่างได้โดยตรง ไม่ต้องผ่านขั้นตอนการเตรียมตัวอย่าง เช่น XRF, neutron activation และ thermogravimetry แต่เทคนิคการวิเคราะห์โดยส่วนใหญ่ไม่ว่าจะเป็นการวิเคราะห์แบบดั้งเดิม (การตกตะกอน การไทเทรต) และการวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือ (สเปกโทรสโกปี การวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า และโครมาโทกราฟี) จำเป็นต้องผ่านกระบวนการเตรียมตัวอย่างทั้งสิ้น วิธีการเตรียมตัวอย่างมีหลายระดับและหลายวิธี เช่น การย่อย (digestion) การสกัด (extraction) การละลาย (dissolve) การทำให้ปราศจากมลทิน (clean-up) การเพิ่มความเข้มข้น (pre-concentration) เป็นต้น ซึ่งแต่ละวิธีขึ้นอยู่กับสมบัติทางกายภาพหรือทางเคมีของตัวอย่าง ชนิดสารที่สนใจ ตัวรบกวน ระดับความเข้มข้นของสารที่สนใจ เป็นต้น ขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างต้องใช้เวลาค่อนข้างมาก ในบางครั้งอาจมากกว่าร้อยละ 60 ของเวลาทั้งหมดของการวิเคราะห์ และยังอาจเป็นสาเหตุหลักของความผิดพลาดที่เกิดขึ้นในการวิเคราะห์ได้มากถึงร้อยละ 30 เลยทีเดียว (Oliveira, 2003)

โดยทั่วไปวิธีการเตรียมตัวอย่างต้องสอดคล้องกับการเลือกวิธีวิเคราะห์ และเทคนิคการวิเคราะห์หรือเครื่องมือวัด เทคนิคการวิเคราะห์โดยการใช้เครื่องมือวัดมีอยู่จำนวนมากขึ้นอยู่กับจุดประสงค์ของการวิเคราะห์นั้น ๆ เช่น โครมาโทรกราฟีใช้สำหรับการวิเคราะห์สารที่อาศัย หลักการ

แยก (separation) สเปกโทรสโกปีเชิงอะตอม (atomic spectroscopy) สำหรับวิเคราะห์โลหะหนักปริมาณน้อย (trace element) แคพพิลารี่อิล็กโทรโฟลิซีส (capillary electrophoresis) สำหรับวิเคราะห์ลำดับ DNA (DNA sequence) เป็นต้น การใช้เครื่องมือวัดวิเคราะห์แต่ละชนิดจำเป็นต้องมีการเตรียมตัวอย่างที่แตกต่างกัน ดังแสดงในตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 วิธีการเตรียมตัวอย่างสำหรับการวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือบางชนิด

สารที่สนใจ	**วิธีการเตรียมตัวอย่าง**	**เครื่องมือวิเคราะห์**
organics	extraction, concentration, cleanup, derivatization	GC, HPLC, GC/MS, LC/MS
volatile organics	transfer to vapor phase, concentration	GC, GC/MS
metals	extraction, concentration, speciation	AA, GFAA, ICP, ICP/MS
metals	extraction, derivatization, concentration, speciation	UV-Vis, IC
ions	extraction, concentration, derivatization	IC, UV-Vis
DNA/RNA	cell lysis, extraction, PCR	Electrophoresis, UV-Vis, florescence
amino acids, fats, carbohydrates	extraction, cleanup,	GC, HPLC, electrophoresis
microstructures	etching, polishing, reactive ion techniques, ion bombardments, etc.	Microscopy, surface spectroscopy

GC:gas chromatography, HPLC:high performance liquid chromatography, GC/MS:gas chromatography-mass spectrometry, LC/MS: liquid chromatography -mass spectrometry, IC: ion chromatography, UV-Vis: ultraviolet-visible spectrophotometry, ICP:inductively coupled plasma spectrometry, AA:atomic absorption spectrometry, GFAA:graphite furnace atomic absorption spectrometry

วิธีการเตรียมตัวอย่างมีทั้งวิธีอย่างง่ายโดยเป็นเพียงการทำให้สมบัติกายภาพของตัวอย่างคงที่ เช่น การละลาย การกรอง หรือการทำให้แห้ง แต่บางวิธีต้องอาศัยการเปลี่ยนรูปทางเคมี เช่น การเผา การย่อยสลาย การสกัดด้วยตัวทำละลาย เป็นต้น

การทำให้แห้ง (drying) เป็นการทำให้ตัวอย่างมีน้ำหนักคงที่ โดยนำตัวอย่างที่เป็นของแข็งไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิประมาณ 105-110°C ด้วยเตาอบ จนของแข็งมีน้ำหนักคงที่ ในกรณีที่สารที่จะวิเคราะห์สลายตัวได้ง่ายด้วยความร้อน ให้นำตัวอย่างไปทำให้แห้งโดยทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้อง หรือตั้งทิ้งไว้ในโถดูดความชื้น

การย่อยสลายตัวอย่าง (digestion) ในกรณีที่ตัวอย่างเป็นของผสมในวัฏภาคต่าง ๆ การย่อยสลายทำให้เปลี่ยนตัวอย่างให้เหลือเพียงวัฏภาคเดียว ซึ่งเป็นวัฏภาคที่ทำให้สารที่สนใจอยู่ในรูปแบบที่วัดได้ โดยส่วนใหญ่นิยมทำให้อยู่รูปของสารละลายที่เกี่ยวข้องกับการละลายสารที่สนใจที่มีอยู่ในตัวอย่าง การละลายจึงเกี่ยวข้องกับแรงยึดระหว่างอนุภาค (ไอออนและ/หรือโมเลกุล) และแรงยึดของตัวทำละลาย รวมถึงแรงระหว่างตัวทำละลายและตัวถูกละลาย การเลือกตัวทำละลายจึงจำเป็นต้องพิจารณาถึงองค์ประกอบและโครงสร้างของสารที่ต้องการละลาย ควรเลือกตัวทำละลายให้เหมาะกับชนิดของตัวอย่างโดยต้างสามารถละลายสารที่สนใจออกมาได้อย่างสมบูรณ์ เนื่องจากตัวทำละลายมีหลายชนิดและแต่ละชนิดมีสมบัติที่แตกต่างกัน การละลายจึงอาศัยหลักความเป็นขั้วที่เรียกว่า like-dissolve-like เช่นสารอินทรีย์ละลายได้ดีในตัวทำละลายอินทรีย์ (organic solvent) สารอนินทรีย์สามารถละลายได้ดีในตัวทำละลายที่มีขั้ว เช่น น้ำ เกลือ หรือกรด เป็นต้น

การละลายของสารประกอบอนินทรีย์ (inorganic) ต่างชนิดกันย่อมจะละลายในน้ำได้มากน้อยต่างกันด้วย ตามปกติค่าการละลายของสารต่าง ๆ มักเสนอเป็นกรัมต่อ 100 กรัม ของตัวทำละลาย เรียกว่าค่าการละลาย (solubility) การละลายของสารประกอบของสารอนินทรีย์ซึ่งละลายน้ำได้นั้นอาจใช้แนวทางดังนี้

1) เกลือของ Na^+, K^+ และ NH_4^+ ละลายน้ำได้ยกเว้น Na_2S, $K_2NaCo(NO_2)_6$, $(NH_4)_2NaCo(NO_2)_6$, K_2PtCl_4 และ $(NH_4)_2PtCl_4$

2) เกลือไนเตรต เกลือไนไตรท์ เกลือคลอเรต และเกลืออะซีเตต ละลายได้ในน้ำยกเว้น $AgC_2H_3O_2$ ละลายน้ำได้ปานกลาง

3) ออกไซด์และไฮดรอกไซด์ของโลหะไม่ละลายน้ำ ยกเว้นของโลหะแอลคาไล (เช่น Na, K) และ NH_4^+ และ Ba^{2+} ส่วนออกไซด์และไฮดรอกไซด์ของ Sr^{2+} และ Ca^{2+} ละลายน้ำได้น้อย

4) เกลือซัลไฟด์ของโลหะไม่ละลายน้ำ ยกเว้นเกลือซัลไฟด์ของโลหะแอลคาไลและแอลคาไลน์เอิร์ท (Ca, Sr, Ba) และ Mg ส่วนเกลือซัลไฟด์ของ Al^{3+} กับ Cr^{3+} สามารถเกิดไฮโดรลิซิสได้ตะกอนในรูปของไฮดรอกไซด์

5) เกลือคลอไรด์ เกลือโบรไมด์ และเกลือไอโอไดด์ของโลหะละลายน้ำได้ ยกเว้นของ Ag^+, Hg_2^{2+} และ Pb^{2+} ($PbCl_2$ ละลายได้ปานกลางในน้ำร้อน) HgI ไม่ละลายน้ำ

6) เกลือฟลูออไรด์ไม่ละลายน้ำ ยกเว้นเกลือฟลูออไรด์ของโลหะแอลคาไล และเกลือฟลูออไรด์ของ Ag^+, Bi^{3+}, Fe^{3+} และ Sn^{4+}

7) เกลือซัลเฟตละลายน้ำได้ ยกเว้น $PbSO_4$, $BaSO_4$ และ $SrSO_4$ เกลือซัลเฟตของ Ca^{2+}, Hg^{2+} และ Ag^+ ละลายน้ำได้น้อยมาก

8) เกลือโครเมตไม่ละลายน้ำ ยกเว้นเกลือโครเมตของโลหะแอลคาไล และเกลือโครเมตของ Ca^{2+}, Mg^{2+}, Zn^{2+}

9) เกลือคาร์บอเนต เกลือซัลไฟด์ เกลือฟอสเฟต เกลืออาร์เซเนต เกลืออาร์เซไนต์ เกลือบอเรต และเกลือออกซาเลต ไม่ละลายน้ำ ยกเว้นเกลือเหล่านี้ของโลหะแอลคาไล

10) เกลือของ Ag^+ ไม่ละลายน้ำ ยกเว้น $AgNO_3$ และ $AgClO_4$, $(AgC_2H_3)O_2$ และ Ag_2SO_4 ละลายน้ำได้ปานกลาง

การย่อยสลายสารอนินทรีย์โดยใช้กรด

การละลายตัวอย่างด้วยสารละลายกรดนั้น จะต้องพิจารณาให้รอบคอบเสียก่อนถึงผลที่จะตามมาภายหลัง เช่น จะกำจัดกรดที่เกินพอได้อย่างไร เมื่อการละลายตัวอย่างให้หมด จำเป็นต้องใช้สารละลายกรดที่มีปริมาณมากเกินพอ การใช้กรดชนิดนั้น ๆ จะมีปฏิกิริยาข้างเคียงเกิดขึ้นด้วยหรือไม่ ด้วยเหตุนี้จึงจำเป็นต้องเข้าใจถึงปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นเสียก่อนจะตัดสินใจเลือกใช้กรดใด เช่น ถ้าตัวอย่างมีแบเรียมเป็นองค์ประกอบ (เช่นตัวอย่างแร่ที่มีแบเรียม หรือเกลือของแบเรียม) จะไม่ใช้ H_2SO_4 เนื่องจากจะทำให้เกิดตะกอนแบเรียมซัลเฟต หรือในกรณีที่ตัวอย่างมีเงิน (silver) เป็นองค์ประกอบ จะไม่ใช้ HCl เนื่องจากเกิดตะกอนซิลเวอร์คลอไรด์หรือถ้าต้องการหาปริมาณ C หรือ S ในตัวอย่างที่มีเกลือคาร์บอเนตหรือเกลือซัลไฟด์ ถ้าละลายตัวอย่างนี้ด้วยกรดจึงเกิดแก๊ส CO_2 และ H_2S ขึ้น จึงไม่ควรใช้กรดสำหรับละลายตัวอย่างนี้ กรดเข้มข้น (ชนิดเดียวหรือกรดผสม) ใช้ละลายของแข็งได้มากมายหลาย ๆ ชนิดเกลือของกรดอ่อนละลายในกรดอ่อนละลายในกรดที่ไม่เป็นตัวออกซิไดซ์ (non-oxidizing acid) โดยกรดจะให้โปรตอนกับไอออนลบ (anion) นอกเสียจากว่าผลคูณการละลาย (solubility product) ของเกลือนั้นมีค่าน้อยมาก (เช่นเกลือซัลไฟด์หลายชนิด) ในกรณีที่เมื่อเกิดการละลายแล้ว ไอออนของโลหะเกิดสารเชิงซ้อนกับไอออนลบของกรดหรือเกิดออกซิเดชันของไอออนลบของเกลือ หรือในกรณีที่เกิดขึ้นทั้งสองอย่าง จะต้องพิจารณาปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นด้วย

สำหรับสารอนินทรีย์ มักใช้กรดอนินทรีย์หรือกรดแร่เป็นรีเอเจนต์ในการย่อยสลายหลังจากการให้ความร้อนจนถึงจุดเดือดของรีเอเจนต์นั้น ๆ ซึ่งวิธีนี้เรียกว่า การย่อยแบบเปียก (wet digestion) รีเอเจนต์ที่ใช้จะเปลี่ยนตัวอย่างอนินทรีย์ให้เป็นคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ สมบัติของกรดที่เกี่ยวข้องในการละลายมีดังนี้

กรดไฮโดรคลอริก (HCl) หรือกรดเกลือ เรามักนิยมใช้กรดเกลือละลายตัวอย่างของแข็งโลหะที่ถูกออกซิไดซ์ได้ง่ายกว่า H_2 จะละลายได้ในกรดเกลือ (ได้แก่พวกโลหะที่มีศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานแบบรีดักชันน้อยกว่าของไฮโดรเจน) ของแข็งที่เป็นสารที่เกิดในธรรมชาติ เช่น เกลือคาร์บอเนตของโลหะพวก Mg, Ca, Fe, Mn และพวกออกไซด์ของ Fe และ Mn จะละลายได้ในกรดเกลือ แต่ออกไซด์ของ Al, Si, Sn, Ti จะไม่ละลายในกรดเกลือ เกลือของกรดอ่อนละลายได้ดีในกรดเกลือ กรดเกลือผสมกับกรดบอริก (H_3BO_3) ใช้ละลายเกลือฟลูออไรด์บางตัว เช่น CaF_2 กรดเกลือผสมกับตัวออกซิไดซ์บางตัว (เช่น HNO_3 H_2O_2 $KClO_3$ Br_2) จะใช้ละลายตัวอย่างแร่ซัลไฟด์

กรดไนตริก (HNO_3) นิยมใช้ละลายโลหะได้เกือบทุกชนิด ยกเว้น Al, Cr, Sn, W และ Sb ทั้งนี้เพราะ Al และ Cr จะเกิดการรวมตัวเป็นแผ่นออกไซด์ ส่วน Sn, W และ Sb จะเกิดเป็นสารประกอบกรดที่ละลายยาก กรดไนตริกอย่างเดียวหรือผสมกับ HCl, H_2SO_4, $HClO_4$ หรือ H_3PO_4

จะใช้ละลายองค์ประกอบบางชนิดในแร่ได้ เช่น เกลือซัลไฟด์ (sulphides), เกลือเซเลไนต์ (selenides), เกลือเทลเลอไรด์ (tellurides), เกลือฟอสเฟต (phosphates), เกลืออาร์ซิเนต (arsenates), เกลือทังสเตด (tungstates)

กรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) กรดนี้เข้มข้นมีจุดเดือดประมาณ 340°C จึงนิยมใช้กรดเข้มข้นที่ร้อนละลายตัวอย่างที่เป็นโลหะ และโลหะผสม โดยจะทำให้เกิดการสลายตัว

กรดเปอร์คลอริก ($HClO_4$) กรดนี้เข้มข้นที่ร้อนเป็นตัวออกซิไดซ์ที่แรง จึงใช้ละลายเหล็กกล้าและโลหะผสมที่มีเหล็กเป็นองค์ประกอบได้ดี (กรดชนิดอื่นไม่สามารถละลายโลหะเหล่านี้) การใช้กรดนี้ต้องระมัดระวัง กรดนี้ทำปฏิกิริยารุนแรงกับสารอินทรีย์ จึงอาจทำให้เกิดระเบิดขึ้นได้ ดังนั้นจึงควรใช้สารละลายกรดเจือจาง หรือใช้กรดเข้มข้นที่เย็นใส่ลงในตัวอย่าง (แทนที่จะใช้กรดเข้มข้นที่ร้อน) แล้วจึงนำไปต้มโดยค่อย ๆ เพิ่มความร้อนในตู้ควันที่สะอาดปราศจากฝุ่นละอองและสารอินทรีย์ ขณะที่เติมอยู่ต้องระวังไม่ให้สารละลายแห้ง เมื่อสารละลายเหลือน้อยต้องระมัดระวัง เนื่องจากจะมีความเข้มข้นของกรดสูงมาก มักนิยมป้องกันอันตรายที่อาจเกิดขึ้นได้จากการระเบิดโดยใช้กรดไนตริกอย่างเดียวใส่ในตัวอย่างนำไปทำให้ร้อน เพื่อออกซิไดซ์สารบางชนิดที่ออกซิไดซ์ได้ง่ายก่อน แล้วตั้งทิ้งไว้ให้เย็น

กรดฟอสฟอริก (H_3PO_4) ใช้กรดนี้สลายพวกออกไซด์ที่เกิดในธรรมชาติ ที่มักจะย่อยสลายได้ยาก เช่น U_3O_8 โครไมต์ (chromite) โครโมสปิเนลส์ (chromospinels) กรดนี้ผสมกับ H_2SO_4 และ $HClO_4$ จะละลายออกไซด์ของเหล็กและของอะลูมิเนียมได้ การละลายแร่โดยการใช้กรดชนิดนี้หรือกรดผสมของ H_2SO_4 $HClO_4$ H_3PO_4 H_3BO_3 จะเกี่ยวข้องกับกระบวนการโปรโตเนชัน (protonation) และการเกิดสารเชิงซ้อน (complexation)

กรดไฮโดรฟลูออริก (HF) กรดนี้เป็นกรดพิเศษเมื่อเปรียบเทียบกับกรดชนิดอื่น ๆ ที่ใช้สำหรับการละลาย เนื่องจากกรดนี้เป็นกรดอ่อน กรดนี้จะเกี่ยวข้องกับการเกิดสารเชิงซ้อนเนื่องจากฟลูออไรด์ไอออนของกรดนี้ซึ่งมีประสิทธิภาพมากกว่าเฮไลด์ของกรดอื่น ๆ ฟลูออไรด์จะทำปฏิกิริยาเกิดเป็นสารเชิงซ้อนที่เสถียรได้ โดยเฉพาะพวกไอออนบวกที่มีความหนาแน่นประจุ (charge density) สูง (เช่น Zr^{4+}, Ti^{4+}, Al^{3+}, Fe^{3+} ฯลฯ) เนื่องจากฟลูออไรด์มีขนาดเล็กจึงทำให้ไปล้อมรอบไอออนตรงกลาง (central ion) ได้มากอาจถึงจำนวนโคออร์ดิเนชันสูงสุดที่ควรจะเป็นไปได้สำหรับไอออนนั้น ๆ ได้ กรดไฮโดรฟลูออริกทำปฏิกิริยากับซิลิกอนได้ จึงเป็นประโยชน์มากในการสลายซิลิเกต และกำจัดซิลิกอนออกจากสารละลายนี้ได้โดยใช้สมบัติการระเหยได้ดีของ H_2SiF_6 ที่เกิดขึ้น ภาชนะที่ใช้กับกรดนี้ต้องเป็นแพลตินัมหรือพลาสติก จะใช้แก้วไม่ได้

กรดกัดทอง (aqua regia) เป็นกรดผสมระหว่าง HCl กับ HNO_3 ในอัตราส่วน 3 ต่อ 1 ($HCl:HNO_3$, 1:3 v/v) กรดกัดทองใช้ละลายโลหะได้เกือบทุกชนิดและใช้ละลายสารประกอบไอออนิกที่ละลายได้น้อยมากในกรดชนิดอื่น ๆ และยังละลายสารอินทรีย์เป็นองค์ประกอบของตัวอย่างได้ดีอีกด้วยอาจเพิ่มประสิทธิภาพของกรดกัดทองโดยเติม Br_2 หรือ H_2O_2

กรดไฮโดรโบรมิก (HBr) กรดนี้ไม่ค่อยได้ใช้นัก จะใช้ในกรณีพิเศษ เช่น ใช้ละลายทอง แพลตินัม แพลแลเดียม ในสินแร่ โดยเกิดสารเชิงซ้อนของโบรไมด์ ซึ่งถูกสกัดเข้าไปในชั้นของตัวทำละลายอินทรีย์ได้ กรดนี้ผสมกับกรดเปอร์คลอริก จะทำให้เกิดสารประกอบโบรไมด์ที่ระเหยได้ของ As(V) และ Sn(V) จึงแยกออกจากตัวอย่างได้ง่าย

การเผาให้เป็นเถ้า

การเผาตัวอย่างให้เป็นเถ้า (dry ashing) เป็นวิธีการย่อยที่เหมาะสำหรับตัวอย่างสารอินทรีย์มากกว่าสารอนินทรีย์ เนื่องจากสารประกอบอินทรีย์จะถูกออกซิไดซ์ด้วยแก๊สออกซิเจนและแปรสภาพเป็นออกไซด์ของธาตุต่าง ๆ เมื่อทำการเผาสารอินทรีย์ด้วยความร้อนที่สูงมาก ๆ เช่น คาร์บอน (C) จะเปลี่ยนเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) ไฮโดรเจนจะเปลี่ยนเป็นไอน้ำ โดยทั่วไปการเผาตัวอย่างให้เป็นเถ้านิยมทำในเตาเผา (muffle furnace) ที่อุณหภูมิ 450-550°C ที่ความดันบรรยากาศ และเถ้าจะถูกละลายด้วยตัวทำละลายที่เป็นกรดที่เหมาะสม ข้อกำจัดประการหนึ่งของการเผาให้เป็นเถ้าคือระดับการระเหยของสารที่เป็นองค์ประกอบในตัวอย่าง ดังนั้นปัจจัยของการเผาให้เป็นเถ้าขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ รูปแบบของสารที่สนใจในตัวอย่าง และสภาพแวดล้อมทางเคมีของขั้นตอนการเผา ในบางครั้งอาจจำเป็นเติมสารออกซิไดซ์เป็นตัวช่วยในการเผาเพื่อป้องกันการสลายตัวของสารที่สนใจ และช่วยทำให้การเผาสมบูรณ์ได้เร็วขึ้น สารที่นิยมใช้เติม เช่น $Mg(NO_3)_2$ และ MgO

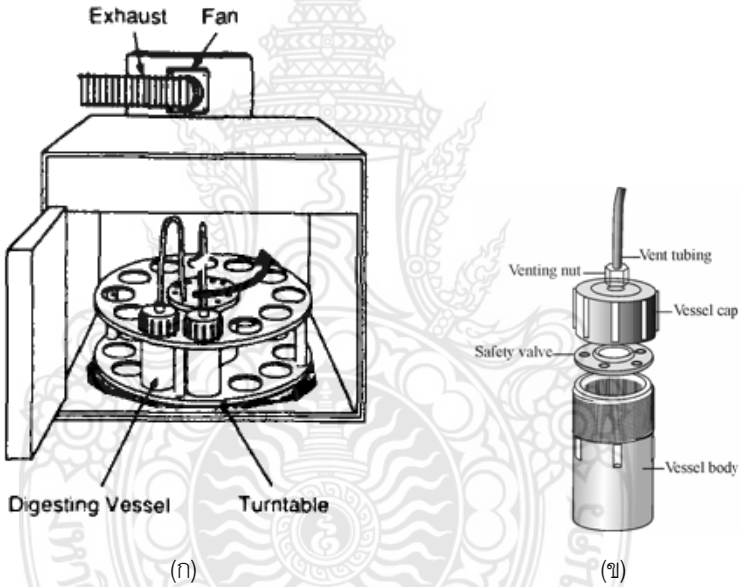
การเตรียมตัวอย่างด้วยคลื่นไมโครเวฟ

คลื่นไมโครเวฟเป็นรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความยาวคลื่นอยู่ระหว่างอินฟราเรดและคลื่นวิทยุ (0.01-1 เมตร) และการใช้งานจะอยู่ในช่วงความถี่ 0.3-30 GHz แต่โดยทั่วไปที่ใช้ในห้องปฏิบัติการจะเป็น 2.45 GHz กลไกหลักในการให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟ คือการทำโมเลกุลหมุนภายใต้สนามแม่เหล็กหรือสนามไฟฟ้า อนุภาคเหล่านี้จะปรับตัวให้มีเฟสตรงกับสนาม อย่างไรก็ตาม การเคลื่อนไหวของอนุภาคเหล่านี้จะถูกต้านด้วยแรงอันตรกิริยาระหว่างอนุภาคและแรงต้านไฟฟ้า ซึ่งจะทำให้อนุภาคเกิดการเคลื่อนที่แบบสุ่มจนเกิดเป็นความร้อน กลไกการให้ความร้อนสามารถแบ่งได้เป็นได้เป็น 3 ประเภท ดังนี้

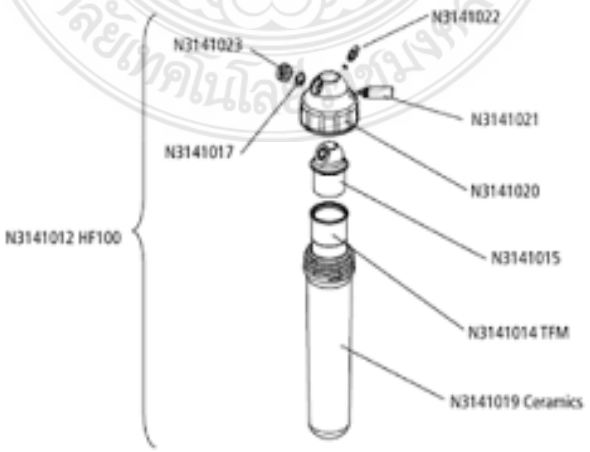
1) dipolar polarization เป็นขั้นตอนการให้ความร้อนแก่โมเลกุลมีขั้ว โดยโมเลกุลจะพยายามสั่นตามการสั่นของสนามแม่เหล็กไฟฟ้า แต่ด้วยแรงระหว่างโมเลกุลและแรงเฉื่อยทำให้โมเลกุลเกิดการเคลื่อนที่แบบสุ่มจนทำให้เกิดความร้อน สิ่งสำคัญของกลไกนี้ คือ ช่วงความถี่ของสนามแม่เหล็กไฟฟ้าที่ทำให้โมเลกุลเกิดการสั่นจะต้องมีค่าเพียงพอที่จะทำให้เกิดอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุล ถ้าความถี่มีค่าสูงเกินไปจะทำให้แรงระหว่างโมเลกุลไปหยุดการเคลื่อนไหวของโมเลกุลก่อนที่มันจะเคลื่อนที่ไปตามสนาม หรือถ้าความถี่มีค่าต่ำเกินไปทำให้โมเลกุลมีเวลาเพียงพอที่จะเรียงตัวเองให้สามารถเคลื่อนตามสนามได้โดยไม่เกิดการเคลื่อนที่แบบสุ่ม

2) conduction mechanism สนามแม่เหล็กไฟฟ้าจะทำให้อิเล็กตรอนหรือไอออนในตัวนำไฟฟ้าเกิดการสั่นจนกลายเป็นกระแสไฟฟ้าซึ่งส่งผลให้เกิดค่าความต้านทานไฟฟ้าภายในทำให้ตัวนำร้อน ข้อจำกัดของวิธีการนี้ คือ ไม่เหมาะสำหรับวัสดุที่มีสภาพการนำไฟฟ้าสูง

3) interfacial polarization วิธีการนี้เป็นการรวมเอาวิธี conduction และวิธี dipolar polarization เข้าด้วยกัน เพื่อใช้งานในระบบที่ตัวอย่างเป็นวัสดุนำไฟฟ้ากระจายตัวอยู่ในวัสดุที่ไม่นำไฟฟ้า เช่น การกระจายตัวของโลหะในกำมะถัน กำมะถันไม่ตอบสนองต่อไมโครเวฟ ส่วนโลหะจะสะท้อนพลังงานของไมโครเวฟ แต่เมื่อนำสารทั้งสองมารวมกันจะกลายเป็นวัสดุที่ดูดกลืนไมโครเวฟได้เป็นอย่างดี โดยโลหะจะต้องอยู่ในรูปผง ตัวอย่างจะดูดกลืนและทำให้เกิดความร้อนได้ด้วยวิธีการ dipolar polarization กำมะถันที่อยู่รอบ ๆ ผงโลหะจะประพฤติตัวเสมือนเป็นตัวทำละลายสำหรับโมเลกุลมีขั้ว และต้านการเคลื่อนที่ของไอออนด้วยแรงที่มีค่าเท่ากับอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุล ทำให้ไอออนเกิดการเคลื่อนที่แบบสุ่มจนเกิดความร้อนขึ้น



ภาพที่ 2.1 ลักษณะทั่วไปของ (ก) microwave oven และ (ข) vessel



ภาพที่ 2.2 ลักษณะ pressure vessel HF100 (รุ่นเครื่อง MW3000 ผู้ผลิต PerKinElmer)

การใช้เครื่องไมโครเวฟในการย่อยสลายตัวอย่างทั้งที่เป็นสารอินทรีย์และอนินทรีย์ มีทั้งทำในภาชนะเปิดและปิด แต่ปัจจุบันนิยมใช้ภาชนะปิดมากกว่าเพราะจะได้ความดันสูง ซึ่งมีผลให้อุณหภูมิสูงไปด้วย วิธีการย่อยในภาชนะปิดเป็นการใส่ตัวอย่างในขวดย่อยที่เรียกว่า vessel หรือ vial โดยส่วนใหญ่ทำจากวัสดุพอลิเมอร์ฟลูออรีน (fluorinated polymer) เช่น polytetrafluoroethylene (PTFE) หรือ perfluoro alkoxy (PFA) เมื่อเติมสารที่ใช้ย่อยตัวอย่าง ขวดย่อยต้องปิดสนิทและวางในเตา การใช้พลังงานคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าและเวลาขึ้นอยู่กับชนิดของตัวอย่าง โดยทั่วไปการตั้งขั้นตอนการย่อยเป็นลำดับหรือเรียกว่า โปรแกรมการย่อย (digestion program) ดังตัวอย่างการย่อย standard reference materials (SRMs) เปรียบเทียบกับวิธีการย่อยแบบเปิด หรือ acid digestion (EPA 3050B)

ตารางที่ 2.4 ขั้นตอนของโปรแกรมการย่อยและ acid digestion (EPA 3050B)

programe	sample weight (g)	reactives and consumptions	prog. step	power (W)	time (min)
P1 (26 min)	0.1	65% HNO_3 (3 mL) 40% HF (1 mL) *(Total reactive volume: 4 mL)*	1 2 3 4	200 400 600 0	8 7 1 10
P2 (26 min)	0.1	65% HNO_3 (3 mL) 40% HF (1 mL) 37% HCl (0.8 mL) *(Total reactive volume: 4.8 mL)*	1 2 3 4	200 400 600 0	8 7 1 10
P3 (26 min)	0.1	65% HNO_3 (3 mL) 40% HF (1 mL) 37% HCl (0.8 mL) *(Total reactive volume: 4.8 mL)*	1 2 3 4	200 400 600 0	8 6 2 10
EPA method 3050B (180-200 min)	1	50% HNO_3 (10 mL) 65% HNO_3 (5 mL) 30% H_2O_2 (10 mL) 37% HCl (10 mL) *(Total reactive volume: 35-50 mL depending on HNO_3 additions)*	- 	- 	10 30 until effervesce subsides 15

ที่มา : Guven and Akinci, Comparison of acid digestion techniques to determine heavy metals in sediment and soil samples, *Gazi University Journal of Science*, 24(2011), 29-34.

Kingston และ Jassie (1988) ได้แสดงแนวทางการคำนวณพลังงานของคลื่นไมโครเวฟที่เหมาะสมสำหรับการย่อย เพื่อใช้ทำนายพลังงานที่ถูกดูดกลืนโดยสารละลายที่ใช้ย่อยที่แตกต่างกัน ดังสมการ

$$P = \frac{C_P K \Delta T m}{t}$$

เมื่อ P = apparent power absorbed (W)

C_P = heat capacity (cal/g °C)

K = constant of converting calories to watts

ΔT = change in temperature (°C)

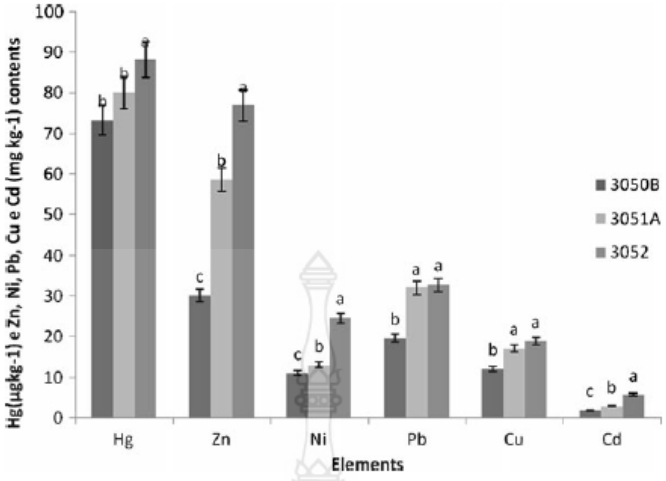
m = mass of sample (g)

t = time (s)

ในปัจจุบันการย่อยตัวอย่างด้วยเครื่องไมโครเวฟได้รับความนิยมอย่างมากสำหรับตัวอย่างอินทรีย์และอนินทรีย์ เนื่องจากใช้รีเอเจนต์ปริมาณน้อยกว่า ลดการปนเปื้อนของสารที่ติดมากับรีเอเจนต์ และยังช่วยลดการระเหยของสิ่งที่ต้องการวิเคราะห์ การย่อยด้วยวิธีนี้ยังสามารถทำเป็นแบบอัตโนมัติได้ ซึ่งเป็นการลดขั้นตอนและเวลาในการเตรียมตัวอย่าง เมื่อเทียบกับการย่อยตัวอย่างด้วยเปลวไฟหรือแท่นให้ความร้อน การใช้คลื่นไมโครเวฟใช้เวลาน้อยกว่ามากและสามารถย่อยสลายได้เกือบทุกตัวอย่าง แม้แต่ตัวอย่างที่ย่อยสลายได้ยาก โดยใช้เวลา 5-10 นาที เนื่องจากการถ่ายโอนพลังงานไปยังโมเลกุลของสารละลายได้โดยตรง แต่การย่อยโดยวิธีใช้เปลวไฟหรือแท่นให้ความร้อน ความร้อนจะถูกถ่ายโอนให้กับภาชนะก่อนแล้วจึงไปถึงสารละลายตัวอย่างซึ่งใช้เวลานานหลายชั่วโมง และปกติวิธีนี้จะมีการคนตัวอย่าง ทำให้มีสารละลายส่วนน้อยเท่านั้นที่ยังคงมีอุณหภูมิเท่ากับอุณหภูมิของภาชนะ แต่พลังงานไมโครเวฟจะถูกถ่ายโอนให้โมเลกุลของสารละลายทั้งหมดเกือบพร้อมกัน

USEPA ได้รับรองวิธี USEPA 3052 (1996) สำหรับการเตรียมตัวอย่างดินสำหรับการวิเคราะห์ปริมาณโลหะหนักโดยการย่อยด้วยคลื่นไมโครเวฟ Silva และคณะ (2013) ทำการเปรียบเทียบการย่อยตัวอย่างดินด้วยวิธีมาตรฐาน USEPA 3 วิธีคือ USEPA-3050B(1996), USEPA-3051A(1998) และ USEPA-3052(1996) ดังตารางที่ 2.5 สำหรับการวิเคราะห์ปริมาณ Cu, Zn, Cd, Pb, Ni และ Hg ในตัวอย่างดินทั้งสิ้น 10 ชนิด จากผลการเปรียบเทียบพบว่า วิธี 3051A มีประสิทธิภาพมากกว่าวิธี 3050B สำหรับการสกัดปริมาณรวมในธรรมชาติของโลหะ Cu, Zn, Cd, Pb และ Ni พบว่ามีค่าร้อยละการกลับคืน (recovery) ที่ดีกว่า ระยะเวลาการย่อยสั้นกว่า ปริมาณกรดที่ใช้น้อยกว่าและยังลดการปนเปื้อนได้มากกว่า ยังพบว่าวิธี 3051A มีประสิทธิภาพในการสกัด Hg ในดิน (soil) ได้ดีกว่าในดินเหนียว (clay) เมื่อพิจารณาจากปริมาณโลหะรวมของชนิดโลหะทั้งหมดพบว่าวิธี 3052

สามารถสกัดโลหะได้มากกว่าวิธีอื่น ยกเว้น Cu และ Pb ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากวิธี 3052 การใช้ HF สามารถทำให้ silicate สลายตัวได้ทั้งหมด



ภาพที่ 2.3 ความเข้มข้นของโลหะหนักที่ทำการสกัดด้วยวิธี USEPA-3050B, USEPA-3051A และ USEPA-3052

ที่มา: Silva, Nascimento and Biondi. Environ Monit Assess. 2013.

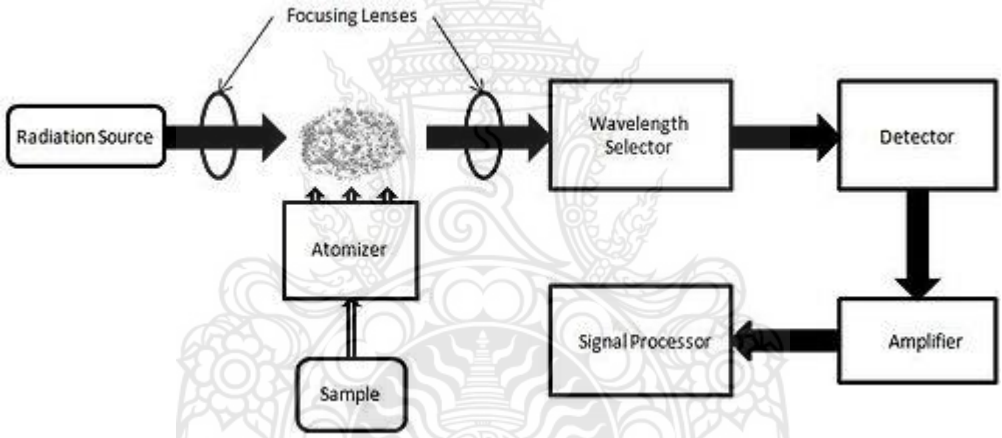
ตารางที่ 2.5 การย่อยตัวอย่างดินตามวิธี USEPA-3050B, USEPA-3051A และ USEPA-3052

USEPA-3050B (1996)	USEPA-3051A (1998)	USEPA-3052 (1996)
- 0.5 g of soil samples in Teflon beaker. - 10 mL of 50%(v/v) HNO_3 was added. - The solutions were heated on a hot plate at 95°C±5 with a ribbed watch glass, allowing them to evaporate (without boiling) to about 5 mL, for 2 h. - 2 mL of ultrapure water and 3 mL of 30% H_2O_2 were added to the beakers. - The solutions were again heated until the effervescence reduced; aliquots of 1 mL of 30%H_2O_2 were added until the effervescence was minimal or the sample's appearance suffered no further changes. - The heating procedure was repeated, thus evaporating (without boiling) the solutions to about 5 mL, for 2 h. - Finally, 10 mL of concentrated HCl was added to the solutions, followed by hot plate heating (95°C±5) for 15 min.	- 0.5 g of soil samples in Teflon tubes. - 9 mL of HNO_3 and 3 mL of HCl were added. - They were kept in a closed system, a microwave oven for 8 min 40 s on the temperature ramp, the necessary time to reach 175°C; then this temperature was maintained for an additional 4 min 30 s.	- 0.5 g of soil samples in Teflon tubes. - 9 mL of HNO_3 and 3 mL of conc. HF were added. - Microwave was operated the irradiation for 5.5 min to reach 180°C, attaining a maximum pressure of 16 atm, and 4.5 min digestion with constant temperature and pressure.

อะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรสโกปี

ในการศึกษาด้านเคมีวิเคราะห์ สเปกโตรสโกปีการดูดกลืนแสงของอะตอม (atomic absorption spectroscopy) เป็นเทคนิคที่ใช้สำหรับวิเคราะห์หาปริมาณของโลหะในตัวอย่างต่าง ๆ เช่น วิเคราะห์หาปริมาณโลหะตะกั่วที่เจือปนอยู่ในหม้อก๋วยเตี๋ยว วิเคราะห์หาปริมาณเงินหรือทองคำที่เจืออยู่ในสินแร่ เป็นต้น ซึ่งเทคนิคนี้สามารถใช้วิเคราะห์หาปริมาณโลหะได้มากถึง 70 ธาตุด้วยกัน ระดับความเข้มข้นที่วิเคราะห์ได้อยู่ในระดับ ppm (part per million, หนึ่งในล้านส่วน)

หลักการอย่างง่าย อิเล็กตรอนที่อยู่ภายในอะตอม เมื่อได้รับพลังงานจะดูดกลืนพลังงานและเปลี่ยนวงโคจร ไปอยู่ในวงโคจรใหม่ที่ระดับพลังงานสูงขึ้นกว่าเดิม เพียงชั่วครู่เท่านั้น ซึ่งพลังงานที่ให้กับอะตอมจะใช้พลังงานแสงที่มีความจำเพาะกับธาตุแต่และชนิด โดยค่าการดูดกลืนแสงมีความสัมพันธ์โดยตรงกับความเข้มข้นของโลหะ เมื่อโลหะมีความเข้มข้นมากจะดูดกลืนพลังงานแสงได้มาก ในทางตรงข้ามหากโลหะมีปริมาณน้อยก็จะดูดกลืนพลังงานแสงได้น้อย เป็นไปตามกฎของเบียร์-แลมเบอร์ต (Beer-Lambert law)



ภาพที่ 2.4 ส่วนประกอบของเครื่อง AAS

ในการวิเคราะห์จะต้องเปลี่ยนรูปของโลหะที่ปนอยู่ในสารละลายตัวอย่าง ให้กลายเป็นอะตอมโดยใช้พลังงานจากเปลวไฟด้วยส่วนสร้างอะตอม (atomizer) อะตอมที่เกิดขึ้นจะดูดกลืนพลังงานแสงที่ได้จากแหล่งกำเนิดแสง (radiation source) หลังจากนั้นแสงที่ผ่านการดูดกลืนแล้วจะถูกเลือกเฉพาะความยาวคลื่นที่จำเพาะกับธาตุแต่ละชนิด และถูกตรวจวัดด้วยดีเทคเตอร์(detector) เพื่อเปลี่ยนจากสัญญาณแสงเป็นสัญญาณทางไฟฟ้า จากนั้นเข้าไปที่หน่วยขยายสัญญาณ (amplifier) สิ้นสุดกระบวนการด้วยการประมวลผลด้วยคอมพิวเตอร์ (signal processor)

การทบทวนวรรณกรรม

นันทวรรณ และคณะ (2556) รายงานการปนเปื้อนอาร์เซนิกในดินตะกอน คลองอู่ตะเภา จังหวัดสงขลา พบว่าปริมาณอาร์เซนิกในดินตะกอนที่เก็บช่วงฤดูร้อนและฤดูฝนอยู่ในช่วง 3.87-

17.96 mg/kg และ 3.00-15.11 mg/kg ตามลำดับ จากผลที่รายงานพบว่าปริมาณเกินกว่าค่ามาตรฐานของ USEPA

ศิริลักษณ์ บุญมี และลำใย ณีรัตนพันธุ์ (2557) รายงานปริมาณอาร์เซนิกในตะกอนดินและพรรณไม้น้ำบริเวณเหมืองแร่ทองคำ จังหวัดเลย จำนวน 3 จุดเก็บตัวอย่าง ด้วยเทคนิค ICP-MS พบว่าปริมาณอาร์เซนิกในตะกอนดินทุกจุดเก็บตัวอย่างมีค่าเกินเกณฑ์มาตรฐานคุณภาพดินที่ใช้ประโยชน์เพื่อการอยู่อาศัยและเกษตรกรรม บริเวณตัวอย่างดินใกล้เหมืองแร่ซึ่งพบมากที่สุดมีค่าอยู่ในช่วง 229.96-277.32 mg/kg ส่วนปริมาณอาร์เซนิกในพรรณไม้น้ำมีค่ามากน้อยแตกต่างกันในแต่ละจุดเก็บตัวอย่าง แต่มีค่าอยู่ในเกณฑ์มาตรฐานที่กระทรวงสาธารณสุขตามมาตรฐานอาหารที่มีสารปนเปื้อน

Nriagu and Lin (1995) รายงานปริมาณโลหะหนักตะกั่ว (Pb), แคดเมียม (Cd) และอาร์เซนิก (As) ในข้าวขาวทางตอนเหนือของอเมริกา จำนวน 26 ยี่ห้อที่วางจำหน่ายในอเมริกา พบว่าปริมาณของ Pb, Cd และ As อยู่ในช่วง 0.5-11.5 μg/100g, 1.0-10.2 μg/100g และ 0.6-14.2 μg/100g ตามลำดับ จากรายงานดังกล่าวคุณภาพข้าวยังเหมาะสมแก่การบริโภค

Das et al. (2004) รายงานปริมาณปนเปื้อนอาร์เซนิกในข้าว ผลไม้และปลา จากประเทศบังคลาเทศ เนื่องจากมีปริมาณอาร์เซนิกในน้ำใต้ดินสูงซึ่งก่อให้เกิดการปนเปื้อนในห่วงโซ่อาหาร การวิเคราะห์อาร์เซนิกโดยใช้เทคนิคอะตอมมิกแอบซอร์บชัน สเปกโทรเมตรีแบบไฮไดรด์ (HG-AAS) พบว่าตัวอย่างน้ำทุกตัวอย่าง (11 ตัวอย่าง) และดิน 18 ตัวอย่างมีปริมาณอาร์เซนิกเกินค่ามาตรฐานที่กำหนด ในตัวอย่างข้าวทั้งหมดมีปริมาณอาร์เซนิกทั้งหมดไม่เกินค่าที่กำหนด (1.0 mg/kg) แต่พบว่ารากต้นข้าวมีปริมาณอาร์เซนิกสูงประมาณ 2.4 mg/kg ส่วนลำต้นพบ 0.73 mg/kg และเมล็ดข้าวพบ 0.14 mg/kg รายงานวิจัยของ Zavala and Duxbury (2008) ระบุปริมาณอาร์เซนิกทั้งหมดในข้าวขาวจำนวน 204 ตัวอย่างที่จำหน่ายในท้องตลาดในนิวยอร์ก แคนาดา ฝรั่งเศส เวเนซูเอลา และประเทศอื่นๆ พบว่าปริมาณอาร์เซนิกทั้งหมดอยู่ในช่วง 0.005 ถึง 0.710 mg/kg

Meharg et al. (2009) รายงานปริมาณอาร์เซนิกทั้งหมดและอาร์เซนิกอนินทรีย์ในผลิตภัณฑ์ข้าวขาวและขัดสีจำนวน 901 ตัวอย่าง จาก 10 ประเทศ (4 ทวีป) รวมทั้งข้าวขาวจากประเทศไทย พบว่าตัวอย่างข้าวจากประเทศอียิปต์และอินเดียมีปริมาณเฉลี่ยของอาร์เซนิกทั้งหมดต่ำที่สุดคือ 0.04 และ 0.07 mg/kg ตามลำดับ และข้าวจากประเทศอเมริกาและฝรั่งเศสมีปริมาณอาร์เซนิกทั้งหมดสูงที่สุดคือ 0.25 และ 0.28 mg/kg ตามลำดับ ส่วนข้าวขาวจากประเทศไทย (54 ตัวอย่าง) มีปริมาณอาร์เซนิกทั้งหมดเฉลี่ย 0.14 mg/kg ซึ่งพบวนช่วง 0.01-0.39 mg/kg และจากการวิเคราะห์ปริมาณอาร์เซนิกอนินทรีย์ในข้าว 63 ตัวอย่างจากประเทศบังคลาเทศ จีน อินเดีย อิตาลีและอเมริกา พบว่าความสัมพันธ์ระหว่างอาร์เซนิกอนินทรีย์และอาร์เซนิกทั้งหมดแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญระหว่างประเทศต่างๆ

Adomako et al. (2011) รายงานสถานการณ์สารปนเปื้อนในตัวอย่างข้าว ข้าวโพด ข้าวสาลี ข้าวฟ่าง และลูกเดือย จำนวน 549 ตัวอย่างที่สุ่มเก็บจากท้องตลาดในประเทศกาน่า กลุ่มประเทศ

ยุโรป อเมริกาและเอเชีย จาก 21 ประเทศ (5 ทวีป) พบว่าข้าวจากประเทศกาน่าพบธาตุที่มีพิษต่ำแต่มีธาตุที่ประโยชน์มาก ปริมาณอาร์เซนิกในข้าวจากอเมริกา และไทยพบ 0.22 และ 0.15 mg/kg ตามลำดับ ซึ่งพบว่ามีปริมาณสูงกว่าข้าวในประเทศกาน่าที่พบประมาณ 0.11 mg/kg แต่กลับพบว่าร้อยละของอาร์เซนิกอนินทรีย์ของข้าวในกาน่ามีค่าสูงปริมาณร้อยละ 83 ของปริมาณอาร์เซนิกทั้งหมด ซึ่งปริมาณดังกล่าวมากกว่าข้าวจากอเมริกาและไทยที่พบอาร์เซนิกอนินทรีย์ร้อยละ 42 และ 67 ตามลำดับ

Costa et al. (2015) เสนอการวิเคราะห์รูปแบบของอาร์เซนิกอนินทรีย์ในข้าวโดยใช้เทคนิคการเตรียมตัวอย่างแบบ cloud point extraction (CPE) แล้ววิเคราะห์ด้วยเทคนิค ETAAS โดยหลักการเตรียมตัวอย่าง As(V) เกิดสารเชิงซ้อนกับโมลิบเดต (molybdate) ในสภาวะที่เป็นกรดของกรดซัลฟิวริก (50 mmol/L) สารเชิงซ้อนจะถูกสกัดใน 0.06% (w/v) Triton X-114 เมื่อผ่านการสกัดแยกเป็น 2 วัฏภาค แยกชั้นที่เป็นชั้นสารกระจายตัววิเคราะห์ปริมาณอาร์เซนิกทั้งหมดด้วย ETAAS จากวิธีวิเคราะห์ดังกล่าวนี้ได้ช่วงความเป็นเส้นตรง 0.05-10.0 μg/L ขีดกำจัดการตรวจวัดเท่ากับ 10 ng/L การตรวจสอบความถูกต้องโดยการหาร้อยละการกลับคืนอยู่ในช่วง 90.8 – 113.1 และทดสอบกับสารมาตรฐาน certified material IRMM-804 พบว่าไม่มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่น 95%

Pasias et al. (2013) ได้รายงานวิธีวิเคราะห์อาร์เซนิกทั้งหมดและรูปแบบของอาร์เซนิกในข้าวโดยเทคนิค ETAAS โดยอาศัยการเตรียมตัวอย่างข้าวด้วยวิธีการย่อยด้วยคลื่นไมโครเวฟ (microwave digestion) โดยวิธีที่เสนอสามารถวิเคราะห์ได้ทั้งหนูทั้งหมดและรูปแบบของอาร์เซนิก คือ อาร์เซนิกทั้งหมด (t-As) อาร์เซนิกอนินทรีย์ทั้งหมด (t-inAs) และ รูปแบบของอาร์เซนิกอนินทรีย์ (As(III) และ As(V))

บทที่ 3
การดำเนินงานวิจัย

เครื่องมือ (apparatus)

1) อะตอมมิกแอบซอร์บชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (AAS), *i*CE3000 series, Thermo Scientific, UK

2) เครื่องย่อยตัวอย่างด้วยคลื่นไมโครเวฟ (Microwave digestion), Preekem, Toplex, China

3) เตาอบไฟฟ้า, Binder FD115, Germany

4) เครื่องชั่งละเอียด, AND HM-200, Japan

สารเคมี (reagents)

สารเคมีที่ใช้ในการทดลองเป็นเกรดวิเคราะห์ (reagent grade)

1) As standard solution 1000 mg/L, QRec, New Zealand

2) Nitric acid (65% HNO_3), BDH, England

3) Sodium hydroxide (NaOH), QRec, New Zealand

4) Hydrochloric acid (HCl)

วิธีการทดลอง (methodology)

การหาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการตรวจวัดอาร์เซนิกด้วยเทคนิค GFAAS

ตารางที่ 3.1 สภาวะที่ปรับเปลี่ยนของวิธี GFAAS

สภาวะ	ช่วงอุณหภูมิที่ศึกษา (°C)
drying	100
ashing	1100-1300
atomizing	2000-2300
cleaning	2600-2800

การเตรียมตัวอย่าง

นำตัวอย่างดินเติมสารละลายมาตรฐานอาร์เซนิกในช่วงความเข้มข้น 10-50 mg/mL แล้วผสมทิ้งไวนาน 48 ชั่วโมง แล้วทำการกรองและอบให้แห้งที่อุณภูมิ 110°C เป็นเวลา 48 ชั่วโมง

วิธีการสกัดอาร์เซนิกในสารตัวอย่าง

ชั่งตัวอย่างดินน้ำหนัก 0.2000 g ใส่ในหลอด PFTE แล้วเติม HNO_3 เข้มข้น ปริมาตร 1 mL และ HCl เข้มข้น 3 mL ทำการย่อยด้วยเครื่องไมโครเวฟ ตามโปรแกรมดังนี้

ขั้นแรก: power=1600 W; ramp time (min)=4; hold time (min)=4 min; temp (°C)=160

ขั้นที่สอง: power=1600 W; ramp time (min)=5; hold time (min)=5 min; temp (°C)=190

แล้วนำสารละลายมากรองเอาตะกอนที่เหลือออก ก่อนที่จะเจือจางด้วยน้ำบริสุทธ์จนได้ปริมาตร 10 mL แล้วนำสารละลายไปวิเคราะห์ด้วย GFAAS

วิธีการย่อยตัวอย่าง

ชั่งตัวอย่างดินน้ำหนัก 0.2000 g ใส่ในหลอด PFTE แล้วเติม HNO_3 เข้มข้น ปริมาตร 1 mL HCl เข้มข้น 3 mL และ HF 1 mL ทำการย่อยด้วยเครื่องไมโครเวฟ ตามโปรแกรมดังนี้

ขั้นแรก: power=1600 W; ramp time (min)=4; hold time (min)=10 min; temp (°C)=140

ขั้นที่สอง: power=1600 W; ramp time (min)=5; hold time (min)=18 min; temp (°C)=170

ขั้นที่สาม: power=1600 W; ramp time (min)=4; hold time (min)=25 min; temp (°C)=190

ขั้นที่สี่: power=1600 W; ramp time (min)=5; hold time (min)=30 min; temp (°C)=220

แล้วนำสารละลายมากรองเอาตะกอนที่เหลือออก ก่อนที่จะเจือจางด้วยน้ำบริสุทธ์จนได้ปริมาตร 10 mL แล้วนำสารละลายไปวิเคราะห์ด้วย GFAAS

บทที่ 4
ผลการทดลองและสรุปผลการทดลอง

การหาสภาวะเครื่องมือวิเคราะห์

การวิเคราะห์ปริมาณอาร์เซนิกด้วยเครื่องอะตอมมิกแอบซอร์บชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (AAS) วิธี graphite furnace (GFAAS) ในการทดลองนี้ได้ทำการปรับสภาวะ ashing ในช่วง 1100–1300 °C สภาวะ atomizing ในช่วง 2000–2300 °C และสภาวะ cleaning ในช่วง 2600-2800 °C โดยพิจารณาจากสัญญาณตอบสนอง (absorbance response) ของสารละลายมาตรฐานอาร์เซนิกที่มีความเข้มข้นเดียวกัน จากการเปรียบเทียบพบว่าสภาวะการทดลองดังตารางที่ 4.1 เป็นสภาวะที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการวิเคราะห์อาร์เซนิกโดยใช้สารตัวช่วย (modifier reagent) ที่เป็น $Pd(NO_3)_3$ นอกจากนี้ ปัจจัยสภาวะ cleaning ยังมีผลต่ออายุการใช้งานคิวเวทท์ เนื่องเมื่ออุณหภูมิสูงระดับมากกว่า 2700 °C พบว่าเกิดเขม่าควันออกมามาก ซึ่งน่าเกิดเนื่องมาจากการทำความสะอาดคิวเวทท์ที่มีสารตัวช่วย $Pd(NO_3)_3$ ด้วยความร้อนที่สูงเกินไป

อย่างไรก็ตาม การศึกษาสภาวะของเครื่องมือวิเคราะห์ GFAAS ในการทดลองนี้ไม่ได้เปรียบเทียบจากกราฟเส้นตรงของการปรับเปลี่ยนสภาวะการทดลองดังกล่าว เพื่อให้ได้ข้อมูลที่ถูกต้องและน่าเชื่อ ต้องดำเนินการทดลองปรับเปลี่ยนสภาวะโดยเปรียบเทียบจากค่าความเป็นเส้นตรง (R^2) และความชัน (slope) ของกราฟเส้นตรง

ตารางที่ 4.1 สภาวะที่ศึกษาและสภาวะที่เหมาะสมของวิธี GFAAS

สภาวะ	ช่วงอุณหภูมิที่ศึกษา (°C)	อุณหภูมิที่เหมาะสม (°C)
drying	100	100
ashing	1100-1300	1200
atomizing	2000-2300	2250
cleaning	2600-2800	2600

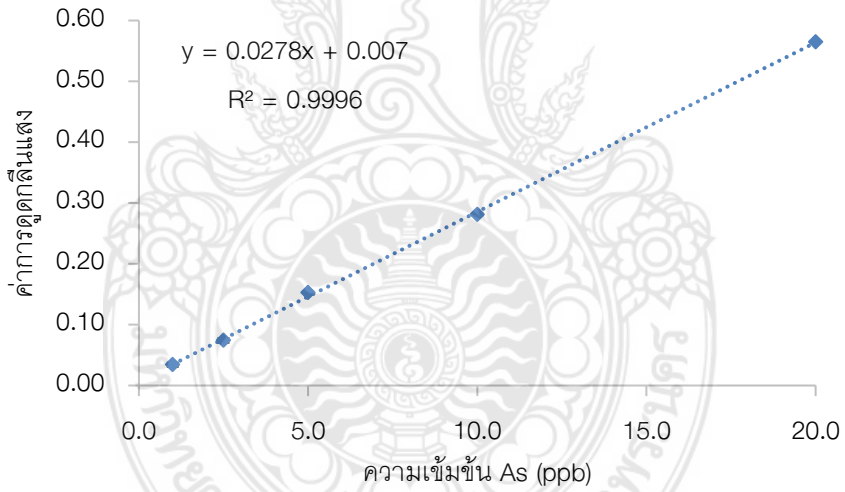
การวิเคราะห์อาร์เซนิกด้วยเทคนิค GFAAS มีสภาวะของแต่ละขั้นตอนดังแสดงตารางที่ 4.2 ซึ่งแตกต่างจากสภาวะแนะนำของเครื่องมือ (manual guide) เนื่องจากการใช้สารตัวช่วยแตกต่างกัน

ตารางที่ 4.2 สภาวะที่เหมาะสมของวิธี GFAAS

สภาวะ	อุณหภูมิ (°C)	เวลา (s)	ramp rate (°C/s)	อัตราการไหลของแก๊ส (L/min)
drying	100	30	10	0.2
ashing	1200	20	150	0.2
atomizing	2250	3.0	0	-
cleaning	2600	3.0	0	0.2

การทำกราฟมาตรฐานอาร์เซนิก

การเตรียมกราฟมาตรฐานในการวิเคราะห์นิยมใช้วิธี external standard หรืออาจเรียกว่า calibration curve method โดยในการทดลองนี้ทำการเตรียมกราฟมาตรฐานจากถาดอัตโนมัติของเครื่อง AAS โดยใช้ master standard เข้มข้น 20 ppb ความเข้มข้นที่เจือจางเป็น 1.0, 2.5, 5.0, 10.0 และ 20.0 ppb สภาวะที่เหมาะสมของวิธี GFAAS ดังตารางที่ 4.2 กราฟเส้นตรงแสดงดังภาพที่ 4.1 โดยมีค่า R^2>0.999 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าช่วงการตอบสนองความเป็นเส้นตรงคือ 1 ถึง 20 ppb



ภาพที่ 4.1 กราฟมาตรฐานของสารละลายมาตรฐานอาร์เซนิก

ช่วงความเข้มข้นของอาร์เซนิกสำหรับเตรียมกราฟมาตรฐานเป็นช่วงที่เหมาะสม เนื่องจากมีการตอบสนองของสัญญาณเป็นเส้นตรง แต่เมื่อความเข้มข้นของอาร์เซนิกมากกว่า 20 pbb จะพบว่าสัญญาณการตอบสนองเริ่มลดลงโดยไม่เป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้น ส่งผลให้ค่าความเป็นเส้นตรงมีค่าน้อยกว่า 0.99 ดังนั้นในการทดลองนี้จะเลือกช่วงความเป็นตรงของกราฟมาตรฐานในช่วง 1 ถึง 20 ppb

สภาวะที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมตัวอย่าง

การย่อยตัวอย่างดินด้วยเครื่องไมโครเวฟ รุ่น Toplex ยี่ห้อ PreeKem ได้พิจารณาสภาวะที่ระบุในคู่มือการใช้งานให้สอดคล้องกับตัวอย่าง (ภาคผนวก) โดยในการทดลองนี้เลือกใช้ขั้นตอนดังตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 สภาวะที่เหมาะสมย่อยตัวอย่าง

ตัวอย่าง	น้ำหนักตัวอย่าง (g)	สารเคมี (mL)	อุณหภูมิ (°C)	ความดัน (atm)	เวลา (min)
Soil (total)	0.2	65%HNO_3 1 mL	140	10	2
		37% HCl 3 mL	170	18	2
		HF 1 mL	190	25	2
			220	30	8
Soil (leaching)	0.2	65%HNO_3 1 mL	160	12	4
		37% HCl 3 mL	190	20	5

จากผลการย่อยตัวอย่างทั้งสองวิธีพบว่าการย่อยตัวอย่างดินโดยใช้ HF ด้วยทำให้สารละลายที่ได้ใส ไม่มีตะกอนเหลือ เนื่องจากกรด HF สามารถละลายพวกซิลิเกตและเกลือซิลิเกตได้ดี แต่วิธีการย่อยที่เป็น leaching จะยังมีตะกอนดินเหลืออยู่จึงทำการกรองก่อน จากการเปรียบเทียบปริมาณอาร์เซนิกที่พบในตัวอย่างดินที่มีการเติมสารละลายมาตรฐานอาร์เซนิก 10 ppb พบว่าปริมาณอาร์เซนิกที่พบจากการย่อยทั้งสองวิธีไม่ความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญ ที่ระดับความเชื่อมั่น 95% เนื่องจากอาร์เซนิกที่เติมลงไปน่าไปดูดซับที่ผิวของดินเท่านั้น ไม่ได้ไปยึดเกาะภายในโครงสร้างของซิลิเกต ดังนั้นในการทดลองนี้การสกัดด้วยกรด 2 ชนิดคือ HNO_3 และ HCl เพียงพอที่จะสกัดอาร์เซนิกออกจากสารตัวอย่างได้ อย่างไรก็ตาม ถ้าในตัวอย่างที่อาร์เซนิกสามารถเกิดพันธะได้กับซิลิเกตการย่อยตัวอย่างควรใช้กรด HF ร่วมกับ HNO_3 และ HCl

การเปรียบเทียบการย่อยด้วยเครื่องไมโครเวฟและการย่อยแบบเปียกด้วยกรด (wet acid digestion) ในตัวอย่างดินที่มีการเติมสารละลายมาตรฐานอาร์เซนิก 10 ppb พบว่าปริมาณอาร์เซนิกที่พบจากการย่อยทั้งสองวิธีไม่ความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญ ที่ระดับความเชื่อมั่น 95% แต่พบว่าปริมาณอาร์เซนิกที่พบในตัวอย่างที่ผ่านการย่อยแบบเปียกด้วยกรด (wet acid digestion) พบปริมาณมากกว่า เหตุผลสำคัญน่าจะมาจากปริมาณของกรดที่ใช้ในการย่อยปริมาณมากกว่าจึงเกิดมลทินได้มากกว่า อย่างไรก็ตาม จะพบว่าการย่อยด้วยเครื่องไมโครเวฟมีข้อดีทางด้านความสะดวกรวดเร็ว ใช้เวลาน้อนกว่ามาก แต่มีข้อด้อยคือราคาสูง

การหาร้อยละการกลับคืน

การหาร้อยละการกลับคืน (recovery) โดยการทำการเติมสารละลายมาตรฐานอาร์เซนิกเข้มข้น 2.5 และ 10 ppb ลงในสารตัวอย่างดิน แล้วดำเนินการเตรียมตัวอย่างวิธีเดียวกับการย่อยตัวอย่างด้วยเครื่องไมโครเวฟ ร้อยละการกลับคืนที่คำนวณได้ แสดงในตารางที่ 4.4 พบว่าร้อยละการกลับคืนของความเข้มข้น 2.5 และ 10 ppb เป็น 80.3 และ 82.3% ซึ่งเทียบกับเกณฑ์การยอมรับของร้อยละการกลับคืนตามมาตรฐานทางอาหารและยาที่ความเข้มข้นระดับ 10 ppb อยู่ในช่วง 70-125% อย่างไรก็ตาม เกณฑ์การยอมรับของแต่ละหน่วยงานจะกำหนดตามลักษณะงานตามปัจจัยหลายปัจจัย เช่น ชนิดตัวอย่าง ระดับความเข้มข้นในสารตัวอย่าง เทคนิคการวิเคราะห์ เป็นต้น

ตารางที่ 4.4 การหาร้อยละการกลับคืน

	ความเข้มข้น As ที่เติม (ppb)	**ความเข้มข้น As ที่พบในตัวอย่างที่ spiked (ppb)**	**ความเข้มข้น As ที่พบในตัวอย่างไม่ spiked (ppb)**	**ร้อยละการกลับคืน**
1	2.5	2.025	0.018	80.3
2	10	8.250	0.021	82.3

ความแม่น

ความแม่น (precision) โดยหาได้จากการนำสารตัวอย่างที่เติมสารละลายมาตรฐานเข้มข้น 2.5 ppb แล้วทำการทดลองซ้ำ 11 ครั้ง ผลการวิเคราะห์ได้ผลดังตารางที่ 4.5 และ 4.6 โดยเมื่อคำนวณร้อยละความเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (RSD) พบว่ามีค่าเท่ากับ 2.15% ซึ่งแสดงให้เห็นความแม่นของวิเคราะห์มีสูง

ตารางที่ 4.5 ผลการวัดซ้ำ (n=11)

ครั้งที่	ค่าการดูดกลืนแสง	ความเข้มข้น (ppb)
1	0.0781	2.588
2	0.0775	2.536
3	0.0794	2.604
4	0.0801	2.629
5	0.0833	2.745
6	0.0801	2.629
7	0.0799	2.622
8	0.0786	2.576
9	0.0786	2.576
10	0.0785	2.572
11	0.0788	2.583

ตารางที่ 4.6 ผลการคำนวณความแม่น

ตัวแปร	ค่าที่คำนวณ
n	11
mean	2.603
SD	0.0559
%RSD	2.15%

บทที่ 5
สรุปและอภิปรายผล

สรุปและอภิปรายผล

การศึกษาสภาวะของการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GFAAS โดยใช้สารตัวช่วย (modifier reagent) ที่เป็น $Pd(NO_3)_3$ พบว่าสภาวะอุณหภูมิที่เหมาะสมในขั้นตอน drying, ashing, atomizing และ cleaning เป็น 100, 1200, 2250, และ 2600 °C ซึ่งสภาวะดังกล่าวแตกต่างจากสภาวะแนะนำของเครื่องมือ (manual guide) เนื่องจากการใช้สารตัวช่วยแตกต่างกัน การเตรียมกราฟมาตรฐานในการวิเคราะห์นิยมใช้วิธี external standard หรืออาจเรียกว่า calibration curve method โดยในการทดลองนี้ทำการเตรียมกราฟมาตรฐานจากถาดอัตโนมัติของเครื่อง AAS โดยใช้ master standard เข้มข้น 20 ppb ความเข้มข้นที่เจือจางเป็น 1.0, 2.5, 5.0, 10.0 และ 20.0 ppb สภาวะที่เหมาะสมของวิธี GFAAS โดยมีค่า R^2>0.999 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าช่วงการตอบสนองความเป็นเส้นตรง (linearity range) คือ 1 ถึง 20 ppb

การย่อยตัวอย่างดินด้วยเครื่องไมโครเวฟ รุ่น Toplex ยี่ห้อ PreeKem ได้พิจารณาสภาวะที่ระบุในคู่มือการใช้งานให้สอดคล้องกับตัวอย่าง จากผลการย่อยตัวอย่างทั้งสองวิธีพบว่าการย่อยตัวอย่างดินโดยใช้ HF ด้วยทำให้สารละลายที่ได้ใส ไม่มีตะกอนเหลือ เนื่องจากกรด HF สามารถละลายพวกซิลิเกตและเกลือซิลิเกตได้ดี แต่วิธีการย่อยที่เป็น leaching จะยังมีตะกอนดินเหลืออยู่จึงทำการกรองก่อน จากการเปรียบเทียบปริมาณอาร์เซนิกที่พบในตัวอย่างดินที่มีการเติมสารละลายมาตรฐานอาร์เซนิก 10 ppb พบว่าปริมาณอาร์เซนิกที่พบจากการย่อยทั้งสองวิธีไม่ความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญ ที่ระดับความเชื่อมั่น 95% เนื่องจากอาร์เซนิกที่เติมลงไปน่าไปดูดซับที่ผิวของดินเท่านั้น ไม่ได้ไปยึดเกาะภายในโครงสร้างของซิลิเกต ดังนั้นในการทดลองนี้การสกัดด้วยกรด 2 ชนิด คือ HNO_3 และ HCl เพียงพอที่จะสกัดอาร์เซนิกออกจากสารตัวอย่างได้ อย่างไรก็ตาม ถ้าในตัวอย่างที่อาร์เซนิกสามารถเกิดพันธะได้กับซิลิเกตการย่อยตัวอย่างควรใช้กรด HF ร่วมกับ HNO_3 และ HCl

การหาร้อยละการกลับคืน (recovery) โดยการทำการเติมสารละลายมาตรฐานอาร์เซนิกเข้มข้น 2.5 และ 10 ppb ลงในสารตัวอย่างดิน แล้วดำเนินการเตรียมตัวอย่างวิธีเดียวกับการย่อยตัวอย่างด้วยเครื่องไมโครเวฟ ร้อยละการกลับคืนที่คำนวณได้ แสดงในตารางที่ 4.4 พบว่าร้อยละการกลับคืนของความเข้มข้น 2.5 และ 10 ppb เป็น 80.3 และ 82.3% ซึ่งเทียบกับเกณฑ์การยอมรับของร้อยละการกลับคืนตามมาตรฐานทางอาหารและยาที่ความเข้มข้นระดับ 10 ppb อยู่ในช่วง 70-125% อย่างไรก็ตาม เกณฑ์การยอมรับของแต่ละหน่วยงานจะกำหนดตามลักษณะงานตามปัจจัยหลายปัจจัย เช่น ชนิดตัวอย่าง ระดับความเข้มข้นในสารตัวอย่าง เทคนิคการวิเคราะห์ เป็นต้น

ความแม่น (precision) โดยหาได้จากการนำสารตัวอย่างที่เติมสารละลายมาตรฐานเข้มข้น 2.5 ppb แล้วทำการทดลองซ้ำ 11 ครั้ง ผลการวิเคราะห์ได้ผลดังตารางที่ 4.4 และ 4.5 โดยเมื่อ

คำนวณร้อยละความเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (RSD) พบว่ามีค่าเท่ากับ 2.15% ซึ่งแสดงให้เห็นความแม่นของวิเคราะห์มีสูง

ข้อเสนอแนะ

การวิจัยที่ควรดำเนินต่อไปเกี่ยวกับการพัฒนาวิธีการย่อยตัวอย่างด้วยเครื่องย่อยตัวอย่างด้วยคลื่นไมโครเวฟ เพื่อให้สามารถเป็นวิธีในการเตรียมตัวอย่างได้หลากหลายมากขึ้น

เอกสารอ้างอิง

นันทวรรณ อุ่นจางวาง, สมหมาย เชี่ยววารีสัจจะ และศิริพร ประดิษฐ์. 2556. การปนเปื้อนอาร์เซนิกในดินตะกอน คลองอู่ตะเภา. การประชุมวิชาการเสนอผลงานวิจัยระดับบัณฑิตศึกษาแห่งชาติ ครั้งที่ 29 มหาวิทยาลัยแม่ฟ้าหลวง. 24-25 ตุลาคม 2556.

ศิริลักษณ์ บุญมี และลำใย ณีรัตนพันธุ์. 2557. คุณภาพน้ำและการปนเปื้อนอาร์เซนิกในตะกอนดินและพรรณไม้น้ำบริเวณเหมืองแร่ทองคำ. วารสารวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี : 429-435.

Adomako, E.E., Williams, P.N., Deacon, C., and Meharg, A.A. 2011. Inorganic arsenic and trace elements in Ghanaian grain staples. Environ. Pol. 159: 2435-2442.

Arao, T., Kawasaki, A., Baba, K., and Matsumoto, S. 2011. Effects of arsenic compound amendment on arsenic speciation in rice grain. Environ. Sci. Technol. 45: 1291-1297.

Baba, K., Arao, T., Maejima, Y., Watanabe, E., Eun, H., and Ishizak, M. 2008. Arsenic speciation in rice and soil containing related compounds of chemical warfare agents. Anal. Chem. 80: 5768-5775.

Basista, B.L., Souza, J. M., de Souza, S.S., and Barbosa, F.Jr. 2011. Speciation of arsenic in rice and estimation of daily intake of different arsenic species by Brazilians through rice consumption. J. Hazard Mater. 191: 342-348.

Costa, B.E.S., Coelho, N.M.M., and Coelho, L.M. 2015. Determination of arsenic species in rice samples using CPE and ETAAS. Food Chem. 178: 89–95.

Cullen, W., and Reimer, K. 1989. Arsenic speciation in the environment. Chem. Rev. 89: 713-764.

Das, H.K., Mitra, A.K., Sengupta, P.K., Hossain, A., Islam, F., and Rabbani, G.H. 2004. Arsenic concentrations in rice, vegetables, and fish in Bangladesh: a preliminary study. Environ. Inter. 30: 383-387.

Huang, J.H., Ilgen, G., and Fecher, P. 2010. Quantitative chemical extraction for arsenic speciation in rice grains. J. Anal. At. Spectrom. 25: 800-802.

Meharg, A.A., Williams, P.N., Aldomako, E., Lawgali, Y.Y., Deacom, C., Villada, A., Cambell, R.C.J., Sun, G., Zhu, Y.G., Feldmann, J., Raab, A., Zhao, F.J., Islam, R. Hossain, S., and Yanai, J. 2009. Geographical variation in total and inorganic arsenic content of polished (white) rice. Environ. Sci. Technol. 43: 1612-1617.

Narukawa, T., Inagaki, K., Kuroiwa, T., and Chiba, K. 2008. The extraction and speciation of arsenic in rice flour by HPLC-ICP-MS. Talanta 77: 427–432.

Nriagu, J.O., and Lin, T.S. 1995. Trace metals in wild rice sold in the United States. The Sci.Tolal Environ. 172: 223-228.

Pasias, I.N., Thomaidis, N.S., and Piperaki, E.A. 2013. Determination of total arsenic, total inorganic arsenic and inorganic arsenic species in rice and rice flour by electrothermal atomic absorption spectrometry. Microchem. J. 108: 1-6.

Signes-Pastor, A.J., Deacon, C., Jenkins, R.O., Haris, P.I., Carbonell-Barrachina, A.A., and Meharg, A.A. 2009. Arsenic speciation in Japanese rice drinks and condiments. J. Environ. Monit. 11: 1930-1934.

Welna, M., Szymczycha-Madeja, A., and Pohl, P. 2015. Comparison of strategies for sample preparation prior to spectrometric measurements for determination and speciation of arsenic in rice. Trends in Analytical Chemistry. 65: 122-136.

Zavala Y.J., and Duxbury J.M. 2008. Arsenic in rice: I. Estimating normal levels of total arsenic in rice grain. Environ. Sci. Technol. 42:3856-3860.

ประวัติผู้วิจัย

ชื่อ – นามสกุล (ภาษาไทย) ดร.วรวิทย์ จันทร์สุวรรณ

(ภาษาอังกฤษ) Dr.Woravith Chansuvarn

ตำแหน่งปัจจุบัน

ตำแหน่งทางวิชาการ ผู้ช่วยศาสตราจารย์

หน่วยงาน

สาขาวิชาวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลพระนคร
เลขที่ 1381 ถนนประชาราษฎร์ 1 แขวงวงศ์สว่าง เขตบางซื่อ กรุงเทพฯ 10800
โทร 0-2913-3000 มือถือ 08-4667-3969
E-mail : woravith.c@rmutp.ac.th

ประวัติการศึกษา

ระดับปริญญา	คุณวุฒิ/สาขาวิชา	สถาบันอุดมศึกษา	ปีที่สำเร็จ
ปริญญาเอก	วทด.เคมี (เคมีวิเคราะห์)	จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย	2555
ปริญญาโท	วทม.เคมี (เคมีวิเคราะห์)	มหาวิทยาลัยเชียงใหม่	2546
ปริญญาตรี	วทบ.เคมี	สถาบันราชภัฏกาญจนบุรี	2543

สาขาวิชาการที่มีความชำนาญพิเศษ (แตกต่างจากวุฒิการศึกษา) ระบุสาขาวิชาการ

- เคมีสิ่งแวดล้อม
- วัสดุนาโน/Composited nanoparticle
- Biosorption

ผลงานตีพิมพ์ระดับนานาชาติ

1. Chansuvarn W., and Imyim A. Visual and colorimetric detection of Hg(II) ion using gold nanoparticles stabilized with dithia-diaza ligand, Microchim. Acta 176(2012) 56-67.

2. Chansuvarn W., Panich S., and Imyim A. Simple spectrophotometric method for determination of melamine in liquid milks based on green Mannich reaction, Spectrochimica Acta Part A: molecular and biomolecular spectroscopy 113(2013) 154-158.

3. Chansuvarn W., Tuntulani T., and Imyim A. Colorimetric detection of mercury(II) based on gold nanoparticles, fluorescent gold nanoclusters and other gold-based nanomaterials. Trends in Analytical Chemistry 65(2015) 83-96.

ผลงานตีพิมพ์ระดับชาติ

1. วรวิทย์ จันทร์สุวรรณ. 2557. การออกแบบเซนเซอร์ทางเคมีสำหรับตรวจวัดไอออนปรอทด้วยตาเปล่า, วารสารวิทยาศาสตร์ มข. ฉบับที่ 42 ฉบับที่ 4 เลขหน้า 748-760.