

## การทดสอบธาตุด้วยเครื่อง

# ICP-OES อย่างมีประสิทธิภาพ

**ก**ารได้มาของผลการทดสอบที่มีความเที่ยง ความแม่นยำ และน่าเชื่อถือ ต้องประกอบด้วยหลายปัจจัย เครื่องมือทดสอบเป็นปัจจัยสำคัญปัจจัยหนึ่ง ดังนั้นการเลือกพารามิเตอร์และสภาวะทดสอบต่างๆ ให้เหมาะสมกับตัวอย่างและธาตุที่ต้องการทดสอบ การตรวจสอบสมรรถนะของเครื่องก่อนการใช้งาน และการควบคุมคุณภาพระหว่างการทดสอบ เป็นสิ่งสำคัญที่ต้องพิจารณา

เครื่องอินดักทีฟพลาสมา ออพติคัล อิมิซชัน สเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrophotometer, ICP-OES) เป็นเครื่องมือทดสอบหาปริมาณธาตุที่มีประสิทธิภาพสูง สามารถตรวจวัดได้ในระดับความเข้มข้นมิลลิกรัมต่อลิตร และบางธาตุอาจถึงไมโครกรัมต่อลิตร มีช่วงการตรวจวัดกว้าง อีกทั้งสามารถทดสอบได้หลายธาตุในคราวเดียวกัน สามารถนำมาใช้เพื่อหาปริมาณโลหะในตัวอย่างผลิตภัณฑ์ต่างๆ เช่น การทดสอบหาปริมาณสารหนู แคดเมียม แมงกานีส โครเมียม โปรท ตะกั่ว พลวง และซีลีเนียม ในตัวอย่างผลิตภัณฑ์ของเล่น การทดสอบหาปริมาณ แคดเมียม ตะกั่ว และปรอท ในผลิตภัณฑ์เครื่องใช้ไฟฟ้า และอิเล็กทรอนิกส์ ดังนั้นห้องปฏิบัติการหลายแห่งจึงใช้เครื่อง ICP-OES เนื่องจากสะดวกและประหยัดเวลา

## หลักการของเครื่อง ICP-OES

คอปลาสมา (torch) ประกอบด้วยหลอด 3 ชั้น ทำจากควอร์ตหรือวัสดุอื่นที่เหมาะสม ที่บริเวณปลายคอปลาสมา มีขดลวดทองแดงเรียกว่า load coil ล้อมรอบอยู่ และต่อกับเครื่องกำเนิดคลื่นความถี่วิทยุ เมื่อปล่อยพลังงานจากคลื่นความถี่วิทยุ (700-1500 วัตต์) เข้าไปในขดลวด ทำให้เกิดกระแสไฟฟ้าขึ้นหรือเกิดการสั่นด้วยอัตราเร็วเท่ากับความเร็วของคลื่นความถี่วิทยุ เครื่อง ICP-OES ส่วนมากใช้ความถี่ที่ 27 หรือ 40 MHz การสั่นนี้ทำให้เกิดสนามแม่เหล็กขึ้นที่บริเวณปลายคอปลาสมา ทำให้เกิดการชักนำให้กระแสไฟฟ้าไหลผ่านตัวนำ แล้วทำให้เกิดความร้อนขึ้น เมื่อก๊าซอาร์กอนไหลผ่านเข้าไปในแนวตั้งฉากเพื่อให้เกิดการหมุนไปรอบคอปลาสมานั้น ไม่เป็นตัวนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิห้อง จึงจำเป็นต้องทำให้เป็นตัวนำด้วยการทำให้เกิดประกายในก๊าซอาร์กอนก่อน เพื่อทำให้ก๊าซอาร์กอนแตกตัวให้อิเล็กตรอนเกิดขึ้น สนามแม่เหล็กช่วยให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่เร็วขึ้น ประกอบกับมีขดลวดทองแดง จึงทำให้อิเล็กตรอนมีพลังงานเพิ่มขึ้น เรียกว่าเกิด “Inductive Coupling” อิเล็กตรอนที่มีพลังงานสูงจะชนกับอะตอมของก๊าซอาร์กอนต่อไป ทำให้เกิดอิเล็กตรอนมากขึ้นเป็นปฏิกิริยาลูกโซ่ กลาย



เป็นพลาสมา จึงเรียกว่า Inductively Coupled Plasma (ICP) การปล่อยประจุจากพลาสมาจะทำให้เกิดความร้อนที่อุณหภูมิประมาณ 1000-10000 K

ตัวอย่างถูกทำให้เป็นสารละลาย เมื่อผ่านเข้าเครื่องจะกลายเป็นละอองลอยโดยผ่าน nebulizer และ spray chamber ทำหน้าที่กำจัดละอองลอยขนาดใหญ่ และปล่อยให้ละอองลอยขนาดเล็กผ่านเข้าสู่คัปพลาสมา ละอองลอยของตัวอย่างจะกลายเป็นไอ และสลายตัวกลายเป็นอะตอม แล้วเกิดการกระตุ้น อะตอมหรือไอออนที่ถูกกระตุ้นจะเปล่งแสงที่มีลักษณะเฉพาะออกมา แสงที่เกิดขึ้นนี้จะผ่านเข้าไปในเครื่องสเปกโทรมิเตอร์ เพื่อแยกเอาเฉพาะแสงที่ต้องการ แสงดังกล่าวตกลงบนเครื่องตรวจวัด เพื่อวัดออกมาเป็นสัญญาณ

## การทดสอบธาตุด้วยเครื่อง ICP-OES อย่างมีประสิทธิภาพ

ประกอบด้วย การเลือกใช้ความยาวคลื่น การตรวจสอบสมรรถนะก่อนการใช้งานของเครื่อง และควบคุมคุณภาพระหว่างการทดสอบ ซึ่งบทความนี้ได้

**ตารางที่ 1** ข้อมูลความยาวคลื่น ชีตจำกัดค่าที่สุดของเครื่อง ช่วงกราฟมาตรฐานของแต่ละธาตุตามเอกสาร Standard methods for the examination of water and waste water 21<sup>st</sup> Ed. 2005 method 3120B

Element	Suggested wavelength (nm)	Estimated Detection Level (µg/L)	Alternate wavelength (nm)	Calibration concentration (mg/L)	Upper limit concentration (mg/L)
Aluminium	308.22	40	237.32	10.0	100
Antimony	206.83	30	217.58	10.0	100
Arsenic	193.70	50	189.04	1.0	100
Cadmium	226.50	4	214.44	2.0	50
Chromium	267.72	7	206.15	5.0	50
Iron	259.94	7	238.20	10.0	100
Lead	220.35	40	217.00	10.0	100

## 2. การตรวจสอบสมรรถนะก่อนการใช้งานของเครื่อง

ก่อนการทดสอบทุกครั้งต้องตรวจสอบว่าเครื่องมือมีประสิทธิภาพพร้อมใช้งานหรือไม่ ซึ่งพารามิเตอร์ที่จำเป็นต้องตรวจสอบมีดังนี้

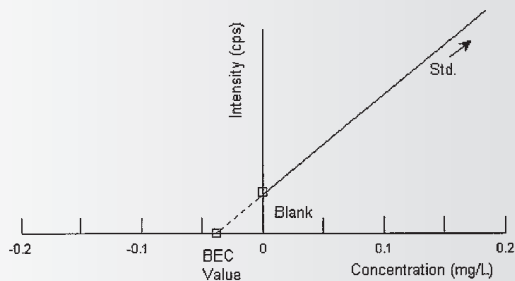
เรียงเรียงจากเอกสารมาตรฐาน Standard methods for the examination of water and waste water 21<sup>st</sup> Ed. 2005 method 3120B เอกสาร USEPA SW-846 method 6010C และจากเอกสารอื่น ทั้งนี้ห้องปฏิบัติการอาจไม่จำเป็นต้องตรวจสอบทุกพารามิเตอร์ของทุกธาตุที่ต้องการทดสอบ แต่สามารถเลือกตรวจสอบบางธาตุที่ใช้เป็นตัวแทนโดยคำนึงถึงความเหมาะสมกับตัวอย่างทดสอบ เครื่องมือ และชุดคำสั่งของเครื่องมืออื่นๆ

### 1. การเลือกใช้ความยาวคลื่น

การเลือกความยาวคลื่นให้เหมาะสมกับตัวอย่างและธาตุที่ต้องการทดสอบโดยทั่วไปนิยมเลือกความยาวคลื่นที่มีสเปกไว (sensitivity) สูงสุด แต่บางครั้งต้องพิจารณาว่าหากใช้ความยาวที่มีสเปกไวสูงเกินไป อาจทำให้ช่วงความเป็นเส้นตรงแคบลง และควรพิจารณาเลือกใช้มากกว่า 1 ความยาวคลื่น เพื่อหลีกเลี่ยงผลการรบกวนจากสเปกตรัม (spectral interference) ดังแสดงตัวอย่างในตารางที่ 1

2.1 ค่าความเข้มข้นสมมูลกับค่า background (background equivalent concentration, BEC) คือความเข้มข้นของธาตุที่ต้องการทดสอบสมมูลกับค่า background ของพลาสมา ที่ความยาวคลื่นนั้นๆ ซึ่งเป็นตัวบ่งชี้สเปกไว (sensitivity) ในการตรวจวัด

ทำได้โดยการสร้างกราฟมาตรฐานของความเข้มแสง (intensity) ของสารละลายแบบลงค์ และสารมาตรฐาน (แกน y) เทียบกับความเข้มข้น (แกน x) เมื่อได้กราฟมาตรฐานแล้ว ปิด shutter เพื่อบังแสงจากหลอดมาไม่ให้ไปตกที่เครื่องตรวจวัด อ่านค่าสารละลายแบบลงค์ อีกครั้ง (ที่จุดนี้ค่าความเข้มแสงเท่ากับศูนย์) ค่า BEC คือค่าที่ลากต่อจากเส้นกราฟมาตรฐานให้ตัดแกน x ดังภาพที่ 1 (ซึ่งปัจจุบันเครื่อง ICP-OES บางรุ่นมีชุดคำสั่งเพื่อคำนวณหาค่า BEC) นำค่า BEC จากการทดสอบเปรียบเทียบกับคู่มือของเครื่อง หากมีค่าแตกต่างกันเกินกว่าเกณฑ์กำหนด ให้ดำเนินการตรวจสอบและแก้ไขตามที่ระบุในคู่มือ



ภาพที่ 1 กราฟแสดงการหาค่า BEC

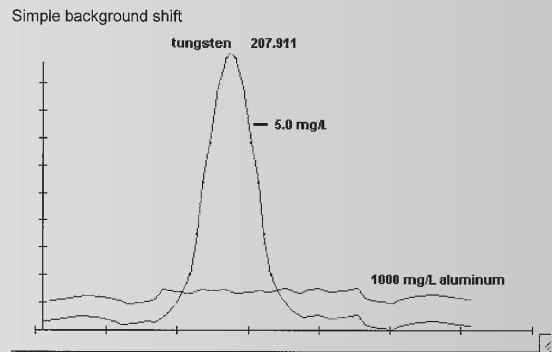
2.2 ความเที่ยง (precision) ตรวจสอบได้จากค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (RSD) ของค่าความเข้มแสงของธาตุที่ระดับความเข้มข้นในช่วงความเป็นเส้นตรง และควรเลือกความยาวคลื่นที่ไม่มีการรบกวนจาก background ตัวอย่างเช่น วัดความเข้มแสงของสารละลายแมงกานีสความเข้มข้น 10 มิลลิกรัมต่อลิตร ที่ความยาวคลื่น 257.61 นาโนเมตร จำนวน 5 ครั้ง นำค่าที่ได้มาคำนวณค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์

2.3 ขีดจำกัดต่ำสุดของเครื่องมือ (instrumental detection limit, IDL) ทำโดยวัดค่าความเข้มแสงของสารละลายมาตรฐานแบบลงค์ (blank standard) จำนวน 10 ครั้ง นำมาหาค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD) แล้วคำนวณโดย  $IDL = 3SD$

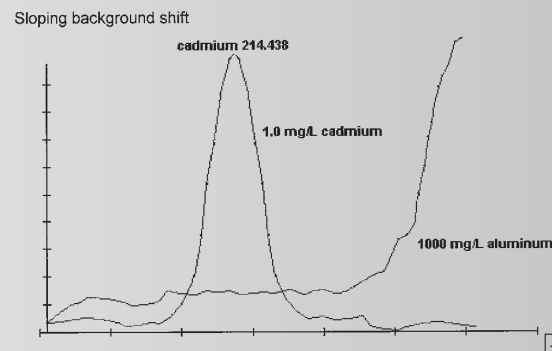
2.4 การรบกวนและการกำจัดกรรบกวน (interference and interference correction) การรบกวนแบ่งออกได้เป็น 3 ประเภทคือ

2.4.1 การรบกวนจากสเปกตรัม (spectral interference) การรบกวนประเภทนี้ เช่น รังสีแบบต่อเนื่อง

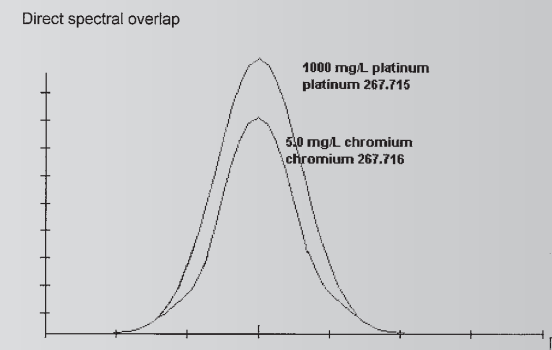
(continuum radiation) ที่เปล่งออกมาจากธาตุรบกวนอื่นที่มีความเข้มสูง แสดงดังภาพที่ 2 การซ้อนทับกันบางส่วนของสเปกตรัมที่มาจากธาตุที่ต้องการทดสอบกับสเปกตรัมของธาตุรบกวน แสดงดังภาพที่ 3 เส้นสเปกตรัมที่ซ้อนทับกันโดยตรง (direct spectra line overlap) แสดงดังภาพที่ 4



ภาพที่ 2 แสดงสเปกตรัมของทั้งสแตนความเข้มข้น 5 มิลลิกรัมต่อลิตรที่ความยาวคลื่น 207.911 นาโนเมตรกับรังสีแบบต่อเนื่องของอะลูมิเนียมที่ความเข้มข้น 1000 มิลลิกรัมต่อลิตร



ภาพที่ 3 แสดงสเปกตรัมที่ซ้อนทับกันบางส่วนของแคดเมียมความเข้มข้น 1 มิลลิกรัมต่อลิตรที่ความยาวคลื่น 214.438 นาโนเมตรกับของอะลูมิเนียมที่ความเข้มข้น 1000 มิลลิกรัมต่อลิตร



ภาพที่ 4 แสดงสเปกตรัมที่ซ้อนทับกันโดยตรงของแพลตินัมความเข้มข้น 1000 มิลลิกรัมต่อลิตรที่ความยาวคลื่น 267.715 นาโนเมตรกับโครเมียมที่ความเข้มข้น 5 มิลลิกรัมต่อลิตรที่ความยาวคลื่น 267.716 นาโนเมตร

สองกรณีแรกนี้อาจแก้ไขโดยเลือกใช้ความยาวคลื่นอื่นที่ไม่มีการรบกวน หรือกำหนดตำแหน่ง background correction point ให้เหมาะสม สำหรับกรณีที่ 3 อาจแก้ไขโดยเลือกความยาวคลื่นอื่นหรือใช้ วิธี Interelement correction (IEC) ซึ่งเป็นวิธีที่ใช้การวัดความเข้มแสงของธาตุที่ต้องการทดสอบที่ความยาวคลื่นนั้นๆ เปรียบเทียบกับความเข้มแสงที่เปล่งออกมาของธาตุที่รบกวนกับธาตุที่ต้องการทดสอบ แล้วนำมาสร้างเป็นสมการ ปัจจุบันเครื่องบางรุ่นมีการติดตั้งระบบคำสั่งสำหรับการใช้วิธี IEC เพื่อแก้ค่าการรบกวน สำหรับรายละเอียดการคำนวณสามารถอ่านได้ในเอกสาร Standard methods for the examination of water and waste water 21<sup>st</sup> Ed. 2005 method 3120B

2.3.2 การรบกวนทางกายภาพ (physical interference) ซึ่งมีผลกับ nebulizer และกระบวนการพาสารละลายตัวอย่างเข้าสู่เครื่อง การเปลี่ยนแปลงความหนืดหรือแรงตึงผิวของตัวอย่าง เป็นสาเหตุให้ผลการทดสอบผิดพลาดได้ เช่น ตัวอย่างที่มีความเข้มข้นของกรดมากเกินไป (โดยปริมาตร) หากพบกรณีการรบกวนเหล่านี้ สามารถแก้ไขได้โดยการเจือจางตัวอย่าง หรือใช้ internal standard หรือใช้สารมาตรฐานที่มีเนื้อสารแบบเดียวกับตัวอย่าง (matrix match standard)

ตัวอย่างประเภทที่มีของแข็งละลายมาก (high dissolved solid) เป็นสาเหตุให้เครื่องมือเกิดการ drift เนื่องจากเกิดเกลือเกาะที่บริเวณปลาย nebulizer กรณีการรบกวนเหล่านี้ สามารถแก้ไขได้โดยการเจือจางตัวอย่าง หรือเลือกใช้ high dissolved nebulizer หรือควบคุมอัตราการไหลของก๊าซอาร์กอนที่ผ่านเข้าสู่ nebulizer

2.3.3 การรบกวนทางเคมี (chemical interference) เช่น การเกิดเป็นโมเลกุลของสารประกอบ โดยทั่วไปแล้วการรบกวนชนิดนี้จะมีผลกระทบน้อย สำหรับเทคนิค ICP หากพบกรณีการรบกวนเหล่านี้ สามารถแก้ไขได้โดยใช้สารมาตรฐานที่มีเนื้อสารแบบเดียวกับตัวอย่าง หรือใช้วิธี standard addition

### 3. การควบคุมคุณภาพระหว่างการทดสอบสามารถตรวจสอบได้ตามพารามิเตอร์ต่อไปนี้

3.1 สร้างกราฟมาตรฐาน (initial calibration) และหาช่วงความเป็นเส้นตรงของกราฟ โดยพิจารณา

จากค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (correlation coefficient) ต้องมากกว่าหรือเท่ากับ 0.995 แต่ในเอกสาร SW-846 method 6010C กำหนดให้หาค่ามากกว่าหรือเท่ากับ 0.998

3.2 การทวนสอบกราฟมาตรฐานเริ่มต้น (initial calibration verification standard, ICV) ทำการทดสอบหลังจากสร้างกราฟมาตรฐานแล้ว โดยการใช้สารละลายมาตรฐานจากแหล่งอื่นที่ไม่ใช่สารละลายมาตรฐานที่ใช้สร้างกราฟมาตรฐาน ระดับความเข้มข้นตรงกลางกราฟนำมาทวนสอบ โดยความเข้มข้นที่วัดได้ต้องแตกต่างไม่เกิน  $\pm 10\%$  จากค่าจริง

3.3 การทวนสอบกราฟมาตรฐานต่อเนื่อง (continuing calibration verification standard, CCV) ทำการทดสอบแทรกอยู่ในลำดับการวัดทุกๆ 10 ตัวอย่างหรือลำดับที่เหมาะสม โดยใช้สารมาตรฐานชนิดเดียวกับที่ใช้ทดสอบ ICV โดยความเข้มข้นที่วัดได้ต้องแตกต่างไม่เกิน  $\pm 10\%$  จากค่าจริง

3.4 การตรวจสอบด้วยแบลนด์ของสารละลายมาตรฐานเริ่มต้น (Initial calibration blank, ICB) เพื่อตรวจสอบผลของการปนเปื้อนและ memory effect โดยใช้สารละลายแบลนด์ของสารมาตรฐานมาทวนสอบซึ่งวัดภายหลัง ICV หากได้ค่ามากกว่า 3 เท่าของค่า IDL ควรสร้างกราฟมาตรฐานใหม่

3.5 การตรวจสอบด้วยแบลนด์ของสารละลายมาตรฐานต่อเนื่อง (Continuing calibration blank, CCB) คือ สารละลายเดียวกับ ICB แต่ทำการทดสอบภายหลัง CCV

3.6 Matrix spike/Matrix spike duplicate โดยการเติมสารมาตรฐานที่ทราบค่าลงในตัวอย่าง ทำการเตรียมและทดสอบแบบเดียวกับตัวอย่าง คำนวณร้อยละของการกลับคืน (%recovery) และค่าร้อยละของความแตกต่างสัมพัทธ์ (relative percentage difference, RPD) โดยต้องมีความแตกต่างไม่เกิน  $\pm 25\%$  และ  $\pm 20\%$  จากค่าจริง ตามลำดับ

ผลการตรวจสอบพารามิเตอร์ต่างๆ ดังที่กล่าวมาแล้วนั้น ห้องปฏิบัติการควรบันทึกค่าเพื่อนำมาพิจารณาแนวโน้มหรืออาจสร้างเป็นแผนภูมิควบคุมตามความเหมาะสม นอกจากการตรวจสอบพารามิเตอร์ดังกล่าวแล้ว การบำรุงรักษาอย่างถูกวิธี ตามระยะเวลาที่กำหนด จะทำให้เครื่องมีประสิทธิภาพคงที่ และมีอายุการใช้งานนาน

# เอกสารอ้างอิง

American Public Health Association. 2005 method 3120B inductively coupled plasmaatomic emission spectrometry. In Standard methods for the examination of water and waste water. 21st ed., 2005.

Boss, Charles B.and Fredendeen, Kenneth J. **Concepts, instrumentation and techniques in inductively coupled plasma optical emission spectrometry**. Massachusetts : PerkinElemer, 2004 .

US Environmental Protection Agency. Method 6010C inductively coupled plasmaatomic emission spectrometry. In Test methods for evaluating solid waste, physical/chemical methods SW-846. [Online] [Cited 1 April 2008] Available from Internet :<http://www.epa.gov/SW-846/pdfs/rcra.pdf>

แก่น อมรสิทธิ์ และ อมร เพชรสม. **หลักการและเหตุผล การวิเคราะห์เชิงเครื่องมือ**. กรุงเทพมหานคร : ชวนพิมพ์, 2524.