

ภาคผนวก ข

รายละเอียดการคำนวณ

## 1. การคำนวณการตกสะสมกรดเปียก

### 1.1 ค่าเฉลี่ยโดยน้ำหนัก (Weighted average)

ในการหาค่าเฉลี่ยของพารามิเตอร์ต่างๆ จะต้องทำการคำนวณเป็นค่าเฉลี่ยโดยน้ำหนัก โดยทำการคำนวณจากค่าของพารามิเตอร์ที่ได้จากการวัดโดยตรงจากตัวอย่างน้ำฝน ค่าปริมาณน้ำฝนในแต่ละวันที่ทำการเก็บตัวอย่าง และค่าปริมาณน้ำฝนรวมทั้งหมด ดังสมการ

$$\text{Weighted average} = \frac{\text{Parameter} \times \text{Amount of precipitation}}{\text{Total precipitation}} \quad (47)$$

จากนั้นจึงทำการคำนวณหาค่าเฉลี่ย โดยที่ค่าเฉลี่ยของพารามิเตอร์นั้นๆ จะเท่ากับผลรวมของ Weighted average

ตัวอย่างเช่น ในการคำนวณค่าเฉลี่ยของความเข้มข้นของ  $\text{SO}_4^{2-}$  ในเดือนเมษายน 2546 ก่อนอื่นจะต้องทำการคำนวณหาค่า Weighted average ของความเข้มข้นของ  $\text{SO}_4^{2-}$  สำหรับแต่ละตัวอย่าง ดังสมการ

$$\text{Weighted average } \text{SO}_4^{2-} = \frac{\text{SO}_4^{2-} (\mu\text{mol/l}) \times \text{Amount of precipitation of a day (mm)}}{\text{Total precipitation of April (mm)}}$$

จากนั้นจึงหาค่าความเข้มข้นเฉลี่ยของ  $\text{SO}_4^{2-}$  ในเดือนเมษายน ได้จากการรวมค่า Weighted average ของ  $\text{SO}_4^{2-}$  ของทุกตัวอย่างน้ำฝนเข้าด้วยกัน

### 1.2 การคำนวณค่าปริมาณการตกสะสมของสารกรดเปียก

ในการคำนวณค่าปริมาณการตกสะสม จะคำนวณเป็นค่าฟลักซ์การตกสะสมต่อพื้นที่ต่อเวลาโดยคำนวณจากค่าความเข้มข้นของสารกรดที่ได้จากการวิเคราะห์ ปริมาตรตัวอย่างน้ำฝน และขนาดของพื้นที่รองรับ ดังสมการ

$$F (\mu\text{mol/m}^2 \cdot \text{day}) = \frac{C (\mu\text{mol/l}) \times V (\text{l/day})}{\pi (0.144)^2 (\text{m}^2)} \quad (23)$$

โดยที่ ค่าปริมาตรตัวอย่างน้ำฝน (V) หาได้จากสมการ

$$\text{Volume (cm}^3\text{)} = \frac{\text{Mass of rain water (g)}}{\text{Density of water (g/cm}^3\text{)}} \quad (48)$$

แต่เนื่องจาก ค่าความหนาแน่นของน้ำมีค่าเท่ากับ  $1 \text{ g/cm}^3$  ดังนั้นตัวอย่างน้ำฝนหนัก  $1 \text{ g}$  จะมีปริมาตรเท่ากับ  $1 \text{ cm}^3$

### 1.3 การคำนวณหาปริมาณของสารกรดที่ตกสะสม

ในการคำนวณหาปริมาณของสารกรดที่ตกสะสมลงสู่พื้นที่แหล่งรับ เช่น ในการคำนวณค่าปริมาณการตกสะสมของซัลเฟต (S) เนื่องจากซัลเฟต ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) และค่าปริมาณการตกสะสมของไนโตรเจน (N) เนื่องจากไนเตรต ( $\text{NO}_3^-$ ) สามารถหาได้ ดังสมการ

$$S = \frac{\text{SO}_4^{2-} (\text{mg/m}^2 \cdot \text{yr}) \times 32}{96} \quad (49)$$

$$N = \frac{\text{NO}_3^- (\text{mg/m}^2 \cdot \text{yr}) \times 14}{62} \quad (50)$$

ความสัมพันธ์ในการคำนวณระหว่างหน่วย mg และ หน่วย  $\mu\text{mol}$  เป็นดังนี้ คือ

$$\text{mg} = \mu\text{mol} \times \frac{M}{1000} \quad (51)$$

เมื่อ M คือค่า Molecular weight ของสารกรดแต่ละตัว

### 1.4 การตรวจสอบคุณภาพของข้อมูล

การตรวจสอบคุณภาพของข้อมูล มีจุดประสงค์เพื่อตรวจสอบคุณภาพของเครื่องมือวัดและกระบวนการต่างๆ ในการดำเนินงาน เพื่อพิจารณาประเมินความถูกต้องหรือแม่นยำของการวิเคราะห์ค่าพารามิเตอร์ต่างๆ ของตัวอย่างน้ำฝน เพื่อให้สามารถนำข้อมูลที่วิเคราะห์ได้ที่สถานีตรวจวัดนี้ไปเปรียบเทียบกับสถานีตรวจวัดอื่นๆ ได้อย่างมีเหตุผล

#### 1.4.1 การทำสมมูลไอออนบวกและไอออนลบ ( $R_p$ )

ในการคำนวณค่าสมมูลของไอออน จะคำนวณในหน่วยของไมโครกรัมสมมูลต่อลิตร ( $\mu\text{eq/l}$ ) โดยสามารถคำนวณค่าไอออนบวก (C) และไอออนลบ (A) ได้จาก

$$C(\mu\text{eq/l}) = \sum n_{C_i} C_{C_i} (\mu\text{mol/l}) \quad (52)$$

$$A(\mu\text{eq/l}) = \sum n_{A_j} C_{A_j} (\mu\text{mol/l}) \quad (53)$$

เมื่อ  $n_{C_i}$ ,  $n_{A_j}$  คือจำนวนประจุไฟฟ้าของไอออนบวกและไอออนลบ  $C_{C_i}$ ,  $C_{A_j}$  คือความเข้มข้นของไอออนบวกและไอออนลบ จากนั้นจึงคำนวณค่าสมมูลไอออนได้จากสมการ

$$R_1 = \frac{(C - A)}{(C + A)} \times 100\% \quad (42)$$

แล้วทำการเปรียบเทียบเพื่อหาว่า ค่า  $R_1$  ที่คำนวณได้อยู่ในช่วงของเปอร์เซ็นต์ที่ยอมรับได้หรือไม่ จากตารางค่ามาตรฐานของ  $R_1$  ดังนี้

ตาราง ข.1 ช่วงของค่า  $R_1$  ที่ยอมรับได้ที่ความเข้มข้นต่างๆ

C + A ( $\mu\text{eq/l}$ )	$R_1$ (%)
< 50	$\pm 30$
50 – 100	$\pm 15$
> 100	$\pm 8$

เมื่อค่า pH มีค่ามากกว่า 6 และค่า  $R_1$  มีค่ามากกว่า 0 จะต้องคำนวณหาค่า  $R_1$  และ  $R_2$  ใหม่ โดยนำค่าความเข้มข้นเนื่องจาก Bicarbonate ( $\text{HCO}_3^-$ ) มาคำนวณด้วย และหากในการตรวจวัดพบค่าของ Formic acid และ Acetic acid ก็จะต้องนำมาคำนวณร่วมด้วยเช่นกัน โดยที่ค่าความเข้มข้นของกรดอ่อนเหล่านี้สามารถหาได้จากค่าคงที่การแตกตัวของกรด ( $K_a$ ) และค่า pH ดังสมการ

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{\text{PCO}_2 \text{H}_2\text{CO}_3 K_a}{[\text{H}^+]} = (360 \times 10^{-6})(3.4 \times 10^{-2}) 10^{(\text{pH}-6.35)} + 6 = 1.24 \times 10^{(\text{pH}-5.35)} \quad (54)$$

$$[\text{HCOO}^-] = \frac{[\text{HCOOH}] K_a}{[\text{H}^+]} = [\text{HCOOH}] \times 10^{(\text{pH}-\text{p}K_a)} = [\text{HCOOH}] \times 10^{(\text{pH}-3.55)} \quad (55)$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]\text{Ka}}{[\text{H}^+]} = [\text{CH}_3\text{COOH}] \times 10^{(\text{pH}-\text{pKa})} = [\text{HCOOH}] \times 10^{(\text{pH}-4.56)} \quad (56)$$

เมื่อค่าความเข้มข้นของ Carbon dioxide ในบรรยากาศที่สภาวะสมดุลกับน้ำฝน มีค่าประมาณ 360 ppm และค่าคงที่การแตกตัวของ Carbonic acid, Formic acid และ Acetic acid มีค่าเท่ากับ 6.35, 5.35 และ 4.56 ตามลำดับ

#### 1.4.2 การเปรียบเทียบค่าการนำไฟฟ้าที่คำนวณได้จากค่าที่วัดได้ ( $R_2$ )

ในการคำนวณค่าการนำไฟฟ้า ( $\Lambda_{\text{calc}}$ ) จากค่าพารามิเตอร์ต่างๆ ที่ทำการตรวจวัด สามารถคำนวณได้จากสมการดังนี้

$$\Lambda_{\text{calc}} = \{ (349.7 \times 10^{(6-\text{pH})}) + (80.0 \times 2[\text{SO}_4^{2-}]) + 71.5[\text{NO}_3^-] + 76.3[\text{Cl}^-] + 73.5[\text{NH}_4^+] + 50.1[\text{Na}^+] + 73.5[\text{K}^+] + (59.8 \times 2[\text{Ca}^{2+}]) + (53.3 \times 2[\text{Mg}^{2+}]) \} / 10000 \quad (57)$$

เมื่อค่าความเข้มข้นของสารทุกตัวมีหน่วยเป็น  $\mu\text{mol/l}$  และเป็นค่าที่วัดที่อุณหภูมิ 25 °C จากนั้นจะคำนวณหาค่า  $R_2$  ได้จากสมการ

$$R_2 = \frac{(\Lambda_{\text{calc}} - \Lambda_{\text{meas}})}{(\Lambda_{\text{calc}} + \Lambda_{\text{meas}})} \times 100\% \quad (43)$$

แล้วทำการเปรียบเทียบเพื่อหาว่า ค่า  $R_2$  ที่คำนวณได้อยู่ในช่วงของเปอร์เซ็นต์ที่ยอมรับได้หรือไม่ จากตารางค่ามาตรฐานของ  $R_2$  ดังนี้

ตาราง ข.2 ช่วงของค่า  $R_2$  ที่ยอมรับได้ที่ความเข้มข้นต่างๆ

$\Lambda_{\text{meas}}$ (mS/m)	$R_2$ (%)
< 0.5	$\pm 20$
0.5 – 3	$\pm 13$
> 3	$\pm 9$

ตาราง ข.3 ค่าคงที่ของไอออนต่างๆ

Ion	Molecular weight (M)	Molar conductivity ( $\lambda$ ) (S.cm/mol)
H <sup>+</sup>	1.008	349.7
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	18.04	73.5
Ca <sup>2+</sup>	40.08	59.8 × 2
K <sup>+</sup>	39.10	73.5
Mg <sup>2+</sup>	24.31	53.3 × 2
Na <sup>+</sup>	22.99	50.1
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	62.01	71.5
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	96.06	80 × 2
Cl <sup>-</sup>	35.45	76.3
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	61.02	44.5
HCOO <sup>-</sup>	45.00	54.6
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	59.10	40.9

## 2. การคำนวณการตกสะสมกรดแห้ง

### 2.1 ความเร็วการตกสะสมกรดแห้ง

ในการคำนวณค่าความเร็วการตกสะสมกรดแห้ง ( $v_d$ ) จาก Resistance model มีขั้นตอนในการคำนวณหาค่าความต้านทานต่างๆ ดังนี้ คือ

$$\frac{1}{v_d} = r_a + r_b + r_c \quad (25)$$

#### 2.1.1 การคำนวณค่า Aerodynamic resistance ( $r_a$ )

ค่า  $r_a$  คือ ค่าความต้านทานการตกหรือแพร่ผ่านบรรยากาศลงสู่พื้น โลกของสารต่างๆ สามารถคำนวณได้จากสมการ

$$r_a = \frac{1}{ku} \ln\left(\frac{z}{z_0}\right) \quad (26)$$

- เมื่อ  $k$  คือ von Karman constant มีค่าเท่ากับ 0.4  
 $z$  คือ ความสูงของจุดเก็บตัวอย่าง มีค่าเท่ากับ 20 เมตร  
 $z_0$  คือ ความสูงของแหล่งรองรับ มีค่าเท่ากับ 0.1, 0.1, 10, 0.001 เมตร สำหรับแหล่งรองรับการตกสะสม พื้นหญ้า, พื้นที่เกษตร, ป่าไม้ และพื้นผิวน้ำ ตามลำดับ  
 $u_*$  คือ Friction velocity หาได้จาก

$$\frac{u(x)}{u_*} = \frac{1}{k} \ln\left(\frac{x}{z_0}\right) \quad (27)$$

โดยที่  $x$  คือ ความสูงของจุดตรวจวัดความเร็วลม ในที่นี้มีค่าเท่ากับ 11 เมตร

### 2.1.2 การคำนวณค่า Quasi-laminar resistance ( $r_b$ )

ค่า  $r_b$  คือ ค่าความต้านทานในการแพร่ผ่านชั้นอากาศที่อยู่ใกล้ Boundary layer ซึ่งจะมี ความหนาในระดับมิลลิเมตร คำนวณได้จากคุณสมบัติการแพร่ของโมเลกุลอนุภาคหรือก๊าซในอากาศ ดังสมการ

$$r_b = \frac{5Sc^{2/3}}{u_*} \quad (28)$$

- เมื่อ  $Sc$  คือ Schmidt number มีค่าเท่ากับ  $v/D$   
 $v$  คือ Kinematic viscosity ของอากาศ มีค่าเท่ากับ  $1.5 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$   
 $D$  คือ Molecular diffusivity ของก๊าซแต่ละชนิดในอากาศ มีหน่วย  $\text{m}^2/\text{s}$  สามารถหา ค่าโดยประมาณได้จาก Graham's Law ดังสมการ

$$D = D(\text{H}_2\text{O}) \times \left( \frac{M_w(\text{H}_2\text{O})}{M_w(\text{gas species } i)} \right)^{1/2} \quad (58)$$

- โดยที่  $D(\text{H}_2\text{O})$  คือ Molecular diffusivity of water มีค่าเท่ากับ  $2.4 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$  ที่  $8^\circ\text{C}$   
 $M_w(\text{H}_2\text{O})$  คือ Molecular weight of water มีค่าเท่ากับ 18 kg/kmol  
 $M_w(\text{gas species } i)$  คือ Molecular weight of gas species  $i$  หน่วย kg/kmol

### 2.1.3 การคำนวณค่า Canopy resistance ( $r_c$ )

ค่า  $r_c$  คือ ค่าความต้านทานที่พื้นผิวของแหล่งรับ ขึ้นอยู่กับคุณสมบัติทางเคมีของก๊าซหรืออนุภาค และคุณสมบัติของพื้นผิวแหล่งรับนั้นๆ คำนวณได้จากสมการ

$$r_c = \left( \frac{1}{r_{st} + r_m} + \frac{1}{r_{lu}} + \frac{1}{r_{dc} + r_{cl}} + \frac{1}{r_{ac} + r_{gs}} \right)^{-1} \quad (29)$$

ตาราง ข.4 Input resistances (s/m) for computations of surface resistance ( $r_c$ )

Land Use Type											
Resistance Component	1	2*	3	4	5	6	7	8	9	10	11
<b>Seasonal Category 1 : Midsummer with Lush Vegetation</b>											
$r_j$	9999	60	120	70	130	100	9999	999	80	100	150
$r_{lu}$	9999	2000	2000	2000	2000	2000	9999	9999	2500	2000	4000
$r_{ac}$	100	200	100	2000	2000	2000	0	0	300	150	200
$r_{gsS}$	400	150	350	500	500	100	0	1000	0	220	400
$r_{gsO}$	300	150	200	200	200	300	2000	400	1000	180	200
$r_{clS}$	9999	2000	2000	2000	2000	2000	9999	9999	2500	2000	4000
$r_{clO}$	9999	1000	1000	1000	1000	1000	9999	9999	1000	1000	1000
<b>Seasonal Category 5 : Midsummer with Lush Vegetation</b>											
$r_j$	9999	120	240	140	250	190	9999	9999	160	200	300
$r_{lu}$	9999	4000	4000	4000	2000	3000	9999	9999	4000	4000	800
$r_{ac}$	100	50	80	1200	2000	1500	0	0	200	60	120
$r_{gsS}$	500	150	350	500	500	200	0	1000	0	250	400
$r_{gsO}$	300	150	200	200	200	300	2000	400	1000	180	200
$r_{clS}$	9999	4000	4000	4000	2000	3000	9999	9999	4000	4000	8000
$r_{clO}$	9999	1000	500	500	1500	700	9999	9999	600	800	800

9999 = No air-surface exchange via that resistance pathway

1 : Urban land, 2\* : Agricultural land (Land type of the monitoring site), 3 : Range land, 4 : Deciduous forest, 5 : Coniferous forest, 6 : Mixed forest including wetland, 7 : Water, both salt and fresh, 8 : Barren land, mostly desert, 9 : Nonforested wetland, 10 : Mixed agricultural and range land, 11 : Rocky open areas with low-growing shrubs.

ที่มา : Wesely, 1989



ตาราง ๗.5 Relevant properties of gases for dry deposition calculations

Species	Ratio of Molecular Diffusivities ( $D_{H_2O}/D_{species}$ )	Henry's Law Constant ( $H^*$ , M/atm)	Normalized Reactivity ( $f_p$ )
Sulfur dioxide	1.89	$1 \times 10^5$	0
Ozone	1.63	$1 \times 10^{-2}$	1
Nitrogen dioxide	1.60	$1 \times 10^{-2}$	0.1
Nitric oxide	1.29	$2 \times 10^{-3}$	0
Nitric acid	1.87	$1 \times 10^{14}$	0
Hydrogen peroxide	1.37	$1 \times 10^5$	1
Acetaldehyde	1.56	15	0
Propionaldehyde	1.80	15	0
Formaldehyde	1.29	$6 \times 10^3$	0
Methyl hydroperoxide	1.60	220	0.3
Formic acid	1.60	$4 \times 10^6$	0
Acetic acid	1.83	$4 \times 10^6$	0
Ammonia	0.97	$2 \times 10^4$	0
Petroxyacetyl nitrate	2.59	3.6	0.1
Nitrous acid	1.62	$1 \times 10^5$	0.1
Pernitric acid	2.09	$2 \times 10^4$	0
Hydrochloric acid	1.42	$2.05 \times 10^6$	0

Effective Henry's law constant assuming a pH of about 6.5

ที่มา : Wesely, 1989

## 2.2 การคำนวณค่าปริมาณการตกสะสมของสารกรดแห้ง

ในการคำนวณค่าปริมาณการตกสะสมของสารกรดแห้ง จะคำนวณในรูปของฟลักซ์การตกสะสมต่อหน่วยพื้นที่ต่อเวลา โดยคำนวณได้จากค่าความเข้มข้นของสารกรดแห้งในบรรยากาศ และค่าความเร็วการตกสะสม ดังสมการ

$$F(\text{nmol}/\text{m}^2.\text{s}) = -v_d(\text{m}/\text{s}) \times C(\text{nmol}/\text{m}^3) \quad (24)$$

เมื่อ  $F$  คือ ค่าฟลักซ์การตกสะสมของสารกรดแห้ง

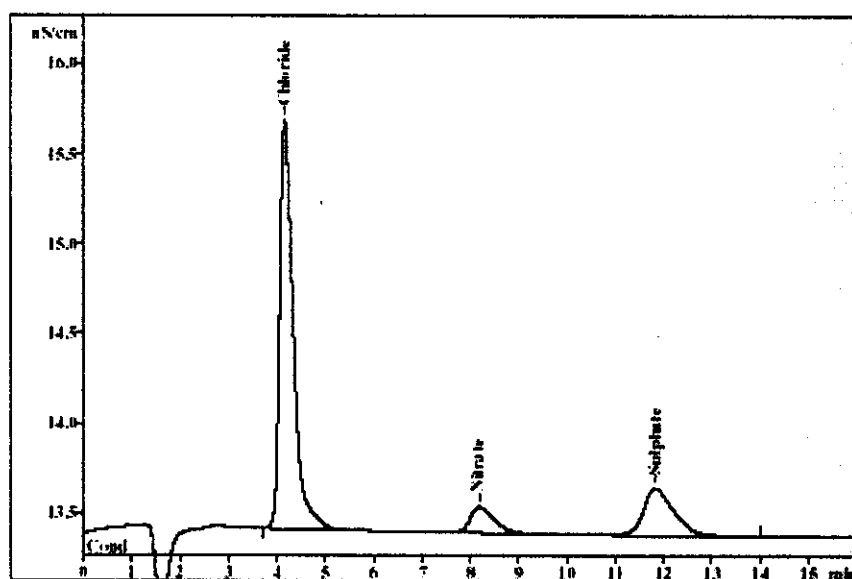
$v_d$  คือ ค่าความเร็วการตกสะสมของสารกรดแห้งจากบรรยากาศลงสู่พื้นโลก

$C$  คือ ค่าความเข้มข้นของสารกรดแห้งในบรรยากาศ

### 3. ตัวอย่างการวิเคราะห์ค่าความเข้มข้นไอออนด้วยเครื่อง IC

#### 3.1 ค่าความเข้มข้นไอออนลบ

Report date: 26/05/2004 15:05:23  
 Printed by:  
 Plant: ISU 6/1/04  
 Analysis from: 23/02/2004 15:13:06  
 File: 02231553.CHW Last save: 02/03/2004 10:31:16  
 Manual peaks:  
 Method: Anion\_01.mnw last save: 23/02/2004 08:53:12  
 Run operator:  
 Analysis number: 11205



Quantitation method: Custom

No	Retention min	Area a.u./cm <sup>2</sup> /sec	Conc. mg/L	Name	File
1	4.17	19.923	4.191	Chloride	02231553.CHW
2	8.19	1.986	0.681	Nitrate	02231553.CHW
2	11.97	11.693	1.710	Sulphate	02231553.CHW
3	16.01	89.498	6.920		

This report has been created by VCI Compact IC

## 3.2 ค่าความเข้มข้นไอออนบวก

Report Date: 26/05/2004 15:27:40

Printed by:

Ident: PCU 26/12/03

Analysis from: 12/01/2004 13:17:48

File: 01121017.chw

Last save: 19/01/2004 06:03:34

Modified: Manual peaks!

Method: 31.mtw

Last save: 12/01/2004 03:55:40

Run operator:

Analysis number: 047

SAMPLE:

Vial number: 5

Volume: 20.0 ml

Dilution: 1.00

Amount: 1.0000

COLUMN: METROSEP Cation 1-2 6.1010.000

Size: 4.0 x 125 mm

Number:

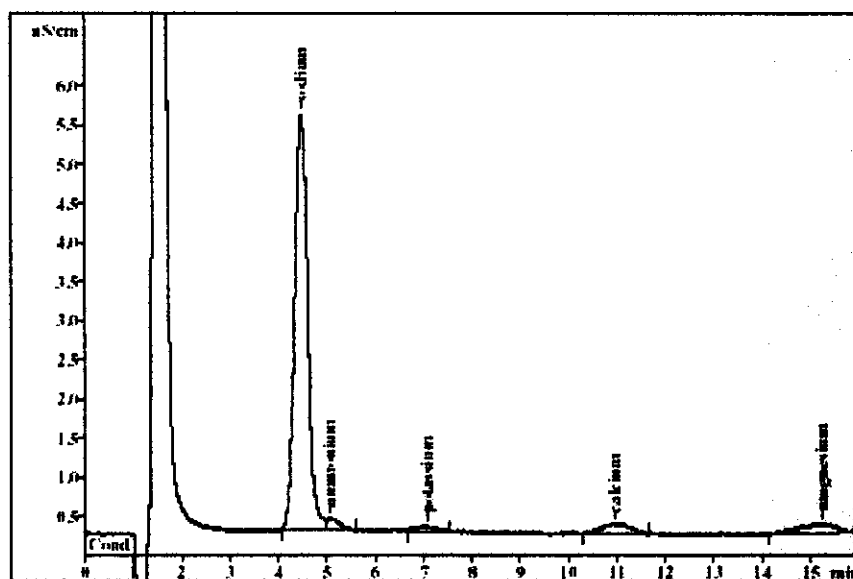
Part size: 7.0 um

ELUENT: 4mM tartaric acid / 1mM dipicolinic acid

Flow: 1.00 mL/MIN

Temperature: 20.0°C

Pressure: 0.1 MPa



Quantitation method: Custom

No	Retention min	Height uS/cm	Area uS/cm*sec	Conc. ng/L	Name
1	4.48	5.20	98.616	12.559	sodium
2	5.05	0.14	2.736	0.326	ammonium
3	7.08	0.06	1.677	0.486	potassium
4	10.26	0.11	5.297	0.643	calcium
5	11.24	0.12	6.277	0.473	magnesium
6	15.01	0.73	114.060	14.061	

This report has been created by 701 Compact IC