FREE Registraion

THAILAND LAB INTERNATIONAL
BIO ASIA PACIFIC
FUTURE CHEM INTERNATIONAL

Thailand LAB WEBINAR

DETERMINATION OF HEAVY METALS

UMAPORN SUKMOUNG



UMAPORN SUKMOUNG



ANUCHA PARNPICHATE

Thursday 23rd June 2022
10:00-11:30 hrs.

Scan to register >>>
https://us06web.zoom.us/webinar/register/WN_tgfdyv7mSyCY_vQFVZ8sMQ

0875171651
innolabthailand@gmail.com

JOIN WITH US ON ZOOM

ThailandLab, innolabmagazine

www.thailandlab.com

Organized by
นิตยสารอินโนแล็บ innoLaB

เทคนิคการวิเคราะห์โลหะหนัก

วิทยากร อุมาพร สุขม่วง

จัดโดย Thailand LAB INTERNATIONAL และนิตยสาร INNOLAB ผ่านทาง Thailand LAB Webinar

23 มิถุนายน 2565

10:00-11:30 น.

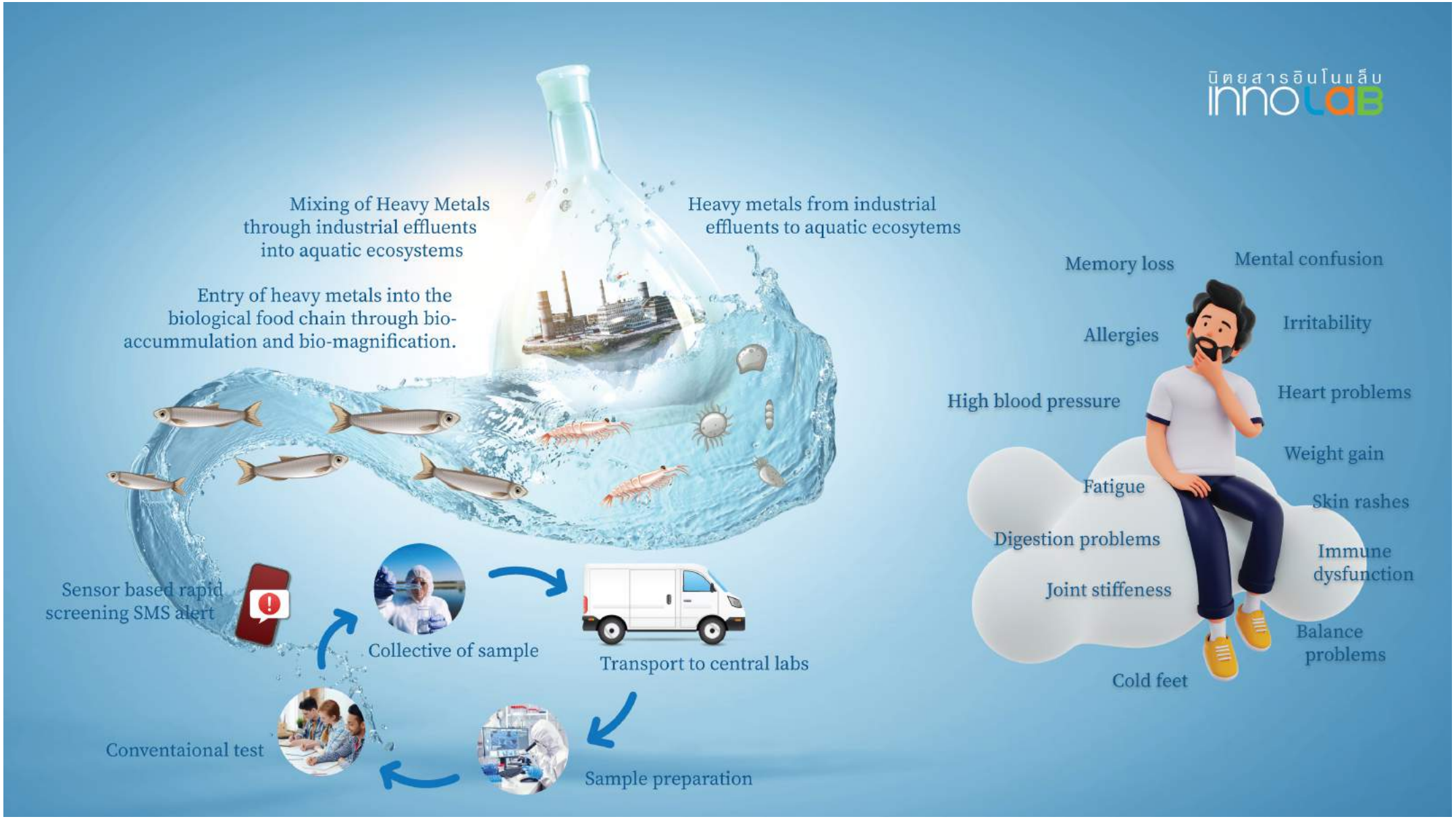
เทคนิคการวิเคราะห์โลหะหนัก

- โลหะหนัก : ทำไมต้องวิเคราะห์
- เทคนิค/เครื่องมือ ที่ใช้วิเคราะห์ โลหะหนัก
- แนวทางการเลือกวิธีวิเคราะห์ ตามหลักวิชาการ
- การควบคุมคุณภาพผลการวิเคราะห์
- บทสรุป

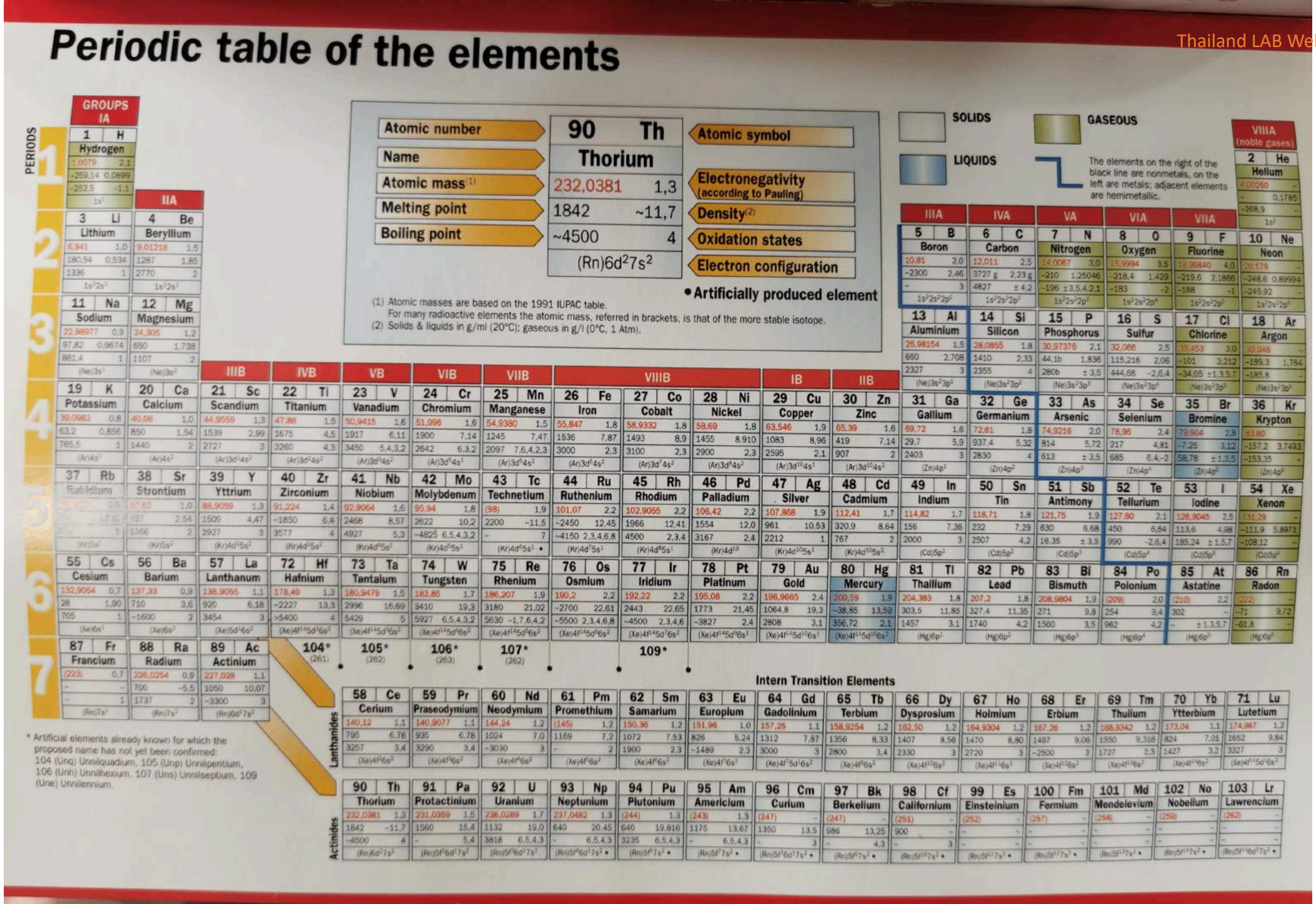
โลหะหนัก : ทำไมต้องวิเคราะห์

- โลหะหนัก หมายถึง โลหะ ที่มีความถ่วงจำเพาะมากกว่า 5 เช่น Sn , Zn , Cu , Pb, As , Hg เป็นต้น มีอัตราการสลายตัวค่อนข้างช้า ทำให้สะสม ปนเปื้อนอยู่ในสิ่งแวดล้อมได้นาน จึงพบการปนเปื้อนโลหะหนักในแหล่งน้ำ ดินตะกอน ดิน ในพืช สัตว์น้ำ และเข้าสู่ห่วงโซ่อาหาร มนุษย์ได้รับโลหะหนักเข้าสู่ร่างกาย โดยการสูดดม สัมผัส และการกินอาหาร โลหะหนักทำให้เกิดอันตรายมนุษย์ทันที หรือเกิดโรคจากการที่ร่างกายได้รับสะสมเป็นเวลานาน
- การวิเคราะห์โลหะหนักในตัวอย่างประเภทต่างๆ
  - เพื่อหลีกเลี่ยง ป้องกันอันตรายต่อสุขภาพ
  - เพื่อให้สอดคล้องกับกฎ ระเบียบ ของประเทศ และประเทศคู่ค้า ในการควบคุมคุณภาพสินค้า อาหาร และสิ่งแวดล้อม

โลหะหนัก : ทำไมต้องวิเคราะห์



Periodic table of the elements



โลหะหนัก : ทำไมต้องวิเคราะห์

ตัวอย่าง เกณฑ์การควบคุมปริมาณโลหะหนักที่ออกโดยหน่วยงานของรัฐที่มีหน้าที่กำกับดูแล

- ประกาศกระทรวงสาธารณสุข (ฉบับที่ 414) พ.ศ. 2563 ออกตามความในพระราชบัญญัติอาหาร พ.ศ. 2522 เรื่อง มาตรฐานอาหารที่มีสารปนเปื้อน บัญชีหมายเลข 1 ตารางที่ 1 ข้อกำหนดปริมาณสูงสุดของโลหะหนัก
- ประกาศกระทรวงทรัพยากรธรรมชาติและสิ่งแวดล้อม เรื่อง กำหนดมาตรฐานควบคุมการระบายน้ำทิ้งจากสถานประกอบการขนาดเล็กที่ผลิตสินค้าหรือให้บริการบางประเภท พ.ศ. ๒๕๖๔
- ประกาศกรมควบคุมมลพิษ เรื่อง เกณฑ์คุณภาพตะกอนดินในแหล่งน้ำผิวดิน
- ประกาศกรมประมง เรื่อง กำหนดมาตรฐานการปนเปื้อนของสารพิษหรือสิ่งอื่นใดที่อาจเป็นอันตรายต่อมนุษย์หรือต่อสัตว์น้ำในที่จับสัตว์น้ำพ.ศ. ๒๕๕๙

เครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์โลหะหนัก

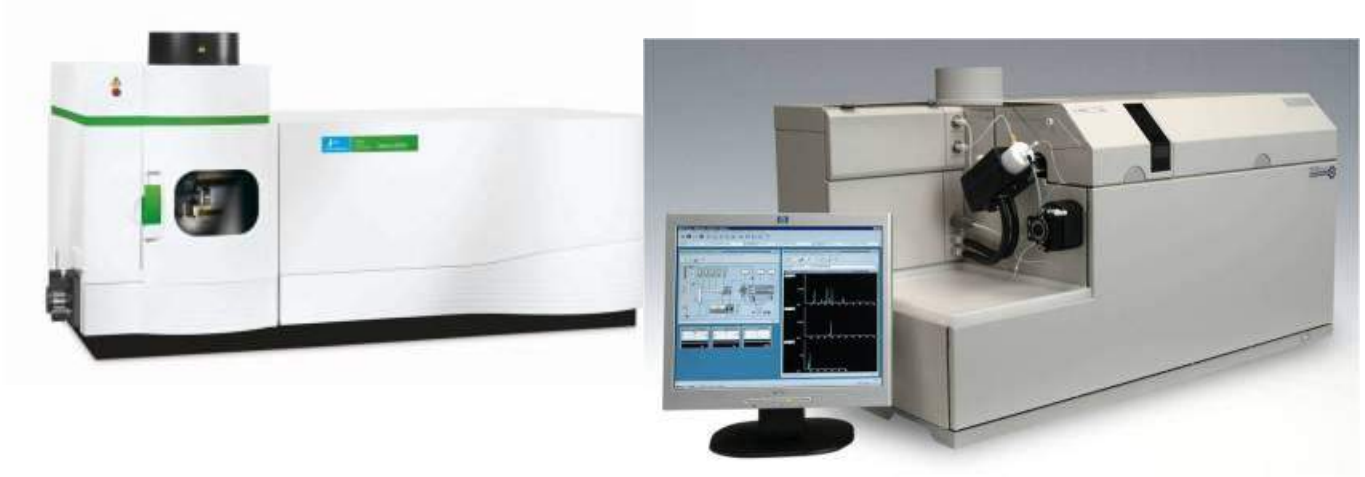
- Atomic Absorption Spectrometry (AAS)
  - Flame Atomic Absorption Spectrometer (F-AAS)
  - Graphite furnace atomic absorption spectrometer (GF-AAS)
  - cold vapor atomic absorption spectrometer (CV-AAS)
  - Hydried generation atomic absorption spectrometer (HG-AAS)





เครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์โลหะหนัก

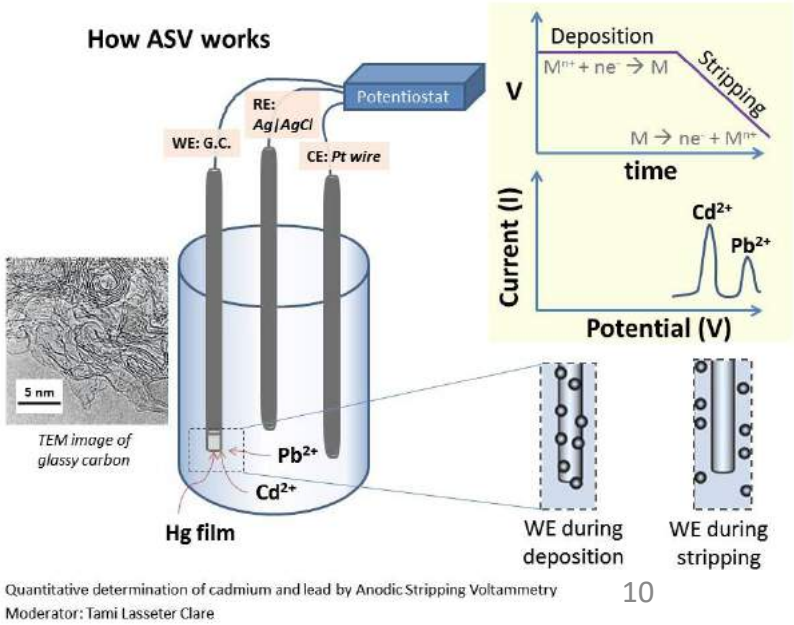
- inductively coupled plasma spectrometer (ICP-)
  - Inductively coupled plasma – optical emission spectrometer(ICP-OES)
  - inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS)
  - Ion Chromatography - inductively coupled plasma - mass spectrometer (IC-ICP-MS)



เทคนิค/เครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์โลหะหนัก

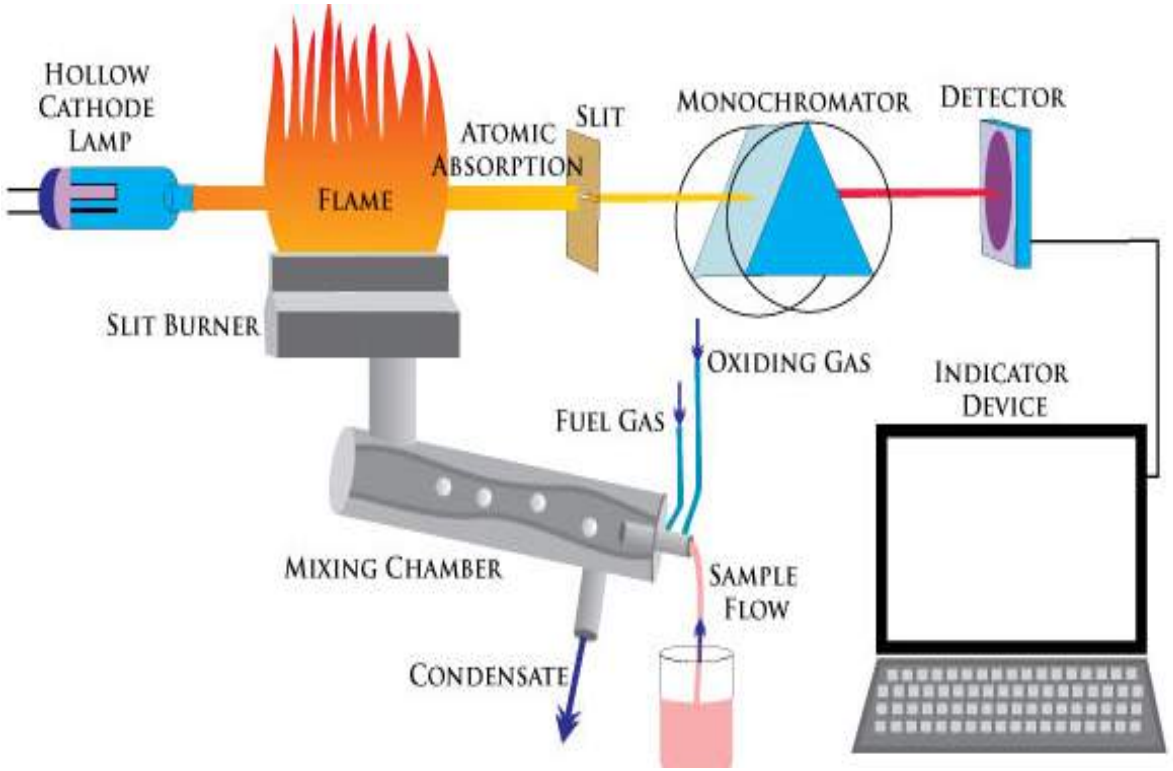
- UV-VIS spectrophotometer
- Neutron activation analysis (NAA)
- X-ray fluorescence (XRF)
- Anodic striping voltammetry (AVS).





Flame-atomic absorption spectroscopy (F-AAS)

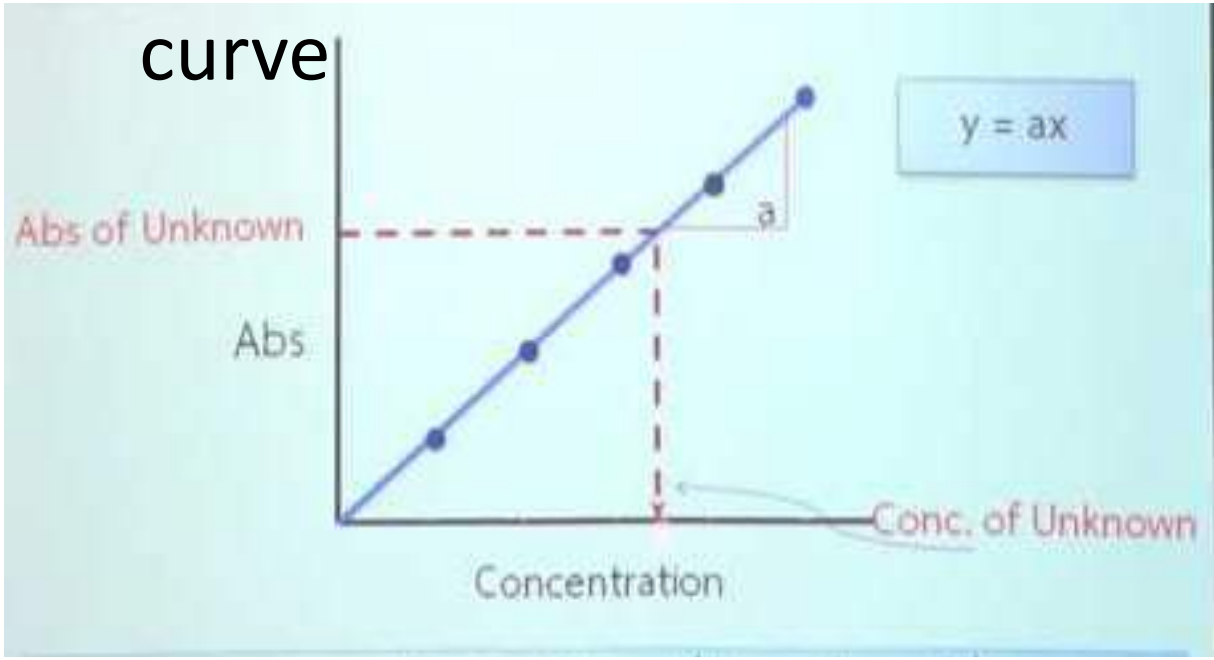
- หลักการ : ทำให้ธาตุที่ต้องการวิเคราะห์เกิดเป็นอะตอมเสรี โดยใช้เปลวไฟ ให้แสงที่มีความยาวคลื่นเหมาะสมผ่านเข้าไปในอะตอมเซล อะตอมในสถานะพื้น (ground state) ดูดกลืนแสง (พลังงาน) แล้วเปลี่ยนเป็นอะตอมในสถานะกระตุ้น (excited stated)
- แสงที่เหลือจากการดูดกลืนของอะตอมถูกส่งเข้าไปยัง สเปกโทรมิเตอร์ และระบบประมวลผล



การวัดค่าด้วยเครื่อง F-AAS : การวิเคราะห์เชิงปริมาณ

- ค่าการดูดกลืนแสง (absorbance ,A) เป็นสัดส่วนกับปริมาณธาตุที่วิเคราะห์ในตัวอย่างตาม Beer- Lambert Law
- สร้างกราฟมาตรฐานระหว่างความเข้มข้นของสารมาตรฐานกับ A ในช่วงความเข้มข้น มีความสัมพันธ์เชิงเส้น
- หาปริมาณสารสนใจในตัวอย่างโดยการ นำค่า A ที่วัดจากตัวอย่าง ไปหาค่าความเข้มข้นจากกราฟมาตรฐาน

กราฟมาตรฐาน calibration curve



การวัดค่าด้วยเครื่อง F-AAS

- วิเคราะห์ธาตุได้ประมาณ 70 ชนิด โดยวิเคราะห์ได้ครั้งละชนิด
- เตรียมตัวอย่างเป็นสารละลาย ไม่มีตะกอนหรืออนุภาค ความเข้มข้นระดับ ppm
  - จัดทำวิธีเตรียมตัวอย่างเป็นเอกสารที่เข้าใจง่าย ใช้อ้างอิงและเป็นปัจจุบัน
  - การเตรียมตัวอย่างขึ้นอยู่กับชนิดของและปริมาณธาตุในตัวอย่าง ประเภทของตัวอย่าง
- นำสารละลายเข้า nebulizer , spray chamber โดยหลัก venturi effect สารละลายตัวอย่างถูกฉีดเป็นละอองฝอย (aerosol) เข้าสู่ burner

การวัดค่าด้วยเครื่อง F-AAS

- ปรับตั้งเครื่องมือให้อยู่ในสภาวะที่เหมาะสม ตามที่คู่มือกำหนด เช่น
  - ชนิดของก๊าซ อัตราส่วน อัตราการไหล
  - ชนิดและขนาดของ burner
  - แหล่งกำเนิดแสงและกระแสไฟฟ้าที่ใช้
  - เลือกความยาวคลื่น

Table 999.10B. Instrumental parameters for FAAS

Metal	Flame type	Wavelength, nm
Zn	Air-acetylene, oxidizing	213.9
Cu	Air-acetylene, oxidizing	324.7
Fe	Air-acetylene, oxidizing	248.3
Fe	N_2O-acetylene, oxidizing	248.3

การวัดค่าด้วยเครื่อง F-AAS

- ตรวจสอบสมรรถนะของเครื่องก่อนใช้งาน ตามที่คู่มือกำหนด
- หาสภาวะที่เหมาะสมของการวิเคราะห์ธาตุแต่ละชนิดโดยการตรวจสอบสภาพไว (sensitivity check)
  - Sensitivity หมายถึงความเข้มข้นของสารที่วิเคราะห์ ที่ให้ค่า A = 0.0044

C = (S * 0.0044 AU) / measured absorbance

C: Characteristic concentration (mg L^{-1})

S: Concentration of measured standard (mg L^{-1})

การวัดค่าด้วยเครื่อง F-AAS

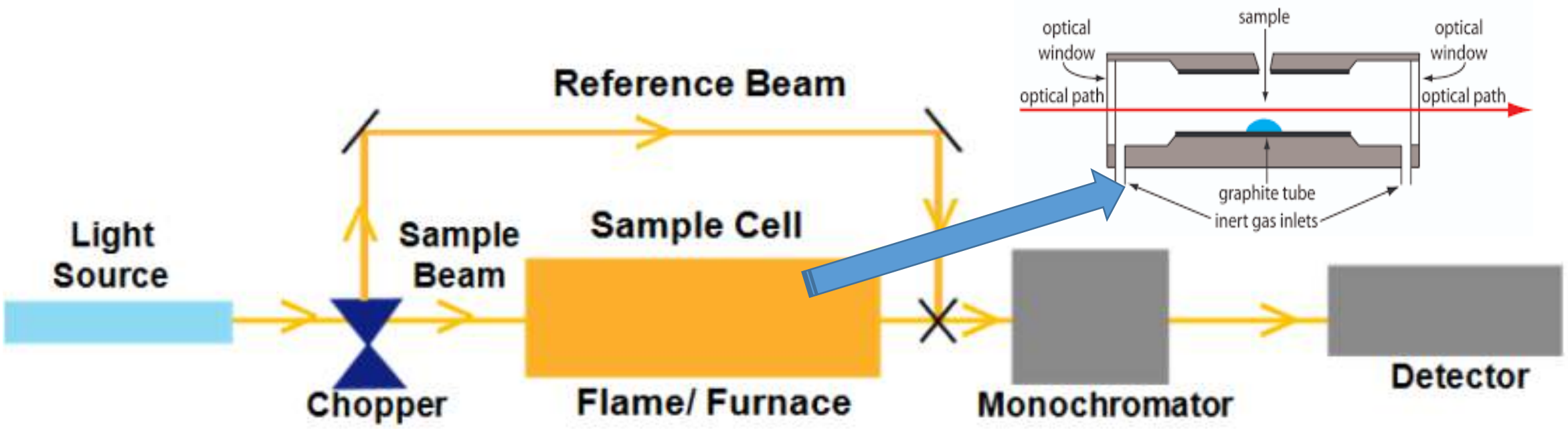
- สร้างกราฟมาตรฐานโดยใช้สารละลายมาตรฐานความเข้มข้น 3-5 จุด ในช่วงที่ให้กราฟเป็นเส้นตรง
- ตรวจสอบกราฟมาตรฐาน
  - ช่วงที่เป็นเส้นตรง : ขึ้นอยู่กับชนิดของธาตุ สภาวะที่วัด และเครื่องมือ
  - Correlation coefficient , r อยู่ในเกณฑ์ที่กำหนด : $r \geq 0.995$
  - ความชัน (slope) : ขึ้นอยู่กับชนิดของธาตุและสภาวะที่วัด
  - วัดสารละลายมาตรฐานจากต่างแหล่ง (initial calibration verification standard ,ICV) ความเข้มข้นประมาณจุดกลางเพื่อตรวจสอบความถูกต้องของกราฟมาตรฐาน

การวัดค่าด้วยเครื่อง F-AAS

- ควบคุมคุณภาพขณะวัดตัวอย่าง โดยใช้ QC Sample…เช่น
  - blank : reagent blank ,calibration blank
  - วัดสารละลายมาตรฐานที่ใช้เตรียมกราฟมาตรฐาน (continuing calibration verification standard ,CCV) เพื่อตรวจสอบการทำงานของเครื่อง
  - fortified blank
  - fortified sample
  - duplicate sample

graphite furnace atomic absorption spectroscopy (GF-AAS)

- ใช้หลักการเดียวกันกับ F-AAS แตกต่างกันที่การทำให้ธาตุที่ต้องการวิเคราะห์ในตัวอย่างสลายเป็นอะตอม โดยใช้ความร้อนจากกระแสไฟฟ้า



การวัดค่าด้วยเครื่อง GF-AAS

- วิเคราะห์ธาตุได้ประมาณ 40 ชนิด โดยวิเคราะห์ได้ครั้งละชนิด
- ตัวอย่างที่วัดต้องเตรียมเป็นสารละลาย หรือเป็นของแข็งก็ได้ ความเข้มข้นระดับ ppb
  - จัดทำวิธีเตรียมตัวอย่างเป็นเอกสารที่เข้าใจง่าย ใช้อ้างอิงและเป็นปัจจุบัน
  - การเตรียมตัวอย่างขึ้นอยู่กับชนิดของและปริมาณธาตุในตัวอย่าง ประเภทของตัวอย่าง
- เลือกใช้ matrix modifier ที่เหมาะสม
- นำสารละลายเข้าสู่ระบบการวัด ปริมาตรที่แน่นอนระดับไมโครลิตร โดยใช้ไมโครปิเปต หรือชุดฉีดสารอัตโนมัติ ต้องตรวจสอบระบบฉีดสาร
  - accuracy : ตรวจสอบความถูกต้องของปริมาตรโดยวิธีชั่งน้ำหนัก
  - Precision : ตรวจสอบความสามารถในการดูดสารปริมาตรได้ซ้ำ

การวัดค่าด้วยเครื่อง GF-AAS

- เลือกสภาวะการวิเคราะห์เหมาะสม ตามข้อแน่ะนำในคู่มือเช่น
  - การตั้งระดับอุณหภูมิและเวลาในขั้นตอนต่างๆ drying, ashing ,atomizing และ cleaning
  - ชนิดและขนาดของ graphite tube
  - แหล่งกำเนิดแสงและกระแสไฟฟ้าที่ใช้

Table 999.11C. Example of instrumental parameters for graphite furnace AAS

Metal	Wavelength, nm	Temperature program				Test solution volume, µL	Graphite tube
		Step 1	Step 2	Step 3	Step 4		
Pb	283.3	Temp., 130°C	650	1900	2500	20	L'vov
		Ramp, 10 s	5	0	2		
		Hold, 30 s	10	2	2		
Cd	228.8	Temp., 130°C	350	1200	2500	10	Uncoated
		Ramp, 1 s	5	0	2		
		Hold, 19 s	10	2	2		

การวัดค่าด้วยเครื่อง G-FAAS

- จัดตำแหน่ง (align) ส่วนของเครื่องมือให้อยู่ในตำแหน่งที่ถูกต้อง เช่น GF , injector , lamp
- ตรวจสอบสมรรถนะของเครื่องก่อนใช้งาน (sensitivity check) ตามวิธีที่กำหนดในคู่มือ
  - Sensitivity หมายถึงความเข้มข้นของสารที่วิเคราะห์ ที่ให้ค่า A = 0.0044

$m_o = V_s * C_s * 0.0044$ AU / observed peak area

m_o: Characteristic mass (ng)

V_s : Standard volume injected (mL)

C_s : Standard concentration (ng mL^{-1})

การวัดค่าด้วยเครื่อง GF-AAS

- ตรวจสอบกราฟมาตรฐาน (ใช้วิธีการเช่นเดียวกันกับ F-AAS)
- ควบคุมคุณภาพระหว่างการวัด (ใช้วิธีการเช่นเดียวกันกับ F-AAS)
- ฝึกทักษะผู้ปฏิบัติงาน และตรวจสอบสมรรถนะ

cold vapor atomic absorption spectrometer (CV-AAS)

- ใช้สำหรับวิเคราะห์ ปรอท ที่มีปริมาณต่ำ ในตัวอย่างที่มี matrix สูง
- หลักการ : ทำให้ปรอทในตัวอย่างเปลี่ยนเป็นอะตอม (Hg^0) โดยทำปฏิกิริยากับ reducing agent เช่น $SnCl_2$ เกิดอะตอมที่เป็นไอ เข้าสู่ absorption cell ให้แสงจาก Hg-HCL ผ่านอะตอมเซล Hg^0ดูดกลืนแสง แสงที่เหลือถูกส่งไปยังสเปกโทรมิเตอร์ วัดความเข้มแสง และประมวลผล

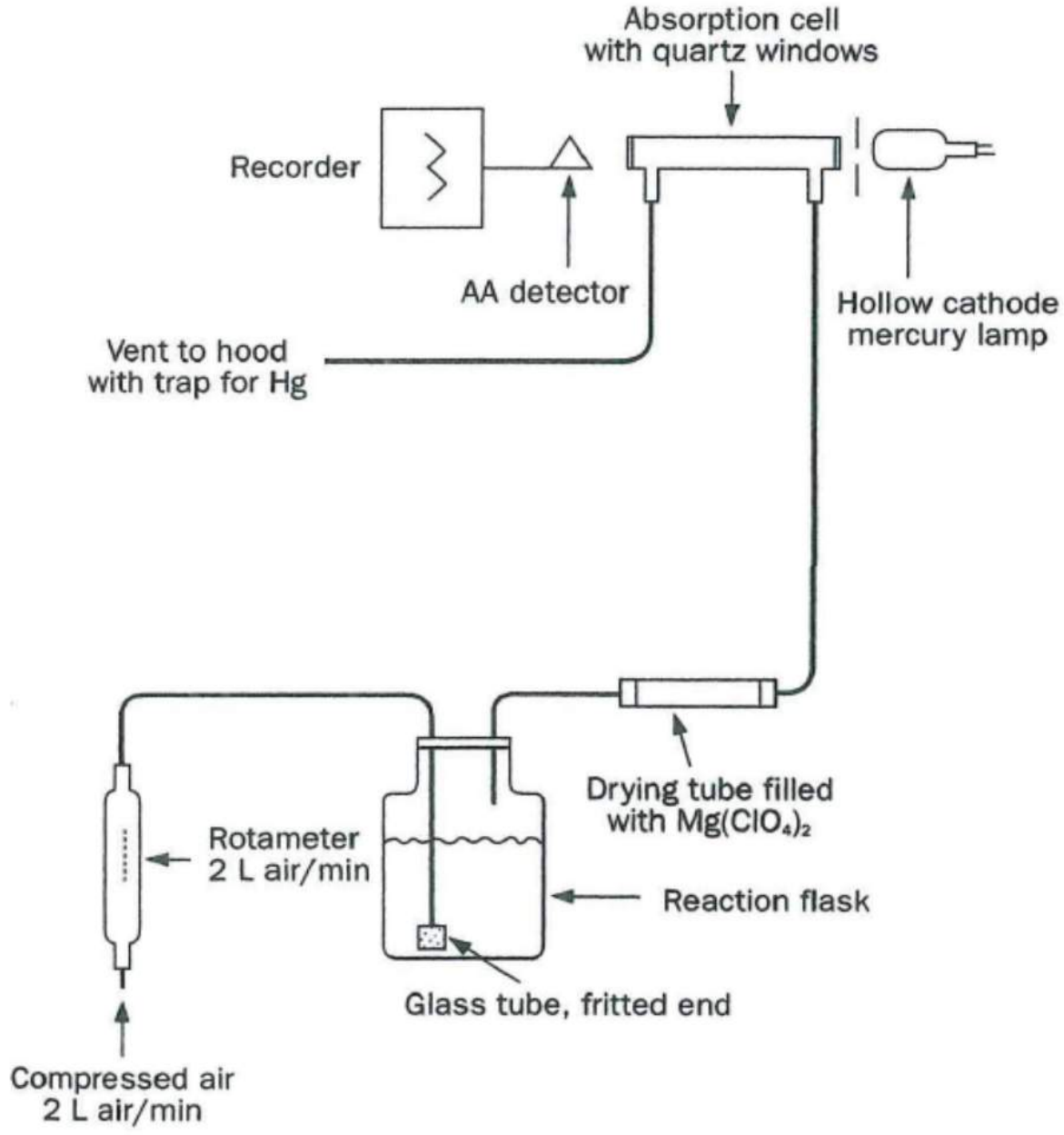


Figure 3112:1. Schematic arrangement of equipment for measuring mercury by cold-vapor atomic absorption technique.

การวัดค่าด้วยเครื่อง CV-AAS: การวิเคราะห์เชิงปริมาณ

- ทำให้เกิดอะตอม โดยไม่ใช้เปลวไฟ แต่ใช้ปฏิกิริยารีดักชัน
- ปริมาณต่ำสุดที่วัดได้ ในระดับ ppb
- เตรียมตัวอย่างเป็นสารละลาย
- ใช้สารเคมีมาก
- ต้องควบคุมสภาวะการวัด เพื่อให้ได้สภาพไวและความเที่ยง เช่น อัตราการไหลของไอปรอท และเวลาที่ใช้วัดค่า การทำความสะอาดระหว่างแต่ละตัวอย่าง/สารละลายมาตรฐาน
- การวิเคราะห์หาปริมาณ และการควบคุมคุณภาพ ใช้หลักการเช่นเดียวกันกับที่แสดงในเทคนิค F-AAS

Hydried generation atomic absorption spectrometer (HG-AAS)

- ใช้วิเคราะห์บางธาตุ ที่สามารถเกิดสารประกอบไฮไดรด์ที่เป็นไอได้ง่าย เช่น As และ Se
- หลักการ: ทำให้ธาตุที่วิเคราะห์เปลี่ยนเป็นสารประกอบไฮไดรด์ที่เป็นไอ โดยทำปฏิกิริยากับ reducing agent แล้วนำเข้าเครื่อง F-AAS ด้วยการพาของ N_2 หรือ Ar หรือ pump ขึ้นอยู่กับการออกแบบเครื่องมือ

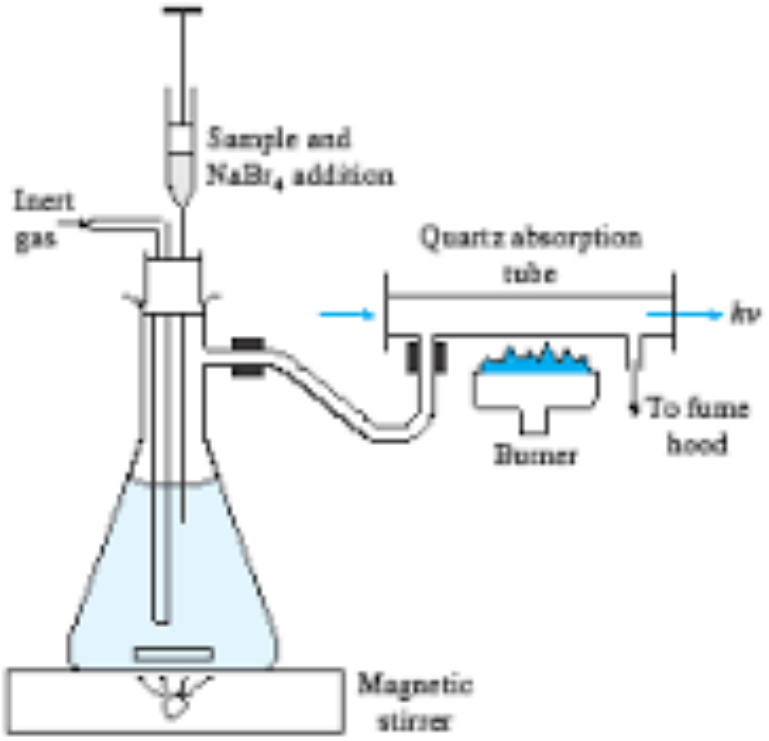
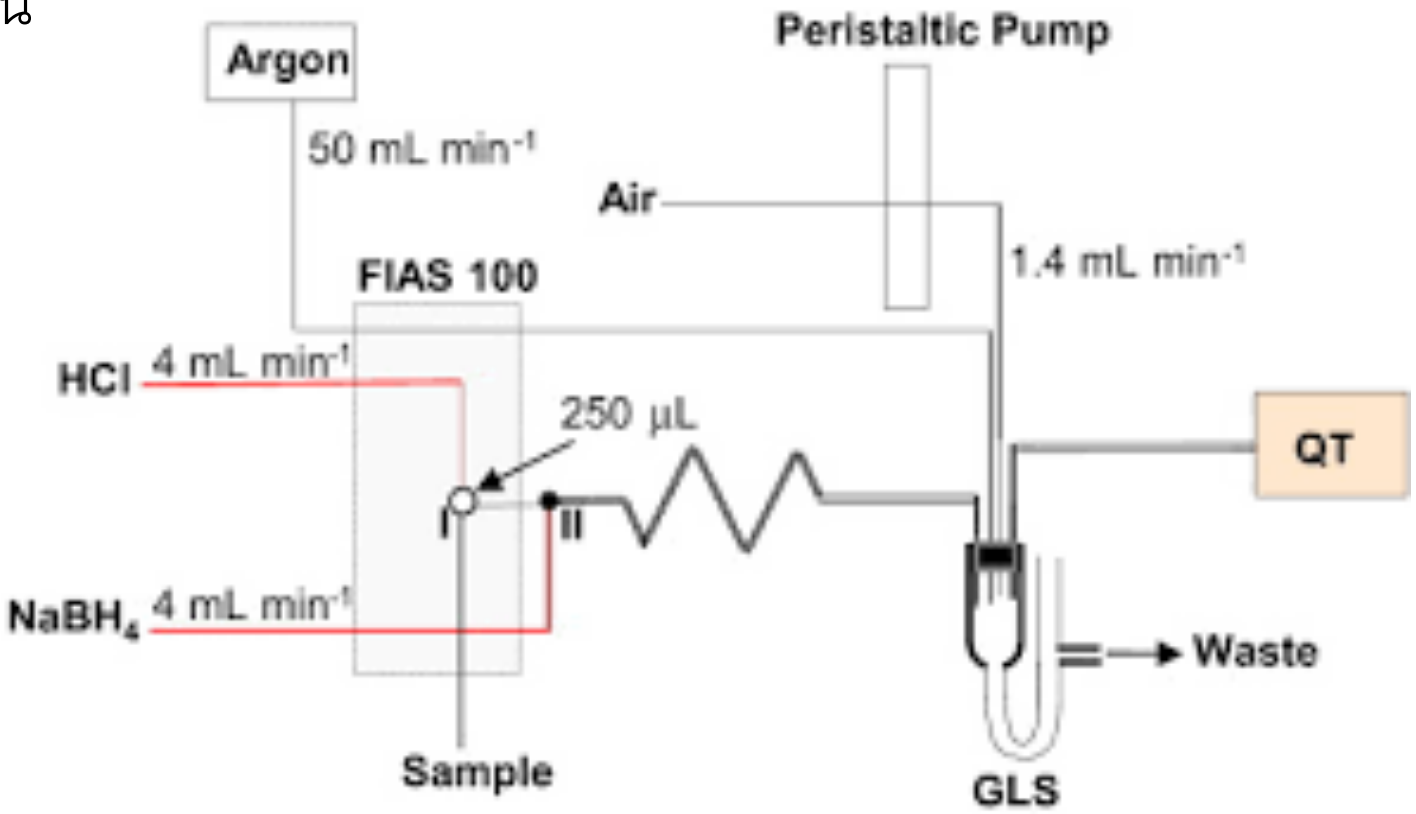


FIGURE 9-9 A hydride generation and atomization system for AAS.

การวัดค่าด้วยเครื่อง HG-FAAS

- ปริมาณต่ำสุดที่วัดได้ ในระดับ ppb
- ผลการวิเคราะห์ ขึ้นกับหลายองค์ประกอบ เช่น
  - oxidation state ของสารที่วิเคราะห์
  - การควบคุมอัตราการไหลของก๊าซ
  - อัตราเร็วการฉีด $NaBH_4$
  - ความเข้มข้นและชนิดของกรด
  - อุณหภูมิของ QT
  - ชนิดและปริมาณของ reducing agent
  - ผู้วิเคราะห์ต้องมีความชำนาญสูง

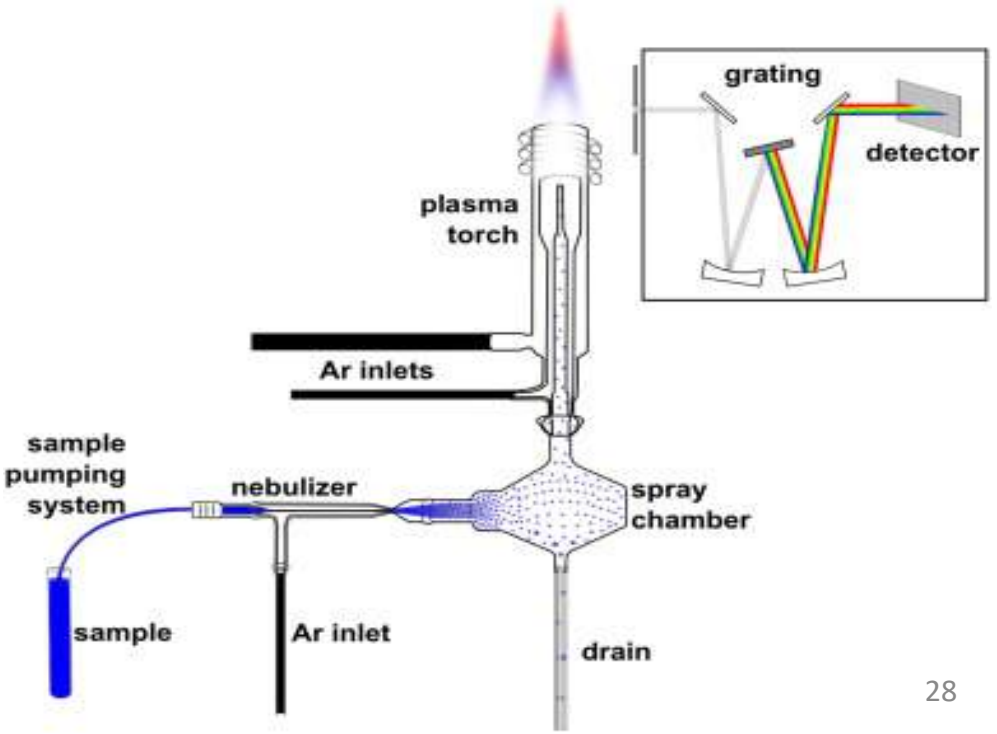


Inductively coupled plasma – optical emission spectrometer (ICP-OES)

- Plasma เกิดได้โดย การให้สนามไฟฟ้าปริมาณมากแก่ก๊าซที่เป็นกลาง เมื่อพลังงานส่งผ่านไปยังอิเล็กตรอนอิสระมากพอ จะทำให้อิเล็กตรอนอิสระชนกับอะตอม และทำให้อะตอมแตกตัว (ionization) ซึ่งจะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว เป็นลูกโซ่ ทำให้มีอิเล็กตรอนที่หลุดออกและไอออนบวกที่เกิดขึ้นเป็นจำนวนมากซึ่งจะทำให้กลายเป็นพลาสมาในที่สุด
- การเกิด plasma ในเครื่อง ICP : ใช้ RF generator สร้างสนามแม่เหล็กที่มีความถี่ 27 หรือ 40 MHz ให้กับก๊าซ Ar ที่อยู่ภายใน plasma torch ซึ่งเริ่มแตกตัวโดยปล่อยประจุพลังงานสูงจากเทสลา อิเล็กตรอนอิสระถูกเร่งด้วยสนามแม่เหล็กชนกับ Ar เกิดกลุ่มอิเล็กตรอนและไอออนของ Ar จำนวนมากและถูกเร่งให้มีความเร็วสูง เป็น plasma ที่มีอุณหภูมิสูง 8,000 K – 10,000 K

Inductively coupled plasma – optical emission spectrometer (ICP-OES)

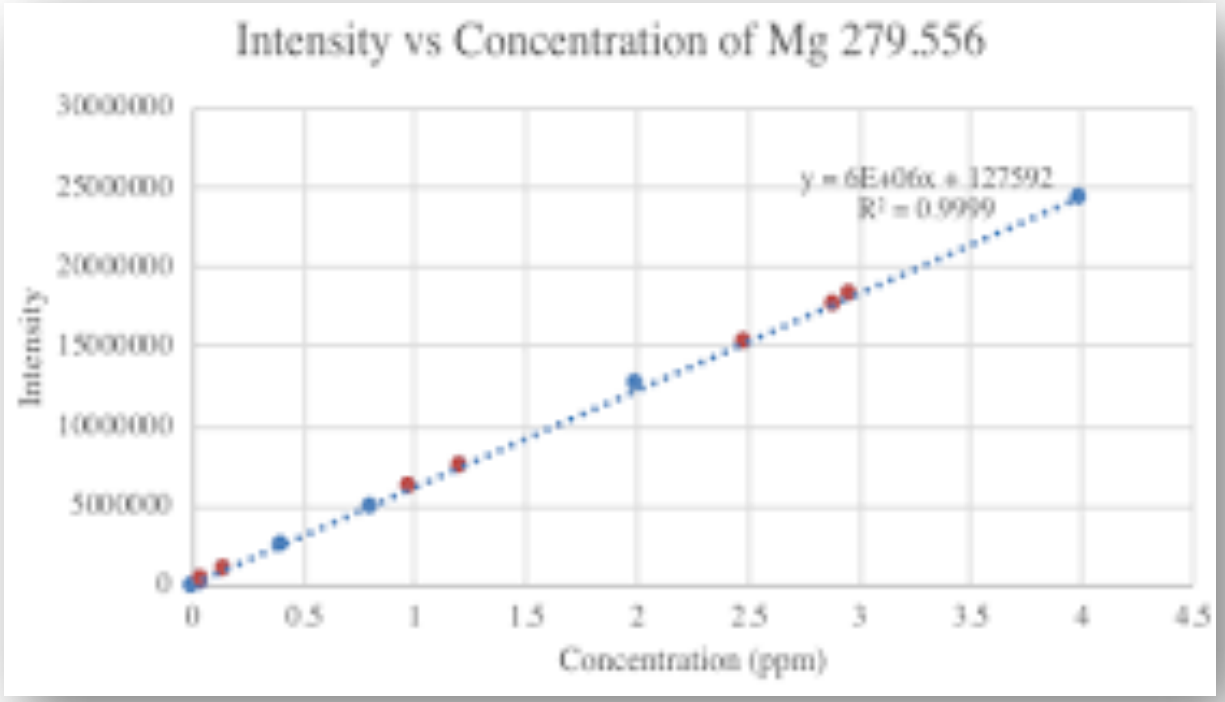
- หลักการ: ใช้พลังงานจากพลาสมาที่อุณหภูมิสูง ประมาณ 10,000 K ทำให้ธาตุที่วิเคราะห์เป็นอะตอมและไอออนในสภานะกระตุ้น (excited state) เมื่อกลับสู่สภานะพื้น (ground state) จะคายพลังงานที่ความยาวคลื่นเฉพาะของธาตุแต่ละชนิด เข้าไปยัง สเปกโทรมิเตอร์ และส่วนประมวลผล



การวัดค่าด้วยเครื่อง ICP-OES : การวิเคราะห์เชิงปริมาณ

- ธาตุแต่ละชนิดจะคายแสงที่มีความยาวคลื่นเฉพาะตัว
- ความเข้มแสงที่ปล่อยออกมา (intensity,I) เป็นสัดส่วนกับปริมาณธาตุที่วิเคราะห์ในตัวอย่าง
- สร้างกราฟมาตรฐานระหว่างความเข้มข้นของสารมาตรฐานกับ I ในช่วงความเข้มข้น มีความสัมพันธ์เชิงเส้น
- หาปริมาณสารสนใจในตัวอย่างโดยการ นำค่า I ที่วัดจากตัวอย่าง ไปหาค่าความเข้มข้นจากกราฟมาตรฐาน

กราฟมาตรฐาน calibration curve



การวัดค่าด้วยเครื่อง ICP-OES

- วิเคราะห์ธาตุได้มากกว่า 70 ชนิด โดยสามารถวิเคราะห์ในตัวอย่างเดียวได้พร้อมกัน
- การรบกวน จาก matrix และ โมเลกุล เกิดน้อยเนื่องจากการในกระบวนการทำให้เกิดอะตอมใช้อุณหภูมิสูงมาก
- ตัวอย่างที่วัดต้องเตรียมเป็นสารละลาย ไม่มีตะกอนหรืออนุภาค ความเข้มข้นระดับ ppb
- การนำสารละลายเข้า plasma ใช้ปั๊ม สารละลายเข้าทาง nebulizer เกิดเป็นละอองฝอย (aerosol)

การวัดค่าด้วยเครื่อง ICP-OES

- เลือกสภาวะการวิเคราะห์เหมาะสม ตามที่คู่มือกำหนด หรือข้อแน่ะนำตามวิธีทดสอบที่เป็นมาตรฐาน เช่น
  - อัตราการไหลของก๊าซ ในระบบ plasma coolant aspirator
  - กระแสไฟฟ้าที่ใช้กับ RF generator
  - ความยาวคลื่น
- ตรวจสอบ ความสะอาด การอุดตัน การรั่ว ของระบบต่างๆอย่างสม่ำเสมอ
- ปรับตั้งและตรวจสอบสมรรถนะของเครื่องก่อนใช้งาน ตามที่คู่มือกำหนด

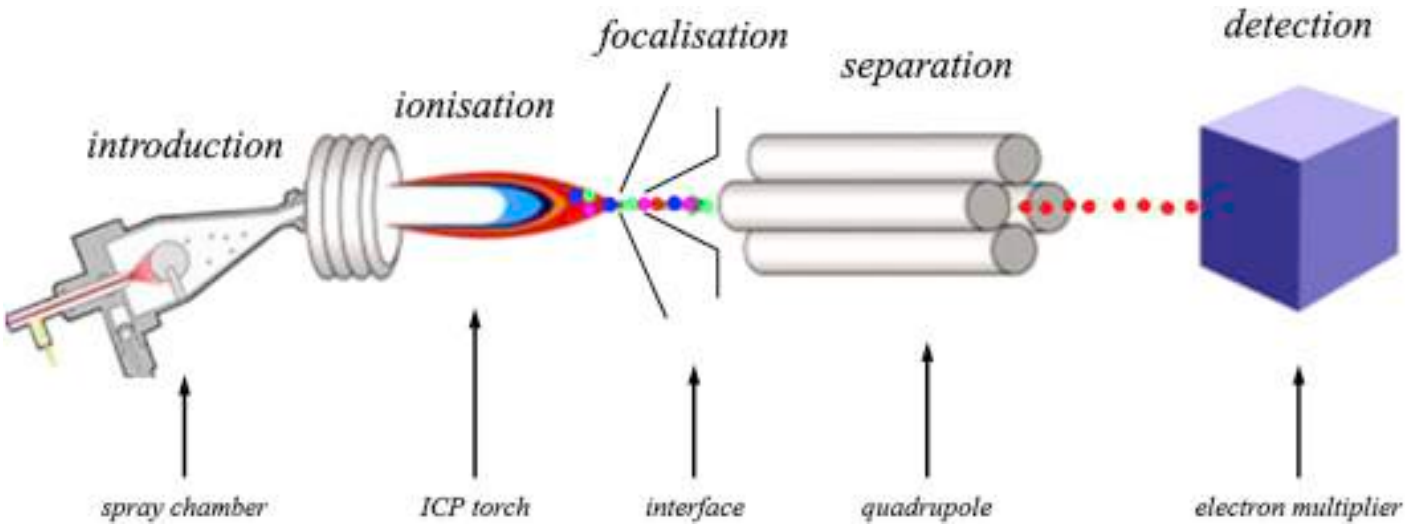
การวัดค่าด้วยเครื่อง ICP-OES

- ตรวจสอบกราฟมาตรฐาน (ใช้วิธีการเช่นเดียวกันกับ F-AAS)
- ควบคุมคุณภาพระหว่างการวัด (ใช้วิธีการเช่นเดียวกันกับ F-AAS)
- สาเหตุที่ทำให้ความไวของการวัดลดลง
  - อัตราการไหล ของตัวอย่าง จาก peristaltic pump ความสะอาดของท่อนำสารละลาย
  - ความสะอาด และการอุดตัน (จากเกลือ) และการรั่ว nebulizer, spray-chamber, torch
  - การตั้งค่าจ่ายไฟฟ้า เข้า detector ไม่เหมาะสม
  - เลือกความยาวคลื่นไม่ถูกต้อง

inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS)

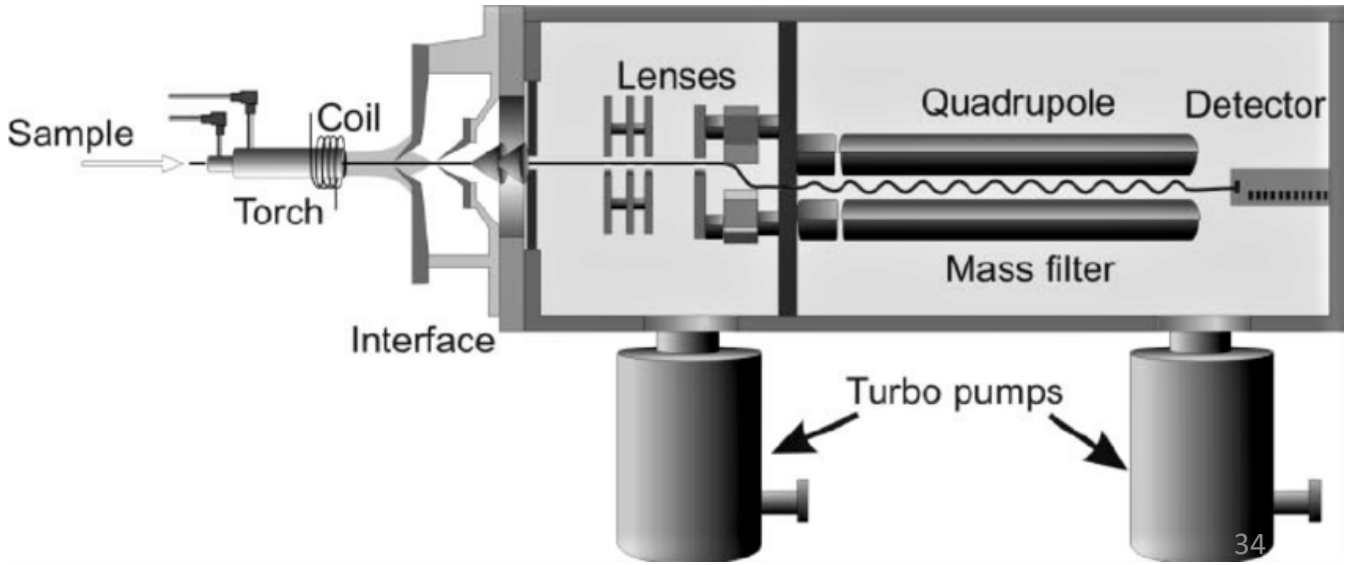
- หลักการ: ใช้พลาสมาที่มีอุณหภูมิสูงประมาณ 8000 องศาเซลเซียส ทำให้ธาตุที่ต้องการวิเคราะห์ในตัวอย่างแตกตัวเป็นไอออน ที่มีเลขมวลแตกต่างกัน เฉพาะของแต่ละธาตุ ไปในไอออนถูกส่งเข้านำเข้าสู่ interface ที่ความดันต่ำ เพื่อดึงไอออนเข้าไปใน ส่วน mass spectrometer ซึ่งทำหน้าที่

  แยกไอออนบวกของธาตุ ตามขนาดของ มวลต่อประจุ (m/z) แล้วส่งเข้าส่วนวัดปริมาณไอออนและประมวลผล



การวัดค่าด้วยเครื่อง ICP-MS

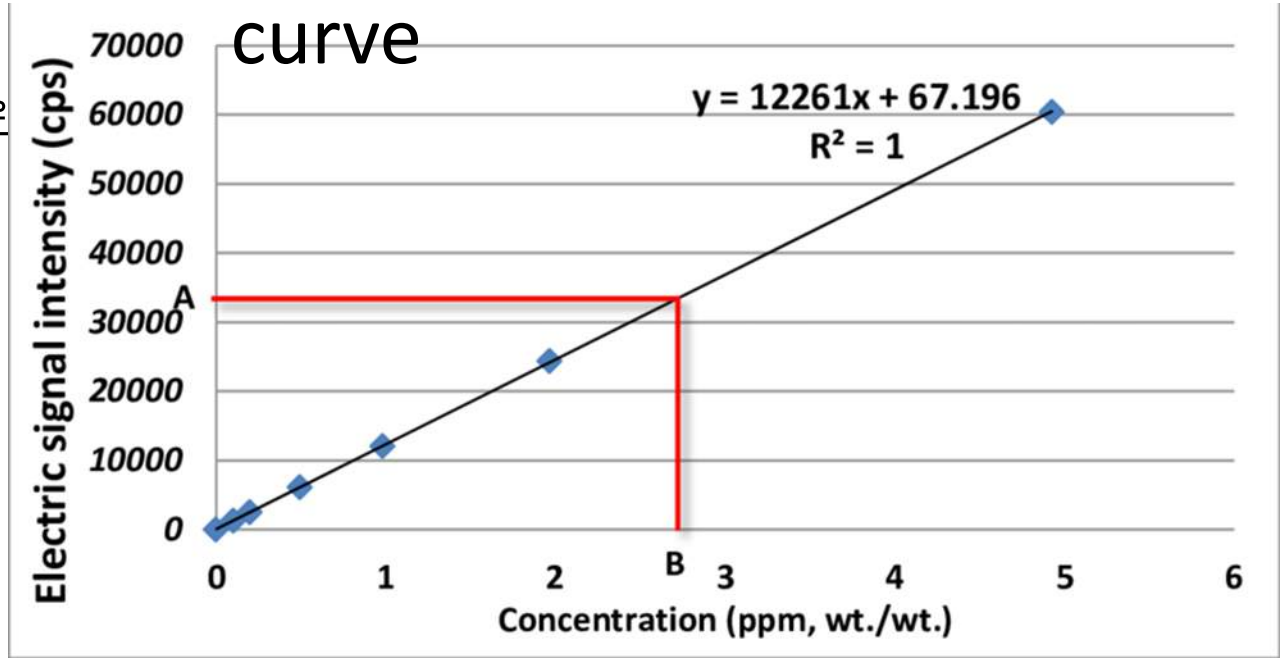
- interface มีความดันต่ำมาก ทำหน้าที่ดึงไอของไอออน เคลื่อนที่ออกมาจาก plasma และมีระบบที่ช่วยลด matrix
- ion lens เป็นตัวช่วยแยก photon อนุภาคที่เป็นกลางไม่ให้เข้าไปในส่วนวิเคราะห์มวล
- ส่วนวิเคราะห์มวล ทำหน้าที่แยกไอออนตามขนาดมวลตาม m/z
- เครื่องวัดปริมาณไอออน



การวัดค่าด้วยเครื่อง ICP-MS : การวิเคราะห์เชิงปริมาณ

- สัญญาณจากการวัดไอออน (ที่มี m/z ค่าหนึ่ง) เป็นสัดส่วนกับปริมาณสารที่เข้าสู่ระบบ ICP และเป็นสัดส่วนกับความเข้มข้นของสารละลายตัวอย่าง
- การหาปริมาณสารในตัวอย่าง : สร้างกราฟมาตรฐาน ระหว่างสัญญาณ จากเครื่องวัด กับปริมาณสารในสารละลายมาตรฐาน
- วัดค่าสารละลายตัวอย่าง อ่านค่าสัญญาณเทียบกับกราฟมาตรฐาน

กราฟมาตรฐาน calibration curve



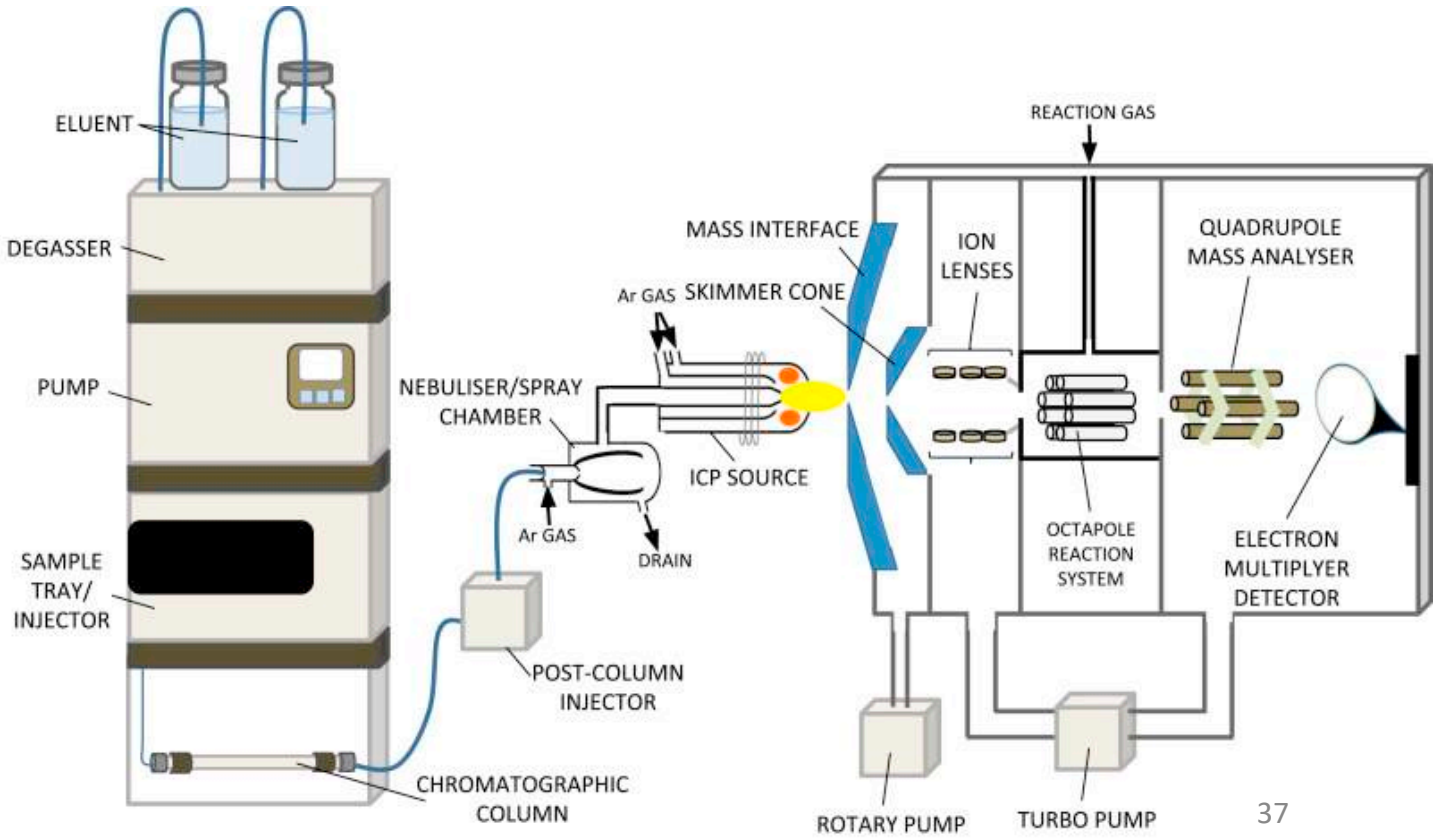
Example : Instrument settings for ICP·MS* to the determination of metals in food *

Parameter	Setting
RF power, W	1500
Carrier gas flow, L/min	1.2
Plasma gas flow, L/min	15
Auxiliary gas flow, L/min	1.0
Nebulizer	Babington
Spray chamber	Water-cooled double pass
Spray chamber temperature, °C	2
Lens voltage	4.5
Mass resolution	0.8
Integration time points/ms	3
Points per peak	3
Replicates	3

*AOAC Official Methods 2013.06 (2016)

Ion Chromatography - inductively coupled plasma - mass spectrometer (IC-ICP-MS)

- หลักการ : มีการแยกสารก่อนเข้าเครื่อง ICP-MS
- ใช้สำหรับวิเคราะห์ธาตุที่ต้องการบ่งชี้สถานะเฉพาะหรือ oxidation state



เปรียบเทียบเทคนิคการวิเคราะห์ในมิติต่างๆ

รายการ	F-AAS	GF-AAS	ICP-OES	ICP-MS
หลักการ	ดูดกลืนแสงของอะตอม		คายคลื่นแสงอะตอม/ไอออน	วัดปริมาณไอออน ที่แตกตัว
แหล่งกำเนิดความร้อน	เปลวไฟ	กระแสไฟฟ้า	plasma	plasma
ระบบนำตัวอย่างเข้าเครื่อง	ใช้ก๊าซแรงดันสูงเข้าไปใน nebulizer	inject ด้วยชุดฉีดตัวอย่างเข้าไปใน GT	pump สารละลายเข้าไปใน nebulizer	pump สารละลายเข้าไปใน nebulizer
แหล่งกำเนิดแสง	HCL/EDL Lamp		ไอออน/อะตอมจาก ตัวอย่าง	ไม่ใช้
ระบบแยกแสง	grating monochromator		Monochromator/ polychromator	ระบบแยกไอออน
เครื่องวัดสัญญาณ	photomultiplier detector		photomultiplier detector Charge-Coupled Device (CCD)	electron multiplier
ลักษณะของสัญญาณ	ค่าการดูดกลืนแสง เป็น plateau	ค่าการดูดกลืนแสง เป็นพีก	ความเข้มแสงเป็นพีก	สัญญาณไฟฟ้า เป็นพีก
การประมวลผล	กราฟมาตรฐาน และ ความเข้มข้นสารในตัวอย่าง			

เปรียบเทียบเทคนิคการวิเคราะห์ในมิติต่างๆ

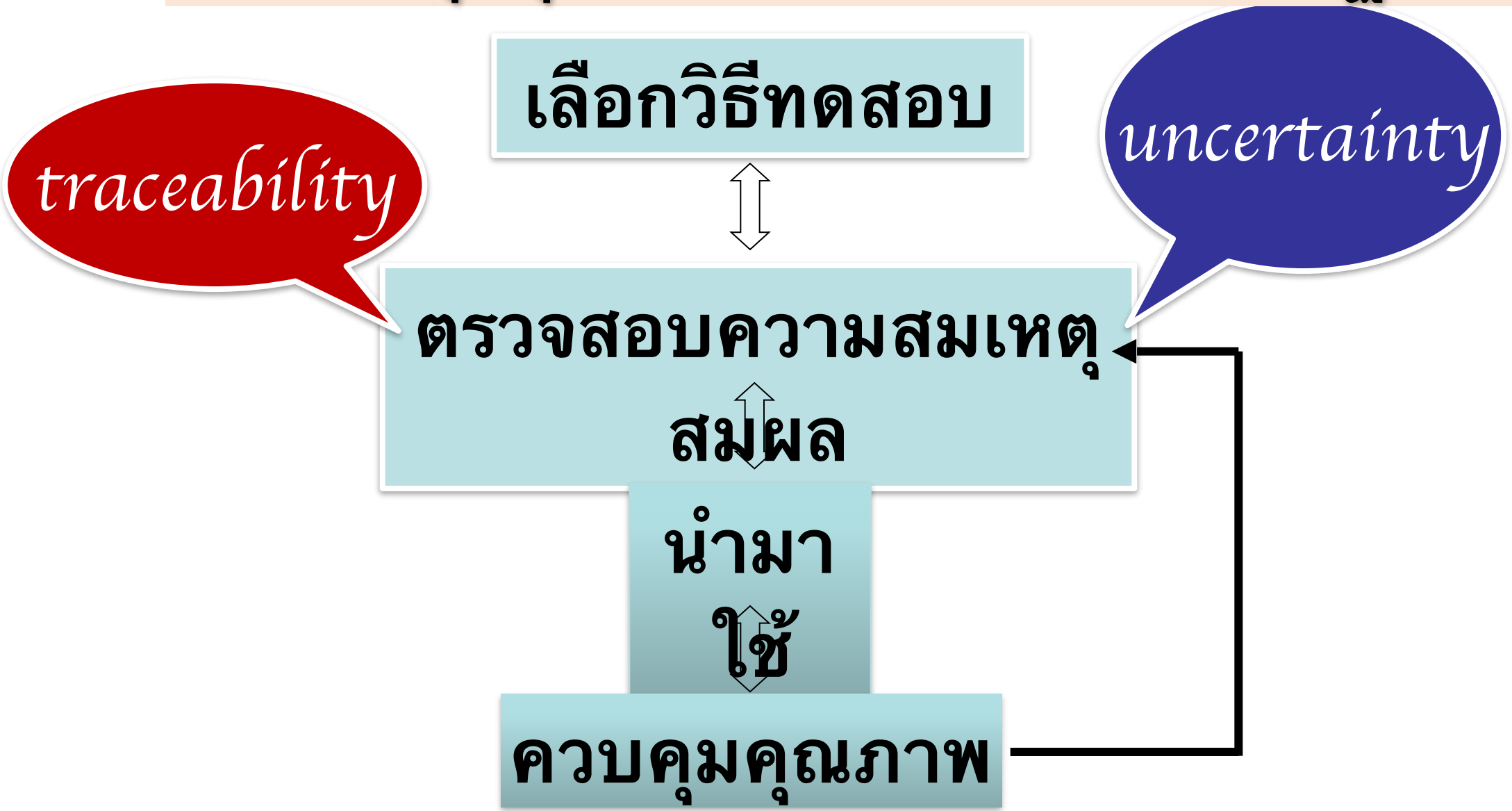
รายการ	F-AAS	GF-AAS	ICP-OES	ICP-MS
ความแม่น (% recovery)	ขึ้นอยู่กับชนิดของธาตุ และช่วงความเข้มข้น			
ความเที่ยง (%RSD)	ขึ้นอยู่กับชนิดของธาตุ และช่วงความเข้มข้น			
ช่วงการวัด	ขึ้นอยู่กับชนิดของธาตุ			0-100 μg/L
ค่าต่ำสุดที่วัดได้ของเครื่อง	ต่ำกว่า mg/L	ต่ำกว่า μg/L	μg/L	ต่ำกว่า μg/L
ค่าใช้จ่ายต่อตัวอย่าง	ต่ำกว่า	สูง	สูงกว่า	สูงมาก

Instrument Performance*

ธาตุ	F-AAS		GF-AAS		ICP-OES		ICP-MS	
	IDL mg/L	Range mg/L	IDL µg/L	Range µg/L	IDL µg/L	Range µg/L	IDL µg/L	Range µg/L
Al	0.1	5-100	3	20-200	40	10-100	0.03	0-100
Cd	0.002	0.05-2	0.05	0.5-10	4	2-50	0.003	
Cr	0.02	0.2-10	0.1	5-100	7	5-50	0.03	
Cu	0.01	0.2-10	0.7	5-100	6	1-50	0.003	
Fe	0.02	0.3-10	1.0	5-100	7	10-100	-	
Pb	0.05	1-20	0.7	5-100	40	10-100	0.005	

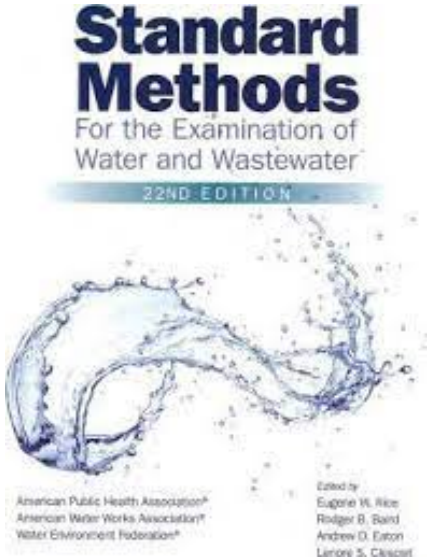
*รวบรวมจาก Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water APHA, AWWA,WEF part 3000

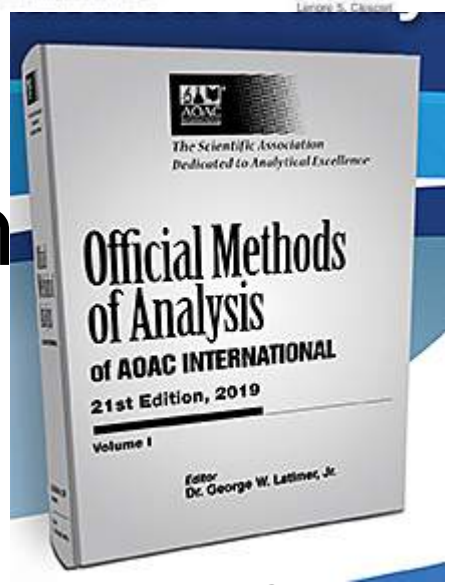
การควบคุมคุณภาพผลวิเคราะห์ในห้องปฏิบัติการ



แนวทางการเลือกวิธีวิเคราะห์

- วิธีที่กำหนดโดยลูกค้า (ผู้ใช้ผลการทดสอบ)
  - หน่วยงานที่กำกับดูแล
  - องค์กรที่เป็นคู่ค้า
- วิธีมาตรฐานที่ยอมรับในระดับสากล
- วิธีที่จัดทำเป็นเอกสารเผยแพร่ ที่ได้แสดงผลการทดสอบความใช้ได้





ข้อมูลที่ใช้ประกอบการตัดสินใจเลือกวิธีวิเคราะห์

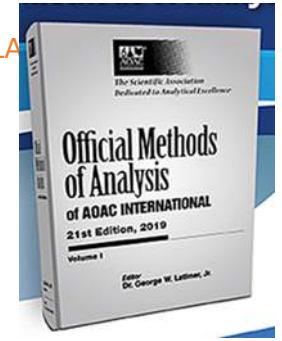
- ประเภทของวัตถุตัวอย่าง
  - ชนิดและปริมาณของสารที่ต้องการวิเคราะห์
  - สิ่งเจือปน
- กฎระเบียบที่เกี่ยวข้อง และการบังคับใช้
- Performance characteristic of method
  - ปริมาณต่ำสุดที่สามารถตรวจพบ (limit of detection,LOD)
  - ปริมาณต่ำสุดที่สามารถรายงานผลเชิงปริมาณ (limit of quantitation,LOQ)
  - ช่วงความเข้มข้นที่วิเคราะห์ (analytical range)
  - ความถูกต้อง (accuracy)
  - ความเที่ยง (precision)
- ข้อมูลอื่น เช่น ต้นทุน เวลาที่ใช้ต่อตัวอย่าง ความยุ่งยากในการเตรียมตัวอย่างและใช้เครื่องมือ และต้องใช้ผู้ทำงานที่มีทักษะสูง

แนวทางการเลือกวิธีวิเคราะห์ : ตัวอย่างวิธีมาตรฐาน

- Association of Official Analytical Chemists AOAC

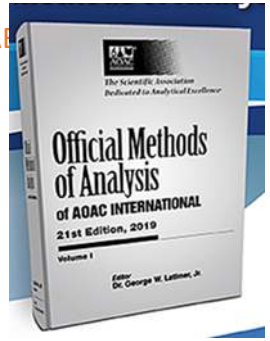
Chapter 9 Metals and Other Elements at Trace Levels in Foods

- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater part 3000
- BS ISO 6561- :2005 : Fruits, vegetables and derived products — Determination of cadmium content
  - Part 1: Method using graphite furnace atomic absorption spectrometry
  - Part 2: Method using flame atomic absorption spectrometry



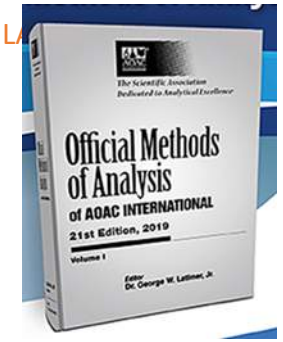
AOAC Official Method 999.10 Lead, Cadmium, Zinc, Copper, and Iron in Foods Atomic Absorption Spectrophotometry after Microwave Digestion

- Applicable to determination of Zn , Cu, and Fe in a variety of foods by microwave digestion and flame atomic absorption spectrophotometry (FAAS), and Cd and Pb by microwave digestion and graphite furnace atomic absorption spectroscopy (GFAAS). Method is capable of determining these elements at concentrations above approximately Pb (0.4), Cd (0.01), Zn (4), Cu (3), and Fe (7) mg/kg . Method is not applicable to foods with a fat content ≥40%. (Not applicable to milk powder.)
- Table 999.10A for results of the interlaboratory study supporting acceptance of the method.



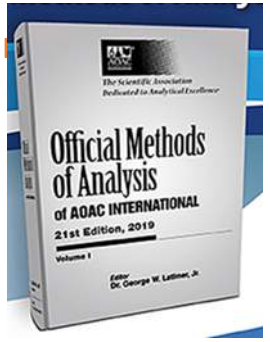
AOAC Official Method 999.11 Lead, Cadmium, Copper, Iron, and Zinc in Foods Atomic Absorption Spectrophotometry After Dry Ashing

- Applicable to determination of Zn, Cu, and Fe in a variety of foods by dry ashing and flame atomic absorption spectrometry(FAAS), and Cd and Pb by dry ashing and graphite furnace atomic Absorption spectrometry (GFAAS). Method is capable of determining these elements at concentrations above approximately Pb (0.3), Cd (0.1), Zn (1), Cu (5), and Fe (4) mg/kg.
- Table 999.11A for results of the interlaboratory study supporting acceptance of the method.



AOAC Official Method 993.14 Trace Elements in Waters and Wastewaters Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometric Method

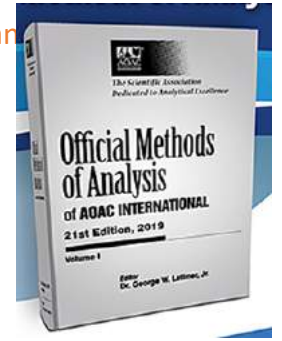
- First Action 1993
- (Applicable to determination of 20 trace elements, at concentrations of 0.8-200 μg/L, in finished drinking water, groundwater, and wastewaters.) Caution: The following reagents are highly toxic: antimony, arsenic trioxide, beryllium sulfate, cadmium, chromium trioxide, lead nitrate, selenium dioxide, thallium nitrate, and uranium nitrate.
- Table 993.14A. Interlaboratory study results for trace elements in water, inductively coupled plasma-mass spectrometric method
- Table 993.14D. Total recoverable method detection limits and acceptance limits for QC check sample



AOAC Official Method 2013.06 Arsenic, Cadmium, Mercury, and Lead in Foods Pressure Digestion and Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry

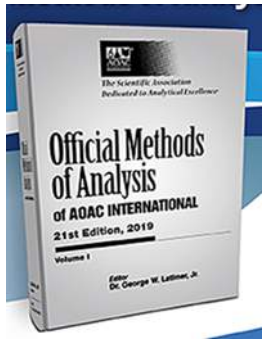
- First Action 2013
- [Applicable to the determination of As, Cd, Hg, and Pb in a variety of foods by pressure digestion and inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS). Method is capable of determining As, Cd, Pb, and Hg at or above 0.06, 0.03, 0.04, and 0.09 mg/kg dry matter, respectively.]
- Table 2013.06A Interlaboratory study results for arsenic, cadmium, mercury, and lead

AOAC Official Method 2015.01 Heavy Metals in Food Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry



- First Action 2015
- Note: The following is not intended to be used as a comprehensive training manual. Analytical procedures are written based on the assumption that they will be performed by technicians who are formally trained in at least the basic principles of chemical analysis and in the use of the subject technology.
- {Applicable for the determination of heavy metals [arsenic (As), CAS No. 7440-38-2; cadmium (Cd), CAS No. 7440-439; lead (Pb), CAS No. 7439-92-1; and mercury (Hg), CAS No. 7439-97-6] at trace levels in food and beverage samples, including solid chocolate, fruit juice, fish, infant formula, and rice, using microwave digestion and inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS).}
  - Table 2015.01A. Recommended concentrations for the calibration curve
  - Table 2015.01 G. Method blank results and LOD/LOQ, μg/kg
  - Table 2015.01I Recoveries for numerous relevant CRMs
  - Table 2015.01 H. Sample-specific LOQs

Thailand

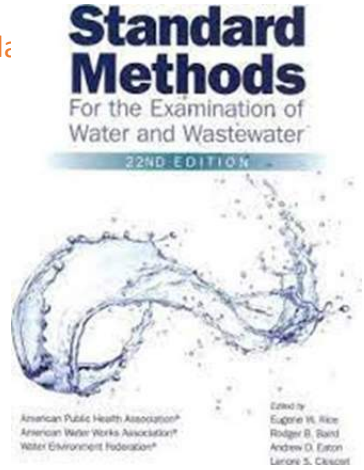


AOAC Official Method 990.08 Metals in Solid Wastes Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometric Method

- Final Action 1993

(Applicable to determination of Al, Sb, As, Ba, Be, Cd, Ca, Cr, Co, Cu, Fe, Pb, Mg, Mn, Mo, Ni, K, Se, Ag, Na, TI, V, and Zn in coal fly ash, industrial and electroplating sludges, mine tailings, river sediments, and soils.)

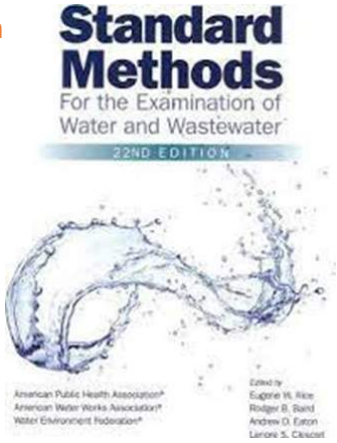
- Table 990.08A. Interlaboratory study results for extractable metals in wastes [except where "(s)" signifies data for spiked materials)'
- Table 990.08B Recommended wavelengths and estimated instrumental detection limits



Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater

- 3111 METALS BY FLAME ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY
  - Table 3111:I. Atomic absorption concentration ranges with direct aspiration atomic absorption
  - Table 3111:II. Interlaboratory precision and bias data for atomic absorption methods-direct aspiration and extracted metals
  - Table 3111 :III. Single-operator precision and recommended control ranges for atomic absorption methods-direct aspiration and extracted metals
- 3113 METALS BY ELECTROTHERMAL ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY
  - Table 3113:II. Detection levels and concentration ranges for electrothermal atomization atomic absorption spectrometry
  - Table 3113:III. Interlaboratory single-analyst precision data for electrothermal atomization methods
  - Table 3113:IV. Interlaboratory overall precision data for electrothermal atomization methods
  - Table 3113:V. Interlaboratory relative error data for electrothermal atomization methods

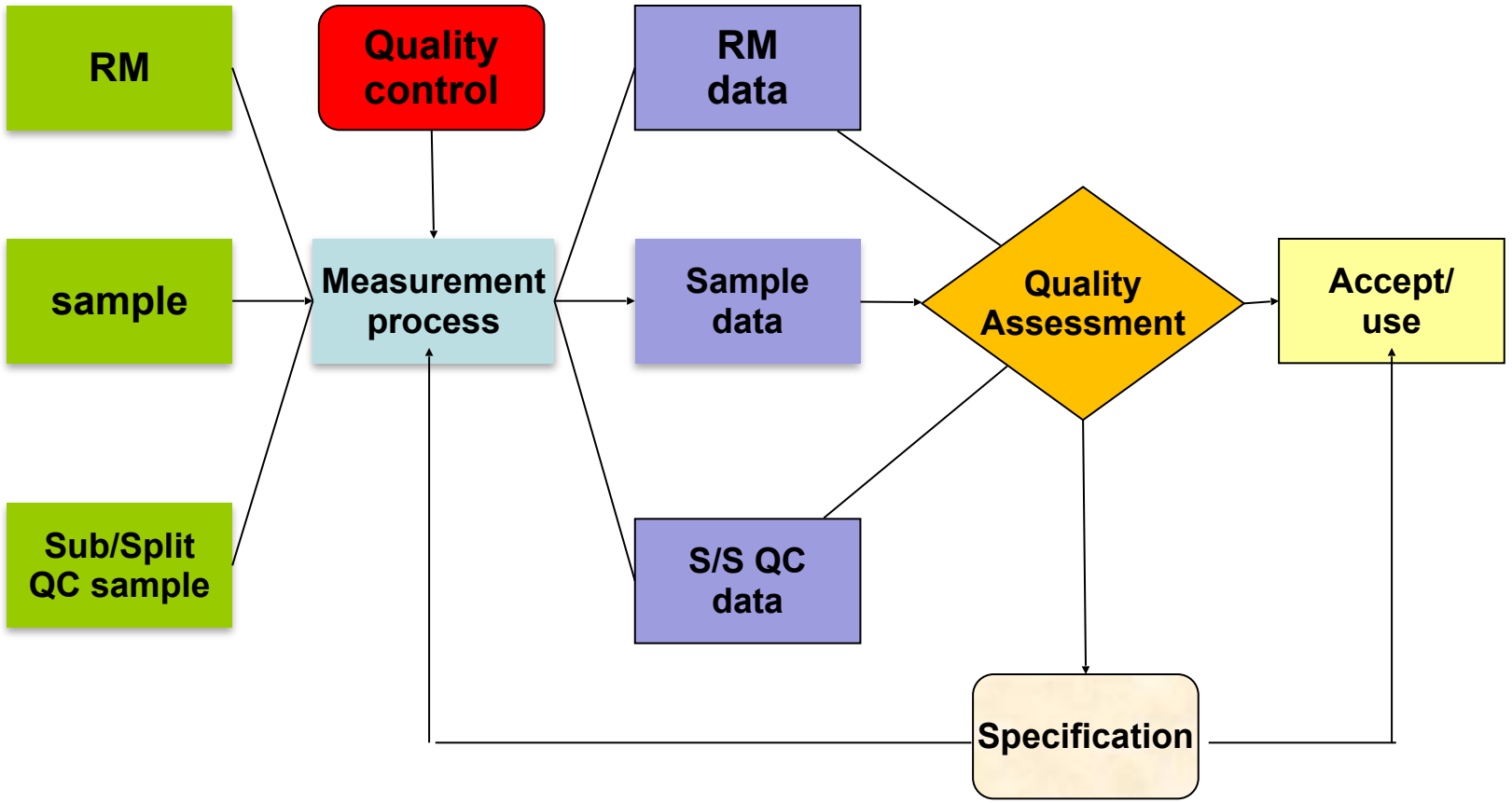
Thailan



Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater

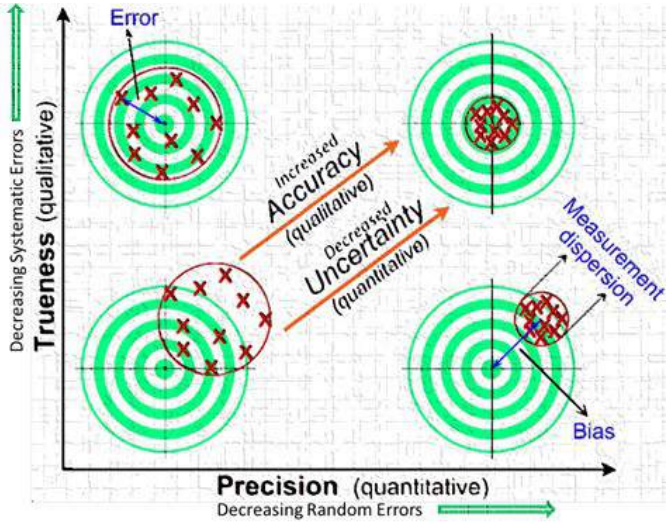
- 3120 METALS BY PLASMA EMISSION SPECTROSCOPY
  - Table 3120:I. Suggested wavelengths, estimated detection levels, alternate wavelengths, calibration concentrations, and upper limits
  - Table 3120:II. ICP Precision and bias data
- 3125 METALS BY INDUCTIVELY COUPLED PLASMA-MASS SPECTROMETRY
  - Table 3125:1. Method performance with calibration verification standard
  - Table 3125:II. Method performance with standard reference water
  - Table 3125 :III. Recommended analyte masses, instrument detection limits (IDL), and internal standards
  - Table 3l25:VI. Suggested analytical run sequence
  - Table 3125:VII. Summary of performance criteria

Measurement process quality assurance[4]



แนวทางปฏิบัติในการควบคุมคุณภาพ ผลการวิเคราะห์

- ผลการวิเคราะห์มีความน่าเชื่อถือ :
  - Accuracy
  - Precision
  - Traceability
  - Uncertainty



- การควบคุมคุณภาพ : เมื่อใดต้องดำเนินการ
  - ก่อนนำวิธีวิเคราะห์มาใช้งาน ต้องตรวจสอบความใช้ได้ของวิธี : method validation
  - ก่อนมอบหมายผู้วิเคราะห์ รับผิดชอบวิเคราะห์ตัวอย่าง ต้องตรวจสอบความสามารถ : Initial Demonstration of Capability, IDC
  - ระหว่างการวิเคราะห์ในงานประจำวันต้องแสดงให้เห็นว่าผลการวิเคราะห์ยังคงใช้ได้ และให้ค่าความไม่แน่นอนของการวัด ไม่ต่างจากที่จัดทำในขั้นตอนตรวจสอบความใช้ได้ของวิธี : ongoing demonstration of capability, ODC หรือการควบคุมคุณภาพภายใน internal quality control, IQC

แนวทางปฏิบัติในการควบคุมคุณภาพภายใน

- ตรวจสอบสมรรถนะของเครื่องมือก่อนใช้งาน : daily check, performance check
  - ตามข้อกำหนดของผู้ผลิต ในคู่มือการใช้เครื่อง
  - ตามข้อกำหนดในวิธีวิเคราะห์
- สารมาตรฐาน ตัวอย่าง และแบลงค์ ที่ใช้ควบคุมคุณภาพ (quality control sample)
  - Initial calibration verification standard (ICV)
  - Initial calibration blank (ICB)
  - Reference material (RM)
  - Method blank (MB)

แนวทางปฏิบัติในการควบคุมคุณภาพภายใน

- สารมาตรฐาน วิเคราะห์ตัวอย่าง และแบลงค์ ที่ใช้ควบคุมคุณภาพ (quality control sample)
  - Laboratory-fortified blank (LFB)
  - Laboratory-fortified sample (LFS)
  - Duplicate Laboratory-fortified sample (DLFS)
  - Duplicate sample (DS)
  - Continuing calibration verification standard (CCV)
  - Continuing calibration verification blank (CCB)

แนวทางปฏิบัติในการควบคุมคุณภาพ : ตัวอย่าง*

analysis	Frequency	Acceptance Criteria	purpose
ICV	After perform initial calibration	±10%	Check for calibration accuracy
CCV	at least 1/batch ,10%	±10%	Check for calibration stability
ICB	Zero or first point of initial calibration	< MDL	Check for memory
CCB	at least 1/batch , ±10%	< MDL	Check for memory
MB	at least 1 /batch , 5%	< MDL	Check for contamination
LFB	at least 1 /batch , 5%	±30%	Check for spike recovery in a clean matrix
LFS	at least 1 /batch , 5%	85-115%	Check for spike recovery
DLFS	at least 1 /batch , 5%	±20% RPD	Check for reproducibility
DS	at least 1 /batch , 5%	±20% RPD	Check for reproducibility
MRL	at least 1 /batch	±50%	MRL-verification
MDL	at least quarterly (If reporting to the MDL)	+	MDL-verification

*Standard methods for the examination of water and wastewater part 3000 : Quality control ANALYSES 3020 B

reference

1. Association of Official Analytical Chemists , AOAC Official Methods of Analysis (2016)
2. Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water APHA, AWWA,WEF 22th ed. 2012
3. BS ISO 6561-1,2 :2005 : Fruits, vegetables and derived products — Determination of cadmium content
4. John Keenan Taylor , Quality Assurance of Chemical Measurements, 6th Edition, Lewis Publishers , Inc., 1989