

การวิเคราะห์โดยวิธี NAA โดยใช้ Cf-252 หลังจากทำให้เข้มข้น
NAA Using Cf-252 After Preconcentration

อรอนงค์ ปัญโญ ซีเกอร์ด โมเบียส* คอร์เนเลียส เคลเลอร์*
Orn-Anong Panyo Siegurd Moebius* Cornelius Keller*

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ 50002
Department of Chemistry, Chiang Mai University, 50002

* Kernforschungszentrum Karlsruhe, 7500 Karlsruhe,
West Germany

บทคัดย่อ

ศึกษาวิเคราะห์ธาตุต่าง ๆ ในน้ำตัวอย่างโดยการอบแห้งสัณนิตรอนพลังงานต่ำ (NAA) ด้วย Cf-252 และใช้ Ge(Li)-detector เป็นเครื่องตรวจวัดปริมาณรังสีแกมมาของไอโซโทปที่มันตรงสที่่เกิดขึ้น หลังจากที่กรองน้ำตัวอย่าง นำสารละลายที่ได้และน้ำที่กรองแล้วไปวิเคราะห์ ทำน้ำที่กรองแล้วให้เข้มข้นด้วยวิธีตกตะกอนร่วมกับเหล็ก (III) ไฮดรอกไซด์และออกซิน (oxine) ธาตุที่คาดว่าจะวิเคราะห์ได้ ได้แก่ Al, As, Cl, K, Mg, Mn, Na, Sr, Ti, U, V และ Zn

Abstract

Neutron activation analysis (NAA) with thermal neutron using Cf-252 sources was applied to elemental analysis of elements in water samples. A high-resolution Ge(Li) detector was employed for gamma-radiation detection. Both suspended particulate matter and liquid fraction were investigated after filtration. Preconcentration method by coprecipitation using iron (III) hydroxide and oxine were chosen for use. Elements which were considered to be able to detect in the present study are Al, As, Cl, K, Mg, Mn, Na, Sr, Ti, U, V and Zn.

บทนำ

การวิเคราะห์ธาตุต่าง ๆ ที่มีปริมาณน้อยในสารตัวอย่าง โดยการอบด้วยรังสีนิวตรอนพลังงานต่ำ (NAA) เป็นวิธีวิเคราะห์ที่เชื่อถือได้ว่ารวดเร็วและมีความแม่นยำ มีผู้นำวิธีการดังกล่าวไปใช้วิเคราะห์หาปริมาณธาตุในน้ำตัวอย่าง แต่การวิเคราะห์ธาตุต่าง ๆ ในน้ำมักมีข้อจำกัด เนื่องจาก Na ซึ่งมีอยู่ในน้ำธรรมชาติทั่วไปในปริมาณค่อนข้างสูง จะรบกวนสเปกตรัมรังสีแกมมาของธาตุหลายชนิด

การวิเคราะห์โดยการอบด้วยรังสีนิวตรอนโดยทั่วไปนิยมใช้ nuclear reactor ที่มี flux อยู่ในช่วง $10^{11} - 10^{13} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ และใช้ปริมาณสารตัวอย่างเพียงเล็กน้อย สำหรับการวิเคราะห์น้ำธรรมชาติซึ่งมักจะมีค่าเข้มข้นของสารไม่คงที่ การนำปริมาณเล็กน้อยมาวิเคราะห์อาจให้ค่าที่มีความถูกต้องน้อย ดังนั้นการนำเอา Cf-252 ซึ่งมี flux ในช่วง $10^6 - 10^7 \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ มาประยุกต์ใช้ อาจช่วยให้การวิเคราะห์มีความถูกต้องมากขึ้น เนื่องจากใช้ปริมาณสารตัวอย่างมากก็

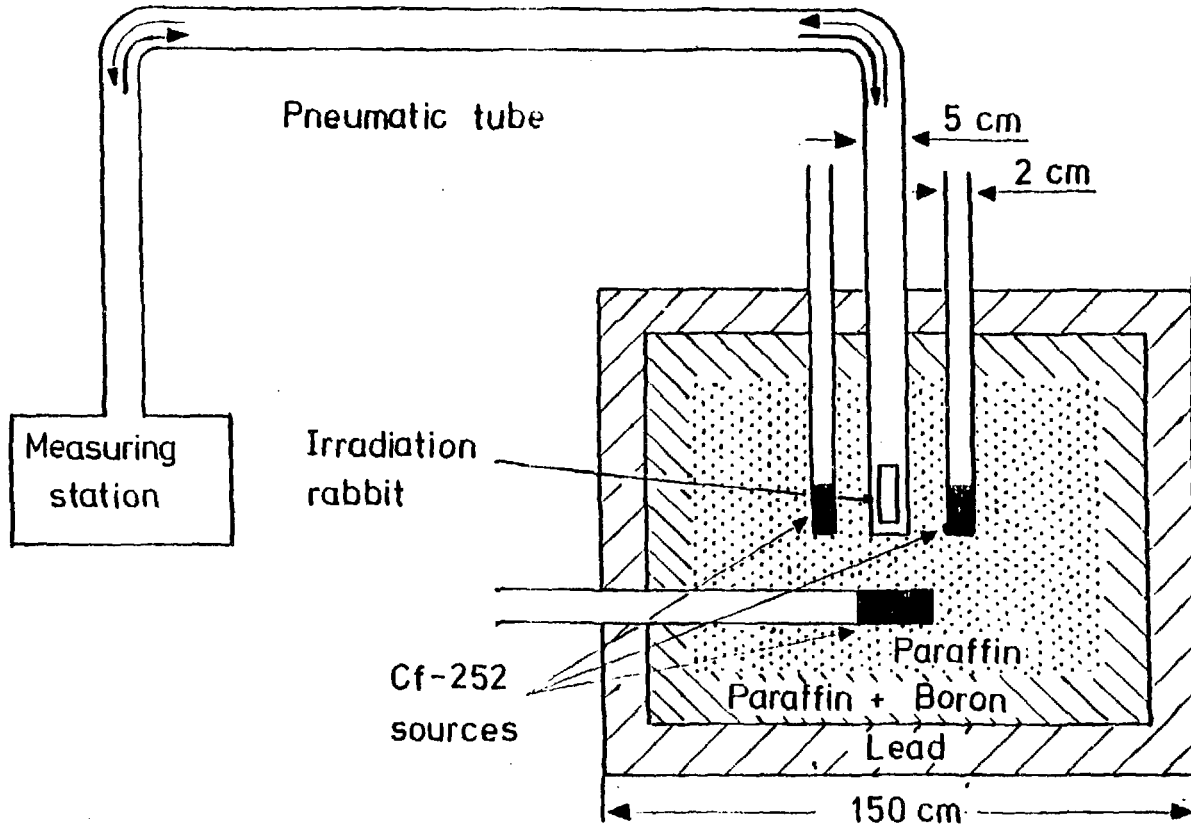
จุดประสงค์ของงานวิจัยนี้ เพื่อศึกษาถึงการนำ Cf-252 ไปประยุกต์ใช้เป็นแหล่งนิวตรอนในการวิเคราะห์ปริมาณธาตุต่าง ๆ ในน้ำธรรมชาติ แต่เนื่องจาก Cf-252 มี flux ค่อนข้างต่ำจึงมีความจำเป็นต้องทำน้ำให้เข้มข้นเพื่อเพิ่มความไว (sensitivity) ในการวัดและลดปริมาณ Na ลง โดยวิธีตกตะกอนร่วม (coprecipitation) ธาตุที่สนใจด้วย $\text{Fe}(\text{OH})_3$ และ 8-hydroxyquinoline (oxine) ธาตุที่ศึกษาได้แก่ Al, As, Cl, K, Mg, Mn, Na, Sr, Ti, U, V และ Zn (ตาราง 1)

วัสดุ อุปกรณ์และวิธีการ

แหล่งกำเนิดนิวตรอนประกอบด้วย Cf-252 3 จุด จัดวางในตำแหน่งต่าง ๆ ภายในภาชนะดังรูป 1 ค่า flux เฉลี่ยคำนวณได้ $5 \times 10^{10} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ มีท่อ pneumatic ต่อระหว่างบริเวณอาจริงสี่กับห้องทดลองเพื่อส่งสารตัวอย่างไปฉาย

สารเคมีที่ใช้ทุกชนิดเป็น AR grade สารละลาย oxine ที่ใช้เข้มข้น 0.1 mol/l เตรียมโดยละลาย oxine ในกรดอะซิติกเข้มข้นแล้วทำให้เจือจางด้วยน้ำ

ในการทดลองนี้ เก็บน้ำตัวอย่างจากแม่น้ำไรน์ (Rhein) สาธารณรัฐเยอรมัน บริเวณห่างจากศูนย์วิจัยนิวเคลียร์เมืองคาลส์รูห์ประมาณ 5 กิโลเมตร โดยใช้ถัง Polyethylene นำน้ำที่ได้ครั้งละ 4 - 8 ลิตร ไปกรองผ่าน membrane filter ขนาด 0.45 μm Millipore เก็บตะกอนที่กรองได้ไปวิเคราะห์ต่อไป นำน้ำที่กรองแล้วไปตกตะกอนร่วมธาตุต่าง ๆ โดยใช้ iron(III) hydroxide (25 mg $\text{Fe}(\text{III})/\text{น้ำ}$ 1 ลิตร) และ oxine (10 mmol/ น้ำ 1 ลิตร) ปรับ pH ของสารละลายเป็น 9 ด้วยสารละลาย NH_3 กรองตะกอนที่ได้ผ่าน membrane filter ทำ blank test โดยใช้ น้ำกลั่นแทนน้ำตัวอย่างและใช้สารตกตะกอนร่วมในปริมาณที่เท่ากัน



รูป 1 โคอะแกมมแสดงระบบยกตัวด้วย CE-252

ตาราง 1 นิวไคลด์กัมมันตรังสีศึกษา

ธาตุ	นิวไคลด์	γ -Peak, keV	Half-life
Al	Al-28	1778.8	2.246 m
As	As-76	559.1	26.3 h
Cl	Cl-38	1642.4	37.3 m
K	K -42	1524.7	12.36 h
Mg	Mg-27	843.8	9.48 m
Mn	Mn-56	846.6	2.58 h
Na	Na-24	1368.8	15.02 h
Sr	Sr-87m	388.4	2.806 h
Ti	Ti-51	320	5.79 m
U	Np-239	277.6	2.35 d
V	V -52	1434.2	3.75 m
Zn	Zn-69m	438.9	13.8 h

m = นาที

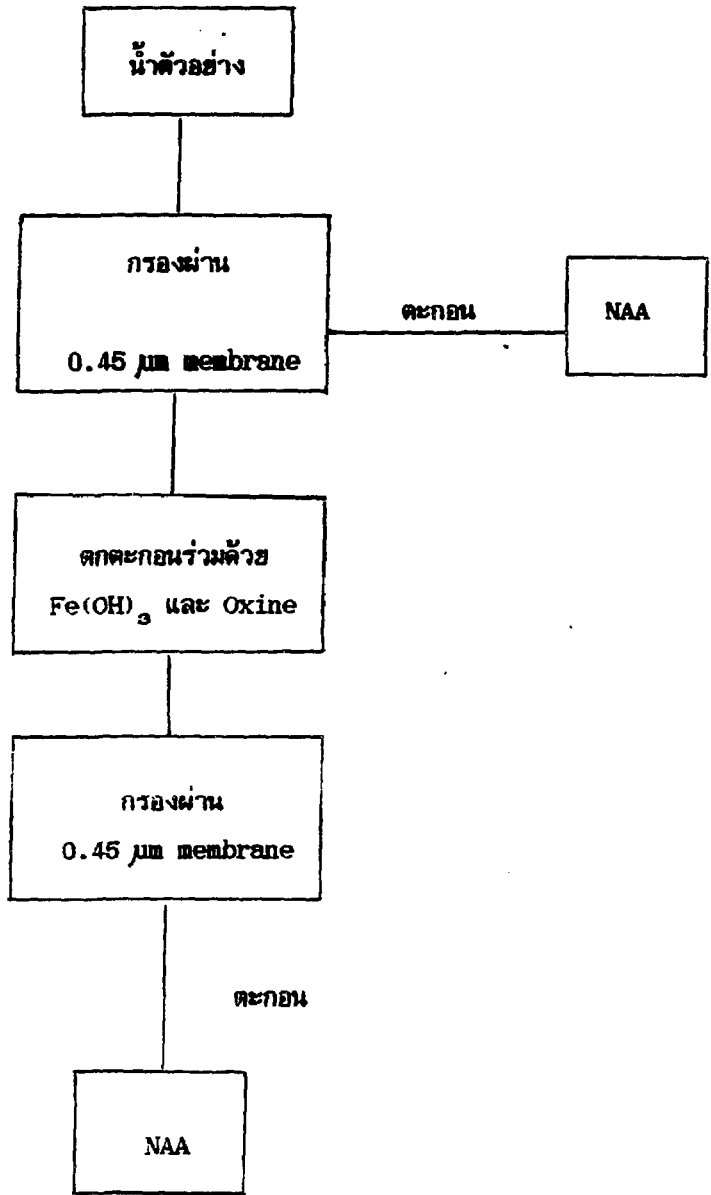
h = ชั่วโมง

d = วัน

การศึกษาประสิทธิภาพของการตกตะกอนร่วมของไอออนต่าง ๆ ศึกษาจากสารละลายมาตรฐานของไอออนต่าง ๆ จากเกลือที่เหมาะสม ใช้ปริมาณไอออนในช่วง 10 - 100 เท่าของปริมาณน้อยที่สุดที่จะวัดได้ (detection limit) (ดูตาราง 2) แบ่งเป็น 3 กลุ่ม กลุ่มแรก ได้แก่ Al, V, Ti และ Mg กลุ่มที่สอง Mn, Sr, และ Cl และ กลุ่มที่สาม As, K, Na, U และ Zn ตกตะกอนร่วมด้วย $\text{Fe}(\text{OH})_2$ - oxine ภายใต้งี๊นไฮ เช่นเดียวกับที่การตกตะกอนร่วมจากน้ำตัวอย่าง

นำสารแขวนลอยจากการกรอง และตะกอนร่วมที่ได้จากน้ำตัวอย่าง จาก blank และจากสารละลายมาตรฐาน ไปอบรังสี 3 ช่วง ช่วงแรกไม่เกิน 1 ชั่วโมง และวัดรังสีแกมมาที่เกิดขึ้นทันทีเป็นเวลา 10 นาที โดยใช้ Ge(Li)-detection (ปริมาตร 80.5 cm^3 , resolution 1.7 keV สำหรับ Co) ต่อเข้ากับ Canberra series 30 MCA ใช้ digital computer ช่วยในการวิเคราะห์ข้อมูล จากนั้นนำไปอบรังสีช่วงที่ 2 เป็นเวลา 1 วัน วัดรังสีแกมมา 30 นาที - 2 ชั่วโมง หลังจากปล่อยทิ้งไว้ 10 นาที และในช่วงที่ 3 อบรังสีนาน 3 วัน ตั้งทิ้งไว้ 2-5 ชั่วโมง แล้วทำการวัด 16-20 ชั่วโมง

รูปที่ 2 แสดงไดอะแกรมสำหรับการทดลองอย่างคร่าว ๆ



รูป 2 โดอะแกรมแสดงขั้นตอนการวิเคราะห์ตัวอย่างคร่าว ๆ

ตาราง 2 ค่า detection limit สำหรับปริมาณวิเคราะห์ เปรียบเทียบกับ ความเข้มข้นของแต่ละธาตุที่ปรากฏในแม่น้ำต่าง ๆ

ธาตุ	Detection limit		ความเข้มข้น ในแม่น้ำต่าง ๆ
	mg ^b	mg/l	
Al	0.22	11	11
As	0.0017	0.086	0.0001-0.51
Cl	0.34	17	2.6
K	0.14	7	0.9-6.9
Mg	3	150	32
Mn	0.00042	0.021	0.001-0.63
Na	0.0023	0.12	1.1-23
Sr	0.12	6	0.034-0.441
Ti	2.1	105	1.53-63.1
U	0.016	0.8	0.00037-0.002
V	0.009	0.45	0.018
Zn	0.22	11	0.002-3

a คำนวณจาก flux $5 \times 10^5 \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ และโมฬิจารณาการแทรกสอด
เนื่องจากผลของ Compton

b ในปริมาตร 20 cm^3

ผลการศึกษา วิจารณ์ และสรุปผล

ค่าปริมาณต่ำสุดที่จะวัดได้ (detection limit) คำนวณจาก $2\sigma\sqrt{\text{background}}$ วัดที่ peak ของแต่ละธาตุที่ต้องการวิเคราะห์ และ จาก flux ของนิวตรอนพลังงานต่ำ $5 \times 10^{10} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ เปรียบเทียบกับค่าความเข้มข้นของแต่ละธาตุที่มีในเมทริกซ์ต่างๆ (Mamuro, 1970; Chattopadhyay, 1977; Bart, 1979; Bonoforti, 1984) พบว่าถ้าไม่มีการแทรกสอดเนื่องจากผลของ Compton อาจวิเคราะห์หาปริมาณ Al, As, K, Mn และ Na จากการวัดโดยตรง แต่จากการแทรกสอดจากผลของ Compton ที่เกิดจาก Na ทำให้ sensitivity ของธาตุหลายชนิดลดลง การทำให้ชิ้นตัวอย่างต่างๆ จึงมีความจำเป็น

การตกตะกอนร่วม (coprecipitation) ด้วยตะกอนอินทรีย์ หรือ สารอินทรีย์ เป็นวิธีการที่พบบ่อยนำมาใช้อย่างกว้างขวางเพื่อทำน้ำตัวอย่างให้เข้มข้น (Ally, 1984; Bart, 1979; Bertini, 1984; Bruninx, 1975 (A, B); Chakravorty, 1982; Laxen, 1985; Music, 1979; Shreedhara Murthy, 1983; Vanderborcht, 1978; Wals, 1980) วิธีการดังกล่าวเป็นวิธีการที่ง่าย รวดเร็ว และสามารถใช้ตกตะกอนไอออนต่างๆ ในน้ำอย่างได้ผล โดยไม่จำเป็นต้องใช้วิธีการแยกทางเคมีต่อไป

ในการศึกษานี้ ใช้ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ร่วมกับ oxine เนื่องจากสารดังกล่าวมีความสามารถในการดูดซับที่กว้าง สามารถตกตะกอนไอออนหรือโมเลกุลต่างๆ ได้ดี และเหล็กมีความไวต่อผลการวิเคราะห์โดยการกระตุ้นด้วยรังสีนิวตรอน จึงไม่รบกวนต่อผลการวิเคราะห์ นอกจากนี้พบว่าไอออนที่มีอยู่ในน้ำเป็นปริมาณสูง เช่น ไอออนของธาตุ Na และ Cl แทบจะไม่ตกตะกอนร่วม ซึ่งช่วยลด Compton background ที่เกิดจากธาตุดังกล่าวลง

จากผลการตกตะกอนร่วมอ็อกไซด์ต่างๆจากสารละลายมาตรฐาน (ตาราง 3) พบว่าเกือบทุกธาตุที่ศึกษาสามารถตกตะกอนร่วมกับ $Fe(OH)_3$ -oxine ยกเว้น Cl ธาตุที่สามารถตกตะกอนร่วมได้ 90% หรือมากกว่า ได้แก่ Al, As, Sr, Ti, U และ Zn V และ Mn ตกตะกอนร่วมได้ไม่เกิน 75% K และ Mg ร่วมตกตะกอนได้น้อยกว่า 50% ส่วน Na ถือว่าตกตะกอนร่วมอย่างไม่มีนัยสำคัญ

ตาราง 4 แสดงผลการวิเคราะห์น้ำตัวอย่างจากแม่น้ำไนล์ สาธารณรัฐเยอรมัน การกรองน้ำตัวอย่างโดยใช้ membrane filter (Boniforti, 1984; Salbu, 1985) สามารถกรองสารแขวนลอยต่างๆในน้ำอย่างได้ผล จากการวิเคราะห์ตะกอนที่กรองได้ พบธาตุ Al, K, Mn, Ti และ Na Al และ Mn เป็นธาตุที่มีอยู่ในสารแขวนลอยในน้ำโดยทั่วไป ส่วน Ti, K และ Na อาจถูกดูดซับหรือตกค้างภายในตะกอนขณะกรอง

ในตะกอนที่ได้จากการตกตะกอนร่วมน้ำตัวอย่างด้วย $Fe(OH)_3$ -oxine สามารถวิเคราะห์ธาตุที่ศึกษาออกเป็น Cl ส่วนปริมาณ Na ที่ตกตะกอนร่วมลดลงจากที่ควรจะมีไม่น้อยกว่า 200 เท่า ค่าที่แสดงในตาราง 4 เป็นค่าที่ปรับให้ถูกต้อง โดยคูณค่าที่วิเคราะห์ได้จากการปรับรังสีด้วย correction factor ซึ่งได้จากประสิทธิภาพของอ็อกไซด์ต่างๆที่สามารถตกตะกอนร่วม (ตาราง 3)

จากการศึกษาวิจัยครั้งนี้ สรุปได้ว่า ในการวิเคราะห์น้ำตัวอย่างจากแม่น้ำ ไม่สามารถใช่วิธี NAA ด้วย CF-252 โดยตรงโดยไม่ผ่านการทำให้ชื้นเสียก่อน ซึ่งตรงกับข้อสรุปของ Fanger (1971) อย่างไรก็ดี อาจใช้ CF-252 ในการวิเคราะห์น้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรม ซึ่งอาจมีปริมาณของธาตุต่างๆค่อนข้างสูง การทำน้ำให้ชื้น โดยวิธีตกตะกอนร่วมด้วย $Fe(OH)_3$ -oxine สามารถใช้กับธาตุที่ศึกษาอย่างได้ผล

ตาราง 3 ร้อยละของประสิทธิภาพ (efficiency) ในการตกตะกอนร่วมกับ
Fe(OH)₃ กับ Fe-oxine

ธาตุ	Fe(OH) ₃ + Fe-Oxine
Al	> 95
As	~100
Cl	ND
K	30
Mg	45
Mn	75
Na	ND
Sr	~100
Ti	93
U	90
V	67
Zn	95

ND = ไม่สามารถวัดได้

ตาราง 4 ความเข้มข้นของธาตุต่าง ๆ ที่วิเคราะห์ได้ในแม่น้ำไนน์ สาธารณรัฐเยอรมัน
หลังจากกรอง(สารแขวนลอย)และ ตกตะกอนร่วม

ธาตุ	สารแขวนลอย mg/l	ตะกอนร่วม mg/l	Correction* Factor
Al	0.48+0.06	0.070+0.025	1.1
As	-	0.0029+0.0006	1.0
Cl	-	-	-
K	0.18+0.04	0.35+0.08	3.3
Mg	-	4.4+1.3	2.2
Mn	0.0090+0.003	0.0062+0.0001	1.3
Na	0.052+0.002	0.078+0.002	-
Si	-	0.40+0.04	1.0
Ti	0.8+0.3	1.2+0.4	1.1
U	-	0.007+0.002	1.1
V	-	0.003+0.001	1.5
Zn	-	0.24+0.08	1.1

* = สำหรับการตกตะกอนร่วมจากน้ำที่กรองแล้ว

กิตติกรรมประกาศ

ผู้ทำวิจัย (อรอนงค์ ปัญโญ) ขอขอบคุณ สหพันธ์สาธารณรัฐเยอรมัน (DAAD) ที่ให้
ทุนสนับสนุนการวิจัยครั้งนี้

เอกสารอ้างอิง

Ally, M., D.E. Klein and T.L. Bauer (1984) Proc. 5th Intern. Conf. Nuclear Methods in Environmental and Energy Research , Mayaguez, Puerto Rico, p.154.

Bart, G. and H.R. Von Gunten (1979) Intern. J. Environ. Anal. Chem., 6, 25-42.

Baudin, G (1977) Radioanal. Chem., 37, 119-139.

Bertini, L.M. and I.M. Cohen (1974) Proc. 5th Intern. Conf. Nuclear Methods in Environmental and Energy Research, Mayaguez, Puerto Rico, p.340.

Boniforti, R., M. Madaro and A. Moauro (1984) J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles, 84(2), 441-450.

Bruninx, E. and E. Van Meyl (1975) Anal. Chim. Acta, 80, 85-95. (A)

Bruninx, E. (1975) Philips Res. Repts., 30, 177-191. (B)

Chakravorty, R. and R. Van Grieken (1982) Intern. J. Environ. Anal. Chem., 11, 67-80.

Chattopadhyay, A. and K.M. Ellis (1977) Proc. 3rd Intern. Conf. Nuclear Methods in Environmental and Energy Research, Columbia, Missouri, p.528.

Junger, G. 1971 Kernforschungszentrum Karlsruhe Report, Karlsruhe, West Germany

Laxen, D.P.H. (1985) *Water Res.*, 19, 1229-1236.

Mamuro, T., Y. Matsuda and A. Mizohata (1970) *Ann. Rep. Rad. Ctr. Osaka*, 11, 14-22.

Music, S., M. Gessner and R.H.H. Wolf (1979) *J. Radioanal. Chem.*, 50, 31-100.

Salbu, B. et al. (1985) *Anal. Chim. Acta*, 167, 161-170.

Shreedhara Murthy and D.E. Ryan (1983) *Anal. Chem.*, 55, 682-684.

Vanderborght, B.M. and R.E. Van Grieken (1978) *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 5, 221-237.

Wals, G.D., H.A. Das and H.A. Van der Sloot (1980) *J. Radioanal. Chem.*, 57, 215-222.