



การพัฒนาวิธีการตรวจวัดสารหนูในตัวอย่างดินโดยใช้ระบบการไหลร่วมกับ  
อุปกรณ์การแยกสารระเหยแบบไม่ใช้เยื่อเลือกผ่าน

METHOD DEVELOPMENT FOR DETERMINATION OF ARSENIC IN SOIL SAMPLE  
USING MEMBRANELESS VAPORIZATION COUPLED WITH FLOW BASED SYSTEM

สุพัตรา อัญรัมย์

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

2563

การพัฒนาวิธีการตรวจวัดสารหนูในตัวอย่างดินโดยใช้ระบบการไหลร่วมกับ  
อุปกรณ์การแยกสารระเหยแบบไม่ใช้เยื่อเลือกผ่าน



ปริญญานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร  
วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมี  
คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ  
ปีการศึกษา 2563  
ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

METHOD DEVELOPMENT FOR DETERMINATION OF ARSENIC IN SOIL SAMPLE  
USING MEMBRANELESS VAPORIZATION COUPLED WITH FLOW BASED SYSTEM



SUPATTRA YOORAM

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of MASTER OF SCIENCE

(Chemistry)

Faculty of Science, Srinakharinwirot University

2020

Copyright of Srinakharinwirot University

ปริญญานิพนธ์

เรื่อง

การพัฒนาวิธีการตรวจวัดสารหนูในตัวอย่างดินโดยใช้ระบบการไหลร่วมกับ

อุปกรณ์การแยกสารระเหยแบบไม่ใช้เยื่อเลือกผ่าน

ของ

สุพัตรา ออยู่รัมย์

ได้รับอนุมัติจากบัณฑิตวิทยาลัยให้นับเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร

ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมี

ของมหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

(รองศาสตราจารย์ นายแพทย์ฉัตรชัย เอกปัญญาสกุล)

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

คณะกรรมการสอบปากเปล่าปริญญานิพนธ์

..... ที่ปรึกษาหลัก ..... ประธาน

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นवलละออ รัตนวิมานวงศ์)

(อาจารย์ ดร.วรารุณ ดิยพงศ์พัฒนา)

..... ที่ปรึกษาร่วม

..... กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ปิยะดา จิตรตั้งประเสริฐ)

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.เกรียงศักดิ์ ส่งศรีโรจน์)

ชื่อเรื่อง	การพัฒนาวิธีการตรวจวัดสารหนูในตัวอย่างดินโดยใช้ระบบการไหลร่วมกับ
	อุปกรณ์การแยกสารระเหยแบบไม่ใช้เยื่อเลือกผ่าน
ผู้วิจัย	สุพัตรา อยู่รัมย์
ปริญญา	วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต
ปีการศึกษา	2563
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. นवलละออ รัตนวิมานวงศ์
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ปิยะดา จิตรตั้งประเสริฐ

การประยุกต์ใช้ระบบการไหลร่วมกับอุปกรณ์แยกสารระเหยแบบไม่ใช้เยื่อเลือกผ่าน สำหรับการวิเคราะห์ปริมาณสารหนูในดินได้ถูกพัฒนาขึ้น อุปกรณ์แยกสารระเหยนี้ประกอบด้วยคู่มือของถ้วยสารละลายตัวให้ และสารละลายตัวรับ แก๊สอาร์ซีนจะถูกสร้างขึ้นในถ้วยของสารละลายตัวให้ แล้วแพร่ผ่านบริเวณช่องว่างด้านบนของอุปกรณ์ ไปทำปฏิกิริยากับเมอร์คิวริกคลอไรด์ในถ้วยของสารละลายตัวรับเกิดกรดไฮโดรเนียมไอออนขึ้น ทำการติดตามค่าการดูดกลืนแสงที่เปลี่ยนแปลงไปของเมทิลออเรนจ์ที่ 530 nm สำหรับการตรวจวัดสารหนูส่วนที่ละลายออกมาได้ง่าย ตัวอย่างดินจะถูกสกัดด้วยสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ พีเอช 7.5 ด้วยวิธีอัลตราโซนิกส์ ในการตรวจวัดสารหนูอนินทรีย์ทั้งหมดที่ประกอบด้วย As(III) และ As(V) จะต้องทำการเตรียมตัวอย่างโดยใช้ปฏิกิริยารีดักชันของ As(V) ด้วยโพแทสเซียมไฮไดรด์และซีสเทอีนก่อนวิเคราะห์ วิธีการวิเคราะห์ที่พัฒนาขึ้นสามารถวิเคราะห์สารหนูในช่วงความเข้มข้น 0.5 ถึง 4.0 mg·L<sup>-1</sup> สารสกัดทุกชนิดให้ค่าความเป็นเส้นตรง (Coefficient of determination, r<sup>2</sup>) มากกว่า 0.98 ระบบการวิเคราะห์ที่พัฒนาขึ้นให้ค่าต่ำสุดที่ตรวจวัดได้ (LOD, 3SD) เท่ากับ 0.30 mg·L<sup>-1</sup> และให้ค่าต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์ปริมาณได้ (LOQ, 10SD) เท่ากับ 0.36 mg·L<sup>-1</sup> ค่าความเที่ยงของวิธีวิเคราะห์ที่ได้รับจากสารหนูเข้มข้น 2.0 mg·L<sup>-1</sup> (%RSD, n=5) ได้เท่ากับร้อยละ 4.23 ระบบที่พัฒนาขึ้นถูกนำไปประยุกต์ใช้กับตัวอย่างดินที่เก็บมาจาก อำเภอรัตนพิบูลย์ จังหวัดนครศรีธรรมราช และสารอ้างอิงมาตรฐานดิน พบว่าค่าร้อยละการคืนกลับอยู่ในช่วงร้อยละ 99.8 ถึง 106.9

คำสำคัญ : สารหนูในดิน, การสกัดดิน, การตรวจวิเคราะห์ด้วยระบบการไหล

Title	METHOD DEVELOPMENT FOR DETERMINATION OF ARSENIC IN SOIL SAMPLE USING MEMBRANELESS VAPORIZATION COUPLED WITH FLOW BASED SYSTEM
Author	SUPATTRA YOORAM
Degree	MASTER OF SCIENCE
Academic Year	2020
Thesis Advisor	Assistant Professor Nuanlaor Ratanawimarnwong
Co Advisor	Assistant Professor Piyada Jittangprasert

The developed membraneless vaporization unit coupled with flow-based system was investigated for application to the quantitative determination of arsenic in soil. The unit was designed to contain a pair of donor and acceptor reservoirs. Hydride generation of As(III) was occurred in the donor reservoir. The generated arsine gas was diffused across a headspace to react with mercuric chloride in the acceptor reservoir to produce hydronium ion. Subsequently, absorbance change of methyl orange in the acceptor reservoirs was monitored at 530 nm. For determination of the readily soluble arsenic phase, soil sample was extracted with 0.1 M phosphate buffer pH 7.5 by using ultrasonic-assisted extraction method. For determination of total inorganic arsenic including As(III) and As(V), reduction agents of potassium iodide and cysteine were investigated. The reduction was carried out before analysis using the developed flow system. Linear range from 0.5-4.0 mg·L<sup>-1</sup> was obtained for all extractants with good coefficient of determination ( $r^2 > 0.98$ ). The limit of detection (LOD, 3SD) was 0.30 mg·L<sup>-1</sup> and limit of quantitation (LOQ, 10SD) was 0.36 mg·L<sup>-1</sup>. Good precision in term of %RSD of 4.23 was achieved. The developed method was applied to soil samples obtained from Ron-Phibun district, Nakhon Sri Thammarat province, Thailand and the certified reference material. The recoveries were found in the range of 99.8-106.9%.

Keyword : Arsenic in soil Soil extraction Flow-based analysis

## กิตติกรรมประกาศ

ปริญญานิพนธ์นี้สำเร็จได้ด้วยดี เนื่องจากผู้วิจัยได้รับความกรุณาอย่างยิ่งจากผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นवलละออ รัตนวิมานวงศ์ อาจารย์ที่ปรึกษาปริญญานิพนธ์หลัก ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ปิยะดา จิตรตั้งประเสริฐ อาจารย์ที่ปรึกษาปริญญานิพนธ์ร่วม และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.เกรียงศักดิ์ ส่งศรีโรจน์ ที่ให้คำปรึกษา คำแนะนำในการทำงานวิจัย และให้ความช่วยเหลือในการดำเนินงานวิจัยและการเขียนปริญญานิพนธ์นี้ อีกทั้งทำให้ผู้วิจัยได้รับประสบการณ์และความรู้ ผู้วิจัยรู้สึกซาบซึ้ง และขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้

ขอขอบพระคุณอาจารย์วรารุท ดิยพงศ์พัฒนา ประธานกรรมการในการสอบปากเปล่าปริญญานิพนธ์ และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.เกรียงศักดิ์ ส่งศรีโรจน์ กรรมการควบคุมการสอบปากเปล่าปริญญานิพนธ์ ที่กรุณาให้คำแนะนำและชี้แนะข้อบกพร่อง และขอขอบพระคุณคณาจารย์ภาควิชาเคมีทุกท่านที่ได้ถ่ายทอดความรู้ ให้ความเมตตา เอาใจใส่และให้ความช่วยเหลือแก่ผู้วิจัยด้วยดีเสมอมา

ขอขอบพระคุณ บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ และขอขอบคุณภาควิชาเคมีคณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ ที่ให้การสนับสนุนในด้านอุปกรณ์ เครื่องมือ และสถานที่ ตลอดจนเจ้าหน้าที่ห้องปฏิบัติการเคมีทุกท่าน ที่ให้ความช่วยเหลือ ให้แนะนำ และอำนวยความสะดวกแก่ผู้วิจัยตลอดการศึกษาและการทำวิจัย ผู้วิจัยขอขอบพระคุณทุก ๆ ท่านไว้ ณ โอกาสนี้

ปริญญานิพนธ์ฉบับนี้ ขอมอบเป็นเครื่องบูชาพระคุณต่อครอบครัวของผู้วิจัย ผู้วิจัยขอขอบพระคุณและขอน้อมรำลึกถึงพระคุณบิดามารดาที่สนับสนุนในทุกๆด้าน ทำให้ผู้วิจัยประสบความสำเร็จในครั้งนี้ และขอขอบคุณเพื่อนทุกคนที่คอยให้ความช่วยเหลือและกำลังใจเสมอมา

สุพัตรา อยู่รัมย์

## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย .....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ .....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ .....	ช
สารบัญตาราง.....	ฌ
สารบัญรูปภาพ .....	ญ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
ภูมิหลัง .....	1
ความมุ่งหมายของงานวิจัย.....	4
ความสำคัญของงานวิจัย .....	4
ขอบเขตของงานวิจัย .....	4
บทที่ 2 ทบทวนวรรณกรรม.....	6
1. สารหนู.....	6
2. เทคนิคการไหล .....	12
3. การสกัดสารหนูในดิน.....	15
4. วิธีการตรวจวัดปริมาณสารหนู.....	17
5. ประเด็นของงานวิจัยที่พัฒนาขึ้น .....	28
บทที่ 3 วิธีการดำเนินการวิจัย.....	30
1. อุปกรณ์ เครื่องมือ และสารเคมีที่ใช้ในการวิจัย .....	31
2. วิธีดำเนินการวิจัย .....	34
บทที่ 4 ผลการศึกษา .....	40



1. ศึกษาสภาวะการทดลองที่เหมาะสม สำหรับการวิเคราะห์สารหนูในสารสกัดดินชนิดต่างๆ	40
2. ศึกษาการเปลี่ยนสารหนูในรูปของอาร์เซนัท (As(V)) ให้อยู่ในรูปของอาร์เซไนท์ (As(III)) เพื่อการตรวจวัดปริมาณสารหนูอนินทรีย์ทั้งหมด .....	44
3. ศึกษาคุณลักษณะทางการวิเคราะห์ของระบบตรวจวัดปริมาณสารหนู.....	46
4. ศึกษาสารรบกวนที่ส่งผลต่อการตรวจวัดปริมาณสารหนู ได้แก่ $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ และ $\text{Fe}^{3+}$ .....	47
5. ศึกษาผลขององค์ประกอบในดินที่มีต่อการตรวจวัดปริมาณสารหนู .....	48
บทที่ 5 สรุป อภิปรายผล และข้อเสนอแนะ .....	51
บรรณานุกรม .....	55
ภาคผนวก.....	59
ประวัติผู้เขียน.....	73

## สารบัญตาราง

	หน้า
ตาราง 1 ค่ามาตรฐานสารหนู.....	11
ตาราง 2 ลำดับการทำงานของระบบการไหลร่วมกับอุปกรณ์แยกสารระเหยแบบไม่ใช่เยื่อเลือกผ่าน ที่พัฒนาขึ้น.....	36
ตาราง 3 สภาวะการทดลองที่เหมาะสมของระบบการตรวจวัดสารหนูในดิน .....	43
ตาราง 4 ค่าขีดจำกัดความอดทน (Tolerance limit) ของความสามารถของระบบที่พัฒนาขึ้น ...	48
ตาราง 5 ปริมาณสารหนูในตัวอย่างดินที่ได้จากระบบการวิเคราะห์ที่พัฒนาขึ้น.....	50



## สารบัญรูปภาพ

	หน้า
ภาพประกอบ 1 ระบบโพลีเจคชันอะนาไลซิส.....	12
ภาพประกอบ 2 ระบบซีเควนเทียบลินเจคชันอะนาไลซิส.....	13
ภาพประกอบ 3 อุปกรณ์แก๊สตีฟิวชันยูนิต.....	14
ภาพประกอบ 4 อุปกรณ์เพอเวปพอร์เรชันยูนิต.....	14
ภาพประกอบ 5 อุปกรณ์การแยกที่ไม่ต้องอาศัยเยื่อเลือกผ่าน.....	15
ภาพประกอบ 6 ชุดทดสอบสารหนูของ Cherukuri, J., และ Anjaneyulu, Y.....	19
ภาพประกอบ 7 การเปลี่ยนแปลงของออริกคอลลอยด์.....	20
ภาพประกอบ 8 ขั้นตอนของชุดทดสอบสารหนูของ Das, J. และคณะ.....	20
ภาพประกอบ 9 แผนผังของระบบสำหรับการตรวจวัดสารหนูของ Anthemidis, A. N. และคณะ.....	22
ภาพประกอบ 10 แผนผังของระบบสำหรับการตรวจวัดสารหนูของ Rupasinghe และคณะ.....	23
ภาพประกอบ 11 แผนผังของระบบสำหรับการตรวจวัดสารหนูของ Boonjob และคณะ.....	24
ภาพประกอบ 12 แผนผังของระบบสำหรับการตรวจวัดสารหนูของ Butwong และคณะ.....	25
ภาพประกอบ 13 อุปกรณ์แยกสารระเหยแบบไม่ใช้เยื่อเลือกผ่านของ เพชรรัตน์ รักช้าง และคณะ.....	26
ภาพประกอบ 14 ระบบการไหลร่วมกับอุปกรณ์แยกสารระเหยแบบไม่ใช้เยื่อเลือกผ่านของเพชร รัตน์ รักช้าง และคณะ.....	27
ภาพประกอบ 15 ระบบการไหลร่วมกับอุปกรณ์แยกสารระเหยแบบไม่ใช้เยื่อเลือกผ่านที่พัฒนาขึ้น .....	35
ภาพประกอบ 16 ความไวในการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานสารหนูเข้มข้น 0.5 ถึง 4.0 mg L <sup>-1</sup> ในสารสกัดแต่ละชนิด.....	41
ภาพประกอบ 17 กราฟแนวโน้มการศึกษาความเข้มข้นของกรดไฮโดรคลอริก.....	42
ภาพประกอบ 18 กราฟแนวโน้มการศึกษาความเข้มข้นของโซเดียมโบโรไฮไดรด์.....	43

ภาพประกอบ 19 ผลการเปรียบเทียบสัญญาณของ As(III) และ As(V) ก่อนการรีดิวซ์ .....	45
ภาพประกอบ 20 ผลการเปรียบเทียบสัญญาณของ As(III) และ As(V) หลังการรีดิวซ์.....	45
ภาพประกอบ 21 การศึกษาช่วงการใช้งานในช่วงความเข้มข้น 0.1 ถึง 6.0 mg L <sup>-1</sup> .....	46
ภาพประกอบ 22 กราฟมาตรฐานของสารหนูในช่วงความเข้มข้น 0.5 ถึง 6.0 mg L <sup>-1</sup> .....	47
ภาพประกอบ 23 ผลการเปรียบเทียบสัญญาณระหว่างสารละลายมาตรฐานที่เตรียมใน สารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์เข้มข้น 0.1 mol L <sup>-1</sup> กับที่เตรียมในสารสกัดจากดินที่สกัดด้วย สารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์เข้มข้น 0.1 mol L <sup>-1</sup> 6. การประยุกต์ใช้ในตัวอย่างดิน และการประเมิน ความถูกต้องของวิธีการวิเคราะห์.....	49



## บทที่ 1

### บทนำ

#### ภูมิหลัง

สารหนู (Arsenic) เป็นแร่ธาตุที่อยู่ในรูปของสารประกอบในหิน และแหล่งแร่ การปนเปื้อนสารหนูในสิ่งแวดล้อมก่อให้เกิดปัญหาทางด้านสุขภาพของประชากรในพื้นที่ ซึ่งเป็นปัญหาที่พบได้ทั่วโลก สาเหตุที่ทำให้เกิดการแพร่กระจายของสารหนูเข้าสู่สิ่งแวดล้อม ส่วนหนึ่งมาจากกระบวนการตามธรรมชาติ เช่น การถูกกัดเซาะและการผุพังของหิน การระเบิดของภูเขาไฟ และอีกสาเหตุมาจากกิจกรรมของมนุษย์ เช่น การทำเหมืองแร่ การถลุงโลหะ การใช้ยาป้องกันและกำจัดศัตรูพืช นอกจากนี้ยังได้มีการนำสารหนูมาเป็นวัตถุดิบในกระบวนการอุตสาหกรรมหลายประเภท เช่น อุตสาหกรรมผลิตยาฆ่าแมลง การย้อมผ้า อุตสาหกรรมหนัง และน้ำยาถนอมเนื้อไม้ เป็นต้น สาเหตุของการปนเปื้อนของสารหนูที่พบบ่อยและก่อให้เกิดปัญหาสิ่งแวดล้อมมากที่สุดเกิดจากกระบวนการทำเหมืองแร่ (จันทร์เพ็ญ ชูประภาวรรณ, 2537) เนื่องจากทำให้สารหนูที่เคยฝังตัวอยู่ใต้ดินถูกปลดปล่อยออกมาสู่อากาศในรูปของสารหนูอนินทรีย์ ซึ่งสามารถละลายน้ำได้ดี และมีความเป็นพิษสูง โดยสารหนูส่วนนี้เรียกว่าสารหนูที่ละลายออกมาได้ง่าย (Readily soluble As) เมื่อมีการชะล้างหน้าดินเกิดขึ้น ทำให้เกิดการแพร่กระจายสารหนูสู่สิ่งแวดล้อมได้ เกิดการแพร่กระจายได้ในบริเวณกว้างและมีความเข้มข้นของสารหนูปนเปื้อนสูง (ธัญพร พรหมราช, พิสิฐฐ์ เจริญสุดใจ, & สุรเดช พลเสน, 2557) สารหนูเข้าสู่ร่างกายได้โดยการหายใจ และการรับประทานอาหารและน้ำดื่มที่มีการปนเปื้อน การสัมผัสผิวหนัง โดยความเป็นพิษต่อร่างกายนั้นขึ้นอยู่กับปริมาณและรูปแบบของสารหนูที่ร่างกายได้รับ (วิโรจน์ บุญอำนวยวิทยา & นิตินัย ขำมาลัย, 2562) ตัวอย่างผลกระทบจากการปนเปื้อนสารหนูในดินที่ผ่านมา เช่น ในอำเภอร้อน พิบูลย์ จังหวัดนครศรีธรรมราช ซึ่งเป็นพื้นที่ที่อุดมสมบูรณ์ไปด้วยแร่ธาตุ จึงมีการทำเหมืองแร่เกิดขึ้นหลายแห่ง กระบวนการแต่งแร่ทำให้สารหนูแพร่กระจายสู่สิ่งแวดล้อม ในปีพ.ศ.2530 มีการตรวจพบผู้ป่วยหญิงเข้ารับการรักษาด้วยอาการฝ่ามือ และฝ่าเท้ามีตุ่มแข็ง ผิวตัวมีสีดำคล้ำผิดปกติ แพทย์ผู้เชี่ยวชาญให้การวินิจฉัยว่าเป็นโรคมะเร็งผิวหนัง อันเกิดจากพิษสารหนูเรื้อรัง นอกจากนี้มีการเก็บตัวอย่างดินบริเวณบ้านผู้ป่วย พบว่ามีสารหนูปนเปื้อน  $183 \text{ mg kg}^{-1}$  ซึ่งเกินค่ามาตรฐาน (จันทร์เพ็ญ ชูประภาวรรณ, 2537) ต่อมาในปี พ.ศ.2542 มีการศึกษาพฤติกรรมเสี่ยงและแหล่งที่มาของการได้รับสารหนูในเด็กนักเรียน พบว่าพฤติกรรมเสี่ยงในการได้รับสารหนูของนักเรียนได้แก่ การดื่มน้ำที่มีการปนเปื้อนสารหนูและการเล่นหรือสัมผัสกับดินในพื้นที่ที่มีความ

เสี่ยงสูง พบว่าในดินมีการปนเปื้อนสารหนู  $93.34 \text{ mg kg}^{-1}$  (กิตติยา รัชรวงศ์, 2542) ซึ่งยังคงเกินค่ามาตรฐาน สะท้อนให้เห็นว่าแม้เวลาจะผ่านไปแต่ อ.ร้อนพิบูลย์ ยังคงประสบปัญหาการปนเปื้อนสารหนูในสิ่งแวดล้อม และในปีพ.ศ.2557 อ.วังสะพุง จ.เลย บริเวณท้ายเหมืองทองคำ ห้วยเหล็ก มีอัตราการตายของต้นข้าวในนาจำนวนมาก เก็บเกี่ยวผลผลิตข้าวได้น้อยลง และยังพบปัญหาปริมาณน้ำยาฆ่าเชื้อในสวนยางลดลงอีกด้วย ผลการตรวจสอบปริมาณสารหนูในตัวอย่างดินของศูนย์วิจัยน้ำบาดาล บริเวณรอบพื้นที่โครงการเหมืองแร่ทองคำ พบว่ามีปริมาณสารหนูเกินมาตรฐานที่อนุญาตให้มีได้ในพื้นที่เกษตรกรรมตามที่กฎหมายระบุไว้ (ฉันทพร พรหมราช et al., 2557) โดยมาตรฐานคุณภาพดินที่ใช้ประโยชน์เพื่อการอยู่อาศัยและเกษตรกรรมต้องไม่เกิน  $3.9 \text{ mg kg}^{-1}$  และมาตรฐานคุณภาพดินที่ใช้ประโยชน์เพื่อการอื่นนอกเหนือจากการอยู่อาศัยและเกษตรกรรมต้องไม่เกิน  $27 \text{ mg kg}^{-1}$  (ประกาศคณะกรรมการสิ่งแวดล้อมแห่งชาติ เรื่องกำหนดมาตรฐานคุณภาพดิน, 2547) จากความเป็นพิษของสารหนูและปัญหาการปนเปื้อนของสารหนูในสิ่งแวดล้อมที่กล่าวมา จึงจะเห็นได้ว่ามีความจำเป็นในการพัฒนาวิธีวิเคราะห์สารหนูที่มีประสิทธิภาพ เพื่อใช้ในการติดตาม และประเมินระดับความเสี่ยงของสารหนู ซึ่งจะมีประโยชน์ในการควบคุมการปนเปื้อนของสารหนูในดินต่อไป

เทคนิคที่ใช้ในการตรวจวัดปริมาณสารหนูสามารถทำได้หลายเทคนิค เช่น เทคนิคอะตอมมิกแอบซอร์ปชันสเปกโทรสโกปี (Atomic absorption spectrophotometry) เป็นเทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุในตัวอย่าง ในการตรวจวัดปริมาณสารหนูมักจะใช้ร่วมกับการเกิดปฏิกิริยาไฮไดรด์ เพื่อเปลี่ยนสารหนูเป็นแก๊สอาร์ซีน (Arsine,  $\text{AsH}_3$ ) ก่อนทำการตรวจวัดตัวอย่างงานวิจัยเช่น วิธีการวิเคราะห์ปริมาณสารหนูในซากพืชทับถมในดินด้วยเทคนิคอะตอมมิกแอบซอร์ปชันสเปกโทรเมตรีเปรียบเทียบกับเทคนิคอินดักทีฟพลาสมาแมสสเปกโทรเมตรี พบว่าสามารถตรวจวัดปริมาณสารหนูได้ต่ำสุดที่ 23 และ  $1.4 \mu\text{g L}^{-1}$  ตามลำดับ (Frank, Krachler, & Shoty, 2005) แต่ถึงแม้เทคนิคนี้จะให้ผลการวิเคราะห์ที่มีความถูกต้อง แม่นยำ และมีความไวในการวิเคราะห์สูง แต่เครื่องมือที่ใช้มีขนาดใหญ่ และมีราคาสูง อีกทั้งต้องมีความชำนาญในการวิเคราะห์ จึงมีความพยายามพัฒนาวิธีการตรวจวัดปริมาณสารหนูที่ใช้เครื่องมือขนาดเล็ก และราคาประหยัดมากขึ้น ให้ผลการวิเคราะห์ที่มีความถูกต้อง แม่นยำ และมีประสิทธิภาพ เช่น เครื่องยูวีวิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (UV-Visible spectrometer) ซึ่งเป็นเครื่องมือพื้นฐานในห้องปฏิบัติการ ตัวอย่างงานวิจัยเช่น การตรวจวัดปริมาณสารหนู โดยอาศัยการทำปฏิกิริยาระหว่างสารหนูและโพแทสเซียมไอโอไดต์ในสภาวะกรด ได้ผลิตภัณฑ์เป็นไอโอดีน ซึ่งจะเกิดปฏิกิริยากับลูโคมาลาโคห์ กรีน แล้วทำการติดตามวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ลดลงของลูโค

มาลาไคท์ กรีน พบว่าสามารถตรวจวัดปริมาณสารหนูได้ในช่วงความเข้มข้น 0.09 ถึง 0.9 mg L<sup>-1</sup> และตรวจวัดปริมาณสารหนูได้ต่ำสุดที่ความเข้มข้น 0.025 mg L<sup>-1</sup> (Revanasiddappa, Dayananda, & Kumar, 2007) นอกจากนี้ยังมีวิธีที่ง่าย สะดวก และได้รับความนิยมมากคือ การใช้ชุดทดสอบภาคสนาม (Test kits) ซึ่งชุดทดสอบส่วนใหญ่จะทำการวิเคราะห์ด้วยวิธีกัทไซท์ (Gutzeit method) การตรวจวัดจะอาศัยการเปลี่ยนสารหนูเป็นแก๊สอาร์ซีน จากนั้นแก๊สอาร์ซีนจะทำปฏิกิริยากับเมอร์คิวรีโบรไมด์ เมอร์คิวรีคลอไรด์ โกลด์คลอไรด์ หรือซิลเวอร์ไนเตรต เกิดสารประกอบเชิงซ้อนที่มีสีซึ่งสามารถสังเกตได้ด้วยตาเปล่า ยกตัวอย่างเช่น การเปลี่ยนสารหนูเป็นแก๊สอาร์ซีน โดยใช้ผงสังกะสีและกรดไฮโดรคลอริก จากนั้นแก๊สอาร์ซีนที่เกิดขึ้นจะแพร่ขึ้นไปทำปฏิกิริยากับเมอร์คิวรีโบรไมด์บนกระดาษ เกิดสารประกอบเชิงซ้อนสีเหลืองที่สามารถสังเกตได้ด้วยตาเปล่า (Cherukuri & Anjaneyulu, 2005) อย่างไรก็ตามชุดทดสอบสารหนู สามารถตรวจวัดปริมาณสารหนูโดยประมาณค่าในช่วงระดับความเข้มข้น ไม่สามารถบอกเป็นค่าที่ละเอียดแน่นอนได้

การวิเคราะห์ด้วยระบบของไหล (Flow system) เป็นเทคนิคการวิเคราะห์ที่อาศัยปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้น โดยการผสมสารตัวอย่างกับรีเอเจนท์ภายในท่อที่มีการไหลอย่างต่อเนื่องภายในระบบท่อที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางขนาดเล็ก ด้วยอัตราการไหลที่เหมาะสมและคงที่ ก่อนส่งเข้าสู่อุปกรณ์ตรวจวัดแบบต่าง ๆ เช่น การวัดค่าการดูดกลืนแสง การวาวแสง การวิเคราะห์ด้วยวิธีนี้มีข้อดีคือ สามารถรวมขั้นตอนการเตรียมและการตรวจวัดมาไว้ในระบบเดียวกัน สามารถลดการสัมผัสกับสารเคมีของผู้ทำการทดลอง เนื่องจากปฏิกิริยาจะเกิดในระบบปิด อีกทั้งในระบบการไหลจะมีการใช้ปริมาณสารเคมีที่น้อยจึงจะเห็นได้ว่าเหมาะสำหรับนำมาใช้ในการวิเคราะห์สารหนูซึ่งเป็นสารอันตราย และมีการใช้รีเอเจนท์ที่อันตรายในการทำปฏิกิริยา โดยในการตรวจวัดปริมาณสารหนูที่ต้องการเปลี่ยนสารหนูเป็นแก๊สอาร์ซีนจำเป็นต้องมีการใช้อุปกรณ์การแยกสารระเหย ยกตัวอย่างงานวิจัย เช่น การตรวจวัดปริมาณสารหนู โดยประยุกต์ใช้ระบบการไหลร่วมกับอุปกรณ์แยกสารระเหยแบบใช้เยื่อเลือกผ่าน และตรวจวัดด้วยเทคนิคยูวีวิสิเบิลสเปกโทรโฟโตเมทรี ใช้โซเดียมโบโรไฮไดรด์และกรดไฮโดรคลอริกในการเปลี่ยนสารหนูเป็นแก๊สอาร์ซีน และติดตามปริมาณสารหนูได้จากการฟอกจางสีของโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนสจากการถูกรีดิวซ์ด้วยแก๊สอาร์ซีน พบว่าสามารถตรวจวัดปริมาณสารหนูได้ในช่วงความเข้มข้น 0.025 ถึง 2.0 mg L<sup>-1</sup> และตรวจวัดปริมาณสารหนูได้ต่ำสุดที่ความเข้มข้น 0.018 mg L<sup>-1</sup> (Rupasinghe, Cardwell, & Cattrall, 2004) แต่งานวิจัยนี้มีข้อเสียคือมีการใช้อุปกรณ์การแยกสารระเหยแบบใช้เยื่อเลือกผ่าน จึงต้องมีการเปลี่ยนเยื่อเลือกผ่าน เนื่องจากปัญหาการอุดตันของเยื่อเลือกผ่าน



งานวิจัยนี้จึงมีความสนใจที่จะพัฒนาวิธีการตรวจวัดสารหนูในตัวอย่างดินโดยใช้ระบบการไหลร่วมกับอุปกรณ์การแยกสารระเหยแบบไม่ใช้เยื่อเลือกผ่าน ซึ่งเป็นการพัฒนาต่อยอดมาจากระบบการไหลที่พัฒนาไว้เพื่อการวิเคราะห์สารหนูในแหล่งน้ำธรรมชาติเท่านั้น (เพชรรัตน์ รักช้าง, นवलละออ รัตนวิมานวงศ์, & เกรียงศักดิ์ ส่งศรีโรจน์, 2561) วิธีการวิเคราะห์อาศัยการเปลี่ยนสารหนูเป็นแก๊สอาร์ซีน และตรวจวัดแก๊สอาร์ซีนที่เกิดขึ้น โดยใช้ปฏิกิริยาระหว่างแก๊สอาร์ซีนกับเมอร์คิวริกคลอไรด์ในสารละลายที่มีเมทิลออร์แกนอลูมิเนียมอยู่ในขั้นตอนทั้งหมดนี้จะเกิดขึ้นภายในอุปกรณ์แยกสารระเหย ก่อนที่จะดึงสารละลายที่ทำปฏิกิริยาเข้าสู่เครื่องตรวจวัด เพื่อติดตามการเปลี่ยนแปลงค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 530 nm ด้วยเครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ อีกทั้งศึกษาผลของสารสกัดในการสกัดสารหนูจากตัวอย่างดิน สำหรับสกัดสารหนูที่ละลายออกมาได้ง่าย (Readily soluble As) ก่อนนำไปวิเคราะห์ด้วยระบบการไหลที่พัฒนาขึ้น เพื่อการประเมินความเป็นพิษของดิน แล้วประยุกต์ใช้ระบบที่พัฒนาขึ้นในการวิเคราะห์สารหนูในตัวอย่างดินจากแหล่งต่าง ๆ และพัฒนาระบบให้สามารถตรวจวัดปริมาณสารหนูอินทรีย์ทั้งหมดได้

#### ความมุ่งหมายของงานวิจัย

1. เพื่อศึกษาคุณลักษณะทางการวิเคราะห์ของระบบการไหลร่วมกับอุปกรณ์แยกสารระเหยแบบไม่ใช้เยื่อเลือกผ่าน สำหรับวิเคราะห์ปริมาณสารหนูในตัวอย่างดิน
2. เพื่อศึกษาผลของสารสกัดในการสกัดสารหนูจากตัวอย่างดิน
3. เพื่อประยุกต์ใช้ระบบที่พัฒนาขึ้นสำหรับการตรวจวัดปริมาณสารหนูในตัวอย่างดิน

#### ความสำคัญของงานวิจัย

1. ระบบการไหลร่วมกับอุปกรณ์แยกสารระเหยแบบไม่ใช้เยื่อเลือกผ่าน สำหรับตรวจวัดปริมาณสารหนูในตัวอย่างดินได้อย่างละเอียดแม่นยำ และสะดวก
2. ระบบการวิเคราะห์ที่พัฒนาขึ้น สามารถใช้ในการตรวจวัดปริมาณสารหนูในตัวอย่างดิน เพื่อใช้ในการติดตาม และประเมินระดับความเสี่ยงของการปนเปื้อนสารหนูได้

#### ขอบเขตของงานวิจัย

1. ศึกษาสภาวะการทดลองที่เหมาะสม สำหรับการวิเคราะห์สารหนูในสารสกัดดิน
  - 1.1. ชนิดของสารสกัด
  - 1.2. ความเข้มข้นของกรดไฮโดรคลอริกที่ใช้ในการเตรียมแก๊สอาร์ซีน
  - 1.3. ความเข้มข้นของโซเดียมโบโรโรไฮไดรด์ที่ใช้ในการเตรียมแก๊สอาร์ซีน



2. ศึกษาการเปลี่ยนสารหนูในรูปของอาร์เซนิก (As(V)) ให้อยู่ในรูปของอาร์เซนิก (As(III)) เพื่อการตรวจวัดปริมาณสารหนูอนินทรีย์ทั้งหมด
3. ศึกษาคุณลักษณะทางการวิเคราะห์ของระบบตรวจวัดปริมาณสารหนู
  - 3.1. ช่วงความเข้มข้นที่ใช้งาน (Working range)
  - 3.2. ค่าขีดจำกัดต่ำสุดที่ตรวจวัดได้ (Limit of detection, LOD)
  - 3.3. ค่าขีดจำกัดต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์ได้ (Limit of quantitation, LOQ)
  - 3.4. ความเที่ยงของวิธีวิเคราะห์ (Precision, %RSD)
4. ศึกษาสารรบกวนที่ส่งผลต่อการตรวจวัดปริมาณสารหนู ได้แก่  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  และ  $\text{Fe}^{3+}$
5. ศึกษาผลขององค์ประกอบในดินที่มีต่อการตรวจวัดปริมาณสารหนู
6. การประยุกต์ใช้ในตัวอย่างดิน และการประเมินความถูกต้องของวิธีการวิเคราะห์



## บทที่ 2

### บททวนวรรณกรรม

งานวิจัยนี้จะพัฒนาวิธีการตรวจวัดปริมาณสารหนูในตัวอย่างดิน โดยใช้เทคนิคการไหลร่วมกับอุปกรณ์แยกสารระเหยแบบไม่ใช้เยื่อเลือกผ่าน ซึ่งผู้วิจัยได้ทบทวนวรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องตามหัวข้อต่าง ๆ ดังนี้

1. สารหนู
2. เทคนิคการไหล
3. การสกัดสารหนูในดิน
4. วิธีการตรวจวัดปริมาณสารหนู
5. ประเด็นของงานวิจัยที่พัฒนาขึ้น

#### 1. สารหนู

สารหนู (Arsenic; As) เป็นธาตุกึ่งโลหะที่พบมากเป็นลำดับที่ 20 ของโลก มีการนำสารหนูมาใช้ประโยชน์มากมาย เช่น ใช้เป็นวัตถุกึ่งตัวนำ ใช้ในอุตสาหกรรมผลิตยาฆ่าแมลง การย้อมผ้า การทำแก้ว การผลิตอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ อุตสาหกรรมหนัง และน้ำยาถนอมเนื้อไม้ แต่ทั้งนี้สารหนูก็เป็นสารที่มีพิษต่อมนุษย์เช่นกัน ทำให้ระคายเคืองต่อระบบทางเดินอาหาร ผิวหนัง ในบางรายอาจมีอาการทางสมองร่วมด้วย เป็นต้น

##### 1.1. คุณสมบัติทางกายภาพและเคมีของสารหนู

สารหนู (Arsenic; As) เป็นธาตุกึ่งโลหะ มีเลขอะตอม 33 น้ำหนักอะตอม 74.92 จุดเดือด 613 °C จุดหลอมเหลว 814 °C และมีเลขออกซิเดชัน -3, 0, +3 และ +5 สารหนูพบได้ในรูปธาตุบริสุทธิ์ (Elemental form) หรือในรูปสารประกอบ (Arsenic compound) ทั้งสารหนูอินทรีย์ (Organic arsenic) และสารหนูอนินทรีย์ (Inorganic arsenic) อะตอมของสารหนูที่อยู่ในสารประกอบต่าง ๆ นั้นจะพบได้อยู่สองวาเลนซี (Valencies) คือแบบไตรวาเลนต์ (Trivalent; As(III)) ซึ่งจะเรียกว่าอาร์เซไนต์ (Arsenite; As(III)) กับแบบเพนตะวาเลนต์ (Pentavalent; As(V)) ซึ่งจะเรียกว่าอาร์เซเนต (Arsenate; As(V)) โดยสารประกอบของสารหนูในรูป As(III) มีความเป็นพิษมากกว่า As(V) (วิวัฒน์ เอกบูรณะวัฒน์ & สุทธิพัฒน์ วงศ์วิทยวิโชติ, 2556)

## 1.2. แหล่งที่พบสารหนู

สารหนูพบทั่วไปในธรรมชาติ ปนเปื้อนอยู่ในดิน หิน ตะกอน และแหล่งแร่ ซึ่งในธรรมชาติจะพบสารหนูในแร่หลายชนิด โดยจะพบอยู่ในรูปของแร่อาร์ซีโนไฟไรต์มากที่สุด ปริมาณของสารหนูในหินภูเขาไฟพบได้เป็นปริมาณมากถึง  $100 \text{ mg kg}^{-1}$  ส่วนในหินตะกอน เช่น หินปูน หินทราย พบสารหนูน้อยมาก และในแหล่งแร่สามารถพบมากถึง  $15,000 \text{ mg kg}^{-1}$  (วิโรจน์ บุญอำนวยการ & นิตินัย ขำมาลัย, 2562) เมื่อแร่เหล่านี้เมื่อเกิดการผุพังหรือมีการทำลายหิน หรือแร่ หรือมีการถลุงแร่เพื่อสกัดเอาแร่ สารหนูที่เคียงตัวอยู่ใต้ดินจะถูกปลดปล่อยออกมาสู่ผิวดินในรูปของสารหนูอนินทรีย์ซึ่งมีความเป็นพิษสูง และละลายน้ำได้ดี เมื่อมีการชะล้างดินจะส่งผลให้เกิดการแพร่กระจายของสารหนูสู่สิ่งแวดล้อม (ธัญพร พรหมราช et al., 2557)

สารหนูนอกจากปนเปื้อนอยู่ได้ทั่วไปในธรรมชาติ สามารถปนเปื้อนอยู่ในอาหาร เช่น พืชที่ปลูกอยู่ในใกล้แหล่งที่มีการปนเปื้อนสารหนู และสามารถพบการปนเปื้อนอยู่ในระดับต่างๆ ในเนื้ออาหารเอง หรือจากกระบวนการเตรียมอาหาร นอกจากนี้ยังพบสารหนูปนเปื้อนได้ในยาสมุนไพรโบราณ บุหรี่ที่ไม่ได้มาตรฐาน ในทางการเกษตรมีการผสมในยาปราบศัตรูพืชและยาฆ่าแมลง ในทางการแพทย์มีการนำมาใช้เป็นยา ในทางการทหารมีการใช้เป็นส่วนประกอบในอาวุธเคมี ในอุตสาหกรรมเลี้ยงสัตว์มีการนำมาผสมในอาหารเลี้ยงสัตว์ เพื่อเร่งโตและป้องกันโรคลำไส้ ในอุตสาหกรรมเหมืองแร่ ถลุงแร่ หลอมแร่ ซึ่งแร่เหล่านั้นมีสารประกอบสารหนูปนเปื้อนอยู่ด้วย นอกจากนี้สารหนูถูกใช้ผสมโลหะ เช่น ผสมกับตะกั่วในปริมาณเล็กน้อย เพื่อให้ได้โลหะอัลลอยที่มีความแข็ง เพื่อใช้ทำกระสุนและแบตเตอรี่รถยนต์ และยังถูกใช้ในอุตสาหกรรมการผลิตกระจกบางชนิด นำมาใช้เป็นส่วนผสมของน้ำยารักษาเนื้อไม้ ใช้ในกระบวนการรักษาสภาพขนและหนัง และสัตว์สตาฟฟ์ การปนเปื้อนสารหนูในอากาศสามารถเกิดขึ้นได้จากการเผาไหม้ผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียมหรือถ่านหินจากแหล่งที่มีสารหนูปนเปื้อนอยู่ (วิวัฒน์ เอกบูรณะวัฒน์ & สุทธิพัฒน์ วงศ์วิทยวิโชติ, 2556)

## 1.3. พิษของสารหนู

สารหนูในรูปของธาตุบริสุทธิ์มีความเป็นพิษน้อยกว่าสารประกอบสารหนู และสารหนูอนินทรีย์มีความเป็นพิษน้อยกว่าสารหนูอนินทรีย์ โดยสารหนูที่เป็นพิษต่อร่างกายมากที่สุดคือ สารหนูอนินทรีย์ในรูปของ  $\text{As(III)}$  ซึ่งมีคุณสมบัติละลายน้ำได้ดีจึงถูกดูดซึมได้มาก สารหนูสามารถเข้าสู่ร่างกายได้ทางการหายใจ การดูดซึมผ่านลำไส้ และผ่านผิวหนัง ซึ่งความเป็นพิษของสารหนูขึ้นอยู่กับปริมาณและรูปแบบของสารหนู อย่างไรก็ตามร่างกายสามารถขับสารหนูออกได้

เอง เมื่อได้รับสารหนูปริมาณไม่มากนัก (วิโรจน์ บุญอำนวยวิทยา & นิติชัย ขำมาลัย, 2562) อาการเมื่อได้รับสารหนูแบ่งออกเป็น 2 ลักษณะ ได้แก่

1.3.1. พิษเฉียบพลัน หากสัมผัสผิวหนัง อาจกัดกร่อนผิวหนัง และทำให้เกิดการระคายเคือง เกิดผื่นผิวหนังอักเสบ หากสัมผัสดวงตา จะทำให้ระคายเคือง และกัดกร่อนอย่างมาก มีอาการคันตา แสบตา น้ำตาไหล ทำให้เกิดเยื่อぶตาอักเสบ อาจมีอาการตาไม่สู้แสง หรือมองภาพไม่ชัดได้ หากสัมผัสผ่านทางกรกิน อาจเกิดอาการแสบริมฝีปาก รู้สึกตีบภายในลำคอ กลืนลำบาก ต่อมาอาจมีอาการปวดท้อง อาเจียน ถ่ายอุจจาระเป็นสีเหมือนน้ำชาขาวหรือเป็นเลือด นอกจากนี้ยังอาจเกิดกล้ามเนื้อเป็นตะคริว ผิวหนังเย็นขึ้น ในขั้นที่รุนแรงอาจเกิดการชัก และเสียชีวิตได้ภายใน 24 ชั่วโมง และสารหนูในรูปของ As(III) เมื่อถูกกรดจะเกิดเป็นแก๊สอาร์ซีน หากร่างกายได้รับอาจมีอาการปวดศีรษะ คลื่นไส้ แน่นหน้าอก อาจปัสสาวะเป็นเลือด และภาวะไตวายเฉียบพลัน จนถึงอาจเสียชีวิตได้

1.3.2. พิษเรื้อรัง ผลต่อระบบผิวหนัง ได้แก่ เกิดผิวหนังลักษณะหนาและแข็งที่ฝ่ามือ ฝ่าเท้า บางรายเกิดเป็นแผลเรื้อรัง ซึ่งอาจเป็นโรคมะเร็งผิวหนังชนิดต่าง ๆ ได้ นอกจากนี้ยังพบลักษณะผิวหนังสีเข้มคล้ายทองแดงกระจายโดยทั่ว สลับด้วยหย่อมของสีผิวที่อ่อนกว่าปกติ เล็บอาจมีขีดขาวที่เล็บและมีลักษณะเปราะ ผลต่อระบบประสาทคือ มีอาการชาจากความผิดปกติของเส้นประสาท ในบางรายที่รุนแรงอาจมีอาการกล้ามเนื้ออ่อนแอร่วมด้วย ผลต่อระบบทางเดินหายใจส่วนต้นคือ ทำให้เจ็บคอ ไอ และอาจทำให้ผนังกันโพรงจมูกเป็นแผลหรือทะลุได้ และผลต่อระบบอื่น ๆ ได้แก่ ไตวาย ดีซ่าน ตับโต กล้ามเนื้อหัวใจอักเสบ มีผลต่อระบบโลหิต ทำให้เกิดโลหิตจาง นอกจากนี้สารหนูสามารถถ่ายทอดผ่านรกได้ ทำให้มีผลต่อทารกในครรภ์ ทารกมีภาวะน้ำหนักแรกคลอดน้อย หรือเกิดความผิดปกติในครรภ์ได้ (วิโรจน์ บุญอำนวยวิทยา & นิติชัย ขำมาลัย, 2562)

การปนเปื้อนสารหนูในสิ่งแวดล้อมเป็นปัญหาสำคัญที่พบได้ทั่วโลก รวมถึงในประเทศไทยด้วยเช่นเดียวกัน ตัวอย่างการปนเปื้อนสารหนูในประเทศไทยเกิดขึ้นที่ อำเภอรัตนพิบูลย์ จังหวัดนครศรีธรรมราช ซึ่งตั้งอยู่บนแนวสายแร่ กระบวนการแตงแร่ทำให้สารประกอบสารหนูแพร่กระจายสู่สิ่งแวดล้อมทั้งในดิน น้ำ อากาศ พืช และสัตว์ในปริมาณสูง ระดับที่ก่อให้เกิดผลกระทบต่อสุขภาพของประชาชนในพื้นที่ได้ โดยในปีพ.ศ.2530 มีการตรวจพบผู้ป่วยหญิงเข้ารับการรักษาด้วยอาการฝ่ามือ และฝ่าเท้ามีตุ่มแข็ง ผิวตัวมีสีดำน้ำค้ำผิดปกติ จึงได้มีการตั้งขึ้นเนื้อส่งตรวจที่สถาบันโรคผิวหนัง แพทย์ผู้เชี่ยวชาญให้การวินิจฉัยว่าเป็นโรคมะเร็งผิวหนัง อันเกิดจากพิษสารหนูเรื้อรัง จึงได้มีการสอบสวนประวัติ และตรวจวิเคราะห์ผม เล็บ เนื้อเยื่อ และเลือด

พบว่าปริมาณสารหนูสูง และมีการตรวจสอบคนในครอบครัวผู้ป่วย 8 คน พบว่าทุกคนได้รับสารหนูเช่นเดียวกัน นอกจากนี้มีการเก็บตัวอย่างดินบริเวณบ้านของผู้ป่วย พบว่ามีสารหนูปนเปื้อน  $183 \text{ mg kg}^{-1}$  ซึ่งเกินค่ามาตรฐาน (จันทร์เพ็ญ ชูประภาวรณ, 2537) และต่อมาในปี พ.ศ. 2542 กิตติยา รักษ์วงค์ (กิตติยา รักษ์วงค์, 2542) ได้ศึกษาพฤติกรรมเสี่ยงและแหล่งที่มาของการได้รับสารหนูในเด็กนักเรียน พบว่าพฤติกรรมเสี่ยงในการได้รับสารหนูของนักเรียนได้แก่ การดื่มน้ำที่มีการปนเปื้อนสารหนูและการเล่นหรือสัมผัสกับดินในพื้นที่ที่มีความเสี่ยงสูง และเมื่อตรวจวัดสารหนูในแหล่งที่มาของการได้รับสารหนู พบว่าในผิวดินพบการปนเปื้อนสารหนูมากที่สุดเฉลี่ย  $93.34 \text{ mg kg}^{-1}$  ซึ่งเกินค่ามาตรฐาน นอกจากนี้ในตัวอย่างเนื้อสัตว์ในพื้นที่ที่มีความเสี่ยง พบสารหนูสูงสุดในหอยขม และในผักและผลไม้มีการตรวจพบสารหนูเช่นเดียวกัน สะท้อนให้เห็นว่าแม้เวลาการปนเปื้อนของสารหนูในสิ่งแวดล้อมจะมีผลในระยะนาน เช่นที่อำเภอรัตนพิบูลย์ ยังคงประสบปัญหาการปนเปื้อนสารหนูในสิ่งแวดล้อมตั้งแต่ปีพ.ศ. 2530 ถึง พ.ศ. 2542

ปี พ.ศ.2553 ศูนย์วิจัยน้ำบาดาล (ศูนย์สันติภาพและสิทธิมนุษยชนแห่งภาคอีสาน, 2551) ได้วิเคราะห์ตัวอย่างดินบริเวณใกล้กับเหมืองแร่ทองคำห้วยเหล็ก อำเภอวังสะพุง จังหวัดเลย ที่มีการร้องเรียนจากชาวบ้านทางท้ายเหมืองว่า ชาวบ้านตายเป็นจำนวนมาก และเก็บเกี่ยวผลผลิตได้น้อยลง และมีการร้องเรียนจากชาวสวนยางพาราในพื้นที่โดยรอบว่าน้ำยางพาราลดลงจากปกติ จากการวิเคราะห์ตัวอย่างดินของศูนย์วิจัยน้ำบาดาล บริเวณรอบพื้นที่โครงการแหล่งแร่ทองคำ พบว่าดินบริเวณดังกล่าวมีปริมาณสารหนูเกินมาตรฐานของสารหนูที่อนุญาตให้มีได้ในพื้นที่เกษตรกรรมที่กฎหมายระบุไว้ สรุปได้ว่าบริเวณใกล้การทำเหมืองแร่ทองคำมีการปนเปื้อนของสารหนูในปริมาณสูง ส่งผลกระทบต่อสุขภาพของมนุษย์และระบบนิเวศ และในปีพ.ศ.2557 ณัฐวิวัฒน์ พลเวียง และศรัณย์ เกียรติมาลีสถิตย์ (ณัฐวิวัฒน์ พลเวียง & ศรัณย์ เกียรติมาลีสถิตย์, 2557) ได้ศึกษาปริมาณของสารหนูในตะกอนดิน และหอยฝาดเดียวใน ตำบลห้วยเหล็ก อำเภอวังสะพุง จังหวัดเลย เลือกพื้นที่บริเวณลำห้วยเหล็กซึ่งเป็นลำห้วยที่เป็นจุดปล่อยน้ำเสียของบ่อบำบัดกากตะกอนของเหมืองแร่ทองคำ โดยเก็บตัวอย่างทั้งในช่วงฤดูหนาว ฤดูร้อน และฤดูฝน บริเวณที่เก็บคือ ต้นน้ำ กลางน้ำ และปลายน้ำ มีการปนเปื้อนของสารหนูในตะกอนดินบริเวณจุดเก็บตัวอย่างอ้างอิง ปริมาณสารหนูที่พบมากที่สุดพบมากในตะกอนดินบริเวณจุดเก็บตัวอย่างต้นน้ำ ครอบคลุมทั้ง 3 ฤดูกาล เนื่องจากจุดเก็บตัวอย่างดังกล่าวอยู่ใกล้กับบ่อกักเก็บตะกอนของเหมืองแร่ทองคำกัณฑ์ฟ้า ส่วนบริเวณกลางน้ำ และปลายน้ำเป็นพื้นที่เกษตรกรรม

ปี พ.ศ. 2557 นันทวรรณ อุ้นจางวาง (นันทวรรณ อุ้นจางวาง, 2557) ได้ศึกษาการปนเปื้อนสารหนูในดินตะกอนบริเวณคลองอู่ตะเภา จังหวัดสงขลา ซึ่งบริเวณดังกล่าวมีการใช้

ประโยชน์จากน้ำในคลองคูตะเภา ทั้งเพื่อการคมนาคม การผลิตน้ำประปา อุตสาหกรรม และการทำการเกษตรตลอดจนเป็นแหล่งรองรับน้ำทิ้งจากชุมชนและโรงงานอุตสาหกรรม สารหนูที่อยู่ในดินสามารถแพร่กระจายสู่แหล่งน้ำและดิน โดยการชะล้างและพัดพาโดยน้ำฝน การเก็บตัวอย่างเก็บในฤดูแล้ง ฤดูฝนที่ฝนตกน้อย และฤดูฝนที่ฝนตกมาก พบว่าสารหนูปนเปื้อนในดิน 3.87-17.96 3.00-15.11 และ 5.80-16.25 mg kg<sup>-1</sup> ตามลำดับ ซึ่งสูงกว่าค่ามาตรฐานของสำนักจัดการกากของเสียและสารอันตราย และในปีเดียวกัน ธนยพร พรหมราช และคณะ (ธนยพร พรหมราช et al., 2557) ได้ศึกษาการดูดซับสารหนูในดินที่ปนเปื้อนโดยหญ้ากีนีสีม่วง การวิจัยนี้เป็นการศึกษาในเรื่องทดลอง ศึกษาถึงประสิทธิภาพของหญ้ากีนีสีม่วงในการดูดซับสารหนูจากดินที่มีการปนเปื้อน 2 แหล่ง ได้แก่ ดินสังเคราะห์ที่นำมาจากแปลงทดลองของคณะเกษตรศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น และดินจากท้ายเหมืองแร่ ของเหมืองทอง บริษัททุ่งคำจำกัด ตำบลเขาหลวง อำเภอวังสะพุง จังหวัดเลย พบว่าเมื่อนำหญ้ากีนีสีม่วงไปปลูกในดินท้ายเหมืองในเรือนทดลอง สามารถอยู่รอดได้ตลอด 90 วัน และสามารถดูดซับสารหนูที่ส่วนรากมากกว่าส่วนลำต้น และใบทุกระยะเวลาเก็บตัวอย่าง เมื่อพิจารณาประสิทธิภาพการดูดซับสารหนูของหญ้ากีนีสีม่วงพบว่าหญ้ากีนีสีม่วงไม่สามารถใช้บำบัดดินที่ปนเปื้อนสารหนูได้ ฉะนั้น เมื่อนำหญ้ากีนีสีม่วงไปใช้เป็นหญ้าอาหารสัตว์ ควรที่จะระมัดระวังและหลีกเลี่ยงไม่นำไปปลูกในดินที่ปนเปื้อนสารหนู เช่น ท้ายเหมืองแร่ เนื่องจากหญ้ากีนีสีม่วงดูดซับสารหนูที่ส่วนลำต้นและใบเกินมาตรฐานที่ให้สัตว์ได้ในอาหาร สะท้อนให้เห็นว่าการที่มีสารหนูปนเปื้อนในดินส่งผลกระทบต่อระบบนิเวศ

#### 1.4. ค่ามาตรฐานสารหนู

จากความเป็นพิษของสารหนูและปัญหาการปนเปื้อนของสารหนูในสิ่งแวดล้อมองค์กรต่าง ๆ จึงได้มีการกำหนดค่ามาตรฐานสารหนูเพื่อควบคุมความเป็นพิษ การปนเปื้อน และการแพร่กระจายของสารหนู โดยค่ามาตรฐานสารหนูแสดงดังตาราง 1 (World Health Organization, 2018; ประกาศกระทรวงสาธารณสุข เรื่อง อาหารในภาชนะในบรรจุที่ปิดสนิท, 2556; ประกาศกระทรวงอุตสาหกรรม เรื่อง กำหนดมาตรฐานควบคุมการระบายน้ำทิ้งจากโรงงาน, 2560; ประกาศคณะกรรมการสิ่งแวดล้อมแห่งชาติ เรื่องกำหนดมาตรฐานคุณภาพดิน, 2547)



ตาราง 1 ค่ามาตรฐานสารหนู

องค์กร	แหล่งที่พบ	ค่ามาตรฐานสารหนู
องค์การอนามัยโลก	น้ำอุปโภค	ไม่เกิน 0.05 mg L <sup>-1</sup>
	น้ำบริโภค	ไม่เกิน 0.01 mg L <sup>-1</sup>
กรมควบคุมมลพิษ	น้ำอุปโภค	ไม่เกิน 0.05 mg L <sup>-1</sup>
	น้ำบริโภค	ไม่เกิน 0.01 mg L <sup>-1</sup>
	ดินที่ใช้ประโยชน์เพื่อการอยู่อาศัย และเกษตรกรรม	ไม่เกิน 3.9 mg kg <sup>-1</sup>
	ดินที่ใช้ประโยชน์เพื่อการอื่น นอกเหนือจากการอยู่อาศัยและ เกษตรกรรม	ไม่เกิน 27 mg kg <sup>-1</sup>
กระทรวงสาธารณสุข	อาหาร	ไม่เกิน 2.00 mg kg <sup>-1</sup>
กระทรวงอุตสาหกรรม	น้ำทิ้งจากการประกอบ กิจการโรงงาน	ไม่เกิน 0.25 mg L <sup>-1</sup>

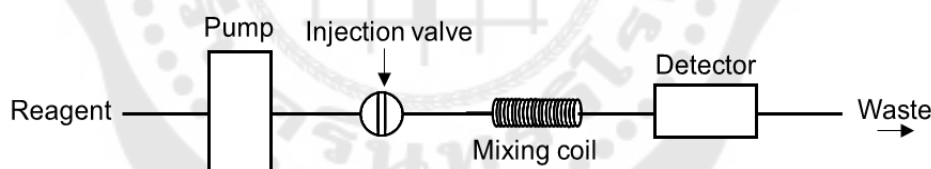
จากข้อมูลความเป็นพิษของสารหนูและปัญหาการปนเปื้อนของสารหนูในสิ่งแวดล้อมที่กล่าวมา จำเป็นต้องมีการพัฒนาวิธีการตรวจวัดปริมาณสารหนู เพื่อใช้ในการช่วยติดตาม เฝ้าระวัง และประเมินระดับความเสี่ยงของสารหนู โดยเฉพาะสารหนูอนินทรีย์มีคุณสมบัติละลายน้ำได้ดี จึงทำให้มีโอกาสในการปนเปื้อนในธรรมชาติและดูดซึมเข้าสู่ร่างกายได้ง่าย ดังนั้นผู้วิจัยจึงมีความสนใจที่จะพัฒนาวิธีการตรวจวัดสารหนูในตัวอย่างดิน เพื่อใช้ในการช่วยประเมินระดับความเสี่ยงของสารหนู และซึ่งจะมีประโยชน์ในการควบคุมการปนเปื้อนของสารหนูต่อไป

## 2. เทคนิคการไหล

การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการไหล เป็นวิธีการวิเคราะห์ที่อาศัยพื้นฐานของการไหลแบบอัตโนมัติที่สามารถปรับลดปริมาณการใช้รีเอเจนต์ ซึ่งในงานวิจัยนี้อาศัยหลักการของเทคนิคการไหลที่สำคัญประกอบด้วย 2 เทคนิคคือ โฟลอิเจคชันอะนาลิซิส (Flow injection analysis, FIA) และซีควนเชียลอินเจคชันอะนาลิซิส (Sequential injection analysis, SIA)

### 2.1. เทคนิคโฟลอิเจคชันอะนาลิซิส

เทคนิคโฟลอิเจคชันอะนาลิซิส (Flow injection analysis, FIA) ได้รับการเสนอเป็นครั้งแรกโดย Ruzicka, J. และ Hansen, E. H. (Ruzicka & Hansen, 1975) เป็นเทคนิคการวิเคราะห์ทางเคมีซึ่งอาศัยหลักการฉีดสารละลายตัวอย่างเข้าไปทางวาล์ว (Injection valve) ในปริมาตรระดับ  $\mu\text{L}$  เข้าสู่กระแสตัวพา (Carrier stream) ซึ่งอาจเป็นรีเอเจนต์ ตัวทำละลาย หรือสารละลายบัฟเฟอร์ ซึ่งไหลอย่างต่อเนื่องภายในระบบท่อที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางขนาดเล็กด้วยอัตราการไหลที่เหมาะสมและคงที่ การพาสารเหล่านี้เข้าสู่ระบบจะอาศัยปั๊ม (Peristaltic pump) ท่อนของสารละลายตัวอย่างจะเกิดการกระจายตัวในขณะที่ไหลไปตามท่อและเกิดการผสมในท่อผสม (Mixing coil) กับสารตัวพาที่เป็นรีเอเจนต์ที่เหมาะสมจะเกิดปฏิกิริยาเคมีขึ้น ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจะถูกพาไปสู่ตัวตรวจวัด (Detector) ต่อไป ดังแสดงในภาพประกอบ 1



ภาพประกอบ 1 ระบบโฟลอิเจคชันอะนาลิซิส

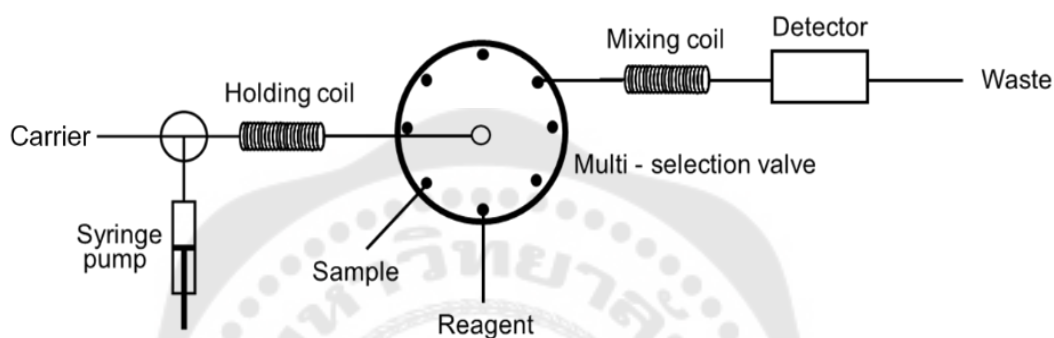
ที่มา: เพชรรัตน์ รักช้าง, นवलละออ รัตนวิมานวงศ์, & เกรียงศักดิ์ สงศรีโรจน์. (2561). การพัฒนาอุปกรณ์แยกสารระเหยแบบไม่ใช้เยื่อเลือกผ่านแบบใหม่ร่วมกับเทคนิคการไหลสำหรับวิเคราะห์ปริมาณสารหนู. (ปริญญาณิพนธ์ปริญญามหาบัณฑิต), มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ, กรุงเทพฯ.

### 2.2. เทคนิคซีควนเชียลอินเจคชันอะนาลิซิส

เทคนิคซีควนเชียลอินเจคชันอะนาลิซิส (Sequential injection analysis, SIA) เป็นวิธีที่ถูกพัฒนามาจากเทคนิค FIA ให้มีความอัตโนมัติมากกว่า ซึ่งระบบ SIA จะใช้คอมพิวเตอร์ควบคุมไซริงค์ปั๊ม (Syringe pump) ให้ดูดสารที่ต้องการผ่านมัลติโพซิชั่นซีเลกชันวาล์ว (Multi-



selection valve) โดยจะดูดสารเข้ามาเป็นลำดับพักไว้หรือเตรียมสารที่ต้องการวิเคราะห์ที่ท่อพัก (Holding coil) แล้วผลักดันไปผสมกันที่ท่อผสม (Mixing coil) แล้วผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจะถูกพาไปสู่ตัวตรวจวัด (Detector) ต่อไป ดังแสดงในภาพประกอบ 2 การใช้เทคนิค SIA ช่วยในการปฏิบัติงานง่ายขึ้นเพราะทำงานเป็นระบบอัตโนมัติควบคุมด้วยคอมพิวเตอร์ สามารถลดปริมาณการใช้รีเอเจนต์ลงได้มากกว่าวิธี FIA อีกทั้งทำให้ลดปริมาณของเสียที่เกิดขึ้นด้วย



ภาพประกอบ 2 ระบบซีคอนเวียลอินเจกชันอะนาไลซิส

ที่มา: เพชรรัตน์ รักช้าง, นवलละออ รัตนวิมานวงศ์, & เกรียงศักดิ์ ส่งศรีโรจน์. (2561).

การพัฒนาอุปกรณ์แยกสารระเหยแบบไม่ใช้เยื่อเลือกผ่านแบบใหม่ร่วมกับเทคนิคการไหลสำหรับวิเคราะห์ปริมาณสารหนู. (ปริญญาานิพนธ์ปริญญาามหาบัณฑิต), มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ, กรุงเทพฯ.

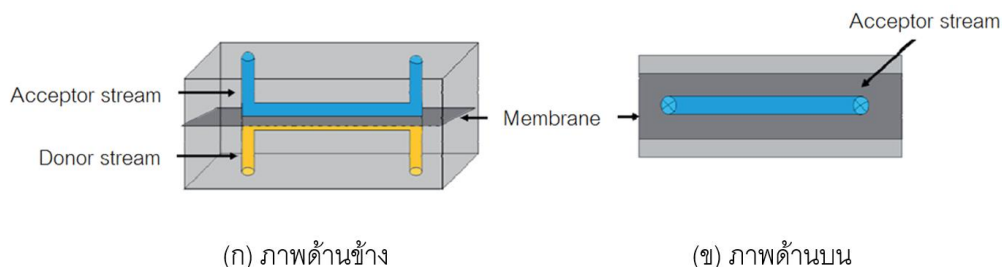
การแยกสารที่ต้องการวิเคราะห์ในสถานะแก๊สที่นำมาประยุกต์ใช้ร่วมกับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการไหลนั้น แบ่งออกเป็น 2 เทคนิคคือ การแยกที่อาศัยเยื่อเลือกผ่าน และการแยกที่ไม่อาศัยเยื่อเลือกผ่าน

### 2.3.1. เทคนิคการแยกที่อาศัยเยื่อเลือกผ่าน (Membrane based separation)

หลักการของการแยกด้วยเทคนิคนี้จะอาศัยความจำเพาะของสารที่ต้องการวิเคราะห์ที่สามารถแพร่ผ่านเยื่อเลือกผ่านได้เท่านั้น ซึ่งสำหรับเทคนิคการแยกสารที่ต้องอาศัยเยื่อเลือกผ่านนี้สามารถแบ่งออกเป็น 2 แบบ ตามอุปกรณ์ที่ใช้ ได้แก่

2.3.1.1. แก๊สดีฟฟิวชัน (Gas diffusion, GD) สารตัวอย่างถูกนำเข้าสู่อุปกรณ์ผ่านทางกระแสตัวให้ (Donor stream) จากนั้นมีเพียงสารที่ต้องการวิเคราะห์เท่านั้นที่สามารถแพร่ผ่านเยื่อเลือกผ่านเพื่อเข้าสู่กระแสของตัวรับ (Acceptor stream) จากนั้นสารละลาย

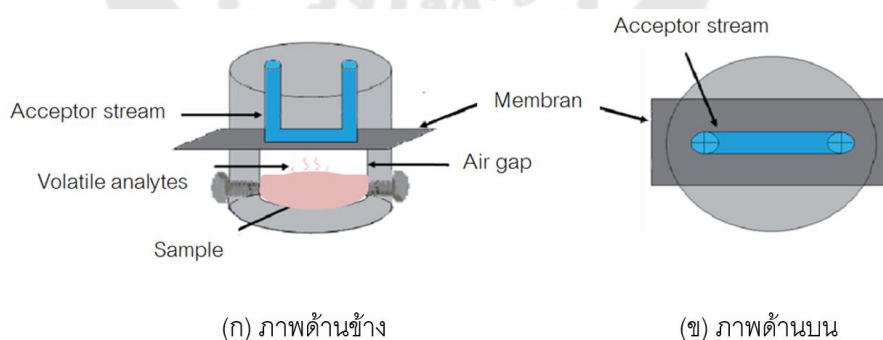
ตัวรับจะไหลไปสู่เครื่องตรวจวัดเพื่อทำการวิเคราะห์ต่อไป อุปกรณ์แก๊สดีฟิวชันยูนิต แสดงดังภาพประกอบ 3



ภาพประกอบ 3 อุปกรณ์แก๊สดีฟิวชันยูนิต

ที่มา : Choengchan, N., Mantim, T., Wilairat, P., & Dasgupta, P. K. (2006). A membraneless gas diffusion unit: Design and its application to determination of ethanol in liquors by spectrophotometric flow injection. *Analytica Chimica Acta*, 579, 33-37.

2.3.1.2. เพอแวปพอเรชัน (Pervaporation, PV) เป็นการแยกที่ถูกพัฒนาขึ้นมาเพื่อแก้ปัญหาที่เกิดขึ้นกับเทคนิคแก๊สดีฟิวชัน ที่มักเกิดการอุดตันของเยื่อเลือกผ่าน โดยเฉพาะในกรณีที่มีตัวอย่างมีสารแขวนลอยปนอยู่ ดังนั้นอุปกรณ์การแยกสำหรับเทคนิคเพอแวปพอเรชันนี้ได้ถูกออกแบบให้มีช่องว่าง (Air gap) ระหว่างตัวอย่างและเยื่อเลือกผ่าน อุปกรณ์เพอแวปพอเรชันยูนิต แสดงดังภาพประกอบ 4

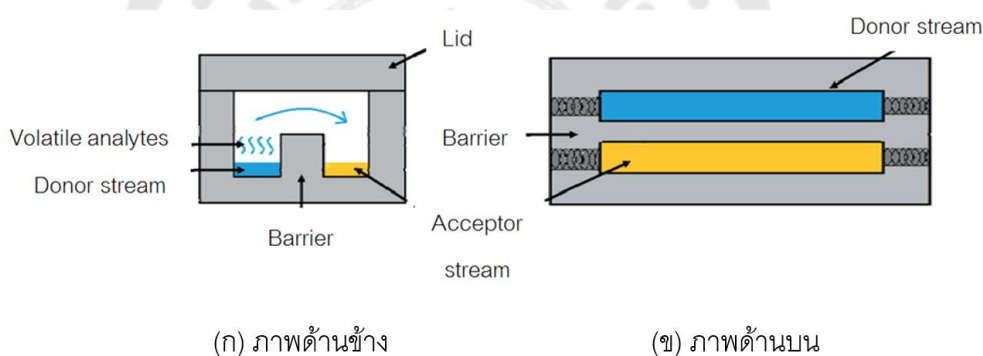


ภาพประกอบ 4 อุปกรณ์เพอแวปพอเรชันยูนิต

ที่มา : Choengchan, N., Mantim, T., Wilairat, P., & Dasgupta, P. K. (2006). A membraneless gas diffusion unit: Design and its application to determination of ethanol in liquors by spectrophotometric flow injection. *Analytica Chimica Acta*, 579, 33-37.

### 2.3.2. เทคนิคการแยกที่ไม่ต้องอาศัยเยื่อเลือกผ่าน (Membraneless separation)

หลักการของการแยกด้วยเทคนิคนี้คือ สารที่ต้องการวิเคราะห์สามารถระเหยได้ง่าย โดยส่วนที่เป็นไอของสารที่ต้องการวิเคราะห์นี้จะระเหยจากสารตัวอย่างแล้วสะสมอยู่บริเวณช่องว่าง จากนั้นไอของสารที่ต้องการวิเคราะห์จะแพร่เข้าไปทำปฏิกิริยากับกระแสของตัวรับ และผ่านเข้าสู่ตัวตรวจวัดเพื่อทำการวิเคราะห์ต่อไป อุปกรณ์วิเคราะห์ที่ไม่อาศัยเยื่อเลือกผ่าน (Membraneless separation unit) แสดงดังภาพประกอบ 5 ข้อดีสำหรับเทคนิคการแยกนี้คือไม่ต้องใช้เยื่อเลือกผ่านจึงทำให้ไม่มีปัญหาด้านการอุดตันและยังเป็นการลดค่าใช้จ่ายในการวิเคราะห์ อีกทั้งยังมีรายงานวิจัยพบว่าเทคนิคการแยกที่ไม่ต้องอาศัยเยื่อเลือกผ่านนี้ยังมีระบบการถ่ายเทมวลที่ดีกว่าเทคนิคการแยกที่อาศัยเยื่อเลือกผ่าน นอกจากนี้ยังสามารถใช้วิเคราะห์สารตัวอย่างได้ทั้งสถานะของแข็ง, ของเหลวหรือของเหลวหนืด (Choengchan, Mantim, Wilairat, & Dasgupta, 2006)



ภาพประกอบ 5 อุปกรณ์การแยกที่ไม่ต้องอาศัยเยื่อเลือกผ่าน

ที่มา : Choengchan, N., Mantim, T., Wilairat, P., & Dasgupta, P. K. (2006). A membraneless gas diffusion unit: Design and its application to determination of ethanol in liquors by spectrophotometric flow injection. *Analytica Chimica Acta*, 579, 33-37.

### 3. การสกัดสารหนูในดิน

รูปแบบของสารหนูสามารถเกิดการเปลี่ยนแปลงได้ตามสภาพแวดล้อม ดังนั้นค่าความเข้มข้นทั้งหมดของสารหนูในดินเพียงอย่างเดียวไม่สามารถบ่งชี้ถึงอันตราย และการแพร่กระจายของสารหนูเข้าสู่สิ่งแวดล้อม รวมไปถึงการดูดซึมสารหนูของสิ่งมีชีวิตได้ เนื่องจากสารหนูที่อยู่ในรูปแบบที่แตกต่างกันจะมีคุณสมบัติการละลายที่แตกต่างกัน ส่งผลให้การแพร่กระจายของสารหนูเข้าสู่สิ่งแวดล้อม และการดูดซึมสารหนูเข้าสู่ร่างกายก็แตกต่างกัน โดยในธรรมชาติ เมื่อเกิดการผุ

ก่อนหรือมีการทำลายหินหรือแร่ สารหนูที่เคยฝังตัวอยู่ที่ดินจะถูกปลดปล่อยออกมาสู่ผิวดินในรูปของสารหนูอนินทรีย์ และเมื่อมีการชะล้างดินจะส่งผลให้เกิดการแพร่กระจายสารหนูสู่สิ่งแวดล้อม สารหนูส่วนนี้เรียกว่าสารหนูที่ละลายออกมาได้ง่าย (Readily soluble As) ซึ่งเป็นสารหนูส่วนที่ดูดซับอยู่บนพื้นผิวของดิน และง่ายต่อการดูดซึมเข้าสู่ร่างกาย ส่วนสารหนูที่ละลายออกมาได้ยากหรือยากต่อการสกัด สารหนูส่วนนี้แทบจะไม่มีอันตรายต่อสิ่งแวดล้อม ซึ่งสารสกัดชนิดต่าง ๆ สามารถสกัดและบอกถึงปริมาณสารหนูที่มีอยู่ในรูปแบบต่าง ๆ กันได้

ตัวอย่างงานวิจัยที่มีการศึกษาสารสกัดในการสกัดสารหนูในดิน เช่น ในปีค.ศ. 1975 Yamamoto, M. (Yamamoto, 1975) มีการศึกษาการตรวจวัดสารหนูในตะกอน ในงานวิจัยใช้สารละลายฟอสเฟตบัพเฟอร์ต่าง ๆ เป็นสารสกัด ซึ่งฟอสเฟตบัพเฟอร์ถูกเลือกเป็นสารสกัดสารหนูเป็นอันดับแรกๆ ด้วยคุณสมบัติที่คล้ายกันของฟอสเฟตกับสารหนู และทำการสกัดด้วยการเขย่า พบว่าการใช้สารละลายฟอสเฟตบัพเฟอร์เป็นสารสกัดมีประสิทธิภาพในการสกัดสารหนู ให้ผลร้อยละการคืนกลับที่ดี ในปีค.ศ. 1979 Tessie, A. และคณะ (Tessie, Campbell, & Bisson, 1979) ศึกษาขั้นตอนการวิเคราะห์ที่เกี่ยวข้องกับการสกัดโลหะแบบลำดับขั้น พัฒนาขึ้นสำหรับการแยกโลหะส่วนต่าง ๆ ในตะกอน โดยการใช้สารละลายโซเดียมอะซิเตตบัพเฟอร์เป็นสารสกัดที่ได้รับความนิยมใช้ในการสกัด มีประสิทธิภาพในการสกัดสารหนู ต่อมาในปีค.ศ. 2003 Rodriguez, R.R. และคณะ (Rodriguez, Basta, Casteel, & Armstrong, 2003) มีวัตถุประสงค์ของการศึกษา เพื่อตรวจวัดปริมาณสารหนูที่สามารถดูดซึมเข้าสู่ร่างกายได้ จากดินที่ปนเปื้อนและของเสียที่เป็นของแข็ง สารหนูที่สามารถดูดซึมเข้าสู่ร่างกายได้นั้น รวมไปถึงสารหนูส่วนที่ละลายได้ง่ายและดูดซับอยู่บนพื้นผิวของดิน โดยในงานวิจัยนี้ใช้น้ำ สารละลายโซเดียมอะซิเตตบัพเฟอร์ และสารละลายฟอสเฟตบัพเฟอร์เป็นสารสกัด ทำการสกัดด้วยการเขย่า 1 ชั่วโมง แล้ววิเคราะห์ด้วยเทคนิคอินดักทีฟพลาสมาสเปกโทรเมทรี (ICP) พบว่าการสกัดด้วยสารละลายฟอสเฟตบัพเฟอร์ สามารถสกัดสารหนูให้ผลร้อยละการคืนกลับที่ดีที่สุด และในปีค.ศ. 2007 Yuan, C. G. และคณะ (Yuan, He, Gao, Lu, & Jiang, 2007) ได้ประเมินวิธีการสกัดสารหนูในดินที่มีมลพิษ โดยวิเคราะห์ด้วยเทคนิค HPLC-HG-AFS วิธีการสกัดที่ประเมินประกอบด้วย การสกัดด้วยการเขย่า การสกัดด้วยอัลตราโซนิคส์ และการสกัดด้วยไมโครเวฟ อีกทั้งได้ทำการทดสอบการสกัดสารหนูในดิน โดยใช้น้ำและฟอสเฟตบัพเฟอร์เป็นสารสกัดสำหรับการสกัดของสารหนูในดิน เพื่ออธิบายถึงสารหนูส่วนที่พืชดูดซึม ในส่วนของวิธีการสกัด พบว่าการสกัดด้วยไมโครเวฟมีประสิทธิภาพที่สุด รองลงมาคือการสกัดด้วยอัลตราโซนิคส์ และสุดท้ายคือการสกัดด้วยการเขย่า

และถึงแม้การสกัดด้วยไมโครเวฟจะมีประสิทธิภาพที่สุด แต่มีข้อเสียคือ มีขั้นตอนที่ยุ่งยาก ในส่วนของสารสกัด พบว่าฟอสเฟตบัพเฟอร์ให้ผลร้อยละการคืนกลับที่ดีกว่าน้ำในทุกวิธีการสกัด

การศึกษาผลของสารสกัดในการสกัดสารหนูจากตัวอย่างดิน ผู้วิจัยได้เลือกตัวแทนสารสกัดที่จะใช้ในการสกัดสารหนูส่วนที่ละลายออกมาได้ง่าย ซึ่งเป็นสารหนูที่ง่ายต่อการดูดซึมเข้าสู่ร่างกาย ก่อนนำไปวิเคราะห์ด้วยระบบการไหลที่พัฒนาขึ้น เพื่อใช้ในการตรวจวัดปริมาณสารหนูในดิน ประกอบด้วย น้ำ สารละลายโซเดียมอะซิเตตบัพเฟอร์ และสารละลายฟอสเฟตบัพเฟอร์ โดยใช้วิธีการสกัดด้วยอัลตราโซนิคส์ ซึ่งมีขั้นตอนในการดำเนินงานที่ง่าย และมีประสิทธิภาพในการสกัด

#### 4. วิธีการตรวจวัดปริมาณสารหนู

เทคนิคที่ใช้ในการตรวจวัดปริมาณสารหนู สามารถทำได้หลายเทคนิค เช่น อะตอมมิคแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตเมทรี (Atomic spectrophotometry) อินดักทีฟพลาสมาแมสสเปกโทรเมทรี (Inductively coupled plasma mass spectrometry) เทคนิคเหล่านี้ให้ผลการวิเคราะห์ที่มีความถูกต้อง แม่นยำ มีประสิทธิภาพและความไวในการวิเคราะห์สูง แต่เครื่องมือที่ใช้มีขนาดใหญ่ และมีราคาสูง อีกทั้งผู้วิเคราะห์ต้องมีความชำนาญในการวิเคราะห์ จึงมีงานวิจัยที่เลือกใช้เทคนิคอื่นที่เครื่องมือมีขนาดเล็ก และราคาประหยัดมากขึ้น เช่น การใช้เทคนิคยูวีวิสิเบิลสเปกโทรสโกปี และชุดทดสอบภาคสนาม

##### 4.1. เทคนิคยูวีวิสิเบิลสเปกโทรสโกปี

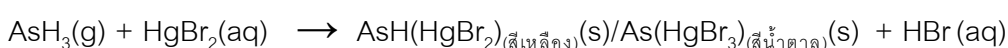
ปี ค.ศ. 2007 Revanasiddappa, H. D. และคณะ (Revanasiddappa et al., 2007) ได้ตรวจวัดสารหนูในตัวอย่างแหล่งน้ำธรรมชาติ ดิน ผักโขม และมะเขือเทศ โดยอาศัยการทำปฏิกิริยาระหว่างสารหนูและโพแทสเซียมไอโอไดต์ในสภาวะกรด ได้ผลิตภัณฑ์เป็นไอโอดีนซึ่งจะถูกออกซิไดซ์ด้วยลูโคมาลาไคท์กรีน (Leucomalachite Green) แล้วทำการติดตามวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ลดลงของลูโคมาลาไคท์กรีนที่ความยาวคลื่น 617 nm พบว่าสามารถตรวจวัดปริมาณสารหนูได้ในช่วงความเข้มข้น 0.09 ถึง 0.9 mg L<sup>-1</sup> และตรวจวัดปริมาณสารหนูได้ต่ำสุดที่ความเข้มข้น 0.025 mg L<sup>-1</sup> ในปีต่อมา ปี ค.ศ. 2008 Pasha, C. และ Narayana, B. (Pasha & Narayana, 2008) ได้ตรวจวัดสารหนูในตัวอย่างน้ำบาดาล น้ำประปา น้ำทิ้งจากอุตสาหกรรม น้ำจากแม่น้ำ ดิน และหญ้า โดยอาศัยการทำปฏิกิริยาระหว่างสารหนูกับโพแทสเซียมไอโอไดต์ในสภาวะกรดได้ผลิตภัณฑ์เป็นไอโอดีนซึ่งจะฟอกจางสีฟ้าของโทลูอิดีนบลู (Toluidine blue) และสีชมพูของ ซาฟรานินโอ (Safranin O) และทำการตรวจวัดการดูดกลืนแสงที่ลดลงที่ความยาวคลื่น 628 และ 532nm ตามลำดับ พบว่าสามารถตรวจวัดปริมาณสารหนูได้ในช่วงความเข้มข้น 1.2 ถึง

10.5 mg L<sup>-1</sup> และตรวจวัดปริมาณสารหนูได้ต่ำสุดที่ความเข้มข้น 0.308 mg L<sup>-1</sup> เมื่อตรวจวัดด้วย โทลูอิดีนบลู และสามารถตรวจวัดปริมาณสารหนูได้ในช่วงความเข้มข้น 0.4 ถึง 11.5 mg L<sup>-1</sup> และ ตรวจวัดปริมาณสารหนูได้ต่ำสุดที่ความเข้มข้น 0.250 mg L<sup>-1</sup> เมื่อตรวจวัดด้วยซาฟรานินโอ และ ในปี ค.ศ. Rahman, F. และคณะ (Rahman, Chakraborty, & Das, 2015) ได้สังเคราะห์ Thiophene-2-Carboxaldehyde thiosemicarba-zone (tctsc) เพื่อตรวจวัดสารหนูในน้ำตัวอย่าง โดยอาศัยการเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง As(III) กับ tctsc และตรวจวัดสารประกอบเชิงซ้อน As(III)-tctsc ที่ความยาวคลื่น 281 nm พบว่าสามารถตรวจวัดปริมาณสารหนูได้ในช่วงความเข้มข้น 0.1 ถึง 1.0 mg L<sup>-1</sup>

การตรวจวัดปริมาณสารหนูด้วยเทคนิคยูวีวิสิเบิลสเปกโทรสโกปี พบว่าให้ผลการวิเคราะห์ที่มีความถูกต้อง แม่นยำ และมีความไวในการวิเคราะห์ แต่พบว่ายังมีปัญหาจากสารรบกวนที่อยู่ในตัวอย่างต้องมีขั้นตอนการเตรียมสารตัวอย่างเพิ่มเติมก่อนทำการวิเคราะห์

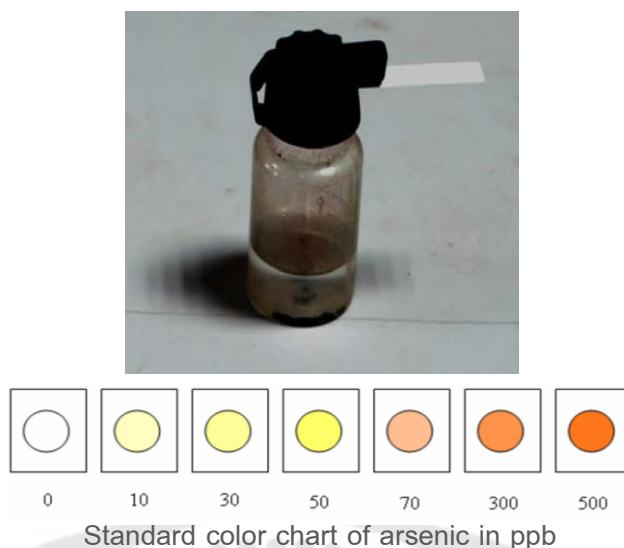
#### 4.2. ชุดทดสอบภาคสนาม

การตรวจวัดปริมาณสารหนูโดยใช้ชุดทดสอบภาคสนาม (Test kits) ซึ่งชุดทดสอบส่วนใหญ่จะทำการตรวจวัดสารหนูด้วยวิธีกัทไซท์ (Gutzeit method) การตรวจวัดจะอาศัยการเปลี่ยนสารหนูเป็นแก๊สอาร์ซีน (AsH<sub>3</sub>) จากนั้นแก๊สอาร์ซีนจะทำปฏิกิริยากับเมอร์คิวรี(II)โบรไมด์ (HgBr<sub>2</sub>) เมอร์คิวรี(II)คลอไรด์ (HgCl<sub>2</sub>) โกลด์(III)คลอไรด์ (AuCl<sub>3</sub>) หรือซิลเวอร์ไนเตรต (AgNO<sub>3</sub>) เกิดสารประกอบเชิงซ้อนที่มีสีซึ่งสามารถสังเกตได้ด้วยตาเปล่า ยกตัวอย่างงานวิจัย เช่น ในปี ค.ศ. 2005 Cherukuri, J. และ Anjaneyulu, Y. (Cherukuri & Anjaneyulu, 2005) ได้ตรวจวัดสารหนูในตัวอย่างน้ำดื่ม โดยใช้อุปกรณ์ที่พัฒนาขึ้นเป็นขวดรูปทรงกระบอกและมีฝาปิดด้านบนที่มีช่องสำหรับเสียบกระดาษที่เคลือบด้วยสารละลายเมอร์คิวรี(II)โบรไมด์ การวิเคราะห์จะเติมสารตัวอย่างหรือสารละลายมาตรฐานสารหนูลงในขวดรูปทรงกระบอก แล้วเติมผงสังกะสีและกรดไฮโดรคลอริกเพื่อเปลี่ยนสารหนูเป็นแก๊สอาร์ซีนเป็นเวลา 30 นาที ซึ่งแก๊สอาร์ซีนที่เกิดขึ้นจะระเหยไปทำปฏิกิริยากับสารละลายเมอร์คิวรี(II)โบรไมด์ที่เคลือบอยู่บนแผ่นกระดาษที่เสียบอยู่ฝาของขวด โดยสามารถสังเกตการเปลี่ยนแปลงสีของกระดาษที่จะเปลี่ยนจากไม่มีสีเป็นสีเหลืองไปจนถึงสีน้ำตาลตามลำดับความเข้มข้นของสารหนู ดังแสดงในภาพประกอบ 6 ซึ่งชุดทดสอบสารหนูที่พัฒนาขึ้นนี้สามารถตรวจวัดปริมาณสารหนูได้ในช่วงความเข้มข้น 0.01 ถึง 0.5 mg L<sup>-1</sup> โดยปฏิกิริยาที่ขึ้นแสดงดังสมการ 1



(1)



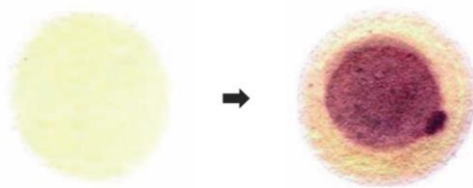


ภาพประกอบ 6 ชุดทดสอบสารหนูของ Cherukuri, J., และ Anjaneyulu, Y.

ที่มา: Cherukuri, J., & Anjaneyulu, Y. (2005). Design and Development of Low Cost, Simple, Rapid and Safe, Modified Field Kits for the Visual Detection and Determination of Arsenic in Drinking Water Samples. *Environmental Research and Public Health*, 2, 322–327.

ปี ค.ศ. 2007 Baghel, A. และคณะ (Baghel, Singh, Pandey, & Sekhar, 2007) ได้ตรวจวัดสารหนูในตัวอย่างน้ำดื่ม โดยใช้แมกนีเซียมและกรดออกซาลิกในการเตรียมแก๊สอาร์ซีนซึ่งแก๊สอาร์ซีนที่เกิดขึ้นจะไปทำปฏิกิริยากับโกลด์(III)คลอไรด์ที่อยู่บนแผ่นกระดาษ โดยสามารถสังเกตการเปลี่ยนแปลงของกระดาษที่จะเปลี่ยนจากสีเหลืองเป็นสีชมพูอมม่วง ดังแสดงในภาพประกอบ 7 ซึ่งชุดทดสอบสารหนูที่พัฒนาขึ้นนี้สามารถตรวจวัดปริมาณสารหนู โดยใช้เวลาเพียง 1 นาทีสำหรับการตรวจสารหนูที่มีความเข้มข้นสูงกว่า  $0.05 \text{ mg L}^{-1}$  และ 10 นาทีสำหรับการตรวจวัดปริมาณสารหนูที่มีความเข้มข้น  $0.01 \text{ mg L}^{-1}$  ซึ่งงานวิจัยนี้มีความเป็นพิษน้อยลงจากการใช้โกลด์(III)คลอไรด์แทนสารประกอบเมอร์คิวรี แต่ทั้งนี้โกลด์(III)คลอไรด์มีราคาแพงทำให้ราคาต้นทุนในการวิเคราะห์ค่อนข้างสูงเมื่อเทียบกับการใช้สารประกอบเมอร์คิวรี โดยปฏิกิริยาที่ขึ้นแสดงดังสมการ 2

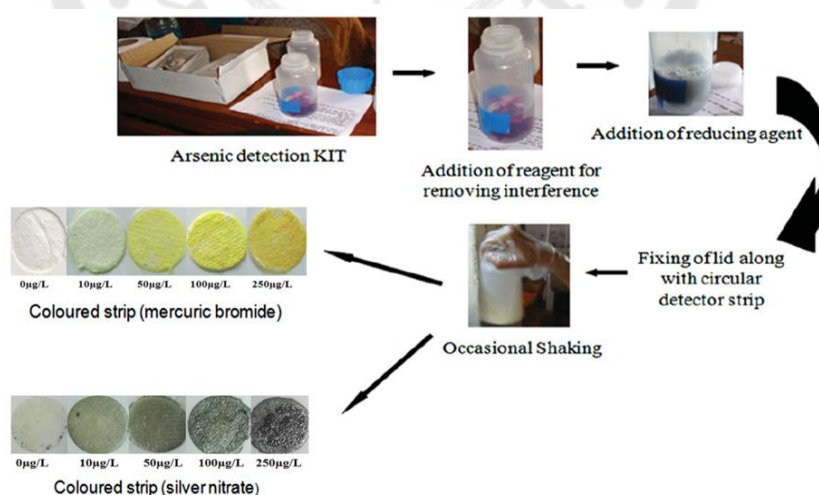




ภาพประกอบ 7 การเปลี่ยนแปลงของอริคคไลด์

ที่มา : Baghel, A., Singh, B., Pandey, P., & Sekhar, K. (2007). A Rapid Field Detection Method for Arsenic in Drinking Water. *ANALYTICAL SCIENCES*, 23, 135-137.

ปี ค.ศ. 2014 Das, J. และคณะ (Das, Sarkar, Panda, & Pal, 2014) ได้ตรวจวัดสารหนูในตัวอย่างน้ำบาดาล โดยใช้ผงสังกะสีผสมโซเดียมโบโรไฮไดรด์และกรดซัลฟามิกผสมกรดเอสกอบิกในการเตรียมแก๊สอาร์ซีน เดิมโพแทสเซียมเปอร์แมงการเนสเพื่อกำจัดสารรบกวน และตรวจวัดด้วยรีเอเจนต์ 2 ชนิด คือ เมอร์คิวรี(II)โบรไมด์และซิลเวอร์ไนเตรต สังเกตการเปลี่ยนแปลงสีของกระดาษที่จะเปลี่ยนจากไม่มีสีเป็นสีเหลืองสำหรับการใช้เมอร์คิวรี(II)โบรไมด์ และจากไม่มีสีเป็นสีดำสำหรับการใช้ซิลเวอร์ไนเตรต ดังแสดงในภาพประกอบ 8 ซึ่งชุดทดสอบสารหนูที่พัฒนาขึ้นนี้ รีเอเจนต์ทั้งสองชนิดใช้เวลา 7 นาทีในการตรวจวัดและสามารถตรวจวัดปริมาณสารหนูได้ในช่วงความเข้มข้น 0.01 ถึง 0.25 mg L<sup>-1</sup>



ภาพประกอบ 8 ขั้นตอนของชุดทดสอบสารหนูของ Das, J. และคณะ

ที่มา : Das, J., Sarkar, P., Panda, J., & Pal, P. (2014). Low-cost field test kits for arsenic detection in water. *Journal of Environmental Science and Health*, 49, 108-115.



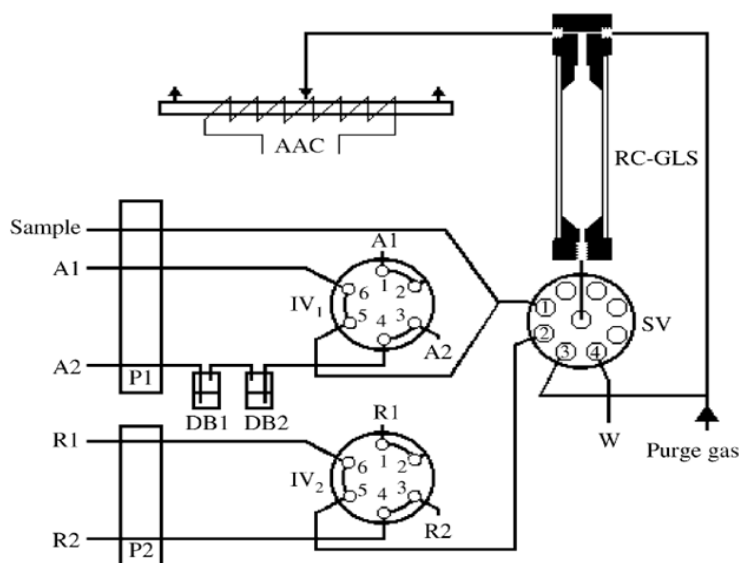
การตรวจวัดปริมาณสารหนูด้วยชุดทดสอบที่ใช้วิธีกู่ไซท์พบว่าสามารถวิเคราะห์ได้ง่าย สะดวก รวดเร็ว แต่ก็มีขีดจำกัดเนื่องจากบอกปริมาณสารหนูได้เป็นช่วงความเข้มข้น ไม่สามารถระบุค่าที่ละเอียดแน่นอนได้

### 4.3. เทคนิคการไหล

จากข้อดีและข้อเสียของเทคนิคที่ใช้ในการตรวจวัดปริมาณสารหนู ผู้วิจัยจึงมีความต้องการที่จะพัฒนาวิธีการตรวจวัดสารหนูที่ ใช้งานง่าย สะดวก ราคาถูก ให้ผลการวิเคราะห์ที่มีความถูกต้อง แม่นยำ มีประสิทธิภาพ ซึ่งการนำเทคนิคการไหลมาประยุกต์มาใช้ นอกจากจะมีข้อดีดังกล่าวแล้วนั้น สามารถรวมขั้นตอนการเตรียมและการตรวจวัดมาไว้ภายในระบบเดียวกัน ลดการสัมผัสโดยตรงกับสารเคมี และใช้ปริมาณสารในการวิเคราะห์น้อยจึงช่วยลดปริมาณของเสียได้

#### 4.3.1. การประยุกต์ใช้เทคนิคการไหลเพื่อการตรวจวัดปริมาณสารหนู

ปี ค.ศ. 2004 Leal, L. O. และคณะ (Leal, Semenova, Forteza, & Cerda, 2004) ได้ตรวจวัดสารหนูในตัวอย่างเนื้อปลา ตับปลา และน้ำบาดาล โดยประยุกต์ใช้เทคนิคการไหลแบบมัลติเปิลไซริงโฟลอินเจคชันอะนาลิซิส (Multisyringe flow injection analysis, MSFIA) และมีการพัฒนาระบบให้มีความไวในการวิเคราะห์มากขึ้น โดยให้สารตัวอย่างไหลผ่านเรซินชนิด Anion-exchange resin ก่อนที่จะทำการตรวจวัดด้วยไฮโดรด์เจนเนอเรชันอะตอมมิกฟลูออเรสเซนส์สเปกโทรสโกปี (Hydride generation atomic fluorescence spectrometry, HG-AFS) พบว่าสามารถตรวจวัดปริมาณสารหนูได้ในช่วงความเข้มข้น 0.05 ถึง 2.0  $\mu\text{g L}^{-1}$  และสามารถตรวจวัดปริมาณสารหนูที่ความเข้มข้นต่ำสุด 0.03  $\mu\text{g L}^{-1}$  อีกทั้งยังสามารถวิเคราะห์ได้อย่างรวดเร็วถึง 10 รอบต่อชั่วโมง ในปีต่อมา ปี ค.ศ. 2005 Anthemidis, A. N. และคณะ (Anthemidis, Zachariadis, & Stratis, 2005) ได้ตรวจวัดสารหนูในน้ำจากแม่น้ำ ทะเลสาบ และน้ำประปา โดยประยุกต์ใช้เทคนิคการไหลแบบ SIA ร่วมกับการตรวจวัดด้วยไฮโดรด์เจนเนอเรชันอะตอมมิกแอบซอร์ปชันสเปกโทรโฟโตเมทรี (Hydride generation atomic absorption spectrophotometry, HG-AAS) พบว่าสามารถตรวจวัดปริมาณสารหนูได้ในช่วงความเข้มข้น 0.2 ถึง 15.0  $\mu\text{g L}^{-1}$  และสามารถตรวจวัดปริมาณสารหนูได้ต่ำถึง 0.1  $\mu\text{g L}^{-1}$  อีกทั้งยังสามารถวิเคราะห์ได้อย่างรวดเร็วถึง 40 รอบต่อชั่วโมง แผนผังของระบบแสดงดังภาพประกอบ 9



ภาพประกอบ 9 แผนผังของระบบสำหรับการตรวจวัดสารหนูของ Anthemidis, A. N. และคณะ

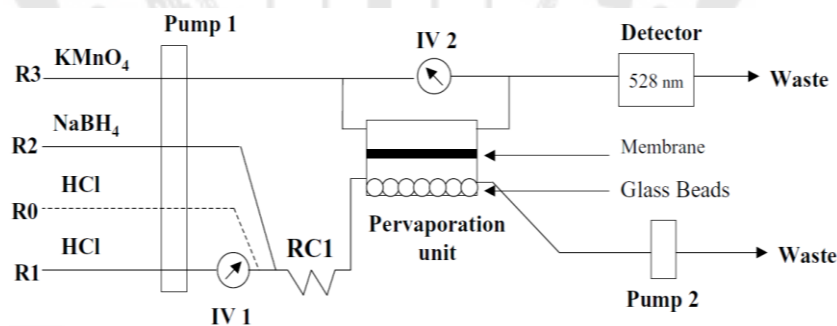
ที่มา: Anthemidis, A. N., Zachariadis, G. A., & Stratis, J. A. (2005). Determination of arsenic(III) and total inorganic arsenic in water samples using an on-line sequential insertion system and hydride generation atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 547, 237-242.

และในปี ค.ศ. 2016 Santana, F. A. D. และคณะ (Santana, Portugal, Serra, & Ferrer, 2016) ได้ตรวจวัดสารหนู พลวง และซีลีเนียมในถั่วลิสง โดยประยุกต์ใช้เทคนิคการไหลแบบ MSFIA ร่วมกับการตรวจวัดด้วย HG-AFS พบว่าสามารถตรวจวัดปริมาณสารหนูได้ในช่วงความเข้มข้น 0.04 ถึง 0.14  $\mu\text{g L}^{-1}$  สามารถตรวจวัดปริมาณสารหนูที่ความเข้มข้นต่ำสุดได้ถึง 0.04  $\mu\text{g L}^{-1}$  อีกทั้งยังสามารถวิเคราะห์ได้รวดเร็วถึง 45 รอบต่อชั่วโมง

จากตัวอย่างงานวิจัย แสดงให้เห็นว่าการตรวจวัดปริมาณสารหนูที่มีการนำเอาเทคนิคการไหลมาใช้พบที่สามารถวิเคราะห์ได้รวดเร็วมากขึ้นและใช้ปริมาณรีเอเจนต์น้อยลงทำให้ประหยัดค่าใช้จ่ายในการวิเคราะห์ และการตรวจวัดด้วย HG-AFS หรือ HG-AAS ซึ่งเป็นระบบอัตโนมัติในการวิเคราะห์สารหนูโดยไม่ต้องเตรียมสารตัวอย่างก่อนการวิเคราะห์ อีกทั้งการตรวจวัดปริมาณสารหนูในรูปแบบสารประกอบไฮโดรหรือแก๊สสารขึ้นที่แยกออกจากสารละลายตัวอย่างใน gas-liquid separator ช่วยเพิ่มความจำเพาะในการตรวจวัดสารหนู ทำให้ระบบวิเคราะห์ที่พัฒนาขึ้นมีความไวในการวิเคราะห์สูง แต่ต้นทุนในงานวิจัยเหล่านี้ค่อนข้างสูงและใช้เครื่องมือขนาดใหญ่

#### 4.3.2. การประยุกต์ใช้อุปกรณ์แยกสารระเหยในการตรวจวัดปริมาณสารหนู

การประยุกต์ใช้เทคนิคการไหลเพื่อการตรวจวัดปริมาณสารหนู ช่วยให้สามารถวิเคราะห์ได้ง่ายมากขึ้น มีประสิทธิภาพมากขึ้น สามารถวิเคราะห์ได้รวดเร็วมากขึ้น และใช้ปริมาณรีเอเจนต์น้อยลง ทำให้ประหยัดค่าใช้จ่ายในการวิเคราะห์ แต่ทั้งนี้สามารถพัฒนาระบบการตรวจวัดปริมาณสารหนูให้มีความจำเพาะและความไวในการวิเคราะห์มากขึ้น โดยการประยุกต์ใช้อุปกรณ์แยกสารระเหยในการวิเคราะห์สารหนู ยกตัวอย่างงานวิจัยเช่น ในปี ค.ศ. 2004 Rupasinghe, T. และคณะ (Rupasinghe et al., 2004) ได้ตรวจวัดสารหนูในน้ำจากแหล่งน้ำธรรมชาติ โดยประยุกต์ใช้เทคนิคการไหลแบบ FIA ร่วมกับอุปกรณ์แยกสารระเหยแบบ PV และใช้กรดไฮโดรคลอริกและโซเดียมโบโรไฮไดรด์เพื่อเปลี่ยนสารหนูเป็นแก๊สอาร์ซีน และติดตามปริมาณสารหนูได้จากการฟอกจางสีของโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตจากการถูกรีดิวซ์ด้วยแก๊สอาร์ซีน ทำการตรวจวัดที่ความยาวคลื่น 528 nm พบว่าระบบที่พัฒนาขึ้นมีประสิทธิภาพใกล้เคียงกับเทคนิค HG-AAS และสามารถตรวจวัดปริมาณสารหนูได้ในช่วงความเข้มข้น 0.25 ถึง 2000  $\mu\text{g L}^{-1}$  สามารถตรวจวัดปริมาณสารหนูที่ความเข้มข้นต่ำสุด 0.18  $\mu\text{g L}^{-1}$  อีกทั้งยังสามารถวิเคราะห์ได้ถึง 7 รอบต่อชั่วโมง แผนผังของระบบแสดงดังภาพประกอบ 10 งานวิจัยนี้มีข้อเสียคือการใช้อุปกรณ์การแยกสารระเหยแบบใช้เยื่อเลือกผ่าน ทำให้ต้องมีการเปลี่ยนเยื่อเลือกผ่าน

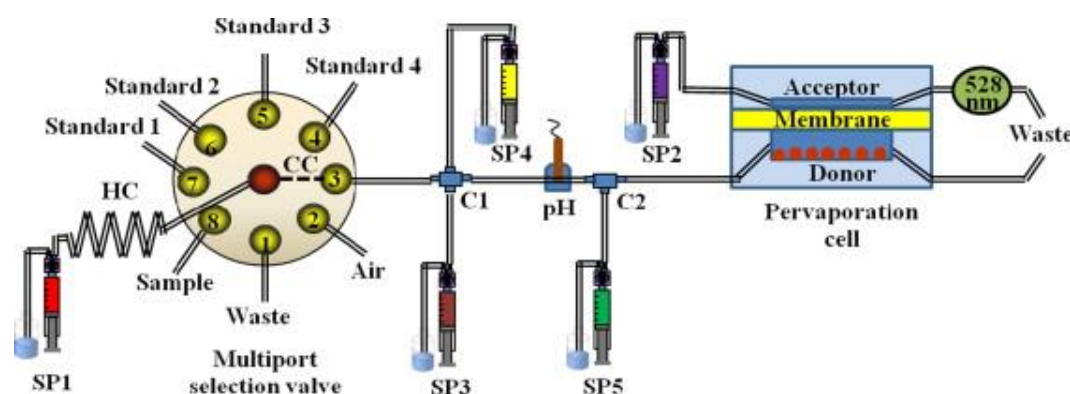


ภาพประกอบ 10 แผนผังของระบบสำหรับการตรวจวัดสารหนูของ Rupasinghe และคณะ

ที่มา: Rupasinghe, T., Cardwell, T. J., Cattrall, R. W., Potter, I. D., & Kolev, S. D. (2004). Determination of arsenic by pervaporation-flow injection hydride generation and permanganate spectrophotometric detection. *Analytica Chimica Acta*, 510(2), 225-230.

ต่อมาในปี ค .ศ.2013 Boonjob, W. และคณะ (Boonjob, Miro, & Kolev, 2013) ได้ตรวจวัดสารหนูในน้ำแม่ น้ำ โดยใช้หลักการวิเคราะห์เดิม แต่ประยุกต์ใช้เทคนิคการไหลแบบ SIA แทน FIA ร่วมกับอุปกรณ์แยกสารระเหยแบบ PV พบว่าสามารถตรวจวัดปริมาณสารหนู

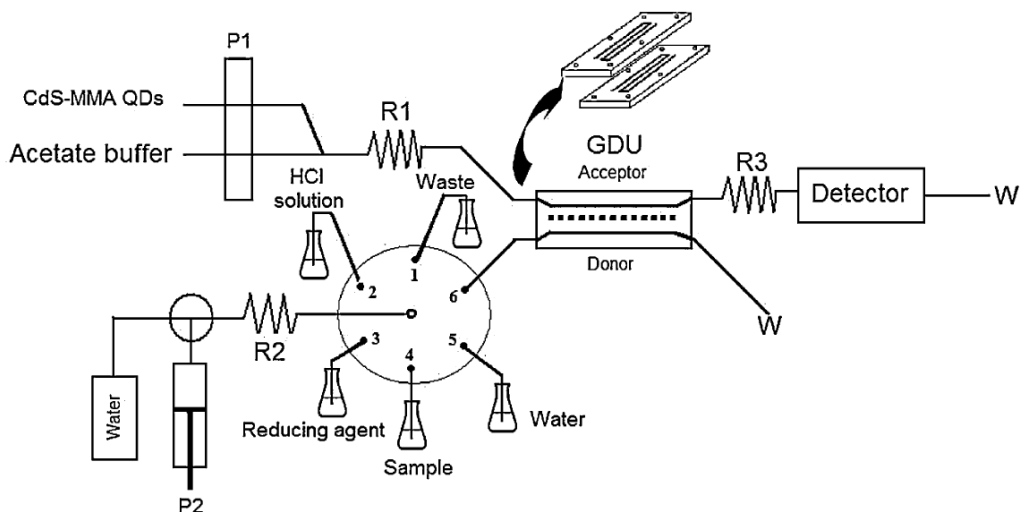
ได้ในช่วงความเข้มข้น 50 ถึง  $1000 \mu\text{g L}^{-1}$  และสามารถตรวจวัดปริมาณสารหนูที่ความเข้มข้นต่ำสุดได้ถึง  $22 \mu\text{g L}^{-1}$  แผนผังของระบบแสดงดังภาพประกอบ 11 จากการใช้เทคนิคการไหลแบบ SIA ช่วยให้การปฏิบัติงานง่ายขึ้น เพราะสามารถทำงานเป็นระบบอัตโนมัติที่ควบคุมด้วยคอมพิวเตอร์



ภาพประกอบ 11 แผนผังของระบบสำหรับการตรวจวัดสารหนูของ Boonjob และคณะ

ที่มา: Boonjob, W., Miro, M., & Kolev, S. D. (2013). On-line speciation analysis of inorganic arsenic in complex environmental aqueous samples by pervaporation sequential injection analysis. *Talanta*, 117, 8-13.

ปี ค.ศ 2011 Butwong, N. และคณะ (Butwong, Noipa, Burakham, & Srijaranai, 2011) ได้ตรวจวัดสารหนูในน้ำบาดาล โดยประยุกต์ใช้เทคนิคการไหลแบบ SIA ร่วมกับอุปกรณ์แยกสารระเหยแบบ GD และใช้กรดไฮโดรคลอริกและโซเดียมโบโรไฮไดรด์เพื่อเปลี่ยนสารหนูเป็นแก๊สอาร์ซีน และตรวจวัดปริมาณสารหนูในรูปของแก๊สอาร์ซีนผ่านกลไกการระงับการวาวแสง (Quenching) ของควอนตัมดอทที่เคลือบด้วยกรดเมอร์แคปโทอะซิติก (Mercaptoacetic acid capped cadmium sulfide quantum dots, CdS-MAA QDs) ทำการตรวจวัดการวาวแสงที่เปลี่ยนแปลงที่ความยาวคลื่น 510 nm พบว่าระบบสามารถตรวจวัดปริมาณสารหนูได้ในช่วงความเข้มข้น 80 ถึง  $3200 \mu\text{g L}^{-1}$  และสามารถตรวจวัดปริมาณสารหนูที่ความเข้มข้นต่ำสุด  $70 \mu\text{g L}^{-1}$  แผนผังของระบบแสดงดังภาพประกอบ 12 งานวิจัยนี้มีข้อเสียคือ การใช้ควอนตัมดอท ซึ่งจำเป็นต้องเพิ่มขึ้นตอนในการสังเคราะห์ และใช้เวลานาน



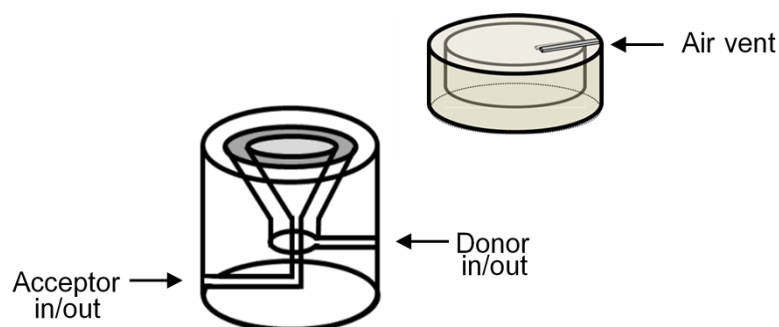
ภาพประกอบ 12 แผนผังของระบบสำหรับการตรวจวัดสารหนูของ Butwong และคณะ

ที่ ม ๑ : Butwong, N., Noipa, T., Burakham, R., & Srijaranai, S. (2011).

Determination of arsenic based on quenching of CdS quantum dots fluorescence using the gas-diffusion flow injection method. *Talanta*, 85, 1063-1069.

จากตัวอย่างงานวิจัย มีข้อเสียที่เหมือนกันคือ การใช้อุปกรณ์แยกสารระเหยแบบใช้เยื่อเลือกผ่าน ทำให้ต้องมีการเปลี่ยนเยื่อเลือกผ่าน เนื่องจากเยื่อเลือกผ่านอาจเกิดการอุดตัน ซึ่งเป็นการเพิ่มค่าใช้จ่ายในการวิเคราะห์

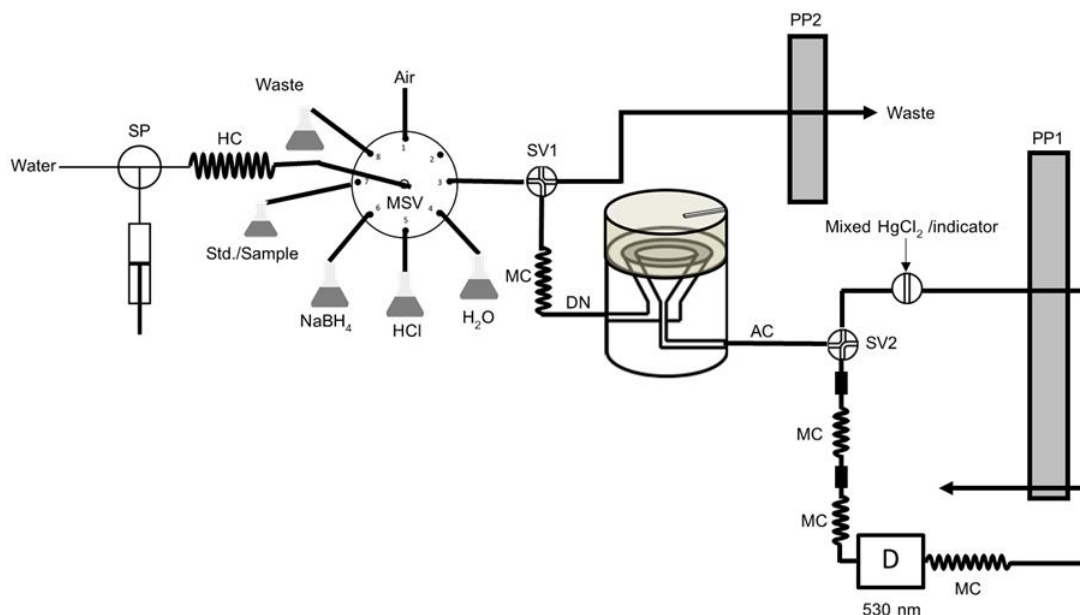
ในปี พ.ศ. 2561 เพชรรัตน์ รักช้าง และคณะ (เพชรรัตน์ รักช้าง et al., 2561) ได้พัฒนาระบบการไหลร่วมกับอุปกรณ์แยกสารระเหยแบบไม่ใช้เยื่อเลือกผ่านสำหรับวิเคราะห์ปริมาณสารหนู โดยอุปกรณ์แยกสารระเหยแบบไม่ใช้เยื่อเลือกผ่านที่พัฒนาขึ้น แสดงดังภาพประกอบ 13 ขนาดถ้วยของสารละลายตัวให้ถูกออกแบบให้มีปริมาตรมากขึ้น ทำให้สามารถรองรับการใช้สารตัวอย่างได้มากขึ้น ส่งผลให้มีความไวในการวิเคราะห์มากขึ้น ทำให้สามารถวิเคราะห์ได้ในระดับความเข้มข้นต่ำลงได้ นอกจากนี้ยังพบว่า การออกแบบให้ถ้วยของสารละลายตัวรับช้อนอยู่ด้านในถ้วยของสารละลายตัวให้ จะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการแพร่ของสารระเหย ทำให้อุปกรณ์ที่พัฒนาขึ้นนี้มีประสิทธิภาพในการแยกและมีความไวในการวิเคราะห์



ภาพประกอบ 13 อุปกรณ์แยกสารระเหยแบบไม่ใช้เยื่อเลือกผ่านของ เพชรรัตน์ รักช้าง และคณะ

ที่มา: เพชรรัตน์ รักช้าง, นवलละออ รัตนวิมานวงศ์, & เกียรติศักดิ์ ส่งศรีโรจน์. (2561). การพัฒนาอุปกรณ์แยกสารระเหยแบบไม่ใช้เยื่อเลือกผ่านแบบใหม่ร่วมกับเทคนิคการไหลสำหรับวิเคราะห์ปริมาณสารหนู. (ปริญญาานิพนธ์ปริญญาามหาบัณฑิต), มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ, กรุงเทพฯ.

ระบบที่พัฒนาขึ้นเป็นระบบปิดที่สามารถรวมขั้นตอนการเตรียมและการตรวจวัดแก๊สอาร์ซีนมาไว้ภายในระบบเดียวกัน ระบบแสดงดังภาพประกอบ 14 ระบบที่พัฒนาขึ้นเป็นวิธีการวิเคราะห์ที่ง่าย ปลอดภัยต่อผู้ทำการวิเคราะห์ ให้ผลการวิเคราะห์ที่รวดเร็ว สามารถตรวจวัดปริมาณสารหนูได้ในช่วงความเข้มข้น 1.0 ถึง 4.0 mg L<sup>-1</sup> ให้ค่าต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์ปริมาณได้ (LOQ, 10SD) เท่ากับ 0.703 mg L<sup>-1</sup> ค่าความเที่ยงของวิธีวิเคราะห์ (%RSD, n=5) ได้เท่ากับ 4.560 เปอร์เซ็นต์ งานวิจัยนี้ได้ประยุกต์ใช้ระบบที่พัฒนาขึ้นในการตรวจวัดปริมาณสารหนูในตัวอย่างน้ำผิวดินที่เก็บมาจากบ่อขุดที่เคยเป็นเหมืองแร่ดีบุกมาก่อน ในอำเภอร่อนพิบูลย์ จังหวัดนครศรีธรรมราช พบว่ามีร้อยละการคืนกลับอยู่ในช่วงร้อยละ 80.6 ถึง 102.9



ภาพประกอบ 14 ระบบการไหลร่วมกับอุปกรณ์แยกสารระเหยแบบไม่ใช้เยื่อเลือกผ่านของเพชร  
รัตน รักร้าง และคณะ

(SP = โซลิ่งค์ปั๊ม, PP = เพอร์ริสตาลติกปั๊ม, HC = ท่อพัก, MC = ท่อผสม, SV = สวิตซ์ชิงวาล์ว 4  
ทาง, IV = อินเจคชันวาล์ว 6 ทาง, MSV = 8-พอร์ตมัลติโพซิชั่นซีเลกชันวาล์ว, DN = สารละลาย  
ตัวให้, D = ตัวตรวจวัด)

ที่มา: เพชรรัตน รักร้าง, นวลละออ รัตนวิมานวงศ์, & เกรียงศักดิ์ ส่งศรีโรจน์. (2561).  
การพัฒนาอุปกรณ์แยกสารระเหยแบบไม่ใช้เยื่อเลือกผ่านแบบใหม่ร่วมกับเทคนิคการไหลสำหรับ  
วิเคราะห์ปริมาณสารหนู. (ปริญญาานิพนธ์ปริญญาามหาบัณฑิต), มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ,  
กรุงเทพฯ.

#### 4.4. การตรวจวัดปริมาณสารหนูอนินทรีย์ทั้งหมด

สารหนูที่พบในธรรมชาติเป็นหลักคือสารหนูอนินทรีย์ อีกทั้งยังเป็นสารหนูที่มีความ  
เป็นพิษมากที่สุด ประกอบด้วยอาร์เซนไนท์(Arsenite, As(III)) และอาร์เซเนท (Arsenate, As(V))  
เพื่อทำให้ระบบที่พัฒนาขึ้นตรวจวัดปริมาณสารหนูอนินทรีย์ทั้งหมด ซึ่งเป็นผลรวมของ As(III) กับ  
As(V) ได้ ระบบจะต้องสามารถตรวจวัด As(V) ได้ด้วย ในการตรวจวัดปริมาณสารหนูผ่านวิธีการ  
ที่อาศัยการเปลี่ยน As(III) เป็นแก๊สอาร์ซีน และตรวจวัดแก๊สอาร์ซีนที่เกิดขึ้น ดังนั้นจึงต้องมี  
กระบวนการรีดิวซ์ As(V) ให้เป็น As(III) ก่อนทำการตรวจวัดด้วยระบบที่พัฒนาขึ้น



โดยทั่วไปตัวรีดิวซ์ที่นิยมใช้ในการเปลี่ยน As (V) เป็น As (III) คือโพแทสเซียมไฮโอไดต์และซีสเทอีน ตัวอย่างงานวิจัย เช่น ในปี ค.ศ 1997 Nielsen, S. และ Hansen, E. H. (Nielsen & Hansen, 1997) ได้ตรวจวัดปริมาณ As(III) และ As(V) โดยใช้ระบบการไหลแบบ FIA ร่วมกับการตรวจวัดด้วย HG-AAS สภาวะการทดลองที่ใช้คือ กรดแอสคอร์บิกเข้มข้น 0.50% (w/v), โพแทสเซียมไฮโอไดต์เข้มข้น 1.0% (w/v) และกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น  $4 \text{ mol L}^{-1}$  โดยปฏิกิริยาการรีดักชันนี้จะต้องมีการให้ความร้อนโดยการจุ่มท่อของสารละลายผสมลงในอ่างน้ำร้อนที่อุณหภูมิ  $140 \text{ }^{\circ}\text{C}$  ต่อกับท่อที่แช่อยู่ในอ่างน้ำเย็นที่อุณหภูมิ  $10 \text{ }^{\circ}\text{C}$  ก่อนเข้าเครื่องตรวจวัด HG-AAS ในขณะที่การวิเคราะห์เฉพาะ As(III) สามารถทำได้ในระบบเดียวกันโดยไม่ต้องใช้อ่างน้ำร้อนและอ่างน้ำเย็น จึงทำให้สามารถวิเคราะห์ปริมาณ As(III) และ As(V) ได้ และในปี ค.ศ 1992 Chen, H. และคณะ (Chen, Brindle, & Le, 1992) ทำการรีดิวซ์เปลี่ยน As (V) เป็น As (III) ก่อนทำการตรวจวัดสารหนูด้วยไฮโดรด์เจนเนอเรชัน โดยใช้แอล-ซีสเทอีน  $5 \text{ mg L}^{-1}$  ในกรดไนตริก  $0.01 \text{ mol L}^{-1}$  ปรับให้ pH เท่ากับ 2 แล้วให้ความร้อนเป็นเวลา 10 นาที เป็นสภาวะการรีดิวซ์ที่เหมาะสมที่สุด พบว่าสามารถเปลี่ยน As (V) เป็น As (III) ได้อย่างสมบูรณ์

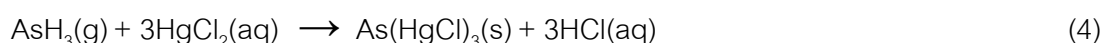
จากตัวอย่างงานวิจัย พบว่าสามารถรีดิวซ์ As(V) ให้เป็น As(III) ได้ ก่อนทำการตรวจวัด สามารถที่จะทำการตรวจวัดและประเมินปริมาณของสารหนูอนินทรีย์ทั้งหมดได้ ผู้วิจัยได้เลือกศึกษาโพแทสเซียมไฮโอไดต์และซีสเทอีนในการรีดิวซ์ As(V) ให้เป็น As(III) ก่อนทำการตรวจวัดด้วยระบบที่พัฒนาขึ้นต่อไป

## 5. ประเด็นของงานวิจัยที่พัฒนาขึ้น

จากการทบทวนวรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง ผู้วิจัยมีความสนใจที่จะพัฒนาวิธีการตรวจวัดปริมาณสารหนูในตัวอย่างดิน โดยพัฒนามาจากงานวิจัยเรื่องการพัฒนาการไหลร่วมกับอุปกรณ์แยกสารระเหยแบบไม่ใช้เยื่อเลือกผ่านสำหรับวิเคราะห์ปริมาณสารหนู (เพชรรัตน์ รักช้าง et al., 2561) ซึ่งการใช้อุปกรณ์แยกสารระเหยแบบไม่ใช้เยื่อเลือกผ่าน ทำให้ไม่มีปัญหาด้านการอุดตันและลดค่าใช้จ่ายในการวิเคราะห์ สามารถตรวจวัดปริมาณสารหนูได้ในระดับไมโครกรัมต่อลิตร อีกทั้งยังไม่มีรายงานการนำอุปกรณ์แยกสารระเหยแบบไม่ใช้เยื่อเลือกผ่านมาประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์ปริมาณสารหนูในตัวอย่างดิน โดยในการวิเคราะห์จะเปลี่ยนสารหนูเป็นแก๊สอาร์ซีน ซึ่งเตรียมได้จากปฏิกิริยารีดักชันดังสมการ (3)



และแก๊สอาร์ซีนที่เกิดขึ้นจะทำปฏิกิริยากับเมอร์คิวริกคลอไรด์ดังสมการ (4)





กรดไฮโดรคลอริกจะเปลี่ยนพีเอชของเมทิลลอเรนจ์ และตรวจวัดการเปลี่ยนแปลงจากสีเหลืองเป็นสีแดงที่ความยาวคลื่น 530 nm ด้วยเครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ นอกจากนี้มีการศึกษาผลของสารสกัดในการสกัดสารหนูจากตัวอย่างดิน สำหรับสกัดสารหนูที่ละลายออกมาได้ง่าย และพัฒนาระบบให้สามารถตรวจวัดปริมาณสารหนูอนินทรีย์ทั้งหมดได้ โดยศึกษาสถานะในการรีดิวซ์ As(V) ให้เปลี่ยนเป็น As(III) ก่อนนำไปวิเคราะห์ด้วยระบบการไหลที่พัฒนาขึ้น

ผู้วิจัยต้องการที่จะประยุกต์ใช้ระบบที่พัฒนาขึ้นในการตรวจวัดปริมาณสารหนูในตัวอย่างดิน เพื่อใช้ในการติดตาม และประเมินระดับความเสี่ยงของสารหนู เพื่อนำไปสู่การควบคุมการปนเปื้อนของสารหนูต่อไปได้ ผู้วิจัยหวังเป็นอย่างยิ่งว่าระบบที่พัฒนาขึ้นจะสามารถตรวจวัดปริมาณสารหนูได้ง่าย สะดวก และมีประสิทธิภาพ ให้ผลการวิเคราะห์ที่มีความถูกต้อง แม่นยำ และมีความไวในการวิเคราะห์ ในราคาที่ประหยัด



### บทที่ 3

## วิธีการดำเนินการวิจัย

วิธีดำเนินงานวิจัยแบ่งออกเป็น

1. อุปกรณ์ เครื่องมือ และสารเคมีที่ใช้ในการวิจัย
  - 1.1. อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการวิจัย
  - 1.2. สารเคมีที่ใช้ในการวิจัย
  - 1.3. การเตรียมสารเคมี
2. วิธีดำเนินการวิจัย
  - 2.1. การเก็บตัวอย่าง
  - 2.2. การสกัดสารหนูจากดินตัวอย่าง
  - 2.3. ศึกษาสภาวะการทดลองที่เหมาะสม สำหรับการวิเคราะห์สารหนูในสารสกัดดิน
    - 2.3.1. ชนิดของสารสกัด
    - 2.3.2. ความเข้มข้นของกรดไฮโดรคลอริกที่ใช้ในการเตรียมแก๊สอาร์ซีนอาร์ซีน
    - 2.3.3. ความเข้มข้นของโซเดียมโบรไรไฮโดรด์ที่ใช้ในการเตรียมแก๊สอาร์ซีน
  - 2.4. ศึกษาการเปลี่ยนสารหนูในรูปของอาร์เซนัท (As(V)) ให้อยู่ในรูปของอาร์ซีนัท (As(III)) เพื่อการตรวจวัดปริมาณสารหนูอนินทรีย์ทั้งหมด
  - 2.5. ศึกษาคุณลักษณะทางการวิเคราะห์ของระบบตรวจวัดปริมาณสารหนู
    - 2.5.1. ช่วงความเข้มข้นที่ใช้งาน (Working range)
    - 2.5.2. ค่าขีดจำกัดต่ำสุดที่ตรวจวัดได้ (Limit of detection, LOD)
    - 2.5.3. ค่าขีดจำกัดต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์ได้ (Limit of quantitation, LOQ)
    - 2.5.4. ความเที่ยงของวิธีวิเคราะห์ (Precision, %RSD)
  - 2.6. ศึกษาสารรบกวนที่ส่งผลต่อการตรวจวัดปริมาณสารหนู
  - 2.7. ศึกษาผลขององค์ประกอบในดินที่มีต่อการตรวจวัดปริมาณสารหนู
  - 2.8. การประยุกต์ใช้ในตัวอย่างดิน และการประเมินความถูกต้องของวิธีการ

สกัดดิน

วิเคราะห์

## 1. อุปกรณ์ เครื่องมือ และสารเคมีที่ใช้ในการวิจัย

### 1.1. อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการวิจัย

1. เครื่องสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ รุ่น V-1200 จากบริษัท Shanghai Mapada Instruments, ประเทศจีน
2. เครื่องวัดพีเอช (pH meter) รุ่น FP20 จากบริษัท Mettler-Toledo GmbH, ประเทศเยอรมัน
3. เครื่องชั่งอย่างละเอียด 4 ตำแหน่ง รุ่น AB104-S จากบริษัท Mettler Toledo, ประเทศสวิตเซอร์แลนด์
4. เครื่องกวนสารละลาย รุ่น Framo-Gerätetechnik M21/1 จากบริษัท Framo Morat, ประเทศเยอรมัน
5. ไซริงปั๊ม (Syringe pump) จากบริษัท HAMILTON, ประเทศสหรัฐอเมริกา
6. เพอริสตาติกปั๊ม (Peristaltic pump) จากบริษัท Ismatec, ประเทศเยอรมัน
7. 8-พอร์ตมัลติโพซิชั่นซีเลกชันวาล์ว (8-multiposition selection valve) จากบริษัท HAMILTON, ประเทศสหรัฐอเมริกา
8. 4-เวย์สวิชชิงวาล์ว (4-Way switching valve) จากบริษัท UPCHURCH SCIENTIFIC, ประเทศสหรัฐอเมริกา
9. โฟลเซลล์ (Flow cell) จากบริษัท Hellma, ประเทศเยอรมัน
10. ท่อพลาสติกชนิดไทกอน (Tygon) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 0.76 mm และ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายนอก 0.95 mm
11. ท่อพลาสติกชนิดเทฟลอน (Teflon) หรือ PTFE (Polytetrafluoroethylene) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 1.0 mm
12. อุปกรณ์แยกสารระเหยแบบไม่ใช้เยื่อเลือกผ่าน

### 1.2. สารที่ใช้ในการวิจัย

1. เมทิลลอเรนจ์ (99%,  $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$ ) จากบริษัท Merck, ประเทศเยอรมัน
2. เมอร์คิวริกคลอไรด์ (99%,  $HgCl_2$ ) จากบริษัท Qrec, ประเทศนอร์เวย์
3. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (97%, NaOH) จากบริษัท Merck, ประเทศเยอรมัน
4. โซเดียมโบโรไฮไดรด์ (97%,  $NaBH_4$ ) จากบริษัท LOBA CHEMIE, ประเทศอินเดีย
5. กรดไฮโดรคลอริก (37%, HCl) จากบริษัท Merck, ประเทศเยอรมัน
6. อาร์เซนิก(III)ออกไซด์ (99.5%,  $As_2O_3$ ) จากบริษัท Merck, ประเทศเยอรมัน

7. แคลเซียม(II)คลอไรด์ (100.5%,  $\text{CaCl}_2$ ) จากบริษัท Ajax Finechem, ประเทศนิวซีแลนด์
8. คอปเปอร์(II)ซัลเฟต เพนตะไฮเดรต (102%,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) จากบริษัท Ajax Finechem, ประเทศนิวซีแลนด์
9. ซิงค์(II)ซัลเฟต เฮปตะไฮเดรต (99.5%,  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) จากบริษัท Merck, ประเทศเยอรมัน
10. แคดเมียม(II)คลอไรด์ ไฮเดรต ( $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) จากบริษัท Ajax Finechem, ประเทศนิวซีแลนด์
11. เลด(II)อะซิเตต ไตรไฮเดรต (99.5%,  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Pb} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) จากบริษัท Ajax Finechem, ประเทศนิวซีแลนด์
12. ไอรอน(III)คลอไรด์ แอนไฮดรัส (99%,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) จากบริษัท Qrec, ประเทศนิวซีแลนด์
13. โซเดียมฟอสเฟตโมโนเบสิก ไดไฮเดรต (100.5%,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) จากบริษัท KEMAUS, ประเทศออสเตรเลีย
14. ไดโซเดียมไฮโดรเจนฟอสเฟต แอนไฮดรัส (100.5%,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) จากบริษัท KEMAUS, ประเทศออสเตรเลีย
15. โพแทสเซียมไอโอไดด์ (100.5%,  $\text{KI}$ ) จากบริษัท Ajax Finechem, ประเทศนิวซีแลนด์
16. กรดแอสคอร์บิก (99%,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ , Asc) จากบริษัท Merck, ประเทศเยอรมัน
18. แอล-ซิสเทอีน (99%,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2\text{S}$ , L-cysteine) จากบริษัท HIMEDIA, ประเทศอินเดีย
19. กรดไนตริก (65%,  $\text{HNO}_3$ ) จากบริษัท Qrec, ประเทศนิวซีแลนด์
20. สารอ้างอิงมาตรฐานดิน (TCLP Metals in Soil, certified reference material, CRM) จากบริษัท Sigma-Aldrich, ประเทศสหรัฐอเมริกา

### 1.3. การเตรียมสารเคมี

1. สารละลายเมทิลอเรนจ์เข้มข้น  $1000 \text{ mg L}^{-1}$   
เตรียมโดยชั่งเมทิลอเรนจ์ 0.1 g ละลายด้วยน้ำกลั่นปราศจากไอออนและปรับปริมาตรจนครบ 100 mL
2. สารละลายเมทิลอเรนจ์เข้มข้น  $30 \text{ mg L}^{-1}$

เตรียมโดยปิเปตเมทิลอเรนจ์  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  (ในข้อ 1.3.1) 3 mL และปรับปริมาตรจนครบ 100 mL

3. สารละลายเมอร์คิวริกคลอไรด์เข้มข้น  $1000 \text{ mg L}^{-1}$

เตรียมโดยชั่ง  $\text{HgCl}_2$  0.1 g ละลายด้วยน้ำกลั่นปราศจากไอออนและปรับปริมาตรจนครบ 100 mL

4. สารละลายผสมเมอร์คิวริกคลอไรด์เข้มข้น  $300 \text{ mg L}^{-1}$  และเมทิลอเรนจ์เข้มข้น  $30 \text{ mg L}^{-1}$

เตรียมโดยปิเปต  $\text{HgCl}_2$  เข้มข้น  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  (ในข้อ 1.3.3) 15 mL และปิเปตเมทิลอเรนจ์เข้มข้น  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  (ในข้อ 1.3.1) 1.5 mL ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 50 mL และปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่นปราศจากไอออน

5. โซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.05% (w/v)

เตรียมโดยชั่ง NaOH 0.05 g ละลายด้วยน้ำกลั่นปราศจากไอออน 100 mL

6. โซเดียมโบโรไฮไดรด์เข้มข้น 1% (w/v)

เตรียมโดยชั่ง  $\text{NaBH}_4$  0.5 g ละลายด้วย NaOH เข้มข้น 0.05% (w/v) (ในข้อ 1.3.5) และปรับปริมาตรจนครบ 50 mL

7. กรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น  $0.6 \text{ mol L}^{-1}$

เตรียมโดยตวง HCl เข้มข้น 0.25 mL ลงในน้ำกลั่นปราศจากไอออน และปรับปริมาตรจนครบ 50 mL

8. โซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น  $2 \text{ mol L}^{-1}$

เตรียมโดยชั่ง NaOH 2 g ละลายด้วยน้ำกลั่นปราศจากไอออน 25 mL

9. กรดซัลฟิวริกเข้มข้น 5% (v/v)

เตรียมโดยตวง  $\text{H}_2\text{SO}_4$  3.1 mL ลงในน้ำกลั่นปราศจากไอออนปริมาตร 25 mL

10. สารละลายมาตรฐานสารหนูเข้มข้น  $1000 \text{ mg L}^{-1}$

เตรียมโดยชั่ง  $\text{As}_2\text{O}_3$  0.132 g ละลายด้วย NaOH  $2 \text{ mol L}^{-1}$  (ในข้อ 1.3.8.) ปริมาตร 5 mL และปรับปริมาตรด้วย  $\text{H}_2\text{SO}_4$  เข้มข้น 5% (v/v) (ในข้อ 1.3.9.) จนครบ 100 mL

11. สารละลายมาตรฐานสารหนูเข้มข้น  $100 \text{ mg L}^{-1}$

เตรียมโดยปิเปตสารละลายมาตรฐานสารหนูเข้มข้น  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  (ในข้อ 1.3.10.) ปริมาตร 2.5 mL และปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่นปราศจากไอออนจนครบ 25 mL

12. สารละลายมาตรฐานสารหนูเข้มข้น  $10 \text{ mg L}^{-1}$

เตรียมโดยปิเปตสารละลายมาตรฐานสารหนูเข้มข้น  $100 \text{ mg L}^{-1}$  (ในข้อ 1.3.11.) ปริมาตร 2.5 mL และปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่นปราศจากไอออนจนครบ 25 mL

13. สารละลายมาตรฐานสารหนูเข้มข้น 0.5 1.0 2.0 และ  $4.0 \text{ mg L}^{-1}$

เตรียมโดยปิเปตสารละลายมาตรฐานสารหนูเข้มข้น  $10 \text{ mg L}^{-1}$  (ในข้อ 1.3.12) มา 1.25 2.5 5.0 และ 10.0 mL ตามลำดับ และปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่นปราศจากไอออนจนครบ 25 mL

14. สารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ pH 7.5 เข้มข้น  $0.5 \text{ mol L}^{-1}$

โดยชั่ง  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  11.8 g และ  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  6.5 g ละลายด้วยน้ำกลั่นปราศจากไอออนและปรับปริมาตรจนครบ 250 mL

## 2. วิธีดำเนินการวิจัย

### 2.1. การเก็บตัวอย่างดิน

การเก็บตัวอย่างดินทำได้โดยการใช้พลั่วขุดดินเป็นรูปตัววีลึกประมาณ 15 เซนติเมตร หลังจากนั้นเก็บดิน โดยใช้พลั่วแซะดินข้างหลุม (ด้านเรียบ) ให้ได้ดินเป็นแผ่นหนาประมาณ 2-3 เซนติเมตร จนถึงก้นหลุม ดินที่ได้เก็บรวบรวมใส่ถุง แล้วเก็บที่อุณหภูมิ  $4 \text{ }^{\circ}\text{C}$  เมื่อจะนำมาวิเคราะห์ต้องนำตัวอย่างออกมารอให้มีอุณหภูมิเท่ากับอุณหภูมิห้องก่อนดำเนินการในขั้นต่อไป (สำนักวิทยาศาสตร์เพื่อการพัฒนาที่ดิน, 2562)

### 2.2. การสกัดสารหนูจากดินตัวอย่าง

1. นำตัวอย่างดินไปอบที่อุณหภูมิ  $90 \text{ }^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลาอย่างน้อย 24 ชั่วโมงจากนั้นนำมาบดให้ละเอียดด้วยโกร่ง แล้วร่อนผ่านตะแกรงขนาด  $100 \text{ }\mu\text{m}$

2. ชั่งตัวอย่างดินบดละเอียด  $1.0 \text{ g}$  ใส่ลงในขวด centrifuge ขนาด 50 mL แล้วเติมสารสกัดปริมาตร 20 mL ผสมให้เข้ากันด้วยเครื่อง vortex

3. นำไปสกัดด้วยเครื่อง ultrasonic เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นนำไปแยกสารสกัด ส่วนใสด้วยเครื่องปั่นเหวี่ยงที่ความเร็ว  $3500 \text{ rpm}$  เป็นเวลา 15 นาที

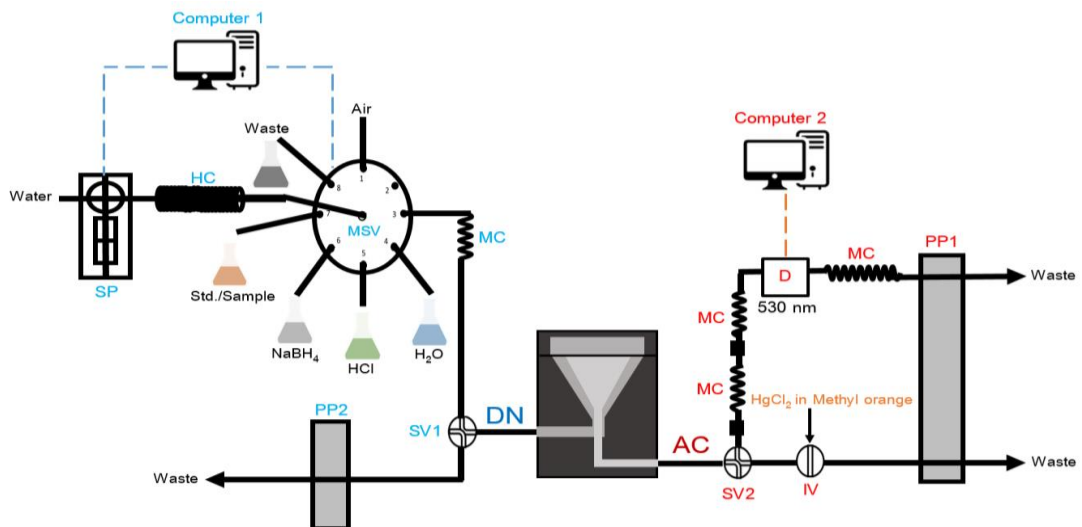
4. เมื่อแยกส่วนใสแล้ว ทำการสกัดซ้ำด้วยสารสกัดปริมาตร 5 mL อีก 2 ครั้ง

5. นำส่วนใสที่ได้จากการสกัดทั้งหมดใส่ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 50 mL แล้วปรับปริมาตรด้วยสารสกัด

6. กรองสารละลายตัวอย่างผ่านกระดาษกรองขนาด  $0.45 \text{ }\mu\text{m}$  ก่อนนำไปวิเคราะห์ด้วยระบบที่พัฒนาขึ้น (Rodriguez et al., 2003)

### 2.3. ศึกษาสภาวะการทดลองที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์สารหนูในสารสกัดดิน

ผู้วิจัยมีความสนใจที่จะพัฒนาวิธีการตรวจวัดปริมาณสารหนูในตัวอย่างดิน โดยใช้ระบบที่พัฒนามาจากงานวิจัยเรื่องการพัฒนากระบวนการไหลร่วมกับอุปกรณ์แยกสารระเหยแบบไม่ใช้เยื่อเลือกผ่าน ดังแสดงในภาพประกอบ 15 มีลำดับของการทำงานดังแสดงในตาราง 2



ภาพประกอบ 15 ระบบการไหลร่วมกับอุปกรณ์แยกสารระเหยแบบไม่ใช้เยื่อเลือกผ่านที่พัฒนาขึ้น

(SP = ไชริงค์ปั๊ม, PP = เพอริสตาลติกปั๊ม, HC = ท่อพัก, MC = ท่อผสม, SV = สวิตซ์ชิงวาล์ว 4 ทาง, IV = อินเจคชันวาล์ว 6 ทาง, MSV = 8-พอร์ตมัลติโพซิชั่นซีเลกชันวาล์ว, DN = สารละลายตัวให้, D = ตัวตรวจวัด)



ตาราง 2 ลำดับการทำงานของระบบการไหลร่วมกับอุปกรณ์แยกสารระเหยแบบไม่ใช้เยื่อเลือกผ่านที่พัฒนาขึ้น

ลำดับ	ขั้นตอนในการวิเคราะห์
1	เปิดเพอร์ริสตาลติกปั๊มตัวที่ 1 (PP1) และ 2 (PP2) ให้น้ำไหลผ่านเข้าระบบก่อนทำการทดลองเพื่อทำความสะอาดระบบ
2	ดูค่าการดูดกลืนแสงของน้ำปราศจากไอออนและปรับค่าการดูดกลืนแสงให้เป็นศูนย์
3	เตรียมสารเคมีให้มีปริมาตรเต็มท่อในแต่ละวาล์วของมัลติโพซิชั่นซีเลกชันวาล์ว (MSV)
4	ฉีดสารละลายผสม $\text{HgCl}_2$ 100 $\mu\text{L}$ ผ่านอินเจกชันวาล์ว (IV) และ สวิตชิงวาล์วตัวที่ 2 (SV2) เข้าถ้วยสารละลายตัวรับ แล้วปิดเพอร์ริสตาลติกปั๊มตัวที่ 1
5	เตรียมแก๊สอาร์ซีน โดยดึง $\text{HCl}$ 50 $\mu\text{L}$ (พอร์ท 5) สารละลายมาตรฐานสารหนู 225 $\mu\text{L}$ (พอร์ท 7) $\text{NaBH}_4$ 200 $\mu\text{L}$ (พอร์ท 6) สารละลายมาตรฐานสารหนู 225 $\mu\text{L}$ (พอร์ท 7) $\text{NaBH}_4$ 200 $\mu\text{L}$ (พอร์ท 6) และ $\text{HCl}$ 50 $\mu\text{L}$ (พอร์ท 5) จากมัลติโพซิชั่นซีเลกชันวาล์วตามลำดับมาที่ท่อพัก (HC) แล้วผลักไปยังพอร์ท 3 ผ่านสวิตชิงวาล์วตัวที่ 1 (SV1) เข้าสู่ถ้วยสารละลายตัวให้ เกิดการแพร่ของแก๊สอาร์ซีนไปสู่สารละลายตัวรับเป็นเวลา 2 นาที
6	หมุนสวิตชิงวาล์วตัวที่ 2 และเปิดเพอร์ริสตาลติกปั๊มตัวที่ 1 เพื่อให้สารละลายตัวรับเข้าสู่เครื่องสเปกโทรโฟโตมิเตอร์เพื่อทำการตรวจวัด
7	หมุนสวิตชิงวาล์วตัวที่ 1 เพื่อดึงสารละลายตัวให้จากถ้วยสารละลายตัวให้ออกสู่ภาชนะทิ้ง
8	ล้างระบบฝั่งสารละลายตัวให้โดยหมุนสวิตชิงวาล์วตัวที่ 1 และดึงน้ำจากพอร์ท 4 ของมัลติโพซิชั่นซีเลกชันวาล์วแล้วผลักไปยังพอร์ท 3 เข้าสู่ถ้วยสารละลายตัวให้ จากนั้นหมุนสวิตชิงวาล์วตัวที่ 1 เพื่อดึงน้ำล้างจากหลุมสารละลายตัวให้ออกสู่ภาชนะทิ้ง
9	ฉีดน้ำผ่านอินเจกชันวาล์ว และหมุนสวิตชิงวาล์วตัวที่ 2 เพื่อให้น้ำเข้าสู่ถ้วยสารละลายตัวรับ จากนั้นหมุนสวิตชิงวาล์ว เพื่อให้ น้ำล้างเข้าสู่เครื่องสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ออกสู่ภาชนะทิ้ง

และทำการศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อการวิเคราะห์สารหนูในดินด้วยระบบการไหลดังกล่าวเพิ่มเติมดังต่อไปนี้

### 2.3.1. ชนิดของสารสกัด

การศึกษาผลของสารสกัดในการสกัดสารหนูจากตัวอย่างดิน ผู้วิจัยได้เลือกตัวแทนสารสกัดที่จะใช้ในการสกัดสารหนูที่ละลายออกมาได้ง่าย (Readily soluble As) ประกอบด้วย น้ำ สารละลายโซเดียมอะซิเตตบัฟเฟอร์ และสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ โดยเตรียมสารละลายมาตรฐานสารหนูเข้มข้น 0.5 1.0 2.0 และ 4.0 mg L<sup>-1</sup> ในสารสกัดเหล่านี้ ก่อนนำไปวิเคราะห์ด้วยระบบการไหล

### 2.3.2. ความเข้มข้นของกรดไฮโดรคลอริก

การศึกษาสภาวะการทดลองที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์สารหนูในตัวอย่างดินในส่วนที่มีผลต่อการผลิตแก๊สอาร์ซีน ผู้วิจัยทำการศึกษาผลของความเข้มข้นของ HCl ที่ความเข้มข้น 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 และ 2.5 mol L<sup>-1</sup> ที่สารละลายมาตรฐานสารหนูเข้มข้น 2 และ 6 mg L<sup>-1</sup>

### 2.3.3. ความเข้มข้นของโซเดียมโบโรโรไฮไดรด์

การศึกษาสภาวะการทดลองที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์สารหนูในตัวอย่างดินในส่วนที่มีผลต่อการผลิตแก๊สอาร์ซีน ผู้วิจัยทำการศึกษาผลของความเข้มข้นของ NaBH<sub>4</sub> ที่ความเข้มข้น 0.3, 0.5, 0.8, 1.0 และ 1.2 % (w/v) ที่สารละลายมาตรฐานสารหนูเข้มข้น 2 และ 6 mg L<sup>-1</sup>

## 2.4. ศึกษาการเปลี่ยนสารหนูในรูปของอาร์เซเนต (As(V)) ให้อยู่ในรูปของอาร์ซีน (As(III)) เพื่อการตรวจวัดปริมาณสารหนูอนินทรีย์ทั้งหมด

การศึกษากการตรวจวัดปริมาณสารหนูอนินทรีย์ทั้งหมด ซึ่งเป็นผลรวมของ As(V) กับ As(III) ทำการรีดิวซ์ As(V) ให้เปลี่ยนเป็น As(III) ก่อนทำการตรวจวัดด้วยระบบที่พัฒนาขึ้น โดยสภาวะการรีดิวซ์ ที่เลือกใช้ได้แก่ KI 0.5% (w/v), Asc 0.25% (w/v), HCl 2 mol L<sup>-1</sup> และ L-cysteine 5 mg L<sup>-1</sup>, HNO<sub>3</sub> 0.01 mol L<sup>-1</sup> ปรับให้ pH เท่ากับ 2 ทั้งสองสภาวะเตรียมในสารละลายมาตรฐานสารหนูเข้มข้น 0.5 1.0 2.0 และ 4.0 mg L<sup>-1</sup> แล้วนำไปให้ความร้อนที่ 110 °C เป็นเวลา 15 นาที หลังจากนั้นนำมาตั้งให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง ก่อนนำไปวิเคราะห์ด้วยระบบที่พัฒนาขึ้น (Chen et al., 1992; Nielsen & Hansen, 1997)

## 2.5. ศึกษาคุณลักษณะทางการวิเคราะห์ของระบบวิเคราะห์ปริมาณสารหนู

การศึกษาประสิทธิภาพของวิธีการตรวจวัดปริมาณสารหนูจากระบบการไหลร่วมกับอุปกรณ์แยกสารระเหยแบบไม่ใช้เยื่อเลือกผ่านที่พัฒนาขึ้น จะศึกษาประสิทธิภาพในด้านต่าง ๆ ดังต่อไปนี้

2.5.1. ช่วงความเข้มข้นที่ใช้งานได้ (Working range)

2.5.2. ค่าขีดจำกัดต่ำสุดที่ตรวจวัดได้ (Limit of detection, LOD) คำนวณจาก 3 เท่าของส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานของสัญญาณแบลนด์ จากนั้นนำไปแทนในสมการเส้นตรงของกราฟมาตรฐาน

2.5.3. ค่าขีดจำกัดต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์ได้ (Limit of quantitation, LOQ) คำนวณจาก 10 เท่าของส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานของสัญญาณแบลนด์ จากนั้นนำไปแทนในสมการเส้นตรงของกราฟมาตรฐาน

2.5.4. ความเที่ยงของวิธีวิเคราะห์ (Precision, %RSD) คำนวณจากสัญญาณของสารละลายมาตรฐานสารหนูในช่วงความเข้มข้น 0.5 ถึง 4.0 mg L<sup>-1</sup> ความเข้มข้นละ 5 ซ้ำ

## 2.6. ศึกษาสารรบกวนที่ส่งผลต่อการตรวจวัดปริมาณสารหนู

การศึกษาสารรบกวนที่ส่งผลต่อการตรวจวัดปริมาณสารหนูจะเติมไอออนต่าง ๆ ได้แก่ Ca<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> และ Fe<sup>3+</sup> ลงในสารมาตรฐานสารหนูเข้มข้น 2 mg L<sup>-1</sup> แล้วนำมาวิเคราะห์ด้วยระบบที่พัฒนาขึ้น แล้วศึกษาขีดจำกัดความอดทน (Tolerance limit) โดยขีดจำกัดความอดทนในงานวิจัยนี้จะใช้เกณฑ์ ความเข้มข้นของไอออนที่เติมลงในสารมาตรฐานแล้วไม่ทำให้สัญญาณที่ได้แตกต่างจากสัญญาณของสารมาตรฐานเกินสามเท่าของค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน ( $\pm 3SD$ ) ของสารละลายมาตรฐานบริสุทธิ์

## 2.7. ศึกษาผลขององค์ประกอบในดินที่มีต่อการตรวจวัดปริมาณสารหนู

ผลการตรวจวัดสารหนูในดินที่เกิดขึ้นอาจไม่ได้เกิดจากสารหนูที่สนใจเพียงอย่างเดียว แต่อาจมีผลขององค์ประกอบอื่นในดิน ทำให้ผลการตรวจวัดไม่เป็นไปตามที่มีอยู่จริง จึงจำเป็นต้องมีการศึกษาผลกระทบขององค์ประกอบในดิน (Matrix Effect) ที่มีต่อการตรวจวัดปริมาณสารหนู โดยการสร้างกราฟมาตรฐานของสารหนู (As(III)) ในสารสกัดดินตัวอย่างเทียบกับกราฟมาตรฐานของสารหนู (As(III)) ในสารสกัดบริสุทธิ์ที่เลือกใช้

## 2.8. การประยุกต์ใช้ในตัวอย่างดิน และการประเมินความถูกต้องของวิธีการวิเคราะห์

การประยุกต์ใช้ระบบที่พัฒนาขึ้นในการวิเคราะห์ตัวอย่างดินจาก อำเภอรัตนพิบูลย์ จังหวัดนครศรีธรรมราช และสารอ้างอิงมาตรฐานดิน ตามสภาวะการทดลองที่เหมาะสม แล้วศึกษาประสิทธิภาพของวิธีวิเคราะห์ที่พัฒนาขึ้นในด้านต่าง ๆ ดังนี้

ร้อยละการคืนกลับ (%Recovery)

การตรวจสอบความใช้ได้ของวิธี (Method Validation) เปรียบเทียบผลการวิเคราะห์กับสารอ้างอิงมาตรฐานดิน



## บทที่ 4

### ผลการศึกษา

งานวิจัยนี้จัดทำขึ้นเพื่อพัฒนาวิธีการตรวจวัดสารหนูในตัวอย่างดินโดยใช้ระบบการไหลร่วมกับอุปกรณ์การแยกสารระเหยแบบไม่ใช้เยื่อเลือกผ่าน ซึ่งผู้วิจัยได้แบ่งผลการทดลองของงานวิจัยตามหัวข้อต่าง ๆ ดังนี้

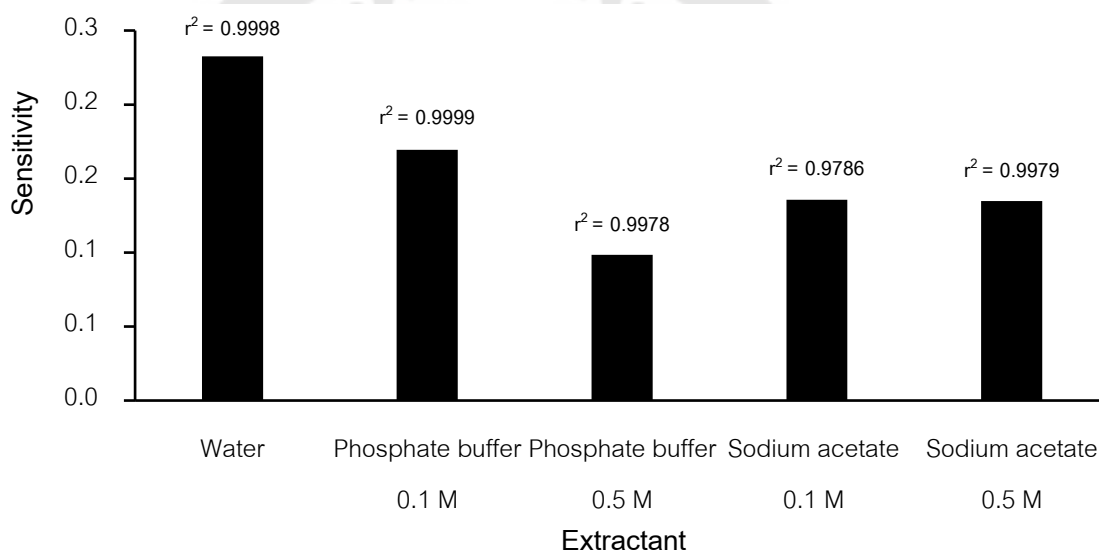
1. ศึกษาสภาวะการทดลองที่เหมาะสม สำหรับการวิเคราะห์สารหนูในสารสกัดดิน
  - 1.1. ชนิดของสารสกัด
  - 1.2. ความเข้มข้นของกรดไฮโดรคลอริกที่ใช้ในการเตรียมแก๊สอาร์ซีน
  - 1.3. ความเข้มข้นของโซเดียมโบรไรไฮโดรด์ที่ใช้ในการเตรียมแก๊สอาร์ซีน
2. ศึกษาการเปลี่ยนสารหนูในรูปของอาร์เซนัท (As(V)) ให้อยู่ในรูปของอาร์เซนไนท์ (As(III)) เพื่อการตรวจวัดปริมาณสารหนูอนินทรีย์ทั้งหมด
3. ศึกษาคุณลักษณะทางการวิเคราะห์ของระบบตรวจวัดปริมาณสารหนู
  - 3.1. ช่วงความความเข้มข้นที่ใช้งาน (Working range)
  - 3.2. ค่าขีดจำกัดต่ำสุดที่ตรวจวัดได้ (Limit of detection, LOD)
  - 3.3. ค่าขีดจำกัดต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์ได้ (Limit of quantitation, LOQ)
  - 3.4. ความเที่ยงของวิธีวิเคราะห์ (Precision, %RSD)
4. ศึกษาสารรบกวนที่ส่งผลต่อการตรวจวัดปริมาณสารหนู ได้แก่  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  และ  $\text{Fe}^{3+}$
5. ศึกษาผลขององค์ประกอบในดินที่มีต่อการตรวจวัดปริมาณสารหนู
6. การประยุกต์ใช้ในตัวอย่างดิน และการประเมินความถูกต้องของวิธีการวิเคราะห์

#### 1. ศึกษาสภาวะการทดลองที่เหมาะสม สำหรับการวิเคราะห์สารหนูในสารสกัดดินชนิดต่าง ๆ

##### 1.1. ชนิดของสารสกัด

ผู้วิจัยได้ทำการศึกษาผลของชนิดของสารสกัดที่มีผลต่อการสร้างกราฟมาตรฐานสารหนู ทั้งในแง่ของความเป็นเส้นตรงและความไวในการวิเคราะห์ โดยเลือกตัวแทนสารสกัดในการศึกษาคือ น้ำ สารละลายโซเดียมอะซิเตตบัฟเฟอร์ และสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ ซึ่งชนิดของสารสกัดเหล่านี้ ได้รับการยอมรับว่าสามารถนำมาใช้ในการประเมินความเข้มข้นของสารหนูในส่วนที่ละลายออกมาได้ง่าย ทำการศึกษาโดยเตรียมสารละลายมาตรฐานสารหนูเข้มข้น 0.5 1.0

2.0 และ 4.0 mg L<sup>-1</sup> ในสารสกัดเหล่านี้ ก่อนนำไปวิเคราะห์ด้วยระบบการไหล เพื่อสร้างกราฟมาตรฐานของสารหนูในสารสกัดที่ศึกษา ผลการศึกษาพบว่าสารสกัดทุกตัวให้ค่าสัมประสิทธิ์ความเป็นเส้นตรง (Coefficient of determination, r<sup>2</sup>) มากกว่า 0.98 ดังแสดงในภาพประกอบ 16 อย่างไรก็ตามความไวในการวิเคราะห์นั้นแตกต่างกันตามชนิดและความเข้มข้นของสารสกัด แสดงว่าชนิดและความเข้มข้นของสารสกัดส่งผลต่อความไวในการตรวจวัดสารหนูด้วยระบบที่พัฒนาขึ้น ดังนั้นการประยุกต์ใช้ระบบการไหลในการวิเคราะห์สารหนูส่วนที่ละลายออกมาได้ง่าย ในสารสกัดดิน จำเป็นต้องใช้กราฟมาตรฐานสารหนูที่เตรียมในสารละลายชนิดเดียวกับสารสกัดที่ใช้เตรียมตัวอย่างเท่านั้น เพื่อลดผลของความคลาดเคลื่อนอันเนื่องมาจากองค์ประกอบของสารละลายที่แตกต่างกัน และให้ผลการวิเคราะห์มีความถูกต้อง



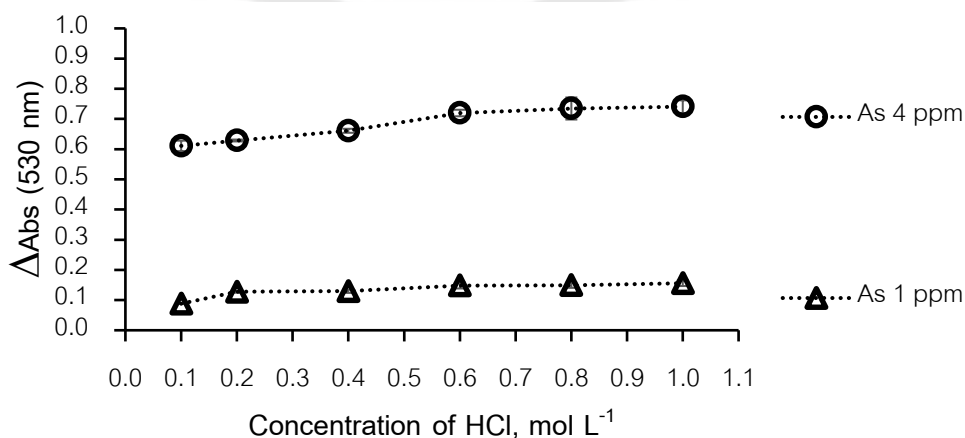
ภาพประกอบ 16 ความไวในการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานสารหนูเข้มข้น 0.5 ถึง 4.0 mg L<sup>-1</sup> ในสารสกัดแต่ละชนิด

เมื่อพิจารณาจากข้อมูลงานวิจัยที่มีการศึกษาสารหนูที่ละลายออกมาได้ง่าย (Readily soluble As) พบว่าสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ได้รับความนิยมมากที่สุด เนื่องจากฟอสเฟตมีประสิทธิภาพในการสกัดสารหนูจากดินได้ดี เพราะมีลักษณะทางกายภาพและทางเคมีที่คล้ายคลึงกัน จึงเกิดการแข่งขันในการเข้าจับกับดินได้ดี ทำให้สารหนูละลายออกมาในฟอสเฟตบัฟเฟอร์ได้ดี ดังนั้นผู้วิจัยจึงเลือกสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์เข้มข้น 0.1 mol L<sup>-1</sup> เป็นสารสกัดสารหนูที่ละลายออกมาได้ง่ายจากตัวอย่างดิน

## 1.2. ความเข้มข้นของกรดไฮโดรคลอริกที่ใช้ในการเตรียมแก๊สอาร์ซีน

ผู้วิจัยมีความสนใจที่จะพัฒนาวิธีการตรวจวัดปริมาณสารหนูในดิน โดยพัฒนามาจากงานวิจัยก่อนหน้านี้ของเพชรรัตน์ รักช้างและคณะ ที่มีการประยุกต์ใช้ระบบการไหลที่พัฒนาขึ้นวิเคราะห์ปริมาณสารหนูในตัวอย่างน้ำผิวดิน ซึ่งตัวอย่างที่แตกต่างกันนี้เอง ทำให้มีความจำเป็นในการศึกษาสภาวะการทดลองที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์สารหนูในตัวอย่างดินเพิ่มเติมในส่วนที่มีผลต่อการผลิตแก๊สอาร์ซีน ได้แก่ ความเข้มข้นของ HCl และความเข้มข้นของ  $\text{NaBH}_4$  โดยในส่วนของสารละลายตัวรับจะใช้สภาวะที่เหมาะสมตามงานวิจัยของเพชรรัตน์ รักช้างและคณะ ได้แก่ สารละลายผสม  $\text{HgCl}_2$  เข้มข้น  $300 \text{ mg L}^{-1}$  และเมทิลออเรนจ์เข้มข้น  $30 \text{ mg L}^{-1}$  และปริมาตรสารละลายตัวรับและตัวให้เท่ากับ 100 และ 950  $\mu\text{L}$  ตามลำดับ (เพชรรัตน์ รักช้าง et al., 2561)

ความเข้มข้นของ HCl ส่งผลต่อประสิทธิภาพการในการเตรียมแก๊สอาร์ซีน ผู้วิจัยจึงได้ทำการศึกษาผลของความเข้มข้นของ HCl ในช่วง 0.1 ถึง  $1.0 \text{ mol L}^{-1}$  ที่สารละลายมาตรฐานเข้มข้น 1.0 และ  $4.0 \text{ mg L}^{-1}$  ผลการทดลองแสดงในภาพประกอบ 17 พบว่าขนาดสัญญาณมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่อความเข้มข้นของ HCl เพิ่มขึ้น เมื่อความเข้มข้นของ HCl มากกว่า  $0.6 \text{ mol L}^{-1}$  พบว่าเกิดฟองอากาศจำนวนมากส่งผลให้สารละลายตัวให้บางส่วนกระเด็นขึ้นไปติดบนฝา จึงต้องทำความสะอาดระหว่างการวิเคราะห์ ดังนั้นเพื่อลดการปนเปื้อนระหว่างตัวอย่างและเพื่อความสะอาดในการทดลอง และลดความถี่ในการทำความสะอาดของอุปกรณ์ จึงเลือกความเข้มข้นของ HCl ที่เหมาะสมคือ  $0.6 \text{ mol L}^{-1}$



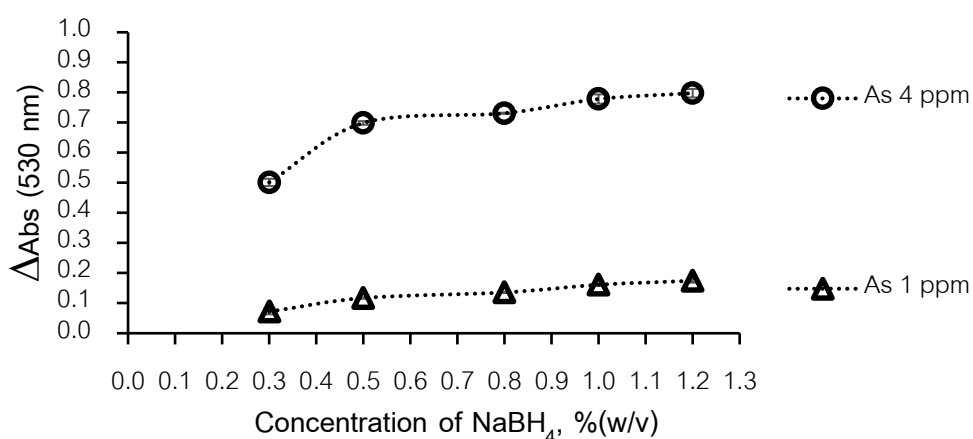
ภาพประกอบ 17 กราฟแนวโน้มการศึกษาความเข้มข้นของกรดไฮโดรคลอริก

(สภาวะการทดลอง:  $[\text{NaBH}_4]=1.0 \text{ \% (w/v)}$ ,  $[\text{HgCl}_2]=300 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{Methyl orange}]=30 \text{ mg L}^{-1}$ )



### 1.3. ความเข้มข้นของโซเดียมโบโรไฮไดรด์ที่ใช้ในการเตรียมแก๊สอาร์ซีน

ความเข้มข้นของ  $\text{NaBH}_4$  ส่งผลต่อประสิทธิภาพการเปลี่ยนสารหนูเป็นแก๊สอาร์ซีน ผู้วิจัยได้ทำการศึกษาผลของความเข้มข้นของ  $\text{NaBH}_4$  ในช่วง 0.3 ถึง 1.2 % (w/v) ที่สารละลายมาตรฐานเข้มข้น 1.0 และ  $4.0 \text{ mg L}^{-1}$  ผลการทดลองแสดงในภาพประกอบ 18 พบว่าเมื่อความเข้มข้นของ  $\text{NaBH}_4$  เพิ่มขึ้น ขนาดสัญญาณที่ได้มีแนวโน้มสูงขึ้นและเริ่มคงที่ที่  $\text{NaBH}_4$  1.0 % (w/v) ดังนั้นจึงเลือกความเข้มข้นของ  $\text{NaBH}_4$  ที่เหมาะสมคือ 1.0 % (w/v)



ภาพประกอบ 18 กราฟแนวโน้มการศึกษาความเข้มข้นของโซเดียมโบโรไฮไดรด์

(สภาวะการทดลอง :  $[\text{HCl}] = 0.6 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[\text{HgCl}_2] = 300 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{Methyl orange}] = 30 \text{ mg L}^{-1}$ )

จากการศึกษาสภาวะการทดลองที่เหมาะสม สามารถสรุปสภาวะการทดลองที่ใช้ในระบบการวิเคราะห์สารหนูในตัวอย่างดิน แสดงในตาราง 3

ตาราง 3 สภาวะการทดลองที่เหมาะสมของระบบการตรวจวัดสารหนูในดิน

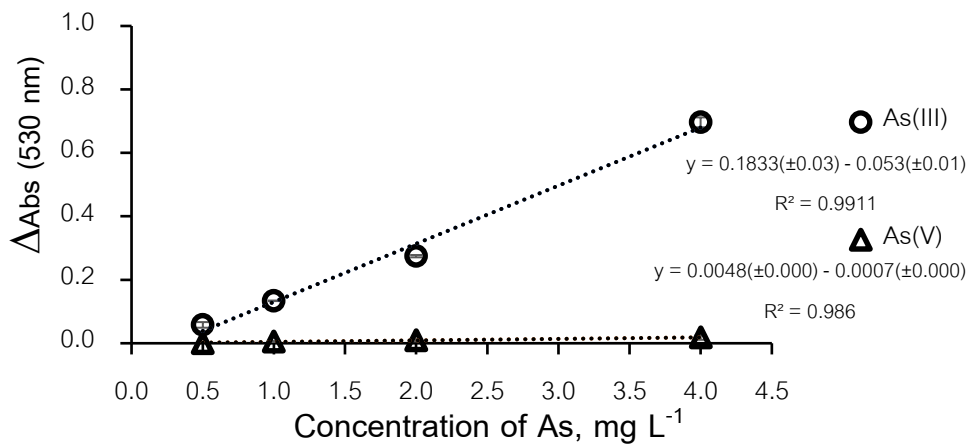
สภาวะการทดลอง	
ความเข้มข้นของกรดไฮโดรคลอริก	$0.6 \text{ mol L}^{-1}$
ความเข้มข้นของโซเดียมโบโรไฮไดรด์	1.0 % (w/v)
ปริมาตรของสารตัวอย่าง	450 $\mu\text{L}$
ปริมาตรของสารละลายตัวรับ	100 $\mu\text{L}$

ตาราง 3 (ต่อ)

สภาวะการทดลอง	
ความเข้มข้นของเมอร์คิวริกคลอไรด์	300 mg L <sup>-1</sup>
ความเข้มข้นของเมทิลออกเจน	30 mg L <sup>-1</sup>
ลำดับการตั้งสารละลายในการเตรียมแก๊สอาร์ซีน	HCl / As / NaBH <sub>4</sub> / As / NaBH <sub>4</sub> / HCl
เวลาที่ใช้ในขั้นตอนการแพร่ของแก๊สอาร์ซีน	2 นาที

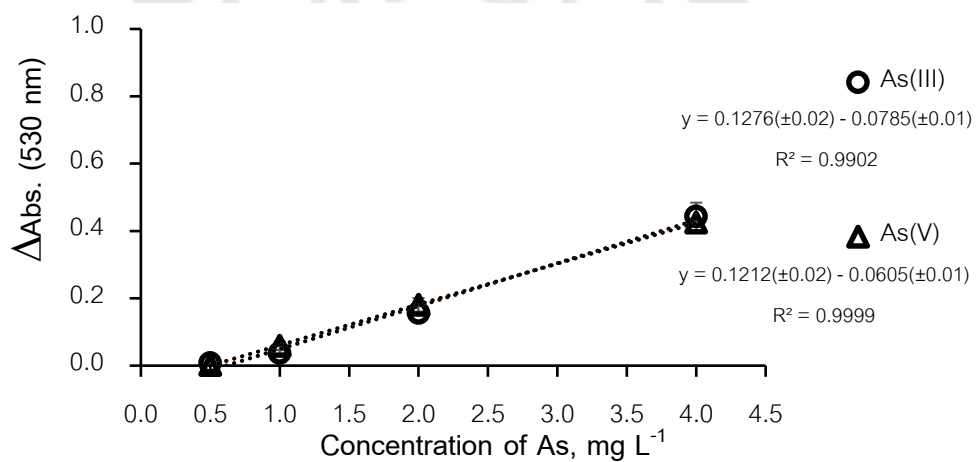
## 2. ศึกษาการเปลี่ยนสารหนูในรูปของอาร์เซนัท (As(V)) ให้อยู่ในรูปของอาร์ซีนัท (As(III)) เพื่อการตรวจวัดปริมาณสารหนูอนินทรีย์ทั้งหมด

ปริมาณสารหนูอนินทรีย์ทั้งหมด หมายถึงปริมาณสารหนูในรูปอาร์ซีนัท (As(III)) และอาร์เซนัท (As(V)) ดังนั้นในการทดสอบเบื้องต้น ผู้วิจัยจึงได้ทดลองใช้สารมาตรฐาน As(V) มาทำการทดลองภายใต้สภาวะที่เหมาะสมของ As(III) ดังแสดงในตาราง 3 และเปรียบเทียบผลการทดลองที่ได้กับสารมาตรฐาน As(III) ในช่วงความเข้มข้น 0.5 ถึง 4.0 mg L<sup>-1</sup> จากภาพประกอบ 19 แสดงให้เห็นว่า As(V) ไม่สามารถเปลี่ยนเป็นแก๊สอาร์ซีนัทได้ (มีประสิทธิภาพต่ำกว่า As(III) 37.5 เท่า) ภายใต้สภาวะการทดลองที่ใช้ ทำให้ไม่สามารถตรวจวัดปริมาณ As(V) ได้โดยตรง ดังนั้นผู้วิจัยจึงทำการรีดิวซ์ As(V) ให้เปลี่ยนเป็น As(III) ก่อนทำการตรวจวัด โดยใช้ตัวรีดิวซ์ 2 ชนิดคือ KI และ Cysteine ผลการทดลองในภาพประกอบ 20 แสดงให้เห็นว่าตัวรีดิวซ์ทั้งสองชนิดสามารถรีดิวซ์ As(V) เป็น As(III) ได้ โดยพบว่าความชันของกราฟมาตรฐานที่ได้จาก As(V) และ As(III) มีค่าไม่แตกต่างกัน แต่เมื่อพิจารณาความไวในการวิเคราะห์ พบว่าการใช้ KI เป็นตัวรีดิวซ์ให้ความไวที่ดีกว่าเมื่อใช้ cysteine ถึงประมาณ 3 เท่า ดังนั้นผู้วิจัยจึงเลือกใช้ KI เป็นตัวรีดิวซ์ที่เหมาะสมในการวิเคราะห์ As(V)

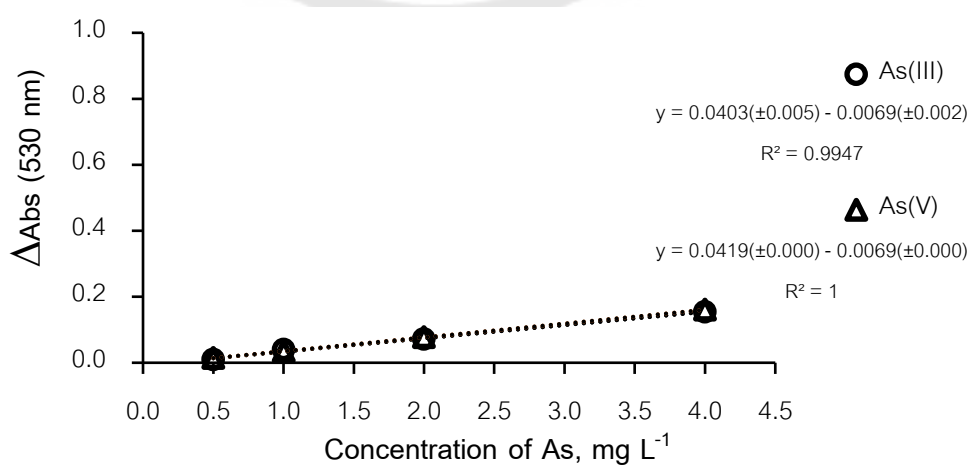


ภาพประกอบ 19 ผลการเปรียบเทียบสัญญาณของ As(III) และ As(V) ก่อนการรีดิวซ์

(ก)



(ข)

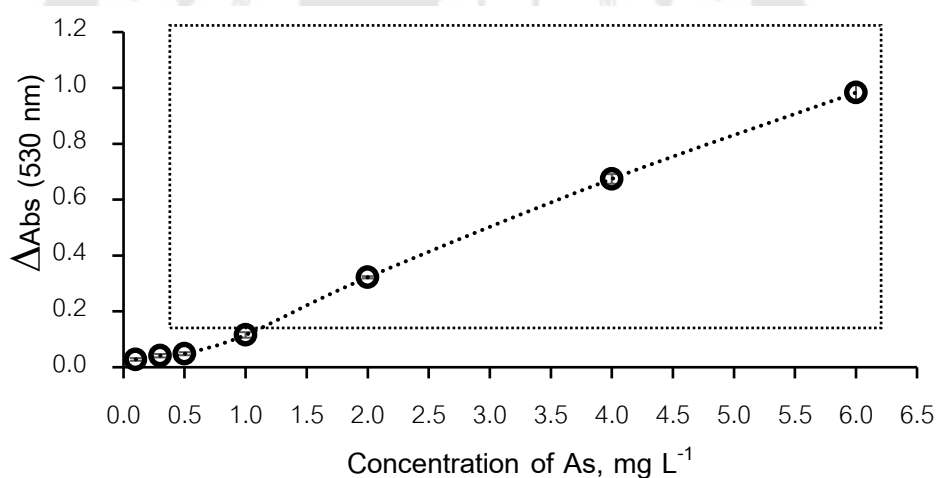


ภาพประกอบ 20 ผลการเปรียบเทียบสัญญาณของ As(III) และ As(V) หลังการรีดิวซ์

(ก)Reductant : KI, (ข)Reductant : Cysteine

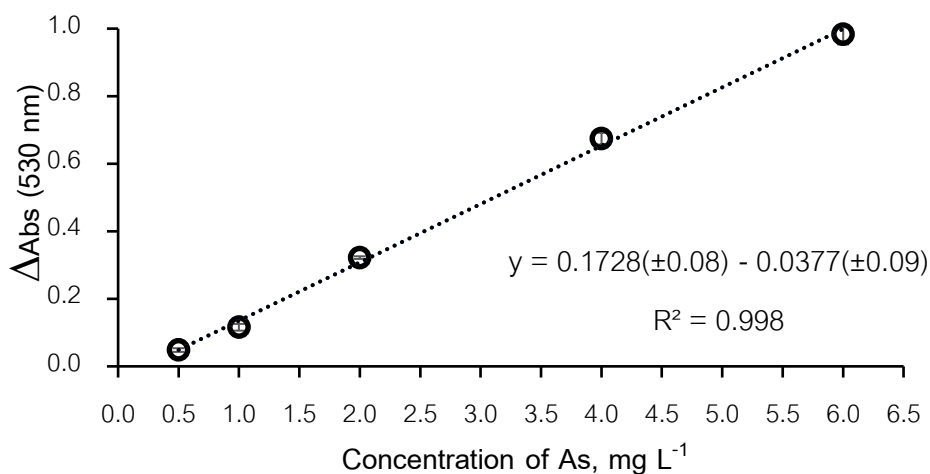
### 3. ศึกษาคุณลักษณะทางการวิเคราะห์ของระบบตรวจวัดปริมาณสารหนู

ในการศึกษาคุณลักษณะทางการวิเคราะห์ ภายใต้สภาวะการทดลองที่เหมาะสมสำหรับการตรวจวัดสารหนูในดิน โดยศึกษาช่วงความเป็นเส้นตรงของกราฟมาตรฐาน ผู้วิจัยทำการศึกษาในช่วงความเข้มข้น 0.1 ถึง 6.0 mg L<sup>-1</sup> (ผลดังภาพประกอบ 21) พบว่าช่วงความเป็นเส้นตรงในการนำมาสร้างกราฟมาตรฐานคือ ช่วงความเข้มข้น 0.5 ถึง 6.0 mg L<sup>-1</sup> หรือ 25 ถึง 300 mg kg<sup>-1</sup> (ผลดังภาพประกอบ 22) สมการเส้นตรง  $\Delta\text{Abs}_{530\text{nm}} = 0.1728[\text{As, mg L}^{-1}] - 0.0377$  ให้ค่าสัมประสิทธิ์ความเป็นเส้นตรง (Coefficient of determination, r<sup>2</sup>) เท่ากับ 0.9980 ประสิทธิภาพของระบบการวิเคราะห์ที่พัฒนาขึ้นให้ค่าต่ำสุดที่ตรวจวัดได้ (LOD, 3SD) เท่ากับ 0.30 mg L<sup>-1</sup> (ในสารสกัด) คิดเป็นความเข้มข้นของสารหนูในดินเท่ากับ 15 mg kg<sup>-1</sup> และให้ค่าต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์ปริมาณได้ (LOQ, 10SD) เท่ากับ 0.36 mg L<sup>-1</sup> คิดเป็นความเข้มข้นของสารหนูในดินเท่ากับ 18 mg kg<sup>-1</sup> ซึ่งครอบคลุมสำหรับการตรวจวัดปริมาณสารหนูในดินที่ใช้ประโยชน์เพื่อการอื่นนอกเหนือจากการอยู่อาศัยและเกษตรกรรม และค่าความเที่ยงของวิธีวิเคราะห์ที่ได้รับจากสารหนูเข้มข้น 2.0 mg L<sup>-1</sup> (%RSD, n=5) ได้เท่ากับร้อยละ 4.23



ภาพประกอบ 21 การศึกษาช่วงการใช้งานที่ช่วงความเข้มข้น 0.1 ถึง 6.0 mg L<sup>-1</sup>

(สภาวะการทดลอง : [HCl]=0.6 mol L<sup>-1</sup>, [NaBH<sub>4</sub>]=1.0 % (w/v), [HgCl<sub>2</sub>]=300 mg L<sup>-1</sup>,  
[Methyl orange]=30 mg L<sup>-1</sup>)



ภาพประกอบ 22 กราฟมาตรฐานของสารหนูในช่วงความเข้มข้น 0.5 ถึง 6.0 mg L<sup>-1</sup>

(สภาวะการทดลอง) : HCl = 0.6 mol L<sup>-1</sup>, [NaBH<sub>4</sub>] = 1.0 % (w/v), [HgCl<sub>2</sub>] = 300 mg L<sup>-1</sup>,  
[Methyl orange] = 30 mg L<sup>-1</sup>)

#### 4. ศึกษาสารรบกวนที่ส่งผลต่อการตรวจวัดปริมาณสารหนู ได้แก่ Ca<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> และ Fe<sup>3+</sup>

จากการข้อมูลการศึกษาโลหะหนักในดิน (กรมพัฒนาที่ดิน, 2552; วรธนศักดิ์ สุขสง, วรวิ จันทรรัตน์, สรพงศ์ เบญจศรี, & วิฑูตา กล้าเวช, 2556) และมีการกำหนดค่าพื้นฐานโลหะหนักในดิน (Background concentration) ซึ่งเป็นความเข้มข้นของโลหะหนักเพื่อใช้เป็นค่าเปรียบเทียบหรือประเมินว่าดินมีการปนเปื้อนของโลหะหนักหรือไม่ ความเข้มข้นของโลหะหนักจะแตกต่างกันตามชนิดของวัตถุต้นกำเนิดดิน นอกจากนั้นโลหะหนักในดินอาจมาจากสารหรือวัสดุต่าง ๆ ที่ใส่ลงไปในดิน เช่น ปุ๋ยเคมี ปุ๋ยคอก ปุ๋ยหมัก วัสดุปรับปรุงดิน และสารกำจัดศัตรูพืช เป็นต้น ซึ่งการประเมินว่าดินมีการปนเปื้อนหรือไม่ จำเป็นต้องทราบค่าพื้นฐานโลหะหนักในดินก่อน โลหะหนักในดินที่มีการศึกษาได้แก่ แคดเมียมไอออน (Cd<sup>2+</sup>) คอปเปอร์ไอออน (Cu<sup>2+</sup>) ซิงค์ไอออน (Zn<sup>2+</sup>) เฟอริกไอออน (Fe<sup>3+</sup>) แคลเซียมไอออน (Ca<sup>2+</sup>) และเลดไอออน (Pb<sup>2+</sup>) โดยค่าพื้นฐานในดินแสดงในตาราง 4

การศึกษารบกวนที่ส่งผลต่อการตรวจวัดปริมาณสารหนู ทำการศึกษาขีดจำกัดความอดทน (Tolerance limit) ของการวิเคราะห์สารหนูต่อไอออนอื่น ๆ ที่ทำการศึกษา โดยค่าขีดจำกัดความอดทนหมายถึงความเข้มข้นของไอออนที่ศึกษาที่เติมลงไปแล้วไม่ทำให้สัญญาณของสารละลายมาตรฐานสารหนูที่ความเข้มข้น 2 mg L<sup>-1</sup> เปลี่ยนแปลงไปเกิน 3 เท่าของค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน จากผลการศึกษาที่ได้พบว่า Cd<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Ca<sup>2+</sup> และ Pb<sup>2+</sup> มีค่าขีดจำกัดความ

อดทนที่สูงกว่าระดับที่พบในดิน และค่าขีดจำกัดความอดทนต่อ  $Zn^{2+}$  มีค่าเท่ากับค่าที่พบในดิน จึงสรุปได้ว่าไอออนเหล่านี้จะไม่รบกวนการวิเคราะห์เมื่อทำการตรวจวัดสารหนูในสารสกัดดิน ในขณะที่ค่าขีดจำกัดความอดทนของ  $Cu^{2+}$  มีค่า  $0.5 \text{ mg L}^{-1}$  ซึ่งต่ำกว่าค่าที่ระบุไว้ว่ามีโอกาสพบในดินที่  $0.9 \text{ mg L}^{-1}$  อย่างไรก็ตามก็ธาตุทองแดงส่วนใหญ่อยู่ในรูปที่ตกตะกอนได้ดีและละลายได้น้อย ดังนั้นความเข้มข้นของ  $Cu^{2+}$  ในสารสกัดฟอสเฟตบัพเฟออร์น่าจะน้อยกว่า 10% ของความเข้มข้นของทองแดงทั้งหมดในดิน ดังนั้นค่าการละลายของทองแดงก็จะแตกต่างกันขึ้นกับชนิดของดินด้วย แต่ค่าที่ระบุไว้ในตารางที่มาจากค่าการประมาณค่า  $Cu^{2+}$  ในสารสกัดที่คิดจากปริมาณ  $Cu^{2+}$  ทั้งหมด ดังนั้นค่าขีดจำกัดความอดทนต่อ  $Cu^{2+}$  ที่ได้น่าจะเพียงพอต่อการนำไปใช้ในการวิเคราะห์ตัวอย่างดินจริงได้

ตาราง 4 ค่าขีดจำกัดความอดทน (Tolerance limit) ของความสามารถของระบบที่พัฒนาขึ้น

สารรบกวน	ระดับที่พบในดิน* ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	ระดับที่พบในดิน** ( $\text{mg L}^{-1}$ )	ค่าขีดจำกัดความอดทน (Tolerance limit, $\text{mg L}^{-1}$ )
$Cd^{2+}$	1	0.02	0.2
$Fe^{3+}$	25	0.5	5
$Ca^{2+}$	22	0.4	10
$Pb^{3+}$	55	1.1	11
$Zn^{2+}$	100	2	2
$Cu^{2+}$	45	0.9	0.5

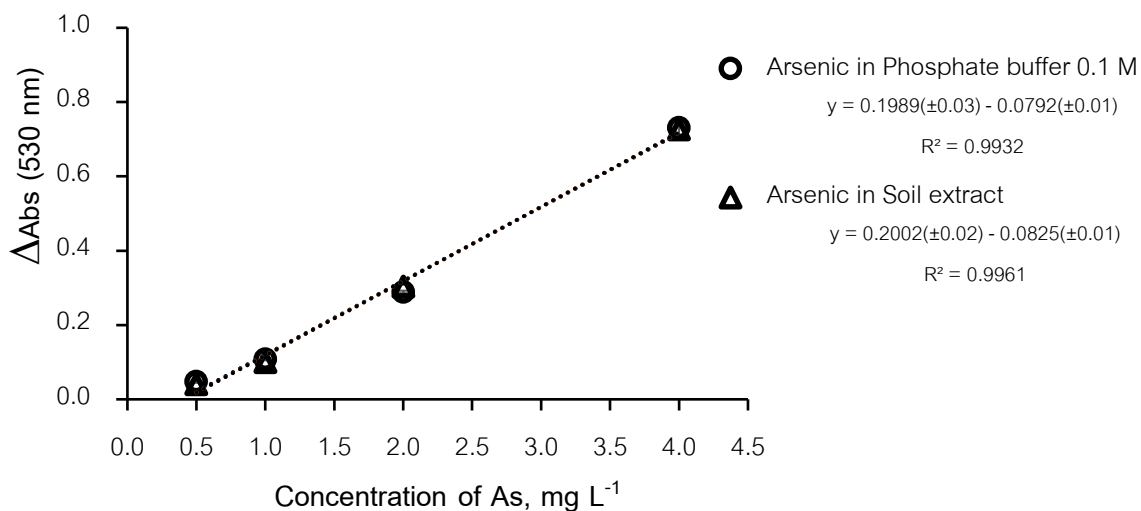
\* ค่าพื้นฐานโลหะหนักในดิน

\*\* คำนวณจากอัตราส่วนของดิน 1 g ต่อสารสกัดปริมาตร 50 mL

## 5. ศึกษาผลขององค์ประกอบในดินที่มีต่อการตรวจวัดปริมาณสารหนู

ดินที่มาจากแหล่งที่แตกต่างกัน องค์ประกอบในดินก็ย่อมแตกต่างกัน เพื่อศึกษาผลขององค์ประกอบในดินที่อาจมีต่อการตรวจวัดปริมาณสารหนู ผู้วิจัยทำการศึกษาโดยการเปรียบเทียบสัญญาณระหว่างสารละลายมาตรฐานที่เตรียมในสารละลายฟอสเฟตบัพเฟออร์เข้มข้น  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  กับสัญญาณของสารหนูที่เตรียมในสารสกัดดินที่สกัดด้วยสารละลายฟอสเฟตบัพเฟออร์เข้มข้น  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  จากภาพประกอบ 23 เห็นได้ว่าสัญญาณทั้งสองมีค่าที่สอดคล้องกันและความไวในการ

วิเคราะห์ไม่แตกต่างกัน แสดงว่าองค์ประกอบในดินไม่ส่งผลต่อการตรวจวัดปริมาณสารหนู ดังนั้นการตรวจวัดปริมาณสารหนูในตัวอย่างดิน สามารถทำได้โดยเทียบกับกราฟมาตรฐานสารหนูในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์เข้มข้น  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  (External calibration method) โดยไม่จำเป็นต้องวิเคราะห์ด้วยวิธีการเติมสารมาตรฐานลงในชุดสารละลายตัวอย่างดิน (Standard addition method)



ภาพประกอบ 23 ผลการเปรียบเทียบสัญญาณระหว่างสารละลายมาตรฐานที่เตรียมในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์เข้มข้น  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  กับที่เตรียมในสารสกัดจากดินที่สกัดด้วยสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์เข้มข้น  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ . การประยุกต์ใช้ตัวอย่างดิน และการประเมินความถูกต้องของวิธีการวิเคราะห์

จากการประยุกต์ใช้ระบบที่พัฒนาขึ้นในการตรวจวัดสารหนูในตัวอย่างดิน ผลการทดลองแสดงในตาราง 5 ตัวอย่างที่ 1 ถึง 3 เป็นตัวอย่างดินที่เก็บมาจากบริเวณที่เคยเป็นเหมืองแร่มาก่อน ในอำเภอรัตนพิบูลย์ จังหวัดนครศรีธรรมราช เมื่อนำมาสกัดด้วยฟอสเฟตบัฟเฟอร์ในอัตราส่วนดิน 1 g ต่อสารสกัด 50 mL และตรวจวัดด้วยระบบที่พัฒนาขึ้น ผลปรากฏว่าไม่สามารถตรวจวัดสารหนูได้ และตัวอย่างที่ 4 เป็นสารอ้างอิงมาตรฐานดิน เมื่อนำมาสกัดด้วยวิธีเดียวกันพบว่า ปริมาณสารหนูในสารสกัดที่วิเคราะห์ได้เข้มข้น  $0.35 \text{ mg L}^{-1}$

ต่อมาเพื่อทำการเปรียบเทียบปริมาณสารหนูที่สกัดได้ด้วยวิธีที่พัฒนาขึ้นกับค่าอ้างอิงของสารมาตรฐานดิน (certified value) ที่ระบุไว้ที่  $6.69 \text{ mg L}^{-1}$  ซึ่งได้มาจากการย่อยดินตามวิธีอ้างอิงมาตรฐาน SW846 Test Method 1311 (United States Environmental Protection Agency, 1992) โดยใช้อัตราส่วนของดิน 1 kg ต่อสารสกัด 1 L ผู้วิจัยจึงได้คำนวณความเข้มข้น



ของสารหนูที่สกัดได้ในอัตราส่วนเดียวกับในวิธีอ้างอิงมาตรฐาน พบว่าปริมาณสารหนูที่สกัดได้ด้วยวิธีที่พัฒนาขึ้นมีค่า  $3.07 \text{ mg L}^{-1}$  แสดงว่าสารหนูที่อยู่ในฟอร์มที่ละลายออกมาได้ง่าย (Readily soluble As) คิดเป็นสัดส่วนร้อยละ 46 ของปริมาณสารหนูทั้งหมด

การศึกษาความถูกต้องของวิธีวิเคราะห์ ทำการเติมสารละลายมาตรฐานเข้มข้น  $2.0 \text{ mg L}^{-1}$  ลงในสารสกัดตัวอย่างทั้ง 4 ตัวอย่าง พบว่าร้อยละการคืนกลับอยู่ในช่วงร้อยละ 99.8 ถึง 106.9 ซึ่งเป็นช่วงที่ยอมรับได้ แสดงว่าวิธีการตรวจวัดปริมาณสารหนูที่พัฒนาขึ้นมีความถูกต้อง และสามารถวิเคราะห์ตัวอย่างดินได้

ตาราง 5 ปริมาณสารหนูในตัวอย่างดินที่ได้จากระบบการวิเคราะห์ที่พัฒนาขึ้น

ตัวอย่าง	ปริมาณสารหนู ( $\text{mg L}^{-1}$ )			%Recovery
	ในตัวอย่างเริ่มต้น (As $\pm$ SD, n=3)	ที่เติม	ที่วิเคราะห์ได้ (As $\pm$ SD, n=3)	
ตัวอย่าง 1 <sup>a</sup>	ไม่พบ <sup>c</sup>	2.0	$1.996 \pm 0.05$	99.8
ตัวอย่าง 2 <sup>a</sup>	ไม่พบ <sup>c</sup>	2.0	$2.011 \pm 0.09$	100.6
ตัวอย่าง 3 <sup>a</sup>	ไม่พบ <sup>c</sup>	2.0	$1.999 \pm 0.07$	99.9
ตัวอย่าง 4 <sup>b</sup>	$0.3499 \pm 0.09$	2.0	$2.489 \pm 0.10$	106.9

a = ตัวอย่างดินจาก อำเภออ่อนพิบูลย์ จังหวัดนครศรีธรรมราช

b = สารอ้างอิงมาตรฐานดิน

c = พบปริมาณสารหนูต่ำกว่า  $0.30 \text{ mg L}^{-1}$

## บทที่ 5

### สรุป อภิปรายผล และข้อเสนอแนะ

งานวิจัยนี้ทำการพัฒนาวิธีการตรวจวัดสารหนู โดยใช้ระบบการไหลร่วมกับอุปกรณ์แยกสารระเหยแบบไม่ใช้เยื่อเลือกผ่าน ร่วมกับการตรวจวัดค่าการดูดกลืนแสงของเมทิลออร์โธโรนที่เปลี่ยนแปลงไปและได้ประยุกต์ใช้ระบบที่พัฒนาขึ้นในการวิเคราะห์ปริมาณสารหนูในตัวอย่างดิน โดยในการวิเคราะห์ที่อาศัยการเปลี่ยนสารหนูในรูป As(III) เป็นแก๊สอาร์ซีน ซึ่งแก๊สอาร์ซีนจะถูกสร้างขึ้นในถ้วยของสารละลายตัวให้ เกิดการแพร่ไปบริเวณช่องว่าง (headspace) ด้านบนของอุปกรณ์แยกสารระเหย และตรวจวัดแก๊สอาร์ซีนที่เกิดขึ้น โดยใช้ปฏิกิริยาระหว่างแก๊สอาร์ซีนกับเมอร์คิวริกคลอไรด์ในสารละลายที่มีเมทิลออร์โธโรนผสมอยู่ในถ้วยของสารละลายตัวรับเกิดเป็นกรดไฮโดรเนียมไอออน ซึ่งจะเปลี่ยนพีเอชของสารละลายตัวรับ และตรวจวัดการเปลี่ยนแปลงของเมทิลออร์โธโรนจากสีเหลืองเป็นสีแดงที่ความยาวคลื่น 530 nm ด้วยเครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ ในขั้นตอนทั้งหมดนี้จะเกิดขึ้นภายในอุปกรณ์แยกสารระเหยที่สร้างขึ้นโดยใช้เครื่องพิมพ์สามมิติ และออกแบบให้มีลักษณะเป็นถ้วยสองชั้นซ้อนกัน โดยถ้วยใส่สารละลายด้านในมีไว้สำหรับใส่สารละลายตัวรับ และถ้วยใส่สารละลายด้านนอกซึ่งมีขนาดใหญ่กว่ามีไว้สำหรับใส่สารละลายตัวให้ที่ประกอบด้วยสารผสมระหว่างสารหนูในตัวอย่างหรือสารละลายมาตรฐาน ผสมกับบรีเอเจนท์ต่างๆที่ใช้ในการเกิดแก๊สอาร์ซีน ระบบการไหลในงานวิจัยนี้ใช้คอมพิวเตอร์ในการควบคุมทิศทางการไหลของละลายตัวให้ ผ่านโซลินอยด์วาล์วและวาล์ว โดยจะควบคุมการดูดสารละลายแต่ละชนิดเข้าสู่ระบบ และการผสมกันของสารภายในท่อผสม (mixing coil) ก่อนนำสารละลายตัวให้นี้เข้าสู่อุปกรณ์การแยกสารระเหย นอกจากนี้จะใช้เพอร์ิสต์ลติกปั๊มและวาล์วเป็นอุปกรณ์ในการควบคุมการไหลของสารละลายตัวรับเข้าสู่ระบบ ไปที่อุปกรณ์แยกสารระเหย และการผลึกทิ้งสารละลายทั้งหมดออกสู่อุปกรณ์เก็บของเสียภายนอก จากการใช้หลักการแยกไอระเหยจากสารละลายด้วยอุปกรณ์ดังกล่าว จะเห็นได้ว่าไม่จำเป็นต้องใช้เยื่อเลือกผ่านเหมือนในอุปกรณ์อื่น ๆ ที่ใช้กันมาก่อน จึงสามารถลดค่าใช้จ่ายในการวิเคราะห์เนื่องจากการใช้เยื่อเลือกผ่านซึ่งมักจะต้องเปลี่ยนบ่อยเนื่องจากปัญหาการอุดตันได้

การศึกษาสภาวะการทดลองที่เหมาะสม สำหรับการวิเคราะห์สารหนูในสารสกัดดินด้วยสารสกัดชนิดสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์เข้มข้น  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  ที่ pH 7 เหมาะสำหรับใช้ในการตรวจวัดปริมาณสารหนูในชั้นที่ละลายได้ง่าย (readily soluble phase) เนื่องจากฟอสเฟต ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) มีคุณสมบัติที่คล้ายกับสารหนู ( $\text{AsO}_3^-$  และ  $\text{AsO}_3^{3-}$ ) จึงเกิดการแข่งขันในการเข้าจับกับดินได้ดี ทำให้สารหนูละลายออกมาได้มาก ต่อมาผู้วิจัยได้ทำการศึกษาสภาวะการทดลองในส่วนที่ส่งผลต่อ

การผลิตแก๊สอาร์ซีน ได้แก่ ความเข้มข้นของ HCl และความเข้มข้นของ  $\text{NaBH}_4$  โดยในการศึกษาความเข้มข้นของ HCl พบว่าขนาดสัญญาณมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่อความเข้มข้นของ HCl เพิ่มขึ้น เมื่อความเข้มข้นของ HCl มากกว่า  $0.6 \text{ mol L}^{-1}$  พบว่าเกิดฟองอากาศที่ส่งผลให้สารละลายตัวให้บางส่วนกระเด็นขึ้นไปติดบนฝา จึงต้องทำความสะอาดระหว่างการวิเคราะห์ จึงเลือกความเข้มข้นของ HCl ที่เหมาะสมคือ  $0.6 \text{ mol L}^{-1}$  เนื่องจากไม่ต้องเปิดฝาระหว่างการวิเคราะห์ บ่อย ทำให้ทำการทดลองได้สะดวกและรวดเร็วมากขึ้น และการศึกษาความเข้มข้นของ  $\text{NaBH}_4$  พบว่าเมื่อความเข้มข้นของ  $\text{NaBH}_4$  เพิ่มขึ้น ขนาดสัญญาณที่ได้มีแนวโน้มสูงขึ้น และเริ่มคงที่ที่  $\text{NaBH}_4$  1.0 % (w/v) ดังนั้นจึงเลือกความเข้มข้นของ  $\text{NaBH}_4$  ที่เหมาะสมคือ 1.0 % (w/v)

การศึกษาการเปลี่ยนสารหนูในรูปของ As(V) ให้อยู่ในรูปของ As(III) เพื่อการตรวจวัดปริมาณสารหนูอนินทรีย์ทั้งหมด (Total inorganic arsenic) เบื้องต้นผู้วิจัยทดลองทำการตรวจวัด As(V) ภายใต้สภาวะเดียวกันกับของ As(III) พบว่าไม่สามารถตรวจวัด As(V) ได้โดยตรง เนื่องจาก As(V) ไม่สามารถเปลี่ยนเป็นแก๊สอาร์ซีนได้ภายใต้สภาวะการทดลองที่ใช้ จึงต้องทำการรีดิวซ์ As(V) เป็น As(III) ก่อนทำการวิเคราะห์ด้วยระบบการไหลที่พัฒนาขึ้น โดยศึกษาตัวรีดิวซ์ 2 ชนิดคือโพแทสเซียมไฮโอไดต์ และซิสเทอีน ที่อุณหภูมิ  $1110^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 15 นาที พบว่าทั้งตัวรีดิวซ์ทั้งสองชนิดสามารถเปลี่ยน As(V) เป็น As(III) ได้อย่างสมบูรณ์เหมือนกัน แต่การใช้โพแทสเซียมไฮโอไดต์จะให้ความไวในการวิเคราะห์ที่สูงกว่าเมื่อใช้ซิสเทอีนเป็นตัวรีดิวซ์ถึง 3 เท่า (เปรียบเทียบจากความชันของกราฟมาตรฐานที่ได้จากผลการทดลองในภาพประกอบ 19 และ 20) ผู้วิจัยจึงเลือกใช้โพแทสเซียมไฮโอไดต์เป็นตัวรีดิวซ์ที่เหมาะสมในการวิเคราะห์ด้วยระบบที่พัฒนาขึ้น

การศึกษาคุณลักษณะทางการวิเคราะห์ของระบบตรวจวัดปริมาณสารหนูที่พัฒนาขึ้น พบว่าสามารถวิเคราะห์สารหนูได้ในช่วงความเข้มข้น  $0.5 \text{ mg L}^{-1}$  ถึง  $6.0 \text{ mg L}^{-1}$  ได้สมการเส้นตรง  $\Delta \text{Abs}_{530\text{nm}} = 0.1728[\text{As}, \text{mg L}^{-1}] - 0.0377$  ให้ค่าความเป็นเส้นตรง (Coefficient of determination,  $r^2$ ) เท่ากับ 0.998 จากการศึกษาประสิทธิภาพของระบบการวิเคราะห์ที่พัฒนาขึ้น พบว่าให้ค่าต่ำสุดที่ตรวจวัดได้ (LOD, 3SD) เท่ากับ  $0.30 \text{ mg L}^{-1}$  ในสารสกัดหรือคิดเป็นความเข้มข้นของสารหนูที่ละลายได้ง่ายในดินเท่ากับ  $15 \text{ mg kg}^{-1}$  และให้ค่าต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์ปริมาณได้ (LOQ, 10SD) เท่ากับ  $0.36 \text{ mg L}^{-1}$  ในสารสกัด หรือคิดเป็นความเข้มข้นของสารหนูที่ละลายได้ง่ายในดินเท่ากับ  $18 \text{ mg kg}^{-1}$  และค่าความเที่ยงของวิธีวิเคราะห์ (%RSD,  $n=5$ ) ได้เท่ากับร้อยละ 4.23 โดยทำการตรวจวัดที่ความเข้มข้น  $2.0 \text{ mg L}^{-1}$

การศึกษารอบกวนที่ส่งผลต่อการตรวจวัดปริมาณสารหนู ได้แก่  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  และ  $\text{Fe}^{3+}$  โดยทำการศึกษาค่าขีดจำกัดความอดทน (Tolerance limit) ของการวิเคราะห์สารหนูต่อไอออนต่าง ๆ และกำหนดให้ช่วงที่ยอมรับได้คือความเข้มข้นของไอออนต่างๆที่เติมลงไปในการละลายสารหนูที่ความเข้มข้น  $2 \text{ mg L}^{-1}$  แล้วไม่ทำให้สัญญาณที่วัดได้แตกต่างจากสารละลายสารหนูบริสุทธิ์เกินกว่าสามเท่าของค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน ( $\text{mean} \pm 3\text{SD}$ ) จากผลการศึกษาพบว่า  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  และ  $\text{Zn}^{2+}$  มีค่าขีดจำกัดความอดทนที่สูงกว่าระดับที่ตรวจพบในสารสกัดดินทั่วไป แสดงว่าไอออนเหล่านี้ไม่รบกวนการวิเคราะห์สารหนูในสารสกัดดิน ในขณะที่ค่าขีดจำกัดความอดทนของ  $\text{Cu}^{2+}$  มีค่าเท่ากับ  $0.5 \text{ mg L}^{-1}$  ซึ่งต่ำกว่าปริมาณของ  $\text{Cu}^{2+}$  ที่ตรวจพบในดินที่รายงานไว้เมื่อทำการย่อยตัวอย่าง อย่างไรก็ตามพบว่าธาตุทองแดงในดินมักจะอยู่ในรูปที่ละลายได้น้อยโดยเฉพาะในสารละลายเป็นกลางเช่นฟอสเฟตบัฟเฟอร์ที่ pH 7 ดังนั้นความเข้มข้นของ  $\text{Cu}^{2+}$  ในสารสกัดฟอสเฟตบัฟเฟอร์น่าจะน้อยกว่าที่ระบุไว้มาก และคาดว่าค่าขีดจำกัดความอดทนต่อ  $\text{Cu}^{2+}$  ที่  $0.5 \text{ mg L}^{-1}$  จะเพียงพอต่อการนำไปใช้ในการวิเคราะห์ตัวอย่างดินจริงโดยไม่มีผลรบกวนจาก  $\text{Cu}^{2+}$  ในสารสกัด

การศึกษารอบกวนขององค์ประกอบในดินโดยรวมที่มีต่อการตรวจวัดปริมาณสารหนู ทำได้โดยการเปรียบเทียบสัญญาณระหว่างสารละลายมาตรฐาน ( $\text{As(III)}$ ) ที่เตรียมในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ กับสัญญาณของสารหนูที่เตรียมในสารสกัดดินที่สกัดด้วยสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ พบว่าสัญญาณทั้งสองมีค่าที่สอดคล้องกัน แสดงว่าองค์ประกอบในดินโดยรวมไม่ส่งผลต่อสัญญาณของสารหนูที่วัดได้ (ดังผลการทดลองในภาพประกอบที่ 23)

การประยุกต์วิธีที่พัฒนาขึ้นในการวิเคราะห์ปริมาณสารหนูในสารสกัดจากตัวอย่างดินและการประเมินความถูกต้องของวิธีการวิเคราะห์โดยการคำนวณค่าร้อยละการคืนกลับของปริมาณสารหนูที่วิเคราะห์ได้ในดินตัวอย่าง 2 ชนิดคือดินที่เก็บมาจากข้างทางน้ำไหลขนาดเล็กในบริเวณเหมืองแร่เก่าในพื้นที่ อำเภอรัตนพิบูลย์ จังหวัดนครศรีธรรมราช และสารอ้างอิงมาตรฐานดิน (CRM) มาทำการสกัดดินด้วยสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ในอัตราส่วนดิน 1 กรัมต่อสารสกัด 50 mL พบว่าค่าร้อยละการคืนกลับอยู่ในช่วงร้อยละ 99.8 ถึง 106.9 ซึ่งเป็นช่วงที่ยอมรับได้ แสดงว่าวิธีการที่พัฒนาขึ้นมาสามารถวิเคราะห์ปริมาณสารหนูที่อยู่ในชั้นที่ละลายได้ง่ายได้ และองค์ประกอบในสารสกัดดินตัวอย่างไม่ส่งผลรบกวนต่อการวิเคราะห์

จากผลการทดลอง แสดงให้เห็นว่าวิธีการตรวจวัดสารหนูในตัวอย่างดิน โดยใช้ระบบการไหลร่วมกับอุปกรณ์แยกสารระเหยแบบไม่ใช้เยื่อเลือกผ่าน สามารถประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์ปริมาณสารหนูในตัวอย่างดินได้จริง ระบบที่พัฒนาขึ้นสามารถตรวจวัดได้สะดวก และมี

ประสิทธิภาพ ในราคาที่ประหยัดกว่าการใช้เครื่องมือขนาดใหญ่เช่น ICP หรือ HG-AAS ที่นิยมใช้  
อยู่ในปัจจุบัน การควบคุมการทำงานของระบบด้วยคอมพิวเตอร์ช่วยให้การวิเคราะห์มีความ  
แม่นยำที่ดี เห็นได้จากค่าการเบี่ยงเบนมาตรฐานที่อยู่ในช่วงที่ยอมรับได้ จากที่กล่าวมาทั้งหมดจะ  
เห็นได้ว่าวิธีที่พัฒนาขึ้นมาใหม่เหมาะที่จะนำไปใช้ในการติดตามการปนเปื้อนของสารหนูในดิน และ  
ประเมินระดับความเสี่ยงของสารหนูในดินเพาะปลูก เพื่อนำไปสู่การควบคุมการปนเปื้อนของสาร  
หนูต่อไปได้

### ข้อเสนอแนะ

1. ในการประเมินการปนเปื้อนของสารหนูในตัวอย่างดิน นิยมวัดในรูปของสารหนู  
อนินทรีย์ทั้งหมดดังนั้นในการวิเคราะห์ปริมาณสารหนูในชั้นที่ละลายได้ง่าย ควรนำตัวอย่างมา  
รีดิวซ์เพื่อเปลี่ยน As(V) ให้เป็น As(III) ก่อนทำการวิเคราะห์ เพื่อการเปรียบเทียบและประเมินผล  
การปนเปื้อนให้เป็นไปได้อย่างถูกต้องมากขึ้น

2. ในการสำรวจและประเมินทางสิ่งแวดล้อม ควรใช้จำนวนตัวอย่างในปริมาณที่มาก  
พอที่จะเป็นตัวแทนของประชากรที่ศึกษาได้ อีกทั้งการเก็บตัวอย่างต้องทำในภาชนะที่มั่นใจว่า  
ปราศจากการปนเปื้อนของสารหนู ซึ่งผู้วิจัยแนะนำให้แช่อุปกรณ์ในกรดไนตริก เข้มข้นร้อยละ 1  
ข้ามคืนแล้วล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนให้สะอาด ก่อนทิ้งให้แห้งในที่ปราศจากการปนเปื้อน ก่อน  
นำไปใช้

3. ชนิดของสารสกัดมีผลต่อสัญญาณของสารหนูที่วิเคราะห์ได้ ดังนั้นในการนำระบบ  
วิเคราะห์ไปใช้งานต้องแน่ใจว่าตัวอย่างและสารละลายมาตรฐานอยู่ในสารสกัดชนิดเดียวกัน  
เท่านั้น

## บรรณานุกรม

- Anthemidis, A. N., Zachariadis, G. A., & Stratis, J. A. (2005). Determination of arsenic(III) and total inorganic arsenic in water samples using an on-line sequential insertion system and hydride generation atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 547, 237-242.
- Baghel, A., Singh, B., Pandey, P., & Sekhar, K. (2007). A Rapid Field Detection Method for Arsenic in Drinking Water. *Analytical Sciences*, 23, 135-137.
- Boonjob, W., Miro, M., & Kolev, S. D. (2013). On-line speciation analysis of inorganic arsenic in complex environmental aqueous samples by pervaporation sequential injection analysis. *Talanta*, 117, 8-13.
- Butwong, N., Noipa, T., Burakham, R., & Srijaranai, S. (2011). Determination of arsenic based on quenching of CdS quantum dots fluorescence using the gas-diffusion flow injection method. *Talanta*, 85, 1063-1069.
- Chen, H., Brindle, I. D., & Le, X. C. (1992). Prereduction of Arsenic(V) to Arsenic(III), Enhancement of the Signal, and Reduction of Interferences by L-Cysteine in the Determination of Arsenic by Hydride Generation. *Analytica Chimica Acta*, 64, 667-672.
- Cherukuri, J., & Anjaneyulu, Y. (2005). Design and Development of Low Cost, Simple, Rapid and Safe, Modified Field Kits for the Visual Detection and Determination of Arsenic in Drinking Water Samples. *Environmental Research and Public Health*, 2, 322-327.
- Choengchan, N., Mantim, T., Wilairat, P., & Dasgupta, P. K. (2006). A membraneless gas diffusion unit: Design and its application to determination of ethanol in liquors by spectrophotometric flow injection. *Analytica Chimica Acta*, 579, 33-37.
- Das, J., Sarkar, P., Panda, J., & Pal, P. (2014). Low-cost field test kits for arsenic detection in water. *Journal of Environmental Science and Health*, 49, 108-115.
- Frank, J., Krachler, M., & Shotyk, W. (2005). Direct determination of arsenic in acid digests of plant and peat samples using HG-AAS and ICP-SF-MS. *Analytica Chimica Acta*,



530, 307–316.

- Leal, L. O., Semenova, N. V., Forteza, R., & Cerda, V. (2004). Preconcentration and determination of inorganic arsenic using a multisyringe flow injection system and hydride generation-atomic fluorescence spectrometry. *Talanta*, *64*, 1335-1342.
- Nielsen, S., & Hansen, E. H. (1997). Determination of As(III) and As(V) by flow injection-hydride generation-atomic absorption spectrometry via on-line reduction of As(V) by KI. *Analytica Chimica Acta*, *343*, 5-17.
- Pasha, C., & Narayana, B. (2008). Determination of Arsenic in Environmental and Biological Samples Using Toluidine Blue or Safranin O by Simple Spectrophotometric Method. *Bull Environ Contam Toxicol*, *81*, 47-51.
- Rahman, F., Chakraborty, A., & Das, T. (2015). Spectrophotometric Determination of Arsenic in Water Samples by Thiophene-2-Carboxaldehyde Thiosemicarbazone Impregnated with Alumina. *Oriental Journal of Chemistry*, *31*, 2401-2408.
- Revanasiddappa, H. D., Dayananda, B. P., & Kumar, T. N. K. (2007). A sensitive spectrophotometric method for the determination of arsenic in environmental samples. *Environ Chem Lett*, *5*, 151–155.
- Rodriguez, R. R., Basta, N. T., Casteel, S. W., & Armstrong, F. P. (2003). Chemical Extraction Methods to Assess Bioavailable Arsenic in Soil and Solid Media. *Journal of Environmental Quality*, *32*, 876-884.
- Rupasinghe, T., Cardwell, T. J., & Catrall, R. W. (2004). Determination of arsenic by pervaporation-flow injection hydride generation and permanganate spectrophotometric detection. *Analytica Chimica Acta*, *510*, 225–230.
- Ruzicka, J., & Hansen, E. H. (1975). Flow injection analyses: Part I. A new concept of fast continuous flow analysis. *Analytica Chimica Acta*, *78*, 145-157.
- Santana, F. A. D., Portugal, L. A., Serra, A. M., & Ferrer, L. (2016). Development of a MSFIA system for sequential determination of antimony, arsenic and selenium using hydride generation atomic fluorescence spectrometry. *Talanta*, *156-157*, 29-33.
- Tessie, A., Campbell, P. G. C., & Bisson, M. (1979). Sequential Extraction Procedure for



- the Speciation of Particulate Trace Metals. *Analytical chemistry*, 51, 844-851.
- United States Environmental Protection Agency. (1992). SW-846 Test Method 1311: Toxicity Characteristic Leaching Procedure. Retrieved from <https://www.epa.gov/hw-sw846/sw-846-test-method-1311-toxicity-characteristic-leaching-procedure>
- World Health Organization. (2018). Arsenic. Retrieved from <https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/arsenic>
- Yamamoto, M. (1975). Determination of Arsenate, Methanearsonate, and Dimethylarsinate in Water and Sediment Extracts. *SOIL SCI. SOC. AMER. PROC.*, 39, 859-861.
- Yuan, C. G., He, B., Gao, E. L., Lu, J. X., & Jiang, G. B. (2007). Evaluation of extraction methods for arsenic speciation in polluted soil and rotten ore by HPLC-HG-AFS analysis. *Microchimica Acta*, 159, 175-182.
- เพชรรัตน์ รักช้าง, นवलละออ รัตนวิมานวงศ์, & เกียรติศักดิ์ ส่งศรีโรจน์. (2561). การพัฒนาอุปกรณ์แยกสารระเหยแบบไม่ใช้เยื่อเลือกผ่านแบบใหม่ร่วมกับเทคนิคการไหลสำหรับวิเคราะห์ปริมาณสารหนู. (ปริญญานิพนธ์ปริญญามหาบัณฑิต). มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ, กรุงเทพฯ.
- กรมพัฒนาที่ดิน. (2552). แนวทางการจัดการดิน. Retrieved from [http://www.idd.go.th/Web\\_Soil/polluted.htm](http://www.idd.go.th/Web_Soil/polluted.htm)
- กิตติยา รักษ์วงศ์. (2542). พฤติกรรมเสี่ยงและแหล่งที่มาของการได้รับสารหนูในเด็กนักเรียน ตำบลอ่อนพิบูลย์ อำเภออ่อนพิบูลย์ จังหวัดนครศรีธรรมราช. (ปริญญานิพนธ์ปริญญามหาบัณฑิต). มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์, สงขลา.
- จันทร์เพ็ญ ชูประภาวรรณ. (2537). ปัญหาพิษสารหนู อำเภออ่อนพิบูลย์ จังหวัดนครศรีธรรมราช (พิมพ์ครั้งที่ 2 ed.). กรุงเทพฯ: สถาบันวิจัยสาธารณสุขไทย มูลนิธิสาธารณสุขแห่งชาติ.
- ณัฐวิวัฒน์ พลเวียง, & ศรัณย์ เกียรติมาลีสถิตย์. (2557). ปริมาณของสารหนูในตะกอนดิน และหอยฝาเดียวในห้วยเหล็ก อ.วังสะพุง จ.เลย. *วารสารวิจัย มข.*, 15, 770-775.
- ธัญพร พรหมราช, พิสิฐรัฐ เจริญสุดใจ, & สุรเดช พลเสน. (2557). การดูดซับสารหนูในดินที่ปนเปื้อนโดยหญ้ากีนีสีม่วง. *วารสารวิจัย มข.*, 15, 742-751.
- นันทวรรณ คู่ณัจจางวาง. (2557). การปนเปื้อนของสารหนูและตะกั่วในดินตะกอน บริเวณคลองคูตะเกา. (ปริญญานิพนธ์ปริญญามหาบัณฑิต). มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์, สงขลา.

- ประกาศกระทรวงสาธารณสุข เรื่อง อาหารในภาชนะในบรรจุที่ปิดสนิท. (2556). ราชกิจจานุเบกษา (เล่ม 130 ตอนที่ 87ง, น. 88-92). Retrieved from
- ประกาศกระทรวงอุตสาหกรรม เรื่อง กำหนดมาตรฐานควบคุมการระบายน้ำทิ้งจากโรงงาน. (2560). ราชกิจจานุเบกษา (เล่ม 134 ตอนที่ 153ง, น. 11-15). Retrieved from
- ประกาศคณะกรรมการสิ่งแวดล้อมแห่งชาติ เรื่อง กำหนดมาตรฐานคุณภาพดิน. (2547). ราชกิจจานุเบกษา (เล่ม 121 ตอนที่ 119ง, น. 170-181). Retrieved from
- วรรณศักดิ์ สุขสง, วรวิ จันทร์รัตน์, สรพงศ์ เบญจศรี, & วิชูดา กล้าเวช. (2556). ปริมาณโลหะหนักสะสมในดินที่ทำการเกษตรเคมีในอำเภอป่าพะยอม จังหวัดพัทลุง. การประชุมวิชาการแห่งชาติ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ วิทยาเขตกำแพงแสน, 10, 248-255.
- วิโรจน์ บุญอำนวยวิทยา, & นิตินัย ขำมาลัย. (2562). สารหนูกับสิ่งแวดล้อม. Retrieved from [http://elib.fda.moph.go.th/2008/default.asp?page2=subdetail&id\\_L1=27&id\\_L2=15589&id\\_L3=597](http://elib.fda.moph.go.th/2008/default.asp?page2=subdetail&id_L1=27&id_L2=15589&id_L3=597)
- วิวัฒน์ เอกบูรณะวัฒน์, & สุทธิพัฒน์ วงศ์วิทยวิโชติ. (2556). พิษวิทยาอาชีพ (พิมพ์ครั้งที่ 3 ed.). ชลบุรี: มูลนิธิสัมมาอาชีพะ.
- ศูนย์สันติภาพและสิทธิมนุษยชนแห่งภาคอีสาน. (2551). เสียงจากคนชายขอบ. Retrieved from สืบค้นจาก <https://cieekhonkaenprojects.files.wordpress.com/2011/02/ciee-gold-mine-hr-report-thai-smallfile.pdf>
- สำนักวิทยาศาสตร์เพื่อการพัฒนาที่ดิน. (2562). วิธีเก็บตัวอย่างดิน. Retrieved from [http://www.idd.go.th/web\\_Soilanaly/Index.html](http://www.idd.go.th/web_Soilanaly/Index.html)

ภาคผนวก





**CHEMISTRY FOR CATALYZING SUSTAINABILITY AND PROSPERITY**  
 FEBRUARY 13 - 14, 2020 || IMPACT FORUM, MUANG THONG THANI, NONTABURI, THAILAND



---

### Determination of Arsenic in Soil Using Membraneless Vaporization Unit Coupled with Flow Based System

Supattra Yooram<sup>a</sup>, Piyada Jittangprasert, Kriangsak Songsritote, Nuanlaor Ratanawimarnwong  
 Department of Chemistry, Faculty of Science, Srinakharinwirot University, Bangkok 10110, Thailand

---

#### ABSTRACT

The developed membraneless vaporization unit coupled with flow-based system was investigated for application to the quantitative determination of arsenic in soil. The unit was designed to contain a pair of donor and acceptor reservoirs. Hydride generation of arsenic was occurred in the donor reservoir. The generated arsine gas was diffused to react with mercuric chloride to produce hydronium ion in the acceptor reservoirs. Subsequently absorbance change of methyl orange in the acceptor reservoirs was monitored at 530 nm. For determination of the readily soluble arsenic phase, soil sample was extracted with 0.1 M phosphate buffer pH 7.5 by using ultrasonic-assisted extraction method. Other possible extractants including water and sodium acetate were also studied with the developed system. The results demonstrated that concentration of arsenic in the extractant studied can be measured by using the matrix match calibration method. Linear range from 0.5–4.0 mg L<sup>-1</sup> was obtained for all extractants with good coefficient of determination ( $r^2 > 0.99$ ). Application to real sample was evaluated by using recovery study. The recoveries spiked with 1 ppm arsenic was found in the range of 83–90% (n = 3). The amount of arsenic in soil samples were found to be lower than 0.5 mg L<sup>-1</sup>.

---

#### INTRODUCTION

Arsenic contamination in soil mainly results from anthropogenic activities, e.g., the use of pesticides, mining activities, or industrial processes. Determination of readily soluble arsenic in soil is very important for understanding the uptake, transfer and accumulation of arsenic in contaminated area.



Developments of flow injection system which combined with hydride generation have been presented for determination of arsenic in various samples. By using on-line membrane based-gas separation units, generation and detection of arsine gas can be carried out inside a system. In the present work, the membraneless vaporization unit coupled with flow-based system was adopted for determination of readily soluble arsenic in soil. For determination of the readily soluble arsenic phase, soil sample was extracted with 0.1 M phosphate buffer pH 7.5 by using ultrasonic assisted extraction method. Other possible extractants including water and sodium acetate were also studied with the developed system.

#### RESULT AND DISCUSSION

##### 1. Chemical Extractants



Figure 2. Sensitivity of the developed system obtained from different extractants.

##### 2. Optimization of arsine generation



Figure 3. The effect of NaBH<sub>4</sub> concentration on the absorbance.  
 Figure 4. The effect of HCl concentration on the absorbance.

##### 3. Calibration curve



Figure 5. Calibration curve of As(III) in the concentration range 0.5–4.0 mg L<sup>-1</sup>

##### 4. Effect of the foreign species in soil extract



Figure 6. Comparison of absorbance signal obtained from the standard arsenic in 0.1 mol L<sup>-1</sup> phosphate buffer with those in soil extract.

##### 5. Application to soil extract

Sample	Concentration of arsenic (mg L <sup>-1</sup> ; n = 3)		%Recovery
	Present	Found	
Sample 1	N.D.	0.858 ± 0.06	86
Sample 2	N.D.	0.829 ± 0.03	83
Sample 3	N.D.	0.889 ± 0.03	90

N.D., Not detected

---

#### METHOD



Figure 1. Schematic diagram of developed system. (Syringe pump, SP; peristaltic pump, PP1, PP2; 8-multiposition selection valve, MSV; 4-way switching valve, SV1, SV2; 6-Port injection valve, IV; holding coil, HC; mixing coil, MC; detector, D).

**Hydride generation of arsine gas**

$$\text{As}(\text{OH})_3 + 3\text{BH}_4^- + 3\text{H}^+ \rightarrow \text{AsH}_3 + 3\text{BH}_3 + \text{H}_2\text{O} \quad (1)$$

**Reaction of detection**

$$\text{AsH}_3 + 3\text{HgCl}_2 \rightarrow \text{As}(\text{HgCl})_2 + 3\text{HCl} \quad (2)$$

---




#### CONCLUSION

The membraneless vaporization unit coupled with flow-based system was investigated for application of quantitative analysis of arsenic in soil extract. For determination of the readily soluble arsenic phase, soil sample was extracted with 0.1 mol L<sup>-1</sup> phosphate buffer pH 7.5 by using ultrasonic-assisted extraction method. Linear range from 0.5 to 4.0 mg L<sup>-1</sup> was obtained. Application to real sample was evaluated by using recovery study. The recoveries were found to be in the range of 83 to 90%. The amount of arsenic in soil samples was lower than 0.15 mg L<sup>-1</sup>.  
 This research was supported by Biodiversity-Based Economy Development Office (Public Organization).

ภาพประกอบ 1 การนำเสนอผลงานงานประชุมวิชาการระดับนานาชาติ PACCON 2020  
 Pure and Applied Chemistry International Conference (2020)

**PACCON**  
PURE AND APPLIED CHEMISTRY  
INTERNATIONAL CONFERENCE 2020

**PROCEEDINGS**



**PURE AND APPLIED CHEMISTRY INTERNATIONAL CONFERENCE 2020**

**CHEMISTRY FOR CATALYZING  
SUSTAINABILITY AND PROSPERITY**

**FEBRUARY 13 - 14, 2020**  
IMPACT FORUM, MUANG THONG THANI  
NONTHABURI, THAILAND





## Determination of Arsenic(III) in Soil Using Membraneless Vaporization Unit Coupled with Flow Based System

Supattra Yooram<sup>1</sup>, Piyada Jittangprasert<sup>1</sup>, Kriangsak Songsrirote<sup>1</sup>,  
Nuanlaor Ratanawimarnwong<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry, Faculty of Science, Srinakharinwirot University, Bangkok 10110, Thailand

\*E-mail : nuanlaorr@g.swu.ac.th

### Abstract:

The developed membraneless vaporization unit coupled with flow-based system was investigated for application to the quantitative determination of arsenic in soil. The unit was designed to contain a pair of donor and acceptor reservoirs. Hydride generation of arsenic was occurred in the donor reservoir. The generated arsine gas was diffused to react with mercuric chloride to produce hydronium ion in the acceptor reservoirs. Subsequently absorbance change of methyl orange in the acceptor reservoirs was monitored at 530 nm. For determination of the readily soluble arsenic phase, soil sample was extracted with 0.1 M phosphate buffer pH 7.5 by using ultrasonic-assisted extraction method. Other possible extractants including water and sodium acetate were also studied with the developed system. The results demonstrated that concentration of arsenic in the extractant studied can be measured by using the matrix match calibration method. Linear range from 0.5-4.0 mg·L<sup>-1</sup> was obtained for all extractants with good coefficient of determination ( $r^2 > 0.99$ ). Application to real sample was evaluated by using recovery study. The recoveries spiked with 1 ppm arsenic was found in the range of 83-90% (n = 3). The amount of arsenic in soil samples were found to be lower than 0.15 mg·L<sup>-1</sup>.

### 1. Introduction

Arsenic is known as one of the most elements widely distributed in the earth crust [1]. Arsenic contamination in soil mainly results from anthropogenic activities such as the use of arsenical pesticides, leaching of wood preservatives, application of fertilizers, irrigation and dust from the burning of fossil fuels and waste disposal [2]. Level of arsenic in soil diverges according to local geochemistry. In uncontaminated soils the arsenic contents are in the range of 1-40  $\mu\text{g g}^{-1}$ , while concentration of arsenic in soil higher than 20  $\text{mg g}^{-1}$  could be measured in some old mining areas or other sites of anthropogenic pollution. High concentration of arsenic can be dissolved and transformed under different environmental conditions. However, not all of the arsenic presented in polluted soil can pose an immediate environmental risk. The form of 'readily soluble arsenic' in soil was more critical for environment, because this form of arsenic is easy to be soluble in ground water

and absorbed by plant [3]. Therefore, determination of readily soluble arsenic in soil is very important for understanding the uptake, transfer and accumulation of arsenic in contaminated area.

Most of the analytical methods for determination of arsenic, take advantage of the formation of volatile arsine ( $\text{AsH}_3$ ) gas to separate the arsenic from other possible interferences in the sample matrix [4]. The field kits are based on the classical chemistry employing reduction of arsenic to arsine gas, then the generated arsine is monitored by a color change of mercuric bromide, mercuric chloride, auric chloride or silver nitrate [5-6]. More sophisticated methods such as atomic fluorescence spectrometry (AFS) [7], inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) [8] have widely been used because of high sensitivity and selectivity of the methods. Simple spectrophotometric methods have been presented for measurement of arsenic in environmental



samples. Indirect determination of arsenic (III) was proposed by using a reaction between arsenic and potassium iodate to liberate iodine which was then reacted with leuco-malachite green to malachite green dye [9]. Detection of the generated iodine was later presented using bleaching effect of iodine on blue color of toluidine blue and pinkish red color of safranin O [10]. However, these reactions can easily be interfered by other cations and anions in sample matrix.

Flow injection analysis has been proved to be a suitable technique for on-line analysis because of its low reagent and sample consumption, high sampling frequency, and ease of automation [11]. Developments of flow injection system which combined with hydride generation have been presented for determination of arsenic in various samples. By using on-line membrane based-gas separation units called gas-diffusion and pervaporation, generation and detection of arsine gas can be carried out inside a system. Difference between gas-diffusion and pervaporation unit is that in the gas-diffusion unit, the donor solution contacts directly to the membrane, whereas the pervaporation has an airgap between the donor solution and the membrane. Therefore, sample containing particulate matter or dirty sample can be analyzed by using pervaporation unit without the problem of clogging of the membrane. Various spectrophotometric detections of arsine gas have been presented including molybdenum blue reaction [12-13] and potassium permanganate reactions [14-15]. On-line gas-liquid separation devices which do not require membrane called membrane-less gas-diffusion (MGD) units have latter been presented for determination of ethanol [16], ammonia and amine [17]. The latest pattern of the MBL-VP unit was designed to have two cone-shaped reservoirs for manipulation of a small plugs of donor and acceptor solution in the system using air as a carrier. These reservoirs act as temporary compartments for holding small plugs of the

donor and acceptor liquids for diffusion and trapping of the volatile compound. This MBL-VP unit was first demonstrated for determination of ethanol in alcoholic drink and further implemented in the determination of ammonium and sulfide ion in canal water [18] and sulfur dioxide in wine [19].

In the present work, the membrane-less-vaporization unit coupled with flow-based system was adopted for determination of readily soluble arsenic in soil.

## 2. Materials and Methods

### 2.1 Chemicals

All the chemicals of analytical grade and deionized water was used throughout this work. Stock standard solution of arsenic(III) at  $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  was prepared by dissolving 0.132 g of  $\text{As}_2\text{O}_3$  (Merck, Germany) in 5 mL of  $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  NaOH (Merck, Germany) and made up to 100.0 mL with 5% (v/v)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . The standard working solutions of arsenic(III) were daily prepared by appropriate dilution of a  $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Sodium borohydride solutions of 1% (w/v) was prepared by dissolving 0.5 g of  $\text{NaBH}_4$  (LOBA CHEMIE, India) in a 50 mL of 0.1% (w/v) NaOH. Solutions of  $0.6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  HCl were prepared by dilution of concentrated HCl (Merck, Germany). Mixed reagent of mercury chloride  $300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  and Methyl orange  $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  solution was prepared by mixing 30 mL of  $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  mercury chloride and 3 mL of 0.1% (w/v) methyl orange and diluted to 100 mL with deionized water. An extractant of 0.1 M Phosphate buffer pH 7.5 was prepared by weighing 4.7 g  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  and 2.6 g  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  (KEMAUS, Australia) in a beaker and then dissolved with 100 mL of deionized water.

### 2.2 Soil sample

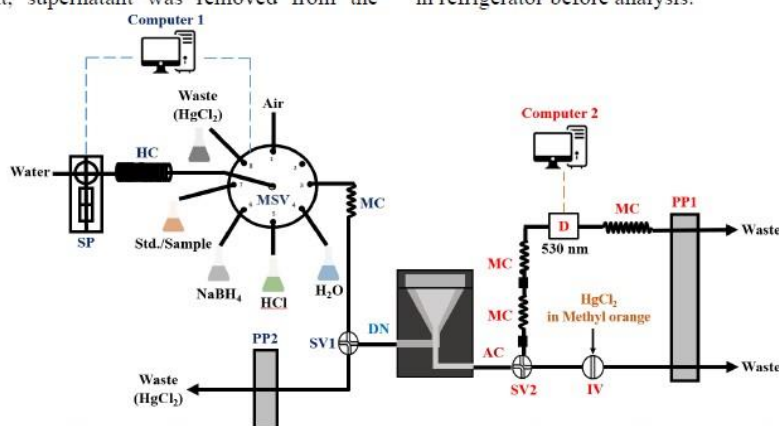
Soil sample was collected from Ron Phibun district, Nakhon Si Thammarat, Thailand. Several soils were collected and mixed entirely in the plastic bags. After being dried at  $90^\circ\text{C}$  for 24 hr, the sample was grinded in a mortar and sieved with 100 mesh-screen before use.



### 2.3 Extraction procedure

A 0.5 g soil sample was extracted with 10 mL of extractant in an extraction tube. Each extraction required 1 min of vortex mixing, 1 h of sonication and 15 min of centrifugation at 3500 rpm, respectively. Next, supernatant was removed from the

extraction tube and the extraction was repeated two times with 5 mL of the extractant. Finally, the supernatants from each extraction step were combined and made up to 50.0 mL with DI water. The extracts from the samples were stored at 4°C in refrigerator before analysis.



**Figure 1.** Schematic diagram of the system. (Syringe pump, SP; peristaltic pump, PP1, PP2; 8-multiposition selection valve, MSV; 4-way switching valve, SV1, SV2; 6-Port injection valve, IV; holding coil, HC; mixing coil, MC; detector, D).

### 2.4 System set-up

The membraneless vaporization unit was constructed by using a clear resin for stereolithography 3D printing (Form 3, Formlabs, USA). The unit consisted of a donor chamber above an acceptor chamber. After closing the lid, there was a headspace above the donor and acceptor chambers for allowing diffusion of arsine gas from donor to acceptor solutions. The flow system for the determination of arsenic is shown in Figure 1. It was consisted of syringe pump (HAMILTON, USA), peristaltic pump (Ismatec, Germany), 8-multiposition selection valve (HAMILTON, USA), 6-port injection valve and 4-way switching valve (UPCHURCH SCIENTIFIC, USA). Manifold was built with 1.0 mm i.d., PTFE tubes. A V-1200 UV-VIS Spectrophotometer (Shanghai Mapada Instruments,

China) with quartz flow cell was used for the absorbance measurements at 530 nm. The whole system was controlled by a personal computer.

### 2.5 Analytical procedure

The developed system was a semi-automatic system controlling by two computers. The first computer was used to manipulate donor solution containing arsenic solution,  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{HCl}$  and  $\text{H}_2\text{O}$  via a multi-switching valve (MSV) and a syringe pump (SP) while the second computer was used to record the absorbance change of the acceptor solution. Position of two switching valves (SV1 and SV2) were manually switched concurring to the step of operating MSV and SP. Two peristaltic pumps (PP1 and PP2) were 'ON' for the whole analysis. The steps of operation are shown in Table 1.

**Table 1.** Analytical procedure of the developed flow system

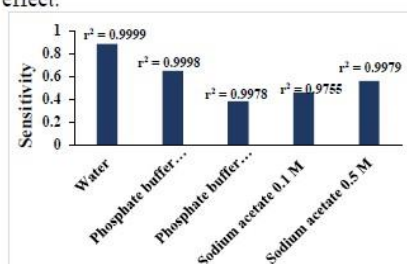
Step	SV1	SV2	PP1	PP2	Operation
1	ON	ON	ON	ON	- Loading mixed reagent of Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> in Methyl orange into the loop of injection valve (IV) and injecting into the acceptor chamber. - Aspiration of HCl/As(III)/NaBH <sub>4</sub> /As(III)/NaBH <sub>4</sub> /As(III)/HCl sequentially into holding coil by controlling MSV and SP and then propel stack of these solutions into the donor chamber.
2	ON	ON	ON	ON	- Allowing generation and diffusion of AsH <sub>3</sub> from donor to acceptor solution for 2 min.
3	OFF	OFF	ON	ON	- Aliquot of AC solution was withdrawn from the unit and transported to detector whilst donor solution was withdrawn from the unit toward waste.

Note: The PP1 and PP2 were 'ON' for the entire analysis.  
Repeated step 1 to step 3 for flushed the reservoir with water for the sample and reagent to rinse out the reservoir and the tubing.

### 3. Results & Discussion

#### 3.1 Chemical Extractants

Effect of type of extractant was studied. [20-21]. Standard arsenic in the range of 0.5 to 4.0 mg·L<sup>-1</sup> was prepared in these extractants before analysis using the developed MBL-VP-flow system. Results in Figure 2 demonstrates that all extractants provide linear calibration with good coefficient of determinations ( $r^2$ ) greater than 0.98. However, sensitivities significantly differed according to type and concentration of the extractant. Therefore, matrix matched calibration was recommended for determination of arsenic in the extract to avoid this effect.

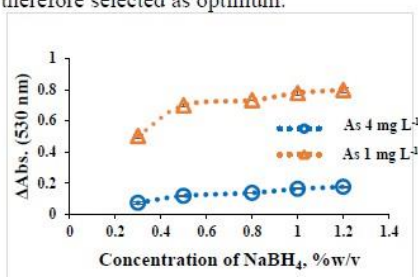


**Figure 2.** Sensitivity of the developed system obtained from different extractants.

#### 3.2 Optimization of arsine generation

The MBL-VP system developed from our previous work was adopted in this work [22]. Therefore, only parameters affecting arsine generation such as concentration of

HCl and NaBH<sub>4</sub> were re-investigated. The effect of HCl concentration was studied while concentration of NaBH<sub>4</sub> was fixed at 1.0% (w/v). Absorbance signal slightly increased when the HCl concentration was increased. However, concentration of HCl higher than 0.6 mol·L<sup>-1</sup> provide large amount of air bubbles resulted in spattering of the donor solution on the lid. The remaining droplet on the lid may cause cross contamination between sample analysis. Therefore, optimum concentration of 0.6 mol·L<sup>-1</sup> HCl was chosen. The effect of NaBH<sub>4</sub> concentration was also studied. The absorbance signal increases drastically with increasing NaBH<sub>4</sub> concentration up to 1.0% and then remained constant (Figure 3). The concentration of 1.0% (w/v) NaBH<sub>4</sub> was therefore selected as optimum.



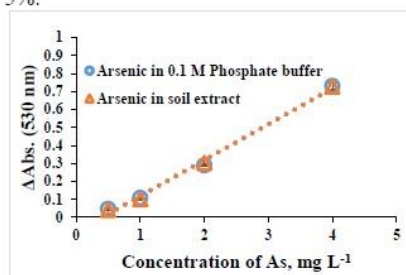
**Figure 3.** The effect of NaBH<sub>4</sub> concentration on the absorbance.





### 3.3 Analytical Feature

Under the optimum conditions and the manifold shown in Figure 1, a linear calibration plot was obtained for arsenic(III) standard in the concentration range 0.5-4.0 mg·L<sup>-1</sup>. Calibration curve of the proposed system was represented by linear equation  $y = 0.2145 (\pm 0.01) x - 0.0389 (\pm 0.005)$  with good coefficient of determination,  $r^2 > 0.99$ . The limit of detections as determined by three times of standard deviation of blank signal were found to be 0.15 mg·L<sup>-1</sup>. Three replicate analysis of standard arsenic were carried out giving precision in term of %RSD less than 5%.



**Figure 4.** Comparison of absorbance signal obtained from the standard arsenic in 0.1 mol·L<sup>-1</sup> phosphate buffer with those in soil extract.

### 3.4 Effect of the foreign species in soil extract

In order to investigate the effect of the foreign species in soil extract, extraction of uncontaminated soil was carried out. The extract of this uncontaminated soil was used for preparation of standard arsenic solution of 0.5 to 4.0 mg·L<sup>-1</sup>. The absorbance signals of this set of standards was compared with the those prepared in 0.1 mol·L<sup>-1</sup> phosphate buffer solution. Figure 4 shows that both results prepared in the soil extract and the buffer solution are agreed well with each other. This indicated that there was no interfering effect from the foreign species in soil extract.

### 3.5 Application to soil extract

The developed method was applied for determination of arsenic in soil extract. The ultrasonic-assisted extraction was carried out with 0.1 mol·L<sup>-1</sup> phosphate buffer pH 7. The feasibility of the proposed method was evaluated from recovery test. The spiked samples of 1 mg·L<sup>-1</sup> were analyzed in three soil extract samples under the optimum condition. The results show that original concentration of arsenic in all samples were lower than detection limit of 0.15 mg·L<sup>-1</sup>. Percent recoveries as summarized in Table 2 were varied in the range of 83 to 90 %, demonstrating good accuracy of the developed system.

**Table 2.** Sample analytical data

Sample	Concentration of arsenic (mg·L <sup>-1</sup> ± sd, n = 3)		%Recovery
	Present	Found	
Sample 1	N.D.	0.858 ± 0.06	86
Sample 2	N.D.	0.829 ± 0.03	83
Sample 3	N.D.	0.889 ± 0.03	90

N.D., Not detected

### 4. Conclusion

The membraneless vaporization unit coupled with flow-based system was investigated for application of quantitative analysis of arsenic in soil extract. For determination of the readily soluble arsenic phase, soil sample was extracted with 0.1 mol·L<sup>-1</sup> phosphate buffer pH 7.5 by using ultrasonic-assisted extraction method. Linear range from 0.5 to 4.0 mg·L<sup>-1</sup> was obtained. Application to real sample was evaluated by using recovery study. The recoveries were found to be in the range of 83 to 90%. The amount of arsenic in soil samples was lower than 0.15 mg·L<sup>-1</sup>.

### Acknowledgements

This research was supported by Biodiversity-Based Economy Development Office (Public Organization), Grant no. สพท.๖๗ 30/2561.



## References

- Mandal, B. K.; Suzuki, K. T., Arsenic round the world: a review. *Talanta* **2002**, *58*, 201-235.
- World Health Organization., *ARSENIC AND ARSENIC COMPOUNDS*. 2 ed.; United Nations Environment Programme: Geneva, 2001.
- Rodriguez, R. R.; Basta, N. T.; Casteel, S. W.; Armstrong, F. P., Chemical Extraction Methods to Assess Bioavailable Arsenic in Soil and Solid Media. *Journal of Environmental Quality* **2003**, *32*, 876-884.
- Kinniburgh, D. G.; Kosmus, W., Arsenic contamination in groundwater: some analytical considerations. *Talanta* **2002**, *58*, 165-180.
- Hussam, A.; Alauddin, M.; Khan, A. H.; Rasul, S. B., Evaluation of Arsine Generation in Arsenic Field Kit. *Environmental Science & Technology* **1999**, *33*, 3686-3688.
- Cherukuri, J.; Anjaneyulu, Y., Design and Development of Low Cost, Simple, Rapid and Safe, Modified Field Kits for the Visual Detection and Determination of Arsenic in Drinking Water Samples. *Environmental Research and Public Health* **2005**, *2*, 322-327.
- Liu, R.; Wu, P.; Xi, M.; Xu, K.; Lv, Y., Inorganic arsenic speciation analysis of water samples by trapping arsine on tungsten coil for atomic fluorescence spectrometric determination. *Talanta* **2009**, *78* (3), 885-90.
- Chooto, P.; Muakthong, D.; Innuphat, C.; Warattananurak, P., Determination of inorganic arsenic species by hydride generation-inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *ScienceAsia* **2016**, *42* (4), 275.
- Satienperakul, S.; Cardwell, T. J.; Kolev, S. D.; Lenehan, C. E.; Barnett, N. W., A sensitive procedure for the rapid determination of arsenic(III) by flow injection analysis and chemiluminescence detection. *Analytica Chimica Acta* **2005**, *554* (1-2), 25-30.
- Pasha, C.; Narayana, B., Determination of arsenic in environmental and biological samples using toluidine blue or safranin O by simple spectrophotometric method. *Bull Environ Contam Toxicol* **2008**, *81* (1), 47-51.
- Ru-ti-ka, J.; Hansen, E. H., *Flow Injection Analysis*. 2 ed.; John Wiley & Sons, Inc.: United States of America, 1988; Vol. 62, p 15-21.
- Rupasinghe, T.; Cardwell, T. J.; Cattrall, R. W.; D, M., Pervaporation-flow injection determination of arsenic based on hydride generation and the molybdenum blue reaction. *Anal Chim Acta* **2001**, *445*, 229-238.
- Rupasinghe, T.; Cardwell, T. J.; Cattrall, R. W.; Potter, I. D.; Kolev, S. D., Determination of arsenic by pervaporation-flow injection hydride generation and permanganate spectrophotometric detection. *Analytica Chimica Acta* **2004**, *510* (2), 225-230.
- Boonjob, W.; Miro, M.; Kolev, S. D., On-line speciation analysis of inorganic arsenic in complex environmental aqueous samples by pervaporation sequential injection analysis. *Talanta* **2013**, *117*, 8-13.
- Li, M.; Hak Lee, S., Determination of As(III) and As(V) ions by chemiluminescence method. *Microchemical Journal* **2005**, *80* (2), 237-240.
- Choengchan, N.; Mantim, T.; Wilairat, P.; Dasgupta, P. K.; Motomizu, S.; Nacapricha, D., A membraneless gas diffusion unit: design and its application to determination of ethanol in liquors by spectrophotometric flow injection. *Anal Chim Acta* **2006**, *579* (1), 33-7.
- Mornane, P.; van den Haak, J.; Cardwell, T. J.; Cattrall, R. W.; Dasgupta, P. K.; Kolev, S. D., Thin layer distillation for matrix isolation in flow analysis. *Talanta* **2007**, *72* (2), 741-6.
- Alahmad, W.; Pluangklang, T.; Mantim, T.; Cerda, V.; Wilairat, P.; Ratanawimamwong, N.; Nacapricha, D., Development of flow systems incorporating membraneless vaporization units and flow-through contactless conductivity detector for determination of dissolved ammonium and sulfide in canal water. *Talanta* **2018**, *177*, 34-40.
- Chantipmanee, N.; Alahmad, W.; Sonsa-ard, T.; Uraisin, K.; Ratanawimamwong, N.; Mantim, T.; Nacapricha, D., Green analytical flow method for the determination of total sulfite in wine using membraneless gas-liquid separation with contactless conductivity detection. *Analytical Methods* **2017**, *9* (43), 6107-6116.
- Alam, M. G. M.; Tokunaga, S.; Maekawa, T., Extraction of arsenic in a synthetic arsenic-contaminated soil using phosphate. *CHEMOSPHERE* **2001**, *43*, 1035-1041.
- Zhao, D.; Li, H. B.; Xu, J. Y.; Luo, J.; Ma, L. Q., Arsenic extraction and speciation in plants: Method comparison and development. *Sci Total Environ* **2015**, *523*, 138-45.



22. Ruckchang, P.; Songsrirote, K.; Uraisin, K.; Nacapricha, D. Development of membraneless vaporization coupled with flow system for trace analysis of arsenic. Srinakharinwirot University, Thailand, 2019.





## CERTIFICATE OF ATTENDANCE

to certify that

Supattra Yeoram Nuanlaor Ratananinmarnong

participated in

The Pure and Applied Chemistry International Conference 2020  
“Chemistry for Catalyzing Sustainability and Prosperity”  
February 13 - 14, 2020, Nonthaburi, THAILAND

*Supa Hannongbua*

**Professor Dr. Supa Hannongbua**  
President of the Chemical Society of Thailand

*Siriwit Buajareern*

**Dr. Siriwit Buajareern**  
Conference Chair

Head of Department of Chemistry, Thammasat University, Thailand

ตาราง 1 ผลการศึกษาการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานสารหนูเข้มข้น 0.5 ถึง 4.0 mg L<sup>-1</sup> ในสารสกัดแต่ละชนิด

สารสกัด	สมการเส้นตรง
Water	$y = 0.2326(\pm 0.005) - 0.0474(\pm 0.002)$
Phosphate buffer 0.1 M	$y = 0.1694(\pm 0.002) - 0.0261(\pm 0.001)$
Phosphate buffer 0.5 M	$y = 0.0984(\pm 0.007) - 0.0133(\pm 0.003)$
Sodium acetate 0.1 M	$y = 0.1357(\pm 0.030) - 0.0225(\pm 0.010)$
Sodium acetate 0.5M	$y = 0.1348(\pm 0.010) - 0.0181(\pm 0.004)$

ตาราง 2 ผลการศึกษาความเข้มข้นของกรดไฮโดรคลอริก

[HCl], mol L <sup>-1</sup>	As(III) 1 mg L <sup>-1</sup>	As(III) 4 mg L <sup>-1</sup>
0.1	0.0880 ± 0.001	0.6108 ± 0.020
0.2	0.1273 ± 0.003	0.6287 ± 0.003
0.4	0.1294 ± 0.006	0.6608 ± 0.007
0.6	0.1480 ± 0.010	0.7197 ± 0.010
0.8	0.1490 ± 0.008	0.7347 ± 0.040
1.0	0.1558 ± 0.009	0.7407 ± 0.020

ตาราง 3 ผลการศึกษาความเข้มข้นของโซเดียมโบโรไฮไดรด์

[NaBH <sub>4</sub> ], %(w/v)	As(III) 1 mg L <sup>-1</sup>	As(III) 4 mg L <sup>-1</sup>
0.3	0.0719 ± 0.009	0.5011 ± 0.01
0.5	0.1170 ± 0.002	0.6986 ± 0.006
0.8	0.1356 ± 0.002	0.7309 ± 0.002
1.0	0.1611 ± 0.004	0.7783 ± 0.020
1.2	0.1558 ± 0.009	0.7976 ± 0.010



ตาราง 4 ผลการเปรียบเทียบสัญญาณของ As(III) และ As(V) ก่อนการรีดิวซ์

[As], mg L <sup>-1</sup>	As(III)	As(V)
0.5	0.0578 ± 0.009	0.0007 ± 0.000
1.0	0.1338 ± 0.001	0.0051 ± 0.002
2.0	0.2745 ± 0.004	0.0094 ± 0.003
4.0	0.6963 ± 0.020	0.0182 ± 0.007

ตาราง 5 ผลการเปรียบเทียบสัญญาณของ As(III) และ As(V) หลังการรีดิวซ์

[As], mg L <sup>-1</sup>	Reduuctant : KI		Reduuctant : Cysteine	
	As(III)	As(V)	As(III)	As(V)
0.5	0.0072 ± 0.003	0.0021 ± 0.003	0.0092 ± 0.003	0.0141 ± 0.020
1.0	0.0374 ± 0.010	0.0589 ± 0.010	0.0398 ± 0.009	0.0350 ± 0.010
2.0	0.1561 ± 0.000	0.1808 ± 0.020	0.0713 ± 0.000	0.0769 ± 0.010
4.0	0.4465 ± 0.040	0.4248 ± 0.010	0.1545 ± 0.010	0.1607 ± 0.020

ตาราง 6 ผลการศึกษาช่วงความเป็นเส้นตรงของกราฟมาตรฐาน

[As], mg L <sup>-1</sup>	ΔAbs (530nm)
0.1	0.0280 ± 0.004
0.3	0.0413 ± 0.006
0.5	0.0483 ± 0.005
1.0	0.1158 ± 0.010
2.0	0.3220 ± 0.004
4.0	0.6742 ± 0.020
6.0	0.9834 ± 0.030

ตาราง 7 ผลการศึกษาผลขององค์ประกอบในดินที่มีต่อการตรวจวัดปริมาณสารหนู

[As], mg L <sup>-1</sup>	As in 0.1 M Phosphate buffer	As in Soil extract
0.5	0.0473 ± 0.003	0.0409 ± 0.003
1.0	0.1079 ± 0.003	0.0100 ± 0.004
2.0	0.2890 ± 0.003	0.3039 ± 0.007
4.0	0.7308 ± 0.020	0.7270 ± 0.020



## ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	นางสาวสุพัตรา อยู่รัมย์
วัน เดือน ปี เกิด	25 กุมภาพันธ์ 2538
สถานที่เกิด	บุรีรัมย์
วุฒิการศึกษา	พ.ศ.2555 มัธยมศึกษาสายวิทย์-คณิต โรงเรียนมารदानฤมล พ.ศ.2559 คณะวิทยาศาสตร์ ภาควิชาเคมี มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ
ที่อยู่ปัจจุบัน	100/132 ต.บางปลา อ.บางพลี จ.สมุทรปราการ 10540

