

การตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบปริมาณ แคดเมียม
โครเมียม ตะกั่ว โมลิบดีนัมและนิกเกิลที่ละลายจากภาชนะหุงต้ม
เหล็กกล้าไร้สนิม

Method validation for determination of released cadmium,
chromium, lead, molybdenum and nickel
from stainless steel cookwares



ดวงกมล เซาว์ศรีหมุด¹, จิตวิไล เวฬุวนารักษ์¹, จิรพรรณ โรมา¹, นูจรินทร์ พลหงษ์¹
Duangkamol Chaosrimud¹, Jitwilai Waluvanarak¹, Jirapan Roma¹, Nootjarin Phonhong¹

บทคัดย่อ

การตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบปริมาณที่ละลายจากภาชนะหุงต้มเหล็กกล้าไร้สนิมตามเอกสาร Metals and alloys used in food contact materials and articles. A practical guide for manufacturers and regulators ด้วยเทคนิค ICP-OES พบว่าช่วงความเป็นเส้นตรงการทดสอบแคดเมียมเท่ากับ 0.05-1 มิลลิกรัมต่อลิตร และ โครเมียม ตะกั่ว โมลิบดีนัม นิกเกิล เท่ากับ 0.5-10 มิลลิกรัมต่อลิตร ค่าขีดจำกัดการตรวจหาของแคดเมียม โครเมียม ตะกั่ว โมลิบดีนัมและนิกเกิล เท่ากับ 0.4 0.8 3.3 3.0 และ 0.8 ไมโครกรัมต่อลิตร ค่าขีดจำกัดในการวัดเชิงปริมาณของแคดเมียมเท่ากับ 0.05 มิลลิกรัมต่อลิตร และธาตุที่เหลือ เท่ากับ 0.5 มิลลิกรัมต่อลิตร ค่าความไวและความเที่ยงระหว่างกลางมีช่วงร้อยละการคืนกลับและร้อยละของค่าเบี่ยงมาตรฐานสัมพัทธ์ของทุกธาตุอยู่ในช่วง 97.8-118.4 และอยู่ในช่วง 0.95-6.36 ตามลำดับ ค่าความไม่แน่นอนของแต่ละธาตุที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95 มีค่าไม่เกินร้อยละ 20

Abstract

Determination of released cadmium, chromium, lead, molybdenum and nickel from stainless steel cookwares by ICP-OES was validated according to the analytical method of metals and alloys used in food contact materials and articles: a practical guide for manufacturers and regulators by ICP-OES. Results showed that linear range of cadmium was 0.05-1.0 mg/L while chromium, lead, molybdenum and nickel were 0.5-10 mg/L. The limit of detection of cadmium, chromium, lead, molybdenum and nickel were 0.4, 0.8, 3.3, 3.0 and 0.8 µg/L. The limit of quantitation of cadmium was 0.05 mg/L and the others were 0.5 mg/L. % Bias and intermediate precision showed that percentage recovery and relative pooled standard deviation of all elements were 97.8-118.4 and 0.95-6.36, respectively. Measurement uncertainty at 95% confident limit of all elements was less than 20%.

คำสำคัญ: ภาชนะหุงต้มเหล็กกล้าไร้สนิม แคดเมียม โครเมียม ตะกั่ว โมลิบดีนัม นิกเกิล

Keywords: Stainless steel cookwares, Cadmium, Chromium, Lead, Molybdenum, Nickel

¹กรมวิทยาศาสตร์บริการ

*Corresponding author. E-mail address: dkpoo@dss.go.th

1. บทนำ (Introduction)

ประเทศไทยเครื่องใช้เครื่องครัวประเภทเหล็กกล้าไร้สนิมเป็นที่นิยมใช้กันอย่างแพร่หลาย เป็นอันดับสองรองจากอะลูมิเนียม และมีแนวโน้มจะมีการใช้เครื่องครัวเหล็กกล้าไร้สนิมเพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตามมีงานวิจัยหลายเรื่องที่กำลังดำเนินการปนเปื้อนของโครเมียม นิกเกิลและโลหะอื่นๆ ที่สามารถละลายออกมาปนเปื้อนกับอาหารที่ปรุงในภาชนะเหล็กกล้าไร้สนิมได้ [1,2,3] เพื่อความปลอดภัยของผู้บริโภคจึงจำเป็นต้องมีการตรวจสอบคุณสมบัติของผลิตภัณฑ์ดังกล่าว

ในประเทศไทยมีมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมสำหรับผลิตภัณฑ์เครื่องใช้เหล็กกล้าไร้สนิม ที่เกี่ยวกับการกำหนดคุณลักษณะด้านความปลอดภัยเรื่องปริมาณโลหะที่ละลายออกมาจากภาชนะ คือ มอก. 2440-2552 เครื่องใช้เหล็กกล้าไร้สนิม : ภาชนะหุงต้มที่มีรอยประสาน [4,5] โดยโลหะที่ละลายออกมาจากภาชนะ ได้แก่ ตะกั่ว แคดเมียม ทองแดง ดีบุกและสังกะสี โดยวิธีทดสอบใช้สารละลายกรดอะซิติกความเข้มข้นร้อยละ 4 เป็นตัวแทนอาหาร อย่างไรก็ตาม มาตรฐานดังกล่าวยังไม่ครอบคลุมโลหะที่สามารถละลายออกมาจากภาชนะได้ เช่น โครเมียม นิกเกิลโมลิบดีนัม

ในปี 2556 สภายุโรป (Council of Europe, CoE) โดย the Committee of Experts on Packaging Materials for Food and Pharmaceutical Products ได้ตีพิมพ์เอกสารเรื่อง Metals and alloys used in food contact materials and articles. A practical guide for manufacturers and regulators [6] ซึ่งระบุวิธีการทดสอบปริมาณโลหะที่ละลายจากผลิตภัณฑ์วัสดุสัมผัสอาหารประเภทโลหะหรือโลหะผสม รวมทั้งระบุปริมาณสูงสุดของธาตุต่างๆ ที่ละลายออกมา เพื่อกำหนดคุณลักษณะความปลอดภัยของผลิตภัณฑ์ วิธีทดสอบตามเอกสารนี้ใช้สารละลายกรดอะซิติก ความเข้มข้น 5 กรัม/ลิตร เป็นตัวแทนอาหารประเภทกรดซึ่งมีความใกล้เคียงกับอาหารมากกว่าสารละลายกรดอะซิติก หากผลิตภัณฑ์ที่ทดสอบด้วยวิธีนี้มีปริมาณโลหะไม่เกินเกณฑ์กำหนด แสดงว่าภาชนะนั้นมีความปลอดภัยในการใช้งาน

การประเมินคุณภาพผลิตภัณฑ์ภาชนะหุงต้มเหล็กกล้าไร้สนิม โดยตรวจสอบคุณลักษณะความปลอดภัยเฉพาะปริมาณโลหะที่ละลายออกจากภาชนะโดยวิธีทดสอบดังกล่าว ห้องปฏิบัติการต้องตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบก่อนนำไปใช้งาน งานวิจัยนี้ได้ตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบปริมาณแคดเมียม โครเมียม ตะกั่ว โมลิบดีนัมและนิกเกิลที่ละลายจากภาชนะหุงต้มเหล็กกล้าไร้สนิม โดยกำหนดเป้าหมายค่าความไม่แน่นอนของผลการทดสอบไม่เกินร้อยละ 20 ทดสอบตัวอย่างตามวิธีของสหภาพยุโรป โดยตรวจสอบคุณลักษณะเฉพาะที่แสดงสมบัติของวิธีทดสอบ (Performance characteristics) ได้แก่ ช่วงความเป็นเส้นตรง (Linearity) ขีดจำกัดการตรวจหา (Limit of detection, LOD) ขีดจำกัดการวัดปริมาณ (Limit of

quantitation, LOQ) ความเอนเอียง (Bias) ความเที่ยงระหว่างกลาง (Intermediate precision) ผลกระทบจากเนื้อสาร (Matrix effect) อ้างอิงแนวทางตามเอกสาร The Fitness for Purpose of Analytical Methods. A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics.[7] และประมาณค่าความไม่แน่นอน วิธี method validation approach ตามเอกสาร VAM Project 3.2.1 Development and Harmonisation of Measurement Uncertainty Principles. Part (d): Protocol for uncertainty evaluation from validation data.[8]

2. วิธีการวิจัย (Experimental)

2.1 ตัวอย่าง

หม้อต้มเหล็กกล้าไร้สนิม เกรด 304 เส้นผ่านศูนย์กลาง 16 ซม. ขนาดความจุ 1 ลิตร โดยมีหมายเลขการผลิตเดียวกัน

2.2 เครื่องมือและอุปกรณ์

2.2.1 เครื่องอินดักทีฟพี คัพเพิล พลาสมา ออฟติคคอลลิมิสชัน สเปกโทรมิเตอร์ (ICP-OES) ยี่ห้อ Perkin Elmer รุ่น Optima 5300 DV

2.2.2 แพนให้ความร้อน

2.3 สารเคมี

2.3.1 สารละลายกรดอะซิติก ความเข้มข้น 5 กรัม/ลิตร ใช้เป็นสารละลายตัวแทนอาหาร

2.3.2 สารละลายมาตรฐานยี่ห้อ Merck สำหรับสร้างเส้นโค้งการสอบเทียบ

2.3.2.1 สารละลายมาตรฐานแคดเมียม ความเข้มข้น 1000 มก.ต่อลิตร

2.3.2.2 สารละลายมาตรฐานโครเมียม ความเข้มข้น 1000 มก.ต่อลิตร

2.3.2.3 สารละลายมาตรฐานตะกั่ว ความเข้มข้น 1000 มก.ต่อลิตร

2.3.2.4 สารละลายมาตรฐานโมลิบดีนัม ความเข้มข้น 1000 มก.ต่อลิตร

2.3.2.5 สารละลายมาตรฐานนิกเกิล ความเข้มข้น 1000 มก.ต่อลิตร

2.3.3 สารละลายมาตรฐานยี่ห้อ Perkin Elmer สำหรับการหาค่าขีดจำกัดการวัดปริมาณ การหาค่าความเอนเอียงและการหาความเที่ยง

2.3.3.1 สารละลายมาตรฐานแคดเมียม ความเข้มข้น 1000 มก.ต่อลิตร

2.3.3.2 สารละลายมาตรฐานโครเมียม ความเข้มข้น 1000 มก.ต่อลิตร

2.3.3.3 สารละลายมาตรฐานตะกั่ว ความเข้มข้น 1000 มก.ต่อลิตร

2.3.3.4 สารละลายมาตรฐานโมลิบดีนัม ความ

เข้มข้น 1000 มก.ต่อลิตร

2.3.3.5 สารละลายมาตรฐานนิกเกิล ความเข้มข้น 1000 มก.ต่อลิตร

2.4 วิธีการดำเนินงาน

2.4.1 ช่วงความเป็นเส้นตรง (Linear range)

สร้างเส้นโค้งการสอบเทียบ (calibration curve) ระหว่างค่าความเข้มข้นและความเข้มข้นของสารละลายตามตารางที่ 1 แล้วนำมาหาค่า R^2

ตารางที่ 1 ค่าความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานผสม

ชนิดที่	ความเข้มข้น (มก./ลิตร)				
	แคดเมียม	โครเมียม	ตะกั่ว	โมลิบดีนัม	นิกเกิล
สารละลายเบลงค์ (สารละลายกรดซัลฟูริก ความเข้มข้น 5 กรัม/ลิตร)	-	-	-	-	-
สารละลายมาตรฐานชนิดที่ 1	0.05	0.5	0.5	0.5	0.5
สารละลายมาตรฐานชนิดที่ 2	0.1	1.0	1.0	1.0	1.0
สารละลายมาตรฐานชนิดที่ 3	0.2	2.0	2.0	2.0	2.0
สารละลายมาตรฐานชนิดที่ 4	0.3	3.0	3.0	3.0	3.0
สารละลายมาตรฐานชนิดที่ 5	0.5	5.0	5.0	5.0	5.0
สารละลายมาตรฐานชนิดที่ 6	1.0	10.0	10.0	10.0	10.0

2.4.2 การเตรียมและการทดสอบตัวอย่าง

เตรียมสารละลายกรดซัลฟูริก ความเข้มข้น 5 กรัม/ลิตร ปริมาตร 2/3 ของความจุภาชนะ (สำหรับการทดสอบนี้ใช้ปริมาตร 700 มล.) ลงในภาชนะตัวอย่างที่ทำความสะอาดเรียบร้อยแล้ว ต้มเดือดนาน 2 ชั่วโมง โดยควบคุมอุณหภูมิและปริมาตรให้คงที่ ทิ้งให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง นำสารละลายที่ได้จากการต้ม ถ่ายใส่ขวดพลาสติกแล้วไปวัดค่าความเข้มข้นด้วยเครื่อง ICP-OES

2.4.3 ขีดจำกัดการตรวจหา (LOD)

เตรียมและทดสอบตัวอย่างตามข้อ 2.4.2 โดยใช้ภาชนะตัวอย่าง จำนวน 10 ใบ

2.4.4 การหาค่าขีดจำกัดการวัดปริมาณ (LOQ)

เตรียมสารละลายมาตรฐานผสมของแคดเมียม โครเมียม ตะกั่ว โมลิบดีนัมและนิกเกิลความเข้มข้น 0.05, 0.5, 0.5, 0.5 และ 0.5 มก./ลิตร ในสารละลายกรดซัลฟูริกความเข้มข้น 5 กรัม/ลิตร เตรียมลงในภาชนะตัวอย่างจำนวน 10 ใบ เตรียมและทดสอบตามข้อ 2.4.2

2.4.5 การหาค่าความเอนเอียง (Bias)

เตรียมสารละลายกรดซัลฟูริก ความเข้มข้น 5 กรัม/ลิตร และสารละลายมาตรฐานผสมที่ 3 ระดับความเข้มข้นในสารละลายกรดซัลฟูริก ความเข้มข้น 5 กรัม/ลิตร ซึ่งมีความเข้มข้นของแต่ละธาตุตามตารางที่ 2 เตรียมลงในภาชนะตัวอย่างโดยแต่ละสารละลายใช้ตัวอย่างภาชนะจำนวน 10 ใบ แล้วเตรียมและทดสอบตามข้อ 2.4.2

ตารางที่ 2 ค่าความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานผสมที่ 3 ระดับความเข้มข้น

สารละลาย	ความเข้มข้น (มก./ลิตร)				
	แคดเมียม	โครเมียม	ตะกั่ว	โมลิบดีนัม	นิกเกิล
สารละลายกรดซัลฟูริก ความเข้มข้น 5 กรัม/ลิตร	-	-	-	-	-
สารละลายมาตรฐานผสมที่ ความเข้มข้นระดับต่ำ	0.05	0.5	0.5	0.5	0.5

สารละลาย	ความเข้มข้น (มก./ลิตร)				
	แคดเมียม	โครเมียม	ตะกั่ว	โมลิบดีนัม	นิกเกิล
สารละลายมาตรฐานผสมที่ ความเข้มข้นระดับกลาง	0.5	5.0	5.0	5.0	5.0
สารละลายมาตรฐานผสมที่ ความเข้มข้นระดับสูง	1.0	10.0	10.0	10.0	10.0

2.4.6 การหาค่าความเที่ยงระหว่างกลาง (Intermediate precision)

เตรียมสารละลายตามตารางที่ 2 เติมน้ำลงในภาชนะตัวอย่าง โดยแต่ละสารละลายใช้ตัวอย่างภาชนะจำนวน 3 ใบ เตรียมและทดสอบตามข้อ 2.4.2 โดยการทดสอบแบ่งเป็น 4 วัน

n = จำนวนซ้ำของตัวอย่างที่ห้องปฏิบัติการใช้สำหรับออกรายงาน สำหรับการทดสอบนี้กำหนดให้เท่ากับ 3

n_b = จำนวนซ้ำของแบลนด์ ที่ห้องปฏิบัติการใช้ในการทดสอบ สำหรับการทดสอบนี้กำหนดให้เท่ากับ 1

ตารางที่ 4 ค่า LOD ของแคดเมียม โครเมียม ตะกั่ว โมลิบดีนัม และนิกเกิล

3. ผลและวิจารณ์ (Results and discussion)

3.1 ช่วงความเป็นเส้นตรงของเส้นโค้งการสอบเทียบ ความชันและค่า R^2 ของแคดเมียม โครเมียม ตะกั่ว โมลิบดีนัม และนิกเกิล แสดงดังตารางที่ 3

ตารางที่ 3 ช่วงความเป็นเส้นตรง ความชัน และ R^2 ของแคดเมียม โครเมียม ตะกั่ว โมลิบดีนัม และนิกเกิล

ธาตุ	LOD (ไมโครกรัม/ลิตร)
แคดเมียม	0.4
โครเมียม	0.8
ตะกั่ว	3.3
โมลิบดีนัม	3.0
นิกเกิล	0.8

ธาตุ	ช่วงความเป็นเส้นตรง (มก./ลิตร)	Slope	R^2
แคดเมียม	0.05-1.0	141583	0.9999
โครเมียม	0.5-10.0	63409	0.9997
ตะกั่ว	0.5-10.0	20069	0.9999
โมลิบดีนัม	0.5-10.0	22305	0.9999
นิกเกิล	0.5-10.0	58634	0.9997

3.3 ค่าขีดจำกัดการวัดปริมาณ (LOQ)

การคำนวณค่า LOQ สามารถคำนวณได้จากสมการที่ 2 โดยค่า LOQ จากการคำนวณแสดงดังตารางที่ 5

$$LOQ = 10(S'_0) \quad (2)$$

ตารางที่ 5 ค่า LOQ ที่ได้จากการคำนวณของแคดเมียม โครเมียม ตะกั่ว โมลิบดีนัม และนิกเกิล

3.2 ค่าขีดจำกัดการตรวจหา (LOD)

นำผลการทดสอบมาคำนวณ LOD ตามสมการที่ 1 โดยค่า LOD ของแคดเมียม โครเมียม ตะกั่ว โมลิบดีนัม และนิกเกิล แสดงดังตารางที่ 4

$$LOD = 3(S'_0) \quad (1)$$

$$S'_0 = S_0 \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{1}{n_b}}$$

S_0 = SD คำนวณจากผลการทดสอบค่า LOD จำนวน 10 ซ้ำ

ธาตุ	Calculated LOQ (มก./ลิตร)
แคดเมียม	0.001
โครเมียม	0.003
ตะกั่ว	0.01
โมลิบดีนัม	0.01
นิกเกิล	0.003

สำหรับการทดสอบนี้พิสูจน์ค่า LOQ ที่ระดับความเข้มข้นของแคดเมียม โครเมียม ตะกั่ว โมลิบดีนัมและนิกเกิลเท่ากับ 0.05 0.5 0.5 0.05 และ 0.05 มก./ลิตร ตามลำดับ เพื่อประมาณค่าความโอนเอียงและค่าความเที่ยง โดยนำผลการทดสอบมาคำนวณค่าร้อยละการคืนกลับ (% recovery) และร้อยละค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (% RSD) แล้วเปรียบเทียบกับเกณฑ์กำหนด ซึ่งผลการคำนวณร้อยละการคืนกลับ (% recovery) ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (RSD) ของแคดเมียม โครเมียม ตะกั่ว โมลิบดีนัมและนิกเกิล แสดงดังตารางที่ 6

ตารางที่ 6 ค่าร้อยละการคืนกลับ (% recovery) และร้อยละค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (RSD) ของแคดเมียม โครเมียม ตะกั่ว โมลิบดีนัมและนิกเกิลที่ความเข้มข้น 0.05 0.5 0.5 0.05 และ 0.05 มก./ลิตร (คำนวณจากผลการทดสอบ 10 ซ้ำ)

ธาตุ	ความเข้มข้นเฉลี่ย (มก./ลิตร)	% recovery	%RSD
แคดเมียม	0.0488	97.5	1.6
โครเมียม	0.6804	115.1	1.7
ตะกั่ว	0.5141	102.8	1.8

ตารางที่ 7 ค่าร้อยละการคืนกลับ (% recovery) ของแคดเมียม โครเมียม ตะกั่ว โมลิบดีนัมและนิกเกิลของสารละลายตัวอย่าง (คำนวณจากผลการทดสอบ 10 ซ้ำ)

แคดเมียม		โครเมียม		ตะกั่ว		โมลิบดีนัม		นิกเกิล	
สารละลาย	% recovery	สารละลาย	% recovery	สารละลาย	% recovery	สารละลาย	% recovery	สารละลาย	% recovery
ตัวอย่าง + 0.05 มก./ลิตร	107.1	ตัวอย่าง + 0.5 มก./ลิตร	112.0	ตัวอย่าง + 0.5 มก./ลิตร	105.4	ตัวอย่าง + 0.5 มก./ลิตร	105.4	ตัวอย่าง + 0.5 มก./ลิตร	118.4
ตัวอย่าง + 0.5 มก./ลิตร	100.7	ตัวอย่าง + 0.5 มก./ลิตร	102.8	ตัวอย่าง + 0.5 มก./ลิตร	97.9	ตัวอย่าง + 0.5 มก./ลิตร	98.6	ตัวอย่าง + 0.5 มก./ลิตร	103.2
ตัวอย่าง + 1.0 มก./ลิตร	103.8	ตัวอย่าง + 0.5 มก./ลิตร	102.0	ตัวอย่าง + 0.5 มก./ลิตร	101.0	ตัวอย่าง + 0.5 มก./ลิตร	101.8	ตัวอย่าง + 0.5 มก./ลิตร	102.7
เกณฑ์กำหนด*		80-120							

3.5 ค่าความเที่ยงระหว่างกลาง (Intermediate precision)

นำผลการทดสอบทั้ง 4 ชุด มาคำนวณ pooled standard deviation ตามสมการที่ 3 และคำนวณค่า % RSDp ตามสมการที่ 4 แล้วนำไปเปรียบเทียบกับเกณฑ์กำหนด สรุปค่า RSDp ของแคดเมียม โครเมียม ตะกั่ว โมลิบดีนัมและนิกเกิลแสดงดังตารางที่ 8

$$S_p = \sqrt{\frac{(n_1-1)s_1^2 + (n_2-1)s_2^2 + \dots + (n_k-1)s_k^2}{(n_1-1) + (n_2-1) + \dots + (n_k-1)}} \quad (3)$$

$$\% RSD_p = \frac{S_p}{\bar{x}} \times 100 \quad (4)$$

ธาตุ	ความเข้มข้นเฉลี่ย (มก./ลิตร)	% recovery	%RSD
โมลิบดีนัม	0.5011	100.2	1.9
นิกเกิล	0.6281	106.8	1.8
เกณฑ์กำหนด*		80-120	≤16

* อ้างอิงตามเอกสาร Metals and alloys used in food contact materials and articles. A practical guide for manufacturers and regulators 2013

สรุปค่า LOQ ของแคดเมียม โครเมียม ตะกั่ว โมลิบดีนัมและนิกเกิลของการทดสอบนี้เท่ากับ 0.05 0.5 0.5 0.5 และ 0.5 มก./ลิตร ตามลำดับ เนื่องจากมีค่าความโอนเอียงและค่าความเที่ยงอยู่ในเกณฑ์กำหนด

3.4 ค่าความโอนเอียง (Bias)

นำผลการทดสอบของสารละลายตัวอย่างจากข้อ 2.4.4 มาคำนวณค่าร้อยละการคืนกลับ (% recovery) เพื่อประมาณค่าความโอนเอียง โดยค่าร้อยละการคืนกลับ (% recovery) ของแคดเมียม โครเมียม ตะกั่ว โมลิบดีนัมและนิกเกิล แสดงดังตารางที่ 7

ตารางที่ 8 สรุปค่า%RSDp ของแคดเมียม โครเมียม ตะกั่ว โมลิบดินัมและนิกเกิล (คำนวณจากผลการทดสอบ 12 ซ้ำ)

แคดเมียม		โครเมียม		ตะกั่ว		โมลิบดินัม		นิกเกิล	
สารละลาย	%RSDp	สารละลาย	%RSDp	สารละลาย	%RSDp	สารละลาย	%RSDp	สารละลาย	%RSDp
ตัวอย่าง + 0.05 มก./ลิตร	2.29	ตัวอย่าง + 0.5 มก./ลิตร	2.73	ตัวอย่าง + 0.5 มก./ลิตร	4.75	ตัวอย่าง + 0.5 มก./ลิตร	4.48	ตัวอย่าง + 0.5 มก./ลิตร	2.53
ตัวอย่าง + 0.5 มก./ลิตร	3.36	ตัวอย่าง + 0.5 มก./ลิตร	5.64	ตัวอย่าง + 0.5 มก./ลิตร	6.36	ตัวอย่าง + 0.5 มก./ลิตร	6.45	ตัวอย่าง + 0.5 มก./ลิตร	3.52
ตัวอย่าง + 1.0 มก./ลิตร	1.05	ตัวอย่าง + 0.5 มก./ลิตร	0.95	ตัวอย่าง + 0.5 มก./ลิตร	1.19	ตัวอย่าง + 0.5 มก./ลิตร	1.06	ตัวอย่าง + 0.5 มก./ลิตร	0.95
เกณฑ์กำหนด		0.1 มก./ลิตร ≤ 22.6 1 มก./ลิตร ≤ 16 10 มก./ลิตร ≤ 11.3							

*ตามเอกสาร Metals and alloys used in food contact materials and articles. A practical guide for manufacturers and regulators 2013

3.6 ผลกระทบจากเนื้อสาร (Matrix effect)

เปรียบเทียบความชัน ของเส้นโค้งการสอบเทียบกับความชันของกราฟที่พลอตระหว่างค่าความเข้มแสงกับค่าความเข้มข้นของสารละลายตามตารางที่ 2 โดยความชันของทั้งสองกราฟต้องมีความแตกต่างไม่เกิน 10% หรือคำนวณตามสมการที่ 5

$$\% \text{ ความแตกต่าง} = \frac{|\text{ความชันของกราฟมาตรฐาน} - \text{ความชันของกราฟ spiked sample}|}{\text{ความชันของกราฟมาตรฐาน}} \times 100 \quad (5)$$

ตารางที่ 9 ค่าความแตกต่างความชันของกราฟมาตรฐานและกราฟ spiked sample ของแคดเมียม โครเมียม ตะกั่ว โมลิบดินัม และนิกเกิล

ธาตุ	ความชันของกราฟมาตรฐาน	กราฟ spiked sample	% ความแตกต่าง	เกณฑ์กำหนด
แคดเมียม	83431	86752	3.98	≤ 10%
โครเมียม	36580	38533	5.34	
ตะกั่ว	11642	12065	3.63	
โมลิบดินัม	14888	15584	4.67	
นิกเกิล	32292	33679	4.30	

3.7 การประมาณค่าความไม่แน่นอน

การศึกษานี้ใช้วิธีการประมาณค่าความไม่แน่นอนของการวัดโดยใช้ method validation approach ตามเอกสาร VAM Project 3.2.1 Development and Harmonisation of Measurement Uncertainty Principles. Part (d): Protocol for uncertainty evaluation from validation data. โดย V J Barwick and S L R Ellison โดยใช้ค่าความไม่แน่นอนจากการทดสอบความไวเชิง $u(R)$ และค่าความไม่แน่นอนจากการทดสอบความเที่ยง $u(P)$ เพื่อประเมินค่าความไม่แน่นอนของการวัดนี้

$$u_c = C\sqrt{u(R)^2 + u(P)^2} \quad (6)$$

ค่าความไม่แน่นอนขยาย

$$U = k \times u_c \quad (7)$$

ตารางที่ 10 สรุปค่าความไม่แน่นอนที่ระดับความเชื่อมั่น 95%

รายการ		แคดเมียม	โครเมียม	ตะกั่ว	โมลิบดีนัม	นิกเกิล
แหล่งของค่าความไม่แน่นอน	ความโอนเอียง $u(R)$	0.03213	0.05895	0.04125	0.03987	0.09107
	ความเที่ยง $u(P)$	0.03358	0.05644	0.06368	0.06451	0.03522
ความเข้มข้น (มก./ลิตร) (C)		0.5	5.0	5.0	5.0	5.0
ค่าความไม่แน่นอนรวม (U_c)		0.02324	0.40809	0.38191	0.37919	0.48823
ค่าความไม่แน่นอนขยาย (U) ที่ระดับความเชื่อมั่น 95% (k=2)		0.04648	0.81617	0.76381	0.75838	0.97647
ความไม่แน่นอนขยายคิดเป็นร้อยละ		9.3	16.3	15.3	15.2	19.5

4. สรุป (Conclusion)

การตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบปริมาณ แคดเมียม โครเมียม ตะกั่ว โมลิบดีนัมและนิกเกิลที่ละลายจากภาชนะหุงต้มเหล็กกล้าไร้สนิมตามวิธี Metals and alloys used in food contact materials and article, A practical guide for manufactures and regulators โดยตรวจสอบคุณลักษณะเฉพาะที่แสดงสมบัติของวิธีทดสอบ ได้แก่ ช่วงความเป็นเส้นตรง การหาค่าขีดจำกัดการตรวจหา การหาค่าขีดจำกัดการวัดปริมาณ การหาค่าความโอนเอียง การหาความเที่ยงระหว่างกลาง ผลกระทบจากเนื้อสาร พบว่าเป็นไปตามเกณฑ์กำหนด และมีค่าความไม่แน่นอนของผลการทดสอบที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95 ของแต่ละธาตุไม่เกินร้อยละ 20 ห้องปฏิบัติการสามารถนำวิธีทดสอบดังกล่าวมาใช้ทดสอบหาปริมาณ แคดเมียม โครเมียม ตะกั่ว โมลิบดีนัมและนิกเกิลที่ละลายจากภาชนะหุงต้มเหล็กกล้าไร้สนิมได้ นอกจากนี้หน่วยงานกำกับดูแลการกำหนดมาตรฐานสามารถนำข้อมูลจากการตรวจสอบนี้ไปประกอบในการพิจารณาร่างหรือพิจารณาปรับปรุงร่างมาตรฐานผลิตภัณฑ์ในเรื่องคุณลักษณะด้านความปลอดภัยของผลิตภัณฑ์ภาชนะหุงต้มประเภทเหล็กกล้าไร้สนิม

5. เอกสารอ้างอิง (References)

[1] KAMERUD, KRISTIN L., KEVIN A. HOBBIE and KIM A. ANDERSON. Stainless Steel Leaches Nickel and Chromium into Foods During Cooking. *J. Agric. Food Chem.* 2013, 61(39), 9495–9501.

[2] GUARNERI, F., C. COSTA, S.P. CANNAVO, S. CATANIA, G.D. BUA, C. FENGA and G. DUGO. Release of nickel and chromium in common foods during cooking in 18/10 (grade 316) stainless steel pots. *J. Contact Dermatitis.* 2017, 76(1), 40-48.

[3] MAZINANIAN, N., G. HERTING, I. ODNEVALL WALLINDER and Y. HEDBERG. Metal release and corrosion resistance of different stainless steel grades in simulates food contact. *Corrosion.* 2016, 72(6), 775-790.

[4] สำนักงานมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม. มอก. 2440-2552. เครื่องใช้เหล็กกล้าไร้สนิม ภาชนะหุงต้มที่มีรอยประสาน.

[5] ดวงกมล เขาวรรณศรีหมุด. การทดสอบตะกั่วและแคดเมียมในตัวอย่างหม้อต้มก๋วยเตี๋ยว. *สารระนำรัฐกรมหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ*. มิถุนายน 2551.

[6] EUROPEAN DIRECTORATE FOR THE QUALITY OF MEDICINE & HEALTHCARE COUNCIL OF EUROPE. *Metals and alloys used in food contact materials and article : A practical guide for manufactures and regulators.* 2013.

[7] MAGNUSSON, B. and U. ÖRNEMARK (eds.). *Eurachem Guide : The Fitness for Purpose of Analytical Methods--A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics.* 2nd ed. 2014.

[8] BARWICK, V. J. and S. L. R. ELLISON. *VAM Project 3.2.1 Development and Harmonisation of Measurement Uncertainty Principles, Part (d): Protocol for uncertainty evaluation from validation data.* LGC/VAM/1998/088. 2000.