

ประกาศกระทรวงอุตสาหกรรม

ฉบับที่ ๔๕๔๘ (พ.ศ. ๒๕๕๖)

ออกตามความในพระราชบัญญัติมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม

พ.ศ. ๒๕๑๑

เรื่อง กำหนดมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม

ผลิตภัณฑ์เทคนิคทางไฟฟ้า - การหาระดับของสารควบคุม 6 ชนิด (ตะกั่ว,ปรอท, แคดเมียม, โครเมียมเฮกซะเวเลนซ์, โพลีโบรมิเนเตดไฟนิล, โพลีโบรมิเนเตดไดฟนิลอีเทอร์)

อาศัยอำนาจตามความในมาตรา ๑๕ แห่งพระราชบัญญัติมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม พ.ศ. ๒๕๑๑ รัฐมนตรีว่าการกระทรวงอุตสาหกรรมออกประกาศกำหนดมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม ผลิตภัณฑ์เทคนิคทางไฟฟ้า - การหาระดับของสารควบคุม 6 ชนิด (ตะกั่ว, ปรอท, แคดเมียม, โครเมียมเฮกซะเวเลนซ์, โพลีโบรมิเนเตดไฟนิล, โพลีโบรมิเนเตดไดฟนิลอีเทอร์) มาตรฐานเลขที่ มอก. 2388 - 2556 ไว้ดังมีรายการละเอียดต่อท้ายประกาศนี้

ทั้งนี้ ให้มีผลตั้งแต่วันประกาศในราชกิจจานุเบกษา เป็นต้นไป

ประกาศ ณ วันที่ ๒๖ เมษายน พ.ศ. ๒๕๕๖

ประเสริฐ บุญชัยสุข

รัฐมนตรีว่าการกระทรวงอุตสาหกรรม

มาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม
ผลิตภัณฑ์เทคนิคทางไฟฟ้า - การหาระดับของสารควบคุม 6 ชนิด (ตะกั่ว,ปรอท,
แคดเมียม,โครเมียมเฮกซะเวเลนซ์,พอลิโบรมิเนเตดไบฟีนิล,
พอลิโบรมิเนเตดไดฟีนิลอีเทอร์)

1. ขอบข่าย

มาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมนี้ระบุการหาระดับของตะกั่ว (Pb), ปรอท (Hg), แคดเมียม (Cd), โครเมียมเฮกซะเวเลนซ์ (Cr(VI)) ที่อยู่ในสารประกอบอินทรีย์และอินทรีย์ และสารหน่วงเปลวไฟ (flame retardant) ชนิดโบรมิเนต 2 กลุ่ม, พอลิโบรมิเนเตดไบฟีนิล (PBB) และพอลิโบรมิเนเตดไดฟีนิลอีเทอร์ (PBDE) ที่อยู่ในผลิตภัณฑ์เทคนิคทางไฟฟ้า

มาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมนี้อ้างถึงตัวอย่างในลักษณะที่เป็นสิ่งซึ่งนำมาผ่านกระบวนการและวัดค่าธรรมชาติของตัวอย่างและลักษณะที่ต้องการถูกกำหนดโดยหน่วยงาน (entity) ที่ดำเนินการทดสอบ และไม่ครอบคลุมโดยมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมนี้

หมายเหตุ 1 คำแนะนำเพิ่มเติมเกี่ยวกับการได้มาซึ่งตัวอย่างที่เป็นตัวแทนจากผลิตภัณฑ์อิเล็กทรอนิกส์สำเร็จรูปที่ถูกทดสอบหาระดับของสารควบคุมสามารถอ่านเพิ่มเติมจาก IEC/PAS 62596 สำหรับการแยกส่วนตัวอย่าง

ต้องสังเกตว่าการเลือกตัวอย่างอาจส่งผลกระทบต่อผลการทดสอบ

มาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมนี้ไม่ได้พิจารณาถึง

- บทนิยามของ “หน่วย” หรือ “วัสดุซึ่งเป็นเนื้อเดียวกัน” ที่เป็นตัวอย่าง
- ขั้นตอนดำเนินการถอดประกอบที่ใช้สำหรับการได้มาซึ่งตัวอย่าง
- ขั้นตอนดำเนินการประเมิน

หมายเหตุ 2 คำแนะนำเพิ่มเติมเกี่ยวกับขั้นตอนดำเนินการประเมินสามารถอ่านเพิ่มเติมจากข้อกำหนดคุณลักษณะทางเทคนิคของ IEC (IEC/TS 62476^[1]) ในอนาคต

2. เอกสารอ้างอิง

เอกสารอ้างอิงต่อไปนี้ใช้ร่วมกับมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมนี้

สำหรับเอกสารอ้างอิงซึ่งแสดงวันที่หรือวันเดือนปี ให้ใช้ฉบับที่อ้างอิงถึงเท่านั้น สำหรับเอกสารอ้างอิงซึ่งไม่แสดงวันที่หรือวันเดือนปี ให้ใช้เอกสารอ้างอิงฉบับล่าสุด (รวมถึงการปรับปรุงใดๆ)

ISO/IEC Guide 98:1995, ISO Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM)

ISO 3696, Water for analytical laboratory use – Specification and test methods

ISO 5961, Water quality – Determination of cadmium by atomic absorption spectrometry

¹ ตัวเลขในวงเล็บกำกับ อ้างถึงบรรณานุกรม

3. คำ บทนิยาม และคำย่อ

3.1 คำ และบทนิยาม

สำหรับจุดประสงค์ของเอกสารนี้ ให้นำคำและบทนิยามดังต่อไปนี้มาใช้

3.1.1 สารที่วิเคราะห์ (analyte)

สารที่ถูกวัดค่า

3.1.2 แคลิเบรนต์ (calibrant)

สารมาตรฐานการสอบเทียบ

สารในรูปของของแข็งหรือของเหลวซึ่งมีสารที่วิเคราะห์ที่สนใจซึ่งทราบค่าความเข้มข้นและมีความเสถียร ที่ถูกใช้เพื่อสร้างการตอบสนองของเครื่องมือ (เส้นการสอบเทียบ) เมื่อเทียบกับความเข้มข้นของสารที่วิเคราะห์

3.1.3 แบลงก์สอบเทียบ (calibration blank)

สารที่มีรูปแบบและองค์ประกอบเมทริกซ์เหมือนกันทุกประการกับแคลิเบรนต์ แต่ไม่มีสารที่วิเคราะห์

3.1.4 วัสดุอ้างอิงรับรอง (certified reference material)

CRM

วัสดุอ้างอิงที่มีใบรับรอง ซึ่งมีสมบัติหนึ่งหรือมากกว่าได้รับการรับรองโดยขั้นตอนดำเนินการซึ่งสร้างความสอบกลับได้จนถึงระดับความแม่นยำที่ได้ของหน่วยซึ่งสอดคล้องกับค่าสมบัติที่ถูกแสดง และค่าที่ได้รับการรับรองแต่ละค่าต้องมีค่าความไม่แน่นอนที่ระดับของความเชื่อมั่นที่ระบุ

[ISO Guide 30]^[2]

3.1.5 สารที่ถูกละลาย (digestate)

สารละลายที่ได้หลังกระบวนการการย่อยตัวอย่างเสร็จสิ้น

3.1.6 ชุดประกอบอิเล็กทรอนิกส์ (electronic assembly)

กลุ่มของส่วนประกอบ อย่างน้อยที่สุดสิ่งหนึ่งซึ่งเป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ แต่ละส่วนอาจถูกแทนที่โดยไม่ทำ ความเสียหายให้แก่ชุดประกอบ

ตัวอย่าง กลุ่มของส่วนประกอบที่ติดตั้งบนแผ่นวงจรพิมพ์

[IEC 60730 -1:1999, บทนิยาม H.2.5.9]^[3]

3.1.7 ส่วนประกอบอิเล็กทรอนิกส์ (electronic component)

อุปกรณ์ไฟฟ้าหรืออิเล็กทรอนิกส์ที่ไม่ต้องถอดประกอบโดยปราศจากการทำลายหรือทำให้การใช้งานตามแบบที่ ออกแบบไว้ด้อยลง บางครั้งถูกเรียกว่า ชิ้นส่วนอิเล็กทรอนิกส์ (electronic part) หรือส่วนของชิ้นส่วน (piece part) ตัวอย่าง ตัวต้านทาน ตัวเก็บประจุ ไดโอด วงจรรวม วงจรลูกผสม วงจรรวมใช้งานจำเพาะ ส่วนประกอบที่ได้จากการพัน และ รีเลย์

[IEC/TS 62239:2003]^[4]

3.1.8 อิเล็กทรอนิกส์ (electronics)

ชุดประกอบอิเล็กทรอนิกส์ และ/หรือส่วนประกอบอิเล็กทรอนิกส์ และ/หรือ หน่วยที่สามารถเปลี่ยนได้ในสนาม

3.1.9 หน่วยที่สามารถเปลี่ยนได้ในสนาม (field replaceable unit)

FRU

ชิ้นส่วน, ส่วนประกอบ หรือชุดประกอบย่อย ซึ่งถอดได้โดยง่าย (แยกโดยวิธีทางกล) โดยใช้เครื่องมือธรรมดา
หมายเหตุ “ถอดได้โดยง่าย” หมายความว่า การใช้เครื่องมือธรรมดาเพื่อทำหน้าที่ขึ้นเกลียวหรือปลด โดยปราศจากการทำลายหน่วยจนถึง
สภาพไม่ได้

[IEC Guide 114: 2005, บทนิยาม 3.7]^[5]

3.1.10 เมทริกซ์ (matrix)

วัสดุหรือสาร และรูปแบบหรือสถานะของวัสดุหรือสารนั้นมีสารที่วิเคราะห์แฝงหรือติดอยู่

3.1.11 ระบบการวัดที่มีพื้นฐานจากการเปรียบเทียบสมรรถนะ (performance-based measurement system)

PBMS

ชุดของกระบวนการที่มีการระบุถึงความจำเป็นในด้านข้อมูล ข้อบังคับ หรือข้อจำกัด ของโปรแกรมหรือโครงการ
ที่ใช้เป็นเกณฑ์สำหรับเลือกวิธีที่เหมาะสมที่จะทำให้เป็นไปตามความจำเป็นเหล่านั้นในลักษณะคุ้มค่า

หมายเหตุ เกณฑ์อาจถูกพิมพ์อยู่ในกฎระเบียบ เอกสารคำแนะนำทางเทคนิค, ใบอนุญาต, แผนงาน หรือใบสั่งให้ปฏิบัติตาม

3.1.12 วัสดุอ้างอิง (reference material)

วัสดุหรือสาร ที่มีค่าสมบัติหนึ่งหรือมากกว่าเป็นเนื้อเดียวกันเพียงพอ และจัดทำขึ้นเป็นอย่างดีเพื่อใช้สำหรับการ
สอบเทียบของเครื่องสำเร็จ การประเมินวิธีการวัด หรือสำหรับการกำหนดค่าให้แก่วัสดุต่างๆ

[ISO Guide 30, คัดแปลง]

3.2 คำย่อ

AAS	Atomic absorption spectrometry
ABS	Acrylonitrile butadiene styrene
AFS	Atomic fluorescence spectrometry
ASTM	American Society for Testing and Materials
BCR	Community Bureau of Reference (BCR : Bureau Communautaire de Référence)
BL	Below limit
BSA	N,O-bis(trimethylsilyl) acetamide
BSTFA	N,O-bis(trimethylsilyl)-trifluoroacetamide
CCC	Continuing calibration check standard
CCFL	Cold cathode fluorescent lamp
CFR	Code of Federal Regulations
CRM	Certified reference material
CV-AAS	Cold vapour atomic absorption spectrometry

พจน.2388-2556

CV-AFS	Cold vapour atomic fluorescence spectrometry
DBOFB	4,4'-dibromooctafluorobiphenyl
DIN	Deutsches Institut f.r Normung
DMDCS	Dimethyldichlorosilane in dichloromethane
EC	European Community
EDXRF	Energy dispersive X-ray fluorescence
EI	Electron ionization
EN	European norm
EPA	Environmental Protection Agency
EVAC	Ethylene vinyl acetate
FEP	Perfluoro (ethylene-propylene)
FP	Fundamental parameters
FRU	Field replaceable unit
GC	Gas chromatography
GC-MS	Gas chromatography – mass spectrometry
GLP	Good laboratory practice
HPLC-UV	High-performance liquid chromatography – ultraviolet
ICP-MS	Inductively coupled plasma mass spectrometry
ICP-OES	Inductively coupled plasma optical emission spectrometry
IS	Internal standard
IIS	International interlaboratory study
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
JIS	Japanese Industrial Standard
LN	Liquid nitrogen
LOD	Limit of detection
LOQ	Limit of quantification
MDL	Method detection limit
NIST	National Institute of Standards and Technology
NMIJ	National Metrology Institute of Japan
OctaBB	Octabromobiphenyl
OctaBDE	Octabromodiphenyl ether
OL	Over limit
PAS	Publicly Available Specification

PBB	Polybrominated biphenyl
PBDE	Polybrominated diphenyl ether
PBMS	Performance-based measurement system
PC	Polycarbonate
PE	Polyethylene
PE-HD	High-density polyethylene
PFA	Perfluoro alkoxyl alkane resin
PS-HI	High-impact polystyrene
PTFE	Polytetrafluoroethylene
PTV	Programmable temperature vaporization
PVC	Polyvinyl chloride
PWB	Printed wiring board
QA	Quality assurance
QC	Quality control
RH	Relative humidity
RSD	Relative standard deviation
SIM	Single (or “selected”) ion monitoring
SOP	Standard Operating Procedure
SRM	Standard reference material
TFM	Tetrafluoroethylene modified
US	United States
WC	Tungsten carbide
WDXRF	Wavelength dispersive X-ray fluorescence
XRF	X-ray fluorescence

4. วิธีทดสอบ - ภาพรวม

4.1 สาขาที่นำไปใช้

เนื้อหาของวิธีทดสอบเพื่อหาระดับของสารควบคุม สามารถแบ่งออกเป็น 2 ขั้นตอนสำคัญ

- วิธีทดสอบเชิงวิเคราะห์
- การนำไปใช้งานในห้องปฏิบัติการ

วิธีทดสอบเชิงวิเคราะห์ถูกพัฒนาและตรวจสอบความใช้ได้เพื่อทำให้มั่นใจถึงความเหมาะสมกับงาน

วิธีทดสอบเชิงวิเคราะห์ถูกแบ่งออกเป็น 5 ส่วนหลัก

- ภาพรวม
- เครื่องสำเนา/ปริ้นท์ และวัสดุต่างๆ
- รีเอเจนต์
- การเตรียมตัวอย่าง
- วิธีทดสอบ ซึ่งรวมถึง
 - การสอบเทียบ
 - สมรรถนะเครื่องมือ
 - การวิเคราะห์ตัวอย่าง
 - การคำนวณผลการวิเคราะห์
 - รายงานการทดสอบ
 - การควบคุมคุณภาพ

คำอธิบายของวิธีทดสอบแต่ละส่วน ปฏิบัติตามเค้าโครงนี้

มาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมนี้ไม่ครอบคลุมถึงการนำไปใช้งานในห้องปฏิบัติการ เพราะห้องปฏิบัติการสามารถที่จะใช้วิธีทดสอบที่อธิบายโดยใช้วิธีทดสอบและมาตรฐานที่ให้ไว้ในแหล่งอื่นๆ ขั้นตอนการนำไปใช้งานรวมถึงมาตรการการประกันคุณภาพที่เหมาะสม และโพรโทคอล (protocol) การตรวจสอบความใช้ได้ที่ระบุนสมรรถนะของวิธีวิเคราะห์ให้เป็นเอกสารโดยใช้เครื่องมือในห้องปฏิบัติการ ระบบการประกันคุณภาพ เช่น วิธีปฏิบัติที่ดีของห้องปฏิบัติการ (Good Laboratory Practice: GLP) และ/หรือการรับรองระบบระหว่างประเทศหรือแห่งชาติที่คล้ายกัน (ตัวอย่างเช่น ISO 17025) ได้รับการส่งเสริมเป็นอย่างยิ่ง

4.2 ตัวอย่าง

มาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมนี้อ้างถึงตัวอย่างในลักษณะที่เป็นสิ่งซึ่งนำมาผ่านกระบวนการและวัดค่าตามวิธีทดสอบที่จะหาระดับของสารควบคุม ตัวอย่างอาจเป็นพอลิเมอร์ โลหะ หรืออิเล็กทรอนิกส์ ตัวอย่างจะเป็นอะไรหรือจะได้ตัวอย่างมาอย่างไร ต้องถูกกำหนดโดยเอกสารอ้างอิงโดยหน่วยงานที่ดำเนินการตามวิธีทดสอบ

หมายเหตุ หน่วยงานอาจเป็นองค์กรที่กำลังดูแลหรือองค์กรที่ดำเนินการ ในทางปฏิบัติ ผู้ร้องขอและผู้วิเคราะห์จะตกลงกันเกี่ยวกับตัวอย่างที่จะใช้

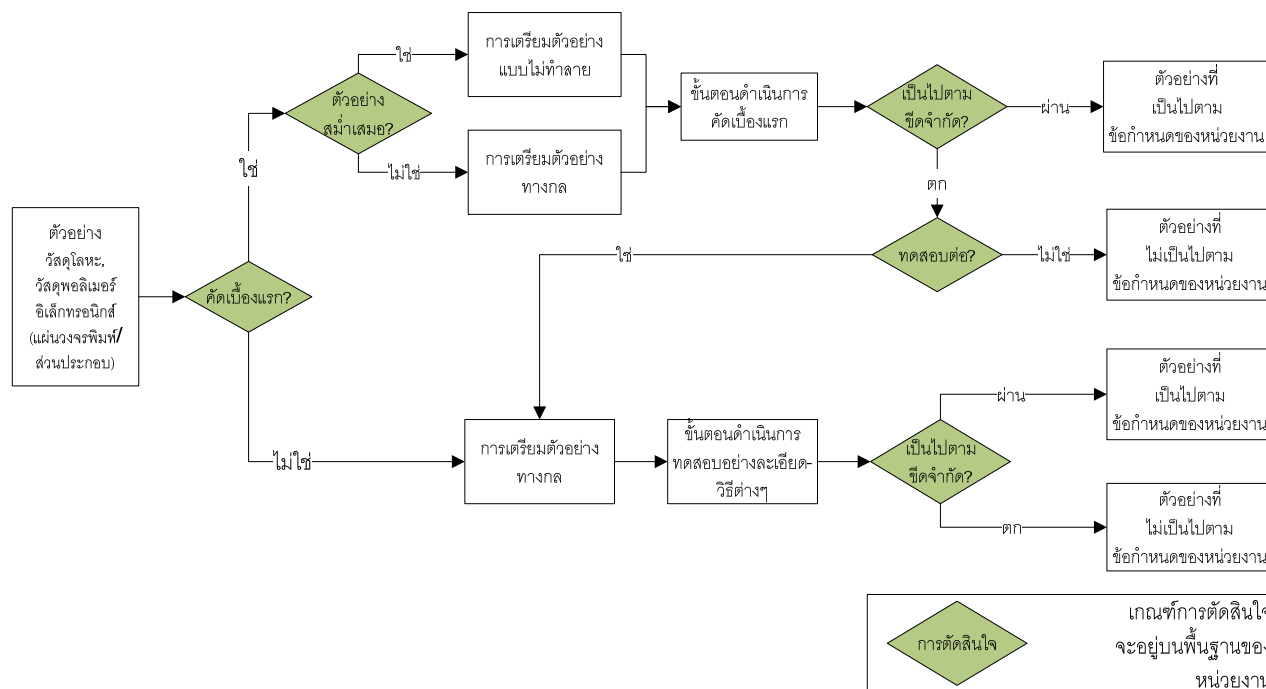
หน่วยงานอาจจะตัดสินใจที่จะเตรียมตัวอย่างที่เป็นวัสดุซึ่งเป็นเนื้อเดียวกัน สำหรับตัวอย่างชนิดนี้ วิธีทดสอบที่ใช้กับโลหะหรือพอลิเมอร์จะเหมาะสมเป็นพิเศษ

หน่วยงานอาจจะตัดสินใจที่จะเตรียมตัวอย่างซึ่งเป็นส่วนประกอบอิเล็กทรอนิกส์ ชุดประกอบอิเล็กทรอนิกส์ หรือหน่วยที่สามารถเปลี่ยนได้ในสนาม (FRU) สำหรับตัวอย่างชนิดนี้ วิธีทดสอบที่ใช้กับอิเล็กทรอนิกส์จะเหมาะสมเป็นพิเศษ

วิธีที่จะให้ได้ตัวอย่างมาอยู่นอกขอบข่ายของมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมนี้ กำหนดเพิ่มเติมเกี่ยวกับการแยกส่วนตัวอย่างสามารถอ่านเพิ่มเติมได้จาก IEC/PAS 62596

4.3 วิธีทดสอบ - แผนภูมิการไหล

รูปที่ 1 แสดงแผนภูมิการไหลของวิธีทดสอบที่จะหาระดับของสารควบคุมในผลิตภัณฑ์เทคนิคทางไฟฟ้า



รูปที่ 1 แผนภูมิการไหลของวิธีทดสอบ

หลังจากการได้มาซึ่งตัวอย่าง ซึ่งอาจเป็นพอลิเมอร์ โลหะ หรืออิเล็กทรอนิกส์ (เช่น ในรูปแบบของส่วนประกอบอิเล็กทรอนิกส์, ชุดประกอบอิเล็กทรอนิกส์ หรือ FRU) ให้ตัดสินใจว่าจะใช้ขั้นตอนดำเนินการการคัดเบื้องต้นหรือขั้นตอนดำเนินการทดสอบอย่างละเอียด โดยใช้วิธีทดสอบที่หลากหลาย

ขั้นตอนดำเนินการการคัดเบื้องต้นอาจจะดำเนินการอย่างใดอย่างหนึ่งโดยการวัดค่าตัวอย่างโดยตรง (การเตรียมตัวอย่างแบบไม่ทำลาย) หรือโดยทำลายตัวอย่างเพื่อที่จะทำให้เกิดความสม่ำเสมอ (การเตรียมตัวอย่างทางกล) การตัดสินใจนี้ต้องทำโดยการพิจารณาความสม่ำเสมอของตัวอย่าง การคัดเบื้องต้นตัวอย่างที่เป็นตัวแทนของวัสดุที่มีความสม่ำเสมอหลายๆชนิด เช่น พอลิเมอร์ โลหะเนื้อ แก้ว อาจเตรียมตัวอย่างแบบไม่ทำลาย ในขณะที่ตัวอย่างอื่นๆที่มีความซับซ้อนมากกว่า เช่น FRU การเตรียมตัวอย่างทางกลอาจจะเหมาะสม การเตรียมตัวอย่างทางกลสำหรับขั้นตอนดำเนินการคัดเบื้องต้นและการทดสอบอย่างละเอียด เป็นวิธีการอย่างเดียวกัน ขั้นตอนดำเนินการสำหรับการเตรียมตัวอย่างทางกลอธิบายไว้ในข้อ 5

ตัวอย่างถูกคัดเบื้องต้นโดยใช้ XRF สเปกโตรมิเตอร์ใดๆ เช่น สเปกโตรมิเตอร์ EDXRF (เอกซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์กระจายตามพลังงาน) หรือ WDXRF (เอกซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์กระจายตามความยาวคลื่น) ตามที่บรรยายสมรรถภาพไว้ในข้อ 6 ขั้นตอนดำเนินการการคัดเบื้องต้นต้องปฏิบัติตามได้ภาวะควบคุม ถึงแม้ว่าเทคนิคการวิเคราะห์ XRF จะมีข้อดีทางด้านความเร็วและประสิทธิภาพทางด้านทรัพยากร โดยเฉพาะอย่างยิ่งตรงกับความต้องการของอุตสาหกรรมเทคนิคทางไฟฟ้า แต่เทคนิคนี้มีข้อจำกัดเกี่ยวกับการใช้และการนำผลวิเคราะห์ไปใช้

ขั้นตอนดำเนินการทดสอบอย่างละเอียดดำเนินการได้หลังจากการเตรียมตัวอย่างทางกลโดยใช้วิธีทดสอบที่หลากหลายซึ่งได้จัดทำขึ้นให้เหมาะสมกับสารควบคุมและตัวอย่าง ซึ่งอาจเป็นพอลิเมอร์ โลหะ หรืออิเล็กทรอนิกส์ ตารางที่ 1 แสดงภาพรวมของวิธีการทดสอบอย่างละเอียด ซึ่งได้บรรยายรายละเอียดในข้อ 7 ถึงข้อ 10 และในภาคผนวก ก, ภาคผนวก ข, และภาคผนวก ค. จุดประสงค์ของการใช้วิธีการทดสอบอย่างละเอียดอย่างหนึ่งอย่างใดเพื่อให้แน่ใจว่าผลทดสอบมีความแม่นยำที่สุดเท่าที่เป็นไปได้ ถึงแม้ว่าต้องใช้ทรัพยากรที่มากกว่าในการดำเนินการ

ตารางที่ 1 ภาพรวมของขั้นตอนดำเนินการทดสอบอย่างละเอียด

ขั้น	สาร	พอลิเมอร์	โลหะ	อิเล็กทรอนิกส์ (PWB/ส่วนประกอบ)
การเตรียมตัวอย่างทางกล (ดูข้อ 5)		การวัดโดยตรง การบด	การวัดโดยตรง การเจีย	การบด
การเตรียมตัวอย่างทางเคมี		การย่อยด้วยไมโครเวฟ การย่อยด้วยกรด การเผาเป็นเถ้าแห้ง การสกัดด้วยตัวทำละลาย	การย่อยด้วยไมโครเวฟ การย่อยด้วยกรด	การย่อยด้วยไมโครเวฟ การย่อยด้วยกรด การแยกด้วยตัวทำละลาย
เทคนิคการวิเคราะห์ (รวมถึงส่วนที่เพิ่มของข้อผิดพลาดที่พบตามปกติ)	PBB/PBDE	GC-MS (ดูภาคผนวก ก.)	ไม่เข้าข่าย (NA)	GC-MS (ดูภาคผนวก ก.)
	Cr(VI)	การย่อยด้วยแอลคาไลน์ / วิเคราะห์สี (ดูภาคผนวก ก.)	ขั้นตอนดำเนินการทดสอบแบบสปอต/ ขั้นตอนดำเนินการโดยการสกัดด้วยน้ำเดือด (ดูภาคผนวก ข.)	การย่อยด้วยแอลคาไลน์ / วิเคราะห์สี (ดูภาคผนวก ก.)
	Hg	CV-AAS, CV-AFS, ICP-OES, ICP-MS (ดูข้อ 7)		
	Pb/Cd	ICP-OES, ICP-MS, AAS (ดูข้อ 8)	ICP-OES ICP-MS, AAS (ดูข้อ 9)	ICP-OES, ICP-MS, AAS (ดูข้อ 10)

หลังขั้นตอนดำเนินการทดสอบอย่างละเอียด ต้องตัดสินใจว่าตัวอย่างเป็นไปตามขีดจำกัดบนพื้นฐานของเกณฑ์ของสารควบคุมตามที่หน่วยงานกำหนดหรือไม่

4.4 การปรับให้เหมาะสมกับเมทริกซ์

วิธีทดสอบสำหรับสารควบคุมซึ่งมีระดับค่อนข้างต่ำในธาตุหรือสารประกอบทางเคมีอื่นๆที่มีความเข้มข้นค่อนข้างสูง หรือที่เป็นองค์ประกอบหลักของตัวอย่าง ส่วนใหญ่เป็นวิธีการทดสอบที่ขึ้นอยู่กับเมทริกซ์หรือวัสดุ ดังนั้นวิธีทดสอบต้องปรับตามวัสดุต่างๆที่ถูกทดสอบ ไม่ว่าโดยการใช้เบลงก์ที่เหมาะสมและสารมาตรฐานการสอบเทียบที่ได้รับการปรับเมทริกซ์ หรือโดยขั้นการเตรียมซึ่งแยกสารที่วิเคราะห์ออกจากเมทริกซ์หลักหรือวัสดุที่

สารนั้นติดอยู่ ชนิดวัสดุหลัก (หรือเมทริกซ์) ในบริษัทอเล็กทรอนิกส์คือพอลิเมอร์ (พอลิเมอร์ที่ใช้งานทางเทคนิคส่วนมากประกอบด้วยสารเติมแต่ง และบางครั้งมีการเคลือบผิว) โลหะหรือโลหะเจือ (อาจถูกเคลือบผิว) และอเล็กทรอนิกส์

4.5 จิตจำกัดของการตรวจหา (LOD) และจิตจำกัดเชิงปริมาณ (LOQ)

ในรูปแบบที่ง่ายที่สุด LOD หรือ MDL โดยทั่วไปคือปริมาณหรือความเข้มข้นที่ต่ำที่สุดของสารที่วิเคราะห์ในตัวอย่างทดสอบซึ่งสามารถแสดงให้เห็นความแตกต่างได้จากศูนย์ อย่างเชื่อถือได้สำหรับระบบการวัดที่ระบุไว้

จิตจำกัดการตรวจหาของเครื่องมือ (IDL) คือความสามารถของเครื่องมือที่จะทำให้เห็นความแตกต่างของความเข้มข้นต่ำของสารที่วิเคราะห์จาก “ศูนย์” ในเบลตจ์หรือสารละลายมาตรฐาน และมักใช้โดยผู้ผลิตที่จะแสดงความสามารถในการวัดของระบบ (เช่น อะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโตรมิเตอร์) ในขณะที่จิตจำกัดการตรวจหาของเครื่องมือมีประโยชน์ แต่บ่อยครั้งที่จิตจำกัดนี้จะต่ำกว่า LOD ซึ่งเป็นจิตจำกัดของกระบวนการวัดของวิธีการวิเคราะห์ทั้งหมด

จิตจำกัดของการตรวจหาด้วยวิธีวิเคราะห์ที่สมบูรณ์ส่วนใหญ่กำหนดขึ้นโดยการทดลองที่เหมาะสมโดยทำการวัดซ้ำแบบเดิมที่เป็นอิสระกันหลายครั้งกับเมทริกซ์ที่มีการเติมตัวอย่างที่ระดับความเข้มข้นต่ำ (เช่น พลาสติก) ที่ถูกดำเนินการด้วยขั้นตอนดำเนินการทดสอบทั้งหมด รวมทั้งการย่อยตัวอย่างหรือการสกัด โดยการทำซ้ำแบบเดิมอย่างน้อย 6 ครั้ง ที่ความเข้มข้นวิเคราะห์ 3 ถึง 5 เท่าของจิตจำกัดของการตรวจหาด้วยวิธีคาดคะเน จิตจำกัดของการตรวจหาวิธีสมบูรณ์สำหรับขั้นตอนดำเนินการทดสอบทั้งหมดถูกหาโดยคูณส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานของการซ้ำแบบเดิมด้วยตัวประกอบที่เหมาะสม IUPAC แนะนำตัวประกอบเป็น 3 สำหรับการซ้ำแบบเดิม 6 ครั้ง ในขณะที่ US EPA ใช้ช่วงความเชื่อมั่นข้างเดียวที่มีตัวคูณเท่ากับค่า Student's t ที่ถูกเลือกจากจำนวนซ้ำแบบเดิมและระดับความเชื่อมั่น (คือ $t = 3.36$ สำหรับการซ้ำ 6 ครั้ง ที่ระดับความเชื่อมั่น 99 %)

จิตจำกัดเชิงปริมาณหรือจิตจำกัดเชิงปริมาณคาดคะเนสำหรับระบบการวัดที่กำหนดให้ ถูกอธิบายในลักษณะที่เป็นค่าความเข้มข้นต่ำที่สุดที่สามารถหาได้อย่างน่าเชื่อถือภายในจิตจำกัดที่ระบุหรือจิตจำกัดความเที่ยงที่ยอมรับได้ในระหว่างภาวะการทำงานของห้องปฏิบัติการที่ทำเป็นประจำ จิตจำกัดความเที่ยงที่ยอมรับได้มักกำหนดไว้เป็น 10 % เทียบกับส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน หรือแสดงอย่างง่ายเป็นตัวคูณคงที่ (2 ถึง 10) ของวิธีจิตจำกัดของการตรวจหา

4.6 รายงานการทดสอบ

งานที่ดำเนินการโดยห้องปฏิบัติการทดสอบต้องครอบคลุมโดยรายงานที่แสดงผลทดสอบและข้อมูลอื่นๆที่เกี่ยวข้อง อย่างถูกต้อง ชัดเจน และไม่คลุมเครือ รายงานการทดสอบแต่ละรายงานอย่างน้อยต้องรวมถึงข้อมูลดังต่อไปนี้

- 1) ชื่อ ที่อยู่ และที่ตั้ง ของห้องปฏิบัติการใดๆที่เกี่ยวข้องกับการวิเคราะห์ และชื่อของผู้ปฏิบัติการ
- 2) วันที่ของการรับตัวอย่าง และวันที่ดำเนินการทดสอบ

- 3) การระบุเอกลักษณ์ของรายงาน (เช่น หมายเลขลำดับ) และของแต่ละหน้า รวมถึงจำนวนหน้าทั้งหมดของรายงาน
- 4) คำอธิบาย และการระบุตัวอย่าง รวมถึงคำอธิบายการถอดประกอบของผลิตภัณฑ์ใดๆ ที่ปฏิบัติเพื่อให้ได้มาซึ่งตัวอย่างทดสอบ
- 5) การอ้างอิงใดๆมายังมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมนี้ วิธีที่ใช้ หรือวิธีที่มีพื้นฐานจากการเปรียบเทียบสมรรถนะที่เทียบเท่า (รวมถึงวิธีการย่อยตัวอย่าง และเครื่องวิเคราะห์)
- 6) LOD หรือ LOQ
- 7) ผลการทดสอบของตัวอย่าง แสดงในหน่วยมิลลิกรัมต่อกิโลกรัม (mg/kg)
- 8) รายละเอียดใดๆที่ไม่ได้ระบุไว้ในมาตรฐานนี้ซึ่งเป็นทางเลือก และปัจจัยอื่นๆที่อาจมีผลกระทบต่อผลการทดสอบ ความเบี่ยงเบนจากขั้นตอนดำเนินการทดสอบที่ได้มีการตกลงหรืออย่างอื่นให้ระบุไว้ด้วย

ต้องมีผลของการทดสอบที่เกี่ยวกับการควบคุมคุณภาพทั้งหมด เช่น ผลจากแบล็กของวิธีทดสอบ เมทริกซ์สไปก์ (matrix spike) ฯลฯ และรายการของวัสดุอ้างอิงที่ใช้ และแหล่งกำเนิด เมื่อมีการร้องขอ

การแก้ไขหรือการเพิ่มเติมรายงานการทดสอบหลังจากการออกรายงานต้องทำเป็นเอกสารเพิ่มเติมที่มีการระบุอย่างเหมาะสม เช่น “การแก้ไข/การเพิ่มเติม รายงานการทดสอบหมายเลขลำดับ XXX” หรือตามที่ระบุไว้อื่นๆ และต้องเป็นไปตามข้อกำหนดที่เกี่ยวข้องของข้อ 4.2 ถึงข้อ 4.6

4.7 วิธีทดสอบทางเลือก

วิธีทดสอบ วิธีการย่อย หรือเทคนิคเกี่ยวกับการวิเคราะห์ ที่เป็นทางเลือก อาจนำมาใช้เมื่อประสิทธิผลของสมรรถนะได้รับการตรวจสอบความใช้ได้ตามเกณฑ์ PBMS ที่อ้างอิงในข้อกำหนดควบคุมคุณภาพของวิธีทดสอบ ความเบี่ยงเบนใดๆจากวิธีทดสอบที่อธิบายไว้ต้องได้รับการประเมินและจัดทำเป็นเอกสารไว้ในรายงานการทดสอบ

5. การเตรียมตัวอย่างทางกล

5.1 ภาพรวม

5.1.1 สาขาที่นำไปใช้

หัวข้อนี้บรรยายเทคนิคสำหรับการลดขนาดโดยวิธีทางกลของผลิตภัณฑ์เทคนิคทางไฟฟ้า หน่วยย่อย หรือส่วนที่มาจากผลิตภัณฑ์นั้นก่อนการวิเคราะห์สารควบคุม หัวข้อวิธีทดสอบในมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมนี้มีข้อกำหนดสำหรับการจัดการและการเตรียมตัวอย่างในสถานะจำเพาะ หัวข้อนี้ให้คำแนะนำทั่วไปเกี่ยวกับกระบวนการคัดเลือกส่วนของตัวอย่าง ผู้ใช้อาจเลือกใช้วิธีใดวิธีหนึ่งหรือมากกว่าตามที่บรรยายในข้อนี้เพื่อใช้ในการเตรียมตัวอย่างที่จะส่งทดสอบ การเลือกเทคนิคที่เหมาะสมขึ้นอยู่กับขนาดอนุภาคที่ต้องการสำหรับวิธีทดสอบที่นำมาใช้ การเตรียมตัวอย่างทางกลวิธีอื่นสามารถใช้ได้หากได้ขนาดอนุภาคของตัวอย่างที่ต้องการโดยปราศจากการปนเปื้อนหรือก่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของสารควบคุม

5.1.2 การประกันคุณภาพ

การเลือกบริษัทและขั้นตอนการทำความสะอาดที่เหมาะสมเป็นสิ่งสำคัญ เนื่องจากมีความเสี่ยงของความเอนเอียงเกี่ยวกับการวิเคราะห์ซึ่งเป็นผลจากการปนเปื้อน การระเหยขององค์ประกอบที่ระเหยง่าย (เช่นการระเหยเนื่องจากความร้อน) หรือจากการสูญหายของวัสดุโดยการฟุ้งกระจาย

การปนเปื้อนอาจมีสาเหตุจากเครื่องบดหรือเจีย และอุปกรณ์ประกอบใดๆที่สัมผัสตัวอย่าง สำหรับเครื่องบดหรือเจียที่ใช้ ต้องทราบว่าวัสดุใดสามารถหลุดออกมาปนเปื้อนตัวอย่างที่วิเคราะห์ เช่น โคบอลต์ (Co) และทังสเตน (W) สามารถหลุดออกมาจากเครื่องที่ทำด้วยทังสเตนคาร์ไบด์ (WC) ในขณะที่โครเมียม (Cr), นิกเกิล (Ni), โมลิบดีนัม (Mo) และวานาเดียม (V) สามารถหลุดออกมาจากเครื่องที่ทำด้วยเหล็กกล้าไร้สนิม

ห้องปฏิบัติการต้องทำการทดลองเพื่อแสดงว่ากระบวนการทางกลไม่ส่งผลในการปนเปื้อนหรือการสูญหายของปริมาณที่สามารถตรวจสอบได้ของสารควบคุม ห้องปฏิบัติการต้องทำการทดลองเพื่อแสดงว่าขั้นตอนดำเนินการที่ใช้สำหรับทำความสะอาดบริษัททางกลมีการป้องกันการปนเปื้อนของตัวอย่างจากสารควบคุมในตัวอย่างก่อนหน้านี้

การประกันคุณภาพอาจแสดงได้โดยการเตรียมและการวิเคราะห์วัสดุอ้างอิงที่ได้รับการรับรอง และเบลนก์ ก่อนหรือหลังการเตรียมวัสดุที่ทราบว่ามีสารควบคุมอยู่ในระดับที่มีนัยสำคัญ การใช้วัสดุอ้างอิงที่ได้รับการรับรองไม่ใช่สิ่งบังคับ วัสดุที่ใช้ต้องมีสารควบคุมที่ทราบปริมาณเพื่อพิจารณาว่ากระบวนการทางกล เช่น การเจีย/การบด/การกัด/การตัด ไม่ทำให้เกิดการปนเปื้อนหรือการสูญหายของสารควบคุม ประสิทธิภาพของขั้นตอนดำเนินการเตรียมตัวอย่างทางกลสามารถเฝ้าติดตามอย่างต่อเนื่องโดยการปฏิบัติการควบคุมคุณภาพ รวมถึงการใช้เมทริกซ์สไปก์ หรือตัวอย่างควบคุม

5.2 เครื่องสำเร็จ บริษัท และวัสดุ

เครื่องสำเร็จ บริษัท และวัสดุ มีดังนี้

- ก) เครื่องบดหยาบหรือเครื่องตัด ที่มีตะแกรงเหล็กกล้าไร้สนิมที่ส่วนล่าง ขนาด 4 mm และ 1 mm หรือที่คล้ายกัน
- ข) เครื่องบดแบบหนีศูนย์กลาง (centrifugal mill) ที่มีตะแกรงเหล็กเคลือบทังสเตนคาร์ไบด์ (WC) หนา 25 μm และมีโรเตอร์เคลือบทังสเตนคาร์ไบด์แบบ 6 แฉก (fold) (สำหรับวัสดุพลาสติกที่สม่ำเสมอ ตะแกรงเหล็ก 1 mm ถือว่าเหมาะสม) เพื่อที่จะหลีกเลี่ยงความเสี่ยงของสารปนเปื้อนที่เข้ามาระหว่างการบด ต้องใช้ตะแกรงไทเทเนียมขนาด 1 mm และโรเตอร์ตะแกรงเหล็ก/ไทเทเนียม
- ค) เครื่องบดกระแทกแบบภาวะเย็นขวยิ่ง (cryogenic) ไม่มีใบมีด เช่น “Freezer” ที่มีถังบรรจุไนโตรเจนเหลว (LN_2) ในตัว ตัวถังหุ้มฉนวน ตัวควบคุมความเร็ว เครื่องตั้งเวลาที่โปรแกรมได้ และอินเตอร์ล็อกนิรภัย
- ง) เครื่องผสมให้เป็นเนื้อเดียวกัน (เช่น เครื่องปั่นผสม)
- จ) เครื่องชั่งวิเคราะห์ที่มีความสามารถชั่งได้ละเอียดถึง 0.0001 g
- ฉ) แปรงขนาดต่างๆ
- ช) กระดาษ

ซ) กรรไกร เครื่องตัดแผ่นหนา

ณ) ปีกเกอร์แก้ว

ญ) LN_2

หมายเหตุ ในโตรเจนเหลวระเหยง่ายมาก และสามารถทำให้เกิดการขาดออกซิเจนในพื้นที่ใช้งาน โดยเฉพาะอย่างยิ่งถ้าเป็นพื้นที่ปิด ห้องปฏิบัติการมีหน้าที่ในการตรวจสอบให้มีการปฏิบัติตามขั้นตอนด้านความปลอดภัยอย่างเหมาะสม และมีการใช้เครื่องป้องกันในระหว่างการบำบัดแบบภาวะเย็นยิ่งยวด

ฎ) กรวยสำหรับผง

ฏ) ถุงมือ

ฐ) แวนดานิรภัย

ฑ) ที่รองรับพอลิเอทิลีน สำหรับใช้กับ LN_2

5.3 ขั้นตอนดำเนินการ

5.3.1 การตัดด้วยมือ

การตัดด้วยมือเหมาะสมสำหรับการตัดหยาบ และการเตรียมตัวอย่างสำหรับการลดขนาดในขั้นตอนต่อไป ขนาดตัวอย่างใหญ่สุดที่แนะนำได้แสดงไว้ในรายการข้างล่างนี้ แต่จะขึ้นอยู่กับข้อกำหนดคุณลักษณะของเครื่องที่ใช้ในกระบวนการเตรียมตัวอย่างต่อไป

ก) อิเล็กทรอนิกส์ : ตัดตัวอย่างให้มีขนาด $40 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$ โดยใช้เครื่องตัดแผ่นหนา (ข้อ 5.2.ซ)

ข) โลหะแผ่น : ตัดตัวอย่างให้มีขนาด $40 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$ โดยใช้เครื่องตัดแผ่นหนา (ข้อ 5.2.ซ)

ค) พอลิเมอร์ : ตัดตัวอย่างให้มีขนาด $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ โดยใช้เครื่องตัดแผ่นหนา หรือกรรไกร (ข้อ 5.2.ซ) สำหรับพอลิเมอร์ฟอสล์ ต้องตัดออกเป็นชิ้นเล็กๆด้วยเครื่องตัด (ข้อ 5.2.ซ)

5.3.2 การเจีย/การบด หยาบ

การเจีย/การบด หยาบ เหมาะสำหรับการลดขนาดตัวอย่างลงให้มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 1 mm ถ้าจำเป็นให้ทำตัวอย่างให้เย็นลงด้วย LN_2 (ข้อ 5.2.ญ) สำหรับตัวอย่างอินทรีย์ แนะนำให้บำบัดแบบภาวะเย็นยิ่งยวด ตัวอย่างของการเตรียมแบบภาวะเย็นยิ่งยวด คือการใส่ตัวอย่างลงในที่รองรับพอลิเอทิลีน (ข้อ 5.2.ฑ) เพื่อให้เย็นด้วย LN_2 (ข้อ 5.2.ญ) และรอจนกระทั่ง LN_2 (ข้อ 5.2.ญ) แผล่ลุ่มตัวอย่าง แล้วรอต่อไปอีก 10 min นำตัวอย่างไปบดในเครื่องบด (ข้อ 5.2.ค) ที่ใช้ตะแกรงส่วนล่างเหล็กกล้าไร้สนิม 4 mm ในระหว่างการบดคงอุณหภูมิตัวอย่างไว้ที่น้อยกว่า -20°C กวาดและรวบรวมอนุภาคทั้งหมดอย่างระมัดระวัง เปลี่ยนตะแกรงเหล็กกล้าไร้สนิมขนาด 1 mm ที่ซังน้ำหนักแล้ว เข้ากับเครื่องบด (ข้อ 5.2.ค) แล้วดำเนินการกระบวนการบดวัสดุขนาด 4 mm ที่รวบรวมได้อีกครั้ง กวาดเครื่องบด (ข้อ 5.2.ค) อย่างระมัดระวัง และรวบรวมอนุภาคทั้งหมด การระบายความร้อนระหว่างการบดในแต่ละรอบใช้เวลา 5 min

หมายเหตุ วัสดุที่เป็นโลหะอาจถูกบดให้มีขนาดอนุภาคเป็น 4 mm (ถึงแม้ว่า ขนาดอนุภาคที่ต้องการควรเป็น 1 mm)

5.3.3 การทำให้เป็นเนื้อเดียวกัน

การทำให้เป็นเนื้อเดียวกันเหมาะสมสำหรับการเตรียมตัวอย่างที่บดอย่างหยาบๆ ในเครื่องผสมก่อนการลดขนาดในเครื่องบดแบบหนีศูนย์กลาง (ข้อ 5.2.ข) ใช้ภาชนะที่มีความจุเป็นสองเท่าของปริมาณของผงที่จะผสมกัน ปรับตั้งเครื่องผสมไว้ที่ความเร็วกลาง และผสมผงจนกระทั่งเป็นเนื้อเดียวกัน

5.3.4 การเจีย/การบดละเอียด

การเจียหรือการบดละเอียดเหมาะสมสำหรับลดขนาดตัวอย่างลงถึงขนาดที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางน้อยกว่า 1 mm ทำผงตัวอย่างที่ถูกทำให้เป็นเนื้อเดียวกันให้เย็นลงด้วย LN₂ (ข้อ 5.2.ญ) ถ้าจำเป็น สำหรับตัวอย่างอินทรีย์ที่ไม่มีส่วนโลหะ แนะนำให้ใช้การบดที่อุณหภูมิต่ำมาก ต้องระมัดระวังไม่ให้ LN₂ (ข้อ 5.2.ญ) ออกมาสัมผัสโดยตรงกับผงเพื่อป้องกันการกระเด็นและการสูญหายของตัวอย่าง เช่น โดยใช้ที่รองรับพอลิเอทิลีน (ข้อ 5.2.ท) บดผงตัวอย่างด้วยเครื่องบดแบบหนีศูนย์กลาง (ข้อ 5.2.ข) กวาดเครื่องบดแบบหนีศูนย์กลาง (ข้อ 5.2.ข) อย่างระมัดระวังและรวบรวมผงทั้งหมด วัสดุที่รวบรวมได้อาจถูกร้อนด้วยตะแกรงเพื่อให้ได้ส่วนซึ่งเป็นเนื้อเดียวกันที่ทราบพิสัยขนาดของอนุภาคเพียงพอ

5.3.5 การเจียละเอียดมากของพอลิเมอร์และวัสดุอินทรีย์

ขั้นตอนดำเนินการนี้เหมาะสำหรับลดขนาดของตัวอย่างให้เส้นผ่านศูนย์กลางเล็กถึง 500 μ m หรือน้อยกว่า ไม่เหมาะสำหรับโลหะ แก้ว หรือวัสดุแข็งและคมที่คล้ายกัน ใส่เศษตัวอย่างหยาบๆ ประมาณ 3 g ถึง 10 g (3 mm ถึง 5 mm) ในภาชนะแก้วเล็กๆ สำหรับใส่ตัวอย่าง ในลักษณะที่อยู่ประมาณสองในสามถึงสามในสี่ที่จะเต็ม ใส่แท่งเจียแล้วติดปลายของภาชนะแก้วเล็กๆ ให้มั่นคง ทำเครื่องบดที่อุณหภูมิต่ำมากไว้ใบมีด (ข้อ 5.2.ค) ให้เย็นลงที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 15 min โดยเติม LN₂ (ข้อ 5.2.ญ) ลงในอ่าง วางภาชนะแก้วเล็กๆ สำหรับเจียที่มีตัวอย่างในเครื่องบด (ข้อ 5.2.ค) แล้วล็อกฝาครอบให้เข้าที่ อาจเพิ่มตะแกรงอันหนึ่งหรือมากกว่าเพื่อให้แน่ใจว่าตัวอย่างเป็นเนื้อเดียวกันเพียงพอ

6. การคัดเบื้องต้นด้วยเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (XRF) สเปกโตรมิเตอร์

6.1 ภาพรวม

วิธีทดสอบนี้บรรยายขั้นตอนดำเนินการสำหรับการวิเคราะห์คัดเบื้องต้นแรกของธาตุ 5 ธาตุ โดยเฉพาะ ตะกั่ว (Pb) พรอท (Hg) แคดเมียม (Cd) โครเมียม (Cr) ทั้งหมด และโบรมีน (Br) ทั้งหมด ในวัสดุที่มีเนื้อสม่ำเสมอที่พบในผลิตภัณฑ์เทคนิคทางไฟฟ้า โดยใช้เทคนิคการวิเคราะห์ของเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (XRF) สเปกโตรมิเตอร์ ใช้ได้กับพอลิเมอร์ โลหะ และวัสดุเซรามิกส์

วิธีทดสอบดังกล่าวอาจใช้กับวัตถุดิบ วัสดุแต่ละอย่างก็นำมาจากผลิตภัณฑ์ และสารผสม “ที่ถูกทำให้เป็นเนื้อเดียวกัน” ประกอบด้วยวัสดุมากกว่าหนึ่งอย่าง การคัดเบื้องต้นของตัวอย่างทำโดยใช้ XRF สเปกโตรมิเตอร์แบบใดขึ้นอยู่กับเครื่องนั้นมีสมรรถนะตรงตามที่ระบุในวิธีทดสอบนี้ เนื่องจาก XRF สเปกโตรมิเตอร์ทุกแบบไม่ได้เหมาะสำหรับตัวอย่างทุกขนาดและทุกรูปร่าง ดังนั้นต้องระมัดระวังในการเลือกสเปกโตรมิเตอร์ที่เหมาะสมซึ่งออกแบบไว้สำหรับงานที่เกี่ยวข้อง

วิธีทดสอบนี้ถูกออกแบบโดยเฉพาะเพื่อคัดเบี่ยงแรกสำหรับ Pb, Hg, Cd, Cr, Br ในวัสดุที่มีเนื้อสม่ำเสมอ ซึ่งมีอยู่ในผลิตภัณฑ์เทคนิคทางไฟฟ้าส่วนใหญ่ โดยทั่วไป XRF สเปกโตรมิเตอร์ให้ข้อมูลเกี่ยวกับปริมาณทั้งหมดของธาตุแต่ละธาตุที่มีอยู่ในตัวอย่าง แต่ไม่ได้ระบุสารประกอบหรือสถานะเวเลนซ์ของธาตุ เพราะฉะนั้น ต้องระมัดระวังเป็นพิเศษเมื่อคัดเบี่ยงแรกโครเมียมและโบรมีน ซึ่งผลลัพธ์จะแสดงค่าโครเมียมทั้งหมดและโบรมีนทั้งหมดที่มีอยู่เท่านั้น การพบ Cr(VI) หรือสารหน่วงเปลวไฟชนิดโบรมีนเต็ด PBB หรือ PBDE ต้องพิสูจน์โดยวิธีทดสอบอื่นตามที่ระบุในตารางที่ 1

เมื่อนำวิธีนี้มาใช้กับอิเล็กทรอนิกส์ “ในลักษณะที่ได้รับ” ซึ่งโดยธรรมชาติของการออกแบบของวัสดุอิเล็กทรอนิกส์เหล่านั้นจะมีเนื้อที่ไม่สม่ำเสมอ ต้องระมัดระวังในการแปลผล ในทำนองเดียวกันการวิเคราะห์ Cr ในสารเคลือบเปลี่ยนสภาพผิว (conversion coatings) อาจจะยากเนื่องจากการมี Cr ในวัสดุฐาน และ/หรือเนื่องจากความไวไม่เพียงพอในการตรวจหา Cr ในชั้นหุ้มเปลี่ยนสภาพผิวที่บางมากซึ่งพบเห็นกันทั่วไป (หลายร้อย nm)

XRF สเปกโตรมิเตอร์ สามารถถูกสอบเทียบเพื่อให้ครอบคลุมพิสัยของเศษส่วนมวลจากขีดจำกัดของการตรวจหาในเมทริกซ์ที่เจาะจงถึงส่วนประกอบ 100 % โดยมวล การใช้ XRF สเปกโตรมิเตอร์ คือเทคนิคเชิงเปรียบเทียบ สมรรถนะของวิธีนี้ขึ้นอยู่กับคุณภาพของการสอบเทียบ ซึ่งขึ้นอยู่กับคุณภาพของแคลิเบรนต์และรูปแบบการวิเคราะห์ที่ใช้เพื่อแสดงการตอบสนองของเครื่อง การวิเคราะห์ XRF มักมีผลกระทบจากเมทริกซ์ (การดูดกลืนและการเพิ่ม) รวมทั้งการแทรกสอดเชิงสเปกตรัม

สมรรถนะของวิธีทดสอบนี้ได้จากการทดสอบสารต่อไปนี้ในตัวกลางต่างๆภายใต้พิสัยความเข้มข้นตามที่ระบุไว้ในตารางที่ 2 ถึงตารางที่ 6

ตารางที่ 2 พิสัยความเข้มข้นที่ทดสอบสำหรับตะกั่วในวัสดุ

สาร/ธาตุ	ตะกั่ว							
พารามิเตอร์	หน่วยของการวัด	ตัวกลาง/วัสดุ ที่ทดสอบ						
		ABS	PE	เหล็กกล้า เจือดำ	โลหะเจือ อะลูมิเนียม- ซิลิคอน	โลหะ เจือที่มี ดีบุก	แก้ว	แผ่นวงจรพิมพ์ ที่ถูกลบ
ความเข้มข้นหรือ พิสัยความเข้มข้น ที่ทดสอบ	mg/kg	109 ถึง 184	14 ถึง 108	30	190 ถึง 930	174	240 000	22 000 ถึง 23 000

ตารางที่ 3 พิสัยความเข้มข้นที่ทดสอบสำหรับปรอทในวัสดุ

สาร/ธาตุ	ปรอท		
พารามิเตอร์	หน่วยของการวัด	ตัวกลาง/วัสดุ ที่ทดสอบ	
		ABS	PE
ความเข้มข้นหรือพิสัยความ เข้มข้นที่ทดสอบ	mg/kg	100 ถึง 940	4 ถึง 25

ตารางที่ 4 พิสัยความเข้มข้นที่ทดสอบสำหรับแคดเมียมในวัสดุ

สาร/ธาตุ	แคดเมียม			
พารามิเตอร์	หน่วยของการวัด	ตัวกลาง/วัสดุ ที่ทดสอบ		
		โลหะเจือที่มีสีนํก	ABS	PE
ความเข้มข้นหรือพิสัยความเข้มข้นที่ทดสอบ	mg/kg	3	11 ถึง 107	22 ถึง 141

ตารางที่ 5 พิสัยความเข้มข้นที่ทดสอบสำหรับโครเมียมทั้งหมดในวัสดุ

สาร/ธาตุ	โครเมียม					
พารามิเตอร์	หน่วยของการวัด	ตัวกลาง/วัสดุ ที่ทดสอบ				
		ABS	PE	เหล็กกล้าเจือต่ำ	โลหะเจืออะลูมิเนียม-ซิลิกอน	แก้ว
ความเข้มข้นหรือพิสัยความเข้มข้นที่ทดสอบ	mg/kg	28 ถึง 270	18 ถึง 115	240	130 ถึง 1 100	94

ตารางที่ 6 พิสัยความเข้มข้นทดสอบสำหรับโบรมีนในวัสดุ

สาร/ธาตุ	โบรมีน			
พารามิเตอร์	หน่วยของการวัด	ตัวกลาง/วัสดุ ที่ทดสอบ		
		PS-HI, ABS	PC/ABS	PE
ความเข้มข้นหรือพิสัยความเข้มข้นที่ทดสอบ	mg/kg	99 138 ถึง 118 400	800 ถึง 2 400	98 ถึง 808

สารเหล่านี้ในตัวกลางที่คล้ายกันนอกพิสัยความเข้มข้นที่ระบุอาจใช้การวิเคราะห์ตามวิธีทดสอบนี้ อย่างไรก็ตาม สมรรถนะดังกล่าวไม่ได้กำหนดขึ้นสำหรับมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมนี้

วิธีการสอบเทียบ XRF สเปกโตรมิเตอร์ มี 2 วิธีหลัก :

- การสอบเทียบทั่วไป (universal calibration) สามารถทำได้โดยใช้วิธีพารามิเตอร์มูลฐาน (fundamental parameter: FP) วิธี FP สามารถสอบเทียบโดยใช้ธาตุหรือสารประกอบบริสุทธิ์ หรือวัสดุอ้างอิงจำนวนน้อยๆ ที่มีการระบุส่วนประกอบเมทริกซ์ไว้อย่างแน่นอน เพราะในการสอบเทียบ XRF ความแม่นยำสามารถปรับปรุงให้ดีขึ้นเมื่อแคลิเบรนต์คล้ายกับตัวอย่างมากขึ้น
- การสอบเทียบเชิงประจักษ์ (empirical calibration) สามารถสร้างขึ้นโดยใช้วัสดุอ้างอิงร่วมกับอัลกอริทึมการสอบเทียบที่มีความสามารถในการแก้เมทริกซ์และการแทรกสอดเชิงสเปกตรัม ในหลักการ การสอบเทียบเชิงประจักษ์จะมีผลใช้ได้เฉพาะเมทริกซ์วัสดุจำเพาะซึ่งถูกสร้างขึ้น ดังนั้นจึงจำเป็นต้องมีการสอบเทียบหลายการสอบเทียบสำหรับการวิเคราะห์หลายเมทริกซ์ อย่างไรก็ตาม สำหรับจุดประสงค์ของการทดสอบคัดเบื้องต้นแรก

อาจจะเป็นไปได้ที่จะนำการสอบเทียบเชิงประจักษ์เดียวกันมาใช้สำหรับวัสดุเมทริกซ์ซึ่งคล้ายกัน แคลิเบรนต์ต้องครอบคลุมพิสัยทั้งหมดของธาตุแต่ละธาตุในเมทริกซ์ ถ้าธาตุที่มีแนวโน้มในการรบกวนไม่รวมอยู่ในแบบการสอบเทียบ การมีอยู่ในตัวอย่างอาจทำให้มีความลำเอียงที่มีนัยสำคัญ เนื่องจากการมีข้อจำกัดในการจัดหาแคลิเบรนต์ คือวัสดุอ้างอิง จึงเป็นงานที่มีความซับซ้อนและบ่อยครั้งที่เป็นไปได้ที่จะรวมเมทริกซ์ที่เป็นไปได้และการแทรกสอดเชิงสเปกตรัมทั้งหมดไว้ในวิธีดังกล่าวในขณะที่คงความแม่นยำสูงสุดไว้

สำหรับวัสดุเคลือบและโครงสร้างหลายชั้น ผลลัพธ์ที่แม่นยำไม่สามารถได้มาโดยปราศจากความรู้ที่มีมาก่อนเกี่ยวกับโครงสร้างชั้นและการใช้แบบการสอบเทียบซึ่งอธิบายโครงสร้างของตัวอย่าง ในกรณีของชั้นเคลือบหรือชั้นบาง (coating or thin layer) ต้องเอาใจใส่เป็นพิเศษเพื่อให้แน่ใจว่า XRF สเปกโตรมิเตอร์มีความไวเพียงพอที่จะตรวจสอบสารปริมาณน้อยๆในชั้นดังกล่าว ถ้าความไวของ XRF สเปกโตรมิเตอร์ไม่เพียงพอที่จะวัดค่าสารควบคุมในชั้นเคลือบโดยตรง อาจต้องนำชั้นเคลือบออกจากวัสดุฐานโดยวิธีทางกายภาพเพื่อให้มีวัสดุมากพอสำหรับการวิเคราะห์

การวิเคราะห์การคัดเบื้องต้นสามารถดำเนินการโดยวิธีใดวิธีหนึ่งใน 2 วิธีต่อไปนี้

- แบบไม่ทำลาย - โดยการวิเคราะห์ตัวอย่างโดยตรง “ในลักษณะที่ได้รับ”
- แบบทำลาย - โดยใช้ขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างทางกลหรือทางเคมีหนึ่งขั้นตอนหรือมากกว่า ก่อนการวิเคราะห์ ในกรณีหลัง ผู้ใช้ต้องใช้ขั้นตอนดำเนินการสำหรับการเตรียมตัวอย่างตามที่อธิบายในข้อ 5 วิธีทดสอบนี้จะแนะนำผู้ใช้ในการเลือกวิธีที่เหมาะสมกับตัวอย่างที่ได้รับ

6.1.1 หลักการ

เพื่อให้บรรลุจุดประสงค์ วิธีทดสอบนี้ต้องชี้บ่งธาตุที่สนใจอย่างไม่กำกวมและรวดเร็ว วิธีทดสอบต้องมีระดับความแม่นยำน้อยที่สุดเทียบเท่าการวิเคราะห์ในลักษณะกึ่งเชิงปริมาณ นั่นคือ ความไม่แน่นอนสัมพัทธ์ของผลลัพธ์ทั่วไปจะเป็น 30 % หรือดีกว่า ที่ระดับของความเชื่อมั่นที่กำหนดเท่ากับ 68 % ผู้ใช้บางรายอาจยอมให้ความไม่แน่นอนสัมพัทธ์สูงกว่านี้ ขึ้นอยู่กับความต้องการของผู้ใช้รายนั้น ระดับการปฏิบัติการนี้ช่วยให้ผู้ใช้สามารถจัดเรียงลำดับวัสดุสำหรับการทดสอบเพิ่มเติม เป้าหมายทั้งหมดก็เพื่อให้ได้มาซึ่งข้อมูลสำหรับจุดประสงค์ในการบริหารความเสี่ยง

วิธีทดสอบนี้ถูกออกแบบเพื่อให้ใช้ได้กับ XRF สเปกโตรมิเตอร์ทุกรูปแบบ ทุกความซับซ้อน และทุกขีดความสามารถที่นำไปสู่การวิเคราะห์คัดเบื้องต้น อย่างไรก็ตาม ขีดความสามารถของ XRF สเปกโตรมิเตอร์ที่แตกต่างกันจะครอบคลุมพิสัยกว้าง ซึ่งบางเครื่องจะมีความสามารถในการเลือกและความไวไม่เพียงพอ ในขณะที่บางเครื่องมีความสามารถมากเกินพอ สเปกโตรมิเตอร์บางเครื่องสามารถใช้ได้กับตัวอย่างที่มีรูปร่างและขนาดที่หลากหลาย ในขณะที่เครื่องอื่นๆ โดยเฉพาะอย่างยิ่งเครื่อง WDXRF ชั้นคุณภาพการวิจัย จะมีข้อจำกัดในเรื่องส่วนที่ทดสอบ

ถึงแม้ว่า XRF สเปกโตรมิเตอร์จะมีระดับของสมรรถนะที่ต้องการและมีความหลากหลายที่สามารถใช้สำหรับการวัดที่ให้ข้อมูลที่เป็นประโยชน์ แต่กระนั้นคุณลักษณะที่ต้องการสำหรับข้อกำหนดคุณลักษณะของขั้นตอนดำเนินการนี้ก็ยังต่ำกว่าวิธีทดสอบที่มีสมรรถนะสูงสำหรับการวิเคราะห์เชิงปริมาณที่มีการประมาณค่าความไม่แน่นอนต่ำ

วิธีทดสอบนี้ตั้งอยู่บนพื้นฐานของแนวคิดวิธีที่มีพื้นฐานจากการเปรียบเทียบสมรรถนะ เครื่องสำเร็จ การเตรียมตัวอย่าง และการสอบเทียบที่ระบุไว้ในมาตรฐานนี้ในลักษณะทั่วไป เป็นความรับผิดชอบของผู้ใช้ที่จะต้องจัดทำเอกสารขั้นตอนดำเนินการทั้งหมดที่พัฒนาในห้องปฏิบัติการซึ่งใช้วิธีทดสอบนั้น ผู้ใช้ต้องจัดทำขั้นตอนดำเนินการเป็นลายลักษณ์อักษรสำหรับทุกกรณีที่จะระบุในวิธีนี้ในลักษณะ “วิธีปฏิบัติงาน”

วิธีนี้เน้นย้ำให้ผู้ใช้งานจัดทำเอกสารของสเปกโตรมิเตอร์และพารามิเตอร์สำหรับสมรรถนะของวิธี

6.1.2 คำเตือน

คำเตือน 1 ผู้ที่ใช้วิธีทดสอบ XRF ต้องได้รับการฝึกอบรมการใช้ XRF สเปกโตรมิเตอร์ และมีความรู้ในการทำงานเกี่ยวกับข้อกำหนดด้านเทคนิคและการชักตัวอย่าง

คำเตือน 2 รังสีเอกซ์เป็นอันตรายต่อมนุษย์ ต้องระมัดระวังในการใช้ปริมาณที่ตามข้อแนะนำความปลอดภัยที่ผู้ผลิตให้ไว้ และควรระมัดระวังความปลอดภัยเกี่ยวกับสุขภาพและอาชีวอนามัยแห่งชาติที่ใช้ได้

6.2 เครื่องสำเร็จ บริภัณฑ์ และวัสดุ

6.2.1 XRF สเปกโตรมิเตอร์

XRF สเปกโตรมิเตอร์ ประกอบด้วยแหล่งกระตุ้นรังสีเอกซ์ วิธีการของการแสดงตัวอย่างที่ทำซ้ำได้ ตัวตรวจวัดรังสีเอกซ์ ระบบควบคุมและประมวลผลข้อมูล

ก) แหล่งกระตุ้นรังสีเอกซ์ - ท่อรังสีเอกซ์ หรือแหล่งไอโซโทปกัมมันตรังสีที่ใช้กันโดยทั่วไป

ข) ตัวตรวจหารังสีเอกซ์ (ระบบย่อยที่ใช้ในการตรวจวัด) – อุปกรณ์ที่ใช้เพื่อแปลงพลังงานของโฟตอนของรังสีเอกซ์ไปเป็นพัลส์ไฟฟ้าที่สมนัยกันที่มีแอมพลิจูดเป็นสัดส่วนกับพลังงานโฟตอน

6.2.2 วัสดุและเครื่องมือ (material and tool)

วัสดุที่ใช้ในการเตรียมตัวอย่างสำหรับการวัด XRF ต้องปราศจากการปนเปื้อน โดยเฉพาะอย่างยิ่งจากสารที่วิเคราะห์ของวิธีทดสอบนี้ กล่าวคือวัสดุที่เจือ/บด ตัวทำลาย ฟลักซ์ ฯลฯ ทั้งหมด ต้องไม่มีปริมาณของ Pb, Hg, Cd, Cr และ/หรือ Br ที่ตรวจสอบได้

เครื่องมือที่ใช้ในการจัดการของตัวอย่างต้องเลือกเพื่อลดการปนเปื้อนจากสารที่วิเคราะห์ของวิธีทดสอบนี้ เช่นเดียวกับการปนเปื้อนโดยธาตุอื่นๆ ขั้นตอนดำเนินการใดๆ ที่ใช้เพื่อทำความสะอาดเครื่องมือต้องไม่นำมาซึ่งสิ่งปนเปื้อน

6.3 รีเอเจนต์

รีเอเจนต์ต้องไม่มีปริมาณของ Pb, Hg, Cd, Cr และ/หรือ Br ที่ตรวจสอบได้

6.4 การชักตัวอย่าง

เป็นความรับผิดชอบของผู้ใช้วิธีทดสอบนี้ที่จะกำหนดตัวอย่างทดสอบโดยใช้วิธีปฏิบัติงานที่ทำเป็นเอกสาร ผู้ใช้อาจเลือกที่จะกำหนดตัวอย่างทดสอบในวิธีต่าง ๆ มากมาย ไม่ว่าจะเป็นโดยวิธีไม่ทำลายซึ่งส่วนที่ถูกวัดถูกกำหนดโดยพื้นที่ที่ส่องของสเปกโตรมิเตอร์ หรือโดยวิธีทำลายซึ่งส่วนที่ถูกวัดถูกนำออกมาจากตัววัสดุที่ใหญ่กว่า และวัดในลักษณะที่เป็นอยู่ หรือทำลายแล้วเตรียมโดยใช้ขั้นตอนดำเนินการที่กำหนด

6.4.1 วิธีไม่ทำลาย

ผู้ใช้วิธีทดสอบนี้ต้อง

- ก) กำหนดพื้นที่ที่จะส่องด้วยสเปกโตรมิเตอร์ และวางตัวอย่างทดสอบภายในพื้นที่นั้น โดยต้องระมัดระวังเพื่อทำให้มั่นใจว่าจะไม่มีการตรวจพบเอกซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์จากวัสดุที่นอกเหนือจากส่วนทดสอบที่กำหนดตามปกติพื้นที่ที่จะส่องด้วยสเปกโตรมิเตอร์จะถูกกำหนดโดยรูปร่างและเส้นขอบเขตของช่องวัดของเครื่องมือ
- ข) พยายามทุกวิถีทางที่จะกำหนดรูปทรงทางเรขาคณิตของการวัดที่สามารถทวนซ้ำได้ด้วยระยะระหว่างสเปกโตรมิเตอร์กับส่วนทดสอบที่สามารถทวนซ้ำได้
- ค) ใช้ขั้นตอนซึ่งเหมาะแก่การปฏิบัติทั้งหมดที่จะชี้แจงส่วนทดสอบกับรูปร่างปกติธรรมดาเท่าที่เป็นไปได้ โดยต้องคำนึงถึงความเรียบตลอดพื้นที่ทั้งหมด ความขรุขระของพื้นผิว และโครงสร้างทางกายภาพที่ทราบ
- ง) จัดทำเอกสารขั้นตอนที่จะใช้ในการถอดประกอบวัตถุที่ใหญ่เพื่อให้ได้มาซึ่งส่วนทดสอบ

6.4.2 วิธีทำลาย

ต้องนำประเด็นต่อไปนี้มาพิจารณาในวิธีทำลาย

- ก) ผู้ใช้ต้องจัดทำและปฏิบัติตามวิธีปฏิบัติงานที่เป็นเอกสารสำหรับวิธีการของการทำลายที่ใช้เพื่อให้ได้มาซึ่งส่วนทดสอบ เพราะว่าข้อมูลนี้สำคัญมากสำหรับการแปลผลที่ถูกต้องของผลการวัด
- ข) ขั้นตอนดำเนินการที่ทำให้ตัวอย่างเป็นผงจะต้องให้ผงตัวอย่างที่ทราบขนาดอนุภาคหรือควบคุมขนาดอนุภาคได้ ในกรณีที่อนุภาคมีองค์ประกอบทางเคมี สถานะ หรือส่วนประกอบทางแร่วิทยา (mineralogical) ที่แตกต่างกัน เป็นเรื่องสำคัญมากที่จะลดขนาดเหล่านี้ให้เพียงพอที่จะทำให้ผลกระทบด้านความแตกต่างในการดูดซึมพลังงานมีน้อยที่สุด
- ค) ในขั้นตอนดำเนินการที่ทำให้ตัวอย่างเป็นวัสดุที่ถูกละลายในเมทริกซ์ของเหลว ปริมาณและลักษณะทางกายภาพของวัสดุที่ถูกละลายต้องควบคุมและจัดทำเป็นเอกสาร สารละลายที่ได้ต้องเป็นเนื้อเดียวกันอย่างสมบูรณ์ ต้องมีข้อแนะนำเกี่ยวกับการจัดการกับส่วนที่ไม่ละลายเพื่อให้แน่ใจในการแปลผลที่เหมาะสมของผลที่วัดได้ ต้องมีข้อแนะนำสำหรับการนำส่วนทดสอบที่เป็นสารละลายเข้าสู่เอกซ์เรย์สเปกโตรมิเตอร์ในลักษณะที่สามารถทำซ้ำได้ เช่น ในเซลล์บรรจุของเหลวที่กำหนดรูปร่างและมีติ

ง) ในขั้นตอนดำเนินการที่ทำให้ตัวอย่างเป็นวัสดุที่ถูกหลอมหรือถูกกดให้เป็นของแข็ง ปริมาณและลักษณะทางกายภาพของวัสดุตัวอย่างต้องควบคุมและจัดทำเป็นเอกสาร ของแข็งที่ได้ (เม็ดยที่ถูกหลอมหรือกด) ต้องสม่ำเสมออย่างสมบูรณ์ ต้องมีข้อแนะนำเกี่ยวกับการจัดการกับส่วนที่ไม่ได้ถูกผสมเพื่อให้แน่ใจในการแปลผลอย่างเหมาะสมของผลที่วัดได้

6.5 ขั้นตอนดำเนินการ

6.5.1 ทั่วไป

ขั้นตอนดำเนินการทดสอบครอบคลุมถึงการเตรียมเอกซ์เรย์สเปกโตรมิเตอร์ การเตรียมและการติดตั้งของส่วนทดสอบและการสอบเทียบ ข้อแนะนำบางข้อปรากฏในรูปแบบทั่วไปเนื่องจากพิสัยที่กว้างของเทคนิค XRF และความหลากหลายมากของห้องปฏิบัติการและตัวอย่างทดสอบซึ่งจะนำวิธีทดสอบนี้ไปใช้ อย่างไรก็ตาม ต้องปฏิบัติตามกฎหลักโดยไม่มีข้อยกเว้นกับสเปกโตรมิเตอร์และวิธีวิเคราะห์ทั้งหมด กล่าวคือ การสอบเทียบและการวัดตัวอย่างต้องทำภายใต้ภาวะเดียวกัน และใช้ขั้นตอนดำเนินการเตรียมตัวอย่างเหมือนกัน

เมื่อพิจารณาถึงพิสัยที่กว้างของการออกแบบ XRF สเปกโตรมิเตอร์ และพิสัยความสามารถการตรวจหาที่มาพร้อมกัน เป็นสิ่งสำคัญที่ต้องเข้าใจขีดจำกัดของเครื่องมือที่ถูกเลือก

การออกแบบบางการออกแบบอาจไม่สามารถตรวจสอบหรือหาส่วนประกอบที่ถูกต้องของพื้นที่ซึ่งเล็กมาก หรือตัวอย่างที่บางมาก ผลที่ตามมาคือหลีกเลี่ยงไม่ได้ที่ผู้ใช้ต้องจัดทำสมรรถนะของวิธีทดสอบอย่างระมัดระวัง และทำเป็นเอกสารอย่างชัดเจนในขณะที่น่าไปใช้ในห้องปฏิบัติการ เป้าหมายหนึ่งก็คือป้องกันผลการทดสอบเชิงลบที่ผิดพลาด

6.5.2 การเตรียมสเปกโตรมิเตอร์

เตรียมสเปกโตรมิเตอร์ดังต่อไปนี้

- ก) เปิดสวิตช์เครื่อง และเตรียมเครื่องสำหรับการทำงานตามคู่มือของผู้ผลิต ปลดปล่อยเครื่องให้มีเสถียรภาพตามข้อแนะนำที่ตั้งขึ้นโดยผู้ผลิต หรือวิธีปฏิบัติงานของห้องปฏิบัติการ
- ข) ปรับตั้งภาวะการวัดให้เข้าสู่ภาวะดีที่สุดที่ตั้งขึ้นก่อนหน้าโดยผู้ผลิต หรือห้องปฏิบัติการ

หมายเหตุ เครื่องทดสอบจำนวนมากยี่ห้อที่หาได้ในท้องตลาดถูกทำให้เหมาะสมเสร็จเรียบร้อยแล้ว และปรับตั้งไว้ล่วงหน้าสำหรับการใช้งานที่เจาะจง และเพราะฉะนั้นขั้นตอนนี้อาจไม่จำเป็น ไม่เช่นนั้น ห้องปฏิบัติการควรจัดทำภาวะการทำงานที่ดีที่สุดสำหรับการสอบเทียบแต่ละการสอบเทียบ ต้องเตรียมทางเลือกเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพความไวในการตรวจหาและลดการแทรกสอดเชิงสเปกตรัมให้น้อยที่สุด

ภาวะการกระตุ้นอาจจะหลากหลายตามวัสดุ สารที่วิเคราะห์ และพลังงานเส้นเอกซ์เรย์ รายการของคำแนะนำที่เกี่ยวกับการวิเคราะห์เส้นเอกซ์เรย์ให้ไว้ในตารางที่ 7 การปรับตั้งระบบตรวจหาต้องทำให้เกิดสมดุลระหว่างความไวกับความละเอียดเพื่อให้ได้ผลวิเคราะห์ที่ดีที่สุด คำแนะนำโดยปกติสามารถพบอยู่ในคู่มือเครื่องทดสอบ และในข้อความอธิบายบนเอกซ์เรย์สเปกโตรมิเตอร์

ตารางที่ 7 เส้นเอกซ์เรย์ที่แนะนำสำหรับสารที่วิเคราะห์แต่ละสาร

สารที่วิเคราะห์	เส้นที่นิยม	เส้นที่นิยมรองลงมา
ตะกั่ว (Pb)	$L_2 - M_4 (L\beta_1)$	$L_3 - M_{4,5} (L\alpha_{1,2})$
ปรอท (Hg)	$L_3 - M_{4,5} (L\alpha_{1,2})$	
แคดเมียม (Cd)	$K - L_{2,3} (K\alpha_{1,2})$	
โครเมียม (Cr)	$K - L_{2,3} (K\alpha_{1,2})$	
โบรมีน (Br)	$K - L_{2,3} (K\alpha_{1,2})$	$K - M_{2,3} (K\beta_{1,3})$
หมายเหตุ 1 ตัวเลือกเส้นเอกซ์เรย์อื่นๆอาจให้สมรรถนะเพียงพอ อย่างไรก็ตาม เมื่อตัดสินใจเกี่ยวกับเส้นเชิงวิเคราะห์ที่เลือกได้ ควรตระหนักถึงการแทรกสอดเชิงสเปกตรัมที่เป็นไปได้จากธาตุอื่นในตัวอย่าง (ตัวอย่างเช่น เส้น $BrK\alpha$ บนเส้น $PbL\alpha$ หรือเส้น $AsK\alpha$ บนเส้น $PbL\alpha$ ดูข้อ ง.1.ข) สำหรับตัวอย่างโดยทั่วไปเพิ่มเติม) หมายเหตุ 2 $K - L_{2,3} (K\alpha_{1,2})$ หมายถึง ณ ระดับชั้นพลังงาน K ที่จริงแล้ว มีการเปลี่ยนแปลงระดับชั้นพลังงานอยู่ 2 ระดับ นั่นคือ หนึ่งในระดับชั้นพลังงาน L_2 ซึ่งกระตุ้นให้ปล่อยเอกซ์เรย์ $K\alpha_2$ และที่เหลือจากระดับชั้นพลังงาน L_3 ซึ่งกระตุ้นให้ปล่อยเอกซ์เรย์ $K\alpha_1$ อย่างไรก็ตาม เนื่องจากพลังงานทั้งสองมีค่าใกล้เคียงกันมาก สเปกโตรมิเตอร์จะแยกพลังงานไม่สามารถแยกความแตกต่างได้ ดังนั้นจึงถูกวิเคราะห์ในลักษณะพลังงาน $K\alpha_{1,2}$ รวม		

6.5.3 ส่วนทดสอบ

การสร้างของส่วนทดสอบถูกบรรยายในข้อ 6.4

ในกรณีของการเตรียมตัวอย่างแบบทำลาย วัสดุและมิติของส่วนทดสอบตามที่ต้องการโดยวิธีการสอบเทียบ และวิธีปฏิบัติงานที่กำหนดขึ้นโดยห้องปฏิบัติการเพื่อให้แน่ใจการชักตัวอย่างที่ทวนซ้ำได้

6.5.4 การทวนสอบสมรรถนะของสเปกโตรมิเตอร์

สมรรถนะของสเปกโตรมิเตอร์จะถูกทวนสอบดังต่อไปนี้

ก) ผู้ใช้ต้องจัดให้มีหลักฐานเชิงจุดประสงค์ของสมรรถนะของวิธีตามที่น่าไปใช้ในห้องปฏิบัติการ สิ่งนี้จำเป็นที่จะทำให้ผู้ใช้และผู้ดูแลของเขาเข้าใจขีดจำกัดของวิธี และตัดสินใจใช้ผลของการวิเคราะห์ ลักษณะที่สำคัญมากเกี่ยวกับสมรรถนะของวิธีเป็นดังต่อไปนี้

- สมรรถนะของสเปกโตรมิเตอร์
 - ความไวสำหรับการตรวจหาสารที่วิเคราะห์แต่ละสาร
 - ความละเอียดเชิงสเปกตรัม
 - ขีดจำกัดของการตรวจหา
 - การแสดงพื้นที่ที่วัด
 - ความทวนซ้ำได้ของการเตรียมตัวอย่างและการวัด
 - ความแม่นยำของการสอบเทียบ ซึ่งจะถูกรวบรวมตามข้อ 6.8

ความหลากหลายของสเปกโตรมิเตอร์และระบบการทำงานของซอฟต์แวร์ที่เกี่ยวข้องเป็นที่ยอมรับของผู้ใช้ที่จะได้มาซึ่งข้อมูลนี้ ในห้องปฏิบัติการที่ใช้ขั้นตอนดำเนินการของตนเองหรือเป็นการบริการที่ผู้ผลิตจัดให้เป็นเรื่องสำคัญที่จะให้ได้ว่าซึ่งการทวนสอบของสเปกโตรมิเตอร์และสมรรถนะของวิธีเมื่อวิธีนั้นถูกนำไปใช้

หลักฐานของการรักษาไว้ของสมรรถนะอาจได้มาโดยการใส่แผนภูมิควบคุม หรือโดยทำการวัดและการคำนวณซ้ำอีก ในการใช้งาน

- ข) ความไวสเปกโตรมิเตอร์ถูกใช้เป็นเกณฑ์ในการเปรียบเทียบสเปกโตรมิเตอร์แต่ละเครื่อง และทำให้แน่ใจว่าการสอบเทียบที่เป็นประโยชน์เป็นไปได้
- ค) ความละเอียดเชิงสเปกตรัมมีความสำคัญที่จะทำให้แน่ใจว่าสารที่วิเคราะห์และเส้นสเปกตรัมรบกวนได้รับการจัดการอย่างถูกต้องในการรวบรวมข้อมูลและในการสอบเทียบ สำหรับจุดประสงค์ของมาตรฐานนี้ การแก้ไขของเส้นที่ซ้อนทับกันถูกพิจารณาว่าเป็นส่วนของการสอบเทียบสเปกโตรมิเตอร์
- ง) ขีดจำกัดของการตรวจหา LOD ต้องถูกประมาณสำหรับภาวะการทำงานแต่ละชุดที่ใช้ในวิธีทดสอบตามสมการ (1)

$$\text{LOD} = 3\sigma \quad (1)$$

เมื่อ

LOD คือ ขีดจำกัดของการตรวจหา (LOD) ที่แสดงในหน่วยของความเข้มข้น

σ คือ ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานของผลการทดสอบของการตรวจหาหลายครั้งเมื่อใช้วัสดุเบลอว์ โดยปกติส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานจะถูกประมาณโดยใช้จำนวนการตรวจหาน้อยครั้ง (แต่ไม่น้อยกว่า 7 ครั้ง) ซึ่งในกรณีดังกล่าวสัญลักษณ์ s (การประมาณค่าอย่างไม่ลำเอียงของส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน, σ) ถูกแทนที่สำหรับ σ

หมายเหตุ ขีดจำกัดของการตรวจหาคือพารามิเตอร์ที่สำคัญซึ่งบอกผู้ใช้ว่า สเปกโตรมิเตอร์ถูกใช้ภายใต้ภาวะซึ่งยอมให้การตรวจหาสารที่วิเคราะห์ที่ระดับต่ำกว่าขีดจำกัดของสารที่ยอมรับได้ ซึ่งจะเป็ประโยชน์สำหรับการตัดสินใจ ขีดจำกัดของการตรวจหาคือฟังก์ชันของกระบวนการวัดซึ่งวัสดุเป็นส่วนที่มีความสำคัญ ถ้ากระบวนการวัดเปลี่ยนเมื่อวัสดุเปลี่ยน ขีดจำกัดของการตรวจหาอาจเปลี่ยนด้วย เพื่อให้สมรรถนะดีที่สุด ขีดจำกัดของการตรวจหาควรเท่ากับหรือน้อยกว่า 30 % ของขีดจำกัดการกระทำของห้องปฏิบัติการที่ตั้งขึ้น เพื่อให้ความเสี่ยงของการไม่เป็นไปตามข้อกำหนดสามารถยอมรับได้สูงสุด

- จ) การแสดงพื้นที่ที่วัดได้มีความสำคัญที่จะทำให้แน่ใจว่าทราบพื้นที่ส่องสำหรับสเปกโตรมิเตอร์ที่ติดตั้งเครื่องประกอบใดๆซึ่งกำหนดขนาดลำแสงของเอกซ์เรย์ รูปร่าง และตำแหน่ง ในหลายกรณี ขนาดลำแสง รูปร่าง และตำแหน่ง จะกำหนดส่วนทดสอบ ห้องปฏิบัติการหรือผู้ผลิตต้องหาวิธีที่จะกำหนดขนาดลำแสงและรูปร่าง และชี้บ่งตำแหน่งของลำแสงบนส่วนทดสอบ
- ฉ) ความทวนซ้ำได้ของการเตรียมตัวอย่าง และการวัดคือพารามิเตอร์สำคัญที่จะแสดงว่าวิธีทดสอบมีการควบคุมทางสถิติ ถ้ามีการเตรียมตัวอย่างแบบทำลายมาก่อนการวัด ต้องทดสอบความทวนซ้ำได้ รวมถึงการเตรียมตัวอย่าง ไม่เช่นนั้นความทวนซ้ำได้ของการวัดต้องทดสอบบนตัวอย่างเดียวกัน ความทวนซ้ำได้สามารถแสดงในรูปส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานของการวัดตัวอย่างที่เตรียมโดยใช้ภาวะการทำงานที่ดีที่สุดของสเปกโตรมิเตอร์ 7 ครั้งเป็นอย่างน้อย ความทวนซ้ำได้สำหรับสารที่วิเคราะห์แต่ละสารต้องวัดในส่วนทดสอบที่มีความเข้มข้นของสารที่วิเคราะห์มากกว่า 5 เท่าของขีดจำกัดของการตรวจหาที่ประมาณในข้อ 6.5.4

6.5.5 การทดสอบ

วางส่วนทดสอบในตำแหน่งที่ถูกต้องสำหรับการวัดด้วย XRF สเปกโตรมิเตอร์ ถ้าจำเป็นปรับบรรยากาศภายในตู้ (chamber) ของสเปกโตรมิเตอร์ตามที่ต้องการ และรอจนกระทั่งสเปกโตรมิเตอร์เกิดความเสถียร

หมายเหตุ โดยทั่วไป การวัดถูกทำในบรรยากาศที่เป็นอากาศปกติ อย่างไรก็ตาม ถ้ามีความจำเป็นต้องวัดค่าธาตุเบา เช่น S, Al ฯลฯ อาจจะเป็นประโยชน์ที่จะวัดค่าในสุญญากาศหรือบรรยากาศที่เป็นฮีเลียม (ข้อ ก.3.ข)

วัดส่วนทดสอบโดยการรวบรวมจำนวนของการนับเอกซ์เรย์ที่เพียงพอเพื่อให้ได้ความไม่แน่นอนทางสถิติของการนับน้อยกว่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์สำหรับความทวนซ้ำได้ของการวัดที่ดั่งขึ้น (ดูข้อ 6.5.4) การปรับตั้งของ XRF สเปกโตรมิเตอร์ สำหรับการวิเคราะห์ของส่วนทดสอบจะต้องเหมือนกันทุกประการกับการปรับตั้งที่ใช้สำหรับการวัดการสอบเทียบ

6.5.6 การสอบเทียบ

วิธีเกี่ยวกับการวิเคราะห์ต้องสอบเทียบโดยคำนึงถึงผลกระทบเมทริกซ์และผลกระทบอื่น ๆ ที่มีอิทธิพลต่อการตรวจหาความเข้มข้นของการแผ่รังสีฟลูออเรสเซนซ์ รายการของผลกระทบเหล่านี้ให้ไว้ในภาคผนวก ง.

มีการสอบเทียบหลัก 2 ทางเลือกใน XRF สเปกโตรมิเตอร์

- วิธีพารามิเตอร์หลักมูลที่ใช้พิสัยของแคลิเบรนต์
 - ธาตุบริสุทธิ์ และสารประกอบบริสุทธิ์ หรือ
 - สารผสมสังเคราะห์ที่เตรียมจากสารบริสุทธิ์ หรือ
 - วัสดุอ้างอิงแต่ละส่วนที่แทนวัสดุที่ถูกวิเคราะห์แต่ละวัสดุ
- การสอบเทียบเชิงประจักษ์ (แบบดั้งเดิม) ที่ใช้แบบจำลองที่ขึ้นอยู่กับสัมประสิทธิ์ที่ได้รับผลกระทบ
 - โดยใช้ข้อมูลจากชุดของแคลิเบรนต์ซึ่งคล้ายกับตัวอย่างที่ไม่รู้ หรือ
 - โดยใช้วิธีพารามิเตอร์หลักมูล

ปฏิบัติตามข้อแนะนำในคู่มือของผู้ผลิตเมื่อเลือกทางเลือกการสอบเทียบที่หาได้ในซอฟต์แวร์ระบบปฏิบัติการ

ผู้ใช้อาจทำการสอบเทียบหรือไม่ ขึ้นอยู่กับเครื่องทดสอบ

มีเครื่องมือเชิงพาณิชย์ที่หาได้ซึ่งถูกทำให้มีภาวะที่ดีที่สุด ได้รับการสอบเทียบ และถูกปรับตั้งไว้ล่วงหน้าสำหรับการใช้งานเฉพาะ เรียบร้อยแล้ว เครื่องมือเหล่านี้ไม่ต้องการการสอบเทียบโดยผู้วิเคราะห์

การเลือกแคลิเบรนต์ส่วนหนึ่งขึ้นอยู่กับทางเลือกแบบจำลองการสอบเทียบ สำหรับทางเลือกเชิงประจักษ์ แคลิเบรนต์ต้องมียอดประกอบทางเมทริกซ์คล้ายกับวัสดุที่ถูกวิเคราะห์

ในชุดของแคลิเบรนต์ ความเข้มข้นของธาตุจะครอบคลุมพิสัยของความเข้มข้นที่คาดหวังในตัวอย่าง และจะแปรผันอย่างอิสระซึ่งกันและกัน ถ้าการสอบเทียบครอบคลุมธาตุหลายธาตุในพิสัยความเข้มข้นที่กว้าง อาจจำเป็นต้องใช้ตัวอย่างการสอบเทียบจำนวนมาก จำนวนต่ำสุดของแคลิเบรนต์ สำหรับวิธีเชิงประจักษ์คือ $2(n+2)$, โดยที่ n = จำนวนของสารที่วิเคราะห์

วิธีการสอบเทียบพารามิเตอร์หลักมูลสามารถลดจำนวนตัวอย่างการสอบเทียบ ซอฟต์แวร์พารามิเตอร์หลักมูลยอมให้ผู้ผู้สอบเทียบความไวของการตรวจหาในแต่ละธาตุโดยใช้สารประกอบและธาตุบริสุทธิ์ เพื่อเป็นทางเลือกสำหรับแคลิเบรนต์บริสุทธิ์ โดยทั่วไปซอฟต์แวร์จะยอมให้วัสดุอ้างอิงซึ่งคล้ายกับตัวอย่างจำนวนน้อย การเพิ่มของวิธีรวมถึงการใช้การแผ่รังสีกระเจิงในการแก้ผลกระทบเกี่ยวกับเมทริกซ์หรือสัณฐานวิทยาของตัวอย่าง

6.6 การคำนวณ

เมื่อใช้วิธีทดสอบนี้ การคำนวณดังต่อไปนี้ต้องนำมาปฏิบัติตามความจำเป็น

- ก) โดยทั่วไปเครื่องทดสอบในปัจจุบัน การคำนวณจะทำโดยซอฟต์แวร์ระบบปฏิบัติการของสเปกโตรมิเตอร์โดยอัตโนมัติ ถ้าการคำนวณต้องทำด้วยมือ ขั้นตอนวิธีและพารามิเตอร์ทั้งหมดต้องระบุไว้ในวิธีปฏิบัติงานสำหรับวิธีทดสอบ จำนวนผลการทดสอบสำหรับสารวิเคราะห์แต่ละสาร เป็นเปอร์เซ็นต์โดยมวล ในแต่ละส่วนทดสอบที่ใช้แบบจำลองการสอบเทียบที่สร้างขึ้นสำหรับชนิดของตัวอย่าง
 - ข) ถ้าส่วนทดสอบถูกเตรียมโดยการเจือจาง จำนวนผลการทดสอบบนพื้นฐานของตัวอย่างการทดสอบเดิมที่ใช้ตัวประกอบการเจือจางที่เหมาะสม
- ประมาณค่าความไม่แน่นอนของผลการทดสอบโดยใช้วิธีดังต่อไปนี้วิธีหนึ่ง แล้วเปรียบเทียบผลการทดสอบกับความเข้มข้นที่ยอมให้สูงสุดของสารที่วิเคราะห์ในวัสดุ
- ค) วิธีที่นิยมคือการสร้างแหล่งที่มาของความไม่แน่นอนสำหรับการสอบเทียบแต่ละครั้งที่ได้ดำเนินการทดสอบ แหล่งที่มาของความไม่แน่นอนต้องเป็นไปตาม ISO/IEC Guide 98 และแสดงการประมาณค่าความไม่แน่นอนขยายที่ระดับความเชื่อมั่น 95 %

หมายเหตุ 1 เป็นการง่ายเกินไปที่จะกำหนดความไม่แน่นอนในลักษณะที่เป็นพหุคูณจำนวนหนึ่งของส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานความทวนซ้ำได้ของการตรวจหาซ้ำ ภายใต้สถานการณ์บางสถานการณ์การวัด XRF มีความเที่ยงเกินไป ซึ่งนำไปสู่ค่าความไม่แน่นอนที่ถูกประเมินน้อยเกินไปที่จะครอบคลุมแหล่งทั้งหมดของข้อผิดพลาด วิธีนี้ละเลยการมีส่วนร่วมที่สำคัญจากแคลิเบรนต์ แบบจำลองทางคณิตศาสตร์ที่ใช้เพื่อสร้างเส้นการสอบเทียบ และความเป็นไปได้ในการมีความลำเอียงในระหว่างการเตรียมตัวอย่าง ยิ่งกว่านั้น บทนิยามของแหล่งที่มาของความไม่แน่นอนเกินกว่าขอบข่ายของมาตรฐานนี้

- ง) วิธีนี้ทราบกันว่าอาจจะทำไม่ได้ หรือเป็นไปได้ที่จะประเมินแหล่งที่มาของความไม่แน่นอนที่เหมาะสม เพราะฉะนั้น ทางเลือกหนึ่งคือเลือกตัวประกอบความปลอดภัยที่มากกว่าหรือเท่ากับค่าความไม่แน่นอนขยายออกไปที่คาดไว้สำหรับสารที่วิเคราะห์แต่ละสารที่ระดับความเข้มข้นที่ยอมให้สูงสุด ได้ตกลงกันไว้สำหรับจุดประสงค์ของวิธีทดสอบนี้ เป็นการเหมาะสมที่จะสมมุติว่าค่าความไม่แน่นอนสัมพัทธ์เป็น 30 % ในผลการทดสอบที่ได้มาจากตัวอย่างที่มีค่าที่ยอมให้สูงสุดสำหรับธาตุในวัสดุที่ต้องการทราบ ในทางปฏิบัติการตั้งสมมุติฐานนี้สามารถใช้เพื่อกำหนดช่วงความเชื่อมั่นรอบๆค่าความเข้มข้นที่ยอมให้สูงสุด ซึ่งสามารถใช้กับจุดประสงค์ของการตัดสินใจที่เกี่ยวกับความจำเป็นในการทดสอบเพิ่มเติม

หมายเหตุ 2 การใช้ตัวประกอบความปลอดภัยเป็นการทำให้สูงขึ้นในส่วนของความจริงที่ว่า ในแทบทุกกรณีความไม่แน่นอนสัมพัทธ์เป็นฟังก์ชันของความเข้มข้น โดยทั่วไป ความไม่แน่นอนสัมพัทธ์เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในขณะที่ความเข้มข้นสารที่วิเคราะห์ลดลง ผู้วิเคราะห์

ควรระวังไม่ให้ตีความว่าตัวประกอบความปลอดภัย 30 % เป็นความไม่แน่นอนสัมพัทธ์ของผลการตรวจหา ผู้วิเคราะห์ควรระวังให้ประเมินค่าตัวประกอบความปลอดภัยอีกครั้งถ้าขีดจำกัดการตรวจหามากกว่า 20 % สัมพัทธ์กับความเข้มข้นที่ยอมให้สูงสุดด้วย หรือถ้าความเข้มข้นสูงสุดที่ยอมให้ถูกลดโดยหน่วยงานที่ควบคุม

6.7 การประเมินวิธี

ผลสรุปสำหรับสารแต่ละสารและวัสดุที่ทดสอบที่ใช้ XRF ถูกแสดงรายการในตารางที่ ง.3 ถึงตารางที่ ง.7 (ดูภาคผนวก ง.) ผลการทดสอบเหล่านี้เท่านั้นที่จะเป็นพื้นฐานสำหรับบทสรุปใดๆเกี่ยวกับสมรรถนะของวิธี บทสรุปทั่วไปต่อไปนี้อาจทำได้ บนพื้นฐานของผลการทดสอบที่สรุปในตาราง และการวิเคราะห์ของข้อมูล จาก IIS2 บทสรุปที่ได้ของสมรรถนะของวิธีนี้สำหรับสารที่ถูกทดสอบและวัสดุแต่ละชนิด ให้ไว้ในข้อย่อต่อไปนี้

- ก) การประเมินผลการทดสอบและสมรรถนะของวิธีสามารถทำได้เพียงบางส่วน เพราะความขาดแคลน CRM ที่จะให้ครอบคลุมถึงพิสัยความเข้มข้นที่ต้องการและชนิดของวัสดุทั้งหมด
- ข) เนื่องจากปริมาณของ CRM ที่จำกัด ห้องปฏิบัติการไม่สามารถทดสอบตัวอย่างทั้งหมดได้ทุกห้องปฏิบัติการ ดังนั้น ผลการทดสอบไม่สามารถเปรียบเทียบกันได้เสมอไป
- ค) ตัวอย่างถูกวิเคราะห์ “ตามที่ได้รับ” นั่นคือไม่มีการเตรียมตัวอย่างเข้าไปเกี่ยวข้อง
- ง) ความเที่ยงที่รายงานโดยห้องปฏิบัติการแต่ละแห่งสำหรับแต่ละผลการทดสอบโดยทั่วไปน้อยกว่าส่วน เบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (RSD) 5% มาก
- จ) ห้องปฏิบัติการที่เข้าร่วมใช้วิธีการสอบเทียบแตกต่างกัน เช่น วิธีเชิงประจักษ์, คอมพ์ตัน นอร์มัลไลเซชัน (Compton normalization) และวิธีที่อยู่บนพื้นฐานของพารามิเตอร์หลักมูล
- ฉ) เป็นเรื่องสำคัญมากที่สมรรถนะของวิธีต้องได้รับการวิจัยและทดสอบต่อไปในระหว่างการศึกษาระหว่าง ห้องปฏิบัติการต่างๆ

6.7.1 ตะกั่ว

ความไม่แม่นยำของการตรวจหา Pb ในพอลิเมอร์ที่สูงกว่าระดับ 100 mg/kg คือ ± 13 % สัมพัทธ์ และความ ไม่เที่ยงคือ ± 19 % สัมพัทธ์ ที่ความเข้มข้น Pb เป็น 10 mg/kg ความไม่แม่นยำและความไม่เที่ยงเป็น ± 30 % สัมพัทธ์ และ ± 70 % สัมพัทธ์ตามลำดับ ในโลหะเจือ Al ความไม่แม่นยำและความไม่เที่ยงน้อยกว่า ± 10 % สัมพัทธ์ และ ± 25 % สัมพัทธ์ตามลำดับ ความเข้มข้น Pb เป็น 174 mg/kg ในโลหะเจือที่มีดีบุกเป็นหลักที่ให้ผล การทดสอบที่ไม่สามารถสรุปได้ที่มีพิสัยจาก 60 mg/kg ถึง 380 mg/kg ปริมาณของ Pb 30 mg/kg ในเหล็กกล้า โลหะเจือจะตรวจหาไม่พบ

ผลการทดสอบสำหรับแผ่นวงจรพิมพ์ ที่ถูกบด ชี้ให้เห็นถึงความเป็นไปได้ของความไม่แน่นอนเดียวกันของวัสดุ ซึ่งส่งผลให้เกิดความไม่เที่ยงและความไม่แม่นยำของผลลัพธ์ที่สูง

6.7.2 ปรอต

ความไม่แม่นยำของการตรวจหา Hg ในพอลิเมอร์ที่ 1 000 mg/kg หรือต่ำกว่า ดีกว่า ± 10 % สัมพัทธ์ ขณะที่ความไม่เที่ยงดีกว่า ± 25 % สัมพัทธ์ วัสดุโลหะเจือไม่ถูกทดสอบเพื่อหา Hg

6.7.3 แคดเมียม

ความไม่แม่นยำของการตรวจหา Cd ในพอลิเมอร์ที่ 100 mg/kg หรือสูงกว่าเป็น ± 10 % สัมพัทธ์ และความไม่เที่ยงดีกว่า ± 15 % สัมพัทธ์ ที่ระดับของ Cd 20 mg/kg ความไม่แม่นยำจะแปรผันจาก ± 10 % ถึง ± 50 % สัมพัทธ์ และความไม่เที่ยงจะแปรผันจาก 20 % ถึง 100 % สัมพัทธ์ ระดับของ Cd 3.3 mg/kg ในโลหะเจือที่มีดีบุกเป็นหลักจะตรวจหาไม่พบโดยเครื่องมือใดๆเลย

6.7.4 โครเมียม

ความไม่แม่นยำของการตรวจหา Cr ทั้งหมดในพอลิเมอร์ที่ 115 mg/kg หรือต่ำกว่า พบว่าดีกว่า 17 % สัมพัทธ์ ในขณะที่ความไม่เที่ยงประมาณ ± 30 % สัมพัทธ์ สำหรับระดับความเข้มข้นที่ใกล้เคียงกันในแก้ว ความไม่แม่นยำและความไม่เที่ยงสำหรับ Cr ทั้งหมดจะดีกว่า ± 20 % สัมพัทธ์และ 35 % สัมพัทธ์ตามลำดับ ในอะลูมิเนียมเจือที่มี Cr 1 100 mg/kg ความไม่แม่นยำและความไม่เที่ยงจะเป็น ± 10 % สัมพัทธ์และดีกว่า ± 41 % สัมพัทธ์ตามลำดับ ความเข้มข้นของ Cr ประมาณ 100 mg/kg ในอะลูมิเนียมเจือจะตรวจหาไม่พบ

6.7.5 โบรมีน

บนพื้นฐานของ CRM ความไม่แม่นยำของการหาของค่าความเข้มข้นของ Br ทั้งหมดในพอลิเมอร์ที่ 1 000 mg/kg หรือต่ำกว่า ดีกว่า ± 10 % สัมพัทธ์ และส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานดีกว่า ± 13 % สัมพัทธ์ ที่ความเข้มข้นของ Br ที่มากขึ้น 10 % ความไม่แม่นยำดีกว่า ± 25 % สัมพัทธ์ และความไม่เที่ยงประมาณ ± 30 % สัมพัทธ์ ผลการทดสอบชุดหลังเหล่านี้สะท้อนความไม่พอเพียงของการสอบเทียบเชิงประจักษ์สำหรับความเข้มข้นของ Br ที่สูงขึ้น

โดยทั่วไป ความไม่แม่นยำและความไม่เที่ยงของการวิเคราะห์สำหรับทั้ง 5 ธาตุดีกว่า ± 20 % สัมพัทธ์สำหรับความเข้มข้นสูงกว่า 100 mg/kg ในพอลิเมอร์และอะลูมิเนียมเจือ

6.8 การควบคุมคุณภาพ

6.8.1 ความแม่นยำของการสอบเทียบ

ต้องใช้ขั้นตอนต่อไปนี้เพื่อตรวจสอบความใช้ได้ของความแม่นยำของการสอบเทียบ

ก) ความแม่นยำของการสอบเทียบแต่ละการสอบเทียบต้องถูกตรวจสอบความใช้ได้โดยวิเคราะห์วัสดุอ้างอิงชิ้นหนึ่งหรือมากกว่าที่เป็นตัวแทนของวัสดุแต่ละวัสดุที่ใช้ในการนำวิธีทดสอบนี้ไปใช้งาน

ระดับความเข้มข้นสารที่วิเคราะห์ในวัสดุอ้างอิงต้องอยู่ภายในความเข้มข้นสูงสุดที่ยอมรับสำหรับสารที่วิเคราะห์ในวัสดุ ในทางอุดมคติ วัสดุอ้างอิงที่หาได้จะจำกัดค่าสูงสุดที่ยอมรับ

ข) ผลการทดสอบของการวัดของวัสดุอ้างอิงต้องคำนวณและแสดงตามข้อ 6.6 รวมทั้งการประมาณค่าความไม่แน่นอน

ค) ใช้การทดสอบความลำเอียงกับผลการทดสอบ และค่าที่ได้รับการรับรองหรือค่าที่กำหนดของวัสดุอ้างอิง การทดสอบความลำเอียงต้องนำค่าความไม่แน่นอนของค่าที่กำหนดให้มาพิจารณาด้วย

หมายเหตุ สำหรับคำแนะนำเกี่ยวกับการทดสอบความลำเอียง อ้างถึงสิ่งตีพิมพ์พิเศษ ของ National Institute of Standards and Technology Special Publication 829 ^[6] หรือเอกสารที่คล้ายกัน

ง) ถ้าความลำเอียงถูกตรวจพบ ให้แก่การสอบเทียบและตรวจวัดซ้ำ

6.8.2 ตัวอย่างควบคุม

ตัวอย่างควบคุมต้องเตรียมและใช้ดังต่อไปนี้

ก) ระบุปริมาณของวัสดุเสถียรเป็นตัวอย่างควบคุมสำหรับการสอบเทียบแต่ละการสอบเทียบ จะเป็นสิ่งที่ดีกว่าถ้าเป็นของแข็งอยู่ในรูปของแผ่นกลม (เมื่กลมเล็กๆ)

ข) เตรียมส่วนทดสอบของตัวอย่างควบคุม และต้องทดสอบโดยใช้การสอบเทียบแต่ละการสอบเทียบทันทีที่ได้ทำการตรวจสอบความใช้ได้ ทำเช่นนี้ 4 ครั้งเป็นอย่างน้อย คำนวณค่าเฉลี่ยและส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน และใช้ค่าเหล่านี้จัดทำแผนภูมิควบคุมสำหรับสารที่วิเคราะห์แต่ละสารในการสอบเทียบแต่ละการสอบเทียบ ตัวอย่างควบคุมอาจถูกสร้างโดยผู้วิเคราะห์ ผู้ผลิตเครื่องมือบางรายจัดเตรียมตัวอย่างควบคุมให้กับบริษัทที่ผลิต

ค) ที่ช่วงเวลาที่เหมาะสม เตรียมส่วนทดสอบของตัวอย่างควบคุมและทดสอบโดยใช้การสอบเทียบแต่ละการสอบเทียบที่นำไปใช้ในวิธีทดสอบ เปรียบเทียบผลการทดสอบกับขีดจำกัดของแผนภูมิควบคุม ถ้าผลการทดสอบอยู่นอกเกณฑ์การยอมรับสำหรับการควบคุม ให้หาทางแก้ไขวิธีทดสอบ แก้ปัญหาให้ถูกต้อง และทำการทดสอบบนตัวอย่างควบคุมใหม่

6.9 กรณีพิเศษ

6.9.1 การนำเสนอตัวอย่างสำหรับการวัด

ขั้นตอนดำเนินการสำหรับการนำเสนอตัวอย่างสำหรับการวัด เป็นดังต่อไปนี้

ก) ถ้าการวัดต้องทำด้วยเครื่องทดสอบที่มีผู้วิเคราะห์ ชิ้นส่วนที่รวมตัวอย่างที่จะวัดต้องถูกวางข้างในตู้ตัวอย่างของเอกซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์สเปกโตรมิเตอร์ ตัวอย่างทั้งหมดต้องถูกติดตั้งในลักษณะที่ตัวอย่างเป้าหมายสามารถวางอย่างเหมาะสมอยู่ในตำแหน่งที่จะวัด ถ้าตัวอย่างไม่เหมาะสมพอดีกับตู้ ต้องตัดให้มีขนาดที่เหมาะสมสำหรับการวัด

ข) ถ้าการวัดทำด้วยเครื่องวิเคราะห์ XRF แบบมือถือที่เคลื่อนย้ายง่าย ต้องระมัดระวังเพื่อให้แน่ใจว่าช่องเปิดที่วัดครอบคลุมส่วนที่จะตรวจ

- ค) การวิเคราะห์ของตัวอย่างซึ่งไม่แบนหรือโตพอที่จะครอบคลุมช่องเปิดที่วัดของสเปกโตรมิเตอร์ (เช่น หมุดเกลียวเล็กๆ) อาจถูกดำเนินการโดยวิธีพารามิเตอร์หลักมูลบางวิธีซึ่งถูกออกแบบมาเพื่อชดเชยผลการทดสอบของตัวอย่างที่มีรูปร่างแปลก ในกรณีเช่นนั้น และปฏิบัติตามข้อแนะนำของผู้ผลิต ผู้วิเคราะห์ต้องจัดตำแหน่งของตัวอย่างหนึ่งหรือมากกว่าอย่างระมัดระวัง ในตัววัดที่เหมาะสมก่อนการวัด และต้องได้รับการประมาณขององค์ประกอบที่ใช้เครื่องมือซอฟต์แวร์ (software tool) ที่เตรียมไว้โดยวิธีนั้น
- ง) การวิเคราะห์ของตัวอย่างที่บาง จะซับซ้อนโดยขึ้นอยู่กับอัตราการนับที่วัดได้ของความเข้มข้นของสารที่วิเคราะห์ในตัวอย่าง และกับความหนาตัวอย่าง ผู้วิเคราะห์ต้องตระหนักถึงโครงสร้างและองค์ประกอบของตัวอย่างภายในพื้นที่ที่วัดได้

6.9.2 ความเป็นรูปแบบเดียวกันของตัวอย่าง

จากมุมมองของการวิเคราะห์ XRF ความเป็นรูปแบบเดียวกันขึ้นอยู่กับความเป็นรูปแบบเดียวกันทางกายภาพขององค์ประกอบของวัสดุที่ทดสอบภายในปริมาตรของวัสดุที่ถูกฉายรังสีโดยเครื่องมือในระหว่างการทดสอบประเภทหนึ่งหรือมากกว่าใน 3 ประเภทต่อไปนี้อาจใช้ได้เมื่อพิจารณาความเป็นรูปแบบเดียวกันของตัวอย่าง

- ก) ตัวอย่างที่มีพื้นผิวมาก (ใช้ได้กับตัวอย่างทั้งหมด):

การประเมินความเป็นรูปแบบเดียวกันของวัสดุทดสอบสำหรับจุดประสงค์ของการวิเคราะห์ XRF ทำโดยการตรวจพินิจ และใช้ข้อมูลเพิ่มเติมใดๆช่วย ตัวอย่างเช่น วัตถุใดๆซึ่งปรากฏความสม่ำเสมอของสี รูปร่าง และลักษณะจะมีความเป็นรูปแบบเดียวกันมากที่สุด และไม่จำเป็นต้องทำลายทางกลก่อนการวิเคราะห์ ตัวอย่างที่พบโดยทั่วไปอาจเป็นวัตถุพลาสติกที่ขยายออกและใหญ่ เช่น เปลือกหุ้มพลาสติก, เทปหนา, โลหะเจือ ฯลฯ ข้อมูลเพิ่มเติมใดๆเกี่ยวกับวัตถุทดสอบจะถูกใช้เพื่อกำหนดความเป็นรูปแบบเดียวกัน ตัวอย่างเช่น เปลือกหุ้มพลาสติกจำนวนมากมาย และแม้แต่เปลือกหุ้มโลหะ ที่ถูกทาสี

เปลือกหุ้มพลาสติกอาจจะถูกเคลือบด้านในด้วยโลหะ ในกรณีเช่นนั้นการทดสอบต้องทำบนเศษที่แตกออกที่ไม่ได้ทาหรือไม่เคลือบโลหะ ซึ่งอาจต้องการการถอดแยกในระดับหนึ่ง ถึงแม้ว่าไม่ต้องทำลายวัตถุ ส่วนโลหะอาจจะถูกเคลือบด้วยโลหะอื่นๆ เช่น สังกะสีบนเหล็กกล้า Cd บนเหล็กกล้า หรือ Cr บนเหล็กกล้า และ Al เหล่านี้จะถูกขบออกโดยค่าที่อ่านได้ของโลหะที่เคลือบจะค่อนข้างสูงมาก ยกเว้นที่เป็นไปได้ในกรณีของ Cr เพราะการขูด Cr โดยทั่วไปจะบางมาก สิ่งหุ้มทั้งหมดต้องถูกเอาออกเมื่อพยายามที่จะวิเคราะห์วัสดุฐาน

- ข) ตัวอย่างที่มีพื้นที่น้อย

ส่วนหรือภาคส่วนอิเล็กทรอนิกส์เล็กๆแต่ละส่วน อาจถูกวิเคราะห์อยู่ในตำแหน่งโดยไม่ต้องแยกออก ตราบเท่าที่เครื่องทดสอบที่ใช้มีความละเอียดแนวลึกและแนวนอนเพียงพอที่จะตรวจหาวัสดุที่ตั้งใจจะตรวจ โดยปราศจากการตรวจวัดบนพื้นที่ที่ติดกัน ตัวอย่างต้องอยู่ในลักษณะสม่ำเสมอ เช่น ใส่ในแคปซูลพลาสติก ตะกั่วบดกริแต่ละส่วนหรือพื้นที่ที่แยกเป็นพอลิเมอร์/อีพอกซี ต้องเอาใจใส่เป็นพิเศษเพื่อหลีกเลี่ยงความซับซ้อนของการแทรกสอดโดยการเคลือบโลหะ การหุ้มพอลิเมอร์ หรือทาสี เมื่อวิเคราะห์วัสดุฐาน

สิ่งหุ้มใดๆต้องถูกเอาออกทางกายภาพ

ก) สิ่งหุ้ม และตัวอย่างบาง

ตัวอย่างที่เล็กเกินไปหรือบางมากอาจไม่เป็นไปตามภาวะของความหนาตัวอย่างต่ำสุดหรือมวลที่ต้องการได้ สำหรับผลการทดสอบที่จะมีผลใช้ได้ ในกรณีดังกล่าววัตถุเล็กจำนวนหนึ่งที่เป็นชนิดเดียวกัน (ตัวอย่างเช่น หมุดเกลียวเล็ก) ต้องวางอยู่ในถ้วยตัวอย่าง แล้ววิเคราะห์เฉพาะลักษณะนี้ ในทำนองเดียวกันตัวอย่างบางที่เป็นชนิดเดียวกันต้องกองซ้อนกันเพื่อให้มีความหนาที่จะเป็นไปตามเกณฑ์ความหนาตัวอย่างต่ำสุด และวิเคราะห์ในลักษณะนั้น เป็นกฎทั่วไปที่ตัวอย่างทั้งหมดจะต้องครอบคลุมหน้าต่าง/พื้นที่วัดค่าของสเปกโตรมิเตอร์อย่างสมบูรณ์ ตัวอย่างจะต้องมีความหนาต่ำสุดเป็น 5 mm ในกรณีของพอลิเมอร์ และโลหะเจือที่เบา เช่น Al, Mg หรือ Ti 15 mm ในกรณีที่เป็นของเหลว และประมาณ 1 mm สำหรับโลหะเจืออื่นๆทั้งหมด

กฎเหล่านี้อาจใช้ไม่ได้ถ้าซอฟต์แวร์เกี่ยวกับการวิเคราะห์ของเครื่องมือยอมให้มีการแก้ค่าที่มีประสิทธิภาพของผลทดสอบสำหรับความหนา รูปร่าง และขนาด ของตัวอย่างที่ถูกวิเคราะห์ที่เปลี่ยนแปลงไป

จนวนบนลวดบางและสายเคเบิลรีบบิ้นอาจไม่ถือว่าสม่ำเสมอ และต้องวัดโดยแยกตัวนำโลหะเป็นอันดับแรก อีกนัยหนึ่ง สายอ่อนกำลังเกือบทั้งหมดที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางใหญ่กว่า 5 mm ที่มีสายไฟฟ้าทองแดงด้านในอาจถือว่าสม่ำเสมอสำหรับจุดประสงค์ของการวิเคราะห์จำนวน โลหะอาจถูกวิเคราะห์หลังการแยกออกด้วย

สิ่งหุ้มโลหะบางสิ่งอาจถูกวิเคราะห์ถ้าผู้ใช้รู้โครงสร้างของวัสดุ และสเปกโตรมิเตอร์ถูกสอบเทียบเพื่อวิเคราะห์ตัวอย่างที่ประกอบด้วยชั้นซึ่งซับซ้อนดังกล่าว ตัวอย่างเช่น รู้ว่าสิ่งหุ้มเป็น SnAgCu (โลหะเจือดีบุก-เงิน-ทองแดง) (เคลือบบน) ทองแดง (เคลือบบน) อีพอกซี โลหะเจือดีบุกอาจถูกวิเคราะห์ หากเครื่องมือถูกสอบเทียบสำหรับตัวอย่างแบบจำเพาะนี้ เป็นที่ยอมรับกันโดยทั่วไปว่าเครื่องมือ XRF ส่วนมากจะตรวจไม่พบ Cr ในสิ่งหุ้มเปลี่ยนสภาพ ด้วยความไวที่เพียงพอ นอกจากว่าสิ่งหุ้มนั้นมีความหนาอย่างน้อย 200 ถึง 300 นาโนเมตร เนื่องจากการแปรผันของขนาดตัวอย่างที่ต้องการที่แตกต่างกันออกไประหว่างเครื่องหนึ่งกับอีกเครื่องหนึ่ง แนะนำให้ผู้ใช้งานสเปกโตรมิเตอร์ศึกษาคู่มือเครื่องมือหรือผู้ผลิตอย่างสม่ำเสมอ เพื่อให้รู้ข้อกำหนดเกี่ยวกับเงื่อนไข ขนาด/มวล/ความหนา ต่ำสุด ของตัวอย่าง

- ง) ชิดจำกัดขีดเบี่ยงแรกเชิงตัวเลขที่แสดงรายการไว้ (ดูตารางที่ ง.2) อาจไม่เหมาะสมเพื่อหาการเป็นไปตามข้อกำหนดควบคุมของตัวอย่างที่เป็นไปได้ทั้งหมด โดยเฉพาะอย่างยิ่งถ้าตัวอย่างคือสารประกอบของวัสดุผลิตภัณฑ์ที่แตกต่างกัน คือจะไม่เหมาะสมอย่างยิ่งสำหรับตัวอย่างที่ถูกผสมให้อยู่ในสถานะ “ถูกทำให้เป็นเนื้อเดียวกัน” หรือสำหรับปริมาณน้อยๆของวัสดุซึ่งเป็นเนื้อเดียวกัน เช่นสิ่งหุ้มบางๆ วิธีนี้อ้างอิงความเป็นรูปแบบเดียวกันเพื่อให้การวิเคราะห์ XRF มีความแม่นยำ และไม่พยายามที่จะสร้างเกณฑ์ตัดสินของข้อกำหนดการชักตัวอย่าง “ที่ถูกกฎหมาย”

จ) สรุป

วัตถุที่ถูกทดสอบอาจถูกพิจารณาว่าสม่ำเสมอและถูกวิเคราะห์แบบไม่ทำลาย ถ้า

- ไม่ถูกทา หรือเคลือบ และปรากฏต่อตาเปล่าว่ามีสีเดียวกันและมีลักษณะสอดคล้องกันโดยตลอด

- ไม่มีทางที่จะทราบได้ว่ามีความไม่สม่ำเสมอเกี่ยวกับโครงสร้างหรือการออกแบบ
- ชั้นบนสุดของสิ่งหุ้มบางๆสามารถถูกวิเคราะห์แยกจากวัสดุฐานในเมทริกซ์ที่รู้แล้วเท่านั้น และเครื่องมือถูกสอบเทียบสำหรับเมทริกซ์ที่รู้แล้วนี้

ฉ) เมื่อใช้เครื่องมือ XRF ใดๆ แนะนำว่าให้ทดสอบวัตถุในพื้นที่มากกว่าหนึ่งพื้นที่ ถ้าการออกแบบยอมให้ทำได้ ความแตกต่างทางสถิติอย่างมีนัยสำคัญใดๆระหว่างการวัดอาจชี้บอกความไม่เป็นรูปแบบเดียวกันที่เป็นไปได้ ถ้าสงสัยเกี่ยวกับความเป็นรูปแบบเดียวกันของวัสดุทดสอบ แนะนำให้ใช้การวิเคราะห์แบบทำลาย

7. การตรวจหาปรอทในพอลิเมอร์ โลหะ และอิเล็กทรอนิกส์

โดย CV-AAS, CV-AFS, ICP-OES และ ICP-MS

7.1 ภาพรวม

ข้อนี้บรรยายวิธีทดสอบสำหรับการตรวจหาปรอท (Hg) ในวัสดุที่ใช้ในผลิตภัณฑ์เทคนิคทางไฟฟ้า วัสดุเหล่านี้คือพอลิเมอร์ โลหะ และอิเล็กทรอนิกส์ (ตัวอย่างเช่น แผ่นวงจรพิมพ์ หลอดฟลูออเรสเซนต์ชนิดแคโทดเย็น สวิตช์ปรอท) แบตเตอรี่ที่บรรจุ Hg จะถูกจัดการตามที่บรรยายใน^[22] การศึกษาระหว่างห้องปฏิบัติการต่างๆมีเพียงแค่ประเมินค่าวิธีทดสอบเหล่านี้สำหรับพลาสติก ไม่ครอบคลุมถึงเมทริกซ์อื่นๆ

ข้อนี้บรรยายการใช้วิธีวิเคราะห์ 4 วิธี คือ CV-AAS (cold vapour atomic absorption spectrometry), CV-AFS (cold vapour atomic fluorescence spectrometry), ICP-OES (inductively coupled plasma optical emission spectrometry) และ ICP-MS (inductively coupled plasma mass spectrometry) และขั้นตอนดำเนินการมีได้หลากหลายสำหรับเตรียมสารละลายตัวอย่างซึ่งวิธีเหมาะสมที่สุดของการวิเคราะห์จะได้รับการเลือกโดยผู้เชี่ยวชาญ CV-AAS เป็นวิธีที่นิยมเนื่องจากความไวและทำได้ง่าย

การวิเคราะห์โดย CV-AAS, CV-AFS, ICP-OES และ ICP-MS ใช้ในการตรวจหาธาตุเป้าหมาย Hg มีความเที่ยงสูง (ความไม่แน่นอนในช่วงเปอร์เซ็นต์ต่ำ) และ/หรือความไวสูง (ลงถึงระดับ $\mu\text{g/kg}$) ขั้นตอนดำเนินการทดสอบที่บรรยายในข้อนี้มีเจตนาให้มีความถูกต้องและความเที่ยงในระดับสูงที่สุด สำหรับความเข้มข้นของปรอทในช่วงจาก 4 mg/kg ถึง 1 000 mg/kg ขั้นตอนดำเนินการไม่ถูกจำกัดสำหรับความเข้มข้นสูงกว่า

มวลที่เหมาะสมของตัวอย่างที่มีความเป็นเนื้อเดียวกันและถูกบดแบบภาวะเย็นยวดยิ่ง ถูกย่อยในสารละลายกรดเข้มข้นภายใต้ภาวะอุณหภูมิหรือความดันคงที่ หลังจากการย่อย สารละลายตัวอย่างต้องถูกเก็บที่ 4 °C เพื่อให้ระเหยน้ำที่สุด เพื่อให้การเก็บ Hg ได้ยาวนานขึ้น แนะนำให้ใส่สารละลายโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต 1 ถึง 2 หยด

ในที่สุดเมื่อได้สารละลายที่ถูกย่อย Hg ถูกตรวจหาโดย CV-AAS, CV-AFS, ICP-OES หรือ ICP-MS สำหรับ ICP-OES และ ICP-MS สารละลายที่ถูกย่อยนี้อาจนำไปวิเคราะห์โดยไม่มีการเตรียมตัวอย่างเพิ่มเติม สำหรับการวิเคราะห์ CV-AAS และ CV-AFS Hg ถูกวัดด้วยสถานะธาตุ (element state) ก่อนจะถูกวิเคราะห์

ตัวอย่างสำหรับการวิเคราะห์ต้องเตรียมทางกลก่อนการย่อยทางเคมี เพื่อที่จะทำให้บรรลุข้อกำหนดต่ำสุดสำหรับการวิเคราะห์ที่ถูกต้อง ต้องระบุขนาดอนุภาคใหญ่สุดและปริมาณต่ำสุดของตัวอย่างไว้ในรายงานการทดสอบ ความเป็นไปได้สูงมากที่หลังจากการย่อย จะมีกากที่เป็นของแข็ง ต้องทำให้แน่ใจว่าไม่มีธาตุเป้าหมายรวมอยู่ในกากเหล่านี้ มาตรฐานนี้แนะนำว่าการใช้เครื่องย่อยด้วยความร้อนไม่ควรจัดให้มีเฉพาะแต่ภาชนะ และเครื่องทำความเย็นรีฟลักซ์เท่านั้น แต่ยังคงมี แอปซอร์พชัน เวสเซล หรือใช้ระบบการย่อยด้วยไมโครเวฟ การใช้ปริมาตรที่ซับซ้อนนี้เพื่อหลีกเลี่ยงการสูญเสียของ Hg ที่ระเหยง่าย แต่ถ้าผู้ใช้สามารถทำให้แน่ใจถึงความเหมาะสมของวิธีที่ง่ายกว่าก็อาจนำมาใช้ได้ ความเบี่ยงเบนใดๆจากขั้นตอนดำเนินการที่บรรยายข้างต้นต้องได้รับการประเมิน และจัดทำเป็นเอกสารในรายงานการทดสอบ

ขั้นตอนดำเนินการนี้แนะนำสำหรับการปฏิบัติงานโดยผู้ช่วย และ/หรือ เจ้าหน้าที่เทคนิคในห้องปฏิบัติการ ที่ทำงานภายใต้การควบคุมอย่างใกล้ชิดของนักเคมีที่มีประสบการณ์ในข้อกำหนดการเตรียมตัวอย่างสำหรับการวิเคราะห์ สารอนินทรีย์ และโดยนักเคมีที่ทำงานโดยอิสระ

ประเด็นต่อไปนี้ต้องนำมาพิจารณา

- สารประกอบ Hg จำนวนมากมีความเป็นพิษสูง ถ้ากลืนกิน สูดดม หรือดูดซึมผ่านผิวหนัง

ต้องระมัดระวังเป็นอย่างยิ่งในการกระทำที่เกี่ยวกับปรอท Hg เข้มข้น เนื่องจากความเสี่ยงของ Hg ในสิ่งแวดล้อมห้องปฏิบัติการ ภาชนะการทดลองทั้งหมดและเครื่องมือรวบรวมตัวอย่างต้องเก็บในสิ่งแวดล้อมสะอาด ปราศจาก Hg

- การปฏิบัติการทั้งหมดก่อนการวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือ ต้องดำเนินการในเครื่องดูดควัน
- เครื่องควบแน่นจะต้องถูกใช้เพื่อป้องกันการระเหยภายใต้ภาวะทดสอบ
- เตาอบไมโครเวฟต้องใช้งานตามคำแนะนำของผู้จำหน่ายอย่างเคร่งครัด

7.2 เครื่องสำเร็จ ปริมาตร และวัสดุ

โดยทั่วไป การรวบรวมและการเก็บเครื่องแก้วเป็นส่วนสำคัญมากในการวิเคราะห์ Hg โดยไม่คำนึงถึงชนิดของตัวอย่างที่จะวิเคราะห์ เนื่องจากความไวของเทคนิคการวิเคราะห์ Hg ดังที่บรรยายแล้ว ขั้นตอนการชักตัวอย่างแต่ละส่วนต้องดำเนินการด้วยความระมัดระวังเป็นอย่างมาก การชักตัวอย่าง การเก็บ และเครื่องสำเร็จทั้งหมดที่ใช้ต้องปราศจาก Hg แซ่เครื่องแก้วทั้งหมดในกรดไนตริก 50 % (m/m) (ข้อ 7.3.ก) เป็นเวลา 24 h ที่อุณหภูมิห้อง แล้วล้างด้วยน้ำให้ทั่ว (ข้อ 7.3.ก)

ต้องใช้ปริมาตรต่อไปนี้

- ก) เครื่องชั่งวิเคราะห์ ที่สามารถวัดค่าถูกต้องถึง 0.000 1 g

สำหรับการย่อยเปียกตามที่บรรยายในข้อ 7.4.2

ข) เครื่องย่อยด้วยความร้อนที่ติดตั้งภาชนะปฏิกิริยา (reaction vessel) เครื่องทำความเย็นรีฟลักซ์ และแอสปอร์ชัน เวสเซล (สำหรับการย่อยของโลหะ และอิเล็กโทรนิกส์)

ค) ตัวกรองใยแก้ว 0.45 μm

สำหรับการย่อยด้วยไมโครเวฟตามที่บรรยายในข้อ 7.4.3

ง) ระบบการเตรียมตัวอย่างไมโครเวฟที่ติดตั้งที่จับตัวอย่างและ high-pressure polytetrafluoroethylene/tetrafluoroethylene modified (PTFE/TFM) หรือ perfluoro alkoxyl alkane resin/tetrafluoroethylene modified (PFA/TFM) หรือภาชนะอื่นๆที่ทำจากวัสดุฟลูออโรคาร์บอน (สำหรับการย่อยโลหะที่มีปริมาณซิลิคอน (Si), เซอร์โคเนียม (Zr), ฮาฟเนียม (Hf), ไทเทเนียม (Ti), แทนทาลัม (Ta), นีโอเบียม (Nb) หรือทังสเตน(W) อย่างมีนัยสำคัญ และสำหรับพลาสติก)

จ) ตัวกรองไมโครไฟเบอร์แก้ว (แก้ว borosilicate) ขนาดรูพรุน 0.45 μm และถ้วยกรองที่เหมาะสม

ฉ) ขวดแก้ววัดปริมาตร เช่น 25 ml 250 ml ฯลฯ (ปริมาตร PTFE-PFA หรือเครื่องแก้ว) ในกรณีที่เหมาะสมอาจใช้ ปริมาตรเกี่ยวกับการวัดปริมาตรชนิดอื่นที่มีความเที่ยงและความถูกต้องยอมรับได้เป็นทางเลือกแทนขวดแก้ววัดปริมาตร

ช) ปิเปตต์ เช่น 1ml, 2 ml, 5 ml, 10 ml, ฯลฯ (ปริมาตร PTFE-PFA หรือเครื่องแก้ว)

ซ) ไมโครปิเปตต์ เช่น 200 μl , 500 μl , 1 000 μl ฯลฯ

ณ) ภาชนะพลาสติกสำหรับสารละลายมาตรฐานและสารละลายที่ถูกย่อย

ญ) Cold vapour atomic absorption spectrometer (CV-AAS)

ฎ) Cold vapour atomic fluorescence spectrometer (CV-AFS)

ฏ) Inductively coupled plasma optical atomic emission spectrometer (ICP-OES)

ฐ) Inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS)

ฑ) ก๊าซอาร์กอนที่มีความบริสุทธิ์อย่างน้อย 99.99 % (v/v)

7.3 รีเอเจนต์

สำหรับการตรวจหาธาตุที่ระดับต่ำมาก รีเอเจนต์ต้องมีความบริสุทธิ์พอเพียง

การปนเปื้อนอาจเป็นแหล่งข้อผิดพลาดสำคัญเมื่อทำงานด้วยเครื่องมือในช่วง 1 ng การใช้เครื่องมืออย่างรอบคอบ และใช้เทคนิคอย่างระมัดระวังจะทำให้ปัญหานี้ลดน้อยที่สุด เพราะฉะนั้นต้องใช้น้ำชั้นคุณภาพ 1 เท่านั้น (ข้อ 7.3.ก) ต้องระมัดระวังว่าวัสดุทั้งหมดที่สัมผัสกับน้ำนั้นปราศจาก Hg

สารเคมีต่างๆที่ใช้สำหรับการเตรียมตัวอย่างอาจเป็นแหล่งปนเปื้อนสำคัญ ต้องใช้รีเอเจนต์ที่ปราศจาก Hg เท่านั้น เพราะฉะนั้นจึงแนะนำให้หาค่าเบสไลน์ของรีเอเจนต์ที่ใช้รีดิวซ์และสารเคมีอื่นๆก่อนที่จะนำไปใช้สำหรับการเตรียมตัวอย่าง ปิกเกอร์ ปิเปตต์ ขวดแก้ววัดปริมาตร ฯลฯ คือแหล่งปนเปื้อนโลหะที่สำคัญ เป็นสิ่งจำเป็นที่ต้องใช้พลาสติกหรือเครื่องแก้วควอตซ์ที่ปราศจาก Hg สำหรับการกระทำที่เกี่ยวข้องกับตัวอย่าง

สำหรับการวัดโดย ICP-OES และ ICP-MS เมมโมรีเอฟเฟกต์ (memory effect) เกิดขึ้นในกรณีที่มีการนำ Hg ความเข้มข้นสูงเข้ามาตรวจหา การเจือจางสารละลายตัวอย่างมีความจำเป็นสำหรับ Hg ที่มีความเข้มข้นสูง ถ้าเมมโมรีเอฟเฟกต์ไม่ถูกลดโดยการเจือจาง ต้องทำความสะอาดบริกซ์อย่างทั่วถึง

ก) น้ำ : ชั้นคุณภาพ 1, ตามที่ระบุใน ISO 3696 จะถูกใช้สำหรับการเตรียมและการเจือจางสารละลายตัวอย่างทั้งหมด

ข) กรดไนตริก (กรดไนตริกเข้มข้น): $\rho(\text{HNO}_3) = 1.4 \text{ g/ml}$, 65 % (m/m), ชั้นคุณภาพ “trace metal”

ค) กรดไนตริก, 50 % (m/m), ชั้นคุณภาพ “trace metal”

ง) กรดไนตริก, 0.5 mol/l, ชั้นคุณภาพ “trace metal”

จ) กรดไนตริก, 1% (m/m), ชั้นคุณภาพ “trace metal”

ฉ) กรดไนตริก, 1.5 % (m/m), ชั้นคุณภาพ “trace metal”

ช) กรดไนตริก, 5% (m/m) ชั้นคุณภาพ “trace metal”

ซ) กรด ฟลูออโรบอริก HBF_4 , 50 % (m/m), ชั้นคุณภาพ “trace metal” (สำหรับการย่อยด้วยไมโครเวฟ)

ฌ) ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ H_2O_2 , 30 % (m/m), ชั้นคุณภาพ “trace metal” (สำหรับการย่อยด้วยไมโครเวฟ)

ญ) สารละลายมาตรฐาน Hg 1 000 mg/ml, ชั้นคุณภาพ “trace metal”

ฎ) โพแทสเซียม เททราไฮโดรโบอเรต (โพแทสเซียม บอโรไฮไดรด์): KBH_4 , ชั้นคุณภาพ “trace metal”

ฏ) สารละลายโพแทสเซียม เปอร์แมงกาเนต: KMnO_4 , 5% (m/v), ชั้นคุณภาพ “trace metal” ละลายโพแทสเซียม เปอร์แมงกาเนต 5g ในน้ำ 100 ml (ข้อ 7.3.ก)

ฐ) โซเดียม เททราไฮโดรโบอเรต (โซเดียม บอโรไฮไดรด์), NaBH_4 , ชั้นคุณภาพ “trace metal”

ฑ) โซเดียมไฮดรอกไซด์, NaOH (ชั้นคุณภาพ “trace metal”)

ฒ) สารละลายมาตรฐานภายใน (internal standard solution), ชั้นคุณภาพ “trace metal”

- ธาตุมาตรฐานภายใน (internal standard element) ที่ไม่รบกวนธาตุเป้าหมายถูกนำมาใช้สำหรับ ICP-OES และ ICP-MS ธาตุมาตรฐานภายในเหล่านี้ในสารละลายตัวอย่างจะต้องอยู่ที่ระดับน้อยมากด้วย Sc, In, Tb, Lu, Re, Rh, Bi และ Y อาจถูกใช้เป็นธาตุมาตรฐานภายใน
- สำหรับใช้กับ ICP-OES, แนะนำ Sc หรือ Y ความเข้มข้นแนะนำคือ 1 000 mg/l

- สำหรับใช้กับ ICP-MS, แนะนำ Rh ความเข้มข้นแนะนำคือ 1 000 µg/l

ณ) รีดิวซิงเอเจนต์ (reducing agent) สำหรับ CV-AAS: 3% (m/v) NaBH_4 ใน 1% (m/v) NaOH

เติมน้ำประมาณ 800 ml (ข้อ 7.3.ก) ลงในขวดแก้ววัดปริมาตร 1 ลิตร ตามด้วยการเติมโซเดียมไฮดรอกไซด์ 10.0 g (ข้อ 7.3.ท) เติมผงโซเดียม เททราไฮโดรโบเรต 30.0 g (ข้อ 7.3.ฐ) กวนจนกระทั่งละลาย เติมน้ำจนถึงขีดปริมาตร (ข้อ 7.3.ก) และกรอง เตรียมใหม่ทุกวัน

หมายเหตุ 1 แนะนำให้ใช้สารละลายรีดักแทนต์ที่มีโซเดียม เททราไฮโดรโบเรต ในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ถ้าระบบ Hg hydride ที่มีอยู่ไม่สามารถใช้ร่วมกับรีดักแทนต์นี้ได้ สามารถใช้ tin (II) chloride แทน ควรปฏิบัติตามข้อแนะนำที่ให้ไว้ในคู่มือการใช้เครื่องมือของผู้ปฏิบัติงาน

ค) รีดิวซิงเอเจนต์สำหรับ CV-AFS: 1% (m/v) KBH_4 ใน 0.05 % (m/v) NaOH

เติมน้ำประมาณ 800 ml (ข้อ 7.3.ก) ลงในขวดแก้ววัดปริมาตร 1 ลิตร ตามด้วยการเติมโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.50 g (ข้อ 7.3.ท) เติมโซเดียม เททราไฮโดรโบเรต 10.0 g (ข้อ 7.3.ฎ) กวนจนกระทั่งละลาย เติมน้ำจนถึงขีดปริมาตร (ข้อ 7.3.ก) และกรอง เตรียมใหม่ทุกวัน

หมายเหตุ 2 แนะนำให้ใช้สารละลายรีดักแทนต์ที่มีโพแทสเซียม เททราไฮโดรโบเรต ในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ถ้าระบบ Hg hydride ที่มีอยู่ไม่สามารถใช้ร่วมกับรีดักแทนต์นี้ได้ สามารถใช้ tin (II) chloride แทน ควรปฏิบัติตามข้อแนะนำที่ให้ไว้ในคู่มือการใช้เครื่องมือของผู้ปฏิบัติงาน

7.4 การเตรียมตัวอย่าง

7.4.1 ส่วนทดสอบ

วิธีทดสอบที่แตกต่าง ซึ่งสามารถใช้เป็นทางเลือกตามมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมนี้ ต้องการปริมาณของตัวอย่างที่แตกต่างเพื่อให้ได้มาซึ่งคุณภาพของผลการทดสอบที่ต้องการ

ในกรณีของอิเล็กตรอนิกส์ เริ่มแรกตัวอย่างจะถูกทำลายทางกลโดยวิธีการที่เหมาะสม (ตัวอย่างเช่น การเจีย การบด การตัดด้วยเครื่อง) ก่อนการละลายทางเคมีของผงจะเริ่มขึ้น เพื่อให้แน่ใจการเป็นตัวแทนตัวอย่างที่จะได้ในขั้นนี้ แต่ขนาดอนุภาคที่แน่นอนเป็นฟังก์ชันของปริมาณของตัวอย่างเริ่มต้น (ดูข้อ 5)

หลอดฟลูออเรสเซนต์ชนิดแคโทดเย็น (CCFL) และตัวอย่างที่มี Hg เหลวต้องถูกแช่แข็งแล้วบด ก่อนที่จะสามารถดำเนินการตามที่บรรยายในข้อนี้ แนะนำให้ปฏิบัติตามข้อแนะนำของ California EPA SOP No. 914-S^[21]

สำหรับการตรวจหา Hg ในหลอดฟลูออเรสเซนต์ปลายเดี่ยว หลอดฟลูออเรสเซนต์กะทัดรัด (compact fluorescent lamp) ปฏิบัติตามข้อแนะนำไว้ใน Annex E ของ 2002/747/EC^[20]

สำหรับหลอดฟลูออเรสเซนต์สองปลาย (ยาวกว่า) การแช่แข็งหลอดทั้งหลอดแทบเป็นไปไม่ได้ ในกรณีนี้ให้ใช้ขั้นตอนดำเนินการที่ให้ไว้ใน JEL303-2004, 4.1.3.1 ff^[19]

สารละลายเข้มข้นที่ได้จากธาตุโดยตรงโดย ICP-OES และ ICP-MS นั้นคือสารละลายที่ถูกย่อยธาตุวิเคราะห์โดยไม่มีการเตรียมตัวอย่างต่อไป การใช้ CV-AAS และ CV-AFS Hg ธาตุรีดิคัลอิสระสถานะธาตุ (element state) ก่อนจะถูกวิเคราะห์

7.4.2 การย่อยเปียก (การย่อยอิเล็กทรอนิกส์)

แนะนำให้ใช้การย่อยเปียกสำหรับการย่อยโลหะและอิเล็กทรอนิกส์ ยกเว้นโลหะที่มีปริมาณของ Si, Zr, Hf, Ti, Ta, Nb หรือ W อย่างมีนัยสำคัญ สำหรับวัสดุเหล่านี้และสำหรับพอลิเมอร์ แนะนำให้ใช้การย่อยด้วยไมโครเวฟตามที่บรรยายในข้อ 7.4.3

ก) ชั่งตัวอย่างประมาณ 1 g ลงในภาชนะปฏิกิริยา และเติมกรดไนตริกเข้มข้น(ข้อ 7.3 ข) 30 ml (เมื่อปริมาณตัวอย่างที่หาได้เป็น 500 mg หรือน้อยกว่า ปฏิบัติตามข้อแนะนำในข้อ 7.4.3)

ภาชนะให้ติดตัวทำความเย็นรีฟลักซ์และ แอปซอร์พชัน เวสเซล (บนส่วนบนสุดของตัวทำความเย็นรีฟลักซ์ รูปที่ จ.1 ในภาคผนวก จ.) ที่มีกรดไนตริก 0.5 mol/l ปริมาณ 10 ml (ข้อ 7.3.ง) ต่อมาให้เริ่มโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อย่อยตัวอย่างเป็นเวลา 1 h ที่อุณหภูมิห้อง และเป็นเวลา 2 h ที่ 90 °C

หลังจากทำให้เย็นลงถึงอุณหภูมิห้อง ให้นำสิ่งที่อยู่ในหลอดกลิ้งใส่ในภาชนะปฏิกิริยา และสารละลายที่ได้ถูกถ่ายโอนไปยังขวดแก้วปริมาตร 250 ml และเติมด้วยกรดไนตริก 5% (m/m) (ข้อ 7.3.ข) ให้ถึงขีดเครื่องหมาย (ถ้าตัวอย่างถูกย่อยอย่างสมบูรณ์)

ข) สำหรับการวัด ICP-OES และ ICP-MS สารละลายตัวอย่างที่ได้จากเจือจางด้วยน้ำ (ข้อ 7.3.ก) เพื่อให้ได้ระดับความเข้มข้นเหมาะสมสำหรับการวัด เติมน้ำมาตรฐานภายใน 250 µl (ข้อ 7.3.ค) สำหรับปริมาตร 250 ml ก่อนเติมน้ำให้ถึงขีดปริมาตร

ค) ถ้าตัวอย่างถูกย่อยไม่สมบูรณ์ (ตัวอย่างเช่น แผ่นวงจรพิมพ์) ตัวอย่างจะถูกกรองด้วยตัวกรอง (ข้อ 7.2.ค) และล้างกากของแข็ง 4 ครั้ง ด้วยกรดไนตริก 5% (m/m) 15 ml (ข้อ 7.3.ข) เทสารละลายที่ได้ไปยังขวดแก้ววัดปริมาตร 250 ml และเติมด้วยกรดไนตริก 5% (m/m) (ข้อ 7.3.ข) ให้ถึงขีดปริมาตร

ง) กากของแข็งจากตัวอย่างจะถูกแยกโดยเครื่องแยกแบบหนีศูนย์กลางหรือการกรอง กากจะถูกทดสอบโดยการวัดที่เหมาะสม (ตัวอย่างเช่น XRF) เพื่อยืนยันการไม่มีธาตุเป้าหมาย

7.4.3 การย่อยด้วยไมโครเวฟ

การย่อยด้วยไมโครเวฟแนะนำสำหรับวัสดุต่อไปนี้

- โลหะที่มีปริมาณของ Si, Zr, Hf, Ti, Ta, Nb หรือ W อย่างมีนัยสำคัญ
- พอลิเมอร์
- ในกรณีที่ปริมาณตัวอย่างมีน้อยกว่า 0.5 g

หมายเหตุ 1 แนะนำว่าตัวอย่างที่มีปริมาณเท่ากัน และตัวอย่างชนิดเดียวกัน ให้ตั้งอยู่ในการย่อยรอบเดียวกัน

หมายเหตุ 2 Hg สามารถตรวจหาในสารละลายเดียวกันกับ Pb และ Cd ที่ได้มาในระบบปิดสำหรับการทำให้สลายตัวด้วยกรดตามที่บรรยายในข้อ 8 ถึงข้อ 10

ก) ชั่งวัสดุประมาณ 100 mg ลงในภาชนะ PTFE-TFM หรือ PFA-TFM เติมกรดไนตริกเข้มข้น (ข้อ 7.3.ข) 5 ml สารละลาย 50 % (m/m) HBF_4 (ข้อ 7.3.ช) 1.5 ml 30 % (m/m) H_2O_2 (ข้อ 7.3.ฌ) 1.5 ml และน้ำ (ข้อ 7.3.ก) 1 ml ปิดภาชนะ และย่อยตัวอย่างในเตาอบไมโครเวฟตามโปรแกรมการย่อยที่ระบุในก่อนหน้านี้ ตัวอย่างของโปรแกรมไมโครเวฟที่เหมาะสมให้ไว้ในภาคผนวก จ.

ข) หลังจากทำให้ภาชนะเย็นลงถึงอุณหภูมิห้อง (เวลาที่ต้องการประมาณ 1 h) เปิดภาชนะ และกรองสารละลายด้วยตัวกรอง (ข้อ 7.2.จ) ลงในขวดแก้ววัดปริมาตร 25 ml ล้างและเติมน้ำให้ถึงขีดปริมาตร (ข้อ 7.2.ก)

ค) กากของแข็งจากตัวอย่างต้องถูกแยกโดยเครื่องแยกแบบหนีศูนย์กลางหรือการกรอง กากต้องทดสอบโดยการวัดที่เหมาะสม (ตัวอย่างเช่น XRF) เพื่อยืนยันว่าไม่มีธาตุเป้าหมาย

หมายเหตุ 3 ถ้าหา HBF_4 ที่มีความบริสุทธิ์เพียงพอไม่ได้ HF อาจถูกใช้เป็นทางเลือก

7.4.4 การเตรียมรีเอเจนต์แบล็กห้องปฏิบัติการ

ขั้นตอนดำเนินการเหมือนกันทุกประการกับการเตรียมตัวอย่าง และดำเนินการพร้อมกันโดยไม่ต้องใช้ตัวอย่าง

7.5 ขั้นตอนดำเนินการทดสอบ

7.5.1 การเตรียมสารละลายแคลิเบรนต์

ทุกการวิเคราะห์ต้องการให้เส้นการสอบเทียบที่เตรียมให้ครอบคลุมช่วงความเข้มข้นที่เหมาะสม แคลิเบรนต์ถูกเตรียมโดยการเจือจางสารละลายโลหะสต็อก (stock metal solution) (ข้อ 7.3.ญ) ด้วยกรดไนตริก (ข้อ 7.3.ฌ) 1.5 % (m/m) เมื่อใช้วิธีมาตรฐานภายใน (ICP-OES และ ICP-MS) สารละลายมาตรฐานภายใน (ข้อ 7.3.ฌ) จะถูกเติมเข้าไปในปริมาณที่เหมาะสม

เตรียมรีเอเจนต์แบล็กของกรดไนตริก 1.5 % (m/m) (ข้อ 7.3.ฌ) และแคลิเบรนต์อย่างน้อย 3 ระดับความเข้มข้นในช่วงที่เหมาะสมของส่วนที่เป็นเส้นตรงของเส้นการสอบเทียบ

สารมาตรฐานต้องเก็บอยู่ในภาชนะพลาสติกที่ปราศจาก Hg โดยปกติสารละลายมาตรฐานสต็อก (ข้อ 7.3.ญ) มักจะมีความเสถียรเป็นเวลาอย่างน้อย 1 ปี ในขณะที่สารละลายมาตรฐานอื่นๆต้องเตรียมทุกวัน

การดูดซับ (absorption) บนผนังของภาชนะที่ใช้เก็บมีผลกระทบอย่างรุนแรงต่อความเสถียรของสารละลายมาตรฐาน Hg ดังนั้นจึงแนะนำให้เติมสารละลาย 5% (m/m) KMnO_4 (ข้อ 7.3.1) 2 ถึง 3 หยด เพื่อให้สารละลายมาตรฐาน Hg มีความเสถียร

หมายเหตุ สารละลายทอง(Au) 1 % (m/v) สามารถใช้แทนโพแทสเซียมเปอร์แมงกานेटได้

7.5.2 การสร้างเส้นการสอบเทียบ

เตรียมสเปกโทรมิเตอร์สำหรับการวิเคราะห์เชิงปริมาณด้วยรีเอเจนต์แบล็ก และสารละลายมาตรฐาน อย่างน้อย 3 ความเข้มข้น

ก) CV-AAS

- ค่าที่อ่านได้เป็นแอมซอร์เบ้นซ์ (absorbance) ของธาตุเป้าหมาย Hg เส้นการสอบเทียบที่ได้แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าแอมซอร์เบ้นซ์ของ Hg กับความเข้มข้น
- ความยาวคลื่นที่แนะนำ และตัวอย่างพารามิเตอร์ของเครื่องมือที่ใช้ในการทำงานแสดงรายการในภาคผนวก จ.

ข) CV-AFS

- ค่าที่อ่านได้เป็นความเข้มฟลูออเรสเซนซ์ (fluorescence intensity) ของธาตุเป้าหมาย Hg เส้นการสอบเทียบที่ได้แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มฟลูออเรสเซนซ์ของ Hg กับความเข้มข้น
- ความยาวคลื่นที่แนะนำ และตัวอย่างพารามิเตอร์ของเครื่องมือที่ใช้ในการทำงานแสดงรายการในภาคผนวก จ.

ค) ICP-OES

- ค่าที่อ่านได้เป็นความเข้มการปล่อยพลังงาน (emission intensity) ของธาตุเป้าหมาย Hg และของสารมาตรฐานภายในใดๆ เส้นการสอบเทียบที่ได้มาแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนของความเข้มการปล่อยพลังงานของ Hg และของสารมาตรฐานภายในกับความเข้มข้นของ Hg
- ความยาวคลื่นที่แนะนำสำหรับ Hg และตัวอย่างพารามิเตอร์ของเครื่องมือที่ใช้ในการทำงานแสดงรายการในภาคผนวก จ.

ง) ICP-MS

- ค่าที่อ่านได้เป็นความเข้มมวลต่อประจุ (m/z) ของธาตุเป้าหมาย Hg และของสารมาตรฐานภายใน (internal standard) เส้นการสอบเทียบที่ได้มาแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนของมวลต่อประจุของ Hg และของสารมาตรฐานภายในกับความเข้มข้นของ Hg
- อัตราส่วน m/z ที่แนะนำสำหรับ Hg และตัวอย่างพารามิเตอร์ของเครื่องมือที่ใช้ในการทำงานแสดงรายการในภาคผนวก จ.

ในการสอบเทียบเริ่มต้น เส้นถดถอยเชิงเส้นตรง (straight-line regression curve) ต้องมีค่าสหสัมพันธ์ (R^2) ไม่น้อยกว่า 0.998 ในกรณีผลทดสอบของสารมาตรฐานที่ใช้ในการตรวจสอบ (ตัวอย่างเช่น สารมาตรฐาน, แคลิเบรนต์ และอื่นๆ) แตกต่างจากค่าที่คาดไว้มากกว่า 20 % ต้องทำการสอบเทียบและวัดตัวอย่างทั้งหมดที่วัดก่อนหน้านี้ใหม่อีกครั้ง

7.5.3 การวัดของตัวอย่าง

หลังการสร้างเส้นการสอบเทียบ ให้วัดรีเอเจนต์แบล็กห้องปฏิบัติการและสารละลายตัวอย่าง ถ้าความเข้มข้นตัวอย่างสูงกว่าช่วงความเข้มข้นของเส้นการสอบเทียบ สารละลายต้องถูกเจือจางลงด้วยกรดไนตริก 1% (m/m) (ข้อ 7.3.จ) ให้อยู่ในช่วงของเส้นการสอบเทียบ แล้ววัดอีกครั้ง

ความเที่ยงการวัดถูกตรวจสอบด้วยสารมาตรฐาน สารละลายการสอบเทียบ และอื่นๆ ที่ช่วงเวลาสม่ำเสมอ (เช่น 1 ครั้ง ทุก 10 ตัวอย่าง) ถ้าจำเป็นต้องสร้างเส้นการสอบเทียบใหม่

หมายเหตุ ถ้าตัวอย่างถูกเจือจางอยู่ในช่วงของการสอบเทียบ ควรทำให้แน่ใจว่าความเข้มข้นของสารมาตรฐานภายในในสารละลายตัวอย่างที่ถูกเจือจางได้ปรับให้เข้าสู่ระดับความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานภายในเดิม

7.5.4 การคำนวณ

ความเข้มข้นที่วัดได้ในข้อ 7.5.3 คือความเข้มข้นของ Hg ในสารละลายตัวอย่าง ความเข้มข้นของ Hg ในตัวอย่างคำนวณจากสมการต่อไปนี้

$$c = \frac{(A_1 - A_2)}{m} \times V \quad (2)$$

เมื่อ

c คือ ความเข้มข้นของ Hg ในตัวอย่าง เป็น $\mu\text{g/g}$

A_1 คือ ความเข้มข้นของ Hg ในสารละลายตัวอย่าง เป็น mg/l

A_2 คือ ความเข้มข้นของ Hg ในรีเอเจนต์แบล็กห้องปฏิบัติการ เป็น mg/l

V คือ ปริมาตรทั้งหมดของสารละลายตัวอย่าง เป็น ml ซึ่งขึ้นอยู่กับ

- แบบการย่อยที่ดำเนินการ (250 ml สำหรับการย่อยเปียก 25 ml สำหรับการย่อยด้วยไมโครเวฟ)
- แบบของลำดับของการเจือจางที่ใช้

m คือ ปริมาณของตัวอย่างที่วัดได้ เป็น g

7.6 การประเมินวิธี

ห้องปฏิบัติการอาสาสมัครที่ถูกเลือกโดย IEC TC111 WG3 มีส่วนร่วมในการศึกษาระหว่างห้องปฏิบัติการระดับนานาชาติ (IIS2) เพื่อพิจารณาว่าขั้นตอนดำเนินการภายใต้เงื่อนไขให้ผลการทดสอบที่สามารถทำซ้ำได้ (และน่าเชื่อถือ) หรือไม่ เพื่อให้ได้ข้อสรุป จึงได้ส่งวัสดุอ้างอิงที่ได้รับการรับรองจำนวน 4 ชิ้น ให้แก่ห้องปฏิบัติการต่างๆ เพื่อตรวจหาค่า Hg อัตราส่วนระหว่างค่าที่กำหนดให้ (หรือที่ได้รับการรับรอง) กับค่าที่ตรวจหาได้อยู่ระหว่าง 90 % กับ 97 % รายละเอียดของผลการทดสอบที่ได้แสดงในตารางที่ 8 ข้อสังเกตของขีดจำกัดของการตรวจหา และขีดจำกัดของการวิเคราะห์เชิงปริมาณ ให้อ่านในข้อ 4

ตารางที่ 8 - ผลทดสอบเฉลี่ย และอัตราการคืนกลับของปรอทที่ได้จากการศึกษา IIS2

หมายเลข	คำอธิบายตัวอย่าง	ค่าที่ได้รับ การรับรอง ของ Hg mg/kg	ผลทดสอบ เฉลี่ยของ Hg mg/kg	ส่วนเบี่ยงเบน มาตรฐาน mg/kg	อัตราการคืน กลับ %	ช่วงของอัตรา การคืนกลับ %	จำนวนชุดข้อมูลที่ใช้
IIS2 - C10	EC 680 (พอลิเอทิลีน)	25.3	24.6	3.7	97	83 - 119	5 แต่ละครั้งทำซ้ำ 3 ครั้ง
IIS2 - C11	EC 681 (พอลิเอทิลีน)	4.5	4.4	0.4	97	84 - 106	5 แต่ละครั้งทำซ้ำ 3 ครั้ง; ตัดค่านอกช่วงออกไป 1 ค่า
IIS2 - C12	NMIJ CRM 8112-a (acrylonitrile butadiene styrene)	100	90	6	90	83 - 99	9 แต่ละครั้งทำซ้ำ 3 ครั้ง; ตัดค่านอกช่วงออกไป 3 ค่า
IIS2 - C13	NMIJ CRM 8113-a (acrylonitrile butadiene styrene)	941.5	893.0	53	95	89 - 103	9 แต่ละครั้งทำซ้ำ 3 ครั้ง; ตัดค่านอกช่วงออกไป 3 ค่า
หมายเหตุ ชุดข้อมูลถูกระบุเป็นค่าผิดปกติ (outlier) เมื่ออัตราการคืนกลับของชุดข้อมูลที่ได้ต่ำกว่า 50 % หรือสูงกว่า 200 %							

8. การตรวจหาตะกั่วและแคดเมียมในพอลิเมอร์โดย ICP-OES, ICP-MS และ AAS

8.1 ภาพรวม

ข้อนี้บรรยายขั้นตอนดำเนินการสำหรับการตรวจหาธาตุตะกั่ว (Pb) และแคดเมียม (Cd) ในพอลิเมอร์จากผลิตภัณฑ์เทคนิคทางไฟฟ้า วิธีทั้ง 3 วิธีถูกอธิบาย (ICP-OES, ICP-MS และ AAS) เช่นเดียวกันกับขั้นตอนการดำเนินการหลาย ๆ แบบสำหรับการเตรียมตัวอย่างทางเคมี นั่นคือผู้เชี่ยวชาญสามารถเลือกสารละลายตัวอย่างที่เหมาะสมกับวิธีวิเคราะห์มากที่สุด

ขั้นตอนการดำเนินการทดสอบที่อธิบายในข้อนี้จะกำหนดช่วงความเข้มข้นของสารควบคุมที่ให้ค่าความเที่ยงและความแม่นยำสูงสุด ในกรณีของ ICP-OES และ AAS ตั้งแต่ 10 mg/kg สำหรับ Pb และ Cd และในกรณีของ ICP-MS ตั้งแต่ 0.1 mg/kg สำหรับ Pb และ Cd ขั้นตอนดำเนินการสามารถใช้ได้กับความเข้มข้นช่วงที่สูงกว่า

ตัดหรือบดตัวอย่างให้ได้ขนาดที่เหมาะสมสำหรับวิธีที่เลือกตามที่ขั้นตอนการดำเนินการที่อธิบายในข้อ 5 วิธีการเตรียมสารละลายทดสอบ ปริมาณตัวอย่างที่ใช้อาจเปลี่ยนแปลงตามรายละเอียดที่อธิบายในข้อนี้

สารละลายทดสอบอาจถูกเตรียมโดยวิธีเก่าแห้ง หรือโดยการย่อยตัวอย่างด้วยกรด เช่น กรดไนตริกหรือกรดซัลฟุริก การย่อยด้วยกรดสามารถทำได้ในระบบปิดโดยใช้ภาชนะสำหรับย่อยด้วยไมโครเวฟ รายละเอียดของวิธีการย่อยขึ้นอยู่กับธาตุที่มีอยู่ ขั้นตอนการดำเนินการระบุไว้ในข้อนี้ ข้อมูลเกี่ยวกับธาตุที่มีอยู่เหล่านี้ได้จาก การทดลองคัดเบื้องต้นแรกก่อนหน้านี้ (ดูข้อ 6) สุดท้าย Pb และ Cd ในสารละลายที่ได้จากการย่อยจะถูกตรวจหาโดย ICP-OES, ICP-MS หรือโดย AAS

โดยทั่วไปการวิเคราะห์โดย ICP-OES, ICP-MS หรือ AAS สามารถตรวจวัดธาตุที่ต้องการด้วยความเที่ยงสูง (ความไม่แน่นอนในช่วงเปอร์เซ็นต์ต่ำ) และ/หรือความไวสูง (ลงไปถึงระดับ $\mu\text{g/kg}$) มีข้อจำกัดบางประการ ขั้นตอนดำเนินการนี้ไม่ใช้กับวัสดุที่มีพอลิเมอร์ชนิด polyfluorinated เนื่องจากความเสถียรของวัสดุเหล่านั้น ถ้าจำเป็นต้องใช้กรดซัลฟิวริกในขั้นตอนดำเนินการเกี่ยวกับการวิเคราะห์ จะมีความเสี่ยงของการสูญเสีย Pb ดังนั้น ผลที่ได้จะมีค่าผิดพลาดไปทางค่าที่ต่ำลงสำหรับสารที่วิเคราะห์ การใช้ปริมาตรที่ซับซ้อนแต่เหมาะสม เช่น ระบบการย่อยด้วยไมโครเวฟเป็นสิ่งที่แนะนำเป็นอย่างยิ่ง อย่างไรก็ตาม ถ้าผู้เชี่ยวชาญสามารถทำให้แน่ใจถึงความเหมาะสมได้ อาจเลือกใช้ระบบที่ง่ายกว่า ตัวอย่างเช่น การเติมกรดบอริก แทนการใช้ที่ใส่ตัวอย่างที่ทนต่อ HF การแทรกสอดเชิงสเปกตรัมที่เกิดขึ้นบ่งชี้แสดงในตารางที่ ๓.1

ข้อจำกัดและความเสี่ยงเกิดขึ้นในขั้นตอนการละลายของตัวอย่าง ตัวอย่างเช่น การตกตะกอนของธาตุเป้าหมาย หรือธาตุอื่นอาจเกิดขึ้น ซึ่งกรณีดังกล่าวหากที่เหลืจะต้องถูกตรวจสอบแยกจากกัน หรือละลายโดยวิธีอื่น ๆ แล้วนำไปรวมกับสารละลายตัวอย่างทดสอบ

สำหรับผลการประเมินของวิธีต่างๆ ดูข้อ 8.6

งานตามมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมนี้เกี่ยวข้องกับการใช้สารพิษและสารอันตราย

รายละเอียดคำเตือนแสดงไว้ด้านล่าง

8.2 เครื่องสำร็จ บริภณัฑ์ และวัสดุ

รายการต่อไปนี้ต้องใช้สำหรับการวิเคราะห์

- ก) ICP-OES: บริภณัฑ์ประกอบด้วย ที่ใส่ตัวอย่าง, พลาสมาทอร์ช (plasma torch), สเปรย์ แชมเบอร์ (spray chamber) , ตัวทำให้เป็นละออง(nebulizer), หน่วยที่เกี่ยวข้องกับแสง(optical unit), ตัวตรวจหา, ระบบควบคุม และอุปกรณ์แสดงผลข้อมูล
- ข) ICP-MS: บริภณัฑ์ประกอบด้วย ที่ใส่ตัวอย่าง, พลาสมาทอร์ช, สเปรย์ แชมเบอร์, ตัวทำให้เป็นละออง, ส่วนต่อประสาน(interface), หน่วยแยกมวล, ระบบควบคุม และอุปกรณ์แสดงผลข้อมูล
- ค) AAS: เครื่องสำร็จประกอบด้วย ที่ใส่ตัวอย่าง, ระบบตัวทำให้เป็นละออง/การเผา ที่มีหัวเผาชนิดอากาศ/อะเซทิลีน, หลอดแหล่งกำเนิดรังสี, ตัวตรวจหา, ตัวประมวลผลข้อมูล และระบบควบคุม
- ง) เครื่องชั่งสำหรับการวิเคราะห์ ที่สามารถชั่งได้แม่นถึง 0.000 1 g
- จ) ระบบการนำตัวอย่างเข้าที่ทนต่อ HF: ระบบซึ่งส่วนใส่ตัวอย่างและทอร์ช ถูกทำให้ทนต่อ HF
- ฉ) ก๊าซอาร์กอน: ก๊าซที่มีความบริสุทธิ์มากกว่า 99.99 % (v/v)
- ช) ก๊าซ อะเซทิลีน: ก๊าซที่มีความบริสุทธิ์มากกว่า 99.99 % (v/v)
- ซ) เครื่องแก้ว: เครื่องแก้วทั้งหมดจะถูกทำความสะอาดด้วยกรดไนตริก 10 % (m/m) ก่อนการใช้

มอก.2388-2556

- 1) ขวดแก้วกลมคอกยาว (Kjeldahl flask): 100 ml
- 2) บีกเกอร์ เช่น 100 ml, 200 ml ฯลฯ
- 3) ขวดแก้ววัดปริมาตร เช่น 50 ml, 100 ml, 200 ml ฯลฯ

ในกรณีที่เหมาะสม บริษัทเกี่ยวกับการวัดปริมาตรชนิดอื่น ๆ ที่มีความเที่ยงและความแม่นยำยอมรับได้ สามารถนำมาใช้แทนขวดแก้ววัดปริมาตร

- 4) ปีเปตต์ เช่น 1 ml, 5ml, 10 ml, 20 ml ฯลฯ
- 5) กรวย
- 6) กระจกนาฬิกา

ฉ) เป้าหลอมทำด้วยแพลทินัม เช่น 50 ml, 150 ml ฯลฯ

ญ) เป้าหลอมทำด้วยพอร์ซเลน เช่น 50 ml, 150 ml ฯลฯ

ฎ) บริษัท polytetrafluoroethylene (PTFE)/perfluoro alkoxyl alkane resin (PFA) : บริษัททั้งหมดต้องทำความสะอาดด้วยกรดไนตริก 10 % (m/m) (ข้อ 8.3.ง) ก่อนการใช้

- 1) บีกเกอร์ เช่น 100 ml, 200 ml ฯลฯ
- 2) ขวดแก้ววัดปริมาตร เช่น 100 ml, 200 ml, 500 ml ฯลฯ

ฏ) ไมโครปีเปตต์ เช่น 10 μ l, 100 μ l, 200 μ l ฯลฯ

ฐ) ภาชนะ สำหรับการเก็บสารละลายมาตรฐานและแคลิเบรนต์

ฑ) ภาชนะทำด้วยพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง (PE-HD) ต้องใช้กับการวัดธาตุที่มีความเข้มข้นปกติ สำหรับการหาที่ระดับต่ำมาก ๆ ต้องใช้ภาชนะทำด้วย perfluoro alkoxyl alkane (PFA) หรือ perfluoro (ethylene - propylene) plastic (FEP) ในแต่ละกรณี ผู้ใช้ต้องยืนยันความเหมาะสมของภาชนะที่เลือก

ฒ) เตาไฟฟ้าหรืออ่างทรายร้อน

ณ) เตาเผา ที่สามารถรักษาอุณหภูมิให้อยู่ที่ $550\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 25\text{ }^{\circ}\text{C}$

ด) ตะเกียงเบนเซนหรือตะเกียงก๊าซที่คล้ายกัน

ต) ระบบการเตรียมตัวอย่างไมโครเวฟที่ติดตั้งที่จับตัวอย่างและ high-pressure polytetrafluoroethylene/tetrafluoroethylene modified (PTFE/TFM) หรือ perfluoro alkoxyl alkane resin/tetrafluoroethylene modified (PFA/TFM) หรือภาชนะอื่นๆที่ทำจากวัสดุฟลูออโรคาร์บอน

หมายเหตุ มีข้อเสนอแนะความปลอดภัยและคู่มือปฏิบัติการจำนวนมากที่จำเพาะกับแบบรุ่นและผู้ผลิตของบริษัทไมโครเวฟที่อยู่ในห้องปฏิบัติการแต่ละห้อง ผู้วิเคราะห์ต้องศึกษาคู่มือบริษัทจำเพาะ, ผู้ผลิต และเนื้อหาสำหรับการปฏิบัติการที่เหมาะสมและปลอดภัยของบริษัทและภาชนะไมโครเวฟ

ด) ภาชนะการย่อยด้วยไมโครเวฟ PTFE เช่น 100 ml ฯลฯ

ท) แผ่นฉนวนความร้อนด้านทานความร้อน

ธ) กระดาษกรอง

8.3 รีเอเจนต์

สำหรับการตรวจหาธาตุที่ระดับต่ำมาก รีเอเจนต์ต้องมีความบริสุทธิ์เพียงพอ ความเข้มข้นของสารที่วิเคราะห์หรือสารที่แทรกสอดในรีเอเจนต์ และน้ำต้องน้อยมากเมื่อเปรียบเทียบกับความเข้มข้นต่ำสุดที่จะหา รีเอเจนต์ทั้งหมดสำหรับการวิเคราะห์ ICP-MS รวมถึงกรดหรือสารเคมีที่ใช้ต้องมีความบริสุทธิ์สูง : ปริมาณโลหะรวมทั้งหมดต้องน้อยกว่า $1 \times 10^{-6} \%$ (m/m)

ก) น้ำ ชั้นคุณภาพ 1 ที่ระบุใน ISO 3696 ใช้สำหรับการเตรียมและการเจือจางของสารละลายตัวอย่างทั้งหมด

ข) กรดซัลฟูริก (H_2SO_4) ความหนาแน่น เท่ากับ 1.84 g/ml, 95 % (m/m), ชั้นคุณภาพ “trace metal”

ค) กรดไนตริก (HNO_3) ความหนาแน่น เท่ากับ 1.40 g/ml, 65 % (m/m), ชั้นคุณภาพ “trace metal”

ง) กรดไนตริก 10 % (m/m) (ชั้นคุณภาพ “trace metal”)

จ) ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) ความหนาแน่น เท่ากับ 1.10 g/ml, 30 % (m/m), ชั้นคุณภาพ “trace metal”

ฉ) กรดไฮโดรคลอริก (HCl) ความหนาแน่น เท่ากับ 1.19 g/ml, 37 % (m/m), ชั้นคุณภาพ “trace metal”

ช) กรดไฮโดรฟลูออริก (HF) ความหนาแน่น เท่ากับ 1.18 g/ml, 40 % (m/m), ชั้นคุณภาพ “trace metal”

ซ) กรดบอริก (HBO_3), 5% (m/m) (50 mg/ml), ชั้นคุณภาพ “trace metal”

ณ) สารละลายมาตรฐานที่ได้รับการรับรองที่มี Pb 1 000 mg/kg

ญ) สารละลายมาตรฐานที่ได้รับการรับรองที่มี Cd 1 000 mg/kg

ฎ) สารละลายมาตรฐานภายในที่ได้รับการรับรอง

- ต้องใช้ธาตุมาตรฐานภายในที่ไม่แทรกสอดธาตุเป้าหมาย

ยิ่งกว่านั้น การมีธาตุมาตรฐานภายในเหล่านี้ในสารละลายตัวอย่างต้องอยู่ที่ระดับซึ่งตัดทิ้งได้ Sc, In, Tb, Lu, Re, Rh, Bi และ Y อาจถูกใช้เป็นธาตุมาตรฐานภายใน

- สำหรับการใช้กับ ICP-OES แนะนำ Sc หรือ Y สำหรับการใช้กับ ICP-MS แนะนำ Rh ความเข้มข้นที่ใช้ต้องเป็น 1 000 mg/kg

หมายเหตุ 1 ความเป็นพิษของรีเอเจนต์แต่ละชนิดที่แสดงรายการภายใต้ข้อ ข) ถึงข้อ ญ) ในวิธีนี้ไม่ได้กำหนดไว้อย่างแน่นอน อย่างไรก็ตาม สารประกอบทางเคมีแต่ละชนิดควรถูกปฏิบัติเสมือนว่าเป็นอันตรายต่อสุขภาพ จากแนวความคิดนี้จึงแนะนำให้สัมผัสสารเคมีเหล่านี้ในระดับต่ำที่สุดเท่าที่เป็นไปได้โดยวิธีการใดๆเท่าที่มีอยู่

มอก.2388-2556

หมายเหตุ 2 วิธีการเตรียมที่เกี่ยวข้องกับการใช้กรดเข้มข้นซึ่งกัดกร่อนและทำให้เกิดการไหม้ ควรสวมใส่เสื้อคลุมห้องปฏิบัติการ ถุงมือ และแว่นตานิรภัย เมื่อมีการทำงานเกี่ยวกับกรด

หมายเหตุ 3 กรดไนตริกทำให้เกิดไอพิษ ทุกครั้งต้องดำเนินการข้อยในตู้ดูดควัน และเมื่อเติมกรดลงในตัวอย่าง เนื่องจากมีความเป็นไปได้ที่จะปล่อยก๊าซพิษด้วย

หมายเหตุ 4 ก๊าซที่ปล่อยจากพลาสติกต้องถูกดูดด้วยท่อออกไปโดยระบบดูดควันที่มีประสิทธิภาพ

หมายเหตุ 5 เมื่อใช้กรดไฮโดรฟลูออริกต้องใช้มาตรการการป้องกันพิเศษ นั่นคือ เจลล้าง HF (2.5 % แคลเซียม กลูโคเนต ในเจลละลายได้ในน้ำ) สำหรับการปฐมพยาบาลรอยไหม้บนผิวหนังเนื่องจาก HF

8.4 การเตรียมตัวอย่าง

8.4.1 ส่วนทดสอบ

ขั้นตอนดำเนินการเกี่ยวกับการวิเคราะห์ที่แตกต่างซึ่งสามารถเลือกใช้ได้ตามมาตรฐานนี้ ต้องการปริมาณตัวอย่างที่แตกต่างกันเพื่อให้ได้มาซึ่งผลการทดสอบที่มีคุณภาพตามต้องการ โดยทั่วไปจะเริ่มที่ปริมาณตัวอย่างสูงที่สุดที่เหมาะสมสำหรับขั้นตอนดำเนินการที่เลือก

การพิจารณาทั่วไปบางอย่างเกี่ยวกับขีดจำกัดและความเสี่ยงให้ไว้ในข้อ 8.1

สำหรับการย่อยด้วยกรด ชั่งตัวอย่าง 400 mg ที่ถูกเจีย บด หรือตัดแล้ว ให้มีความถูกต้องถึงระดับ 0.1 mg สำหรับวิธีเถ้าแห้ง หรือสำหรับระบบปิดที่ย่อยสลายด้วยกรด ชั่งตัวอย่าง 200 mg ที่ถูกเจีย บด หรือตัดแล้ว ให้มีความถูกต้องถึงระดับ 0.1 mg

8.4.2 การเตรียมสารละลายทดสอบ

8.4.2.1 วิธีเถ้าแห้ง

ถ้าตัวอย่างไม่มีสารประกอบแฮโลเจน (ข้อมูลอาจได้จากทดลองการคัดเบื่องแรกก่อนหน้านี) ต้องทำตามขั้นตอนต่อไปนี้

- ก) ชั่งตัวอย่างลงในเบ้าหลอม (ข้อ 8.2.ญ) ที่ติดตั้งในหลุมในแผ่นฉนวนความร้อนด้านทานความร้อน (ข้อ 8.2.ท)
- ข) ค่อย ๆ ให้ความร้อนกับเบ้าหลอม (ข้อ 8.2.ญ) ด้วยตะเกียง (ข้อ 8.2.ค) ในตู้ดูดควันสำหรับการระบายอากาศเหมาะสม ระวังไม่ให้ตัวอย่างลุกไหม้
- ค) เมื่อตัวอย่างย่อยสลายเป็นเถ้าดำ ให้ความร้อนเพิ่มขึ้นอย่างช้า ๆ จนกระทั่งผลิตภัณฑ์ที่ระเหยง่ายที่เกิดจากการย่อยถูกขับออกไปและเหลือเถ้าที่เป็นถ่านที่แห้งอยู่
- ง) นำเบ้าหลอมและสิ่งที่บรรจุอยู่เข้าเตาเผา (ข้อ 8.2.ฉ) ที่ $550\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[27] ที่ประตูเปิดไว้เล็กน้อยเพื่อให้มีอากาศพอที่จะออกซิไดซ์คาร์บอน
- จ) ให้ความร้อนต่อไปจนกระทั่งคาร์บอนถูกออกซิไดส์อย่างสมบูรณ์ และได้เถ้าสะอาดมา
- ฉ) นำเบ้าหลอม (ข้อ 8.2.ญ) และสิ่งที่บรรจุอยู่ออกจากเตาเผา (ข้อ 8.2.ฉ) และปล่อยให้เย็นลงถึงอุณหภูมิโดยรอบ

ข) เดิมกรดไนตริก 5 ml (ข้อ 8.3.ค) ถ่ายสารละลายที่ได้ลงขวดแก้ววัดปริมาตร 50 ml (ข้อ 8.2.ข.3) และเติมน้ำ (ข้อ 8.3.ก) ให้ถึงขีดปริมาตร จะได้สารละลายตัวอย่างเข้มข้น

ทำสารละลายตัวอย่างเข้มข้นให้เจือจางด้วยน้ำ (ข้อ 8.3.ก) ให้ถึงระดับความเข้มข้นที่เหมาะสมสำหรับเครื่องสำเร็จที่ใช้วัดแต่ละชนิด ถ้ามีการใช้สารมาตรฐานภายใน (ข้อ 8.3.ญ) ต้องเติมก่อนการปรับปริมาตร สำหรับปริมาตรสุดท้าย 50 ml เติมหาตรฐานภายใน 500 μ l (ข้อ 8.3.ญ) สำหรับ ICP-OES และ ICP-MS (หลังขั้นตอนการเจือจาง 1:1 000) ก่อนการปรับปริมาตร

ถ้าตัวอย่างมีปริมาณสารประกอบแฮโลเจนอย่างมีนัยสำคัญ (ข้อมูลอาจได้จากทดลองการคัดเบื้องต้นก่อนหน้านี้) ต้องทำตามขั้นตอนต่อไปนี้

- 1) ชั่งตัวอย่างลงในเบ้าหลอม (ข้อ 8.2.ญ)
- 2) เติมกรดซัลฟุริก 5 ml ถึง 15 ml (ข้อ 8.3.ข) และให้ความร้อนเบ้าหลอม (ข้อ 8.2.ญ) และสิ่งที่อยู่ในบนเตาไฟฟ้าหรืออ่างทราย (ข้อ 8.2.ฅ) จนกระทั่งพลาสติกหลอมและเป็นสีดำ
- 3) หลังจากทำให้เย็น เดิมกรดไนตริก (ข้อ 8.3.ค) 5 ml และให้ความร้อนต่อไปจนกระทั่งพลาสติกสลายตัวอย่างสมบูรณ์ และมีควันขาวเกิดขึ้น
- 4) หลังจากทำให้เย็น นำเบ้าหลอม (ข้อ 8.2.ญ) ใส่ในเตาเผา (ข้อ 8.2.ฉ) ซึ่งรักษาอุณหภูมิไว้ที่ $550\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ และตัวอย่างถูกทำให้ระเหยเป็นไอแห้ง และเป็นเถ้า จนกระทั่งคาร์บอนถูกเผาจนเป็นเถ้าอย่างสมบูรณ์
- 5) หลังการทำให้เป็นเถ้า เดิมกรดไนตริก 5 ml (ข้อ 8.3.ค) ถ่ายสารละลายที่ได้ลงขวดแก้ววัดปริมาตร 50 ml (ข้อ 8.2.ข.3) และเติมน้ำ (ข้อ 8.3.ก) ให้ถึงขีดปริมาตร จะได้สารละลายตัวอย่างเข้มข้น

ทำสารละลายตัวอย่างเข้มข้นให้เจือจางด้วยน้ำ (ข้อ 8.3.ก) ให้ถึงระดับความเข้มข้นที่เหมาะสมสำหรับเครื่องสำเร็จที่ใช้วัดแต่ละชนิด ถ้ามีการใช้สารมาตรฐานภายใน (ข้อ 8.3.ญ) ต้องเติมก่อนการปรับปริมาตร สำหรับปริมาตรสุดท้าย 50 ml เติมหาตรฐานภายใน 500 μ l (ข้อ 8.3.ญ) สำหรับ ICP-OES และ ICP-MS (หลังขั้นตอนการเจือจาง 1:1 000) ก่อนการปรับปริมาตร

- 6) กากของแข็งจากตัวอย่างจะถูกแยกโดยเครื่องแยกแบบหนีศูนย์กลางหรือการกรอง กากจะถูกทดสอบโดยการวัดที่เหมาะสม (ตัวอย่างเช่น XRF) เพื่อยืนยันการไม่มีธาตุเป้าหมาย

หมายเหตุ วิธีนี้ไม่ใช้กับฟลูออโรคาร์บอน (ดูข้อ 8.1)

8.4.2.2 วิธีย่อยด้วยกรด

วิธีนี้ใช้เพื่อหา Cd เท่านั้น ไม่เหมาะสมสำหรับหา Pb เพราะว่ากรดซัลฟุริกสามารถทำให้เกิดการสูญเสีย Pb ในตัวอย่างเนื่องจากการรวมตัวกันเป็น PbSO_4

- ก) ชั่งตัวอย่างลงในขวดแก้ว (ข้อ 8.2.ข.1) เติมกรดซัลฟุริก (ข้อ 8.3.ข) 5 ml และ กรดไนตริก 1 ml (ข้อ 8.3.ค) และให้ความร้อนขวดแก้วจนกระทั่งตัวอย่างเป็นเถ้าและมีควันขาว หลังจากหยุดให้ความร้อนเดิมกรดไนตริก

(ข้อ 8.3.ค) ในปริมาณน้อยๆ (ประมาณ 0.5 ml) แล้วให้ความร้อนต่อไปจนกระทั่งมีควันขาว ให้ความร้อน และแยกองค์ประกอบด้วยกรดไนตริก (ข้อ 8.3.ค) ซ้ำจนกระทั่งสารละลายที่ย่อยสลายแล้วมีสีเหลืองซีด

ข) ปล่อยให้ตัวอย่างเย็นลงเป็นระยะเวลาหนึ่ง เติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (ข้อ 8.3.จ) ในปริมาณน้อยๆครั้งละหลายมิลลิลิตร และให้ความร้อนแก่ตัวอย่างจนกระทั่งมีควันขาว หลังจากทำให้เย็น ถ่ายสารละลายลงขวดแก้ววัดปริมาตร 100 ml (ข้อ 8.2.ข.3) และเติมน้ำ (ข้อ 8.3.ก) ให้ถึงขีดปริมาตร สารละลายที่ได้คือสารละลายตัวอย่างเข้มข้น ทำสารละลายตัวอย่างเข้มข้นให้เจือจางด้วยน้ำ (ข้อ 8.3.ก) ให้ถึงระดับความเข้มข้นที่เหมาะสมสำหรับเครื่องสำเร็จที่ใช้วัดแต่ละชนิด ถ้ามีการใช้สารมาตรฐานภายใน (ข้อ 8.3.ง) ต้องเติมก่อนการปรับปริมาตร สำหรับปริมาตรสุดท้าย 100 ml เติมสารมาตรฐานภายใน 1 000 μ l (ข้อ 8.3.ง) สำหรับ ICP-OES และสำหรับ ICP-MS (หลังขั้นตอนการเจือจาง 1:1 000) ก่อนการปรับปริมาตร

ค) เมื่อการย่อยแบบทั่วไปไม่เพียงพอ หรือเมื่อตัวอย่างมีปริมาณที่มีนัยสำคัญของ Si, Ti และอื่นๆ (ข้อมูลอาจหาได้จากการคัดเบื้องต้นก่อนหน้านี้) ต้องทำตามขั้นตอนต่อไปนี้

- ชั่งตัวอย่างลงในขวดแก้ว เติมกรดซัลฟูริก 5 ml และ กรดไนตริก 1 ml และให้ความร้อนขวดแก้วจนกระทั่งตัวอย่างเป็นฝ้าและมีควันขาว หลังจากหยุดให้ความร้อนเติมกรดไนตริก (ข้อ 8.3.ค) ในปริมาณน้อยๆ (ประมาณ 0.5 ml) แล้วให้ความร้อนต่อไปจนกระทั่งมีควันขาว ให้ความร้อน และย่อยสลายด้วยกรดไนตริก (ข้อ 8.3.ค) ซ้ำจนกระทั่งสารละลายที่ย่อยสลายแล้วมีสีเหลืองซีด
- ปล่อยให้ตัวอย่างเย็นลงเป็นระยะเวลาหนึ่ง เติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (ข้อ 8.3.จ) ในปริมาณน้อยๆครั้งละ 2 ml ถึง 3ml และให้ความร้อนแก่ตัวอย่างจนกระทั่งมีควันขาว หลังจากทำให้เย็น ถ่ายสารละลายลงภาชนะฟลูออโรคาร์บอนเรซิน เติม HF 5 ml (ข้อ 8.3.ข) แล้วให้ความร้อนจนกระทั่งมีควันขาว เติมกรดบอริก (ข้อ 8.3.ข) ตามต้องการเพื่อให้เกิดสารประกอบเชิงซ้อนของฟลูออไรด์สำหรับป้องกันพลาสมาทอร์ชที่ทำจากควอตซ์ (ถ้าไม่มีระบบการนำตัวอย่างที่ทนต่อกรด) หลังทำให้เย็นถ่ายสารละลายลงขวดวัดปริมาตร PTFE/PFA (ข้อ 8.2.ก.2) ขนาด 100 ml และเติมน้ำ (ข้อ 8.3.ก) ให้ถึงขีดปริมาตร สารละลายที่ได้คือสารละลายตัวอย่างเข้มข้น ทำสารละลายตัวอย่างเข้มข้นให้เจือจางด้วยน้ำ (ข้อ 8.3.ก) ให้ถึงระดับความเข้มข้นที่เหมาะสมสำหรับเครื่องสำเร็จ ที่ใช้วัดแต่ละชนิด ถ้ามีการใช้สารมาตรฐานภายใน (ข้อ 8.3.ง) ต้องเติมก่อนการปรับปริมาตร สำหรับปริมาตรสุดท้าย 100 ml เติมสารมาตรฐานภายใน 1 000 μ l (ข้อ 8.3.ง) สำหรับ ICP-OES และสำหรับ ICP-MS (หลังขั้นตอนการเจือจาง 1:1 000) ก่อนการปรับปริมาตร

ง) กากของแข็งจากตัวอย่างจะถูกแยกโดยเครื่องแยกแบบหนีศูนย์กลางหรือการกรอง กากจะถูกทดสอบโดยการวัดที่เหมาะสม (ตัวอย่างเช่น XRF) เพื่อยืนยันการไม่มีธาตุเป้าหมาย

8.4.2.3 ระบบปิดสำหรับการแยกองค์ประกอบด้วยกรด

ถ้าใช้ระบบปิด ต้องทำตามขั้นตอนต่อไปนี้

ก) ชั่งตัวอย่างลงในภาชนะสำหรับการย่อยด้วยไมโครเวฟ และเติมกรดไนตริก (ข้อ 8.3.ค) 5 ml

เติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (ข้อ 8.3.จ) เล็กน้อยหรือในปริมาณที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (เช่น 0.1 ml ถึง 1 ml) ตามที่ต้องการเพื่อช่วยให้สารอินทรีย์เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่สมบูรณ์ ปิดฝาภาชนะ และวางในเครื่องสำหรับการย่อยด้วยไมโครเวฟ (ข้อ 8.2.ค) ย่อยในเตาอบไมโครเวฟตามโปรแกรมการย่อยสลายที่ระบุไว้ ทำตัวอย่างให้เย็นลง และถ่ายสารละลายลงขวดแก้ววัดปริมาตร (ข้อ 8.2.ข.3) ขนาด 50 ml เติมน้ำ (ข้อ 8.3.ก) ให้ถึงขีดปริมาตร

สารละลายที่ได้คือสารละลายตัวอย่างเข้มข้น ทำสารละลายตัวอย่างเข้มข้นให้เจือจางด้วยน้ำ (ข้อ 8.3.ก) ให้ถึงระดับความเข้มข้นที่เหมาะสมสำหรับเครื่องสำเร็จการวัดที่ใช้วัดแต่ละชนิด ถ้ามีการใช้สารละลายมาตรฐานภายใน (ข้อ 8.3.ง) ต้องเติมก่อนการปรับปริมาตร สำหรับปริมาตรสุดท้าย 50 ml เติมสารละลายมาตรฐานภายใน 500 μ l (ข้อ 8.3.ง) สำหรับ ICP-OES และสำหรับ ICP-MS (หลังขั้นตอนการละลาย 1:1 000) ก่อนปรับปริมาตร

หมายเหตุ 1 ควรเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เฉพาะเมื่อทราบส่วนประกอบที่ไวต่อปฏิกิริยาของตัวอย่าง ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์อาจทำปฏิกิริยาอย่างรวดเร็วและรุนแรงกับวัสดุที่สามารถออกซิไดซ์ได้ง่าย และไม่ควรเติมถ้าตัวอย่างมีองค์ประกอบอินทรีย์ในปริมาณมากและสามารถออกซิไดซ์ได้ง่าย

ข) เมื่อการย่อยสลายไม่เพียงพอ หรือเมื่อตัวอย่างมีปริมาณที่มีนัยสำคัญของ Si, Ti และอื่นๆ (ข้อมูลอาจหาได้จากการคัดเบื้องต้นก่อนหน้านี้) ต้องทำตามขั้นตอนต่อไปนี้

- ชั่งตัวอย่างลงในภาชนะสำหรับการย่อยด้วยไมโครเวฟ และเติมกรดไนตริก (ข้อ 8.3.ค) 5 ml เติมกรดไฮโดรฟลูออริก 1 ml เติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (ข้อ 8.3.จ) เล็กน้อยหรือในปริมาณที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (เช่น 0.1 ml ถึง 1 ml) ตามที่ต้องการเพื่อช่วยให้สารอินทรีย์เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่สมบูรณ์ ปิดฝาภาชนะ และวางในเครื่องสำเร็จการย่อยด้วยไมโครเวฟ (ข้อ 8.2.ค) ย่อยในเตาอบไมโครเวฟตามโปรแกรมการย่อยสลายที่ระบุไว้ ทำตัวอย่างให้เย็นลง และถ่ายสารละลายลงขวดแก้ววัดปริมาตร (ข้อ 8.2.ข.3) ขนาด 50 ml เติมน้ำ (ข้อ 8.3.ก) ให้ถึงขีดปริมาตร

สารละลายที่ได้คือสารละลายตัวอย่างเข้มข้น ทำสารละลายตัวอย่างเข้มข้นให้เจือจางด้วยน้ำ (ข้อ 8.3.ก) ให้ถึงระดับความเข้มข้นที่เหมาะสมสำหรับเครื่องสำเร็จการวัดที่ใช้วัดแต่ละชนิด ถ้ามีการใช้สารมาตรฐานภายใน (ข้อ 8.3.ง) ต้องเติมก่อนการปรับปริมาตร สำหรับปริมาตรสุดท้าย 50 ml เติมสารมาตรฐานภายใน 500 μ l (ข้อ 8.3.ง) สำหรับ ICP-OES และสำหรับ ICP-MS (หลังขั้นตอนการละลาย 1:1 000) ก่อนปรับปริมาตร

หมายเหตุ 2 ควรเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เฉพาะเมื่อทราบส่วนประกอบที่ไวต่อปฏิกิริยาของตัวอย่าง ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์อาจทำปฏิกิริยาอย่างรวดเร็วและรุนแรงกับวัสดุที่สามารถออกซิไดซ์ได้ง่าย และไม่ควรเติมถ้าตัวอย่างมีองค์ประกอบอินทรีย์ในปริมาณมากและสามารถออกซิไดซ์ได้ง่าย

ค) กากของแข็งจากตัวอย่างจะถูกแยกโดยเครื่องแยกแบบหนีศูนย์กลางหรือการกรอง กากจะถูกทดสอบโดยการวัดที่เหมาะสม (ตัวอย่างเช่น XRF) เพื่อยืนยันการไม่มีธาตุเป้าหมาย

8.4.3 การเตรียมรีเอเจนต์แบบลงค์ของห้องปฏิบัติการ

ขั้นตอนดำเนินการเหมือนกันทุกประการกับการเตรียมตัวอย่าง และดำเนินการพร้อมกันแต่ไม่ต้องมีตัวอย่าง

8.5 ขั้นตอนดำเนินการทดสอบ

ตัวอย่างต้องสันนิษฐานว่าไม่รู้องค์ประกอบ ในกรณีนี้แนะนำวิธีที่ใช้สารละลายมาตรฐานภายใน (internal standard) (วิธีการเปรียบเทียบความเข้มข้น) ถ้าจำเป็น อาจใช้วิธีการเติมสารมาตรฐาน (standard addition method) ถ้าไม่มีการแทรกสอดจากตัวเมทริกซ์ หรือรู้องค์ประกอบของตัวอย่าง สามารถใช้วิธีเส้นการสอบเทียบ
หมายเหตุ ในทุกกรณี กรณีต้องปรับให้เข้ากับความเข้มข้นของตัวอย่าง

8.5.1 การเตรียมของสารละลายการสอบเทียบ

หลังจากเจือจางสารละลายมาตรฐานแต่ละธาตุเป็นลำดับ สารละลายมาตรฐานที่เจือจางของแต่ละธาตุที่มีความเข้มข้นตั้งแต่ 0 µg ถึง 100 µg ถูกถ่ายลงขวดแก้ววัดปริมาตรขนาด (ข้อ 8.2.ข.3) 100 ml ต่อมา ในกรณีของวิธีที่ใช้สารละลายมาตรฐานภายใน ให้เติมสารละลายมาตรฐานภายใน (ข้อ 8.3.ญ) ในปริมาณที่เหมาะสมให้แก่รีเอเจนต์แต่ละรีเอเจนต์ เพื่อให้ได้ความเข้มข้นรีเอเจนต์ที่เหมือนกับที่มีอยู่ในสารละลายตัวอย่าง สารละลายที่ได้คือสารละลายแคลิเบรนต์ผสม

8.5.2 การสร้างเส้นการสอบเทียบ

เตรียมสเปกโทรมิเตอร์สำหรับการวัดเชิงปริมาณ สารละลายที่ได้มาตามที่อธิบายในข้อ 8.5.1 ถูกทำให้เป็นละอองเข้าสู่พลาสมาอาร์กอน หรือเปลวไฟ อะเซทิลีน/อากาศ ต้องใช้ระบบไล่ตัวอย่างที่ทนต่อ HF เมื่อสารละลายตัวอย่างมี HF

ก) ICP-OES

- ค่าที่อ่านได้เป็นค่าความเข้มการปล่อยพลังงานของธาตุเป้าหมาย (และของธาตุมาตรฐานภายใน ถ้าต้องการ) ในวิธีเส้นการสอบเทียบ เส้นที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มการปล่อยพลังงานของธาตุเป้าหมายกับความเข้มข้นจะถูกสร้างเป็นเส้นการสอบเทียบ ในวิธีที่ใช้สารมาตรฐานภายใน เส้นที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนความเข้มการปล่อยพลังงานกับความเข้มข้นของธาตุเป้าหมาย ซึ่งมีความสอดคล้องกับเส้นการสอบเทียบของธาตุมาตรฐานภายใน จะถูกสร้างเป็นเส้นการสอบเทียบ
- ความยาวคลื่นที่แนะนำและธาตุที่แทรกสอด แสดงไว้ในตารางที่ ฉ.1

ข) ICP-MS

- ค่าที่อ่านได้เป็นค่ามวลต่อประจุ (m/z) ของธาตุเป้าหมาย (และของธาตุมาตรฐานภายใน ถ้าต้องการ) ในวิธีเส้นการสอบเทียบ เส้นที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มมวลต่อประจุ ของธาตุเป้าหมายกับความเข้มข้นจะถูกสร้างเป็นเส้นการสอบเทียบ ในวิธีที่ใช้สารมาตรฐานภายใน เส้นที่แสดงความสัมพันธ์

ระหว่างอัตราส่วนความเข้มข้นต่อประจุ กับความเข้มข้นของธาตุเป้าหมาย ซึ่งมีความสอดคล้องกับเส้นการสอบเทียบของธาตุมาตรฐานภายใน จะถูกสร้างเป็นเส้นการสอบเทียบ

- อัตราส่วน m/z อาจกำหนดจากข้อมูลพื้นฐานที่แสดงไว้ในตารางที่ จ.2

ก) AAS

- ค่าที่อ่านได้เป็นแอมพลิจูดของธาตุเป้าหมาย ในวิธีการสอบเทียบ เส้นที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างแอมพลิจูดของธาตุเป้าหมายกับความเข้มข้นจะถูกสร้างเป็นเส้นการสอบเทียบ
- ในวิธีการเดิมสารมาตรฐาน สารมาตรฐานที่ถูกเติมลงในสารละลายตัวอย่าง และความเข้มข้นที่ไม่รู้ค่าถูกตรวจหาโดยการประมาณค่านอกช่วงด้วยการต่อเส้นการสอบเทียบออกไปสู่แอมพลิจูดที่มีค่าเป็นศูนย์
- ต้องเลือกความยาวคลื่นโดยคำนึงถึงความยาวคลื่นที่ใช้วัดโดยทั่วไปสำหรับธาตุ ที่ให้ไว้ในตารางที่ จ.3 ถ้ามีการแทรกสอดจากสารที่มีอยู่ด้วย ต้องใช้วิธีการเดิมสารมาตรฐาน

ในการสอบเทียบเริ่มต้น เส้นถดถอยเชิงเส้นตรง (straight-line regression curve) ต้องมีค่าสหสัมพันธ์ (R^2) ไม่น้อยกว่า 0.998 ในกรณีผลทดสอบของสารมาตรฐานที่ใช้ในการตรวจสอบ (ตัวอย่างเช่น สารมาตรฐาน, แคลิเบรนต์ และอื่นๆ) แตกต่างจากค่าที่คาดไว้มากกว่า 20 % ต้องทำการสอบเทียบและวัดตัวอย่างทั้งหมดที่วัดก่อนหน้านี้ใหม่อีกครั้ง

8.5.3 การวัดของตัวอย่าง

เมื่อสร้างเส้นการสอบเทียบแล้ว ให้วัดรีเอเจนต์เบลนค์ของห้องปฏิบัติการและสารละลายตัวอย่าง ถ้าความเข้มข้นตัวอย่างสูงกว่าช่วงความเข้มข้นของเส้น ต้องเจือจางสารละลายให้อยู่ในช่วงของเส้นการสอบเทียบโดยต้องแน่ใจว่ามีการทำให้เป็นกรดที่เหมาะสมกับแคลิเบรนต์ แล้ววัดอีกครั้ง

ความเที่ยงของการวัดถูกตรวจสอบด้วยสารมาตรฐาน, สารละลายการสอบเทียบ, และอื่นๆ ที่ช่วงเวลาสม่ำเสมอ (เช่นหนึ่งครั้งทุก 10 ตัวอย่าง) ถ้าจำเป็น เส้นการสอบเทียบต้องสร้างขึ้นอีกครั้ง

ในกรณีผลทดสอบของแคลิเบรนต์ แตกต่างจากค่าที่คาดไว้มากกว่า 20 % ต้องทำการสอบเทียบและวัดตัวอย่างทั้งหมดที่วัดก่อนหน้านี้ใหม่อีกครั้ง

หมายเหตุ ถ้าตัวอย่างถูกทำให้เจือจางให้อยู่ในช่วงของการสอบเทียบ ต้องแน่ใจว่าความเข้มข้นมาตรฐานภายในในสารละลายทำให้ตัวอย่างเจือจางถูกปรับให้เหมือนสารละลายมาตรฐาน

8.5.4 การคำนวณ

ความเข้มข้นที่วัดได้ในข้อ 8.5.3 คือความเข้มข้นของแต่ละธาตุในสารละลายตัวอย่าง ความเข้มข้นของแต่ละธาตุในตัวอย่างคำนวณได้จากสมการต่อไปนี้

$$c = \frac{(A_1 - A_2)}{m} \times V \quad (3)$$

เมื่อ

C คือ ความเข้มข้นของ Pb หรือ Cd ในตัวอย่าง เป็น $\mu\text{g/g}$

A_1 คือ ความเข้มข้นของ Pb หรือ Cd ในสารละลายตัวอย่าง เป็น mg/l

A_2 คือ ความเข้มข้นของ Pb หรือ Cd ในรีเอเจนต์เบลงก์ห้องปฏิบัติการ เป็น mg/l

V คือ ปริมาตรของสารละลายตัวอย่างทั้งหมด เป็น ml ซึ่งขึ้นอยู่กับลำดับของการเจือจาง

M คือ ปริมาณตัวอย่าง เป็น g

8.6 การประเมินค่าของวิธี

ตามที่อธิบายรายละเอียดไว้ในข้อ 4.5 ชัดจำกัดการตรวจหาของเครื่องมือโดยทั่วไปจะค่อนข้างต่ำ (บางครั้งต่ำมาก) แต่ไม่ได้แทน LOD ที่แท้จริงของวิธีที่ใช้กับการวิเคราะห์ตัวอย่างจริง เพื่อให้วิธีเหล่านี้ไม่มีอุปสรรค IEC TC111 WG 3 จึงได้จัดทำการศึกษาการเปรียบเทียบผลระหว่างห้องปฏิบัติการระดับนานาชาติ (IIS)

ในการศึกษาเหล่านี้ วัสดุอ้างอิงรับรอง ตัวอย่างที่ได้รับบริจาคซึ่งที่รู้ส่วนประกอบ และตัวอย่างจริง ถูกวิเคราะห์ตามขั้นตอนดำเนินการวิเคราะห์ที่อธิบายในข้อนี้ ผลที่ได้ให้ภาพรวมของ LOD ที่ได้รับในทางปฏิบัติ และที่สำคัญไปกว่านั้น คือความเที่ยงและความแม่นยำของขั้นตอนดำเนินการวิเคราะห์ในงานวิเคราะห์ประจำ

สำหรับวิธีที่อธิบายในข้อนี้ IIS แสดงให้เห็นว่าความเที่ยงและความแม่นยำอยู่ใน $\pm 20\%$ สำหรับปริมาณของ Pb และ Cd ที่สูงกว่า 10 mg/kg โดยไม่คำนึงถึงวิธีหรือปริมาณที่เลือก

9. การตรวจหาตะกั่วและแคดเมียมในโลหะโดย ICP-OES, ICP-MS และ AAS

9.1 ภาพรวม

ข้อนี้ระบุขั้นตอนดำเนินการสำหรับการหาตะกั่ว (Pb) และแคดเมียม (Cd) ในโลหะจากผลิตภัณฑ์เทคนิคทางไฟฟ้า บรรยายวิธีวิเคราะห์ 3 วิธี คือ ICP-OES, ICP-MS และ AAS ตัวอย่างถูกย่อยด้วยกรด เช่น กรดไฮโดรคลอริกหรือกรดไนตริก Pb และ Cd ในสารละลายได้มาดังกล่าวถูกหาโดย ICP-OES, ICP-MS หรือ AAS ขั้นตอนดำเนินการในรายละเอียดขึ้นอยู่กับเมทริกซ์เช่นเดียวกันกับการมีธาตุที่เจือจาง สิ่งเหล่านี้ได้รับการบรรยายด้วยขั้นตอนดำเนินการให้ไว้สำหรับตัวอย่างที่ไม่รู้จักประกอบ และสำหรับตัวอย่างซึ่งวิธีการคัดเบื้องต้นได้ซับซ้อนองค์ประกอบเกี่ยวกับคุณภาพเสร็จเรียบร้อยแล้ว

ขั้นตอนดำเนินการทดสอบที่บรรยายในข้อนี้มีความประสงค์เพื่อให้เกิดความแม่นยำและความเที่ยงระดับสูงสุดสำหรับความเข้มข้นของสารควบคุม ซึ่งมีพิสัยจาก 10 mg/kg สำหรับ Pb และ Cd สำหรับ ICP-OES และ AAS และจาก 0.1 mg/kg สำหรับ Pb และ Cd สำหรับ ICP-MS ขั้นตอนดำเนินการไม่ถูกจำกัดสำหรับความเข้มข้นที่สูงกว่า

วิธีการนี้มีขีดจำกัดและความเสี่ยงเนื่องจากขั้นตอนการทำให้เป็นสารละลายของตัวอย่าง อันดับแรก การตกตะกอนของธาตุเป้าหมายหรือธาตุอื่น ๆ อาจเกิดขึ้น (ความเสี่ยงของการตกตะกอนร่วม) ซึ่งกรณีนี้ก็จะต้องถูก

ตรวจสอบแยกหรือละลายโดยวิธีอื่นๆแล้วก็ผสมกับสารละลายตัวอย่างทดสอบ อันดับที่สอง การระเหยของสารละลายตัวอย่างอาจเกิดเนื่องจากปฏิกิริยาทางเคมีที่รุนแรง โดยเฉพาะเมื่อกระจกนาฬิกาถูกใช้เพื่อครอบปริมาตรปฏิกิริยา

การใช้ปริมาณที่ซับซ้อนแต่เหมาะสม นั้นคือระบบการย่อยด้วยไมโครเวฟ เป็นสิ่งที่แนะนำเป็นอย่างยิ่ง อย่างไรก็ตาม ถ้าผู้เชี่ยวชาญสามารถทำให้แน่ใจถึงความเหมาะสมได้ อาจใช้ทางเลือกที่ง่าย สารสนเทศแจ้งรายละเอียดให้ไว้ในข้อนี้

ผลลัพธ์ของการประเมินค่าของความเที่ยง, ความแม่นยำ และ LOD ของวิธีได้สรุปไว้ในข้อ 9.7

งานตามมาตรฐานนี้เกี่ยวข้องการใช้สารพิษและสารอันตราย คำเตือนในรายละเอียดให้ไว้ในข้อนี้

9.2 เครื่องสำเร็จ บริภัณฑ์ และวัสดุ

รายการต่อไปนี้จะถูกใช้กับการวิเคราะห์

ก) ICP-OES: บริภัณฑ์ประกอบด้วย ที่ใส่ตัวอย่าง, พลาสมา torch (plasma torch), สเปรย์ แชมเบอร์ (spray chamber), ตัวทำให้เป็นละออง (nebulizer), หน่วยที่เกี่ยวข้องกับแสง (optical unit), ตัวตรวจหา, ระบบควบคุม และอุปกรณ์แสดงผลข้อมูล

ข) ICP-MS: บริภัณฑ์ประกอบด้วย ที่ใส่ตัวอย่าง, พลาสมา torch, สเปรย์ แชมเบอร์, ตัวทำให้เป็นละออง, ส่วนต่อประสาน (interface), หน่วยแยกมวล, ระบบควบคุม และอุปกรณ์แสดงผลข้อมูล

ค) AAS: เครื่องสำเร็จประกอบด้วย ที่ใส่ตัวอย่าง, ระบบตัวทำให้เป็นละออง/การเผา ที่มีหัวเผาชนิดอากาศ/อะเซทิลีน, หลอดแหล่งกำเนิดรังสี, ตัวตรวจหา, ตัวประมวลผลข้อมูล และระบบควบคุม

ง) เครื่องชั่งสำหรับการวิเคราะห์ ที่สามารถชั่งได้แม่นยำถึง 0.0001 g

จ) เครื่องแก้ว: เครื่องแก้วทั้งหมดจะถูกทำความสะอาดด้วยกรดไนตริก 10 % (m/m) ก่อนการใช้

1) บีกเกอร์ เช่น 100 ml, 200 ml, 500 ml ฯลฯ

2) ขวดแก้ววัดปริมาตร เช่น 100 ml, 200 ml, 500 ml ฯลฯ

3) ปิเปตต์ เช่น 1 ml, 5ml, 10 ml, 20 ml ฯลฯ

4) กระจกนาฬิกา

ฉ) ไมโครปิเปตต์ เช่น 200 µl, 500 µl, 1000 µl ฯลฯ

ช) บริภัณฑ์ PTFE/PFA (polytetrafluoroethylene (PTFE)/perfluoro alkoxyl (PFA): บริภัณฑ์ทั้งหมดจะถูกทำความสะอาดด้วยกรดไนตริก 10 % (m/m) ก่อนการใช้

1) บีกเกอร์ เช่น 100 ml, 200 ml ฯลฯ

2) ฝาครอบสำหรับปิกเกอร์

3) ขวดแก้ววัดปริมาตร เช่น 100 ml, 200 ml, 500 ml ฯลฯ

ข) ขวดแก้ววัดปริมาตรทำด้วยพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง (PE-HD): เช่น 100 ml, 200 ml, 500 ml ฯลฯ

ณ) ภาชนะ สำหรับการเก็บสารละลายมาตรฐานและแคลีเบรนต์ ทำด้วยพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง (PE-HD) หรือขวด PFA

ญ) เต้าไฟฟ้า หรืออ่างทรายร้อน

ฎ) ที่ใส่ตัวอย่างทน HF: ที่ใส่ตัวอย่างซึ่งส่วนการใส่ตัวอย่าง และทอร์ชที่ทำให้ทน HF

ฏ) ก๊าซอาร์กอน: ก๊าซที่มีความบริสุทธิ์มากกว่า 99.99 % (v/v)

จ) ก๊าซอะเซทิลีน: ก๊าซที่มีความบริสุทธิ์มากกว่า 99.99 % (v/v)

ท) กระดาษกรอง

9.3 รีเอเจนต์

สำหรับการตรวจหาธาตุที่ระดับต่ำมาก รีเอเจนต์ต้องมีความบริสุทธิ์เพียงพอ ความเข้มข้นของสารที่วิเคราะห์ หรือสารที่แทรกสอดในรีเอเจนต์ และน้ำต้องน้อยมากเมื่อเปรียบเทียบกับความเข้มข้นต่ำสุดที่จะหา

รีเอเจนต์ทั้งหมดสำหรับการวิเคราะห์ ICP-MS รวมถึงกรดหรือสารเคมีที่ใช้ต้องมีความบริสุทธิ์สูง : ปริมาณโลหะ รวมทั้งหมดต้องน้อยกว่า 1×10^{-6} % (m/m)

ก) น้ำ ชั้นคุณภาพ 1 ที่ระบุใน ISO 3696 ใช้สำหรับการเตรียมและการเจือจางของสารละลายตัวอย่างทั้งหมด

ข) กรดไนตริก (HNO₃) ความหนาแน่น เท่ากับ 1.40 g/ml, 65 % (m/m), ชั้นคุณภาพ “trace metal”

ค) กรดไนตริก ความเจือจาง (1:2): 1 ปริมาตรของกรดไนตริกเข้มข้น (ข้อ 9.3.ข) ที่มี 2 ปริมาตรของน้ำ (ข้อ 9.3.ก)

ง) กรดฟลูออโรโบอริก : HBF₄, 50 % (m/m), ชั้นคุณภาพ “trace metal”

จ) ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H₂O₂) ความหนาแน่น เท่ากับ 1.10 g/ml, 30 % (m/m), ชั้นคุณภาพ “trace metal”

ฉ) กรดเปอร์คลอริก (HClO₄) ความหนาแน่น เท่ากับ 1.67 g/ml, 70 % (m/m), ชั้นคุณภาพ “trace metal”

ช) กรดฟอสฟอริก (H₃PO₄) เท่ากับ 1.69 g/ml, มากกว่า 85 % (m/m), ชั้นคุณภาพ “trace metal”

ซ) กรดซัลฟูริก (H₂SO₄) เท่ากับ 1.84 g/ml, 95 % (m/m)

ณ) กรดซัลฟูริก ความเจือจาง (1:2): เจือจาง 1 ปริมาตรของกรดซัลฟูริกเข้มข้น (ข้อ 9.3.ซ) ที่มี 2 ปริมาตรของน้ำ (ข้อ 9.3.ก)

ญ) กรดไฮโดรฟลูออริก (HF) ความหนาแน่น เท่ากับ 1.18 g/ml, 40 % (m/m), ชั้นคุณภาพ “trace metal”

ฎ) กรดไฮโดรคลอริก (HCl) ความหนาแน่น เท่ากับ 1.16 g/ml, 37 % (m/m), ชั้นคุณภาพ “trace metal”

ฎ) กรดไฮโดรโบรมิก (HBr) ความหนาแน่น เท่ากับ 1.48 g/ml, 44-49 % (m/m), ชั้นคุณภาพ “trace metal”

ฐ) กรดบอริก (HBO_3) 50 mg/ml, 5% (m/m), ชั้นคุณภาพ “trace metal”

ท) กรดผสม 1 (กรดไฮโดรคลอริก 2 ส่วน (ข้อ 9.3.ฎ) กรดไนตริก 1 ส่วน (ข้อ 9.3.ข) และน้ำ 2 ส่วน (ข้อ 9.3.ก))

ฒ) กรดผสม 2 (กรดไนตริก 1 ส่วน (ข้อ 9.3.ข) กรดไฮโดรฟลูออริก 3 ส่วน (ข้อ 9.3.ญ))

ณ) กรดผสม 3 (กรดไฮโดรคลอริก 3 ส่วน (ข้อ 9.3.ฎ) กรดไนตริก 1 ส่วน (ข้อ 9.3.ข))

ด) สารละลายมาตรฐาน ที่มี Pb 1 000 mg/l

ต) สารละลายมาตรฐาน ที่มี Cd 1 000 mg/l

ถ) สารละลายมาตรฐานภายใน ต้องใช้ธาตุมาตรฐานภายในที่ไม่แทรกสอดธาตุเป้าหมาย การมีธาตุมาตรฐานภายในเหล่านี้ในสารละลายตัวอย่างต้องอยู่ที่ระดับซึ่งตัดทิ้งได้ Sc, In, Tb, Lu, Re, Rh, Bi และ Y อาจถูกใช้เป็นธาตุมาตรฐานภายใน

หมายเหตุ 1 ความเป็นพิษของรีเอเจนต์แต่ละชนิดที่แสดงรายการในวิธีนี้ไม่ได้กำหนดไว้อย่างแน่นอน อย่างไรก็ตาม สารประกอบทางเคมีแต่ละชนิดควรถูกปฏิบัติเสมือนว่าเป็นอันตรายต่อสุขภาพ จากแนวความคิดนี้จึงแนะนำให้สัมผัสสารเคมีเหล่านี้ในระดับต่ำที่สุดเท่าที่เป็นไปได้โดยวิธีการใดๆเท่าที่มีอยู่

หมายเหตุ 2 วิธีการเตรียมที่เกี่ยวข้องกับการใช้กรดเข้มข้นซึ่งกัดกร่อนและทำให้เกิดการไหม้ ควรสวมใส่เสื้อคลุมห้องปฏิบัติการ ถุงมือ และแว่นตานิรภัย เมื่อมีการทำงานเกี่ยวกับกรด

หมายเหตุ 3 กรดไนตริกทำให้เกิดไอพิษ ทุกครั้งต้องดำเนินการข้อยในตู้ดูดควัน และเมื่อเติมกรดลงในตัวอย่าง เนื่องจากมีความเป็นไปได้ที่จะปล่อยก๊าซพิษด้วย

หมายเหตุ 4 ก๊าซที่ปล่อยจากพลาสมาต้องถูกดูดด้วยท่อออกไปโดยระบบดูดควันที่มีประสิทธิภาพ

หมายเหตุ 5 เมื่อใช้กรดไฮโดรฟลูออริกต้องใช้มาตรการการป้องกันพิเศษ นั่นคือ เจลล้าง HF (2.5 % แคลเซียม กลูโคเนต ในเจลละลายได้ในน้ำ) สำหรับการปฐมพยาบาลรอยไหม้บนผิวหนังเนื่องจาก HF

9.4 การเตรียมตัวอย่าง

9.4.1 ส่วนทดสอบ

ชั่งตัวอย่าง 1 g ให้ถูกต้องถึงระดับ 0.1 mg และวางในบีกเกอร์แก้ว หรือบีกเกอร์ PTFE/PFA (ข้อ 9.2.ข.1) เมื่อใช้ HF (ข้อ 9.3.ญ)

9.4.2 การเตรียมสารละลายตัวอย่างทดสอบ

การเตรียมสารละลายตัวอย่างทดสอบตามที่บรรยายในที่นี้ไม่จำเป็นต้องครอบคลุมโลหะและสารประกอบทั้งหมด โดยทั่วไป การเตรียมสารละลายด้วยกรดไฮโดรคลอริก กรดไนตริก หรือกรดผสมได้รับการแนะนำ สำหรับตัวอย่างที่ยากที่จะละลายด้วยกรดเหล่านี้ ต้องเติมกรดเปอร์คลอริก, กรดซัลฟูริก และอื่นๆตามที่จำเป็น ต้อง

ตระหนักว่าการใช้กรดซัลฟุริกเป็นสิ่งที่ต้องระวังในการหา Pb เนื่องจากความเสี่ยงของการสูญเสียธาตุเป้าหมายบางอย่าง ตัวอย่างจะถูกละลายอย่างสมบูรณ์โดยปราศจากกาใด ๆ ภายใต้การทำความร้อนที่อุณหภูมิสูง ตัวอย่างอาจถูกละลายโดยใช้กรดฟอสฟอริก ได้ด้วย

เมื่อโลหะที่ละลาย หรือโดยเฉพาะอย่างยิ่งสารผสมจากสิ่งนั้นกับกรดเข้มข้น มีความเสี่ยงต่อการตกตะกอนเสมอ (ตัวอย่างเช่น Pb และ Ba กับกรดซัลฟุริก และ Ag กับกรดไฮโดรคลอริก Al อาจเกิดการรวมตัวเป็นออกไซด์/ออกไซด์-ไฮดรต และสิ่งที่คล้ายกัน) ถึงแม้ว่าธาตุเหล่านี้ไม่ถูกรอบคลุมโดยข้อบังคับใดแต่มีความเสี่ยงของการสูญเสียของธาตุเป้าหมายเนื่องจากการตกตะกอนร่วม สำหรับจุดประสงค์ของข้อนี้ จะต้องทำให้แน่ใจว่าไม่มีธาตุเป้าหมายสูญเสียในสารละลายตัวอย่างทดสอบ กากใด ๆ ต้องถูกตรวจสอบโดยวิธีแตกต่างวิธีใดวิธีหนึ่งที่จะหาว่ามีธาตุเป้าหมายหรือไม่ หรือหลังการสลายด้วยกรดกากจะถูกละลายอย่างสมบูรณ์โดยวิธีการสลายตัวอื่นๆ (เช่น การหลอมละลายด้วยด่างหรือการใช้ภาชนะกันอากาศ) กากที่ถูกกระทำในวิธีทางนี้ต่อมาให้ผสมกับสารละลายที่ละลายด้วยกรด แล้ววัด

ก) วิธีร่วมของการย่อยตัวอย่าง

ปิดบีกเกอร์แก้ว (ข้อ 9.2.จ.1) ที่บรรจุตัวอย่างด้วยกระจกนาฬิกา (ข้อ 9.2.จ.4)

เติมกรดผสม 1 (ข้อ 9.3.ท) 20 ml และให้ความร้อนแก่บีกเกอร์จนกระทั่งตัวอย่างละลาย ปล่อยให้เย็นลงถึงอุณหภูมิห้อง และล้างสิ่งที่อยู่ด้านล่างของกระจกนาฬิกาและผนังข้างในของบีกเกอร์ด้วยน้ำ (ข้อ 9.3.ก) ถ่ายสารละลายไปยังขวดแก้ววัดปริมาตร 100 ml (ข้อ 9.2.จ.2) และเติมน้ำ (ข้อ 9.3.ก) ให้ถึงขีดเครื่องหมาย สารละลายที่ได้คือสารละลายตัวอย่างเข้มข้น ทำสารละลายตัวอย่างเข้มข้นให้เจือจางด้วยน้ำ (ข้อ 9.3.ก) เพื่อให้ได้ระดับความเข้มข้นที่เหมาะสมสำหรับเครื่องสำเร็จที่ใช้วัดแต่ละเครื่อง ถ้าจำเป็น ให้เติมสารละลายมาตรฐานภายใน (ข้อ 9.3.ถ) ตัวอย่างเช่น ที่มี Rh ก่อนเติมขวดแก้ววัดปริมาตร (ข้อ 9.2.จ.2) ด้วยน้ำ (ข้อ 9.3.ก) ชนิดและปริมาณของธาตุขึ้นอยู่กับวิธีวิเคราะห์ที่เลือก เส้นทางที่เจาะจงของการละลายต้องนำมาคิดด้วยในการคำนวณของผลลัพธ์ การละลายและการเพิ่มมาตรฐานภายในทั้งสองต้องจัดทำเป็นเอกสารอยู่ในรายงานการทดสอบ

ข) ถ้าตัวอย่างมี Zr, Hf, Ti, Ta, Nb หรือ W

ครอบบีกเกอร์ PTFE/PFA (ข้อ 9.2.ข.1) ที่บรรจุตัวอย่างด้วยฝาครอบ (ข้อ 9.2.ข.2) เติมกรดผสม 2 (ข้อ 9.3.ค) 20 ml และทำบีกเกอร์ (ข้อ 9.2.ข.1) ให้ร้อนจนกระทั่งตัวอย่างละลาย

หลังจากการทำให้เย็นถึงอุณหภูมิห้อง สะด้นล่างของฝาครอบ (ข้อ 9.2.ข.2) และผนังข้างในของบีกเกอร์ (ข้อ 9.2.ข.1) ด้วยน้ำ (ข้อ 9.3.ก) และถอดฝาครอบ (ข้อ 9.2.ข.2) ออก

ถ่ายสารละลายไปยังขวดแก้ววัดปริมาตร 100 ml (ข้อ 9.2.ข.3) และเติมน้ำให้ถึงขีดเครื่องหมาย สารละลายที่ได้คือสารละลายตัวอย่างเข้มข้น สารละลายตัวอย่างเข้มข้นถูกทำให้เจือจางด้วยน้ำ (ข้อ 9.3.ก) เพื่อให้ได้ระดับความเข้มข้นที่เหมาะสมสำหรับเครื่องสำเร็จการวัดแต่ละเครื่อง ถ้าจำเป็น ให้เติมสารละลายมาตรฐานภายใน (ข้อ 9.3.ถ) เช่น Rh ก่อนเติมน้ำ (ข้อ 9.3.ก) ลงในขวดแก้ววัดปริมาตร (ข้อ 9.2.จ.2) ให้ถึงขีดเครื่องหมาย

ในกรณีที่ใช้กรดไฮโดรคลอริก (ข้อ 9.2.ข) สารละลายมาตรฐานภายในต้องไม่มีองค์ประกอบอยู่ในกลุ่มของธาตุแรเอิร์ท ธาตุที่ถูกเลือกและปริมาณของธาตุขึ้นอยู่กับวิธีวิเคราะห์ที่เลือก ขั้นตอนโดยเฉพาะการเจือจางต้องนำมาคิดในการคำนวณผลลัพธ์ ทั้งการเจือจางและการเติมมาตรฐานภายในต้องจัดทำเป็นเอกสารบันทึกในรายงานการทดสอบ

ค) ถ้าตัวอย่างมี Sn

- ใส่ตัวอย่างลงในบีกเกอร์ (ข้อ 9.2.จ.1) แล้วครอบด้วยฝาครอบ เติมกรดผสม 3 (ข้อ 9.3.ฅ) 10 ml ในปริมาณน้อยๆ หลังปฏิกิริยารุนแรงสิ้นสุดลง บีกเกอร์ (ข้อ 9.2.จ.1) ถูกทำให้ร้อนอย่างช้าๆ จนกระทั่งตัวอย่างละลายอย่างสมบูรณ์ หลังจากการทำให้เย็น ชะด้านล่างของฝาครอบและผนังข้างในของบีกเกอร์ (ข้อ 9.2.จ.1) ด้วยน้ำ (ข้อ 9.3.ก) และถอดฝาครอบ เติมกรดซัลฟูริก (ข้อ 9.3.ข) 10 ml และบีกเกอร์ (ข้อ 9.3.จ.1) ถูกทำให้ร้อนจนกระทั่งมีควันขาวของ SO_3 หลังจากปล่อยให้เย็นเป็นเวลา 2-3 min เติมกรดไฮโดรโบรมิก (ข้อ 9.3.ฉ) 20 ml และบีกเกอร์ (ข้อ 9.2.จ.1) ถูกทำให้ร้อนจนกระทั่งมองเห็นควันขาว กระบวนการนี้ถูกทำซ้ำ 3 ครั้ง หลังจากการทำให้เย็นถึงอุณหภูมิห้อง เติมกรดไนตริก (ข้อ 9.3.ข) 10 ml เพื่อละลายเกลือ ถ่ายสารละลายไปยังขวดแก้ววัดปริมาตร (ข้อ 9.2.จ.2) 100 ml ซึ่งต่อมาเติมน้ำ (ข้อ 9.3.ก) ให้ถึงขีดเครื่องหมาย สารละลายที่ได้คือสารละลายตัวอย่างเข้มข้น สารละลายตัวอย่างเข้มข้นถูกทำให้เจือจางด้วยน้ำ (ข้อ 9.3.ก) เพื่อให้ได้ระดับความเข้มข้นที่เหมาะสมสำหรับเครื่องสำเร็จการวัดแต่ละเครื่อง ถ้าจำเป็น ให้เติมสารละลายมาตรฐานภายใน (ข้อ 9.3.ก) เช่น Rh ก่อนเติมขวดแก้ววัดปริมาตร (ข้อ 9.2.จ.2) ด้วยน้ำ (ข้อ 9.3.ก) ชนิดและปริมาณของธาตุขึ้นอยู่กับวิธีวิเคราะห์ที่เลือก เส้นทางที่เจาะจงของการละลายต้องนำมาคิดด้วยในการคำนวณของผลลัพธ์ ทั้งการละลายและการเพิ่มมาตรฐานภายในต้องจัดทำเป็นเอกสารอยู่ในรายงานการทดสอบ

ทั้งการเจือจางและการเพิ่มสารละลายมาตรฐานภายใน (ข้อ 9.3.ก) ต้องจัดทำเป็นเอกสารอยู่ในรายงานการทดสอบ

- วิธีทางเลือก ละลายตัวอย่าง 1 g โดยการเติมน้ำ (ข้อ 9.3.ก) 40 ml กรดไนตริก (ข้อ 9.3.ข) 12 ml และกรดฟลูออโรบอริก (ข้อ 9.3.ง) เตรียมสด 6 ml กรดไฮโดรฟลูออริก (ข้อ 9.3.ฉ) 40 % (m/m) 200 ml กับกรดบอริก (ข้อ 9.3.ฐ) 75 g บีกเกอร์ PTFE/PFA (ข้อ 9.2.ข.1) และใช้ขวดแก้ววัดปริมาตร (ข้อ 9.2.ข.3) พอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงหรือ PTFE/PFA

- ง) ถ้ามีกากจากตัวอย่าง จะถูกแยกโดยเครื่องแยกแบบหนีศูนย์กลางหรือตัวกรอง กากจะถูกทดสอบโดยการวัดที่เหมาะสม (ตัวอย่างเช่น XRF) เพื่อยืนยันการไม่มีธาตุเป้าหมาย

หมายเหตุ ถ้าตัวอย่างมีดินุกในปริมาณมากรวมถึงมีเงินเป็นองค์ประกอบ นั่นคือ โลหะบัดกรีที่ไม่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบ กรดที่ละลายควรเป็นกรดไฮโดรคลอริกตามด้วยการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 10 ml จนกระทั่งการย่อยเสร็จสมบูรณ์

9.5 การเตรียมรีเอเจนต์และองค์ประกอบห้องปฏิบัติการ

ขั้นตอนดำเนินการซึ่งเหมือนกันทุกประการกับการเตรียมสารละลายตัวอย่างทดสอบ ดำเนินการพร้อมกันโดยไม่
ต้องใช้ตัวอย่าง

9.6 ขั้นตอนดำเนินการทดสอบ

วิธีเส้นการสอบเทียบถูกใช้กับการวัดตัวอย่าง ถ้าองค์ประกอบตัวอย่างสามารถถูกชี้บ่งอย่างชัดเจนให้ใช้วิธีการ
สอบเทียบ วิธีเมทริกซ์เข้าคู่ (matrix matching) ถ้าไม่รู้องค์ประกอบของตัวอย่าง ให้ใช้วิธีมาตรฐานภายใน (วิธี
เปรียบเทียบความเข้ม) (ไม่เหมาะสำหรับ AAS) ถ้าต้องการ อาจใช้วิธีการเพิ่มมาตรฐานได้ด้วย

หมายเหตุ 1 แนะนำให้ใช้วิธีเมทริกซ์เข้าคู่กับตัวอย่างความเข้มข้นเมทริกซ์สูง ในทุกกรณี ควรควรถูกปรับให้เข้ากับความเข้มข้นตัวอย่าง
ด้วย

หมายเหตุ 2 ถ้าไม่สามารถตรวจแก้ผลกระทบเมทริกซ์ ควรกำจัดส่วนประกอบเมทริกซ์โดยใช้วิธีการแยก เช่น การแยกตัวทำละลาย
การแลกเปลี่ยนไอออน และอื่นๆ

9.6.1 การเตรียมแคลิเบรนต์

สำหรับการเตรียมแคลิเบรนต์ มี 2 วิธีที่แตกต่างกัน

ก) วิธีการสอบเทียบ (วิธีเมทริกซ์เข้าคู่)

- หลังจากการค่อยๆเจือจางสารละลายธาตุมาตรฐานแต่ละธาตุ สารละลายมาตรฐานที่ถูกทำให้เจือจาง ที่
บรรจุ 0 μg ถึง 100 μg ของธาตุแต่ละธาตุถูกถ่ายไปยังขวดแก้ววัดปริมาตร (ข้อ 9.2.จ.2) 100 ml ในวิธี
เมทริกซ์เข้าคู่ การเข้าคู่กันใกล้ชิดของเมทริกซ์ของสารละลายมาตรฐานเป็นสิ่งจำเป็น ในกรณีนี้ ต้องรู้ธาตุ
เมทริกซ์อันใดอันหนึ่ง (ตัวอย่างเช่น จากการทำเป็นเอกสารข้อกำหนดคุณลักษณะไว้ก่อนหน้านี้แล้ว) หรือ
ถูกประเมินค่าโดยการทดลองคัดเบื้องต้นแรกก่อนหน้านี้ที่ใช้ XRF เดิมรีเอเจนต์แต่ละตัวและ (ธาตุ) เมทริกซ์
เพื่อเตรียมแคลิเบรนต์ผสมที่เทียบเท่ากับของสารละลายตัวอย่าง
- ถ้าใช้กรดไฮโดรฟลูออริก ต้องใช้บีกเกอร์ PTFE/PFA (ข้อ 9.2.ข.1) และขวดแก้ววัดปริมาตรพอลิเอทิลีน
ความหนาแน่นสูง หรือ PTFE/PFA (ข้อ 9.2.ข.3)

ข) วิธีมาตรฐานภายใน

- เพื่อให้ได้ความเข้มข้นเทียบเท่ากับของความเข้มข้นของสารละลายตัวอย่าง ให้เดิมรีเอเจนต์และธาตุมาตรฐาน
ภายในเพื่อเตรียมสารละลายแคลิเบรนต์ผสม
- ถ้าใช้กรดไฮโดรฟลูออริก ต้องใช้บีกเกอร์ PTFE/PFA และขวดแก้ววัดปริมาตรพอลิเอทิลีนความหนาแน่น
สูงหรือ PTFE/PFA

9.6.2 การวัดแคลิเบรนต์

การวัดของแคลิเบรนต์ขึ้นอยู่กับปริมาณที่ใช้

ก) ICP-OES

- ใน ICP-OES ส่วนของสารละลายการสอบเทียบที่เตรียมตามที่บรรยายในข้อ 9.6.1 ถูกใส่เข้าไปในพลาสมาอาร์กอนภายใต้ภาวะที่เหมาะสมที่จะวัดความเข้มข้นของเส้นเชิงสเปกตรัมอะตอมิกของธาตุเป้าหมายแต่ละธาตุ ในวิธีการสอบเทียบ (วิธีเมทริกซ์เข้าสู่) เส้นที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของเส้นเชิงสเปกตรัมอะตอมิก กับความเข้มข้นถูกพัฒนาในลักษณะเส้นการสอบเทียบ ในวิธีมาตรฐานภายใน เส้นที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนความเข้มข้นและความเข้มข้นของธาตุเป้าหมายเทียบกับธาตุมาตรฐานภายในถูกพัฒนาในลักษณะเส้นการสอบเทียบ
- ใช้ตัวจับตัวอย่างและทอร์ชทนกรดไฮโดรฟลูออริก ถ้าสารละลายมีกรดไฮโดรฟลูออริก
- ความยาวคลื่นแนะนำถูกเลือกจากเส้นเชิงสเปกตรัมสำหรับธาตุแต่ละธาตุ ต้องเลือกความยาวคลื่นโดยคำนึงถึงถึงความยาวคลื่นการวัดที่พบโดยทั่วไปสำหรับธาตุที่ให้ในตารางที่ ข.1 ต้องทำการศึกษาอย่างทั่วถึงของขีดจำกัดของการตรวจหา ความเที่ยงการวัด และอื่นๆ ถ้ามีการแทรกสอดจากสารร่วม ต้องเลือกความยาวคลื่นที่ไม่แทรกสอดพิสัยการสอบเทียบ หรือต้องทำการปรับให้เข้าสู่ความเข้มข้นของการแทรกสอดโดยใช้วิธีที่เหมาะสม

ข) ICP-MS

- ICP-MS ถูกเตรียมสำหรับการวิเคราะห์เชิงปริมาณ บางส่วนของสารละลายที่ได้มาตามข้อ 9.6.1 ถูกทำให้เป็นละอองเข้าไปในพลาสมาอาร์กอนผ่านตัวจับตัวอย่าง ต้องใช้ตัวจับตัวอย่างทนกรดไฮโดรฟลูออริกเมื่อสารละลายมีกรดไฮโดรฟลูออริก ค่าที่อ่านได้สำหรับ m/z ของธาตุเป้าหมายและธาตุมาตรฐานภายใน และคำนวณอัตราส่วนของค่าที่อ่านสำหรับธาตุเป้าหมายต่อค่าที่อ่านสำหรับธาตุมาตรฐานภายใน อัตราส่วนมวลต่อประจุสามารถถูกกำหนดบนพื้นฐานของเลขมวลที่วัดได้ที่ได้แสดงในตารางที่ ข.2

ค) AAS

- บางส่วนของสารละลายการสอบเทียบ ที่ถูกเตรียมตามที่บรรยายในข้อ 9.6.1 ถูกนำเข้าสู่เปลวไฟอะเซทิลีนใน AAS ภายใต้ภาวะที่ดีที่สุดสำหรับวัดการดูดกลืนของความยาวคลื่นของธาตุเป้าหมายแต่ละธาตุ ในวิธีการสอบเทียบ (วิธีเมทริกซ์เข้าสู่) เส้นที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างการดูดกลืนของความยาวคลื่นกับความเข้มข้นถูกพัฒนาเป็นเส้นการสอบเทียบ
- เลือกความยาวคลื่นโดยคำนึงถึงถึงความยาวคลื่นการวัดที่พบโดยทั่วไปสำหรับธาตุที่แสดงในตารางที่ ข.3 ในกรณีที่มีการแทรกสอดจากสารร่วม ต้องเลือกความยาวคลื่นที่ไม่แทรกสอดพิสัยการสอบเทียบ หรือต้องทำการปรับให้เข้าสู่ความเข้มข้นของการแทรกสอดโดยใช้วิธีที่เหมาะสม

เส้นการถดถอยเชิงเส้นตรงที่มีสหสัมพันธ์ (R^2) ไม่น้อยกว่า 0.998 จะถูกใช้สำหรับการสอบเทียบเริ่มต้น ในเหตุการณ์ที่ผลมาตรฐานตรวจสอบ (ตัวอย่างเช่น สารมาตรฐาน, แคลิเบรนต์ และอื่นๆ) แตกต่างจากค่าที่คาดหวังมากกว่า 20 % ต้องทำการสอบเทียบและวัดตัวอย่างทั้งหมดที่วัดก่อนหน้านี้ใหม่อีกครั้ง

9.6.3 การวัดของตัวอย่าง

หลังจากเส้นการสอบเทียบถูกพัฒนาขึ้น ให้วัดเบลงก์สอบเทียบและสารละลายตัวอย่าง ถ้าความเข้มข้นตัวอย่างสูงกว่าพิสัยของเส้นความเข้มข้น สารละลายจะถูกทำให้เจือจางสู่พิสัยของเส้นการสอบเทียบที่ทำให้แน่ใจในสภาพความเป็นกรดที่เหมาะสมของแคลิเบรนต์ และวัดอีกครั้งหนึ่ง

ความเที่ยงของการวัดถูกตรวจสอบกับสารมาตรฐาน, สารละลายการสอบเทียบ และอื่นๆ ที่ช่วงเวลาสม่ำเสมอ (เช่น 1 ครั้งทุก 10 ตัวอย่าง) ถ้าจำเป็นให้สร้างเส้นการสอบเทียบอีกครั้งหนึ่ง

หมายเหตุ ถ้าตัวอย่างถูกทำให้เจือจางสู่พิสัยของการสอบเทียบ ควรทำให้แน่ใจว่าความเข้มข้นมาตรฐานภายในในสารละลายตัวอย่างที่ถูกทำให้เจือจางถูกปรับสู่สารละลายมาตรฐาน

9.6.4 การคำนวณ

ค่าที่อ่านได้ของสเปกโตรมิเตอร์ของแต่ละตัวอย่างที่ได้มาตามข้อ 9.6.3 และเส้นการสอบเทียบที่พัฒนาขึ้นตามบรรยายในข้อ 9.6.2 ถูกใช้เพื่อหาความเข้มข้นสเปกตรัมสุทธิของธาตุเป้าหมายแต่ละธาตุ อัตราการมีอยู่ของแต่ละธาตุในตัวอย่างถูกคำนวณโดยสมการต่อไปนี้

$$c = \frac{(A_1 - A_2)}{m} \times V \quad (4)$$

เมื่อ

c คือ ความเข้มข้นของ Pb หรือ Cd ในตัวอย่าง เป็น $\mu\text{g/g}$

A_1 คือ ความเข้มข้นของ Pb หรือ Cd ในสารละลายตัวอย่าง เป็น mg/l

A_2 คือ ความเข้มข้นของ Pb หรือ Cd ในรีเอเจนต์แบลงก์ห้องปฏิบัติการ เป็น mg/l

V คือ ปริมาตรทั้งหมดสำหรับสารละลายตัวอย่าง เป็น ml ซึ่งขึ้นอยู่กับอนุกรมที่เจาะจงของการละลายที่ใช้

m คือ ปริมาณที่วัดได้ของตัวอย่าง เป็น g

9.7 การประเมินค่าของวิธี

ตามที่อธิบายในรายละเอียดไว้ในข้อ 4.5 ชัดจำกัดการตรวจหาของเครื่องมือโดยทั่วไปจะค่อนข้างต่ำ (บางครั้งต่ำมาก) แต่ไม่ได้แทน LOD ที่แท้จริงของวิธีที่ใช้กับการวิเคราะห์ตัวอย่างจริง เพื่อให้วิธีเหล่านี้ไม่มีอุปสรรค IEC TC111 WG3 จึงได้จัดทำการศึกษาการเปรียบเทียบผลระหว่างห้องปฏิบัติการระดับนานาชาติ (IIS)

ในการศึกษาเหล่านี้ วัสดุอ้างอิงที่ได้รับการรับรอง (CRM) ตัวอย่างที่ได้รับบริจาคซึ่งรู้ส่วนประกอบ และตัวอย่างจริง ถูกวิเคราะห์ตามขั้นตอนดำเนินการวิเคราะห์ที่อธิบายในข้อนี้ ผลที่ได้ให้ภาพรวมของ LOD ที่ได้รับในทางปฏิบัติ และที่สำคัญไปกว่านั้น คือความเที่ยงและความแม่นยำของขั้นตอนดำเนินการวิเคราะห์ในงานวิเคราะห์ประจำ

สำหรับวิธีที่อธิบายในข้อนี้ IIS เปิดเผยว่าความเที่ยงและความแม่นยำภายใน $\pm 20\%$ เสมอสำหรับปริมาณของ Pb และ Cd ที่สูงกว่า 10 mg/kg โดยไม่คำนึงถึงวิธีที่เจาะจงหรือปริมาณที่เลือก

10. การตรวจหาตะกั่วและแคดเมียมในอิเล็กทรอนิกส์โดย ICP-OES, ICP-MS และ AAS

10.1 ภาพรวม

ข้อนี้ระบุขั้นตอนดำเนินการสำหรับการตรวจหาตะกั่ว (Pb) และแคดเมียม (Cd) ในอิเล็กทรอนิกส์ (แผ่นวงจรพิมพ์ หรือส่วนประกอบเดียวจากบริษัทไฟฟ้าและอิเล็กทรอนิกส์) 3 วิธี (ICP-OES, ICP-MS และ AAS) และหลายขั้นตอนดำเนินการสำหรับเตรียมสารละลายตัวอย่างถูกรายย ผู้เชี่ยวชาญสามารถเลือกวิธีที่เหมาะสมที่สุดของการวิเคราะห์

ตัวอย่างสำหรับการวิเคราะห์ต้องได้มาในลักษณะที่เป็นวัสดุที่ถูกเจียของผลิตภัณฑ์อิเล็กทรอนิกส์เหล่านั้นตามที่อธิบายในข้อ 5 พงจะถูกย่อยด้วยแอสคาร์เรียมหรือไมโครเวฟที่ผนวกกับ HNO_3 , HBF_4 , H_2O_2 และ HCl ขั้นตอนดำเนินการการย่อยแอสคาร์เรียมดำเนินการตาม ISO 5961 ธาตุ Pb และ Cd ถูกหาพร้อมกันในการละลายการย่อยโดย ICP-OES หรือโดย ICP-MS หรือถูกหาโดย AAS ที่ละธาตุ

หมายเหตุ ถ้าหา HBF_4 ในความบริสุทธิ์เพียงพอไม่ได้ สามารถใช้ HF แทน

ขั้นตอนดำเนินการทดสอบที่บรรยายในข้อนี้ตั้งใจเพื่อจัดเตรียมสำหรับความเข้มข้นของสารควบคุมพิสัยนั้นให้มีความแม่นยำและความเที่ยงระดับสูงที่สุด ในกรณีของ ICP-OES และ AAS จาก 10 mg/kg สำหรับ Pb และ Cd และในกรณีของ ICP-MS จาก 0.1 mg/kg สำหรับ Pb และ Cd ขั้นตอนดำเนินการไม่ถูกจำกัดสำหรับความเข้มข้นที่สูงกว่า

การวิเคราะห์โดย ICP-OES, ICP-MS และ AAS ขอมให้การหาธาตุเป้าหมายมีความเที่ยงสูง (ความไม่แน่นอนในพิสัยเปอร์เซ็นต์ต่ำ) และ/หรือความไวสูง ประโยชน์ของวิธีเหล่านี้อาจถูกจำกัดเมื่อตัวอย่างที่จะวิเคราะห์มีส่วนประกอบซับซ้อนสูงมาก ตัวอย่างต้องถูกทำลายโดยวิธีทางกลก่อนการย่อยทางเคมี ขนาดอนุภาคที่ถูกต้องที่เป็นฟังก์ชันของปริมาณวัสดุเริ่มต้นเป็นสิ่งจำเป็น เพื่อที่จะทำให้บรรลุข้อกำหนดต่ำสุดสำหรับการวิเคราะห์ที่แม่นยำ ได้ให้ขนาดอนุภาคสูงสุดและปริมาณต่ำสุดของตัวอย่างไว้ในข้อนี้ มักเป็นไปได้สูงมากที่หลังจากการย่อยจะมีกากซึ่งเป็นของแข็ง ต้องทำให้แน่ใจ (ตัวอย่างเช่น โดยใช้ XRF) ว่าไม่มีธาตุเป้าหมายรวมอยู่ในกากเหล่านี้ ถ้าเป็นเช่นนั้นต้องละลายด้วยวิธีทางเคมีแล้วรวมกับสารละลายตัวอย่างทดสอบ มาตรฐานนี้แนะนำอย่างหนักแน่นให้ใช้ปริมาณที่ซับซ้อน ตัวอย่างเช่น ระบบการย่อยด้วยไมโครเวฟสำหรับวิธีการย่อย แต่ทว่า ถ้าผู้ใช้สามารถทำให้แน่ใจถึงความเหมาะสมของวิธีที่ง่ายกว่า อาจนำมาใช้ได้ ความเบี่ยงเบนใดๆจากขั้นตอนดำเนินการที่อธิบายข้างต้นต้องได้รับการประเมินค่า และจัดทำเป็นเอกสารในรายงานการทดสอบ

ด้วยเหตุผลของการประเมินค่าของความเที่ยง ความแม่นยำ และ LOD ของวิธีที่บรรยายในข้อนี้ ให้ดูข้อ 10.6

งานตามมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมนี้เกี่ยวข้องการใช้สารพิษและสารอันตราย คำเตือนในรายละเอียดให้ไว้ในข้อนี้

10.2 เครื่องสำเร็จ บริภัณฑ์ และวัสดุ

รายการต่อไปนี้จะถูกใช้สำหรับการวิเคราะห์

ก) ICP-OES: บริภัณฑ์ประกอบด้วย ที่ใส่ตัวอย่าง, พลาสมา torch, สเปรย์ แชมเบอร์ (spray chamber), ตัวทำให้เป็นละออง (nebulizer), หน่วยที่เกี่ยวข้องกับแสง (optical unit), ตัวตรวจหา, ระบบควบคุม และอุปกรณ์แสดงผลข้อมูล

ข) ICP-MS: บริภัณฑ์ประกอบด้วย ที่ใส่ตัวอย่าง, พลาสมา torch, สเปรย์ แชมเบอร์, ตัวทำให้เป็นละออง, ส่วนต่อประสาน(interface), หน่วยแยกมวล, ระบบควบคุม และอุปกรณ์แสดงผลข้อมูล

ค) AAS: เครื่องสำเร็จประกอบด้วย ที่ใส่ตัวอย่าง, ระบบตัวทำให้เป็นละออง/การเผา ที่มีหัวเผาชนิดอากาศ/อะเซทิลีน, หลอดแหล่งกำเนิดรังสี, ตัวตรวจหา, ตัวประมวลผลข้อมูล และระบบควบคุม

ง) ที่ใส่ตัวอย่างทนกรดไฮโดรฟลูออริก: ที่ใส่ตัวอย่างซึ่งส่วนใส่ตัวอย่างและtorch ถูกทำให้ทนต่อ HF

จ) แก๊ซอาร์กอน: แก๊ซที่มีความบริสุทธิ์มากกว่า 99.99 % (v/v)

ฉ) แก๊ซอะเซทิลีน: แก๊ซที่มีความบริสุทธิ์มากกว่า 99.99 % (v/v)

ช) การย่อยด้วยแควอรีเจีย: เครื่องสำเร็จการย่อยที่ติดตั้งหน่วยควบคุมเวลาและอุณหภูมิขนาดจิ๋ว, กล้องให้ความร้อนเทอร์มอสแตต, ชุดภาชนะ, แต่ละอย่างติดตั้งตัวระบายรีฟลักซ์และภาชนะดูดกลืน

ซ) ระบบการย่อยด้วยไมโครเวฟ: ระบบเตรียมตัวอย่างไมโครเวฟที่ติดตั้งที่ใส่ตัวอย่างและความดันสูง polytetrafluoroethylene/tetrafluoroethylene ที่ดัดแปลง (PTFE/TFM) หรือ perfluoro alkoxyl อัลเคนเรซิน/tetrafluoroethylene ที่ดัดแปลง (PFA/TFM) หรือภาชนะอื่นๆที่อยู่บนพื้นฐานของวัสดุ ฟลูออโรคาร์บอน ที่มี ความจุ 40 ml

หมายเหตุ มีข้อเสนอแนะความปลอดภัยและคู่มือปฏิบัติการจำนวนมากที่จำเพาะกับแบบรุ่นและผู้ผลิตของบริภัณฑ์ไมโครเวฟที่อยู่ในห้องปฏิบัติการแต่ละห้อง ผู้วิเคราะห์ต้องศึกษาคู่มือบริภัณฑ์จำเพาะ, ผู้ผลิต และเนื้อหาสำหรับการปฏิบัติการที่เหมาะสมและปลอดภัยของบริภัณฑ์และภาชนะไมโครเวฟ

ณ) เครื่องชั่งสำหรับการวิเคราะห์ที่สามารถชั่งได้แม่นยำถึง 0.000 1 g

ญ) เครื่องแก้ว: เครื่องแก้วทั้งหมดจะถูกทำความสะอาดด้วยกรดไนตริก 10 %(m/m) (ข้อ 10.3.ซ) ก่อนการใช้

1) บีกเกอร์ เช่น 100 ml, 200 ml, 500 ml ฯลฯ

2) ขวดแก้ววัดปริมาตร เช่น 100 ml, 200 ml, 500 ml ฯลฯ

ในกรณีที่เหมาะสม บริภัณฑ์เกี่ยวกับการวัดปริมาตรชนิดอื่น ๆ ที่มีความเที่ยงและความแม่นยำที่ยอมรับได้สามารถนำมาใช้แทนขวดแก้ววัดปริมาตร

3) ปิเปตต์ เช่น 1 ml, 5ml, 10 ml, 20 ml ฯลฯ

4) กระบอกเติม เช่น 1 ml, 5ml, 10 ml, 20 ml ฯลฯ

5) กระจกนาฬิกา

ฎ) ไมโครปิเปตต์ เช่น 200 μ l, 500 μ l, 1000 μ l ฯลฯ

ฏ) ภาชนะบรรจุ PTFE/PFA: ปริภัณฑ์ทั้งหมดจะถูกทำความสะอาดด้วยกรดไนตริก 10 % (m/m) (ข้อ 10.3.ซ) ก่อนการใช้

1) บีกเกอร์ เช่น 100 ml, 200 ml, 500 ml ฯลฯ

2) ขวดแก้ววัดปริมาตร เช่น 100 ml, 200 ml ฯลฯ

จ) ภาชนะสำหรับการเก็บของสารละลายมาตรฐานและแคลิเบรนต์

ภาชนะทำด้วยพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง (PE-HD) จะถูกใช้กับการวัดธรรมชาติของความเข้มข้น ส่วนประกอบ สำหรับการหาที่มีปริมาณปนเปื้อนระดับต่ำมาก ภาชนะทำด้วย perfluoro alkoxyl อัลเคนเรซิน (PFA) หรือ perfluoro (ethylene-propylene) พลาสติก (FEP) จะถูกใช้ ในกรณีใดกรณีหนึ่ง ผู้ใช้ต้องยืนยันความเหมาะสมของภาชนะที่เลือก

ช) แผ่นร้อนไฟฟ้า หรืออ่างทรายร้อน

ฌ) ภาชนะการย่อยด้วยไมโครเวฟ : เช่น 40 ml, 100 ml ฯลฯ

ฉ) ตัวกรองใยแก้ว (แก้วโบโรซิลิเกต) ขนาดรู 0.45 μ m และถ้วยกรองที่เหมาะสม

10.3 รีเอเจนต์

สำหรับการตรวจหาของธาตุที่ระดับต่ำมาก รีเอเจนต์ต้องมีความบริสุทธิ์เพียงพอ ความเข้มข้นของสารที่วิเคราะห์ หรือสารที่แทรกสอดในรีเอเจนต์และน้ำต้องน้อยมากเมื่อเปรียบเทียบกับความเข้มข้นต่ำสุดที่จะหา

รีเอเจนต์ทั้งหมดสำหรับการวิเคราะห์ ICP-MS รวมถึงกรดหรือสารเคมีที่ใช้ต้องมีความบริสุทธิ์สูง: ปริมาณโลหะ รวมทั้งหมดต้องน้อยกว่า 1×10^{-6} % (m/m)

ก) น้ำ ขึ้นคุณภาพ 1 ตามที่ระบุใน ISO 3696 ต้องใช้สำหรับการเตรียมและการเจือจางของสารละลายตัวอย่าง ทั้งหมด

ข) กรดไฮโดรคลอริก (HCl) ความหนาแน่น เท่ากับ 1.16 g/ml, 37 % (m/m), ขึ้นคุณภาพ “trace metal”

ค) กรดไฮโดรคลอริกเจือจาง (1:2): เจือจางกรดไฮโดรคลอริก 1 ส่วน (ข้อ 10.3.ข) ด้วยน้ำ (ข้อ 10.3.ก) 2 ส่วน ขึ้นคุณภาพ “trace metal”

ง) กรดไฮโดรคลอริก 5 % (m/m) ขึ้นคุณภาพ “trace metal”

จ) กรดไฮโดรคลอริก 10 % (m/m) ขึ้นคุณภาพ “trace metal”

ฉ) กรดไนตริก (HNO₃) ความเข้มข้น เท่ากับ 1.40 g/ml, 65 % (m/m) ขึ้นคุณภาพ “trace metal”

มอก.2388-2556

ข) กรดไนตริก 0.5 mol/l ^๖ชั้นคุณภาพ “trace metal”

ข) กรดไนตริก 10 %(m/m) ^๖ชั้นคุณภาพ “trace metal”

ณ) กรดผสม (กรดไฮโดรคลอริก (ข้อ 10.3.ข) 3 ส่วน กรดไนตริก (ข้อ 10.3.ณ) 1 ส่วน)

ญ) กรด ฟลูออโรโบริก HBF_4 , 50 % (m/m) ^๖ชั้นคุณภาพ “trace metal”

ฎ) ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2), 30 % (m/m) ^๖ชั้นคุณภาพ “trace metal”

ฏ) สารละลายมาตรฐาน ที่มี Pb 1 000 mg/kg

จ) สารละลายมาตรฐานที่มี Cd 1 000 mg/kg

ฉ) สารละลายมาตรฐานที่มีทองแดง 10 000 mg/kg

ต) สารละลายมาตรฐานที่มีเหล็ก 10 000 mg/kg

ณ) สารละลายมาตรฐานภายใน: ต้องใช้ธาตุมาตรฐานภายในที่ไม่แทรกสอดธาตุเป้าหมาย ยิ่งกว่านั้น การมีธาตุมาตรฐานภายในเหล่านี้ในสารละลายตัวอย่างต้องอยู่ที่ระดับต่ำมากซึ่งตัดทิ้งได้ Sc, In, Tb, Lu, Re, Rh, Bi และ Y อาจถูกใช้เป็นธาตุมาตรฐานภายในสำหรับจุดประสงค์ของการวิเคราะห์ด้วยสเปกโตรมิเตอร์จำเพาะ

หมายเหตุ 1 ความเป็นพิษของรีเอเจนต์แต่ละชนิดที่ใช้ในวิธีนี้ไม่ได้กำหนดไว้อย่างแน่นอน อย่างไรก็ตาม สารประกอบทางเคมีแต่ละชนิดควรถูกปฏิบัติเสมือนว่าเป็นอันตรายต่อสุขภาพ จากแนวความคิดนี้จึงแนะนำให้สัมผัสสารเคมีเหล่านี้ในระดับต่ำที่สุดเท่าที่เป็นไปได้โดยวิธีการใดๆเท่าที่มีอยู่

หมายเหตุ 2 วิธีการเตรียมที่เกี่ยวข้องกับการใช้กรดเข้มข้นซึ่งกัดกร่อนและทำให้เกิดการไหม้ ควรสวมใส่เสื้อคลุมห้องปฏิบัติการ ถุงมือ และแว่นตานิรภัย เมื่อมีการทำงานเกี่ยวกับกรด

หมายเหตุ 3 กรดไนตริกทำให้เกิดไอพิษ ทุกครั้งต้องดำเนินการย่อยในตู้ดูดควัน และเมื่อเติมกรดลงในตัวอย่าง เนื่องจากมีความเป็นไปได้ที่จะปล่อยก๊าซพิษด้วย

หมายเหตุ 4 ก๊าซที่ปล่อยจากพลาสติกต้องถูกดูดด้วยท่อออกไปโดยระบบดูดควันที่มีประสิทธิภาพ

หมายเหตุ 5 เมื่อใช้กรดไฮโดรฟลูออริกต้องใช้มาตรการการป้องกันพิเศษ นั่นคือ เจลล้าง HF (2.5 % แคลเซียม กลูโคเนต ในเจลละลายได้ในน้ำ) สำหรับการปฐมพยาบาลรอยไหม้บนผิวหนังเนื่องจาก HF

10.4 การเตรียมตัวอย่าง

แนะนำการเตรียมสารละลายตัวอย่างทดสอบตามที่บรรยายที่นี่ไม่จำเป็นต้องครอบคลุมอิเล็กทรอนิกส์และสารประกอบทั้งหมด โดยทั่วไป การเตรียมสารละลายด้วยกรดไฮโดรคลอริก (HCl), กรดไนตริก (HNO_3) หรือสารผสมจากสิ่งนั้น สำหรับตัวอย่างที่ยากที่จะละลายกับกรดเหล่านี้ ต้องเติมกรด เปอร์คลอริก (HClO_4), กรดซัลฟูริก (H_2SO_4) และอื่นๆตามที่จำเป็น ต้องตระหนักว่าการใช้กรดซัลฟูริกเป็นสิ่งที่ต้องระวังในการหา Pb เนื่องจากความเสี่ยงของการสูญเสียธาตุเป้าหมายบางอย่าง

ตัวอย่างจะถูกละลายอย่างสมบูรณ์โดยปราศจากกาใดๆภายใต้การทำความร้อนที่อุณหภูมิสูง

เมื่อโลหะที่ละลาย หรือโดยเฉพาะอย่างยิ่งสารผสมจากสิ่งนั้นกับกรดเข้มข้น มีความเสี่ยงต่อการตกตะกอนเสมอ (ตัวอย่างเช่น Pb และ Ba กับกรดซัลฟูริก และ Ag กับกรดไฮโดรคลอริก Al อาจเกิดการรวมตัวเป็นออกไซด์/ออกไซด์-ไฮดรอกไซด์ และสิ่งที่คล้ายกัน) ถึงแม้ว่าธาตุเหล่านี้ไม่ถูกรอบคลุมโดยข้อบังคับใดแต่มีความเสี่ยงของการสูญหายของธาตุเป้าหมายเนื่องจากการตกตะกอนร่วม สำหรับจุดประสงค์ของข้อนี้ จะต้องทำให้แน่ใจว่าไม่มีธาตุเป้าหมายสูญเสียในสารละลายตัวอย่างทดสอบ หากใด ๆ ต้องถูกตรวจสอบโดยวิธีแตกต่างวิธีใดวิธีหนึ่งที่จะหาว่ามีธาตุเป้าหมายหรือไม่ หรือหลังการสลายด้วยกรดจากจะถูกละลายอย่างสมบูรณ์โดยวิธีการสลายตัวอื่นๆ (เช่น การหลอมละลายด้วยด่างหรือการใช้ภาชนะกันอากาศ) หากที่ถูกกระทำในวิธีทางนี้ต่อมาให้ผสมกับสารละลายที่ละลายด้วยกรด แล้ววัด

10.4.1 ส่วนทดสอบ

วิธีทดสอบที่แตกต่าง ซึ่งสามารถใช้เป็นทางเลือกตามมาตรฐานนี้ ต้องการปริมาณตัวอย่างที่แตกต่างกันเพื่อให้ได้มาซึ่งคุณภาพที่ต้องการของผลการทดสอบ ในกรณีของอิเล็กทรอนิกส์ เริ่มแรกตัวอย่างจะถูกทำลายทางกลโดยวิธีการที่เหมาะสม (ตัวอย่างเช่น การเจีย การบด การตัดด้วยเครื่อง) ก่อนการละลายทางเคมีของผงจะเริ่มขึ้น

เพื่อให้แน่ใจในตัวอย่างที่เป็นตัวแทนในขั้นนี้ ต้องการขนาดอนุภาคที่เป็นฟังก์ชันของปริมาณตัวอย่างที่เริ่ม (ดูมาตรฐานสำหรับการเตรียมตัวอย่างที่สมนัยกัน)

สารละลายเข้มข้นลัพท์ที่ได้จากถูกวัดโดยตรงโดย ICP-OES หรือ AAS หรือสามารถทำให้เจือจางสำหรับใช้ใน ICP-MS

10.4.2 การย่อยด้วยแควรีเจีย

ซึ่งตัวอย่างที่ได้จากการเจีย (ขนาดอนุภาคสูงสุด 250 μm) ประมาณ 2 g ลงในภาชนะปฏิกิริยา และเติม HCl (ข้อ 10.3.ข) 22.5 ml และ HNO_3 (ข้อ 10.3.ฉ) 7.5 ml ภาชนะให้ติดเครื่องทำความเย็นรีฟลักซ์และภาชนะการดูดกลืนที่มีกรดไนตริก 0.5 mol/l ปริมาณ 10 ml (ข้อ 10.3.ข) ต่อมาให้เริ่มโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อย่อยตัวอย่างเป็นเวลา 12 h ที่อุณหภูมิห้อง และเป็นเวลา 2 h ที่ 120 $^{\circ}\text{C}$ หลังจากทำให้เย็นลงถึงอุณหภูมิห้อง ให้วางสิ่งที่อยู่ในท่อดูดกลืนในภาชนะปฏิกิริยา กรองตัวอย่างด้วยตัวกรองใยแก้ว 0.45 μm (ข้อ 10.2.ฉ) และกากที่เป็นของแข็งถูกล้างด้วย 15 ml 5 % (m/m) HCl (ข้อ 10.3.ง) 4 ครั้ง และสารละลายที่ได้ถูกถ่ายไปยังขวดแก้วปริมาตร 250 ml และเติมด้วยกรดไนตริก 5% (m/m) (ข้อ 10.3.ง) ให้ถึงขีดเครื่องหมาย

สารละลายที่ได้คือสารละลายตัวอย่างเข้มข้น ทำสารละลายตัวอย่างเข้มข้นให้เจือจางด้วยน้ำ ให้ถึงระดับความเข้มข้นที่เหมาะสมสำหรับเครื่องสำเร็จการวัดแต่ละเครื่อง ถ้าใช้มาตรฐานภายใน ต้องเพิ่มก่อนการเติม สำหรับปริมาตรสุดท้าย 100 ml ให้เพิ่มมาตรฐานภายใน 1 000 μl สำหรับ ICP-OES และสำหรับ ICP-MS (หลังขั้นตอนการละลาย 1:1 000)

ถ้ามีกากจากตัวอย่างบนตัวกรอง ต้องตรวจสอบโดยการวัดที่เหมาะสม (ตัวอย่างเช่น XRF) เพื่อยืนยันการไม่มีธาตุเป้าหมาย

ถ้าห้องปฏิบัติการไม่มีบริภัณฑ์ที่แนะนำตามที่บรรยายข้างต้น อาจเป็นไปได้ที่จะใช้วิธีที่ง่ายกว่า ถ้าผู้ใช้สามารถทำให้แน่ใจในความเหมาะสมของวิธีของเขา

ความเบี่ยงเบนจากขั้นตอนดำเนินการที่บรรยายข้างต้นต้องถูกประเมินค่า และจัดทำเป็นเอกสารในรายงานการทดสอบ วิธีต่างๆดังกล่าวอาจตั้งอยู่บนพื้นฐานของขั้นตอนการดำเนินการดังต่อไปนี้ บีกเกอร์แก้ว (ข้อ 10.2.ญ.1) ที่บรรจุตัวอย่างปิดด้วยกระจกนาฬิกา (ข้อ 10.2.ญ.5) เติมกรดผสม (ข้อ 10.3.ฅ) และบีกเกอร์ (ข้อ 10.2.ญ.1) ถูกทำให้ร้อนเป็นเวลา 2 h ที่ 120 °C แล้วปล่อยไว้เป็นเวลา 12 h ที่อุณหภูมิห้อง วัสดุที่อยู่ด้านล่างของกระจกนาฬิกา (ข้อ 10.2.ญ.5) และผนังข้างในของบีกเกอร์ (ข้อ 10.2.ญ.1) ด้วยน้ำ (ข้อ 10.3.ก) และถอดกระจกนาฬิกา (ข้อ 10.2.ญ.5) หลังจากการทำให้เย็น ตัวอย่างถูกกรองด้วยตัวกรอง ไมโครไฟเบอร์ 0.45 µm ล้างกากในข้อ 10.2.ฅ ด้วย HCl 5% (m/m) (ข้อ 10.3.ง) ถ่ายสารละลายไปยังขวดแก้ววัดปริมาตร (ข้อ 10.2.ญ.2) และเติมน้ำ (ข้อ 10.3.ก) ให้ถึงขีดเครื่องหมาย สารละลายที่ได้ถูกใช้กับการวัดต่อไป

10.4.3 การย่อยด้วยไมโครเวฟ

ชั่งตัวอย่างที่ได้จากการเจีย (ขนาดอนุภาคสูงสุด 250 µm) 200 g ลงในภาชนะ PTFE/TFM, PTFE/PFA ทำจากวัสดุฟลูออโรคาร์บอน อื่น (ข้อ 10.2.ฎ) เติม HNO₃ (ข้อ 10.3.ฅ) 4 ml, HBF₄ (ข้อ 10.3.ญ) 2 ml, H₂O₂ (ข้อ 10.2.ฎ) 1 ml และน้ำ (ข้อ 10.3.ก) 1 ml ให้เขย่าภาชนะด้วยความระมัดระวังเป็นเวลาประมาณ 10 s ก่อนผนึก เพื่อให้ก๊าซที่เกิดขึ้นออกไปทันที ย่อยในเตาอบไมโครเวฟ (ข้อ 10.2.ซ) ตามโปรแกรมการแยกองค์ประกอบที่ระบุไว้ล่วงหน้า ในระหว่างขั้นตอนการย่อยที่ 1 (ขั้นตอน A) ส่วนประกอบอินทรีย์ เช่น พอลิไวนิลคลอไรด์และธาตุโลหะบางธาตุ ถูกละลาย

หมายเหตุ 1 ถ้าหา HBF₄ ในความบริสุทธิ์เพียงพอไม่ได้ สามารถใช้ HF แทน

เปิดภาชนะ หลังจากทำให้เย็นลงถึงอุณหภูมิห้อง (เวลาที่ต้องการประมาณ 1 h) เติม HCl (m/m) (ข้อ 10.3.ข) 4 ml หลังผนึกภาชนะอีกครั้ง วัสดุต่อไปถูกละลายด้วย HCl (ข้อ 10.3.ข) ในระหว่างขั้นตอนย่อย การย่อยด้วยไมโครเวฟที่เพิ่มขั้นตอนที่ 2 (ขั้นตอน B) ตัวอย่างของโปรแกรมไมโครเวฟที่เหมาะสม (ขั้นตอน A และขั้นตอน B) ให้ไว้ในตารางที่ ซ.1

หลังจากทำภาชนะให้เย็นลงถึงอุณหภูมิห้อง (เวลาที่ต้องการประมาณ 1 h) เปิดภาชนะและกรองด้วยตัวกรอง ไมโครไฟเบอร์ 0.45 µm (ข้อ 10.2.ฅ) ลงในขวดแก้ววัดปริมาตร 25 ml (ข้อ 10.2.ญ.2) ล้าง แล้วเติมด้วย HCl 5% (m/m) (ข้อ 10.3.ง) ให้ถึงขีดเครื่องหมาย ถ้ามีกากจากตัวอย่างบนตัวกรอง ต้องตรวจสอบโดยการวัดที่เหมาะสม (ตัวอย่างเช่น XRF) เพื่อยืนยันการไม่มีธาตุเป้าหมาย

ขั้นตอนดำเนินการที่บรรยายก่อนหน้านี้ให้ข้อกำหนดต่ำสุดสำหรับระบบการย่อยด้วยไมโครเวฟ แนะนำว่าควรทำการวิเคราะห์ตัวอย่างแต่ละตัวอย่างซ้ำ 2 หรือ 3 ครั้งใน 1 เทีย

หมายเหตุ 2 แนะนำให้ชั่งตัวอย่างไม่มากกว่า 200 mg ของตัวอย่างที่ถูกเจียลงในภาชนะการย่อย ผงของผลิตภัณฑ์เชื้อเพลิงกับสารผสมของ HNO₃, HBF₄, H₂O₂ และ HCl อาจทำปฏิกิริยาอย่างรวดเร็วและรุนแรง และให้ก๊าซ (CO₂, NO_x อื่นๆ) ซึ่งทำให้ความดันในภาชนะปิดเพิ่มขึ้น การที่เกิดความดันเกินที่ ระบบความปลอดภัยของเตาอบไมโครเวฟสามารถแสดงปฏิกิริยาได้ตอบ ทำให้ภาชนะเปิด อาจจะสูญเสียธาตุเป้าหมาย และในกรณีที่เลวร้ายที่สุดอาจเกิดการระเบิดขึ้นได้

หมายเหตุ 3 ชั่งตัวอย่างในชนิดและปริมาณเดียวกัน เมื่อทำซ้ำ 2 หรือ 3 ครั้งใน 1 เทีย

ในกรณีที่ต้องการตัวอย่างมากกว่า 200 mg เพื่อได้มาซึ่งส่วนที่เป็นตัวแทนของวัสดุที่ถูกทดสอบ ใช้ขั้นตอนดำเนินการต่อไปนี้ แบ่งตัวอย่างออกเป็นส่วนๆที่มีมวลเท่ากันโดยประมาณ ซึ่งแต่ละส่วนอันลงในภาชนะการย่อยที่แยกกัน ปฏิบัติตามขั้นตอนดำเนินการการย่อยกับภาชนะแต่ละอัน แล้วผสมสารละลายการย่อยที่ได้มา

ตัวอย่าง สำหรับการย่อยของแผ่นวงจรพิมพ์ ต้องการปริมาณตัวอย่างต่ำสุด 1.2 g เพราะฉะนั้น 6×200 mg ของตัวอย่างที่ถูกเจียจะซึ่งออกเป็น 6 ภาชนะ หลังจากการทำให้เย็นเมื่อสิ้นสุดไมโครเวฟขั้นตอน ข ภาชนะถูกเปิด สารละลายถูกรวมโดยกรองบนตัวกรอง ไมโครไฟเบอร์ 0.45 μm (ข้อ 10.2.ฅ) ลงในขวดแก้ววัดปริมาตร (ข้อ 10.2.ฅ.2) 100 ml ล้าง และเติมขวดแก้วให้ถึงขีดเครื่องหมายด้วย HCl 5% (m/m) (ข้อ 10.3.ง)

ถ้ามีกากจากตัวอย่างบนตัวกรอง ต้องตรวจสอบโดยการวัดที่เหมาะสม (ตัวอย่างเช่น XRF) เพื่อยืนยันการไม่มีธาตุเป้าหมาย

10.5 ขั้นตอนดำเนินการทดสอบ

วิธีเส้นการสอบเทียบถูกใช้กับการวัดตัวอย่าง อิเล็กทรอนิกส์ (แผ่นวงจรพิมพ์ ส่วนประกอบเดียว) เป็นตัวอย่างที่มีเมทริกซ์ที่ซับซ้อนสำหรับวิธีวิเคราะห์ในข้อนี้ แม้แต่หลังจากการเตรียมตัวอย่าง หลังจากการย่อย (แควรีเจียหรือไมโครเวฟ) สารละลายมี ตัวอย่างเช่น ทองแดงความเข้มข้นสูง, เหล็ก และอื่นๆอีก ถ้าองค์ประกอบของตัวอย่างสามารถถูกชี้บ่งอย่างชัดเจน วิธีการสอบเทียบ (วิธีเมทริกซ์เข้าสู่) ถูกใช้กับ ICP-OES และ AAS วิธีมาตรฐานภายใน (วิธีการเปรียบเทียบความเข้ม) ถูกแนะนำกับ ICP-MS

หมายเหตุ 1 เพื่อที่จะเพิ่มความเชื่อถือได้ของวิธีทดสอบ อาจใช้วิธีการเพิ่มสารมาตรฐาน (standard addition method)

หมายเหตุ 2 ถ้าผลกระทบเมทริกซ์ไม่สามารถถูกตรวจแก้ ควรกำจัดส่วนประกอบเมทริกซ์โดยใช้วิธีการแยกออก เช่น การแยกตัวทำละลาย, แลกเปลี่ยนไอออน และอื่นๆ

10.5.1 การเตรียมแคลิเบรนต์

สำหรับการเตรียมแคลิเบรนต์ มีการใช้วิธีการที่แตกต่างกัน 2 วิธี

ก) วิธีการสอบเทียบ (วิธีเมทริกซ์เข้าสู่)

- หลังจากการค่อยๆเจือจางสารละลายมาตรฐานแต่ละธาตุ สารละลายมาตรฐานที่ถูกทำให้เจือจาง ที่บรรจุ 0 μg ถึง 100 μg ของธาตุแต่ละธาตุถูกถ่ายไปยังขวดแก้ววัดปริมาตร (ข้อ 10.2.ฅ.2) 100 ml ในวิธีเมทริกซ์เข้าสู่ การเข้าสู่กันใกล้ชิดของเมทริกซ์ของสารละลายมาตรฐานเป็นสิ่งจำเป็น ในกรณีนี้ ต้องรู้ธาตุเมทริกซ์อันใดอันหนึ่ง (ตัวอย่างเช่น จากการทำเป็นเอกสารข้อกำหนดคุณลักษณะไว้ก่อนหน้านี้แล้ว) หรือถูกประเมินค่าโดยการทดลองคัดเบื้องต้นแรกก่อนหน้านี้ที่ใช้ XRF เดิมรีเอเจนต์แต่ละตัวและ(ธาตุ) เมทริกซ์เพื่อเตรียมแคลิเบรนต์ผสมที่เทียบเท่ากับของสารละลายตัวอย่าง
- ถ้าใช้ HBF_4 ต้องใช้ขวดแก้ววัดปริมาตรพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง หรือขวดแก้ววัดปริมาตร PTFE/PFA (ข้อ 10.2.ฅ.2)

ข) วิธีมาตรฐานภายใน

- เพื่อให้ได้ความเข้มข้นเทียบเท่ากับความเข้มข้นของสารละลายตัวอย่าง ให้เติมรีเอเจนต์และธาตุมาตรฐานภายในเพื่อเตรียมสารละลายแคลิเบรนต์ผสม
- ถ้าใช้กรดไฮโดรฟลูออริก ต้องใช้บีกเกอร์ PTFE/PFA และขวดแก้ววัดปริมาตรพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงหรือ PTFE/PFA

ค) ICP-OES และ AAS: เหล็กและทองแดงที่มีสูงต้องการเมทริกซ์ที่เข้าคู่ใกล้ชิดของสารละลายมาตรฐานและการเลือกเส้นที่เหมาะสม เพราะฉะนั้นการสอบเทียบจะดำเนินการโดยใช้สารละลายการสอบเทียบที่ปรับเมทริกซ์ความยาวคลื่นแนะนำ แสดงรายการไว้ในตารางที่ ๕.2

ง) ICP-MS: ในที่นี้การใช้มาตรฐานภายในที่เหมาะสมถูกแนะนำ ตารางที่ ๕.3 ให้ m/z ที่แนะนำสำหรับการวัดพร้อมทั้งการแทรกสอดที่เป็นไปได้

10.5.2 การเตรียมมาตรฐาน

การเตรียมมาตรฐานขึ้นอยู่กับปริมาณที่ใช้

ก) ICP-OES และ AAS

- สารละลายตัวอย่างที่ได้มาจากการย่อยแควรีเจียมีองค์ประกอบเมทริกซ์แตกต่างจากสารละลายที่ได้มาโดยการย่อยด้วยไมโครเวฟ เพราะฉะนั้นการเข้าคู่เมทริกซ์ที่แตกต่างสำหรับการสอบเทียบเป็นสิ่งจำเป็น มาตรฐานที่เตรียมสำหรับ ICP-OES ยังสามารถใช้กับการวัด AAS ตราบเท่าที่ความเข้มข้นธาตุเป้าหมายของ Pb และ Cd อยู่ในพิสัยเชิงเส้น แบลงก์สอบเทียบและแคลิเบรนต์ 4 สารถูกเตรียมเป็นสารละลายการสอบเทียบ
- มาตรฐานการย่อยแควรีเจีย
 - แบลงก์สอบเทียบ: HCl 10 % (m/m) (ข้อ 10.3.๖) 100 ml
 - แคลิเบรนต์ 1 ถึง 3 (100 ml ในแต่ละกรณี): สารละลายที่มี Fe 1 500 $\mu\text{g/ml}$ และ Cu 1 500 $\mu\text{g/ml}$, HCl (ข้อ 10.3.๖) 24 ml และธาตุเป้าหมาย Pb และ Cd ในความเข้มข้นที่แตกต่าง 1.0 $\mu\text{g/ml}$ ของธาตุเป้าหมายในสารละลายสมนัยกับ 125 $\mu\text{g/g}$ ของธาตุเป้าหมายในอิเล็กทรอนิกส์
- มาตรฐานการย่อยด้วยไมโครเวฟ
 - แบลงก์สอบเทียบ: สารผสมของ HCl 10 % (m/m) (ข้อ 10.3.๖) 92 ml กับ HBF_4 50 % (m/m) (ข้อ 10.3.๗) 8 ml
 - แคลิเบรนต์ 1 ถึง 3 (100 ml ในแต่ละกรณี): สารละลายที่มี Fe 1 500 mg/l, Cu 1 500 mg/ml HCl (ข้อ 10.3.๖) 24 ml, HBF_4 50 % (m/m) (ข้อ 10.3.๗) 8 ml และ Pb และ Cd ในความเข้มข้นที่แตกต่าง 1.2 $\mu\text{g/g}$ ของธาตุเป้าหมายในสารละลายสมนัยกับ 100 $\mu\text{g/g}$ ของธาตุเป้าหมายในอิเล็กทรอนิกส์

หมายเหตุ ถ้าหา HBF_4 ในความบริสุทธิ์เพียงพอไม่ได้ สามารถใช้ HF แทน

ข) ICP-MS

- แบลงก์สอบเทียบและแคลิเบรนต์ 3 สารถูกเตรียมเป็นสารละลายการสอบเทียบ
- หลังจากการค่อยๆทำให้สารละลายมาตรฐานแต่ละสารเจือจาง ถ่ายสารละลายไปยังขวดแก้ววัดปริมาตร (ข้อ 10.2.ญ.2) 100 ml ที่มีธาตุแต่ละธาตุ 0 μg ถึง 5 μg ต่อมาเติมรีเอเจนต์แต่ละรีเอเจนต์และ 1 μg ของ Rh ให้ได้ความเข้มข้นรีเอเจนต์ที่เหมือนกันทุกประการกับของสารละลายตัวอย่าง และสารละลายแคลิเบรนต์ซึ่งผสมกันถูกเตรียม

10.5.3 การสอบเทียบ

การสอบเทียบขึ้นอยู่กับปริมาณที่ใช้

ก) ICP-OES และ AAS

- แบลงก์สอบเทียบและสารละลายมาตรฐานถูกวัดโดย ICP-OES หรือ AAS และพล็อตการสอบเทียบเชิงเส้นตรงสำหรับ Pb และ Cd ขึ้น

ข) ICP-MS

- ICP-MS ถูกเตรียมสำหรับการวิเคราะห์เชิงปริมาณ สารละลายบางอย่างที่ได้มาในข้อ 10.5.1 ถูกทำให้เป็นละอองเข้าสู่อาร์กอนพลาสมาผ่านตัวจับตัวอย่าง บันทึกค่าที่อ่านได้สำหรับ m/z ของธาตุเป้าหมายและ Rh และคำนวณอัตราส่วนของค่าที่อ่านได้สำหรับธาตุเป้าหมายและค่าที่อ่านได้สำหรับ Rh
- ต้องใช้ระบบการนำตัวอย่างเข้าที่ทนต่อ HF เมื่อตัวอย่างมี HBF_4 หรือ HF

10.5.4 การพัฒนาเส้นการสอบเทียบ

การพัฒนาเส้นการสอบเทียบขึ้นอยู่กับปริมาณที่ใช้

ก) ICP-OES

- ส่วนของสารละลายการสอบเทียบที่เตรียมตามที่บรรยายในข้อ 10.5.1 ถูกใส่เข้าไปในพลาสมาอาร์กอนใน ICP-OES ภายใต้ภาวะที่ดีที่สุดที่จะวัดความเข้มของเส้นเชิงสเปกตรัมอะตอมมิกของธาตุเป้าหมายแต่ละธาตุในวิธีการสอบเทียบ (วิธีเมทริกซ์เข้าสู่) เส้นที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของเส้นเชิงสเปกตรัมอะตอมมิก กับความเข้มข้นถูกพัฒนาในลักษณะเส้นการสอบเทียบ ในวิธีมาตรฐานภายใน เส้นที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนความเข้มและความเข้มข้นของธาตุเป้าหมายเทียบกับธาตุมาตรฐานภายในถูกพัฒนาในลักษณะเส้นการสอบเทียบ
- ใช้ตัวจับตัวอย่างทนกรดไฮโดรฟลูออริกและทอร์ช ถ้าสารละลายมีกรดไฮโดรฟลูออริก

- ความยาวคลื่นแนะนำถูกเลือกจากเส้นเชิงสเปกตรัมสำหรับธาตุแต่ละธาตุ ต้องเลือกความยาวคลื่นโดยคำนึงถึงความยาวคลื่นการวัดที่พบโดยทั่วไปสำหรับธาตุที่ให้ในตารางที่ ข.2 ต้องทำการศึกษาอย่างทั่วถึงของขีดจำกัดของการตรวจหา, ความเที่ยงการวัด และอื่นๆ ในกรณีที่มีการแทรกสอดจากสารร่วม ต้องเลือกความยาวคลื่นที่ไม่แทรกสอดพิสัยการสอบเทียบ หรือต้องทำการปรับให้เข้าสู่ความเข้มของการแทรกสอดโดยใช้วิธีที่เหมาะสม

ข) ICP-MS

- ICP-MS ถูกเตรียมสำหรับการวิเคราะห์เชิงปริมาณ บางส่วนของสารละลายที่ได้มาตามข้อ 10.5.1 ถูกทำให้เป็นละอองเข้าไปในพลาสมาอาร์กอนผ่านตัวจับตัวอย่าง ต้องใช้ตัวจับตัวอย่างทนต่อกรดไฮโดรฟลูออริกเมื่อสารละลายมีกรดไฮโดรฟลูออริก บันทึกค่าที่อ่านได้สำหรับ m/z ของธาตุเป้าหมายและธาตุมาตรฐานภายใน และคำนวณอัตราส่วนของค่าที่อ่านสำหรับธาตุเป้าหมายต่อค่าที่อ่านสำหรับธาตุมาตรฐานภายใน อัตราส่วนมวลต่อประจุสามารถถูกกำหนดบนพื้นฐานของเลขมวลที่วัดได้ทีแสดงในภาคผนวก ข.

ค) AAS

- ส่วนของสารละลายการสอบเทียบที่ถูกเตรียมตามที่บรรยายในข้อ 10.5.1 ถูกใส่เข้าสู่เปลวไฟอะตอมอะเซทิลีนใน AAS ภายใต้ภาวะที่ดีที่สุดสำหรับวัดการดูดกลืนของความยาวคลื่นของธาตุเป้าหมายแต่ละธาตุ ในวิธีการสอบเทียบ (วิธีเมทริกซ์เข้าสู่) เส้นที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างการดูดกลืนของความยาวคลื่นกับความเข้มข้นถูกพัฒนาเป็นเส้นการสอบเทียบ
- เลือกความยาวคลื่นโดยคำนึงถึงความยาวคลื่นการวัดที่พบโดยทั่วไปสำหรับธาตุที่แสดงในตารางที่ ข.4 ในกรณีที่มีการแทรกสอดจากสารร่วม ต้องเลือกความยาวคลื่นที่ไม่แทรกสอดพิสัยการสอบเทียบ หรือต้องทำการปรับให้เข้าสู่ความเข้มของการแทรกสอดโดยใช้วิธีที่เหมาะสม

10.5.5 การวัดของตัวอย่าง

หลังจากเส้นการสอบเทียบถูกพล็อตขึ้น ให้วัดแบล็กสโตนเทียบและสารละลายตัวอย่าง ถ้าความเข้มข้นตัวอย่างสูงกว่าความเข้มข้นของเส้นการสอบเทียบ สารละลายจะถูกทำให้เจือจางสู่พิสัยของเส้นการสอบเทียบ และวัดอีกครั้งหนึ่ง

ความเที่ยงของการวัดถูกตรวจสอบกับสารมาตรฐาน, สารละลายการสอบเทียบ และอื่นๆ ที่ช่วงเวลาสม่ำเสมอ (เช่น ครั้งหนึ่งทุก 10 ตัวอย่าง) ถ้าจำเป็น ให้พัฒนาเส้นการสอบเทียบอีกครั้งหนึ่ง

เส้นการถดถอยเชิงเส้นตรงที่มีสหสัมพันธ์ (R^2) ไม่น้อยกว่า 0.998 จะถูกใช้สำหรับการสอบเทียบเริ่มต้น ในเหตุการณ์ที่ผลของแคลิเบรนต์แตกต่างจากค่าที่คาดหวังมากกว่า 20 % การสอบเทียบและตัวอย่างทั้งหมดในลำดับต้องวัดอีกครั้ง

10.5.6 การคำนวณ

ค่าที่อ่านได้ของสเปกโตรมิเตอร์ของแต่ละตัวอย่างที่ได้มาตามข้อ 10.5.3 และเส้นการสอบเทียบที่พัฒนาขึ้นตามที่บรรยายในข้อ 10.5.4 ถูกใช้เพื่อหาความเข้มข้นของธาตุเป้าหมายแต่ละธาตุ ปริมาณของแต่ละธาตุในตัวอย่างถูกคำนวณโดยสมการต่อไปนี้

$$c = \frac{(A_1 - A_2)}{m} \times V \quad (5)$$

เมื่อ

c คือ ความเข้มข้นของ Pb หรือ Cd ในตัวอย่าง เป็น $\mu\text{g/g}$

A_1 คือ ความเข้มข้นของ Pb หรือ Cd ในสารละลายตัวอย่าง เป็น mg/l

A_2 คือ ความเข้มข้นของ Pb หรือ Cd ในรีเอเจนต์แบล็กห้องปฏิบัติการ เป็น mg/l

V คือ ปริมาตรทั้งหมดสำหรับสารละลายตัวอย่าง เป็น ml ซึ่งขึ้นอยู่กับอนุกรมที่เจาะจงของการเจือจางที่ใช้

m คือ ปริมาณที่วัดได้ของตัวอย่าง เป็น g

หมายเหตุ เนื่องจากการแปรผันอาจเกิดขึ้นในวิธีวิเคราะห์ตามข้อนี้ เช่น การยอมให้การเจือจางสารละลายตัวอย่างทดสอบเริ่มต้นเป็นการเจือจางเฉพาะแต่ละสาร สมการ(5) จึงเป็นวิธีการคำนวณโดยทั่วไปเท่านั้น จึงต้องแน่ใจในแต่ละกรณีว่าสารละลายที่ใช้ในการเจือจางทั้งหมดได้ถูกนำมาคิดในการคำนวณผล

10.6 การประเมินค่าของวิธี

ตามที่อธิบายในรายละเอียดไว้ในข้อ 4.5 จิตจำกัดการตรวจหาของเครื่องมือโดยทั่วไปจะค่อนข้างต่ำ (บางครั้งต่ำมาก) แต่ไม่ได้แทน LOD ที่แท้จริงของวิธีที่ใช้กับการวิเคราะห์ตัวอย่างจริง เพื่อให้วิธีเหล่านี้ไม่มีอุปสรรค IEC TC111 WG3 จึงได้ทำการศึกษาระหว่างห้องปฏิบัติการต่างๆระหว่างประเทศ (IIS) หลายครั้ง

ในการศึกษาเหล่านี้ CRM ที่ได้รับบริจาคซึ่งรู้ส่วนประกอบ และตัวอย่างจริง ถูกวิเคราะห์ตามขั้นตอนดำเนินการวิเคราะห์ที่อธิบายในข้อนี้ ผลที่ได้ให้ภาพรวมของ LOD ที่ได้รับในทางปฏิบัติ และที่สำคัญกว่านั้นคือความเที่ยงและความแม่นยำของขั้นตอนดำเนินการวิเคราะห์ในงานวิเคราะห์ประจำ

สำหรับวิธีที่บรรยายในข้อนี้ ได้รับตัวอย่างน้อยมาก การประเมินค่าทางสถิติแบบถ่วงน้ำหนักของความแม่นยำ ความเที่ยง และ LOD ไม่อาจทำได้ IIS ยืนยันว่า (คล้ายกับข้อ 8 และข้อ 9) ความเที่ยงและความแม่นยำ $\pm 20\%$ เป็นการคาดคะเนที่ดีสำหรับปริมาณของ Pb และ Cd ที่สูงกว่า 10 mg/kg โดยไม่คำนึงถึงวิธีที่เจาะจงหรือบริษัทที่เลือก

ภาคผนวก ก.

(ข้อแนะนำ)

การหา PBB และ PBDE ในพอลิเมอร์โดย GC-MS

ก.1 หมายเหตุ

ภาคผนวกนี้ระบุวิธีทดสอบแก๊สโครมาโตกราฟี-แมสสเปกโตรเมตรี (GC-MS) สำหรับการหาโมโนโบรมิเนเต็ดถึงเดคาโบรมิเนเต็ดไบฟีนิล (PBB) และโมโนโบรมิเนเต็ดถึงเดคาโบรมิเนเต็ดไดฟีนิลอีเทอร์ (PBDE) ในพอลิเมอร์ของผลิตภัณฑ์เทคนิคทางไฟฟ้าที่มี PBB และ PBDE อยู่ในพิสัย 100 mg/kg ถึง 2 000 mg/kg และสูงถึง 100 000 mg/kg สำหรับ decaBDE

วิธีทดสอบนี้ได้รับการประเมินสำหรับ PS-HI (พอลิสไตรีนที่ทนต่อแรงกระแทกสูง) (เป็นของผสมของพอลิคาร์บอเนต และ อะคริโลไนไตรล์ บิวทาไดอีน สไตรีน (PC+ABS)) และ ABS (อะคริโลไนไตรล์ บิวทาไดอีน สไตรีน) การใช้วิธีนี้กับพอลิเมอร์ชนิดอื่นๆ หรือความเข้มข้นนอกพิสัยที่ระบุข้างต้นยังไม่ได้รับการประเมิน

สารประกอบ PBB และ PBDE ถูกหาโดยใช้การสกัดแบบ Soxhlet ของพอลิเมอร์กับการแยกโดยก๊าซโครมาโตกราฟี-แมสสเปกโตรมิเตอร์ (GC-MS) ในเชิงคุณภาพ และใช้ซิงเกิล หรือ ซีเลกทิดไอออน มอนิเตอร์ (single (or “selected”) ion monitoring) (SIM) ในเชิงปริมาณ

ก.2 เครื่องสำร็จ บริภัณฑ์ และวัสดุ

ก.2.1 เครื่องสำร็จ

รายการต่อไปนี้จะถูกใช้กับการวิเคราะห์

ก) เครื่องชั่งวิเคราะห์ที่สามารถชั่งได้ถูกต้องถึง 0.000 1 g

ข) ขวดแก้ววัดปริมาตร 1 ml, 5 ml, 10 ml, 100 ml

ค) เครื่องสกัด Soxhlet

- เครื่องสกัด Soxhlet 30 ml
- ขวดแก้วก้นกลม 100 ml
- กราวด์อิน สตีปเปอร์ NS 29/32
- เครื่องควบแน่น Dimroth NS 29/32
- หินต้ม (ตัวอย่างเช่น ไม้มุกแก้ว หรือแหวน Raschig)

ง) ทิมเบิลสำหรับการสกัด (เซตลูโลส, 30 ml, ID 22 mm, ความสูง 80 mm)

จ) ไยแก้ว (สำหรับทิมเบิลสำหรับการสกัด)

ฉ) ไลเนอร์หัวฉีด ที่ปรับสภาพ (สำหรับ GC-MS)

ช) ปลอกให้ความร้อน

ซ) กรวย

ณ) อะลูมิเนียมเปลว

ญ) แหวนไม้ก๊อก

ฎ) กระบอกฉีดยา microlitre หรือปิเปตต์อัตโนมัติ

ฏ) ปิเปตต์ปาสเตอร์

ฐ) ขวดเล็กสำหรับใส่ตัวอย่าง 1.5 ml ที่มีที่ใส่แก้ว 100 μ l และฝาเกลียว มีปะเก็นที่ทำจาก พอลิเทตระฟลูออโรเอทิลีน (PTFE) หรือตัวรับตัวอย่างซึ่งเทียบกันได้โดยขึ้นอยู่กับระบบการวิเคราะห์

ฑ) เครื่องเขย่าขนาดเล็ก (หรือเครื่องกวนแบบวอร์เทกซ์)

ก.2.2 บริภัณฑ์

การวิเคราะห์นี้ใช้ก๊าซโครมาโตกราฟที่มีคอลัมน์แคปิลารีควบคู่กับตัวตรวจหาแบบแมสสเปกโตรเมตริก (อิเล็กตรอนไอออนไนเซชัน, EI) ตัวตรวจหาแบบแมสสเปกโตรเมตริกต้องสามารถใช้ซีเล็กทด์ไอออน มอนิเตอร์ และมีความละเอียดสูงของอย่างน้อย 1 000 m/z มวลพิสัยสูงนี้จำเป็นเพื่อให้จับ decaBDE และ nonaBDE ได้อย่างชัดเจน แนะนำให้ใช้ตัวชักตัวอย่างอัตโนมัติเพื่อให้มั่นใจในความทนซ้ำได้

ความยาวคอลัมน์ประมาณ 15 m มีประสิทธิภาพเพียงพอในการแยกสารสำหรับสารประกอบ PBB และ PBDE

ก.3 รีเอเจนต์

สารเคมีทั้งหมดต้องผ่านการตรวจสอบค่าการปนเปื้อน และค่าแบลنگก์ก่อนการใช้งาน

ก) โทลูอิน (ชั้นคุณภาพ GC หรือสูงกว่า)

ข) อีเลียม (ความบริสุทธิ์มากกว่า 99.999 % (v/v))

ค) BDE 209 ทางเทคนิค ที่มีสารละลาย BDE-209 ~ 96.9 % และ BDE-206 ~ 1.5 %

ง) แคลลิเบรนต์ PBB และ PBDE (ดูข้อ ก.10)

จ) มาตรฐานตัวแทน (surrogate standard) และมาตรฐานภายใน

- มาตรฐานตัวแทนถูกใช้เพื่อเฝ้าตรวจค่าก๊อกลบของสารที่วิเคราะห์ตามข้อ ก.5.1, ข้อ ก.5.3, ข้อ ก.6.1, ข้อ ก.6.2 และข้อ ก.8 ตัวอย่างเช่น DBOFB (4,4'-ไดโบรโมอ็อกตะฟลูออโรไบฟีนิล) (n) หรือ สารมาตรฐาน pentaBDE หรือ octaBDE ที่ติดป้าย ^{13}C

- มาตรฐานภายในถูกใช้เพื่อตรวจแก้อัตราการเกิดตามข้อ ก.5.1, ข้อ ก.5.4, ข้อ ก.6.2 และข้อ ก.8 ตัวอย่างเช่น CB209 (2,2', 3,3', 4,4', 5,5', 6,6'-เตคาคลอโรไบฟีนิล)

หมายเหตุ 1 มาตรฐานที่ใช้เป็นที่ยอมรับเมื่อใช้แมสสเปกโตรมิเตอร์แบบสี่ขั้ว (quadrupole) สำหรับแมสสเปกโตรมิเตอร์ที่มีความละเอียดสูงจำเป็นต้องใช้สารมาตรฐานที่เหมาะสมอื่น ๆ ที่มีมวลและเวลาแยกออก (elution time) ที่คล้ายกับของสารที่วิเคราะห์ สำหรับ PBDE มวลสูง แนะนำให้ใช้ nonaBDE และ decaBDE ที่ติดป้าย ^{13}C

หมายเหตุ 2 มาตรฐานที่แนะนำเพียงพอสำหรับการวัดความเข้มข้นของโมโนจนถึง octaBDE เนื่องจากมาตรฐานเหล่านี้มีมวลต่ำและความระเหยง่ายของสาร “สูง” มาตรฐานเหล่านี้จึงไม่เหมาะสมสำหรับการวัดความเข้มข้นของ decaBDE และ nonaBDE มาตรฐานสำหรับการสอบเทียบที่ดีที่สุดสำหรับสารที่วิเคราะห์เฉพาะเหล่านี้จะเป็น decaBDE ที่ติดป้าย ^{13}C หรือสารหนึ่งในบรรดาสาร nonaBDE ที่ติดป้าย ^{13}C ซึ่งวัสดุที่ติดป้ายเหล่านี้มีราคาแพงเกินไปสำหรับแผนธุรกิจของบางห้องปฏิบัติการที่ดำเนินการในหลักการการทำงานแบบปริมาณมาก/ราคาต่ำ มาตรฐานที่เป็นตัวแทนที่เป็นไปได้และมีราคาต่ำคือ decaBB (BB 209) BB 209 มีมวลสูง (943.1 g/mol เมื่อเทียบกับ 959.1 g/mol สำหรับ decaBDE หรือ 864.2 g/mol สำหรับ nonaBDE) ซึ่งถูกแยกออกทันทีก่อน nonaBDE 3 ตัว โดยใช้คอลัมน์ DB-5 ที่พบโดยทั่วไป การมีปริมาณอย่างมีนัยสำคัญของ decaBB ในตัวอย่างเองทำให้ถูกหาได้อย่างรวดเร็วโดยเผ่าตรวจพื้นที่ฟีกของมาตรฐานนี้แล้วเปรียบเทียบกับสิ่งที่คาดว่าจะมาจากปริมาณที่เพิ่มของ decaBB การใช้มาตรฐานที่ติดป้าย ที่แนะนำหรือ decaBB ควรจำกัดอยู่ที่การวิเคราะห์เฉพาะสารที่วิเคราะห์ที่สนใจเป็น decaBDE และ/หรือ nonaBDE เท่านั้น เมื่อมีการทดลองเพิ่มเติม อาจเป็นไปได้ที่จะระบุมาตรฐานทางเลือกอื่นที่มีมวลสูงและความระเหยง่ายของสารต่ำที่จำเป็นสำหรับการวิเคราะห์เชิงปริมาณของ nonaBDE และ decaBDE

ก.4 ข้อแนะนำทั่วไปสำหรับการวิเคราะห์

ต้องปฏิบัติตามข้อแนะนำทั่วไปต่อไปนี้

- ก) เพื่อที่จะลดค่าเบี่ยงเบน ต้องมั่นใจในการทำความสะดวกครบถ้วนทั้งหมด (ไม่รวมขวดแก้ววัดปริมาตร) และปรับสภาพขวดแก้วให้พร้อมใช้งาน (ข้อ ก.2.1.จ) ที่ $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลาอย่างน้อย 30 min ถ้าเป็นไปได้ ต้องใช้บริภัณฑ์แก้วที่ทำจากแก้วสีน้ำตาล เพื่อหลีกเลี่ยงการสลายตัวขององค์ประกอบ (การสลายโบรมีนออกจากองค์ประกอบ, debromination) ของ PBDE โดยแสงอัลตราไวโอเล็ต ในระหว่างการสกัดและการวิเคราะห์ ถ้าหาแก้วสีน้ำตาลไม่ได้ สามารถใช้อะลูมิเนียมฟอยล์สำหรับป้องกันแสง
- ข) ถ้าปริมาณของ Br ที่หาโดย XRF สูงกว่าพิสัย 0.1 % ก่อนข้างมาก จำเป็นต้องดำเนินการการวิเคราะห์โดยการปรับขนาดตัวอย่าง หรือโดยทำการวิเคราะห์ซ้ำโดยใช้สารสกัดที่ถูกทำให้เจือจางอย่างเหมาะสมก่อนการเพิ่มมาตรฐานภายใน

ก.5 การเตรียมตัวอย่าง

ตัวอย่างต้องถูกบดเพื่อผ่านตะแกรง $500\text{ }\mu\text{m}$ ก่อนการสกัด แนะนำให้ใช้การบดแบบครายโอจินิกโดยทำให้เย็นด้วย LN_2

ก.5.1 สารละลายสต็อก

สารละลายสต็อกต่อไปนี้จะถูกเตรียม

- ก) มาตรฐานตัวแทน (ที่ใช้เผ่าตรวจค่าคืนกลับสารที่วิเคราะห์): $50\text{ }\mu\text{g/ml}$ ในโทลูอิน (ข้อ ก.3.ก) (ตัวอย่างเช่น DBOFB)

- ข) มาตรฐานภายใน (ที่ใช้ตรวจแก้ข้อผิดพลาดการฉีด): 10 µg/ml ในโทลูอิน (ข้อ ก.3.ก) (ตัวอย่างเช่น CB209)
- ค) สารละลายพอลิโบรมิเนเตดไบฟีนิล (PBB): 50 mg/ml ในตัวทำละลายอินทรีย์
- ง) สารละลายพอลิโบรมิเนเตดไดฟีนิลอีเทอร์ (PBDE): 50 mg/ml ในตัวทำละลายอินทรีย์
- จ) สารละลายเมทริกซ์สไปก์: ที่มีคอนจันเนอร์มาตรฐานสำหรับการสอบเทียบทั้งหมด 4 มาตรฐาน ในโทลูอิน (ข้อ ก.3.ก) หรือตัวทำละลายที่เหมาะสมอื่นๆ (ดูข้อ ก.5.3) ตามที่ระบุในตารางที่ ก.1

ตารางที่ ก.1 สารละลายเมทริกซ์สไปก์

โบรมิเนชัน	จำนวนของคอนจันเนอร์ใน PBDE	จำนวนของคอนจันเนอร์ใน PBB
โมโนอิงเพนตะ	1	1
เฮกซะ-ถึงเดคา-	1	1

การเติมปริมาตร 1 ml ของสารละลายเมทริกซ์สไปก์ที่มี 4 คอนจันเนอร์ โดยที่แต่ละคอนจันเนอร์มีความเข้มข้น 10 µg/ml นั้น เป็นที่เหมาะสมสำหรับปริมาณที่ต้องการ 10 µg (ดูข้อ ก.8.1.ข) ในตัวอย่างเมทริกซ์สไปก์

ก.5.2 การสกัดก่อนของเครื่องสกัด Soxhlet

เพื่อทำความสะอาดเครื่องสกัด Soxhlet (ข้อ ก.2.1.ค) ควรดำเนินการสกัดก่อน 2 h ด้วยตัวทำละลายที่เหมาะสม 70 ml (ดูข้อ ก.5.3) ทั้งตัวทำละลายที่ใช้ล้าง

ก.5.3 การสกัดตัวอย่าง

ต้องปฏิบัติตามขั้นตอนต่อไปนี้สำหรับการสกัดตัวอย่าง

- ก) ถ่ายตัวอย่างจำนวน 100 mg ± 10 mg ไปยังทิมเบิลสกัด (ข้อ ก.2.1.ง) บันทึกมวลให้ถูกต้องถึง 0.1 mg
ต้องใช้โทลูอิน (ข้อ ก.3.ก) เป็นตัวทำละลายสำหรับการสกัด
- ข) ถ่ายตัวอย่างผ่านกรวย (ข้อ ก.2.1.ช) ไปยังทิมเบิลสกัด (ข้อ ก.2.1.ง) เพื่อให้แน่ใจเกี่ยวกับปริมาณการถ่าย ให้ชะกรวย (ข้อ ก.2.1.ช) ด้วยตัวทำละลาย 10 ml โดยประมาณ
- ค) เติมมาตรฐานสารตัวแทนจำนวน 200 µl (ข้อ ก.5.1.ก) (50 µg/ml) (ตามข้อ ก.5.1)
- ง) เพื่อป้องกันการลอยของตัวอย่าง ปิดทิมเบิล (ข้อ ก.2.1.ง) ด้วยไขแก้ว (ข้อ ก.2.1.จ) เติ้ตัวทำละลาย 60 ml โดยประมาณ ลงในขวดแก้วกันกลม 100 ml บริภัณฑ์ (ข้อ ก.2.1.ค) ถูกครอบคลุมด้วยอะลูมิเนียมฟอยล์ (ข้อ ก.2.1.ฉ) เพื่อป้องกันแสง และตัวอย่างถูกสกัดอย่างน้อย 2 h โดยที่แต่ละรอบของการสกัดประมาณ 2 min ถึง 3 min เวลาการสกัดที่สั้นกว่าอาจส่งผลในค่าคืนกลับของสารที่วิเคราะห์ที่ต่ำกว่า โดยเฉพาะอย่างยิ่ง PBDE ที่มีมวลโมเลกุลสูงกว่า
- จ) เทสารที่สกัดได้ลงในขวดแก้ววัดปริมาตร 100 ml และชะขวดแก้วกันกลม (ข้อ ก.2.1.ค) ด้วยตัวทำละลาย 5 ml โดยประมาณ

มอก.2388-2556

หมายเหตุ ถ้าสารละลายขุ่นเนื่องจากเมทริกซ์ ซึ่งสามารถลดความขุ่นโดยเพิ่มเมทานอล 1 ml ความแตกต่างระหว่างความหนาแน่นของเมทานอลกับโทลูอีน (ข้อ ก.3.ก) ในกรณีนี้ ไม่ต้องนำมาใช้ในการคำนวณ

ฉ) เดิมขวดแก้ววัดปริมาตรด้วยตัวทำละลาย 100 ml

สำหรับตัวอย่างพอลิเมอร์ที่ละลายได้ กระบวนการสกัดทางเลือกอื่นอาจถูกนำมาใช้ตามที่บรรยายในข้อ ก.11

ก.5.4 การเพิ่มมาตรฐานภายใน (IS)

เตรียม 1 ml ของตัวอย่างบางส่วนและมาตรฐานบางส่วนของแต่ละตัวที่จะวิเคราะห์ แล้วเทลงในขวดเล็กที่ใช้ในการสุ่มตัวอย่างอัตโนมัติขนาด 1 ml เติมสารละลายมาตรฐานภายใน (ข้อ ก.5.1.ข) จำนวน 20 µl ลงในขวดเล็ก แล้วปิดฝา พลิกขวดเล็กกลับไป-มา 2 ครั้งเพื่อผสม

ฉีดสารละลายตัวอย่างจำนวน 1 µl ลงใน GC-MS และวิเคราะห์ตามพารามิเตอร์ที่บรรยายในข้อ ก.7

ก.6 การสอบเทียบ

ต้องพัฒนาเส้นการสอบเทียบสำหรับการวิเคราะห์เชิงปริมาณ ต้องเตรียมสารละลายการสอบเทียบอย่างน้อย 5 สาร ในชั้นความเข้มข้นซึ่งมีระยะห่างเท่ากัน การทดสอบเชิงปริมาณถูกทำบนพื้นฐานของการวัดพื้นที่พีค ต้องหาค่าการถดถอยเชิงเส้นตรงของแต่ละเส้นการสอบเทียบโดยที่ต้องมีส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (RSD) น้อยกว่าหรือเท่ากับ 15 % ของฟังก์ชันการสอบเทียบเชิงเส้นตรง

หมายเหตุ ในแง่ของการประกันคุณภาพ ถ้าค่าจำกัดของ RSD มีค่าเกิน 15 % การปรับเส้นการสอบเทียบเป็นสมการกำลังสอง ไม่ได้รับประกันว่าจะเป็นการปรับเปลี่ยนที่ดีกว่าอย่างมีนัยสำคัญ การทดสอบทางสถิติ เช่น F-test เท่านั้นที่จะทำให้บรรลุผลข้อกำหนดเหล่านี้ โดยการเปรียบเทียบสมการเชิงเส้นกับสมการกำลังสอง ซึ่งถึงแม้ว่าค่า RSD จะเกิน แต่การสอบเทียบยังเป็นเชิงเส้นตรง

ก.6.1 PBB (1 µg/ml สำหรับแต่ละคอนจินอร์) PBDE (1 µg/ml สำหรับแต่ละคอนจินอร์) และสารละลายสต็อกมาตรฐานสารตัวแทน (1 µg/ml)

เติมสารละลายสต็อก (50 µg/ml) ของแต่ละ PBB (ข้อ ก.5.1.ค) และแต่ละ PBDE (ข้อ ก.5.1.ง) จำนวน 100 µl และสารละลายสต็อกของสารตัวแทน (ข้อ ก.5.1.ก) (50 µg/ml) จำนวน 100 µl ลงในขวดแก้ววัดปริมาตร (ข้อ ก.2.1.ข) 5 ml ตามข้อ ก.5.1 และปรับปริมาตรด้วยตัวทำละลายให้สูงถึงขีดเครื่องหมาย

ก.6.2 การสอบเทียบ

สารละลายการสอบเทียบต่อไปนี้นำมาจากสารละลายสต็อกของ PBB (1 µg/ml ของแต่ละคอนจินอร์) PBDE (1 µg/ml ของแต่ละคอนจินอร์) และมาตรฐานสารตัวแทน (0.2 µg/ml) (ดูข้อ ก.6.1) เติมแต่ละสารตามปริมาตรที่ขึ้นบอกในตารางที่ ก.2 ลงในขวดแก้ววัดปริมาตร (ข้อ ก.2.1.ข) 1 ml ด้วยปิเปตต์ และปรับปริมาตรด้วยตัวทำละลายให้สูงถึงขีดเครื่องหมาย แล้วเติมสารละลายมาตรฐานภายใน (ข้อ ก.5.1.ข) ที่มีความเข้มข้น 10 µg/ml จำนวน 20 µl

หมายเหตุ สำหรับ decaBDE อาจต้องมีการแก้ไขพิสัยการสอบเทียบที่แนะนำในตารางที่ ก.2 เมื่อสร้างเส้นการสอบเทียบสำหรับ decaBDE ที่ค่าพิสัยต่ำกว่าควรปรับตั้งตามความไวของเครื่อง ใช้ค่าความเข้มข้นที่สูงกว่าสำหรับพิสัยบนเพื่อนำมาใช้สำหรับระดับความเข้มข้นสูงโดยทั่วไปของ decaBDE (10 % ถึง 12 % (m/m)) ที่พบได้ตามปกติในตัวอย่าง

ตารางที่ ก.2 - สารละลายการสอบเทียบของ PBB และ PBDE

หมายเลข	ปริมาตร PBB+PBDE+สารตัวแทน μl (ดูข้อ ก.6.1)	ปริมาตร มาตรฐานภายใน μl (ดูข้อ ก.5.1)	c(PBB) c(PBDE) ng/ml ต่อคอนจิเนอร์	c(สารตัวแทน) ng/ml
1	50	20	50	50
2	150	20	150	150
3	250	20	250	250
4	350	20	350	350
5	450	20	450	450

มาตรฐานภายในถูกใช้กับการแก้ของข้อผิดพลาดการฉีด เพราะฉะนั้นการประเมินค่าของตัวประกอบการตอบสนองหรืออัตราส่วน ทำโดย A/A_{IS}

เพื่อสร้างเส้นการสอบเทียบ การตอบสนอง A/A_{IS} ถูกพล็อตกับอัตราส่วนความเข้มข้น c/c_{IS}

การถดถอยเชิงเส้นดำเนินการโดยใช้สมการ (ก.1)

$$\frac{A}{A_{IS}} = a \times \frac{c}{c_{IS}} + b \quad (\text{ก.1})$$

เมื่อ

A คือ พื้นที่พีคของ PBB, PBDE หรือสารตัวแทนในสารละลายการสอบเทียบ

A_{IS} คือ พื้นที่พีคของมาตรฐานภายใน

c คือ ความเข้มข้นของ PBB, PBDE หรือสารตัวแทนต่อคอนจิเนอร์ (ng/ml)

c_{IS} คือ ความเข้มข้นของมาตรฐานภายใน (ng/ml)

หมายเหตุ 1 สำหรับวิธีมาตรฐานภายใน เป็นธรรมดาในการปฏิบัติ ที่จะปรับตั้งความเข้มข้นมาตรฐานภายในให้เป็น 1.00 ng/ml เมื่อปริมาณและความเข้มข้นของมาตรฐานภายในที่เติมให้ตัวอย่างและแคลิเบรนต์ก่อนการฉีดเหมือนกัน

a คือ ความชันของเส้นการสอบเทียบ

b คือ จุดตัดบนแกน y ของเส้นการสอบเทียบ

หมายเหตุ 2 การถดถอยพหุนาม (เช่น ลำดับที่ 2) อาจนำมาใช้ในกรณีที่ข้อกำหนดเส้นความเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ไม่สามารถหาได้โดยใช้การถดถอยเชิงเส้น ข้อกำหนดการควบคุมคุณภาพทั้งหมดยังคงมีผลเมื่อใช้การถดถอยพหุนาม

ก.6.3 การคำนวณความเข้มข้นของ PBB และ PBDE

วิเคราะห์เชิงปริมาณของตัวอย่างโดยใช้เส้นการสอบเทียบ โดยปกติ ซอฟต์แวร์เครื่องมือสามารถปฏิบัติการวิเคราะห์เชิงปริมาณ ระดับการสอบเทียบของมาตรฐานภายในสำหรับระดับการสอบเทียบทั้ง 5 ระดับถูกตั้งเป็น 1 ในวิธีใช้เครื่อง แต่สามารถคำนวณเองได้โดยใช้สมการของการปรับจากการสอบเทียบ

สำหรับการปรับเชิงเส้น สมการใช้รูปแบบของ

$$y = ax + b \quad (ก.2)$$

เมื่อ

y คือ ตัวประกอบการตอบสนองของ หรืออัตราส่วน (A/A_{IS}) สำหรับคอนจีโอรีในตัวอย่าง

a คือ ความชันของเส้นที่พอดีกับการสอบเทียบที่ได้มาในสมการ (ก.1)

x คือ ผลลัพธ์ของเครื่องมือ (c/c_{IS} โดยที่ c_{IS} มัก = 1) ในหน่วย ng/ml (ความเข้มข้นของคอนจีโอรีในสารสกัด)

b คือ จุดตัด y หรือความเข้มข้นเมื่อตัวประกอบการตอบสนองเท่ากับ 0 ที่ได้มาจากสมการ (ก.1)

สำหรับการปรับเชิงกำลังสอง สมการใช้รูปแบบของ

$$y = ax^2 + bx + c \quad (ก.3)$$

เมื่อ

y คือ ตัวประกอบการตอบสนอง หรืออัตราส่วน (A/A_{IS}) สำหรับคอนจีโอรีในตัวอย่าง

a และ b คือ ค่าคงที่ซึ่งสมนัยกับเส้นที่พอดีกับการสอบเทียบ

x คือ ผลลัพธ์ของเครื่องมือในหน่วย ng/ml (ความเข้มข้นของสารสกัดคอนจีโอรี)

c คือ จุดตัด y หรือความเข้มข้นเมื่อตัวประกอบการตอบสนองเท่ากับ 0

สมการ (ก.1) ซึ่งอยู่ในรูปแบบของสมการเชิงเส้น สามารถเขียนใหม่ในรูปแบบของสมการ (ก.4)

$$c = \left(\frac{A}{A_{IS}} - b \right) \left(\frac{c_{IS}}{a} \right) \quad (ก.4)$$

เมื่อ

A คือ พื้นที่พีคของ PBB, PBDE หรือสารตัวแทนในสารละลายการสอบเทียบ

A_{IS} คือ พื้นที่พีคของมาตรฐานภายใน

c คือ ความเข้มข้นของ PBB, PBDE หรือสารตัวแทนต่อคอนจีโอรี (ng/ml)

c_{IS} คือ ความเข้มข้นของมาตรฐานภายใน (ng/ml)

หมายเหตุ 1 เป็นวิธีการทั่วไปที่จะปรับตั้งความเข้มข้นมาตรฐานภายในให้เป็น 1.00 ng/ml สำหรับวิธีมาตรฐานภายในเมื่อปริมาณและความเข้มข้นของมาตรฐานภายในที่เติมให้ตัวอย่างและแคลิเบรนต์ก่อนการฉีดเหมือนกัน

a คือ ความชันของเส้นการสอบเทียบ

b คือ จุดตัดบนแกน *y* ของเส้นการสอบเทียบ

หมายเหตุ 2 การถดถอยพหุนาม (เช่น ลำดับที่ 2) อาจนำมาใช้ได้ ในกรณีที่ข้อกำหนดเส้นความเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ไม่สามารถหาได้ โดยใช้การถดถอยเชิงเส้น ข้อกำหนดการควบคุมคุณภาพทั้งหมดยังคงมีผลเมื่อใช้การถดถอยพหุนาม

ถ้าความเข้มข้นของแต่ละคอนจิเนอร์ในตัวอย่างไม่อยู่ในพิสัยของแคลิเบรนต์ที่เกี่ยวข้อง เตรียมการเจือจางตัวอย่างเป็นลำดับอย่างต่อเนื่องเพื่อทำให้ความเข้มข้นของคอนจิเนอร์อยู่ที่จุดกึ่งกลางของการสอบเทียบวิเคราะห์การเจือจาง และใช้ตัวประกอบการเจือจางสำหรับการหาเชิงปริมาณของความเข้มข้นคอนจิเนอร์เหล่านั้นที่ไม่อยู่ในพิสัยการสอบเทียบในการวิเคราะห์ครั้งแรก ตัวประกอบการเจือจาง (*D*) สามารถคำนวณโดยการหารปริมาตรสุดท้ายของการเจือจางด้วยปริมาตรที่นำมาใช้

$$D = \frac{V_f}{V_a} \quad (\text{ก.5})$$

เมื่อ

D คือ ตัวประกอบการละลาย

V_f คือ ปริมาตรสุดท้าย เป็น ml

V_a คือ ปริมาตรที่นำมาใช้ เป็น ml

สมการ (ก.4) ไม่ได้เป็นความเข้มข้นสุดท้ายเมื่อปริมาตรของตัวทำละลายอินทรีย์ มวลของตัวอย่างและปริมาตรของสารสกัด และตัวประกอบการเจือจางใดๆ ต้องนำมาใช้ในการคำนวณด้วย จำเป็นต้องใช้ตัวประกอบการแปลง (*F*) สำหรับหน่วยจาก ng ไปเป็น µg ความเข้มข้นสุดท้ายของ PBB, PBDE หรือสารตัวแทนต่อคอนจิเนอร์ในตัวอย่างไม่สามารถคำนวณโดยใช้สมการ (ก.6):

$$C_{\text{final}} = \left(\frac{A}{A_{\text{IS}}} - b \right) \times \frac{C_{\text{IS}}}{a} \times \frac{V}{m} \times F \quad (\text{ก.6})$$

เมื่อ

C_{final} คือ ความเข้มข้นของ PBB, PBDE หรือสารตัวแทนต่อคอนจิเนอร์ในตัวอย่างเป็น µg/g

V คือ ปริมาตรการแยกสุดท้าย (100 ml)

m คือ มวลของตัวอย่าง เป็น กรัม

F คือ ตัวประกอบการแปลงสำหรับ ng ไปเป็น µg (1×10^{-3})

หมายเหตุ 3 จากประสบการณ์ของการเปรียบเทียบระหว่างห้องปฏิบัติการต่างๆ เมื่อคำนวณความเข้มข้น PBDE ในตัวอย่าง ควรนำค่าแปลงที่อาจเกิดขึ้น (ตามข้อ 7.6.1.ก) มาคิดด้วย

หมายเหตุ 4 การคำนวณที่แสดงไว้ข้างต้นสำหรับการสอบเทียบการถดถอยเชิงเส้นเท่านั้น ต้องคำนวณแยก ถ้าใช้การสอบเทียบการถดถอยพหุนาม

ผลการทดสอบคือผลรวมของความเข้มข้นของ PBB แต่ละสาร (PBB ทั้งหมด) และผลรวมของความเข้มข้นของ PBDE แต่ละสาร (PBDE ทั้งหมด)

PBDE ทั้งหมดหรือ PBB ทั้งหมดสามารถคำนวณโดยรวมความเข้มข้นที่วัดได้ของสัญญาณทั้งหมดที่เป็นไปตามข้อกำหนดสำหรับการระบุเป็น PBDE หรือ PBB PBB และ PBDE ที่ถูกรวมถึงในปริมาณทั้งหมดต้องรวมถึงสัญญาณทั้งหมดที่เป็นไปตามข้อกำหนดที่ระบุ สำหรับ PBB หรือ PBDE (มวลที่เหมาะสม เวลาการยึดครองที่เหมาะสม อัตราส่วนไอออนที่ถูกต้อง) PBB และ PBDE ที่รวมทั้งหมด ต้องไม่ถูกจำกัดเฉพาะที่ถูกใช้ในสารละลายการสอบเทียบเท่านั้น เพราะหน่วยงานส่วนมากสนใจความเข้มข้นของ PBB ทั้งหมด และ PBDE ทั้งหมด ไม่ใช่ไอโซเมอร์เฉพาะ

สารละลายการสอบเทียบสามารถถูกใช้ เพื่อสร้างตัวประกอบการตอบสนองเฉลี่ยสำหรับแต่ละลำดับของโบรมีนใน PBDE และ PBB ดังนั้นตัวประกอบการตอบสนองเฉลี่ยสามารถถูกใช้ในการคำนวณความเข้มข้นที่วัดได้ของคอนจันเนอ์ที่ตรวจหาในตัวอย่างที่ไม่ถูกรวมในการสอบเทียบ (เช่น สารประกอบที่ถูกขับอย่างคร่าวๆ หรือ “TICS” ดูรายละเอียดที่ส่วนท้ายสุดของข้อ ก.7) การรวมสัญญาณโดยอัตโนมัติเพื่อให้เป็นไปตามเกณฑ์สำหรับ PBB หรือ PBDE เป็นการทำงานโดยปกติของซอฟต์แวร์ที่ใช้ในการวิเคราะห์สารปริมาณน้อยด้วย GC-MS ดังนั้นรายงาน PBB และ PBDE ทั้งหมดในผลรวมไม่ใช่ภาระหนักโดยเฉพาะ

PBDE ที่แยกออกจากการสกัดตัวอย่างในข้อ ก.5.3 ถูกหาปริมาณโดยเดิมมาตรฐานภายใน (CB 209) (ข้อ ก.5.1.ข) เข้าไปในบางส่วนของสารสกัด นิดสารละลายเข้าไปใน GC-MS วัดพื้นที่พีคของสารที่วิเคราะห์ และพื้นที่พีคของ CB 209 และคำนวณความเข้มข้นของสารที่วิเคราะห์ตามสูตรที่ให้ในข้อ ก.6.3 ข้อมูลเกี่ยวกับมาตรฐานสารตัวแทน (DBOFB) (ข้อ ก.5.1.ก) ไม่ใช่ในสูตรและไม่ถูกใช้ในทางใดทางหนึ่งในการคำนวณความเข้มข้นสารที่วิเคราะห์

เฉพาะค่าเชิงปริมาณที่วัดได้ต้องนำมาสรุปรวม ซึ่งไม่มีประโยชน์ที่จะรวมขีดจำกัดของการตรวจหาสำหรับความเข้มข้นของสารที่วิเคราะห์ที่ตรวจหาไม่พบหรือไม่มีในเชิงปริมาณ เนื่องจากค่าเหล่านี้จะคำนวณทำให้ไร้ความหมายในเชิงตัวเลข ในเหตุการณ์ที่ไม่มี PBDE หรือไม่มี PBB ถูกตรวจพบในตัวอย่าง PBDE ทั้งหมด (หรือ PBB) จะถูกรายงานเป็นฟังก์ชันของคอนจันเนอ์ที่มีขีดจำกัดการตรวจหาวิธีที่สูงที่สุด ตามข้อ ก.8.2 ตัวอย่างเช่น ถ้าขีดจำกัดการตรวจหาวิธี เป็น 20 mg/kg สำหรับ decaBB และ 10 mg/kg สำหรับ PBB อื่นๆทั้งหมด และไม่มี PBB ถูกพบในตัวอย่าง PBB ทั้งหมดจะถูกรายงานเป็น น้อยกว่า 20 mg/kg

เป็นสิ่งสำคัญที่จะต้องจำว่าความเข้มข้นที่วัดได้ของ decaBDE ต้องถูกรายงานแยกจาก PBDE ทั้งหมด เพราะว่าไม่เป็นสารควบคุม และการหาของความเข้มข้นของสารนี้เป็นไปเพื่อเป็นสารสนเทศเท่านั้น

ก.7 GC-MS

ภาวะที่แตกต่างกันอาจจะจำเป็นที่จะทำให้ระบบ GC-MS เฉพาะดีที่สุดในการทำให้เกิดการแยกอย่างมีประสิทธิภาพของการสอบเทียบทั้งหมดของสารคอนจันเนอ์ และเป็นไปตามข้อกำหนดของ QC และ MDL พบว่าพารามิเตอร์ต่อไปนี้เหมาะสม และได้เตรียมไว้เป็นตัวอย่าง ดังนี้

ก) คอลัมน์ GC: ไม่มีหัว (ฟีนิล-อะริลีน-พอลิเมอร์ เทียบเท่ากับ ฟีนิล-เมทิลพอลิไซโลเซน 5%) ความยาว 15 m เส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 0.25 mm ความหนาฟิล์ม 0.1 μm คอลัมน์ชนิดอุณหภูมิสูง (สูงสุด = 400 °C) จะถูกใช้สำหรับภาวะ GC ที่ระบุไว้ในวิธี

ข) PTV, คอลัมน์ชนิดที่ทำให้เย็น, หัวฉีดแบบสปลิต/สปลิตเลส (split/splitless) หรือระบบการฉีดซึ่งเปรียบเทียบกับกันได้สามารถนำมาใช้ได้ พารามิเตอร์ต่อไปนี้ได้ถูกแนะนำไว้เป็นอีกทางเลือกหนึ่ง

- โปรแกรม PTV : 50 °C ถึง 90 °C (0min) ที่ 300 °C/min ถึง 350 °C (15min); โหมดส : เวลาในการล้างแบบสปลิตเลส 1 min อัตราไหลของการล้าง 50 ml/min

หมายเหตุ 1 อุณหภูมิเริ่มต้นที่ต้องการถูกปรับโดยผู้ปฏิบัติงาน ซึ่งจะขึ้นอยู่กับจุดเดือดของตัวทำละลายที่ใช้

หมายเหตุ 2 การใช้หัวฉีดบนคอลัมน์ (on-column injector) เป็นอีกวิธีหนึ่งในการใส่ตัวอย่างที่แนะนำ ซึ่งอาจเป็นประโยชน์โดยเฉพาะอย่างยิ่งสำหรับความไวของคอนเจเนอรัที่หนักกว่า เหมือน octaBDE และ nonaBDE อย่างไรก็ตาม ข้อที่พึงระวัง คือ ความไวต่อผลกระทบของเมทริกซ์

- โปรแกรมแบบสปลิต/สปลิตเลส : 280 °C, 1.0 μl สำหรับสปลิตเลส, 0.5 min สำหรับเวลาที่ใช้แบบสปลิตเลส อัตราการไหลทั้งหมด = 54.2 ml/min เป็นเวลา 0.5 min

ค) ไลเนอร์หัวฉีด (injector liner): ไลเนอร์แก้วทรงสอบปลายก้นเดี่ยว ขนาด 4 mm กว้างที่ก้น (ที่ปรับสภาพ (deactivated))

หมายเหตุ 3 ไลเนอร์หัวฉีดที่ซื้อซึ่งปรับสภาพให้พร้อมใช้งานแล้วสามารถปรับสภาพเพิ่มเติมได้ ซึ่งเป็นสิ่งสำคัญโดยเฉพาะ ถ้าข้อกำหนดการควบคุมคุณภาพ “PR-206” ในข้อ ก.8 ไม่บรรลุผล ตัวอย่างของขั้นตอนดำเนินการปรับสภาพทางสารเคมีเป็นดังต่อไปนี้: ใช้ไลเนอร์ที่หาซื้อได้ ซึ่งไลเนอร์ได้รับการปรับสภาพจากโรงงาน (แบบสปลิต/สปลิตเลส ทรงสอบปลายก้นเดี่ยวที่มีเยื่อแก้วที่ก้น) จุ่มใน 5% ไดเมทิลไดคลอโรซิลเลน (DMDCS) ในไดคลอโรมีเทน หรือโทลูอีน (ข้อ ก.3.ก) เป็นเวลา 15 min ใช้คีมหนีบขึ้น และสลัดน้ำ จุ่ม 3 ครั้งใน DMDCS เพื่อให้แน่ใจว่า ครอบคลุมเยื่อแก้วอย่างทั่วถึง และสลัดน้ำ ระบายน้ำอีกครั้ง และชำระละลายที่เปื้อนเหลืออยู่ด้วยกระดาษซับที่สะอาด จุ่มไลเนอร์ในเมทานอลเป็นเวลา 10 min ถึง 15 min และระบายน้ำอีกครั้ง/จุ่ม 3 ครั้ง ล้างข้างใน แล้วล้างออกด้วยเมทานอลจากขวดบีบ แล้วตามด้วยไดคลอโรมีเทนจากขวดบีบ นำไลเนอร์เข้าสู่ตู้สุญญากาศที่ล้างทำความสะอาดด้วยไนโตรเจน และอบให้แห้งที่ 110 °C เป็นเวลาอย่างน้อย 15 min เมื่อแห้งก็จะพร้อมสำหรับการใช้

ง) ตัวพา : ฮีเลียม (ข้อ ก.3.ข), 1.0 ml/min การไหลคงที่

จ) ตู้อบ: 110 °C เป็นเวลา 2 min, เพิ่มอุณหภูมิด้วยอัตรา 40 °C/min จนถึง 200 °C; เพิ่มอุณหภูมิด้วยอัตรา 10 °C/min จนถึง 260 °C; เพิ่มอุณหภูมิด้วยอัตรา 20 °C/min จนถึง 340 °C และแช่ทิ้งไว้ที่อุณหภูมินี้เป็นเวลา 2 min

ฉ) ทรานสเฟอร์ไลน์ (transfer line) : ตั้งอุณหภูมิไว้ที่ 300 °C

ช) อุณหภูมิแหล่งกำเนิดไอออน 230 °C

ซ) วิธีไอออนไนเซชัน: ไอออนไนเซชันอิเล็กตรอน (EI), 70 eV

ณ) เวลาที่แช่ค้างไว้ (dwell time): 80 ms

มอก.2388-2556

หมายเหตุ 4 เพื่อให้ได้มาซึ่งคุณภาพข้อมูลที่ต้องการสำหรับพิก (peak) GC ของ PBB หรือ PBDE แนะนำว่าควรตั้งการสแกนของไอออนเชิงปริมาณที่ถูกเลือกประมาณ 3 ถึง 4 ครั้งต่อวินาที ซึ่งจะให้เวลาที่แช่ค้างไว้ที่เหมาะสมสำหรับการเฝ้าตรวจแต่ละไอออน(m/z) อัตราสแกนจะส่งผลให้เวลาที่แช่ค้างไว้อยู่ในพิสัย 80 ms ต่อไอออน ควรสังเกตว่า ค่าโดยปริยายของบางซอฟต์แวร์จะปรับตั้งเวลาที่แช่ค้างไว้เป็นฟังก์ชันของอัตราสแกน การวิเคราะห์ PBB และ PBDE ดำเนินการในโหมดของ SIM (ซึ่งเกิดไอออน มอนิเตอร์) พร้อมด้วยมวลที่วิเคราะห์ (ตัวอักษรหนาของมวลที่วิเคราะห์ใช้สำหรับการวิเคราะห์เชิงปริมาณ) ที่ให้ไว้ในตารางที่ ก.3 และตารางที่ ก.4 ซึ่งพบว่าเหมาะสมและมีไว้เพื่อเป็นตัวอย่าง

ตารางที่ ก.3 มวลอ้างอิงสำหรับเชิงปริมาณของ PBB

	ไอออน(m/z) ^ก ถูกเฝ้าตรวจในสารที่สกัดได้		
Mono-BB	231.9^ข	233.9	
Di-BB	309.8	311.8	<u>313.8^ก</u>
Tri-BB	387.8	389.8	<u>391.8</u>
Tetra-BB	307.8	309.8	<u>467.7</u>
Penta-BB	385.7	387.7	<u>545.6</u>
Hexa-BB	465.6	467.6	<u>627.5</u>
Hepta-BB	543.6	545.6	<u>705.4</u>
Octa-BB	623.5	625.5	<u>627.5</u>
Nona-BB	701.4	703.4	<u>705.4 (863.4)</u>
Deca-BB	781.3	783.3	<u>785.3 (943.1; 215.8, 382.6; 384.5)</u>
^ก เครื่องหมายวงเล็บ() = ไอออนเพื่อเลือก ^ข ตัวหนา = ไอออนเชิงปริมาณ ^ค ที่ขีดเส้นใต้ = ไอออนเอกลักษณ์			

ตารางที่ ก.4 มวลอ้างอิงสำหรับเชิงปริมาณของ PBDE

	ไอออน(m/z) ^ก ถูกเฝ้าตรวจในสารที่สกัดได้		
Mono-BDE	247.9^ข	249.9	
Di-BDE	325.8	327.8	<u>329.8^ก</u>
Tri-BDE	403.8	405.8	<u>407.8</u>
Tetra-BDE	323.8	325.8	<u>483.7</u>
Penta-BDE	401.7	403.7	<u>561.6</u>
Hexa-BDE	481.6	483.6	<u>643.5</u>
Hepta-BDE	559.6	561.6	<u>721.4</u>
Octa-BDE	639.5	641.5	<u>643.5 (801.3)</u>
Nona-BDE	717.4	719.4	<u>721.4 (879.2)</u>
Deca-BDE	797.3	799.3	<u>959.1</u>
^ก เครื่องหมายวงเล็บ() = ไอออนเพื่อเลือก ^ข ตัวหนา = ไอออนเชิงปริมาณ ^ค ที่ขีดเส้นใต้ = ไอออนเอกลักษณ์			

แนะนำให้สแกนเต็มพิสัยโดยใช้วิธี total ion current MS (“full scan”) สำหรับตัวอย่างแต่ละตัวอย่างเพื่อตรวจสอบการมีอยู่ของพิก/คอนจินเนอร์ที่ไม่ปรากฏในการสอบเทียบ (สารประกอบที่จับที่ยังไม่แน่นอนหรือ “TICS”) หรือไม่เห็นในการวิเคราะห์ด้วย SIM ถ้าปรากฏ ต้องจับพิก และหาประเภทของสารประกอบ (เช่น octa-BB, penta-BDE ฯลฯ) โดยการประเมินค่าสเปกตรัมต่างๆของ ไอออนทั้งหมด

ก.8 การควบคุมคุณภาพ

อย่างน้อยทุกปี (หรือเวลาใดที่พารามิเตอร์ของเครื่องมีการเปลี่ยนแปลง) ต้องวิเคราะห์สารละลาย decaBDE ทางเทคนิค ที่ความเข้มข้น 5 µg/ml (BDE-209 ตัวอย่างเช่น TBDE-83R ซึ่งเป็นหมายเลขแค็ตตาล็อกสารของห้องปฏิบัติการเวลลิงตัน หรือ สารเทียบเท่ากับ BDE-209 ~ 96.9 % และ BDE-206 ~ 1.5 %) กับสารมาตรฐานภายใน (internal standard) เพื่อยืนยันว่า ความเหมาะสมของระบบ GC-MS และพารามิเตอร์ที่ใช้สำหรับการหาปริมาณที่แม่นยำของ nonaBDE ในการมีอยู่ใน BDE-209 และแสดงว่าไม่เกิดการเสื่อมสภาพของคอนจินเนอร์ หลังจากการวัดความเข้มข้น (ในหน่วย µg/ml) ของ BDE-206 และ 209 ในสารละลายที่ฉีด อัตราส่วนเปอร์เซ็นต์ (“PR-206”) ของ 206/(206+209) จะถูกคำนวณตามสมการ

$$PR = \frac{c_A}{c_A + c_B} \quad (ก.7)$$

เมื่อ

PR คือ อัตราส่วนเปอร์เซ็นต์, “PR-206”

c_A คือ ความเข้มข้นที่วัดได้ของ BDE-206 เป็น µg/ml

c_B คือ ความเข้มข้นที่วัดได้ของ BDE-209 เป็น µg/ml

ตารางที่ ก.5 แสดงตัวอย่างการคำนวณ

ตารางที่ ก.5 การคำนวณตัวอย่าง

BDE คอนจินเนอร์	ความเข้มข้นการฉีดทาง ทฤษฎี µg/ml	ความเข้มข้นที่วัดได้ µg/ml	PR-206 %
BDE-209	4.845	5.200	(0.107/5.307)×100 = 2.01
BDE-206	0.076	0.107	
ทั้งหมด		5.307	

PR-206 ที่คำนวณได้ในการฉีด น้อยกว่า 4.0 ขอมรับได้ และสามารถทดสอบตัวอย่างได้ PR-206 ที่คำนวณได้มากกว่า 4.0 ขอมรับไม่ได้ และตัวอย่างจะไม่ถูกทดสอบจนกระทั่งภาวะนี้ถูกแก้ไข การแก้ไขที่มีประสิทธิภาพรวมถึงการเปลี่ยนไลเนอร์หัวฉีด การลดอุณหภูมิการฉีด การลดอุณหภูมิตู้อบ หรือเวลา และอื่นๆ ต้องทำการศึกษา MDL ใหม่ถ้าพารามิเตอร์ของเครื่องมีการเปลี่ยนแปลง

ก.8.1 วิธีการควบคุมคุณภาพ

ขั้นตอนต่อไปนี้จะถูกใช้สำหรับการควบคุมคุณภาพ

- ก) แบลงกรีเอเจนต์ 1 แบลงก์ต้องถูกสกัดไปพร้อมกับตัวอย่างในแต่ละลำดับ แบลงกรีเอเจนต์เป็นจำนวน 60 ml ของตัวทำละลายที่ได้มาจากขั้นตอนดำเนินการสกัดทั้งหมดตามข้อ ก.5.3 หรือข้อ ก.5.4 เท่านั้น
- ข) ตัวอย่างตัวหนึ่งต่อลำดับ หรือ 1 ตัวต่อทุก 10 ตัวอย่าง ซึ่งขึ้นอยู่กับวิธีการใส่ตัวอย่าง ต้องถูกสไปก์ด้วย 10 µg ของแต่ละคอนจิเนอร์ในสารละลายเมทริกซ์สไปก์ (ดูข้อ ก.5.1.จ) สูตรต่อไปนี้เป็นสูตรที่ใช้สำหรับการคำนวณ

$$R = \frac{c_m - c}{c_s} \times 100 \quad (\text{ก.8})$$

เมื่อ

R คือ ค่าคืนกลับของคอนจิเนอร์แต่ละคอนจิเนอร์ใน PBB หรือ PBDE เป็น %

c_m คือ ความเข้มข้นของคอนจิเนอร์แต่ละคอนจิเนอร์ใน PBB หรือ PBDE ในเมทริกซ์สไปก์ เป็น ng/ml

c คือ ความเข้มข้นของคอนจิเนอร์แต่ละคอนจิเนอร์ใน PBB หรือ PBDE ในตัวอย่างเริ่มต้น เป็น ng/ml

c_s คือ ความเข้มข้นของ PBB หรือ PBDE ที่สไปก์ลงไป เป็น ng/ml

เปอร์เซ็นต์ค่าคืนกลับสำหรับคอนจิเนอร์แต่ละคอนจิเนอร์ต้องอยู่ระหว่าง 50 % และ 150 % เปอร์เซ็นต์ค่าคืนกลับสำหรับเมทริกซ์สไปก์แต่ละเมทริกซ์จะถูกบันทึก และติดตามในตารางคำนวณเพื่อหาผลกระทบเมทริกซ์ที่อาจเกิดขึ้นในการวิเคราะห์

- ค) หลังการวิเคราะห์ตัวอย่างที่ลิบทุกครั้ง และตัวอย่างสุดท้ายของชุดตัวอย่างแต่ละชุด วิเคราะห์มาตรฐาน ตรวจสอบการสอบเทียบที่ต่อเนื่อง (CCC) CCC คือแคลิเบรนต์ฟิสิกส์กลางที่ไม่ถูกสกัด ซึ่งถูกวิเคราะห์ในลักษณะเดียวกับตัวอย่าง เปอร์เซ็นต์ค่าคืนกลับสำหรับแต่ละคอนจิเนอร์ต้องอยู่ระหว่าง 70 % และ 130 % ถ้าเปอร์เซ็นต์ค่าคืนกลับสำหรับคอนจิเนอร์ใดๆในมาตรฐาน CCC อยู่นอกพิสัยนี้ ควรนิยามมาตรฐาน CCC อีกครั้งภายใน 12 h ถ้าค่าคืนกลับยังคงอยู่นอกพิสัยหลังการนิยามมาตรฐาน CCC ให้หยุดการวิเคราะห์ และซ่อมระบบเพื่อให้กลับคืนสู่ภาวะการทำงานที่ดีที่สุด ตัวอย่างทั้งหมดที่ถูกฉีดก่อนมาตรฐาน CCC สุดท้ายที่อยู่ในพิสัยอาจถูกรายงาน แต่ตัวอย่างทั้งหมดหลังมาตรฐาน CCC ที่อยู่นอกพิสัยต้องถูกวิเคราะห์ด้วยการสอบเทียบใหม่
- ง) ค่าคืนกลับสารตัวแทน (surrogate) จะถูกเฝ้าตรวจสำหรับตัวอย่างแต่ละตัวอย่าง เปอร์เซ็นต์ (%) ค่าคืนกลับสารตัวแทนสามารถคำนวณโดยสมการต่อไปนี้

$$SR = \frac{ms}{10 \mu\text{g}} \times 100 \quad (\text{ก.9})$$

เมื่อ

SR คือ ค่าคืนกลับสารตัวแทน เป็นเปอร์เซ็นต์ (%)

ms คือ มวลทั้งหมดเป็น μg ของสารตัวแทนที่วัดได้ในสารละลายตัวอย่างสุดท้าย

ค่าคืนกลับที่ยอมรับได้ต้องมีค่าระหว่าง 70 % และ 130 % ถ้าค่าคืนกลับสารตัวแทนสำหรับตัวอย่างใด ๆ อยู่นอกขีดจำกัดเหล่านี้ ตัวอย่างต้องถูกวิเคราะห์อีกครั้ง ถ้า หลังจากการวิเคราะห์อีกครั้ง ค่าคืนกลับสารตัวแทนไม่อยู่ภายในขีดจำกัดเหล่านี้ ตัวอย่างต้องถูกสกัดใหม่และถูกวิเคราะห์อีกครั้ง

- จ) จากผลลัพธ์ของแคลิเบรนต์จำนวน 5 แคลิเบรนต์ (ตามข้อ ก.6.2, ตารางที่ ก.2) จำนวนการตอบสนองเฉลี่ย (พื้นที่พีค) ของสารมาตรฐานภายใน การตอบสนองสารมาตรฐานภายใน (IS) สำหรับแต่ละตัวอย่าง (ตามข้อ ก.5.4) ต้องถูกเผื่อตรวจสอบผลการวิเคราะห์และนำมาเปรียบเทียบกับค่าเฉลี่ย ถ้าที่จุดใด ๆ ในการวิเคราะห์ การตอบสนอง IS กระเพิ่มต่ำกว่า 50 % หรือสูงกว่า 150 % ของค่าเฉลี่ย ถือว่าตัวอย่างไม่อยู่ในการควบคุม และต้องวิเคราะห์อีกครั้ง ถ้าการตอบสนอง IS ยังคงออกนอกพิสัย ให้ตรวจสอบผลวิเคราะห์ของสารสกัดที่ทำซ้ำไว้ ถ้าสารสกัดทั้งสองออกนอกพิสัยและเอนเอียงไปในทิศทางเดียวกัน ให้รายงานข้อมูลที่ต้องสงสัยเนื่องมาจากผลกระทบเมทริกซ์
- ฉ) ตัวอย่างที่มีความเข้มข้นอย่างมีนัยสำคัญของ decaBDE (BDE-209) จะประกอบด้วย BDE-206 ที่เป็น nonaBDE อย่างเด่นชัด แต่มีเพียงปริมาณน้อยมากของ nonaBDE ใน BDE-208 ความเข้มข้น nonaBDE เชิงคุณภาพเหล่านี้สามารถนำมาใช้ในการชี้แจงความเหมาะสมในการปฏิบัติการของระบบ GC-MS การสังเกตที่ว่า BDE-206 ไม่ได้เป็น nonaBDE ตัวหลัก หรือการสังเกตที่ว่า BDE-208 มีอยู่มากกว่าปริมาณน้อยที่เคยมีเมื่อเทียบกับ nonaBDE อื่นๆ ซึ่งถึงความจำเป็นต้องดำเนินการแก้ไข (corrective action) เพื่อให้การใช้เครื่องมือเหมาะสำหรับการหาที่แม่นยำของ nonaBDE ในสารประกอบที่มีความเข้มข้นของ decaBDE อย่างมีนัยสำคัญ
- ช) แนะนำให้ทำวิเคราะห์แบบถ่วงน้ำหนักตัวอย่างระหว่างการฉีดแต่ละครั้ง เพื่อให้แน่ใจว่าไม่มีการค้างของสารวิเคราะห์ที่มีอยู่ก่อนหน้าจากตัวอย่างหนึ่งไปยังอีกตัวอย่างหนึ่ง ซึ่งเป็นเรื่องสำคัญโดยเฉพาะเมื่อตัวอย่างมี decaBDE ที่ความเข้มข้นสูง และ/หรือสารหน่วงเปลวไฟชนิดโบรมีนเต็ดที่อาจรบกวนการวิเคราะห์ ความล้มเหลวที่จะหาว่าเครื่องทดสอบปราศจากการเจือปนของสารที่วิเคราะห์อาจส่งผลทำให้ผลลัพธ์ผิดพลาดสูงขึ้น แนะนำให้ใส่ BSA หรือ BSTFA ในปริมาณเล็กน้อยลงในตัวทำละลาย เพื่อรักษาความเนื้อของไลเนอร์หัวฉีด
- ซ) เวลาการยึดตรึง (retention time) ของสารวิเคราะห์ที่มีมวลเอกลักษณ์สมนัยกับ BDE-209 และ BDE-206 ต้องอยู่ใน ± 20 s ของมาตรฐาน BDE-209 และ BDE-206 ที่ใช้ในสารละลายการสอบเทียบเพื่อยืนยันว่าเป็น BDE-209 และ/หรือ BDE-206 พิกที่เกดขึ้นนอกพิสัยนี้ไม่สามารถบ่งชี้เป็น BDE-209 และ/หรือ BDE-206 (ตัวอย่างที่มี decaBDE จะมี BDE-206 ที่เป็น nonaBDE อย่างเด่นชัด) การใช้เวลาการยึดตรึงเป็นเกณฑ์การยืนยันเป็นที่ยอมรับกันอย่างกว้างขวางในทางปฏิบัติ

ก.8.2 ชีตจำกัดการตรวจหาวิธี และชีตจำกัดที่รายงาน

การศึกษาชีตจำกัดการตรวจหาวิธี (MDL) ต้องเสร็จสมบูรณ์ก่อนทำการทดสอบนี้ และในแต่ละครั้งที่มีการเปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญในวิธีหรือชนิดเครื่องมือ MDL ถูกกำหนดเป็นความเข้มข้นต่ำสุดของสารซึ่งสามารถวัดได้และรายงานด้วยความมั่นใจ 99 % จากการตรวจหาเชิงคุณภาพของตัวอย่างซึ่งเป็นค่าที่ยอมให้มีสารวิเคราะห์อยู่ในเมทริกซ์ MDL ได้มาโดยคำนวณส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสำหรับการวิเคราะห์ซ้ำอย่างต่ำ 7 ครั้ง จากนั้นคูณส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานด้วยค่า Student's *t* สำหรับจำนวนที่วิเคราะห์ซ้ำทั้งหมด (*n*) สำหรับองศาเสรี *n*-1

หมายเหตุ 1 การวิเคราะห์ทั้งหมดที่ใช้เพื่อคำนวณ MDL ควรทำอย่างต่อเนื่องตามลำดับ

- ก) บดพอลิเมอร์ ประมาณ 2 g โดยพอลิเมอร์ที่เหมาะสมมาจากแหล่งที่สะอาดและไม่มีสารหน่วงเปลวไฟชนิดโบรมีนเต็ดหรือสารประกอบอื่นๆที่อาจรบกวนการวิเคราะห์ (เช่น วัสดุพอลิเอทิลีน BCR-681 หรืออื่นๆ)
- ข) ชั่งพอลิเมอร์ที่ถูกลบ 100 mg และใส่ในทิมเบล (thimble) อันใหม่ (ข้อ ก.2.1.ง)
ทำซ้ำขั้นนี้อีก 6 ครั้ง
- ค) วาง ทิมเบล (ข้อ ก.2.1.ง) ในเครื่องสกัด Soxhlet (ข้อ ก.2.1.ค)
- ง) สไปก์ 5 µg ของคอนจินเนอร์แต่ละคอนจินเนอร์การสอบเทียบที่ประมาณความเข้มข้นของแคลิเบรนต์ต่ำที่สุด ลงในทิมเบล (ข้อ ก.2.1.ง)
- จ) ใช้ขั้นตอนดำเนินการ (การสกัดตามข้อ ก.5.3 หรือข้อ ก.5.4) เพื่อสกัดตัวอย่างแต่ละตัว แล้วดำเนินการวิเคราะห์
- ฉ) เปอร์เซนต์ค่าคืนกลับของแต่ละคอนจินเนอร์ต้องอยู่ระหว่าง 70 % และ 130 % ถ้าค่าคืนกลับสูงกว่าหรือต่ำกว่า ชีตจำกัดเหล่านี้ ต้องวิเคราะห์ซ้ำ ถ้าค่าคืนกลับอยู่นอกชีตจำกัดเหล่านี้เป็นครั้งที่สอง ต้องทำการสกัดและการวิเคราะห์ทั้งหมดซ้ำ
- ช) แต่ละคอนจินเนอร์ต้องมี MDL ที่คำนวณได้น้อยกว่าหรือเท่ากับ 100 mg/kg ถ้า MDL ที่คำนวณได้ของคอนจินเนอร์ใดสูงกว่าชีตจำกัดเหล่านี้ ขั้นตอนดำเนินการ การสกัด และการวิเคราะห์คอนจินเนอร์ต้องทำซ้ำ
- ซ) ชีตจำกัดที่รายงานสำหรับแต่ละคอนจินเนอร์อย่างน้อยต้องเป็น 3 เท่าของ MDL ที่เกี่ยวข้อง ไม่เหมือนกับ MDL ซึ่งเกี่ยวข้องกับการตรวจหาเท่านั้น ชีตจำกัดที่รายงานคือความเข้มข้นที่สามารถหาปริมาณได้แม่นยำสำหรับสารประกอบที่กำหนด

หมายเหตุ 2 ถ้าไม่สามารถหา MDL ที่ต้องการได้ ให้เพิ่มขั้นตอนความเข้มข้นในกระบวนการสกัด เพราะว่าขั้นตอนความเข้มข้นจะเพิ่มความเข้มข้นของเรซินในสารที่ถูกสกัดด้วย และแนะนำให้เพิ่มขั้นตอนทำความสะอาดสำหรับตัวอย่างแต่ละตัวด้วย ซึ่งจะยืดอายุของคอลัมน์ และลดความถี่ของการบำรุงรักษาเครื่องมือ ถ้าขั้นตอนความเข้มข้นและทำความสะอาดถูกใช้ในการวิเคราะห์ ควรใช้ขั้นตอนเหล่านี้กับตัวอย่าง MDL ด้วย

ก.9 การประเมินค่าของวิธี

ความเที่ยงและความแม่นยำของวิธี ชีดจำกัดการตรวจหาวิธี และวิธีทางในการทำให้แน่ใจถึงคุณภาพของข้อมูลและกระบวนการการพิจารณา จะได้รับการปรับปรุงอีกครั้งเมื่อได้รับปริมาณข้อมูลที่เหมาะสมซึ่งได้จากห้องปฏิบัติการอาสาสมัครที่ถูกเลือกโดย IEC TC111 WG3

ก.10 แคลิเบรนต์ PBB และ PBDE

โบรมิเนเต็ดทุกสกลจากโมโน- ถึง เดคาโบรมิเนเต็ดไบฟีนิล (PBB) และโมโน- ถึง เดคาโบรมิเนเต็ด ไดฟีนิล อีเทอร์ (PBDE) ต้องรวมอยู่ในการสอบเทียบ การเข้าถึงมาตรฐานคอนจันเนอร์สำหรับ PBB หรือ PBDE ที่เฉพาะ (ตัวอย่างเช่น pentaBDE) อาจแปรผันไปตามภูมิภาค รายการตัวอย่างของคอนจันเนอร์ที่มีอยู่สำหรับการสอบเทียบ ซึ่งพบว่าเหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์นี้แสดงไว้ในตารางต่อไปนี้

**ตารางที่ ก.6 รายการตัวอย่างของสารคอนนิจเนอร์กับการสอบเทียบที่พบโดยทั่วไปที่หาได้
ซึ่งพบว่าเหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์นี้**

PBB ^๑	ชื่อสารประกอบ
BB – 003	4-โบรโมไบฟีนิล
BB – 015	4,4'-ไดโบรโมไบฟีนิล
BB – 029	2,4,5-ไทรโบรโมไบฟีนิล
BB – 049	2,2', 4,5'-เทตระโบรโมไบฟีนิล
BB – 077	3,3', 4,4'-เทตระโบรโมไบฟีนิล
BB – 103	2,2', 4,5',6-เพนตะโบรโมไบฟีนิล
BB – 153	2,2', 4,4', 5,5'-เฮกซะโบรโมไบฟีนิล
BB – 169	3,3', 4,4', 5,5'-เฮกซะโบรโมไบฟีนิล
Dow FR – 250	สารผสมทางเทคนิคของโนนาโบรโมไบฟีนิล, อ็อกตะโบรโมไบฟีนิล (80 %) และเฮพตะโบรโมไบฟีนิล
BB – 209	เดคาโบรโมไบฟีนิล
BDE- 003	4-โบรโมไดฟีนิลอีเทอร์
BDE- 015	4,4'-ไดโบรโมไดฟีนิลอีเทอร์
BDE- 033	2', 3,4 -ไทรโบรโมไดฟีนิลอีเทอร์
BDE- 028	2,4,4'-ไทรโบรโมไดฟีนิลอีเทอร์
BDE- 047	2,2', 4,4'-เทตระโบรโมไดฟีนิลอีเทอร์
BDE- 099	2,2', 4,4',5-เพนตะโบรโมไดฟีนิลอีเทอร์
BDE- 100	2,2', 4,4',6-เพนตะโบรโมไดฟีนิลอีเทอร์
BDE- 153	2,2', 4,4', 5,5'-เฮกซะโบรโมไดฟีนิลอีเทอร์
BDE- 154	2,2', 4,4', 5,6'-เฮกซะโบรโมไดฟีนิลอีเทอร์
BDE- 183	2,2', 3,4,4',5',6-เฮพตะโบรโมไดฟีนิลอีเทอร์
BDE- 203	2,2 , 3,4,4', 5,5',6-อ็อกตะโบรโมไดฟีนิลอีเทอร์
BDE- 206	2,2', 3,3', 4,4', 5,5',6-โนนาโบรโมไดฟีนิลอีเทอร์
BDE- 209	เดคาโบรโมไดฟีนิลอีเทอร์
^๑ การจัดหมวดหมู่สำหรับ PBB และ PBDE ใช้การจัดหมวดหมู่ตาม Ballschmiter และ Zell	

ก.11 ขั้นตอนดำเนินการการสกัดทางเลือกสำหรับพอลิเมอร์ที่ละลายได้

สำหรับตัวอย่างพอลิเมอร์ที่ละลายได้ โดยเฉพาะ PS-HI อาจใช้ขั้นตอนดำเนินการสกัดทางเลือกต่อไปนี้

ก) ชั่งตัวอย่าง 100 mg ให้ถูกต้องถึง 0.1 mg ลงในขวดเล็กสีอำพัน (ปริมาตรอย่างน้อย 2 ml)

หมายเหตุ 1 อาจใช้ปริมาณตัวอย่างเป็นอย่างอื่นสำหรับตัวอย่างที่มีความเป็นไปได้อาจมีความเข้มข้นของ PBB หรือ PBDE ต่ำมากหรือสูงมาก

ข) ถ่ายตัวทำละลายที่เหมาะสม 9.8 ml ไปยังขวดเล็ก และบันทึกมวลของสารผสม

หมายเหตุ 2 ปริมาตรตัวทำละลายอาจถูกปรับตามความเป็นไปได้ที่จะมีความเข้มข้นของ PBB หรือ PBDE ต่ำมากหรือสูงมาก

- ค) เติมสารตัวแทนมาตรฐาน DBOFB (ข้อ ก.5.1.ก) (50 µg/ml) 200 µl ลงในขวดเล็ก และบันทึกมวลอีกครั้ง บันทึกมวลทั้งหมดของตัวอย่าง ตัวทำละลาย ขวดเล็ก และจุก
- ง) ปิดจุกขวดตัวอย่างให้แน่น วางในอ่างอัลตราโซนิกและเปิดเครื่องสั่น (sonicate) เป็นเวลา 30 min จนกระทั่งตัวอย่างถูกละลาย อาจใช้เทปกาวชิ้นเล็กๆ เพื่อป้องกันจุกไม่ให้สั่นจนหลวม หลังจากตัวอย่างถูกละลาย ปล่อยขวดเล็กให้เย็นลง และบันทึกมวล ทวนสอบว่ามวลเท่ากับที่บันทึกไว้ในขั้นตอน ค ข้างต้น
- จ) ถ่ายสารละลายไปยังขวดเล็กสีอำพันใบใหม่ (ปริมาตรอย่างน้อย 12 ml) 1.0 ml และชั่งให้ได้ค่าถูกต้องถึง 0.1 mg
- ฉ) เลือกตัวทำละลายที่ไม่ใช่ตัวทำละลายพอลิเมอร์ แต่เป็นตัวทำละลายที่ดีสำหรับ PBB /PBDE ถ่ายตัวทำละลายดังกล่าว 9.0 ml ไปยังขวดเล็ก และบันทึกมวลของขวดเล็กและสิ่งที่บรรจุอยู่ให้ถูกต้องถึง 0.1 mg
- ช) ปล่อยพอลิเมอร์ให้จับตัวกัน หรือกรองสารผสมผ่านเยื่อบาง PTFE 0.45 µm อีกทางเลือกให้ถ่าย 1.0 ml ของสารละลายบางส่วนไปยังขวดแก้ววัดปริมาตร 10 ml และชั่งสารละลายบางส่วนนั้นให้ถูกต้องถึง 0.1 mg ปรับปริมาตรให้สูงถึงขีดเครื่องหมายโดยใช้ตัวทำละลายใหม่ บันทึกมวลสุดท้าย แล้วผสมให้เข้ากัน

หมายเหตุ 3 ตัวอย่างเช่น ละลายตัวอย่างของ PS- HI ในโทลูอีน (ข้อ ก.3.ก) ต่อมา นำสารละลายบางส่วน 1.0 ml ทำให้เจือจางด้วยไอโซออคเทน 9.0 ml

- ซ) ถ้ามีขั้นตอนการตกตะกอนของพอลิเมอร์ ให้เตรียมสารละลายของตัวทำละลาย 10 % ในตัวทำละลายที่ไม่ใช่ตัวทำละลายพอลิเมอร์ และใช้ขวดแก้ววัดปริมาตรที่ได้รับการสอบเทียบเพื่อหาความหนาแน่นของสารผสม ใช้ความหนาแน่นนี้ในการคำนวณครั้งหลัง
- ณ) เตรียมเบลนก์การสกัดและการละลายโดยขั้นตอนดำเนินการเดียวกัน
- ญ) ปฏิบัติตามขั้นตอนดำเนินการเกี่ยวกับการวิเคราะห์ที่บรรยายในข้อ ก.5.4 และข้อ ก.6 และข้อ ก.7 คำนวณความเข้มข้น PBB หรือ PBDE ในตัวอย่างตามข้อ ก.6.3

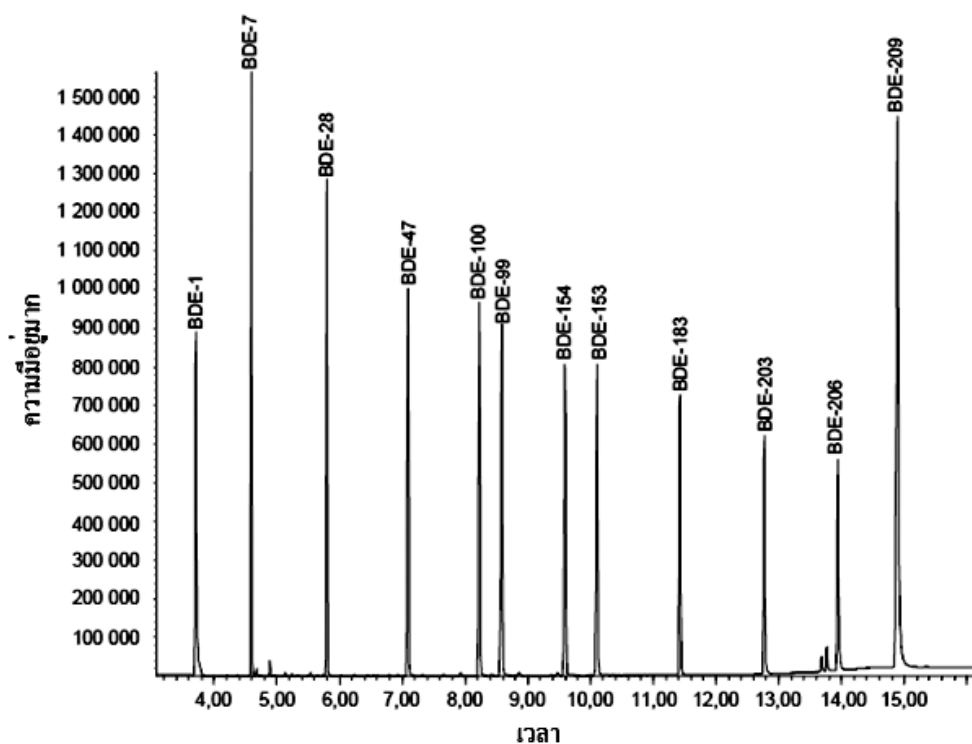
ก.12 ตัวอย่างของโครมาโตแกรมที่สถานะ GC-MS ที่ได้รับการแนะนำ

ตารางที่ ก.7 แสดงคอนจันเนอรัของ PBB และ PBDE ในสารผสมที่ใช้เป็นตัวอย่างของโครมาโตแกรมที่แสดงในรูปที่ ก.1 ถึงรูปที่ ก.3

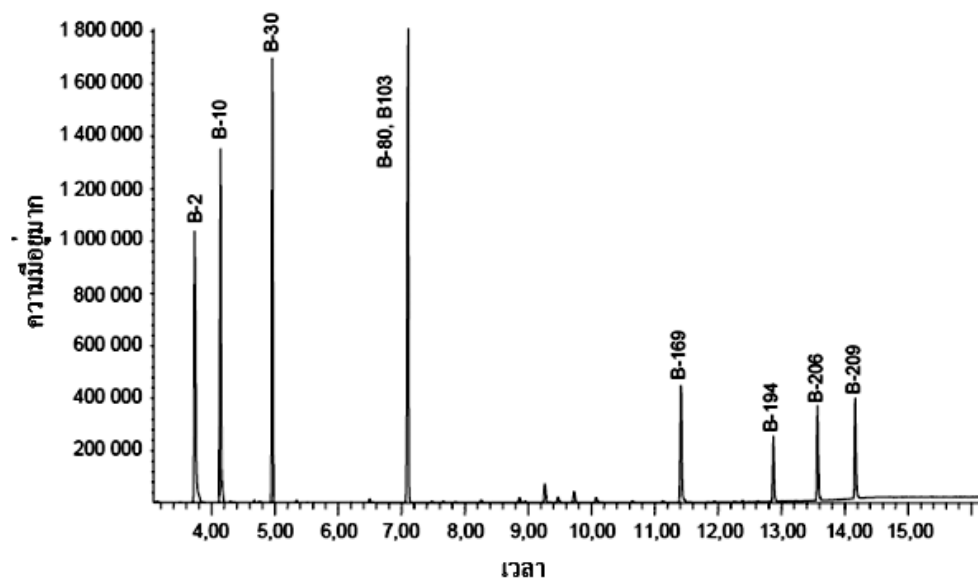
ตารางที่ ก.7 คอนจีเนอร์ของ PBB และ PBDE ในสารผสม

คอนจีเนอร์ของ PBB	คอนจีเนอร์ของ PBDE
B-2 = 3-โบรโมไบฟีนิล	BDE-1 = 2-โบรโมไดฟีนิลอีเทอร์
B-10 = 2,6-ไดโบรโมไบฟีนิล	BDE-7 = 2,4-ไดโบรโมไดฟีนิลอีเทอร์
B-30 = 2,4,6-ไตรโบรโมไบฟีนิล	BDE-28 = 2,4,4'-ไตรโบรโมไดฟีนิลอีเทอร์
B-80 = 3,3', 5,5'-เทตระโบรโมไบฟีนิล	BDE-47 = 2,2', 4,4'-เทตระโบรโมไดฟีนิลอีเทอร์
B-103 = 2,2', 4,5',6-เพนตะโบรโมไบฟีนิล	BDE-99 = 2,2', 4,4',5-เพนตะโบรโมไดฟีนิลอีเทอร์
B-169 = 3,3', 4,4', 5,5'-เฮกซะโบรโมไบฟีนิล	BDE-100 = 2,2', 4,4',6-เพนตะโบรโมไดฟีนิลอีเทอร์
B-194 = 2,2', 3,3', 4,4', 5,5'-ฮ็อกตะBB	BDE-154 = 2,2', 4,4', 5,6'-เฮกซะโบรโมไดฟีนิลอีเทอร์
B-206 = 2,2', 3,3', 4,4', 5,5',6-โนนาBB	BDE-183 = 2,2', 3,4,4',5,6-เฮกซะโบรโมไดฟีนิลอีเทอร์
B-209 = เดคาโบรโมไบฟีนิล	BDE-203 = 2,2', 3,4,4', 5,5',6-ฮ็อกตะโบรโมไดฟีนิลอีเทอร์
	BDE-206 = 2,2', 3,3', 4,4', 5,5',6-โนนาโบรโมไดฟีนิลอีเทอร์
	BDE-209 = เดคาโบรโมไดฟีนิลอีเทอร์

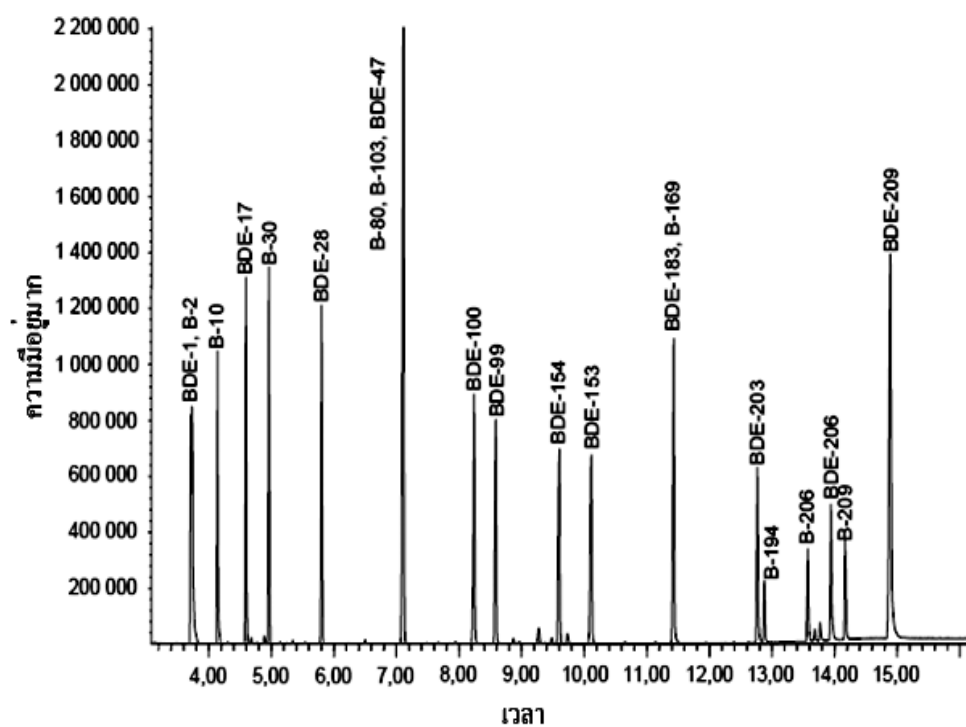
โครมาโตแกรมต่อไปนี้ได้มาจากการใช้พารามิเตอร์ GC ที่บรรยายในข้อ ก.7



รูปที่ ก.1 ไอออนโครมาโตแกรมทั้งหมดของสารผสม PBDE, BDE-1 ถึง BDE-206 (5 µg/ml), BDE-209 (50 µg/ml)



รูปที่ ก.2 ไอออนโครมาโตแกรมทั้งหมดของสารผสม PBB (3.5 µg/ml)



รูปที่ ก.3 ไอออนโครมาโตแกรมทั้งหมดของสารผสม PBB และ PBDE
(BDE-1 ถึง BDE-206 5 µg/ml, BDE-209 5.0 µg/ml, PBB 3.5 µg/ml)

ภาคผนวก ข.

(ข้อแนะนำ)

การทดสอบการมีโครเมียมเฮกซะเวเลนซ์ (Cr(VI)) ในสารเคลือบป้องกันการกัดกร่อนที่ไม่มีสี และมีสีบนโลหะ

ข.1 ภาพรวม

วิธีนี้กำหนดขั้นตอนดำเนินการสำหรับการตรวจหาเชิงคุณภาพของการมีโครเมียมเฮกซะเวเลนซ์ (Cr(VI)) ในสารเคลือบป้องกันการกัดกร่อนที่มีและไม่มีสีบนตัวอย่างโลหะ Cr(VI) เป็นพิษต่อมนุษย์ ควรดำเนินการกับตัวอย่างที่อาจมี Cr(VI) และรีเอเจนต์ทั้งหมดที่ใช้ในวิธีดังกล่าวด้วยความระมัดระวังอย่างเหมาะสม

เนื่องจากความไวในการเกิดปฏิกิริยาของ Cr(VI) ความเข้มข้นที่อยู่ในชั้นสารเคลือบป้องกันการกัดกร่อน สามารถเปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็วตามเวลาและภาวะการเก็บ เพราะฉะนั้นวิธีนี้จึงเป็นวิธีที่เป็นไปได้ในทางปฏิบัติและมีประสิทธิภาพในการตรวจหาการมี Cr(VI) ในเชิงคุณภาพในชั้นสารเคลือบ ตัวอย่างที่จะทดสอบต้องเก็บไว้ที่ภาวะโดยรอบ และวิธีการวิเคราะห์ที่บรรยายในที่นี้จะดำเนินการภายใน 30 วันของกระบวนการเคลือบ ภาวะโดยรอบถูกกำหนดเป็น 45 % RH (ความชื้นสัมพัทธ์) ถึง 75 % RH และอุณหภูมิระหว่าง 15 °C และ 35 °C ถ้าตัวอย่างไม่สามารถเป็นไปตามข้อกำหนดของการเก็บที่ภาวะโดยรอบและวิเคราะห์ภายใน 30 วันของกระบวนการเคลือบ หรือถ้าไม่ทราบภาวะการเก็บและวันที่ผลิต ของตัวอย่าง ผลลัพธ์เกี่ยวกับการวิเคราะห์ของตัวอย่างที่ได้มาโดยวิธีต่อไปนี้จะบรรยายไว้ที่นี้ไม่สามารถทวนสอบได้ว่า Cr(VI) มีมาแต่เดิมในชั้นสารเคลือบหรือไม่ ผลการทดสอบสามารถบ่งบอกได้เพียงการมี/การไม่มี ของ Cr(VI) ภายในขีดจำกัดของวิธีดังกล่าว ที่เวลาหนึ่งของการทดสอบต้องกำหนดไว้อย่างชัดเจนในรายงานการวิเคราะห์ด้วย

วิธีนี้ประกอบด้วย 2 ขั้นตอนดำเนินการหลัก : ขั้นตอนดำเนินการทดสอบแบบจุด (spot-test) และขั้นตอนดำเนินการสกัดด้วยน้ำเดือด (boiling water extraction) ขั้นตอนดำเนินการทดสอบแบบจุดอาจดำเนินการเป็นลำดับแรกเนื่องจากง่ายและสะดวกในการใช้ เมื่อการทดสอบแบบจุดแสดงผลที่เป็นลบหลังจากการเสร็จสิ้นขั้นตอนดำเนินการทั้งหมดที่แสดงรายการในข้อ ข.5.1 หรือผู้วิเคราะห์ไม่แน่ใจเกี่ยวกับผลการทดสอบแบบจุด หรือมีการแทรกสอดทางสีจากพื้นหลัง ขั้นตอนดำเนินการการสกัดด้วยน้ำเดือด จะถูกนำมาใช้สำหรับการทดสอบอย่างละเอียด การแทรกสอดทางสีสามารถพบได้บ่อยครั้งในสารเคลือบป้องกันการกัดกร่อนที่มีสี และทำให้ผลการทดสอบผิดพลาด เมื่อพบว่ามี Cr(VI) ในตัวอย่างจากการตรวจหาโดยใช้ขั้นตอนดำเนินการทดสอบแบบจุด หรือวิธีการสกัดด้วยน้ำเดือด ตัวอย่างนั้นๆถูกพิจารณาว่ามี Cr (VI) ในชั้นสารเคลือบ

หมายเหตุ สารละลายมาตรฐานเปรียบเทียบ Cr (VI) ที่ใช้ในวิธีนี้ ถูกเลือกบนพื้นฐานของการศึกษาระหว่างห้องปฏิบัติการระดับนานาชาติ (IIS) จำนวน 2 ชุดที่จัดโดย IEC TC 111 WG 3 ผลการทดสอบถูกแสดงในลักษณะที่เป็นบวกและที่เป็นลบสำหรับการมี Cr (VI) สำหรับรายละเอียดอ้างถึงข้อ ข.6

ต้องกำจัดสารละลายหรือวัสดุของเสียที่มี Cr(VI) อย่างเหมาะสม ตัวอย่างเช่น ใช้กรดแอสคอร์บิก (ascorbic) หรือรีดิวซิงเอเจนต์ (reducing agent) อื่นๆ เพื่อรีดิวซ์ Cr(VI) เป็น Cr(III)

ข.2 เครื่องสำร็จ บริภณท์ แล่ววัสดุ

รยการต่อไปนั้ถูคนำมำใช้เพื่อการวิเคราะห์

- ก) เครื่องซ่งที่ผ่นการสอบเทียบ : เครื่องซ่งวิเคราะห์ที่ซ่งได้แม่นถึง 0.1 mg
- ข) เทอร์มอมิเตอร์ หรืออุปกรณ์วัดอุณหภูมิอื่นๆ ที่มีความสามารถวัดได้ถึง 100 °C
- ค) เครื่องวัดสี : สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (spectrophotometer) สำรหรับการใช้ที่ 540 nm ที่ให้ทางเดินแสงเป็น 1 cm หรือยาวกว่ำ หรือโฟโตมิเตอร์ตัวกรอง (filter photometer) ที่ให้ทางเดินแสงเป็น 1 cm หรือยาวกว่ำ และมีตัวกรองสีเหลืองแถมเขียวมีความส่งผ่าน (transmittance) สูงสุดใกล้ 540 nm
- ง) ภษณะห้องปฏิบัติการ (labware) : ภษณะห้องปฏิบัติการที่ใช้ซ่งได้ทั้งหมด (แก้ว, ควอตซ์, พอลิเอทิลีน, พอลิเทระฟลูออโรเอทิลีน (PTFE) อื่นๆ) รวมถึงที่ใส่ตัวอย่าง ต้องแช่ล้างคีนอยู่ในน้ำยาทำความสะอาดชั้นคุณภาพห้องปฏิบัติการและน้ำ (ข้อ ข.3.ข) ล้างด้วยน้ำ (ข้อ ข.3.ข) และแช่ในกรดผสมเจือจาง ($\text{HNO}_3:\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$ เท่ากับ 1:2:9 โดยปริมาตร) เป็นเวลา 4 h ตามด้วยการล้างด้วยน้ำ (ข้อ ข.3.ข) ขึ้นตอนดำเนินการทำความสะอาดทางเลือกอื่นยอมให้ใช้ได้หากลสามารถแสดงได้ว่ำมีการทำความสะอาดที่พอเพียงด้วยวิธีวิเคราะห์แบบล่ง
- จ) กระบอกตวงที่มีขีดบอกปริมาตร : เครื่องแก้วชั้น A 100 ml หรือมีความเที่ยงและความแม่นที่เทียบเท่าที่ยอมรับได้ บริภณท์วัดปริมาตรทางเลือก ตัวอย่างเช่น เครื่องเจือจางอัตโนมัติ ที่มีความเที่ยงและความแม่นยำยอมรับได้ สามารถนำมาใช้ได้
- ฉ) ปิเปตต์ที่ผ่นการสอบเทียบ : เครื่องแก้วชั้น A หรือที่มีความเที่ยงและความแม่นที่เทียบเท่าที่ยอมรับได้
- ช) ภษณะสำรหรับการสกัด : ปิกเกอร์แก้วโบโรซิลิเกต (borosilicate glass) หรือควอตซ์ 250 ml ที่มีขีดบอกปริมาตร หรือที่เทียบเท่า
- ซ) อุปกรณ์ให้ความร้อน: ที่สามารถรักษารการเคือกของสารละลายที่สกัดได้
- ณ) เยื่อกรอง (0.45 μm) นิยมใช้เยื่อพอลิคาร์บอนเนตหรือเยื่อที่เป็นเซลลูโลส

ข.3 รีเอเจนต์

รีเอเจนต์ต่อไปนั้จะถูกใช้

- ก) 1,5-ไดฟีนิลคาร์เบไซด์, ชั้นคุณภาพรีเอเจนต์ สำรหรับการวิเคราะห์
- ข) สารละลายมาตรฐานโพแทสเซียม ไดโครเมต $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (ที่มี Cr ทั้งหมด 400 mg/kg) : ในภษณะแก้ว ละลาย $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (ชั้นคุณภาพรีเอเจนต์สำรหรับการวิเคราะห์) 0.113 g ในน้ำ (ข้อ ข.3.ข) และทำให้เจือจางด้วยน้ำ (ข้อ ข.3.ข) เพื่อให้ได้มวลทั้งหมด 100 g ปิดจุกหรือฝาให้แน่น อายุการเก็บของสารละลายนี้ประมาณ 1 ปี
- ค) สารละลายมาตรฐาน $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (ที่มี Cr ทั้งหมด 1 mg/kg) : ซ่งสารละลายจากขั้นตอน ข 0.25 g ลงในภษณะแก้ว และทำให้เจือจางด้วยน้ำ (ข้อ ข.3.ข) เพื่อให้ได้มวลทั้งหมด 100 g ปิดจุกหรือฝาให้แน่น สารละลายนี้ต้องใช้อยู่ภายใน 24 h หลังการเตรียม
- ง) อะซีโตน, ชั้นคุณภาพรีเอเจนต์สำรหรับการวิเคราะห์

- จ) เอทานอล C_2H_5OH (96 % (v/v)), ^๖ชั้นคุณภาพรีเอเจนต์สำหรับการวิเคราะห์
- ฉ) สารละลายกรดออร์โทฟอสฟอริก H_3PO_4 (75 % (m/m)), ^๖ชั้นคุณภาพรีเอเจนต์สำหรับการวิเคราะห์
- ช) น้ำ : ^๖ชั้นคุณภาพ 1 ที่ระบุใน ISO 3696 ซึ่งปราศจากการแทรกสอด

๖.4 การเตรียมตัวอย่าง

ก่อนทดสอบ พื้นผิวตัวอย่างดังกล่าวต้องปราศจากสิ่งเจือปน ไขมันมือ และรอยเปื้อนทั้งหมด ถ้าพื้นผิวดังกล่าวถูกเคลือบด้วยน้ำมันบางๆ ให้กำจัดออกก่อนที่จะทดสอบ โดยการใช้กระดาษเช็ดสำหรับห้องปฏิบัติการที่นุ่มและสะอาด ที่ให้เปียกด้วยตัวทำละลายที่เหมาะสม หรือโดยการล้างพื้นผิวดังกล่าวด้วยตัวทำละลายที่เหมาะสมที่อุณหภูมิห้อง (ไม่เกิน 35 °C) ตัวอย่างดังกล่าวต้องไม่ถูกทำให้แห้งโดยวิธีเร่งที่อุณหภูมิเกิน 35 °C ต้องไม่กระทำการในสารละลายแอลคาไลน์เนื่องจากสารเคลือบป้องกันการกัดกร่อนจะถูกทำให้เสียหายด้วยสารแอลคาไลน์

ถ้ามีสารเคลือบพอลิเมอร์บนพื้นผิวตัวอย่าง ขัดด้วยกระดาษทรายละเอียดเบาๆ เช่น กระดาษเจีย SiC ที่มีขนาดกริต 800 เพื่อขัดชั้นพอลิเมอร์ออก แต่ต้องไม่ทำให้สารเคลือบป้องกันการกัดกร่อนบนตัวอย่างหลุดออกมา วิธีอื่นๆ สำหรับขัดสารเคลือบออกอาจนำมาใช้ได้ ถ้าพิสูจน์ได้ว่ามีประสิทธิผลเทียบเท่าหรือมากกว่า

๖.5 ขั้นตอนดำเนินการทดสอบ

๖.5.1 ขั้นตอนดำเนินการทดสอบแบบจุด (spot-test)

สำหรับขั้นตอนดำเนินการทดสอบแบบจุด ให้ทำตามขั้นตอนต่อไปนี้

- ก) ละลาย 1,5-ไดฟิไนลคาร์เบไซด์ (ข้อ ๖.3.ก) 0.4 g ในสารผสมของอะซีโตน (ข้อ ๖.3.ง) 20 ml และเอทานอล (96 % (v/v), ข้อ ๖.3.จ) 20 ml หลังจากการละลาย ให้เติมสารละลายกรดออร์โทฟอสฟอริก (ข้อ ๖.3.ฉ) 75 % (m/m) 20 ml และ น้ำ (ข้อ ๖.3.ช) 20 ml เตรียมสารละลายนี้ก่อนการใช้ไม่เกิน 8 h
- ข) สำหรับตัวอย่างโลหะที่เป็นแผ่น หยดสารละลายทดสอบ (ที่เตรียมในข้อ ๖.5.1.ก) 1 ถึง 5 หยด ลงบนพื้นผิวตัวอย่าง ถ้ามี Cr (VI) อยู่ สีแดงถึงสีม่วงจะปรากฏภายในไม่กี่นาที ผลการทดสอบถูกพิจารณาเป็นบวก ถ้าไม่เป็นตามนี้ผลการทดสอบถูกพิจารณาเป็นลบ ผลการทดสอบที่เป็นบวกหรือการเปลี่ยนสีสามารถยืนยันได้โดยขั้นตอนดำเนินการต่อไปนี้ที่อธิบายไว้ในข้อย่อยที่ 4 และข้อย่อยที่ 5 ของข้อ ๖.5.1.ง ไม่ต้องสนใจสีใดๆที่ปรากฏหลังจากเวลานั้น ตัวอย่างเช่น เมื่อแห้ง
- สำหรับตัวอย่างอุปกรณ์หนีวยึด (fastener) ตัวอย่างเช่น หมุดเกลียวเล็ก ให้วางตัวอย่างในภาชนะเล็กๆ เช่น หลอดแก้วทดลอง และเติมสารละลายทดสอบ (ที่เตรียมในข้อ ๖.5.1.ก) 1 ถึง 5 หยดลงในภาชนะดังกล่าว ถ้ามี Cr(VI) อยู่ สีแดงถึงสีม่วงจะปรากฏภายใน 2-3 min การสังเกตสีของสารละลายทดสอบทำได้ง่ายโดยนำตัวอย่างอุปกรณ์หนีวยึดออกจากภาชนะ แล้วนำภาชนะดังกล่าวไปวางบนพื้นหลังสีขาว
- ค) ถ้าผลการทดสอบเป็นบวก ตัวอย่างถูกพิจารณาว่ามี Cr(VI) ในชั้นสารเคลือบ ไม่จำเป็นต้องวิเคราะห์ต่อไปอีก
- ง) ถ้าผลการทดสอบเป็นลบ ให้ดำเนินการตามขั้นตอนต่อไปนี้

- เลือกพื้นที่ที่ยังไม่ได้ทดสอบบนพื้นผิวตัวอย่างของแผ่นโลหะ หรือเลือกตัวอย่างอุปกรณ์หนึ่งชนิดอีกตัวหนึ่งที่เป็นชนิดเดียวกัน จัดเบาๆ ด้วยกระดาษทรายละเอียด เช่น กระดาษเจีย SiC ที่มีขนาดกริต 800 เพื่อขัดพื้นผิวโครเมตที่อาจถูกรีดิวซ์ แต่ต้องไม่ลอกชั้นเคลือบทั้งหมด
 - บนพื้นผิวที่ขัดใหม่ๆ ให้ทำซ้ำข้อ ข.5.ข ถ้าผลการทดสอบเป็นบวก ตัวอย่างถูกพิจารณาว่ามี Cr(VI) ในชั้นสารเคลือบ
 - ถ้าผลการทดสอบเป็นลบอีก ให้ทำซ้ำขั้นตอนแรกของข้อ ข.5.ง ด้วยแรงที่มากกว่าเพื่อขูดลงไปชั้นสารเคลือบให้ลึกกว่าเดิม และทำซ้ำขั้นตอนที่สองของข้อ ข.5.ง ถ้าผลการทดสอบยังคงเป็นลบจนถึงวัสดุฐาน ตัวอย่างถูกพิจารณาว่ามีปริมาณต่ำกว่าขีดจำกัดของการตรวจหาของ Cr(VI) ณ เวลาที่ทดสอบ
 - ถ้าสีที่เกิดขึ้นในระหว่างการทดสอบทำให้ผู้วิเคราะห์ตัดสินใจได้ยาก, ให้หยดสารละลายมาตรฐาน $K_2Cr_2O_7$ 1 หยด (ที่มี Cr 1 mg/kg ซึ่งเตรียมในข้อ ข.3.ค) ลงบนวัสดุฐานที่ไม่เคลือบและขัดใหม่ แล้วผสมกับสารละลายทดสอบ (ที่เตรียมในขั้นตอนดำเนินการข้อ ข.5.1.ก) 1 หยด อีกทางเลือกหนึ่ง คือผสมสารละลายมาตรฐาน $K_2Cr_2O_7$ (Cr 1 mg/kg, ซึ่งเตรียมในข้อ ข.3.ค) กับสารละลายทดสอบ (ที่เตรียมในขั้นตอนดำเนินการข้อ ข.5.1.ก) ในปริมาณที่เท่ากัน ในภาชนะเล็กๆ เช่น หลอดแก้วทดลอง
 - เปรียบเทียบสีที่ได้จากตัวอย่างกับสีที่ได้จากสารละลายมาตรฐาน $K_2Cr_2O_7$ ถ้าสีที่ได้จากตัวอย่างเหมือนกับหรือแดงกว่าสีจากสารละลายมาตรฐาน ผลการทดสอบแบบจุดเป็นบวก ถ้าสีที่ได้มาจากตัวอย่างใส (ไม่มีสี) ผลการทดสอบเป็นลบ ถ้าสีที่ได้มาจากตัวอย่างแดงน้อยกว่าสีจากสารละลายมาตรฐานแต่ไม่ใส ให้ไปที่ข้อ ข.5.2
 - ผลการทดสอบแบบจุดที่เป็นบวกแสดงว่ามี Cr(VI) ในสารเคลือบ ความเข้มข้นของ Cr(VI) ที่ถูกตรวจหาในสารละลายการทดสอบแบบจุดเท่ากับหรือมากกว่า 1 mg/kg อย่างไรก็ตามต้องไม่แปลผลว่าเป็นความเข้มข้นของ Cr(VI) ในชั้นเคลือบของตัวอย่าง และต้องไม่ใช่เป็น MDL สำหรับการทดสอบเชิงคุณภาพนี้
- จ) สำหรับจุดประสงค์การเปรียบเทียบ ให้ทดสอบวัสดุฐานของตัวอย่างในทำนองเดียวกัน วัสดุฐานของตัวอย่างสามารถได้มาโดยการนำชั้นเคลือบทั้งหมดออกจากพื้นผิวตัวอย่าง ตัวอย่างเช่น การขัดด้วยกระดาษทรายหรืออูด้วยตะไบ หรือโดยเอาชั้นเคลือบออกด้วยสารละลายกรด
- ฉ) เมื่อการทดสอบแบบจุดแสดงผลเป็นลบ หรือผู้วิเคราะห์ไม่แน่ใจเกี่ยวกับผลการทดสอบแบบจุดที่ได้มา ต้องใช้ขั้นตอนดำเนินการสกัดด้วยน้ำเดือดในข้อ ข.5.2 เพื่อทดสอบผลการทดสอบ

ข.5.2 ขั้นตอนดำเนินการสกัดด้วยน้ำเดือด

- ก) สารละลายทดสอบที่เตรียมในข้อ ข.5.1.ก สามารถใช้โดยตรงในขั้นตอนดำเนินการนี้ สารละลายทดสอบทางเลือกที่มีอายุการเก็บนานกว่ายังสามารถใช้ในขั้นตอนดำเนินการนี้ เตรียมสารละลายทางเลือกลงต่อไปนี้ ละลาย ไดฟีนิลคาร์เบไซด์ (ข้อ ข.3.ก) 0.5 g ในอะซิโตน (ข้อ ข.3.ง) 50 ml ทำให้เจือจางซ้ำๆ ด้วยน้ำ (ข้อ ข.3.ข) 50 ml (การผสมเร็วอาจส่งผลในการตกตะกอนของไดฟีนิลคาร์เบไซด์) พร้อมทั้งกวนสารละลาย

ไปด้วยเพื่อให้เกิดความเสถียรสูงสุด ให้เก็บสารละลายทดสอบนี้ไว้ในขวดแก้วสีอำพันในเครื่องทำความเย็น และทิ้งเมื่อสารละลายเปลี่ยนสี

- ข) ตัวอย่างที่ถูกทดสอบต้องมีพื้นที่ผิว $50 \text{ cm}^2 \pm 5 \text{ cm}^2$ สำหรับชิ้นส่วนเล็กๆ เช่น อุปกรณ์เหนียวยึด หรือตัวอย่างที่มีรูปร่างพื้นผิวไม่แน่นอน ให้ใช้จำนวนตัวอย่างที่เหมาะสมที่จะได้มาซึ่งพื้นที่ผิวทั้งหมดที่ต้องการ $50 \text{ cm}^2 \pm 5 \text{ cm}^2$

หมายเหตุ 1 สำหรับตัวอย่างที่มีรูปร่างซับซ้อน สามารถคาดคะเนพื้นที่ผิวตามข้อกำหนดคุณลักษณะของการผลิต ถ้าหาได้ หรือโดยใช่มิติและรูปร่าง ตัวอย่างเช่น หมุดเกลียวหัวจม อาจถูกพิจารณาเป็นทรงกระบอกโลหะอันหนึ่ง(ตัวหมุดเกลียว) ประชิดกับกรวยโลหะอันหนึ่ง(หัวหมุดเกลียว)

พื้นที่ผิวคาดคะเนของตัวหมุดเกลียว

$$S_b = 2\pi R_b H_b + 2\pi (R_b)^2 \quad (\text{ข.1})$$

เมื่อ

S_b คือ พื้นที่ผิวที่ถูกละเลของตัวหมุดเกลียว

R_b คือ รัศมีของตัวหมุดเกลียว

H_b คือ ความสูงของตัวหมุดเกลียว

พื้นที่ผิวคาดคะเนของหัวหมุดเกลียว

$$S_h = \pi (R_c + R_b) H_h + \pi R_c^2 \quad (\text{ข.2})$$

เมื่อ

S_h คือ พื้นที่ผิวที่ถูกละเลของหัวหมุดเกลียว

R_c คือ รัศมีบนสุดของหัวหมุดเกลียว

H_h คือ ความสูงของหัวหมุดเกลียว

พื้นที่ผิวคาดคะเนทั้งหมดของหมุดเกลียว

$$S_t = S_h + S_b - 2\pi (R_b)^2 \quad (\text{ข.3})$$

เมื่อ

S_t คือ พื้นที่ผิวคาดคะเนทั้งหมดของหมุดเกลียว

หมายเหตุ 2 อาจเป็นการยากสำหรับชิ้นส่วนอิเล็กทรอนิกส์เล็กๆบางส่วนของที่ได้พื้นที่ผิวทั้งหมด $50 \text{ cm}^2 \pm 5 \text{ cm}^2$ ในกรณีนั้น อาจลดพื้นผิวดังตัวอย่างทั้งหมดลง และปรับตัวประกอบการเจือจางให้สอดคล้องกัน ควรบันทึกการปรับไว้ในรายงานการวิเคราะห์

- ค) ให้ความร้อนแก่น้ำ (ข้อ ข.3.ข) 50 ml ในบีกเกอร์ที่เหมาะสม (ที่มีขีดบอกปริมาตร) (ข้อ ข.2.ง) จนกระทั่งเดือด และจุ่มตัวอย่างให้จมในบีกเกอร์ (ข้อ ข.2.ง) ปิดบีกเกอร์ (ข้อ ข.2.ง) ด้วยกระจกนาฬิกา (ข้อ ข.2.ง) ละลายเป็นเวลา $10 \text{ min} \pm 0.5 \text{ min}$ ขณะที่น้ำเดือดอย่างต่อเนื่อง นำตัวอย่างออกแล้วทำให้บีกเกอร์ (ข้อ ข.2.ง) และสารละลายที่บรรจุอยู่เย็นลงถึงอุณหภูมิห้อง ถ้าน้ำบางส่วนระเหย ให้เติมน้ำ (ข้อ ข.3.ข) ให้กลับมาเป็น 50 ml ถ้าสารละลายเป็นสีขาวขุ่นหรือตกตะกอน ให้กรองผ่านเยื่อกรอง (ข้อ ข.2.ฉ) สูบีกเกอร์แห้ง (ข้อ ข.2.ง) เติมสารละลายกรดออกโทฟอสฟอริก (ข้อ 8.3.ฉ) 1 ml และผสมให้เข้ากัน เติมสารละลายครั้งหนึ่ง (25 ml โดยประมาณ) ลงในบีกเกอร์แห้ง (ข้อ ข.2.ง) อีกใบหนึ่ง เติมสารละลายทดสอบ (ข้อ ข.5.1.ก หรือ ข้อ ข.5.2.ก) 1 ml ให้แก่บีกเกอร์ใบหนึ่ง (ข้อ ข.2.ง) ใน 2 ใบ ผสมให้เข้ากันแล้วสังเกตสีเทียบกับสารละลายในบีกเกอร์อีกใบ (ข้อ ข.2.ง) ซึ่งเป็นแบล็ก สีแดงแสดงถึงการมี Cr(VI)

- ง) ถ้าสีที่เกิดขึ้นในระหว่างการทดสอบทำให้ผู้วิเคราะห์ตัดสินใจได้ยาก ให้ถ่ายสารละลายส่วนหนึ่งไปสู่เซลล์ แอ็บซอร์บชัน (absorption cell) 1 cm (ข้อ ข.2.ค) หลังจากทำปฏิกิริยา 2 min ให้วัดแอ็บซอร์เบ้นซ์ที่ 540 nm เทียบกับ แบล็กด้วยเครื่องวัดสี (ข้อ ข.2.ค) วัดซ้ำ 3 ครั้ง แล้วใช้ค่าเฉลี่ยเป็นแอ็บซอร์เบ้นซ์สุดท้ายของ ตัวอย่าง
- จ) เจือจางสารละลายมาตรฐาน $K_2Cr_2O_7$ (ที่มี Cr 1 mg/kg ที่ถูกเตรียมในข้อ ข.3.ค) 1 ml ด้วยน้ำ (ข้อ ข.3.ข) ให้มี ปริมาตรเป็น 50 ml เติมน้ำสารละลายกรดออกโทฟอสฟอริก (ข้อ ข.3.ง) 1 ml แล้วผสมให้เข้ากัน เติมน้ำสารละลาย ทดสอบ (ข้อ ข.5.1.ก หรือข้อ ข.5.2.ก) 2 ml ผสมให้เข้ากัน และวัดแอ็บซอร์เบ้นซ์ซ้ำ 3 ครั้งดังข้างต้นใช้ ค่าเฉลี่ยของการวัด 3 ครั้งเป็นแอ็บซอร์เบ้นซ์สุดท้ายของสารละลายมาตรฐาน
- ฉ) ถ้าค่าแอ็บซอร์เบ้นซ์ที่ได้มาในข้อ ข.5.2.ง เท่ากับหรือมากกว่าค่าที่ได้มาในข้อ ข.5.2.จ ตัวอย่างถูกพิจารณา เป็นบวกสำหรับ Cr(VI) ถ้าไม่เป็นตามนี้ ผลการทดสอบถือว่าเป็นลบ
- ช) ผลทดสอบการสกัดด้วยน้ำเดือดที่เป็นบวกแสดงการมี Cr(VI) ความเข้มข้นของ Cr(VI) ที่ตรวจหาได้ใน สารละลายสกัดด้วยน้ำเดือดเท่ากับหรือมากกว่า 0.02 mg/kg เมื่อใช้พื้นที่ผิวตัวอย่างเท่ากับ 50 cm² อย่างไรก็ตาม ต้องไม่แปลผลว่าเป็นความเข้มข้นของ Cr(VI) ในชั้นเคลือบของตัวอย่าง และต้องไม่ใช่เป็น MDL สำหรับการทดสอบเชิงคุณภาพนี้

ข.6 การประเมินค่าของวิธี

หลักการของวิธีนี้ถูกประเมินค่าและสนับสนุนโดยการศึกษาระหว่างห้องปฏิบัติการระดับนานาชาติ (IIS) 2 ชุด ที่ จัดโดย IEC TC 111 WG 3 การศึกษาดังกล่าวให้ความสำคัญไปที่การตรวจหาการมี Cr(VI) ในสารเคลือบ ป้องกันการกัดกร่อนบนตัวอย่างโลหะ ห้องปฏิบัติการระหว่างประเทศ 14 แห่งมีส่วนร่วมในการศึกษาชุดแรก และ 12 แห่งในการศึกษาชุดที่สอง

สารละลายมาตรฐานเปรียบเทียบ Cr(VI) ในวิธีนี้ กล่าวคือ ค่า 0.5 mg/kg สำหรับขั้นตอนดำเนินการทดสอบแบบ จุด และค่า 0.02 mg/kg สำหรับขั้นตอนดำเนินการสกัดด้วยน้ำเดือด ถูกกำหนดจากผล IIS 2 ชุด สารละลาย มาตรฐานเปรียบเทียบที่มีความแตกต่างยังสามารถพบอยู่ในวิธีมาตรฐานที่เกี่ยวข้องกับ Cr(VI) อื่นๆ ตัวอย่างเช่น EN 15205:2006^[49] ซึ่งค่าขีดเริ่ม (threshold) 0.1 µg/cm² ถูกนำมาใช้เป็นค่าเปรียบเทียบเชิงคุณภาพ เพื่อแสดงว่า ตัวอย่างมี Cr(VI) ซึ่งค่าขีดเริ่มนี้ไม่ถูกประเมินค่าภายใต้ขอบข่ายของวิธีนี้ ให้สังเกตว่าหน่วยที่แตกต่างกันนั้นถูก ใช้ในวิธีที่ต่างกันด้วย

ภาคผนวก ก.

(ข้อแนะนำ)

การตรวจหาโครเมียมเฮกซะเวเลนซ์ (Cr(VI)) ในพอลิเมอร์และอิเล็กทรอนิกส์โดยวิธีวัดสี

ก.1 ภาพรวม

วิธีนี้บรรยายขั้นตอนดำเนินการวัดปริมาณโครเมียมเฮกซะเวเลนซ์ Cr(VI) ในตัวอย่างพอลิเมอร์และส่วนประกอบอิเล็กทรอนิกส์ วิธีนี้ใช้ขั้นตอนดำเนินการย่อยด้วยแอลคาไลน์เพื่อสกัด Cr(VI) จากตัวอย่างการศึกษาได้แสดงให้เห็นว่าสารละลายแอลคาไลน์มีประสิทธิผลมากกว่าสารละลายกรดในการสกัด Cr(VI) จากตัวอย่างละลายน้ำได้และละลายน้ำไม่ได้ ในสารละลายการสกัดด้วยแอลคาไลน์ การรีดิวซ์จาก Cr(VI) ไปเป็น Cr(III) หรือออกซิเดชันจาก Cr(III) ไปเป็น Cr(VI) เกิดขึ้นได้น้อยมาก

สารละลายการสกัดด้วยแอลคาไลน์คือสารผสมของ 0.28 mol/l Na_2CO_3 กับ 0.5 mol/l NaOH ตัวอย่างเป้าหมายถูกย่อยในสารละลายที่ 90 °C ถึง 95 °C เป็นเวลา 3 h ความเข้มข้น Cr(VI) ในสารสกัดถูกหาโดยปฏิกิริยาทางเคมีภายใต้ภาวะกรดกับ 1,5-ไดฟีนิลคาร์เบไซด์ Cr(VI) ถูกรีดิวซ์เป็น Cr(III) ในการทำปฏิกิริยากับไดฟีนิลคาร์เบไซด์ซึ่งถูกออกซิไดซ์ไปเป็นไดฟีนิลคาร์บาโซน Cr(III) และไดฟีนิลคาร์บาโซนจะทำปฏิกิริยาต่อไปกลายเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่มีสีม่วงแดง สารละลายของสารประกอบเชิงซ้อนถูกวัดปริมาณโดยเครื่องวัดสี หรือสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ที่ 540 nm

เพื่อหาช่วงการเปลี่ยนแปลงทางเคมีของ Cr(VI) ต้องเก็บตัวอย่างและสารสกัดที่ภาวะโดยรอบที่ความชื้นสัมพัทธ์ 45 % ถึง 75 % และอุณหภูมิ 15 °C ถึง 35 °C ก่อนการวิเคราะห์ เนื่องจากยังไม่สามารถทำความเข้าใจได้อย่างสมบูรณ์เกี่ยวกับความเสถียรของ Cr(VI) ในสารสกัด การวิเคราะห์จึงต้องดำเนินการทันทีที่เป็นไปได้หลังจากการสกัด

การศึกษาระหว่างห้องปฏิบัติการระดับนานาชาติที่จัดขึ้นในระหว่างการพัฒนาของวิธีนี้พบว่าเมทริกซ์ตัวอย่างมีผลกระทบอย่างมากต่อการสกัด Cr(VI) เพราะฉะนั้นความเหมาะสมของวิธีนี้แปรผันและขึ้นอยู่กับเมทริกซ์องค์ประกอบจำเพาะของตัวอย่างภายใต้การทดสอบ ทุกตัวอย่างจะถูกประเมินค่าโดยขั้นตอนดำเนินการสไปก์ เมทริกซ์ที่บรรยายในข้อ ก.4.5.2 เพื่อพิจารณาว่าวิธีใช้ได้กับตัวอย่างเป้าหมายหรือไม่ และผลทดสอบจำเป็นต้องปรับตามอัตราการคืนกลับของสไปก์เมทริกซ์หรือไม่ ผลการศึกษาระหว่างห้องปฏิบัติการแนะนำว่าวิธีนี้เหมาะสมสำหรับชนิดตัวอย่างพอลิเมอร์บางอย่าง รวมถึงพอลิไวนิลคลอไรด์ (PVC) และอะครีโลไนไตรล์บิวทาไดอีนสไตรีน (ABS) แต่ไม่เหมาะสมสำหรับเอทิลีนไวนิลอะซิเตต/พอลิเอทิลีนโคพอลิเมอร์ (EVAC/PE)

วิธีหนึ่งที่เหมาะแก่การวัดปริมาณ Cr ทั้งหมด รวมถึง Cr(VI) ในตัวอย่างพอลิเมอร์และส่วนประกอบอิเล็กทรอนิกส์ ได้แก่ วิธีอินดักทีฟลี คัปเปิล พลาสมา (Inductively Couple Plasma : ICP) คล้ายกับวิธีที่บรรยายในข้อ 8 ถึงข้อ 10 อย่างไรก็ตาม ICP ไม่สามารถตรวจหา Cr(VI) เป็นการหาปริมาณของ Cr ทั้งหมดในทุกรูปแบบทางเคมีในตัวอย่าง

การแทรกสอดที่เป็นไปได้อาจมีสาเหตุจากการรีดิวซ์ของ Cr(VI), ออกซิเดชันของ Cr(III) หรือการแทรกสอดทางสีในการวัดสี พารามิเตอร์แทรกสอดอาจรวมถึง pH, Fe^{2+} , S^{2-} , Mo(VI) เกลือปรอท และอื่นๆ

ตัวอย่างทั้งหมดที่เป็นไปได้ว่าจะมี Cr(VI) และรีเอเจนต์ที่ใช้ในวิธีต้องดำเนินการด้วยความระมัดระวังอย่างเหมาะสม สารละลายหรือวัสดุของเสียที่มี Cr(VI) ต้องกำจัดอย่างเหมาะสม ตัวอย่างเช่น ใช้กรดแอสคอบิกหรือรีดิวซ์เอเจนต์อื่นๆ เพื่อรีดิวซ์ Cr(VI) เป็น Cr(III)

ค.2 เครื่องสำร็จ บริภณท์ และวัสดุ

ค.2.1 เครื่องสำร็จ

ก) เครื่องกรองสุญญากาศ

ข) อุปกรณ์กวนและให้ความร้อนที่สามารถรักษาสารละลายสกัดไว้ที่อุณหภูมิระหว่าง 90 °C และ 95 °C และสามารถกวนได้อย่างต่อเนื่อง แท่งกวนแม่เหล็กที่เคลือบด้วยพอลิเตตระฟลูออโรเอทิลีน (PTFE) สามารถใช้สำหรับตัวอย่างพอลิเมอร์ อย่างไรก็ตามไม่แนะนำให้ใช้สำหรับตัวอย่างที่เป็นแฟร์โรแมกเนติก เช่นที่พบกันโดยทั่วไปในตัวอย่างโลหะและอิเล็กทรอนิกส์ ในกรณีนั้น แนะนำให้ใช้ที่กวนที่มีก้านและใบกวนเป็น PTFE

ค) พีเอชมิเตอร์ (pH meter) ที่ผ่านการสอบเทียบ ซึ่งอ่านช่วง pH ได้จาก 0 ถึง 14 ด้วยความแม่นยำ ± 0.03 หน่วย pH

ง) เครื่องชั่งวิเคราะห์ที่มีความสามารถชั่งได้ละเอียดถึง 0.1 mg

จ) เทอร์มอมิเตอร์, เทอร์มิสเตอร์หรืออุปกรณ์วัดอุณหภูมิอื่นๆที่สามารถวัดได้ถึง 100 °C

ฉ) เครื่องวัดสี : สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (spectrophotometer) สำหรับการใช้ที่ 540 nm ที่ให้ทางเดินแสงเป็น 1 cm หรือยาวกว่า หรือโฟโตมิเตอร์ตัวกรอง (filter photometer) ที่ให้ทางเดินแสงเป็น 1 cm หรือยาวกว่า และมีตัวกรองสีเหลืองแกมเขียวมีความส่งผ่าน (transmittance) สูงสุดใกล้ 540 nm

ช) เครื่องบด ชนิดมือหรือไม่มีการทำงานให้เย็นด้วย LN_2 ที่สามารถบดตัวอย่างพอลิเมอร์และส่วนประกอบอิเล็กทรอนิกส์

ค.2.2 บริภณท์

ก) ภาชนะห้องปฏิบัติการ (labware) : ภาชนะห้องปฏิบัติการที่ใช้ซ้ำได้ทั้งหมด (แก้ว, ควอตซ์, พอลิเอทิลีน, พอลิเตตระฟลูออโรเอทิลีน (PTFE) อื่นๆ) รวมถึงภาชนะใส่ตัวอย่าง ต้องแช่ค้างคืนอยู่ในน้ำยาทำความสะอาดชั้นคุณภาพห้องปฏิบัติการและน้ำ (ข้อ ค.3.ท) ล้างด้วยน้ำ (ข้อ ค.3.ท) และแช่ในกรดผสมเจือจาง ($\text{HNO}_3:\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$ เท่ากับ 1:2:9 โดยปริมาตร) เป็นเวลา 4 h ตามด้วยการล้างด้วยน้ำ (ข้อ ค.3.ท) ขั้นตอนดำเนินการทำความสะอาดทางเลือกอื่นยอมให้ใช้ได้หากสามารถแสดงได้ว่าการทำความสะอาดที่พอเพียงด้วยวิธีวิเคราะห์แบบลังก์

- ข) ขวดแก้ววัดปริมาตรและกระบอกตวงวัดปริมาตรชนิดมีขีดย่อย : เครื่องแก้วชั้น A 1 000 ml และ 100 ml ที่มีฝาปิด หรือสมมูลกับความเที่ยงและความแม่นยำที่ยอมรับได้ บริเวณที่วัดปริมาตรทางเล็ง ตัวอย่างเช่น ตัวทำให้เจือจางอัตโนมัติ ที่มีความเที่ยงและความแม่นยำที่ยอมรับได้ สามารถใช้ได้
- ค) ปิเปตต์ที่ผ่านการสอบเทียบแบ่งชั้นที่มีความเที่ยงและความแม่นยำที่ยอมรับได้
- ง) ภาชนะการย่อย : แก้วโบโรซิลิเกต หรือปิกเกอร์ควอตซ์ที่มีขีดปริมาตรย่อย 250 ml หรือที่สมมูลกัน
- จ) เยื่อกรอง (0.45 μm) นิยมใช้ชนิดที่เป็นเซลลูโลสหรือเยื่อพอลิคาร์บอนเนต
- ฉ) ตัวกรองในกระบอกฉีด (syringe filter cartridge) C18

ค.3 รีเอเจนต์

- ก) กรดไนตริก (HNO_3) : ความหนาแน่น เท่ากับ 1.40 g/ml, 65 % (m/m), ชั้นคุณภาพรีเอเจนต์สำหรับการวิเคราะห์หรือชั้นคุณภาพสเปกโทรสโคปิก เก็บที่ 20 °C ถึง 25 °C ในที่มืด ห้ามใช้ HNO_3 เข้มข้น ถ้ามีสีเหลือง ซึ่งเป็นการชี้บอกของการรีดิวซ์เนื่องจากแสงของ NO_3^- ไปเป็น NO_2 ซึ่งเป็นรีดิวซิงเอเจนต์สำหรับ Cr(VI)
- ข) โซเดียมคาร์บอเนต : Na_2CO_3 (ปราศจากน้ำ), ชั้นคุณภาพรีเอเจนต์สำหรับการวิเคราะห์ เก็บที่ 20 °C ถึง 25 °C ในภาชนะที่ปิดสนิท
- ค) โซเดียมไฮดรอกไซด์ : NaOH , ชั้นคุณภาพรีเอเจนต์สำหรับการวิเคราะห์ เก็บที่ 20 °C ถึง 25 °C ในภาชนะที่ปิดสนิท
- ง) แมกนีเซียมคลอไรด์ : MgCl_2 (ปราศจากน้ำ), ชั้นคุณภาพรีเอเจนต์สำหรับการวิเคราะห์ มวลของ MgCl_2 400 mg เทียบเท่าได้กับ Mg^{2+} 100 mg เก็บที่ 20 °C ถึง 25 °C ในภาชนะที่ปิดสนิท
- จ) ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ : เตรียมสารละลายบัฟเฟอร์ที่ pH 7, ละลาย K_2HPO_4 87.09 g (ชั้นคุณภาพรีเอเจนต์สำหรับการวิเคราะห์) และ KH_2PO_4 68.04 g (ชั้นคุณภาพรีเอเจนต์สำหรับการวิเคราะห์) ในน้ำ (ข้อ ค.3.ท) 700 ml ถ่ายลงในขวดวัดปริมาตร (ข้อ ค.2.2.ก) 1 ลิตร แล้วทำให้เจือจางจนถึงขีดปริมาตร สารละลายที่เตรียมจะมี K_2HPO_4 0.5 mol/l และ KH_2PO_4 0.5 mol/l
- ฉ) ตะกั่วโครเมต : PbCrO_4 , ชั้นคุณภาพรีเอเจนต์สำหรับการวิเคราะห์ เก็บที่ 20 °C ถึง 25 °C ในภาชนะที่ปิดสนิท สารนี้คือเมทริกซ์สไปก์เอเจนต์ในรูปของแข็ง
- ช) สารละลายการย่อย : ละลาย NaOH 20.0 g $\pm$ 0.05 g และ Na_2CO_3 30.0 g $\pm$ 0.05 g ในน้ำ (ข้อ ค.3.ท) ในขวดวัดปริมาตร (ข้อ ค.2.2.ก) 1 ลิตร ทำให้เจือจางถึงขีดปริมาตร เก็บสารละลายในขวดพอลิเอทิลีนที่ปิดสนิทที่ 20 °C ถึง 25 °C และเตรียมใหม่ทุกเดือน ตรวจสอบ pH ของสารละลายการย่อยก่อนใช้ ถ้า pH น้อยกว่า 11.5 ให้ทิ้งสารละลายแล้วเตรียมใหม่

- ข) สารละลายสต็อกโพแทสเซียมไดโครเมต : ละลาย $K_2Cr_2O_7$ ที่แห้ง (ชั้นคุณภาพรีเอเจนต์สำหรับการวิเคราะห์) 141.4 mg ในน้ำ (ข้อ ค.3.ท) และทำให้เจือจางถึง 1 ลิตร ในขวดวัดปริมาตร (ข้อ ค.2.2.ก) (1 ml มี Cr 50 μ g)
- ฅ) สารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไดโครเมต : เจือจางสารละลายสต็อกโพแทสเซียมไดโครเมต 10 ml (ข้อ ค.3.ข) ด้วยน้ำ (ข้อ ค.3.ท) เพื่อให้ได้ 100 ml ในขวดวัดปริมาตร (ข้อ ค.2.2.ก) (1 ml มี Cr 5 μ g)
- ฉ) กรดซัลฟูริก, 10 % (v/v): เจือจาง H_2SO_4 ชั้นคุณภาพรีเอเจนต์กลั่นหรือชั้นคุณภาพสเปกโทรสโคปิก 10 ml ด้วยน้ำ (ข้อ ค.3.ท) ให้ถึง 100 ml ในขวดวัดปริมาตร (ข้อ ค.2.2.ก)
- ง) สารละลายไดฟิโนลคาร์เบไซด์: ละลาย 1.5-ไดฟิโนลคาร์เบไซด์ 250 mg ในอะซีโตน 50 ml (ข้อ ค.3.ฅ) เก็บในขวดสีน้ำตาล ก่อนที่จะใช้ ตรวจสอบการไม่มีสีของสารละลาย ถ้าสารละลายมีสีให้ทิ้งแล้วเตรียมใหม่
- จ) โพแทสเซียมไดโครเมต, สารละลายสไปก์ $K_2Cr_2O_7$ (1 000 mg/l Cr(VI)): ละลาย $K_2Cr_2O_7$ ที่แห้ง 2.829 g (105 °C) ในน้ำ (ข้อ ค.3.ท) ใน ขวดวัดปริมาตร (ข้อ ค.2.2.ก) 1 ลิตร แล้วทำให้เจือจางถึงขีดปริมาตร อีกทางเลือกหนึ่ง สามารถใช้สารละลาย Cr(VI) ที่ได้รับการรับรอง 1 000 mg/l เก็บไว้สำหรับใช้ได้นานถึง 6 เดือน ที่ 20 °C ถึง 25 °C ในภาชนะที่ปิดสนิท
- ฉ) โพแทสเซียมไดโครเมต, สารละลายเมทริกซ์สไปก์ $K_2Cr_2O_7$ (100 mg/l Cr(VI)): เติมสารละลาย Cr(VI) 1 000 mg/l จากสารละลายสไปก์ $K_2Cr_2O_7$ (ข้อ ค.3.จ) 10.0 ml ลงในขวดวัดปริมาตร (ข้อ ค.2.2.ก) 100 ml แล้วทำให้เจือจางถึงขีดปริมาตรด้วยน้ำ (ข้อ ค.3.ท) ผสมให้เข้ากัน
- ท) น้ำ : ชั้นคุณภาพ 1 ที่ระบุใน ISO 3696 ซึ่งปราศจากการแทรกสอด
- ฅ) อะซีโตน, ชั้นคุณภาพรีเอเจนต์สำหรับการวิเคราะห์

ค.4 การเตรียมตัวอย่าง

ต้องรวบรวมและเก็บตัวอย่างโดยใช้อุปกรณ์และภาชนะที่ไม่มีเหล็กกล้าไร้สนิม

ก่อนการย่อย ตัวอย่างพอลิเมอร์และส่วนประกอบอิเล็กทรอนิกส์จะถูกบดให้เป็นผงละเอียด (ข้อ ค.2.1.ข) และผ่านตะแกรง 250 μ m (เช่นตะแกรงมาตรฐาน ASTM # 60) ได้ 100 %

ค.5 ขั้นตอนดำเนินการทดสอบ

ค.5.1 การสกัด

ก) ชั่งตัวอย่าง 2.5 g อย่างถูกต้อง ใส่ตัวอย่างในภาชนะการย่อยที่สะอาด (ข้อ ค.2.2.ง)

หมายเหตุ 1 ปริมาณตัวอย่างทางเลือกอาจถูกใช้สำหรับตัวอย่างที่มีความเข้มข้น Cr(VI) ที่เป็นไปได้ต่ำมากหรือสูงมาก

ข) เพื่อที่จะทดสอบการคืนกลับในทุกเมทริกซ์ ชั่งตัวอย่างที่สองอย่างถูกต้อง 2.5 g (หรือปริมาณที่ถูกเลือกอื่นๆ ของตัวอย่าง) และใส่ในภาชนะการย่อย (ข้อ ค.2.2.ง) ที่สะอาดใบที่สอง เลือกสารละลายสไปก์ (ข้อ ค.3.จ หรือ ข้อ ค.3.ฉ) แล้ว เติมสารลงในตัวอย่างโดยตรง

มอก.2388-2556

ค) เติมสารละลายการย่อย (ข้อ ค.3.ข) 50 ml ลงในตัวอย่างแต่ละตัว โดยใช้กระบอกตวงที่มีขีดบอกปริมาตร (ข้อ ค.2.2.ก)

ง) เติม MgCl_2 400 mg ที่ละลายในฟอสเฟตบัฟเฟอร์ 1.0 mol/l (ข้อ ค.3.จ) 0.5 ml ลงในตัวอย่างแต่ละตัว อีกทางเลือกหนึ่งคือเติม MgCl_2 ลงในสารละลาย ถ้าเทคนิคการวิเคราะห์ที่ใช้สามารถแก้ไขการเกิดออกซิเดชัน/รีดักชันของโครเมียมเนื่องจากวิธีทดสอบที่เป็นไปได้

หมายเหตุ 2 สำหรับตัวอย่างพอลิเมอร์ซึ่ง “ลอย” บนพื้นผิวของสารละลายการย่อย ในขั้นตอนนี้อาจเติมตัวทำให้เปียก (ตัวอย่างเช่น “TritonX”) 1 หรือ 2 หยด เพื่อเพิ่มความเปียกให้แก่ตัวอย่างในระหว่างการย่อย ปิศาจของการย่อยทั้งหมดด้วยกระจกนาฬิกาหรือฝาครอบพลาสติก

จ) ทำตัวอย่างให้ร้อนถึง 90 °C ถึง 95 °C พร้อมกวนอย่างต่อเนื่อง (ข้อ ค.2.1.ข) ต่อมารักษาดตัวอย่างไว้ที่ 90 °C ถึง 95 °C เป็นเวลาอย่างน้อย 3 h พร้อมกวนตลอดเวลาอย่างสม่ำเสมอ หลังจาก 3 h ทำให้เย็นลงถึงอุณหภูมิห้องโดยกวนอย่างต่อเนื่อง

ฉ) กรองผ่านเยื่อกรอง 0.45 μm (ข้อ ค.2.2.จ) สะภาชนะการย่อย (ข้อ ค.2.2.ง) ด้วยน้ำ (ข้อ ค.3.ท) 3 ครั้ง เติมสารละลายที่ได้ผ่านตัวกรอง (ข้อ ค.2.2.จ) ถ้าการใช้เยื่อกรอง 0.45 μm ทำให้ตัวกรองเกิดการอุดตัน อาจใช้กระดาษกรองขนาดใหญ่เพื่อกรองตัวอย่างก่อน

ช) สะข้างในของขวดแก้วกรองและแผ่นกรอง (ข้อ ค.2.2.จ) ด้วยน้ำ (ข้อ ค.3.ท) ถ่ายสิ่งที่กรองได้และสารละลายชะลงในภาชนะที่สะอาด 250 ml (ข้อ ค.2.2.ก) เก็บของแข็งที่ค้างบนตัวกรอง (ข้อ ค.2.2.จ) ไว้สำหรับความเป็นไปได้ในการใช้ประเมินการคืนกลับของเมทริกซ์สไปก์ของ Cr(VI) ที่ได้ค่าต่ำ เก็บของแข็งที่กรองได้ไว้ที่ $4^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$

ซ) ด้วยการกวนตลอดเวลาพร้อมกับการเฝ้าระวังค่า pH ปรับ pH ของสารละลายให้ได้ 7.5 ± 0.5 โดยหยด HNO_3 (ข้อ ค.3.ก) ลงในภาชนะ 250 ml (ข้อ ค.2.2.ก) ถอดอุปกรณ์กวน (ข้อ ค.2.1.ข) และชะ รวบรวมสารละลายที่ชะในบีกเกอร์ (ข้อ ค.2.2.ก) ถ่ายสารละลายลงในขวดวัดปริมาตร (ข้อ ค.2.2.ก) 100 ml แล้วเติมให้ถึงขีดปริมาตรด้วยน้ำ (ข้อ ค.3.ท) ผสมให้เข้ากัน สารที่ถูกย่อย (digestate) พร้อมสำหรับการวิเคราะห์

ค.5.2 การพัฒนาสี และการวัด

ก) ถ่ายสารที่ถูกย่อย (digestate) ที่จะทดสอบ 95 ml ลงในภาชนะ 100 ml ที่สะอาด (ข้อ ค.2.2.ก) เติมสารละลาย H_2SO_4 (ข้อ ค.3.ญ) อย่างช้าๆลงในภาชนะ และปรับ pH ของสารละลายให้ได้ 2.0 ± 0.5 ถ้าสารละลายใสให้ดำเนินการต่อไปตามข้อ ค.5.2.ง ถ้าสารละลายขุ่น มีตะกอนเกิดขึ้น (เต็มไปด้วยตะกอน คล้ายแผ่นบาง และไม่ตกผลึก) หรือมีสี ให้ดำเนินการต่อไปตามข้อ ค.5.2.ข

ข) ถ้าสารละลายขุ่นหรือเป็นตะกอน ให้กรองตัวอย่างผ่านเยื่อกรอง 0.45 μm (ข้อ ค.2.2.จ) หรือกระดาษกรองอัตราช้า ถ้ามีสีเกิดขึ้นในสารละลายตัวอย่าง กรองสารละลายด้วยตัวกรองในกระบอกชนิดยา C18 (ข้อ ค.2.2.ฉ) ก่อนการเติมสารละลายไดฟีนิลคาร์เบไซด์ (ข้อ ค.3.ฎ) ถ้าสารที่ถูกย่อย (digestate) ใส หลังจากขั้นตอนกรอง

ใดขั้นตอนหนึ่ง ให้ดำเนินการต่อไปถึงข้อ ค.5.2.ง ถ้าสารที่ถูกย่อย (digestate) มีสีหรือขุ่น หลังขั้นตอนกรองใดขั้นตอนหนึ่ง ให้ดำเนินการต่อไปถึงข้อ ค.5.2.ค

- ค) เทสารที่ถูกย่อย (digestate) ที่ขุ่นแต่ละสารลงในขวดแก้ววัดปริมาตร (ข้อ ค.2.2.ก) 100 ml แล้วเติมน้ำ (ข้อ ค.3.๓) ให้ถึงขีดปริมาตร กลับหัวขึ้นลงหลายครั้งเพื่อผสมให้เข้ากัน เอาสารออกจากขวดแก้ว 5 ml โดยประมาณ และบันทึกความดูดกลืนที่อ่านหลังจากปรับศูนย์ของการตรวจวัดด้วยเครื่องอัลตราไวโอเลต (ข้อ ค.2.1.ฉ) โดยใช้สารมาตรฐาน 0.0 $\mu\text{g/ml}$ เติมน้ำละลายไดฟีนิลคาร์เบไซด์ 2.0 ml (ข้อ ค.3.๓) ลงในสารละลายการย่อยที่ขุ่นแต่ละตัว ผสม แล้วปรับปริมาตรตัวอย่างเป็น 100 ml ด้วยน้ำ (ข้อ ค.3.๓) กลับหัวขึ้นลงหลายครั้งเพื่อผสมให้เข้ากัน และปล่อยตั้งขึ้น 5 min ถึง 10 min เพื่อให้มีการพัฒนาสีเต็มที่ ดำเนินการต่อไปถึงข้อ ค.5.2.ง
- ง) เทปริมาณสารที่อยู่ในภาชนะลงในขวดแก้ววัดปริมาตร (ข้อ ค.2.2.ก) 100 ml เติมน้ำละลายไดฟีนิลคาร์เบไซด์ (ข้อ ค.3.๓) 2.0 ml และปรับปริมาตรตัวอย่างเป็น 100 ml ด้วยน้ำ (ข้อ ค.3.๓) กลับหัวขึ้นลงหลายครั้งเพื่อผสมให้เข้ากัน และปล่อยตั้งขึ้น 5 min ถึง 10 min เพื่อให้มีการพัฒนาสีเต็มที่
- จ) เทส่วนที่เหมาะสมของสารละลาย ลงในเซลล์การดูดกลืน 1 cm แล้ววัดความดูดกลืนที่ 540 nm ด้วยเครื่องเทียบสี (ข้อ ค.2.1.ฉ)
- ฉ) แก้วความดูดกลืนที่อ่านได้ของตัวอย่างโดยลบความดูดกลืนของแบล็กที่ทำผ่านขั้นตอนดำเนินการการพัฒนาสี สำหรับสารละลายที่กรองได้ในข้อ ค.5.2.ข ให้แก้วความดูดกลืนโดยลบความดูดกลืนที่อ่านได้จากขั้นตอน ค.5.2.ค
- ช) จากความดูดกลืนที่แก้ค่าแล้ว ให้หาความเข้มข้นของ Cr(VI) ที่มีโดยอ้างอิงเส้นการสอบเทียบ

ค.5.3 การเตรียมเส้นการสอบเทียบ

- ก) ใช้ปิเปตต์ดูดสารละลายมาตรฐาน Cr(VI) (ข้อ ค.3.ฉ) ในปริมาตรที่วัดได้ลงในขวดแก้ววัดปริมาตร (ข้อ ค.2.2.ก) 10 ml เพื่อสร้างความเข้มข้นที่มีพิสัย Cr(VI) จาก 0.1 mg/l ถึง 5.0 mg/l ทำให้เจือจางจนได้ปริมาตร เตรียมสารละลายแบล็กและสารละลายมาตรฐานอย่างน้อย 3 สารละลาย

หมายเหตุ พิสัยความเข้มข้นทางเลือกของสารละลายมาตรฐานอาจถูกใช้ ถ้าความเข้มข้น Cr(VI) ในสารละลายตัวอย่างอยู่นอกเส้นการสอบเทียบที่เป็นต้นแบบ สารละลายตัวอย่างอาจถูกทำให้เจือจางลงถ้ามีความเข้มข้นมากกว่าสารละลายแคลิเบรนต์ที่สูงที่สุดด้วย

- ข) พัฒนาสีของสารละลายมาตรฐานเช่นเดียวกับตัวอย่างที่ใช้ขั้นตอนดำเนินการในข้อ ค.5.2
- ค) เทส่วนสารละลายที่เหมาะสมลงในเซลล์การดูดกลืน 1 cm แล้ววัดความดูดกลืนที่ 540 nm โดยใช้เครื่องเทียบสี (ข้อ ค.2.1.ฉ)
- ง) แก้วความดูดกลืนที่อ่านได้โดยลบความดูดกลืนของแบล็กที่ทำผ่านขั้นตอนดำเนินการการพัฒนาสี

มอก.2388-2556

จ) สร้างเส้นการสอบเทียบโดยพล็อตค่าความดูดกลืนที่แก้ค่าแล้วเปรียบเทียบกับความเข้มข้นของ Cr(VI) สามารถใช้ การถดถอยเชิงเส้นหรือกำลังสอง (quadratic) ในการสร้างเส้นการสอบเทียบ ค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (R^2) ของเส้นต้องมากกว่า 0.99 มิฉะนั้นต้องสร้างเส้นการสอบเทียบใหม่

ค.5.4 การคำนวณของผลการวิเคราะห์

ก) ความเข้มข้นของ Cr(VI) ($\mu\text{g/g}$) ในตัวอย่างทั้งหมด

$$C = \frac{A \times D \times F}{S} \quad (\text{ค.1})$$

โดยที่

C คือ ความเข้มข้นของ Cr(VI) เป็น $\mu\text{g/g}$

A คือ ความเข้มข้นที่สังเกตในสารที่ถูกย่อย (digestate) เป็น $\mu\text{g/ml}$

D คือ ตัวประกอบการเจือจาง

F คือ ปริมาตรสุดท้ายของสารที่ถูกย่อย (digestate) เป็น ml

S คือ มวลตัวอย่างเริ่มต้น เป็น g

ข) ความแตกต่างเปอร์เซ็นต์สัมพัทธ์

$$R = \frac{|S - D|}{0.5 \times (S + D)} \times 100 \quad (\text{ค.2})$$

เมื่อ

R คือ ความแตกต่างเปอร์เซ็นต์สัมพัทธ์ เป็น %

S คือ ความเข้มข้น Cr(VI) ในตัวอย่างที่สังเกตในการทดสอบเริ่มต้น เป็น $\mu\text{g/g}$

D คือ ความเข้มข้น Cr(VI) ในตัวอย่างที่สังเกตในการทดสอบซ้ำ เป็น $\mu\text{g/g}$

หมายเหตุ 1 การคำนวณซึ่งคล้ายที่แสดงรายการใน (ข้อ ค.4.4.ก) ยังสามารถใช้เพื่อให้ได้มาซึ่งความเข้มข้น Cr(VI) ในการทดสอบ เริ่มต้น และการทดสอบซ้ำ

ค) การคืนกลับสไปก์

$$SR = \frac{SS - US}{SA} \times 100 \quad (\text{ค.3})$$

เมื่อ

SR คือ การคืนกลับสไปก์ เป็น %

SS คือ ความเข้มข้น Cr(VI) ในตัวอย่างสไปก์ เป็น $\mu\text{g/g}$

US คือ ความเข้มข้น Cr(VI) ในตัวอย่างไม่สไปก์ เป็น $\mu\text{g/g}$

SA คือ ความเข้มข้น Cr(VI) ที่ใช้ในสารละลายสไปก์ เป็น $\mu\text{g/g}$

หมายเหตุ 2 การคำนวณซึ่งคล้ายที่แสดงรายการใน (ข้อ ค.5.4.ก) ยังสามารถใช้เพื่อให้ได้มาซึ่งความเข้มข้น Cr(VI) ในตัวอย่างสไปก์และไม่สไปก์

ค.5.5 การควบคุมคุณภาพ

ก.5.5.1 วิธีทั่วไป

ตัวอย่างต้องวิเคราะห์อยู่ในชุดซึ่งไม่มากกว่า 20 ตัวอย่าง นับตัวอย่างทั้งหมด, แบล็ก, การทดสอบซ้ำและการทดสอบสไปท์คืนกลับ ต้องเตรียมแบล็กอย่างน้อยหนึ่งแบล็กต่อชุดและวิเคราะห์เพื่อทดสอบการปนเปื้อนและเมมโมรีเอฟเฟกต์ (memory effect) ในทุกชุด อย่างน้อยหนึ่งตัวอย่างต้องถูกเตรียมเพื่อการทำซ้ำ ผลทดสอบสำหรับตัวอย่างทำซ้ำต้องมีความแตกต่างสัมพัทธ์ ไม่เกิน 20 % หรือชุดตัวอย่างต้องถูกวิเคราะห์ใหม่ ตัวอย่างควบคุมของห้องปฏิบัติการต้องถูกวิเคราะห์ที่ความถี่หนึ่งครั้งต่อชุด ตัวอย่างควบคุมเป็นอย่างใดอย่างหนึ่งดังต่อไปนี้

- ก) ใช้สารละลายเมทริกซ์สไปท์ (ข้อ ก.3.ฐ) สไปท์สารละลายการย่อย (ที่เตรียมในข้อ ก.3.ช) 50 ml จากวัสดุตัวอย่างหนึ่ง หรือ
- ข) ใช้เมทริกซ์สไปท์เอเจนต์แข็ง $PbCrO_4$ (ข้อ ก.3.ฉ) สไปท์ออกเป็น 50 ml ของสารละลายการย่อย (ที่เตรียมในข้อ ก.3.ช) การคืนกลับที่ยอมรับได้จะอยู่ในพิสัย 80 % ถึง 120 % หรือต้องวิเคราะห์ชุดตัวอย่างอีกครั้ง

ก.5.5.2 วิธีแก้ไขการคืนกลับเมทริกซ์สไปท์

เพราะว่าวิธีทดสอบนี้เกี่ยวข้องกับผลกระทบเมทริกซ์ค่อนข้างมาก จึงจำเป็นที่จะแสดงการคืนกลับเมทริกซ์สไปท์สำหรับทุกตัวอย่างที่มีแหล่งกำเนิดหนึ่งเดียว แหล่งกำเนิดหนึ่งเดียรรวมถึงสถานการณ์ใดๆต่อไปนี้ ลูกค้าแตกต่าง (ถึงแม้ว่าเป็นพอลิเมอร์เดียวกันกับตัวอย่างก่อน) รุ่นการผลิตแตกต่าง (ถึงแม้ว่าเป็นพอลิเมอร์เดียวกันกับตัวอย่างก่อน) พอลิเมอร์แตกต่าง สารเติมแต่งแตกต่าง (ถึงแม้ว่าเป็นพอลิเมอร์เดียวกันกับตัวอย่างก่อน) และกรณีอื่นๆทั้งหมดของการเปลี่ยนแปลงในแหล่งกำเนิดตัวอย่าง การทดสอบการคืนกลับเมทริกซ์สไปท์เริ่มต้นด้วยการสไปท์ตัวอย่างก่อนการย่อย ทำการสไปท์ผ่านการย่อย และการพัฒนาสี

- ก) ตัวอย่างเมทริกซ์สไปท์ที่มีการย่อยก่อนต้องถูกวิเคราะห์สำหรับตัวอย่างแต่ละตัว เลือกสิ่งหนึ่งสิ่งใดต่อไปนี้
 - สไปท์ตัวอย่างด้วยสารละลายเมทริกซ์สไปท์ (ข้อ ก.3.ฐ) 1.0 ml หรือสไปท์ที่ความเข้มข้น 2 เท่าของความเข้มข้นของตัวอย่างแล้วแต่ค่าใดจะมากกว่า
 - สไปท์ตัวอย่างโดยการชั่ง $PbCrO_4$ (ข้อ ก.3.ฉ) หรือ $PbCrO_4$ ให้มีความถูกต้องอย่างน้อย 1.0 mg โดยพอเพียงที่จะมีความเข้มข้นของตัวอย่างเป็น 2 เท่า แล้วแต่ค่าใดจะมากกว่า

ข) นำตัวอย่างที่สไปท์แล้วไปผ่านการย่อย และขั้นตอนดำเนินการวัดเทียบสี โดยเริ่มด้วยข้อ ก.4.1

- ค) พิสัยการยอมรับสำหรับการคืนกลับเมทริกซ์สไปท์ต้องเป็น 10 % ถึง 125 % มิฉะนั้นต้องวิเคราะห์ตัวอย่างอีกครั้ง ในกรณีการคืนกลับน้อยกว่า 10 % เติมปริมาณสารละลายเมทริกซ์สไปท์เป็น 2 เท่าในการวิเคราะห์อีกครั้ง ในกรณีการคืนกลับมากกว่า 125 % ทำซ้ำการวิเคราะห์ด้วยปริมาณเดียวกันของสารละลายสไปท์ในการวิเคราะห์อีกครั้ง ถ้าการคืนกลับจากการวิเคราะห์ซ้ำยังคงอยู่นอกพิสัย 10 % ถึง 125 % วิธีดังกล่าวจะถูกพิจารณาว่าใช้กับตัวอย่างที่วิเคราะห์ไม่ได้ และไม่สามารถรายงานผลการทดสอบได้

- ง) ถ้าการคืนกลับ มากกว่า 75 % หรือ น้อยกว่า 125 % ไม่ต้องแก้ไขผลทดสอบสำหรับตัวอย่างและ LOD
- จ) ถ้าการคืนกลับสำหรับตัวอย่างอยู่ระหว่าง 10 % และ 75 % ทั้งผลทดสอบและ LOD (ดูข้อ ค.6) สำหรับตัวอย่าง ต้องแก้ไขตามการคืนกลับ นั่นคือ คุณผลทดสอบด้วยอัตราส่วน (100 % /การคืนกลับสไปก์) ต่อมาคูณ LOD ที่คาดคะเนสำหรับวิธีด้วยอัตราส่วนเดียวกัน
- ฉ) ถ้าการทดสอบตัวอย่างส่งผลที่แก้ค่าในข้อ ค.5.5.2.จ มากกว่า LOD ที่คาดคะเนที่แก้ไขดังในข้อ ค.5.5.2.จ รายงานผลการทดสอบที่แก้ค่า มิฉะนั้นก็ให้รายงานค่า LOD ที่แก้ค่าเป็นผลสำหรับตัวอย่างนั้น

ตัวอย่าง สมมุติว่า LOD ที่คาดคะเนของ Cr(VI) 2 µg/g ของตัวอย่าง และ 50 % เมทริกซ์สไปก์การคืนกลับสำหรับ ตัวอย่าง LOD ที่ถูกต้องสำหรับตัวอย่างการทดสอบนั้น เท่ากับ $2 \mu\text{g/g} \times (100 \% / 50 \%)$ เท่ากับ 4 µg/g ถ้าผลการทดสอบเป็น 100 µg/g ผลการทดสอบที่ถูกต้อง เท่ากับ 100 µg/g (100 %/50 %) เท่ากับ 200 µg/g ในกรณีนี้ ผลที่ รายงานคือ 200 µg/g

ค.6 การหาขีดจำกัดการตรวจหาของวิธี และขีดจำกัดเชิงปริมาณ

ข้อ 4 กำหนดถึงการอธิบายทั่วไปของขีดจำกัดการตรวจหาของวิธี และขีดจำกัดเชิงปริมาณ

ขั้นตอนดำเนินการทดลองต่อไปนี้จะถูกปฏิบัติเพื่อหาขีดจำกัดการตรวจหาของวิธี และขีดจำกัดเชิงปริมาณสำหรับ Cr(VI) ในพอลิเมอร์และอิเล็กทรอนิกส์

- ก) ชั่งพอลิเมอร์ที่ถูกลบด (ดูข้อ ค.4) หรือตัวอย่างอิเล็กทรอนิกส์ที่รู้ว่าไม่มี Cr(VI) (ตัวอย่างเช่น วัสดุอ้างอิง IRMM VDA) หรือสารประกอบอื่นๆที่อาจแทรกสอดการวิเคราะห์ 2.5 g อย่างถูกต้อง และวางในบีกเกอร์ 250 ml (ข้อ ค.2.2.ก) ทำซ้ำขั้นตอนนี้อย่างต่ำ 5 ครั้ง
- ข) สไปก์บีกเกอร์แต่ละอัน (ข้อ ค.2.2.ก) ด้วย Cr(VI) 10 µg โดยใช้สารละลายเมทริกซ์สไปก์ (ดูข้อ ค.3.ฐ) 100 µl
- ค) ปฏิบัติตามขั้นตอนดำเนินการทดสอบในข้อ ค.5.1 (ไม่รวม (ข้อ ค.5.1 ข), ข้อ ค.5.2 และข้อ ค.5.3)
- ง) คำนวณความเข้มข้น Cr(VI) (µg/g) ที่ซึบออก (ข้อ ค.5.4.ก) และหาเปอร์เซ็นต์การคืนกลับของ Cr(VI) สไปก์ สำหรับตัวอย่างแต่ละตัว

$$SR = \frac{C \times M}{SA} \times 100 \quad (\text{ค.4})$$

เมื่อ

SR คือ อัตราของการคืนกลับ เป็น % ของ Cr (VI) สไปก์

C คือ ความเข้มข้นที่วัดได้ เป็น µg/g

M คือ มวลตัวอย่าง เป็น g

SA คือ ปริมาณสไปก์ (10 µg)

- เปอร์เซ็นต์การคืนกลับของ Cr(VI) จะอยู่ระหว่าง 70 % และ 125 % สำหรับตัวอย่างแต่ละตัว ถ้าการคืนกลับอยู่นอกขีดจำกัดการซ้ำใดๆ ต้องทำซ้ำขั้นตอนดำเนินการแยกและขั้นตอนดำเนินการวิเคราะห์ทั้งหมด

จ) ชีตจำกัดการตรวจหาของวิธีได้มาโดยคำนวณส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน, s , สำหรับการวิเคราะห์ซ้ำ (ต่ำสุด 6) ต่อมาให้คูณส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานด้วยค่า Student's t สำหรับจำนวนซ้ำทั้งหมด (n) สำหรับองศาอิสระ $n-1$ รายการค่า Student's t สำหรับการซ้ำ 6 ถึง 10 ตัวอย่างถูกแสดงในตารางที่ ก.1

ตัวอย่าง สำหรับการซ้ำ 6 องศาอิสระ จะเป็น $6-1 = 5$, ค่า t จะเป็น 3.36

หมายเหตุ การวิเคราะห์ทั้งหมดที่ใช้เพื่อคำนวณ MDL ควรเป็นลำดับ

ตารางที่ ก.1 ชีตจำกัดการตรวจหาของวิธี $= t \times s_{n-1}$

จำนวนตัวอย่าง	สถิติ Student's t (ความเชื่อมั่น 99 %)
6	3.36
7	3.14
8	3.00
9	2.90
10	2.82

ก) ชีตจำกัดเชิงปริมาณหาโดยคูณค่าชีตจำกัดการตรวจหาของวิธีด้วยตัวประกอบของ 5

ชีตจำกัดการตรวจหาของวิธี และชีตจำกัดเชิงปริมาณจะแปรผันจากห้องปฏิบัติการถึงห้องปฏิบัติการ โดยทั่วไป ชีตจำกัดการตรวจหาของวิธี 2 $\mu\text{g/g}$ (ชีตจำกัดเชิงปริมาณ 10 $\mu\text{g/g}$) สามารถบรรลุโดยใช้วิธีนี้

ก.7 การประเมินวิธี

การศึกษาระหว่างห้องปฏิบัติการระหว่างประเทศ (IIS) ที่จัดโดย WG3 ของ IEC TC 111 ในระหว่างการพัฒนาของวิธีนี้พบว่า การแยก Cr(VI) ได้รับผลกระทบอย่างมากโดยเมทริกซ์ตัวอย่าง เพราะฉะนั้นความเหมาะสมของวิธีนี้แปรผันได้และขึ้นอยู่กับเมทริกซ์เชิงองค์ประกอบจำเพาะของตัวอย่างที่ทดสอบ จากผลการศึกษาแสดงให้เห็นว่าผลทดสอบในวงกว้างสำหรับพอลิเมอร์ 3 แบบ ที่มีระดับของ Cr(VI) อยู่ระหว่าง 250 $\mu\text{g/g}$ และ 1 100 $\mu\text{g/g}$ ผลทดสอบสำหรับวัสดุ PVC ที่แสดงการวิเคราะห์ซ้ำได้ถึง 3.9 % ของส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ และการคืนกลับของ Cr(VI) ประมาณ 70% ในจำนวน 6 ห้องปฏิบัติการ สำหรับวัสดุ ABS ที่หาได้เป็นวัสดุอ้างอิงที่ได้รับการรับรอง การวิเคราะห์ซ้ำได้ประมาณ 13 % ของส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ และการคืนกลับของ Cr(VI) ประมาณ 27 % ผลทดสอบสำหรับวัสดุ EVAC/PE แสดงให้เห็นว่าไม่มีการคืนกลับที่สามารถวัดได้

ภาคผนวก ง.

(ข้อแนะนำ)

การประยุกต์ในทางปฏิบัติของการคัดเบื้องต้นด้วยเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์สเปกโตรเมตรี (XRF)

ง.1 การกล่าวนำ

ภาคผนวกนี้ให้ข้อมูลทั่วไปเพื่อช่วยในการประยุกต์ในทางปฏิบัติของวิธีที่บรรยายก่อนหน้านี้ ผู้ผลิตบางรายอาจจัดเตรียมขั้นตอนดำเนินการมาตรฐาน (SOP) ให้มาพร้อมกับเครื่องมือ ข้อแนะนำต่อไปนี้มีอยู่ในเอกสารทำให้ผู้ปฏิบัติงานมั่นใจในคุณภาพที่เป็นไปได้ที่ดีที่สุดของผลการวิเคราะห์

ง.2 เมทริกซ์และผลกระทบการแทรกสอด

ในลักษณะที่เป็นข้อแนะนำทั่วไป สำหรับผู้ใช้วิธีนี้ จดจำกักในการแก้ค่าสำหรับการแทรกสอดเชิงสเปกตรัม และการแปรผันของเมทริกซ์จากวัสดุหนึ่งไปยังอีกวัสดุหนึ่งอาจกระทบความไว จดจำกักการตรวจหา หรือความแม่นยำของสารที่วิเคราะห์แต่ละสารอย่างมาก รายการต่อไปนี้จะครอบคลุมเนื้อหาที่ปกติกมากที่สุด

ก) ความเข้มของการแผ่รังสีที่มีลักษณะเฉพาะ (characteristic radiation) ของธาตุในตัวอย่างได้รับอิทธิพลที่ส่งผลเสียโดยกระบวนการกระเจิงของการแผ่รังสีการกระตุ้น ซึ่งทำให้เกิดแบกกราวด์เชิงสเปกตรัม (spectral background) นอกจากนี้จะเกิดผลกระทบหลัก 2 อย่างคือ

- 1) การดูดกลืนของการแผ่รังสีการกระตุ้น และการแผ่รังสีฟลูออเรสเซนซ์โดยสารที่วิเคราะห์ และโดยธาตุอื่นๆ (เมทริกซ์) ในตัวอย่าง
- 2) การกระตุ้นทุติยภูมิ (การเพิ่ม) ของสารที่วิเคราะห์โดยธาตุอื่นๆในตัวอย่าง
 - พอลิเมอร์ : ในตัวอย่างพอลิเมอร์ เมทริกซ์มีอิทธิพลต่อความเข้มเอกซเรย์ที่มีลักษณะเฉพาะของสารที่วิเคราะห์มาจาก :
 - การกระเจิง (ส่วนใหญ่ไม่อยู่ในทิศทางเดียวกัน) ของการแผ่รังสีปฐมภูมิ ซึ่งทำให้เกิดแบกกราวด์เชิงสเปกตรัมอย่างมาก
 - การดูดกลืนของการแผ่รังสีฟลูออเรสเซนซ์ส่วนใหญ่โดย Cl ใน PVC, โดยธาตุซึ่งเพิ่มเช่น Ca, Ti, Zn, Sn, และโดยธาตุ เช่น Br และ Sb, ซึ่งมีอยู่ในสารหน่วงเปลวไฟ
 - การกระตุ้นทุติยภูมิโดยธาตุ เช่น Sb, Sn, และ Br
 - WDXRF (> 500 W) สเปกโตรมิเตอร์กำลังสูงบางเครื่อง สามารถทำให้พื้นผิวของตัวอย่างพอลิเมอร์เปลี่ยนไป ถ้าถูกฉายด้วยรังสีเป็นเวลานาน ในกรณีนี้ต้องใช้ตัวอย่างเตรียมใหม่ๆ เสมอ
 - โลหะ : ในตัวอย่างโลหะ การกระเจิงของการแผ่รังสีปฐมภูมิ ขณะที่ยังคงมีอยู่ ไม่มีบทบาทสำคัญ ส่วนใหญ่ผลกระทบเมทริกซ์ที่ถูกทำให้มีขึ้นโดยการดูดกลืนและผลกระทบการกระตุ้นที่สอง สิ่งเหล่านี้จะแตกต่างกันสำหรับเมทริกซ์โลหะแต่ละชนิด รายการต่อไปนี้จะแสดงธาตุที่พบโดยทั่วไปในเมทริกซ์ต่างๆ

- เหล็กเจือ : Fe, Cr, Ni, Nb, Mo, W
- อะลูมิเนียมเจือ : Al, Mg, Si, Cu, Zn
- ทองแดงเจือ: Cu, Zn, Sn, Pb, Mn, Ni, Co
- โลหะบัดกรีเจือ : Pb, Cu, Zn, Sn, Sb, Bi, Ag
- สังกะสีเจือ : Zn, Al
- โลหะมีค่า เจือ : Rh, Pd, Ag, Ir, Pt, Au, Cu, Zn
- โลหะอื่นๆ เช่น Ti, Mg

- อิเล็กทรอนิกส์ : ในหลักการ ผลกระทบทั้งหมดที่ถูกกล่าวถึงสำหรับพอลิเมอร์ และโลหะ

ข) นอกจากนี้ ความเข้มของการแผ่รังสีที่มีลักษณะเฉพาะ ของธาตุในตัวอย่างสามารถได้รับอิทธิพลจากเส้นที่แทรกสอดจากธาตุอื่นๆในตัวอย่าง สำหรับธาตุเป้าหมายโดยทั่วไปเส้นที่แทรกสอดสามารถเป็นดังนี้

- Cd: การแทรกสอดที่เป็นไปได้จาก Br, Pb, Sn, Ag และ Sb
- Pb: การแทรกสอดที่เป็นไปได้จาก Br, As, Bi
- Hg: การแทรกสอดที่เป็นไปได้จาก Br, Pb, Bi, Au และจาก Ca และ Fe ถ้าตัวอย่างประกอบด้วย Ca และ Fe ที่ความเข้มข้นสูง
- Cr: การแทรกสอดที่เป็นไปได้จาก Cl
- Br: การแทรกสอดที่เป็นไปได้จาก Fe, Pb และ Hg ในโอกาสที่พบไม่บ่อยการแทรกสอดจาก Al อาจเกิดขึ้นได้ ถ้าเส้น BrL_{α} ถูกเลือกใช้เพื่อวิเคราะห์ Br

ค) อิทธิพลของผลกระทบเมทริกซ์ต่อ LOD

ตารางที่ ง.1 ผลกระทบขององค์ประกอบเมทริกซ์ต่อขีดจำกัดของการตรวจหาของธาตุที่ถูกควบคุมบางธาตุ

ธาตุ/สารที่วิเคราะห์	พอลิเมอร์บริสุทธิ์	พอลิเมอร์ที่มี $Sb \geq 2\%$ โดยปราศจาก Br	พอลิเมอร์ที่มี $Br \geq 2\%$ โดยปราศจาก Sb
แคดเมียม	A	$\sim A \rightarrow 2A$	$\geq 2A$
ตะกั่ว	B	$\sim 2B$	$\geq 3B$

หมายเหตุ 1 ถ้า A และ B เป็นขีดจำกัดของการตรวจหา (LOD) สำหรับ Cd และ Pb ในพอลิเมอร์บริสุทธิ์ตามลำดับ ดังนั้น LOD ถึงที่คาดไว้สำหรับเมทริกซ์ที่ซับซ้อนมากกว่าถูกแสดงเป็นพหุคูณของ A และ B ดังในตารางที่ ง.1

หมายเหตุ 2 ข้อมูลในตารางที่ ง.1 ให้ไว้ในลักษณะที่เป็นคำแนะนำเท่านั้น LOD จริงสำหรับสารที่วิเคราะห์เป้าหมายเป็นความจำเพาะสำหรับเครื่องวัดแต่ละเครื่อง และภาวะ/พารามิเตอร์การวิเคราะห์ที่ใช้

ง.3 การตีความผลการทดสอบ

สำหรับสารที่วิเคราะห์แต่ละสาร ผู้วิเคราะห์ต้องเตรียมหาแหล่งค่าความไม่แน่นอนโดยการประมาณค่าความไม่แน่นอนขยาย (U) ที่แสดงที่ระดับความมั่นใจที่เลือก การใช้ค่าสำหรับ U และระดับที่ยอมให้สูงสุด (L) ของสาร ผู้วิเคราะห์ต้องจัดหมวดหมู่แต่ละตัวอย่างดังนี้

- ก) “ต่ำกว่าขีดจำกัด” - ถ้าผลการทดสอบ, R_i , ของการวิเคราะห์เชิงปริมาณสำหรับสารที่วิเคราะห์ทั้งหมดต่ำกว่าค่า, P_i , ที่คำนวณโดยสมการ (ง.1) ผลการทดสอบสำหรับตัวอย่างคือ “ต่ำกว่าขีดจำกัด”

$$P_i = L_i - U_i \quad (\text{ง.1})$$

เมื่อ “ i ” คือสารที่วิเคราะห์แต่ละสาร

- ข) “สูงกว่าขีดจำกัด” - ถ้าผลการทดสอบ, R_i , ของการวิเคราะห์เชิงปริมาณสำหรับสารที่วิเคราะห์แต่ละสารที่สูงกว่าค่า, F_i , ที่คำนวณจากสมการ (ง.2) ผลการทดสอบสำหรับตัวอย่างคือ “สูงกว่าขีดจำกัด”

$$F_i = L_i + U_i \quad (\text{ง.2})$$

หมายเหตุ 1 ในกรณีของการบัญญัติกฎหมายจริง ซึ่งเข้มงวดกับ PBB/PBDE และ Cr(VI) ก่อนข้างมากกว่า Br และ Cr ข้อยกเว้นคือผลการหา Br และ Cr ด้วย XRF ถ้าผลการทดสอบเชิงปริมาณสำหรับธาตุ Br และ/หรือ Cr สูงกว่าขีดจำกัด(สำหรับ Br ที่คำนวณบนพื้นฐานของปริมาณสัมพันธ์ (stoichiometry) ของ Br ที่มาจากคอนจันเนอร์พื้นฐานของแต่ละคอนจันเนอร์ใน PBB/PBDE) ตัวอย่างคือ “ไม่สามารถสรุปได้” และถึงแม้ว่าผลการทดสอบเชิงปริมาณสำหรับสารที่วิเคราะห์อื่นๆทั้งหมดคือ “ต่ำกว่าขีดจำกัด”

- ค) “ไม่สามารถสรุปได้” - ถ้าผลการทดสอบ, R_i , ของการวิเคราะห์เชิงปริมาณสำหรับสารที่วิเคราะห์แต่ละสารในตัวอย่างอยู่ระหว่าง P_i กับ F_i การทดสอบจะเป็น “ไม่สามารถสรุปได้” สำหรับตัวอย่างนั้น

- ถ้า L ถูกกำหนดโดยข้อบังคับที่ใช้เพื่อตัดสินการยอมรับของวัสดุในผลิตภัณฑ์ ถ้าวัสดุที่แสดงรายการในข้อบังคับที่ควบคุมอยู่ในรูปแบบธาตุ ต้องใช้ L โดยตรงจากข้อบังคับที่ควบคุม ถ้าวัสดุที่แสดงรายการในข้อบังคับที่ควบคุมอยู่ในรูปแบบสารประกอบ ต้องคำนวณค่า L โดยใช้กราวิเมตริกแฟกเตอร์ (gravimetric factor) สำหรับธาตุที่หาโดยใช้ XRF ในสารประกอบเคมีเป้าหมาย
- ถ้า U ข้างต้น หมายถึงการประมาณค่าของความไม่แน่นอนที่เกี่ยวข้องกับการหาด้วย XRF ของสารที่วิเคราะห์แต่ละสาร กล่าวคือ U แตกต่างกันสำหรับการรวมเข้าด้วยกันของแต่ละสารที่วิเคราะห์ ขั้นตอนดำเนินการเตรียมตัวอย่าง การสอบเทียบ และสเปกโตรมิเตอร์ คำแนะนำเกี่ยวกับการประมาณความไม่แน่นอนอาจได้มาจาก ISO/IEC Guide 98

หมายเหตุ 2 ผู้ใช้อาจเลือกค่าที่จะแทน U บนพื้นฐานของช่วงความปลอดภัยที่ต้องการ อย่างไรก็ตาม แนะนำว่าให้พยายามทำเพื่อประมาณค่า U ให้แน่ใจว่าน้อยกว่าหรือเท่ากับของช่วงความปลอดภัยที่เลือก

- ง) แผนตัวอย่างสำหรับการแปลผลการทดสอบที่ขีดจำกัดตัวอย่างที่ให้ไว้ในตารางที่ ง.2

ตารางที่ ง.2 - ขีดจำกัดการคัดกรองเป็น mg/kg สำหรับธาตุควบคุมในเมทริกซ์ต่างๆ

ธาตุ	พอลิเมอร์	โลหะ	วัสดุเชิงประกอบ
Cd	$BL \leq (70-3\sigma) < X < (130+3\sigma) \leq OL$	$BL \leq (70-3\sigma) < X < (130+3\sigma) \leq OL$	$LOD < x < (150+3\sigma) \leq OL$
Pb	$BL \leq (700-3\sigma) < X < (1\ 300+3\sigma) \leq OL$	$BL \leq (700-3\sigma) < X < (1\ 300+3\sigma) \leq OL$	$BL \leq (500-3\sigma) < X < (1\ 500+3\sigma) \leq OL$
Hg	$BL \leq (700-3\sigma) < X < (1\ 300+3\sigma) \leq OL$	$BL \leq (700-3\sigma) < X < (1\ 300+3\sigma) \leq OL$	$BL \leq (500-3\sigma) < X < (1\ 500+3\sigma) \leq OL$
Br	$BL \leq (300-3\sigma) < X$		$BL \leq (250-3\sigma) < X$
Cr	$BL \leq (700-3\sigma) < X$	$BL \leq (700-3\sigma) < X$	$BL \leq (500-3\sigma) < X$

- ชุดรวมของขีดจำกัดสำหรับสารที่สนใจถูกสมมติสำหรับจุดประสงค์ของตัวอย่างนี้ ขีดจำกัดเป็น 100 mg/kg สำหรับ Cd และ 1 000 mg/kg สำหรับ Pb, Hg และ Cr ขีดจำกัดสำหรับ Br ถูกคำนวณบนพื้นฐานของปริมาณสัมพัทธ์ของ Br ในคอนจันเนอร์พื้นฐานที่สุดของ PBB/PBDE และขีดจำกัดเป็น 1 000 mg/kg “ระดับปฏิบัติ” สำหรับวิธีนี้ตั้งขึ้นเพื่อจุดประสงค์ของขั้นตอนดำเนินการคัดเบื้องต้นแรกที่มีช่วงความปลอดภัย 30 % (50 % สำหรับวัสดุเชิงประกอบ)
- การตรวจหา “ต่ำกว่าขีดจำกัด” (BL) หรือ “สูงกว่าขีดจำกัด” (OL) จะตั้งค่าไว้ที่ 30 % (50 % สำหรับวัสดุเชิงประกอบ) ซึ่งน้อยกว่าหรือมากกว่าขีดจำกัด ตามลำดับ ช่วงความปลอดภัยได้ตกลงกันบนพื้นฐานของประสบการณ์ของผู้เชี่ยวชาญและผู้ประกอบการในอุตสาหกรรมจำนวนมาก การอธิบายต่อไปของวิธีนี้เพื่อการประมาณค่าความไม่แน่นอน (ซึ่งในที่นี้แปลความเป็น “ช่วงความปลอดภัย”) สามารถพบได้ในข้อ 6.6 ก
- สัญลักษณ์ “X” เป็นเครื่องหมายว่าบริเวณใดที่จำเป็นต้องตรวจสอบต่อไป
- เทอม “3σ” แสดงความทวนซ้ำได้ของเครื่องวิเคราะห์ที่ระดับปฏิบัติ โดยที่ σ ถูกคำนวณเป็นส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานของตัวอย่างทั่วไปที่มีปริมาณของสารควบคุมใกล้เคียงขีดจำกัดของสารที่สนใจ (ดูการทดสอบเพื่อทดสอบสมรรถนะของสเปกโตรมิเตอร์ข้อ 6.5.4) ความทวนซ้ำได้แสดงในเทอมของ “3σ” ที่ระดับความมั่นใจ 99.7 % มากกว่า “2σ” ที่ระดับความมั่นใจ 95 % ที่ใช้กันทั่วไป ระดับความมั่นใจ 99.7 % จะยอมให้วิธีมี “ความคลาดเคลื่อนที่ผิดในทางลบ” น้อยกว่า

หมายเหตุ 3 ขีดจำกัดของการตรวจหาของเครื่องมือควรต่ำกว่า “ระดับปฏิบัติ” และควรใช้ตามหมายเหตุในข้อ 6.5.4.ง

ง.4 ผลสรุปของ IIS2 ที่เกี่ยวข้องกับวิธี XRF

IEC TC111 WG3 เลือกองักปฏิบัติการอาสาสมัคร เข้าร่วมในการศึกษาระหว่างห้องปฏิบัติการระหว่างประเทศ (IIS2) เพื่อหาสมรรถนะของวิธีทดสอบนี้ CRM (วัสดุอ้างอิงรับรอง) ซึ่งได้รับบริจาคเป็นตัวอย่างการวิจัยที่รู้จักองค์ประกอบแล้ว และตัวอย่างจริงถูกวิเคราะห์ตามขั้นตอนดำเนินการที่อธิบายในข้อนี้ บริษัทที่ใช้ในการ

มอก.2388-2556

ทดสอบเหล่านี้มีตั้งแต่จากห้องปฏิบัติการ ED-XRF หรือ WD-XRF ไปเครื่องวิเคราะห์ XRF แบบตั้งโต๊ะทดสอบ จนถึงแบบเคลื่อนย้ายง่ายและแบบมือถือ ตัวอย่างถูกวิเคราะห์ “ในลักษณะที่เป็นอยู่” ตัวอย่างทั้งหมดถูกสมมุติว่าเป็นเนื้อเดียวกัน ถึงแม้ว่าสมมุติฐานนี้มีผลใช้ได้สำหรับตัวอย่าง CRM เท่านั้น ที่ยังเป็นคำถามส่วนมากคือความเป็นเนื้อเดียวกันของตัวอย่างที่เป็นแผ่นวงจรพิมพ์ที่ถูกลบ (F20 และ F21)

ตารางที่ ง.3 ถึงตารางที่ ง.7 แสดงการสรุปรายละเอียดของผลการทดสอบสำหรับแต่ละสารและวัสดุที่ทดสอบ ที่ได้มาเพื่อจุดประสงค์ของการประเมินวิธี XRF นี้ ผลการทดสอบเหล่านี้สนับสนุนบทสรุปเกี่ยวกับสมรรถนะของวิธี (XRF) ที่ทำในข้อ 6.7

ตารางที่ ง.3 ผลการทดสอบเฉลี่ย และอัตราค่าคืนกลับสำหรับตะกั่วที่ได้มาในการศึกษา IIS2

เลข ตัวอย่าง	คำอธิบายตัวอย่าง	ค่าที่ได้รับ การ รับรอง ของ Pb mg/kg	ผลเฉลี่ย ของ Pb mg/kg	ส่วน เบี่ยงเบน มาตรฐาน mg/kg	อัตราค่า คืนกลับ ^ก %	พิสัยของ อัตราค่า คืนกลับ %	จำนวน ชุดข้อมูล ทั้งหมด ^ข	จำนวน ชุดข้อมูล ที่ใช้ ^ข
IIS2-C10	EC 680 (พอลิเอทิลีน)	107.9	115	20	107	91 - 152	10	10
IIS2-C11	EC 681 (พอลิเอทิลีน)	13.8	18	10	132	92 - 278	10	8
IIS2-C12	NMIJ CRM-8112-a (อะครีโลไนไตรล์ บิวทาไดอินสไตรีน)	108.9	95	15	87	66 - 110	13	12
IIS2-C13	NMIJ CRM 8113-a (อะครีโลไนไตรล์ บิวทาไดอินสไตรีน)	1 084	952	156	88	67 - 106	13	12
IIS2-F22	BCR 126 (แก้วผลึกตะกั่ว)	240 000	232 192	58 270	97	62 - 129	5	4
IIS2-D14	NIST SRM 2166 (เหล็กกล้าเจือต่ำ)	30	ND ^ก				5	0
IIS2 - D15	NIST SRM 855a (อะลูมิเนียมหล่อแข็ง)	190	187	50	98	64-122	6	3
IIS2-D16	NIST SRM 87a (อะลูมิเนียมเจือซิลิคอน)	930	1 021	269	110	73 - 150	11	7
IIS2-D18	MBH CRM 74X CA4 (โลหะเจือดีบุก)	174	ND ^ก (พิสัยจาก 60 ถึง 377)				9	4
IIS2-F20	ตัวอย่างจริง (แผ่นวงจรพิมพ์ที่ถูกบด)	23 000	18 735	5 897	81	54 - 87	6	4
IIS2 - F21	ตัวอย่างจริง (แผ่นวงจรพิมพ์ที่ถูกบด)	22 000	7 991	1 931	36	23 - 44	5	4
^ก อัตราค่าคืนกลับถูกกำหนดเป็นอัตราส่วนของความเข้มข้นที่วัดได้ตามความเป็นจริงของสารที่วิเคราะห์ กับความเข้มข้นที่ คาดหวังและคูณด้วย 100 % กล่าวอีกนัยหนึ่งคือ แสดงถึงความไม่แม่นยำของผลการทดสอบ ^ข ชุดข้อมูลแต่ละชุด โดยทั่วไปแทนการวิเคราะห์ซ้ำ 3 ครั้งของตัวอย่าง ^ก ND หมายถึง “ตรวจหาไม่พบ”								

ตารางที่ 4 ผลการทดสอบเฉลี่ยและอัตราค่าคืนกลับสำหรับปรอทที่ได้มาในการศึกษา IIS2

เลข ตัวอย่าง	คำอธิบายตัวอย่าง	ค่าที่ได้รับ การรับรอง ของ Hg mg/kg	เฉลี่ย ส่งผลของ Hg mg/kg	ส่วน เบี่ยงเบน มาตรฐาน mg/kg	อัตราค่า คืนกลับ ^ก %	พิสัยของ อัตราค่าคืน กลับ %	จำนวนชุด ข้อมูล ทั้งหมด ^ข	จำนวน ชุด ข้อมูลที่ใช้
IIS2-C10	EC 680 (พอลิเอทิลีน)	25.3	25	11	100	0-146	10	8
IIS2-C11	EC 681 (พอลิเอทิลีน)	4.5	4	3	89	0-133	10	5
IIS2-C12	NMIJ CRM 8112-a (อะครีโลไนไตรล์ บิวทาไดอีนสไตรีน)	100	92	15	92	67-117	13	12
IIS2-C13	NMIJ CRM 8113-a (อะครีโลไนไตรล์ บิวทาไดอีนสไตรีน)	941.5	893	109	95	80-120	13	12
^ก อัตราค่าคืนกลับถูกกำหนดเป็นอัตราส่วนของความเข้มข้นที่วัดได้จริงของสารที่วิเคราะห์ กับความเข้มข้นที่คาดหวังคูณด้วย 100 % กล่าวอีกนัยหนึ่งคือ แสดงถึงความไม่แม่นยำของการทดสอบ ^ข ชุดข้อมูลแต่ละชุด โดยทั่วไปแทนการวิเคราะห์ซ้ำ 3 ครั้งของตัวอย่าง								

ตารางที่ ง.5 ผลการทดสอบเฉลี่ยและอัตราค่าคืนกลับสำหรับแคดเมียมที่ได้มาในการศึกษา IIS2

เลข ตัวอย่าง	คำอธิบายตัวอย่าง	ค่าที่ได้รับ การ รับรอง ของ Cd mg/kg	เฉลี่ย ส่งผลของ Cd mg/kg	ส่วน เบี่ยงเบน มาตรฐาน mg/kg	อัตราค่า คืนกลับ ^ก %	พิสัยของ อัตราค่า คืนกลับ %	จำนวนชุด ข้อมูล ทั้งหมด ^ข	จำนวนชุด ข้อมูลที่ใช้
IIS2- C10	EC 680(พอลิเอทิลีน)	140.8	133	19	94	78-116	10	9
IIS2- C11	EC 681(พอลิเอทิลีน)	21.7	20	5	91	65-124	10	9
IIS2- C12	NMIJ CRM 8112-a (อะครีโลไนไทรล์ บิวทาไดอีนสไตรีน)	10.77	16	13	155	90-500	13	10
IIS2- C13	NMIJ CRM 8113-a (อะครีโลไนไทรล์ บิวทาไดอีนสไตรีน)	106.9	92	13	86	72 - 111	13	9
IIS2- D18	CRM “MBH” (โลหะเจือดีบุก)	3.3	ND ^ก				8	0
^ก อัตราค่าคืนกลับถูกกำหนดเป็นอัตราส่วนของความเข้มข้นที่วัดได้ตามความเป็นจริงของสารที่วิเคราะห์ กับความเข้มข้นที่คาดหวัง และคูณด้วย 100 % กล่าวอีกนัยหนึ่งคือ แสดงถึงความไม่แม่นยำของผลการทดสอบ ^ข ชุดข้อมูลแต่ละชุด โดยทั่วไปแทนการวิเคราะห์ซ้ำ 3 ครั้งของตัวอย่าง ^ก ND หมายถึง “ตรวจหาไม่พบ”								

ตารางที่ ง.6 ผลการทดสอบเฉลี่ยและอัตราค่าคืนกลับสำหรับโครเมียมทั้งหมดที่ได้มาในการศึกษา IIS2

เลข ตัวอย่าง	คำอธิบายตัวอย่าง	ค่าที่ ได้รับ การ รับรอง ของ Cr mg/kg	ผลเฉลี่ย ของ Cr mg/kg	ส่วน เบี่ยงเบน มาตรฐาน mg/kg	อัตราค่า คืนกลับ ^ก %	พิสัยของ อัตราค่า คืนกลับ %	จำนวนชุด ข้อมูล ทั้งหมด ^ข	จำนวนชุด ข้อมูลที่ใช้
IIS2-C10	EC 680 (พอลิเอทิลีน)	114.6	134	38	117	61-182	10	10
IIS2-C11	EC 681 (พอลิเอทิลีน)	17.7	20	6	112	68-185	10	7
IIS2-C12	NMIJ CRM 8112-a (อะครีโลไนไทรล์ บิวทาไดอีนสไตรีน)	27.87	<u>125</u> ^ก	42	<u>448</u>		13	13
IIS2-C13	NMIJ CRM 8113-a (อะครีโลไนไทรล์ บิวทาไดอีนสไตรีน)	269.5	<u>1 016</u> ^ก	303	<u>377</u>		13	13
IIS2-F22	BAM S004(แก้ว)	94	77	32	82	50-110	3	2
IIS2-D14	SRM 2166 (เหล็กกล้าเจือต่ำ)	240	ND ^จ (ที่พิสัย จาก ND ถึง 827)				5	0
IIS2-D15	SRM 855a (อะลูมิเนียมเจือหล่อ)	130	ND ^จ (ที่พิสัย จาก 89 ถึง 890)				5	0
IIS2-D16	SRM 87a (โลหะเจือ อะลูมิเนียมซิลิคอน)	1 100	1 107	450	110	55-152	11	4

^ก อัตราค่าคืนกลับถูกกำหนดเป็นอัตราส่วนของความเข้มข้นที่วัดได้ตามความเป็นจริงของสารที่วิเคราะห์ กับความเข้มข้นที่คาดหวังและคูณด้วย 100 % กล่าวอีกนัยหนึ่งคือ แสดงถึงความไม่แม่นยำของการทดสอบ

^ข ชุดข้อมูลแต่ละชุด โดยทั่วไปแทนการวิเคราะห์ซ้ำ 3 ครั้งของตัวอย่าง

^ก ผลลัพธ์ขีดเส้นใต้สำหรับตัวอย่าง C12 และ C13 สำหรับเป็นข้อมูลเท่านั้น ในตัวอย่างทั้งสอง ผลการทดสอบ Cr ที่รายงานโดยห้องปฏิบัติการคือแฟกเตอร์ที่มากกว่าค่ารับรองประมาณ 4 เท่า เหตุผลสำหรับสิ่งนี้ไม่ได้ให้ไว้

^จ ND หมายถึง “ตรวจหาไม่พบ”

ตารางที่ ง.7 ผลการทดสอบเฉลี่ย และอัตราค่าคืนกลับสำหรับโบรมีนทั้งหมดที่ได้มาในการศึกษา IIS2

เลข ตัวอย่าง	คำอธิบายตัวอย่าง	ค่าที่ได้รับ การรับรอง ของ Br mg/kg	ผลเฉลี่ย ของ Br mg/kg	ส่วน เบี่ยงเบน มาตรฐาน mg/kg	อัตราค่า คืนกลับ ^ก %	พิสัยของ อัตราค่าคืน กลับ %	จำนวนชุด ข้อมูล ทั้งหมด ^ข	จำนวนชุด ข้อมูลที่ใช้
IIS2-C10	EC 680 (พอลิเอทิลีน)	808	826	90	102	70-125	10	8
IIS2-C11	EC 681 (พอลิเอทิลีน)	98	90	13	92	65-102	10	8
IIS2-A01	HIPS (พอลิสไตรีนการ กระทบสูง), ตัวอย่างวิจัยบริจาค	99 138	104 976	15 353	105	84-124	12	5
IIS2-A02	HIPS(พอลิสไตรีนการ กระทบสูง),ตัวอย่างวิจัย บริจาค	100 050	116 007	10 053	116	100-125	12	5
IIS2-A03	ABS (อะครีโลไนไตรล์ บิวทาไดอีนสไตรีน), ตัวอย่างวิจัยบริจาค	116 800	118 817	29 351	102	69-123	6	5
IIS2-A04	ABS (อะครีโลไนไตรล์ บิวทาไดอีนสไตรีน), ตัวอย่างวิจัยบริจาค	118 400	127 856	32 346	108	90-131	6	5
IIS2-A05	PC/ABS (พอลิคาร์บอเนต และอะครีโลไนไตรล์ บิวทาไดอีนสไตรีน), ตัวอย่างวิจัยบริจาค	800	995	90	124	114-136	4	3
IIS2-A06	PC/ABS (พอลิคาร์บอเนต และอะครีโลไนไตรล์ บิวทาไดอีนสไตรีน), ตัวอย่างวิจัยบริจาค	2 400	3 034	467	126	111-148	4	3
^ก อัตราค่าคืนกลับถูกกำหนดเป็นอัตราส่วนของความเข้มข้นที่วัดได้จริงของสารที่วิเคราะห์ กับความเข้มข้นที่คาดหวังคูณด้วย 100 % กล่าวอีกนัยหนึ่งคือ แสดงถึงความไม่แม่นยำของการทดสอบ ^ข ชุดข้อมูลแต่ละชุด โดยทั่วไปแทนการวิเคราะห์ตัวอย่างซ้ำ 3 ครั้ง								

ภาคผนวก จ.

(ข้อแนะนำ)

การใช้งานในทางปฏิบัติของการตรวจหาของปรอทในพอลิเมอร์, โลหะ และอิเล็กทรอนิกส์
โดย CV-AAS, CV-AFS, ICP-OES และ ICP-MS

จ.1 ปฏิกิริยา

ตัวอย่างของปฏิกิริยาที่ใช้



รูปที่ จ.1 ตัวอย่างใช้ความร้อนติดตั้งภาชนะปฏิกิริยา ตัวทำความเย็นรีฟลักซ์และภาชนะดูดกลืน

ตารางที่ จ.1 –โปรแกรมสำหรับการย่อยด้วยไมโครเวฟของตัวอย่าง (กำลังด้านออกสำหรับภาชนะ 5 ใบ)

ขั้นตอน	เวลา min	กำลังด้านออก W	ความดันจำกัดไว้ที่ MPa
1	5	400	3.5
2	5	600	3.5
3	12	800	3.5
4	20	800	4.0
5	3	500	4.0
ขั้นตอนการระบายอากาศ	20	0	-

จ.2 พารามิเตอร์ของเครื่องมือ

พารามิเตอร์ของเครื่องมือที่แสดงรายการคือตัวอย่างของพารามิเตอร์ของเครื่องมือใช้งานได้ และอาจต่างออกไป เพราะว่าเครื่องมือแต่ละเครื่องอาจต้องการพารามิเตอร์อื่น การใช้ความยาวคลื่นที่แสดงรายการไว้และอัตราส่วนมวลต่อประจุถูกแนะนำอย่างมาก การเลือกของพารามิเตอร์อื่นๆในบริบทนี้สามารถทำให้เกิดผลการทดสอบที่ผิดพลาดได้

ก) CV-AAS

- แหล่งกำเนิดแสง: หลอดปล่อยประจุไม่มีอิเล็กโทรด หรือหลอดแคโทดกลวง
- ความยาวคลื่น : 253.7 nm
- ความกว้างแถบความถี่เชิงสเปกตรัม : 0.7 nm
- ก๊าซไล่ : N₂ หรือ Ar

ข) CV-AFS

- แหล่งกำเนิด : หลอดแคโทดกลวง Hg, กระแสไฟฟ้า 30 mA, ความยาวคลื่น 253.7 nm
- แรงดันไฟฟ้าไบแอสตัวตรวจหา : -360 V
- อุณหภูมิเตาอบ : 800 °C
- ก๊าซพาหะไหลของ Ar : 0.6 l/min, ก๊าซฉาก 1.0 l/min
- น้ำล้าง : 6 % (m/m) HNO₃

ค) ICP-OES

- ความยาวคลื่น Hg: 194.227 nm
- เครื่องกำเนิดกำลัง RF : 1 150 W

มอก.2388-2556

- ความถี่ของเครื่องกำเนิด RF : 27.12 MHz
- ความดัน Ar : 016 MPa
- ก๊าซพาหะไหลของ Ar : ก๊าซเย็น : 14 l/min, ก๊าซช่วย: 0.5 l/min
- อัตราเอาตัวอย่างขึ้น : 1.6 ml/min

ง) ICP-MS

- อัตราส่วนมวลต่อประจุสำหรับ Hg: $m/z = 199, 200, 201, 202$
- กำลังเครื่องกำเนิด RF: 1 200 W
- ความถี่ของเครื่องกำเนิด RF : 27.12 MHz
- ความดัน Ar: 0.28 MPa
- ก๊าซพาหะไหลของ Ar : ก๊าซเย็น : 16 l/min, ก๊าซช่วย: 1.0 l/min

หมายเหตุ ตำแหน่งของทอร์ช ความลึกการเก็บตัวอย่าง, แนวระดับ, แนวตั้ง; เลนส์: ภาวะทั้งหมดควรจัดการให้เกิดผลดีที่สุดก่อนการวัด

ภาคผนวก จ.

(ข้อแนะนำ)

การใช้งานในทางปฏิบัติของการตรวจหาของตะกั่วและแคดเมียม
ในพอลิเมอร์โดย ICP-OES, ICP-MS และ AAS

จ.1 ICP-OES

ตารางที่ จ.1 - การแทรกสอดเชิงสเปกตรัมสำหรับความยาวคลื่นของแคดเมียมและตะกั่ว

	Cd	Cd	Cd	Cd	Pb	Pb	Pb	Pb
nm	214.439	226.502	228.802	361.051	217.000	220.353	261.417	283.305
Ag	+	+	+	+	+	+	+	+
As	++	+	+++	+	+	+	+	+
Au	+	+	++	+	+	+	+	+++
B	+	+	+	+++	+	+	++	+
Ca	+	+	+	+	+	+	+	+
Co	+	++	+++	+++	++	+++	+++	++
Cr	+	+	+	+	+	+	++	+
Cu	+	+	+	+	+	+	+	++
Eu	+	+	+	+++	++	+	+++	+++
Ga	+	+	+	+	+	+	+	+
Ge	+	+	+	+	+	+	+	+
In	+	+	+	+	+	+	+	+
Ir	++	++	++	++	+++	+++	+++	+++
Mg	+	+	+	+	+	+	+	++
Mn	+	+	+	+++	+	++	+++	+
Mo	++	+	+	+++	++	+	++	+++
Ni	+	+	++	+++	+++	++	+	+
Pd	+	+	+	+	+	+++	+	+
Pt	+++	+	++	+	+	+	+	+
Re	++	++	+	+++	++	+++	++	+++
Ru	++	+	++	+	++	+	+++	+
Sb	++	+	+	+	++	+	+	+
Sc	+	+	+++	++	++	++	+++	++
Sn	+	+	+	+	++	+	+	++
V	+	+	++	+++	++	++	++	+
W	++	++	++	++	+++	+	+++	++
Zn	+	+	+	+	+++	+	+	+
Al	+	+	+	+	+++	+++	+	++
Ti	+	+	+	++	+	+++	+	++
Fe	+++	+++	+	++	+++	++	+++	+++
Nb	+	+	+	-	-	+	-	+++
Hf	-	-	-	-	-	+	-	+++
Ta	-	-	-	-	-	+	-	++
Pb	+	+	+	+	-	-	-	-
Cd	-	-	-	-	+	+	+	+

หมายเหตุ ตารางแสดงความแรงของการแทรกสอดสำหรับความยาวคลื่นของ Cd และ Pb เมื่อใส่เมทริกซ์ที่สมนัยกัน 1 000 mg/kg

+ ไม่มีหรือมีการแทรกสอดน้อย (โดยทั่วไปน้อยกว่า 0.05 mg/kg)

++ การแทรกสอดปานกลาง (โดยทั่วไประหว่าง 0.05 mg/kg และ 0.2 mg/kg)

+++ การแทรกสอดมาก (โดยทั่วไปมากกว่า 0.2 mg/kg)

จ.2 ICP-MS

ถ้าพบไอโซโทปเสถียร, ค่ามวลต่อประจุ (m/z) ของไอโซโทปหลายๆตัวสามารถวัดเพื่อคาดคะเนระดับของการแทรกสอดเชิงสเปกตรัม ถ้าตัวอย่างมีดีบุกหรือโมลิบดีนัม ต้องให้ความสนใจต่อการแทรกสอดที่เป็นบวกในการวัดมวลแคดเมียม

ตารางที่ จ.2 - ตัวอย่างของอัตราส่วนมวลต่อประจุ (m/z)

ธาตุ	ไอโซโทป	ไอโซบาร์	พอลิอะตอมิก ไอออน
Cd	¹¹¹ Cd		MoO, MoOH, ZrOH
	¹¹² Cd	Sn	MoO, MoOH
	¹¹³ Cd	In	MoO, MoOH, ZrOH, RuO
	¹¹⁴ Cd	Sn	MoO, MoOH, RuO
Pb	²⁰⁴ Pb		
	²⁰⁶ Pb		PtO
	²⁰⁷ Pb		IrO
	²⁰⁸ Pb		PtO

จ.3 AAS

ความยาวคลื่นการวัดแนะนำสำหรับ AAS

ตารางที่ จ.3 - ตัวอย่างของความยาวคลื่นสำหรับ AAS

ธาตุ	ความยาวคลื่น nm	ความกว้างสลิต nm
Cd	228.8	0.7
Pb	261.4	0.7
	217.0	0.7
	283.3	0.7

แหล่งกำเนิดแสง: หลอดปล่อยประจุไม่มีอิเล็กโทรด หรือหลอดแคโทดกลวง ชนิดของก๊าซ: อะเซทิลีน/อากาศ

ภาคผนวก ข.

(ข้อแนะนำ)

การใช้งานในทางปฏิบัติของการตรวจหาตะกั่วและแคดเมียม
ในโลหะโดย ICP-OES, ICP-MS และ AAS

ข.1 ICP-OES

ตารางที่ ข.1 การแทรกสอดเชิงสเปกตรัมสำหรับความยาวคลื่นของแคดเมียมและตะกั่ว

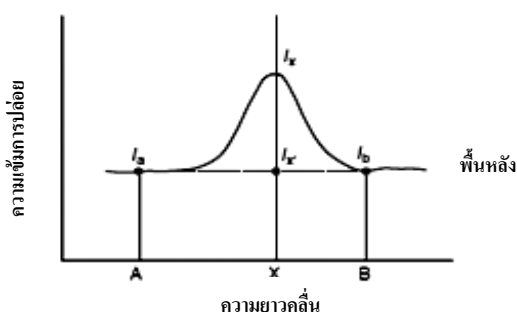
	Cd	Cd	Cd	Cd	Pb	Pb	Pb	Pb
nm	214.439	226.502	228.802	361.051	217.000	220.353	261.417	283.305
Ag	+	+	+	+	+	+	+	+
As	++	+	+++	+	+	+	+	+
Au	+	+	++	+	+	+	+	+++
B	+	+	+	+++	+	+	++	+
Ca	+	+	+	+	+	+	+	+
Co	+	++	+++	+++	++	+++	+++	++
Cr	+	+	+	+	+	+	++	+
Cu	+	+	+	+	+	+	+	++
Eu	+	+	+	+++	++	+	+++	+++
Ga	+	+	+	+	+	+	+	+
Ge	+	+	+	+	+	+	+	+
In	+	+	+	+	+	+	+	+
Ir	++	++	++	++	+++	+++	+++	+++
Mg	+	+	+	+	+	+	+	++
Mn	+	+	+	+++	+	++	+++	+
Mo	++	+	+	+++	++	+	++	+++
Ni	+	+	++	+++	+++	++	+	+
Pd	+	+	+	+	+	+++	+	+
Pt	+++	+	++	+	+	+	+	+
Re	++	++	+	+++	++	+++	++	+++
Ru	++	+	++	+	++	+	+++	+
Sb	++	+	+	+	++	+	+	+
Sc	+	+	+++	++	++	++	+++	++
Sn	+	+	+	+	++	+	+	++
V	+	+	++	+++	++	++	++	+
W	++	++	++	++	+++	+	+++	++
Zn	+	+	+	+	+++	+	+	+
Al	+	+	+	+	+++	+++	+	++
Ti	+	+	+	++	+	+++	+	++
Fe	+++	+++	+	++	+++	++	+++	+++
Nb	+	+	+	-	-	+	-	+++
Hf	-	-	-	-	-	+	-	+++
Ta	-	-	-	-	-	+	-	++
Pb	+	+	+	+	-	-	-	-
Cd	-	-	-	-	+	+	+	+

หมายเหตุ ตารางแสดงความแรงของการแทรกสอดสำหรับความยาวคลื่นของ Cd และ Pb เมื่อ 1 000 mg/kg ของธาตุเมทริกซ์
สมมติถูกใส่เข้ามา

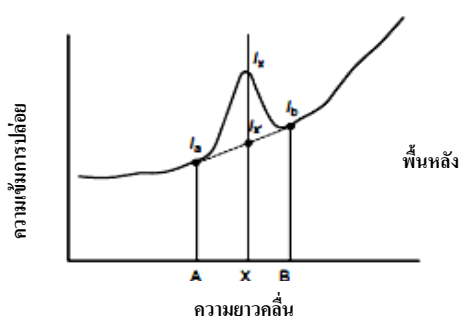
- + ไม่มีหรือการแทรกสอดน้อย (โดยทั่วไปน้อยกว่า 0.05 mg/kg)
++ การแทรกสอดปานกลาง (โดยทั่วไประหว่าง 0.05 mg/kg และ 0.2 mg/kg)
+++ การแทรกสอดมาก (โดยทั่วไปมากกว่า 0.2 mg/kg)

ข.2 การแก้ไขพื้นหลัง (background correction)

ในกรณีที่เปลี่ยนพื้นหลังโดยเมทริกซ์หลักของสารละลายซึ่งกระทบความเข้มการปล่อยพลังงาน (I_x), ความเข้มการปล่อยพลังงานเหล่านี้ต้องได้มาโดยหักความเข้มพื้นหลัง (I_b) รูปที่ ข.1 แสดงตัวอย่างของผลกระทบของการแก้พื้นหลัง รูปที่ ข.1ก แสดงตัวอย่างของพื้นหลังสม่ำเสมอกับความยาวคลื่น ในกรณีนี้พื้นหลังสามารถถูกแก้ไขโดยทั้งตำแหน่ง A และ B รูปที่ ข.1ข แสดงตัวอย่างของพื้นหลังที่เปลี่ยนกับความยาวคลื่น ในกรณีนี้ความเข้มพื้นหลังต้องถูกแก้ไขโดยการได้มาซึ่งความเข้มพื้นหลัง (I_b), ซึ่งถูกคำนวณโดยทั้งตำแหน่ง A และตำแหน่ง B ของความเข้มการปล่อยพลังงาน



รูปที่ ข.1ก - พื้นหลังสม่ำเสมอ กับความยาวคลื่น



รูปที่ ข.1ข - พื้นหลังที่เปลี่ยน กับความยาวคลื่น

รูปที่ ข.1 การแก้ไขพื้นหลัง

เมื่อใช้วิธีการเพิ่มสารมาตรฐาน (standard addition method) ต้องลบพื้นหลังออกโดยวิธีการแก้ไขพื้นหลังข้างต้น ก่อนที่จะสามารถทำการสอบเทียบการเพิ่มสารมาตรฐาน

ข.3 ICP-MS

ถ้าพบไอโซโทปเสถียร จำนวนมวลต่อประจุ (m/z) ของหลายไอโซโทปสามารถวัดได้เพื่อคาดคะเนระดับของการแทรกสอดเชิงสเปกตรัม ถ้าตัวอย่างบรรจุดีบุกหรือโมลิบดีนัม ต้องให้ความสนใจต่อการแทรกสอดที่เป็นบวกในการวัดมวลแคดเมียม

ตารางที่ ข.2 – ตัวอย่างของอัตราส่วนมวลต่อประจุ (m/z)

ธาตุ	ไอโซโทป	ไอโซบาร์	พอลิอะตอมิก ไอออน
Cd	¹¹¹ Cd		MoO, MoOH, ZrOH
	¹¹² Cd	Sn	MoO, MoOH
	¹¹³ Cd	In	MoO, MoOH, ZrOH, RuO
	¹¹⁴ Cd	Sn	MoO, MoOH, RuO
Pb	²⁰⁴ Pb		
	²⁰⁶ Pb		PtO
	²⁰⁷ Pb		IrO
	²⁰⁸ Pb		PtO

ข.3 AAS

ความยาวคลื่นการวัดแนะนำสำหรับ AAS

ตารางที่ ข.3 - ตัวอย่างของความยาวคลื่นสำหรับ AAS

ธาตุ	ความยาวคลื่น	ความกว้างสลิต
	nm	nm
Cd	228.8	0.7
Pb	261.4	0.7
	217.0	0.7
	283.3	0.7

ภาคผนวก ข.

(ข้อแนะนำ)

การใช้งานในทางปฏิบัติของการตรวจหาตะกั่วและแคดเมียม
ในอิเล็กทรอนิกส์โดย ICP-OES, ICP-MS และ AAS

ข.1 โปรแกรมสำหรับการย่อยด้วยไมโครเวฟ

ตารางที่ ข.1 –โปรแกรมสำหรับการย่อยตัวอย่างด้วยไมโครเวฟ^ก

ขั้นตอน	เวลา min	กำลังดันออก W	ความดันจำกัดไว้ที่ MPa
1A	5	300	2.5
2A	5	350	2.5
3A	17	450	2.5
4A	2	300	2.5
ขั้นตอนการระบายอากาศ A	3	0	2.5
1B	5	300	2.5
2B	5	400	2.5
3B	17	450	2.5
ขั้นตอนการระบายอากาศ B	3	0	2.5
^ก กำลังดันออกสำหรับภาชนะ 5 ใบ			

ข.2 ICP-OES

ตารางที่ ข.2 การแทรกสอดเชิงสเปกตรัมสำหรับความยาวคลื่นของแคดเมียมและตะกั่ว

	Cd	Cd	Cd	Cd	Pb	Pb	Pb	Pb
nm	214.439	226.502	228.802	361.051	217.000	220.353	261.417	283.305
Ag	+	+	+	+	+	+	+	+
As	++	+	+++	+	+	+	+	+
Au	+	+	++	+	+	+	+	+++
B	+	+	+	+++	+	+	++	+
Ca	+	+	+	+	+	+	+	+
Co	+	++	+++	+++	++	+++	+++	++
Cr	+	+	+	+	+	+	++	+
Cu	+	+	+	+	+	+	+	++
Eu	+	+	+	+++	++	+	+++	+++
Ga	+	+	+	+	+	+	+	+
Ge	+	+	+	+	+	+	+	+
In	+	+	+	+	+	+	+	+
Ir	++	++	++	++	+++	+++	+++	+++
Mg	+	+	+	+	+	+	+	++
Mn	+	+	+	+++	+	++	+++	+
Mo	++	+	+	+++	++	+	++	+++
Ni	+	+	++	+++	+++	++	+	+
Pd	+	+	+	+	+	+++	+	+
Pt	+++	+	++	+	+	+	+	+
Re	++	++	+	+++	++	+++	++	+++
Ru	++	+	++	+	++	+	+++	+
Sb	++	+	+	+	++	+	+	+
Sc	+	+	+++	++	++	++	+++	++
Sn	+	+	+	+	++	+	+	++
V	+	+	++	+++	++	++	++	+
W	++	++	++	++	+++	+	+++	++
Zn	+	+	+	+	+++	+	+	+
Al	+	+	+	+	+++	+++	+	++
Ti	+	+	+	++	+	+++	+	++
Fe	+++	+++	+	++	+++	++	+++	+++
Nb	+	+	+	-	-	+	-	+++
Hf	-	-	-	-	-	+	-	+++
Ta	-	-	-	-	-	+	-	++
Pb	+	+	+	+	-	-	-	-
Cd	-	-	-	-	+	+	+	+

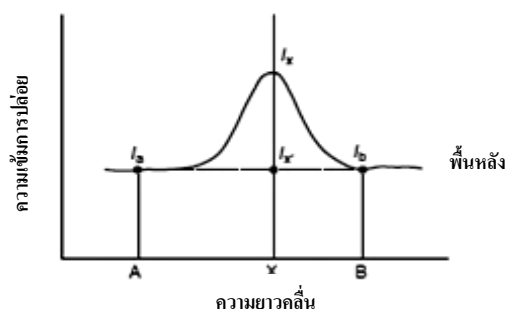
หมายเหตุ ตารางแสดงความแรงของการแทรกสอดสำหรับความยาวคลื่นของ Cd และ Pb เมื่อ 1 000 mg/kg ของธาตุเมทริกซ์ สมัยถูกใส่เข้ามา

- + ไม่มีหรือการแทรกสอดน้อย (โดยทั่วไปน้อยกว่า 0.05 mg/kg)
 ++ การแทรกสอดปานกลาง (โดยทั่วไประหว่าง 0.05 mg/kg และ 0.2 mg/kg)
 +++ การแทรกสอดมาก (โดยทั่วไปมากกว่า 0.2 mg/kg)

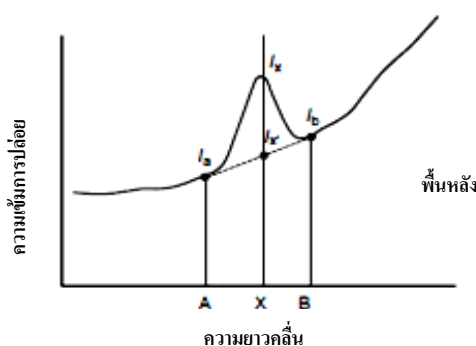
ข.3 การแก้ไขพื้นหลัง

ในเหตุการณ์ที่เปลี่ยนพื้นหลังโดยเมทริกซ์หลักของสารละลายซึ่งกระทบความเข้มการปล่อย (I_x) ความเข้มการปล่อยเหล่านี้ต้องได้มาโดยลบออกด้วยความเข้มพื้นหลัง (I_b) รูปที่ ข.1 แสดงตัวอย่างของผลกระทบของการแก้พื้นหลัง รูปที่ ข.1ก แสดงตัวอย่างของพื้นหลังสม่ำเสมอกับความยาวคลื่น ในกรณีนี้พื้นหลังสามารถถูกแก้โดย

ทั้งตำแหน่ง A และ B รูปที่ ข.1ข แสดงตัวอย่างของพื้นหลังที่เปลี่ยนกับความยาวคลื่น ในกรณีนี้ความเข้มพื้นหลังต้องถูกแก้โดยการได้มาซึ่งความเข้มพื้นหลัง (I_x') ซึ่งถูกคำนวณโดยทั้งตำแหน่ง A และตำแหน่ง B ของความเข้มการปล่อย



รูปที่ ข.1ก - พื้นหลังสม่ำเสมอ กับความยาวคลื่น



รูปที่ ข.1ข - พื้นหลังที่เปลี่ยน กับความยาวคลื่น

รูปที่ ข.1 การแก้ไขพื้นหลัง

เมื่อใช้วิธีการเพิ่มมาตรฐาน ต้องลบพื้นหลังออกโดยวิธีการแก้พื้นหลังข้างต้นก่อนการสอบเทียบการเพิ่มมาตรฐาน จะสามารถทำได้

ข.4 ICP-MS

ถ้าพบไอโซโทปเสถียร จำนวนมวลต่อประจุ (m/z) ของหลายไอโซโทปสามารถวัดได้เพื่อคาดคะเนระดับของการแทรกสอดเชิงสเปกตรัม ถ้าตัวอย่างบรรจุดีบุกหรือโมลิบดีนัม ต้องให้ความสนใจต่อการแทรกสอดที่เป็นบวกในการวัดมวลแคดเมียม

ตารางที่ ข.3 - ตัวอย่างของอัตราส่วนมวลต่อประจุ (m/z)

ธาตุ	ไอโซโทป	ไอโซบาร์	พอลิอะตอมิก ไอออน
Cd	^{111}Cd		MoO, MoOH, ZrOH
	^{112}Cd	Sn	MoO, MoOH
	^{113}Cd	In	MoO, MoOH, ZrOH, RuO
	^{114}Cd	Sn	MoO, MoOH, RuO
Pb	^{204}Pb		
	^{206}Pb		PtO
	^{207}Pb		IrO
	^{208}Pb		PtO

ข.5 AAS

ความยาวคลื่นการวัดแนะนำสำหรับ AAS

ตารางที่ ข.4 - ตัวอย่างของความยาวคลื่นสำหรับ AAS

ธาตุ	ความยาวคลื่น	ความกว้างสลิต
	nm	nm
Cd	228.8	0.7
Pb	261.4	0.7
	217.0	0.7
	283.3	0.7

ชนิดของก๊าซ : อะเซทิลีน/อากาศ

แหล่งกำเนิดแสง : หลอดปล่อยประจุไม่มีอิเล็กโตรดหรือหลอดแคโทดกลวง

บรรณานุกรม

ทั่วไป

- [1] *Guidance for assessing conformity of product with respect to substance use restrictions in electric and electronic equipment*²
- [2] ISO Guide 30, *Terms and definitions used in connection with reference materials*
- [3] IEC 60730-1:1999, *Automatic electrical controls for household and similar use – Part 1: General requirements*
- [4] IEC/TS 62239:2003, *Process management for avionics – Preparation of an electronic components management plan*
- [5] IEC Guide 114:2005, *Environmentally conscious design – Integrating environmental aspects into design and development of electrotechnical products*
- [6] BECKER, D., Use of NIST Standard Reference Materials for Decisions on Performance of Analytical Chemical Methods and Laboratories, National Institute of Standards and Technology (NIST) Special Publication 829, 1992
- [7] ISO 5725, Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results
- [8] International Union of Pure and Applied Chemistry, *Harmonized Guidelines for Single Laboratory Validation of Methods of Analysis* (IUPAC Technical Report), Pure Appl. Chem., 2002, vol. 74, no. 5, p. 835–855
- [9] International Union of Pure and Applied Chemistry, *Nomenclature in Evaluation of Analytical Methods Including Detection and Quantification Limits*, Pure Appl. Chem., 1995, vol. 67, no. 10, p.1699-1723,

การคัดเบื้องต้น

- [10] ASTM C 982-03, Guide for Selecting Components for Energy-Dispersive X-ray Fluorescence Systems
- [11] ASTM C 1118-89, Guide for Selecting Components for Wavelength-Dispersive X-ray Fluorescence Systems
- [12] ASTM E 1172-87, Standard Practice for Describing and Specifying a Wavelength-Dispersive X-ray Spectrometer
- [13] ASTM E 1361-02, Guide for Correction of Interelement Effects in X-ray Spectrometric Analysis
- [14] ASTM E 1621-94, Standard Guide for X-ray Emission Spectrometric Analysis

² อยู่ในระหว่างการพิจารณา

- [15] ASTM E 1622-94, Standard Practice for Correction of Spectral Line Overlap in Wavelength-Dispersive X-ray Spectrometry
- [16] BERTIN, EP. *Principles and Practices of X-ray Spectrometric Analysis*, 2nd Edition Plenum Press N.Y.
- [17] BUHRKE, VE., JENKINS, R., SMITH, DK., *A Practical Guide for the Preparation of Specimens for X-ray Fluorescence and X-ray Diffraction Analysis*, Wiley-VCHR
- [18] VAN GRIEKEN, R. and MARKOWICZ, A. *Handbook of X ray Spectrometry*, 2nd Edition, Marcel Dekker Inc.

ปรอท

- [19] JEL303:2004, Practical quantitative analysis procedure for mercury contained in fluorescent lamps
- [20] EU Commission, Decision of 9 September 2002 establishing revised ecological criteria for the award of the community eco-label to light bulbs and amending decision 1999/568/EC; 2002/747/EC
- [21] California Environmental Protection Agency, Procedural SOP No. 914-S, Preparation of Cold Cathode Fluorescent Lamps for Mercury Testing, including WET and TCLP, Department of Toxic Substances Control Revision No. 2, 2004
- [22] Battery Industry (EPBA, BAJ and NEMA), Standard Analytical Method for the Determination of Mercury, Cadmium and Lead in Alkaline Manganese Cells using AAS, ICP-OES and “Cold Vapor”, 1998

ตะกั่ว/แคดเมียม

- [23] ERNST, T. R., POPP, M., WOLF, R., VAN ELDIK, R., *Analysis of eco-relevant elements and noble metals in printed wiring boards using AAS, ICP-OES and EDXRF*, Anal. Bioanal. Chem., 2003, 375:p.805-814
- [24] ISO 11885, *Water quality – Determination of selected elements by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICPOES)*
- [25] EN 1122, *Plastics – Determination of cadmium – Wet decomposition method*
- [26] EN 13346, *Characterization of sludges – Determination of trace elements and phosphorus – Aqua regia extraction methods*
- [27] ASTM D 4004-93, *Standard test methods for rubber determination of metal content by flame atomic absorption (AAS) analysis*
- [28] ISO 3856-4, *Paints and varnishes – Determination of "soluble" metal content – Part 4: Determination of cadmium content – Flame atomic absorption spectrometric method and polarographic method*
- [29] ISO 6101-2, *Rubber – Determination of metal content by atomic absorption spectrometry – Part 2: Determination of lead content*

- [30] ISO 17294-1, *Water quality – Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) – Part 1: General guidelines*
- [31] ISO 247, *Rubber – Determination of ash*
- [32] JIS K 0102, Testing methods for industrial wastewater
- [33] JIS K 0116, General rules for atomic emission spectrometry
- [34] JIS K 0133, General rules for high-frequency plasma mass spectrometry
- [35] EDGELL, K., US EPA Method Study 37 – SW-846 Method 3050 Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Soils. EPA Contract No. 68-03-3254, November 1988
- [36] United States Environmental Protection Agency (EPA), EPA SW-846 Method 3052, Microwave-assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices
- [37] United States Environmental Protection Agency (EPA), EPA SW-846 Method 6010B, Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry
- [38] United States Environmental Protection Agency (EPA), EPA SW-846 Method 7000, Series measurement methods for lead, cadmium, chromium and mercury

PBB/PBDE

- [39] KEMMLEIN, S., *Polybromierte Flammschutzmittel: Entwicklung eines Analyseverfahrens und Untersuchung und Bewertung der Belastungssituation ausgewählter Umweltkompartimente. (Polybrominated flame retardants: Development of an analytical method for the determination and evaluation of the occurrence in various environmental compartments)*. Thesis. Technical University Berlin, 2000. ISBN 3-89820-128-7
- [40] KIMBROUGH, David E. and WAKAKUWA, JANICE R., Acid Digestion for Sediments, Sludges, Soils, and Solid Wastes. A Proposed Alternative to EPA SW 846 Method 3050, *Environmental Science and Technology*, July 1989, Vol. 23, p.898
- [41] KR. GER, C., *Polybromierte Biphenyle und polybromierte Biphenylether – Nachweis und Bestimmung in ausgewählten Lebensmitteln. (Polybrominated biphenyls and polybrominated diphenylethers – detection and determination in selected food samples)*. Thesis. Wilhelms-Universität zu Münster, 1988
- [42] Amts- und Mitteilungsblatt der Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung, 35, 3(2005), S. 245-251, KEMMLEIN, S, BERGMANN, M. and JANN, O. *Standard measurement method for the determination of polybrominated flame retardants (pentabromodiphenylether, octabromodiphenylether) in products*. Research Report 202 67 300, German Federal Environmental Agency, 2005, UBA-Texte 31/05, ISSN 0722186X
- [43] RIESS, M. and VAN ELDIK, R., Identification of brominated flame-retardants in polymeric materials by reversed phase liquid chromatography with ultraviolet detection, *Journal of Chromatography A* 827, 1998, p.65-

- [44] United States Environmental Protection Agency (EPA), EPA 1613: 1994: Tetra-through octa-chlorinated dioxins and furans by isotope dilution HRGC/HRMS
- [45] United States Environmental Protection Agency (EPA), EPA 8270c:1996: Semivolatile organic compounds by gas chromatography and mass spectrometry
- [46] European Union Risk Assessment final report – Volume 17 – EUR 20402 – bis(pentabromophenyl) ether – EINECS No 214-604-9 or CAS No 1163-19-5; <http://rcb.jec.it/esis/>

Cr(VI)

- [47] ISO 3613, *Chromate conversion coatings on zinc, cadmium, aluminium-zinc alloys and zinc-aluminium alloys – Test methods*
- [48] DIN 50993-1, Determination of hexavalent chromium in corrosion protection coatings – Part 1: Qualitative analysis
- [49] EN 15205:2006, Determination of hexavalent chromium in corrosion protection layers. Qualitative analysis
- [50] GMW3034, Absence of Hexavalent Chrome (VI) Coatings
- [51] U.S. Department of Health and Human Services – Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Toxicological Profile for Chromium. April, 1993
- [52] United States Environmental Protection Agency (EPA), EPA method 3060A, "Alkaline Digestion for Hexavalent Chromium", December 1996
- [53] United States Environmental Protection Agency (EPA), EPA method 7196A, "Chromium, Hexavalent (colorimetric)", July 1992
- [54] ZVO-0102-QUA-02, Qualitative Analysis of Cr-VI in Passivation Layers on Parts by Spot Analysis