# จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## ทุนวิจัย
## กองทุนรัชดาภิเษกสมโภช

รายงานการวิจัย

# ระบบวิเคราะห์ทางเคมีแบบรวดเร็วและแบบพกพาสำหรับตัวอย่างอาหารและน้ำ
(Rapid and portable chemical analysis systems for food and water samples)


โดย
อภิชาติ อิ่มยิ้ม (หัวหน้าโครงการ)
วัลภา เอื้องไมตรีภิรมย์
ปกรณ์ วรานุศุภากุล
เฟื่องฟ้า อุ่นอบ
พุทธรักษา วรานุศุภากุล
เจริญขวัญ ไกรยา
ภัสสร์พล งามอุโฆษ

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



พฤษภาคม 2554

(สัญญาเลขที่ CU-CLUSTER-Food-๙-๔๕-๕๓)

# กิตติกรรมประกาศ

## (Acknowledgement)

งานวิจัยนี้ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากโครงการส่งเสริมการทำงานวิจัยเชิงลึกในสาขาวิชาที่มีศักยภาพสูง กองทุนรัชดาภิเษกสมโภช จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีงบประมาณ 2553 กลุ่มวิจัยอาหารและน้ำ (สัญญาเลขที่ CU-CLUSTER-Food-๙-๔๕-๕๓) ผู้วิจัยขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ทุกท่านที่ช่วยประสานงานเกี่ยวกับทุนวิจัยนี้ และขอขอบคุณนักวิจัยและคณาจารย์ในหน่วยปฏิบัติการวิจัยการวิเคราะห์เชิงสภาวะแวดล้อม ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ ที่ช่วยดูแลและให้คำปรึกษาตลอดระยะเวลาการดำเนินการวิจัย ขอขอบคุณศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่อำนวยความสะดวกในการวิเคราะห์ตัวอย่าง

**ชื่อโครงการวิจัย** ระบบวิเคราะห์ทางเคมีแบบรวดเร็วและแบบพกพาสำหรับตัวอย่างอาหารและน้ำ

**ชื่อผู้วิจัย** อภิชาติ อิ่มยิ้ม วัลภา เอื้องไมตรีภิรมย์ ปกรณ์ วรานุศุภากุล เฟื่องฟ้า อุ่นอบ พุทธรักษา วรานุศุภากุล เจริญขวัญ ไกรยา ภัสสร์พล งามอุโฆษ

**เดือนและปีที่ทำสำเร็จ** พฤษภาคม 2554


**<u>บทคัดย่อ</u>**

**การวิเคราะห์โลหะมีพิษที่มีระดับต่ำในตัวอย่างอย่างรวดเร็วด้วยวิธีการเพิ่มความเข้มข้นของสารแบบออนไลน์** : ศึกษาสมบัติการดูดซับของซิลิกาเจลดัดแปรทางเคมีที่มี amidoxime และ benzothiazolyl ต่อโครเมียมชนิดไตรวาเลนท์และเฮกซาวาเลนท์โดยทำการตรวจวัดปริมาณโครเมียมด้วยเฟลมอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรเมตรี (FAAS) พบการดูดซับอย่างสมบูรณ์ของ Cr(III) บน Si-Benzo thiazolyl และการดูดซับของ Cr(VI) บน Si-Amidoxime ที่ช่วงพีเอช 4.0-7.0 และ พีเอช 1.0-7.0 ตามลำดับ พฤติกรรมการดูดซับของ Cr(III) และ Cr(VI) เป็นไปตามแบบจำลองการดูดซับของแลงเมียร์ ได้พัฒนาวิธีอย่างง่ายสำหรับการเพิ่มความเข้มข้นและการวิเคราะห์รูปแบบทางเคมีของโครเมียมโดยใช้ระบบคอลัมน์คู่ขนาดเล็ก (เส้นผ่านศูนย์กลาง 2.79 มิลลิเมตร) ซึ่งบรรจุ Si-Ami doxime 20 มิลลิกรัม และ Si-Benzothiazo 50 มิลลิกรัม ตามลำดับ ให้ค่าแฟกเตอร์การเพิ่มความเข้มข้นเป็น 20 ขีดจำกัดต่ำสุดของวิธีนี้เท่ากับ 2.4 และ 2.1 ไมโครกรัมต่อลิตร สำหรับ Cr(III) และ Cr(VI) ตามลำดับ ตัวอย่างสังเคราะห์ที่มีการเติมโครเมียมให้ค่าความแม่นและความเที่ยงสูง และได้นำวิธีการวิเคราะห์รูปแบบทางเคมีนี้ไปประยุกต์เพื่อวิเคราะห์ Cr(III) และ Cr(VI) ในน้ำดื่ม พบว่าให้ค่าความแม่นสูงเช่นเดียวกัน และให้ % RSD ต่ำกว่า 10 (n=6)

**การพัฒนาวิธีวิเคราะห์สารพอลิไซคลิกแอโรแมติกไฮโดรคาร์บอน (PAHs) ในน้ำมันประกอบอาหาร**: เทคนิคการเตรียมตัวอย่าง 2 วิธี คือ low-temperature cleanup และ sweep co-distillation ซึ่งเป็นเทคนิคที่ง่าย รวดเร็ว ราคาถูกและใช้ปริมาณตัวทำละลายอินทรีย์น้อยได้ถูกพัฒนาเพื่อใช้ในการตรวจวัดพอลิไซคลิกแอโรแมติกไฮโดรคาร์บอน 16 ชนิดในน้ำมันประกอบอาหารชนิดที่ยังไม่ผ่านการใช้งานและน้ำมันที่ผ่านการทอดซ้ำโดยไฮเพอร์ฟอร์มานซ์ลิควิดโครมาโทกราฟีที่มีเครื่องตรวจวัดชนิดฟลูออเรสเซนต์ สำหรับวิธี low-temperature cleanup เวลาที่ใช้ในการแช่แข็ง ชนิดตัวทำละลายอินทรีย์ จำนวนครั้งของการสกัดและ SPE ที่ใช้ในการ cleanup มีผลต่อประสิทธิภาพการสกัด วิธีนี้สามารถตรวจวัด PAHs ได้ทั้งหมด 16 ชนิด โดยมีร้อยละเฉลี่ยของการคืนกลับเท่ากับ 45.88-118.47 ขีดจำกัดของการวัดเชิงคุณภาพและขีดจำกัดของการวัดเชิงปริมาณเท่ากับ 0.13-3.13 และ 0.25-6.25 นาโนกรัมต่อกรัม ตามลำดับ สำหรับวิธี sweep co-distillation อุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการกลั่นมีผลต่อประสิทธิภาพการสกัด ขีดจำกัดของการวัดเชิงคุณภาพและขีดจำกัดของการวัดเชิงปริมาณมีค่าประมาณสองเท่าของวิธี low-temperature cleanup สุดท้ายทั้ง 2 วิธีสามารถนำไปใช้เตรียมตัวอย่างน้ำมันมะกอกอ้างอิง (RM FAPAS T0631) และตัวอย่างน้ำมันประกอบอาหารจริงเพื่อการวิเคราะห์ PAHs ได้อย่างมีประสิทธิภาพ

**Project Title** Rapid and portable chemical analysis systems for food and water samples

**Name of Investigators** Apichat Imyim, Wanlapa Aeungmaitrepirom, Pakorn Varanusupakul, Fuangfa Unob, Puttaruksa Varanusupakul, Charoenkwan Kraiya and Passapol Ngamukot

**Year** May 2011

## Abstract

**Rapid determination of trace toxic metals using on-line preconcentration:** The sorption properties of the chemically modified silica gel having amidoxime and benzothiazolyl moieties towards trivalent and hexavalent chromium were studied. The determination of chromium was carried out on flame atomic absorption spectrometry (FAAS). Cr(III) sorption on Si-Benzothiazole and Cr(VI) sorption on Si-Amidoxime were quantitative within the pH ranges 4.0-7.0 and 1.0-7.0, respectively. Adsorption behavior of Cr(III) and Cr(VI) obeyed Langmuir adsorption model. A simple method for the preconcentration and speciation of chromium was developed using dual mini-column system (2.79 mm i.d.) packed with 20 mg of Si-Amidoxime and 50 mg of Si-Benzothiazole, respectively. The preconcentration factor of 20 was obtained. The method detection limits were 2.4 and 2.1 $\mu g\ L^{-1}$ for Cr(III) and Cr(VI), respectively. The spiked synthetic samples showed high accuracy and precision. The application of this method to determine Cr(III) and Cr(VI) in drinking water gave high accuracy with % RSD less than 10 ($n = 6$).

**Development of determination method for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in cooking oil samples:** Two sample preparation techniques, low-temperature cleanup and sweep co-distillation, which are simple, fast, inexpensive and using small amount of organic solvent have been developed for the determination of 16 PAHs in refined and used cooking oil samples by high-performance liquid chromatography with fluorescence detection (HPLC-FLD). For low-temperature cleanup method, freezing time, extraction solvent, number of extraction and SPE cleanup affected the extraction efficiency. This method was effectively determined all 16 PAHs. The recoveries were 45.88 – 118.47%. Limit of detections (LODs) and limit of quantitations (LOQs) were 0.13 to 3.13 ng/g and 0.25 to 6.25 ng/g, respectively. In sweep co-distillation method, distillation temperature and time had an effect on the extraction efficiency. LODs and LOQs values were about two times higher than low-temperature cleanup method. Finally, both methods were successfully tested for determination of PAHs in reference materials of olive oil (RM FAPAS T0631) and real cooking oil samples.

# สารบัญ


| | | หน้า |
|---|---|---|
| กิตติกรรมประกาศ | | i |
| บทคัดย่อ | | ii |
| Abstract | | iii |
| สารบัญ | | iv |
| รายการภาพประกอบ | | vi |
| รายการตารางประกอบ | | vii |
| **บทที่ 1** | **คำนำ** | **1** |
| **บทที่ 2** | **วิธีดำเนินการวิจัย** | **3** |
| | 2.1 ส่วนที่ 1 : ระบบการเพิ่มความเข้มข้นของสารแบบรวดเร็ว สำหรับใช้ในห้องปฏิบัติการวิเคราะห์ | 3 |
| | 1.1 การวิเคราะห์โลหะมีพิษที่มีระดับต่ำในตัวอย่างอย่างรวดเร็วด้วยวิธีการเพิ่มความ เข้มข้นของสารแบบออนไลน์ | 3 |
| | 1.2 การพัฒนาวิธีวิเคราะห์สารพอลิไซคลิกแอโรแมติกไฮโดรคาร์บอน (PAHs) ในน้ำมันประกอบอาหาร | 5 |
| | 2.2 ส่วนที่ 2 : ชุดทดสอบที่อาศัยการเห็นการเปลี่ยนสีด้วยตาเปล่า | 6 |
| | 1.1 การออกแบบและสังเคราะห์สารเคมีเซนเซอร์ และพิสูจน์เอกลักษณ์ | 6 |
| | 2.3 ส่วนที่ 3 : การพัฒนาตัวดูดซับสำหรับการบำบัดน้ำ | 6 |
| **บทที่ 3** | **ผลของการวิจัยและการวิเคราะห์ข้อมูล** | **7** |
| | 3.1 ส่วนที่ 1 : ระบบการเพิ่มความเข้มข้นของสารแบบรวดเร็ว สำหรับใช้ในห้องปฏิบัติการวิเคราะห์ | 7 |
| | 1.1 การวิเคราะห์โลหะมีพิษที่มีระดับต่ำในตัวอย่างอย่างรวดเร็วด้วยวิธีการเพิ่มความ เข้มข้นของสารแบบออนไลน์ | 7 |
| | 1.2 การพัฒนาวิธีวิเคราะห์สารพอลิไซคลิกแอโรแมติกไฮโดรคาร์บอน (PAHs) ในน้ำมันประกอบอาหาร | 12 |
| | 3.2 ส่วนที่ 2 : ชุดทดสอบที่อาศัยการเห็นการเปลี่ยนสีด้วยตาเปล่า | 22 |
| | 3.3 ส่วนที่ 3 : การพัฒนาตัวดูดซับสำหรับการบำบัดน้ำ | 22 |
| **บทที่ 4** | **สรุปผลของงานวิจัย** | **23** |
| | 4.1 ส่วนที่ 1 : ระบบการเพิ่มความเข้มข้นของสารแบบรวดเร็ว สำหรับใช้ในห้องปฏิบัติการวิเคราะห์ | 23 |
| | 1.1 การวิเคราะห์โลหะมีพิษที่มีระดับต่ำในตัวอย่างอย่างรวดเร็วด้วยวิธีการเพิ่มความ เข้มข้นของสารแบบออนไลน์ | 23 |

1.2 การพัฒนาวิธีวิเคราะห์สารพอลิไซคลิกแอโรแมติกไฮโดรคาร์บอน (PAHs) ในน้ำมันประกอบอาหาร........ 23
4.2 ส่วนที่ 2 : ชุดทดสอบที่อาศัยการเห็นการเปลี่ยนสีด้วยตาเปล่า........ 23
4.3 ส่วนที่ 3 : การพัฒนาตัวดูดซับสำหรับการบำบัดน้ำ........ 23

**เอกสารอ้างอิง........ 25**

**ประวัตินักวิจัยและคณะ ........ 26**

อภิชาติ อิ่มยิ้ม (หัวหน้าโครงการ) ........ 26
วัลภา เอื้องไมตรีภิรมย์ ........ 28
ปกรณ์ วรานุศุภากุล ........ 30
เฟื่องฟ้า อุ่นอบ ........ 31
พุทธรักษา วรานุศุภากุล ........ 32
เจริญขวัญ ไกรยา ........ 33
ภัสสร์พล งามอุโฆษ ........ 35

**ภาคผนวก ........ 36**

# รายการภาพประกอบ

รูปที่ หน้า


1. dual mini-columns เพื่อแยกสารละลายผสม ..... 4
2. ชุด fractionation tube สำหรับการสกัดด้วยเครื่อง UNITREX™ ..... 5
3. การสังเคราะห์ 2-[3-(2-Amino-ethylsulfanyl)-propylsulfanyl]-ethylamine (AEPE) ..... 6
4. โครงสร้างของซิลิกาเจลที่เชื่อมต่อด้วย amidoxime (Si-Amidoxime) และ benzothiazolyl (Si-Benzothiazole) ..... 7
5. ผลของ pH ของสารละลายต่อการสกัด Cr(III) และ Cr(VI) ..... 7
6. Langmuir adsorption ของ (a) Cr(III)-Si-Benzothiazole และ (b) Cr(VI)-Si-Amidoxime ..... 9
7. โครมาโทแกรมของการแยก PAHs 16 ชนิด ด้วยเทคนิค HPLC ..... 13
8. % Recovery ของ PAHs 16 ชนิด ที่สกัดด้วยวิธี sweep co-distillation ที่อุณหภูมิ 230°C และ 235°C เป็นเวลา 30 นาที ..... 13
9. % Recovery ของ PAHs 16 ชนิด ที่สกัดด้วยวิธี sweep co-distillation ที่อุณหภูมิ 230°C และ 235°C เป็นเวลา 45 นาที ..... 14
10. % Recovery ของ PAHs 16 ชนิด ที่สกัดด้วยวิธี sweep co-distillation ที่อุณหภูมิ 230°C และ 235°C เป็นเวลา 30 นาที ..... 14
11. โครมาโทแกรมของการสกัดด้วยวิธี low-temperature cleanup ที่ freezing time (a) 12 ชั่วโมง, (b) 24 ชั่วโมง และ (c) 36 ชั่วโมง ..... 16
12. % Recovery ของ PAHs 16 ชนิด ที่สกัดด้วยวิธี low-temperature cleanup โดยใช้ acetonitrile และ acetonitrile:acetone ที่อัตราส่วน 90:10 และ 80:20 ปริมาตร (a) 4 mL, (b) 8 mL และ (c) 10 mL ..... 17
13. % Recovery ของ PAHs 16 ชนิด ที่สกัดด้วยวิธี low-temperature cleanup จำนวน 1, 2 และ 3 ครั้ง 18

# รายการตารางประกอบ


ตารางที่ หน้า

1. เทคนิคการตรวจวัดด้วยเครื่องมือขั้นสูง ........ 1
2. ภาวการณ์ทดลองการวิเคราะห์รูปแบบทางเคมี ........ 4
3. ค่าพารามิเตอร์ของไอโซเทอร์มการดูดซับ ........ 9
4. ชนิดของตัวชะและเปอร์เซ็นต์การชะ ........ 9
5. ผลของ Sample volume ต่อ Recovery ........ 10
6. ผลของไอออนรบกวน ........ 11
7. Recovery จากการศึกษา speciation analysis ........ 11
8. Limit of detection (LOD), Limit of quantitation (LOQ), Method detection limit (MDL) ........ 11
9. สภาวะของการวิเคราะห์ PAHs ด้วยเทคนิค HPLC ........ 12
10. เปอร์เซ็นต์ไขมันที่มีอยู่ในตัวทำละลายอินทรีย์ (% fat remain) ที่ใช้ในการสกัด PAHs จากน้ำมันพืช... 15
11. slope และ coefficient of determination ($R^2$) ของการเตรียมตัวอย่างด้วยวิธี low-temperature cleanup และ sweep co-distillation ........ 18
12. ขีดจำกัดของการตรวจพบ (LOD) และขีดจำกัดของการวัดเชิงปริมาณ (LOQ) ของการเตรียมตัวอย่างด้วยวิธี low-temperature cleanup และ sweep co-distillation ........ 19
13. การวิเคราะห์ปริมาณ PAHs ในน้ำมันมะกอก (RM FAPAS T0631) โดยการเตรียมตัวอย่างด้วยวิธี low-temperature cleanup (Method 1) และ sweep co-distillation (Method 2) ........ 20

# บทที่ 1

# บทนำ

## 1. คำนำ

ประเทศไทยกำลังมีนโยบายกระตุ้นเศรษฐกิจ โดยให้ความสำคัญกับการพัฒนาผลิตภัณฑ์หรือสินค้าทางการเกษตร ในขั้นตอนการวิจัยและพัฒนาเพื่อเพิ่มมูลค่าผลิตภัณฑ์ หรือการพัฒนาผลิตภัณฑ์ในรูปแบบใหม่รวมถึงกระบวนการผลิต ซึ่งส่วนหนึ่งอาจเกี่ยวข้องกับการใช้สารเคมี จึงต้องมีการตรวจสอบและวิเคราะห์ทางเคมีอยู่เสมอ เพื่อให้ทราบปริมาณ เพื่อควบคุมปริมาณและคุณภาพ หรือเพื่อการเฝ้าระวังการปนเปื้อนและเพื่อความปลอดภัยแก่ผู้บริโภคและสิ่งแวดล้อม ซึ่งในการตรวจวิเคราะห์ดังกล่าวจะต้องสามารถรองรับตัวอย่างได้หลากหลาย สามารถวิเคราะห์ตัวอย่างจำนวนมากได้ในเวลาอันรวดเร็ว และบางครั้งอาจต้องการทราบผลทันทีหรือแบบต่อเนื่อง ทั้งนี้เพื่อสนับสนุนให้ขั้นตอนการวิจัยและพัฒนาสามารถดำเนินการได้อย่างรวดเร็ว เพื่อส่งต่อในกระบวนการผลิตได้ทันที เป็นการตอบสนองนโยบายกระตุ้นเศรษฐกิจได้อย่างเป็นรูปธรรม

การวิเคราะห์สารเคมีในห้องปฏิบัติการที่ครอบคลุมทั้งสารอนินทรีย์และสารอินทรีย์ที่เป็นองค์ประกอบหลักหรือสารปนเปื้อน มักต้องอาศัยเทคนิคการตรวจวัดด้วยเครื่องมือขั้นสูง [1, 2] สรุปได้ดังตาราง

**ตารางที่ 1** เทคนิคการตรวจวัดด้วยเครื่องมือขั้นสูง

| เครื่องมือ | กลุ่มสาร |
|---|---|
| Atomic Absorption Spectrometer (AAS) | โลหะ, โลหะหนัก (วิเคราะห์ทีละชนิด) |
| Inductively Couple Plasma Optical Emission Spectrometer (ICP-OES)/ Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer (ICP-MS) | โลหะ, โลหะหนัก, ไอออน (สามารถวิเคราะห์หลายชนิดพร้อมกัน และมีความไวสูง) |
| UV-Vis / Fluorescence Spectrometry | โลหะ, ไอออน, สารอินทรีย์ (มีความจำเพาะเจาะจง) |
| เครื่องมือทางเคมีไฟฟ้า | โลหะ, ไอออน (มีความจำเพาะเจาะจง) |
| Gas Chromatograph (GC) | สารอินทรีย์ระเหยง่าย สารอินทรีย์กึ่งระเหยง่าย (แยกสารผสม) |
| High Performance Liquid Chromatograph (HPLC) | สารอินทรีย์, ไอออน (แยกสารผสม) |

เทคนิคดังกล่าวเป็นเทคนิคที่ระบุไว้ในวิธีมาตรฐานในการตรวจวัดหาปริมาณสารเคมีในตัวอย่างอาหารหรือสิ่งแวดล้อม โดยเป็นวิธีมาตรฐานที่ยอมรับและใช้กันอย่างแพร่หลายทั่วโลก นอกจากนี้ในการวิเคราะห์สารเคมีในตัวอย่างจริง มักพบปัญหาของความถูกต้องของการวิเคราะห์เนื่องจากสารเหล่านี้มักมีเมทริกซ์อื่นๆ รบกวนหรืออยู่ในระดับความเข้มข้นต่ำมาก จนเครื่องมือบางชนิดที่มีขีดจำกัดการตรวจวัดไม่ต่ำพอจะไม่สามารถตรวจวัดได้ จึงต้องมีการ

สกัดเพื่อเอาสารเคมีที่ต้องการออกจากตัวอย่าง การกำจัดสิ่งรบกวนเพื่อไม่ให้รบกวนสัญญาณจากเครื่องมือวิเคราะห์ และเพื่อยืดอายุการใช้งานของเครื่องมือ และการเพิ่มความเข้มข้นเพื่อให้สามารถตรวจวัดได้ด้วยเครื่องมือ เทคนิคดังกล่าว ได้แก่ การสกัดด้วยตัวทำละลาย (solvent extraction) [3] cloud point extraction [4, 5] และการสกัดด้วยเฟสของแข็ง (solid phase extraction, SPE) [6-8] เป็นต้น ซึ่งบางเทคนิคใช้เวลานาน จึงได้มีการพัฒนาการวิเคราะห์โดยอาศัยการไหลของของเหลว (Flow methodologies) เข้ามาใช้ร่วมกับเทคนิคการสกัดเพื่อให้ตรวจวัดได้เร็วขึ้น เช่น Flow Injection Analysis (FIA) และ Sequential Injection Analysis (SIA) เป็นต้น [9-13] นอกจากนี้การใช้เทคนิค Ultra-performance Liquid Chromatography (UPLC) สำหรับวิเคราะห์สารมลพิษประเภทสารอินทรีย์กำลังได้รับความนิยม เนื่องจากใช้สารเคมีและเวลาในการวิเคราะห์น้อยกว่าเทคนิค HPLC [14]

เทคนิคทางเคมีไฟฟ้าเป็นอีกทางเลือกหนึ่งที่นิยมใช้ เช่นวิธีตรวจวัดด้วยขั้วไฟฟ้าจำเพาะ (Ion Selective Electrode, ISE) [1, 15-16] ซึ่งทำได้รวดเร็ว และลดปัญหาของ matrix ในสารละลายตัวอย่าง แต่ชนิดของขั้วไฟฟ้าที่จำเพาะต่อสารที่ต้องการตรวจวัดมีจำกัด วิธี stripping voltammetry [1, 17] ซึ่งมีข้อด้อยคือปริมาณหรือจำนวนอนุภาคของสารที่ต้องการตรวจวัดมีการเคลื่อนที่เข้ามาเกาะที่ขั้วไฟฟ้าใช้งานในแต่ละครั้งอย่างไม่สม่ำเสมอ ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับรูปแบบของการไหลของสารละลายในขั้นตอนการเกาะติดสารด้วยไฟฟ้าในแต่ละครั้ง เป็นผลให้ข้อมูลที่ได้มีการกระจายตัวสูง และส่งผลต่อ reproducibility ของวิธีการวิเคราะห์ ต่อมาจึงมีการประยุกต์ใช้การตรวจวัดทางไฟฟ้าเคมีร่วมกับเทคนิควิเคราะห์ที่อาศัยการไหลเพื่อให้การวิเคราะห์ทำได้สะดวก รวดเร็ว และแม่นยำขึ้น [17] ข้อเด่นที่สำคัญของวิธีตรวจวัดทางไฟฟ้าเคมีคือ อุปกรณ์ที่ใช้มีความทนทาน ราคาไม่สูง และสามารถออกแบบให้เป็นเครื่องมือแบบพกพาเพื่อการตรวจวัดภาคสนามได้ [19]

การตรวจวัดที่อาศัยการเห็นการเปลี่ยนสีด้วยตาเปล่าของสารเคมีเซนเซอร์ (chemosensor) เมื่อเกิดปฏิกิริยาเคมีกับสารที่ต้องการตรวจวัดเป็นอีกหนึ่งทางเลือกสำหรับการวิเคราะห์ที่รวดเร็ว เช่น การตรวจวัดโลหะหนัก [20-21] และสารประกอบแอโรมาติก [22] วิธีนี้ได้รับความสนใจและพัฒนาอย่างต่อเนื่องในช่วงหลายปีที่ผ่านมา เนื่องจากเป็นวิธีที่ไม่ต้องใช้เครื่องมือวิเคราะห์ ให้ผลทดสอบรวดเร็ว แต่มีข้อจำกัดคือขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัดสูง ไม่สามารถตรวจวัดสารในระดับความเข้มข้นต่ำๆ ได้ และสารเคมีเซนเซอร์มีโครงสร้างซับซ้อน สังเคราะห์ได้ยาก นอกจากนี้ยังนำกระบวนการสกัด แยก ที่เป็นผลได้จากการพัฒนาวิธีวิเคราะห์มาประยุกต์ใช้ในกระบวนการบำบัดน้ำ เพื่อยกระดับคุณภาพน้ำได้อีกด้วย

ดังนั้นวัตถุประสงค์ของโครงการสรุปได้ดังนี้

1. ออกแบบระบบการเพิ่มความเข้มข้นของสารแบบรวดเร็วเพื่อให้สามารถตรวจวัดได้ และระบบการตรวจวัดสารเคมีแบบรู้ผลเร็ว สำหรับใช้ในห้องปฏิบัติการวิเคราะห์
2. พัฒนาชุดตรวจสอบที่อาศัยการเห็นการเปลี่ยนสีด้วยตาเปล่า
3. พัฒนาอุปกรณ์ตรวจวัดสารเคมีภาคสนามแบบพกพา
4. พัฒนาตัวดูดซับสำหรับการกำจัดสารปนเปื้อนในน้ำ

ในรายงานฉบับนี้จะนำเสนอ วิธีดำเนินการวิจัย ผลของการวิจัย การวิเคราะห์ข้อมูล สรุปผลและวิจารณ์ และงานที่จะทำต่อไป

# บทที่ 2

# วิธีดำเนินการวิจัย

## 2.1 ส่วนที่ 1 ระบบการเพิ่มความเข้มข้นของสารแบบรวดเร็ว สำหรับใช้ในห้องปฏิบัติการวิเคราะห์

### *1.1 การวิเคราะห์โลหะมีพิษที่มีระดับต่ำในตัวอย่างอย่างรวดเร็วด้วยวิธีการเพิ่มความเข้มข้นของสารแบบออนไลน์*

1) การเตรียมซิลิกาเจลที่เชื่อมต่อด้วย amidoxime (Si-Amidoxime) และ benzothiazolyl (Si-Benzothiazole)

การสังเคราะห์ซิลิกาเจลที่เชื่อมต่อด้วย amidoxime (Si-Amidoxime) : กวนผสมตัวรองรับซิลิกาเจลปริมาณ 25 กรัมใน toluene 250 มิลลิลิตร และรีฟลักซ์ในขวดก้นกลมสองคอที่อุณหภูมิประมาณ 90-100 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน หลังจากนั้น 1 ชั่วโมง เติม 3-aminopropyltri-ethoxysilane และรีฟลักซ์ต่ออีก 24 ชั่วโมง กรองแยกผลิตภัณฑ์ของแข็ง (AP-$SiO_2$) และล้างด้วย dichloromethane จากนั้นนำ AP-$SiO_2$ มารีฟลักซ์ต่อใน toluene ปริมาณ 150 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิประมาณ 90-100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เติม methylcyano acetate ปริมาณ 6.2 กรัม และรีฟลักซ์ที่อุณหภูมิเดียวกันภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนเป็นเวลา 24 ชั่วโมง กรองและล้างของแข็งที่ได้ (CA-$SiO_2$) ด้วย ethanolและ dichloromethane ตามลำดับ ขั้นต่อมาผสม CA-$SiO_2$ ลงในสารละลายผสมของ ethanol และสารละลาย hydroxylamine ($H_2NOH.HCl$ 4.6 กรัม ผสมกับ NaOH 2.7 กรัม ในน้ำกลั่น 75 มิลลิลิตร และปรับ pH ให้เป็น 7 ด้วยกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น) ทำการรีฟลักซ์ที่อุณหภูมิ 78 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน เป็นเวลา 24 ชั่วโมง กรองและล้างตัวรองรับที่ได้ด้วยน้ำกลั่น ethanol และ dichloromethane ตามลำดับ จะได้ตัวรองรับซิลิกาที่มีหมู่ฟังก์ชันเป็นหมู่อะมิดอกซีม (Si-Amidoxime)

การสังเคราะห์ซิลิกาเจลที่เชื่อมต่อด้วย benzothiazolyl (Si-Benzothiazole) : สังเคราะห์ ethyl 2-benzothaiazolyl acetate โดยชั่ง ethylcyanoacetate หนัก 6.00 กรัม ใส่ในขวดก้นกลมขนาด 250 mL และเติม 2-aminothiophenol หนัก 6.63 กรัม ผสมให้เข้ากันและนำไปให้ความร้อนบนอ่างน้ำมันซิลิโคนที่อุณภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศแก๊สไนโตรเจน ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีลักษณะเป็นน้ำมันสีเหลืองใส จากนั้นนำ AP-$SiO_2$ 25 กรัม มารีฟลักซ์ต่อใน toluene ปริมาณ 150 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิประมาณ 90-100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เติม ethyl 2-benzothaiazolylacetate 1 กรัม และรีฟลักซ์ที่อุณหภูมิเดียวกันภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนเป็นเวลา 24 ชั่วโมง กรองและล้างของแข็งที่ได้ (Si-Benzothiazole)

2) การสกัด Cr(III) และ Cr(VI) ด้วย Si-Amidoxime และ Si-Benzothiazole ในระบบแบทช์

ชั่งเฟสของแข็งน้ำหนักใกล้เคียง 20 หรือ 50 mg ใส่หลอดทดลองขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 13 mm เติมสารละลาย Cr(III) เข้มข้น 5.0 mg/L (สารละลาย Cr(VI) เข้มข้น 8.0 mg/L) ปริมาตร 5.00 mL ที่ pH ตามต้องการ คนสารละลายด้วยเครื่องคนแม่เหล็ก (magnetic stirrer) ด้วยเวลาที่เหมาะสม ที่อุณหภูมิห้อง แยกชั้นสารละลายกับของแข็งด้วยเครื่องหมุนเหวี่ยงที่ 3500 rpm เป็นเวลา 5 นาที เก็บชั้นสารละลายเพื่อนำไปตรวจวัดปริมาณโลหะหลังการสกัดด้วยเทคนิค FAAS โดยสร้างกราฟมาตรฐาน และทำการทดลองซ้ำ 3 ซ้ำ

3) การสกัด Cr(III) และ Cr(VI) ด้วย Si-Amidoxime และ Si-Benzothiazole ในระบบคอลัมน์

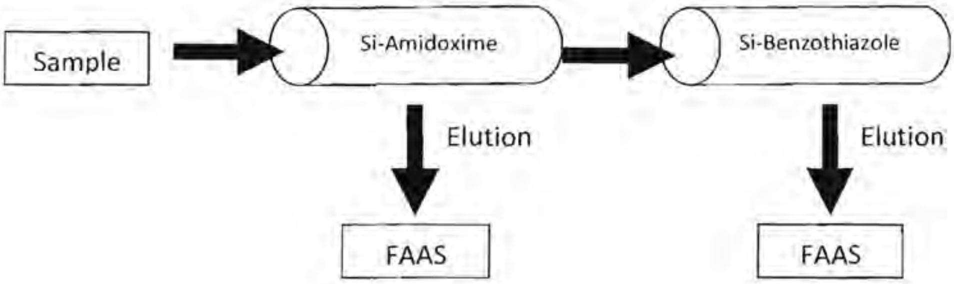
นำคอลัมน์ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 2.8 mm ที่บรรจุด้วยเฟสของแข็งน้ำหนักแน่นอนตามความเหมาะสมมาผ่านสารละลาย Cr(III) หรือ Cr(VI) ที่ pH ที่ต้องการ โดยมีอัตราการไหล (flow rate) ของสารละลายผ่านคอลัมน์ตามต้องการซึ่งควบคุมโดย peristaltic pump ที่อุณหภูมิห้อง

การชะไอออนโลหะที่ถูกดูดซับในคอลัมน์ทำได้โดยผ่านสารละลายตัวชะที่เหมาะสมปริมาตร 5.00 mL โดยมีอัตราการไหลที่เหมาะสมเช่นเดียวกัน

นำสารละลายไอออนโลหะที่ผ่านจากคอลัมน์และสารละลายที่ชะได้ ไปตรวจวัดปริมาณด้วยเทคนิค FAAS โดยสร้างกราฟมาตรฐานเช่นเดียวกับการสกัดในระบบแบทช์

4) การศึกษา speciation analysis และการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธี

ศึกษาการวิเคราะห์รูปแบบทางเคมี (speciation analysis) โดยการทำ dual mini-columns เพื่อแยกสารละลายผสมระหว่าง Cr(III) และ Cr(VI) ดังรูปที่ 1 ภายใต้ภาวะการทดลองดังตารางที่




**รูปที่ 1** dual mini-columns เพื่อแยกสารละลายผสม

**ตารางที่ 2** ภาวะการทดลองการวิเคราะห์รูปแบบทางเคมี

| Parameters | Optimized conditions |
|---|---|
| Sorbent | 20 mg Si- Amidoxime และ 50 mg Si-Benzothiazole |
| Starting concentration | 150 μg/L Cr(III) และ 250 μg/L Cr(VI) |
| Sample volume | 100 mL |
| Sample flow rate | 0.5 mL/min |
| Eluent | 5.0 mL of 10% $H_2O_2$ ใน 0.1 M NaOH |
| Eluent flow rate | 0.5 mL/min |
| Preconcentration factor | 20 |

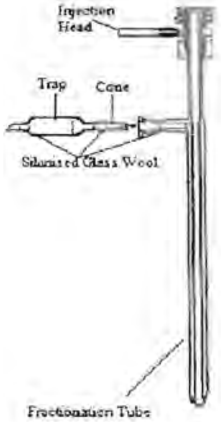
### *1.2 การพัฒนาวิธีวิเคราะห์สารพอลิไซคลิกแอโรแมติกไฮโดรคาร์บอน (PAHs) ในน้ำมันประกอบอาหาร*

1) การหาสภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์ PAHs ด้วยเทคนิค HPLC

ทำการวิเคราะห์ PAHs 16 ชนิด ได้แก่ naphthalene (Naph), acenaphthene (Ace), fluorene (Fl), phenanthrene (Phen), anthracene (Ant), fluoranthene (Fl), pyrene (Pyr), benzo(a)anthracene (BaA), benzo(e)pyrene (BeP), chrysene (Chry), benzo(b)fluoranthene (BbF), benzo(k)fluoranthene (BkF), benzo(a)pyrene (BaP), dibenzo(a,h)anthracene (DiahA), benzo(g,h,i)perylene (BghiP) และ indeno(1,2,3-c,d)pyrene (123cd) ที่ระดับความเข้มข้น 1 ng/mL ด้วยเทคนิค HPLC ที่มีตัวตรวจวัดแบบฟลูออเรสเซนต์

2) การพัฒนาการเตรียมตัวอย่างด้วยวิธี sweep co-distillation และ low-temperature clean-up สำหรับการวิเคราะห์ PAHs ในน้ำมันประกอบอาหารด้วยเทคนิค HPLC

การเตรียมตัวอย่างด้วยวิธี sweep co-distillation ใช้เครื่อง universal trace residue extractor (UNITREX$^{TM}$ II system, SGE, USA) โดยมีขั้นตอนโดยสังเขป ดังนี้ ใส่น้ำมันตัวอย่าง 1 กรัม ในชุด fractionation tube ที่มี florisil บรรจุอยู่ใน trap (ตามรูปที่ 2) นำชุด fractionation tube นี้ไปใส่ในเครื่อง UNITREX$^{TM}$ ตั้งอุณหภูมิและระยะเวลาในการสกัด เมื่อเสร็จสิ้นการสกัดนำส่วน trap มาชะด้วยเฮกเซน/ไดคลอโรมีเทน (70:30, v/v) นำส่วนสกัดที่ได้ไปวิเคราะห์ PAHs ด้วย HPLC




**รูปที่ 2** ชุด fractionation tube สำหรับการสกัดด้วยเครื่อง UNITREX$^{TM}$

การเตรียมตัวอย่างด้วยวิธี low-temperature clean-up มีขั้นตอนโดยสังเขปดังนี้ เติมตัวทำละลายอินทรีย์ที่ใช้เป็นตัวสกัด (extraction solvent) ในน้ำมันตัวอย่าง 1 กรัม เขย่าให้ผสมกัน แล้วนำสารละลายที่ได้ไปแช่แข็งที่อุณหภูมิ -18$^{\circ}$C ถึง -25$^{\circ}$C ตามเวลาที่กำหนด จากนั้นแยกส่วนสกัดที่เป็นสารละลายใสออกจากไขมันที่แข็งตัว นำไประเหยแห้ง และหา %fat ที่เหลือในส่วนสกัด ละลายส่วนสกัดที่ระเหยแห้งนี้ด้วยเฮกเซน/ไดคลอโรมีเทน (1:1, v/v) และนำไปผ่าน SPE cartridge เพื่อกำจัดสิ่งรบกวน นำสารละลายที่ได้ไปวิเคราะห์ PAHs ด้วย HPLC

ในการเตรียมตัวอย่างด้วยวิธี sweep co-distillation ทำการศึกษาอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการสกัดที่เหมาะสม ส่วนการเตรียมตัวอย่างด้วยวิธี low-temperature clean-up ทำการศึกษาเวลาที่ใช้ในการแช่แข็ง ชนิดของตัวทำละลาย

อินทรีย์ที่ใช้เป็นตัวสกัด และ SPE cartridge ที่ใช้ในการกำจัดสิ่งรบกวน โดยประสิทธิภาพในการสกัดจะพิจารณาจากค่า % recovery

3) การตรวจสอบความใช้ได้ของวิธี

ใช้วิธีการสกัดของวิธี sweep co-distillation และ low-temperature clean-up ที่สภาวะที่เหมาะสมในการหาขีดจำกัดของการตรวจพบ (limit of detection, LOD) ขีดจำกัดของการวัดเชิงปริมาณ (limit of quantitation, LOQ) ความถูกต้องและความแม่น (accuracy and precision) ความสัมพันธ์แบบเป็นเส้นตรง (linearity and working range) ของวิธีการ

4) การใช้กับตัวอย่างจริงและทำการเปรียบเทียบผลกับวิธีวิเคราะห์อื่น

นำวิธีที่พัฒนาได้วิเคราะห์หาปริมาณ PAHs ในน้ำมันมะกอกที่เป็น standard reference material (RM FAPAS T0631, olive oil) และน้ำมันพืชชนิดต่าง ๆ ในท้องตลาด ได้แก่ น้ำมันถั่วเหลือง น้ำมันทานตะวัน canola oil น้ำมันมะกอกและน้ำมันปาล์ม

## 2.2 ส่วนที่ 2 : ชุดทดสอบที่อาศัยการเห็นการเปลี่ยนสีด้วยตาเปล่า

### *1.1 การออกแบบและสังเคราะห์สารเคมีเซนเซอร์ และพิสูจน์เอกลักษณ์*

สังเคราะห์ 2-[3-(2-Amino-ethylsulfanyl)-propylsulfanyl]-ethylamine (AEPE) จากปฏิกิริยาระหว่าง ซิสทีมีนไฮโดรคลอไรด์กับ 1,3-ไดโบรโมโพรเพน ด้วยอัตราส่วนโดยโมลเท่ากับ 2:1 ดังรูปที่ 3

**รูปที่ 3** การสังเคราะห์ 2-[3-(2-Amino-ethylsulfanyl)-propylsulfanyl]-ethylamine (AEPE)

## 2.3 ส่วนที่ 3 : การพัฒนาตัวดูดซับสำหรับการบำบัดน้ำ

นำแกลบมาล้างให้สะอาด ผึ่งให้แห้ง ชั่งมา 40 กรัม แช่ในกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 1 M ปริมาตร 1 ลิตร นาน 4 ชั่วโมง นำอบให้แห้งในตู้อบเป็นเวลา 2 วัน จากนั้นเผาในเตาเผาที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส 6 ชั่วโมง [23]

# บทที่ 3

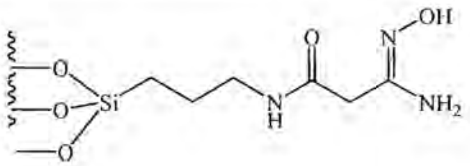
## ผลของการวิจัยและวิเคราะห์ข้อมูล

**3.1 ส่วนที่ 1 : ระบบการเพิ่มความเข้มข้นของสารแบบรวดเร็ว สำหรับใช้ในห้องปฏิบัติการวิเคราะห์**

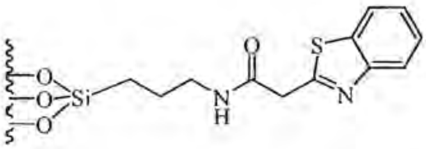
***1.1 การวิเคราะห์โลหะมีพิษที่มีระดับต่ำในตัวอย่างอย่างรวดเร็วด้วยวิธีการเพิ่มความเข้มข้นของสารแบบออนไลน์***

1) การเตรียมซิลิกาเจลที่เชื่อมต่อด้วย amidoxime (Si-Amidoxime) และ benzothiazolyl (Si-Benzothiazole)

ได้ซิลิกาเจลที่เชื่อมต่อด้วย amidoxime (Si-Amidoxime) และ benzothiazolyl (Si-Benzothiazole) ดังรูปที่ 4 ซึ่งเป็นของแข็งสีเหลืองอ่อนและสีขาว ตามลำดับ



Si-Amidoxime



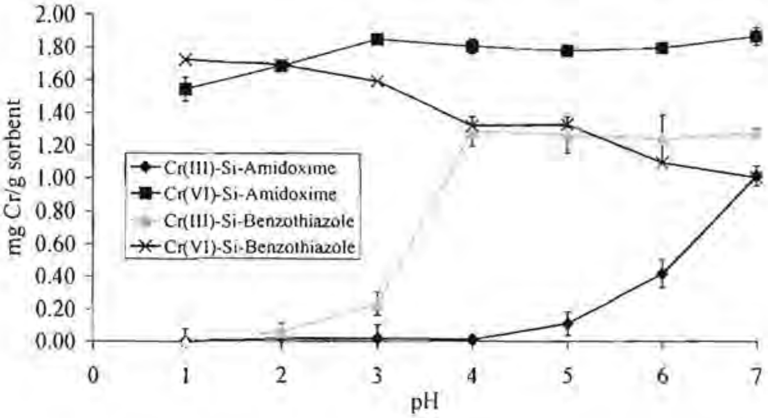
Si-Benzothiazole

**รูปที่ 4** โครงสร้างของซิลิกาเจลที่เชื่อมต่อด้วย amidoxime (Si-Amidoxime) และ benzothiazolyl (Si-Benzothiazole)

2) การสกัด Cr(III) และ Cr(VI) ด้วย Si-Amidoxime และ Si-Benzothiazole ในระบบแบทช์

2.1 ผลของ pH ของสารละลายที่มีต่อประสิทธิภาพการสกัด

รายงานในรูปของความจุการดูดซับ (capacity, mg/g phase) ดังรูปที่ 5




**รูปที่ 5** ผลของ pH ของสารละลายต่อการสกัด Cr(III) และ Cr(VI)

Si-Amidoxime สกัด Cr(III) ได้น้อยมาก เริ่มสกัดได้ตั้งแต่ pH 5 และสกัดได้ดีที่สุดที่ pH 7 ในขณะที่สกัด Cr(VI) ได้ดี ตั้งแต่ pH 1 ถึง 7 เนื่องจากใน Si-Amidoxime มีส่วนที่เป็น anionic receptor (ซึ่งเหมาะสมต่อ Cr(VI) ซึ่งอาจอยู่ในรูปของ $HCrO_4^-$ หรือ $Cr_2O_7^{2-}$) ได้แก่ หมู่ amine นอกจากนี้ ยังมีส่วนที่ถูกโปรโตเนตได้ประจุบวก ทำให้เหมาะสมต่อการเกิดอันตรกิริยากับแอนไอออน

ส่วน Si-Benzothiazole สกัด Cr(III) ได้ดีที่ pH ช่วง 4-7 เนื่องจากสารละลายที่เป็นกรดมากทำให้พื้นผิวของเฟสของแข็งมีประจุบวก (protonate) ในขณะที่สกัด Cr(VI) ได้ดีในสารละลายที่เป็นกรด

จุดที่น่าสนใจคือ ที่ pH 4 Si-Amidoxime สกัด Cr(VI) ได้ดีมากแต่สกัด Cr(III) น้อยมาก ในขณะที่ Si-Benzothiazole สกัด Cr(III) ได้ดีที่ pH 4 ดังนั้น เพื่อประยุกต์ในการวิเคราะห์ปริมาณ Cr(III) และ Cr(VI) ที่ผสมกันอยู่ในสารละลาย หรือที่เรียกว่า การวิเคราะห์รูปแบบทางเคมี (speciation) หรือเพื่อแยก Cr(III) และ Cr(VI) ออกจากกัน จึงเลือกใช้ Si-Amidoxime สำหรับศึกษาปัจจัยอื่นๆ ในกรณี Cr(VI) และเลือกใช้ Si-Benzothiazole สำหรับการสกัด Cr(III)

2.2 Adsorption kinetics

Optimum contact time สำหรับ Cr(III) = 30 min (Si-Benzothiazole)

Optimum contact time สำหรับ Cr(VI) = 5 min (Si-Amidoxime)

ที่เวลาตั้งแต่ 5 นาทีขึ้นไป Si-Amidoxime สามารถดูดซับ Cr(VI) ได้คงที่ ในขณะที่ Cr(III) ใช้เวลาในการสกัด 30 นาที ขึ้นไปจึงจะได้ค่าความจุการดูดซับคงที่ แสดงให้เห็นว่าการดูดซับเกิดได้อย่างรวดเร็ว (fast kinetics) ซึ่งเป็นปัจจัยที่สำคัญสำหรับการศึกษาในระบบคอลัมน์

2.3 Sorption capacity

ศึกษาไอโซเทิร์มของการดูดซับ เพื่อศึกษาพฤติกรรมของการดูดซับระหว่างเฟสของแข็งกับ Cr(III)/ Cr(VI) และเพื่อหาค่าความจุการดูดซับสูงสุดของเฟสนี้ที่มีต่อไอออนโลหะ ที่อุณหภูมิคงที่ 298±1 K โดยใช้การดูดซับแบบแลงเมียร์ที่อุณหภูมิคงที่ (Langmuir Adsorption Isotherm) สำหรับศึกษาพฤติกรรมของการดูดซับระหว่างเฟสของแข็งและไอออนโลหะ ซึ่งมีสมการเป็น

$$\frac{C}{Nf} = \frac{1}{bNf^{s}} + \frac{C}{Nf^{s}} \qquad (1)$$

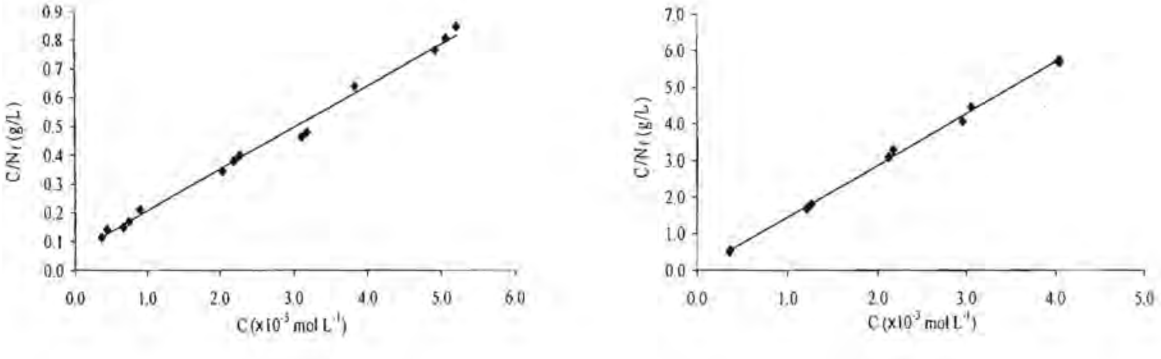
โดย C คือ ความเข้มข้นไอออนโลหะในสารละลาย (mol/L)

$N_f$ คือ จำนวนโมลของโลหะที่ถูกดูดซับบนเฟสของแข็ง 1 กรัม (sorption capacity, mol/g)

$N_f^{s}$ คือ ค่าความจุการดูดซับสูงสุด (maximum sorption capacity, mol/g)

b คือ ค่าคงที่

ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 6




(a) (b)

**รูปที่ 6** Langmuir adsorption ของ (a) Cr(III)-Si-Benzothiazole และ (b) Cr(VI)-Si-Amidoxime

โดยค่าพารามิเตอร์ต่างๆ สรุปได้ดังแสดงในตารางที่ 3

**ตารางที่ 3** ค่าพารามิเตอร์ของไอโซเทอร์มการดูดซับ

| | Equation | $N_f^s$ (mol/g) $\times 10^{-4}$ | $b$ (L/mol) $\times 10^{4}$ | $r$ |
|---|---|---|---|---|
| Cr(III)-Si-Benzothiazole | y = 14398x+0.0623 | 0.69 | 23.3 | 0.9961 |
| Cr(VI)-Si-Amidoxime | y = 14126x+0.0268 | 0.71 | 52.6 | 0.9993 |

3) การสกัด Cr(III) และ Cr(VI) ด้วย Si-Amidoxime และ Si-Benzothiazole ในระบบคอลัมน์

3.1 Solution flow rate

ศึกษาอัตราการไหลต่างกันในช่วง 0.5-5.0 mL/min พบว่า อัตราการไหลไม่มีผลต่อการสกัด Cr(VI) ด้วย Si-Amidoxime โดยการทดลองต่อไปจะเลือกที่อัตราการไหล 2.0 mL/min ในขณะที่อัตราการไหลมีผลต่อการสกัด Cr(III) ด้วย Si-Benzothiazole ซึ่งอัตราการไหลที่สกัด Cr(III) ได้ดีที่สุดอยู่ที่ 0.5 mL/min

3.2 Type of eluent

ศึกษาการชะ Cr(III) ออกจากเฟส Si-Benzothiazole ได้ผลดังตารางที่ 4

**ตารางที่ 4** ชนิดของตัวชะและเปอร์เซ็นต์การชะ

| ชนิดตัวชะ | เปอร์เซ็นต์การชะ |
|---|---|
| nitric acid (1-10% v/v) | 35-50 |
| สารละลาย EDTA (0.0005-0.1 M) | 1-10 |
| 10% $H_2O_2$ ใน 0.1 M NaOH | 100 |

ส่วนการชะ Cr(VI) ออกจาก Si-Amidoxime ทำได้โดยใช้ 10% $H_2O_2$ ใน 0.1 M NaOH เช่นเดียวกัน

3.3 Sample volume

การทดลองนี้จะศึกษาความสามารถในการเพิ่มความเข้มข้นของโครเมียมด้วยเฟสของแข็ง โดยควบคุมปริมาณ Cr(III) และ Cr(VI) เป็น 15 และ 25 μg ตามลำดับ ในปริมาตร 5-500 mL ได้ผลดังตารางที่ 5

**ตารางที่ 5** ผลของ Sample volume ต่อ Recovery

| Sample volume (mL) | Recovery* (%) | |
|---|---|---|
| | Cr(III)-Si-Benzothiazole | Cr(VI)-Si-Amidoxime |
| 5 | 89 (3) | |
| 10 | 95 (3) | |
| 25 | 98 (1) | 98 (1) |
| 50 | 86 (3) | 98 (4) |
| 100 | 92 (0) | 98 (1) |
| 250 | | 95 (1) |
| 500 | | 96 (1) |

* Mean value (SD), n = 3

เลือกปริมาตรสารละลาย 100 mL สำหรับการศึกษาในการทดลองต่อไป

3.4 Effect of interfering ions

สภาวะการทดลอง

20 mg Si-Amidoxime หรือ 50 mg Si-Benzothiazole

100 mL สารละลาย Cr(III) หรือ Cr(VI) ที่อัตราการไหลที่ 0.5 และ 2.0 mL/min ตามลำดับ

5 mL of 10% $H_2O_2$ ใน 0.1 M NaOH ที่อัตราการไหล 0.5 mL/min

ศึกษาผลของ $Na^+$, $K^+$, $Ca^{2+}$, $Cl^-$, $NO_3^-$, $SO_4^{2-}$ ที่ระดับความเข้มข้น 10, 100 และ 1000 ppm ที่มีต่อการเพิ่มความเข้มข้น (preconcentration) ของ Cr(III)/Cr(VI) ได้ผลดังตารางที่ 6

**ตารางที่ 6** ผลของไอออนรบกวน

| Interfering ions | Recovery* (%) | | | |
|---|---|---|---|---|
| | no interfering ion | 10 ppm | 100 ppm | 1000 ppm |
| Cr(III) | 92 (0) | - | - | - |
| $Na^{+}$ | | 90 (7) | 92 (7) | 95 (3) |
| $K^{+}$ | | 84 (1) | 91 (2) | 90 (1) |
| $Ca^{2+}$ | | 90 (3) | 93 (3) | 92 (4) |
| Cr(VI) | 98 (1) | - | - | - |
| $Cl^{-}$ | | 93 (3) | 87 (2) | 31 (7) |
| $NO_3^{-}$ | | 103 (9) | 91 (5) | 17 (2) |
| $SO_4^{2-}$ | | 16 (1) | 6 (1) | 2 (1) |

* Mean value (SD), n = 3

4) การศึกษา speciation analysis และการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธี

ได้ผลการทดลองดังตารางที่ 7

**ตารางที่ 7** Recovery จากการศึกษา speciation analysis

| Cr species | Recovery*, % | RSD, % |
|---|---|---|
| Cr(III) | 83 | 4 |
| Cr(VI) | 99 | 2 |

*Mean value, n = 3

4.1 Method development

ตรวจสอบ Limit of detection (LOD), Limit of quantitation (LOQ), Method detection limit (MDL) ด้วยวิธี spiked method ได้ผลดังตารางที่ 8 ซึ่งผลเป็นที่น่าพอใจและอยู่ในช่วยที่ยอมรับได้

**ตารางที่ 8** Limit of detection (LOD), Limit of quantitation (LOQ), Method detection limit (MDL)

| Cr species | P.F. | Recovery [a],% | RSD[a], % | LOD[b] (μg $L^{-1}$) | LOQ[b] (μg $L^{-1}$) | MDL[b] (μg $L^{-1}$) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Cr(III) | 20 | 84±9 | 6 | 39.8 | 132.8 | 2.4 ± 0.3 |
| Cr(VI) | 20 | 95±5 | 4 | 39.8 | 132.8 | 2.1 ± 0.1 |

[a] Mean value $\pm \frac{t_{0.05}s}{\sqrt{n}}$, n = 6

[b] n = 10

### *1.2 การพัฒนาวิธีวิเคราะห์สารพอลิไซคลิกแอโรแมติกไฮโดรคาร์บอน (PAHs) ในน้ำมันประกอบอาหาร*

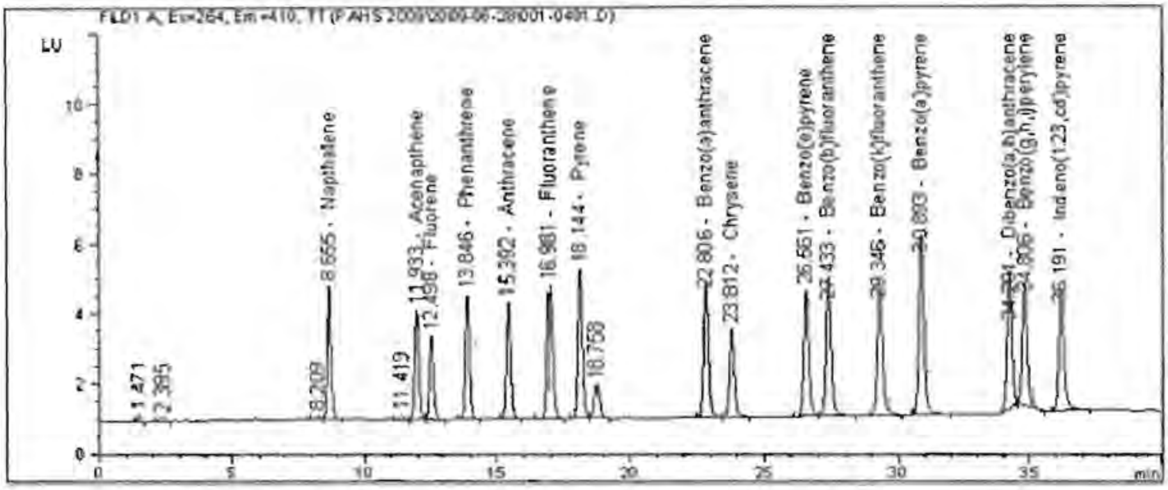
1) การหาสภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์ PAHs ด้วยเทคนิค HPLC

สภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์ PAHs 16 ชนิด ด้วยเทคนิค HPLC ที่มีตัวตรวจวัดแบบฟลูออเรสเซนต์ (Agilent Technologies 1200 series, Agilent, USA) แสดงดังตารางที่ 9 และได้โครมาโทแกรมของการแยกสารละลายมาตรฐาน PAHs 16 ดังรูปที่ 7

**ตารางที่ 9** สภาวะของการวิเคราะห์ PAHs ด้วยเทคนิค HPLC

| | |
|---|---|
| Analytical column | PAHs C18, 5 µm, size 250 mm X 4.6 mm id. (Waters) |
| Guard column | C18, 5 µm |
| Injection volume | 10 µL |
| Column temperature | 40 °C |
| Mobile phase flow rate | 1.5 mL/min |
| Mobile phase | Acetonitride : น้ำ |
| Gradient program of mobile phase | Time (min.) / % Acetonitrile<br>0.0 / 45.0<br>35.0 / 90.0<br>45.0 / 45.0<br>55.0 / 45.0 |
| Detector | Fluorescence (FLD) |
| FLD excitation and emission wavelength program | Time (min) / Excitation (nm) / Emission (nm) / PAHs detected<br>0.0 / 280 / 330 / Naph<br>13.0 / 280 / 330 / Ace, Fl<br>33.0 / 264 / 410 / Phen, Ant, Ft, Pyr, BaA, Chry, BeP, BbF, BkF, BaP<br>35.5 / 290 / 410 / DiahA, BghiP<br>39.0 / 300 / 500 / 123cd |

จากโครมาโทแกรมของการแยกสารมาตรฐาน PAHs 16 ชนิด ที่ระดับความเข้มข้น 1 ng/mL ด้วยเทคนิค HPLC ที่มีตัวตรวจวัดแบบฟลูออเรสเซนต์ (รูปที่ 7) โดยใช้ acetonitrile และน้ำเป็นเฟสเคลื่อนที่ในระบบ gradient จะเห็นว่าสามารถแยกพีกของ PAHs ทั้ง 16 ชนิดได้ถึงฐานพีก (baseline separation) ภายในเวลา 40 นาที ทำให้สามารถทำปริมาณวิเคราะห์ได้อย่างถูกต้อง

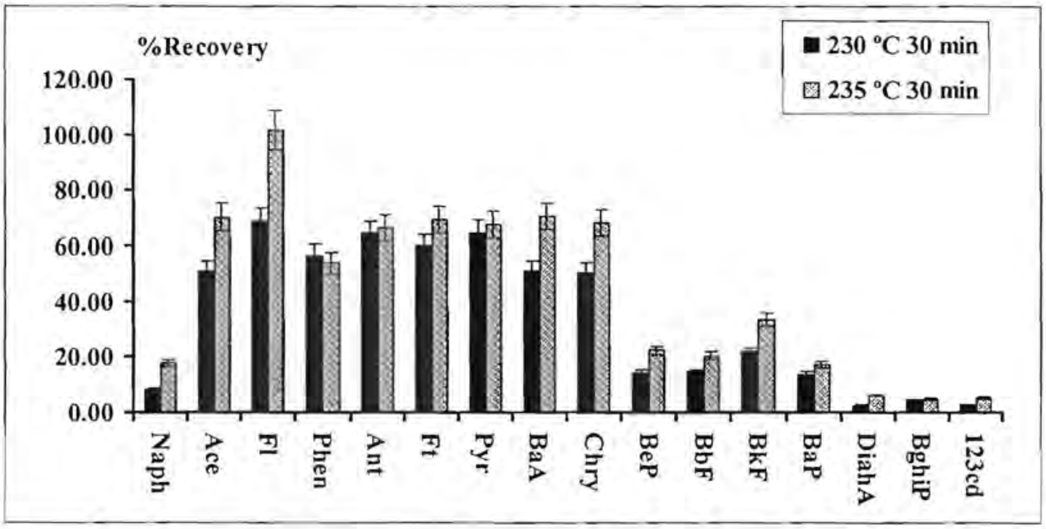



รูปที่ 7 โครมาโทแกรมของการแยก PAHs 16 ชนิด ด้วยเทคนิค HPLC

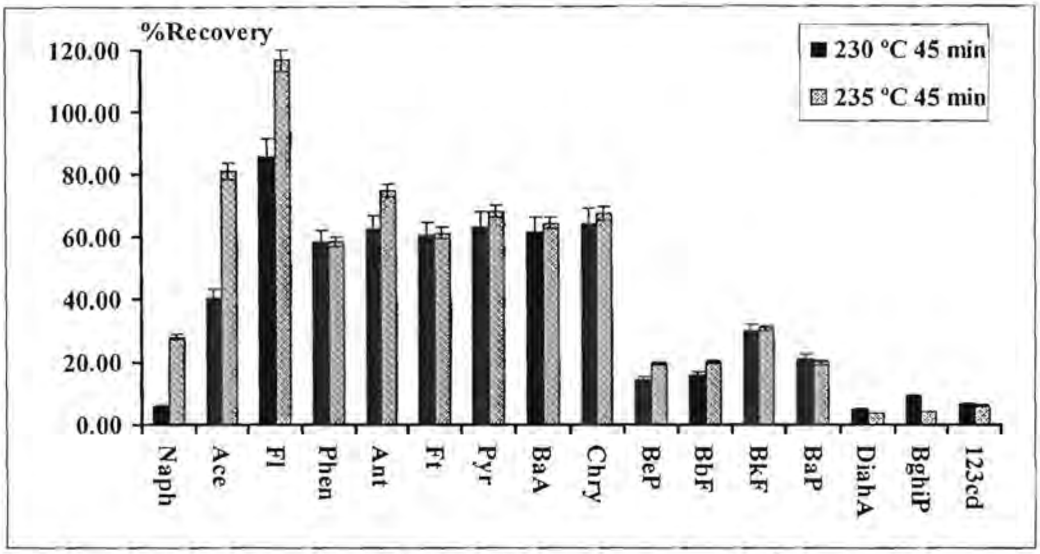
2) การพัฒนาการเตรียมตัวอย่างด้วยวิธี sweep co-distillation และ low-temperature clean-up

<u>การเตรียมตัวอย่างด้วยวิธี sweep co-distillation</u>

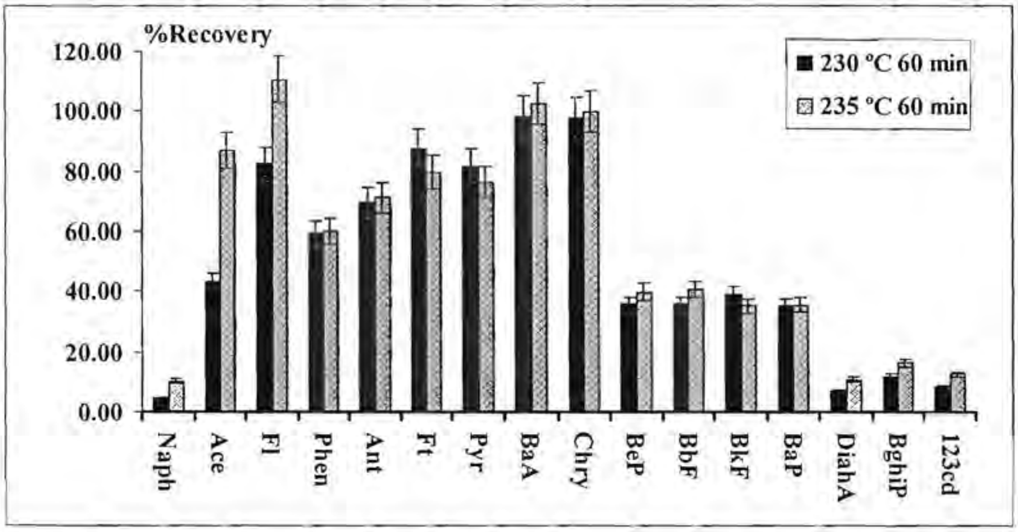
เนื่องจาก PAHs เป็นสารพวก semi-volatile ดังนั้น การทำ sweep co-distillation จึงควรทำที่อุณหภูมิสูง เพื่อจะทำให้ PAHs สามารถกลั่นแยกออกมาจากน้ำมันตัวอย่างได้มาก แต่พบว่าการทำที่อุณหภูมิสูงกว่า 235°C จะเกิดการไหม้ของน้ำมันตัวอย่างบางส่วนใน fractionation tube ดังนั้น จึงทำการศึกษาอุณหภูมิที่ใช้ในการสกัดที่ 230°C และ 235°C โดยทำการกลั่นที่เวลา 30, 45 และ 60 นาที ได้ % recovery ของการสกัด PAHs ทั้ง 16 ชนิด ดังรูปที่ 8 – 10




รูปที่ 8 % Recovery ของ PAHs 16 ชนิด ที่สกัดด้วยวิธี sweep co-distillation ที่อุณหภูมิ 230°C และ 235°C เป็นเวลา 30 นาที




**รูปที่ 9** % Recovery ของ PAHs 16 ชนิด ที่สกัดด้วยวิธี sweep co-distillation ที่อุณหภูมิ 230°C และ 235°C เป็นเวลา 45 นาที




**รูปที่ 10** % Recovery ของ PAHs 16 ชนิด ที่สกัดด้วยวิธี sweep co-distillation ที่อุณหภูมิ 230°C และ 235°C เป็นเวลา 60 นาที

การเตรียมตัวอย่างด้วยวิธี sweep co-distillation ใช้อุณหภูมิในการให้ความร้อนสารตัวอย่างเหมือนทำการกลั่นพร้อมผ่านแก๊สไนโตรเจนใน fractionation tube ตลอดเวลาเพื่อทำการไล่ PAHs ที่ระเหยให้ออกมาและจับไว้ใน trap ที่บรรจุตัวดูดซับไว้ ทำการชะ PAHs ที่ได้ออกจากตัวดูดซับ แล้วนำไปวิเคราะห์ด้วย HPLC ดังนั้น การสกัด PAHs ด้วยวิธีนี้มีการใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ที่น้อยและสามารถทำการสกัดสารตัวอย่างได้พร้อมๆ กันหลายตัวอย่างขึ้นอยู่กับจำนวนช่องที่ใช้ใส่ fractionation tube ในเครื่อง UNITREX™

การสกัด PAHs ทั้ง 16 ชนิดจากน้ำมันพืชที่อุณหภูมิ 235°C ให้ %recovery สูงกว่าการทำที่อุณหภูมิ 230°C โดยการทำการสกัดเป็นเวลา 60 นาที ให้ %recovery ที่สูงที่สุด เนื่องจากมีเวลานานพอที่จะทำการระเหย PAHs และไล่ออกมาจาก fractionation tube อย่างไรก็ตาม %recovery ของ Naph, DiahA, BghiP และ 123cd มีค่าต่ำมาก ทั้งนี้ Naph เป็นสารที่ระเหยง่าย (high volatility) ทำให้เกิดการสูญหายไปในขั้นตอนการอุ่นน้ำมันตัวอย่างเพื่อลดความหนืด

ของสารตัวอย่างก่อนนำเข้าสู่ fractionation tube ส่งผลให้ได้ %recovery ของ Naph ต่ำ ส่วน PAHs อีก 3 ชนิด ได้แก่ DiahA, BghiP และ 123cd เป็นสารที่มีจุดเดือดสูงมากกว่า 500°C (DiahA bp. 524°C, BghiP bp. 550°C and 123cd bp. 530°C) ทำให้อุณหภูมิที่ใช้ในการทำ sweep co-distillation คือ 235°C ไม่เพียงพอในการทำให้ระเหยออกมาจากตัวอย่างได้ นอกจากนี้ %recovery ของ BeP, BbF, BkF และ BaP ก็มีค่าต่ำกว่า 40% เนื่องจาก PAHs ทั้ง 4 ชนิดนี้มีจุดเดือดค่อนข้างสูงเช่นกัน (BeP bp. 311°C, BbF bp. 480°C, BaP bp. 495°C, และ BkF bp. 480°C) ทำให้ระเหยออกมาได้ค่อนข้างยาก (high volatility) ที่อุณหภูมิ 235°C ทำให้วิธีนี้ไม่เหมาะสมกับ PAHs ทั้ง 8 ชนิดนี้

สรุปได้ว่าการสกัด PAHs ด้วยวิธี sweep co-distillation เหมาะกับการวิเคราะห์ PAHs ในน้ำมันพืชเพียง 8 ชนิด ได้แก่ Ace, Fl, Phen, Ant, Ft, Pyr, BaA, และ Chry โดยได้ %recovery ในช่วง 59.8 – 110.4%

การเตรียมตัวอย่างด้วยวิธี low-temperature clean-up

การเตรียมตัวอย่างด้วยวิธี low-temperature clean-up ใช้การแช่แข็งที่อุณหภูมิ -18°C ถึง -25°C เพื่อให้ไขมันในน้ำมันพืชตกตะกอนแยกออกจากตัวทำละลายอินทรีย์ที่เติมลงไปเพื่อทำการสกัด PAHs โดยทำการศึกษาระยะเวลาในการแช่แข็ง ชนิดและปริมาณของตัวทำละลายที่ใช้ในการสกัดและจำนวนครั้งของการสกัด

(1) ระยะเวลาในการแช่แข็ง (freezing time)

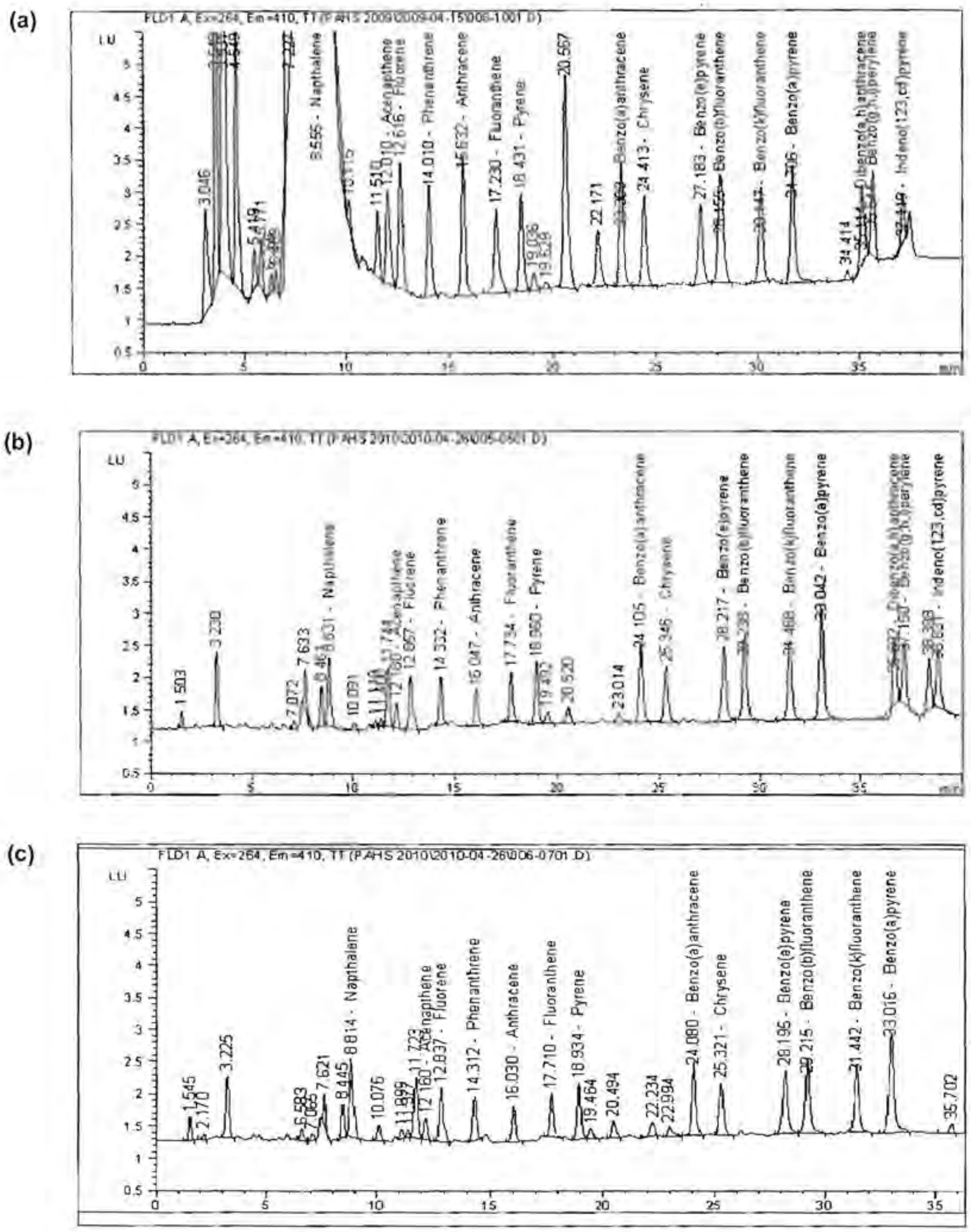
จาก ตารางที่ 10 พบว่าการแช่แข็งที่ 4 และ 8 ชั่วโมงไม่สามารถทำให้ไขมันแข็งตัวได้ทั้งหมด และมีเปอร์เซ็นต์ไขมันที่มีอยู่ในตัวทำละลายอินทรีย์ (% fat remain) ที่ใช้ในการสกัด PAHs จากน้ำมันพืชมาก เมื่อเพิ่ม

ระยะเวลาในการแช่แข็งเป็น 12, 24 และ 36 ชั่วโมง การแข็งตัวของไขมันมีมากขึ้นและเหลือ %fat ในตัวทำละลายอินทรีย์ลดลง

**ตารางที่ 10** เปอร์เซ็นต์ไขมันที่มีอยู่ในตัวทำละลายอินทรีย์ (% fat remain) ที่ใช้ในการสกัด PAHs จากน้ำมันพืช

| Freezing time (hrs.) | Results | %fat remain |
|---|---|---|
| 4 | unfrozen fat | 12.20 ± 0.02 |
| 8 | unfrozen fat | 12.05 ± 0.01 |
| 12 | frozen fat at the bottom of tube | 9.71 ± 0.00 |
| 24 | frozen fat at the bottom of tube | 6.83 ± 0.01 |
| 36 | frozen fat at the bottom of tube | 6.77 ± 0.01 |

เมื่อนำส่วนสกัดด้วยวิธี low-temperature clean-up ที่ทำการแช่แข็ง 12, 24 และ 36 ชั่วโมง ไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค HPLC ได้โครมาโทแกรมดังรูปที่ 11 โดยพบว่าการแช่แข็ง 12 ชั่วโมง มีพีกที่รบกวนการวิเคราะห์ PAHs อยู่มาก ส่วนการแช่แข็งที่ 24 และ 36 ชั่วโมง สามารถกำจัดสิ่งรบกวนออกจากสารตัวอย่างได้ดี ดังนั้น การแช่แข็งเป็นเวลา 24 ชั่วโมงจึงเป็นระยะเวลาที่เหมาะสมที่สุด เนื่องจากสามารถกำจัดสิ่งรบกวนในน้ำมันพืชเพื่อทำการวิเคราะห์ PAHs ได้ดี และใช้เวลาในการเตรียมตัวอย่างน้อยที่สุด

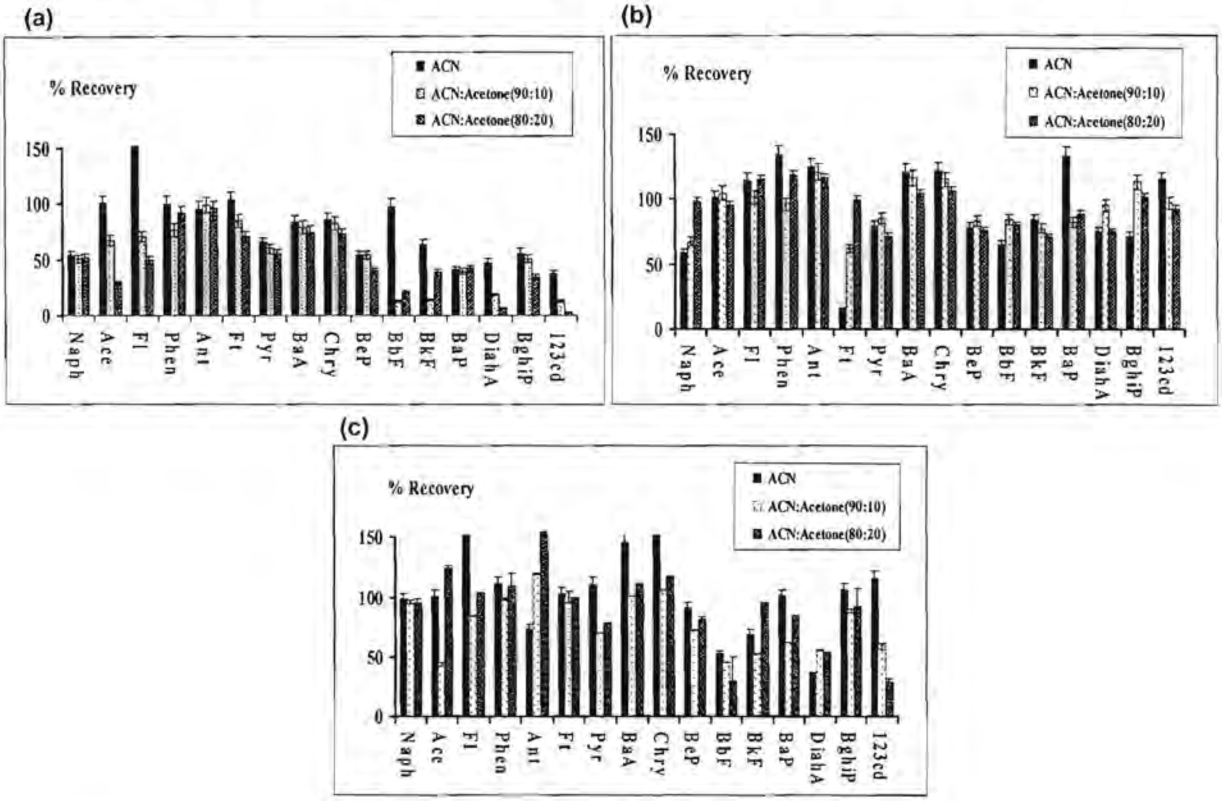



**รูปที่ 11** โครมาโทแกรมของการสกัดด้วยวิธี low-temperature cleanup ที่ freezing time (a) 12 ชั่วโมง, (b) 24 ชั่วโมง และ (c) 36 ชั่วโมง

(2) ชนิดและปริมาณของตัวทำละลายอินทรีย์ที่ใช้ในการสกัด

ในการเตรียมตัวอย่างด้วยวิธี low-temperature cleanup ควรเลือกตัวทำละลายอินทรีย์ที่มีความไม่มีขั้วมากเพียงพอที่จะสกัดสารกลุ่ม heavy PAHs ซึ่งมีความไม่มีขั้วสูง แต่ไม่สกัดไขมันที่มีอยู่มากในน้ำมันพืชร่วมออกมาเพราะจะรบกวนการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค HPLC จากรูปที่ 12 พบว่าการสกัด PAHs ในตัวอย่างน้ำมัน โดยใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ 8 mL (รูปที่ 13 (b))ให้ %recovery ของ PAHs ทั้ง 16 ชนิด อยู่ในช่วง 70-120 และมีการสกัดที่ดีกว่า

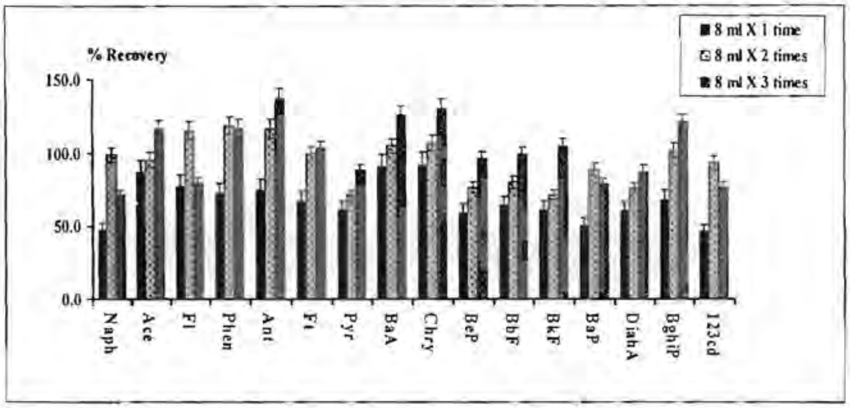
การใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ 4 และ 10 mL ส่วนชนิดของตัวทำละลายอินทรีย์ acetonitrile:acetone ที่อัตราส่วน 80:20 ให้ประสิทธิภาพในการสกัดโดยรวมดีกว่า acetonitrile อย่างเดียว และ acetonitrile:acetone ที่อัตราส่วน 90:10




**รูปที่ 12** % Recovery ของ PAHs 16 ชนิด ที่สกัดด้วยวิธี low-temperature cleanup โดยใช้ acetonitrile และ acetonitrile:acetone ที่อัตราส่วน 90:10 และ 80:20 ปริมาตร (a) 4 mL, (b) 8 mL และ (c) 10 mL

(3) จำนวนครั้งของการสกัด

จากรูปที่ 13 พบว่าการสกัด 2 และ 3 ครั้ง ได้ %recovery ของ PAHs ทั้ง 16 ชนิด อยู่ในช่วงที่ยอมรับได้ แต่การสกัดเพียง 2 ครั้ง จะทำให้ประหยัดเวลาและตัวทำละลายอินทรีย์ที่ใช้ในการสกัด และยังคงได้ประสิทธิภาพในการสกัดที่ดี จึงเลือกการสกัด 2 ครั้ง ในการเตรียมตัวอย่างด้วยวิธี low-temperature cleanup




**รูปที่ 13** % Recovery ของ PAHs 16 ชนิด ที่สกัดด้วยวิธี low-temperature cleanup จำนวน 1, 2 และ 3 ครั้ง

3) การตรวจสอบความใช้ได้ของวิธี

จากตารางที่ 11 การเตรียมตัวอย่างน้ำมันพืชด้วยวิธี sweep co-distillation และ low-temperature clean-up ที่สภาวะที่เหมาะสม ได้ความสัมพันธ์ของการวิเคราะห์แบบเป็นเส้นตรงที่ดี โดยมีค่า $R^2$ ของวิธี low-temperature cleanup ในช่วง 0.9739-0.9997 สำหรับการวิเคราะห์ PAHs ทั้ง 16 ชนิด และค่า $R^2$ ของวิธี sweep co-distillation ในช่วง 0.9776-0.9987 สำหรับการวิเคราะห์ PAHs ทั้ง 8 ชนิด

**ตารางที่ 11** slope และ coefficient of determination ($R^2$) ของการเตรียมตัวอย่างด้วยวิธี low-temperature cleanup และ sweep co-distillation

| No. | Compounds | Concentration (ng/g) | Low-temperature cleanup | | Sweep co-distillation | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Slope | $R^2$ | Slope | $R^2$ |
| 1. | Naph | 1.25 – 30.0 | 0.5696 | 0.9903 | - | - |
| 2. | Ace | 0.50 – 12.0 | 1.7955 | 0.9974 | 1.5213 | 0.9776 |
| 3. | Fl | 0.25 – 6.00 | 4.0303 | 0.9739 | 3.3317 | 0.9872 |
| 4. | Phen | 2.50 – 60.0 | 0.4161 | 0.9908 | 0.2640 | 0.9869 |
| 5. | Ant | 0.25 – 6.00 | 4.6365 | 0.9848 | 2.7309 | 0.9880 |
| 6. | Ft | 6.25 – 150.0 | 0.1579 | 0.9904 | 0.1496 | 0.9984 |
| 7. | Pyr | 1.25 – 30.0 | 0.7994 | 0.9980 | 0.7512 | 0.9987 |
| 8. | BaA | 0.50 – 12.0 | 2.8280 | 0.9968 | 2.3008 | 0.9949 |
| 9. | Chry | 0.50 – 12.0 | 1.8983 | 0.9938 | 1.4009 | 0.9909 |
| 10. | BeP | 2.00 – 48.0 | 0.4648 | 0.9788 | - | - |
| 11. | BbF | 1.00 – 24.0 | 1.1150 | 0.9965 | - | - |
| 12. | BkF | 0.25 – 6.00 | 4.6288 | 0.9961 | - | - |
| 13. | BaP | 0.25 – 6.00 | 4.9982 | 0.9900 | - | - |
| 14. | DiahA | 0.75 – 18.0 | 1.5179 | 0.9959 | - | - |
| 15. | BghiP | 2.50 – 60.0 | 0.5371 | 0.9844 | - | - |
| 16. | 123cd | 3.75 – 90.0 | 0.2067 | 0.9882 | - | - |

จากตารางที่ 12 ค่า LOD และ LOQ ของการเตรียมตัวอย่างด้วยวิธี low-temperature cleanup ต่ำกว่าวิธี sweep co-distillation ประมาณ 2 เท่า อย่างไรก็ดี EU regulations ได้กำหนดให้มีปริมาณ PAHs ในตัวอย่าง fat and oil ได้ไม่เกิน 2 ng/g ของ benzo(a)pyrene แสดงว่าการเตรียมตัวอย่างน้ำมันทั้ง 2 วิธี สามารถนำไปใช้ในการวิเคราะห์ตัวอย่างน้ำมันพืชเพื่อหาปริมาณ PAHs ตาม EU regulations ได้ เมื่อทำการ spiked PAHs ในตัวอย่างน้ำมัน พบว่า %recovery ของ PAHs ทั้ง 16 ชนิด ด้วยวิธี low-temperature cleanup อยู่ในช่วง 46-118 และ %recovery ของ PAHs 8 ชนิด ด้วยวิธี sweep co-distillation อยู่ในช่วง 47-119 ซึ่งยอมรับได้ตาม AOAC Peer-verified methods (40-120 %)

**ตารางที่ 12** ขีดจำกัดของการตรวจพบ (LOD) และขีดจำกัดของการวัดเชิงปริมาณ (LOQ) ของการเตรียมตัวอย่างด้วยวิธี low-temperature cleanup และ sweep co-distillation

| No. | Compounds | Low-temperature cleanup method | | Sweep co-distillation method | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | LOD ± S.D. (ng/g) | LOQ ± S.D. (ng/g) | LOD ± S.D. (ng/g) | LOQ ± S.D. (ng/g) |
| 1. | Naph | 0.63 ± 0.69 | 1.25 ± 0.15 | - | - |
| 2. | Ace | 0.25 ± 0.07 | 0.50 ± 0.08 | 0.50 ± 0.40 | 2.00 ± 0.10 |
| 3. | Fl | 0.13 ± 0.77 | 0.25 ± 0.05 | 0.25 ± 0.27 | 1.00 ± 0.06 |
| 4. | Phen | 1.25 ± 0.20 | 2.50 ± 0.28 | 2.50 ± 0.80 | 10.0 ± 0.61 |
| 5. | Ant | 0.13 ± 0.39 | 0.25 ± 0.02 | 0.25 ± 0.30 | 1.00 ± 0.31 |
| 6. | Ft | 3.13 ± 0.16 | 6.25 ± 0.15 | 6.25 ± 0.27 | 25.0 ± 0.89 |
| 7. | Pyr | 0.63 ± 0.19 | 1.25 ± 0.15 | 1.25 ± 0.37 | 5.00 ± 0.21 |
| 8. | BaA | 0.25 ± 0.17 | 0.50 ± 0.04 | 0.50 ± 0.44 | 2.00 ± 0.11 |
| 9. | Chry | 0.25 ± 0.21 | 0.50 ± 0.03 | 0.50 ± 0.40 | 2.00 ± 0.08 |
| 10. | BeP | 1.00 ± 0.28 | 2.00 ± 0.16 | - | - |
| 11. | BbF | 0.50 ± 0.36 | 1.00 ± 0.03 | - | - |
| 12. | BkF | 0.13 ± 0.20 | 0.25 ± 0.02 | - | - |
| 13. | BaP | 0.13 ± 0.84 | 0.25 ± 0.03 | - | - |
| 14. | DiahA | 0.38 ± 0.19 | 0.75 ± 0.02 | - | - |
| 15. | BghiP | 1.25 ± 0.35 | 2.50 ± 0.09 | - | - |
| 16. | 123cd | 1.88 ± 0.60 | 3.75 ± 0.03 | - | - |

4) การใช้กับตัวอย่างจริง

ในการหาปริมาณ PAHs ในน้ำมันมะกอกที่เป็น standard reference material (RM FAPAS T0631) ตามตารางที่ 13 พบว่า การเตรียมตัวอย่างด้วยวิธี low-temperature cleanup ได้ค่า PAHs ที่วิเคราะห์ได้อยู่ในช่วงที่ยอมรับว่ามีความถูกต้อง ยกเว้น Indeno (1,2,3,- c,d)pyrene ที่ไม่สามารถตรวจวัดได้เนื่องจากความเข้มข้นใน

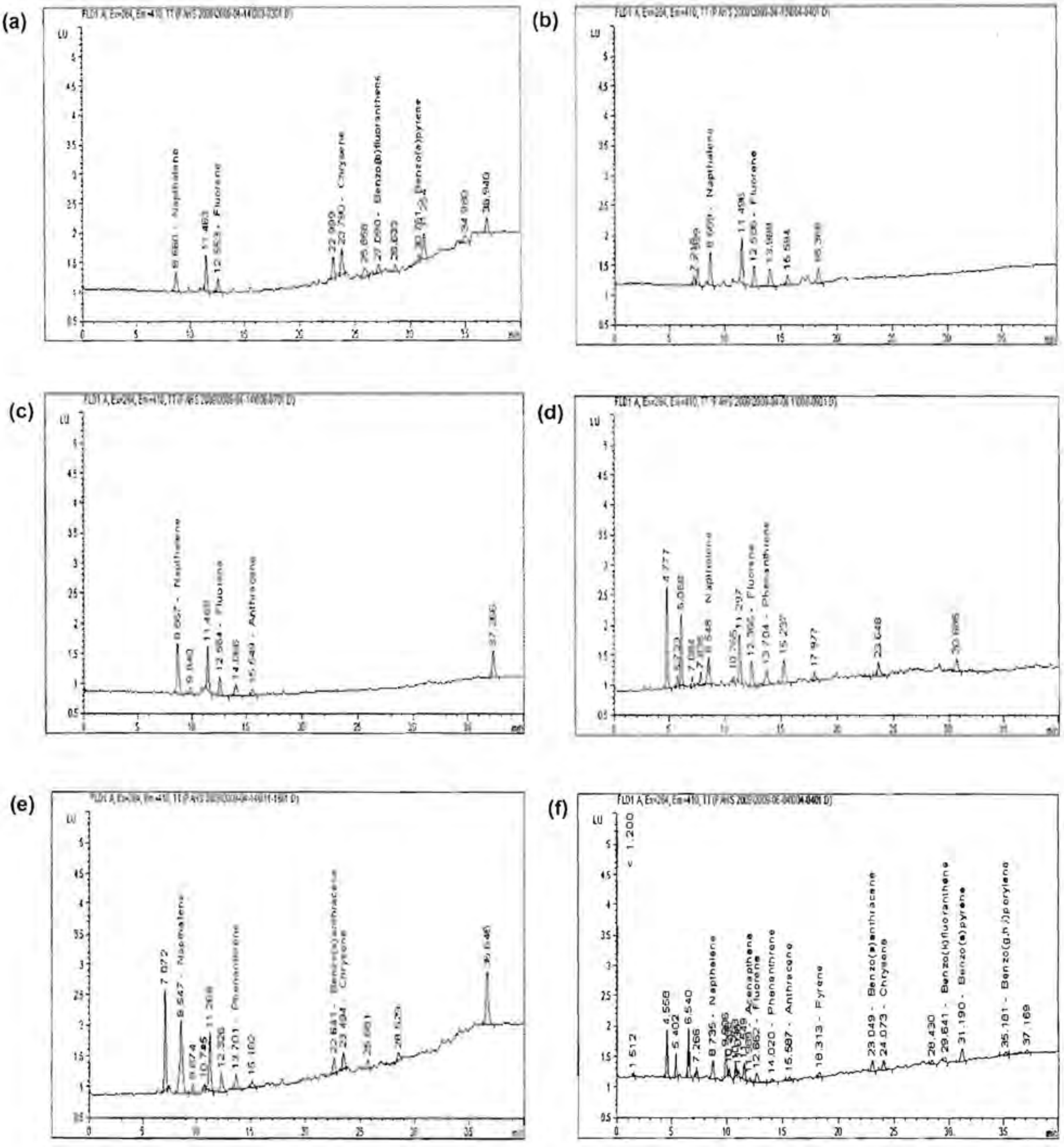
standard reference material มีค่าน้อยกว่า LOD ของวิธีที่ทำการพัฒนา ส่วนการเตรียมตัวอย่างด้วยวิธี sweep co-distillation ซึ่งสามารถวิเคราะห์ PAHs ใน standard reference material นี้ได้เพียงชนิดเดียว คือ Benzo(a)anthracene ก็ให้ค่าที่วิเคราะห์ได้อยู่ในช่วงที่ยอมรับว่ามีความถูกต้องเช่นเดียวกัน

**ตารางที่ 13** การวิเคราะห์ปริมาณ PAHs ในน้ำมันมะกอก (RM FAPAS T0631) โดยการเตรียมตัวอย่างด้วยวิธี low-temperature cleanup (Method 1) และ sweep co-distillation (Method 2)

| Compounds | Reference material FAPAS T0631 (g/kg) | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Assigned value | Satisfactory Range | Measured by Method 1 | Measured by Method 2 |
| Benzo(a)anthracene | 0.68 | 0.38-0.97 | 0.71 | 0.94 |
| Benzo(b)fluoranthene | 2.61 | 1.46-3.76 | 2.33 | NT |
| Benzo(a)pyrene | 0.79 | 0.44-1.14 | 0.47 | NT |
| Benzo(g,h,i) perylene | 2.66 | 1.49-3.83 | 3.38 | NT |
| Indeno (1,2,3,- c,d)pyrene | 1.24 | 0.69-1.78 | ND | NT |

NT = Not test และ ND = Not detected

นอกจากนี้ ได้นำวิธีการเตรียมตัวอย่าง low-temperature cleanup ไปหาปริมาณ PAHs ในน้ำมันพืชชนิดต่างๆ ในท้องตลาด พบว่า สามารถกำจัดสิ่งรบกวนในน้ำมันพืชเพื่อวิเคราะห์หา PAHs ได้ดี ดังโครมาโทแกรมในรูปที่ 14




**รูปที่ 14** โครมาโทแกรมของการวิเคราะห์ PAHs ในตัวอย่าง (a) palm oil (b) sunflower oil (c) canola oil (d) soybean oil (e) olive oil (f) used oil

### 3.2 ส่วนที่ 2 : ชุดทดสอบที่อาศัยการเห็นการเปลี่ยนสีด้วยตาเปล่า

***การออกแบบและสังเคราะห์สารเคมีเซนเซอร์ และพิสูจน์เอกลักษณ์***

สามารถสังเคราะห์ 2-[3-(2-Amino-ethylsulfanyl)-propylsulfanyl]-ethylamine (AEPE) ได้ เป็นของเหลวสีเหลือง มีและพิสูจน์เอกลักษณ์ได้ดังนี้

$^1$H-NMR δ in ppm: 1.77 (2H, t, $CH_2CH_2CH_2$, $J$ = 7.02 Hz), 2.53 (8H, t, $SCH_2$, $J$ = 6.24 Hz), 2.78 (4H, t, $CH_2NH_2$, $J$ = 6.24 Hz)

$^{13}$C-NMR δ in ppm: 29.40 (1C, $CH_2\mathbf{C}H_2CH_2$), 30.46 (2C, $SCH_2\mathbf{C}H_2NH_2$), 36.18 (2C, $CH_2CH_2\mathbf{C}H_2S$), 41.02 (2C, $NH_2\mathbf{C}H_2CH_2$)

FT-IR (KBr disk) in $cm^{-1}$: 3354-3280 (N-H stretching), 1592 (primary amine N-H bending), 1069 (primary amine C-N stretching), 2856-2915 (aliphatic C-H stretching), 1344 (aliphatic C-H bending)

### 3.3 ส่วนที่ 3 : การพัฒนาตัวดูดซับสำหรับการบำบัดน้ำ

ผลของการวิจัยและการวิเคราะห์ข้อมูลแสดงดังในบทความที่ตีพิมพ์เผยแพร่แล้วดังเอกสารอ้างอิง [23]

# บทที่ 4

## สรุปผลของการวิจัยและขอเสนอแนะ

### 4.1 ส่วนที่ 1 : ระบบการเพิ่มความเข้มข้นของสารแบบรวดเร็ว สำหรับใช้ในห้องปฏิบัติการวิเคราะห์

#### *1.1 การวิเคราะห์โลหะมีพิษที่มีระดับต่ำในตัวอย่างอย่างรวดเร็วด้วยวิธีการเพิ่มความเข้มข้นของสาร*

สามารถสังเคราะห์ซิลิกาเจลที่เชื่อมต่อด้วย amidoxime (Si-Amidoxime) และ benzothiazolyl (Si-Benzothiazole) และได้ภาวะการสกัด Cr(III) และ Cr(VI) ด้วยระบบแบทช์และคอลัมน์ และได้ระบบการเพิ่มความเข้มข้นของสารเพื่อวิเคราะห์ปริมาณด้วย FAAS

#### *1.2 การพัฒนาวิธีวิเคราะห์สารพอลิไซคลิกแอโรแมติกไฮโดรคาร์บอน (PAHs) ในน้ำมันประกอบอาหาร*

การวิเคราะห์แยก PAHs 16 ชนิด ด้วยเทคนิค HPLC ที่มีตัวตรวจวัดแบบฟลูออเรสเซนต์โดยใช้ acetonitrile และน้ำเป็นเฟสเคลื่อนที่ในระบบ gradient สามารถแยกพีกของ PAHs ทั้ง 16 ชนิดได้ถึงฐานพีก (baseline separation) ใช้เวลาในการวิเคราะห์ 40 นาที โดยการเตรียมตัวอย่างน้ำมันประกอบอาหารเพื่อวิเคราะห์หา PAHs ด้วยวิธี sweep co-distillation ได้ประสิทธิภาพการสกัดสูงสุดที่อุณหภูมิ 235$^{\circ}$C เป็นเวลา 60 นาที ทั้งนี้ การสกัด PAHs ด้วยวิธีนี้ให้ %recovery ของ PAHs ในเกณฑ์ที่ยอมรับได้เพียง 8 ชนิด ได้แก่ Ace, Fl, Phen, Ant, Ft, Pyr, BaA, และ Chry โดยได้ %recovery ในช่วง 59.8 – 110.4%

### 4.2 ส่วนที่ 2 : ชุดทดสอบที่อาศัยการเห็นการเปลี่ยนสีด้วยตาเปล่า

สามารถสังเคราะห์ 2-[3-(2-Amino-ethylsulfanyl)-propylsulfanyl]-ethylamine (AEPE) ได้

### 4.3 ส่วนที่ 3 : การพัฒนาตัวดูดซับสำหรับการบำบัดน้ำ

ได้พัฒนาการใช้เถ้าแกลบซึ่งเป็นวัสดุเหลือทิ้งจากการเกษตรมาเป็นวัสดุดูดซับที่มีราคาถูกสำหรับการลดปริมาณกรดฮิวมิกในน้ำ จากผลการทดลองเบื้องต้นแสดงให้เห็นถึง ความเป็นไปได้ในการใช้เถ้าแกลบมาเป็นวัสดุดูดซับดูดซับกรดฮิวมิกในน้ำ โดยทำการเตรียมเถ้าแกลบที่ผ่านการปรับสภาพด้วย HCl ก่อนนำไปเผาที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส หาลักษณะเฉพาะทางกายภาพและเคมีของเถ้าแกลบที่เตรียมได้ และศึกษาสมบัติการดูดซับกรดฮิวมิกด้วยวิธีแบบแบทช์ โดยมีตัวแปรได้แก่ ระยะเวลาในการดูดซับ พีเอช และความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายกรดฮิวมิก พบว่าภาวะที่เหมาะสมในการลดปริมาณกรดฮิวมิก คือ ใช้ระยะเวลาในการดูดซับนาน 60 นาที และที่พีเอชเท่ากับ 3.0 สามารถลดปริมาณกรดฮิวมิกได้สูงสุด แสดงให้เห็นว่าเถ้าแกลบที่เตรียมได้สามารถใช้ในการบำบัดน้ำ โดยพฤติกรรมการดูดซับที่เกิดขึ้นเป็นไปตามแบบจำลองการดูดซับของแลงเมียร์และฟรุนด์ลิช นอกจากนี้ยังได้ทำการดัดแปรพื้นผิวของเถ้าแกลบด้วย 3-aminopropyltriethoxysilane และศึกษาสมบัติการดูดซับกรดฮิวมิกในน้ำตามวิธีข้างต้น พบว่าเถ้าแกลบที่ทำการดัดแปรพื้นผิวให้ประสิทธิภาพในการลดปริมาณกรดฮิวมิกที่ดีกว่าเถ้าแกลโดยภาวะที่เหมาะสมในการดูดซับคือ ใช้เวลาในการดูดซับนาน 30 นาที ที่ช่วงพีเอช 3.0-4.0 พฤติกรรมการดูดซับที่เกิดขึ้นเป็นไปตามแบบจำลองการดูดซับของแลงเมียร์ และทำการเปรียบเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการดูดซับ กรด

ฮิวมิกในน้ำกับถ่านกัมมันต์ซึ่งพบว่ามีประสิทธิภาพที่ไม่แตกต่างกัน และผลจากการศึกษาการดูดซับกรดฮิวมิกในน้ำแบบคอลัมน์พบว่าวัสดุดูดซับที่เตรียมได้สามารถใช้ในการบำบัดน้ำทั้งวิธีแบบแบทช์และคอลัมน์

**งานที่จะทำต่อไป**

***ส่วนที่ 1 : ระบบการเพิ่มความเข้มข้นของสารแบบรวดเร็ว สำหรับใช้ในห้องปฏิบัติการวิเคราะห์***

1.1 *การวิเคราะห์โลหะมีพิษที่มีระดับต่ำในตัวอย่างอย่างรวดเร็วด้วยวิธีการเพิ่มความเข้มข้นของสาร* เขียนบทความเพื่อตีพิมพ์เผยแพร่ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ

1.2 *การพัฒนาวิธีวิเคราะห์สารพอลิไซคลิกแอโรแมติกไฮโดรคาร์บอน (PAHs) ในน้ำมันประกอบอาหาร* เขียนบทความเพื่อตีพิมพ์เผยแพร่ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ

***ส่วนที่ 2 : ชุดทดสอบที่อาศัยการเห็นการเปลี่ยนสีด้วยตาเปล่า***

ส่งบทความไปตีพิมพ์แล้ว รอการประเมินจากวารสารวิชาการระดับนานาชาติ

# เอกสารอ้างอิง


1. Clesceri, L. S.; Greenberg, A. E.; Eaton, A. D.; *Standard methods for the examination of water and wastewater*. American Public Health Association, Washington D.C., 2005.
2. AOAC International, *AOAC Official Method of Analysis*, Arlington. 2002.
3. Llorca-Pórcel, J.: Martínez-Parreño, M.; Martínez-Soriano, E. ;Valor, I. "Analysis of chlorophenols, bisphenol-A, 4-tert-octylphenol and 4-nonylphenols in soil by means of ultrasonic solvent extraction and stir bar sorptive extraction with in situ derivatisation" *Journal of Chromatography A*, **2009**, 1216(32), 5955-5961.
4. Ghaedi, M.; Shokrollahi, A.; Niknam, K.; Niknam, E.; Najibi, A.; Soylak, M. "Cloud point extraction and flame atomic absorption spectrometric determination of cadmium(II), lead(II), palladium(II) and silver(I) in environmental samples" *Journal of Hazardous Materials*, **2009**, 168(2-3), 1022-1027.
5. Zhou, J.; Chen, J.; Cheng, Y.; Li, D.; Hu, F.; Li H. "Determination of Prometryne in water and soil by HPLC–UV using cloud-point extraction" *Talanta*, **2009**, 79(2), 189-193.
6. Wongkaew, M.; Imyim, A.; Eamchan, P. "Extraction of heavy metal ions from leachate of cement-based stabilized waste using purpurin functionalized resin" *Journal of Hazardous Materials*, **2008**, 154(1-3), 739-747.
7. Ngeontae, W., Aeungmaitrepirom, W., Tuntulani, T., Imyim, A. "Highly selective preconcentration of Cu(II) from sea water and water samples using amidoamidoxime silica" *Talanta*, **2009**, 78(3), 1004-1010.
8. van Pinxteren, M.; Bauer, C.; Popp, P. "High performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry for the analysis of 10 pesticides in water: A comparison between membrane-assisted solvent extraction and solid phase extraction" *Journal of Chromatography A*, **2009**, 1216(31), 5800-5806.
9. Male, K. B.; Luong, L. H. T. "An FIA biosensor system for the determination of phosphate" *Biosensors and Bioelectronics*, **1991**, 6(7), 581-587.
10. Economou, A. "Sequential-injection analysis (SIA): A useful tool for on-line sample-handling and pre-treatment" *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **2005**, 24(5), 416-425.
11. Mesquita, R.B.R.; Rangel A.O.S.S. "A review on sequential injection methods for water analysis" *Analytica Chimica Acta*, **2009**, 648(1), 7-22.
12. Beale, D.J.; Porter, N.A.; Roddick, F.A. "A fast screening method for the presence of atrazine and other triazines in water using flow injection with chemiluminescent detection" *Talanta*, **2009**, 78(2), 342-347.

13. Kara, D. "Preconcentration and determination of trace metals by flow injection micelle-mediated extraction using flame atomic absorption spectrometry" *Talanta*, **2009**, 79(2), 429-435.

14. Ibanez, M.; Sancho, J.V.; Hernandez, F., McMillan, D.; Rao, R. "Rapid non-target screening of organic pollutants in water by ultraperformance liquid chromatography coupled to time-of-light mass spectrometry" *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **2008**, 27(5), 481-489.

15. Glazer, B. T.; Marsh, A. G.; Stierhoff, K.; Luther, G. W. "The dymanic response of optical oxygen sensors and voltammetric electrodes to temporal changes in dissolved oxygen concentrations" *Analytical Chemica Acta*, **2004**, 518(2), 93-100.

16. Balasubramanian, S.; Pugalenthi, V. "A comparative study of the determination of sulphide in tannery waste water by ion selective electrode (ISE) and iodometry" *Water Research*, **2000**, 34(17), 4201-4206.

17. Li, Y.; Lui, X.; Zeng, X.; Liu, Y.; Liu, X.; Wei, W.; Luo, S. "Simultaneous determination of ultra-trace lead and cadmium at a hydroxyapatite-modified carbon ionic liquid electrode by square-ware stripping voltammetry" *Sensors and Actuators B: Chemical*, **2009**, 139(2), 604-610.

18. Economou, A.; Voulgaropoulos, A. "On-line stripping voltammetry of trace metals at flow-through bismuth-film electrode by means of a hybrid flow-injection/sequential-injection system" *Talanta*, **2007**, 71(2), 758-765.

19. Beni, V.; Ogurtsov, V. I.; Bakunin, N. V.; Arrigan, D. W.M.; Hill, M. "Development of a portable electroanalytical system for the stripping voltammetry of metals: Determination of copper in acetic acid soil extracts" *Analytical Chemica Acta*, **2005**, 552(2), 190-200.

20. Prabhakaran, D.; Nanjo, H.; Matsunaga, H. "Naked eye sensor on polyvinyl chloride platform of chromo-ionophore molecular assemblies: A smart way for the colorimetric sensing of toxic metal ions" *Analytica Chimica Acta*, **2007**, 601(1), 108-117.

21. Tan, J.; Yan, X.P. "2,1,3-Benzoxadiazole-based selective chromogenic chemosensor for rapid naked-eye detection of $Hg^{2+}$ and $Cu^{2+}$" *Talanta*, **2008**, 76(1), 9-14.

22. Champaiboon, T.; Tumcharern, G.; Potisatityuenyong, A.; Wacharasindhu, S.; Sukwattanasinitt, M. "A polydiacetylene multilayer film for naked eye detection of aromatic compounds" *Sensors and Actuators B: Chemical*, **2009**, 139(2), 532-537.

23. Imyim, A, Prapalimrungsi, E. "Humic acids removal from water by aminopropyl functionalized rice husk ash", *Journal of Hazardous Materials*, **2010**, 184, 775-781.

# ประวัตินักวิจัยและคณะ พร้อมหน่วยงานสังกัด

ชื่อหัวหน้าโครงการ

(ภาษาไทย) ดร. อภิชาติ อิ่มยิ้ม ตำแหน่งทางวิชาการ ผู้ช่วยศาสตราจารย์

(ภาษาอังกฤษ) Dr. Apichat Imyim

ภาควิชา เคมี คณะ วิทยาศาสตร์ โทรศัพท์ 02-218-7607 โทรสาร 02-218-7598/ 02 E-mail iapichat@chula.ac.th

ที่อยู่ปัจจุบัน 23/227 ซ.อินทามระ 2 ถ.สุทธิสารวินิจฉัย สามเสนใน พญาไท กรุงเทพฯ 10400 โทรศัพท์ 02-279-1475

| มหาวิทยาลัย | ปริญญา | สาขาวิชา | ปีที่ได้รับ พ.ศ. |
|---|---|---|---|
| จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย | ปริญญาตรี | เคมี | 2538 |
| INSA Lyon (France) | ปริญญาเอก | เคมี | 2543 |

ผลงานวิจัยที่พิมพ์เผยแพร่

1) Hemvasdukij, S., Ngeontae, W., **Imyim, A.** "Sulfur containing poly(*N*-isopropylacrylamide) copolymer hydrogels for thermosensitive extraction of gold(III) ions" *Journal of Applied Polymer Science*, **2011**, 120(5), 3098-3108.
2) **Imyim, A.**, Prapalimrungsi, E. "Humic acids removal from water by aminopropyl functionalized rice husk ash", *Journal of Hazardous Materials*, **2010**, 184, 775-781.
3) Punmatharith, T., Rachakornkij, M., **Imyim, A.**, Wecharatana, M. "Co-processing of grinding sludge as alternative raw material in Portland cement clinker production", *Journal of Applied Sciences*, **2010**, 10(15), 1525-1535.
4) Bualom, C., Ngeontae, W., Nitiyanontakit, S., Ngamukot, P., **Imyim, A.**, Tuntulani, T., Aeungmaitrepirom, W. "Bulk optode sensors for batch and flow-through determinations of lead ion in water samples", *Talanta*, **2010**, 82(2), 660-667.
5) Lertlapwasin, R., Bhawawet, N., **Imyim, A.**, Fuangswasdi, S. "Ionic liquid extraction of heavy metal ions by 2-aminothiophenol in 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate and their association constants", *Separation and Purification Technology*, **2010**, 72(1), 70-76.
6) Nutthanara, P., Ngeontae, W., **Imyim, A.**, Kreethadumrongdat, T. "Cyclic dithia/diaza with dual Schiff base linkage functionalized polymers for heavy metal adsorption", *Journal of Applied Polymer Science*, **2010**, 116, 801-809. (Impact factor ISI 2008 = 1.187)
7) Ngeontae, W., Aeungmaitrepirom, W., Tuntulani, T., **Imyim, A.** "Highly selective preconcentration of Cu(II) from sea water and water samples using amidoamidoxime silica", *Talanta*, **2009**, 78(3), 1004-1010. (Impact factor ISI 2008 = 3.206, time cited = 2)
8) Wongkaew, M.; **Imyim, A.**; Eamchan, P. "Extraction of heavy metal ions from leachate of cement-based stabilized waste using purpurin functionalized resin", *Journal of Hazardous Materials*, **2008**, 154(1-3), 739-747. (Impact factor ISI 2008 = 2.975, time cited = 4)

9) Ngamcharussrivichai, C.; **Imyim, A.**; Li, X.; Fujimoto, K. "Active and selective bifunctional catalyst for gasoline production through a Slurry-Phase Fischer-Tropsch synthesis", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2007**, 46(21), 6883-6890. (Impact factor ISI 2008 = 1.895, time cited = 2)

10) Meesri, S.; Praphairaksit, N.; **Imyim, A.** "Extraction and preconcentration of toxic metal ions from aqueous solution using benzothiazole-based chelating resins", *Microchemical Journal*, **2007**, 87(1), 47-55. (Impact factor ISI 2008 = 2.505, time cited = 9)

11) Manutsewee, N; Aeungmaitrepirom, W.; Varanusupakul, P.; **Imyim, A.** "Determination of Cd, Cu, and Zn in fish and mussel by AAS after ultrasound-assisted acid leaching extraction", *Food Chemistry*, **2007**, 101(2), 817-824. (Impact factor ISI 2008 = 2.696, time cited = 7)

12) Daorattanachai, P.; Unob F.; **Imyim, A.** "Multi-element preconcentration of heavy metal ions from aqueous solution by APDC impregnated activated carbon", *Talanta*, **2005**, 67(1), 59-64. (Impact factor ISI 2008 = 3.206, times cited = 38)

13) Tiruta-Barna, L.; **Imyim, A.**; Barna, R. "Long-term prediction of the leaching behavior of pollutants from solidified wastes", *Advances in Environmental* Research, **2004**, 8(3-4), 697-711. (Impact factor ISI 2008 = 1.794, time cited = 12)

14) **Imyim, A.**; Deechangvipart, S.; Tuntulani, T. "Liquid extraction of zinc and nickel ions using a cryptand-like calix[4]arene derivative", *The Journal of Scientific Research Chulalongkorn University*, **2005**, 30(1), 41-49.

15) Barna, R.; Rethy, Z.; **Imyim, A.**; Perrodin, Y.; Moszkowicz, P.; Tiruta-Barna, L. "Environmental behaviour of a construction made of a mixture of hydraulic binders and air pollution control residues from municipal solid waste incineration Part 1. Physico-chemical characterisation and modelling of the source term" *Waste Management*, **2000**, 20(8), 741-750.

16) **Imyim, A.**; Tiruta-Barna, L.; Barna, R.; Méhu, J. "Prediction of inorganic pollutant release from various cement based materials in disposa/utilisation scenario based on the application of a multi-parameter leaching tool box" *Waste Management Series*, **2000**, 1, 318-324.

ชื่อผู้ร่วมโครงการ
(ภาษาไทย) ดร. วัลภา เอื้องไมตรีภิรมย์ ตำแหน่งทางวิชาการ ผู้ช่วยศาสตราจารย์
(ภาษาอังกฤษ) Dr. Wanlapa Aeungmaitrepirom
ภาควิชา เคมี คณะ วิทยาศาสตร์
โทรศัพท์ 02-218-7607 โทรสาร 02-218-7598/ 02-254-1309 E-mail wanlapa.a@chula.ac.th
ที่อยู่ปัจจุบัน วิทยนิเวศน์ 1221 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปทุมวัน กรุงเทพฯ 10330
โทรศัพท์ 02-218-3010 ext. 1221

| มหาวิทยาลัย | ปริญญา | สาขาวิชา | ปีที่ได้รับ พ.ศ. |
|---|---|---|---|
| จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย | ปริญญาตรี | เคมี | 2534 |
| จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย | ปริญญาโท | เคมี | 2537 |
| Louis Pasteur University | ปริญญาเอก | เคมีวิเคราะห์ | 2542 |

ผลงานวิจัยที่พิมพ์เผยแพร่

1) Sooksawat, D., Aeungmaitrepirom, W., Ngeontae, W., Tuntulani, T. "Logic gates from ion-selective bulk optodes", *New Journal of Chemistry*, **2011**, 35(2), 345-352.
2) Bualom, C., Ngeontae, W., Nitiyanontakit, S., Ngamukot, P., Imyim, A., Tuntulani, T., Aeungmaitrepirom, W. "Bulk optode sensors for batch and flow-through determinations of lead ion in water samples", *Talanta*, **2010**, 82(2), 660-667.
3) Ngeontae, W., Aeungmaitrepirom, W., Tuntulani, T., Imyim, A. "Highly selective preconcentration of Cu(II) from sea water and water samples using amidoamidoxime silica", *Talanta*, **2009**, 78(3), 1004-1010.
4) Ngeontae, W., Janrungroatsakul, W., Maneewattanapinyo, P., Ekgasit, S., Aeungmaitrepirom, W., Tuntulani, T. "Novel potentiometric approach in glucose biosensor using silver nanoparticles as redox marker", *Sensors and Actuators B: Chemical*, **2009**, 137(1), 320-326.
5) Ngeontae W, Janrungroatsakul W, Morakot N, W., Aeungmaitrepirom, W., Tawatchai, T. "New silver selective electrode fabricated from benzothiazole calix[4]arene: Speciation analysis of silver nanoparticles" *Sensors and Actuators B: Chemical*, **2008**, 134(2), 377-385.
6) Morakot, N., Ngeontae, W., Aeungmaitrepirom, W., Tawatchai, T. "Synthesis of novel calix[4]arenes having benzothiazolylacetamidoalkoxy pendants and their potential application as Ag+-selective electrodes", *Bulletin of The Korean Chemical Society*, **2008**, 29(1), 221-224.
7) Ngeontae, W., Xu, Y., Xu, C., Aeungmaitrepirom, W., Tuntulani, T., Pretsch, E., Bakker, E. "Sensitivity and working range of backside calibration potentiometry", *Analytical Chemistry*, **2007**, 79, 8705-8711.
8) Ngeontae, W., Xu, C., Ye, N., Wygladacz, K., Aeungmaitrepirom, W., Tuntulani, T., Bakker, E. "Polymerized nile blue derivatives for plasticizer-free fluorescent ion optode microsphere sensors", *Analytica Chimica Acta*, **2007**, 599(1), 124-133.

9) Ngeontae, W; Aeungmaitrepirom, W; Tuntulani, T. "Chemically modified silica gel with aminothioamidoanthraquinone for solid phase extraction and preconcentration of Pb(II), Cu(II), Ni(II), Co(II) and Cd(II)", *Talanta*, **2007**, 71(3), 1075-1082.

10) Manutsewee, N., Aeungmaitrepirom, W., Varanusupakul, P., Imyim, A. "Determination of Cd, Cu, and Zn in fish and mussel by AAS after ultrasound-assisted acid leaching extraction", *Food Chemistry*, **2007**, 101, 817-824.

11) Morakot, N., Tomapatanaget, B., Ngeontae, W., Aeungmaitrepirom, W., Tuntulani, T. "Synthesis and fluorescence sensing properties of calix[4]arenas containing fluorophores", *Supramolecular Chemistry*, **2005**, **17**(8), 655-659.

# ประวัติผู้วิจัย

ชื่อผู้ร่วมโครงการ
(ภาษาไทย) ดร. ปกรณ์ วรานุศุภากุล ตำแหน่งทางวิชาการ ผู้ช่วยศาสตราจารย์
(ภาษาอังกฤษ) Dr. Pakorn Varanusupakul
ภาควิชา เคมี คณะ วิทยาศาสตร์
โทรศัพท์ 02-218-7612 โทรสาร 02-218-7598/ 02-254-1309 E-mail pakorn.v@chula.ac.th
ที่อยู่ปัจจุบัน 247 ถ.เพชรเกษม แขวงบางหว้า เขตภาษีเจริญ กรุงเทพฯ 10160
โทรศัพท์ 02-467-1900

| มหาวิทยาลัย | ปริญญา | สาขาวิชา | ปีที่ได้รับ พ.ศ. |
|---|---|---|---|
| จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย | ปริญญาตรี | เคมี | 2537 |
| University of Massachusetts Lowell | ปริญญาเอก | เคมีวิเคราะห์ | 2543 |

ผลงานวิจัยที่พิมพ์เผยแพร่

1) Keithmaleesatti, S.; Thirakhupt, K.; Pradatsudarasar, A.; **Varanusupakul, P.**; Kitana, N.; Robson, M., Concentration of organochlorine in egg yolk and reproductive success of Egretta garzetta (Linnaeus, 1758) at Wat Tan-en non-hunting area, Phra Nakhorn Si Ayuthaya Province, Thailand. Ecotox. Environ. Safe. **2007**, 68 (1), 79-83.
2) **Varanusupakul, P.**; Vora-adisak, N.; Pulpoka, B., "In situ derivatization and hollow fiber membrane microextraction for gas chromatographic determination of haloacetic acids in water", Anal. Chim. Acta **2007**; 598; 82-86.
3) Manutsewee, N.; Aeungmaitrepirom, W.; **Varanusupakul, P.**; Imyim, A., "Determination of Cd, Cu, and Zn in fish and mussel by AAS after ultrasound-assisted acid leaching extraction." Food Chem. **2007**; 101; 817-824.
4) Vora-adisak, N.; **Varanusupakul, P.**, "A simple supported liquid hollow fiber membrane microextraction for sample preparation of trihalomethanes in water samples." J. Chromatogr. A **2006**; 1121: 236-241.
5) Chutchawalkulchai, E.; Srikongrak, O.; **Varanusupakul, P.**, "Headspace Single Drop Microextraction of Trihalomethanes in Drinking Water and Recreational Use Water." Journal of Scientific and Technology Research Equipment Centre **2006**; 14; 49-57.
6) Yoddee, D.; Saapkaew, P.; **Varanusupakul, P.**, "The application of purge and trap-thermal desorption-gas chromatography-flame ionization detector fro sample preparation and analysis of benzene, toluene and p-xylene in water." J. Sci. Res. Chula. Univ., (section T) **2004**; 3(3): 279-290.

# ประวัติผู้วิจัย

ชื่อผู้ร่วมโครงการ
(ภาษาไทย) ดร. เฟื่องฟ้า อุ่นอบ ตำแหน่งทางวิชาการ ผู้ช่วยศาสตราจารย์
(ภาษาอังกฤษ) Dr. Fuangfa Unob
ภาควิชา เคมี คณะ วิทยาศาสตร์
โทรศัพท์ 02-218-7609 โทรสาร 02-218-7598/ 02-254-1309 E-mail Fuangfa.u@chula.ac.th
ที่อยู่ปัจจุบัน วิทยนิเวศน์ 1221 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปทุมวัน กรุงเทพฯ 10330
โทรศัพท์ 02-218-3010 ext. 2710

| มหาวิทยาลัย | ปริญญา | สาขาวิชา | ปีที่ได้รับ พ.ศ. |
|---|---|---|---|
| จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย | ปริญญาตรี | เคมี | 2538 |
| Louis Pasteur University | ปริญญาโท | เคมี | 2540 |
| Louis Pasteur University | ปริญญาเอก | เคมี | 2543 |

ผลงานวิจัยที่พิมพ์เผยแพร่

1) Phuengprasop, T., Sittiwong, J., Unob, F. "Removal of heavy metal ions by iron oxide coated sewage sludge", *Journal of Hazardous Materials*, **2011**, 186(1), 502-507.

2) Jainae, K., Sanuwong, K., Nuangjamnong, J., Sukpirom, N., Unob, F. "Extraction and recovery of precious metal ions in wastewater by polystyrene-coated magnetic particles functionalized with 2-(3-(2-aminoethylthio)propylthio)ethanamine", *Chemical Engineering Journal*, **2010**, 160(2), 586-593.

3) Puanngam, M., Ohira, S.I., Unob, F., Wang, J.H., Dasgupta, P.K. "A cold plasma dielectric barrier discharge atomic emission detector for atmospheric mercury", *Talanta*, **2010**, 81(3), 1109-1115

4) Kraus, A., Jainae, K., Unob, F., Sukpirom, N. "Synthesis of MPTS-modified cobalt ferrite nanoparticles and their adsorption properties towards Au(III)" *Journal of Colloid and Interface Science*, **2009**, 338(2), 359-365

5) Phothitontimongkol, T., Siebers, N., Sukpirom, N., Unob, F. "Preparation and characterization of novel organo-clay minerals for Hg(II) ions adsorption from aqueous solution." *Applied Clay Science*, **2009**, 43, 343-349.

6) Puanngam, M, Unob, F. Preparation and use of chemically modified MCM-41 and silica gel as selective adsorbents for Hg (II) ions. *Journal of Hazardous Materials*, **2008**, 154, 578-587.

7) Unob, F., Wongsiri, B., Phaeon, N., Puanngam, M., Shiowatana, J. "Reuse of waste silica as adsorbent for metal removal by iron oxide modification." *Journal of Hazardous Materials*. **2007**, 142, 455-462.

8) Jiraroj, D., Unob, F., Hagège, A. "Degradation of Pb–EDTA complex by a H2O2/UV process." *Water Research* **2006**, 40, 107-112.

9) Daorattanachai, P., Unob, F., Imyim, A. "Multi-element preconcentration of heavy metal ions from aqueous solution by APDC impregnated activated carbon", *Talanta* **2005**, 67, 59-64.

# ประวัติผู้วิจัย

ชื่อผู้ร่วมโครงการ
(ภาษาไทย) ดร. พุทธรักษา วรานุศุภากุล ตำแหน่งทางวิชาการ อาจารย์
(ภาษาอังกฤษ) Dr. Puttaruksa Varanusupakul
ภาควิชา เคมี คณะ วิทยาศาสตร์
โทรศัพท์ 02-218-7612 โทรสาร 02-218-7598/ 02-254-1309 E-mail puttaruksa.w@chula.ac.th
ที่อยู่ปัจจุบัน 247 ถนนเพชรเกษม แขวงบางหว้า เขตภาษีเจริญ กรุงเทพฯ 10160
โทรศัพท์ 02-467-1900

| มหาวิทยาลัย | ปริญญา | สาขาวิชา | ปีที่ได้รับ พ.ศ. |
|---|---|---|---|
| จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย | ปริญญาตรี | เคมี | 2538 |
| University of Massachusetts Lowell, USA | ปริญญาเอก | เคมีวิเคราะห์ | 2545 |

ผลงานวิจัยที่พิมพ์เผยแพร่

1) Nitiyanontakit, S., **Varanusupakul, P.**, Ngamukot, P. "Single strand hollow fiber membrane (SSHFM): An on-line sample preparation for the flow based colorimetric determination of free iron in fruit juices", Talanta, **2011**, (Article in Press)
2) Nitayapat, J.; Loykulnant, S.; **Varanusupakul, P**. "Quality of wastewater from creaming process of skim natural rubber using hydroxypropyl methylcellulose" J. of Environmental Research, 31(1), **2009**, 67-74.
3) Sitlaothaworn, K.; **Varanusupakul, P.**, "Preparation of Citric acid-doped Polyaniline Fibrous Membrane by Electrospinning." Proceedings 34th Congress on Science and Technology of Thailand, 30 Oct – 2 Nov **2008**: C1_C0185.
4) Sathirasathaporn, W.; Pongstabodee.N.; **Varanusupakul, P.** "Coagulation and flocculation of metalworking fluid wastewater by polyacrylamide." Proceeding, 10th National Graduate Research Conference, Sukhothai Thammathirat Open University, Bangkok, September 11-12, **2008**.
5) Pinyo, D.; **Varanusupakul, P.**; Leepipatpiboon, N. "Comparison between using multimode SPE in sample preparation for determination of sulfonylurea herbicides residual in rice" Proceeding, 26th International Symposium on Chromatography, Copenhagen, Denmark, August 21-25, **2006**.

# ประวัติผู้วิจัย

ชื่อผู้ร่วมโครงการ
(ภาษาไทย) ดร. เจริญขวัญ ไกรยา ตำแหน่งทาวิชาการ -
(ภาษาอังกฤษ) Dr. Charoenkwan Kraiya
ภาควิชา เคมี คณะ วิทยาศาสตร์
โทรศัพท์ 02-218-7580 โทรสาร 02-218-7598/ 02-254-1309 E-mail kraiya@bluehen.udel.edu
ที่อยู่ปัจจุบัน 282/33 Garden Place Condo ซ.รุ่งเรือง ถ.รัชดาภิเษก สามเสนนอก ห้วยขวาง กรุงเทพ 10310
โทรศัพท์ 089-6946001

| มหาวิทยาลัย | ปริญญา | สาขาวิชา | ปีที่ได้รับ พ.ศ. |
|---|---|---|---|
| จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย | ปริญญาตรี | เคมี | 2540 |
| University of Delaware, USA | ปริญญาเอก | เคมีไฟฟ้า | 2546 |

ผลงานวิจัยที่พิมพ์เผยแพร่

1. Wonsawat, W.; Kraiya, C.; Chuanuwatanakul, S.; Chailapakul, O; Motomizu, S. "Electrochemical Characterization of Carbon Electrode in u-Flow Sensor by On-Line Automated Flow System" *J. Flow Injection Anal.*, **2009**, *26*, 43-47.
2. Luther, G. W.; Glazer, B. T.; Ma, S.; Trouwborst, R. E.; Moore, T. S.; Metzger, E.; Kraiya, C.; Waite, T. J.; Druschel, G. K.; Sunby, B.; Taillefert, M.; Nuzzio, D. B.; Shank, T. M.; Lewis, B. L.; Brendel, P. J. "Use of Voltammetric Solid-State (Micro)Electrodes for Studying Biogeochemical Processes: Laboratory Measurements to Real Time Measurement with an *In Situ* Electrochemiscal Analyzer (ISEA)" *Marine Chemistry,* **2008,** *108*, 221-235.
3. Rentz, J. A.; Kraiya, C.; Luther, G. W.; Emerson, D. "Control of Ferrous Iron Oxidation within Circumneutral Microbial Iron Mats by Cellular Activity and Autocatalysis" *Environ. Sci. Technol.*, **2007**, *41*, 6084-6089.
4. Waite, T. J.; Kraiya, C.; Trouwborst, R. E.; Ma, S.; Luther, G. W. "An Investigation into the Suitability of Bismuth as an Alternative to Gold-Amalgam as a Working Electrode for the In Situ Determination of Chemical Redox Species in the Natural Environment" *Electroanalysis,* **2006,** *18(12)*, 1167-1172.
5. Druschel, G. K.; Emerson, D.; Glazer, B.; Kraiya, C.; Sutka, R.; Luther, G. W. "Environmental limits of the circumneutral iron-oxidizing bacterial isolate ES-1: Field, culture and kinetic redults from voltammetric analysis" *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2004,** *68(11S)*, A387.
6. Druschel, G. K; Sutka, R.; Emerson, D.; Luther, G. W.; Kraiya, C.; Glazer, B. "Voltammetric Investigation of Fe-Mn-S Species in a Microbially Active Wetland" in R. B. Wanty and R. R. Seal, Eds., *Water-Rock Interaction: Proceedings of the Eleventh International Symposium on Water-Rock Interaction WRI-11*, Saratoga Springs, New York, June 27th - July 2nd, **2004**. A.A. Balkema, Leiden, the Netherlands, p. 1191-1194.

7. Kraiya, C.; Singh, P.; Evans, D. H. "Revisiting the Heterogeneous Electron Transfer Kinetics of Nitro Compounds" *J. Electroanal Chem.* **2004**, *563(2)*, 203-212.

8. Kraiya, C.; Evans, D. H. "Investigation of Potential Inversion in the Reduction of 9, 10-Dinitroanthracene and 3, 6-Dinitrodurene" *J. Electroanal Chem.* **2004**, *565(1)*, 29-35.

9. Kraiya, C.; Singh, P.; Todres, Z. V; Evans, D. H. "Voltammetric Studies of the Reduction of *cis*- and *trans*-*a*-Nitrostilbene" *J. Electroanal Chem.* **2004**, *563(2)*, 171-180.

# ประวัติผู้วิจัย

ชื่อผู้ร่วมโครงการ

(ภาษาไทย) ดร. ภัสสร์พล งามอุโฆษ ตำแหน่งทางวิชาการ -

(ภาษาอังกฤษ) Dr. Passapol Ngamukot

ภาควิชา เคมี คณะ วิทยาศาสตร์

โทรศัพท์ 02-218-7582 โทรสาร 02-218-7598/ 02-254-1309 E-mail: passapol.ngamukot@gmail.com

ที่อยู่ปัจจุบัน 21/4 ซอยสามเสน 28 ถนนสามเสน ดุสิต กรุงเทพฯ 10300

โทรศัพท์ 02-243-4225

| มหาวิทยาลัย | ปริญญา | สาขาวิชา | ปีที่ได้รับ พ.ศ. |
|---|---|---|---|
| จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย | ปริญญาตรี | เคมี | 2541 |
| จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย | ปริญญาโท | เคมี | 2544 |
| จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย | ปริญญาเอก | เคมีวิเคราะห์ | 2549 |

ผลงานวิจัยที่พิมพ์เผยแพร่

1. Chailapakul, O.; Ngamukot, P.; Yoosamran, A.; Siangproh, W.; Wangfuengkanagul, N. "Recent Electrochemical and Optical Sensors in Flow-Based Analysis" *Sensors*, **2006**, 6, 1383-1410.

2. Ngamukot, P.; Charoenraks, T.; Chailapakul, O.; Motomizu, S.; Chuanuwatanakul, S. "Cost-effective flow cell for the determination of malachite green and leucomalachite green at a boron-doped diamond thin-film electrode", *Analytical Sciences,* **2006**, 22, 111-116.

3. Sheridan, A. K.; Ngamukot, P.; Bartlett, P. N.; Wilkinson, J. S. "Waveguide surface plasmon resonance sensing: Electrochemical desorption of alkane thiol monolayers", *Sensors and Actuators B-Chemical,* **2006**, 117, 253-260.

4. Bualom, C., Ngeontae, W., Nitiyanontakit, S., Ngamukot, P., Imyim, A., Tuntulani, T., Aeungmaitrepirom, W. "Bulk optode sensors for batch and flow-through determinations of lead ion in water samples", *Talanta*, **2010**, 82(2), 660-667.

5. Nitiyanontakit, S., Varanusupakul, P., Ngamukot, P. "Single strand hollow fiber membrane (SSHFM): An on-line sample preparation for the flow based colorimetric determination of free iron in fruit juices", *Talanta*, **2011**, (Article in Press)

# ภาคผนวก

## ผลงานที่เกิดขึ้น (outputs)

### 1. บทความที่ตีพิมพ์เผยแพร่แล้ว จำนวน 1 บทความ

Imyim, A. and Prapalimrungsi, E. **2010**. Humic acids removal from water by aminopropyl functionalized rice husk ash. Journal of Hazardous Materials, 184:775-781.

### 2. บทความส่งไปตีพิมพ์และรอการพิจารณา จำนวน 1 บทความ

Chansuvarn, W. and Imyim, A. **2011**. Naked-eye and colorimetric detection of Hg(II) based on gold nanoparticles stabilized with dithia-diaza ligand. Microchimica Acta, (submitted)

### 3. ต้นฉบับบทความที่เตรียมเพื่อตีพิมพ์เผยแพร่ จำนวน 2 บทความ

Lerkmangkorn, W., Ngeontae, W. and Aeungmaitrepirom, W. **2011**. Speciation analysis and preconcentration of chromium using chemically modified silica. Journal of Hazardous Materials. (manuscript in preparation)

Payanan, T., Leepipaypiboon, N. and Varanusupakul, P. **2011**. Sample preparation of cooking oils for determination of polycyclic aromatic hydrocarbons by high-performance liquid chromatography, Journal of Chromatography A. (manuscript in preparation)