บทที่ 2
การวิเคราะห์ทางสิ่งแวดล้อม
(Environmental Analysis)

2. การวิเคราะห์ทางสิ่งแวดล้อม

2.1 บทนำ

2.1.1 ความสำคัญของการวิเคราะห์ในเคมีสิ่งแวดล้อม

เพื่อที่เราจะสามารถรู้เกี่ยวกับปัญหาต่าง ๆในสิ่งแวดล้อม (และปัญหามลพิษที่เฉพาะเจาะจง) จึงมีความจำเป็นที่เราต้องทราบและสามารถวัดปริมาณของสารที่มีในธรรมชาติและสารปนเปื้อนในตัวอย่างทางสิ่งแวดล้อม ความสนใจทางด้านเคมีสิ่งแวดล้อมได้เพิ่มขึ้นอย่างมาก ในช่วง 20 ปีที่ผ่านมา เหตุผลที่สำคัญอย่างหนึ่งก็เพราะว่าในปัจจุบันได้มีการพัฒนาเทคนิคของการวิเคราะห์ใหม่ ๆ ขึ้นมาและมีความไวในการตรวจวัดสูง ซึ่งได้แสดงให้เห็นว่ามีปริมาณสารปนเปื้อนมากมายจากฝีมือมนุษย์ที่ถูกตรวจวัดได้

ในบทนี้เราจะศึกษาโดยกว้าง ๆ ไปเกี่ยวกับเทคนิคต่าง ๆ ทางเคมีวิเคราะห์สิ่งแวดล้อมบางประเภท และเมื่อเราศึกษาถึงรายละเอียดของมลพิษแต่ละตัว เราจะกล่าวถึงเทคนิคการวิเคราะห์สำหรับสารนั้นอีกครั้ง

2.1.2 ประเภทของเทคนิคในการวิเคราะห์

(Classification of Analytical Techniques)

เทคนิคในการวิเคราะห์สามารถแบ่งออกได้เป็น 2 กลุ่มใหญ่ ๆ คือ

1. เทคนิคพื้นฐาน (Classical Techniques)

ในเทคนิคนี้จะไม่ใช้เครื่องมือที่ยุ่งยากในการตรวจหาและวัดสารที่สนใจ โดยมากจะใช้ปฏิกิริยาเคมีในการตรวจหาสารที่สนใจ ในแง่การหาปริมาณส่วนมากจะทำโดยการชั่งน้ำหนักและวัดปริมาตร

2. วิธีการใช้เครื่องมือ (Instrumental Methods)

โดยจะใช้เครื่องมือสมัยใหม่ในการตรวจหาและวัดปริมาณสารที่สนใจจากสมบัติเฉพาะตัวของสาร

ได้มีการใช้เทคนิคเกี่ยวกับเครื่องมือที่มีความไวและความจำเพาะเจาะจงเพิ่มขึ้นอย่างมาก ซึ่งทำให้นักเคมีวิเคราะห์สิ่งแวดล้อมสามารถตรวจหาและวัดปริมาณสารปนเปื้อนในสิ่งแวดล้อมในระดับต่ำ ๆ ได้

2.1.3 ขั้นตอนในการวิเคราะห์

เราสามารถแยกขั้นตอนต่าง ๆ ในกระบวนการวิเคราะห์ จะมีความเป็นไปได้น้อยมากที่เราจะสามารถนำสารตัวอย่างมาใส่ลงไปในเครื่องมือ และวัดความเข้มข้นของสารที่เราสนใจโดยตรง โดยปกติแล้วมีความจำเป็นที่จะต้องใช้กระบวนการต่อไปนี้ในบาง

ส่วนหรือทั้งหมดเพื่อเตรียมสารตัวอย่าง ทำการแยกบางส่วนและทำให้สารที่สนใจเข้มข้นก่อนจะนำไปสู่การวัดในขั้นตอนสุดท้าย

1. การสุ่มตัวอย่าง (Sampling)

เราต้องได้รับตัวอย่าง ซึ่งเป็นตัวแทนของสิ่งที่จะนำมาศึกษาทั้งหมด เช่น ดิน อากาศ น้ำ โดยปกติจะเก็บมามากกว่าหนึ่งตัวอย่างและทำการวิเคราะห์หาสิ่งเดียวกัน ความแตกต่างระหว่างผลการวิเคราะห์ จะทำให้เราทราบว่าตัวอย่างที่ได้มาเป็นตัวแทนจริง ๆ หรือไม่

2. การเตรียมตัวอย่าง (Sample Preparation)

เรามีความจำเป็นจะต้องทำตัวอย่างให้อยู่ในรูปแบบที่ถูกต้องสำหรับการวิเคราะห์ ในขั้นตอนนี้อาจจะเกี่ยวข้องกับสารตัวอย่างที่เป็นของเหลว การทำให้แห้งหรือการบดตัวอย่างที่เป็นของแข็งให้ละเอียด เป็นต้น

3. การสกัด(Extraction)

ในขั้นตอนนี้จะเกี่ยวข้องกับการแยกเอาสารที่สนใจออกจากตัวอย่างทั้งหมด โดยต้องมีเปอร์เซ็นต์การเอากลับคืนสูงที่สุดเท่าที่จะเป็นไปได้ และขณะเดียวกันยังต้องสามารถแยกแต่ละองค์ประกอบที่สนใจออกจากองค์ประกอบอื่นๆในตัวอย่าง

4. **การทำความสะอาด (Cleanup)**

เทคนิคของการทำความสะอาดอาจถูกนำมาใช้เพื่อทำการแยกต่อและการทำให้สารที่สนใจมีความเข้มข้นเพิ่มขึ้นเหมาะสมกับเทคนิคที่จำนำมาตรวจวัด

5. การตรวจวัด (Detection)

สารที่สนใจจะถูกตรวจวัดหาปริมาณโดยอาศัยสมบัติทางกายภาพหรือเคมีเฉพาะตัว

6. กระบวนการจัดการข้อมูล (Data Processing)

มีความจำเป็นที่จะเปลี่ยนข้อมูลดิบ (เช่นจากการวัดด้วยเทคนิคสเปกโทรเมตรี) ไปเป็นความเข้มข้นของสารที่สนใจในตัวอย่าง ซึ่งจะเกี่ยวข้องการคำนวณปัจจัยของความเข้มข้นใด ๆ ในกระบวนการวิเคราะห์ บางทีอาจจะมีการปรับความถูกต้องเพื่อทดแทนการสูญหายของสารที่สนใจในระหว่างกระบวนการ และนำไปคำนวณข้อมูลที่ได้จากสารที่ใช้เทียบมาตรฐาน และหรือมีการเติมสารมาตรฐานลงในสารตัวอย่าง ซึ่งเป็นตัวอย่างที่แยกออกมาจากตัวอย่างกำหนดของสารเดียวกันที่มีสารที่สนใจถูกเติมลงไปอย่างตั้งใจ

2.2 *เทคนิคพื้นฐาน (Classical Techniques)*

วิธีพื้นฐานจะมี 2 แบบคือ การวิเคราะห์หาปริมาณโดยการชั่งน้ำหนัก (ซึ่งใช้การวัดมวลที่เป็นผลได้รับ) และการหาปริมาณโดยการวัดปริมาตร (วิธีการวัดปริมาตรที่เป็นผลที่ได้รับ)

2.2.1 การวิเคราะห์หาปริมาณโดยการชั่งน้ำหนัก

ตัวอย่างของการวิเคราะห์ประเภทนี้ได้แก่ การหาปริมาณไอออนของคลอไรด์ในน้ำโดยการใช้ไอออนของเงินจะได้เกลือซิลเวอร์คลอไรด์ที่ตกตะกอนออกมา

$$Ag^{+}(aq) + Cl^{-}(aq) \rightarrow AgCl(s) \qquad (2.1)$$

ทำการแยกตะกอนที่ได้โดยการกรอง ล้าง ทำให้แห้งและชั่งน้ำหนักของซิลเวอร์คลอไรด์สามารถเปลี่ยนได้ง่าย ๆ เป็นความเข้มข้นของไอออนคลอไรด์ที่มีอยู่ในสารตัวอย่างเริ่มต้น

การหาปริมาณโดยการชั่งน้ำหนักไม่ได้ถูกนำมาใช้มากนักในเทคนิคการวิเคราะห์ทางสิ่งแวดล้อมสมัยใหม่เนื่องจากมีความจำเพาะเจาะจงต่ำกว่าเทคนิคการใช้เครื่องมือสมัยใหม่

2.2.2 การวิเคราะห์หาปริมาณโดยการวัดปริมาตร

เทคนิคนี้จะยังคงใช้อยู่ในการประยุกต์บางอย่างในการวิเคราะห์ทางสิ่งแวดล้อม ยกตัวอย่างเช่น การวิเคราะห์สภาพความเป็นกรดของน้ำ ปริมาณของกรดในน้ำจะวัดได้โดยการไทเทรตกับเบสแก่ ตัวอินดิเคเตอร์จะถูกใช้ในการตรวจหาจุดยุติที่ซึ่งกรดทุกตัวในน้ำได้ทำปฏิกิริยากับเบส

ชนิดที่สำคัญของการหาปริมาณโดยการวัดปริมาตรคือการไทเทรตแบบรีดอกซ์ ซึ่งจะใช้ปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันในการหาปริมาณสารตั้งต้นตัวใดตัวหนึ่ง การหาปริมาณออกซิเจนในน้ำโดยวิธีการเช่นนี้เรียกว่า Winkler method โดยเติมไอออนของแมงกานีส (II) ลงในสารตัวอย่างมากเกินพอ ซึ่งจะถูกออกซิไดส์เป็นแมงกานีส (IV) ออกไซด์โดยออกซิเจนในที่มีเบสอยู่

$$2Mn^{2+}(aq) + 40H^{-}(aq) + O_2(aq) \rightarrow 2MnO_2(s) + 2H_2O \qquad (2.2)$$

จากนั้นของแข็งสีน้ำตาลของ MnO_2 จะทำปฏิกิริยาต่อกับไอออนไอโอไดน์ที่มากเกินพอในภาวะเป็นกรดจะให้ไอโอดีน

$$2MnO_2(s) + 4I^{-}(aq) + 8H^{+}(aq) \rightarrow 2Mn^{2+}(aq) + 2I_2 + 4H_2O \qquad (2.3)$$

จากนั้นทำการไทเทรตไอโอดีนด้วยสารละลายมาตรฐานโซเดียมไธโอซัลเฟต โดยให้น้ำแบ่งเป็นอินดิเคเตอร์

$$212 + 4S_2O^{2-}{}_3 \rightarrow 2S_4O^{2-}{}_6 + 41- \qquad (2.4)$$

ปริมาณออกซิเจนในน้ำจะคำนวณได้จากปริมาณไธโอซัลเฟตที่ต้องใช้ที่จุดยุติ

$$1 \text{ mol } O_2 = 4 \text{ mol } S_2O^{2-}_3 \qquad (2.5)$$

เราจะกล่าวถึงวิธีการนี้อีกครั้งเมื่อพูดเกี่ยวกับแนวคิดของ "Biochemical Oxygen Demand (BOD) ในตัวอย่างน้ำ

2.3 วิธีสเปกโทรโฟโตเมตรี (Spectrophotometric Methods)

2.3.1 Absorption spectrophotometry

โมเลกุลของสารอินทรีย์และอนินทรีย์ส่วนใหญ่จะดูดกลืนแสงในช่วงคลื่นอัลตราไวโอเลต หรือวิสิเบิลเนื่องจากความยาวคลื่นของรังสีนี้มีพลังงานที่ถูกต้องที่จะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของอิเล็กตรอนในโมเลกุล ปริมาณของแสงที่ถูกดูดกลืนเข้าไปจะเป็นสัดส่วนกับปริมาณของสารที่สมใจที่มีอยู่ในลำแสง โดยอาศัยกฎของ Beer-Lambert (สมการ 2.6)

$$A = \varepsilon bc \qquad (2.6)$$

เมื่อ A = ค่าการดูดกลืน

ε = molar absorptivity คือการค่าดูดกลืนของสารเข้มข้น 1 โมลาร์ในระยะทางที่แสงผ่าน 1 cm

b = ระยะทางที่แสงผ่านเข้าไปในการละลายที่ดูดกลืน (cm)

c = ความเข้มข้นเป็นโมลาร์ของสารที่สนใจ (M)

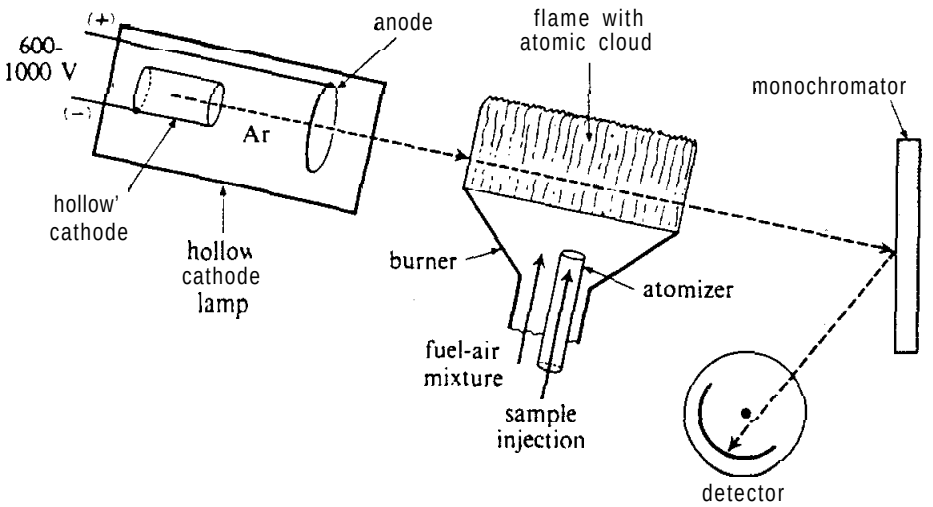
การวัดค่าการดูดกลืน (A) สามารถใช้ในการคำนวณหาความเข้มข้น (c) ของสารที่สนใจและค่า ε คำนวณได้จากกราฟเทียบมาตรฐาน (Calibration Curve) ค่า ε จะไปอยู่กับความยาวคลื่น นั่นคือสื่อสารที่สนใจแต่ละชนิดจะมีสเปกตรัมการดูดกลืน (UV-spectrum) เฉพาะตัวซึ่งสามารถใช้ในการตรวจสอบชนิดของสารได้ แต่อย่างไรก็ดีจุดสูงสุดของสเปกตรัมการดูดกลืน (UV-spectra) ค่อนข้างกว้างและทำให้การตรวจสอบชนิดของสารโดยใช้สเปกตรัมการดูดกลืน (UV-spectrum) เพียงอย่างเดียวเป็นไปไม่ได้

วิธีโดยทั่ว ๆ ไปที่ใช้ปรับปรุงวิธีนี้คือการให้สารที่สนใจทำปฏิกิริยากับรีเอเจนต์บางอย่างเพื่อให้เกิดอนุพันธ์ที่มีสีเข้มมาก ๆ ว่าสามารถทำการตรวจสอบทางด้านสเปกโทรเมตรีได้อย่างว่องไวและจำเพาะเจาะจง โดยทั่ว ๆ ไป วิธีนี้จะใช้ในการหาปริมาณของสารอนินทรีย์ที่สนใจ ซึ่งโดยปกติตัวมันเองถ้ามีการดูดกลืนแสงช่วงอัลตราไวโอเล็ตและวิสิเบิลต่ำมาก ๆ ในตารางที่ 2.1 แสดงวิธีทางสเปกโทรเมตรีในการตรวจสอบมลพิษ

2.3.2 Atomic Absorption Spectrophotometry (AAS)

การวิเคราะห์การถูกกลืนคลื่นแสงของอะตอมใช้ในการดูดคลื่นแสงความยาวคลื่นเดียวโดยอะตอมของโลหะธาตุเพื่อใช้ในการตรวจหาชนิดและวัดปริมาณของสารเหล่านี้ ในสเปกตรัมการดูดกลืนของโลหะประกอบกับเส้นแคบมาก ๆ ไม่เหมือนกับสเปกตรัมการดูดกลืนคลื่นแสงช่วงอัลตราไวโอเลต-วิสิเบิลของสารประกอบอินทรีย์ซึ่งจะกว้างมาก ๆ ดังนั้นเทคนิค AAS จะเป็นเทคนิคที่มีความจำเพาะเจาะจงสูงมากและโดยมากจะใช้ในการตรวจสอบหาโลหะ

องค์ประกอบพื้นฐานของเครื่อง Atomic Absorption Spectrophotometer ดังแสดงในรูปที่ 2.1 แหล่งกำเนิดแสงเรียกว่า "hollow cathode lamp" ในนี้อะตอมของสารที่สนใจจะถูกกระตุ้นซึ่งจะคายคลื่นแสงเอกรงค์ที่เป็นลักษณะเฉพาะของโลหะ ซึ่งลำแสง



รูปที่ 2.1. องค์ประกอบพื้นฐานของ Atomic Absorption Spectrophotometer

นี้จะถูกดูดกลืนโดยอะตอมของโลหะในตัวอย่างที่อยู่ในเปลวไฟ เปลวไฟนี้จะใช้ในการรีดิวซ์สารประกอบของโลหะในตัวอย่าง ซึ่งเป็นโลหะของธาตุ และปริมาณแสงที่ถูกดูดกลืนจะเป็นสัดส่วนกับความเข้มข้น โดยอาศัยกฎของ Beer-lambert ความเข้มข้นของสารสามารถคำนวณโดยใช้กราฟเทียบมาตรฐาน

ในปัจจุบันนี้ ได้มีการใช้ graphite furnace เพื่อผลิตอะตอมและไอออนของธาตุแทนการใช้เปลวไฟ จะประกอบด้วย hollow graphite tube ตัวอย่างจะถูกใส่ไว้ในหลอดและหลอดถูกทำให้ร้อนโดยการผ่านกระแสไฟฟ้า ลำแสงจะผ่านออกไปจากหลอด วิธีนี้จะมีขีดจำกัดในการวัดดีกว่าการใช้เปลวไฟ

ตารางที่ 2.1 วิธีการทางด้านสเปกโทเมตรีสำหรับการตรวจวิเคราะห์สารมลพิษ

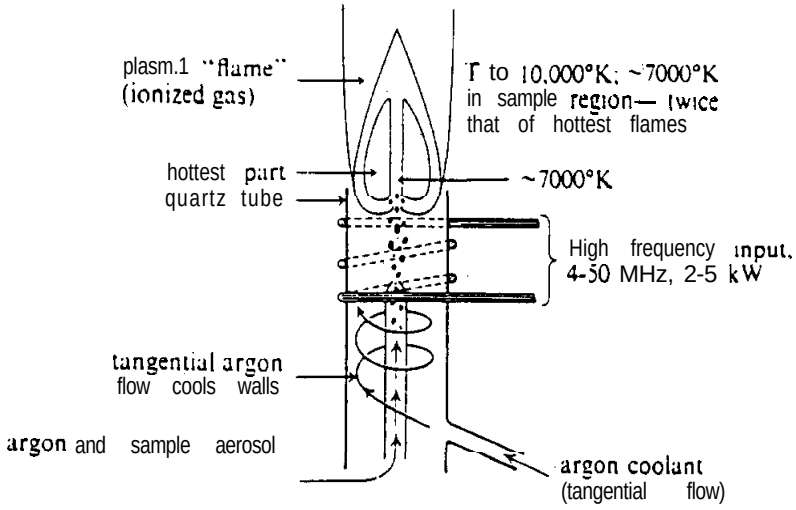
มลพิษ	สารเคมีและวิธีการ
Ammonia	Alkaline mercury (II) iodide reacts with ammonia, producing colloidal orange-brown $NH_2Hg_2I_3$, which absorbs light between 400 nm and 500 nm.
Arsenic	Reaction of arsine, AsH_3, with silver diethylthiocarbamate in pyridine, forming a red complex.
Boron	Reaction with curcumin, forming rosocyanine.
Bromide	Reaction of hypobromite with phenol red to form bromophenol blue-type indicator.
Chloride	Development of colour with ortho-toluidine.
Cyanide	Formation of a blue dye from reaction of cyanogen chloride, CNCl, with pyridine-pyrazolone reagent, measured at 620 nm.
Fluoride	Decolorisation of a zirconium-dye colloidal precipitate ("lake") by formation of colourless zirconium fluoride and free dye.
Nitrate and nitrate	Nitrate is reduced to nitrite, which is diazotised with sulfanilamide and coupled with N-(I-naphthyl)-ethylenediamine dihydrochloride to produce a highly colored azo dye measured at 540 nm.
Nitrogen, Kjehldahl-phenate method	Digestion in sulfuric acid to NH_4^+, followed by treatment with alkaline phenol reagent and sodium hypochlorite to form blue indophenol, measured at 630 nm.
Phenols	Reaction with 4-aminoantipyrine at pH 10 in the presence of potassium ferricyanide, forming an antipyrine dye whcih is extracted into pyridine and measured at 460 nm.
Phosphate	Reaction with molybdate ion to form a phosphomolybdate which is selectively reduced to intensely-colored molybdenum blue.

ตารางที่ 2.1(ต่อ)

Selenium	Reaction with diaminobenzidine, forming a colored species absorbing at 420 nm.
Silica	Formation of molybdosilicic acid with molybdate, followed by reduction to a heteropoly blue measured at 650 nm or 8 15 nm.
Sulfide	Formation of methylene blue.
Sulfur dioxide	Collection of SO2 gas in tetrachloromercurate solution, followed by reaction with formaldehyde and para-rosaniline hydrochloride to form a red-violet dye, measured at 548 nm.
Surfactants	Reaction with methylene blue to form a blue salt.
Tannin and lignin	Blue color from tungstophosphoric and molybdophosphoric acids.

2.3.3 Inductivly-Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy (ICP)

แทนที่จะทำการวัดการดูดคลื่นของแสงโดยอะตอมของโลหะ มีความเป็นไปได้ที่จะทำการวัดการคายคลื่นแสงแทนหลังจากอะตอมถูกกระตุ้นแล้ว วิธีการที่มีประโยชน์มากในการทำเช่นนี้ เรียก Inductively-Coupled Plasma, ICP-OES (เมื่อ OES คือ Optical Emission Spectroscopy) จะใช้พลาสมาของอาร์กอนที่แตกตัวแทนเปลวไฟที่ถูกผลิตโดยความถี่คลื่นวิทยุที่มีพลังงานสูง (ดูรูปที่ 2.2) ซึ่งสามารถจะผลิตอุณหภูมิได้เป็น 2 เท่าของเปลวไฟ ซึ่งกรณีนี้จะให้ความไวของการวิเคราะห์ที่สูง ธาตุหลาย ๆ ตัวสามารถจะวิเคราะห์ได้ในเวลาเดียวกัน วิธีนี้จะง่ายมากถ้ามีแมสสเปกโทรมิเตอร์ต่ออยู่คอยจับสารที่สนใจที่แตกตัว เทคนิคนี้จะเรียกว่า ICP-MS ซึ่งจะเป็นวิธีที่ให้ประสิทธิภาพสูงสุดในการวิเคราะห์โลหะในขณะนี้



รูปที่ 2.2. แผนภาพแสดง inductively-coupled plasma used for optical emission spectroscopy

2.4 การวิเคราะห์โดยวิธีการเคมีไฟฟ้า

วิธีทางเคมีไฟฟ้าที่สำคัญที่สุดในการวิเคราะห์ที่ใช้กับตัวอย่างทางสิ่งแวดล้อม ได้แก่ การใช้ Ion-Selective Electrode ในวิธีนี้จะให้ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าสัมพันธ์กับความเข้มข้นโดยอาศัยสมการ Nernst equation (สมการ 2.7) ขั้วไฟฟ้าชนิดที่ง่ายที่สุดคือ pH electrode ขั้วนี้จะไวต่อ H^+ ตัวอย่างชนิดอื่น ๆ ของขั้วไฟฟ้าที่ใช้อยู่คือขั้วไฟฟ้าที่ไวต่อ F^-

$$E = E^{\circ} + \frac{2.303\ RT}{zF} \log (a_z) \qquad (2.7)$$

เมื่อ E = ศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้

E° = ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานลงตัว

R = ค่าคงที่ของแก๊ส

z = ประจุบนไอออน

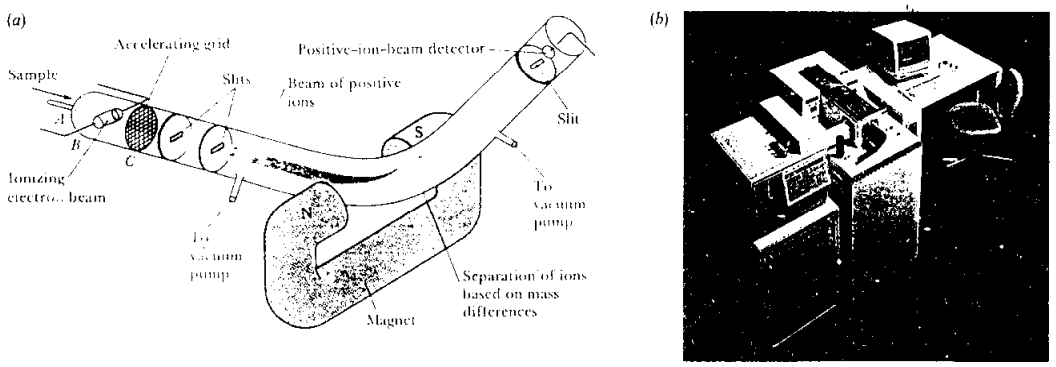
T = อุณหภูมิองศาสัมบูรณ์

F = ค่าคงที่ฟาราเดย์

a_Z = แอกติวิตีของไอออนที่ถูกวัด

2.5 แมสสเปกโทรเมตรี (Mass Spectrometry)

แมสสเปกโทรเมตรี เป็นเทคนิคที่สำคัญมากสำหรับการตรวจหาและวัดปริมาณสารอินทรีย์ที่ปนเปื้อนในสิ่งแวดล้อม เทคนิคนี้จะเกี่ยวข้องกับการผลิตไอออน (โดยการใช้กระแสของอิเล็กตรอน) และทำการแยกไอออนที่ถูกผลิตขึ้นโดยอาศัยอัตราส่วนมวลต่อประจุ และทำการวัดไอออนโดยใช้โฟโตมัลติพลายเออร์ องค์ประกอบพื้นฐานของเครื่องแมสสเปกโทรมิเตอร์ ดังแสดงในรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 Mass spectrometer (a) schematic (b) modern instrument (from ref. 4)

เทคนิคในการทำให้สารแตกตัวที่ง่ายที่สุดคือ electron ionization (EI) จะทำหน้าที่ผลิตไอออนที่มีประจุ +1 จากสารที่ต้องการวิเคราะห์ทั้งหมด เรียกว่า molecular ions ซึ่งสามารถใช้ในการหาน้ำหนักโมเลกุลของสารได้ เศษส่วนที่ได้จากการแตกออกมาจาก molecular ions จะเป็นลักษณะเฉพาะของกลุ่มฟังก์ชันในโมเลกุลที่ให้ออกมาในแมสสเปกตรัม แมสสเปกตรัมโดยมากจะใช้ในการตรวจสอบชนิดของสารประกอบ เทคนิคแมสสเปกโทรเมตรี เป็นเทคนิคที่มีความจำเพาะเจาะจงสูง โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อต่อเข้ากับเทคนิคที่ใช้ในการแยก เช่น โครมาโทกราฟี และ ICP และเทคนิคนี้มีความไวสูงมาก สามารถตรวจหาสารอินทรีย์ในตัวอย่างทางสิ่งแวดล้อมได้ในระดับส่วนในพันล้านส่วน (parts-per-trillion, ppt หรือ ng/kg)

2.6 เทคนิคของการแยก (Separation Techniques)

เทคนิคหลาย ๆ เทคนิคที่ได้อภิปรายมาแล้ว ยังต้องอาศัยการทำให้ตัวอย่างบริสุทธิ์ก่อนที่ทำการตรวจวัดได้อย่างประสบความสำเร็จ ทั้งนี้ก็เพราะอาศัยประกอบอื่น ๆ ที่อยู่ในตัวอย่าง (สิ่งแปลกปลอม) ซึ่งจะให้สัญญาณเช่นเดียวกันในเทคนิคการวิเคราะห์ (ซึ่งผลที่ได้อาจไม่ถูกต้องคือมากขึ้น) หรืออาจจะไปลดสัญญาณจากสารที่สนใจ (ได้ผลการวัดออกมาน้อยกว่าความเป็นจริง)

มีเทคนิคการแยก 2 เทคนิคที่ใช้มากในการวิเคราะห์ทางสิ่งแวดล้อม คือ การกระจายตัวระหว่างของเหลวและของเหลว และโครมาโทกราฟี ซึ่งในปัจจุบันโครมาโทกราฟีจะเป็นเทคนิคที่สำคัญที่สุด

2.6.1 Liquid-liquid partitioning

ถ้าหากว่ามีสารที่สนใจอยู่ในระบบซึ่งประกอบด้วยของเหลว 2 ชนิดซึ่งไม่ละลายซึ่งกันและกัน สารที่สนใจจะกระจายตัวอยู่ระหว่างของเหลวทั้งสองนั้น ความเข้มข้นในแต่ละชั้นของของเหลวขึ้นอยู่กับการละลายสัมพัทธ์หรืออันตรกิริยาของสารที่สนใจ ยกตัวอย่างเช่น ถ้าเป็นน้ำกับเฮกเซนซึ่งเป็นของเหลวซึ่งไม่ละลายซึ่งกันและกัน ถ้าสารที่สนใจมีสภาพขั้วสูงก็จะมีความเข้มข้นมากในชั้นน้ำ ถ้ามีสภาพขั้วต่ำจะมีความเข้มข้นสูงในชั้นเฮกเซน ดังนั้นก็จะเป็นเทคนิคที่มีประโยชน์มากในการแยกสารที่สนใจออกจากสิ่งเจือปนอื่น ๆ ในตัวอย่าง การกระจายตัวโดยปกติจะทำในกรวยแยก การกระจายตัวหลาย ๆ ขั้นตอนอาจต้องใช้เพื่อให้ได้รับการเอากลับคืนของสารที่สนใจสูง

เทคนิค Liquid-Liquid Partitioning ยังมีประสิทธิภาพมากสำหรับกรดและเบสอ่อน การกระจายตัวของสารที่สนใจของสารประกอบประเภทนี้จะขึ้นอยู่กับว่าแตกตัวได้หรือไม่ ซึ่งจะขึ้นอยู่กับค่า pH ของเฟสเอเควียส ดังนั้น จึงมีความเป็นไปได้ที่จะเปลี่ยนแปลงการกระจายตัวเพื่อปรับปรุงการแยกจากสิ่งเจือปนโดยการเปลี่ยนแปลง pH ของสารละลาย

วิธีอื่น ๆ ที่ใช้เปลี่ยนการกระจายตัวของสารที่สนใจระหว่างเฟสทั้งสองคือการเติมสารเพื่อให้เกิดการรวมตัวเป็นสารเชิงซ้อนกับสารที่เราสนใจ กรณีนี้จะมีผลในการทำให้สารที่สนใจมีสภาพขั้วลดลงและเพิ่มความเข้มข้นในเฟสอินทรีย์ ดังนั้นไอออนของโลหะสามารถจะสกัดเข้าสู่ตัวทำละลายอินทรีย์ได้โดยวิธีนี้

2.6.2 โครมาโทกราฟี (Chromatography)

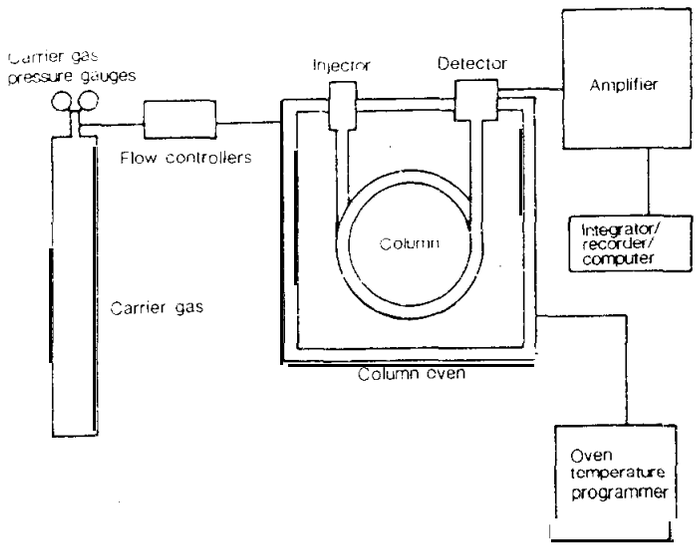
2.6.2.1 บทนำ

โครมาโทกราฟีเป็นอีกเทคนิคหนึ่งที่ใช้ในการแยกสารโดยอาศัยอันตรกิริยาของสารที่สนใจระหว่างเฟสสองเฟส ในกรณีนี้จะมีเฟสหนึ่ง (mobile phase) เคลื่อนที่ไปบนอีกเฟสหนึ่ง เฟสอยู่กับที่ (stationary phase) โครมาโทกราฟีแบ่งออกเป็นชนิดต่าง ๆ ตามเฟสเคลื่อนที่และเฟสอยู่กับที่ที่ใช้ โครมาโทกราฟีเป็นเทคนิคที่สำคัญที่สุดในการวิเคราะห์ทางสิ่งแวดล้อม ตารางที่ 2.2 แสดงวิธีการทางโครมาโทกราฟีที่ใช้เป็นวิธีการมาตรฐานเพื่อวัตถุประสงค์ในการออกกฎข้อบังคับโดย US EPA

ตารางที่ 2.2 Chromatography-based EPA methods for organic compounds in water

Class of Compounds	Method Number			Example Analytes
	GC	GC/MS	HPLC	
Purgeable hydrocarbons	601			Carbon tetrachloride
Purgeable aromatics	602	624, 1624		Toluene
Acrolein and acrylonitrile	603	604, 1624		Acrolein
Phenols	604	625, 1625		Phenol and chlorophenols
Phthalate esters	606	625, 1625		Bis(2-ethylhexyl)phthalate
Nitrosamines	607	625, 1625		N-nitroso-N-dimethylamine
Organochlorine pesticides and PCBs	608	625		Heptachlor, PCB 1016
Nitroaromatics and isophorone	609	625, 1625		Nitrobenzene
Polycyclic aromatic hydrocarbons	610	625, 1625	610	Benzo[a]pyrene
Haloethers	611	625, 1625		Bis(2-chloroethyl) ether
Chlorinated hydrocarbons	612	624, 1624		1,3-Dichlorobenzene

2.6.2.2 แก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatography)



รูปที่ 2.4 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ (Gas Chromatograph)

ในรูปที่ 2.4 แสดงองค์ประกอบของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ ในเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟีจะมีเฟสเคลื่อนที่เป็นแก๊ส (ปกติจะเป็นไฮโดรเจนหรือฮีเลี่ยม และเฟสอยู่กับที่โดยปกติจะเป็นของแข็ง ในปัจจุบันเฟสอยู่กับที่จะบรรจุอยู่ในคอลัมน์ที่มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางเล็กมากๆ เรียกว่า แคปปิลารีคอลัมน์ที่ทำด้วยซิลิกาที่มี polysiloxane เคลือบหรือเกิดพันธะอยู่ภายใน ตัวอย่างจะถูกนำเข้าสู่คอลัมน์ องค์ประกอบต่าง ๆ ในตัวอย่างจะถูกแยกในขณะที่ผ่านเข้าไปในคอลัมน์นี้โดยเฟสเคลื่อนที่ (แก๊สตัวพา) องค์ประกอบที่มีแรงดึงดูดสูงสุดกับเฟสอยู่กับที่จะถูกหน่วงเหนี่ยวไว้ในคอลัมน์นานที่สุด การหน่วงเหนี่ยวจะถูกควบคุมโดยใส่คอลัมน์ไว้ภายในเตาอบ ซึ่งอุณหภูมิภายในสามารถเปลี่ยนแปลงได้

ความจำเพาะเจาะจงของ GC จะถูกควบคุมโดยการเปลี่ยนแปลงธรรมชาติของเฟสอยู่กับที่ในคอลัมน์นี้มีเฟสอยู่กับที่ชนิดต่าง ๆ มากมาย (ในตาราง 2.3) ที่มีกลุ่ม

ตารางที่ 2.3 เฟสอยู่กับที่ที่ใช้ในเทคนิค GC (Typical capillary GC stationary phases)

เฟส	ธรรมชาติของสาร	สมบัติ
SE-30, OV-1, CP-Sil 5, BP-I. DB-I	Dimethylsilicone	Very non-polar
SE-54, CP-Sil 8, BP-5, DB-5	Methylphenylsilicone (5 % phenyl 95 % methyl)	Non-polar
OV-17, DB-17	Methylphenylsilicone (50 % phenyl 50 % methyl)	Medium polarity
OV-225, BP-15, CP-Sil 43, DB-225	Cyanopropylmethylphenyl-silicone (25 % cyano 25 % phenyl 50 % methyl)	Quite polar
SP2330	Cyanopropylphenylsilicone (95 % cyano 5 % phenyl)	Polar
CP-Sil 88	Cyanopropylsilicone	Very polar

ฟังก์ชันที่แตกต่างใน polysiloxane ที่เกิดพันธะกับผิวภายในของแคปปิลลารีคอลัมน์ เฟสที่มีสภาพขั้วสูงกว่าจะมีแรงยึดเหนี่ยวและความจำเพาะเจาะจงสูงกว่าแต่จะมีความเสถียรต่ออุณหภูมิต่ำกว่า

มีตัวตรวจวัด (Detectors) หลายชนิดที่แตกต่างกันสามารถที่จะต่อเข้ากับปลายของคอลัมน์เพื่อตรวจวัดสารที่ถูกแยกออกมาจากคอลัมน์

1. Flame Ionization Detectors (FID)

ตัวตรวจวัดชนิดนี้จะทำการตรวจสอบสารที่สนใจโดยการดูดกลืนพลังงานของไอออนที่เกิดขึ้นในเปลวไฟ ตัวตรวจวัดชนิดนี้จะมีประโยชน์มากสำหรับสารประกอบหลายชนิด แต่จะมีความจำเพาะเจาะจงต่ำ

2. Election Capture Detector (ECD)

ตัวตรวจวัดชนิดนี้จะทำการตรวจสอบการจับอิเล็กตรอนของสารที่สนใจ เช่น อะตอมของธาตุเฮโลเจน ตัวตรวจวัดชนิดนี้จะมีความไวและความจำเพาะเจาะจงสูงมากสำหรับสารที่สนใจประเภทนี้และมีประโยชน์มากในอดีต สำหรับการวิเคราะห์ตัวอย่างสารประกอบพวก organochlorine ในสิ่งแวดล้อมที่มักจะมีปรากฏอยู่ปริมาณน้อยมาก

3. Nitrogen-Phosphorous Detector (NPD)

ตัวตรวจวัดชนิดนี้จะคล้ายคลึงกับ FID การเพิ่มการแตกตัวของสารประกอบที่มี nitrogen-phosphorous (ซึ่งจะเพิ่มความไวในการตรวจสอบสารประกอบเหล่านี้) ได้รับโดยการวางแหล่งให้โลหะอัลคาไล (โปตัสเซียม, รูบิเทียม หรือซีเซียม) ไอออนไว้ในตัวตรวจวัด ตัวตรวจวัดชนิดนี้จะมีประโยชน์มากในการตรวจหาพวกยาฆ่าวัชพืช และยาปราบศตรูพืชประเภท organophosphorous

4. Mass Spectrometer Detector (MSD)

เป็นตัวตรวจวัดที่นำมาใช้กับเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟีอย่างมากสำหรับการวิเคราะห์ทางสิ่งแวดล้อมเพราะว่าจะมีความไวสูงมากและสามารถตรวจหาชนิดของสารที่สนใจโดยอาศัยแมสสเปกตราและมีประโยชน์มากสำหรับโมเลกุลของสารอินทรีย์ส่วนใหญ่

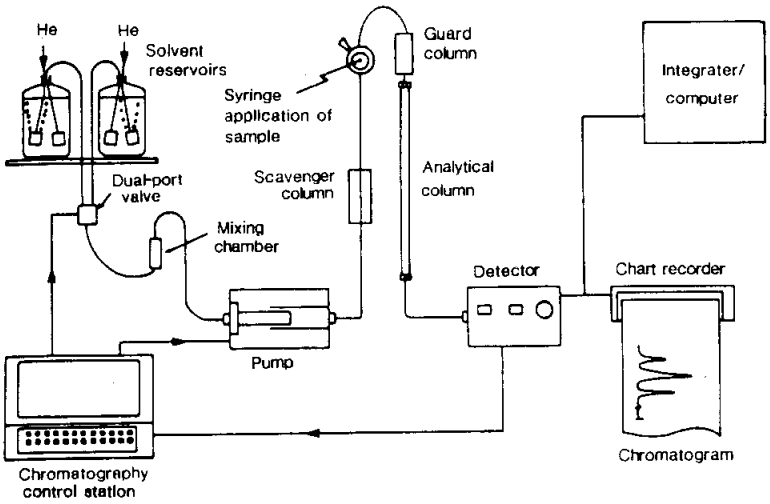
เทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี จะใช้สำหรับสารประกอบที่ระเหยได้และค่อนข้างเสถียรที่อุณหภูมิสูง แต่จะไม่เหมาะกับสารประกอบที่ไม่ระเหยหรือไม่เสถียร (Nonvolatile and thermal instability compounds) แต่สารประกอบที่ไม่ระเหยสามารถทำให้ระเหยได้ง่ายโดยการเตรียมอนุพันธ์ ดังนั้นเทคนิคนี้จะใช้ส่วนใหญ่กับสารประกอบที่ไม่มีขั้ว เช่น ไฮโดรคาร์บอนและ organohalogens

2.6.2.3 โครมาโทกราฟีของเหลว (Liquid Chromatography)

ในเทคนิคโครมาโทกราฟีของเหลว (Liquid Chromatography ,LC) เฟสที่เคลื่อนที่จะเป็นของเหลว (อาจจะเป็นสารละลายเอเควียส อินทรีย์หรือตัวทำละลายผสม) และเฟสอยู่กับที่จะเป็นของแข็ง เฟสอยู่กับที่แบบดั้งเดิมที่ใช้กันคือ อนุภาคเล็ก ๆ ของซิลิกา (silica) ซึ่งเป็นของแข็งที่มีสภาพขั้วสูงมาก แต่สามารถทำการลดสภาพขั้วได้โดยให้ทำปฏิกิริยากับรีเอเจนต์ชนิด alkyllsilane เฟสอยู่กับที่นี้จะบรรจุลงในคอลัมน์และเฟสเคลื่อนที่จะถูกปั๊มผ่านไปหรือปล่อยให้ไหลตามแรงโน้มถ่วง

ในระยะเริ่มแรก LC จะใช้คอลัมน์ทำด้วยแก้วที่มีตัวทำละลายไหลโดยอาศัยแรงโน้มถ่วง วิธีการนี้อาจใช้ในการทำความสะอาดตัวอย่าง การแยกจะดีขึ้นมาก ๆ เมื่อใช้เฟสอยู่กับที่ที่มีขนาดเล็กมาก ๆ (เส้นผ่าศูนย์กลาง < 10 um) บรรจุลงในคอลัมน์ที่ทำด้วยเหล็กกล้าปลอดสนิม ซึ่งต้องใช้แรงดันสูงเพื่อทำให้เฟสเคลื่อนที่ผ่านเข้าไปในคอลัมน์นี้ ดังนั้นจึงมีความจำเป็นต้องใช้ โครมาโทกราฟีของเหลว ชนิดที่เรียกว่าโครมาโทกราฟีของเหลวที่มีสมรรถนะสูง (High-Performance Liquid Chromatography , HPLC) และถูกนำมาใช้อย่างกว้างขวางมากในการวิเคราะห์ตัวอย่างทางสิ่งแวดล้อมและอื่น ๆ องค์ประกอบหลักของเครื่องโครมาโทกราฟีของเหลวที่มีสมรรถนะสูง (HPLC) ดังแสดงในรูปที่ 2.5

ในเทคนิคโครมาโทกราฟีของเหลว การแยกสารจะขึ้นอยู่กับอันตรกิริยาสัมพัทธ์ของสารที่สนใจกับเฟสอยู่กับที่และเฟสเคลื่อนที่ทั้งสองเฟสสามารถเปลี่ยนแปลงได้เพื่อปรับปรุงการแยกให้ดีขึ้น (ในเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี เฉพาะเฟสอยู่กับที่เท่านั้นที่เปลี่ยนแปลงได้เพื่อปรับค่าความจำเพาะเจาะจง ถ้าเฟสอยู่กับที่เป็นของแข็งที่มีสภาพขั้วสูง เช่น ซิลิกา และเฟสเคลื่อนที่เป็นตัวทำละลายอินทรีย์ที่ไม่มีขั้วองค์ประกอบที่มีสภาพขั้วสูงส่วนมากจะถูกยึดเหนี่ยวไว้บนเฟสอยู่กับที่ ชนิดของเทคนิคโครมาโทกราฟีของเหลว นี้เรียกว่า "Normal - Phase LC" ถ้าสารที่อยู่กับที่ไม่มีขั้ว (เช่น ซิลิกาที่มีหมู่อัลคิล



รูปที่ 2.5 เครื่อง High performance Liquid Chromatograph

เกิดพันธะเกาะอยู่ที่ผิว) และเฟสเคลื่อนที่มีสภาพขั้วสูง (เช่น น้ำผสมกับตัวทำละลายอินทรีย์มีขั้ว) สารที่สนใจที่มีสภาพขั้วต่ำจะถูกหน่วงเหนี่ยวไว้ในคอลัมน์นานที่สุด ชนิดนี้ของโครมาโทกราฟีของเหลว เรียกว่า "Reverse-Phase LC" รูปแบบนี้จะได้รับความนิยมสูงสุดและมีประโยชน์มากที่สุด คอลัมน์ใช้ใน Reverse-Phase HPLC สมัยใหม่จะมีประสิทธิภาพและความสม่ำเสมอสูงมาก

แบบอื่น ของโครมาโทกราฟีของเหลว (ที่มีความสำคัญโดยเฉพาะอย่างยิ่งการวิเคราะห์ไอออนของโลหะ) คือ โครมาโทกราฟีการแลกเปลี่ยนไอออน (Ion-Exchange Chromatography) จะมี 2 ชนิดคือการแลกเปลี่ยนไอออนบวก (cation exchange) และการแลกเปลี่ยนไอออนลบ (anion exchange) ยกตัวอย่างใน การแลกเปลี่ยนไอออนบวก เฟสอยู่กับที่จะมีกลุ่มที่เกิดพันธะอยู่ที่ผิวหน้ามีประจุลบ (เช่น หมู่ sulfonic acid, $SO_3^-H^+$) ไอออนสารที่สนใจที่มีประจุบวกสามารถถูกหน่วงเหนี่ยวอยู่บนเฟสอยู่กับที่ เฟสเคลื่อนที่โดยปกติจะเป็นเอเควียสบัพเฟอร์ การหน่วงเหนี่ยวและความจำเพาะเจาะจงจะถูกผล

กระทบจากค่า pH หรือความแรงของไอออนในเฟสเคลื่อนที่ การเติมตัวทำละลายอินทรีย์ลงในเฟสเคลื่อนที่ก็จะมีผลต่อการหน่วงเหนี่ยวเช่นเดียวกัน โดยการควบคุมอันตรกิริยาทุติยภูมิ (ไม่มีขั้วหรือมีขั้ว) กับเฟสอยู่กับที่

เฟสอยู่กับที่ชนิดต่าง ๆ ที่มีใช้อยู่ใน HPLC ดังแสดงในตารางที่ 2.4

ตารางที่ 2.4 HPLC stationary phases

เฟสอยู่กับที่	หมู่ฟังก์ชัน	แบบของการแยก
Octadecyl (C18 or ODS)	Si - $C_{18}H_{37}$	reversed-phase
Octyl (C8 or MOS)	Si - C_8H_{17}	reversed-phase
Ethyl (C2)	Si - C_2H_5	reversed-phase
Phenyl (Ph)	Si - C_6H_5	reversed-phase
Cyanopropyl	Si - $CH_2CH_2CH_2CN$	reversed- or normal phase
Diol (2OH)	Si -$CH_2CH_2CH_2OCH_2CHCH_2$ OHOH	normal phase
Silica(SI)	Si - OH	normal phase
Aminopropyl (NH_2 or APS)	Si - $CH_2CH_2CH_2NH_2$	normal phase or ion-exchange
Strong Anion Exchange (SAX)	Si - $CH_2CH_2CH_2N^+(CH_3)_3Cl^-$	ion-exchange
Carboxypropyl(CBA)	Si - $CH_2CH_2CH_2COOH$	ion-exchange
Strong Cation Exchange (SAX)	Si - C_6H_5-$SO_3^-H^+$	ion-exchange

เทคนิคในการตรวจวิเคราะห์ต่าง ๆ ที่มีใช้อยู่ในโครมาตทกราฟีของเหลว ที่มีสมรรถนะสูง ตัวตรวจวัดจะติดตั้งไว้ระหว่างทางเดินของสารละลาย เพื่อทำการตรวจวัดสารที่ออกมาในระหว่างการแยก

1. UV -Visible Spectrophotometry

เป็นเทคนิคที่นำมาใช้มากที่สุด ข้อมูลเกี่ยวกับลักษณะเฉพาะของสารที่สนใจจะได้รับ UV-spectra ซึ่งได้รับในระหว่างการแยกโดยการใช้ diode-array detector ซึ่งจะทำการวัดทุกความยาวคลื่นในช่วงที่แน่นอนในเวลาเดียวกัน

2. Fluorescence Emission Spectroscopy

สารประกอบที่ให้ฟลูออเรสเซนต์ได้สามารถถูกตรวจวัดได้อย่างจำเพาะเจาะจงและด้วยความไวสูง สารประกอบ PAHs ส่วนมากจะตรวจสอบโดยวิธนี้

3. Electrochemical (Amperometric) Detector

วัดการเปลี่ยนแปลงของกระแสระหว่างขั้วไฟฟ้า 2 ขั้ว เมื่อสารละลายระหว่างขั้วถูกออกซิไดส์หรือรีดิวซ์ในสนามไฟฟ้า จะเป็นเทคนิคที่มีความจำเพาะเจาะจงสูงมากสำหรับสารประกอบ เช่น phenol ซึ่งจะถูกออกซิไดส์หรือรีดิวส์ได้ง่าย ๆ

4. Conductivity Detector

สำหรับสารประกอบที่สามารถแตกตัวได้ ตัวตรวจวัดชนิดนี้จะวัดการเปลี่ยนแปลงในค่าการนำไฟฟ้าของเฟสเคลื่อนที่ที่ผ่านไปใน flow-cell โดยมากจะใช้กับการวิเคราะห์ไอออนของโลหะโดยใช้ โครมาโทกราฟีของเหลวที่มีสมรรถนะสูง

5. Mass Spectrometer

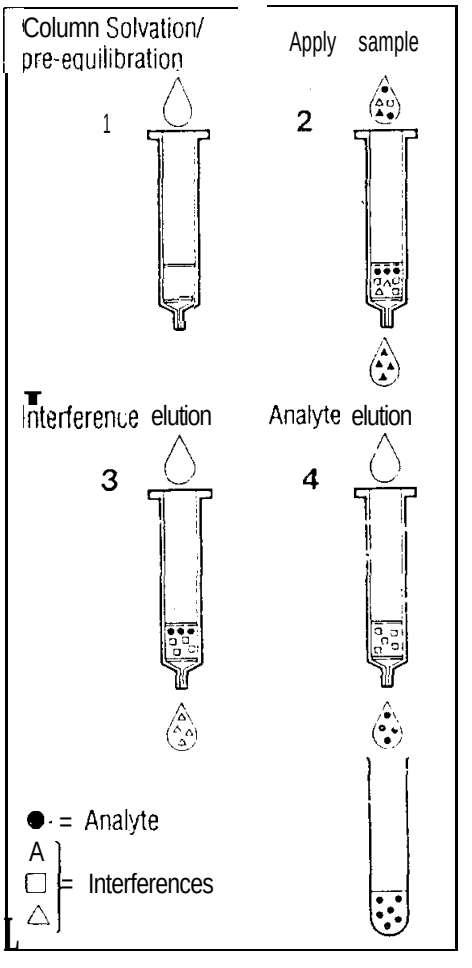
ในปัจจุบันมีความเป็นไปได้สูงที่จะต่อปลายคอลัมน์จากโครมาโทกราฟีของเหลวที่มีสมรรถนะสูง เข้าสู่เครื่องแมสสเปกโทรมิเตอร์ได้โดยตรง ในอดีตจุดนี้จะเป็นปัญหามากเพราะต้องการแยกเฟสเคลื่อนที่ที่มีปริมาตรมาก ๆ ออกไปก่อนจากสารที่สนใจเพื่อแมสสเปกโทรมิเตอร์จึงจะทำงานได้ เครื่องมือ LC-MS ทางการค้าในปัจจุบันมีจำหน่ายแล้ว ซึ่งจะให้การตรวจวัดสารที่ออกมาจากการแยกโดยโครมาโทกราฟีของเหลวที่มีสมรรถนะสูง โดยแมสสเปกโทรมิเตอร์อย่างมีประสิทธิภาพและเชื่อถือได้ เทคนิคที่ใช้นี้รู้จักกันโดยทั่วไปว่า "Thermospray" ของเหลวที่ออกมาจากโครมาโทกราฟีของเหลวที่มีสมรรถนะสูง คอลัมน์นี้จะถูกทำให้กลายเป็นไอโดยผ่านเข้าไปหลอดแคปปิลารีที่ก่อนจะเข้าสู่แหล่งผลิตไอออนในแมสสเปกโทรมิเตอร์

เทคนิคอื่น ๆ ของ LC-MS ที่มีประโยชน์ก็คือ Atmospheric Pressure Chemical Ionization (APCI) ในการ Inferface ตัวทำละลายที่มีโมเลกุลสารที่สนใจอยู่จะถูกทำให้แตกเป็นละอองฝอยของไอที่แห้งของโมเลกุลของตัวทำละลายและสารที่สนใจ โมเลกุลของตัวทำละลายจะถูกทำให้แตกตัวโดยใช้ corona discharge (โดยใช้เข็มรูเล็ก ๆ ที่มีค่าศักย์ไฟฟ้าสูง (+6000 V) ในการผลิตกระแสของอนุภาคที่มีประจุ) ซึ่งจะก่อให้เกิดการแตกตัวทางเคมีของโมเลกุลของสารที่สนใจในแหล่งผลิตไอออนซึ่งอยู่ที่ความดันบรรยากาศ ไอของตัวทำละลายที่มีปริมาตรมากจะไม่เป็นปัญหาสำหรับ APCI เนื่องจากแหล่งผลิตไอออนไม่ได้อยู่ภายใต้สูญญากาศ

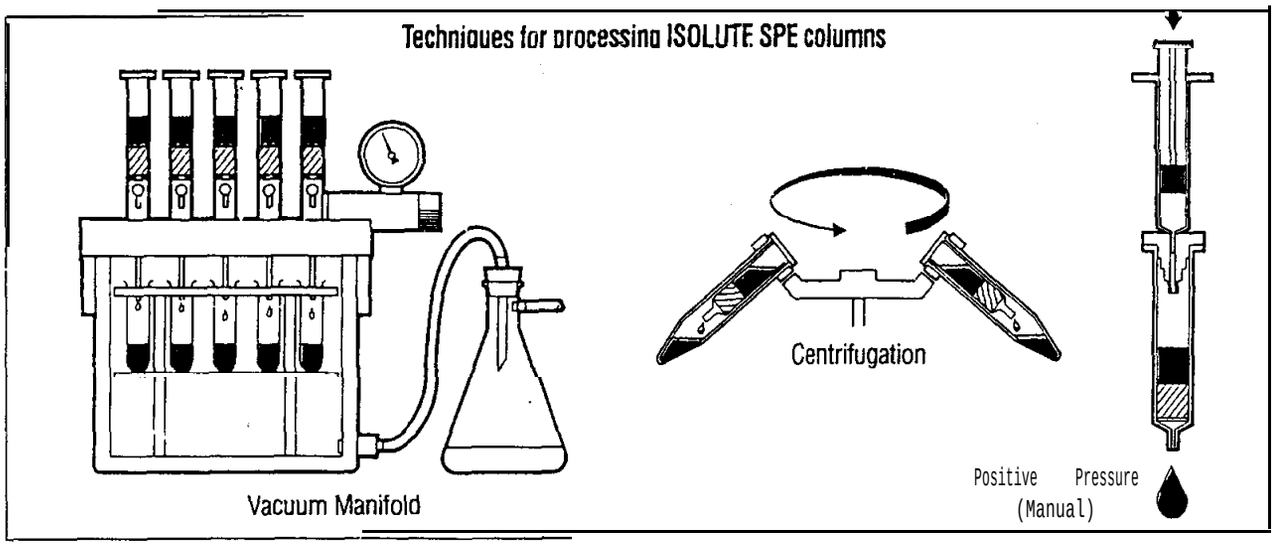
2.6.2.4 การสกัดโดยใช้เฟสที่เป็นของแข็ง (Solid-Phase Extraction)

วิธีดั้งเดิมของ โครมาโทกราฟีของเหลวที่ใช้คอลัมน์ในการทำความสะอาดสารได้ถูกปรับปรุงมาก โดยใช้คอลัมน์เพื่อการทำความสะอาดที่กำจัดได้ หรือซิลิกาที่ถูกดัดแปลงแล้วขนาด 40 μm เทคนิคนี้ซึ่งรู้จักกันโดยทั่วไปว่า Solid-phase extraction (SPE)

จะเร็วกว่า มีความสม่ำเสมอและประสิทธิภาพดีกว่าคอลัมน์ปลายเปิดที่ใช้ในอดีต รูปที่ 2.6 แสดงวิธีการพื้นฐานของการใช้ SPE และรูปที่ 2.7 แสดงวิธีการต่าง ๆ ซึ่งสารละลายจะถูกดึงผ่านออกจากคอลัมน์ SPE จะง่ายมากในการทำเป็นระบบอัตโนมัติ คอลัมน์ SPE ที่มีจำหน่าย จะบรรจุด้วยเฟสเคลื่อนที่เช่นเดียวกับใน HPLC (normal phase, reverse phase, ion-exchange) SPE (โดยเฉพาะ อย่างยิ่ง reverse-phase SPE) จะเป็นเทคนิคที่มีประโยชน์ในการแยกและการทำให้ความเข้มข้นเพิ่มของสิ่งเจือปนที่มีปริมาณน้อยมากในน้ำ



รูปที่ 2.6. เทคนิคพื้นฐานของ Solid Phase Extraction

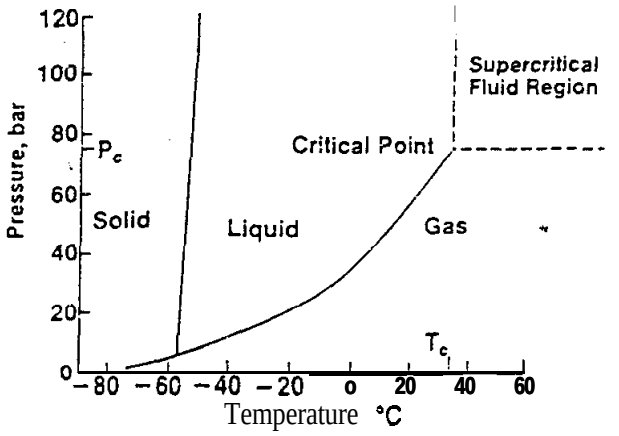


2.6.2.5 การสกัดสารของโครมาโทกราฟีของไหลวิกฤติยิ่งยวด

(Supercritical fluid chromatography and extraction)

สารที่จัดว่าเป็นของไหลยิ่งยวด (supercritical fluid) เมื่อถูกให้ความร้อนและถูกอัดด้วยความดันหลังจุดวิกฤติ จะไม่สามารถมองเห็นความแตกต่างระหว่างเฟสที่เป็นของเหลวและแก๊ส รูปที่ 2.8 แสดงเฟสไดอะแกรมของคาร์บอนไดออกไซด์ ของไหลวิกฤติยิ่งยวด (Supercritical fluid) จะมีสมบัติบางประการคล้ายแก๊ส (เช่น ความหนืดต่ำและการฟุ้งกระจายสูง) และมีสมบัติบางอย่างคล้ายของเหลว (เช่น ความหนาแน่นสูงและกำลังในการละลายสูง) เงื่อนไขของอุณหภูมิและความดันที่ใช้จะมีผลต่อ ของไหลวิกฤติยิ่งยวด ว่าจะมีสภาพคล้ายแก๊สหรือของเหลวมากกว่ากัน

Supercritical Fluid Chromatography (SFC) เป็นเทคนิคที่มีประสิทธิภาพมาก เพราะได้รวมเอาข้อดีบางส่วนของ GC และ LC SFC สามารถที่จะทำได้โดยการใช้อัตราแรงการไหลสูง (ในคอลัมน์ที่มีเส้นผ่าศูนย์กลางขนาดเล็ก) กว่าใน HPLC เพราะมี



รูปที่ 2.8 เฟสไดอะแกรมของคาร์บอนไดออกไซด์

ความหนืดต่ำกว่า ซึ่งก็หมายความว่าแคปปิลารีคอลัมน์ที่ยาวมากก็สามารถนำมาใช้ได้ (ดังเช่นใน GC) SFC สามารถใช้กับโมเลกุลที่มีสภาพขั้วสูงได้ซึ่งไม่เหมาะกับการวิเคราะห์โดย GC เนื่องจากอันตรกิริยาระหว่างเฟสเคลื่อนที่ที่เป็นของไหลยิ่งยวดและสารที่สนใจ ซึ่งก็หมายความว่าโมเลกุลที่มีสภาพขั้วสูงสามารถอิลูทออกจากคอลัมน์โดยไม่ต้องการใช้อุณหภูมิที่สูงมาก

คาร์บอนไดออกไซด์ถูกนำมาใช้เป็นเฟสเคลื่อนที่ใน SFC มาก เนื่องจากความไม่เป็นพิษและค่อนข้างเฉื่อย จุดวิกฤตจะเกิดขึ้นระหว่างอุณหภูมิ 30°C และ 80 (Bar) ดังนั้นจึงค่อนข้างง่ายที่จะทำให้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นของไหลยิ่งยวด ความแรงของเฟสเคลื่อนที่ทำเป็น supercritical CO_2 อาจจะเพิ่มได้โดยการเพิ่มความหนาแน่น (โดยการเพิ่มความดัน) สำหรับการวิเคราะห์โมเลกุลที่มีสภาพขั้วสูง สภาพขั้วของ supercritical CO_2 สามารถที่จะเพิ่มได้โดยการเติมตัวปรับ เช่น เมทานอล

เทคนิคที่สัมพันธ์กัน SFC คือ superfluid fluid extraction (SFE) ในวิธีนี้ของไหลยิ่งยวดจะถูกใช้ในการสกัดสารที่สนใจออกจากสารตัวอย่าง จะมีประสิทธิภาพมาก

สำหรับวัตถุประสงค์นี้เพราะจะมีความสามารถในการทะลุทะลวงเข้าไปในตัวอย่างได้ดีกว่าของเหลวและมีความสามารถในการละลายสารที่สนใจออกมาสูงกว่าแก๊ส และเป็นการง่ายมากในการที่จะแยกเอาสารที่สนใจออกจากสารที่ถูกสกัดออกมา โดยไม่จำเป็นต้องทำการระเหยตัวทำละลายที่เป็นของเหลว ถ้าหากลดความดันลง supercritical fluid จะเปลี่ยนเป็นแก๊ส และสารที่สนใจอาจจะเก็บในตัวดักจับเย็น (cold-trap)

Supercritical CO_2 จะถูกนำมาใช้มากใน SFE เช่นเดียวกับใน SFC สมบัติของ supercritical fluid สามารถเปลี่ยนแปลงโดยการเปลี่ยนแปลงความดันหรือโดยการเติมตัวปรับที่มีสภาพขั้วสูง เทคนิคนี้จะทำให้เกิดการควบคุมความจำเพาะเจาะจงของกระบวนการ SFE จะเป็นเทคนิคที่มีประโยชน์อย่างยิ่งในการสกัดสารที่สนใจออกจากตัวอย่างที่เป็นของแข็งและได้ถูกนำมาใช้ในการสกัดสารประกอบ PCBs ออกจากตัวอย่างทางสิ่งแวดล้อม สำหรับวัตถุประสงค์นี้ จะทำให้ความสะดวกรวดเร็วและใช้ตัวทำละลายที่เป็นพิษน้อยกว่าวิธีการที่ใช้ในการสกัดดังเดิม (ที่เกี่ยวข้องกับการสกัดเป็นเวลานานด้วยเฮกเซน เป็นต้น)

คำถามท้ายบท

1. การวิเคราะห์ทางด้านเคมีมีความสำคัญอย่างไรต่อการวิเคราะห์ปัญหาทางด้านสิ่งแวดล้อม
2. เหตุผลใดที่ทำให้เทคนิคการวิเคราะห์พื้นฐานไม่ใช่วิธีที่ดีที่สุดและเหมาสมที่สุดที่ใช้กันทั่วไปในการวิเคราะห์มลพิษต่างๆในสิ่งแวดล้อม
3. ในการสุ่มเก็บตัวอย่างมีความสำคัญต่อผลการวิเคราะห์หรือไม่อย่างไร
4. ขั้นตอนต่างๆในการวิเคราะห์ตัวอย่างทางสิ่งแวดล้อม ประกอบด้วยอะไรบ้าง
5. หลักของการวิเคราะห์โดยเทคนิคทางสเปกโทรเมตรี
6. เหตุใดวิธีทางสเปกโทรเมตรีจึงถูกนำมาใช้ในการกำหนดวิธีการตรวจวิเคราะห์ในวิธีมาตรฐานสำหรับมลพิษในสิ่งแวดล้อม
7. โลหะหนักเป็นปัญหาที่สำคัญปัญหาหนึ่งในสิ่งแวดล้อม เทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์ที่ใช้ในปัจจุบันคืออะไร การใช้วิธีดังกล่าวมีผลต่อความเชื่อถือได้ของการวิเคราะห์หรือไม่ ปัญหาที่ว่านี้สามารถแก้ไขได้อย่างไร
8. จงอธิบายเทคนิค SFC และ SFE กับการประยุกต์ใช้กับตัวอย่างทางสิ่งแวดล้อม
9. เทคนิคการตรวจวัดในปัจจุบันที่ถือว่าให้ข้อมูลที่เชื่อถือได้มากที่สุดคืออะไร
10. ในการตรวจวัดสารมลพิษในตัวอย่างดิน ขั้นตอนแรกเมื่อได้รับสารตัวอย่างมาแล้ว ขั้นตอนต่อไปจะทำได้อย่างไร

☆☆☆☆☆☆☆☆☆☆