

เทคนิคการสกัดแบบ Solidified floating organic drop microextraction (SFODME) สำหรับ
วิเคราะห์หาปริมาณตะกั่วและแคดเมียม ในตัวอย่างน้ำและสมุนไพรไทย โดยตรวจวัด
ด้วยเทคนิคอิเล็กโตรเทอร์มอลอะตอมมิกแอสซอร์ปชันสเปกโตรเมตรี



วิทยานิพนธ์เสนอบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยนเรศวร เพื่อเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา
หลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาเคมี
กรกฎาคม 2558
ลิขสิทธิ์เป็นของมหาวิทยาลัยนเรศวร

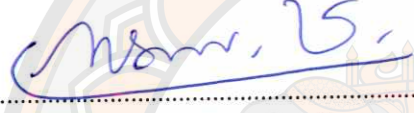
วิทยานิพนธ์ เรื่อง “เทคนิคการสกัดแบบ Solidified floating organic drop microextraction (SFODME) สำหรับวิเคราะห์หาปริมาณตะกั่วและแคดเมียมในตัวอย่างน้ำและสมุนไพรไทย โดยตรวจวัดด้วยเทคนิคอิเล็กโตรเทอร์มอลอะตอมมิกแอฟฟอรัฟชั่นสเปกโตรเมตรี”


ของ นายอานนท์ ทองขาว


ได้รับการพิจารณาให้นับเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมี


คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์


.....ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อติดยา ศิริภิญโญานนท์)


.....ประธานที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วิภารัตน์ เชื้อขวด ชัยสิทธิ์)


.....กรรมการที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ยุธพงษ์ อุดแน่น)


.....กรรมการที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์
(รองศาสตราจารย์ ดร.ปริญญา มาสวัสดิ์)


.....กรรมการผู้ทรงคุณวุฒิภายใน
(ดร.อัจฉรา อิ่มคำ พุฒคำ)

อนุมัติ


.....

(ดร.ภาณุ พุทวงค์)

รองคณบดีฝ่ายบริหารและวางแผน ปฏิบัติราชการแทน
คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

29 ก.ค. 2558

ประกาศคุณูปการ

ข้าพเจ้าขอกราบขอบพระคุณอย่างสูงในความกรุณาของ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วิภารัตน์
เชื้อชวด ชัยสิทธิ์ ประธานที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ และกรรมการที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ทุกท่าน
ที่สละเวลาอันมีค่ามาให้ความรู้ คำปรึกษา คำแนะนำและข้อเสนอแนะแก้ไขปัญหาต่างๆ ในระหว่าง
ดำเนินการวิจัย ตลอดจนตรวจแก้ไขเพื่อให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้อย่างสมบูรณ์

ขอกราบขอบพระคุณกรรมการผู้ทรงคุณวุฒิและกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ทุกท่าน
ที่กรุณาแนะนำ ให้คำปรึกษาและตรวจแก้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้จนเสร็จสิ้นสมบูรณ์

ขอขอบคุณโครงการพัฒนากำลังคนด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี (ทุนเรียนดี
วิทยาศาสตร์แห่งประเทศไทย) ที่ให้การสนับสนุนด้านทุนการศึกษาและทำวิทยานิพนธ์ในครั้งนี้

ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ห้องปฏิบัติการทุกท่านในภาควิชาเคมี ที่ให้ความอนุเคราะห์
ในการใช้เครื่องมือ อุปกรณ์ และอำนวยความสะดวกในการปฏิบัติงานด้วยดีเสมอมา และขอบคุณ
นิสิตระดับปริญญาโทและปริญญาเอก สาขาเคมีทุกคนที่ให้คำปรึกษา ความรู้ คำแนะนำ และ
ความช่วยเหลือในระหว่างการทำวิทยานิพนธ์นี้

เหนือสิ่งอื่นใดขอกราบขอบพระคุณ บิดา มารดา และญาติพี่น้องที่ให้ความช่วยเหลือ
ในทุกๆ ด้าน ทั้งกำลังกายและกำลังใจ แก่ข้าพเจ้าด้วยดีตลอดมา

อานนท์ ทองขาว

ชื่อเรื่อง	เทคนิคการสกัดแบบ Solidified floating organic drop microextraction (SFODME) สำหรับวิเคราะห์หาปริมาณตะกั่วและแคดเมียมในตัวอย่างน้ำและสมุนไพรไทย โดยตรวจวัดด้วยเทคนิคอิเล็กโตรเทอร์มอลอะตอมมิกแอพซอร์พชันสเปคโตรเมตรี
ผู้วิจัย	อานนท์ ทองขาว
ประธานที่ปรึกษา	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วิภารัตน์ เชื้อชวด ชัยสิทธิ์
กรรมการที่ปรึกษา	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ยุทธพงษ์ อุดแน่น รองศาสตราจารย์ ดร.ปริญญา มาสวัสดิ์
ประเภทสารนิพนธ์	วิทยานิพนธ์ วท.ม. สาขาวิชาเคมี, มหาวิทยาลัยนเรศวร, 2557
คำสำคัญ	Solidified floating organic drop microextraction อิเล็กโตรเทอร์มอลอะตอมมิกแอพซอร์พชันสเปคโตรเมตรี 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol (PAN) แคดเมียม ตะกั่ว ตัวอย่างน้ำ สมุนไพรไทย

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อพัฒนาเทคนิคการเพิ่มความเข้มข้นตะกั่วและแคดเมียมในตัวอย่างทางสิ่งแวดล้อม ได้แก่ ตัวอย่างน้ำ และสมุนไพรไทย โดยใช้เทคนิคการสกัดแบบ Solidified floating organic drop microextraction (SFODME) ซึ่งมี 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol (PAN) เป็นตัวสีเลต และตรวจวัดด้วยเทคนิคอิเล็กโตรเทอร์มอลอะตอมมิกแอพซอร์พชันสเปคโตรเมตรี (ETAAS) ซึ่งทำการศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมในการสกัด และผลของตัวแปรที่สำคัญในการวิเคราะห์ ได้แก่ ชนิดและปริมาตรของตัวทำละลายอินทรีย์ที่ใช้ในการสกัด พีเอช ความเข้มข้นของตัวสีเลต PAN ระยะเวลาในการสกัด อัตราการคนสาร อุณหภูมิในการสกัด การเติมตัวกระจายเฟส ผลจากการเติมเกลือ และผลรบกวนจากโลหะชนิดต่างๆ โดยให้ช่วงความเป็นเส้นตรงในการวิเคราะห์ที่ 0.0 – 30.0 และ 0.0 – 5.0 ไมโครกรัมต่อลิตร ชีดจำกัดต่ำสุดในการวิเคราะห์มีค่าเท่ากับ 0.064 และ 0.0052 ไมโครกรัมต่อลิตร สำหรับตะกั่วและแคดเมียมตามลำดับ ส่วนผลการศึกษาความถูกต้อง และความแม่นยำในการวิเคราะห์พบว่า ได้ค่าร้อยละการกลับคืนของตะกั่วและแคดเมียมของตัวอย่างน้ำอยู่ที่ 82.6 – 107.4 และ 91.5 – 122.2 ในตัวอย่างสมุนไพรไทยอยู่ที่ 98.1 – 110.5 และ 94.5 – 110.2 ตามลำดับ ร้อยละของค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (%RSD) สำหรับตะกั่วและแคดเมียมอยู่ในช่วง 1.27 – 2.48 และ 2.66 – 4.25 ที่ระดับความเข้มข้น

5.0 – 30.0 และ 0.5 – 3.0 ไมโครกรัมต่อลิตรตามลำดับ จากนั้นนำเทคนิคที่พัฒนาได้ไปวิเคราะห์หาปริมาณตะกั่วและแคดเมียม ในตัวอย่างน้ำประปา น้ำดื่มบรรจุขวด และสมุนไพรไทย โดยทดสอบความถูกต้องด้วยการหาค่าร้อยละการกลับคืน พบว่า ได้ผลเป็นที่น่าพอใจ โดยทั้งตัวอย่างน้ำประปา น้ำดื่มบรรจุขวด และสมุนไพรไทย พบปริมาณตะกั่วและแคดเมียมไม่เกินเกณฑ์มาตรฐานตามที่กำหนดไว้



Title SOLIDIFIED FLOATING ORGANIC DROP MICROEXTRACTION FOR THE DETERMINATION OF LEAD AND CADMIUM IN WATER AND THAI HERB SAMPLES BY ELECTROTHERMAL ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY

Author Arnon Thongsaw

Advisor Assistant Professor Wipharat Chuachuad Chaiyasith, Ph.D.

Co-Advisor Assistant Professor Yuthapong Udnan, Ph.D.

Associate Professor Prinya Masawat, Ph.D.

Academic Paper Thesis M.Sc. in Chemistry, Naresuan University, 2014

Keywords Solidified floating organic drop microextraction (SFODME),

Electrothermal atomic absorption spectrometry (ETAAS),

1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol (PAN), Cadmium, Lead,

Water, Thai herbs



ABSTRACT

In the present work, a method for determination of lead and cadmium in water and Thai herb samples was developed by Solidified floating organic drop microextraction (SFODME) using 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol (PAN) as a chelating reagent and detected by Electrothermal atomic absorption spectrometry (ETAAS). The optimization of important parameters for the extraction procedure, such as type and volume of organic solvent, pH, concentration of chelating agent PAN, extraction time, stirring rate, extraction temperature, disperser solvent, ionic strength and interference effect were investigated. Under the optimized conditions, the calibration graph was linear in the ranges of 0.0 – 30.0 and 0.0 – 5.0 $\mu\text{g/L}$ with a detection limit (LOD) corresponding to three times of standard deviation (3SD, $n = 20$) were 0.064 and 0.0052 $\mu\text{g/L}$ for lead and cadmium, respectively. The percentage recoveries for lead and cadmium in water samples were found in the ranges of 82.6 – 107.4 and 91.5 – 122.2, in Thai herbs samples were 98.1 – 110.5 and 94.5 – 110.2, respectively. The precision defined as percentage relative standard deviation (%RSD) for lead and cadmium were in the ranges

of 1.27 – 2.48 and 2.66 – 4.25 at the concentrations of 5.0 – 30.0 and 0.5 – 3.0 $\mu\text{g/L}$, respectively. The proposed method was applied to tap water, drinking water and Thai herb samples. The accuracy of the proposed method by percentage recovery gave satisfactory result. The results showed that lead and cadmium concentrations in water and Thai herb samples did not exceed the maximum residue level.



สารบัญ

บทที่	หน้า
1 บทนำ.....	1
ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	4
ขอบเขตของงานวิจัย.....	4
ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	5
2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	6
แคดเมียม (Cadmium, Cd).....	6
ตะกั่ว (Lead, Pb).....	7
การสะสมของโลหะหนักในแหล่งน้ำและสมุนไพรรไทย.....	9
สมุนไพรรไทย.....	10
เทคนิคการสกัดของเหลวด้วยของเหลว (LLE).....	16
เทคนิค ETAAS.....	29
เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	32
3 วิธีดำเนินการวิจัย.....	42
เครื่องมือและอุปกรณ์.....	42
สารเคมี.....	43
การเตรียมสารละลาย.....	45
สภาวะที่เหมาะสมสำหรับการตรวจวิเคราะห์ปริมาณตะกั่วและแคดเมียม ในตัวอย่างต่างๆ ด้วยเครื่อง ETAAS.....	47
วิธีการดำเนินงานวิจัย.....	48

สารบัญ (ต่อ)

บทที่	หน้า
4 ผลการทดลอง.....	62
ผลการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการสกัดโดยใช้เทคนิค SFODME สำหรับการหาปริมาณแคดเมียมในตัวอย่างน้ำและสมุนไพรไทย.....	62
ผลการวิเคราะห์หาปริมาณแคดเมียมในตัวอย่างน้ำและตัวอย่าง สมุนไพรไทย และตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีการวิเคราะห์.....	73
ผลการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการสกัดโดยใช้เทคนิค SFODME สำหรับการหาปริมาณตะกั่วในตัวอย่างน้ำและสมุนไพรไทย.....	80
ผลการวิเคราะห์หาปริมาณตะกั่วในตัวอย่างน้ำและตัวอย่างสมุนไพรไทย และตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีการวิเคราะห์.....	90
5 บทสรุป.....	98
สรุปผลการวิจัย.....	98
ข้อเสนอแนะ.....	106
บรรณานุกรม.....	107
ภาคผนวก.....	124
ประวัติผู้วิจัย.....	143

สารบัญตาราง

ตาราง	หน้า
1	ตัวทำละลายอินทรีย์สกัดที่นิยมใช้ในเทคนิค SFODME..... 28
2	การประยุกต์ใช้เทคนิค SFODME ในการหาปริมาณโลหะหนักในสารตัวอย่าง และตรวจวัดด้วยเทคนิคต่างๆ..... 37
3	โปรแกรมเวลาและอุณหภูมิสำหรับตรวจวัดปริมาณแคดเมียม ด้วยเทคนิค ETAAS..... 47
4	โปรแกรมเวลาและอุณหภูมิสำหรับตรวจวัดปริมาณตะกั่ว ด้วยเทคนิค ETAAS..... 48
5	ผลการวิเคราะห์หาปริมาณแคดเมียมในตัวอย่างน้ำดื่มบรรจุขวดและน้ำประปา และค่าร้อยละการกลับคืน ด้วยการสกัดแบบ SFODME โดยวิธีเทียบกราฟ มาตรฐาน..... 73
6	ผลการวิเคราะห์หาปริมาณแคดเมียมในตัวอย่างสมุนไพรไทย และค่าร้อยละ การกลับคืน ด้วยการสกัดแบบ SFODME โดยใช้วิธี Addition calibration method..... 76
7	ค่าร้อยละการกลับคืนในการวิเคราะห์แคดเมียม ด้วยการสกัดแบบ SFODME เมื่อเติมไอออนรบกวนลงในสารละลายมาตรฐานแคดเมียม..... 79
8	ผลการวิเคราะห์หาปริมาณตะกั่วในตัวอย่างน้ำดื่มบรรจุขวดและน้ำประปา และค่าร้อยละการกลับคืน ด้วยการสกัดแบบ SFODME โดยวิธีเทียบ กราฟมาตรฐาน 91
9	ผลการวิเคราะห์หาปริมาณตะกั่วในตัวอย่างสมุนไพรไทย และค่าร้อยละ การกลับคืน ด้วยการสกัดแบบ SFODME โดยใช้วิธี Addition calibration Method..... 93
10	ค่าร้อยละการกลับคืนของไอออนรบกวนต่างๆ ที่เติมลงไปในการละลาย มาตรฐานตะกั่ว ด้วยการสกัดแบบ SFODME..... 96
11	สภาวะที่เหมาะสมในการเพิ่มความเข้มข้นแคดเมียมและตะกั่ว โดยใช้วิธีการ สกัดแบบ SFODME และตรวจวัดด้วยเทคนิค ETAAS..... 99
12	คุณสมบัติของตัวทำละลายอินทรีย์ระหว่าง 1-undecanol และ 1-dodecanol..... 100

สารบัญตาราง (ต่อ)

ตาราง	หน้า
13	ความสามารถในการวิเคราะห์ปริมาณแคดเมียมและตะกั่ว โดยใช้วิธีการสกัดแบบ SFODME และตรวจวัดด้วยเทคนิค ETAAS..... 103
14	งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการประยุกต์ใช้วิธีการสกัดระดับไมโคร ในการวิเคราะห์โลหะชนิดต่างๆ และตรวจวัดด้วยเทคนิค ETAAS..... 105
15	ผลการศึกษานิตตัวทำละลายอินทรีย์สกัดที่เหมาะสม..... 138
16	ผลการศึกษาปริมาตรตัวทำละลายอินทรีย์ในการสกัด 1- undecanol..... 138
17	ผลการศึกษาพีเอชที่เหมาะสม..... 139
18	ผลการศึกษาความเข้มข้นของตัวคีเลต PAN..... 139
19	ผลการศึกษาระยะเวลาที่ใช้ในการสกัด..... 140
20	ผลการศึกษาอัตราการคนสารระหว่างการสกัด..... 140
21	ผลการศึกษาอุณหภูมิที่เหมาะสม..... 141
22	ผลการศึกษาการเติมตัวกระจายเฟส..... 141
23	ผลการศึกษาการเติมเกลือโพแทสเซียมคลอไรด์..... 142
24	ผลการศึกษาการเติมเกลือโซเดียมคลอไรด์..... 142

สารบัญภาพ

ภาพ	หน้า
1 สมุนไพรไทยที่ใช้สำหรับเป็นตัวอย่างเพื่อวิเคราะห์หาปริมาณตะกั่วและแคดเมียม.....	12
2 เทคนิคการสกัดด้วยตัวทำละลายหยดเดียว.....	18
3 วิธีการสกัดด้วยเทคนิค DI-SDME.....	19
4 วิธีการสกัดด้วยเทคนิค HS-SDME.....	20
5 วิธีการสกัดด้วยเทคนิค CFME.....	21
6 วิธีการสกัดด้วยเทคนิค HF-LPME.....	22
7 วิธีการสกัดด้วยเทคนิค DLLME.....	23
8 วิธีการสกัดด้วยเทคนิค DSDME.....	24
9 วิธีการสกัดด้วยเทคนิค SFODME.....	26
10 สูตรโครงสร้างทางเคมีของสารประกอบ Cd(II)-PAN.....	27
11 แผนผังเครื่องมือ ETAAS.....	30
12 ผลของชนิดตัวทำละลายอินทรีย์สกัดที่มีต่อการสกัดด้วยเทคนิค SFODME โดยใช้สารละลายมาตรฐาน Cd(II) 0.5 ไมโครกรัมต่อลิตร ปริมาตร 13 มิลลิลิตร, pH 9, PAN 3.0 มิลลิโมลต่อลิตร ปริมาตร 0.5 มิลลิลิตร, 325 รอบต่อนาที ระยะเวลาในการสกัด 30 นาที ที่อุณหภูมิห้อง.....	63
13 ผลของปริมาตรตัวทำละลายอินทรีย์สกัดที่มีต่อการสกัดด้วยเทคนิค SFODME โดยการใช้สารละลายมาตรฐาน Cd(II) 0.5 ไมโครกรัมต่อลิตร ปริมาตร 13 มิลลิลิตร, pH 9, PAN 3.0 มิลลิโมลต่อลิตร ปริมาตร 0.5 มิลลิลิตร, 325 รอบต่อนาที ระยะเวลาในการสกัด 30 นาที ที่อุณหภูมิห้อง.....	64
14 ผลของ pH ที่มีต่อการสกัดด้วยเทคนิค SFODME โดยการใช้สารละลายมาตรฐาน Cd(II) 0.5 ไมโครกรัมต่อลิตร ปริมาตร 13 มิลลิลิตร, PAN 3.0 มิลลิโมลต่อลิตร ปริมาตร 0.5 มิลลิลิตร, 1-undecanol ปริมาตร 90 ไมโครลิตร, 325 รอบต่อนาที ระยะเวลาในการสกัด 30 นาที ที่อุณหภูมิห้อง.....	65

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพ	หน้า
15 ผลของความเข้มข้น PAN ที่มีต่อการสกัดด้วยเทคนิค SFODME โดยการใช้สารละลายมาตรฐาน Cd(II) 0.5 ไมโครกรัมต่อลิตร ปริมาตร 13 มิลลิลิตร, pH 9, 1-undecanol ปริมาตร 90 ไมโครลิตร, 325 รอบต่อนาที ระยะเวลาในการสกัด 30 นาที ที่อุณหภูมิห้อง.....	66
16 ผลของระยะเวลาที่มีต่อการสกัดด้วยเทคนิค SFODME โดยการใช้สารละลายมาตรฐาน Cd(II) 0.5 ไมโครกรัมต่อลิตร ปริมาตร 13 มิลลิลิตร, pH 9, PAN 5.0 มิลลิโมลต่อลิตร ปริมาตร 0.5 มิลลิลิตร, 1-undecanol ปริมาตร 90 ไมโครลิตร, 325 รอบต่อนาที ที่อุณหภูมิห้อง.....	67
17 ผลของอัตราการคนสารที่มีต่อการสกัดด้วยเทคนิค SFODME โดยการใช้สารละลายมาตรฐาน Cd(II) 0.5 ไมโครกรัมต่อลิตร ปริมาตร 13 มิลลิลิตร, pH 9, PAN 5.0 มิลลิโมลต่อลิตร ปริมาตร 0.5 มิลลิลิตร, 1-undecanol ปริมาตร 90 ไมโครลิตร, ระยะเวลาในการสกัด 20 นาที ที่อุณหภูมิห้อง.....	68
18 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อการสกัดด้วยเทคนิค SFODME โดยการใช้สารละลายมาตรฐาน Cd(II) 0.5 ไมโครกรัมต่อลิตร ปริมาตร 13 มิลลิลิตร, pH 9, PAN 5.0 มิลลิโมลต่อลิตร ปริมาตร 0.5 มิลลิลิตร, 1-undecanol ปริมาตร 90 ไมโครลิตร, ระยะเวลาในการสกัด 20 นาที และอัตราการคนสาร 1000 รอบต่อนาที.....	69
19 ผลของการเติมตัวกระจายเฟสในการสกัดด้วยเทคนิค SFODME โดยการใช้สารละลายมาตรฐาน Cd(II) 0.5 ไมโครกรัมต่อลิตร ปริมาตร 13 มิลลิลิตร, pH 9, PAN 5.0 มิลลิโมลต่อลิตร ปริมาตร 0.5 มิลลิลิตร, 1-undecanol ปริมาตร 90 ไมโครลิตร, ระยะเวลาในการสกัด 20 นาที, อัตราการคนสาร 1000 รอบต่อนาที และอุณหภูมิในการสกัด 65 °C.....	70

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพ	หน้า
20 ผลของการเติมเกลือโพแทสเซียมคลอไรด์และเกลือโซเดียมคลอไรด์ ในการสกัดด้วยเทคนิค SFODME โดยการใช้สารละลายมาตรฐาน Cd(II) 0.5 ไมโครกรัม ต่อลิตร ปริมาตร 13 มิลลิลิตร, pH 9, PAN 5.0 มิลลิโมลต่อลิตร ปริมาตร 0.5 มิลลิลิตร, 1-undecanol ปริมาตร 90 ไมโครลิตร, ระยะเวลาสกัด 20 นาที, อัตราการคนสาร 1000 รอบต่อนาที และอุณหภูมิในการสกัด 65 °C.....	71
21 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐาน แคดเมียมกับค่าการดูดกลืนแสง.....	72
22 ผลของชนิดตัวทำละลายอินทรีย์สกัดที่มีต่อการสกัดด้วยเทคนิค SFODME โดยการใช้สารละลายมาตรฐาน Pb(II) 20 ไมโครกรัมต่อลิตร ปริมาตร 13 มิลลิลิตร, pH 6, PAN 3.0 มิลลิโมลต่อลิตร ปริมาตร 0.5 มิลลิลิตร, 625 รอบต่อนาที ระยะเวลาในการสกัด 20 นาที ที่อุณหภูมิห้อง.....	80
23 ผลของปริมาตรตัวทำละลายอินทรีย์สกัดที่มีต่อการสกัดด้วยเทคนิค SFODME โดยการใช้สารละลายมาตรฐาน Pb(II) 15 ไมโครกรัมต่อลิตร ปริมาตร 13 มิลลิลิตร, pH 6, PAN 3.0 มิลลิโมลต่อลิตร ปริมาตร 0.5 มิลลิลิตร, 625 รอบต่อนาที ระยะเวลาในการสกัด 30 นาที ที่อุณหภูมิห้อง.....	81
24 ผลของ pH ที่มีต่อการสกัดด้วยเทคนิค SFODME โดยการใช้สารละลายมาตรฐาน Pb(II) 15 ไมโครกรัมต่อลิตร ปริมาตร 13 มิลลิลิตร, pH 9, PAN 3.0 มิลลิโมล ต่อลิตร ปริมาตร 0.5 มิลลิลิตร, 1-undecanol ปริมาตร 90 ไมโครลิตร, 625 รอบต่อนาที ระยะเวลาในการสกัด 20 นาที ที่อุณหภูมิห้อง...	82
25 ผลของความเข้มข้น PAN ที่มีต่อการสกัดด้วยเทคนิค SFODME โดยใช้อำสารละลายมาตรฐาน Pb(II) 15 ไมโครกรัมต่อลิตร ปริมาตร 13 มิลลิลิตร, pH 9, 1-undecanol ปริมาตร 90 ไมโครลิตร, 625 รอบต่อนาที ระยะเวลาในการสกัด 20 นาที ที่อุณหภูมิห้อง.....	83

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพ	หน้า
26 ผลของระยะเวลาที่มีต่อการสกัดด้วยเทคนิค SFODME โดยใช้สารละลายมาตรฐาน Pb(II) 15 ไมโครกรัมต่อลิตร ปริมาตร 13 มิลลิลิตร, pH 9, PAN 3.0 มิลลิโมลต่อลิตร ปริมาตร 0.5 มิลลิลิตร, 1-undecanol ปริมาตร 90 ไมโครลิตร, 625 รอบต่อนาที ที่อุณหภูมิห้อง.....	84
27 ผลของอัตราการคนสารที่มีต่อการสกัดด้วยเทคนิค SFODME โดยใช้สารละลายมาตรฐาน Pb(II) 15 ไมโครกรัมต่อลิตร ปริมาตร 13 มิลลิลิตร, pH 9, PAN 3.0 มิลลิโมลต่อลิตร ปริมาตร 0.5 มิลลิลิตร, 1-undecanol ปริมาตร 90 ไมโครลิตร, ระยะเวลาในการสกัด 40 นาที ที่อุณหภูมิห้อง.....	85
28 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อการสกัดด้วยเทคนิค SFODME โดยใช้สารละลายมาตรฐาน Pb (II) 15 ไมโครกรัมต่อลิตร ปริมาตร 13 มิลลิลิตร, pH 9, PAN 3.0 มิลลิโมลต่อลิตร ปริมาตร 0.5 มิลลิลิตร, 1-undecanol ปริมาตร 90 ไมโครลิตร, ระยะเวลาในการสกัด 40 นาที และอัตราการคนสาร 750 รอบต่อนาที.....	86
29 ผลของการเติมทำละลายกระจายเฟสในการสกัดด้วยเทคนิค SFODME โดยใช้สารละลายมาตรฐาน Pb(II) 15 ไมโครกรัมต่อลิตร ปริมาตร 13 มิลลิลิตร, pH 9, PAN 3.0 มิลลิโมลต่อลิตร ปริมาตร 0.5 มิลลิลิตร, 1-undecanol ปริมาตร 90 ไมโครลิตร, ระยะเวลาในการสกัด 40 นาที, อัตราการคนสาร 750 รอบต่อนาที และอุณหภูมิในการสกัด 50 °C.....	87
30 ผลของการเติมเกลือโพแทสเซียมคลอไรด์และเกลือโซเดียมคลอไรด์ ในการสกัดด้วยเทคนิค SFODME โดยใช้สารละลายมาตรฐาน Pb(II) 15 ไมโครกรัมต่อลิตร ปริมาตร 13 มิลลิลิตร, pH 9, PAN 3.0 มิลลิโมลต่อลิตร ปริมาตร 0.5 มิลลิลิตร, 1-undecanol ปริมาตร 90 ไมโครลิตร, ระยะเวลาในการสกัด 40 นาที, อัตราการคนสาร 750 รอบต่อนาที และอุณหภูมิในการสกัด 50 °C..	88
31 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานตะกั่ว กับค่าการดูดกลืนแสง.....	89
32 การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างแคดเมียมหรือตะกั่วกับ PAN.....	98

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพ		หน้า
33	สูตรโครงสร้างของ 1-undecanol และ 1-dodecanol.....	100
34	กราฟมาตรฐานในการวิเคราะห์หาปริมาณแคดเมียมและตะกั่วในตัวอย่าง น้ำดื่มบรรจุขวด.....	128
35	กราฟมาตรฐานในการวิเคราะห์หาปริมาณแคดเมียมและตะกั่วในตัวอย่าง น้ำประปา.....	128
36	กราฟมาตรฐานในการวิเคราะห์หาปริมาณแคดเมียมและตะกั่วในตัวอย่าง สมุนไพรชิง.....	129
37	กราฟมาตรฐานในการวิเคราะห์หาปริมาณแคดเมียมและตะกั่วในตัวอย่าง สมุนไพรห่ม.....	129
38	กราฟมาตรฐานในการวิเคราะห์หาปริมาณแคดเมียมและตะกั่วในตัวอย่าง สมุนไพรมีน.....	130
39	กราฟมาตรฐานในการวิเคราะห์หาปริมาณแคดเมียมและตะกั่วในตัวอย่าง สมุนไพรดีปลี.....	130
40	กราฟมาตรฐานในการวิเคราะห์หาปริมาณแคดเมียมและตะกั่วในตัวอย่าง สมุนไพรเบรเพ็ด.....	131
41	กราฟมาตรฐานในการวิเคราะห์หาปริมาณแคดเมียมและตะกั่วในตัวอย่าง สมุนไพรเถาเอ็นอ่อน.....	131
42	กราฟมาตรฐานในการวิเคราะห์หาปริมาณแคดเมียมและตะกั่วในตัวอย่าง สมุนไพรกวาวเครือแดง.....	132
43	กราฟมาตรฐานในการวิเคราะห์หาปริมาณแคดเมียมและตะกั่วในตัวอย่าง สมุนไพรมะรุม.....	132
44	กราฟมาตรฐานในการวิเคราะห์หาปริมาณแคดเมียมและตะกั่วในตัวอย่าง สมุนไพรกระชายดำ.....	133
45	กราฟมาตรฐานในการวิเคราะห์หาปริมาณแคดเมียมและตะกั่วในตัวอย่าง สมุนไพรว่านชักมดลูก.....	133

สารบัญญภาพ (ต่อ)

ภาพ		หน้า
46	ลักษณะสัญญาณจากการตรวจวิเคราะห์หาปริมาณแคดเมียม ในสารละลาย มาตรฐานแคดเมียม (ก) ความเข้มข้น 1.0 และ (ข) 3.0 ไมโครกรัมต่อลิตร.....	134
47	ลักษณะสัญญาณจากการตรวจวิเคราะห์หาปริมาณแคดเมียม ในตัวอย่าง น้ำดื่มบรรจุขวด 3A (ก) ที่ไม่เต็มสารมาตรฐาน และ (ข) เต็มสารมาตรฐาน แคดเมียมความเข้มข้น 1.5 ไมโครกรัมต่อลิตร.....	134
48	ลักษณะสัญญาณจากการตรวจวิเคราะห์หาปริมาณแคดเมียม ในตัวอย่าง ประปา 2B (ก) ที่ไม่เต็มสารมาตรฐาน และ (ข) เต็มสารมาตรฐานแคดเมียม ความเข้มข้น 1.5 ไมโครกรัมต่อลิตร.....	135
49	ลักษณะสัญญาณจากการตรวจวิเคราะห์หาปริมาณแคดเมียม ในตัวอย่าง สมุนไพรขมิ้น 1 (ก) ที่ไม่เต็มสารมาตรฐาน และ (ข) เต็มสารมาตรฐาน แคดเมียมความเข้มข้น 0.4 ไมโครกรัมต่อลิตร.....	135
50	ลักษณะสัญญาณจากการตรวจวิเคราะห์หาปริมาณตะกั่ว ในสารละลาย มาตรฐาน ตะกั่ว ความเข้มข้น (ก) 20.0 และ (ข) 60.0 ไมโครกรัมต่อลิตร.....	135
51	ลักษณะสัญญาณจากการตรวจวิเคราะห์หาปริมาณตะกั่ว ในตัวอย่างน้ำดื่ม บรรจุขวด 5A (ก) ที่ไม่เต็มสารมาตรฐาน และ (ข) เต็มสารมาตรฐาน แคดเมียมความเข้มข้น 5.0 ไมโครกรัมต่อลิตร.....	136
52	ลักษณะสัญญาณจากการตรวจวิเคราะห์หาปริมาณตะกั่ว ในตัวอย่าง น้ำประปา 3B (ก) ที่ไม่เต็มสารมาตรฐาน และ (ข) เต็มสารมาตรฐานตะกั่ว ความเข้มข้น 10.0 ไมโครกรัมต่อลิตร.....	136
53	ลักษณะสัญญาณจากการตรวจวิเคราะห์หาปริมาณตะกั่ว ในตัวอย่างสมุนไพร ขิง 2 (ก) ที่ไม่เต็มสารมาตรฐาน และ (ข) เต็มสารมาตรฐานตะกั่ว ความเข้มข้น 5.0 ไมโครกรัมต่อลิตร.....	136
54	เครื่อง ETAAS รุ่น SpectrAA 220Z.....	137

อักษรย่อ

°C	=	Degree celsius
µg	=	Microgram
µL	=	Microliter
µg/L	=	Microgram per liter
ETAAS	=	Electrothermal Atomic Absorption Spectrophotometer
SFODME	=	Solidified floating organic drop microextraction
g	=	Gram
L	=	Liter
LOD	=	Limit of detection
LOQ	=	Limit of quantitation
RSD	=	Relative standard deviation
mg	=	Milligram
mg/L	=	Milligram per liter
mL	=	Milliliter
ppb	=	Part per billion
ppm	=	Part per million
SD	=	Standard deviation
µg/g	=	Microgram per gram

บทที่ 1

บทนำ

ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

โลหะหนัก (metal) มีหน้าที่ต่อการทำงานภายในร่างกายมนุษย์ ซึ่งมีทั้งประโยชน์และโทษต่อร่างกายมนุษย์และสิ่งแวดล้อม นักวิทยาศาสตร์จำนวนมากจึงสนใจศึกษาวิเคราะห์หาปริมาณโลหะหนักที่ตกค้างอยู่ในธรรมชาติ (Saracoglu, et al., 2007; Uluozlu, et al., 2007) โดยองค์การอนามัยโลก (World Health Organization; WHO) และองค์การพิทักษ์สิ่งแวดล้อม (United States Environmental Protection Agency; USEPA) ได้กำหนดปริมาณตะกั่ว (lead) และแคดเมียม (cadmium) ในน้ำดื่มและน้ำสำหรับอุปโภคบริโภค ไว้ไม่เกิน 5.0 และ 3.0 ไมโครกรัมต่อลิตรตามลำดับ (U.S. EPA, 2012; WHO, 1998a) ดังนั้นการพัฒนาวีธีตรวจวัดตะกั่วและแคดเมียมปริมาณน้อยด้วยเทคนิคต่างๆ เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการวิเคราะห์ทั้งในตัวอย่างน้ำและสิ่งแวดล้อมจึงถือว่ามีผลสำคัญเป็นอย่างยิ่ง

ปัจจุบันมีผู้สนใจดูแลสุขภาพด้วยผลิตภัณฑ์จากธรรมชาติมากยิ่งขึ้น สมุนไพรจึงเป็นอีกทางเลือกหนึ่งและมีการผลิตออกจำหน่ายในรูปแบบต่างๆ หลายชนิด ทั้งผลิตภัณฑ์ที่จัดอยู่ในหมวดยาและผลิตภัณฑ์ที่ไม่ใช่ยา (Henley, et al., 1998) อย่างไรก็ตามผลิตภัณฑ์เหล่านั้นจำเป็นต้องมีการควบคุมคุณภาพ โดยเฉพาะอย่างยิ่งโลหะหนักที่ปนเปื้อนอยู่ในผลิตภัณฑ์จำเป็นต้องมีการควบคุมเพื่อให้อยู่ในเกณฑ์ที่ปลอดภัย เช่น ตะกั่วและแคดเมียม เนื่องจากสามารถส่งผลให้เกิดพิษต่อร่างกายของผู้บริโภคได้ (Pulido, 2003) โดยองค์การอนามัยโลกกำหนดปริมาณสูงสุดของโลหะตะกั่วและแคดเมียมปนเปื้อนในผลิตภัณฑ์สมุนไพร เครื่องสำอาง ยาแผนโบราณ และผลิตภัณฑ์สมุนไพรทางเลือกไว้ไม่เกิน 10.0 และ 0.3 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัมตามลำดับ (WHO, 1998c)

โลหะหนักเหล่านี้มักพบมากในบริเวณโรงงานอุตสาหกรรม โดย Ernst (2001) ศึกษาพบโลหะหนักปนเปื้อนในสมุนไพรและยาแผนโบราณ มีสาเหตุมาจากยาฆ่าแมลงที่ปนเปื้อนในวัตถุดิบก่อนนำมาแปรรูปเป็นผลิตภัณฑ์ ได้แก่ ตะกั่ว สารหนูและปรอท ต่อมา Chizzola, et al. (2003) ได้ทำการศึกษาการสะสมของโลหะหนักในสมุนไพร เช่น ทองแดง เหล็ก แมงกานีส สังกะสี ตะกั่วและแคดเมียม ซึ่งการสะสมนั้นจะขึ้นกับชนิดของสมุนไพร และพบว่า ตะกั่วสามารถสะสมในสมุนไพรได้มากที่สุด นอกจากนี้ (Wen, 2000) ยังทำการศึกษาเพิ่มเติมเกี่ยวกับปริมาณและ

ชนิดของโลหะที่ปนเปื้อนในสมุนไพรซึ่งเป็นปัญหาอย่างมากสำหรับสมุนไพรที่มาจากประเทศจีน รวมไปถึงจนถึงการควบคุมคุณภาพการผลิตเพื่อให้เกิดความปลอดภัยในการใช้ยาแผนโบราณอีกด้วย

ตะกั่วเป็นโลหะหนักที่แม้จะพบอยู่ในธรรมชาติในปริมาณน้อย แต่ถ้าสะสมในร่างกายในปริมาณมากอาจเป็นสาเหตุที่ก่อให้เกิดโรคเกี่ยวกับระบบทางเดินอาหาร ระบบการไหลเวียนโลหิต และความผิดปกติทางระบบประสาท ซึ่งส่วนใหญ่จะพบตะกั่วปนเปื้อนมากในฝุ่น แหล่งน้ำ สี เครื่องสำอาง ยารักษาโรคแผนโบราณ รวมไปถึงในระบบห่วงโซ่อาหาร (Stohs and Bagchi, 1995) โดยจากการศึกษาพบว่า ตะกั่วเป็นสาเหตุทำให้เกิดสภาวะเครียดออกซิเดชัน (oxidative stress) ใน DNA นอกจากนี้ยังเพิ่มอัตราการเกิดสภาวะไขมันเปอร์ออกซิเดชัน (peroxidation lipid) ที่เป็นสาเหตุทำให้เกิดปฏิกิริยาลูกโซ่ (chain reaction) ส่งผลกระทบต่อการทำงานของร่างกาย และจากการศึกษาในหนูพบว่า ตะกั่วมีผลต่อการเพิ่มอัตราการเกิดสภาวะไขมันเปอร์ออกซิเดชันในสมอง เพิ่มการเกิดอนุมูลอิสระ (free radical) ซึ่งส่งผลทำให้เกิดภาวะเครียดออกซิเดชันที่เพิ่มมากขึ้น (Hsu and Guo, 2002)

แคดเมียมเป็นโลหะหนักชนิดหนึ่งที่พบปริมาณน้อยในธรรมชาติ ซึ่งอาจอยู่ในรูปที่เป็นสารละลายหรือกลายเป็นไอเนื่องจากมีจุดเดือดต่ำ (Flick, et al., 1971) ส่วนใหญ่ปนเปื้อนอยู่ในสิ่งแวดล้อมเนื่องจากการเพิ่มขึ้นของแหล่งอุตสาหกรรม โดยเฉพาะอย่างยิ่งโรงงานผลิตแบตเตอรี่ และโรงงานผลิตสีสังกะสี โดยจะสะสมอยู่ในรูปเกลือแคดเมียม (cadmium salt) เป็นพิษส่งผลกระทบต่อการทำงานของร่างกายของมนุษย์เช่น ตับ ไต ปอด หัวใจ และระบบประสาทส่วนกลาง โดยยังไม่สามารถอธิบายกลไกการเกิดพิษในร่างกายมนุษย์ได้อย่างชัดเจน แต่โดยส่วนใหญ่แล้วมักเพิ่มอัตราการเกิดสภาวะไขมันเปอร์ออกซิเดชัน และอนุมูลอิสระในเนื้อเยื่อ (Stohs and Bagchi, 1995) ซึ่งโลหะทั้งสองชนิดสามารถสะสมในร่างกายได้ในระยะยาว เนื่องจากครึ่งชีวิตของตะกั่วและแคดเมียม คือ 6 – 38 ปี และ 4 – 19 ปี ตามลำดับ (Groten and Bladeren, 1994)

ปัจจุบันมีเครื่องมือวิเคราะห์ที่สามารถตรวจหาปริมาณโลหะหนักได้อย่างมีประสิทธิภาพ เช่น Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) (Lin Jiang, 2013), Inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) (Rosende, et al., 2014) และ Atomic absorption spectrometry (AAS) (Dasbasi, et al., 2015) เป็นต้น อย่างไรก็ตาม เครื่องมือเหล่านี้อาจไม่สามารถตรวจวัดได้ในกรณีที่มีความเข้มข้นต่ำมาก และเมื่อมีตัวรบกวน (interferences) จากองค์ประกอบของสารตัวอย่าง (matrices) มากเกินไป (Brombach, et al., 2015; Celik, et al., 2015) เพื่อที่จะแก้ไขปัญหานี้ กระบวนการเตรียมตัวอย่างก่อนการวิเคราะห์โดยการเพิ่มความเข้มข้น (preconcentration) และการกำจัดตัวรบกวนก่อน

การวิเคราะห์จึงจำเป็นอย่างมาก โดยเทคนิคที่ใช้กันอย่างกว้างขวางในการแยกและเพิ่มความเข้มข้นสำหรับการหาปริมาณตะกั่วและแคดเมียม ได้แก่ เทคนิคการตกตะกอนร่วม (Coprecipitation) (Mohammadi, et al., 2014) เทคนิคการสกัดของเหลวด้วยของเหลว (Liquid-liquid extraction; LLE) (Pietila, et al., 2015) เทคนิคการสกัดด้วยตัวดูดซับของแข็ง (Solid-phase extraction; SPE) (Dasbasi, et al., 2015) และเทคนิคการสกัดโดยอาศัยการเกิดจุดขุ่น (Cloud point extraction; CPE) (Altunay and Gurkan, 2015)

ถึงแม้ว่าเทคนิคการสกัดของเหลวด้วยของเหลว ได้รับความนิยมนำมาใช้สำหรับกระบวนการเตรียมตัวอย่าง เนื่องจากให้ความสามารถในการทำซ้ำ (reproducibility) และสามารถวิเคราะห์จำนวนตัวอย่างได้มาก (sample throughput) แต่ก็ยังเป็นเทคนิคที่ต้องใช้แรงงานและเวลาเป็นอย่างมาก นอกจากนี้ยังใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ที่เป็นพิษและอันตรายปริมาณมากอีกด้วย

ในการแก้ไขปัญหาดังกล่าว เทคนิคการสกัดระดับไมโคร (microextraction) เช่น เทคนิคการสกัดด้วยตัวทำละลายหยดเดียว (Single drop microextraction; SDME) (Gil, et al., 2009), เทคนิคการสกัดของเหลวด้วยของเหลวแบบเอกพันธ์ระดับไมโคร (Homogeneous liquid – liquid micro-extraction; HLLME) (Farajzadeh, et al., 2009), เทคนิคการสกัดด้วยตัวดูดซับของแข็งระดับไมโคร (Solid phase microextraction; SPME) (Panhwar, et al., 2015), Hollow-fiber liquid-phase microextraction (HF-LPME) (Abulhassani, et al., 2010), Dispersive liquid-liquid microextraction (DLLME) (Peng, et al., 2015) และเทคนิค Directly suspended droplet microextraction (DSDME) (Yangcheng, et al., 2006) จึงได้ถูกพัฒนาขึ้น อย่างไรก็ตามเทคนิคเหล่านี้ก็ยังมีข้อจำกัด ในเรื่องของตัวทำละลายที่ใช้ในการสกัดที่เป็นพิษ และเป็นอันตรายต่อสิ่งแวดล้อม เช่น chlorobenzene (C_6H_5Cl), chloroform ($CHCl_3$) และ carbon tetra-chloride (CCl_4) เป็นต้น

เทคนิค Solidified floating organic drop microextraction (SFODME) ได้พัฒนาขึ้นในปี 2007 โดย Khalili Zanjani, et al. (2007) ซึ่งอาศัยหลักการของเทคนิคการสกัดของเหลวด้วยของเหลวระดับไมโคร สำหรับเทคนิคนี้จะใช้ปริมาณตัวทำละลายอินทรีย์น้อยมาก ซึ่งมีจุดหลอมเหลวอยู่ใกล้กับอุณหภูมิห้อง ($\sim 10 - 30\text{ }^{\circ}C$) โดยหยดเล็กๆ ของตัวทำละลายอินทรีย์จะลอยอยู่บนผิวน้ำของสารละลายขณะทำการสกัดและคนด้วยแท่งแม่เหล็กคนสาร (magnetic stirrer bar) จากนั้นนำตัวอย่างที่สกัดแล้วไปแช่ในอ่างน้ำแข็งโดยใช้เวลาประมาณ 4 – 5 นาที เมื่อตัวทำละลายอินทรีย์แข็งแล้ว สามารถตักใส่หลอดทดลองขนาดเล็กสำหรับวิเคราะห์ และทำให้เป็นสารละลายอีกครั้งด้วยตัวทำละลายอินทรีย์ปริมาณน้อย จากนั้นจึงนำเข้าสู่กระบวนการวิเคราะห์

ต่อไป ซึ่งเทคนิคนี้มีข้อดีคือ เป็นเทคนิคที่ง่าย ใช้เวลาในการสกัดไม่นานนัก ค่าใช้จ่ายไม่สูงมาก ใช้ตัวทำละลายอินทรีย์น้อยและให้ประสิทธิภาพในการเพิ่มความเข้มข้นสูง (Enrichment factor)

จากการศึกษาค้นคว้า พบว่า ยังไม่มีผู้รายงานการใช้ตัวคีเลต (chelating agent) 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol (PAN) ในการสกัดแบบ SFODME เพื่อหาปริมาณตะกั่วและแคดเมียมในตัวอย่งน้ำและสมุนไพรไทยมาก่อน ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงประยุกต์ใช้เทคนิค SFODME สำหรับการวิเคราะห์หาปริมาณตะกั่วและแคดเมียมในตัวอย่งน้ำและสมุนไพรไทย และตรวจวัดด้วยเทคนิค อิเล็กโตรเทอร์มอลอะตอมมิกแอสซอร์ปชันสเปกโตรเมตรี (ETAAS) โดยใช้ PAN เป็นตัวคีเลต (Shokoufi, et al., 2007; Zhu, et al., 2006) ในการเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับตะกั่วและแคดเมียม โดยหาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการสกัดแบบ SFODME และนำไปประยุกต์ใช้กับตัวอย่งน้ำและสมุนไพรต่อไป

วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. เพื่อศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการสกัดโดยใช้เทคนิค SFODME สำหรับการหาปริมาณตะกั่วและแคดเมียม โดยใช้ PAN เป็นตัวคีเลต และสภาวะที่เหมาะสมในการตรวจวัดด้วยเทคนิค ETAAS
2. เพื่อศึกษาหาความสามารถในการวิเคราะห์ (analytical performance) และตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีวิเคราะห์ (method validation)
3. เพื่อวิเคราะห์หาปริมาณตะกั่วและแคดเมียมในตัวอย่งน้ำและสมุนไพรไทย โดยใช้เทคนิคการสกัด SFODME และตรวจวัดด้วยเทคนิค ETAAS

ขอบเขตของงานวิจัย

1. ทำการศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการทดลองโดยใช้เทคนิค SFODME ในการวิเคราะห์หาปริมาณตะกั่วและแคดเมียม จากนั้นตรวจวัดหาปริมาณด้วยเทคนิค ETAAS โดยใช้ PAN เป็นตัวคีเลต ซึ่งสภาวะที่ศึกษามีดังต่อไปนี้
 - 1.1 ชนิดตัวทำละลายอินทรีย์ที่ใช้สกัด (extraction solvent)
 - 1.2 พีเอช (pH)
 - 1.3 ความเข้มข้น PAN
 - 1.4 ปริมาตรตัวทำละลายอินทรีย์สกัด (volume of extraction solvent)
 - 1.5 ระยะเวลาที่ใช้ในการสกัด (extraction time)
 - 1.6 อัตราการคนสารระหว่างการสกัด (stirring rate)

- 1.7 อุณหภูมิที่ใช้ในการสกัด (temperature)
- 1.8 ชนิดและปริมาณของเกลือที่มีผลต่อการสกัด (ionic strength effect)
- 1.9 ผลรบกวนของไอออนอื่นๆ ที่มีผลต่อการสกัด (interference ions effect)
- 1.10 ผลการเติมตัวทำละลายกระจายเฟส (disperser solvent effect)
2. ศึกษาหาความสามารถในการวิเคราะห์และตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีการวิเคราะห์
3. ศึกษาและวิเคราะห์หาปริมาณตะกั่วและแคดเมียมในตัวอย่างน้ำอุปโภคบริโภคจำนวน 10 ตัวอย่าง และสมุนไพรไทยจำนวน 10 ชนิด โดยใช้เทคนิคที่พัฒนาขึ้นและตรวจสอบความถูกต้องของวิธีวิเคราะห์จากค่าร้อยละการกลับคืน

ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ได้สภาวะที่เหมาะสมในการสกัดโดยใช้เทคนิค SFODME สำหรับการหาปริมาณตะกั่วและแคดเมียม โดยใช้ PAN เป็นตัวคีเลต และตรวจวัดด้วยเทคนิค ETAAS
2. ได้ข้อมูลความสามารถในการวิเคราะห์ และความใช้ได้ของการวิธีการวิเคราะห์ รวมทั้งสามารถนำเทคนิคที่พัฒนาขึ้นได้มาวิเคราะห์หาปริมาณตะกั่วและแคดเมียมในตัวอย่างน้ำและสมุนไพรไทย

บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในบทนี้จะกล่าวถึงคุณสมบัติทั่วไปของโลหะที่สนใจศึกษาในงานวิจัยนี้ ได้แก่ ตะกั่วและแคดเมียม การสะสมของโลหะหนักในแหล่งน้ำและสมุนไพรรักษาโรคไทย หลักการและวิธีการสกัดด้วยเทคนิค SFODME หลักการวิเคราะห์หาปริมาณด้วยเทคนิค ETAAS และเอกสารงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

แคดเมียม (Cadmium, Cd)

แคดเมียม มีสูตรทางเคมี คือ Cd เป็นโลหะสีเงินขาว แวววาวเป็นสีน้ำเงินจางๆ ไม่มีกลิ่น มีน้ำหนักโมเลกุล 112.411 กรัมต่อโมล ความถ่วงจำเพาะ 8.65 จุดหลอมเหลว 321.07 องศาเซลเซียส จุดเดือดที่ 767 องศาเซลเซียส (Morrow, 2000) โดยปกติแล้วแคดเมียมเป็นธาตุที่หายากในธรรมชาติ ได้จากกระบวนการผลิตแร่สังกะสี เนื่องจากแคดเมียมส่วนใหญ่พบปะปนในปริมาณน้อยอยู่กับแร่สังกะสีทุกชนิด แต่อย่างไรก็ตามส่วนใหญ่พบปะปนในธรรมชาติอยู่ในรูปของฟอสเฟต (phosphate) และสามารถปนเปื้อนสู่แหล่งน้ำและอาหารสำหรับบริโภคผ่านการใช้น้ำในด้านอุตสาหกรรมทางการเกษตร (Nogawa, et al., 2004)

1. ลักษณะเฉพาะของแคดเมียม

แคดเมียมจัดเป็นธาตุโลหะที่มีพิษชนิดหนึ่ง มีสีน้ำเงินขาว แวววาวเป็นสีน้ำเงินจางๆ ไม่มีกลิ่น ส่วนใหญ่พบอยู่ในรูปเลขออกซิเดชัน 2+ และอยู่ถัดลงมาจากสังกะสีในตารางธาตุ ดังนั้นจึงมีคุณลักษณะคล้ายกับสังกะสี แคดเมียมเมื่อระเหยสู่อากาศแล้วจะอยู่ในรูปแคดเมียมออกไซด์ (CdO) ซึ่งมีสีน้ำตาลอ่อน เมื่ออยู่ในรูปผลึกจะมีสีน้ำตาลแดงและเปลี่ยนแปลงสีได้เมื่อได้รับความร้อนเพิ่มขึ้นเช่นเดียวกับสังกะสีออกไซด์ ได้มีการนำแคดเมียมมาใช้ในโรงงานอุตสาหกรรมมาเป็นระยะเวลายาวนาน ในฐานะเป็นเม็ดสี และเป็นสารเคลือบเพื่อป้องกันการกัดกร่อนของแผ่นเหล็ก นอกจากนี้ยังมีการใช้สารประกอบแคดเมียมสำหรับเป็นตัวเพิ่มความเสถียรในกระบวนการผลิตพลาสติก และยังใช้ในแบตเตอรี่ประเภท นิกเกิล-แคดเมียมอีกด้วย อย่างไรก็ตามในปัจจุบันมีการใช้แคดเมียมในอุตสาหกรรมลดลงเนื่องจากมีความเป็นพิษสูง เป็นสารก่อมะเร็ง และส่งผลเสียเป็นอย่างมากต่อสิ่งแวดล้อม (Morrow, 2000)

2. อันตรายของแคดเมียมต่อร่างกายมนุษย์

ส่วนใหญ่มักพบแคดเมียมสะสมอยู่ในเนื้อเยื่อของพืชและสัตว์ในปริมาณน้อย ในร่างกายมนุษย์ปกติ (ยกเว้นที่ตับและไต) จะพบแคดเมียมสะสมอยู่ในเนื้อเยื่อประมาณ 0.2 – 0.8 มิลลิกรัมต่อลิตร แต่โดยส่วนมากแล้วมักพบแคดเมียมสะสมที่บริเวณไตและบางส่วนของบริเวณตับ ส่วนการสะสมอื่นๆ นอกจากบริเวณไตนั้น ส่วนใหญ่จะสะสมอยู่ในรูปของเอนไซม์สังกะสีเนื่องจากเกิดการแทนที่ของแคดเมียมในสังกะสี ซึ่งแคดเมียมนั้นมีส่วนในการก่อให้เกิดโรคเกี่ยวกับการทำงานผิดปกติในไตและตับ ส่วนแรกที่สะสมและมักเกิดพิษต่อร่างกายมนุษย์นั้นคือบริเวณประสาทส่วนกลาง เมื่อได้รับแคดเมียมเข้าสู่ร่างกายที่ความเข้มข้น 300 – 400 มิลลิกรัมต่อลิตร แคดเมียมจะสะสมอยู่ที่บริเวณปอดและกระจายไปยังทั่วร่างกาย สะสมอยู่ในไตและตับ และจะยังคงสะสมอยู่ในร่างกายต่อไปเป็นระยะเวลาหลายปี เนื่องจากร่างกายมนุษย์มีระบบกลไกกำจัดแคดเมียมออกจากร่างกายได้ต่ำมาก (Christian, 1970)

3. แหล่งของแคดเมียม

3.1 แหล่งที่เกิดตามธรรมชาติ

3.1.1 จากการระเบิดของภูเขาไฟ

3.1.2 การเผาป่า

3.1.3 จากลมพัดและกระจายอนุภาคของดิน

3.2 แหล่งกำเนิดจากการกระทำของมนุษย์

3.2.1 จากกระบวนการถลุงแร่โลหะและการนำไปใช้ประโยชน์

3.2.2 จากการเผาไหม้ของเชื้อเพลิงซากฟอสซิล

ในความเป็นจริงแล้วการกระทำของมนุษย์ส่งผลให้เกิดแคดเมียมอยู่ในสิ่งแวดล้อมมากกว่าจากแหล่งที่มาธรรมชาติ 3 – 10 เท่า แหล่งอื่นๆ ที่ก่อให้เกิดแคดเมียมได้อีก เช่น การใช้ปุ๋ยฟอสเฟตในอุตสาหกรรมทางการเกษตร และกระบวนการบำบัดน้ำเสีย สาเหตุหลักๆ ที่ก่อให้เกิดแคดเมียมสะสมอยู่ในสิ่งแวดล้อมคือกระบวนการถลุงแร่โลหะ และกระบวนการผลิตแร่แคดเมียมสำหรับใช้ในกระบวนการทางอุตสาหกรรม รวมไปถึงการใช้เซลล์ขยะอิเล็กทรอนิกส์ นอกเหนือจากในด้านอุตสาหกรรมแล้ว แคดเมียมความเข้มข้นสูงสามารถเกิดจากควันทันหรืออีกด้วย

ตะกั่ว (Lead, Pb)

ตะกั่ว มีสูตรทางเคมี คือ Pb เป็นโลหะสีเงินขาว มีน้ำหนักโมเลกุล 207.2 กรัมต่อโมล จุดหลอมเหลว 327.46 องศาเซลเซียส จุดเดือดที่ 1,749 องศาเซลเซียส ตะกั่วถือเป็นโลหะที่เป็นพิษอย่างรุนแรงต่อร่างกายของมนุษย์ สัตว์ และพืช ตามปกติแล้วตะกั่วเกิดอยู่ในแหล่งธรรมชาติ

แต่มักพบอยู่กับแหล่งสินแร่ชนิดอื่นๆ เช่น สังกะสี เงิน และทองแดง ปกติแล้วพบตะกั่วอยู่ในรูป กาลีนา (galena; PbS) ประมาณ 86.6% ส่วนอื่นๆ อยู่ในรูปเซอร์ลูไซต์ (cerussite; $PbCO_3$) และ แองกลีไซต์ (anglesite; $PbSO_4$) (Casas and Sordo, 2011)

1. ลักษณะเฉพาะของตะกั่ว

ตะกั่วจะเป็นสีเงินสว่างทันทีเมื่อตัดแบ่งออกจากก้อนตะกั่ว และจะคล้ำลงอย่างรวดเร็วเมื่อสัมผัสกับอากาศ มีลักษณะอ่อน เปลี่ยนแปลงรูปร่างได้ง่าย มีความหนาแน่นสูง และมีความสามารถในการนำไฟฟ้าต่ำ คุณสมบัติเด่นของตะกั่วคือมีความทนทานต่อการกัดกร่อน ดังนั้น จึงถูกนำมาใช้เป็นส่วนผสมในกรดกัดกร่อน เช่น กรดซัลฟิวริก (sulfuric acid) และเนื่องจากมีความยืดหยุ่นและทนต่อการกัดกร่อนได้สูงจึงมักนิยมนำมาใช้ร่วมกับโครงสร้างตึกต่างๆ โดยสามารถเพิ่มความแข็งแรงมากขึ้นเมื่อเติมพลวง (antimony; Sb) ในปริมาณเล็กน้อย ในทุกสารประกอบของตะกั่ว (ยกเว้น ^{204}Pb) ยังคงมีการสลายตัวของกัมมันตรังสีเกิดขึ้น ดังนั้นทุกสารประกอบของตะกั่วถือเป็นสารมีพิษมาก (Casas and Sordo, 2011)

2. อันตรายของตะกั่วต่อร่างกายมนุษย์

ส่วนใหญ่แล้วจะพบตะกั่วตกค้างอยู่ในเนื้อเยื่อของมนุษย์และสัตว์ในปริมาณน้อยมาก เนื่องจากตะกั่วมีความเป็นพิษสูงเมื่อได้รับเข้าสู่ร่างกายในปริมาณมาก พิษของตะกั่วจะส่งผลอย่างเห็นได้ชัดต่อระบบการเผาผลาญโพโรไฟริน (prophyrin) เมื่อได้รับตะกั่วเข้าสู่ร่างกายอย่างสม่ำเสมอมากกว่า 50 มิลลิกรัมต่อวัน จะพบการขับถ่ายของโพโรไฟรินสูงมากขึ้นทางปัสสาวะ ตะกั่วสามารถดูดซึมเข้าสู่ร่างกายได้ปริมาณเล็กน้อยจากระบบทางเดินอาหาร และระบบทางเดินหายใจเมื่อสูดดมเข้าไป ซึ่งโดยปกติแล้วตะกั่วมักสะสมในร่างกายและส่งผลในระยะยาวต่อมนุษย์ เนื่องจากต้องใช้ระยะเวลายาวนานในการกำจัดตะกั่วออกจากร่างกาย (Staudinger and Roth, 1998)

3. แหล่งของตะกั่ว

3.1 มีการใช้ตะกั่วในสีชนิดต่างๆ เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการเกาะติดผิวของชิ้นงานให้ดีขึ้น รวมทั้งช่วยให้ชิ้นงานนั้นมีสีที่ติดคงทนมากขึ้น

3.2 ฝุ่นเป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่ทำให้มนุษย์ได้รับตะกั่วเข้าไปในร่างกายได้มากขึ้น ส่วนใหญ่ฝุ่นจะมาจากการหลุดร่อนของสี การขัดสี หรือกระบวนการในการปรับปรุงบ้านใหม่ที่ส่งผลให้เกิดการหลุดร่อนของสีที่มากยิ่งขึ้น

3.3 ดินส่วนใหญ่ปนเปื้อนตะกั่วมาจากสีที่เสื่อมอายุการใช้งาน หรืออุปกรณ์ต่างๆ ที่เคลือบสี นอกจากนี้ ดินที่ใกล้ถนนหรือเส้นทางสำหรับสัญจรจะพบปริมาณตะกั่วที่สูงมากกว่า จากควันทิซและมลพิษจากรถยนต์ เนื่องมาจากการใช้น้ำมันเบนซินที่มีสารตะกั่ว

3.4 การปนเปื้อนของตะกั่วในน้ำดื่มมักเกิดมาจากการกักกรองและปนเปื้อนผ่านระบบกระจายน้ำสำหรับอุปโภคบริโภค ซึ่งระบบท่อน้ำนั้นส่วนใหญ่ทำมาจากส่วนประกอบของตะกั่ว เช่น ข้อต่อท่อทองแดง ท่อน้ำทองเหลือง หรือก๊อกน้ำแบบทองเหลือง เป็นต้น

3.5 ผู้คนมักนำตะกั่วจากสถานที่ทำงานกลับเข้ามาในบ้านจากเสื้อผ้า รองเท้า เส้นผม หรือแม้กระทั่งผิวหนังก็ตาม ซึ่งก็มีงานหลากหลายแบบที่ทำให้เกิดการกระจายของตะกั่ว เช่น การปรับปรุงบ้านใหม่ด้วยการทาสี รวมไปถึงกับฟันสีรถยนต์ การก่อสร้างประปา การเชื่อมและการตัดอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ การเผาขยะ การผลิตแบตเตอรี่ โรงงานถลุงแร่ตะกั่ว โรงงานยางและพลาสติก โรงถลุงแร่ทองเหลือง และการทำงานหรือถอนซากเหล็กต่างๆ เป็นต้น

3.6 เครื่องสำอางบางชนิดมีส่วนประกอบของตะกั่ว เช่น ครีม แป้ง เจลแต้มเฉพาะที่ เพื่อปกปิดจุดต่างด้า และครีมสำหรับลดเลือนริ้วรอย โดยตะกั่วสามารถเข้าสู่ร่างกายได้ผ่านทางปากและผิวหนัง และสะสมในร่างกายต่อไป (Sutherland, et al., 2000)

การสะสมของโลหะหนักในแหล่งน้ำและสมุนไพรรไทย

1. คุณลักษณะของน้ำ (water characteristic)

โดยทั่วไปคุณภาพของน้ำ (water quality) จะถูกกำหนดโดยคุณลักษณะของน้ำที่ต้องการ หรือเหมาะสมสำหรับกิจกรรมต่างๆ

คุณลักษณะของน้ำแบ่งออกเป็น 3 ลักษณะ คือ

1. คุณลักษณะทางกายภาพ ได้แก่ อุณหภูมิ สภาพนำไฟฟ้า ปริมาณของแข็ง กลิ่น สี และรส เป็นต้น
2. คุณลักษณะทางเคมี ได้แก่ ปริมาณสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ ความกระด้าง ความเป็นกรด-ด่าง ปริมาณออกซิเจนละลาย ค่า BOD และค่า COD เป็นต้น
3. คุณลักษณะทางชีววิทยา เป็นคุณลักษณะที่แสดงถึงคุณภาพน้ำที่เกิดจากจุลินทรีย์ที่เจริญในน้ำ เช่น แบคทีเรียบางชนิดและโคลิฟอร์ม เป็นต้น (ฉัตรไชย รัตนไชย, 2539)

2. คุณภาพของน้ำ (water quality)

กรมควบคุมมลพิษ ได้แบ่งประเภทของแหล่งน้ำที่มีอยู่ตามธรรมชาติ ออกเป็น 5 ประเภท คือ

1. ประเภทที่ 1 ได้แก่ แหล่งน้ำที่มีคุณภาพ มีสภาพดีตามธรรมชาติโดยไม่มีน้ำทิ้งจากกิจกรรมทุกประเภท และสามารถใช้เป็นประโยชน์เพื่อการอุปโภค บริโภค (ต้องผ่านการฆ่าเชื้อโรคตามปกติก่อน) เพื่อการขยายพันธุ์ตามธรรมชาติของสิ่งมีชีวิตระดับพื้นฐาน และเพื่อเป็นการอนุรักษ์ระบบนิเวศน์ของแหล่งน้ำ

2. ประเภทที่ 2 ได้แก่ แหล่งน้ำที่ได้รับน้ำทิ้งจากกิจกรรมบางประเภท และสามารถให้ประโยชน์เพื่อการอุปโภค บริโภค (ต้องผ่านการฆ่าเชื้อโรคตามปกติ และผ่านกระบวนการปรับปรุงคุณภาพน้ำทั่วไปก่อน) เพื่อการอนุรักษ์สัตว์น้ำ การประมง การว่ายน้ำและกีฬาทางน้ำ

3. ประเภทที่ 3 ได้แก่ แหล่งน้ำที่ได้รับน้ำทิ้งจากกิจกรรมบางประเภท และสามารถให้ประโยชน์เพื่อการอุปโภค บริโภค (ต้องผ่านการฆ่าเชื้อโรคตามปกติ และผ่านกระบวนการปรับปรุงคุณภาพน้ำทั่วไปก่อน) และเพื่อการเกษตร

4. ประเภทที่ 4 ได้แก่ แหล่งน้ำที่ได้รับน้ำทิ้งจากกิจกรรมบางประเภท และสามารถให้ประโยชน์เพื่อการอุปโภค บริโภค (ต้องผ่านการฆ่าเชื้อโรคตามปกติ และผ่านกระบวนการปรับปรุงคุณภาพน้ำทั่วไปก่อน) และเพื่ออุตสาหกรรม

5. ประเภทที่ 5 ได้แก่ แหล่งน้ำที่ได้รับน้ำทิ้งจากกิจกรรมบางประเภท และเพื่อการคมนาคม (ฉัตรไชย รัตนไชย, 2539)

สมุนไพรไทย

พืชสมุนไพรไทย (Thai herbs) มีคำจำกัดความได้หลายแบบ ทางด้านพฤกษศาสตร์ หมายถึง พืชที่มีเมล็ดที่ไม่มีแก่นไม้ (no woody) และตายเมื่อสิ้นฤดูกาลเพาะปลูก ทางด้านโภชนาการ หมายถึง เครื่องเทศหรือผักที่ใช้แต่งรสหรือกลิ่นอาหาร แต่ทางด้านยา หมายถึง ยาที่ได้จากพืชใช้รักษาโรคซึ่งมักเป็นโรคเรื้อรังหรือบำรุงรักษาสุขภาพให้แข็งแรง

สมุนไพรไทยตามพระราชบัญญัติยา หมายถึง ยาที่ได้จากพืช สัตว์ หรือแร่ซึ่งยังไม่ได้ผสมปรุง หรือเปลี่ยนแปลง เช่น พืชก็ยังเป็นส่วนของ ราก ลำต้น ใบ กิ่งก้าน ดอก ผล ฯลฯ ซึ่งยังไม่ได้ผ่านขั้นตอนการแปรรูปใดๆ แต่ในทางการค้าสมุนไพรไทยมักจะถูกดัดแปลงในรูปแบบต่างๆ เช่น ถูกหั่นให้เป็นชิ้นเล็กลง บดเป็นผงละเอียด หรืออัดเป็นแท่ง อย่างไรก็ตามในความรู้สึกของคนทั่วไป เมื่อกล่าวถึงสมุนไพร มักจะนึกถึงเฉพาะต้นไม้ที่นำมาใช้เป็นยาเท่านั้น ทั้งนี้อาจเป็นเพราะว่าสัตว์ หรือแร่มีการนำมาใช้น้อยและใช้ในโรคบางชนิดเท่านั้น พืชสมุนไพร รวมถึงพันธุ์ไม้ต่างๆ ที่สามารถนำมาใช้ปรุงหรือประกอบเป็นยารักษาโรคต่างๆ ใช้ในการดูแลสุขภาพร่างกายได้ พืชสมุนไพรเป็นผลผลิตจากธรรมชาติ ที่มนุษย์รู้จักนำมาใช้เป็นประโยชน์ เพื่อการรักษาโรคภัยไข้เจ็บตั้งแต่โบราณกาลแล้ว ภูมิปัญญาในสมุนไพรซึ่งได้มาจากประสบการณ์ที่สั่งสมไว้ใน การปรับตัวสำหรับดำรงชีวิต

ในสภาพแวดล้อมทางธรรมชาติ ต่อมา มีการพัฒนาเจริญก้าวหน้ามากขึ้น มีการสังเคราะห์ และผลิตยาจากสารเคมี ในรูปที่ง่ายสะดวกสบายกว่าการใช้สมุนไพร ทำให้ความนิยมใช้ยาสมุนไพรลดลง เป็นเหตุให้ความรู้วิทยาการด้านสมุนไพรขาดการพัฒนาอย่างต่อเนื่องไม่เจริญก้าวหน้าเท่าที่ควร ในปัจจุบันทั่วโลกได้ยอมรับแล้วว่าผลที่ได้จากการสกัดสมุนไพรไทยให้คุณประโยชน์ที่ดีกว่ายาแผนปัจจุบันอีกด้วย (พร้อมจิต ศรีลัมพ์, 2539)

1. ข้อมูลสมุนไพรไทยที่ใช้สำหรับเป็นตัวอย่างเพื่อวิเคราะห์หาปริมาณตะกั่วและแคดเมียม

1.1 ขิง

ชื่อวิทยาศาสตร์: *Zingiber officinale*

วงศ์: Zingiberaceae

ชื่อสามัญ: Ginger

ชื่ออื่น: ขิงแกลง ขิงแดง ขิงเผือก

ลักษณะ: ไม้ล้มลุกสูง 0.3 – 1 เมตร มีเหง้าใต้ดิน เปลือกนอกสีน้ำตาลแกมเหลือง เนื้อในสีนวลมีกลิ่นเฉพาะ แทงหน่อหรือลำต้นเทียมเช่นเดียวกับไพล ใบ เดี่ยว เรียงสลับรูปขอบขนานแกมใบหอก กว้าง 1.5 – 2 ซม. ยาว 15 – 20 ซม. ดอก ช่อแทงออกจากเหง้า กลีบดอกสีเหลืองแกมเขียว ใบประดับสีเขียวอ่อน ผล เป็นผลแห้ง มี 3 พู

1.2 แห้ม

ชื่อวิทยาศาสตร์: *Coscinium fenestratum*

วงศ์: Menispermaceae

ชื่อสามัญ: Yellow vine

ชื่ออื่น: สฤณี ตาโหลน แหนแดง แฉ้น แห้มแฉ้ม แอ้ม

ลักษณะ: เป็นไม้ยืนต้น แห้มเป็นสมุนไพรที่ใช้กันมากในแถบประเทศลาว เวียดนาม ลักษณะภายนอกเบื้องต้น มีผู้กล่าวว่าแห้มมีลักษณะคล้ายกับลำต้นของขมิ้นเครือ หรือขมิ้นฤาษี แต่เป็นคนละชนิดกัน

ชื่อสามัญ: Turmeric

ชื่ออื่น: ขมิ้น (ทั่วไป) ขมิ้นแกง ขมิ้นหยอก ขมิ้นหัว (เชียงใหม่) ขี้มัน หมิ้น

(ภาคใต้)

ลักษณะ: ไม้ล้มลุก อายุหลายปี สูง 30 – 90 ซม. เหง้าใต้ดินรูปไข่มีแขนงรูปทรงกระบอกแตกออกด้านข้าง 2 ด้าน ตรงกันข้ามเนื้อในเหง้าสีเหลืองส้ม มีกลิ่นเฉพาะใบเดี่ยวแทงออกมาเหง้าเรียงเป็นวงซ้อนทับกันรูปใบหอก กว้าง 12 – 15 ซม. ยาว 30 – 40 ซม. ดอกช่อแทงออกจากเหง้า แทรกขึ้นมาระหว่างก้านใบ รูปทรงกระบอก กลีบดอกสีเหลืองอ่อน ใบประดับสีเขียวอ่อนหรือสีนวล บานครั้งละ 3 – 4 ดอก ผล รูปกลมมี 3 พู

1.4 ดีปลี

ชื่อวิทยาศาสตร์: *Piper retrofractum*

วงศ์: Piperaceae

ชื่อสามัญ: Long pepper

ชื่ออื่น: ดีปลีเขือก (ภาคใต้) ประดงข้อ ปานนุ (ภาคกลาง)

ลักษณะ: ไม้เถารากฝอยออกบริเวณข้อเพื่อใช้ยึดเกาะ ใบ เดี่ยวรูปไข่แกมขอบขนาน กว้าง 3 – 5 ซม. ยาว 7 – 10 ซม. สีเขียวเข้มเป็นมัน ดอก ช่อ ออกที่ซอกใบ ดอกย่อยอัดกันแน่น แยกเพศ ผล เป็นผลสด มีสีเขียว เมื่อสุกจะเปลี่ยนเป็นสีแดง รสเผ็ดร้อน

1.5 บอระเพ็ด

ชื่อวิทยาศาสตร์: *Tinospora crispa*

วงศ์: Menispermaceae

ชื่อสามัญ: Guduchi หรือ Giloy

ชื่ออื่น: ตัวเจตมูลยาน เถาหัวด้วน (สระบุรี) หางหนู (สระบุรี, อุบลราชธานี) จุ่งจิงเครือเขาฮอ (ภาคเหนือ) เจตมูลหนาม (หนองคาย)

ลักษณะ: ไม้เถาเลื้อยพาดพันต้นไม้อื่น เถากลมมีขนาดใหญ่เป็นปุ่มปม สีเทาอมดำ มีรสขม เปลือกลอกออกได้ ใบ เป็นใบเดี่ยว ออกเรียงสลับ รูปหัวใจ ขอบใบเรียบ แผ่นใบเรียบ สีเขียว ก้านใบยาว 8 – 10 ซม. ดอก ออกตามซอกใบ ดอกแยกเพศอยู่คนละช่อ ดอกสีเขียวอมเหลือง มีขนาดเล็กมาก ผล รูปทรงค่อนข้างกลม สีเหลืองหรือสีแดง

1.6 เถาเอ็นอ่อน

ชื่อวิทยาศาสตร์: *Cryptolepis buchanani*

วงศ์: Asclepiadaceae

ชื่อสามัญ: -

ชื่ออื่น: กวน (ฉาน-แม่ฮ่องสอน) เครือเถาเอ็น (เชียงใหม่) ดินเปิดเครือ (ภาคเหนือ) เมื่อย (ภาคกลาง) นออหมี (กะเหรี่ยง-แม่ฮ่องสอน) หล้าลิเลน (ปัตตานี) หมอนดินเปิด (สุราษฎร์ธานี)

ลักษณะ: ไม้เลื้อยพาดพันต้นไม้อื่น เปลือกเถาเรียบสีน้ำตาลอมดำ พอกาะเปลือกจะหลุดล่อนออกเป็นแผ่น ทุกส่วนของต้นมี น้ำยางสีขาว ใบ เป็นใบเดี่ยวออกตรงข้ามกัน ใบรูปรี ปลายใบมนมีหางสั้น โคนใบสอบ หลังใบเรียบเป็นมันและลื่น ท้องใบเรียบสีชาลนวล ก้านใบสั้น ดอก ออกเป็นดอกช่อ ตามซอกใบ ดอกย่อยสีเหลืองอ่อน กลีบดอก 5 กลีบ โคนกลีบดอกเชื่อมติดกัน กลีบเลี้ยงสีเขียว 5 กลีบ ผล ทรงกระบอก ติดกันเป็นคู่ ปลายผลแหลม ผิวเป็นมันลื่น พอกาะแตกออกด้านเดียว เมล็ดรูปรีสีน้ำตาล มีขนปุยสีขาวติดอยู่

1.7 กวาวเครือแดง

ชื่อวิทยาศาสตร์: *Butea superba*

วงศ์: Leguminosae

ชื่อสามัญ: -

ชื่ออื่น: กวาวหัว ฉานเครือ จอมทอง ตานจอมทอง

ลักษณะ: กวาวเครือแดงจัดเป็นไม้เถาเอ็นต้นขนาดใหญ่ อายุยิ่งมากเท่าไร เถาก็จะยิ่งใหญ่และกลายเป็นต้น แต่ยังส่งเถาเลื้อยไปพาดพันตามต้นไม้ที่อยู่ในบริเวณใกล้ๆ ลักษณะของใบคล้ายใบทองกวาว แต่ใบจะใหญ่กว่ามาก แต่ถ้าเป็นใบอ่อนจะมีขนาดเท่ากับ ใบพลวงหรือใบของต้นสัก ส่วนต้นหากใช้มีดฟันจะมียางสีแดงคล้ายโลหิตออกมา หากขุดโคนต้น ก็จะพบรากขนาดใหญ่เท่าหนองขาลื้อยออกมาจากต้นโดยรอบ มีความยาวประมาณ 2 วา ขึ้นอยู่กับ อายุและขนาดของลำต้น สมุนไพรชนิดนี้จะพบได้มากทางภาคเหนือและภาคตะวันออกเฉียงเหนือ ประเทศ ไล่ตั้งแต่ชายแดนไทย-พม่าจนถึงภาคเหนือ เป็นไม้ที่ชอบขึ้นตามภูเขาสูง และในช่วงเดือน มกราคมถึงกุมภาพันธ์ จะออกดอกเป็นดอกสีส้มเหลืองคล้ายดอกทองกวาว บานสะพรั่งอยู่บน ยอดดอย แต่ในปัจจุบันเชื่อว่าหาได้ง่ายนัก เพราะมีไม่มากเท่ากวาวเครือขาว

1.8 มะรุม

ชื่อวิทยาศาสตร์: *Moringa oleifera*

วงศ์: Moringaceae

ชื่อสามัญ: Horse radish tree หรือ Drumstick

ชื่ออื่น: กาเน็งเต็ง (กะเหรี่ยง-กาญจนบุรี) ผักเนื้อไก่ (ฉาน-แม่ฮ่องสอน) ผักอีฮีม ผักอีฮุม มะค้อนก้อม (ภาคเหนือ) เส่ชอยะ (กะเหรี่ยง-แม่ฮ่องสอน)

ลักษณะ: เป็นไม้ยืนต้นสูง 3 – 6 เมตรหรือใหญ่กว่าเปลือกสีขาว รากหนานุ่ม ใบสลับแบบขนนก 2 หรือ 3 ชั้น ยาว 20 – 60 เซนติเมตร ใบชั้นหนึ่งมีใบย่อย 8 – 10 คู่ ใบแบบรูปไข่ หัวกลับรูปคู่ขนาน ใต้ใบสีเขียวอ่อน ใบอ่อนมีขนสีเทาขนาดใบยาว 1 – 3 เซนติเมตร ช่อดอกแบบช่อแยกแขนง ออกตามซอกใบ กลีบดอก 5 กลีบ สีขาวหรือขาวอมเหลืองแต้มสีแดงเข้าที่ใกล้ฐานด้านนอกยาว 1.4 – 1.9 เซนติเมตรกว้าง 0.4 เซนติเมตร ปลายกลีบดอกกว้างกว่าโคน 4 กลีบ ตั้งตรง เกสรตัวผู้แยกจากกันสมบูรณ์ 5 อันไม่สมบูรณ์ 5 อันเรียงสลับกันมีขนสีขาว ที่โคนอับเกสร สีเหลืองเกสรตัวเมีย 1 อัน ผลยาวเป็นฝัก 3 เหลี่ยม เมล็ดมีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 1 เซนติเมตร 3 ปี

1.9 กระชายดำ

ชื่อวิทยาศาสตร์: *Kaempferia parviflora*

วงศ์: Zingiberaceae

ชื่อสามัญ: -

ชื่ออื่น: ว่านจิ้งจก ว่านพญานกยูง ว่านกันบัง ว่านกำบัง ว่านกำบังภัยกะแอน ระแอน (ภาคเหนือ) ชิงทราย (มหาสารคาม) ว่านเพชรดำ กระชายม่วง

ลักษณะ: ต้น กระชายดำเป็นพรรณไม้ล้มลุก ขนาดลำต้นสมบูรณ์เต็มที่สูงประมาณ 30 ซม. ส่วนของแกนกลางลำต้นจะมีลักษณะแข็ง มีกาบใบที่อาบหนา นุ่ม หุ้มแกนลำต้นไว้ ลำต้นโดยรวมจะอวบอ้วนน้ำเหมือนกับพืชล้มลุกทั่วไป ใบของกระชายดำ เป็นใบเลี้ยงเดี่ยว ออกเรียงสลับซ้อนกันเป็นรูปกรวย และจะแยกออกจากกันเป็นอิสระเมื่อโตขึ้น สีของใบกระชายดำ เมื่อเริ่มแตกใบอ่อนจะมีสีเขียวเข้มอมแดง และจะค่อยๆ สีจางไปเป็นสีเขียวเข้ม เส้นขอบใบจะมีสีแดงระเรื่อ หรืออมชมพูคล้ายรอยไหม้ กาบใบจะยาวเป็นร่อง ทางขึ้นมาจากหัวที่อยู่ในดิน ใบมีกลิ่นหอมเฉพาะขนาดของใบกว้างประมาณ 7 – 20 ซม. ยาวประมาณ 30 – 40 ซม. ขึ้นอยู่กับความสมบูรณ์ของ ฤดูกาลอาหารในดิน หรือการดูแลรักษา เหง้า รูปทรงกลม เรียงต่อกัน มักมีขนาดเท่าๆ กัน หลายเหง้า อวบอ้วน ผิวเหง้าสีน้ำตาลอ่อนถึงน้ำตาลเข้ม อาจพบรอยที่ผิวเหง้าเป็นบริเวณที่จะงอกของต้นใหม่ เนื้อภายในสีม่วงอ่อน ม่วงเข้ม จนถึงสีม่วงดำ มีกลิ่นหอมเฉพาะตัว รสชาติขมเล็กน้อย

1.10 ว่านชักมดลูก

ชื่อวิทยาศาสตร์: *Curcuma zanthorrhiza*

วงศ์: Zingiberaceae

ชื่อสามัญ: Temulawak, Java ginger หรือ Javanese ginger

ชื่ออื่น: ว่านหมาว้อ (อุบลราชธานี)

ลักษณะ: ไม้ล้มลุก สูงได้ถึง 1 เมตร หัวใต้ดินขนาดใหญ่ อาจยาวถึง 10 ซม. เนื้อสีส้มถึงสีส้มแดง ใบเดี่ยว เรียงสลับ ออกเป็นกระจุกเหนือดิน รูปวงรีหรือรูปวงรีแกมใบหอก กว้าง 15 – 20 ซม. ยาว 40 – 90 ซม. มีแถบสีม่วงกว้างได้ถึง 10 ซม. บริเวณกลางใบ ดอกช่อเชิงลด ออกที่บริเวณก้านใบ ก้านดอกยาว 15 – 20 ซม. กลีบดอกสีแดงอ่อน ใบประดับสีม่วง เกสรตัวผู้ที่เป็นหมัน แปรรูปคล้ายกลีบดอกสีเหลือง ผลแห้ง แตกได้

2. การวิเคราะห์หาปริมาณโลหะตะกั่วและแคดเมียมในตัวอย่างสมุนไพร

สำหรับการวิเคราะห์หาปริมาณโลหะตะกั่วและแคดเมียมในตัวอย่างสมุนไพรนั้นยังมีไม่มากนัก โดยพบว่า มีตัวอย่างงานวิจัยดังต่อไปนี้

Arpadjan, et al. (2008) ศึกษาหาปริมาณสารหนู แคดเมียม และตะกั่วในตัวอย่างดอกยาร์วีร์ (*Achillea millefolium*), ดอกคาโมมายล์ (*Flores Chamomillae*), หน้ําแบร์เบอร์รี่ (*Folia uvae ursi*), เปปเปอร์มินต์ (*Mentha piperitae folium*) ดอกชบา (*Hibiscus sabdariffa*), ออริกาโน (*Origanum vulgare*) และต้นไธม์ (*Thymus serpyllum*) โดยพบปริมาณโลหะสารหนู แคดเมียม และตะกั่วในตัวอย่างสมุนไพรอยู่ในช่วง 12 – 225, 15 – 268 ไมโครกรัมต่อกิโลกรัมและ 0.2 – 8.6 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม ตามลำดับ

Caldas and Machado (2004) ศึกษาหาปริมาณแคดเมียม ปรอท และตะกั่ว ในยาสมุนไพรจากประเทศบราซิล หลังจากย่อยตัวอย่างด้วยกรดไนตริกและตรวจวัดด้วยเทคนิคเฟลมอะตอมมิคแอฟซอร์พชันสเปกโตรเมตรี (FAAS) ในตัวอย่างแปะก๊วย (*Ginkgo biloba*), ต้นหนามแดง (*Maytenus ilicifolia*), มะเขือม่วง (*Solanum melo-ngaena*), ฮอรัสเซสนัท (*Aesculus hippocastanum*), โสุมบราซิล (*Pffafia glomerata*), ใบบัวบก (*Hydrocotyle asiatica*), กั้วรานา (*Paullinia cupana*), อาร์ติโชค (*Cynara scolymus*) และสาหร่ายคลอเรลลา (*Chlorella pyrenoidosa*) โดยในตัวอย่าง อาร์ติโชค มะเขือม่วงและกั้วรานา ไม่พบปริมาณแคดเมียม ปรอท และตะกั่ว (เนื่องจากขีดจำกัดต่ำสุดในการหาปริมาณอยู่ที่ 0.20, 0.01 และ 2.0 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัมตามลำดับ) สำหรับตัวอย่างสมุนไพรอื่นๆ จะพบปริมาณของแคดเมียมและปรอทสูงสุดอยู่ที่ 0.74 และ 0.087 มิลลิกรัมต่อกรัมตามลำดับ สำหรับตะกั่ว นั้นจะพบปริมาณสูงสุดอยู่ที่ 22 มิลลิกรัมต่อกรัม

เทคนิคการสกัดของเหลวด้วยของเหลว (LLE)

การสกัดด้วยเทคนิค LLE มีหลักการสำคัญคืออาศัยการเคลื่อนย้ายสารที่ต้องการวิเคราะห์ โดยการสกัดจากชั้นของสารตัวอย่างไปยังชั้นของตัวทำละลายอินทรีย์ที่ไม่ละลายน้ำ ซึ่งเทคนิค LLE นิยมใช้เป็นอย่างมากในกระบวนการเตรียมตัวอย่างก่อนการวิเคราะห์ แต่อย่างไรก็ตาม

เทคนิคนี้มีข้อเสียหลายประการ เช่น อาจเกิดภาวะอิมัลชัน (emulsion) ระหว่างการสกัด และใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ที่มีพิษเป็นปริมาณมาก ซึ่งส่งผลให้กระบวนการสกัดด้วยเทคนิค LLE มีค่าใช้จ่ายในการวิเคราะห์สูง ใช้เวลานาน และเป็นวิธีการสกัดที่ไม่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม

เทคนิคการสกัดที่เป็นที่นิยมในการเตรียมตัวอย่างก่อนการวิเคราะห์อีกเทคนิคหนึ่ง คือ เทคนิคการสกัดด้วยเฟสของแข็ง (SPE) โดยอาศัยหลักการเลือกช่วงเวลาในการสกัดที่เหมาะสมของสารตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์ ซึ่งเกิดการดูดซับอยู่บนตัวดูดซับ (sorbent) จากนั้นถูกชะออกมาด้วยตัวทำละลายอินทรีย์หรือตัวชะที่เหมาะสม ทำให้เกิดการพัฒนาวัดในการสกัดตั้งแต่ Alkyl-modified silica (C-18 ที่ไม่มีขั้ว) ไปจนถึงวัสดุที่เป็นโพลิเมอร์เพื่อปรับปรุงการสกัดให้ดีขึ้น (Poole, 2003) แม้ว่าเทคนิคการสกัดนี้จะใช้ตัวทำละลายอินทรีย์น้อยกว่าเทคนิค LLE แต่ก็ถือว่ายังใช้ตัวทำละลายในการสกัดต่อครั้งมาก เพื่อที่จะลดปริมาณตัวทำละลายและหลีกเลี่ยงการใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ที่มีพิษในเทคนิค LLE และ SPE จึงนำไปสู่การพัฒนาเทคนิคใหม่เพื่อให้กระบวนการเตรียมตัวอย่างก่อนการวิเคราะห์มีประสิทธิภาพมากขึ้น

การลดอัตราส่วนการสกัด (miniaturization) เป็นเทคนิคที่สามารถช่วยแก้ปัญหาดังกล่าวข้างต้น โดยเริ่มจากเทคนิคการสกัดด้วยตัวดูดซับของแข็งระดับไมโคร (SPME) โดย (Arthur and Pawliszyn, 1990) ที่ถือเป็นจุดเริ่มต้นสำหรับเทคนิคการสกัดระดับไมโครในทางเคมีวิเคราะห์ สำหรับเทคนิค SPME นี้ สารที่ต้องการวิเคราะห์จะถูกสกัดออกจากชั้นน้ำ/แก๊ส จากตัวอย่างไปอยู่บนโพลิเมอร์ของแข็ง (solid polymeric fiber) (Risticvic, et al., 2009) โดยจุดเด่นของเทคนิคนี้คือ การใช้วัสดุของแข็งที่มีขนาดเล็ก สกัดได้ง่ายและรวดเร็ว รวมทั้งสามารถสกัดแบบอัตโนมัติและต่อเนื่อง (automated and coupled online) ร่วมกับเครื่องมือที่ต้องการวิเคราะห์ได้ทันที อย่างไรก็ตามตัวเฟสของแข็งมักจะมีราคาแพงและจำนวนครั้งในการใช้จำกัด เพื่อที่จะลดค่าใช้จ่ายและให้ง่ายต่อกระบวนการสกัด จึงมีการพัฒนาเทคนิคใหม่ขึ้นมาคือ เทคนิคการสกัดของเหลวด้วยของเหลวระดับไมโคร (LPME) ซึ่งสามารถสกัดได้อย่างรวดเร็ว มีค่าใช้จ่ายที่น้อยกว่า และใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ที่เป็นพิษในปริมาณที่น้อยกว่า โดยทั่วไปแล้วเทคนิค LPME จะประกอบไปด้วย 2 ส่วนหลัก คือ ตัวทำละลายที่ไม่ละลายน้ำในปริมาณน้อยระดับไมโครหรือน้อยกว่านั้น เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการสกัด และตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์ในชั้นสารละลาย (aqueous phase) สำหรับเทคนิค LPME นั้นถูกตีพิมพ์ในวารสารวิชาการครั้งแรกในปี 1996 (Liu and Dasgupta, 1996) และได้รับความนิยมพัฒนาเทคนิควิธีการมาจนถึงปัจจุบัน โดยแบ่งประเภทของเทคนิคการสกัดได้ดังต่อไปนี้

1. เทคนิคการสกัดของเหลวด้วยของเหลวระดับไมโคร (LPME)

สำหรับเทคนิคการสกัด LPME ถูกพัฒนาและเป็นที่นิยมมากขึ้นในช่วงปี 1990 (Jeannot and Cantwell, 1996; Liu and Dasgupta, 1996) ซึ่งมีข้อดีหลายประการ เช่น เป็นวิธีที่สะดวก ใช้เวลารวดเร็ว มีความจำเพาะเจาะจงและสามารถสกัดตัวอย่างได้หลากหลายประเภท สำหรับงานวิจัยในเทคนิคนี้เริ่มต้นจากใช้ตัวทำละลายอินทรีย์สกัดปริมาณน้อยกระจายไปในสารละลายตัวอย่าง ซึ่งปัจจุบันได้มีการพัฒนาเทคนิคให้สามารถสกัดตัวอย่างได้หลากหลายประเภทและมีประสิทธิภาพในการสกัดที่มากขึ้น (Sarafraz-Yazdi and Amiri, 2010) สำหรับวิธีการและลักษณะเฉพาะในการสกัดเทคนิค LPME แบบต่างๆ สามารถอธิบายได้ดังต่อไปนี้

1.1 เทคนิคการสกัดด้วยตัวทำละลายหยดเดียว (Single drop microextraction; SDME)

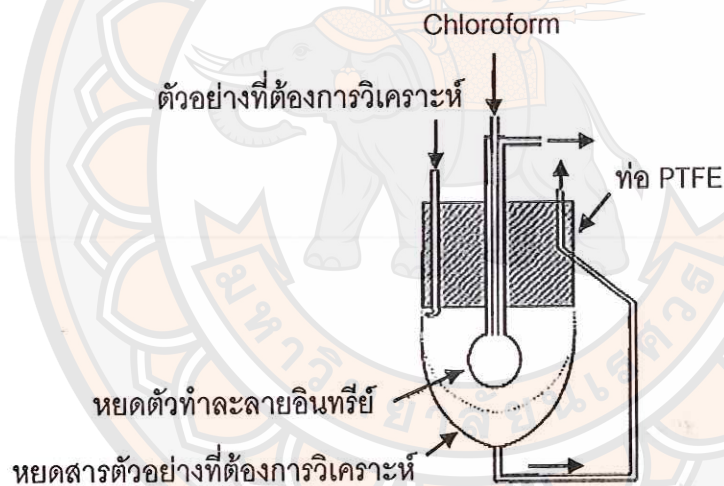
คือ เทคนิค LPME แบบหนึ่งซึ่งสกัดสารตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์ออกมาในรูปหยดเดียว ดังภาพ 2 ในเทคนิคนี้หยดเดียวที่ใช้สกัดคือตัวทำละลายอินทรีย์ที่ไม่ละลายน้ำ (ประมาณ 1 – 10 ไมโครลิตร) จะถูกแขวน (suspended) จากกระบอกฉีดยาอยู่ในตัวอย่างที่เป็นของเหลวหรือแก๊ส หลังจากสกัดตามเวลาที่กำหนดแล้ว ตัวหยดเดียวจะถูกดูดกลับไปในกระบอกฉีดยา และนำไปฉีดเข้าสู่เครื่องมือในกระบวนการวิเคราะห์ขั้นต่อไป สำหรับข้อเสียของเทคนิค SDME คือ สูญเสียตัวทำละลายอินทรีย์สกัดได้ง่าย และมีเฉพาะบางส่วนของสารที่ต้องการวิเคราะห์เท่านั้นที่สามารถสกัดออกมาได้ โดยรูปแบบของการวิเคราะห์สามารถทำได้หลากหลายรูปแบบให้ตรงกับตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์ ดังต่อไปนี้



ภาพ 2 เทคนิคการสกัดด้วยตัวทำละลายหยดเดียว

1.1.1 เทคนิคการสกัด SDME แบบ Direct immersion (DI-SDME)

สำหรับงานวิจัยที่ผ่านมาในเทคนิค DI-SDME เริ่มจากใช้หยดขนาดเล็ก ระดับไมโคร (microdrop) ของตัวทำละลายอินทรีย์ที่ไม่ละลายน้ำแช่อยู่ในสารตัวอย่างที่ไหลต่อเนื่องตลอดเวลา ดังภาพ 3 (Liu and Dasgupta, 1996) หรือหยดของตัวทำละลายอินทรีย์ที่แขวนอยู่ที่ปลายของแท่งเทฟลอน (teflon rod) จุ่มอยู่ในสารตัวอย่างที่คนด้วยแท่งแม่เหล็กอยู่ เพื่อที่จะพัฒนาเทคนิคนี้ (Jeannot and Cantwell, 1997) จึงใช้กระบอกฉีดยาระดับไมโคร ที่มีตัวทำละลายอินทรีย์ประมาณ 1.0 ไมโครลิตร จุ่มลงในสารตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์ และปล่อยตัวทำละลายอินทรีย์ออกมาให้แขวนอยู่ที่ปลายของเข็มกระบอกฉีดยา หลังจากสกัดแล้วตามเวลาที่กำหนด ตัวทำละลายอินทรีย์จะถูกดึงกลับเข้ากระบอกฉีดยาเช่นเดิม และนำเข้าสู่ขั้นตอนในกระบวนการวิเคราะห์ต่อไป



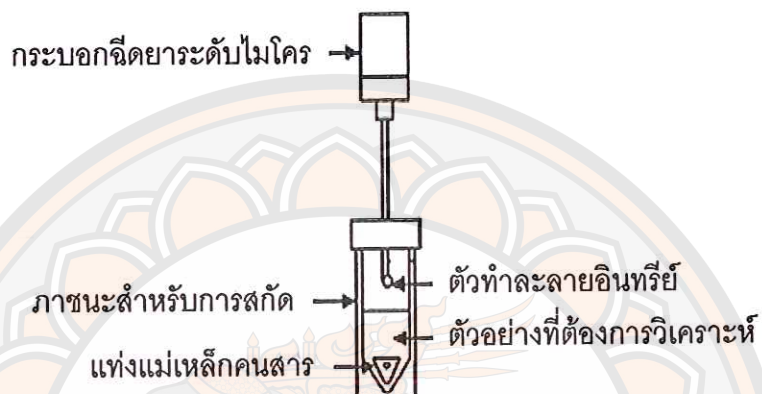
ภาพ 3 วิธีการสกัดด้วยเทคนิค DI-SDME

ที่มา: Liu and Dasgupta, 1996

1.1.2 เทคนิคการสกัด SDME แบบ Headspace (HS-SDME)

สำหรับเทคนิค HS-SDME ถูกพัฒนาขึ้นในปี 2001 โดย Theis, et al. (2001) สามารถสกัดและเพิ่มความเข้มข้นก่อนการวิเคราะห์ สารตัวอย่างที่ระเหย/กึ่งระเหย (semi-volatile) เข้าสู่หยดตัวทำละลายอินทรีย์ที่อยู่ด้านบนของสารตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์ หยดจะแขวนอยู่บริเวณปลายเข็มกระบอกฉีดยา เมื่อสกัดตามระยะเวลาที่กำหนดแล้วจะถูกดึงกลับเข้าสู่

กระบอกฉีดยา ดังภาพ 4 ซึ่งเทคนิคการสกัดนี้ตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์จะถูกกระจายไปใน 3 เฟส คือ ตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์ ส่วน headspace และหยดของตัวทำละลายอินทรีย์ โดยตัวทำละลายอินทรีย์สกัดที่มักนิยมใช้คือ 1-octanol, Hexadecane, Dodecane และ Decane (Jeannot, et al., 2010)

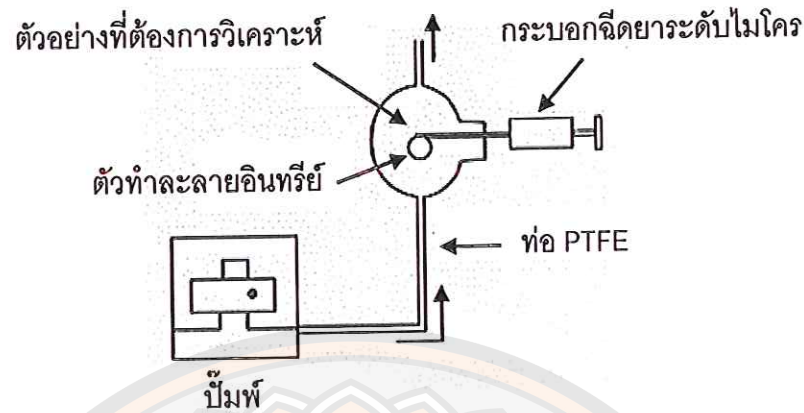


ภาพ 4 วิธีการสกัดด้วยเทคนิค HS-SDME

ที่มา: Theis, et al., 2001

1.1.3 เทคนิคการสกัด SDME แบบ Continuous flow microextraction (CFME)

เป็นเทคนิค SDME อีกชนิดหนึ่ง โดยใช้หยดของตัวทำละลายอินทรีย์ที่ใช้ในการสกัด จุ่มลงในสารละลายตัวอย่างที่ไหลผ่านอย่างต่อเนื่อง (Liu and Lee, 2000) ซึ่งหยดนั้นสามารถแขวนตัวอยู่ได้ที่ปลายท่อ PTFE ที่อยู่ปลายเข็มกระบอกฉีดยาระดับไมโคร ดังภาพ 5 โดยข้อเสียสำหรับเทคนิคนี้คือจำเป็นต้องมีอุปกรณ์เพิ่มเติม เช่น ปั๊มสำหรับให้สารตัวอย่างผ่านอย่างต่อเนื่อง และสกัดได้เฉพาะสารที่ไม่มีขั้วหรือมีขั้วเล็กน้อย เนื่องจากมีแค่ตัวทำละลายที่ไม่มีขั้วเท่านั้นที่เสถียรในระบบไหลต่อเนื่อง



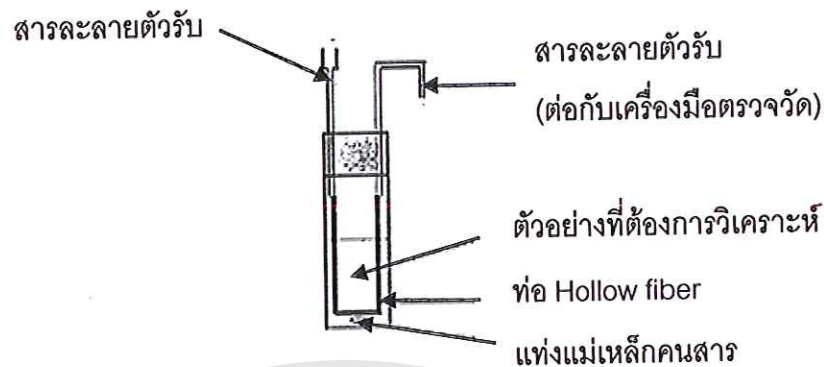
ภาพ 5 วิธีการสกัดด้วยเทคนิค CFME

ที่มา: Liu, et al., 2007

1.2 Hollow fiber liquid phase microextraction (HF-LPME)

Pedersen-Bjergaard and Rasmussen (1999) ได้พัฒนาเทคนิค HF-LPME ขึ้นในปี 1999 เพื่อเพิ่มความเร็วและความถูกต้องของผลที่ได้จากการสกัด โดยเทคนิคนี้จะใช้เฟสของตัวทำละลายอินทรีย์ในการสกัดลงไปในห้อง (lumen) ดังภาพ 6 นั่นคือตัวทำละลายสกัดจะไม่สัมผัสโดยตรงกับตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์ ตัวทำละลายอินทรีย์สกัดจะอยู่ในรูปแผ่นบาง (thin layer) จากนั้นนำไปใส่ในสารตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์ สารที่ต้องการวิเคราะห์จะถูกสกัดจากชั้นของสารละลายตัวอย่างสู่ชั้นตัวทำละลายอินทรีย์ในรูของท่อ และเข้าสู่สารละลายตัวรับ (acceptor solution) ภายใน

ข้อดีสำหรับเทคนิคการสกัดนี้คือ แม้จะมีการคนหรือเขย่าตัวอย่างแต่จะไม่สูญเสียตัวทำละลายอินทรีย์ที่ใช้สกัดเนื่องจากถูกบรรจุอยู่ในท่อ นอกจากนี้ยังช่วยทำให้การสกัดสะอาดมากขึ้น เนื่องจากสารที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงจะถูกปิดกั้นและไม่สามารถผ่านเมมเบรนที่กั้นอยู่ได้ จึงเหมาะกับการสกัดสารอินทรีย์และอนินทรีย์ที่มีความมีขั้วในช่วงที่กว้าง อีกทั้งสามารถต่อแบบระบบต่อเนื่อง ด้วยเครื่องมือทางโครมาโทกราฟีและระบบอื่นๆ ได้ (Es'haghi, 2009; Lee, et al., 2008; Müller, et al., 2003; Wu and Hu, 2009)

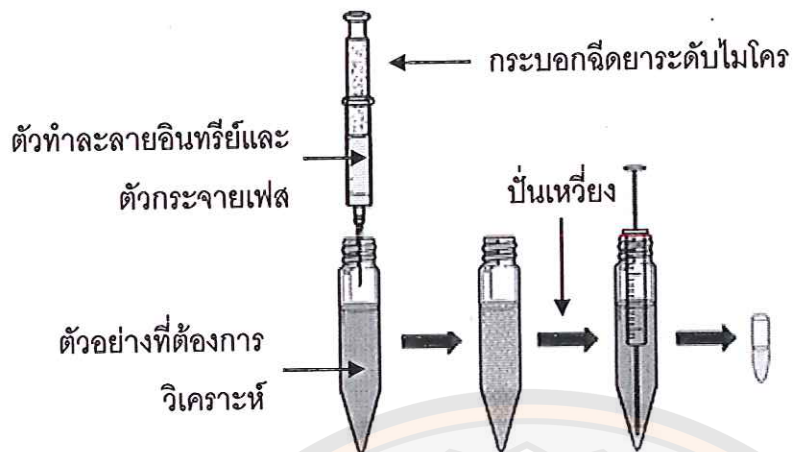


ภาพ 6 วิธีการสกัดด้วยเทคนิค HF-LPME

ที่มา: Pedersen-Bjergaard and Rasmussen, 1999

1.3 Dispersive liquid liquid microextraction (DLLME)

เทคนิคนี้ถูกพัฒนาขึ้นมาในปี 2006 โดย Rezaee, et al. (2006) เป็นเทคนิคการสกัดที่ง่าย รวดเร็ว ใช้ตัวทำละลายสกัดปริมาณน้อยในระดับไมโครลิตร และมีความหนาแน่นสูง เช่น คลอโรเบนซีน หรือคลอโรฟอร์ม มีการใช้ตัวทำละลายกระจายเฟส เช่น อาซีโตน เมทานอล เอทานอล และอาซีโตนไตริล มักนิยมใช้เพื่อลดค่าใช้จ่ายและความเป็นพิษ เมื่อฉีดตัวทำละลายสกัดและตัวทำละลายกระจายเฟสเข้าสู่สารตัวอย่าง ระบบจะเกิดความแปรปรวน (turbulent) จากนั้นจะเกิดเป็นรูปของหยดเล็กๆ กระจายตัวอยู่ในสารละลายตัวอย่าง ดังภาพ 7 เมื่อเกิดเป็นสารละลายขุ่นแล้ว (cloudy solution) พื้นที่ผิวสัมผัสของตัวทำละลายสกัดกับตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์จะมีมาก ความสมดุลในการเคลื่อนย้ายเฟสก็จะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว ทำให้ช่วยลดระยะเวลาที่ใช้ในการสกัดและถือเป็นข้อดีของเทคนิค DLLME หลังจากนั้นนำไปปั่นเหวี่ยง เฟสของตัวทำละลายสกัดจะตกอยู่ด้านล่าง จากนั้นนำไปวิเคราะห์ในขั้นตอนถัดไป แต่ข้อเสียของเทคนิคนี้คือตัวทำละลายไม่สามารถใช้ได้อย่างหลากหลาย และยากต่อการทำระบบแบบอัตโนมัติ (Herrera-Herrera, et al., 2010; Rezaee, et al., 2010)

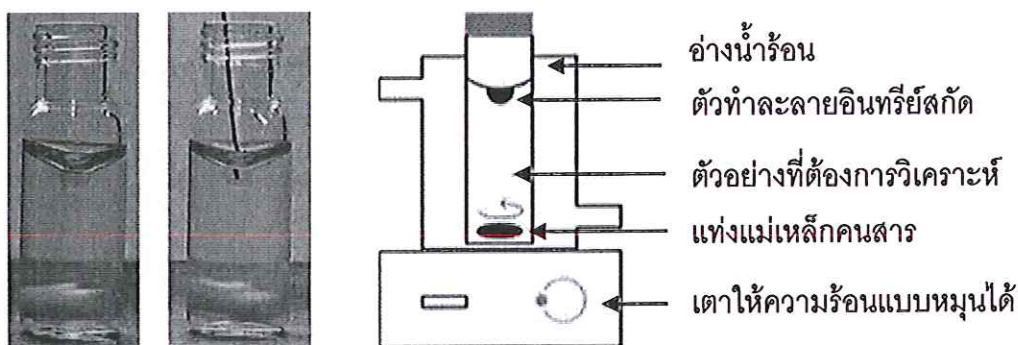


ภาพ 7 วิธีการสกัดด้วยเทคนิค DLLME

ที่มา: Saraji, et al., 2011

1.4 Directly suspended droplet microextraction (DSDME)

Yangcheng, et al. (2006) ได้พัฒนาเทคนิคการสกัดนี้ขึ้นเมื่อปี 2006 โดยใช้แท่งแม่เหล็กคนสารใส่ไว้ที่ก้นภาชนะ จากนั้นหมุนแท่งแม่เหล็กคนสารด้วยเครื่องกวนสารละลายด้วยแม่เหล็ก จนได้สารละลายตัวอย่างที่มีลักษณะคล้ายน้ำวน (gentle vortex) เมื่อเติมตัวทำละลายสกัดปริมาณน้อยลงไปที่ผิวหน้าของสารตัวอย่างต้องการวิเคราะห์ หยดของตัวทำละลายอินทรีย์จะมารวมกันอยู่บริเวณตรงกลางผิวหน้าของสารตัวอย่าง และหมุนอยู่เพื่อเพิ่มความสามารถในการส่งถ่ายสารตัวอย่างไปสู่ตัวทำละลายอินทรีย์ ดังภาพ 8 แต่ข้อเสียสำหรับเทคนิคนี้คือ ยากที่จะนำเอาตัวทำละลายอินทรีย์ที่สกัดได้แล้วไปวิเคราะห์ในขั้นตอนต่อไป และการใช้กระบอกฉีดยาระดับไมโครในการดูดตัวทำละลายอินทรีย์ก็อาจจะได้สารละลายตัวอย่างปนเปื้อนที่ไม่ต้องการไปในขั้นตอนการวิเคราะห์ต่อไปด้วย



ภาพ 8 วิธีการสกัดด้วยเทคนิค DSDME

ที่มา: Yangcheng, et al., 2006

2. เทคนิคการสกัดแบบ SFODME

เพื่อที่จะกำจัดปัญหาการกระจายของตัวทำละลายอินทรีย์ในเทคนิค DSDME จึงเกิดเป็นเทคนิคใหม่โดยทำให้ตัวทำละลายอินทรีย์เป็นของแข็งก่อนนำไปวิเคราะห์ในขั้นตอนถัดไป โดยเทคนิคนี้เริ่มต้นจาก Khalili-Zanjani, et al. (2007) ในชื่อของเทคนิค SFODME ซึ่งเทคนิคนี้ได้ถูกพัฒนาขึ้นจากหลักการของ LLME โดยใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ในการสกัดในปริมาณน้อย ซึ่งเทคนิค SFODME อาศัยหลักการกระจายของสารที่ต้องการวิเคราะห์ระหว่างตัวทำละลายสกัด ปริมาณน้อยระดับไมโคร ลอยอยู่บนผิวหน้าของสารละลายตัวอย่าง เมื่อเปรียบเทียบกับเทคนิค LLME ตัวทำละลายสกัดที่ใช้ในเทคนิค SFODME จะต้องมีจุดหลอมเหลวอยู่ใกล้กับอุณหภูมิห้อง และมีความหนาแน่นต่ำกว่าน้ำ ซึ่งจากสมบัติทั้งสองประการจะช่วยให้ง่ายต่อการลอยตัวของตัวทำละลายสกัดแข็งที่อุณหภูมิต่ำ นอกจากนั้นยังช่วยให้สามารถนำไปวิเคราะห์ในขั้นตอนต่อไปได้ง่ายขึ้น สำหรับการคนสารระหว่างการสกัดด้วยแท่งแม่เหล็กคนสาร จะช่วยเพิ่มสภาพไวในการวิเคราะห์ (sensitivity) และความแม่นยำ (precision) ในการสกัดให้มากยิ่งขึ้น

สัมประสิทธิ์การกระจาย (distribution coefficient; K) ใช้อธิบายอัตราส่วนระหว่างความเข้มข้นของสารที่ต้องการวิเคราะห์ ในตัวทำละลายที่ใช้ในการสกัดและสารละลายตัวอย่าง โดยเทคนิค SFODME นั้น สามารถใช้ได้เฉพาะกับสารที่ต้องการวิเคราะห์ที่มีสมบัติละลายในสารที่ไม่มีขั้วได้ดีในระดับปานกลางถึงมากเท่านั้น และไม่เหมาะสมกับสารที่ต้องการวิเคราะห์ที่มีสมบัติละลายในสารที่มีขั้ว ซึ่งในขั้นตอนการปฏิบัติจริงนั้น จำเป็นต้องเลือกสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการสกัดเพื่อให้ได้ประสิทธิภาพในการสกัด และร้อยละการสกัดคืนกลับที่ดีมากขึ้น โดยค่าทั้งสองข้างต้นสามารถคำนวณได้จากสมการดังต่อไปนี้ (Rezaee, et al., 2006)

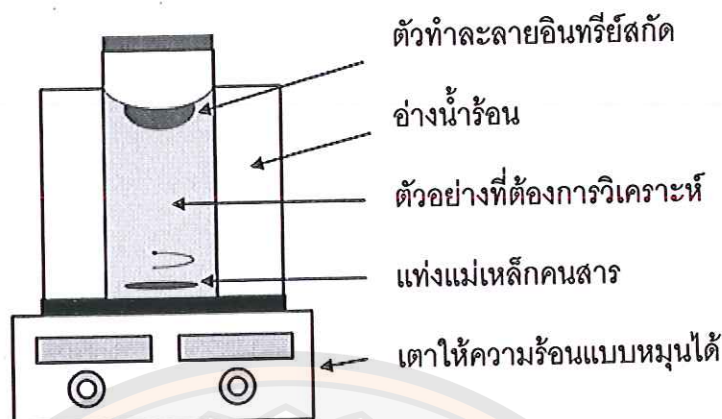
$$EF = C_{o,f}/C_{aq} \quad \dots\dots\dots (1)$$

เมื่อ EF = ประสิทธิภาพในการสกัด
 $C_{o,f}$ = ความเข้มข้นของสารที่ต้องการวิเคราะห์ในชั้นตัวทำละลายอินทรีย์
 C_{aq} = ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารที่ต้องการวิเคราะห์ในชั้นสารตัวอย่าง

$$R (\%) = 100 \times (C_{o,f}V_{aq})/(C_{aq}V_{aq}) \quad \dots\dots\dots (2)$$

เมื่อ R = ร้อยละการสกัดคืนกลับ
 $V_{o,f}$ = ปริมาตรของตัวทำละลายอินทรีย์
 V_{aq} = ปริมาตรของสารตัวอย่าง

โดยเทคนิคการสกัดแบบ SFODME นั้นแสดงดังภาพ 9 (Sarafraz-Yazdi and Amiri, 2010) เริ่มจากปิเปตตัวทำละลายอินทรีย์ปริมาตรที่แน่นอน เติมลงไปนในสารละลายตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์ สำหรับการวิเคราะห์โลหะหนักส่วนมากจะนิยมเติมตัวคีเลตติ้งรีเอเจนท์ที่เหมาะสมลงไปในตัวอย่าง เพื่อให้เกิดสารประกอบเชิงซ้อนที่สามารถสกัดเข้าสู่ตัวทำละลายอินทรีย์ได้ จากนั้นคนสารละลายด้วยความเร็วและระยะเวลาที่เหมาะสม เมื่อการสกัดเกิดสมบูรณ์แล้วนำขวดสารตัวอย่างข้างต้น ลงในอ่างน้ำแข็งเป็นเวลาประมาณ 5 นาที จนตัวทำละลายอินทรีย์กลายเป็นของแข็งจากนั้นตักออกจากตัวอย่าง และใส่ลงในภาชนะสำหรับตรวจวัด รอสักครู่จนตัวทำละลายกลายเป็นของเหลวที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคทางโครมาโตกราฟีหรือทางสเปกโตรสโคปีต่อไป



ภาพ 9 วิธีการสกัดด้วยเทคนิค SFODME

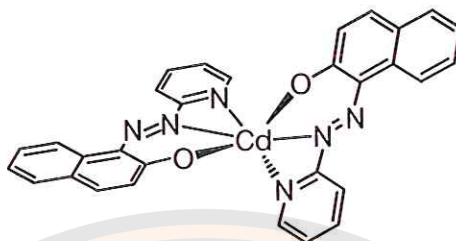
ที่มา: Ying-Ying, et al., 2010

สิ่งที่สำคัญในเทคนิคการสกัดแบบ SFODME คือ ตัวทำละลายอินทรีย์ที่ใช้จะต้องมีจุดหลอมเหลวที่ใกล้กับอุณหภูมิห้อง ซึ่งถือเป็นข้อจำกัดในการเลือกตัวทำละลายอินทรีย์ แต่เมื่อเปรียบเทียบกับเทคนิค SDME พบว่า มีข้อเสียคือ เมื่อคนสารละลายตัวอย่างด้วยอัตราเร็วสูงจะทำให้ตัวทำละลายอินทรีย์ไม่สามารถจับตัวเป็นหยดเล็กแขวนอยู่บนปลายเข็มฉีดยา จึงทำให้ไม่สามารถทำการวิเคราะห์ในขั้นตอนต่อไปได้ นอกจากนี้อุณหภูมิที่ใช้ในขั้นตอนของการสกัดก็ถือเป็นสิ่งจำเป็นที่ต้องศึกษาเพิ่มเติมด้วย

2.1 ตัวคีเลต PAN

1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol หรือ PAN ถือเป็นลิแกนด์หรือตัวคีเลตชนิดที่มีอะตอมที่ให้อิเล็กตรอน 3 อะตอม (tridentate ligand) ซึ่งเหมาะกับการเกิดสารประกอบกับโลหะที่มีประจุบวกเท่ากับ 2 (divalent cations) เช่น Zn(II), Cd(II), Hg(II), Pb(II) และ Cu(II) โดยเกิดเป็นสารประกอบที่มีสีในช่วง pH 7 – 10.5 (Giokas, et al., 2002; Sanchez-Pedreno, et al., 2000) โดยการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโลหะกับ PAN นั้นเนื่องจากมีวง Phenolic (oxygen และ azo-nitrogens) ที่สามารถทำให้เกิดโคออร์ดิเนชันสเฟียร์ของวงแหวนห้าเหลี่ยมกับโลหะ และทำให้เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่เสถียรได้ ซึ่งจากการศึกษาพบว่า สารประกอบเชิงซ้อน Cd(II)-PAN จะเกิดในอัตราส่วนโดยโมลเท่ากับ 1:2 (Yadamari, et al., 2012) ดังโครงสร้างตามภาพ 10 และถึงแม้จะยังไม่มีรายงานเกี่ยวกับการศึกษาสารประกอบ Pb(II)-PAN

อย่างเป็นที่แน่ชัด แต่คาดว่าน่าจะเกิดสารประกอบเชิงซ้อนในอัตราส่วนโดยโมลเป็น 1:2 เช่นเดียวกับกับสารประกอบ Cd(II)-PAN



ภาพ 10 สูตรโครงสร้างทางเคมีของสารประกอบ Cd(II)-PAN

ที่มา: Yadamari, et al., 2012

2.2 ปัจจัยที่มีผลต่อการสกัดด้วยเทคนิค SFODME

ความสามารถและประสิทธิภาพในการแยกด้วยเทคนิค SFODME นั้นขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายอย่าง เช่น ชนิดและปริมาณของตัวทำละลายสกัด ปริมาณของสารตัวอย่าง ระยะเวลาที่ใช้ในการสกัด อัตราการคนสารระหว่างการสกัด และผลของเกลือที่มีผลต่อการสกัด ดังรายละเอียดต่อไปนี้

2.2.1 การเลือกชนิดของตัวทำละลายอินทรีย์สกัดที่เหมาะสม

การเลือกตัวทำละลายอินทรีย์สกัดที่เหมาะสม ถือเป็นปัจจัยหลักที่มีผลต่อการสกัดด้วยเทคนิค SFODME ซึ่งการเลือกตัวทำละลายอินทรีย์สกัดนั้นขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายประการ เช่น จะต้องเป็นตัวทำละลายอินทรีย์ที่ไม่ละลายน้ำ ระเหยยาก มีความหนาแน่นต่ำ สามารถสกัดตัวอย่างได้หลากหลายประเภท และค่าการดูดกลืนแสงที่ได้จะต้องไม่ตรงหรือรบกวนกับตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์ นอกจากนี้จุดหลอมเหลวของตัวทำละลายอินทรีย์ก็ถือเป็นสิ่งสำคัญ คือจะต้องมีจุดหลอมเหลวใกล้กับอุณหภูมิห้อง (อยู่ในช่วง 10 – 30 °C) ซึ่งตาราง 1 แสดงชนิดของตัวทำละลายอินทรีย์สกัดที่ใช้กันอย่างแพร่หลายในเทคนิค SFODME และอุณหภูมิที่จุดหลอมเหลวของตัวทำละลายอินทรีย์นั้นๆ

ตาราง 1 ตัวทำละลายอินทรีย์สกัดที่นิยมใช้ในเทคนิค SFODME

ตัวทำละลายสกัด	จุดหลอมเหลว (°C)	ตัวทำละลายสกัด	จุดหลอมเหลว (°C)
1-undecanol	13 – 15	1-bromohexadecane	17 – 18
1-dodecanol	22 – 24	<i>n</i> -hexadecane	18
2-dodecanol	17 – 18		

ที่มา: Ying-Ying, et al., 2010

2.2.2 ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการสกัด

โดยปกติแล้วเทคนิคการสกัดแบบ LPME จะให้ประสิทธิภาพในการสกัดสูง เมื่อเพิ่มอุณหภูมิระหว่างการสกัด เนื่องจากเรื่องของจลนศาสตร์ เมื่ออุณหภูมิสูงก็จะมีความสามารถในการแพร่กระจายและการเคลื่อนย้ายมวลของสารที่ต้องการวิเคราะห์ไปยังตัวทำละลายสกัดมากขึ้น และเวลาจนถึงจุดอิ่มตัวในการสกัดก็จะลดลง อย่างไรก็ตามเมื่อให้อุณหภูมิสูงก็จะเกิดความดันที่มากเกินไปภายในขวดสกัด ทำให้เกิดความไม่เสถียรในระบบสกัด โดยอุณหภูมิการสกัดที่เหมาะสมจะอยู่ที่ประมาณ 55 – 60 °C

2.2.3 ผลของปริมาตรตัวทำละลายสกัด

ปริมาตรของตัวทำละลายสกัดจะมีผลต่อร้อยละการได้คืนกลับ และประสิทธิภาพในการสกัด เมื่อใช้ปริมาตรตัวทำละลายสกัดที่มากขึ้น ปริมาตรสุดท้ายของตัวทำละลายก็จะมากขึ้น ส่งผลให้ประสิทธิภาพในการสกัดจะน้อยลงและให้ค่าร้อยละการได้คืนกลับไม่เปลี่ยนแปลงมากนัก และส่งผลให้สภาพไวของการวิเคราะห์ในการสกัดลดลงด้วย โดยส่วนใหญ่แล้วจะใช้ปริมาณตัวทำละลายสกัดอยู่ที่ 5 – 100 ไมโครลิตร

2.2.4 ผลของอัตราการคนสารระหว่างการสกัด

ในเทคนิค SFODME นั้น การคนสารละลายถือเป็นปัจจัยที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการสกัดเป็นอย่างมาก จากทฤษฎีฟิล์ม (film theory) ที่อธิบายเรื่องการไหลเวียนหรือการกระจาย ในการส่งถ่ายมวลในระบบของ LPME โดยการเพิ่มอัตราเร็วในการคนสารนั้นจะทำให้ในชั้นสารละลายตัวอย่างมีความหนาที่เปลี่ยนแปลงไป ทำให้เกิดการถ่ายโอนสารระหว่างเฟสได้ดีมากขึ้น แต่อย่างไรก็ตามถ้าคนสารละลายในอัตราที่เร็วมากเกินไป อาจทำให้หยดตัวทำละลายสกัดเกิดการกระจายตัว และทำให้ประสิทธิภาพในการสกัดลดลง

2.2.5 ผลของระยะเวลาที่ใช้ในการสกัด

ระยะเวลาที่ใช้สกัดเป็นปัจจัยสำคัญอีกประการหนึ่งที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการสกัด ความแม่นยำ สภาพไวในการวิเคราะห์ และความสามารถในการทำซ้ำในการสกัด เนื่องจากเทคนิค LPME ไม่สามารถสกัดตัวอย่างออกไปได้หมดทั้งหมด จึงจำเป็นต้องใช้เวลาในการสกัดให้เหมาะสม เพื่อยืนยันว่าสามารถสกัดตัวอย่างออกไปวิเคราะห์ได้มากที่สุด

2.2.6 ผลของเกลือที่มีผลต่อการสกัด

การเติมเกลือเข้าไปในสารละลายตัวอย่างสามารถช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการสกัดได้เนื่องจากผลของการเติมเกลือ (salting out) และช่วยลดการเกิดอิมัลชันในสารตัวอย่าง อย่างไรก็ตามเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของเกลือที่มากเกินไป จะทำให้เกิดการรบกวนคุณสมบัติทางกายภาพ ของชั้นสารละลาย ส่งผลให้ลดความสามารถในการแพร่ระหว่างชั้นสารละลายไปยังชั้นตัวทำละลายสกัด จึงจำเป็นต้องทดลองเพื่อหาความเข้มข้นที่เหมาะสมของเกลือในการสกัด

จากการศึกษาและค้นคว้างานวิจัยพบว่า ยังไม่มีการศึกษาเกี่ยวกับเทคนิคการสกัด SFODME โดยใช้ตัวคีเลต PAN ในการเพิ่มความเข้มข้นก่อนการวิเคราะห์เพื่อหาปริมาณตะกั่วและแคดเมียมในตัวอย่างน้ำและสมุนไพรไทยมาก่อน ดังนั้นผู้วิจัยจึงได้นำวิธีดังกล่าวข้างต้นมาศึกษาสภาวะที่เหมาะสมและประยุกต์ใช้เพื่อวิเคราะห์หาปริมาณตะกั่วและแคดเมียมในตัวอย่างน้ำและสมุนไพรไทย จากนั้นนำไปตรวจวัดด้วยเทคนิค ETAAS

เทคนิค ETAAS

เทคนิคคือเล็กโตรเทอร์มอลอะตอมมิกแอฟซอร์พชันสเปคโตรเมตรี (Electrothermal atomic absorption spectrometry; ETAAS) หรือเทคนิคแกรไฟต์เฟิร์นเนสอะตอมมิกแอฟซอร์พชันสเปคโตรเมตรี (Graphite furnace atomic absorption spectrometry; GFAAS) สำหรับเทคนิคนี้มีหลักการสำคัญคืออะตอมอิสระที่เกิดจากการแตกตัวของอะตอม สามารถดูดกลืนแสงที่มีความยาวคลื่นเฉพาะธาตุที่ต้องการวิเคราะห์ โดยวิธีการคือ ใช้แท่งกราไฟต์ (graphite tube) เป็นส่วนประกอบที่ทำให้เกิดการแตกตัวของอะตอมและวัดการดูดกลืนแสงของอะตอม สารตัวอย่างในปริมาตรระดับไมโครลิตร จะถูกฉีดลงในแท่งกราไฟต์ ซึ่งโดยปกติแล้วจะฉีดสารตัวอย่างเข้าสู่บริเวณตรงกลางแท่งกราไฟต์ หลังจากนั้นจะมีการให้ความร้อนแบบตั้งโปรแกรม (temperature program) จนกระทั่งสารที่ต้องการวิเคราะห์แตกตัวเป็นอะตอมและมีการวัดค่าการดูดกลืนแสง โดยจะมีการให้ความร้อนเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเพื่อกำจัดอะตอมหรือสารตกค้างระหว่างวิเคราะห์ให้หมด เพื่อเข้าสู่กระบวนการวิเคราะห์ในตัวอย่างถัดไป โดยลักษณะพีคที่ได้จะเป็น

ที่แคบแหลมคม (sharp peak) โดยสามารถนำไปหาปริมาณสารตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์ได้ทั้ง สัญญาณข้อมูลแบบความสูงพีค (peak height) และแบบพื้นที่ใต้พีค (peak area)

เทคนิค ETAAS นี้มีสภาพไวในการวิเคราะห์ที่ดี จึงนำมาใช้วิเคราะห์หาโลหะปริมาณน้อยได้หลายชนิด โดยความสามารถในการวิเคราะห์จะอยู่ในระดับความเข้มข้นต่ำกว่าไมโครกรัมต่อลิตร จึงเหมาะสำหรับใช้หาปริมาณโลหะที่อยู่ในสิ่งแวดล้อม นอกจากนี้ยังมีการพัฒนาเครื่องมือให้มีความทันสมัยเพื่อวิเคราะห์ตัวอย่างที่มีความซับซ้อนมากยิ่งขึ้น เช่น ตัวอย่างทางชีววิทยา หรือ ตัวอย่างประเภทดินหินแร่ต่างๆ เป็นต้น การวิเคราะห์โดยใช้ปริมาตรสารตัวอย่างในระดับไมโครลิตรนั้นถือเป็นข้อดีสำหรับเทคนิคนี้ เนื่องจากบางตัวอย่างมีปริมาตรที่จำกัด เช่น ตัวอย่างทางคลินิกวิทยา เป็นต้น (Günzler and Williams, 2001; Skoog, et al., 2013)

1. องค์ประกอบของเครื่องมือ ETAAS

องค์ประกอบของเครื่องมือ ETAAS ประกอบด้วย แหล่งกำเนิดแสง แ่งกราไฟต์ โมโนโครมาเตอร์ ตัวตรวจวัด และบันทึกข้อมูล โดยแผนผังเครื่องมือนั้นแสดงดังภาพ 11



ภาพ 11 แผนผังเครื่องมือ ETAAS

ที่มา: <http://toolbox.vetonline.swin.edu.au/508/finalGifJpgSwf/gfaa.gif>

2. การให้ความร้อนแบบตั้งโปรแกรม

เมื่อตัวอย่างถูกฉีดเข้าไปในแ่งกราไฟต์แล้ว ตัวเครื่อง ETAAS จะให้ความร้อนแก่สารตัวอย่างแบบตั้งโปรแกรมหลายขั้น เมื่อให้ความร้อนจนถึงจุดที่ทำให้สารตัวอย่างแตกตัวกลายเป็นอะตอมจะเกิดการดูดกลืนแสงของอะตอมเกิดขึ้น ภายใต้สภาวะการควบคุมที่เหมาะสม ก็จะมีการให้ความร้อนแบบตั้งโปรแกรมหลายขั้น และมีตัวแปรที่เกี่ยวข้องดังต่อไปนี้

1. Temperature คือ อุณหภูมิสุดท้ายในการให้อุณหภูมิแต่ละขั้น
2. Ramp time ระยะเวลาที่ใช้สำหรับการเพิ่มอุณหภูมิในแต่ละขั้น

การใช้สารตัวอย่างเป็นปริมาณมาก ซึ่งในเทคนิค ETAAS ระบบการตรวจวัดจะสามารถตั้งค่าได้อย่างอัตโนมัติ กระบวนการฉีดสารตัวอย่างเข้าสู่แท่งกราไฟต์ จนไปถึงการตั้งโปรแกรมอุณหภูมิ

ถึงแม้จะมีปัญหาตัวรบกวนแตกต่างกันออกไปในแต่ละชนิดของตัวอย่าง จึงได้มีการพัฒนาเพื่อเพิ่มความสามารถในการวิเคราะห์ตัวอย่างที่ซับซ้อนมากยิ่งขึ้น ซึ่งทำให้เทคนิคนี้ถือเป็นเทคนิคที่น่าเชื่อถือและสามารถวิเคราะห์หาโลหะหนักในตัวอย่างได้เป็นอย่างดี และข้อสำคัญที่เป็นจุดเด่นของเทคนิค ETAAS คือ ความสามารถในการนำไปประยุกต์ในตัวอย่างชนิดต่างๆ และได้มีการพัฒนาเทคนิคนี้เพิ่มเติมเพื่อให้สามารถวิเคราะห์ตัวอย่างที่มีความซับซ้อนได้มากยิ่งขึ้น

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

เทคนิค SFODME สามารถนำไปประยุกต์ใช้ร่วมกับเทคนิคการตรวจวัดได้อย่างหลากหลาย ยกตัวอย่างเช่น เทคนิค HPLC, GC, ICP และเทคนิค AAS ซึ่งสามารถใช้ตรวจหาสารที่สนใจได้ในหลายประเภท ทั้งยาฆ่าแมลงตกค้างหรือโลหะหนักต่างๆ เมื่อพิจารณาเทคนิค AAS กระบวนการทดลองจะเริ่มจากใช้ตัวคีเลติงรีเอเจนท์ เข้าทำปฏิกิริยากับโลหะที่ต้องการทำการวิเคราะห์ เพื่อให้เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะไอออนเหล่านั้นที่ค่า pH ที่เหมาะสม จากนั้นทำการสกัดด้วยตัวทำละลายสกัดโดยเทคนิค SFODME จากการศึกษาค้นคว้าได้มีคณะผู้วิจัยหลายกลุ่มได้ทำการศึกษาและพัฒนาวิธีวิเคราะห์หาปริมาณตะกั่วและแคดเมียมด้วยเทคนิคการสกัด SFODME ในตัวอย่างประเภทต่างๆ ดังต่อไปนี้

Dadfarnia, et al. (2008) ศึกษาเกี่ยวกับการใช้เทคนิค SFODME และตรวจวัดด้วยเทคนิค ETAAS ในการหาปริมาณตะกั่ว โดยใช้ Dithizone (2×10^{-4} โมลาร์) ละลายใน 1-undecanol ปริมาณ 20 ไมโครลิตรสำหรับการสกัด หลังจากคนสารละลายด้วยระยะเวลาที่เหมาะสมแล้วจึงนำไปแช่ในถังน้ำแข็งเป็นเวลา 5 นาที เมื่อสารที่สกัดได้แข็งแล้วถ่ายลงสู่ภาชนะสำหรับการวิเคราะห์ โดยใช้ปริมาณ 10 ไมโครลิตรต่อการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง ETAAS ภายใต้สภาวะที่เหมาะสม ได้ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ $\pm 5.4\%$ ที่ความเข้มข้น 10 นาโนกรัมต่อลิตร ค่าขีดจำกัดต่ำสุดสำหรับการวิเคราะห์ที่ 0.9 นาโนกรัมต่อลิตร จากนั้นนำวิธีที่พัฒนาได้ไปวิเคราะห์เพื่อหาปริมาณตะกั่วในตัวอย่างน้ำประปา น้ำบ่อ แม่น้ำ และน้ำทะเล ซึ่งทำการทดสอบความถูกต้องของวิธีด้วยการวิเคราะห์สารอ้างอิงมาตรฐาน (certified reference material) และได้ค่าร้อยละการกลับคืนอยู่ในช่วง 95.0 – 103.5%

J.W. Zhang, et al. (2011) ทำการศึกษาหาปริมาณตะกั่วในตัวอย่างน้ำแร่โดยใช้เทคนิค SFODME และตรวจวัดด้วยเครื่องมือ FAAS ภายใต้สภาวะที่เหมาะสมโดยใช้ PAN เป็นตัวคีเลต ได้ช่วงความเป็นเส้นตรงของการตรวจวัดอยู่ในช่วง 8.43 – 400 ไมโครกรัมต่อลิตร ขีดจำกัดต่ำสุดในการวิเคราะห์ 2.53 ไมโครกรัมต่อลิตร ส่วนค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์จากการทดลองซ้ำ 10 ครั้ง ที่ความเข้มข้น 20 และ 400 ไมโครกรัมต่อลิตร มีค่าเท่ากับ 3.41 และ 2.78% ตามลำดับ จากนั้นทำการทดสอบความถูกต้องด้วยการวิเคราะห์สารอ้างอิงมาตรฐาน และได้ค่าร้อยละการกลับคืนอยู่ในช่วง 95.3 – 100.7%

Afzali, et al. (2013) ใช้เทคนิคการสกัด SFODME แบบใหม่ร่วมกับการตรวจวัดด้วยเทคนิค FAAS สำหรับหาปริมาณตะกั่ว โดยใช้ Ammoniumpyrrolidine dithio-carbamate (APDC) ร่วมกับ Zn(II) เพื่อให้เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน Zn-APDC เริ่มจาก 1-undecanol เป็นตัวทำละลายสกัด และเอธานอลเป็นตัวกระจายเฟส หลังจากนั้นนำไปปั่นเหวี่ยงและทำให้กลายเป็นของแข็งเพื่อแยกเอาสารประกอบเชิงซ้อน Zn-APDC ออกมา ละลายด้วยได-เมทิลฟอมาไมล์ และนำไปใส่ในสารละลายตัวอย่างตะกั่วที่ต้องการวิเคราะห์ จากนั้นทำการสกัดด้วยเทคนิค SFODME โดยใช้ตัวทำละลายที่กล่าวข้างต้น ภายใต้สภาวะที่เหมาะสม ได้ค่าช่วงความเป็นเส้นตรงอยู่ในช่วง 4 – 700 ไมโครกรัมต่อลิตร โดยได้ขีดจำกัดต่ำสุดในการวิเคราะห์อยู่ที่ 0.7 ไมโครกรัมต่อลิตร ส่วนค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ในการทดลองอยู่ที่ $\pm 1.6\%$ และได้ค่าประสิทธิภาพในการสกัดถึง 35.0

Yang Li, et al. (2012) ใช้เทคนิค SFODME โดยอาศัยหลักการสกัดจากเทคนิค DLLME เพื่อทำการสกัดแยกและเพิ่มความเข้มข้นก่อนการวิเคราะห์ สำหรับการหาปริมาณตะกั่วในตัวอย่างน้ำ ก่อนจะนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือ FAAS ในกระบวนการทดลองใช้ DDTC เป็นตัวคีเลต 1-dodecanol เป็นตัวทำละลายสกัดและเอธานอลเป็นตัวกระจายเฟส ภายใต้สภาวะการทดลองที่เหมาะสม (ปริมาณ DDTC 10^{-6} โมล ใช้ 1-dodecanol 90.00 ไมโครลิตร ปริมาตร เอธานอล 1.00 มิลลิลิตร และพีเอช 7.00) ได้ค่าประสิทธิภาพการสกัดอยู่ที่ 16.00 ซึ่งใช้ปริมาตรสารตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์เพียง 5.00 มิลลิลิตร ช่วงความเป็นเส้นตรงของกราฟมาตรฐานอยู่ในช่วง 5.00 – 600.00 ไมโครกรัมต่อลิตร ค่าขีดจำกัดต่ำสุดในการวิเคราะห์มีค่าเท่ากับ 1.12 ไมโครกรัมต่อลิตร ส่วนค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ในการทดลองซ้ำ 11 ครั้ง ที่ความเข้มข้น 20.00 และ 600 ไมโครกรัมต่อลิตร มีค่าเท่ากับ 3.73 และ 2.62% ตามลำดับ จากนั้นนำสภาวะที่เหมาะสมของการทดลองที่ได้ไปใช้หาปริมาณตะกั่วในตัวอย่างน้ำประปา น้ำจากแม่น้ำ และน้ำทะเล ได้ค่าร้อยละการกลับคืนอยู่ในช่วง 90.10 – 100.70%

Dadfarnia, et al. (2009) ได้ศึกษาวิธีที่จะสามารถแยกและเพิ่มความเข้มข้นก่อนการวิเคราะห์หาปริมาณแคดเมียมในตัวอย่างน้ำโดยใช้เทคนิค SFODME ซึ่งแคดเมียมไอออนในตัวอย่างนั้นจะถูกเปลี่ยนไปเป็น CdI_4^{2-} จากนั้นจะถูกสกัดโดยใช้ 1-undecanol จำนวน 160 ไมโครลิตร ที่ประกอบไปด้วย Methyltrioctyl ammonium chloride (0.2 โมลาร์) เมื่อสกัดเรียบร้อยแล้วย้ายไปใส่ไว้ในอ่างน้ำแข็งเป็นเวลา 5 นาที เมื่อตัวทำละลายอินทรีย์กลายเป็นของแข็งแล้วตักใส่สุภาชนะที่จะนำไปวิเคราะห์ ปล่อยให้ละลายและเจือจางด้วยเอทานอล ปริมาตร 250 ไมโครลิตร จากนั้นใช้ตัวอย่าง 100 ไมโครลิตร สำหรับวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FAAS ภายใต้สภาวะการสกัดที่เหมาะสม ได้ค่าประสิทธิภาพในการสกัดที่ 640 ซีดจำกัดต่ำสุดในการวิเคราะห์ที่ 0.0079 ไมโครกรัมต่อลิตร และให้ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ $\pm 5.4\%$ ที่ความเข้มข้น 5 ไมโครกรัมต่อลิตร จากนั้นนำวิธีที่ได้สภาวะที่เหมาะสมแล้วนั้นไปวิเคราะห์หาปริมาณแคดเมียมในน้ำประปา น้ำบ่อ และน้ำทะเล ทำการทดสอบความแม่นยำและศึกษาค่าร้อยละการได้กลับคืนและวิเคราะห์เทคนิคที่ได้โดยใช้สารอ้างอิงมาตรฐานเพื่อทดสอบว่าผลการทดลองถูกต้องแม่นยำ และได้ค่าร้อยละการกลับคืนอยู่ในช่วง 97.0 – 104.0%

Şahin and Durukan (2011) ศึกษาหาปริมาณแคดเมียมโดยใช้เทคนิค Ligandless-SFODME โดยเทคนิคนี้มีจุดเด่นคือไม่ต้องใช้ตัวคีเลตในการเข้าทำปฏิกิริยาใดๆ ก่อนที่จะนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Flow injection-AAS ด้วยเทคนิคการสกัดแบบ SFODME โดยใช้ 1-dodecanol เป็นตัวละลายสกัด ปัจจัยที่มีผลต่อการทดลองมีหลายๆ ปัจจัยด้วยกัน เช่น pH ความเข้มข้นของ Sodium dodecylbenzenesulfonate (SDBS) ระยะเวลาที่ใช้ในการสกัด อัตราการหมุนเหวี่ยงและอุณหภูมิที่ใช้ในการสกัด ภายใต้สภาวะการทดลองที่เหมาะสม ได้ค่าประสิทธิภาพในการสกัดที่ 205 โดยใช้ปริมาตรสารตัวอย่าง 100 มิลลิลิตร ค่าช่วงความเป็นเส้นตรงของกราฟมาตรฐานอยู่ในช่วง 1.0 – 25.0 ไมโครกรัมต่อลิตร ค่าขีดจำกัดต่ำสุดในการวิเคราะห์ที่ 0.21 ไมโครกรัมต่อลิตร ค่าขีดจำกัดต่ำสุดในการวัดปริมาณอยู่ที่ 0.62 ไมโครกรัมต่อลิตร และให้ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ $\pm 4.7\%$ ที่ความเข้มข้น 10 ไมโครกรัมต่อลิตร นำวิธีที่พัฒนาขึ้นไปหาปริมาณแคดเมียมในตัวอย่างน้ำต่างๆ และให้ผลเป็นที่น่าพึงพอใจ

Q. Wu, et al. (2011) ได้ใช้เทคนิค DLLME-SFO และตรวจวัดด้วยเทคนิค FAAS เพื่อหาปริมาณแคดเมียมในน้ำ เครื่องดื่ม และอาหารธัญพืช (cereal) โดยในเทคนิคนี้ แคดเมียมไอออนจะเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับ 8-hydroxyquinoline จากนั้นจะถูกสกัดด้วยตัวทำละลายอินทรีย์ 1-dodecanol โดยใช้เมทานอลเป็นตัวกระจายเฟส ภายใต้สภาวะการสกัดที่เหมาะสม ให้ช่วงความเป็นเส้นตรงของกราฟมาตรฐานอยู่ในช่วง 1 – 50 ไมโครกรัมต่อลิตร ค่าประสิทธิภาพในการสกัด

133 ซีดจำกัดต่ำสุดในการวิเคราะห์ 0.3 ไมโครกรัมต่อลิตร ให้ผลการทดลองซ้ำที่น่าพอใจโดยให้ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์เท่ากับ 3.7% ($n = 6$) และได้ค่าร้อยละกลับคืน 91.8 – 104.4%

J.-W. Zhang, et al. (2011) ได้พัฒนาเทคนิค Ultrasound-assisted emulsification-SFODME ร่วมกับการใช้เทคนิค FAAS เพื่อสกัดและหาปริมาณแคดเมียมในตัวอย่างน้ำ ภายใต้สภาวะที่เหมาะสม ได้ค่าประสิทธิภาพในการสกัดอยู่ที่ 81.0 โดยใช้ตัวอย่างปริมาตร 0.6 มิลลิลิตร ให้ช่วงความเป็นเส้นตรงของกราฟมาตรฐาน 10 – 450 ไมโครกรัมต่อลิตร ค่าขีดจำกัดต่ำสุดในการวิเคราะห์เท่ากับ 0.66 ไมโครกรัมต่อลิตร ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ที่ความเข้มข้น 20 และ 300 ไมโครกรัมต่อลิตร มีค่าเท่ากับ 3.34 และ 2.42% ตามลำดับ ได้ทำการทดสอบความแม่นยำของวิธีการวิเคราะห์และศึกษาร้อยละการกลับคืนโดยได้ค่าอยู่ในช่วง 94.5 – 101.5% รวมถึงวิเคราะห์สารอ้างอิงมาตรฐานเพื่อทดสอบความถูกต้อง

PAN ถือเป็นตัวคีเลตที่เป็นที่นิยมในการทำให้เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับโลหะหลายชนิด ซึ่งจากการศึกษาจะพบว่า มีงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการใช้เทคนิค SFODME ร่วมกับการใช้ PAN เป็นตัวคีเลตดังต่อไปนี้

Chen, et al. (2013) ศึกษาหาปริมาณโลหะหายาก (rare earth elements) ได้แก่ La, Eu และ Yb ในตัวอย่างทางชีววิทยาและสิ่งแวดล้อม ด้วยเทคนิค SFODME โดยใช้ PAN เป็นตัวคีเลต และวิเคราะห์หาปริมาณด้วยเทคนิค Electrothermal vaporization-ICP-MS ภายใต้สภาวะที่เหมาะสม ได้ค่าขีดจำกัดต่ำสุดในการวิเคราะห์ที่ 2.1, 0.65 และ 0.91 นาโนกรัมต่อลิตร สำหรับ La, Eu และ Yt ตามลำดับ ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์มีค่าน้อยกว่า 6.0% (ที่ความเข้มข้น 0.1 ไมโครกรัมต่อลิตร และ $n = 9$) ได้ค่าร้อยละการกลับคืนอยู่ในช่วง 92 – 105% ศึกษาความถูกต้องของการวิเคราะห์โดยใช้สารอ้างอิงมาตรฐาน (ตัวอย่างใบไม้และพุ่มไม้: GBW07603 และผมมนุษย์: GBW07601) ซึ่งได้ผลการทดลองเป็นที่น่าพอใจ

Mirzaei and Behzadi (2013) ได้พัฒนาเทคนิคที่ง่ายและรวดเร็วโดยอาศัยการสกัดแบบ SFODME และวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FAAS ในการเพิ่มความเข้มข้นก่อนการวิเคราะห์หาปริมาณทองแดง โดยใช้เอทานอล 1-undecanol และ PAN ใส่ลงในตัวอย่างน้ำที่เติมไฮดรอกไซด์ทองแดงเข้าไป หลังจากปั่นเหวี่ยงแล้วนำไปแช่เย็นในอ่างน้ำแข็ง ตัวทำละลายอินทรีย์จะกลายเป็นของแข็ง หลังจากนั้นตักใส่ภาชนะที่ต้องการวิเคราะห์และละลายด้วยเอทานอล ภายใต้สภาวะที่เหมาะสม ได้ช่วงความเป็นเส้นตรงของการวิเคราะห์อยู่ที่ 0.5 ไมโครกรัมต่อลิตร ถึง 0.30 มิลลิกรัมต่อลิตร ค่าขีดจำกัดต่ำสุดในการวิเคราะห์ 0.16 ไมโครกรัมต่อลิตร ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์มีค่า

เท่ากับ $\pm 1.4\%$ ที่ความเข้มข้น 50.0 ไมโครกรัมต่อลิตร โดยทดสอบความถูกต้องด้วยการวิเคราะห์สารอ้างอิงมาตรฐาน ได้ผลการทดลองเป็นที่น่าพอใจ

Chang, et al. (2010) ได้พัฒนาเทคนิค USAE-SFODME ร่วมกับการตรวจวัดด้วยเทคนิค FAAS เพื่อหาปริมาณทองแดงในตัวอย่างน้ำ โดยใช้ PAN เป็นตัวคีเลต ภายใต้สภาวะการสกัดที่เหมาะสม ได้ช่วงความเป็นเส้นตรงของกราฟมาตรฐานที่ 20 – 600 มิลลิกรัมต่อลิตร ด้วยค่าขีดจำกัดต่ำสุดในการวิเคราะห์ คือ 0.76 มิลลิกรัมต่อลิตร ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ที่ความเข้มข้น 20 และ 400 มิลลิกรัมต่อลิตรอยู่ที่ 3.83 และ 2.65% ตามลำดับ จากนั้นนำเทคนิคที่พัฒนาได้ไปวิเคราะห์หาปริมาณทองแดงในน้ำประปา น้ำจากแม่น้ำ และน้ำทะเล โดยทดสอบความถูกต้องด้วยการวิเคราะห์สารอ้างอิงมาตรฐานและหาค่าร้อยละการกลับคืนอยู่ในช่วง 90.6 – 100.8%

Asadollahi, et al. (2012) ได้ศึกษาเทคนิค DLLME-SFO และต่อด้วยระบบ Flow injection-spectrophotometry เพื่อแยกและเพิ่มความเข้มข้นก่อนการวิเคราะห์หาปริมาณทองแดงและสังกะสี โดยใช้ PAN, 1-undecanol และอะซีโตไนโตรเจนเป็นตัวคีเลต ตัวทำละลายสกัดและตัวกระจายเฟสตามลำดับ ภายใต้สภาวะการสกัดที่เหมาะสม ใช้ปริมาณตัวทำละลายสกัดและตัวกระจายเฟสที่ 80 และ 200 ไมโครลิตร ตามลำดับ ความเข้มข้นของตัวคีเลต 4×10^{-3} โมลาร์ และพีเอช 7.5 ใช้สมการ Partial least squares เพื่อสร้างกราฟมาตรฐานและลดการทดลองหลายตัวแปร ได้ช่วงความเป็นเส้นตรงสำหรับ Cu^{2+} และ Zn^{2+} ที่ 3 – 30 และ 1 – 23 ไมโครกรัมต่อลิตร ตามลำดับ ได้ค่าขีดจำกัดต่ำสุดในการวิเคราะห์ที่ 1.5 และ 0.25 ไมโครกรัมต่อลิตร ตามลำดับ และทดสอบความถูกต้องด้วยการวิเคราะห์สารอ้างอิงมาตรฐานและหาค่าร้อยละการกลับคืนได้อยู่ในช่วง 92 – 107.5%

นอกจากนี้แล้วยังมีงานวิจัยที่เกี่ยวกับการหาปริมาณโลหะหนักในสารตัวอย่างชนิดต่างๆ โดยใช้เทคนิคการสกัดแบบ SFODME และตรวจวัดด้วยวิธีต่างๆ สรุปได้ดังตาราง 2

ตาราง 2 การประยุกต์ใช้เทคนิค SFODME ในการหาปริมาณโลหะหนักในสารตัวอย่าง และตรวจวัดด้วยเทคนิคต่าง ๆ

โลหะ	ตัวอย่าง	ตัวรีดิวซ์	วิธีการตรวจวัด	EF	ช่วงความเป็น		เอกสารอ้างอิง
					เส้นตรง (ไมโครกรัมต่อลิตร)	ขีดจำกัดต่ำสุดในการวิเคราะห์ (ไมโครกรัมต่อลิตร)	
Ag	น้ำ	DDTC	ETAAS	250	0.1-4.5	4.7	(Yang, et al., 2011)
Ag	น้ำ	Rhoda nine	GFAAS	250	0.10-10	0.056	(Afzali, et al., 2011)
Ag, Ti	น้ำ เส้นผม	BDTA	GFAAS	441-443	0.0022-0.667	0.0066-0.0467	(Fazelirad and Taher, 2013)
Al	มนุษย์	Morin	ICP-OES	128	1-250	0.8	(Rezaee, et al., 2010)
As	น้ำ	PDTC	ETAAS	1000	0.1-0.7	9.2	(Ghambarian, et al., 2010)
Co, Pd,	น้ำใน	DDTC	ETV-ICP-MS	20-324	0.01-20	0.002-0.014	(Guo, et al., 2012)
Cd, Hg,	สิ่งแวดล้อม						
Pb, Bi							
Co	น้ำ	APDC	FAAS	160	1.15-110	0.35	(Zhang, et al., 2011)
Cr	น้ำ ปัสสาวะ	TTA	GFAAS	327	0.03-0.13	0.006	(Moghadam, et al., 2011)
Cu	น้ำ	NR	FI-FAAS	541	0.5-20.0	0.18	(Durukan, et al., 2011)
Cu	ซีเรียล	8-HQ	FAAS	122	0.5-500	0.1	(Wu, et al., 2011)

ตาราง 2 (ต่อ)

โลหะ	ตัวอย่าง	ตัวคีเลต	วิธีการตรวจวัด	EF	ช่วงความเป็นเส้นตรง (ไมโครกรัมต่อลิตร)	ขีดจำกัดต่ำสุดในการวิเคราะห์ (ไมโครกรัมต่อลิตร)	เอกสารอ้างอิง
Cu	น้ำ	DPC	FI-FAAS	324	1.0–25.0	0.4	(Şahin and Tokgöz, 2010)
Cu	เส้นผมมนุษย์, ชา	8-HQ	FAAS	28	5–200	3.4	(Bahar and Zakerian, 2012)
Cu	น้ำ เครื่องดื่ม	8-HQ	FAAS	122	0.5–300	0.1	(Wu, et al., 2011)
Fe	น้ำเสียจากโรงงาน	TTA	GFAAS	125–162	31–1,070	8–25	(Moghadam, et al., 2011)
Fe, Cu	น้ำ อาหาร หิน	Pyrithion	FAAS	13	20–1,200	4.1–8.6	(Khayatian and Hassanpoor, 2013)
Hg	น้ำดื่ม น้ำประปา	ไม่ใช้ลิแกนด์	ETAAS	430	0.2–3.0	0.0070	(López-García, et al., 2010)
Hg	น้ำลายมนุษย์	DDTC	CV-AFS	182	0.025–10.0	2.5	(Yuan, et al., 2012)
Mn, Cr, Co, Cu	น้ำ	TTA	ICP-OES	57–96	0.5–250	0.1–0.3	(Yamini, et al., 2010)

ตาราง 2 (ต่อ)

โลหะ	ตัวอย่าง	ตัวคีเลต	วิธีการตรวจวัด	EF	ช่วงความเป็นเส้นตรง (ไมโครกรัมต่อลิตร)	ขีดจำกัดต่ำสุดในการวิเคราะห์ (ไมโครกรัมต่อลิตร)	เอกสารอ้างอิง
Mn	น้ำในสิ่งแวดล้อม	5-Br PADAP	GFAAS	160	0.50–10.0	0.3	(Mohadesi and Falahnejad, 2012)
Mo	ข้าวโพด	8-HQ	FAAS	67	20–4000	4.9	(Oviedo, et al., 2013)
Ni	น้ำ	APDC	FAAS	158	4.23–250	1.27	(Wang, et al., 2011)
Ni, Co, Pb, Cr	น้ำเสีย	5-Br PADAP	GFAAS	800	1.0–55.0	0.2–1.3	(Mirzaei, et al., 2011)
Ni, Co, Cu	น้ำ	DDTC	ETAAS	270–300	7–150	1.0–1.2	(Amirkavei, et al., 2013)
Ni, Co	น้ำ น้ำทะเล	PAN	GFAAS	497–502	5–60	0.3–0.4	(Bidabadi, et al., 2009)
Pd	น้ำในสิ่งแวดล้อม	APDC	FAAS	49.9	2–400	0.60	(Mohamadi and Mostafavi, 2010)
Pd	น้ำ	Acetyl acetone	FI-FAAS	55	1.5–100	0.3	(Dadfarnia, et al., 2013)

ตาราง 2 (ต่อ)

โลหะ	ตัวอย่าง	ตัวคีเลต	วิธีการ ตรวจวัด	EF	ช่วงความเป็น เส้นตรง (ไมโครกรัม ต่อลิตร)	ขีดจำกัดต่ำสุด ในการวิเคราะห์ (ไมโครกรัม ต่อลิตร)	เอกสารอ้างอิง
Pd	น้ำ ฟุ้งทองถนน	DDTC	GFAAS	316	0.1–10	0.02	(Ghanbarian, et al., 2013)
Sb	น้ำ ดิน	DDTC	ETAAS	80	0.05–10.0	0.009	(Wen and Zhu, 2013)
Sb	น้ำ ไบชา	APDC	ETAAS	437.5	60.0–450.0	5.0	(Dadfarnia and Shabani, 2013)
Sb	น้ำ	BDTA/BPR	FAAS	67	4.0–900	0.62	(Iraji, et al., 2012)
Se	น้ำ เม็ดยาเสริม ซิลิเนียม	CTA	UV	250	40.0–1000.0	16.0	(Shabani, et al., 2013)
Se	น้ำ	APDC	HG-AFS	15	0.01–5.0	0.007	(Wang, et al., 2011)
Te	ดิน, แหล่งน้ำ ธรรมชาติ	APDC	ETAAS	342	0.01–0.24	0.003	(Fathirad, et al., 2012)
V	น้ำ, ผักชีฝรั่ง	BPHA	ETAAS	184	20–1000	7.0	(Tahereh-Asadollahi, et al., 2010)

ตาราง 2 (ต่อ)

โลหะ	ตัวอย่าง	ตัวคัลเลต	วิธีการ ตรวจวัด	EF	ช่วงความเป็น เส้นตรง (ไมโครกรัม ต่อลิตร)	ขีดจำกัดต่ำสุด ในการวิเคราะห์ (ไมโครกรัม ต่อลิตร)	เอกสารอ้างอิง
V	น้ำประปา และ น้ำจากแหล่ง น้ำธรรมชาติ	8-HQ	GFAAS	38	3-100	0.97	(Dadfarnia, et al., 2011)
Zn	น้ำ	PAN	FAAS	11.1	20-450	0.79	(Ma, et al., 2010)

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

ในบทนี้ได้อธิบายเกี่ยวกับวิธีการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการสกัดโดยใช้เทคนิค SFODME สำหรับการวิเคราะห์ปริมาณตะกั่วและแคดเมียม โดยใช้ PAN เป็นตัวคีเลต ได้แก่ ชนิดและปริมาตรของตัวทำละลายอินทรีย์ในการสกัด พีเอช ความเข้มข้นของตัวคีเลต PAN ระยะเวลาในการสกัด อัตราเร็วในการคนสารระหว่างสกัด อุณหภูมิในการสกัด การเติมตัวกระจาย เฟส ผลของการเติมเกลือ และผลการรบกวนจากโลหะชนิดต่างๆ โดยทำการตรวจวัดด้วยเทคนิค ETAAS การศึกษาความสามารถในการวิเคราะห์ การตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีการวิเคราะห์ และการนำเทคนิคที่พัฒนาขึ้นไปประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณตะกั่วและแคดเมียม ในตัวอย่างน้ำและสมุนไพรไทยชนิดต่างๆ

เครื่องมือและอุปกรณ์

1. เครื่องอเล็กโตรเทอร์มอลอะตอมมิกแอสปอร์พซันสเปกโตรมิเตอร์ (Electrothermal atomic absorption spectrometer; ETAAS), SpectraAA 220Z, Varian and Australia
2. เครื่องคนสาร (Magnetic stirrer), Heidolph MR Hei-Standard, Heidolph Instrument and Germany
3. เครื่องให้ความร้อน (Hot plate), Fisher Scientific, USA
4. แท่งแม่เหล็กคนสาร (Magnetic stirrer bar) ขนาด 20 มิลลิเมตร x 5 มิลลิเมตร
5. เครื่องชั่งแบบละเอียดทศนิยม 4 ตำแหน่ง, BSA2245-CW, Sartorius and Germany
6. เครื่องวัดพีเอช, 827 pH lab, Metrohm, Switzerland โดยใช้งานร่วมกับอิเล็กโทรดแก้ว (glass electrode)
7. บีกเกอร์ ขนาด 50 และ 100 มิลลิลิตร
8. ขวดปรับปริมาตร ขนาด 25, 50 และ 100 มิลลิลิตร
9. ปิเปต ขนาด 2 และ 10 มิลลิลิตร
10. ไมโครปิเปต, Pipet-Lite XLS, Rainin, Mettler Toledo, USA ปริมาตรขนาด 200 และ 1000 ไมโครลิตร
11. ขวดแก้วใส ขนาด 15 มิลลิลิตร
12. กรวยกรอง

13. กระจกนาฬิกา
14. แท่งแก้วคนสาร
15. หลอดหยดสาร
16. ข้อนตักสาร
17. กระดาษกรอง เบอร์ 1 ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 90 มิลลิเมตร, Whatman, UK
18. อ่างน้ำแข็ง
19. หลอดพลาสติกขนาดเล็กสำหรับวิเคราะห์ (vial) ปริมาตร 2 มิลลิลิตร
20. ขวดพลาสติก (PET) สำหรับเก็บน้ำตัวอย่าง ปริมาตร 1 ลิตร
21. ตะแกรงกรองสาร (Sieve) ขนาด 100 ไมครอน, Endecotts, UK
22. เครื่อง Ultrasonic bath, Quality control services, Pakistan

สารเคมี

1. สารละลายมาตรฐานแคดเมียมความเข้มข้น 1000 มิลลิกรัมต่อลิตร, BDH Laboratory Supplies, England
2. สารละลายมาตรฐานตะกั่วความเข้มข้น 1000 มิลลิกรัมต่อลิตร, AVS Titriorm, VWR inter-national, Belgium
3. 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol (PAN): $C_{15}H_{11}N_3O$, มวลโมกุล 249.27 กรัมต่อโมล, 99%, Acros organics, US
4. 1-undecanol: $C_{11}H_{24}O$, มวลโมกุล 172.31 กรัมต่อโมล, 98%, Merck Schuchardt OHG, Germany
5. 1-dodecanol: $C_{12}H_{26}O$, มวลโมกุล 186.33 กรัมต่อโมล, 98%, Merck Schuchardt OHG, Germany
6. Nitric acid: HNO_3 , มวลโมกุล 63.013 กรัมต่อโมล, 65%, Carlo Erba, Australia
7. Hydrogen peroxide: H_2O_2 , มวลโมกุล 34.0 กรัมต่อโมล, 30%, Ajax Finechem, Australia
8. Sodium hydroxide: $NaOH$, มวลโมกุล 40 กรัมต่อโมล, 97%, Labscan Asia Co., Ltd, Thailand
9. Acetic acid: CH_3COOH , มวลโมกุล 60.05 กรัมต่อโมล, Merck Schuchardt OHG, Germany

10. Ammonium acetate: $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, มวลโมกุล 77.08 กรัมต่อโมล, RANKEM, India
11. Potassium dihydrogen orthophosphate: KH_2PO_4 , มวลโมกุล 136.09 กรัมต่อโมล, RANKEM, India
12. Disodium hydrogen phosphate: Na_2HPO_4 , มวลโมกุล 141.96 กรัมต่อโมล, Fisher scientific, Qualigans fine chemical, India
13. Ammonia: NH_3 , มวลโมกุล 17.03 กรัมต่อโมล, Carlo Erba, Australia
14. Ammonium chloride: NH_4Cl , มวลโมกุล 53.49 กรัมต่อโมล, Labchemie PVT., India
15. Potassium chloride: KCl , มวลโมกุล 74.56 กรัมต่อโมล, 99.8%, RANKEM, India
16. Sodium chloride: NaCl , มวลโมกุล 58.44 กรัมต่อโมล, 99.5%, Merck KGaA, Germany
17. Ethanol: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, มวลโมกุล 46.07 กรัมต่อโมล, 95%, ITALMAR Co., Ltd, Thailand
18. Acetonitrile: $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$, มวลโมกุล 41.05 กรัมต่อโมล, Labscan Asia Co., Ltd, Thailand
19. Methanol: CH_3OH , มวลโมกุล 32.04 กรัมต่อโมล, Labscan Asia Co., Ltd, Thailand
20. Sodium nitrate: NaNO_3 , มวลโมกุล 84.99 กรัมต่อโมล, Merck KGaA, Germany
21. Potassium nitrate: KNO_3 , มวลโมกุล 101.10 กรัมต่อโมล, Merck KGaA, Germany
22. Calcium nitrate: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, มวลโมกุล 164.08 กรัมต่อโมล, Merck KGaA, Germany
23. Magnesium nitrate: $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, มวลโมกุล 148.30 กรัมต่อโมล, Merck KGaA, Germany
24. Iron nitrate: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, มวลโมกุล 241.86 กรัมต่อโมล, Merck KGaA, Germany
25. Chromium chloride: CrCl_3 , มวลโมกุล 158.36 กรัมต่อโมล, Labchemie PVT., India
26. Arsenic trioxide: As_2O_3 , มวลโมกุล 197.84 กรัมต่อโมล, Labchemie PVT., India

27. Ammonium nitrate: NH_4NO_3 , มวลโมกุล 80.04 กรัมต่อโมล, QReC, Brightchem, Malaysia

28. Potassium sulfate: K_2SO_4 , มวลโมกุล 174.259 กรัมต่อโมล, Gammacco, Thailand

29. Sodium chlorate: NaClO_3 , มวลโมกุล 106.44 กรัมต่อโมล, RANKEM, India

30. น้ำปราศจากไอออน (Deionized water, DI), Elga Elgastat Maxima, England

การเตรียมสารละลาย

1. สารละลายมาตรฐานแคดเมียม(II) ความเข้มข้นต่างๆ

เตรียมสารละลายมาตรฐานแคดเมียมความเข้มข้น 10, 1.0 มิลลิกรัมต่อลิตร, 100 และ 5.0 ไมโครกรัมต่อลิตร โดยปิเปตสารละลายมาตรฐานแคดเมียมความเข้มข้น 1000, 10, 1.0 มิลลิกรัมต่อลิตรและ 100 ไมโครกรัมต่อลิตร มาปริมาตร 0.5, 5.0, 5.0 และ 2.5 มิลลิลิตร ตามลำดับ ใส่ลงในขวดปรับปริมาตรขนาด 50 มิลลิลิตร จากนั้นปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากไอออน

2. สารละลายมาตรฐานตะกั่ว(II) ความเข้มข้นต่างๆ

เตรียมสารละลายมาตรฐานตะกั่วความเข้มข้น 10, 1.0 มิลลิกรัมต่อลิตร และ 100 ไมโครกรัมต่อลิตร โดยปิเปตสารละลายมาตรฐานตะกั่วความเข้มข้น 1000, 10 และ 1.0 มิลลิกรัมต่อลิตร มา 0.5, 5.0 และ 5.0 มิลลิลิตร ตามลำดับ ใส่ลงในขวดปรับปริมาตรขนาด 50 มิลลิลิตร จากนั้นปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากไอออน

3. สารละลายกรดไนตริกความเข้มข้นต่างๆ

เตรียมสารละลายกรดไนตริกความเข้มข้น 1.0 และ 0.1 โมลต่อลิตร โดยปิเปตสารละลายกรดไนตริกความเข้มข้น 16 และ 1.0 โมลต่อลิตร มาปริมาตร 6.25 และ 10 มิลลิลิตร ตามลำดับ ใส่ลงในขวดปรับปริมาตรขนาด 100 มิลลิลิตร จากนั้นปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากไอออน

4. สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 1.0 โมลต่อลิตร

ชั่งโซเดียมไฮดรอกไซด์ 4.00 กรัม ละลายด้วยน้ำปราศจากไอออน จากนั้นเทใส่ในขวดปรับปริมาตรขนาด 100 มิลลิลิตร แล้วปรับปริมาตรสุดท้ายด้วยน้ำปราศจากไอออน

5. สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร

ปิเปตสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 1.0 โมลต่อลิตร มา 10 มิลลิลิตร ใส่ลงในขวดปรับปริมาตรขนาด 100 มิลลิลิตร จากนั้นปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากไอออน

6. สารละลายแอมโมเนียมอะซิเตตบัฟเฟอร์ (pH 4) ความเข้มข้น 0.2 โมลต่อลิตร
 ชั่งแอมโมเนียมอะซิเตต 0.1175 กรัม ละลายด้วยน้ำปราศจากไอออน จากนั้นผสมกับ
 สารละลายกรดอะซิติกที่ปีเปตมาปริมาตร 480 ไมโครลิตร เทใส่ในขวดปรับปริมาตรขนาด 50
 มิลลิลิตร ปรับปริมาตรสุดท้ายด้วยน้ำปราศจากไอออน จากนั้นตรวจวัดค่าพีเอช โดยใช้ pH meter

7. สารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (pH 7) ความเข้มข้น 0.2 โมลต่อลิตร
 ชั่งโพแทสเซียมไดไฮโดรเจนออร์โธฟอสเฟต 0.8390 กรัม ละลายด้วยน้ำปราศจาก
 ไอออน ผสมกับไดโซเดียมไฮโดรเจนฟอสเฟต ซึ่งทำการชั่งมา 0.5437 กรัม และละลายด้วยน้ำ
 ปราศจากไอออน เทใส่ในขวดปรับปริมาตรขนาด 50 มิลลิลิตร ปรับปริมาตรสุดท้ายด้วยน้ำ
 ปราศจากไอออน จากนั้นตรวจวัดค่าพีเอช โดยใช้ pH meter

8. สารละลายแอมโมเนียมคลอไรด์บัฟเฟอร์ (pH 9) ความเข้มข้น 0.2 โมลต่อลิตร
 ชั่งแอมโมเนียมคลอไรด์ 0.3428 กรัม ละลายด้วยน้ำปราศจากไอออน จากนั้นผสมกับ
 สารละลายแอมโมเนีย ปริมาตร 230 ไมโครลิตร เทใส่ในขวดปรับปริมาตรขนาด 50 มิลลิลิตร
 ปรับปริมาตรสุดท้ายด้วยน้ำปราศจากไอออน จากนั้นวัดค่าพีเอช โดยใช้ pH meter

9. ตัวคีเลต PAN ความเข้มข้น 5.0 มิลลิโมลต่อลิตร
 ชั่ง PAN 0.0624 กรัม ละลายด้วยเอทานอล นำไปใส่ในเครื่องอัลตราโซนิกเป็นเวลา
 5 นาที เพื่อให้ละลายจนหมด เทใส่ในขวดปรับปริมาตรขนาด 50 มิลลิลิตร แล้วปรับปริมาตร
 สุดท้ายด้วยเอทานอล

10. ตัวคีเลต PAN ความเข้มข้น 3.0 มิลลิโมลต่อลิตร
 ปีเปตตัวคีเลต PAN ความเข้มข้น 5.0 มิลลิโมลต่อลิตร ปริมาตร 30 มิลลิลิตร ใส่ลง
 ในขวดปรับปริมาตรขนาด 50 มิลลิลิตร จากนั้นปรับปริมาตรด้วยเอทานอล

11. สารละลายไอออนรบกวนต่างๆ ที่ความเข้มข้น 1000 มิลลิกรัมต่อลิตร
 ชั่งสารประกอบของไอออนรบกวนต่างๆ ได้แก่ NH_4NO_3 , K_2SO_4 , K_2HPO_4 และ
 NaClO_3 มา 0.1291, 0.1833, 0.1855 และ 0.1277 กรัม ตามลำดับ ละลายด้วยน้ำปราศจาก
 ไอออน จากนั้นเทใส่ในขวดปรับปริมาตรขนาด 100 มิลลิลิตร แล้วปรับปริมาตรสุดท้ายด้วยน้ำ
 ปราศจากไอออน เพื่อให้ได้สารละลายของ NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} และ ClO_3^- ความเข้มข้น 1000
 มิลลิกรัมต่อลิตร ส่วนไอออนรบกวนโลหะชนิดอื่นๆ ได้แก่ Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} ,
 Cr^{3+} และ As^{3+} เตรียมได้โดยเจือจางสารละลายมาตรฐานโลหะชนิดต่างๆ ซึ่งเตรียมจากเกลือของ
 NaNO_3 , KNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, CrCl_3 และ As_2O_3 ความเข้มข้น 1000 มิลลิกรัม
 ต่อลิตร เพื่อให้ได้ความเข้มข้นที่ต้องการ

สภาวะที่เหมาะสมสำหรับการตรวจวิเคราะห์ปริมาณตะกั่วและแคดเมียมในตัวอย่างต่างๆ ด้วยเครื่อง ETAAS

1. การตรวจวิเคราะห์ปริมาณแคดเมียมด้วยเครื่อง ETAAS

เครื่อง ETAAS ร่วมกับระบบแก้ไขแบคกราวด์แบบ Zeeman (Varian Model AA220Z และ AS-50 Autosampler) ได้นำมาใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณแคดเมียม ซึ่งใช้หลอดฮอลโลวแคโทดแคดเมียม ตั้งค่ากระแสที่ 10.0 มิลลิแอมแปร์ (ความยาวคลื่น 228.8 นาโนเมตร และช่องสลิตกว้าง 0.5 นาโนเมตร) โดยเลือกค่าการดูดกลืนแสงเป็นพื้นที่ใต้พีค ส่วนของโปรแกรมเวลาและอุณหภูมิที่ใช้สำหรับตรวจวัดนั้น แสดงดังตาราง 3

ตาราง 3 โปรแกรมเวลาและอุณหภูมิสำหรับตรวจวัดปริมาณแคดเมียม ด้วยเทคนิค ETAAS

ขั้นที่	โปรแกรมอุณหภูมิ	อุณหภูมิ (°C)	เวลา (วินาที)	อัตราการไหลของแก๊สอาร์กอน (ลิตร/นาที)
1	Drying	85	5.0	0.3
2	Drying	95	20.0	0.3
3	Drying	120	10.0	0.3
4	Pyrolysis	250	5.0	0.3
5	Pyrolysis	250	1.0	0.3
6	Pyrolysis	250	2.0	0.0
7	Atomization	1800	0.8	0.0
8	Atomization	1800	2.0	0.0
9	Clean up	1800	2.0	0.3

2. การตรวจวิเคราะห์ปริมาณตะกั่วด้วยเครื่อง ETAAS

เครื่อง ETAAS ร่วมกับระบบแก้ไขแบคกราวด์แบบ Zeeman (Varian Model AA220Z และ AS-50 Autosampler) ได้นำมาใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณตะกั่ว ซึ่งใช้หลอดฮอลโลวแคโทดตะกั่ว ตั้งค่ากระแสที่ 10.0 มิลลิแอมแปร์ (ความยาวคลื่น 283.3 นาโนเมตร และช่องสลิตกว้าง 0.5 นาโนเมตร) โดยเลือกค่าการดูดกลืนแสงเป็นพื้นที่ใต้พีค ส่วนของโปรแกรมเวลาและอุณหภูมิที่ใช้สำหรับตรวจวัดนั้น แสดงดังตาราง 4

ตาราง 4 โปรแกรมเวลาและอุณหภูมิสำหรับตรวจวัดปริมาณตะกั่ว ด้วยเทคนิค ETAAS

ขั้นที่	โปรแกรมอุณหภูมิ	อุณหภูมิ (°C)	เวลา (วินาที)	อัตราการไหลของแก๊สอาร์กอน (ลิตร/นาที)
1	Drying	85	5.0	0.3
2	Drying	95	10.0	0.3
3	Drying	120	5.0	0.3
4	Pyrolysis	400	12.0	0.3
5	Pyrolysis	400	1.0	0.3
6	Pyrolysis	400	2.0	0.0
7	Atomization	2100	0.9	0.0
8	Atomization	2100	2.0	0.0
9	Clean up	2100	2.0	0.3

วิธีการดำเนินงานวิจัย

การศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการสกัดโดยใช้เทคนิค SFODME สำหรับการหาปริมาณตะกั่วและแคดเมียมในตัวอย่างไม่รู้ค่า และตรวจวัดด้วยเทคนิค ETAAS โดยมีขั้นตอนในการดำเนินงานวิจัย ดังนี้

1. การศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการสกัดโดยใช้เทคนิค SFODME สำหรับการหาปริมาณแคดเมียมในตัวอย่างไม่รู้ค่าและสมุนไพรร

1.1 การศึกษาชนิดตัวทำละลายอินทรีย์สกัดที่เหมาะสม

ปีเปตสารละลายมาตรฐานแคดเมียมความเข้มข้น 0.5 ไมโครกรัมต่อลิตร ปริมาตร 13 มิลลิลิตร ใส่ลงในขวดแก้วขนาด 15 มิลลิลิตร ใส่แท่งแม่เหล็กคนสารสำหรับการสกัด ปรับ pH ให้เท่ากับ 9 ด้วยสารละลายบัฟเฟอร์แอมโมเนียมคลอไรด์ ความเข้มข้น 0.2 โมลต่อลิตร เติมตัวคีเลต PAN ความเข้มข้น 3.0 มิลลิโมลต่อลิตร ปริมาตร 0.5 มิลลิลิตร และ 1-undecanol, 1-dodecanol ปริมาตร 90 ไมโครลิตร ปิดฝาขวดแก้วให้สนิท จากนั้นคนสารละลายด้วยความเร็วรอบ 325 รอบต่อนาที เป็นเวลา 30 นาที โดยใช้อุณหภูมิในการสกัดเท่ากับ 25 °C จะสังเกตเห็นการแยกเฟสของตัวทำละลายอินทรีย์ลอยอยู่ที่ด้านบนของสารละลาย หลังจากทำการสกัดเสร็จแล้ว นำขวดแก้วใส่ในอ่างน้ำแข็งเป็นเวลา 4 - 5 นาที จนตัวทำละลายอินทรีย์กลายเป็นของแข็ง ใช้ข้อหลอดดูดขนาดเล็กตักใส่หลอดขนาดเล็กสำหรับวิเคราะห์ ปรับปริมาตร

ด้วยเอทานอล 500 ไมโครลิตร จากนั้นนำไปวิเคราะห์หาปริมาณแคดเมียมด้วยเทคนิค ETAAS โดยฉีดสารตัวอย่างปริมาตร 10 ไมโครลิตร และใช้ $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ ความเข้มข้น 1000 มิลลิกรัมต่อลิตร เป็นตัวเคมีคัลโมดิไฟเออร์ปริมาตร 5 ไมโครลิตร โดยเลือกใช้รูปแบบ Co-injection

1.2 การศึกษาปริมาตรตัวทำละลายอินทรีย์สกัด 1-undecanol ที่เหมาะสม

ทำการทดลองตามข้อ 1.1 โดยเติมตัวทำละลายอินทรีย์สกัด 1-undecanol ปริมาตร 20, 50, 70, 90, 120 และ 150 ไมโครลิตร ตามลำดับ

1.3 การศึกษาพีเอชที่เหมาะสม

ทำการทดลองตามข้อ 1.1 โดยปรับ pH ให้เท่ากับ 2 และ 3 ด้วยสารละลายกรดไนตริกความเข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร, ปรับ pH ให้เท่ากับ 4, 5 และ 6 ด้วยสารละลายบัฟเฟอร์แอมโมเนียมอะซิเตตความเข้มข้น 0.2 โมลต่อลิตร, ปรับ pH ให้เท่ากับ 7 และ 8 ด้วยสารละลายบัฟเฟอร์ฟอสเฟต ความเข้มข้น 0.2 โมลต่อลิตร, ปรับ pH ให้เท่ากับ 9 และ 10 ด้วยสารละลายบัฟเฟอร์แอมโมเนียมคลอไรด์ ความเข้มข้น 0.2 โมลต่อลิตร และปรับ pH ให้เท่ากับ 11 และ 12 ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร ตามลำดับ โดยเติมตัวทำละลายอินทรีย์สกัด 1-undecanol ปริมาตร 90 ไมโครลิตร

1.4 การศึกษาผลของความเข้มข้นของตัวคีเลต PAN ที่เหมาะสม

ทำการทดลองตามข้อ 1.1 โดยปรับ pH ให้เท่ากับ 9 ด้วยสารละลายบัฟเฟอร์แอมโมเนียมคลอไรด์ความเข้มข้น 0.2 โมลต่อลิตร จากนั้นเติมตัวคีเลต PAN ความเข้มข้น 0.1, 0.5, 1.0, 3.0, 5.0, 10.0 มิลลิโมลต่อลิตร ปริมาตร 0.5 มิลลิลิตร ตามลำดับ เพื่อให้ได้ความเข้มข้นของ PAN ในสารตัวอย่างเท่ากับ 0.0038, 0.019, 0.038, 0.115, 0.192 และ 0.38 มิลลิโมลต่อลิตร ตามลำดับ โดยเติมตัวทำละลายอินทรีย์ในการสกัด 1-undecanol ปริมาตร 90 ไมโครลิตร

1.5 การศึกษาผลของระยะเวลาที่ใช้ในการสกัด

ทำการทดลองตามข้อ 1.1 โดยปรับ pH ให้เท่ากับ 9 ด้วยสารละลายบัฟเฟอร์แอมโมเนียมคลอไรด์ความเข้มข้น 0.2 โมลต่อลิตร จากนั้นเติมตัวคีเลต PAN ความเข้มข้น 5.0 มิลลิโมลต่อลิตร ปริมาตร 0.5 มิลลิลิตร โดยเติมตัวทำละลายอินทรีย์สกัด 1-undecanol ปริมาตร 90 ไมโครลิตร และศึกษาเวลาในการสกัดเท่ากับ 10, 20, 40, 60, 90 และ 120 นาที ตามลำดับ

1.6 การศึกษาผลของอัตราการคนสารระหว่างการสกัด

ทำการทดลองตามข้อ 1.1 โดยปรับ pH ให้เท่ากับ 9 ด้วยสารละลายบัฟเฟอร์แอมโมเนียมคลอไรด์ความเข้มข้น 0.2 โมลต่อลิตร จากนั้นเติมตัวคีเลต PAN ความเข้มข้น 5.0 มิลลิโมลต่อลิตร ปริมาตร 0.5 มิลลิลิตร เติมตัวทำละลายอินทรีย์สกัด 1-undecanol ปริมาตร 90

ไมโครลิตร โดยใช้ความเร็วรอบในการสกัดเท่ากับ 100, 250, 375, 500, 750, 1000, 1200 และ 1400 รอบต่อนาที ตามลำดับ และใช้เวลาในการสกัดเท่ากับ 20 นาที

1.7 การศึกษาผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการสกัด

ทำการทดลองตามข้อ 1.1 โดยปรับ pH ให้เท่ากับ 9 ด้วยสารละลายบัฟเฟอร์แอมโมเนียมคลอไรด์ความเข้มข้น 0.2 โมลต่อลิตร จากนั้นเติมตัวคีเลต PAN ความเข้มข้น 5.0 มิลลิโมลต่อลิตร ปริมาตร 0.5 มิลลิลิตร เติมตัวทำละลายอินทรีย์สกัด 1-undecanol ปริมาตร 90 ไมโครลิตร โดยใช้อุณหภูมิในการสกัดเท่ากับ 20, 25 (อุณหภูมิห้อง), 40, 50, 65 และ 80 °C ตามลำดับ โดยใช้ความเร็วรอบในการสกัดเท่ากับ 1000 รอบต่อนาที และใช้เวลาในการสกัดเท่ากับ 20 นาที

1.8 การศึกษาผลของการเติมตัวกระจายเฟส

ทำการทดลองตามข้อ 1.1 โดยปรับ pH ให้เท่ากับ 9 ด้วยสารละลายบัฟเฟอร์แอมโมเนียมคลอไรด์ความเข้มข้น 0.2 โมลต่อลิตร จากนั้นเติมตัวคีเลต PAN ความเข้มข้น 5.0 มิลลิโมลต่อลิตร ปริมาตร 0.5 มิลลิลิตร โดยไม่มีการเติมตัวกระจายเฟส เติม acetonitrile, ethanol และ methanol ตามลำดับ จากนั้นเติมตัวทำละลายอินทรีย์สกัด 1-undecanol ปริมาตร 90 ไมโครลิตร โดยใช้อุณหภูมิในการสกัดเท่ากับ 65 °C ใช้ความเร็วรอบในการสกัดเท่ากับ 1000 รอบต่อนาที และใช้เวลาในการสกัดเท่ากับ 20 นาที

1.9 การศึกษาผลของการเติมเกลือโพแทสเซียมคลอไรด์ (KCl) และเกลือโซเดียมคลอไรด์ (NaCl)

ทำการทดลองตามข้อ 1.1 เติมเกลือโพแทสเซียมคลอไรด์และเกลือโซเดียมคลอไรด์ ปริมาณ 0, 0.013, 0.065, 0.13, 0.39 และ 0.65 กรัม เพื่อให้ได้ความเข้มข้นของสารละลายเกลือเท่ากับ 0, 0.1, 0.5, 1.0, 3.0 และ 5.0 ร้อยละโดยมวลต่อปริมาตร (%w/v) ตามลำดับ จากนั้นปรับ pH ให้เท่ากับ 9 ด้วยสารละลายบัฟเฟอร์แอมโมเนียมคลอไรด์ความเข้มข้น 0.2 โมลต่อลิตร เติมตัวคีเลต PAN ความเข้มข้น 5.0 มิลลิโมลต่อลิตร ปริมาตร 0.5 มิลลิลิตร เติมตัวทำละลายอินทรีย์สกัด 1-undecanol ปริมาตร 90 ไมโครลิตร โดยใช้อุณหภูมิในการสกัดเท่ากับ 65 °C ใช้ความเร็วรอบในการสกัดเท่ากับ 1000 รอบต่อนาที และใช้เวลาในการสกัดเท่ากับ 20 นาที

1.10 การศึกษาช่วงความเป็นเส้นตรงของกราฟมาตรฐานแคดเมียม ในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ETAAS

เตรียมสารละลายมาตรฐานแคดเมียมความเข้มข้น 5 และ 25 ไมโครกรัมต่อลิตร เพื่อให้เครื่อง ETAAS เตรียมสารละลายเป็นความเข้มข้น 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 7.5, 10.0,

15.0, 20.0 และ 25.0 ไมโครกรัมต่อลิตร ตามลำดับ จากนั้นวัดค่าการดูดกลืนแสงเพื่อศึกษาความเป็นเส้นตรงของกราฟมาตรฐานด้วยเทคนิค ETAAS

1.11 การศึกษาประสิทธิภาพในการเพิ่มความเข้มข้นของแคดเมียม

เตรียมสารละลายมาตรฐานแคดเมียม โดยแบ่งออกเป็น 2 ชุด ดังต่อไปนี้

ชุดที่ 1: กราฟมาตรฐานของแคดเมียมโดยเทคนิค ETAAS

เตรียมสารละลายมาตรฐานแคดเมียมความเข้มข้น 5 ไมโครกรัมต่อลิตร เพื่อให้เครื่อง ETAAS เตรียมสารละลายเป็นความเข้มข้น 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 และ 5.0 ไมโครกรัมต่อลิตร ตามลำดับ จากนั้นวัดค่าการดูดกลืนแสงในรูปของพื้นที่ใต้พีค ด้วยเครื่อง ETAAS สร้างกราฟมาตรฐานและหาสมการเส้นตรงจากกราฟมาตรฐานและค่า R^2

ชุดที่ 2: กราฟมาตรฐานของแคดเมียมโดยการสกัดแบบ SFODME-ETAAS

ปิเปตสารละลายมาตรฐานแคดเมียม 5 ไมโครกรัมต่อลิตร มาในปริมาตร 3.0, 8.0, 15.0 และ 30.0 มิลลิลิตร ตามลำดับ ลงในขวดปรับปริมาตร 50 มิลลิลิตร แล้วปรับปริมาตรสุดท้ายด้วยน้ำปราศจากไอออน เพื่อให้ได้ความเข้มข้นเป็น 0.3, 0.8, 1.5 และ 3.0 ไมโครกรัมต่อลิตร ตามลำดับ ปิเปตสารละลายมาตรฐานแคดเมียมความเข้มข้นต่างๆ ปริมาตร 13 มิลลิลิตร ใส่ลงในขวดแก้วขนาด 15 มิลลิลิตร ปรับ pH ให้เท่ากับ 9 ด้วยสารละลายบัฟเฟอร์แอมโมเนียมคลอไรด์ความเข้มข้น 0.2 โมลต่อลิตร เติมตัวคีเลต PAN ความเข้มข้น 5.0 มิลลิโมลต่อลิตร ปริมาตร 0.5 มิลลิลิตร เติมตัวทำละลายอินทรีย์สกัด 1-undecanol ปริมาตร 90 ไมโครลิตร จากนั้นทำการสกัดตามการทดลองข้อ 1.1 โดยใช้อุณหภูมิในการสกัดเท่ากับ 65 °C ใช้ความเร็วรอบในการสกัดเท่ากับ 1000 รอบต่อนาที และใช้เวลาในการสกัดเท่ากับ 20 นาที หลังจากสกัดเสร็จแล้วนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง ETAAS สร้างกราฟมาตรฐานและหาสมการเส้นตรงจากกราฟมาตรฐานและค่า R^2 จากนั้นคำนวณหาค่าประสิทธิภาพในการเพิ่มความเข้มข้น ดังสมการ 3

$$\text{Enrichment factor} = \frac{\text{ความเข้มข้นของกราฟมาตรฐานจาก SFODME-ETAAS}}{\text{ความเข้มข้นของกราฟมาตรฐานจาก ETAAS}} \dots\dots\dots (3)$$

1.12 การศึกษาขีดจำกัดต่ำสุดในการวิเคราะห์ (limit of detection; LOD) และขีดจำกัดต่ำสุดในการหาปริมาณ (limit of quantitation; LOQ)

เตรียมสารละลายแบลนด์ (blank) โดยปิเปตน้ำปราศจากไอออนมา 13 มิลลิลิตร ใส่ลงในขวดแก้วขนาด 25 มิลลิลิตร จำนวน 20 ขวด ปรับ pH ให้เท่ากับ 9 ด้วยสารละลายบัฟเฟอร์แอมโมเนียมคลอไรด์ความเข้มข้น 0.2 โมลต่อลิตร เติมตัวคีเลต PAN ความเข้มข้น 5.0 มิลลิโมล

ต่อลิตร ปริมาตร 0.5 มิลลิลิตร เติมตัวทำละลายอินทรีย์สกัด 1-undecanol ปริมาตร 90 ไมโครลิตร จากนั้นทำการสกัดตามการทดลองข้อ 1.1 โดยใช้อุณหภูมิในการสกัดเท่ากับ 65 °C ใช้ความเร็วรอบในการสกัดเท่ากับ 1000 รอบต่อนาที และใช้เวลาในการสกัดเท่ากับ 20 นาที หลังจากสกัดเสร็จแล้วนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง ETAAS หาค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD) สำหรับใช้คำนวณหาค่าขีดจำกัดต่ำสุดในการวิเคราะห์และขีดจำกัดต่ำสุดในการหาปริมาณ ตามสมการ 4 และ 5 โดยใช้ค่าความชันของกราฟมาตรฐานที่ได้จากสมการเส้นตรง ในข้อ 1.11

$$\text{LOD} = \frac{3 \times \text{SD}_{\text{blank}}}{\text{slope}} \dots\dots\dots (4)$$

$$\text{LOQ} = \frac{10 \times \text{SD}_{\text{blank}}}{\text{slope}} \dots\dots\dots (5)$$

1.13 การศึกษาความแม่นยำในการวิเคราะห์ (Precision) ด้วยค่าร้อยละของส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (Percentage relative standard deviation; %RSD)

เตรียมสารละลายมาตรฐานแคดเมียมความเข้มข้น 0.5, 1.0 และ 3.0 ไมโครกรัมต่อลิตร โดยปิเปตจากสารละลายมาตรฐานแคดเมียม 10 ไมโครกรัมต่อลิตร มาในปริมาตร 5.0, 10.0 และ 30.0 มิลลิลิตร ตามลำดับ ลงในขวดปรับปริมาตร 100 มิลลิลิตร แล้วปรับปริมาตรสุดท้ายด้วยน้ำปราศจากไอออน จากนั้นปิเปตสารละลายมาตรฐานแคดเมียมที่ความเข้มข้นต่างๆ มา 13 มิลลิลิตร โดยใช้ความเข้มข้นละ 6 ขวด ปรับ pH ให้เท่ากับ 9 ด้วยสารละลายบัฟเฟอร์แอมโมเนียมคลอไรด์ความเข้มข้น 0.2 โมลต่อลิตร เติมตัวคีเลต PAN ความเข้มข้น 5.0 มิลลิโมลต่อลิตร ปริมาตร 0.5 มิลลิลิตร เติมตัวทำละลายอินทรีย์สกัด 1-undecanol ปริมาตร 90 ไมโครลิตร จากนั้นทำการสกัดตามการทดลองข้อ 1.1 โดยใช้อุณหภูมิในการสกัดเท่ากับ 65 °C ใช้ความเร็วรอบในการสกัดเท่ากับ 1000 รอบต่อนาที และใช้เวลาในการสกัดเท่ากับ 20 นาที หลังจากสกัดเสร็จแล้วนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง ETAAS หาค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน สำหรับใช้คำนวณหาค่าความแม่นยำในการวิเคราะห์ที่ระดับความเข้มข้นต่างๆ ดังสมการ 6

$$\% \text{RSD} = \frac{\text{SD}}{\bar{x}} \times 100 \dots\dots\dots (6)$$

2. การวิเคราะห์หาปริมาณแคดเมียมในตัวอย่างน้ำและตัวอย่างสมุนไพรไทย และตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีการวิเคราะห์

ในการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีการวิเคราะห์ ทำได้โดยวิเคราะห์ปริมาณแคดเมียมในตัวอย่างน้ำโดยอาศัยวิธี Calibration method และวิเคราะห์ปริมาณแคดเมียมในตัวอย่างสมุนไพรโดยอาศัยวิธี Addition calibration method และศึกษาการหาค่าร้อยละการกลับคืน (%Recovery) ของแคดเมียม ซึ่งมีขั้นตอนในการวิเคราะห์ ดังนี้

2.1 การวิเคราะห์หาปริมาณแคดเมียมในตัวอย่างน้ำดื่มบรรจุขวด

เก็บตัวอย่างน้ำดื่มบรรจุขวดมา 5 ตัวอย่างแล้วทำการเปิดตัวอย่างน้ำดื่มบรรจุขวดมา 13 มิลลิลิตร ใส่ลงในขวดแก้วขนาด 15 มิลลิลิตร ตัวอย่างละ 9 ขวด โดยแบ่งตัวอย่างน้ำดื่มข้างต้นออกเป็น 3 ชุด สำหรับศึกษาค่าร้อยละการกลับคืน ดังนี้

ชุดที่ 1: นำตัวอย่างน้ำดื่มบรรจุขวดโดยเปิดใส่ลงในขวดแก้วปริมาณ 13 มิลลิลิตร ทำการทดลองซ้ำ 3 ครั้ง โดยไม่มีการเติมสารละลายมาตรฐานแคดเมียม

ชุดที่ 2: นำตัวอย่างน้ำดื่มบรรจุขวดโดยเปิดใส่ลงในขวดแก้ว ทำซ้ำ 3 ครั้ง เติมสารละลายมาตรฐานแคดเมียมความเข้มข้น 100 ไมโครกรัมต่อลิตร ปริมาตร 195 ไมโครลิตร เพื่อให้มีความเข้มข้นสุดท้ายเป็น 1.5 ไมโครกรัมต่อลิตร สำหรับหาค่าร้อยละการกลับคืน

ชุดที่ 3: นำตัวอย่างน้ำดื่มบรรจุขวดโดยเปิดใส่ในขวดแก้ว ทำซ้ำ 3 ครั้ง เติมสารละลายมาตรฐานแคดเมียมความเข้มข้น 100 ไมโครกรัมต่อลิตร ปริมาตร 390 ไมโครลิตร เพื่อให้มีความเข้มข้นสุดท้ายเป็น 3.0 ไมโครกรัมต่อลิตร สำหรับหาค่าร้อยละการกลับคืน

ปรับ pH ให้เท่ากับ 9 ด้วยสารละลายบัฟเฟอร์แอมโมเนียมคลอไรด์ความเข้มข้น 0.2 โมลต่อลิตร เติมตัวคีเลต PAN ความเข้มข้น 5.0 มิลลิโมลต่อลิตร ปริมาตร 0.5 มิลลิลิตร เติมตัวทำละลายอินทรีย์สกัด 1-undecanol ปริมาตร 90 ไมโครลิตร จากนั้นทำการสกัดตามการทดลองข้อ 1.1 โดยใช้อุณหภูมิในการสกัดเท่ากับ 65 °C ใช้ความเร็วรอบในการสกัดเท่ากับ 1000 รอบต่อนาที และใช้เวลาในการสกัดเท่ากับ 20 นาที หลังจากสกัดเสร็จแล้วนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง ETAAS ทำการคำนวณหาค่าร้อยละการกลับคืน ดังสมการ 7

$$\% \text{Recovery} = \frac{\text{ความเข้มข้นที่วิเคราะห์ได้} - \text{ความเข้มข้นเดิมที่มีในตัวอย่าง}}{\text{ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานที่เติมลงในตัวอย่าง}} \times 100 \dots\dots\dots (7)$$

2.2 การวิเคราะห์หาปริมาณแคดเมียมในตัวอย่างน้ำประปา

ในตัวอย่างน้ำประปา 5 ตัวอย่าง ให้ทำการทดลองเช่นเดียวกับการทดลองที่ 2.1

2.3 การวิเคราะห์หาปริมาณแคดเมียมในตัวอย่างสมุนไพรไทย

เก็บตัวอย่างสมุนไพรไทยมา 10 ชนิด จำนวนทั้งหมด 20 ตัวอย่าง (สมุนไพรชนิดละ 2 ตัวอย่าง) แล้วนำมาสกัดแคดเมียมในตัวอย่างสมุนไพรไทย โดยแบ่งออกเป็นชุดการทดลองดังต่อไปนี้

ชุดที่ 1 สำหรับทำกราฟมาตรฐานแบบ Addition calibration method

ซึ่งตัวอย่างสมุนไพรไทยชนิดต่างๆ น้ำหนัก 0.0100 กรัม ในบีกเกอร์ขนาด 25 มิลลิลิตร ทั้งหมด 12 บีกเกอร์ โดยแบ่งตัวอย่างออกเป็น 4 ชุด เติมกรดไนตริกเข้มข้น 65% ปริมาตร 3 มิลลิลิตร และเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เข้มข้น 30% ปริมาตร 1 มิลลิลิตร ปิดด้วยกระจกนาฬิกาแล้วให้ความร้อนด้วย hot plate ในช่วงอุณหภูมิ 80 – 120 °C เมื่อสังเกตว่ามีควันสีน้ำตาลแดงเกิดขึ้นให้ทำการเปิดกระจกนาฬิกาออก จากนั้นทำการให้ความร้อนอย่างต่อเนื่องจนควันสีน้ำตาลแดงจางหายไปและสารละลายเกือบแห้ง กรองด้วยกระดาษกรองเบอร์ 1 และปรับปริมาตรสุดท้ายเป็น 25 มิลลิลิตร จากนั้นบีบอัดสารละลายที่ได้มา 13 มิลลิลิตร ลงใส่ขวดแก้วสกัดขนาด 15 มิลลิลิตร เติมสารละลายมาตรฐานแคดเมียมความเข้มข้น 100 ไมโครกรัมต่อลิตร ปริมาตร 0, 65, 130 และ 195 ไมโครลิตร เพื่อให้ได้ความเข้มข้นเป็น 0, 0.5, 1.0 และ 1.5 ไมโครกรัมต่อลิตร ตามลำดับ ปรับ pH ให้เท่ากับ 9 ด้วยสารละลายแอมโมเนียมคลอไรด์บัฟเฟอร์ ความเข้มข้น 0.2 โมลต่อลิตร เติมตัวคีเลต PAN ความเข้มข้น 5.0 มิลลิโมลต่อลิตร ปริมาตร 0.5 มิลลิลิตร เติมตัวทำละลายอินทรีย์สกัด 1-undecanol ปริมาตร 90 ไมโครลิตร จากนั้นทำการสกัดตามการทดลองข้อ 1.1 โดยใช้อุณหภูมิในการสกัดเท่ากับ 65 °C ใช้ความเร็วรอบในการสกัดเท่ากับ 1000 รอบต่อนาที และใช้เวลาในการสกัดเท่ากับ 20 นาที หลังจากสกัดเสร็จแล้วนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง ETAAS เพื่อสร้างเป็นกราฟมาตรฐานแบบ Addition calibration method สำหรับหาความเข้มข้นของแคดเมียมในสมุนไพรแต่ละชนิด

ชุดที่ 2 สำหรับวิเคราะห์หาปริมาณแคดเมียมในตัวอย่างสมุนไพรไทยแต่ละชนิด

ซึ่งตัวอย่างสมุนไพรไทยชนิดต่างๆ น้ำหนัก 0.0100 g ในบีกเกอร์ขนาด 25 มิลลิลิตร ทั้งหมด 3 บีกเกอร์ ทำการย่อยตัวอย่างเช่นเดียวกับชุดที่ 1 จากนั้นทำการสกัดตามการทดลองข้อ 1.1 โดยใช้อุณหภูมิในการสกัดเท่ากับ 65 °C ใช้ความเร็วรอบในการสกัดเท่ากับ 1000 รอบต่อนาที และใช้เวลาในการสกัดเท่ากับ 20 นาที หลังจากสกัดเสร็จแล้วนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง ETAAS เพื่อหาความเข้มข้นของแคดเมียมในสมุนไพรแต่ละชนิด

ชุดที่ 3 สำหรับวิเคราะห์หาปริมาณแคดเมียมในตัวอย่างสมุนไพรไทยแต่ละชนิด เพื่อศึกษาค่าร้อยละการกลับคืน

ซึ่งตัวอย่างสมุนไพรไทยชนิดต่างๆ น้ำหนัก 0.0100 g ในบีกเกอร์ขนาด 25 มิลลิลิตร ทั้งหมด 6 บีกเกอร์ เติมสารละลายมาตรฐานแคดเมียมความเข้มข้น 100 ไมโครกรัมต่อลิตร ปริมาตร 100 และ 200 ไมโครลิตร เพื่อให้มีความเข้มข้นเป็น 0.4 และ 0.8 ไมโครกรัมต่อลิตร ตามลำดับ ใช้สำหรับศึกษาค่าร้อยละการกลับคืน โดยแบ่งตัวอย่างออกเป็น 2 ชุด ทำการย่อยเช่นเดียวกับชุดที่ 1 จากนั้นทำการสกัดตามการทดลองข้อ 1.1 โดยใช้อุณหภูมิในการสกัดเท่ากับ 65 °C ใช้ความเร็วรอบในการสกัดเท่ากับ 1000 รอบต่อนาที และใช้เวลาในการสกัดเท่ากับ 20 นาที หลังจากสกัดเสร็จแล้วนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง ETAAS ทำการคำนวณหาความเข้มข้นโดยเทียบกับ Addition calibration curve ของสมุนไพรชนิดเดียวกัน (องค์ประกอบเดียวกัน) และหาค่าร้อยละการกลับคืน ดังสมการ 7

2.4 การศึกษาผลของไอออนรบกวนต่างๆ

ทำการทดลองตามข้อ 1.1 โดยเติมสารละลายโลหะชนิดต่างๆ ความเข้มข้น 100 ไมโครกรัมต่อลิตร, 1 และ 10 และ 10 มิลลิกรัมต่อลิตร ด้วยปริมาตร 65, 65, 65 ไมโครลิตร และ 0.65 มิลลิลิตร เพื่อให้ได้ความเข้มข้นเป็น 0.5, 5.0, 50.0 และ 500 ไมโครกรัมต่อลิตร ปริมาตร 13 มิลลิลิตร ซึ่งได้ค่าอัตราส่วนของสารที่ต้องการวิเคราะห์ต่อไอออนรบกวน (analyte: interferent) ที่ 1:1, 1:10, 1:100 และ 1:1000 ตามลำดับ ก่อนการเติมตัวคีเลต PAN และใช้ตัวทำละลายอินทรีย์เป็น 1-undecanol ซึ่งการรบกวนจากโลหะสามารถพิจารณาจากค่าร้อยละการกลับคืนที่มีความแตกต่างเท่ากับ $\pm 5\%$ จาก 100% โดยเทียบกับค่าร้อยละการกลับคืนของการสกัดสารมาตรฐานแคดเมียมที่ความเข้มข้น 0.5 ไมโครกรัมต่อลิตร

3. การศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการสกัดโดยใช้เทคนิค SFODME สำหรับ การหาปริมาณตะกั่วในตัวอย่างน้ำและสมุนไพร

3.1 การศึกษาชนิดตัวทำละลายอินทรีย์สกัดที่เหมาะสม

ปิเปตสารละลายมาตรฐานตะกั่วความเข้มข้น 15 ไมโครกรัมต่อลิตร ปริมาตร 13 มิลลิลิตร ใส่ลงในขวดแก้วขนาด 15 มิลลิลิตรที่ใส่แท่งแม่เหล็กคนสารสำหรับการสกัด ปรับ pH ให้เท่ากับ 6 ด้วยสารละลายบัฟเฟอร์ฟอสเฟต ความเข้มข้น 0.2 โมลต่อลิตร เติมตัวคีเลต PAN ความเข้มข้น 3.0 มิลลิโมลต่อลิตร ปริมาตร 0.5 มิลลิลิตร และ 1-undecanol, 1-dodecanol ปริมาตร 90 ไมโครลิตร ทำการปิดฝาขวดแก้วให้สนิท จากนั้นคนสารละลายด้วยความเร็วรอบ 625 รอบต่อนาที เป็นเวลา 20 นาที โดยใช้อุณหภูมิในการสกัดเท่ากับ 25 °C จะสังเกตเห็นการแยกเฟสของตัวทำละลายอินทรีย์ลอยอยู่ที่ด้านบนของสารละลาย หลังจากทำการสกัดเสร็จแล้ว นำขวด

แก้วใสในอ่างน้ำแข็งเป็นเวลา 4 - 5 นาที จนตัวทำละลายอินทรีย์กลายเป็นของแข็ง ใช้ช้อนพลาสติกขนาดเล็กตักใส่หลอดขนาดเล็กสำหรับวิเคราะห์ ปรับปริมาตรด้วยเอทานอล 500 ไมโครลิตร จากนั้นนำไปวิเคราะห์หาปริมาณตะกั่วด้วยเทคนิค ETAAS โดยฉีดสารตัวอย่าง ปริมาตร 10 ไมโครลิตร และใช้ $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ ความเข้มข้น 1000 มิลลิกรัมต่อลิตร เป็นตัวเคมีคัลไมดิไฟเออร์ปริมาตร 5 ไมโครลิตร โดยเลือกใช้รูปแบบ Co-injection

3.2 การศึกษาปริมาตรตัวทำละลายอินทรีย์สกัด 1-undecanol ที่เหมาะสม

ทำการทดลองตามข้อ 3.1 โดยเติมตัวทำละลายอินทรีย์สกัด 1-undecanol ปริมาตร 20, 50, 70, 90, 120 และ 150 ไมโครลิตร ตามลำดับ

3.3 การศึกษาพีเอชที่เหมาะสม

ทำการทดลองตามข้อ 2.1.1 โดยปรับ pH ให้เท่ากับ 2 และ 3 ด้วยสารละลายกรดไนตริกความเข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร, ปรับ pH ให้เท่ากับ 4, 5 และ 6 ด้วยสารละลายบัฟเฟอร์แอมโมเนียมอะซิเตตความเข้มข้น 0.2 โมลต่อลิตร, ปรับ pH ให้เท่ากับ 7 และ 8 ด้วยสารละลายบัฟเฟอร์ฟอสเฟต ความเข้มข้น 0.2 โมลต่อลิตร, ปรับ pH ให้เท่ากับ 9 และ 10 ด้วยสารละลายบัฟเฟอร์แอมโมเนียมคลอไรด์ ความเข้มข้น 0.2 โมลต่อลิตร และปรับ pH ให้เท่ากับ 11 และ 12 ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร ตามลำดับ โดยเติมตัวทำละลายอินทรีย์สกัด 1-undecanol ปริมาตร 90 ไมโครลิตร

3.4 การศึกษาผลของความเข้มข้นของตัวคีเลต PAN

ทำการทดลองตามข้อ 3.1 โดยปรับ pH ให้เท่ากับ 9 ด้วยสารละลายบัฟเฟอร์แอมโมเนียม-คลอไรด์ความเข้มข้น 0.2 โมลต่อลิตร จากนั้นเติมตัวคีเลต PAN ความเข้มข้น 0.1, 0.5, 1.0, 3.0, 5.0, 10.0 มิลลิโมลต่อลิตร ปริมาตร 0.5 มิลลิลิตร ตามลำดับ เพื่อให้ได้ความเข้มข้นของตัวคีเลต PAN ในสารตัวอย่างเท่ากับ 0.0038, 0.019, 0.038, 0.115, 0.192 และ 0.38 มิลลิโมลต่อลิตร ตามลำดับ โดยเติมตัวทำละลายอินทรีย์ในการสกัด 1-undecanol ปริมาตร 90 ไมโครลิตร

3.5 การศึกษาผลของระยะเวลาที่ใช้ในการสกัด

ทำการทดลองตามข้อ 3.1 โดยปรับ pH ให้เท่ากับ 9 ด้วยสารละลายแอมโมเนียมคลอไรด์บัฟเฟอร์ความเข้มข้น 0.2 โมลต่อลิตร จากนั้นเติมตัวคีเลต PAN ความเข้มข้น 3.0 มิลลิโมลต่อลิตร ปริมาตร 0.5 มิลลิลิตร โดยเติมตัวทำละลายอินทรีย์สกัด 1-undecanol ปริมาตร 90 ไมโครลิตร และศึกษาเวลาในการสกัดเท่ากับ 10, 20, 40, 60, 90 และ 120 นาที ตามลำดับ

3.6 การศึกษาผลของอัตราการคนสารระหว่างการสกัด

ทำการทดลองตามข้อ 3.1 โดยปรับ pH ให้เท่ากับ 9 ด้วยสารละลายบัฟเฟอร์แอมโมเนียมคลอไรด์ความเข้มข้น 0.2 โมลต่อลิตร จากนั้นเติมตัวคีเลต PAN ความเข้มข้น 3.0

มิลลิโมลต่อลิตร ปริมาตร 0.5 มิลลิลิตร เติมตัวทำละลายอินทรีย์สกัด 1-undecanol ปริมาตร 90 ไมโครลิตร โดยใช้ความเร็วรอบในการสกัดเท่ากับ 100, 250, 375, 500, 750, 1000, 1200 และ 1400 รอบต่อนาที ตามลำดับ และใช้เวลาในการสกัดเท่ากับ 40 นาที

3.7 การศึกษาผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการสกัด

ทำการทดลองตามข้อ 3.1 โดยปรับ pH ให้เท่ากับ 9 ด้วยสารละลายบัฟเฟอร์ แอมโมเนียมคลอไรด์ความเข้มข้น 0.2 โมลต่อลิตร จากนั้นเติมตัวคีเลต PAN ความเข้มข้น 3.0 มิลลิโมลต่อลิตร ปริมาตร 0.5 มิลลิลิตร เติมตัวทำละลายอินทรีย์สกัด 1-undecanol ปริมาตร 90 ไมโครลิตร โดยใช้อุณหภูมิในการสกัดเท่ากับ 20, 25 (อุณหภูมิห้อง), 40, 50, 65 และ 80 °C ตามลำดับ โดยใช้ความเร็วรอบในการสกัดเท่ากับ 750 รอบต่อนาที และใช้เวลาในการสกัดเท่ากับ 40 นาที

3.8 การศึกษาผลของการเติมตัวกระจายเฟส

ทำการทดลองตามข้อ 3.1 โดยปรับ pH ให้เท่ากับ 9 ด้วยสารละลายบัฟเฟอร์ แอมโมเนียมคลอไรด์ความเข้มข้น 0.2 โมลต่อลิตร จากนั้นเติมตัวคีเลต PAN ความเข้มข้น 3.0 มิลลิโมลต่อลิตร ปริมาตร 0.5 มิลลิลิตร โดยไม่มีการเติมตัวกระจายเฟส และเติม acetonitrile, ethanol และ methanol ตามลำดับ จากนั้นเติมตัวทำละลายอินทรีย์สกัด 1-undecanol ปริมาตร 90 ไมโครลิตร โดยใช้อุณหภูมิในการสกัดเท่ากับ 50 °C ใช้ความเร็วรอบในการสกัดเท่ากับ 750 รอบต่อนาที และใช้เวลาในการสกัดเท่ากับ 40 นาที

3.9 การศึกษาผลของการเติมเกลือโพแทสเซียมคลอไรด์และเกลือโซเดียมคลอไรด์

ทำการทดลองตามข้อ 3.1 เติมเกลือโพแทสเซียมคลอไรด์และเกลือโซเดียมคลอไรด์ ปริมาณ 0, 0.013, 0.065, 0.13, 0.39 และ 0.65 กรัม เพื่อให้ได้ความเข้มข้นของสารละลายเกลือ เท่ากับ 0, 0.1, 0.5, 1.0, 3.0 และ 5.0 ร้อยละโดยมวลต่อปริมาตรตามลำดับ จากนั้นปรับ pH ให้เท่ากับ 9 ด้วยสารละลายบัฟเฟอร์แอมโมเนียมคลอไรด์ความเข้มข้น 0.2 โมลต่อลิตร เติมตัวคีเลต PAN ความเข้มข้น 3.0 มิลลิโมลต่อลิตร ปริมาตร 0.5 มิลลิลิตร เติมตัวทำละลายอินทรีย์สกัด 1-undecanol ปริมาตร 90 ไมโครลิตร โดยใช้อุณหภูมิในการสกัดเท่ากับ 50 °C ใช้ความเร็วรอบในการสกัดเท่ากับ 750 รอบต่อนาที และใช้เวลาในการสกัดเท่ากับ 40 นาที

3.10 การศึกษาช่วงความเป็นเส้นตรงของกราฟมาตรฐานตะกั่ว ในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ETAAS

เตรียมสารละลายมาตรฐานตะกั่วความเข้มข้น 100 และ 1000 ไมโครกรัมต่อลิตร เพื่อให้เครื่อง ETAAS เตรียมสารละลายเป็นความเข้มข้น 20, 40, 60, 80, 100, 200, 400,

600, 800 และ 1000 ไมโครกรัมต่อลิตร ตามลำดับ จากนั้นวัดค่าการดูดกลืนแสงเพื่อศึกษาความเป็นเส้นตรงของกราฟมาตรฐานด้วยเทคนิค ETAAS

3.11 การศึกษาประสิทธิภาพในการเพิ่มความเข้มข้นของตะกั่ว

เตรียมสารละลายมาตรฐานตะกั่ว โดยแบ่งออกเป็น 2 ชุด ดังต่อไปนี้

ชุดที่ 1: กราฟมาตรฐานของตะกั่วโดยเทคนิค ETAAS

เตรียมสารละลายมาตรฐานตะกั่วความเข้มข้น 100 ไมโครกรัมต่อลิตร เพื่อให้เครื่อง ETAAS เตรียมสารละลายเป็นความเข้มข้น 20, 40, 60, 80, และ 100 ไมโครกรัมต่อลิตร ตามลำดับ จากนั้นวัดค่าการดูดกลืนแสงในรูปของพื้นที่ใต้พีคด้วยเครื่อง ETAAS สร้างกราฟมาตรฐานและหาสมการเส้นตรงจากกราฟมาตรฐานและค่า R^2

ชุดที่ 2: กราฟมาตรฐานของตะกั่วโดยการสกัดแบบ SFODME-ETAAS

ปิเปตสารละลายมาตรฐานตะกั่ว 1000 ไมโครกรัมต่อลิตร มาในปริมาตร 250, 500, 750, 1000 และ 1500 ไมโครลิตร ตามลำดับ ลงในขวดปรับปริมาตร 50 มิลลิลิตร แล้วปรับปริมาตรสุดท้ายด้วยน้ำปราศจากไอออน เพื่อให้ได้ความเข้มข้นเป็น 5, 10, 15, 20 และ 30 ไมโครกรัมต่อลิตร ตามลำดับ ปิเปตสารละลายมาตรฐานตะกั่วความเข้มข้นต่างๆ ปริมาตร 13 มิลลิลิตร ใส่ลงในขวดแก้วขนาด 15 มิลลิลิตร ปรับ pH ให้เท่ากับ 9 ด้วยสารละลายบัฟเฟอร์แอมโมเนียมคลอไรด์ความเข้มข้น 0.2 โมลต่อลิตร เติมตัวคีเลต PAN ความเข้มข้น 3.0 มิลลิโมลต่อลิตร ปริมาตร 0.5 มิลลิลิตร เติมตัวทำละลายอินทรีย์สกัด 1-undecanol ปริมาตร 90 ไมโครลิตร จากนั้นทำการสกัดตามการทดลองข้อ 3.1 โดยใช้อุณหภูมิในการสกัดเท่ากับ 50 °C ใช้ความเร็วรอบในการสกัดเท่ากับ 750 รอบต่อนาที และใช้เวลาในการสกัดเท่ากับ 40 นาที หลังจากสกัดเสร็จแล้วนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง ETAAS สร้างกราฟมาตรฐานและหาสมการเส้นตรงจากกราฟมาตรฐานและค่า R^2 จากนั้นคำนวณหาค่าประสิทธิภาพในการเพิ่มความเข้มข้น ดังสมการ 3

3.12 การศึกษาขีดจำกัดต่ำสุดในการวิเคราะห์และขีดจำกัดต่ำสุดในการหาปริมาณ

เตรียมสารละลายแบลนด์ โดยปิเปตน้ำปราศจากไอออนมา 13 มิลลิลิตร ใส่ลงในขวดแก้วขนาด 25 มิลลิลิตร จำนวน 20 ขวด ปรับ pH ให้เท่ากับ 9 ด้วยสารละลายบัฟเฟอร์แอมโมเนียม-คลอไรด์ความเข้มข้น 0.2 โมลต่อลิตร เติมตัวคีเลต PAN ความเข้มข้น 3.0 มิลลิโมลต่อลิตร ปริมาตร 0.5 มิลลิลิตร เติมตัวทำละลายอินทรีย์สกัด 1-undecanol ปริมาตร 90 ไมโครลิตร จากนั้นทำการสกัดตามการทดลองข้อ 3.1 โดยใช้อุณหภูมิในการสกัดเท่ากับ 50 °C ใช้ความเร็วรอบในการสกัดเท่ากับ 750 รอบต่อนาที และใช้เวลาในการสกัดเท่ากับ 40 นาที หลังจากสกัดเสร็จแล้วนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง ETAAS หาค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน สำหรับใช้

คำนวณหาค่าขีดจำกัดต่ำสุดในการวิเคราะห์และขีดจำกัดต่ำสุดในการหาปริมาณ ตามสมการ 4 และ 5 โดยใช้ค่าความชันของกราฟมาตรฐานที่ได้จากสมการเส้นตรง ในข้อ 3.11

3.13 การศึกษาความแม่นยำในการวิเคราะห์ด้วยค่าร้อยละของส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์

เตรียมสารละลายมาตรฐานตะกั่วความเข้มข้น 5, 15 และ 30 ไมโครกรัมต่อลิตร โดยปิเปตจากสารละลายมาตรฐานตะกั่ว 1000 ไมโครกรัมต่อลิตร มาในปริมาตร 0.5, 1.5 และ 3.0 มิลลิลิตร ตามลำดับ ลงในขวดปรับปริมาตร 100 มิลลิลิตร แล้วปรับปริมาตรสุดท้ายด้วยน้ำปราศจากไอออน จากนั้นปิเปตสารละลายมาตรฐานตะกั่วที่ความเข้มข้นต่างๆ มา 13 มิลลิลิตร โดยให้ความเข้มข้นละ 6 ขวด ปรับ pH ให้เท่ากับ 9 ด้วยสารละลายแอมโมเนียมคลอไรด์บัฟเฟอร์ ความเข้มข้น 0.2 โมลต่อลิตร เติมตัวคีเลต PAN ความเข้มข้น 3.0 มิลลิโมลต่อลิตร ปริมาตร 0.5 มิลลิลิตร เติมตัวทำละลายอินทรีย์สกัด 1-undecanol ปริมาตร 90 ไมโครลิตร จากนั้นทำการสกัดตามการทดลองข้อ 3.1 โดยใช้อุณหภูมิในการสกัดเท่ากับ 50 °C ใช้ความเร็วรอบในการสกัดเท่ากับ 750 รอบต่อนาที และใช้เวลาในการสกัดเท่ากับ 40 นาที หลังจากสกัดเสร็จแล้วนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง ETAAS หาค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน สำหรับใช้คำนวณหาค่าความแม่นยำในการวิเคราะห์ที่ระดับความเข้มข้นต่างๆ ดังสมการ 6

4. การวิเคราะห์หาปริมาณตะกั่วในตัวอย่างน้ำและตัวอย่างสมุนไพรไทย และตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีการวิเคราะห์

ในการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีการวิเคราะห์ ทำได้โดยหาปริมาณตะกั่วในตัวอย่างน้ำโดยอาศัยวิธี Calibration method หาปริมาณตะกั่วในตัวอย่างสมุนไพรโดยอาศัยวิธี Addition calibration method และศึกษาการหาค่าร้อยละการกลับคืนของตะกั่ว ซึ่งมีขั้นตอนในการวิเคราะห์ ดังนี้

4.1 การวิเคราะห์หาปริมาณตะกั่วในตัวอย่างน้ำดื่มบรรจุขวด

เก็บตัวอย่างน้ำดื่มบรรจุขวดมา 5 ตัวอย่างแล้วทำการปิเปตตัวอย่างน้ำดื่มบรรจุขวดมา 13 มิลลิลิตร ใส่ลงในขวดแก้วขนาด 15 มิลลิลิตร ตัวอย่างละ 9 ขวด โดยแบ่งตัวอย่างน้ำดื่มข้างต้นออกเป็น 3 ชุด สำหรับศึกษาค่าร้อยละการกลับคืน ดังนี้

ชุดที่ 1: นำตัวอย่างน้ำดื่มบรรจุขวดโดยปิเปตใส่ลงในขวดแก้วปริมาณ 13 มิลลิลิตร ทำการทดลองซ้ำ 3 ครั้ง โดยไม่มีการเติมสารละลายมาตรฐานตะกั่ว

ชุดที่ 2: นำตัวอย่างน้ำดื่มบรรจุขวดโดยปิเปตใส่ลงในขวดแก้ว ทำซ้ำ 3 ครั้ง เติมสารละลายมาตรฐานตะกั่วความเข้มข้น 1000 ไมโครกรัมต่อลิตร ปริมาตร 65 ไมโครลิตร เพื่อให้มีความเข้มข้นสุดท้ายเป็น 5.0 ไมโครกรัมต่อลิตร สำหรับหาค่าร้อยละการกลับคืน

ชุดที่ 3: นำตัวอย่างน้ำดื่มบรรจุขวดโดยปิเปตใส่ในขวดแก้ว ทำซ้ำ 3 ครั้ง เติมสารละลายมาตรฐานตะกั่วความเข้มข้น 1000 ไมโครกรัมต่อลิตร ปริมาตร 195 ไมโครลิตร เพื่อให้มีความเข้มข้นสุดท้ายเป็น 15.0 ไมโครกรัมต่อลิตร สำหรับหาค่าร้อยละการกลับคืน

ปรับ pH ให้เท่ากับ 9 ด้วยสารละลายบัฟเฟอร์แอมโมเนียมคลอไรด์ความเข้มข้น 0.2 โมลต่อลิตร เติมตัวคีเลต PAN ความเข้มข้น 3.0 มิลลิโมลต่อลิตร ปริมาตร 0.5 มิลลิลิตร เติมตัวทำละลายอินทรีย์สกัด 1-undecanol ปริมาตร 90 ไมโครลิตร จากนั้นทำการสกัดตามการทดลองข้อ 3.1 โดยใช้อุณหภูมิในการสกัดเท่ากับ 50 °C ใช้ความเร็วรอบในการสกัดเท่ากับ 750 รอบต่อนาที และใช้เวลาในการสกัดเท่ากับ 40 นาที หลังจากนั้นนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง ETAAS ทำการคำนวณหาค่าร้อยละการกลับคืน ดังสมการ 7

4.2 การวิเคราะห์หาปริมาณตะกั่วในตัวอย่างน้ำประปา

ในตัวอย่างน้ำประปา 5 ตัวอย่าง ให้ทำการทดลองเช่นเดียวกับการทดลองที่ 4.1

4.3 การวิเคราะห์หาปริมาณตะกั่วในตัวอย่างสมุนไพรไทย

เก็บตัวอย่างสมุนไพรไทยมา 10 ชนิด จำนวนทั้งหมด 20 ตัวอย่าง (สมุนไพรชนิดละ 2 ตัวอย่าง) แล้วนำมาสกัดตะกั่วในตัวอย่างสมุนไพรไทย โดยแบ่งออกเป็นชุดการทดลองดังต่อไปนี้

ชุดที่ 1 สำหรับทำกราฟมาตรฐานแบบ Addition calibration method

ชั่งตัวอย่างสมุนไพรไทยชนิดต่างๆ น้ำหนัก 0.0100 กรัม ในปิเปกเกอร์ขนาด 25 มิลลิลิตร ทั้งหมด 12 ปิเปกเกอร์ โดยแบ่งตัวอย่างออกเป็น 4 ชุด เติมกรดไนตริกเข้มข้น 65% ปริมาตร 3 มิลลิลิตร และเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เข้มข้น 30% ปริมาตร 1 มิลลิลิตร ปิดด้วยกระดาษฟิวส์แล้วให้ความร้อนด้วย hot plate ในช่วงอุณหภูมิ 80 – 120 °C เมื่อสังเกตเห็นควันสีน้ำตาลแดงเกิดขึ้นให้ทำการเปิดกระดาษฟิวส์ออก จากนั้นให้ความร้อนอย่างต่อเนื่องจนควันสีน้ำตาลแดงจางหายไปและสารละลายเกือบแห้ง กรองด้วยกระดาษกรองเบอร์ 1 และปรับปริมาตรสุดท้ายเป็น 25 มิลลิลิตร จากนั้นปิเปตสารละลายที่ได้มา 13 มิลลิลิตร ลงใส่ขวดแก้วสกัดขนาด 15 มิลลิลิตร จากนั้นเติมสารละลายมาตรฐานตะกั่วความเข้มข้น 1000 ไมโครกรัมต่อลิตร ปริมาตร 0, 65, 130 และ 195 ไมโครลิตร เพื่อให้ได้ความเข้มข้นเป็น 0, 5, 10 และ 15 ไมโครกรัมต่อลิตร ตามลำดับ ปรับ pH ให้เท่ากับ 9 ด้วยสารละลายแอมโมเนียมคลอไรด์บัฟเฟอร์ความเข้มข้น 0.2 โมลต่อลิตร เติมตัวคีเลต PAN ความเข้มข้น 3.0 มิลลิโมลต่อลิตร ปริมาตร 0.5 มิลลิลิตร เติมตัวทำละลายอินทรีย์สกัด 1-undecanol ปริมาตร 90 ไมโครลิตร จากนั้นทำการสกัดตามการทดลองข้อ 3.1 โดยใช้อุณหภูมิในการสกัดเท่ากับ 50 °C ใช้ความเร็วรอบในการสกัดเท่ากับ 750 รอบต่อนาที และใช้เวลาในการสกัดเท่ากับ 40 นาที หลังจากสกัดเสร็จแล้วนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสง

ด้วยเครื่อง ETAAS เพื่อสร้างเป็นกราฟมาตรฐานแบบ Addition calibration method สำหรับหาความเข้มข้นของตะกั่วในสมุนไพรแต่ละชนิด

ชุดที่ 2: สำหรับวิเคราะห์หาปริมาณตะกั่วในตัวอย่างสมุนไพรไทยแต่ละชนิด

ซึ่งตัวอย่างสมุนไพรไทยชนิดต่างๆ น้ำหนัก 0.0100 กรัม ในบีกเกอร์ขนาด 25 มิลลิลิตร ทั้งหมด 3 บีกเกอร์ ทำการย่อยตัวอย่างเช่นเดียวกับชุดที่ 1 จากนั้นทำการสกัดตามการทดลองข้อ 3.1 โดยใช้อุณหภูมิในการสกัดเท่ากับ 50 °C ใช้ความเร็วรอบในการสกัดเท่ากับ 750 รอบต่อนาที และใช้เวลาในการสกัดเท่ากับ 40 นาที หลังจากสกัดเสร็จแล้วนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง ETAAS เพื่อหาความเข้มข้นของตะกั่วในสมุนไพรในตัวอย่างแต่ละชนิด

ชุดที่ 3: สำหรับวิเคราะห์หาปริมาณตะกั่วในตัวอย่างสมุนไพรไทยแต่ละชนิด เพื่อศึกษาค่าร้อยละการกลับคืน

ซึ่งตัวอย่างสมุนไพรไทยชนิดต่างๆ น้ำหนัก 0.0100 กรัม ในบีกเกอร์ขนาด 25 มิลลิลิตร ทั้งหมด 6 บีกเกอร์ เติมสารละลายมาตรฐานตะกั่วความเข้มข้น 1000 ไมโครกรัมต่อลิตร ปริมาตร 125 และ 250 ไมโครลิตร เพื่อให้มีความเข้มข้นเป็น 5 และ 10 ไมโครกรัมต่อลิตร ตามลำดับ สำหรับศึกษาหาค่าร้อยละการกลับคืน โดยแบ่งตัวอย่างออกเป็น 2 ชุด ทำการย่อยตัวอย่างเช่นเดียวกับชุดที่ 1 จากนั้นทำการสกัดตามการทดลองข้อ 3.1 โดยใช้อุณหภูมิในการสกัดเท่ากับ 50 °C ใช้ความเร็วรอบในการสกัดเท่ากับ 750 รอบต่อนาที และใช้เวลาในการสกัดเท่ากับ 40 นาที หลังจากสกัดเสร็จแล้วนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง ETAAS ทำการคำนวณหาความเข้มข้นโดยเทียบกับ Addition calibration curve ของสมุนไพรชนิดเดียวกัน (องค์ประกอบเดียวกัน) และหาค่าร้อยละการกลับคืน ดังสมการ 7

4.4 การศึกษาผลของไอออนรบกวนต่างๆ

ทำการทดลองตามข้อ 3.1 โดยเติมสารละลายโลหะชนิดต่างๆ ความเข้มข้น 1000 ไมโครกรัมต่อลิตร, 10.0 และ 100 และ 1000 มิลลิกรัมต่อลิตร ด้วยปริมาตร 130, 130, 130 และ 130 ไมโครลิตร เพื่อให้ได้ความเข้มข้นเป็น 10.0, 100, 1000 ไมโครกรัมต่อลิตร และ 10 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 13 มิลลิลิตร ซึ่งได้ค่าอัตราส่วนของสารที่ต้องการวิเคราะห์ต่อไอออนรบกวน ที่ 1:1, 1:10, 1:100 และ 1:1000 ตามลำดับ ก่อนการเติมตัวคีเลต PAN และใช้ตัวทำละลายอินทรีย์เป็น 1-undecanol ซึ่งการรบกวนจากโลหะสามารถพิจารณาจากค่าร้อยละการกลับคืนที่มีความแตกต่างเท่ากับ $\pm 5\%$ จาก 100% โดยเทียบกับค่าร้อยละการกลับคืนของการสกัดสารมาตรฐานตะกั่วที่ความเข้มข้น 10.0 ไมโครกรัมต่อลิตร

บทที่ 4

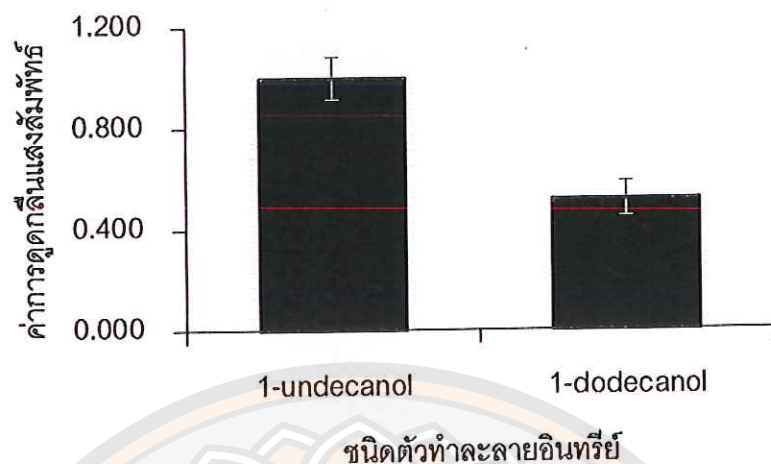
ผลการทดลอง

ในบทนี้ได้อธิบายถึงผลการทดลองจากการใช้วิธีการสกัดแบบ SFODME สำหรับการวิเคราะห์ปริมาณตะกั่วและแคดเมียมในตัวอย่างน้ำและสมุนไพรไทย และตรวจวัดด้วยเทคนิค ETAAS ซึ่งได้มีการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมที่ใช้ในการสกัดแบบ SFODME ได้แก่ ตัวทำละลาย อินทรีย์ที่ใช้สกัดและปริมาตรที่เหมาะสม พีเอช ความเข้มข้นของตัวคีเลต PAN ระยะเวลาที่ใช้ในการสกัด อัตราการคนสารระหว่างการสกัด อุณหภูมิที่ใช้ในการสกัด การเติมตัวกระจายเฟส การเติมเกลือโพแทสเซียมคลอไรด์และเกลือโซเดียมคลอไรด์ นอกจากนี้ยังได้มีการศึกษาหาความสามารถในการวิเคราะห์ การตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีการวิเคราะห์ และนำเทคนิคที่พัฒนาขึ้นได้นั้น วิเคราะห์หาปริมาณตะกั่วและแคดเมียมในตัวอย่างน้ำและสมุนไพรไทย

ผลการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการสกัดโดยใช้เทคนิค SFODME สำหรับการหาปริมาณแคดเมียมในตัวอย่างน้ำและสมุนไพรไทย

1. ผลการศึกษานิตตัวทำละลายอินทรีย์ในการสกัดที่เหมาะสม

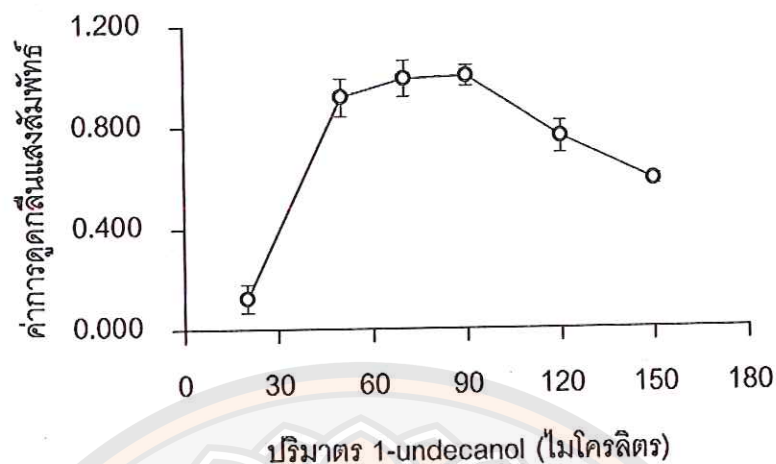
การเลือกตัวทำละลายอินทรีย์สกัดที่เหมาะสม ถือเป็นปัจจัยหลักที่มีผลต่อการสกัดด้วยเทคนิค SFODME ซึ่งการเลือกตัวทำละลายอินทรีย์สกัดนั้นขึ้นกับปัจจัยหลายประการ เช่น จะต้องเป็นตัวทำละลายอินทรีย์ที่ไม่ละลายน้ำ ระเหยยาก มีความหนาแน่นต่ำ ค่าการดูดกลืนแสงที่ได้จะต้องไม่รบกวนกับตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์ และจุดหลอมเหลวใกล้เคียงกับอุณหภูมิห้อง (อยู่ในช่วง 10 – 30 °C) ซึ่งการทดลองนี้ได้ศึกษาเปรียบเทียบระหว่างการใช้ 1-dodecanol และ 1-undecanol เป็นตัวทำละลายอินทรีย์ในการสกัด (Ghambarian, 2013) จากผลการทดลองในภาพ 12 พบว่า 1-undecanol ให้ค่าการดูดกลืนแสงที่มากกว่า จึงเลือกตัวทำละลายอินทรีย์สกัดนี้เพื่อใช้ในการศึกษาขั้นต่อไป



ภาพ 12 ผลของชนิดตัวทำละลายอินทรีย์สกัดที่มีต่อการสกัดด้วยเทคนิค SFODME โดยใช้สารละลายมาตรฐาน Cd(II) 0.5 ไมโครกรัมต่อลิตร ปริมาตร 13 มิลลิลิตร, pH 9, PAN 3.0 มิลลิโมลต่อลิตร ปริมาตร 0.5 มิลลิลิตร, 325 รอบต่อนาที ระยะเวลาในการสกัด 30 นาที ที่อุณหภูมิห้อง

2. ผลการศึกษาปริมาณตัวทำละลายอินทรีย์ในการสกัด 1-undecanol

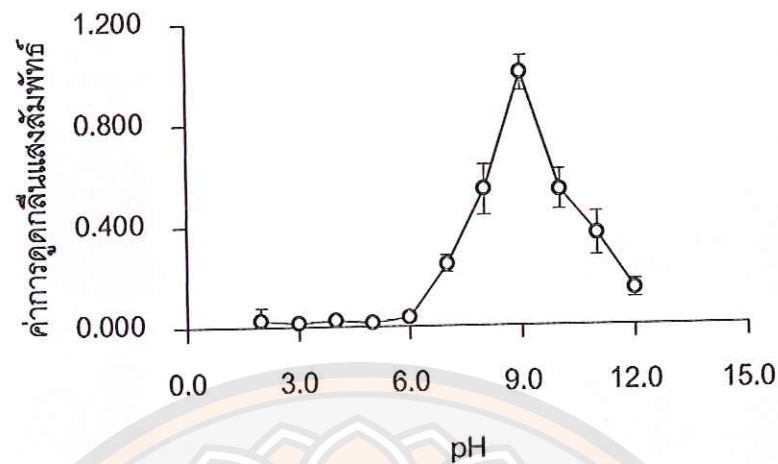
สำหรับการศึกษาปริมาณที่เหมาะสมของตัวทำละลายอินทรีย์ในการสกัด ได้ทำการศึกษาปริมาณของ 1-undecanol ในช่วง 20 – 150 ไมโครลิตร จากผลการทดลองใน ภาพ 13 พบว่า เมื่อเพิ่มปริมาณตัวทำละลายอินทรีย์สกัดมากขึ้น ค่าการดูดกลืนแสงที่ได้จะมากขึ้นตามไปด้วยจนถึงปริมาณ 90 ไมโครลิตร และหลังจากนั้นค่าการดูดกลืนแสงที่ได้จะเริ่มลดลง โดยเมื่อพิจารณาจากค่าแฟคเตอร์ในการเพิ่มความเข้มข้น (Preconcentration factor) แล้วจะพบว่า เมื่อปริมาณสุดท้ายของสารตัวอย่างก่อนนำไปทำการวิเคราะห์เพิ่มมากขึ้น ค่าแฟคเตอร์ในการเพิ่มความเข้มข้นที่คำนวณได้จะลดลง ซึ่งตรงกับผลการทดลอง คือ เมื่อเพิ่มปริมาณของตัวทำละลายอินทรีย์สกัดมากขึ้น ค่าการดูดกลืนแสงที่ได้จะเริ่มลดลง ดังนั้นจึงเลือกปริมาณของตัวทำละลายอินทรีย์สกัด 90 ไมโครลิตร เป็นปริมาณที่เหมาะสมในการทดลองนี้ โดยได้ค่าแฟคเตอร์ในการเพิ่มความเข้มข้นของการสกัด คือ 22.03



ภาพ 13 ผลของปริมาณตัวทำละลายอินทรีย์สกัดที่มีต่อการสกัดด้วยเทคนิค SFODME โดยการใช้สารละลายมาตรฐาน Cd(II) 0.5 ไมโครกรัมต่อลิตร ปริมาตร 13 มิลลิลิตร, pH 9, PAN 3.0 มิลลิโมลต่อลิตร ปริมาตร 0.5 มิลลิลิตร, 325 รอบต่อนาที ระยะเวลาในการสกัด 30 นาที ที่อุณหภูมิห้อง

3. ผลการศึกษาพีเอชที่เหมาะสม

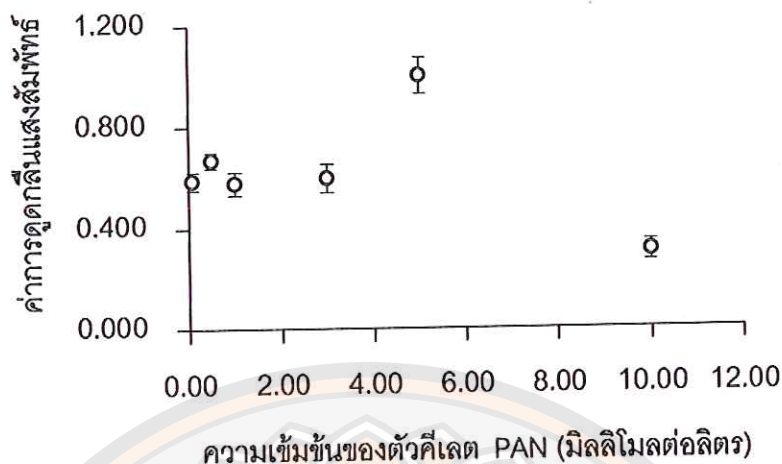
ในเทคนิค SFODME จำเป็นต้องมีการเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโลหะและตัวคีเลต เพื่อให้สารตัวอย่างถูกสกัดเข้าไปอยู่ในชั้นตัวทำละลายอินทรีย์ที่ใช้สกัด pH จึงถือว่ามีบทบาทสำคัญเป็นอย่างมากต่อการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน ซึ่งจากการศึกษางานวิจัย พบว่าค่า pH ที่เหมาะสมสำหรับเกิดสารประกอบเชิงซ้อน Cd-PAN อยู่ที่ pH = 7.5 นอกจากนี้ค่า pH ยังมีผลต่อความเสถียรต่อสารประกอบเชิงซ้อน (Formation constant; K_f สูง) สำหรับงานวิจัยนี้ศึกษาในช่วง pH 2 - 12 จากผลการทดลองในภาพ 14 พบว่า ที่ pH 9 ให้ค่าการดูดกลืนแสงในการวิเคราะห์มากที่สุด จึงจะเห็นว่าทั้งนี้ค่า pH ที่เหมาะสมนั้นจะขึ้นกับสถานะในการสกัดอื่นๆ ด้วย ดังนั้น จึงเลือกค่า pH ของสารละลายตัวอย่างเท่ากับ 9 เพื่อใช้ศึกษาในขั้นต่อไป



ภาพ 14 ผลของ pH ที่มีต่อการสกัดด้วยเทคนิค SFODME โดยการใช้สารละลายมาตรฐาน Cd(II) 0.5 ไมโครกรัมต่อลิตร ปริมาตร 13 มิลลิลิตร, PAN 3.0 มิลลิโมลต่อลิตร ปริมาตร 0.5 มิลลิลิตร, 1-undecanol ปริมาตร 90 ไมโครลิตร, 325 รอบต่อนาที ระยะเวลาในการสกัด 30 นาที ที่อุณหภูมิห้อง

4. ผลของการศึกษาความเข้มข้นของตัวคีเลต PAN ที่เหมาะสม

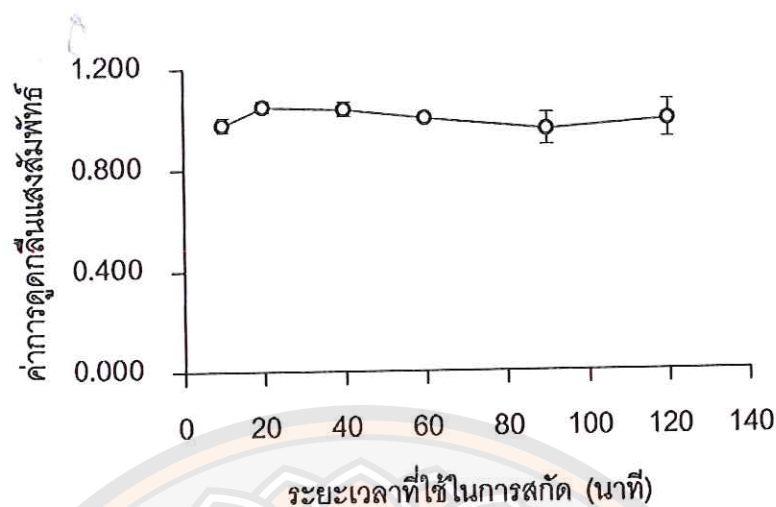
จากการศึกษาความเข้มข้นของ PAN ในช่วง 0.1 – 10 มิลลิโมลต่อลิตร ในการสกัดแบบ SFODME เพื่อศึกษาว่าในการสกัดมีตัวคีเลตมากพอสำหรับเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับแคดเมียม โดยความเข้มข้นของสารละลาย PAN ที่เหมาะสมในการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับแคดเมียม ต้องมีอัตราส่วนที่พอดี หรือมีปริมาณ PAN ที่มากเกินไปสำหรับการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน โดยมีอัตราส่วนจำนวนโมลในการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างแคดเมียมกับ PAN เท่ากับ 1:2 จากผลการทดลองในภาพ 15 พบว่า ที่ความเข้มข้นของ PAN 5.0 มิลลิโมลต่อลิตร ให้ค่าการดูดกลืนแสงในการวิเคราะห์มากที่สุด เมื่อใช้ปริมาณของ PAN 0.5 มิลลิลิตร คิดเป็นความเข้มข้นของ PAN ในสารตัวอย่างคือ 0.192 มิลลิโมลต่อลิตร จึงได้เลือกค่านี้เป็นค่าที่เหมาะสมเพื่อใช้ในการศึกษาขั้นต่อไป



ภาพ 15 ผลของความเข้มข้น PAN ที่มีต่อการสกัดด้วยเทคนิค SFODME โดยการให้สารละลายมาตรฐาน Cd(II) 0.5 ไมโครกรัมต่อลิตร ปริมาตร 13 มิลลิลิตร, pH 9, 1-undecanol ปริมาตร 90 ไมโครลิตร, 325 รอบต่อนาที ระยะเวลาในการสกัด 30 นาที ที่อุณหภูมิห้อง

5. ผลของระยะเวลาที่ใช้ในการสกัด

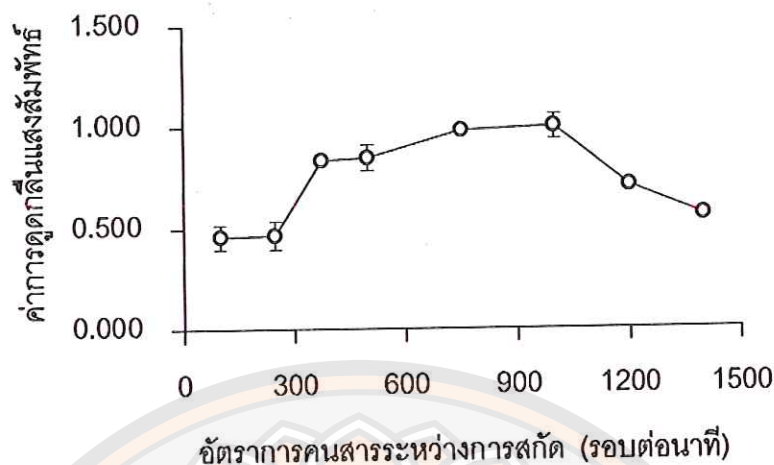
เพื่อศึกษาว่าในการทดลองสามารถสกัดสารประกอบเชิงซ้อน Cd-PAN ให้อยู่ในชั้นของตัวทำละลายอินทรีย์ได้มากที่สุดโดยเทคนิค SFODME จึงจำเป็นต้องศึกษาระยะเวลาที่ใช้ในการสกัด โดยทำการศึกษาในช่วงเวลา 10 – 120 นาที จากผลการทดลองตามภาพ 16 พบว่าเมื่อเพิ่มระยะเวลาในการสกัด จะได้ค่าการดูดกลืนแสงที่สูงมากขึ้น และเริ่มลดลงเมื่อเกิน 60 นาที ถึงแม้ว่าที่ระยะเวลาในการสกัด 60 นาที จะให้ค่าการดูดกลืนแสงสูงสุด แต่ผลการทดลองที่ได้ให้ค่าการดูดกลืนแสงการวิเคราะห์ไม่แตกต่างกันเมื่อใช้ระยะเวลาในการสกัด 20 นาที ดังนั้น จึงได้เลือกระยะเวลาในการสกัด 20 นาที เพื่อใช้ในการทดลองในขั้นต่อไป



ภาพ 16 ผลของระยะเวลาที่มีต่อการสกัดด้วยเทคนิค SFODME โดยการให้สารละลายมาตรฐาน Cd(II) 0.5 ไมโครกรัมต่อลิตร ปริมาตร 13 มิลลิลิตร, pH 9, PAN 5.0 มิลลิโมลต่อลิตร ปริมาตร 0.5 มิลลิลิตร, 1-undecanol ปริมาตร 90 ไมโครลิตร, 325 รอบต่อนาที ที่อุณหภูมิห้อง

6. ผลของอัตราการคนสารระหว่างการสกัด

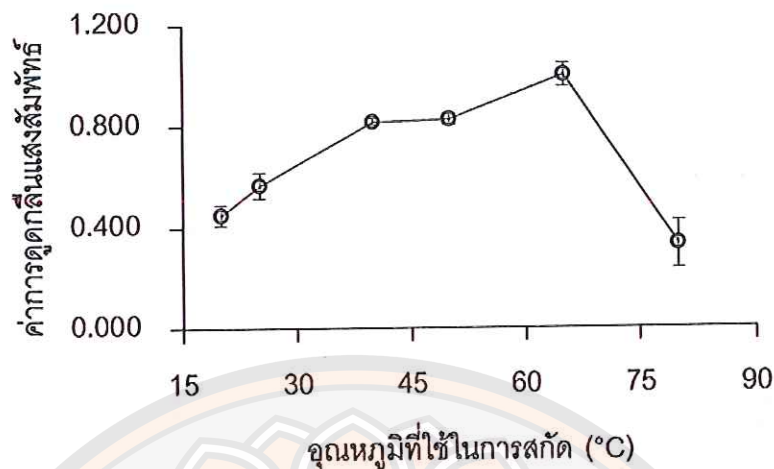
ในเทคนิค SFODME นั้น การคนสารละลายถือเป็นปัจจัยที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการสกัดเป็นอย่างมาก จากทฤษฎีฟิล์ม โดยการเพิ่มอัตราเร็วในการคนสารนั้นจะทำให้ในชั้นสารละลายตัวอย่างมีความหนาที่เปลี่ยนไป ทำให้เกิดการถ่ายโอนสารระหว่างเฟสได้ดีมากขึ้น โดยทำการทดลองที่ความเร็วรอบ 250 – 1400 รอบต่อนาที จากผลการทดลองในภาพ 17 พบว่าเมื่อเพิ่มความเร็วรอบทำให้ได้ค่าการดูดกลืนแสงในการวิเคราะห์มากขึ้นจนถึง 1000 รอบต่อนาที แต่เมื่อคนสารละลายในอัตราเร็วที่มากขึ้น ทำให้หยดตัวทำละลายสกัดเกิดการกระจายตัว ทำให้แยกเฟสของตัวทำละลายอินทรีย์ได้ยากขึ้น จึงส่งผลให้ค่าการดูดกลืนแสงลดลง ดังนั้น การทดลองนี้จึงเลือกใช้ความเร็วรอบ 1000 รอบต่อนาที เพื่อใช้ในการทดลองต่อไป



ภาพ 17 ผลของอัตราการคนสารที่มีต่อการสกัดด้วยเทคนิค SFODME โดยการใส่สารละลายมาตรฐาน Cd(II) 0.5 ไมโครกรัมต่อลิตร ปริมาตร 13 มิลลิลิตร, pH 9, PAN 5.0 มิลลิโมลต่อลิตร ปริมาตร 0.5 มิลลิลิตร, 1-undecanol ปริมาตร 90 ไมโครลิตร, ระยะเวลาในการสกัด 20 นาที ที่อุณหภูมิห้อง

7. ผลของอุณหภูมิในการสกัด

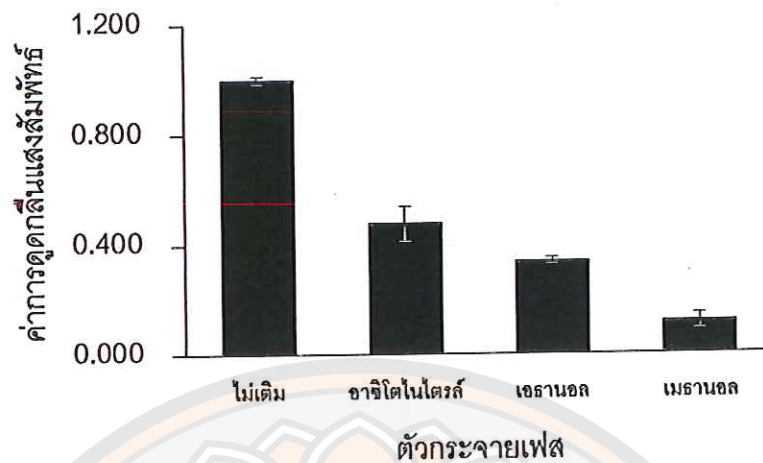
โดยปกติแล้วเทคนิค SFODME จะมีประสิทธิภาพในการสกัดที่ดีขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงมากขึ้นเนื่องจากผลทางจลนศาสตร์ โดยทำการทดลองสกัดที่อุณหภูมิ 20 – 80 °C จากผลการทดลองในภาพ 18 พบว่า เมื่ออุณหภูมิในการสกัดมากขึ้น จะเพิ่มค่าการดูดกลืนแสงที่มากขึ้นจนถึงอุณหภูมิ 65 °C อย่างไรก็ตามเมื่อให้อุณหภูมิสูงขึ้น ก็จะทำให้เกิดความดันที่มากเกินไปภายในขวดสกัด เนื่องจากการระเหยของสารละลายที่ต้องการวิเคราะห์และตัวทำละลายอินทรีย์สกัด 1-undecanol ทำให้เกิดความไม่เสถียรในระบบสกัด ดังนั้นอุณหภูมิการสกัดที่เหมาะสมสำหรับการทดลองนี้อยู่ที่ 65 °C



ภาพ 18 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อการสกัดด้วยเทคนิค SFODME โดยการใช้สารละลายมาตรฐาน Cd(II) 0.5 ไมโครกรัมต่อลิตร ปริมาตร 13 มิลลิลิตร, pH 9, PAN 5.0 มิลลิโมลต่อลิตร ปริมาตร 0.5 มิลลิลิตร, 1-undecanol ปริมาตร 90 ไมโครลิตร, ระยะเวลาในการสกัด 20 นาที และอัตราการคนสาร 1000 รอบต่อนาที

8. ผลของการเติมตัวกระจายเฟส

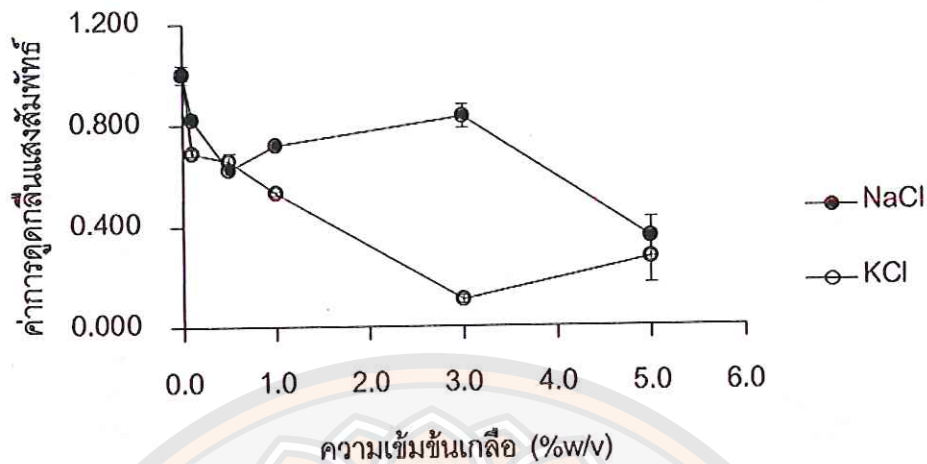
เพื่อให้เกิดประสิทธิภาพในการสกัดที่ดีที่สุด จึงมีการเติมตัวกระจายเฟส เพื่อทำให้เกิดการกระจายตัวทำละลายอินทรีย์ในการสกัดให้ทั่วทั้งสารละลายตัวอย่าง สำหรับตัวกระจายเฟสที่ใช้สำหรับการทดลอง ได้แก่ อาซิโตไนโตรล เอธานอล และเมธานอล จากผลการทดลองดังภาพ 19 พบว่า การไม่เติมตัวกระจายเฟส ให้ค่าการดูดกลืนแสงมากที่สุด ดังนั้นในกระบวนการสกัดจึงไม่จำเป็นต้องเติมตัวกระจายเฟส



ภาพ 19 ผลของการเติมตัวกระจายเฟสในการสกัดด้วยเทคนิค SFODME โดยการใส่สารละลายมาตรฐาน Cd(II) 0.5 ไมโครกรัมต่อลิตร ปริมาตร 13 มิลลิลิตร, pH 9, PAN 5.0 มิลลิโมลต่อลิตร ปริมาตร 0.5 มิลลิลิตร, 1-undecanol ปริมาตร 90 ไมโครลิตร, ระยะเวลาในการสกัด 20 นาที, อัตราการคนสาร 1000 รอบต่อ นาที และอุณหภูมิในการสกัด 65 °C

9. ผลของการเติมเกลือโพแทสเซียมคลอไรด์และเกลือโซเดียมคลอไรด์

การเติมเกลือเข้าไปในสารละลายตัวอย่างสามารถช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการสกัดได้เนื่องจากผลของการเติมเกลือ และช่วยลดการเกิดอิมัลชันในระหว่างชั้นของตัวทำละลายอินทรีย์และชั้นน้ำ โดยจะไปเพิ่มความตึงผิวของชั้นน้ำ ทำให้ความตึงผิวของชั้นน้ำและชั้นตัวทำละลายอินทรีย์มีความแตกต่างกันมากขึ้นจึงทำให้ชั้นทั้งสองเกิดการแยกได้อย่างสมบูรณ์ อีกทั้งการเติมเกลือนั้นจะช่วยเพิ่มความแรงไอออนของชั้นน้ำทำให้แคตไอออนสามารถกระจายตัวได้ดีส่งผลให้จับกับสารประกอบเชิงซ้อนได้ง่าย และถูกสกัดมาที่ยังชั้นของตัวทำละลายอินทรีย์ได้ดีมากขึ้น สำหรับการทดลองนี้เติมเกลือโพแทสเซียมคลอไรด์และเกลือโซเดียมคลอไรด์ที่ความเข้มข้น 0-5 ไร่ย่อยละโดยมวลต่อปริมาตร จากผลการทดลองในภาพ 20 พบว่า การเติมเกลือไม่มีผลต่อประสิทธิภาพในการสกัด ดังนั้นจึงไม่จำเป็นต้องเติมเกลือลงไปในระบบการสกัด

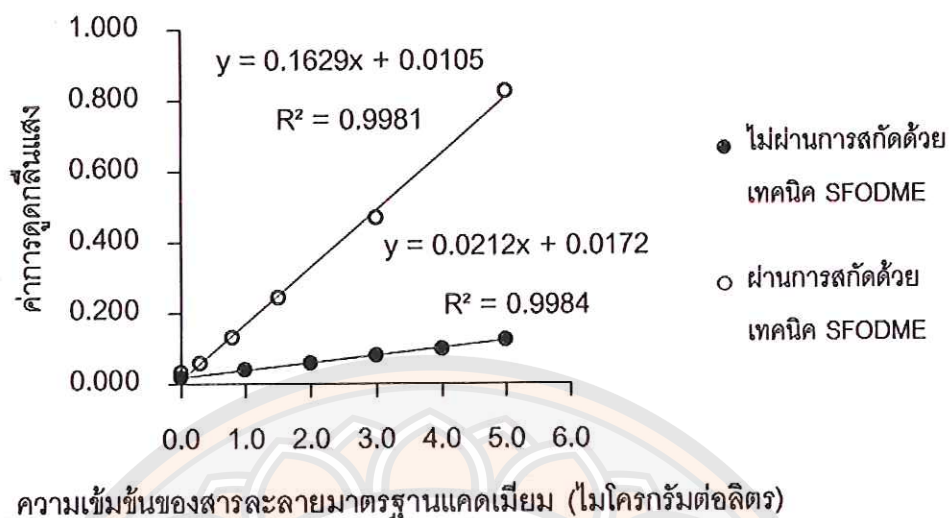


ภาพ 20 ผลของการเติมเกลือโพแทสเซียมคลอไรด์และเกลือโซเดียมคลอไรด์ ในการสกัดด้วยเทคนิค SFODME โดยการใช้สารละลายมาตรฐาน Cd(II) 0.5 ไมโครกรัมต่อลิตร ปริมาตร 13 มิลลิลิตร, pH 9, PAN 5.0 มิลลิโมลต่อลิตร ปริมาตร 0.5 มิลลิลิตร, 1-undecanol ปริมาตร 90 ไมโครลิตร, ระยะเวลาสกัด 20 นาที, อัตราการคนสาร 1000 รอบต่อนาที และอุณหภูมิในการสกัด 65 °C

10. ผลการศึกษาช่วงความเป็นเส้นตรงของกราฟมาตรฐานแคดเมียมโดยการสกัดแบบ SFODME และ ETAAS

จากการศึกษาช่วงความเป็นเส้นตรงของกราฟมาตรฐานแคดเมียมในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ETAAS พบว่า มีช่วงความเป็นเส้นตรงอยู่ในช่วง 0.0 – 5.0 ไมโครกรัมต่อลิตร ซึ่งให้สมการเส้นตรง $y = 0.0212x + 0.0172$, $R^2 = 0.9984$ และค่า Characteristic mass (m_0) = 1.55

ช่วงความเป็นเส้นตรงของกราฟมาตรฐานแคดเมียมในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ETAAS ด้วยเทคนิคการสกัดแบบ SFODME พบว่า มีช่วงความเป็นเส้นตรงอยู่ในช่วง 0.0 – 5.0 ไมโครกรัมต่อลิตร ซึ่งให้สมการเส้นตรง $y = 0.1629x + 0.0105$ และ $R^2 = 0.9981$ ดังภาพ 21



ภาพ 21 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานแคดเมียมกับค่าการดูดกลืนแสง

เมื่อทำการเปรียบเทียบสภาพไวในการวิเคราะห์ซึ่งสามารถพิจารณาได้จากความชันของกราฟมาตรฐาน สามารถคำนวณหาประสิทธิภาพในการเพิ่มความเข้มข้นได้ดังสมการ 3 พบว่าวิธีการสกัดแบบ SFODME มีประสิทธิภาพในการเพิ่มความเข้มข้นในการวิเคราะห์หาแคดเมียมในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ETAAS ได้ถึง 7.68 เท่า และได้ค่าแฟคเตอร์ในการเพิ่มความเข้มข้นเท่ากับ 22.03

11. การศึกษาขีดจำกัดต่ำสุดในการวิเคราะห์และขีดจำกัดต่ำสุดในการหาปริมาณ ทำการศึกษาค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายแบลนด์ จำนวน 20 ขั้ว ในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ETAAS โดยส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานของสารละลายแบลนด์ที่ได้จากการคำนวณมีค่าเท่ากับ 0.00028 เมื่อนำไปคำนวณหาขีดจำกัดต่ำสุดในการวิเคราะห์และขีดจำกัดต่ำสุดในการหาปริมาณดังสมการ 4 และ 5 พบว่า ขีดจำกัดต่ำสุดในการวิเคราะห์ โดยไม่ผ่านและผ่านการสกัดด้วยเทคนิค SFODME มีค่าเท่ากับ 0.0396 และ 0.0052 ไมโครกรัมต่อลิตร และขีดจำกัดต่ำสุดในการหาปริมาณโดยไม่ผ่านและผ่านการสกัดด้วยเทคนิค SFODME มีค่าเท่ากับ 0.132 และ 0.0172 ไมโครกรัมต่อลิตร ตามลำดับ ซึ่งจากผลการทดลองจะเห็นได้ว่าการเพิ่มความเข้มข้นของแคดเมียมด้วยการสกัดแบบ SFODME สามารถวิเคราะห์หาปริมาณแคดเมียมได้ระดับความเข้มข้นที่ต่ำกว่ามากกว่าไม่ผ่านการสกัดด้วยเทคนิค SFODME

12. ผลการศึกษาความแม่นยำในการวิเคราะห์ จากค่าร้อยละส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์

จากการศึกษาความแม่นยำในการวิเคราะห์สำหรับการหาปริมาณแคดเมียมด้วยการสกัดแบบ SFODME จากนั้นตรวจวัดด้วยเทคนิค ETAAS ซึ่งทำการศึกษาสารละลายมาตรฐานแคดเมียม ที่ความเข้มข้น 0.5, 1.0 และ 3.0 ไมโครกรัมต่อลิตร โดยทำการวิเคราะห์จำนวน 6 ซ้ำ จากการศึกษาพบว่า ค่าความแม่นยำในการวิเคราะห์ในรูปของ %RSD จากสมการที่ 6 อยู่ในช่วง 2.66 – 4.25% ซึ่งถือว่ายอมรับได้ในทางเคมีวิเคราะห์

ผลการวิเคราะห์หาปริมาณแคดเมียมในตัวอย่างน้ำและตัวอย่างสมุนไพรไทย และตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีการวิเคราะห์

ภายใต้สภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์หาปริมาณแคดเมียม โดยใช้ตัวคีเลต PAN ด้วยวิธีการสกัดแบบ SFODME และตรวจวัดด้วยเทคนิค ETAAS จากผลการทดลองดังกล่าวข้างต้น ได้นำไปประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณแคดเมียม โดยได้ผลการทดลองดังต่อไปนี้

1. ผลการวิเคราะห์หาปริมาณแคดเมียมในตัวอย่างน้ำดื่มบรรจุขวดและน้ำประปา และค่าร้อยละการกลับคืน ด้วยการสกัดแบบ SFODME

ตาราง 5 ผลการวิเคราะห์หาปริมาณแคดเมียมในตัวอย่างน้ำดื่มบรรจุขวดและน้ำประปา และค่าร้อยละการกลับคืน ด้วยการสกัดแบบ SFODME โดยวิธีเทียบกราฟมาตรฐาน

ตัวอย่าง	สมการเส้นตรง	R^2	ปริมาณที่เติม ($\mu\text{g/L}$)	ปริมาณที่ตรวจพบ ($\mu\text{g/L} \pm \text{SD}$)	ร้อยละการกลับคืน ($\% \pm \text{SD}$)
			0.0	ND*	-
1A	$y = 0.1629x + 0.0105$	0.9981	1.5	1.72 ± 0.06	116.11 ± 4.39
			3.0	3.66 ± 0.15	122.23 ± 0.80

ตาราง 5 (ต่อ)

ตัวอย่าง	สมการเส้นตรง	R ²	ปริมาณ ที่เติม (µg/L)	ปริมาณ ที่ตรวจพบ (µg/L ± SD)	ร้อยละ การกลับคืน (% ± SD)
			0.0	ND*	-
2A	y = 0.1629x + 0.0105	0.9981	1.5	1.56 ± 0.08	104.16 ± 5.87
			3.0	3.27 ± 0.25	109.32 ± 8.49
			0.0	0.14 ± 0.03	-
3A	y = 0.1629x + 0.0105	0.9981	1.5	1.68 ± 0.02	102.54 ± 1.93
			3.0	3.38 ± 0.03	108.02 ± 1.27
			0.0	0.22 ± 0.04	-
4A	y = 0.1629x + 0.0105	0.9981	1.5	1.66 ± 0.04	95.47 ± 2.84
			3.0	3.48 ± 0.02	108.52 ± 0.67
			0.0	0.34 ± 0.06	-
5A	y = 0.1629x + 0.0105	0.9981	1.5	1.78 ± 0.04	96.05 ± 2.79
			3.0	3.48 ± 0.02	104.69 ± 0.80
			0.0	0.20 ± 0.08	-
1B	y = 0.1629x + 0.0105	0.9981	1.5	1.75 ± 0.02	103.17 ± 1.85
			3.0	3.20 ± 0.15	100.08 ± 5.22
			0.0	0.55 ± 0.15	-
2B	y = 0.1629x + 0.0105	0.9981	1.5	1.96 ± 0.01	94.11 ± 0.94
			3.0	3.65 ± 0.09	103.45 ± 3.19

ตาราง 5 (ต่อ)

ตัวอย่าง	สมการเส้นตรง	R ²	ปริมาณ ที่เติม (µg/L)	ปริมาณ ที่ตรวจพบ (µg/L ± SD)	ร้อยละ การกลับคืน (% ± SD)
3B	y = 0.1629x + 0.0105	0.9981	0.0	0.69 ± 0.13	-
			1.5	2.17 ± 0.04	98.82 ± 3.11
			3.0	3.77 ± 0.03	102.76 ± 1.13
4B	y = 0.1629x + 0.0105	0.9981	0.0	0.67 ± 0.14	-
			1.5	2.24 ± 0.13	104.65 ± 8.88
			3.0	3.89 ± 0.27	107.44 ± 9.25
5B	y = 0.1629x + 0.0105	0.9981	0.0	0.36 ± 0.07	-
			1.5	1.99 ± 0.11	108.54 ± 7.97
			3.0	3.11 ± 0.26	91.54 ± 8.96

หมายเหตุ: *ND = ไม่สามารถตรวจวัดได้ (Not detectable), A = น้ำดื่มบรรจุขวด
และ B = น้ำประปา

จากผลการวิเคราะห์หาปริมาณแคดเมียมในตัวอย่างน้ำประปาและน้ำดื่ม จำนวน 10 ตัวอย่าง ซึ่งทำการวิเคราะห์โดยวิธีเทียบกราฟมาตรฐาน จากการศึกษาร้อยละการกลับคืน โดยเติมแคดเมียมที่ความเข้มข้น 1.5 และ 3.0 ไมโครกรัมต่อลิตร ไปพบว่า มีความเข้มข้นของแคดเมียมในน้ำประปาอยู่ในช่วง 0.37 – 0.70 ไมโครกรัมต่อลิตร และน้ำดื่มอยู่ในช่วง 0.26 – 0.34 ไมโครกรัมต่อลิตร ซึ่งไม่เกินเกณฑ์มาตรฐานตามที่องค์การอนามัยโลกกำหนดไม่ให้มีแคดเมียมเกินในน้ำสำหรับบริโภคบริโภคที่ความเข้มข้น 3.0 ไมโครกรัมต่อลิตร โดยให้ค่าร้อยละการกลับคืนของวิธีอยู่ในช่วง 91.54 – 122.23 ซึ่งยอมรับได้ทางเคมีวิเคราะห์ ดังนั้นแสดงว่า เทคนิคนี้มีความถูกต้องในการวิเคราะห์หาปริมาณแคดเมียมในตัวอย่างน้ำดื่มบรรจุขวด และน้ำประปา

2. ผลการวิเคราะห์หาปริมาณแคดเมียมในตัวอย่างสมุนไพรไทย และค่าร้อยละการกลับคืน ด้วยการสกัดแบบ SFODME

ตาราง 6 ผลการวิเคราะห์หาปริมาณแคดเมียมในตัวอย่างสมุนไพรไทย และค่าร้อยละการกลับคืน ด้วยการสกัดแบบ SFODME โดยใช้วิธี Addition calibration method

ตัวอย่าง	สมการเส้นตรง R^2	ปริมาณที่เติม ($\mu\text{g/L}$)	ปริมาณที่ตรวจพบ ($\mu\text{g/L} \pm \text{SD}$)	ปริมาณในตัวอย่าง ($\mu\text{g/g} \pm \text{SD}$)	ร้อยละการกลับคืน ($\% \pm \text{SD}$)
ชิง 1		0.0	0.11 ± 0.02	0.014 ± 0.003	-
ชิง 2	$y = 0.1955x + 0.0280$ 0.9999	0.0	0.14 ± 0.08	0.017 ± 0.010	-
		0.4	0.52 ± 0.09	-	95.58 ± 3.82
		0.8	0.97 ± 0.09	-	104.65 ± 1.94
ห้้ม 1		0.0	0.16 ± 0.04	0.019 ± 0.006	-
ห้้ม 2	$y = 0.188x + 0.0377$ 0.9912	0.0	0.23 ± 0.01	0.028 ± 0.002	-
		0.4	0.61 ± 0.01	-	94.45 ± 4.35
		0.8	1.00 ± 0.07	-	96.37 ± 8.08
ขมิ้น 1		0.0	0.26 ± 0.02	0.031 ± 0.001	-
ขมิ้น 2	$y = 0.2087x + 0.0311$ 0.9986	0.0	0.15 ± 0.01	0.017 ± 0.001	-
		0.4	0.55 ± 0.02	-	98.86 ± 4.36
		0.8	0.95 ± 0.01	-	99.56 ± 3.92
ดีปลี 1		0.0	0.25 ± 0.08	0.030 ± 0.011	-
ดีปลี 2	$y = 0.1470x + 0.0736$ 0.9995	0.0	0.50 ± 0.05	0.060 ± 0.006	-
		0.4	0.93 ± 0.05	-	107.23 ± 2.31
		0.8	1.32 ± 0.03	-	102.30 ± 2.85

ตาราง 6 (ต่อ)

ตัวอย่าง	สมการ เส้นตรง R^2	ปริมาณ ที่เติม ($\mu\text{g/L}$)	ปริมาณที่ ตรวจพบ ($\mu\text{g/L} \pm \text{SD}$)	ปริมาณใน ตัวอย่าง ($\mu\text{g/g} \pm \text{SD}$)	ร้อยละ การกลับคืน ($\% \pm \text{SD}$)
บรเพ็ด 1		0.0	0.30 ± 0.09	0.035 ± 0.011	-
บรเพ็ด 2	$y = 0.1388x$ $+ 0.0689$ 0.9969	0.0	0.53 ± 0.01	0.063 ± 0.002	-
		0.4	0.97 ± 0.01	-	110.24 ± 2.01
		0.8	1.30 ± 0.02	-	97.37 ± 2.60
เถาเอ็นอ่อน 1		0.0	0.28 ± 0.03	0.033 ± 0.004	-
เถาเอ็นอ่อน 2	$y = 0.1572x$ $+ 0.0675$ 0.9978	0.0	0.40 ± 0.02	0.048 ± 0.002	-
		0.4	0.80 ± 0.03	-	100.44 ± 2.5
		0.8	1.19 ± 0.01	-	99.90 ± 8.25
กวาวเครือ แดง 1		0.0	0.30 ± 0.04	0.033 ± 0.004	-
กวาวเครือ แดง 2	$y = 0.1577x$ $+ 0.0602$ 0.9980	0.0	0.36 ± 0.04	0.043 ± 0.006	-
		0.4	0.80 ± 0.04	-	108.90 ± 0.49
		0.8	1.17 ± 0.03	-	101.52 ± 2.15
มะรุม 1		0.0	0.68 ± 0.04	0.078 ± 0.009	-
มะรุม 2	$y = 0.1145x$ $+ 0.0618$ 0.9940	0.0	0.55 ± 0.06	0.064 ± 0.005	-
		0.4	0.95 ± 0.09	-	100.26 ± 2.89
		0.8	1.36 ± 0.08	-	101.03 ± 8.95

ตาราง 6 (ต่อ)

ตัวอย่าง	สมการ เส้นตรง R^2	ปริมาณ ที่เติม ($\mu\text{g/L}$)	ปริมาณที่ ตรวจพบ ($\mu\text{g/L} \pm \text{SD}$)	ปริมาณใน ตัวอย่าง ($\mu\text{g/g} \pm \text{SD}$)	ร้อยละ การกลับคืน ($\% \pm \text{SD}$)
กระชายดำ 1		0.0	0.41 ± 0.01	0.050 ± 0.001	-
กระชายดำ 2	$y = 0.2015x$ $+ 0.0614$ 0.9976	0.0	0.33 ± 0.10	0.038 ± 0.012	-
		0.4	0.73 ± 0.13	-	99.94 ± 4.78
		0.8	1.09 ± 0.13	-	94.75 ± 10.24
ว่านชักมดลูก 1		0.0	0.32 ± 0.03	0.038 ± 0.006	-
ว่านชักมดลูก 2	$y = 0.2035x$ $+ 0.0283$ 0.9997	0.0	0.12 ± 0.01	0.015 ± 0.001	-
		0.4	0.53 ± 0.01	-	102.36 ± 1.67
		0.8	0.97 ± 0.01	-	106.18 ± 2.94

จากผลการวิเคราะห์หาปริมาณแคดเมียมในตัวอย่างสมุนไพร จำนวน 20 ตัวอย่าง ซึ่งทำการวิเคราะห์โดยวิธี Addition calibration method จากการศึกษาร้อยละการกลับคืนโดยเติมแคดเมียมที่ความเข้มข้น 0.4 และ 0.8 ไมโครกรัมต่อลิตร ลงไปพบว่า มีความเข้มข้นของแคดเมียมในตัวอย่างสมุนไพรอยู่ในช่วง 0.014 – 0.078 ไมโครกรัมต่อกรัม ซึ่งไม่เกินเกณฑ์มาตรฐานองค์การอนามัยโลก ได้กำหนดปริมาณสูงสุดของโลหะแคดเมียมปนเปื้อนในผลิตภัณฑ์สมุนไพรเครื่องสำอาง ยาแผนโบราณและผลิตภัณฑ์สมุนไพรทางเลือกไว้ไม่เกิน 0.3 ไมโครกรัมต่อกรัม โดยให้ค่าร้อยละการกลับคืนของวิธีอยู่ในช่วง 94.5 – 110.2 ซึ่งยอมรับได้ทางเคมีวิเคราะห์ ดังนั้น แสดงว่าเทคนิคนี้มีความถูกต้องในการวิเคราะห์หาปริมาณแคดเมียมในตัวอย่างสมุนไพรได้

3. ผลการศึกษาการรบกวนจากไอออนต่างๆ

ผลการศึกษาการรบกวนของไอออนโลหะอื่นๆ ได้แก่ โลหะอัลคาไลน์ อัลคาไลน์เอิร์ท โลหะทรานซิชัน และไอออนลบ ที่มีผลต่อการสกัดแบบ SFODME โดยไอออนเหล่านี้มีองค์ประกอบอยู่ในตัวอย่างที่ทำการวิเคราะห์เป็นส่วนมาก ซึ่งได้ทำการเติมโลหะไอออนที่ความเข้มข้น 0.5, 5.0, 50 และ 500 ไมโครกรัมต่อลิตร เพื่อให้ได้ค่าอัตราส่วนของสารที่ต้องการวิเคราะห์ต่อไอออนรบกวนที่ 1:1, 1:10, 1:100 และ 1:1000 ตามลำดับ ลงไปในสารละลายมาตรฐานแคดเมียมที่ความเข้มข้น 0.5 ไมโครกรัมต่อลิตร และพิจารณาค่าร้อยละการกลับคืนที่ได้จากการเติมโลหะไอออนต่างๆ แสดงผลดังตาราง 7

ตาราง 7 ค่าร้อยละการกลับคืนในการวิเคราะห์แคดเมียม ด้วยการสกัดแบบ SFODME เมื่อเติมไอออนรบกวนลงในสารละลายมาตรฐานแคดเมียม

ค่าร้อยละการกลับคืน (% ± SD)				
ความเข้มข้น ของไอออนรบกวน (µg/L)	0.5	5.0	50	500
Interfering ratio*	1:1	1:10	1:100	1:1000
Na ⁺	96.26 ± 0.55	95.52 ± 0.37	114.24 ± 1.22	115.53 ± 0.79
K ⁺	93.00 ± 0.08	123.82 ± 0.46	113.63 ± 0.21	108.59 ± 0.15
Ca ²⁺	106.08 ± 1.36	92.33 ± 0.28	94.60 ± 0.16	83.61 ± 0.03
Mg ²⁺	98.96 ± 0.01	99.32 ± 0.20	82.01 ± 0.31	60.71 ± 0.53
Pb ²⁺	120.44 ± 3.18	114.55 ± 0.96	113.69 ± 0.99	94.97 ± 2.82
Fe ³⁺	107.31 ± 0.58	100.06 ± 0.18	91.96 ± 2.40	64.09 ± 1.29
Cr ³⁺	105.30 ± 0.41	104.04 ± 0.29	93.55 ± 0.01	90.02 ± 0.62
As ³⁺	103.50 ± 0.14	101.04 ± 0.82	92.33 ± 0.10	95.09 ± 2.06
NO ₃ ⁻	101.78 ± 0.45	106.69 ± 0.34	107.43 ± 0.06	88.09 ± 0.05
SO ₄ ²⁻	104.97 ± 0.81	107.67 ± 0.14	105.40 ± 0.19	104.05 ± 0.87
PO ₄ ³⁻	109.33 ± 0.67	111.36 ± 0.07	102.52 ± 0.72	92.88 ± 0.18

หมายเหตุ: *Interfering ratio คือ อัตราส่วนระหว่างสารละลายมาตรฐานแคดเมียม
กับความเข้มข้นของไอออนรบกวน

เมื่อพิจารณาจากค่าร้อยละการคืนกลับคืน พบว่า การเติมโลหะอัลคาไล่นั้น มีผลต่อรบกวนต่อการวิเคราะห์น้อยเนื่องจากการค่าร้อยละการคืนกลับคืนเบี่ยงเบนไปจาก 100% ไม่มาก แต่ในการเติมโลหะอัลคาไล์เอิร์ท และโลหะทรานซิชันนั้น มีผลการรบกวนต่อการวิเคราะห์เป็นอย่างมาก โดยเฉพาะอย่างยิ่งในโลหะ Mg^{2+} และ Fe^{3+} ที่ความเข้มข้นสูงกว่า 500 ไมโครกรัมต่อลิตร มีผลรบกวนต่อการวิเคราะห์เป็นอย่างมาก ทั้งนี้มีสาเหตุเนื่องมาจากตัวคีเลต PAN สามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับโลหะไอออน $2+$ ได้หลายชนิด ทำให้เกิดการแข่งชันกับแคดเมียมในการเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับ PAN

ผลการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการสกัดโดยใช้เทคนิค SFODME สำหรับการหาปริมาณตะกั่วในตัวอย่างน้ำและสมุนไพรไทย

1. ผลการศึกษาชนิดตัวทำละลายอินทรีย์สกัดที่เหมาะสม

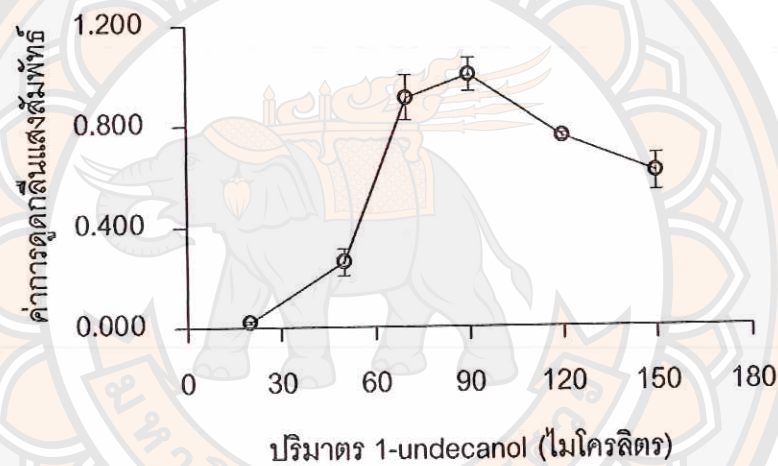
ชนิดของตัวทำละลายอินทรีย์ที่ดีจะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการสกัดและเพิ่มได้มากขึ้น จากการศึกษาตัวทำละลายอินทรีย์ที่เหมาะสมระหว่าง 1-undecanol กับ 1-dodecanol ในการสกัดแบบ SFODME พบว่า ตัวทำละลายอินทรีย์ที่เหมาะสมในการสกัดแบบ SFODME คือ 1-undecanol ซึ่งพิจารณาจากค่าการดูดกลืนแสงที่มากที่สุด ดังภาพ 22 จึงเลือกใช้ตัวทำละลายอินทรีย์เป็น 1-undecanol เพื่อศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมอื่นๆ ต่อไป ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากคุณสมบัติของชนิดตัวทำละลายอินทรีย์ที่ต่างกัน เช่น ความหนาแน่น จุดหลอมเหลว-จุดเดือด และการละลายน้ำ จึงส่งผลให้ 1-undecanol ให้ประสิทธิภาพในการสกัดดีกว่า 1-dodecanol



ภาพ 22 ผลของชนิดตัวทำละลายอินทรีย์สกัดที่มีต่อการสกัดด้วยเทคนิค SFODME โดยใช้สารละลายมาตรฐาน Pb(II) 20 ไมโครกรัมต่อลิตร ปริมาตร 13 มิลลิลิตร, pH 6, PAN 3.0 มิลลิโมลต่อลิตร ปริมาตร 0.5 มิลลิลิตร, 625 รอบต่อนาที ระยะเวลาในการสกัด 20 นาที ที่อุณหภูมิห้อง

2. ผลการศึกษาปริมาณตัวทำละลายอินทรีย์สกัด 1-undecanol

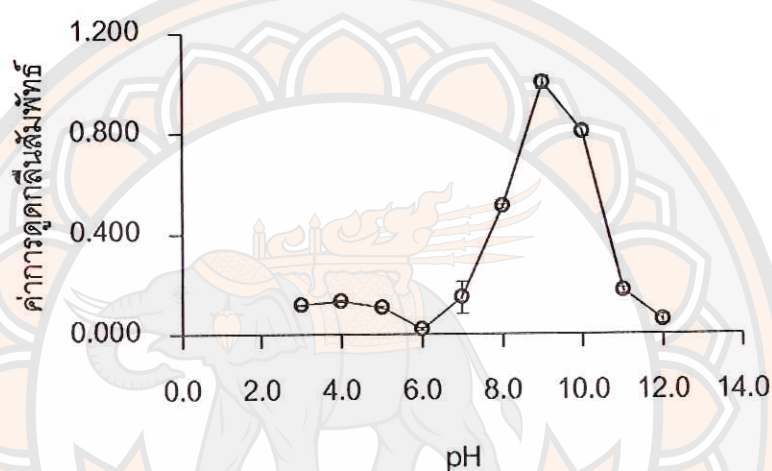
ปริมาณของตัวทำละลายอินทรีย์ส่งผลโดยตรงต่อค่าร้อยละการกลับคืน และประสิทธิภาพในการเพิ่มความเข้มข้น เมื่อปริมาณตัวทำละลายอินทรีย์เพิ่มขึ้น ปริมาณสุดท้ายของตัวทำละลายอินทรีย์จะเพิ่มขึ้นด้วย ซึ่งส่งผลต่อค่าแฟคเตอร์ในการเพิ่มความเข้มข้น ดังที่ได้อธิบายในหัวข้อ 1.2 โดยในกระบวนการสกัดตะกั่วด้วยเทคนิค SFODME นั้นให้ค่า PF = 22.03 จากการศึกษาปริมาณของตัวทำละลาย 1-undecanol ที่ใช้ในการสกัดแบบ SFODME พบว่าปริมาณของตัวทำละลาย 1-undecanol ที่เหมาะสมในการสกัดแบบ SFODME คือ 90 ไมโครลิตร ดังผลการทดลองในภาพ 23



ภาพ 23 ผลของปริมาณตัวทำละลายอินทรีย์สกัดที่มีต่อการสกัดด้วยเทคนิค SFODME โดยใช้สารละลายมาตรฐาน Pb(II) 15 ไมโครกรัมต่อลิตร ปริมาตร 13 มิลลิลิตร, pH 6, PAN 3.0 มิลลิโมลต่อลิตร ปริมาตร 0.5 มิลลิลิตร, 625 รอบต่อนาที ระยะเวลาในการสกัด 30 นาที ที่อุณหภูมิห้อง

3. ผลการศึกษาพีเอชที่เหมาะสม

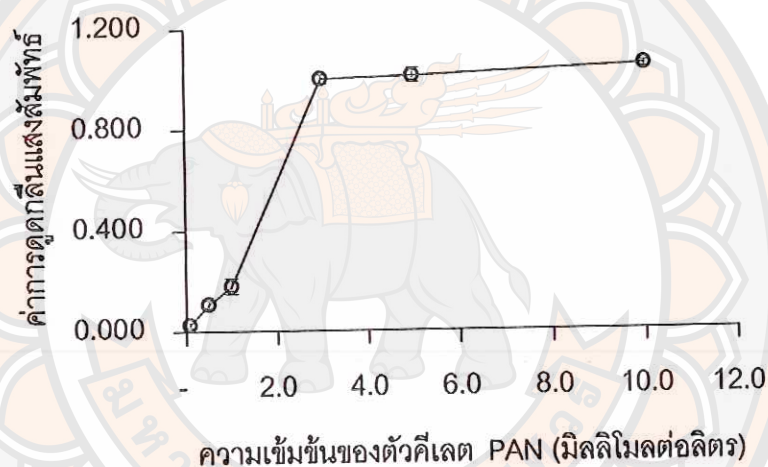
ค่าพีเอชมีผลต่อความเสถียรของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน ซึ่งค่าพีเอชที่ต่างกันจะส่งผลต่อความเสถียรของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนที่แตกต่างกันไป จากการศึกษาพีเอชที่ใช้ในการสกัดแบบ SFODME พบว่า พีเอชที่เหมาะสมในการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง PAN กับ ตะกั่ว โดยการสกัดแบบ SFODME คือ pH 9 ดังผลการทดลองในภาพ 24 จึงเลือกใช้พีเอชเท่ากับ 9 เพื่อศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมต่อไป



ภาพ 24 ผลของ pH ที่มีต่อการสกัดด้วยเทคนิค SFODME โดยใช้สารละลายมาตรฐาน Pb(II) 15 ไมโครกรัมต่อลิตร ปริมาตร 13 มิลลิลิตร, pH 9, PAN 3.0 มิลลิโมลต่อลิตร ปริมาตร 0.5 มิลลิลิตร, 1-undecanol ปริมาตร 90 ไมโครลิตร, 625 รอบต่อนาที ระยะเวลาในการสกัด 20 นาที ที่อุณหภูมิห้อง

4. ผลของการศึกษาความเข้มข้นของตัวคีเลต PAN

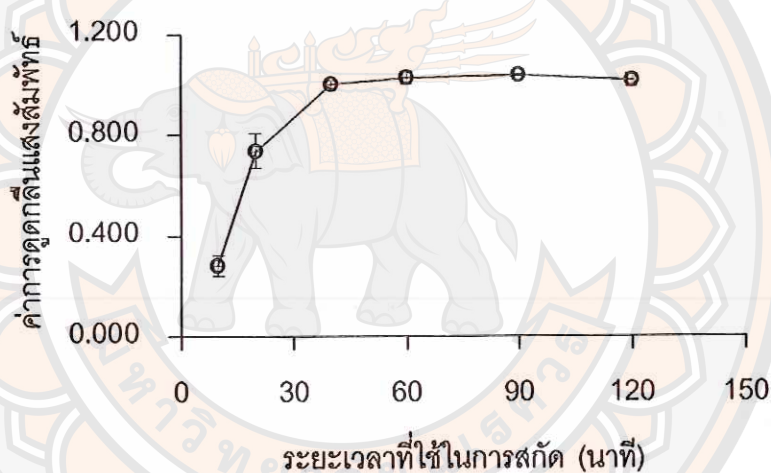
ความเข้มข้นของตัวคีเลต PAN มีผลต่อประสิทธิภาพในการสกัด การใช้ความเข้มข้นที่น้อยหรือมากเกินไปอาจส่งผลให้ประสิทธิภาพในการสกัดลดลง และปริมาณของตัวคีเลต PAN ที่เติมลงไปต้องมากเกินพอในการสกัดสารประกอบเชิงซ้อน โดยจากผลการทดลองพบว่าความเข้มข้นของตัวคีเลต PAN ที่เหมาะสมในการสกัดแบบ SFODME คือ 3.0 มิลลิโมลต่อลิตร โดยใช้ปริมาตร 0.5 มิลลิลิตร เพื่อให้ได้เป็นความเข้มข้นสุดท้ายของ PAN ในสารตัวอย่าง 0.115 มิลลิโมลต่อลิตร ในแต่ละการสกัด ดังภาพ 25 จึงเลือกใช้ความเข้มข้นของตัวคีเลต PAN เท่ากับ 3.0 มิลลิโมลต่อลิตร เพื่อศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมอื่นๆ ต่อไป



ภาพ 25 ผลของความเข้มข้น PAN ที่มีต่อการสกัดด้วยเทคนิค SFODME โดยใช้สารละลายมาตรฐาน Pb(II) 15 ไมโครกรัมต่อลิตร ปริมาตร 13 มิลลิลิตร, pH 9, 1-undecanol ปริมาตร 90 ไมโครลิตร, 625 รอบต่อนาที ระยะเวลาในการสกัด 20 นาที ที่อุณหภูมิห้อง

5. ผลของการศึกษาระยะเวลาที่ใช้ในการสกัด

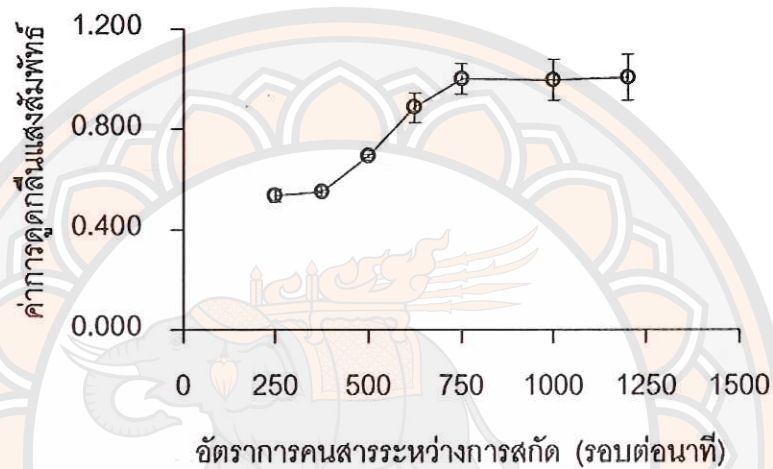
เวลาที่ใช้ในการสกัดมีผลต่อประสิทธิภาพในการสกัด ความแม่นยำ สภาพไว และการวิเคราะห์ซ้ำ ดังนั้นในการสกัดต้องเลือกเวลาที่เหมาะสมเพื่อให้สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะที่ต้องการวิเคราะห์เข้าไปอยู่ในเฟสของตัวทำละลายอินทรีย์สกัดได้มากที่สุด จากผลการทดลองพบว่า เวลาที่เหมาะสมในการสกัดแบบ SFODME คือ 40 นาที เมื่อเปรียบเทียบกับ การสกัด แคลด์เมียมจะพบว่า ใช้เวลานานมากกว่า ทั้งนี้อาจเนื่องมาจาก ขนาดไอออนของตะกั่วมีขนาดที่ใหญ่มากกว่า เมื่อเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน ทำให้ขนาดโมเลกุลของสารประกอบเชิงซ้อน มีขนาดใหญ่ขึ้น จึงต้องใช้ระยะเวลาที่นานมากขึ้นเพื่อย้ายไปสู่ชั้นตัวทำละลายอินทรีย์ ดังผลการทดลองในภาพ 26



ภาพ 26 ผลของระยะเวลาที่มีต่อการสกัดด้วยเทคนิค SFODME โดยใช้สารละลายมาตรฐาน Pb(II) 15 ไมโครกรัมต่อลิตร ปริมาตร 13 มิลลิลิตร, pH 9, PAN 3.0 มิลลิโมลต่อลิตร ปริมาตร 0.5 มิลลิลิตร, 1-undecanol ปริมาตร 90 ไมโครลิตร, 625 รอบต่อนาที ที่อุณหภูมิห้อง

6. ผลการศึกษาอัตราการคนสารระหว่างการสกัด

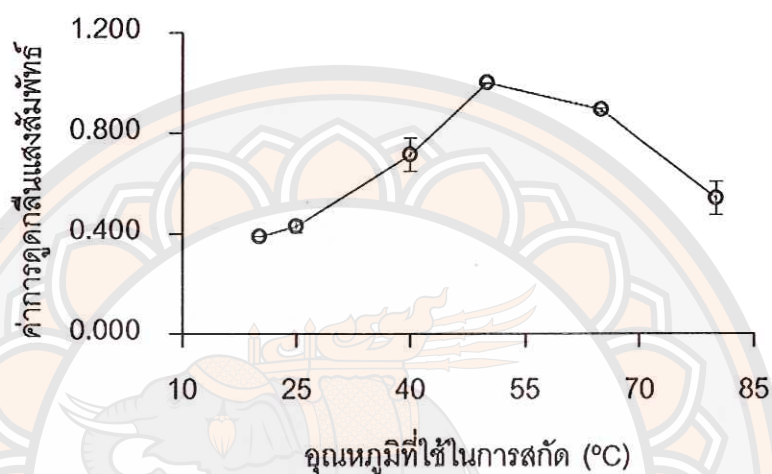
การเพิ่มอัตราการคนสารระหว่างการสกัดจะทำให้สารที่สนใจ กระจายตัวและเข้าสู่เฟสของตัวทำละลายอินทรีย์ได้ดี หากใช้อัตราการคนสารที่มากไปจะทำให้เฟสตัวทำละลายอินทรีย์เกิดการกระจายตัวซึ่งจะส่งผลให้ประสิทธิภาพในการสกัดลดลง จากผลการทดลองพบว่า อัตราการคนสารที่เหมาะสมในการสกัดแบบ SFODME คือ 750 รอบต่อนาที ดังภาพ 27



ภาพ 27 ผลของอัตราการคนสารที่มีต่อการสกัดด้วยเทคนิค SFODME โดยใช้สารละลายมาตรฐาน Pb(II) 15 ไมโครกรัมต่อลิตร ปริมาตร 13 มิลลิลิตร, pH 9, PAN 3.0 มิลลิโมลต่อลิตร ปริมาตร 0.5 มิลลิลิตร, 1-undecanol ปริมาตร 90 ไมโครลิตร, ระยะเวลาในการสกัด 40 นาที ที่อุณหภูมิห้อง

7. ผลของอุณหภูมิในการสกัด

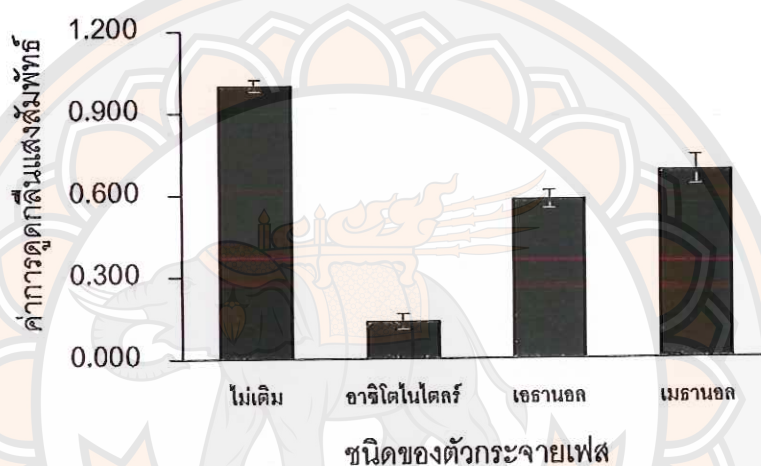
การเพิ่มอุณหภูมิของสารตัวอย่างจะทำให้ประสิทธิภาพในการเพิ่มความเข้มข้นสูงขึ้น อุณหภูมิที่เหมาะสมจะทำให้สารที่สนใจถูกสกัดเข้ามาอยู่ในตัวทำละลายอินทรีย์ได้ดี จากผลการทดลองพบว่า อุณหภูมิที่เหมาะสมในการสกัดแบบ SFODME คือ 50 °C ดังภาพ 28



ภาพ 28 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อการสกัดด้วยเทคนิค SFODME โดยใช้สารละลายมาตรฐาน Pb (II) 15 ไมโครกรัมต่อลิตร ปริมาตร 13 มิลลิลิตร, pH 9, PAN 3.0 มิลลิโมลต่อลิตร ปริมาตร 0.5 มิลลิลิตร, 1-undecanol ปริมาตร 90 ไมโครลิตร, ระยะเวลาในการสกัด 40 นาที และอัตราการคนสาร 750 รอบต่อนาที

8. ผลของการเติมตัวกระจายเฟส

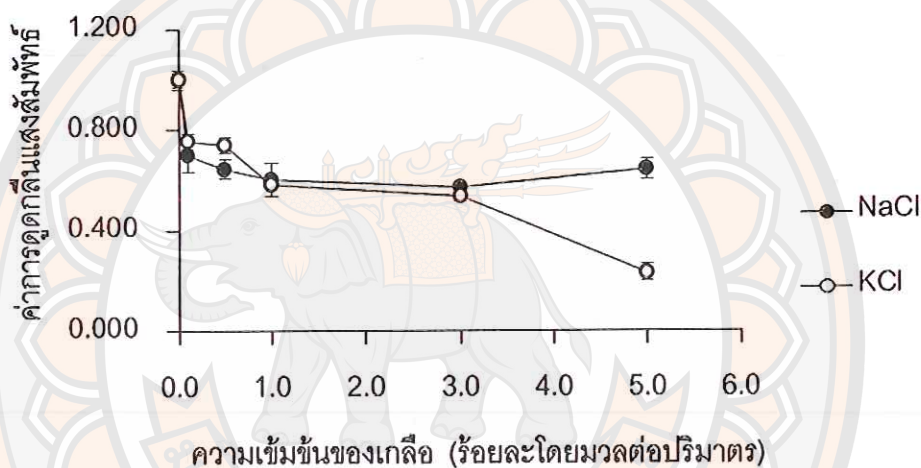
เพื่อให้เกิดประสิทธิภาพในการสกัดที่ดีที่สุด จึงมีการเติมตัวกระจายเฟส เพื่อกระจายตัวทำละลายอินทรีย์สกัดให้ทั่วทั้งสารละลายตัวอย่าง สำหรับตัวกระจายเฟสที่ใช้สำหรับการทดลอง ได้แก่ อาซิโตไนโตรล์ เอรานอลและเมรานอล จากการทดลองดังภาพ 29 พบว่าการไม่เติมตัวกระจายเฟส ให้ค่าการดูดกลืนแสงมากที่สุด ดังนั้น ในกระบวนการสกัดจึงไม่จำเป็นต้องเติมมีการตัวกระจายเฟส



ภาพ 29 ผลของการเติมทำละลายกระจายเฟสในการสกัดด้วยเทคนิค SFODME โดยใช้สารละลายมาตรฐาน Pb(II) 15 ไมโครกรัมต่อลิตร ปริมาตร 13 มิลลิลิตร, pH 9, PAN 3.0 มิลลิโมลต่อลิตร ปริมาตร 0.5 มิลลิลิตร, 1-undecanol ปริมาตร 90 ไมโครลิตร, ระยะเวลาในการสกัด 40 นาที, อัตราการคนสาร 750 รอบต่อนาที และอุณหภูมิในการสกัด 50 °C

9. ผลของการเติมเกลือโพแทสเซียมคลอไรด์และเกลือโซเดียมคลอไรด์

การเติมเกลือบางชนิดอาจช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการสกัด โดยเกลือที่เติมลงไปนั้น จะช่วยให้เกิดการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติทางกายภาพ ได้แก่ การเกิด Salting out และการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติความแรงไอออน ซึ่งส่งผลต่ออัตราการแพร่กระจายของสารที่สนใจเข้าสู่เฟสของตัวทำละลายอินทรีย์ สำหรับการทดลองนี้เติมเกลือ NaCl และ KCl ที่ความเข้มข้น 0 – 5 ร้อยละโดยมวลต่อปริมาตร จากผลการทดลองในภาพ 30 พบว่า การเติมเกลือไม่มีผลต่อประสิทธิภาพในการสกัด

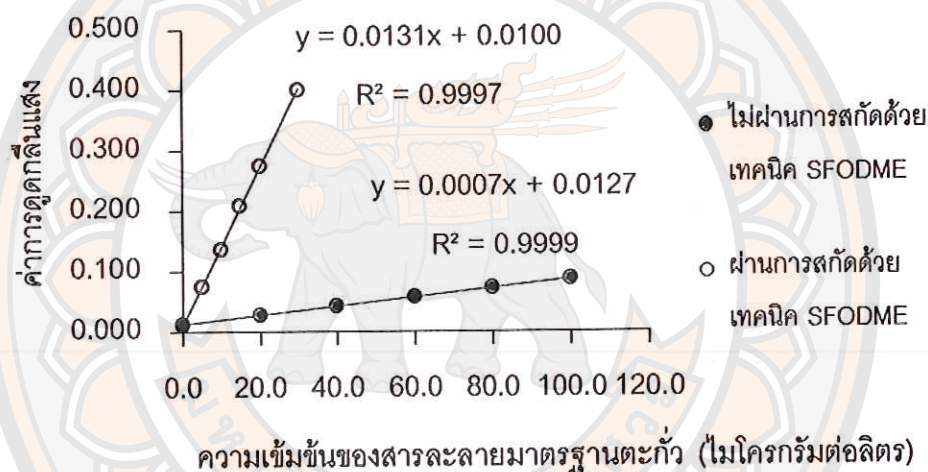


ภาพ 30 ผลของการเติมเกลือโพแทสเซียมคลอไรด์และเกลือโซเดียมคลอไรด์ ในการสกัด ด้วยเทคนิค SFODME โดยใช้สารละลายมาตรฐาน Pb(II) 15 ไมโครกรัมต่อลิตร ปริมาตร 13 มิลลิลิตร, pH 9, PAN 3.0 มิลลิโมลต่อลิตร ปริมาตร 0.5 มิลลิลิตร, 1-undecanol ปริมาตร 90 ไมโครลิตร, ระยะเวลาในการสกัด 40 นาที, อัตราการคนสาร 750 รอบต่อนาที และอุณหภูมิในการสกัด 50 °C

10. ผลการศึกษาช่วงความเป็นเส้นตรงของกราฟมาตรฐานตะกั่วโดยการสกัดแบบ SFODME และ ETAAS

จากการศึกษาช่วงความเป็นเส้นตรงของกราฟมาตรฐานตะกั่วในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ETAAS พบว่า มีช่วงความเป็นเส้นตรงอยู่ในช่วง 0.0 – 100.0 ไมโครกรัมต่อลิตร ซึ่งให้สมการเส้นตรง $y = 0.0007x + 0.0127$, $R^2 = 0.9998$ และค่า Characteristic mass (m_0) = 43.7

ช่วงความเป็นเส้นตรงของกราฟมาตรฐานตะกั่วในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ETAAS ด้วยเทคนิคการสกัดแบบ SFODME พบว่า มีช่วงความเป็นเส้นตรงอยู่ในช่วง 0.0 – 30.0 ไมโครกรัมต่อลิตร ซึ่งให้สมการเส้นตรง $y = 0.0131x + 0.0100$ และ $R^2 = 0.9996$ ดังภาพ 31



ภาพ 31 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานตะกั่ว กับค่าการดูดกลืนแสง

เมื่อทำการเปรียบเทียบสเปกโทรโฟโตเมตริกซึ่งสามารถพิจารณาได้จากความชันของกราฟมาตรฐาน สามารถคำนวณหาประสิทธิภาพในการเพิ่มความเข้มข้น ได้ดังสมการ 3 พบว่า วิธีการสกัดแบบ SFODME มีประสิทธิภาพในการเพิ่มความเข้มข้นในการวิเคราะห์หาตะกั่วในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ETAAS ได้ถึง 18.71 เท่า และได้ค่าแฟคเตอร์ในการเพิ่มความเข้มข้นเท่ากับ 22.03

11. การศึกษาขีดจำกัดต่ำสุดในการวิเคราะห์และขีดจำกัดต่ำสุดในการหาปริมาณ

ทำการศึกษาค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายแบลงค์ จำนวน 20 ครั้ง ในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ETAAS โดยส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานของสารละลายแบลงค์ที่ได้จากการคำนวณมีค่าเท่ากับ 0.00028 เมื่อนำไปคำนวณหาขีดจำกัดต่ำสุดในการวิเคราะห์และขีดจำกัดต่ำสุดในการหาปริมาณดังสมการ 4 และ 5 พบว่า ขีดจำกัดต่ำสุดในการวิเคราะห์ โดยไม่ผ่านและผ่านการสกัดด้วยเทคนิค SFODME มีค่าเท่ากับ 1.20 และ 0.0642 ไมโครกรัมต่อลิตร และขีดจำกัดต่ำสุดในการหาปริมาณโดยไม่ผ่านและผ่านการสกัดด้วยเทคนิค SFODME มีค่าเท่ากับ 4.00 และ 0.214 ไมโครกรัมต่อลิตร ตามลำดับ ซึ่งจากผลการทดลองจะเห็นได้ว่าการเพิ่มความเข้มข้นของตะกั่วด้วยการสกัดแบบ SFODME สามารถวิเคราะห์หาปริมาณตะกั่วได้ระดับความเข้มข้นที่ต่ำมากกว่าไม่ผ่านการสกัดด้วยเทคนิค SFODME

12. ผลการศึกษาความแม่นยำในการวิเคราะห์ จากค่าร้อยละส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์

ทำการศึกษาความแม่นยำในการวิเคราะห์สำหรับการหาปริมาณตะกั่วด้วยการสกัดแบบ SFODME จากนั้น ตรวจวัดด้วยเทคนิค ETAAS ซึ่งทำการศึกษาสารละลายมาตรฐานตะกั่วที่มีความเข้มข้น 5.0, 15.0 และ 30.0 ไมโครกรัมต่อลิตร โดยทำการวิเคราะห์จำนวน 6 ครั้ง จากการศึกษาพบว่า ค่าความแม่นยำในการวิเคราะห์ในรูปของ %RSD อยู่ในช่วง 1.27 – 2.48% ซึ่งถือว่ายอมรับได้ในทางเคมีวิเคราะห์

ผลการวิเคราะห์หาปริมาณตะกั่วในตัวอย่างน้ำและตัวอย่างสมุนไพรไทย และตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีการวิเคราะห์

ภายใต้สภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์หาปริมาณตะกั่ว โดยใช้ตัวคีเลต PAN ด้วยวิธีการสกัดแบบ SFODME และตรวจวัดด้วยเทคนิค ETAAS จากผลการทดลองดังกล่าวข้างต้น ได้นำไปประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณตะกั่ว โดยได้ผลการทดลองดังต่อไปนี้

1. ผลการวิเคราะห์หาปริมาณตะกั่วในตัวอย่างน้ำดื่มบรรจุขวดและน้ำประปา และค่าร้อยละการกลับคืน ด้วยการสกัดแบบ SFODME

ตาราง 8 ผลการวิเคราะห์หาปริมาณตะกั่วในตัวอย่างไม่ดีมีบรรจุขวดและน้ำประปา และค่าร้อยละการกลับคืน ด้วยการสกัดแบบ SFODME โดยวิธีเทียบกราฟมาตรฐาน

ตัวอย่าง	สมการเส้นตรง	R ²	ปริมาณ ที่เติม (µg/L)	ปริมาณ ที่ตรวจพบ (µg/L ± SD)	ร้อยละการ กลับคืน (% ± SD)
1A	y = 0.0131x + 0.0100	0.9996	0.0	0.70 ± 0.16	-
			5.0	5.55 ± 0.12	96.95 ± 0.11
			15.0	15.34 ± 0.02	97.63 ± 2.50
2A	y = 0.0131x + 0.0100	0.9996	0.0	ND*	-
			5.0	4.74 ± 0.10	94.81 ± 1.30
			15.0	15.31 ± 0.19	102.09 ± 1.92
3A	y = 0.0131x + 0.0100	0.9996	0.0	ND*	-
			5.0	5.19 ± 0.29	103.72 ± 1.25
			15.0	12.40 ± 0.19	82.65 ± 5.71
4A	y = 0.0131x + 0.0100	0.9996	0.0	1.55 ± 0.31	-
			5.0	6.84 ± 0.18	105.85 ± 1.85
			15.0	16.88 ± 0.28	102.19 ± 3.58
5A	y = 0.0131x + 0.0100	0.9996	0.0	1.77 ± 0.12	-
			5.0	6.82 ± 0.13	101.02 ± 1.44
			15.0	15.18 ± 0.22	89.40 ± 2.53

ตาราง 8 (ต่อ)

ตัวอย่าง	สมการเส้นตรง	R ²	ปริมาณ ที่เติม (µg/L)	ปริมาณ ที่ตรวจพบ (µg/L ± SD)	ร้อยละการ กลับคืน (% ± SD)
1B	y = 0.0085x + 0.0229	0.9995	0.0	ND*	-
			10.0	10.15 ± 0.24	101.06 ± 2.31
			20.0	21.52 ± 0.46	107.37 ± 2.41
2B	y = 0.0085x + 0.0229	0.9995	0.0	1.94 ± 0.02	-
			10.0	11.99 ± 0.44	100.55 ± 1.91
			20.0	21.56 ± 0.38	98.14 ± 4.40
3B	y = 0.0085x + 0.0229	0.9995	0.0	2.85 ± 0.24	-
			10.0	11.99 ± 0.44	91.45 ± 1.89
			20.0	21.56 ± 0.38	93.59 ± 4.04
4B	y = 0.0085x + 0.0229	0.9995	0.0	0.29 ± 0.42	-
			10.0	10.53 ± 0.12	102.47 ± 1.18
			20.0	20.19 ± 0.36	99.55 ± 1.80
5B	y = 0.0085x + 0.0229	0.9995	0.0	1.28 ± 0.32	-
			10.0	11.99 ± 0.17	107.10 ± 0.85
			20.0	21.03 ± 0.17	98.76 ± 1.70

หมายเหตุ: *ND = ไม่สามารถตรวจวัดได้, A = น้ำดื่มบรรจุขวด และ B = น้ำประปา

จากผลการวิเคราะห์หาปริมาณตะกั่วในตัวอย่งน้ำประปาและน้ำดื่ม จำนวน 10 ตัวอย่าง ซึ่งทำการวิเคราะห์โดยวิธีเทียบกราฟมาตรฐาน จากการศึกษาร้อยละการกลับคืน โดยเติมตะกั่วที่ความเข้มข้น 5.0 – 20.0 ไมโครกรัมต่อลิตร ลงไปพบว่า มีความเข้มข้นของตะกั่วในน้ำประปาอยู่ในช่วง 0.29 – 2.85 ไมโครกรัมต่อลิตร และน้ำดื่มอยู่ในช่วง 0.77 – 1.77 ไมโครกรัมต่อลิตร ซึ่งไม่เกินเกณฑ์มาตรฐานตามที่องค์การอนามัยโลกกำหนดไม่ให้มีตะกั่วเกินในน้ำสำหรับอุปโภคบริโภคที่ความเข้มข้น 5 ไมโครกรัมต่อลิตร โดยให้ค่าร้อยละการกลับคืนของวิธีอยู่ในช่วง 82.65 – 107.37 ซึ่งยอมรับได้ทางเคมีวิเคราะห์ ดังนั้นแสดงว่าเทคนิคนี้มีความถูกต้องในการวิเคราะห์หาปริมาณตะกั่วในตัวอย่งน้ำดื่มบรรจุขวด และน้ำประปา

2. ผลการวิเคราะห์หาปริมาณตะกั่วในตัวอย่งสมุนไพรไทย และค่าร้อยละการกลับคืน ด้วยการสกัดแบบ SFODME

ตาราง 9 ผลการวิเคราะห์หาปริมาณตะกั่วในตัวอย่งสมุนไพรไทย และค่าร้อยละการกลับคืน ด้วยการสกัดแบบ SFODME โดยใช้วิธี Addition calibration method

ตัวอย่าง	สมการเส้นตรง R^2	ปริมาณที่เติม ($\mu\text{g/L}$)	ปริมาณที่ตรวจพบ ($\mu\text{g/L} \pm \text{SD}$)	ปริมาณในตัวอย่ง ($\mu\text{g/g} \pm \text{SD}$)	ร้อยละการกลับคืน ($\% \pm \text{SD}$)
ชิง 1		0.0	3.07 ± 0.36	0.37 ± 0.05	-
ชิง 2	$y = 0.0068x + 0.0269$ 0.9998	0.0	3.91 ± 0.55	0.48 ± 0.07	-
		5.0	9.43 ± 0.67	-	110.46 ± 1.74
		10.0	14.19 ± 0.41	-	102.87 ± 3.31
ห้าม 1		0.0	0.68 ± 0.06	0.08 ± 0.01	-
ห้าม 2	$y = 0.0091x + 0.0063$ 0.9992	0.0	0.76 ± 0.02	0.09 ± 0.01	-
		5.0	5.74 ± 0.19	-	99.49 ± 4.22
		10.0	10.80 ± 0.39	-	100.34 ± 3.94

ตาราง 9 (ต่อ)

ตัวอย่าง	สมการ เส้นตรง R^2	ปริมาณ ที่เติม ($\mu\text{g/L}$)	ปริมาณที่ ตรวจพบ ($\mu\text{g/L} \pm \text{SD}$)	ปริมาณใน ตัวอย่าง ($\mu\text{g/g} \pm \text{SD}$)	ร้อยละ การกลับคืน ($\% \pm \text{SD}$)
ขมิ้น 1		0.0	2.45 ± 0.06	0.29 ± 0.01	-
ขมิ้น 2	$y = 0.0086x + 0.0186$ 0.9948	0.0	1.72 ± 0.34	0.20 ± 0.04	-
		5.0	6.62 ± 0.28	-	98.11 ± 1.32
		10.0	11.96 ± 0.47	-	102.42 ± 3.73
ดีปลี 1		0.0	1.91 ± 0.21	0.22 ± 0.02	-
ดีปลี 2	$y = 0.0059x + 0.015$ 0.9987	0.0	2.64 ± 0.68	0.31 ± 0.09	-
		5.0	7.79 ± 0.97	-	103.10 ± 4.57
		10.0	13.01 ± 0.89	-	103.68 ± 9.11
บรเพ็ด 1		0.0	2.71 ± 0.08	0.31 ± 0.01	-
บรเพ็ด 2	$y = 0.0063x + 0.0111$ 0.9965	0.0	1.54 ± 0.26	0.18 ± 0.03	-
		5.0	6.77 ± 0.18	-	104.69 ± 0.97
		10.0	12.00 ± 0.34	-	104.64 ± 3.14
เถาเอ็นอ่อน 1		0.0	0.32 ± 0.08	0.04 ± 0.01	-
เถาเอ็นอ่อน 2	$y = 0.0063x + 0.016$ 0.9965	0.0	2.32 ± 0.26	0.27 ± 0.03	-
		5.0	7.43 ± 0.25	-	102.31 ± 0.76
		10.0	12.78 ± 0.30	-	104.61 ± 1.41

ตาราง 9 (ต่อ)

ตัวอย่าง	สมการ เส้นตรง R^2	ปริมาณ ที่เติม ($\mu\text{g/L}$)	ปริมาณที่ ตรวจพบ ($\mu\text{g/L} \pm \text{SD}$)	ปริมาณใน ตัวอย่าง ($\mu\text{g/g} \pm \text{SD}$)	ร้อยละ การกลับคืน (% \pm SD)
กวาวเครือ แดง 1		0.0	1.34 ± 0.25	0.16 ± 0.03	-
กวาวเครือ แดง 2	$y = 0.0058x + 0.0071$ 0.9980	0.0	1.42 ± 0.20	0.16 ± 0.02	-
		5.0	6.44 ± 0.23	-	100.39 ± 0.71
		10.0	11.48 ± 0.19	-	100.64 ± 0.97
มะรุม 1		0.0	1.65 ± 0.07	0.20 ± 0.01	-
มะรุม 2	$y = 0.0076x + 0.0148$ 0.9951	0.0	2.14 ± 0.38	0.25 ± 0.05	-
		5.0	7.26 ± 0.34	-	102.39 ± 1.94
		10.0	12.33 ± 0.78	-	101.87 ± 4.96
กระชายดำ 1		0.0	1.57 ± 0.05	0.17 ± 0.01	-
กระชายดำ 2	$y = 0.0099x + 0.0148$ 0.9955	0.0	1.65 ± 0.02	0.19 ± 0.01	-
		5.0	6.80 ± 0.23	-	103.13 ± 1.93
		10.0	11.79 ± 0.21	-	101.41 ± 4.34
ว่านชัก มดลูก 1		0.0	1.06 ± 0.32	0.12 ± 0.03	-
ว่านชัก มดลูก 2	$y = 0.0077x + 0.0114$ 0.9990	0.0	1.45 ± 0.20	0.17 ± 0.02	-
		5.0	6.69 ± 0.18	-	104.80 ± 1.53
		10.0	99.28 ± 0.17	-	99.28 ± 2.51

จากผลการวิเคราะห์หาปริมาณตะกั่วในตัวอย่างสมุนไพรร จำนวน 20 ตัวอย่าง ซึ่งทำการวิเคราะห์โดยวิธี addition calibration method จากการศึกษาร้อยละการกลับคืนโดยเติมตะกั่วที่ความเข้มข้น 5.0 และ 10.0 ไมโครกรัมต่อลิตร ลงไปพบว่า มีความเข้มข้นของตะกั่วในตัวอย่างสมุนไพรรอยู่ในช่วง 0.09 – 0.48 ไมโครกรัมต่อกรัม ซึ่งไม่เกินเกณฑ์มาตรฐานองค์การอนามัยโลก ได้กำหนดปริมาณสูงสุดของโลหะแคดเมียมปนเปื้อนในผลิตภัณฑ์สมุนไพรร เครื่องสำอาง ยาแผนโบราณและผลิตภัณฑ์สมุนไพรรทางเลือกไว้ไม่เกิน 10 ไมโครกรัมต่อกรัม โดยให้ค่าร้อยละการกลับคืนของวิธีอยู่ในช่วง 98.1 – 110.5 ซึ่งยอมรับได้ทางเคมีวิเคราะห์ ดังนั้นแสดงว่าเทคนิคนี้มีความถูกต้องในการวิเคราะห์หาปริมาณตะกั่วในตัวอย่างสมุนไพรรได้

3. ผลการศึกษาการรบกวนจากไอออนต่างๆ

ผลการศึกษาการรบกวนของไอออนโลหะอื่นๆ ได้แก่ โลหะอัลคาไลน์ อัลคาไลเอิร์ท โลหะทรานซิชัน และไอออนลบ ที่มีผลต่อการสกัดแบบ SFODME โดยไอออนเหล่านี้มีองค์ประกอบอยู่ในตัวอย่างที่ทำการวิเคราะห์เป็นส่วนมาก ซึ่งได้ทำการเติมโลหะไอออนที่ความเข้มข้น 10, 100, 1000 และ 10000 ไมโครกรัมต่อลิตร เพื่อให้ได้ค่าอัตราส่วนของสารที่ต้องการวิเคราะห์ต่อไอออนรบกวน ที่ 1:1, 1:10, 1:100 และ 1:1000 ตามลำดับ ลงไปในสารละลายมาตรฐานตะกั่วที่ความเข้มข้น 10 ไมโครกรัมต่อลิตร และพิจารณาค่าร้อยละการกลับคืน ที่ได้จากการเติมโลหะไอออนต่างๆ แสดงผลดังตาราง 10

ตาราง 10 ค่าร้อยละการกลับคืนของไอออนรบกวนต่างๆ ที่เติมลงไปในสารละลายมาตรฐานตะกั่ว ด้วยการสกัดแบบ SFODME

ค่าร้อยละการกลับคืน (% ± SD)				
ความเข้มข้นของตัวรบกวน (µg/L)	10	100	1000	10000
Interfering ratio*	1:1	1:10	1:100	1:1000
Na ⁺	102.02 ± 0.09	101.98 ± 0.37	102.18 ± 0.52	102.98 ± 0.08
K ⁺	100.42 ± 0.08	104.31 ± 0.46	97.98 ± 0.21	94.85 ± 0.15
Ca ²⁺	100.92 ± 0.06	80.92 ± 0.42	70.88 ± 0.16	71.68 ± 0.03
Mg ²⁺	104.12 ± 0.00	96.72 ± 0.20	78.32 ± 0.31	72.71 ± 0.53
Cd ²⁺	102.21 ± 0.35	102.37 ± 0.25	94.20 ± 0.28	90.19 ± 0.70
Fe ³⁺	101.68 ± 0.58	97.18 ± 0.18	88.32 ± 0.28	90.08 ± 0.13

ตาราง 10 (ต่อ)

ค่าร้อยละการกลับคืน (% ± SD)				
ความเข้มข้นของ ตัวรบกวน (µg/L)	10	100	1000	10000
Interfering ratio*	1:1	1:10	1:100	1:1000
Cr ³⁺	106.95 ± 0.14	101.60 ± 0.11	92.37 ± 0.10	97.90 ± 0.06
As ³⁺	103.13 ± 0.57	97.79 ± 0.82	92.37 ± 0.10	90.27 ± 0.06
NO ₃ ⁻	102.06 ± 0.25	101.30 ± 0.34	101.76 ± 0.06	95.38 ± 0.42
SO ₄ ²⁻	100.23 ± 0.81	101.91 ± 0.14	100.50 ± 0.19	95.84 ± 0.16
PO ₄ ³⁻	102.94 ± 0.67	104.20 ± 0.07	102.52 ± 0.01	92.71 ± 0.18

หมายเหตุ: *Interfering ratio คือ อัตราส่วนระหว่างสารละลายมาตรฐานเทียบกับความเข้มข้นของไอออนรบกวน

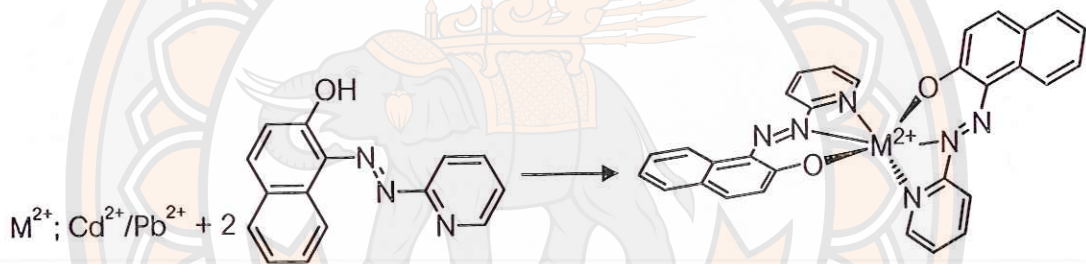
เมื่อพิจารณาจากค่าร้อยละการกลับคืน พบว่า การเติมโลหะอัลคาไลนั้น มีผลต่อรบกวนต่อการวิเคราะห์น้อยเนื่องจากการค่าร้อยละการกลับคืนเบี่ยงเบนไปจาก 100% ไม่มาก แต่ในการเติมโลหะอัลคาไลไนเอิร์ท และโลหะทรานซิชันนั้น มีผลการรบกวนต่อการวิเคราะห์เป็นอย่างมาก โดยเฉพาะอย่างยิ่งในโลหะ Mg²⁺ และ Fe³⁺ ที่ความเข้มข้นสูงกว่า 1000 ไมโครกรัมต่อลิตร (ที่อัตราส่วนเท่ากับ 1:1000) มีผลรบกวนต่อการวิเคราะห์เป็นอย่างมาก ทั้งนี้มีสาเหตุเนื่องมาจากตัวคีเลต PAN สามารถเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับโลหะไอออน 2+ ได้หลายชนิด ทำให้เกิดการแข่งกันกับตะกั่วในการเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับ PAN

บทที่ 5

บทสรุป

สรุปผลการวิจัย

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาวิธีการเพิ่มความเข้มข้นของแคดเมียมและตะกั่วด้วยการสกัดแบบ SFODME และตรวจวัดด้วยเทคนิค ETAAS ซึ่งได้ทำการหาสภาวะที่เหมาะสมในการสกัดแล้วนำไปประยุกต์ในการวิเคราะห์หาปริมาณแคดเมียมและตะกั่วในตัวอย่างน้ำและสมุนไพรไทย โดยใช้ PAN เป็นตัวคีเลต ซึ่งจะทำให้เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างแคดเมียมหรือตะกั่วกับ PAN ดังโครงสร้างแสดงในภาพ 32



ภาพ 32 การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างแคดเมียมหรือตะกั่วกับ PAN

ที่มา: Yadamari, 2012

จากนั้นทำการสกัดสารประกอบเชิงซ้อนดังกล่าวด้วยเทคนิค SFODME โดยใช้ 1-undecanol เป็นตัวทำละลายอินทรีย์ในการสกัด ซึ่งเทคนิคนี้มีพื้นฐานจากเทคนิคการสกัดด้วยของเหลว อาศัยหลักการละลายได้ของสารที่สนใจ ซึ่งคือสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างแคดเมียมหรือตะกั่วกับ PAN ในสถานะ 2 สถานะที่แตกต่างกัน คือ สถานะของตัวทำละลายอินทรีย์และสถานะของน้ำ แต่เทคนิค SFODME จะมีลักษณะพิเศษมากกว่าคือ เป็นการสกัดสารตัวอย่างโดยใช้ตัวทำละลายในระดับไมโคร และใช้ปริมาณตัวทำละลายอินทรีย์น้อยมาก ซึ่งมีจุดหลอมเหลวอยู่ใกล้กับอุณหภูมิห้อง ($\sim 10 - 30^\circ C$) โดยหยดเล็กๆ ของตัวทำละลายอินทรีย์จะลอยอยู่บนผิวหน้าของสารละลายขณะทำการสกัดและคนสารละลายด้วยแท่งแม่เหล็กขณะทำการสกัด จากนั้นนำตัวอย่างที่สกัดแล้วใส่ลงในน้ำแข็งเป็นเวลาประมาณ 4 - 5 นาที เมื่อตัวทำละลายอินทรีย์

กลายเป็นของแข็งแล้ว สามารถดักใส่หลอดทดลองขนาดเล็กสำหรับนำไปวิเคราะห์ต่อไป ซึ่งเทคนิคนี้มีข้อดีคือ เป็นเทคนิคที่ง่าย ใช้เวลาในการสกัดไม่นานนัก ค่าใช้จ่ายไม่สูงมาก ใช้ตัวทำละลายอินทรีย์น้อยและให้ประสิทธิภาพในการเพิ่มความเข้มข้นที่สูง

การศึกษาสภาวะที่เหมาะสมเป็นสิ่งจำเป็นอย่างยิ่งต่อการสกัด เนื่องจากโลหะแต่ละชนิดมีความสามารถในการเข้าทำปฏิกิริยากับตัวคีเลตแตกต่างกันแม้จะการใช้การสกัดแบบเดียวกัน ดังนั้นการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมจะทำให้การสกัดมีประสิทธิภาพดีมากยิ่งขึ้น โดยมีสภาวะที่ทำการศึกษาได้แก่ ชนิดและปริมาณของตัวทำละลายอินทรีย์ที่ใช้ในการสกัด พีเอช ความเข้มข้นของตัวคีเลต PAN ระยะเวลาที่ใช้สกัด อัตราการคนสารระหว่างสกัด อุณหภูมิในการสกัด การเติมตัวกระจายเฟส ผลจากการเติมเกลือ และผลรบกวนจากโลหะชนิดต่างๆ ซึ่งผลการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมสามารถสรุปผลได้ดังตาราง 11

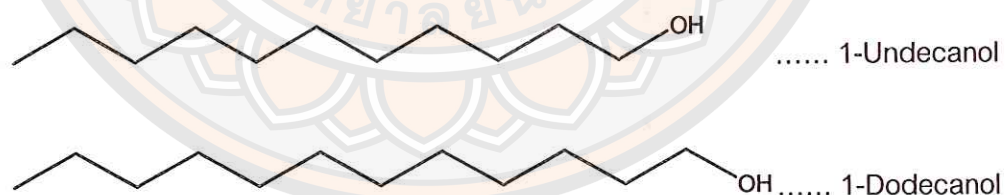
ตาราง 11 สภาวะที่เหมาะสมในการเพิ่มความเข้มข้นแคดเมียมและตะกั่ว โดยใช้วิธีการสกัดแบบ SFODME และตรวจวัดด้วยเทคนิค ETAAS

ตัวแปรในการหาสภาวะที่เหมาะสม	สภาวะที่เหมาะสมสำหรับการสกัดแคดเมียม	สภาวะที่เหมาะสมสำหรับการสกัดตะกั่ว
1. ชนิดตัวทำละลายอินทรีย์สกัด	1-undecanol	1-undecanol
2. ปริมาตรตัวทำละลายอินทรีย์สกัด	90 ไมโครลิตร	90 ไมโครลิตร
3. pH	9	9
4. ความเข้มข้นของตัวคีเลต PAN	5.0 มิลลิโมลต่อลิตร	3.0 มิลลิโมลต่อลิตร
5. ระยะเวลาที่ใช้สกัด	20 นาที	40 นาที
6. อัตราการคนสารระหว่างสกัด	1000 รอบ/นาที	750 รอบ/นาที
7. อุณหภูมิที่ใช้ในการสกัด	65 °C	50 °C
8. ผลของการเติมตัวกระจายเฟส	ไม่ส่งผลต่อการสกัด	ไม่ส่งผลต่อการสกัด
9. ผลของการเติมเกลือ KCl และ NaCl	ไม่ส่งผลต่อการสกัด	ไม่ส่งผลต่อการสกัด

การเลือกตัวทำละลายอินทรีย์สกัดที่เหมาะสม ถือเป็นปัจจัยหลักที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการสกัดด้วยเทคนิค SFODME เนื่องจากมีปัจจัยหลายประการของตัวทำละลายอินทรีย์ที่ส่งผลต่อการสกัด ได้แก่ ต้องเป็นตัวทำละลายอินทรีย์ที่ไม่ละลายน้ำ ระเหยได้ยาก มีความหนาแน่นต่ำกว่าการดูดกลืนแสงที่ได้จะต้องไม่รบกวนกับตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์ และจุดหลอมเหลวต้องใกล้เคียงกับอุณหภูมิห้อง จากหลักเกณฑ์ดังกล่าวจึงได้ทำการเปรียบเทียบชนิดของตัวทำละลายอินทรีย์ที่ใช้ในการสกัดแบบ SFODME ระหว่าง 1-undecanol และ 1-dodecanol ซึ่งมีคุณสมบัติดังตาราง 12 และภาพ 33 (Ghambarian, 2013)

ตาราง 12 คุณสมบัติของตัวทำละลายอินทรีย์ระหว่าง 1-undecanol และ 1-dodecanol

คุณสมบัติ	1-undecanol	1-dodecanol
ความหนาแน่น (g/cm ³)	0.8298	0.8309
จุดเดือด (°C)	243	259
จุดหลอมเหลว (°C)	19	24
มวลโมเลกุล (กรัมต่อโมล)	172.31	186.34
ความสามารถในการละลายน้ำ	ไม่ละลาย	0.0040 g/L



ภาพ 33 สูตรโครงสร้างของ 1-undecanol และ 1-dodecanol

จากคุณสมบัติของตัวทำละลายอินทรีย์ระหว่าง 1-undecanol และ 1-dodecanol ดังตาราง 12 พบว่า 1-undecanol ไม่สามารถเข้ากันได้ดีกับน้ำ ความหนาแน่นและการระเหยต่ำเมื่อเปรียบเทียบกับ 1-dodecanol ที่มีความหนาแน่นและจุดเดือดสูงกว่า และยังสามารถละลายในน้ำได้ที่ 0.0040 g/L ถึงแม้ว่าตัวทำละลายอินทรีย์ทั้ง 2 ชนิดจะมีจุดหลอมเหลวใกล้เคียงกับอุณหภูมิห้อง (ในช่วง 10-30 °C) ก็ตาม แต่การใช้ 1-undecanol นั้นจะทำให้การสกัดมี

ประสิทธิภาพดีกว่าการใช้ 1-dodecanol ดังนั้นตัวทำละลายอินทรีย์ที่เหมาะสมในการสกัดแบบ SFODME คือ 1-undecanol ซึ่งพิจารณาจากค่าการดูดกลืนแสงที่มากที่สุด และให้ประสิทธิภาพในการสกัดสูงสุด

พีเอชที่เหมาะสมมีผลต่อการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างแคดเมียมหรือตะกั่วกับ PAN โดยจะมีผลกับความเสถียรต่อสารประกอบเชิงซ้อน เมื่อพิจารณาจากค่าดูดกลืนแสงแล้วพบว่า พีเอชเท่ากับ 9 ด้วยการใส่สารละลายบัฟเฟอร์แอมโมเนียมคลอไรด์ความเข้มข้น 0.2 โมลต่อลิตร ให้ประสิทธิภาพในการสกัดสูงสุด

ความเข้มข้นของตัวคีเลต PAN ที่เหมาะสมทำให้เกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับแคดเมียมหรือตะกั่วในอัตราส่วนที่พอดี หรือมีปริมาณ PAN ที่มากเกินไปสำหรับการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนได้อย่างสมบูรณ์ซึ่งจะส่งผลให้เกิดการสกัดที่มีประสิทธิภาพสูงสุด โดยความเข้มข้นของตัวคีเลต PAN ที่เหมาะสมในการทดลองคือ 5.0 และ 3.0 มิลลิโมลต่อลิตร โดยคิดเป็นความเข้มข้นสุดท้ายของ PAN ในสารที่วิเคราะห์คือ 0.192 และ 0.115 มิลลิโมลต่อลิตร สำหรับแคดเมียมและตะกั่วตามลำดับ

ในการศึกษาระยะเวลาที่ใช้ในการสกัดที่เหมาะสมสำหรับการสกัดแคดเมียมและตะกั่วใช้เวลาในการสกัด 20 และ 40 นาทีตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบกับสกัดตะกั่วและแคดเมียมจะพบว่า การสกัดตะกั่วจะใช้เวลานานมากกว่า เนื่องจากขนาดไอออนของตะกั่วมีขนาดใหญ่มากกว่า เมื่อเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนจึงต้องใช้ระยะเวลาที่นานกว่าในการสกัดเข้าไปสู่ชั้นตัวทำละลายอินทรีย์

การเพิ่มอัตราการคนสารระหว่างการสกัดจะทำให้สารที่สนใจ กระจายตัวและเข้าสู่เฟสของตัวทำละลายอินทรีย์ได้ดี หากใช้อัตราการคนสารที่มากเกินไปจะทำให้เฟสตัวทำละลายอินทรีย์เกิดการกระจายตัวซึ่งจะส่งผลให้ประสิทธิภาพในการสกัดลดลง โดยอัตราการคนสารที่เหมาะสมสำหรับการสกัดแคดเมียมและตะกั่วคือ 1000 และ 750 รอบต่อนาที ตามลำดับ

การเพิ่มอุณหภูมิของสารตัวอย่างจะทำให้ประสิทธิภาพในการเพิ่มความเข้มข้นสูงขึ้น อุณหภูมิที่เหมาะสมจะทำให้สารที่สนใจถูกสกัดเข้ามาอยู่ในตัวทำละลายอินทรีย์ได้ดี จากผลการทดลอง พบว่า อุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการสกัดคือ 65 และ 50 °C ตามลำดับ

เพื่อให้เกิดประสิทธิภาพในการสกัดที่ดีที่สุด ได้ศึกษาการเติมตัวกระจายเฟส เพื่อทำให้เกิดการกระจายตัวทำละลายอินทรีย์ในการสกัดให้ทั่วถึงในเฟสของสารละลายตัวอย่าง อีกทั้งการเติมตัวกระจายเฟสนั้นส่งผลทำให้เกิดอิมัลชันระหว่างตัวทำละลายอินทรีย์สกัดและชั้นของสารตัวอย่าง แต่จากผลการทดลองพบว่า การเติมตัวกระจายเฟสไม่ส่งผลต่อประสิทธิภาพสกัด

นอกจากนี้ยังทำให้แยกเฟสตัวทำละลายอินทรีย์ออกจากเฟสของสารละลายตัวอย่างยากขึ้น ดังนั้น จึงไม่จำเป็นต้องเติมตัวกระจายเฟสลงในกระบวนการสกัด

ในการศึกษาผลของการเติมเกลือ NaCl และ KCl ไม่ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการสกัด โดยเหตุผลที่ต้องทำการศึกษการเติมเกลือเนื่องมาจากเกลือจะช่วยเพิ่มความแรงไอออนของชั้นน้ำ ทำให้ไอออนของแคดเมียมหรือตะกั่วสามารถกระจายตัวได้ดี ส่งผลให้สามารถเข้าจับกับ สารประกอบเชิงซ้อนได้ง่ายและถูกสกัดไปสู่ชั้นของตัวทำละลายอินทรีย์ได้มาก และการเติมเกลือ ยังสามารถลดการเกิดอิมัลชันในระหว่างชั้นของตัวทำละลายอินทรีย์และชั้นน้ำ โดยจะไปเพิ่มความตึงผิวเฉพาะ จึงทำให้ความตึงผิวเฉพาะของชั้นน้ำและชั้นตัวทำละลายอินทรีย์มีความแตกต่างกันมากขึ้น และทำให้ชั้นทั้งสองเกิดการแยกได้อย่างสมบูรณ์

หลังจากศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการสกัดแล้ว จำเป็นต้องมีการตรวจสอบ ความสามารถในการวิเคราะห์ เพื่อทดสอบวิธีการวิเคราะห์ว่ามีความสามารถในการตรวจวัดหา ปริมาณแคดเมียมและตะกั่วในตัวอย่างน้ำและสมุนไพรไทยได้มีประสิทธิภาพมากน้อยเพียงใด จากผลการศึกษาพบว่า ในการวิเคราะห์แคดเมียมและตะกั่ว กราฟมาตรฐานในช่วงความเป็น เส้นตรงในการวิเคราะห์ 0.0 – 5.0 และ 0.0 – 30.0 ไมโครกรัมต่อลิตร สมการเส้นตรงสำหรับ วิเคราะห์ด้วยเทคนิค SFODME-ETAAS คือ $y = 0.1629x + 0.0105$, $R^2 = 0.9981$ และ $y = 0.0131x + 0.0100$, $R^2 = 0.9996$ ขีดจำกัดต่ำสุดในการวิเคราะห์มีค่าเท่ากับ 0.0052 และ 0.064 ไมโครกรัมต่อลิตร ค่า Characteristic mass (m_0) คือ 1.55 และ 43.7 สำหรับแคดเมียมและ ตะกั่วตามลำดับ ส่วนผลการศึกษาความถูกต้อง และความแม่นยำในการวิเคราะห์พบว่า ได้ค่าร้อยละ การกลับคืนของแคดเมียมและตะกั่วของตัวอย่างน้ำอยู่ที่ 91.5 – 122.2 และ 82.6 – 107.4 ในตัวอย่างสมุนไพรไทยอยู่ที่ 94.5 – 110.2 และ 98.1 – 110.5 ตามลำดับ ร้อยละของส่วนเบี่ยงเบน มาตรฐานสัมพัทธ์ สำหรับแคดเมียมและตะกั่วอยู่ในช่วง 2.66 – 4.25 และ 1.27 – 2.48% ที่ระดับ ความเข้มข้น 0.5 – 3.0 และ 5.0 – 30.0 ไมโครกรัมต่อลิตร ตามลำดับ ซึ่งความสามารถใน การวิเคราะห์โดยวิธีการสกัดแบบ SFODME และตรวจวัดด้วยเทคนิค ETAAS สามารถสรุปได้ดัง ตาราง 13

ตาราง 13 ความสามารถในการวิเคราะห์ปริมาณแคดเมียมและตะกั่ว โดยใช้วิธีการสกัดแบบ SFODME และตรวจวัดด้วยเทคนิค ETAAS

ตัวแปรที่เกี่ยวข้องในการวิเคราะห์	ผลจากการวิเคราะห์หาปริมาณแคดเมียม	ผลจากการวิเคราะห์หาปริมาณตะกั่ว
1. สมการเส้นตรงเทคนิค ETAAS	$y = 0.0212x + 0.0172$ $R^2 = 0.9984$	$y = 0.0007x + 0.0127$ $R^2 = 0.9998$
2. สมการเส้นตรงเทคนิค SFODME-ETAAS	$y = 0.1629x + 0.0105$ $R^2 = 0.9981$	$y = 0.0131x + 0.0100$ $R^2 = 0.9996$
3. ช่วงความเป็นเส้นตรง	0.0 – 5.0 ไมโครกรัมต่อลิตร	0.0 – 30.0 ไมโครกรัมต่อลิตร
4. ประสิทธิภาพในการสกัด	7.68	18.71
5. แพลตฟอร์มในการเพิ่มความเข้มข้น	22.03	22.03
6. ขีดจำกัดต่ำสุดในการวิเคราะห์	0.0052 ไมโครกรัมต่อลิตร	0.064 ไมโครกรัมต่อลิตร
7. ขีดจำกัดต่ำสุดในการหาปริมาณ	0.017 ไมโครกรัมต่อลิตร	0.214 ไมโครกรัมต่อลิตร
8. ความแม่นยำในการวิเคราะห์	2.66 – 4.25%	1.27 – 2.48%
9. ค่าร้อยละการกลับคืนในตัวอย่างน้ำ	91.5 – 122.2%	82.6 – 107.4%
10. ค่าร้อยละการกลับคืนในตัวอย่างสมุนไพรไทย	94.5 – 110.2%	98.1 – 110.5%

ภายใต้สภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์หาปริมาณแคดเมียมและตะกั่ว โดยใช้ตัวคีเลต PAN ในการสกัดแบบ SFODME ได้นำไปประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณแคดเมียมและตะกั่วในตัวอย่างน้ำ 10 ตัวอย่าง และสมุนไพรไทย 10 ชนิดจำนวน 20 ตัวอย่าง พบว่า สามารถวิเคราะห์ปริมาณแคดเมียมและตะกั่วในตัวอย่างน้ำอยู่ในช่วงความเข้มข้น 0.37 – 0.70 และ 0.29 – 2.85 ไมโครกรัมต่อลิตรตามลำดับ และในการย่อยตัวอย่างสมุนไพรก่อนนำไปสู่กระบวนการสกัดแบบ SFODME ใช้กรดไนตริกเข้มข้นและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ย่อยที่อุณหภูมิ 80 – 100 °C เพื่อกำจัดสารอินทรีย์ไม่ให้เกิดการรบกวนในการวิเคราะห์แคดเมียมและตะกั่วในตัวอย่าง ซึ่งสารอินทรีย์จะถูกออกซิไดซ์เป็นคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ และในการย่อยจะเกิดแก๊สไนโตรเจน-ไดออกไซด์เป็นลักษณะควันสีน้ำตาลแดง เกิดขึ้นในระหว่างการย่อย ทำการย่อย

จนกว่าวันสีน้ำตาลแดงจางหายไป ซึ่งแสดงถึงการย่อยเกิดอย่างสมบูรณ์ และต้องพยายามระเหยกรดที่ใช้ย่อยออกไปให้ได้มากที่สุดก่อนปรับปริมาตรสารตัวอย่าง เนื่องจากอาจจะส่งผลต่อการปรับค่าพีเอชของสารละลาย ผลการวิเคราะห์ปริมาณโลหะในตัวอย่างทั้ง 20 ตัวอย่างพบปริมาณแคดเมียมและตะกั่วอยู่ในช่วงความเข้มข้น 0.014 – 0.078 และ 0.09 – 0.48 ไมโครกรัมต่อกรัม ตามลำดับ

เมื่อพิจารณาจากค่าร้อยละการคืนกลับคืน พบว่า การเติมโลหะอัลคาไลนั้น มีผลรบกวนต่อการวิเคราะห์โดยจากผลการทดลองพบว่า ค่าร้อยละการกลับคืนเบี่ยงเบนไปจาก 100% ไม่มากนัก ทั้งนี้เนื่องจากไอออนโลหะทั้งสองกลุ่มไม่มีอิเล็กตรอนในชั้น d-orbital จึงไม่สามารถแข่งขันกับแคดเมียมหรือตะกั่วเพื่อเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับ PAN ได้ แต่ในการเติมโลหะอัลคาไล-เอิร์ท และโลหะทรานซิชันนั้น มีผลการรบกวนต่อการวิเคราะห์เป็นอย่างมาก โดยเฉพาะอย่างยิ่งในโลหะ Mg^{2+} และ Fe^{3+} ซึ่งมีผลรบกวนต่อการวิเคราะห์เป็นอย่างมาก ทั้งนี้เนื่องจากเมื่อโลหะเหล่านี้เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับ PAN แล้วให้ค่า K_f สูงกว่าไอออนแคดเมียมหรือตะกั่วกับ PAN แต่ในความจริงไอออนรบกวนต่างๆ มีองค์ประกอบอยู่ในตัวอย่างน้ำหรือสมุนไพรไทยน้อยมาก และมีในปริมาณที่น้อยกว่าปริมาณที่เติมลงไปเพื่อทำการศึกษา ดังนั้นการมีไอออนอื่นๆ ในตัวอย่างจึงส่งผลรบกวนต่อการวิเคราะห์น้อย ซึ่งปกติแล้วถ้ามีไอออนรบกวนนั้นๆ ในปริมาณที่มากสามารถแก้ไขการรบกวนที่อาจจะเกิดขึ้นได้โดยการเติม PAN ในปริมาณที่มากเกินไป หรือเติม Masking reagent เช่น Thiourea และ L-cysteine เป็นต้น ในการเลือก masking agent จะพิจารณาจากค่า K_f โดยค่าของ masking agent กับไอออนโลหะรบกวนต้องสูงกว่าค่า K_f ของ masking agent กับไอออนแคดเมียมหรือตะกั่วที่ต้องการวิเคราะห์ เพื่อให้โลหะที่ต้องการวิเคราะห์เกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับ PAN ได้ดีมากขึ้น ส่งผลทำให้วิเคราะห์หาปริมาณแคดเมียมหรือตะกั่วในตัวอย่งน้ำและสมุนไพรไทยได้ประสิทธิภาพในการสกัดที่ดีมากยิ่งขึ้น

จากการศึกษาทั้งหมดพบว่า งานวิจัยนี้ให้ค่าขีดจำกัดต่ำสุดในการวิเคราะห์ (LOD) ที่ต่ำเมื่อเปรียบเทียบกับงานวิจัยของ Anthemidis และคณะสำหรับแคดเมียม และงานวิจัยของ Chen และคณะสำหรับตะกั่ว ดังตาราง 14 นอกจากนี้ยังใช้ปริมาณของสารตัวอย่างสำหรับวิเคราะห์ในปริมาณน้อย และให้ช่วงความเป็นเส้นตรงในการวิเคราะห์ที่สูงมากกว่าเทคนิคอื่นๆ อีกด้วย

ตาราง 14 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการประยุกต์ใช้วิธีการสกัดระดับไมโคร ในการวิเคราะห์โลหะชนิดต่างๆ และตรวจวัดด้วยเทคนิค ETAAS

โลหะ	เทคนิคการสกัด	ตัวคีเลต	ปริมาณสารตัวอย่าง (มิลลิลิตร)	ช่วงความเป็นเส้นตรง ($\mu\text{g/L}$)	LOD ($\mu\text{g/L}$)	%RSD	PF	เอกสารอ้างอิง
Cd	Batch-DLLME	APDC	5.0	0.002 – 0.020	0.006	3.5	100	Jahromi, et al., 2007
Cd	Batch-IL-USA-DLLME	DDTC	10.0	0.020 – 0.150	0.007	3.3	67	Shengqing, et al., 2009
Cd	SI-SDME	DDPA	15.0	0.03 – 0.6	0.010	3.9	10	Anthemidis, 2009
Cd	SFODME	PAN	13.0	0.0 – 5.0	0.005	2.66	22.03	งานวิจัยนี้
Pb	Batch-CPE	5-Br-PADAP	10.0	จนถึง 30.0	0.08	2.8	50	Chen, et al., 2005
Pb	Batch-DLLME	DDTP	5.0	0.05 – 1.0	0.02	2.5	150	Naseri, et al., 2008
Pb	On-line-SPE	PSTH-cpg	3.3	0.1 – 10.0	0.012	3.2	20.5	Alonso, et al., 2006
Pb	SFODME	PAN	13.0	0.0 – 30.0	0.064	2.48	22.03	งานวิจัยนี้

Note: SI: SI on-line solvent extraction-back extraction; DDTC: diethyldithiocarbamate;

DDPA or DDTP: ammonium diethyldithiophosphate; 5-Br-PADAP: 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-(diethylamino)-phenol;

PSTH-cpg: [1, 5-bis (2-pyridyl)-3-sulphophenyl methylene] thiocarbonohydrazide on aminopropyl-controlled pore glass

ข้อเสนอแนะ

การเพิ่มความเข้มข้นสำหรับการวิเคราะห์หาปริมาณแคดเมียมและตะกั่วโดยใช้เทคนิคการสกัดแบบ SFODME และตรวจวัดด้วยเทคนิค ETAAS นั้น สามารถเพิ่มความเข้มข้นของแคดเมียมและตะกั่วก่อนนำไปวิเคราะห์ได้หลายเท่า โดยสามารถพิจารณาได้จากค่าแฟคเตอร์ในการเพิ่มความเข้มข้นที่สูง ทั้งการสกัดแคดเมียมและตะกั่ว เมื่อเปรียบเทียบกับงานวิจัยอื่นๆ ในตาราง 14 นอกจากนี้ยังใช้ระยะเวลาในการเตรียมตัวอย่างน้อย ใช้ปริมาณตัวทำละลายอินทรีย์สกัดน้อยทำให้ค่าใช้จ่ายไม่สูงมาก สามารถแยกเฟสของตัวทำละลายอินทรีย์ออกจากสารละลายได้ง่าย และให้ประสิทธิภาพในการเพิ่มความเข้มข้นที่สูง อีกทั้งให้สภาพไวในการวิเคราะห์ที่สูงอีกด้วย

งานวิจัยต่อยอดที่สามารถพัฒนาขึ้นโดยใช้เทคนิคการสกัดแบบ SFODME ร่วมกับการใช้ตัวคีเลต PAN ได้แก่

1. นำเทคนิคการสกัดแบบ SFODME สำหรับเพิ่มความเข้มข้น ไปประยุกต์ใช้กับเทคนิคการวิเคราะห์อื่นๆ เช่น ICP-MS, ICP-OES หรือระบบต่อเนื่อง (Online) เพื่อเพิ่มสภาพไวในการวิเคราะห์ ให้สามารถวิเคราะห์หาปริมาณโลหะในปริมาณต่ำกว่าระดับ ppb ได้
2. นำวิธีการสกัดแบบ SFODME ที่พัฒนาขึ้นไปใช้เพิ่มความเข้มข้นของโลหะหนักชนิดอื่นๆ เช่น ปรอท ทองแดง สังกะสี เป็นต้น ในตัวอย่างประเภทต่างๆ เช่น ตัวอย่างทางสิ่งแวดล้อม ตัวอย่างทางคลินิกวิทยาและตัวอย่างอาหารอื่นๆ เป็นต้น
3. สามารถประยุกต์ใช้เทคนิค SFODME กับการสกัดโดยใช้ตัวทำละลายอินทรีย์สกัดอื่นๆ เช่น 1-dodecanol, 2-dodecanol, 1,10-dichlorodecane และ n-hexadecane เป็นต้น
4. สามารถเพิ่มปริมาตรของสารตัวอย่างให้มากยิ่งขึ้น เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการเพิ่มความเข้มข้น
5. สามารถประยุกต์ใช้เทคนิคการสกัดแบบ SFODME กับตัวคีเลตตัวอื่นๆ เช่น Dithizone, 8-Hydroxyquinoline (8-HQ), 2-thenoyltrifluoroacetone (TTA) และ Sodium diethyldithiocarbamate (DDTC) เป็นต้น
6. อาจมีการใช้เทคนิคอื่นร่วมด้วยกับการสกัดด้วยเทคนิค SFODME เช่น การเติมสารลดแรงตึงผิว เช่น CTAB, Triton X-100, Triton X-114 และ SDS เป็นต้น การใช้คลื่นอัลตราโซนิกช่วยในการสกัด หรือการใช้เทคนิค DLLME ร่วมด้วยเพื่อช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการวิเคราะห์หาปริมาณโลหะหนักชนิดต่างๆ ได้



บรรณานุกรม

มหาวิทยาลัยจุฬาลงกรณ์

บรรณานุกรม

- ฉัตรไชย รัตนชัย. (2539). การจัดการคุณภาพน้ำ. กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- พร้อมจิต ศรลัมพ์. (2539). สมุนไพรสวนสิริรุกขชาติ. กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์มหาวิทยาลัยมหิดล.
- Abbasi, S., Bahiraei, A. and Abbasai, F. (2011). A highly sensitive method for simultaneous determination of ultra trace levels of copper and cadmium in food and water samples with luminol as a chelating agent by adsorptive stripping voltammetry. *Food Chemistry*, 129(3), 1274-1280.
- Abulhassani, J., Manzoori, J. L. and Amjadi, M. (2010). Hollow fiber based-liquid phase microextraction using ionic liquid solvent for preconcentration of lead and nickel from environmental and biological samples prior to determination by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Journal of Hazardous Materials*, 176(1), 481-486.
- Afzali, D., Fayazi, M. and Favi, A. (2013). Displacement-dispersive liquid-liquid microextraction based on solidification floating organic drop trace amounts of lead in water sample prior to flame atomic absorption spectrometry determination. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 58(1), 1593-1596.
- Afzali, D., Mohadesi, A. R., Jahromi, B. B. and Falahnejad, M. (2011). Separation of trace amount of silver using dispersive liquid-liquid based on solidification of floating organic drop microextraction. *Anal Chim Acta*, 684(1), 54-58.
- Alonso, E. V., Cordero, M. S., De Torres, A. G. and Pavón, J. C. (2006). Lead ultra-trace on-line preconcentration and determination using selective solid phase extraction and electrothermal atomic absorption spectrometry: applications in seawaters and biological samples. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 385(7), 1178-1185.

- Altunay, N. and Gürkan, R. (2015). A new cloud point extraction procedure for determination of inorganic antimony species in beverages and biological samples by flame atomic absorption spectrometry. *Food chemistry*, 175, 507-515.
- Amirkavei, M., Dadfarnia, S. and Shabani, A. M. H. (2013). Dispersive liquid-liquid microextraction based on solidification of floating organic drop for simultaneous separation/preconcentration of nickel, cobalt and copper prior to determination by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Química Nova*, 36(1), 63-68.
- Anthemidis, A. N. and Adam, I. S. (2009). Development of on-line single-drop microextraction sequential injection system for electrothermal atomic absorption spectrometric determination of trace metals. *Analytica chimica acta*, 632(2), 216-220.
- Arbab-Zavar, M. H., Chamsaz, M., Youssefi, A. and Aliakbari, M. (2013). Flow injection electrochemical hydride generation atomic absorption spectrometry for the determination of cadmium in water samples. *Microchemical Journal*, 108, 188-192.
- Arpadjan, S., Çelik, G., Takesen, S. and Güçer, (2008). Arsenic, cadmium and lead in medicinal herbs and their fractionation. *Food and Chemical Toxicology*, 46(8), 2871-2875.
- Arthur, C. L. and Pawliszyn, J. (1990). Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers. *Analytical Chemistry*, 62(19), 2145-2148.
- Asadollahi, T., Dadfarnia, S. and Shabani, A. M. H. (2010). Separation/preconcentration and determination of vanadium with dispersive liquid-liquid microextraction based on solidification of floating organic drop (DLLME-SFO) and electrothermal atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 82(1), 208-212.

- Asadollahi, T., MH Shabani, A., Dadfarnia, S. and Ghasemi, J. (2012). Application of chemometrics methods for the simultaneous determination of zinc and copper after preconcentration and separation by liquid-liquid microextraction based on solidification of floating organic drop coupled to flow injection spectrophotometry. *Current Analytical Chemistry*, 8(3), 373-381.
- Bahar, S. and Zakerian, R. (2012). Determination of copper in human hair and tea samples after dispersive liquid-liquid microextraction based on solidification of floating organic drop (DLLME-SFO). *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 23(6), 1166-1173.
- Bidabadi, M. S., Dadfarnia, S. and Shabani, A. M. H. (2009). Solidified floating organic drop microextraction (SFODME) for simultaneous separation/preconcentration and determination of cobalt and nickel by graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS). *Journal of Hazardous Materials*, 166(1), 291-296.
- Brombach, C. C., Chen, B., Corns, W. T., Feldmann, J. and Krupp, E. M. (2015). Methyl mercury in water samples at the pg/L level by online preconcentration liquid chromatography cold vapor-atomic fluorescence spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 105, 103-108.
- Caldas, E. D. and Machado, L. L. (2004). Cadmium, mercury and lead in medicinal herbs in Brazil. *Food and Chemical Toxicology*, 42(4), 599-603.
- Casas, J. S. and Sordo, J. (Editor). (2011). *Lead: chemistry, analytical aspects, environmental impact and health effects*. N.P.: Elsevier.
- Celik, I., Kara, D., Karadas, C., Fisher, A. and Hill, S. J. (2015). A novel ligandless-dispersive liquid-liquid microextraction method for matrix elimination and the preconcentration of rare earth elements from natural waters. *Talanta*, 134, 476-481.
- Chang, Q., Zhang, J., Du, X., Ma, J. and Li, J. (2010). Ultrasound-assisted emulsification solidified floating organic drop microextraction for the determination of trace amounts of copper in water samples. *Frontiers of Environmental Science and Engineering in China*, 4(2), 187-195.

- Chen, J., Xiao, S., Wu, X., Fang, K. and Liu, W. (2005). Determination of lead in water samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry after cloud point extraction. *Talanta*, 67(5), 992-996.
- Chen, S., Cheng, X., He, Y., Zhu, S. and Lu, D. (2013). Determination of the rare earth elements La, Eu and Yb using solidified floating organic drop microextraction and electrothermal vaporization ICP-MS. *Microchimica Acta*, 180(15-16), 1479-1486.
- Chizzola, R., Michitsch, H. and Franz, C. (2003). Monitoring of metallic micronutrients and heavy metals in herbs, spices and medicinal plants from Austria. *European Food Research and Technology*, 216(5), 407-411.
- Christian, G. D. and Feldman, F. J. (1970). *Atomic absorption spectroscopy: Applications in agriculture, biology and medicine*. New York: Wiley-Interscience.
- Dadfarnia, S., Salmanzadeh, A. M. and Shabani, A. M. H. (2008). A novel separation/preconcentration system based on solidification of floating organic drop microextraction for determination of lead by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Anal Chim Acta*, 623(2), 163-167.
- Dadfarnia, S. and Shabani, A. M. H. (2013). Solidified floating organic drop microextraction–electrothermal atomic absorption spectrometry for ultra trace determination of antimony species in tea, basil and water samples. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 10(2), 289-296.
- Dadfarnia, S., Shabani, A. M. H. and Amirkavei, M. (2013). Ultrasound-assisted emulsification-solidified floating organic drop microextraction combined with flow injection-flame atomic absorption spectrometry for the determination of palladium in water samples. *Turkish Journal of Chemistry*, 37(5), 746-755.
- Dadfarnia, S., Shabani, A. M. H. and Kamranzadeh, E. (2009). Separation/preconcentration and determination of cadmium ions by solidification of floating organic drop microextraction and FI-AAS. *Talanta*, 79(4), 1061-1065.

- Dadfarnia, S., Shabani, A. M. H. and Mirshamsi, A. (2011). Solidified floating organic drop microextraction and spectrophotometric determination of vanadium in water samples. *Turkish Journal of Chemistry*, 35(4), 625-636.
- Dasbasi, T., Sacmaci, S., Ulgen, A. and Kartal, S. (2015). A solid phase extraction procedure for the determination of Cd(II) and Pb(II) ions in food and water samples by flame atomic absorption spectrometry. *Food chemistry*, 174, 591-596.
- Durukan, Ç. A. and Bekta, S. (2011). Determination of copper traces in water samples by flow injection-flame atomic absorption spectrometry using a novel solidified floating organic drop microextraction method. *Microchemical Journal*, 98(2), 215-219.
- Environmental Protection Agency. (2012). **2012 Edition of the drinking water standards and health advisories**. Washing-ton, DC, USA: Office of Water, US Environmental Protection Agency.
- Ernst, E. (2001). Heavy metals in traditional Indian remedies. *European Journal of Clinical Pharmacology*, 57(12), 891-896.
- Es'haghi, Z. (2009). Determination of widely used non-steroidal anti-inflammatory drugs in water samples by in situ derivatization, continuous hollow fiber liquid-phase microextraction and gas chromatography-flame ionization detector. *Anal Chim Acta*, 641(1), 83-88.
- Farajzadeh, M. A., Bahram, M., Zorita, S. and Mehr, B. G. (2009). Optimization and application of homogeneous liquid-liquid extraction in preconcentration of copper (II) in a ternary solvent system. *Journal of Hazardous Materials*, 161(2-3), 1535-1543.
- Fathirad, F., Afzali, D., Mostafavi, A. and Ghanbarian, M. (2012). Ultrasound-assisted emulsification solidified floating organic drops microextraction of ultra trace amount of Te (IV) prior to graphite furnace atomic absorption spectrometry determination. *Talanta*, 88, 759-764.

- Fazelirad, H. and Taher, M. A. (2013). Ligandless, ion pair-based and ultrasound assisted emulsification solidified floating organic drop microextraction for simultaneous preconcentration of ultra-trace amounts of gold and thallium and determination by GFAAS. *Talanta*, 103(0), 375-383.
- Flick, D. F., Kraybill, H. F. and Dimitroff, J. M. (1971). Toxic effects of cadmium: A review. *Environmental Research*, 4(2), 71-85.
- Ghambarian, M., Khalili-Zanjani, M. R., Yamini, Y., Esrafil, A. and Yazdanfar, N. (2010). Preconcentration and speciation of arsenic in water specimens by the combination of solidification of floating drop microextraction and electrothermal atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 81(1), 197-201.
- Ghanbarian, M., Afzali, D., Mostafavi, A. and Fathirad, F. (2013). Displacement-dispersive liquid-liquid microextraction based on solidification of floating organic drop of trace amounts of palladium in water and road dust samples prior to graphite furnace atomic absorption spectrometry determination. *Journal of AOAC International*, 96(4), 880-886.
- Gil, S., de Loos-Vollebregt, M. T. C. and Bendicho, C. (2009). Optimization of a single-drop microextraction method for multielemental determination by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry following in situ vapor generation. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 64(3), 208-214.
- Giokas, D. L., Paleologos, E. K., Prodromidis, M. I. and Karayannis, M. I. (2002). Development of 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol-modified polymeric membranes for the effective batch pre-concentration and determination of zinc traces with flame atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 56(3), 491-498.
- Groten, J. P. and Van Bladeren, P. J. (1994). Cadmium bioavailability and health risk in food. *Trends in Food Science & Technology*, 5(2), 50-55.
- Günzler, H. and Williams, A. (2001). Handbook of analytical techniques. *Evolution*, 1, 1-2.

- Guo, X., He, M., Chen, B. and Hu, B. (2012). Solidified floating organic drop microextraction combined with ETV-ICP-MS for the determination of trace heavy metals in environmental water samples. *Talanta*, 94, 70-76.
- Henley, E., Uttech, K. and Wenzel-Wamhoff, J. (1998). *The complete german commission E monographs: Therapeutic guide to herbal medicines*. N.P.: n.p.
- Herrera-Herrera, A. V., Asensio-Ramos, M., Hernández-Borges, J. and Rodríguez-Delgado, M. Á. (2010). Dispersive liquid-liquid microextraction for determination of organic analytes. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 29(7), 728-751.
- Hsu, P. C. and Guo, Y. L. (2002). Antioxidant nutrients and lead toxicity. *Toxicology*, 180(1), 33-44.
- Iraji, A., Afzali, D., Mostafavi, A. and Fayazi, M. (2012). Ultrasound-assisted emulsification microextraction for separation of trace amounts of antimony prior to FAAS determination. *Microchimica Acta*, 176(1-2), 185-192.
- Jahromi, E. Z., Bidari, A., Assadi, Y., Hosseini, M. R. M. and Jamali, M. R. (2007). Dispersive liquid-liquid microextraction combined with graphite furnace atomic absorption spectrometry: Ultra trace determination of cadmium in water samples. *Analytica Chimica Acta*, 585(2), 305-311.
- Jeannot, M. A. and Cantwell, F. F. (1996). Solvent microextraction into a single drop. *Analytical chemistry*, 68(13), 2236-2240.
- Jeannot, M. A. and Cantwell, F. F. (1997). Mass transfer characteristics of solvent extraction into a single drop at the tip of a syringe needle. *Analytical chemistry*, 69(2), 235-239.
- Jeannot, M. A., Przyjazny, A. and Kokosa, J. M. (2010). Single drop microextraction—Development, applications and future trends. *Journal of Chromatography A*, 1217(16), 2326-2336.
- Khalili Zanjani, M. R., Yamini, Y., Shariati, S. and Jonsson, J. A. (2007). A new liquid-phase microextraction method based on solidification of floating organic drop. *Anal Chim Acta*, 585(2), 286-293.

- Khayatian, G. and Hassanpoor, S. (2013). Development of ultrasound-assisted emulsification solidified floating organic drop microextraction for determination of trace amounts of iron and copper in water, food and rock samples. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 10(1), 113-121.
- Lee, J., Lee, H. K., Rasmussen, K. E. and Pedersen-Bjergaard, S. (2008). Environmental and bioanalytical applications of hollow fiber membrane liquid-phase microextraction: A review. *Anal Chim Acta*, 624(2), 253-268.
- Li, S., Cai, S., Hu, W., Chen, H. and Liu, H. (2009). Ionic liquid-based ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction combined with electrothermal atomic absorption spectrometry for a sensitive determination of cadmium in water samples. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 64(7), 666-671.
- Liang, P. and Sang, H. (2008). Determination of trace lead in biological and water samples with dispersive liquid-liquid microextraction preconcentration. *Analytical Biochemistry*, 380(1), 21-25.
- Lin, M. L. and Jiang, S. J. (2013). Determination of As, Cd, Hg and Pb in herbs using slurry sampling electrothermal vaporisation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Food chemistry*, 141(3), 2158-2162.
- Liu, H. and Dasgupta, P. K. (1996). Analytical chemistry in a drop. Solvent extraction in a microdrop. *Analytical chemistry*, 68(11), 1817-1821.
- Liu, W. and Lee, H. K. (2000). Continuous-flow microextraction exceeding 1000-fold concentration of dilute analytes. *Analytical chemistry*, 72(18), 4462-4467.
- Liu, Y., Hashi, Y. and Lin, J.-M. (2007). Continuous-flow microextraction and gas chromatographic-mass spectrometric determination of polycyclic aromatic hydrocarbon compounds in water. *Anal Chim Acta*, 585(2), 294-299.
- López-García, I., Rivas, R. and Hernández-Córdoba, M. (2010). Liquid-phase microextraction with solidification of the organic floating drop for the preconcentration and determination of mercury traces by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 396(8), 3097-3102.

- Ma, J., Zhang, J., Du, X., Lei, X. and Li, J. (2010). Solidified floating organic drop microextraction for determination of trace amounts of zinc in water samples by flame atomic absorption spectrometry. *Microchimica Acta*, 168(1-2), 153-159.
- Mirzaei, M. and Behzadi, M. (2013). A simple and rapid dispersive liquid-liquid microextraction based on solidification of floating organic drop method combined with flame atomic absorption spectrometry for preconcentration and determination of copper. *Journal of AOAC International*, 96(2), 441-446.
- Mirzaei, M., Behzadi, M., Abadi, N. M. and Beizaei, A. (2011). Simultaneous separation/preconcentration of ultra trace heavy metals in industrial wastewaters by dispersive liquid-liquid microextraction based on solidification of floating organic drop prior to determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Journal of Hazardous Materials*, 186(2), 1739-1743.
- Moghadam, M. R., Dadfarnia, S. and Shabani, A. M. H. (2011). Speciation and determination of ultra trace amounts of chromium by solidified floating organic drop microextraction (SFODME) and graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Journal of Hazardous Materials*, 186(1), 169-174.
- Moghadam, M. R., Shabani, A. M. H. and Dadfarnia, S. (2011). Spectrophotometric determination of iron species using a combination of artificial neural networks and dispersive liquid-liquid microextraction based on solidification of floating organic drop. *Journal of Hazardous Materials*, 197, 176-182.
- Mohadesi, A. and Falahnejad, M. (2012). Ultrasound-assisted emulsification microextraction based on solidification floating organic drop trace amounts of manganese prior to graphite furnace atomic absorption spectrometry determination. *The Scientific World Journal*, 987645, 1-5.
- Mohamadi, M. and Mostafavi, A. (2010). A novel solidified floating organic drop microextraction based on ultrasound-dispersion for separation and preconcentration of palladium in aqueous samples. *Talanta*, 81(1), 309-313.

- Mohammadi, S. Z., Shamspur, T. and Baghelani, Y. M. (2014). Determination of copper, nickel, manganese and cadmium ions in aqueous samples by flame atomic absorption spectrometry after simultaneous coprecipitation with Co(OH)_2 . N.P.: n.p.
- Morrow, H. (2000). Cadmium and cadmium alloys kirk-othmer encyclopedia of chemical technology: New York: John Wiley and Sons.
- Müller, S., Möder, M., Schrader, S. and Popp, P. (2003). Semi-automated hollow-fibre membrane extraction, a novel enrichment technique for the determination of biologically active compounds in water samples. *Journal of Chromatography A*, 985(1), 99-106.
- Naseri, M. T., Hosseini, M. R. M., Assadi, Y. and Kiani, A. (2008). Rapid determination of lead in water samples by dispersive liquid-liquid microextraction coupled with electrothermal atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 75(1), 56-62.
- Nogawa, K., Kobayashi, E., Okubo, Y. and Suwazono, Y. (2004). Environmental cadmium exposure, adverse effects and preventive measures in Japan. *Biometals*, 17(5), 581-587.
- Oviedo, J. A., Fialho, L. L. and Nóbrega, J. A. (2013). Determination of molybdenum in plants by vortex-assisted emulsification solidified floating organic drop microextraction and flame atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 86, 142-145.
- Panhwar, A. H., Kazi, T. G., Afridi, H. I., Arain, S. A., Brahman, K. D. and Arain, M. S. (2015). A new solid phase microextraction method using organic ligand in micropipette tip syringe system packed with modified carbon cloth for preconcentration of cadmium in drinking water and blood samples of kidney failure patients. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, 138, 296-302.
- Pedersen-Bjergaard, S. and Rasmussen, K. E. (1999). Liquid-liquid-liquid microextraction for sample preparation of biological fluids prior to capillary electrophoresis. *Analytical chemistry*, 71(14), 2650-2656.

- Peng, B., Shen, Y., Gao, Z., Zhou, M., Ma, Y. and Zhao, S. (2015). Determination of total iron in water and foods by dispersive liquid-liquid microextraction coupled with microvolume UV-vis spectrophotometry. *Food Chemistry*, 176, 288-293.
- Pietila, H., Peramaki, P., Piispanen, J., Starr, M., Nieminen, T., Kantola, M., et al. (2015). Determination of low methylmercury concentrations in peat soil samples by isotope dilution GC-ICP-MS using distillation and solvent extraction methods. *Chemosphere*, 124, 47-53.
- Poole, C. F. (2003). New trends in solid-phase extraction. *TrAC Trends in analytical chemistry*, 22(6), 362-373.
- Pulido, M. (2003). Metal-induced apoptosis: mechanisms. *Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis*, 533(1-2), 227-241.
- Rezaee, M., Assadi, Y., Hosseini, M.-R. M., Aghaee, E., Ahmadi, F. and Berijani, S. (2006). Determination of organic compounds in water using dispersive liquid-liquid microextraction. *Journal of Chromatography A*, 1116(1), 1-9.
- Rezaee, M., Yamini, Y. and Faraji, M. (2010). Evolution of dispersive liquid-liquid microextraction method. *Journal of Chromatography A*, 1217(16), 2342-2357.
- Rezaee, M., Yamini, Y., Khanchi, A., Faraji, M. and Saleh, A. (2010). A simple and rapid new dispersive liquid-liquid microextraction based on solidification of floating organic drop combined with inductively coupled plasma-optical emission spectrometry for preconcentration and determination of aluminium in water samples. *Journal of Hazardous Materials*, 178(1), 766-770.
- Risticvic, S., Niri, V. H., Vuckovic, D. and Pawliszyn, J. (2009). Recent developments in solid-phase microextraction. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 393(3), 781-795.
- Rosende, M., Magalhaes, L. M., Segundo, M. A. and Miro, M. (2014). Assessing oral bioaccessibility of trace elements in soils under worst-case scenarios by automated in-line dynamic extraction as a front end to inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Anal Chim Acta*, 842, 1-10.

- Sahin, Ç. A. and Durukan, I. (2011). Ligandless-solidified floating organic drop micro-extraction method for the preconcentration of trace amount of cadmium in water samples. *Talanta*, 85(1), 657-661.
- Sahin, Ç. A. and Tokgöz, (2010). A novel solidified floating organic drop microextraction method for preconcentration and determination of copper ions by flow injection flame atomic absorption spectrometry. *Anal Chim Acta*, 667(1), 83-87.
- Sanchez-Pedreno, C., Ortuno, J., Albero, M., Garcia, M. and Valero, M. (2000). Development of a new bulk optode membrane for the determination of mercury (II). *Anal Chim Acta*, 414(1), 195-203.
- Saracoglu, S., Saygi, K. O., Uluozlu, O. D., Tuzen, M. and Soylak, M. (2007). Determination of trace element contents of baby foods from Turkey. *Food chemistry*, 105(1), 280-285.
- Sarafraz-Yazdi, A. and Amiri, A. (2010). Liquid-phase microextraction. *TrAC Trends in analytical chemistry*, 29(1), 1-14.
- Saraji, M., Khalili Boroujeni, M. and Hajjaliakbari Bidgoli, A. (2011). Comparison of dispersive liquid-liquid microextraction and hollow fiber liquid-liquid-liquid microextraction for the determination of fentanyl, alfentanil and sufentanil in water and biological fluids by high-performance liquid chromatography. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 400(7), 2149-2158.
- Shabani, A. M. H., Dadfarnia, S. and Nozohor, M. (2013). Indirect spectrophotometric determination of ultra trace amounts of selenium based on dispersive liquid-liquid microextraction-solidified floating organic drop. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 116, 1-5.
- Shokoufi, N., Shemirani, F. and Assadi, Y. (2007). Fiber optic-linear array detection spectrophotometry in combination with dispersive liquid-liquid microextraction for simultaneous preconcentration and determination of palladium and cobalt. *Anal Chim Acta*, 597(2), 349-356.

- Silva, E. L., Roldan, P. d. S. and Giné, M. F. (2009). Simultaneous preconcentration of copper, zinc, cadmium and nickel in water samples by cloud point extraction using 4-(2-pyridylazo)-resorcinol and their determination by inductively coupled plasma optic emission spectrometry. *Journal of Hazardous Materials*, 171(1-3), 1133-1138.
- Skoog, D., West, D., Holler, F. and Crouch, S. (2013). *Fundamentals of analytical chemistry*: Cengage Learning. N.P.: n.p.
- Staudinger, K. C. and Roth, V. S. (1998). Occupational lead poisoning. *American Family Physician*, 57(4), 719-726.
- Stohs, S. J. and Bagchi, D. (1995). Oxidative mechanisms in the toxicity of metal ions. *Free Radical Biology and Medicine*, 18(2), 321-336.
- Sutherland, C. A., Milner, E. F., Kerby, R. C., Teindl, H., Melin, A. and Bolt, H. M. (2000). *Lead ullmann's encyclopedia of Industrial chemistry*. N.P.: Wiley-VCH Verlag GmbH.
- Talio, M. C., Alesso, M., Acosta, M. G., Acosta, M. and Fernández, L. P. (2014). Sequential determination of lead and cobalt in tap water and foods samples by fluorescence. *Talanta*, 127, 244-249.
- Theis, A. L., Waldack, A. J., Hansen, S. M. and Jeannot, M. A. (2001). Headspace solvent microextraction. *Analytical chemistry*, 73(23), 5651-5654.
- Uluozlu, O. D., Tuzen, M., Mendil, D. and Soylak, M. (2007). Trace metal content in nine species of fish from the Black and Aegean Seas, Turkey. *Food chemistry*, 104(2), 835-840.
- Wang, Y., Luo, X., Tang, J. and Hu, X. (2011). Determination of Se (IV) using solidified floating organic drop microextraction coupled to ultrasound-assisted back-extraction and hydride generation atomic fluorescence spectrometry. *Microchimica Acta*, 173(1-2), 267-273.

- Wang, Y., Zhang, J., Zhao, B., Du, X., Ma, J. and Li, J. (2011). Development of dispersive liquid-liquid microextraction based on solidification of floating organic drop for the determination of trace nickel. *Biological trace element research*, 144(1-3), 1381-1393.
- Wen, K. C. (2000). The turnover rate of marker constituents in Chinese herbal medicine. *Journal of Food and Drug Analysis*, 8(4), 270-277.
- Wen, S. and Zhu, X. (2013). Speciation of antimony (III) and antimony (V) by electrothermal atomic absorption spectrometry after ultrasound-assisted emulsification of solidified floating organic drop microextraction. *Talanta*, 115, 814-818.
- World Health Organization. (1998). *WHO monographs on selected medicinal plants*. Geneva, Switzerland: World Health Organization.
- World Health Organization. (2004). *Guidelines for drinking-water quality: Recommendations*. Geneva, Switzerland: World Health Organization.
- Wu, C., Zhao, B., Li, Y., Wu, Q., Wang, C. and Wang, Z. (2011). Development of dispersive liquid-liquid microextraction based on solidification of floating organic drop for the sensitive determination of trace copper in water and beverage samples by flame atomic absorption spectrometry. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 32, 829-835.
- Wu, C. X., Wu, Q. H., Wang, C. and Wang, Z. (2011). A novel method for the determination of trace copper in cereals by dispersive liquid-liquid microextraction based on solidification of floating organic drop coupled with flame atomic absorption spectrometry. *Chinese Chemical Letters*, 22(4), 473-476.
- Wu, Q., Wu, C., Wang, C., Lu, X., Li, X. and Wang, Z. (2011). Sensitive determination of cadmium in water, beverage and cereal samples by a novel liquid-phase microextraction coupled with flame atomic absorption spectrometry. *Analytical Methods*, 3(1), 210-216.

- Wu, Y. and Hu, B. (2009). Simultaneous determination of several phytohormones in natural coconut juice by hollow fiber-based liquid-liquid-liquid microextraction-high performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1216(45), 7657-7663.
- Yadamari, T., Yakkala, K., Battala, G., Korivi, S. K. and Gurijala, R. N. (2012). **Optical chemical sensor for screening cadmium (II) in natural waters**. N.P.: n.p.
- Yamini, Y., Rezaee, M., Khanchi, A., Faraji, M. and Saleh, A. (2010). Dispersive liquid-liquid microextraction based on the solidification of floating organic drop followed by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry as a fast technique for the simultaneous determination of heavy metals. *Journal of Chromatography A*, 1217(16), 2358-2364.
- Yang, B., Zhao, L., Sun, H., Ma, H., Meng, L., Ren, N., et al. (2011). Selective quantification of trace silver in water samples by displacement solidified floating organic drop microextraction coupled with electrothermal atomic absorption spectrometry. *Spectroscopy Letters*, 44(5), 340-346.
- Yang, L., Li, C., Wang, Y.-k., Zhang, J.-w., Li, J.-c. and Ma, J.-j. (2012). Dispersive liquid-liquid microextraction based on solidification of floating organic drop for determination of trace lead in water samples. *Huaxue Yanjiu Yu Yingyong*, 24(1), 21-25.
- Yangcheng, L., Quan, L., Guangsheng, L. and Youyuan, D. (2006). Directly suspended droplet microextraction. *Anal Chim Acta*, 566(2), 259-264.
- Ying-Ying, W., Guang-Ying, Z., CHANG, Q.-Y., Xiao-Huan, Z., Chun, W. and Zhi, W. (2010). Developments in liquid-phase microextraction method based on solidification of floating organic drop. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 38(10), 1517-1522.
- Yuan, C.-G., Wang, J. and Jin, Y. (2012). Ultrasensitive determination of mercury in human saliva by atomic fluorescence spectrometry based on solidified floating organic drop microextraction. *Microchimica Acta*, 177(1-2), 153-158.

- Zhang, J.-W., Wang, Y.-K., Du, H.-Y., Du, X., Ma, J.-J. and Li, J.-C. (2011). Development of Dispersive Liquid-Liquid Microextraction Based on Solidification of Floating Organic Drop for the Determination of Trace Lead in Water. *CLEAN – Soil, Air, Water*, 39(12), 1095-1098.
- Zhang, J.-W., Wang, Y.-K., Du, X., Lei, X., Ma, J.-J. and Li, J.-C. (2011). Ultrasound-assisted emulsification solidified floating organic drop microextraction for the determination of trace cadmium in water samples by flame atomic absorption spectrometry. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 22(3), 446-453.
- Zhang, J. W., Ke, X. J., Wang, Y. K., Du, X., Ma, J. J. and Li, J. C. (2011). Development of Dispersive Liquid-Liquid Microextraction Based on Solidification of Floating Organic Drop for the Determination of Trace Cobalt in Water Samples. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 58(7), 911-918.
- Zhu, X., Zhu, X. and Wang, B. (2006). Determination of trace cadmium in water samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry after cloud point extraction. *Microchimica Acta*, 154(1-2), 95-100.



ภาคผนวก

มหาวิทยาลัยจุฬาลงกรณ์

ภาคผนวก ก สูตรสำหรับการคำนวณ

1. การคำนวณหาขีดจำกัดต่ำสุดในการวิเคราะห์ (limit of detection; LOD)
ขีดจำกัดต่ำสุดในการวิเคราะห์สามารถคำนวณได้จากสูตร ดังนี้

$$\text{LOD} = \frac{3 \times \text{SD}_{\text{blank}}}{\text{slope}}$$

โดย SD_{blank} = ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของสารละลายเบลงค์
Slope = ความชันของกราฟมาตรฐาน

ตัวอย่าง จากกราฟมาตรฐานของสารละลายแคดเมียมโดยการสกัดแบบ SFODME ได้สมการเส้นตรงคือ $y = 0.1629x + 0.2258$ และมีค่า $R^2 = 0.9981$ ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของสารละลายเบลงค์ที่ได้จากการคำนวณมีค่าเท่ากับ 0.00028

$$\text{LOD} = \frac{3 \times 0.00028}{0.1629} = 0.0052 \text{ ไมโครกรัมต่อลิตร}$$

2. การคำนวณหาขีดจำกัดต่ำสุดในการหาปริมาณ (limit of quantification; LOQ)
ขีดจำกัดต่ำสุดในการหาปริมาณสามารถคำนวณได้จากสูตร ดังนี้

$$\text{LOQ} = \frac{10 \times \text{SD}_{\text{blank}}}{\text{slope}}$$

โดย SD_{blank} = ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของสารละลายเบลงค์
Slope = ความชันของกราฟมาตรฐาน

ตัวอย่าง จากกราฟมาตรฐานของสารละลายตะกั่วโดยการสกัดแบบ SFODME ได้สมการเส้นตรงคือ $y = 0.0131x + 0.0100$ และมีค่า $R^2 = 0.9996$ ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของสารละลายเบลงค์ที่ได้จากการคำนวณมีค่าเท่ากับ 0.00028

$$\text{LOQ} = \frac{10 \times 0.00028}{0.0131} = 0.0642 \text{ ไมโครกรัมต่อลิตร}$$

3. การคำนวณหาประสิทธิภาพในการเพิ่มความเข้มข้น (Enrichment factor; EF) ประสิทธิภาพในการเพิ่มความเข้มข้น สามารถคำนวณได้จากสูตร ดังนี้

$$\text{Enrichment Factor} = \frac{\text{ความชันของกราฟมาตรฐานจากการเพิ่มความเข้มข้น}}{\text{ความชันของกราฟมาตรฐานจาก ETAAS}}$$

ตัวอย่าง จากกราฟมาตรฐานของสารละลายตะกั่วโดยเทคนิค ETAAS ปกติ ได้สมการเส้นตรงคือ $y = 0.0007x + 0.0127$ และมีค่า $R^2 = 0.9998$ และกราฟมาตรฐานของสารละลายตะกั่วโดยการสกัดแบบ SFODME ได้สมการเส้นตรงคือ $y = 0.0131x + 0.0100$ และมีค่า $R^2 = 0.9996$

$$\text{Enrichment factor} = \frac{0.0131}{0.0007} = 18.71$$

4. การคำนวณหาค่าแฟคเตอร์ในการเพิ่มความเข้มข้น (Preconcentration factor; PF)

ค่าแฟคเตอร์ในการเพิ่มความเข้มข้น สามารถคำนวณได้จากสูตร ดังนี้

$$\text{Preconcentration factor} = \frac{\text{ปริมาตรตัวอย่างก่อนทำการสกัด}}{\text{ปริมาตรตัวอย่างหลังทำการสกัด}}$$

ตัวอย่าง สำหรับการวิเคราะห์หาปริมาณแคดเมียมในตัวอย่างน้ำและสมุนไพรไทย ใช้ปริมาตรตัวอย่างก่อนทำการสกัด 13.0 มิลลิลิตร หลังจากทำการสกัดและเจือจางตัวอย่างเรียบร้อยแล้ว ได้ปริมาตรของสารตัวอย่างก่อนไปทำการวิเคราะห์ 0.590 มิลลิลิตร

$$\text{Preconcentration factor} = \frac{13.0}{0.590} = 22.03$$

5. การคำนวณค่าร้อยละส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (%RSD) สามารถคำนวณได้จากสูตร ดังนี้

$$\%RSD = \frac{SD}{\bar{x}} \times 100$$

โดย SD = ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของการตรวจวัด
 \bar{X} = ค่าเฉลี่ยของการตรวจวัดค่าการดูดกลืนแสง

ตัวอย่าง ที่ความเข้มข้น 1.0 ไมโครกรัมต่อลิตร, $\bar{X} = 0.4737$ และ $SD = 0.0126$

$$\%RSD = \frac{0.0126}{0.4737} \times 100 = 2.67\%$$

6. การคำนวณความถูกต้องและความแม่นยำสำหรับการวิเคราะห์หาปริมาณ สามารถคำนวณได้จากสูตรร้อยละการได้กลับคืน ดังนี้

$$\text{ร้อยละการได้กลับคืน} = \frac{\text{ความเข้มข้นที่ตรวจพบ} - \text{ความเข้มข้นเดิมที่มีในตัวอย่าง}}{\text{ความเข้มข้นของโลหะที่เติมลงในตัวอย่าง}} \times 100\%$$

ตัวอย่าง น้ำดื่มบรรจุขวด 5A ที่เติมความเข้มข้นแคดเมียม 1.50 ไมโครกรัมต่อลิตร มีค่าการดูดกลืนแสง = 0.5137 ซึ่งมีปริมาณที่ตรวจพบ = 1.786 และปริมาณที่ตรวจพบของความเข้มข้นเดิมที่มีในตัวอย่าง = 0.345

$$\%Recovery = \frac{1.786 - 0.345}{1.50} \times 100\% = 96.06$$

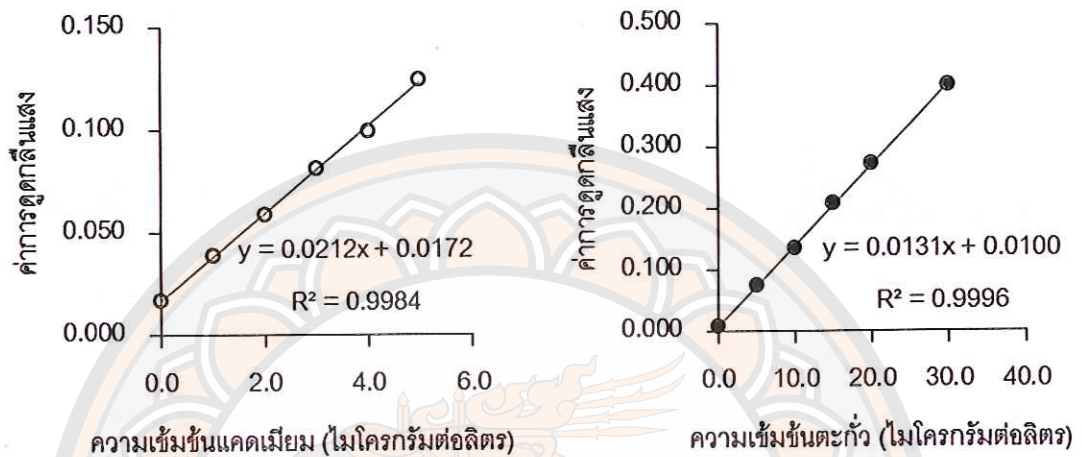
7. การคำนวณค่า Characteristic mass (m_0) สามารถคำนวณได้จากสูตร ดังนี้

$$\text{Characteristic mass } (m_0) = \frac{\text{ปริมาณสารละลายมาตรฐาน (ไมโครลิตร)} \times \text{ความเข้มข้นสารละลายมาตรฐาน (ppm ไมโครลิตร)} \times 0.0044}{\text{ค่าการดูดกลืนแสง}}$$

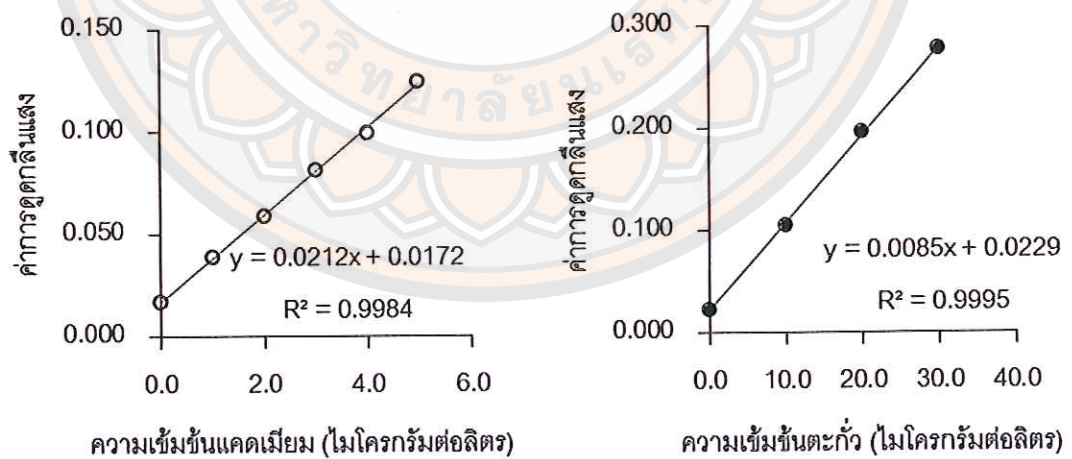
ตัวอย่าง ในการศึกษาช่วงความเป็นเส้นตรงของกราฟมาตรฐานแคดเมียม ที่ความเข้มข้น 3.0 พีโคกรัม/ไมโครลิตร ปริมาตรสำหรับการตรวจวัดคือ 10 ไมโครลิตร และได้ค่าการดูดกลืนแสงคือ 0.0813

$$\text{Characteristic mass } (m_0) = \frac{10 \times 3.0 \times 0.0044}{0.0813} = 1.62$$

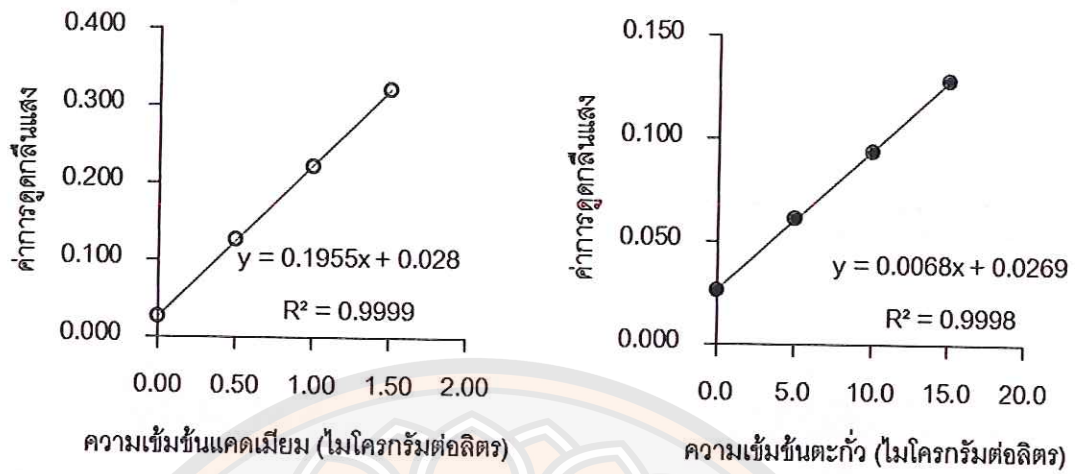
ภาคผนวก ข กราฟมาตรฐานของตัวอย่างสมุนไพรไทยแต่ละชนิด กับสารละลาย
มาตรฐานแคดเมียมและตะกั่วที่ความเข้มข้นต่างๆ โดยวิธีการสกัด
แบบ SFODME



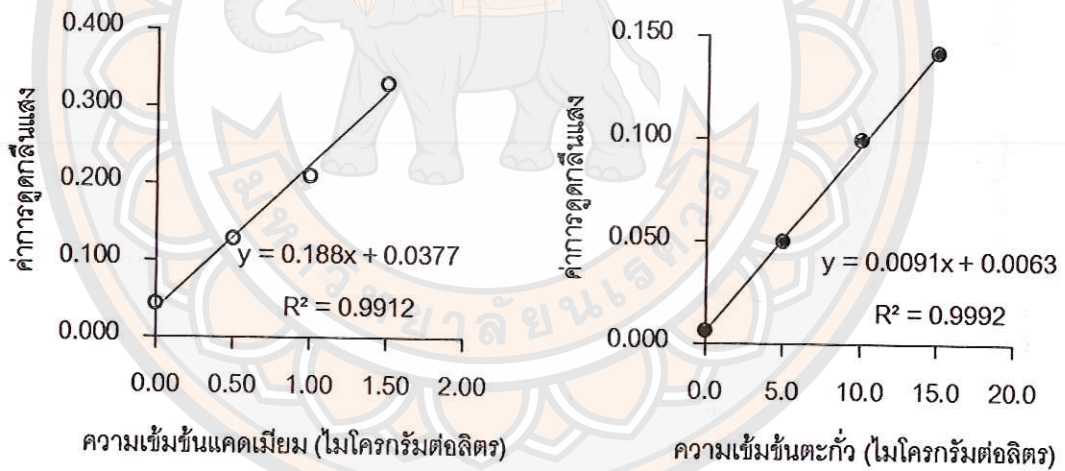
ภาพ 34 กราฟมาตรฐานในการวิเคราะห์หาปริมาณแคดเมียมและตะกั่วในตัวอย่าง
น้ำดื่มบรรจุขวด



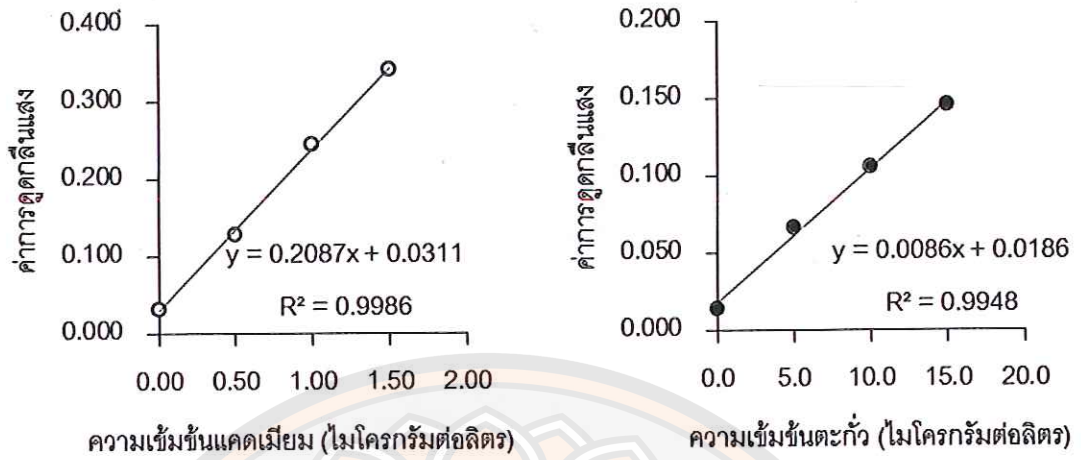
ภาพ 35 กราฟมาตรฐานในการวิเคราะห์หาปริมาณแคดเมียมและตะกั่วในตัวอย่าง
น้ำประปา



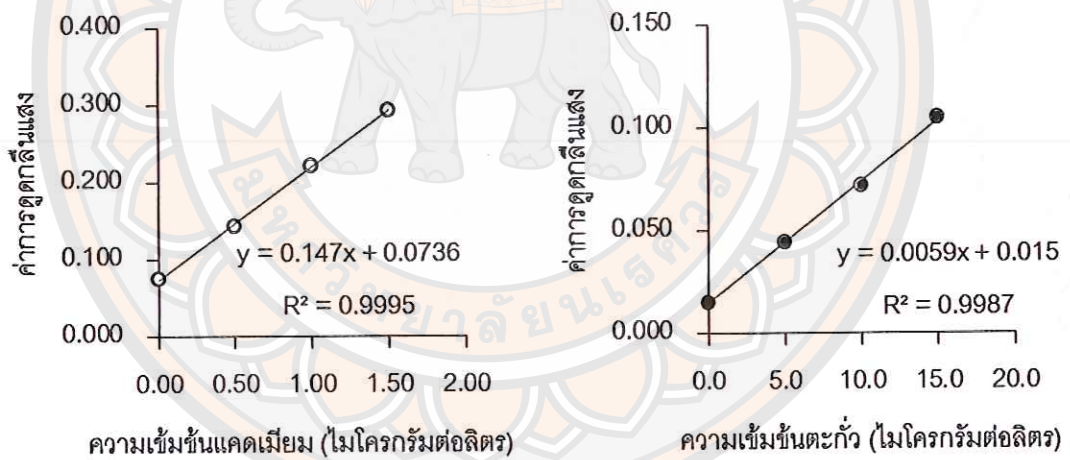
ภาพ 36 กราฟมาตรฐานในการวิเคราะห์หาปริมาณแคะเมียมและตะกั่วในตัวอย่างสมุนไพรขิง



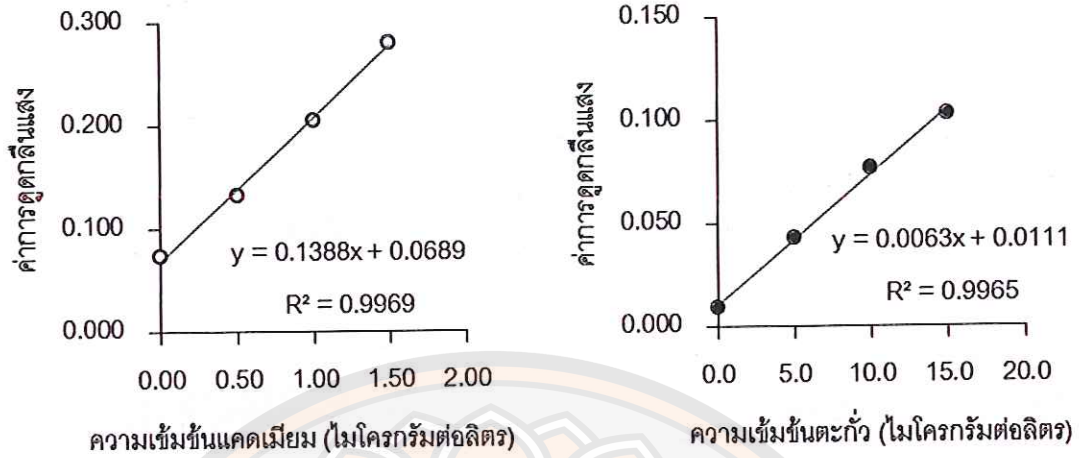
ภาพ 37 กราฟมาตรฐานในการวิเคราะห์หาปริมาณแคะเมียมและตะกั่วในตัวอย่างสมุนไพรแห้ว



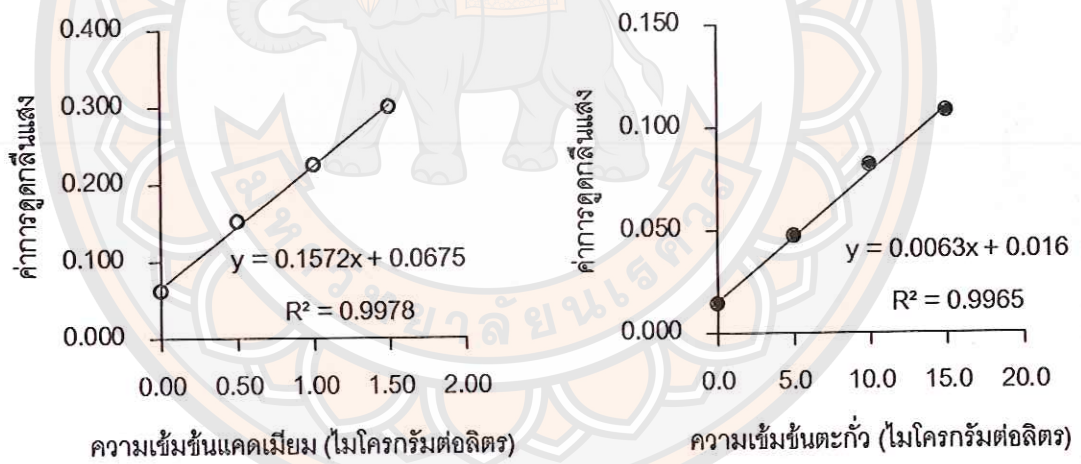
ภาพ 38 กราฟมาตรฐานในการวิเคราะห์หาปริมาณแคดเมียมและตะกั่วในตัวอย่าง
สมุนไพรมัน



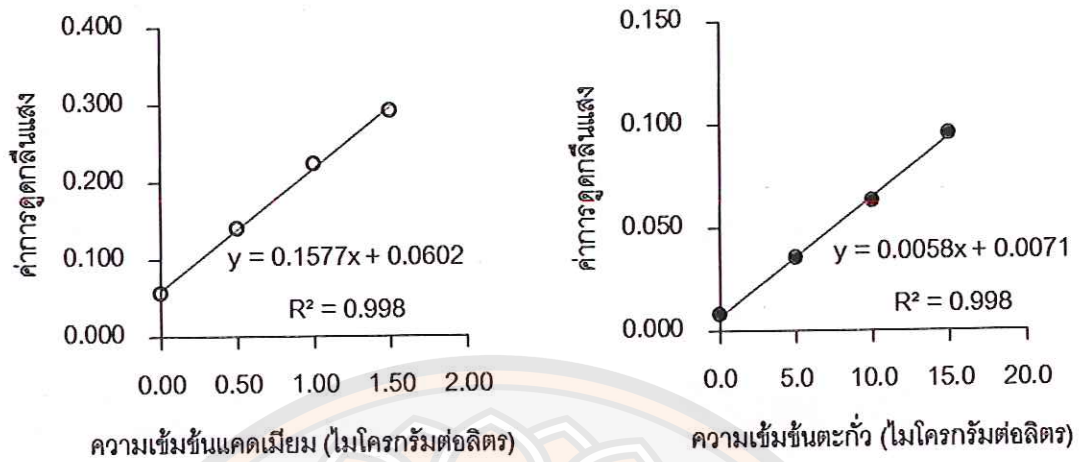
ภาพ 39 กราฟมาตรฐานในการวิเคราะห์หาปริมาณแคดเมียมและตะกั่วในตัวอย่าง
สมุนไพรรูปลิ



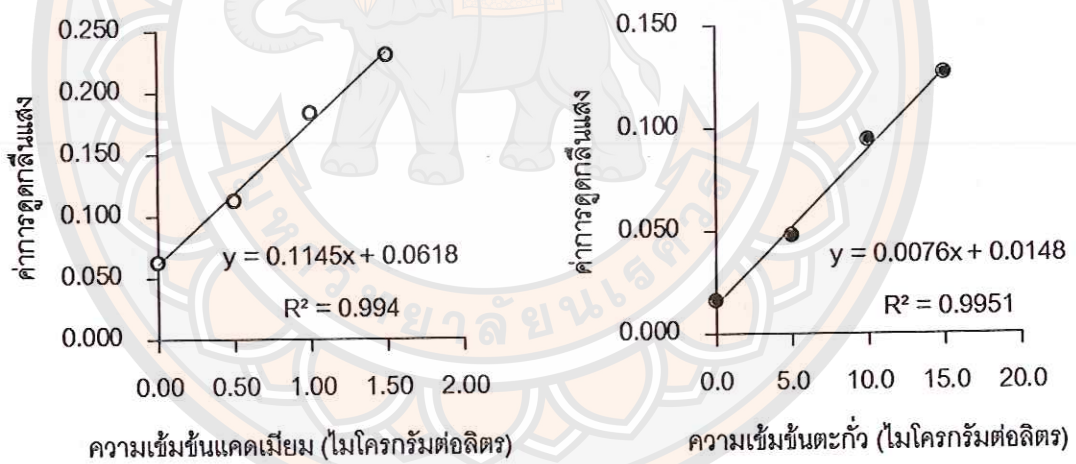
ภาพ 40 กราฟมาตรฐานในการวิเคราะห์หาปริมาณแคดเมียมและตะกั่วในตัวอย่าง
สมุนไพรเบ็ด



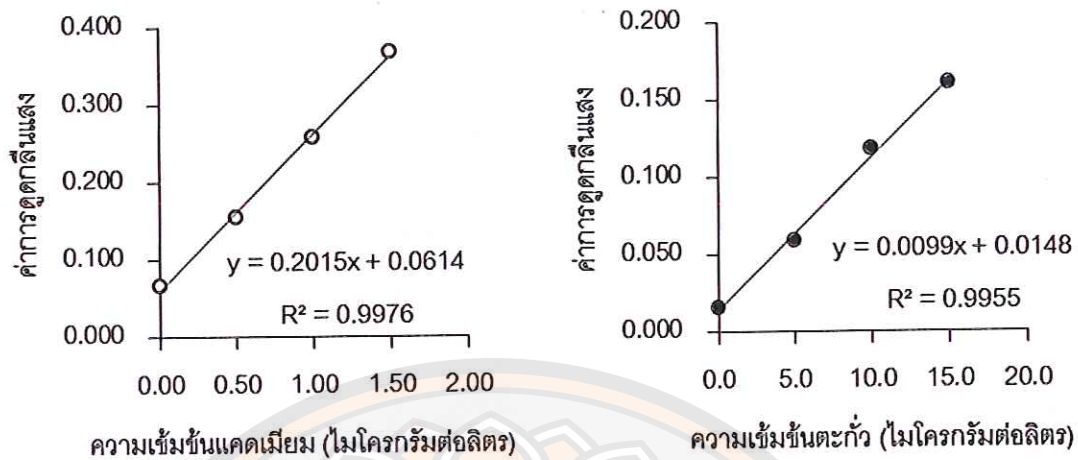
ภาพ 41 กราฟมาตรฐานในการวิเคราะห์หาปริมาณแคดเมียมและตะกั่วในตัวอย่าง
สมุนไพรเถาเอ็นอ่อน



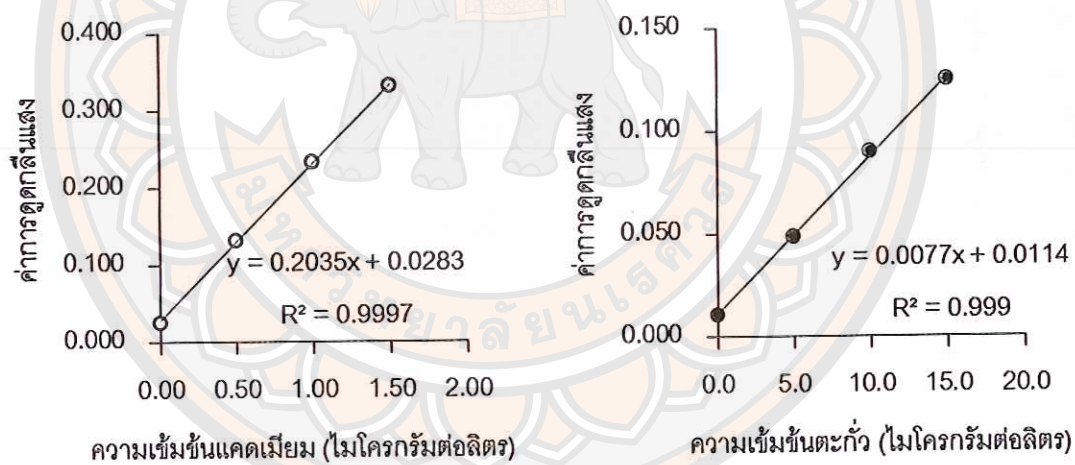
ภาพ 42 กราฟมาตรฐานในการวิเคราะห์หาปริมาณแคดเมียมและตะกั่วในตัวอย่าง
สมุนไพรงวาวเครือแดง



ภาพ 43 กราฟมาตรฐานในการวิเคราะห์หาปริมาณแคดเมียมและตะกั่วในตัวอย่าง
สมุนไพรมะรุม



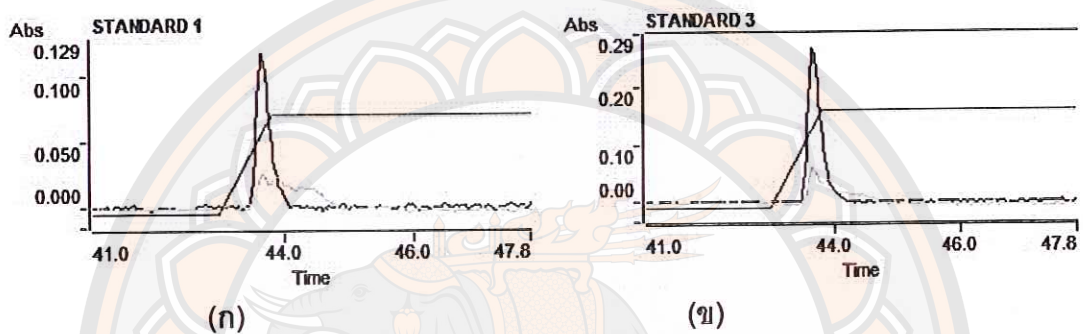
ภาพ 44 กราฟมาตรฐานในการวิเคราะห์หาปริมาณแคดเมียมและตะกั่วในตัวอย่าง
สมุนไพรกระชายดำ



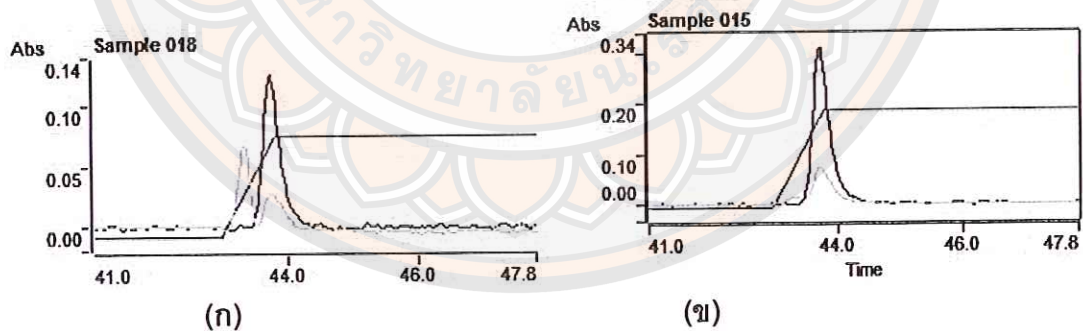
ภาพ 45 กราฟมาตรฐานในการวิเคราะห์หาปริมาณแคดเมียมและตะกั่วในตัวอย่าง
สมุนไพรว่านชักมดลูก

ภาคผนวก ค ลักษณะสัญญาณที่ได้จากการตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ETAAS

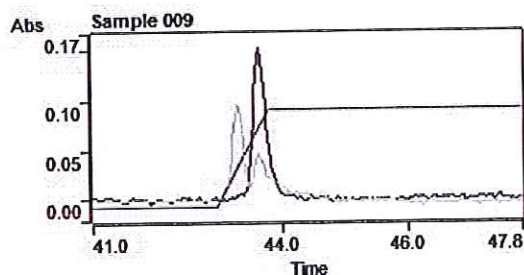
สัญญาณที่ได้จากการตรวจวิเคราะห์ตะกั่วและแคดเมียมด้วยเทคนิค ETAAS มีลักษณะเป็นพีคการดูดกลืนแสงที่มีความยาวคลื่น 283.3 และ 228.8 นาโนเมตร ตามลำดับ ในช่วงเวลาที่เกิดกระบวนการแตกตัวเป็นอะตอม (Atomization) ลักษณะสัญญาณที่ได้จากการตรวจวิเคราะห์แสดงดังภาพต่อไปนี้



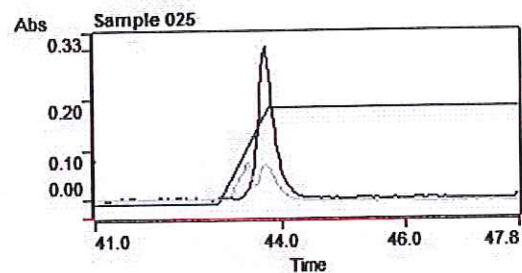
ภาพ 46 ลักษณะสัญญาณจากการตรวจวิเคราะห์หาปริมาณแคดเมียม ในสารละลายมาตรฐานแคดเมียม (ก) ความเข้มข้น 1.0 และ (ข) 3.0 ไมโครกรัมต่อลิตร



ภาพ 47 ลักษณะสัญญาณจากการตรวจวิเคราะห์หาปริมาณแคดเมียม ในตัวอย่างน้ำดื่มบรรจุขวด 3A (ก) ที่ไม่เติมสารมาตรฐาน และ (ข) เติมสารมาตรฐานแคดเมียมความเข้มข้น 1.5 ไมโครกรัมต่อลิตร

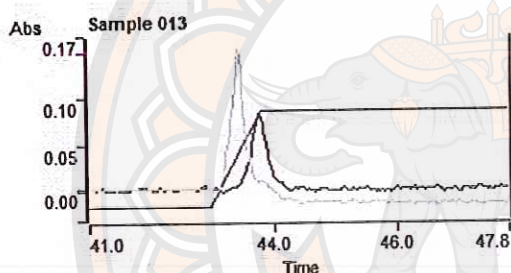


(ก)

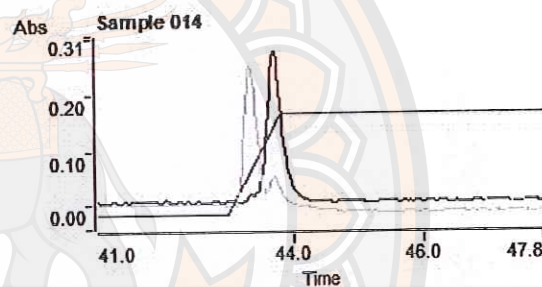


(ข)

ภาพ 48 ลักษณะสัญญาณจากการตรวจวิเคราะห์หาปริมาณแคดเมียม ในตัวอย่างประปา 2B (ก) ที่ไม่เติมสารมาตรฐาน และ (ข) เติมสารมาตรฐานแคดเมียม ความเข้มข้น 1.5 ไมโครกรัมต่อลิตร

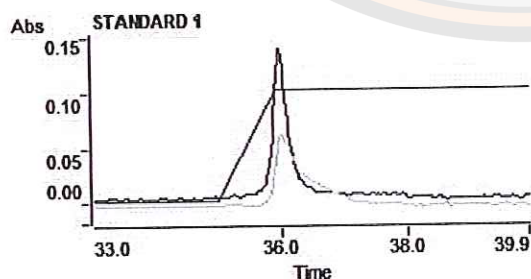


(ก)

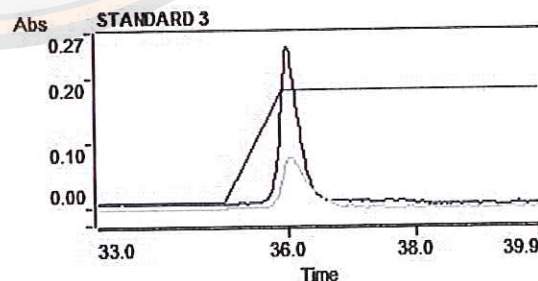


(ข)

ภาพ 49 ลักษณะสัญญาณจากการตรวจวิเคราะห์หาปริมาณแคดเมียม ในตัวอย่าง สมุนไพรขมิ้น 1 (ก) ที่ไม่เติมสารมาตรฐาน และ (ข) เติมสารมาตรฐาน แคดเมียมความเข้มข้น 0.4 ไมโครกรัมต่อลิตร

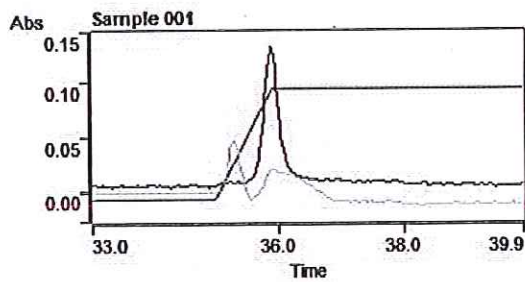


(ก)

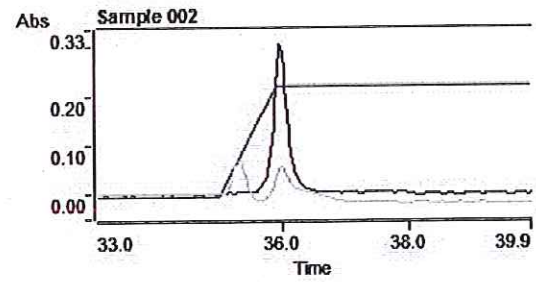


(ข)

ภาพ 50 ลักษณะสัญญาณจากการตรวจวิเคราะห์หาปริมาณตะกั่ว ในสารละลายมาตรฐาน ตะกั่ว ความเข้มข้น (ก) 20.0 และ (ข) 60.0 ไมโครกรัมต่อลิตร

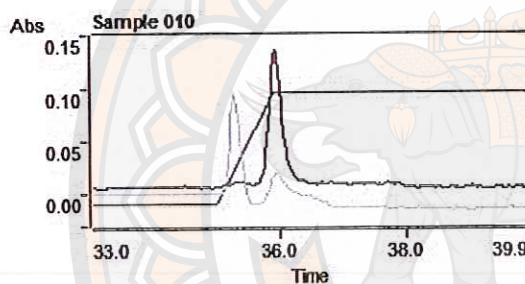


(ก)

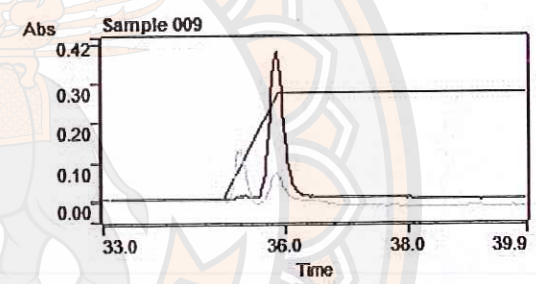


(ข)

ภาพ 51 ลักษณะสัญญาณจากการตรวจวิเคราะห์หาปริมาณตะกั่ว ในตัวอย่างน้ำดื่มบรรจุขวด 5A (ก) ที่ไม่เต็มสารมาตรฐาน และ (ข) เต็มสารมาตรฐาน แคลเบียมความเข้มข้น 5.0 ไมโครกรัมต่อลิตร

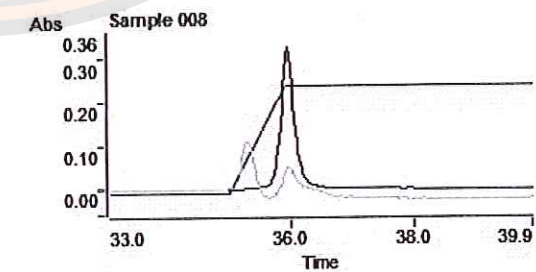
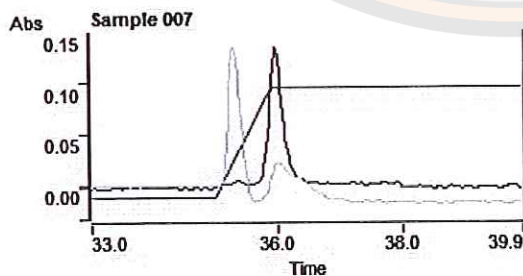


(ก)



(ข)

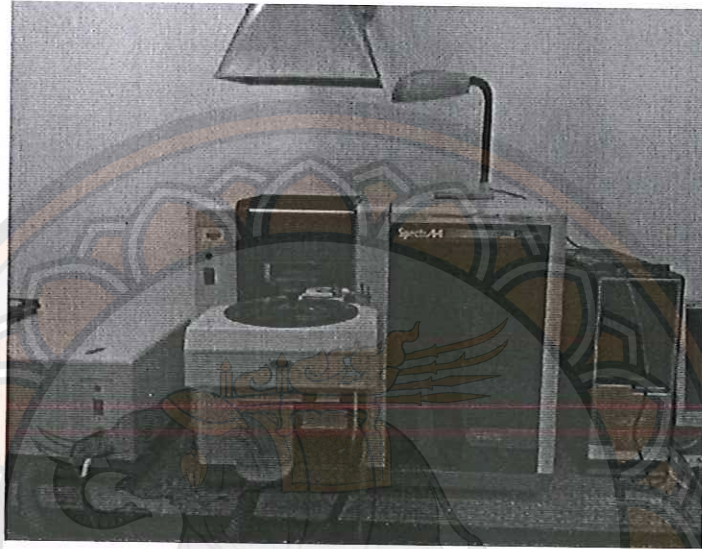
ภาพ 52 ลักษณะสัญญาณจากการตรวจวิเคราะห์หาปริมาณตะกั่ว ในตัวอย่างน้ำประปา 3B (ก) ที่ไม่เต็มสารมาตรฐาน และ (ข) เต็มสารมาตรฐานตะกั่ว ความเข้มข้น 10.0 ไมโครกรัมต่อลิตร



ภาพ 53 ลักษณะสัญญาณจากการตรวจวิเคราะห์หาปริมาณตะกั่ว ในตัวอย่างสมุนไพรขิง 2 (ก) ที่ไม่เต็มสารมาตรฐาน และ (ข) เต็มสารมาตรฐานตะกั่วความเข้มข้น 5.0 ไมโครกรัมต่อลิตร

ภาคผนวก ง เครื่องมือในการวิเคราะห์

ในการหาปริมาณตะกั่วและแคดเมียมทั้งหมดทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง ETAAS รุ่น SpectrAA 220Z ของบริษัท Varian ดังแสดงในภาพ 54



ภาพ 54 เครื่อง ETAAS รุ่น SpectrAA 220Z

ภาคผนวก จ ข้อมูลผลการทดลอง

ข้อมูลที่ได้จากการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์หาปริมาณตะกั่วและแคดเมียมในตัวอย่างน้ำดื่มบรรจุขวด น้ำประปา และสมุนไพรไทย ด้วยการสกัดแบบเทคนิค SFODME แสดงในตาราง

ตาราง 15 ผลการศึกษาชนิดตัวทำละลายอินทรีย์สกัดที่เหมาะสม

ชนิดตัวทำละลายอินทรีย์สกัด	ค่าการดูดกลืนแสงแคดเมียม	ค่าการดูดกลืนแสงตะกั่ว
1-undecanol	0.0714 ± 0.0059	0.0710 ± 0.0033
1-dodecanol	0.0337 ± 0.0049	0.0339 ± 0.0015

ตาราง 16 ผลการศึกษาปริมาตรตัวทำละลายอินทรีย์ในการสกัด 1- undecanol

ปริมาตร 1-undecanol (ไมโครลิตร)	ค่าการดูดกลืนแสงแคดเมียม	ค่าการดูดกลืนแสงตะกั่ว
20	0.0177 ± 0.0029	0.0010 ± 0.0003
50	0.1360 ± 0.0035	0.0128 ± 0.0027
70	0.1414 ± 0.0099	0.0449 ± 0.0044
90	0.1427 ± 0.0055	0.0494 ± 0.0033
120	0.1084 ± 0.0091	0.0372 ± 0.0007
150	0.0839 ± 0.0025	0.0302 ± 0.0037

ตาราง 17 ผลการศึกษาพีเอชที่เหมาะสม

พีเอช	ค่าการดูดกลืนแสงแคดเมียม	ค่าการดูดกลืนแสงตะกั่ว
2	0.0054 ± 0.0019	0.0080 ± 0.0001
3	0.0040 ± 0.0013	0.0091 ± 0.0004
4	0.0059 ± 0.0007	0.0075 ± 0.0004
5	0.0033 ± 0.0023	0.0016 ± 0.0004
6	0.0078 ± 0.0025	0.0100 ± 0.0044
7	0.0554 ± 0.0074	0.0347 ± 0.0004
8	0.1208 ± 0.0223	0.0682 ± 0.0018
9	0.2235 ± 0.0153	0.0551 ± 0.0013
10	0.1201 ± 0.0175	0.0118 ± 0.0009
11	0.0813 ± 0.0197	0.0041 ± 0.0013
12	0.0319 ± 0.0081	0.0080 ± 0.0009

ตาราง 18 ผลการศึกษาความเข้มข้นของตัวคีเลต PAN

ความเข้มข้นของตัวคีเลต PAN (มิลลิโมลต่อลิตร)	ค่าการดูดกลืนแสง แคดเมียม	ค่าการดูดกลืนแสงตะกั่ว
0.1	0.1803 ± 0.0113	0.0031 ± 0.0011
0.5	0.2052 ± 0.0378	0.0121 ± 0.0016
1.0	0.1769 ± 0.0145	0.0202 ± 0.0037
3.0	0.1828 ± 0.0173	0.1129 ± 0.0019
5.0	0.3062 ± 0.0216	0.1144 ± 0.0034
10.0	0.0936 ± 0.0124	0.1187 ± 0.0015

ตาราง 19 ผลการศึกษาระยะเวลาที่ใช้ในการสกัด

ระยะเวลาสกัด (นาที)	ค่าการดูดกลืนแสง แคดเมียม	ค่าการดูดกลืนแสงตะกั่ว
10	0.0774 ± 0.0022	0.0347 ± 0.0048
20	0.0830 ± 0.0018	0.0910 ± 0.0085
40	0.0822 ± 0.0021	0.1235 ± 0.0018
60	0.0792 ± 0.0004	0.1268 ± 0.0034
90	0.0758 ± 0.0050	0.1283 ± 0.0006
120	0.0786 ± 0.0058	0.1256 ± 0.0032

ตาราง 20 ผลการศึกษาอัตราการคนสารระหว่างการสกัด

อัตราการคนสาร (รอบ/ นาที)	ค่าการดูดกลืนแสง แคดเมียม	ค่าการดูดกลืนแสงตะกั่ว
100	0.0562 ± 0.0031	0.0425 ± 0.0021
250	0.0575 ± 0.0026	0.0437 ± 0.0005
375	0.0937 ± 0.0014	0.0552 ± 0.0005
500	0.1001 ± 0.0041	0.0703 ± 0.0047
750	0.1102 ± 0.0036	0.0793 ± 0.0049
1000	0.1170 ± 0.0014	0.0788 ± 0.0065
1200	0.0792 ± 0.0021	0.0797 ± 0.0073

ตาราง 21 ผลการศึกษาอุณหภูมิที่เหมาะสม

อุณหภูมิที่ใช้ในการสกัด (°C)	ค่าการดูดกลืนแสง แคดเมียม	ค่าการดูดกลืนแสงตะกั่ว
20	0.0741 ± 0.0009	0.0545 ± 0.0001
25	0.0826 ± 0.0009	0.0605 ± 0.0037
40	0.1261 ± 0.0018	0.1005 ± 0.0093
50	0.1305 ± 0.0013	0.1405 ± 0.0004
65	0.1490 ± 0.0001	0.1253 ± 0.0011
80	0.0609 ± 0.0003	0.0760 ± 0.0094

ตาราง 22 ผลการศึกษาการเติมตัวกระจายเฟส

ชนิดของตัวกระจายเฟส	ค่าการดูดกลืนแสง แคดเมียม	ค่าการดูดกลืนแสงตะกั่ว
ไม่เติมตัวกระจายเฟส	0.2177 ± 0.0030	0.1377 ± 0.0030
อาซิโตไนไตรล์	0.1036 ± 0.0135	0.0185 ± 0.0040
เอธานอล	0.0738 ± 0.0023	0.0800 ± 0.0042
เมทานอล	0.0253 ± 0.0064	0.0945 ± 0.0074

ตาราง 23 ผลการศึกษาการเติมเกลือโพแทสเซียมคลอไรด์

ความเข้มข้น KCl (%w/v)	ค่าการดูดกลืนแสงแคดเมียม	ค่าการดูดกลืนแสงตะกั่ว
0.0	0.1290 ± 0.0045	0.1107 ± 0.0043
0.1	0.0892 ± 0.0015	0.0836 ± 0.0033
0.5	0.0849 ± 0.0041	0.0819 ± 0.0034
1.0	0.0683 ± 0.0009	0.0648 ± 0.0001
3.0	0.0141 ± 0.0021	0.0596 ± 0.0023
5.0	0.0351 ± 0.0001	0.0257 ± 0.0035

ตาราง 24 ผลการศึกษาการเติมเกลือโซเดียมคลอไรด์

ความเข้มข้น NaCl (%w/v)	ค่าการดูดกลืนแสงแคดเมียม	ค่าการดูดกลืนแสงตะกั่ว
0.0	0.1622 ± 0.0033	0.1433 ± 0.0040
0.1	0.1331 ± 0.0014	0.1005 ± 0.0095
0.5	0.1012 ± 0.0021	0.0924 ± 0.0055
1.0	0.1170 ± 0.0003	0.0867 ± 0.0095
3.0	0.1348 ± 0.0074	0.0823 ± 0.0003
5.0	0.0570 ± 0.0046	0.0923 ± 0.0061