



ทฤษฎีเกี่ยวกับ AAS และ G.C.

3.1 การวิเคราะห์สารปรอทรวมในรูปของสารปรอทอินทรีย์

การวิเคราะห์ปริมาณปรอทในบุคคลแรก ๆ ซึ่งได้ทำการวิเคราะห์ปริมาณปรอท โดยการใช้หลอดทองแดงลุ่มแม่ในตัวอย่างสารละลาย และใช้กรดไฮโดรคลอริกเติมลงไป ถ้ามีสารปรอทอยู่ในสารละลายจะเกิดสีขึ้นแล้วสีจะหายไปเทียบสีที่เกิดขึ้น จากตัวอย่างนั้น กับสีมาตรฐาน วิธีการนี้สามารถวัดปริมาณของปรอทได้ในช่วง 25-100 μg และมีความไวสูงสุดที่ 30 μg จากนั้น ได้มีการค้นคว้าและ เสนอวิธีการวิเคราะห์สารปรอทด้วยวิธี dithizone ซึ่งเป็นวิธีทำให้เกิดสีของสารประกอบ mercury dithizonate แล้ววัด ปริมาณปรอทโดยเปรียบเทียบจากค่า Absorbance สามารถอ่านปริมาณปรอทได้ในช่วงของ 2-10 μg และได้มีการใช้เทคนิคอินทินสมัยใหม่ในระยะเวลาหลังเพื่อ การวิเคราะห์ปรอทด้วยวิธี Flameless Atomic Absorption Spectrophotometric หลักการพื้นฐานคือ oxidize สารปรอทในตัวอย่างแล้วจึง reduce ให้อยู่ในรูปไอปรอทแล้ววิเคราะห์ปริมาณ ด้วยวิธีการทาง Spectrophotometric Sunshine ยังได้กล่าวถึงการวิเคราะห์ ปรอทที่ส่งตรวจกรณีงานประจำด้วยเครื่อง Mercury Analyzer System (MAS) เช่น เครื่อง MAS-50 สามารถวัดค่าปรอทได้ในช่วง 0-28 μg (รวบรวมมาจาก Sunshine, 1975)

วิธีการวิเคราะห์สารปรอทอินทรีย์ สามารถอธิบายหลักการ ทางเคมีของการวิเคราะห์ปรอทไว้ว่า สารปรอทในตัวอย่างจะถูก Oxidize เป็น Hg^{2+} ด้วยสารโปแตสเซียมเปอร์แมงกาเนตในสารละลายของกรดไนตริกและซัลฟูริก จากนั้นใช้สารละลายไฮดรอกซีลามีน ไฮโดรคลอไรด์ เพื่อกำจัดเปอร์แมงกาเนตที่เหลือ และสังเคราะห์ดิทซ์ซิงเอเจนเพื่อเปลี่ยน Hg^{2+} ให้เป็นไอปรอท (Hg^0)

Finger and Bennett (1975) เจ้าหน้าที่ของ USEPA ได้สรุปหลักการ วิเคราะห์ปริมาณปรอทที่ใช้กันอยู่ในปัจจุบันไว้คือ

1. Neutron activation
2. Spectrophotometry

3. Atomic absorption spectrophotometry
4. X-ray fluorescence
5. Spark source massspectrometer

ส่วนกรรมวิธีในการเตรียมตัวอย่างมีมากมาย เขาได้ให้เหตุผลในการที่ USEPA เลือกใช้วิธี Flameless atomic absorption spectrophotometry ไว้ 3 ประการคือ

1. เนื่องจากวิธีการนี้มีความไวสูงและเป็นวิธีการที่วัดธาตุปรอทในปริมาณน้อยได้ (trace amount)
2. สามารถใช้กับตัวอย่างทางงานสิ่งแวดล้อมได้เกือบทุกประเภท รวมทั้งใช้กำลังคนและอุปกรณ์น้อย
3. เป็นเครื่องมือที่สามารถหาได้ง่ายในห้องปฏิบัติการทางเคมีและสิ่งแวดล้อมทั่วไป

3.2 ทฤษฎีของ Atomic Absorption Spectrophotometry (AAS)

หลักการทั่วไปของวิธีการนี้พอสรุปได้ว่า ปริมาณของธาตุโลหะจะถูกวัดโดยหลักการดูดกลืนแสงโดยที่อะตอมของโลหะถูกกระตุ้นให้อิเล็กตรอนวงนอกเปลี่ยนระดับพลังงานจากระดับ ground state ไปยัง excitation state เนื่องจากอะตอมของโลหะต่างชนิดกันจะดูดกลืนพลังงานในรูปของความยาวคลื่นแสงที่แตกต่างกัน ซึ่งทำให้สามารถบ่งชี้ชนิดของอะตอมของโลหะได้ว่าเป็นอะตอมของโลหะชนิดใด ส่วนปริมาณของโลหะชนิดที่ทำการวัดได้นั้นจะเป็นปฏิกิริยาโดยตรงกับความเข้มของแสงที่ถูกดูดกลืนเข้าไป ซึ่งเป็นไปตามกฎของ Beer-Lambert ดังนั้นเมื่อเครื่องมือสามารถอ่านค่าความเข้มแสงที่ถูกดูดเข้าไปได้ในรูปของค่า absorbance ซึ่งสามารถคำนวณกลับมาเป็นปริมาณของโลหะได้โดยเทียบกับ Standard curve

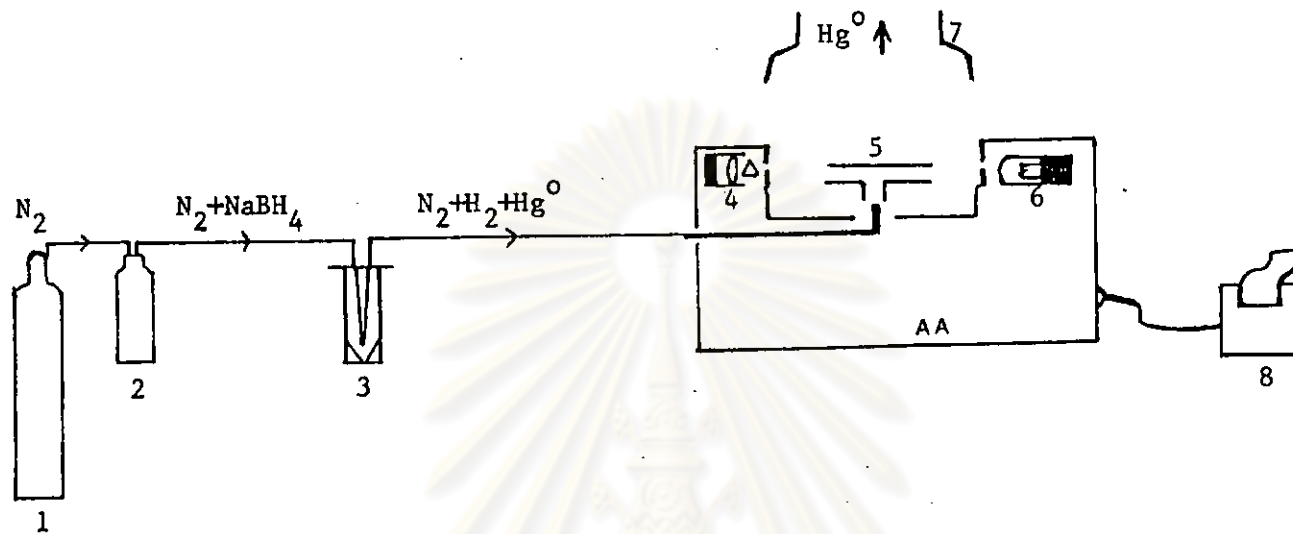
การวิเคราะห์ปริมาณของโลหะโดยมากด้วยวิธีการนี้สารละลายที่มีโลหะผล้มอยู่ มักจะต้องถูกเผาให้กลายเป็นไอแล้วจะมีก๊าซซึ่งเป็นตัวพา (carrier gas) พาไอของโลหะผ่านส่วนของลำแสง แต่สำหรับการวิเคราะห์ปริมาณปรอทจำนวนน้อย (trace amount) นั้น เนื่องจากสารปรอทสามารถระเหยเป็นไอได้รวดเร็ว ประกอบกับมีอยู่ในปริมาณที่ต่ำมาก จึงได้มีการพัฒนาวิธีการวิเคราะห์ ซึ่งมีชื่อว่า Flameless Atomic

Absorption Spectrophotometry (FAA) ขึ้นมาเพื่อความเหมาะสมในการวิเคราะห์ด้วยวิธีการนี้สารละลายซึ่งมีปรอทปนอยู่จะถูก reduce ด้วย reducing agent ที่เหมาะสมในที่นี้คือ NaBH_4 ไอสารปรอทที่เกิดขึ้นจะถูกพาต่อไปด้วย carrier gas เช่นเดียวกับวิธีการปกติ (ดังแสดงไว้ในรูปที่ 6)

สำหรับการวิเคราะห์ปริมาณสารปรอทรวม สารปรอทที่ละลายน้ำได้ในตัวอย่างน้ำ และสารปรอทรวมในหอยแมลงภู่ ในงานวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ทำโดยวิธี Flameless Atomic Absorption Spectrophotometry

3.3 การวิเคราะห์สารปรอทอินทรีย์

ประวัติของการวิเคราะห์สารปรอทอินทรีย์นั้น พบว่า วิธีการเริ่มแรกวิธีที่ใช้วิเคราะห์นั้นได้ใช้หลักการแพร่กระจายในระหว่างตัวทำละลายสองชนิด โดย Polley (1952) Kunura (1960) และ Ishikura (1963) ต่อมาวิธีการใช้หลักการของ paper chromatography โดย Bartelett (1962) และใช้หลักการของ thin layer chromatography โดย Kitamura (1965) อย่างไรก็ตามยังคงประสบปัญหาในด้านของ accuracy และ detection limits จนกระทั่งในปี ค.ศ. 1961 Brodensen และคณะ เป็นกลุ่มแรกที่เริ่มนำเอาหลักการของ gas chromatography มาใช้ในการแยกสารปรอทอินทรีย์ แต่อย่างไรก็ตามวิธีการของเขายังไม่สามารถวิเคราะห์ปริมาณปรอทอินทรีย์ในระดับของ microdetermination จนกระทั่ง Sumino (1968) ได้ทดลองโดยใช้ column packing หลายชนิดและวิธีการต่าง ๆ ตลอดจน condition ต่าง ๆ มากมายจนในที่สุดก็สามารถค้นพบวิธีการที่มีความไวสูงที่สุดในการวิเคราะห์สารปรอทอินทรีย์ปริมาณน้อยได้ ในเวลาใกล้เคียงกัน Westöö แห่งประเทศสวีเดนก็ค้นพบวิธีการวิเคราะห์สารปรอทอินทรีย์ปริมาณน้อยในทำนองเดียวกัน หลักการวิเคราะห์โดยใช้ gas chromatography ยังคงเป็นที่ยอมรับกันอยู่อย่างแพร่หลายในปัจจุบัน ในปี ค.ศ. 1980 Pharmaceutical Society of Japan กำหนดให้เป็นวิธีมาตรฐานในการวิเคราะห์ทาง Hygienic Chemist (Sumino, 1968)



รูปที่ 6 แสดงแผนภาพของ Flameless atomic Absorption Spectrophotometer (FAA) ซึ่งใช้ในการวัดปรอท

ส่วนที่ 1 คือภาชนะบรรจุ carrier gas (ไนโตรเจน)

ส่วนที่ 2 คือภาชนะบรรจุ reducing agent ($NaBH_4$)

ส่วนที่ 3 คือภาชนะบรรจุตัวอย่าง (reaction flask)

ส่วนที่ 4, 5, 6 คือ beam sensor unit, quartz cell, hollow cathode lamp

ซึ่งเป็นส่วนประกอบในเครื่องอะตอมมิคแอบซอร์ปชัน

ส่วนที่ 7 คือ outlet hood

ส่วนที่ 8 คือ recorder

3.4 ทฤษฎีของ Gas Chromatography (G.C.)

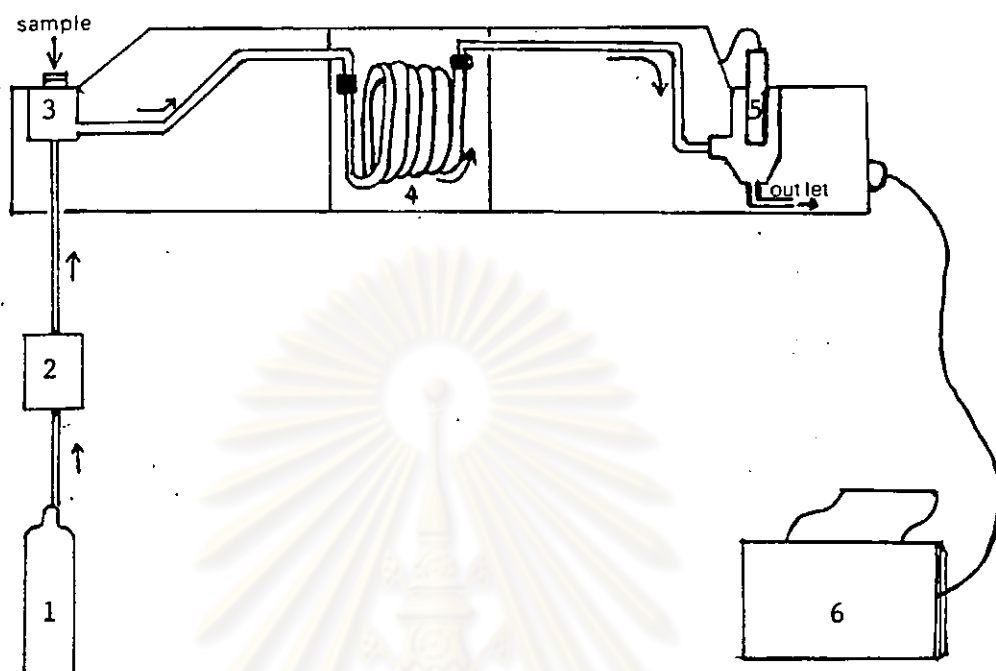
วิธีนี้เป็นกรวิเคราะห์ปริมาณโดยอาศัยหลักการแยกสารโดยให้สารที่ต้องการแยกกระจายไประหว่างสอง phase คือ mobile phase ซึ่งเป็น gas และ stationary phase ซึ่งอาจเป็นของแข็งหรือของเหลว (gas - solid หรือ gas liquid chromatography) การแยกสารโดยวิธีนี้สารนั้นจะต้องสามารถระเหยได้ ถ้าแยกสารด้วย gas-solid chromatography (GSC) คุณสมบัติในการแยกจะขึ้นอยู่กับ adsorptivity และสารที่ใช้เป็น stationary phase ถ้าเป็น gas-liquid chromatography คุณสมบัติในการแยกมักจะขึ้นกับ partition ระหว่างก๊าซและของเหลวที่เคลื่อน

ส่วนประกอบหลักของเครื่องก๊าซโครมาโตกราฟที่แบ่งได้เป็น 6 ส่วน (ดังแสดงในรูปที่ 7) คือ

1. Carrier gas มีหน้าที่เป็น mobile phase นำเอาสารที่ต้องการวิเคราะห์ไปยังส่วนของ column
 2. Flow Controller เป็นส่วนของเครื่องควบคุมอัตราการไหลของ carrier gas
 3. Injection port เป็นส่วนที่สารตัวอย่างซึ่งผ่านขบวนการสกัดแล้วจะถูกฉีดเข้าสู่เครื่อง
 4. Column เป็นส่วนที่บรรจุสารที่สามารถละลายสารที่ต้องการแยกไประหว่างสอง phase
 5. Detector เป็นส่วนที่จะวัดปริมาณของสารแต่ละชนิดที่ถูกแยกออกจากกันแล้ว
 6. Recorder เป็นส่วนที่บันทึกข้อมูลเกี่ยวกับสารต่าง ๆ ที่ถูกแยกออกจากกันแล้ว
- ในรูปของ chromatogram

การใช้เครื่อง gas chromatography ในเชิงวิเคราะห์คุณภาพสามารถทำได้โดยอาศัยค่า retention time จะสามารถพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารได้ โดยเปรียบเทียบ retention time กับสารมาตรฐาน ส่วนการวิเคราะห์เชิงปริมาณอาจทำได้หลายวิธีเช่น เปรียบเทียบ peak high หรือ peak area กับของสารมาตรฐานที่ใช้อ้างอิง หรืออาจเปรียบเทียบกับ Standard calibration curve เป็นต้น

มีการควบคุมด้วย Thermostat



1. Carrier gas container
2. Flow Controller
3. Injection port
4. Column
5. Detector
6. Recorder

รูปที่ 7 แสดงส่วนประกอบของเครื่อง gas chromatography