

The background is a solid medium blue. It is decorated with several large, light blue, organic, and wavy shapes that resemble cells or fluid droplets. These shapes are scattered across the page, with some containing concentric circles or smaller circles inside them. In the center of the page, there is a large, white, sans-serif number '7'.

7

การพัฒนาวิธีหาปริมาณตะกั่ว ในตัวอย่างอะลูมิเนียม และอะลูมิเนียมเจือโดยเทคนิคอินดักทีฟพลาสมา ออปติคอลลิมิชั่นสเปกโทรสโกปี

The development of test method for determination of lead in
aluminium and aluminium alloy by inductively coupled plasma
optical emission spectrometry

วีระ สวนโธสง¹, วณัท ตะปาองพงษ์², จอย ผิวสะอาด²

Weera Suanthaisong¹, Vanut Tapaopong², Joy Phewsard²

รับบทความ: 29 ธันวาคม 2565 แก้ไขบทความ: 15 มีนาคม 2566 ยอมรับตีพิมพ์: 7 เมษายน 2566

7

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อพัฒนาวิธีทดสอบหาปริมาณตะกั่วในตัวอย่างอะลูมิเนียมและอะลูมิเนียมเจือที่ให้ผลการทดสอบที่รวดเร็ว ถูกต้อง และแม่นยำ โดยใช้กราฟมาตรฐานที่สร้างจากสารละลายมาตรฐานที่มีองค์ประกอบต่างจากสารตัวอย่างด้วยเทคนิคอินดักทีฟพลาสมาออปติคอลลิมิชั่นสเปกโทรสโกปี และได้ศึกษาคุณลักษณะเฉพาะที่แสดงสมบัติของวิธีทดสอบ ได้แก่ ความสัมพันธ์เชิงเส้น (Linearity) ขีดจำกัดการตรวจหา (Limit of Determination, LOD) ขีดจำกัดการวัดปริมาณ (Limit of Quantitation, LOQ) ความเอนเอียง (Bias) ความเที่ยง (Precision) และผลกระทบจากองค์ประกอบของตัวอย่าง (Matrix effect) โดยกำหนดให้ค่าความไม่แน่นอนเป้าหมายของวิธีต้องไม่เกินร้อยละ 20 จากการศึกษพบว่าขีดจำกัดการตรวจหาและขีดจำกัดการวัดปริมาณเท่ากับ 2.164 และ 100.0 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม ตามลำดับ ช่วงการใช้งานของวิธีทดสอบอยู่ในช่วง 100.0–500.0 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม ค่าความเอนเอียงของวิธีประเมินจากค่าคืนกลับของสารมาตรฐานที่เติมลงไปในตัวอย่อย่างอะลูมิเนียมที่ไม่มีปริมาณตะกั่วที่ระดับความเข้มข้นต่ำ กลาง และสูง ของช่วงการใช้งานของวิธี ภายใต้สภาวะ repeatability มีค่าร้อยละของค่าคืนกลับ 81.76 – 83.43 ความเที่ยงของการทดสอบโดยวิธีเติมสารละลายมาตรฐานความเข้มข้นเดียวกับการศึกษาความเอนเอียงภายใต้สภาวะ intermediate repeatability มีค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์น้อยกว่าร้อยละ 3.0 และผลการตรวจยืนยันผลกระทบจากองค์ประกอบของตัวอย่างโดยการเปรียบเทียบแบบจับคู่สิ่งที่ทดลอง (Paired t – test) ด้วยวิธี Non-matrix matched calibration กับวิธี Matrix matched calibration พบว่า $t_{cal} = 2.409$ น้อยกว่า $t_{crit} = t(0.025, 2) = 4.30$ แสดงว่าไม่มีผลกระทบจากองค์ประกอบของตัวอย่าง และเมื่อนำข้อมูลดังกล่าวมาใช้ในการประเมินค่าความไม่แน่นอนของการวัด [1] พบว่า ได้ค่าความไม่แน่นอนร้อยละ 19 ของปริมาณที่ตรวจวัดได้ที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95 ดังนั้น สรุปว่าวิธีที่พัฒนาขึ้นสามารถใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณตะกั่วในตัวอย่างอะลูมิเนียมและอะลูมิเนียมเจือให้ผลถูกต้อง แม่นยำ น่าเชื่อถือ และเหมาะกับการใช้งานตามวัตถุประสงค์

คำสำคัญ: อินดักทีฟพลาสมาออปติคอลลิมิชั่นสเปกโทรสโกปี อะลูมิเนียม ตะกั่ว

¹กองเคมีภัณฑ์และผลิตภัณฑ์อุปโภค กรมวิทยาศาสตร์บริการ

²กองทดสอบและศูนย์สารสนเทศวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี กรมวิทยาศาสตร์บริการ

Abstract

This research has developed a rapid, accurate and precise method based on inductively coupled plasma optical emission spectroscopy for determination of lead in aluminium and aluminum alloys using non-matrix matched calibration curve. Performance characteristics which are linearity, Limit of Determination (LOD), Limit of Quantitation (LOQ), bias, precision and matrix effect were studied. The target uncertainty associated with the quantification of lead in aluminium and aluminum alloys, should be no bigger than 20%. From the study, it was found that LOD and LOQ are 2.164 and 100.0 mg/kg, respectively, while working range of this method was 100.0 – 500.0 mg/kg. The method bias was evaluated from the recoveries of the standard substance added to the lead-free aluminum at 3 concentration levels (low, medium and high) of the working range under repeatability conditions. It showed that the recoveries were 81.76 – 83.43%. For the precise of the intermediate repeatability condition, the same concentration of the bias study was added to the samples showed that the relative standard deviation was less than 3% and the matrix effect was investigated by a comparison paired sample test between the non-matrix matched calibration method and matrix matched calibration method. The Paired t-test is t_{cal} (2.409) less than t_{crit} (4.30). It was found that there is no matrix effect. The information obtained from the developed method can be used to estimate measurement uncertainty [1]. It was found that the expanded uncertainties of this method at the confidence level of 95% was 19%. Therefore, the proposed method for determination of lead in aluminium and aluminum alloys is accurate, precise, reliable, and fit for the intended use.

Keywords: Inductively coupled plasma optical emission spectrometry, Aluminium, Lead

¹Chemicals and Consumer Products Division, Department of Science Service

²Science Library and Information Technology Division, Department of Science Service

*Corresponding author e-mail address : weera@dss.go.th

1. บทนำ (Introduction)

ปัจจุบันภาชนะบรรจุอาหารนิยมผลิตจากโลหะและโลหะผสม (Alloys) เนื่องจากโครงสร้างของโลหะทำให้เกิดคุณสมบัติทางกายภาพที่ดี เช่น การสะท้อนแสง การนำไฟฟ้า การนำความร้อน และมีคุณสมบัติเชิงกล เช่น ความแข็งแรง และการโค้งงอที่ดีด้วย โลหะที่นิยมใช้ผลิตภาชนะบรรจุอาหาร ได้แก่ อะลูมิเนียม เหล็กกล้าไร้สนิมหรือสแตนเลส ทองแดง และดีบุก โดยอะลูมิเนียมเป็นโลหะที่นิยมใช้มากที่สุด รองลงมา คือ เหล็กกล้าไร้สนิม เพราะว่าภาชนะอะลูมิเนียมมีน้ำหนักเบา คงทน ความหนาแน่นน้อย ราคาถูก และไม่เป็นสนิม แต่อย่างไรก็ตามภาชนะอะลูมิเนียมมีโอกาสถูกกัดกร่อนเมื่อสัมผัสกับกรด ด่าง และเกลือได้ จึงเกิดการเคลื่อนย้ายหรือแพร่กระจายของสารอันตรายเข้าไปในอาหาร ส่งผลให้ผู้บริโภคเกิดความเสี่ยงต่อการใช้วัสดุที่ปนเปื้อนสารอันตราย เช่น ตะกั่ว และแคดเมียม หากผู้บริโภคได้รับสารตะกั่วจะทำให้ร่างกายอ่อนเพลีย เบื่ออาหาร น้ำหนักลด ปวดเกร็งท้อง และส่งผลต่อการพัฒนาการทางด้านสมอง และทำให้ไอคิวเด็กต่ำ ส่วนสารแคดเมียมมีพิษทำลายอวัยวะที่ไปสะสมทำให้ไตวายและเป็นสารก่อมะเร็ง ดังนั้น มาตรฐานวัสดุสัมผัสอาหารจึงมีความสำคัญไม่ด้อยกว่าความปลอดภัยของอาหาร ดังจะเห็นได้จากแต่ละประเทศต่างมีมาตรการหรือกฎหมายที่เกี่ยวข้องกับมาตรฐานบรรจุภัณฑ์อาหารที่เข้มงวด โดยเฉพาะสหภาพยุโรปมีกฎหมายที่เกี่ยวข้องกับวัสดุสัมผัสอาหารที่เข้มงวดมาก ซึ่งครอบคลุมวัสดุสัมผัสอาหาร 17 ประเภท หนึ่งในนั้น คือ โลหะ

สำหรับประเทศไทยในขณะนี้ก็มีกฎหมายเกี่ยวข้อง คือ ประกาศของกระทรวงสาธารณสุข ฉบับที่ 92 (พ.ศ. 2528) เรื่อง กำหนดคุณภาพหรือมาตรฐานของภาชนะบรรจุการใช้ภาชนะบรรจุและการห้ามใช้วัตถุใดเป็นภาชนะบรรจุอาหาร [2] จะต้องไม่มีตะกั่ว และแคดเมียม ละลายออกมาในปริมาณที่อาจเป็นอันตรายต่อสุขภาพ และมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมที่กำหนดโดยคณะกรรมการวิชาการของสำนักงานมาตรฐานอุตสาหกรรมเกี่ยวมาตรฐานผลิตภัณฑ์อะลูมิเนียมเคลือบ ชนิดที่ใช้กับสิ่งบริโภคจะต้องมีปริมาณตะกั่ว แคดเมียม และสารหนู ไม่เกินร้อยละ 0.010 โดยน้ำหนัก [3] เมื่อวิเคราะห์ตาม ASTM E3061, ASTM E607 และ ASTM E1251 แต่วิธีที่นิยมใช้กันเป็นอย่างมาก คือ ASTM E1251 และ ASTM E3061

การทดสอบตามวิธี Standard test method for analysis of aluminum and aluminum alloys by spark atomic emission spectrometry (ASTM E1251) เป็นวิธีวิเคราะห์หาปริมาณธาตุต่าง ๆ ที่เป็นส่วนผสมในอะลูมิเนียมและอะลูมิเนียมเคลือบ โดยอาศัยหลักการทำให้อะตอมของธาตุ

แตกตัวเป็นอะตอมอิสระด้วยกระแสไฟฟ้าแรงสูง กระแสไฟฟ้าแรงดันสูงจะทำให้เกิดประกายไฟสปาร์ก (Spark discharge) ขึ้นระหว่างช่องว่างอากาศของอิเล็กโทรด และตัวอย่าง [4,5] ในการสปาร์กแต่ละครั้งใช้เวลาน้อยกว่า 1 นาฬิกา และสามารถบอกปริมาณสารผสมในอะลูมิเนียมและอะลูมิเนียมเคลือบได้ในคราวเดียวกัน แต่ไม่สามารถทดสอบได้กับอะลูมิเนียมเคลือบที่มีลักษณะเป็นแผ่นบาง ๆ ได้ หากจำเป็นต้องทำการทดสอบด้วยเทคนิคนี้จะต้องหลอมใหม่ แต่การหลอมใหม่อาจทำให้ธาตุเจือมีปริมาณลดลง และ สิ้นเปลืองค่าใช้จ่าย ในการเตรียมตัวอย่าง เพื่อหลีกเลี่ยงปัญหาดังกล่าวจึงเลือกใช้การทดสอบตามวิธี Standard test method for analysis of aluminum and aluminum alloys by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ASTM E3061) ซึ่งเป็นเทคนิคที่สามารถวิเคราะห์หาปริมาณธาตุต่าง ๆ ได้พร้อมกันโดยการใช้พลาสมาเผาผลาญของตัวอย่างธาตุอย่าง เพื่อทำให้เกิดอะตอมอิสระและไอออน อะตอมอิสระและไอออน ดังกล่าวจะปล่อยแสงสเปกตรัมที่มีความยาวคลื่นเฉพาะตัวออกมาพร้อม ๆ กัน จากนั้นสเปกตรัมของแสงจะถูกแยกและวัดออกมาเป็นสัญญาณไฟฟ้า ซึ่งเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มแสงที่ตกกระทบบนดีเทคเตอร์และความเข้มแสงแปรผันตรงกับความเข้มข้นของธาตุที่อยู่ในพลาสมา จากความสัมพันธ์ที่แปรผันโดยตรงระหว่างความเข้มข้นกับความเข้มแสงจึงสามารถหาเป็นความเข้มข้นธาตุได้โดยการสร้างกราฟมาตรฐานระหว่างความเข้มข้นของสารละลายที่มี องค์ประกอบของตัวอย่างกับความเข้มแสง [6] จึงทำให้วิธีนี้ได้ผลทดสอบที่รวดเร็ว ถูกต้อง และแม่นยำ แต่การเตรียมสารละลายมาตรฐานที่มีองค์ประกอบเดียวกับตัวอย่างนั้นยังมีข้อเสียหลายประการ เช่น ใช้อะลูมิเนียมความบริสุทธิ์สูง มีขั้นตอนการเตรียมสารละลายมาตรฐานหลายขั้นตอน สิ้นเปลืองสารเคมี และมีค่าใช้จ่ายที่สูง

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นพัฒนาวิธีทดสอบหาปริมาณตะกั่วในตัวอย่างอะลูมิเนียมและอะลูมิเนียมเคลือบ โดยใช้วิธีการสร้างกราฟมาตรฐานจากภายนอก (External calibration) ทำได้โดยการเจือจางสารละลายมาตรฐานตะกั่วให้มีความเข้มข้นแตกต่างกันเป็นลำดับ 3 – 5 ความเข้มข้น โดยที่องค์ประกอบส่วนใหญ่ของสารละลายมาตรฐานตะกั่วที่สร้างกราฟมาตรฐานนั้นจะแตกต่างจากสารละลายตัวอย่าง จึงเหมาะสำหรับงานวิเคราะห์ประจำ (Routine analysis) ที่วิเคราะห์สารเป็นจำนวนมาก อย่างไรก็ตามวิธี External calibration ก็มีข้อจำกัดที่ก่อให้เกิดความคลาดเคลื่อนของการวัดเชิงระบบของวิธีการวิเคราะห์ (Method bias) จากการแทรกสอดเชิงสเปกตรัม (Spectral interferences) จากกายภาพของสารละลาย (Physical interferences) จากการแทรกสอดทางเคมี (Chemical interferences) และ

องค์ประกอบของตัวอย่างที่ส่งผลต่อการวิเคราะห์ ปัญหาดังกล่าวแก้ไขได้ง่ายที่สุด คือ การเลือก Spectral line ของธาตุที่ไม่ซ้อนทับกับสารรบกวน เจือจางสารละลายตัวอย่าง ใช้ค่าแก้ (Correction) และใช้เทคนิค Internal standard technique [7] ซึ่งดำเนินการได้ง่ายกว่าวิธี Matrix-matched calibration ที่สร้างกราฟมาตรฐานจากสารละลายมาตรฐานตะกั่วที่มีองค์ประกอบใกล้เคียงกับตัวอย่างจริง ซึ่งวิธีนี้มีข้อเสียหลายประการ เช่น เสียเวลาในการเตรียมสารละลายมาตรฐานนานเป็นชั่วโมงและอาจสูญเสียสารที่สนใจวิเคราะห์จากขั้นตอนการย่อยเช่นเดียวกับการเตรียมตัวอย่าง เกิดการปนเปื้อนจากการใช้อะลูมิเนียมที่ไม่ทราบความบริสุทธิ์ที่แน่นอน และแก้ไขข้อผิดพลาดที่เกิดขึ้นได้ค่อนข้างยาก หรือใช้วิธี Standard addition ซึ่งเป็นการเติมสารละลายตัวอย่างในปริมาตรที่เท่า ๆ กันลงในสารละลายมาตรฐานตะกั่วที่มีปริมาณแตกต่างกันเป็นลำดับอย่างน้อย 3 ความเข้มข้นหลังการย่อยตัวอย่าง หากเลือกวิธีนี้ก็ยังมีข้อจำกัดเช่นกัน คือ ความเข้มข้นของตัวอย่างที่เติมลงไปจะต้องไม่ส่งผลต่อความเป็นเส้นตรงของช่วงการใช้งานของสารละลายมาตรฐานตะกั่ว ความเข้มข้นของสารละลายตัวอย่างถูกเจือจาง และสารละลายมาตรฐานตะกั่วหนึ่งชุดที่ใช้สร้างกราฟมาตรฐานจะใช้วิเคราะห์สารละลายตัวอย่างได้แค่ 1 ชุด จึงทำให้สิ้นเปลืองสารเคมีและเวลาอย่างมาก แต่หากไม่ต้องการความถูกต้องอาจเติมสารละลายตัวอย่างลงในสารละลายมาตรฐานตะกั่วที่มีความเข้มข้นเดียว ซึ่งทำได้ง่ายประหยัดทั้งเวลาและสารเคมีมากกว่า แต่วิธีนี้ไม่เป็นที่ยอมรับ ดังนั้นการวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นวิธีที่ทำได้ง่าย ประหยัดเวลา ประหยัดสารเคมี ให้ผลถูกต้อง รวดเร็ว และทำการวิเคราะห์ซ้ำได้

2. วิธีการวิจัย (Experimental methods)

2.1 ตัวอย่าง

2.1.1 โลหะอะลูมิเนียม หรืออะลูมิเนียมเจือที่ไม่มีความเป็นองค์ประกอบ และมีความเป็นเนื้อเดียวกัน

2.2 เครื่องมือและอุปกรณ์

2.2.1 Inductively coupled plasma optical emission spectrophotometer ยี่ห้อ Thermo Fisher Scientific รุ่น iCAP PRO พร้อมอุปกรณ์

2.2.2 เครื่องชั่งยี่ห้อ Sartorius รุ่น Quintix 224-18 ความละเอียด 0.1 มิลลิกรัม

2.2.3 ขวดแก้ววัดปริมาตร เกรดเอ (Volumetric flask class A) ขนาด 100 มิลลิลิตร

2.2.4 ปิเปตวัดปริมาตรเกรดเอ (Volumetric pipette class A) ขนาดต่าง ๆ

2.3 สารเคมี

2.3.1 สารละลายมาตรฐานตะกั่ว (Pb) ความเข้มข้น 1000 ± 2.4 มิลลิกรัมต่อลิตร จาก AccuStandard สอบกลับได้ไปยัง NIST RM 3128

2.3.2 สารละลายมาตรฐานตะกั่ว (Pb) ความเข้มข้น 1000 ± 5 มิลลิกรัมต่อลิตร จาก PerkinElmer สอบกลับได้ไปยัง NIST RM 3128 คนละแหล่งกับสารละลายมาตรฐานตะกั่วในข้อ 2.3.1

2.3.3 สารละลายมาตรฐานตะกั่วสำหรับสร้างกราฟมาตรฐาน ความเข้มข้น 0.0, 100.0, 500.0, 1000.0 และ 1500.0 ไมโครกรัมต่อลิตร เตรียมโดยการเจือจางสารละลายมาตรฐานตะกั่ว ด้วยกรดไนตริกร้อยละ 2

2.3.4 กรดไฮโดรคลอริก (HCl) เข้มข้นร้อยละ 37 w/v ชนิด AR grade

2.3.5 กรดไนตริก (HNO_3) เข้มข้นร้อยละ 65 w/v ชนิด AR grade

2.3.6 สารละลายกรดกัดทอง (กรดไนตริกและไฮโดรคลอริก อัตราส่วน 1:3)

เตรียมโดยตวงกรดไฮโดรคลอริก 90 มิลลิลิตร และตวงกรดไนตริก 30 มิลลิลิตรใส่ในบีกเกอร์ จากนั้นผสมให้เข้ากัน

2.3.7 น้ำปราศจากไอออน (Deionized water)

2.3.8 แก๊สอาร์กอนความบริสุทธิ์ไม่น้อยกว่าร้อยละ 99.995

2.4 วิธีดำเนินงาน

2.4.1 การเตรียมตัวอย่าง

2.4.1.1 ชั่งตัวอย่าง 0.20 กรัม ให้ทราบน้ำหนักที่แน่นอน ทศนิยม 4 ตำแหน่ง ใส่ลงในบีกเกอร์ขนาด 250 มิลลิลิตร

2.4.1.2 เติมน้ำปราศจากไอออนปริมาตร 50 มิลลิลิตร จากนั้นเติมสารละลายกรดกัดทองปริมาตร 5 มิลลิลิตร อย่างระมัดระวัง โดยต้องระวังไม่ให้เกิดปฏิกิริยาที่รุนแรงของตัวอย่าง

2.4.1.3 หลังปฏิกิริยาลิ้นสุดลง ทำให้สารละลายร้อนด้วยแท่นให้ความร้อนและปิดด้วยกระจกนาฬิกา

2.4.1.4 เมื่อตัวอย่างละลายสมบูรณ์แล้ว หยุดให้ความร้อน และทิ้งไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง ถ่ายสารละลายตัวอย่างลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 100 มิลลิลิตร ปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากไอออนจนถึงขีดวัดปริมาตร

2.4.1.5 กรองสารละลายตัวอย่างด้วยกระดาษกรองเบอร์ 4 และเก็บสารละลายที่กรองลงในขวดที่มีฝาปิด

2.4.2 ตรวจสอบ Sensitivity ของเครื่อง ICP-OES วัดความเข้มแสงที่ความยาวคลื่นที่ครอบคลุมในช่วงของยูวีและวิสิเบิล โดยเลือกพารามิเตอร์ที่ใช้สำหรับการทดสอบและให้ปรับตั้งค่าต่าง ๆ ตามตารางที่ 1 ค่าความเข้มแสงและค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานต้องอยู่ในช่วงที่กำหนดของเครื่องมือ ตามตารางที่ 2

ตารางที่ 1 พารามิเตอร์ที่ใช้ในการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง ICP-OES

พารามิเตอร์	รายละเอียด
ธาตุ	Pb
ความยาวคลื่น, nm	Pb 168.215, 182.205
Analysis mode	Aqueous-Axial-eUV
RF power, W	1150
Nebulizer gas flow, L/min	0.50
Auxillary gas flow, L/min	0.50
Cool gas flow, L/min	12.5
Pump speed, rpm	45
Exposure time, s	10
iFR-Axial	5
eUV-Axial	

ตารางที่ 2 ค่าความเข้มแสงและส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานที่กำหนดของเครื่องมือ [8]

ธาตุ	ความเข้มข้น, mg/L	ความเข้มแสงที่กำหนด, ≥ cps	%RSD, ≤
Al 396.152	1.0	3600	2
Ba 455.403	0.2	20700	2
Cu 324.754	1.0	2250	2
K 766.490	5.0	55800	-
Mg 279.610	0.2	27000	2
Mn 257.610	1.0	27000	2
Ni 221.647	5.0	8000	2
P 185.942	10.0	200	-
Zn 213.856	0.2	480	2

2.4.3 ตรวจสอบ Selectivity

ทำการตรวจ Interference ธาตุตะกั่ว ที่ความยาวคลื่น 168.215 nm. และ 182.205 nm. ที่ระบุในฐานข้อมูลของเครื่องมือ

2.4.4 ตรวจสอบความสัมพัทธ์เชิงเส้น

วัดความเข้มแสงของสารละลายมาตรฐาน ตะกั่วสำหรับสร้างกราฟมาตรฐาน โดยเลือกวัดที่ความยาวคลื่นอย่างน้อยธาตุละสองความยาวคลื่น จากนั้นนำข้อมูลที่ได้มาเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นและความเข้มแสง

2.4.5 ตรวจสอบหาขีดจำกัดการตรวจหาของวิธีทดสอบ

ทำการทดสอบหาปริมาณตะกั่วในสารละลาย ตัวอย่างอะลูมิเนียมหรืออะลูมิเนียมเจือที่ไม่มีปริมาณตะกั่วอย่างน้อย 10 ขั้ว ด้วยเครื่อง ICP-OES

2.4.6 ตรวจสอบหาขีดจำกัดการตรวจวัดปริมาณของวิธีทดสอบ

ทำการทดสอบหาปริมาณตะกั่วในสารละลาย Sample blank ที่มีการเติมสารละลายมาตรฐานตะกั่ว ที่ความเข้มข้นต่ำสุดที่ประเมินได้จากการขีดจำกัดการตรวจหา หรือที่ความเข้มข้นที่สามารถพิสูจน์ความถูกต้องและความเที่ยงอยู่ในเกณฑ์การยอมรับได้ อย่างน้อย 10 ขั้ว

2.4.7 ตรวจสอบผลกระทบจากองค์ประกอบของตัวอย่าง (Matrix effect)

ทำการทดสอบหาปริมาณตะกั่วในสารละลาย Sample blank ที่มีการเติมสารละลายมาตรฐานตะกั่ว ที่ความเข้มข้นต่ำ กลาง และสูง ของช่วงการใช้งานของวิธีทดสอบ ด้วยวิธีการสร้างกราฟมาตรฐานแบบ Non-matrix matched calibration และ Matrix matched calibration

2.4.8 ตรวจสอบหาความเอนเอียงของวิธีทดสอบ

โดยทำการทดสอบหาปริมาณตะกั่วในสารละลาย Sample blank ที่มีการเติมสารละลายมาตรฐาน ตะกั่ว ที่ความเข้มข้นต่ำ กลาง และสูง ของช่วงการใช้งานของวิธีทดสอบ อย่างน้อยความเข้มข้นละ 10 ขั้ว

2.4.9 ตรวจสอบหาความเที่ยงของวิธีทดสอบ

ทำการทดสอบหาปริมาณตะกั่วในสารละลาย Sample blank ที่มีการเติมสารละลายมาตรฐานตะกั่ว ที่ความเข้มข้นต่ำ กลาง และสูง ของช่วงการใช้งานของวิธีทดสอบ อย่างน้อยความเข้มข้นละ 10 ขั้ว ภายใต้เงื่อนไข Intermediate precision condition

3. ผลและวิจารณ์ (Results and discussion)

จากการศึกษาการหาปริมาณตะกั่ว โดยใช้กราฟมาตรฐาน ที่สร้างจากสารละลายมาตรฐานที่มีองค์ประกอบต่างจากสารตัวอย่าง ด้วยเทคนิคอินดักทีฟพลาสมาอะตอมฟลูออโรมิเตอร์สเปกโทรสโกปี ในตัวอย่างโลหะอะลูมิเนียม

หรืออะลูมิเนียมเจือ พบว่าความเข้มแสงของธาตุตะกั่ว ที่ความยาวคลื่น 168.215 nm และ 182.205 nm มีความสัมพันธ์เป็นเส้นตรงกับความเข้มข้นตั้ง 0.0 – 1500.0 µg/L และค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจ (Coefficient of determination, R^2) เข้าใกล้ 1 แสดงให้เห็นว่าความเข้มข้นของสารละลายที่คำนวณจากสมการเส้นตรงดังกล่าวมีความถูกต้อง แสดงดังรูปที่ 1 และจากคู่มือของเครื่องที่ได้ระบุว่าไม่มีสัญญาณรบกวนและสัญญาณตอบสนองที่ใช้ทดสอบธาตุตะกั่วที่ความยาวคลื่น 168.215 nm และ 182.205 nm ในสารละลายที่ไม่มีองค์ประกอบของตัวอย่างอะลูมิเนียมหรืออะลูมิเนียมเจือแสดงดังรูปที่ 2 ซึ่งสามารถนำมาใช้เป็นแนวทางในการเลือกความยาวคลื่นแสงที่ใช้สำหรับการหาขีดจำกัดการตรวจหา (LOD) และขีดจำกัดการวัดปริมาณ (LOQ) โดยประมาณ โดยทำการทดสอบสารละลายตัวอย่างอะลูมิเนียมหรืออะลูมิเนียมเจือที่ไม่มีส่วนประกอบของธาตุตะกั่ว (sample blank) จำนวน 10 ขั้ว แล้วประเมินขีดจำกัดการตรวจหา (LOD) เท่ากับ $\bar{X}_{\text{sample blank}} + 3SD$ [9] และขีดจำกัดการวัดปริมาณ (LOQ) โดยประมาณ เท่ากับ $\bar{X}_{\text{sample blank}} + 10SD$ ที่สามารถรายงานผลเป็นตัวเลขได้อย่างมีความแม่นยำและความเที่ยงที่เป็นที่ยอมรับแสดงดังตารางที่ 4 แต่ผลการวัดปริมาณตะกั่วในสารละลาย sample blank ที่ความยาวคลื่น 168.215 nm ให้ผลคลาดเคลื่อนเนื่องจากอิทธิพลของสารเจือหรือองค์ประกอบหลักในตัวอย่างอะลูมิเนียมจึงทำให้ผลการวิเคราะห์ผิดพลาดไปในทางบวก ส่วนผลการวัดปริมาณตะกั่วในสารละลาย sample blank ที่ความยาวคลื่น 182.215 nm ให้ผลที่ถูกต้องมากกว่า ดังนั้นจึงเลือกวัดปริมาณตะกั่วที่ความยาวคลื่นที่ 182.205 nm ที่ไม่ปรากฏสารรบกวนตามคู่มือของเครื่องและได้ตรวจยืนยันผลกระทบจากองค์ประกอบของตัวอย่าง โดยใช้สถิติ Paired t – test ในการเปรียบเทียบผลการวัดปริมาณตะกั่วใน

สารละลาย Sample blank ที่เติมสารละลายมาตรฐานตะกั่ว ที่ความเข้มข้น 100.0 mg/kg (ต่ำ) 250.0 mg/kg (กลาง) และ 500.0 mg/kg mg/L (สูง) ด้วยวิธี Non-matrix matched calibration กับวิธี Matrix matched calibration ดังนี้ จากสูตร

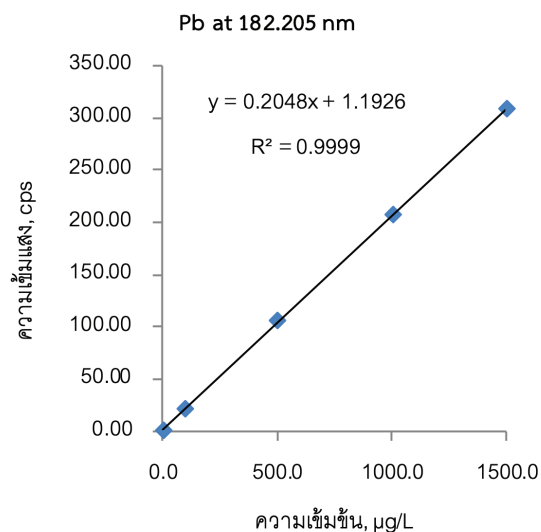
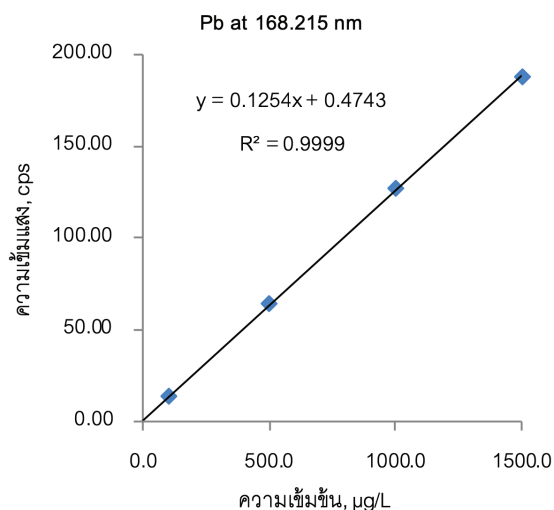
$$t_{\text{cal}} = \frac{\bar{d} \times \sqrt{n}}{S_d}$$

เมื่อ t_{cal} คือ ค่า t ที่ได้จากการคำนวณ
 $\bar{d}$ คือ ค่าเฉลี่ยของผลต่างของข้อมูลแต่ละคู่
 S_d คือ ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานของผลต่าง
 n คือ จำนวนชุดตัวอย่าง

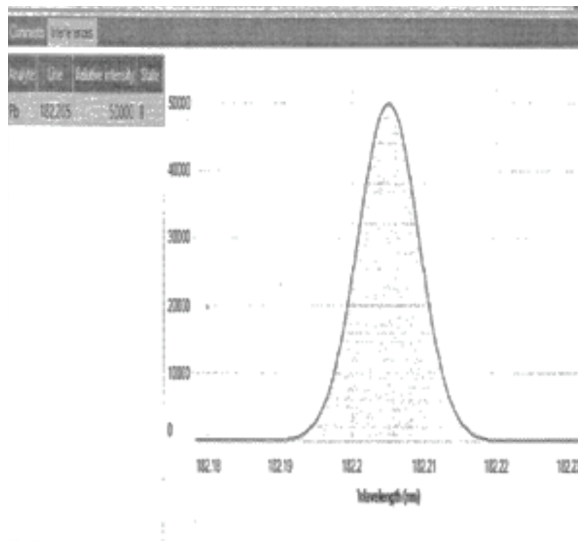
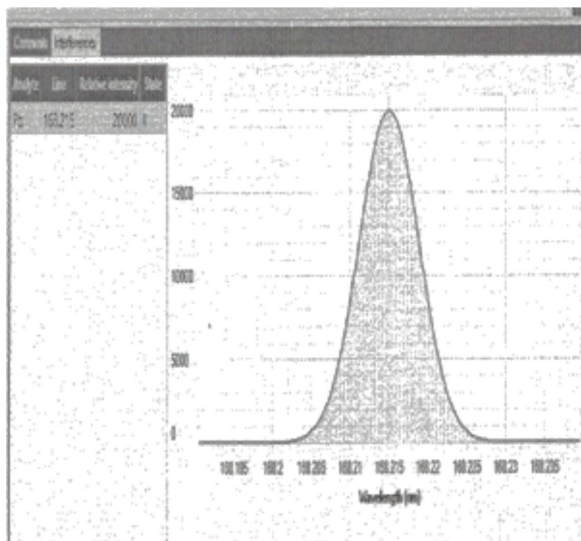
พบว่า $t_{\text{cal}} = 2.409$ น้อยกว่า $t_{\text{crit}} = t_{(0.025,2)} = 4.30$ แสดงว่าการทดสอบหาปริมาณตะกั่วที่ความยาวคลื่น 182.205 nm ไม่มีผลกระทบจากองค์ประกอบของตัวอย่าง แสดงดังตารางที่ 5

ตารางที่ 3 ความเข้มแสงของสารละลายมาตรฐานตะกั่ว ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ

ความเข้มข้น, µg/L	ความเข้มแสง, cps	
	Pb at 168.215 nm	Pb at 182.205 nm
0.0	0.1407	0.3596
100.0	12.95	21.53
500.0	63.70	104.55
1000.0	126.78	206.90
1500.0	187.73	307.40



รูปที่ 1 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มแสงกับความเข้มข้นตะกั่ว (Pb at 168.215 nm. และ 182.205 nm.)



รูปที่ 2 Interferences ภาตุดะกัวที่ควมยวคล้น 168.215 nm. และ 182.205 nm.

ตารางที่ 4 ซีดจำกัดการตรวจหา (LOD) และขีดจำกัดการตรวจวัดปริมาณ (LOQ) โดยประมาณ

รายการ	Pb at 168.215 nm	Pb at 182.205 nm
Sample blank, mg/kg	10.65	0.0000
Standard deviation (SD)	0.6337	0.7214
3 x SD	1.901	2.164
10 x SD	6.337	7.214
$\bar{X}_{\text{Blank}} + 3\text{SD}$, mg/kg	12.55	2.164
$\bar{X}_{\text{Blank}} + 10\text{SD}$, mg/kg	16.99	7.214
LOD, mg/Kg	12.55	2.164
LOQ, mg/kg	16.99	7.214

ตารางที่ 5 ผลกระทบจากองค์ประกอบของตัวอย่าง (Matrix effect)

รายการ	ปริมาณ Pb at 182.205 nm ที่ตรวจวัดได้, mg/kg		d
	วิธี Matrix matched calibration	วิธี Non-matrix matched calibration	
1	101.3	83.48	17.82
2	249.2	204.7	44.50
3	500.2	410.2	90.00
ค่าเฉลี่ย ($\bar{d}$)	-	-	50.77
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (S_d)	-	-	36.50
t_{cal}	-	-	2.409
$t_{\text{crit}} = t_{(0.025,2)}$	-	-	4.30

การหาความแม่นยำของวิธีทดสอบใช้วิธีศึกษาความแตกต่างระหว่างค่าที่ทดสอบได้กับค่าจริงที่เติมลงไป ใน Sample blank ที่ความเข้มข้น 100.0 mg/kg (200.0 $\mu\text{g/L}$, ความเข้มข้นต่ำ) 250.0 mg/kg (500.0 $\mu\text{g/L}$, ความเข้มข้นกลาง) และ 500.0 mg/kg (1000.0 $\mu\text{g/L}$, ความเข้มข้นสูง) ของช่วงการใช้งานของวิธี ภายใต้การวิเคราะห์ซ้ำแบบ repeatability แล้วสรุปความแม่นยำจากการคำนวณค่าคืนกลับ พบว่าร้อยละค่าคืนกลับอยู่ในช่วง 81.76 – 83.43 แสดงดังตารางที่ 6 สรุปได้ว่าค่าร้อยละการคืนกลับที่ได้จากการทดลองหาปริมาณตะกั่ว ในตัวอย่างอะลูมิเนียมที่มีความเข้มข้นในช่วง 100.0 – 500.0 mg/kg อยู่ในเกณฑ์ที่ยอมรับได้

ตารางที่ 6 ร้อยละค่าคืนกลับและส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ที่ความเข้มข้นต่ำ กลาง สูง ของช่วงการใช้งาน

ปริมาณที่เติม, mg/kg	ปริมาณเฉลี่ยที่ ตรวจวัดได้, mg/kg	ร้อยละค่าคืน กลับ	%RSD
100.0 (ต่ำ)	83.43	83.43	2.036
250.0 (กลาง)	204.4	81.76	0.7933
500.0 (สูง)	408.6	82.08	1.646
เกณฑ์กำหนด [10]		80 – 120 %	น้อยกว่า 3%

การหาความเที่ยงเป็นการบอกความใกล้เคียงของผลทดสอบซ้ำของตัวอย่างเดียวกัน โดยทำการทดสอบหาปริมาณตะกั่วที่เติมลงในสารละลาย Sample blank ที่ความเข้มข้นชุดเดียวกับการศึกษาความเอนเอียงของวิธี ภายใต้เงื่อนไข Intermediate precision condition แล้วคำนวณค่าความเที่ยงจากค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (RSD) พบค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์น้อยกว่าร้อยละ 3 อยู่ในเกณฑ์ที่ยอมรับได้

ข้อมูลที่ได้จากการตรวจสอบความเอนเอียง ความเที่ยง และกราฟมาตรฐาน ดังกล่าวสามารถนำมาใช้ในการประเมินค่าความไม่แน่นอน โดยถือเป็นแหล่งของค่าความไม่แน่นอนที่สำคัญต่าง ๆ ดังตารางที่ 7

ตารางที่ 7 สรุปค่าความไม่แน่นอนของวิธีทดสอบ

รายการ	Pb at 182.205 nm
ค่าความไม่แน่นอนจากการทดสอบความเอนเอียง u(R)	0.09174
ค่าความไม่แน่นอนจากการทดสอบความเที่ยง u(P)	0.02036
ค่าความไม่แน่นอนจากกราฟมาตรฐาน uCal	0.009044
ความเข้มข้น (C), ร้อยละ	0.010
ค่าความไม่แน่นอนรวม uc	0.00094
ค่าความไม่แน่นอนขยาย (U) ที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95 (k=2)	0.0019
ค่าความไม่แน่นอนขยาย (U), ร้อยละ	19

4. สรุป (Conclusion)

วิธีทดสอบหาปริมาณตะกั่วด้วยเครื่องอินดักทีฟลิคัฟเฟิลพลาสมาออปติคอลลิมิส์ชันสเปกโทรมิเตอร์ ถูกปรับปรุงโดยการปรับเปลี่ยนวิธีการสร้างกราฟมาตรฐานจากวิธี Matrix matched calibration ตามวิธีมาตรฐาน ASTM E3061 เป็นวิธี Non-matrix matched calibration โดยทำการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบและกำหนดค่าความไม่แน่นอนเป้าหมายของวิธีต้องไม่เกินร้อยละ 20 พบว่าคุณลักษณะเฉพาะที่แสดงสมบัติของวิธีทดสอบ ได้แก่ ความสัมพันธ์เชิงเส้น ชัดจำกัดการตรวจหา ชัดจำกัดการวัดปริมาณ ช่วงการใช้งาน ความเอนเอียง ความเที่ยง ผลกระทบจากองค์ประกอบของตัวอย่าง และค่าความไม่แน่นอน เป็นไปตามเกณฑ์การยอมรับที่กำหนด แสดงว่าวิธีทดสอบนี้เหมาะสมกับการใช้งานตามวัตถุประสงค์ ดังนั้นวิธีทดสอบหาปริมาณตะกั่วด้วยเครื่องอินดักทีฟลิคัฟเฟิลพลาสมาออปติคอลลิมิส์ชันสเปกโทรมิเตอร์ ที่สร้างกราฟมาตรฐานด้วยวิธี Non-matrix matched calibration สามารถนำมาใช้กับงานวิเคราะห์ประจำที่วิเคราะห์ตัวอย่างอะลูมิเนียมและอะลูมิเนียมเจือได้รวดเร็ว ถูกต้อง แม่นยำ อยู่ในเกณฑ์การยอมรับ

5. กิตติกรรมประกาศ (Acknowledgement)

รายงานนี้เป็นส่วนหนึ่งของโครงการวิจัย การพัฒนาเทคนิคสำหรับการตรวจสอบโลหะหนักในวัสดุสัมผัสอาหารประเภทโลหะเพื่อความปลอดภัยของผู้บริโภค สนับสนุนโดยสำนักงานคณะกรรมการส่งเสริมวิทยาศาสตร์ วิจัยและนวัตกรรม (สกสว.)

6. เอกสารอ้างอิง (References)

[1] Barwick VJ, Ellison SLR. VAM Project 3.2.1 development and harmonisation of measurement uncertainty principles part (d): Protocol for uncertainty evaluation from validation data version 5.1 [Internet]. Teddington (UK): LGC (Teddington) Limited; 2000 [cited 2022 Dec 20]. Available from: <http://www.demarcheiso17025.com/private/Protocol%20for%20uncertainty%20evaluation%20from%20validation%20data.pdf>

[2] กระทรวงสาธารณสุข. ประกาศฉบับที่ 92 (พ.ศ. 2528) เรื่อง การกำหนดคุณภาพหรือมาตรฐานของภาชนะบรรจุการใช้ภาชนะบรรจุ และการห้ามใช้วัตถุใดเป็นภาชนะบรรจุอาหาร [อินเทอร์เน็ต]. 2528 [เข้าถึงเมื่อ 22 พฤศจิกายน 2565]. เข้าถึงได้จาก: https://food.fda.moph.go.th/law/data/announ_moph/P92.pdf

- [3] สำนักงานมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม (สมอ.).
มาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมอะลูมิเนียมเปลว.
มอก. 325-2532. กรุงเทพฯ: สมอ.; 2532.
- [4] Thomsen VBE. Modern spectrochemical analysis
of metals: An introduction for users of arc/spark
instrumentation. Michigan: ASM International; 1994.
- [5] ASTM International. Standard test method for
analysis of aluminum and aluminum alloys by spark
atomic emission spectrometry. ASTM E1251-17a.
West Conshohocken, Pennsylvania: ASTM
International; 2017.
- [6] ASTM International. Standard test method for
analysis of aluminum and aluminum alloys by
inductively coupled plasma atomic emission
spectrometry. ASTM E3061-17. West Conshohocken,
Pennsylvania: ASTM International; 2017.
- [7] United States Environmental Protection Agency
(U.S.EPA). Inductively coupled plasma-atomic
emission spectrometry. Method 6010D (SW-846).
Washington, DC: U.S. EPA; 2014.
- [8] Thermo Fisher Scientific Inc. iCAP PRO Series ICP-
OES Operating Manual. Bremen, Germany: Thermo
Fisher Scientific; 2020
- [9] National Association of Testing Authorities (NATA).
Technical note 17 guidelines for the validation and
verification of quantitative and qualitative test
methods [Internet]. 2013 [cited 2023 Mar 15].
Available from: [https://www.studocu.com/en-au/
document/queensland-university-of-technology/
pathology/nata-technical-note-17-
october-2013/15147792](https://www.studocu.com/en-au/document/queensland-university-of-technology/pathology/nata-technical-note-17-october-2013/15147792)
- [10] Part I AOAC Guidelines for single-laboratory
validation of chemical methods for dietary
supplements and botanicals In: Latimer GW.Jr,
editor. Official methods of analysis of AOAC
International [Internet]. 22nd ed. New York: AOAC
Publication; 2023 [cited 2023 mar 15] Available
from: [https://doi.org/10.1093/9760197610145.00
5.011](https://doi.org/10.1093/9760197610145.005.011)