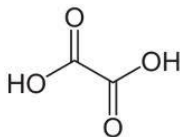


ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

ข้อมูลสารเคมีเบื้องต้น

ก-1 กรดออกซาลิก



กรดออกซาลิก ($C_2H_2O_4$) เป็น ของแข็ง ผลึกใส ไม่มีสี หรือผงสีขาว ไม่มีกลิ่น น้ำหนักโมเลกุล 126.07 จุดหลอมเหลว 101.5 องศาเซลเซียส ความถ่วงจำเพาะ 1.65 ละลายน้ำได้ดี เป็นสารไวไฟ ติดไฟได้ที่อุณหภูมิ ต่ำกว่า 101 องศาเซลเซียส แหล่งกำเนิดได้จากปฏิกิริยาของคาร์บอนมอนอกไซด์ และโซเดียมไฮดรอกไซด์ ภายใต้ความดันสูง และใช้กรดซัลฟิวริกทำปฏิกิริยาเป็นกรดออกซาลิก ในธรรมชาติพบได้ต้นส้มกบ ซึ่งเป็น วัชพืช ชอบขึ้นในที่ชื้นแฉะ ลักษณะใบคล้ายผักแว่น กรดออกซาลิก ใช้ในอุตสาหกรรมทำความสะอาดโลหะ และฟอกสี เป็นสารอะโนไดซิง (Anodizing) ใช้หล่อโลหะผสมทองแดง

อันตรายต่อสุขภาพและสิ่งแวดล้อม

กรดออกซาลิก เป็นกรดที่มีฤทธิ์กัดกร่อนต่อผิวหนังสัมผัสเมื่อเข้าสู่ร่างกายจะทำปฏิกิริยากับ แคลเซียมได้ แคลเซียมออกซาเลตซึ่งเป็นผลึกไม่ละลายน้ำ ทำให้ร่างกายสูญเสียแคลเซียม เกิดอาการชัก สลบ และตายได้ พิษจากการกิน ทำให้ระคายเคือง เป็นแผลในปาก คอ และกระเพาะอาหาร อาจมีอาการกลืนเนื้อสั้น ชัก หัวใจเต้นอ่อน สลบและอาจตาย เพราะไตวาย เนื่องจากมีผลึกแคลเซียมออกซาเลต พิษเรื้อรังเกิดจากสัมผัสและสูดดมนานๆ ทำให้ผิวเปลี่ยนสี เป็นแผลบริเวณที่สัมผัส และอาจมีอาการไตวายได้ กรดออกซาลิกทำปฏิกิริยากับสารออกซิไดเซอร์อย่างรุนแรง เป็นสารที่ไวไฟสูงทำให้เกิดระเบิดได้ ต้องหลีกเลี่ยง เบส ไฮโปคลอไรต์ ความร้อน แหล่งจุดติดไฟ นอกจากนี้ อาจเกิดการสลายตัวเมื่อถูกความร้อนให้ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ และคาร์บอนไดออกไซด์ จึงต้องเก็บในบริเวณที่เย็นและแห้ง มีการระบายอากาศเพียงพอ

ก-2 กรดไฮโดรคลอริก

กรดไฮโดรคลอริก (HCl) เป็นของเหลวใส ไม่มีสี หรือสีเหลืองอ่อน กลิ่นฉุน กัดจมูกและระคายเคือง เป็นกรดแก่ น้ำหนักโมเลกุล 36.46 จุดเดือด 53 องศาเซลเซียส ความถ่วงจำเพาะ 1.18 ความดันไอ 190 มิลลิเมตรปรอทที่ 25 องศาเซลเซียส ระเหยได้ในอุณหภูมิห้อง ไม่ไวไฟ และไม่ติดไฟ ละลายได้ดีในน้ำ แอลกอฮอล์ และอีเทอร์ มีความเสถียรต่อความร้อนสูง แต่ทำปฏิกิริยากับโลหะได้ก๊าซไฮโดรเจนที่ติดไฟง่าย ทำให้เกิดอัคคีภัยและระเบิดได้ การเจือจางกรดด้วยน้ำทำให้เกิดความร้อนสูงจึงต้องระวังโดยการเทกรดลงในน้ำ กรดไฮโดรคลอริกได้จากปฏิกิริยาของเกลือแกงหรือโซเดียมคลอไรด์ (Sodium chloride) กับกรดซัลฟิวริก หรือโดยปฏิกิริยาของคลอรีนและไฮโดรเจน ซึ่งอาจเป็นผลพลอยได้จากกระบวนการผลิตโซเดียมคาร์บอเนต (Sodium carbonate) ทางอุตสาหกรรม หรือผลพลอยได้จากกระบวนการผลิตโซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide) จากเกลือแกงด้วยกระแสไฟฟ้า กรดเข้มข้นที่จำหน่ายในท้องตลาดมีก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์ ประมาณร้อยละ 37 ก๊าซไฮโดรคลอริกใช้มากในอุตสาหกรรมผลิตสารเคมีและยาหลายชนิด การซุบและทำ

ความสะอาดโลหะ ปิโตรเลียม ยาง สี ใช้บำบัดขยะที่มีฤทธิ์เป็นด่างสูงเพื่อให้เป็นกลาง เป็นสารเคมีในห้องปฏิบัติการและนิยมใช้เป็นส่วนผสมสำคัญในน้ำยาล้างห้องน้ำ

อันตรายต่อสุขภาพและสิ่งแวดล้อม การเกิดพิษต่อร่างกายโดยการหายใจไอระเหยหรือละอองกรด ทำให้ระคายเคืองเนื่องจากมีฤทธิ์กัดกร่อนรุนแรง ทำลายเนื้อเยื่อโดยทำปฏิกิริยาโดยตรงกับโปรตีนทำให้ละลายในกรดเข้มข้นได้ อีโมโกลบินในเลือดเปลี่ยนเป็นแอซิดฮีมาติน (Acid hematin) ซึ่งมีสีคล้ำและตกตะกอน ส่วนที่สัมผัสเปลี่ยนเป็นสีดำหรือสีน้ำตาล หายใจติดขัด จมูก ลำคอ และทางเดินหายใจส่วนบนอักเสบ กรณีที่รุนแรงทำให้น้ำท่วมปอด ระบบหายใจล้มเหลวและถึงตายได้ ถ้าสัมผัสถูกตาทำให้ตาแดง และระคายเคืองตา ถ้าความเข้มข้นสูงอาจเกิดแผลไหม้และตาบอดได้ การสัมผัสทางผิวหนังทำให้ระคายเคืองเกิดผื่นแดง เป็นแผลพุพอง ผิวหนังเปลี่ยนสี การกลืนกินจะเกิดอาการปวดร่อนรุนแรง มีแผลไหม้ในปาก คอ ทางเดินอาหาร อาจคลื่นไส้ และตายได้ กรดไฮโดรคลอริก กัดกร่อนโลหะเช่นเดียวกับกรดซัลฟิวริกจึงต้องหลีกเลี่ยงหรือระมัดระวังการทำงานกับโลหะรวมทั้งด่างหรือเบส สารออกซิไดเซอร์และสารเคมีอีกหลายชนิด เนื่องจากเกิดปฏิกิริยาเคมีทำให้เกิดก๊าซที่ติดไฟ และก๊าซอันตรายได้

ก-3 โซเดียมไฮดรอกไซด์

โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) หรือโซดาไฟ เป็นของแข็งลักษณะผลึกสีขาว ไม่มีกลิ่น ไม่ระเหย ไม่ติดไฟ น้ำหนักโมเลกุล 40.01 เป็นด่างแก่ จุดหลอมเหลว 318 องศาเซลเซียส ความถ่วงจำเพาะ 2.13 ละลายน้ำได้ดี และเกิดความร้อนสูง และมีควันหรือละอองสาร เมื่อถูกความชื้นจะเย็นได้ง่าย สารเคมีที่ใช้ในห้องปฏิบัติการมักอยู่ในรูปของแข็งเป็นเม็ด (pellets) ทางอุตสาหกรรมอาจอยู่ในรูปของเหลวละลายน้ำ ชนิดเข้มข้น เป็นแผ่นหรือเป็นแท่ง ทำปฏิกิริยากับกรดได้เกลือของสาร และทำปฏิกิริยากับกรดไขมันได้สบู่ นอกจากนี้ยังทำปฏิกิริยากับคาร์บอนไดออกไซด์ในอากาศได้ง่ายเกิดโซเดียม คาร์บอเนตสารนี้ได้จากการผ่านกระแสไฟฟ้าในน้ำเกลือโซเดียมคลอไรด์ ซึ่งโซเดียมไอออนจะไปที่ขั้วบวก (Cathode) ซึ่งมีแผ่นแอสเบสคอยป้องกันคลอรีน แล้วทำปฏิกิริยากับน้ำปลดปล่อยก๊าซไฮโดรเจนได้โซเดียมไฮดรอกไซด์ โซเดียมไฮดรอกไซด์ ใช้ในอุตสาหกรรมผ้า พลาสติก ลีเย้ม ฟอกย้อม แร่ โลหะ ทำแม่พิมพ์ เป็นสารเคมีสำคัญ สำหรับผลิตสบู่ กระดาษ ใยสังเคราะห์ และใช้ในห้องปฏิบัติการ ตลอดจนใช้บำบัดน้ำเสียที่มีฤทธิ์เป็นกรดเพื่อให้เป็นกลาง และการล้างพื้นผิวต่างๆ ให้สะอาดโดยเฉพาะการล้างไขมันออก

อันตรายต่อสุขภาพและสิ่งแวดล้อม

โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) มีฤทธิ์กัดกร่อนเนื้อเยื่อรุนแรง โดยทำปฏิกิริยากับโปรตีนและไขมัน ทำให้บริเวณนั้นอ่อนนุ่มกลายเป็นวุ้นหรือเจลาตินและสบู่ เนื้อเยื่อถูกทำลายหรือถูกกัดลึกลงไป ซึ่งการทำลายอาจต่อเนื่องหลายวัน ล้างน้ำออกได้ยาก การหายใจเอาไอหรือละอองสารทำให้ระคายเคืองต่อทางเดินหายใจส่วนบน ทำให้จาม ปวดคอ น้ำมูกไหล ปวดอักเสบรุนแรง หายใจขัด การสัมผัสถูกผิวหนังจะระคายเคืองรุนแรง เป็นแผลไหม้และพุพองได้ การกลืนกินทำให้สเปกไหม้บริเวณปาก คอ กระเพาะอาหาร เกิดแผลและ

เลือดออกในกระเพาะอาหาร อาเจียน ท้องร่วง เสียชีวิตได้ หากสัมผัสถูกตาจะมีฤทธิ์กัดกร่อน ระคายเคืองรุนแรง เป็นแผลไหม้ อาจทำให้มองไม่เห็นจนถึงขั้นตาบอดได้โซเดียมไฮดรอกไซด์ทำปฏิกิริยากับโลหะเกิดก๊าซไฮโดรเจนที่ไวไฟ และต้องหลีกเลี่ยงความชื้น ฟุน น้ำ กรด ของเหลวไวไฟ ไตรคลอโรเอทิลีน ซึ่งอาจเกิดไฟไหม้หรือระเบิดได้

ภาคผนวก ข
วิธีการวิเคราะห์

ข-1 การวิเคราะห์หาความเข้มข้นของเหล็ก

ข-1.1 การวิเคราะห์หาปริมาณของเหล็กรวม (Total Fe) ด้วยวิธีอะตอมมิกแอบซอร์ชันสเปกโทรโฟโตเมตรี หรือวิธีเอเอเอส (Atomic absorption spectrophotometry : AAS)

หลักการทั่วไป

วิธีการวิเคราะห์ด้วยอะตอมมิกแอบซอร์ชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์(AAS) วิธีการวิเคราะห์ความเข้มข้นหรือปริมาณของโลหะที่มีอยู่ในตัวอย่าง ดังนั้นวิธีการวิเคราะห์จึงแบ่งออกเป็น 2 ขั้นตอน ประกอบด้วย

1.1 การเก็บและการรักษาคุณภาพตัวอย่างน้ำ (Sample collection and preservation)

ในการหาปริมาณของธาตุโลหะจำนวนน้อยๆ นั้นข้อที่ต้องระมัดระวังมากๆ คือ การปนเปื้อนและการสูญหายของเนื้อโลหะ ซึ่งต้นเหตุที่สำคัญในการทำให้เกิดการปนเปื้อนของตัวอย่างน้ำ ได้แก่ ฝุ่นในห้องทดลอง สิ่งเจือปนที่อยู่ในรีเอเจนต์ที่ใช้และที่อยู่ในเครื่องใช้ในห้องทดลอง โดยทั่วไปการทดลองที่เกี่ยวข้องกับสารที่เป็นของเหลว ภาชนะที่ใส่สารตัวอย่างนั้นมีบทบาทสำคัญที่จะทำให้เกิดความคลาดเคลื่อนเชิงบวก (Positive error) หรือความคลาดเคลื่อนเชิงลบ (Negative error) โดย

1) ภาชนะเป็นตัวให้สิ่งปนเปื้อนออกมาในขณะที่ทำการชะล้าง (Leaching) หรือเมื่อภาชนะเกิดกระบวนการคายสารออกมาจากผิว (Desorption) และ

2) ภาชนะดูดซับโลหะบางส่วนไว้ที่ผิว ทำให้ความเข้มข้นของธาตุโลหะน้อยลง ดังนั้นขวดเก็บตัวอย่างควรล้างขวดเก็บตัวอย่างให้สะอาด โดยทำตามลำดับต่อไปนี้ คือ (ก) ล้างด้วยน้ำยาล้างจานและน้ำ (ข) ล้างด้วยกรดไนตริก 1+1 และน้ำ (ค) ต่อด้วยกรดไฮโดรคลอริก 1+1 ตามด้วยน้ำ และ (ง) สุดท้ายล้างด้วยน้ำ DI

หมายเหตุ : กรดโครมิกใช้ได้ดีในการกำจัดสารอินทรีย์ที่อยู่บนผิวของเครื่องแก้ว อย่างไรก็ตามก็ควรทำการล้างกรดโครมิกออกให้หมดด้วย มิฉะนั้นจะมีโลหะโครเมียมหลงเหลืออยู่ซึ่งจะเป็นสิ่งแทรกสอดในการวิเคราะห์

1.2 การเตรียมตัวอย่างเพื่อวิเคราะห์โลหะทั้งหมด (Total Fe)

ในขณะที่ทำการเก็บตัวอย่าง ให้ทำตัวอย่างน้ำให้เป็นกรด (พีเอช 2) โดยใช้กรดไนตริก 1+1 แล้วทำการเติมตัวอย่างให้เต็มขวดแล้วปิดฝาเพื่อนำมาทำการวิเคราะห์ผลในทันที

1.3 สิ่งแทรกสอดในการวิเคราะห์

สิ่งแทรกสอดในการวิเคราะห์มีมากมายหลายชนิด แต่ชนิดที่ทำความยุ่งยากมากที่สุด ก็คือ สิ่งแทรกสอดทางเคมี อันเกิดจากปฏิกิริยาเคมีที่เกิดในเปลวไฟ ทำให้การวัดการดูดกลืนแสงของอะตอมของธาตุที่

ต้องการวิเคราะห์คลาดเคลื่อนไป จำเป็นต้องหาวิธีการแก้ไขโดยการเติมเกลือพวกแคลเซียมลงไป เพื่อขจัด การรบกวนของซิลิกาในการวิเคราะห์เหล็กและแมงกานีส

1.4 ขั้นตอนการวิเคราะห์

-เครื่องมือและอุปกรณ์

1) อะตอมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์

-รีเอเจนต์

1) อากาศ อากาศที่ใช้ต้องสะอาดและแห้ง ซึ่งจะใช้อากาศที่มาจากเครื่องอัดอากาศ

2) แก๊สอะเซทิลีน ใช้ชนิดมาตรฐานการค้ำที่บรรจุอยู่ในท่อ

3) สารละลายแคลเซียม

ซึ่งแคลเซียมคาร์บอเนตหนัก 630 กรัม ละลายในกรดไฮโดรคลอริก (1+5) 50 ลบ.ซม.บางครั้ง จำเป็นต้องต้มสารละลายให้เดือดอย่างช้าๆ เพื่อที่จะให้ได้สารละลายใสทำให้เย็นและเติมน้ำกลั่นจนได้ ปริมาตร 1,000 มิลลิลิตร

4) สารละลายโลหะมาตรฐาน ใช้สารละลายมาตรฐาน Ferric chloride ซึ่งมีความเข้มข้น 1 mg/mL ของบริษัท Farmitalia Carlo Erba ที่ความเข้มข้นต่างๆกัน โดยทำการเจือจางด้วย 2% กรดไนตริก

1.5 วิธีวิเคราะห์

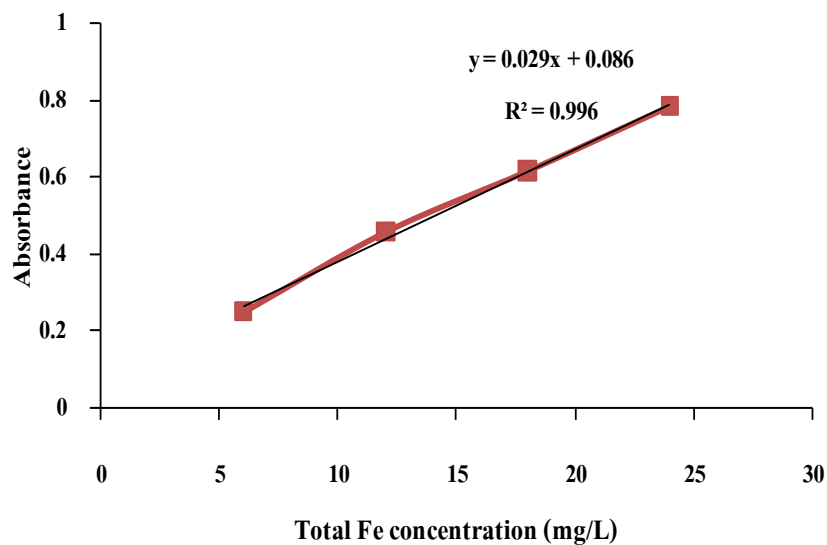
เนื่องจากอะตอมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์มีหลายแบบ ขึ้นอยู่กับบริษัทที่ทำจำหน่าย ซึ่งขั้นตอนการวิเคราะห์โดยทำการเลือก Fe เป็นฮอลโลวแคโทดแลมป์โดยใช้ความยาวคลื่นที่ 248.3 นาโน เมตร โดยใช้ความกว้างของ slid width 0.7 nm และปล่อยอากาศให้ผ่านเข้าไปในเครื่องมือและพร้อมกับการ ปล่อยแก๊สอะเซทิลีนเข้าไปแล้วเริ่มจุดเปลวไฟด้วยความระมัดระวัง และทำการจุ่มหลอดพลาสติกกรุเล็กของ เครื่องอะตอมไมเซอร์ลงไปใต้น้ำกลั่นมากกว่า 1 นาที พร้อมกันนั้นก็ให้เครื่องมือให้อ่านสารละลาย (blank) และหลังจากนั้นจุ่มหลอดพลาสติกกรุเล็กของเครื่องอะตอมไมเซอร์ลงในสารละลาย มาตรฐานที่ทราบ ความเข้มข้น เมื่อทำการเตรียมข้อมูลสารละลายมาตรฐานก็สามารถทำการวิเคราะห์ความเข้มข้นของสาร ตัวอย่างได้ และเมื่อทำการวิเคราะห์เสร็จแล้วให้ดับเปลวไฟโดยปิดท่ออะเซทิลีนก่อนแล้วจึงปิดทางเดิน อากาศ

1.6 การสร้างกราฟมาตรฐาน

เพื่อให้ได้สิ่งแวดล้อมเดียวกัน จึงจำเป็นต้องสร้างกราฟมาตรฐานทุกครั้งสำหรับการวิเคราะห์แต่ละ ครั้ง โดยเลือกสารละลายโลหะเหล็กมาตรฐานใช้สารละลายมาตรฐาน Ferric chloride ซึ่งมีความเข้มข้น 1 mg/mL มาทำการเจือจางด้วย 2% กรดไนตริก จนได้ปริมาตร 50 มิลลิลิตร ความเข้มข้นของสารละลาย มาตรฐานอยู่ในช่วง 6 – 24 mg/L ซึ่งจะใช้สารมาตรฐานอย่างน้อย 4 ความเข้มข้น แล้วทำการจุ่มหลอด พลาสติกกรุเล็กลงในสารละลายแต่ละความเข้มข้นแล้ววัดค่าแอบซอร์พแบนซ์ ดังตารางที่ ข-1

ตารางที่ ข-1 แสดงผลจากการทำกราฟมาตรฐานโดยวิธีการใช้วิธี AAS

Fe concentration	Absorbance			
(mg/L)	STD 1	STD2	STD3	average
6	0.2490	0.249	0.248	0.249
12	0.456	0.456	0.457	0.456
18	0.615	0.614	0.614	0.614
24	0.785	0.780	0.780	0.782



ภาพประกอบที่ ข-1 แสดงกราฟมาตรฐานสำหรับวิเคราะห์หาความเข้มข้นของเหล็กรวม (Total Fe) โดยใช้ AAS

1.7 การวิเคราะห์สารตัวอย่าง

- 1) ทำการล้างอะตอมไมเซอร์ จนกระทั่งค่ามาตรฐานของระบบอ่านให้คงที่แล้วจัดเครื่องมือให้อ่านศูนย์ (set zero)
- 2) จุ่มหลอดพลาสติกกรุเล็กลงในสารละลายตัวอย่างแล้ววัดค่าแอมบอริบแบนซ์ (Absorbance) หรือค่าการดูดกลืนแสง

1.8 การคำนวณ

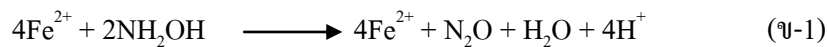
การคำนวณหาความเข้มข้นของสารตัวอย่างโดยคิดเป็น mg/L โดยอ่านจากกราฟมาตรฐานที่ถูกต้อง ซึ่งจะต้องมีนัยสำคัญของ R^2 มีค่ามากกว่า 0.995 เป็นต้นไป

ข-1.2 การวิเคราะห์หาปริมาณของเหล็กเฟอรัส (Fe(II)) ด้วยเทคนิควิธีวิลิเบิลสเปกโตรมิเตอร์

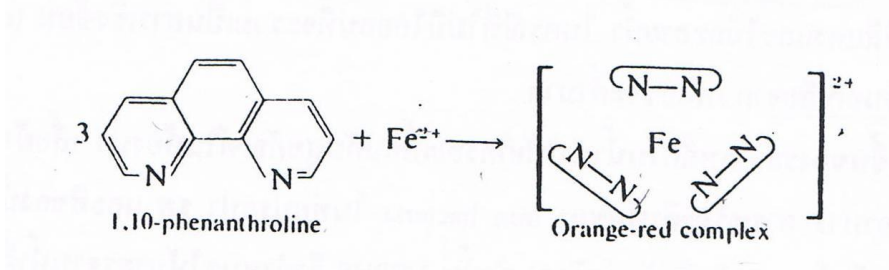
จะใช้สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ จะกล่าวถึงแต่วิธีหลังเพราะสะดวก ประหยัดและง่าย น้ำประปามักมีปริมาณของเหล็กต่ำและมักไม่มีตัวขัดขวาง โดยใช้วิธีการ Phenanthroline method (APHA, 1985)

2.1 หลักการ

เหล็กถูกทำให้ละลาย หลังจากนั้นรีดิวซ์ให้ไปอยู่ในรูป Fe^{2+} โดยการต้มด้วยกรดและไฮดรอกซิลลามีน และทำปฏิกิริยากับ 1,10 phenanthroline ที่ pH 3.2-3.3 พบว่า 3 โมเลกุลของฟีแนนโทรีนจะจับกับ 1 อะตอมของ Fe^{2+} เกิดเป็นสารเชิงซ้อนสีส้มแดง สีของสารละลายที่เกิดขึ้นเป็นไปตามกฎของเบียร์ ความเข้มของสีที่เกิดขึ้นกับ pH ในช่วง 3-9 ถ้า pH อยู่ระหว่าง 2.9-3.5 ก็จะทำให้สีเกิดเร็ว เมื่อมีฟีแนนโทรีนในปริมาณเกินพอสีมาตรฐานอยู่ตัวได้ถึง 6 เดือนเป็นอย่างน้อย วัดได้ด้วยการเปรียบเทียบกับตาหรือด้วยเครื่องมือ เนื่องจาก 1,10 phenanthroline ใช้วัดได้เฉพาะ Fe^{2+} ดังนั้นเหล็กในรูป Fe^{2+} จะถูกเปลี่ยนมาอยู่ในรูป Fe^{2+} ให้หมดโดยใช้ hydroxylamine ซึ่งเป็นตัวลดออกซิเจนปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นดังสมการ (ข-1)



หลังจากนี้ pH ของสารละลายจะถูกทำให้อยู่ในช่วง 3.2-3.3 โดยการเติมสารละลาย Amoniumacetate buffer ลงไปแล้วจึงตามด้วย 1,10 Phenanthroline พบว่า 3 โมเลกุลของ Phenanthroline จะจับกับ Fe^{2+} 1 ตัว เกิดเป็น complex ดังสมการในภาพประกอบที่ (ข-2)



ภาพประกอบที่ ข-2 แสดงโมเลกุลของสาร 1,10 phenanthroline ทำการรีดิวซ์เหล็กเฟอรัส เพื่อให้สารละลายเกิดเป็นสีส้ม

วิธีนี้ใช้หาเหล็กในรูป Fe^{2+} อย่างไรก็ดีตามต้องใช้เวลาและระมัดระวังในการเก็บตัวอย่าง การนำตัวอย่างมาวิเคราะห์ เพื่อป้องกันการเปลี่ยนแปลงต่างๆ อันอาจเกิดขึ้นด้วย ในการหา Fe^{2+} โดยวิธีนี้นั้นจะเห็นว่า Phenanthroline ที่ใช้จะมากผิดปกติทั้งนี้เพื่อให้มากเกินพอ (นั่นคือให้ mole ratio ของ Phenanthroline ต่อ $\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$ มากกว่า 30)

ตัวขัดขวางสำหรับวิธีนี้ คือ ตัวเติมออกซิเจนอย่างแรง โซดาไนท์ ไนไตรท์ และฟอสเฟต นอกจากนี้พวกโลหะหนัก เช่น โครเมียม สังกะสี (ถ้ามีมากกว่า 10 เท่าของเหล็ก) โคบอลต์และทองแดง (ถ้ามากกว่า 5

มิลลิกรัมต่อลิตร) นิกเกิล (ถ้ามากกว่า 2 มิลลิกรัมต่อลิตร) บิสมัท แคดเมียม โปรท เจน และโมลิบดีนัม จะตกตะกอน การต้มกับกรดจะเปลี่ยน polyphosphate ให้เป็น orthophosphate และกำจัดไซยาไนด์กับไนไตรท์ การเติม hydroxylamine จะจำกัดค่าผิดพลาดเนื่องจากพวกตัวเติมออกซิเจนอย่างแรงที่มีอยู่เป็นจำนวนมากๆ ในกรณีที่มีโลหะหนักซึ่งเป็นตัวขัดขวางมากต้องเติม phenanthroline ให้เกินพอเพื่อให้ไปแทนที่พวกที่ไปจับเป็น complex กับโลหะเหล่านั้น ส่วนใหญ่มักใช้สกัดเหล็กด้วย isopropyl ether ก่อนที่จะเติม phenanthroline ถ้าตัวอย่างมีสีหรือสารอินทรีย์อยู่มาก ให้ระเหยตัวอย่างให้แห้งแล้วละลายตะกอนซึ่งเผาให้เป็นแก้วอ่อนด้วยกรดใน porcelain crucible วิธีใช้หาเหล็กได้ในความเข้มข้นต่ำถึง 10 $\mu\text{g/l}$ โดยใช้เซลล์ขนาด 5 เซนติเมตร หรือยาวกว่านี้ ให้ทำแบลนด์โดยผ่านกระบวนการทุกอย่างเหมือนกับตัวอย่าง ในกรณีที่ใช้เซลล์ขนาด 1 เซนติเมตร วิธีนี้ใช้หาตัวอย่างซึ่งมีเหล็กในช่วง 0.02-4.0 mg/l ได้โดยตรง ถ้าเข้มข้นมากกว่านี้ให้ลดปริมาตรตัวอย่าง

2.2 เครื่องมือ

สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ ที่ 510 nm พร้อมเซลล์ขนาด 1 ซม. (HP 8453 UV-VIS Spectrophotometer)

2.3 สารเคมี

ให้ใช้น้ำกลั่นและสารเคมีที่มีเหล็กต่ำ เก็บน้ำยาเคมีในขวดพร้อมจุกแก้ว กรดเกลือและแอมโมเนียมอะซิเตทบัฟเฟอร์จะอยู่ตัวตลอดไปถ้าปิดจุกให้แน่น ไฮดรอกซิลลามีน ฟีนานโทรลีน และสต็อกเหล็ก อยู่ตัวได้หลายเดือน สารละลายมาตรฐานเหล็กไม่อยู่ตัวให้เตรียมใช้แต่ละวัน โดยการเจือจางจากสต็อกเหล็ก

- 1) conc.HCl
- 2) สารละลายไฮดรอกซิลลามีน : ละลาย $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 10 กรัมในน้ำกลั่น 100 มิลลิลิตร
- 3) สารละลายแอมโมเนียมอะซิเตทบัฟเฟอร์ : ละลาย $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 250 กรัมในน้ำกลั่น 150 มิลลิลิตร เติม glacial acetic ลงไป 700 มิลลิลิตร คนให้เข้ากัน
- 4) สารละลายฟีนานโทรลีน : ละลาย 1,10-phenanthroline monohydrate ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 100 มิลลิกรัม ในน้ำกลั่น 100 มิลลิลิตร ซึ่งได้เติม conc.HCl ลงไปแล้ว 2 หยด ถ้าสารละลายมีสีเข้มจะต้องเตรียมใหม่ (สารละลายนี้ 1 มิลลิลิตรเพียงพอสำหรับเหล็กไม่เกิน 1 ไมโครกรัม)
- 5) สารละลายสต็อกเหล็ก : ค่อยๆ เติม 20 มิลลิลิตร conc. H_2SO_4 ลงในน้ำกลั่น 50 มิลลิลิตร แล้วใช้สารละลาย 1.404 กรัม $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ค่อยๆ เติม 0.1 นอร์มัล KMnO_4 ที่ละลายจนกระทั่งได้สีชมพูอ่อนๆ เติมน้ำกลั่นจนได้ 1,000 มิลลิลิตร เขย่าให้เข้ากัน สารละลายนี้ 1.00 มิลลิลิตร = 200 ไมโครกรัมเหล็ก
- 6) สารละลายมาตรฐานเหล็ก : ให้เตรียมในวันที่จะใช้โดยเลือกข้อใดข้อหนึ่ง
 - ก. ปิเปต 50.00 มิลลิลิตรสารละลายสต็อกเหล็ก ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 1 ลิตร แล้วเติมน้ำกลั่นจนได้ปริมาตร 1,000 มิลลิลิตร เขย่าให้เข้ากัน

1.0 มิลลิลิตร = 10.00 ไมโครกรัมเหล็ก

ข. ปิเปต 25.00 มิลลิลิตรสารละลายสต็อกเหล็ก ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 1 ลิตร แล้วเติมน้ำกลั่นจนได้ปริมาตร 1,000 มิลลิลิตร เขย่าให้เข้ากัน

1.0 มิลลิลิตร = 5.00 ไมโครกรัมเหล็ก

7) โพตัสเซียมเปอร์แมงกาเนต 0.1 M : ละลาย 0.316 กรัม KMnO_4 ในน้ำกลั่นเจือจางจนเป็น 100 มิลลิลิตร

2.4 วิธีการหา

2.4.1 Ferrous Fe (Fe^{2+})

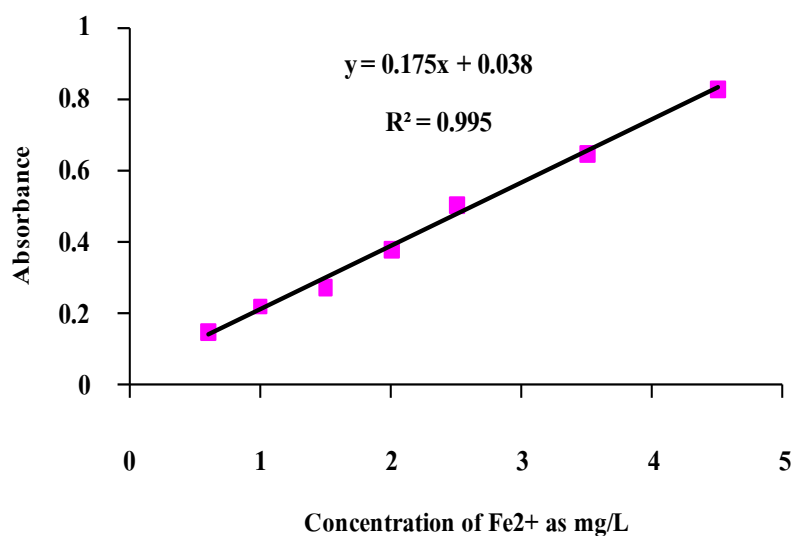
หาค่า Ferrous Fe ที่ดูดเก็บเพราะเป็นไปได้ที่จะมีการเปลี่ยนแปลงของอัตราส่วน Fe^{2+} - Fe^{3+} กับเวลาในสารละลายกรด ในการหาเฉพาะ ferrous Fe ให้ acidify ตัวอย่างที่แยกมาต่างหากด้วย 2 มิลลิลิตร conc.HCl ต่อตัวอย่าง 100 มิลลิลิตร ณ ที่ดูดเก็บ เติมตัวอย่างให้เต็มและปิดจุก เขย่า ดูดตัวอย่างนี้มา 50 มิลลิลิตรเติมฟีนานโทรลีน 20 มิลลิลิตร และสารละลายแอมโมเนียมอะซิเตทบัฟเฟอร์ 10 มิลลิลิตร เขย่าให้เข้ากันอย่างแรง เติมน้ำกลั่นจนได้ปริมาตร 100 มิลลิลิตร ตั้งทิ้งไว้โดยไม่ให้ถูกแสง วัดสีที่เกิดขึ้นภายในเวลา 5-10 นาที (สีจะเกิดขึ้นเร็วมากเพราะเติมฟีนานโทรลีนในปริมาณที่เกินพอ) ฟีนานโทรลีนที่เติมลงไปเหมาะสมสำหรับ total Fe ที่น้อยกว่า 50 μg ถ้ามี Fe มากกว่านี้ให้เพิ่มปริมาตรของฟีนานโทรลีน หรือใช้สารเคมีที่เข้มข้นขึ้น) คำนวณ Fe^{3+} โดยลบ Fe^{2+} (3) จาก total Fe (1)

2.4.2 Color measurement

เตรียมอนุกรมของมาตรฐานโดยปิเปตสารละลายมาตรฐานเหล็กในช่วง 0.6 – 4.5 mg/L ทำทุกอย่างเหมือนในวิธีการหาโดยเริ่มต้นจาก 50 หรือ 100 มิลลิลิตรซึ่งที่ความยาวคลื่น 510 นาโนเมตร ซึ่งทุกๆจุดวัดโดยใช้สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ ดังตาราง และจะใช้สำหรับการอ้างอิง (Reference) ให้ใช้น้ำหรือ Sample blank ที่เตรียมทุกขั้นตอนเหมือนตัวอย่างดังกล่าวข้างต้น เปลี่ยนค่า Absorbance ที่อ่านได้ไปเป็นความเข้มข้นของเหล็กโดยใช้ Calibration curve ดังภาพประกอบที่ ข-3

ตารางที่ ข-2 แสดงผลจากการทำกราฟมาตรฐานโดยวิธีการ Phenanthroline (APHA, 1985)

Fe concentration	Absorbance			
(mg/L)	STD 1	STD2	STD3	average
0.6	0.1510	0.151	0.151	0.151
1	0.222	0.222	0.223	0.222
1.5	0.275	0.275	0.275	0.275
2	0.383	0.383	0.383	0.383
2.5	0.505	0.504	0.502	0.504
3.5	0.648	0.648	0.648	0.648
4.5	0.829	0.830	0.829	0.829



ภาพประกอบที่ ข-3 แสดงกราฟมาตรฐานสำหรับวิเคราะห์หาความเข้มข้นของเหล็กเฟอร์รัส (Fe²⁺) โดยวิธีการ Phenanthroline

ภาคผนวก ค
ผลการทดลอง

ก-1 ผลของ pH

ก-1.1 ผลของ pH ต่อประสิทธิภาพการกำจัดสีของ Reactive red ที่ 10 มิลลิกรัมต่อลิตร จำนวนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดไฮดรอน 2 ชิ้นต่อลิตร ในน้ำเสียสังเคราะห์ด้วยชุดการทดลองแบบเบทช์

Time (hr)	%Color Removal (Reactive red)			
	pH 5	pH 6	pH 7	pH 8
0	0.00	0.00	0.00	0.00
1	82.48	90.05	62.60	67.91
2	85.00	93.83	75.80	80.58
3	86.00	93.87	90.51	81.38
4	89.00	93.89	90.60	91.92
8	89.97	93.93	90.61	92.76
12	89.99	94.00	90.61	90.05
24	90.00	94.00	90.64	90.04

ก-1.2 ผลของ pH ต่อประสิทธิภาพการกำจัดสีของ Reactive blue ที่ 10 มิลลิกรัมต่อลิตร จำนวนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดไฮดรอน 2 ชิ้นต่อลิตร ในน้ำเสียสังเคราะห์ด้วยชุดการทดลองแบบเบทช์

Time (hr)	%Color Removal (Reactive blue)		
	pH 5	pH 6	pH 8
0	0.00	0.00	0.00
0.5	26.05	34.84	23.98
1	38.45	54.47	38.97
2	46.74	73.29	64.95
3	49.61	91.49	64.99
4	59.25	96.41	92.07
8	95.55	100.00	98.16

ค-1.3 ผลของ pH ต่อประสิทธิภาพการกำจัดสีของ Malachite green ที่ 10 มิลลิกรัมต่อลิตร จำนวนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดไฮดรอน 2 ชิ้นต่อลิตร ในน้ำเสียสังเคราะห์ด้วยชุดการทดลองแบบเบบท์

Time (hr)	%Color Removal (Reactive red)			
	pH 5	pH 6	pH 7	pH 8
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
0.50	88.95	90.74	75.97	90.94
1.00	91.31	90.74	76.49	91.29
1.50	91.36	91.80	77.82	92.32
2.00	92.17	92.32	81.98	92.93
2.50	92.22	93.55	83.90	94.04
3.00	93.06	94.17	83.95	94.41

ค-1.4 ผลของความเข้มข้นของสีในน้ำเสียสังเคราะห์ต่อประสิทธิภาพการกำจัดสีของ Reactive red ที่ pH 6 จำนวนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดไฮดรอน 2 ชิ้นต่อลิตรน้ำเสีย ดำเนินการด้วยชุดการทดลองแบบเบบท์

Time (hr)	%Color Removal (Reactive red)			
	10 mg/L	100 mg/L	150 mg/L	200 mg/L
0	0.00	0.00	0.00	0.00
1	82.48	14.78	45.79	29.46
2	85.00	25.29	52.10	38.41
3	86.00	33.42	59.09	46.40
4	89.00	46.24	66.06	54.53
8	89.97	62.62	73.13	65.66
12	89.99	80.65	80.86	78.79
24	90.00	90.58	88.87	86.98

ค-1.5 ผลของจำนวนชิ้นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดไอรอนต่อประสิทธิภาพการกำจัดสีของ Reactive red ในน้ำเสียสังเคราะห์ที่ความเข้มข้นสี 10 มิลลิกรัมต่อลิตร และ pH 6 ดำเนินการด้วยชุดการทดลองแบบแบตช์

Time (hr)	%Color Removal (Reactive red)			
	1 piece	2 pieces	3 pieces	4 pieces
0	11.36	60.10	46.34	73.10
1	34.08	78.43	63.50	89.80
2	53.88	80.51	68.65	87.51
3	54.39	80.47	73.00	86.87
4	79.70	83.69	70.81	86.84
8	80.51	81.93	80.33	94.98
12	83.50	85.68	80.68	93.79
24	11.36	60.10	46.34	73.10

ค-1.6 ผลของการเติมอากาศต่อประสิทธิภาพการกำจัดสีของ Reactive red ในน้ำเสียสังเคราะห์ที่ความเข้มข้นสี 10 มิลลิกรัมต่อลิตรและ pH 6 จำนวนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดไอรอน 2 ชิ้นต่อลิตร ด้วยชุดการทดลองแบบแบตช์

Time (hr)	%Color Removal		
	feed N ₂	feed O ₂	Blank
2	89.83	89.80	88.01
3	87.67	87.91	86.99
4	87.01	89.87	93.08
8	86.99	89.84	93.79
12	94.88	94.98	88.03
24	93.79	94.00	87.67

ค-1.7 ผลของเวลาการทำปฏิกิริยา (Retention time) การกำจัดสีย้อมในน้ำเสียต่อประสิทธิภาพของระบบ ที่ความเข้มข้นสีย้อม 10 มิลลิกรัมต่อลิตรและ pH 6 จำนวนตัวเร่งปฏิกิริยา 4 ชิ้นต่อลิตร ดำเนินการด้วยชุดการทดลองแบบแบทช์

Time (hr)	%Color Removal		
	Reactive red	Reactive blue	Malachite green
0	0.00	0.00	0.00
0.5		34.84	90.74
1	90.05	54.47	90.74
1.5			91.80
2	93.83	73.29	92.32
2.5			93.55
3	93.87	91.49	94.17

ค-1.8 แสดงตัวแปรอิสระและผลตอบสนองของการกำจัดสีย้อมชนิด Reactive red ในน้ำเสียด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดไฮรอนในชุดทดลองแบบไหลต่อเนื่อง ด้วยการออกแบบการทดลองด้วยเทคนิค RSM แบบ CCD

การทดลองที่	ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อม			ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมเฉลี่ย (ร้อยละ)
	ที่เวลา 1 นาที	ที่เวลา 3 นาที	ที่เวลา 5 นาที	
1	34	31.60	35.2	33.60
2	40.18	40	40.9	40.90
3	34.52	30	31	31.84
4	22.09	22	22	22.09
5	50	52.69	51	51.23
6	49.02	49.02	48.9	48.98
7	37	35.58	35	35.86
8	37	35.58	35	35.86
9	21	23	20.8	21.60

การทดลองที่	ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อม			ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมเฉลี่ย (ร้อยละ)
	ที่เวลา 1 นาที	ที่เวลา 3 นาที	ที่เวลา 5 นาที	
10	37.18	37.18	37.18	37.18
11	34	34	34	34.00
12	35	36.2	35.03	35.41
13	25.06	25.7	24	24.92
14	49.4	45.40	47.40	47.40
15	55.4	55.85	55.49	55.58
16	34	35	37.74	35.58
17	24	23.2	23	23.40
18	36.66	36.66	36.66	36.66
19	29.12	27	28	28.04
20	29.3	29	29.12	29.14
21	85	84.5	85.05	84.85
22	80	87	87.43	84.81
23	80	86.9	86.03	84.62
24	85	84.3	84.77	84.69

ค-1.9 แสดงตัวแปรอิสระและผลตอบสนองของการกำจัดสีย้อมชนิด Malachite green ในน้ำเสียด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดไฮดรอนในชุดทดลองแบบไหลต่อเนื่อง ด้วยการออกแบบการทดลองด้วยเทคนิค RSM แบบ CCD

การทดลองที่	ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อม		ประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมเฉลี่ย (ร้อยละ)
	ที่เวลา 1 นาที	ที่เวลา 3 นาที	
1	42.04	42.0	42.02
2	70	70.9	70.45
3	89	89.2	89.10
4	31	36.9	33.95
5	77.7	77	77.35
6	60	60.1	60.05
7	46.96	46.96	46.96
8	71.9	69	70.45
9	90.34	90.2	90.27
10	63	61.16	62.08
11	82	82	82.00
12	83.96	82	82.98
13	72.9	68	70.45
14	85.92	84	84.96
15	68	68	68.00
16	96.9	96.8	96.85
17	62.84	60.1	61.47
18	80.04	78	79.02
19	79	79	79
20	59.96	61	60.48

ค-1.10 ผลของเวลาที่ตัวเร่งปฏิกิริยาทำปฏิกิริยากับน้ำเสียสังเคราะห์ (Retention time). ของสีย้อม Reactive red ที่ pH 6 ความเข้มข้นสีย้อม 50 มิลลิกรัมต่อลิตร จำนวนตัวเร่งปฏิกิริยา 25 ชิ้น อัตราการไหลของน้ำเสียสังเคราะห์ 20, 110, 163.5, และ 200 มิลลิลิตรต่อนาที ในชุดการทดลองแบบต่อเนื่อง

Retention time (min)	%Color Removal	
	Malachite green	Reactive red
441	96.85	47
92	79.02	34
42	70.45	28
22	60.05	22

ค-1.11 ประสิทธิภาพในการกำจัดสีย้อมด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดไฮดรอนแบบวงแหวนในชุดการทดลองกำจัดสีในน้ำเสียระดับชุมชนที่อัตราการไหล 20 มิลลิลิตรต่อนาที

Time (hr)	%Color Removal		
	Violet	Green	Blue
0.00	0.00	0.00	0.00
1.00	39.00	40.00	94.00
6.00	49.30	59.80	95.00
12.00	48.90	60.00	95.50
24.00	50.01	59.30	95.00
26.00	50.00	59.35	95.00
32.00	50.10	59.30	95.00