

การวิเคราะห์ปริมาณตะกั่วและแคดเมียมที่ละลายออกมาจากภาชนะเซรามิก โดยวิธี Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry

ศศิธร หอมดำรงวงศ์ และอุมา บริบูรณ์

สำนักคุณภาพความปลอดภัยอาหาร กรมวิทยาศาสตร์การแพทย์ ถนนติวานนท์ นนทบุรี 11000

บทคัดย่อ การวิเคราะห์ปริมาณตะกั่วและแคดเมียมที่ละลายออกมาจากภาชนะเซรามิกที่ความเข้มข้นต่ำเป็นไมโครกรัมต่อลิตร สามารถวิเคราะห์ได้โดยการใช้ Graphite Furnace AAS แทน Flame AAS การทดสอบใช้สารละลายกรดอะซีติก 4%v/v เกล่งในภาชนะทิ้งไว้ที่อุณหภูมิ $22 \pm 2^{\circ}\text{C}$ ในที่มีดเป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วนำสารละลายที่ได้ไปวัดหาปริมาณตะกั่วและแคดเมียมที่ความยาวคลื่น 283.3 นาโนเมตร และ 228.8 นาโนเมตร ตามลำดับ ใช้สารละลายกรดฟอสฟอริก 1%v/v เป็น modifier โดยเทคนิค hot injection ลงใน fork platform ที่สวมอยู่ใน partitioned tube จากการทดสอบความถูกต้องของวิธีพบว่าความเป็นเส้นตรงระหว่าง absorbance กับความเข้มข้นของสารละลายตะกั่วในช่วงความเข้มข้น 10 - 50 ไมโครกรัมต่อลิตร มีค่าสัมประสิทธิ์ความสัมพันธ์เท่ากับ 0.9997 และแคดเมียมในช่วงความเข้มข้น 0.5 - 5 ไมโครกรัมต่อลิตร มีค่าสัมประสิทธิ์ความสัมพันธ์เท่ากับ 0.9994 และมีความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างปริมาณตะกั่วและแคดเมียมที่เติมกับปริมาณที่ตรวจพบตลอดช่วงความเข้มข้นของตะกั่วและแคดเมียมเท่ากับ 20 - 500 และ 2 - 50 ไมโครกรัมต่อลิตร โดยมีค่าสัมประสิทธิ์ความสัมพันธ์เท่ากับ 0.9999 และ 0.9995 ตามลำดับ ผลการทดสอบ LOD ของตะกั่วและแคดเมียมมีค่าเท่ากับ 1.0 และ 0.03 ไมโครกรัมต่อลิตร ตามลำดับ LOQ ของตะกั่วและแคดเมียมมีค่าเท่ากับ 3.0 และ 0.08 ไมโครกรัมต่อลิตรตามลำดับ ทดสอบความแม่นยำและความเที่ยงของวิธีวิเคราะห์ โดยการเติมตะกั่วและแคดเมียมลงในสารละลายตัวอย่างให้มีความเข้มข้น 3 ระดับ พบว่า %recovery ของตะกั่วและแคดเมียม อยู่ในช่วง 98.9 - 104.5 และ 92.5 - 110.5 ตามลำดับ สำหรับค่า %RSD ของตะกั่วและแคดเมียมทั้ง 3 ระดับอยู่ในช่วง 4.8 - 9.4 และ 0.9 - 3.9 ตามลำดับ ซึ่งเป็นค่าที่ยอมรับได้คือ ไม่เกินค่า predicted RSD_r คำนวณตาม Horwitz's equation จากการสำรวจปริมาณตะกั่วและแคดเมียมที่ละลายออกมาจากภาชนะเซรามิก จำนวน 23 ตัวอย่าง ที่วางจำหน่ายในท้องตลาดโดยใช้วิธีที่พัฒนานี้ ตรวจไม่พบการละลายออกมาของตะกั่วและแคดเมียมจำนวน 7 ตัวอย่าง (ร้อยละ 31) ตรวจพบทั้งตะกั่วและแคดเมียมจำนวน 16 ตัวอย่าง (ร้อยละ 69) ปริมาณที่พบตะกั่วอยู่ในช่วงน้อยกว่า 0.003 ถึง 1.104 มิลลิกรัมต่อลิตรและแคดเมียมอยู่ในช่วงน้อยกว่า 0.0001 ถึง 0.1496 มิลลิกรัมต่อลิตร ซึ่งไม่เกินกำหนดตามประกาศกระทรวงสาธารณสุข ฉบับที่ 92 (พ.ศ. 2528)

บทนำ

ตะกั่วเป็นโลหะหนักอันตรายที่มีผลต่อสุขภาพหลายด้าน ทั้งพิษเฉียบพลันและเรื้อรัง ความรุนแรงของอาการพิษจากตะกั่วขึ้นอยู่กับปริมาณสารตะกั่วที่สะสมในร่างกาย ในเบื้องต้นจะมีอาการอ่อนเพลีย เบื่ออาหาร น้ำหนักลด ปวดเกร็งท้อง กล้ามเนื้ออ่อนแรง เป็นพิษต่อระบบประสาทและ

สมอง ประสาทหลอน ชัก หมดสติ ถ้าได้รับปริมาณมากอาจตายได้ สำหรับทารกในครรภ์มารดาและเด็กเล็ก ตะกั่วมีผลต่อการพัฒนาทางด้านสมอง ทำให้ไอคิวต่ำ⁽¹⁾ แคดเมียม จะสะสมที่ตับ ไต กล้ามเนื้อและเนื้อเยื่อ มีพิษทำลายตับและไตทำให้ไตวายได้นอกจากนี้อาจนำไปสู่การเกิดมะเร็งที่ปอดได้ ถ้าได้รับไอของแคดเมียมเป็นระยะเวลานาน⁽²⁾

ประชาชนผู้ประกอบอาชีพซึ่งต้องสัมผัสโลหะหนัก เหล่านี้จะมีโอกาสได้รับตะกั่วและแคดเมียมมากกว่า ประชาชนทั่วไปที่โอกาสได้รับส่วนใหญ่ผ่านทาง อาหารและภาชนะสัมผัสอาหารซึ่งใช้วัตถุดิบที่มี ส่วนประกอบของโลหะหนักเหล่านี้ในการผลิตโดยที่ ตะกั่วและแคดเมียมใช้เป็นส่วนประกอบของสีที่ใช้ ตกแต่งภาชนะและในสารเคลือบผิวทำให้เกิดความ แข็งแกร่ง ผิวมันวาวไม่ดูดซึมน้ำ⁽³⁾

กระทรวงสาธารณสุขได้กำหนดการละลาย ออกมาของตะกั่วและแคดเมียมจากภาชนะเซรามิก ตามประกาศกระทรวงสาธารณสุข ฉบับที่ 92 (พ.ศ. 2528) โดยให้มีตะกั่วและแคดเมียมละลายออกมาได้ไม่เกิน 7 และ 0.7 มิลลิกรัมต่อลิตร สำหรับ ภาชนะแบบแบน, ไม่เกิน 5.0 และ 0.5 มิลลิกรัม ต่อลิตร สำหรับภาชนะแบบลึกขนาดเล็กและไม่เกิน 2.5 และ 0.25 มิลลิกรัมต่อลิตร สำหรับภาชนะ แบบลึกขนาดใหญ่⁽⁴⁾ ปัจจุบันประเทศต่างๆ ได้ กำหนดปริมาณของตะกั่วและแคดเมียมที่ละลาย ออกมาจากภาชนะบรรจุอาหารต่ำกว่าเดิมมาก ทั้งนี้ เนื่องจากอันตรายของโลหะเหล่านี้เช่นสหรัฐอเมริกา กำหนดปริมาณตะกั่วและแคดเมียมที่ละลายออก มาได้ไม่เกิน 3.0 และ 0.5 มิลลิกรัมต่อลิตร สำหรับ ภาชนะแบบแบน, ไม่เกิน 2.0 และ 0.5 มิลลิกรัม ต่อลิตร สำหรับภาชนะแบบลึกขนาดเล็ก และไม่เกิน 1.0 และ 0.25 มิลลิกรัมต่อลิตร สำหรับภาชนะ แบบลึกขนาดใหญ่^(5, 6) ขณะที่สหภาพยุโรปกำหนด ปริมาณตะกั่วและแคดเมียมที่ละลายออกมาจาก ภาชนะเซรามิกต่อพื้นที่ผิวของภาชนะคือ ไม่เกิน 0.8 และ 0.07 มิลลิกรัมต่อตารางเดซิเมตร เฉพาะ ภาชนะแบบแบน, ไม่เกิน 4.0 และ 0.3 มิลลิกรัม ต่อลิตรสำหรับภาชนะแบบลึกขนาดเล็ก และไม่เกิน 1.5 และ 0.1 มิลลิกรัมต่อลิตร สำหรับภาชนะ แบบลึกขนาดใหญ่⁽⁷⁾

การตรวจวิเคราะห์ปริมาณตะกั่วและแคดเมียม ที่ละลายออกมาจากภาชนะเซรามิก ตามวิธี AOAC โดยใส่สารละลายกรดอะซิติก 4%v/v ลงในภาชนะ

เซรามิก วางทิ้งไว้ที่อุณหภูมิ $22 \pm 2^{\circ}\text{C}$ เป็น เวลา 24 ชั่วโมง แล้วนำไปวัดปริมาณตะกั่วและ แคดเมียม โดยใช้ Flame Atomic Absorption Spectrophotometer (FAAS)⁽⁸⁾ แต่สำหรับเซรามิก ที่ไม่มีการตกแต่งลวดลายหรือมีลวดลาย ซึ่งใช้สี ที่มีคุณภาพที่ดีขึ้น พบว่ามีการปนเปื้อนของตะกั่ว และแคดเมียมปริมาณต่ำ จึงต้องอาศัยวิธีการตรวจ วิเคราะห์ที่มีความไวสูงสามารถตรวจวัดสารที่ ปริมาณต่ำได้ องค์การอาหารและยาประเทศสหรัฐ อเมริกา (USFDA) ได้พัฒนาวิธีตรวจวิเคราะห์ ตะกั่วและแคดเมียมที่ละลายออกมาจากภาชนะ เซรามิกโดยสกัดตัวอย่างด้วยวิธีเดียวกันแต่วัด ปริมาณของโลหะทั้ง 2 ชนิดด้วย Graphite Furnace Atomic Absorption (GFAAS) แทน FAAS ซึ่งสามารถตรวจวัดที่ระดับความเข้มข้นต่ำเป็น ไมโครกรัมต่อลิตรได้⁽⁹⁾

เพื่อพัฒนาวิธีวิเคราะห์ให้ได้มาตรฐานและ เป็นวิธีที่เหมาะสมสำหรับห้องปฏิบัติการตรวจ วิเคราะห์ภาชนะบรรจุอาหาร คณะผู้วิจัยจึงได้ พัฒนาวิธีวิเคราะห์ตะกั่วและแคดเมียมที่ละลายออก มาจากภาชนะเซรามิก โดยดัดแปลงวิธีวิเคราะห์ที่ USFDA ได้พัฒนาขึ้นให้เหมาะสมกับเครื่องมือที่มี และทำการตรวจสอบความถูกต้องของวิธีก่อนนำ มาใช้ตามหลักเกณฑ์การทดสอบความถูกต้องของ วิธีวิเคราะห์ ได้แก่ การทดสอบความตรงและช่วง การวิเคราะห์ ค่าต่ำสุดที่ตรวจพบและค่าต่ำสุดที่ วิเคราะห์หาปริมาณได้ ความแม่นยำและความเที่ยง

วัสดุและวิธีการ

เครื่องมือและอุปกรณ์

- เครื่อง Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrophotometer ของ Varian รุ่น Spectra AA800 Zeeman background correction, hollow cathode lamp (ตะกั่วและแคดเมียม), ระบบฉีดสารอัตโนมัติ, partitioned tubes ใช้กับ forkshaped platform Part No : 63-100023-00

และ Part No : 63-100024-00 และ Cooling water สำหรับ furnace

- ก๊าซอาร์กอนความบริสุทธิ์ 99.99%
- เครื่องแก้วและอุปกรณ์พลาสติก ก่อนใช้งานแช่ด้วยสารละลายกรดไนตริก 10% ทิ้งค้างคืนแล้ว rinse ด้วยน้ำกลั่นหลายๆ ครั้ง ผึ่งให้แห้งในภาชนะปิดมิดชิดเพื่อป้องกันฝุ่นละออง

สารเคมีและสารมาตรฐาน

สารเคมี (AR Grade) : กรดอะซิติก เข้มข้น 100% (J.T.Baker) กรดไนตริก เข้มข้น 65% (Merck) กรดฟอสฟอริก เข้มข้น 85% (Merck) น้ำกลั่นหรือน้ำ deionized ที่มีความต้านทาน ≥ 18 megohm-cm

สารมาตรฐาน : สารละลายมาตรฐานตะกั่วและแคดเมียมความเข้มข้น 1,000 มิลลิกรัมต่อลิตร (Perkin Elmer)

การเตรียมสารเคมี

สารละลายกรดอะซิติก 4%v/v เตรียมโดยเจือจางกรดอะซิติกเข้มข้น 40 มิลลิลิตรในน้ำกลั่นและปรับปริมาตรเป็น 1,000 มิลลิลิตร

สารละลายกรดฟอสฟอริก 1%v/v เตรียมโดยเจือจางกรดฟอสฟอริก 85% จำนวน 1.2 มิลลิลิตร ในน้ำกลั่นและปรับปริมาตรเป็น 100 มิลลิลิตร

การเตรียมสารละลายมาตรฐาน

- สารละลายมาตรฐานตะกั่ว 50 ไมโครกรัมต่อลิตร : จากสารละลายมาตรฐานตะกั่ว 1,000 มิลลิกรัมต่อลิตร ให้เจือจางลงด้วยสารละลายกรดอะซิติก 4%v/v จนได้ความเข้มข้นที่ต้องการ

- สารละลายมาตรฐานแคดเมียม 5 ไมโครกรัมต่อลิตร : จากสารละลายมาตรฐานแคดเมียม 1,000 มิลลิกรัมต่อลิตร ให้เจือจางลงด้วยสารละลายกรดอะซิติก 4%v/v จนได้ความเข้มข้นที่ต้องการ

- สารละลายมาตรฐานสำหรับสร้างกราฟมาตรฐานตะกั่ว : ใช้สารละลายมาตรฐานตะกั่ว 50 ไมโครกรัมต่อลิตร ตั้งระบบการทำงานของเครื่องแบบ automix

Standard	Method (Conc) ug/l	Mix (Conc) ug/l	Blank ul	Blank ul
Cal Zero	0	0	20	0
Standard 1	10	10	16	4
Standard 2	20	20	12	8
Standard 3	40	40	4	16
Standard 4	50	50	0	20

- สารละลายมาตรฐานสำหรับสร้างกราฟมาตรฐานแคดเมียม : ใช้สารละลายมาตรฐานแคดเมียม 5 ไมโครกรัมต่อลิตร ตั้งระบบการทำงานของเครื่องแบบ automix

Standard	Method (Conc) ug/l	Mix (Conc) ug/l	Blank ul	Blank ul
Cal Zero	0	0	20	0
Standard 1	0.5	0.5	19	1
Standard 2	1.0	1.0	18	2
Standard 3	2.0	2.0	16	4
Standard 4	5.0	5.0	10	10

ตัวอย่าง

ในการทดสอบความแม่นยำ (accuracy) และความเที่ยง (precision) ใช้ตัวอย่างถ้วยเซรามิกสีขาวที่มีลักษณะ ขนาด และรุ่นการผลิตเดียวกัน จำนวน 32 ใบ

ตัวอย่างที่ใช้สำรวจในช่วงปี พ.ศ. 2547 - 2548 เป็นภาชนะเซรามิกที่มีลักษณะ ขนาด และรุ่นการผลิตเดียวกัน 6 ใบ ต่อ 1 ตัวอย่าง รวม 23 ตัวอย่างแบ่งเป็นประเภทต่างๆ ดังนี้ ภาชนะแบบแบน 6 ตัวอย่าง ภาชนะแบบลึกขนาดเล็ก 12 ตัวอย่าง ภาชนะแบบลึกขนาดใหญ่ 1 ตัวอย่าง และถ้วยกาแฟ 4 ตัวอย่าง

การเตรียมสารละลายตัวอย่าง

ปฏิบัติตามวิธีของ USFDA⁽⁹⁾ โดยล้างด้วยน้ำยาล้างจานตามด้วยน้ำประปาหลายครั้งจนสะอาด แล้วล้างด้วยน้ำอุ่นอุณหภูมิประมาณ 40°C แล้วล้างด้วยน้ำกลั่น นำไปผึ่งให้แห้งในภาชนะที่ปิดสนิท ป้องกันฝุ่นได้ เมื่อแห้งสนิทดีแล้วสวมถุงมือเพื่อการหยิบจับภาชนะและระวังไม่สัมผัสด้านในของขอบภาชนะ กำหนดระดับของสารละลายที่จะเติมลงในภาชนะด้วยแถบกาไรโซไรต์ โดยวัดลงมาจากขอบน้ำล้น 0.7 เซนติเมตร ใส่สารละลายกรดอะซีติก 4%v/v ลงในภาชนะทั้ง 6 ใบ ของแต่ละแบบ จนถึงระดับที่กำหนดไว้ ปิดด้วยแผ่นกระจก วางทิ้งไว้ในที่มืดที่อุณหภูมิ 22 ± 2 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ให้เจือจางสารละลายที่สกัดได้นี้ด้วย

สารละลายกรดอะซีติก 4%v/v เพื่อให้ความเข้มข้นของตะกั่วและแคดเมียมอยู่ในช่วงกราฟมาตรฐาน

สภาวะของเครื่อง GFAAS

ปฏิบัติตามคู่มือการตรวจวิเคราะห์โดยเครื่อง Varian SpectrAA Zeeman graphite furnace⁽¹⁰⁾ และสภาวะตาม USFDA⁽⁹⁾ ดังนี้

- ตะกั่วใช้สารละลายกรดฟอสฟอริก 1% v/v เป็น modifier, total volume 23 ไมโครลิตร, sample volume 20 ไมโครลิตร และ modifier volume 3 ไมโครลิตร นีดสารแบบ co injection และ hot injection ที่อุณหภูมิ 150°C วัดที่ความยาวคลื่น 283.3 นาโนเมตร ตั้งระบบการทำงาน ดังนี้

Step	Temp(°C)	Time(s)	Flow(L/min)	Gas Type	Read	Signal Storage
1	450	10.0	3.0	Normal	No	No
2	700	15.0	3.0	Normal	No	No
3	700	20.0	3.0	Normal	No	No
4	700	1.0	0.0	Normal	No	No
5	2,200	0.8	0.0	Normal	Yes	Yes
6	2,200	2.7	0.0	Normal	Yes	Yes
7	2,300	2.0	3.0	Normal	No	No

- แคดเมียม ใช้สารละลายกรดฟอสฟอริก 1%v/v เป็น modifier, total volume 25 ไมโครลิตร, sample volume 10 ไมโครลิตร, make up 10 ไมโครลิตร และ modifier volume

5 ไมโครลิตร นีดสารแบบ co injection และ hot injection ที่อุณหภูมิ 150°C วัดที่ความยาวคลื่น 228.8 นาโนเมตร ตั้งระบบการทำงานดังนี้

Step	Temp(°C)	Time(s)	Flow(L/min)	Gas Type	Read	Signal Storage
1	400	20.0	3.0	Normal	No	No
2	700	15.0	3.0	Normal	No	No
3	700	10.0	3.0	Normal	No	No
4	700	1.8	0.0	Normal	No	No
5	1,600	0.8	0.0	Normal	Yes	Yes
6	1,600	2.0	0.0	Normal	Yes	Yes
7	2,000	2.0	3.0	Normal	No	No

ก่อนทำการวิเคราะห์จะต้องปรับเครื่องมือ โดยการทำให้ sensitivity check ให้ได้สัญญาณพีคที่สมมาตรมีพื้นที่สูงสุดและได้ค่า absorbance อยู่ในช่วง $\pm 20\%$ ของค่าที่ผู้ผลิตเครื่องมือกำหนดไว้

การทดสอบความถูกต้องของวิธีวิเคราะห์⁽¹¹⁾

การทดสอบช่วงการวิเคราะห์และความเป็นเส้นตรง (Working range and Linearity)

ฉีดสารละลายแบบलगค์และสารละลายมาตรฐานตะกั่วความเข้มข้น 10, 20, 40 และ 50 ไมโครกรัมต่อลิตร และแคดเมียมความเข้มข้น 0.5, 1.0, 2.0 และ 5.0 ไมโครกรัมต่อลิตร แต่ละความเข้มข้นฉีดซ้ำ 2 ครั้ง สร้างกราฟมาตรฐานของแต่ละธาตุ แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นกับ absorbance คำนวณค่าสัมประสิทธิ์ความสัมพันธ์ (r) เพื่อศึกษาความเป็นเส้นตรงซึ่งควรมีค่าไม่ต่ำกว่า 0.995

ฉีดสารละลายตัวอย่างที่เติมสารละลายมาตรฐานตะกั่วและแคดเมียมที่ระดับ 20, 100, 500 ไมโครกรัมต่อลิตร และ 2, 10, 50 ไมโครกรัมต่อลิตร ตามลำดับ และผ่านกระบวนการเตรียมตัวอย่างเช่นเดียวกัน เพื่อทดสอบความเป็นเส้นตรงของวิธีวิเคราะห์

การทดสอบค่าต่ำสุดที่ตรวจพบ (Limit of Detection, LOD) และค่าต่ำสุดที่วิเคราะห์ปริมาณได้ (Limit of Quantitation, LOQ)

ฉีดสารละลาย sample blank เพื่ออ่านความเข้มข้นของตะกั่วและแคดเมียม 10 ครั้ง คำนวณค่า mean และ SD เป็นความเข้มข้นของตะกั่วและแคดเมียม คำนวณค่า $LOD = \text{mean}$

$\text{blank} + 3 \text{ SD}$ และคำนวณค่า LOQ (estimated) = $\text{mean blank} + 10 \text{ SD}$ จากนั้นฉีดสารละลายตัวอย่างที่เติมสารละลายมาตรฐานที่ระดับ estimated LOQ โดยวิเคราะห์ซ้ำ 10 ครั้ง คำนวณค่า %recovery และ %RSD เพื่อหาค่า LOQ ที่ยอมรับได้

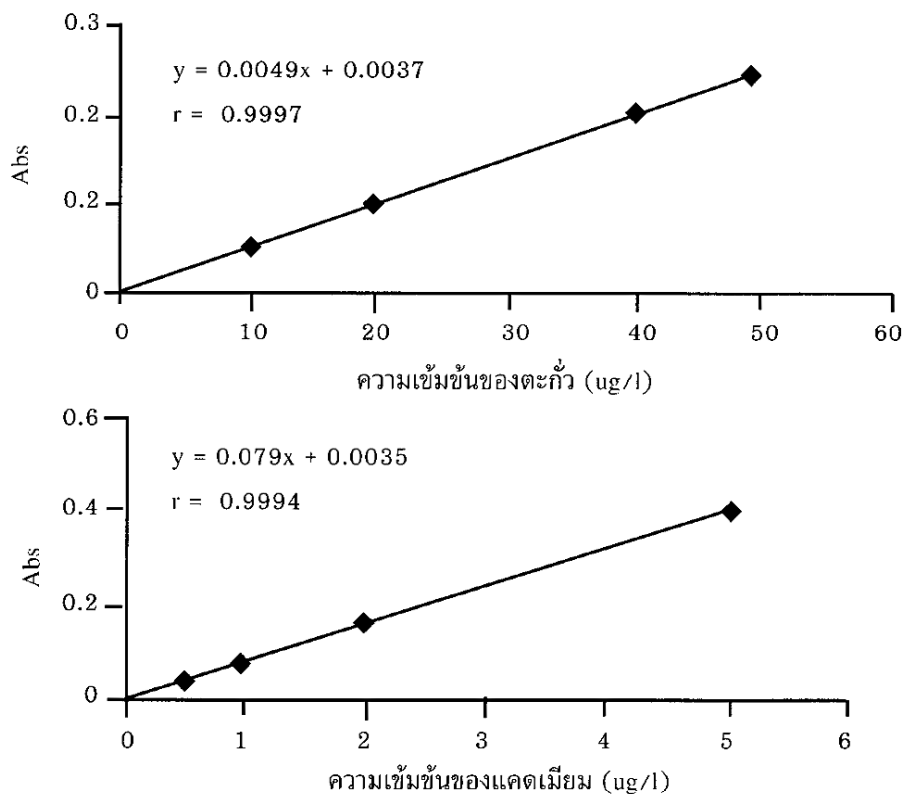
การทดสอบความแม่นยำ (Accuracy) และความเที่ยง (Precision)

ฉีดสารละลายตัวอย่างที่เติมสารละลายมาตรฐานตะกั่วให้มีความเข้มข้น 3 ระดับ คือ 20, 100 และ 500 ไมโครกรัมต่อลิตร และสารละลายมาตรฐานแคดเมียม 3 ระดับความเข้มข้น คือ 2, 10 และ 50 ไมโครกรัมต่อลิตร และผ่านกระบวนการเตรียมตัวอย่างซ้ำระดับละ 8 ครั้ง คำนวณค่าร้อยละการกลับคืน (%recovery) ซึ่งควรอยู่ในช่วง 81 - 110 ค่า relative standard deviation (%RSD) และการประเมินด้วย predicted RSD_r ตาม Horwitz's equation

ผล

การทดสอบช่วงการวิเคราะห์และความเป็นเส้นตรง

จากการฉีดสารละลายมาตรฐานตะกั่วที่มีความเข้มข้น 10, 20, 40 และ 50 ไมโครกรัมต่อลิตร และสารละลายมาตรฐานแคดเมียมที่มีความเข้มข้น 0.5, 1, 2 และ 5 ไมโครกรัมต่อลิตร แล้วสร้างกราฟมาตรฐานระหว่างค่า absorbance กับความเข้มข้นของตะกั่วและแคดเมียมได้ค่าสัมประสิทธิ์ความสัมพันธ์ (r) ของตะกั่วและแคดเมียมเท่ากับ 0.9997 และ 0.9994 (ภาพที่ 1)



ภาพที่ 1 กราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า absorbance กับความเข้มข้นของตะกั่วและแคดเมียม

จากการฉีดสารละลายตัวอย่างที่เติมสารละลายมาตรฐานตะกั่วและแคดเมียมที่ระดับ 20, 100, 500 ไมโครกรัมต่อลิตร และ 2, 10, 50 ไมโครกรัมต่อลิตร ตามลำดับ และผ่านกระบวนการเตรียมตัวอย่างเช่นเดียวกัน พบว่าค่าสัมประสิทธิ์ความสัมพันธ์ (r) ระหว่างปริมาณที่เติมและปริมาณที่พบสำหรับตะกั่วและแคดเมียมเท่ากับ 0.9999 และ 0.9995 ตามลำดับ (ภาพที่ 2)

การทดสอบค่าต่ำสุดที่ตรวจพบและค่าต่ำสุดที่วิเคราะห์ปริมาณได้

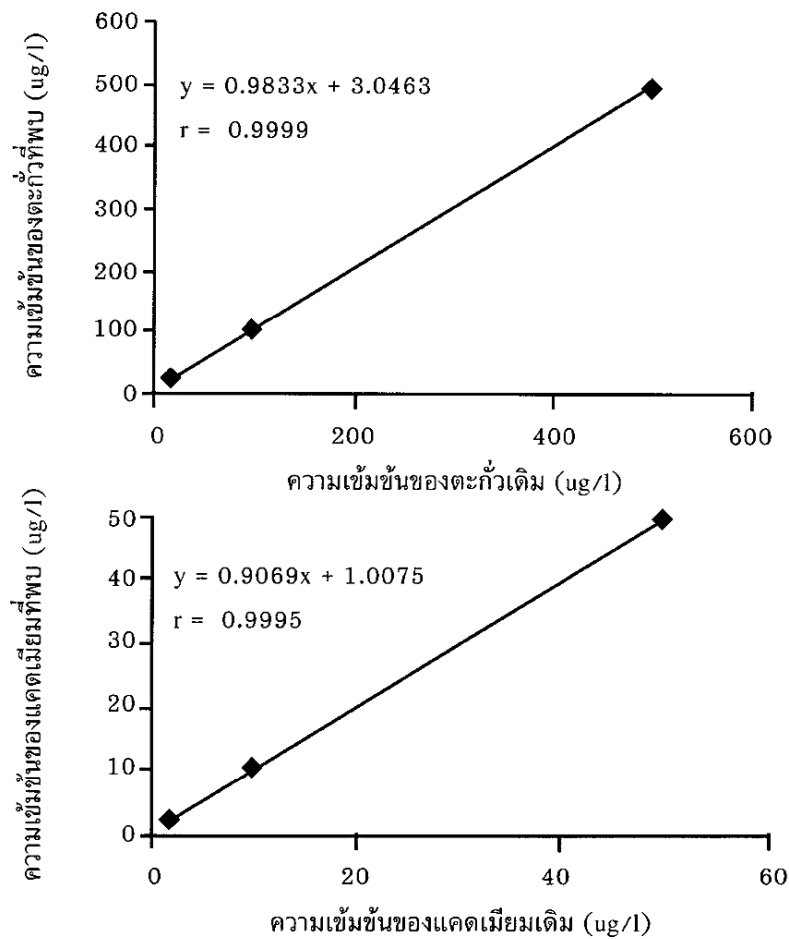
ผลการทดสอบค่าต่ำสุดที่ตรวจพบและค่าต่ำสุดที่วิเคราะห์ปริมาณได้ ได้ค่า LOD สำหรับตะกั่วและแคดเมียมเท่ากับ 1.0 และ 0.03 ไมโครกรัมต่อลิตรตามลำดับ ค่า LOQ ของตะกั่วและแคดเมียมเท่ากับ 3.0 และ 0.08 ไมโครกรัมต่อลิตร ตามลำดับ โดยที่ระดับ LOQ มีค่า %recovery และ %RSD อยู่ในช่วงที่ยอมรับได้ คือ %recovery ของตะกั่วและแคดเมียมเท่ากับ 106.1

และ 102.1 ตามลำดับ %RSD ของตะกั่วและแคดเมียมเท่ากับ 4.8 และ 7.2 ตามลำดับ (ตารางที่ 1)

การทดสอบความแม่นยำและความเที่ยง

จากการทดสอบความแม่นยำและความเที่ยงของวิธีวิเคราะห์ โดยการเติมสารละลายมาตรฐานตะกั่วและแคดเมียม 3 ระดับความเข้มข้น ได้ร้อยละการกลับคืน (%recovery) ของตะกั่วและแคดเมียมอยู่ในช่วงร้อยละ 98.9 - 104.5 และ 92.5 - 110.5 ตามลำดับ

ค่า %RSD จากการวิเคราะห์ตัวอย่างที่เติมสารละลายมาตรฐานตะกั่วและแคดเมียม 3 ระดับความเข้มข้น พบว่า %RSD สำหรับตะกั่วและแคดเมียมอยู่ในช่วง 4.8 - 9.4 และ 0.9 - 3.9 ตามลำดับ ซึ่งไม่เกิน predicted RSD_r ที่คำนวณจาก Horwitz's equation คือค่า predicted RSD_r สำหรับตะกั่วและแคดเมียม ควรอยู่ในช่วงร้อยละ 12 - 19 และ 17 - 27 ตามลำดับ (ตารางที่ 2)



ภาพที่ 2 กราฟแสดงความเป็นเส้นตรงของวิธีวิเคราะห์

ตารางที่ 1 ผลการวิเคราะห์ตัวอย่างที่เติมสารละลายมาตรฐานตะกั่วและแคดเมียมที่ระดับ estimated LOQ เท่ากับ 3.0 และ 0.08 ไมโครกรัมต่อลิตร ตามลำดับ ซ้ำ 10 ครั้ง

ครั้งที่	ปริมาณที่วิเคราะห์ได้ (ไมโครกรัมต่อลิตร)	
	ตะกั่ว	แคดเมียม
1	2.90	0.086
2	3.25	0.089
3	3.04	0.082
4	3.06	0.084
5	3.09	0.076
6	3.25	0.076
7	3.34	0.076
8	3.35	0.088
9	3.32	0.087
10	3.22	0.073
Mean	3.182	0.0817
SD	0.1512	0.0059
%recovery	106.1	102.1
%RSD	4.8	7.2

ตารางที่ 2 ผลการทดสอบความแม่นยำและความเที่ยงของการวิเคราะห์ปริมาณตะกั่วและแคดเมียมที่ละลายออกมาจากภาชนะเซรามิก โดยทำการวิเคราะห์ความเข้มข้นละ 8 ครั้ง

ครั้งที่	ความเข้มข้นที่ตรวจพบ (ไมโครกรัม/ลิตร)					
	ตะกั่วความเข้มข้นที่เติม (ไมโครกรัม/ลิตร)			แคดเมียมความเข้มข้นที่เติม (ไมโครกรัม/ลิตร)		
	20	100	500	2	10	50
1	20.39	88.71	455.36	2.22	10.93	47.27
2	22.72	100.31	480.56	2.23	10.92	46.82
3	22.29	117.76	476.76	2.21	10.94	46.08
4	20.31	106.06	508.16	2.18	10.50	45.76
5	20.71	104.66	495.96	2.22	10.34	44.66
6	20.55	115.86	514.96	2.21	10.97	45.61
7	20.42	98.91	493.56	2.20	10.69	47.48
8	19.82	96.16	529.36	2.18	11.65	46.17
Mean	20.90	103.55	494.33	2.21	10.81	46.23
SD	1.03	9.44	23.50	0.02	0.42	0.93
%recovery	104.50	103.55	98.87	110.50	108.10	92.46
%RSD	4.93	9.44	4.75	0.90	3.89	2.01
Predicted RSD _r (Horwitz's)	19.02	14.93	11.72	26.90	21.11	16.57

ผลการตรวจวิเคราะห์ตะกั่วและแคดเมียมที่ละลายออกมาจากภาชนะเซรามิกซึ่งวางจำหน่ายในท้องตลาด จำนวน 23 ตัวอย่าง โดยวิธี GFAAS ที่ได้ผ่านการตรวจสอบความถูกต้องของวิธีวิเคราะห์แล้วพบว่า ตรวจไม่พบตะกั่วและแคดเมียมร้อยละ 31 (7 จาก 23 ตัวอย่าง) ซึ่งเป็นภาชนะที่ไม่มีลวดลายด้านใน ตรวจพบทั้งตะกั่วและแคดเมียม

ส่วนใหญ่จากภาชนะที่มีลวดลายด้านใน อยู่ในช่วงน้อยกว่า 0.003 ถึง 1.104 และน้อยกว่า 0.0001 ถึง 0.1496 มิลลิกรัมต่อลิตร ตามลำดับ ซึ่งทั้งหมดไม่เกินมาตรฐานกำหนด ตามประกาศกระทรวงสาธารณสุข ฉบับที่ 92 (พ.ศ. 2528) (ตารางที่ 3)

ตารางที่ 3 ผลการตรวจวิเคราะห์ปริมาณตะกั่วและแคดเมียมที่ละลายออกมาจากภาชนะเซรามิก จำนวน 23 ตัวอย่าง โดยวิธี GFAAS

ตัวอย่าง	จำนวน (ตัวอย่าง)	ตรวจพบตะกั่ว และแคดเมียม		ปริมาณตะกั่ว (มิลลิกรัมต่อลิตร)		ปริมาณแคดเมียม (มิลลิกรัมต่อลิตร)	
		ตัวอย่าง	ร้อยละ	ตรวจพบ	มาตรฐาน กำหนด*	ตรวจพบ	มาตรฐาน กำหนด*
ภาชนะแบบแบน**	6	5	83	<0.003 - 1.02	7	<0.001 - 0.150	0.7
ภาชนะแบบลิ้น ขนาดเล็ก***	12	10	83	0.093 - 1.10	5	<0.001 - 0.015	0.5
ภาชนะแบบลิ้น ขนาดใหญ่****	1	1	100	0.3	2.5	0.0073	0.25
ถ้วยกาแฟ	4	0	0	ไม่พบ	ไม่กำหนด	ไม่พบ	ไม่กำหนด
รวม	23	16	69				

* ประกาศกระทรวงสาธารณสุข ฉบับที่ 92 (พ.ศ. 2528)

** ภาชนะแบบแบน ลิ้น <2.5 ซม.

*** ภาชนะแบบลิ้นขนาดเล็ก ลิ้น >2.5 ซม., ปริมาตร ± 1.1 ลิตร
ปริมาตร >1.1 ลิตร

**** ภาชนะแบบลิ้นขนาดใหญ่ ลิ้น >2.5 ซม.,

วิจารณ์

การวิเคราะห์หาปริมาณตะกั่วและแคดเมียมที่ละลายออกมาจากภาชนะเซรามิกโดยวิธี AOAC (1980)⁽⁸⁾ และวิธี USFDA⁽⁹⁾ ทำการละลายโลหะตะกั่วและแคดเมียมออกมาจากภาชนะเซรามิกโดยวิธีเดียวกัน โดยเทสารละลายกรดอะซิติก 4%v/v ลงในภาชนะให้ต่ำกว่าขอบน้ำล้น 0.7 เซนติเมตร แล้ววางไว้ที่อุณหภูมิ 22 ± 2°C ในที่มืดเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ทั้ง 2 วิธีนี้ต่างกันในส่วนขั้นตอนการวัดปริมาณตะกั่วและแคดเมียมโดยที่วิธี AOAC (1980)⁽⁸⁾ ใช้ FAAS ขณะที่วิธี USFDA⁽⁹⁾ ใช้ GFAAS เพื่อตรวจวิเคราะห์การละลายออกมาของโลหะทั้ง 2 ชนิดที่ปริมาณต่ำ จึงต้องใช้วิธีการตรวจวัดที่มีความไวสูง วิธีวิเคราะห์ที่ได้พัฒนาขึ้นมาใช้ในห้องปฏิบัติการนี้ปฏิบัติเช่นเดียวกับวิธีของ USFDA คือใช้ GFAAS ตรวจวิเคราะห์ปริมาณตะกั่วและแคดเมียม ใช้สารละลายกรดฟอสฟอริก

1%v/v เป็น modifier แทนสารละลายแอมโมเนียมฟอสเฟต 1%v/v ตามที่กำหนดในวิธีของ USFDA ซึ่งทดสอบแล้วว่าเหมาะสมที่จะใช้เป็น modifier ได้ ทั้งการตรวจวิเคราะห์ตะกั่วและแคดเมียมใช้เทคนิค hot injection ใน forked platform tube มีการปรับสภาพการใช้เครื่องมือตามคู่มือการใช้งาน⁽¹⁰⁾

จากการตรวจสอบความถูกต้องของวิธีที่พัฒนาขึ้นนี้พบว่ามีความเป็นเส้นตรงตลอดช่วงความเข้มข้นของตะกั่วและแคดเมียม คือ 10 - 50 และ 0.5 - 5 ไมโครกรัมต่อลิตร โดยมีค่าสัมประสิทธิ์ความสัมพันธ์เท่ากับ 0.9997 และ 0.9994 ตามลำดับ และมีความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างปริมาณโลหะที่เติมกับปริมาณโลหะที่ตรวจพบตลอดช่วงความเข้มข้นของตะกั่วและแคดเมียมเท่ากับ 20 - 500 และ 2 - 50 ไมโครกรัมต่อลิตร โดยมีค่าสัมประสิทธิ์ความสัมพันธ์เท่ากับ 0.9999 และ 0.9995 ตามลำดับ

วิธีที่พัฒนานี้ได้ค่า LOD ของตะกั่วและแคดเมียมเท่ากับ 1.0 และ 0.03 ไมโครกรัมต่อลิตร ตามลำดับ และ LOQ เท่ากับ 3.0 และ 0.08 ไมโครกรัมต่อลิตร ตามลำดับ ซึ่งค่าที่ได้นี้น้อยกว่าค่า LOQ ของทั้งตะกั่วและแคดเมียมที่แสดงในวิธีของ USFDA คือ 5.0 และ 0.5 ไมโครกรัมต่อลิตร ตามลำดับ⁽⁹⁾ และวิธี AOAC⁽⁸⁾ ซึ่งมีค่าต่ำสุดที่วัดได้เท่ากับ 500 และ 250 ไมโครกรัมต่อลิตรตามลำดับ⁽⁸⁾

ผลการทดสอบความแม่นยำและความเที่ยงของวิธีวิเคราะห์ พบว่า %recovery ของตะกั่วและแคดเมียมอยู่ในช่วงร้อยละ 98.9 - 104.5 และ 92.5 - 110.5 ตามลำดับ ซึ่งเป็นค่าที่ยอมรับได้ในการวิเคราะห์ระดับความเข้มข้นต่ำ⁽¹¹⁾ จากการประเมินความเที่ยงพบว่า %RSD ของการวิเคราะห์ตะกั่วและแคดเมียมอยู่ในช่วง 4.8 - 9.4 และ 0.9 - 3.9 ตามลำดับ ซึ่งไม่เกินค่า expected RSD_r ที่คำนวณโดยใช้ Horwitz's equation

การวิเคราะห์ตะกั่วและแคดเมียมที่ละลายออกมาจากภาชนะที่มีสี แต่ไม่ได้ตกแต่งลายภายในภาชนะมักจะตรวจไม่พบหรือพบน้อยกว่าค่า LOQ กรณีภาชนะเซรามิกที่ตกแต่งลายภายในภาชนะ มักจะมีตะกั่วและแคดเมียมละลายออกมามากกว่ากรณีแรกซึ่งพบตะกั่วและแคดเมียมอยู่ในช่วงน้อยกว่า 0.003 ถึง 1.10 และน้อยกว่า 0.0001 ถึง 0.150 มิลลิกรัมต่อลิตร ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าในการผลิตภาชนะเหล่านี้ยังมีการใช้วัตถุดิบซึ่งมีส่วนประกอบของตะกั่วและแคดเมียมผสมอยู่ แม้จะไม่เกินค่ามาตรฐานที่กำหนด ตามประกาศกระทรวงสาธารณสุข ฉบับที่ 92 (พ.ศ. 2528) แต่มีบางตัวอย่างเกินค่ามาตรฐานกำหนดของต่างประเทศ

วิธีที่ได้พัฒนานี้ สามารถตรวจวัดตะกั่วและแคดเมียมที่ละลายออกมาในปริมาณต่ำกว่าค่า

มาตรฐานกำหนดและวิเคราะห์ปริมาณได้ต่ำกว่าวิธีของ AOAC⁽⁸⁾ มากกว่า 100 เท่า สามารถใช้ในการสำรวจข้อมูลการละลายออกมาของตะกั่วและแคดเมียมจากภาชนะเซรามิกได้อย่างเหมาะสม

สรุป

วิธีวิเคราะห์ปริมาณตะกั่วและแคดเมียมที่ละลายออกมาจากภาชนะเซรามิกโดยวิธี GFAAS นี้ เป็นวิธีที่สามารถตรวจวิเคราะห์ตะกั่วและแคดเมียมที่ปริมาณต่ำในระดับไมโครกรัมต่อลิตรได้ดี มีความถูกต้องและแม่นยำสูง สามารถนำไปใช้ในงานวิจัย งานสำรวจวิจัยและใช้เป็นวิธีมาตรฐานการตรวจวิเคราะห์ในงานประจำได้

เอกสารอ้างอิง

1. วิภา คงดี. ระดับสารตะกั่วในเลือดกลุ่มผู้ประกอบอาชีพสัมผัสสารตะกั่วใน 3 จังหวัดภาคใต้. วารสารวิทยาศาสตร์สุขภาพ, 40(2) : 223-8.
2. International Programme on Chemical Safety. Environmental Health Criteria 134 Cadmium. World Health Organization; 1992.
3. Gould JH, Hight SC, Alvarez GH, Nelson CE, Capar SG. Influence of automatic dishwashings and scrubbing on release of lead from glazed ceramicware. J Assoc Off Anal Chem 1990; 73(3) : 401-4.
4. พระราชบัญญัติอาหาร พ.ศ. 2522 ประกาศกระทรวงสาธารณสุข ฉบับที่ 92 (พ.ศ. 2528) ราชกิจจานุเบกษา ฉบับพิเศษ เล่มที่ 102 ตอนที่ 117 (ลงวันที่ 2 กันยายน พ.ศ. 2528.)
5. Food and Drug Administration. Pottery (ceramics) : Imported and domestic-lead contamination. Food and Drug Administration Compliance Policy Guides. 1992 (section 7117.07)
6. Food and Drug Administration. Pottery (ceramics) : Imported and domestic-cadmium contamination. Food and Drug Administration Compliance Policy Guides. 1992 (section 7117.06)

7. European Commission Health & Consumer Protection Directorate-General. Ceramics. Directive 2003; 84/500/EEC.
8. Anonymous. Metals and other elements as residues in foods. In : Horwitz W. editor. Official Method of Analysis of AOAC International 13 th ed. Wisconsin : George Benta Company, Inc.; 1980 : 90(Chapter 25)
9. Hight, SC. Graphite furnace atomic absorption spectrometric determination of lead and cadmium extracted from the lip and rim area of glass drinking vessels. Rockville, MD : FDA Division of Field Science, 1998. (FDA Laboratory Information Bulletin No. 4125)
10. Beach LM, Varian AA instruments at work number AA-90, Varian SpectrAA Zeeman graphite furnace methods for environmental samples IL : Varian Associates Inc; 1989.
11. กนกพร อธิสุข. Validation of chemical method for food analysis. นนทบุรี สำนักคุณภาพและความปลอดภัยอาหาร กรมวิทยาศาสตร์การแพทย์. วันที่ 16 มิถุนายน 2547. (SOP NO.2013001)
12. Beach L. Evaluation of a new forked platform design for graphite furnace AAS. IL : Varian Optical Spectroscopy Instruments.; 1990. (Varian AA instrument at work number AA-99)

Determination of Lead and Cadmium Dissolved from Ceramicwares by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry

Sasitorn Homdumrongvong and Uma Boriboon

Bureau of Quality and safety of Food, Department of Medical Sciences, Tiwanond Road, Nonthaburi 11000, Thailand.

ABSTRACT Determination of extremely low concentrations of lead and cadmium which may leach from the ceramicwares by using GFAAS instead of flame AAS were studied. Lead and cadmium are extracted from the inside surface of ceramicwares by filling with 4%v/v acetic acid and leave in the dark place at $22 \pm 2^\circ\text{C}$ for 24 h. The leached solutions were quantitative analysed for lead and cadmium by GFAAS, using 1%v/v phosphoric acid as modifier at the wavelength of 283.3 nm and 228.8 nm, respectively. The solutions were hot injected into the forked platform which installed into a partitioned tube. The working range and linearity showed that the correlation coefficient (r) for lead and cadmium at the range of 10 - 50 ug/l and 0.5 - 5 ug/l are 0.9997 and 0.9994, respectively. There is a linear relationship between added and found amount of lead and cadmium, at the range of 20 - 500 and 2 - 50 ug/l which the correlation coefficient are 0.9999 and 0.9995, respectively. The limit of detection (LOD) of lead and cadmium are 1.0 and 0.03 ug/l and the limit of quantitation (LOQ) are 3.0 and 0.08 ug/l, respectively. Accuracy and precision tests were performed by adding a known amount of lead and cadmium to the leached solution. The %recovery of lead and cadmium from 3 levels are 98.9 - 104.5 and 92.5 - 110.5, respectively. The %RSD of lead and cadmium from 3 levels are 4.8 - 9.4 and 0.4 - 3.9, respectively. These values were not more than the predicted RSD values from Horwitz's equation. Monitoring of ceramicwares was performed, 23 samples collected from the markets were analyzed by this method. The result showed that lead and cadmium were not detected in 7 samples (31%), and found in 16 samples (69%) at the range of <0.003 - 1.104 mg/l and <0.0001 - 0.1496 mg/l, respectively, which were conformed to the Notification of the Ministry of Public Health No.92 (B.E. 2528 (1985))

Key words : lead, cadmium, leached, ceramicwares, GFAAS