


การทดสอบปริมาณเฮกซะวาเลนซ์โครเมียม

ด้วยเทคนิคไอออนโครมาโทกราฟี

กิตติพร เหล่าแสงธรรม*

 โครเมียมเป็นธาตุที่พบในธรรมชาติ เช่น หิน หินภูเขาไฟ ดิน แร่ สัตว์ พืช โครเมียมมีอยู่หลายชนิด ชนิดที่พบมาก ได้แก่ ชนิดไตรวาเลนซ์โครเมียม และ เฮกซะวาเลนซ์โครเมียมโดยที่ไตรวาเลนซ์โครเมียม เป็นชนิดที่ไม่เป็นพิษ และเป็นธาตุอาหารที่จำเป็นสำหรับร่างกายมนุษย์ ส่วนเฮกซะวาเลนซ์โครเมียม เป็นชนิดที่เป็นพิษที่ ก่อให้เกิดมะเร็งในร่างกาย สามารถเข้าสู่ร่างกายได้หลายทาง ทั้งทางเดินหายใจ ทางเดินอาหาร และทางผิวหนัง

เฮกซะวาเลนซ์โครเมียมเป็นสารเคมีที่ใช้ใน ขบวนการผลิตในอุตสาหกรรมต่างๆ เช่น อุตสาหกรรม ชุบเคลือบโลหะ ผลิตเหล็กกล้า ฟอกหนัง ผลิตสีทอง และ รักษาเนื้อไม้ ดังนั้นผู้ที่จำเป็นต้องสัมผัสกับสารนี้ ต้องระวัง ไม่ให้สารเข้าสู่ร่างกาย การป้องกันให้สวมใส่หน้ากากเพื่อ ป้องกันการสูดดม ใส่ถุงมือเพื่อป้องกันการสัมผัสกับสาร และ ทำความสะอาดร่างกายภายหลังการทำงานทุกครั้ง อย่างไรก็ตาม การได้รับสารนี้ในปริมาณน้อย และในช่วงสั้นๆ มีรายงานว่า ไม่ก่อให้เกิดพิษกับร่างกาย เนื่องจากเฮกซะวาเลนซ์โครเมียม จะถูกเปลี่ยนแปลงเป็น ไตรวาเลนซ์โครเมียม และถูกขับออกทางไต แต่ถ้าได้รับเฮกซะวาเลนซ์โครเมียมในปริมาณมาก ติดต่อกัน เป็นเวลานาน จะก่อให้เกิดภาวะพิษโครเมียม ในลักษณะ การเกิดพิษแบบเรื้อรัง หรือแบบเฉียบพลันจนถึงกับเสียชีวิต

เฮกซะวาเลนซ์โครเมียมเป็น 1 ในสารต้องห้ามจำนวน 6 สาร ที่กลุ่มประเทศสหภาพยุโรป (EU) ได้ออกเป็นระเบียบ ว่าด้วยการจำกัดการใช้สารอันตรายในผลิตภัณฑ์ไฟฟ้า และ อิเล็กทรอนิกส์ (Directive on the Restriction of the use

of Hazardous Substances) ที่เรียกย่อๆ ว่า RoHS ซึ่งได้แก่ เครื่องใช้ที่อาศัยไฟฟ้าในการทำงาน เช่น โทรทัศน์ เต้าปอ มอเตอร์ วิทยุ โดยได้จำกัดปริมาณเฮกซะวาเลนซ์โครเมียม ในผลิตภัณฑ์ต่างๆ เหล่านี้ ให้มีปริมาณไม่เกินร้อยละ 0.1 โดยน้ำหนัก เพื่อให้เกิดความปลอดภัยกับผู้บริโภค

วิธีทดสอบปริมาณเฮกซะวาเลนซ์โครเมียม อ้างอิง ตามมาตรฐาน IEC 62321 ปี 2008 โดยขนาดของ ตัวอย่างที่ใช้ทดสอบ สำหรับชิ้นงานที่เป็นโลหะจะใช้ชิ้นงาน ที่มีพื้นที่ 50 ตารางเซนติเมตร การทดสอบปริมาณ เฮกซะวาเลนซ์โครเมียม ที่ผิวของโลหะด้วยวิธีการสกัดด้วย น้ำร้อน ส่วนชิ้นงานที่เป็นพลาสติก นำมาบดให้มีความละเอียด 250 ไมครอน ทำแล้วสกัดด้วยต่าง จากนั้นวัดปริมาณ เฮกซะวาเลนซ์โครเมียมด้วยเครื่องไอออนโครมาโทกราฟี (Ion chromatograph)

การทดสอบปริมาณเฮกซะวาเลนซ์โครเมียม ด้วยเทคนิคไอออนโครมาโทกราฟี (Ion chromatography; IC)

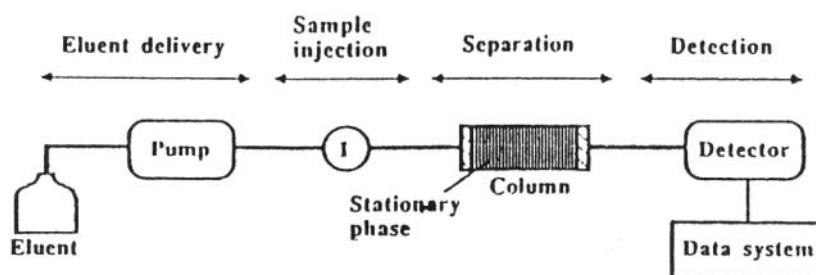
เทคนิคไอออนโครมาโทกราฟี เป็นเทคนิคการวิเคราะห์ ทางเคมีวิเคราะห์ ที่ใช้หลักการแลกเปลี่ยนประจุในการแยก และหาปริมาณสารตัวอย่าง ด้วยเครื่องไอออนโครมาโทกราฟี โดยอาศัยหลักการที่สารต่างชนิดกัน มีสัมประสิทธิ์การกระจายตัว ที่แตกต่างกันทำให้สามารถแยกสารออกจากกันได้

องค์ประกอบสำคัญของเครื่องไอออนโครมาโทกราฟี (ภาพที่ 1) มีดังนี้

* นักวิทยาศาสตร์ชำนาญการพิเศษ โครงการเคมี



1. ตัวชะ (eluent) ใช้ในการนำพาสารตัวอย่าง เข้าสู่คอลัมน์
2. ปั๊ม (Pump) ใช้ในการดูด และควบคุมอัตราการไหลของตัวชะ
3. ส่วนฉีดสารตัวอย่าง (injector, I)
4. คอลัมน์ (column)
5. เครื่องตรวจวัดสารและเครื่องประมวลผล (detector and data system)



ภาพที่ 1 องค์ประกอบเครื่องไอออนโครมาโทกราฟี

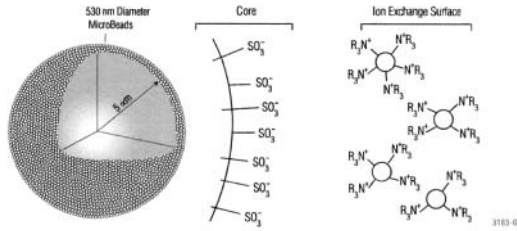
เทคนิคนี้สามารถวิเคราะห์สารที่เป็นประจุลบ และประจุบวกได้ โดยอาศัยการแลกเปลี่ยนประจุบวกและประจุลบกับสารตัวอย่าง

ส่วนสำคัญที่ใช้ในการแยกสารตัวอย่างคือส่วนของคอลัมน์ ภายในคอลัมน์บรรจุสารจำพวกเรซิน ที่เป็นส่วนที่เชื่อมกับปฏิกิริยาเคมี และมีการเคลือบผิวเรซินด้วยหมู่ทำหน้าที่ (functional group) ซึ่งมีหลายชนิดด้วยกัน โดยชั้นนอกสุดเป็นส่วนของโมโนโครบิตที่ทำหน้าที่แลกเปลี่ยนประจุ ดังแสดงในตารางที่ 1

ตารางที่ 1 ชนิดและหมู่ทำหน้าที่ ที่ใช้เคลือบบนเรซิน

| ชนิด | หมู่ทำหน้าที่ |
|-----------------|--------------------------------------|
| Sulfonic acid | $-\text{SO}_3^- \text{H}^+$ |
| Carboxylic acid | $-\text{COO}^- \text{H}^+$ |
| Phosphonic acid | $-\text{PO}_3 \text{H}^- \text{H}^+$ |
| Phenolic | $-\text{O}^- \text{H}^+$ |
| Arsonic acid | $\text{AsO}_3 \text{H}^- \text{H}^+$ |
| Selenonic acid | $\text{SeO}_3^- \text{H}^+$ |

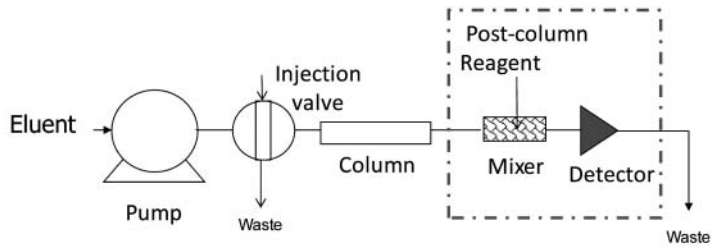
การวิเคราะห์เฮกซะวาเลนซ์โครเมียมใช้คอลัมน์ชนิดไอออนแพค เอเอสเจ็ด (IonPac AS7) ที่มีการเคลือบเม็ดเรซินด้วยหมู่ทำหน้าที่ชนิด sulfonic acid และผิวชั้นนอกสุดเป็น Quaternary ammonium ion ที่เป็นส่วนของโมโนโครบิตทำหน้าที่แลกเปลี่ยนประจุกับสารตัวอย่าง แสดงดังภาพที่ 2



ภาพที่ 2 โครงสร้างของส่วนวัสดุภาคหนึ่งของคอลัมน์ชนิด IonPac AS7

การทำงานของเครื่องไอออนโครมาโทกราฟี

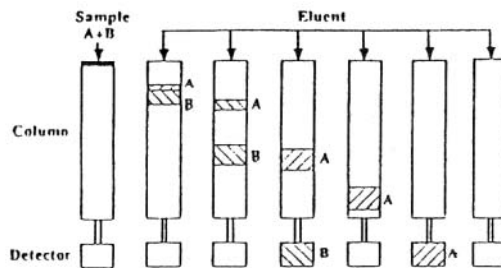
คอลัมน์ต่อกับปั๊มความดันสูง (high pressure pump) และส่วนฉีดสารตัวอย่าง เมื่อทำการฉีดสารตัวอย่างที่เป็นสารผสมเข้าไปในคอลัมน์ ปั๊มความดันสูงจะทำหน้าที่พาตัวชะและสารตัวอย่างเข้าไปในคอลัมน์ด้วยอัตราการไหล (flow rate) 1-2 มิลลิลิตรต่อนาที ตัวอย่างที่เป็นสารผสมจะถูกแยกภายในคอลัมน์ หลังจากนั้นสารที่ผ่านการแยก ออกจากคอลัมน์และผ่านเข้าสู่เครื่องตรวจวัด เพื่อตรวจวัดปริมาณของสารตัวอย่าง สำหรับการหาปริมาณเฮกซะวาเลนซ์โครเมียม จะมีส่วนเพิ่มเติมที่เรียกว่า post column และ mixer แสดงดังภาพที่ 3 เพื่อใช้ในการเติมสารที่ทำให้เกิดสีกับเฮกซะวาเลนซ์โครเมียม และมีตัว mixer เพื่อใช้เป็นตัวผสมก่อนที่จะเข้าไปวัดปริมาณของเฮกซะวาเลนซ์โครเมียมที่เครื่องตรวจวัดชนิด UV-VIS detector



ภาพที่ 3 องค์ประกอบเครื่องไอออนโครมาโทกราฟี ที่มีส่วน Post column และ mixer

กลไกการแยกสารที่เกิดในคอลัมน์

เมื่อฉีดสารตัวอย่างเช่นสารผสมของเฮกซะวาเลนซ์โมลิบดีนัม (สาร B) และเฮกซะวาเลนซ์โครเมียม (สาร A) เข้าสู่ระบบบนส่วนหัวของคอลัมน์ที่จะทำการแยก โดยผ่านอุปกรณ์ที่เรียกว่า injector นั้น สารทั้งสองชนิดนี้จะเดินทางผ่านคอลัมน์และแยกออกเป็น 2 ส่วน แสดงดังภาพที่ 4



ภาพที่ 4 กลไกการแยกสารผสม A และ B ภายในคอลัมน์



การที่สาร A และสาร B สามารถแยกออกจากกันในคอลัมน์สามารถอธิบายได้ด้วยสัมประสิทธิ์ของการกระจายตัวดังนี้ เมื่อผ่านตัวชะลงบนคอลัมน์ สารที่สนใจนั้นจะกระจายตัวอยู่ในวัฏภาคเคลื่อนที่และวัฏภาคนิ่ง (ในที่นี้หมายถึงคอลัมน์) ด้วยแรงขนาดต่างกัน ดังสมการ

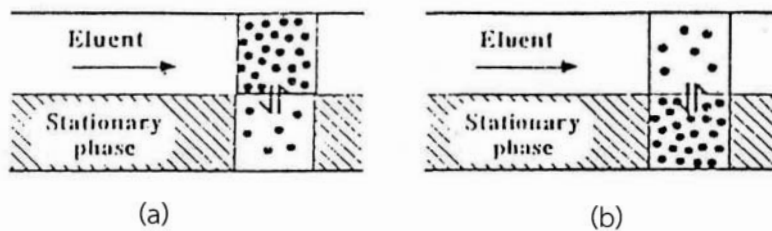


m = วัฏภาคเคลื่อนที่

r = วัฏภาคนิ่ง

$$DA = \frac{[A]r}{[A]m}$$

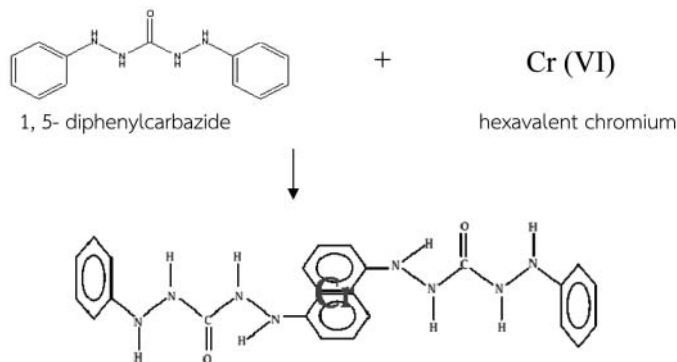
DA คือสัมประสิทธิ์การกระจายตัว (distribution coefficient)



ภาพที่ 5 แผนภาพแสดงการกระจายตัวของสารที่วิเคราะห์บนคอลัมน์

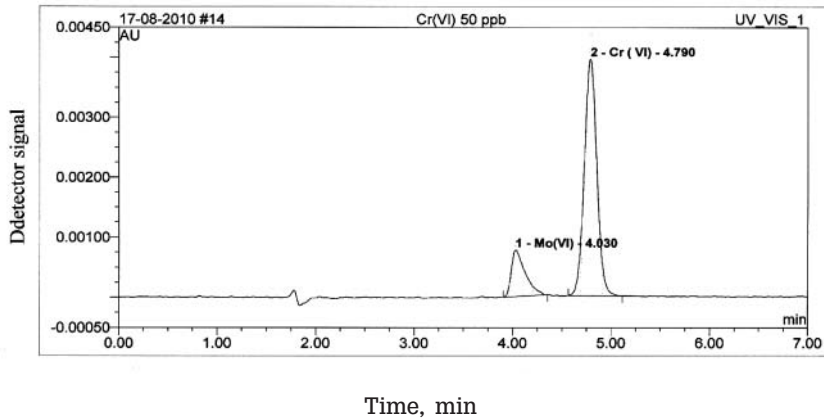
จากภาพที่ 5 ขณะที่วัฏภาคเคลื่อนที่ผ่านคอลัมน์ จุดสีดำหมายถึงโมเลกุลที่สนใจ ภาพ (a) เฮกซะวาเลนซ์โมลิบดีนัม มีสัมประสิทธิ์การกระจายตัวในวัฏภาคนิ่งน้อย จึงเคลื่อนที่เร็วและถูกชะออกมาก่อน ภาพ (b) เฮกซะวาเลนซ์โครเมียม มีสัมประสิทธิ์การกระจายตัวในวัฏภาคนิ่งมาก จึงเคลื่อนที่ช้าและถูกชะออกมาในภายหลัง

หลังจากที่สารตัวอย่างถูกแยกออกจากกันแล้ว จะถูกส่งต่อไปยังส่วนของ post column เพื่อทำปฏิกิริยากับ 1, 5-diphenylcarbazide เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนสีม่วงของเฮกซะวาเลนซ์โมลิบดีนัมและเฮกซะวาเลนซ์โครเมียม (ภาพที่ 6) และถูกส่งไปยังเครื่องตรวจวัด UV-VIS detector เกิดเป็นโครมาโทแกรมดังแสดงในภาพที่ 7 จากนั้นเครื่องประมวลผลจะคำนวณหาปริมาณของเฮกซะวาเลนซ์โมลิบดีนัมและเฮกซะวาเลนซ์โครเมียมจากค่าของความสูงพีก หรือพื้นที่ใต้พีก



ภาพที่ 6 การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนสีม่วงของเฮกซะวาเลนซ์โครเมียม





ภาพที่ 7 โครมาโทแกรมการแยกแยะเฮกซะวาเลนซ์โมลิบดีนัม (Mo(VI) และเฮกซะวาเลนซ์โครเมียม (Cr(VI))

ข้อควรระวังในการทดสอบปริมาณ เฮกซะวาเลนซ์โครเมียม

ในการทดสอบปริมาณเฮกซะวาเลนซ์โครเมียม สิ่งสำคัญ ต้องไม่มีสารชนิดออกซิโดซิงเอนต์หรือรีดิวซิงเอนต์ ระหว่างขบวนการเก็บรักษาตัวอย่างก่อนการทดสอบ หรือระหว่างการทดสอบ มิฉะนั้นจะทำให้ปริมาณเฮกซะวาเลนซ์โครเมียมที่ทดสอบได้ไม่ถูกต้อง หากมีออกซิโดซิงเอนต์ อยู่จะทำให้ไทรวาเลนซ์โครเมียมถูกออกซิโดส์กลายเป็น เฮกซะวาเลนซ์โครเมียมทำให้วัดค่าเฮกซะวาเลนซ์โครเมียม ได้มากกว่าความเป็นจริง ในทางกลับกันหากมีรีดิวซิงเอนต์อยู่ ก็จะทำให้เฮกซะวาเลนซ์โครเมียมถูกรีดิวส์ กลายเป็นไทรวาเลนซ์โครเมียมทำให้วัดค่าเฮกซะวาเลนซ์ ได้น้อยกว่าความเป็นจริง

กลุ่มโลหะและธาตุปริมาณน้อย โครงการเคมี ได้ทำการทดลองให้เห็นถึงผลของการมีรีดิวซิงเอนต์ในระหว่าง ขบวนการทดสอบ โดยทดลองสกัดแผ่นโลหะที่บุกด้วยน้ำต้มเดือดเป็นเวลา 10 และ 15 นาที ไม่พบปริมาณเฮกซะวาเลนซ์โครเมียม เมื่อทำการ spike สารละลายมาตรฐานโพแทสเซียม ไดโครเมทที่มีปริมาณเฮกซะวาเลนซ์โครเมียม 30 ไมโครกรัม ต่อลิตร (ppb) และทำการสกัดด้วยน้ำร้อนเป็นเวลา 10 และ 15 นาที ทดสอบพบปริมาณเฮกซะวาเลนซ์โครเมียม ลดลงจาก 30 ppb เหลือ 1 และ 0 ppb ตามลำดับ ทั้งนี้ เนื่องจากตีบูกสามารถรีดิวส์เฮกซะวาเลนซ์โครเมียมเป็น

ไทรวาเลนซ์โครเมียม และเกิดเป็นฟิล์มบาง ๆ ของ SnO หรือ Sn(OH)₂ ในขณะที่เดียวกันเฮกซะวาเลนซ์โครเมียม ซึ่งเป็นออกซิโดซิงเอนต์ที่แรงก็จะออกซิโดส์ตีบูก และ ถูกเปลี่ยนให้เป็นไทรวาเลนซ์โครเมียมด้วยเช่นกัน ทำให้ ปริมาณเฮกซะวาเลนซ์โครเมียมลดลงเรื่อยๆ ตามระยะเวลา ที่สกัดด้วยน้ำร้อน

นอกจากนี้สภาวะความเป็นกรด-ด่าง ก็มีความสำคัญ ต่อการเกิดสีของสารประกอบเชิงซ้อน โดยที่สภาวะที่ดีที่สุด ของการเกิดสีคือสภาวะที่เป็นกรด ในการทดสอบจะต้อง ปรับสภาวะของสารละลายให้เป็นกรดในช่วง 1.5 ถึง 2.5 แล้วจึงทำการ develop สีด้วยสาร 1,5-diphenyl carbazide หรืออาจใช้วิธีเตรียม 1,5- diphenyl carbazide ในกรด แทนการปรับสภาวะของสารละลายตัวอย่าง

สารอื่นๆ ที่สามารถทำปฏิกิริยากับ 1,5-diphenyl carbazide เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนสีม่วง ได้แก่ เมอร์คิวรี โมลิบดีนัม และวานาเดียม อย่างไรก็ตามการ มีไอออนของ เมอร์คิวรี และโมลิบดีนัม ความเข้มข้นไม่เกิน 200 มิลลิกรัมต่อลิตร หรือไอออนของวานาเดียมไม่เกิน 10 เท่าของเฮกซะวาเลนซ์โครเมียม พบว่าไม่รบกวนการ วิเคราะห์ปริมาณเฮกซะวาเลนซ์โครเมียม เนื่องจาก สารประกอบเชิงซ้อนของไอออนของสารต่างๆ เหล่านี้ มีดัชนีการดูดกลืนแสงที่ต่ำกว่า หรือกล่าวอีกนัยหนึ่งว่า สาร 1,5- diphenyl carbazide มีความไวในการเกิดสีกับ



เฮกซะวาเลนซ์โครเมียมมากกว่าโดยที่สารประกอบเชิงซ้อน
ลิแกนด์ของเฮกซะวาเลนซ์โครเมียมมีดัชนีการดูดกลืนแสง
ต่อกรัมอะตอมของโครเมียมสูงถึง 40,000 ที่ความยาว
คลื่น 540 นาโนเมตร ดังนั้นหากจะวิเคราะห์ด้วยเครื่อง
UV-VIS Spectrophotometer จะต้องคำนึงถึงปริมาณของ
สารต่างๆ เหล่านี้ด้วย สำหรับเทคนิคไอออนโครมาโทกราฟี
มีข้อดีที่ว่าสามารถแยกสารเหล่านี้ออกจากเฮกซะวาเลนซ์

โครเมียมได้ ทำให้สารเหล่านี้ไม่รบกวนการวิเคราะห์ด้วย
เทคนิคนี้

โครงการเคมี กรมวิทยาศาสตร์บริการ ให้บริการ
ตรวจสอบหาปริมาณเฮกซะวาเลนซ์โครเมียมในผลิตภัณฑ์ไฟฟ้า
และอิเล็กทรอนิกส์ ในส่วนโลหะและส่วนพลาสติก โดยทดสอบ
อิงตามมาตรฐาน IEC 62321 ปี 2008 ซึ่งผู้ประกอบการ
สามารถติดต่อขอรับบริการทดสอบได้ที่กรมวิทยาศาสตร์บริการ

..... เอกสารอ้างอิง

- ชัชวาลิ กะลัมพะเทติ. Ion chromatography. **เคมีสารฉบับพิเศษ**, เมษายน - ธันวาคม, 2539, ปีที่ 6, ฉบับที่ 2-3-4, 56 หน้า.
- International Electrotechnical Commission. Determination of hexavalent chromium (Cr(VI) in polymers and electronics by the colorimetric method. **IEC 62321**. 2008, p. 80-87. IonPac® AS7 Anion-exchange column. [Online]. [cited 11 January 2011]. Available from Internet : http://www.dionex.com/en-RamathibodiPoisonCenter.Chromium.Us/webdocs/4195-AS7_DataSheet_V30_released_JC090706.pdf.
- Poison & Drug Information Bulletin**, October-December, 2001, Vol.9, No.4. [Online]. [cited 11 December 2010]. Available from Internet: <http://www2.ra.mahodol.ac.th/poisoncenter/bulletin>.
- Standard electrode (reduction) potentials in aqueous solution at 25 °C. [Online]. [cited 11 December 2010]. Available from Internet: <http://bilbo.chm.uri.edu/CHM112/tables/redpottable.htm>.
- Trivalent passivates. [Online]. [cited 11 January 2011]. Available from Internet: <http://www.trivalentpassivates.com>.