การเปรียบเทียบวิธีการเตรียมตัวอย่างสำหรับการทดสอบหาปริมาณตะกั่ว แคดเมียม และปรอทในเครื่องสำอาง

ขนิษฐ พานชูวงศ์*
ดารัตน์ พัฒนะกุลกำจร*
เขมชิต ธนากิจชาญเจริญ*

บทคัดย่อ

การเตรียมตัวอย่างสำหรับการทดสอบหาปริมาณโลหะหนักควรเลือกวิธีในการเตรียมตัวอย่างให้เหมาะสมกับชนิดของโลหะหนักที่ต้องการทดสอบ การศึกษาวิจัยในที่นี้เป็นการเปรียบเทียบผลการเตรียมตัวอย่าง 3 วิธี ได้แก่ วิธีทำให้เป็นเถ้าโดยการเผาที่อุณหภูมิสูง (Dry ashing) วิธีการย่อยสลายสารอินทรีย์โดยใช้กรด (Wet digestion) และวิธีการย่อยสลายด้วยคลื่นไมโครเวฟ (Microwave digestion) สำหรับการหาปริมาณโลหะหนัก 3 ชนิด ได้แก่ ตะกั่ว แคดเมียม และปรอท ในตัวอย่างเครื่องสำอาง (ครีมทาหน้า โลชั่น และลิปสติก) โดยการเติมสารมาตรฐานตะกั่ว และแคดเมียม ความเข้มข้นละ 1 มิลลิกรัมต่อลิตร และสารมาตรฐานปรอท 5 ไมโครกรัมต่อลิตร ลงในตัวอย่าง ผลการทดลองพบว่าการย่อยสลายตัวอย่างทั้ง 3 วิธีเหมาะสำหรับการเตรียมตัวอย่างเพื่อทดสอบหาปริมาณตะกั่ว และแคดเมียมในเครื่องสำอาง เนื่องจากค่าร้อยละของการคืนกลับอยู่ในเกณฑ์การยอมรับที่ ±20 แต่การเตรียมตัวอย่างเพื่อการทดสอบปรอทในตัวอย่างเครื่องสำอางทั้ง 3 ชนิด พบว่าวิธีการย่อยสลายด้วยคลื่นไมโครเวฟเป็นวิธีเดียวที่เหมาะสม

Abstract

Sample preparation for heavy metal determination should be selected appropriately for a kind of heavy metals which are determined. In this study, were compaired three methods of sample preparations such as dry ashing, wet digestion, and microwave digestion for lead, cadmium and mercury analysis in cosmetic samples i.e. face cream, lotion and lipstick. Lead and cadmium standards, 1 mg/l, and mercury standard, 5 μg/l were added into the samples. The results showed that the three methods were satisfied for the sample preparations in order to determine the amount of lead and cadmium in the cosmetics. The % recoveries were within the acceptance limit (±20%). However, the microwave digestion method was the only suitable method for the sample preparation to determine the amount of mercury in the cosmetic samples.

บทนำ

เทคนิคการเตรียมตัวอย่างเพื่อนำไปทดสอบหาปริมาณโลหะหนักในเครื่องสำอางมีความสำคัญไม่น้อยกว่ากระบวนการในการทดสอบ โดยต้องพิจารณาเลือกทั้งวิธีและสารเคมีให้เหมาะสมกับผลิตภัณฑ์แต่ละชนิดที่มีองค์ประกอบทางเคมีที่แตกต่างกัน รวมทั้งต้องพิจารณาถึงชนิดของโลหะหนักที่ต้องการทดสอบที่สามารถเปลี่ยนสถานะเป็นไอได้ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน

สำหรับตัวอย่างเครื่องสำอางซึ่งมีสารอินทรีย์เป็นองค์ประกอบก่อนนำไปทดสอบหาปริมาณโลหะหนักจะต้องผ่านกระบวนการเตรียมตัวอย่างเพื่อให้อยู่ในสภาพที่เหมาะสมก่อน โดยการทำลายโครงสร้างของสารอินทรีย์ในตัวอย่าง การเตรียมตัวอย่างสำหรับการทดสอบหาปริมาณโลหะหนักในปัจจุบันมีอยู่ด้วยกันหลายเทคนิค ดังนี้

* นักวิทยาศาสตร์ชำนาญการ โครงการเคมี

1. Dry ashing

วิธีนี้เป็นการเตรียมตัวอย่างโดยใช้ความร้อนจากเตาเผาอุณหภูมิสูง ที่อุณหภูมิระหว่าง 500 - 600 °ซ ทำให้เกิดการระเหยของน้ำและสารที่ระเหยได้ โดยสารอินทรีย์จะถูกเผาแล้วเปลี่ยนเป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ น้ำ และก๊าซไนโตรเจน ธาตุส่วนใหญ่จะเปลี่ยนอยู่ในรูปออกไซด์ ซัลเฟต ฟอสเฟต คลอไรด์ หรือซิลิเกต ถึงแม้ว่าธาตุส่วนใหญ่จะระเหยได้น้อยที่อุณหภูมิดังกล่าว แต่มีบางธาตุสามารถสูญหายได้ เช่น เหล็ก ตะกั่ว และปรอท ผู้ทดสอบจำเป็นต้องลดอุณหภูมิลงให้เหมาะสม

ชามระเหย (crucible) ที่ใช้ในการเตรียมตัวอย่างมีอยู่ด้วยกันหลายชนิด เช่น ทำจากควอตซ์ กระเบื้องเคลือบ โลหะ และแพลทินัม การเลือกใช้ภาชนะให้เหมาะสมขึ้นอยู่กับชนิดของตัวอย่างและอุณหภูมิของเตาเผาที่ใช้ แต่ที่นิยมใช้ ได้แก่ ชามระเหยแบบกระเบื้องเคลือบ เนื่องจากราคาไม่แพง ทำความสะอาดง่าย และสามารถทนอุณหภูมิได้สูง (น้อยกว่า 1200 °ซ) ภาชนะกระเบื้องเคลือบทนกรดได้ดี แต่สามารถถูกกัดกร่อนด้วยด่าง นอกจากนี้ยังแตกได้ง่ายถ้ามีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิอย่างรวดเร็ว

2. Wet digestion

หลักการคือจะแตกพันธะของสารอินทรีย์โดยใช้กรดและสารออกซิไดซ์ เช่น กรดไนทริก กรดเพอร์คลอริก กรดซัลฟุริก และไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ เป็นต้น โดยให้ความร้อนไปเรื่อย ๆ จนกระทั่งสารอินทรีย์ถูกย่อยอย่างสมบูรณ์ ซึ่งอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการย่อยสลายสารอินทรีย์ขึ้นอยู่กับองค์ประกอบของสารอินทรีย์ ชนิดของกรดและความแรงของสารออกซิไดซ์ที่ใช้ โดยปกติแล้วจะใช้เวลาประมาณ 10 นาที ไปจนถึง 2-3 ชั่งโมงที่อุณหภูมิประมาณ 350 °ซ

3. Microwave digestion

วิธีนี้จะใช้คลื่นไมโครเวฟเป็นแหล่งพลังงานที่กระตุ้นให้โมเลกุลเกิดการสั่นและกระทบกันอย่างไม่เป็นระเบียบ ทำให้เกิดความร้อนขึ้น จากนั้นจึงเกิดการสลายตัวของสารอินทรีย์ในตัวอย่าง โดยปฏิกิริยาเกิดขึ้นมีกรดเป็นตัวออกซิไดซ์ช่วยย่อยสลายสารอินทรีย์ บางปฏิกิริยาอาจใช้กรดชนิดอื่นร่วมด้วยเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการย่อยสลาย เช่น กรดซัลฟุริก กรดไฮโดรคลอริก และกรดไฮโดรฟลูออริก เป็นต้น

การเตรียมตัวอย่างสำหรับนำไปทดสอบหาปริมาณโลหะหนักทั้ง 3 วิธี มีข้อดีข้อเสียแตกต่างกัน แสดงในตารางที่ 1

ตารางที่ 1 ตารางเปรียบเทียบข้อดีและข้อเสียของการเตรียมตัวอย่างโดยวิธี Dry ashing, Wet digestion และ Microwave digestion

Dry ashing	Wet digestion	Microwave digestion
ข้อดี ■ ง่ายไม่ยุ่งยากซับซ้อน ■ ปลอดภัยเนื่องจากใช้สารเคมีน้อย ■ ไม่สิ้นเปลืองสารเคมี ■ ใช้แรงงานน้อย	ข้อดี ■ เกิดการสูญหายของสารที่ระเหยได้ยากกว่าวิธี Dry ashing เนื่องจากใช้อุณหภูมิต่ำกว่า ■ รวดเร็วกว่าวิธี Dry ashing	ข้อดี ■ ใช้เวลาน้อย ■ ไม่สิ้นเปลืองสารเคมี ■ เกิดการปนเปื้อนน้อย ■ ไม่มีการสูญหายของตัวอย่างหรือสารที่ต้องการทดสอบ
ข้อเสีย ■ ใช้เวลานาน (12-24 ชั่วโมง) ■ อาจเกิดการสูญหายของสารที่ต้องการทดสอบที่อุณหภูมิสูง ■ สิ้นเปลืองพลังงานไฟฟ้า	ข้อเสีย ■ ต้องมีระบบตู้ดูดไอสารพิษที่มีประสิทธิภาพ ■ ใช้แรงงานมาก ■ เกิดการปนเปื้อนได้ง่าย	ข้อเสีย ■ อุปกรณ์มีราคาสูง ■ น้ำหนักตัวอย่างที่ใช้มีขีดจำกัด

การเลือกชนิดของกรดที่ใช้ในการเตรียมตัวอย่างด้วยวิธี Wet digestion และ Microwave digestion เป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่ผู้ทำการทดสอบต้องให้ความสำคัญเป็นอย่างยิ่ง เช่น ถ้าเลือกใช้กรดมากกว่า 1 ชนิด ในการเตรียมตัวอย่างต้องคำนึงถึงปฏิกิริยาข้างเคียงที่อาจเกิดขึ้นด้วย หรือควรเลือกชนิดของกรดหรือสารออกซิไดซ์ให้มีความเหมาะสมกับองค์ประกอบของตัวอย่าง

สมบัติของกรดที่เกี่ยวกับการย่อยสลายสารอินทรีย์

■ กรดไนทริก กรดเพอร์คลอริก ทำหน้าที่เป็นตัวออกซิไดซ์ กรดทั้ง 2 ชนิดอาจใช้ผสมกันได้แต่จะเกิดปฏิกิริยารุนแรงกับสารอินทรีย์อาจระเบิดได้ถ้าสารอินทรีย์มีปริมาณเข้มข้นสูง หรือในบางกรณีอาจใช้กรดไนทริกผสมกับสารออกซิไดซ์ เช่น ไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการย่อยสลายสารอินทรีย์

■ กรดไฮโดรคลอริก ใช้กับโลหะที่ถูกออกซิไดซ์ได้ง่าย เช่น เหล็ก

■ กรดไฮโดรฟลูออริก ใช้ย่อยดิน หิน แร่ โดยทั่วไปจะใช้ร่วมกับกรดชนิดอื่น

■ กรดซัลฟุริก ใช้ย่อยโลหะและโลหะผสม แร่ พลาสติก อาจใช้ร่วมกับกรดไนทริกเพื่อเพิ่มจุดเดือดของกรด ทำให้ประสิทธิภาพในการย่อยดีขึ้น

วิธีการทดลอง

1. เตรียมตัวอย่างด้วย Dry ashing

■ ชั่งตัวอย่าง ใส่ชามระเหย เติมสารละลายมาตรฐานตะกั่ว และแคดเมียม ลงในตัวอย่างให้มีความเข้มข้น 1 มิลลิกรัมต่อลิตร และสารละลายมาตรฐานปรอท ให้มีความเข้มข้น 5 ไมโครกรัมต่อลิตร แล้วนำไปเผาบนเตาให้ความร้อนที่อุณหภูมิไม่สูงมากนักจนกระทั่งตัวอย่างแห้ง จากนั้นนำไปเผาต่อในเตาเผาให้ความร้อนอุณหภูมิสูง ที่ 450 องศาเซลเซียส

■ ละลายเถ้าด้วยน้ำกลั่นเล็กน้อย เติมกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 3 มิลลิลิตร และกรดไนทริกเข้มข้น 2 มิลลิลิตร

■ กรองใส่ขวดปริมาตรขนาด 100 มิลลิลิตร ผ่านกระดาษกรองเบอร์ 5 แล้วปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากอิออน

2. เตรียมตัวอย่างด้วยวิธี Wet digestion

■ ชั่งตัวอย่างใส่บีกเกอร์ เติมสารละลายมาตรฐานตะกั่ว และแคดเมียม ลงในตัวอย่างให้มีความเข้มข้น 1 มิลลิกรัมต่อลิตร และสารละลายมาตรฐานปรอท ให้มีความเข้มข้น 5 ไมโครกรัมต่อลิตร จากนั้นเติมกรดซัลฟุริก 10 มิลลิลิตร นำไปตั้งบนเตาให้ความร้อน จากนั้นค่อย ๆ เติมกรดไนทริกลงไปเรื่อย ๆ จนกระทั่งได้สารละลายใส

■ ระเหยให้แห้ง แล้วเติมน้ำเล็กน้อย เติมกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 3 มิลลิลิตร และกรดไนทริกเข้มข้น 2 มิลลิลิตร

■ กรองใส่ขวดปริมาตรขนาด 100 มิลลิลิตร ผ่านกระดาษกรองเบอร์ 5 แล้วปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากอิออน

3. เตรียมตัวอย่างด้วยวิธี Microwave digestion

■ ชั่งตัวอย่างใส่หลอดบรรจุตัวอย่าง เติมสารละลายมาตรฐานตะกั่ว และแคดเมียม ลงในตัวอย่างให้มีความเข้มข้น 1 มิลลิกรัมต่อลิตร และสารละลายมาตรฐานปรอท ให้มีความเข้มข้น 5 ไมโครกรัมต่อลิตร จากนั้นเติมกรดไนทริกเข้มข้น 8 มิลลิลิตร แล้วติดตั้งอุปกรณ์และทำการย่อยสารอินทรีย์ตามโปรแกรมดังแสดงในตารางที่ 2

ตารางที่ 2 โปรแกรม Microwave digestion

Step	Power (Watt)	Ramp (min)	Hold (min)
1	400	5.0	5.0
2	800	10.0	25.0
3	0	-	15.0

■ กรองใส่ขวดปริมาตรขนาด 100 มิลลิลิตร ผ่านกระดาษกรองเบอร์ 5 แล้วหยดสารละลายโพแทสเซียม-เพอร์แมงกาเนตความเข้มข้น 1 นอมัล ทีละหยดพร้อมกับเขย่า จนกระทั่งได้สารละลายสีชมพูถาวร จากนั้นหยดสารละลายไฮดรอกซิลเอมีนไฮโดรคลอไรด์ความเข้มข้นร้อยละ 10 จนกระทั่งได้สารละลายใสไม่มีสี แล้วปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากไอออน

■ นำสารละลายที่เตรียมได้จากทั้ง 3 วิธีข้างต้น ไปทดสอบหาปริมาณตะกั่ว และแคดเมียมด้วยเครื่องอะตอมมิกแอบซอร์บชันสเปคโทรโฟโตมิเตอร์ (Atomic absorption spectrophotometer) และทดสอบหาปริมาณปรอทด้วยเครื่องทดสอบหาปริมาณปรอท (Mercury analyzer)

ผลการทดลอง

ผลการทดสอบหาปริมาณสารตะกั่ว แคดเมียม และปรอท ในครีมทาหน้า โลชั่น และลิปสติก โดยการเติมสารมาตรฐานโลหะหนักที่ทราบความเข้มข้นลงในผลิตภัณฑ์ทั้ง 3 ชนิด และทำการทดสอบหาค่าร้อยละของการคืนกลับ (% Recovery) เพื่อเปรียบเทียบความเหมาะสมของวิธีเตรียมตัวอย่างต่อชนิดของโลหะที่ต้องการทดสอบ แสดงผลดังตารางที่ 3-5

ตารางที่ 3 ค่าร้อยละของการคืนกลับของปริมาณสารตะกั่ว แคดเมียม และปรอท จากการเตรียมตัวอย่างโดยวิธี Dry ashing

ลำดับที่	ครีมทาหน้า			โลชั่น			ลิปสติก		
	ร้อยละของการคืนกลับ			ร้อยละของการคืนกลับ			ร้อยละของการคืนกลับ		
	ตะกั่ว	แคดเมียม	ปรอท	ตะกั่ว	แคดเมียม	ปรอท	ตะกั่ว	แคดเมียม	ปรอท
1	86.8	109.7	0.2	118.8	94.5	1.6	102.4	105.8	0.0
2	81.9	109.8	0.0	87.9	89.9	0.0	101.8	103.8	0.0
3	112.2	109.7	0.0	90.0	111.3	2.6	90.5	93.2	0.0
4	93.0	109.7	0.1	92.2	110.8	1.7	101.9	103.8	0.0
5	93.9	110.3	0.3	91.4	110.4	1.5	102.1	103.3	0.0
6	93.9	110.7	0.0	93.0	110.3	0.0	101.0	104.3	0.0
7	86.9	112.1	0.0	93.9	111.3	0.0	100.7	94.0	0.0
8	87.5	110.8	0.0	94.1	110.4	2.6	92.0	105.7	0.0
9	86.9	108.6	0.0	93.5	94.0	2.5	91.3	94.6	0.0
10	-	108.9	0.0	94.3	109.9	1.1	103.4	94.4	0.0

หมายเหตุ : เกณฑ์การยอมรับของร้อยละการคืนกลับเท่ากับ 80 - 120

ตารางที่ 4 แสดงค่าร้อยละของการคืนกลับของปริมาณตะกั่ว แคดเมียม และปรอท จากการเตรียมตัวอย่างโดยวิธี Wet digestion

ลำดับที่	ครีมทาหน้า			โลชั่น			ลิปสติก		
	ร้อยละของการคืนกลับ			ร้อยละของการคืนกลับ			ร้อยละของการคืนกลับ		
	ตะกั่ว	แคดเมียม	ปรอท	ตะกั่ว	แคดเมียม	ปรอท	ตะกั่ว	แคดเมียม	ปรอท
1	106.5	108.8	0.0	106.9	110.6	15.8	110.2	103.9	0.0
2	105.2	109.2	1.2	112.1	110.9	6.4	108.7	105.3	0.0
3	110.0	108.4	1.6	110.6	110.8	11.4	112.3	111.8	0.0
4	109.1	109.1	0.0	113.9	111.6	15.8	113.9	100.0	0.0
5	113.3	111.6	0.0	112.8	111.2	15.8	111.9	111.4	0.0
6	113.5	111.3	1.2	111.1	110.6	6.4	112.9	100.0	0.0
7	111.8	111.7	1.1	111.9	111.6	6.4	111.8	112.0	0.0
8	114.6	111.8	1.6	110.8	111.5	11.4	111.4	110.9	0.0
9	113.0	110.6	1.6	112.3	109.8	11.3	113.6	107.2	0.0
10	113.4	111.0	1.2	111.2	110.1	11.4	110.3	109.3	0.0

หมายเหตุ : เกณฑ์การยอมรับของร้อยละการคืนกลับเท่ากับ 80 - 120

ตารางที่ 5 แสดงค่าร้อยละของการคืนกลับของปริมาณตะกั่ว แคดเมียม และปรอท จากการเตรียมตัวอย่างโดยวิธี Microwave digestion

ลำดับที่	ครีมทาหน้า			โลชั่น			ลิปสติก		
	ร้อยละของการคืนกลับ			ร้อยละของการคืนกลับ			ร้อยละของการคืนกลับ		
	ตะกั่ว	แคดเมียม	ปรอท	ตะกั่ว	แคดเมียม	ปรอท	ตะกั่ว	แคดเมียม	ปรอท
1	98.2	108.2	100.7	105.8	109.4	85.8	97.6	104.8	94.3
2	99.9	106.8	101.3	105.7	104.9	82.3	97.9	105.2	95.9
3	94.9	103.4	103.3	105.9	106.6	86.6	97.4	108.9	100.4
4	96.5	104.4	102.8	104.5	103.8	85.9	100.0	107.0	93.6
5	96.6	105.2	104.2	106.7	104.1	85.8	99.3	109.0	94.7
6	96.7	104.7	105.3	105.3	105.3	82.2	95.1	112.1	96.4
7	100.7	106.5	104.9	104.7	102	82.5	96.1	107.2	96.0
8	96.5	110.5	104.7	104.7	103.5	82.3	98.9	107.0	97.2
9	97.4	105.7	109.6	103.8	101.7	85.9	99.1	106.0	97.6
10	97.2	107.0	102.5	104.4	107.7	82.5	96.6	105.4	97.8

หมายเหตุ : เกณฑ์การยอมรับของร้อยละการคืนกลับเท่ากับ 80 - 120

สรุปผลการทดลอง

จากผลการศึกษาสรุปได้ว่าการเตรียมตัวอย่างสำหรับทดสอบหาปริมาณโลหะหนักในเครื่องสำอาง ได้แก่ ครีมทาหน้า โลชั่น และลิปสติก ด้วยวิธี Dry ashing Wet digestion และ Microwave digestion สามารถใช้ในการเตรียมตัวอย่างเพื่อทดสอบปริมาณตะกั่วและแคดเมียมได้โดยไม่เกิดการสูญหายของโลหะ พิจารณาจากค่าร้อยละของการคืนกลับอยู่ในเกณฑ์ยอมรับที่ร้อยละ ±20 ส่วนการเตรียมตัวอย่างสำหรับทดสอบหาปริมาณปรอทวิธี Microwave digestion เป็นวิธีเดียวที่เหมาะสมโดยมีค่าร้อยละของการคืนกลับอยู่ในเกณฑ์ดังกล่าวข้างต้นเช่นกัน และเนื่องจากวิธี Dry ashing และ Wet digestion ใช้อุณหภูมิสูงในการย่อยสลายสารอินทรีย์ จึงทำให้เกิดการสูญหายของปรอทในตัวอย่างได้ง่าย

ดังนั้นการเลือกวิธีเตรียมตัวอย่างสำหรับทดสอบหาปริมาณโลหะหนักในเครื่องสำอางจึงควรพิจารณาถึงสถานะการกลายเป็นไอของโลหะหนักที่ทดสอบ เนื่องจากอาจเกิดการสูญหายของโลหะหนักที่ต้องการหาปริมาณได้

เอกสารอ้างอิง

Analysis of Food Products. **[Online].** [cite dated 26 July 2011]. Available from internet: http://www.scribd.com/doc/51573729/Analysis-of-Food-Products-116.

Anton Paar. **Instruction manual multiwave 3000.** Austria. 2006.

ASEAN Cosmetic Harmonization. Determination of heavy metals (arsenic, cadmium, lead and mercury) in cosmetic products. **ASEAN Cosmetic Method Thailand (ACM THA 05. - Heavy Metals)** rev.2. 2011.

CEM Corporation. **Microwave digestion applications manual.** U.S.A., 1994.