

การพัฒนาเทคนิคการวิเคราะห์ปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนรวมในตัวอย่างดิน โดยแก๊สโครมาโทกราฟี/แมสสเปกโตรเมตรี

สุนา ปานสมุทร^{1*}

บทคัดย่อ

ได้ศึกษาเทคนิคการวิเคราะห์หาปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนรวม ในตัวอย่างดิน ด้วยเทคนิคเฮดสเปซอินเจกชัน ตั้งแต่ จำนวนคาร์บอนจำนวนหนึ่งตัวถึงสิบหกตัว ควบคู่กับเทคนิคการฉีดของเหลว ตั้งแต่จำนวนคาร์บอนจำนวนสิบตัวถึงสามสิบห้า และศึกษาผลของปริมาณสารอินทรีย์ที่อยู่ในตัวอย่างดินแต่ละชนิดต่อการสกัดและการวิเคราะห์ปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนรวมซึ่งจากผลการทดลองสามารถหาสภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์ด้วย เครื่องโดย แก๊สโครมาโทกราฟี/แมสสเปกโตรเมตรีด้วยเทคนิค เฮดสเปซอินเจกชัน ควบคู่กับเทคนิคการฉีดของเหลว และผลของปริมาณสารอินทรีย์มีผลต่อการวิเคราะห์ ไฮโดรคาร์บอนรวม ในตัวอย่างดิน การวิเคราะห์ผลรวมของ ไฮโดรคาร์บอนรวมในเทคนิค เฮดสเปซอินเจกชัน และ เทคนิคการฉีดของเหลว ในที่นี้ ได้ทำการทดลองในส่วนที่ดินเปียกของดินทั้ง 4 ชนิด เพื่อดูความแตกต่างของ สารอินทรีย์ที่อยู่ในดินทั้ง 4 ชนิด รวมถึง เปรียบเทียบการกู้คืนกลับ ในส่วนนี้ได้ทำการ ไฮโดรคาร์บอนรวม ลงไปที่ 50 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม ทั้ง 2 เทคนิคแล้วทำการวิเคราะห์ ผลที่ได้จากการวิเคราะห์ เฮดสเปซ อินเจกชัน จะได้ในช่วงตั้งแต่ จำนวนคาร์บอนจำนวนหกตัวถึงสิบสองตัว และ เทคนิคการฉีดของเหลว อยู่ในช่วงตั้งแต่ จำนวนคาร์บอนจำนวนสิบสามตัวถึงยี่สิบแปดตัว นำทั้งสองเทคนิคมาวิเคราะห์ด้วยกันเป็นผลรวมของ ปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนทั้งหมดที่สามารถวัดได้จะอยู่ในช่วงของจำนวนคาร์บอนตั้งแต่ จำนวนคาร์บอนหกตัวถึงยี่สิบแปดตัว

คำสำคัญ : ปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนรวม, แก๊สโครมาโทกราฟี/แมสสเปกโตรเมตรี, เฮดสเปซอินเจกชัน, ลิควิดอินเจกชัน

¹ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี จังหวัดปทุมธานี

e-mail: pansamutsumana@rmutt.ac.th

* ผู้นิพนธ์หลัก e-mail: pansamutsumana@rmutt.ac.th

Development of Petroleum Hydrocarbons Analysis Techniques in soil samples by Gas Chromatography/Mass Spectrometry

Sumana Pansamut^{1*}

Abstract

This technical development analysis was of the Total Petroleum Hydrocarbons contaminated samples soil by Gas Chromatography/Mass Spectrometry . we used the Headspace Injection method for analysis of hydrocarbons in the C₁-C₁₆ range and also the Liquid Injection method which analyze the hydrocarbons in the C₁₀-C₃₅ range to show the quantitative analysis of the organic substance in all of soil species for distillation. The finding indicated that the higher accuracy appropriated of analysis the quantitative of Total Petroleum Hydrocarbons in all samples soil species . In this experiment was conducted by analysis of Total Petroleum Hydrocarbons in both Technical Headspace Injection and Liquid Injection in the wet clay soils of the 4 types to see the difference of organic in the soil of the 4 types of% recovery in this section which opened to spike down some standard Total Petroleum Hydrocarbons on 50 mg / kg and both specification for analysis. The results of the analysis Technical Headspace Injection was used in the Total Petroleum Hydrocarbons C₆-C₁₂ and also Liquid Injection in the range C₁₃-C₂₈. In addition, the both techniques have to take as the sum of Total Petroleum Hydrocarbons of the measured data was in the range of C₆-C₂₈.

Keywords : *Total Petroleum Hydrocarbons , Gas Chromatography / Mass Spectrometry, Headspace Injection, Liquid Injection*

¹ Department of Chemistry, Faculty of Science and technology, Rajamangala university of Technology
Thayaburi, Pathumthani, email: pansamutsumana@rmutt.ac.th

* Corresponding author, email: pansamutsumana@rmutt.ac.th

บทนำ

ปัจจุบันการพัฒนาทางด้านอุตสาหกรรมได้มีความเจริญไปอย่างรวดเร็ว ดังนั้นความต้องการใช้พลังงาน จากน้ำมันมาก เพื่อการอุตสาหกรรมต่างๆ จึงมีมากขึ้น แต่ในทางด้านสิ่งแวดล้อมน้ำมันเป็นสาเหตุหนึ่งที่ส่งผลกระทบต่อสภาพสิ่งแวดล้อม อาทิเช่น ปัญหาด้านมลพิษในอากาศ น้ำ และดิน รวมทั้งมีการขนส่งน้ำมันทางบก คลังน้ำมันที่เล็กกิจการซึ่งเป็นส่วนสำคัญที่มีผลกระทบต่อการใช้ของน้ำมัน ซึ่งกระบวนการดังกล่าวเป็นสาเหตุสำคัญที่ทำให้เกิดมลภาวะจากน้ำมันในดิน การวิจัยนี้ จะเป็นการหาวิธีการการสกัดตัวอย่างดินที่จะไปวิเคราะห์การปนเปื้อนน้ำมันในดินในการวิเคราะห์ ไฮโดรคาร์บอนรวม(Total Petroleum Hydrocarbons) หรือเรียกย่อๆว่า TPHs ซึ่งแก๊สโครมาโทกราฟี/แมสสเปกโตรเมตรี (Gas Chromatography/Mass Spectrometry) หรือเรียกย่อๆว่า GC/MS ซึ่งเป็นเทคนิคในการวิเคราะห์หาชนิดและปริมาณสาร ที่ได้รับความนิยมอย่างแพร่หลาย เนื่องจากเป็นเทคนิคที่ได้รวมวิธีที่ดี 2 ประการไว้ด้วยกัน คือ ประการแรก มีความสามารถในการแยกสารผสมซึ่งมีลักษณะการกลายเป็นไอได้ง่ายให้ออกเป็นองค์ประกอบเดี่ยวๆ ด้วยวิธีโครมาโทกราฟีซึ่งมีความสามารถในการแยกสูง และประการที่ 2 องค์ประกอบของสารแต่ละชนิด ที่ผ่านการแยกแล้วจะถูกตรวจวัดด้วยวิธีแมสสเปกโตรเมตรีที่มีความจำเพาะต่อการตรวจวัด มีสภาพไวในการตรวจวัดสูงและมีการให้ข้อมูลแมสสเปกตรัมของสารที่สามารถใช้ในการพิสูจน์เอกลักษณ์สารได้อย่างมีประสิทธิภาพ จึงสนใจที่จะนำเทคนิค Headspace Injection method และ เทคนิค Liquid Injection method มาใช้ในการวิเคราะห์ TPHs ในดินซึ่งเพื่อดูว่าวิธีการทั้งสองชนิดนี้สามารถวัดจำนวนคาร์บอนได้อย่างไร [1,2] ซึ่งเครื่องมือที่สามารถนำมาวิเคราะห์ TPHs ในดินนั้นมีหลายชนิด ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้เลือก GC/MS ในการวิเคราะห์ แต่มีข้อจำกัดของทางเทคนิค GC/MS คือ เป็นเทคนิคที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์สารที่กลายเป็นไอได้ง่าย โดยทั่วไป สารที่มีความดันมากกว่า 10^{-10} ทอร์เท่านั้น ที่จะสามารถวิเคราะห์โดยวิธีนี้ สารประกอบจำนวนมากที่มีสารที่มีความดันไอลำต่ำจะสามารถนำมาวิเคราะห์ โดยวิธี GC/MS ได้จะต้องทำปฏิกิริยาทางเคมีเพื่อเปลี่ยนให้อยู่ในรูปของอนุพันธ์ที่เหมาะสมซึ่งมีความดันไอสูง เช่น ในรูปของอนุพันธ์ Trimethylsilyl ethers เป็นต้น การแยกความแตกต่างของไอโซเมอร์ชนิดต่างๆ ด้วยหลักการแมสสเปกโตรเมตรีมีข้อจำกัด เนื่องจากมีการแยกความแตกต่างของไอโซเมอร์ชนิดต่างๆ ด้วย ด้วยหลักการแมสสเปกโตรเมตรีจะมีข้อจำกัด เนื่องจากการมีแมสสเปกตรัมคล้ายคลึงกัน เช่น ในกรณีของแมสสเปกตรัมของ o-xylene, m-xylene และ p-xylene เป็นต้น ซึ่งมีแมสสเปกตรัมคล้ายคลึงกันมาก ในทางปฏิบัติอาจแก้ไขปัญหานี้ด้วยการปรับสภาวะการแยกในทางโครมาโทกราฟีและการใช้คอลัมน์ GC ที่เหมาะสม และความไวในการวัดและปริมาณต่ำที่เครื่องนี้จะวัดได้ ขึ้นอยู่กับ Ionization method และ detection mode ซึ่งโดยทั่วไปต้องการปริมาณสารสำหรับแต่ละองค์ประกอบที่จำเป็นสำหรับการตรวจวัดประมาณ 0.1-100 ng จากสาเหตุดังที่กล่าวมาข้างต้น จึงนำวิธีของเทคนิคHeadspace Injection method และ เทคนิค Liquid Injection method มาใช้กับดินตัวอย่างที่เก็บดังนี้ โดยการนำจากดินที่ ปตท. สาขาเพื่อสวัสดิการกองบิน1 ทรายสีมาปักธงชัย จ.นครราชสีมา พิกัด 11.861621 , 99.748331 (ดินร่วนปนทราย) ปตท.บจ.นำประจวบ อ.เมืองประจวบคีรีขันธ์ พิกัด 11.861621, 99.784331 (ดินร่วน) ปตท. แหลมฉบัง (ขาเข้า) อ.ศรีราชา จ.ชลบุรี พิกัด 13.137534, 100.984998 (ดินทราย) ปตท. สาขาสวัสดิการ สำนักปลัดกระทรวงกลาโหม (บางนา ขาออก) กรุงเทพฯ พิกัด 13.68639, 100.60278 (ดินเหนียว) [3,4]จากนั้นนำดินตัวอย่างนั้น นำไปสกัดด้วย Sonicate แล้วมีการ spike.TPHs จากนั้นนำไปวิเคราะห์ด้วย GC/MS ซึ่งจะทำให้ทราบว่า เทคนิค Headspace Injection method และ เทคนิค Liquid Injection method ของGC/MSนั้นใช้ได้กับการหาปริมาณของการวิเคราะห์ TPHs กับดินตัวอย่างได้ และสามารถนำไปใช้เพื่อเป็นประโยชน์ในการวิเคราะห์เกี่ยวกับดินที่มีการปนเปื้อนน้ำมันต่อไป

วัตถุประสงค์ของการวิจัย

เพื่อศึกษาผลของตัวทำละลายที่ใช้ในการสกัด TPHs ในดินต่อปริมาณสารอินทรีย์ที่มีอยู่ในดินแต่ละชนิด

วิธีดำเนินการวิจัย

1. การสกัดตัวอย่างดิน

ในการศึกษานี้สารละลายที่ใช้ในการสกัด 2 ชนิด ได้แก่ 1: 1 (Hexane: Acetone) และ Methanol โดยใช้ปริมาตรที่เท่ากัน คือ 1.5 mL เพื่อศึกษาผลของสารละลายที่ใช้ในการสกัดต่อการวิเคราะห์ TPHs ในดิน

1.1 การเตรียมตัวอย่างดิน เพื่อใช้กับเทคนิค Headspace Injection

นำดินเปียก ดินแห้ง ดินย่อยของแต่ละดินมาทั้ง 4 ชนิดคือ ดินเหนียว ดินร่วน ดินทราย ดินร่วนปนทรายจากทั้ง 4 สถานที่ ที่เก็บตัวอย่างดินมา นั้น นำไปซังดินใส่ขวด สำหรับการวิเคราะห์ Headspace Injection ประมาณ 2 กรัม จำนวน 3 ขวดของดินเปียก ดินแห้ง ดินย่อยของทั้งดินจำนวนทั้งหมด 4 ชนิด จาก 4 สถานที่ จากนั้นนำขวด ทั้ง 3 ขวด มาโดยปิเปตใส่ TPHs จำนวน 50 mg/mL ตั้งทิ้งไว้ 5-10 นาที โดยที่ให้จำนวน 2 ขวดของดินเปียก ดินแห้ง ดินย่อยทั้งหมดจำนวน 4 ชนิด ขวด ที่เหลือ 1 ขวด จะนำไปทำ Sample blank โดยการเติมน้ำ DI ปริมาตร 5 mL จากนั้นนำ ขวด ทั้ง 3 ขวด นำมาเติมน้ำ DI จำนวน 5 mL ของดินทั้งหมดในแต่ละชนิด และนำ ขวดจำนวน 1 ขวด ของแต่ละดินมาทำการ Spike. Standard TPHs ลงไปเป็นความเข้มข้นสุดท้ายที่ความเข้มข้น 50 ppm จากนั้นนำไปทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง GC/MS[2].

ตัวอย่าง การคำนวณปริมาตรการ Spike สารละลายมาตรฐาน TPHs ลงในตัวอย่างดินทดสอบ

ปริมาตรการ Spike สารละลายมาตรฐาน TPHs = 50 mg/kg

$$\text{ดินตัวอย่าง } 1 \text{ Kg} \times \frac{1,000 \text{ g}}{1 \text{ Kg}} \times \frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} = 10^6 \text{ mg}$$

ในดิน 10^6 mg จะมีสารละลายมาตรฐาน TPHs 50 mg ;

$$\text{ถ้านำดิน } 2,000 \text{ mg} \text{ จะมีสารมาตรฐาน TPHs } \frac{2,000 \text{ mg/mL} \times 50 \text{ mg}}{10^6 \text{ mg}} = 0.1 \text{ mg}$$

ความเข้มข้นสารละลายมาตรฐาน TPHs 1000 mg/mL

ในปริมาตร TPHs 1000 mL มีความเข้มข้น Std.TPHs 1000 mg

$$\text{ถ้าในปริมาตร TPHs } 1 \text{ mL} \text{ จะมีความเข้มข้น Std.TPHs } \frac{1000 \text{ mg} \times 1 \text{ mL}}{1000 \text{ mL}} = 1 \text{ mg}$$

ความเข้มข้นของ Std.TPHs 1 mg ในปริมาตร 1 mL

$$\text{ถ้าวัดความเข้มข้นของ Std.TPHs } 0.1 \text{ mg} \text{ จะใช้ปริมาตร } \frac{0.1 \text{ mg} \times 1 \text{ mL}}{1 \text{ mg}} = 0.1 \text{ mL}; 100 \text{ }\mu\text{L}$$

ดังนั้นปริมาตรที่ใช้ในการ Spike สารละลายมาตรฐาน TPHs ลงในตัวอย่างดินแต่ละชนิด 0.1 mL

1.2 การเตรียมตัวอย่างดิน เพื่อใช้กับเทคนิค Liquid Injection

นำดินเปียก ดินแห้ง ดินย่อยของแต่ละดินมาทั้ง 4 ชนิดคือ ดินเหนียว ดินร่วน ดินทราย ดินร่วนปนทรายที่ทั้ง 4 สถานที่ ที่เก็บตัวอย่างดินมานั้น ซึ่งใส่ ขวดประมาณ 1 กรัม จำนวน 3 ขวด จากนั้นนำขวด ทั้ง 3 ขวด มาใส่ TPHs 5 mg/mL ตั้งทิ้งไว้ 5-10 นาที จำนวน 2 ขวดของดินเปียก ดินแห้ง ดินย่อยทั้งหมด 4 ชนิด ขวด ที่เหลือ 1 ขวดในแต่ละดินจะนำไปทำ Sample blank โดยการเติมสารละลาย 1 : 1 (Hexane :

Acetone) ปริมาตร 5 mL จากนั้นนำขวดทั้ง 3 ขวด มาละลายใน 1 : 1 (Hexane : Acetone) ปริมาตร 5 mL ของดินทั้งหมดในแต่ละชนิด นำไปสกัดด้วยเครื่อง Ultrasonic Bath เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นนำไปกรองด้วย กระดาษกรองขนาด 0.45 μm จำนวน 3 ขวด นำ ขวดจำนวน 1 ขวดของแต่ละดินมาทำการ Spike. Standard TPHs ลงไปเป็นความเข้มข้นสุดท้ายที่ความเข้มข้น 5 ppm นำไปทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง GC/MS [2].

ตัวอย่าง การคำนวณปริมาตรการ Spike สารละลายมาตรฐาน TPHs ลงในตัวอย่างดินทดสอบ

ปริมาตรการ Spike สารละลายมาตรฐาน TPHs = 5 mg/kg

$$\text{ดินตัวอย่าง } 1 \text{ Kg} \times \frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ Kg}} \times \frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} = 10^6 \text{ mg}$$

ในดิน 10^6 mg จะมีสารละลายมาตรฐาน TPHs 5 mg

$$\text{ถ้าในดิน } 2000 \text{ mg} \text{ จะมีสารละลายมาตรฐาน TPHs } \frac{2000 \text{ mg} \times 5 \text{ mg}}{10^6 \text{ mg}} = 0.01 \text{ mg}$$

ความเข้มข้นสารละลายมาตรฐาน TPHs 1000 mg/mL

ในปริมาตร TPHs 1000 mL มีความเข้มข้น Std.TPHs 1000 mg

$$\text{ถ้าในปริมาตร TPHs } 1 \text{ mL} \text{ จะมีความเข้มข้น Std.TPHs } \frac{1000 \text{ mg} \times 1 \text{ mL}}{1000 \text{ mL}} = 1 \text{ mg}$$

ความเข้มข้นของ Std.TPHs 1 mg ในปริมาตร 1 mL

$$\text{ถ้าความเข้มข้นของ Std.TPHs } 0.1 \text{ mg} \text{ จะใช้ปริมาตร } \frac{0.01 \text{ mg} \times 1 \text{ mL}}{1 \text{ mg}} = 0.01 \text{ mL}; 10 \mu\text{L}$$

ดังนั้นปริมาตรที่ใช้ในการ Spike สารละลายมาตรฐาน TPHs ลงในตัวอย่างดินแต่ละชนิด

0.01 mL

2. การเตรียม Standard Calibration Curve of Headspace Injection

เตรียม Stock Standard TPHs มาจาก Merck (Darmstadt, Germany) จำนวน 1000 ppm โดยการผสมสารมาตรฐานของ TPHs 10,000 ppm ละลายด้วย Methanol จนครบ 1.5 mL และเตรียม Standard Calibration Curve ที่ความเข้มข้น 1, 5, 10, 20, 30, 50, 100, 200, 400 ppm ปรับปริมาตร 1 mL ด้วยน้ำ DI ทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง GC/MS Scion Triple Quad โดยสภาวะเครื่อง GC/MS เทคนิค Headspace Injection มีสภาวะดังนี้ อุณหภูมิช่องฉีดสารและอุณหภูมิของอินเตอร์เฟสมีค่ากับ 2500 C^0 และ 2700 C^0 ตามลำดับ ปริมาตรที่ฉีดจำนวน 2.5 mL ใช้แก๊สฮีเลียม เป็นตัวพาโดยมีอัตราการไหล 1 mL/min ใช้เทคนิคแบบ Split โดยมี Purge time 3 นาที ช่วงมวลจะเป็น 41, 43, 57, 71, 83 อัตราการสแกน คือ 17 นาที และ มีอิเล็กตรอนมีลติฟลายเออร์เท่ากับ -70 eV โดยคอลัมน์: BR-5 (5% diphenyl/95% dimethyl polysiloxane)

3. การเตรียม Standard Calibration Curve of Liquid Injection

ทำการเตรียม 1 : 1 (Hexane : Acetone) เตรียมในปริมาตร 250 mL จากนั้น เตรียม Stock Standard TPHs 1000 ppm จาก Standard MIX TPHs 10000 ppm ละลายด้วย 1 : 1 (Hexane : Acetone) จนครบ 1.5 mL และ เตรียม Standard Calibration Curve ที่ความเข้มข้น 1, 5, 10, 20, 50, 100 ppm จาก Standard TPH 1000 ppm ปรับปริมาตร 1 mL ด้วย 1 : 1 (Hexane : Acetone) โดยมี

สภาวะเครื่อง GC/MS สำหรับการวิเคราะห์เทคนิค Liquid Injection โดยคอลัมน์: BR-5 (5% diphenyl/95% dimethyl polysiloxane) อุณหภูมิช่องฉีดสาร และอุณหภูมิของอินเตอร์เฟสมีค่ากับ 2500°C และ 2700 °C ตามลำดับ ปริมาตรที่ฉีดจำนวน 10 µL ใช้แก๊สฮีเลียม เป็นตัวพาโดยมีอัตราการไหล 1mL/min .ใช้เทคนิคแบบ Split โดยมีPurge time 3 นาที ช่วงมวลจะเป็น 41, 43, 57,71,83 อัตราการสแกน คือ 17 นาที และมีอิเล็กตรอนมีลติพลายเออร์เท่ากับ -70eV สารละลายใช้ในการสกัด 2 ชนิด ได้แก่ 1: 1 (Hexane: Acetone) และ Methanol

4. ตัวอย่างของดินชนิดต่างๆ จาก 4 แหล่งที่อยู่บริเวณปั้มน้ำมันปตท.

ตัวอย่างดินที่ได้มาจาก 4 แหล่งคือที่ ปตท.สาขาเพื่อสวัสดิการกองบิน1 ถ.ราชสีมาขปภธงชัย จ. นครราชสีมา พิกัด 11.861621 , 99.748331 ปตท.บจ.นำประจวบ อ.เมืองประจวบคีรีขันธ์ พิกัด 11.861621, 99.784331 ปตท. แหลมฉบัง (ขาเข้า) อ.ศรีราชา จ.ชลบุรี พิกัด 13.137534, 100.984998 ปตท. สาขาสวัสดิการ สำนักปลัดกระทรวงกลาโหม (บางนา ขาออก) กรุงเทพฯ พิกัด 13.68639, 100.60278 เพื่อนำมาสกัดและ วิเคราะห์ TPHs ในดิน

ผลการวิจัยและอภิปราย

1. ผลการวิเคราะห์ ดินเปียก ดินแห้ง และดินย่อยของดินทั้ง 4 ชนิด ด้วยเทคนิค Headspace Injection พบว่าแสดงผลการวิเคราะห์ TPHsในดินร่วนปนทรายพบว่าความเข้มข้นที่วัดได้ (mg/kg) ทั้ง3 ครั้งมีค่า % Recoveryคือ 44.70,36.59 และ 31.97 ตามตารางที่ 1 แสดงผลการวิเคราะห์ TPHsในดินร่วนปนทราย

ตารางที่ 1 แสดงผลรวมการวิเคราะห์ TPHs ในดินร่วนปนทราย

Headspace (ดินร่วนปนทราย)			Headspace (ดินร่วนปนทราย)			Headspace (ดินร่วนปนทราย)		
ชนิดดิน	ความเข้มข้นที่วัดได้ (mg/kg)	% Recovery	ชนิดดิน	ความเข้มข้นที่วัดได้ (mg/kg)	% Recovery	ชนิดดิน	ความเข้มข้นที่วัดได้ (mg/kg)	% Recovery
Sample blank	0.06	44.70	Sample blank	0.03	36.59	Sample blank	0.07	31.97
ดินเปียก	24.78		ดินแห้ง	21.36		ดินย่อย	23.60	
ดินเปียก+ STD	136.54		ดินแห้ง+ STD	112.85		ดินย่อย+ STD	103.53	

ผลการวิเคราะห์ TPHsในดินร่วนปนทราย พบว่าความเข้มข้นที่วัดได้ (mg/kg) ทั้ง3ครั้งมีค่า % Recoveryคือ 44.70, 36.59 และ 31.97 และผลการแสดงผลการวิเคราะห์ TPHs ในดินร่วนพบว่าความเข้มข้นที่วัดได้ (mg/kg) ทั้ง3ครั้งมีค่า % Recoveryคือ 44.94,45.90และ 30.39

2. ผลการวิเคราะห์ ดินเปียก ดินแห้ง และดินย่อยของดินทั้ง 4 ชนิด ด้วยเทคนิค Liquid Injection แสดงผลการวิเคราะห์ TPHsในดินเหนียว พบว่าความเข้มข้นที่วัดได้ (mg/kg) ทั้ง3 ครั้งมีค่า % Recoveryคือ 130,35.8 และ 65.5 ตามตารางที่ 2

ตารางที่ 2 แสดงผลรวมการวิเคราะห์ TPHs ในดินร่วน

Liquid (ดินเหนียว)			Liquid (ดินเหนียว)			Liquid (ดินเหนียว)		
ชนิดดิน	ความเข้มข้นที่วัดได้ (mg/kg)	% Recovery	ชนิดดิน	ความเข้มข้นที่วัดได้ (mg/kg)	% Recovery	ชนิดดิน	ความเข้มข้นที่วัดได้ (mg/kg)	% Recovery
Sample blank	28.13	130	Sample blank	23.77	35.8	Sample blank	49.53	65.6
ดินเปียก	30.72		ดินแห้ง	26.77		ดินย่อย	54.78	
ดินเปียก+ STD	37.23		ดินแห้ง+ STD	28.56		ดินย่อย+ STD	58.06	

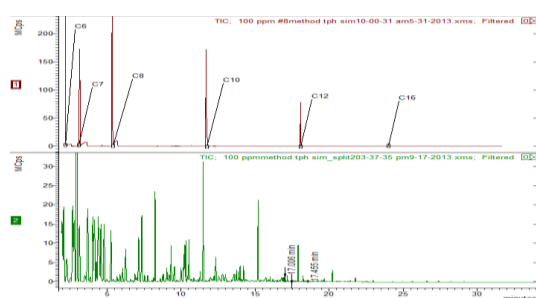
และผลการแสดงผลการวิเคราะห์ TPHs ในดินร่วน พบว่าความเข้มข้นที่วัดได้ (mg/kg) ทั้ง 3 ครั้งมีค่า % Recovery คือ 47.4, 104 และ 170 ผลการแสดงผลการวิเคราะห์ TPHs ในดินทราย พบว่าความเข้มข้นที่วัดได้ (mg/kg) ทั้ง 3 ครั้งมีค่า % Recovery คือ 51, 64.6 และ 50 ผลการแสดงผลการวิเคราะห์ TPHs ในดินร่วนปนทราย พบว่าความเข้มข้นที่วัดได้ (mg/kg) ทั้ง 3 ครั้งมีค่า % Recovery คือ 154, 158 และ 82.4 และ 5 ตามผลแสดงการวิเคราะห์ TPHs ในดินร่วนปนทราย จากการที่ได้วิเคราะห์การวิเคราะห์ TPHs ในเทคนิค Headspace และ Liquid Injection สามารถแสดงผล มีค่า % Recovery ตามลำดับ ดังนี้ 101.56, 83.20, 46.62 และ 8.40

ตารางที่ 3 แสดงผลรวมการวิเคราะห์ TPHs ในเทคนิค Headspace และ Liquid Injection

ชนิดดิน	ผลรวมการตรวจวัด TPHs					
	[] ที่ Spike (mg/kg)	Sample blank (mg/kg)	Liquid Injection (mg/kg)	Headspace (mg/kg)	ผลรวมทั้ง 2 เทคนิค (mg/kg)	% Recovery
ดินเหนียว	50	9.16	51.99	7.95	50.78	101.56
ดินร่วน	50	12.42	49.13	4.89	41.60	83.20
ดินร่วนปนทราย	50	12.24	25.77	9.78	23.31	46.62
ดินทราย	50	14.17	10.25	8.12	4.20	8.40

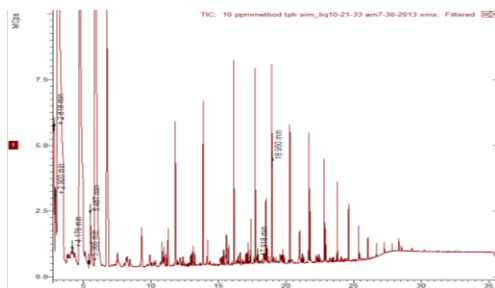
หลังจากที่นำตัวอย่างดินที่ได้มาจาก 4 แหล่ง มาทดสอบมาทำการวิเคราะห์ TPHs ในดิน จะได้ผลการทดลองชนิดของไฮโดรคาร์บอนจาก Standard Marker ด้วยเทคนิค Headspace Injection คือ Hexane (C₆), Heptane (C₇), Octane (C₈), Decane (C₁₀), Dodecane (C₁₂) และ Hexadecane (C₁₆) ได้ผล Retention time (min) ตามลำดับดังนี้ 1.80, 3.10, 5.10, 11.50, 18.00 และ 23.00 ส่วนผลการทดลองชนิดของไฮโดรคาร์บอนจาก Standard Marker ด้วยเทคนิค Liquid Injection นั้น จะได้ผลการทดลองชนิดของไฮโดรคาร์บอนจาก Standard Marker ด้วยเทคนิค Headspace คือ Hexane (C₆), Heptane (C₇), Octane (C₈), Decane (C₁₀), Dodecane (C₁₂), Hexadecane (C₁₆), Heneicosane (C₂₁) Hexacosane (C₂₆) และ Pentatriacontane (C₃₅) ได้ผล Retention time (min) ตามลำดับดังนี้ 1.80, 3.10, 4.90, 9.80, 14.80, 20.50, 25.10, 28.00 และ 31.00 ผลการวิเคราะห์ ของ Standard (TPHs) Calibration Curve of Headspace นั้น พบว่า แสดงความเข้มข้นของ Standard TPHs of Headspace ความเข้มข้นของ TPH 1, 5, 10, 20, 30, 50, 100 ppm มี peak area มีค่าตามลำดับดังนี้ 14.13, 63.84 และ 86.64 ผลการ Repeat Standard (TPHs) Calibration Curve of Headspace ที่ 100 ppm จำนวน 3 ครั้ง นั้นพบว่า มีค่า 102.22, 102.04 และ 108.85 ตามลำดับ และผลการวิเคราะห์ Standard (TPH) Calibration Curve of Liquid Injection ที่ความเข้มข้น ของ Standard TPHs of Liquid Injection จากสูตร $C_1V_1 = C_2V_2$ โดยเตรียมความเข้มข้นของ TPHs คือ 1, 5, 10, 20, 50, และ 100 ppm มี peak area มีค่าตามลำดับดังนี้ 80.32, 128.40, 258.40, 650.40, 859.60 และ 1306.74 ส่วนผลการวิเคราะห์ผลรวมของ TPHs ในเทคนิค Headspace Injection และ Liquid Injection ในที่นี้ ได้ทำการทดลองในส่วนของดินเปียกของดินทั้ง 4 ชนิด เพื่อดูความแตกต่างของสารอินทรีย์ที่อยู่ในดินทั้ง 4 ชนิด รวมถึง % Recovery ในส่วนนี้ได้ทำการ Spike TPHs ลงไปที่ 50 mg/kg ทั้ง 2 เทคนิคแล้วทำการวิเคราะห์ ผลที่ได้จากการวิเคราะห์ Headspace Injection จะได้ในช่วง C₆-C₁₂ และ Liquid Injection อยู่ในช่วง C₁₃-C₂₈ ทั้ง 2 เทคนิคนำมาเป็นผลรวมของ TPHs ซึ่งผลรวมของช่วงที่วัดได้จะอยู่ในช่วง C₆-C₂₈ ซึ่งสามารถนำช่วงการวิเคราะห์เหล่านี้ทั้งสองเทคนิค ทำให้เกิดประโยชน์สำหรับการวิเคราะห์การปนเปื้อนน้ำมัน

3.การเตรียม Standard Calibration Curve ของ Headspace Injection TPHs และ Standard Calibration Curve ของ Liquid Injection



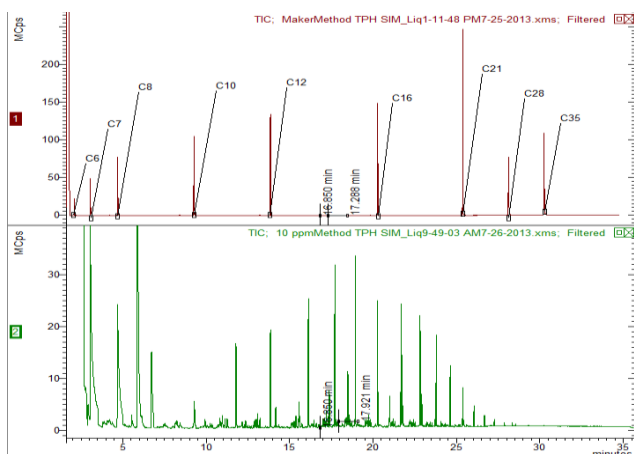
การวิเคราะห์ Headspace
Injection จะได้ในช่วง C₆-C₁₂

รูปที่ 1 แสดงผลโครมาโทแกรมการเปรียบเทียบระหว่าง Marker Mix TPHs กับ Standard Mix TPHs 100 ppm ด้วยเทคนิค Headspace Injection



Standard Mix TPHs 10 ppm ด้วย
เทคนิค Liquid Injection

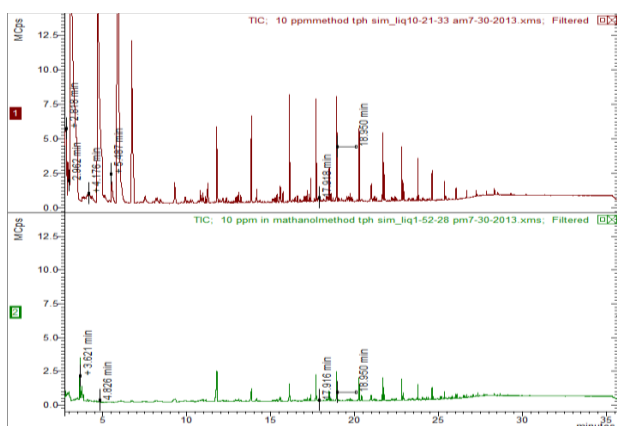
รูปที่ 2 แสดงผลโครมาโทแกรมของ Standard Mix TPHs 10 ppm ด้วยเทคนิค Liquid Injection



การวิเคราะห์ Liquid Injection อยู่ในช่วง
C₁₃-C₂₈ (Marker Mix TPHs)

Standard Mix TPH 10 ppm ด้วยเทคนิค
Liquid Injection

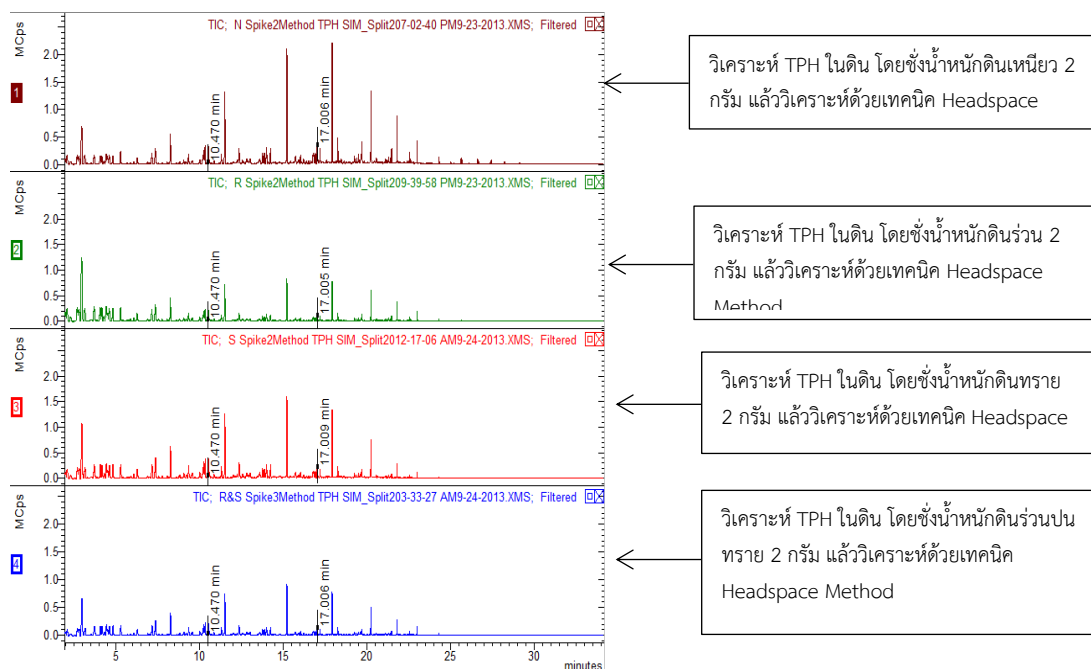
รูปที่ 3 แสดงผลโครมาโทแกรมการเปรียบเทียบระหว่าง Marker Mix TPHs กับ Standard Mix TPH 10 ppm ด้วยเทคนิค Liquid Injection



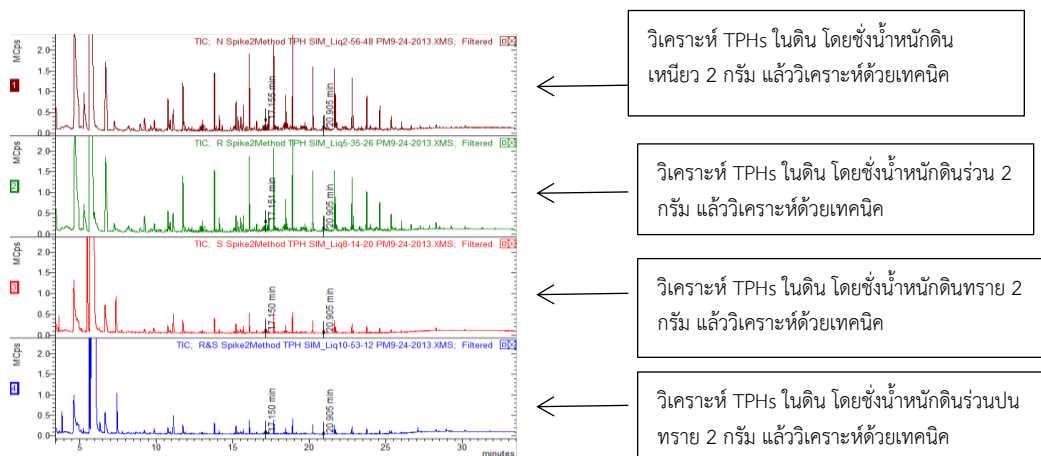
การสกัดระหว่าง 1:1 (Hexane: Acetone)
ด้วยเทคนิค Liquid Injection

การสกัด ด้วย Methanol ด้วยเทคนิค
Liquid Injection

รูปที่ 4 แสดงผลโครมาโทแกรมการเปรียบเทียบชนิดสารละลายที่ใช้ในการสกัดระหว่าง 1:1 (Hexane: Acetone) กับ Methanol ด้วยเทคนิค Liquid Injection



รูปที่ 5 โครมาโทแกรมของการวิเคราะห์ TPH ในดิน โดยชั่งน้ำหนักดิน 2 กรัม แล้ววิเคราะห์ด้วยเทคนิค Headspace Method

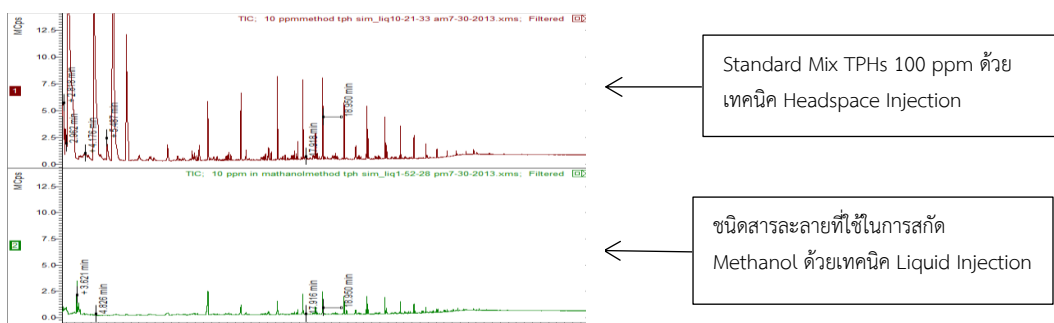


รูปที่ 6 โครมาโทแกรมของการวิเคราะห์ TPHs ในดิน โดยชั่งน้ำหนักดิน 2 กรัม แล้ววิเคราะห์ด้วยเทคนิค Liquid Injection Method

จากผลการ Repeat Standard ของ TPHs นำมาทำ Calibration Curve ของ Liquid Injection ที่ 10 ppm จำนวน 3 ครั้ง ได้ค่าเฉลี่ย %RSD เท่ากับ 7.22 ส่วนผลการวิเคราะห์ ตัวอย่างดิน + Spike Standard TPHs นั้นพบว่าวิธี Headspace Injection ที่ C_6-C_{16} ที่ความเข้มข้นที่เตรียม 50 ppm ได้ %Recovery เท่ากับ

120 และความเข้มข้นที่จำนวน 3 ครั้งได้ค่าเฉลี่ย %RSD เท่ากับ 7.22 ส่วนผลการวิเคราะห์ ตัวอย่างดิน + Spike Standard TPHs พบว่าวิธี Headspace Injection ที่ C₆-C₁₆ ที่ความเข้มข้นที่เตรียม 50 ppm ได้ %Recovery เท่ากับ 120 และความเข้มข้นที่วัดได้ 49.56 แสดงผลการวิเคราะห์ % Recovery ของ เทคนิค Headspace Injection ของตัวอย่าง ดิน STD 50 ppm และ ดิน 1 + STD 50 ppm มีค่าความเข้มข้นที่วัดได้ คือ 12.29, 50.21 และ 72.51 ppm ตามลำดับ ที่ค่า%Recovery มากกว่า100 เพราะจากการที่นำตัวอย่างดินแล้ว spike Standard TPHs ลงไปด้วยจึงทำให้ค่า%Recovery มีค่ามากกว่า 100 และการทำ Calibration Curve ของ Liquid Injection ที่ 10 ppm นั้น ทำให้ค่าออกมานั้นเห็นชัดเจน เช่นเดียวกับการทำ Calibration Curve ของ Headspace Injection ที่ C₆-C₁₆ ที่ความเข้มข้นที่เตรียม 50 ppm

4. การเตรียม Standard Calibration Curve of Liquid Injection



ซึ่งวิธี Liquid Injection ที่ C_{10} - C_{28} ได้ %Recovery เท่ากับ 119 และความเข้มข้นที่วัดได้ 5.186 ppm และแสดงผลการวิเคราะห์ % Recovery ของ Liquid Injection ของตัวอย่าง ดิน STD 50 ppm และ ดิน 1 + STD 50 ppm มีค่าความเข้มข้นที่วัดได้ คือ 18.52, 5.186 และ 24.49 ppm ตามลำดับ

5. โดยจะได้ผลการทดลองชนิดของไฮโดรคาร์บอนจาก Standard Marker ด้วยเทคนิค Headspace Injection คือ Hexane (C_6), Heptane (C_7), Octane (C_8), Decane (C_{10}), Dodecane (C_{12}) และ Hexadecane (C_{16}) ได้ผล Retention time (min) ตามลำดับดังนี้ 1.80, 3.10, 5.10, 11.50, 18.00 และ 23.00 ส่วนผลการวิเคราะห์ Standard (TPHs) Calibration Curve ของ Headspace จากสูตร $C_1V_1 = C_2V_2$ เตรียมความเข้มข้นของ TPHs 1, 5, 10, 20, 30, 50, 100, 200 และ 400 ppm มีผลของ Peak Area ตามลำดับดังนี้ 14.13, 63.84, 86.64, 206.80, 335.3, 528.3, 954.8, 1,478, 2534 ส่วนผลการทดลองชนิดของไฮโดรคาร์บอนจาก Standard Marker ด้วยเทคนิค Liquid Injection จะได้ผลการทดลองชนิดของไฮโดรคาร์บอนจาก Standard Marker ด้วยเทคนิค Headspace คือ Hexane (C_6), Heptane (C_7), Octane (C_8), Decane (C_{10}), Dodecane (C_{12}), Hexadecane (C_{16}), Heneicosane (C_{21}) Hexacosane (C_{26}) และ Pentatriacontane (C_{35}) ได้ผล Retention time (min) ตามลำดับดังนี้ 1.80, 3.10, 4.90, 9.80, 14.80, 20.50, 25.10, 28.00 และ 31.00 ส่วนผลการวิเคราะห์ Standard (TPHs) Calibration Curve ของ Liquid Injection จากสูตร $C_1V_1 = C_2V_2$ เตรียมความเข้มข้นของ TPHs 1, 5, 10, 20, 30, 50 และ 100 ppm มีผลของ Peak Area ตามลำดับดังนี้ 80.32, 128.40, 258.40, 650.40, 859.60 และ 1,306.74 ส่วนผลการ Repeat Standard TPHs Calibration Curve ของ Headspace ที่ความเข้มข้น 100 ppm แสดงผลการ Repeat Standard TPHs Calibration Curve ของ Headspace ที่ 100 ppm จำนวน 5 ครั้ง ได้ค่าความเข้มข้นตามลำดับดังนี้ 102.22, 98.59, 96.31, 102.04 และ 108.85 ppm โดยมีค่าเฉลี่ยเท่ากับ 101.602 และ ค่า %RSD เท่ากับ 4.673

การคำนวณค่า %RSD

%RSD

$$SD = \frac{\sqrt{(\sum_{i=1}^n i - \bar{x})^2}}{N - 1} = \frac{\sqrt{90.18468}}{5 - 1}$$

$$SD = 4.748$$

$$\%RSD = \frac{SD}{\bar{x}} \times 100$$

$$= \frac{4.748}{101.602} \times 100 = 4.673 \%$$

ผลการ Repeat Standard (TPHs) Calibration Curve of Liquid Injection ที่ 10 ppm ตามตารางที่ 9 แสดงผลการ Repeat Standard (TPHs) Calibration Curve of Liquid Injection ที่ 10 ppm จำนวน 5 ครั้ง ได้ค่าความเข้มข้นตามลำดับดังนี้ 10.09, 11.66 และ 11.07 ppm โดยมีค่าเฉลี่ยเท่ากับ 10.94 และ ค่า %RSD เท่ากับ 7.22

การคำนวณค่า %RSD

%RSD

$$SD = \frac{\sqrt{(\sum_{i=1}^n i - \bar{x})^2}}{N - 1}$$

$$= \frac{\sqrt{1.26}}{3 - 1}$$

$$SD = 0.79$$

$$\%RSD = \frac{SD}{\bar{x}} \times 100$$

$$= \frac{0.79}{10.94} \times 100$$

$$= 7.22\%$$

สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง

จากผลการวิเคราะห์ TPH ในดินด้วยเทคนิค Headspace และ Liquid Injection พบว่า สารอินทรีย์มีผลต่อการวิเคราะห์ TPHs โดยในทางทฤษฎีแล้ว ถ้าในดินที่มีค่า สารอินทรีย์ สูงจะมีความสามารถในการดูดซับ TPHs ได้ดี ค่าที่ได้จากการวิเคราะห์จะให้ผลการวิเคราะห์ TPHs ที่ต่ำกว่าดินที่ไม่มี สารอินทรีย์ ในดินเหนียวและดินร่วนให้ค่าที่เป็นไปตามทฤษฎี เมื่อเทียบกับดินทรายและดินร่วนปนทราย ซึ่งเป็นดินที่มี สารอินทรีย์ ต่ำจึงทำให้ความสามารถในการดูดซับ TPHs มีค่าน้อยลงและอาจเกิดจากขั้นตอนการสกัดซึ่งใช้เวลาในการสกัดที่นานในส่วนของดินทรายและดินร่วนปนทราย จึงทำให้ TPHs มีการระเหยออกไปบางส่วนเพราะไม่มี สารอินทรีย์ ในการดูดซับ TPHs ในการวิเคราะห์ TPHs นั้น TPHs ที่ได้ทำการศึกษาโดยอาศัยเทคนิค Headspace Injection และ Liquid Injection ซึ่งจะวัดออกมาเป็นพื้นที่ใต้พีค และเป็นค่ารวมของ ไฮโดรคาร์บอน ในแต่ละเทคนิคได้ทำการทดลองเพื่อตรวจสอบชนิดของไฮโดรคาร์บอนในแต่ละชนิด โดยทำการตรวจวัดด้วยเครื่อง GC/MS ซึ่งสามารถบอกชนิดของคาร์บอน โดยอาศัย สเปกตรัม ที่ได้มาเทียบกับข้อมูลที่อยู่ใน database ของเครื่อง โดยอาศัยเทคนิค Headspace Injection และ Liquid Injection มาประยุกต์ใช้ โดยการให้สารตัวอย่างเข้าสู่ Injector ความร้อนใน liner ก็จะทำให้ TPHs กลายเป็นไอ แล้วเข้าสู่คอลัมน์ โดยอาศัย อุณหภูมิและเวลาที่ต่างกันในการแยก TPHs เพื่อทำการแยกและตรวจวัดด้วย Mass spectrometry และสามารถบอกเป็นชนิดของ TPHs ได้ ซึ่งจากผลการทดลองนิตสาร Standard Marker TPHs สามารถวิเคราะห์ได้ในช่วง $C_6 - C_{35}$ ในส่วนของการทำ Headspace Injection และ Liquid Injection ซึ่งวิเคราะห์ได้ดีในช่วง $C_6 - C_{28}$ ซึ่งเป็นของสารละลาย 1 : 1 (Hexane: Acetone) และ Methanol ตามลำดับ เมื่อเทียบกันแล้ว สามารถสกัดได้ตั้งแต่ $C_{10} - C_{28}$ แต่พีคของสารละลายนั้นมีการบดบังของ C_6 เนื่องจากสารละลายที่ใช้ในการสกัดนั้นเป็น Hexane กับ Acetone ที่เป็น C_6 จึงไม่สามารถกำหนดพีคของ C_6 ได้ แต่ในขณะเดียวกันถ้าใช้ Methanol มี Sensitivity ที่ต่ำกว่าในระบบแรก ซึ่งแสดงผลการวิเคราะห์ที่ได้ต่ำมาก สามารถสกัดได้ตั้งแต่ $C_{12} - C_{28}$ ดังนั้นในการวิเคราะห์จึงได้เลือกสารละลาย 1 : 1 (Hexane: Acetone) ในการวิเคราะห์ตัวอย่างต่อไป ส่วนเทคนิค Headspace Injection ผลการวิเคราะห์อยู่ในช่วง 1-100 ppm และ 200-400 ppm แต่เนื่องจากเครื่อง GC/MS สามารถทำการวัดในช่วงของความเข้มข้นที่ต่ำจนถึงระดับ ppb จึงเลือกใช้ความเข้มข้นในช่วง 1-100 ppm ค่าความเป็นเส้นตรง $R^2 = 0.995$ เพอร์เซ็นต์เบี่ยงเบนมาตรฐานซึ่งได้จากการทำซ้ำที่ 100 ppm จำนวน 5 ครั้งค่าที่ได้เท่ากับ 4.67 เพอร์เซ็นต์ ในส่วนของเทคนิค Liquid Injection ผลการวิเคราะห์อยู่ในช่วง 1-10 ppm สามารถวัดได้เพียงความเข้มข้นที่ต่ำค่าความเป็นเส้นตรง $R^2 = 0.962$ เพอร์เซ็นต์เบี่ยงเบนมาตรฐานซึ่งได้จากการทำซ้ำที่ 10 ppm จำนวน 3 ครั้ง ค่าที่ได้เท่ากับ 7.22 เพอร์เซ็นต์ ในการสกัดด้วยสารละลายในเทคนิค Liquid Injection ได้เลือกเทคนิคการสกัดแบบ Ultrasonic bath โดยใช้ 1:1 (Hexane : Acetone) ในการสกัดซึ่งให้ผลที่ดีกว่าการใช้ Methanol ในการสกัด โดยดูจากค่าความสูงต่ำของพีค เทคนิค ทั้งสองนั้น เป็นการวิเคราะห์ TPHs ในช่วง $C_6 - C_{16}$ ซึ่งเป็นคาร์บอนอะตอมที่มีการระเหยง่าย ส่วนในช่วงของคาร์บอนอะตอมที่มีการระเหยยากจะอยู่ในเทคนิค Liquid Injection ในช่วง $C_{10} - C_{28}$ โดยทั้ง 2 วิธีนี้เป็นการวิเคราะห์ที่ต้องทำควบคู่กันไปไม่สามารถแยกกันได้ เนื่องจากในแต่ละเทคนิคนั้นมีช่วงของการวิเคราะห์ TPHs ที่ต่างกัน และตัวอย่างจะต้องมีการเก็บเป็นช่วงเวลา ซึ่งจะทำให้การวิเคราะห์ มีผลที่ชัดเจนและตอบปัญหาที่ต้องการทราบข้อมูลได้ชัดเจนมากขึ้น

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรีที่สนับสนุนเงินกองทุนนักวิจัย ประจำปี 2557 และภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรีในการสนับสนุนอุปกรณ์และสารเคมีต่างๆ ที่ใช้ในการวิจัยในครั้งนี้

เอกสารอ้างอิง

พัชรินทร์ สมุทรเสน. การวิเคราะห์ปริมาณและชนิดปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนในตัวอย่างดินตะกอนโดยใช้เทคนิค แก๊สโครมาโตกราฟี-เฟลมไอออไนเซชันดีเทคเตอร์และแก๊สโครมาโตกราฟี-แมสสเปกโตรเมตรี. วิทยานิพนธ์ สาขาวิชาเคมี (เคมีวิเคราะห์) มหาวิทยาลัยบูรพา.(2554).

แม่น อมรสิทธิ์ และคณะ.หลักการและเทคนิคการวิเคราะห์เชิงเครื่องมือ.ศูนย์หนังสือจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย., กรุงเทพฯ (2553).