

การพัฒนาวิธีวิเคราะห์ปริมาณแคดเมียมในข้าวโดยเทคนิค เชิงก่อกัมมันตภาพรังสีด้วยนิวตรอนร่วมกับกระบวนการแยกทางเคมี

อรุณี พรหมสวัสดิ์^{1*}, รติรส เกรียงาส², สิรินาฏ เลหาโรจนพันธ์² และ อรุณี คงศักดิ์ไพศาล¹

¹สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

²สถาบันเทคโนโลยีนิวเคลียร์แห่งชาติ

บทคัดย่อ

ได้พัฒนาวิธีการวิเคราะห์ปริมาณแคดเมียม ด้วยเทคนิคเชิงก่อกัมมันตภาพรังสีด้วยนิวตรอน ร่วมกับกระบวนการแยกทางเคมี การแยกทางเคมีอาศัยเทคนิคไอออนเอ็กซ์เชนจ์โครมาโทกราฟี โดยใช้เรซิน BIO-RAD 1X8 (ในรูปของคลอไรด์) ซึ่งเป็นเรซินแลกเปลี่ยนไอออนเบสแก่ พบว่าเมื่อใช้กรดไฮโดรคลอริก 2 โมลาร์ เป็นสารละลายเพื่อการดูดซับ จะเหมาะสมที่สุด ในความเข้มข้นที่ทดลอง (2 4 6 8 และ 10 โมลาร์) และทำการได้แคดเมียมออกจากคอลัมน์ ด้วยสารละลายแอมโมเนีย 8 โมลาร์ พบว่าร้อยละของการกลับคืนของผลิตภัณฑ์เป็น 95 และจากการทดสอบความใช้ได้ของวิธี โดยทำการเปรียบเทียบค่าที่ได้ จากการทดลอง กับค่าอ้างอิงของสารมาตรฐานอ้างอิง พบว่ามีค่าความถูกต้องอยู่ที่ร้อยละ 92 และ 96 ของสารมาตรฐานอ้างอิงที่มีปริมาณแคดเมียมต่ำและสูง ตามลำดับ จากการนำวิธีการทดลองที่พัฒนาได้ ไปทำการวิเคราะห์หาปริมาณแคดเมียมในตัวอย่างข้าวที่มีการปนเปื้อนแคดเมียม พบว่ามีความเข้มข้นของแคดเมียมอยู่ระหว่าง 7.4 - 578.9 นาโนกรัมต่อกรัม

คำสำคัญ: นิวตรอนแอคทีเวชัน กระบวนการแยกทางเคมี แคดเมียม ข้าว

Method Development of Cadmium Investigation in Rice

by Radiochemical Neutron Activation Analysis

Arune Pomsawad^{1*}, Ratirot Pareepart², Sirinart Laoharajanaphand² and Arune Kongsakpaisal¹

¹King Mongkut's Institute of Technology Chaokuntaharn Ladkrabang

²Thailand Institute of Nuclear Technology

Abstract

A radiochemical neutron activation analysis for the determination of cadmium was investigated. A chemical separation of cadmium utilized ion exchange chromatography of a strong basic anion-exchange resin BIO-RAD 1X 8 (Chloride form). The adsorbing medium of 2M HCl was found to be the most suitable among the concentration attempted (2, 4, 6, 8 and 10M HCl) and the eluent for desorption of the cadmium from column was 8M NH₃ solution. A chemical yield of 95% was found. The method has been evaluated by analyzing certified reference materials with 0.5µg/g (SRM 1577b, Bovine Liver) and 2.48µg/g (SRM 1566b, Oyster Tissue) cadmium. The agreement of the result with certified values is within 92% for Bovine Liver and 96% for Oyster Tissue. The method developed was applied to determine the cadmium concentrations in contaminated Thai rice. It was found that the cadmium concentrations ranged from 7.4 to 578.9 ppb.

Keywords: RNAA, Cadmium, Rice

บทนำ

แคดเมียมจัดเป็นธาตุพิษหลักธาตุหนึ่งที่ปนเปื้อนอยู่ในสิ่งแวดล้อมต่างๆ แคดเมียมมักพบเกิดร่วมกับกับแร่ชนิดต่างๆ โดยเฉพาะแร่สังกะสีและตะกั่ว ดังนั้น แคดเมียมจะเป็นผลพลอยได้จาก การทำเหมืองแร่สังกะสีและตะกั่ว การแพร่กระจายของแคดเมียมสู่สิ่งแวดล้อมนอกจากจะมาจาก แหล่งของแคดเมียมตามธรรมชาติแล้ว ยังมีแหล่งที่มาจากอุตสาหกรรมประเภทต่างๆ เช่น อุตสาหกรรมการหลอม และการถลุงแร่สังกะสีและตะกั่ว การผลิตโลหะผสมอัลลอยด์ การชุบ โลหะที่เป็นส่วนประกอบของเครื่องบิน รถยนต์ อุปกรณ์ไฟฟ้า อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ การใช้ แคดเมียมในอุตสาหกรรมการผลิตยาง พลาสติก แบตเตอรี่ (Cadmium-Nickel Battery) การเผา ไหม้ น้ำมันเชื้อเพลิงและถ่านหิน และใช้เป็นสารผสมในสารฆ่าเชื้อรา (Fungicide) ทำให้มีการ แพร่กระจายของแคดเมียมสู่สิ่งแวดล้อม และผ่านเข้าสู่ระบบห่วงโซ่อาหารสู่มนุษย์ ซึ่งจะรับ แคดเมียมเข้าสู่ร่างกาย โดยผ่านทางอาหารบริโภคอาหารและน้ำเป็นส่วนใหญ่

การวิเคราะห์ปริมาณแคดเมียมในอาหารซึ่งมีปริมาณน้อยมาก จำเป็นต้องอาศัยเทคนิคการ วิเคราะห์ที่มีความไว (Sensitivity) สูง มีขีดจำกัดของการวิเคราะห์ (Detection Limit) ต่ำ เช่น Atomic Absorption Spectrometry (AAS) [1], Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS) [2] และ Neutron Activation Analysis (NAA) [3]

ในการศึกษาในครั้งนี้ได้ทำการพัฒนาวิธีวิเคราะห์แคดเมียมในตัวอย่างข้าว โดยเทคนิคเชิง ก่อกัมมันตภาพรังสีด้วยนิวตรอนร่วมกับกระบวนการแยกทางเคมี เพราะเทคนิคเชิงก่อกัมมันตภาพรังสีด้วยนิวตรอน เป็นเทคนิคที่มีความไวและขีดจำกัดของการวิเคราะห์ต่ำ เนื่องจากทำ การแยกแคดเมียมออกจากธาตุประกอบอื่นๆ ในตัวอย่างข้าวด้วยกระบวนการแยกทางเคมี วัดรังสี แกมมาของ $Cd-115$ ที่พลังงาน 336.7 keV ด้วยระบบวัดรังสีแกมมา ทำให้สามารถพัฒนาวิธี วิเคราะห์ที่มีความไวสูง ลดการรบกวนการวิเคราะห์ของธาตุโดยเฉพาะโซเดียม คลอรีนที่มีใน อาหาร และมีขีดจำกัดของการวัดต่ำทำให้สามารถวิเคราะห์ปริมาณแคดเมียมในตัวอย่างที่มีปริมาณ แคดเมียมต่ำได้

วิธีการทดลอง

1. การเตรียมคอลัมน์สำหรับการแยกแคดเมียมด้วย BIO-RAD AG 1x 8 (ในรูปคอลไนด์)

บรรจุเรซิน BIO-RAD AG 1x8 (ในรูปคอลไนด์) ลงในคอลัมน์พลาสติก ขนาด 0.5 cm x 6 cm จากนั้นทำการปรับสถานะของเรซินด้วยกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 2 M

2. การศึกษาสถานะที่เหมาะสมในการดูดซับ และการชะแคะเมี่ยมออกจากคอลัมน์

ทำการผ่านสารละลายแคะเมี่ยมที่ผ่านการอบรังสีนิวตรอนเข้มข้น 10 ppm ลงในคอลัมน์ที่ทำการบรรจุเรซินไว้ตามข้อ 1 จากนั้นผ่านสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 2 M ปริมาตร 10 ml ลงไปเพื่อทำการดูดซับแคะเมี่ยมบนคอลัมน์ จากนั้นทำการชะแคะเมี่ยมออกจากคอลัมน์ด้วยสารละลายแอมโมเนียเข้มข้น 6 M ปริมาตร 10 ml จากนั้นทำการเก็บสารละลายแคะเมี่ยมที่ถูกชะออกจากคอลัมน์ไปทำการนับรังสีแกมมาด้วยเครื่องแกมมาสเปกโตรมิเตอร์ ทำการทดลองซ้ำ โดยเปลี่ยนความเข้มข้นของสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเป็น 4, 6, 8 และ 10 M ตามลำดับ และเปลี่ยนความเข้มข้นของสารละลายแอมโมเนียเป็น 8 และ 10 M

3. การศึกษาขีดจำกัดของการวิเคราะห์ (Detection Limit)

3.1 การเตรียมสารละลายมาตรฐานแคะเมี่ยม

หยดสารละลายมาตรฐานแคะเมี่ยมเข้มข้น 0.5 µg ลงบนกระดาษกรอง ทำให้แห้งด้วยแสงอินฟราเรด จากนั้นบรรจุลงในภาชนะสำหรับอบรังสี ปิดผนึกด้วยความร้อน

3.2 การเตรียมตัวอย่างข้าว

ชั่งตัวอย่างข้าวประมาณ 1.00 g ใส่ในภาชนะสำหรับอบรังสี ปิดผนึกด้วยความร้อน

3.3 การอบรังสี

นำสารมาตรฐานแคะเมี่ยมและตัวอย่างข้าวไปทำการอบรังสีนิวตรอน ในเครื่องปฏิกรณ์ที่ตำแหน่ง Lazy Susan เป็นเวลา 3 วัน ปลอ่ยให้สลายตัว เป็นเวลา 3 วัน

3.4 การแยกแคะเมี่ยมออกจากธาตุองค์ประกอบอื่นๆ ในตัวอย่างข้าว

นำตัวอย่างข้าวที่ทำการอบรังสีเป็นเวลา 3 วัน และทิ้งให้สลายตัวเป็นเวลา 3 วัน ไปทำการย่อยด้วยสารละลายกรดไนตริก กรดเปอร์คลอริก และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ จากนั้นนำสารละลายตัวอย่างที่ได้ไปผ่านคอลัมน์ที่เตรียมไว้ตามข้อ 1 โดยใช้สารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 2 M เป็นสารละลายดูดซับแคะเมี่ยมบนคอลัมน์ และใช้สารละลายแอมโมเนียเข้มข้น 2 M เป็นสารละลายสำหรับชะแคะเมี่ยมออกจากคอลัมน์ จากนั้น นำสารละลายที่ได้ไปทำการการนับรังสีแกมมาของ Cd-115 ที่พลังงาน 336.3 keV เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ทำการคำนวณหาความเข้มข้นของแคะเมี่ยมในตัวอย่างข้าวเปรียบเทียบกับสารมาตรฐานแคะเมี่ยมที่ทำการอบรังสีและนับรังสี ในสถานะเดียวกันกับตัวอย่างข้าว

3.5 ทำการคำนวณขีดจำกัดของการวิเคราะห์ตามวิธีของ Gilmore และ Hemingway [4]

$$D_L = 2.71 + 3.29 \sqrt{B(1 + n / 2m)}$$

4. การทดสอบความใช้ได้ของวิธี

ทำการทดสอบความใช้ได้ของวิธี โดยการทำการทดลองกับสารมาตรฐานอ้างอิง SRM 1566b (Oyster Tissue) และ SRM 1577b (Bovine Liver) โดยทำการทดลองตามหัวข้อที่ 4.1, 4.2, 4.3 และ 4.4 จากนั้นทำการเปรียบเทียบค่าที่ได้จากการทดลองกับค่ามาตรฐานอ้างอิง

5. การหาปริมาณแคดเมียมในตัวอย่างข้าว

ซึ่ตัวอย่างข้าวจากจังหวัดตากจำนวน 12 ตัวอย่าง ซึ่งผ่านการกะเทาะเปลือกและบดให้ละเอียดประมาณ 1 g นำไปทำการอบรังสีและผ่านกระบวนการแยกแคดเมียมทางเคมี ตามวิธีในข้อ 4.1 - 4.4

ผลการทดลอง

1. ผลการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการดูดซับและชะของแคดเมียมด้วยเรซิน BIO-RAD AG 1x8 (ในรูปคลอไรด์)

จากผลการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมตามวิธีการทดลอง ข้อ 3 โดยผลดังตารางที่ 1 และ 2 พบว่า สารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 2 M มีความเหมาะสมที่สุด ซึ่งจะเห็นได้จากค่าของผลได้ทางเคมีที่มีค่าสูงสุดคือ ร้อยละ 95 จากความเข้มข้น 2, 4, 6, 8 และ 10 M ที่ทดลอง สำหรับเป็นสารละลายดูดซับแคดเมียมและสารละลายแอมโมเนียเข้มข้น 8 M มีความเหมาะสมที่สุดซึ่งจะเห็นได้จากค่าของผลได้ทางเคมีที่มีค่าสูงสุดคือ ร้อยละ 95 จากความเข้มข้น 6, 8 และ 10 M ที่ทดลอง สำหรับเป็นสารชะแคดเมียม

ตารางที่ 1 แสดงผลของความเข้มข้นของสารละลายกรดไฮโดรคลอริกต่อร้อยละของผลได้ทางเคมี

ความเข้มข้นของสารละลายกรด ไฮโดรคลอริก (M)	ร้อยละของผลได้ทางเคมี ($\bar{x} \pm SD$)
2	95.0 ± 1
4	81.0 ± 4.04
6	41.3 ± 3.2
8	69.0 ± 6
10	85.0 ± 2.5

ตารางที่ 2 แสดงผลของความเข้มข้นของสารละลายแอมโมเนียต่อร้อยละของผลได้ทางเคมี

ความเข้มข้นของสารละลายแอมโมเนีย (M)	ร้อยละของผลได้ทางเคมี ($\bar{X} \pm SD$)
6	50.0 $\pm$ 3
8	95.0 $\pm$ 3
10	47.0 $\pm$ 7

2. ผลการทดสอบความใช้ได้ของวิธี

จากผลการทดสอบความใช้ได้ของวิธีโดยใช้สารมาตรฐานอ้างอิง SRM 1566b (Oyster Tissue) และ SRM 1577b (Bovine Liver) ได้ผลดังตารางที่ 3 และ 4 พบว่ามีค่าความแตกต่าง พบว่ามีค่าความผิดพลาดของค่าทั้งสองเท่ากับร้อยละ 8 และ 5 ตามลำดับ ส่วนค่าความเที่ยงตรงดูได้จากร้อยละของค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (RSD) มีค่าเท่ากับ 1.2 สำหรับการทดลองกับ SRM 1577b (Bovine Liver) และ 2.8 สำหรับการทดลองกับ SRM 1566b (Oyster Tissue) ซึ่งถือว่าเป็นค่าที่ยอมรับได้

ตารางที่ 3 แสดงค่าความถูกต้องและเที่ยงตรง
ของการวิเคราะห์สารมาตรฐานอ้างอิง SRM 1577b (Bovine Liver)

ครั้งที่	แคดเมียม (ppm)
1	0.46
2	0.45
3	0.46
4	0.48
5	0.45
เฉลี่ย ($\bar{X}$)	0.46
ร้อยละของค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (RSD)	0.01
ค่าอ้างอิงมาตรฐาน (Certified Value)	0.50
ค่าความผิดพลาด (%)	8

ตารางที่ 4 แสดงค่าความถูกต้องและเที่ยงตรง
ของการวิเคราะห์สารมาตรฐานอ้างอิง SRM 1566b (Oyster Tissue)

ครั้งที่	แคดเมียม (ppm)
1	2.37
2	2.33
เฉลี่ย ($\bar{X}$)	2.35
ค่าอ้างอิงมาตรฐาน (Certified Value)	0.03
ร้อยละของค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (RSD)	2.8
ค่าความผิดพลาด (%)	5

3. ผลการการคำนวณขีดจำกัดของการวิเคราะห์ตามวิธีของ Gilmore และ Hemingway

จากการทำการทดลองหาค่าขีดจำกัดของการวิเคราะห์ตามการทดลองในข้อ 3 โดยการคำนวณจากค่าความแรงรังสีพื้นหลัง (Background) ในตัวอย่างเทียบกับสารมาตรฐานตามวิธีของ Gilmore และ Hemingway พบว่ามีค่า เท่ากับ 6 ppb

4. ผลการหาปริมาณแคดเมียมในตัวอย่างข้าว

จากผลการหาปริมาณแคดเมียมในตัวอย่างข้าวจากจังหวัดตาก ตามวิธีในข้อ 6 ได้ผลดังตารางที่ 5 จะเห็นได้ว่าการนำวิธีที่พัฒนาได้ไปทำการหาปริมาณแคดเมียมในตัวอย่างข้าวจำนวน 12 ตัวอย่าง พบว่า มีปริมาณแคดเมียมเข้มข้นระหว่าง 7.4 – 578.9 ppb

ตารางที่ 5 แสดงปริมาณแคดเมียมในตัวอย่างข้าว

ตัวอย่างข้าว	จำนวน ครั้ง (n)	ช่วงความเข้มข้นของแคดเมียม (ppm)			ความเข้มข้นเฉลี่ยของ แคดเมียม (ppm)
จุดเก็บที่ 1	3	0.21	0.31	0.30	0.27 ± 0.11
จุดเก็บที่ 2	3	0.0420	0.0362	0.0346	0.0376 ± 0.0038
จุดเก็บที่ 3	3	0.0081	0.1379	0.0346	0.0376 ± 0.06
จุดเก็บที่ 4	2	0.2446	0.3650	-	0.3213 ± 0.06
จุดเก็บที่ 5	3	0.3582	0.4236	0.3000	0.3607 ± 0.06
จุดเก็บที่ 6	2	0.5898	0.5681	-	0.5789 ± 0.01
จุดเก็บที่ 7	2	0.3469	0.3399	-	0.3434 ± 0.0049
จุดเก็บที่ 8	2	0.2411	0.1487	-	0.1949 ± 0.06
จุดเก็บที่ 9	3	0.07773	0.1841	-	0.1307 ± 0.07
จุดเก็บที่ 10	3	0.1712	0.1168	0.1670	0.1517 ± 0.03
จุดเก็บที่ 11	2	0.0091	0.0058	-	0.0074 ± 0.0023
จุดเก็บที่ 12	2	0.0943	0.0760	-	0.0824 ± 0.01

สรุปผลการทดลอง

จากผลการศึกษาการพัฒนาวิธีวิเคราะห์ปริมาณแคดเมียมในตัวอย่างข้าว โดยเทคนิคการก่อกัมมันตภาพรังสีนิวตรอน ร่วมกับกระบวนการแยกทางเคมี (RNAA) โดยการใช้เทคนิคการแลกเปลี่ยนไอออน ดังแสดงในตารางและรูปภาพข้างต้น พบว่า วิธีการวิเคราะห์ที่พัฒนาได้ดังกล่าว เป็นวิธีที่มีความไวและขีดจำกัดของการวิเคราะห์ต่ำ ซึ่งเหมาะกับการประยุกต์ใช้กับตัวอย่างที่มีปริมาณแคดเมียมต่ำ ซึ่งไม่สามารถวิเคราะห์หาปริมาณได้ด้วยเทคนิคการก่อกัมมันตภาพรังสีด้วยนิวตรอนที่ (Instrumental Neutron Activation Analysis, INAA) และเนื่องจากเป็นเทคนิคที่อาศัยการทำให้ธาตุที่ต้องการวิเคราะห์เปลี่ยนเป็นกัมมันตภาพรังสี ก่อนทำการแยกด้วยกระบวนการแยกทางเคมี จึงสามารถลดการปนเปื้อนของแคดเมียมในระหว่างทำการทดลอง ซึ่งจะเป็นข้อได้เปรียบของการหาปริมาณแคดเมียมโดยเทคนิค RNAA ที่พัฒนาขึ้น เมื่อเปรียบเทียบกับเทคนิคการวิเคราะห์อื่นๆ ที่ต้องอาศัยกระบวนการแยกทางเคมีเช่นกัน

References

1. Mohamad Ali Za Zoli, Edris Bazerafshan, Asoumeh. Hazrati, Ali Tavakkoli, “Determination and Estimation of cadmium Intake from Tarom Rice “Journal of Applied and Science and Environmental Management, 10(2006)147.
2. Junichi Nakagawa, Shinishi Oishi, Jin Suzuki, Yoshiteru , “Effects of Long-Term Ingestion of Cadmium – Polluted Rice or Low-Dose Cadmium-Supplementet Diet on the Endogenous Cooper and Zinc Balance in Female Rats” *Journal of Health Science*, 50(2004)92.
3. R.Dowlati, R.E.Jervis, “ Determination of Trace Cadmium and Other Elements in Bone by Epithemal Neutron Activation Analysis ”Journal of Radioanalytical and Neuclear Chemistry, Articles, 150(1991)455.
4. Gilmore, G. and Hamingway, D.J., **Practical Gamma-Ray Spectrometry**. John Wiley&Sons, Chichester. 1995.pp. 122-123.