

การพัฒนาวิธีการตรวจวัดสารหน่วงการติดไฟโบรมิเนตในพอลิไทรีนชนิดทนแรงกระแทกสูง
ด้วยวิธีเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรเมตรี



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2562

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

METHOD DEVELOPMENT FOR DETERMINATION OF BROMINATED FLAME
RETARDANTS IN HIGH-IMPACT POLYSTYRENE USING X-RAY FLUORESCENCE
SPECTROMETRY



A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science in Petrochemistry and Polymer Science

Field of Study of Petrochemistry and Polymer Science

FACULTY OF SCIENCE

Chulalongkorn University

Academic Year 2019

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การพัฒนาวิธีการตรวจวัดสารหน่วงการติดไฟโพรพีนเทตในพอลิโพรพิลีนชนิดทนแรงกระแทกสูงด้วยวิธีเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรเมตรี
โดย	นายพลวัต สิงหเสมานนท์
สาขาวิชา	ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	รองศาสตราจารย์ ดร.อภิชาติ อิ่มยิ้ม

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัยรับเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

.....	คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร.พลกฤษณ์ แสงวณิช)	
คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์	ประธานกรรมการ
.....	
(รองศาสตราจารย์ ดร.นพิตา ทิพย์ธีระนันท์)	อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
.....	
(รองศาสตราจารย์ ดร.อภิชาติ อิ่มยิ้ม)	กรรมการ
.....	
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วรินทร์ ชวศิริ)	กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
.....	
(รองศาสตราจารย์ ดร.พนัญญา สุนันทบุรณ์)	

พลวัต สิงหเสมานนท์ : การพัฒนาวิธีการตรวจวัดสารหน่วงการติดไฟโบรมีนในพอลิสไตรีนชนิดทนแรงกระแทกสูงด้วยวิธีเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรเมตรี. (METHOD DEVELOPMENT FOR DETERMINATION OF BROMINATED FLAME RETARDANTS IN HIGH-IMPACT POLYSTYRENE USING X-RAY FLUORESCENCE SPECTROMETRY) อ.ที่ปรึกษาหลัก : รศ. ดร.อภิชาติ อิมยิ้ม

งานวิจัยนี้เป็นการพัฒนาวิธีสำหรับการตรวจวัดสารหน่วงติดไฟที่มีธาตุโบรมีนเป็นองค์ประกอบในตัวอย่างพอลิสไตรีนชนิดทนแรงกระแทกสูง โดยใช้วิธีเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรเมตรี (XRF) ปัญหาของการตรวจวัดด้วยวิธีนี้ต้องใช้วัสดุมาตรฐาน (Reference materials, RM) ที่เหมาะสมโดยต้องมีลักษณะและองค์ประกอบที่มีความใกล้เคียงกับตัวอย่างมากที่สุด งานวิจัยนี้จึงศึกษาการเตรียมวัสดุมาตรฐานปฐมภูมิและทุติยภูมิซึ่งเป็นสารเติมแต่งที่ใช้ในการผลิตจริง ในช่วงความเข้มข้นของโบรมีน 1-13% โดยน้ำหนัก ซึ่งครอบคลุมช่วงความเข้มข้นที่ใช้ในการผลิตจริง โดยเตรียมวัสดุมาตรฐานด้วยเครื่องผสมพอลิเมอร์แบบไม่ต่อเนื่อง บดวัสดุมาตรฐานภายใต้ไนโตรเจนเหลว และอัดขึ้นรูปเป็นแผ่น จากนั้นนำไปสร้างกราฟมาตรฐานและวิเคราะห์ด้วยวิธีเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรเมตรี กราฟมาตรฐานที่ทั้งหมดมีความเป็นเส้นตรงดี ($r^2 > 0.995$) ทดสอบความแม่นยำ (Accuracy) และความเที่ยง (Precision) ของการทดสอบ โดยใช้สารอ้างอิงมาตรฐานภายใน (In-house reference materials) ที่มีความเข้มข้นของโบรมีน 10% โดยน้ำหนัก ค่าความแม่นยำรายงานด้วยค่าร้อยละการคืนกลับ (%Recovery) อยู่ในช่วง 98.6 - 104.1% และ ความผิดพลาดสัมพัทธ์ (Relative error) อยู่ในช่วง 0.44 - 4.15 ซึ่งอยู่ในเกณฑ์ที่ยอมรับได้ ความเที่ยงรายงานด้วยค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (%RSD) อยู่ในช่วง 0.12 - 0.62 ซึ่งอยู่ในเกณฑ์ที่ยอมรับได้ ค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัด (Limit of detection, LOD) อยู่ในช่วง 0.32 - 0.45 % โบรมีนโดยน้ำหนัก วัสดุมาตรฐานที่เตรียมขึ้นมีความเป็นเนื้อเดียวกันสูงทั้งภายในชุดผสม และระหว่างชุดผสม อีกทั้งยังมีความเสถียรสูง ไม่มีความแตกต่างของความเข้มข้นของสัญญาณเอ็กซ์เรย์ที่วัดได้ตลอดระยะเวลา 6 เดือน วิธีที่พัฒนาขึ้นเป็นวิธีที่ไม่ทำลายตัวอย่าง สามารถวิเคราะห์ได้อย่างรวดเร็ว แม่นยำ เตรียมตัวอย่างได้ง่าย สามารถนำไปประยุกต์ใช้กับตัวอย่างจริง ทั้งงานควบคุมคุณภาพ และวิจัยพัฒนาผลิตภัณฑ์ได้

สาขาวิชา	ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์	ลายมือชื่อนิสิต
ปีการศึกษา	2562	ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก

6072403823 : MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE

KEYWORD: BROMINATED FLAME RETARDANTS, BROMINE DETERMINATION, X-RAY
FLUORESCENCE

Polwat Singhasemanont : METHOD DEVELOPMENT FOR DETERMINATION OF
BROMINATED FLAME RETARDANTS IN HIGH-IMPACT POLYSTYRENE USING X-RAY
FLUORESCENCE SPECTROMETRY. Advisor: Assoc. Prof. APICHAT IMYIM, Ph.D.

An accurate quantitation of bromine which influences the flame retardant properties of polymeric materials was developed using a wavelength dispersive x-ray fluorescence (WDXRF) method. This technique requires suitable standards or reference materials (RM) that has as possible a similar matrix to samples. The purpose of this study was to develop a feasible method for the determination of bromine content in high-impact polystyrene (HIPS) using WDXRF. The calibration of primary RM (1,2-bis(2,3,4,5,6-pentabromophenyl) ethane and 2,4,6-tris(2,4,6-tribromophenoxy)-1,3,5-triazine) and secondary RM (brominated flame retardant additives) were prepared using polymer-batch mixer machines ranging from 1 to 13 wt% of bromine in HIPS with Sb_2O_3 and lubricant. It was prepared by grinding in liquid nitrogen and hot-pressed discs. WDXRF calibration curves of bromine showed good linearity ($r^2 > 0.995$). The accuracy and precision were evaluated by the analysis of quality control samples composing 10 wt% of bromine. The results with good accuracy were achieved with the relative error percentage of 0.44 - 4.15% and the recovery percentage was 98.6 - 104.1%. The good precision was also achieved with %RSD of 0.12 - 0.62. The limit of detection (LOD) was 0.32 - 0.45%wt of bromine. The homogeneity of RMs were investigated by % RSD, F-test, and paired t-test at 95% confidence interval. All of RMs had a homogenous bromine distribution. The stability was investigated with paired t-test at 95% confidence interval. No significant decrease of bromine intensity of the standard disks occurred in 6 months. This method was suitable for fast and accurate quantification of bromine content in brominated flame retardants in HIPS materials.

Field of Study: Petrochemistry and Polymer Science
Student's Signature

Academic Year: 2019
Advisor's Signature

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์เรื่องการพัฒนาวิธีสำหรับการตรวจวัดสารหน่วงการติดไฟโพรมิเนนเทตในพอลิเอสไตรีนชนิดทนแรงกระแทกสูงด้วยวิธีเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรเมตรีฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดีด้วยความอนุเคราะห์จากบุคคลหลายท่าน ข้าพเจ้าขอกราบขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.อภิชาติ อิ่มยิ้ม อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาให้คำแนะนำด้านวิชาการและข้อคิดเห็นต่างๆ ตลอดจนการทำวิทยานิพนธ์

ขอกราบขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.นพิตา วิทยุธีระนันท์ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วรินทร์ ชวศิริ และ รองศาสตราจารย์ ดร.พันธ์ญา สุรินทร์บุรณ์ ที่กรุณาสละเวลาเป็นกรรมการคุมสอบและให้คำแนะนำ แก้ไขข้อผิดพลาดเพื่อให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบคุณคณาจารย์และเจ้าหน้าที่ทุกท่านในสาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ที่ได้ให้คำแนะนำ ช่วยเหลือและอำนวยความสะดวกในการวิจัยครั้งนี้

ขอขอบคุณพี่ๆ เพื่อนๆ และน้องๆ ในสาขาวิชาปิโตรเคมี และวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ บริษัท ไออาร์พีซี จำกัด(มหาชน) และครอบครัวที่ให้การสนับสนุนในการทำวิทยานิพนธ์มาโดยตลอดจนเสร็จสมบูรณ์ ให้ความช่วยเหลือและเป็นแรงผลักดันจนสำเร็จการศึกษา

พลวัต สิงหเสมานนท์



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ค
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ง
กิตติกรรมประกาศ.....	จ
สารบัญ	ฉ
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญรูปภาพ	ฎ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 มूलเหตุจูงใจ.....	1
1.2 วัตถุประสงค์.....	2
1.3 ขอบเขตการศึกษา	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	4
บทที่ 2 ทฤษฎี และ งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	5
2.1 พอลิสไตรีน (Polystyrene, PS) และ พอลิสไตรีนชนิดทนแรงกระแทกสูง (High impact polystyrene, HIPS)	5
2.2 สารเติมแต่ง (Additives)	5
2.3 สารหน่วงการติดไฟ (Flame retardants)	6
2.4 สารหน่วงการติดไฟที่เป็นสารประกอบโบรมีน (Brominated Flame Retardants)	7
2.5 วิธีการหาปริมาณโบรมีนในตัวอย่างพอลิเมอร์.....	9
2.6 วิธีเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรเมตรี (X-ray fluorescence spectrometry, XRF)....	10
2.6.1 วิธีเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์แบบแจกแจงความยาวคลื่น (Wavelength dispersive X-ray fluorescence, WDXRF)	11

2.6.2 วิธีเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์แบบแจกแจงพลังงาน (Energy dispersive X-ray fluorescence, EDXRF)	12
2.6.3 การวิเคราะห์เชิงคุณภาพ (Qualitative analysis)	12
2.6.4 การวิเคราะห์เชิงปริมาณ (Quantitative analysis)	13
2.7 ความผิดพลาดจากเนื้อสารตัวอย่าง (Matrix effect)	13
2.7.1 การเกิดอันตรกิริยาระหว่างธาตุ (Element interaction)	13
2.7.2 ผลจากสมบัติทางกายภาพของสาร (Physical effect)	14
2.8 การแก้ไขผลจากเมทริกซ์ (Matrix correction)	14
2.9 สมบัติของวัสดุมาตรฐานที่ใช้วิเคราะห์ XRF	16
2.10 การเตรียมตัวอย่างก่อนการทดสอบ (Sample preparation)	16
2.11 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	18
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย	22
3.1 วัสดุและสารเคมีที่ใช้	22
3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้	23
3.3 ขั้นตอนและวิธีการดำเนินงาน	24
3.3.1 ขั้นตอนการเตรียมวัสดุมาตรฐาน	24
3.3.2 การพัฒนาวิธีทดสอบด้วยเครื่องเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์แบบแจกแจงความยาวคลื่น (WDXRF)	27
3.3.3 ทดสอบความเป็นเนื้อเดียวกัน (Homogeneity) ของวัสดุมาตรฐาน	29
3.3.4 ทดสอบความเสถียร (Stability) ของวัสดุมาตรฐานที่เตรียมขึ้น	31
3.3.5 ขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัด (Limit of detection, LOD) และ ขีดจำกัดการตรวจวัดเชิงปริมาณ (Limit of quantification, LOQ)	31
3.3.6 ความแม่นยำของวิธีวิเคราะห์ (Accuracy)	32
3.3.7 ความเที่ยงของวิธีวิเคราะห์ (Precision)	32

3.3.8 ทดสอบกับตัวอย่างจริง.....	33
บทที่ 4 ผลการทดลอง และอภิปรายผลการทดลอง	34
4.1 วัสดุมาตรฐานที่เตรียมได้	34
4.2 กราฟมาตรฐานสำหรับพัฒนาวิธี XRF	36
4.3 ผลการทดสอบความเป็นเนื้อเดียวกันของวัสดุมาตรฐาน (Homogeneity test)	37
4.3.1 ความเป็นเนื้อเดียวกันภายในชุดผสม (In-batch).....	38
4.3.2 ความเป็นเนื้อเดียวกันระหว่างชุดผสม (Between-batch)	39
4.4 การทดสอบความเสถียรของวัสดุมาตรฐาน.....	45
4.5 การทดสอบขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัด (Limit of detection, LOD) และขีดจำกัดการตรวจวัดเชิงปริมาณ (Limit of quantification, LOQ)	47
4.6 การทดสอบความแม่นยำ (Accuracy) และความเที่ยง (Precision) ของวิธีวิเคราะห์.....	48
4.7 การทดสอบกับตัวอย่างจริง.....	51
4.8 การประยุกต์ใช้วิธีที่พัฒนาขึ้น	53
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย และข้อเสนอแนะ.....	54
5.1 สรุปผลการวิจัย.....	54
5.2 ข้อเสนอแนะ	55
บรรณานุกรม	56
ภาคผนวก.....	59
ประวัติผู้เขียน.....	65

สารบัญตาราง

ตารางที่ 3.1	วัสดุมาตรฐานที่ใช้ในงานวิจัย	23
ตารางที่ 3.2	เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย	23
ตารางที่ 3.3	สูตรการผสมวัสดุมาตรฐาน	25
ตารางที่ 3.4	ตัวอย่างจริงที่ใช้ในการทดสอบ	33
ตารางที่ 4.1	ลักษณะของวัสดุมาตรฐานที่เตรียมได้ในแต่ละชุดผสม	35
ตารางที่ 4.2	ตารางแสดงสมการเส้นตรง และ r^2 ของกราฟมาตรฐาน	37
ตารางที่ 4.3	ผลการทดสอบความเป็นเนื้อเดียวกันภายในชุดผสม (%RSD) ของวัสดุมาตรฐานปฐมภูมิ	38
ตารางที่ 4.4	ผลการทดสอบความเป็นเนื้อเดียวกันภายในชุดผสม (%RSD) ของวัสดุมาตรฐานทุติยภูมิ	39
ตารางที่ 4.5	ผลการทดสอบความเป็นเนื้อเดียวกันระหว่างชุดผสมของวัสดุมาตรฐานปฐมภูมิ Primary Saytex โดยใช้ F-test	40
ตารางที่ 4.6	ผลการทดสอบความเป็นเนื้อเดียวกันระหว่างชุดผสมของวัสดุมาตรฐานปฐมภูมิ Primary FR-245 โดยใช้ F-test	41
ตารางที่ 4.7	ผลการทดสอบความเป็นเนื้อเดียวกันระหว่างชุดผสมของวัสดุมาตรฐานทุติยภูมิ Saytex โดยใช้ F-test	42
ตารางที่ 4.8	ผลการทดสอบความเป็นเนื้อเดียวกันระหว่างชุดผสมของวัสดุมาตรฐานทุติยภูมิ FR245 โดยใช้ F-test	43
ตารางที่ 4.9	ผลการทดสอบความเป็นเนื้อเดียวกันของวัสดุมาตรฐานระหว่างชุดผสม โดยใช้ Paired t-test	44
ตารางที่ 4.10	ผลการทดสอบความเสถียรของวัสดุมาตรฐานโดยใช้ Paired t-test	46
ตารางที่ 4.11	ผลการทดสอบ LOD และ LOQ วิธีที่ 1 ของกราฟมาตรฐาน	47
ตารางที่ 4.12	ผลการทดสอบ LOD และ LOQ วิธีที่ 2 ของกราฟมาตรฐาน	48

ตารางที่ 4.13 ผลการทดสอบความแม่นยำและความเที่ยงของกราฟมาตรฐาน 49

ตารางที่ 4.14 ผลการทดสอบร้อยละความแตกต่างสัมพัทธ์ (%RPD) ของกราฟมาตรฐาน
ปฐมภูมิ 50

ตารางที่ 4.15 ผลการทดสอบร้อยละความแตกต่างสัมพัทธ์ (%RPD) ของกราฟมาตรฐาน
ทุติยภูมิ 50

ตารางที่ 4.16 ผลการทดสอบกับตัวอย่างจริง 51

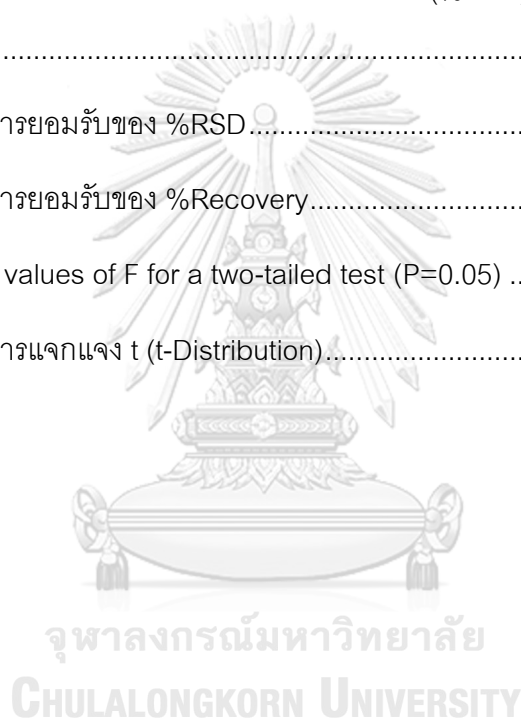
ตารางที่ 4.17 ผลการทดสอบร้อยละความแตกต่างสัมพัทธ์ (%RPD) ของกราฟมาตรฐานปฐมภูมิ
กับตัวอย่างจริง 52

ตารางที่ ก-1 เกณฑ์การยอมรับของ %RSD 59

ตารางที่ ก-2 เกณฑ์การยอมรับของ %Recovery 59

ตารางที่ ก-3 Critical values of F for a two-tailed test (P=0.05) 60

ตารางที่ ก-4 ตารางการแจกแจง t (t-Distribution) 61



สารบัญรูปภาพ

รูปที่ 2.1	สูตรโครงสร้าง HIPS	5
รูปที่ 2.2	สูตรโครงสร้าง TBBP	7
รูปที่ 2.3	สูตรโครงสร้าง HBCD	7
รูปที่ 2.4	สูตรโครงสร้าง PBDEs	7
รูปที่ 2.5	สูตรโครงสร้าง PBBs.....	8
รูปที่ 2.6	รังสีเอกซ์เรย์พลังงานสูงทำให้อิเล็กทรอนิกส์ใน (K) หลุด อิเล็กตรอนในชั้นถัดมา (L) ย้ายตำแหน่งมาแทนที่โดยคายพลังงานออกมาในรูปของเอกซ์เรย์.....	10
รูปที่ 2.7	การเปรียบเทียบความแตกต่างของระบบ WDXRF และ EDXRF	11
รูปที่ 2.8	องค์ประกอบของระบบ WDXRF	12
รูปที่ 2.9	ผลกระทบจากเมทริกซ์.....	15
รูปที่ 2.10	วิธีการเตรียมตัวอย่างพอลิเมอร์	17
รูปที่ 3.11	แผนภาพแสดงขั้นตอนการเตรียมวัสดุมาตรฐาน	24
รูปที่ 3.12	เครื่องผสมพอลิเมอร์แบบไม่ต่อเนื่อง	25
รูปที่ 3.13	ลักษณะวัสดุมาตรฐานหลังการผสม.....	26
รูปที่ 3.14	เครื่องบดภายใต้สภาวะไนโตรเจนเหลว	26
รูปที่ 3.15	ลักษณะวัสดุมาตรฐานหลังการบด และหลังอัดขึ้นรูป.....	26
รูปที่ 3.16	เครื่องอัดขึ้นรูปขึ้นงาน.....	27
รูปที่ 3.17	เครื่องเอกซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์แบบแจกแจงความยาวคลื่น	28
รูปที่ 3.18	แผนภาพการทดสอบความเป็นเนื้อเดียวกัน.....	29
รูปที่ 4.19	ลักษณะของวัสดุมาตรฐานที่ได้จากเครื่องผสม	34
รูปที่ 4.20	ลักษณะของวัสดุมาตรฐานหลังจากการบดภายใต้ไนโตรเจนเหลว	35
รูปที่ 4.21	กราฟมาตรฐานของวัสดุมาตรฐานปฐมภูมิชนิดที่ 1 และชนิดที่ 2	36

รูปที่ 4.22 กราฟมาตรฐานของวัสดุมาตรฐานทุติยภูมิชนิดที่ 1 (a) และชนิดที่ 2 (b) 36

รูปที่ ข-1 COA ของวัสดุมาตรฐานปฐมภูมิชนิดที่ 1 62

รูปที่ ข-2 COA ของวัสดุมาตรฐานปฐมภูมิชนิดที่ 2 62

รูปที่ ข-3 COA ของวัสดุมาตรฐานทุติยภูมิชนิดที่ 1 63

รูปที่ ข-4 COA ของวัสดุมาตรฐานทุติยภูมิชนิดที่ 2 63

รูปที่ ข-5 COA ของ DHT-4A 64

รูปที่ ข-6 COA ของ Antimony trioxide 64



บทที่ 1

บทนำ

1.1 มวลเหตุจูงใจ

ในปัจจุบันอุตสาหกรรมพอลิเมอร์มีการเติบโตไปอย่างมากทั้งในด้านการพัฒนาสมบัติการผลิต รวมถึงการควบคุมคุณภาพ โดยในอุตสาหกรรมนี้มีการตรวจวัดธาตุมากกว่า 60 ตัว ในช่วงความเข้มข้นต่าง ๆ ตั้งแต่ระดับความเข้มข้นสูง (%) และ ความเข้มข้นต่ำ (ppm) การวิเคราะห์ธาตุมีบทบาทสำคัญในการพัฒนาผลิตภัณฑ์ โดยเฉพาะการวิเคราะห์หาสารเติมแต่งที่ใช้ทั้งชนิดที่ใช้ และปริมาณที่ใช้ เช่น สารเสริมแรง เม็ดสี สารหน่วงการติดไฟ เป็นต้น และยังสามารถประยุกต์ใช้กับงานควบคุมคุณภาพในการผลิต ซึ่งในภาคอุตสาหกรรมต้องทำได้อย่างรวดเร็ว ง่าย และผลการวิเคราะห์ต้องเชื่อถือได้

พอลิสไตรีน (Polystyrene, PS) เป็นพอลิเมอร์ชนิดหนึ่งที่ใช้กันอย่างแพร่หลาย ไม่ว่าจะเป็นการนำมาใช้ผลิตเป็นโฟม งานพลาสติก ฉนวนกันความร้อน พอลิสไตรีนชนิดทนแรงกระแทกสูง (High impact polystyrene, HIPS) เป็นพอลิสไตรีนที่มีสมบัติในการทนแรงกระแทกได้ เนื่องจากมีการเติมส่วนของยางลงไปเป็นพอลิสไตรีน มักนำไปใช้ในการผลิตชิ้นส่วนตู้เย็น โทรทัศน์ เฟอร์นิเจอร์ อุปกรณ์ไฟฟ้า และเครื่องปรับอากาศ เป็นต้น

สารหน่วงการติดไฟถูกใช้เป็นสารเติมแต่งเติมในพอลิสไตรีนชนิดทนแรงกระแทกสูง เพื่อเพิ่มคุณสมบัติการป้องกันการติดไฟ มีหลายชนิดที่ เช่น สารประกอบฟอสเฟต แต่ที่นิยมใช้โดยมากในอุตสาหกรรม คือ สารประกอบของธาตุหมู่ 7 โดยเฉพาะสารที่มีองค์ประกอบของธาตุโบรมีน ปริมาณโบรมีนมีผลโดยตรงกับสมบัติการหน่วงการติดไฟ อย่างไรก็ตามมีวิธีการตรวจวัดปริมาณโบรมีนหลากหลายวิธี ซึ่งแต่ละวิธีจะมีข้อจำกัด และความเหมาะสมกับตัวอย่างแตกต่างกัน วิธีการตรวจวัดด้วยเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรเมตรี เป็นอีกหนึ่งวิธีที่น่าสนใจ เนื่องจากเป็นวิธีที่ไม่ทำลายตัวอย่าง เตรียมตัวอย่างได้ง่าย ไม่ยุ่งยาก ค่าใช้จ่ายในการตรวจวัดไม่สูง เป็นตัวแทนของตัวอย่างได้ดี อีกทั้งยังใช้เวลาในการวิเคราะห์ไม่นาน การตรวจวัดด้วยวิธีนี้ต้องสร้างกราฟมาตรฐาน ซึ่งต้องใช้วัสดุมาตรฐานที่มีลักษณะ หรือองค์ประกอบที่มีความใกล้เคียงกับตัวอย่างมากที่สุด เพื่อความถูกต้องและแม่นยำของผลการตรวจวัดที่ได้ และมีเหมาะสมกับตัวอย่างมากขึ้น อีกทั้งยังไม่มีการศึกษาการเตรียมวัสดุมาตรฐานโดยใช้ HIPS โดยตรง และส่วนใหญ่เน้นไปในการวัดปริมาณโบรมีนในช่วงความเข้มข้นต่ำ วัสดุอ้างอิง (Certified reference

materials: CRM) ชนิดพอลิเมอร์ หรือวัสดุมาตรฐานชนิดพอลิเมอร์ที่มีอยู่ตามท้องตลาดมักมีราคาที่สูงมาก และยังไม่ครอบคลุมช่วงความเข้มข้นที่ใช้ในอุตสาหกรรมจริง ๆ

งานวิจัยนี้เป็นการพัฒนาวิธีสำหรับการตรวจวัดสารหน่วงการติดไฟชนิดโบรมิเนเตดในพอลิสไตรีนชนิดทนแรงกระแทกสูงด้วยวิธีเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรเมตรี โดยการเตรียมวัสดุมาตรฐานปฐมภูมิและทุติยภูมิ และสร้างกราฟมาตรฐาน เพื่อใช้ในการตรวจวัดปริมาณโบรมีนที่แน่นอนในตัวอย่าง อีกทั้งศึกษาความเป็นเนื้อเดียวกัน ความเสถียรของวัสดุมาตรฐาน ตรวจสอบความใช้ได้ของการตรวจวัด และนำไปทดสอบกับตัวอย่างจริง

1.2 วัตถุประสงค์

1. พัฒนาวิธีสำหรับการตรวจวัดสารหน่วงการติดไฟโบรมิเนเตดในพอลิสไตรีนชนิดทนแรงกระแทกสูงด้วยวิธีเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรเมตรี
2. เตรียมวัสดุมาตรฐานปฐมภูมิ (Primary standard) และวัสดุมาตรฐานทุติยภูมิ (Secondary standard) สร้างกราฟมาตรฐานเพื่อใช้ตรวจวัดสารหน่วงการติดไฟโบรมิเนเตด
3. ศึกษาความเป็นเนื้อเดียวกัน (Homogeneity) และความเสถียร (Stability) ของวัสดุมาตรฐานที่เตรียมได้
4. ศึกษาขีดจำกัดของการตรวจวัด (Limit of detection, LOD) และขีดจำกัดการตรวจวัดเชิงปริมาณ (Limit of quantification, LOQ) ของวิธีวิเคราะห์
5. ศึกษาความแม่นยำ (Accuracy) และความเที่ยง (Precision) ของวิธีวิเคราะห์
6. นำวิธีที่พัฒนาขึ้นทดสอบกับตัวอย่างจริง

1.3 ขอบเขตการศึกษา

พัฒนาวิธีการตรวจวัดสารหน่วงการติดไฟโบรมิเนเตดในพอลิสไตรีนชนิดทนแรงกระแทกสูงด้วยวิธีเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรเมตรี โดยการเตรียมวัสดุมาตรฐาน 2 ชนิดที่ความเข้มข้นในช่วง 1-13% โดยน้ำหนัก และสร้างกราฟมาตรฐาน เพื่อใช้ในการตรวจวัดปริมาณโบรมีนที่แน่นอนในตัวอย่าง รวมถึงการทดสอบวัสดุมาตรฐานที่เตรียมขึ้น โดยทำการวิจัยตามขั้นตอนดังนี้

1. ค้นคว้าเอกสาร ศึกษาข้อมูลที่เกี่ยวข้อง และจัดเตรียมสารเคมีและอุปกรณ์
2. เตรียมวัสดุมาตรฐานปฐมภูมิ และวัสดุมาตรฐานทุติยภูมิ จำนวน 2 ชุดผสม โดยผสมวัสดุมาตรฐานเข้ากับ HIPS และสารเติมแต่งอื่น ๆ ให้มีความเข้มข้นของโบรมีน คิดเป็นร้อยละโดยน้ำหนัก ดังนี้ 1, 4, 8, 11, 13
3. บดวัสดุมาตรฐานที่ได้ในไนโตรเจนเหลวและอัดขึ้นรูปเป็นแผ่นด้วยความร้อน
4. สร้างกราฟมาตรฐานจากวัสดุมาตรฐานที่เตรียมด้วยวิธีวิธีเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรเมตรี
5. ทดสอบความเป็นเนื้อเดียวกัน (Homogeneity) ของวัสดุมาตรฐานปฐมภูมิและวัสดุมาตรฐานทุติยภูมิ
 - a. เปรียบเทียบในชุดผสมเดียวกัน ทดสอบโดยการหาร้อยละส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (Relative standard deviation: %RSD) ระหว่างวัสดุมาตรฐานแต่ละความเข้มข้น
 - b. เปรียบเทียบระหว่างชุดผสมที่ 1 และชุดผสมที่ 2 ทดสอบโดยการเปรียบเทียบความแปรปรวนของข้อมูล (F-test)
 - c. เปรียบเทียบระหว่างชุดผสมที่ 1 และชุดผสมที่ 2 ทดสอบโดยการเปรียบเทียบด้วยสถิติ Paired t-test
6. ทดสอบความเสถียร (Stability) ของวัสดุมาตรฐานปฐมภูมิและวัสดุมาตรฐานทุติยภูมิ ทดสอบโดยการเปรียบเทียบโดยใช้ Paired t-test ระหว่างเดือนที่ 1 กับเดือนที่ 6
7. ทดสอบหาขีดจำกัดของการตรวจวัด (LOD) และขีดจำกัดการตรวจวัดเชิงปริมาณ (LOQ)
8. ตรวจสอบความความแม่นยำ (Accuracy) และความเที่ยง (Precision) ของวิธีวิเคราะห์ โดยใช้สารอ้างอิงมาตรฐานภายใน (In-house reference materials: RM)
9. ทดสอบกับตัวอย่างจริง
10. วิเคราะห์ผล สรุปผล เขียนบทความวิชาการ และเขียนวิทยานิพนธ์

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้วิธีการตรวจวัดสารหน่วงการติดไฟโบรมิเนตในพอลิस्टไตรีนชนิดทนแรงกระแทกสูง
ด้วยวิธีเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรเมตรีที่ถูกต้องและเหมาะสมกับตัวอย่าง

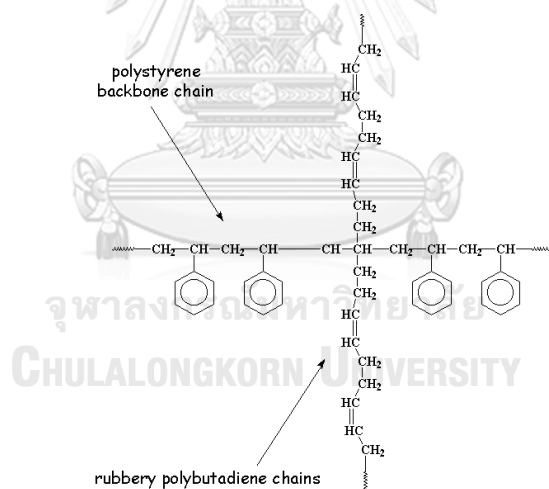


บทที่ 2

ทฤษฎี และ งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 พอลิสไตรีน (Polystyrene, PS) และ พอลิสไตรีนชนิดทนแรงกระแทกสูง (High impact polystyrene, HIPS)

พอลิสไตรีน (Polystyrene, PS) เป็นพอลิเมอร์ชนิดหนึ่งที่ผลิตขึ้นมาจากสไตรีนมอนอเมอร์ มีน้ำหนักเบา คงรูปได้ดี ใส แต่ไม่สามารถรับน้ำหนักได้มาก พอลิสไตรีนถูกใช้กันอย่างแพร่หลาย ไม่ว่าจะเป็นการนำมาใช้ผลิตเป็นโฟม งานพลาสติก ภาชนะกัน ความร้อน เป็นต้น พอลิสไตรีนชนิดทนแรงกระแทกสูง (High impact polystyrene, HIPS) แสดงโครงสร้างดังรูปที่ 2.1 HIPS เป็นพอลิสไตรีนที่มีสมบัติในการทนแรงกระแทกได้ เนื่องจากมีการเติมส่วนของยางลงไป ราคาถูก ทนต่อสารเคมี เพิ่มความเงางาม แต่เสียความใสที่เป็นคุณสมบัติเด่นของพอลิสไตรีน มักนำไปใช้ในการผลิตในอุตสาหกรรมเครื่องใช้ไฟฟ้า อุปกรณ์ไฟฟ้า เครื่องปรับอากาศ ชิ้นส่วนตู้เย็น โทรทัศน์ เฟอร์นิเจอร์ และอุปกรณ์ภายในสำนักงาน



รูปที่ 2.1 สูตรโครงสร้าง HIPS [1]

2.2 สารเติมแต่ง (Additives)

สารเติมแต่ง (Additives) คือ สารเคมีที่ถูกเติมลงในพอลิเมอร์ในปริมาณที่น้อยเมื่อเทียบกับปริมาณพอลิเมอร์ทั้งหมด เพื่อปรับปรุงคุณสมบัติในด้านต่าง ๆ ให้ดีขึ้น ได้แก่ การเสริมแรง ทำให้แข็งหรือนิ่ม ป้องกันการลามไฟ ทนต่อสารเคมี ช่วยให้กระบวนการผลิตทำได้ง่ายขึ้น และอาจเป็นสารเพิ่มเนื้อซึ่งช่วยลดต้นทุนในการผลิตได้ สารเติมแต่งต้องทำหน้าที่ได้อย่างมีประสิทธิภาพ

กระจายตัวได้ดีในเนื้อของพอลิเมอร์ มีความเสถียรสูงทั้งในกระบวนการผลิตและในภาวะที่นำไปใช้งาน อีกทั้งต้องไม่เป็นพิษ ราคาถูก และไม่ทำให้สมบัติหลักของพอลิเมอร์นั้น ๆ เสียไป [2]

2.3 สารหน่วงการติดไฟ (Flame retardants)

สารหน่วงการติดไฟ (Flame retardants) คือ สารเคมีเติมแต่งที่ใส่ลงไปในพอลิเมอร์เพื่อเพิ่มสมบัติยับยั้งการติดไฟ หน่วงการติดไฟ ลดอัตราการลามไฟ ทำให้ติดไฟได้ยากขึ้น ป้องกันไม่ให้เปลวไฟเกิดการขยายตัว ลดความร้อนที่เกิดขึ้นในระหว่างการเผาไหม้ ช่วยผู้ประสบเหตุหนีออกจากที่เกิดเหตุได้อย่างทันท่วงที

เมื่อเกิดเพลิงไหม้พอลิเมอร์ซึ่งมีองค์ประกอบของไฮโดรคาร์บอนเป็นหลักจะหลอมและสลายตัวกลายเป็นเชื้อเพลิง ทำให้เกิดเพลิงไหม้ลุกลามได้อย่างรวดเร็ว เราจึงมักใช้สารหน่วงการติดไฟในพลาสติกที่ใช้ทำเป็นอุปกรณ์ไฟฟ้า อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ เฟอร์นิเจอร์ วัสดุก่อสร้าง ชิ้นส่วนรถยนต์ รวมถึงเสื้อผ้า โดยเฉพาะในพอลิเมอร์ชนิดอะคริไลไนไตรล์-บิวทาไดอีน-สไตรีน (Acrylonitrile-butadiene-styrene, ABS) และในพอลิสไตรีนชนิดทนแรงกระแทกสูง (High impact polystyrene, HIPS)

สารหน่วงการติดไฟแบ่งตามองค์ประกอบทางเคมีได้ 5 ประเภท คือ

2.3.1 สารหน่วงการติดไฟที่เป็นสารประกอบโบรมีน (Brominated Flame Retardants)

2.3.2 สารหน่วงการติดไฟที่เป็นสารประกอบคลอรีน (Chlorinated Flame Retardants)

2.3.3 สารหน่วงการติดไฟที่มีฟอสฟอรัสเป็นส่วนประกอบ (Phosphorus containing Flame Retardants)

2.3.4 สารหน่วงการติดไฟที่มีไนโตรเจนเป็นส่วนประกอบ (Nitrogen containing Flame Retardants)

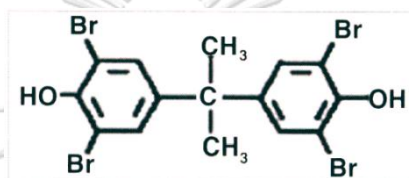
2.3.5 สารหน่วงการติดไฟที่เป็นสารอนินทรีย์ (Inorganic Flame Retardants)

[3]

2.4 สารหน่วงการติดไฟที่เป็นสารประกอบโบรมีน (Brominated Flame Retardants)

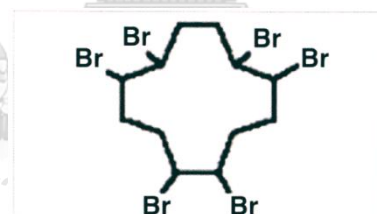
สารหน่วงการติดไฟที่ได้รับความนิยมและใช้กันอย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรมพอลิเมอร์ คือ สารที่มีโบรมีนเป็นองค์ประกอบหลัก หรือสารหน่วงการติดไฟโบรมิเนเตด (Brominated Flame Retardants, BFRs) เนื่องจากมีประสิทธิภาพในการหน่วงไฟสูงที่สุด ราคาไม่สูงมากนัก ไม่ต้องใช้ในปริมาณมาก ทำให้ไม่ส่งผลกระทบต่อคุณสมบัติหลักของพอลิเมอร์ชนิดนั้น โดย BFRs สามารถแบ่งตามสมบัติการใช้งานได้ 4 ประเภทย่อย ได้แก่ [3]

2.4.1. Tetrabromophenol-A (TBBP) เป็นตัวที่ใช้มากที่สุดในปัจจุบัน มักจะพบในพอลิเมอร์ที่นำไปผลิตเป็นแผงวงจรไฟฟ้า ฝาครอบเครื่องใช้ไฟฟ้า หรืออุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ทั่วไป แสดงโครงสร้างดังรูปที่ 2.2



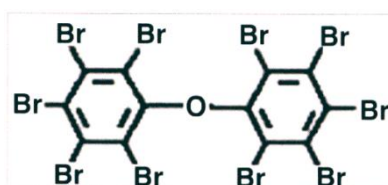
รูปที่ 2.2 สูตรโครงสร้าง TBBP

2.4.2. Hexabromocyclododecane (HBCD) ใช้ในเส้นใยและสิ่งทอ และฉนวนหุ้มสายไฟฟ้า แสดงโครงสร้าง ดังรูปที่ 2.3



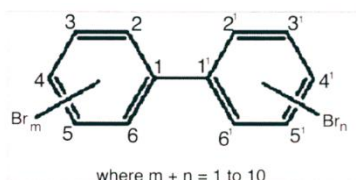
รูปที่ 2.3 สูตรโครงสร้าง HBCD

2.4.3. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) ใช้ในอุปกรณ์ไฟฟ้า อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ และส่วนฝาครอบอุปกรณ์สำนักงานที่มีขนาดเล็กมักจะผลิตจาก HIPS และมีการใช้ร่วมกับ Antimony Trioxide (Sb₂O₃) เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการหน่วงไฟ แสดงโครงสร้างดังรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 สูตรโครงสร้าง PBDEs

2.4.4. Polybrominated biphenyls (PBBs) มักจะประกอบด้วยอะตอมของโบรมีน 10 อะตอม พบในพอลิเมอร์ที่ใช้ทำฝาครอบคอมพิวเตอร์ โทรศัพท์ เครื่องคิดเลข และฉนวนหุ้มสายไฟ แสดงโครงสร้างดังรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 สูตรโครงสร้าง PBBs

หลักการทำงานของ BFRs [4, 5]

เมื่อเกิดการเผาไหม้ พอลิเมอร์จะได้รับความร้อนจนสลายตัว เป็นสารเชื้อเพลิง เมื่อแก๊สออกซิเจนในระบบมากพอจะเกิดการเผาไหม้อย่างต่อเนื่องโดยมีปฏิกิริยาทางเคมีช่วยเสริมทำให้เกิดเปลวไฟ และความร้อนเข้าสู่ระบบ โดยบริเวณที่มีการเผาไหม้จะเกิดอนุมูลอิสระของไฮโดรเจน (H^{\cdot}) และอนุมูลอิสระอื่น ๆ ดังแสดงในสมการที่ 2.1 - 2.2



สารหน่วงการติดไฟที่มีธาตุโบรมีนเป็นองค์ประกอบ (RX เมื่อ X แทน Br) จะเกิดการแตกตัวได้เป็นอนุมูลอิสระ (R^{\cdot} และ X^{\cdot}) เข้าทำปฏิกิริยากับไฮโดรคาร์บอน (HR) และอนุมูลอิสระของไฮโดรเจน (H^{\cdot}) ที่เกิดขึ้นระหว่างการเผาไหม้ ได้แก๊สไฮโดรเจน (H_2) และไฮโดรเจนเฮไลด์ (HX) ซึ่งเป็นแก๊สไม่ติดไฟ ช่วยลดปริมาณแก๊สออกซิเจนในระบบ ไฮโดรเจนเฮไลด์ (HX) จะปกคลุมผิวของพอลิเมอร์ช่วยยับยั้งการเผาไหม้ นั่นคือการลดปริมาณเชื้อเพลิงในระบบ และเมื่อไฮโดรเจนเฮไลด์ (HX) ทำปฏิกิริยากับอนุมูลอิสระอื่น ๆ เกิดผลิตภัณฑ์เป็นน้ำ และอนุมูลอิสระของธาตุโบรมีนช่วยดักจับอนุมูลอิสระอื่น ๆ ลดปฏิกิริยาเผาไหม้ที่เกิดขึ้น นั่นคือการหยุดวงจรการเผาไหม้ได้อีกทางหนึ่ง ดังแสดงในสมการที่ 2.3 - 2.6



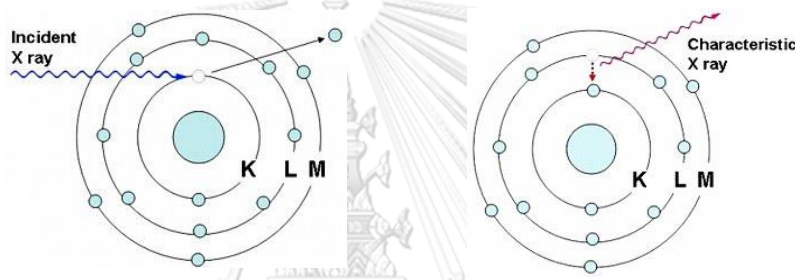
ในการเลือกใช้ BFRs ต้องให้เหมาะสมกับพอลิเมอร์ที่ใช้ ต้องสลายตัวเมื่อเกิดการเผาไหม้ แต่ไม่สลายตัวในช่วงอุณหภูมิที่ใช้ในการผลิต และปริมาณของ BFRs ก็สำคัญต้องควบคุมปริมาณให้เหมาะสม จากที่ได้กล่าวมาข้างต้นจะเห็นได้ว่าประสิทธิภาพของการหน่วงไฟขึ้นอยู่กับธาตุโบรมีนเป็นหลัก คุณสมบัติการหน่วงการติดไฟมีผลโดยตรงกับปริมาณโบรมีนที่มีอยู่ในพอลิเมอร์ [6] ใส่ในปริมาณที่สูงจะเพิ่มประสิทธิภาพการหน่วงการติดไฟ แต่ในทางตรงกันข้าม หากเติมสารเติมแต่งในปริมาณที่มากเกินไป จะส่งผลต่อคุณสมบัติหลักทางกายภาพ เช่น การทนต่อแรงกระแทก ทนต่อการยืดดึง สีจากสารเติมแต่ง และคุณสมบัติอื่นของพอลิเมอร์ชนิดนั้น ๆ รวมถึงต้นทุนของสารเติมแต่งที่มีราคาค่อนข้างสูงจะเพิ่มมากขึ้นอีกด้วย ดังนั้นการตรวจวัดปริมาณโบรมีนที่แน่นอนในผลิตภัณฑ์สามารถนำไปประยุกต์ใช้ประโยชน์ได้ทั้งเป็นการควบคุมคุณภาพของผลิตภัณฑ์ รวมถึงการออกแบบพัฒนาผลิตภัณฑ์ให้สามารถตอบโจทย์ได้ ทั้งประสิทธิภาพและต้นทุนการผลิต

2.5 วิธีการหาปริมาณโบรมีนในตัวอย่างพอลิเมอร์

โดยทั่วไปวิธีการหาปริมาณโบรมีนในพอลิเมอร์สามารถทำได้หลายวิธี ซึ่งแต่ละวิธีมีข้อดีข้อเสียที่แตกต่างกัน วิธี Inductively couple plasma optical emission spectrometer (ICP-OES) และวิธี Atomic absorption spectrometer (AAS) ต้องผ่านกระบวนการเตรียมตัวอย่าง เช่น การย่อยโดยใช้กรด อาจทำให้ปริมาณโบรมีนสูญหายไป หรือย่อยตัวอย่างไม่หมด อีกทั้งยังใช้เวลาในการเตรียมนาน ค่าใช้จ่ายสูง [2] วิธี Ion chromatography (IC) ต้องผ่านกระบวนการเตรียมตัวอย่างเช่นกันอาจทำให้ปริมาณโบรมีนสูญหายไป รวมถึงการแทรกสอดของสารอื่น ๆ ระหว่างวิเคราะห์ [7] วิธี Neutron Activation Analysis (NAA) ต้องมีเครื่องมือวิเคราะห์โดยเฉพาะซึ่งไม่พบในห้องปฏิบัติการทั่วไป [6] วิธี Laser ablation inductively coupled plasma spectrometry (LA-ICP) หากตัวอย่างไม่เป็นเนื้อเดียวกันอาจทำให้เกิดการวิเคราะห์ผลที่ผิดได้ [8] วิธีเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรเมตรี (X-ray fluorescence spectrometry, XRF) เป็นอีกวิธีหนึ่งที่น่าสนใจเนื่องจากจะลดปัญหาที่ได้กล่าวไปข้างต้นจากวิธีอื่น ๆ ได้

2.6 วิธีเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรเมตรี (X-ray fluorescence spectrometry, XRF)

วิธี XRF ใช้รังสีเอกซเรย์ในการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุ และปริมาณธาตุในตัวอย่าง โดยใช้รังสีเอกซเรย์ (Primary X-ray) พุ่งชนเข้าทำอันตรกิริยากับธาตุที่อยู่ในสารตัวอย่างจะเกิดปรากฏการณ์ทั้งดูดกลืนและคายพลังงานในรูปเอกซเรย์ ทำให้อะตอมได้รับการกระตุ้น อิเล็กตรอนชั้นใน เมื่อได้รับพลังงานจะถูกผลักรวมออกมาทำให้เกิดช่องว่างขึ้น อิเล็กตรอนชั้นถัดมาที่มีพลังงานสูงกว่าจะเคลื่อนที่มาแทนที่ จากความต่างกันของพลังงานทำให้อิเล็กตรอนเกิดการคายพลังงานออกมาในรูปของเอกซเรย์ (X-ray fluorescence หรือ Secondary X-ray) ดังรูปที่ 2.6 ซึ่งมีลักษณะเฉพาะตัว (Characteristic X-ray) ของแต่ละธาตุ สามารถบอกถึงชนิดของธาตุได้ ปริมาณหรือความเข้มของเอกซเรย์ที่เกิดขึ้นจะ แปรผันตรงกับความเข้มข้นของธาตุนั้น ๆ จึงสามารถวัดปริมาณของธาตุในตัวอย่างได้ [9, 10]



รูปที่ 2.6 รังสีเอกซเรย์พลังงานสูงทำให้อิเล็กตรอนชั้นใน (K) หลุด อิเล็กตรอนในชั้นถัดมา (L) ย้ายตำแหน่งมาแทนที่โดยคายพลังงานออกมาในรูปของเอกซเรย์ [10]

วิธี XRF ถูกใช้อย่างแพร่หลายในงานวิเคราะห์ทั้งเชิงคุณภาพและปริมาณวิเคราะห์ไม่ว่าจะเป็นด้านงานวิจัยและพัฒนา งานสิ่งแวดล้อม ธรณีวิทยา โดย XRF แบ่งออกเป็น 2 ระบบ คือ Energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry (EDXRF) เป็นระบบที่วัดเป็นพลังงาน ซึ่งสามารถวิเคราะห์เชิงคุณภาพได้ง่าย ไม่ยุ่งยากและรวดเร็วกว่า อีกระบบคือ Wavelength dispersive X-ray fluorescence (WDXRF) เป็นระบบที่ใช้วัดเป็นความยาวคลื่น จะมีส่วนของผลึกการวิเคราะห์ ทำให้ความสามารถในการแยกเพิ่มมากขึ้น ความแม่นยำและความเที่ยงสูงจึงทำให้สามารถวัดความเข้มข้นได้ในช่วงกว้างกว่า เหมาะกับงานควบคุมคุณภาพที่ต้องทำตลอดเวลา การเปรียบเทียบของ 2 ระบบ แสดงดังรูปที่ 2.7 [11]

Type	WD (Wavelength Dispersive) XRF	ED (Energy Dispersive) XRF
Optics		
Schematic diagram of spectra		

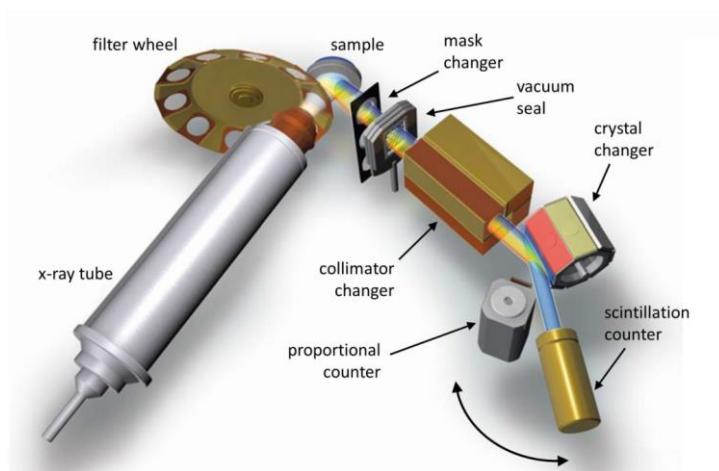
รูปที่ 2.7 การเปรียบเทียบความแตกต่างของระบบ WDXRF และ EDXRF

ข้อดีสำหรับ XRF คือ ไม่ทำลายตัวอย่าง เตรียมตัวอย่างได้ง่ายและรวดเร็วไม่ต้องผ่านการย่อย มีความแม่นยำและความเที่ยงสูง ใช้เวลาวิเคราะห์ไม่นาน เป็นตัวแทนของตัวอย่างที่ดี ค่าใช้จ่ายในการวิเคราะห์ต่ำรวมถึงยังสามารถใช้กราฟมาตรฐานเดิมได้โดยไม่ต้องสร้างใหม่ แต่วิธีนี้มีข้อเสียคือ ต้องมีวัสดุมาตรฐานที่เหมาะสม ผลการวิเคราะห์ขึ้นกับเมทริกซ์ในสารตัวอย่าง และสารต้องมีความเป็นเนื้อเดียวกัน [9, 12]

2.6.1 วิธีเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์แบบแยกแยะความยาวคลื่น (Wavelength dispersive X-ray fluorescence, WDXRF)

ระบบ WDXRF มีองค์ประกอบและกระบวนการวัด เริ่มต้นจากหลอดรังสีเอกซ์เรย์ (X-ray tube) มักใช้ธาตุโรเดียม (Rh) เป็นเป้าโลหะ (Target) ที่ขั้วแอโนดเป็นแหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์เรย์ (Primary X-ray) ที่มีพลังงานสูง ผ่านแผ่นกรองรังสีเอกซ์เรย์ (Filter) ที่ทำจากโลหะทองแดง (Cu) หรือโลหะอะลูมิเนียม (Al) ความหนาต่าง ๆ เพื่อตัดสัญญาณรบกวนจากรังสีเอกซ์เรย์ออก หรือบาง การทดสอบที่ต้องการรังสีเอกซ์เรย์ความยาวคลื่นที่เฉพาะ หลังจากนั้น รังสีเอกซ์เรย์จะเข้าไปกระตุ้นสารตัวอย่างให้ปลดปล่อยอิเล็กตรอนที่มีลักษณะเฉพาะตัวออกมา ผ่านเข้าสู่คอลลิเมเตอร์ (Collimator) ทำหน้าที่บังคับ และโฟกัสลำรังสีเอกซ์เรย์เฉพาะให้ให้เดินทางเป็นลำขนาน และบังคับทิศทางให้ไปตกกระทบบนผลึกวิเคราะห์ (Crystal) ที่ใช้เป็นตัวกระจายรังสี ทำหน้าที่แยกและแยกแยะรังสีเอกซ์เรย์ตามความยาวคลื่น โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ตกกระทบบนผิวหน้าของผลึก ส่วนนี้เป็นส่วนสำคัญในระบบ WDXRF ทำให้มีความสามารถในการแยกและความแม่นยำสูง ต้องเลือกใช้ให้เหมาะสม หลังจากนั้นจะเข้าสู่ตัวตรวจ (Detector) ซึ่งมี 2 ประเภท ได้แก่ ตัวตรวจวัดแบบพรอพอร์ชันแนล (Proportional counter) เหมาะกับ

การวัดธาตุเบา และ ตัวตรวจวัดแบบซินทิลเลชัน (Scintillation counter) เหมาะกับการวัดธาตุหนัก และประมวลผลด้วยโปรแกรม (Software) ต่อไป [9, 13] แสดงดังรูปที่ 2.8



รูปที่ 2.8 องค์ประกอบของระบบ WDXRF [13]

2.6.2 วิธีเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์แบบแจกแจงพลังงาน (Energy dispersive X-ray fluorescence, EDXRF)

ระบบ EDXRF เป็นระบบการวิเคราะห์ธาตุที่ไม่ซับซ้อนเท่ากับ WDXRF มีองค์ประกอบหลอดรังสีเอ็กซ์เรย์ (X-ray tube) ยิ่งรังสีเอ็กซ์เรย์จะเข้าไปกระตุ้นสารตัวอย่าง ให้อัตราการเรืองรังสีเอ็กซ์เรย์เฉพาะตัวของธาตุต่าง ๆ และใช้การแยกพลังงานของรังสีเอ็กซ์เรย์แต่ละช่วงพลังงานโดยตรง และมีภาคขยายสัญญาณ (Amplifier) ทำหน้าที่ปรับแต่งและขยายสัญญาณเอ็กซ์เรย์ที่ได้ ไม่มีส่วนของผลึก (Crystal) ทำให้ระบบนี้ไม่ยุ่งยาก และราคาไม่สูง [14]

2.6.3 การวิเคราะห์เชิงคุณภาพ (Qualitative analysis)

ในการวิเคราะห์เชิงคุณภาพใช้เพื่อศึกษาองค์ประกอบของสารตัวอย่าง อาศัยหลักการของรังสีเอ็กซ์เรย์ที่เกิดจากธาตุแต่ละชนิดจะมีลักษณะเฉพาะตัวซึ่งจะมีพลังงานหรือความยาวคลื่นเฉพาะของธาตุนั้น ๆ เมื่อทำการวิเคราะห์ได้ออกมาเป็นสเปกตรัมให้พิจารณาแต่ละสัญญาณที่เกิดขึ้นนั้นมีพลังงานหรือความยาวคลื่นเท่าใดทำให้สามารถบ่งบอกว่าสารตัวอย่างที่สนใจประกอบด้วยธาตุอะไรบ้าง

2.6.4 การวิเคราะห์เชิงปริมาณ (Quantitative analysis)

XRF สามารถวิเคราะห์เชิงปริมาณได้โดยอาศัยความสัมพันธ์ของความเข้มของรังสีเอกซ์เรย์เฉพาะตัวที่ออกมาจากสารตัวอย่างซึ่งแปรผันตามความเข้มข้นของธาตุในสารตัวอย่าง วิธีที่นิยมใช้กันคือการเปรียบเทียบความเข้มของรังสีเอกซ์เรย์ที่ได้จากสารตัวอย่างเทียบกับวัสดุมาตรฐาน โดยอาศัยการสร้างกราฟมาตรฐาน (Calibration curve) หรืออาจเทียบกันโดยตรงดังสมการที่ 2.7 โดยใช้วัสดุมาตรฐานที่มีองค์ประกอบใกล้เคียงกับตัวอย่างมากที่สุด อันดับแรกต้องทราบก่อนว่าตัวอย่างของเราประกอบด้วยธาตุอะไรบ้าง และมีเมทริกซ์แบบไหน เพื่อลดความผิดพลาดจากที่เกิดจากตัวสารเอง (Matrix effect) [9]

$$\frac{I_x}{I_s} = \frac{C_x}{C_s} \quad (\text{สมการที่ 2.7})$$

I_x, I_s = ความเข้มของรังสีเอกซ์เรย์ของสารตัวอย่าง และวัสดุมาตรฐาน

C_x, C_s = ความเข้มข้นของสารตัวอย่าง และวัสดุมาตรฐาน

2.7 ความผิดพลาดจากเนื้อสารตัวอย่าง (Matrix effect)

โดยทั่วไปในสารตัวอย่างจะมีธาตุเป็นองค์ประกอบหลายชนิด เมื่อทำการวิเคราะห์ด้วย WDXRF ทำให้เกิดรังสีเอกซ์เรย์เฉพาะตัวออกมาหลายชนิดตามธาตุที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง ซึ่งมีผลโดยตรงกับความเข้มของรังสีเอกซ์เรย์ของธาตุ ที่ต้องการวิเคราะห์มีค่าเปลี่ยนแปลงไป เรียกว่า Matrix effect ซึ่งสามารถแบ่งออกเป็น 2 ลักษณะ [13] ได้แก่

2.7.1 การเกิดอันตรกิริยาระหว่างธาตุ (Element interaction)

2.7.1.1 ผลการดูดกลืนรังสีเอกซ์เรย์ (X-ray absorption) คือ ผลจากการที่สารตัวอย่างมีธาตุหลายชนิด แต่ละชนิดจะมีค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนรังสีเอกซ์เรย์ (mass absorption coefficient) แตกต่างกัน ทำให้เกิดการดูดกลืนรังสีเอกซ์เรย์ทั้งจากแหล่งกำเนิดรังสี (Primary X-ray) และจากรังสีเอกซ์เรย์เฉพาะตัว (Secondary X-ray) ของธาตุที่สนใจ ซึ่งจะมีผลมากหรือน้อยขึ้นกับความหนาแน่นของธาตุนั้น ๆ ในสารตัวอย่าง ทำให้รังสีเอกซ์เรย์เฉพาะตัวที่วัดได้มีปริมาณน้อยกว่าปกติ ถ้ามีการเปลี่ยนองค์ประกอบของสารจะทำให้มีค่าการดูดกลืนที่ต่างแตกออกไป

2.7.1.2 การเสริมให้รังสีเอกซ์เรย์เพิ่มขึ้น (Enhancement effect) เกิดจากการที่สารตัวอย่างประกอบด้วยธาตุหลายตัว รังสีเอกซ์เรย์เฉพาะที่ออกมาจากธาตุที่เราสนใจ

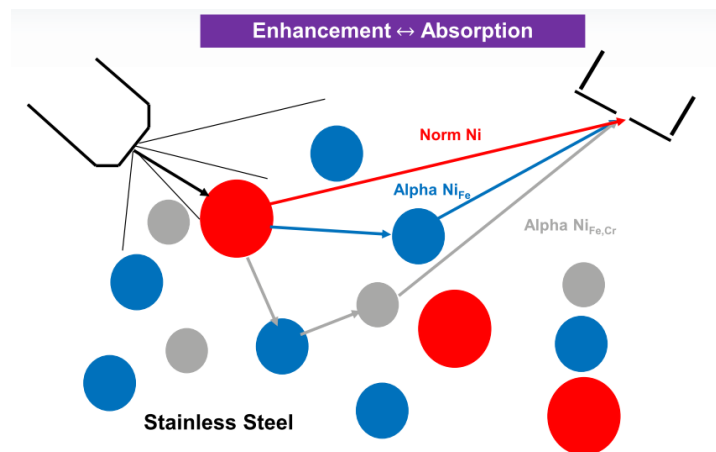
วิเคราะห์อาจจะถูกกระตุ้นด้วยรังสีเอกซ์เรย์เฉพาะของธาตุอื่นที่เป็นองค์ประกอบในสารตัวอย่าง ทำให้ได้ผลที่มากกว่าปกติ ซึ่งก็ขึ้นอยู่กับค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนรังสีเอกซ์เรย์และปริมาณของธาตุต่าง ๆ ในสารตัวอย่าง

2.7.2 ผลจากสมบัติทางกายภาพของสาร (Physical effect)

ถ้าสมบัติทางกายภาพของวัสดุมาตรฐานและสารตัวอย่างมีความแตกต่างกันจะส่งผลกระทบต่อผลการวิเคราะห์ ดังนั้นการเตรียมวัสดุมาตรฐานและสารตัวอย่างต้องทำให้ใกล้เคียงกันให้มากที่สุด (Matrix matched reference materials) เนื่องจากปริมาณเอกซ์เรย์เฉพาะที่เราวัดได้เกิดจากปริมาณเอกซ์เรย์ (Primary X-ray) ที่สามารถเข้าไปได้ในเนื้อของสารตัวอย่าง ขนาดอนุภาคที่แตกต่างกัน ตัวอย่างไม่เป็นเนื้อเดียวกัน และผิวหน้าไม่เรียบสม่ำเสมอจะมีผลทำให้เกิดการกระเจิงของรังสีเอกซ์เรย์แตกต่างกันด้วย ดังนั้นต้องเตรียมตัวอย่างโดยการบดให้ละเอียด ผสมให้เข้ากัน และทำให้ผิวเรียบจะสามารถลดความผิดพลาดที่เกิดขึ้น

2.8 การแก้ไขผลจากเมทริกซ์ (Matrix correction)

เครื่องมือวิเคราะห์ WDXRF ที่เลือกใช้ในงานวิจัยนี้เป็นของบริษัท Bruker โดยมี Software ชื่อ Specplus ในการวิเคราะห์ข้อมูล และสร้างวัสดุมาตรฐาน (Calibration curve) มีการใช้การโมเดลแก้ไขผลจากเมทริกซ์ (Matrix correction) ที่ชื่อว่า Variable alphas เพิ่มเติม โดยมี 3 เทอมที่ใช้คำนวณ คือ ความชันที่ได้จากกราฟมาตรฐาน (Slope) ผลกระทบจากเมทริกซ์ธาตุที่เป็นองค์ประกอบในสารตัวอย่างทั้งธาตุที่วิเคราะห์ (i) และธาตุประกอบอื่น ๆ (j) ในสารตัวอย่าง (Alphas factor) และ การซ้อนทับพีค (Line overlap factor) ของสารที่สนใจ และสารอื่นในตัวอย่าง ดังรูปที่ 2.9 และสมการที่ 2.8 [15]



รูปที่ 2.9 ผลกระทบจากเมทริกซ์ [13]

$$C_i = m_i \cdot (I_i \sum f_{LO,i,j} \cdot I_j) \cdot \left(1 + \sum_{n=i}^{n=n} \alpha_{i,j} \cdot C_j\right) \quad (\text{สมการที่ 2.8})$$

C_i = ความเข้มข้นของธาตุ i (ธาตุที่วิเคราะห์)

m_i = ความชันที่ได้จากกราฟมาตรฐาน

I_i = ความเข้มของรังสีเอกซ์เรย์ของธาตุ i (ธาตุที่วิเคราะห์)

$f_{LO,i,j}$ = สัมประสิทธิ์ผลของการรบกวนที่ผิวของธาตุ i ต่อธาตุ j

I_j = ความเข้มของรังสีเอกซ์เรย์ของธาตุ j

$\alpha_{i,j}$ = สัมประสิทธิ์ผลกระทบจากเมทริกซ์ ของธาตุ i ต่อ ธาตุ j

C_j = ความเข้มข้นของธาตุ j

$$\alpha_{i,j} = \frac{\mu_j - \mu_i}{\mu_i} \quad (\text{สมการที่ 2.9})$$

μ_i = สัมประสิทธิ์การดูดกลืนรังสีเอกซ์เรย์ของธาตุ i

μ_j = สัมประสิทธิ์การดูดกลืนรังสีเอกซ์เรย์ของธาตุ j

2.9 สมบัติของวัสดุมาตรฐานที่ใช้วิเคราะห์ XRF

วัสดุมาตรฐานที่ใช้ในการวิเคราะห์มีผลโดยตรงกับผลการทดสอบที่ออกมา วัสดุมาตรฐานที่ใช้สำหรับวิธี XRF ควรมีสมบัติ ดังต่อไปนี้ [16, 17]

2.9.1. ความเข้มข้นครอบคลุมช่วงความเข้มข้นของสารตัวอย่างที่จะทำการทดสอบ

2.9.2. ลักษณะทางกายภาพ เช่น ขนาด รูปร่าง ผิวหน้าเรียบ ลักษณะภายนอก ขนาดอนุภาค คล้ายกับสารตัวอย่าง

2.9.3. มีเมทริกซ์เช่นเดียวกับสารตัวอย่าง ในที่นี้คือการใส่ฟอสฟอรัสชนิดเดียวกับสารตัวอย่าง

2.9.4. องค์ประกอบทางเคมีเหมือนกับสารตัวอย่าง เช่น ในการผลิตฟอสฟอรัสที่ใช้สารหนูผงไฟประเภทโบรมีน มีการเติม Sb_2O_3 หรือ สารเติมแต่งอื่น ๆ ลงไปด้วย ดังนั้น วัสดุมาตรฐานควรมี Sb_2O_3 และ สารเติมแต่งอื่น ๆ อยู่ด้วย

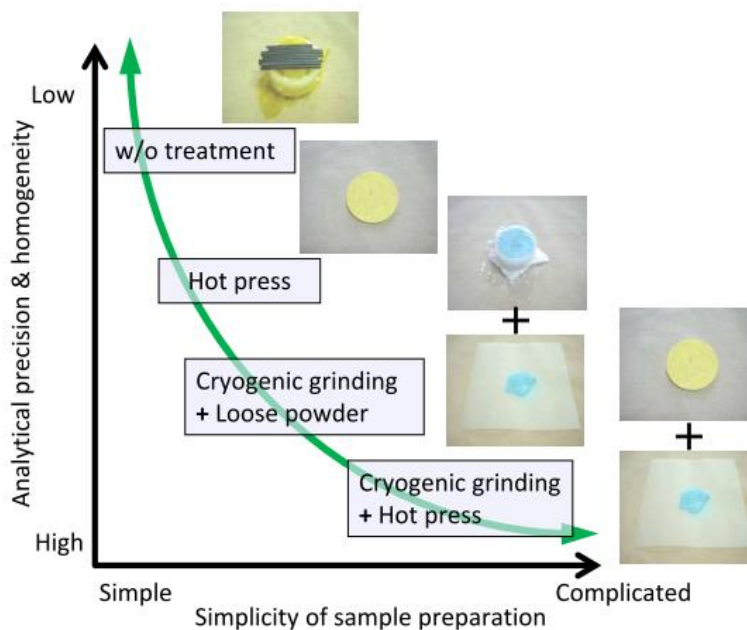
2.9.5. มีความเป็นเนื้อเดียวกันสูง (Homogeneity)

2.9.6. มีความเสถียรสูง (Stability) สามารถเก็บไว้ใช้ได้เป็นเวลานานและยังได้ผลการทดสอบเช่นเดิม

2.10 การเตรียมตัวอย่างก่อนการทดสอบ (Sample preparation)

การวิเคราะห์ด้วยวิธี XRF หาความเข้มข้นของสารตัวอย่างโดยใช้การเปรียบเทียบกับวัสดุมาตรฐาน ดังนั้นจึงต้องเตรียมตัวอย่างและวัสดุมาตรฐานให้มีลักษณะเหมือนกันมากที่สุดเท่าที่จะเป็นไปได้ เพื่อผลการวิเคราะห์ที่ถูกต้องและแม่นยำ ได้แก่ ช่วงความเข้มข้นที่ต้องการศึกษา ขนาดอนุภาค ลักษณะตัวอย่างก่อนการวิเคราะห์ ความหนา องค์ประกอบทางเคมี สมบัติทางกายภาพ และความเป็นเนื้อเดียวกัน แต่ต้องคำนึงถึงความเป็นไปได้ในการเตรียมด้วย อีกทั้งต้องรวดเร็ว ค่าใช้จ่ายในการเตรียมไม่สูง ไม่ทำให้สารปนเปื้อน

ตัวอย่างพอลิเมอร์ไม่ว่าจะเป็นรูปแบบผง (powder) เม็ด (pellet) หรือชิ้นงานที่ขึ้นรูปแล้ว ควรจะนำไปบดให้ตัวอย่างเป็นผงละเอียด หากใช้เครื่องบดทั่วไปจะทำได้ยาก พอลิเมอร์บางชนิดมีลักษณะคล้ายยาง ทำให้ไม่สามารถบดได้ โดยจะทำได้ง่ายเมื่อใช้การบดภายใต้สภาวะไนโตรเจนเหลว จะทำให้พอลิเมอร์อยู่ในสภาวะแข็งเปราะ สามารถบดให้แตกเป็นผงได้ง่าย และนำผงที่ได้ไปทำการอัดขึ้นรูปโดยใช้ความร้อน ทำให้ตัวอย่างผิวเรียบ และนำไปวิเคราะห์ต่อไป [11, 18]



รูปที่ 2.10 วิธีการเตรียมตัวอย่างพอลิเมอร์

การเตรียมวัสดุมาตรฐานให้มีสมบัติที่เหมาะสมตามที่ได้กล่าวมาข้างต้น เพื่อลดผลกระทบเหล่านี้ จากคุณสมบัติของวัสดุมาตรฐานที่ต้องมีความเนื้อเดียวกัน จึงใช้เครื่องมือผสมสารกับ พอลิเมอร์ให้มีความเข้ากันได้มากที่สุด โดยใช้ความร้อนเข้าช่วย สามารถเตรียมได้หลายเครื่อง เช่น เครื่อง Extruder [17, 19] เครื่อง Internal mixer เป็นต้น วิธีการเตรียมตัวอย่างและวัสดุมาตรฐานก่อนการวิเคราะห์ เนื่องจากพอลิเมอร์มักจะถูกตัดออกมาในรูปแบบของเม็ด (Pellet) ส่วนวัสดุมาตรฐานที่เตรียมขึ้นจะอยู่ในรูปของก้อนพอลิเมอร์ ต้องเตรียมโดยผ่านการบดในไนโตรเจนเหลว และอัดด้วยความร้อน เพื่อให้สารหลอมรวมกันเป็นแผ่นเรียบ การเตรียมลักษณะนี้ จะให้ความเป็นเนื้อเดียว และความแม่นยำของการทดสอบสูง ดังรูปที่ 2.10 และการเตรียมตัวอย่างแบบแผ่นยังให้สัญญาณเอ็กซ์เรย์สูงกว่าแบบเม็ด ซึ่งเป็นการเพิ่ม ความถูกต้องในการวิเคราะห์เชิงปริมาณ [8]

2.11 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการตรวจวัดสารหน่วงติดไฟที่มีโบรมีนเป็นองค์ประกอบในพอลิเมอริ์ดดังนี้

Mans และคณะ [7] ศึกษาการพัฒนาการเตรียมวัสดุมาตรฐานตัวอย่างพลาสติก ABS สำหรับใช้กับเทคนิค XRF เตรียมวัสดุมาตรฐาน โดยใช้สารที่มีองค์ประกอบของธาตุ Br, Cd, Cr, Hg และ Pb ช่วงความเข้มข้นระหว่าง 0 - 1,500 mg/kg ผสมผ่านเครื่อง Extruder 2 รอบ โดยเตรียมในรูปแบบของเม็ดและแผ่น จากผลการทดสอบพบว่า วัสดุมาตรฐานในรูปแบบแผ่นให้สัญญาณเอ็กซ์เรย์ที่สูงกว่ารูปแบบเม็ด เนื่องจากรูปแบบเม็ดมีลักษณะไม่เหมาะสมกับการวิเคราะห์โดยใช้ XRF ทั้งในเรื่องของช่องว่างระหว่างสาร และผิวหน้าที่ไม่เรียบ ทำให้ได้สัญญาณที่น้อยลง ใช้เทคนิค ICP-OES และ IC ในการทดสอบวัสดุมาตรฐานที่เตรียมขึ้น พบว่ามีโอกาสในการสูญเสียธาตุโบรมีนในขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างจึงนำเทคนิค Neutron Activation Analysis (NAA) ใช้ในการทดสอบแทน ซึ่งได้ค่าใกล้เคียงกับความเข้มข้นที่เตรียมขึ้น กราฟมาตรฐานที่ได้มีช่วงเส้นตรง (linear range) อยู่ในเกณฑ์ยอมรับได้ โดยมีค่า r^2 มากกว่า 0.9995

Florez และ คณะ [6] ศึกษาการวิเคราะห์ปริมาณโบรมีน (Br) ในตัวอย่างพลาสติกอ้างอิงชนิดพอลิเอทิลีน (EC680, EC681) ชนิดพอลิโพรพิลีน (EC591) และ ชนิด ABS (BAM) โดยใช้เทคนิค High-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry (HR CSGFM AS) สร้างกราฟมาตรฐานโดยใช้ Aqueous standards ช่วงความเข้มข้นของ Br ในตัวอย่างอยู่ในช่วง 100 - 2,000 mg/kg พบว่าได้ปริมาณ Br ใกล้เคียงกับค่าตามเอกสารอ้างอิง และหาขีดจำกัดการตรวจวัด (LOD) ความเที่ยงของการวัด (Precision) เทคนิคนี้ มีข้อดีคือ ใช้เวลาประมาณ 10 นาทีในการวิเคราะห์ และเลี่ยงปัญหาที่เกิดขึ้นจากการย่อยตัวอย่าง

Mans และคณะ [8] ศึกษาการพัฒนาการเตรียมวัสดุอ้างอิงพลาสติกชนิด ABS สำหรับใช้ในเทคนิค XRF และ เทคนิค Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) ทั้งในรูปแบบเม็ด และแผ่น ในการหาปริมาณธาตุ Br, Pb, Cd, Cr และ Hg ช่วงความเข้มข้นตั้งแต่ 0 - 1,500 mg/kg วัสดุมาตรฐานถูกเตรียมโดยผสม ABS ในเครื่อง Extruder ร่วมกับ เครื่อง Injection กับสารประกอบของธาตุที่ต้องการหา สำหรับธาตุ Br และ Pb ใช้สารประกอบอินทรีย์ และธาตุ Cd, Cr และ Hg ใช้สารประกอบออกไซด์ จากนั้นนำไปสร้างกราฟมาตรฐาน วัสดุมาตรฐานที่ได้ มีความเป็นเนื้อเดียวกันสูง โดยเฉพาะที่เตรียมจากสารประกอบ

อินทรีย์จะมีความเป็นเนื้อเดียวกันมากกว่าเนื่องจากสามารถเข้ากันได้ดีกับพลาสติก ABS ค่าขีดจำกัดของการวัดสำหรับ XRF 0.4-22 mg/kg ส่วน LA-ICP-MS 2.3-26.8 mg/kg

Guzzonato และคณะ [17] พัฒนาความแม่นยำในการวัดปริมาณโบรมีน สำหรับตัวอย่างพลาสติกชนิด ABS โดยใช้กับเครื่อง Hand held XRF และใช้เทคนิค LA-ICP-MS ในการทวนสอบ คณะผู้วิจัยเตรียมวัสดุมาตรฐานอยู่ในช่วงความเข้มข้นของโบรมีนระหว่าง 0.08 - 12% โดยน้ำหนัก ผสมโดยใช้เครื่อง Extruder แล้วนำไปสร้างกราฟมาตรฐาน และใช้กับตัวอย่างจริง 29 ตัวอย่าง พบว่าสามารถใช้กับตัวอย่างได้ ความแม่นยำได้ค่าอยู่ที่ 93.9% ขีดจำกัดของการตรวจวัดธาตุโบรมีน 0.0011% โดยน้ำหนัก วิธีนี้มีการวิเคราะห์ที่มีความแม่นยำ รวดเร็ว และค่าใช้จ่ายในการวิเคราะห์ต่ำ

Thomas และคณะ [19] ศึกษาผลการวิเคราะห์การหาปริมาณสารประกอบโบรมีนในตัวอย่าง Polyethylene Terephthalate (PET) โดยใช้เทคนิค Gas chromatography mass spectrometry (GCMS) จากห้องปฏิบัติ 37 แห่ง โดยคณะได้เตรียมตัวอย่าง PET เต็มสารประกอบโบรมีน 4 ชนิดให้ได้ความเข้มข้น 2,500 mg/kg จากนั้นผสมโดยใช้เครื่อง Extruder ทดสอบความเป็นเนื้อเดียวกัน และความเสถียรของตัวอย่างโดยใช้เทคนิค XRF ได้ปริมาณโบรมีน 3,200 mg/kg และปริมาณโบรมีนไม่หายไปเมื่อทดสอบทั้งหมด 4 สัปดาห์ และทวนสอบโดยใช้เทคนิค NAA ได้ปริมาณโบรมีน 2,300 mg/kg

Linsinger และคณะ [20] จัดทำรายงานใบรับรองของวัสดุอ้างอิงพลาสติก (ERM-EC680k และ ERM-EC681k) ซึ่งมีธาตุโบรมีนเป็นองค์ประกอบในพลาสติกชนิดพอลิเอทิลีน โดยมีความเข้มข้นของโบรมีน 96 ± 4 mg/kg และ 770 ± 0.04 mg/kg เตรียมวัสดุอ้างอิงโดยใช้เม็ด PE ผสมกับสารที่มีองค์ประกอบของธาตุต่างๆ โดยใช้เครื่อง Extruder นอกจากนี้ยังมีการทดสอบความเป็นเนื้อเดียว ความเสถียรของวัสดุอ้างอิง และทวนสอบด้วยเทคนิค NAA, ICP-MS, IC และ XRF

Miskolczi และคณะ [21] ศึกษาการเปรียบเทียบวิธีวิเคราะห์ปริมาณโบรมีน (Br) ในตัวอย่างพอลิสไตรีนชนิดทนแรงกระแทกสูง (High impact polystyrene: HIPS) และ อะคริไลดไนไตรล์-บิวทาไดอีน-สไตรีน (Acrylonitrile-butadiene-styrene: ABS) โดยใช้เทคนิค Energy dispersive x-ray fluorescence spectrometry (EDXRF) เป็นหลัก ร่วมกับ เทคนิค Ion chromatography (IC) ตัวอย่างจะถูกแปลงสภาพเป็น pyrolysis oil แล้วจึงนำไปวิเคราะห์ พบว่าทั้ง 2 เทคนิคสามารถวิเคราะห์หาปริมาณโบรมีน (0.05 - 17.94%wt) ได้ผลใกล้เคียงกัน

นอกจากนี้ยังหาความแม่นยำ และค่าการทวนซ้ำ (Repeatability) ซึ่งอยู่ในช่วงการยอมรับได้ ทางคณะผู้วิจัยลงความเห็นว่าเทคนิค EDXRF เหมาะสมที่สุด เนื่องจากสามารถวิเคราะห์ได้ง่าย รวดเร็ว และไม่ต้องเตรียมตัวอย่างหลายขั้นตอนซึ่งต่างจากเทคนิค IC

Izgi และคณะ [22] ศึกษาการหาปริมาณสารประกอบโบรมีน (Br) และ สารประกอบดีบุก (Sn) ในตัวอย่างวัสดุอ้างอิง (Certified reference materials: CRM) ชนิดพอลิเอทิลีน (EC 681k) โดยใช้เทคนิค LA-ICP-MS ใช้การเตรียมวัสดุมาตรฐานความเข้มข้นของ Br อยู่ในช่วง 100 - 1,000 mg/kg ด้วยวิธี Fused-disks โดยใช้สารประกอบ Br ร่วมกับ Fuse reagent แล้วนำไปหลอมที่อุณหภูมิสูงให้มีลักษณะคล้ายแก้ว และใช้เทคนิค EDXRF ในการทวนสอบวัสดุมาตรฐานที่เตรียมขึ้น พบว่าสามารถวิเคราะห์ปริมาณ Br 796 ± 159 mg/kg ได้ใกล้เคียงกับค่าตามเอกสารอ้างอิงของ CRM EC681k (Br 770 ± 70 mg/kg) อีกทั้งการหาความแม่นยำ ทดสอบความเป็นเนื้อเดียวกัน และขีดจำกัดการตรวจวัด (Limit of detection: LOD) ร่วมด้วย

Bichinho และคณะ [23] ศึกษาการหาปริมาณธาตุของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหลืออยู่ในพอลิเมอร์ชนิดพอลิเอทิลีน ได้แก่ Mg, Ti, Cr, Zr และ V โดยใช้เทคนิค XRF วัสดุมาตรฐานถูกเตรียมในช่วงความเข้มข้น 5-50 mg/kg เปรียบเทียบวิธีการเตรียม 2 วิธี คือ วิธีแรกใช้ Wax ผสมกับมาตรฐานที่เป็นสารละลาย วิธีที่สองใช้ การบดและผสม PE กับวัสดุมาตรฐานโดยตรง นอกจากนี้ ใช้เทคนิค Rutherford backscattering spectrometry (RBS) และ Total reflection X-ray fluorescence (TXRF) ในการทวนสอบ จากการวิเคราะห์พบว่า วิธีการเตรียม วัสดุมาตรฐานแบบแรก ให้ผลการทดสอบไม่ดีเท่ากับวิธีที่สอง เนื่องจากความไม่เป็นเนื้อเดียวกันของสารที่เตรียม เกิดช่องว่างในชิ้นงาน วัสดุมาตรฐานไม่กระจายตัวดีพอเท่ากับการวิธีที่สอง

Osterman และคณะ [24] ศึกษาคุณสมบัติของวัสดุอ้างอิงพลาสติกชนิด ABS (BAM-HO10) โดยใช้เทคนิค XRF ซึ่งประกอบด้วยธาตุ Br, Cd, Cr, Hg และ Pb ในรูปแบบทั้งเม็ดและแผ่น ความเข้มข้นของโบรมีน 249 mg/kg คณะผู้วิจัยได้ศึกษา ทั้งความเป็นเนื้อเดียวกัน และความเสถียร พบว่าวัสดุอ้างอิงมีความเป็นเนื้อเดียวกันสูง โดยมีการใช้เทคนิค GC-MS ในการยืนยันความเป็นเนื้อเดียวกัน ด้านความเสถียรทั้งการเก็บไว้อุณหภูมิห้อง และเก็บที่อุณหภูมิต่างกัน ปริมาณโบรมีนไม่เปลี่ยนแปลงตลอดการเก็บรักษา 5 ปี และพบว่าการทดสอบสารอ้างอิงตัวเดิมเป็นระยะเวลาสั้น หรือใช้ทดสอบซ้ำจะทำให้สัญญาณที่ได้ลดลง ส่งผลต่อปริมาณธาตุที่วิเคราะห์ได้ ในการวิเคราะห์จริงจึงต้องเปลี่ยนวัสดุอ้างอิงหรือวัสดุมาตรฐานเมื่อเกิดการเปลี่ยนแปลงสีบนตัวอย่าง

จากงานวิจัยที่ผ่านมา การตรวจวิเคราะห์สารผสมในพอลิเมอร์โดยเฉพาะสารหน่วงไฟ นิยมใช้เทคนิค XRF แต่ยังไม่ม้งานวิจัยที่นำเสนอวิธีการตรวจวิเคราะห์สารหน่วงไฟที่มีโบรมีนเป็น องค์ประกอบในโพลิสไตรีนชนิดทนแรงกระแทกสูงและยังไม่มีวัสดุอ้างอิงมาตรฐานจำหน่ายใน ท้องตลาด ดังนั้นจึงควรพัฒนาวัสดุมาตรฐานโพลิสไตรีนชนิดทนแรงกระแทกสูงที่มีโบรมีนเป็น องค์ประกอบ และพัฒนาวิธีตรวจวัดปริมาณโบรมีนด้วยวิธี XRF



บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

3.1 วัสดุและสารเคมีที่ใช้

3.1.1 พอลิสไตรีนชนิดทนแรงกระแทกสูง (High impact polystyrene, HIPS) เกรด HP650 (IRPC Public Company Limited) ใช้เป็นพอลิเมอร์หลัก

3.1.2 1,2-Bis(2,3,4,5,6-pentabromophenyl)ethane (TCI) ใช้เป็นวัสดุมาตรฐานปฐมภูมิ ชนิดที่ 1 รายละเอียดแสดงในภาคผนวก ข-1

3.1.3 2,4,6-Tris(2,4,6-tribromophenoxy)-1,3,5-triazine (TCI) ใช้เป็นวัสดุมาตรฐานปฐมภูมิ ชนิดที่ 2 รายละเอียดแสดงในภาคผนวก ข-2

3.1.4 SAYTEX® 8010 (ALBEMARLE) ใช้เป็นวัสดุมาตรฐานทุติยภูมิ ชนิดที่ 1 รายละเอียดแสดงในภาคผนวก ข-3

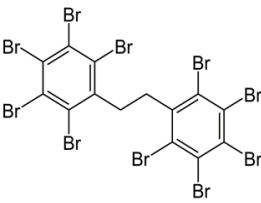
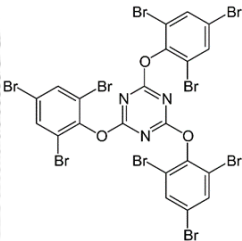
3.1.5 FR-245 (ICL Industrial) ใช้เป็นวัสดุมาตรฐานทุติยภูมิ ชนิดที่ 2 รายละเอียดแสดงในภาคผนวก ข-4

3.1.6 Antimony Trioxide (Suzuhiro chemical) ใช้เป็นสารช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการหน่วงไฟ รายละเอียดแสดงในภาคผนวก ข-5

3.1.7 DHT-4A® (Amspec) ใช้เป็นสารเติมแต่งลดการกัดกร่อนในระบบผสม และเป็นสารหล่อลื่น รายละเอียดแสดงในภาคผนวก ข-6

สูตรโครงสร้างของวัสดุมาตรฐานแสดงดังตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 วัสดุมาตรฐานที่ใช้ในงานวิจัย

วัสดุ มาตรฐาน	สูตรโครงสร้าง
ชนิดที่ 1	 <p>1,2-bis(2,3,4,5,6-pentabromophenyl)ethane หรือ SAYTEX ® 8010</p>
ชนิดที่ 2	 <p>2,4,6-tris(2,4,6-tribromophenoxy)-1,3,5-triazine หรือ FR-245</p>

3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้

เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัยแสดงดังตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย

ชื่อเครื่องมือ	รุ่น	บริษัทผลิต
เครื่องผสมพอลิเมอร์แบบไม่ต่อเนื่อง (Internal batch mixer)	Plasti-Corder Lab- Station with internal mixer 350 E	Brabender / Germany
เครื่องบดภายใต้สภาวะไนโตรเจนเหลว (Milling)	Cryo-Mill	Retsch / Germany
เครื่องอัดขึ้นรูปขึ้นงาน (Compression molding machine)	CMG30-12-ASTM-X	Carver / USA
เครื่องเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์แบบแจกแจง ความยาวคลื่น (WDXRF)	S8 Tiger	Bruker / Germany

3.3 ขั้นตอนและวิธีการดำเนินงาน

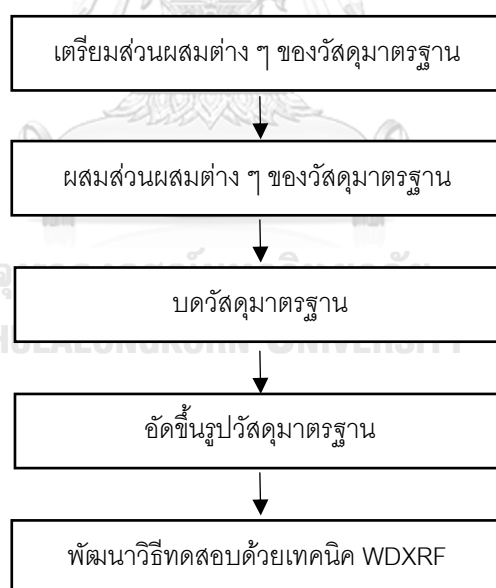
ในงานวิจัยนี้ได้จัดเตรียมวัสดุอ้างอิง (Reference Materials; RM) โดยเรียกชื่อว่าวัสดุมาตรฐาน (Standard Materials) แบ่งเป็น 2 ประเภทได้แก่

1.) วัสดุมาตรฐานปฐมภูมิ (Primary Standard Materials) เตรียมได้โดยใช้สารมาตรฐานระดับขั้นคุณภาพสำหรับงานวิเคราะห์ (Analytical reagent grade) โดยเป็นสารที่ทราบแหล่งที่มาและความบริสุทธิ์ของสารมาตรฐาน ได้แก่ 1,2-bis(2,3,4,5,6-pentabromophenyl)ethane และ 2,4,6-tris(2,4,6-tribromophenoxy)-1,3,5-triazine จากบริษัทผู้ผลิต TCI โดยมีรายละเอียดแสดงในภาคผนวก ข-1 และภาคผนวก ข-2

2.) วัสดุมาตรฐานทุติยภูมิ (Secondary Standard Materials) เตรียมได้โดยใช้สารหน่วงการติดไฟระดับขั้นคุณภาพสำหรับอุตสาหกรรม (Technical grade หรือ Commercial grade) โดยเป็นสารหน่วงการติดไฟที่ใช้ในกระบวนการผลิต ได้แก่ Saytex8010® และ FR-245® โดยมีรายละเอียดแสดงในภาคผนวก ข-3 และภาคผนวก ข-4

3.3.1 ขั้นตอนการเตรียมวัสดุมาตรฐาน

การเตรียมวัสดุมาตรฐานสามารถสรุปได้ในแผนผังภาพ รูปที่ 3.1



รูปที่ 3.11 แผนภาพแสดงขั้นตอนการเตรียมวัสดุมาตรฐาน

1. นำ HIPS ผสมกับวัสดุมาตรฐานที่มีองค์ประกอบของโบรมีน โดยวัสดุมาตรฐานปฐมภูมิเป็นสารที่ทราบความเข้มข้นของโบรมีนที่แน่นอน วัสดุมาตรฐานทุติยภูมิเป็นสารที่ไม่ทราบความเข้มข้นของโบรมีนที่แน่นอน รวมทั้งเติมสารเติมแต่งอื่น ๆ

ได้แก่ Antimony Trioxide (Sb_2O_3) และ DHT-4A โดยให้มีความเข้มข้นของโบรมีนคิดเป็นร้อยละโดยน้ำหนัก ดังนี้ 1, 4, 8, 11, 13 สูตรการผสมวัสดุมาตรฐานแสดงดังตารางที่ 3.3

ตารางที่ 3.3 สูตรการผสมวัสดุมาตรฐาน

ชื่อ	HIPS (%)	*Br (%)	Sb (%)	DHT 4A (phr)
Standard 1	98	1.0	0.3	0.5
Standard 2	93	4.0	1.2	0.5
Standard 3	87	8.0	2.5	0.5
Standard 4	82	11.0	3.4	0.5
Standard 5	79	13.0	4.0	0.5
QC	84	10.0	3.1	0.5

*วัสดุมาตรฐานปฐมภูมิ ได้แก่ 1,2-bis(2,3,4,5,6-pentabromophenyl)ethane และ 2,4,6-tris(2,4,6-tribromophenoxy)-1,3,5-triazine

*วัสดุมาตรฐานทุติยภูมิ ได้แก่ Saytex8010 และ FR-245

2. นำส่วนผสมทั้งหมด ผสมโดยใช้เครื่องผสมพอลิเมอร์แบบไม่ต่อเนื่อง (Internal batch mixer) (รูปที่ 3.2) ด้วยความเร็วรอบของสกรู 50 rpm และใช้อุณหภูมิ $180^{\circ}C$ ในการผสม โดยทำทั้งหมด 2 ชุดผสม (batch) สำหรับวัสดุมาตรฐานแต่ละประเภท



รูปที่ 3.12 เครื่องผสมพอลิเมอร์แบบไม่ต่อเนื่อง

(Plasti-Corder Lab-Station with internal mixer 350 E, Brabender, Germany)

3. นำวัสดุมาตรฐานหลังจากการผสมซึ่งลักษณะเป็นก้อน ดังรูปที่ 3.3 บดให้เป็นผงละเอียดด้วยเครื่องบดภายใต้สภาวะไนโตรเจนเหลว (รูปที่ 3.4)

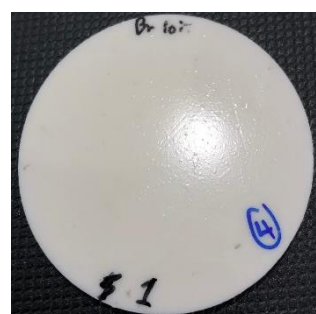
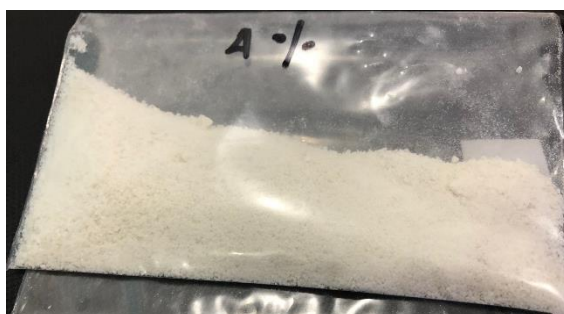


รูปที่ 3.13 ลักษณะวัสดุมาตรฐานหลังการผสม



รูปที่ 3.14 เครื่องบดภายใต้สภาวะไนโตรเจนเหลว
(CryoMill, Retsch, Germany)

4. นำวัสดุมาตรฐานหลังจากการบดซึ่งลักษณะเป็นผง ดังภาพที่ 3.5 อัดขึ้นรูปให้เป็นแผ่นกลม ความหนา 3 มิลลิเมตร ด้วยเครื่องอัดขึ้นรูปชิ้นงาน (Compression molding machine) (รูปที่ 3.6) จำนวน 3 ชิ้น



รูปที่ 3.15 ลักษณะวัสดุมาตรฐานหลังการบด และหลังอัดขึ้นรูป



รูปที่ 3.16 เครื่องอัดขึ้นรูปชิ้นงาน
(CMG30-12-ASTM-X, Carver, USA)

3.3.2 การพัฒนาวิธีทดสอบด้วยเครื่องเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์แบบแจกแจงความยาวคลื่น (WDXRF)

ในงานวิจัยนี้ใช้เครื่องเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์แบบแจกแจงความยาวคลื่น (Wavelength dispersive X-ray fluorescence ,WDXRF) รุ่น S8 tiger ยี่ห้อ Bruker (รูปที่ 3.7) โดยประกอบด้วย หลอดรังสีเอกซ์เรย์ (X-ray tube) ใช้โลหะโรเดียมเป็นแอนโนด, ฟิลเตอร์สำหรับรังสีเอกซ์เรย์ (Filter), คอลลิเมเตอร์ (Collimator), ผลึกแจกแจงความยาวคลื่น (Crystal) และหัวตรวจรับสัญญาณเอกซ์เรย์ (Detector) 2 ชนิด ได้แก่ ชนิดพรอพอร์ชันแนล (Proportional counter) และ ชนิดซินทิลเลชัน (Scintillation counter)

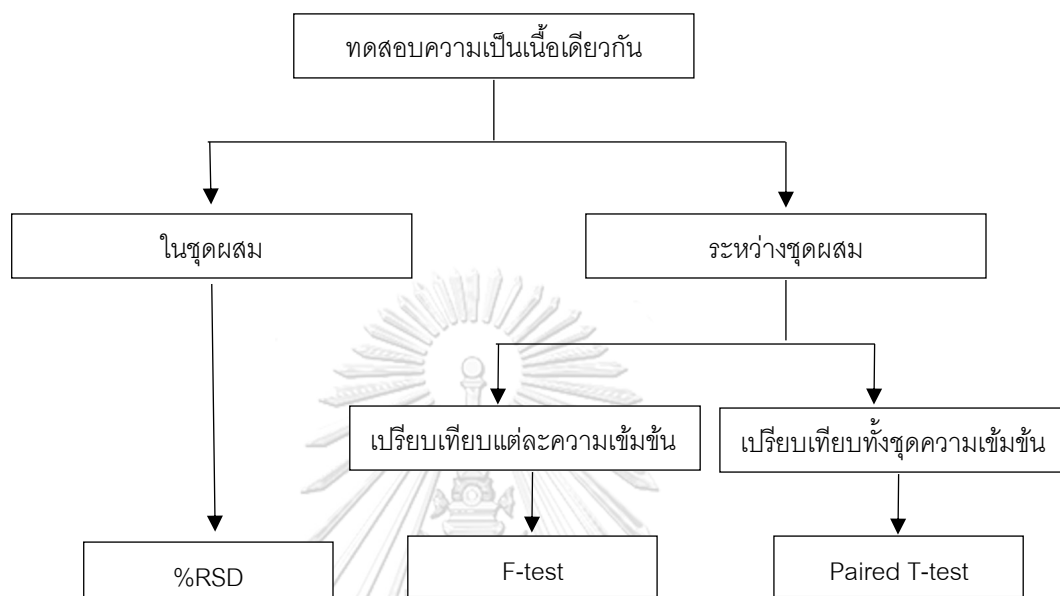


รูปที่ 3.17 เครื่องเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์แบบแจกแจงความยาวคลื่น
(S8 Tiger, Bruker, Germany)

กราฟมาตรฐาน (Calibration curve) ถูกสร้างขึ้นโดยใช้ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของรังสีเอกซ์เรย์ กับความเข้มข้นของธาตุโบรมีนในวัสดุมาตรฐาน การพัฒนาวิธีทดสอบได้ตั้งค่าแหล่งจ่ายไฟฟ้าคํัดสูง 60 kV กระแสที่ลวดรังสีเอกซ์ 60 mA ใช้ฟิลเตอร์ทองแดงขนาด 200 μm คอลลิเมเตอร์ 0.23° ผลึกแจกแจงความยาวคลื่นชนิด LiF220 หัวตัววัดชนิดซินทิลเลชัน วัดภายใต้ระบบสุญญากาศ และใช้เวลาวัดครั้งละ 90 วินาที

3.3.3 ทดสอบความเป็นเนื้อเดียวกัน (Homogeneity) ของวัสดุมาตรฐาน

แผนภาพการทดสอบความเป็นเนื้อเดียวกันของวัสดุมาตรฐานที่เตรียมขึ้นทั้งหมด แสดงดังรูปที่ 3.8



รูปที่ 3.18 แผนภาพการทดสอบความเป็นเนื้อเดียวกัน

- 1.) การทดสอบความเป็นเนื้อเดียวกันของวัสดุมาตรฐานภายในชุดผสมเดียวกัน คำนวณจากการวัดความเข้มข้นของรังสีเอกซ์เรย์ของวัสดุมาตรฐานทุกความเข้มข้น (1, 4, 8, 11, 13%Br) จำนวน 3 ซิน นำมาหาค่าเฉลี่ย ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ โดยรายงานเป็นร้อยละ (%RSD) และเปรียบเทียบในเกณฑ์ที่สามารถยอมรับได้ โดยคำนวณจากสมการที่ 3.1

$$\%RSD = \frac{SD}{\bar{x}} \times 100 \quad (\text{สมการที่ 3.1})$$

เมื่อ SD คือ ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน

\bar{x} คือ ค่าเฉลี่ย

- 2.) การทดสอบความเป็นเนื้อเดียวกันของวัสดุมาตรฐานระหว่างชุดผสม
 - i. เปรียบเทียบแต่ละความเข้มข้นของวัสดุมาตรฐานที่เตรียมขึ้นทั้ง 2 ชุดผสม คำนวณจากการวัดความเข้มข้นของรังสีเอกซ์เรย์ของวัสดุมาตรฐาน ทุกความเข้มข้น (1, 4, 8, 11,

13%Br) จำนวน 3 ซึ้น นำมาหาค่าเฉลี่ย และใช้การทดสอบ F-test เปรียบเทียบความเที่ยงระหว่างชุดผสม โดยคำนวณจากสมการที่ 3.2

F-test

$$F_{cal} = \frac{(SD_1)^2}{(SD_2)^2} \quad (\text{สมการที่ 3.2})$$

เมื่อ $(SD_1)^2 > (SD_2)^2$

SD_1 คือ ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานของสามมาตรฐาน Batch 1

SD_2 คือ ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานของสามมาตรฐาน Batch 2

เปรียบเทียบค่า F_{cal} กับค่า F_{cri} จากตาราง critical value of F ที่ระดับความเชื่อมั่น 95%

ถ้า $F_{cal} < F_{cri}$ แสดงว่าความเที่ยงของ 2 ชุดข้อมูลไม่มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญ

ถ้า $F_{cal} > F_{cri}$ แสดงว่าความเที่ยงของ 2 ชุดข้อมูลมีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ

ii. เปรียบเทียบทั้งชุดความเข้มข้นของวัสดุมาตรฐานที่เตรียมขึ้นทั้ง 2 ชุดผสมคำนวณจากการวัดความเข้มข้นของรังสี

เอ็กซ์เรย์ของวัสดุมาตรฐาน ทุกความเข้มข้น (1, 4, 8, 11, 13%Br) จำนวน 3 ซึ้น นำมาหาค่าเฉลี่ย และใช้การทดสอบ

t-test แบบที่ละคู่ (Paired T-test) เปรียบเทียบความแตกต่างระหว่างชุดผสม โดยคำนวณจากสมการที่ 3.3

$$t_{cal} = \frac{|\bar{d}| \times \sqrt{n}}{S_d} \quad (\text{สมการที่ 3.3})$$

เมื่อ \bar{d} คือ ค่าเฉลี่ยของความแตกต่างระหว่าง batch

S_d คือ SD ของความแตกต่างระหว่าง batch

n คือ จำนวนวัสดุมาตรฐาน

เปรียบเทียบค่า t_{cal} กับค่า t_c ที่ระดับความเชื่อมั่น 95%

ถ้า $t_{cal} < t_{cri}$ แสดงว่าค่าเฉลี่ยของ 2 ชุดข้อมูลไม่มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ

ถ้า $t_{cal} > t_{cri}$ แสดงว่าค่าเฉลี่ยของ 2 ชุดข้อมูลมีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ

3.3.4 ทดสอบความเสถียร (Stability) ของวัสดุมาตรฐานที่เตรียมขึ้น

การทดสอบความเสถียรของวัสดุมาตรฐาน ระหว่างเดือนที่ 1 และเดือนที่ 6 คำนวณจากการวัดความเข้มข้นของรังสีเอ็กซ์เรย์ของวัสดุมาตรฐาน ทั้งชุด ทุกความเข้มข้น (1, 4, 8, 11, 13%Br) จำนวน 3 ซ้ำ นำมาหาค่าเฉลี่ย และใช้การทดสอบ t-test แบบที่คู่คู่ (Paired t-test) โดยคำนวณจากสมการที่ 3.3 เปรียบเทียบความแตกต่างของความเข้มข้นของรังสีเอ็กซ์เรย์ ระหว่างเดือนที่ 1 และเดือนที่ 6

3.3.5 ขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัด (Limit of detection, LOD) และ ขีดจำกัดการตรวจวัดเชิงปริมาณ (Limit of quantification, LOQ)

วิธีที่ 1 หา LOD และ LOQ ของการวิเคราะห์ปริมาณโบรมีน คำนวณจากค่าเฉลี่ยและค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานของการวัดความปริมาณโบรมีนใน HIPS ที่ปราศจากโบรมีน (Blank) โดยคำนวณจากสมการที่ 3.4 – 3.5

$$LOD = \bar{x} + (3 \times SD) \quad (\text{สมการที่ 3.4})$$

$$LOQ = \bar{x} + (10 \times SD) \quad (\text{สมการที่ 3.5})$$

เมื่อ SD คือ ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน

\bar{x} คือ ค่าเฉลี่ย

วิธีที่ 2 หา LOD และ LOQ ของการวิเคราะห์ปริมาณโบรมีน คำนวณจากค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานของการถดถอยเชิงเส้น (Residual standard deviation of regression line, S_a) โดยคำนวณจากสมการที่ 3.6 – 3.8

$$S_a = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n [A_j - (B_0 + B_1 \times C_j)]^2}{n-2}} \quad (\text{สมการที่ 3.6})$$

เมื่อ S_a คือ Residual standard deviation of regression line

A_j คือ ค่าสัญญาณของการวัดวัสดุมาตรฐานลำดับที่ j

B_0 คือ จุดตัดแกน y ของกราฟมาตรฐาน

B_1 คือ ความชันของกราฟมาตรฐาน

C_j คือ ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานลำดับที่ j

n คือ จำนวนครั้งของการวัดวัสดุมาตรฐานทั้งหมด

$$LOD = \frac{(3 \times S_a)}{m} \quad (\text{สมการที่ 3.7})$$

$$LOQ = \frac{(10 \times S_a)}{m} \quad (\text{สมการที่ 3.8})$$

เมื่อ S_a คือ Residual standard deviation of regression line

m คือ ความชันของกราฟมาตรฐาน

3.3.6 ความแม่นยำของวิธีวิเคราะห์ (Accuracy)

ความแม่นยำของวิธีวิเคราะห์ คำนวณจาก ร้อยละการคืนกลับของการวิเคราะห์ ปริมาณโบรมีนของ in-house QC Br 10% และ คำนวณหาระดับความถูกต้องในรูปของความผิดพลาดสัมพัทธ์ (Relative error) ของการวิเคราะห์ปริมาณโบรมีนของ in-house QC Br 10% โดยใช้สมการที่ 3.9 – 3.10

$$\% \text{Recovery} = \left(\frac{C_m - C_b}{C_s} \right) \times 100 \quad (\text{สมการที่ 3.9})$$

$$\text{Relative error} = \left(\frac{C_m - C_s}{C_s} \right) \times 100 \quad (\text{สมการที่ 3.10})$$

เมื่อ C_m คือ ความเข้มข้นที่วัดได้

C_b คือ ความเข้มข้นของ blank

C_s คือ ความเข้มข้นที่เติมลงไป

3.3.7 ความเที่ยงของวิธีวิเคราะห์ (Precision)

ความเที่ยงของวิธีวิเคราะห์ คำนวณจาก ร้อยละค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (Relative standard deviation, %RSD) ของการวิเคราะห์ปริมาณโบรมีนของ in-house QC Br 10% จำนวน 3 ซ้ำ โดยใช้สมการที่ 3.1

3.3.8 ทดสอบกับตัวอย่างจริง

ตัวอย่าง HIPS ที่ผลิตจริงในเกรดที่เติมสารหน่วงการติดไฟ โดยมีความเข้มข้นของโบรมีนโดยน้ำหนักอยู่ในช่วง 8.13% - 10.28% นำมาทดสอบกับวิธีวิเคราะห์ที่พัฒนาขึ้นจำนวน 9 ตัวอย่าง จำนวน 10 ซ้ำ รายละเอียดตัวอย่างดังตารางที่ 3.4

ตารางที่ 3.4 ตัวอย่างจริงที่ใช้ในการทดสอบ

ชื่อตัวอย่าง	ชนิดสารเติมแต่งที่ใช้	ปริมาณโบรมีนที่เติม (%wt)
A	Saytex8010	10.28
B	Saytex8010	10.25
C	Saytex8010	10.25
D	Saytex8010	10.25
E	Saytex8010	10.25
F	Saytex8010	8.13
G	FR245	9.15

บทที่ 4

ผลการทดลอง และอภิปรายผลการทดลอง

4.1 วัสดุมาตรฐานที่เตรียมได้

เตรียมวัสดุมาตรฐานปฐมภูมิและทุติยภูมิ โดยวัสดุมาตรฐานปฐมภูมิเป็นสารที่ทราบความเข้มข้นของโบรมีนที่แน่นอน วัสดุมาตรฐานทุติยภูมิเป็นสารที่ไม่ทราบความเข้มข้นของโบรมีนที่แน่นอน ชนิดละ 2 ชุด โดยให้มีความเข้มข้นของโบรมีนคิดเป็นร้อยละโดยน้ำหนัก 1, 4, 8, 11, 13 ตามวิธีการเตรียมข้างต้นทั้งการผสมด้วยความร้อนเพื่อให้พอลิเมอร์หลอมและสารเติมแต่งทั้งหมดผสมเป็นเนื้อเดียวกัน เติมสารเติมแต่งอื่น ๆ เพื่อให้วัสดุมาตรฐานที่เตรียมขึ้นมีเมตริกซ์คล้ายกับตัวอย่างจริงมากที่สุด วัสดุมาตรฐานที่ได้จากเครื่องผสมที่มีลักษณะเป็นก้อนขนาดใหญ่และแข็ง ไม่สามารถทำให้เป็นผงละเอียดได้โดยง่ายในสภาวะปกติ อีกทั้งยังไม่เหมาะสมในการขึ้นรูปเป็นแผ่นกลม ดังรูปที่ 4.1 จากงานวิจัยของ Mans และคณะ [7] พบว่าวัสดุมาตรฐานที่มีลักษณะเป็นก้อน หรือเม็ด ให้สัญญาณเอ็กซ์เรย์น้อยกว่าวัสดุมาตรฐานที่มีลักษณะเป็นแผ่นเรียบ นอกจากนี้การบดให้เป็นผงละเอียดภายใต้ไนโตรเจนเหลวยังสามารถเพิ่มความเป็นเนื้อเดียวกันของวัสดุมาตรฐานได้ ดังรูปที่ 4.2 หลังจากนั้นนำวัสดุมาตรฐานที่เป็นผงละเอียดแล้วไปขึ้นรูปเป็นแผ่นกลม เพื่อให้ผิวหน้าเรียบ และมีลักษณะเหมือนกันทุกชิ้น แสดงดังตารางที่ 4.1 ในแต่ละชุดผสมอัดขึ้นรูปทั้งหมด 3 ชิ้น แสดงดังตารางที่ 4.1 วัสดุมาตรฐานที่ถูกเตรียมด้วยขั้นตอนทั้งหมดที่กล่าวมานี้จะทำให้วัสดุมาตรฐานที่เตรียมได้มีความเหมาะสมสำหรับการสร้างกราฟมาตรฐานสำหรับการตรวจวัดด้วยวิธี XRF




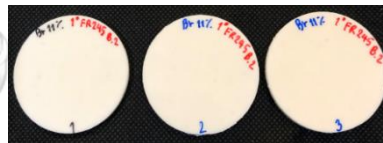






รูปที่ 4.19 ลักษณะของวัสดุมาตรฐานที่ได้จากเครื่องผสม



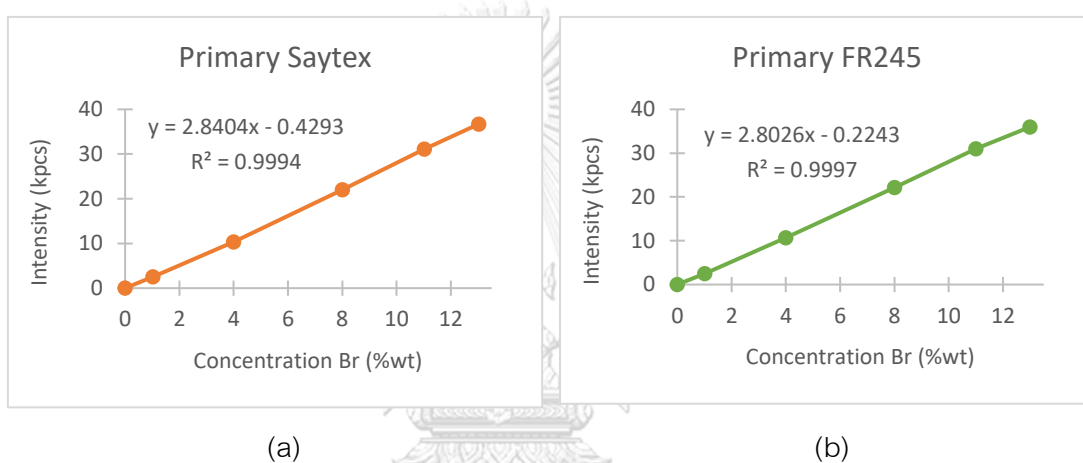
รูปที่ 4.20 ลักษณะของวัสดุมาตรฐานหลังจากการบดภายใต้
ไนโตรเจนเหลว

ตารางที่ 4.1 ลักษณะของวัสดุมาตรฐานที่เตรียมได้ในแต่ละชุดผสม

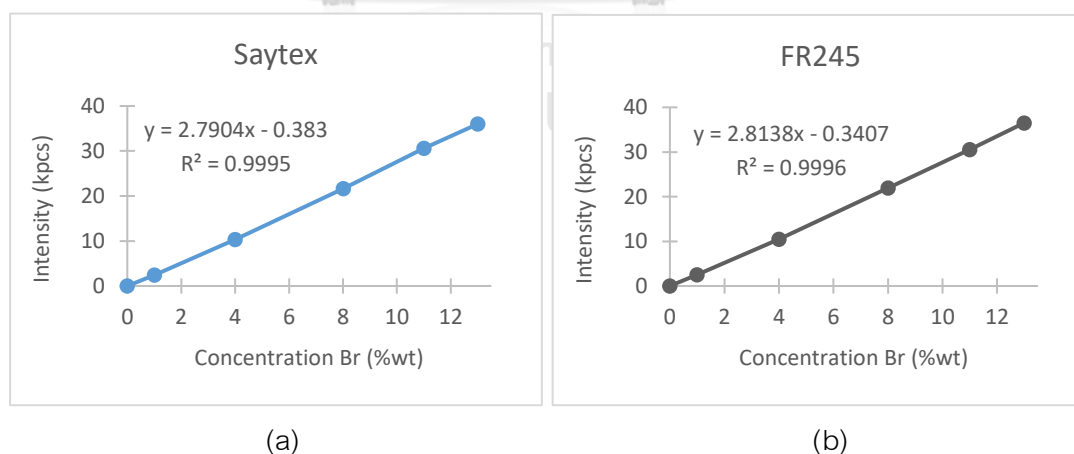
วัสดุมาตรฐาน	ชุดผสมที่ 1	ชุดผสมที่ 2
วัสดุมาตรฐาน ปฐมภูมิ Primary Saytex		
วัสดุมาตรฐาน ปฐมภูมิ Primary FR245		
วัสดุมาตรฐาน ทุติยภูมิ Saytex		
วัสดุมาตรฐาน ทุติยภูมิ FR245		

4.2 กราฟมาตรฐานสำหรับพัฒนาวิธี XRF

การพัฒนาวิธี XRF ดำเนินการสร้างกราฟมาตรฐาน (Calibration curve) ด้วยวัสดุมาตรฐานที่มีลักษณะเป็นแผ่นทั้งหมด โดยใช้ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของรังสีเอกซ์เรย์กับความเข้มข้นของธาตุโบรมีน (Br concentration) ในวัสดุมาตรฐาน ตั้งแต่วัสดุมาตรฐานที่ไม่มีโบรมีน วัสดุมาตรฐานที่มีความเข้มข้นของโบรมีนคิดเป็นร้อยละโดยน้ำหนัก 1, 4, 8, 11, 13 ตามลำดับ ในการวิเคราะห์หาปริมาณโบรมีนวัดรังสีเอกซ์เรย์จาก Characteristic x-ray K-line ตำแหน่ง $K\alpha_1$ และใช้การโมเดล Variable alphas แก้ไขผลจากแมทริกซ์ ได้กราฟมาตรฐานทั้งหมด 4 กราฟ ตามรูปที่ 4.3 - 4.4



รูปที่ 4.21 กราฟมาตรฐานของวัสดุมาตรฐานปฐมภูมิชนิดที่ 1 (a) และชนิดที่ 2 (b)



รูปที่ 4.22 กราฟมาตรฐานของวัสดุมาตรฐานทุติยภูมิชนิดที่ 1 (a) และชนิดที่ 2 (b)

จากกราฟมาตรฐานที่ได้ให้สมการเส้นตรงของกราฟมาตรฐาน และหาสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์เชิงเส้น (Correlation coefficient, r^2) ตามตารางที่ 4.3 ค่า r^2 แสดงความสัมพันธ์ของช่วงที่เป็นเส้นตรงของกราฟมาตรฐาน ซึ่งกราฟมาตรฐานที่ดีควรมีค่าเข้าใกล้ 1 จากผลการทดสอบได้ค่า r^2 อยู่ระหว่าง 0.9994-0.9997 ซึ่งทั้งหมดอยู่ในช่วงเกณฑ์ที่ยอมรับได้ คือค่า r^2 มากกว่า 0.995 [25] ที่ระดับความเชื่อมั่น 99% และจะเห็นได้ว่าวัสดุมาตรฐานที่ไม่มีโบรมีนให้สัญญาณอิเล็กทรอนิกส์เนื่องจากการกระเจิงของรังสีอิเล็กทริกซ์ทำให้เกิดสัญญาณของโบรมีนเข้าตัวตรวจวัด จึงทำให้ได้สมการเส้นตรงดังตารางที่ 4.2 ดังนั้นสามารถหาปริมาณโบรมีนในตัวอย่างได้

ตารางที่ 4.2 ตารางแสดงสมการเส้นตรง และ r^2 ของกราฟมาตรฐาน

วัสดุมาตรฐาน	ชื่อกราฟมาตรฐาน	สมการเส้นตรง	r^2
วัสดุมาตรฐานปฐมภูมิ ชนิดที่ 1	Primary Saytex	$y = 2.8404x - 0.4293$	0.9994
วัสดุมาตรฐานปฐมภูมิ ชนิดที่ 2	Primary FR245	$y = 2.8026x - 0.2243$	0.9997
วัสดุมาตรฐานทุติยภูมิ ชนิดที่ 1	Saytex	$y = 2.7904x - 0.3830$	0.9995
วัสดุมาตรฐานทุติยภูมิ ชนิดที่ 2	FR245	$y = 2.8138x - 0.3407$	0.9996

4.3 ผลการทดสอบความเป็นเนื้อเดียวกันของวัสดุมาตรฐาน (Homogeneity test)

วัสดุมาตรฐานที่เตรียมขึ้นต้องมีความเป็นเนื้อเดียวกัน จึงดำเนินการผสมวัสดุมาตรฐานขึ้น 2 ชุด เพื่อใช้ทดสอบความเป็นเนื้อเดียวกัน ทั้งภายในชุดผสมเอง และระหว่างชุดผสม อีกทั้งเป็นการทดสอบการทำซ้ำของการผสมและ ทดสอบวิธีการผสมที่ต้องได้ลักษณะที่คล้ายคลึงกัน

4.3.1 ความเป็นเนื้อเดียวกันภายในชุดผสม (In-batch)

วัสดุมาตรฐานที่เตรียมขึ้นต้องมีความเป็นเนื้อเดียวกันทั่วทั้งชุดผสม เพื่อให้สามารถให้ผลการวิเคราะห์ที่ถูกต้องและแม่นยำ การทดสอบความเป็นเนื้อเดียวกันของวัสดุมาตรฐานภายในชุดผสมเดียวกัน สามารถใช้การเปรียบเทียบ %RSD ของความเข้มข้นสีเอ็กซ์เรย์ของวัสดุมาตรฐานในทุกระดับความเข้มข้น (1, 4, 8, 11, 13%Br) ที่ผสมขึ้น ทั้ง 2 ชุดผสม โดยใช้ค่าเฉลี่ยของวัสดุมาตรฐานในแต่ละความเข้มข้นจำนวน 3 ซ้ำ (n=3) ผลการทดสอบสรุปได้ดังตารางที่ 4.3 - 4.4

ตารางที่ 4.3 ผลการทดสอบความเป็นเนื้อเดียวกันภายในชุดผสม (%RSD) ของวัสดุมาตรฐานปฐมภูมิ

วัสดุมาตรฐาน	วัสดุมาตรฐานปฐมภูมิ (%RSD)			
	Primary Saytex		Primary FR245	
	ชุดผสม1	ชุดผสม2	ชุดผสม1	ชุดผสม2
โบรมีน 1%	0.701	0.374	0.314	0.201
โบรมีน 4%	0.442	0.347	0.150	0.579
โบรมีน 8%	0.123	0.122	0.041	0.070
โบรมีน 11%	0.074	0.195	0.205	0.098
โบรมีน 13%	0.062	0.062	0.357	0.279

$\%RSD = (SD \times 100) / \text{ค่าเฉลี่ย}$

จากตารางที่ 4.3 พบว่า %RSD แสดงถึงวัสดุมาตรฐานที่เตรียมขึ้น เมื่อนำมาวัดของความเข้มข้นสีเอ็กซ์เรย์จำนวน 3 ซ้ำมีค่าที่ใกล้เคียงกัน นั่นคือความเข้มข้นหนึ่ง ๆ ที่ผสมขึ้นมีความเป็นเนื้อเดียวกันสูง ไม่ว่าจะนำมาวัดจากบริเวณใดของชุดผสม จากผลการทดสอบความเป็นเนื้อเดียวกันของวัสดุมาตรฐานปฐมภูมิภายในชุดผสมเดียวกัน พบว่าที่ความเข้มข้นโบรมีน 1 - 8% มีช่วง %RSD อยู่ระหว่าง 0.041 - 0.701% ซึ่งเปรียบเทียบกับเกณฑ์ที่สามารถยอมรับได้คือ %RSD ไม่เกิน 2.7% [26] ความเข้มข้นโบรมีน 11 - 13% มีช่วง %RSD อยู่ระหว่าง 0.062 - 0.357% ซึ่งเปรียบเทียบกับเกณฑ์ที่สามารถยอมรับได้คือ %RSD ไม่เกิน 1.9% [26] แสดงว่าในชุดผสมเดียวกันวัสดุมาตรฐานปฐมภูมิทั้งหมด มีความเป็นเนื้อเดียวกัน

ตารางที่ 4.4 ผลการทดสอบความเป็นเนื้อเดียวกันภายในชุดผสม (%RSD) ของวัสดุมาตรฐานทุติยภูมิ

วัสดุมาตรฐาน	วัสดุมาตรฐานทุติยภูมิ (%RSD)			
	Saytex		FR245	
	ชุดผสม1	ชุดผสม2	ชุดผสม1	ชุดผสม2
โบรมีน 1%	0.551	1.090	1.195	0.443
โบรมีน 4%	0.784	0.273	0.147	0.293
โบรมีน 8%	0.254	0.183	0.148	0.619
โบรมีน 11%	0.505	0.136	0.326	1.226
โบรมีน 13%	0.167	0.096	0.441	0.108

$\%RSD = (SD \times 100) / \text{ค่าเฉลี่ย}$

จากตารางที่ 4.4 พบว่า %RSD แสดงถึงวัสดุมาตรฐานทุติยภูมิที่เตรียมขึ้น เมื่อนำมาวัดของความเข้มข้นสีเอ็กเรย์จำนวน 3 ซีนมีค่าที่ใกล้เคียงกัน นั่นคือความเข้มข้นหนึ่ง ๆ ที่ผสมขึ้นมีความเป็นเนื้อเดียวกันสูง ไม่ว่าจะนำมาวัดจากบริเวณใดของชุดผสม จากผลการทดสอบความเป็นเนื้อเดียวกันของวัสดุมาตรฐานทุติยภูมิภายในชุดผสมเดียวกัน พบว่าที่ความเข้มข้นโบรมีน 1 - 8% มีช่วง %RSD อยู่ระหว่าง 0.147 - 1.195% ซึ่งเปรียบเทียบกับเกณฑ์ที่สามารถยอมรับได้คือ %RSD ไม่เกิน 2.7% [26] ความเข้มข้นโบรมีน 11 - 13% มีช่วง %RSD อยู่ระหว่าง 0.096 - 1.226% ซึ่งเปรียบเทียบกับเกณฑ์ที่สามารถยอมรับได้คือ %RSD ไม่เกิน 1.9% [26] แสดงว่าในชุดผสมเดียวกันวัสดุมาตรฐานทุติยภูมิที่เตรียมขึ้นทั้งหมดมีความเป็นเนื้อเดียวกัน

4.3.2 ความเป็นเนื้อเดียวกันระหว่างชุดผสม (Between-batch)

4.3.2.1 เปรียบความเป็นเนื้อเดียวกันของวัสดุมาตรฐานทุกความเข้มข้น (1, 4, 8, 11, 13%Br) จุดต่อจุดระหว่างชุดผสม โดยใช้ค่าเฉลี่ยความเข้มข้นเอ็กเรย์ ของวัสดุมาตรฐานจำนวน 3 ซีน ($n=3$) และใช้การทดสอบ F-test ที่ระดับความเชื่อมั่น 95% ในตาราง F (ภาคผนวก ก-3) ผลการทดสอบเป็นดังตารางที่ 4.5 - 4.8

ตารางที่ 4.5 ผลการทดสอบความเป็นเนื้อเดียวกันระหว่างชุดผสมของวัสดุมาตรฐานปฐมภูมิ Primary Saytex โดยใช้ F-test

ทดสอบ ความเป็น เนื้อเดียวกัน	วัสดุมาตรฐานปฐมภูมิ Primary Saytex				เกณฑ์ $F_{cal} < F_{cri}$	ผลการ ทดสอบ
	$*(SD_1)^2$	$** (SD_2)^2$	F_{cal}	F_{cri}		
โบรมีน 1%	0.056	0.017	3.377	39.000	ไม่แตกต่างกัน	มีความเป็นเนื้อเดียวกัน
โบรมีน 4%	0.189	0.120	1.581	39.000	ไม่แตกต่างกัน	มีความเป็นเนื้อเดียวกัน
โบรมีน 8%	0.030	0.030	1.000	39.000	ไม่แตกต่างกัน	มีความเป็นเนื้อเดียวกัน
โบรมีน 11%	0.013	0.093	7.000	39.000	ไม่แตกต่างกัน	มีความเป็นเนื้อเดียวกัน
โบรมีน 13%	0.010	0.010	1.000	39.000	ไม่แตกต่างกัน	มีความเป็นเนื้อเดียวกัน

*ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานความเข้มรังสีเอกซ์เรย์ของชุดผสมที่1

**ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานความเข้มรังสีเอกซ์เรย์ของชุดผสมที่2

ตารางที่ 4.6 ผลการทดสอบความเป็นเนื้อเดียวกันระหว่างชุดผสมของวัสดุมาตรฐานปฐมภูมิ Primary FR-245 โดยใช้ F-test

ทดสอบ	วัสดุมาตรฐานปฐมภูมิ Primary FR-245					ผลการทดสอบ
	ความเป็นเนื้อเดียวกัน	$*(SD_1)^2$	$** (SD_2)^2$	F_{cal}	F_{cri}	
โบรมัน 1%	0.011	0.005	2.224	39.000	ไม่แตกต่างกัน	มีความเป็นเนื้อเดียวกัน
โบรมัน 4%	0.023	0.343	14.714	39.000	ไม่แตกต่างกัน	มีความเป็นเนื้อเดียวกัน
โบรมัน 8%	0.003	0.010	3.000	39.000	ไม่แตกต่างกัน	มีความเป็นเนื้อเดียวกัน
โบรมัน 11%	0.103	0.023	4.429	39.000	ไม่แตกต่างกัน	มีความเป็นเนื้อเดียวกัน
โบรมัน 13%	0.323	0.203	1.590	39.000	ไม่แตกต่างกัน	มีความเป็นเนื้อเดียวกัน

*ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานความเข้มรังสีเอกซ์เรย์ของชุดผสมที่1

**ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานความเข้มรังสีเอกซ์เรย์ของชุดผสมที่2

ตารางที่ 4.7 ผลการทดสอบความเป็นเนื้อเดียวกันระหว่างชุดผสมของวัสดุมาตรฐานทุติยภูมิ Saytex โดยใช้ F-test

ทดสอบ	วัสดุมาตรฐานทุติยภูมิ Saytex					ผลการทดสอบ
	ความเป็นเนื้อเดียวกัน	$*(SD_1)^2$	$** (SD_2)^2$	F_{cal}	F_{cri}	
โบรมีน 1%	0.031	0.105	3.408	39.000	ไม่แตกต่างกัน	มีความเป็นเนื้อเดียวกัน
โบรมีน 4%	0.573	0.070	8.221	39.000	ไม่แตกต่างกัน	มีความเป็นเนื้อเดียวกัน
โบรมีน 8%	0.123	0.063	1.947	39.000	ไม่แตกต่างกัน	มีความเป็นเนื้อเดียวกัน
โบรมีน 11%	0.603	0.043	13.923	39.000	ไม่แตกต่างกัน	มีความเป็นเนื้อเดียวกัน
โบรมีน 13%	0.070	0.023	3.000	39.000	ไม่แตกต่างกัน	มีความเป็นเนื้อเดียวกัน

*ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานความเข้มรังสีเอกซ์เรย์ของชุดผสมที่1

**ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานความเข้มรังสีเอกซ์เรย์ของชุดผสมที่2

ตารางที่ 4.8 ผลการทดสอบความเป็นเนื้อเดียวกันระหว่างชุดผสมของวัสดุมาตรฐานทุติยภูมิ FR245 โดยใช้ F-test

ทดสอบ	วัสดุมาตรฐานทุติยภูมิ FR245					ผลการทดสอบ
	ความเป็นเนื้อเดียวกัน	$*(SD_1)^2$	$** (SD_2)^2$	F_{cal}	F_{cri}	
โบรมัน 1%	0.156	0.022	7.179	39.000	ไม่แตกต่างกัน	มีความเป็นเนื้อเดียวกัน
โบรมัน 4%	0.021	0.085	4.025	39.000	ไม่แตกต่างกัน	มีความเป็นเนื้อเดียวกัน
โบรมัน 8%	0.043	0.743	17.154	39.000	ไม่แตกต่างกัน	มีความเป็นเนื้อเดียวกัน
โบรมัน 11%	0.250	3.573	14.293	39.000	ไม่แตกต่างกัน	มีความเป็นเนื้อเดียวกัน
โบรมัน 13%	0.493	0.030	16.444	39.000	ไม่แตกต่างกัน	มีความเป็นเนื้อเดียวกัน

*ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานความเข้มรังสีเอกเรย์ของชุดผสมที่ 1

**ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานความเข้มรังสีเอกเรย์ของชุดผสมที่ 2

จากตารางที่ 4.5 - 4.8 การทดสอบความเป็นเนื้อเดียวกันความเข้มข้นจุดต่อจุดระหว่างชุดผสมของวัสดุมาตรฐานที่เตรียมขึ้นทั้งหมดด้วยการทดสอบ F-test โดยใช้ความเข้มรังสีเอกเรย์ระหว่างชุดผสมที่ 1 และชุดผสมที่ 2 พบว่าวัสดุมาตรฐานปฐภูมิได้ค่า F_{cal} อยู่ระหว่าง 1.000 - 14.714 และวัสดุมาตรฐานทุติยภูมิได้ค่า F_{cal} อยู่ระหว่าง 1.947 - 17.154 เมื่อทำการเปรียบเทียบกับค่า F_{cri} จากตาราง F (ภาคผนวก ก-3) ที่ความเชื่อมั่น 95% (F_{cri} 39.000) F_{cal} ที่ได้จากการทดสอบทั้งหมด มีค่าน้อยกว่าค่า F_{cri} ดังนั้นความเข้มรังสีเอกเรย์ระหว่างชุดผสมที่ 1 และชุดผสมที่ 2 ไม่มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ [25] แสดงว่าวัสดุมาตรฐานที่เตรียมขึ้นมีความเป็นเนื้อเดียวกันทั้ง 2 ชุดผสม มีความเที่ยงในการผสมทั้ง 2 ชุดผสม และให้ผลการทดสอบที่ไม่แตกต่างกัน

4.3.2.2 เปรียบเทียบความเป็นเนื้อเดียวกันของเนื้อเยื่อทั้งหมดที่ซูดทุกความเข้มข้นของวัสดุมาตรฐาน (1, 4, 8, 11, 13%Br) ระหว่างซูดผสมที่ 1 และซูดผสมที่ 2 โดยใช้ค่าเฉลี่ยความเข้มรังสีเอ็กซ์เรย์ของวัสดุมาตรฐานจำนวน 3 ซีน (n=3) และใช้การทดสอบ t-test แบบที่ละคู่ (Paired t-test) ที่ระดับความเชื่อมั่น 95% ในตาราง t (ภาคผนวก ก-4) ผลการทดสอบเป็นดังตารางที่ 4.9

ตารางที่ 4.9 ผลการทดสอบความเป็นเนื้อเดียวกันของวัสดุมาตรฐานระหว่างซูดผสม โดยใช้ Paired t-test

ทดสอบความเป็นเนื้อเดียวกัน	Primary Saytex	Primary FR245	Saytex	FR245
*ค่าเฉลี่ยของ $ d $	0.374	0.743	0.511	0.331
**SD ของ d	1.060	1.109	0.895	0.948
ค่า t จากการคำนวณ (t_{cal})	0.789	1.277	1.496	0.780
ค่า t จากการตาราง (t_{cri})	2.776	2.776	2.776	2.776
เกณฑ์ $t_{cal} < t_{cri}$	ไม่แตกต่างกัน อย่างมี นัยสำคัญ	ไม่แตกต่างกัน อย่างมี นัยสำคัญ	ไม่แตกต่างกัน อย่างมี นัยสำคัญ	ไม่แตกต่างกัน อย่างมี นัยสำคัญ
ผลการทดสอบ	มีความเป็นเนื้อเดียวกัน	มีความเป็นเนื้อเดียวกัน	มีความเป็นเนื้อเดียวกัน	มีความเป็นเนื้อเดียวกัน

*ผลเฉลี่ยค่าความแตกต่างของความเข้มรังสีเอ็กซ์เรย์ระหว่างซูดผสมที่ 1 และซูดที่ผสม 2

**ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานของค่าความแตกต่างของความเข้มรังสีเอ็กซ์เรย์ระหว่างซูดผสมที่ 1 และซูดผสมที่ 2

จากตารางที่ 4.9 การทดสอบความเป็นเนื้อเดียวกันระหว่างซูดผสมของวัสดุมาตรฐานที่เตรียมขึ้นทั้งหมดด้วยการทดสอบ t-test แบบที่ละคู่ โดยใช้ความเข้มรังสีเอ็กซ์เรย์ระหว่างซูดผสมที่ 1 และซูดผสมที่ 2 พบว่าวัสดุมาตรฐานปฐมภูมิได้ค่า t_{cal} อยู่ระหว่าง 0.789 - 1.277 และวัสดุมาตรฐานทุติยภูมิได้ค่า t_{cal} อยู่ระหว่าง 0.780 - 1.496 เมื่อทำการเปรียบเทียบกับค่า t_{cri} จากตาราง t (ภาคผนวก ก-4) ที่ความเชื่อมั่น 95% (t_{cri} 2.776) t_{cal} ที่ได้จากการทดสอบทั้งหมดมีค่า

น้อยกว่าค่า t_{crit} ดังนั้นผลการทดสอบทั้ง 2 ชุดผสมที่ได้ไม่มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ [25] แสดงว่าวัสดุมาตรฐานที่เตรียมขึ้นมีความเป็นเนื้อเดียวกันทั้งสองชุดผสม มีความแม่นยำในการเตรียมวัสดุมาตรฐานทั้งสองชุดผสม และให้ผลการทดสอบที่ไม่แตกต่างกัน

การทดสอบความเป็นเนื้อเดียวกันของวัสดุมาตรฐานที่เตรียมขึ้นทั้งในชุดผสมเอง (In-batch) และระหว่างชุดผสม (Between-batch) พบว่ามีความเป็นเนื้อเดียวกันสูง ซึ่งเป็นคุณสมบัติของวัสดุมาตรฐานที่ดี [17] อีกทั้งยังแสดงว่าวิธีการเตรียมวัสดุมาตรฐานมีความเที่ยงสามารถเตรียมวัสดุมาตรฐานที่มีลักษณะเดียวได้ และมีความแม่นยำสูง สามารถเตรียมวัสดุมาตรฐานทั้งสองชุดผสมที่มีความเข้มข้นใกล้เคียงกัน

4.4 การทดสอบความเสถียรของวัสดุมาตรฐาน

ปริมาณโบรมีนในวัสดุมาตรฐานต้องมีความเสถียร ไม่เปลี่ยนแปลงเมื่อเก็บไว้ในสภาวะอุณหภูมิห้องในระยะเวลาใดเวลาหนึ่ง วัสดุมาตรฐานที่เตรียมทุกชุดจำนวน 3 ชั้น ($n=3$) วัสดุมาตรฐานทั้งหมดถูกเก็บไว้ในตู้ควบคุมความชื้น ทดสอบความเสถียรทั้งชุดทุกความเข้มข้นของวัสดุมาตรฐาน (1, 4, 8, 11, 13%Br) โดยการเปรียบเทียบความเข้มข้นของรังสีเอ็กซ์เรย์ระหว่างเดือนที่ 1 และเดือนที่ 6 หลังจากการเตรียมวัสดุมาตรฐาน ใช้การทดสอบ t-test แบบที่ละคู่ (Paired t-test) ที่ระดับความเชื่อมั่น 95% ในตาราง t (ภาคผนวก ก-4) ผลการทดสอบเป็นดังตารางที่ 4.10

ตารางที่ 4.10 ผลการทดสอบความเสถียรของวัสดุมาตรฐานโดยใช้ Paired t-test

การทดสอบ ความเสถียร	Primary Saytex	Primary FR245	Saytex	FR245
*ค่าเฉลี่ยของ $ d $	0.234	0.092	0.266	0.059
**SD ของ d	0.238	0.110	0.330	0.365
ค่า t จากการคำนวณ (t_{cal})	2.191	1.872	1.801	0.363
ค่า t จากการตาราง (t_{cri})	2.776	2.776	2.776	2.776
เกณฑ์ $t_{cal} < t_{cri}$	ไม่แตกต่างกัน อย่างมี นัยสำคัญ	ไม่แตกต่างกัน อย่างมี นัยสำคัญ	ไม่แตกต่างกัน อย่างมี นัยสำคัญ	ไม่แตกต่าง กันอย่างมี นัยสำคัญ
ผลการทดสอบ	มีความเสถียร	มีความเสถียร	มีความเสถียร	มีความเสถียร

*ผลเฉลี่ยค่าความแตกต่างของความเข้มรังสีเอ็กซ์เรย์ระหว่างเดือนที่ 1 และเดือนที่ 6

**ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานของค่าความแตกต่างของความเข้มรังสีเอ็กซ์เรย์ระหว่างเดือนที่ 1 และเดือนที่ 6

จากตารางที่ 4.10 การทดสอบความเสถียรของวัสดุมาตรฐานที่เตรียมขึ้นทั้งหมดด้วยการทดสอบ t-test แบบทีละคู่ โดยใช้ความเข้มรังสีเอ็กซ์เรย์ระหว่างเดือนที่ 1 และเดือนที่ 6 พบว่าวัสดุมาตรฐานปฐมภูมิได้ค่า t_{cal} อยู่ระหว่าง 1.872 - 2.191 และวัสดุมาตรฐานทุติยภูมิได้ค่า t_{cal} อยู่ระหว่าง 0.363 - 1.801 เมื่อทำการเปรียบเทียบกับค่า t_{cri} จากตาราง t (ภาคผนวก ก-4) ที่ความเชื่อมั่น 95% (t_{cri} 2.776) t_{cal} ที่ได้จากการทดสอบทั้งหมดมีค่าน้อยกว่าค่า t_{cri} ดังนั้น ผลการทดสอบความเสถียรของวัสดุมาตรฐานที่ได้ไม่มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยยะสำคัญ [25] แสดงว่าวัสดุมาตรฐานที่เตรียมขึ้นมีความเสถียร ปริมาณโบรมินไม่เปลี่ยนแปลงเมื่อเวลาผ่านไปภายใน 6 เดือน

4.5 การทดสอบขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัด (Limit of detection, LOD) และขีดจำกัดการตรวจวัดเชิงปริมาณ (Limit of quantification, LOQ)

วิธีที่ 1 ทดสอบหา LOD เพื่อให้ทราบปริมาณหรือความเข้มข้นของโบรมีนที่ต่ำที่สุดในสารตัวอย่างที่สามารถวิเคราะห์ได้ และทดสอบหา LOQ เพื่อให้ทราบปริมาณหรือความเข้มข้นน้อยที่สุดที่สามารถรายงานค่าได้อย่างมีความน่าเชื่อถือ โดยนำวัสดุมาตรฐานที่ปราศจากโบรมีน (Blank HIPS) ทดสอบกับกราฟมาตรฐานที่พัฒนาขึ้น โดยทำ 10 ซ้ำ เพื่อหาค่าเฉลี่ย และส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน ผลการทดสอบดังตารางที่ 4.11

ตารางที่ 4.11 ผลการทดสอบ LOD และ LOQ วิธีที่ 1 ของกราฟมาตรฐาน

วัสดุมาตรฐาน	Blank (n=10) (%โบรมีน โดยน้ำหนัก)	SD	LOD (%โบรมีน โดย น้ำหนัก)	LOQ (%โบรมีน โดย น้ำหนัก)
ชนิดที่ 1 วัสดุมาตรฐานปฐมภูมิ Primary Saytex	0.00338	0.00008	0.0036	0.0042
ชนิดที่ 2 วัสดุมาตรฐานปฐมภูมิ Primary FR245	0.00330	0.00005	0.0034	0.0038
ชนิดที่ 1 วัสดุมาตรฐานทุติยภูมิ Saytex	0.00343	0.00009	0.0037	0.0044
ชนิดที่ 2 วัสดุมาตรฐานทุติยภูมิ FR245	0.00338	0.00008	0.0036	0.0042

$$\text{LOD} = \text{ค่าเฉลี่ย} + (3 \times \text{SD})$$

$$\text{LOQ} = \text{ค่าเฉลี่ย} + (10 \times \text{SD})$$

วิธีที่ 2 ทดสอบหา LOD เพื่อให้ทราบปริมาณหรือความเข้มข้นของโบรมีนที่ต่ำที่สุดในสารตัวอย่างที่สามารถวิเคราะห์ได้ และทดสอบหา LOQ เพื่อให้ทราบปริมาณหรือความเข้มข้นน้อยที่สุดที่สามารถรายงานค่าได้อย่าง มีความน่าเชื่อถือ โดยใช้การคำนวณค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานของการถดถอยเชิงเส้น (Residual standard deviation of regression line, S_d) และความชัน (Slope) ของกราฟมาตรฐานที่สร้างขึ้น ผลการทดสอบดังตารางที่ 4.12

ตารางที่ 4.12 ผลการทดสอบ LOD และ LOQ วิธีที่ 2 ของกราฟมาตรฐาน

วัสดุมาตรฐาน	S_a	ความชัน (m)	LOD (%โบรมีน โดยน้ำหนัก)	LOQ (%โบรมีน โดยน้ำหนัก)
ชนิดที่ 1 วัสดุมาตรฐานปฐมภูมิ Primary Saytex	0.4213	2.8404	0.4450	1.4833
ชนิดที่ 2 วัสดุมาตรฐานปฐมภูมิ Primary FR245	0.2939	2.8026	0.3146	1.0487
ชนิดที่ 1 วัสดุมาตรฐานทุติยภูมิ Saytex	0.3652	2.7904	0.3926	1.3086
ชนิดที่ 2 วัสดุมาตรฐานทุติยภูมิ FR245	0.3267	2.8138	0.3483	1.1611

$$\text{LOD} = (3 \times S_a) / m$$

$$\text{LOQ} = (10 \times S_a) / m$$

4.6 การทดสอบความแม่นยำ (Accuracy) และความเที่ยง (Precision) ของวิธีวิเคราะห์

ความแม่นยำของวิธีทดสอบสามารถบอกได้ถึงระดับความใกล้เคียงของค่าความเข้มข้นที่วัดได้กับค่าความเข้มข้นของสารจริง ตรวจสอบความแม่นยำโดยนำวัสดุมาตรฐานด้วยสารอ้างอิงมาตรฐานภายใน (In-house standard) ที่มีความเข้มข้นของโบรมีน 10% โดยน้ำหนัก นำมาทดสอบความแม่นยำกับกราฟมาตรฐานที่พัฒนาขึ้นในเทอมของร้อยละการคืนกลับ (% Recovery) และระดับความถูกต้องในรูปของความผิดพลาดสัมพัทธ์ (Relative error) ซึ่งให้ผลการทดสอบดังตารางที่ 4.13

ความเที่ยงของวิธีทดสอบสามารถบอกได้ถึงการทำซ้ำ ยังได้ผลการทดสอบใกล้เคียงเดิม ตรวจสอบความเที่ยง โดยนำวัสดุมาตรฐานด้วยสารอ้างอิงมาตรฐานภายใน (In-house standard) ที่มีความเข้มข้นของโบรมีน 10% โดยน้ำหนัก นำมาทดสอบความเที่ยงกับกราฟมาตรฐานที่พัฒนาขึ้นในเทอมร้อยละค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (Relative standard deviation, %RSD) ซึ่งให้ผลการทดสอบดังตารางที่ 4.13

ตารางที่ 4.13 ผลการทดสอบความแม่นยำและความเที่ยงของกราฟมาตรฐาน

ชื่อ กราฟ มาตรฐาน	ปริมาณโบรมีน ที่เติมภายใน วัสดุมาตรฐาน	***%RSD	ปริมาณ โบรมีน ที่วัดได้	**%Recovery	***Relative error
Primary Saytex	10.020	0.340	10.064	100.4	0.44
Primary FR245	9.996	0.115	9.859	98.6	1.38
Saytex	9.992	0.623	10.416	104.1	4.15
FR245	10.001	0.329	10.359	103.1	3.14

***%RSD = %RSD = (SD x 100) / ค่าเฉลี่ย

**%Recovery = (ปริมาณโบรมีนที่วัดได้ - ปริมาณโบรมีนของ Blank) / ปริมาณโบรมีนที่เติม

***Relative error = (ปริมาณโบรมีนที่วัดได้ - ปริมาณโบรมีนที่เติม) / ปริมาณโบรมีนที่เติม

จากผลการทดสอบความแม่นยำของวิธีที่พัฒนาขึ้น ในเทอมของร้อยละการคืนกลับจะเห็นได้ว่ากราฟมาตรฐานทั้งหมดมีค่าร้อยละการคืนกลับ อยู่ในช่วง 98.6 - 104.1% ซึ่งผ่านเกณฑ์การยอมรับที่ 90 - 110% [27] และในเทอมของความผิดพลาดสัมพัทธ์อยู่ในช่วง 0.44 - 4.15% ซึ่งอยู่ในเกณฑ์ที่ยอมรับคือไม่เกิน 10% เช่นกัน [28] แสดงว่า วิธีที่พัฒนาขึ้นมีความแม่นยำที่ยอมรับได้

จากผลการทดสอบความเที่ยงของวิธีที่พัฒนาขึ้น ในเทอมของร้อยละค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (% RSD) จะเห็นได้ว่ากราฟมาตรฐานทั้งหมดมี %RSD อยู่ในช่วง 0.115 - 0.623% วัสดุมาตรฐานอ้างอิงมาตรฐานภายใน (In-house standard) ที่ใช้ทดสอบมีที่มีความเข้มข้นของโบรมีน 10% โดยน้ำหนัก ซึ่งเปรียบเทียบกับเกณฑ์ที่สามารถยอมรับได้คือ %RSD ไม่เกิน 1.9% [26] แสดงว่าวิธีที่พัฒนาขึ้นมีความเที่ยงที่ยอมรับได้ สามารถวิเคราะห์ตัวอย่างซ้ำแล้วได้ค่าความเข้มข้นใกล้เคียงกับค่าเดิม

ทดลองนำวัสดุมาตรฐานอ้างอิงภายใน (In-house standard 10%Br) ทั้งประเภทปฐมภูมิ และทุติยภูมิ ทดสอบกับกราฟมาตรฐานที่ต่างชนิดกัน นำผลการทดสอบ 2 ชุดมาเปรียบเทียบกัน โดยคำนวณหาร้อยละความแตกต่างสัมพัทธ์ (Relative percent differences, %RPD) แสดงผลการทดสอบดังตารางที่ 4.14 - 4.15

ตารางที่ 4.14 ผลการทดสอบร้อยละความแตกต่างสัมพัทธ์ (%RPD) ของกราฟมาตรฐานปฐมภูมิ

ชื่อวัสดุ มาตรฐาน	ผลจากกราฟ มาตรฐาน Primary Saytex (%โดยน้ำหนัก) (R ₁)	ผลจากกราฟ มาตรฐาน Primary FR245 (%โดยน้ำหนัก) (R ₂)	ความ แตกต่าง ระหว่างการ ทดลอง (R ₁ -R ₂)	ค่าเฉลี่ย ระหว่างการ ทดลอง	ร้อยละ ความ แตกต่าง สัมพัทธ์ (%RPD)
Br 10%	10.064	10.158	0.094	10.111	0.928
Primary Saytex					
Br 10%	9.768	9.859	0.090	9.814	0.919
Primary FR245					

$$\%RPD = (|R_1 - R_2| / \text{ค่าเฉลี่ยระหว่าง } R_1 \text{ และ } R_2) \times 100$$

ตารางที่ 4.15 ผลการทดสอบร้อยละความแตกต่างสัมพัทธ์ (%RPD) ของกราฟมาตรฐานทุติยภูมิ

ชื่อวัสดุ มาตรฐาน	ผลจากกราฟ มาตรฐาน Saytex (%โดยน้ำหนัก) (R ₁)	ผลจากกราฟ มาตรฐาน FR245 (%โดยน้ำหนัก) (R ₂)	ความ แตกต่าง ระหว่างการ ทดลอง (R ₁ -R ₂)	ค่าเฉลี่ย ระหว่างการ ทดลอง	ร้อยละ ความ แตกต่าง สัมพัทธ์ (%RPD)
Br 10%	10.416	10.189	0.227	10.303	2.203
Saytex					
Br 10%	10.594	10.359	0.235	10.477	2.243
FR245					

$$\%RPD = (|R_1 - R_2| / \text{ค่าเฉลี่ยระหว่าง } R_1 \text{ และ } R_2) \times 100$$

จากผลการทดสอบหาร้อยละความแตกต่างสัมพัทธ์ (%RPD) ของกราฟมาตรฐานปฐมภูมิ และทุติยภูมิ พบว่า %RPD อยู่ในช่วง 0.919 - 2.243% สามารถยอมรับได้ เปรียบเทียบกับเกณฑ์ คือ %RPD ไม่เกิน 10% [25] แสดงว่าผลการทดสอบไม่แตกต่างกัน 2 ชนิดของกราฟมาตรฐานปฐมภูมิและทุติยภูมิ สามารถใช้กราฟมาตรฐานในประเภทเดียวกันได้

4.7 การทดสอบกับตัวอย่างจริง

นำตัวอย่าง HIPS ที่ผลิตจริงในเกรดที่เดิมสารหน่วงการติดไฟทั้ง 2 ชนิด นำมาทดสอบกับวิธีที่พัฒนาขึ้นภายใต้สภาวะการวิเคราะห์ได้เกี่ยวกับการทำกราฟมาตรฐาน ทดสอบโดยใช้กราฟมาตรฐาน Primary Saytex และ Primary FR245 อีกทั้งใช้การทดสอบด้วยการวิเคราะห์กึ่งปริมาณ (Semi-quantitative) ด้วยโปรแกรม QuantExpress ซึ่งถูกใช้เป็นวิธีตรวจวัดที่ใช้อยู่ในปัจจุบัน เป็นชุดโปรแกรมสำเร็จรูปของผู้ผลิตเครื่อง (Bruker) ทดสอบกับตัวอย่างทั้งหมด 7 ตัวอย่าง ได้ผลการทดสอบ และคำนวณ Relative error เปรียบเทียบกับปริมาณโบรมีนที่เดิมลงไปในแต่ละตัวอย่าง ผลการทดสอบแสดงดังตารางที่ 4.16

ตารางที่ 4.16 ผลการทดสอบกับตัวอย่างจริง

ชื่อตัวอย่าง	ชนิดของสารหน่วงไฟประเภทโบรมีน	ปริมาณโบรมีนที่เดิม %โบรมีน โดยน้ำหนัก	Primary Saytex	Primary FR245	QuantExpress
			%โบรมีน โดยน้ำหนัก *(Relative error)	%โบรมีน โดยน้ำหนัก *(Relative error)	%โบรมีน โดยน้ำหนัก *(Relative error)
A	Saytex8010	10.28	10.06 (2.18)	10.13 (1.42)	7.90 (23.15)
B	Saytex8010	10.25	9.64 (5.91)	9.64 (5.96)	7.69 (24.98)
C	Saytex8010	10.25	9.50 (7.35)	9.61 (6.27)	7.27 (29.07)
D	Saytex8010	10.25	10.00 (2.41)	10.16 (0.91)	8.44 (17.66)
E	Saytex8010	10.25	9.77 (4.73)	9.82 (4.17)	8.01 (21.85)
F	Saytex8010	8.13	8.28 (1.90)	8.34 (2.57)	6.97 (14.27)
G	FR245	9.15	9.45 (3.30)	9.56 (4.47)	8.60 (6.01)

*Relative error = $\frac{\text{ค่าที่วัดได้} - \text{ค่าจริง (ที่เดิม)}}{\text{ค่าจริง (ที่เดิม)}} \times 100$

จากผลการทดสอบพบว่า เมื่อนำตัวอย่างมาทดสอบกับวิธีที่พัฒนาขึ้น ทั้งสองกราฟมาตรฐานให้ผลการทดสอบที่ถูกต้องและแม่นยำกว่าการใช้โปรแกรม QuantExpress ซึ่งถูกใช้เป็นวิธีตรวจวัดที่ใช้อยู่ในปัจจุบัน ค่า Relative error ของการใช้โปรแกรม QuantExpress มีค่าสูงกว่าการใช้กราฟมาตรฐานที่พัฒนาขึ้น เนื่องจากกราฟมาตรฐานถูกสร้างขึ้นจากวัสดุมาตรฐานที่มี

คุณสมบัติเหมาะสมสำหรับวิธี XRF ได้แก่ องค์ประกอบเหมือนกับตัวอย่าง ทั้งชนิดของพอลิเมอร์ สารเติมแต่งอื่นที่เติมลงไปนอกจากสารหน่วงไฟ ลักษณะทางกายภาพทั้งวัสดุมาตรฐานและตัวอย่างเหมือนกัน ครอบคลุมช่วงความเข้มข้นของธาตุที่ต้องการวิเคราะห์ วัสดุมาตรฐานมีความเป็นเนื้อเดียวกันและความเสถียรสูง [9, 17] จากเหตุผลที่กล่าวมาข้างต้นทำให้วิธีที่พัฒนาขึ้น ถูกต้องและแม่นยำกว่าวิธีทั่วไป

เปรียบเทียบผลการทดสอบระหว่างผลที่ได้จากกราฟมาตรฐานปฐมภูมิชนิดที่ 1 (Primary Saytex) กับ ผลที่ได้จากกราฟมาตรฐานปฐมภูมิชนิดที่ 2 (Primary FR245) คำนวณหาร้อยละความแตกต่างสัมพัทธ์ (Relative percent difference, %RPD) แสดงผลการทดสอบดังตารางที่ 4.17

ตารางที่ 4.17 ผลการทดสอบร้อยละความแตกต่างสัมพัทธ์ (%RPD) ของกราฟมาตรฐานปฐมภูมิกับตัวอย่างจริง

ชื่อตัวอย่าง	ชนิดของสารหน่วงไฟประเภทโบรมีน	ผลจากกราฟมาตรฐานปฐมภูมิ Saytex (%โดยน้ำหนัก) (R_1)	ผลจากกราฟมาตรฐานปฐมภูมิ FR245 (%โดยน้ำหนัก) (R_2)	%RPD
A	Saytex8010	10.06	10.13	0.77
B	Saytex8010	9.64	9.64	0.06
C	Saytex8010	9.50	9.61	1.17
D	Saytex8010	10.00	10.16	1.52
E	Saytex8010	9.77	9.82	0.59
F	Saytex8010	8.28	8.34	0.66
G	FR245	9.45	9.56	1.13

$$\%RPD = (|R_1 - R_2| / \text{ค่าเฉลี่ยระหว่าง } R_1 \text{ และ } R_2) \times 100$$

จากผลการทดสอบหาร้อยละความแตกต่างสัมพัทธ์ (%RPD) ระหว่างผลที่ได้จากกราฟมาตรฐานปฐมภูมิชนิดที่ 1 (Primary Saytex) กับ ผลที่ได้จากกราฟมาตรฐานปฐมภูมิชนิดที่ 2 (Primary FR245) ทดสอบกับตัวอย่างจริง พบว่า %RPD อยู่ในช่วง 0.06 - 1.17% ซึ่งอยู่ในเกณฑ์สามารถยอมรับไม่เกิน 10% [25] แสดงว่าผลการทดสอบจากกราฟมาตรฐานปฐมภูมิไม่แตกต่างทั้ง 2 ชนิด เมื่อใช้ทดสอบกับตัวอย่างจริง

4.8 การประยุกต์ใช้วิธีที่พัฒนาขึ้น

จากปัญหาที่นักวิจัยและพัฒนาผลิตภัณฑ์ HIPS ในเกรดที่เติมสารหน่วงไฟ พบปัญหาเกี่ยวกับการหาปริมาณโบรมีนที่แน่นอนในตัวอย่าง และพบปัญหาเกี่ยวกับการทดสอบการลามไฟ จึงเป็นแนวคิดในการทำงานวิจัยนี้ นอกจากนี้ยังสามารถนำไปประยุกต์ใช้ได้ไปอีกหลาย ๆ ปัญหา ดังนี้

1. งานวิจัยและพัฒนาผลิตภัณฑ์ที่ต้องเติมสารหน่วงไฟประเภทโบรมีน การพัฒนาสูตรในการผสมใช้ปริมาณโบรมีนไม่มากนัก แต่ยังให้ประสิทธิภาพการหน่วงไฟที่ดี นั่นคือการลดต้นทุนในการผลิต และยังสามารถใช้ทดสอบประสิทธิภาพของเครื่องผสมทั้งในห้องปฏิบัติการ และในกระบวนการผลิตจริง

2. กระบวนการควบคุมคุณภาพในการผลิต

3. ใช้เป็นวิธีทดสอบเบื้องต้นก่อนส่งทดสอบการลามไฟที่ต้องการใบรับรองจากสถาบันภายนอกซึ่งมีราคาค่อนข้างสูง ปริมาณโบรมีนที่อยู่ภายในผลิตภัณฑ์สามารถทำให้คัดกรองผลิตภัณฑ์ก่อนส่งทดสอบได้ และสามารถหาสาเหตุที่การทดสอบการลามไฟไม่ผ่าน

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัย และข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้เป็นการพัฒนาวิธีสำหรับการตรวจวัดสารหน่วงการติดไฟโบรมีนเนเทตในพอลิโพรพิลีนชนิดทนแรงกระแทกสูงด้วยวิธีเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรเมตรี สามารถสรุปผลได้ดังต่อไปนี้

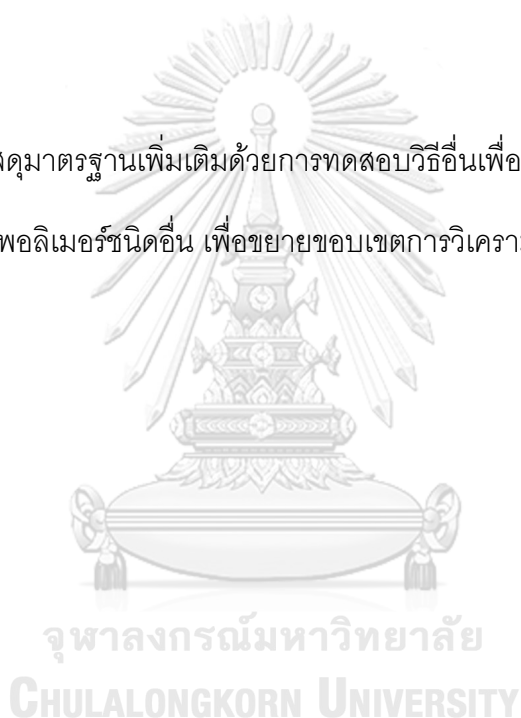
1. เตรียมวัสดุมาตรฐานช่วงความเข้มข้นของโบรมีนคิดเป็นร้อยละโดยน้ำหนัก 1, 4, 8, 11, 13 ทั้งชนิดปฐมภูมิ และทุติยภูมิ โดยเตรียมให้มีองค์ประกอบคล้ายกับตัวอย่างมากที่สุด เพื่อลดผลกระทบของเมตริกซ์
2. สร้างกราฟมาตรฐานโดยใช้วัสดุมาตรฐานที่เตรียมขึ้นด้วยวิธี XRF ในช่วงความเข้มข้นของโบรมีนคิดเป็นร้อยละโดยน้ำหนัก 1, 4, 8, 11, 13 มีความเป็นเส้นตรงของกราฟมาตรฐานที่ดี ($r^2 > 0.995$) ซึ่งอยู่ในเกณฑ์ที่ยอมรับได้
3. วัสดุมาตรฐานที่เตรียมขึ้นมีความเป็นเนื้อเดียวกันสูงทั้งในชุดผสมเดียวกัน และระหว่างชุดผสม
4. วัสดุมาตรฐานที่เตรียมขึ้นมีความเสถียรสูง ปริมาณรังสีเอ็กซ์เรย์ที่วัดได้ไม่ลดลงตลอดการทดสอบ 6 เดือน
5. วิธีทดสอบที่พัฒนาขึ้นมีค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัด (Limit of detection, LOD) อยู่ในช่วง 0.32 - 0.45 %โบรมีนโดยน้ำหนัก และมีค่าขีดจำกัดการตรวจวัดเชิงปริมาณ (Limit of quantification, LOQ) อยู่ในช่วง 1.05 - 1.48%โบรมีนโดยน้ำหนัก
6. วิธีทดสอบที่พัฒนาขึ้นมีความแม่นยำดี ให้ค่าร้อยละการคืนกลับ (%Recovery) อยู่ในช่วง 98.6 - 104.1% และความผิดพลาดสัมพัทธ์ (Relative error) อยู่ในช่วง 0.44 - 4.15 ซึ่งอยู่ในเกณฑ์ที่ยอมรับได้
7. วิธีทดสอบที่พัฒนาขึ้นความเที่ยงที่ดี ให้ร้อยละค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (Relative standard deviation, %RSD) อยู่ในช่วง 0.12 - 0.62% ซึ่งอยู่ในเกณฑ์ที่ยอมรับได้

8. เมื่อนำวิธีทดสอบที่พัฒนาขึ้นไปประยุกต์ใช้กับตัวอย่างจริง พบว่าสามารถวิเคราะห์ปริมาณโบรมีนได้อย่างถูกต้อง และแม่นยำกว่าวิธีการกึ่งปริมาณ (Semi-quantitative) ที่ใช้กันโดยทั่วไป

9. ได้วิธีทดสอบที่สามารถวิเคราะห์ปริมาณโบรมีนในตัวอย่างชนิดพอลิเมอร์ได้อย่างถูกต้อง แม่นยำ รวดเร็ว เหมาะสมกับตัวอย่าง ไม่ต้องผ่านขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างที่ยุ่งยาก ราคาต่อการวิเคราะห์ไม่สูงมากนัก อีกทั้งยังไม่ทำลายตัวอย่าง และสามารถนำไปประยุกต์ใช้กับงานควบคุมคุณภาพ และงานวิจัยพัฒนาผลิตภัณฑ์ได้อีกด้วย

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ทดสอบวัสดุมาตรฐานเพิ่มเติมด้วยการทดสอบวิธีอื่นเพื่อหาปริมาณโบรมีนที่แน่นอน
2. ทดลองใช้พอลิเมอร์ชนิดอื่น เพื่อขยายขอบเขตการวิเคราะห์



บรรณานุกรม

1. Level Two Polymers Up Close and Personal-Polystyrene. <https://www.pslc.ws/macrog/level2.htm> (accessed 23 August).
2. Bart, J. C. J., *Additive in polymer : Industrial analysis and application*. John Wiley&Son Ltd: Chichester, 2005.
3. ธนาวดี ลีจากภัย, สารหน่วงการติดไฟ (Flame retardant). วารสารเทคโนโลยีวัสดุ 2003, 33, 30-33.
4. ชัยณัฐ เจตน์จรุงวงศ์. ยางธรรมชาติเติมแต่งด้วยสารหน่วงไฟที่ปราศจากฮาโลเจน. จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2007.
5. อิทธิพล แจ่มชัด. Polymer Additive: Basic Understandings 2016.
6. Flórez, M. R.; Resano, M., Direct determination of bromine in plastic materials by means of solid sampling high-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B* 2013, 88, 32-39.
7. Mans, C.; Hanning, S.; Simons, C.; Wegner, A.; Ben, A. J.; Kreyenschmidt, M., Development of suitable plastic standards for X-ray fluorescence analysis. *Spectrochimica Acta Part B* 2007, 62, 116-122.
8. Mans, C.; Simons, C.; Hanning, S.; Janben, A.; Alber, D.; Radtke, M.; Reinholz, U.; Buhler, A.; Kreyenschmidt, M., New polymeric candidate reference materials for XRF and LA-ICP-MS –development and preliminary characterization. *X-Ray Spectrom* 2015, 139, 112-122.
9. แม้น อมรสิทธิ์ และคณะ, หลักการและเทคนิคการวิเคราะห์เชิงเครื่องมือ. ชวนพิมพ์: กรุงเทพมหานคร, 2015.
10. อูราวรรณ อุ่นแก้ว, ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับเครื่องเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนส์สเปกโทรมิเตอร์หลักการและเทคนิคการวิเคราะห์เชิงเครื่องมือ. วารสารกรมวิทยาศาสตร์บริการ 1996, 140, 28-31.
11. Rigaku. X-ray Fluorescence Analysis School 2018.
12. Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Crouch, S. R., *Principles of instrumental analysis*. Thomson Brooks/Cole: Belmont, 2007.
13. Anne., W. Bruker Workshop for XRF-Spectrometry 2014.
14. คณินิจ สกุลศรีผ่อง. การพัฒนาระบบวิเคราะห์ธาตุเบาด้วยการเรืองรังสีเอกซ์แบบแจกแจงพลังงานที่กระตุ้นด้วยหลอดรังสีเอกซ์. จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2010.

15. Bruker. Calculating & Maintaining Calibration Lines SPECTRA plus for S8 TIGER spectrometers 2018.
16. ศิริลักษณ์ สาดรา. การหาความหนาและความบริสุทธิ์ของแผ่นทองคำเปลวด้วยเทคนิคการเรืองรังสีเอกซ์แบบไม่ทำลาย. จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2015.
17. Guzzonato, A.; Puype, F.; Harrad, S. J., Improving the accuracy of hand-held X-ray fluorescence spectrometers as a tool for monitoring brominated flame retardants in waste polymers. *Chemosphere* 2016, 159, 89-95.
18. Bruker. Sample Preparation for XRF Analysis Powders, Liquids and Solids 2015.
19. Thomas, P.; Linsinger, J.; Voorspoels, S.; Liebich, Results of an interlaboratory comparison on the determination of polybrominated flame retardants in poly(ethyleneterephthalate). *Anal Bioanal Chem* 2008, 390, 399-409.
20. Linsinger, T.; Liebich, A.; Przyk, E.; Lamberty, A. *The certification of the mass fraction of, As, Br, Cd, Cl, Cr, Hg, Pb, S and Sb and the assignment of indicative values for Sn and Zn in two polyethylene reference materials*; Institute for Reference Materials and Measurements Belgium, 2015.
21. Miskolczi, N.; Hall, W. J.; Borsodi, N.; Williams, P. T.; Angyal, A., A comparison of different analytical techniques (energy dispersive X-ray fluorescent spectrometry, bomb calorimetry combined with ion chromatography and inductively coupled plasma–optical emission spectrometry) for the determination of the bromine and antimony content of samples. *Microchemical Journal* 2011, 99, 60-66.
22. Izgi, B.; Kayar, M., Determination of bromine and tin compounds in plastics using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS). *Talanta* 2015, 139, 112-122.
23. Bichinho, K. M.; Pires, G. V.; Stedile, F. C.; Dos Santos, J. H. Z.; Wolf, C. R., Determination of catalyst metal residues in polymers by X-ray fluorescence. *Spectrochimica Acta Part B* 2005, 60, 599-604.
24. Ostermann, M.; Berger, A.; Mans, C.; Simons, C.; Hanning, S.; Janben, A.; Kreyenschmidt, M., Results and effects of homogeneity and stability studies carried out by X-ray fluorescence on the new reference material BAM-H010. *Accred Qual Assur* 2011, 16, 515-522.

25. อภิชาติ อิ่มยิ้ม, การจัดทำระบบคุณภาพ /ISO 17025&GLP สำหรับห้องปฏิบัติการเคมี. สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย: กรุงเทพมหานคร, 2016.
26. George., W.; Latimer., J. Official Methods of Analysis of AOAC INTERNATIONAL 2016.
27. จุไรรัตน์ มหาเทียน การตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบ.
<http://www.SeoO6.net/home/images/upload/fits/report/Jurairut070509pdf> (accessed 23 August).
28. กรมวิทยาศาสตร์บริการ สถิติสำหรับงานวิเคราะห์ทดสอบและวิจัย. http://www.e-learning.dss.go.th/xlms_dss/userroom/vc2 (accessed 23 August).



ภาคผนวก

ตารางที่ ก-1 เกณฑ์การยอมรับของ %RSD

Table A4. Expected precision (repeatability) as a function of analyte concentration^a

Analyte, %	Mass fraction (C)	Unit	RSD _r , %
100	1	100%	1.3
10	10 ⁻¹	10%	1.9
1	10 ⁻²	1%	2.7
0.1	10 ⁻³	0.1%	3.7
0.01	10 ⁻⁴	100 ppm (mg/kg)	5.3
0.001	10 ⁻⁵	10 ppm (mg/kg)	7.3
0.0001	10 ⁻⁶	1 ppm (mg/kg)	11
0.00001	10 ⁻⁷	100 ppb (µg/kg)	15
0.000001	10 ⁻⁸	10 ppb (µg/kg)	21
0.0000001	10 ⁻⁹	1 ppb (µg/kg)	30

^a Table excerpted from AOAC Peer-Verified Methods Program, Manual on Policies and Procedures (1998) AOAC INTERNATIONAL, Rockville, MD, USA.



ตารางที่ ก-2 เกณฑ์การยอมรับของ %Recovery

ตารางที่ 2.3 เกณฑ์การยอมรับ %Recovery ตามมาตรฐานการทดสอบน้ำและน้ำทิ้ง คัดลอกจาก กรมวิทยาศาสตร์บริการ (2551)

สิ่งที่ต้องการทดสอบ	เกณฑ์ยอมรับ %Recovery
กรด	60-140
แอนไอออน	80-120
เบสหรือสารที่เป็นกลาง	70-130
ยาฆ่าแมลงชนิดคาร์บาเมต	50-150
ยาฆ่าวัชพืช	40-160
โลหะ	80-120

ตารางที่ ก-3 Critical values of F for a two-tailed test ($P=0.05$)

v_2	v_1												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20
1	647.8	799.5	864.2	899.6	921.8	937.1	948.2	956.7	963.3	968.6	976.7	984.9	993.1
2	38.51	39.00	39.17	39.25	39.30	39.33	39.36	39.37	39.39	39.40	39.41	39.43	39.45
3	17.44	16.04	15.44	15.10	14.88	14.73	14.62	14.54	14.47	14.42	14.34	14.25	14.17
4	12.22	10.65	9.979	9.605	9.364	9.197	9.074	8.980	8.905	8.844	8.751	8.657	8.560
5	10.01	8.434	7.764	7.388	7.146	6.978	6.853	6.757	6.681	6.619	6.525	6.428	6.329
6	8.813	7.260	6.599	6.227	5.988	5.820	5.695	5.600	5.523	5.461	5.366	5.269	5.168
7	8.073	6.542	5.890	5.523	5.285	5.119	4.995	4.899	4.823	4.761	4.666	4.568	4.467
8	7.571	6.059	5.416	5.053	4.817	4.652	4.529	4.433	4.357	4.295	4.200	4.101	3.999
9	7.209	5.715	5.078	4.718	4.484	4.320	4.197	4.102	4.026	3.964	3.868	3.769	3.667
10	6.937	5.456	4.826	4.468	4.236	4.072	3.950	3.855	3.779	3.717	3.621	3.522	3.419
11	6.724	5.256	4.630	4.275	4.044	3.881	3.759	3.664	3.588	3.526	3.430	3.330	3.226
12	6.554	5.096	4.474	4.121	3.891	3.728	3.607	3.512	3.436	3.374	3.277	3.177	3.073
13	6.414	4.965	4.347	3.996	3.767	3.604	3.483	3.388	3.312	3.250	3.153	3.053	2.948
14	6.298	4.857	4.242	3.892	3.663	3.501	3.380	3.285	3.209	3.147	3.050	2.949	2.844
15	6.200	4.765	4.153	3.804	3.576	3.415	3.293	3.199	3.123	3.060	2.963	2.862	2.756
16	6.115	4.687	4.077	3.729	3.502	3.341	3.219	3.125	3.049	2.986	2.889	2.788	2.681
17	6.042	4.619	4.011	3.665	3.438	3.277	3.156	3.061	2.985	2.922	2.825	2.723	2.616
18	5.978	4.560	3.954	3.608	3.382	3.221	3.100	3.005	2.929	2.866	2.769	2.667	2.559
19	5.922	4.508	3.903	3.559	3.333	3.172	3.051	2.956	2.880	2.817	2.720	2.617	2.509
20	5.871	4.461	3.859	3.515	3.289	3.128	3.007	2.913	2.837	2.774	2.676	2.573	2.464

v_1 = number of degrees of freedom of the numerator and v_2 = number of degrees of freedom of the denominator.



ตารางที่ ก-4 ตารางการแจกแจง t (t-Distribution)

df	0.1	0.05	0.025	0.02	0.015	0.01	0.005	0.0025	0.0005	One-tail
	0.2	0.1	0.05	0.04	0.03	0.02	0.01	0.005	0.001	Two-tail
1	3.0777	6.3137	12.7062	15.8945	21.2051	31.8210	63.6559	127.3211	636.5776	
2	1.8856	2.9200	4.3027	4.8487	5.6428	6.9645	9.9250	14.0892	31.5998	
3	1.6377	2.3534	3.1824	3.4819	3.8961	4.5407	5.8408	7.4532	12.9244	
4	1.5332	2.1318	2.7765	2.9985	3.2976	3.7469	4.6041	5.5975	8.6101	
5	1.4759	2.0150	2.5706	2.7565	3.0029	3.3649	4.0321	4.7733	6.8685	
6	1.4398	1.9432	2.4469	2.6122	2.8289	3.1427	3.7074	4.3168	5.9587	
7	1.4149	1.8946	2.3646	2.5168	2.7146	2.9979	3.4995	4.0294	5.4081	
8	1.3968	1.8595	2.3060	2.4490	2.6338	2.8965	3.3554	3.8325	5.0414	
9	1.3830	1.8331	2.2622	2.3984	2.5738	2.8214	3.2498	3.6896	4.7809	
10	1.3722	1.8125	2.2281	2.3593	2.5275	2.7638	3.1693	3.5814	4.5868	
11	1.3634	1.7959	2.2010	2.3281	2.4907	2.7181	3.1058	3.4966	4.4369	
12	1.3562	1.7823	2.1788	2.3027	2.4607	2.6810	3.0545	3.4284	4.3178	
13	1.3502	1.7709	2.1604	2.2816	2.4358	2.6503	3.0123	3.3725	4.2209	
14	1.3450	1.7613	2.1448	2.2638	2.4149	2.6245	2.9768	3.3257	4.1403	
15	1.3406	1.7531	2.1315	2.2485	2.3970	2.6025	2.9467	3.2860	4.0728	
16	1.3368	1.7459	2.1199	2.2354	2.3815	2.5835	2.9208	3.2520	4.0149	
17	1.3334	1.7396	2.1098	2.2238	2.3681	2.5669	2.8982	3.2224	3.9651	
18	1.3304	1.7341	2.1009	2.2137	2.3562	2.5524	2.8784	3.1966	3.9217	
19	1.3277	1.7291	2.0930	2.2047	2.3457	2.5395	2.8609	3.1737	3.8833	
20	1.3253	1.7247	2.0860	2.1967	2.3362	2.5280	2.8453	3.1534	3.8496	





Specification

Feb 7, 2019 (JST)

 TOKYO CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.
 4-10-1 Nihonbashi-Honcho, Chuo-ku, Tokyo 103-0023 Japan

Chemical Name: 1,2-Bis(2,3,4,5,6-pentabromophenyl)ethane	
Product Number: B2795	CAS RN: 84852-53-9
Tests	Specifications
Purity(Argentmetric Titration)	min. 96.0 %

The contents of the specifications are subject to change without advance notice. The specification values displayed here are the most up to date values. There may be cases where the product labels display a different specification, however, the product quality still meets the latest specification.

Customer service:
 TOKYO CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.
 Tel: +81-3-5640-8878
 Fax: +81-3-5640-8902
 E-mail: globalbusiness@TCIchemicals.com

รูปที่ ข-1 COA ของวัสดุมาตรฐานปฐมภูมิชนิดที่ 1



Specification

Feb 7, 2019 (JST)

 TOKYO CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.
 4-10-1 Nihonbashi-Honcho, Chuo-ku, Tokyo 103-0023 Japan

Chemical Name: 2,4,6-Tris(2,4,6-tribromophenoxy)-1,3,5-triazine	
Product Number: T2871	CAS RN: 25713-60-4
Tests	Specifications
Purity(HPLC)	min. 98.0 area%
Purity(with Total Nitrogen)	min. 98.0 %
Melting point	228.0 to 232.0 deg-C

The contents of the specifications are subject to change without advance notice. The specification values displayed here are the most up to date values. There may be cases where the product labels display a different specification, however, the product quality still meets the latest specification.

Customer service:
 TOKYO CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.
 Tel: +81-3-5640-8878
 Fax: +81-3-5640-8902
 E-mail: globalbusiness@TCIchemicals.com

รูปที่ ข-2 COA ของวัสดุมาตรฐานปฐมภูมิชนิดที่ 2

CHULALONGKORN UNIVERSITY

SAYTEX® 8010 Flame Retardant

DESCRIPTION	Ethylene-1,2-bis(pentabromophenyl)	
	SAYTEX® 8010 flame retardant is a non-diphenyl oxide based product containing a high level of aromatic bromine.	
TYPICAL PROPERTIES*	% Bromine (theoretical)	82.3
	Initial melting point (by DSC), °C	350
	Molecular weight	971.2
	Appearance/form	White/powder
	Specific gravity	3.25
	Dielectric constant (18 GHz in LLDPE resin)	2.37
	Dissipation factor (10 GHz)	0.001

รูปที่ ข-3 COA ของวัสดุมาตรฐานทุติยภูมิชนิดที่ 1

FR - 245

Chemical name:	2,4,6-Tris (2,4,6-tribromophenoxy) -1,3,5 triazine
Formula:	$C_{21}H_6Br_9N_3O_3$
CAS Number:	25713-60-4
Br%:	67.0
MW:	1067

Typical Properties:

Appearance	WHITE POWDER
Bromine Content %	67
Specific Gravity	2.44
Assay (HPLC) %	99.8
Melting Point °C	230
Volatiles %	0.1

รูปที่ ข-4 COA ของวัสดุมาตรฐานทุติยภูมิชนิดที่ 2

antimony trioxide flame retardant grade

AMSPEC KR

Typical Chemical Composition

Minimum Total Sb ₂ O ₃ (%)	99.5
Maximum Impurity Levels	
Arsenic, As (%)	0.10
Lead, Pb (%)	0.10
Selenium, Se (ppm)	30
Iron, Fe (ppm)	60

รูปที่ ๗-5 COA ของ Antimony trioxide

DHT-4A® Typical Properties

Al (as Al ₂ O ₃)	19 w/w%
Mg (as MgO)	34 w/w%
Molar Ratio MgO/Al ₂ O ₃	4.3
Loss on Drying (105 °C 1 hr)	0.3 w/w%
Specific Surface Area (BET)	11 m ² /g
Particle Size Distribution	Average: 0.5 µm < 1 µm: min. 85% > 5 µm: 0.0%
Heavy Metals	5 ppm
Fe	40 ppm
Hardness (Mohs)	2.0-2.5
Density	2.1
Refractive Index	1.5
Apparent Specific Gravity	400-500 g/L

รูปที่ ๗-6 COA ของ DHT-4A

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	พลวัต สิงหเสมานนท์
วัน เดือน ปี เกิด	13 มิถุนายน 2535
สถานที่เกิด	กรุงเทพมหานคร
วุฒิการศึกษา	2557 ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาเคมีอุตสาหกรรม ภาควิชาเคมี อุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ประยุกต์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระ นครเหนือ 2562 วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาปิโตรเคมี และวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ คณะ วิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ที่อยู่ปัจจุบัน	788 ถนนบางแวก แขวงบางแวก เขตภาษีเจริญ กทม. 10160
ผลงานตีพิมพ์	13-14 กุมภาพันธ์ 2563 Pure And Applied Chemistry International Conference (PACCON2020)

Proceeding:

Singhasemanont, P.; Imyim, A., Method development for determination of brominated flame retardants in high- impact polystyrene using X-ray fluorescence spectrometry, Proceeding of PACCON2020