



(ร่าง) ประกาศกรมควบคุมมลพิษ

เรื่อง แนวปฏิบัติในการบ่งชี้แหล่งที่มาของน้ำมัน ก้อนน้ำมัน คราบน้ำมัน และผลิตภัณฑ์น้ำมันในประเทศไทย

โดยที่เป็นการสมควรกำหนดแนวปฏิบัติในการบ่งชี้แหล่งที่มาของน้ำมัน ก้อนน้ำมัน คราบน้ำมัน และผลิตภัณฑ์น้ำมันในประเทศไทย เพื่อใช้เป็นแนวทางให้กับหน่วยงานภาครัฐ ภาคเอกชน และประชาชนผู้มีส่วนได้ส่วนเสีย นำไปประยุกต์ใช้ในการบ่งชี้แหล่งที่มาของน้ำมัน ก้อนน้ำมัน คราบน้ำมัน และผลิตภัณฑ์น้ำมันในประเทศไทย

เพื่อให้สอดคล้องกับกฎกระทรวงแบ่งส่วนราชการกรมควบคุมมลพิษ กระทรวงทรัพยากรธรรมชาติและสิ่งแวดล้อม พ.ศ. ๒๕๖๑ ซึ่งกำหนดให้กรมควบคุมมลพิษมีหน้าที่และอำนาจในการพัฒนาองค์ความรู้ เทคโนโลยี และกฎหมายเพื่อนำมาประยุกต์ใช้ในการจัดการกากของเสีย สารอันตราย คุณภาพน้ำ อากาศ ระดับเสียง และความสั่นสะเทือน และให้ความช่วยเหลือและคำปรึกษาแนะนำเกี่ยวกับการจัดการมลพิษ อธิบดีกรมควบคุมมลพิษจึงอาศัยอำนาจตามมาตรา ๓๒ แห่งพระราชบัญญัติระเบียบบริหารราชการแผ่นดิน พ.ศ. ๒๕๓๔ และที่แก้ไขเพิ่มเติม ออกประกาศแนวปฏิบัติในการบ่งชี้แหล่งที่มาของน้ำมัน ก้อนน้ำมัน คราบน้ำมัน และผลิตภัณฑ์น้ำมันในประเทศไทยไว้ ดังรายละเอียดกำหนดไว้ในภาคผนวกท้ายประกาศนี้

ประกาศ ณ วันที่ กรกฎาคม พ.ศ. ๒๕๖๔

(นายอรรถพล เจริญชันษา)

อธิบดีกรมควบคุมมลพิษ

ภาคผนวก

ท้ายประกาศกรมควบคุมมลพิษ

เรื่อง แนวปฏิบัติในการบ่งชี้แหล่งที่มาของน้ำมัน ก้อนน้ำมัน คราบน้ำมัน และผลิตภัณฑ์น้ำมัน ในประเทศไทย

ข้อ ๑ ในประกาศนี้

“ลายพิมพ์นิ้วมือของน้ำมัน (Oil Fingerprint)” หมายความว่า เป็นเอกลักษณ์เฉพาะของน้ำมัน ซึ่งสามารถนำมาใช้ในการหาแหล่งที่มาของน้ำมันได้ โดยสามารถประเมินจากอัตราส่วนของตัวชี้วัดทางชีวภาพ (Biomarker) ที่สามารถวิเคราะห์ได้ด้วยเครื่องโครมาโทกราฟี และเครื่องวิเคราะห์ตัวอย่างโดยเทคนิคการเรืองรังสีเอกซ์

“ตัวชี้วัดทางชีวภาพ (Biomarker)” หมายความว่า โมเลกุลของซากฟอสซิลที่คงตัวอยู่ในโครงสร้างที่คงทนต่อการกัดกร่อนการย่อยสลายด้วยจุลินทรีย์และไม่เสื่อมสลายไปกับกระบวนการทางธรรมชาติ (Weathering)

“ก้อนน้ำมัน (Tar ball)” หมายความว่า ก้อนน้ำมันสีดำขนาดเล็ก มีลักษณะเป็นก้อนสีดำคล้ำ มีความหนืดสูงคล้ายยางมะตอยมีขนาดตั้งแต่เล็กเท่าหัวเข็มหมุดจนถึงมีขนาดใหญ่ประมาณ ๑๐ เซนติเมตร เกิดจากการแปรสภาพตามธรรมชาติของน้ำมัน หรือคราบน้ำมันที่รั่วไหลลงสู่ทะเลจากกิจกรรมต่างๆ ผ่านกระบวนการทางธรรมชาติ (Weathering) มักพบอยู่บริเวณชายหาดหรือ ลอยบนผิวน้ำ หรือจมตัวในตะกอนท้องทะเล

“กระบวนการทางธรรมชาติ (Weathering)” หมายความว่า การเปลี่ยนแปลงทางเคมีและกายภาพของน้ำมันหรือคราบน้ำมันที่รั่วไหลลงสู่ทะเล ได้แก่ กระบวนการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพ (Physical process) กระบวนการเปลี่ยนแปลงทางเคมี (Chemical process) และกระบวนการเปลี่ยนแปลงทางชีวภาพ (Biological process) ที่ทำให้น้ำมันเกิดการแปรสภาพตามธรรมชาติ

“ฐานข้อมูลลายนิ้วมือน้ำมันดิบ และผลิตภัณฑ์น้ำมันที่เกี่ยวข้องในประเทศไทย (Crude Oil and Relevant Oil Product Fingerprint Library in Thailand)” หมายความว่า ข้อมูลลายพิมพ์นิ้วมือของน้ำมันเป็นเอกลักษณ์เฉพาะของน้ำมันซึ่งสามารถนำมาใช้ในการหาแหล่งที่มาของน้ำมันได้ ประกอบด้วยข้อมูลองค์ประกอบสารอินทรีย์ และองค์ประกอบสารอนินทรีย์ของน้ำมัน

“องค์ประกอบสารอินทรีย์ (Organic Compound)” หมายความว่า สารประกอบเคมีที่มีธาตุคาร์บอนเป็นองค์ประกอบหลัก และธาตุชนิดอื่น ๆ เช่น ไฮโดรเจน ไนโตรเจน ออกซิเจน และซัลเฟอร์

“องค์ประกอบสารอนินทรีย์ (Inorganic Compound)” หมายความว่า สารประกอบที่ไม่ใช่สารที่ประกอบด้วยธาตุคาร์บอนและไฮโดรเจน โดยส่วนใหญ่จะเป็นธาตุที่เป็นโลหะ

“แหล่งที่มาของน้ำมันหรือผลิตภัณฑ์ที่ต้องสงสัย” หมายความว่า เรือ พาหนะทางน้ำ หรือกิจกรรมบางอย่างที่อาจผลิต หรือระบายน้ำมันหรือผลิตภัณฑ์ที่เกี่ยวข้องกับน้ำมัน เช่น แท่นขุดเจาะน้ำมัน ท่อขนส่งน้ำมัน เป็นต้น

ข้อ ๒ วิธีวิเคราะห์น้ำมัน ก้อนน้ำมัน คราบน้ำมัน และผลิตภัณฑ์น้ำมันในประเทศไทย

๒.๑ วิธีการวิเคราะห์องค์ประกอบสารอินทรีย์ประกอบด้วย

๒.๑.๑ วิธีการวิเคราะห์ปริมาณขององค์ประกอบไฮโดรคาร์บอน โดยใช้เครื่อง Gas Chromatograph – Flame Ionization Detector (GC-FID) อ้างอิงตาม Nordtest Oil Spill Identification และ CEN methodology 2012

๑) คุณลักษณะของเครื่องที่ใช้ควรมีความสามารถในการวิเคราะห์ไม่ต่ำกว่าหรือเท่ากับเครื่องที่มีคุณสมบัติในการวิเคราะห์ ดังนี้

Inlet: Splitless
Detector: Flame Ionization
Column: ยาว ๓๐ เมตร เส้นผ่านศูนย์กลางภายใน ๐.๒๕ มิลลิเมตร ความหนา ๐.๒๕ ไมโครเมตร (๓๐ m long X ๐.๒๕ mm internal diameter, ๐.๒๕ µm film thickness) เป็นคอลัมน์ชนิด high resolution capillary HP-5 column (๕% diphenyl and ๙๕% dimethylpolysiloxane stationary phase)
Gas Carrier: ไฮโดรเจนหรือฮีเลียม ๒ มิลลิลิตรต่อนาที
Detector: อากาศ และ ไฮโดรเจน
Temperature
Injection port: ๒๗๕ องศาเซลเซียส
Detector: ๓๒๕ องศาเซลเซียส
Oven: เริ่มที่อุณหภูมิ ๔๐ องศาเซลเซียส คงที่ ๕ นาที จากนั้น เพิ่มจาก ๔๐ องศาเซลเซียสไปยังอุณหภูมิ ๓๑๐ องศาเซลเซียส ที่อัตรา ๖ องศาเซลเซียสต่อนาที จากนั้นคงอุณหภูมิไว้ที่ ๓๑๐ องศาเซลเซียสเป็นเวลา ๑๐ นาที

๒) การเตรียมตัวอย่าง

ก่อนที่จะนำตัวอย่างน้ำมัน ก้อนน้ำมัน และคราบน้ำมันไปวิเคราะห์ ตัวอย่างน้ำมันจะผ่านกระบวนการสกัดน้ำมันในขั้นตอนแรกซึ่งตัวอย่างน้ำมัน ๐.๒ ถึง ๐.๒๕ กรัม จากนั้นเติมตัวทำละลายเฮกเซนและไดคลอโรมีเทน (High purity n-hexane/dichloromethane) ในสัดส่วน ๑:๑ โดยปริมาตร ปริมาณ ๑๐ มิลลิลิตร จากนั้นเติม ๐.๕ กรัมของโซเดียมคาร์โบเนต (Anhydrous sodium carbonate) เพื่อกำจัดน้ำ ต่อกำจัดน้ำ ต่อกำจัดน้ำ ต่อกำจัดน้ำ ไปเขย่า (Vortex) เป็นเวลา ๕ นาที และวางตัวอย่างไว้ที่ อุณหภูมิห้องเป็นเวลา ๔ ชั่วโมง จากนั้นนำตัวอย่างไปกรองด้วยตัวกรองไนลอน (Nylon syringe filter) ขนาดรูพรุน ๐.๔๕ ไมโครเมตร จากนั้นนำตัวอย่างที่กรองแล้วมาเติมซิลิกาเจล (Silica gel) ๐.๒๕ กรัมและโซเดียมซัลเฟต (Anhydrous sodium sulfate) ๐.๒๕ กรัม เพื่อดูดความชื้น หลังจากนั้น นำตัวอย่างไปเขย่า ๒ นาที ขั้นตอนสุดท้าย นำตัวอย่างมากรองด้วยตัวกรองไนลอนขนาด ๐.๒ ไมโครเมตร บรรจุสารละลายที่ได้ในขวดสีชาและเก็บในที่อุณหภูมิต่ำ เช่น เก็บในตู้เย็นเพื่อรอนำตัวอย่างไปวิเคราะห์ต่อไป

๓) ขั้นตอนในการวิเคราะห์

๓.๑) นำตัวอย่างน้ำมันใส่ในขวดสีชาขนาด ๒ มิลลิลิตรสำหรับฉีด

๓.๒) เติมสารที่ใช้เป็นตัวอ้างอิงลงไปในตัวอย่งน้ำมัน (Internal standard) ปริมาณ ๑ ไมโครลิตร

๓.๓) นำตัวอย่างน้ำมันไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Gas Chromatograph – Flame Ionization Detector (GC-FID) โดยวิเคราะห์ตัวอย่างซ้ำ ๓ ครั้งซึ่งเป็นตัวอย่างเดิมในการวิเคราะห์ ๓ ครั้ง

๔) การแปลผล

ผลการวิเคราะห์จากเครื่อง GC-FID จะทำให้ทราบถึงข้อมูลทั่วไป เช่น ช่วงจุดเดือดของตัวอย่างน้ำมัน ยิ่งไปกว่านั้น ผลจาก GC-FID อาจจะทำให้แยกชนิดของน้ำมันได้ เช่น น้ำมันหล่อลื่น น้ำมันดีเซล และน้ำมันดิบ โดยสังเกตจากลักษณะของกราฟ หาก Chromatogram ของ GC-FID มีลักษณะเนินของกราฟขนาดใหญ่ขึ้นมา (Unresolved complex mixture, UCM) จะบอกเบื้องต้นได้ว่าตัวอย่างน้ำมันดังกล่าวคือ น้ำมันหล่อลื่น แต่หากไม่พบลักษณะเนินของกราฟขนาดใหญ่ขึ้นมาหรือมี UCM เล็กน้อย ก็อาจจะเป็นน้ำมันที่ผ่านกระบวนการทางธรรมชาติ (Weathering) หรือเป็นน้ำมันชนิดอื่นๆ และดำเนินการใช้เครื่อง GC-MS ในลำดับถัดไป ซึ่งสามารถเทียบกับฐานข้อมูลลายนิ้วมือน้ำมันดิบและผลิตภัณฑ์น้ำมันที่เกี่ยวข้องในประเทศไทยของน้ำมันได้

๒.๑.๒ วิธีการวิเคราะห์หา Biomarker โดยใช้เครื่อง Gas Chromatograph – Mass Spectrometer (GC - MS) โดยอ้างอิงตามมาตรฐาน CEN/TR 15522-2

๑) คุณสมบัติของเครื่องที่ใช้ควรมีความสามารถในการวิเคราะห์ไม่ต่ำกว่าหรือเท่ากับเครื่องที่มีคุณสมบัติในการวิเคราะห์ ดังนี้

| | |
|----------------|--|
| Detector: | Time of flight mass spectrometry |
| Column: | คอลัมน์แรก (First dimension 1D) ยาว ๖๐ เมตร เส้นผ่านศูนย์กลางภายใน ๐.๒๕ มิลลิเมตร และหนา ๐.๒๕ ไมโครเมตร (60 m long x 0.25 mm internal diameter, and 0.25 µm film thickness) เป็นคอลัมน์ชนิด capillary RTX-PAH column |
| Gas Injection: | ฮีเลียม อัตราการไหล ๑ มิลลิตรต่อนาที |
| Split ratio: | ๑๐ : ๑ (สารปริมาณ ๑๐ จะถูกดึงเข้าสู่ Column ปริมาณ ๑) |
| Temperature: | Injection port ๓๐๐ องศาเซลเซียส Transfer line ๓๐๐ องศาเซลเซียส MS source ๒๕๐ องศาเซลเซียส |
| Oven: | 1D oven เริ่มที่อุณหภูมิ ๔๐ องศาเซลเซียส คงที่ไว้ ๑ นาที จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิไปจนถึง ๓๔๐ องศาเซลเซียส ที่อัตรา ๒.๕ องศาเซลเซียสต่อนาที จากนั้นคงอุณหภูมิไว้ที่ ๓๔๐ องศาเซลเซียส ๕ นาที |

๒) การเตรียมตัวอย่าง

ก่อนที่จะนำตัวอย่างน้ำมัน ก้อนน้ำมัน และคราบน้ำมันไปวิเคราะห์ ตัวอย่างน้ำมันจะผ่านกระบวนการสกัดน้ำมันในขั้นตอนแรกซึ่งตัวอย่างน้ำมัน ๐.๒ ถึง ๐.๒๕ กรัม จากนั้นเติมตัวทำละลายเฮกเซนและไดคลอโรมีเทน (High purity n-hexane/dichloromethane) ในสัดส่วน ๑:๑ โดยปริมาตร ปริมาณ ๑๐ มิลลิตร จากนั้นเติม ๐.๕ กรัมของโซเดียมคาร์บอเนต (Anhydrous sodium carbonate) เพื่อกำจัดน้ำต่อไป นำตัวอย่างไปเขย่า (Vortex) เป็นเวลา ๕ นาที และวางตัวอย่างไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา ๔ ชั่วโมง จากนั้นนำตัวอย่างไปกรองด้วยตัวกรองไนลอน (Nylon syringe filter) ขนาดรูพรุน ๐.๔๕ ไมโครเมตร จากนั้นนำตัวอย่างที่กรองแล้วมาเติมซิลิกาเจล (Silica gel) ๐.๒๕ กรัมและโซเดียมซัลเฟต (Anhydrous sodium sulfate) ๐.๒๕ กรัม เพื่อดูดความชื้น หลังจากนั้น นำตัวอย่างไปเขย่า ๒ นาที ขั้นตอนสุดท้าย นำตัวอย่างมากรองด้วยตัวกรองไนลอนขนาด ๐.๒ ไมโครเมตร บรรจุสารละลายที่ได้ในขวดสีชาและเก็บในที่อุณหภูมิต่ำ เช่น เก็บในตู้เย็นเพื่อรอนำตัวอย่างไปวิเคราะห์ต่อไป

๓) ขั้นตอนในการวิเคราะห์

๓.๑) นำตัวอย่างน้ำมันใส่ในขวดสีชาขนาด ๒ มิลลิลิตรสำหรับฉีด

๓.๒) เติมสารที่ใช้เป็นตัวอ้างอิงลงไปในตัวอย่งน้ำมัน (Internal standard) ปริมาณ ๑

ไมโครลิตร

๓.๓) นำตัวอย่างน้ำมันไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Gas Chromatograph – Mass Spectrometer (GC - MS) โดยวิเคราะห์ตัวอย่างซ้ำ ๓ ครั้งซึ่งเป็นตัวอย่างเดิมในการวิเคราะห์ ๓ ครั้ง

๔) การแปลผล

๔.๑) ผลการวิเคราะห์จากเครื่อง GC - MS ในการวิเคราะห์สารกลุ่มไฮโอมาเรคเกอร์ ได้แก่ สารกลุ่มโฮปเพน (Hopanes group) ใช้การวิเคราะห์แปลผล อ้างอิงตาม Nordtest โดยเริ่มจากนำข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง GC มาคำนวณหาสัดส่วนไดแอกนอสติกส์ (Diagnostic ratios) ของสารกลุ่มโฮปเพน Diagnostic ratios สามารถคำนวณได้จากสูตร $100 \times \frac{A}{A+B}$ โดย A คือ พื้นที่ของสารโฮปเพนจากเครื่อง GC และ B คือพื้นที่ของสารโฮปเพนที่ใช้อ้างอิง (17 α (H),21 β (H)-hopane, H30)

กรณีที่มีตัวอย่างจากแหล่งต้องสงสัยสามารถทำได้โดยการทำ Correlation plot ของสารไฮโอมาเรคเกอร์ในน้ำมันที่ต้องการทราบแหล่งที่มาเทียบกับน้ำมันที่คาดว่าเป็นแหล่งกำเนิด ขั้นแรกคือนำ Diagnostic ratios ของสารกลุ่มโฮปเพนที่ทำการวิเคราะห์ซ้ำ ๓ ครั้ง มาหาค่าเฉลี่ย จากนั้น คำนวณหาค่าความแม่นยำทางสถิติ (Error bar) ของ Diagnostic ratios ของสารกลุ่มโฮปเพนแต่ละตัว

หาก Diagnostic ratios ของสารกลุ่มโฮปเพนทุกตัวตัดกับเส้นตรง $x=y$ ในช่วง Confident limit (CL) ๙๕ % ก็จะบ่งชี้ว่าเป็นน้ำมันที่มีความเป็นไปได้สูงที่จะมาจากแหล่งเดียวกัน (Positive match) หาก Diagnostic ratios ทุกตัวตัดกับเส้นตรง $x=y$ ในช่วง CL ๙๘ % ก็จะบ่งชี้ว่ามีความเป็นไปได้ที่จะเป็นน้ำมันชนิดเดียวกัน (Possible match) แต่ถ้ามี Diagnostic ratios บางตัวที่ไม่ตัดกับเส้นตรง $x=y$ ในช่วง CL ๙๘ % ก็จะสรุปได้ว่าเป็นน้ำมันคนละแหล่งกัน (Non match)

๒.๑.๓ วิธีการวิเคราะห์หา Biomarker หรือองค์ประกอบไฮโดรคาร์บอน เช่น สารกลุ่ม Steranes และ Hopanes โดยใช้เครื่อง Two-Dimensional Gas Chromatograph with Time of Flight Mass Spectrometer detector (GCxGC-TOFMS)

๑) คุณลักษณะของเครื่องที่ใช้ควรมีความสามารถในการวิเคราะห์ไม่ต่ำกว่าหรือเท่ากับเครื่องที่มีคุณสมบัติในการวิเคราะห์ ดังนี้

Detector: Time of Flight Mass Spectrometry

Column: คอลัมน์แรก (First dimension 1D) ยาว ๖๐ เมตร เส้นผ่านศูนย์กลางภายใน ๐.๒๕ มิลลิเมตร และหนา ๐.๒๕ ไมโครเมตร (๖๐ m long x ๐.๒๕ mm internal diameter, and ๐.๒๕ μ m film thickness) เป็นคอลัมน์ชนิด capillary RTX-PAH column

คอลัมน์สอง (Second dimension 2D) ยาว ๑ เมตร เส้นผ่านศูนย์กลางภายใน ๐.๒๕ มิลลิเมตร และหนา ๐.๒๕ ไมโครเมตร (๑ m long x ๐.๒๕ mm internal diameter, and ๐.๒๕ μ m film thickness) เป็นคอลัมน์ชนิด capillary RTX-1HT column

Gas Injection: ฮีเลียม ๑ มิลลิลิตรต่อนาที
Split ratio: ๑๐:๑ (สารปริมาณ ๑๐ จะถูกดึงเข้าสู่ Column ปริมาณ ๑)
Temperature: Injection port ๓๐๐ องศาเซลเซียส
Transfer line ๓๐๐ องศาเซลเซียส
MS source ๒๕๐ องศาเซลเซียส
Oven: 1D oven เริ่มที่อุณหภูมิ ๔๐ องศาเซลเซียส คงที่ไว้ ๑ นาที จากนั้น
เพิ่มอุณหภูมิไปจนถึง ๓๔๐ องศาเซลเซียส ที่อัตรา ๒.๕ องศาเซลเซียสต่อนาที จากนั้นคงอุณหภูมิไว้ที่ ๓๔๐ องศา
เซลเซียส ๕ นาที
2D oven การตั้งโปรแกรมลักษณะเดียวกับ 1D โดยตั้งค่าอุณหภูมิสูง
กว่า 1D ๕ องศาเซลเซียส

๒) การเตรียมตัวอย่าง

ก่อนที่จะนำตัวอย่างน้ำมัน ก้อนน้ำมัน และคราบน้ำมันไปวิเคราะห์ ตัวอย่างน้ำมันจะผ่าน
กระบวนการสกัดน้ำมันในขั้นตอนแรกซึ่งตัวอย่างน้ำมัน ๐.๒ ถึง ๐.๒๕ กรัม จากนั้นเติมตัวทำละลายเฮกเซนและ
ไดคลอโรมีเทน (High purity n-hexane/dichloromethane) ในสัดส่วน ๑:๑ โดยปริมาตร ปริมาณ ๑๐ มิลลิลิตร
จากนั้นเติม ๐.๕ กรัมของโซเดียมคาร์บอเนต (Anhydrous sodium carbonate) เพื่อกำจัดน้ำ ต่อกำจัดน้ำ ต่อกำจัดน้ำ
ไปเขย่า (Vortex) เป็นเวลา ๕ นาที และวางตัวอย่างไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา ๔ ชั่วโมง จากนั้นนำตัวอย่างไป
กรองด้วยตัวกรองไนลอน (Nylon syringe filter) ขนาดรูพรุน ๐.๔๕ ไมโครเมตร จากนั้นนำตัวอย่างที่กรองแล้ว
มาเติมซิลิกาเจล (Silica gel) ๐.๒๕ กรัมและโซเดียมซัลเฟต (Anhydrous sodium sulfate) ๐.๒๕ กรัม เพื่อดูด
ความชื้น หลังจากนั้น นำตัวอย่างไปเขย่า ๒ นาที ขั้นตอนสุดท้าย นำตัวอย่างมากรองด้วยตัวกรองไนลอนขนาด
๐.๒ ไมโครเมตร บรรจุสารละลายที่ได้ในขวดสีชาและเก็บในที่อุณหภูมิต่ำ เช่น เก็บในตู้เย็นเพื่อรอ นำตัวอย่างไป
วิเคราะห์ต่อไป

๓) ขั้นตอนในการวิเคราะห์

๓.๑) นำตัวอย่างน้ำมันใส่ในขวดสีชาขนาด ๒ มิลลิลิตรสำหรับฉีด

๓.๒) เติมสารที่ใช้เป็นตัวอ้างอิงลงไปในตัวอย่งน้ำมัน (Internal Standard) ปริมาณ ๑
ไมโครลิตร

๓.๓) นำตัวอย่างน้ำมันไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Two-Dimensional Gas Chromatograph
with Time of Flight Mass Spectrometer Detector (GCxGC-TOFMS) โดยวิเคราะห์ตัวอย่างซ้ำ ๓ ครั้งซึ่ง
เป็นตัวอย่างเดิมในการวิเคราะห์ ๓ ครั้ง

๔) การแปลผล

ผลการวิเคราะห์จากเครื่อง GCxGC-TOFMS ในการวิเคราะห์สารกลุ่มไปโอมาร์คเกอร์
ได้แก่ สารกลุ่มโฮปเพน (Hopanes group) ใช้การวิเคราะห์แปลผล อ้างอิงตาม Nordtest โดยเริ่มจากนำข้อมูลที่ได้
จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง GC มาคำนวณหาสัดส่วนไดแอกนอสติกส์ (Diagnostic ratios) ของสารกลุ่มโฮป
เพน Diagnostic ratios สามารถคำนวณได้จากสูตร $100 \times A/(A+B)$ โดย A คือ พื้นที่ของสารโฮปเพนจากเครื่อง
GC และ B คือพื้นที่ของสารโฮปเพนที่ใช้อ้างอิง ($17\alpha(H), 21\beta(H)$ -hopane, H30)

กรณีที่มีตัวอย่างจากแหล่งต้องสงสัยสามารถทำได้โดยการทำ Correlation plot ของ
สารไปโอมาร์คเกอร์ในน้ำมันที่ต้องการทราบแหล่งที่มาเทียบกับน้ำมันที่คาดว่าเป็นแหล่งกำเนิด ขั้นแรกคือ นำ
Diagnostic ratios ของสารกลุ่มโฮปเพนที่ทำการวิเคราะห์ซ้ำ ๓ ครั้ง มาหาค่าเฉลี่ย จากนั้น คำนวณหาค่าความ
แม่นยำทางสถิติ (Error bar) ของ Diagnostic ratios ของสารกลุ่มโฮปเพนแต่ละตัว

หาก Diagnostic ratios ของสารกลุ่มไฮโปเพนทุกตัวตัดกับเส้นตรง $x=y$ ในช่วง Confident limit (CL) ๙๕ % ก็จะบ่งชี้ว่าเป็นน้ำมันที่มีความเป็นไปได้สูงที่จะมาจากแหล่งเดียวกัน (Positive match) หาก Diagnostic ratios ทุกตัวตัดกับเส้นตรง $x=y$ ในช่วง CL ๙๘ % ก็จะบ่งชี้ว่ามีความเป็นไปได้ที่จะเป็นน้ำมันชนิดเดียวกัน (Possible match) แต่ถ้ามี Diagnostic ratios บางตัวที่ไม่ตัดกับเส้นตรง $x=y$ ในช่วง CL ๙๘ % ก็จะสรุปได้ว่าเป็นน้ำมันคนละแหล่งกัน (Non match)

๒.๒ วิธีการวิเคราะห์ห้องค์ประกอบสารอินทรีย์

๒.๒.๑ วิธีการวิเคราะห์ด้วยโดยใช้เครื่อง Stand Alone แบบ WD-XRF (Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometer) และแบบ ED-XRF (Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometer)

๑) คุณลักษณะของเครื่องที่ใช้ควรมีความสามารถในการวิเคราะห์ที่ไม่ต่ำกว่าหรือเท่ากับเครื่องที่มีคุณสมบัติในการวิเคราะห์ ดังนี้ Stand Alone แบบ WD-XRF (Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometer) และแบบ ED-XRF (Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometer) เป็นเครื่องที่มีแหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์ให้พลังงานของรังสีเอกซ์อย่างน้อย 10 keV มีระบบและอุปกรณ์สำหรับวัดตัวอย่างของเหลวที่เป็นน้ำมันได้ สำหรับ WD-XRF มีผลึกที่สามารถวิเคราะห์ธาตุ Ni และ V

๑.๑ เครื่องวิเคราะห์ Stand Alone แบบ ED-XRF (Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometer)

X-ray Generator Unit: Tube-Above ๔ kW, ๖๐kV, ๑๕๐mA
Rh Target Anode (๒๐.๒ keV)
End Window ๓๐ Micron

Detectors: Scintillation counter (SC) สำหรับวิเคราะห์ธาตุหนัก
Flow proportional counter (F-PC) สำหรับวิเคราะห์ธาตุเบา

๑.๒ เครื่องวิเคราะห์ Stand Alone แบบ WD-XRF (Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometer)

X-ray Generator Unit: Tube-Above ๔ kW, ๖๐kV, ๑๕๐mA
Rh Target Anode (๒๐.๒ keV)
End Window ๓๐ Micron

Detectors: Scintillation counter (SC) สำหรับวิเคราะห์ธาตุหนัก
Flow proportional counter (F-PC) สำหรับวิเคราะห์ธาตุเบา

Analyze Crystal: LiF(200), LiF(220), GeH, PeTH, RX25, RX40, RX45, RX75

๒) การเตรียมตัวอย่าง

ทำการสุ่มตัวอย่างน้ำมันเพื่อใช้วิเคราะห์จำนวน ๓ ตัวอย่างจากน้ำมันดิบชนิดเดียวกัน (หรือตัวอย่างก๊อมน้ำมัน และคราบน้ำมัน) แยกตัวอย่างที่สุ่มมาแล้วนั้นบรรจุในอุปกรณ์สำหรับใส่ของเฉพาะที่ใช้สำหรับแต่ละเครื่องมือ โดยดำเนินการคำแนะนำของเครื่องมืออื่นๆ

๓) ขั้นตอนในการวิเคราะห์

นำตัวอย่างเข้าเครื่องมือวิเคราะห์โดยใช้เวลาในการเก็บข้อมูลเพื่อให้ค่าที่ได้มากกว่า Limit of quantitation (LOQ) ของเครื่องมือ กล่าวคือสามารถระบุปริมาณ Ni และ V ให้มีค่ามากกว่าค่าต่ำสุดของเครื่องที่สามารถตรวจหาเชิงปริมาณโดยมีความเที่ยงและความแม่นยำ

๔) การแปลผล

เครื่องวิเคราะห์ Stand Alone แบบ WD-XRF (Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometer) และแบบ ED-XRF (Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometer) ใช้โปรแกรมแปลผลที่มากับเครื่องและหาอัตราส่วนระหว่าง Ni กับ V

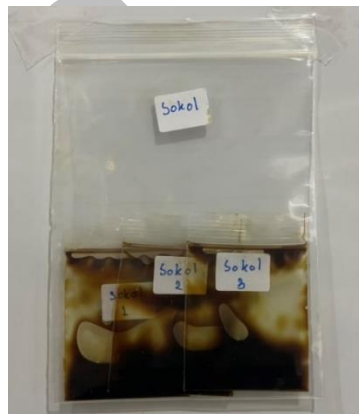
๒.๒.๒ วิธีการวิเคราะห์โดยใช้เครื่อง Synchrotron X-ray Fluorescence Spectrometer

๑) คุณลักษณะของเครื่องที่ใช้ควรมีความสามารถในการวิเคราะห์ไม่ต่ำกว่าหรือเท่ากับเครื่องที่มีคุณสมบัติในการวิเคราะห์ ดังนี้ เครื่อง Synchrotron X-ray Fluorescence Spectrometer เป็นสถานีทดลองที่สามารถปรับเปลี่ยนพลังงานของรังสีเอกซ์ได้อย่างน้อย ๑๐ keV โดยที่ยังที่ังมีความเข้มแสง ๑๐๗ phs/sec/๐.๑%bw

| | |
|--------------------------------------|-----------------------------------|
| Photon energy: | ๔-๑๘ keV |
| Photon flux: | ๑๐๗ - ๑๐๘ phs/sec/๐.๑%bw (@100mA) |
| Energy resolution: | ๑๐ ^{-๔} |
| ขนาดของรังสีเอกซ์ (กว้าง x สูง) : | ๖ mm x ๓ mm |

๒) การเตรียมตัวอย่าง

เลือกสุ่มตัวอย่างน้ำมันเพื่อใช้วิเคราะห์จำนวน ๓ ตัวอย่างจากน้ำมันดิบชนิดเดียวกัน (หรือตัวอย่างคราบน้ำมันที่เก็บมา) โดยใช้หลอดฉีดยาคูดตัวอย่างน้ำมันดิบออกมาจำนวน ๑ ml และบรรจุลงในถุงพลาสติก Polyethylene zipper bag ดังแสดงในรูปที่ ๑

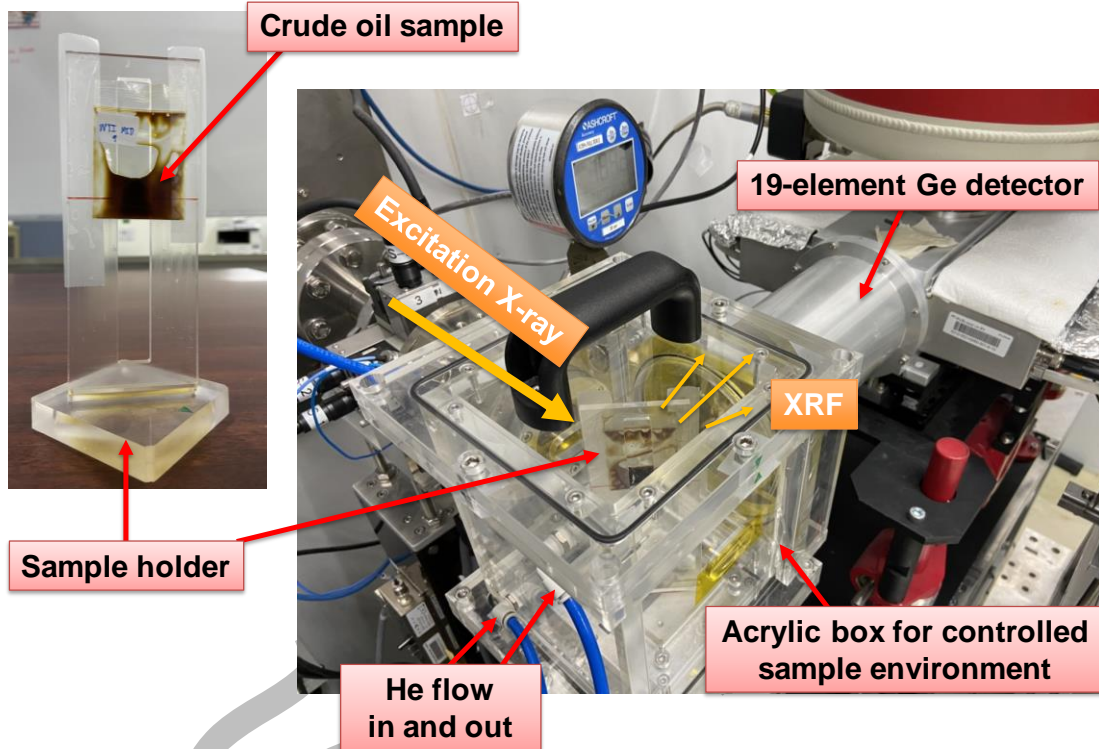


รูปที่ ๑ การบรรจุตัวอย่างน้ำมันดิบที่ทำการสุ่มเพื่อวัดด้วยเทคนิคการเรืองรังสีเอกซ์ โดยการบรรจุในถุงพลาสติก Polyethylene zipper bag

๓) ขั้นตอนในการวิเคราะห์

๓.๑ ติดตัวอย่างน้ำมันดิบที่บรรจุอยู่ในถุงพลาสติกลงบนแท่นติดตัวอย่าง (Sample holder) และนำแท่นติดตัวอย่างดังกล่าวไปบรรจุลงในกล่องควบคุมบรรยากาศ (Acrylic box for controlled sample environment) หรืออุปกรณ์ที่สามารถควบคุมบรรยากาศได้

๓.๒ ปิดกล่องควบคุมบรรยากาศให้สนิท และให้แก๊สฮีเลียม (He) ไหลผ่านเข้าไปในกล่อง และผ่านออกตามช่องเปิดด้านข้าง ทำให้ตัวอย่างอยู่ภายใต้บรรยากาศเฉื่อยของแก๊สฮีเลียม เพื่อป้องกันการสูญเสียสัญญาณการเรืองรังสีเอกซ์ที่เกิดขึ้นก่อนถึงหัวตรวจวัดการเรืองรังสีเอกซ์จากการดูดกลืนด้วยอากาศ การติดตั้งตัวอย่างแสดงในรูปที่ ๒



รูปที่ ๒ ภาพแสดงการติดตั้งตัวอย่างน้ำมันดิบบนแท่นติดตั้งตัวอย่าง (Sample holder) และการวางแท่นติดตั้งตัวอย่าง ที่สถานีทดลองด้วยเทคนิคการเรืองรังสีเอกซ์ที่ระบบลำแสงที่ ๑.๑ W

๓.๓ ใช้พลังงานกระตุ้นของรังสีเอกซ์ที่ตกกระทบที่พลังงานอย่างน้อย ๑๐ keV แต่ไม่เกิน ๒๐ keV (ที่ใช้เก็บฐานข้อมูลคือ ๑๒ keV) และใช้อุปกรณ์วัดสัญญาณการเรืองรังสีเอกซ์ เช่น Ge detector (ที่ใช้เก็บฐานข้อมูลคือ ๑๙-element Ge detector ยี่ห้อ Canberra) โดยให้หัววัดอยู่ชิดกับกล่องควบคุมบรรยากาศ โดยมีระยะห่างระหว่างสารตัวอย่างกับหัวตรวจวัด (sample-to-detector distance) ไม่เกิน ๑๐ cm (ที่ใช้เก็บฐานข้อมูลคือ ๘ cm) และใช้เวลาในการตรวจวัดเพื่อให้ค่าที่ได้มากกว่า Limit of quantitation (LOQ) ของเครื่องมือ กล่าวคือสามารถระบุปริมาณ Ni และ V ให้มีค่ามากกว่าค่าต่ำสุดของเครื่องที่สามารถตรวจหาเชิงปริมาณโดยมีความเที่ยงและความแม่นยำ (ที่ใช้ในการเก็บฐานข้อมูลคือ ๑๕๐๐ วินาที ต่อ ๑ ตัวอย่าง)

๔) การแปลผล

ผลการเรืองรังสีเอกซ์จากหัววัดแต่ละหัว เช่น การใช้โปรแกรม “ROI Imaging Tool” เพื่อเฉลี่ยผลการวัดที่ได้จากหัววัดทั้ง ๑๙ หัวของอุปกรณ์ตรวจวัดเพื่อแสดงผล XRF spectrum ของตัวอย่างน้ำมันดิบในแต่ละครั้งของการวัดเพียง ๑ ข้อมูล และจากนั้นทำการประมวลผลเพื่อหาปริมาณของธาตุองค์ประกอบแต่ละชนิดด้วยโปรแกรม “PyMCA” โดยการหาพื้นที่ใต้กราฟสัญญาณที่เป็นค่าจำเพาะกับธาตุ Ni และ V เพื่อหาอัตราส่วนของ ธาตุ Ni และ V

๒.๓ การบ่งชี้แหล่งที่มาของน้ำมันก๊อนน้ำมันดิน คราบน้ำมัน และผลิตภัณฑ์น้ำมันในประเทศไทย
แนวปฏิบัติในการบ่งชี้แหล่งที่มาของน้ำมันก๊อนน้ำมันดิน คราบน้ำมัน และผลิตภัณฑ์น้ำมัน
ในประเทศไทยรายละเอียดปรากฏตามแนบท้ายประกาศฯ โดยมีลำดับขั้นตอน ดังนี้

๒.๓.๑ การวิเคราะห์องค์ประกอบสารอินทรีย์

๑) เป็นการวิเคราะห์องค์ประกอบสารอินทรีย์ด้วยเครื่อง Gas Chromatograph – Flame Ionization Detector (GC-FID) เพื่อหาการกระจายตัวของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน และปริมาณขององค์ประกอบไฮโดรคาร์บอนซึ่งจะสามารถระบุชนิดของน้ำมันบางชนิด เช่น น้ำมันเบนซิน น้ำมันดีเซล น้ำมันเครื่องบิน น้ำมันก๊าด น้ำมันเตา และน้ำมันดิบจากองค์ประกอบไฮโดรคาร์บอนในเบื้องต้น ทั้งนี้ หากมีความจำเป็นสามารถตรวจสอบเพิ่มเติมด้วยเครื่อง X – ray Fluorescence Spectrometer (XRF) แบบ Portable เพื่อระบุอัตราส่วนของธาตุนิกเกิล (Ni) และวานาเดียม (V) ในเบื้องต้นเพื่อเป็นทางเลือก

๒) นำไปเปรียบเทียบกับฐานข้อมูลลายนิ้วมือน้ำมันดิบและผลิตภัณฑ์น้ำมันที่เกี่ยวข้องในประเทศไทย หรือต่างประเทศ หรือผลการวิเคราะห์ของตัวอย่างต้องสงสัย หากพบว่าไม่เหมือนกับฐานข้อมูลลายนิ้วมือน้ำมันดิบและผลิตภัณฑ์น้ำมันที่เกี่ยวข้องในประเทศไทย หรือต่างประเทศ และผลการวิเคราะห์ของตัวอย่างที่สงสัยให้ดำเนินการตรวจสอบว่าตัวอย่างได้ผ่านกระบวนการทางธรรมชาติ (Weathering) จากสภาพแวดล้อมหรือไม่ โดยสังเกตจากสภาพ และลักษณะของตัวอย่าง หรือตรวจสอบเบื้องต้นได้จากผลของเครื่อง GC-FID หากได้ผ่านกระบวนการทางธรรมชาติ (Weathering) มาจะมีปริมาณของไฮโดรคาร์บอนเบา (Light Component) น้อย หากพบว่าไม่ได้ผ่านกระบวนการทางธรรมชาติ จะสามารถสรุปได้ว่าไม่ใช่ น้ำมันเบนซิน น้ำมันดีเซล น้ำมันเครื่องบิน น้ำมันก๊าด น้ำมันเตา และน้ำมันดิบ

๓) กรณีที่พบว่าตัวอย่างได้ผ่านกระบวนการทางธรรมชาติให้ดำเนินการตรวจสอบต่อด้วยด้วยเครื่อง Gas Chromatograph - Mass Spectrometer (GC - MS) ซึ่งสามารถวิเคราะห์ตัวชี้วัดทางชีวภาพ (Biomarker) เบื้องต้นได้ หรือ/และ เครื่อง GC (GCxGC-TOFMS) ซึ่งสามารถวิเคราะห์ตัวชี้วัดทางชีวภาพ (Biomarker) ในเชิงลึก นำไปเปรียบเทียบกับนำไปเปรียบเทียบกับฐานข้อมูลลายนิ้วมือน้ำมันดิบและผลิตภัณฑ์น้ำมันที่เกี่ยวข้องในประเทศไทย หรือต่างประเทศ และสามารถเปรียบเทียบกับแหล่งที่มาของน้ำมันหรือผลิตภัณฑ์ที่ต้องสงสัย

๓.๒ การวิเคราะห์องค์ประกอบสารอนินทรีย์

๑) เป็นการตรวจสอบด้วยเทคนิคการเรืองรังสีเอกซ์ที่เทียบเท่าหรือสูงกว่าโดยใช้เครื่อง Stand Alone แบบWD-XRF (Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometer) และแบบ ED-XRF (Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometer) และนำไปเปรียบเทียบกับฐานข้อมูลลายนิ้วมือน้ำมันดิบและผลิตภัณฑ์น้ำมันที่เกี่ยวข้องในประเทศไทย หรือต่างประเทศ และสามารถเปรียบเทียบกับแหล่งที่มาของน้ำมันหรือผลิตภัณฑ์ที่ต้องสงสัย

๒) กรณียังไม่สามารถระบุได้จากขั้นตอนดังกล่าว ให้ตรวจสอบต่อไปโดยใช้เครื่อง Synchrotron X-ray Fluorescence Spectrometer ซึ่งเป็นการเรืองรังสีเอกซ์ที่ใช้แสงซินโครตรอน นำไปเปรียบเทียบกับฐานข้อมูลลายนิ้วมือน้ำมันดิบและผลิตภัณฑ์น้ำมันที่เกี่ยวข้องในประเทศไทย หรือต่างประเทศ และสามารถเปรียบเทียบกับแหล่งที่มาของน้ำมันหรือผลิตภัณฑ์ที่ต้องสงสัย

๒.๔ สรุปผลการบ่งชี้แหล่งที่มาของน้ำมันก๊อนน้ำมันดิน คราบน้ำมัน และผลิตภัณฑ์น้ำมันในประเทศไทย

นำข้อมูลผลการวิเคราะห์องค์ประกอบสารอินทรีย์ และองค์ประกอบสารอนินทรีย์ ไปเปรียบเทียบกับฐานข้อมูลลายนิ้วมือน้ำมันดิบและผลิตภัณฑ์น้ำมันที่เกี่ยวข้องในประเทศไทย หรือต่างประเทศ และสามารถเปรียบเทียบกับแหล่งที่มาของน้ำมันหรือผลิตภัณฑ์ที่ต้องสงสัยได้ โดยสามารถสรุปได้ใน ๔ กรณี ดังนี้ ๑) มีความเหมือน (Possible Match) ๒) มีความคล้าย (Probable Match) ๓) สรุปไม่ได้ (Inconclusive) และ ๔) ไม่เหมือน (Non-Match) ซึ่งในกรณีไม่สามารถสรุปผลได้ ให้บันทึกผลการวิเคราะห์ไว้ในฐานข้อมูลเพื่อใช้ในการเปรียบเทียบในอนาคตต่อไป

ร่าง

การวิเคราะห์องค์ประกอบสารอินทรีย์

ตรวจสอบด้วยเครื่อง Gas Chromatograph – Flame Ionization Detector (GC-FID)

เพื่อหาการกระจายตัวของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนสามารถระบุชนิดของน้ำมันบางชนิดได้ เช่น น้ำมันเบนซิน น้ำมันดีเซล น้ำมันเครื่องบิน น้ำมันก๊าด น้ำมันเตา หรือน้ำมันดิบจากองค์ประกอบไฮโดรคาร์บอนเบื้องต้นได้

สรุปผล

ว่าไม่ใช่ น้ำมันเบนซิน น้ำมันดีเซล น้ำมันเครื่องบิน น้ำมันก๊าด น้ำมันเตา หรือน้ำมันดิบ

เปรียบเทียบ
กับฐาน
ข้อมูล/
ตัวอย่างที่
สงสัย

เหมือน/คล้าย

ไม่เหมือน

ตรวจสอบ
ว่ามาจาก
สภาพ
แวดล้อม
หรือไม่

ไม่ใช่

ใช่

1. ตรวจสอบด้วยเครื่อง Gas Chromatograph Mass Spectrometer (GC MS) สามารถวิเคราะห์ตัวชี้วัดทางชีวภาพ (Biomarker) เบื้องต้นได้ หรือ/และ

2. ตรวจสอบด้วยเครื่อง GC (GCxGC TOFMS) วิเคราะห์ตัวชี้วัดทางชีวภาพ (Biomarker) ในเชิงลึก

เปรียบเทียบ
กับฐาน
ข้อมูล/
ตัวอย่างที่
สงสัย

สรุปผล

- Possible Match (เหมือน)
- Probable Match (คล้าย)
- Inconclusive สรุปไม่ได้)
- Non Match (ไม่เหมือน)

การวิเคราะห์องค์ประกอบสารอนินทรีย์

ตรวจสอบด้วยเครื่อง (X-ray Fluorescence Spectrometer (XRF)) แบบ Portable เพื่อระบุอัตราส่วนของ Ni/V ในเบื้องต้น

หมายเหตุ
: เส้นทึบต้องดำเนินการ
: เส้นประทางเลือก

ตรวจสอบด้วยเครื่อง (X-ray Fluorescence Spectrometer (XRF)) เพื่ออัตราส่วนของ Ni/V