



การสกัดแบบคลาวด์พอยท์: การประยุกต์ในการวิเคราะห์โลหะหนัก

Cloud Point Extraction: Application to Heavy Metals Analysis

วิภารัตน์ เชื้อขวด ชัยสิทธิ์¹

บทคัดย่อ

การประยุกต์ใช้วิธีสกัดแบบคลาวด์พอยท์สำหรับวิเคราะห์ปริมาณโลหะหนักในตัวอย่างทางสิ่งแวดล้อมและอื่น ๆ ได้รับความสนใจมากในปัจจุบัน เนื่องจากวิธีการสกัดดังกล่าวมีข้อดีหลายประการเมื่อเปรียบเทียบกับวิธีการสกัดแบบของเหลว-ของเหลว เช่น สามารถปรับปรุงค่าขีดจำกัดต่ำสุดในการวิเคราะห์ ให้ค่าแฟกเตอร์ในการเพิ่มความเข้มข้นสูง และเพิ่มสภาพไวในการวิเคราะห์ได้ อีกทั้งยังมีค่าใช้จ่ายในการเตรียมตัวอย่างไม่สูงมากนัก กระบวนการแยกและการสกัดทำได้ง่าย รวดเร็วและสะดวก หลีกเลี่ยงการใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ที่เป็นพิษ ขั้นตอนการสกัดแบบคลาวด์พอยท์ประกอบด้วย 3 ขั้นตอนที่สำคัญ คือ 1) ขั้นการละลายสารที่สนใจวิเคราะห์เข้าไปอยู่ในไมเซลล์ของสารลดแรงตึงผิว 2) ขั้นทำให้สารลดแรงตึงผิวเกิดการขุ่น ณ อุณหภูมิที่จุดคลาวด์พอยท์ และ 3) ขั้นการแยกเฟสของสารลดแรงตึงผิวออกจากเฟสของสารละลายก่อนการวิเคราะห์ ในบทความนี้จะกล่าวถึงหลักการของวิธีการสกัดแบบคลาวด์พอยท์โดยใช้สารลดแรงตึงผิว ปัจจัยที่มีผลต่อการสกัดแบบคลาวด์พอยท์ และตัวอย่างการประยุกต์ใช้เพื่อวิเคราะห์โลหะหนักปริมาณน้อยชนิดต่าง ๆ ในตัวอย่างทางสิ่งแวดล้อม และคลินิกวิทยา รวมไปถึงการนำไปใช้วิเคราะห์สปีชีส์ของโลหะหนักบางชนิด

¹ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนครสวรรค์ จ.พิษณุโลก 65000

E-mail: wipharatc@nu.ac.th

ABSTRACT

The applications of extraction method based on cloud point extraction for the analysis of heavy metals in environmental and various types of sample matrices have been receiving more attention at present. The main advantages of cloud point extraction as compared to the liquid-liquid extraction are that it can improve the limit of detection, the enrichment factor and the sensitivity of the analysis. The sample preparation provides low cost, simple and rapid procedures, and avoids using large amount of toxic organic solvents. The extraction procedure consists of three steps: 1) the solubilization of interested analytes in the micelle aggregates of surfactant, 2) clouding stage of surfactant at cloud point temperature and 3) the phase separation of surfactant from the solution phase prior to analysis. In this article, the principle of cloud point extraction using surfactants is presented. Factors affecting cloud point extraction and applications for trace heavy metal analysis in various types of sample matrices e.g. environmental and clinical samples, including the speciation of some heavy metals are reviewed.

คำสำคัญ: การสกัดแบบคลาวด์พอยท์ โลหะหนัก สารลดแรงตึงผิว

Keywords: Cloud point extraction, Heavy metals, Surfactant

บทนำ

การวิเคราะห์หาโลหะหนักในตัวอย่างซึ่งมีองค์ประกอบซับซ้อน จำเป็นต้องอาศัยการเตรียมตัวอย่างที่เหมาะสมก่อนการวิเคราะห์ เช่น การแยกและการเพิ่มความเข้มข้น (preconcentration) เทคนิคการสกัด (extraction) นอกจากจะนำมาใช้เพื่อแยกสารที่สนใจออกจากองค์ประกอบอื่น ๆ ในสารตัวอย่าง เพื่อช่วยลดหรือกำจัดปัญหาการรบกวนอันเนื่องมาจากองค์ประกอบของสารตัวอย่างแล้ว ยังมีข้อดีคือ เป็นเทคนิคที่ช่วยเพิ่มความเข้มข้น ทำให้สามารถวิเคราะห์สารในระดับต่ำได้ เทคนิคการสกัดและการเพิ่มความเข้มข้นที่ใช้กันทั่วไป ได้แก่ การสกัดแบบของเหลว-ของเหลว (liquid-liquid extraction, LLE) โดยใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ และการสกัดด้วยเฟส

ของแข็ง (solid phase extraction, SPE) การสกัดด้วยตัวทำละลายอินทรีย์แบบดั้งเดิมนั้น มีข้อเสียหลายประการ คือ ให้ค่าร้อยละการกลับคืน (recovery) ต่ำ ใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ในปริมาณมาก ทำให้เกิดพิษต่อร่างกาย และเป็นผลเสียต่อสิ่งแวดล้อมได้ ดังนั้นจึงมีการพัฒนาเทคนิคการสกัดด้วยเฟสของแข็ง ซึ่งมีแนวโน้มในการนำมาประยุกต์ใช้แทนการสกัดด้วยตัวทำละลายอินทรีย์มากขึ้น สามารถลดขั้นตอนในการสกัดสารตัวอย่าง ลดการสูญเสียสารตัวอย่างก่อนการวิเคราะห์ และสามารถหลีกเลี่ยงการใช้ตัวทำละลายที่เป็นพิษได้ เทคนิคการสกัดด้วยเฟสของแข็งได้นำไปใช้ในกระบวนการสกัด และทำความสะอาดตัวอย่างก่อนการวิเคราะห์อย่างกว้างขวางในปัจจุบัน อย่างไรก็ตาม เทคนิคการสกัดด้วยเฟสของแข็งมีข้อเสียอยู่หลายประการ กล่าวคือ มีพื้นที่หน้าตัด (cross-section

area) ที่ใช้ในการสกัดน้อย ขั้นตอนการสกัดทำได้ช้า สามารถเกิดการอุดตันของอนุภาค และเกิดการดูดซับของเมทริกซ์ (matrices) ที่เป็นองค์ประกอบของสารตัวอย่างได้ นอกจากนี้การสกัดแบบเฟสของแข็งเกิดขึ้นโดยอาศัยการไหลผ่านสารละลายตัวอย่างไปตามช่องว่างของอนุภาคของแข็ง ทำให้เกิดการยืดเหนียวของสารที่สนใจได้น้อย อีกทั้งการสกัดแบบ LLE และ SPE ใช้เวลานาน และยังคงต้องอาศัยผู้ทำการทดลองในการวิเคราะห์ (Ferrera et al., 2004)

ในช่วงสิบปีที่ผ่านมา มีนักวิจัยหลายกลุ่มได้ให้ความสนใจในการนำเอาระบบไมเซลล์ที่เกิดจากสารลดแรงตึงผิว (surfactant) มาใช้ในเทคนิคการสกัด เพื่อเพิ่มความเข้มข้นของโลหะหนักก่อนการวิเคราะห์ และเรียกการสกัดโดยใช้ไมเซลล์เป็นตัวกลาง (micelle-mediated extraction, MME) ว่า การสกัดแบบคลาวด์พอยท์ (cloud point extraction, CPE) โดยอาศัยหลักการแยกเฟส (phase separation) ของสารลดแรงตึงผิวออกจากเฟสสารละลาย โดยโลหะที่สนใจในรูปของสารประกอบเชิงซ้อนจะเข้าไปอยู่ในไมเซลล์ หรือเกิดการจับระหว่างโลหะกับส่วนที่มีขั้วของสารลดแรงตึงผิว หลังจากนั้นทำให้เกิดการแยกเฟสของสารลดแรงตึงผิวออกจากเฟสของสารละลายที่อุณหภูมิหนึ่ง ซึ่งทำให้สารลดแรงตึงผิวมีลักษณะขุ่น (cloud point) เทคนิคดังกล่าวมีข้อดีเมื่อเทียบกับเทคนิคการสกัดที่ใช้กันทั่วไป คือ สามารถปรับปรุงค่าขีดจำกัดต่ำสุดในการวิเคราะห์ (detection limit) เนื่องจากมีแฟกเตอร์ในการเพิ่มความเข้มข้นสูง และเพิ่มความไวในการวิเคราะห์ (sensitivity) มีค่าใช้จ่ายน้อยในการเตรียมตัวอย่าง ใช้ปริมาณสารตัวอย่างในการสกัดน้อย หลีกเลี่ยงการใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ที่เป็นพิษ ปลอดภัยต่อผู้วิเคราะห์ กระบวนการแยกและการสกัดทำได้ง่าย รวดเร็วและสะดวก และอาจกล่าวได้ว่า

วิธีการสกัดแบบคลาวด์พอยท์เป็นวิธีการเตรียมตัวอย่างที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมอีกด้วย (Stalikas, 2002) ในบทความนี้จะได้กล่าวถึงหลักการสำคัญในการสกัดแบบคลาวด์พอยท์โดยใช้สารลดแรงตึงผิว เพื่อใช้ในการแยกและเพิ่มความเข้มข้นของโลหะหนักชนิดต่าง ๆ ก่อนการวิเคราะห์ ปัจจัยที่มีผลต่อการสกัดแบบคลาวด์พอยท์ และการประยุกต์เพื่อวิเคราะห์โลหะหนักปริมาณน้อยทั้งในแบบแบทช์ และแบบออนไลน์ รวมไปถึงการนำไปใช้ในการวิเคราะห์สปีชีส์ (speciation) ของโลหะหนักบางชนิด

หลักการของการสกัดแบบคลาวด์พอยท์

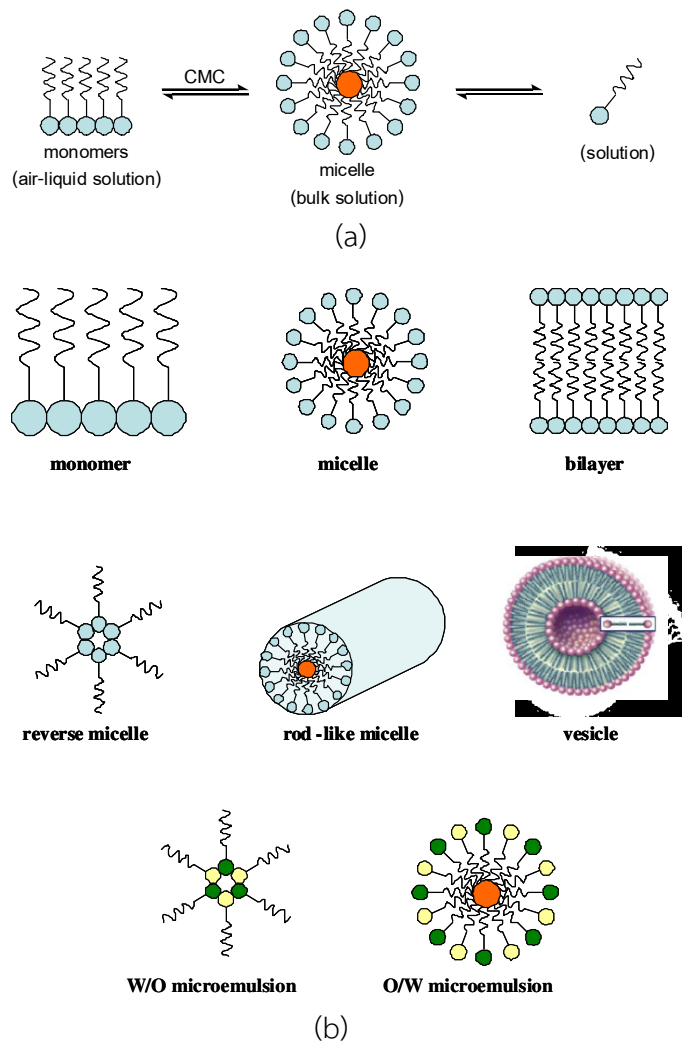
วิธีการสกัดแบบคลาวด์พอยท์ถูกพัฒนาขึ้นครั้งแรกโดย Watanabe et al. (1976) ซึ่งนำมาใช้ในการเพิ่มความเข้มข้น และการแยกโลหะหนักก่อนการวิเคราะห์ โดยใช้สารสีเลด 1-(2-thiazolylazo)-2-naphthol และ Triton X-100 เป็นสารลดแรงตึงผิว หลังจากนั้นไม่นานคณะวิจัยกลุ่มเดียวกันได้เสนอวิธีการสกัดแบบ CPE ในการวิเคราะห์สังกะสีโดยใช้สารสีเลด 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (Watanabe and Tanaka, 1978) ปัจจุบันวิธีการสกัดแบบคลาวด์พอยท์นิยมใช้กันอย่างแพร่หลายในการวิเคราะห์หาโลหะหนักปริมาณน้อยโดยเทคนิคอะตอมมิกสเปกโตรเมตรี เช่น เฟลมอะตอมมิกแอ็บซอร์พชันสเปกโตรเมตรี (FAAS) อิเล็กโตรเทอร์มอลอะตอมมิกแอ็บซอร์พชันสเปกโตรเมตรี (ETAAS) และอินดักทีฟลีคัลฟิเลพลาสมาสเปกโตรเมตรี (ICP-OES และ ICP-MS) นอกจากนี้ยังสามารถนำไปใช้ในการสกัดสารอินทรีย์ประเภทต่าง ๆ ก่อนการวิเคราะห์โดยเทคนิคโครมาโทกราฟีได้อีกด้วย เช่น ยาฆ่าแมลง พอลีคลอไรด์ (polychlorides) ฟีนอล วิตามีน ยา โปรตีน เป็นต้น (Tani et al., 1997)

จากการค้นคว้างานวิจัยที่เกี่ยวข้องพบว่าการประยุกต์เทคนิคการสกัดแบบ CPE ในการเตรียม

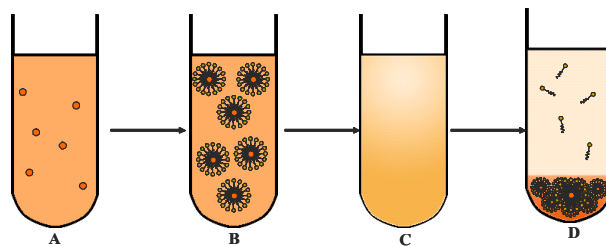
สารตัวอย่างเพื่อวิเคราะห์โลหะหนักอย่างกว้างขวาง ซึ่งเป็นวิธีการสกัดด้วยตัวทำละลายในรูปของไมเซลล์แบบ liquid-liquid extraction โดยอาศัยหลักการเกิดปรากฏการณ์คลาวด์พอยท์ (cloud point phenomenon) โดยการใช้สารละลายที่ประกอบด้วย สารคีเลต และสารลดแรงตึงผิวที่มีความเข้มข้นมากกว่าความเข้มข้นวิกฤติในการเกิดไมเซลล์ (critical micelle concentration, CMC) และทำให้สารละลายมีลักษณะขุ่นที่อุณหภูมิหนึ่ง เนื่องจากการละลายของสารลดแรงตึงผิวในน้ำลดลง ข้อดีของการสกัดแบบ CPE คือสามารถหลีกเลี่ยงการใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ที่เป็นพิษซึ่งมีราคาแพงและไวไฟ ให้ร้อยละการกลับคืนในการสกัดสารตัวอย่างที่สนใจสูง ให้ประสิทธิภาพในการสกัด (extraction efficiency) และแฟกเตอร์ในการเพิ่มความเข้มข้นสูง (preconcentration factor) เนื่องจากการใช้สารลดแรงตึงผิวสามารถช่วยลดการสูญเสียสารตัวอย่าง ที่อาจเกิดการดูดซับบนผิวของภาชนะที่ใช้ในการสกัดได้ (Silva et al., 2006) ในการสกัดจะมีการเติมสารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุ (non-ionic surfactant) เช่น Triton X-100, Triton X-114, PONPE 5, PONPE 7.5 เป็นต้น หรือใช้สารลดแรงตึงผิวแบบสวิตเตอร์ไอออน (zwitter-ionic surfactant) เช่น dodecyl betaine, Dodecyl dimethylamine oxide และ Cocamidopropyl betaine เป็นต้น นอกจากนี้ยังสามารถใช้ไซโคลเด็กซ์ทริน (cyclodextrin) ซึ่งมีคุณสมบัติคล้ายสารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุ ในการสกัดโดยทั่วไปนั้นนิยมใช้สารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุมากกว่าแบบอื่น ๆ เนื่องจากสามารถละลายสารที่สนใจวิเคราะห์ได้หลายชนิด ลักษณะของไมเซลล์ที่เกิดขึ้นแสดงดังรูปที่ 1 และคุณสมบัติของสารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุชนิดต่าง ๆ แสดงดังตารางที่ 1 เมื่อเปลี่ยนสภาวะของสารละลาย

โดยการเพิ่มหรือลดอุณหภูมิ ความดัน หรือเติมสารอื่นลงไป สารละลายจะมีลักษณะขุ่นเนื่องจากความสามารถในการละลายของสารลดแรงตึงผิวจะลดลงที่อุณหภูมิเหนือจุดคลาวด์พอยท์ ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่ทำให้เกิดการแยกของเฟสสองเฟสเกิดขึ้น โดยประกอบด้วยเฟสของสารละลาย (aqueous phase) ที่มีสารลดแรงตึงผิวที่มีความเข้มข้นใกล้กับจุด CMC และเฟสที่มีสารลดแรงตึงผิวสูง (surfactant-rich phase) ซึ่งปริมาณเพียงเล็กน้อย สารละลายตัวอย่างที่สนใจจะถูกสกัดให้อยู่ในส่วนของไมเซลล์ได้และทำให้เข้มข้นขึ้นในส่วนที่เป็น Surfactant-rich phase ขั้นตอนของการสกัดแบบ CPE โดยทั่วไป แสดงดังรูปที่ 2 ซึ่งประกอบด้วย 3 ขั้นตอน คือ (Ojeda and Rojas, 2009; Giokas and Vlessidis, 2011)

1) การละลายสารที่สนใจวิเคราะห์เข้าไปในไมเซลล์ (micellar aggregates) ในขั้นแรกจะเติมสารลดแรงตึงผิวลงในสารละลายที่มีสารที่ต้องการวิเคราะห์ปนอยู่ ความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวที่เติมลงไปจะต้องมากกว่าความเข้มข้นวิกฤติในการเกิดไมเซลล์ การละลายของสารที่สนใจในไมเซลล์เกิดขึ้นได้ 2 ลักษณะคือ ในเฟสไมเซลล์นั้น ส่วนที่ไม่ชอบน้ำ (hydrophobic) จะละลายอยู่กับส่วนที่ไม่ชอบน้ำของไมเซลล์ด้านใน หรือส่วนที่มีขั้วจะถูกดูดซับไว้กับผิวไมเซลล์ที่สัมผัสกับน้ำ ตัวถูกละลายที่จับกับไมเซลล์จะถูกสกัดได้แตกต่างกันขึ้นอยู่กับอันตรกิริยาระหว่างไมเซลล์กับตัวถูกละลาย (micelle-solute interaction) ไอออนโลหะสามารถจับกับส่วนที่มีขั้วของสารลดแรงตึงผิวด้วยแรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิต หรือส่วนที่ไม่มีขั้วของสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโลหะกับสารคีเลตที่เหมาะสม จะละลายอยู่ในส่วนที่ไม่ชอบน้ำของไมเซลล์ ทำให้ถูกสกัด และเพิ่มความเข้มข้นอยู่ในเฟสของสารลดแรงตึงผิวได้



รูปที่ 1 (a) การเกิดไมเซลล์เมื่อความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวมากกว่าความเข้มข้นวิกฤติในการเกิดไมเซลล์ (CMC) และ (b) ลักษณะของไมเซลล์แบบต่าง ๆ (Paleologos et al., 2005; Yazdi, 2011; Burguera and Burguera, 2004)



รูปที่ 2 ขั้นตอนทั่วไปในการสกัดแบบคลาวด์พอยท์ ขั้น A และ B สารที่สนใจจะละลายเข้าไปอยู่ในไมเซลล์ ขั้น C สารละลายขุ่นที่อุณหภูมิ ณ จุดคลาวด์พอยท์ และ ขั้น D การแยกเฟสของสารลดแรงตึงผิว (Silva et al., 2006)

ตารางที่ 1 คุณสมบัติของสารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุ (Ferrera et al., 2004)

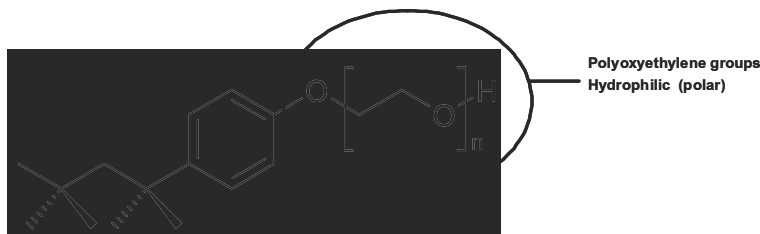
ชนิดของสารลดแรงตึงผิว	ชื่อทางการค้า	ความเข้มข้นวิกฤติ ในการเกิดไมเซลล์ (CMC, mM/L)	อุณหภูมิที่จุดคลาวด์พอยท์ (°C) ที่ความเข้มข้นของสาร ลดแรงตึงผิว 1% w/v
Polyoxyethylene 4 lauryl ether	Brij 30 (C ₁₂ E ₄)	0.064	2.0
Polyoxyethylene 6 lauryl ether	C ₁₂ E ₆	0.068	50.3
Polyoxyethylene 9 lauryl ether	Polidocanol (C ₁₂ E ₉)	0.069	86.6
Polyoxyethylene 10 lauryl ether	Pole (C ₁₂ E ₁₀)	0.09	77
Polyoxyethylene 8 dodecanol	Genapol X80 (C ₁₂ E ₈)	0.05	75
Polyoxyethylene 7.5 nonylphenyl ether	PONPE 7.5	0.085	5.0
Polyoxyethylene 9.5 octylphenyl ether	Triton X-100	0.24	64
Polyoxyethylene 10 cetyl ether	Brij 56 (C ₁₆ E ₁₀)	0.0006	69
Polyoxyethylene 10 stearyl ether	Brij 90 (C ₁₈ E ₁₀)	0.0017	72

2) ทำให้สารลดแรงตึงผิวเกิดการขุ่น (clouding) ณ อุณหภูมิที่จุดคลาวด์พอยท์ ขั้นตอนนี้เป็น การให้อุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้นจนถึงจุดคลาวด์พอยท์ของสารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุ หรือต่ำกว่าอุณหภูมิที่จุดคลาวด์พอยท์ของสารลดแรงตึงผิวแบบสวิตเตอร์ไอออน ทำให้เกิดการแยกเฟสเกิดขึ้นระหว่างเฟสของสารลดแรงตึงผิวและเฟสของสารละลาย ได้มีผู้เสนอกลไกการขุ่นของสารลดแรงตึงผิวในสารละลาย (clouding phenomenon) ที่อุณหภูมิ ณ จุดคลาวด์พอยท์ (Kjellander et al., 1986) โดยได้อธิบายว่า โมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวจะถูกล้อมรอบด้วยโมเลกุลของน้ำผ่านอะตอมของไฮโดรเจนกับส่วนที่มีขั้ว เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น โมเลกุลของน้ำที่ล้อมรอบจะหลุดออก ทำให้โมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวดึงดูดกันเองด้วยแรงแวนเดอร์วาลส์ และในที่สุดทำให้เกิดการแยกเฟสเกิดขึ้น

ดังนั้นกระบวนการแยกเฟสของสารลดแรงตึงผิว เกิดจากการแข่งขันระหว่างเอนโทรปีในการผสมกันเข้ากันได้ของไมเซลล์ในน้ำ และเอนทาลปีในการแยกเฟสของไมเซลล์ออกจากชั้นน้ำ นอกจากนี้ยังได้มีผู้เสนอว่ากลไกการแยกเฟสเกิดจากการเพิ่มจำนวนไมเซลล์ของสารลดแรงตึงผิวอย่างรวดเร็วเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น (Rosen, 1987) การแยกเฟสของสารลดแรงตึงผิวจะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิในช่วงแคบ ซึ่งขึ้นกับชนิด และความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวที่ใช้ นอกจากนั้นยังขึ้นกับความเข้มข้นของสารอินทรีย์ หรือสารอินทรีย์ที่เติมลงไป ในสารละลาย ในกรณีของสารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุ เช่น polyoxyethylated อุณหภูมิที่จุดคลาวด์พอยท์ จะเพิ่มขึ้นตามความยาวของสายโซ่ไฮโดรคาร์บอน หรือความยาวของหมู่ oxyethene ซึ่งแสดงตามโครงสร้างในรูปที่ 3 ส่วนการเติมสารลดแรงตึงผิวชนิดอื่น ๆ กรด

เบส เกลือ หรือสารเติมแต่งอินทรีย์ (organic additives) สามารถทำให้อุณหภูมิ ณ จุดคลาวด์พอยท์ เกิดการเปลี่ยนแปลงได้ นอกจากการเพิ่มอุณหภูมิในการสกัดจะทำให้เกิดการแยกเฟสของสารลดแรงตึงผิวที่

จุดคลาวด์พอยท์แล้ว การเปลี่ยนแปลงความดัน และการเติมสารอิเล็กโทรไลต์ก็ทำให้เกิดผลดังกล่าวนี้ได้เช่นเดียวกัน



รูปที่ 3 โครงสร้างของสารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุ Polyoxyethylene 9.5 octylphenyl ether (Triton X-100) (http://en.wikipedia.org/wiki/Triton_X-100)

3) การแยกเฟสของสารลดแรงตึงผิวออกจากเฟสของสารละลายเพื่อนำไปวิเคราะห์ ในขั้นสุดท้ายเป็นการเกิดกระบวนการแยกเฟสของสารลดแรงตึงผิวออกจากสารละลาย สามารถทำได้โดยการแยกโดยอาศัยความแตกต่างระหว่างความหนาแน่นของเฟสทั้งสอง แต่อาจก่อให้เกิดปัญหาขึ้นในทางปฏิบัติเนื่องจากสารลดแรงตึงผิวอาจเกิดการละลายในเฟสของสารละลายได้เมื่อสารผสมมีอุณหภูมิต่ำกว่าจุดคลาวด์พอยท์ ดังนั้นสามารถทำการสกัดซ้ำได้โดยการเติมสารลดแรงตึงผิว หรือสารเติมแต่งลงในสารละลายเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการสกัด

ปัจจัยที่มีผลต่อการสกัดแบบคลาวด์พอยท์

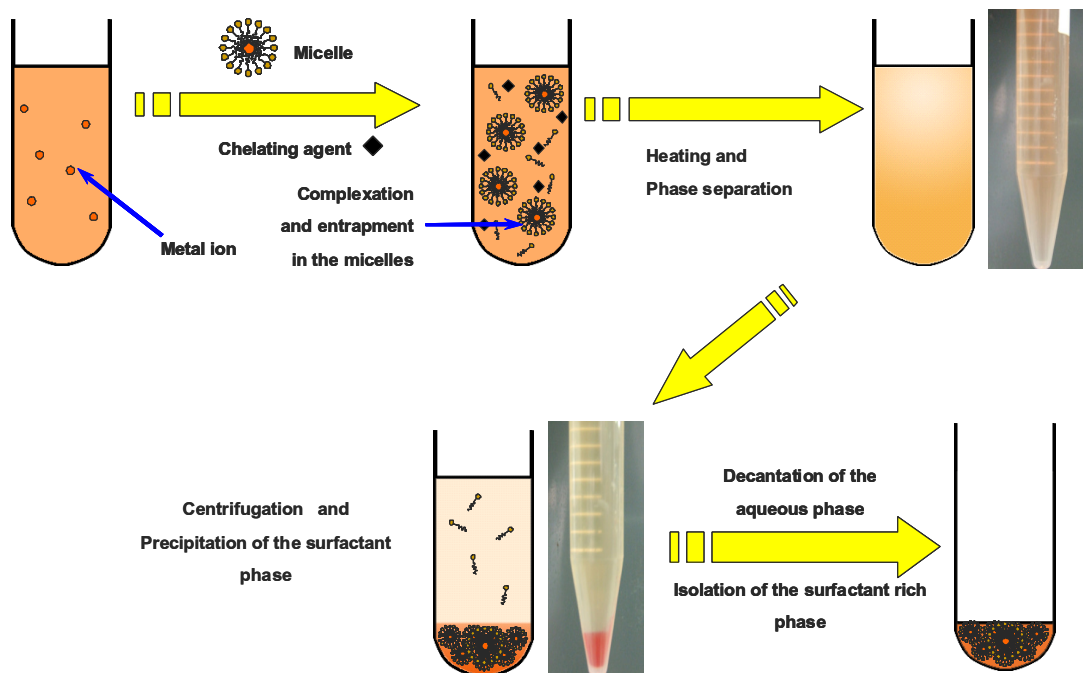
การนำเทคนิคการสกัดแบบคลาวด์พอยท์ไปประยุกต์ในการวิเคราะห์โลหะหนัก โดยทั่วไปอาศัยหลักการทำปฏิกิริยาระหว่างโลหะกับสารคีเลตที่เหมาะสม เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่มีโครงสร้างของส่วนที่ไม่ชอบน้ำ (hydrophobic complex) อย่างไรก็ตามการสกัดสามารถทำได้โดยปราศจากการเติมสารคีเลตได้ (Luconi et al, 2000; Sombra et

al., 2002; Pramauro and Pelezetti, 1996) ในกรณีนี้ไอออนโลหะเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับหมู่ polyoxyethylene ของสารลดแรงตึงผิวบริเวณผิวของไมเซลล์ จากนั้นทำให้สารละลายขุ่นโดยการเพิ่มอุณหภูมิให้สูงกว่าจุดคลาวด์พอยท์ หรือการเติมเกลือลงไป สารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นจะถูกจับไว้ภายในไมเซลล์ซึ่งประกอบด้วยส่วนที่ไม่ชอบน้ำด้านใน และในขั้นสุดท้ายเฟสของสารลดแรงตึงผิวจะแยกออกจากเฟสของสารละลายโดยการหมุนเหวี่ยง (centrifugation) ขั้นตอนในการสกัดโลหะแบบคลาวด์พอยท์แสดงดังรูปที่ 4

ตัวแปรสำคัญที่มีผลต่อประสิทธิภาพในการสกัดแบบคลาวด์พอยท์ได้แก่ ชนิดและความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวที่ใช้ การเติมสารเติมแต่ง (additives) เช่น สารอนินทรีย์ ตัวทำละลายอินทรีย์ สารมอโนเมอร์ หรือพอลิเมอร์ เป็นต้น ความเข้มข้นของสารคีเลต ความเสถียรของสารประกอบเชิงซ้อน พีเอช ความเข้มข้นของบัฟเฟอร์ ค่าความแรงของไอออน (ionic strength) อุณหภูมิและเวลาในการทำให้เกิดสมดุล (equilibration temperature and time) สภาวะที่ใช้ในการหมุนเหวี่ยงเพื่อทำการแยกเฟส การเจือจางเฟส

ของสารลดแรงตึงผิวก่อนการวิเคราะห์ ผลของตัวรบกวนในการสกัด (interferences) และตัวแปรอื่น ๆ ที่มีผลต่อความไวในการวิเคราะห์ของเครื่องมือในการ

ตรวจวัด ดังมีรายละเอียดสรุปได้ต่อไปนี้ (Silva et al., 2006; Mukherjee et al., 2011)



รูปที่ 4 ขั้นตอนการสกัดแบบคลาวด์พอยท์ในการหาปริมาณโลหะโดยการทำให้เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน (Paleologos et al., 2005)

1) การเลือกชนิดของสารลดแรงตึงผิว (selection of the surfactant) โดยทั่วไปการสกัดโลหะแบบคลาวด์พอยท์นิยมใช้สารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุ ประเภท polyoxyethylenated alkylphenols เช่น Triton และ PONPE ซึ่งสามารถเลือกชนิดที่มีความบริสุทธิ์สูง เสถียร ไม่ระเหยง่าย ไม่เป็นพิษ และเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม สารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุจะมีจำนวนหมู่ ethylene oxide ที่แน่นอน แต่แสดงอยู่ในรูปของการกระจายตัวของจำนวนหมู่ ethylene oxide ในโครงสร้างของสารลดแรงตึงผิวชนิดนั้น ๆ ประสิทธิภาพในการสกัดจะเพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวสูงสุดค่าหนึ่ง ซึ่งมีผลต่อแฟกเตอร์ในการเพิ่มความเข้มข้นด้วย ควรใช้

ความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวที่ทำให้อัตราส่วนของปริมาตรระหว่างเฟสของสารละลายและเฟสของสารลดแรงตึงผิวมีความเหมาะสมมากที่สุดในการเพิ่มความเข้มข้น

2) การเติมสารเติมแต่งก่อนการแยกเฟส (additives addition prior to phase separation) ในบางกรณีการเติมตัวทำละลายอินทรีย์หรือเกลือลงในสารละลายก่อนขั้นตอนการสกัดสามารถช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการสกัดได้ เช่น การเติมเอทานอลลงในสารลดแรงตึงผิวที่มีอุณหภูมิที่จุดคลาวด์พอยท์ต่ำ สามารถเพิ่มอุณหภูมิในการสกัดให้สูงขึ้นได้จนกว่าจะเกิดการขุ่นของสารละลาย และการแยกเฟสเกิดขึ้น นอกจากนี้ยังช่วยเพิ่มแฟกเตอร์ในการ

เพิ่มความเข้มข้น และการแยกเฟสเกิดขึ้นได้ง่าย ในทางกลับกันการเติมเกลืออนินทรีย์ เช่น โซเดียมคลอไรด์ ลงไปในสารละลายจะช่วยลดอุณหภูมิที่จุดคลาวด์พอยท์ได้ เนื่องจากเกิดดีไฮเดรชัน (dehydration) ในสายโซ่ poly(oxyethylene) ของสารลดแรงตึงผิว และช่วยให้สารลดแรงตึงผิวจับกับสารที่สนใจในส่วนที่ไม่ชอบน้ำได้ดีขึ้น ทำให้การสกัดจากชั้นน้ำไปยังไมเซลล์เกิดขึ้นได้ดี

3) ผลของพีเอช ในทางปฏิบัติควรทำการศึกษาผลของพีเอชต่อความไวในการวิเคราะห์และประสิทธิภาพในการสกัด โดยเฉพาะในกรณีที่เกี่ยวข้องกับสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ ซึ่งพีเอชจะมีผลอย่างมากต่อความเสถียรของสารประกอบเชิงซ้อน นอกจากนี้พีเอชยังช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการสกัดแบบคลาวด์พอยท์ในกรณีที่ไม่ใช้สารคีเลต ซึ่งมีผลต่อประจุของไอออนโลหะ และเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโลหะกับหมู่ polyoxyethene ในสารลดแรงตึงผิว

4) อุณหภูมิและเวลาในการทำให้เกิดสมดุล (equilibration temperature and time) การสกัดแบบคลาวด์พอยท์จะให้ค่าแฟกเตอร์ในการเพิ่มความเข้มข้นได้มากที่สุดเมื่อทำการสกัดที่อุณหภูมิเหนือจุดคลาวด์พอยท์ พบว่าปริมาณเฟสของสารลดแรงตึงผิวลดลงได้ 5 เท่า เมื่อเพิ่มอุณหภูมิจาก 25 °C เป็น 90 °C โดยใช้ความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิว 1% (w/v) อย่างไรก็ตามการเพิ่มอุณหภูมิอาจมีผลทำให้ค่าร้อยละการกลับคืนลดลงได้ในกรณีที่สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะไม่เสถียรและเกิดการสลายตัวได้ที่อุณหภูมิสูง ปกติแล้วจะเลือกใช้เวลาและอุณหภูมิในการทำให้เกิดสมดุลในช่วง 4-15 นาที และ 60-70 °C ตามลำดับ

5) การแยกเฟส (physical phase separation) สามารถทำได้หลายวิธีหลังจากที่ผ่านการหมุนเหวี่ยงเพื่อแยกเฟสแล้ว เช่น นำไปแช่เย็นที่อุณหภูมิประมาณ -4 °C เฟสของสารลดแรงตึงผิวจะมีลักษณะหนืดคล้ายเจล ทำให้สามารถแยกออกจากเฟสของสารละลายได้ง่าย โดยเทชั้นที่เป็นน้ำออกด้วยการกลับหลอดเซนตริฟิวจ์ นอกจากนี้ยังสามารถทำได้โดยการแช่เฟสของสารลดแรงตึงผิวในน้ำแข็งผสมกับโซเดียมคลอไรด์เป็นเวลา 5 นาที หรือผสมน้ำแข็งกับอะซิโตน และแยกเฟสที่เป็นน้ำออกโดยใช้ปั๊มชนิดเพอริสตาติก (peristaltic pump) หรือหลอดฉีดยา (Wuilloud et al., 2002; Manzoori and Bavili-Trabrizi, 2002) การแยกน้ำที่ยังเหลืออยู่ในเฟสของสารลดแรงตึงผิวสามารถทำได้โดยการระเหยน้ำด้วยความร้อนโดยใช้อ่างควบคุมอุณหภูมิที่ 100 °C หรืออบในเตาอบที่อุณหภูมิ 100-120 °C (Manzoori and Karim-Nezhad, 2003)

6) สารที่ใช้เจือจางเฟสของสารลดแรงตึงผิว (diluting agent of the surfactant rich phase) การเจือจางเฟสของสารลดแรงตึงผิวให้มีความหนืดน้อยลงเป็นขั้นตอนที่จำเป็นก่อนนำไปตรวจวัดด้วยเครื่องมือวิเคราะห์ เช่น FAAS, ETAAS, ICP-OES หรือ ICP-MS ในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FAAS โดยทั่วไปนิยมใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ เช่น เมทานอล หรือเอทานอล ผสมกับกรดแก่ เพื่อทำให้แตกตัวเป็นละอองขนาดเล็ก (nebulization) เกิดได้อย่างเหมาะสมยิ่งขึ้น ส่วนการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ICP-OES นิยมใช้กรดเข้มข้นเจือจางเฟสของสารลดแรงตึงผิว ส่วนในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคสเปกโทรฟลูออโรเมตริ นิยมใช้กรดฟอร์มิก และในเทคนิคแคปิลลารีอิเล็กโตรโฟรีซิส นิยมใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ 100% เช่น อะซิโตน-ไนโตรล์ เป็นต้น

7) ผลของตัวรบกวน (effect of interferences) การสกัดแบบคลาวด์พอยท์มีความจำเพาะเจาะจงสูง (high specificity) ในการวิเคราะห์โลหะหนัก เนื่องจากสารคีเลตที่ใช้ในการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนมีความจำเพาะเจาะจงกับโลหะชนิดใดชนิดหนึ่ง สามารถนำไปใช้กับตัวอย่างที่มีองค์ประกอบของโลหะอัลคาไลน์ และอัลคาไลน์เอิร์ธได้โดยไม่เกิดการรบกวน อย่างไรก็ตามในกรณีที่มีโลหะหลายชนิดซึ่งสามารถถูกสกัดในเฟสของสารลดแรงตึงผิวได้ อาจก่อให้เกิดปัญหาการแทรกสอดสเปกตรัม (spectral interferences) โดยเฉพาะอย่างยิ่งการวิเคราะห์โดยเทคนิค AAS ซึ่งต้องอาศัยความระมัดระวังในการเตรียมตัวอย่างมากขึ้น เพื่อไม่ให้มีผลต่อความถูกต้องในการวิเคราะห์

ตัวอย่างการนำวิธีการสกัดแบบคลาวด์พอยท์ไปประยุกต์ในการหาปริมาณโลหะหนักชนิดต่าง ๆ ได้แก่ แคดเมียม โครเมียม โคบอลต์ ทองแดง ตะกั่ว แมงกานีส พรอท นิกเกิลและเงิน รวมทั้งชนิดของสารคีเลต สารลดแรงตึงผิวและสารที่ใช้ในการเจือจางก่อนการวิเคราะห์ แสดงในตารางที่ 2

วิธีการสกัดแบบคลาวด์พอยท์โดยใช้ระบบออนไลน์

จากงานวิจัยในช่วงที่ผ่านมาได้มีการนำระบบโพลินเจคชันอะนาไลซิส (flow injection analysis, FIA) หรือทำการเพิ่มความเข้มข้นแบบออนไลน์ (online preconcentration) มาใช้ควบคู่กับวิธีการสกัดแบบคลาวด์พอยท์ ทำให้เพิ่มความสามารถในการวิเคราะห์จำนวนตัวอย่างมากขึ้น (sample throughput) ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับระบบแบทช์ (batch mode) หรือแบบออฟไลน์ (off-line) จะใช้เวลาในการเตรียมสารตัวอย่างนานมากกว่า ข้อดีของ

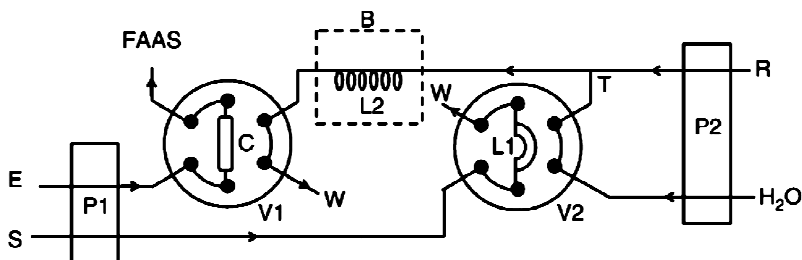
การนำระบบออนไลน์มาใช้ร่วมกับการสกัดแบบคลาวด์พอยท์และต่อกับเครื่องมือวิเคราะห์ คือ ใช้ปริมาณรีเอเจนต์น้อย ลดการปนเปื้อนในสารตัวอย่างได้ซึ่งเหมาะสำหรับการวิเคราะห์สารปริมาณน้อย ให้ประสิทธิภาพในการสกัด และแพคเตอร์ในการเพิ่มความเข้มข้นสูง (Giogas et al., 2004) การหาสภาวะที่เหมาะสม (optimization) ในการสกัดก่อนการวิเคราะห์ โดยใช้ระบบออนไลน์ รวมทั้งชนิดของตัวดูดซับที่บรรจุในคอลัมน์เพื่อยึดเหนี่ยวเฟสของสารลดแรงตึงผิวสำคัญอย่างมาก ตัวอย่างเช่น การนำไปประยุกต์ในการวิเคราะห์ปริมาณแมงกานีสในอาหารโดยใช้วิธีการสกัดแบบคลาวด์พอยท์ และเพิ่มความเข้มข้นแบบออนไลน์ โดยต่อกับเครื่องตรวจวัด FAAS (Lemos and David, 2010) ดังแสดงโคแอกูแลนซ์ของระบบในรูปแบบที่ 5 ขั้นตอนการสกัดทุกขั้นตอนสามารถทำได้แบบออนไลน์ และไม่จำเป็นต้องผ่านขั้นตอนการให้เวลาในการทำปฏิกิริยา (incubation time) การหมุนเหวี่ยง การแช่เย็น การแยกเฟสของสารลดแรงตึงผิว และการเจือจางเฟสของสารลดแรงตึงผิวก่อนการวิเคราะห์เหมือนในระบบแบทช์ ทำให้วิธีการสกัดแบบออนไลน์สามารถทำได้อย่างรวดเร็ว โดยให้แมงกานีสเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับ 2-[2'-(6-methyl-benzothiazolylazo)]-4-bromophenol (Me-BTAbR) สารลดแรงตึงผิวที่ใช้คือ Triton X-114 เฟสของสารลดแรงตึงผิวจะถูกยึดเหนี่ยวไว้ในคอลัมน์ที่บรรจุด้วยพอลิเอสเตอร์ (polyester) และถูกชะด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเพื่อทำการวิเคราะห์ด้วยระบบ FAAS สามารถทำการวิเคราะห์ตัวอย่างได้ 30 ตัวอย่างต่อชั่วโมง ค่าปัจจัยเพิ่มความเข้มข้น (enrichment factor) มีค่าเท่ากับ 17 และค่าขีดจำกัดต่ำสุดในการวิเคราะห์มีค่าเท่ากับ $0.7 \mu\text{g L}^{-1}$

ตารางที่ 2 ตัวอย่างการประยุกต์ใช้วิธีการสกัดแบบคลาวด์พอยท์ในการหาปริมาณโลหะหนักชนิดต่าง ๆ โดยเทคนิคสเปกโตรเมตรี (Ojeda and Rojas, 2009)

ชนิดโลหะ	สารคีเลต	ชนิดของสารลดแรงตึงผิว	รีเอเจนต์ที่ใช้เจือจางเฟสของสารลดแรงตึงผิว	เครื่องมือวิเคราะห์	ขีดจำกัดต่ำสุดในการวิเคราะห์ (Detection limit)	แฟกเตอร์ในการเพิ่มความเข้มข้น (Preconcentration factor, PF)	องค์ประกอบของสารตัวอย่าง
Cd	DDTC	Triton X-114	-	ETAAS	2 ng mL ⁻¹	51.6	ตัวอย่างน้ำทะเล
	DDTP	Triton X-100 + NaCl	Ethanol 5% v/v +0.1 M HNO ₃	FAAS	0.9 ng mL ⁻¹	-	ตัวอย่างน้ำแร่และยาสูบ
	PMBP	Triton X-100	Methanol + 0.1 M HNO ₃	FAAS	0.64 ng mL ⁻¹	23	ตัวอย่างน้ำ
	Iodide	Triton X-114	Ethanol	FAAS	1.0 ng mL ⁻¹	55.6	ตัวอย่างน้ำ
	APDC	Triton X-114	10% HNO ₃ + 20% Ethanol	TS-FF-AAS	0.04 ng mL ⁻¹	13	ตัวอย่างน้ำ, ปัสสาวะ
	-	PONPE 7.5	3% NaBH ₄ + 0.2 M HCl	CV-AAS	0.56 ng mL ⁻¹	62	ตัวอย่างน้ำ
	PAN	Triton X-100	2 M HCl	ETAAS	5.9 ng L ⁻¹	50	ตัวอย่างน้ำ
	5-Br-PADAP	PONPE 7.5	Methanol+0.1 M HNO ₃	ETAAS	0.2 ng L ⁻¹	22	ปัสสาวะและน้ำ
	APDC	Triton X-114	Ethanol	W-coil AAS	5 ng L ⁻¹	15	ปัสสาวะ
Cr	Acetylac etone	Triton X-100	Methanol+0.1 M HNO ₃	FAAS	0.32 ng mL ⁻¹	35	ตัวอย่างน้ำ
	TTA	Triton X-114	Methanol+0.125 M HCl	ETV-ICP-OES	0.22 ng mL ⁻¹	50	ตัวอย่างน้ำ
	PMBP	Triton X-114	0.1 M HNO ₃	ETAAS	21 ng L ⁻¹	42	ตัวอย่างน้ำ
Co	APDC	Triton X-114	Ethanol	TS-FF-AAS	2.1 ng mL ⁻¹	130	ตัวอย่างทางชีววิทยา
	PAN	Triton X-100	0.5% HNO ₃	ETAAS	0.003 ng mL ⁻¹	100	ตัวอย่างน้ำ
	-	PONPE 7.5	Metanol + 0.8 M HNO ₃	ETAAS	10 ng L ⁻¹	15	ตัวอย่างน้ำดื่ม
Cu	PTU	Triton X-114	Methanol + 0.5 M HNO ₃	FAAS	1.6 ng mL ⁻¹	30	ตัวอย่างทางสิ่งแวดล้อม
	Alizarin S	Triton X-114	Methanol + 0.1M HNO ₃	FAAS	1.07 ng mL ⁻¹	21	ตัวอย่างน้ำ
	Me-BDBD	Triton X-114	Methanol + 1.0 M HNO ₃	FAAS	1.5 ng mL ⁻¹	14	ตัวอย่างน้ำ
	Cupron	Triton X-114	Methanol + 0.1M HNO ₃	FAAS	0.04 ng mL ⁻¹	88	ตัวอย่างน้ำจากแม่น้ำและน้ำทะเล
	NDTT	Triton X-114	Methanol + 0.1M HNO ₃	FAAS	0.22 ng mL ⁻¹	22.4	ตัวอย่างน้ำ
	Me-BTABr	Triton X-114	Methanol + 0.1M HNO ₃	FAAS	1.08 ng mL ⁻¹	17	ตัวอย่างน้ำ

ตารางที่ 2 ตัวอย่างการประยุกต์ใช้วิธีการสกัดแบบคลาวด์พอยท์ในการหาปริมาณโลหะหนักชนิดต่าง ๆ โดยเทคนิคสเปกโทรเมตรี (Ojeda and Rojas, 2009) (ต่อ)

ชนิดโลหะ	สารคิเลต	ชนิดของสารลดแรงตึงผิว	รีเอเจนต์ที่ใช้เจือจางเฟสของสารลดแรงตึงผิว	เครื่องมือวิเคราะห์	ขีดจำกัดต่ำสุดในการวิเคราะห์ (Detection limit)	แฟกเตอร์ในการเพิ่มความเข้มข้น (Preconcentration factor, PF)	องค์ประกอบของสารตัวอย่าง
Pb	PMBP	Triton X-114	Methanol	FAAS	1.49 ng mL^{-1}	110	ตัวอย่างทางชีววิทยา และน้ำ
	Brilliant cresyl blue	Triton X-114	Methanol + 1 M HNO_3	FAAS	7.5 ng mL^{-1}	25	ตะกอนท้องน้ำและน้ำ
	5-Br-PADAP	Triton X-114	Methanol + 0.1M HNO_3	ETAAS	0.08 ng mL^{-1}	50	ตัวอย่างน้ำ
	Dithizon e	Triton X-114	Methanol + 0.1M HNO_3	ETAAS	0.089 ng mL^{-1}	19.1	ตัวอย่างน้ำ
Mn	Br-TAO	Triton X-114	Sulfuric acid	FAAS	0.5 ng mL^{-1}	14	ตัวอย่างอาหาร
	TAR	Triton X-114	Methanol + 1% HNO_3	FAAS	0.60 ng mL^{-1}	84	น้ำทิ้งจากโรงกลั่นปิโตรเลียม
	PMBP	Triton X-100	Methanol + 0.1M HNO_3	FAAS	1.45 ng mL^{-1}	20	ตัวอย่างน้ำ
	PAN	Triton X-114	Methanol + 0.1M HNO_3	FAAS	0.39 ng mL^{-1}	49.1	ตัวอย่างน้ำและนม
	PAN หรือ PAR	OP-7	น้ำกลั่น	FAAS	5.0 ng mL^{-1}	20	ตัวอย่างน้ำ
Hg	DDTP	Triton X-114	Methanol + 0.1M HNO_3	CVAAS	0.4 ng g^{-1}	10	ตัวอย่างทางชีววิทยา
	5-Br-PADAP	PONPE 7.5	Methanol + 0.1M HNO_3	ETAAS	0.01 ng mL^{-1}	22	ตัวอย่างทางชีววิทยา
	DDTC	Triton X-114	Methanol	HPLC-ICP-MS	$6 \text{ ng L}^{-1} \text{ Hg(II)}$	57 Hg(II)	ตัวอย่างทางชีววิทยา และน้ำ
Ni	PMBP	Triton X-100	Methanol + 0.1 M HNO_3	ETAAS	0.12 ng mL^{-1}	27	ตัวอย่างน้ำ
	Br-PADAP	Triton X-114	Methanol + 1% HNO_3	FAAS	0.2 ng mL^{-1}	74	น้ำทิ้งจากโรงกลั่นปิโตรเลียม
Ag	Dithizone	Triton X-114	-	FAAS	0.7 ng mL^{-1}	38	ตัวอย่างน้ำ
	No reagent	PONPE 7.5	Methanol: น้ำ 3:1	ETAAS	1.2 ng L^{-1}	60	ตัวอย่างน้ำ
	MBT	Triton X-114	Methanol + 0.1 M HNO_3	FAAS	2.2 ng mL^{-1}	46	ตัวอย่างน้ำ
	BMAA	Triton X-114	Methanol + 0.1 M HNO_3	FAAS	0.43 ng mL^{-1}	50	ตัวอย่างน้ำ
	DDTP	Triton X-114	-	ETAAS	7.8 ng L^{-1}	35	CRM



รูปที่ 5 ไดอะแกรมการเพิ่มความเข้มข้นแมงกานีสแบบออนไลน์โดยใช้วิธีการสกัดแบบคลาวด์พอยท์ S: ตัวอย่าง R: สารเคิลเลต Me-BTABr และสารลดแรงตึงผิว Triton X-114 E: ตัวชะ (Eluent) T: ตัวเชื่อมต่อ (confluence) B: อ่างควบคุมอุณหภูมิ L1=Sample loop L2: Reaction coil C: คอลัมน์ขนาดเล็ก (minicolumn) V1 และ V2: วาล์ว P1 และ P2: ปั๊มชนิดเพอร์ิสตาติค และ FAAS: Flame Atomic Absorption Spectrometry (Lemos and David, 2010)

นอกจากนี้ Gil et al. (2008) ได้เสนอวิธีการเพิ่มความเข้มข้นด้วยการสกัดแบบคลาวด์พอยท์เพื่อวิเคราะห์โคบอลต์ในตัวอย่างน้ำโดยใช้ knotted reactor ทำมาจากเทฟลอน เพื่อยึดเหนี่ยวเฟสของสารลดแรงตึงผิว ไดอะแกรมในการสกัดแสดงดังรูปที่ 6 โดยใช้สารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุ polyethylene glycolmono-p-nonylphenylester (PONPE 7.5) โดยปราศจากการเติมสารเคิลเลต เฟสของสารลดแรงตึงผิวจะถูกจับไว้บนผนังด้านในของ knotted reactor ในการชะทำได้โดยใช้เมทานอลในกรดไนตริกเข้มข้น 0.8 mol L^{-1} และทำการตรวจวัดด้วย ETAAS ให้ค่าปัจจัยเพิ่มความเข้มข้นเท่ากับ 15 ค่าขีดจำกัดต่ำสุดในการวิเคราะห์มีค่าเท่ากับ 10 ng L^{-1} และได้นำวิธีดังกล่าวไปประยุกต์ใช้กับตัวอย่างน้ำดื่มต่าง ๆ ได้ คณะผู้วิจัยกลุ่มเดียวกัน (Gil et al., 2010) ยังได้พัฒนาระบบโพลีอีนเจกชันอะนาไลซิสในการเพิ่มความเข้มข้นตะกั่วแบบออนไลน์โดยใช้วิธีการสกัดแบบคลาวด์พอยท์ แสดงดังรูปที่ 7 ในกรณีนี้จะไม่มีการใช้สารเคิลเลต โดยให้ตะกั่วทำปฏิกิริยากับสารลดแรงตึงผิว PONPE 7.5 ที่พีเอช 8.2 และยึดเหนี่ยวไว้ในคอลัมน์ขนาดเล็กที่บรรจุด้วยอนุภาคเทฟลอน จากนั้นจะทำการชะตะกั่วจากคอลัมน์โดยใช้สารละลายกรดไนตริกและตรวจวัดโดยเทคนิค

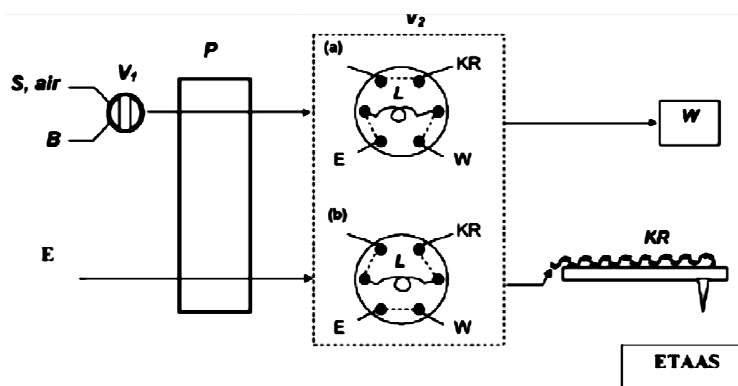
USN-ICP-OES จากวิธีการดังกล่าวสามารถเพิ่มความเข้มข้นได้ถึง 150 เท่า โดยใช้เวลาในการเพิ่มความเข้มข้น 3.30 นาที ให้ค่าขีดจำกัดต่ำสุดในการวิเคราะห์เท่ากับ $0.09 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ และนำเทคนิคที่พัฒนาได้ไปใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณตะกั่วในตัวอย่างน้ำดื่ม

การสกัดแบบคลาวด์พอยท์ในการวิเคราะห์สปีชีส์ (speciation) ของโลหะหนักบางชนิด

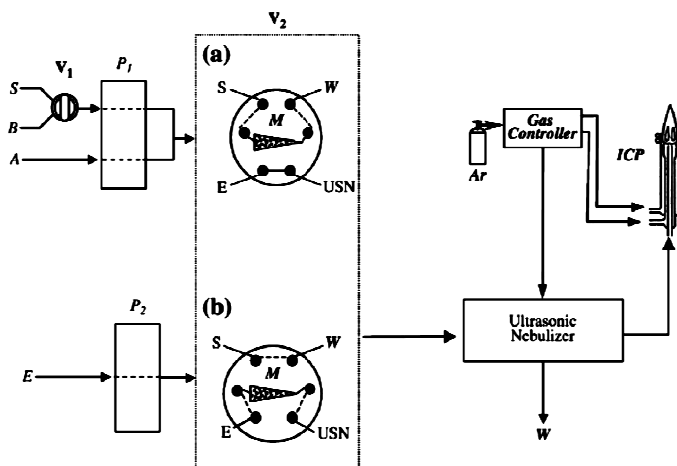
ลักษณะเด่นของการสกัดแบบคลาวด์พอยท์คือ สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์สปีชีส์ของโลหะหนักบางชนิดได้ ซึ่งสำคัญมากในทางเคมีวิเคราะห์ เนื่องจากความเป็นพิษของโลหะขึ้นอยู่กับเลขออกซิเดชันของโลหะชนิดนั้น ๆ เช่น Cr(VI) มีความเป็นพิษมากกว่า Cr(III) As(III) มีความเป็นพิษสูงกว่า As(V) พรอทอนิทรียในรูปของเมทิลเมอร์คิวรี (methyl mercury, CH_3Hg^+) มีความเป็นพิษมากกว่าพรอทอนิทรีย (Hg(II)) เป็นต้น ในการวิเคราะห์สปีชีส์ของโครเมียม ได้มีผู้เสนอวิธีวิเคราะห์โดยใช้สารเคิลเลตชนิดต่าง ๆ เช่น Kiran et al. (2008) ได้ใช้สารเคิลเลต bis-[2-hydroxy-1-naphthaldehyde] thiourea ในการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับ Cr(III) ที่พีเอช 8 และใช้

สารลดแรงตึงผิว Triton X-100 ปริมาณ Cr(VI) หาได้จากการหักลบปริมาณของ Cr(III) ออกจากปริมาณโครเมียมทั้งหมด (total chromium) โดยทำการรีดิวซ์ Cr(VI) ให้อยู่ในรูปของ Cr(III) ได้ทำการศึกษาผลของพีเอช ความเข้มข้นของสารคีเลต และสารลดแรงตึงผิวที่ใช้ รวมทั้งอุณหภูมิและเวลาในการทำปฏิกิริยา จากวิธีดังกล่าวสามารถนำไปใช้ในการวิเคราะห์สปีชีส์ของโครเมียมในตัวอย่างน้ำได้โดยเทคนิค FAAS โดยให้ค่าแฟกเตอร์ในการเพิ่มความเข้มข้น (preconcentration factor, PF) เท่ากับ 58 และค่าขีดจำกัดต่ำสุดในการวิเคราะห์เท่ากับ $0.18 \mu\text{g L}^{-1}$ นอกจากนี้ Matos et al. (2009) ได้เสนอวิธีการวิเคราะห์สปีชีส์ของโครเมียมในตัวอย่างน้ำจากแม่น้ำซึ่งมีการปนเปื้อนด้วยน้ำทิ้งจากการผลิตเครื่องหนัง โดยให้ Cr(III) เกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับสารคีเลต 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN) ที่พีเอช 7.7 และใช้สารลดแรงตึงผิว Triton X-114 ปริมาณ Cr(VI) ได้จากการลบปริมาณ Cr(III) ออกจากปริมาณโครเมียมทั้งหมด ซึ่งหาได้จากการรีดิวซ์ให้

อยู่ในรูป Cr(III) ด้วยกรดแอสคอบิก จากวิธีดังกล่าวพบว่าค่าปัจจัยเพิ่มความเข้มข้น (enrichment factor, EF) มีค่าเท่ากับ 48 ให้ค่าประสิทธิภาพในการสกัด 86% และค่าขีดจำกัดต่ำสุดในการวิเคราะห์เท่ากับ $0.7 \mu\text{g L}^{-1}$ โดยเทคนิค FAAS อีกทั้ง Zhu et al. (2005) ได้เสนอวิธีวิเคราะห์สปีชีส์ของโครเมียมในตัวอย่างน้ำโดยให้ Cr(VI) ทำปฏิกิริยากับ dibromophenyl-fluorone (Br-PF) โดยใช้สารลดแรงตึงผิว Triton X-100 ส่วน Cr(III) จะอยู่ในเฟสที่เป็นน้ำ ปริมาณ Cr(III) หาได้จากการหักลบปริมาณ Cr(VI) ออกจากปริมาณโครเมียมทั้งหมดซึ่งได้จากการวิเคราะห์โดยตรงด้วยเทคนิค ETAAS นอกจากนี้มีผู้เสนอการใช้สารคีเลต 2 ชนิดในการวิเคราะห์สปีชีส์โครเมียม โดยให้ Cr(III) เกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับ 8-hydroxyquinoline ในสภาวะที่เป็นกรด และ Cr(VI) เกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับ ammonium pyrrolidinedithiocarbamate (APDC) โดยการควบคุมพีเอชให้เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยา (Paleologos et al., 2000)



รูปที่ 6 ไดอะแกรมในการเพิ่มความเข้มข้นโคบอลต์ด้วยวิธีการสกัดแบบคลาวด์พอยท์แบบออนไลน์โดยใช้ Knotted reactor และตรวจวัดโดยเทคนิค ETAAS V1: วาล์วแบบสองทาง V2: วาล์วแบบหกทาง ตำแหน่ง (a) Load (b) Inject L: Eluent loop S: สารตัวอย่าง B: สารละลายบัฟเฟอร์ E: ตัวชะ P: ปัมป์ชนิดเพอร์ิสตาติค KR: Knotted reactor (Gil et al., 2008)



รูปที่ 7 โดอะแกรมในการเพิ่มความเข้มข้นตะกั่วแบบออนไลน์ด้วยวิธีการสกัดแบบคลาวด์พอยท์และตรวจวัดด้วยเทคนิค ICP-OES M: คอลัมน์ขนาดเล็กบรรจุด้วยเทพลอน P1 และ P2: ปัมป์ชนิดเพอริสตาลติค A: สารตัวอย่าง S: สารลดแรงตึงผิว E: ตัวชะ V1 และ V2: วาล์วตำแหน่ง a: Load และ ตำแหน่ง b: Inject (Gil et al., 2010)

ในการวิเคราะห์สปีชีส์ของสารหนูนั้น Shemirani et al. (2005) ได้เสนอวิธีวิเคราะห์ As(III) และ As(V) โดยให้ As(V) ทำปฏิกิริยากับโมลิบดีนัม กรดซัลฟูริก และใช้สารลดแรงตึงผิว Triton X-114 ที่อุณหภูมิ 55 °C ปริมาณสารหนูทั้งหมดหาได้จากการออกซิไดซ์ As(III) ให้อยู่ในรูป As(V) ด้วย KMnO_4 และปริมาณ As(III) หาได้จากผลต่างของความเข้มข้นระหว่างปริมาณสารหนูทั้งหมดและ As(V) ค่าปัจจัยเพิ่มความเข้มข้นมีค่าเท่ากับ 52.5 และขีดจำกัดต่ำสุดในการวิเคราะห์มีค่าเท่ากับ $0.01 \mu\text{g L}^{-1}$ ได้นำวิธีดังกล่าวไปวิเคราะห์สปีชีส์สารหนูในตัวอย่างน้ำประปา และหาปริมาณสารหนูทั้งหมดในตัวอย่างเส้นผมและเล็บได้

นอกจากนี้ยังมีผู้เสนอการนำวิธีการสกัดแบบคลาวด์พอยท์ใช้ในการวิเคราะห์สปีชีส์ของปรอทในรูปของ Hg(II) และเมทิลเมอร์คิวรี (CH_3Hg^+) ซึ่งใช้วิธีการสกัดแบบต่อเนื่อง (sequential cloud point extraction) โดยให้ Hg(II) เกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับไอโอดีนได้เป็น HgI_4^{2-} และให้ทำปฏิกิริยากับ methyl

green เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่มีส่วนที่ไม่ชอบน้ำ (hydrophobic ion-associated complex) จากนั้นทำการสกัดให้อยู่ในชั้นของสารลดแรงตึงผิวด้วย Triton X-114 และเจือจางด้วยสารละลายกรดไนตริกเข้มข้น 0.5 M ก่อนนำไปตรวจวัดด้วยเทคนิค ICP-OES ต่อไป ส่วนขั้นที่เป็นเฟสของสารละลายให้นำไปทำการสกัดต่อเพื่อหาปริมาณ CH_3Hg^+ โดยการเกิดปฏิกิริยากับสารคีเลต APDC และสกัดให้อยู่ในชั้นของเฟสสารลดแรงตึงผิวและนำไปวิเคราะห์หาปริมาณต่อไป จากเทคนิคดังกล่าวค่า EF Hg(II) และ CH_3Hg^+ มีค่าเท่ากับ 18.7 และ 10.3 ตามลำดับ และค่าขีดจำกัดต่ำสุดในการวิเคราะห์มีค่าเท่ากับ 56.3 ng L^{-1} สำหรับ Hg(II) และ 94.6 ng L^{-1} สำหรับ CH_3Hg^+ และได้้นำเทคนิคที่พัฒนาขึ้นไปใช้ในการวิเคราะห์สปีชีส์ของปรอทในตัวอย่างอาหารทะเลประเภทต่าง ๆ ซึ่งได้ผลสอดคล้องกับการวิเคราะห์สารมาตรฐานอ้างอิง

บทสรุป

วิธีการสกัดแบบคลาวด์พอยท์เป็นวิธีการเพิ่มความเข้มข้นสารตัวอย่างอีกวิธีหนึ่งที่น่าสนใจในการนำมาประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์โลหะหนักในตัวอย่างประเภทต่าง ๆ เมื่อเทียบกับเทคนิคการสกัดด้วยตัวทำละลายอินทรีย์แบบดั้งเดิม เนื่องจากให้ประสิทธิภาพในการเพิ่มความเข้มข้น และให้ประสิทธิภาพในการสกัดสูง ใช้ปริมาตรสารตัวอย่างในการสกัดน้อย ปริมาตรของสารลดแรงตึงผิวที่ใช้โดยทั่วไปน้อยกว่าวิธีการสกัดแบบ LLE 5-10 เท่า ใช้เวลาในการสกัดสารตัวอย่างน้อย สามารถทำการสกัดซ้ำได้หลายครั้ง ใช้สารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุซึ่งราคาไม่แพง และไม่เป็นพิษ นอกจากนี้ลดปริมาณการใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ที่มีผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมและสุขภาพของผู้วิเคราะห์ รวมไปถึงสามารถลดค่าใช้จ่ายในการกำจัดของเสียในการเตรียมตัวอย่างและการวิเคราะห์ลงได้อีกด้วย ซึ่งเป็นวิธีการเตรียมตัวอย่างที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม ในทางปฏิบัตินั้นการหาสภาวะที่เหมาะสมในการสกัดแบบ CPE ก่อนการวิเคราะห์ นับว่าเป็นส่วนที่สำคัญมาก เนื่องจากมีปัจจัยที่มีผลต่อการสกัดแบบคลาวด์พอยท์หลายปัจจัยด้วยกัน วิธีการสกัดแบบคลาวด์พอยท์ยังสามารถนำไปใช้ในการวิเคราะห์สปีชีส์ของโลหะหนักบางชนิดได้อีกด้วย เช่น โครเมียม สารหนู พรอท เหล็ก ซึ่งมีแนวโน้มในการนำไปใช้ในการวิเคราะห์สปีชีส์ของไอออนชนิดอื่น ๆ ได้ เช่น Se(IV)-Se(VI) และ Sb(III)-Sb(V) วิธีการสกัดแบบคลาวด์พอยท์สามารถทำได้สะดวกและรวดเร็วทั้งในแบบแบทช์ และแบบออนไลน์ ซึ่งในการสกัดแบบออนไลน์สามารถช่วยลดขั้นตอนการเตรียมตัวอย่าง และใช้เวลาน้อยกว่าแบบแบทช์มาก อีกทั้งยังใช้ปริมาณรีเอเจนต์ในการสกัดน้อยกว่ามาก ในปัจจุบันการนำระบบ FIA มา

ใช้ควบคู่กับการสกัดแบบ CPE ยิ่งทำให้การพัฒนาเทคนิคดังกล่าวกว้างขวางมากยิ่งขึ้น

เอกสารอ้างอิง

- Burguera, J. L. and Burguera, M. (2004). Analytical applications of organized assemblies for on-line spectrometric determinations: present and future. *Talanta* 64: 1099-1108.
- Ferrera, Z. S., Sanz C. P., Santana, C. M. and Rodriguez, J. J. S. (2004). The use of micellar systems in the extraction and pre-concentration of organic pollutants in environmental samples. *Trends in Anal. Chem.* 23(7): 469-479.
- Gil, R. A., Gasquez, J. A., Olsina, R., Martinez, L. D. and Cerutti, S. (2008). Cloud point extraction for cobalt preconcentration with on-line phase separation in a knotted reactor followed by ETAAS determination in drinking waters. *Talanta* 76: 669-673.
- Gil, R. A., Salonia, J. A., Gasquez, J. A., Olivieri, A. C., Olsina, R. and Martinez, L. D. (2010). Flow injection system for the on-line preconcentration of Pb by cloud point extraction coupled to USN-ICP OES. *Microchem. J.* 95: 306-310.
- Giokas, D. L., Eksperiandova, L. P., Blank, A. B. and Karayannis, M. I. (2004). Comparison and evaluation of cloud point extraction and low-temperature directed crystallization as preconcentration tools for the determination of trace elements in environmental samples. *Anal. Chim. Acta* 505: 51-58.
- Giokas, D. L. and Vlessidis, A. G. (2011). Synthetic membranes (vesicles) in inorganic ion

- analysis: A review. *Anal. Chim. Acta* 683: 156-169.
- Kiran, K., Kumar, K. S., Prasad, B., Suvarhan, K., Bubu, L. R. and Janardhanam, K. (2008). Speciation determination of chromim(III) and (VI) using preconcentration cloud point extraction with flame atomic absorption spectrometry (FAAS). *J. Harzard. Mater.* 150: 582-586.
- Kjellander, R., Claesson, P. M., Stenius, P. and Christensen, H. K. (1986). Direct measurement of temperature dependent interactions between non-ionic surfactant layers. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1.* 82: 2735-2746.
- Lemos, V. A. and David, G. T. (2010). An on-line cloud point extraction system for flame atomic absorption spectrometric determination of trace manganese in food samples. *Microchem. J.* 94: 42-47.
- Li, Y. and Hu, B. (2007). Sequential cloud point extraction for the speciation of mercury in seafood by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Spectrochim. Acta B.* 62: 1153-1160.
- Luconi, M. O., Silva, M. F., Olsina, R. and Fernandez, L. P. (2000). Cloud point extraction of lead in saliva via use of nonionic PONPE 7.5 without added chelating agents. *Talanta* 51: 123-129.
- Manzoori, J. L. and Bavili-Tabrizi A. (2002). Cloud point preconcentration and flame atomic absorption spectrometric determination of Cd and Pb in human hair. *Anal. Chim. Acta* 470: 215-221.
- Manzoori, J. L. and Karim-Nezhad, G. (2003). Sensitive and simple cloud point preconcentration flame atomic absorption spectrometry: Application to the determination of cobalt in urine samples. *Anal. Sci.* 19: 579-583.
- Matos, G. D., dos Reis, E. B., Costa, A. C. S. and Ferreira, S. L. C. (2009). Speciation of chromium in river water samples contaminated with leather effluents by flame atomic absorption spectrometry after separation /preconcentration by cloud point extraction. *Microchem. J.* 92: 135-139.
- Miura, J., Ishii, H., and Watanabe, H. (1976). Extraction and separation of nickel chelate of 1-(2-thiazolylazo)-2-naphthol in nonionic surfactant solution. *Bunseki Kagaku* 25: 808-809.
- Mukherjee, P., Padhan, S. K., Dash, S., Patel, S. and Mishra, B. K. (2011). Clouding behavior in surfactant systems. *Adv. Colloid Interface Sci.* 162: 59-79.
- Ojeda, C. B. and Rojas, F. S. (2009). Separation and preconcentration by a cloud point extraction procedure for determination of metals: an overview. *Anal. Bioanal. Chem.* 394: 759-782.
- Paleologos, E. K., Stalikas, C. D., Tzouwara-Karayanni, S. M., Pilidis, G. A. and Karayannis, M. I. (2000). Micelle mediated methodology for speciation of chromium by flame atomic absorption spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* 15: 287-291.
- Paeologos, E. K., Giokas, D. L. and Karayannis, M. I. (2005). Micelle-mediated separation and cloud point extraction. *Trends in Anal. Chem.* 24(5): 426-436.
- Pra Mauro, E. and Pelezetti, E. (1996). Surfactants in analytical chemistry. Applications of organized amphiphilic media vol XXXI. Elsevier, The Netherlands: Wilson & Wilson's. p.395.
- Rosen, M. J. (1987). Surfactants and interfacial phenomena. New York: Wiley.

- Shemirani, F., Bagdadi, M. and Ramezani, M. (2005). Preconcentration and determination of ultra trace amounts of arsenic(III) and arsenic(V) in tap water and total arsenic in biological samples by cloud point extraction and electrothermal atomic absorption spectrometry. *Talanta* 65: 882-887.
- Silva, M. F., Cerutti, E. S. and Martinez, L. D. (2006). Coupling cloud point extraction to instrumental detection systems for metal analysis. *Microchim Acta* 155: 349-364.
- Sombra, L., Luconi, M. O., Fernandez, L., Olsina, R. A., Silva, M. F. and Martinez, L. D. (2002). Assessment of trace aluminium content in parenteral solutions by combined cloud point preconcentration-flow injection inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *J. Pharm. Biomed. Anal.* 30: 1451-1458.
- Stalikas, C. D. (2002). Micelle-mediated extraction as a tool for separation and preconcentration in metal analysis. *Trends in Anal. Chem.* 21: 343-355.
- Tani, H., Kamidate, T. and Watanabe, H. (1997). Micelle-mediated extraction. *J. Chromatogr. A* 780: 229-241.
- Triton X-100. Available from: http://en.wikipedia.org/wiki/Triton_X-100 (Accessed 25 April 2011).
- Watanabe, H. and Tanaka, H. (1978) A non-ionic surfactant as a new solvent for liquid-liquid extraction of zinc(II) with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol. *Talanta*, 25: 585-589.
- Wuilloud, G. M., de Wuilloud, J. C. A., Wuilloud, R. G., Silva, M. F., Olsina, R.A. and Martinez, L. D. (2002). Cloud point extraction of vanadium in parenteral solutions using a nonionic surfactant (PONPE 5.0) and determination by flow injection-inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Talanta* 58: 619-627.
- Yazdi, A. S. (2011). Surfactant-based extraction methods. *Trends in Anal. Chem.* (in press).
- Zhu X., Hu, B., Jiang, Z. and Li, M. (2005). Cloud point extraction for speciation of chromium in water samples by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Water Research.* 39: 589-595.

