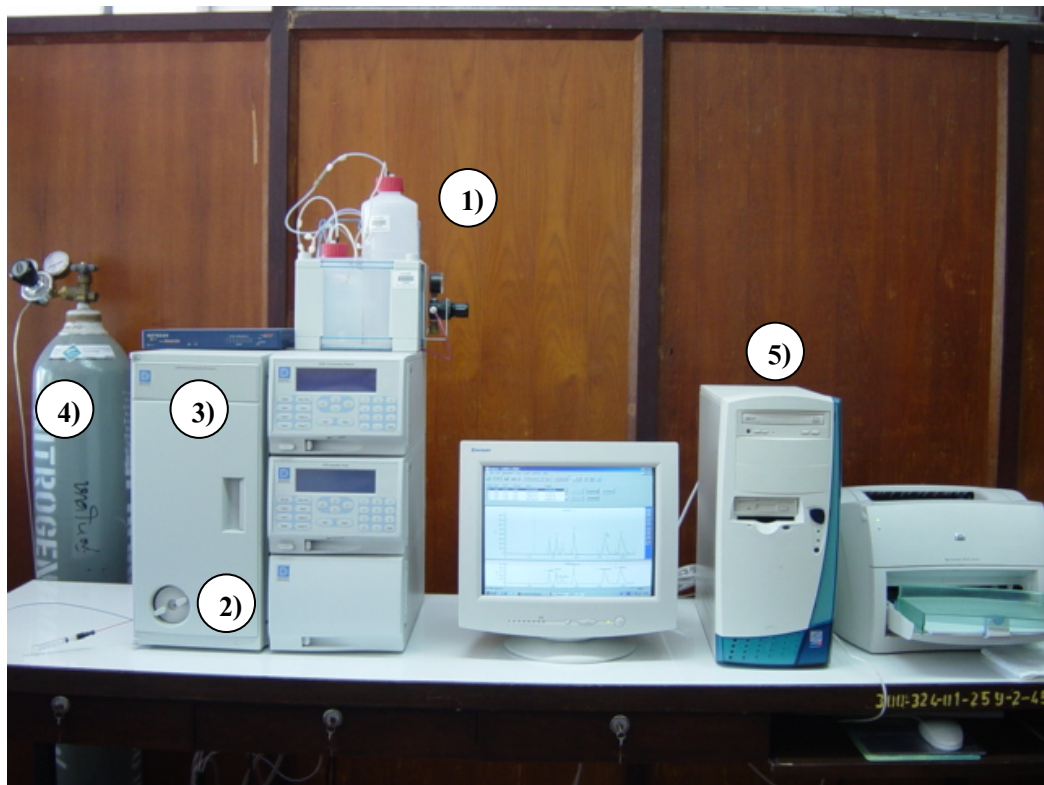


บทที่ 2

วิธีดำเนินการศึกษา

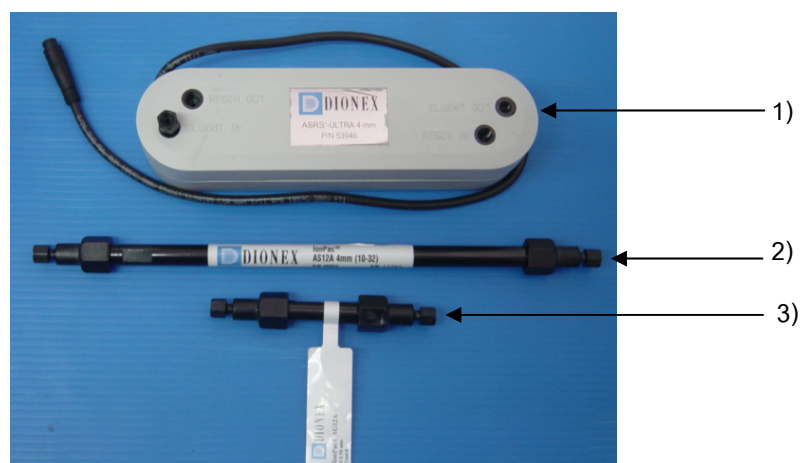
2.1 อุปกรณ์และสารเคมี

- 2.1.1 เครื่องไอออนโครมาโทกราฟี (ion chromatograph) สำหรับวิเคราะห์ปริมาณไอออน รุ่น DX 500 (Dionex, Sunnyvale, CA) ประกอบด้วย (รูปที่ 2.1)
- 2.1.1.1 ภาชนะบรรจุตัวชะ (eluent reservoirs) ขนาด 2000 มิลลิลิตร สำหรับบรรจุกรดซัลฟิวริก เพื่อวิเคราะห์ปริมาณแคตไอออน และ ขนาด 1000 มิลลิลิตร สำหรับบรรจุสารละลายบัฟเฟอร์โซเดียมคาร์บอเนตโซเดียมโบคาร์บอเนตเพื่อวิเคราะห์แอนไอออน (หมายเลข 1)
- 2.1.1.2 ปั๊มแบบไอโซครติก (isocratic pump) รุ่น IP 25 (หมายเลข 2)
- 2.1.1.3 LC 20 (หมายเลข 3) ซึ่งประกอบด้วย
- ก) คอลัมน์สำหรับวิเคราะห์แอนไอออนและแคตไอออน
 - Analytical Column สำหรับแยกแอนไอออน รุ่น IonPac[®] AS12A ขนาด 4 x 200 mm ซึ่งต่อกับ Guard Column รุ่น IonPac[®] AG12A ขนาด 4 x 50 mm (Dionex, CA)
 - Analytical Column สำหรับแยกแคตไอออน รุ่น IonPac[®] CS12A ขนาด 4 x 250 mm ซึ่งต่อกับ Guard Column รุ่น IonPac[®] CG12A ขนาด 4 x 50 mm (Dionex, CA)
 - ข) Suppressor รุ่น ASRS – Ultra ขนาด 4mm สำหรับวิเคราะห์แอนไอออนและ CSRS – Ultra ขนาด 4 mm สำหรับวิเคราะห์แคตไอออน (Dionex, CA)
 - ค) ตัวตรวจวัด (detector) ชนิดวัดค่าการนำไฟฟ้า (conductivity detector) รุ่น CD20 (Dionex, CA)
- 2.1.1.4 ถังบรรจุแก๊สไนโตรเจน (nitrogen gas container) (หมายเลข 4)
- 2.1.1.5 เครื่องรายงานผล (recorder) พร้อมโปรแกรม PeakNet[®] 52 (หมายเลข 5)



รูปที่ 2.1 ส่วนประกอบของเครื่องไอออนโครมาโทกราฟี

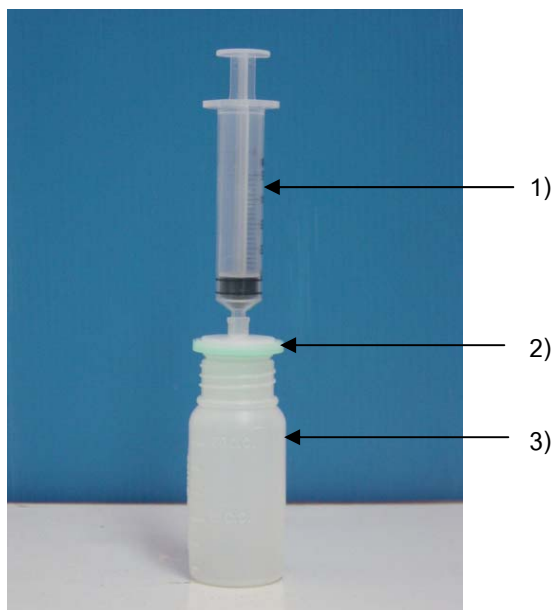
- 1) eluent reservoir, 2) isocratic pump, 3) LC20 chromatography
4) N₂ gas container, 5) recorder



รูปที่ 2.2

- 1) suppressor column, 2) analytical column และ 3) guard column

- 2.1.2 เครื่อง Ultrasonic bath (AS7240AT AutoScience, China)
- 2.1.3 เครื่องชั่งละเอียด 4 ตำแหน่ง (Denver Instrument, USA.)
- 2.1.4 ตู้อบร้อน (Fisher Scientific, US)
- 2.1.5 ไมโครปิเปต (METTLER TOLEDO, Germany)
- 2.1.6 เครื่องแก้ว
- 2.1.7 เดซิเคเตอร์
- 2.1.8 อุปกรณ์สำหรับเก็บตัวอย่างน้ำฝน (รูปที่ 2.6)
 - 2.1.8.1 ถังพลาสติกสีขาว กว้าง 20 เซนติเมตร สูง 20 เซนติเมตร
 - 2.1.8.2 ขวดโพลีเอทิลีนสำหรับบรรจุตัวอย่าง
 - 2.1.8.3 ถังพลาสติกสำหรับบรรจุอุปกรณ์ที่ทำความสะอาดแล้ว
 - 2.1.8.4 กล่องอเนกประสงค์สำหรับใส่อุปกรณ์ภาคสนาม
 - 2.1.8.5 แก้วสำหรับวางถังรองรับน้ำฝน
 - 2.1.8.6 เครื่องวัดค่าความเป็นกรดต่าง (pH meter, Denver Instrument)
 - 2.1.8.7 เครื่องวัดค่าการนำไฟฟ้าภาคสนาม (conductivity meter, รุ่น Xmate 300 ของ MELTTER TOLEDO, Germany)
 - 2.1.8.8 เทอร์โมมิเตอร์
 - 2.1.8.9 ขวดบรรจุน้ำปราศจากไอออน
 - 2.1.8.10 Filter ขนาด 0.45 ไมครอน (cellulose acetate) และ syringe ขนาด 5 มิลลิลิตร (Nipro, Thailand)



รูปที่ 2.3 อุปกรณ์กรองน้ำฝน 1) syringe 2) filters และ 3) ขวดโพลีเอทิลีน



รูปที่ 2.4 เครื่องวัดค่าการนำไฟฟ้า (EC, $\mu\text{S cm}^{-1}$)



รูปที่ 2.5 เครื่องวัดค่าความเป็นกรดด่าง (pH meter)



รูปที่ 2.6 อุปกรณ์สำหรับเก็บน้ำฝน

2.1.9 สารเคมี

- 2.1.9.1 โซเดียมคาร์บอเนต (AR grade, Merck, Germany)
- 2.1.9.2 โซเดียมไบคาร์บอเนต (AR grade, Merck, Germany)
- 2.1.9.3 กรดซัลฟิวริกเข้มข้น 38 % (AR grade, J.T. Baker, USA)
- 2.1.9.4 Commercial available anions standard solution (Dionex, CA)
- 2.1.9.5 Commercial available cations standard solution (Dionex, CA)
- 2.1.9.6 น้ำปราศจากไอออน (deionized water 18.2 MΩ)

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

2.2.1 ศึกษาผลของความเข้มข้นของสารละลายบัฟเฟอร์ ของโซเดียมคาร์บอเนต และโซเดียมไบคาร์บอเนตที่ใช้เป็นตัวชะในการวิเคราะห์แอนไอออน

- 1) การเตรียมสารละลายมาตรฐานแอนไอออนผสม ปริมาตร 25 มิลลิลิตร จาก stock anions standard solution ปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากไอออน

ตารางที่ 2.1 ความเข้มข้นของแอนไอออนใน stock standard solution

| Analyte | Initial concentration (mg L ⁻¹) |
|-----------|---|
| Fluoride | 20 |
| Chloride | 30 |
| Nitrite | 100 |
| Bromide | 100 |
| Nitrate | 100 |
| Phosphate | 150 |
| Sulfate | 150 |

ตารางที่ 2.2 การเตรียมสารละลายมาตรฐานแอนไอออนเพื่อสร้างกราฟมาตรฐาน

| Level | Volume (mL) | Final Concentration (mg L ⁻¹) | | | | | | |
|-------|----------------|---|-----------------|------------------------------|-----------------|------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| | | F ⁻ | Cl ⁻ | NO ₂ ⁻ | Br ⁻ | NO ₃ ⁻ | PO ₄ ³⁻ | SO ₄ ³⁻ |
| 1 | 0.50 | 0.4 | 0.6 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 3.0 | 3.0 |
| 2 | 1.00 | 0.8 | 1.2 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 6.0 | 6.0 |
| 3 | 1.50 | 1.2 | 1.8 | 6.0 | 6.0 | 6.0 | 9.0 | 9.0 |
| 4 | 2.00 | 1.6 | 2.4 | 8.0 | 8.0 | 8.0 | 12.0 | 12.0 |
| 5 | 2.50 | 2.0 | 3.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 15.0 | 15.0 |

2) การเตรียมตัวชะ (eluent) ที่ความเข้มข้นต่างๆ

- 2.1) อบไซเตียมไบคาร์บอเนต และไซเตียมคาร์บอเนต ที่ 110 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง วางไว้ให้เย็นในเดซิเคเตอร์
- 2.2) เตรียมสารละลาย 0.5 M Na₂CO₃ ปริมาตร 500 มิลลิลิตร โดยชั่ง Na₂CO₃ 26.49 กรัม ละลายและปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากไอออน ในขวดวัดปริมาตรขนาด 500 mL
- 2.3) เตรียมสารละลาย 0.5 M NaHCO₃ ปริมาตร 500 มิลลิลิตร โดยชั่ง 21.00 กรัม ละลายและปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากไอออน ในขวดวัดปริมาตรขนาด 500 mL
- 2.4) เตรียมสารละลายบัฟเฟอร์ Na₂CO₃ / NaHCO₃ ปริมาตร 1000 มิลลิลิตรดังต่อไปนี้

ตารางที่ 2.3 การเตรียมสารละลายบัฟเฟอร์ของ Na₂CO₃/NaHCO₃ ที่ความเข้มข้นต่างๆ

| No | Volume of 0.5 M Na ₂ CO ₃ (mL) | Volume of 0.5 M NaHCO ₃ (mL) | Final Conc. Na ₂ CO ₃ /NaHCO ₃ (mM) | Percent CO ₃ ²⁻ /HCO ₃ ⁻ (%) |
|----|--|---|--|--|
| 1 | 5.40 | 0.60 | 2.70/0.30 | 90/10 |
| 2 | 4.80 | 1.20 | 2.40/0.60 | 80/20 |
| 3 | 4.20 | 1.80 | 2.10/0.90 | 70/30 |
| 4 | 3.60 | 2.40 | 1.80/1.20 | 60/40 |
| 5 | 3.00 | 3.00 | 1.50/1.50 | 50/50 |

- 2.5) degas ด้วยเครื่อง ultrasonic Bath 15 นาที
- 3) สร้างกราฟมาตรฐานด้วยสารละลายมาตรฐานความเข้มข้นต่างๆ โดยเปลี่ยนตัวชะตามที่กำหนดไว้
- 4) บันทึกค่า retention Time ของการวิเคราะห์ที่ความเข้มข้นของตัวชะต่างๆกัน

2.2.2 ศึกษาผลของอัตราการไหลของสารละลายบัฟเฟอร์ ของโซเดียมคาร์บอเนต และ โซเดียมไบคาร์บอเนตที่ใช้เป็นตัวชะในการวิเคราะห์แอนไอออน

ศึกษาโดยวิเคราะห์สารละลายมาตรฐานแอนไอออนผสมที่มีปริมาณของ F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , และ SO_4^{2-} เข้มข้น 0.40, 0.60, 2.00, 2.00, 2.00, 3.00 และ 3.00 มิลลิกรัมต่อลิตร ตามลำดับ และเลือกใช้ความเข้มข้นของสารละลายบัฟเฟอร์ของโซเดียมคาร์บอเนต และโซเดียมไบคาร์บอเนตที่เหมาะสม จากการทดลองข้อ 2.2.1 ปรับอัตราการไหลของตัวชะ เป็น 0.5, 1.0, 1.5 และ 2.0 มิลลิเมตรต่อนาที ตามลำดับ บันทึกค่า retention time และ pressure ของคอลัมน์ ของแต่ละไอออน

2.3 การหาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์ปริมาณแคตไอออน (Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} และ Ca^{2+})

2.3.1 ศึกษาผลของความเข้มข้นของสารละลายกรดซัลฟิวริก ที่ใช้เป็นตัวชะในการวิเคราะห์แคตไอออน

- 1) เตรียมสารละลายมาตรฐานแคตไอออนผสม ปริมาตร 100 มิลลิลิตร โดยปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากไอออน ในขวดวัดปริมาตร

ตารางที่ 2.4 ความเข้มข้นของแคตไอออนใน stock standard solution

| Analyte | Initial concentration (mg L^{-1}) |
|-----------|--|
| Lithium | 50 |
| Sodium | 100 |
| Ammonium | 250 |
| Potassium | 500 |
| Magnesium | 250 |
| Calcium | 500 |

ตารางที่ 2.5 การเตรียมสารละลายมาตรฐานแคตไอออนเพื่อสร้างกราฟมาตรฐาน

| Level | Volume (mL) | Final Concentration (mg L^{-1}) | | | | | |
|-------|-------------|--|---------------|-----------------|--------------|------------------|------------------|
| | | Li^+ | Na^+ | NH_4^+ | K^+ | Mg^{2+} | Ca^{2+} |
| 1 | 0.50 | 0.25 | 1 | 1.25 | 2.50 | 1.25 | 2.50 |
| 2 | 1.50 | 0.75 | 3 | 3.75 | 7.50 | 3.75 | 7.50 |
| 3 | 2.50 | 1.25 | 5 | 6.25 | 12.50 | 6.25 | 12.50 |
| 4 | 3.50 | 1.75 | 7 | 8.75 | 17.50 | 8.75 | 17.50 |
| 5 | 4.50 | 2.25 | 9 | 11.25 | 22.50 | 11.25 | 22.50 |

2) การเตรียมตัวชะ (eluent) ที่ความเข้มข้นต่างๆ

- 2.1) เตรียมสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5 M ปริมาตร 250 มิลลิลิตร โดยปิเปตสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้นปริมาตร 7 มิลลิลิตร และปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากไอออนในขวดวัดปริมาตรขนาด 250 มิลลิลิตร
- 2.2) เตรียมสารละลายกรดซัลฟิวริกปริมาตร 1000 มิลลิลิตร ความเข้มข้นต่างๆ ดังนี้

ตารางที่ 2.6 การเตรียมสารละลายกรดซัลฟิวริกที่ความเข้มข้นต่างๆ

| No | Volume of 0.5 mM H ₂ SO ₄ (mL) | Final Volume (mL) | Final Concentration (mM) |
|----|---|----------------------|-----------------------------|
| 1 | 16.00 | 1000 | 8 |
| 2 | 20.00 | 1000 | 10 |
| 3 | 22.00 | 1000 | 11 |
| 4 | 24.00 | 1000 | 12 |
| 5 | 30.00 | 1000 | 15 |
| 6 | 35.00 | 1000 | 17.5 |

2.3) degas ด้วยเครื่อง ultrasonic Bath 15 นาที

- 3) สร้างกราฟมาตรฐานด้วยสารละลายมาตรฐานความเข้มข้นต่างๆ โดยเปลี่ยนตัวชะตามที่กำหนดไว้
- 4) บันทึกค่า retention time ของการวิเคราะห์ที่ความเข้มข้นของตัวชะต่างๆ กัน

2.3.2 ศึกษาผลของอัตราการไหลของสารละลายกรดซัลฟิวริก ที่ใช้เป็นตัวชะในการวิเคราะห์แคดไมอีน

ศึกษาโดยวิเคราะห์สารละลายมาตรฐานแคดไมอีนผสมที่มีปริมาณของ Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} และ Ca^{2+} เข้มข้น 0.25, 1.00, 1.25, 2.50, 1.25, และ 2.50 mg L^{-1} ตามลำดับ และเลือกใช้ความเข้มข้นของสารละลายกรดซัลฟิวริกที่เหมาะสม จากการทดลองข้อ 2.3.1 ปรับอัตราการไหลของตัวชะ เป็น 0.5, 1.0, 1.5 และ 2.0 มิลลิลิตรต่อนาที ตามลำดับ บันทึกค่า retention time และ pressure ของคอลัมน์ ของแต่ละไอออน

2.4 การศึกษาช่วงความเป็นเส้นตรง (linear range) ขีดจำกัดการตรวจวัด (limit of detection) ความถูกต้อง (accuracy) และความแม่นยำ (precision) ของการวิเคราะห์แอนไอออนด้วยเทคนิคไอออนโครมาโทกราฟี

2.4.1 ช่วงความเป็นเส้นตรง (linear range)

ศึกษาช่วงความเข้มข้นของ F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , และ SO_4^{2-} ที่ให้ผลการตอบสนองเป็นเส้นตรงในการสร้างกราฟมาตรฐาน โดยช่วงความเข้มข้นของ F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , และ SO_4^{2-} ที่ทำการศึกษา 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 ทำการทดลองด้วยสภาวะที่เหมาะสมที่ได้จากการทดลอง ข้อ 2.1 และ 2.2 โดยช่วงความเป็นเส้นตรงที่ยอมรับได้ ต้องมีค่า linearity (R^2) มากกว่า 0.9950 (Pfeff *et al.*, 1999)

2.4.2 ขีดจำกัดการตรวจวัด (limit of detection)

ศึกษาโดยวิเคราะห์ปริมาณของสารละลายมาตรฐานแอนไอออน คือ 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 ในน้ำปราศจากไอออน (deionized water) ทำการทดลองด้วยสภาวะที่เหมาะสมตาม ข้อ 2.2 จำนวน 7 ครั้ง ค่าขีดจำกัดการตรวจวัดคำนวณได้จาก ผลคูณของส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานของการวิเคราะห์ (SD) กับ 3.14 ซึ่งเป็นค่า Student's t – value ที่ระดับความเชื่อมั่น 99 % ($n = 7$) (Pfeff *et al.*, 1999; Jackson., 2000)

2.4.3 ความถูกต้อง (accuracy)

ศึกษาร้อยละการได้กลับคืนของการวิเคราะห์ (% recovery) โดยการเตรียม 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) ซึ่งถือเป็นแบลนด์ และในตัวอย่างน้ำฝน เพื่อตรวจสอบผลของตัวอย่างต่อการวิเคราะห์ คำนวณร้อยละการได้กลับคืนของการวิเคราะห์ได้ดังนี้ (Pfeff *et al.*, 1999; Lu *et al.*, 2002)

1) Reagent Blank (Pfeff *et al.*, 1999)

$$\% \text{ Recovery} = \frac{\text{Found Amount}}{\text{Added Amount}} \times 100$$

2) Sample Matrix (Funga และ Lau, 1998)

$$\% \text{ Recovery} = \frac{\text{Found Amount}}{\text{Added Amount} + \text{Sample Amount}} \times 100$$

ร้อยละการได้กลับคืนของการวิเคราะห์ (% recovery) ที่สามารถยอมรับได้คือ 75 – 125 % ถ้าได้ค่ามากหรือน้อยกว่านี้ให้ทำการวิเคราะห์ใหม่ และการวิเคราะห์ความถูกต้องต้องทำซ้ำทุก 6 เดือน (Pfeff *et al.*, 1999)

2.4.4 ศึกษาความแม่นยำ (precision)

ศึกษาความแม่นยำ (precision) ของปริมาณวิเคราะห์ (amount precision) และ retention time (t_R precision) โดยการวิเคราะห์สารละลายมาตรฐานของ 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 $mg L^{-1}$ ตามลำดับทำการทดลองตามสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์ตามข้อ 2.2 จำนวน 7 ครั้ง บันทึกปริมาณและค่า retention time คำนวณค่าเฉลี่ยและเปอร์เซ็นต์ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานของการวิเคราะห์ (% RSD) ซึ่งสามารถยอมรับค่าได้ที่เปอร์เซ็นต์ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานน้อยกว่า 10 % (Lu *et al.*, 2002.; Dionex, 2003)

2.5 การศึกษาช่วงความเป็นเส้นตรง (linear range) ขีดจำกัดการตรวจวัด (limit of detection) ความถูกต้อง (accuracy) และความแม่นยำ (precision) ของการวิเคราะห์แคตไอออนด้วยเทคนิคไอออนโครมาโทกราฟี

2.5.1 ช่วงความเป็นเส้นตรง (linear range)

ศึกษาช่วงความเข้มข้นของ Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , และ Ca^{2+} ที่ให้ผลการตอบสนองเป็นเส้นตรงในการสร้างกราฟมาตรฐาน โดยช่วงความเข้มข้นของ Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} และ Ca^{2+} ที่ทำการศึกษา คือ 0.0025 – 50 , 0.01 – 200 , 0.0125 – 250 , 0.025 – 500 , 0.0125 – 250 , และ 0.025 – 500 mg L^{-1} ตามลำดับ ทำการทดลองด้วยสภาวะที่เหมาะสมที่ได้จากการทดลอง ข้อ 2.1 และ 2.2 โดยช่วงความเป็นเส้นตรงที่ยอมรับได้ ต้องมีค่า Linearity (R^2) มากกว่า 0.9950 (Pfeff *et al.*, 1999)

2.5.2 ขีดจำกัดการตรวจวัด (limit of detection)

ศึกษาโดยวิเคราะห์ปริมาณของสารละลายมาตรฐานแคตไอออน 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 ในน้ำปราศจากไอออน (deionized water) ทำการทดลองตามสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์ตามข้อ 2.2 จำนวน 7 ครั้ง ค่าขีดจำกัดการตรวจวัดคำนวณได้จาก ผลคูณของส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานของการวิเคราะห์ (SD) กับ 3.14 ซึ่งเป็นค่า Student's t – value ที่ระดับความเชื่อมั่น 99 % ($n = 7$) (Pfeff *et al.*, 1999.; Jackson., 2000)

2.5.3 ความถูกต้อง (accuracy)

ศึกษาร้อยละการได้กลับคืนของการวิเคราะห์ (% recovery) โดยการ 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 เพื่อตรวจสอบผลของตัวอย่างต่อการวิเคราะห์คำนวณร้อยละการได้กลับคืนของการวิเคราะห์ได้ดังนี้

1) Reagent Blank (Pfeff *et al.*, 1999)

$$\% \text{ Recovery} = \frac{\text{Found Amount}}{\text{Added Amount}} \times 100$$

2) Sample Matrix (Fung and Lau, 1998)

$$\% \text{ Recovery} = \frac{\text{Found Amount}}{\text{Added Amount} + \text{Sample Amount}} \times 100$$

ร้อยละการได้กลับคืนของการวิเคราะห์ (% recovery) ที่สามารถยอมรับได้คือ 75 – 125 % ถ้าได้ค่ามากหรือน้อยกว่านี้ให้ทำการวิเคราะห์ใหม่ และการวิเคราะห์ความถูกต้องต้องทำซ้ำทุก 6 เดือน (Pfeff *et al.*, 1999)

2.5.4 ศึกษาความแม่นยำ (precision)

ศึกษาความแม่นยำ (precision) ของปริมาณวิเคราะห์ (amount precision) และ retention time (t_R precision) โดยการวิเคราะห์สารละลายมาตรฐานของ 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} ตามลำดับทำการทดลองตามสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์ตามข้อ 2.2 จำนวน 7 ครั้ง บันทึกปริมาณและค่า retention time คำนวณค่าเฉลี่ยและเปอร์เซ็นต์ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานของการวิเคราะห์ (% RSD) ซึ่งสามารถยอมรับค่าได้ที่เปอร์เซ็นต์ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานน้อยกว่า 10 % (Lu *et al.*, 2002.; Dionex, 2003)

2.6 การเก็บตัวอย่างและการเก็บรักษาตัวอย่างน้ำฝน (sampling and storage sample) (EANET, 2000; EMEP, 2003)

2.6.1 การเก็บตัวอย่างและการเก็บรักษาตัวอย่างน้ำฝน

2.6.1.1 วางถังพลาสติกสีขาวรองรับน้ำฝนในที่โล่งแจ้ง สูงจากพื้นดินประมาณ 0.5 เมตร

2.6.1.2 เก็บตัวอย่างน้ำฝน 3 ถัง เพื่อทดสอบ sampling precision โดยเริ่มเก็บตัวอย่างเมื่อฝนเริ่มตก จนกระทั่งฝนหยุดตก

2.6.1.3 แบ่งน้ำฝนตัวอย่างสำหรับวัดค่าพีเอช อุณหภูมิ และค่าการนำไฟฟ้า ซึ่งต้องวัดพารามิเตอร์ดังกล่าวนี้ทันทีหลังจากเก็บตัวอย่างเสร็จ

2.6.1.4 กรองน้ำฝนตัวอย่างด้วย Filter ขนาด 0.45 ไมครอน และบรรจุน้ำฝนตัวอย่างในขวดโพลีเอทิลีน

2.6.1.5 เก็บตัวอย่างน้ำฝนไว้ในตู้เย็นที่อุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียส และต้องวิเคราะห์ปริมาณแอนไอออนภายใน 2 วัน และแคตไอออนภายใน 7 วัน หลังจากเก็บตัวอย่างเนื่องจากจะเกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมีของตัวอย่าง ดังตารางที่ 2.7 (Jackson, 2000)

2.6.2 จุดเก็บตัวอย่างน้ำฝน

EANET หรือ Acid Deposition Monitoring Network in East Asia มีหลักการเลือกจุดเก็บตัวอย่างสำหรับการวิเคราะห์ปริมาณแอนไอออนและแคตไอออน ดังนี้คือ (EANET, 2000)

- 1) ภายในบริเวณ 50 กิโลเมตร ในเขตที่มีปัญหามลภาวะเช่น เขตเมือง โรงงานอุตสาหกรรม ทางหลวง รวมถึงพื้นที่ในเขตชุมชน (sites in ecological areas) ในเขตชนบท (rural Sites) และในเขตพื้นที่ห่างไกลชุมชน (remote sites)
- 2) ภายในบริเวณ 20 กิโลเมตร ในเขตที่มีปัญหามลภาวะ และในเขตชนบท (rural sites) หรือ
- 3) ภายในบริเวณ 500 เมตร ของถนนสายหลัก (มีการจราจรมากกว่า 500 คันต่อวัน) รวมทั้งในเขตห่างไกลชุมชน (remote sites) และเขตชนบท (rural sites) ด้วย

เทศบาลนครหาดใหญ่ เป็นเมืองใหญ่ที่มีการจราจรค่อนข้างหนาแน่นเนื่องจากเป็นศูนย์กลางการค้า และการคมนาคมขนส่ง ทั้งสถานีขนส่งทางบก สถานีรถไฟและ สนามบินพาณิชย์ นอกจากนี้บริเวณรอบนอกเขตเทศบาลยังรายล้อมไปด้วยโรงงานอุตสาหกรรมมากมาย จึงเลือกจุดเก็บตัวอย่างในพื้นที่เขตเทศบาล ดังต่อไปนี้

| | |
|------------------------------------|-----------------------------------|
| S1 ดาดฟ้าตึกเคมี คณะวิทยาศาสตร์ | S7 ห้างสรรพสินค้าแม็คโคร |
| S2 สามแยกคอหงส์ | S8 สนามกีฬาจิระนคร |
| S3 ถนนศรีภูวนารถ (หน้าห้างไดอาน่า) | S9 สวนสาธารณะ |
| S4 วงเวียนถนนเพชรเกษม | S10 โรงเรียนหาดใหญ่สมบูรณกุลกัลยา |
| S5 สถานีรถไฟ | S11 สีแยกไปสตูล (ควนลัง) |
| S6 โรงเรียนศรีนคร | S12 ถนนราษฎร์ยินดี |

ทำการเก็บตัวอย่างในช่วงเดือนกันยายน, พฤศจิกายน และธันวาคม พ.ศ.2547 ณ จุดเก็บตัวอย่างต่างๆ ซึ่งมีรายละเอียดดังภาคผนวก ข ตารางผนวกที่ 23

ตารางที่ 2.7 การเก็บรักษาตัวอย่างน้ำฝน

| Analyte | Preservation | Holding Time (days) |
|---------------------------|---|---------------------|
| Acetate | Cool to 4 °C | 2 |
| Bromate | Add 50 mg L ⁻¹ EDA | 28 |
| Bromide | Non required | 28 |
| Chlorate | Add 50 mg L ⁻¹ EDA | 28 |
| Chloride | Non required | 28 |
| Chlorite | Add 50 mg L ⁻¹ EDA, Cool to 4 °C | 14 |
| Chromate | Adjust pH to 9 – 9.5 with eluent | 1 |
| Cyanide | Adjust pH to > 12 with NaOH, Cool to 4°C | 14 |
| Fluoride | Non required | 28 |
| Formate | Cool to 4 °C | 2 |
| Nitrate | Cool to 4 °C | 2 |
| Nitrite | Cool to 4 °C | 2 |
| o – Phosphate | Cool to 4 °C | 2 |
| Sulfate | Non required | 28 |
| Ammonium | Filtration, Cool to 4 °C | 7 |
| Calcium | Filtration | 42 |
| Magnesium | Filtration | 42 |
| Potassium | Filtration | 42 |
| Sodium | Filtration | 42 |
| Metal, e.g. Co, Ni, Zn | Acidify to pH < 2 with nitric acid i.e. 1.5 mL conc. HNO ₃ per liter sample | 6 months |

ที่มา: Jackson (2000)

2.6.3 การทำความสะอาดอุปกรณ์เก็บตัวอย่าง (EANET, 2000)

2.6.3.1 ทำความสะอาดถังและขวดเก็บตัวอย่างด้วยน้ำยาทำความสะอาด

2.6.3.2 แช่น้ำปราศจากไอออน 2 วัน และล้างผ่านน้ำปราศจากไอออนอีก 2 ชั่วโมง

2.6.3.3 ผึ่งไว้ให้แห้งและเก็บไว้ในถุงโพลีโพรไพลีน จนกว่าจะนำมาใช้อีกในครั้งต่อไป

2.7 การวิเคราะห์ตัวอย่างน้ำฝน

เมื่อเก็บตัวอย่างน้ำฝน แบ่งตัวอย่างน้ำฝนเป็น 2 ส่วน ส่วนแรกใช้วัดอุณหภูมิ ค่าการนำไฟฟ้า (electrical conductivity) ค่าความเป็นกรดต่าง (pH Value) ตามลำดับ จากการศึกษาของ Karlsson และคณะ (2000) พบว่า ค่าการนำไฟฟ้า (electrical conductivity) และค่าความเป็นกรดต่าง (pH value) จะเริ่มเปลี่ยนแปลงหลังจากการเก็บตัวอย่างไว้ในตู้เย็นที่ 4 องศาเซลเซียส แล้ว 6 วัน โดยค่าความเป็นกรดต่างจะเพิ่มขึ้น ในขณะที่ค่าการนำไฟฟ้าจะลดลง

ตัวอย่างน้ำฝนอีกส่วนหนึ่ง นำมากรองผ่าน filter ขนาด 0.45 ไมครอน บรรจุในขวดโพลีเอทิลีนและเก็บไว้ที่อุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียส เนื่องจากไนโตรเจนและไนเตรต เป็นไอออนที่เกิดการเปลี่ยนแปลงเร็วที่สุด ต้องวิเคราะห์ภายใน 2 วันหลังจากเก็บตัวอย่าง และในส่วนที่จะวิเคราะห์แคตไอออน ก็ต้องทำการวิเคราะห์ภายใน 7 วัน เพราะหลังจากเก็บตัวอย่างไว้ 7 วัน แอมโมเนียม จะเกิดการเปลี่ยนแปลง (Karlsson *et al.*, 2000; Jackson, 2000)

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

2.7.1.1 สร้างกราฟมาตรฐานของสารละลายมาตรฐานแอนไอออน ซึ่งมีช่วงความเข้มข้นต่างๆ ดังตารางที่ 2.8 วิเคราะห์ 2 – 3 ชั่วโมง (%RSD < 10) ด้วยสภาวะที่เหมาะสมจากการทดลองที่ 2.2 และ 2.3

ตารางที่ 2.8 ช่วงความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานแอนไอออนในการสร้าง
กราฟมาตรฐาน

| Ion | Application Range (mg L ⁻¹) |
|-----------|---|
| Fluoride | 0.02 - 2.00 |
| Chloride | 0.03 - 3.00 |
| Nitrite | 0.10 - 10.00 |
| Bromide | 0.10 - 10.00 |
| Nitrate | 0.10 - 10.00 |
| Phosphate | 0.15 - 15.00 |
| Sulfate | 0.15 - 15.00 |

- 2.7.1.2 วิเคราะห์ตัวอย่างน้ำฝนโดยใช้สภาวะที่เหมาะสมจากการทดลองที่ 2.2 และ 2.3 สภาวะเดียวกันกับการสร้างกราฟมาตรฐาน โดยแต่ละตัวอย่าง ให้ วิเคราะห์ 2 – 3 ซ้ำ (%RSD<10)
- 2.7.1.3 ทำ standard check ทุก ๆ 20 ตัวอย่าง เพื่อตรวจสอบความคงที่ของ สภาวะต่างๆ (EANET, 2000)
- 2.7.1.4 วิเคราะห์ reagent blank (deionized water) หลังการวิเคราะห์ตัวอย่าง ทุก 10 ตัวอย่าง

2.7.2 การวิเคราะห์ปริมาณแคตไอออน (Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} และ Ca^{2+})

- 2.7.2.1 สร้างกราฟมาตรฐานของสารละลายมาตรฐานแคตไอออน ซึ่งมีช่วง ความเข้มข้นต่างๆ ดังตารางที่ 2.9 วิเคราะห์ 2 – 3 ซ้ำ (%RSD<10) ด้วยสภาวะที่เหมาะสมจากการทดลองที่ 2.2 และ 2.3

ตารางที่ 2.9 ช่วงความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานแคตไอออนในการสร้าง

กราฟมาตรฐาน

| Ion | Application Range (mg L ⁻¹) |
|-----------|---|
| Lithium | 0.0025 – 5.00 |
| Sodium | 0.01 – 20.00 |
| Ammonium | 0.0125 – 3.75 |
| Potassium | 0.025 – 50.00 |
| Magnesium | 0.0125 – 25.00 |
| Calcium | 0.025 – 50.00 |

- 2.7.2.2 วิเคราะห์ตัวอย่างน้ำฝนโดยใช้สภาวะที่เหมาะสมจากการทดลองที่ 2.2 และ 2.3 สภาวะเดียวกันกับการสร้างกราฟมาตรฐาน โดยแต่ละตัวอย่าง ให้ วิเคราะห์ 2 – 3 ซ้ำ (%RSD<10)
- 2.7.2.3 ทำ standard check ทุก ๆ 20 ตัวอย่าง เพื่อตรวจสอบความคงที่ของ สภาวะต่าง (EANET, 2000)
- 2.7.2.4 วิเคราะห์ reagent blank (deionized water) หลังการวิเคราะห์ ตัวอย่างทุก 10 ตัวอย่าง