บทความวิจัย (Research Article)

การพัฒนาวิธีทดสอบและการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบหาปริมาณฟอร์มัลดีไฮด์ในกาวเรซิน

Development and method validation for testing formaldehyde in resin

สุนทร ขวัญอ่อน[1] อังคณา ยาบา[1] และ ผุสดี มุหะหมัด[1*]
Soonthorn Khwan-On[1], Aungkana Yaba[1] and Phusadee Muhamud[1*]
[1]คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์/ศูนย์บริการตรวจสอบและรับรองมาตรฐาน. อ.หาดใหญ่ จ.สงขลา
[1]Faculty of Science, Prince of Songkla University/ Center of Measurement and Standard Accreditation, Hatyai, Songkla
[*]Corresponding email; author: phutsadee.m@gmail.com

วันที่รับบทความ (Received)	วันที่ได้รับบทความฉบับแก้ไข (Revised)	วันที่ตอบรับบทความ (Accepted)
21 เมษายน 2569	10 กรกฎาคม 2569	14 กรกฎาคม 2569

บทคัดย่อ

ศูนย์บริการตรวจสอบและรับรองมาตรฐาน คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ได้ให้บริการทดสอบคุณสมบัติเฉพาะของตัวอย่างกาวเรซินสังเคราะห์จากบริษัทผู้ผลิต งานวิจัยนี้จึงมีวัตถุประสงค์เพื่อการพัฒนาวิธีทดสอบและการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบหาปริมาณฟอร์มัลดีไฮด์ในกาวเรซิน โดยเป็นวิธีที่ศูนย์ฯ พัฒนาขึ้นเอง (In-house method) วิธีการศึกษาดำเนินการโดยการกลั่นกาวเรซิน เพื่อให้ปลดปล่อยฟอร์มัลดีไฮด์และให้ทำปฏิกิริยากับไซยาไนด์ เกิดเป็นปฏิกิริยาไซยาโนไฮดรินในสภาวะที่เป็นด่าง และทดสอบหาปริมาณฟอร์มัลดีไฮด์โดยวิธีการไตเตรท ซึ่งผลการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบพบว่า ค่าต่ำสุดที่สามารถตรวจพบได้ (Limit of Detection, LOD) เท่ากับ 0.31%w/w ค่าต่ำสุดที่สามารถบอกปริมาณและรายงานผลได้ (Limit of Quantitation, LOQ) ทางทฤษฎีและทางปฏิบัติ เท่ากับ 0.32 %w/w และ 5 %w/w ค่าความแม่น (Accuracy) โดยการเติมสารมาตรฐานฟอร์มัลดีไฮด์ลงในตัวอย่างกาวเรซิน (spiked samples) ที่ระดับความเข้มข้นต่ำ (5 %w/w), กลาง (15 %w/w), และสูง (30 %w/w) ซึ่งผ่านเกณฑ์การยอมรับที่ความเข้มข้น 5 %w/w อยู่ในช่วง 95-102% และที่ความเข้มข้น 15 และ 30 %w/w อยู่ในช่วง 98-101% ทั้งหมดผ่านเกณฑ์การยอมรับ และค่าความเที่ยง (Precision) โดยทำการทดสอบซ้ำวันเดียวกัน (Repeatability) และต่างวันต่างเวลา (Reproducibility) พบว่าทั้งหมดผ่านเกณฑ์การยอมรับที่ค่าร้อยละส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (%RSD) ไม่เกิน 10% ดังนั้นวิธีทดสอบหาปริมาณฟอร์มัลดีไฮด์ในกาวเรซินที่พัฒนาขึ้น และการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีสามารถใช้เป็นวิธีของห้องปฏิบัติการในการทดสอบฟอร์มัลดีไฮด์ในกาวเรซินได้ และเป็นไปตามวัตถุประสงค์ของการทดลอง ซึ่งจะนำไปสู่การพัฒนาวิธีทดสอบในการหาปริมาณฟอร์มัลดีไฮด์ในตัวอย่างกาวชนิดอื่น ๆ ต่อไป

คำสำคัญ : การทดสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบ, ฟอร์มัลดีไฮด์, กาวเรซิน

Abstract

Center of Measurement and Standard Accreditation, Faculty of Science, Prince of Songkla University routinely provides testing specification of synthetic resins. This study aimed to develop and validate an in-house method for determining formaldehyde in resin glue. The method involved distillation of the resin glue to release formaldehyde and reacting it with cyanide which led to a cyanohydrin reaction in alkaline conditions. Then, the amount of formaldehyde was determined by the titration method. The results of the method validation showed that, for the amount of formaldehyde in resin glue, the Limit of Detection (LOD) was 0.31 %w/w. The theoretical and practical limits of quantitation (LOQ) were 0.32 %w/w and 5 %w/w, respectively. By adding formaldehyde standard into resin glue (spiked samples) at low (5 %w/w), medium (15 %w/w), and high (30 %w/w) concentration levels, it was found that the method's accuracy passed the acceptance criteria at the concentration of 5 %w/w (in the range of 95-102%) and at the concentrations of 15 and 30 %w/w (in the range of 98-101%), respectively. Thus, all accuracy tests passed the acceptance criteria. Likewise, the precision tests were performed by repeating the tests on the same day (Repeatability) and at different days and times (Reproducibility). It was found that all tests passed the acceptance criteria with the Relative Standard Deviation (%RSD) not exceeding 10%. Therefore, the developed method for testing the amount of formaldehyde in resin glue and its method validation can be used as a laboratory method for testing formaldehyde in resin glue and is in accordance with the objectives of the experiment. In the near future, this approach could lead to method development for formaldehyde determination in other resin glues.

Keywords: Validation method, formaldehyde, resin glue

บทนำ

ฟอร์มัลดีไฮด์เป็นก๊าซที่ระเหยเป็นไอได้ง่ายมาก ก๊าซฟอร์มัลดีไฮด์ละลายน้ำได้ดี เป็นก๊าซไม่มีสี มีกลิ่นฉุน ทำให้แสบจมูก แสบตา คุณสมบัติของฟอร์มัลดีไฮด์เป็นสารที่อยู่ในสถานะก๊าซที่ไม่เสถียร การนำไปใช้ประโยชน์หรือการขนส่ง จะทำให้อยู่ในรูปแบบของเหลวเรียกว่า ฟอร์มาลีน โดยทั้งสองสถานะมีความแตกต่างกัน ฟอร์มัลดีไฮด์เป็นก๊าซไวไฟ ไม่มีสี กลิ่นฉุนรุนแรงมีฤทธิ์กัดกร่อน หนักกว่าอากาศเล็กน้อย ไม่เสถียร เกิดปฏิกิริยาโพลีเมอร์ไรเซชัน (polymerization) ได้ง่าย

กรมโรงงานอุตสาหกรรมได้สรุปถึงการนำฟอร์มัลดีไฮด์ไปใช้ในอุตสาหกรรมต่างๆ เป็นจำนวนมากทั้งนี้การผลิตสารนี้จะอยู่ในรูปของสารละลายฟอร์มัลดีไฮด์หรือฟอร์มาลีน ที่มีความเข้มข้นประมาณ 37-55% โดยน้ำหนัก โดยที่ฟอร์มัลดีไฮด์และสารประกอบฟอร์มัลดีไฮด์ถูกนำมาใช้ในอุตสาหกรรมหลายชนิด ซึ่งจะนำไปเป็นวัตถุดิบในการผลิตยูเรียฟอร์มัลดีไฮด์ (urea-formaldehyde ; UF) ร้อยละ 70 ฟีนอลฟอร์มัลดีไฮด์ (phenol-formaldehyde ; PF) ร้อยละ 7 เมลามีนฟอร์มัลดีไฮด์ (melamine-formaldehyde ; MF) ร้อยละ 4 พลาสติกโพลีอะซีทัล (plastic polyacetal) ร้อยละ 14 และเคมีภัณฑ์อื่น ๆ ร้อยละ 5 นอกจากนี้มีการนำไปเป็นสารฆ่าเชื้อ สารกันเสีย ยาฆ่าแมลง ตัวลดออกซิเจนในปฏิกิริยาอีกด้วย และยังมีการนำไปใช้ในกระบวนการผลิตวัสดุต่าง ๆ หลายชนิด เนื่องจากมีคุณสมบัติทำให้ผ้าและกระดาษแข็งเกาะกันเป็นอย่างดี จึงนำมาเป็นส่วนผสมในการทำพาติเกิลบอร์ด สารเคลือบไม้อัดและเฟอร์นิเจอร์จากยูเรียฟอร์มัลดีไฮด์ การทำถ้วยชามจากเมลามีนฟอร์มัลดีไฮด์ ผ้าเบรครถยนต์ ใบเลื่อย ใบเจีย ใบตัดทราย ทำแบบหล่อโลหะ และฉนวนกันความร้อนจากฟีนอลฟอร์มัลดีไฮด์ ชิ้นส่วนยางรถยนต์ ชิ้นส่วนเครื่องใช้ไฟฟ้าอิเล็กทรอนิกส์จากโพลีอะซีทัล เป็นต้น อีกทั้งเป็นสารตั้งต้นในการผลิตเม็ดพลาสติกชนิดต่าง ๆ ใช้เป็นกาวสำหรับเฟอร์นิเจอร์ ใช้เป็นวัสดุก่อสร้าง ใช้ทำโฟมในการผลิตเรซิน การสังเคราะห์สีต่าง ๆ เช่น สีคราม สีแดง สีอะครีลิก ใช้ในการย้อมเพื่อปรับปรุงให้สีและสีย้อมติดแน่น ใช้ในการฟอกสีงานด้านการพิมพ์ การฟอกหนัง นำไปผสมโลหะเพื่อระงับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในอุตสาหกรรมสิ่งทอ เพื่อรักษาผ้าไม่ให้ยับย่น ใช้ในอุตสาหกรรมกระดาษเพื่อให้กระดาษลื่นและกันน้ำได้ ใช้ผสมในสีทาบ้าน วอลเปเปอร์พลาสติก กาว ผ้าใยสังเคราะห์ น้ำยาเคลือบเงาไม้ พรมสังเคราะห์ น้ำยาทำความสะอาด และกระดาษทิชชู เป็นต้น จากลักษณะดังกล่าวจะเห็นว่าสารนี้เป็นส่วนผสมในวัสดุต่าง ๆ ที่อยู่รอบตัวเรา ทั้งนี้กรมโรงงานอุตสาหกรรมรายงานปริมาณการใช้ยูเรียฟอร์มัลดีไฮด์มากที่สุดถึงร้อยละ 70 ของปริมาณฟอร์มัลดีไฮด์ทั้งหมด โดยยูเรียฟอร์มัลดีไฮด์จะใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ เช่น เฟอร์นิเจอร์ อุปกรณ์สำนักงาน อุปกรณ์ตกแต่งที่พักอาศัย และเป็นกาวสำคัญในอุตสาหกรรมไม้อัด [1]

สำหรับกาวเรซินชนิดแข็งตัวเมื่อร้อน (Thermo-setting resins) ที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมไม้อัดมี 4 ประเภทหลัก ๆ คือ 1. กาวยูเรียฟอร์มัลดีไฮด์ (UF) เป็นกาวที่นิยมใช้กันอย่างแพร่หลาย กาวมีลักษณะใส โดยทั่วไปใช้ในการผลิตแผ่นไม้อัด แผ่นไม้ปาร์ติเกิล (Particle Board) ซึ่งเป็นแผ่นใยไม้อัดความหนาแน่นปานกลาง (Medium Density Fiberboard ; MDF) แผ่นไส้ไม้ระแนง และใช้กันมากในการปิดผิวไม้บางบนงานเครื่องเรือน แต่ควรจะต้องระมัดระวังเพราะว่า เป็นกาวที่เหมาะต่อการใช้งานที่ทนทานต่อความชื้นแต่ไม่ต้านทานน้ำ 2. กาวเมลามีน-ฟอร์มัลดีไฮด์ เป็นกาวที่คล้ายกับกาว UF กาวมีลักษณะใส มีคุณสมบัติในการต้านทานต่อความชื้น และสภาพการใช้งานที่เปียกชื้น จึงนิยมใช้ในการผลิต แผ่นปาร์ติเกิล ที่มีคุณสมบัติพิเศษโดยเฉพาะการต้านทานต่อความชื้นและสภาพฝนฟ้าอากาศร้อน ที่เรียกว่าแผ่นปาร์ติเกิลบอร์ดเกรดทนชื้น เป็นต้น ทั้งนี้ยังใช้ในการต่อไม้ที่ต้องการใช้ชิ้นงานในสภาพที่เปียกชื้นด้วย โดยที่กาว MF จำเป็นต้องใช้อุณหภูมิที่ทำให้แข็งตัวสูงกว่า UF แต่มีความต้านทานน้ำและอุณหภูมิสูงได้ดีกว่า ข้อเสียคือราคาของ MF สูง ซึ่งสูงกว่าราคาของ UF ถึง 4-5 เท่า จึงมีการนำมาผสมกับกาว UF เพื่อลดต้นทุนราคาลงเรียกว่า MUF glues 3. กาวฟีนอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ เป็นกาวที่ใช้กันมากในการผลิตไม้อัดชนิดใช้งานในทะเลและแผ่นแถบไม้อัด OSB (oriented strand board) ที่มีความแข็งแรง ทนทานสูง สำหรับใช้งานก่อสร้างเป็นต้น และ 4. กาวไอโซไซยาเนต (Isocyanate Resins) หรือที่เรียกกันว่า “กาว pMDI” ปัจจุบันถูกใช้ในการผลิตปาร์ติเกิลบอร์ด, MDF, และไม้อัด OSB เมื่อต้องการชิ้นงานที่มีความทนทานสูง [2] กาวเรซินจึงเป็นวัสดุยึดติดที่มีบทบาทสำคัญใน

อุตสาหกรรมไม้และวัสดุประกอบไม้ เช่น ไม้อัด แผ่นชิ้นไม้อัด แผ่นไม้อัดความหนาแน่นปานกลาง แผ่นแถบไม้อัด หรือการผลิตเฟอร์นิเจอร์ทั้งเครื่องเรือนไม้จากไม้จริงและจากไม้ประกอบ ซึ่งผลิตภัณฑ์เหล่านี้เป็นผลิตภัณฑ์ที่จำเป็นที่ต้องใช้กาวมากที่สุด ด้วยคุณสมบัติที่สามารถแข็งตัวเป็นโครงสร้างสามมิติ ผ่านกระบวนการทางเคมี ซึ่งช่วยเพิ่มความแข็งแรงของการยึดติดและความทนทานของผลิตภัณฑ์ และกาวยูเรียฟอร์มัลดีไฮด์เป็นกาวชนิดแรกที่ได้รับการพัฒนาและใช้งานอย่างกว้างขวางมายาวนานกว่า 60 ปีในอุตสาหกรรมไม้ เนื่องจากต้นทุนที่ต่ำ และความสามารถในการยึดติดที่ดีและมีข้อจำกัดสำคัญ คือการปลดปล่อยสารฟอร์มัลดีไฮด์ซึ่งเป็นสารระเหย ที่อาจก่อให้เกิดผลกระทบต่อสุขภาพและสิ่งแวดล้อม โดยเฉพาะในด้านความปลอดภัยของผู้ใช้งานและความยั่งยืนของผลิตภัณฑ์ไม้ เพื่อลดปัญหานี้มีการพัฒนากาวประเภทอื่น เช่น กาว MF ซึ่งมีคุณสมบัติด้านความต้านทานน้ำและความร้อนที่ดีกว่า รวมถึงการปลดปล่อยฟอร์มัลดีไฮด์ที่ต่ำกว่า แต่ยังคงมีต้นทุนที่สูง การผสมกาว MF กับกาว UF เป็นกาว MUF เพื่อลดต้นทุนและเพิ่มคุณสมบัติที่ดีขึ้น จึงเป็นอีกแนวทางหนึ่งที่ได้รับความสนใจในกระบวนการพัฒนากาวเรซิน และการควบคุมคุณภาพจึงจำเป็นต้องมีวิธีทดสอบที่สามารถวัดปริมาณฟอร์มัลดีไฮด์ได้อย่างถูกต้อง แม่นยำ และมีประสิทธิภาพ เพื่อให้มั่นใจว่าสูตรกาวใหม่ ๆ ตอบสนองต่อมาตรฐานความปลอดภัยและสิ่งแวดล้อม เช่น มาตรฐาน E1 และ CARB การลดสัดส่วนโมลของฟอร์มัลดีไฮด์ต่อยูเรีย (F:U) และการเติมสารปรับปรุง เช่น ยูเรีย หรือเมลามีน สามารถลดการปลดปล่อยฟอร์มัลดีไฮด์ได้ แต่กระบวนการดังกล่าว อาจส่งผลต่อคุณสมบัติอื่น ๆ เช่น ระยะเวลาการแข็งตัว ความแข็งแรงของการยึดติด และเสถียรภาพของกาว เป็นต้น [3]

การตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบ (test method validation) คือ กระบวนการที่พิสูจน์ว่าวิธีทดสอบมีความเหมาะสมที่จะนำไปใช้ทดสอบตามวัตถุประสงค์ที่ต้องการใช้ โดยมีหลักฐานยืนยัน และหลักฐานที่ต้องทำการตรวจสอบยืนยันนั้น ขึ้นอยู่กับวัตถุประสงค์ของการทดสอบ วัตถุประสงค์ที่แตกต่างกัน การตรวจสอบยืนยันจะแตกต่างกันด้วย เช่น การทดสอบเชิงคุณภาพ กับการทดสอบเชิงปริมาณ จะมีปัจจัยที่ต้องตรวจสอบต่างกัน ดังนั้นการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบถือเป็นกระบวนการหนึ่งของการประกันคุณภาพห้องปฏิบัติการทดสอบ ซึ่งห้องปฏิบัติการจำเป็นต้องดำเนินการโดยทั่วไปวิธีทดสอบที่ต้องตรวจสอบความใช้ได้ของวิธี ได้แก่ วิธีทดสอบที่ไม่ใช่วิธีมาตรฐาน (non-standard method) หรือวิธีที่ห้องปฏิบัติการปรับเปลี่ยนหรือดัดแปลงจากวิธีมาตรฐาน (in-house method) วิธีทดสอบที่ใช้นอกขอบเขตวิธีมาตรฐาน หรือการนำวิธีทดสอบไปใช้ต่างห้องปฏิบัติการ หรือต่างเครื่องมือกัน เหล่านี้เป็นต้น โดยต้องตรวจสอบปัจจัยหรือคุณลักษณะของวิธีทุกด้านที่มีผลกระทบต่อผลการทดสอบเพื่อให้สอดคล้องกับวัตถุประสงค์การใช้งาน [4]

ศูนย์บริการตรวจสอบและรับรองมาตรฐาน คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ได้ให้บริการทดสอบตัวอย่างกาวเรซินสังเคราะห์ที่ผลิตจากโรงงานอุตสาหกรรมต่าง ๆ ซึ่งกาวเรซินหลัก ๆ ในงานวิจัยนี้ จะหมายถึง กาวยูเรียฟอร์มัลดีไฮด์ เมลามีนฟอร์มัลดีไฮด์ และเมลามีน ยูเรียฟอร์มัลดีไฮด์ จะเห็นว่ากาวเรซินสังเคราะห์นี้มีฟอร์มัลดีไฮด์และไนโตรเจนเป็นองค์ประกอบหลักสำคัญ โดยสัดส่วนของฟอร์มัลดีไฮด์และไนโตรเจนมีผลมากต่อคุณสมบัติของกาวและการใช้งาน จึงจำเป็นอย่างยิ่งที่ต้องทำการทดสอบหาปริมาณฟอร์มัลดีไฮด์และไนโตรเจน และมาตรฐานการทดสอบฟอร์มัลดีไฮด์ในกาวเรซินจะเป็นมาตรฐานที่ใช้ทดสอบปริมาณฟอร์มัลดีไฮด์อิสระที่หลุดออกมาจากเนื้อกาวเรซินสำหรับนำไปใช้งาน [5] นอกจากนี้ยังมีงานวิจัยที่ใช้วิธีทดสอบปริมาณการระเหยของฟอร์มัลดีไฮด์จากแผ่นไม้อัดโดยวิธีมาตรฐาน EN717-3 (British Standards Institution, 1996) [6] หรือเป็นมาตรฐานที่ใช้ทดสอบปริมาณฟอร์มัลดีไฮด์สำหรับอุตสาหกรรม มอก. 530-2557 [7] แต่จะไม่มีมีวิธีมาตรฐานสำหรับการทดสอบปริมาณฟอร์มัลดีไฮด์ทั้งหมดในเนื้อกาวเรซิน ซึ่งจะมีวิธีการทดสอบที่แตกต่างกันอย่างชัดเจนระหว่างใช้เครื่องสเปคโตรโฟโตมิเตอร์สำหรับวัดสี และการไตเตรทที่ใช้ในงานวิจัยนี้ สำหรับการทดสอบปริมาณไนโตรเจนทั้งหมดในกาวเรซิน ศูนย์บริการตรวจสอบฯ ได้ดำเนินการพัฒนาวิธีการทดสอบและตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีและได้ใช้เป็นวิธีการทดสอบไนโตรเจนในกาวเรซินของศูนย์บริการตรวจสอบฯ ใช้งานเป็นที่เรียบร้อย [8] และได้ผลการทดสอบที่ถูกต้อง แม่นยำเชื่อถือได้ สำหรับงานวิจัยนี้ ศูนย์บริการตรวจสอบฯ ได้ทำการพัฒนาวิธีทดสอบและตรวจสอบความ

ใช้ได้ของวิธีทดสอบหาปริมาณฟอร์มัลดีไฮด์ในกาวเรซิน เนื่องจากการทดสอบฟอร์มัลดีไฮด์จะมีหลากหลายวิธี ขึ้นอยู่กับว่าจะทดสอบหาฟอร์มัลดีไฮด์ในตัวอย่างอะไร เช่น การทดสอบฟอร์มัลดีไฮด์ในตัวอย่างน้ำเสีย อาหารทะเล อาหารแปรรูป สิ่งทอ ฯลฯ วิธีการทดสอบหาปริมาณฟอร์มัลดีไฮด์จึงขึ้นกับประเภทของตัวอย่างที่ทดสอบ การทดสอบฟอร์มัลดีไฮด์ในกาวเรซินจึงเป็นวิธีทดสอบที่ห้องปฏิบัติการได้ปรับปรุงและพัฒนาขึ้นเอง โดยการกลั่นกาวเรซิน เพื่อให้ปลดปล่อยฟอร์มัลดีไฮด์ และให้ทำปฏิกิริยากับไซยาไนด์ เกิดเป็นปฏิกิริยาไซยาโนไฮดรินในสภาพที่เป็นด่าง และทดสอบหาปริมาณฟอร์มัลดีไฮด์โดยวิธีการไตเตรทกับเมอร์คิวริกไนเตรต ใช้ไดฟีนิลคาร์บาโซนเป็นอินดิเคเตอร์ สารละลายจะเปลี่ยนจากสีเหลืองอ่อนเป็นสีม่วงแดง เนื่องจากเป็นวิธีที่ไม่ใช่วิธีมาตรฐาน เพื่อยืนยันคุณภาพของการทดสอบฟอร์มัลดีไฮด์นกาวเรซิน ให้ได้ผลการทดสอบที่ถูกต้อง แม่นยำ มีความน่าเชื่อถือตามหลักวิชาการ ศูนย์บริการตรวจสอบฯ จึงได้ทำการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบดังกล่าวที่พัฒนาขึ้นก่อนนำไปใช้งานจริง

วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1 เพื่อพัฒนาวิธีการทดสอบและตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบหาปริมาณฟอร์มัลดีไฮด์ในกาวเรซินสำหรับทดสอบกาวเรซินที่ผลิตโดยอุตสาหกรรมผลิตกาวเรซินในประเทศไทย

2 เพื่อให้ผลการทดสอบมีความน่าเชื่อถือตามหลักวิชาการ ถูกต้องแม่นยำ และสามารถใช้เป็นวิธีทดสอบที่เป็นมาตรฐานของศูนย์บริการตรวจสอบฯ ได้

วิธีดำเนินการวิจัย

งานวิจัยนี้เป็นการพัฒนามาจากงานประจำ โดยการพัฒนาวิธีการทดสอบหาปริมาณฟอร์มัลดีไฮด์ในกาวเรซิน ซึ่งหมายถึงกาวยูเรียฟอร์มัลดีไฮด์ เมลามีนฟอร์มัลดีไฮด์ และเมลามีน ยูเรียฟอร์มัลดีไฮด์ เป็นวิธีที่ศูนย์บริการตรวจสอบฯ พัฒนาขึ้นเอง โดยใช้หลักการกลั่นกาวเรซินให้ปลดปล่อยฟอร์มัลดีไฮด์อิสระ และทำปฏิกิริยากับโปตัสเซี่ยมไซยาไนด์ ในสภาพที่เป็นด่าง เกิดเป็นปฏิกิริยาไซยาโนไฮดริน และไตเตรทหาปริมาณฟอร์มัลดีไฮด์ ด้วยเมอร์คิวริกไนเตรท โดยมีไดฟีนิลคาร์บาโซนเป็นอินดิเคเตอร์ ปฏิกิริยาเปลี่ยนจากสีเหลืองอ่อนเป็นสีม่วงแดง

การตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบหาปริมาณฟอร์มัลดีไฮด์ในกาวเรซิน เป็นการยืนยันความใช้ได้ของวิธีที่พัฒนาขึ้น โดยทำการศึกษาค่าต่าง ๆ ดังนี้ [4]

1. การศึกษาค่าต่ำสุดที่สามารถตรวจพบ (LOD) และค่าสุดที่สามารถบอกปริมาณได้ (LOQ)

โดยทำการศึกษาหาปริมาณฟอร์มัลดีไฮด์ใน Sample blank (เตรียมโดยใช้เมลามีนผสมกับยูเรีย) จำนวน 10 ซ้ำในวันเดียวกัน คำนวณหา LOD และ LOQ ของปริมาณฟอร์มัลดีไฮด์ในกาวเรซิน ได้จากสูตรที่ (1) และ (2)

$$LOD = \overline{X} + 3SD \qquad (1)$$

$$LOQ = \overline{X} + 10SD \qquad (2)$$

2. การยืนยันค่าต่ำสุดที่สามารถรายงานผลการทดสอบ (Reporting limit)

ศึกษาโดยการใช้สารมาตรฐานฟอร์มัลดีไฮด์ที่ระดับความเข้มข้น 5% w/w ลงใน Sample blank (Spiked sample) จำนวน 10 ซ้ำ คำนวณหาค่าการคืนกลับ จากสูตรที่ (3) ซึ่งมีเกณฑ์การยอมรับอยู่ในช่วง 95-102%

$$\%Recovery = \frac{C_1}{C_2} \times 100 \qquad (3)$$

เมื่อ C_1 = ปริมาณของฟอร์มัลดีไฮด์ที่อ่านได้, %w/w

C_2 = ค่าจริงของความเข้มข้นของฟอร์มัลดีไฮด์ ณ จุดที่ทำการศึกษา, %w/w

3. การศึกษาหาค่าความแม่น (Accuracy)

โดยทำการทดสอบหาปริมาณฟอร์มัลดีไฮด์ในกาวเรซิน ที่มีการเติมสารมาตรฐานฟอร์มัลดีไฮด์ที่ระดับความเข้มข้นต่ำ (5 %w/w) กลาง (15 %w/w) และสูง (30 %w/w) ตามลำดับ เป็นจำนวนความเข้มข้นละ 10 ซ้ำ ภายใต้สภาวะเดียวกัน นำมาหาค่าร้อยละการคืนกลับได้ จากสูตรที่ 3 ซึ่งมีเกณฑ์การยอมรับที่ความเข้มข้น 5% w/w อยู่ในช่วง 95-102% และที่ความเข้มข้น 15 และ 30 %w/w อยู่ในช่วง 98-101%

4. การศึกษาหาค่าความเที่ยง (Precision)

4.1 ความเที่ยง (Precision) แบบ Repeatability

ทำการทดสอบหาปริมาณฟอร์มัลดีไฮด์ในตัวอย่างกาวเรซินที่มีการเติมสารมาตรฐานฟอร์มัลดีไฮด์ (Spiked sample) ที่ระดับความเข้มข้นต่ำ (5 %w/w) กลาง (15 %w/w) และสูง (30 %w/w) ตามลำดับ เป็นจำนวนความเข้มข้นละ 10 ซ้ำ ภายใต้สภาวะเดียวกัน นำมาหาค่าร้อยละส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (%RSD) จากสูตรที่ (4) ซึ่งมีเกณฑ์การยอมรับไม่เกิน 10%

คำนวณหาร้อยละส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (%RSD)

$$\%RSD = \frac{SD}{\bar{x}} x100 \qquad (4)$$

เมื่อ SD = ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน และ

$\bar{x}$ = ค่าเฉลี่ยของข้อมูล

4.2 ความเที่ยง (Precision) แบบ Reproducibility

ทำการทดสอบหาปริมาณฟอร์มัลดีไฮด์ในตัวอย่างกาวเรซินที่มีการเติมสารมาตรฐานฟอร์มัลดีไฮด์ (Spiked sample) ที่ระดับความเข้มข้นต่ำ (5 %w/w) กลาง (15 %w/w) และสูง (30 %w/w) ตามลำดับ เป็นจำนวนความเข้มข้นละ 10 ซ้ำ ทดสอบต่างวันต่างเวลา เป็นเวลา 3 วัน และคำนวณหาร้อยละส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (%RSD) ตามสูตรที่ (4) เช่นเดียวกัน

กลุ่มตัวอย่าง

ตัวอย่างกาวเรซินชนิดยูเรียฟอร์มัลดีไฮด์ เมลามีนฟอร์มัลดีไฮด์ และยูเรียเมลามีนฟอร์มัลดีไฮด์ ที่ส่งมาทดสอบที่ศูนย์บริการตรวจสอบฯ จำนวน 20 ตัวอย่าง

เครื่องมือและอุปกรณ์

1. เครื่องกลั่น (Distillation apparatus) (FOSS, Kjeltec™ 8100/8200, Denmark)
2. หลอดเจลดาห์ล Kjeldahl tube ขนาด 400 มิลลิลิตร
3. อุปกรณ์เครื่องแก้วอื่นๆ สำหรับการไตเตรท เช่น บิวเรต (Burette) ขนาด 25 มิลลิลิตร
4. เครื่องชั่ง 4 ตำแหน่ง (Mettler Toledo, ME204, Switzerland)

สารเคมี

1. Formaldehyde, HCHO 37% (AR. Grad, RCI Labscan, Thailand)
2. Melamine (WEIFANG, Chaina)
3. CRM Urea Fertilizer (CRM BCR®-179, Belgium)
4. Conc. H_2SO_4 (98% AR, RCI Labscan, Thailand)
5. Potassium Cyanide, KCN (Analysis ACS, ISO)
6. Phosphoric acid, H_3PO_4 85% (AR. Grad, RCI Labscan, Thailand)
7. Potassium Hydroxide, KOH (AR confirms to BP, USP)
8. Mercuric Nitrate Monohydrate 98.5% (AR. Grad, Loba Chemie)
9. Diphenylcabazone Indicator (AR. Grad, Loba Chemie)
10. Potassium dihydrogen phosphate, KH_2PO_4 (AR. Grad, RCI Labscan, Thailand)

ผลการวิจัยและอภิปรายผล

1. ผลการทดสอบหาค่าต่ำสุดที่สามารถตรวจพบได้ ค่าต่ำสุดที่สามารถบอกปริมาณได้ และการยืนยันค่าต่ำสุดที่สามารถรายงานผลการทดสอบ ของการทดสอบปริมาณฟอร์มัลดีไฮด์ในตัวอย่างกาวเรซิน ซึ่งผลของการทดสอบปริมาณฟอร์มัลดีไฮด์ใน sample blank ที่ทดสอบจำนวน 10 ซ้ำภายในวันเดียวกัน ดังแสดงในตารางที่ 1-2

ตารางที่ 1 ผลการทดสอบปริมาณฟอร์มัลดีไฮด์ในตัวอย่างกาวเรซิน Sample blank จำนวน 10 ซ้ำ

ตัวอย่าง	HCHO (%w/w)
1	0.30
2	0.30
3	0.30
4	0.30
5	0.30
6	0.30
7	0.30
8	0.30
9	0.30
10	0.30
ค่าเฉลี่ย	0.30
SD	0.0016
LOD	0.31
LOQ ทางทฤษฎี	0.32
ค่าต่ำสุดที่สามารถรายงานผลการทดสอบ	5

คำนวณค่าเฉลี่ย $\overline{X}$ และค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD) ของปริมาณฟอร์มัลดีไฮด์ในตัวอย่างกาวเรซิน เท่ากับ 0.30 และ 0.0016 ตามลำดับ นำมาหาค่า LOD และ LOQ ดังนี้

LOD = $\overline{X}$ + 3SD = 0.30 + 3 (0.0016) = 0.31 %w/w

LOQ = $\overline{X}$ + 10SD = 0.30 + 10 (0.0016) = 0.32 %w/w

การยืนยัน LOQ

ค่าต่ำสุดที่สามารถตรวจพบได้ เท่ากับ 0.31% w/w และค่าต่ำสุดที่สามารถบอกปริมาณได้ทางทฤษฎีเท่ากับ 0.32% w/w ซึ่งค่าต่ำสุดที่สามารถรายงานผลการทดสอบได้เท่ากับ 5% w/w ซึ่งค่า LOQ ทางทฤษฎี (0.32% w/w) แตกต่างจากค่าต่ำสุดที่สามารถรายงานผลการทดสอบ (5% w/w) เนื่องจากในทางปฏิบัติปริมาณฟอร์มัลดีไฮด์ในอุตสาหกรรมกาวเรซินทั่วไปจะไม่ต่ำกว่า 5%w/w ซึ่งการยืนยันค่าต่ำสุดที่สามารถรายงานผลการทดสอบ ทำโดยการทดสอบค่าฟอร์มัลดีไฮด์ในตัวอย่างกาวเรซินที่เป็น Sample blank ที่ระดับความเข้มข้น 5% w/w จำนวน 10 ซ้ำ คำนวนค่าร้อยละการคืนกลับได้ ซึ่งมีค่าผ่านเกณฑ์การยอมรับ โดยค่าร้อยละการคืนกลับได้อยู่ในช่วง 95-102% ผลการทดสอบดังแสดงในตารางที่ 2

ตารางที่ 2 ผลการยืนยันค่าต่ำสุดที่สามารถรายงานผลการทดสอบที่ระดับความเข้มข้น 5 %w/w จำนวน 10 ซ้ำ ในตัวอย่าง Sample blank

ตัวอย่าง	HCHO Sample (%w/w)	HCHO Spiked sample (%w/w)	% Recovery
1	4.47	9.38	98.11
2	4.48	9.39	98.21
3	4.47	9.39	98.28
4	4.48	9.38	98.10
5	4.47	9.38	98.14
6	4.48	9.39	98.24
7	4.48	9.39	98.26
8	4.47	9.38	98.14
9	4.48	9.38	98.13
10	4.47	9.39	98.37
ค่าเฉลี่ย	4.47	9.38	98.20
SD	0.00	0.005	-
%Recovery	-	-	98.10 -98.37

2. ผลของการศึกษาค่าความแม่น (Accuracy) ของวิธีทดสอบปริมาณฟอร์มัลดีไฮด์ในกาวเรซิน

โดยทำการศึกษาการทดสอบหาปริมาณฟอร์มัลดีไฮด์ในกาวเรซิน ที่มีการเติมสารมาตรฐานฟอร์มัลดีไฮด์ที่ระดับความเข้มข้นต่ำ (5% w/w) กลาง (15 %w/w) และสูง (30% w/w) ความเข้มข้นละ 10 ซ้ำ ภายใต้สภาวะเดียวกัน นำมาหาค่าร้อยละการคืนกลับได้จากสูตรที่ (3) ซึ่งมีเกณฑ์การยอมรับที่ความเข้มข้น 5%w/w อยู่ในช่วง 95-102% และที่ความเข้มข้น 15 และ 30 %w/w อยู่ในช่วง 98-101% ผลการทดสอบดังแสดงในตารางที่ 3

ตารางที่ 3 ผลการศึกษาความแม่น (Accuracy) ของการทดสอบหาปริมาณฟอร์มัลดีไฮด์ในกาวเรซิน ที่มีการเติมสารมาตรฐานฟอร์มัลดีไฮด์ ที่ระดับความเข้มข้นต่ำ (5 %w/w) กลาง (15 %w/w) และสูง (30 %w/w) ความเข้มข้นละ 10 ซ้ำ และแสดงค่าร้อยละการคืนกลับได้ (%Recovery)

ตัวอย่าง	HCHO (5 %w/w)	%Recovery	HCHO (15 %w/w)	%Recovery	HCHO (30 %w/w)	%Recovery
1	4.91	98.11	15.04	100.29	29.85	99.50
2	4.91	98.21	14.90	99.32	29.85	99.50
3	4.91	98.28	14.90	99.35	29.83	99.43
4	4.90	98.10	15.12	100.83	29.84	99.47
5	4.91	98.14	14.99	99.96	29.84	99.47
6	4.91	98.24	15.03	100.19	30.14	100.45
7	4.91	98.26	15.06	100.40	30.14	100.48
8	4.91	98.14	15.07	100.47	29.83	99.45
9	4.91	98.13	15.02	100.16	30.16	100.53
10	4.92	98.37	15.01	100.07	29.85	99.49
ค่าเฉลี่ย	**4.91**	**98.20**	**15.02**	**100.11**	**29.93**	**99.78**
SD	**0.004**	**-**	**0.071**	**-**	**0.147**	**-**
%Recovery	**-**	**98.10-98.37**	**-**	**99.32-100.83**	**-**	**99.43-100.53**

3. ผลการศึกษาหาค่าความเที่ยง (Precision) ของวิธีทดสอบปริมาณฟอร์มัลดีไฮด์ในกาวเรซิน

โดยทำการศึกษาหาปริมาณฟอร์มัลดีไฮด์ในตัวอย่างกาวเรซินที่มีการเติมสารมาตรฐานฟอร์มัลดีไฮด์ที่ระดับความเข้มข้นต่ำ (5% w/w) กลาง (15 %w/w) และสูง (30% w/w) ความเข้มข้นละ 10 ซ้ำ ภายใต้สภาวะเดียวกัน โดยทำการทดสอบ 2 ส่วนดังนี้

3.1 ผลการทดสอบความเที่ยงในวันเดียวกัน (Repeatability) โดยคำนวณร้อยละส่วนเบี่ยงเบนสัมพัทธ์ (%RSD) ซึ่งเกณฑ์การยอมรับไม่เกิน 10% ผลการทดสอบดังตารางที่ 4

ตารางที่ 4 ผลการทดสอบความเที่ยงในวันเดียวกัน (Repeatability) โดยคำนวณร้อยละส่วนเบี่ยงเบนสัมพัทธ์ (%RSD) ที่ระดับความเข้มข้นต่ำ (5% w/w) กลาง (15 %w/w) และสูง (30% w/w)

ตัวอย่าง	HCHO (5 %w/w)	HCHO (15 %w/w)	HCHO (30 %w/w)
1	4.88	15.04	29.83
2	4.86	14.99	29.84
3	4.86	15.11	29.51
4	4.86	14.90	29.50
5	4.86	14.95	29.83
6	4.85	14.80	29.53
7	4.86	15.10	29.82
8	4.87	15.09	29.50
9	4.85	14.80	29.53
10	4.86	14.80	29.52
ค่าเฉลี่ย	4.86	14.96	29.64
SD	0.0062	0.1289	0.1628
%RSD	0.13	0.86	0.55

3.2 ผลการทดสอบความเที่ยงในต่างวันต่างเวลา (Reproducibility) เป็นเวลา 3 วัน โดยคำนวณร้อยละส่วนเบี่ยงเบนสัมพัทธ์ (%RSD) ซึ่งเกณฑ์การยอมรับไม่เกิน 10% ผลการทดสอบดังตารางที่ 5-7

ตารางที่ 5 ผลการทดสอบความเที่ยงในต่างวันต่างเวลา (Reproducibility) โดยคำนวณร้อยละส่วนเบี่ยงเบนสัมพัทธ์ (%RSD) ซึ่งเกณฑ์การยอมรับไม่เกิน 10% ของวันที่ 1

ตัวอย่าง	วันที่ 1		
	HCHO (5 %w/w)	HCHO (15 %w/w)	HCHO (30 %w/w)
1	4.82	15.03	30.06
2	4.81	15.05	30.05
3	4.81	15.03	30.03
4	4.87	14.91	30.14
5	4.86	14.89	30.14
6	4.92	15.03	30.14
7	4.87	14.92	30.13
8	4.87	14.90	30.13
9	4.93	14.89	30.03
10	4.88	15.03	29.91
ค่าเฉลี่ย	4.86	14.97	30.08
SD	0.0422	0.0678	0.0742
%RSD	0.87	0.45	0.25

ตารางที่ 6 ผลการทดสอบความเที่ยงในต่างวันต่างเวลา (Reproducibility) โดยคำนวณร้อยละส่วนเบี่ยงเบนสัมพัทธ์ (%RSD) ซึ่งเกณฑ์การยอมรับไม่เกิน 10% ของวันที่ 2

ตัวอย่าง	วันที่ 2		
	HCHO (5 %w/w)	HCHO (15 %w/w)	HCHO (30 %w/w)
1	4.80	14.98	30.05
2	4.80	15.01	30.09
3	4.81	15.01	30.06
4	4.86	14.90	30.12
5	4.87	14.94	30.11
6	4.87	15.01	30.13
7	4.87	14.91	30.14
8	4.87	14.91	30.13
9	4.87	14.94	30.08
10	4.88	15.01	30.21
ค่าเฉลี่ย	4.85	14.96	30.11
SD	0.0319	0.0467	0.0460
%RSD	0.66	0.31	0.15

ตารางที่ 7 ผลการทดสอบความเที่ยงในต่างวันต่างเวลา (Reproducibility) โดยคำนวณร้อยละส่วนเบี่ยงเบนสัมพัทธ์ (%RSD) ซึ่งเกณฑ์การยอมรับไม่เกิน 10% ของวันที่ 3

ตัวอย่าง	วันที่ 3		
	HCHO (5 %w/w)	HCHO (15 %w/w)	HCHO (30 %w/w)
1	4.82	15.00	30.09
2	4.81	15.01	30.04
3	4.82	15.03	30.06
4	4.86	14.90	30.12
5	4.87	14.94	30.11
6	4.87	14.90	30.13
7	4.87	14.91	30.11
8	4.87	14.91	30.13
9	4.88	14.93	30.07
10	4.87	15.03	30.18
ค่าเฉลี่ย	4.85	14.96	30.10
SD	0.0274	0.0553	0.0404
%RSD	0.56	0.37	0.13

งานวิจัยนี้เป็นการพัฒนาวิธีการทดสอบหาปริมาณฟอร์มัลดีไฮด์ในกาวเรซิน เป็นวิธีที่ศูนย์บริการตรวจสอบฯ พัฒนาขึ้นเอง โดยประยุกต์ใช้เครื่องกลั่นอัตโนมัติสำหรับใช้กลั่นตัวอย่างในการทดสอบไนโตรเจน ซึ่งประกอบด้วย 3 ขั้นตอนหลัก ๆ คือ การกลั่นเพื่อให้ฟอร์มัลดีไฮด์หลุดออกมาจากเนื้อกาวเรซิน การดักจับก๊าซฟอร์มัลดีไฮด์ ให้อยู่ในรูปของสารละลายและไตเตรทเพื่อให้ทราบปริมาณความเข้มข้นที่แน่นอนของฟอร์มัลดีไฮด์ โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น สามารถแบ่งเป็น 3 ช่วงหลัก ดังนี้

1. การกลั่น (Distillation stage) เป็นการกลั่นกาวเรซินโดยใช้กรดฟอสฟอริก เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส โดยที่ฟอสฟอริกทำหน้าที่เป็นตัวเร่งการย่อยสลายพันธะในโครงสร้างของกาวเรซิน ทำให้ปลดปล่อยก๊าซฟอร์มัลดีไฮด์ (CH_2O) ออกมา และจะผ่านระบบกลั่นไปยังภาชนะรองรับ
2. การดูดซับในภาชนะรองรับ (Absorption stage) เมื่อก๊าซฟอร์มัลดีไฮด์ควบแน่นมาสัมผัสกับสารละลายโพตัสเซี่ยมไซยาไนด์ (KCN) และโพตัสเซี่ยมไฮดรอกไซด์ (KOH) ซึ่งทำหน้าที่รักษาสภาวะให้เป็นด่าง เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาไซยาโนไฮดริน (Cyanohydrin reaction) เป็นสารประกอบไกลโคโลไนไตรด์ (Glycolonitrile) ที่สมบูรณ์และเสถียร และป้องกันไม่ให้ไซยาไนด์กลายเป็นก๊าซพิษ ซึ่งปฏิกิริยาดังสมการ (4)

$$CH_2O + CN^- + H_2O \longrightarrow HOCH_2CN + OH^- \quad (4)$$

3. การไตเตรท (Titration stage) เป็นการหาปริมาณไซยาไนด์ที่เหลืออยู่ (Back titration) หลังจากที่ฟอร์มัลดีไฮด์ทำปฏิกิริยากับไซยาไนด์จนกลายเป็นไกลโคโนไนไตรด์ไปแล้ว ในสารละลายจะมีไซยาไนด์เกินพอเหลืออยู่ ไตเตรทกับสารละลายมาตรฐานเมอร์คิวรี (II) ไนเตรท ($Hg(NO_3)_2$ เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่ละลายน้ำได้มีความเสถียรสูงมาก ดังสมการ (5)

$$Hg^{2+} + 2CN^- \longrightarrow Hg(CN)_2 \quad (5)$$

ณ จุดยุติ เมื่อไซยาไนด์ถูกใช้หมดไป เมอร์คิวรีไอออนจะทำปฏิกิริยากับอินดิเคเตอร์ คือไดฟีนิลคาร์บาโซน ได้เป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่มีสีม่วงแดง (Violet-blue complex) โดยปริมาณไซยาไนด์ทั้งหมดลบด้วยไซยาไนด์ที่เหลือจากการไตเตรทด้วยสารละลายมาตรฐานเมอร์คิวรี (II) ไนเตรท เท่ากับปริมาณไซยาไนด์ที่ถูกฟอร์มัลดีไฮด์ใช้ไป ทำให้สามารถทราบปริมาณของฟอร์มัลดีไฮด์ที่หลุดออกมาจากการกลั่นกาวเรซินได้ [9]

จากผลการศึกษาการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบหาปริมาณฟอร์มัลดีไฮด์ในกาวเรซินที่พัฒนาขึ้น โดยได้ทำการศึกษาค่าต่ำสุดที่สามารถตรวจพบได้ ค่าต่ำสุดที่สามารถบอกปริมาณได้ ความแม่น และความเที่ยง พบว่าผลการทดสอบผ่านเกณฑ์การยอมรับ และสามารถใช้เป็นวิธีทดสอบกาวเรซินของศูนย์บริการตรวจสอบฯ ได้ เช่นเดียวกันการพัฒนาวิธีทดสอบและการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบไนโตรเจนในกาวยูเรียฟอร์มัลดีไฮด์ ที่ศูนย์บริการตรวจสอบฯ ได้พัฒนาขึ้นมา [7] ในวิธีดังกล่าวดัดแปลงมาจากวิธีการทดสอบไนโตรเจนในปุ๋ยยูเรีย ซึ่งต้องมีวิธีการย่อยตัวอย่างกาวยูเรียฟอร์มัลดีไฮด์ด้วยกรดเข้มข้น เพื่อสลายพันธะของกาวให้ปลดปล่อยไนโตรเจนออกมา และถูกเปลี่ยนสภาพไปเป็นไอ คือก๊าซแอมโมเนีย ทำการกลั่นและดักจับก๊าซแอมโมเนียด้วยกรดบอริก และไตเตรทหาปริมาณไนโตรเจน ได้ผลการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบผ่านเกณฑ์การยอมรับเช่นเดียวกัน แต่ในงานวิจัยนี้มีขั้นตอนการดักจับก๊าซฟอร์มัลดีไฮด์ซึ่งยากกว่าก๊าซแอมโมเนียมาก เพราะก๊าซฟอร์มัลดีไฮด์ระเหยง่ายกว่ามาก จึงทำให้ต้องลดอุณหภูมิการหล่อเย็นให้ต่ำกว่า และใช้ความระมัดระวังมากกว่าด้วย โดยเฉพาะการเกิดก๊าซไฮโดรเจนไซยาไนด์ซึ่งเป็นก๊าซพิษ จึงต้องรักษาสภาพความเป็นด่างให้มากเกินพออยู่ตลอดเวลา เพื่อป้องกันไม่ให้เกิดก๊าซพิษดังกล่าว นอกจากนี้ควรทำในห้องปฏิบัติการที่อากาศถ่ายเทสะดวก มีการระบายอากาศอย่างดี และ

ในขั้นตอนการสุ่มตัวอย่าง หรือการเติมสารมาตรฐานฟอร์มัลดีไฮด์ลงในตัวอย่างกาว สำหรับศึกษาความเที่ยงต้องใช้เวลาในการผสมนานกว่า และต้องใช้ความระมัดระวังเพื่อให้ตัวอย่างเป็นเนื้อเดียวกันมากกว่าด้วยเช่นกัน

ยังมีวิธีทดสอบฟอร์มัลดีไฮด์ในตัวอย่างอื่น ๆ เช่น น้ำเสีย ซึ่งใช้วิธีการเทียบสี (Colorimetric method) โดยให้ฟอร์มัลดีไฮด์ทำปฏิกิริยากับแอซิติลแอซิโตน ได้สารละลายสีเหลืองอ่อน วัดการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 425 นาโนเมตร และมีผลการทดสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบผ่านเกณฑ์การยอมรับเช่นเดียวกัน [10] และยังมีงานวิจัยที่ศึกษาการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบฟอร์มัลดีไฮด์ในตัวอย่างผลิตภัณฑ์ชีวภาพ หรือชีววัตถุ เช่น วัคซีน ด้วยเทคนิคเดียวกัน คือการเทียบสี โดยให้ฟอร์มัลดีไฮด์ทำปฏิกิริยากับแอซิติลแอซิโตน และให้ผลการทดสอบอยู่ในเกณฑ์การยอมรับเช่นเดียวกัน [11] และมีงานวิจัยที่ศึกษาการดูดซับฟอร์มัลดีไฮด์ในสารละลาย โดยใช้เปลือกไข่ที่ปรับสภาพด้วยเทคนิคพลาสมา ทดสอบหาฟอร์มัลดีไฮด์ในสารละลายด้วยเทคนิค Nash method โดยเป็นปฏิกิริยาระหว่างแอซิติลแอซิโตน แอมโมเนีย และฟอร์มัลดีไฮด์ ตรวจวัดด้วยเครื่องสเปคโตรโฟโตมิเตอร์ ที่ความยาวคลื่น 412 นาโนเมตร ซึ่งสามารถวัดค่าฟอร์มัลดีไฮด์ต่ำสุดได้น้อยกว่า 1 มิลลิกรัมต่อลิตร [12] นอกจากนี้ยังมีการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบฟอร์มัลดีไฮด์ ด้วยเทคนิคไฮเพอร์ฟอร์แมนซ์ลิควิดโครมาโตรกราฟี ตรวจวัดด้วยเครื่องตรวจวัดไดโอดอาร์เรย์ เช่น การทดสอบฟอร์มัลดีไฮด์ในสิ่งทอ โดยการสกัดฟอร์มัลดีไฮด์อิสระจากตัวอย่างสิ่งทอด้วยน้ำที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส ทำปฏิกิริยาเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับ 2,4-dinitrophynylhydrazine แล้วทดสอบที่ความยาวคลื่น 360 นาโนเมตร ให้ผลการทดสอบผ่านเกณฑ์การยอมรับสอดคล้องกับวัตถุประสงค์การใช้งาน [13] และมีการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบฟอร์มัลดีไฮด์ในตัวอย่างหญ้าหมักและอาหารสัตว์ โดยให้ฟอร์มัลดีไฮด์ทำปฏิกิริยาเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับ 2,4-dinitrophynylhydrazine และตรวจวัดด้วยเทคนิคเดียวกัน คือ HPLC-DAD ซึ่งให้ผลการทดสอบเป็นไปตามวัตถุประสงค์เช่นเดียวกัน [14] ซึ่งวิธีการทดสอบปริมาณฟอร์มัลดีไฮด์ที่พัฒนาขึ้น มีข้อดี คือ ในขั้นตอนการกลั่นจะเป็นการลดการรบกวนจากสีของตัวอย่างได้เป็นอย่างดี เพราะกาวเรซินจะมีความหนืดและสีขาวขุ่น เมื่อผ่านการกลั่น จะได้เป็นสารละลายใส ไม่มีสี มีความสะดวก รวดเร็ว เนื่องจากเป็นการประยุกต์ใช้กับเครื่องกลั่นอัตโนมัติ และเป็นวิธีการทดสอบที่เหมาะกับตัวอย่างกาวเรซินที่มีปริมาณความเข้มข้นของฟอร์มัลดีไฮด์สูงในระดับร้อยละโดยน้ำหนัก สามารถไตเตรทได้ง่าย มีความถูกต้อง แม่นยำ แต่ข้อจำกัดของวิธีนี้คือ ไม่เหมาะกับตัวอย่างที่มีปริมาณฟอร์มัลดีไฮด์ต่ำ ๆ หรือน้อยกว่า 5% โดยน้ำหนัก และมีข้อควรระวัง คือตัวอย่างกาวแต่ละสูตรมีความหนืด ความข้น และสีแตกต่างกัน บางสูตรกาวจะแข็งตัวเร็วมาก ทำให้ต้องใช้ความระมัดระวังสูงมากในการสุ่มตัวอย่าง

จะเห็นได้ว่าฟอร์มัลดีไฮด์เป็นสารเคมีที่มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาสูงมาก และมีเทคนิคการทดสอบหาปริมาณฟอร์มัลดีไฮด์ที่หลากหลาย แล้วแต่ชนิดของตัวอย่าง เช่น ในตัวอย่างน้ำเสีย อาหาร ยา วัคซีน อาหารสัตว์ สิ่งทอ หรือในกาวเรซินของงานวิจัยนี้ และเทคนิคการทดสอบหาปริมาณฟอร์มัลดีไฮด์หลัก ๆ คือวิธีการทำให้ฟอร์มัลดีไฮด์เกิดสี (Colorimetric method) และตรวจวัดด้วยเครื่องสเปคโตรโฟโตมิเตอร์ หรือใช้วิธีการไตเตรท แล้วแต่ข้อจำกัดของปริมาณฟอร์มัลดีไฮด์ เช่น ในงานวิจัยนี้ จะใช้เทคนิคการไตเตรท เนื่องจากในกาวเรซินมีปริมาณฟอร์มัลดีไฮด์สูง หรือหากมีปริมาณฟอร์มัลดีไฮด์น้อย ๆ ระดับมิลลิกรัมก็อาจจะใช้เทคนิคไฮเพอร์ฟอร์แมนซ์ลิควิดโครมาโตรกราฟี และตรวจวัดด้วยด้วยเครื่องตรวจวัดไอโอดแอเรย์ (HPLC-DAD) เหล่านี้เป็นต้น ด้วยเหตุนี้การทดสอบหาปริมาณฟอร์มัลดีไฮด์ในตัวอย่างต่าง ๆ จึงจำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบก่อนนำไปทดสอบตัวอย่างจริง

สรุปผล

จากการพัฒนาวิธีทดสอบหาปริมาณฟอร์มัลดีไฮด์ในกาวเรซิน (In-house method) โดยการกลั่นกาวเรซิน เพื่อให้ปลดปล่อยฟอร์มัลดีไฮด์อิสระ และให้ทำปฏิกิริยากับไซยาไนด์เกิดเป็นปฏิกิริยาไซยาโนไฮดรินในสภาวะที่เป็นด่าง ทดสอบหาปริมาณฟอร์มัลดีไฮด์ที่แน่นอน โดยวิธีการไตเตรท ซึ่งผลการศึกษาการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบปริมาณฟอร์มัลดีไฮด์ในกาวเรซิน โดยทำการศึกษาค่าต่ำสุดที่สามารถตรวจพบได้ ค่าต่ำสุดที่สามารถบอกปริมาณได้ทางทฤษฎี การยืนยันค่าต่ำสุดที่สามารถรายงานผลการทดสอบ ความแม่นและความเที่ยง ผลการทดสอบพบว่า ค่าต่ำสุดที่สามารถตรวจพบได้เท่ากับ 0.31% w/w ค่าต่ำสุดที่สามารถบอกปริมาณได้ทางทฤษฎีเท่ากับ 0.32% w/w ผลการทดสอบเพื่อยืนยันค่าต่ำสุดที่สามารถรายงานผลการทดสอบเท่ากับ 5% w/w การประเมินความแม่นและความเที่ยง โดยใช้สารมาตรฐานฟอร์มัลดีไฮด์เติมลงในตัวอย่างกาวเรซิน (Spiked sample) ที่ 3 ระดับความเข้มข้น คือ ความเข้มข้นระดับต่ำ (5% w/w) กลาง (15% w/w) และสูง (30% w/w) พบว่าค่าร้อยละการคืนกลับได้อยู่ในช่วง 98.10-98.37, 99.32-100.83 และ 99.43-100.53% ตามลำดับ ซึ่งผ่านเกณฑ์การยอมรับทั้งหมด โดยที่เกณฑ์การยอมรับที่ความเข้มข้น 5% w/w อยู่ในช่วง 95-102% และที่ความเข้มข้น 15 และ 30% อยู่ในช่วง 98-101% สำหรับการประเมินความเที่ยงของการทดสอบซ้ำในวันเดียวกัน ได้ค่าร้อยละส่วนเบี่ยงเบนสัมพัทธ์ที่ 3 ระดับความเข้มข้น เท่ากับ 0.13, 0.86 และ 0.55% ซึ่งผ่านเกณฑ์การยอมรับที่ร้อยละส่วนเบี่ยงเบนสัมพัทธ์ไม่เกิน 10% และผลการทดสอบความเที่ยงของการทดสอบซ้ำต่างวันต่างเวลา ทั้ง 3 ระดับความเข้มข้น เป็นเวลา 3 วัน พบว่าร้อยละส่วนเบี่ยงเบนสัมพัทธ์ ของวันที่ 1 เท่ากับ 0.87, 0.45 และ 0.25% วันที่ 2 เท่ากับ 0.66, 0.31 และ 0.15% วันที่ 3 เท่ากับ 0.56, 0.37 และ 0.13% ตามลำดับ ซึ่งผ่านเกณฑ์การยอมรับทั้งหมดเช่นเดียวกัน ดังนั้นจากการพัฒนาวิธีการทดสอบและการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบปริมาณฟอร์มัลดีไฮด์ในตัวอย่างกาวเรซิน เป็นไปตามวัตถุประสงค์ที่กำหนด สามารถใช้เป็นข้อมูลยืนยันได้ว่าวิธีทดสอบนี้เป็นไปตามมาตรฐาน มีความถูกต้อง สามารถใช้ในการบริการทดสอบฟอร์มัลดีไฮด์ในกาวเรซินของภาคอุตสาหกรรมได้ ซึ่งประโยชน์ที่ได้รับจากงานวิจัยนี้ ศูนย์บริการตรวจสอบฯ ให้บริการทดสอบตัวอย่างต่าง ๆ จากทั่วประเทศ ทำให้ต้องพัฒนาวิธีทดสอบต่าง ๆ เพื่อสร้างความน่าเชื่อถือ และเป็นที่ยอมรับของผู้ใช้บริการ ประกอบกับการทดสอบคุณสมบัติของกาวเรซินยังไม่มีหน่วยงานไหนให้บริการทดสอบอย่างเป็นที่ประจักษ์ ศูนย์บริการตรวจสอบฯ จึงได้พัฒนาวิธีทดสอบดังกล่าวขึ้น ซึ่งเป็นวิธีของห้องปฏิบัติการเอง พร้อมตรวจสอบความใช้ได้ของวิธี ซึ่งเป็นการพัฒนางานประจำสู่งานวิจัยนี้ขึ้น ทำให้ทราบถึงประสิทธิภาพของวิธีทดสอบ และสามารถสร้างความมั่นใจในผลการทดสอบว่าถูกต้องแม่นยำและเชื่อถือได้ ที่สำคัญจะช่วยให้อุตสาหกรรมกาวเรซิน สามารถทราบปริมาณความเข้มข้นที่แน่นอนของฟอร์มัลดีไฮด์ที่ผสมในกาว ส่งผลต่อคุณสมบัติและการใช้งานของกาว นอกจากนี้ยังสามารถเกิดแนวทางในการปรับปรุงวิธีการทดสอบสำหรับการทดสอบฟอร์มัลดีไฮด์ในตัวอย่างอื่น ๆ เช่น อาหาร น้ำเสียจากโรงงานผลิตกาว หรือกาวชนิดอื่น ๆ ต่อไป

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณศูนย์บริการตรวจสอบและรับรองมาตรฐาน คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ที่ให้ทุนวิจัย เอื้อเฟื้อสถานที่ เครื่องมือและอุปกรณ์ต่าง ๆ ทำให้งานสำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

เอกสารอ้างอิง

1. ธนาวุฒิ สุราษฎร์มณี. อันตรายจากฟอร์มัลดีไฮด์ในสำนักงานและที่พักอาศัย. วารสารวิชาการมหาวิทยาลัยอิสเทิร์นเอเชีย ฉบับวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี. 2561; 12(2): 130-136. https://he01.tci-thaijo.org/index.php/EAUHJSci/article/view/134716
2. Justyna C., Jolanta I., Anna C., Formaldehyde-Free Resins for the Wood-Based Panel Industry : Alternatives to Formaldehyde and Novel Hardeners, Molecules, 2022; 27(15), 4862. https://doi.org/10.3390/molecules27154862
3. Nuryawan, A., Risnasari, I., Sucipto, T., Heri Iswanto, A., Rosmala Dewi, R. Urea-formaldehyde Resins: production, application and testing, Innovation in Polymer Science and Technology. 2016; 223(2017), 012053. https://doi:10.1088/1757899X/223/1/012053
4. EURACHEM, The Fitness for Purpose of Analytical Methods, A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics, 2nd Ed, UK. 2014.
5. สำนักงานมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม, กระทรวงอุตสาหกรรม, มาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม เรื่อง ภาชนะและเครื่องใช้เมลามีน-ฟอร์มัลดีไฮด์ ยูเรีย-ฟอร์มัลดีไฮด์และเมลามีน-ยูเรีย-ฟอร์มัลดีไฮด์ สำหรับอาหาร : เฉพาะด้านความปลอดภัย มอก. 2921-2562.
6. วิศนีย์ ยิ่งประเสริฐ, โรสนา สุหรรษา. สมบัติของแผ่นไม้อัดที่ผลิตจากไม้บางยางพาราและกาวยูเรียฟอร์มัลดีไฮด์ที่เติมสารบอแรกซ์. วารสารวนศาสตร์ไทย. 2563; 39(1): 191-202. https://li01.tci-thaijo.org/index.php/tjf/article/view/246006/168169
7. สำนักงานมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม, กระทรวงอุตสาหกรรม, มาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม เรื่อง สารละลายฟอร์มัลดีไฮด์ (ฟอร์มาลีน) สำหรับอุตสาหกรรม. มอก.530-2557.
8. สุนทร ขวัญอ่อน, อังคณา ยาบา, ณัชยาตา หมวกทอง, ผุสดี มุหะหมัด. การพัฒนาวิธีทดสอบและการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบไนโตรเจนในกาวยูเรียฟอร์มัลดีไฮด์. ใน: งานประชุมวิชาการ ปอมท.2567. 21-22. พฤศจิกายน 2567, มหาวิทยาลัยขอนแก่น. ขอนแก่น: หน้า 228-243.
9. เจษฎา ราษฎร์นิยม. ตำราเคมีอินทรีย์ (E-Book). สาขาวิชาวิทยาศาสตร์ทั่วไป คณะครุศาสตร์ มหาวิทยาลัยราชภัฏสวนสุนันทา. 2563. 663-665. https://online.anyflip.com/zoqcv/bnyv/files/basic-html/page664.html
10. อังคณา ยาบา, สุนทร ขวัญอ่อน, ณัชยาตา หมวกทอง, ผุสดี มุหะหมัด. การพัฒนาวิธีทดสอบและการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบฟอร์มัลดีไฮด์ในน้ำเสีย. ใน: งานประชุมวิชาการ ปขมท. 2566, 13-15 มีนาคม 2566. มหาวิทยาลัยราชภัฏอุดรธานี, อุดรธานี: หน้า 1141-1149.
11. Zali, S, Es-haghi, A, Ranjbar Rafie, H. Validation of free Formaldehyde Determination Method in DT Vaccine and Tetanus Toxoid Antigen, Archives of Razi Institute. 2023; 78(3): 881-888. https://pmc.ncbi.nlm.nih.gov/articles/PMC10657939/
12. ศิรประภา ชัยเนตร รุ่งนภา เขียววิจิตร ชาญชัย เดชธรรมรงค์, ครรชิต เงินคำคง. การดูดซับฟอร์มัลดีไฮด์ในสารละลายโดยใช้เปลือกไข่ที่ปรับสภาพด้วยเทคโนโลยีพลาสมา. วารสารมหาวิทยาลัยศรีนครินทร์วิโรฒ (สาขาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี). 2565; 14(28): 154-168. https://ejournals.swu.ac.th/index.php/SWUJournal/article/view/15076

13. นารถ พรหมรังสรรค์. การตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบหาฟอร์มัลดีไฮด์ในสิ่งทอ, Bulletin of Applied Sciences. 2558; 4(4): 89-94. http://lib3.dss.go.th/fulltext/Bulletin_science/bas_vol4_no4_2015_P89-94.pdf
14. E. Patyra, K. Kwiatek. In-house validation method for quantification of formaldehyde in silage and feedingstuffs with the use HPLC-DAD technique, Polish journal of Veterinary Sciences. 2020; 23(4): 553-561. https://doi:10.24425/pjvs.2020.134705