การวิเคราะห์หาปริมาณไนเตรทในเขม่าดินปืนโดยเทคนิคไอออนโครมาโทรกราฟี*

Determination of nitrate in gunshot residues by ion chromatography techniques

ศมนวรรณ หัสมินทร์**

บทคัดย่อ

วัตถุประสงค์ของการศึกษานี้ คือ การวิเคราะห์หาปริมาณการคงอยู่ของไนเตรทในลำกล้องปืนภายหลังจากการยิง โดยศึกษาจากปืนกึ่งอัตโนมัติยี่ห้อ Compac ขนาด 9 mm และใช้ลูกกระสุนปืนยี่ห้อ Luger โดยเทคนิคไอออนโครมาโทรกราฟีและสเปคโตรโฟโตมิเตอร์

ผลการศึกษาหาปริมาณไนเตรทภายหลังจากการยิงปืน 2 นัด โดยเก็บตัวอย่างทันที 24 ชั่วโมง และ 48 ชั่วโมงภายหลังการยิง สามารถตรวจพบปริมาณไนเตรทได้จนถึง 48 ชั่วโมง เทคนิคไอออนโครมาโทรกราฟี สามารถตรวจพบปริมาณไนเตรทในช่วง 0.99 – 2.65 mg/l ในขณะที่เทคนิคสเปคโตรโฟโตมิเตอร์ สามารถตรวจพบปริมาณไนเตรทในช่วง 0.16 – 1.06 mg/l ซึ่งผลการทดลองทั้งสองไม่มีความสัมพันธ์เชิงเส้นตรง อย่างไรก็ตามการใช้เทคนิคไอออนโครมาโทรกราฟีเป็นอีกทางเลือกหนึ่งในการตรวจวิเคราะห์การคงอยู่ของเขม่าดินปืนได้

Abstract

The objective of this study is to determine the amount of nitrate persisting in the gun barrel after firings. The weapon used in this work is a 9 mm Compac semiautomatic pistol. Samples were collected after two firings,immediately after firing and at 24 hours and 48 hours after firing.The analyses were performed using the techniques of Ion-chromatography and UV-VIS spectrophotometry.The amounts of nitrate found by the technique of ion chromatography were within the concentration range of 0.99 - 2.65 mg/l while those measured by the UV-VIS spectrophotometry were within the range of 0.16 – 1.06 mg/l.There is no correlation between the two sets of results.However, the technique of Ion-chromatography may be an alternative method for the examination of the persistence of gunshot residues.

---

* บทความนี้เป็นส่วนหนึ่งของวิทยานิพนธ์ระดับปริญญามหาบัณฑิต เรื่อง การตรวจหาปริมาณไนเตรทในเขม่าดินปืนภายหลังจากการยิงปืนโดยเทคนิคไอออนโครมาโทรกราฟีโดยมี อาจารย์ ดร. ศิริรัตน์ ชูสกุลเกรียง เป็นที่ปรึกษาหลักวิทยานิพนธ์ และ อาจารย์ ดร.ศุภชัย ศุภลักษณ์นารี เป็นที่ปรึกษาร่วมวิทยานิพนธ์

** สำเร็จการศึกษาหลักสูตรวิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต สาขานิติวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศิลปากร E-mail: poypuy_su@hotmail.com

บทนำ

ในการสืบสวน สอบสวน คดีเกี่ยวกับอาวุธปืนนั้น มีความจำเป็นที่จะต้องเข้าใจถึงร่องรอยและพยานหลักฐานที่ได้จากสถานที่เกิดเหตุ ตลอดจนข้อมูลหรือความหมาย ของวัตถุพยานประเภทนี้ ในการตรวจพิสูจน์หลักฐานต่างๆที่เกี่ยวกับอาวุธปืน มีได้หลายวิธีดังต่อไปนี้ตรวจพิสูจน์หาระยะยิงจากร่องรอย บาดแผล เสื้อผ้า เป็นต้น ตรวจวิถีกระสุนปืน ตรวจพิสูจน์รอยขูด ลบ แก้ไข เครื่องหมายทะเบียนปืน ตรวจร่องรอยที่ปรากฏบนวัตถุที่ถูกยิงด้วยกระสุนปืน ตรวจเขม่าดินปืนที่มือผู้ต้องสงสัย และ ตรวจพิสูจน์เขม่าดินปืนภายในลำกล้องปืน

การตรวจพิสูจน์หาคราบเขม่าปืน ในระยะเริ่มแรกในปี ค.ศ. 1932 โดยได้ทำการตรวจคราบเขม่าที่เกิดจากการยิงปืนที่มือ ด้วยวิธีที่เรียกว่า Dermal Nitrate Test หรือ Paraffin Test ซึ่งเป็นการทดสอบทางเคมี ซึ่งปัจจุบันวิธีนี้ได้เลิกใช้ไปแล้ว

ซึ่งปัจจุบัน กองพิสูจน์หลักฐาน กรมตำรวจได้มีการตรวจวิเคราะห์หาเขม่าดินปืนที่มือของผู้ต้องหา หรือผู้ต้องสงสัย โดยวิเคราะห์ปริมาณธาตุ 3 ธาตุ ซึ่งธาตุเหล่านั้น ได้แก่ แบเรียม แอนติโมนี และตะกั่ว โดยวิธี Atomic Absorption Spectrophotometer(AAS) Neutron Activation Analysis : NAA และ Scanning Electron Microscopy/ Energy Dispersive Spectrometry : SEM/EDS

สำหรับการหาปริมาณไนเตรทสามารถหาได้หลายเทคนิคไม่ว่าจะเป็น Spectrophotometry และIon chromatography หลักการของเทคนิคไอออนโครมาโทรกราฟี คือ เป็นเทคนิคที่ใช้แยกและวิเคราะห์ไอออนหลายชนิด ซึ่งผสมกันอยู่ในตัวอย่างเดียวกันได้ในเวลารวดเร็ว ประกอบด้วย 2 ขั้นตอน คือ การแยก และการตรวจวัดสัญญาณ การแยกเกิดขึ้นโดยอาศัยหลักการที่สารแต่ละชนิดเคลื่อนที่ในคอลัมน์ได้แตกต่างกัน ทำให้สารแต่ละชนิดผ่านออกจากคอลัมน์ในเวลาที่แตกต่างกัน ส่วนกระบวนการแยกที่เกิดขึ้นเป็นผลเนื่องจากความสัมพันธ์ของสารที่บรรจุในคอลัมน์(stationary phase) และสารที่เคลื่อนที่(mobile phase) การแลกเปลี่ยนไอออนเกิดจากการแข่งขันกันระหว่างไอออนที่วิเคราะห์กับสารตัวชะ เพื่อจับกับประจุของสารที่บรรจุในคอลัมน์ เมื่อสารตัวอย่างที่จะวิเคราะห์เป็นสารละลายหรือของเหลว เคลื่อนที่ไปยังคอลัมน์โดยมี mobile phase หรือตัวพาเป็นของเหลวพาสารตัวอย่างไป คอลัมน์ก็จะทำการแยกสารที่เราต้องการวิเคราะห์และแปลผลออกมา

ในงานวิจัยนี้สนใจศึกษาหาปริมาณ Nitrate เนื่องจากดินปืนที่ใช้ในปัจจุบันส่วนมากเป็นดินควันน้อย(Smokeless powder) แบบ double base ซึ่งมีส่วนผสมของไนโตรเซลลูโลสและไนโตรกลีเซอรีน จึงทำการทดลองวิเคราะห์หาปริมาณ Nitrate ภายในลำกล้องปืนภายหลังการยิง

วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. เพื่อพัฒนาวิธีการหาปริมาณไนเตรทภายในลำกล้องปืนหลังการยิงโดยเทคนิค Ion Chromatography และ Spectrophotometry
2. เพื่อเป็นเทคนิคทางเลือกในการตรวจสอบอาวุธปืน

3. เพื่อเป็นการศึกษาการคงอยู่ของไนเตรทภายในลำกล้องปืนภายหลังการยิง

วิธีการวิจัย

1. อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

ปืนขนาด 9 mm ยี่ห้อ CZ 75 COMPAC ใช้ลูกกระสุนปืนยี่ห้อ Luger

2. การเก็บตัวอย่างจากกระบอกปืนภายหลังการยิง

2.1 นำก้านสำลีชุบ Deionize water แล้วเช็ดบริเวณภายในลำกล้องปืน

2.2 นำก้านสำลีที่เช็ดเขม่าปืนใส่ในหลอดพลาสติก ปิดฝาให้สนิทพันพาราฟิล์มให้แน่นเพื่อป้องกันรั่วไหลของตัวอย่าง

2.3 เก็บตัวอย่างภายในตู้เย็นที่อุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียส

3. การเตรียมตัวอย่าง

3.1 การเตรียมตัวอย่างวิเคราะห์โดยใช้เครื่องไอออนโครมาโทรกราฟี

3.1.1 นำตัวอย่างเขม่าดินปืน Sonicate 30 นาที ปรับปริมาตรด้วย Deionize water

3.1.2 นำมากรองผ่าน nylon membrane filtered ขนาด 0.45 μm

3.1.3 วิเคราะห์โดยใช้เครื่องไอออนโครมาโทรกราฟีซึ่งมีสภาวะที่ใช้ในการทำการทดลอง คือ Column: IonPac AS18(4×250mm) Guard Column:IonPac AG18(4×50mm) Eluent: Pottasium Hydroxide Detector: Conductivity Eluent gradient: เริ่มชะด้วย KOH ความเข้มข้น 20 mM เป็นเวลา 4 นาที เพิ่มความเข้มข้นของ KOH จาก 20 mM จนถึง 40 mM เป็นเวลา 10 นาที จากนั้นชะที่ความเข้มข้น 40 mM เป็นเวลา 6 นาที และลดความเข้มข้นจาก 40 mM เป็น 20 mM จนถึง 21 นาที

3.2การเตรียมตัวอย่างวิเคราะห์โดยใช้เครื่องสเปคโตรโฟโตมิเตอร์

3.2.1 ทำการเตรียมคอลัมน์ โดยนำเกล็ดแคดเมียมแช่ในกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 6% กวนนาน 1-2 ชั่วโมงล้างด้วยน้ำกลั่นจนหมดสภาพกรด แล้วนำเกล็ดแคดเมียมใส่ลงในคอลัมน์

3.2.2 การหาปริมาณไนเตรทโดยใช้เครื่องสเปคโตรโฟโตมิเตอร์(สำหรับการหาไนเทรตให้นำสารละลายที่ได้ผ่านคอลัมน์รีดักชัน ไนเทรตจะถูกรีดิวซ์เป็นไนไตรท์ไนไตรท์ที่เกิดขึ้นสามารถวิเคราะห์ โดยวิธีการเทียบสี (colormetric))

3.2.2.1 ล้างคอลัมน์ด้วยไฮโดรคลอริกเข้มข้น 0.1 N ปริมาตร 2.5 ml

3.2.2.2 ล้างด้วยน้ำกลั่นปริมาตร 2.5 ml 2 ครั้ง ปรับสภาพคอลัมน์โดย สารละลายแอมโมเนียมบัฟเฟอร์ปริมาตรฟ 3.5 ml

3.2.2.3 นำตัวอย่างปริมาตร 1 ml ลงในคอลัมน์ ชะคอลัมน์ด้วยน้ำกลั่น ปริมาตร 2.5 ml

3.2.2.4 เก็บสารละลายที่ออกจากคอลัมน์เติมสารละลายซัลฟานิลามายด์ ปริมาตร 2 ml ผสมให้เข้ากันตั้งทิ้งไว้ 3 นาที

3.2.2.5 จากนั้นเติมสารละลาย N-(1-naphthyl)-ethylenediamine(NED) ปริมาตร 1 ml ตั้งทิ้งไว้ 20 นาที นำมาวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 540 nm

3.2.3 การหาปริมาณไนไตร์ทโดยใช้เครื่องสเปคโตรโฟโตมิเตอร์

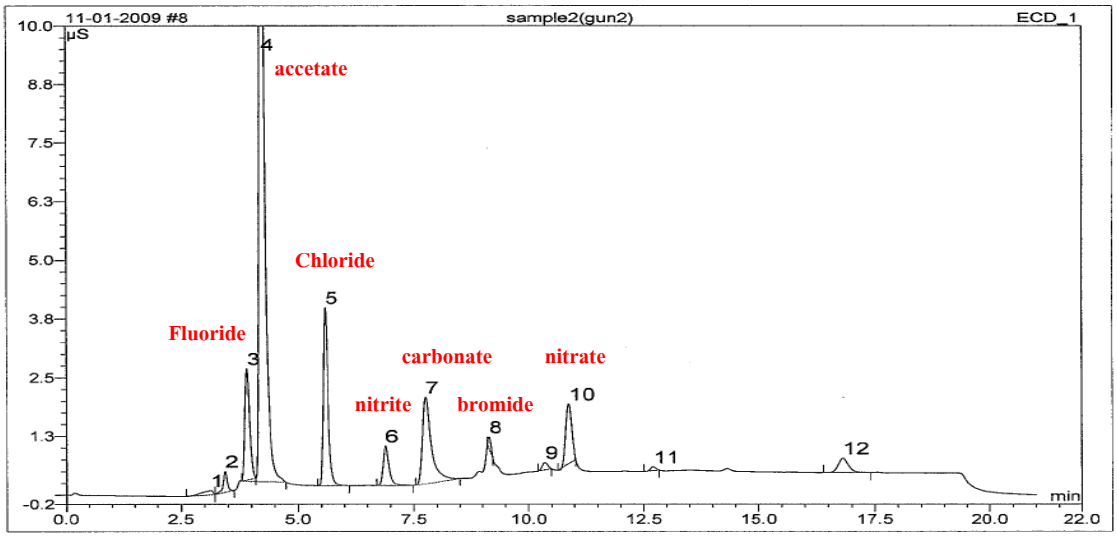
3.2.3.1 นำตัวอย่าง(ไม่ผ่านคอลัมน์) ปริมาตร 1 ml ใส่ลงในขวด เติมสารละลายซัลฟานิลามายด์ปริมาตร 2 มิลลิลิตร ผสมให้เข้ากันตั้งทิ้งไว้ 3 นาที

3.2.3.2 จากนั้นเติมสารละลาบ NED ปริมาตร 1 มิลลิลิตร ตั้งทิ้งไว้ 20 นาที นำมาวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 540 nm

ผลการวิจัยและอภิปรายผลการทดลอง

การหาปริมาณไนเตรทโดยใช้เทคนิคไอออนโครมาโทรกราฟี

จากการวิเคราะห์หาปริมาณไนเตรทในลำกล้องปืน โดยใช้เทคนิคไอออนโครมาโทรกราฟีนั้น สามารถตรวจพบ anions ในตัวอย่างเขม่าดินปืนได้ทั้งหมด 7 ชนิด คือ Fluoride, acetate, Chloride, nitrite, carbonate, bromide และ Nitrate โดยเปรียบเทียบกับ retention time ของสารละลายมาตราฐาน ดังโครมาโทรแกรมในภาพที่1 และแสดงค่า retention time ของ anions แต่ละชนิดดังตารางที่ 1



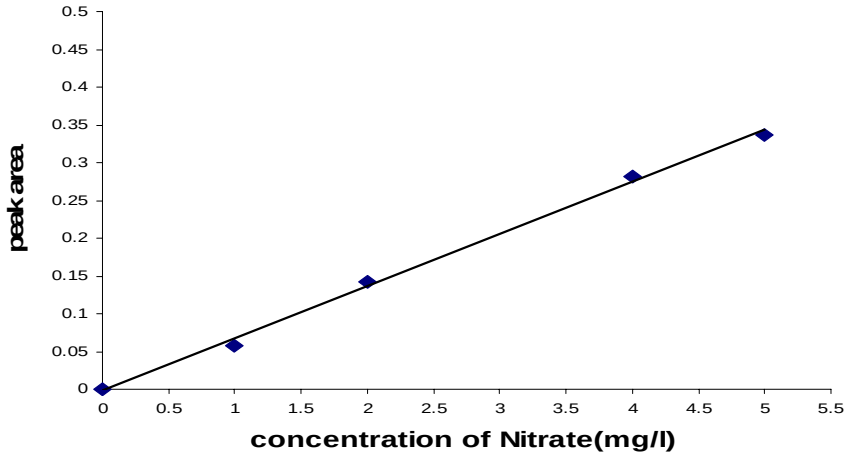
ภาพที่ 1 Chromatogram ของตัวอย่างเขม่าดินปืนภายในลำกล้องปืน

ตารางที่ 1 ผล anions ที่ตรวจพบในตัวอย่างเขม่าดินปืน

พีคที่	Retention time ของตัวอย่าง	สาร
1	3.42	Fluoride
2	3.74	accetate
3	5.11	Chloride
4	6.40	nitrite
5	7.26	carbonate
6	8.01	bromide
7	10.37	nitrate

การศึกษาหากราฟมาตรฐานของไนเตรทโดยเทคนิค Ion chromatography

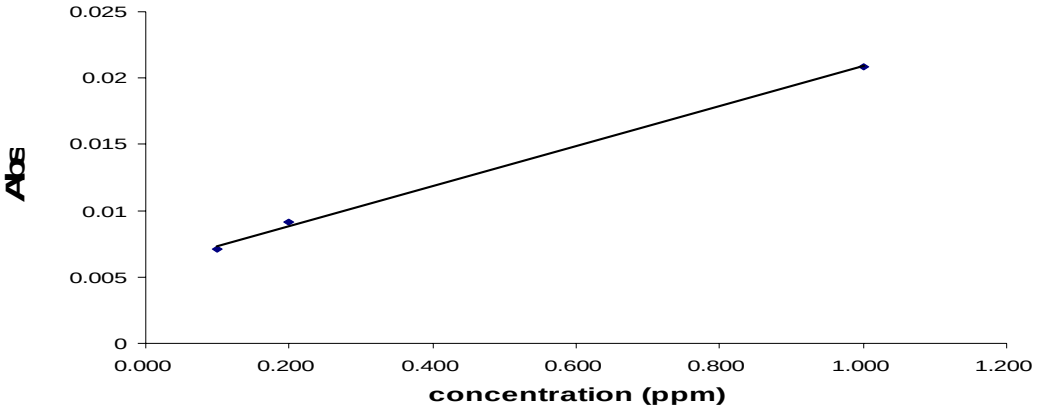
จากกราฟเมื่อนำข้อมูลความสัมพันธ์ระหว่างค่าเฉลี่ยพื้นที่ใต้พีคของสารละลายมาตรฐานไนเตรทกับความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานไนเตรท (mg/l) พบว่าได้ความสัมพันธ์เป็นเส้นตรง มีสมการแสดงความสัมพันธ์เชิงเส้นตรง $y = 0.069x - 0.0018$ และค่า Correlation coefficient (r^2) เท่ากับ 0.9971 ดังแสดงในภาพที่ 2



ภาพที่ 2 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่ใต้กราฟของสารละลายมาตราฐานกับความเข้มข้นของ Nitrate ตั้งแต่ 1 ถึง 5 mg/l

การศึกษาหากราฟมาตรฐานของไนเตรทโดยเทคนิค Spectrophotometry

จากการทำกราฟของสารละลายมาตรฐานโดยใช้เทคนิคสเปคโตรโฟโตมิเตอร์ เมื่อนำข้อมูลในตารางความสัมพันธ์ระหว่างค่าเฉลี่ยค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายมาตรฐานไนเตรทกับความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานไนเตรท (mg/l) พบว่าได้ความสัมพันธ์เป็นเส้นตรง มีสมการแสดงความสัมพันธ์เชิงเส้นตรง $y = 0.0151x + 0.0059$ และค่า Correlation coefficient (r^2) เท่ากับ 0.9999 ดังแสดงในภาพที่ 3



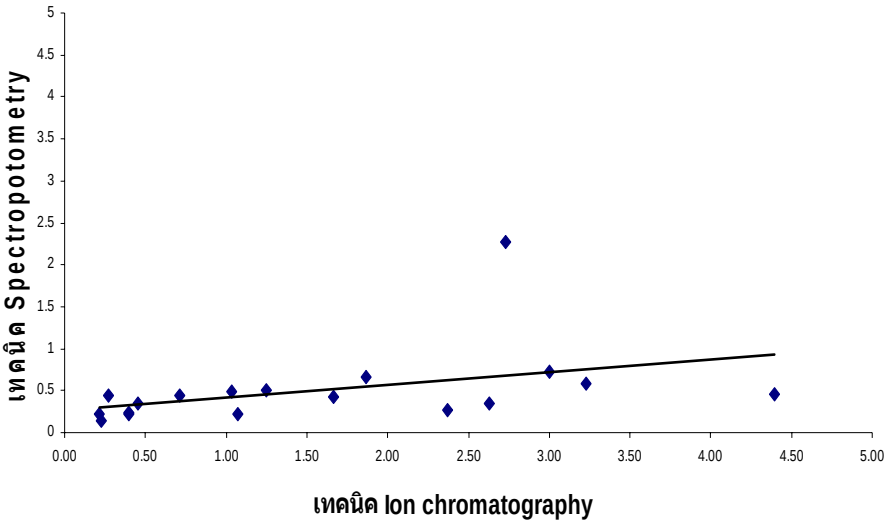
ภาพที่ 3 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายมาตรฐานไนเตรทที่ได้จากการรีดิวซ์เป็นไนไตร์ทกับความเข้มข้นของไนเตรทตั้งแต่ 0.1 ถึง 1 mg/l

การศึกษาปริมาณไนเตรทในลำกล้องปืนภายหลังการยิง

จากการวิเคราะห์ปริมาณไนเตรทที่ระยะเวลาต่าง ๆ โดยเทคนิค Ion Chromatography และ Spectrophotometry ทำการเก็บตัวอย่างของเขม่าดินปืนภายในลำกล้องปืนก่อนยิงและหลังยิงจำนวน 3 ครั้ง ดังแสดงในตารางที่ 2 และเมื่อนำปริมาณไนเตรทที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค Ion Chromatography และเทคนิค Spectrophotometry มาสร้างกราฟแสดงความสัมพันธ์เปรียบเทียบเชิงเส้นตรง พบว่ามีค่า correlation coefficient (r^2) เท่ากับ 0.1603 ดังแสดงในภาพที่ 4

ตารางที่ 2 ปริมาณไนเตรทภายหลังการยิงที่ระยะเวลาต่าง ๆ ในตัวอย่างของเขม่าดินปืนภายในลำกล้องปืนก่อนการยิงและหลังการยิงจำนวน 3 ครั้ง โดยเทคนิค Ion Chromatography และ Spectrophotometry

ระยะเวลาในการเก็บเขม่าดินปืน	การเก็บตัวอย่าง	ปริมาณ Nitrate ในเขม่าดินปืน (mg/l) เทคนิค Ion Chromatography	ปริมาณ Nitrate ในเขม่าดินปืน (mg/l) เทคนิค Spectrophotometer
1. เก็บทันที	ก่อนยิง ครั้งที่ 1	0.40	0.23
	หลังยิง ครั้งที่ 1	3.00	0.72
	ก่อนยิง ครั้งที่ 2	1.07	0.22
	หลังยิง ครั้งที่ 2	2.73	2.27
	ก่อนยิง ครั้งที่ 3	0.72	0.44
	หลังยิง ครั้งที่ 3	3.23	0.58
2. ทิ้งไว้ 24 ชั่วโมง	หลังยิง ครั้งที่ 1	2.37	0.27
	ก่อนยิง ครั้งที่ 1	4.39	0.46
	หลังยิง ครั้งที่ 2	0.21	0.23
	ก่อนยิง ครั้งที่ 2	2.63	0.35
	หลังยิง ครั้งที่ 3	0.40	0.24
	ก่อนยิง ครั้งที่ 3	1.86	0.66
3. ทิ้งไว้ 48 ชั่วโมง	ก่อนยิง ครั้งที่ 1	0.46	0.34
	หลังยิง ครั้งที่ 1	1.66	0.43
	ก่อนยิง ครั้งที่ 2	0.23	0.13
	หลังยิง ครั้งที่ 2	1.03	0.49
	ก่อนยิง ครั้งที่ 3	0.27	0.44
	หลังยิง ครั้งที่ 3	1.25	0.50



ภาพที่ 4 กราฟแสดงความสัมพันธ์เชิงเส้นตรงค่าปริมาณไนเตรทระยะเวลาต่าง ๆ ในตัวอย่างของเขม่าดินปืนภายในลำกล้องปืนก่อนการยิงและหลังการยิงจำนวน 3 ครั้ง ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค Ion Chromatography และ Spectrophotometry

สรุป

โดยปกติแล้ว การตรวจพิสูจน์หาเขม่าปืนนั้น ส่วนมากจะให้ความสำคัญกับการตรวจบริเวณที่มือของผู้ต้องสงสัยเท่านั้น ซึ่งมีข้อจำกัดที่ต้องทำการตรวจสอบภายใน 6 ชั่วโมงหลังจากผู้ต้องสงสัยยิงปืน และโอกาสที่จะตรวจเขม่าปืนจากผู้ต้องสงสัยได้น้อยมาก เนื่องจากส่วนใหญ่ผู้ต้องสงสัยจะหลบหนี และใช้เวลานานกว่าจะติดตามจับกุมผู้ต้องสงสัยมาตรวจได้ก็ผ่านไป ดังนั้นการหาปริมาณไนเตรทภายในลำกล้องปืนของปืนผู้ต้องสงสัยว่าผ่านการยิงมาแล้วหรือไม่ ซึ่งปริมาณไนเตรทจะคงได้นานกว่าบนมือยืนยันเหตุการณ์การก่อเหตุได้ ในงานวิจัยนี้จะทำการหาปริมาณ ไนเตรทภายในลำกล้องปืนภายหลังการยิงที่เวลาต่าง ๆ โดยใช้อาวุธปืนขนาด 9 mm ยี่ห้อ Compac และลูกกระสุนปืนยี่ห้อ Luger ในงานวิจัยครั้งนี้สามารถสรุปได้ว่า

1. กราฟของสารละลายสารมาตรฐานของไนเตรทโดยเทคนิค Ion chromatography สมการแสดงความสัมพันธ์เชิงเส้นตรง คือ $y = 0.069x - 0.0018$ และค่า correlation coefficient (r^2) เท่ากับ 0.9971 ที่ช่วงความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานไนเตรท 1 – 5 mg/l และกราฟของสารละลายสารมาตรฐานของไนเตรทโดยเทคนิค spectrophotometry ได้ความสัมพันธ์เป็นเส้นตรง สมการแสดงความสัมพันธ์เชิงเส้นตรง คือ $y = 0.0151x + 0.0059$ และค่า correlation coefficient (r^2) เท่ากับ 0.9999 ที่ช่วงความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานไนเตรท 0.1 – 1 mg/l

2. การศึกษาหาปริมาณไนเตรทภายหลังการยิงที่เก็บตัวอย่างทันที ทิ้งไว้ 24 ชั่วโมง และ 48 ชั่วโมงนั้น เทคนิค Ion Chromatography จะพบปริมาณไนเตรทลดลงในช่วง 2.65 – 0.99 mg/l และเทคนิค Spectrophotometry จะพบปริมาณไนเตรทลดลงในช่วง 1.06 – 0.61 mg/l และเมื่อนำปริมาณไนเตรทที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค Ion Chromatography และ Spectrophotometry มาสร้างกราฟแสดงความสัมพันธ์เชิงเส้นตรงเพื่อเปรียบเทียบระหว่าง 2 เทคนิค พบว่า correlation coefficient(r^2) เท่ากับ 0.1603 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าทั้งสองเทคนิคไม่มีความสัมพันธ์เชิงเส้นตรงกัน เนื่องจากว่าการหาปริมาณไนเตรทโดยใช้เทคนิค Spectrophotometry นั้นจะต้องมีการรีดิวซ์เปลี่ยนไนเตรทให้อยู่ในรูปของไนไตร์ท ในขั้นตอนการทดลองนี้อาจมีการสูญเสียปริมาณไนเตรทได้ ดังนั้นในการหาปริมาณไนเตรทโดยเทคนิค Spectrophotoetry จึงมีข้อควรระวังในขั้นตอนการเก็บตัวอย่างที่ทำการเปลี่ยนไนเตรทให้อยู่ในรูปของไนไตร์ท

บรรณานุกรม

ภาษาไทย

เฉลิม ศักดิ์อลงกรณ์. “กาประมาณเวลายิงจากปฏิกิริยาเคมีของเขม่าดินปืนในลำกล้องปืนโดยใช้สเปกโตร-โฟโตมิเตอร์.” วิทยานิพนธ์ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชานิติวิทยาศาสตร์. บัณฑิตวิทยาลัย. มหาวิทยาลัยมหิดล. ปีการศึกษา 2536.

อรรถพล แช่มสุวรรณวงศ์, พล.ต.อ. นิติวิทยาศาสตร์ 2 เพื่อการสืบสวนสอบสวน. พิมพ์ครั้งที่ 4. กรุงเทพมหานคร : บริษัท ทีจีซี พริ้นติ้ง จำกัด, 2546

อัมพร จารุจินดา, พล.ต.ต. การตรวจพิสูจน์อาวุธปืนและเครื่องกระสุน. 2542.

ภาษาอังกฤษ

Cameron Johns, Robert A. Shellie, and Oscar G. Potter. “Identification of Homemade inorganic-Explosives by ion chromatographic analysis of post-blast residues.” Journal of chromatography A, 1182 (2008) : 205-214