ข้อมูลข่าวสารของกรมวิทยาศาสตร์บริการ
ตาม พ.ร.บ. ข้อมูลข่าวสารของราชการ พ.ศ. 2540

วศ
กม
ว38

เอกสารผลงานที่เสนอให้ประเมินเพื่อแต่งตั้งให้ดำรงตำแหน่ง

นักวิทยาศาสตร์ 6 ว.

การศึกษาพัฒนาวิธีวิเคราะห์แคลเซียมในน้ำอุปโภคบริโภค

โดย

นางอังสนา ฉั่วสุวรรณ์

นักวิทยาศาสตร์ 5

กลุ่มงานอนินทรีย์เคมีวิเคราะห์ 2

กองเคมี

กรมวิทยาศาสตร์บริการ

กระทรวงวิทยาศาสตร์เทคโนโลยีและสิ่งแวดล้อม

กรมวิทยาศาสตร์บริการ

เอกสารผลงานที่เสนอให้ประเมินเพื่อแต่งตั้งให้ดำรงตำแหน่ง

นักวิทยาศาสตร์ 6 ว.

การศึกษาพัฒนาวิธีวิเคราะห์แคลเซียมในน้ำอุปโภคบริโภค

เลขหมู่
เลขทะเบียน 11263
วันที่ 9 / ก.ค. / 46

โดย

นางอังสนา ฉั่วสุวรรณ์

นักวิทยาศาสตร์ 5

ด้วยอภินันทนาการ
จาก
อังสนา ฉั่วสุวรรณ์

กลุ่มงานอนินทรีย์เคมีวิเคราะห์ 2

กองเคมี

กรมวิทยาศาสตร์บริการ

กระทรวงวิทยาศาสตร์เทคโนโลยีและสิ่งแวดล้อม

กรมวิทยาศาสตร์บริการ

บทคัดย่อ

เป็นการศึกษาพัฒนาวิธีวิเคราะห์แคลเซียมในน้ำอุปโภคบริโภคโดยการปรับเปลี่ยนอินดิเคเตอร์ ปริมาณกรดไฮโดรคลอริกและโซเดียมไซยาไนด์ให้เหมาะสมกับสภาพตัวอย่างที่เป็นน้ำอุปโภคบริโภค จากการศึกษาทดลองและวิเคราะห์ข้อมูลเปรียบเทียบกับวิธีมาตรฐานแล้วพบว่าไม่มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ สามารถใช้วิธีนี้เป็นวิธีวิเคราะห์ปริมาณแคลเซียมในน้ำอุปโภคบริโภคได้ และสำหรับวิธีนี้อินดิเคเตอร์ ที่เหมาะสมคือ Eriochrome Blue Black R ซึ่งให้สีที่จุดยุติเป็นสีน้ำเงินชัดเจนสังเกตุได้ง่าย ปริมาณกรดไฮโดรคลอริกที่เหมาะสมเพียง 1 มิลลิลิตรและไม่ต้องใช้โซเดียมไซยาไนด์ซึ่งเป็นอันตรายต่อสุขภาพ และสิ่งแวดล้อม และเมื่อทำการทดสอบความใช้ได้ของวิธี (Method Validation) โดยศึกษาพารามิเตอร์ต่างๆดังนี้คือ ความถูกต้อง (Accuracy) ความแม่นยำ (Precision) ช่วงความเข้มข้นที่ให้กราฟมาตรฐานเป็นเส้นตรง (Linear Range) ความสัมพันธ์เชิงเส้น (Linearity) และขีดความสามารถของวิธีวิเคราะห์ (Method detection limit) พบว่าอยู่ในเกณฑ์ที่ยอมรับได้โดยหลักสถิติ

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อ	i
สารบัญ	ii
สารบัญตาราง	iii
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ปัญหาและที่มาของการศึกษาทดลอง	1
1.2 วัตถุประสงค์	4
1.3 ประโยชน์ที่ได้รับ	4
1.4 ระยะเวลาดำเนินการ	4
บทที่ 2 วัสดุ อุปกรณ์และวิธีดำเนินการ	5
2.1 เครื่องมือและอุปกรณ์	5
2.2 สารเคมี	5
2.3 วิธีเตรียมสารเคมี	6
2.4 วิธีดำเนินการ	7
บทที่ 3 วิธีการวิเคราะห์	9
บทที่ 4 ผลการทดลอง	12
บทที่ 5 วิจารณ์ผลการทดลอง	22
บทที่ 6 สรุปผลการทดลอง	23
กิตติกรรมประกาศ	24
เอกสารอ้างอิง	25
ภาคผนวก	26

สารบัญตาราง

ตารางที่ หน้า

1. ผลการวิเคราะห์แคลเซียมทางสถิติโดยทำt-test ของน้ำดื่ม น้ำบาดาล น้ำแม่น้ำ 12
2. ผลการวิเคราะห์แคลเซียมทางสถิติของน้ำดื่มแฮปปี้เมื่อใช้ปริมาณกรดต่างกัน 13
3. ผลการวิเคราะห์แคลเซียมทางสถิติของน้ำดื่มโพลารีสเมื่อใช้ปริมาณกรดต่างกัน 13
4. ผลการวิเคราะห์แคลเซียมทางสถิติของน้ำบาดาลจังหวัดกรุงเทพมหานครเมื่อใช้ปริมาณกรดต่างกัน 14
5. ผลการวิเคราะห์แคลเซียมทางสถิติของน้ำบาดาลจังหวัดปทุมธานีเมื่อใช้ปริมาณกรดต่างกัน 15
6. ผลการวิเคราะห์แคลเซียมทางสถิติของน้ำแม่น้ำเจ้าพระยาเมื่อใช้ปริมาณกรดต่างกัน 15
7. ผลการวิเคราะห์แคลเซียมทางสถิติของน้ำแม่น้ำป่าสักเมื่อใช้ปริมาณกรดต่างกัน 16
8. ผลการวิเคราะห์แคลเซียมทางสถิติของน้ำดื่มแฮปปี้เมื่อใช้โซเดียมไซยาไนด์ต่างกัน 17
9. ผลการวิเคราะห์แคลเซียมทางสถิติของน้ำดื่มโพลารีสเมื่อใช้โซเดียมไซยาไนด์ต่างกัน 17
10. ผลการวิเคราะห์แคลเซียมทางสถิติของน้ำบาดาลจังหวัดกรุงเทพมหานครเมื่อใช้โซเดียมไซยาไนด์ต่างกัน 18
11. ผลการวิเคราะห์แคลเซียมทางสถิติของน้ำบาดาลจังหวัดปทุมธานีเมื่อใช้โซเดียมไซยาไนด์ต่างกัน 18
12. ผลการวิเคราะห์แคลเซียมทางสถิติของน้ำแม่น้ำเจ้าพระยาเมื่อใช้โซเดียมไซยาไนด์ต่างกัน 19
13. ผลการวิเคราะห์แคลเซียมทางสถิติของน้ำแม่น้ำป่าสักเมื่อใช้โซเดียมไซยาไนด์ต่างกัน 19
14. แสดงค่าความถูกต้อง(Accuracy) และความแม่นยำ(Precision) 20
15. แสดงค่าความถูกต้อง(Accuracy) และความแม่นยำ(Precision) ที่ความเข้มข้นใกล้เคียงค่า MDL 21

ตารางที่ หน้า

ก1. แสดงปริมาณแคลเซียมในน้ำดื่มโดยใช้ Murexide และ Eriochrome Blue Black R เป็นอินดิเคเตอร์ 27

ก2. แสดงปริมาณแคลเซียมในน้ำบาดาลโดยใช้ Murexide และ Eriochrome Blue Black R เป็นอินดิเคเตอร์ 28

ก3. แสดงปริมาณแคลเซียมในน้ำแม่น้ำโดยใช้ Murexide และ Eriochrome Blue Black R เป็นอินดิเคเตอร์ 29

ก4. แสดงปริมาณแคลเซียมในน้ำดื่มเมื่อใช้ Eriochrome Blue Black R เป็นอินดิเคเตอร์ โดยใช้ปริมาณกรดไฮโดรคลอริกต่างกัน 30

ก5. แสดงปริมาณแคลเซียมในน้ำบาดาลเมื่อใช้ Eriochrome Blue Black R เป็นอินดิเคเตอร์โดยใช้ปริมาณกรดไฮโดรคลอริกต่างกัน 30

ก6. แสดงปริมาณแคลเซียมในน้ำแม่น้ำเมื่อใช้ Eriochrome Blue Black R เป็นอินดิเคเตอร์ โดยใช้ปริมาณกรดไฮโดรคลอริกต่างกัน 31

ก7. แสดงปริมาณแคลเซียมในน้ำดื่มเมื่อใช้ Eriochrome Blue Black R เป็นอินดิเคเตอร์ และใช้ปริมาณกรดไฮโดรคลอริก 1 มิลลิลิตร โดยใช้ปริมาณโซเดียมไซยาไนด์ต่างกัน 31

ก8. แสดงปริมาณแคลเซียมในน้ำบาดาลเมื่อใช้ Eriochrome Blue Black R เป็นอินดิเคเตอร์และใช้ปริมาณกรดไฮโดรคลอริก1 มิลลิลิตร โดยใช้ปริมาณโซเดียมไซยาไนด์ต่างกัน 32

ก9. แสดงปริมาณแคลเซียมในน้ำแม่น้ำเมื่อใช้ Eriochrome Blue Black R เป็นอินดิเคเตอร์และใช้ปริมาณกรดไฮโดรคลอริก1 มิลลิลิตร โดยใช้ปริมาณโซเดียมไซยาไนด์ต่างกัน 32

ก10. การหาความถูกต้อง(Accuracy)และความแม่นยำ(Precision)ของน้ำแม่น้ำ 33

ก11. การหาช่วงความเข้มข้นที่ให้กราฟมาตรฐานเป็นเส้นตรง(Linear Range) ของน้ำแม่น้ำ 33

ก12. การหาความสัมพันธ์เชิงเส้น(Linearity) ของน้ำแม่น้ำ 34

ก13. การหาขีดความสามารถของวิธีวิเคราะห์(Method detection limit) ของน้ำแม่น้ำ 34

ก14. การหาความถูกต้อง(Accuracy)และความแม่นยำ(Precision)ของน้ำแม่น้ำ ที่ความเข้มข้นใกล้เคียงค่าMDL 35

บทที่ 1 บทนำ

1.1 ปัญหาและที่มาของการศึกษาทดลอง

แคลเซียม (Ca) เป็นธาตุที่ 3 ในกลุ่ม IIA ของตารางธาตุ มีวาเลนซีเท่ากับ 2 มีเลขอะตอม และน้ำหนัก อะตอมเท่ากับ 20 และ 40.08 ตามลำดับ แคลเซียมมีปริมาณมากเป็นอันดับ 5 ของกลุ่มแร่ธาตุที่มีอยู่ในโลก โดยเฉลี่ยจะพบแคลเซียมในเปลือกโลก 4.9% ในดิน 0.07-1.7% ในลำธารประมาณ 15 มิลลิกรัมต่อลิตร และในน้ำผิวดินตั้งแต่ 1 ถึงมากกว่า 500 มิลลิกรัมต่อลิตร[6] โดยปกติแคลเซียมมักอยู่ในรูปแร่แคลไซต์(calcite)ซึ่งเป็นหินปูนประกอบด้วยแคลเซียมคาร์บอเนต($CaCO_3$) เกือบ 100 เปอร์เซ็นต์ มีสีขาว ถ้ามีสิ่งเจือปนเพียงเล็กน้อยก็จะทำให้คุณสมบัติทางกายภาพของหินปูนเปลี่ยนไป และแร่โดโลไมต์(dolomite) ซึ่งมีสูตรเป็น $CaMg(CO_3)$ รวมกับแร่แคลไซต์ สารประกอบแคลเซียมมีการนำมาใช้ประโยชน์มากมายในงานหลายประเภทเช่น การผลิตยา การทำเครื่องสำอางและยาสีฟันชนิดเหลว การผลิตปูนซีเมนต์ ปูนไลม์(lime) ปูนปลาสเตอร์(plasters) และปุ๋ย นอกจากนี้ยังใช้เป็นส่วนผสมทำเคลือบและน้ำยาเคลือบเครื่องปั้นดินเผา ใช้เป็นสารตั้งต้นในอุตสาหกรรมเคมีพื้นฐานต่างๆ เช่น อุตสาหกรรมยาง พลาสติก สี กระดาษ สิ่งทอ อาหารสัตว์ นอกจากนี้แคลเซียมคาร์บอเนตที่มีความเข้มข้นน้อยๆสามารถป้องกันการกัดกร่อนของท่อโลหะได้โดยการตกตะกอนเคลือบบางๆในท่อนั้น แต่สำหรับหม้อไอน้ำ อุปกรณ์ถ่ายเทความร้อน คอนเดนเซอร์ จะทำให้เกิดตะกรันทำให้การถ่ายเทความร้อนไม่สะดวก ก่อให้เกิดความร้อนเฉพาะจุดเป็นเหตุให้อุปกรณ์ต่างๆเสียหายได้

แคลเซียมเป็นธาตุที่จำเป็นสำหรับคน พืช และสัตว์ เป็นส่วนประกอบสำคัญของกระดูก เปลือก และโครงสร้างของพืช แคลเซียมมีอยู่ในร่างกายทั้งหมดประมาณ 1 กิโลกรัม ซึ่งร้อยละ 99 อยู่ในกระดูกเป็นสารประกอบแข็งเรียกว่าไฮดรอกซีอะพาไทท์และอาจมีธาตุอื่นเช่น โซเดียม โปตัสเซียม แมกนีเซียม และฟลูออไรด์เจืออยู่บ้าง มีเพียงร้อยละ 1 เท่านั้นที่กระจายอยู่ในของเหลวทั่วร่างกายทำให้เกิดการรับ-ส่งสัญญาณระหว่างประสาทและกล้ามเนื้อให้กล้ามเนื้อทั่วไปทำงาน กล้ามเนื้อหัวใจทำหน้าที่เป็นปกติ ช่วยให้เยื่อบุต่างๆแข็งแรง และช่วยให้เลือดแข็งตัว เลือดหยุดเมื่อเกิดบาดแผล คนเราต้องการแคลเซียมประมาณวันละ 400-2000 มิลลิกรัม แล้วแต่อายุและสภาวะของร่างกาย แคลเซียมส่วนใหญ่ถูกดูดซึมเข้ากระแสเลือดที่ลำไส้เล็ก โดยทั่วไปเพียง 1 ใน 3 ของแคลเซียมที่มีอยู่ในอาหารที่ถูกดูดซึมเข้าไปใช้ได้ แคลเซียมมักจะไม่ละลายน้ำร่างกายจึงเอาไปใช้ได้ไม่มาก เมื่อร่างกายขาดแคลเซียมจะแสดง

อาการให้เห็นและไม่เห็นด้วยตาหลายประการดังนี้ เนื้อตัวแสบ ร้อน เป็นตะคริว กล่องเสียงเกร็งทำให้พูดไม่ชัด เสียงแหบ ชักอาการเหมือนเป็นบาดทะยัก ตาฝ้าฟาง เส้นเลือดขึ้นที่ตาขาว ผิวหนังติดเชื้อราได้ง่าย กระดูกอ่อน และภาวะกระดูกพรุน(osteoporosis) ซึ่งเป็นภาวะที่กระดูกมีความหนาแน่นน้อยลง ทำให้กระดูกบางเปราะและแตกหักง่ายโดยเฉพาะตรงข้อมือ สะโพก และสันหลัง หรือกระดูกหลังยุบทำให้หลังค่อม ตัวเตี้ยลง แต่ถ้าร่างกายได้รับแคลเซียมมากเกินไปอาจทำให้มีหินปูนเกาะที่ไต นิ่วในไต เกิดแผลที่กระเพาะ กระดูกเป็นแผล อาจเกิดบาดแผลตามอวัยวะน้อยใหญ่ทั่วไป เช่น ต่อมน้ำเหลือง ตับ ม้าม ปอด ผิวหนัง ตา กระดูกชิ้นเล็กชิ้นน้อยในร่างกาย อาจเกิดอารมณ์ง่วงเหงาหาวนอน อ่อนเพลีย คลื่นไส้อาเจียน[4] นอกจากนี้แคลเซียมยังมีประโยชน์ในการบำบัดรักษาอาการต่างๆของโรคได้อีกด้วย เช่น ภาวะคอเลสเตอรอลในเลือดสูง ความดันเลือดสูง ความดันโลหิตสูงในสตรีมีครรภ์ รวมทั้งโรคมะเร็งในลำไส้ใหญ่และไส้ตรงอีกด้วย[5]

การละลายของแคลเซียมคาร์บอเนตจะดีหรือไม่ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่ละลายในน้ำ และค่าความเป็นกรด-ด่างของน้ำ น้ำที่มีค่าความเป็นกรด-ด่างเท่ากับ 6.8 เมื่อไหลผ่านหินจะสามารถละลายแร่ธาตุต่างๆได้เช่น ถ้าไหลผ่านหินปูน (limestone) โดโลไมต์(dolomite) และยิปซัม(gypsum) ก็จะทำให้เกิดการปนเปื้อนของแคลเซียมในน้ำได้[2] โดยธรรมชาติน้ำสะอาดจะเกิดสมดุลระหว่างคาร์บอนไดออกไซด์ ไบคาร์บอเนต คาร์บอเนต อยู่ตลอดเวลา ซึ่งในบางครั้งเกลือแคลเซียมและแมกนีเซียม [$Ca(HCO_3)_2$, $CaCO_3$ $Mg(HCO_3)_2$, $MgCO_3$] จะทำให้เกิดความกระด้างในน้ำ ซึ่งใช้เป็นเกณฑ์คุณภาพในเรื่องความกระด้างของน้ำด้วย

วิธีวิเคราะห์แคลเซียมตาม ASTM D 511-93 [7] ใช้หลักการคอมเพล็กโซเมตริก ไตเตรชัน (Complexometric Titration) โดยใช้เกลือไดโซเดียมของเอธิลีนไดเอมีนเตตระอะซีติกเอซิด (Ethylenediamine tetraacetic acid disodium salt , EDTA) เป็นสารคลีเลตติ้ง (Chlelating agent) ทำปฏิกิริยากับ Ca^{2+} ที่ pHประมาณ 12-13 และใช้มูเร็กไซด์ (Murexide) เป็นอินดิเคเตอร์ ซึ่งที่จุดยุติสารละลายจะเปลี่ยนจากสีม่วงอมชมพูเป็นสีน้ำเงิน ดังสมการ

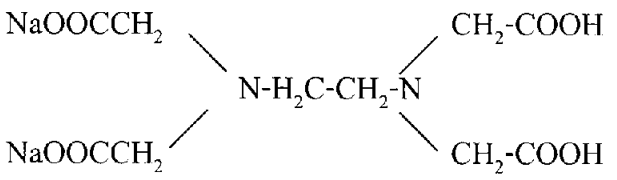
$$Ca^{2+} + \text{Murexide} \xrightarrow{pH \sim 12\text{-}13} \text{Ca- Murexide}$$

(indicator) สีชมพูอมม่วง

$$\text{Ca- Murexide} + Na_2EDTA \longrightarrow \text{Ca-EDTA complex} + \text{murexide}$$

ไม่มีสี สีน้ำเงิน

Na_2EDTA มีสูตรดังนี้



วิธีนี้เหมาะสำหรับวิเคราะห์แคลเซียมในช่วง 1-1000 มิลลิกรัมต่อลิตร แต่ถ้าน้ำนั้นมีสีเข้ม มีความเค็มสูง หรือเป็นน้ำที่มีโลหะหนักปนเปื้อนมากอาจใช้วิธีนี้ไม่ได้ เนื่องจากโลหะหนักที่ปนเปื้อน เช่น เหล็ก แมงกานีส ทองแดง สังกะสี ตะกั่ว โคบอลต์ นิเกิล แบเรียม เป็นต้น จะทำปฏิกิริยากับอีดีทีเอด้วย ทำให้ปริมาณอีดีทีเอที่ใช้มากเกินความเป็นจริง และทำให้จุดยุติไม่ชัดเจน การเติมสารละลายไฮดรอกซีลามีนไฮโดรคลอไรด์และไซยาไนด์จะช่วยลดการรบกวนของโลหะหนักได้ที่ความเข้มข้นของโลหะดังนี้

โลหะหนัก	ความเข้มข้น , มิลลิกรัมต่อลิตร
เหล็ก	ไม่เกิน 5
แมงกานีส	ไม่เกิน 10
ทองแดง	ไม่เกิน 10
สังกะสี	ไม่เกิน 10
ตะกั่ว	ไม่เกิน 10

โดยส่วนใหญ่ตัวอย่างน้ำที่วิเคราะห์เป็นน้ำสะอาด จากสถิติการวิเคราะห์ตัวอย่างน้ำของกลุ่มงานอนินทรีย์เคมีวิเคราะห์ 2 ตั้งแต่ปีพ.ศ.2540 ถึงพ.ศ. 2543 พบว่ามีการปนเปื้อนของเหล็ก แมงกานีส ทองแดง สังกะสี และตะกั่วสูงสุดเป็น 2.7, 2.0, 0.03, 2.6, และ 0.04 มิลลิกรัมต่อลิตรตามลำดับ ดังนั้นการเตรียมตัวอย่าง และการใช้สารเคมีจำนวนมากจะทำให้สิ้นเปลืองค่าใช้จ่าย และเกิดมลภาวะต่อสิ่งแวดล้อมโดยไม่จำเป็น และสารเคมีบางตัวเช่นโซเดียมไซยาไนด์ก็เป็นอันตรายมาก กลุ่มงานอนินทรีย์เคมีวิเคราะห์ 2 จึงศึกษาพัฒนาวิธีวิเคราะห์แคลเซียมในน้ำอุปโภคบริโภคเพื่อให้เหมาะสมทั้งในด้านความถูกต้อง แม่นยำ มีประสิทธิภาพเทียบเท่ากับวิธีมาตรฐาน และประหยัดค่าใช้จ่ายในเรื่องสารเคมี ประหยัดเวลา ลดมลภาวะ รวมทั้งความปลอดภัยต่อสุขภาพของผู้วิเคราะห์และเพื่อนร่วมงานด้วย

1.2 วัตถุประสงค์

เพื่อศึกษาวิธีที่เหมาะสมในการวิเคราะห์แคลเซียมในตัวอย่างน้ำอุปโภคบริโภค

1.3 ประโยชน์ที่ได้รับ

1.3.1 ได้วิธีวิเคราะห์แคลเซียมที่เหมาะสมโดยมีความถูกต้อง แม่นยำสูงเทียบเท่ากับวิธีมาตรฐาน และประหยัดเวลา ค่าใช้จ่าย และสารเคมี

1.3.2 ได้วิธีวิเคราะห์แคลเซียมที่ลดปริมาณของเสียอันเป็นมลภาวะต่อสิ่งแวดล้อม

1.3.3 ทำให้ทราบถึงปริมาณแคลเซียมที่มีในน้ำดื่ม น้ำบาดาล และน้ำแม่น้ำ

1.4 ระยะเวลาดำเนินการ

เดือนมีนาคม พ.ศ.2541 ถึง เดือนธันวาคม พ.ศ.2543

บทที่ 2 วัสดุ อุปกรณ์และวิธีดำเนินการ

2.1 เครื่องมือและอุปกรณ์

2.1.1 เครื่องชั่ง (analytical balance) รุ่น AT400 ยี่ห้อ Mettler ประเทศสวิตเซอร์แลนด์

2.1.2 เครื่องชั่ง (analytical balance) รุ่น E2000 ยี่ห้อ Mettler ประเทศสวิตเซอร์แลนด์

2.1.3 ออโตบิวเรต (automatic burette) ขนาด 50 มิลลิลิตร

2.1.4 ไมโครบิวเรต (microburette) ขนาด 2 มิลลิลิตร

2.1.5 ปิเปต (pipette) ขนาด 1, 2, 5, 10, 20 และ 50 มิลลิลิตร

2.1.6 เครื่องทำน้ำบริสุทธิ์ (Deionizer) รุ่น E-pure D4632 ยี่ห้อ Barnstead ประเทศสหรัฐอเมริกา

2.1.7 แท่นให้ความร้อน (Hot plate) แบบสี่เหลี่ยมขนาด 60 × 30 เซนติเมตร

2.1.8 เครื่องแก้วในห้องปฏิบัติการ

2.2 สารเคมี

2.2.1 น้ำที่ปราศจากไอออน (Deionized water, D.I.)

2.2.2 กรดไนตริกเข้มข้น (conc. HNO_3) ชั้นคุณภาพ GR บริษัท MERCK

2.2.3 กรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น (conc.HCl) ชั้นคุณภาพ GR บริษัท MERCK

2.2.4 เกลือไดโซเดียมของเอธิลีนไดเอมีนเตตระอะซีติกเอซิดไดไฮเดรท (disodium salt of ethylenediaminetetraacetic acid dihydrate , EDTA) ชั้นคุณภาพ GR บริษัทMERCK

2.2.5 แมกนีเซียมคลอไรด์ ($MgCl_2.6H_2O$) ชั้นคุณภาพ GR บริษัท MERCK

2.2.6 แอมโมเนียมคลอไรด์ (NH_4Cl) ชั้นคุณภาพ GR บริษัท MERCK

2.2.7 แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (NH_4OH) ชั้นคุณภาพ GR บริษัท MERCK

2.2.8 โซเดียมคลอไรด์ (NaCl) ชั้นคุณภาพ GR บริษัท MERCK

2.2.9 ไฮดรอกซีลามีนไฮโดรคลอไรด์ ($NH_2OH.HCl$) ชั้นคุณภาพ GR บริษัท MERCK

2.2.10 โซเดียมไซยาไนด์ (NaCN) ชั้นคุณภาพ GR บริษัท MERCK

2.2.11 โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ชั้นคุณภาพ GR บริษัท MERCK

2.2.12 สารละลายมาตรฐานแคลเซียม (calcium standard) ความเข้มข้น 1000 มิลลิกรัมต่อลิตร บริษัท MERCK

2.2.13 อินดิเคเตอร์ บริษัท MERCK

2.2.13.1 Eriochrome Blue Black R

2.2.13.2 Murexide

2.2.13.3 Eriochrome Black T

2.2.14 กระดาษวัดความเป็นกรด-ด่าง (indicator pH paper)

2.3 วิธีเตรียมสารเคมี

2.3.1 น้ำที่ปราศจากไอออน เตรียมโดยนำน้ำกลั่นมาผ่านเครื่องทำน้ำบริสุทธิ์ที่สามารถกำจัดไอออนบวกและไอออนลบได้

2.3.2 สารละลายบัฟเฟอร์

ตวงน้ำที่ปราศจากไอออนประมาณ 50 มิลลิลิตรลงในบีกเกอร์ขนาด 1 ลิตร เติมโซเดียมอีดีทีเอ (Na_2EDTA) 1.179 กรัม และแมกนีเซียมคลอไรด์ 644 มิลลิกรัม คนจนละลายแล้วจึงเติมแอมโมเนียมคลอไรด์ 16.9 กรัม และแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ 143 มิลลิลิตร คนจนละลายแล้วถ่ายสารละลายลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 1000 มิลลิลิตร เติมน้ำที่ปราศจากไอออนจนถึงขีดปริมาตร

2.3.3 สารละลายไฮดรอกซีลามีนไฮโดรคลอไรด์ 3 %

ชั่งไฮดรอกซีลามีนไฮโดรคลอไรด์ 30 กรัม เติมน้ำที่ปราศจากไอออนลงไป คนจนละลาย แล้วถ่ายสารละลายลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 1000 มิลลิลิตร เติมน้ำที่ปราศจากไอออนจนถึงขีดปริมาตร

2.3.4 สารละลายโซเดียมไซยาไนด์ 2.5 %

ชั่งโซเดียมไซยาไนด์ 25 กรัม เติมน้ำที่ปราศจากไอออนลงไป คนจนละลาย แล้วถ่ายสารละลายลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 1000 มิลลิลิตร เติมน้ำที่ปราศจากไอออนจนถึงขีดปริมาตร

2.3.5 สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 8 %

ชั่งโซเดียมไฮดรอกไซด์ 80 กรัม เติมน้ำที่ปราศจากไอออนลงไป คนจนละลาย แล้วถ่ายสารละลายลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 1000 มิลลิลิตร เติมน้ำที่ปราศจากไอออนจนถึงขีดปริมาตร

2.3.6 สารละลายมาตรฐานอีดีทีเอ (EDTA) ความเข้มข้น 0.01 โมลาร์

ชั่งโซเดียมอีดีทีเอ 3.723 กรัม เติมน้ำที่ปราศจากไอออนลงไป คนจนละลาย แล้วถ่ายสารละลายลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 1000 มิลลิลิตร เติมน้ำที่ปราศจากไอออนจนถึงขีดปริมาตร

2.3.7 อินดิเคเตอร์

2.3.7.1 Eriochrome Blue Black R : ชั่ง Eriochrome Blue Black R 200 มิลลิกรัม และโซเดียมคลอไรด์ 100 กรัม นำมาผสมให้เข้ากัน

2.3.7.2 Murexide (ammonium purpurate) : ชั่ง Murexide 200 มิลลิกรัมและโซเดียมคลอไรด์ 100 กรัม นำมาผสมให้เข้ากัน

2.3.7.3 Eriochrome Black T : ชั่ง Eriochrome Black T 0.5 กรัม และโซเดียมคลอไรด์ 100 กรัม นำมาผสมให้เข้ากัน

2.4 วิธีดำเนินการ

ตัวอย่างน้ำในงานศึกษาวิจัยนี้ ได้แก่ น้ำดื่ม น้ำบาดาล และน้ำแม่น้ำ จากกรุงเทพมหานคร และจังหวัดอื่นๆ ซึ่งบางส่วนเก็บตัวอย่างเอง และบางส่วนมีผู้นำส่งตัวอย่างส่งมาวิเคราะห์ยังกลุ่มงานอนินทรีย์เคมีวิเคราะห์ 2 กองเคมี กรมวิทยาศาสตร์บริการ เมื่อได้รับตัวอย่างจะทำการรักษาคุณภาพตัวอย่าง (Sample preservation) ทันที โดยเติมกรดไนตริกเข้มข้น 2 มิลลิลิตรต่อตัวอย่างน้ำ 1 ลิตร (ทำให้ pH<2) ก่อนทำการวิเคราะห์ ตัวอย่างนี้สามารถเก็บได้นาน 6 เดือน

ขั้นตอนที่ 1 เลือกอินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมสำหรับวิเคราะห์แคลเซียม โดยศึกษาจากวิธีการตาม ASTM D 511-93 [7] ที่ใช้มูเร็กไซด์(Murexide) เป็นอินดิเคเตอร์จุดยุติจะเปลี่ยนจากสีชมพูเป็นสีม่วงอ่อนซึ่งสังเกตุได้ยาก เปรียบเทียบกับการใช้อีริโอโครมบลูแบลคอาร์ (Eriochrome Blue Black R) จุดยุติจะเปลี่ยนจากสีม่วงอมชมพูเป็นสีน้ำเงินซึ่งสังเกตุได้ง่ายกว่า ขั้นตอนนี้ศึกษากับน้ำ 3 ประเภทคือ น้ำดื่ม น้ำบาดาล และน้ำแม่น้ำ นำข้อมูลที่ได้มาวิเคราะห์ทางสถิติโดยใช้ t-test เพื่อเปรียบเทียบความถูกต้องของข้อมูล 2 ชุดว่าแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญหรือไม่ ที่ระดับความเชื่อมั่น 95% ถ้า $t_{คำนวณ}$ มีค่าน้อยกว่า $t_{ตาราง}$(t-critical) แสดงว่าความถูกต้องของวิธีใหม่และวิธีเดิมไม่มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ กล่าวคือวิธีทั้งสองให้ผลการวิเคราะห์ที่ไม่แตกต่างกัน

ขั้นตอนที่ 2 ศึกษาปริมาณกรดที่ใช้ในการย่อยตัวอย่างน้ำโดยใช้อินดิเคเตอร์ที่เลือกได้จากขั้นตอนที่ 1 นำข้อมูลที่ได้มาวิเคราะห์ทางสถิติโดยใช้โปรแกรม Analysis of variances (ANOVA)[1,8] เพื่อเปรียบเทียบความถูกต้องของข้อมูลมากกว่า 2 ชุดขึ้นไปว่าแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญหรือไม่ ที่ระดับความเชื่อมั่น 95% ถ้า $F_{คำนวณ}$ มีค่าน้อยกว่า $F_{ตาราง}$(F-critical) แสดงว่าความถูกต้องของข้อมูลแต่ละชุดไม่มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ กล่าวคือปริมาณกรดที่ใช้แตกต่างกันแต่ให้ผลการวิเคราะห์ที่ไม่แตกต่างกัน

ขั้นตอนที่ 3 ศึกษาปริมาณโซเดียมไซยาไนด์ที่ใช้ในการกำจัดสารรบกวนจำพวกโลหะหนักโดยใช้อินดิเคเตอร์และปริมาณกรดที่เลือกได้จากขั้นตอนที่ 1 และ 2 1 นำข้อมูลที่ได้มาวิเคราะห์ทางสถิติโดยใช้โปรแกรม Analysis of variances (ANOVA) เช่นเดียวกับขั้นตอนที่ 2

ขั้นตอนที่ 4 การทดสอบความใช้ได้ของวิธี (Method Validation) โดยใช้ตัวอย่างน้ำแม่น้ำซึ่งมีสารรบกวน (matrix) มากกว่าตัวอย่างน้ำประเภทอื่น ศึกษาพารามิเตอร์ต่างๆดังนี้

1. ความถูกต้อง (Accuracy) เป็นการบอกถึงความใกล้เคียงระหว่างค่าที่ทดสอบได้กับค่าที่แท้จริง โดยมักจะแสดงในรูปของการได้กลับคืน (Recovery)

2. ความแม่นยำ (Precision) เป็นค่าที่แสดงความใกล้เคียงของค่าที่วิเคราะห์หลายๆครั้ง โดยมักจะแสดงในรูปของส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพันธ์ (Relative standard deviation, RSD)

$$RSD\ ,\ \% = SD \times 100 / mean$$

3. ช่วงความเข้มข้นที่ให้กราฟมาตรฐานเป็นเส้นตรง (Linear Range) เป็นช่วงความเข้มข้นของสารที่ต้องการวิเคราะห์ที่ให้กราฟมาตรฐานเป็นเส้นตรง หาความสัมพันธ์เชิงเส้นโดยการคำนวณค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (correlation coefficient , r) ซึ่งค่าที่ได้ต้องมากกว่า 0.995

4. ความสัมพันธ์เชิงเส้น (Linearity) มักจะแสดงในรูปของสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (correlation coefficient) ซึ่งความสัมพันธ์เชิงเส้นที่ดีที่สุดต้องมีค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ = 1 แต่การสร้างกราฟอาจเกิดการเบี่ยงเบนขึ้นทำให้กราฟที่ได้ไม่อยู่บนเส้นตรงทุกจุด ดังนั้นค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ที่ได้จะไม่เท่ากับ 1 แต่ถ้ามากกว่า 0.995 ถือว่ายอมรับได้

5. ขีดความสามารถของวิธีวิเคราะห์ (Method detection limit) เป็นความเข้มข้นต่ำสุดของวิธีวิเคราะห์ที่สามารถหาค่าได้โดยใช้หลักการทางสถิติ โดยพิจารณาถึงสารรบกวน (Matrix) ที่ปนเปื้อนอยู่ในตัวอย่างด้วย

บทที่ 3 วิธีการวิเคราะห์

3.1 วิเคราะห์แคลเซียมในตัวอย่างน้ำดื่ม น้ำบาดาล และน้ำแม่น้ำ โดยวิธี การตาม ASTM D 511-93 [7]

3.1.1 ตวงตัวอย่างน้ำมา 100 มิลลิลิตร เทลงในขวดรูปชมพู่เติมกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 5 มิลลิลิตร

3.1.2 นำไปตั้งบนแท่นให้ความร้อน ค่อยๆระเหยตัวอย่างจนกระทั่งปริมาตรลดลงเหลือประมาณ 15-20 มิลลิลิตร

3.1.3 ปล่อยตัวอย่างให้เย็น และกรองใส่ขวดวัดปริมาตรขนาด 100 มิลลิลิตร เติมน้ำที่ปราศจากไอออนจนถึงขีดปริมาตร

3.1.4 ปิเปตสารละลายที่กรองได้ 50 มิลลิลิตร ใส่ขวดรูปชมพู่

3.1.5 ปรับความเป็นกรด-ด่างของสารละลายให้ได้ 12-13 โดยใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์

3.1.6 เติมมูเร็กไซด์ (Murexide) 0.2 กรัม และไตเตรทด้วย อีดีทีเอทันที จนกระทั่งถึงจุดยุติสารละลายจะเปลี่ยนจากสีชมพูเป็นสีม่วงอ่อน

3.1.7 วิเคราะห์สารละลายแบลงค์ (reagent blank) ตามวิธีข้อ 3.1.1 ถึง 3.1.6 โดยใช้น้ำที่ปราศจากไอออนแทนตัวอย่าง

แคลเซียม , มิลลิกรัมต่อลิตร $= (A \times B / C) \times 40100$

A = ปริมาตรอีดีทีเอที่ใช้ไตเตรทตัวอย่าง – ปริมาตรอีดีทีเอที่ใช้ไตเตรทแบลงค์

B = ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานอีดีทีเอ (โมลาร์)

C = ปริมาตรตัวอย่างที่ใช้ไตเตรท

3.2 การหาความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลายมาตรฐานอีดีทีเอ

3.2.1 ตวงสารละลายมาตรฐานแคลเซียม 5 มิลลิลิตร เทลงในขวดรูปชมพู่

3.2.2 เติมสารละลายบัฟเฟอร์ 2 มิลลิลิตร (เพื่อทำให้ค่าความเป็นกรด-ด่างของสารละลายเท่ากับ 10 ± 0.1)

3.2.3 เติมอีริโอโครมแบลคที (Eriochrome Black T) 0.2 กรัม และไตเตรทด้วยอีดีทีเอทันที จนกระทั่งถึงจุดยุติ สารละลายจะเปลี่ยนจากสีม่วงอมชมพูเป็นสีน้ำเงิน

3.2.4 วิเคราะห์สารละลายแบลงค์ (reagent blank) ตามวิธีข้อ 3.2.1 ถึง 3.2.3 โดยใช้น้ำที่ปราศจากไอออนแทนสารละลายมาตรฐานแคลเซียม

B = mg $CaCO_3$ equivalent to 1.00 mL EDTA titrant

= mg $CaCO_3$ / mL EDTA titrant

= 5 × 2.497 / mL EDTA titrant

3.3 วิเคราะห์แคลเซียมในตัวอย่างน้ำดื่ม น้ำบาดาล และน้ำแม่น้ำ เช่นเดียวกับข้อ 3.1 แต่ใช้อีริโอโครมบลูแบลคอาร์ (Eriochrome Blue Black R) แทนมูเร็กไซด์ (Murexide)

3.4 วิเคราะห์แคลเซียมในตัวอย่างน้ำดื่ม น้ำบาดาล และน้ำแม่น้ำ โดยเปรียบเทียบการใช้กรดไฮโดรคลอริกในปริมาณต่างๆกัน

ทำการทดลองเช่นเดียวกับข้อ 3.1 แต่ใช้อีริโอโครมบลูแบลคอาร์ (Eriochrome Blue Black R) เป็นอินดิเคเตอร์และใช้ปริมาณกรดไฮโดรคลอริกที่ 1, 2, 3, 4 และ 5 มิลลิลิตร ตามลำดับ

3.5 วิเคราะห์แคลเซียมในตัวอย่างน้ำดื่ม น้ำบาดาล และน้ำแม่น้ำ โดยเปรียบเทียบการใช้โซเดียมไซยาไนด์ในปริมาณต่างๆกัน

ทำการทดลองเช่นเดียวกับข้อ 3.4 แต่ใช้กรดไฮโดรคลอริก 1 มิลลิลิตรและใช้ปริมาณโซเดียมไซยาไนด์ที่ 0, 0.5 และ 1 มิลลิลิตร ตามลำดับ

3.6 การทดสอบความใช้ได้ของวิธี (Method Validation) โดยใช้ตัวอย่างน้ำแม่น้ำ

การวิเคราะห์แคลเซียมในขั้นตอนนี้ทำการทดลองเช่นเดียวกับข้อ 3.1 แต่ใช้อีริโอโครมบลูแบลคอาร์ (Eriochrome Blue Black R) เป็นอินดิเคเตอร์ ใช้ปริมาณกรดไฮโดรคลอริก 1 มิลลิลิตร และไม่เติมโซเดียมไซยาไนด์ โดยศึกษาพารามิเตอร์ต่างๆดังนี้

3.6.1 ความถูกต้อง (Accuracy) และความแม่นยำ (Precision)

ทำการวิเคราะห์ปริมาณแคลเซียมในตัวอย่างน้ำแม่น้ำและน้ำแม่น้ำที่เติมสารละลายมาตรฐานแคลเซียม (spiked sample) ที่ทราบความเข้มข้นแน่นอน (10.01 และ 100.1 มิลลิกรัมต่อลิตร) ตัวอย่างละ 7 ซ้ำ แล้วนำมาคำนวณในรูปเปอร์เซ็นต์การได้กลับคืน (Recovery) และส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพันธ์ (Relative Standard Deviation ,RSD)

Recovery, % = (mg/L of spiked sample - mg/L of original sample) × 100 / mg/L of standard added

RSD, % = SD × 100 / mean

ส่วนค่าเปอร์เซ็นต์การได้กลับคืน (Recovery) และส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพันธ์ (Relative Standard Deviation ,RSD) ที่ยอมรับได้ คำนวณจากสมการของฮอร์วิชส์ (Horwitz Equation) ดังนี้

$$RSD\ ,\ \% \quad = \quad 0.66 \times 2^{(1-0.5 \log C)}$$

$$C \quad = \quad \text{concentration ratio}$$

$$\text{Recovery}\ ,\ \% \quad = \quad 100 \pm RSD$$

3.6.2 ช่วงความเข้มข้นที่ให้กราฟมาตรฐานเป็นเส้นตรง (Linear Range)

3.6.2.1 เตรียมสารละลายมาตรฐานแคลเซียมที่ความเข้มข้น 0 , 100 , 200 , 300 และ 400 มิลลิกรัมต่อลิตรตามลำดับ นำมาวิเคราะห์เช่นเดียวกับตัวอย่าง

3.6.2.2 เขียนกราฟระหว่างความเข้มข้นของสารมาตรฐานแคลเซียม กับปริมาตรอีดีทีเอที่ใช้ไตเตรท

3.6.3 ความสัมพันธ์เชิงเส้น (Linearity)

3.6.3.1 นำตัวอย่างน้ำแม่น้ำและน้ำแม่น้ำที่เติมสารละลายมาตรฐานแคลเซียม (spiked sample) ที่ทราบความเข้มข้นแน่นอนคือ 50.05 , 100.1 , 300.3 และ 600.6 มิลลิกรัมต่อลิตรตามลำดับ นำมาวิเคราะห์ปริมาณแคลเซียมที่แต่ละความเข้มข้นๆ ละ 7 ซ้ำ

3.6.3.2 เขียนกราฟระหว่างค่าความเข้มข้นของตัวอย่างที่เติมสารละลายมาตรฐานแคลเซียมกับความเข้มข้นที่วิเคราะห์ได้

3.6.4 ขีดความสามารถของวิธีวิเคราะห์ (Method detection limit, MDL)

3.6.4.1 นำตัวอย่างน้ำแม่น้ำซึ่งมีปริมาณแคลเซียมน้อยๆ มาวิเคราะห์ปริมาณแคลเซียม 7 ซ้ำ แล้วนำมาหาค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD)

ค่า MDL = t × ค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD)

ค่า t ที่ระดับความเชื่อมั่น 98% เปิดจากตารางชนิด two-tailed ที่ degree of freedom = 6 เท่ากับ 3.14

3.6.4.2 นำตัวอย่างน้ำแม่น้ำและน้ำแม่น้ำที่เติมสารละลายมาตรฐานแคลเซียม (spiked sample) ที่ทราบความเข้มข้นแน่นอนคือ 1.001 มิลลิกรัมต่อลิตร(เมื่อเติมสารละลายมาตรฐานแคลเซียมแล้วควรมีปริมาณแคลเซียมใกล้เคียงกับค่า MDL) มาวิเคราะห์ปริมาณแคลเซียม 7 ซ้ำ แล้วนำมาหาค่าความถูกต้องและความแม่นยำ

บทที่ 4 ผลการทดลอง

ผลการวิเคราะห์แคลเซียมในตัวอย่างน้ำดื่ม น้ำบาดาล และน้ำแม่น้ำมีดังนี้

4.1 จากการศึกษาเปรียบเทียบระหว่าง 2 อินดิเคเตอร์ คือมูเร็กไซด์ (Murexide)และอีริโอโครมบลูแบลคอาร์ (Eriochrome Blue Black R)ในตัวอย่างน้ำทั้ง 3 ประเภท คือ น้ำดื่ม น้ำบาดาล และน้ำแม่น้ำ แล้วนำมาวิเคราะห์ทางสถิติพบว่าปริมาณแคลเซียมที่ได้ไม่แตกต่างกันทางสถิติที่ระดับความเชื่อมั่น 95% ค่าt-critical ที่ degree of freedom = 6 เท่ากับ2.45 แต่จากตารางที่ 1 ค่า t ของน้ำทุกประเภทที่ได้มีค่าน้อยกว่า 2.45 (ข้อมูลดิบแสดงในตารางผนวกที่ ก1- ก3)

ตารางที่ 1 ผลการวิเคราะห์แคลเซียมทางสถิติโดยทำt-test ของน้ำดื่ม น้ำบาดาล น้ำแม่น้ำ

ประเภทน้ำ	ค่า t
น้ำดื่มแฮปปี้	0.355917684
น้ำดื่มโพลารีส	0.603645057
น้ำบาดาลจังหวัดกทม.	1.0000000
น้ำบาดาลจังหวัดปทุมธานี	0.78506266
น้ำบาดาลจังหวัดระยอง	0.603645057
น้ำบาดาลจังหวัดราชบุรี	0.485517311
น้ำบาดาลจังหวัดสมุทรปราการ	0.66444035
น้ำแม่น้ำเจ้าพระยา	1.0000000
น้ำแม่น้ำน่าน	0.603645057
น้ำแม่น้ำป่าสัก	0.80843401
น้ำแม่น้ำปิง	0.73576486
น้ำแม่น้ำลพบุรี	0.509406899

4.2 จากการวิเคราะห์แคลเซียมในตัวอย่างน้ำ โดยใช้กรดไฮโดรคลอริกปริมาณต่างๆ ในตัวอย่างน้ำทั้ง 3 ประเภท คือ น้ำดื่ม น้ำบาดาล และน้ำแม่น้ำ แล้วนำมาวิเคราะห์ทางสถิติเพื่อหาค่าความแปรปรวนของข้อมูลโดยใช้โปรแกรม Analysis of variances (ANOVA)พบว่าปริมาณแคลเซียมที่ได้ไม่แตกต่างกัน ดังแสดงในตารางข้างล่าง (ข้อมูลดิบแสดงในตารางผนวกที่ก4 - ก6)

ตารางที่ 2 ผลการวิเคราะห์แคลเซียมทางสถิติของน้ำดื่มแฮปปี้เมื่อใช้ปริมาณกรดต่างกัน

ปริมาณกรดที่ใช้, มิลลิลิตร	จำนวนครั้งที่วิเคราะห์	ผลรวม , มิลลิกรัมต่อลิตร	ค่าเฉลี่ย , มิลลิกรัมต่อลิตร	Variance
5	7	40.6	5.8	4.74E-15
4	7	40.6	5.8	4.74E-15
3	7	39.8	5.7	0.091429
2	7	40.6	5.8	4.74E-15
1	7	40.6	5.8	4.74E-15

ANOVA

Source of variation	SS	df	MS	F	F critical
Between group	0.073143	4	0.018286	1	2.6896316
Within group	0.548571	30	0.018286		
Total	0.621714	34			

ตารางที่ 3 ผลการวิเคราะห์แคลเซียมทางสถิติของน้ำดื่มโพลารีสเมื่อใช้ปริมาณกรดต่างกัน

ปริมาณกรดที่ใช้, มิลลิลิตร	จำนวนครั้งที่วิเคราะห์	ผลรวม , มิลลิกรัมต่อลิตร	ค่าเฉลี่ย , มิลลิกรัมต่อลิตร	Variance
5	7	46.0	6.6	0.115714
4	7	46.0	6.6	0.115714
3	7	45.9	6.6	0.352857
2	7	46.0	6.6	0.115714
1	7	45.1	6.4	0.192857

ANOVA

Source of variation	SS	df	MS	F	F critical
Between group	0.088571	4	0.022143	0.124	2.6896316
Within group	5.357143	30	0.178571		
Total	5.445714	34			

ตารางที่ 4 ผลการวิเคราะห์แคลเซียมทางสถิติของน้ำบาดาลจังหวัดกรุงเทพมหานครเมื่อใช้ปริมาณกรดต่างกัน

ปริมาณกรดที่ใช้, มิลลิลิตร	จำนวนครั้งที่วิเคราะห์	ผลรวม , มิลลิกรัมต่อลิตร	ค่าเฉลี่ย , มิลลิกรัมต่อลิตร	Variance
5	7	877.3	125.3	0.152381
4	7	877.3	125.3	0.365714
3	7	877.3	125.3	0.365714
2	7	876.5	125.2	0.304762
1	7	878.1	125.4	0.182857

ANOVA

Source of variation	SS	df	MS	F	F critical
Between group	0.182857	4	0.045714	0.167	2.6896316
Within group	8.228571	30	0.274286		
Total	8.411429	34			

ตารางที่ 5 ผลการวิเคราะห์แคลเซียมทางสถิติของน้ำบาดาลจังหวัดปทุมธานีเมื่อใช้ปริมาณกรดต่างกัน

ปริมาณกรดที่ใช้, มิลลิลิตร	จำนวนครั้งที่วิเคราะห์	ผลรวม , มิลลิกรัมต่อลิตร	ค่าเฉลี่ย , มิลลิกรัมต่อลิตร	Variance
5	7	257.7	36.8	0.518095
4	7	255.9	36.6	1.259524
3	7	258.5	36.9	0.365714
2	7	258.5	36.9	0.579048
1	7	256.9	36.7	0.426667

ANOVA

Source of variation	SS	df	MS	F	F critical
Between group	0.708571	4	0.177143	0.281	2.6896316
Within group	18.89429	30	0.62981		
Total	19.60286	34			

ตารางที่ 6 ผลการวิเคราะห์แคลเซียมทางสถิติของน้ำแม่น้ำเจ้าพระยาเมื่อใช้ปริมาณกรดต่างกัน

ปริมาณกรดที่ใช้, มิลลิลิตร	จำนวนครั้งที่วิเคราะห์	ผลรวม , มิลลิกรัมต่อลิตร	ค่าเฉลี่ย , มิลลิกรัมต่อลิตร	Variance
5	7	116.7	16.7	0.482381
4	7	115.9	16.6	0.80619
3	7	116.8	16.7	0.694762
2	7	115.9	16.6	0.352857
1	7	117.6	16.8	0.336667

ANOVA

Source of variation	SS	df	MS	F	F critical
Between group	0.289714	4	0.072429	0.135	2.6896316
Within group	16.03714	30	0.534571		
Total	16.32686	34			

ตารางที่ 7 ผลการวิเคราะห์แคลเซียมทางสถิติของน้ำแม่น้ำป่าสักเมื่อใช้ปริมาณกรดต่างกัน

ปริมาณกรดที่ใช้, มิลลิลิตร	จำนวนครั้งที่วิเคราะห์	ผลรวม , มิลลิกรัมต่อลิตร	ค่าเฉลี่ย , มิลลิกรัมต่อลิตร	Variance
5	7	194.4	27.8	0.425714
4	7	197.8	28.2	0.80619
3	7	196.9	28.1	0.879048
2	7	197.7	28.2	0.589524
1	7	196.9	28.1	0.425714

ANOVA

Source of variation	SS	df	MS	F	F critical
Between group	1.081714	4	0.270429	0.432	2.6896316
Within group	18.75714	30	0.625238		
Total	19.83886	34			

จากตารางพบว่าปริมาณแคลเซียมที่ได้ไม่แตกต่างกันทางสถิติที่ระดับความเชื่อมั่น 95% ค่า F critical ที่ degree of freedom = 4,30 เท่ากับ2.69 แต่จากตารางค่า F ของน้ำทุกประเภทที่ได้มีค่าน้อยกว่า 2.69

4.3 จากการวิเคราะห์แคลเซียมในตัวอย่างน้ำ โดยใช้ไซยาไนด์ปริมาณต่างๆ ในตัวอย่างน้ำทั้ง 3 ประเภท คือ น้ำดื่ม น้ำบาดาล และน้ำแม่น้ำ แล้วนำมาวิเคราะห์ทางสถิติเพื่อหาค่าความแปรปรวนของข้อมูลโดยใช้โปรแกรม Analysis of variances (ANOVA) พบว่าปริมาณแคลเซียมที่ได้ไม่แตกต่างกัน ดังแสดงในตารางข้างล่าง (ข้อมูลดิบแสดงในตารางผนวกที่ก7 - ก9)

ตารางที่ 8 ผลการวิเคราะห์แคลเซียมทางสถิติของน้ำดื่มแฮปปี้เมื่อใช้โซเดียมไซยาไนด์ต่างกัน

ปริมาณไซยาไนด์ที่ใช้, มิลลิลิตร	จำนวนครั้งที่วิเคราะห์	ผลรวม , มิลลิกรัมต่อลิตร	ค่าเฉลี่ย , มิลลิกรัมต่อลิตร	Variance
1	7	40.6	5.8	4.74E-15
0.5	7	39.8	5.7	0.091429
0	7	40.6	5.8	4.74E-15

ANOVA

Source of variation	SS	df	MS	F	F critical
Between group	0.060952381	2	0.030476	1	3.554561
Within group	0.548571429	18	0.030476		
Total	0.60952381	20			

ตารางที่ 9 ผลการวิเคราะห์แคลเซียมทางสถิติของน้ำดื่มโพลารีสเมื่อใช้โซเดียมไซยาไนด์ต่างกัน

ปริมาณไซยาไนด์ที่ใช้, มิลลิลิตร	จำนวนครั้งที่วิเคราะห์	ผลรวม , มิลลิกรัมต่อลิตร	ค่าเฉลี่ย , มิลลิกรัมต่อลิตร	Variance
1	7	45.1	6.4	0.192857
0.5	7	46.9	6.7	0
0	7	46.9	6.7	0

ANOVA

Source of variation	SS	df	MS	F	F critical
Between group	0.308571429	2	0.154286	2.4	3.554561
Within group	1.157142857	18	0.064286		
Total	1.465714286	20			

ตารางที่ 10 ผลการวิเคราะห์แคลเซียมทางสถิติของน้ำบาดาลจังหวัดกรุงเทพมหานครเมื่อใช้โซเดียมไซยาไนด์ต่างกัน

ปริมาณไซยาไนด์ที่ใช้, มิลลิลิตร	จำนวนครั้งที่วิเคราะห์	ผลรวม , มิลลิกรัมต่อลิตร	ค่าเฉลี่ย , มิลลิกรัมต่อลิตร	Variance
1	7	878.1	125.4	0.182857
0.5	7	877.3	125.3	0.365714
0	7	878.1	125.4	0.182857

ANOVA

Source of variation	SS	df	MS	F	F critical
Between group	0.060952381	2	0.030476	0.125	3.554561
Within group	4.388571429	18	0.24381		
Total	4.449523809	20			

ตารางที่ 11 ผลการวิเคราะห์แคลเซียมทางสถิติของน้ำบาดาลจังหวัดปทุมธานีเมื่อใช้โซเดียมไซยาไนด์ต่างกัน

ปริมาณไซยาไนด์ที่ใช้, มิลลิลิตร	จำนวนครั้งที่วิเคราะห์	ผลรวม , มิลลิกรัมต่อลิตร	ค่าเฉลี่ย , มิลลิกรัมต่อลิตร	Variance
1	7	256.9	36.7	0.426667
0.5	7	256.9	36.7	0.426667
0	7	256.9	36.7	0.213333

ANOVA

Source of variation	SS	df	MS	F	F critical
Between group	-3063798E-12	2	-1.82E-12	-5.12E-12	3.554561
Within group	6.4	18	0.355556		
Total	6.4	20			

ตารางที่ 12 ผลการวิเคราะห์แคลเซียมทางสถิติของน้ำแม่น้ำเจ้าพระยาเมื่อใช้โซเดียมไซยาไนด์ต่างกัน

ปริมาณไซยาไนด์ที่ใช้, มิลลิลิตร	จำนวนครั้งที่วิเคราะห์	ผลรวม , มิลลิกรัมต่อลิตร	ค่าเฉลี่ย , มิลลิกรัมต่อลิตร	Variance
1	7	117.6	16.8	0.336667
0.5	7	115.9	16.6	0.352857
0	7	116.8	16.7	0.241429

ANOVA

Source of variation	SS	df	MS	F	F critical
Between group	0.206666667	2	0.103333	0.332992	3.554561
Within group	5.585714286	18	0.310317		
Total	5.792380952	20			

ตารางที่ 13 ผลการวิเคราะห์แคลเซียมทางสถิติของน้ำแม่น้ำป่าสักเมื่อใช้โซเดียมไซยาไนด์ต่างกัน

ปริมาณไซยาไนด์ที่ใช้, มิลลิลิตร	จำนวนครั้งที่วิเคราะห์	ผลรวม , มิลลิกรัมต่อลิตร	ค่าเฉลี่ย , มิลลิกรัมต่อลิตร	Variance
1	7	196.9	28.1	0.425714
0.5	7	196.1	28.0	1.138095
0	7	196.9	28.1	0.425714

ANOVA

Source of variation	SS	df	MS	F	F critical
Between group	0.060952	2	0.030476	0.045955	3.554561
Within group	11.93714	18	0.663175		
Total	11.9981	20			

จากตารางพบว่าปริมาณแคลเซียมที่ได้ไม่แตกต่างกันทางสถิติที่ระดับความเชื่อมั่น 95% ค่า F critical ที่ degree of freedom = 2,18 เท่ากับ 3.55 แต่จากตารางค่า F ของน้ำทุกประเภทที่ได้มีค่าน้อยกว่า 3.55

4.4 จากการทดสอบความใช้ได้ของวิธี (Method Validation) โดยใช้ตัวอย่างน้ำแม่น้ำเป็นตัวแทนจะได้ค่าต่างๆดังนี้

4.4.1 ความถูกต้อง(Accuracy) และ ความแม่นยำ(Precision) ผลการวิเคราะห์ดังแสดงในตารางที่ 14

ตารางที่ 14 แสดงค่าความถูกต้อง(Accuracy) และ ความแม่นยำ(Precision)

	ความถูกต้อง % Recovery	ความแม่นยำ % RSD
ความเข้มข้นของตัวอย่าง(32.4 มิลลิกรัมต่อลิตร) + สารละลายมาตรฐานแคลเซียมที่เติม (10.01 มิลลิกรัมต่อลิตร)	102.9	0.9143
ค่าที่ยอมรับได้	94 - 106	6.1
ความเข้มข้นของตัวอย่าง(32.4 มิลลิกรัมต่อลิตร) + สารละลายมาตรฐานแคลเซียมที่เติม (100.1 มิลลิกรัมต่อลิตร)	102.9	0.5316
ค่าที่ยอมรับได้	95-105	5.1

(ข้อมูลดิบแสดงในตารางผนวกที่ ก10)

4.4.2 ช่วงความเข้มข้นที่ให้กราฟมาตรฐานเป็นเส้นตรง (Linear Range)

จากการศึกษาช่วงความเข้มข้นของสารมาตรฐานตั้งแต่ 0 ถึง 400 มิลลิกรัมต่อลิตร พบว่ายังคงให้กราฟเป็นเส้นตรงโดยดูจากค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (correlation coefficient , r) เท่ากับ 0.99975 (ข้อมูลดิบแสดงในตารางผนวกที่ ก11)

4.4.3 ความสัมพันธ์เชิงเส้น (Linearity)

จากการศึกษาโดยการเติมสารละลายมาตรฐานแคลเซียมความเข้มข้นตั้งแต่ 0 ถึง 600 มิลลิกรัมต่อลิตรลงในตัวอย่างน้ำแม่น้ำ พบว่ายังคงให้กราฟเป็นเส้นตรงโดยดูจากค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (correlation coefficient , r) เท่ากับ 0.99995 (ข้อมูลดิบแสดงในตารางผนวกที่ ก12)

4.4.4 ขีดความสามารถของวิธีวิเคราะห์ (Method detection limit)

จากการศึกษาโดยการวิเคราะห์ตัวอย่างน้ำแม่น้ำ จะได้ค่าขีดความสามารถของวิธีวิเคราะห์ (Method detection limit , MDL) เท่ากับ 1.73 มิลลิกรัมต่อลิตร (ข้อมูลดิบแสดงในตารางผนวกที่ ก13) และผลการวิเคราะห์ค่าความถูกต้องและความแม่นยำที่ความเข้มข้นใกล้เคียงค่า MDL ผลการวิเคราะห์ดังแสดงในตารางที่ 16 (ข้อมูลดิบแสดงในตารางผนวกที่ ก14)

ตารางที่ 15 แสดงค่าความถูกต้อง(Accuracy) และ ความแม่นยำ(Precision) ที่ความเข้มข้นใกล้เคียงค่า MDL

	ความถูกต้อง % Recovery	ความแม่นยำ % RSD
ความเข้มข้นของตัวอย่าง(1.2 มิลลิกรัมต่อลิตร) + สารละลายมาตรฐานแคลเซียมที่เติม (1.001 มิลลิกรัมต่อลิตร)	99.9	3.1
ค่าที่ยอมรับได้	90 - 110	9.5

บทที่ 5 วิจารณ์ผลการทดลอง

5.1 จากผลการวิเคราะห์แคลเซียมในตัวอย่างน้ำเปรียบเทียบระหว่าง 2 อินดิเคเตอร์ คือ มูเร็กไซด์ (Murexide) และ อีริโอโครมบลูแบลคอาร์ (Eriochrome blue black R) แล้วนำมาวิเคราะห์ทางสถิติพบว่า ปริมาณแคลเซียมที่ได้ไม่แตกต่างกัน แสดงว่าอินดิเคเตอร์ทั้ง 2 สามารถนำมาใช้ในการวิเคราะห์แคลเซียมในตัวอย่างน้ำได้ แต่อีริโอโครมบลูแบลคอาร์ (Eriochrome blue black R) จะสังเกตุสีที่จุดยุติได้ชัดเจนกว่า ดังนั้นจึงเลือกใช้เป็นอินดิเคเตอร์

5.2 จากผลการศึกษาปริมาณกรดไฮโดรคลอริกที่เหมาะสมในการย่อยสลายตัวอย่างน้ำเพื่อวิเคราะห์แคลเซียมพบว่า เมื่อใช้กรดไฮโดรคลอริก 1, 2, 3, 4 และ 5 มิลลิลิตร แล้วนำมาวิเคราะห์ทางสถิติพบว่า ปริมาณแคลเซียมที่ได้ไม่แตกต่างกัน แสดงว่าการเติมกรดไฮโดรคลอริกเพียง 1 มิลลิลิตร ก็เพียงพอที่จะทำให้การย่อยสลายเป็นไปอย่างสมบูรณ์

5.3 จากผลการศึกษาปริมาณไซยาไนด์ที่เหมาะสมในการวิเคราะห์แคลเซียมพบว่า เมื่อใช้ไซยาไนด์ 0, 0.5 และ 1 มิลลิลิตร แล้วนำมาวิเคราะห์ทางสถิติพบว่า ปริมาณแคลเซียมที่ได้ไม่แตกต่างกัน แสดงว่าในการวิเคราะห์แคลเซียมไม่ต้องเติมไซยาไนด์ก็ได้ อาจเนื่องมาจากตัวอย่างน้ำที่วิเคราะห์ส่วนใหญ่เป็นน้ำสะอาดไม่ค่อยมีการปนเปื้อนจากโลหะหนัก

5.4 จากการทดสอบความใช้ได้ของวิธีโดยใช้น้ำแม่น้ำเป็นตัวแทนเนื่องจากน้ำแม่น้ำมีสารรบกวน (matrix) มากกว่าน้ำอื่นๆ โดยศึกษาจากพารามิเตอร์ต่างๆดังนี้คือ ความถูกต้อง ความแม่นยำ ช่วงความเข้มข้นที่ให้กราฟมาตรฐานเป็นเส้นตรง ความสัมพันธ์เชิงเส้น ขีดความสามารถของวิธีวิเคราะห์ พบว่าค่าต่างๆอยู่ในเกณฑ์ที่ยอมรับได้

บทที่ 6 สรุปผลการทดลอง

6.1 จากผลการวิเคราะห์แคลเซียมในตัวอย่างน้ำเปรียบเทียบระหว่าง 2 อินดิเคเตอร์ พบว่า อินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมคือ อีริโอโครมบลูแบลคอาร์ (Eriochrome blue black R) เนื่องจากสังเกตุสีที่จุดยุติได้ชัดเจน

6.2 จากการศึกษาปริมาณกรดที่ใช้ในการย่อยสลายตัวอย่างน้ำเพื่อวิเคราะห์แคลเซียมพบว่า ปริมาณกรดไฮโดรคลอริกที่เหมาะสมคือ 1 มิลลิลิตร ซึ่งการใช้กรดปริมาณน้อยจะทำให้ประหยัด และลดมลภาวะต่อสิ่งแวดล้อม

6.3 จากการศึกษาปริมาณไซยาไนด์ที่ใช้ในการวิเคราะห์แคลเซียมพบว่า ไม่ต้องเติมไซยาไนด์ก็ยังให้ผลการวิเคราะห์แคลเซียมที่ไม่แตกต่างกัน ซึ่งการที่ไม่ต้องเติมไซยาไนด์จะทำให้ประหยัด และลดมลภาวะต่อสิ่งแวดล้อม

6.4 วิธีวิเคราะห์แคลเซียมในตัวอย่างน้ำอุปโภค บริโภคที่ปรับปรุงขึ้นมาโดยใช้อีริโอโครมบลูแบลคอาร์ (Eriochrome blue black R) เป็นอินดิเคเตอร์ ใช้กรดไฮโดรคลอริก 1 มิลลิลิตร และไม่ต้องเติมไซยาไนด์ เป็นวิธีที่ใช้สารเคมีน้อยลงแต่ให้ผลการวิเคราะห์ถูกต้องแม่นยำ มีประสิทธิภาพเทียบเท่าวิธีมาตรฐาน จึงทำให้ประหยัดค่าใช้จ่าย สารเคมี และช่วยลดปริมาณของเสียจากการวิเคราะห์อันมีผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมรวมทั้งความปลอดภัยต่อสุขภาพของผู้วิเคราะห์และเพื่อนร่วมงานด้วย

กิตติกรรมประกาศ

ผู้เขียนขอขอบคุณนางส่องแสง เลี่ยวชวลิต ผู้อำนวยการกองเคมี นางสาวเกษร ตันนุกิจ หัวหน้ากลุ่มงานอนินทรีย์เคมีวิเคราะห์ 2 และผู้ร่วมงานในกลุ่มงานอนินทรีย์เคมีวิเคราะห์ 2 ทุกท่านที่ให้คำปรึกษาแนะนำ และขอขอบคุณกรมวิทยาศาสตร์บริการที่ให้ความเอื้อเฟื้อวัสดุ อุปกรณ์ เครื่องมือและสารเคมีต่างๆ ทำให้งานนี้สำเร็จลุล่วงด้วยดี

เอกสารอ้างอิง

1. คณาจารย์ในภาควิชาคณิตศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย. **ความน่าจะเป็นและสถิติ.** พิมพ์ครั้งที่ 7, มิย. 2535. หน้า 344-369.
2. ณรงค์ วุทธเสถียร. สมาคมส่งเสริมเทคโนโลยี(ไทย-ญี่ปุ่น). **การปรับสภาพน้ำสำหรับอุตสาหกรรม.** พิมพ์ครั้งที่ 2, ตค. 2540. หน้า 2-5.
3. ดุษฎี มั่นความดี และ อุมาพร สุขม่วง. **เอกสารประกอบการฝึกอบรมการพิสูจน์ความใช้ได้ของวิธีทดสอบทางเคมี(Chemical Method Validation).** วันที่ 2 และ 5 มีค. 2544.
4. นงลักษณ์ สุขวาณิชย์ศิลป์. แคลเซียมธาตุสำคัญในร่างกาย. **วารสารเภสัชศาสตร์มหาวิทยาลัยมหิดล.** เมย.- มิย. 2529, ปีที่ 13, เล่มที่ 2, หน้า 50-51.
5. พิสิฐ วงศ์วัฒนะ. ยาน่ารู้. **วารสารเภสัชกรรมสมาคมแห่งประเทศไทยในพระบรมราชูปถัมภ์.** พย.-ธค. 2531, ปีที่ 38, ฉบับที่ 4, หน้า 31.
6. American Public Health Association. **Standard methods for the examination of water and wastewater.** 20th ed. Washington, DC: American Public Health Association, 1998. p.3-64 -3-65.
7. American Society for Testing and Materials. **Annual book of ASTM standards.** Section 11, volume 11.01.D 511-93 (Reapproved1998). Philadelphia, PA: ASTM, 1998. p.1-6.
8. Miller, JC., and Miller, JN. **Statistics and chemometrics for analytical chemistry.** 4th ed. Great Britain : Pearson Education, 2000.

ภาคผนวก

ข้อมูลดิบผลการทดลอง

ตารางที่ก1 แสดงปริมาณแคลเซียมในน้ำดื่มโดยใช้ Murexide และEriochrome Blue Black R เป็นอินดิเคเตอร์

		ปริมาณแคลเซียม(มิลลิกรัมต่อลิตร)				
		น้ำดื่มสปริงเคิล	น้ำดื่มท๊อป	น้ำดื่มเนปจูน	น้ำดื่มแฮปปี้	น้ำดื่มโพลารีส
Murexide	ครั้งที่1	ไม่พบ	ไม่พบ	ไม่พบ	5.8	6.7
	ครั้งที่2	ไม่พบ	ไม่พบ	ไม่พบ	5.8	6.7
	ครั้งที่3	ไม่พบ	ไม่พบ	ไม่พบ	5.0	6.7
	ครั้งที่4	ไม่พบ	ไม่พบ	ไม่พบ	5.8	5.8
	ครั้งที่5	ไม่พบ	ไม่พบ	ไม่พบ	5.8	6.7
	ครั้งที่6	ไม่พบ	ไม่พบ	ไม่พบ	5.8	6.7
	ครั้งที่7	ไม่พบ	ไม่พบ	ไม่พบ	5.8	5.8
	เฉลี่ย	**ไม่พบ**	**ไม่พบ**	**ไม่พบ**	**5.7**	**6.4**
Eriochrome Blue Black R	ครั้งที่1	ไม่พบ	ไม่พบ	ไม่พบ	5.8	6.7
	ครั้งที่2	ไม่พบ	ไม่พบ	ไม่พบ	5.8	6.7
	ครั้งที่3	ไม่พบ	ไม่พบ	ไม่พบ	5.8	6.7
	ครั้งที่4	ไม่พบ	ไม่พบ	ไม่พบ	5.8	6.7
	ครั้งที่5	ไม่พบ	ไม่พบ	ไม่พบ	5.8	5.8
	ครั้งที่6	ไม่พบ	ไม่พบ	ไม่พบ	5.8	6.7
	ครั้งที่7	ไม่พบ	ไม่พบ	ไม่พบ	5.8	6.7
	เฉลี่ย	**ไม่พบ**	**ไม่พบ**	**ไม่พบ**	**5.8**	**6.6**

ตารางที่ก2 แสดงปริมาณแคลเซียมในน้ำบาดาลโดยใช้ Murexide และEriochrome Blue Black R เป็นอินดิเคเตอร์

		ปริมาณแคลเซียม(มิลลิกรัมต่อลิตร)				
		กทม.	ปทุมธานี	ระยอง	ราชบุรี	สมุทรปราการ
Murexide	ครั้งที่1	125.9	37.5	22.5	70.1	7.5
	ครั้งที่2	125.9	36.7	21.7	70.9	8.3
	ครั้งที่3	125.1	36.7	21.7	70.9	7.5
	ครั้งที่4	124.3	35.0	22.5	69.2	9.2
	ครั้งที่5	125.1	35.9	22.5	70.1	7.5
	ครั้งที่6	125.9	37.5	21.7	69.2	8.3
	ครั้งที่7	125.1	37.5	21.7	69.2	7.5
	เฉลี่ย	**125.3**	**36.7**	**22.0**	**69.9**	**8.0**
Eriochrome Blue Black R	ครั้งที่1	125.1	35.9	22.5	70.1	8.3
	ครั้งที่2	125.1	36.7	22.5	70.1	8.3
	ครั้งที่3	125.1	35.9	21.7	69.2	8.3
	ครั้งที่4	125.9	36.7	21.7	70.1	8.3
	ครั้งที่5	125.9	37.5	22.5	70.1	7.5
	ครั้งที่6	125.1	37.5	21.7	69.2	8.3
	ครั้งที่7	125.1	37.5	22.5	69.2	7.5
	เฉลี่ย	**125.3**	**36.8**	**22.2**	**69.7**	**8.1**

ตารางที่ก3 แสดงปริมาณแคลเซียมในน้ำแม่น้ำโดยใช้ Murexide และEriochrome Blue Black R เป็นอินดิเคเตอร์

		ปริมาณแคลเซียม(มิลลิกรัมต่อลิตร)				
		แม่น้ำเจ้าพระยา	แม่น้ำน่าน	แม่น้ำป่าสัก	แม่น้ำปิง	แม่น้ำลพบุรี
Murexide	ครั้งที่1	15.8	11.7	26.7	25.0	20.0
	ครั้งที่2	15.8	12.5	26.7	24.2	20.0
	ครั้งที่3	16.7	11.7	28.4	24.2	21.7
	ครั้งที่4	17.5	12.5	29.2	24.2	20.8
	ครั้งที่5	16.7	12.5	28.4	23.4	20.8
	ครั้งที่6	17.5	11.7	28.4	23.4	20.0
	ครั้งที่7	16.7	11.7	27.5	25.0	20.8
	เฉลี่ย	**16.7**	**12.0**	**27.9**	**24.2**	**20.6**
Eriochrome Blue Black R	ครั้งที่1	17.5	11.7	28.4	24.2	20.0
	ครั้งที่2	15.8	11.7	27.5	25.0	20.8
	ครั้งที่3	15.8	11.7	27.5	25.0	20.0
	ครั้งที่4	16.7	12.5	27.5	23.4	20.0
	ครั้งที่5	16.7	11.7	26.7	24.2	20.0
	ครั้งที่6	16.7	12.5	28.4	24.2	20.8
	ครั้งที่7	17.5	11.7	28.4	24.2	20.8
	เฉลี่ย	**16.7**	**11.9**	**27.8**	**24.3**	**20.3**

ตารางที่ก4 แสดงปริมาณแคลเซียมในน้ำดื่มเมื่อใช้ Eriochrome Blue Black R เป็นอินดิเคเตอร์ โดยใช้ปริมาณกรดไฮโดรคลอริกต่างกัน

ปริมาณกรดไฮโดรคลอริก (มิลลิลิตร)	ตัวอย่างน้ำดื่ม	ปริมาณแคลเซียม (มิลลิกรัมต่อลิตร)							
		ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	ครั้งที่ 4	ครั้งที่ 5	ครั้งที่ 6	ครั้งที่ 7	เฉลี่ย
5	น้ำดื่มแฮปปี้	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8
	น้ำดื่มโพลารีส	6.7	6.7	6.7	6.7	5.8	6.7	6.7	6.6
4	น้ำดื่มแฮปปี้	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8
	น้ำดื่มโพลารีส	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7
3	น้ำดื่มแฮปปี้	5.8	5.8	5.0	5.8	5.8	5.8	5.8	5.7
	น้ำดื่มโพลารีส	6.7	6.7	6.7	7.5	6.7	6.7	5.8	6.7
2	น้ำดื่มแฮปปี้	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8
	น้ำดื่มโพลารีส	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7
1	น้ำดื่มแฮปปี้	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8
	น้ำดื่มโพลารีส	6.7	5.8	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	6.6

ตารางที่ก5 แสดงปริมาณแคลเซียมในน้ำบาดาลเมื่อใช้ Eriochrome Blue Black R เป็นอินดิเคเตอร์ โดยใช้ปริมาณกรดไฮโดรคลอริกต่างกัน

ปริมาณกรดไฮโดรคลอริก (มิลลิลิตร)	ตัวอย่างน้ำบาดาลจังหวัด	ปริมาณแคลเซียม (มิลลิกรัมต่อลิตร)							
		ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	ครั้งที่ 4	ครั้งที่ 5	ครั้งที่ 6	ครั้งที่ 7	เฉลี่ย
5	กทม.	125.1	125.1	125.1	125.9	125.9	125.1	125.1	125.3
	ปทุมธานี	35.9	36.7	35.9	36.7	37.5	37.5	37.5	36.8
4	กทม.	125.9	125.9	124.3	125.9	125.1	125.1	125.1	125.3
	ปทุมธานี	36.7	36.7	37.5	35.0	35.0	37.5	37.5	36.6
3	กทม.	125.9	125.1	125.9	124.3	125.1	125.1	125.9	125.3
	ปทุมธานี	36.7	35.9	36.7	37.5	37.5	36.7	37.5	36.9
2	กทม.	124.3	125.1	125.1	125.1	125.9	125.9	125.1	125.2
	ปทุมธานี	35.9	35.9	37.5	36.7	37.5	37.5	37.5	36.9
1	กทม.	125.1	125.1	125.1	125.9	125.1	125.9	125.9	125.4
	ปทุมธานี	35.9	35.9	37.5	36.7	37.5	36.7	36.7	36.7

ตารางที่6 แสดงปริมาณแคลเซียมในน้ำแม่น้ำเมื่อใช้ Eriochrome Blue Black R เป็นอินดิเคเตอร์ โดยใช้ปริมาณกรดไฮโดรคลอริกต่างกัน

ปริมาณกรดไฮโดรคลอริก (มิลลิลิตร)	ตัวอย่างน้ำแม่น้ำ	ปริมาณแคลเซียม (มิลลิกรัมต่อลิตร)							
		ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	ครั้งที่ 4	ครั้งที่ 5	ครั้งที่ 6	ครั้งที่ 7	เฉลี่ย
5	เจ้าพระยา	17.5	15.8	15.8	16.7	16.7	16.7	17.5	16.7
	ป่าสัก	28.4	27.5	27.5	27.5	26.7	28.4	28.4	27.8
4	เจ้าพระยา	16.7	15.0	16.7	15.8	17.5	17.5	16.7	16.6
	ป่าสัก	28.4	26.7	28.4	28.4	27.5	29.2	29.2	28.2
3	เจ้าพระยา	17.5	16.7	16.7	15.0	16.7	17.5	16.7	16.7
	ป่าสัก	27.5	26.7	27.5	29.2	28.4	29.2	28.4	28.1
2	เจ้าพระยา	16.7	16.7	15.8	16.7	17.5	15.8	16.7	16.6
	ป่าสัก	27.5	27.5	29.2	29.2	28.4	27.5	28.4	28.2
1	เจ้าพระยา	16.7	16.7	17.5	16.7	15.8	17.5	16.7	16.8
	ป่าสัก	28.4	28.4	28.4	27.5	29.2	27.5	27.5	28.1

ตารางที่7 แสดงปริมาณแคลเซียมในน้ำดื่มเมื่อใช้ Eriochrome Blue Black R เป็นอินดิเคเตอร์ และใช้กรดไฮโดรคลอริก 1 มิลลิลิตร โดยใช้ปริมาณโซเดียมไซยาไนด์ต่างกัน

ปริมาณโซเดียมไซยาไนด์ (มิลลิลิตร)	ตัวอย่างน้ำดื่ม	ปริมาณแคลเซียม (มิลลิกรัมต่อลิตร)							
		ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	ครั้งที่ 4	ครั้งที่ 5	ครั้งที่ 6	ครั้งที่ 7	เฉลี่ย
1	น้ำดื่มแฮปปี้	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8
	น้ำดื่มโพลารีส	6.7	5.8	6.7	6.7	5.8	6.7	6.7	6.6
0.5	น้ำดื่มแฮปปี้	5.8	5.8	5.8	5.8	5.0	5.8	5.8	5.8
	น้ำดื่มโพลารีส	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7
0	น้ำดื่มแฮปปี้	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8
	น้ำดื่มโพลารีส	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7

ตารางที่ก8 แสดงปริมาณแคลเซียมในน้ำบาดาลเมื่อใช้ Eriochrome Blue Black R เป็นอินดิเคเตอร์ และใช้กรดไฮโดรคลอริก 1 มิลลิลิตร โดยใช้ปริมาณโซเดียมไซยาไนด์ต่างกัน

ปริมาณโซเดียมไซยาไนด์ (มิลลิลิตร)	ตัวอย่างน้ำบาดาลจังหวัด	ปริมาณแคลเซียม (มิลลิกรัมต่อลิตร)							
		ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	ครั้งที่ 4	ครั้งที่ 5	ครั้งที่ 6	ครั้งที่ 7	เฉลี่ย
1	กทม.	125.1	125.1	125.1	125.9	125.1	125.9	125.9	125.4
	ปทุมธานี	35.9	35.9	37.5	36.7	37.5	36.7	36.7	36.7
0.5	กทม.	125.1	125.9	125.1	125.9	125.9	125.1	124.3	125.3
	ปทุมธานี	37.5	37.5	35.9	36.7	36.7	35.9	36.7	36.7
0	กทม.	125.9	125.1	125.9	125.9	125.1	125.1	125.1	125.4
	ปทุมธานี	37.5	36.7	36.7	36.7	35.9	36.7	36.7	36.7

ตารางที่ก9 แสดงปริมาณแคลเซียมในน้ำแม่น้ำเมื่อใช้ Eriochrome Blue Black R เป็นอินดิเคเตอร์ และใช้กรดไฮโดรคลอริก 1 มิลลิลิตร โดยใช้ปริมาณโซเดียมไซยาไนด์ต่างกัน

ปริมาณโซเดียมไซยาไนด์ (มิลลิลิตร)	ตัวอย่างน้ำแม่น้ำ	ปริมาณแคลเซียม (มิลลิกรัมต่อลิตร)							
		ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	ครั้งที่ 4	ครั้งที่ 5	ครั้งที่ 6	ครั้งที่ 7	เฉลี่ย
1	เจ้าพระยา	16.7	16.7	17.5	16.7	15.8	17.5	16.7	16.8
	ป่าสัก	28.4	28.4	28.4	27.5	29.2	27.5	27.5	28.1
0.5	เจ้าพระยา	16.7	15.8	16.7	16.7	17.5	15.8	16.7	16.6
	ป่าสัก	26.7	26.7	28.4	28.4	27.5	29.2	29.2	28.0
0	เจ้าพระยา	17.5	16.7	16.7	16.7	15.8	16.7	16.7	16.7
	ป่าสัก	27.5	27.5	27.5	28.4	28.4	29.2	28.4	28.1

ตารางที่ก10 การหาความถูกต้อง(Accuracy)และความแม่นยำ(Precision)ของน้ำแม่น้ำ

ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานแคลเซียมที่เติม , มิลลิกรัมต่อลิตร	10.01							
	ตัวอย่างเริ่มต้น	จำนวนครั้งที่วิเคราะห์						
		1	2	3	4	5	6	7
ปริมาณแคลเซียมที่วิเคราะห์ได้, มิลลิกรัมต่อลิตร	32.4	42.9	42.1	42.9	42.9	42.1	42.9	42.9
ค่าเฉลี่ย, มิลลิกรัมต่อลิตร		42.7						
% Recovery	102.9							
ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน, มิลลิกรัมต่อลิตร	0..3904							
RSD, %	0.9143							
ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานแคลเซียมที่เติม , มิลลิกรัมต่อลิตร	100.1							
	ตัวอย่างเริ่มต้น	จำนวนครั้งที่วิเคราะห์						
		1	2	3	4	5	6	7
ปริมาณแคลเซียมที่วิเคราะห์ได้, มิลลิกรัมต่อลิตร	32.4	136.1	135.3	136.1	134.5	134.5	135.3	136.1
ค่าเฉลี่ย, มิลลิกรัมต่อลิตร		135.4						
% Recovery	102.9							
ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน, มิลลิกรัมต่อลิตร	0.7198							
RSD, %	0.5316							

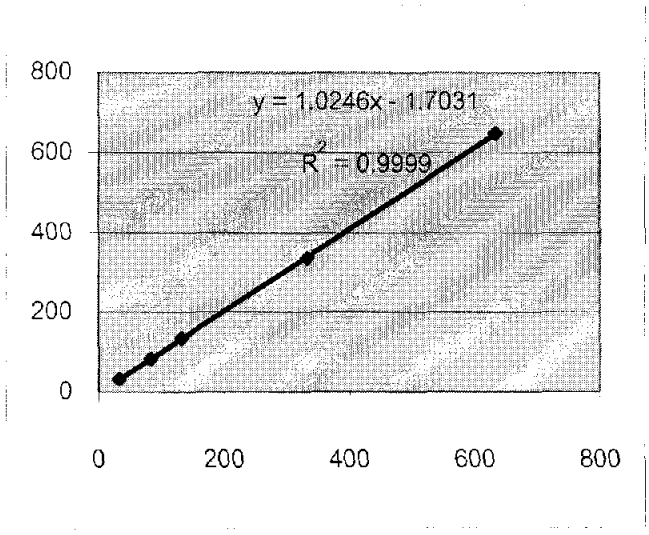
ตารางที่ก11 การหาช่วงความเข้มข้นที่ให้กราฟมาตรฐานเป็นเส้นตรง (Linear Range)ของน้ำแม่น้ำ

ความเข้มข้นของสารมาตรฐานแคลเซียม , มิลลิกรัมต่อลิตร	ปริมาตรอีดีทีเอ , มิลลิลิตร
0	0
100	12.3
200	24.5
300	37.1
400	48.9
ความชัน (slope)	0.123922
สัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (r)	0.99975

ตารางที่ก12 การหาความสัมพันธ์เชิงเส้น (Linearity) ของน้ำแม่น้ำ

แคลเซียมในน้ำแม่น้ำ+ความเข้มข้นสารละลายมาตรฐานแคลเซียมที่เติม , มิลลิกรัมต่อลิตร	แคลเซียมที่วิเคราะห์ได้,มิลลิกรัมต่อลิตร							
	ครั้งที่1	ครั้งที่2	ครั้งที่3	ครั้งที่4	ครั้งที่5	ครั้งที่6	ครั้งที่7	เฉลี่ย
32.4 + 0	32.4	32.4	32.4	32.4	32.4	32.4	32.4	32.4
32.4 + 50.05	83.4	83.4	83.4	84.2	83.4	83.4	82.6	83.4
32.4 + 100.1	135.3	133.6	135.3	134.5	133.6	133.6	133.6	134.2
32.4 + 300.3	336.2	336.2	336.2	336.2	334.5	336.2	336.2	336.0
32.4 + 600.6	649.6	648.0	648.0	648.0	648.0	649.6	648.0	648.4
สัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (r)	0.99995							
ความชัน (Slope)	1.0246							

กราฟแสดงความสัมพันธ์เชิงเส้น (Linearity) ของน้ำแม่น้ำ



ตารางที่ก13 การหาขีดความสามารถของวิธีวิเคราะห์ (Method detection limit) ของน้ำแม่น้ำ

จำนวนครั้งที่วิเคราะห์	1	2	3	4	5	6	7
แคลเซียมที่วิเคราะห์ได้ ,มิลลิกรัมต่อลิตร	5.7	4.9	5.7	5.7	5.7	6.5	6.5
ค่าเฉลี่ยของแคลเซียม ,มิลลิกรัมต่อลิตร	5.8						
ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD) ,มิลลิกรัมต่อลิตร	0.5520						
MDL = t × SD , (t = 3.14) , มิลลิกรัมต่อลิตร	1.73						

ตารางที่ก14 การหาความถูกต้อง(Accuracy)และความแม่นยำ(Precision)ของน้ำแม่น้ำที่ความเข้มข้นใกล้เคียงค่าMDL

ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานแคลเซียมที่เติม , มิลลิกรัมต่อลิตร	1.001							
	ตัวอย่างเริ่มต้น	จำนวนครั้งที่วิเคราะห์						
		1	2	3	4	5	6	7
ปริมาณแคลเซียมที่วิเคราะห์ได้, มิลลิกรัมต่อลิตร	1.2	2.1	2.2	2.2	2.2	2.2	2.3	2.3
ค่าเฉลี่ย, มิลลิกรัมต่อลิตร		2.2						
% Recovery	99.9							
ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน, มิลลิกรัมต่อลิตร	0.0690							
RSD, %	3.1							