ชื่อวิทยานิพนธ์	การวิเคราะห์รูปแบบของสารหนูอนินทรีย์โดยวิธีไฮดรายเจนเนอเรชันอะตอมมิกแอบซอบชันสเปกโตรโฟโตเมตรี เปรียบเทียบกับแคโทดิกสตริปปิง โวลแทมเมตรี
ผู้เขียน	นายธวัชชัย ดังฆะมะโณ
สาขาวิชา	เคมีวิเคราะห์
ปีการศึกษา	2550

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้ทำการเปรียบประสิทธิภาพการตรวจวัดระหว่างเทคนิคไฮดรายเจนเนอเรชันอะตอมมิกแอบซอบชันสเปกโตรโฟโตเมตรี (FI-HG-AAS) และ สแควร์-เวฟ แคโทดิกสตริปปิง โวลแทมเมตรี (SWCSV) ในการหาปริมาณรูปแบบสารหนูอนินทรีย์ที่มีอยู่ในตัวอย่างพืช รูปแบบสารหนูอนินทรีย์ 2 ชนิดกล่าวคือ อาร์ซิไนท์ (As^{3+}) และ อาร์ซิเนท (As^{5+}) ถูกนำมาศึกษาเนื่องจากเป็นรูปแบบหลักที่พบในพืชบกส่วนใหญ่

สำหรับการตรวจวัดสารหนูอนินทรีย์ทั้งสองรูปแบบโดยเทคนิค FI-HG-AAS สารหนูอนินทรีย์ในรูปแบบ As^{3+} สามารถทำการตรวจวัดได้โดยตรงในสภาวะที่ความเข้มข้นของกรด HCl ต่ำ ขณะที่สารหนูอนินทรีย์รวม (TAs) สามารถทำการตรวจวัดได้หลังจากทำการรีดิวซ์ As^{5+} ไปเป็น As^{3+} ด้วยสารผสม KI และ ascorbic acid จากนั้นทำการหาปริมาณของ As^{5+} โดยคำนวณจากผลต่างระหว่างสารหนูรวมกับ As^{3+} ภายใต้สภาวะที่เหมาะสมด้วยเทคนิคทาง HG-AAS พบว่าให้ค่าขีดจำกัดต่ำสุด (LOD) ที่ 0.02 และ 0.03 ไมโครกรัมต่อลิตรของ As^{3+} และ TAs ตามลำดับ ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (n=9) ในการตรวจวัดทั้งสองรูปแบบพบว่ามีค่าน้อยกว่า 4% ค่าความถูกต้องตรวจสอบโดยการวิเคราะห์ตัวอย่างที่เติมสารมาตรฐาน (Spiked sample) และวัสดุอ้างอิงมาตรฐานใบยาสูบ (Certified reference material (CRM); CTA-VTL-2: Virginia Tobacco leaves) พบค่าเปอร์เซ็นต์การกลับคืนของสารหนูทั้งสองรูปแบบอยู่ในช่วง 90-115%

สำหรับการตรวจวัดรูปแบบสารหนูอนินทรีย์โดยเทคนิค SWCSV ในตัวอย่าง วิธีนี้จะอาศัยหลักการเกิดสารประกอบ intermetallic ของทองแดงและสารหนูบนขั้วปรอทหยดแขวน (HMDE) ในระหว่างขั้นตอนเพิ่มความเข้มข้น เฉพาะ As^{3+} เท่านั้นที่เกาะตัวบนขั้วปรอทในภาวะที่มีทองแดงซึ่งอยู่ในตัวกลางที่เป็นกรด HCl ส่วน TAs ตรวจวัดได้โดยการรีดิวซ์ As^{5+} ไปเป็น As^{3+} ด้วย Sodium thiosulfate จากนั้นทำการหาปริมาณของ As^{5+} โดยคำนวณจากผลต่างระหว่าง TAs กับ As^{3+} ภายใต้สภาวะที่เหมาะสมด้วยเทคนิคทาง SWCSV พบว่าให้ค่าขีดจำกัดต่ำสุดที่ 0.5 และ 0.4

ไมโครกรัมต่อลิตรของ As^{3+} และTAs ตามลำดับ ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (n=10) ในการตรวจวัดทั้งสองรูปแบบพบว่ามีค่าน้อยกว่า 5% ค่าความถูกต้องตรวจสอบโดยการวิเคราะห์ตัวอย่างที่เติมสารมาตรฐาน และวัสดุอ้างอิงมาตรฐานใบยาสูบ พบค่าเปอร์เซ็นต์การกลับคืนของสารหนูทั้งสองรูปแบบอยู่ในช่วง 93-97%

วิธีการวิเคราะห์ของทั้งสองเทคนิคซึ่งได้รับการหาสภาวะที่เหมาะสมแล้วถูกนำมาใช้ในการตรวจวัดรูปแบบสารหนูอนินทรีย์ในตัวอย่างพืช 2 ชนิดที่คัดเลือกมา (ตะไคร้ และขมิ้น) สำหรับการแยกรูปแบบสารหนูอนินทรีย์น้ำถูกนำมาใช้เป็นตัวสกัดในการแยกสารหนูออกจากพืช ขณะที่การย่อยด้วยกรดถูกนำมาใช้ในกรณีการหาสารหนูรวม

จากการศึกษาเชิงเปรียบเทียบของสองเทคนิคพบว่าความสามารถในการตรวจวัดรูปแบบสารหนูอนินทรีย์ของสองเทคนิคมีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ วิธีการทาง SWCSV แสดงให้เห็นถึงการมีความไวต่ำในการวัดรูปแบบสารหนูอนินทรีย์ในตัวอย่าง ขณะที่วิธีการทาง FI-HG-AAS ให้ความไวสูงสำหรับการวัดสารหนูอนินทรีย์ทั้งสองรูปแบบ SWCSV สามารถตรวจหาสารหนูอนินทรีย์ (As^{3+} และ As^{5+}) ในตัวอย่างพืชได้เพียงบางตัวอย่างเท่านั้นเนื่องจากมีค่าขีดจำกัดต่ำสุดสูงเกินกว่าจะวัดได้ แต่อย่างไรก็ตามพบว่าค่าสารหนูรวม (ย่อยด้วยกรด) ที่ตรวจพบในตัวอย่างพืชและวัสดุอ้างอิงมาตรฐานจากการใช้เทคนิค FI-HG-AAS และSWCSV นั้นมีความสอดคล้องกัน นอกจากนี้ยังพบอีกว่ารูปแบบสารหนูอนินทรีย์รูปแบบหลักที่พบในตัวอย่างพืชคือ As^{5+} รวมทั้งสามารถยืนยันได้ว่าปริมาณสารหนูที่พบในตัวอย่างพืชทั้งสองชนิดอยู่ในระดับที่ไม่เกินค่ามาตรฐานความปลอดภัยของอาหารที่กำหนดไว้ในประเทศไทยและอีกหลายประเทศ

จากการเปรียบเทียบผลที่ได้จากการศึกษาทั้งหมดแสดงให้เห็นว่าเทคนิค SWCSV เป็นอีกทางเลือกหนึ่งสำหรับการวิเคราะห์รูปแบบสารหนูอนินทรีย์ในตัวอย่างพืช แต่อย่างไรก็ตามตัวอย่างเหล่านั้นต้องมีสารหนูอยู่มากพอสำหรับค่า LOD ของเทคนิคดังกล่าวข้างต้น

Thesis Title	Determination of Arsenic Species by Hydride Generation Atomic Absorption Spectrophotometry Compared with Cathodic Stripping Voltammetry
Author	Mr. Tawatchai Kangkamano
Major Program	Analytical Chemistry
Academic Year	2007

ABSTRACT

The performance of flow injection-hydride generation-atomic absorption spectrophotometry (FI-HG-AAS) and square wave cathodic stripping voltammetry (SWCSV) have been compared for the speciation of inorganic arsenic in edible plant samples. Two inorganic arsenic species, arsenite (As^{III}) and arsenate (As^{V}), were mainly considered for this study as they are known to be predominantly present in most terrestrial plants (Zhao *et al*., 2006).

For the determination of both oxidation states of inorganic arsenic by FI-HG-AAS, As^{III} and total water-extracted As (TAs) were determined under different conditions. As^{III} was selectively determined by using soft generation condition (i.e. low HCl concentration) whereas total water-extracted As were determined after pre-reduction of As^{V} to As^{III} with a KI/ascorbic acid mixture. The As^{V} content was estimated by difference between both measurements. Under optimal conditions, limits of detection (LOD) for the determination of As by FI-HG-AAS were 0.02 and 0.03 μgl^{-1} for As^{III} and TAs, respectively. Relative standard deviations (n=9) less than 4% were obtained for both inorganic arsenic species. The accuracy was also verified by analyzing spiked samples and certified reference material (CRM): CTA-VTL-2 (Virginia Tobacco leaves). The recoveries of both species were found to be 90-115%.

For the determination of inorganic arsenic species by SWCSV in the samples, this method is based on the formation of copper-arsenic intermetallic at hanging mercury drop electrode (HDME) during the preconcentration step. Only As^{III} is deposited on Hg electrode in the presence of Cu in HCl medium. Determination of TAs is performed by reducing As^{V} to As^{III} using sodium thiosulfate. As^{V} is quantified by difference. At optimum condition, the LOD for As^{III} and As^{V} were 0.5 and 0.4 μgl^{-1}, respectively. Relative standard deviations (n=10) less than 5% were

obtained and the method was validated by analyzing the spiked samples and certified reference material. The recoveries of both species were found in between 93-97%.

The optimized analytical procedures of two techniques were applied to the determination of inorganic arsenic species in two types of selected edible plant samples (Lemon grass and Turmeric). For inorganic arsenic speciation, a simple extraction protocol involving de-ionized water as extractant was employed for As extraction from samples while acid digestion was used for total arsenic determination.

From the comparative study of two methods, it was found that there is a significant difference in the ability of the two methods to measure inorganic arsenic species. The SWCSV method showed poor sensitivity for trace amount of inorganic arsenic species detections in samples while FI-HG-AAS showed excellent sensitivity for both inorganic arsenic species. SWCSV was able to detect inorganic species (As^{III} and As^{V}) only in some samples of both types of edible plant samples because of its high limit of detection. However, there was a strong agreement between total acid-digested As values obtained by using FI-HG-AAS and SWCSV technique in edible plant samples and certified reference material (CTA-VTL-2). In addition, it was also found that inorganic arsenic species mainly found in edible plant samples were As^{V}. In addition, it can be confirmed that As contents found in both samples not exceed the food safety limits for Thailand and several countries.

Finally, comparison of these results indicated that SWCSV is the alternative choice for routine analysis of inorganic arsenic in plant samples. However, the samples have to contain enough arsenic to be within the LOD values.