

รายงานการวิจัย

เรื่อง

การศึกษาดลองเพื่อพัฒนา
วิธีการหาปริมาณฟลูออไรด์ในอากาศและน้ำเสีย

โดย

นางพัชรียา ฉัตรนอก

กองฟิสิกส์และวิศวกรรม กรมวิทยาศาสตร์บริการ
พฤษภาคม พ.ศ.๒๕๓๙

บทคัดย่อ

นำตัวอย่างอากาศและน้ำเสียที่มีฟลูออไรด์ปนอยู่ มาผ่านขั้นตอนการกลั่นด้วยกรดเพื่อทำลายสารรบกวน (interfere) ก่อนการวิเคราะห์หาปริมาณฟลูออไรด์ โดยทำการทดลองกลั่นเปรียบเทียบระหว่างวิธีในหนังสือ “Standard method for the examination of water and wastewater” และวิธีในหนังสือ “Japanese Industrial Standard Testing Method for Industrial Wastewater” หรือ JIS K0102-1974 ปรากฏว่า วิธี JIS ซึ่งเป็นวิธีการกลั่นแบบใช้ steam generator มีขั้นตอนในการติดตั้ง (set) เครื่องมือกลั่นค่อนข้างรัดกุม และมีความสม่ำเสมอในการกลั่นดีกว่า เพราะใช้ไอน้ำในการไล่สารออกมาแทนการกลั่นโดยตรง (direct distillation) ตามวิธี standard method และเมื่อนำตัวอย่างที่ได้จากการกลั่นทั้งสองวิธีมาวัดค่าด้วยวิธี SPADNS method โดยใช้เครื่องมือ spectrophotometer ปรากฏว่า ผลการวิเคราะห์ที่ได้ใกล้เคียงกัน จึงสรุปได้ว่า ผลจากการพัฒนาวิธีการหาฟลูออไรด์ในอากาศและน้ำเสียนั้น ใช้วิธี JIS ในการกลั่น และนำมาวิเคราะห์โดย SPADNS method

ผลจากการศึกษาทดลองเพื่อพัฒนาวิธีการหาปริมาณฟลูออไรด์ในอากาศและน้ำเสียนี้ ในปัจจุบันได้นำวิธีการข้างต้นมาใช้เป็นมาตรฐานในห้องปฏิบัติการกลุ่มงานสิ่งแวดล้อม กองฟิสิกส์และวิศวกรรม กรมวิทยาศาสตร์บริการ

สารบัญ

หัวข้อเรื่อง	หน้า
บทคัดย่อ	
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 - มาตรฐานของฟลูออไรด์	2
1.2 - วัตถุประสงค์ในการวิจัย	2
1.3 - ขอบเขตของการวิจัย	2
1.4 - ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	3
บทที่ 2 การดำเนินงานวิจัย	4
2.1 - ตัวอย่างน้ำทิ้งที่ใช้ในการทดลอง	4
2.2 - สถานที่ทำการทดลอง	4
2.3 - เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง	4
2.4 - การเก็บรักษาตัวอย่าง	4
2.5 - แผนการทดลอง	5
2.6 - การเก็บตัวอย่างอากาศ ,น้ำเสีย	5
บทที่ 3 การทดลอง	6
3.1 - การแยกฟลูออไรด์ออกจากสารอื่นโดยการกลั่น	6
3.1.1 - การกลั่นโดยวิธี standard method	6
3.1.2 - การกลั่นโดยวิธี IIS	6
3.2 - การวิเคราะห์หาปริมาณฟลูออไรด์	9
3.3 - ผลการทดลอง	11
บทที่ 4 วิจัย และสรุปผลการทดลองทั้งหมด	21
กิตติกรรมประกาศ	24
เอกสารอ้างอิง	25
ภาคผนวก	26

บทที่ 1

บทนำ

โรงงานอุตสาหกรรมที่มีอยู่ในประเทศไทย มีมากมายหลายแห่ง ล้วนมีกรรมวิธีการผลิต เพื่อให้ได้ผลิตผลออกมาจำหน่าย แก่ประชาชนทั่วไป มากบ้างน้อยบ้าง ตามความสามารถของ โรงงาน และความต้องการของผู้บริโภค ซึ่งขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายๆ อย่าง เมื่อมีกรรมวิธีการผลิต (process) และมีผลิตผล (product) ออกมาจะต้องมีของเสีย (waste) ออกมาจากขบวนการผลิต เหล่านี้ ซึ่งของเสียเหล่านี้ อาจก่อให้เกิดปัญหาเกี่ยวกับมลพิษของสิ่งแวดล้อมได้ ถ้าไม่มีการ จัดการ หรือ กำจัดให้ถูกวิธีก่อนปล่อยทิ้ง โรงงานที่น่าสนใจ ประเภทหนึ่ง คือ โรงงานที่ผลิต ผลิตภัณฑ์ที่มีสารประกอบฟลูออไรด์ เช่น โรงงานผลิตแร่ cryolite fluorite or fluorspar fluorapatite โรงงานอะลูมิเนียม (aluminium industry) โรงงานบัดหรือโม่หิน โรงงานทำแก้ว ชนิดพิเศษ เป็นต้น สารประกอบฟลูออไรด์ที่มีอยู่ในวัตถุดิบเหล่านี้ มีประโยชน์ทาง อุตสาหกรรมหลายอย่าง แต่บางชนิดเมื่อทำปฏิกิริยาทางเคมี (chemical reactivity) กับสารบาง ชนิดอาจก่อให้เกิดอันตรายได้ เช่น Hydrofluoric acid (HF) ถ้าสูดดมหรือ สัมผัสเข้าไปมาก อาจก่อให้เกิดโรคเกี่ยวกับระบบทางเดินหายใจ เป็นอันตรายแก่ปอด และผิวหนังได้

ดังนั้นการจะรู้ว่าปริมาณฟลูออไรด์ในอากาศและในน้ำมีมากน้อยเพียงใด พอที่จะปล่อยสู่ สิ่งแวดล้อมได้หรือไม่ เกินเกณฑ์มาตรฐานหรือไม่ จึงต้องหาวิธีการที่คิดว่าเหมาะสมในการ วิเคราะห์หาปริมาณฟลูออไรด์ แต่เนื่องจากวิธีการกลั่นก่อนนำตัวอย่างมาวิเคราะห์หาปริมาณ ฟลูออไรด์ ตามหนังสือ standard method ที่เคยใช้อยู่ นั้น มีความเสี่ยงอันตรายจาก กรดเข้มข้นสูง เพราะใช้อุณหภูมิในการกลั่นสูงถึง 180° เซลเซียส และใช้ปริมาณกรดมาก ความปลอดภัยจึงเป็น สิ่งที่ต้องควรระมัดระวังมากกว่าปกติ สำหรับนักวิเคราะห์จึงได้ทำการศึกษาทดลองหาวิธีเพื่อ พัฒนาวิธีการกลั่นให้ดีขึ้น เหมาะสม สะดวก รัดกุม ไม่เสี่ยงอันตรายมากนัก แต่ยังคงใช้หลักการ ใหญ่ๆ เหมือนเดิม (มีค่าความถูกต้องแม่นยำเหมือนเดิม) ดังนั้น จึงได้นำวิธีการกลั่นตาม Japanese Industrial Standard Testing Method for Industrial Wastewater (JIS) มาศึกษาทดลอง เพื่อเปรียบเทียบกับวิธีการ Standard method for the examination of water and wastewater ซึ่ง ใช้อยู่ในห้องปฏิบัติการโดยวิธี JIS เป็นการกลั่นตัวอย่าง โดยใช้กรดเปอร์คลอริก (HClO_4) เป็น ตัวทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ $145 \pm 5^{\circ}$ เซลเซียส และเป็นการกลั่นแบบใช้ steam generator คือใช้ ไอน้ำ (steam) จากการ ต้ม (heat) น้ำกลั่นใน flask ใบแรก เป็นตัวควบคุม (control) อุณหภูมิที่ เกิดขึ้นจากการทำปฏิกิริยาของตัวอย่าง สารให้สม่าเสมอและคงที่ ที่อุณหภูมิ $145 \pm 5^{\circ}$ เซลเซียส และไล่สารไฮโดรเจนฟลูออไรด์ (HF) ที่เกิดขึ้น จากการกลั่นด้วยกรดใน flask ใบที่สอง ลงสู่ receiver flask ส่วนวิธี standard method เป็นการกลั่นตัวอย่างโดยใช้กรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) เป็น

ตัวทำปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิสูงถึง 180° เซลเซียส และเป็นการกลั่นแบบ direct distillation คือ ใช้ความร้อนต้มโดยตรงกับ flask ที่ใส่ตัวอย่างและกรด ไอสาร (HF) ที่เกิดขึ้น จะผ่านเครื่องควบแน่นไปยัง receiver flask นำสารละลายใน receiver flask ทั้งสอง มาวิเคราะห์หาปริมาณฟลูออไรด์ โดยใช้เครื่องมือ spectrophotometer วัดตามวิธี SPADNS method ซึ่งใช้หลักการวัดสี (colorimetry) โดยเป็นปฏิกิริยาระหว่าง fluoride กับ zirconium ion เกิด metal-dye complex ทำให้เกิดการจางลง (fading) ของสีของ zirconium-SPADNS reagent เมื่อความเข้มข้นมากขึ้น

1.1 มาตรฐานของฟลูออไรด์ ที่ยอมให้มีได้ คือ

- มาตรฐานน้ำดื่ม และน้ำบาดาลที่ใช้บริโภคได้ของกรมทรัพยากรธรณี คือ 0.1 มิลลิกรัมต่อลิตร (mg/l) หรือ ส่วนในล้านส่วน (ppm)

- มาตรฐานอากาศ (TLV) ของ American Conference of Governmental Industrial Hygienists คือ 2.5 มิลลิกรัมต่อลูกบาศก์เมตร (mg/m^3) อากาศ

- มาตรฐานน้ำเสีย ไม่มีหน่วยงานไหนระบุหรือกำหนดไว้

1.2 วัตถุประสงค์ในการวิจัย

1. เพื่อทดลองหาวิธีการที่เหมาะสมในการหาปริมาณฟลูออไรด์ทั้งในอากาศ และน้ำเสีย
2. เพื่อพัฒนาวิธีการเดิมที่มีอยู่ ให้สะดวก เหมาะแก่การวิเคราะห์ และปลอดภัยยิ่งขึ้น
3. เพื่อประเมินประสิทธิภาพการกลั่นของวิธีที่นำมาทดลองเปรียบเทียบกัน และนำมาเปรียบเทียบกับสารละลายมาตรฐานที่ไม่ผ่านการกลั่นด้วย
4. เพื่อนำมาใช้เป็นมาตรฐานในการกลั่น และวิเคราะห์ตัวอย่างอากาศ และน้ำเสียต่อไป

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

- นำตัวอย่างน้ำเสียมานำผ่านขั้นตอน การปรับสภาพก่อนการวิเคราะห์ (preliminary treatment) คือ การกลั่น แล้วจึงนำตัวอย่างที่กลั่นได้มาวิเคราะห์

- ตัวอย่างอากาศเสีย ต้องใช้ระบบ control ในการเก็บตัวอย่างก่อนการหาฟลูออไรด์จะใช้วิธี dry collection คือ ใช้กระดาษกรองในการเก็บรักษาตัวอย่างไว้ แล้วจึงนำมาผ่านขั้นตอนการกลั่น หลังจากนั้นจึงนำมาวิเคราะห์

- เปรียบเทียบวิธีการกลั่นตามวิธี standard method คือ direct distillation โดยใช้ H_2SO_4 เป็นตัวทำปฏิกิริยา และวิธี JIS คือ steam generator โดยใช้ HClO_4 เป็นตัวทำปฏิกิริยา

- นำตัวอย่างที่กลั่นได้ทั้งสองวิธี มาทำการวิเคราะห์หาฟลูออไรด์ โดยใช้ spectrophotometer method ซึ่งใช้หลักการของ SPADNS method

- นำสารละลายมาตรฐาน NaF ที่มีความเข้มข้น 0 มิลลิกรัมต่อลิตร - 2.0 มิลลิกรัมต่อลิตร มาทำการวิเคราะห์โดยวิธี SPADNS method (โดยไม่ผ่านการกลั่น) และนำค่าที่ได้มา

เขียนกราฟ ทำ standard curve หรือ calibration curve ของ fluoride

-นำตัวอย่างที่วัด Absorbance ได้ มาเทียบกับ standard curve เพื่อเปรียบเทียบวิธีกันทั้งสองว่าวิธีไหนได้ผลดีกว่ากัน และใกล้เคียงกับสารละลายมาตรฐานที่กำหนดไว้

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ผลจากการศึกษาทดลองที่ดำเนินการได้สำเร็จนี้ สามารถนำไปถ่ายทอดเทคโนโลยีให้แก่ห้องปฏิบัติการทั้งของภาครัฐและภาคเอกชนที่สนใจในวิธีการหาปริมาณฟลูออไรด์ดังกล่าวข้างต้น และสามารถนำไปเป็นแนวทาง ในการศึกษาทดลอง และค้นคว้าผลกระทบที่เกิดขึ้นในสิ่งแวดล้อมได้อีกทางหนึ่ง

บทที่ 2

การดำเนินงานวิจัย

2.1 ตัวอย่างที่ใช้ในการทดลอง คือตัวอย่างน้ำเสีย ตัวอย่างอากาศเก็บโดยผ่านกระดาษกรอง ตัวอย่างสารละลายมาตรฐาน โซเดียมฟลูออไรด์ (NaF)

2.2 สถานที่ทำการทดลอง ห้องปฏิบัติการ กรมวิทยาศาสตร์บริการ
วันที่ทำการทดลอง มิถุนายน 2536 - ตุลาคม 2536

2.3 เครื่องมือ และอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

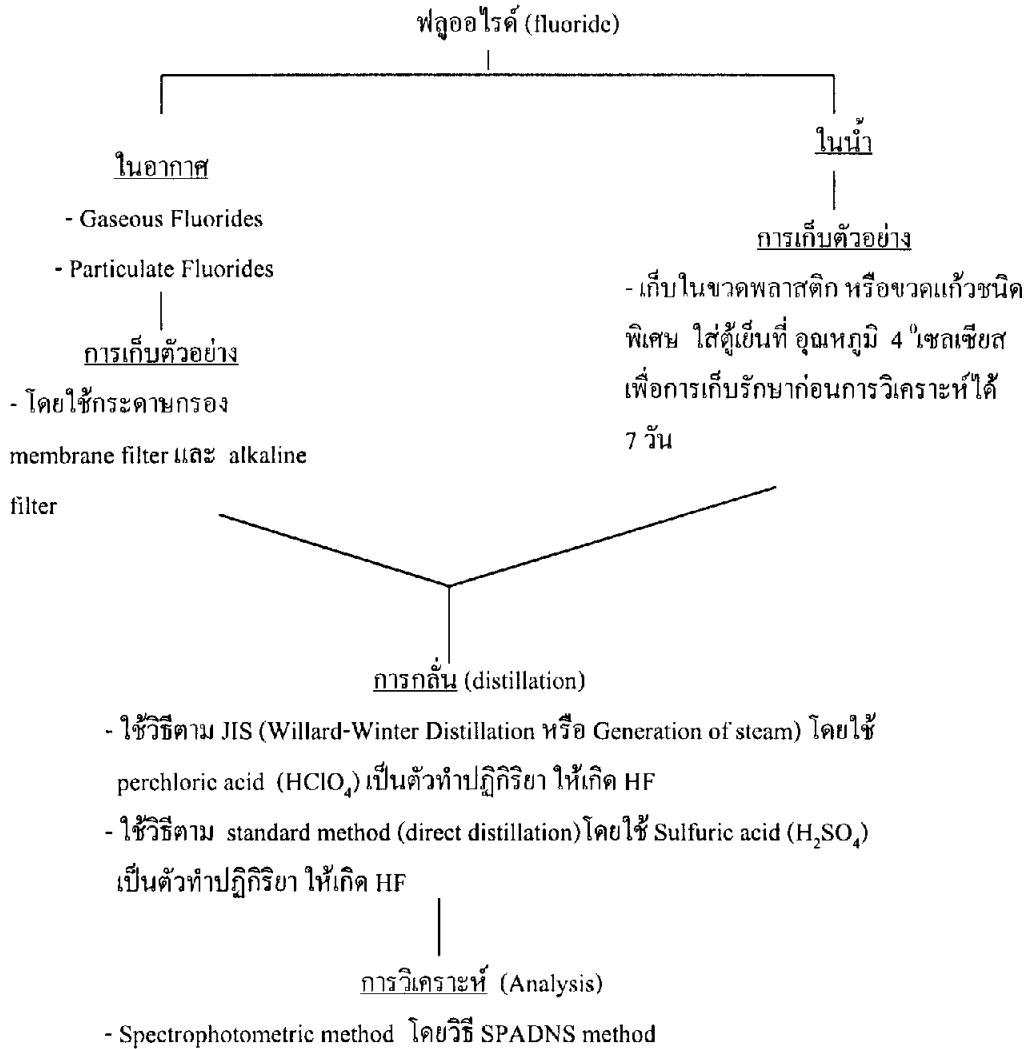
1. ชุดเครื่องมือเก็บตัวอย่างมลพิษทางอากาศที่เป็นอนุภาค (รูปที่ 1)
2. ชุดเครื่องมือเก็บตัวอย่างมลพิษทางอากาศที่เป็นฝุ่น (รูปที่ 2)
3. กระดาษกรอง membrane filter และ alkaline filter สำหรับเก็บตัวอย่างฟลูออไรด์ในอากาศ
4. ชุดเครื่องกลั่น
 - ตามวิธี standard method (รูปที่ 3)
 - ตามวิธี JIS (รูปที่ 4)
5. เครื่อง spectrophotometer ที่ 570 nm
6. Volumetric flask ขนาด 250 หรือ 300 ml
7. ตะเกียงนูนแบน สำหรับให้ความร้อนด้วยเปลวไฟในการกลั่นตัวอย่าง
8. ปิเปตต์สำหรับดูดตัวอย่างสารละลาย
9. ขวดน้ำกลั่น

2.4 การเก็บรักษาตัวอย่าง (Preservation of Samples)

ตัวอย่างที่อยู่ในรูปสารละลายแล้ว ยังไม่ได้นำมาเตรียมตัวอย่างเบื้องต้น ก่อนการวิเคราะห์ (preliminary treatment) ควรเก็บรักษาในภาชนะที่เป็น polyethylene bottles หรือ glass bottles ก็ได้ถ้าความเข้มข้นของ ฟลูออไรด์ไม่สูงนัก และนำไปเก็บรักษาไว้ในตู้เย็น อุณหภูมิประมาณ 4⁰ เซลเซียส อยู่ได้นาน 7 วัน

ตัวอย่างอากาศเก็บโดยผ่านกระดาษกรอง และเก็บไว้ในที่มีฝาปิดมิดชิด ก่อนนำมากลั่นตามวิธี JIS

2.5 แผนการทดลอง



2.6 - การเก็บตัวอย่างอากาศ

นำชุดเครื่องมือเก็บตัวอย่างมลพิษทางอากาศที่เป็นอนุภาค (ดังรูปที่ 1) หรือชุดเครื่องมือเก็บตัวอย่างมลพิษทางอากาศ ที่เป็นฝุ่นทุกขนาด โดยใช้หลักการกรองแบบปิดหน้า (ดังรูปที่ 2) ตั้งไว้ในสถานที่ ที่จะเก็บตัวอย่าง เช่น ในโรงงาน หรือ บริเวณรอบโรงงาน ใส่กระดาษกรอง membrane filter หรือ alkaline filter ลงในตลับกระดาษกรอง ปิดฝีมุดูดอากาศ เปิด flow meter โดยใช้อัตราการไหลของอากาศ (flow rate) 15-20 ลิตรต่อนาที นาน 1 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำกระดาษกรองที่มี Gaseous Fluorides และ Particulate Fluorides มาใส่ในเครื่องกลั่น เติมน้ำกลั่นตามจำนวนที่กำหนดในวิธีการนั้นๆ และนำมากลั่นตามวิธีที่จะกล่าวถึงต่อไป

- การเก็บตัวอย่างน้ำเสีย

น้ำเสียที่เก็บอยู่ในภาชนะพลาสติก นำมาใช้กลั่นได้เลยตามวิธีการที่จะกล่าวต่อไป

บทที่ 3

การทดลอง

3.1 การแยกฟลูออไรด์ออกจากสารอื่นโดยการกลั่น

- ฟลูออไรด์สามารถแยกออกจากสารตัวอื่น ได้โดยการกลั่นเป็น fluosilicic (or hydrofluoric acid) จากสารละลายตัวอย่างที่มีกรดด้วย boiling point ที่สูงกว่าน้ำ ทำการทดลองการกลั่นโดยวิธีตาม Standard method for the examination of water and wastewater โดย Direct distillation และวิธีตาม Japanese Industrial Standard Testing Method for Industrial Wasterwater (JIS) โดย Steam generator หรือ Willard-Winter Distillation การกลั่นนอกจากแยกฟลูออไรด์ออกจากสารอื่นแล้ว ยังเป็นการกลั่นทำลายสีและความขุ่น และสารรบกวน (interfere) บางชนิดด้วย

3.1.1 การกลั่นโดยวิธี standard method

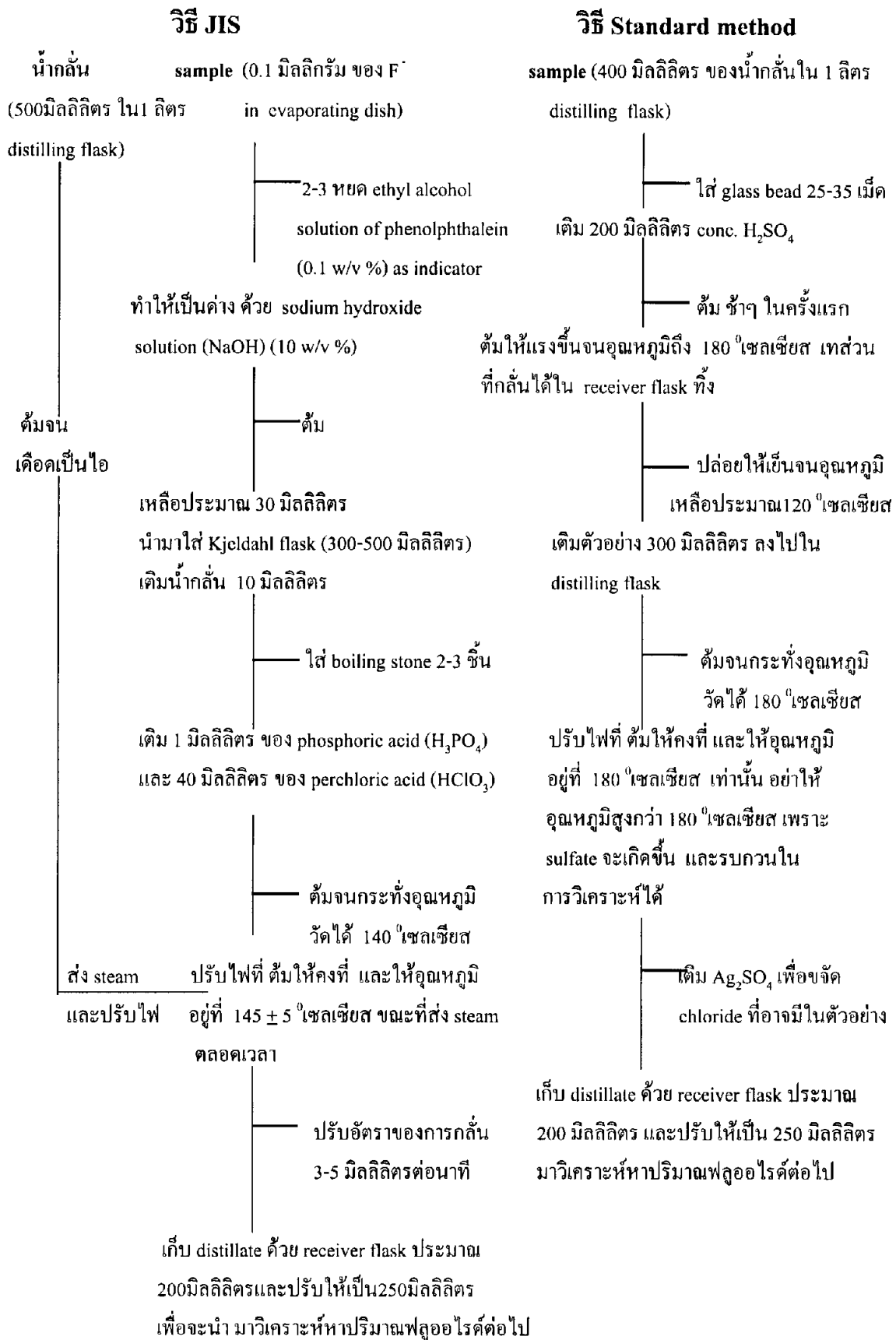
- เติมน้ำกลั่น 400 มิลลิลิตร ใน flask ขนาด 1 ลิตร
- ใส่ glass bead 25-30 เม็ดลงใน flask
- เติม 200 มิลลิลิตร กรดซัลฟิวริกเข้มข้น (conc. H_2SO_4)
- จุดตะเกียง (burner) เปิดไฟเบาๆ ในครั้งแรก และค่อยๆ เพิ่มจนอุณหภูมิประมาณ 180° เซลเซียส (ดูจากเทอร์โมมิเตอร์ที่ set ตามวิธีที่กลั่นไว้)
- เททิ้งส่วนที่กลั่นได้ในช่วงนี้ เพราะอาจมีสารรบกวน
- ปล่อยให้เย็นจนอุณหภูมิประมาณ 120° เซลเซียส
- เติมตัวอย่าง 300 มิลลิลิตร หรือ dilution ของตัวอย่าง 300 มิลลิลิตรลงในขวดกลั่น
- เพิ่มอุณหภูมิจนวัดได้ 180° เซลเซียส (ระวังอย่าให้สูงเกิน 180° เซลเซียส เพราะจะเกิด sulfate ซึ่งรบกวนในการวิเคราะห์)
- เติม silver sulfate (Ag_2SO_4) เพื่อขจัด chloride ที่อาจมีในตัวอย่าง
- กลั่นจนใน receiver flask ได้ประมาณ 250 - 300 มิลลิลิตร เทใส่ volumetric flask ปล่อยให้เย็น 250 หรือ 300 มิลลิลิตร ด้วยน้ำกลั่นเพื่อสะดวกในการคำนวณและนำมาวิเคราะห์หาปริมาณฟลูออไรด์ต่อไป

3.1.2 การกลั่นโดยวิธี Japanese Industrial Standard Testing Method for Industrial Wasterwater หรือ JIS

- เติมน้ำกลั่น 500 มิลลิลิตร ในขวดน้ำกลั่น 1 ลิตร (ขวดใบแรก)
- ต้มจนเดือดเป็นไอ (steam) ปิดฝาจุกท้อ เพื่อให้ไอน้ำผ่านไปยังส่วนที่เชื่อมต่อกับ flask ใบที่ 2 (ดังรูปที่ 4) ได้

- จาก flask ใบที่สอง ใส่วัตถุอย่างทีคาดว่าจะมีฟลูออไรด์ประมาณ 0.1 มิลลิกรัม (mg) F^-
- เติม 2-3 หยด ethyl alcohol solution of phenolphthalein 0.1 w/v % เป็น indicator
- ทำให้เป็นด่างด้วย sodium hydroxide solution (10 w/v %)
- ต้มจนเหลือประมาณ 30 มิลลิลิตร
- นำมาใส่ Kjeldahl flask (ขนาด 300-500 ml) เติมน้ำกลั่น 10 มิลลิลิตร และใส่ boiling stone 2-3 ชิ้น
- เติม 1 มิลลิลิตร ของ phosphoric acid (H_3PO_4)
- เติม 40 มิลลิลิตร ของ perchloric acid ($HClO_4$)
- ต้มจนอุณหภูมิวัดได้ 140° เซลเซียส
- ปิดฝาจากท่อขวดใบแรก เพื่อให้ไอน้ำผ่านไปยังส่วนที่เชื่อมต่อกับ flask ใบที่ 2
- ปรับไฟให้คงที่ ให้อุณหภูมิอยู่ที่ $145 \pm 5^\circ$ เซลเซียส
- ปรับอัตราของการกลั่น 3-5 มิลลิลิตรต่อนาที
- กลั่นจนได้ตัวอย่างสารละลาย ประมาณ 200 มิลลิลิตร ในขวด receiver flask เทใส่ Volumetric flask ปรับให้เป็น 250 มิลลิลิตร เพื่อนำมาวิเคราะห์หาปริมาณฟลูออไรด์ต่อไป

การเปรียบเทียบวิธีการกลั่นแยกฟลูออไรด์ ตามวิธี JIS และวิธี standard method



3.2. การวิเคราะห์หาปริมาณฟลูออไรด์

วิธีที่นิยมใช้มี 2 วิธี คือ

- colorimetric method หรือ spectrophotometric method โดยวิธีที่เรียกว่า SPADNS method ซึ่งสามารถวัดฟลูออไรด์ได้ 0.05 มิลลิกรัมต่อลิตร -1.4 มิลลิกรัมต่อลิตร

- ion selective electrode method โดยใช้ fluoride electrode เป็นตัววัด ซึ่งสามารถวัดฟลูออไรด์ได้ 0.1 มิลลิกรัมต่อลิตร - 5 มิลลิกรัมต่อลิตร แต่มักนิยมใช้ ในกรณีที่ตัวอย่างไม่ผ่านการกลั่น

การทดลองการวิเคราะห์นี้ใช้วิธี SPADNS method ซึ่งเป็นวิธีที่เหมาะสมสำหรับตัวอย่างที่มีสารรบกวนและผ่านการกลั่น และวิธีนี้สามารถหา (detect) ค่าความเข้มข้นของ ฟลูออไรด์ ในระดับต่ำได้ดี เพราะตัวอย่างน้ำเสียและอากาศเสีย จะมีค่าฟลูออไรด์ค่อนข้างน้อย ทำให้ค่าที่ได้ละเอียดและแม่นยำยิ่งขึ้น

หลังจากได้ สารละลายตัวอย่าง ที่ผ่านการกลั่นตามวิธี standard method และ JIS แล้ว นำมาวิเคราะห์โดย SPADNS method เพื่อหาค่าฟลูออไรด์ โดยนำมาเทียบกับ calibration curve ของ standard fluoride ที่ได้โดยการเตรียมสารละลายมาตรฐาน sodium fluoride (NaF)

$$1 \text{ มิลลิลิตร (ml)} = 10 \text{ ไมโครกรัม (} \mu\text{g) F}^-$$

วิธีวิเคราะห์หาปริมาณฟลูออไรด์

นิยมใช้ SPADNS method ซึ่งใช้หลักการ colorimetric method โดยการเทียบสี และวัดด้วยเครื่อง spectrophotometer

SPADNS method

- เป็นปฏิกิริยาระหว่าง fluoride กับ zirconium ions ในสารละลาย acid-zirconyl-SPADNS ทำให้เกิด metal-dye complex ซึ่งสีน้ำตาลแดงจะจางลง (fade)และค่า absorbance จะต่ำลงเมื่อความเข้มข้นสูงขึ้น ดังนั้นการ plot standard curve จะได้เส้นกราฟที่กลับกันกราฟทั่วไป

-ใช้หลักการวัดสี ด้วยเครื่องมือ spectrophotometer ที่ 570 nm

- น้ำยาเคมีที่ใช้ในวิธีนี้คือ

1. SPADNS solution ละลาย 958 มิลลิกรัม SPADNS หรือ 4,5 -dihydroxy - 3-(parasulfophenylazo) -2, 7- (naphthalene disulphonic acid, trisodium salt) ในน้ำกลั่น ทำให้ได้ปริมาตร 500 มิลลิลิตร

2. Zirconyl-acid reagent ละลาย 133 มิลลิกรัม zirconyl chloride octahydrate $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ในน้ำกลั่น 25 มิลลิลิตร เติม 350 มิลลิลิตร conc. Hydrochloric acid (HCl) ทำให้เป็น 500 มิลลิลิตร ด้วยน้ำกลั่น

3. Acid Zirconyl-SPADNS reagent ผสม SPADNS solution และ Zirconyl-acid reagent ในปริมาณที่เท่ากัน

4. Reference solution เติม 10 มิลลิลิตร SPADNS ลงในน้ำกลั่น 100 มิลลิลิตร นำ 7 มิลลิลิตร conc. Hydrochloric (HCl) ทำให้เป็น 10 มิลลิลิตร ด้วยน้ำกลั่นเติมลงไปในการละลาย SPADNS นำสารละลายนี้มา set เครื่องมือวัดสี โดยให้ reference solution เป็น blank ปรับ zero

ขั้นตอนในการวิเคราะห์มีดังนี้

1. เตรียม stock fluoride solution โดยละลาย 221.0 มิลลิกรัม anhydrous sodium fluoride (NaF) ในน้ำกลั่น 1 ลิตร

$$1 \text{ มิลลิลิตร} = 100 \text{ ไมโครกรัม } F^-$$

2. เตรียม standard fluoride solution โดย dilute 100 มิลลิลิตร stock fluoride solution ในน้ำกลั่น 1 ลิตร

$$1 \text{ มิลลิลิตร} = 10 \text{ ไมโครกรัม } F^-$$

3. เตรียม standard curve โดย

- เตรียม standard fluoride 0 มิลลิกรัมต่อลิตรถึง 1.40 มิลลิกรัมต่อลิตร หรือ 0 ไมโครกรัมถึง 70 ไมโครกรัมฟลูออไรด์ โดยทำ dilution ต่างๆ กัน คือ 5, 10, 20, 30, 50 และ 70 ไมโครกรัมฟลูออไรด์ โดยจุดตัวอย่างสารละลายมาตรฐานมา 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 5.0, 7.0 มิลลิลิตร และทำให้เจือจาง (dilute) ด้วยน้ำกลั่นให้ได้ 50 มิลลิลิตร

- เติม 5 มิลลิลิตร ของ SPADNS solution และ 5 มิลลิลิตร ของ zirconyl acid reagent หรือ 10 มิลลิลิตร ของ mixed acid-zirconyl-SPADNS reagent คนให้เข้ากัน และอ่านค่า absorbance ทันที โดยใช้ reference solution เป็น blank ปรับ zero (reference solution เตรียมได้โดยเติม 10 มิลลิลิตร SPADNS solution ลงในน้ำกลั่น 100 มิลลิลิตร นำ 7 มิลลิลิตร ของ conc. Hydrochloric (HCl) ทำให้เป็น 10 มิลลิลิตร และเติมลงในสารละลาย SPADNS)

4. การ develop สี

- ใช้สารละลายมาตรฐาน หรือ ตัวอย่างอากาศหรือน้ำเสียที่ผ่านการกลั่นแล้ว 50 มิลลิลิตร หรือ dilution ที่ทำเป็น 50 มิลลิลิตร

- เติม 10 มิลลิลิตร acid-zirconyl-SPADNS reagent

- คนให้เข้ากัน และอ่านค่า absorbance ทันที โดยใช้ reference solution เป็น blank ปรับ zero (set absorbance ที่ 0)

5. คำนวณ

$$\text{มิลลิกรัมต่อลิตร } F^- = \frac{A}{\text{sample}} \times \frac{B}{C}$$

A = ไมโครกรัมฟลูออไรด์ ที่หาได้

$\frac{B}{C}$ = ratio ของตัวอย่างที่ ดูมา C เพื่อนำมา develop สีจากตัวอย่าง B มิลลิลิตร

ตัวอย่างอากาศและน้ำเสียที่จะนำมาวิเคราะห์หาปริมาณฟลูออไรด์ ก็ทำการทดลองเช่นเดียวกับขั้นต้น คือขั้นตอนในการวิเคราะห์ในข้อ 4 โดยนำตัวอย่างอากาศและน้ำเสียที่ผ่านขั้นตอนการกลั่นตามวิธีต่างๆแล้วมาทำให้เป็น 50 มิลลิลิตร หรือเจือจางด้วยน้ำกลั่นเป็น 50 มิลลิลิตร และเติมน้ำยา acid-zirconyl-SPADNS 10 มิลลิลิตร คนให้เข้ากัน และนำมาอ่าน absorbance ที่เครื่อง spectrophotometer ที่ 570 นาโนเมตร หลังจากนั้นนำ absorbance มาอ่านค่าความเข้มข้นจาก standard curve หรือ calibration curve ที่ได้ทำไว้แล้ว

3.3 ผลการทดลอง

จากการนำสารละลายมาตรฐานฟลูออไรด์ ที่ความเข้มข้นตั้งแต่ 0.1 ถึง 2.0 มิลลิกรัมต่อลิตรฟลูออไรด์ หรือ 5 ไมโครกรัมถึง 100 ไมโครกรัม ฟลูออไรด์ จำนวน 11 ค่า คือ 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 ไมโครกรัมฟลูออไรด์ มาวัดด้วย SPADNS method ทำซ้ำเช่นนี้รวม 5 ครั้ง จะได้ค่า absorbance นำมาเฉลี่ยและ plot กราฟ จะได้ standard curve หรือ calibration curve ที่ใช้เป็นมาตรฐานสำหรับการวิเคราะห์ตัวอย่างฟลูออไรด์ต่างๆ

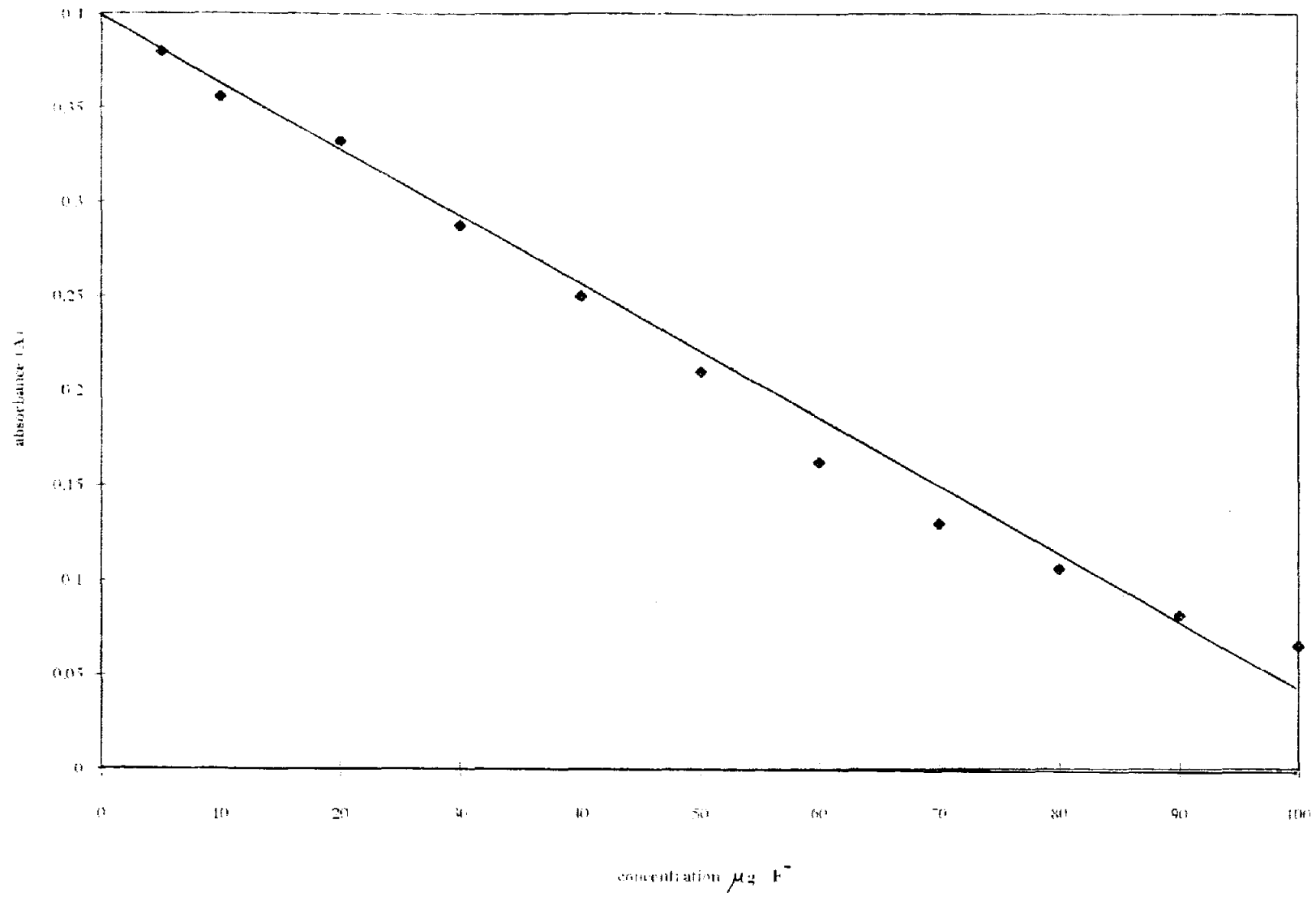
calibration curve ของสารละลายมาตรฐาน ที่ได้จากการทดลองวิเคราะห์หาปริมาณฟลูออไรด์ จะกลับกับประเภทอื่น คือ ตัวอย่างที่นำไปวิเคราะห์กับ SPADNS จะเกิดการ จางของสี เมื่อความเข้มข้นสูงขึ้นเรื่อยๆ คือ จะอ่านค่า absorbance ได้น้อยลงกลับกับความเข้มข้นที่สูงขึ้นเรื่อยๆ ดังตารางที่ 1 และจะได้กราฟเส้นตรงจากสูงลงสู่ต่ำดัง กราฟรูปที่ 1

ตารางที่ 1 แสดงค่า Absorbance ของสารละลายมาตรฐานฟลูออไรด์ (standard fluoride) ที่ไม่ผ่านการกลั่นโดยวิธี SPADNS method เพื่อนำมาทำ calibration curve

ปริมาณสารละลายที่ใช้ (ml)	concentration		Absorbance (A)
	(mg/l F ⁻)	(μ g F ⁻)	
0.5	0.1	5	0.380
1.0	0.2	10	0.356
2.0	0.4	20	0.332
3.0	0.6	30	0.287
4.0	0.8	40	0.250
5.0	1.0	50	0.210
6.0	1.2	60	0.162
7.0	1.4	70	0.130
8.0	1.6	80	0.106
9.0	1.8	90	0.081
10.0	2.0	100	0.065

ผลจากตาราง จะเห็นได้ว่าค่าความเข้มข้น (concentration) ของฟลูออไรด์ที่ใช้จะเป็นสัดส่วนกลับค่า absorbance ที่อ่านได้จากการวัดด้วยเครื่องสเปกโทรโฟโตมิเตอร์และเมื่อนำผลที่ได้มาทำกราฟมาตรฐานจะได้กราฟเส้นตรงจากสูงลงสู่ต่ำ (ดังกราฟรูปที่ 1)

กราฟรูปที่ 1 กราฟมาตรฐานของฟลูออไรด์โดยวิธี SPADNS



เมื่อนำตัวอย่าง สารละลายมาตรฐานฟลูออไรด์มาทดลองกลั่น ตามวิธี standard method และ JIS จำนวน 6 ค่า คือ 5 , 10 , 20 , 30 , 50 , 70 ไมโครกรัมฟลูออไรด์ และทำซ้ำเช่นนี้ รวม 5 ครั้ง ปรากฏว่า ค่า absorbance ที่ได้จากการวัด spectrophotometer นั้น วิธี JIS และ standard method มีค่าใกล้เคียงกัน(ดังตารางที่ 2 และ 3) แต่จะต่างกับสารละลายมาตรฐานที่ไม่ผ่านการกลั่นพอสมควร (ดังกราฟรูปที่ 2) คิดเป็นร้อยละ โดยให้สารละลายมาตรฐานฟลูออไรด์ เป็น 100 เปอร์เซ็นต์ จะได้สารละลายฟลูออไรด์ที่ผ่านการกลั่นและวัด spectrophotometer วิธี standard method โดยเฉลี่ย 87.23 เปอร์เซ็นต์ วิธี JIS 89.59 เปอร์เซ็นต์ และเมื่อนำน้ำเสียที่ไม่พบว่ามีฟลูออไรด์ มาเติมสารละลายมาตรฐาน ในปริมาณ 20 ไมโครกรัมฟลูออไรด์ พบว่าค่าที่หาได้คือ 17.10 และ 17.75 ไมโครกรัมฟลูออไรด์ ซึ่งคิดเป็น 85.5 เปอร์เซ็นต์ และ 88.75 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ ดังตารางที่ 4

ตารางที่ 2 แสดงค่า Absorbance ของ สารละลายมาตรฐานฟลูออไรด์ที่ผ่านการกลั่นโดยวิธี JIS และนำมาวิเคราะห์ โดยวิธี SPADNS Method

ปริมาณสารละลายที่ใช้ (ml)	concentration		Absorbance เฉลี่ย (A)
	(mg/l F ⁻)	(µg F ⁻)	
0.5	0.1	5	0.385
1.0	0.2	10	0.364
2.0	0.4	20	0.330
3.0	0.6	30	0.296
5.0	1.0	50	0.223
7.0	1.4	70	0.157

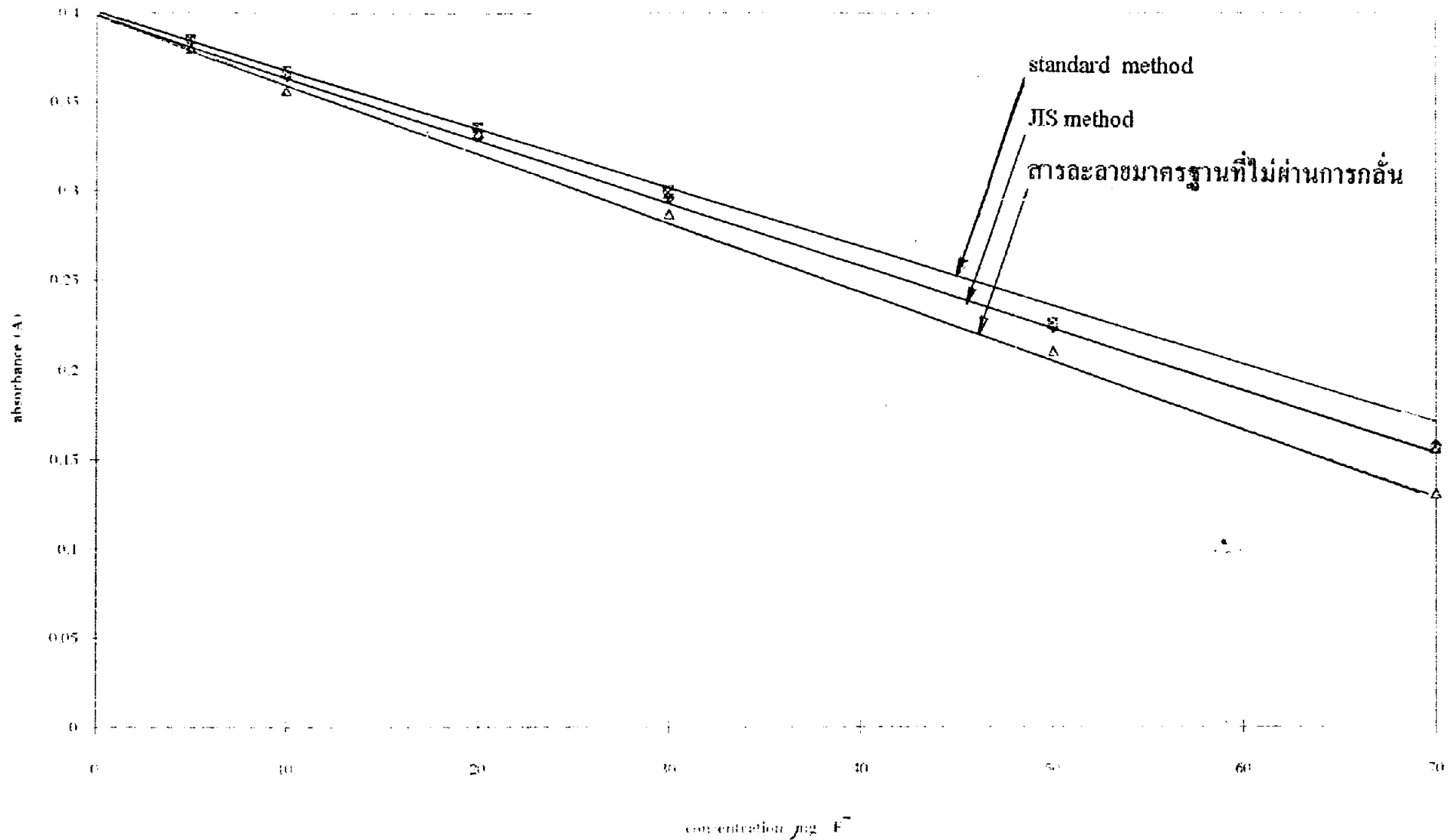
เป็นการแสดงค่า absorbance ที่อ่านได้จากการใช้ปริมาณฟลูออไรด์ที่ความเข้มข้นต่างกันโดยวิธี JIS ซึ่งค่า absorbance ที่ได้จะเป็นสัดส่วนกลับกับค่าความเข้มข้นของฟลูออไรด์ที่ใช้

ตารางที่ 3 แสดงค่า Absorbance ของ สารละลายมาตรฐานฟลูออไรด์ที่ผ่านการกลั่นโดยวิธี standard method และนำมาวิเคราะห์โดยวิธี SPADNS Method

ปริมาณสารละลายที่ใช้ (ml)	concentration		Absorbance เฉลี่ย (A)
	(mg/l F ⁻)	(µg F ⁻)	
0.5	0.1	5	0.385
1.0	0.2	10	0.367
2.0	0.4	20	0.335
3.0	0.6	30	0.300
5.0	1.0	50	0.226
7.0	1.4	70	0.155

เป็นการแสดงค่า absorbance ที่อ่านได้จากการใช้ปริมาณฟลูออไรด์ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ กันโดยวิธี SPADNS ซึ่งผ่านการกลั่น โดย standard method ซึ่งค่า absorbance ที่ได้จะเป็นสัดส่วนกลับกับความเข้มข้นของฟลูออไรด์ที่ใช้

กราฟรูปที่ 2 การเปรียบเทียบกราฟสารละลายมาตรฐานฟลูออไรด์ โดยวิธีต่างๆ



จากเส้นกราฟนี้จะเห็นได้ว่ากราฟของสารละลายมาตรฐานฟลูออไรด์ที่ผ่านการกลั่นโดยวิธี JIS จะดีกว่าวิธี Standard method เพราะเส้นกราฟที่ได้จะใกล้เคียงกับสารละลายมาตรฐานฟลูออไรด์ที่ไม่ผ่านการกลั่นซึ่งเป็น standard curve มากกว่า ดังนั้นจึงได้นำวิธี JIS มาใช้ในการกลั่นก่อนการวิเคราะห์หาฟลูออไรด์โดยวิธี SPADNS

ตารางที่ 4 แสดงการเปรียบเทียบปริมาณฟลูออไรด์ในสารละลายมาตรฐานที่ผ่านการกลั่นตามวิธี standard method และวิธี JIS และคิดเป็นเปอร์เซ็นต์เทียบกับสารละลายมาตรฐานที่ไม่ผ่านการกลั่น

ปริมาณฟลูออไรด์ในสารละลายมาตรฐานที่ไม่ผ่านการกลั่น			ปริมาณฟลูออไรด์ในสารละลายมาตรฐานที่วิเคราะห์โดยวิธี SPADNS Method ภายหลังจากการกลั่น			
mg/l F ⁻	µg F ⁻	คิดเป็น %	วิธี standard method		วิธี JIS	
			ฟลูออไรด์ µg F ⁻	คิดเป็น %	ฟลูออไรด์ µg F ⁻	คิดเป็น %
0.1	5	100	4.2	84	4.2	84
0.2	10	100	8.5	85	8.7	87
0.4	20	100	17.25	86.25	18.0	90
0.6	30	100	26.67	86.67	27.5	91.7
0.8	40	100	-	-	-	-
1.0	50	100	45.0	90.0	46.0	92.0
1.2	60	100	-	-	-	-
1.4	70	100	64.0	91.43	65.0	92.86
1.6	80	100	-	-	-	-
1.8	90	100	-	-	-	-
2.0	100	100	-	-	-	-
เฉลี่ย % ทั้งหมด		100		87.23		89.59
	ตัวอย่างน้ำเสียที่ไม่มีฟลูออไรด์ + สารละลายมาตรฐาน 20 µg F ⁻ อ่านค่าได้		17.10	85.5	17.75	88.75

ผลที่ได้จากตารางคือปริมาณฟลูออไรด์ที่ได้โดยวิธี SPADNS ภายหลังจากการกลั่น เมื่อคิดโดยเฉลี่ยวิธี JIS จะได้ค่าที่ต่ำกว่า standard method เล็กน้อยและใกล้เคียงสารละลายมาตรฐานฟลูออไรด์มากกว่า คือเมื่อเทียบเป็นเปอร์เซ็นต์ โดยให้สารละลายมาตรฐาน เป็น 100 เปอร์เซ็นต์ จะได้วิธี JIS 89.59 เปอร์เซ็นต์ วิธี standard 87.23 เปอร์เซ็นต์ และเมื่อทดลองกับตัวอย่างน้ำเสียที่ไม่มีฟลูออไรด์ที่เติมสารละลายมาตรฐาน 20 ไมโครกรัมฟลูออไรด์ วิธี JIS จะให้ค่าที่ต่ำกว่าเช่นกัน คือ วิธี JIS ได้ 88.75 เปอร์เซ็นต์ วิธี standard ได้ 85.50 เปอร์เซ็นต์

ได้นำตัวอย่างน้ำเสียและอากาศเสีย ของโรงงานอุตสาหกรรมประเภทโรงหลอม อะลูมิเนียม โรงงานผลิตแร่ หิน ต่างๆ โรงงานเครื่องเคลือบดินเผา จำนวนชนิดละ 10 ตัวอย่าง มากลับ โดยวิธี JIS ซึ่งสรุปว่าเป็นวิธีที่เหมาะสมกว่า และวิเคราะห์ ตาม SPADNS method

โดยตัวอย่างอากาศและตัวอย่างน้ำเสียที่จะนำมาวิเคราะห์หาปริมาณฟลูออไรด์นั้น ได้ทำการวิเคราะห์เช่นเดียวกับการวิเคราะห์ โดยใช้สารละลายมาตรฐานฟลูออไรด์ที่นำมาทำ calibration curve (ตามข้อ 4 ในขั้นตอนการวิเคราะห์) โดยนำตัวอย่างอากาศและน้ำเสียที่ผ่านขั้นตอนการกลั่นตามวิธี JIS และมีปริมาณสารละลายทั้งหมด 250 มิลลิลิตร คูณสารละลายนี้มา 50 มิลลิลิตร หรือเจือจางด้วยน้ำกลั่นเป็น 50 มิลลิลิตร และเติมน้ำยา acid-zirconyl - SPADNS 10 มิลลิลิตร คนให้เข้ากันนำมาวัดค่า absorbance ด้วยเครื่อง spectrophotometer ที่ 570 นาโนเมตร หลังจากนั้นนำค่า absorbance ที่ได้ มาอ่านค่าความเข้มข้นจาก standard curve ที่ได้ทำไว้ข้างต้นแล้ว และคำนวณค่าออกมาเป็น มิลลิกรัมต่อลิตรหรือ ส่วนในล้านส่วน (ตัวอย่างน้ำเสีย) ดังตารางที่ 5 และ มิลลิกรัมต่อลูกบาศก์เมตรอากาศ (ตัวอย่างอากาศ) ดังตารางที่ 6

ตารางที่ 5 ตัวอย่างน้ำเสียที่ผ่านการกลั่นโดยวิธี JIS และนำมาวิเคราะห์โดยวิธี SPADNS

ตัวอย่าง	ปริมาณของ ตัวอย่างที่ใช้ (ml)	Absorbance (A)	ค่าที่อ่านได้ ($\mu\text{g F}^-$)	ตัวอย่างน้ำเสียที่ คำนวณได้ mg/หรือ ppm
1	40	0.226	42	1.05
2	40	0.330	18	0.45
3	40	0.182	57	1.425
4	40	0.305	25	0.625
5	40	0.292	28	0.70
6	40	0.277	32	0.80
7	40	0.170	60	1.50
8	40	0.363	9	0.225
9	40	0.205	51	1.275
10	40	0.265	35	0.875

ตารางที่ 6 ตัวอย่างอากาศที่ผ่านการกลั่นโดยวิธี JIS และนำมาวิเคราะห์โดยวิธี SPADNS

ตัวอย่าง	ปริมาณของ ตัวอย่างที่ใช้ (ml)	Absorbance (A)	ค่าที่อ่านได้ ($\mu\text{g F}^-$)	ตัวอย่างอากาศที่คำนวณได้ mg/m ³
1	40	0.211	50	0.260
2	40	0.254	38	0.198
3	40	0.320	21	0.109
4	40	0.140	68.5	0.357
5	40	0.247	40	0.208
6	40	0.294	27	0.141
7	40	0.352	12	0.063
8	40	0.342	15	0.078
9	40	0.334	17	0.089
10	40	0.200	52	0.271

วิธีคำนวณปริมาณฟลูออไรด์ของตัวอย่างน้ำเสียและอากาศสำหรับออกรายงาน

จากสูตรการคำนวณหาปริมาณฟลูออไรด์ที่เขียนไว้ข้างต้น จะได้ค่าออกมาเป็น มิลลิกรัมต่อลิตรฟลูออไรด์ (mg/l F⁻) หรือไมโครกรัมต่อมิลลิลิตรฟลูออไรด์ (µg /ml F⁻) หรือ ส่วนในล้านส่วนฟลูออไรด์ (ppm F⁻)

ดังนั้นตัวอย่างน้ำเสียที่คำนวณได้ คือ ค่า ไมโครกรัมฟลูออไรด์(µg F⁻) หากด้วยปริมาตรของตัวอย่างที่ใช้ คือมิลลิลิตร (ml)จะได้ค่าออกมาเป็น มิลลิกรัมต่อลิตร(mg/l) หรือส่วนในล้านส่วน(ppm) เช่น ตัวอย่างที่ 1 คือ $42/40 = 1.05$ mg/l หรือ ppm

ส่วนตัวอย่างอากาศที่คำนวณได้ (เช่นตัวอย่างที่ 3) คือ

ค่า ไมโครกรัมฟลูออไรด์ ที่อ่านได้ คือ 21 µg F⁻ จากตัวอย่างที่ใช้ทั้งหมดที่นำมากลั่น 40 มิลลิลิตร และทำให้เป็นสารละลาย 250 มิลลิลิตร ด้วยน้ำกลั่น จะได้ค่า

$$21/40 \times 250 = 131.25 \text{ µg}$$

และเมื่อคำนวณให้เป็น มิลลิกรัมต่อลูกบาศก์เมตร(mg/m³ อากาศ)โดยใช้เวลาในการเก็บตัวอย่าง 1 ชั่วโมง อัตราการไหลของอากาศ 20 ลิตร/นาที หรือ 1200 ลิตร/ชั่วโมง (m³ อากาศ คือ 1000 ลิตร) ดังนั้นจะได้

อากาศ 1200 ลิตร จะมีปริมาณฟลูออไรด์ 131.25 µg หรือ 131.25×10^3 mg

$$\text{ถ้าอากาศ 1000 ลิตร จะมีปริมาณฟลูออไรด์ } \frac{131.25 \times 10^3 \times 10^3}{1200} \text{ mg/m}^3$$

$$\therefore \text{ตัวอย่างที่ 3 มีค่า} = 0.109 \text{ mg/m}^3 \text{ อากาศ}$$

บทที่ 4

วิจารณ์และสรุปผลการทดลอง

วิจารณ์ผล

จากการนำวิธี JIS มาศึกษาทดลอง เพื่อจะนำมาแทนวิธีเดิมซึ่งมีข้อบกพร่องบางประการที่นักวิเคราะห์ได้สังเกตเห็น และเพื่อเป็นการพัฒนาวิธีการให้ใหม่ทันสมัยและดีขึ้นเท่าที่จะทำได้ โดยไม่กระทบถึงผลการวิเคราะห์ที่ได้ คือความถูกต้องแม่นยำจะต้องเหมือนเดิมหรือดีกว่าเดิม จึงได้ทำการปรับปรุงและเปลี่ยนแปลงวิธีการกลั่นโดยนำวิธีการกลั่นของ JIS มาใช้ ส่วนการวิเคราะห์ยังคงใช้ตามวิธีเดิมคือวิธี SPADNS (ตามหนังสือ standard method) ซึ่งหลักการไม่ยุ่งยากนัก จากผลการทดลองที่ได้สรุปออกมา คือ การกลั่นตามวิธี JIS นั้นมีหลักการในการติดตั้งเครื่องมือกลั่นและวิธีการกลั่นค่อนข้างละเอียด ความปลอดภัยสูงกว่า อันตรายจากการบ่ม (bump) หรือการระเบิดของกรดน้อยกว่า ในกรณีที่เกิดความผิดพลาดในการกลั่นขึ้น นักวิเคราะห์จึงทำงานอย่างมั่นใจได้มากยิ่งขึ้น อุณหภูมิที่ใช้ในการกลั่นเพียง $145 \pm 5^{\circ}$ เซลเซียส ในขณะที่วิธีเดิมใช้อุณหภูมิถึง 180° เซลเซียส ทำให้เทอร์โมมิเตอร์ที่ใช้ในการอ่านอุณหภูมิต้องใช้ชนิดพิเศษแบบก้านยาว และต้องใส่สีลงในปรอทเพื่อการอ่านค่าได้ชัดเจนยิ่งขึ้น เนื่องจากไอน้ำจากการกลั่นจะขึ้นมา ทำให้เทอร์โมมิเตอร์มีฝ้า และกั้นมิให้ปรอทในเทอร์โมมิเตอร์วิ่งสูงจนเทอร์โมมิเตอร์แตกได้ ทำให้สิ้นเปลืองค่าใช้จ่ายในการซื้อเทอร์โมมิเตอร์อีกด้วย จากเหตุผลเหล่านี้จึงต้องมีการทดลองเพื่อพัฒนาวิธีการใหม่ๆ ให้เกิดขึ้นมา เพื่อให้สะดวกแก่ผู้วิเคราะห์และมีความถูกต้องเหมือนเดิม

จากผลการทดลองจะเห็นได้ว่า วิธี JIS เป็นวิธีที่หลักการค่อนข้างละเอียดมีความสม่ำเสมอ การติดตั้งเครื่องกลั่นมีการใช้ไอน้ำไล่สาร ปรับระดับอุณหภูมิในการกลั่นให้สม่ำเสมอได้ง่าย การต้มด้วยกรด HClO_4 ใช้อุณหภูมิที่ต่ำกว่ากรด H_2SO_4 เทอร์โมมิเตอร์ที่ใช้ในการดูอุณหภูมิว่าการกลั่นนั้นได้อุณหภูมิตามต้องการหรือยัง ก้านเทอร์โมมิเตอร์จะต้องยาวพอ ที่เมื่อจุ่มลงในสารละลายแล้ว ส่วนที่เหนือพื้นจุกก็ออกนอก flask จะต้องอ่านอุณหภูมิได้และจะต้องมีสีในปรอทของเทอร์โมมิเตอร์ด้วย การกลั่นตัวอย่างด้วยกรดซัลฟิวริก ใช้อุณหภูมิสูงถึง 180° เซลเซียส อาจทำให้เกิดการแตกหักเสียหายของเทอร์โมมิเตอร์ได้บ่อยครั้ง สิ้นเปลืองค่าใช้จ่าย สรุปแล้วจึงเลือกวิธีการกลั่นโดยวิธี JIS

จากการทดลองจะเห็นได้ว่าวิธี standard method ของอเมริกา ซึ่งเป็นวิธีที่ใช้กันอยู่ในห้องปฏิบัติการด้านน้ำเสีย เมื่อได้ทำการทดลองกลั่นเทียบกับวิธี JIS ของญี่ปุ่น แล้วค่าที่ได้เมื่อเปรียบเทียบกับสารละลายมาตรฐานฟลูออไรด์ที่ไม่ผ่านการกลั่น ซึ่งคิดเป็น 100 เปอร์เซ็นต์ จะได้ค่าตามวิธี standard method 87.23 เปอร์เซ็นต์โดยเฉลี่ย และวิธี JIS 89.59 เปอร์เซ็นต์โดยเฉลี่ย ซึ่ง

จะมี เปอร์เซ็นต์ความผิดพลาด 12.77 เปอร์เซ็นต์และ 10.41 เปอร์เซ็นต์ โดยเฉลี่ยตามลำดับ ส่วน ตัวอย่างน้ำที่จริงที่ไม่มี ฟลูออไรด์ เติมสารละลายมาตรฐานลงไป จะได้ เปอร์เซ็นต์ความผิดพลาด สูงขึ้นถึง 14.5 เปอร์เซ็นต์และ 11.25 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ ดังนั้นจึงพอสรุปได้ว่า ถ้าใช้ ตัวอย่างจริงที่ไม่มีสารบวกรวม หรือมีสารบวกรวมก็ตามเปอร์เซ็นต์ความผิดพลาด ที่ควรจะเป็นไปได้ อย่างต่ำคือ 14.5 และ 11.25 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับองค์ประกอบอีกหลายๆ อย่าง เช่น อาจเป็นข้อบกพร่องของผู้วิเคราะห์ ในการติดตั้งเครื่องมือกลั่น การปรับอุณหภูมิในการกลั่นให้คงที่ การดูดสารตัวอย่าง การเตรียมสารตัวอย่างก่อนการกลั่น การเตรียมน้ำยาผิดพลาด เช่น ความเข้มข้นผิด เป็นต้น หรืออาจเกิดการผิดพลาดในช่วงนำตัวอย่างที่กลั่นแล้วมาวิเคราะห์ด้วย วิธี SPADNS method ก็ได้ เช่นเติมน้ำยาน้อยหรือมากเกินไป การอ่านค่า absorbance ผิดพลาด ทำให้การอ่านค่าและคำนวณ ผิดพลาด นอกจากนี้ตัวอย่างอากาศ ก็จะมีขั้นตอนการผิดพลาดอยู่ที่การเก็บอากาศผ่านกระดาษกรอง และการนำมาทำปฏิกิริยาในการกลั่นไม่สมบูรณ์ ทำให้ฟลูออไรด์ที่ได้ไม่สมบูรณ์ เมื่อนำมาวัดตัวอย่างแล้ว จะเกิดความผิดพลาด

สรุปผลการทดลองทั้งหมด

จากผลการทดลองข้างต้น สรุปได้ว่า การกลั่นวิเคราะห์หาปริมาณฟลูออไรด์ น่าจะใช้วิธี JIS ดีกว่า เพราะ

1. ผลที่ได้จากการกลั่น และนำมาวิเคราะห์ด้วยวิธี SPADNS method นั้น วิธี JIS ดีกว่าวิธี standard method เล็กน้อย และเมื่อเทียบกับสารละลายมาตรฐาน 100 เปอร์เซ็นต์ จะได้ค่า 89.59 เปอร์เซ็นต์โดยเฉลี่ย ซึ่งนับว่าพอใช้ได้ ในขณะที่ วิธี standard method ได้ค่าเพียง 87.23 เปอร์เซ็นต์ และเมื่อนำตัวอย่างน้ำที่จริงที่ไม่มีฟลูออไรด์ มาเติมสารละลายมาตรฐาน 20 ไมโครกรัม ฟลูออไรด์ ($\mu\text{g F}^-$) พบว่าวิธี JIS ให้ผลดีกว่าเช่นกัน คือ คิดเป็น 88.75 เปอร์เซ็นต์ ในขณะที่วิธี standard method 85.5 เปอร์เซ็นต์ แต่เปอร์เซ็นต์ที่ได้ของตัวอย่างน้ำที่จริงจะต่ำกว่าตัวอย่างสารละลายมาตรฐานที่ไม่ใส่น้ำที่เล็กน้อย เพราะในตัวอย่างน้ำที่จริงและอากาศ จะต้องมีสารบวกรวมบางตัวปะปนอยู่ การกลั่นด้วยกรดบางครั้งอาจทำลายสารบางชนิดไม่หมด ทำให้ค่าที่ได้ผิดจากความจริงเล็กน้อย ซึ่งอาจต่ำลงหรือสูงขึ้นก็ได้ในบางกรณี

2. วิธีการกลั่นตาม JIS มีหลักการค่อนข้างละเอียด มีความปลอดภัยสูงกว่า การติดตั้งเครื่องกลั่น มีการใช้น้ำกลั่นไล่สาร ทำให้อุณหภูมิที่เกิดจากการต้มมีความสม่ำเสมอที่ การต้มโดยใช้ กรดเปอร์คลอริก (HClO_4) ใช้อุณหภูมิที่ต่ำกว่ากรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) ทำให้ควบคุมอุณหภูมิในการกลั่นได้ง่าย และเทอร์โมมิเตอร์ที่ใช้จุ่มลงในสารละลาย เพื่อควบคุมการต้มตัวอย่างนั้น จะต้องเป็นชนิดพิเศษ คือ มีก้านยาวพอสมควร เมื่อเวลาจุ่มลงใน flask กลั่นแล้ว จะต้องมีส่วนที่โผล่ขึ้นมาเหนือจุกก๊อกมากพอ เพื่อจะดูว่าอุณหภูมิขณะนี้อยู่ตรงไหนแล้ว และจะต้องเป็น

เทอร์โมมิเตอร์ที่ปรอทใส่สี เช่น สีแดง เพื่อให้มองเห็นได้ชัด อ่านง่าย ถ้าใส่สีปรอทธรรมดา เมื่อเกิดไอน้ำขึ้นจะมองไม่เห็นว่ขณะนี้อุณหภูมิอยู่ที่ใดทำให้ควบคุมการกลั่นไม่ได้ ถ้าอุณหภูมิสูงมากๆ อาจคั่นให้ปรอทแตกได้ง่าย ลึ้นเปลืองค่าใช้จ่ายในการซื้อใหม่บ่อยๆ โดยไม่จำเป็น หรือ อาจต้องเก็บไว้เปลี่ยนครวละหลายๆ อันเพื่อให้มีใช้ในการวิเคราะห์ตัวอย่างอื่นๆ ต่อไป

3. ผลจากการทำ calibration curve ของสารละลายมาตรฐานฟลูออไรด์ จะเห็นได้ว่าเมื่อเขียนเส้นกราฟแล้ว เส้นตรงจะชี้จากสูงลงมาต่ำซึ่งผิดกับ calibration curve ของสารตัวอื่น เนื่องจากปฏิกิริยาระหว่าง fluoride กับ metal ion เกิด metal-dye complex ที่ทำให้สีจางลง ของ zirconium-SPADNS reagent ในสารละลาย และผลจากการเขียนเส้นกราฟของสารละลายมาตรฐานนี้ การกลั่นโดยวิธี standard method และ JIS เมื่อนำมาเขียน ลงในแผ่นเดียวกับสารละลายมาตรฐาน วิธี JIS จะได้เส้นกราฟใกล้เคียง หรือเส้นชิดกับเส้นของสารละลายมาตรฐาน ส่วนวิธี standard method จะได้เส้นที่ห่างออกไปเล็กน้อย

ข้อเสนอแนะ

1. ผลจากการวิจัยนี้สามารถนำไปถ่ายทอดเทคโนโลยีให้แก่ห้องปฏิบัติการทั้งของภาครัฐ และภาคเอกชนที่สนใจในวิธีการหาปริมาณฟลูออไรด์ และสามารถนำไปเป็นแนวทางในการศึกษาทดลองและค้นคว้าผลกระทบที่เกิดขึ้นในสิ่งแวดล้อม

2. โรงงานอุตสาหกรรมที่กล่าวมาข้างต้นที่มีสารประกอบฟลูออไรด์เป็นวัตถุดิบหรือที่ปะปนออกมากับอากาศและน้ำเสีย อาจมีความประสงค์ที่จะหาปริมาณฟลูออไรด์ในห้องปฏิบัติการของตนเอง หรือต้องการศึกษาวิจัยเพื่อตรวจสอบมลพิษจากขบวนการผลิตและการกำจัดสารทิ้งสู่สิ่งแวดล้อมควรจะได้มีการร่วมมือปรึกษาหารือ หรือขอคำแนะนำจากห้องปฏิบัติการกรมวิทยาศาสตร์บริการได้

กิตติกรรมประกาศ

รายงานการวิจัยฉบับนี้ ได้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี ด้วยความเอื้อเพื่อให้คำปรึกษา และแนะนำ จากคุณ ชัยวุฒิ เลาวเลิศ หัวหน้ากลุ่มงานสิ่งแวดล้อม และ คุณ ธิดา เกิดกำไร นักวิทยาศาสตร์ 7 ว กลุ่มงานสิ่งแวดล้อม และเจ้าหน้าที่ในกลุ่มงานสิ่งแวดล้อมทุกท่าน จึงขอขอบพระคุณมา ณ ที่นี้ด้วย

พัชรียา ภัทรเท

นักวิทยาศาสตร์ 6 ว

เอกสารอ้างอิง

1. Standard methods for the examination of water and wastewater. fifteenth edition, 1980 by APHA,AWWA, and WPCF
2. Method of Air Sampling and analysis. second edition by APHA intersociety committee.
3. Japanese Industrial Standard Testing Method for Industrial Wastewater. JIS K0102-1974.
4. ASTM standards “Standard Test Methods for fluoride ion in water” Designation:D 1179-72 Part 31 (water) 1977.
5. Handbook of Anion Determination. by William, W.J.Butterworth London,1979.
6. Water Pollution-Quality Control Laboratory Technology by Sukeo Onodera Ph.D (JICA EXPERT) January 1985.
7. Ion Selective Measurement by Philips Electrical Co. of Thailand Ltd.
8. มาตรฐานน้ำดื่มของกรมทรัพยากรธรณี
9. มาตรฐานน้ำบาดาลที่จะใช้บริโภคได้ของกรมทรัพยากรธรณี
10. มาตรฐานอากาศ (TLV)
Threshold Limit Values and Biological Exposure Indices for 1986-1987, American Conference of Governmental Industrial Hygienists, Second Printing.
11. EPA Methods for chemical Analysis of water and wastewater,1979.
12. คู่มือวิเคราะห์น้ำเสีย โดยคณะกรรมการจัดทำคู่มือวิเคราะห์น้ำเสีย สมาคมวิศวกรสิ่งแวดล้อมไทย (สวสท) และ World Environment Center (WEC).

ภาคผนวก

คุณสมบัติของฟลูออไรด์

ฟลูออไรด์ (Fluoride, F⁻) เป็นสารประกอบฟลูออรีน (fluorine compounds) ชนิดอนินทรีย์ (inorganic) เช่น ไฮโดรฟลูออริกแอซิด (Hydrofluoric acid, HF), แคลเซียมฟลูออไรด์ (Calcium fluoride, CaF₂), อะลูมิเนียมฟลูออไรด์ (Aluminium fluoride, AlF₃), โซเดียมฟลูออไรด์ (Sodium fluoride, NaF), สารประกอบฟอสฟอรัส-ฟลูออรีน (Phosphorus-fluorine compounds) เป็นต้น ฟลูออไรด์ที่จะกล่าวถึงในที่นี้คือ

1. Hydrofluoric acid ซึ่งมีทั้งสภาพเป็น anhydrous และ solution

คุณสมบัติทางฟิสิกส์

- Anhydrous Hydrofluoric acid (AHF) เป็นของแข็ง ของเหลว หรือ แก๊ส โมเลกุลของ HF เชื่อมกันด้วย Hydrogen bonds (— FH— FH—) ในสถานะของแข็ง การเกิด bond เหล่านี้ จะเป็นแบบ : zigzag planar chains ในสภาพของเหลวจะสั้นและเหนียวกว่าแต่ในสภาพแก๊สจะใหญ่กว่า
- Aqueous solution เป็นสารละลายไม่มีสี เกิด fume ในอากาศ เมื่อมีความเข้มข้นสูงถึง 40 เปอร์เซ็นต์มี boiling point 19.5 °เซลเซียส ที่ atmospheric pressure

คุณสมบัติทางเคมี

Hydrofluoric acid มีความสามารถพิเศษกับ oxygen compounds จะทำปฏิกิริยากับ boric acid เป็น boron trifluoride silica และ silicates ได้ SiF₄ และ fluosilicic acid ทำปฏิกิริยากับ sulfur trioxide และ sulfuric acid ให้ fluorosulfonic acid ปฏิกิริยาสุดท้ายจะเกิด dehydrating power ของ anhydrous hydrofluoric acid ส่วน liquid HF เป็น non aqueous ionizing solvent จะได้ strong acid ในปฏิกิริยา catalytic activity in alkylation isomerization และ polymerization แต่จะเป็น weak acid เมื่อเปรียบเทียบกับ formic acid

ความเป็นพิษ (toxicity) ของ HF คือ สาเหตุเกี่ยวกับระบบหายใจ การสูดดมไอกรด และหายใจจะมีผลต่อปอด การสัมผัสโดยตรง ไอของ HF ในอากาศสามารถได้กลิ่น เมื่อมีค่าอยู่ระหว่าง 0.03 - 0.11 mg/m³ และในสิ่งแวดล้อมที่มี 50 mg HF/m³ ของอากาศจะเกิดอันตรายได้

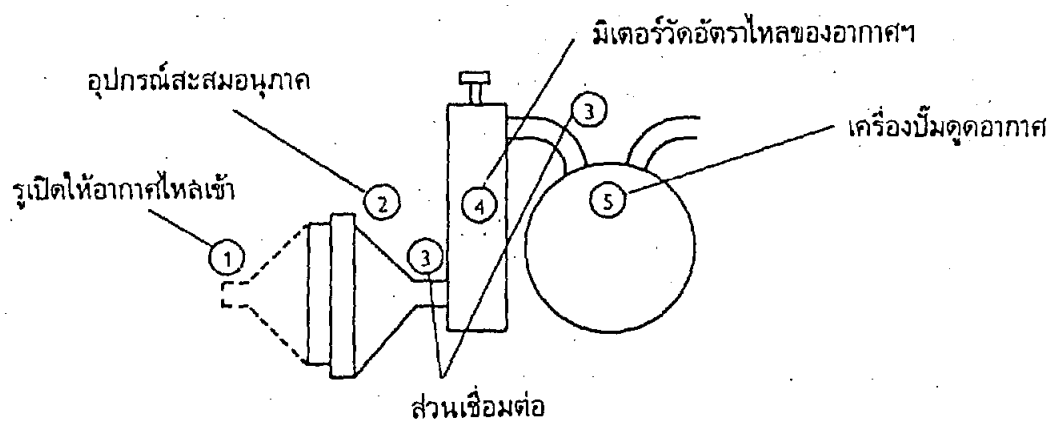
2. Sodium fluoride (NaF) เป็นผลึกของเกลือแกงสีขาว เกิดจากปฏิกิริยา ระหว่าง sodium carbonate หรือ hydroxide กับ hydrofluoric acid โดยใช้ความร้อน 160 °เซลเซียสขึ้นไป NaF และ HF จะแยกออกจากกัน นอกจากนี้ NaF ยังใช้เติมในน้ำดื่มเพื่อรักษาสภาพของฟันด้วย โดยฟลูออไรด์ในน้ำดื่ม ควรมีประมาณ 1.0 มิลลิกรัมต่อลิตร จึงไม่มีอันตราย ถ้ามีมากอาจเกิดโรคที่เรียกว่า fluorosis ได้ แต่ในธรรมชาติอาจมีถึง 10 มิลลิกรัมต่อลิตร ก็ได้

การเก็บตัวอย่างอากาศ

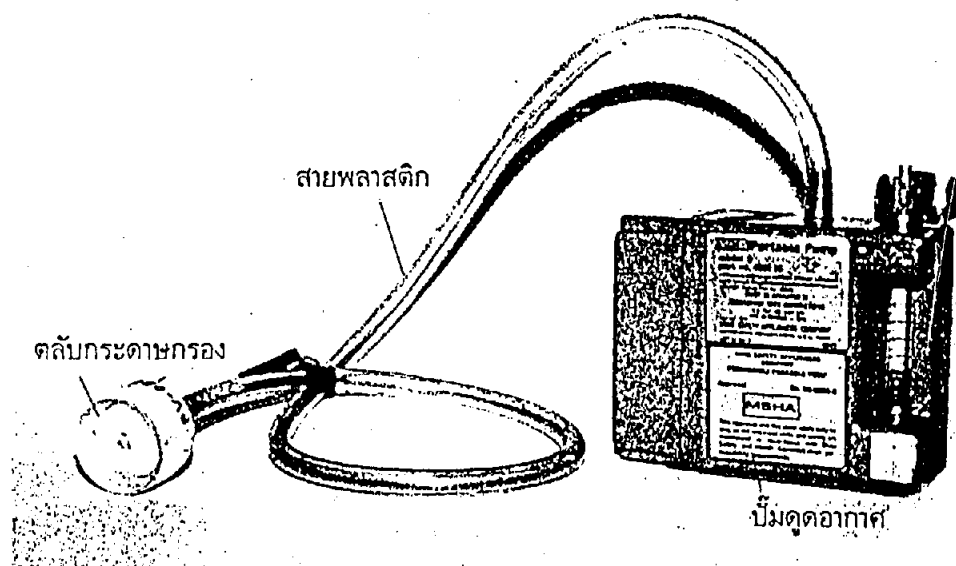
ตัวอย่างฟลูออไรด์ ที่อยู่ในสภาพของเหลว หรือ เป็นสารละลาย หรือ น้ำ สามารถนำมากลั่นได้เลย เช่น ตัวอย่างน้ำ หรือ น้ำเสีย แต่ตัวอย่างที่เป็น ของแข็ง ตะกอน ผุ่น จะต้องทำให้เป็นสารละลาย เสียก่อน เช่น ตัวอย่างอากาศ ผุ่น ดิน เป็นต้น ดังนั้นจึงต้องมีวิธีการในการเก็บตัวอย่างอากาศ ก่อนนำมากลั่น เพื่อนำมาวิเคราะห์หาปริมาณฟลูออไรด์ โดยตัวอย่างอากาศ จะมีระบบ control หลายชนิด ควรเลือกใช้ให้ถูกวิธี คือ

1. Thermal combustion ใช้ระบบเผา เช่น พวก organic solvent product สุดท้ายได้ CO_2 , H_2O , ash เช่น เครื่องมือ direct flame, incinerator, afterburner, fume destructor เช่น โรงงานฝ้าย
2. Electroprecipitator มีลวดเป็น electrode ใส่ให้มีความต่างศักย์มากๆ อันหนึ่งมีประจุ + อีกอันมี ประจุ - ผุ่นผ่านไปจะวิ่งไปจับที่ ขั้ว + และ ขั้ว - แล้วผุ่นจะตกลงมา เหลือแต่อากาศบริสุทธิ์ อย่างเดียว เช่น โรงงานปูนซีเมนต์ โรงงานยูเรเนียมคาร์ไบด์
3. Dry collector เช่น cyclone, filter, bag-house ใช้กับผุ่นแห้งๆ หรือสารที่มี particle size โดย cyclone อาศัยแรงเหวี่ยงโดยของหนักจะตกลง ของเบาจะพุ่งออกข้างนอก filter (กระดาษกรอง) กรองผ่าน organic บางตัว เช่น ใช้ Activated carbon ดูดซับ bag-house (ผ้ากรอง) ผุ่นจะตกอยู่ในผ้ากรอง ส่วนอากาศจะออกมา เช่น โรงงานสยามน้ำมันละหุ่ง
4. wet collector ใช้ liquid เป็นตัว control ซึ่งอาจจะเป็นน้ำ น้ำด่าง น้ำใส่สารเคมี โดย spray ไป ถูก pollutant ทำให้ร่วง และจะละลายในน้ำหรือ liquid ส่วนอากาศก็ออกมา เช่น โรงงานผลิต น้ำกรด
5. Newer design คือ ถ้าวิธีทั้ง 4 ใช้แล้วยังไม่ดีพอ ก็จะนำระบบทั้งสองมา mix กัน เป็นระบบ mix

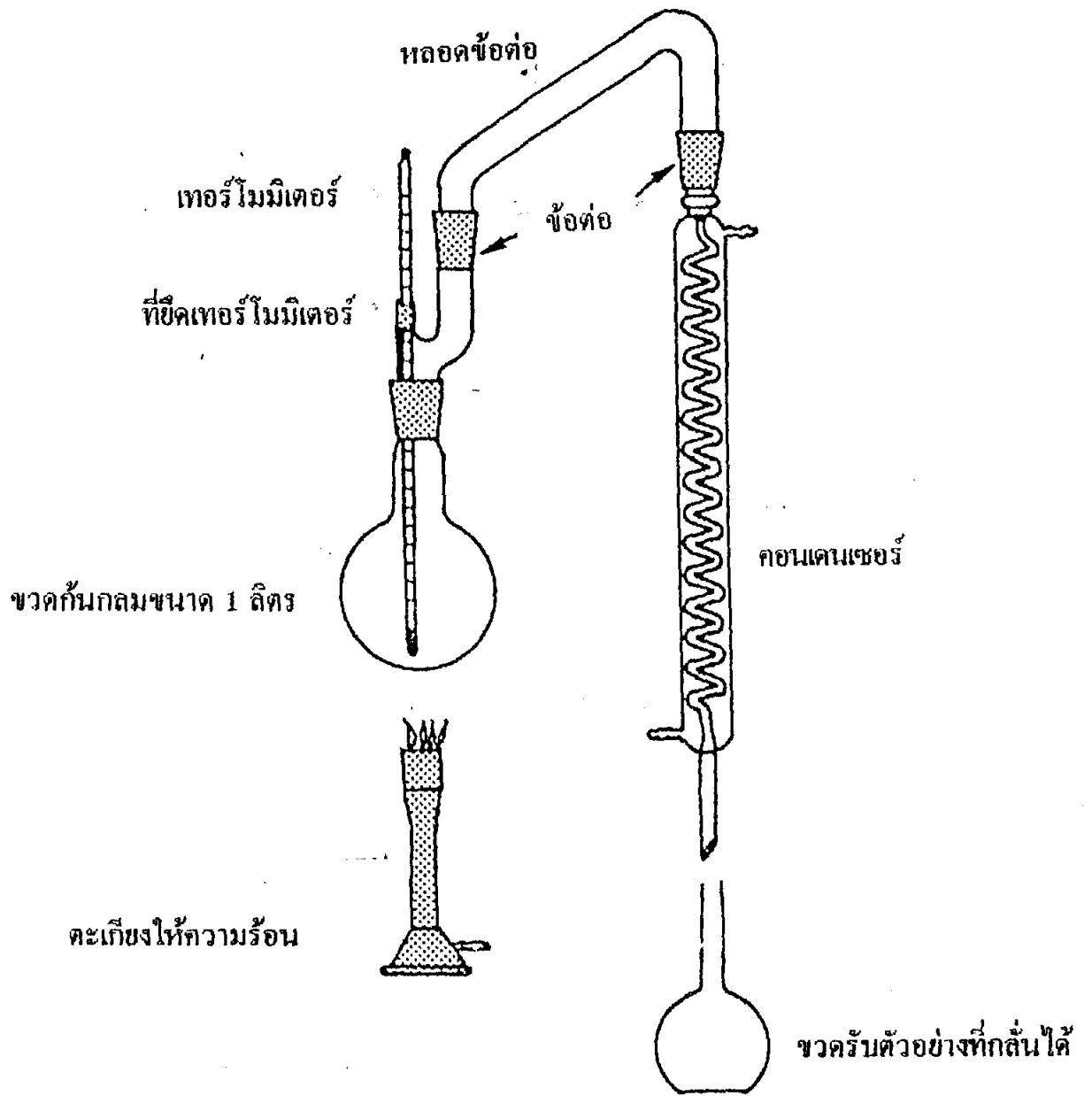
โรงงานส่วนใหญ่ในประเทศไทย นิยมใช้ข้อ 3 และ 4 เพราะค่าใช้จ่าย ถูกกว่า 1 และ 2 ส่วน ตัวอย่างฟลูออไรด์ จะใช้วิธีในข้อ 3 คือ Dry collector โดย particulate fluoride จะถูกเก็บโดย membrane filter ส่วน gaseous fluoride จะถูก absorbed โดย alkali-impregnated cellulose pad ที่ วางซ้อนไว้ข้างหลัง membrane filter อีกทีหนึ่ง



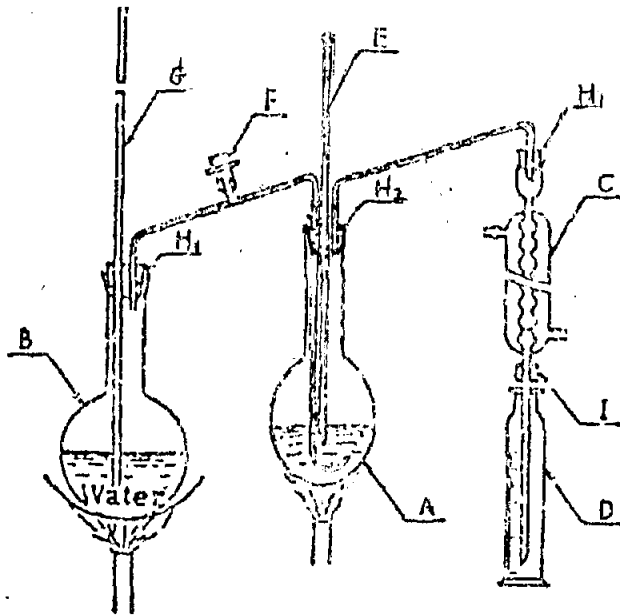
รูปที่ 1 . แสดงส่วนประกอบต่างๆ ของชุดเครื่องมือเก็บตัวอย่างมลพิษทางอากาศที่เป็นอนุภาค



รูปที่ 2 แสดงการจัดชุดเครื่องมือเก็บตัวอย่างมลพิษทางอากาศที่เป็นฝุ่นทุกขนาดโดยใช้หลักการกรองแบบปิดหน้า



รูปที่ 3 เครื่องกลั่นฟลูออไรด์โดยวิธีกลั่นโดยตรง



- A- ขวดเจลคาล
- B- ขวดสำหรับกลั่นไอน้ำ
- C- คอนเดนเซอร์
- D- ขวดรับตัวอย่างที่กลั่นได้
- E- เทอร์โมมิเตอร์
- F- หลอดขยายกับจุกแก้ว
- G- หลอดแก้ว
- H₁-H₂ จุกยาง
- I- หลอดขยาย

รูปที่ 4 เครื่องกลั่นฟลูออไรด์โดยวิธีใช้ไอน้ำ