



## ผลงานเชิงวิเคราะห์

การวิเคราะห์ผลของตัวกลางต่อสัญญาณของปรอท และการตกค้าง  
ของปรอทที่ความเข้มข้นสูงระหว่างการตรวจวัดด้วยเครื่อง ICP-OES

โดย

นายกีร์ ไตรตียะประเสริฐ

งานห้องปฏิบัติการ  
สถาบันวิจัยสภาวะแวดล้อม  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## คำนำ

รายงานการวิเคราะห์ผลของตัวกลางต่อสัญญาณของปรอท และการตกค้างของปรอทที่ความเข้มข้นสูงระหว่างการตรวจวัดด้วย ICP-OES เป็นการวิเคราะห์สภาพปัญหาของการตรวจวัดปรอทในตัวอย่างทางสิ่งแวดล้อม ที่ทางห้องปฏิบัติการของสถาบันวิจัยสภาวะแวดล้อม จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยได้ประสบปัญหา ระหว่างดำเนินงาน โดยมุ่งเน้นการวิเคราะห์สภาพปัญหา 2 ประเด็นหลัก คือ ผลของตัวกลางต่อสัญญาณของปรอทที่ตรวจวัดด้วย ICP-OES และการตกค้างของปรอทที่ความเข้มข้นสูงในระบบภายหลังการตรวจวัดด้วยเครื่อง ICP-OES

ผู้วิเคราะห์จึงได้นำประเด็นปัญหาเหล่านี้มาศึกษาเพิ่มเติม โดยอาศัยความรู้ ทฤษฎี และงานวิจัยต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้อง และนำผลการวิเคราะห์มาใช้ประโยชน์ และประยุกต์ใช้ในการแก้ปัญหาในการวิเคราะห์ปริมาณปรอทในตัวอย่างทางสิ่งแวดล้อม ด้วย ICP-OES ในห้องปฏิบัติการ เพื่อพัฒนาศักยภาพในการวิเคราะห์ปรอท นอกจากนั้นแล้วผลการวิเคราะห์ยังสามารถนำไปประยุกต์ใช้กับการวิเคราะห์โลหะ และ/หรือสารพิษชนิดอื่น ๆ ของห้องปฏิบัติการได้อีกด้วย ทั้งนี้เพื่อให้สอดคล้องกับความต้องการของผู้ขอรับบริการวิเคราะห์

ผู้วิเคราะห์หวังเป็นอย่างยิ่งว่ารายงานฉบับนี้จะเป็นประโยชน์ต่อการพัฒนากระบวนการในการวิเคราะห์ปรอท และโลหะชนิดอื่นๆ ในตัวอย่างทางสิ่งแวดล้อมของสถาบันวิจัยสภาวะแวดล้อม จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย และบุคคลผู้ที่ได้ศึกษารายงานฉบับนี้

ผู้วิเคราะห์  
กวีร์ ไตรติยะประเสริฐ

## บทคัดย่อ

ปรอท (Mercury (Hg)) เป็นธาตุที่มีอยู่ตามธรรมชาติ สามารถถูกปลดปล่อยออกมาสู่สิ่งแวดล้อมผ่านการกระทำของมนุษย์ ปรอทเป็นธาตุที่มีความเป็นพิษสูงทั้งต่อสิ่งมีชีวิตและสิ่งแวดล้อม ด้วยเหตุนี้ การวิเคราะห์เพื่อหาความเข้มข้นของปรอทในตัวอย่างสิ่งแวดล้อมจึงมีความสำคัญเป็นอย่างยิ่ง โดยทั่วไปแล้วการวิเคราะห์ปริมาณของปรอทในตัวอย่างนั้น จะต้องเริ่มด้วยการดำเนินการย่อยตัวอย่างด้วยกรดความเข้มข้นสูง เพื่อให้ได้ตัวอย่างที่พร้อมสำหรับการวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือต่าง ๆ ขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างนั้นมีผลทำให้ตัวกลาง หรือ Matrix ของตัวอย่างเปลี่ยนไป และส่งผลต่อเนื่องให้สัญญาณของปรอทจากการตรวจวัดเปลี่ยนไป ผลการทดลองพบว่าสัญญาณของปรอทที่ความเข้มข้น 1000  $\mu\text{g/L}$  ในตัวกลางกรดที่ความเข้มข้น 1% และ 5%  $\text{HNO}_3$  เป็นตัวกลางนั้นให้ความเข้มข้นของสัญญาณสูงสุดเมื่อเทียบกับกรด 3%  $\text{HCl}$  และ DI ซึ่งให้สัญญาณที่ใกล้เคียงกัน และเมื่อความเข้มข้นของ  $\text{HCl}$  เพิ่มขึ้นจาก 3% เป็น 10% พบว่าสัญญาณของปรอทนั้นลดลง เนื่องจากผลกระทบของการเกิด Polyatomic Interference เมื่อนำผลการทดลองไปสร้างกราฟมาตรฐานปรอทในตัวกลางที่ต่างกัน 3 ชนิด ได้แก่ 3%  $\text{HCl}$  1%  $\text{HNO}_3$  และสารละลาย Aqua Regia เจือจาง 10 เท่า พบว่าตัวกลางแต่ละชนิดให้ผลของสัญญาณที่แตกต่างกัน ซึ่งสามารถสังเกตได้จากความชันของกราฟ เมื่อพิจารณาผลของสัญญาณของปรอทในกลางชนิดต่าง ๆ พบว่า กราฟของปรอทที่อยู่ในตัวกลางชนิดเดียวกันจะมีความเป็นเส้นตรง (linear) สูง จึงสามารถสรุปได้ว่าการเตรียมตัวอย่างเพื่อวิเคราะห์ปรอทนั้นจะต้องดำเนินการให้ตัวอย่างและกราฟมาตรฐานอยู่ในตัวกลางชนิดเดียวกัน นอกเหนือไปจากนั้นแล้วยังพบว่าการตรวจวัดความเข้มข้นของปรอทด้วยเครื่องมือ ICP-OES นั้นมักพบปัญหา Memory Effect กล่าวคือ การทำการตรวจวัดปรอทที่มีความเข้มข้นสูง อาจส่งผลให้ผลการตรวจวัดตัวอย่างในลำดับถัดไปผิดพลาดไปจากความเป็นจริง จึงได้ทำการทดลองหาสารเคมีที่ใช้ล้างระบบเพื่อลดปัญหา Memory Effect และพบว่าสารละลาย Aqua Regia เจือจาง 10 เท่า นั้นสามารถล้างปรอทออกจากระบบของเครื่องมือ ICP-OES ได้อย่างสมบูรณ์ อีกทั้งยังใช้เวลาอันน้อยที่สุดในการทำให้เกิดปฏิกิริยา Oxidation ของปรอท ให้กลายเป็น  $\text{Hg(II)}$  จนเกิดปฏิกิริยารวมกับ  $\text{Cl}^-$  เกิดเป็น Tetrachloromercurate ( $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ ) แล้วจึงถูกชะล้างออกจากระบบของเครื่องมือ ICP-OES ในที่สุด

## สารบัญ

	หน้า
คำนำ	ก
บทคัดย่อ	ข
สารบัญ	ค
สารบัญตาราง	ง
สารบัญรูปภาพ	จ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและเหตุผลจำเป็นของการวิเคราะห์	1
1.2 วัตถุประสงค์ในการวิเคราะห์	2
1.3 ขอบเขตของการวิเคราะห์	2
1.4 ประโยชน์การวิเคราะห์ต่อการพัฒนางานในหน้าที่	3
1.5 นิยามศัพท์	3
บทที่ 2 แนวคิด ทฤษฎี และงานวิเคราะห์/วิจัยที่เกี่ยวข้อง	4
2.1 ข้อมูลเบื้องต้นของปรอท (Mercury (Hg))	4
2.2 เทคนิคการตรวจวัด	5
2.3 งานวิเคราะห์/วิจัยที่เกี่ยวข้อง	5
บทที่ 3 วิธีการวิเคราะห์	9
3.1 ประชากร/กลุ่มตัวอย่าง หรือแหล่งข้อมูล	9
3.2 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์	10
3.3 การเก็บรวบรวมข้อมูล	11
3.4 วิธีการวิเคราะห์ข้อมูลและการนำเสนอ	12
บทที่ 4 ผลการวิเคราะห์	13
4.1 ผลการทดสอบสัญญาณตอบสนอง	13
4.2 ผลการทดสอบการสร้างกราฟสารละลายมาตรฐานปรอทในตัวอย่างต่างชนิดกัน	14
4.3 ผลการทดสอบการตกค้างและการล้างปรอทตกค้างออกจากระบบ	15
4.4 อภิปรายผลการทดลอง	17
บทที่ 5 สรุปและข้อเสนอแนะ	20
5.1 ข้อสรุปจากการวิเคราะห์	20
5.2 ข้อเสนอแนะ	21
บรรณานุกรม	23

## สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 1 การตั้งค่าเครื่องมือ ICP-OES สำหรับวิเคราะห์ปรอท	10
ตารางที่ 2 สัญญาณจากปรอท (Fast Mode 10 วินาที และ Read Time 5 วินาที)	13
ตารางที่ 3 สัญญาณจากปรอทที่ความเข้มข้น 10 µg/L และ 1000 µg/L ในสารละลายชนิดต่าง ๆ (Fast Mode 10 วินาที และ Read time 5 วินาที)	14
ตารางที่ 4 สัญญาณจากปรอทโดยใช้ 3% HCl ล้างระบบ	15
ตารางที่ 5 สัญญาณจากปรอทโดยใช้ 10% HCl ล้างระบบ	16
ตารางที่ 6 สัญญาณจากปรอทโดยใช้ 5% HNO <sub>3</sub> ล้างระบบ	16
ตารางที่ 7 สัญญาณจากปรอทโดยใช้ 10% HCl สลับกับ 5% HNO <sub>3</sub> ล้างระบบ	17
ตารางที่ 8 สัญญาณจากปรอทโดยใช้ Aqua Regia ล้างระบบ	17

## สารบัญรูปภาพ

รูปที่ 1 Calibration Curve ของสารละลายปรอทที่มีตัวกลางต่างกัน

หน้า

15

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความเป็นมาและเหตุผลจำเป็นของการวิเคราะห์

เทคโนโลยีที่พัฒนาอย่างรวดเร็วในปัจจุบันได้นำไปสู่การใช้ทรัพยากรธรรมชาติ เพื่อป้อนเข้าสู่กระบวนการผลิตในภาคอุตสาหกรรม หากกระบวนการผลิตขาดการควบคุมที่เหมาะสม อาจส่งผลกระทบต่อทรัพยากรธรรมชาติถูกใช้ หรือถูกทำลายจนหมด รวมถึงเกิดของเสียจากกระบวนการผลิต กลายเป็นมลพิษที่แพร่กระจายและปนเปื้อนในสิ่งแวดล้อมต่าง ๆ เช่น น้ำ ดิน อากาศ รวมไปถึงอาหาร การปนเปื้อนของโลหะหนักในสิ่งแวดล้อมนับเป็นปัญหามลพิษสิ่งแวดล้อมชนิดหนึ่งที่มีความสำคัญและมักก่อให้เกิดผลกระทบต่อคุณภาพสิ่งแวดล้อมและคุณภาพชีวิตของมนุษย์มาตั้งแต่อดีตจนถึงปัจจุบัน หนึ่งในโลหะที่มีความเป็นอันตรายที่สุดเมื่อเทียบกับโลหะหนักชนิดอื่น ๆ คือปรอท (Mercury (Hg)) เมื่อปรอทแพร่กระจายสู่สิ่งแวดล้อมจะเกิดการสะสมทั้งในน้ำ ดิน พืช หรือสัตว์ที่อาศัยอยู่ในสิ่งแวดล้อมบริเวณนั้นๆ และเมื่อมนุษย์บริโภคพืช หรือสัตว์ที่มีปรอทปนเปื้อนอยู่ ก็จะได้รับปรอทเข้าสู่ร่างกายและสะสมตามเนื้อเยื่อต่าง ๆ จนก่อให้เกิดผลกระทบต่อสุขภาพของมนุษย์ เช่น ความเสียหายของระบบประสาทส่วนกลาง ความผิดปกติของระบบภูมิคุ้มกัน ปอด และตับ ตลอดจนไปจนถึงการก่อให้เกิดโรคมินามาตะอีกด้วย

ปัจจุบันมีเครื่องมือวิเคราะห์หลากหลายชนิด ที่ได้ถูกนำมาใช้ในการวิเคราะห์ความเข้มข้นของปรอท เช่น โคลเวเปอร์อะตอมมิคแอบซอร์บชันสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Cold Vapor-Atomic Absorption Spectrophotometer: CV-AAS) อินดักทีฟลีคอปเปิลพลาสมาออปติคัลอิมิสิชันสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrophotometer: ICP-OES) และอินดักทีฟลีคอปเปิลพลาสมาแมสสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrophotometer: ICP-MS) ทั้งนี้เครื่องมือที่ทางห้องปฏิบัติการ สถาบันวิจัยสภาวะแวดล้อม จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยได้นำมาใช้เป็นเครื่องมือหลักในการวิเคราะห์ปรอท คือ เครื่อง ICP-OES อย่างไรก็ตาม แม้ว่า เครื่อง ICP-OES นั้นจะสามารถวิเคราะห์ตัวอย่างได้รวดเร็ว อีกทั้งยังให้ผลการวิเคราะห์ที่ถูกต้องและแม่นยำก็ตาม การวิเคราะห์ด้วยเครื่อง ICP-OES ก็อาจเกิดปัญหา Memory Effect ขึ้นได้ โดยเฉพาะในกรณีที่ความเข้มข้นของปรอทในตัวอย่างนั้นมีช่วงความเข้มข้นที่แตกต่างกันค่อนข้างมาก เช่น มีความเข้มข้นตั้งแต่ระดับ ppb ไปจนถึง ppm จึงทำให้อาจเกิดการตกค้างของปรอทในระบบการวิเคราะห์ของเครื่องมือได้ ส่งผลให้ค่าความเข้มข้นของปรอทจากการวิเคราะห์ตัวอย่างนั้นมีค่าสูงเกินความเป็นจริง (Carry Over Effect) ได้ สภาพปัญหานี้สามารถแก้ไขได้โดยการใช้สารเคมี หรือวิธีการที่เหมาะสมที่สามารถล้างระบบของเครื่อง ICP-OES ภายหลังจากการวิเคราะห์ตัวอย่าง เพื่อให้ปรอทที่ตกค้างอยู่ในระบบถูกชะล้างออกมาจนหมด จนไม่เกิดการรบกวนสัญญาณในการวิเคราะห์ตัวอย่างถัดไปอีก

นอกจากนั้นแล้วขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างเพื่อวิเคราะห์ปรอทด้วยเครื่อง ICP-OES นั้น จำเป็นจะต้องมีการนำตัวอย่างไปย่อยด้วยสารละลายกรดความเข้มข้นสูง ภายใต้การให้ความร้อนด้วยระบบไมโครเวฟที่เป็นระบบปิด ภายหลังจากการย่อยเสร็จสิ้นแล้ว ตัวอย่างจะอยู่ในรูปของสารละลาย ซึ่งจะมีตัวกลาง หรือสิ่งรบกวน (Matrix) ที่เปลี่ยนแปลงไป อีกทั้งตัวอย่างแต่ละประเภทจะมีวิธีการเตรียมตัวอย่างที่แตกต่างกัน จึงส่งผลให้สัญญาณของปรอทถูกรบกวนจาก Matrix ที่แตกต่างกันไปด้วย ด้วยเหตุนี้จึงมีความจำเป็นต้องหาวิธีการลดผลกระทบจาก Matrix ในตัวอย่าง เพื่อให้สัญญาณที่อ่านได้จากเครื่อง ICP-OES นั้นมีความถูกต้องและแม่นยำให้มากที่สุด

ด้วยเหตุนี้จึงสามารถสรุปได้ว่า Memory Effect และความแตกต่างของ Matrix ของตัวอย่างนั้น นับเป็นปัญหาสำคัญของการวิเคราะห์ปรอทด้วยเครื่อง ICP-OES ที่อาจส่งผลให้ผลการวิเคราะห์ที่ได้จากเครื่องมือนั้นคลาดเคลื่อนไปจากความเป็นจริง จึงจำเป็นต้องดำเนินการศึกษาและวิเคราะห์เพื่อหาแนวทางในการลดผลกระทบและแก้ไขปัญหาดังกล่าวข้างต้น เพื่อให้ผลการวิเคราะห์ที่ได้รับจากเครื่องมือ ICP-OED นั้นมีความถูกต้องและแม่นยำให้มากที่สุด อีกทั้งยังสามารถทำให้วิธีการในการลดปัญหาจาก Memory Effect และความแตกต่างของ Matrix ของตัวอย่างจากผลการวิเคราะห์นี้สามารถถูกนำไปเป็นมาตรฐานในการนำไปปฏิบัติงานของส่วนงานอื่น ๆ ที่ปฏิบัติหน้าที่เกี่ยวข้องกับการวิเคราะห์ปรอทในตัวอย่างสิ่งแวดล้อมด้วยเครื่อง ICP-OES ได้อีกด้วย

## 1.2 วัตถุประสงค์ในการวิเคราะห์

1. เพื่อวิเคราะห์แนวโน้มของสัญญาณการตอบสนองของปรอท และการรบกวนสัญญาณจากตัวกลางชนิดต่าง ๆ
2. เพื่อนำผลการวิเคราะห์ที่ได้ไปทดลองสร้าง Calibration Curve ของปรอทในตัวกลางแต่ละชนิด
3. เพื่อวิเคราะห์หาชนิดของสารเคมี และวิธีการล้างปรอทที่ตกค้างในระบบในกรณีที่ตรวจวัดตัวอย่างที่มีความเข้มข้นสูง
4. เพื่อพัฒนาวิธีการที่เป็นมาตรฐานสำหรับการวิเคราะห์ปรอทในตัวอย่างสิ่งแวดล้อมของห้องปฏิบัติการ สถาบันสถาบันวิจัยสภาวะแวดล้อม จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## 1.3 ประโยชน์ที่ได้รับ

1. ทราบถึงผลกระทบและแนวโน้มของสัญญาณของปรอทในตัวกลางแต่ละชนิด
2. วิธีการล้างปรอทออกจากระบบของเครื่อง ICP-OES
3. วิธีมาตรฐานของห้องปฏิบัติการสถาบันวิจัยสภาวะแวดล้อม จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย สำหรับการวิเคราะห์ปริมาณของปรอทในตัวอย่างแต่ละชนิด



#### 1.4 ขอบเขตของการวิเคราะห์

รายงานนี้มุ่งเน้นการศึกษาและวิเคราะห์ปัญหาของการตรวจวัดปรอทด้วยเครื่อง ICP-OES โดยเฉพาะประเด็นปัญหาของตัวกลางที่มีผลต่อสัญญาณของปรอท โดยศึกษาตัวกลาง 5 ชนิด ได้แก่ 3% HCl, 10% HCl, 1% HNO<sub>3</sub>, 5% HNO<sub>3</sub> และน้ำกลั่น (DI) รวมไปถึงการวิเคราะห์หาสารเคมี เพื่อล้างปรอทที่ตกค้างในระบบของ ICP-OES เพื่อลดปัญหาการเกิด Memory Effect โดยใช้สารละลายกรด 5 ชนิด ได้แก่ 3% HCl, 10% HCl, 1% HNO<sub>3</sub>, 5% HNO<sub>3</sub> และสารละลาย Aqua Regia เจือจาง 10 เท่า

#### 1.5 นิยามศัพท์

- 1) Hydrochloric Acid (HCl) หมายถึง กรดไฮโดรคลอริก
- 2) Nitric Acid (HNO<sub>3</sub>) หมายถึง กรดไนตริก
- 3) น้ำกลั่น (Distilled Water: DI) หมายถึง น้ำที่ผ่านกระบวนการกลั่นจนมีความบริสุทธิ์สูง สำหรับใช้ในการวิเคราะห์ของห้องปฏิบัติการ
- 4) Aqua Regia หมายถึง สารละลายผสมระหว่าง HCl และ HNO<sub>3</sub> ในอัตราส่วน 3 : 1 ตามลำดับ

## บทที่ 2

### แนวคิด ทฤษฎี และงานวิเคราะห์/วิจัยที่เกี่ยวข้อง

การศึกษาวิเคราะห์ในครั้งนี้เป็น การวิเคราะห์ผลของตัวกลางต่อสัญญาณของปรอท และการตกค้างของปรอทที่ความเข้มข้นสูงระหว่างการตรวจวัดด้วย ICP-OES การทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้องกับการศึกษาวิเคราะห์ในครั้ง นี้ ผู้วิเคราะห์ได้ศึกษาและค้นคว้าจากเอกสาร งานวิจัย แนวคิด ทฤษฎีต่าง ๆ และนำเสนอเป็นหัวข้อตามลำดับ ดังนี้

- 2.1 ข้อมูลเบื้องต้นของปรอท (Mercury (Hg))
- 2.2 เทคนิคการตรวจวัด
- 2.3 งานวิเคราะห์/วิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1 ข้อมูลเบื้องต้นของปรอท (Mercury (Hg))

ปรอท (Mercury (Hg)) เป็นธาตุที่พบได้ตามธรรมชาติ และแพร่กระจายสู่สิ่งแวดล้อมจากกิจกรรมต่าง ๆ ของมนุษย์ เช่น อุตสาหกรรม การเกษตร การทหาร การแพทย์ และวิทยาศาสตร์ ปรอทถูกนำมาใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ เช่น เทอร์โมมิเตอร์ อุปกรณ์วัดความดันโลหิต สารเคมีกำจัดศัตรูพืช เครื่องมือและอุปกรณ์ไฟฟ้า หรือแม้แต่การผลิตระเบิด (กองจัดการสารและของเสียอันตราย, 1998) การแพร่กระจายของปรอทสู่สิ่งแวดล้อมจำแนกได้เป็นดังนี้

1. การแพร่กระจายในสิ่งแวดล้อมทางน้ำ

ปรอทในแหล่งน้ำต่าง ๆ มีการแพร่กระจายแตกต่างกันไปตามสภาพพื้นที่ และกิจกรรมโดยรอบแหล่งน้ำนั้น แหล่งน้ำจืดทั่วไปจะพบปรอทอยู่ในช่วง 10-50 นาโนกรัมต่อลิตร (ng/L) ในขณะที่แหล่งน้ำจืดที่รองรับของเสียจากภาคอุตสาหกรรม หรือมีแหล่งอุตสาหกรรมอยู่โดยรอบมักมีค่าปรอทสูงกว่า 1 ไมโครกรัมต่อลิตร ( $\mu\text{g/L}$ ) ในส่วนของปรอทในน้ำทะเลที่ไม่มีมลพิษจะมีค่าประมาณ 20 ng/L และสำหรับน้ำทะเลที่มีการปนเปื้อนของปรอทสูง เช่น อ่าวมินามาตะในประเทศญี่ปุ่นพบว่ามีค่าปรอทสูงถึง 1.6-3.6  $\mu\text{g/L}$

2. การแพร่กระจายในสิ่งแวดล้อมทางดิน

โดยทั่วไปพบว่าปรอทจะมีการแพร่กระจายในสิ่งแวดล้อมทางดินไม่มากนัก มีค่าเฉลี่ยอยู่ที่ประมาณ 70 นาโนกรัมต่อกรัม (ng/g) ในขณะที่ดินบริเวณที่มีการทำเหมืองแร่พบว่าการปนเปื้อนของปรอทสูงเกินกว่า 500  $\mu\text{g/g}$

3. การแพร่กระจายในสิ่งมีชีวิต

การแพร่กระจายของปรอทในสิ่งมีชีวิตเกิดจากการที่สิ่งแวดล้อมที่เป็นที่อยู่อาศัยของสิ่งมีชีวิตบริเวณนั้น ทั้งน้ำและดินมีการปนเปื้อนของปรอท และสามารถถูกถ่ายทอดไปสู่สิ่งมีชีวิตผ่านห่วงโซ่อาหารโดยการกินเป็นทอด ๆ เช่น จากดินสู่พืช และพืชถูกสัตว์กินพืชกินเข้าไป และสัตว์เหล่านั้นก็ถูกกินโดยสัตว์กินเนื้ออีกที

รวมไปจนถึงมนุษย์ที่บริโภคทั้งสัตว์กินพืชและสัตว์กินเนื้อเหล่านั้น ก็จะได้รับสารปรอทเข้าสู่ร่างกาย การสะสมของปรอทผ่านห่วงโซ่อาหารนี้พบว่าผู้ที่อยู่บนจุดสูงสุดของห่วงโซ่อาหารจะมีการสะสมของปรอทสูงกว่าผู้บริโภคในห่วงโซ่อาหารในลำดับที่ต่ำกว่า

ปรอท (Mercury (Hg)) เป็นธาตุที่มีเลขอะตอม 80 มีมวลโมเลกุลเท่ากับ 200.589 กรัมต่อโมล (g/mol) มีความเป็นพิษสูง มักปรากฏอยู่ในสิ่งแวดล้อมในรูปโลหะปรอท (Hg(0)) ปรอทอินทรีย์ (Hg(I) และ Hg(II)) และปรอทอินทรีย์ (Organomercury Compounds) (Wieteska & Ziotek, 2000) เป็นที่ทราบกันดีว่า Hg(II) และปรอทอินทรีย์ที่มีประจุบวก (Organomercury Cations) มักจะเกิดสารประกอบกับหมู่ซัลไฮไดรล (-SH) และนำไปสู่การสะสมในเนื้อเยื่อของสิ่งมีชีวิต และก่อให้เกิดอันตรายต่ออวัยวะต่าง ๆ ความเป็นพิษของปรอทนั้นขึ้นอยู่กับรูปฟอร์มทางเคมี (Chemical Form) ของปรอทเป็นหลัก โดยเฉพาะสารประกอบของปรอทอินทรีย์ (Organomercury) ที่มีสายโซ่ของ Alkyl Group สั้น ๆ เช่น Methyl หรือ Ethyl นั้น พบว่าจะมีความเป็นพิษสูงปรอท ด้วยเหตุนี้การปนเปื้อนของปรอทในสิ่งแวดล้อมจึงเป็นประเด็นปัญหาที่ได้รับการศึกษาและวิจัยในแง่มุมต่าง ๆ อย่างต่อเนื่อง

## 2.2 เทคนิคการตรวจวัด

เทคนิคการตรวจวัดที่ถูกใช้ในการวิเคราะห์ปริมาณของปรอทในตัวอย่างทางสิ่งแวดล้อมมีหลายเทคนิค เช่น CV-AAS, ICP-OES และ ICP-MS โดยเทคนิคการตรวจวัดปรอทที่ทางห้องปฏิบัติการ สถาบันวิจัยสภาวะแวดล้อม จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ได้นำมาใช้ในการวิเคราะห์ปรอท คือ ICP-OES โดยมีหลักการทำงาน คือ การใช้เทคนิคทางแสง (Spectrometry) ในการตรวจวัดปริมาณของปรอทในตัวอย่าง โดยปรอทจะถูกกระตุ้นด้วยพลังงาน ทำให้อิเล็กตรอน (Electron) เปลี่ยนระดับชั้นพลังงาน และจากนั้นอิเล็กตรอนดังกล่าวจะคายพลังงานออกมาในรูปของแสง แล้วเครื่องมือจึงจะวัดความเข้มข้นของแสงที่ปรอทในตัวอย่างปลดปล่อยออกมา ปริมาณของแสงที่ปลดปล่อยออกมานี้จะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นของปรอท เทคนิคดังกล่าวนี้มีขีดจำกัดการตรวจวัด (Limit of Detection: LOD) ที่ต่ำ จึงสามารถตรวจวัดปริมาณของปรอทได้ แม้จะมีความเข้มข้นที่ต่ำก็ตาม นอกจากนี้วิธีการวิเคราะห์นี้ยังมีความไวของการวิเคราะห์ (Sensitivity) และมีความจำเพาะ (Selectivity) สูง จึงทำให้ผลการตรวจวัดมีความถูกต้องและแม่นยำสูง อีกทั้งขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างยังไม่สลับซับซ้อน เมื่อเทียบกับการวิเคราะห์ปรอทด้วยเทคนิค CV-AAS ที่ตัวอย่างจะต้องถูกเตรียมผ่านกระบวนการทางเคมีหลายขั้นตอน จำเป็นต้องใช้ระยะเวลา และใช้สารเคมีที่มีความอันตรายสูง นอกเหนือไปจากนั้นการวิเคราะห์ตัวอย่างด้วยเครื่อง ICP-OES นั้นยังใช้งบประมาณในการวิเคราะห์ที่ไม่สูงมากนักเมื่อเทียบกับการวิเคราะห์ตัวอย่างด้วยเครื่อง ICP-MS

## 2.3 งานวิเคราะห์/วิจัยที่เกี่ยวข้อง

การตรวจวัดปรอทด้วยเครื่อง ICP-OES นั้นตัวอย่างจำเป็นต้องถูกเตรียมตัวอย่างให้พร้อมสำหรับการวิเคราะห์ด้วยวิธีการย่อยด้วยระบบไมโครเวฟ (Microwave Assisted Digestion) เพื่อทำลายสิ่งเจือปน

(Matrix) หรือสิ่งรบกวน (Interferences) ต่าง ๆ ที่มีอยู่ในตัวอย่างออกให้หมด ซึ่งตัวอย่างแต่ละประเภทนั้นต่างก็จำเป็นต้องใช้สารเคมีในการย่อยตัวอย่างที่แตกต่างกันออกไป เช่น ตัวอย่างน้ำเสีย มักจะย่อยด้วยกรด  $\text{HNO}_3$  เข้มข้น ในขณะที่ตัวอย่างดินนั้นจะถูกย่อยด้วยกรด  $\text{HNO}_3$  เข้มข้น ร่วมกับกรด  $\text{HCl}$  เข้มข้น ในอัตราส่วน 1 : 3 หรือที่เรียกว่า สารละลาย Aqua Regia ทั้งนี้การใช้สารเคมีและวิธีการในการการย่อยตัวอย่างแต่ละชนิดนั้นจะต้องพิจารณาจากลักษณะของตัวอย่างเป็นหลัก ด้วยเหตุนี้ จึงทำให้ Matrix ในตัวอย่างนั้นอาจเปลี่ยนแปลงไปตามกระบวนการเตรียมตัวอย่างที่ใช้ กระบวนการเหล่านี้ต่างก็ส่งผลต่อสัญญาณของปรอทที่ถูกตรวจวัดโดยเครื่อง ICP-OES ทั้งสิ้น เมื่อนำตัวอย่างที่ย่อยแล้วโดยวิธีการที่กล่าวมานี้ไปตรวจวัดด้วยเครื่อง ICP-OES ซึ่งโดยปกตินั้นกราฟมาตรฐานมักถูกเตรียมในสารละลายกรดชนิดใดชนิดหนึ่ง เช่น สารละลายกรด 1%  $\text{HNO}_3$  (Allibone et al., 1999) ซึ่งมักจะมีค่าความเข้มข้นของกรดที่แตกต่างไปจากตัวกลางของตัวอย่างที่จะถูกวิเคราะห์ จึงทำให้สัญญาณจากกราฟมาตรฐานและตัวอย่างนั้นมีค่าปรอทที่ไม่เป็นไปในทิศทางเดียวกัน ดังเช่นตัวอย่างงานวิจัยที่รายงานถึงผลการตรวจวัดความเข้มข้นของปรอทของ Standard Reference Material (SRM) ว่าจะมีค่าถูกต้องก็ต่อเมื่อตัวกลางของสารละลายปรอทที่ใช้สร้างกราฟมาตรฐานมีความเข้มข้นของกรด  $\text{HNO}_3$  เท่ากับสารละลายของ SRM ที่ผ่านการย่อยแล้ว (Jian et al., 2000) ผลการทดลองแสดงอย่างชัดเจนว่าตัวกลางของตัวอย่างและสารละลายมาตรฐานนั้นมีความสำคัญต่อการตรวจวัดปรอทด้วยเครื่อง ICP-OES ด้วยสภาพปัญหาที่เกิดขึ้นนี้ ปัจจุบันพบว่าการทำ Matrix Matching นั้นเป็นวิธีการหนึ่งที่สามารถช่วยแก้ปัญหาความแตกต่างของสัญญาณของปรอทในตัวอย่างและสารละลายมาตรฐานได้ กล่าวคือ Matrix Matching นั้น คือ การทำให้ Matrix ในตัวอย่างและสารละลายมาตรฐานมีความเหมือนหรือมีลักษณะใกล้เคียงกันให้มากที่สุด เพื่อให้ทั้งตัวอย่างและสารละลายมาตรฐานนั้นถูกรบกวนในลักษณะเดียวกัน และส่งผลให้สัญญาณที่ได้จากเครื่องมือเป็นไปในทิศทางเดียวกัน การทำ Matrix Matching นี้ พบว่าสามารถปฏิบัติได้ง่าย เนื่องจากผู้ปฏิบัติงานสามารถเตรียมสารละลายมาตรฐานและตัวอย่างให้มี Matrix เดียวกันได้ ดังจะเห็นได้จากงานวิจัยหลายเรื่องที่ใช้การทำ Matrix Match ในลดการรบกวนจาก Matrix ในตัวอย่างเพื่อการวัดปรอท เช่น การใช้เทคนิค Matrix Matching เพื่อทำให้การสร้างกราฟมาตรฐานของโลหะหนักสามารถทำได้ง่าย และไม่มีผลกระทบจาก Matrix อื่น ๆ ในการตรวจวัด (Detcheva & Grobecker, 2006) นอกจากนี้แล้วยังมีงานวิจัยซึ่งทำการตรวจวัดโลหะหนัก ได้แก่ ตะกั่ว แคดเมียม และปรอท ในตัวอย่างเลือด ซึ่งถูกจัดเป็นตัวอย่างที่มี Matrix สูง และมักมีปริมาณโลหะในปริมาณต่ำ การใช้เทคนิค Matrix Matching นั้น พบว่าสามารถช่วยลดการรบกวนจาก Matrix ในตัวอย่างเลือด และช่วยทำให้การตรวจวัดมีความถูกต้องและแม่นยำมากขึ้น (Palmer et al., 2016)

อีกคุณสมบัติหนึ่งของปรอทที่เป็นปัญหาต่อการวิเคราะห์ คือ ปรอทนั้นเป็นธาตุที่มีความสามารถในการเกาะติดกับวัสดุประเภทพลาสติก (Louie et al., 2012) โดยที่ระบบการนำตัวอย่าง (Sample Introduction) ของเครื่อง ICP-OES นั้นนิยมใช้วัสดุจำพวกพลาสติก เช่น Poly Vinyl Chloride (PVC) เป็นวัสดุสำหรับทำท่อ นำตัวอย่าง เมื่อทำการวิเคราะห์ตัวอย่างที่มีค่าของปรอทสูง แล้วใช้วิธีการล้างแบบปกติจึงไม่สามารถล้างปรอทออกได้จนหมด ทำให้เกิด Memory Effect ส่งผลให้สัญญาณของปรอทของตัวอย่างถัดไปนั้นมีค่าสูงขึ้น เนื่องจากเป็นสัญญาณของตัวอย่างที่กำลังวิเคราะห์พร้อมกับสัญญาณที่ตกค้างอยู่ในระบบ ด้วย

เหตุนี้การใช้สารเคมีสำหรับล้างระบบแบบเดิม เช่น สารละลาย กรด  $\text{HNO}_3$  1 – 2 % และระยะเวลาเท่าเดิม จึงไม่สามารถที่จะล้างปรอทที่ตกค้างอยู่ในระบบได้ ทำให้มีความจำเป็นต้องเพิ่มระยะเวลาการล้างระบบให้นานขึ้น อันเป็นวิธีการที่ไม่เหมาะสมต่อการปฏิบัติจริง (Zhu & Alexandratos, 2007) นอกจากนั้นแล้วการใช้เวลาในการล้างระบบที่นานขึ้นนั้นก็ไม่สามารถยืนยันได้ว่าจะสามารถล้างปรอทออกจากระบบได้หมด

ผลการศึกษาและทบทวนวรรณกรรม พบว่ามีการศึกษาวิจัยวิธีการและสารเคมีที่เหมาะสมสำหรับใช้ลดผลกระทบของ Memory Effect ในการตรวจวัดปรอท เช่น การทดลองการกำจัด Memory Effect ในการตรวจวัดปรอทด้วยเครื่อง ICP-OES โดยใช้สารเคมี 5 ชนิด ได้แก่ Gold(III) Chloride Solution ( $\text{Au(III)Cl}_3$ ), Triethylamine (TEA), Ethylenediamine Tetraacetic Acid (EDTA), Disodium EDTA ( $\text{Na}_2\text{EDTA}$ ) และ Thiourea ในการคงสภาพปรอทให้อยู่ในสารละลาย ผลการทดลองพบว่าสารละลาย  $\text{Au(III)Cl}_3$  และ Thiourea นั้นสามารถช่วยกำจัด Memory Effect ของการวัดปรอท แต่สารละลาย  $\text{Au(III)Cl}_3$  นั้นมีข้อได้เปรียบว่าในแง่ของความเร็วของปฏิกิริยา จึงทำให้สามารถวิเคราะห์จำนวนตัวอย่างได้มากกว่าและรวดเร็วกว่าสารละลาย Thiourea (Zhu & Alexandratos, 2007)

นอกจากนั้นยังพบรายงานผลการวิจัยที่ใช้สารละลายทองในการปรับเสถียรปรอทในตัวอย่างสารละลายกราฟมาตรฐานปรอท และสารละลายที่ใช้สำหรับการล้างระบบการนำตัวอย่างเพื่อลด Memory Effect และพบผลการทดลองที่สอดคล้องไปในทิศทางเดียวกันว่า สารละลายทองนั้นมีประสิทธิภาพทำให้ปรอทคงอยู่ในรูปสารละลาย ไม่เกิดการเกาะติดกับส่วนต่าง ๆ ของเครื่องมือ (Allibone et al., 1999)

นอกจากสารละลายทองแล้ว ยังมีการนำสารเคมีอื่น ๆ มาใช้ในการปรับเสถียรของปรอท และลดการเกิด Memory Effect อีก เช่น งานวิจัยของ Li และคณะ ซึ่งได้ทำการทดลองเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการล้างปรอทของสารเคมีชนิดต่าง ๆ ได้แก่ EDTA,  $\text{Na}_2\text{EDTA}$ , Potassium Bromide (KBr), Sodium Sulfide ( $\text{Na}_2\text{S}$ ), Sodium Thiosulfate ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ), 2-Mercaptoethanol (ME), Cysteine (Cys) และ (R,R)-1,4-Dimercapto-2,3-butanediol (Dithiothreitol, DTT) และพบว่า การเติม Cys ลงในสารละลายสำหรับการล้างระบบ สามารถช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการล้างระบบได้ดีขึ้น นอกจากนั้นแล้วการเติม Cys ลงในตัวอย่างยังสามารถช่วยล้างปรอทออกจากระบบได้ง่ายขึ้นอีกด้วย แม้ว่าจะใช้เพียงน้ำ DI ในการล้างระบบ หากแต่ในระยะยาวอาจทำให้เกิดปัญหาคราบเขม่าที่โคนตัดปลายพลาสติก (Cooled Cone) ของเครื่องได้นอกเหนือไปจากนั้นยังมีการศึกษาวิจัยที่พบว่า สารประกอบเชิงซ้อนที่มีซัลเฟอร์เป็นองค์ประกอบ คือ Cys และ Thiourea ที่ถูกเติมลงไปในสารละลายปรอท สามารถช่วยกำจัด Memory Effect ของปรอทได้อีกด้วย โดยปรอทที่ช่วงความเข้มข้นต่ำ (1 mg/L) สามารถถูกกำจัดได้โดยการเติม Cys ในขณะที่ปรอทที่ช่วงความเข้มข้นสูงนั้น พบว่าสามารถถูกกำจัดได้โดยการเติม Thiourea นอกจากนั้นยังพบว่า การเติม Cys ยังสามารถช่วยลดขีดจำกัดการวิเคราะห์ (Limit of Detection: LOD) จาก 2.5 (Chen et al., 2000)

ในขณะที่ Fryer & Woods จากบริษัท Agilent Technologies ได้แนะนำการล้างระบบเมื่อต้องทำการวิเคราะห์สารที่มีความสามารถในการเกาะติด เช่น ปรอท โดยการใช้สารละลายผสมของ EDTA, Triton X – 100, Ammonium Hydroxide ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) และ Hydrogen Peroxide ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) โดยอาศัยหลักการของการ

เปลี่ยนแปลง pH ของสารละลาย และการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนในการล้างระบบ โดยไม่จำเป็นต้องใช้สารละลายที่มีราคาแพง อย่างไรก็ตามการใช้สารละลายทอง

ผลการทบทวนวรรณกรรมต่าง ๆ ดังกล่าวข้างต้น สามารถสรุปได้ว่า สารเคมีหลายชนิดนั้นมีประสิทธิภาพในการลดและกำจัด Memory Effect ของปรอทออกจากระบบของเครื่อง ICP-OES ได้ หากแต่การใช้สารเคมีเหล่านั้นในการล้างระบบยังคงมีข้อจำกัดในหลายด้าน เช่น ราคาสารเคมีที่ค่อนข้างสูง รวมไปถึงผลกระทบต่อระบบของเครื่อง ICP-OES อีกทั้งยังก่อให้เกิดความยุ่งยาก ซับซ้อน สิ้นเปลืองเวลาในการเตรียมสารเคมี และจำเป็นต้องใช้สารเคมีในการล้างระบบมากขึ้น ซึ่งส่งผลให้เกิดของเสียในปริมาณที่มากขึ้นตามไปด้วย เหตุนี้การศึกษาวិเคราะห์นี้ จึงมุ่งเน้นการวิเคราะห์แนวโน้มของสัญญาณของปรอทที่อ่านได้จากเครื่อง ICP-OES ในตัวกลางที่ต่างกัน เพื่อดำเนินการ Matrix Matching ระหว่างตัวอย่างที่ผ่านการย่อยแล้ว และกราฟมาตรฐานปรอท พร้อมกับวิเคราะห์หาสารเคมีที่เหมาะสมในการล้างปรอทในระหว่างการตรวจวัดตัวอย่าง เพื่อลดหรือกำจัด Memory Effect ของการตรวจวัดปรอท โดยได้มุ่งเน้นการสารเคมีในการเตรียมตัวอย่างซึ่งถูกส่งมาวิเคราะห์ที่ห้องปฏิบัติการเป็นประจำ โดยเฉพาะอย่างยิ่ง สารเคมีจำพวกกรดต่าง ๆ เช่น  $\text{HNO}_3$  และ  $\text{HCl}$  เป็นต้น ทั้งนี้เพื่อลดความยุ่งยาก ซับซ้อน และช่วยประหยัดเวลาในการเตรียมสารเคมีอื่น ๆ ในการวิเคราะห์นั่นเอง

## บทที่ 3

### วิธีการวิเคราะห์

การวิเคราะห์ผลของตัวกลางต่อสัญญาณของปรอท และการตกค้างของปรอทที่ความเข้มข้นสูงระหว่างการตรวจวัดด้วยเครื่อง ICP-OES มีวัตถุประสงค์เพื่อ 1) เพื่อวิเคราะห์แนวโน้มของสัญญาณการตอบสนองของปรอท และการรบกวนสัญญาณจากตัวกลางชนิดต่าง ๆ 2) เพื่อนำผลการวิเคราะห์ที่ได้ไปทดลองสร้าง Calibration Curve ของปรอทในตัวกลางแต่ละชนิด 3) เพื่อวิเคราะห์หาชนิดสารเคมี และวิธีการล้างปรอทที่ตกค้างในระบบในกรณีที่ตรวจวัดตัวอย่างที่ความเข้มข้นสูง และ 4) เพื่อพัฒนาวิธีการที่เป็นมาตรฐานสำหรับการวิเคราะห์ปรอทในตัวอย่างทางสิ่งแวดล้อมของสถาบันวิจัยสภาวะแวดล้อม จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ทั้งนี้การวิเคราะห์และเก็บข้อมูลของการศึกษาและวิเคราะห์นี้มีระเบียบวิธีดำเนินการดังนี้

- 3.1 ประชากร/กลุ่มตัวอย่าง หรือ แหล่งข้อมูล
- 3.2 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์
- 3.3 การเก็บรวบรวมข้อมูล
- 3.4 วิธีการวิเคราะห์ข้อมูลและการนำเสนอ

#### 3.1 ประชากร/กลุ่มตัวอย่าง หรือ แหล่งข้อมูล

ในการวิเคราะห์นี้ แบ่งออกเป็น 2 ส่วนด้วยกัน คือ

3.1.1 การวิเคราะห์แนวโน้มของสัญญาณการตอบสนองของปรอท และการรบกวนสัญญาณจากตัวกลางชนิดต่าง ๆ

กลุ่มตัวอย่างที่ใช้ในการวิเคราะห์ คือ สารละลายปรอทที่ถูกเตรียมขึ้นในห้องปฏิบัติการของสถาบันวิจัยสภาวะแวดล้อม จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ความเข้มข้น 1000 µg/L ในตัวกลางชนิดต่าง ๆ คือ

- 1) 3% HCl
- 2) 10% HCl
- 3) 1% HNO<sub>3</sub>
- 4) 5% HNO<sub>3</sub>
- 5) น้ำ DI

3.1.2 การวิเคราะห์หาชนิดสารเคมี และวิธีการล้างปรอทที่ตกค้างในระบบในกรณีที่ตรวจวัดตัวอย่างที่ความเข้มข้นสูง

โดยได้ดำเนินการทดสอบประสิทธิภาพการล้างปรอทที่ตกค้างอยู่ในระบบของ ICP-OES ด้วยสารเคมี 4 ชนิด คือ

- 1) 3% HCl
- 2) 10% HCl
- 3) 5% HNO<sub>3</sub>
- 4) สารละลาย Aqua Regia เจือจาง 10 เท่า

### 3.2 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์

เครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง เป็นเครื่องมือวิเคราะห์โลหะหนัก เครื่อง ICP-OES ผลิตโดยบริษัท Analytik Jena รุ่น PQ 9000 elite ของห้องปฏิบัติการสถาบันวิจัยสภาวะแวดล้อม จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย โดยเครื่องมือดังกล่าวนี้ได้รับการซ่อมบำรุงประจำปี (Preventive Maintenance: PM) อย่างสม่ำเสมอ จำนวน 2 ครั้ง/ปี โดยช่างผู้ชำนาญการของบริษัทผู้ผลิตและจัดจำหน่ายเครื่องมือ

ในส่วนของการตั้งค่าเครื่อง ICP-OES สำหรับการวิเคราะห์ปรอทนั้น มีรายละเอียดดังแสดงในตารางที่

1

ตารางที่ 1 การตั้งค่าเครื่อง ICP-OES สำหรับการวิเคราะห์ปรอท

Parameters	Value
Wavelength (nm)	184.886
Power (w)	1200
Plasma gas (L/min)	12.0
Direction	Axial
Read signal (Times)	3
Fast mode (s)	10
Read time (s)	5

สารเคมีต่าง ๆ ที่ใช้ในการทดลอง ได้แก่ 1) สารละลายมาตรฐานปรอทความเข้มข้น 1000 mg/L ใน 2-5% HNO<sub>3</sub> จากบริษัท AccuStandard® (Hg standard solution 1000 mg/L in 2-5% HNO<sub>3</sub>) 2) HNO<sub>3</sub> เข้มข้น 65% จากบริษัท Merck (65% HNO<sub>3</sub> AR grade) 3) HCl เข้มข้น 37% จากบริษัท JT Baker (37% HCl AR grade) และ 4) น้ำกลั่น (Deionized water: DI water) ความบริสุทธิ์ 15 MΩ-cm (เครื่องผลิตน้ำบริสุทธิ์ บริษัท Elga รุ่น Option R 7 with maxima HPLC)



### 3.3 การเก็บรวบรวมข้อมูล

ผู้วิเคราะห์ได้ดำเนินการเก็บข้อมูลโดยทำการทดลองดังนี้

#### 3.3.1 การเตรียมสารเคมี

##### 3.3.1.1 สารละลายกรดสำหรับการเตรียมตัวอย่างและล้างระบบ

1) สารละลายกรด HCl 3% (v/v)

เตรียมโดยการเจือจางกรด HCl เข้มข้น ด้วยน้ำ DI ในอัตราส่วนกรดต่อน้ำเป็น 3 mL : 97 mL

2) สารละลายกรด HCl 10% (v/v)

เตรียมโดยการเจือจางกรด HCl เข้มข้น ด้วยน้ำ DI ในอัตราส่วนกรดต่อน้ำเป็น 10 mL : 90 mL

3) สารละลายกรด HNO<sub>3</sub> 5% (v/v)

เตรียมโดยการเจือจางกรด HNO<sub>3</sub> เข้มข้น ด้วยน้ำ DI ในอัตราส่วนกรดต่อน้ำเป็น 5 mL : 95 mL

4) สารละลาย Aqua Regia เจือจาง 10 เท่า

เตรียมโดยการผสมกรด HCl เข้มข้น และกรด HNO<sub>3</sub> เข้มข้นในอัตราส่วน 3 : 1 ตามลำดับ จากนั้นจึงนำสารละลายกรดมาเจือจาง 10 เท่าด้วยน้ำ DI

##### 3.3.1.2 สารละลายตัวอย่างปรอท

1) สารละลายตัวอย่างปรอทเข้มข้น 1000 µg/L

ปิเปตสารละลายมาตรฐานปรอทความเข้มข้น 1000 mg/L ปริมาตร 0.1 mL ใส่ลงใน Volumetric Flask ขนาด 100 mL แล้วปรับปริมาตรด้วยสารละลายต่าง ๆ ประกอบด้วย 3% HCl, 10% HCl, 1% HNO<sub>3</sub>, 5% HNO<sub>3</sub> และน้ำ DI เพื่อเตรียมสารละลายมาตรฐานปรอทความเข้มข้น 1000 µg/L

2) สารละลายตัวอย่างปรอทเข้มข้น 10 µg/L

ปิเปตสารละลายตัวอย่างปรอทความเข้มข้น 1000 µg/L ปริมาตร 1 mL ใส่ลงใน Volumetric Flask ขนาด 100 mL แล้วปรับปริมาตรด้วยสารละลายต่าง ๆ ประกอบด้วย 3% HCl, 5% HNO<sub>3</sub>, และน้ำ DI

#### 3.3.2 วิธีดำเนินการทดลองและเก็บข้อมูล

##### 3.3.2.1 การทดสอบสัญญาณการตอบสนอง

1) ทำการวัดสัญญาณการตอบสนองของสารละลาย 3% HCl, 10% HCl, 1% HNO<sub>3</sub>, และ 5% HNO<sub>3</sub> (ไม่มีปรอท) เพื่อตรวจสอบการรบกวนสัญญาณจากตัวกลางที่ใช้

2) ทำการวัดสัญญาณการตอบสนองของสารละลายปรอทที่ความเข้มข้น 10 µg/L และ 1000 µg/L ในสารละลายต่าง ๆ ได้แก่ 3% HCl, 10% HCl, 1% HNO<sub>3</sub>, 5% HNO<sub>3</sub> และน้ำ DI

### 3.3.2.2 การทดสอบการสร้างกราฟสารละลายมาตรฐานปรอทในตัวกลางชนิดต่าง ๆ

1) เตรียมสารละลายมาตรฐานปรอทที่ความเข้มข้นระดับต่าง ๆ ดังนี้ 5, 10, 50, 100, และ 500  $\mu\text{g/L}$  โดยเตรียมสารละลายมาตรฐานปรอทในตัวกลางชนิดต่าง ๆ คือ 3% HCl, 1%  $\text{HNO}_3$  และ Aqua Regia เจือจาง 10 เท่า

2) ทำการสร้างกราฟมาตรฐานสารละลายปรอทในตัวกลางทั้ง 3 ชนิด โดยใช้คำสั่ง Calibration จากโปรแกรมของเครื่อง

### 3.3.2.3 การทดสอบการตกค้างและการล้างปรอทตกค้างออกจากระบบ

1) ทำการฉีดสารละลายปรอทความเข้มข้น 1000  $\mu\text{g/L}$  ใน 3% HCl เข้าสู่เครื่อง ICP-OES เช่นเดียวกับการตรวจวัดปรอทในตัวอย่างตามปกติ

2) ทำการบันทึกค่าสัญญาณของปรอท หลังจากนั้นจึงล้างระบบตามขั้นตอนของโปรแกรมของเครื่อง ICP-OES โดยใช้สารละลายต่าง ๆ (ไม่มีปรอท) ได้แก่ 3% HCl, 1%  $\text{HNO}_3$ , 5%  $\text{HNO}_3$  และสารละลาย Aqua Regia เจือจาง 10 เท่า แล้วทำการวัดสัญญาณของปรอทในสารละลายทั้ง 3 ชนิด เพื่อตรวจสอบสัญญาณของปรอทที่ตกค้างอยู่

## 3.4 วิธีการวิเคราะห์ข้อมูลและการนำเสนอ

3.4.1 หลังจากที่ได้ข้อมูลสัญญาณของปรอทในตัวกลางชนิดต่าง ๆ จากเครื่อง ICP-OES แล้วผู้วิเคราะห์ได้ใช้ข้อมูลดังกล่าวในการสร้าง Calibration Curve ของปรอทและเปรียบเทียบสัญญาณของปรอทในตัวกลางชนิดต่าง ๆ และวิเคราะห์ประสิทธิภาพในการล้างปรอทของสารเคมีแต่ละชนิด โดยสังเกตจากระยะเวลาที่ใช้ในการล้างระบบ และสัญญาณของปรอทที่เหลือต่ำที่สุด เปรียบเทียบกับสัญญาณของสารละลาย Blank

3.4.2 ข้อมูลที่ได้จากการประมวลผลจะถูกนำเสนอในลักษณะตารางและแผนภูมิ พร้อมอธิบายและอภิปรายผลการทดลอง โดยเปรียบเทียบกับทฤษฎี หรือผลการวิจัยก่อนหน้า

## บทที่ 4

### ผลการวิเคราะห์

#### 4.1 ผลการทดสอบสัญญาณการตอบสนอง

ผลการทดลองวัดสัญญาณการตอบสนองของปรอทของสารละลายชนิดต่าง ๆ ได้แก่ 3% HCl, 10% HCl, 1% HNO<sub>3</sub>, และ 5% HNO<sub>3</sub> (ตารางที่ 2) พบว่า สัญญาณของปรอทนั้นมีค่าต่ำ และใกล้เคียงกับสัญญาณที่ได้จากการตรวจวัดสัญญาณจากปรอทในน้ำ DI จึงสามารถสรุปได้ว่าสัญญาณของปรอทในสารละลายชนิดต่าง ๆ นั้น มีค่าเท่ากับ Background Signal และสารละลายทั้ง 3 ชนิดที่ใช้ในการทดลองนั้นไม่มีการปนเปื้อนจากปรอท และไม่มีผลทำให้สัญญาณของปรอทสูงผิดปกติ

เมื่อนำสารละลายทั้ง 3 ชนิดดังกล่าวข้างต้นมาเตรียมตัวอย่างปรอท แล้วนำไปทดสอบสัญญาณการตอบสนอง (ตารางที่ 3) พบว่าการใช้สารละลายกรด HCl เป็นตัวกลางในการเตรียมปรอทนั้น มีแนวโน้มที่จะทำให้สัญญาณการตอบสนองน้อยกว่าการใช้น้ำ DI ในทางตรงกันข้ามการใช้สารละลายกรด HNO<sub>3</sub> เป็นตัวกลาง กลับมีแนวโน้มที่จะทำให้สัญญาณการตอบสนองสูงกว่าทั้งการใช้น้ำ DI และ HCl เป็นตัวกลาง ด้วยเหตุนี้จึงสามารถสรุปได้ว่าสารละลายที่ใช้เป็นตัวกลางนั้นมีความสำคัญต่อการตรวจวัดปรอทด้วยเครื่อง ICP-OES ดังนั้นจึงควรเตรียมสารละลายมาตรฐานและสารละลายของตัวอย่างด้วยสารละลายชนิดเดียวกัน หรือทำให้ตัวกลางของสารละลายทั้งสองชนิดนั้นมีความใกล้เคียงกันมากที่สุด เพื่อลดโอกาสการรบกวนสัญญาณของปรอทจากตัวกลางที่แตกต่างกัน นอกจากนี้ยังตรวจพบการดูดซับของปรอทในระบบ อันประกอบไปด้วยสัญญาณการตอบสนองของการทดสอบด้วยตัวกลางน้ำ DI ที่ต่ำกว่าตัวกลาง HNO<sub>3</sub> และยังพบการรบกวนสัญญาณในรูปแบบที่ทำให้การตอบสนองลดต่ำลง เช่น สัญญาณการตอบสนองของตัวกลาง HCl

ตารางที่ 2 สัญญาณจากปรอทในสารละลายชนิดต่าง ๆ (Fast Mode 10 วินาที และ Read Time 5 วินาที)

สารละลาย	สัญญาณ (c/s)
DI	10
1% HNO <sub>3</sub>	24
3% HCl	17
5% HNO <sub>3</sub>	21
10% HCl	34

ตารางที่ 3 สัญญาณจากปรอทที่ความเข้มข้น 10 µg/L และ 1000 µg/L ในสารละลายชนิดต่าง ๆ (Fast Mode 10 วินาที และ Read Time 5 วินาที)

สารละลาย	สัญญาณ (c/s)
1000 µg/L Hg in DI	113,754
1000 µg/L Hg in 3% HCl	115,925
1000 µg/L Hg in 10% HCl	67,434
1000 µg/L Hg in 1% HNO <sub>3</sub>	205,664
1000 µg/L Hg in 5% HNO <sub>3</sub>	164,305
10 µg/L Hg in DI	1,195
10 µg/L Hg in 3% HCl	768
10 µg/L Hg in 5% HNO <sub>3</sub>	1,271

#### 4.2 ผลการทดสอบการสร้างกราฟสารละลายมาตรฐานปรอทในตัวกลางชนิดต่าง ๆ

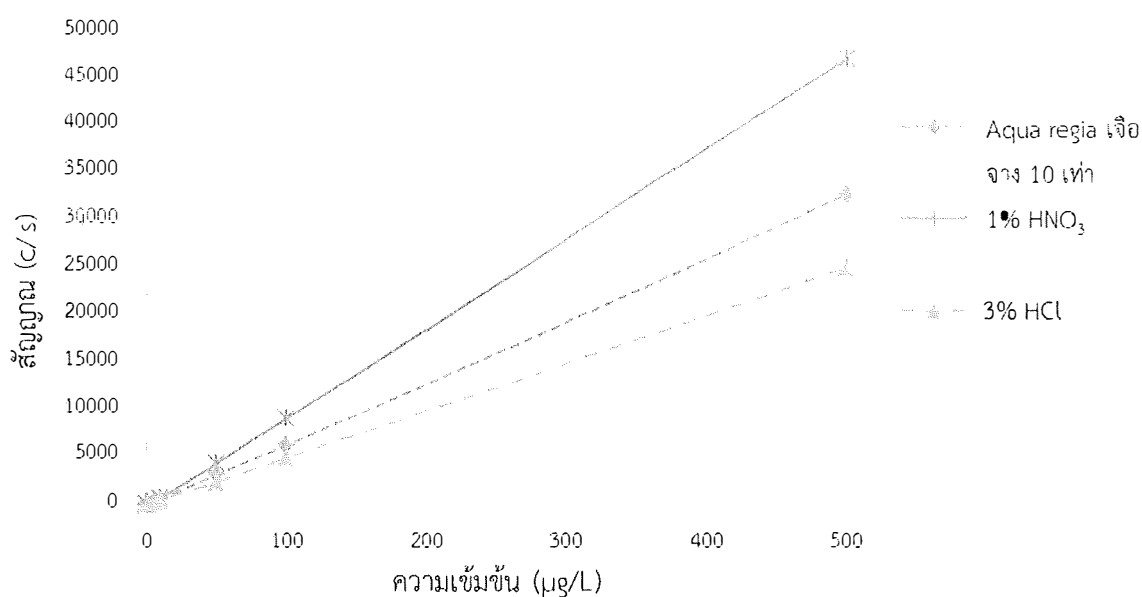
ผลการทดลองสัญญาณของปรอทในตัวกลางชนิดต่าง ๆ ได้นำมาสู่แนวทางการทดลองสร้างกราฟสารละลายมาตรฐาน (Calibration Curve) เพื่อยืนยันผลของตัวกลางในสารละลายตัวอย่างต่อสัญญาณการตอบสนองของการตรวจวัดปรอท โดยได้ทำการทดลอง 3 ชุด ที่ความเข้มข้นของปรอท 5-500 µg/L โดยใช้สารละลายชนิดต่าง ๆ เป็นตัวกลาง ประกอบด้วย

ชุดที่ 1 ใช้สารละลาย 3% HCl เป็นตัวกลาง

ชุดที่ 2 ใช้สารละลาย 1% HNO<sub>3</sub> เป็นตัวกลาง

ชุดที่ 3 ใช้สารละลาย Aqua Regia เจือจาง 10 เท่า เป็นตัวกลาง

ผลการทดลองดังรูปที่ 1 แสดงให้เห็นว่า สัญญาณของปรอทก็จะมีค่าต่างกันไปในตัวกลางต่างชนิดกัน โดยสังเกตได้จากความชันของกราฟมาตรฐาน โดยพบว่าสารละลาย 1% HNO<sub>3</sub> นั้นให้สัญญาณของปรอทสูงที่สุด รองลงมา คือ สัญญาณของปรอทในสารละลาย Aqua Regia เจือจาง 10 เท่า ส่วนสัญญาณของปรอทในสารละลาย 3% HCl นั้น พบว่าให้สัญญาณของปรอทต่ำที่สุด ผลการทดลองนี้จึงยืนยันผลของตัวกลางที่ใช้ในสารละลายต่อสัญญาณของปรอทจากการตรวจวัด อีกทั้งยังสามารถสรุปได้ว่าการใช้กรด HCl นั้น จะก่อให้เกิด Cl<sup>-</sup> ที่จะกีดสัญญาณของปรอทให้มีค่าต่ำลง



รูปที่ 1 กราฟมาตรฐาน (Calibration Curve) ของสารละลายปรอทในตัวกลางชนิดต่าง ๆ

#### 4.3 ผลการทดสอบการตกค้างและการล้างปรอทตกที่ค้างออกจากระบบ

ผลการทดสอบการล้างปรอทตกที่ค้างออกจากระบบ ด้วยสารละลายชนิดต่าง ๆ ได้แก่ 3% HCl, 10% HCl และ 5% HNO<sub>3</sub> แสดงดังตารางที่ 4 ถึง ตารางที่ 6 ตามลำดับ

ตารางที่ 4 สัญญาณของปรอทที่คงเหลืออยู่ในระบบภายหลังจากการล้างระบบด้วย 3% HCl

สารละลาย	ครั้งที่	สัญญาณ (c/s)
1000 µg/L Hg in 3% HCl	-	113,062
3% HCl	1	6061
	2	2237
	3	1209
	4	787
	5	546
	6	389
	7	301
	8	220

ตารางที่ 5 สัญญาณของปรอทที่คงเหลืออยู่ในระบบภายหลังจากการล้างระบบด้วย 5% HNO<sub>3</sub>

สารละลาย	ครั้งที่	สัญญาณ (c/s)
1000 µg/L Hg in 3% HCl	-	113,754
5% HNO <sub>3</sub>	1	914
	2	377
	3	298
	4	258

ตารางที่ 6 สัญญาณของปรอทที่คงเหลืออยู่ในระบบภายหลังจากการล้างระบบด้วย 10% HCl

สารละลาย	ครั้งที่	สัญญาณ (c/s)
1000 µg/L Hg in 3% HCl	-	119,166
10% HCl	1	212

ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่ามีการตกค้างของปรอทอยู่ในระบบภายหลังจากการตรวจวัดปรอทที่ความเข้มข้นสูงอย่างชัดเจน โดยเฉพาะอย่างยิ่งในภายหลังจากการล้างระบบด้วย 3% HCl (ตารางที่ 4) และแม้ว่าจะทำการล้างระบบด้วย 3% HCl เป็นจำนวนสูงถึง 8 ครั้งด้วยกัน ก็ยังคงพบสัญญาณของปรอทที่ตกค้างอยู่ในระบบ ผลการทดลองในลักษณะเดียวกันก็ยังคงตรวจพบในระบบที่ถูกล้างด้วย 5% HNO<sub>3</sub> (ตารางที่ 5) อย่างไรก็ตาม พบว่าการล้างระบบด้วย 5% HNO<sub>3</sub> นั้นใช้จำนวนครั้งในการล้างระบบที่น้อยกว่าการล้างระบบด้วย 3% HCl เนื่องจากสัญญาณของปรอทที่คงเหลืออยู่ในระบบภายหลังจากการล้างระบบด้วย 3% HCl และ 5% HNO<sub>3</sub> นั้น ยังคงมีค่าสูงกว่าสัญญาณของปรอทที่ระดับ Background Signal (ตารางที่ 3) ด้วยเหตุนี้จึงสามารถสรุปได้ว่าสารละลายทั้ง 2 ชนิด ไม่เหมาะสมในการนำมาใช้การล้างระบบการวิเคราะห์ปรอทด้วยเครื่อง ICP-OES อีกทั้งยังไม่เหมาะสมในการนำมาใช้เป็นสารละลายในการวิเคราะห์ตัวอย่าง

ด้วยเหตุผลดังกล่าวข้างต้นจึงได้ทดลองล้างระบบโดยใช้ 10% HCl ผลการทดลองพบว่า 10% HCl นั้นมีประสิทธิภาพในการล้างปรอทออกจากกระบอกของเครื่อง ICP-OES ซึ่งสามารถสังเกตได้จากสัญญาณของปรอทที่คงเหลืออยู่ในระบบภายหลังจากการล้างระบบเพียง 1 ครั้ง ที่มีค่าสัญญาณของปรอทคงเหลืออยู่เพียง 212 c/s อย่างไรก็ตาม สัญญาณของปรอทที่คงเหลืออยู่ในปริมาณต่ำนี้ พบว่าอาจมีสาเหตุมาจากการเกิด Cl<sup>-</sup> ที่กีดสัญญาณของปรอทให้มีค่าต่ำลงก็ได้

ดังนั้น ผู้วิเคราะห์จึงได้ทดลองใช้ 10% HCl และ 5% HNO<sub>3</sub> ในการล้างระบบของเครื่อง ICP-OES สลับกัน แล้วจึงตรวจสอบสัญญาณของปรอทที่คงเหลืออยู่ในระบบภายหลังจากการล้างระบบ ผลการทดสอบพบว่า 10% HCl นั้นสามารถชะล้างเอาปรอทที่ตกค้างอยู่ในระบบออกมาได้ และเมื่อล้างระบบต่อด้วย 5% HNO<sub>3</sub> แล้วกลับพบว่าสัญญาณของปรอทสูงนั้นมีค่าเพิ่มเล็กน้อย จึงอาจเป็นไปได้ว่าปรอทที่ยังคงตกค้างอยู่ใน

ระบบนั้นถูกชะล้างออกมาจากระบบของเครื่องด้วย 5% HNO<sub>3</sub> ด้วยเหตุนี้ระบบของเครื่อง ICP-OES จึงมีความสะอาดมากขึ้นภายหลังการล้างระบบด้วย 10% HCl และ 5% HNO<sub>3</sub> ดังแสดงผลในตารางที่ 7

ตารางที่ 7 สัญญาณของปรอทที่คงเหลืออยู่ในระบบภายหลังจากการล้างระบบด้วย 10% HCl สลับกับ 5% HNO<sub>3</sub>

สารละลาย	ครั้งที่	สัญญาณ (c/s)
1000 µg/L Hg in 3% HCl	-	171,527
10% HCl	1	97
5% HNO <sub>3</sub>	2	102
10% HCl	3	39
5% HNO <sub>3</sub>	4	51

และเมื่อนำสารละลายผสมของ HCl และ HNO<sub>3</sub> (สารละลาย Aqua Regia เจือจาง 10 เท่า) มาใช้ล้างระบบแล้ว พบว่าสัญญาณของปรอทที่คงเหลืออยู่ในระบบมีค่าเหลืออยู่เพียง 118 c/s และ 96 c/s ภายหลังจากการล้างระบบเพียง 1 และ 2 ครั้ง ตามลำดับ (ตารางที่ 8)

เมื่อประมวลผลสัญญาณของปรอทที่คงเหลืออยู่ในระบบภายหลังจากการล้างระบบด้วยสารละลายชนิดต่าง ๆ แล้วพบว่า สารละลาย 10% HCl และสารละลาย Aqua Regia เจือจาง 10 เท่า นั้น มีประสิทธิภาพในการชะล้างปรอทออกจากระบบของเครื่อง ICP-OES ได้ใกล้เคียงกัน และสารละลายทั้ง 2 ชนิดอาจสามารถชะล้างปรอทออกจากระบบของเครื่อง ICP-OES ได้หมด หากเพิ่มระยะเวลาหรือปริมาตรของสารละลายที่ใช้ในการล้างระบบของเครื่อง ICP-OES ให้มากขึ้น

ตารางที่ 8 สัญญาณของปรอทที่คงเหลืออยู่ในระบบภายหลังจากการล้างระบบด้วย Aqua Regia เจือจาง 10 เท่า

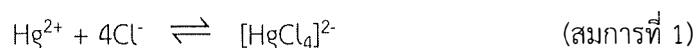
สารละลาย	ครั้งที่	สัญญาณ (c/s)
1000 µg/L Hg in 3% HCl	-	115,925
Aqua Regia	1	118
	2	96

#### 4.4 อภิปรายผลการทดลอง

เมื่อเปรียบเทียบผลการทดลองการตอบสนองของสัญญาณของปรอทในตัวกลางชนิดต่าง ๆ พบว่าปรอทที่อยู่ในสารละลาย 10% HCl นั้นมีค่าสัญญาณต่ำที่สุด ซึ่งอาจเกิดจากปรากฏการณ์การเกิด Polyatomic Ion Interference ในพลาสมาของเครื่อง ICP-OES ซึ่งเกิดจากการรวมตัวของไอออนจำนวน 2

ไอออนที่มีมากในพลาสติก เช่น อาร์กอน (Argon (Ar)) และในตัวทำละลายหรือตัวกลางในสารละลาย ซึ่งในการศึกษานี้คือ  $\text{Cl}^-$  จากกรด HCl (สร้อยชูกลิ่น, 2011) การรบกวนสัญญาณในลักษณะนี้มักเกิดขึ้นเมื่อใช้กรด HCl ในการวิเคราะห์ อันจะส่งผลให้สัญญาณของการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง ICP-OES นั้นถูกรบกวนได้อย่างไรก็ดี ในบางกรณีนั้นอาจไม่สามารถหลีกเลี่ยงการใช้กรด HCl ในการวิเคราะห์ได้ เนื่องมาจากกรด HCl นั้นสามารถช่วยปรับเสถียรของธาตุบางชนิด เช่น พลวง (Antimony (Sb)) เงิน (Silver (Ag)) รวมไปถึงปรอท (U.S. EPA., 1994; Louie et al, 2012) โดยเฉพาะการวิเคราะห์ปรอทในระดับ ppb นั้น กรด HCl จะสามารถช่วยทำให้ปรอทนั้นคงสภาพอยู่ในรูปของสารละลาย  $\text{Hg(II)}$  ในสถานะบรรจุชนิด Low Density Poly Ethylene (LDPE) ได้ (Paul, 2011) ด้วยเหตุนี้การเตรียมตัวอย่างและสารละลายสำหรับสร้างกราฟมาตรฐาน (Calibration Curve) ในแต่ละครั้งจึงควรต้องระมัดระวังในการเลือกตัวกลางที่ใช้ เพื่อให้สามารถดำเนินการทำ Matrix Matching ระหว่างสารละลายกราฟมาตรฐานและตัวอย่างได้ ซึ่งจะทำให้สัญญาณการตอบสนองของปรอทในสารละลายกราฟมาตรฐานและตัวอย่างนั้นเป็นไปในทิศทางเดียวกัน (U.S. EPA., 1994) ดังเช่นผลการทดลองสร้างกราฟมาตรฐานของปรอทที่ใช้ตัวกลางชนิดต่าง ๆ ในการศึกษาวิเคราะห์นี้พบว่าสัญญาณของปรอทในตัวกลางเดียวกันนั้นมีแนวโน้มไปในทิศทางเดียวกันเมื่อความเข้มข้นของปรอทเพิ่มสูงขึ้น และสัญญาณของปรอทนั้นจะมีความแตกต่างกันในตัวกลางที่ต่างกันโดยสังเกตได้จากความชันของเส้นกราฟที่แตกต่างกัน

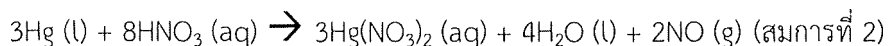
ในส่วนของการทดลองหาสารละลายที่เหมาะสมในการล้างปรอทออกจากระบบของเครื่อง ICP-OES นั้น พบว่าโดยทั่วไปปรอทในทุกช่วงความเข้มข้นนั้นจะสะสมอยู่ในระบบของเครื่อง ICP-OES ได้ และจะส่งผลทำให้เกิด Memory Effect จนทำให้สัญญาณของปรอทในตัวกลางถัดไปนั้นเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง อีกทั้งยังส่งผลให้กราฟมาตรฐานไม่เป็นเส้นตรง ทำให้จำเป็นต้องใช้ระยะเวลาในการล้างระบบของเครื่อง ICP-OES เพิ่มขึ้นเพื่อแก้ปัญหาดังกล่าว (Zhu & Alexandratos, 2007) โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อตัวอย่างมีช่วงความเข้มข้นของปรอทที่แตกต่างกันมาก ๆ (ตั้งแต่ความเข้มข้นในระดับ ppb ไปจนถึงระดับ ppm) จะยิ่งส่งผลทำให้ผลกระทบของ Memory Effect นั้นชัดเจนมากขึ้น ผลการทดลองที่ได้จากการศึกษาวิเคราะห์นี้แสดงให้เห็นว่าการล้างระบบของเครื่อง ICP-OES ภายหลังจากการวิเคราะห์สารละลายปรอทที่มีความเข้มข้น  $1000 \mu\text{g/L}$  ด้วยสารละลายกรด 3% HCl นั้นจำเป็นต้องล้างระบบหลายครั้ง เพื่อให้ปรอทที่เกาะอยู่ภายในระบบของ ICP-OES หลุดออกมา และเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของกรดให้มากขึ้น โดยการใช้ 10% HCl ในการล้างระบบพบว่า สามารถชะล้างปรอทออกจากระบบได้มากขึ้น ทั้งนี้เป็นผลมาจาก  $\text{Cl}^-$  ที่มีอยู่ในกรด HCl นั้นสามารถทำให้  $\text{Hg(II)}$  อยู่ในรูปของไอออนเตตระคลอโรเมอร์คิวเรต (Tetrachloromercurate,  $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ ) ที่สามารถละลายน้ำได้ ดังสมการที่ 1 (Louie et al., 2012; OpenStax College, 2015)



ในส่วนของการล้างระบบของเครื่อง ICP-OES ด้วยกรด 5%  $\text{HNO}_3$  นั้น พบว่า แม้ว่า 5%  $\text{HNO}_3$  จะสามารถชะล้างปรอทออกจากระบบของเครื่อง ICP-OES ได้ แต่ประสิทธิภาพของการชะล้างนั้นมีค่าต่ำกว่าประสิทธิภาพของการชะล้างด้วย 10% HCl



เมื่อใช้สารละลาย 10% HCl และ 5% HNO<sub>3</sub> สลับกันในการล้างระบบของเครื่อง ICP-OES แล้วพบว่าประสิทธิภาพในชะล้างปรอทออกจากระบบของเครื่อง ICP-OES ได้สูงขึ้น โดยเป็นผลอันเนื่องมาจากกรด HNO<sub>3</sub> นั้นสามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของปรอทในรูปฟอร์มต่าง ๆ ให้เปลี่ยนไปอยู่ในรูป Hg(II) ที่สามารถละลายน้ำได้ ดังสมการที่ 2 (OpenStax College, 2015) Hg(II) ที่เกิดขึ้นนี้สามารถทำปฏิกิริยากับ Cl<sup>-</sup> ของกรด HCl เกิดเป็นสารที่ละลายได้ดีจึงสามารถถูกชะล้างออกมาพร้อมกับสารละลายกรดที่ใช้ในการล้างระบบได้ (Livengood, & Mendelsohn, 1999)



และเมื่อใช้สารละลาย Aqua Regia เจือจาง 10 เท่า ในการล้างระบบของเครื่อง ICP-OES เพื่อก่อให้เกิดผลของ Cl<sup>-</sup> ที่มีอยู่ในกรด HCl และปฏิกิริยาออกซิเดชันที่เกิดจากกรด HNO<sub>3</sub> ในเวลาเดียวกันนั้นพบว่า สารละลาย Aqua Regia นี้มีประสิทธิภาพในการล้างระบบของเครื่อง ICP-OES สูงที่สุด อีกทั้งยังสามารถทำให้ระยะเวลาในการล้างระบบของเครื่อง ICP-OES นั้นสั้นที่สุดอีกด้วย นอกเหนือไปจากนั้นยังพบว่า สารเคมีชนิดอื่น ๆ ที่มีความสามารถในการปรับเสถียรของปรอท เช่น สารละลายเกลือทอง (Gold(III) Chloride (Au(III)Cl<sub>3</sub>)) หรือสารเคมีที่ทำให้เกิดคอมเพล็กซ์ (Complexing Agent) ในการปรับเสถียรของปรอท เช่น ไตรเอทานอลามีน (Triethylamine, TEA) และเอทิลีนไดเอมีนเตตระอะซิติกเอซิด (Ethylene Diamine Tetraacetic Acid, EDTA) นั้น ก็สามารถถูกนำมาใช้เป็นสารชะล้างปรอทออกจากระบบของเครื่อง ICP-OES ได้เช่นเดียวกัน (Louie et al., 2012) ทั้งนี้การเลือกใช้สารชะล้างปรอทที่เหมาะสมนั้นต้องคำนึงถึงข้อจำกัดของเครื่องมือ รวมไปถึงความสะดวกของผู้ปฏิบัติงานอีกด้วย

นอกเหนือไปจากนั้น พบว่าสารละลายปรอทนั้นควรถูกเก็บอยู่ในขวดแก้วชนิด Borosilicate เนื่องจาก Hg(II) นั้นสามารถถูกดูดซับบนวัสดุประเภทพลาสติกได้ (Paul, 2011)

## บทที่ 5

### สรุปและข้อเสนอแนะ

#### 5.1 ข้อสรุปจากการวิเคราะห์

ผลการวิเคราะห์แสดงให้เห็นถึงผลการตอบสนองของสัญญาณจากปรอทในตัวกลางชนิดต่าง ๆ โดยการตรวจวัดด้วยเครื่อง ICP-OES นั้น ไม่พบสัญญาณของปรอทปรากฏขึ้น แสดงให้เห็นว่าไม่มีการปนเปื้อนของปรอทในตัวกลางดังกล่าว และเมื่อทดสอบสัญญาณของปรอทในตัวกลางเหล่านั้นแล้วพบว่าการใช้  $\text{HNO}_3$  เป็นตัวกลางในการเตรียมสารมาตรฐานปรอทนั้นจะให้ค่าสัญญาณของปรอทสูงที่สุดทั้งในช่วงความเข้มข้นสูง และความเข้มข้นต่ำ ในส่วนของการใช้กรด HCl เป็นตัวกลางในการเตรียมสารมาตรฐานปรอทนั้น พบว่าที่ระดับความเข้มข้นต่ำ (3% HCl) จะไม่พบการรบกวนสัญญาณของปรอท ดังจะสังเกตได้จากสัญญาณของปรอทที่ใกล้เคียงกับการใช้ DI เป็นตัวกลาง แต่เมื่อระดับความเข้มข้นของกรด HCl เพิ่มขึ้น กลับพบว่าสัญญาณของปรอทนั้นลดลงอย่างเห็นได้ชัด เนื่องมาจากผลของ Polyatomic Ion Interference แต่เนื่องจากการใช้กรด HCl นั้นยังมีความจำเป็นในการช่วยปรับเสถียรของปรอทให้อยู่ในสารละลาย ซึ่งในบางกรณีนั้นอาจไม่สามารถหลีกเลี่ยงการใช้กรด HCl ในการย่อยหรือการเตรียมตัวอย่างได้ ด้วยเหตุนี้จึงมีความจำเป็นในการแก้ไขปัญหาโดยการทำ Matrix Matching

ผลการวิเคราะห์การล้างปรอทออกจากระบบของเครื่อง ICP-OES ในกรณีที่ตัวอย่างมีความเข้มข้นของปรอทสูง เช่น ความเข้มข้นของปรอทมากกว่า 0.5 mg/L พบว่าจำเป็นต้องใช้ระยะเวลาในการล้างระบบของเครื่อง ICP-OES ที่ยาวนาน และพบว่า การเพิ่มความเข้มข้นของกรด HCl ที่ใช้ในการล้างระบบของเครื่อง ICP-OES จาก 3% เป็น 10% นั้นให้ประสิทธิภาพในการล้างปรอทออกจากระบบที่สูงขึ้น และหากเพิ่มเติมขั้นตอนการล้างระบบของเครื่องด้วยการใช้ 10% HCl สลับกับ 5%  $\text{HNO}_3$  จะทำให้ประสิทธิภาพในการล้างปรอทออกจากระบบมีค่าสูงขึ้นมากกว่าการใช้สารละลายกรดเพียงชนิดเดียว เนื่องจาก  $\text{HNO}_3$  จะช่วยทำให้เกิดการออกซิเดชันของปรอทให้อยู่ในรูปฟอร์มของ  $\text{Hg(II)}$  ที่สามารถทำปฏิกิริยากับ  $\text{Cl}^-$  ของกรด HCl เกิดเป็นสารที่ละลายได้ดีจึงถูกชะล้างออกมาพร้อมกับสารละลายกรดที่ใช้ในการล้างระบบ ในส่วนของการใช้ Aqua Regia ที่เป็นส่วนผสมของ HCl และ  $\text{HNO}_3$  ในอัตราส่วน 3:1 แล้วเจือจาง 10 เท่า ในการล้างระบบของเครื่อง ICP-OES นั้นพบว่า สามารถล้างปรอทออกจากระบบได้มีประสิทธิภาพสูงที่สุดเมื่อเทียบกับสารละลายประเภทอื่น เนื่องจากสามารถทำให้เกิดการออกซิเดชันของปรอทให้อยู่ในรูปฟอร์มของ  $\text{Hg(II)}$  ที่สามารถทำปฏิกิริยากับ  $\text{Cl}^-$  ของกรด HCl เกิดเป็นสารที่ละลายได้ดีจึงถูกชะล้างออกมาพร้อมกับสารละลายกรดที่ใช้ในการล้างระบบได้เช่นกัน จึงทำให้สามารถประหยัดเวลาในการล้างระบบได้มากขึ้น

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

สืบเนื่องจากผลการศึกษาวิเคราะห์ผลของตัวกลางต่อสัญญาณของปรอท และการตกค้างของปรอทที่ความเข้มข้นสูงระหว่างการตรวจวัดด้วย ICP-OES ดังกล่าวข้างต้น ผู้วิเคราะห์มีข้อเสนอแนะต่อกระบวนการและขั้นตอนวิเคราะห์ปรอทด้วยเครื่อง ICP-OES ดังนี้

### 1. ขั้นตอนการย่อยตัวอย่าง

#### 1.1. ตัวอย่างน้ำ

- 1) ตวงตัวอย่างน้ำปริมาตร 25 mL ใส่ใน Vessel ของเครื่องไมโครเวฟ
- 2) เติมกรด  $\text{HNO}_3$  เข้มข้น (conc.  $\text{HNO}_3$ ) ปริมาตร 2.5 mL และกรด  $\text{HCl}$  เข้มข้น (conc.  $\text{HCl}$ ) 1 หยด (ปริมาตรประมาณ 0.05 mL) ลงในตัวอย่าง (Paul, 2011)
- 3) ย่อยตัวอย่างด้วยเครื่องไมโครเวฟ
- 4) เมื่อการย่อยตัวอย่างด้วยเครื่องไมโครเวฟเสร็จแล้วจึงปล่อยให้ Vessel เย็นลงถึงอุณหภูมิห้อง แล้วจึงกรองตัวอย่างด้วยกระดาษกรอง เบอร์ 40 ลงในขวดปรับปริมาตรขนาด 25 mL
- 5) ปรับปริมาตรตัวอย่างจนได้ปริมาตร 25 mL ด้วยน้ำ DI แล้วจึงนำไปวิเคราะห์หาค่าปรอทด้วยเครื่อง ICP-OES
- 6) การสร้างกราฟมาตรฐานนั้นควรเตรียมจากสารมาตรฐานปรอท โดยใช้สารละลายผสมของกรด  $\text{HNO}_3$  ความเข้มข้น 10% (v/v) และกรด  $\text{HCl}$  ความเข้มข้น 0.2% (v/v) เป็นตัวกลาง เพื่อให้ตัวอย่างและกราฟมาตรฐานมี Matrix เดียวกัน

หมายเหตุ: หากตัวอย่างเป็นน้ำดื่ม ให้ทำการปรับ pH ด้วยกรด  $\text{HNO}_3$  เข้มข้น ( $\text{HNO}_3$  65%) ประมาณ 1-2 หยดต่อน้ำปริมาตร 50 mL แล้วนำไปฉีดวิเคราะห์หาค่าปรอทด้วยเครื่อง ICP-OES ทันที

#### 1.2. ตัวอย่างดิน

- 1) นำตัวอย่างใส่ดินถาด และเกลี่ยให้ตัวอย่างมีความบางไม่เกิน 3 mm
- 2) นำตัวอย่างไปแช่แข็งที่อุณหภูมิ  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
- 3) นำตัวอย่างไปเข้าเครื่อง Freeze Dryer ที่ความดัน 0.1 mbar เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
- 4) ชั่งตัวอย่างดินประมาณ 0.50xx g ใส่ในหลอดสำหรับย่อยตัวอย่าง
- 5) เติมกรด  $\text{HNO}_3$  เข้มข้น ปริมาตร 6 mL และกรด  $\text{HCl}$  เข้มข้น ปริมาตร 2 mL ลงในหลอดสำหรับย่อยตัวอย่าง
- 6) นำตัวอย่างไปย่อยด้วยเครื่องไมโครเวฟ
- 7) กรองตัวอย่างที่ถูกย่อยเรียบร้อยแล้วด้วยกระดาษกรองเบอร์ 40 ลงในขวดปรับปริมาตรขนาด 50 mL แล้วล้างหลอดย่อยตัวอย่างด้วยน้ำกลั่นหลาย ๆ ครั้ง และเทส่วนที่ถูกล้างลงในกระดาษกรอง

8) ปรับปริมาตรตัวอย่าง ด้วยน้ำ DI จนได้ปริมาตร 50 mL แล้วจึงนำไปวิเคราะห์หาค่าปรอทด้วยเครื่อง ICP-OES

9) การสร้างกราฟมาตรฐานนั้นควรเตรียมจากสารมาตรฐานปรอท โดยใช้สารละลายผสมกรด  $\text{HNO}_3$  ความเข้มข้น 12% (v/v) และกรด HCl ความเข้มข้น 4% (v/v) เป็นตัวกลาง เพื่อให้ตัวอย่างและกราฟมาตรฐานมี Matrix เดียวกัน

หมายเหตุ: ในกรณีที่ใช้สารละลาย Aqua Regia ในการย่อยตัวอย่าง ให้คำนวณความเข้มข้นของกรดหลังปรับปริมาตรแล้ว เพื่อใช้ในการเตรียมกราฟมาตรฐาน

## 2. ขั้นตอนการตรวจวัด

1) ทำการเตรียมสารละลายมาตรฐานสำหรับสร้างกราฟมาตรฐาน (Calibration Curve) ของปรอท โดยเลือกชนิดของกรด และคำนวณความเข้มข้นให้เหมาะสมกับตัวอย่าง เพื่อให้สารละลายมาตรฐานและตัวอย่างมี Matrix เหมือนกัน

2) ทำการสร้างกราฟมาตรฐาน (Calibration Curve) ผ่านขั้นตอนการทำงานของเครื่อง ICP-OES และให้สังเกตสัญญาณของปรอทว่าเป็นไปในทิศทางเดียวกันหรือไม่ หากสัญญาณไม่เป็นไปในทิศทางเดียวกันให้ทำการตรวจสอบว่าความผิดพลาดเกิดขึ้นนั้น เกิดขึ้นที่สารละลายมาตรฐานปรอทที่ความเข้มข้นใด สารละลายมาตรฐานปรอทนั้นมี Matrix ประเภทเดียวกันหรือไม่ หากสารละลายมาตรฐานปรอทที่ระดับความเข้มข้นดังกล่าวนั้นไม่ส่งผลต่อการวิเคราะห์ความเข้มข้นของปรอท ก็สามารถละการสร้างกราฟมาตรฐานจากระดับความเข้มข้นดังกล่าวได้

3) ทำการล้างระบบของเครื่อง ICP-OES ภายหลังจากวิเคราะห์ค่าความเข้มข้นของปรอทในแต่ละตัวอย่างด้วยสารละลาย Aqua Regia เจือจาง 10 เท่า

หมายเหตุ: การล้างระบบของเครื่อง ICP-OES นั้น ควรดำเนินการจนกว่าสัญญาณของปรอทที่ได้จากการวัดสารละลาย Blank นั้นจะมีค่าใกล้เคียงกับ Background Signal

### บรรณานุกรม

- กองจัดการสารและของเสียอันตราย. 1998. พรอท (Mercury). พิมพ์ครั้งที่ 2, กรุงเทพมหานคร:  
ฝ่ายข้อมูลสารอันตรายและอนุสัญญา กรมควบคุมมลพิษ.
- สร้อยชู ชุกกลิ่น. 2011. การประเมินประสิทธิภาพของก้านสำลีที่ใช้เก็บตัวอย่างสำหรับวิเคราะห์  
เขม่าดินปืนสำหรับเทคนิค ICP-MS (Inductively Coupled plasma mass  
spectrometry). วิทยานิพนธ์ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชานิติวิทยาศาสตร์  
บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร.
- Allibone, J., Fatemian, E., & Walker, P. J. 1999. Determination of mercury in potable  
water by ICP-MS using gold as a stabilising agent. *Journal of Analytical Atomic  
Spectrometry*, 14(2), 235-239.
- Chen, W., Wee, P., & Brindle, I. D. 2000. Elimination of the memory effects of gold,  
mercury and silver in inductively coupled plasma atomic emission  
spectroscopy. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 15(4), 409-413.
- Detcheva, A., & Grobecker, K. H. 2006. Determination of Hg, Cd, Mn, Pb and Sn in  
seafood by solid sampling Zeeman atomic absorption spectrometry.  
*Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 61(4), 454-459.
- Jian, L., Goessler, W., & Irgolic, K. J. 2000. Mercury determination with ICP-MS: Signal  
suppression by acids. *Fresenius' journal of analytical chemistry*, 366(1), 48-53.
- Li, Y., Chen, C., Li, B., Sun, J., Wang, J., Gao, Y., ... & Chai, Z. 2006. Elimination  
efficiency of different reagents for the memory effect of mercury using ICP-  
MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 21(1), 94-96.
- Livengood, C. D., & Mendelsohn, M. H. 1999. A new method for oxidation of  
gaseous, elemental mercury (No. ANL/ES/CP-98436). Argonne National Lab., IL  
(US).
- Louie, Honway & Wong, Choon & Huang, Yi & Fredrickson, Susan. 2012. A study of  
techniques for the preservation of mercury and other trace elements in water  
for analysis by inductively coupled plasma mass spectrometry ( ICP-MS) .  
*Analytical Methods*, 4, 522-529.
- OpenStax College. 2015. **Chemistry**. Texas: Rice University.
- Palmer, C. D., Lewis Jr, M. E., Geraghty, C. M., Barbosa Jr., F., & Parsons, P. J. 2006.  
Determination of lead, cadmium and mercury in blood for assessment of  
environmental exposure: A comparison between inductively coupled plasma-

mass spectrometry and atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 61(8), 980-990.

Paul R. Gaines. 2011. ICP operations guide, Virginia: Inorganic Ventures.

U.S. EPA. 2014. "Method 6010D (SW-846): Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry," Revision 4. Washington, DC.

U.S. EPA. 1994. "Method 200.8: Determination of trace elements in waters and wastes by inductively coupled plasma-mass spectrometry," Revision 5.4. Cincinnati, OH

Wieteska, E., & Ziotek, A. 2000. Sample preparation procedures for total mercury determination in materials of natural origin. *Mercury*, 4, 9.

Woods, G., & Fryer, F. 2008. Rinsing protocol for rapid measurement of sticky analytes by 7500 series ICP-MS.

Zhu, X., & Alexandratos, S. D. 2007. Determination of trace levels of mercury in aqueous solutions by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry: elimination of the 'memory effect'. *Microchemical Journal*, 86(1), 37-41.