

ห้องสมุดกาญจนาวิจัย สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ



190925



รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การพัฒนาวิธีวิเคราะห์หาโลหะหนักปริมาณน้อยที่ตกค้างใน
ลำน้ำน่าน ด้วยวิธีการเพิ่มความเข้มข้นร่วมกับ
วิธีอะตอมมิคแอบซอร์ปชันสเปกโทรโฟโตเมตรี

ชื่อหัวหน้าโครงการผู้รับทุน/ผู้วิจัย
ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ปริญญา มาสวัสดิ์

มีนาคม 2555

600255998

รหัสโครงการ 2554A10702045

ห้องสมุดงานวิจัย สำนักงานคณะกรรมการการวิจัยแห่งชาติ



รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์



โครงการ การพัฒนาวิธีวิเคราะห์หาโลหะหนักปริมาณน้อยที่ตกค้างใน
ลำน้ำน่าน ด้วยวิธีการเพิ่มความเข้มข้นร่วมกับ
วิธีอะตอมมิคแอบซอร์ปชันสเปกโทรโฟโตเมตรี

ชื่อหัวหน้าโครงการผู้รับทุน/ผู้วิจัย
ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ปริญญา มาสวัสดิ์
หน่วยงาน
คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร

สนับสนุนโดย สำนักบริหารโครงการวิจัยในอุดมศึกษา
และพัฒนามหาวิทยาลัยวิจัยแห่งชาติ
สำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา

กิตติกรรมประกาศ

โครงการวิจัยเรื่อง “การพัฒนาวิธีวิเคราะห์หาโลหะหนักปริมาณน้อยที่ตกค้างในลำน้ำน่าน ด้วยวิธีการเพิ่มความเข้มข้นร่วมกับวิธีอะตอมมิกแอบซอร์ปชันสเปกโทรโฟโตเมตรี” ดำเนินการสำเร็จ ลุล่วงไปได้ด้วยดีด้วยทุนสนับสนุนการวิจัยจาก สำนักบริหารโครงการวิจัยในอุดมศึกษาและพัฒนา มหาวิทยาลัยวิจัยแห่งชาติ สำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา คณะผู้วิจัยขอขอบคุณภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร ที่อำนวยความสะดวกในเรื่องสถานที่ และอุปกรณ์ วิทยาศาสตร์ ตลอดจนคอมพิวเตอร์ที่ใช้ในการดำเนินงานวิจัย

สุดท้ายนี้ คณะผู้วิจัยขอขอบคุณ นายธนวัฒน์ ดวงคำ ที่มีส่วนสำคัญทำให้งานวิจัยนี้สำเร็จ ลุล่วง

หากมีข้อผิดพลาดประการใดในรายงานการวิจัยฉบับนี้ คณะผู้วิจัยใคร่ขออภัยไว้ ณ ที่นี้ด้วย

คณะผู้วิจัย

มีนาคม 2555

ชื่อโครงการ การพัฒนาวิธีวิเคราะห์หาโลหะหนักปริมาณน้อยที่ตกค้างในลำน้ำน่านด้วยวิธีการเพิ่มความเข้มข้นร่วมกับวิธีอะตอมมิคแอบซอร์ปชันสเปกโทรโฟโตเมตรี

The development of trace heavy metals determination residues in Nan River by preconcentration technique coupled with atomic absorption spectrophotometry

ชื่อผู้วิจัย ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ปริชญามาสวัสดิ์

หน่วยงานที่สังกัด ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

หมายเลขโทรศัพท์ 055-963439

ได้รับเงินอุดหนุนการวิจัยสาขา เคมี

งบประมาณแผ่นดินประจำปี 2554

จำนวนเงิน 192,400 บาท **ระยะเวลาทำการวิจัย** 1 ปี

ตั้งแต่ 1 พฤษภาคม 2554 ถึง 30 เมษายน 2555

บทคัดย่อ

190925

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาเยื่อเปลือกไข่ของไข่ไก่และไข่เป็ด 2 รูปแบบ คือ เยื่อเปลือกไข่ที่ยังไม่ได้ผ่านการต้มและเยื่อเปลือกไข่ที่ผ่านการต้ม โดยศึกษาลักษณะทางกายภาพของเยื่อเปลือกไข่ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์ม อินฟราเรด สเปกโทรสโกปี พบแถบของ -OH ที่ 3419 cm^{-1} , C-H ที่ 2930 cm^{-1} และที่ 1652 และ 1534 cm^{-1} เป็นแถบการดูดกลืนของ amide I และ II ตามลำดับ ซึ่งหมู่ฟังก์ชันเหล่านี้สามารถจับกับไอออนโลหะได้ ส่วนผลจากภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกน พบว่าเส้นใยของเยื่อเปลือกไข่ไก่ และไข่เป็ด ที่ได้หลังจากการต้มถูกทำลายเสียสภาพเพราะฉะนั้นจึงเลือกเยื่อไข่เป็ดที่ไม่ได้ต้มเป็นวัสดุในการเพิ่มความเข้มข้น เนื่องจากสามารถเก็บเปลือกไข่เป็ดได้จากแหล่งเดียวกัน (ร้านขนมไทยในจังหวัดพิษณุโลก) นำไปใช้ในการศึกษาการเพิ่มความเข้มข้นของนิกเกิล แคลเซียม และตะกั่ว ด้วยวิธีแบบที่ร่วมกับการตรวจวัดด้วยเทคนิคเฟลมอะตอมมิคแอบซอร์ปชันสเปกโทรโฟโตเมตรี ภายใต้สภาวะที่เหมาะสม ค่าการดูดซับสูงสุดของนิกเกิล แคลเซียม และตะกั่ว เข้มข้น 3 มิลลิกรัมต่อลิตร มีค่ามากกว่าร้อยละ 90 ค่าร้อยละการกลับคืนได้จากเทคนิคอัลตราโซนิคแอสซิดไดเจสชันสำหรับนิกเกิลและแคลเซียม ส่วนการชะด้วยกรดไนตริกเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตรเหมาะสำหรับตะกั่ว ชีดจำกัดต่ำสุดในการวิเคราะห์สำหรับนิกเกิล แคลเซียม และตะกั่ว ได้เท่ากับ 0.015, 0.002 และ 0.132 มิลลิกรัมต่อลิตร ตามลำดับ ค่า

enrichment factors เท่ากับ 2.63, 2.96 และ 2.47 สำหรับนิกเกิล แคดเมียม และตะกั่ว ตามลำดับ และมีค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ เท่ากับ 6.6%, 5.1% และ 5.1% ตามลำดับ นิกเกิล และตะกั่วถูกตรวจพบในบางพื้นที่ของจังหวัดพิษณุโลก และจังหวัดพิจิตร ส่วนแคดเมียมตรวจไม่พบในแม่น้ำน่านในเขตภาคเหนือตอนล่างนี้ด้วยวิธีที่นำเสนอ

Abstract

190925

In this research, the eggshell membranes (ESMs) of hen and duck were studied in two types; natural and boiled ESMs. Characterization of ESMs by Fourier Transform Infrared spectroscopy (FT-IR) and Scanning Electron Microscope (SEM) demonstrated that the FT-IR spectra showed broad -OH stretching absorption band at 3419 cm^{-1} and C-H stretching at 2930 cm^{-1} . The peaks observed at 1652 and 1534 cm^{-1} represented the amide I and II absorption bands, respectively. These functional groups could therefore capture metal ions. The SEM images of boiled hen and duck ESMs showed that the membrane fibers were mostly destroyed. Therefore, the natural duck eggshell membranes (Dn-ESMs) were selected as a preconcentration sorbent in which waste Dn-ESMs were collected from the same place (the biggest Thai dessert factory in Phitsanulok province). Dn-ESMs were studied for preconcentration of Ni(II), Cd(II) and Pb(II) in batch method coupled with flame atomic absorption spectrophotometric detection. Under the optimum analytical conditions, the maximum adsorption of 3.0 mg/L Ni(II), Cd(II) and Pb(II) on Dn-ESMs were more than 90%. Recoveries of Ni(II) and Cd(II) were obtained from the ultrasonic acid digestion whereas recovery of Pb(II) was obtained from desorption with 0.5 mol/L nitric acid. Detection limits were found to be 0.015 , 0.002 and 0.132 mg/L for Ni(II), Cd(II) and Pb(II), respectively. The enrichment factors of 2.63, 2.96 and 2.47 for Ni(II), Cd(II) and Pb(II), respectively, were obtained with relative standard deviations (RSD) of 6.6%, 5.1% and 5.1%, respectively. Ni(II) and Pb(II) were observed in some sample sites of Phitsanulok province and Phichit province. Nonetheless, Cd(II) could not be detected in Nan River in the Lower Northern of Thailand by the proposed method.

สรุปผลการดำเนินงานของโครงการโดยย่อ (Executive Summary)

ในงานวิจัยนี้ได้เลือกใช้วัสดุดูดซับสำหรับเทคนิคการเพิ่มความเข้มข้นในการวิเคราะห์หาปริมาณแคดเมียม นิกเกิล และตะกั่วที่มีปริมาณน้อยที่ปนเปื้อนในแม่น้ำน่าน โดยเลือกที่จะศึกษาเยื่อเปลือกไข่สำหรับใช้เป็นวัสดุดูดซับ เนื่องจากเยื่อเปลือกไข่เป็นวัสดุธรรมชาติที่หาได้ง่ายและมีคุณสมบัติที่น่าสนใจสำหรับการนำไปพัฒนาเป็นวัสดุดูดซับ (Biomaterial adsorbent) ซึ่งยังไม่พบในรายงานวิจัยใดที่ใช้เยื่อของเปลือกไข่เป็นวัสดุดูดซับในกระบวนการเพิ่มความเข้มข้นของโลหะแคดเมียม นิกเกิล และตะกั่ว ก่อนการตรวจวัดด้วยเทคนิคเฟลมอะตอมมิกแอบซอร์ปชันสเปกโทรโฟโตเมตรี ซึ่งเป็นเทคนิคที่ง่าย รวดเร็ว และราคาถูก จากการศึกษาพบว่าเยื่อเปลือกไข่เปิดที่ไม่ได้ผ่านการต้มเหมาะสำหรับนำมาใช้เป็นวัสดุในกระบวนการเพิ่มความเข้มข้น ซึ่งในการศึกษาค่าพีเอชของตัวอย่างที่ส่งผลต่อการดูดซับ พบว่า พีเอช 10 เหมาะสำหรับการดูดซับแคดเมียม และตะกั่ว ส่วนพีเอช 9 เหมาะสำหรับการดูดซับนิกเกิล ซึ่งให้ค่าการดูดซับที่สูงสุด จากการศึกษาค่าร้อยละการกลับคืนด้วยวิธีการเขย่าแบบเบตซ์เหมาะสมสำหรับตะกั่ว แต่ไม่สามารถหาค่าร้อยละการกลับคืนที่น่าพอใจสำหรับแคดเมียม คือต่ำกว่า 80% จึงทดลองเปลี่ยนวิธีในการหาค่าร้อยละการกลับคืนของแคดเมียม โดยใช้เทคนิคอัลตราโซนิคเอซิดไดเจสชัน (ultrasonic acid digestion, UAD) พบว่าได้ค่าร้อยละการกลับคืนอยู่ในช่วง 84 ถึง 108% ซึ่งเป็นค่าที่ยอมรับได้ และเมื่อนำไปทดลองประยุกต์ใช้กับน้ำตัวอย่างจริงสำหรับการวิเคราะห์แคดเมียม และนิกเกิล ในแม่น้ำน่าน โดยทำการทดลองเก็บน้ำตัวอย่างจากแม่น้ำน่านทั้งหมด 10 จุด ตั้งแต่จุด N12A อยู่บริเวณท้ายเขื่อนสิริกิติ์ จังหวัดอุตรดิตถ์ จนถึง จุด N37 ที่ อำเภอชุมแสง จังหวัดนครสวรรค์ ก่อนถึงจุดตัดกับแม่น้ำยม พบว่าเยื่อเปลือกไข่เปิดสามารถนำไปใช้ได้กับตัวอย่างจริง ได้ค่าการดูดซับอยู่ในช่วง 92 ถึง 100% และค่าร้อยละการกลับคืนของ นิกเกิล แคดเมียม และตะกั่ว พบในช่วง 83 ถึง 100% จากการทดลองตรวจพบ นิกเกิล และตะกั่วในบางพื้นที่ของจังหวัดพิษณุโลก และจังหวัดพิจิตร ส่วนแคดเมียมตรวจไม่พบในแม่น้ำน่านในเขตภาคเหนือตอนล่าง ซึ่งแสดงว่าเยื่อเปลือกไข่เปิดสามารถที่จะใช้เป็นวัสดุดูดซับสำหรับนิกเกิล แคดเมียม และ ตะกั่วได้ ในกระบวนการเพิ่มความเข้มข้นกับน้ำตัวอย่างจริง

สารบัญ

เรื่อง	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	ก
บทคัดย่อภาษาไทย	ข
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ค
Executive Summary	ง
สารบัญตาราง	ช
สารบัญรูป	ฉ
คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ	ฎ
บทที่ 1 บทนำ	
1.1 ที่มาและความสำคัญ	1
1.2 แคลคเมียม	2
1.3 นิกเกิล	3
1.4 ตะกั่ว	4
1.5 เชื้อเพลิงชีว (ESMs)	6
1.6 อะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรสโกปี	6
1.7 เทคนิคอัตรารังสีเอกซ์โฟลว์	11
1.8 การเก็บและการนำส่งตัวอย่างน้ำ	11
1.9 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	12
1.10 วัตถุประสงค์	15
1.11 ขอบเขต	15
1.12 ประโยชน์ที่ได้รับ	15

สารบัญ (ต่อ)

เรื่อง	หน้า
บทที่ 2 วิธีการทดลอง	
2.1 เครื่องมือ อุปกรณ์และสารเคมี	17
2.1.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง	17
2.1.2 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง	18
2.2 การเตรียมสารละลาย	19
2.2.1 การเตรียมสารละลายกรดไนตริกเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร ปริมาตร 1000 มิลลิลิตร สำหรับแช่เยื่อเปลือกไข่	19
2.2.2 การเตรียมสารละลายสำหรับการย่อยด้วยเทคนิค UAD	19
2.2.3 การเตรียมสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 0.2 โมลต่อลิตร	19
2.2.4 การเตรียมสารละลายกรดไนตริกเข้มข้น 0.2, 0.5 และ 1.0 โมลต่อลิตร	19
2.2.5 การเตรียมสารละลาย EDTA เข้มข้น 0.01 และ 0.5 โมลต่อลิตร	19
2.2.6 การเตรียมสารละลาย Thiourea (TU) เข้มข้น 0.01 โมลต่อลิตร	19
2.2.7 การเตรียมสารละลายบอแรกซ์เข้มข้น 0.50 โมลต่อลิตร และสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 50%	20
2.2.8 การเตรียมสารละลายมาตรฐานสำหรับสร้างกราฟมาตรฐาน	20
2.3 วิธีการทดลอง	20
2.3.1 การเตรียมเยื่อเปลือกไข่ (ESMs)	21
2.3.2 ศึกษาปริมาณของเยื่อเปลือกไข่ที่มีผลต่อการดูดซับของโลหะบางตัวบนเยื่อเปลือกไข่	21
2.3.3 ศึกษาผลของค่าพีเอชของตัวอย่างต่อการดูดซับของแคดเมียม นิกเกิล และ ตะกั่ว บนเยื่อเปลือกไข่	22
2.3.4 ศึกษาอิทธิพลของตัวชะที่มีผลต่อร้อยละการกลับคืนของโลหะบางตัว	22

สารบัญ (ต่อ)

เรื่อง	หน้า
2.3.5 ศึกษาการใช้เทคนิคอัลตราโซนิคเอซิดไคเจสชั่น ที่มีผลต่อ ร้อยละการกลับคืน	23
2.3.6 ศึกษาผลการรบกวนของไอออนอื่นๆ ที่มีผลต่อร้อยละการกลับคืนของ แคดเมียม นิกเกิล และ ตะกั่ว	23
2.3.7 การเก็บและวิเคราะห์น้ำตัวอย่าง	24
2.3.8 การเตรียมตัวอย่างสำหรับการหาร้อยละการกลับคืน สำหรับแคดเมียม นิกเกิล และ ตะกั่ว (%recovery)	28

บทที่ 3 ผลการทดลอง

3.1 ลักษณะทางกายภาพของเยื่อเปลือกไข่	30
3.2 ศึกษาปริมาณของเยื่อเปลือกไข่ ที่มีผลต่อการดูดซับของโลหะบางตัว บนเยื่อเปลือกไข่	32
3.3 ศึกษาผลของค่าพีเอชของตัวอย่างต่อการดูดซับของแคดเมียม นิกเกิล และ ตะกั่ว บนเยื่อเปลือกไข่	33
3.4 ผลการศึกษาชนิด และผลของตัวชะที่มีต่อร้อยละการกลับคืน	34
3.5 ผลของเทคนิคอัลตราโซนิคเอซิดไคเจสชั่น (UAD)	36
3.6 ศึกษาผลการรบกวนของไอออนอื่น ที่มีผลต่อร้อยละการกลับคืน ของแคดเมียม นิกเกิล และ ตะกั่ว	37
3.7 ผลการทดลองกับน้ำตัวอย่างจริง	39

สารบัญ (ต่อ)

เรื่อง	หน้า
บทที่ 4 สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง	48
Output ที่ได้จากโครงการ	50
Output 1 PACCON 2011	51
Output 2 การประชุมวิชาการ วิทยาศาสตร์วิจัย ครั้งที่ 3	54
Output 3 การประชุมวิชาการ นเรศวรวิจัย ครั้งที่ 7	57
Output 4 วทท 37	70
Output 5 ส่งตีพิมพ์ในวารสารมหาวิทยาลัยนเรศวร	79
รายงานการเงิน	104
บรรณานุกรม	105
ภาคผนวก ก	109
ภาคผนวก ข	119
ภาคผนวก ค	123
ประวัตินักวิจัยและคณะ	130

สารบัญตาราง

ตาราง	หน้า
2.1 การทดลองการศึกษาอิทธิพลการรบกวนของไอออนต่างๆ ที่มีผลต่อ ร้อยละการกลับคืนของแคดเมียม นิกเกิล และ ตะกั่ว	24
2.2 สภาวะที่เหมาะสมของเครื่อง FAAS สำหรับการวิเคราะห์แคดเมียม นิกเกิล และ ตะกั่ว	28
3.1 ผลการศึกษาการรบกวนของไอออนอื่นๆ ที่มีผลต่อร้อยละการกลับคืน ของแคดเมียม นิกเกิล และ ตะกั่ว ที่ดูดซับบนเยื่อเปลือกไข่	38
3.2 ลักษณะทางกายภาพของแหล่งน้ำผิวดินบริเวณที่เก็บน้ำตัวอย่าง	39
3.3 ผลการตรวจวิเคราะห์นิกเกิล ในน้ำตัวอย่างจริง	42
3.4 ผลการตรวจวิเคราะห์แคดเมียม ในน้ำตัวอย่างจริง	44
3.5 ผลการตรวจวิเคราะห์ตะกั่ว ในน้ำตัวอย่างจริง	46
ก.1 Linearity (R ²), % RSD, LOD and LOQ of Ni(II), Cd(II) and Pb(II)	114
ก.2 Absorbances of Ni(II), Cd(II) and Pb(II) standard solution	115
ก.3 Absorbance of Cd(II) standard solution for enrichment factor	116
ก.4 Absorbance of Ni(II) standard solution for enrichment factor	117
ก.5 Absorbance of Pb(II) standard solution for enrichment factor	118

สารบัญรูป

รูป	หน้า
1.1 แผนภาพองค์ประกอบของเครื่อง Atomic absorption spectrophotometer	7
1.2 ลักษณะของ Hollow Cathode Lamp	8
1.3 ลักษณะของ Electrodeless Discharge Lamps	9
1.4 Flame Atomization process	10
2.1 แผนที่แสดงจุดเก็บน้ำตัวอย่าง แม่น้ำน่านในเขตภาคเหนือตอนล่าง ประเทศไทย	26
3.1 FT-IR สเปกตรัมของเยื่อเปลือกไข่ไก่ และ ไข่เป็ด	30
3.2 ภาพถ่าย SEM ของเยื่อเปลือกไข่ไก่ และ ไข่เป็ด	31
3.3 แสดงผลการศึกษาปริมาณของเยื่อเปลือกไข่ ที่มีผลต่อการดูดซับของแคดเมียม	32
3.4 ค่าพีเอชของตัวอย่างที่ส่งผลต่อการดูดซับแคดเมียม นิกเกิล และ ตะกั่ว บนเยื่อเปลือก	33
3.5 ผลของพีเอช และความเข้มข้นของตัวชะแต่ละชนิด ต่อร้อยละการกลับคืนของแคดเมียม	35
3.6 ผลของตัวชะแต่ละชนิด ต่อร้อยละการกลับคืนของตะกั่ว	36
3.7 ร้อยละการกลับคืนของแคดเมียม โดยเทคนิค UAD	36
ก.1 Calibration curve of Cd(II) standard solution	115
ก.2 Calibration curve of Ni(II) standard solution	115
ก.3 Calibration curve of Pb(II) standard solution	116
ก.4 Calibration curves of Cd(II) before and after the preconcentration for enrichment factor	117
ก.5 Calibration curves of Ni(II) before and after the preconcentration for enrichment factor	117

สารบัญรูป (ต่อ)

รูป	หน้า
ก.6 Calibration curves of Pb(II) before and after the preconcentration for enrichment factor	118
ข.1 N12A: บ้านหาดไผ่ อ.ท่าปลา จังหวัดอุตรดิตถ์	119
ข.2 N2B: อ.เมืองอุตรดิตถ์ จังหวัดอุตรดิตถ์	119
ข.3 N60: บ้านเด่นสำโรง อ.ตรอน จังหวัดอุตรดิตถ์	119
ข.4 N27A: ท้ายเขื่อนนเรศวร อ.พรหมพิราม จังหวัดพิษณุโลก	120
ข.5 N5A: อ.เมืองพิษณุโลก จังหวัดพิษณุโลก	120
ข.6 N74: อ.บางกระทุ่ม จังหวัดพิษณุโลก	120
ข.7 N7A: บ้านราชช้างขวัญ อ.เมืองพิจิตร จังหวัดพิจิตร	121
ข.8 N10A: อ.ตะพานหิน จังหวัดพิจิตร	121
ข.9 N8A: อ.บางมูลนาก จังหวัดพิจิตร	121
ข.10 N37: อ.ชุมแสง จังหวัดนครสวรรค์	122

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ

FAAS	=	Flame Atomic Absorption Spectroscopy
FT-IR	=	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
SEM	=	Scanning electron Microscopy
UAD	=	Ultrasonic acid digestion
ESMs	=	Eggshell Membranes
AR grade	=	Analytical Reagent grade
SD	=	Standard Deviation
RSD	=	Relative Standard Deviation
LOD	=	Limit of detection
LOQ	=	Limit of quantitation
R^2	=	Correlation coefficient
M	=	Molar
%	=	Percent
μ	=	Microgram
g	=	gram
mL	=	millilitre
mg/L	=	Miligram per litre
Cd	=	Cadmium
Ni	=	Nickel
Pb	=	Lead
nm	=	nanometre
ppm	=	parts per million