

บทที่ 4

วิจารณ์ผลการทดลอง

4.1 ผลการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์ปริมาณแอนไอออน (F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , PO_4^{3-} และ SO_4^{2-})

4.1.1 ผลของความเข้มข้นของสารละลายบัฟเฟอร์โซเดียมคาร์บอเนตและโซเดียมไบคาร์บอเนต ซึ่งใช้เป็นตัวชะในการวิเคราะห์ปริมาณแอนไอออน

Pohl และคณะ (1997) กล่าวว่าไว้ว่า ระยะเวลาการคงอยู่ของไอออนในคอลัมน์ ขึ้นอยู่กับอันตรกิริยาของไอออนกับ stationary phase โดยองค์ประกอบที่มีผลต่ออันตรกิริยานั้น ได้แก่ hydration enthalpy, hydration entropy, polarizability, valency, size และ โครงสร้างของไอออนทั้งไอออนของตัวชะ และไอออนของตัวอย่าง ธวัชชัย ศรีวิบูลย์ (2529) สรุปกฎการแลกเปลี่ยนของไอออนกับเรซิน ที่สำคัญไว้ดังนี้

- 1) ไอออนที่มีประจุสูงกว่าจะแลกเปลี่ยนไอออนกับเรซินได้ดีกว่า
- 2) สำหรับไอออนที่มีประจุเท่ากัน ไอออนที่ถูกโมเลกุลของน้ำเข้าไปไฮเดรตได้น้อยกว่าจะแลกเปลี่ยนกับเรซินได้ดีกว่า ซึ่งตามตารางธาตุแล้วไอออนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงจะถูกไฮเดรตได้น้อยกว่า นั่นคือสามารถแลกเปลี่ยนกับเรซินได้ดีกว่า
- 3) เรซินที่มีองศาการเชื่อมโยง (degree of cross – linking) ต่างๆ กัน จะทำให้การเลือกดีกว่า นั่นคือ เรซินที่มีสูง จะมีการพองตัวน้อย มีรูพรุนขนาดเล็ก ซึ่งโดยปกติเรซินที่มีรูขนาดเล็กจะใช้กับไอออนที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ และ เรซินที่มีรูขนาดใหญ่จะใช้กับไอออนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง

โดยไอออนที่มีความสามารถในการแลกเปลี่ยนสูงจะอยู่ในคอลัมน์ได้นาน ค่า Retention time มาก และความสามารถในการแลกเปลี่ยนจะมีการเปลี่ยนแปลงเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้น ค่าความเป็นกรดต่างของตัวชะ ความแรงของไอออน และ การทำให้เกิดสารประกอบเชิงซ้อน Walton H.F. (1996) กล่าวว่าไว้ว่า เมื่อใช้ anion exchange ชนิดที่มี $-NR_3^+$ (quaternary amine) เป็น functional group ลำดับของ binding เป็น $OH^- < F^- < Cl^- < Br^- < NO_3^- < SO_4^{2-}$ จากการศึกษาของ Pohl และคณะ (1997) พบว่า เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของตัวชะ ทำให้ eluent

ionic strength เพิ่มขึ้น และค่า retention time ของไอออนลดลง โดยเฉพาะค่า retention time ของกลุ่ม divalent เช่น NO_3^- และ SO_4^{2-} จะลดลงอย่างรวดเร็ว เช่นเดียวกับผลการศึกษาในข้อ

3.1.1 ซึ่งศึกษาผลของความเข้มข้นของสารละลายบัฟเฟอร์โซเดียมคาร์บอเนตและโซเดียมไบคาร์บอเนต ต่อการแยกของไอออน F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , PO_4^{3-} และ SO_4^{2-} พบว่าระยะเวลาการคงอยู่ของไอออนเรียงลำดับจากน้อยไปหามากเป็นดังนี้ $\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{NO}_2^- < \text{Br}^- < \text{NO}_3^- < \text{PO}_4^{3-} < \text{SO}_4^{2-}$ และจากตารางที่ 3.1 รูปที่ 3.2 และรูปที่ 3.3 จะเห็นว่าความเข้มข้นของสารละลายบัฟเฟอร์โซเดียมคาร์บอเนตและโซเดียมไบคาร์บอเนต ไม่มีผลต่อการแยกของ F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- และ NO_3^- แต่มีผลต่อการแยกของ PO_4^{3-} และ SO_4^{2-} ซึ่งความเข้มข้นของสารละลายความเข้มข้นของสารละลายบัฟเฟอร์โซเดียมคาร์บอเนตและโซเดียมไบคาร์บอเนตที่ทำให้การแยกของ PO_4^{3-} และ SO_4^{2-} ดีและใช้เวลาให้น้อยที่สุดคือ 2.7 mM Na_2CO_3 และ 0.3 mM NaHCO_3

4.1.2 ผลของอัตราการไหลของสารละลายบัฟเฟอร์โซเดียมคาร์บอเนตและโซเดียมไบคาร์บอเนต ซึ่งใช้เป็นตัวชะในการวิเคราะห์ปริมาณแอนไอออน

Poole และ Schuette (1984) กล่าวว่าในของเทคนิค ion – exchange chromatography อัตราการไหลของตัวชะมีผลต่อค่า retention time น้อยกว่าเทคนิคโครมาโทกราฟีอื่นๆ และ ธวัชชัย ศรีวิบูลย์ (2529) กล่าวว่า ถ้าเพิ่มอัตราการไหลของตัวชะจะทำให้การแลกเปลี่ยนเกิดขึ้นไม่ดี เช่นเดียวกับ Helfferich (1962) ที่กล่าวว่าค่า distribution coefficient จะสูงขึ้นเมื่ออัตราการไหลลดลง และจากการศึกษาผลของอัตราการไหลของสารละลายบัฟเฟอร์โซเดียมคาร์บอเนตและโซเดียมไบคาร์บอเนต ที่มีความเข้มข้นที่เหมาะสมจากผลการทดลองข้อ 3.1.1 (2.7 mM Na_2CO_3 + 0.3 mM NaHCO_3) ต่อการแยกของแอนไอออน พบว่าเมื่อเปรียบเทียบค่า Retention Time ของแต่ละไอออนและความดันของคอลัมน์พบว่าอัตราการไหล 1.5 mL min⁻¹ ใช้เวลาในการวิเคราะห์น้อย การแยกของพีคดี และความดันภายในคอลัมน์ไม่เกินกว่าที่กำหนดไว้ (น้อยกว่า 1950 psi)

4.2 ผลการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์ปริมาณแคตไอออน (Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} และ Ca^{2+})

4.2.1 ผลการศึกษาความเข้มข้นของสารละลายกรดซัลฟิวริก ที่เหมาะสมต่อการวิเคราะห์ปริมาณแคตไอออน ด้วยเครื่องไอออนโครมาโทกราฟี

Fritz และ Gjerde (1999) กล่าวว่าไว้ว่า รัศมีของไฮเดรตไอออนของกลุ่มแคตไอออนเรียงลำดับจากมากไปหาน้อย คือ $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$ และ ธวัชชัย ศรีวิบูลย์ (2529) กล่าวว่าไว้ว่าเรซินสามารถดึงดูดไอออนที่มีประจุสูงและมีรัศมีของไฮเดรตไอออนน้อยได้ดีกว่า ไอออนที่มีรัศมีของไฮเดรตไอออนสูง ดังนั้นไอออนที่มีรัศมีของไฮเดรตไอออนน้อยและมีประจุสูงจะถูกยึดอยู่กับเรซินได้นานกว่า ค่า retention time จึงมากกว่า เรียงลำดับได้ดังนี้ $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{NH}_4^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+}$ Pohl และคณะ (1997) กล่าวว่าไว้ว่า ตัวชะที่เหมาะสมต่อการแยกแคตไอออนคือพวกกรดแก่ เช่น กรดไนตริก กรดซัลฟิวริก และการเพิ่มความเข้มข้นของตัวชะ ทำให้ความสามารถของไอออนของตัวชะในการแทนที่ไอออนของตัวอย่างในเรซินเพิ่มขึ้น ทำให้เวลาในการชะน้อยลง นั่นคือค่า retention time จะน้อยลง และจากผลการศึกษาความเข้มข้นของสารละลายกรดซัลฟิวริก ที่เหมาะสมต่อการวิเคราะห์ปริมาณแคตไอออน ดังแสดงในตารางที่ 3.3 และรูปที่ 3.6 จะเห็นได้ว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก เวลาที่ใช้ในการวิเคราะห์ หรือค่า retention time จะลดลง แต่การแยกของพีค (resolution) ก็น้อยลงด้วย ดังนั้นความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์ปริมาณแคตไอออน คือ 12 mM เพราะใช้เวลาในการวิเคราะห์น้อย การแยกของพีคดี ดังจะเห็นได้จากรูปที่ 3.7

4.2.2 ผลการศึกษาอัตราการไหลของสารละลายกรดซัลฟิวริก ที่เหมาะสมต่อการวิเคราะห์ปริมาณแคตไอออน ด้วยเครื่องไอออนโครมาโทกราฟี

จากที่ได้กล่าวไว้แล้วว่า อัตราการไหลของตัวชะมีผลต่อการแยกไอออนในเทคนิคนี้ น้อยกว่าเทคนิคโครมาโทกราฟีอื่นๆ โดยจากผลการศึกษาอัตราการไหลของกรดซัลฟิวริกที่เหมาะสมต่อการวิเคราะห์ปริมาณแคตไอออน พบว่าเมื่อใช้ความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกที่เหมาะสมจากผลการทดลองข้อ 3.2.1 นั่นคือ 12 mM และเปรียบเทียบค่า retention การแยกของพีค และค่าความดันของคอลัมน์ พบว่าอัตราการไหล 1.00 mL min^{-1} ให้ค่าการแยกที่ดี และค่าความดันของคอลัมน์ไม่เกินค่าที่กำหนด

4.3 ช่วงความเป็นเส้นตรง (linear range) ขีดจำกัดการตรวจวัด (limit of detection) ความถูกต้อง (accuracy) และความแม่นยำ (precision) ของการวิเคราะห์แอนไอออน

4.3.1 ช่วงความเป็นเส้นตรง (linear range) และ ช่วงความเข้มข้นของกราฟมาตรฐานที่ใช้ในการวิเคราะห์ (application range)

จากผลการศึกษาช่วงความเข้มข้นของ F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , และ SO_4^{2-} ที่ให้ผลการตอบสนองเป็นเส้นตรงโดยช่วงความเข้มข้นที่ทำการศึกษา คือ 0.02 – 20, 0.03 – 30, 0.10 – 100, 0.10 – 100, 0.10 – 100, 0.15 – 150 และ 0.15 – 150 $mg L^{-1}$ ตามลำดับ โดยพบว่าช่วงความเข้มข้นของ F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , และ SO_4^{2-} ที่ให้ผลการตอบสนองเป็นเส้นตรงมีช่วงที่กว้างมาก และให้ค่าความเป็นเส้นตรง (R^2) มากกว่า 0.9950 โดยค่าเป็น 0.9962, 0.9950, 0.9993, 0.9971, 0.9969, 0.9971 และ 0.9968 ตามลำดับ และสำหรับช่วงความเข้มข้นของสารละลายแอนไอออนที่เลือกใช้ในการสร้างกราฟมาตรฐานในการวิเคราะห์ F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , และ SO_4^{2-} คือ 0.02 – 2.00, 0.03 – 3.00, 0.10 – 10.00, 0.10 – 10.00, 0.10 – 10.00, 0.15 – 15.00 และ 0.15 – 15.00 $mg L^{-1}$ ตามลำดับ ซึ่งให้ค่าความเป็นเส้นตรง (R^2) เป็น 0.9995, 0.9991, 0.9999, 1.0000, 0.9994, 0.9999 และ 1.0000 ตามลำดับ

4.3.2 ขีดจำกัดการตรวจวัด (limit of detection)

EMEP (2003) ให้ความหมายของขีดจำกัดการตรวจวัดของวิธีวิเคราะห์ (method detection limit) ว่าเป็น ปริมาณที่วิธีการนี้จะสามารถวิเคราะห์ได้ต่ำสุด โดยคำนวณได้จากผลคูณของค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของการวิเคราะห์กับ 3.14 ซึ่งเป็นค่า Student's t – value (99%) เมื่อจำนวนครั้งการวิเคราะห์เท่ากับ 7 (Pfeff *et al.*, 1999) และจากผลการศึกษาพบว่าขีดจำกัดการตรวจวัด ที่ได้จากการวิเคราะห์ F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , และ SO_4^{2-} เข้มข้น 0.04, 0.06, 0.20, 0.20, 0.20, 0.30 และ 0.30 $mg L^{-1}$ ตามลำดับ 7 ครั้ง เท่ากับ 6.60, 6.90, 16.00, 16.60, 22.90, 103.30 และ 28.90 $\mu g L^{-1}$ ตามลำดับ นั่นคือวิธีการวิเคราะห์วิธีนี้สามารถวิเคราะห์ปริมาณแอนไอออนได้ต่ำถึงระดับ ppb

4.3.3 ความถูกต้อง (accuracy)

ผลการศึกษาความถูกต้องของการวิเคราะห์ จากการหาร้อยละการได้กลับคืนของการวิเคราะห์ (% recovery) โดยการวิเคราะห์ F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , และ SO_4^{2-} เข้มข้น 0.04, 0.06, 0.20, 0.20, 0.20, 0.30 และ 0.30 $mg L^{-1}$ ตามลำดับ ทั้งในน้ำปราศจากไอออน (deionized water) ซึ่งถือเป็นเบสไลน์ และในตัวอย่างน้ำฝน จำนวน 7 ซ้ำ พบว่า ค่าร้อยละการได้กลับคืนของการวิเคราะห์ปริมาณ F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , และ SO_4^{2-} ในน้ำปราศจากไอออนซึ่งใช้เป็น reagent water เป็นร้อยละ 122.50, 88.33, 115.00, 110.00, 95.00, 113.33 และ 106.67 ซึ่งถืออยู่ในช่วงที่ยอมรับได้ตามวิธีของ U.S.EPA (90 – 115%) ยกเว้นร้อยละการได้กลับคืนของฟลูออไรด์ และค่าร้อยละการได้กลับคืนของการวิเคราะห์ในน้ำฝนตัวอย่าง เป็นร้อยละ 120.00, 80.95, 120.00, 110.00, 93.14, 120.00 และ 83.21 ตามลำดับ โดยค่าดังกล่าวอยู่ในช่วงที่ยอมรับได้ตามวิธีการของ U.S.EPA (75 – 125 %) แสดงว่า matrices ในน้ำฝนไม่มีผลต่อการวิเคราะห์ปริมาณแอนไอออนด้วยวิธีการนี้

4.3.4 ความแม่นยำ (precision)

ผลการศึกษาความแม่นยำ (precision) ของการวิเคราะห์ปริมาณ (amount precision) และค่า retention time (t_R precision) โดยการวิเคราะห์ F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , PO_4^{3-} และ SO_4^{2-} เข้มข้น 0.04, 0.06, 0.20, 0.20, 0.20, 0.30 และ 0.30 $mg L^{-1}$ ตามลำดับ จำนวน 7 ครั้งพบว่า ความแม่นยำของการวิเคราะห์ทั้ง การวิเคราะห์ปริมาณ (amount precision) และค่า retention time (t_R precision) สูงโดยให้ค่า % RSD น้อยกว่า 10% และน้อยกว่า 1% ถือเป็นค่าที่สามารถยอมรับได้

4.4 ช่วงความเป็นเส้นตรง (linear range) ขีดจำกัดการตรวจวัด (limit of detection) ความถูกต้อง (accuracy) และความแม่นยำ (precision) ของการวิเคราะห์แคตไอออน

4.4.1 ช่วงความเป็นเส้นตรง (linear range) และ ช่วงความเข้มข้นของกราฟมาตรฐานที่ใช้ในการวิเคราะห์ (application range)

จากการศึกษาช่วงความเข้มข้นของ Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} และ Ca^{2+} ที่ให้ผลการตอบสนองเป็นเส้นตรงในการสร้างกราฟมาตรฐาน โดยช่วงความเข้มข้นที่ทำการศึกษา คือ 0.0025 – 50, 0.01 – 200, 0.0125 – 250, 0.025 – 500, 0.0125 – 250, และ 0.025 – 500 mg L^{-1} ตามลำดับ ช่วงความเข้มข้นของ Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , และ Ca^{2+} ที่ให้ผลการตอบสนองเป็นเส้นตรงมีช่วงกว้าง และให้ค่าความเป็นเส้นตรง (R^2) มากกว่า 0.9950 โดยมีค่า เป็น 0.9998, 0.9999, 1.0000, 0.9975 และ 0.9999 ตามลำดับ ยกเว้น NH_4^+ มีช่วงการตอบสนองเป็นเส้นตรงแคบกว่าไอออนอื่นๆ โดยให้ค่าความเป็นเส้นตรงน้อยกว่า 0.9950 ด้วยการวิเคราะห์วิธีการนี้ ช่วงความเข้มข้นของ NH_4^+ ที่ให้ค่าความเป็นเส้นตรงมากกว่า 0.9950 คือ ช่วง 0.0125 – 12.50 mg L^{-1} และช่วงความเข้มข้นที่เลือกใช้ในการสร้างกราฟมาตรฐานสำหรับการวิเคราะห์ปริมาณ Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , และ Ca^{2+} คือ 0.0025 – 2.50, 0.01 – 10.00, 0.0125 – 12.50, 0.025 – 25.00, 0.0125 – 12.50, และ 0.025 – 25.00 mg L^{-1} ซึ่งให้ค่าความเป็นเส้นตรงเท่ากับ 0.9993, 0.9998, 0.9975, 0.9996, 0.9994 และ 0.9995 ตามลำดับ

4.4.2 ขีดจำกัดการตรวจวัด (limit of detection)

จากที่ได้กล่าวไว้แล้วว่า ขีดจำกัดการตรวจวัดของวิธีวิเคราะห์ (method detection limit) ว่าเป็น ปริมาณที่วิธีการนี้จะสามารถวิเคราะห์ได้ต่ำสุด ซึ่งจากผลการศึกษาขีดจำกัดการตรวจวัด ที่ได้จากการวิเคราะห์ปริมาณ คือ Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , และ Ca^{2+} เข้มข้น 0.025, 0.100, 0.125, 0.250, 0.125, และ 0.250 mg L^{-1} ตามลำดับ พบว่าค่าขีดจำกัดการตรวจวัดของ Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , และ Ca^{2+} เป็น 0.10, 4.60, 12.30, 3.30, 4.10 และ 7.20 $\mu\text{g L}^{-1}$ ตามลำดับ นั่นคือ ด้วยวิธีการวิเคราะห์แคตไอออนวิธีการนี้สามารถวิเคราะห์ปริมาณแคตไอออนได้ต่ำถึงระดับ ppb

4.4.3 ความถูกต้อง (accuracy)

ผลการศึกษาความถูกต้องของการวิเคราะห์ จากการหาร้อยละการได้กลับคืนของการวิเคราะห์ (% recovery) โดยการวิเคราะห์ Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , และ Ca^{2+} เข้มข้น 0.125, 0.500, 0.625, 1.250, 0.625 และ 1.250 mg L^{-1} ตามลำดับ ทั้งในน้ำปราศจากไอออน (deionized water) ซึ่งถือเป็นแบลนด์ และในตัวอย่างน้ำฝน จำนวน 7 ซ้ำ พบว่า ค่าร้อยละการได้กลับคืนของการวิเคราะห์ปริมาณ Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , และ Ca^{2+} ในน้ำปราศจากไอออนซึ่งใช้เป็น reagent water เป็นร้อยละ 99.20, 136.00, 123.52, 100.00, 100.96, และ 107.76 ตามลำดับ ซึ่งค่าดังกล่าวอยู่ในช่วงที่ยอมรับได้ตามวิธีการของ U.S.EPA (90 – 115 %) ยกเว้นร้อยละการได้กลับคืนของโซเดียม และแอมโมเนียมในน้ำปราศจากไอออนซึ่งมากกว่าช่วงที่ยอมรับได้ ซึ่งอาจเป็นผลจากการปนเปื้อนของน้ำปราศจากไอออน ส่วนค่าร้อยละการได้กลับคืนของการวิเคราะห์แคตไอออนในน้ำฝน เป็นร้อยละ 98.40, 131.78, 112.90, 95.76, 100.16 และ 103.34 ตามลำดับ ซึ่งให้ความถูกต้องในช่วงที่ยอมรับได้ตามวิธีการของ U.S.EPA (75 – 125 %) นั้นแสดงว่า matrices ในน้ำฝนไม่มีผลต่อการวิเคราะห์ปริมาณแคตไอออนด้วยวิธีการนี้

4.4.4 ความแม่นยำ (precision)

ผลการศึกษาความแม่นยำ (precision) ของการวิเคราะห์ปริมาณ (amount precision) และค่า retention time (t_R precision) โดยการวิเคราะห์ Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , และ Ca^{2+} เข้มข้น 0.025, 0.100, 0.125, 0.250, 0.125, และ 0.250 mg L^{-1} ตามลำดับ จำนวน 7 ครั้ง พบว่าการวิเคราะห์ปริมาณ และ retention time ด้วยวิธีการที่การนี้มีความคลาดเคลื่อนต่ำมาก (% RSD < 3 และ %RSD < 0.5 ตามลำดับ)

4.5 ผลการศึกษาค่าความเป็นกรดต่าง ค่าการนำไฟฟ้า ปริมาณแอนไอออน และปริมาณแคตไอออน ในตัวอย่างน้ำฝน

4.5.1 ผลการศึกษาค่าความแม่นยำของการเก็บตัวอย่าง (sampling precision)

การศึกษาค่าความแม่นยำของการเก็บตัวอย่างเพื่อตรวจสอบผลของการปนเปื้อนที่อาจเกิดขึ้นในขั้นตอนการเก็บตัวอย่าง และจากอุปกรณ์การเก็บตัวอย่าง

การใช้อุปกรณ์ วิธีการเก็บตัวอย่างน้ำฝน และวิธีการทำความสะอาดอุปกรณ์ รวมถึงการจัดเก็บอุปกรณ์หลังการทำความสะอาดได้กล่าวไว้ในข้อ 2.7 และจากการศึกษาพบว่า ค่าความเป็นกรดต่าง ค่าการนำไฟฟ้า ปริมาณแอนไอออนและปริมาณแคตไอออนในตัวอย่าง

น้ำฝนทั้ง 3 replicate ให้ค่าเปอร์เซ็นต์ความคลาดเคลื่อนของการวิเคราะห์น้อยกว่า 10 เปอร์เซ็นต์ จึงถือว่าการเก็บตัวอย่างด้วยวิธีการดังกล่าวมีความแม่นยำ ไม่มีการปนเปื้อนที่เกิดขึ้นจากอุปกรณ์ และวิธีการเก็บตัวอย่าง ส่วนที่น่าจะมีผลต่อการปนเปื้อนต่อการวิเคราะห์คือ การเก็บรักษา ตัวอย่างหลังจากเก็บตัวอย่างมาแล้ว โดย Jackson (2000) กล่าวว่าไว้ว่า การเก็บตัวอย่างน้ำสำหรับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคไอออนโครมาโทกราฟี ต้องเก็บไว้ในขวดพลาสติก เช่นขวดโพลีไธรีน หรือขวดโพลีโพรพาลีน ไม่ควรใช้ขวดแก้ว เพราะจะเกิดการกระจายของไอออน โดยขวดที่ใช้บรรจุต้องทำความสะอาดโดยการผ่านน้ำปราศจากไอออน และตัวอย่างน้ำต้องเก็บไว้ในตู้เย็นที่ อุณหภูมิต่ำกว่า 4 องศาเซลเซียส เพื่อป้องกันการเปลี่ยนแปลงสภาพของไอออนและต้องทำการ วิเคราะห์ไอออนให้เสร็จสิ้นภายใน 2 วันหลังจากเก็บตัวอย่างไว้ ซึ่งได้กล่าวรายละเอียดไว้แล้ว ข้างต้น และจากการศึกษาโดยการวิเคราะห์น้ำปราศจากไอออนที่บรรจุในขวดที่ทำความสะอาด ด้วยวิธีการดังกล่าว ไม่พบการปนเปื้อน โดยวิเคราะห์ปริมาณแอนไอออนและแคตไอออนได้เป็น ศูนย์ทุกไอออน

4.5.2 ผลการศึกษาความเป็นกรดต่าง (pH)

จากการศึกษาค่าความเป็นกรดต่างของตัวอย่างน้ำฝนทั้ง 22 ตัวอย่าง จากจุดเก็บ ตัวอย่าง 12 จุด ดังแสดงในรูป 3.34 พบว่า ความเป็นกรดต่างของน้ำฝนอยู่ในช่วง 3.95 – 7.76 เฉลี่ยแล้วมีค่าความเป็นกรดต่างเป็น 5.08 น้อยกว่าค่าความเป็นกรดต่างของน้ำฝนปกติ (5.6) แสดงว่าคุณภาพน้ำฝนทั้ง 12 จุด นี้มีสภาพค่อนข้างเป็นกรด โดยจุดเก็บตัวอย่างที่ตรวจวัดค่า ความเป็นกรดต่างได้ต่ำสุดแสดงว่ามีความเป็นกรดสูงสุดคือ บริเวณหน้าห้างสรรพสินค้าแม็คโคร (ตัวอย่างที่ 11 ค่าความเป็นกรดต่างเท่ากับ 3.95) โดยเมื่อศึกษาบริเวณรอบจุดเก็บตัวอย่างแล้ว พบว่า จุดเก็บตัวอย่างจุดนี้เป็นที่ตั้งของปั้มน้ำมัน และตั้งอยู่ใกล้กับโรงงานนมควั่นยางพารา รวมไปถึงยังใกล้กับโรงงานอุตสาหกรรม ทั้งอุตสาหกรรมอาหาร อุตสาหกรรมยางพารา มากกว่าจุด เก็บตัวอย่างอื่นๆ ส่งผลให้อากาศบริเวณนี้มีการปนเปื้อนของสารมลพิษที่ทำให้เกิดกรดในอากาศ เช่น ซัลเฟต ไนเตรต ซึ่งถูกปลดปล่อยออกมาจากระบบการเผาไหม้ในโรงงานดังกล่าว และจุด เก็บตัวอย่างที่ตรวจวัดค่าความเป็นกรดต่างได้สูงสุด นั่นคือมีค่าความเป็นกรดน้อยที่สุดคือบริเวณ หน้าห้างสรรพสินค้าไดอาน่า (ตัวอย่างที่ 5 ค่าความเป็นกรดต่างเท่ากับ 7.76) และเนื่องจากการ เก็บตัวอย่างน้ำฝนครั้งนี้ ทำการเก็บในช่วงเวลากลางคืน (23.00 น.) ซึ่งสามารถอธิบายได้ว่าใน ช่วงเวลากลางคืนซึ่งเป็นช่วงที่มลสารลอยตัวต่ำไม่มีการกระจายตัวรวมทั้งแหล่งมลพิษที่สำคัญซึ่ง ก็คือยานพาหนะก็มีน้อยกว่าช่วงเวลากลางวัน และเมื่อศึกษาจากผลของการวัดค่าความเป็นกรด

ต่างของบริเวณนี้อีก 2 ครั้ง จากตัวอย่างที่ 9 และ 12 จะเห็นว่ามีความเป็นกรดสูง (4.65 และ 4.39 ตามลำดับ) เนื่องจากทำการตรวจวัดในช่วงเวลากลางวัน และบริเวณนี้จะมีการคมนาคมค่อนข้างหนาแน่น ทำให้มีการปลดปล่อยสารมลพิษจากท่อไอเสียของยานพาหนะมากกว่าช่วงเวลากลางคืนด้วย EANET (2001) ศึกษาค่าความเป็นกรดต่างของน้ำฝนในเขต กรุงเทพมหานคร ปทุมธานี เชียงใหม่ แหลม และ แม่ฮ่องสอน พบว่าค่าความเป็นกรดต่างเท่ากับ 4.97, 5.13, 5.26 และ 5.71 ตามลำดับ จะเห็นว่าน้ำฝนในเขตกรุงเทพและปทุมธานีมีสภาพเป็นกรดใกล้เคียงกับในเขตเทศบาลนครหาดใหญ่ ซึ่งอาจเป็นเพราะมีแหล่งปลดปล่อยสารกรดที่สำคัญเหมือนกันนั่นคือ ยานพาหนะ ส่วนน้ำฝนในเขตแม่ฮ่องสอนยังปกติ เพราะเป็นพื้นที่ห่างไกลจากแหล่งปล่อยสารกรด

4.5.3 ผลการศึกษาค่าการนำไฟฟ้า (EC, $\mu\text{S cm}^{-1}$)

ค่าการนำไฟฟ้าเป็นคุณสมบัติประการหนึ่งของน้ำ ซึ่งขึ้นอยู่กับปริมาณและชนิดของไอออนที่มีอยู่ในน้ำ รวมทั้งอุณหภูมิของน้ำ โดยไอออนแต่ละชนิดจะมีค่าการนำไฟฟ้าต่างกัน และน้ำบริสุทธิ์จะมีค่าการนำไฟฟ้าตั้งแต่ $0.04 - 2.0 \mu\text{S cm}^{-1}$ (มันลีน ตันทุลเวศม์, 2538) ซึ่งจากการศึกษาค่าการนำไฟฟ้าของตัวอย่างน้ำฝนทั้ง 12 จุด จำนวน 22 ตัวอย่างดังแสดงในรูปที่ 3.35 พบว่ามีค่าการนำไฟฟ้าอยู่ในช่วง $5.67-119.70 \mu\text{S cm}^{-1}$ คิดเป็นค่าเฉลี่ยเท่ากับ $25.40 \mu\text{S cm}^{-1}$ โดยบริเวณที่วัดค่าการนำไฟฟ้าได้ต่ำที่สุดคือ ตัวอย่างที่ 14 จุดเก็บตัวอย่างคือ บริเวณโรงเรียนศรีนคร และเมื่อศึกษาปริมาณไอออนต่างๆ ก็พบว่าบริเวณนี้มีปริมาณไอออนต่ำที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับตัวอย่างอื่น อาจเป็นผลเนื่องมาจากก่อนหน้าวันที่เก็บตัวอย่างมีฝนตกหนัก จึงได้ชะเอาไอออนในอากาศลงมา ทำให้วันที่เก็บตัวอย่างตรวจพบไอออนปริมาณน้อย ส่วนบริเวณที่ตรวจวัดค่าการนำไฟฟ้าได้สูงที่สุดคือ ตัวอย่างที่ 21 จุดเก็บตัวอย่างคือ บริเวณสถานีรถไฟ เช่นเดียวกันเมื่อศึกษาปริมาณไอออนต่างๆ ก็พบว่าบริเวณนี้ตรวจวัดปริมาณไอออนได้มากที่สุด

4.5.4 ผลการวิเคราะห์ปริมาณแอนไอออน (F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-})

ไอออน

Zunckel และคณะ (2003) กล่าวว่าไว้ว่า ตัวอย่างน้ำฝนและการวิเคราะห์ตัวอย่างน้ำฝนสามารถอธิบายการกระจายและแหล่งกำเนิดของมลพิษได้ และวิธีการวิเคราะห์ไอออนในตัวอย่างน้ำฝนที่ใช้กันกว้างขวางคือ เทคนิคไอออนโครมาโทกราฟี และจากการศึกษาปริมาณแอนไอออนด้วยเทคนิค Suppressed ion chromatography ใช้คอลัมน์ชนิด anion exchange ที่มี functional group เป็น quaternary ammonium ใช้ suppressor เป็น cation exchange และใช้สารละลายบัฟเฟอร์ผสมคาร์บอนเนตและโบคาร์บอนเนตเป็นตัวชะ ตรวจวัดปริมาณไอออนด้วยวิธี

การตรวจวัดค่าการนำไฟฟ้า ตามวิธีการข้อ 2.7 พบว่าปริมาณของ F^- , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} อยู่ในช่วง 0.02 – 0.32, 0.15 – 31.92, 0.06 – 0.09, 0.08 – 4.88 และ 0.21 – 14.31 $mg L^{-1}$ ตามลำดับ โดยไม่พบโบรไมด์ และฟอสเฟต ในการวิเคราะห์ตัวอย่างน้ำฝนครั้งนี้ อาจเป็นเพราะโดยปกติแล้วไม่ค่อยพบโบรไมด์ในธรรมชาติ ส่วนฟอสเฟตมักพบในพื้นที่เกษตรกรรม และมักถูกชะลงแหล่งน้ำมากกว่าการปล่อยสู่บรรยากาศ

จากการวิเคราะห์ปริมาณฟลูออไรด์ด้วยวิธีการตามข้อ 2.7 พบว่า ปริมาณของฟลูออไรด์ที่ตรวจวัดได้ในน้ำฝนทั้ง 22 ตัวอย่าง อยู่ในช่วง 0.02 – 0.32 $mg L^{-1}$ ซึ่งโดยปกติแล้วในน้ำธรรมชาติเช่นในน้ำจืดจะมีปริมาณฟลูออไรด์ประมาณ 0.09 $mg L^{-1}$ ส่วนในน้ำทะเลมีประมาณ 1.3 $mg L^{-1}$ (Gomez และ Corvillo, 1996) สำหรับการปนเปื้อนของฟลูออไรด์ในน้ำฝนมาจากการละลายของไฮโดรเจนฟลูออไรด์ (HF) ในบรรยากาศ ดังที่ได้กล่าวไว้ในหัวข้อ 2.3.1 และเมื่อเปรียบเทียบปริมาณฟลูออไรด์ที่วิเคราะห์ได้กับมาตรฐานน้ำดื่มบรรจุขวดแล้วพบว่าไม่เกินมาตรฐาน (1.5 $mg L^{-1}$) (การประปาส่วนภูมิภาค, 2548)

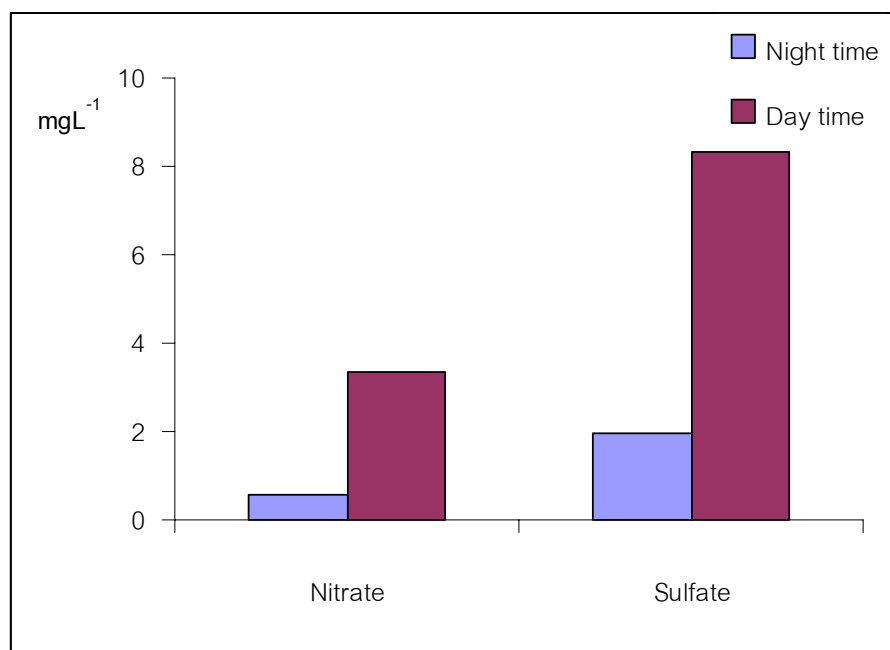
และพบว่าปริมาณคลอไรด์ในตัวอย่างจากบริเวณสถานีรถไฟและสนามกีฬา มีปริมาณสูงกว่าบริเวณอื่น ๆ ในเขตเทศบาลนครหาดใหญ่ เนื่องจากเป็นตัวอย่างที่เก็บในวันที่ทิศทางลมเป็นลมมรสุมตะวันออกเฉียงเหนือซึ่งพัดเอาเกลือทะเลเข้าสู่ฝั่ง จึงทำให้อากาศมีปริมาณคลอไรด์ไอออนสูงเช่นเดียวกับปริมาณโซเดียมและแมกนีเซียม ซึ่งจากการศึกษาของ Berner (1996) ปริมาณคลอไรด์ในน้ำฝนบริเวณทะเลและชายฝั่งทะเล เท่ากับ 1 – 10 $mg L^{-1}$ ส่วนบริเวณบนบก เท่ากับ 0.2 – 2 $mg L^{-1}$

Kumar และคณะ (2002) กล่าวว่าก๊าซกรดในบรรยากาศเกิดจากการกระจายของซัลเฟอร์ไดออกไซด์ และไนโตรเจนไดออกไซด์ มีผลทำให้น้ำฝนมีสภาพเป็นกรด เช่นเดียวกับ Aherne และ Farrell (2002) ซึ่งกล่าวว่า การสะสมของสารกรดเกิดขึ้นจากการปล่อยสารมลพิษ 3 ชนิด คือ ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ไนโตรเจนไดออกไซด์ และแอมโมเนีย ซึ่งส่วนใหญ่เกิดจากการกระทำของมนุษย์และจากการศึกษาปริมาณไนเตรตและซัลเฟตในเขตเทศบาลนครหาดใหญ่พบว่าปริมาณไนเตรตและซัลเฟตที่ตรวจวัดได้ในน้ำฝนมีค่าเฉลี่ยเท่ากับ 1.86 $mg L^{-1}$ (29.96 $\mu eq L^{-1}$; 29.96 $\mu mol L^{-1}$) และ 2.31 $mg L^{-1}$ (48.14 $\mu eq L^{-1}$; 24.07 $\mu mol L^{-1}$) ตามลำดับ หาดใหญ่มีแหล่งที่ปลดปล่อยซัลเฟอร์ไดออกไซด์ และไนโตรเจนไดออกไซด์ ที่สำคัญคือจากโรงงานอุตสาหกรรมที่ตั้งอยู่ล้อมรอบเขตเทศบาล ทั้งโรงงานน้ำตาลทราย โรงงานผลิตถุงมือยาง โรงงานผลิตอาหารสัตว์ และโรงงานแปรรูปอาหาร ซึ่งเป็นแหล่งกำเนิดที่สำคัญของก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ส่วนแหล่งปล่อยก๊าซไนโตรเจนไดออกไซด์ที่สำคัญคือ ยานพาหนะ ทั้งรถจักรยานยนต์ รถยนต์

รถไฟ และเครื่องบิน ทั้งนี้หาดใหญ่ยังถูกล้อมไปด้วยเส้นทางคมนาคมหลักๆ หลายเส้นทาง เช่น ทางหลวงหมายเลข 407 สงขลา – หาดใหญ่ ซึ่งมีปริมาณรถสัญจรประมาณ 18,000 คันต่อวัน ทางหลวงหมายเลข 4400 หาดใหญ่ – คลองแงะ มีปริมาณรถสัญจรประมาณ 29,000 คันต่อวัน ทางหลวงหมายเลข 414 มีปริมาณรถสัญจรประมาณ 18,000 คันต่อวัน และทางหลวงหมายเลข 43 หาดใหญ่ - จะนะ มีปริมาณรถสัญจรประมาณ 12,000 คันต่อวัน (แขวงทางสงขลา, 2546 อ้างโดย ธนิตา เจริญสุข, 2547) ทั้งนี้อาจจะมีผลจากอิทธิพลจากเกลือทะเล แต่ก็เพียงเล็กน้อยเท่านั้น โดย Berner (1996) กล่าวไว้ว่า ปริมาณไนเตรตและซัลเฟต ที่ตรวจวัดได้ในบริเวณทะเล และชายฝั่งอยู่ในช่วง $0.1 - 0.5 \text{ mg L}^{-1}$ และ $1 - 3 \text{ mg L}^{-1}$ ตามลำดับ

เมื่อเปรียบเทียบปริมาณไนเตรตและซัลเฟต ที่ตรวจวัดได้ในเขตเทศบาลนครหาดใหญ่ทั้ง 12 จุดเก็บตัวอย่าง จำนวน 22 ตัวอย่างพบว่าบริเวณที่พบปริมาณไนเตรตสูงที่สุด คือ บริเวณโรงเรียนศรีนครตอนช่วงเวลาเที่ยงวัน (4.88 mg L^{-1}) และบริเวณที่มีปริมาณไนเตรตต่ำที่สุด คือ บริเวณหน้าห้างสรรพสินค้าไดอาน่า ตอนช่วงเวลา 23.30 น. (0.08 mg L^{-1}) และเมื่อศึกษาสภาพจุดเก็บตัวอย่างทั้ง 2 จุด พบว่าอยู่ห่างกันประมาณ 1 กิโลเมตร ดังนั้นแหล่งของมลสารน่าจะมาจากแหล่งเดียวกัน แต่เนื่องจากเก็บตัวอย่างในช่วงเวลาต่างกัน โดยศิริกัลยา สุวจิตตานนท์และคณะ (2542) กล่าวไว้ว่าความเข้มข้นของมลสารในธรรมชาติจะเปลี่ยนแปลงตามเวลา และมีค่าต่ำสุดในช่วงโมดิกของกลางคืน โดยจะเพิ่มขึ้นประมาณ 20% ในช่วงกลางวัน ดังนั้นการที่ปริมาณไนเตรตจากทั้ง 2 ตัวอย่างนี้ต่างกันมากทั้งที่อยู่ไม่ห่างกันเป็นผลจากการกระจายตัวของมลสาร และเหตุผลสำคัญคือ ในช่วงเวลากลางคืนแหล่งปลดปล่อยมลสารน้อยกว่ากลางวันด้วยเช่นกัน ซึ่งเช่นเดียวกับตัวอย่างที่เก็บจากสถานีรถไฟ และสนามกีฬาในช่วงเวลาทั้งกลางวันและกลางคืนอย่างต่อเนื่องกันพบว่าตัวอย่างน้ำฝนที่เก็บในช่วงเวลากลางคืนมีปริมาณไนเตรต (0.56 และ 0.54 mg L^{-1} ตามลำดับ) ซึ่งต่ำกว่าตัวอย่างน้ำฝนที่เก็บในช่วงเวลากลางวัน (3.33 และ 2.17 mg L^{-1} ตามลำดับ) ส่วนปริมาณซัลเฟตที่ตรวจวัดได้นั้น บริเวณที่ตรวจวัดปริมาณซัลเฟตได้สูงที่สุดคือ บริเวณสถานีรถไฟ (8.41 mg L^{-1}) และบริเวณที่ตรวจวัดปริมาณซัลเฟตได้ต่ำที่สุดคือ บริเวณโรงเรียนศรีนคร (0.34 mg L^{-1}) ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับค่าที่วัดได้จากบริเวณนี้ก่อนหน้านั้นพบว่ามีปริมาณลดลง (0.87 mg L^{-1}) ทั้งตัวอย่างน้ำฝนทั้ง 2 นี้เก็บในช่วงเวลาใกล้เคียงกัน สถานที่เดียวกันแต่คนละวัน จากการศึกษาข้อมูลของกรมอุตุนิยมวิทยาพบว่า ในวันที่เก็บตัวอย่างจากจุดนี้ครั้งแรกนั้น เป็นวันที่ฝนตกหลังจากที่ทิ้งช่วงมาแล้ว 2 วัน ส่วนในวันที่เก็บตัวอย่างครั้งที่ 2 นั้นวันก่อนหน้ามีฝนตกทุกวัน เป็นเวลา 4 วัน ดังนั้นการสะสมของมลสารในอากาศจึงน้อยกว่าครั้งแรก ส่วนเมื่อเปรียบเทียบผลการเก็บตัวอย่างต่างช่วงเวลาคือช่วงเวลากลางวันและกลางคืนที่

สถานีรถไฟและสนามกีฬา พบว่ามีแนวโน้มเหมือนกับปริมาณไนเตรต คือจะพบปริมาณซัลเฟตในช่วงเวลากลางวันมากกว่ากลางคืน คือที่สถานีรถไฟตรวจวัดปริมาณซัลเฟตจากตัวอย่างน้ำฝนที่เก็บในช่วงเวลากลางวันได้เท่ากับ 8.33 mg L^{-1} และช่วงเวลากลางคืน 1.98 mg L^{-1} และที่สนามกีฬาก็เช่นกัน ปริมาณซัลเฟตจากตัวอย่างน้ำฝนที่เก็บในช่วงเวลากลางวันเท่ากับ 5.40 mg L^{-1} และช่วงเวลากลางคืน 2.34 mg L^{-1} และแนวโน้มของไอออนอื่นๆ ก็เป็นเช่นเดียวกันดังแสดงในรูปที่ 4.1



รูปที่ 4.1 เปรียบเทียบปริมาณไนเตรตและซัลเฟตในน้ำฝนที่เก็บในช่วงเวลากลางคืนและกลางวัน บริเวณสถานีรถไฟ

ไนไตรต์เป็นแอนไอออนที่พบในการวิเคราะห์ปริมาณแอนไอออนในน้ำฝน แต่จาก 22 ตัวอย่างสามารถตรวจวัดไนไตรต์ได้เพียง 5 ตัวอย่าง เนื่องจากไนไตรต์ถูกออกซิไดส์เป็นไนเตรตได้ง่าย โดยปริมาณไนไตรต์ที่ตรวจวัดได้อยู่ในช่วง $0.06 - 0.09 \text{ mg L}^{-1}$

4.5.5 ผลการวิเคราะห์ปริมาณแคตไอออน (Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} และ Ca^{2+})

Tanaka และคณะ (2001) ศึกษาปริมาณแคตไอออนในน้ำฝนพบว่า แคตไอออนที่พบในน้ำฝนคือ Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} และ Ca^{2+} แต่ไม่พบ Li^+ ในน้ำฝน และจากการศึกษาปริมาณแคตไอออนในเขตเทศบาลนครหาดใหญ่พบว่า ปริมาณ Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} และ Ca^{2+} เท่ากับ 2.19 mg L^{-1} , 0.71 mg L^{-1} , 0.29 mg L^{-1} , 0.64 mg L^{-1} และ 0.10 mg L^{-1} ตามลำดับ โดย

จะสังเกตว่าปริมาณโซเดียมและแมกนีเซียม มีแนวโน้มคล้ายกับปริมาณคลอไรด์ทั้งนี้เป็นผลจากอิทธิพลของเกลือทะเล ซึ่ง Berner (1996) ได้กล่าวเอาไว้ว่าแหล่งกำเนิดสำคัญของ Na^+ คือ ละอองจากเกลือทะเลโดยพบว่าบริเวณทะเลและชายฝั่ง มีปริมาณ Na^+ อยู่ในช่วง $1 - 5 \text{ mg L}^{-1}$ นอกจากนี้ Na^+ จะมาจากละอองจากเกลือทะเลแล้ว ยังมีอยู่ในฝุ่น และเกิดจากการเผาไหม้ของสิ่งมีชีวิต เช่นเดียวกับ Mg^{2+} ซึ่งในบริเวณทะเลและชายฝั่งมีปริมาณ Mg^{2+} อยู่ในช่วง $0.4 - 1.5 \text{ mg L}^{-1}$ ส่วน K^+ และ Ca^{2+} พบอยู่ในช่วง $0.2 - 0.6$ และ $0.2 - 1.5 \text{ mg L}^{-1}$ ตามลำดับ ส่วนแหล่งที่มาของแคลเซียมที่สำคัญคือ ฝุ่นละอองในอากาศ

จากการศึกษาปริมาณแอมโมเนียในเขตเทศบาลนครหาดใหญ่พบว่าเท่ากับ 0.71 mg L^{-1} ซึ่งเมื่อศึกษาสภาพโดยรวมจะเห็นว่าในบริเวณเขตเทศบาลนครหาดใหญ่และรอบเทศบาลนครหาดใหญ่มีโรงงานผลิตน้ำยางชั้น โรงงานผลิตถุงมือยาง ตั้งอยู่หลายแห่งซึ่งเป็นแหล่งกำเนิดที่สำคัญของก๊าซแอมโมเนียนั่นเอง