

การหาสภาวะที่เหมาะสมของการย่อยด้วยกรดสำหรับการวิเคราะห์โลหะ ในตัวอย่างฝุ่น $PM_{2.5}$ ด้วยเทคนิค ICP-OES

Optimized Conditions of Acid Digestion Procedure for Metals Determination in $PM_{2.5}$ Samples by ICP-OES

ดวงเดือน เทพนวล^{1*}, พิชิต พรหมเสนใจ², ปาวิดาร์น กราสิตนิกุล³ และ วิทวัส อินเซียน⁴

Duangduean Thepnuan^{1*}, Pichit Phromsenjai², Pavidarin Krasitnikul³ and Wittawat Insian⁴

¹ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏเชียงใหม่ ประเทศไทย

² ศูนย์วิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏเชียงใหม่ ประเทศไทย

³ ศูนย์วิจัยวิทยาศาสตร์สิ่งแวดล้อม คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ประเทศไทย

⁴ สำนักงานป้องกันควบคุมโรคที่ 1 เชียงใหม่ กรมควบคุมโรค ประเทศไทย

¹ Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Chiang Mai Rajabhat University, Thailand

² Science Center, Faculty of Science and Technology, Chiang Mai Rajabhat University, Thailand

³ Environmental Science Research Center, Faculty of Science, Chiang Mai University, Thailand

⁴ Office of Disease Prevention and Control, Region 1 Chiang Mai, Department of Disease Control, Thailand

Received : 6 July 2024, Received in revised form : 10 October 2024, Accepted : 12 October 2024

Available online : 25 October 2024

บทคัดย่อ

วัตถุประสงค์และที่มา : ข้อจำกัดของการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีในตัวอย่างฝุ่นสำหรับการติดตามมลพิษทางอากาศคือปริมาณตัวอย่างที่มีอย่างจำกัดและขั้นตอนการวิเคราะห์ในบางพารามิเตอร์ที่สำคัญ เช่น โลหะปริมาณน้อย (trace metals) ที่มีความเข้มข้นอยู่ในระดับนาโนกรัมต่อมิลลิลิตร งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมของการย่อยตัวอย่างฝุ่นด้วยกรดสำหรับการวิเคราะห์หาปริมาณโลหะปริมาณน้อยด้วยเทคนิคอินดักทีฟพลาสมา ออพติคอล อิมิสชันสเปกโทรสโกปี (ICP-OES)

วิธีดำเนินการวิจัย : เก็บตัวอย่างฝุ่น $PM_{2.5}$ ในช่วงประเพณีปี๋ ปี 2562 ด้วยเครื่องเก็บตัวอย่างอากาศปริมาตรสูง ที่มีอัตราการไหล 1000 ลิตรต่อนาที เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ตัวอย่างจำนวน 7 ตัวอย่างที่มีความเข้มข้นของโลหะปริมาณน้อยแตกต่างกัน ถูกนำมาใช้ในการหาสภาวะที่เหมาะสมของการย่อยตัวอย่างด้วยกรดจำนวน 5 วิธี โดยศึกษาผลของปริมาณตัวอย่าง ชนิดและปริมาณของกรด วิธีการให้ความร้อน เพื่อให้ได้ประสิทธิภาพสูงสุด แล้วทำการทดสอบความใช้ได้ของวิธีวิเคราะห์หาปริมาณโลหะในตัวอย่างฝุ่น $PM_{2.5}$ จำนวน 11 ชนิด ได้แก่ Ca, Mg, K, Fe, Mn, Zn, Cu, Cr, Cd, Pb และ Ni ด้วยเทคนิค ICP-OES

ผลการวิจัย : การย่อยตัวอย่างฝุ่น $PM_{2.5}$ ที่ตัดเป็นวงกลมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 4.71 เซนติเมตร จำนวน 1 แผ่น ด้วยกรดผสมระหว่างกรดไฮโดรคลอริกและ กรดไนตริก ร้อยละโดยปริมาตร 16.75:5.55 ปริมาตร 20 มิลลิลิตรและให้ความร้อนด้วยเครื่องให้ความร้อนหลอดทดลอง ที่อุณหภูมิ 95 องศาเซลเซียส และปรับปริมาตรสุดท้ายเป็น 10 มิลลิลิตรก่อนนำไปตรวจวัด

เป็นวิธีการย่อยที่เหมาะสมที่สุด การตรวจสอบความใช้ได้ของการวิเคราะห์หาปริมาณโลหะ จำนวน 11 ชนิด พบว่า ช่วงความเป็นเส้นตรงอยู่ระหว่าง 0.001-10 มิลลิกรัมต่อลิตร มีค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (r^2) อยู่ในช่วง 0.9981-0.9998 ค่าขีดจำกัดของการตรวจพบ (LOD) อยู่ในช่วง 0.015-0.154 มิลลิกรัมต่อลิตร และขีดจำกัดของการวัดเชิงปริมาณ (LOQ) อยู่ในช่วง 0.031-0.323 มิลลิกรัมต่อลิตร ค่าความแม่นยำแสดงด้วยค่าร้อยละของการกลับคืน (%Recovery) อยู่ในช่วงร้อยละ 80-120 ค่าความเที่ยงแสดงด้วยค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (%RSD) อยู่ในช่วงร้อยละ 2-7 ยกเว้นโลหะ Ca, K, Mg และ Pb

สรุปผลการวิจัย : การหาสภาวะที่เหมาะสมของการย่อยด้วยกรด สามารถเพิ่มความสามารถในการวิเคราะห์หาปริมาณโลหะปริมาณน้อยในตัวอย่างฝุ่น $PM_{2.5}$ ด้วยเทคนิค ICP-OES ได้อย่างมีประสิทธิภาพ ผลการวิเคราะห์โลหะที่ถูกต้องน่าเชื่อถือจากการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีวิเคราะห์จะเป็นประโยชน์ต่องานวิเคราะห์วิจัยทางด้านเคมีบรรยากาศสำหรับการประเมินแหล่งที่มาของฝุ่นและผลกระทบต่อสุขภาพ

คำสำคัญ : ฝุ่นละอองขนาดเล็กกว่า 2.5 ไมครอน ; การย่อยด้วยกรด ; โลหะปริมาณน้อย ; ความใช้ได้ของวิธีวิเคราะห์ ; เทคนิคอินดักทีฟพลาสมา ออปติคอลลิมิชั่นสเปกโทรสโกปี

Abstract

Background and Objectives : The limitations of chemical analysis in particulate samples for air pollution monitoring are limited sample amount and detection limits of some critical parameters, such as trace metals with low concentrations in the nanogram per milliliter level. This research aims to optimized conditions of acid digestion of particulate matter samples for trace metal determination by using inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES).

Methodology : $PM_{2.5}$ samples were collected during the Yi Peng Festival in 2019 with a high-volume air sampler, at a flow rate of 1000 liters per minute for 24 hours. A total of 7 samples with different concentrations of trace metals were used for optimization study for 5 methods of acid digestion conditions. Different parameters such as sample amount, type and amount of acid, heating methods were selected to obtain the best performance. The method validation was then evaluated for the determination of 11 types of metals, including Ca, Mg, K, Fe, Mn, Zn, Cu, Cr, Cd, Pb and Ni in $PM_{2.5}$ samples by ICP-OES technique.

Main Results : The most suitable digestion method was found to be as follows : degesting 1 piece of $PM_{2.5}$ samples with diameter 4.71 centimeter using a mixture of 16.75% hydrochloric acid and 5.55% nitric acid in a volume of 20 milliliters, heating the samples with a test tube heater at 95 degrees Celsius and adjusting to a final volume of 10 milliliters before the measurement. The validation of the analysis for 11 metals showed that the linearity range was between 0.001-10 ppm, with the correlation coefficients (r^2) ranging from 0.9981 to 0.9998. The limits of detection (LOD) ranged from 0.015 to 0.154 ppm, and the limits of quantification (LOQ) ranged from 0.031 to 0.323 ppm. The

accuracy in terms of percentage recovery (%Recovery) ranged from 80-120%. The precision in terms of relative standard deviation (%RSD) ranged from 2-7%, except for Ca, K, Mg, and Pb.

Conclusions : The optimized conditions of acid digestion can significantly enhance the ability of trace metal determinations in PM_{2.5} samples by ICP-OES. The method of metal analysis presented in this work would be useful for atmospheric chemistry research, particularly in assessing the sources of pollutants and their health impacts.

Keyword : PM_{2.5}, acid digestion, trace metals, method validation, ICP-OES

*Corresponding author. E-mail : duangduan_the@cmru.ac.th

บทนำ

ปัญหามลพิษทางอากาศอันเนื่องมาจากฝุ่น PM_{2.5} เป็นปัญหาที่หลายพื้นที่ของประเทศไทยได้รับผลกระทบอย่างต่อเนื่องและทวีความรุนแรงมากขึ้นทุกปี โดยเฉพาะในภาคเหนือตอนบนที่มีแหล่งกำเนิดมลพิษหลักมาจากการเผาในที่โล่งทั้งจากพื้นที่ป่าและพื้นที่เกษตรในช่วงฤดูแล้งระหว่างเดือนกุมภาพันธ์-เมษายน ในขณะที่แหล่งกำเนิดหลักของมลพิษทางอากาศในกรุงเทพมหานครมาจากการจราจร ภาคอุตสาหกรรม และในบางช่วงเวลาได้รับอิทธิพลจากหมอกควันข้ามแดน ปัจจุบันประเทศไทยมีการศึกษาวิจัยติดตามตรวจสอบค่าฝุ่น PM_{2.5} กันมากเนื่องจากความตื่นตัวจากผลกระทบโดยตรงต่อสุขภาพของประชาชนในพื้นที่ โดยเฉพาะกลุ่มเสี่ยง เด็ก คนชรา และผู้ป่วยด้วยโรคระบบทางเดินหายใจ รวมถึงผลกระทบทางอ้อมต่อเศรษฐกิจ สังคม และการท่องเที่ยว ทั้งนี้งานวิจัยทางเคมีสิ่งแวดล้อมส่วนใหญ่เป็นการศึกษาถึงแหล่งที่มาและความเป็นพิษของฝุ่นที่รับสัมผัสเข้าไปของฝุ่น PM_{2.5} ในแต่ละพื้นที่ซึ่งเป็นอันตรายต่อมนุษย์มากน้อยแตกต่างกัน ขึ้นอยู่กับชนิดและปริมาณองค์ประกอบทางเคมีที่ตรึงกับอนุภาคฝุ่น เช่น สารประกอบพอลิไซคลิกอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) ซึ่งเป็นสารอินทรีย์ที่ก่อให้เกิดมะเร็ง ไอออนละลายน้ำ (water soluble ions) โลหะ (metals) (Thepnuan *et al.*, 2019; Thepnuan & Chantara, 2020; Kraisitnitikul *et al.*, 2024)

โลหะปริมาณน้อย (trace metals) เป็นโลหะหนักที่เป็นอันตรายต่อสุขภาพ แม้ว่าโลหะเหล่านี้จะเข้าสู่ร่างกายในปริมาณที่ไม่มากแต่ก็ก่อให้เกิดผลกระทบต่อสุขภาพอย่างมาก การศึกษาปริมาณโลหะที่อยู่ในฝุ่น PM_{2.5} นอกจากจะทำให้ทราบว่าปริมาณและชนิดของโลหะที่ก่อให้เกิดอันตรายต่อสุขภาพของมนุษย์และสัตว์อยู่เพียงใดแล้ว ยังสามารถใช้เป็นข้อมูลในการวิเคราะห์หาแหล่งที่มาของฝุ่น PM_{2.5} ได้อีกด้วย เนื่องจากโลหะแต่ละชนิดมีแหล่งที่มาต่างกัน Al, Mn, Ca และ Fe มาจากฝุ่นดินที่เป็นองค์ประกอบของเปลือกโลก (Jain *et al.*, 2018) Fe, Na และ Al เป็นตัวบ่งชี้ของฝุ่นที่มาจากฝุ่นดินและฝุ่นถนน (Saxena *et al.*, 2017) ในขณะที่ Pb, Cr, Zn และ Cu มาจากกิจกรรมของมนุษย์เช่น การเผาไหม้ในเครื่องยนต์ ยานพาหนะ การเผาไหม้ของถ่านหิน การเผาไหม้สารชีวมวล หรือการเผาขยะ (Pongpiachan & Iijima, 2016) Cd, Pb, Cu และ Mn เป็นตัวบ่งชี้ของฝุ่นที่มาจากการจราจรและพาหนะบนท้องถนน (Qi *et al.*, 2016) Zn, Co, Ni, และ Cr มาจากการปลดปล่อยจากอุตสาหกรรม (Li *et al.*, 2013) Fe, Cu and Zn มาจากการเสียดสีหรือสึกหรอของระบบเบรกในยานพาหนะ (Chandra *et al.*, 2017) Pb เกิดจากกิจกรรมทางอุตสาหกรรม การเผาไหม้เชื้อเพลิงฟอสซิล และการเผาขยะมูลฝอย (Pant &

Harrison, 2012) ตามที่ Phairuang *et al.* (2022) ได้สรุปข้อมูลไว้ ทั้งนี้ต้องนำค่าความเข้มข้นของโลหะและองค์ประกอบทางเคมีหลายพารามิเตอร์ในตัวอย่างฝุ่นมาวิเคราะห์ด้วยแบบจำลองทางคณิตศาสตร์เพื่อประเมินแหล่งกำเนิดของมลพิษ (Chansuebsri *et al.*, 2024; Kraisitnitikul *et al.*, 2024) ซึ่งจำนวนข้อมูลและความถูกต้องของข้อมูลมีความสำคัญอย่างมาก

งานวิเคราะห์ทางด้านเคมีอากาศจะมีการเก็บตัวอย่างฝุ่นแล้วนำมาวิเคราะห์ปริมาณสารองค์ประกอบชนิดต่าง ๆ หากต้องการข้อมูลที่ครบถ้วนสมบูรณ์ทุกพารามิเตอร์ ต้องมีตัวอย่างฝุ่นในปริมาณที่มากพอสำหรับการแบ่งวิเคราะห์แต่ละองค์ประกอบซึ่งมีวิธีการเตรียมตัวอย่างและเทคนิคการวิเคราะห์ที่เฉพาะเจาะจงแตกต่างกันออกไป แต่เนื่องจากค่าใช้จ่ายในการเก็บตัวอย่างฝุ่นค่อนข้างสูงด้วยเครื่องมือและอุปกรณ์เก็บฝุ่นมีราคาแพง ข้อจำกัดของเครื่องเก็บตัวอย่างฝุ่นที่มีอัตราการดูดอากาศที่สูงต่ำต่างกันตั้งแต่ 5-1000 ลิตรต่อนาที รวมถึงค่าฝุ่นที่มีค่ามากหรือน้อยในวันที่เก็บตัวอย่าง ทำให้บางพารามิเตอร์ไม่สามารถตรวจวัดได้ เนื่องจากมีค่าน้อยกว่าขีดจำกัดต่ำสุดของการวิเคราะห์ กรณีหนึ่งที่พบคือการวิเคราะห์หาปริมาณโลหะด้วยเครื่อง Inductive Coupled Plasma Optical Emission Spectrophotometer ;ICP-OES (Chansuebsri *et al.*, 2024; Kawichai *et al.*, 2024; Kraisitnitikul *et al.*, 2024) ซึ่งเป็นวิธีวิเคราะห์ที่นิยมใช้กันอย่างแพร่หลาย เป็นเครื่องมือขั้นสูงที่มีใช้งานในห้องปฏิบัติการเคมีวิเคราะห์ สามารถตรวจวัดปริมาณโลหะในระดับไมโครกรัมต่อมิลลิลิตร ($\mu\text{g}/\text{m}^3$; ppm) โดยให้ผลที่ถูกต้องแม่นยำและรวดเร็ว เนื่องจากสามารถวิเคราะห์หลายธาตุได้พร้อมกัน ในการประยุกต์ใช้กับตัวอย่างฝุ่น การตรวจวัดโลหะที่เป็นองค์ประกอบหลัก เช่น Ca Mg และ K สามารถทำได้ แต่ในกรณีของโลหะปริมาณน้อยเช่น Fe Mn Zn Cu Cr Cd Pb และ Ni ที่มีความเข้มข้นอยู่ในระดับนาโนกรัมต่อมิลลิลิตร (ng/m^3 ; ppb) จะไม่สามารถตรวจวัดได้ ทั้งนี้โลหะปริมาณน้อยเหล่านี้เป็นพารามิเตอร์สำคัญที่บ่งบอกความเป็นพิษของฝุ่นรวมถึงการระบุแหล่งที่มาของมลพิษ $\text{PM}_{2.5}$ ในอากาศได้อย่างชัดเจน

งานวิจัยนี้จึงสนใจพัฒนาวิธีเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายตัวอย่างก่อนการวิเคราะห์ให้สามารถตรวจวัดโลหะที่มีปริมาณน้อยด้วยเทคนิค ICP-OES ที่ใช้อยู่ได้ โดยการศึกษาปัจจัยต่างๆที่มีผลต่อประสิทธิภาพของการย่อยตัวอย่างด้วยกรด ได้แก่ ปริมาณตัวอย่าง เปลี่ยนวิธีการย่อยตัวอย่าง ปรับเปลี่ยนชนิดและปริมาณของกรด รวมถึงการทดสอบความใช้ได้ของวิธีวิเคราะห์จากวิธีที่พัฒนาขึ้น เพื่อให้ได้วิธีการที่ให้ค่าถูกต้อง น่าเชื่อถือ และสามารถนำไปประยุกต์ใช้กับตัวอย่างฝุ่นต่อไปได้

วิธีดำเนินการวิจัย

การเก็บตัวอย่างฝุ่น

เก็บตัวอย่างฝุ่นในช่วงประเพณีี่เป็ง จังหวัดเชียงใหม่ (ระหว่างวันที่ 9-15 พฤศจิกายน 2562) จำนวน 7 ตัวอย่าง (S1-S7) ด้วยเครื่องเก็บตัวอย่างอากาศปริมาตรสูง (High Volume Air Sampler, HW-RW, Sibata, Japan) ที่มีอัตราการไหล 1,000 ลิตรต่อนาที เป็นเวลา 24 ชั่วโมงต่อตัวอย่าง ตัวอย่างฝุ่นถูกเก็บด้วยแผ่นกรองฝุ่นชนิดเส้นใยควอตซ์ (Quartz fiber filter) ขนาด 203 มิลลิเมตร x 254 มิลลิเมตร ขนาดรูพรุน 2.2 ไมครอน ทำการชั่งน้ำหนักแผ่นกรองฝุ่นก่อนและหลังการเก็บตัวอย่างโดยชั่ง 3 ครั้งด้วยเครื่องชั่งทศนิยม 4 ตำแหน่ง (Analytical Balance, ML104, Mettler Toledo, Switzerland) ภายใต้การควบคุมอุณหภูมิและความชื้นสัมพัทธ์ ตัดตัวอย่างแผ่นกรองฝุ่นโดยใช้เครื่องตัดตัวอย่างที่มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 0.899

เซนติเมตร (ตัวอย่างขนาดเล็ก) และ 4.71 เซนติเมตร (ตัวอย่างขนาดใหญ่) นำมาห่อด้วยแผ่นฟอยล์อลูมิเนียม บรรจุลงในถุงซิปล็อคแล้วนำไปเก็บไว้ในตู้เย็นแช่แข็ง อุณหภูมิต่ำกว่า -4 องศาเซลเซียส เพื่อคงสภาพตัวอย่างไว้จนกว่าจะนำมาวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมี

การหาสภาวะที่เหมาะสมของการย่อยตัวอย่างด้วยกรด

ทำการเปรียบเทียบวิธีการย่อยตัวอย่างด้วยกรดจำนวน 5 วิธี (M1-M5) ที่แตกต่างกัน โดยวิธี M1 ซึ่งอ้างอิงจากงานวิจัยของ Kraisitnitikul *et al.* (2024) จะย่อยตัวอย่างฝุ่นด้วยสารละลายผสมของกรดเข้มข้น HCl (ร้อยละ 37 โดยมวล) กับกรดเข้มข้น HNO₃ (ร้อยละ 68 โดยมวล) อัตราส่วน 3:1 โดยปริมาตร ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมงในตู้อบ (oven) วิธี M2 และ M3 ดัดแปลงจากวิธีขององค์การพิทักษ์สิ่งแวดล้อมอเมริกา (U.S. EPA) โดยการย่อยตัวอย่างด้วยกรดผสมของ 16.7% HCl : 5.55% HNO₃ ปริมาตร 10 และ 20 มิลลิลิตร ตามลำดับ ให้ความร้อนระหว่างการย่อยด้วยเครื่องให้ความร้อน (hotplate) ใช้เวลาในการสกัด 30 นาที และ 1 ชั่วโมงตามลำดับ ในขณะที่วิธี M4-M5 ทำการปรับเปลี่ยนปริมาณตัวอย่างให้น้อยลงและปริมาตรของสารละลายกรดเป็น 10 และ 20 มิลลิลิตร พร้อมทั้งเปลี่ยนอุปกรณ์การให้ความร้อนเป็นเครื่องให้ความร้อนหลอดทดลอง (heating block) อุณหภูมิคงที่ไม่เกิน 95 องศาเซลเซียส ใช้เวลาในการสกัด 1 และ 2 ชั่วโมงตามลำดับ เมื่อสิ้นสุดการย่อยตัวอย่างของแต่ละวิธี ทำการชะล้างสารที่ติดค้างในภาชนะบรรจุและปรับปริมาตรสุดท้ายด้วย 2% HNO₃ จากนั้นนำสารละลายที่ได้มากรองด้วย nylon membrane ขนาดรูพรุน 0.45 ไมครอน เก็บสารละลายตัวอย่างไว้ในขวดพลาสติก นำไปแช่เย็นที่อุณหภูมิ 2-5 องศาเซลเซียส ก่อนนำไปวิเคราะห์ ในงานวิจัยนี้ได้ทำการปรับเปลี่ยนพารามิเตอร์ของสภาวะการย่อยตัวอย่างฝุ่น PM_{2.5} ได้แก่ ปริมาณตัวอย่างคิดตามขนาดพื้นที่ของตัวอย่างฝุ่น ชนิดและปริมาณของกรดที่ใช้ในการย่อย วิธีการให้ความร้อน และปริมาตรของสารละลายตัวอย่างที่ปรับในขั้นตอนสุดท้ายก่อนนำไปวิเคราะห์ โดยพิจารณาจากความเข้มข้นของสารละลายที่สามารถตรวจวัดปริมาณโลหะได้และให้ค่าที่แม่นยำ พารามิเตอร์ที่กำหนดในการย่อย 5 วิธีมีความแตกต่างกัน สรุปได้ดัง Table 1

Table 1 Acid digestion conditions for method M1-M5

Method	Sample area (cm ²)	Acid for digestion	Volume of acid (ml)	Heating	Duration (hr)	Final volume (ml)	Ratio of sample area and final volume
M1	2.54	Conc. Acid HCl : HNO ₃ 3:1	4	Oven	6	10	0.25 : 1
M2	7.62	Mixed Acid	10	Hot plate	0.5	20	0.38 : 1
M3	34.86	16.7% HCl :	20	Hot plate	1	20	1.74 : 1
M4	17.43	5.55% HNO ₃	10	Heating block	1	10	1.74 : 1
M5	17.43		20	Heating block	2	10	1.74 : 1

การวิเคราะห์หาปริมาณโลหะด้วยเครื่อง ICP-OES

นำสารละลายตัวอย่าง 7 ตัวอย่าง (S1- S7) และ แผ่นกรองฝุ่นเปล่า (S0) ที่ผ่านการย่อยด้วย 5 วิธี (M1-M5) ที่แตกต่างกัน รวมทั้งหมดจำนวน 40 ตัวอย่าง ไปตรวจวัดหาปริมาณโลหะ จำนวน 11 ชนิด ได้แก่ Ca, Mg, K, Fe, Mn, Zn, Cu, Cr, Cd, Pb และ Ni โดยการวัดค่าสัญญาณการคายแสงของธาตุที่ความยาวคลื่นเฉพาะของธาตุนั้นๆ ดังแสดงใน Table 2 ด้วยเครื่อง ICP-OES (Prodigy7, Teledyne Leeman Labs, USA) เทียบกับสารละลายมาตรฐานที่เตรียมจากสารละลายมาตรฐานโลหะผสมความเข้มข้น 1,000 ไมโครกรัมต่อมิลลิลิตร ($\mu\text{g/mL}$; ppm) ICP grade, AccuStandard USA. ให้มีความเข้มข้นในช่วง 0.005–40 ppm โดยใช้กรดผสมระหว่าง 8% HCl : 3% HNO_3 ในการปรับปริมาตร

การตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีวิเคราะห์

เลือกวิธีการย่อยที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์หาปริมาณโลหะด้วยเทคนิค ICP-OES แล้วทำการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีวิเคราะห์ (Method Validation) โดยกำหนดคุณลักษณะของการวิเคราะห์ (Analytical Characteristics) ได้แก่ ช่วงความเป็นเส้นตรง (Linearity) ทำการศึกษาโดยเตรียมสารละลายมาตรฐานโลหะแบบผสม ที่ความเข้มข้น 0.001 - 10.0 ppm ปรับปริมาตรด้วยกรดผสม 8% HCl : 3% HNO_3 จากนั้นนำไปวัดค่าการคายแสงด้วยเครื่อง ICP-OES สร้าง กราฟมาตรฐาน แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเข้มข้นกับค่าการคายแสงเฉลี่ยที่ได้จากการวัดซ้ำ 3 ครั้ง ค่าขีดจำกัดของการตรวจพบ (Limit of Detection ; LOD) คำนวณจาก 3 เท่าของค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของการวิเคราะห์ตัวอย่างแผ่นกรองฝุ่นเปล่า (S0) ที่ผ่านกระบวนการย่อยตัวอย่างและการตรวจวัดเช่นเดียวกับการวิเคราะห์ตัวอย่างจริง ซ้ำ 7 ครั้ง ค่าขีดจำกัดการวัดเชิงปริมาณ (Limit of quantification ; LOQ) คำนวณจาก 10 เท่าของค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน มีความแม่นยำและความเที่ยงในระดับที่ยอมรับได้ โดยกำหนดเกณฑ์การยอมรับค่าร้อยละการกลับคืน (%Recovery) ที่ 80-110% และ ค่าร้อยละของส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (Percent of Relative Standard Deviation, %RSD) ไม่เกิน 15% (AOAC (2016), Guidelines for Standard method performance requirements) ความแม่นยำและความเที่ยงของการวิเคราะห์รายงานด้วย %Recovery และ %RSD ตามลำดับ ศึกษาโดยการเติมสารมาตรฐานลงในแผ่นกรองฝุ่นเปล่า (S0) ที่ความเข้มข้น 2.5 ppm สำหรับโลหะหลัก (Ca, Mg, K) และ 0.5 ppm สำหรับโลหะที่มีปริมาณน้อย (Fe, Mn, Zn, Cu, Cr, Cd, Pb และ Ni) แล้วทำการวิเคราะห์ตามกระบวนการวิเคราะห์ของวิธีที่เสนอ ซ้ำ 7 ครั้ง

ผลการวิจัย

ตัวอย่างฝุ่น $\text{PM}_{2.5}$

ได้ตัวอย่างฝุ่น $\text{PM}_{2.5}$ ที่เก็บในช่วงประเพณีี่เป็ง จังหวัดเชียงใหม่ จำนวน 8 ตัวอย่าง (S0-S7) มีชนิดและปริมาณโลหะในระดับต่ำ กลาง สูง สำหรับใช้ศึกษาในงานวิจัยนี้ ประกอบด้วยตัวอย่าง S0 ซึ่งเป็นแผ่นกรองฝุ่นเปล่าเป็นตัวแทนของ Blank ตัวอย่าง S1-S5 ได้จากการเก็บตัวอย่างก่อนและหลังช่วงที่มีการเล่นดอกไม้ไฟ เป็นตัวแทนของตัวอย่างฝุ่นที่มีปริมาณโลหะปานกลาง ที่มาจากฝุ่นถนนและฝุ่นควันการจราจร มีค่าฝุ่น 32.61, 17.01, 25.56, 41.55 และ 41.46 ไมโครกรัมต่อลูกบาศก์เมตร ($\mu\text{g/m}^3$) ตามลำดับ และตัวอย่าง S6-S7 เป็นตัวอย่างฝุ่นที่เก็บในวันที่มีการจุดพลุ เล่นดอกไม้ไฟในงาน

ประเพณีเป็งของจังหวัดเชียงใหม่ เป็นตัวแทนของตัวอย่างฝุ่นที่มีปริมาณโลหะสูง ซึ่งมาจากสารเคมีที่เป็นส่วนประกอบของพล ดอกไม้ไฟ มีค่าฝุ่น 61.50 และ 59.80 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ตามลำดับ

ปริมาณโลหะในตัวอย่างฝุ่น $\text{PM}_{2.5}$ ที่ผ่านการย่อยด้วยกรด

จากการย่อยตัวอย่างฝุ่น $\text{PM}_{2.5}$ S1-S7 ด้วยกรด ความเข้มข้นของโลหะทั้งหมด 11 ชนิด ที่วิเคราะห์ได้ในสารละลายตัวอย่างสกัดตามวิธี M1-M5 แสดงดัง Table 2 และ Figure 1 ระดับความเข้มข้นของโลหะที่ตรวจวัดได้ แบ่งออก 3 กลุ่ม คือ โลหะที่พบในปริมาณมาก ได้แก่ Ca, Mg, K และ Fe โลหะที่พบในปริมาณน้อย ได้แก่ Mn, Zn, Cu, Cr และ Pb และ โลหะที่พบในปริมาณน้อยมาก ได้แก่ Cd และ Ni ทั้งนี้ปริมาณที่พบในแต่ละตัวอย่างขึ้นอยู่กับค่าฝุ่นและแหล่งที่มาของมลพิษของตัวอย่างนั้นๆ จากการใช้วิธีการย่อยที่แตกต่างกัน

พบว่าความเข้มข้นของโลหะในสารละลายตัวอย่างที่ผ่านการย่อยมีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นในทุกธาตุตามลำดับจากวิธี M1-M5 ทั้งนี้การเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายให้สูงขึ้น ส่งผลดีต่อการวิเคราะห์โลหะปริมาณน้อย ให้สามารถตรวจวัดได้ด้วยเทคนิค ICP-OES ค่าความเข้มข้นของโลหะที่วิเคราะห์ได้ในตัวอย่าง S1-S7 ด้วยวิธี M5 แสดงดัง Figure 2 จากผลการย่อยด้วยวิธี M5 แสดงให้เห็นว่าระดับความเข้มข้นของโลหะปริมาณน้อยในสารละลายส่วนใหญ่ (ยกเว้น Cd) มีความเข้มข้นสูงกว่าขีดจำกัดของการวิเคราะห์ เพียงพอสำหรับการตรวจวัดเชิงปริมาณที่ให้ผลที่น่าเชื่อถือได้ นอกจากนี้ในการวิเคราะห์ซ้ำ 3 ครั้ง มีค่าความคลาดเคลื่อนต่ำ ทั้งนี้ได้เลือกใช้วิธี M5 เป็นวิธีการย่อยที่เหมาะสมและทำการทดสอบความใช้ได้ของวิธีวิเคราะห์ต่อไป

Table 2 Average concentration of 11 metals in $\text{PM}_{2.5}$ samples (S1-S7) analyzed by five different methods

Metal \ Method	Concentration (ppm)				
	M1	M2	M3	M4	M5
Ca	1.56±0.70	2.90±1.01	7.18±1.88	5.44±1.27	7.14±3.56
Mg	0.110±0.100	0.450±0.330	1.14±0.75	0.93±0.61	1.17±0.91
K	1.68±1.23	3.33±3.23	8.49±8.55	7.22±7.42	8.48±8.88
Fe	0.695±0.770	0.848±0.404	2.05±0.80	1.77±0.61	2.52±1.42
Mn	0.021±0.015	0.028±0.013	0.074±0.028	0.049±0.020	0.064±0.037
Zn	0.069±0.037	0.123±0.044	0.259±0.124	0.181±0.092	0.216±0.106
Cu	0.028±0.019	0.043±0.051	0.110±0.120	0.074±0.088	0.104±0.133
Cr	n.d.	0.009±0.005	0.014±0.004	0.031±0.008	0.049±0.008
Cd	0.002±0.001	n.d.	0.002±0.002	n.d.	n.d.
Pb	0.113±0.157	0.187±0.261	0.501±0.655	0.366±0.517	0.432±0.609
Ni	n.d.	0.017±0.008	0.009±0.003	0.005±0.001	0.007±0.003
Total	4.28±2.69	7.94±5.24	19.84±12.4	16.07±10.34	20.18±15.56

n.d. = not detected.

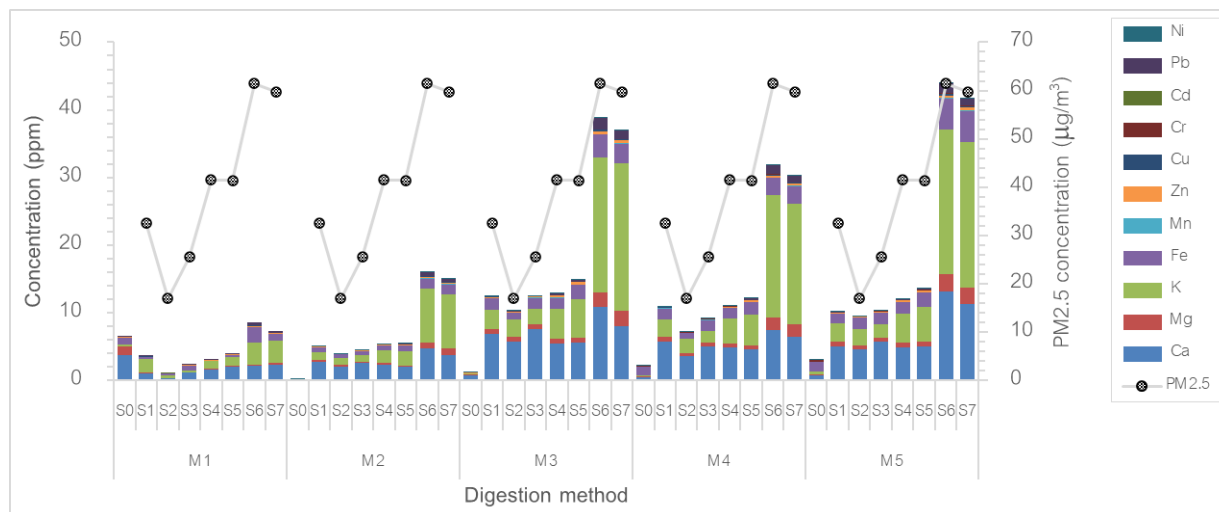


Figure 1 Concentration of 11 metals in $PM_{2.5}$ samples analyzed by five different methods

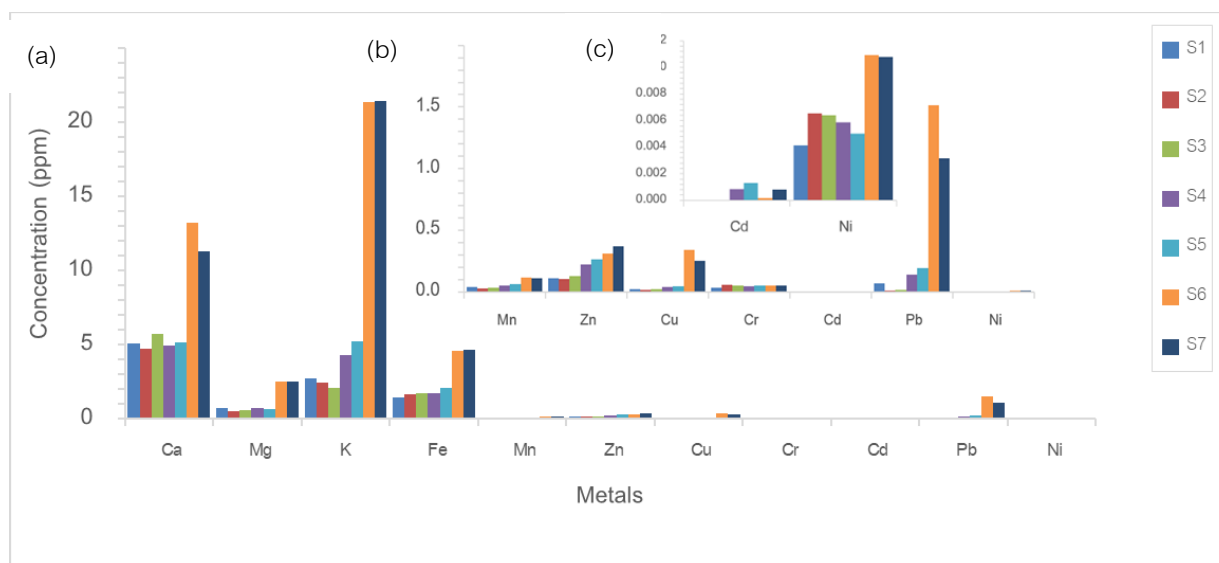


Figure 2 Metals concentration (ppm) in 7 $PM_{2.5}$ sample solutions digested by method M5 for (a) Ca, Mg, K, Fe (b) Mn, Zn Cu Cr and (c) Cd, Ni

คุณลักษณะของการวิเคราะห์โลหะจากการย่อยด้วยกรดตามวิธีที่เหมาะสม

ได้ทำการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีการวิเคราะห์ เพื่อประเมินความน่าเชื่อถือของวิธีในการนำไปใช้งานตามวัตถุประสงค์ ผลการทดสอบแสดงดัง Table 3 กราฟมาตรฐานของทุกธาตุมีความสัมพันธ์เชิงเส้นตรง โดยมีค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (r^2) สูงกว่า 0.998 ซึ่งมีค่ามากกว่าเกณฑ์กำหนดที่ 0.995 ช่วงความเข้มข้นของกราฟมาตรฐานโลหะแต่ละชนิดแตกต่างกันขึ้นอยู่กับปริมาณโลหะที่ตรวจพบในตัวอย่างจริง แบ่งเป็น 3 ช่วง ได้แก่ ช่วง 0.001-1.0 ppm สำหรับโลหะที่พบใน

ปริมาณน้อย (Zn, Cu, Cd, Cr, Ni) ช่วง 0.005 – 2.5 ppm สำหรับโลหะที่พบในปริมาณปานกลาง (Mn, Pb) และ ช่วง 0.01 – 10.0 สำหรับโลหะหลักที่มักพบในปริมาณสูง (Ca, Mg, K, Fe)

กลุ่มโลหะ Ca, K และ Mg ซึ่งเป็นโลหะอัลคาไล และอัลคาไลเอิร์ธ มีค่า LOD อยู่ระหว่าง 0.092–0.154 ppm ค่า LOQ อยู่ระหว่าง 0.180-0.323 ppm ซึ่งมีค่าค่อนข้างสูง รวมถึงมีค่า %RSD สูง คือ 86.3, 46.9 และ 13.0 ตามลำดับ บ่งบอกถึงความเที่ยงต่ำ เนื่องจากอะตอมของโลหะกลุ่มนี้มีการคายแสงที่มีความเข้มสูง ประกอบกับเป็นโลหะที่พบในปริมาณมาก ส่งผลให้เกิดความคลาดเคลื่อนสูงเมื่อตรวจวัดด้วยเทคนิคการคายแสง ซึ่งโดยทั่วไปโลหะกลุ่มนี้ควรตรวจวัดด้วยเทคนิคการดูดกลืนแสง Flame-AAS ซึ่งจะส่งผลให้ได้ค่าที่ถูกต้องน่าเชื่อถือมากกว่า อย่างไรก็ตามผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ICP-OES ให้ค่าที่ยอมรับได้ในระดับหนึ่ง หรือหากต้องการค่าที่มีความน่าเชื่อถือมากขึ้นอาจจำเป็นต้องใช้วิธีการเจือจางตัวอย่างให้อยู่ในระดับที่เหมาะสมสำหรับการวัดด้วยเทคนิค ICP-OES แต่การเจือจางก็ส่งผลต่อความคลาดเคลื่อนของการวิเคราะห์ที่มากขึ้น ความเข้มข้นของโลหะปริมาณน้อยอื่น ๆ จะลดลงไปจนไม่สามารถตรวจพบได้ หรืออาจต้องทำการตรวจวัดตัวอย่างมากกว่า 1 ครั้ง ซึ่งการเจือจางตัวอย่างหรือการตรวจวัดหลายครั้งทำให้เกิดความยุ่งยากในการวิเคราะห์ ไม่เหมาะสมสำหรับกรณีที่มีตัวอย่างจำนวนมาก กลุ่มโลหะปริมาณน้อย Fe, Mn, Zn, Cu, Cd, Cr, Pb และ Ni มีค่า LOD อยู่ระหว่าง 0.015–0.068 ppm ค่า LOQ อยู่ระหว่าง 0.031-0.128 ppm ซึ่งมีค่าต่ำ และมีค่า %RSD ไม่เกิน 10 บ่งบอกถึงความเที่ยงในการวิเคราะห์สูง ยกเว้น Pb ที่มีค่า %RSD สูงกว่าเกณฑ์ (20%) อย่างไรก็ตามถือได้ว่าสถานะของการสกัดที่เลือกใช้นี้ มีความเหมาะสมสำหรับระดับความเข้มข้นของสารทั้งกลุ่มโลหะหลักและโลหะปริมาณน้อย สามารถทำการวิเคราะห์ได้ในครั้งเดียวโดยไม่ต้องทำการเจือจางสารละลายแต่ต้องเลือกใช้ช่วงความเข้มข้นของกราฟมาตรฐานที่เหมาะสมสำหรับแต่ละธาตุ การทดสอบความใช้ได้ของการวิเคราะห์ที่อยู่ในเกณฑ์ที่ยอมรับได้ สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์ตัวอย่างฝุ่น PM_{2.5} โดยให้ผลข้อมูลที่มีความน่าเชื่อถือ

Table 3 Analytical characteristics of 11 metals analysis by ICP-OES with optimum acid digestion method

Metal	λ (nm)	Concentration range (ppm)	Linear equation	r^2	LOD (ppm)	LOQ (ppm)	%Recovery	%RSD
Ca	317.933	0.05 - 10	$y = 683873x + 176925$	0.9995	0.092	0.180	110	86.3
Mg	279.533	0.05 – 5.0	$y = 8431096x + 760355$	0.9995	0.154	0.222	105	13.0
K	766.491	0.10 - 10	$y = 1778399x - 251711$	0.9966	0.097	0.323	104	46.9
Fe	239.563	0.01 - 5.0	$y = 184417x + 7978$	0.9999	0.050	0.100	120	5.00
Mn	257.610	0.005 - 2.5	$y = 2143869x + 68851$	0.9982	0.038	0.082	103	4.41
Zn	206.200	0.005 - 1.0	$y = 62032x + 2980$	0.9981	0.015	0.031	103	7.00
Cu	324.754	0.005 - 1.0	$y = 596703x + 16440$	0.9983	0.043	0.088	104	3.88
Cr	267.716	0.001 - 1.0	$y = 502214x + 5152$	0.9989	0.030	0.066	80	7.00
Cd	226.502	0.001 - 1.0	$y = 456936x - 291$	0.9998	0.021	0.037	98	2.48
Pb	220.353	0.0025 - 2.5	$y = 21888x + 755$	0.9994	0.022	0.041	105	20.0
Ni	231.604	0.005 - 1.0	$y = 73463x - 526$	0.9994	0.068	0.128	102	1.98

วิจารณ์ผลการวิจัย

การเปรียบเทียบประสิทธิภาพของวิธีการย่อยตัวอย่างฝุ่น $PM_{2.5}$ ด้วยกรด

จุดประสงค์ของการศึกษานี้เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมของการเตรียมสารละลายตัวอย่างฝุ่น $PM_{2.5}$ โดยวิธีการย่อยด้วยกรดเพื่อให้สามารถตรวจวัดโลหะ กลุ่มโลหะหลัก (Ca, Mg, K) และ กลุ่มโลหะปริมาณน้อย (Fe, Mn, Zn, Cu, Cr, Cd, Pb, Ni) รวม 11 ชนิด ด้วยเครื่อง ICP-OES ประสิทธิภาพและความเหมาะสมของวิธีการเตรียมสารละลายตัวอย่าง พิจารณาจากค่าความเข้มข้นของโลหะที่พบในสารละลายตัวอย่างที่ผ่านการย่อย ต้องมีความเข้มข้นสูงเพียงพอต่อการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง ICP-OES และ มีความเที่ยงจากการย่อยตัวอย่างซ้ำ จากการศึกษาเปรียบเทียบวิธีการย่อยตัวอย่างฝุ่น $PM_{2.5}$ จำนวน 5 วิธี ที่มีสภาวะต่างๆ ที่แตกต่างกัน ได้แก่ ชนิดและปริมาณกรดที่ใช้ในการย่อย เทคนิควิธีการย่อยรวมถึงอุปกรณ์ที่ใช้ในการให้ความร้อนที่ต่างกัน ได้แก่ ตู้อบ เครื่องให้ความร้อน และเครื่องให้ความร้อนหลอดทดลอง

หากพิจารณาในภาพรวมจะเห็นได้ว่าการย่อยด้วยวิธี M1 ได้สารละลายที่มีความเข้มข้นน้อยที่สุดเมื่อเทียบกับวิธีการย่อยอื่นๆ เนื่องจากวิธีนี้ใช้ตัวอย่างฝุ่นน้อยที่สุด ด้วยพื้นที่เพียง 2.54 ตารางเซนติเมตร (ตัวอย่างขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 0.899 เซนติเมตร จำนวน 4 แผ่น) นำตัวอย่างใส่ในถ้วยเทฟลอนที่ต่อเข้ากับตัวบล็อกอุณหภูมิเยยม เติมด้วยกรดเข้มข้นผสม $HCl:HNO_3$ อัตราส่วน 3:1 ปริมาตร 4 มิลลิลิตร แล้วอบโดยใช้ตู้อบ ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง กรองและปรับปริมาตรสารละลายสุดท้ายเป็น 10 มิลลิลิตร (Kraisitnitikul *et al.*, 2024) การเตรียมตัวอย่างโดยวิธีนี้ ได้สารละลายที่มีความเข้มข้นต่ำมากจนไม่สามารถตรวจวัดกลุ่มโลหะปริมาณน้อยด้วยเครื่อง ICP-OES ได้

ในการย่อยด้วยวิธี M2 และ M3 ได้เพิ่มปริมาณตัวอย่างฝุ่นให้มากขึ้นเป็น 7.62 ตารางเซนติเมตร (ตัวอย่างขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 0.899 เซนติเมตร จำนวน 12 แผ่น) พร้อมทั้งเปลี่ยนไปใช้สารละลายกรดผสม 16.7% HCl : 5.55% HNO_3 ปริมาตร 10 ml ทำการย่อยตัวอย่างที่บรรจุในบีกเกอร์แล้วให้ความร้อนโดยเครื่องให้ความร้อน เป็นเวลา 30 นาที จนสารละลายเกือบแห้ง กรองและปรับปริมาตรสารละลายสุดท้ายเป็น 20 มิลลิลิตร ด้วยน้ำปราศจากไอออน ตามวิธีที่ดัดแปลงจากวิธีมาตรฐานของ EPA (Compendium method IO3.1) การเตรียมตัวอย่างโดยวิธีนี้ ได้สารละลายที่มีความเข้มข้นสูงขึ้นกว่าวิธีที่ 1 ประมาณ 1.9 เท่า แต่ยังไม่สามารถตรวจวัดกลุ่มโลหะปริมาณน้อยได้ จึงเพิ่มปริมาณตัวอย่างฝุ่นเป็น 34.86 ตารางเซนติเมตร (ตัวอย่างขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 4.71 เซนติเมตร จำนวน 2 แผ่น) และเพิ่มปริมาณกรด เป็น 20 มิลลิลิตร ในวิธี M3 เพื่อให้กรดเพียงพอต่อการย่อยตัวอย่างที่มีปริมาณมากขึ้น แซ่กรดตั้งทิ้งไว้เป็นเวลา 12 ชั่วโมงก่อนให้ความร้อนด้วยเครื่องให้ความร้อน เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จนสารละลายเกือบแห้ง กรองและปรับปริมาตรสารละลายสุดท้ายเป็น 20 มิลลิลิตร ด้วยน้ำปราศจากไอออน การเตรียมตัวอย่างโดยวิธี M3 ทำให้ได้สารละลายที่มีความเข้มข้นของโลหะปริมาณน้อยส่วนใหญ่สูงขึ้น จนสามารถตรวจวัดด้วยเครื่อง ICP-OES ในช่วงความเข้มข้นที่เตรียมกราฟมาตรฐานได้ โดยมีความเข้มข้นสูงขึ้นประมาณ 4.6 เท่าเทียบกับวิธี M1 แต่การใช้ตัวอย่างปริมาณมาก เป็นข้อจำกัดหากตัวอย่างฝุ่นมีอยู่อย่างจำกัด

การย่อยด้วยวิธี M4 ได้ใช้ตัวอย่างลดลงเพียง 17.43 ตารางเซนติเมตร (ตัวอย่างขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 4.71 เซนติเมตร จำนวน 1 แผ่น) และปรับปริมาตรสารละลายสุดท้ายเป็น 10 มิลลิลิตร พร้อมทั้งเปลี่ยนวิธีการให้ความร้อนเป็นเครื่องให้ความร้อนหลอดทดลอง ที่อุณหภูมิ 95 องศาเซลเซียส เป็นเวลาประมาณ 1 ชั่วโมง ซึ่งสามารถควบคุมอุณหภูมิให้คงที่

และสม่ำเสมอว่าการใช้เตาไฟฟ้า ทั้งวิธีการย่อย M4 ให้ค่าความเข้มข้นของสารละลายโลหะที่ได้น้อยกว่าวิธี M3 ถึงแม้ว่าเมื่อเทียบอัตราส่วนของพื้นที่ตัวอย่างฝุ่นกับปริมาตรสุดท้ายของสารละลายเท่ากันคือ 1.74:1 โดยมีความเข้มข้นสูงขึ้นประมาณ 3.8 เท่าเทียบกับวิธี M1 แสดงให้เห็นว่าการย่อยยังไม่สมบูรณ์ เนื่องด้วยการใช้เครื่องให้ความร้อนหลอดทดลองสามารถควบคุมการให้ความร้อนแก่ตัวอย่างทุกตัวอย่างได้ในปริมาณที่เท่ากันมีความสะดวกในปฏิบัติงาน หลอดใส่สารละลายขนาดใหญ่ จึงสามารถเพิ่มปริมาตรของกรดที่ใช้ย่อยรวมถึงเพิ่มปริมาณตัวอย่างให้มากขึ้นได้ จึงได้เพิ่มปริมาตรของกรดที่ใช้ในการย่อยเป็น 20 มิลลิลิตร ในวิธี M5 ที่อุณหภูมิ 95 องศาเซลเซียส ใช้เวลาในการย่อยเวลาเพิ่มขึ้นเป็น 2 ชั่วโมง ทำให้การย่อยเกิดอย่างสมบูรณ์มากขึ้น ค่าความเที่ยงต่ำแสดงด้วยค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (%RSD) อยู่ในช่วงร้อยละ 2-7 ยกเว้นโลหะ Ca, K, Mg และ Pb สำหรับค่าความแม่นยำที่แสดงด้วยค่าร้อยละของการกลับคืน (%Recovery) อยู่ในช่วงร้อยละ 80-120 ซึ่งถือว่าเป็นวิธีที่เหมาะสมสำหรับสกัดตัวอย่างฝุ่นแล้วนำไปวิเคราะห์หาปริมาณโลหะด้วยเทคนิค ICP-OES ต่อไปได้

ปริมาณของโลหะในตัวอย่างฝุ่น $PM_{2.5}$ ที่มีต่อประสิทธิภาพและความแม่นยำของวิธีวิเคราะห์

ผลการวิเคราะห์หาปริมาณโลหะ 11 ชนิด ที่ประกอบด้วยโลหะหลักและโลหะปริมาณน้อย ในตัวอย่างฝุ่น $PM_{2.5}$ S1-S5 ที่เป็นตัวอย่างฝุ่นที่เก็บในสภาวะปกติ และ ตัวอย่าง S6-S7 ที่เก็บในช่วงที่มีโลหะมลพิษในอากาศสูงจากการจุดพลุและดอกไม้ไฟ หากพิจารณาจากแหล่งที่มาของโลหะที่ทำการวิเคราะห์ในตัวอย่างฝุ่น พบว่า แบ่งออกได้เป็น 4 กลุ่ม ได้แก่ โลหะที่เป็นองค์ประกอบของฝุ่นดิน (Soil dust) จะมีในปริมาณสูง ได้แก่ Ca, K, Mg, Fe และ Mn โลหะที่มาจากการจราจร มีในปริมาณปานกลาง ได้แก่ Mn, Cu, Pb และ Zn โลหะที่พบได้ในปริมาณน้อยในธรรมชาติ ได้แก่ Cd, Cr และ Ni และโลหะที่เป็นองค์ประกอบหลักของดอกไม้ไฟ ได้แก่ K, Cu, Pb และ Ni ซึ่งพบได้สูงมากในตัวอย่าง S6 และ S7

กรณีโลหะที่พบในปริมาณมากในตัวอย่างฝุ่น ได้แก่ Ca, Mg, K และ Fe ระดับความเข้มข้นที่พบในสารละลายตัวอย่างที่ได้จากการย่อยทั้ง 5 วิธี มีค่าสูงเพียงพอต่อการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง ICP-OES และ มีความเที่ยงสูงจากการทำซ้ำ แต่ในกรณีของโลหะที่พบในปริมาณน้อย และ น้อยมาก ได้แก่ Mn, Zn, Cu, Cr และ Pb การสกัดด้วยวิธี M1-M2 ไม่สามารถใช้ได้เนื่องจากปริมาณตัวอย่างฝุ่นที่ใช้ย่อยเกินไป ความเข้มข้นที่พบในสารละลายตัวอย่างสกัดที่อยู่ในระดับ ppb ต่ำกว่าขีดจำกัดการตรวจวัดของเครื่อง ICP-OES ที่อยู่ในระดับ ppm จึงจำเป็นต้องทำให้สารละลายตัวอย่างสกัดมีความเข้มข้นของโลหะเหล่านี้สูงขึ้น โดยเพิ่มปริมาณตัวอย่างฝุ่น ลดปริมาตรของสารละลายที่ปรับในขั้นตอนสุดท้าย รวมถึงการเพิ่มปริมาณกรดให้เพียงพอสำหรับการย่อยตัวอย่างให้สมบูรณ์ เพื่อให้ผลการวิเคราะห์มีความถูกต้องและแม่นยำเป็นที่ยอมรับ พบว่าการย่อยด้วยวิธี M5 ให้ผลการทดลองที่ดีที่สุด สามารถตรวจวัดโลหะได้ครบทุกตัว กรณีของโลหะที่พบในปริมาณน้อยมาก ได้แก่ Cd และ Ni ถึงแม้ว่าจะสกัดด้วยวิธี M5 แต่ความเข้มข้นในสารละลายตัวอย่างสกัดอยู่ในระดับที่ต่ำมากจนไม่สามารถตรวจวัดด้วยเครื่อง ICP-OES ได้ มีความจำเป็นต้องการใช้เครื่องมือ ICP-MS ที่มีขีดจำกัดการวิเคราะห์ในระดับความเข้มข้นที่ต่ำกว่า

สรุปผลการวิจัย

การหาสภาวะที่เหมาะสมของการย่อยตัวอย่างฝุ่นด้วยกรด สามารถเพิ่มความสามารถในการวิเคราะห์หาปริมาณโลหะที่มีปริมาณน้อยด้วยเทคนิค ICP-OES ได้ การเพิ่มปริมาณตัวอย่างในการวิเคราะห์ส่งผลต่อปริมาณโลหะที่ตรวจวัดได้

ทั้งนี้ต้องคำนึงถึงปริมาณกรดหรือความเข้มข้นของกรดที่ใช้ในการย่อยที่ต้องเพิ่มขึ้นตามแต่ต้องไม่มากเกินไปจนเกิดความจำเป็น ปริมาตรของสารละลายที่ปรับในขั้นตอนสุดท้ายควรกำหนดในปริมาณน้อยๆ เพื่อให้ความเข้มข้นของสารที่สนใจวิเคราะห์สูงพอ อย่างไรก็ตามต้องคำนึงถึงปริมาณกรดที่เหลือจากการย่อย ต้องไม่สูงเกินไปจนส่งผลต่อเครื่องมือวิเคราะห์ การเลือกใช้ อุปกรณ์ที่เหมาะสมและสะดวกต่อการใช้งาน โดยเฉพาะขั้นตอนการย่อยด้วยกรดซึ่งต้องให้ความร้อนช่วย การให้ความร้อนแก่ตัวอย่างเท่ากันและมีความสม่ำเสมอ สามารถควบคุมประสิทธิภาพของการย่อยได้ดี วิธีการย่อยตัวอย่างที่เสนอขึ้นในงานวิจัยนี้สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์โลหะหลักและโลหะปริมาณน้อยในตัวอย่างฝุ่นได้จริง โดยให้ผลการวิเคราะห์ที่ถูกต้องน่าเชื่อถือจากการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีที่ผ่านเกณฑ์ที่กำหนด ซึ่งข้อมูลปริมาณโลหะที่ได้จะเป็นประโยชน์ต่องานวิเคราะห์วิจัยทางด้านเคมีบรรยากาศสำหรับการประเมินแหล่งที่มาของฝุ่นและผลกระทบต่อสุขภาพต่อไป

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับทุนอุดหนุนจากมหาวิทยาลัยราชภัฏเชียงใหม่ ปีงบประมาณ พ.ศ. 2565 ขอขอบคุณห้องปฏิบัติการ วิจัยเคมีสิ่งแวดล้อม คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ สำหรับตัวอย่างฝุ่นและสนับสนุนงบประมาณในการทำวิจัย

เอกสารอ้างอิง

- Chandra, S., Kulshrestha, M.J., Singh, R., & Singh, N. (2017). Chemical characteristics of trace metals in PM_{10} and their concentrated weighted trajectory analysis at Central Delhi, India. *J. Environ. Sci.*, 55, 184–196. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2016.06.028>
- Chansuebsri, S., Kolar, P., Kraisitnitikul, P., Kantarawilawan, N., Yabueng, N., Wiriya, W., Thepnuan, D., & Chantara, S. (2024). Chemical composition and origins of $PM_{2.5}$ in Chiang Mai (Thailand) by integrated source apportionment and potential source areas. *Atmospheric Environment*, 327(March), 120517. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2024.120517>
- Jain, S., Sharma, S.K., Mandal, T.K., & Saxena, M., (2018). Source apportionment of PM_{10} in Delhi, India using PCA/APCS, UNMIX and PMF. *Particuology*, 37, 107–118. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2017.05.009>
- Kawichai, S., Bootdee, S., & Chantara, S. (2024). Health risk assessments and source apportionment of $PM_{2.5}$ -bound heavy metals in the initial eastern economic corridor (EEC): A case study of. *Atmospheric Pollution Research*, 15(9), 102205. <https://doi.org/10.1016/j.apr.2024.102205>



- Kraisitnitikul, P., Thepnuan, D., Chansuebsri, S., Yabueng, N., & Wiriya, W. (2024). Contrasting compositions of $PM_{2.5}$ in Northern Thailand during La Niña (2017) and El Niño (2019). *Journal of Environmental Sciences*, 135, 585–599. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2022.09.026>
- Li, H., Qian, X., Hu, W., Wang, Y., & Gao, H. (2013). Chemical speciation and human health risk of trace metals in urban street dusts from a metropolitan city, Nanjing, SE China. *Sci. Total Environ.* ,456, 212–221. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.03.094>
- Pant, P., & Harrison, R.M. (2012). Critical review of receptor modelling for particulate matter: a case study of India. *Atmos. Environ.* , 49, 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.11.060>
- Phairuang, W., Inerb, M., Hata, M., & Furuuchi, M. (2022). Characteristics of trace elements bound to ambient nanoparticles ($PM_{0.1}$) and a health risk assessment in southern Thailand. *Journal of Hazardous Materials*, 425, 127986. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127986>
- Pongpiachan, S., & Iijima, A. (2016). Assessment of selected metals in the ambient air PM_{10} in urban sites of Bangkok (Thailand). *Environ. Sci. Pollut. Res.* , 23 (3), 2948–2961. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5877-5>.
- Qi, L., Zhang, Y., Ma, Y., Chen, M., Ge, X., Ma, Y., Zheng, J., Wang, Z., & Li, Z. (2016). Source identification of trace elements in the atmosphere during the second Asian Youth Games in Nanjing, China: influence of control measures on air quality. *Atmos. Pollut. Res.*, 7 (3), 547–556. <https://doi.org/10.1016/j.apr.2016.01.003>
- Saxena, M., Sharma, A., Sen, A., Saxena, P., Mandal, T.K., Sharma, S.K., & Sharma, C. (2017). Water soluble inorganic species of PM_{10} and $PM_{2.5}$ at an urban site of Delhi, India: seasonal variability and sources. *Atmos. Res.*, 184, 112–125. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2016.10.005>
- Thepnuan, D., & Chantara, S. (2020). Characterization of $PM_{2.5}$ -bound polycyclic aromatic hydrocarbons in Chiang Mai, Thailand during biomass open burning period of 2016. *Applied Environmental Research*, 42(3), 11–24. <https://doi.org/10.35762/AER.2020.42.3.2>



Thepnuan, D., Chantara, S., Lee, C. Te, Lin, N. H., & Tsai, Y. I. (2019). Molecular markers for biomass burning associated with the characterization of $PM_{2.5}$ and component sources during dry season haze episodes in Upper South East Asia. *Science of the Total Environment*, 658, 708–722.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.201>