

บทที่ 11

การบันزنไดออกไซด์ ความเป็นด่าง และปริมาณของความเข้มข้น ของอนุภาคไฮโดรเจน (H^+) ในน้ำ (CO_2 , alkalinity, PH)

การบันزنไดออกไซด์ในบรรณยาการ และความสามารถในการละลาย (Atmospheric store and solubility of gaseous)

CO_2 ที่มีอยู่ในบรรณยาการมีจำนวนเล็กน้อยอยู่ระหว่าง 0.027% - 0.044% จากการตรวจสอบ CO_2 ระหว่างมกราคม 1960 มี 0.03145%, ปี 1973 มันจะมี 0.033% แสดงว่ามันเพิ่มขึ้น ดูใน Table 10-1

การเพิ่มขึ้นเป็นผลมาจากการเพาไหมของน้ำมัน, ถ่านหิน, ไม้พื้น, มากกว่าครึ่งหนึ่ง หรือมากกว่าเล็กน้อย มันอยู่ในบรรณยาการ ส่วนที่เหลือถูกนำไปใช้ในกระบวนการสังเคราะห์แสง Small (1972) ว่า 88% ของขวนการนี้อยู่ในทะเล

แม้ว่า CO_2 จะมีอยู่ในบรรณยาการ, มันก็ยังซึมอยู่ในน้ำ ซึ่งมีประสิทธิภาพของการละลายได้ดี แต่ CO_2 มันยังห่างไกลเมื่อเทียบกับ N_2 และ O_2 (ดู Table 10-2)

Table 1 1-1. Factors (K) for calculating solubilities of carbon dioxide in water at different temperatures according to Henry's Law ($c = Kp$)*

°C	mg/liter	millimoles/liter	ml/liter
0	3347	7607	1713
5	2762	fi3.24	1424
10	2319	5270	1194
15	1979	44.96	1019
20	16.39	36.39	876
25	1430	32.50	759
30	1250	26.41	665
35	1106	25.14	592
40	970	22.05	519

*Factors should be multiplied by partial pressure (p) to give solubility (c) in units indicated.

Table 11-1 แสดงถึงการสลายตัวของ CO_2 ในน้ำที่อยู่ในห้องทดลอง จาก Henry's law constant $c = KP$, เราสามารถหาจำนวน CO_2 ที่สลายตัวในน้ำ เมื่อมันอิ่มตัว โดยแทน partial pressure (p) ของ gas ที่ 20°C

$$\text{ถ้า } p = 0.03\%$$

$$c = 1689 \times 0.0003 = 0.507 \text{ mg CO}_2/\text{lt.}$$

$$c = 38.39 \times 0.0003 = 0.12 \text{ millimoles CO}_2/\text{lt.}$$

$$c = 878 \times 0.0003 = 0.263 \text{ ml CO}_2/\text{lt.}$$

$$\text{ถ้า } p = 0.044\%$$

$$c = 1689 \times 0.00044 = 0.743 \text{ mg CO}_2/\text{lt}$$

แหล่งที่มาของคาร์บอนไดออกไซด์ในน้ำในแผ่นดิน

(Source of CO_2 in inland water)

ผนวกกันเอา CO_2 ที่อยู่ในบรรณยาการมาสู่ผิวน้ำประมาณ $0.55 - 0.60 \text{ mg/l}$ น้ำผนวกกันเอา CO_2 จากบรรณยาการ ตกชั่งลงบนเดิน ได้นำเอา CO_2 จากกรากเน่าเปื่อยบนเดินให้ลงสู่แหล่งน้ำ

น้ำที่อยู่ได้ดิน มี CO_2 มาก และมี H_2CO_3 จะสลายตัวให้ CO_3^{2-} เปลี่ยนเป็น HCO_3^- เมื่อ HCO_3^- เข้าสู่สภาพ aquatic environment มีพวง aquatic autotrophic plants ใช้ในกระบวนการสังเคราะห์แสง

การหายใจของพืช, สัตว์, bacteria ของกรากเน่าเปื่อยจะเพิ่ม CO_2 ในสภาพแวดล้อม, ทรากสารใบไชเดรทที่ทับถมไม่ใช้ O_2 ในการหายใจอยู่ใน sediments ที่กันพื้นน้ำ เป็นตัวการสำคัญที่ปล่อย CO_2 ตั้งนั้น free CO_2 ถูกสร้างภายใต้แรงกดอากาศทำให้เกิด CaCO_3 ใน sediment และบางทีอยู่ในรูป $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$

ไอโซโทปของคาร์บอนในอากาศ

(Isotope of Carbon found in carbondioxide)

Isotope ของคาร์บอนอยู่ในรูป ^{12}C ของ CO_2 ที่อยู่ในสภาพคงที่ Isotope ของ carbon ที่ไม่ว่องไวต่อรังสีได้แก่ ^{13}C สิ่งที่มีชีวิตมีการสัมเคราะห์แสง ส่วนมากใช้ ^{12}C ทั้ง ^{12}C และ ^{13}C สร้างผลผลิตcarbon ของเนื้อเยื่อพืช ส่วนมากมี ^{12}C การเพิ่ม CO_2 ใน hyperlimnion ในช่วงฤดูร้อน ในรูป free CO_2 และ bicarbonate CO_2 บางส่วนถูกใช้โดยการ oxidize ของ Seston, และส่วนอื่นเกิดจากกระบวนการไม่ใช้ O_2 อยู่ในรูปของ CH_4 ทั้ง sediments และ seston มี ^{12}C มาก, และได้จาก green autotroph ในชั้น epilimnion สิ่งที่มีชีวิตขนาดเล็กตอบสนองต่อกระบวนการ metabolism ที่ไม่ใช้ O_2 ช่วย, มี C หนัก, สร้าง CO_2 และ CH_4 ฤดูร้อนมี ^{13}C เพิ่มขึ้น เนื่องจากเกิดกระบวนการหมัก (fermentation) ในพื้นดิน โคลนของ profundal zone เรียก palometabolism

Carbon ถูกสะสมขึ้นระหว่างการเกิด Stagnation ส่วนการวิเคราะห์ส่วนประกอบของ isotope ได้จากสาเหตุที่เกิดแต่ละสาเหตุ

Carbon-14

^{14}C เป็นคาร์บอนที่มีความว่องไวต่อแสงมาก อยู่ในรูป high altitude ซึ่งพลังงานรั่วสีคือสมมิค เริ่มแรกเข้าสู่บรรณยาแก๊ส และสร้าง neutron neutron บางตัวปะทะและทำปฏิกิริยา กับ N ในบรรณยาแก๊สได้ ^{14}C และไฮโดรเจน ดังสมการ



จากการเป็น ^{14}C ใหม่ ทำปฏิกิริยากับ Oxygen ได้ CO_2 เข้าสู่กระแสคลื่น turbulent และ convection

The Fate of CO_2 in water

The two dissociation of H_2CO_3

เมื่อ CO_2 เข้าสู่น้ำบริสุทธิ์จะได้ carbonic acid ดังสมการ



H_2CO_3 บางส่วนถ่ายตัวให้ HCO_3^- และ H^+ ทำให้ pH ต่ำ



$$K_1 = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3]}$$

K_1 = ค่าคงที่ของ H_2CO_3 (ionization constant)

Table 11-2 แสดงถึงผลของอุณหภูมิที่มีต่อ H_2CO_3 ที่สลายตัว และ Fig 11-1 แสดงถึงมันทำหน้าที่เมื่อ pH

Table 11-2. First (K_1) and second (K_2) dissociation constants of carbonic acid in relation to temperature, with cologarithms $\text{p}K_1$ and $\text{p}K_2$

C	$K_1' \times 10^7$	$\text{p}K_1'$	$K_2' \times 10^{11}$	$\text{p}K_2'$
0	2.65	6.587	2.36	10.625
5	3.04	6.517	2.77	10.557
10	3.43	6.464	3.24	10.490
15	3.80	6.419	3.71	10.430
20	4.15	6.381	4.20	10.377
25	4.45	6.352	4.69	10.329
30	4.85	6.327	5.13	10.290
35	4.91	6.309	5.62	10.250
40	5.06	6.298	6.03	10.220

Data from Harned and Davis (1943) and Harned and Scholes (1941).

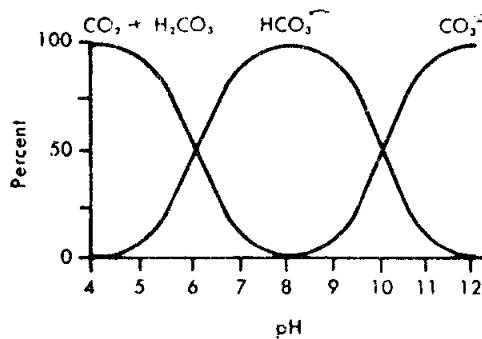
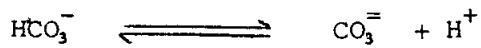


Fig. 11-1. Relative proportions of the forms of CO_2 in relation to pH.

จาก curve นี้ใน Fig. 11-1 เมื่อ pH ลดลง 4.5 ไปถึง 4.3 เกือบไม่มี HCO_3^- อญ্ত เมื่อ pH สูงขึ้น H_2CO_3 เริ่มเป็นตัวสำคัญ เมื่อ pH = 6.4 CO_2 และ H_2CO_3 ลดลง เมื่อ pH = 8.3 CO_2 และ H_2CO_3 จะหายไป

จาก curve ใน Fig. 11-1 HCO_3^- เริ่มลดลง เมื่อ pH มากกว่า 8.3



จากสมการนี้ มันเป็นการสลายตัวครั้งที่สองของ H_2CO_3 การสลายตัวของมันคงที่ (Table 11-2)

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{= -}]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

การสลายตัวของ H_2CO_3 2 ครั้งขึ้นอยู่กับ pH มันจะเป็นกลางที่จุด 2 จุด บน pH scale pH มากกว่า 8.3 $\text{CO}_3^{= -}$ และ H^+ เป็นกลางต่อ HCO_3^- , pH น้อยกว่า 8.3 ทั้ง HCO_3^- และ H^+ เป็นเพียงแต่ ion ที่แตกตัวใน H_2CO_3 เมื่อ pH = 4.4 ions ทั้งหมดเป็นกลางต่อ H_2CO_3 ที่ไม่สลายตัว

เมื่อ K_1 และ K_2 ถูกเปลี่ยนแปลง โดยอุณหภูมิ และความแข็งของ ion เมื่อนำตัวอย่างมาheyด phenolphthalein สัก 2-3 หยด น้ำจะปรากฎีชมพู pH = 8.3 หรือมากกว่า จะมี $\text{CO}_3^{= -}$ ไม่มี H_2CO_3 , free CO_2 ถ้า pH ต่ำกว่า 8.3 จะมี free CO_2 และ H_2CO_3 และ HCO_3^- หายไป HCO_3^- จะเกิดขึ้นเมื่อน้ำมี pH 4.3-12.6 เมื่อheyด phenolphthalein 2-3 หยดลงในน้ำธรรมชาติ จะมี CO_2 เกิดขึ้น

จาก Fig 11-1 มีรูป curve ทึ้งสาม แสดงถึง ถ้า pH = 8.3 curve ของ HCO_3^- มี HCO_3^- มากสุด และระหว่าง จุดทึ้งสองความเข้มข้นของ H_2CO_3 และ free CO_2 เกือบท่า HCO_3^- ที่ 6.4 และ HCO_3^- เกือบเป็น $\text{CO}_3^{= -}$ ที่ 10.2

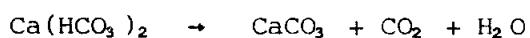
รูปแบบของ CO_2 ในน้ำ และ CO_2 ทั้งหมด

(The form of CO_2 in H_2O and total CO_2)

น้ำธรรมชาติมี CO_2 เมื่อมาจะล้างพวก alkal metal หรือ alkaline earth บนพื้นดิน มันจะทำปฏิกิริยาเป็นรูปของ HCO_3^- และ $\text{CO}_3^{=}$ ดังสมการ



ถ้า Ca ถูกน้ำฝนชะล้าง เมื่อมันอยู่ในสภาพสมดุลย์



mono carbonate free การบ่อนไดออกไซด์

จากปฏิกิริยานี้ CO_2 อยู่ใน H_2O มี 3 รูปแบบ

1. half bound state คือ รูป HCO_3^-
2. bound found คือ รูป CaCO_3 (mono carbonate)
3. free dissolved gas คือ free CO_2

ทั้ง 3 รูปนี้ เมื่อเพิ่ม H_2CO_3 เข้าไปเรียกภาวะนี้ว่า hydrated state ถ้าอยู่ในภาวะปฏิกิริยาสมดุลย์ (equilibrium reaction) และงว่า H_2CO_3 อยู่ในสภาพเหมือนการเกลือ เป็นเกลือทั่วไป (neutral, normal salt) และ anhydride ของมันคือ CO_2

ถ้าน้ำธรรมชาติมี alkaline earth metal หรือ alkali metal น้อย จะมี HCO_3^- เล็กน้อย ถ้า metal มีมาก มันจะมี HCO_3^- มาก ในการนี้อื่น ภายหลังจาก CO_2 ละลายตัว มันจะอยู่ในรูปแบบหนึ่ง หรือรูปแบบอื่น

ในสมการที่สมดุลย์ ใช้เกลือแคลเซียมเป็นหลัก และให้เห็นว่า มี free CO_2 น้อย ในสารละลายของ HCO_3 ($\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$) แก่นี้เรียกว่า equilibrium (attached) CO_2 . CO_2 of equilibrium จำเป็นที่จะรักษาสภาพของ $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ในสารละลาย ถ้าเพิ่ม CO_2 เข้าไปมาก จะทำให้เกิดการละลายตัว เป็น CaCO_3 อยู่ในสภาพสมดุลย์ เราเรียก CO_2 ที่เพิ่มขึ้นเหลือจากการทำปฏิกิริยาว่า Aggressive CO_2 เพราะฉะนั้น

$$\text{Total free CO}_2 = \text{Aggressive CO}_2 + \text{Equilibrium CO}_2$$

จำนวนของ equilibrium CO₂ พยายามรักษาจำนวนของ CaCO₃ ที่สลายตัวกลยุ่มเป็น Ca(HCO₃)₂ ใน Table 11-3

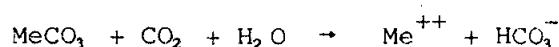
Table 11-3. Equilibrium CO₂ in relation to total alkalinity

Total alkalinity (mEq/liter)	Equilibrium CO ₂ (mg/liter)	Total alkalinity as CaCO ₃ (mg/liter)
0.5	0.15	25
1.0	0.6	50
1.5	1.2	75
2.0	2.5	100
2.5	4.0	125
3.0	6.5	150
3.5	10.1	175
4.0	15.9	200
4.5	24.3	225
5.0	35.0	250
5.5	48.3	275
6.0	64.1	300

ความเป็นด่าง (alkalinity) ของสารละลายน้ำ คือความสามารถของสารละลายน้ำในการรับโปรตอน ความเป็นด่างของน้ำธรรมชาติเกิดจากองค์ประกอบของสารละลายน้ำ HCO₃⁻, CO₃²⁻, และ OH⁻

alkalinity อาจมีชื่ออื่นว่า titrable base, buffer capacity, excess base, acid capacity

alkalinity เป็นดัชนีชี้ถึงธรรมชาติของพิษหลังจากถูกน้ำเสีย มันเกิดจาก CO₂ และ H₂O พัดพาห์ก้อนหินปูนที่มีพิษปูนคาร์บอเนตอยู่ใต้ก้อนพื้นน้ำ และคาร์บอเนตบางส่วนสลายตัวในรูปของไนโตรบอร์เนต ถ้า Me เป็น alkaline earth metal เช่น Ca หรือ Mg

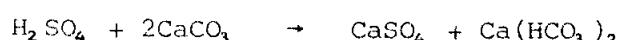


เราอาจพูดได้ว่า alkalinity เป็นวิธีการหาจำนวนคาร์บอเนต ถ้านำตัวอย่างน้ำมา 100 ml นำมา titrate กับกรด 1 ml ของกรดนี้เกี่ยวข้องกับ 1 mg ของ CaCO₃ ได้จุดที่ต้องการแล้ว ของ methyl orange (จุดที่ต้องการในจำนวนทั้งหมดของ CO₂ ถ้า total CO₂ = 130 mg/lit จุดที่ต้องการอยู่ระหว่าง 4.4 และ 4.5 ถ้ามันสูงกว่าในความเข้มข้นของตัวทำละลายเงื่อนมาก และต่ำกว่า

เมื่อจำนวน CO_2 มีมากที่สุด ตัวอย่างเช่น pH 5.2 เป็นจุดที่ต้องการสำหรับ 4.4 mg/l และ pH 4.2 สำหรับน้ำมี 440 mg total CO_2 /l (คูณด้วย 10 = total alkalinity มีหน่วยเป็น mgCaCO_3/l แล้วคูณด้วย 0.599 = yields ของ CO_2 มีหน่วยเป็น mg/l)

ค่าของ CO_3^- และ HCO_3^- ขึ้นอยู่กับการ titrate ตัวจำนวนเกลือของ H_2CO_3 เพ่านั้น

เมื่อนำน้ำมาหยด phenolphthalein ถ้ามีสีชมพู แสดงว่ามี CO_3^- บางทีมี HCO_3^- และ OH^- HCO_3^- ของ alkali metal เช่น NaHCO_3 ถ้าหยดอีกต่อมา สีชมพูจะหายไป แสดงว่าไม่มี CO_3^- การ titrate นี้ทำจนกระหึ่งสีชมพูหายไป เมื่อไกล์ pH 8.3 ดังสมการ



ถ้ามี hydroxide ในสมการบน มันถูกนับเหมือน CO_3^- ธรรมชาติที่อยู่ในสภาพสมดุลย์ สมการถัดมา ควรบอเนตไออกอน แต่ละตัวทำปฏิกิริยาเป็น CO_3^- หนึ่งกลาวยมาเป็น HCO_3^- เมื่อ CO_3^- หักหมดเปลี่ยนไป จำนวนกรดที่เติมลงไป ทำให้ pH ลดลง คือสีชมพูหายไป เรียกว่า phenolphthalein alkalinity เป็นส่วนหนึ่งของ total alkalinity เมื่อเรา titrate ต่อไปด้วยกรด ตัวประกายจะขึ้นมา อีกไกล์ pH 4.4 ดังสมการ



จนถึงจุด H_2CO_3 ไม่สามารถถลายตัวได้อีก และ alkalinity = 0 (Fig. 11-1) HCO_3^- และ ion โดย ion หนึ่งจับตัวกับ H^+ เป็น H_2CO_3 ที่ไม่ถลายตัว ผลรวมเป็น ml ของกรดที่มา titrate เพื่อเปลี่ยน CO_3^- เป็น H_2CO_3 มี 2 ขั้นตอน ถูกนำมาใช้ในการหา total alkalinity

alkalinity อาจวัดได้จาก buffer ของน้ำ ถ้า CO_3^- , HCO_3^- , H_2CO_3 เป็นตัวยืนพื้นใน buffering system และในการ titrate total CO_2 อยู่ในรูปต่าง ๆ คงที่ด้วย

Factor contributing to alkalinity

น้ำธรรมชาติ มี negative ions ซึ่งมีปฏิกิริยากับ H^+ เพราะฉะนั้น การ Titrate หา alka-

linaty เกี่ยวข้องกับ buffer system มากกว่าเกลือของ H_2CO_3 ตัวอย่างเช่น เกิน 5% ของ alkalinity ในน้ำทະเลมาจาก borate ($H_4BO_4^-$) และ anion นี้มีความสำคัญในน้ำจืดของสภาพพื้นที่แห้ง แล้ง ในทะเลสาปที่มีความเค็ม ในพ.ท.มีการรายงานของ califonia เช่น Little Borax, Mono lake มี boron มาก

ใน dystrophic bogs บางแห่งและแหล่งน้ำที่มี humic acid มาก ป้องกันการเปลี่ยนสภาพ alkalinity จากการไถเตรทเป็นคาร์บอเนต (Berg 1962) ใน polluted lake, แม่น้ำ มี organic ions จะกลับเป็นส่วนหนึ่งของ total alkalinity

Phosphate alkalinity ซึ่งมี PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} และ $H_2PO_4^-$ จะรวมกับ H^+ Silicate, assenate aluminate จะเกี่ยวข้องเหมือน buffer ในการหา alkalinity โดยการ titrate

Carbonate alkalinity สามารถคำนวณได้จากการหา pH, อุณหภูมิ, และ inorganic CO_2 ทั้งหมด

$$\text{carbonate alkalinity} = \frac{[(H^+) + 2K_2'] K_1}{(H^+)^2 + (H^+) K_1' + K_1' K_2'} \Sigma c \text{ in mm}$$

(in Eq/lit)

H^+ concentration ในสูตรได้มาจากการหา pH ใน Table 11-4 การถ่ายตัวครั้งแรก, ครั้งสอง ของ H_2CO_3 ในอุณหภูมิต่างกัน หาใน Table 11-2

$$\text{Total inorganic } CO_2 \text{ คือ } \Sigma c = (CO_2) + (H_2CO_3) + (HCO_3^-) + (CO_3^{2-})$$

(Eq = milliequivalent ของ H^+)

Table 11-4. Conversions of pH values to hydrogen ion concentrations

pH	Molarity (M) of hydrogen ions (moles/liter)
6.0	1.0×10^{-6}
6.05	8.913×10^{-7}
6.10	7.943×10^{-7}
6.15	7.079×10^{-7}
6.20	6.310×10^{-7}
6.25	5.623×10^{-7}
6.30	5.012×10^{-7}
6.35	4.467×10^{-7}
6.40	3.981×10^{-7}
6.45	3.548×10^{-7}
6.50	3.162×10^{-7}
6.55	2.818×10^{-7}
6.60	2.512×10^{-7}
6.65	2.239×10^{-7}
6.70	1.995×10^{-7}
6.75	1.778×10^{-7}
6.80	1.585×10^{-7}
6.85	1.413×10^{-7}
6.90	1.259×10^{-7}
6.95	1.122×10^{-7}

The same basic values, with different exponents, apply in other ranges of pH; for example:

pH 5.8 is equivalent to 1.585×10^{-6} M

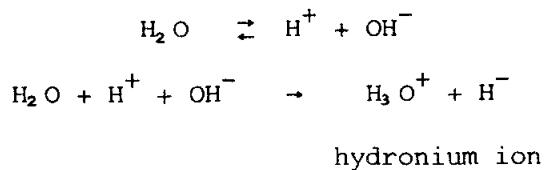
pH 7.8 is equivalent to 1.585×10^{-8} M

การเปลี่ยนแปลงความเป็นด่างประจำวัน (Diurnal changes in alkalinity) ในน้ำอ่อน, ผลของขบวนการสัมเคราะห์แสง และการหายใจในระบบของ H_2CO_3 ทำให้ pH เปลี่ยน, ทั้ง ๆ ที่ HCO_3^- เป็น CO_3^{2-} , ขบวนการไถเตรทของความเป็นด่างได้ผลคล้ายกันตลอดวันต่อวัน เพิ่ม CO_2 ใน pH ต่ำ alkalinity จะเปลี่ยนมากนัก ขบวนการสัมเคราะห์แสงทำให้ CaCO_3 ตกตะกอนระหว่างกลางวัน, ทำให้เกิด total alkalinity สาเหตุนี้เนื่องจากอุณหภูมิของน้ำสูงขึ้น ทำให้การละลายตัวของ CaCO_3 น้อยลง เวลากลางคืน Aggressive CO_2 จากการหายใจที่ปล่อยออกจะกลับถลาง Ca เพื่อเพิ่มระดับ alkalinity สูงขึ้น

ในทะเลสาปที่มี hard carbonate จะลด alkalinity ในชั้น epilimnion ระหว่างเกิดขบวนการสัมเคราะห์แสงมี CO_2 เพิ่มขึ้น และทำให้ CaCO_3 ตกตะกอน เมื่อมีการ turnover CO_3^{2-} จะกลับขึ้นมาในชั้น epilimnion อีก จึงเห็นได้ว่า ตุ่นกาลก์ได้เข้ามาเกี่ยวข้อง ในค่าของ alkalinity

pH and the Hydrogen ion

pH คือ H^+ concentration หรือสภาพความเป็นกรด, ด่าง เมื่อน้ำมีประจุไฟฟ้าน้อย ดังนั้นมันจะถูกเรียกว่าดั้งสมการ



ค่า constant ของน้ำบริสุทธิ์ที่อุณหภูมิที่กำหนดให้

$$K_w = \frac{[H^+][OH^-]}{H_2O} \quad \text{หรือ} \quad \frac{[H_3O^+][OH^-]}{H_2O}$$

ถ้าน้ำมีการแตกกระจายตัวน้อยมาก ค่าของน้ำโดยประมาณ = 1 ดังนั้น $K_w = [H^+]$
 $[OH^-] = \text{ค่าน้อยมาก} = 10^{-14}$ ที่ 24°C

ถ้าน้ำบริสุทธิ์ $[H^+][OH^-]$ เป็น 1 ปฏิกิริยาทั้งหมดเป็นกลาง แต่ละ ion นี้มีความเข้มข้น 10^{-7} . จำนวนความเข้มข้นนี้ มีหน่วยเป็น mole (gm-ions)/lt ผลของการอุณหภูมิในสภาพไม่ถูกต้อง ดู, K_w ถูกกำหนดให้ Table 11-5

ในสารละลายที่เป็นกลาง จำนวนของ H^+ จะเท่ากับ OH^- และมวลต่างกันไม่มากนัก ถ้านำมาเปรียบเทียบ โดยยึดหลัก hydronium ion เหมือนประจุบวก เมื่อย้ายความเป็นกลาง, ion หนึ่งเพิ่มขึ้น ส่วนอีก ion หนึ่งจะหายไป Table 11-6

ถ้า $H^+ = 10^{-6}$ mole/lit และ OH^- ลดลงถึง 10^{-8} mole/lit ผลคูณของทั้งสอง = 10^{-14} = K_w ค่าคงที่จะบอกถึงสารละลายมีสภาพเป็นกรดหรือด่าง H^+ ถูกนำมาใช้ ค่า Log ของความเข้มข้น = $\frac{[OH^-]}{[H^+]}$

ตัวอย่างเช่น pH เป็น logarithm มีฐาน 10

$$pH = \log \frac{1}{[H^+]} = -\log [H^+]$$

ค่า $[H^+]$ มีหน่วย mole/lit

$pH = 7$ น้ำมีความเป็นกรด

$(pOH) = 7$ น้ำมีความเป็นกรด

pH น้อยกว่า 7 น้ำมีความเป็นกรด

pH มากกว่า 7 น้ำมีความเป็นด่าง

เมื่อวัดสิ่งของน้ำๆ จะเห็นว่าต่างกัน เมื่อ pH มากกว่าหรือน้อยกว่า 7

Table 11-5. Effect of temperature on K_w , pK_w (negative logarithm of K_w), and pH

$^{\circ}C$	$K_w \times 10^{14}$	pK_w	pH
0	0.115	14.94	7.47
5	0.185	14.73	7.37
10	0.292	14.53	7.27
15	0.450	14.35	7.17
20	0.681	14.17	7.08
24	1.000	14.00	7.00
25	1.008	13.99	6.99
30	1.469	13.83	6.92
35	2.089	13.68	6.84
40	2.919	13.54	6.77

Table 11-6. Relations among pH, the seldom-used pOH, and equivalent acid and base normalities

pH	Acid normality	Base normality	pOH
0	1.0	0.00000000000001	14
1	0.1	0.000000000001	13
2	0.01	0.00000000001	12
3	0.001	0.0000000001	11
4	0.0001	0.000000001	10
5	0.00001	0.00000001	9
6	0.000001	0.00000001	8
7	0.0000001	0.0000001	7
8	0.00000001	0.0000001	6
9	0.000000001	0.000001	5
10	0.0000000001	0.0001	4
11	0.0000000001	0.001	3
12	0.000000000001	0.01	2
13	0.00000000000001	0.1	1
14	0.000000000000001	1.0	0

การวัด pH ทำได้หลายวิธี

1. ใช้กระดาษ pH ซึ่งจะมีสีเปลี่ยนไปตามค่า pH ของน้ำที่เรานำไปจุ่ม เมื่อนำมาเทียบ กับแทนสีมาตรฐาน จะได้ค่า pH โดยประมาณ
2. ใช้เทียบสีกับสารละลายมาตรฐานที่ทราบค่า pH โดยการเติม indicator ปริมาณเท่า ๆ กัน วิธีนี้วัดดีกว่าวิธีแรก จะวัดได้ละเอียดกว่า และสีจะคงทนอยู่นานกว่า
3. ใช้เครื่องมือวัดความเป็นกรด ด่าง (pH meter) เหมาะสำหรับใช้วัดในสถานะและห้องปฏิบัติการ

แหล่งที่มาของไฮโดรเจนไอออน

(Source of hydrogen ion)

แหล่งที่มาของ H^+ ในน้ำธรรมชาติที่สำคัญได้แก่ H_2CO_3 ซึ่งอยู่ในรูปแบบต่าง ๆ น้ำฝนในสภาพสมดุลย์กับ CO_2 ในบรรณยากาศจะมี pH ระหว่าง 5.6 ถ้ามี H_2CO_3 เข้ามาเกี่ยวข้อง ฝนมี SO_2 หมายถึง บางส่วนของน้ำฝนที่มี SO_2 เรียกว่า ฝนมีสภาพความเป็นกรด (acid rain), SO_2 เป็นแก๊สที่สามารถดูดซึมน้ำได้มาก กลายเป็นชัลฟ์รัสแอซิด เมื่อถูก oxidized เป็น- H_2SO_4 ภูเขาไฟพ่นลาวา และโรงงานอุตสาหกรรมปล่อยควันจะมี SO_2 ปล่อยออกมาน้ำฝนยากาศด้วย ถ้าเผาถ่านหิน และน้ำมันบีโตรเลียม แต่จะปีจะได้แก๊ส SO_2 ประมาณ 100×10^6 metric tons การที่ S อยู่ในรูปต่าง ๆ จะมีผลต่อ pH ของน้ำ จะเพิ่ม H^+ ทำให้ pH ต่ำกว่า 4.5 ซึ่งทำให้ชีวิตในแหล่งน้ำตาย ทะเลสาบที่เกิดจากภูเขาไฟบางแห่ง มีสภาพความเป็นกรด เพราะมีสารประกอบพาก sulfur ทะเลสาบที่เกิดจากภูเขาไฟอีกแห่งหนึ่ง ในห้องถังทุรกันดารจะมี pH สูง ในแหล่งน้ำจะมี Na_2CO_3 และ $NaHCO_3$ ซึ่ง Na ได้มาจากการพุก (lava) ของภูเขาไฟ

FeS_2 (Pyrite หรือ fool's gold) พบรากในหลังจากผนังหิน หรือพบรากในก้อนพื้นน้ำ การ oxidation ของมันทำให้เกิด sulfuric acid



ในแหล่งน้ำที่ไม่มีแก๊ส O_2 , H_2S จะมีกลิ่นเหมือนไข่เน่า ทั้ง phototrophic และ chemo-trophic bacteria สามารถ oxidize มันกลายเป็น S และต่อมากลายเป็น H_2SO_4 จากเหตุการณ์แบบนี้ มีผลต่อ生物ในแหล่งน้ำที่มี O_2 หรือไม่มี O_2 ในทะเลสาบที่มีการแบ่งชั้น จะทำให้เกิดของเสียขึ้นในแหล่งน้ำ

CaSO_4 พบรในระบบน้ำที่ไหลออก บางครั้งก็อยู่ในฝุ่น ถ้าเกิดการแตกเปลี่ยนระหว่าง Ca^{++} และ H^+ จะกลายเป็น $\text{H}_2\text{SO}_4\text{conc}$

ต้น moss, sphagnum ทำหน้าที่คล้ายการแยกเปลี่ยน ions เช่น ใน sphagnum bog มีสภาพความเป็นกรดสูงของ H_2SO_4 โดยน้ำที่อยู่รอบ ๆ พากพืชที่เน่าเปื่อย จนด้วง และ Ca^{++} ถูกกรุดซึม และพิชมี H^+ จึงเกิดการแตกเปลี่ยน Ca^{++} และ H^+

H_2SO_4 พบน้อยใน bog water กรดอินทรีย์บางที่เรียกว่า humic acid พบมากในพากพืชที่เน่าเปื่อย และรวมด้วง โดยมี bacterial enzyme มาช่วยย่อยเป็น 2 ระยะ, ระยะแรกเป็นการเน่าสลายของพืช แบบง่าย ๆ แล้วถูกสังเคราะห์ให้ซับซ้อน, มีน.น. ไมเลกูลสูง, สารมีสีเหลืองน้ำตาล ระยะสองเปลี่ยนจาก open-chain compound เป็น aromatic compound ผลที่ได้อยู่ในรูปการจับตัวของ phenols, quinones, และ สารประกอบอะมิโน humic acid มักพบในดิน เมื่อมีน้ำไหลผ่านถูกนำเข้าสู่ทะเลสาป มันอยู่ในสภาพเข้มข้นกว่า H_2CO_3 ทำให้ pH ต่ำลงถึง 4.0 หรือต่ำลงอีก

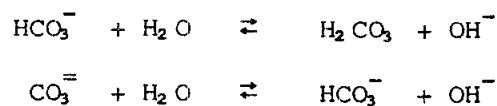
โดยทั่วไป bog lake ตอนเหนือของทวีปอเมริกาเหนือ มีสภาพเป็นกรดของ H_2SO_4 และ humic acid น้อย

สภาพความเป็นกรด และต่างได้มาจาก mineral acid เข้มข้น, กรดอินทรีย์ pH ในน้ำอยู่ระหว่าง 6.0-9.0 แสดงว่าระบบของ H_2CO_3 เป็นตัวควบคุม

มีความสัมพันธ์ระหว่างกันใน CO_2 รูปแบบต่าง ๆ กัน, ขบวนการสังเคราะห์แสง และ pH ถ้ามี $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ มาก โดยมี equilibrium CO_2 อยู่ในขบวนการสังเคราะห์แสง จะทำให้ไม่เกิดการสมดุลขึ้น ปฏิกิริยาจะย้อนกลับ เช่น



ปฏิกิริยาข้อนกลับนี้ เป็นผลให้ pH ต่ำลง, ปฏิกิริยาต่อมาโดย hydrolysis กับ HCO_3^- และ $\text{CO}_3^{=}$ จะได้ OH^- เป็นผลให้ pH ต่ำลง



เมื่อเพิ่ม free CO_2 เข้าไปโดยขบวนการหายใจ จะมีปฏิกิริยาข้อนกลับ และ pH ลดลง

pH ของน้ำที่มี Ca^{++} อثرอัตราส่วนของ H^+ (ได้จากการถ่ายตัวของ H_2CO_3) ต่อ OH^- (จาก hydrolysis ของ HCO_3^- และ CO_3^{2-}) ความสำคัญของการสังเคราะห์แสงอยู่ที่ตรงนี้ พิจฉาดออก CO_2 และกำจัด HCO_3^- , CO_3^{2-} ที่ตกตะกอน, และ OH^- จะทำให้ pH สูงขึ้น

Buffer system

Buffer คือสารละลายป้องกันการเปลี่ยนแปลงในความเข้มข้นของ H^+ เมื่อเพิ่มสารละลายอื่นเข้าไป เช่น สารละลายที่เป็นกรดหรือด่าง กรณีจะกลับเป็น buffer เมื่อเพิ่มสารละลายที่มีสภาวะเป็นด่าง และด่างอ่อน จะกลับเป็น buffer เมื่อเพิ่มสารละลายที่เป็นกรดเข้าไป

จากการทดสอบสารละลาย phosphate ที่เป็นกรด และด่างลงในสารละลายที่เป็น buffer pH ของ buffer หาได้จากจำนวนด่าง และกรดในส่วนผสม โดยที่กรดมีสภาวะเป็นกลางบางขณะ, และด่างมีสภาวะคงที่ ค่า pH หาได้จาก

$$\text{pH} = \text{pK}' + \log \frac{c_B}{c_A}$$

pK' = ค่าลบ log ของ ion ที่คงที่ในกรด A

c = ความเข้มข้นของกรดที่เป็น molar และ ด่าง B ตัวย

ตัวอย่าง สารละลาย buffer หนึ่ง มี pH = 6.8 ทำจากส่วนผสมของ Na_2HPO_4 (เกลือริม แรกมีสภาวะเป็นกรดเล็กน้อยของ phosphoric acid) และ NaH_2PO_4 (เป็นเกลือขั้นที่สองของ phosphoric acid มีสภาวะเป็นกลาง) ถ้าสารผสมนี้มี NaH_2PO_4 conc 0.06 molar และ Na_2HPO_4 = 0.04 molar

$$\text{pH} = 6.8 + \log \frac{0.06}{0.04} = 6.8 + 0.18 = 6.98$$

ถ้าเพิ่ม HCl ลงไป 0.01 mole

$$\text{pH} = 6.8 + \log \frac{0.05}{0.05} = 6.8$$

หรือถ้าเพิ่ม NaOH ลงไป 0.01 mole

$$pH = 6.8 + \log \frac{0.07}{0.03} = 6.8 + 0.37 = 7.17$$

buffer system, เริ่มที่ pH 6.98 มันจะเปลี่ยนแปลงไปไม่มากกว่า 0.19 pH หน่วย เมื่อเพิ่มกรดแก่และต่างแก่ลงไป โดยทางขั้นตอน ในสารละลายน้ำ 1 lt มี NaCl ที่ไม่เป็น buffer 0.1 molar จะเปลี่ยนจาก pH 7.0 เป็น 2.0 โดยการเพิ่ม HCl 0.01 mole ลงไป

น้ำที่มี H_2CO_3 บางครั้ง และจำนวนกลือของมันทำให้มี buffer ถ้ามีชาร์มชาติ มี alkalinity ทั้งหมดสูง จะมีผลในการต่อต้านการเปลี่ยน pH เมื่อเติม base แก่ลงไป มันจะทำให้ H_2CO_3 เปลี่ยนรูปเป็นเกลือ HCO_3^- และ CO_3^{2-} เช่นเดียวกัน เมื่อเติมกรดลงไป CO_3^{2-} เปลี่ยนเป็น HCO_3^- และ เป็น H_2CO_3 ที่ไม่สลายตัว ถ้ามีชาร์มชาติ มี alkalinity ทั้งหมดน้อย การเพิ่มของ CO_2 ที่ได้จากการหายใจหรือการลด CO_2 จากกระบวนการสังเคราะห์แสงเป็นผลต่อการเปลี่ยนแปลงของ pH อย่างยิ่งใหญ่มากกว่าในน้ำที่เป็น buffer มี alkalinity ทั้งหมดสูง

วิธีการวิเคราะห์ free CO_2

(Method of Analyzing for free CO_2)

Titration

นำน้ำตัวอย่างมาใส่ใน Nessler tube หรือ graduated cylinder, หยด phenolphthalein แล้วนำมา titrate อย่างเร็วกับ NaOH หรือ $NaHCO_3$ จนกระทั่ง น้ำมีสีชมพูปรากฏ ตัวอย่าง เช่น ถ้า 0.0227 N (1/44) NaOH ถูกใช้ และน้ำ 100 ml ในการทดสอบ, ml ของการ titrate คูณด้วย 10 ผลที่ได้คือ free CO_2 ในหน่วย mg/lt แต่ก็มีการคิดเลขเชื่อมก่อนหรือในขณะที่นำมาทดสอบ CO_2 อาจจะระเหยหนีไปในบรรณยาหาก

น้ำที่นำมาจากได้ดินใส่ใน beaker และทดสอบกับ phenolphthalein จะไม่มีสี

น้ำพุที่อยู่ในภาชนะจะมีสีแดง free CO_2 จะหายไปจากน้ำ และ pH สูงถึง 8.3 หรือมากกว่า จะไม่มีสภาพความเป็นกรดอยู่, ส่วน H^+ จะกล้ายเป็น H_2CO_3 ตามลำพังกว่าที่จะกล้ายเป็น mineral acid เช่น H_2SO_4

การคำนวณ (calculation)

การคำนวณอย่างหยาบ (Rough approximation) ความสัมพันธ์ระหว่าง HCO_3^- , pH และ free CO_2 (รวมทั้ง H_2CO_3) แสดงใน Fig. 11-1 สามารถหาได้ทั้งนี้ เมื่อรู้ค่าอยู่ 2 ตัว ในเวลาทำการทดสอบ, pH ของน้ำควรตรวจสอบกันที่อย่าซักซ้า ถ้าสูงกว่า pH 8.3 จะไม่มี free analytic CO_2 , ถ้าค่าต่ำกว่านี้ CO_2 อาจอยู่ในรูป HCO_3^- การหา HCO_3^- สามารถหาต่อมา

การหา hydrogen ion concentration นั้นก็ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและ ion ที่มีอยู่ในน้ำมาก ค่า pH ที่ได้จากการหา เมื่อเปรียบเทียบกับ total alkalinity ในรูป CaCO_3 มีหน่วยเป็น mg/lit Table 11-7 และ Fig. 11-2 สามารถนำมาใช้หา CO_2 อย่างหมาย ๆ ได้

Table. 11-7 Relationships among pH, total alkalinity (mg/liter as CaCO_3) and free CO_2 (mg/liter)

pH	Total alkalinity	Free CO_2	pH	Total alkalinity	Free CO_2
5.0	0	9.7	6.8	10	3.1
	1	24.3		50	15.4
	2	48.5		100	30.7
5.2	0	4.9	7.0	50	9.7
	2	26.5		100	19.4
	5	66.2		200	38.7
5.4	0	1.5	7.2	50	6.1
	2	16.1		100	12.3
	5	40.3		200	24.5
5.6	0	0.6	7.4	50	3.9
	5	24.7		100	7.8
	10	49.3		200	15.6
5.8	0	0.2	7.6	50	2.4
	5	15.5		100	4.8
	10	30.9		200	9.7
6.0	10	19.5	7.8	50	1.5
	15	29.2		100	3.1
	20	28.9		200	6.1
6.2	10	12.3	8.0	100	1.9
	20	24.5		200	3.8
	30	36.8		300	5.7
6.4	10	7.7	8.2	100	1.2
	30	23.2		200	2.4
	50	38.7		300	3.6
6.6	10	4.9			
	50	24.4			
	100	48.8			

Data from Moore (1939)

ถ้า $\text{pH} = 7.2$, Total alkalinity = 185 mg/lit ใน Table 11-7, เมื่อถูกระยะจากการคำนวณ แล้วไม่ใช่สานเหตุที่แท้จริง เมื่อนำมาพล็อตกราฟจะได้กราฟเส้นตรง Fig. 11-2

$$\frac{200}{24.5} = \frac{185}{X \text{ mg CO}_2/\text{lt}}$$

$$X = 22.7 \text{ mg uncombined CO}_2/\text{lt}$$

จาก Fig. 11-2 เพื่อหาจุดที่เหมาะสม เมื่อ total alkalinity 185 mg/lit จะต้องที่ pH = 7.2, อีกด้านหนึ่ง จะได้ free CO₂ ประมาณ 22 mg/lit

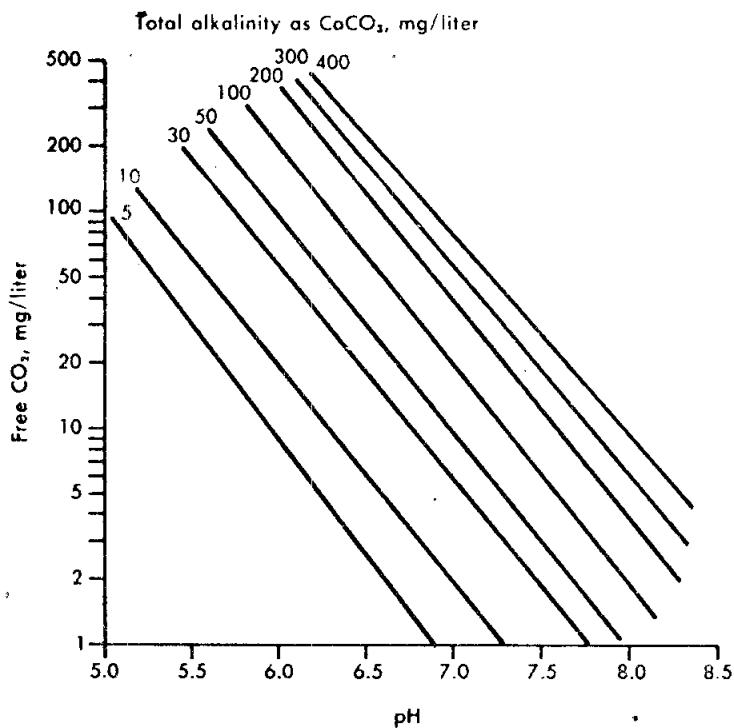


Fig. 11-2. Free CO₂ in relation to pH and total alkalinity. (Based on data from E.W. Moore 1939.)

Table 11-7 และ Fig. 11-2 แสดงรายละเอียด และการคำนวณโดย Moore (1939)

Thatcher (1960) ว่าสำนึนมีความสัมพันธ์กับ pH, alkalinity และ free CO₂ จากการหาอย่างหยาบ ๆ ของ free CO₂ ภายใน pH ระหว่าง 6.0-9.0

$$\text{mgCO}_2/\text{lt} = 1.589 \times 10^6 |\text{H}^+| \times \text{mg alkalinity/lit} \text{ (เช่น HCO}_3^-)$$

ค่าของ $1.589 \times 10^6 |\text{H}^+|$ ตัดแปลงจาก Table 11-8 และแสดงถึงแต่ละ 0.1 pH หน่วย จาก 6.0-9.0, ไม่เหมือนของ Thatcher's จาก data นี้ปั่งถึง alkalinity เช่น ใน CaCO₃ ไม่ใช่ HCO₃⁻

ถ้า pH = 7.2 จะมี factor = 0.122 (Table 11-8), และคูณด้วย 185 mg/lit ผลที่ได้ = 22.6 mg CO₂/lt

Table 11-8. Factors useful in approximating free CO₂ in mg/liter at various pH levels*

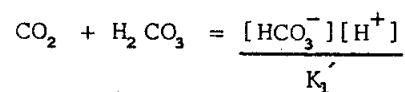
pH	Factor	pH	Factor	pH	Factor
6.0	1.937	7.0	0.194	8.0	0.019
6.1	1.539	7.1	0.154	8.1	0.015
6.2	1.223	7.2	0.122	8.2	0.012
6.3	0.970	7.3	0.097	8.3	0.010
6.4	0.772	7.4	0.077	8.4	0.008
6.5	0.613	7.5	0.061	8.5	0.006
6.6	0.486	7.6	0.049	8.6	0.005
6.7	0.386	7.7	0.039	8.7	0.004
6.8	0.307	7.8	0.031	8.8	0.003
6.9	0.244	7.9	0.024	8.9	0.002

Modified from Rainwater and Thatcher (1961).

*Product of factors and total alkalinity, expressed as mg CaCO₃ per liter, yields free CO₂.

อิทธิพลของอุณหภูมิ (The effect of Temperature)

ผลของอุณหภูมิที่ถูกต้อง, ในการถลายตัวครั้งแรกคงที่ (Table 11-2) สามารถนำมาใช้เขียน



HCO₃⁻ มีหน่วยเป็น mole/lit จากการแบ่ง alkalinity โดย 0.8202 จะได้ alkalinity mgHCO₃/lit และเปลี่ยนให้มีหน่วยเป็น gm/lit และหารด้วย 61.018, น.น. ion ของ HCO₃⁻ จะได้ความเข้มข้นของ HCO₃⁻ เป็น molar

H⁺ ในสูตรเป็น mole/lit เพราะว่า H⁺ เป็นค่าลบ log H⁺, เมื่อ pH = 5.0 หมายความว่า ความเข้มข้นของ H⁺ เป็น molar = 10⁻⁵ ค่าอื่น ๆ แสดงใน Table 11-4

ค่า K' เป็นค่าคงที่ของ H₂CO₃ ที่ถลายตัวครั้งแรกมีผลสหอนต่ออุณหภูมิ ดูใน Table 11-2 mole ของ CO₂/lit × 44.01 gm/mole = gm ของ CO₂/lit และเปลี่ยนให้เป็นหน่วย mg/lit

ค่าที่ได้จากการคิดที่อุณหภูมิ 20°C, pH 7.2 และ total alkalinity = 185 mg/lit (as CaCO₃) คือ 225.6 mg หรือ 0.2256 gmHCO₃⁻/lit, ซึ่งเป็น 0.00369 mole/lit, ความเข้มข้นของ H⁺ เป็น molar ที่ pH 7.2 จาก Table 11-4, คือ 6.31×10⁻⁸, และ K' ที่ 20°C คือ 4.5×10⁻⁷ ดังนั้น free

CO_2 ที่ถูกต้องที่มี อุณหภูมิมาเกี่ยวข้อง

$$\frac{(0.00369) \times (6.31 \times 10^{-8})}{4.15 \times 10^{-7}} = 0.00056 \text{ mole CO}_2/\text{lt}$$

แล้วนำผลที่ได้คูณด้วย $44.01 = 0.0246 \text{ gm}$ หรือ $24.6 \text{ mg of free CO}_2/\text{lt}$
correcting for activity coefficient

วิธีการหา free CO_2 ควรรวมเข้าด้วยกันกับ activity coefficient, (r), ของ HCO_3^-
 r คือ ประสิทธิภาพในการทำปฏิกิริยาของ ion ที่มีความคงทนสูงกว่า สามารถทำหน้า
ที่ slavery HCO_3^- ที่ ion มีความคงทนต่ำกว่า

ความคงทนของ ion ในน้ำอธิบายถึงความเข้มของแรง ในการจำกัด ion ที่อิสระในสาร
ละลายความคงทนของ ion = μ หรือ $\% \text{ ผลกระทบของผลคูณของแต่ละความเข้มข้นของ molar}$
ของ ion และยกกำลังสอง ถ้าสารละลายมีความเข้มข้นสูง, ความคงทนของ ion ของมัน
สูงกว่า, และทำให้ความว่องไวของ ion อื่น ๆ ลดลงมาก ความสัมพันธ์ของมันต่อความว่อง
ไวของ HCO_3^- แสดงใน Table 11-9 และ Fig. 11-3 ions ชนิดต่าง ๆ ที่สร้างขึ้น ทำให้เกิดความคงทน
ของ ion แตกต่างกัน (Mg^{++} สร้างเกือบ 1.6 เท่ามากเท่ากับ n.n.ของ Ca^{++}) และในน้ำส่วน
มากพากของแข็งละลายหิ้งหงด = 2.55×10^{-5} ประมาณว่าเป็นความคงทนของ ion

Table 11-9. Approximate activity coefficient (r) of HCO_3^- in relation to ionic strength of water (μ)

Ionic strength (μ)	Activity (γ) of HCO_3^-
0.0001	0.990
0.0005	0.975
0.0010	0.965
0.0050	0.930
0.0100	0.905
0.0500	0.815
0.1000	0.770

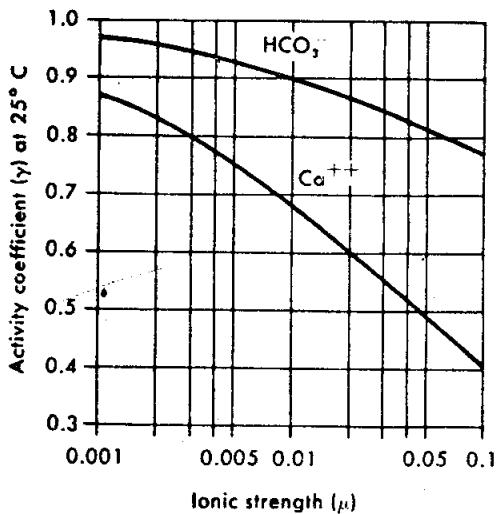


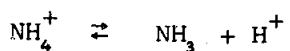
Fig. 11-3. Activity coefficients (γ) for HCO_3^- and Ca^{++} in relation to ionic strength (μ) of solutions.

ถ้าในตัวอย่างข้างบน, ความคงทันของ ion = 0.001 และ HCO_3^- molarity ถูกทำให้ถูกต้อง = a เพื่อไปลดความว่องไวของ $r = 0.965$ เพราะฉะนั้น

$$\frac{[a\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{K_1}$$

ผลที่ได้จะได้ free CO_2 23.8 mg/lt

ในการ titrate และการคำนวนหา free CO_2 ขึ้นอยู่กับ pH จำเป็นจริง ๆ ต่อการหา H_2CO_3 ในน้ำมีกรดเกลือเข้มข้น (Mineral acid) หรือ organic humic acid ในการใช้ NH_4^+ โดย algae การทำให้ H^+ อิสระดังสมการ

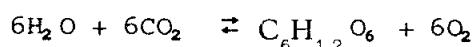


ส่วนใหญ่เมื่อ pH ในน้ำธรรมชาติ ไม่ต่ำกว่า 6.0 ไม่มีความจำเป็นที่จะหาความเป็นกรดในการแตกตัวของ H_2CO_3 เมื่อปล่อย CO_2 เข้าสู่น้ำ มันจะลด pH ต่ำกว่า 6, แต่น้ำมี pH ต่ำกว่า 5.0 น้ำจะมีสภาพความเป็นกรดมากกว่าต่าง

การบันทึกออกไซด์, pH และผลผลิตเริ่มแรก

(CO₂, pH, and primary production)

จำนวนการบันทึกในสิ่งที่มีชีวิต มีจุดเริ่มแรกของมันใน CO₂ ของบรรณาญา
กาศ, ขบวนการสังเคราะห์แสง, เป็นฐานเริ่มต้นของพืชและเนื้อเยื่อของสัตว์ primary productivity,
ขบวนการเริ่มแรกในสิ่งที่มีชีวิตที่มีสีเขียว มีการสังเคราะห์แสงทำให้ CO₂ ลดจำนวนลง สร้างสาร
ใบไฮเดรท แล้วปล่อย CO₂ ออกมานัดสูบการ



จำนวน CO₂ ในแหล่งน้ำบ่งชัดถึงสถานที่ที่มีความสัมพันธ์ในระดับของ trophic water

Autotrophic organism มีแสงเป็นตัวช่วยสร้าง organic compound จาก inorganic,
CO₂ และ H₂O สามารถประมวลได้จาก O₂ ที่ปล่อยออกมาน้ำ หรือโดยตรงจากจำนวน CO₂ ที่ถูกนำ
ไปใช้

Rawson (1939) ว่า CO₂ เป็นตัวหลักของสิ่งที่มีชีวิตสร้างผลผลิตขึ้นมา

Assay by the radiocarbon method

Galathea เป็นนักสมุทรศาสตร์ชาวเดนมาร์ค ได้ใช้รังสีคาร์บอนวัดหาความอุดมสม
บูรณ์ เขาใช้ isotope ของคาร์บอน, ¹⁴C ในการศึกษาอัตราของขบวนการสังเคราะห์แสง ขึ้นอยู่กับ
การนำตัวอย่าง, รวมถึง phytoplankton จากระดับความลึกต่าง ๆ และจัดมัน หรือเพาะฝังโดยมี
แสง และอุณหภูมิเป็นตัวควบคุมในชุดโปรดีเจ แสง เพื่อที่จะวัดจำนวน ¹⁴C ที่เพิ่มขึ้น นำสารละลาย
เจือจาง NaH¹⁴CO₃ 1-3 curies/125 ml ของตัวอย่าง ฉีดเพิ่มเข้าไปในชุด แล้วทำให้เคลื่อนไหว
มันใช้เวลาในการพักเป็นตัว 4 ชม. จนถึงเวลา นำตัวอย่างมากรองผ่านแผ่นแข็งของ algal cells แล้วทำให้
แห้งเพื่อเก็บไว้ ในการเตรียมสำหรับต่อไปข้างหน้า โดยใช้ radioactive ทำให้บริสุทธิ์
จากทฤษฎี

$$\frac{\text{C}^{12} \text{ assimilated}}{\text{C}^{14} \text{ assimilated}} = \frac{\text{C}^{14} \text{ available}}{\text{C}^{14} \text{ available}}$$

‘ นำมายใช้ ’

ขบวนการต่อไปของ ^{14}C เป็น net production เพราะว่ามันวัดความกว่างไว้ต่อรังสีของแสงบนแหล่งอยู่ใน plant cells ที่ปลายสุดของการพักริ้วของขบวนการสังเคราะห์แสง

วิธีการ ^{14}C ในการหา primary production ไก่ก่าว่าการว่องไวมากของวิธีการ O_2 มันเหนือกว่าในการใช้หาใน Oligotrophic waters เพราะใช้เวลา 6-24 ชม. ผิดกับการทดลองขึ้นอยู่กับ O_2 เปลี่ยนแปลงใช้เวลาหลายวัน, ขณะที่มีความเร่งของขบวนการณ์สังเคราะห์แสง ^{14}C และ O_2 method สามารถใช้วัดภายใน 2-3 ชม.

การประมาณค่าของผลผลิตเริ่มแรกโดยการเปลี่ยนแปลง pH

(Estimating of primary production by pH changes)

ความสัมพันธ์ระหว่าง H^+ และ CO_2 ได้นำเอาวิธีการประมาณ primary productivity โดยการศึกษาถึง pH เปลี่ยนแปลงในสภาพความเป็นอยู่ของมัน เวลาเช้าตั้งแต่ pH จะต่ำสุด เพราะว่า CO_2 ในขบวนการหายใจ และสารแห้งเป็นอิสระมากขึ้น เมื่อความอาทิตย์ปรากภูเข้า ขบวนการสังเคราะห์แสงเริ่มมีขึ้น นำ CO_2 ไปใช้โดยสิ่งที่มีชีวิตมีสีเขียวสามารถสร้างอาหารเองได้ CO_2 ถูกดูดซึม pH สูงขึ้น

Dye (1944) และคณะได้ศึกษาถัตรายขบวนการสังเคราะห์แสงของ phytoplankton ในน้ำที่กำหนดให้ เข้าศึกษาผลของการได้เทรอกับ NaOH pH ต่ำลงเมื่อเติม CO_2 เข้าไปในน้ำ ความแตกต่างในการได้เทรอกับ 0.01 N NaOH pH สูงขึ้น NaOH 0.01 N แต่ละ ml จะดูดซึม H_2CO_3 10 micromoles และเปลี่ยนมันเป็น NaHCO_3 , หรือที่ระดับ pH สูงกว่าจะเปลี่ยน 10 micromoles ของ HCO_3^- เป็น CO_3^{2-} การเปลี่ยนแปลงแต่ละขั้นนี้ เมื่อพิชน้ำ free และ half bound CO_2 ออกจากสภาพแวดล้อม มันให้ inorganic carbon คงที่ในการสังเคราะห์carbon ไปไอลูท

ความเป็นค่างเบรย์และนิอนดัชนีของผลผลิต

(Alkalinity as an index of productivity)

ในการหาความอุดมสมบูรณ์ เกิดจากสาเหตุ alkalinity ทั้งหมดสูงขึ้น ถึงระดับที่ต้องการ เช่น Minnesota fish rearing pond. Total alkalinity = 0.8 mEq/l (48 mg HCO_3^- /l) P, total alkalinity เป็นดัชนีในการหา productivity. P มีจำนวนเล็กน้อย เป็น limiting factor ในน้ำบางบ่อ, แต่มี P พอดี, total alkalinity เป็นดัชนีที่ดีที่สุด ต่อความอุดมสมบูรณ์

Naumann (1932) ว่า 0.88 mEq/l ดีที่สุดใน Swedish Oligotrophic lake

ใน Minnesota pond และ Scandinavian lake, alkalinity เกี่ยวข้องกับ CO_3^{2-} , HCO_3^- และรวมกับ Ca^{++} บางทีพาก alkaline earth metal เป็นหลัก, เช่น Ca^{++} ในขบวนการทางสรีระที่

สำคัญ CO_3^{2-} และ HCO_3^- สร้าง CO_2 , ใน CO_2 ละลายน้ำมี $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ตัวอย่างเช่น ในการเปลี่ยนรูปเป็น bicarbonate salt, เพราะฉะนั้น alkalinity ควรเป็นศูนย์ (0) algal autotrophy จะหยุดเมื่อ มันถูกหยุดโดย CO_2 ที่ถูกใช้น้ำริสุทธิ์ 1 lt ละลายน้ำ CO_2 0.5-1.0 mg ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ และความดัน และขบวนการสังเคราะห์แสงของพืช

ในน้ำธรรมชาติที่มี alkalinity สูงกว่าเมื่อนำมา titrate กับ base จะพบ bound หรือ half bound CO_2 , และต่อมาก็เพียงต่อพืชทั้งหมด

ใน Minnesota fish pond เมืองใน Swedish lakes, total alkalinity 40-44 mg ต่อลิตร เปรียบเทียบกับ CaCO_3 สามารถตัวให้ CO_2 พอกเพียง ถ้าต่ำกว่านี้ ความต้องการของขบวนการสังเคราะห์แสงสามารถจัดหาอนึ่งเริ่มต้น และอัตราผลผลิตเริ่มแรก ถูกจำกัด

ในการ titrate alkalinity มีมากที่สุดจากน้ำทะเลสาป เช่น CO_3^{2-} รวมกับ Na^+ ในบางสถานะ การณ์ photosynthetic productivity สูงสุดในน้ำธรรมชาติ

Talling และคณะ (1973) ว่า alkalinity 51-67 mEq/l ใน Ethiopian soda lakes บางแห่ง มี Standing crops ของ blue green algae เช่น Spirulina วัดในความหมายของ Chlorophyll a 10-20 gm/m² จำนวน photosynthetic pigment เป็น gross primary production ในอัตรา 13.4-17.8 gm carbon fixed/m²/วัน, ทั้งๆ ในที่ร่ม phytoplankton ลดลงจาก euphotic zone 0.6 m

การรับน้ำไดออกไซด์เพิ่มขึ้นในชั้น hypolimnion เปรียบเสมือนดัชนีของผลผลิต (Hypolimnetic CO_2 increase as an index of productivity)

วิธีการหาที่ไม่ตรง ในการหาความอุดมสมบูรณ์ในแหล่งน้ำ โดยประมาณ จำนวนของทรายสิ่งที่ไม่มีชีวิตใน hypolimnion ต่ออัตราที่ O_2 หายไป มันเป็นอัตราที่ CO_2 เพิ่มมากขึ้น ใน hypolimnion

ถ้า CO_2 ถูกสร้างโดยทรายของสิ่งที่มีชีวิตประกอบด้วย คาร์บอไนเตอร์อย่างง่ายที่ใช้ O_2 แก๊สจะปรารถนาในจำนวนเท่ากับ O_2 ที่หายไป ดังนั้น Respiratory quotient (RQ) = $\text{CO}_2/\text{O}_2 = 1$ ถ้าทรายของสิ่งที่มีชีวิตประกอบด้วย lipids, protein และสารอื่น ๆ อัตราส่วนของ CO_2 ต่อ O_2 ที่ใช้ไปน้อยกว่า 1.0 เพราะฉะนั้น RQ โดยเฉลี่ยที่เกี่ยวข้องในการผสมของส่วนประกอบของสิ่งที่มีชีวิต = 0.85

จำนวน mole ของ O_2 ที่หายไป คูณด้วย 0.85 เท่ากับ CO_2 ที่ถูกสร้างขึ้นโดยทรายของสิ่งที่มีชีวิตที่ใช้ O_2 และหายใจปล่อย CO_2 ออกมาน้ำ ดังนั้นถ้า 1,000 โมเลกุลของ O_2 ถูกใช้โดย bac-

bacteria จะมีจำนวน CO_2 850 มิลลิกรัมที่ถูกสร้างขึ้น

CO_2 ที่ถูกสร้างขึ้นต่อหน่วยของเวลา เนื่องมาจากทราบสิ่งที่มีชีวิตที่ไม่ใช้ O_2 จะเกี่ยวข้องกับจำนวน O_2 ที่ถูกใช้ไป เช่น bacteria ทำลาย cellulose ของพืชเริ่มแรก และ lipolytic microbes ในสภาพของไม่มีแก๊ส O_2 CO_2 ที่ปรากฏถูกสร้างจากการกระทำการทำของทราบของสิ่งที่มีชีวิตใน hypolimnion อาจเป็นไปได้ว่า ครึ่งหนึ่งของสิ่งมีชีวิตถูกทำลายโดยกระบวนการ anaerobic ทำให้ CO_2 ถูกสร้างขึ้น ส่วนอีกครึ่งอยู่ในสภาพของ marsh gas เช่น CH_4 CH_4 ถูกสร้างจากการเน่าเปื่อยทับถมของทราบสิ่งที่มีชีวิต น้ำที่ไม่มีการใช้ O_2 อิสระ Bacteria เช่น Methanobacterium, Methahosarcian, Methanococcus สร้าง CH_4 จาก fatty acid, ketone, alcohols และคาร์บอโนไซด์ bacteria พวกนี้ไม่เคลื่อนไหว ได้รับพลังงานจากกระบวนการ oxidation ของทราบของสิ่งมีชีวิต และ reduction CO_2 เป็น CH_4 ดังนั้น free CO_2 มากพอมาจากการ anaerobic decay มีประมาณ 1/2 ของคาร์บอนในทราบของสิ่งมีชีวิต อีก 1/2 เป็น CH_4 かるบอนในรูป CO_2 , CH_4 แสดงให้เห็นว่า ทราบของสิ่งมีชีวิต ทั้งหมดจะสละส่วนใหญ่ใน hypolimnion ทำให้ O_2 หายไป

อัตรา O_2 ที่แท้จริงใน hypolimnion สามารถหาได้จากการความอุดมสมบูรณ์ของทะเลสาป, ดังนั้นอัตรา CO_2 เพิ่มขึ้น ภายใต้หน่วย พ.ท.ของ hypolimnion สามารถมาเปลี่ยนเที่ยวด้วย กําถั่ง CO_2 และ O_2 มือที่ผลต่อ allochthonous โดยมีอุณหภูมามากกว่าข้อ

Law of the Minimum ถูกตั้งโดย Justus Von Liebig กฎนี้ว่า ความอุดมสมบูรณ์ของสิ่งที่มีชีวิตอยู่ในขอบเขตจำกัด จะถูกจำกัดโดย nutrient ในแหล่งน้ำในเวลาที่กำหนดให้

ตัวอย่างเช่น พืชไม่สามารถใช้ ion ที่ไม่ค่อยเป็นประโยชน์มากนัก แต่ ions ที่เป็นประโยชน์กลับมีน้อย จึงทำให้มันคล้ายถูกควบคุมการเจริญเติบโต ซึ่งกฎนี้ ถูกยอมรับว่าดี ในทางเคมี, ขบวนการคárangคชีวิต และสภาวะสิ่งแวดล้อม มันได้ถูกขยายไปใน The Principle of limiting factor เช่น ขบวนการสังเคราะห์แสง, อุณหภูมิ, P, จากการทดลอง โดยนำน้ำมารอง หลังจากนั้นนำไปใส่ในภาชนะ มี PO_4^{2-} , NO_3^- ตามลำดับ จากนั้นใส่ algae ลงไป algae จะมีการแบ่ง cell เจริญขึ้น ถูกจัด Fig. 11-4, 11-5

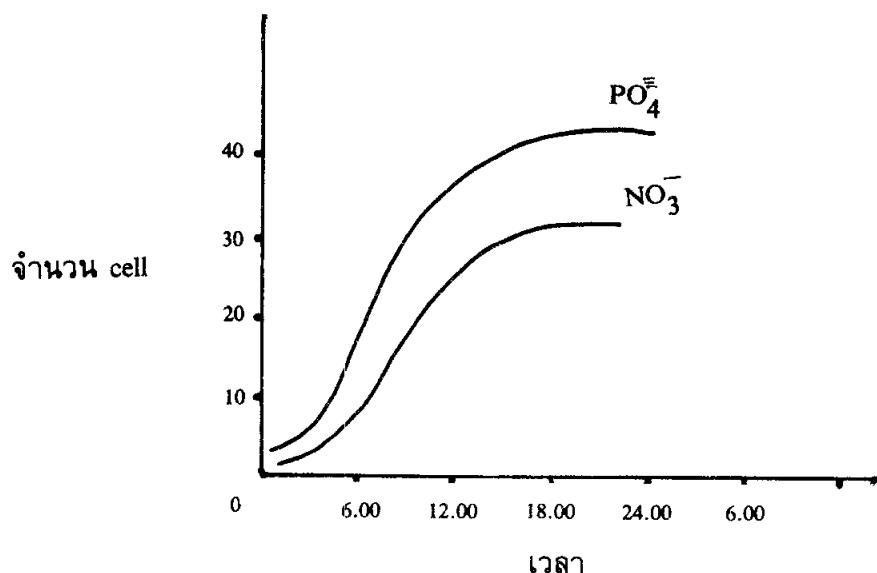


Fig. 11-4 แสดงถึงการแบ่ง cell ของ algae ในสูตร涵水

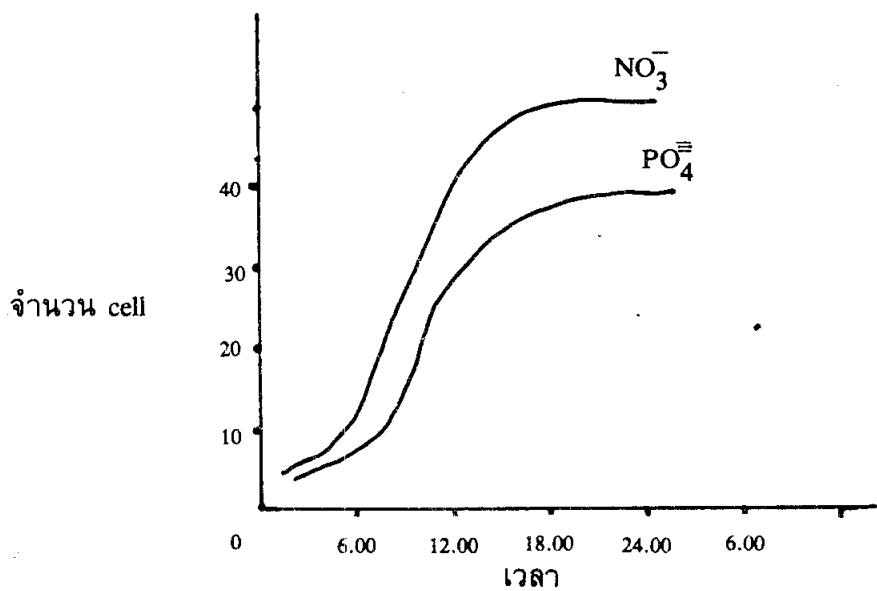


Fig 11-5 แสดงถึงการแบ่ง cell ของ algae ในสูตร缺氧

Fry (1947) ว่า Principle of limiting factor มีความหมายสมต่อสิ่งแวดล้อมเฉพาะ ดัง

environmental factor แบ่งออกได้

1. **Limiting factor** หมายถึง ตัวกลางที่มีความคุณการดำเนินงานของสิ่งที่มีชีวิต ที่จะทำให้เจริญและเพรparพันธุ์ สามารถได้แก่ แหล่งที่มาของ material ต่างๆ และพลังงานมีแสงเป็นหลัก
2. **Controlling factor** หมายถึง ตัวกลางที่มีอิทธิพลต่อขบวนการ metabolism โดยมี catalyst มาช่วย เช่น อุณหภูมิ, ผลของ Ca และ Mg บน cell ที่ยอมให้สารละลายผ่าน
3. **Lethal factor** หมายถึง ตัวกลางที่ทำลายสิ่งที่มีชีวิต ตลอดจนรบกวนขบวนการ metabolism

organism ที่เพิ่งขึ้นเป็นผลของเหตุการณ์ทางสรีระมาก ซึ่งยึดถือแนวทางของ law of the minimum และความสัมพันธ์ของแต่ละชนิดต้องการใน environmental factor

การบอนเปรียบเสมือนตัวกลางจำกัดผลผลิตใน eutrophic lake (Carbon as a factor limiting primary productivity and its role in Eutrophication)

Limiting factor ได้แก่ พาก nutrients หรือ สิ่งอื่นที่มีความคุณการเจริญเติบโตของสิ่งมีชีวิต ชาตุที่จำเป็นไม่เพียงพอที่สนองต่อความต้องการของสิ่งที่มีชีวิต ไม่ถูกนับเป็น limiting factor, มันกลับควบคุมความเจริญเติบโต หรือผลผลิต เมื่อมีสิ่งจำเป็นที่ต้องการน้อย นั่นเป็นการควบคุม ถ้าเพิ่มมากขึ้นในสิ่งแวดล้อม จะทำให้มันเกิดการเจริญเติบโต

CO_2 มีผลต่อการเจริญเติบโตใน primary productivity มันอยู่ในสภาพ bound หรือ half bound เช่นใน algae ที่มีมาก ถ้า CO_2 ก็ขาดแคลนลดน้อยลง จะทำให้การเจริญเติบโตช้าลง

ในขบวนการสังเคราะห์แสงในชั้น epilimnion ไม่มี free CO_2 ไม่ใช่ว่าขบวนการสังเคราะห์แสงไม่ต้องการใช้ CO_2 แต่มันถูกใช้อย่างรวดเร็ว, มีบางสถานะการณ์ที่ไปควบคุม

ระยะต่อมา nutrient เป็นตัวสำคัญ เพราะคนเราไปเร่งให้เกิดขบวนการ Eutrophication ขึ้นโดยการเติม nutrients ลงในแม่น้ำ ทำให้เกิด plankton bloom คนรากที่ทำการหาชาตุที่สำคัญที่ทำให้เกิดการ bloom ขึ้น

สารเคมีจัดเป็น limiting factor เพราะมันจะไปกระตุ้นใน algal bloom เมื่อเพิ่มลงไปดังนั้น limiting factor ก็เกิดจากสาเหตุหลายประการ เช่น CO_2 , nutrient, สารเคมี, และชาตุ เช่น P เป็นตัวเล็ก

P เป็นชาตุหลักที่ต้องการมากในพืช และเนื้อเยื่อของสัตว์ มันควบคุมการเจริญเติบโตของ phytoplankton

N ก็เป็นชาตุหลักที่จำเป็นรองลงมาจากการที่ P มันมากกว่า P มันอาจถูกใช้โดย nitrogen fixing bacteria และ blue green algae 2-3 ชนิด ถ้าในชายฝั่งทะเล N ควบคุมการเจริญเติบโตของ algae มากกว่า P

Potash (1956) ว่า algae ที่อยู่ในบ่อหั้งสองของ cornell pond พม P อยู่น้อยในฤดูหนึ่งแต่ N พมมากในเวลาอื่น ๆ ของปี

Kerr และพาก (1972) ทดลองใน Shriner's pond ถึงการเจริญเติบโตของพืช พาก autotrophical algae โดยการเพิ่มสารประizable ที่มีส่วนผสมของ N และ P ลงไป มันจะเจริญดี และทำให้ heterotrophic bacteria เพิ่มขึ้น พาก bacteria จะทำให้ CO_2 เพิ่มขึ้น

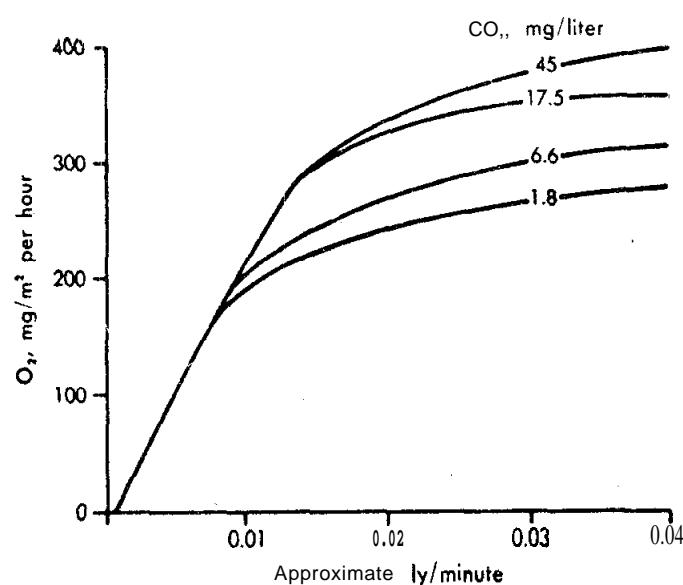


Fig. 11-6. Primary production in laboratory streams in relation to different light intensities and free CO_2 (Modified from McIntire and Phinnery 1965.)

Schindler (1971C) รายงานผลการทดลองใน canadian lake ว่า CO_2 ที่เพิ่มลงไปมีผลน้อยกว่าความเจริญเติบโตของ phytoplankton เมื่อเพิ่มเกลือ NO_3^- , PO_4^{2-} จะทำให้ standing crop ของ plankton algae เพิ่มมากขึ้น ทำให้เกิดการคาดคะเนว่า น้ำใน epilimnion ที่มีแสง, ไม่มี free CO_2 สามารถเกิดขบวนการสังเคราะห์แสงมากโดยใช้ HCO_3^- แทน แต่ CO_2 ยังคงความสำคัญ แม้ว่ามันถูกสร้างขึ้นในบรรณยาการ, จากการหายใจ

Foster (1973) ศึกษาในน้ำจากเมือง Phoenix มีน้ำเสียปนบ้าง เข้าสู่บ่อ 2 บ่อ พบว่า N และ P มีมาก แต่อัตราการผลิตลดลงในตอนที่บ่อ CO_2 ยังคงเป็น limiting factor

ใน Polluted water CO_2 เป็น limiting factor น้อย

McIntire และ Phinney (1965) ศึกษาในการทดลองในห้อง แล็บโดยการใช้แสง และ CO_2 เป็นหลัก ดูจาก (Fig. 11-6) แสดงว่า primary productivity เพิ่มขึ้นต่อความเข้มของแสงมากขึ้น 0.005 ly/minute หลังจากนั้น CO_2 แสดงถึงอิทธิพลของมัน CO_2 45 mg/l มีผลใน 1.5 เท่าของ อัตราขบวนการสังเคราะห์แสง 1.8 mg/l ใน Artificial system ที่มี phototrophic producer เช่น periphytic algae CO_2 ยังมีอิทธิพลมาก

ความสัมพันธ์ของ CO_2 และ P ต่อความเจริญเติบโตของ blue green algae ในทะเลสาป ยังสับสน nutrients, pH สูง, และ free CO_2 น้อย, blue green algae, มีประสิทธิภาพในการใช้ CO_2 จากความเข้มข้นต่ำ เมื่อ pH ต่ำ CO_2 จะสูง ถ้า pH ต่ำถึง 4 จะมีผลต่อสภาวะความเป็นอยู่ของ blue green algae ไม่สามารถเพิ่มผลผลิตสูงขึ้น

Shapiro (1973) ว่า blue green algae ถ้ามี P, N, เพิ่ม CO_2 เพิ่มลงไป, pH ต่ำเป็นกรด มันจะสร้าง CO_2 มากขึ้นจาก HCO_3^- , เพิ่มผลผลิต, แต่ CO_2 และ H^+ ทำให้มันสูญเสียในการแย่งแย่ง (competition) กับ green algae