

บทที่ 8 การวิเคราะห์น้ำ

การวิเคราะห์สารพิษในน้ำส่วนใหญ่เป็นวิธีการวิเคราะห์สารที่มีปริมาณน้อยเช่น โลหะหนัก ซึ่งพบว่าเงื่อนไขที่จะให้ผลการวิเคราะห์ที่ถูกต้องมากที่สุดนอกจากขั้นตอนในการวิเคราะห์แล้ว สิ่งที่ต้องคำนึงถึงด้วยคือการป้องกันมิให้เกิดการปนเปื้อนของสารอื่นด้วย ขั้นตอนในการวิเคราะห์ทางเคมีทั่วไปมี 4 ขั้นตอน คือ

1. sampling
2. dissolution
3. separation
4. determination

ในบทนี้จะกล่าวถึงวิธีการวิเคราะห์สารทั่วไปโดยเฉพาะในน้ำ ซึ่งวิธีการวิเคราะห์มีได้หลายวิธีโดยบางวิธีก็เป็นการใช้เครื่องมือขั้นสูง สำหรับเกณฑ์ที่จะใช้ในการเลือกวิธีการวิเคราะห์นั้นอาจประกอบด้วยหลักเกณฑ์ดังนี้

1. ให้ค่า accuracy และ precision ดีแค่ไหน
2. sensitivity ในการวิเคราะห์สูงหรือไม่
3. ค่าใช้จ่ายและเครื่องมือที่มีอยู่
4. สารที่มีผลต่อการแทรกสอดของการวิเคราะห์
5. ความถนัดของผู้ทำการวิเคราะห์เครื่องมือชนิดที่จะเลือกใช้

8.1 Sampling

การเก็บตัวอย่างน้ำที่จะนำมาเป็นตัวแทนเพื่อศึกษาหรือวิเคราะห์นั้น จะต้องคำนึงถึงองค์ประกอบหลายประการ ได้แก่ ปริมาณของน้ำที่จะเก็บ เวลา ชนิด และแหล่งของน้ำที่จะเก็บ ฯลฯ

CM 482

425

CM 482

425

เก็บ ฯลฯ

ชนิดของตัวอย่าง กรณีที่เป็นน้ำมีวิธีการเก็บ 3 วิธีได้แก่

ก. ตัวอย่างแยก (grab samples) เป็นวิธีการเก็บตัวอย่าง ณ เวลาและสถานที่หนึ่ง แล้วนำไปวิเคราะห์เป็นตัวอย่าง ๆ ไป จะทำในกรณีที่แหล่งน้ำมีคุณภาพค่อนข้างคงที่ที่เวลาและจุดต่าง ๆ ซึ่งถือว่าเป็นตัวแทนของแหล่งน้ำได้เลย เช่น การเก็บตัวอย่างน้ำประปาน้ำบ่อลึก กรณีที่น้ำนั้นมีการแปรผันตามเวลา อาจจะเก็บตัวอย่างโดยแปรความถี่ของการเก็บตัวอย่างนั้นแต่ 5 นาทีถึง 1 ชั่วโมงหรือมากกว่านั้น

ข. ตัวอย่างแบบรวม composite คือการผสมตัวอย่างที่เก็บในจุดเดียวกัน แต่เวลาต่างกัน ใช้ประโยชน์ในการศึกษาความเข้มข้นเฉลี่ย ซึ่งโดยทั่วไปแล้วจะใช้เก็บตัวอย่างในเวลา 24 ชั่วโมงเป็นมาตรฐาน เหมาะกับการศึกษาความสามารถในการกำจัดน้ำเสีย กรณีการวิเคราะห์บางชนิดที่มีค่าเปลี่ยนแปลงได้ง่าย จะไม่เหมาะกับการเป็นตัวอย่างแบบนี้ ได้แก่ การวิเคราะห์หาคัลอรีนที่ตกค้าง การวิเคราะห์แก๊สที่ละลายในน้ำ

ค. ตัวอย่างแบบ integrated คือการผสมตัวอย่างที่แยกเก็บจากจุดต่าง ๆ ในเวลาเดียวกันหรือเวลาที่ใกล้เคียงกันที่สุด ตัวอย่างที่จำเป็นต้องใช้วิธีเก็บตัวอย่างวิธีนี้ได้แก่ แม่น้ำลำธาร ซึ่งมีคุณภาพแปรผันตามความกว้างและความลึก

ปริมาณการเก็บตัวอย่าง การตรวจวิเคราะห์คุณสมบัติของน้ำนั้นจะต้องวิเคราะห์ทั้งกายภาพและเคมี ซึ่งทั่วไปแล้วปริมาตรที่เก็บจะเป็น 2 ลิตร แต่ถ้าต้องการวิเคราะห์สารอื่นเพิ่มเติม (ตามวัตถุประสงค์การวิเคราะห์) ก็จะต้องเก็บมากกว่านี้ ดังตารางที่ 8.1 และโดยปกติแล้วไม่ควรใช้ตัวอย่างเดียวในการวิเคราะห์ทางเคมี และทางแบคทีเรีย

ตารางที่ 8.1 Summary of Special Sampling or Sample Handling Requirements

Determination	Container ⁺	Minimum Sample Size <i>ml</i>	Storage and/or Preservation
Acidity	P, G(B)	100	24 hr ; refrigerate
Alkalinity	P, G(B)	200	24 hr; refrigerate
BOD	P, G	1,000	6 hr ; refrigerate
Boron	P	100	-

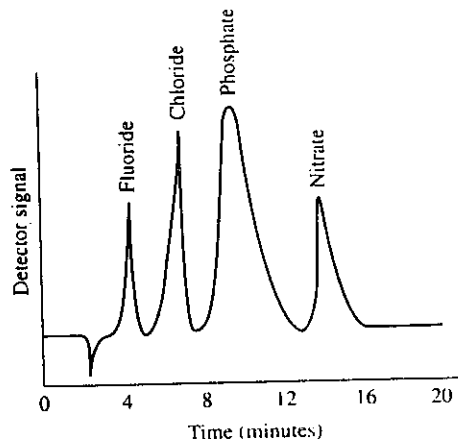
คำถามท้ายบท

1. ในการวิเคราะห์ Alkalinity ของน้ำ ค่า phenolphthalein alkalinity หมายถึงอะไร
2. วิธีทดลองหาค่า BOD และ Direct method
3. วิธีการทดลองหา TDS และ TS แตกต่างหรือเหมือนกันอย่างไร
4. สารประเภทใดสามารถที่จะวิเคราะห์โดยใช้เทคนิค Colorimetry ได้ ยกตัวอย่างประกอบ
5. IC เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์มลพิษทางน้ำประเภทใด
6. ในการวิเคราะห์ BOD เมื่อใดจึงจะเลือกใช้วิธี Dilution method
7. mineral acid ในแหล่งน้ำทั่วไปสามารถวิเคราะห์ได้อย่างไร
8. ข้อพึงระวังในการเก็บตัวอย่างน้ำมีอะไรบ้าง
9. Ion – selective electrode ใช้ในการวิเคราะห์สารใดได้บ้าง
10. ข้อดีของเทคนิคการวิเคราะห์โดย Flameless atomic absorption spectroscopy โดย graphite furnace

Determination	Container ⁺	Minimum Sample Size <i>ml</i>	Storage and/or Preservation
Carbon, organic, total	G(brown)	100	Analyze as soon as possible, refrigerate or add HCl to pH<2
Carbon dioxide	P, G	100	Analyze immediately
COD	P, G	100	Analyze as soon as possible; add H ₂ SO ₄ to pH<2
Chlorine dioxide	P, G	500	Analyze immediately
Chlorine, residual	P, G	500	Analyze immediately
Chlorophyll	P, G	500	30 days in dark; freeze
Color	G	500	-
Cyanide	P, G	500	24 hr; add NaOH to pH 12; refrigerate
Fluoride	P	300	
Grease and oil	G, wide-mouth, calibrated	1,000	Add HCl to pH 2
Iodine	P, G	500	Analyze immediately
Metals	P, G	-	For dissolved metals separate by filtration immediately add 5 ml conc HNO ₃ /l
Nitrogen			
Ammonia	P, G	500	Analyze as soon as possible; add 0.8 ml conc H ₂ SO ₄ /l; refrigerate
Nitrate	P, G	100	Analyze as soon as possible ; add 0.8 ml conc H ₂ SO ₄ /l; refrigerate

Beryllium	Toxic pollutant	Atomic absorption, fluorimetry
Boron	Toxic pollutants	Colorimetry, plasma emission
Bromide	Seawater intrusion, industrial waste	Colorimetry, potentiometry
Cadmium	Toxic pollutant	Atomic absorption
Calcium	Hardness, productivity, treatment	Atomic absorption
Carbon dioxide	Bacteria action, corrosion	Titration, calculation
Chloride	Saline water contamination	Titration, potentiometry
Chlorine	Water treatment	Colorimetry
Chromium	Toxic pollutant (hexavalent Cr)	Atomic absorption, colorimetry
Copper	Plant growth	Atomic absorption
Cyanide	Toxic pollutant	Colorimetry, potentiometry
Fluoride	Water treatment, toxic at high levels	Colorimetry, potentiometry
Hardness	Water quality, water treatment	Atomic absorption, titration
Iodide	Seawater intrusion, industrial waste	Catalytic effect, potentiometry
Iron	Water quality, water treatment	Atomic absorption, colorimetry
Lead	Toxic pollutant	Atomic absorption, voltammetry
Lithium	May indicate some pollution	Atomic absorption, flame photometry
Magnesium	Hardness	Atomic absorption
Manganese	Water quality (staining)	Atomic absorption
Mercury	Toxic pollutant	Flameless atomic absorption
Methane	Anaerobic bacteria action	Combustible-gas indicator
Nitrate	Algal productivity, toxicity	Colorimetry, potentiometry
Nitrite	Toxic pollutant	Colorimetry
Nitrogen (albuminoid)	Proteinaceous	Colorimetry
Nitrogen (organic)	Organic pollution indicator	Colorimetry
Oil and grease	Industrial pollution	Gravimetry

Determination	Container ⁺	Minimum Sample Size ml	Storage and/or Preservation
Nitrite	P, G	100	Analyze as soon as possible; add 40 mg HgCl ₂ /l and refrigerate or freeze at -20°C
Organic	P, G	500	Analyze as soon as possible; refrigerate or add 0.8 ml conc H ₂ SO ₄ /l
Odor	G	500	Analyze as soon as possible; refrigerate
Oxygen dissolved	G, (BOD) bottle	300	Analyze immediately
Ozone	G	1,000	Analyze immediately
Pesticides (organic)	G(S)	-	-
pH	P, G(B)	-	-
Phenol	G	500	24 hrs add H ₃ PO ₄ to pH ≤4.0 and Hg CuSO ₄ 5H ₂ O/l ; refrigerate
Phosphate	G(N)	100	For dissolved phosphates separate by filtration immediately ; freeze at 10° C and/or add 10 mg HgOl ₂ /l
Residue	P, G(B)	-	-
Salinity	G, gas bottle	240	Analyze immediately or use was scal
Silica	P	-	-
Sludge digester gas	G, gas bottle	-	-
Sulfate	P, G	-	Refrigerate
Sulfide	P, G	100	Add 4 drops 2N zine acctate/100 ml
Sulfite	P, G	-	Analyze immediately



รูปที่ 8.14 แสดงผลจากการใช้ IC วิเคราะห์ anion บางชนิดในน้ำ

8.13 สรุปวิธีการวิเคราะห์สารมลพิษในน้ำ

parameter หลักที่จัดเป็นสารมลพิษทางเคมีที่มีผลต่อสุขภาพอนามัยและก่อให้เกิดภาวะมลพิษ พอจะสรุปวิธีการวิเคราะห์ที่ใช้ ตามชนิดของแหล่งน้ำได้ ดังตารางที่ 8.8

ตารางที่ 8.8 Chemical Parameters Commonly Determined in Natural Waters and Water Supplies

<i>Chemical species</i>	<i>Significance in water</i>	<i>Methods of analysis commonly used</i>
Acidity	Indicative of industrial pollution or acid mine drainage	Titration
Alkalinity	Water treatment, buffering, algal productivity	Titration
Aluminum	Water treatment, buffering	Atomic absorption, colorimetry
Ammonia	Algal productivity, pollutant	Colorimetry
Arsenic	Toxic pollutant	Colorimetry, atomic absorption
Barium	Toxic pollutant	Atomic absorption

Determination	Container ⁺	Minimum Sample Size <i>ml</i>	Storage and/or Preservation
Taste	G	500	Analyze as soon as possible ; refrigerate
Temperature	-	-	Analyze immediately
Turbidity	P, G	-	Analyze same day ; store in dark for up to 24 hr

+ P = plastic (polyethylene or equivalent) ; G = glass, G(A) or P(N) = rinsed with 1 l HNO₃; G(B) = glass, borosilicate ; G(S) = glass, rinsed with organic solvents.

ระยะเวลาระหว่างการเก็บและการวิเคราะห์ ขึ้นอยู่กับลักษณะของตัวอย่างสารที่จะวิเคราะห์และวิธีการเก็บรักษาตัวอย่าง ปกติแล้วควรที่จะเก็บวิเคราะห์ให้เร็วที่สุดที่จะทำได้เพื่อให้คุณภาพน้ำไม่เปลี่ยนจากเดิมมาก เนื่องจากการทำงานของจุลินทรีย์ในน้ำซึ่งทั่วไปแล้วจะเก็บในที่มืออุณหภูมิประมาณ 4° ซ จนถึงเวลาที่จะวิเคราะห์โดยทั่วไปแล้วระยะเวลาที่ยอมให้มากที่สุดในการเก็บตัวอย่างเพื่อวิเคราะห์ทางกายภาพและเคมี คือ น้ำสะอาด (72 ชั่วโมง) น้ำค่อนข้างสกปรก (48 ชั่วโมง) น้ำสกปรก (24 ชั่วโมง)

การเก็บรักษาตัวอย่างน้ำ นอกจากจะใช้วิธีรักษาที่อุณหภูมิ 4° ซ ในการวิเคราะห์สารบางชนิดจะมีการเติมสารเคมีลงไปในตัวอย่าง เพื่อให้ทุก ๆ ส่วนของตัวอย่างถูกเก็บรักษาทันทีที่เก็บตัวอย่าง ซึ่งการเลือกใช้สารเคมีนี้จะต้องเป็นสารเคมีที่ไม่ขัดขวางต่อการวิเคราะห์ ดังสรุปในตารางที่ 8.1

จุดเก็บตัวอย่างน้ำ การเลือกจุดเก็บตัวอย่างเพื่อเป็นตัวแทนของน้ำนั้นจะแบ่งตามประเภทของน้ำที่วิเคราะห์ได้แก่

- น้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรม จะเก็บจากทุก ๆ จุดที่ปล่อยน้ำออกมา หรือที่จุดรวมของน้ำทิ้ง
- น้ำเสียจากอาคารบ้านเรือน เก็บจากท่อระบายน้ำโสโครก

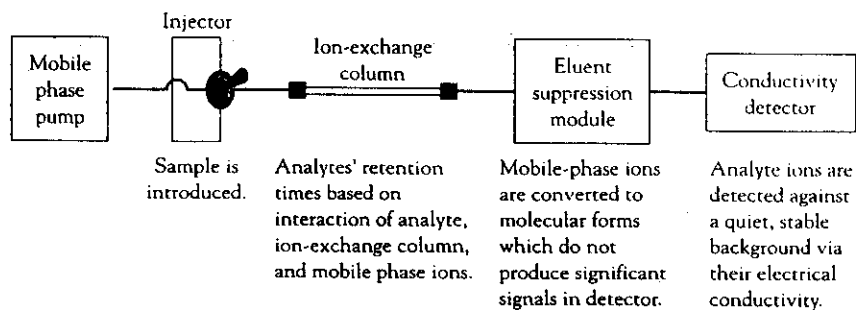
8.12 Ion Chromatography (IC)

เป็นเทคนิคการแยกไอออนด้วยคอลัมน์ขนาดเส้นประมาณ 10-15 เซนติเมตร ซึ่งมีอนุภาคที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเล็กที่เรียกว่า ion-exchange resin แบ่งเป็น 2 ประเภทตามการใช้คือ

anion separation มักทำด้วย styrene/divinylbenzene polymer หรือซิลิกาที่โค้ทด้วยกลุ่มแอนไอออนิก เช่น quaternary amine ($-(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{OH}$) หรือ -primary amine ($-\text{NH}_3^+\text{OH}$)

cationic separation เรซินจะโค้ทด้วย sulfonate ($-\text{SO}_3\text{H}^+$) หรือ carbonate ($-\text{COO}^-\text{H}^+$)

เทคนิคนี้จะใช้ได้ดีและพบว่าจะให้ sensitivity ที่สูงกว่า HPLC โดยเฉพาะในกรณีที่ต้องการวิเคราะห์กลุ่มแอนไอออนที่สำคัญในน้ำซึ่งได้แก่ PO_4^{3-} , NO_3^- , และ F^- หลักการโดยจะเกิดการแข่งขันระหว่างแอนไอออนของตัวพาและแอนไอออนที่จะวิเคราะห์ สารที่บรรจุใน Ion-exchange column ผลของการแข่งขันเข้าจับนี้จะทำให้เวลาที่ใช้ในการเดินทางไอออนที่จะวิเคราะห์ถูกพาออกจากคอลัมน์ได้ไม่เท่ากัน และวัดผลออกมาเป็นค่า conductivity หลักการและองค์ประกอบเครื่องมือสรุปดังรูป 8.13 ตัวอย่างผลการทดลองหา anion บางชนิดในน้ำโดยใช้เทคนิคนี้แสดงในรูป 8.14



รูปที่ 8.13 แสดงส่วนประกอบและวิธีทำงานของระบบ IC อย่างย่อ

- น้ำทิ้งจากระบบจัดน้ำเสีย เก็บจากจุดต่าง ๆ ตามขั้นตอนการกำจัดน้ำเสีย
- น้ำประปา เก็บหลังจากไขน้ำทิ้งไปสักครู่
- น้ำบ่อ เก็บหลังจากที่บ่อนั้นถูกคูดน้ำขึ้นระยะหนึ่งแล้ว
- แม่น้ำและลำธาร ควรเก็บจากผิวน้ำจนถึงก้นแม่น้ำแล้วนำตัวอย่างมารวมกันแบบ integrated ถ้าเก็บตัวอย่างแบบแยกให้เก็บตรงจุดกึ่งกลางของความลึก
- น้ำในทะเลสาบ มักจะมีการผันแปรคุณภาพในแนวตั้งและแนวนอนการวิเคราะห์จะสนใจในการเปลี่ยนแปลงในแต่ละจุด จึงควรเก็บตัวอย่างแบบแยก

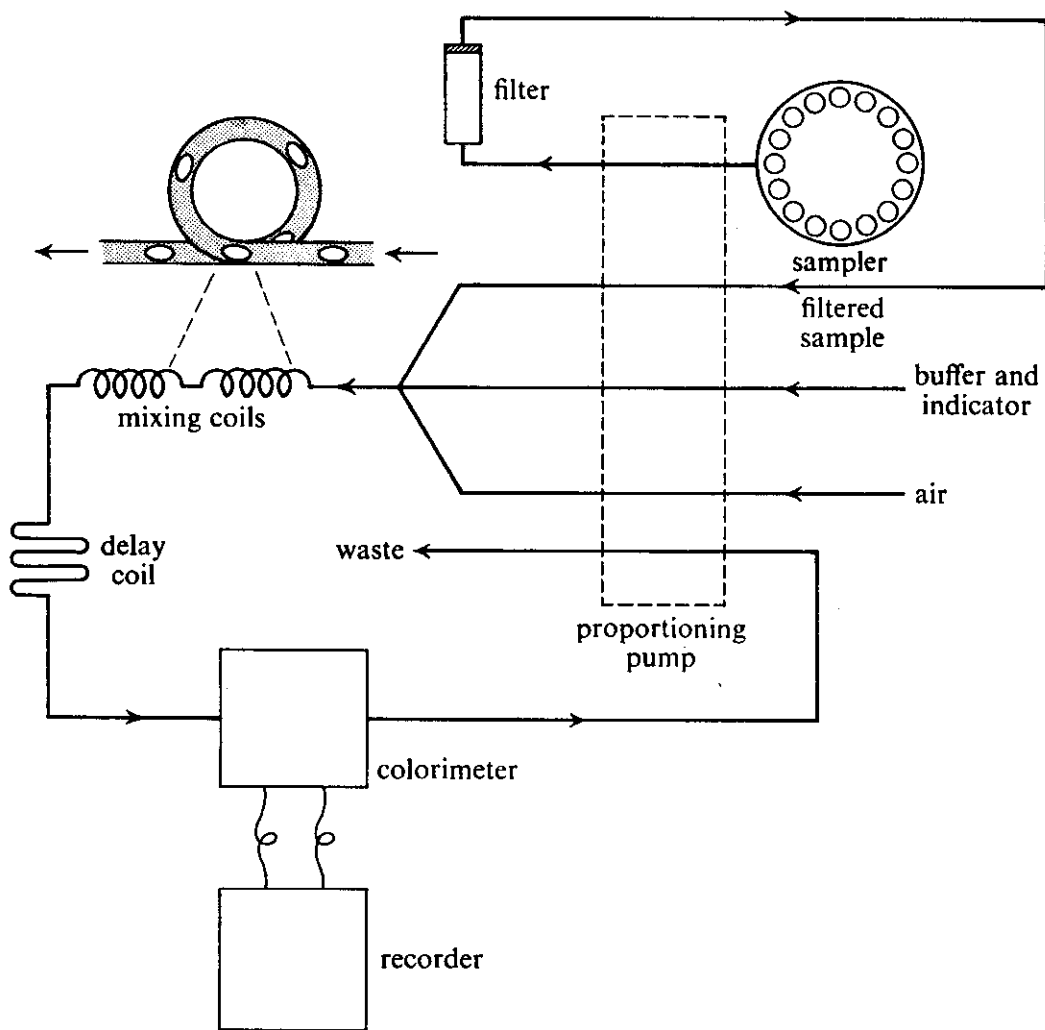
ภาชนะที่ใช้เก็บตัวอย่างสาร ภาชนะที่ใช้ในการเก็บตัวอย่างน้ำเพื่อทำการวิเคราะห์ ควรจะเป็นภาชนะที่ทำด้วยวัสดุเฉื่อย โดยทั่วไปแล้วใช้พวกแก้วและพลาสติก การที่จะเลือกใช้นั้นจะต้องดูองค์ประกอบอื่น ๆ เช่น สารที่จะวิเคราะห์ pH ของสารที่เก็บตัวทำละลาย ซึ่งโดยทั่วไปแล้วการวิเคราะห์สารในระดับ macro ไม่ค่อยมีปัญหาในการเลือกใช้ แต่ถ้าเป็นสารระดับที่มีปริมาณน้อย (trace) การเลือกใช้ภาชนะไม่เหมาะสมอาจจะมีผลให้เกิดการสูญเสียสารหรือการปนเปื้อนได้

แก้ว องค์ประกอบพวกแก้วจะเป็นพวก silica ที่เกาะกันอย่างเป็นร่างแหและมีไอออนอื่นเกาะอยู่ เช่น Na, Ca, K, Mg, Fe, Al ถ้ากรรมที่ตัวทำละลายที่อยู่ในตัวอย่างเป็นพวกกรด HF, H₃PO₄ หรือพวกเบสที่เข้มข้นจะทำการกัดผิวแก้วแล้วทำให้เกิดการปนเปื้อนของไอออนจากการเกิด ion exchange หรือ adsorption ได้ แก้วมีหลายชนิดแต่พบว่าชนิดที่มีความเหนียวมากที่สุดคือ Quartz (เรียงตามลำดับความเหนียวน้อยไปมากของแก้วได้ดังนี้ borosilicate glass, soda glass, quartz)

cleaning solution ที่ใช้ในการล้างเครื่องแก้วได้แก่

- conc H₂SO₄ / K₂Cr₂O₇
- HNO₃ / H₂SO₄
- Conc HCl (ที่ร้อน)

การวิเคราะห์สารอินทรีย์ทั่วไปแล้วโดยเฉพาะกรณีเป็น trace



รูปที่ 8.12 Schematic diagram for an Auto Analyzer set up for total alkalinity. Addition of alkalinity to a methyl orange solution buffered at $pH\ 3.1$ causes a loss in Color in proportion to the alkalinity.

พลาสติก (Synthetic polymer) ภาชนะพลาสติกมักเป็นที่นิยมใช้เนื่องจากมีราคาถูก
เบา ขนส่งสะดวก และมีความเหนียวกับสาร โดยเฉพาะกับสารอินทรีย์ แต่มีข้อเสียคือกรณีที่
ตัวทำละลายที่เป็นสารอินทรีย์อาจจะถูกละลายได้

การวิเคราะห์สารอินทรีย์โดยทั่วไปจึงนิยมใช้พวกพลาสติกโดยเฉพาะพวกโพลีเอธิ
ลีน (PE) แต่ชนิดที่จะใช้ดีที่สุดคือ พวก Teflon แต่ไม่เป็นที่นิยมเนื่องจากมีราคาแพง

Cleaning solution ที่ใช้ล้างพวกพลาสติกได้แก่

- Conc H_2SO_4 / $K_2Cr_2O_7$
- Conc HCl

กรณีที่ตัวทำละลายเป็นน้ำการหาสารที่เป็น trace จะต้องทำให้สารละลายเป็นกรด
เพื่อป้องกันการเกิด ion exchange และป้องกันการตกตะกอนของ hydroxide ที่เกิดขึ้น

2. Dissolution

ถ้าสารตัวอย่างเป็นของแข็งต้องทำสารตัวอย่างให้เป็นสารละลายก่อนโดยใช้ตัวทำ
ละลายได้แก่ น้ำหรือตัวทำละลายอินทรีย์ กรณีที่ใช้น้ำเป็นตัวทำละลายอาจใส่กรดบางชนิด
เช่น HCl, HNO_3 เพื่อทำให้เกิดการละลายได้ดีมากยิ่งขึ้น โดยเฉพาะในการวิเคราะห์สารอิน
ทรีย์

กรณีสารที่ต้องวิเคราะห์เป็นสารละลายยากเช่น พวกสินแร่ อาจต้องใช้เทคนิคของ
การ fusion คือวิธีการให้ความร้อนจนหลอมโดยใช้ตะเกียงเบนเซ็นหรือเตาเผา

การวิเคราะห์สารตัวอย่างโดยเฉพาะชนิดที่เป็นแก๊สถ้ามีความพร้อมเกี่ยวกับเครื่องมือ
ก็ทำการวิเคราะห์ได้โดยตรง ไม่จำเป็นต้องใช้เทคนิคดังกล่าว

3. Separation

เป็นวิธีการแยกสารที่ต้องการวิเคราะห์ออกจากสารอื่น ซึ่งบางครั้งอาจจะมีสมบัติที่
ใกล้เคียงกัน ทำให้การวิเคราะห์ผิดพลาดได้ วิธีการ separation ได้แก่

1. Diffusion การทำให้สารแยกจากกันโดยอาศัยหลักการที่ว่าสารที่มีมวลโมเลกุลต่ำ
กว่าจะแพร่ไปได้เร็วกว่าสารที่มีโมเลกุลมากกว่า

ตารางที่ 8.7 Method 601-612 for the Analysis of Water Pollutants

<i>Method number</i>	<i>Class of compounds</i>	<i>Example</i>
601	Purgeable halocarbons	Carbon tetrachloride
602	Purgeable aromatics	Toluene
603	Acrolein and acrylonitrile	-
604	Phenols	Phenol and chlorophenols
605	Benzidines	Benzidine and 3,3'-dichlorobenzidine
606	Phthalate esters	Bis(2-ethylhexylphthalate)
607	Nitrosamines	N-nitroso-N-dimethylamine
608	Organochlorine pesticides and PCB's	Heptachlor, PCB 1016
609	Nitroaromatics and isophorone	Nitrobenzene
610	Polynuclear aromatic hydrocarbons	Benzo(a)pyrene
611	Haloethers	Bis(2-chloroethyl)ether
612	Chlorinated hydrocarbons	1,3-Dichlorobenzene

8.11 Water Analysis by Automatic Procedures

สารเคมีในน้ำที่สามารถวิเคราะห์ได้โดยอัตโนมัติในการรายงานผลคือ คลอไรด์, ฟลูออไรด์, ความกระด้าง, แอมโมเนีย, ความเป็นด่าง, Kjeldahl ไนโตรเจน, ไนไตรท์-ไนเตรต, NTA และ ซัลเฟต

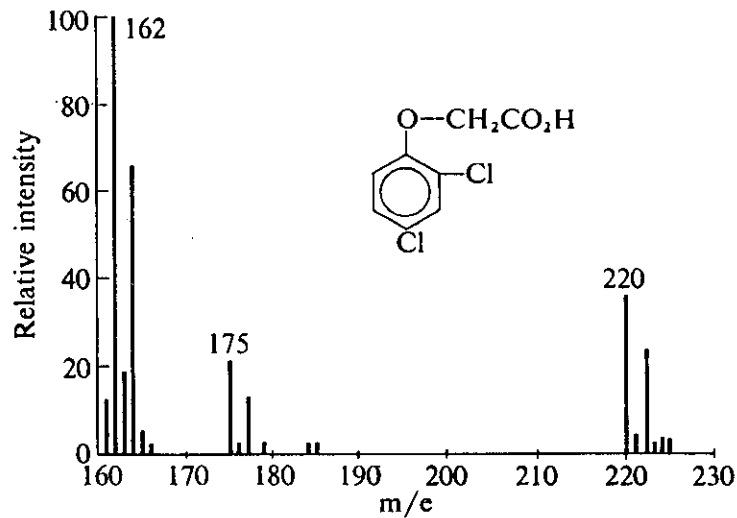
ตัวอย่างเครื่องมือชนิดนี้คือ Technicon Autoanalyzer ซึ่งจะทำงานเองโดยสารละลายจะถูกปั๊มเข้า และใช้เทคนิคของ colorimetric และ filter photometer ดังรูป 8.12

2. Condensation ทำให้สารเกิดการควบแน่นโดยใช้ coolant เช่น liquid O₂, CO₂
3. Stripping of dissolved volatiles from solution by bubbling a stream of N₂ โดยการพ่นแก๊สไนโตรเจนในสารละลายเพื่อไล่สารบางอย่างออกมา แล้วหาสารมาจับ
4. Volatilization คือวิธีการให้ความร้อน แล้วหาสารมาจับ Volatile
5. Solvent extraction คือวิธีการหาตัวทำละลายที่เหมาะสมมาสกัดสารที่ต้องการ ใช้มาในทางเคมีวิเคราะห์
6. Adsorption and desorption on the solid คือดูดซับแก๊สด้วย charcoal เมื่อนำ charcoal ไปให้ความร้อนก็จะให้แก๊สออกมา
7. ion exchange มีการแลกเปลี่ยนไอออนบนเรซิน
8. Precipitation เป็นวิธีการเติมสารเคมีลงในสารละลายเพื่อให้สารที่ต้องการตกตะกอน
9. Dissolution เป็นวิธีการทำให้ละลายด้วยตัวทำละลาย

4. Determination

การศึกษาคุณสมบัติทางฟิสิกส์เคมี มีวิธีการวัดพอสรุปได้ดังนี้

1. Classical method
 - Volumetric Method เช่น acid-base titration, precipitation titration
 - Gravimetric Method เช่น precipitation method, volatilization method
2. Instrumental Method
 - Electrical Method เช่น potentiometry, voltammetry, conductivity
 - Optical Method เช่น atomic absorption spectroscopy, polarimetry, infrared absorption spectroscopy
3. Other Method
 - Mass spectrometry
 - Chromatography
 - Kinetic method
 - Thermal method



รูปที่ 8.11 Partial mass spectrum of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D), a common water pollutant

EPA (The Environmental Protection Agency) ได้กำหนดวิธีมาตรฐานในการวิเคราะห์สารพิษในน้ำไว้กว่า 600 การทดลองตามชนิดของสารที่จะวิเคราะห์ บางวิธีจะใช้เทคนิคของการเพิ่มความเข้มข้นของสาร โดยอาศัยการสกัดสารที่ต้องการวิเคราะห์จากน้ำโดยใช้ตัวทำละลาย หรืออาจจะใช้ purge-and trap techniques

Purge and trap technique กระทำโดยการพ่นฟองแก๊สลงบนคอลัมน์ของน้ำ เพื่อให้สารอินทรีย์บางชนิดเกิดการไล่จากน้ำ จากนั้นจะให้สารอินทรีย์ผ่านคอลัมน์ซึ่งมีตัวดูดซับ เช่น Tenax, Silica gel และ Activated charcoal หลังจากนั้นก็ทำให้คอลัมน์ที่จับสารไว้ร้อนขึ้นจากอุณหภูมิห้องถึงอุณหภูมิ 180° ซ สารอินทรีย์ที่ระเหยได้ก็จะถูกพาเข้าไปยังระบบของโครมาโทกราฟต่อไป

ชนิดของตัวทำละลายที่ใช้ในการสกัดสารมักจะนิยมไดคลอโรมีเทน (เมทิลนคลอไรด์) ตัวอย่างสารมลพิษที่วิเคราะห์ตามวิธีที่กำหนดโดย EPA มีดังในตารางที่ 8.7

8.2 การวิเคราะห์โดยใช้เทคนิคพื้นฐาน

ใช้ในการหาปริมาณของแข็ง (Solids) ค่าทั่วไปเรียกว่า Total Solid ซึ่งประกอบด้วยของแข็ง 2 ประเภท คือ

1. Dissolved solid คือส่วนที่ละลายในน้ำได้ ได้แก่เกลืออนินทรีย์ เช่น NaCl และสารอินทรีย์

2. Undissolved solid เป็นของแข็งที่ไม่ละลายน้ำ ประกอบด้วย

ก. ของแข็งแขวนลอย (Suspended solid) ของแข็งที่แขวนลอยในน้ำ วิเคราะห์โดยใช้เทคนิคการชั่งน้ำหนักของตะกอนผ่านกระดาษกรอง โดยกรองน้ำตัวอย่างด้วยกระดาษกรองใยแก้ว ("Whatman" GF/C) จากนั้นนำกระดาษกรองไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 103-105°C ชั่งน้ำหนักสุดท้ายแล้วลบกับน้ำหนักกระดาษเริ่มต้นค่าที่ได้คือ TSS

ข. ของแข็งที่เป็นตะกอนหนัก (settleable solids) หมายถึงตะกอนขนาดใหญ่และจะรวมตัวเมื่อทิ้งไว้หนึ่ง ๆ 1 ชั่วโมง การทดลองจึงทำโดยใช้ภาชนะที่เรียกว่า Imhoff cone ขนาด 1 ลิตร เทน้ำตัวอย่างลงไปทิ้งไว้ 1 ชั่วโมง จากนั้นอ่านปริมาตรที่ได้มีหน่วยเป็นมิลลิกรัมต่อลิตร

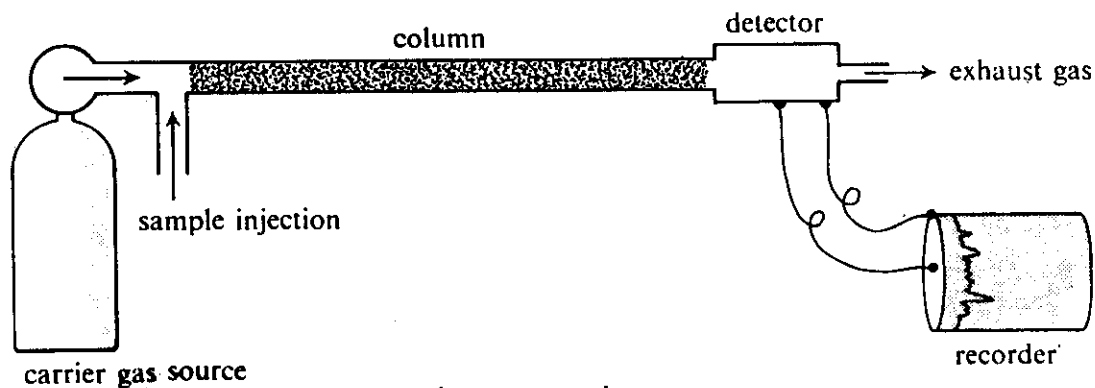
กรณีต้องการที่ละลายทั้งหมด (TDS, total dissolved solid) ทดลองโดยให้ตัวอย่างน้ำไหลผ่านกระดาษกรองใยแก้ว หลังจากได้กรองสารแขวนลอยออกหมดแล้ว นำเอาน้ำใส่ที่ผ่านการกรองนี้ไปทำให้แห้งบนเครื่องอังน้ำ แล้วจึงนำไปเข้าเตาอบที่อุณหภูมิ 103-105°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ปล่อยให้เย็นแล้วชั่งน้ำหนักที่เพิ่มขึ้น

สำหรับของแข็งทั้งหมด (TS, total solids) ทดลองโดยระเหยน้ำตัวอย่างจนหมดแล้วนำไปอบที่ 103-105°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วหาน้ำหนักที่เพิ่มขึ้น

8.3 Titration Methods

เป็นเทคนิคที่นิยมใช้วิเคราะห์สารมลพิษในน้ำหลายชนิด ได้แก่

Acidity การหาไฮโดรเจนไอออนที่มีในน้ำโดยการไทเทรตกับเบส คือ 0.02 N NaOH



รูปที่ 8.10 ส่วนประกอบที่สำคัญของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

ชนิดที่วิเคราะห์ ปกติแล้วถ้าเป็นสารประกอบที่มีไฮโดรเจนหรือฟอสฟอรัสจะใช้ ECD (electron capture detector) ได้ดี กรณีสารประกอบไฮโดรคาร์บอน FID (flame ionization detector) จะให้ผลการวิเคราะห์ที่ดีเนื่องจากจะครอบคลุมความเข้มข้นที่ต่ำได้ถึง $0.001 \mu\text{g}$ โดยอาศัยหลักการภายหลังจากที่สารออกจาก GC คอลัมน์แล้วจะเกิดการเผาไหม้ในเปลวไฟที่เกิดจากการเผาไหม้ของ ไฮโดรเจน และ ออกซิเจนทำให้เกิดการแตกตัวของสารอินทรีย์กลายเป็นไอออนเช่น C^+ ผลที่ได้จากการวิเคราะห์โดย FID จะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับจำนวนอะตอมของคาร์บอน (ถ้าในสารประกอบด้วยอะตอมของฮาโลเจน ไนโตรเจน หรือออกซิเจนก็จะทำให้ผลของการวัดลดลงได้) เนื่องจากความว่องไวของการวิเคราะห์จึงเป็นเหตุให้การวิเคราะห์สารประกอบไฮโดรคาร์บอนจะวัดได้โดยไม่ต้องอาศัยการทำให้สารเข้มข้นมากขึ้นก่อน ในบางกรณีนั้นพบว่าสารที่จะต้องอาศัยเทคนิคของแก๊สโครมาโทกราฟีนี้จำเป็นจะต้องทำให้เป็นสารอนุพันธ์ก่อน เพื่อจะให้เกิดเป็นสารที่มีความดันไอมากพอที่จะอยู่ตัวในสภาวะที่มีอุณหภูมิสูงได้ สำหรับกรณีการวิเคราะห์สารอินทรีย์ที่อยู่ในน้ำมันจะไม่ฉีดสาร ในเครื่อง โดยตรง แต่จะใช้วิธีการเพิ่มความเข้มข้นของสารสองเทคนิคควบคู่กันคือเทคนิคของการสกัดโดยตัวทำละลายเช่นเฮกเซนและตามด้วยการนำสารอินทรีย์ที่ระเหยได้โดยใช้แก๊สฮีเลียมหรือไนโตรเจน การวิเคราะห์สารอินทรีย์เฉพาะอาจจะใช้ mass spectrometer ซึ่งใช้ identify สารอินทรีย์ต่อเข้ากับ gas chromatography เพื่อตรวจวิเคราะห์ดังตัวอย่างรูปที่ 8.11

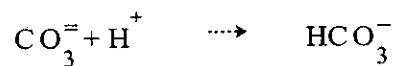
การไทเทรตเพื่อหาปริมาณ free acidity หรือ mineral acid ได้แก่พวกกรดแก่ เช่น HCl, H₂SO₄ จะให้ผลการไทเทรตที่จุดยุติโดยใช้ methyl orange เป็นอินดิเคเตอร์ (พีเอช 4.5)

ถ้าทำการไทเทรตด้วยฟีนอล์ฟทาลีน จุดยุติจะเป็นพีเอช 8.3 จะให้ผลของ acidity ทั้งหมด (ยกเว้นกรดที่อ่อนกว่า HCO₃⁻) ซึ่งจะมีไอออนของโลหะอยู่ ซึ่งจะต้องทำการออกซิไดส์ตัวอย่างด้วยไฮโครเจนเปอร์ออกไซด์ก่อนเพื่อให้เกิดเป็นรูปของเกลือที่แรงขึ้น

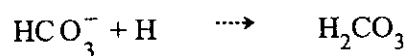
Alkalinity ถ้าได้ตัวอย่างมีพีเอชสูงมากกว่า 8.3 การไทเทรตจะเป็น 2 ระยะ คือ ระยะที่ 1 ใช้ฟีนอล์ฟทาลีนเป็นอินดิเคเตอร์ โดยไทเทรตจนฟีนอล์ฟทาลีนเปลี่ยนจากสีชมพู เป็นไม่มีสี ระยะที่สอง ใช้เมทริลลอเรนจ์เป็นอินดิเคเตอร์โดยไทเทรตจนเปลี่ยนจากสีส้ม เป็นแดง

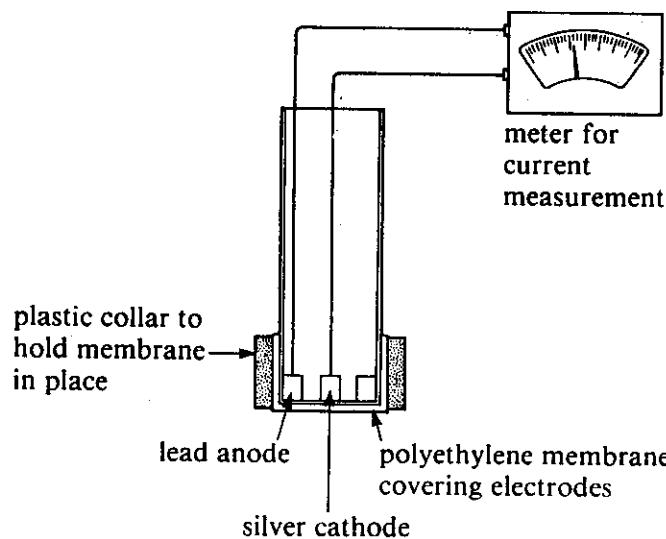
ถ้าตัวอย่างมีพีเอชสูงกว่า 8.3 จะทำการไทเทรตครั้งเดียวโดยใช้เมทริลลอเรนจ์เป็นอินดิเคเตอร์

จุดยุติของปฏิกิริยาในการไทเทรตที่พีเอช 8.3 โดยใช้ฟีนอล์ฟทาลีนเป็นอินดิเคเตอร์ จะเป็นค่าความเป็นด่างเนื่องจากไฮดรอกไซด์และครึ่งหนึ่งของคาร์บอเนตที่มีอยู่ในน้ำ เพราะไฮดรอกไซด์จะถูกสะเทินที่พีเอชลดถึง 10 และคาร์บอเนตจะเปลี่ยนไปคาร์บอเนตเมื่อพีเอชน้อยกว่า 8.3 เรียก phenolphthalein alkalinity ด้วยสมการ



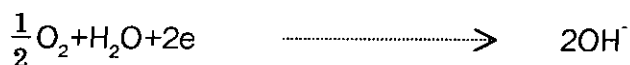
จุดยุติของการไทเทรตที่พีเอช 4.5 ในระยะที่สอง เป็นการไทเทรตโดยเมทริลลอเรนจ์เป็นอินดิเคเตอร์จะเป็นค่าความเป็นด่าง เนื่องจากครึ่งหนึ่งของคาร์บอเนต (ที่เหลือ) หรือเป็นการเปลี่ยนไปคาร์บอเนตเป็นกรดคาร์บอนิก ดังสมการ



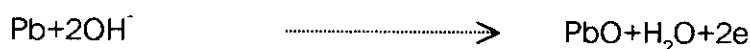


รูปที่ 8.9 Membrane-covered electrode for sensing dissolved oxygen

ซึ่งประกอบด้วยแคโทดที่เป็นเงิน และแอโนดเป็นตะกั่วและมีเมมเบรนชนิดที่ยอมให้ออกซิเจนผ่านเป็น polyethylene membrane ครึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่ขั้วเงินคือ



และครึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่ขั้วตะกั่ว



ปฏิกิริยานี้จะเกิดเมื่อมีกระดาศที่มี 4M KOH และวางอยู่ระหว่างเมมเบรนและปลายอิเล็กโทรด ปริมาณกระแสไฟฟ้าที่วัดได้จะเป็นสัดส่วนกับปริมาณออกซิเจนในน้ำ

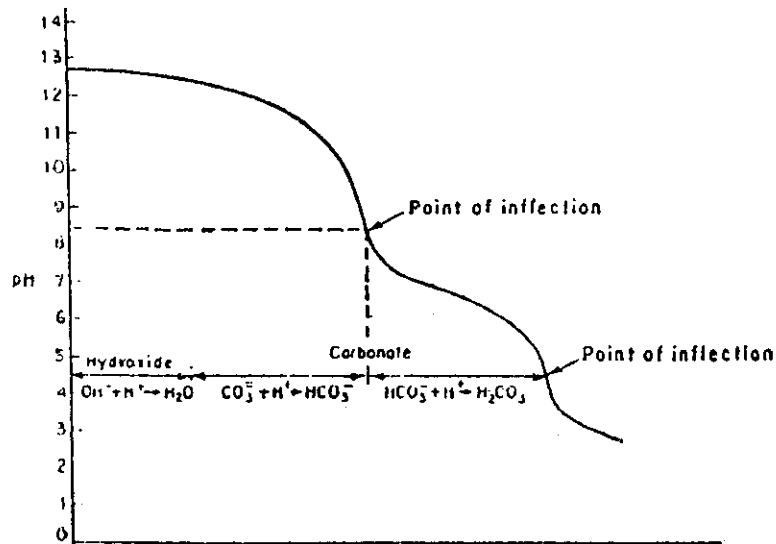
8.10 Gas Chromatography

สามารถใช้วิเคราะห์ทั้งในแง่คุณภาพและปริมาณสำหรับสารอินทรีย์โดยเฉพาะสารน้ำหนักโมเลกุลต่ำและคีโตรฟีล ส่วนประกอบของเครื่องดังแสดงในรูป 8.10

หลักการ โดยทำให้สารกลายเป็นไอแล้วเคลื่อนเข้ายังคอลัมน์ โดยอาศัยแก๊สนำได้แก่ อาร์กอน ฮีเลียม (carrier gas) ในคอลัมน์อาจจะบรรจุตัวดูดซับ (adsorbent) ที่เป็นของแข็งหรือตัวดูดซับที่เป็นของเหลวที่เคลือบบนของแข็ง ไอของสารจะมีการกระจายตัวในแก๊สและของแข็งหรือของเหลวในคอลัมน์ ระยะเวลาที่สารที่เป็นไอจะเคลื่อนออกจากคอลัมน์ได้ในเวลาที่แตกต่างกัน ส่วนของ detector ที่จะใช้ตรวจหาปริมาณนั้นจะต้องเลือกใช้ให้ตรงกับ

ปริมาตรของกรดทั้งสองระยะที่นำมารวมกันจะเป็นปริมาตรกรดที่ต้องการสำหรับไฮดรอกไซด์ คาร์บอเนตและไบคาร์บอเนตที่มีในน้ำเรียกค่าความเป็นด่างรวม (total alkalinity)

การไทเทรตตัวอย่างน้ำที่มีรูปต่าง ๆ ของด่างแสดงได้ดังรูป 8.1 และ 8.2



รูปที่ 8.1 เส้นโค้งของการไทเทรตสำหรับส่วนผสมไฮดรอกไซด์-คาร์บอเนต

2. ชนิดที่มีเมมเบรนเป็นของเหลว จะเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนขึ้นระหว่างสารละลายตอนปลายจะเป็นแก้วรูพรุน พวกนี้ใช้หาแคลเซียม ในเตรต โปตัสเซียมและความกระด้างของน้ำ (พวกแคตไอออนที่มีเวเลนซ์เป็น 2)

ชนิดของ ion-selective electrode ที่ใช้ได้ดีที่สุดคือ ฟลูออไรด์ แต่ข้อเสียของ ion-selective electrode คือ กระแสไฟฟ้าที่ให้ออกมาในรูปของความต่างศักย์ซึ่งจะเป็นสัดส่วนเท่ากับค่า log ของความเข้มข้น ฉะนั้นค่าความเข้มข้นจะผิดพลาดจากความจริง

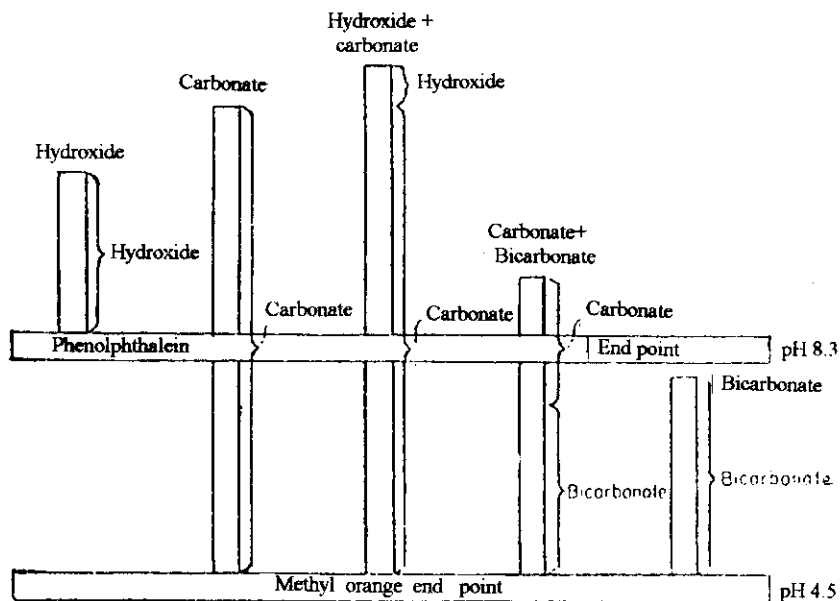
Voltametric techniques

เป็นการวัดผลของกระแสจากการให้ความต่างศักย์แก่อิเล็กโทรดขนาดเล็กประยุกต์ใช้เกี่ยวกับการวิเคราะห์น้ำได้ดี แบบอย่างของวิธีการวิเคราะห์ที่เก่าแก่ที่สุดคือ classical direct current polarography แบบใหม่กว่าคือ differential pulse polarography

หลักการโดยใช้อิเล็กโทรดชนิดที่เป็นหยดของปรอท หยดในสารละลายที่ต้องการวัดหาปริมาณโลหะซึ่งจะอยู่ในรูปของ M^+ หรือ M^{2+} เมื่อทำให้เกิดความต่างศักย์ไอออนโลหะ M^+ หรือ M^{2+} จะถูกรีดิวซ์ได้เป็นโลหะอะมัลกัม (amalgam) รอบ ๆ หยดปรอท และทำให้เกิดกระแสขึ้นจากค่าสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์และกระแสไฟฟ้าจะได้รูปของ polarogram ซึ่งนำมาหาค่า $E_{\frac{1}{2}}$ ซึ่งเป็นลักษณะชนิดของโลหะแต่ละชนิด ทำให้เรานำมาใช้ศึกษา Qualitative analysis ได้เช่น การวิเคราะห์ตะกั่ว แคเมียม และสังกะสี

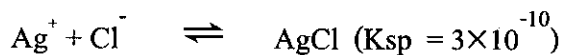
Voltametric techniques นี้ยังสามารถใช้ศึกษา chemical states (speciation) ของโลหะหนักเมื่ออยู่ในน้ำได้ ว่าอยู่ลักษณะเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนหรือเป็นธาตุดอิสระหรือเป็นไอออน เรียกวิธีนี้ว่า Anodic-stripping voltametry

Membrane-covered voltammetric electrodes นั้นพบว่าปัจจุบันนิยมใช้มากที่สุดในการวัดค่าการละลายของออกซิเจนในน้ำ ลักษณะอิเล็กโทรดดังในรูปที่ 8.9

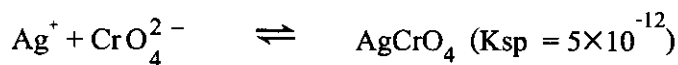


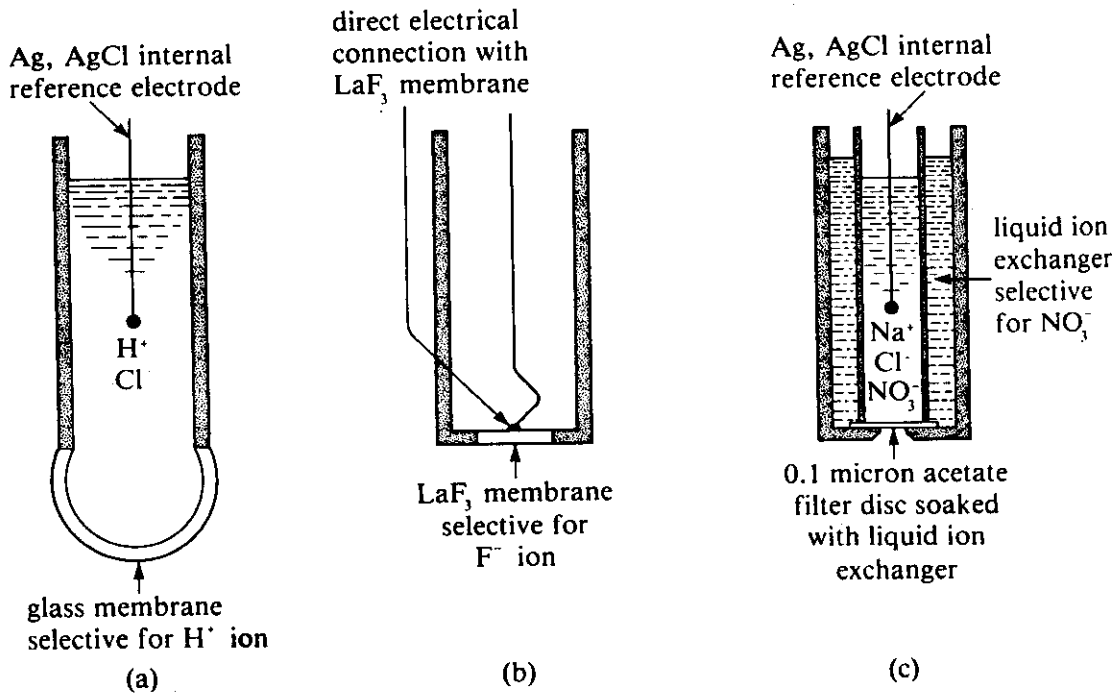
รูปที่ 8.2 แสดงการไทเทรตตัวอย่างที่มีความเป็นด่างในรูปต่างๆ

Chloride ion การวิเคราะห์หาคลอไรด์ไอออนโดย Mohr Method วิธีนี้จะใช้ AgNO_3 เป็นไทเทรนต์ และใช้ K_2CrO_4 เป็นอินดิเคเตอร์ ตามวิธีมาตรฐานจะกำหนดให้ใช้สารละลาย AgNO_3 เข้มข้น 0.0141 N ซึ่งแต่ละมิลลิลิตรของ AgNO_3 จะพอดี (equivalent) กับ 0.5 มิลลิกรัมของคลอไรด์ โดยสารละลาย AgNO_3 ที่ใช้จะต้องหาความเข้มข้นด้วยสารละลายมาตรฐานของ NaCl ที่เตรียมจากเกลือแกงบริสุทธิ์ ในการไทเทรตหาคลอไรด์ไอออนจะได้ตะกอนสีขาวของ AgCl ดังสมการ



จุดยุติของปฏิกิริยาจะใช้อินดิเคเตอร์คือ K_2CrO_4 ซึ่งจะให้ตะกอนสีแดงของ Ag_2CrO_4





รูปที่ 8.8 ion-selectrodes : (a) glass eletrode selective for hydrogen ion ; (b) lanthanum fluoride solid membrane eletrode selective for fluoride ion ; (c) liquid ion- exchanger electrode selective for nitrate ion

ส่วนที่ทำให้เกิดความต่างศักย์ขึ้นคือ glass membrane ซึ่งจะเลือกให้แคตไอออนบางชนิดเข้าแลกที่กับไฮโดรเจนไอออน สามารถเขียนเป็นความสัมพันธ์ตามสมการเนินสต์ดังนี้

$$E = EA + \frac{2.303RT}{F} \log (a_{H^+})$$

โดยที่ glass electros ถูกทำให้เกิดการแลกเปลี่ยนได้ของไอออนที่มีเวเลนซ์เป็น 1 โดยเฉพาะ Na⁺, NH₄⁺, และ Ag⁺ ได้ดีกว่าไฮโดรเจน

ion-selective electrode มี 2 ชนิด คือ

1. ชนิดมีเมมเบรนเป็นของแข็ง การแลกเปลี่ยนไอออนจะเกิดระหว่างสารละลายและเมมเบรน ขั้วไฟฟ้าพวกนี้ใช้วัดหาฟลูออไรด์ , คลอไรด์, โบรไมด์, ไอโอไดด์, โซเดียม, ไทโอไซยาเนต, คิวปริกไอออน, ตะกั่ว, เงิน และซัลไฟด์

นั่นคือคลอไรด์ไอออนทั้งหมดจะตกตะกอนเป็น AgCl หมดยกก่อนที่ Ag⁺ ที่เกินพอ จะตกตะกอน Ag₂CrO₄ สีแดงให้เห็น วิธีนี้จะต้องทำ blank แล้วนำมาเอาไปลบออกจากค่าที่ได้จากกรไทเทรตตัวอย่างเพื่อหาค่าปริมาณ AgNO₃ ที่ทำปฏิกิริยาจริง ๆ

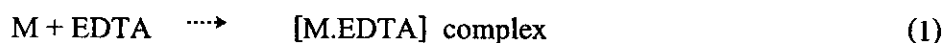
การใช้วิธีนี้เพื่อให้เกิดผลแน่นอน ต้องคำนึงถึง

1. ปริมาตรทุกครั้งของตัวอย่างที่ใช้ต้องเท่ากัน ซึ่งทั่วไปจะใช้ 100 มิลลิลิตร
2. พีเอชควรอยู่ระหว่าง 7-8
3. อินดิเคเตอร์ที่ใช้ควรเท่ากันแน่นอนทุกครั้ง

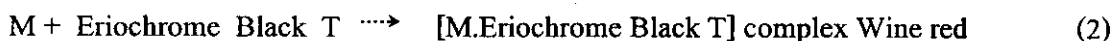
การคำนวณหา

$$\text{Cl}^- (\text{mg/l}) = \frac{(\text{ml AgNO}_3 - \text{Blank}) \times 0.05 \times 1000}{\text{ml sample}}$$

ไอออนในน้ำกระด้าง EDTA สามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนที่เสถียรกับ Ca²⁺, Mg²⁺ และแคทไอออนที่มีประจุสองอื่น ๆ ที่เป็นสาเหตุของความกระด้างของน้ำ ดังนี้



เมื่อใช้ Eriochrome Black T เป็นอินดิเคเตอร์จำนวนเล็กน้อยในน้ำกระด้างที่มีพีเอช 10 จะรวมกับ Ca²⁺ และ Mg²⁺ เป็นสารประกอบไอออนเชิงซ้อนสีม่วงแดงที่เสถียรน้อย ดังสมการ



เนื่องจากสารเชิงซ้อนในสมการที่ 1 จะเสถียรมากกว่าสมการที่ 2 ดังนั้น Eriochrome Black T จึงถูกปล่อยออกมาอิสระ กลายเป็นสารละลายสีน้ำเงินเมื่อถึงจุดยุติ

$$E = E_A + \frac{2.303RT}{zF} \log(a_2) \quad (1)$$

E คือค่าความต่างศักย์ที่วัดได้

E_A คือค่าคงที่ของระบบขั้วไฟฟ้า

R คือค่าคงที่ของแก๊ส

T คือ absolute temperature

z คือเลขประจุ

F คือปริมาณคงที่ของฟาราเดย์

a_2 คือค่า activity ของไอออนที่ทำการวัด

$$\text{ค่า } \frac{2.303RT}{zF} = 0.059 \text{ โวลต์ ที่ } 25^\circ \text{ ซ}$$

ฉะนั้นที่ 25° ซ สามารถเขียนความสัมพันธ์ของสมการ (1) ได้เป็น

$$E = E_A + \frac{0.059}{2} \log [Cd^{2+}] \quad \text{กรณีของแคดเมียมไอออน}$$

และ $E = E_A - 0.095 \log(F^-) \quad \text{กรณีของฟลูออไรด์ไอออน}$

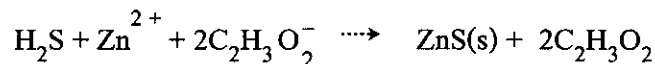
Ion-selective electrode ชนิดแรกๆ ที่มีการนำมาใช้วัด Activity ของไฮโดรเจนไอออนและฟิเอชคือ glass electrode ซึ่งมีส่วนประกอบพื้นฐานดังรูปที่ 8.8

นอกจากนี้วิธีการวิเคราะห์หา hardness ion ยังสามารถจะใช้เทคนิคของ atomic absorption analysis

Sulfide วิเคราะห์โดยเทคนิคไทเทรชัน หาซัลไฟด์ในน้ำเสียโดยเปลี่ยนจากเกลือที่ไม่ละลายของซัลไฟด์เป็นไฮโดรเจนซัลไฟด์โดยทำให้เป็นกรดด้วย H_2SO_4



เก็บแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่ได้ผ่านลงในสารละลายซิงค์อะซิเตทซึ่งจะเกิดปฏิกิริยาต่อดังนี้



ทำสารละลายที่ได้ให้เป็นกรดด้วย HCl และใส่สารละลายมาตรฐานไอโอดีนในโปตัสเซียมไอโอไดด์ ไอโอดีนจะถูกรีดิวซ์เป็นไอโอไดด์ได้โดยซัลไฟด์ ส่วนของไอโอดีนที่เหลือจะนำปไทเทรตกับสารละลายมาตรฐานโซเดียมไทโอซัลเฟต ($Na_2S_2O_3$)

Sulfite โดยการไทเทรตกับสารละลายไอโอไดด์-ไอโอเดต (เตรียมได้จากปฏิกิริยาของ KIO_3 มาตรฐานที่ทราบปริมาณกับ KI ที่มากเกินไปเกิดเป็น triiodide ion, I_3^-)

ซัลไฟท์จะถูกออกซิไดส์โดย I_3^- ในสภาวะที่เป็นกรด



ใช้น้ำแบ่งเป็นอินดิเคเตอร์โดยจะให้สีน้ำเงินของน้ำแบ่งกับไอโอดีน

8.8 Neutron Activation Analysis

ประกอบด้วยขั้นตอนพื้นฐาน 3 ขั้นตอน คือ

1. อารรังสีตัวอย่างด้วยนิวตรอนเกิดเป็นเรดิโอไอคลด์

2. หา activity ของเรดิโอไอคลด์ที่ได้

3. หาความสัมพันธ์ของค่า activity กับปริมาณของธาตุเริ่มต้นที่มีในตัวอย่าง โดยที่ค่า activity ของเรดิโอไอคลด์จะขึ้นกับจำนวนนิวตรอนของไอโซโทปเริ่มต้น (parent) และใช้ประโยชน์ในการวิเคราะห์ธาตุในน้ำได้ผลดีเท่ากับการใช้เทคนิคของ atomic absorption หรือ flame emission เช่น การวิเคราะห์หาคอลอไรนทิกทานเนียม อาร์เซนิก โบรมีน ไอโอดีน โมลิบดีนัม และทังสเตน เป็นต้น อัตราการสลายตัวของธาตุจะเป็นสัดส่วนกับนิวไคลด์ที่มีอยู่

$$-\frac{dN}{dt} = \frac{0.693N}{t \frac{1}{2}}$$

และความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการสลายให้เรดิโอไอคลด์ (P) กับจำนวนของสารที่ไม่เป็นเรดิโอไอคลด์ (Ni) เป็นดังสมการนี้คือ

$$P = f \sigma Ni$$

P = อัตราการให้เรดิโอไอคลด์

f = neutron flux (particle /cm²/sec)

σ = cross section ของไอโซโทปที่ถูก activated

วิธีนี้มีข้อดีคือ ความว่องไวในการวิเคราะห์ธาตุบางชนิดจะสูง โดยจะวิเคราะห์ธาตุได้ในปริมาณน้อยถึง 1×10^{-7} กรัม

8.9 Electrochemical Methods of Analysis

เทคนิคการวิเคราะห์น้ำโดยใช้การวิเคราะห์แบบ Electrochemical แบ่งได้เป็น 2 วิธีหลักคือ Potentiometry หรือ Voltammetry

Potentiometry เป็นวิธีที่อาศัยหลักการวัดความสัมพันธ์ระหว่างค่าความต่างศักย์ของขั้วไฟฟ้าที่ทำกรวัด กับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ซึ่งมีความสัมพันธ์กับค่า activity เป็นไปตามความสัมพันธ์ของ Nernst กรณีที่เป็น ion-selective electrode

วิธีวิเคราะห์หาปริมาณออกซิเจนที่ละลายในน้ำโดยวิธี Azide Modification of Iodometric

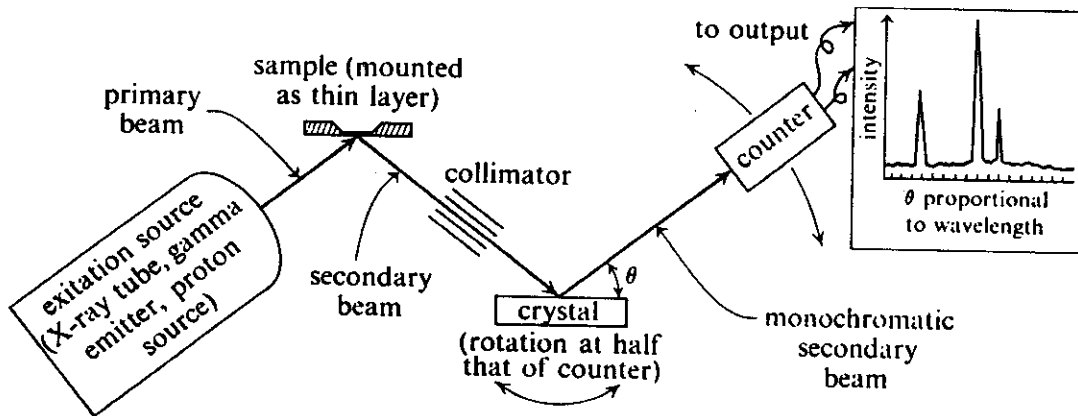
วิธีนี้เหมาะสำหรับการวิเคราะห์หาปริมาณสารละลายออกซิเจนในน้ำโสโครก น้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรม และน้ำทิ้งทั่วไป และใช้ได้กับน้ำที่มีไนโตรเจนสูงกว่า 50 µg/e แต่จะใช้ไม่ได้กับน้ำที่มี Fe^{2+} มากกว่า 1 ppm หรือ กรณีที่มีสารที่เป็นตัวเติมหรือลดออกซิเจนอยู่เพราะทำให้ค่า DO ที่ได้สูงหรือน้อยกว่าความเป็นจริง

วิธีวิเคราะห์

1. เติมแมงกานีสซัลเฟต 2 ml ในน้ำตัวอย่าง 250 – 300 ml
2. เติมสารละลายอัลคาไลด์ - ไอโอไดด์ - อาไซด์ 2 ml โดยให้ปลายหลอดจมอยู่ในตัวอย่างน้ำ
3. ปิดจุก ระวังอย่าให้ฟองอากาศติดในขวด เขย่าสารละลายไขขวดโดยให้ขวดคว่ำขึ้นลง 15 ครั้ง แล้วปล่อยให้ตกตะกอน
4. รอนน้ำได้ส่วนใสประมาณ 100 ml เติม conc H_2SO_4 2ml ให้ไหลลงคอขวด
5. ปิดจุกเขย่าจนตะกอนละลายหมด
6. ตวงสารละลายที่ได้ 203 ml ใส่ flask ขนาด 500 ml
7. ไทเทรตด้วยสารละลายโซเดียมไทโอซัลเฟต ($Na_2S_2O_3$) 0.025 N จนได้สีเหลืองอ่อน ๆ
8. เติมน้ำแข็ง 1-2 ml แล้วไทเทรตจนสีน้ำเงินหายไป

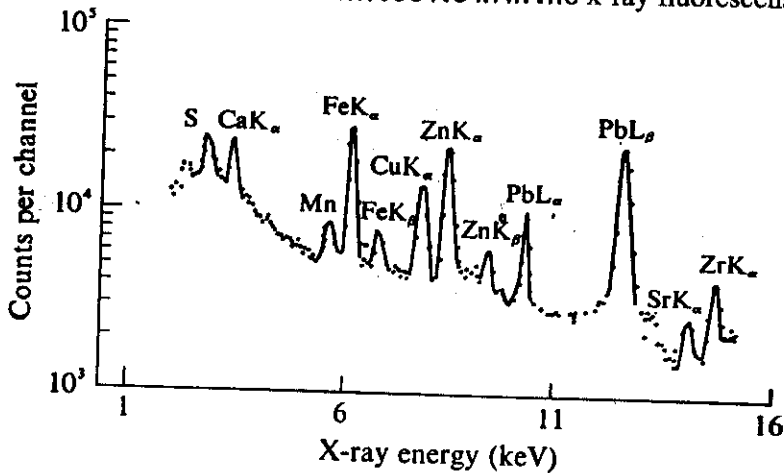
ปฏิกิริยาที่เกิดเมื่อเติม $MnSO_4$ และอัลคาไลด์ - ไอโอไดด์ - อาไซด์ ($NaOH + NaI + NaN_3$)





รูปที่ 8.6 Wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrophotometer

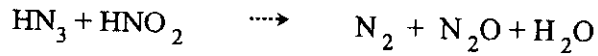
สำหรับลักษณะตัวอย่างที่จะใช้วิเคราะห์โดยเทคนิคนี้นั้นจะต้องทำเป็นแผ่นบางๆ เพื่อให้การวิเคราะห์เกิดผลดี (ตัวอย่างอากาศจะใช้แผ่นกรองอากาศซึ่งจับสารที่ต้องการวิเคราะห์ไว้) ตัวอย่างผลการวิเคราะห์ตัวอย่างอากาศโดย x-ray fluorescence ดังรูปที่ 8.7



รูปที่ 8.7 Energy-dispersive X-ray fluorescence spectrum from an atmospheric particle sample

วิธีนี้จะมีข้อดีในการวิเคราะห์ธาตุหลายชนิดที่อยู่รวมกันคือ ความว่องไวและขีดจำกัดของการวัดจะไม่แตกต่างกันมาก เมื่อเทียบกับวิธีวิเคราะห์แบบ neutron activation และ atomic absorption

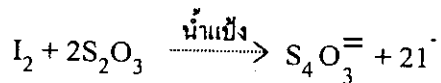
ถ้ามี O_2 จะเกิดปฏิกิริยา



ปฏิกิริยาเมื่อเติม conc H_2SO_4



ปฏิกิริยาเมื่อไทเทรตด้วย $Na_2S_2O_3$ 0.025 N



วิธีการวัดค่า DO ที่นิยมใช้กันมากในสนาม (field) หรือ การตรวจหาค่า DO ใน activated sludge คือ membrane covered electrode system ซึ่งเป็นวิธีที่ลดปัญหาสิ่งรบกวน การหา DO เช่น ตัวลวดหรือเพิ่มออกซิเจนภายใต้สภาวะที่คงที่ membrane electrode มี 2 ชนิด คือ polarographic และ galvanic จะประกอบด้วย electrode 2 อัน ซึ่งทำด้วยโลหะ ภายในจะบรรจุ electrolyte ซึ่งแยกออกจากตัวอย่างน้ำด้วย membrane ข้อแตกต่างของ 2 ระบบคือ แบบแรกปฏิกิริยาที่อิเล็กโทรดเกิดขึ้นเอง แบบหลังจะต้องอาศัย voltage จากภายนอกเข้าไป polarize indicator electrode ซึ่งปกติมักใช้ polyethylene และ teflon membrane ที่ยอมให้ O_2 ผ่านและทนทานไม่แตกง่าย หลักการคือ กระแสที่แพร่ผ่าน membrane electrode จะเป็น ปฏิภาคโดยตรงกับความเข้มข้นของออกซิเจนที่ละลายในน้ำตัวอย่าง เปลี่ยนค่ากระแสเป็น ความเข้มข้น (mg/e) โดยทำ callibration

8.6 Atomic Emission Techniques

เทคนิคนี้สามารถใช้วิเคราะห์โลหะในตัวอย่างน้ำ อากาศ และสิ่งมีชีวิต หลักการคือศึกษาเส้นสเปกตรัมที่ถูกปล่อยออกมาเมื่อสารตัวอย่างถูกทำให้ร้อนในเปลวไฟหรือด้วยกระแสไฟฟ้าระหว่างขั้วไฟฟ้าซึ่งเป็นวิธีที่เรียกว่า emission spectroscopy ความเข้มข้นและความยาวคลื่นของเส้นสเปกตรัมในช่วงความยาวคลื่นของอุตราไวโอเลตและแถบที่มองเห็นได้ด้วยตาเปล่าจะถูกถ่ายภาพไว้ในฟิล์ม ภายหลังจากที่ทำการเป็นแสงเอกซเรย์แล้ว ซึ่งจะนำไปเปรียบเทียบกับเส้นของเหล็กที่ใช้เป็นมาตรฐาน การวิเคราะห์โดยวิธีนี้จะศึกษาจากความยาวคลื่น และปริมาณวิเคราะห์จากความเข้มของเส้นสเปกตรัมของธาตุที่สนใจ สำหรับธาตุที่สามารถใช้เทคนิคนี้วิเคราะห์ได้แก่เบอริลเลียม, ตะกั่ว, เหล็ก, แคลเซียม, นิกเกิล, แวนาเดียม, แมงกานีส, โครเมียม, ทองแดง, สังกะสี, แบเรียมและดีบุก

8.7 X-ray fluorescence

เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์ธาตุหลายๆชนิดที่อยู่ด้วยกัน และมีประโยชน์มากในการวิเคราะห์ตัวอย่างในอากาศ และยังใช้วิเคราะห์ตัวอย่างในน้ำและในดินได้อีกด้วยหลักการรังสีเอกซ์ที่ถูกปล่อยออกมา ซึ่งเกิดเมื่ออิเล็กตรอนเคลื่อนที่กลับเข้าไปในที่ว่างชั้นในซึ่งเกิดจากการยิงด้วยแหล่งกำเนิดแสงที่เป็นรังสีเอกซ์ หรือรังสีแกมมาหรือโปรตอน ลักษณะของรังสีเอกซ์ที่ให้ออกมาจะมีลักษณะเฉพาะสำหรับแต่ละธาตุ ฉะนั้นความยาวคลื่นของรังสีจึงสามารถใช้ในคุณภาพวิเคราะห์ได้ และความเข้มของแสงที่เกิดจากธาตุก็สามารถใช้เป็นปริมาณวิเคราะห์ได้

ส่วนประกอบของเครื่องมือดังรูปที่ 8.6

การวิเคราะห์ BOD แบ่งได้ 2 วิธีคือ

1. Direct method

เป็นวิธีที่ใช้วิเคราะห์น้ำตัวอย่างที่มี BOD_5 ไม่เกิน 7 มิลลิกรัมต่อลิตร โดยใช้ตัวอย่างนำมาหาค่า BOD โดยตรงเลย ขั้นตอนการวิเคราะห์ มีดังนี้

1. ปรับอุณหภูมิของน้ำประมาณ 20° ซ.
2. เติมออกซิเจนในน้ำโดยการพ่นอากาศ
3. เติมน้ำที่พ่นอากาศแล้วใส่ขวด BOD ให้เต็ม
4. นำขวด BOD ขวดที่ 1 มาหาค่า DO ของจุดเริ่มต้น ส่วนขวดที่สองนำไป incubate ที่มี 20° ซ. เป็นเวลา 5 วัน แล้ววัดค่า DO ของวันที่ 5
5. คำนวณค่า $BOD_5 = DO_0 - DO_5$

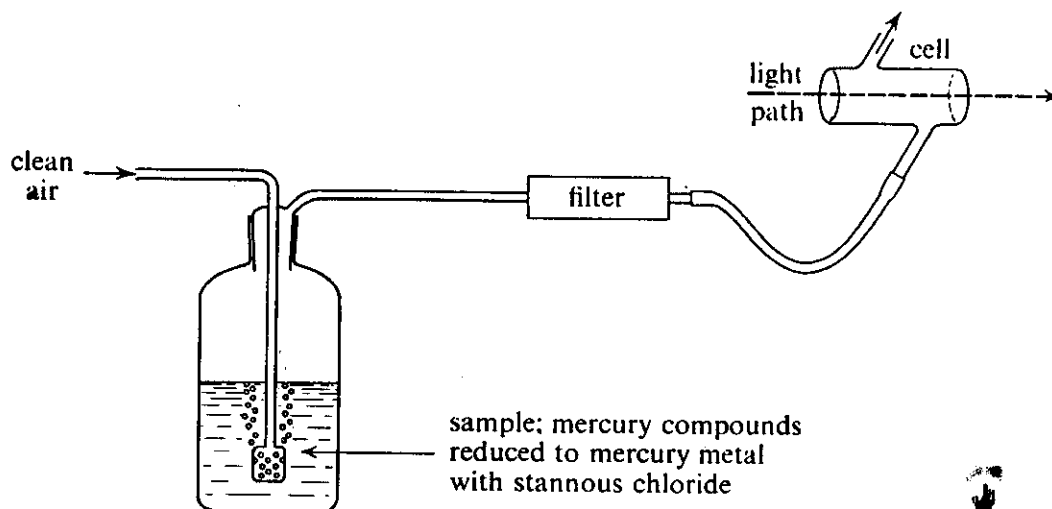
2. Dilution method

จากที่ค่า BOD เป็นค่าที่ใช้วัดปริมาณออกซิเจนที่ถูกใช้หมดไปในเวลา 5 วัน โดยอาศัยกระบวนการทางชีวภาพของจุลินทรีย์ ณ ที่อุณหภูมิ 20° ซ. แต่เนื่องจากออกซิเจนละลายน้ำได้สูงสุดเพียง 9 มิลลิกรัมต่อลิตร กรณีที่น้ำเสียที่ต้องการวิเคราะห์มีความสกปรกมากก็จะต้องใช้วิธีการเจือจางน้ำเสียเพื่อให้อยู่ในระดับที่สมดุลกับออกซิเจนที่มีอยู่ก่อน โดยเปอร์เซ็นต์การเจือจางน้ำเสียที่ใช้จะขึ้นกับค่า BOD โดยประมาณของน้ำนั้นตามตารางที่ 8.2 โดยต้องคำนวณหาค่า BOD โดยประมาณจากความสัมพันธ์ระหว่างค่า BOD/COD ดังแสดงในตัวอย่างตารางที่ 8.3 ซึ่งเริ่มต้นจะต้องมีการทดลองหาค่า COD ของน้ำเสียที่ต้องการวิเคราะห์ให้ได้ก่อน แล้วนำค่าที่ได้ไปคำนวณหาค่า BOD โดยประมาณของน้ำตามชนิดประเภทของโรงงานในตารางที่ 8.3 ค่า BOD โดยประมาณที่ได้จะใช้เป็นตัวชี้เปอร์เซ็นต์การเจือจางที่จะใช้ทดลองจากตารางที่ 8.2

Pb	0.0002	0.001	0.001
Be	0.00002	0.002	0.00002
Mn	0.00002	0.002	0.00003
Fe	0.0001	0.005	0.0004
Sn	0.025	0.02	0.025
B	-----	0.7	0.04
Cu	0.00002	0.002	0.0004
Cr	0.0001	0.003	0.0002

กรณีเป็นตัวอย่างที่เป็นสิ่งมีชีวิตถึงแม้ว่าเทคนิคของ flameless atomic absorption จะใช้ได้ก็ตาม แต่ก็ยังพบว่าจะมีควันเป็นตัวขัดขวางการวิเคราะห์ จึงควรจะใช้เทคนิคที่เรียกว่า Zeeman-effect atomic absorption (ZAA) โดยเฉพาะการหาปรอทในปลา ซึ่งอาจจะใช้แหล่งกำเนิดแสงหรือสนามแม่เหล็กแรงสูง

การวิเคราะห์หาปริมาณปรอทในอากาศโดยเทคนิคของ flameless atomic absorption สามารถทำได้โดยเก็บตัวอย่างอากาศโดยใช้ตัวรีดิวซ์ stannous chloride เพื่อรีดิวซ์ให้อยู่ในรูปของธาตุ แล้วทำการวัดการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 253.7 nm ดังรูปที่ 8.5



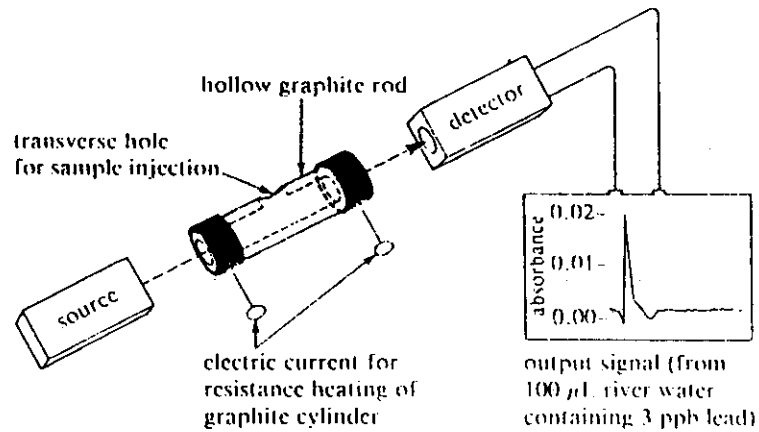
รูปที่ 8.5 Flameless atomic absorption analyzer for mercury

ตารางที่ 8.2 เปอร์เซนต์ของการเจือจางของน้ำที่ค่า BOD ต่างๆ

% การเจือจาง	ช่วงของค่า BOD (มก./ลิตร)
0.01	20,000-70,000
0.02	10,000-35,000
0.05	4,000-14,000
0.1	2,000-7,000
0.2	1,000-3,500
0.5	400-1,400
1.0	200-700
5.0	40-140
10.0	20-70
20.0	10-35
50.0	4-14
100.0	0-7

ตารางที่ 8.3 ค่า % BOD / COD ของโรงงานต่างๆ

ชนิดของโรงงาน	ค่าเปอร์เซนต์ BOD/COD
โรงงานฆ่าสัตว์	45-85
โรงงานสุรา	40-90
โรงงานกระดาษ	10-50
โรงงานน้ำอัดลม	30-90
โรงงานทอผ้าและย้อมผ้า	20-50



รูปที่ 8.4 การวิเคราะห์โดยอะตอมิกแอบซอร์ปชันแบบกราฟไฟท์เฟอร์เนส

ข้อดีของการใช้เทคนิคของ graphite furnace atomizer คือสามารถวิเคราะห์โลหะได้หลายชนิดแม้จะมีปริมาณสารตัวอย่างน้อยก็ตามขีดจำกัดของการตรวจหา (detection limit) โดยวิธีนี้จะให้ผลที่ได้ออกมาถึงขั้นเท่าของการทดลองแบบ flame atomic absorption ดังตัวอย่างผลการวิเคราะห์สารในสิ่งแวดล้อมดังตารางที่ 8.6

ตารางที่ 8.6 Comparison of Detection Limits among Conventional Flame Atomic Absorption, Graphite Furnace Atomic Absorption , and Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy

Element	Detection limit, mg/L		
	Atomic		Plasma emission
	Graphite furnace	Conventional flame	
As	0.003	0.1	0.006
Sb	0.001	0.1	0.004
Hg	0.002	0.5	0.03
Cd	0.000003	0.001	0.0001

สำหรับเปอร์เซ็นต์การเจือจางนี้อาจได้จากการพิจารณาประเภทของน้ำเสียว่ามาจาก
ที่ใด ดังในตัวอย่างในตารางที่ 8.4

ตารางที่ 8.4 เปอร์เซ็นต์การเจือจางของน้ำเสียที่แบ่งตามประเภทของน้ำ

เปอร์เซ็นต์การเจือจาง	ประเภทของตัวอย่าง
0.0-1.0	อุตสาหกรรมหนัก
1-5	มีวัตถุประสงค์ที่ตกตะกอน
5-25	น้ำทิ้งที่บำบัดโดยกระบวนการชีวภาพ
25-100	น้ำเสียจากในแม่น้ำ

การป้องกันไม่ให้เกิดการทดลองผิดพลาด เมื่อเลือกช่วงของเปอร์เซ็นต์การเจือจาง
ได้แล้วควรที่จะเลือกช่วงเปอร์เซ็นต์เจือจางที่สูงกว่าและต่ำกว่าในการทดลองพร้อมกันด้วย
เพื่อให้ครอบคลุมผลการทดลองที่จะวัดค่า BOD ของน้ำเสียได้ถูกต้องและไม่เสียเวลา
ทดลองใหม่อีก

หลังจากเจือจางตัวอย่างแล้ว น้ำจะต้องมีสมบัติดังนี้คือ

1. มีธาตุที่เป็นอาหารเสริมให้จุลินทรีย์เติบโตได้ ซึ่งได้แก่ ไนโตรเจน ,
ฟอสฟอรัส, แคลเซียม, แมกนีเซียม และเหล็ก
2. มีค่าพีเอชที่เป็นกลางและมีความต้านทานต่อการเปลี่ยนค่าพีเอช จึงต้องมีการ
เติมสารที่เป็นบัฟเฟอร์ด้วย
3. ต้องไม่มีสารพิษที่จะไปลดปริมาณของจุลินทรีย์ในน้ำ เช่น คลอรีน
4. น้ำทิ้งมีจุลินทรีย์เพียงพอที่จะย่อยสลายสารอินทรีย์ ซึ่งทั่วไปแล้วจะมีการเติม
หัวเชื้อ (seed) ลงไปในน้ำอัตราส่วน 2 มิลลิลิตรต่อน้ำ 1 ลิตร ด้วย
5. ค่า 5_{20} BOD ที่เชื้อถือได้จะต้องมีค่ามากกว่า 2 มิลลิกรัมต่อลิตร
6. น้ำทิ้งจะต้องไม่มีแบคทีเรียประเภทไนตริไฟอิงมากเกินไปเนื่องจากจะไปทำให้
แอมโมเนียเปลี่ยนเป็นไนเตรดหมด อันทำให้ค่า BOD ผิดพลาดไป จึงต้องมี
การเติมสารยับยั้งแบคทีเรียชนิดนี้ ได้แก่ methylene blue

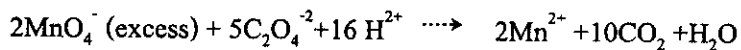
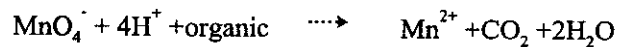
แหล่งที่ให้คลื่นแสงแบบเอกภรณ์ (monochromatic light) ซึ่งให้คลื่นแสงแบบเส้น และมีความยาวคลื่นเท่าความยาวคลื่นของสารที่ใช้วิเคราะห์เรียกแหล่งกำเนิดแสงนี้ว่า hollow cathod lamp ซึ่งประกอบด้วยหลอดแก้วที่บรรจุแก๊สเฉื่อยได้แก่อาร์กอน และมีแคโทดและแอโนดที่มีความต่างศักย์ต่างกัน เมื่อเครื่องทำงานจะทำให้เกิดแก๊สไอออนของแก๊สเฉื่อย (Ar^+) ที่จะไปทำให้อะตอมโลหะบนแคโทด (แคโทดฉาบด้วยโลหะชนิดเดียวกับที่เราจะวิเคราะห์) กลายเป็นไอซึ่งไม่เสถียร และจะกลับเข้าสู่สถานะเสถียรใหม่ โดยการปล่อยคลื่นแสงที่มีความยาวคลื่นในช่วงที่แคบมากๆ ของโลหะชนิดนั้นออกมา

เมื่อทำให้สารตัวอย่างกลายเป็นอะตอมโดยใช้ความร้อนเพื่อให้เกิด atomization แบบที่เป็น flame (เช่น air/acetylene) หรือ nonflame (เช่น graphite furnace) กลายเป็นอะตอมที่มีสถานะเป็นแก๊สหรือไอ ในสถานะพื้น (ground state) ก็จะสามารถดูดกลืนคลื่นแสงที่ถูกปล่อยจาก hollow cathode lamp ได้ในช่วงความยาวคลื่นเดียวกันได้ ซึ่งการดูดกลืนนี้จะแปรผันตามความเข้มข้นของธาตุที่มีในตัวอย่าง ดังความสัมพันธ์ของ Beer's law การวิเคราะห์แบบ nonflame จะให้ผลการวิเคราะห์ธาตุที่มีปริมาณน้อยๆ ได้ดีกว่า กรณีที่เป็น flame

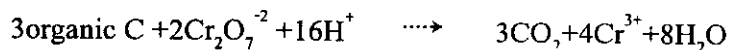
ฉะนั้นกรณีที่โลหะหนักต้องการวิเคราะห์มีปริมาณน้อย เช่น ในเลือดพบว่าสามารถจะทำการวิเคราะห์โดยเทคนิคของ Flameless atomic absorption spectroscopy โดย graphite furnace ซึ่งประกอบด้วย hollow graphite cylinder ซึ่งมีช่วงสำหรับบรรจุสารด้านบน (สารบรรจุได้ถึง 100 μL) กระแสไฟฟ้าจะผ่านหลอดทำให้ร้อนตัวอย่างร้อนและแห้งอย่างรวดเร็ว โลหะในตัวอย่างจะกลายเป็นไอในหลอด และผลของการดูดกลืนคลื่นแสงของอะตอมโลหะจะถูกบันทึกในลักษณะสัญญาณดังรูป 8.4

การหาค่า COD ด้วยออกซิไดส์ที่ใช้ในการวิเคราะห์หาค่า COD ได้แก่ โปตัสเซียมเปอร์แมงกานेट โปตัสเซียมไดโครเมต โปตัสเซียมไอโอเดต และเซริกซัลเฟต

1. กรณีใช้โปตัสเซียมเปอร์แมงกานेट ค่าที่ได้เรียก oxygen consumed หรือ permanganate value วิธีนี้ไม่นิยมเนื่องจากโปตัสเซียมเปอร์แมงกานेटจะแปรผันตามชนิดของสารประกอบและเป็นตัวออกซิไดส์ที่สลายตัวได้ง่าย หลักการโดยออกซิไดส์สารอินทรีย์ในน้ำด้วยโปตัสเซียมเปอร์แมงกานेटที่ทราบความเข้มข้นในสถานะที่กรดอุณหภูมิต่ำ 100 ° ซ. จากนั้นไทเทรตหาโปตัสเซียมเปอร์แมงกานेटที่เหลือด้วยสารละลายโซเดียมออกซาลเลต ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือ



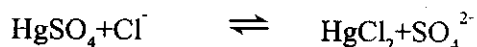
2. กรณีใช้โปตัสเซียมไดโครเมต วิธีนี้นิยมใช้เนื่องจากให้ผลที่น่าเชื่อถือและแน่นอน เพราะโปตัสเซียมไดโครเมตจะออกซิไดส์สารอินทรีย์ได้มากชนิดจนเกือบจะสมบูรณ์ เกิดเป็นคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ ทั้งการวัดปริมาณไดโครเมตที่มากเกินไปจะทำให้ง่าย และได้ผลแน่นอน หลักการวิธีนี้คือ โปตัสเซียมไดโครเมตจะออกซิไดส์สารอินทรีย์คาร์บอนในสถานะที่เป็นกรดอย่างแรงที่อุณหภูมิสูงโดยการรีฟลักซ์เป็นเวลา เพื่อป้องกันการสูญหายไปของสารซึ่งมีอยู่เดิม หรือเกิดในระหว่างการทำปฏิกิริยา สมการที่เกิดขึ้นคือ



ในขั้นตอนออกซิเดชันต้องเติมสารเคมีต่อไปนี้คือ

- 1.1 Ag_2SO_4 เติมเพื่อเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของอะลิฟาติกไฮโดรคาร์บอน
- 1.2 Sulfamic acid เติมเพื่อป้องกันไม่ให้ไนเตรทถูกออกซิไดส์พร้อมไปด้วย
- 1.3 HgSO_4 เติมเพื่อทำปฏิกิริยากับไอออนคลอไรด์ ซึ่งสามารถถูกออกซิไดส์

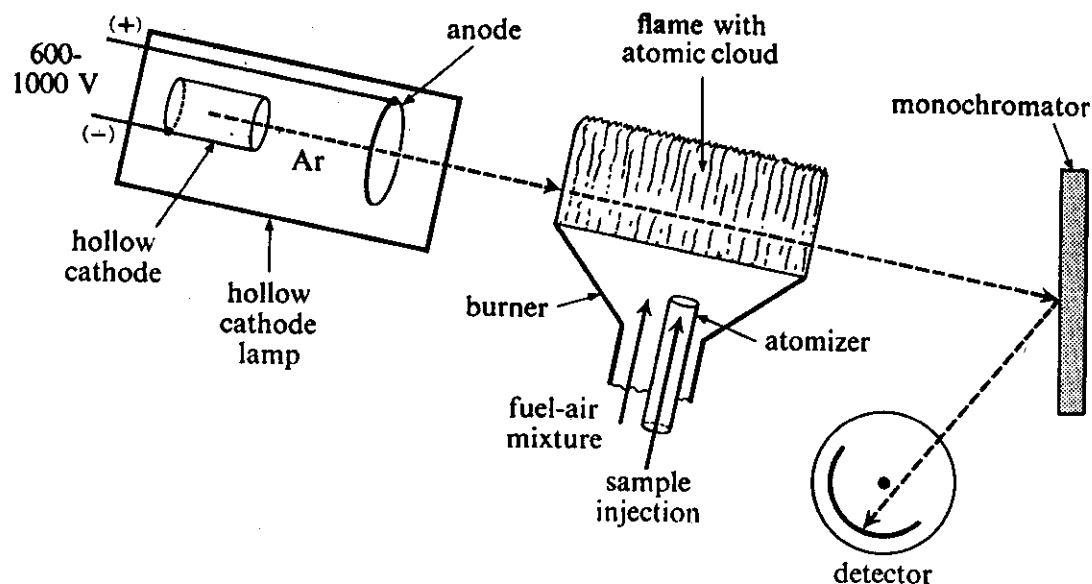
ด้วย $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ทำให้ค่า COD มากกว่าที่เป็นจริง



Detergents โดยเฉพาะ anionic surfactants จะทำให้เกิดเป็น methylene blue active substances (MBAS) จากปฏิกิริยาระหว่าง Methylene blue กับ anionic surfactants ซึ่งเป็นทั้งชนิด alkyl benzene sulfonate (ABS) linear alkyl sulfonate (LAS) และ alkyl sulfates เกิดขึ้นที่ เกิดจะสกัดด้วยคลอโรฟอร์มและจะสามารถดูดกลืนแสงที่ 652 nm ABS ซึ่งพบว่า จะวิเคราะห์ได้ดีโดยวิธีนี้ถ้ามีความเข้มข้นระหว่าง 0.025-100 mg / L

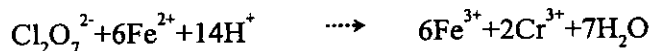
8.5 Atomic Absorption Analysis

เทคนิคที่สำคัญของการวิเคราะห์ตัวอย่างสารในสิ่งแวดล้อมคือ Atomic Absorption Analysis เนื่องจากเป็นเครื่องมือที่มีใช้อย่างแพร่หลายโดยเฉพาะในประเทศไทย และสามารถใช้ในการวิเคราะห์โลหะต่างๆ ได้ทั้งในแง่ semi-qualitative และ quantitative analysis โดยอาศัยหลักการวัดคลื่นแสงที่ถูกดูดกลืนโดยอะตอมอิสระในสถานะที่เป็นแก๊สและอยู่ที่สภาวะพื้น ส่วนประกอบพื้นฐานของเครื่องมือดังในรูป 8.3



รูปที่ 8.3 ส่วนประกอบพื้นฐานของ Atomic Absorption Spectrophotometer

ไทเทรตหาปริมาณ $K_2Cr_2O_7$ ที่เหลือหลังจากปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วยสารมาตรฐานเฟอร์รัส-แอมโมเนียมซัลเฟต โดยใช้ Ferrouin เป็นอินดิเคเตอร์ สมการที่เกิด



ที่จุดยุติจะเปลี่ยนสีออกจากน้ำเงินเขียวเป็นสีน้ำตาลแดง

8.4 Absorption spectrophotometry

Absorption spectrophotometry คือเทคนิคของการวัดแสงที่ถูกดูดกลืน โดยสารในรูปโมเลกุลในสารละลาย โดยถ้าช่วงแสงที่ถูกดูดกลืนเป็น visible light จะเรียกว่า Colorimetry เป็นวิธีที่สำคัญในการวิเคราะห์สารมลพิษในน้ำและอากาศ หลักการพื้นฐานโดยวัดการดูดกลืนแสงที่เป็นแสงเอกรงค์ (monochromatic light) ของสารละลายเทียบกับ blank ซึ่งค่า absorbance (A) จะมีความสัมพันธ์กับค่า transmittance ดังนี้

$$A = \log \frac{100}{\%T}$$

และจาก Beer ' s law จะให้ความสัมพันธ์ A และ C ดังนี้

$$A = abc$$

a = absorptivity คือ ความยาวคลื่นซึ่งขึ้นกับลักษณะของสารที่ดูดกลืนแสง (liter x mole⁻¹ x cm⁻¹)

b = ระยะทางที่แสงเคลื่อนที่ผ่านสารละลายที่ดูดกลืนแสง (cm)

c = ความเข้มข้นของสารที่ดูดกลืนแสง (mole/litre)

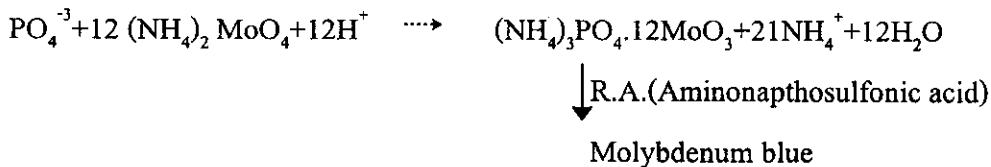
ความสัมพันธ์ระหว่าง A กับ C จะเป็นแบบเส้นตรง ฉะนั้นในการวิเคราะห์โดยการดูดกลืนแสงของสารนั้น จะสามารถหาความเข้มข้นของสารนั้นได้โดยใช้ Calibration curve ของสารมาตรฐานที่ทราบความเข้มข้น

สำหรับการวิเคราะห์สารมลพิษในสิ่งแวดล้อมโดยอาศัยเทคนิคนี้นั้นพบว่ามีการเพียงเล็กน้อย (เช่น MnO_4^-) ที่สามารถดูดกลืน visible light ได้ชัดเจนพอที่จะวิเคราะห์ได้โดย

สารอินทรีย์แอมโมเนีย ทำปฏิกิริยากับกรด H_2SO_4 เข้มข้นที่อุณหภูมิสูงโดยมี K_2SO_4 และ $HgSO_4$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จะได้เกลือแอมโมเนียม แล้วทดลองต่อเหมือนการหาแอมโมเนีย

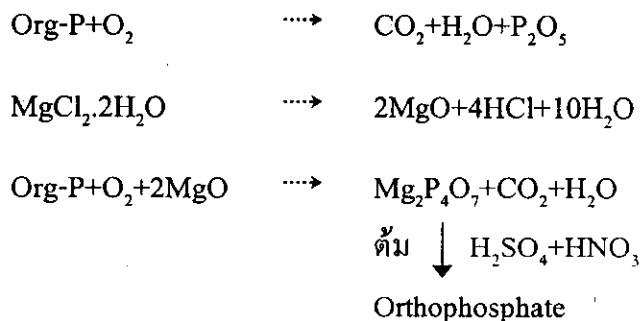
Phenol phenol และสารประกอบ phenolic จะถูกแยกจากน้ำเสียโดยวิธีการกลั่น และทำให้เกิดสีที่พีเอช 4 กับ 4-aminoantipyrine ใน potassium ferricyanide เกิดเป็น antipyrinedye ซึ่งจะสกัดให้อยู่ในคลอโรฟอร์มซึ่งจะดูดกลืนแสงที่ 460 nm detection limit ของ phenol ประมาณ 1 ug/l

Orthophosphate ion (PO_4^{3-}) โดยให้ทำปฏิกิริยากับ molybdate ion ให้เป็น phosphomolybdate ซึ่งจะถูกรีดิวซ์ให้เป็น molybdenum blue ด้วยตัวรีดิวซ์ ดังสมการ



ฟอสเฟตรูปอื่นๆ ได้แก่ Metaphosphate, Pyrophosphate และ polyphosphate จะเติมกรด H_2SO_4 และ HNO_3 ที่เพื่อละลายให้เป็น Orthophosphate ก่อน จากนั้นวิเคราะห์ต่อเหมือน Orthophosphate

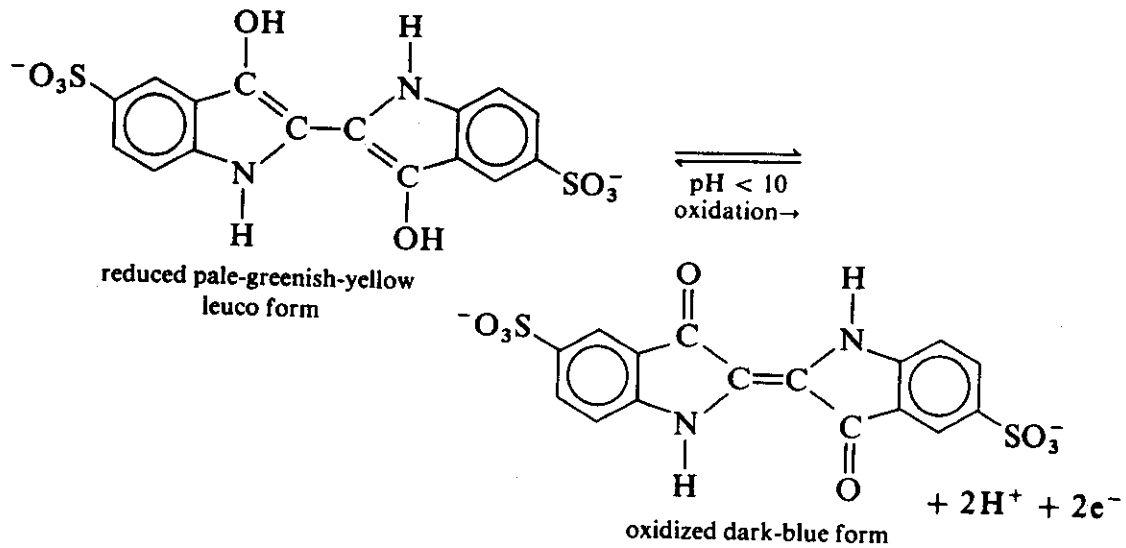
ส่วนฟอสฟอรัสในสารอินทรีย์ ทำโดยเติม $MgCl_2 \cdot 2H_2O$ และย่อยสลายด้วยกรด เข้มข้นที่อุณหภูมิสูงสมการที่เกิดคือ



เมื่อได้เป็น orthophosphate ก็ทำการวิเคราะห์ต่อเหมือนเดิม

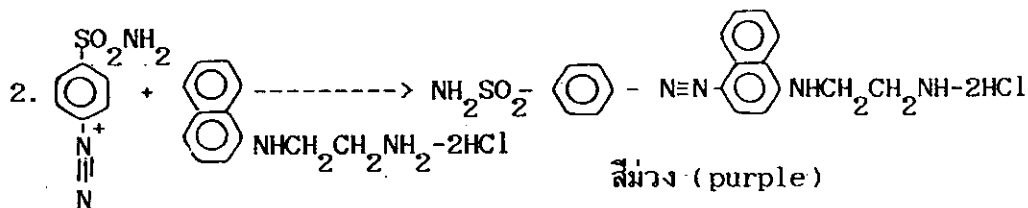
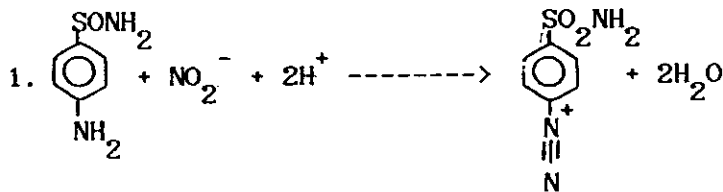
ตรง เนื่องจากมีสี (Chromophore) กรณีที่ไม่มีสีจะต้องทำสารให้เกิดสีขึ้นมาเพื่อใช้เทคนิคนี้ ตัวอย่างการวิเคราะห์สารมลพิษโดยใช้เทคนิคนี้ ได้แก่

ออกซิเจนในน้ำ ทำให้เกิดสีเพื่อวิเคราะห์โดยวิธี colorimetry โดยออกซิเดชันด้วยสีย้อม เช่น indigo carmine , sufranine และ methylene blue เกิดเป็นสีเข้มขึ้นมา และดูดกลืนแสงในช่วง visible light ได้การเปลี่ยนโครงสร้างของ indigo carmine เกิดดังนี้

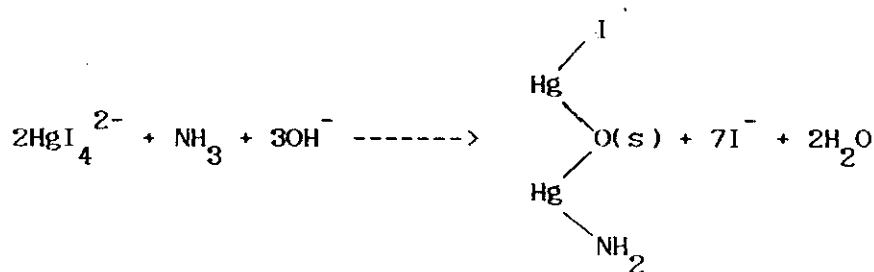


ซึ่งวิธีการวิเคราะห์หาออกซิเจนในน้ำโดยวิธีนี้มีข้อที่ต้องระวังคือต้องป้องกันมิให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของ leuco ใน indigo carmine dye เริ่มต้นที่นำมาใช้ ส่วนสีน้ำเงินเข้มที่เกิดของ indigo carmine กับออกซิเจนจะใช้วัดปริมาณออกซิเจนในน้ำ

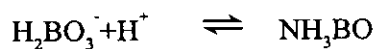
เทคนิคของ Colorimetric analyse นั้นใช้วิเคราะห์หา สารมลพิษได้อีกหลายชนิดดังสรุปในตาราง 8.5



แอมโมเนีย ทำปฏิกิริยากับ Nessler's reagent ในค่าจะได้สีน้ำตาลปนเหลือง ดังปฏิกิริยาที่เกิด



ซึ่งจะสามารถดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 400 – 500 nm และจะหาความเข้มข้นของแอมโมเนียได้จากการทำ calibration curve ของสารละลายมาตรฐานที่ใช้วิธีเดียวกับตัวอย่าง การวิเคราะห์วิธีนี้จะต้องเติม ZnSO_4 และค่าเพื่อกำจัดอนุภาคหรือไอออนที่จะตกตะกอนกับ nessler's reagent ได้เช่นแคลเซียม เหล็ก แมกเนเซียม และซัลไฟด์ ออกไปก่อน กรณีที่ตัวอย่างมีแอมโมเนียมากจะกลั่นแอมโมเนียในกรดบอริก จากนั้นหาปริมาณแอมโมเนียที่กลั่นโดยการไทเทรตกับกรด H_2SO_4 ด้วยอินดิเคเตอร์ผสมปฏิกิริยาที่เกิดจะมีดังสมการ



ตารางที่ 8.5 Selected Colorimetric Analyses of Chemical Pollutants

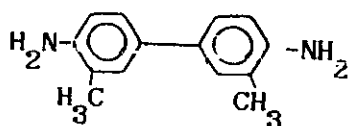
Pollutant	Reagent and method
Ammonia	Alkaline mercuric reacts with ammonia, producing colloidal orange-brown $NH_2Hg_2I_2$, with absorbs light between 100 and 500 nm
Arsenic	Reaction of arsine, AsH_3 , with silver diethylthiocarbamate in pyridine, forming a red complex
Boron	Reaction of hypobromite with phenol red to form bromphenol blue type indicator
Chlorine	Development of color with orthotolidine
Cyanide	Formation of a blue dye from reaction of cyanogen chloride, $CNCl$, with pyridine-pyrazolone reagent, measured at 620 nm
Fluoride	Decolorization of a zirconium-dye colloidal precipitate ("lake") by formation of colorless zirconium fluoride and free dye
Nitrate and nitrite	Nitrate is reduced to nitrite, which is diazotized with sulfanilamide and coupled with <i>N</i> -(1-naphthyl)-ethylenediamine dihydrochloride to produce a highly colored azo dye measured at 540 nm
Nitrogen, Kjeldahl 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 which 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
Selenium	Reaction with diaminobenzidine, forming 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 815 nm
Sulfide	Formation of methylene blue
Sulfur dioxide	Collection of SO_2 gas in tetrachloromercurate solution, followed by reaction with formaldehyde pararosaniline hydrochloride to form a red-violet dye measured at 548 nm
Surfactants	Reaction with methylene blue to form blue salt
Tannin and lignin	Blue color from tungstophosphoric and molybdophosphoric acids

Arsenic ถ้ามีปริมาณน้อยกว่า 1µgm จะวัดโดยทำปฏิกิริยากับ silver diethyldithiocarbamate reagent $(C_2H_5)_2NC(S)S^- Ag^+$ arsenic จะถูกรีดิวซ์เป็น arsine (AsH_3) โดยซิงค์ในสารละลายที่เป็นกรดและจึงถูกจับด้วย silver diethyldithiocarbamate reagent ได้เป็นสารมีสีที่ดูดกลืนแสงที่ 535 nm

Chlorine คลอรีนในน้ำมี 2 รูป คือ

- free chlorine (primarily HOCl และ OCl^-)
- combined chlorine (chloramines เช่น NH_2Cl)

ทั้งสองชนิดจะใช้เทคนิค spectrophotometry ได้โดยทำปฏิกิริยากับ orthotolidine



ได้เป็นสารสีเหลืองซึ่งจะถูกดูดกลืนแสงที่ 435 nm หรือ 490 nm

Free cyanide (NCN หรือ CN^-) การวิเคราะห์จะให้ Free cyanide ทำปฏิกิริยากับ chloramine-T เกิดเป็น cyano chloride (CNC) และจะเกิดเป็นสีม่วงเมื่อทำปฏิกิริยากับ pyridinepyrazolone ซึ่งดูดกลืนแสงได้ที่ความยาวคลื่น 620 nm

Nitrite ion ใช้วิธี diazotization โดยทำให้เกิดสีกับ sulfanilic acid nitrous acid และ N-(1-naphthyl)-ethylenediamine dihydrochloride จะเกิด azo dye ที่ดูดกลืนแสงได้ที่ 540 nm วิธีนี้สามารถวิเคราะห์ไนเตรตไอออนได้โดยรีดิวซ์เป็นไนไตรท์ก่อนด้วย $CuSO_4$ จะได้เป็นไนไตรท์ทั้งหมด ซึ่งสามารถทราบปริมาณไนเตรตอย่างเคียวโดยลบจากไนไตรท์ที่วัดเริ่มแรก