ภาคผนวก

การคำนวณ CO_2 - Partial pressure

ความสามารถในการละลายของ CO_2 ขึ้นกับอุณหภูมิและความดัน ที่ 25 °ซ 1 atm ดุลเคมีของกลุ่มที่เกี่ยวข้องแสดงได้ดังนี้

$$\frac{[H_2CO_3]}{P_{CO_2}} = K_S = 10^{-1.14} \qquad (1)$$

$$\frac{[HCO_3^-][H^+]}{[H_2CO_3]} = K_1 = 10^{-6.35} \qquad (2)$$

$$\frac{[CO_3^{2-}][H^+]}{[HCO_3^-]} = K_2 = 10^{-10.33} \qquad (3)$$

$$[H^+][OH^-] = K_W = 10^{-14} \qquad (4)$$

ถ้าไม่มีตัวถูกละลายอื่นๆความเข้มข้นรวมของอิออนบวกจะสมดุลกับอิออนลบ หรือเขียนเป็น

$$[H^+] = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] \qquad (5)$$

เนื่องจากเป็นสารละลายเจือจาง กิจกรรมของอิออน (ion activity) และความเข้มข้นที่แท้จริงจะมีค่าเท่ากัน ปริมาณ P_{CO_2} คือ ความดันส่วนของคาร์บอนไดออกไซด์ในสภาวะก๊าซ นั่นคือ เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตรของ CO_2 คูณด้วยความดันรวมในบรรยากาศ และที่ pH 4.6 - 8.3 ชนิดของด่างเป็นพวกไบคาร์บอเนต (HCO_3^-)

ตัวอย่างการคำนวณ

ค่าสภาพด่าง = 175 mg/L $CaCO_3$

[HCO_3^-] = 175 mg/L

= 175 / 61 mmol/L

= 2.87×10^{-3} mol/L

ที่ pH 4.3 ดังนั้น [H^+] = 5.012×10^{-5} mol/L

แทนค่าในสมการ (2)

$$[H_2CO_3] = \frac{(2.87 \cdot 10^{-3})(5.01 \cdot 10^{-5})}{10^{-6.35}}$$

$[H_2CO_3] = 0.3219$ mol/L

แทนค่าในสมการ (1)

$0.3219 / 10^{-1.43} = Pco_2$

$Pco_2 = 8.66\ \%\ CO_2$

$= 0.087$ atm

เปอร์เซ็นต์ CaO ในปูนขาวแต่ละชนิด

ตัวอย่างปูนขาว	น้ำหนักก่อนเผา	น้ำหนักหลังเผา	% Cao
1	9.9282	8.1375	81.96
2	9.9683	8.1925	82.19
3	10.3566	8.313	80.27

การตรวจสอบแบบจำลองโดยใช้ Mathcad

$a := 0.037$

$b := 4.47 \times 10^{-7}$

$c := 4.68 \times 10^{-11}$

$d := 1.8 \times 10^{-6}$

$e := 9.1 \times 10^{-8}$

$f := 1.3 \times 10^{-13}$

$g := 1.8 \times 10^{-5}$

$h := 1 \times 10^{-14}$

$I := 7.5 \times 10^{-3}$

$J := 6.2 \times 10^{-8}$

$k := 4.8 \times 10^{-13}$

$x1 := 0.087$

$x3 := 1.328 \times 10^{-2}$

$x4 := 0.372 \times 10^{-3}$

$x5 := 3.412 \times 10^{-3}$

$x6 := 1.042 \times 10^{-3}$

$x2 := 7.674 \times 10^{-5}$

$$\text{root}\left[\frac{a\cdot b\cdot x1}{x2}\left(1+2\cdot\frac{c}{x2}\right)+\frac{x3}{\frac{x2}{d}+1}+\frac{x4}{\left(1+\frac{x2}{e}+\frac{f}{x2}\right)}\left(1+2\cdot\frac{f}{x2}\right)+\frac{x5}{\left(1+\frac{g\cdot x2}{h}\right)}+\frac{x6}{\left(\frac{x2}{j}+\frac{k}{x2}+\frac{x2^2}{i\cdot j}+1\right)}\left(\frac{x2}{j}+2+3\frac{k}{x2}\right)+\frac{h}{x2}-x2-y,x2\right]$$

$= 7.674 \cdot 10^{-5}$

$-\log(7.674 \times 10^{-5}) = 4.115$

การตรวจสอบแบบจำลองโดยใช้ Plot 50 Program

pattern

parameter

a = 1.8e-5

b = 1.0e-14

variable

x1 = col (1)

x2 = col (2)

y = col (3)

equation

m = x1 / (1+ a*x2 / b) + b / x2 - x2

give m = y

answer

1	2	3	4
0.01	2.512e-6	1.09e-4	1.8e-5
0.05	1.585e-6	1.635e-4	7.19e-15
0.1	7.943e-7	2.18e-4	
0.5	3.981e-7	3.27e-4	
1.0	2.512e-7	1.625e-4	

การคำนวณค่าของแต่ละพจน์ในสมการ (2.26)

ค่าคงที่สมดุลได้จากตาราง 3.32

[Alk] = 3.500 mM/L H^+

Pco_2 = 0.087 atm

acetic acid = 13.28 mM/L

sulfide = 0.372 mM/L

NH_3-N = 3.412 mM/L

phosphate = 1.042 mM/L

$[H^+]$ = 5.012×10^{-5} M/L

$$[Alk] = \frac{K_H K_{C1} P_{CO_2}}{[H^+]}\left\{1+2\frac{K_{C2}}{[H^+]}\right\}+\frac{C_a}{\left\{\frac{[H^+]}{K_a}+1\right\}}+\frac{C_s}{\left\{1+\frac{[H^+]}{K_{S1}}+\frac{K_{S2}}{[H^+]}\right\}}$$

$$\left\{1+2\frac{K_{S2}}{[H^+]}\right\}+\frac{C_n}{1+\frac{K_n[H^+]}{K_W}}+\frac{C_P}{\left\{1+\frac{[H^+]}{K_{P2}}+\frac{K_{P3}}{[H^+]}+\frac{[H^+]^2}{K_{P1}K_{P2}}\right\}}$$

$$\left\{\frac{[H^+]}{K_{P2}}+2+3\frac{K_{P3}}{[H^+]}\right\}+\frac{K_w}{[H^+]}-[H^+]\left|\frac{[H^+]}{[H^+]_f}\right.$$

$$3.5\cdot10^{-3} = \frac{(0.037)(4.47\cdot10^{-7})(0.087)}{(5.012\cdot10^{-5})}\left\{1+2\frac{4.68\cdot10^{-11}}{5.012\cdot10^{-5}}\right\}+\frac{1.328\cdot10^{-2}}{\left\{\frac{5.012\cdot10^{-5}}{1.8\cdot10^{-5}}+1\right\}}+$$

$$\frac{0.372\cdot10^{-3}}{\left\{1+\frac{\left[5.012\cdot10^{-4}\right]}{9.1\cdot10^{-8}}+\frac{1.3\cdot10^{-13}}{5.012\cdot10^{-5}}\right\}}\left\{1+2\frac{1.3\cdot10^{-13}}{5.012\cdot10^{-5}}\right\}+$$

$$\frac{3.412\cdot10^{-3}}{1+\frac{(1.8\cdot10^{-5})(5.012\cdot10^{-5})}{1\cdot10^{-14}}}+$$

$$\frac{1.042\cdot10^{-3}}{\left\{\frac{5.012\cdot10^{-5}}{6.2\cdot10^{-8}}+\frac{4.8\cdot10^{-13}}{5.012\cdot10^{-5}}+\frac{(5.012\cdot10^{-5})^2}{(7.5\cdot10^{-3})(6.2\cdot10^{-8})}+1\right\}}\times$$

$$\left\{\frac{5.012\cdot10^{-5}}{6.2\cdot10^{-8}}+2+3\frac{4.8\cdot10^{-13}}{5.012\cdot10^{-5}}\right\}+\frac{1\cdot10^{-14}}{5.012\cdot10^{-5}}-5.012\cdot10^{-5}$$

$$3.50\cdot10^{-3} = \left(2.871\cdot10^{-5}\right)+\left(3.509\cdot10^{-3}\right)+\left(6.763\cdot10^{-7}\right)+\left(3.782\cdot10^{-8}\right)+$$

$$\left(1.042\cdot10^{-3}\right)+\left(1.995\cdot10^{-10}\right)-\left(5.012\cdot10^{-5}\right)$$

การปรับปรุงแบบจำลองโดยพิจารณาค่าของแต่ละพจน์

pH	CO_3^{2-}	Hac	H_2S	NH_3-N	H_3PO_4	Alk
4.2	2.149*10e-5	2.859*10e-3	7.912*10e-7	4.568*10e-8	0.001	2.638*10e-3
4.3	2.871*10e-5	3.509*10e-3	6.763*10e-7	3.782*10e-8	1.042*10e-3	3.5*10e-3
4.3	2.376*10e-5	3.279*10e-3	1.369*10e6	4.514*10e-8	5.888*10e-4	2.9*10e-3
4.3	4.29*10e-5	4.418*10e-3	1.655*0e-6	4.748*10e-8	7.091*10e-4	5.25*10e-3
4.3	3.3*10e-5	3.256*10e-3	1.168*10e-6	4.562*10e-8	0.001	4.033*10e-3
4.4	4.279*10e-5	4.485*10e-3	3.581*10e-6	5.868*10e-8	6.834*10e-4	5.217*10e-3
4.4	3.614*10e-5	5.424*10e-3	1.747*10e-6	7.625*10e-8	0.002	4.85*10e-3
4.5	4.341*10e-5	3.802*10e-3	2.842*10e-6	6.909*10e-8	8.83*10e-4	5.317*10e-3
4.5	3.975*10e-5	3.076*10e-3	4.685*10e-6	4.07*10e-8	9.11*10e-4	4.75*10e-3
4.5	5.439*10e-5	6.148*10e-3	2.393*10e-6	1.221*10e-8	0.001	6.65*10e-3
4.5	3.923*10e-5	4.643*10e-3	1.642*10e-6	6.811*10e-8	0.001	4.775*10e-3
4.5	4.821*10e-5	4.164*10e-3	1.522*10e-6	4.466*10e-8	0.001	5.917*10e-3
4.7	4.891*10e-5	4.373*10e-3	6.02*10e-6	4.627*10e-8	0.001	5.417*10e-3
4.7	7.626*10e-5	6.886*10e-3	2.477*10e-6	1.372*10e-7	0.001	9.388*10e-3
4.8	7.2*10e-5	5.286*10e-3	7.579*10e-6	1.346*10e-7	8.675*10e-4	8.45*10e-3
4.8	6.366*10e-5	4.334*10e-3	8.715*10e-6	1.372*10e-7	7.393*10e-4	7.3*10e-3
4.8	7.2*10e-5	6.498*10e-3	4.581*10e-6	2.7*10e-7	6.972*10e-4	8.875*10e-3
4.9	4.861*10e-5	5.184*10e-3	1.091*10e-5	7.259*10e-8	0.002	5.937*10e-3
4.9	7.226*10e-5	6.09*10e-3	3.476*10e-6	1.924*10e-7	7.765*10e-4	8.033*10e-3
4.9	1.156*10e-4	9.033*10e-3	4.061*10e-6	3.827*10e-7	0.001	1.408*10e-2
4.9	9.328*10e-5	9.798*10e-3	4.898*10e-6	1.785*10e-7	0.001	1.138*10e-2
5	1.158*10e-4	0.0102	8.928*10e-6	3.308*10e-7	0.002	1.423*10e-2
4.1	1.104*10e-4	8.914*10e-3	1.015*10e-5	2.392*10e-7	0.001	1.359*10e-2
5.1	1.27*10e-4	0.0124	7.656*10e-6	8.403*10e-7	0.002	1.559*10e-2
5.2	1.049*10e-4	8.922*10e-3	1.791*10e-5	3.494*10e-7	8.868*10e-4	1.152*10e-2
5.2	1.363*10e-4	0.0119	1.637*10e-5	3.612*10e-7	6.356*10e-4	1.667*10e-2
5.7	2.238*10e-4	0.0174	3.017*10e-5	1.89*10e-6	0.002	2.778*10e-2
6	1.985*10e-4	0.0144	4.017*10e-5	4.231*10e-6	0.001	2.425*10e-2

วิธีการวิเคราะห์คุณภาพน้ำ

1. กรดอินทรีย์และกรดระเหยง่าย (organic acids and volatile acids)

การวัดปริมาณกรดอินทรีย์หรือกรดระเหยง่าย ไม่ว่าจะโดยวิธี

ก) วิธีกลั่น (ด้วยไอน้ำหรือกลั่นธรรมดา

ข) วิธีโครมาโทกราฟ (chromatographic method)

ค) วิธีไทเทรต

สามารถนำมาใช้งานในการควบคุมระบบบำบัดแบบการย่อยสลายภายใต้สภาวะไร้อากาศ (anaerobic digestion system) ได้

วิธีโครมาโทกราฟใช้ในการวัดปริมาณและชนิดของกรดอินทรีย์ ส่วนวิธีการกลั่นและวิธีไทเทรตเป็นวิธีการหากรดระเหยง่าย

กรดระเหยง่าย หรือ วีเอฟเอ (volatile fatty acid, VFA) เป็นกรดอินทรีย์ที่มีคาร์บอนอะตอมไม่เกิน 6 ละลายน้ำได้ และสามารถกลั่นได้ที่ความดันบรรยากาศ จึงสามารถแยกออกจากสารละลายได้ การวิเคราะห์มีหลายวิธีดังนี้

ก) วิธีไทเทรต

เป็นวิธีหยาบ ๆ นำไปใช้ในการควบคุมระบบบำบัดแบบไม่ใช้ออกซิเจนอิสระ และเวลาที่ใช้ในการทดสอบสั้นกว่าวิธีอื่น ๆ แต่ผลที่ได้จะไม่แม่นยำมากนัก นอกจากนั้นวิธีนี้สามารถหาสภาพด่างทั้งหมด (alkalinity) ได้ จึงทำให้ทราบการทำงานของจุลินทรีย์ในระบบได้ด้วย

ข) วิธีกลั่น

วิธีนี้กรดระเหยง่ายจะถูกกลั่นออกมาระหว่างร้อยละ 68-85 ขึ้นอยู่กับชนิดของกรดระเหยง่ายและอัตราการกลั่น วิธีนี้สามารถนำไปใช้ในการควบคุมระบบ ฯ โดยทำการวิเคราะห์เป็นปกติประจำวันได้

ค) วิธีกลั่นด้วยไอน้ำ (Steam distillation)

วิธีนี้กรดระเหยง่ายจะถูกกลั่นออกมาถึงร้อยละ 92-98 จึงได้ค่าแม่นยำกว่าวิธี ข แต่ใช้เวลานานถึง 4 ชั่วโมง

ง) วิธีวิเคราะห์กรดระเหยง่ายโดยวิธีโครมาโทกราฟ

วิธีนี้ใช้หากรดระเหยง่ายและกรดอินทรีย์ต่าง ๆ ได้ ถ้าเลือกตัวชะ (eluant) ที่ถูกต้องจะได้กรดระเหยง่ายและกรดอินทรีย์ชนิดต่าง ๆ ได้ตามต้องการ

การวิเคราะห์กรดระเหยง่ายโดยวิธีไทเทรต

หลักการทั่วไป

วิธีนี้เป็นวิธีของ Dilallo & Albertson (JWPCF, 1961) เป็นวิธีหยาบ ๆ ค่าที่ได้ไม่แม่นยำนักไม่ควรนำไปใช้ในงานวิเคราะห์ที่ต้องการความละเอียด แต่สามารถนำไปใช้ในการควบคุมระบบ ฯ เพื่อที่จะได้ทราบถึงการทำงานของจุลินทรีย์ในระบบ ฯ ได้ ใช้เวลาทดลองไม่เกิน 1 ชั่งโมง โดยมีขั้นตอนดังนี้

1.หาสภาพด่างทั้งหมดที่พีเอช 4 โดยวิธีการไทเทรตแบบโพเทนชิออเมตริค

2.ต้มไล่กรดคาร์บอนิก

3.ไทเทรตกลับจากพีเอช 4 ไปเป็น 7 เพื่อหาสภาพด่างของกรดระเหยง่าย (volatile acid alkalinity) สภาพด่างของเบส (base - alkalinity) แล้วจึงคำนวณหาค่าวีเอฟเอ (VFA) ต่อไป

สารแทรกสอด

ในการไทเทรตจะต้องไม่ให้เกิดคาร์บอนไดออกไซด์ในอากาศมารบกวน มิฉะนั้นจะได้ค่าสูงกว่าความเป็นจริง ควรไทเทรตที่อุณหภูมิไม่ต่ำกว่า 90 ^{0}ซ.

การเก็บรักษาตัวอย่างน้ำ

ควรเก็บตัวอย่างน้ำไว้ในตู้เย็นที่อุณหภูมิ 4 0ซ. ไม่ต้องใส่สารเคมีเพื่อเก็บรักษา

เครื่องมือและอุปกรณ์

1.เครื่องวัดพีเอช

2.เครื่องกวน และแท่งแม่เหล็ก

รีเอเจนต์

1.สารละลายมาตราฐานกรดซัลฟุริก 0.5 โมลาร์

2.สารละลายมาตรฐานโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.5 โมลาร์

วิธีวิเคราะห์

1.หาสภาพด่างทั้งหมด

ตวงตัวอย่างน้ำที่ใสมา 50-200 ลบ.ซม.ใส่ในบีกเกอร์ขนาด 300 ลบ.ซม. วัดพีเอชของตัวอย่างน้ำไทเทรตตัวอย่างน้ำจนถึงพีเอช 4 ด้วยน้ำยามาตรฐานกรดซัลฟุริก 0.5 โมลาร์ บันทึกปริมาตรกรดมาตรฐานที่ใช้สมมุติ = A ลบ.ซม.

2.ต้มไล่กรดคาร์บอนิก

ไทเทรตตัวอย่างน้ำต่อไปจนถึงพีเอชถึง 3.3-3.5 ไม่ต้องบันทึกปริมาณกรดีที่ใช้ จากนั้นนำไปต้มจนเดือดประมาณ 2-3 นาที กรดคาร์บอนิกจะถูกไล่ออกไป

3.ไทเทรตกลับ

ปรับพีเอชให้เป็น 4.0 ด้วยสารละลายมาตรฐานโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.5 โมลาร์จดปริมาณสารละลายมาตรฐานที่ใช้ในการไทเทรตกลับ ตั้งแต่พีเอช 4 ถึง 7 ซึ่งจะเป็นสภาพด่างเนื่องจากกรดระเหยง่าย (volatile acid alkalinity) สมมุติปริมาณสารละลายมาตรฐานโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ = B ลบ.ซม.

การคำนวณ

สภาพด่างทั้งหมด (มก./ลบ.ดม. คิดในรูป $CaCO_3$)

$$= \frac{A \times \text{โมลาริตีของสารละลายมาตรฐานกรดซัลฟุริก} \times 50 \times 1000}{\text{ลบ.ซม. ตัวอย่างน้ำ}}$$

สภาพด่างวีเอฟเอ (มก./ลบ.ดม. คิดในรูป $CaCO_3$)

$$= \frac{B \times \text{โมลาริตีของสารละลายมาตรฐานโซเดียมไฮดรอกไซด์} \times 50 \times 1000}{\text{ลบ.ซม. ตัวอย่างน้ำ}}$$

ก) กรณีที่ 1 : ถ้าสภาพด่างวีเอฟเอน้อยกว่า 180 มก./ลบ.ดม.

วีเอฟเอ คิดในรูปกรดแอซีติก, มก./ลบ.ดม. = สภาพด่างวีเอฟเอ x 1.0

ข) กรณีที่ 2 : ถ้าสภาพด่างวีเอฟเอมากกว่า 180 มก./ลบ.ดม.

วีเอฟเอ คิดในรูปกรดแอซีติก, มก./ลบ.ดม. = สภาพด่างวีเอฟเอ x 1.5

2 ของแข็งแขวนลอย (suspended solids, SS)

ของแข็งแขวนลอยหรือเอสเอส หมายถึง ปริมาณของแข็งแขวนลอยที่สามารถกรองได้ด้วยกระดาษกรองใยแก้ว ("Whatman" GF/C) เอสเอสมีหน่วยเป็น มก./ลบ.ดม.

เครื่องมือและอุปกรณ์

1.กระดาษกรองใยแก้ว GF/C เส้นฝ่าศูนย์กลาง 4.7 ซม.

2.กรวยบุคเนอร์ ความจุ 100 ลบ.ซม.

3.เครื่องดูดอากาศ

4.เตาอบแห้ง

5.โถทำแห้ง (desiccator)

6.เครื่องชั่งอย่างละเอียด

วิธีวิเคราะห์

1. อบกระดาษกรองให้แห้งที่อุณหภูมิ 103-105 ^{0}ซ. นาน 1 ชั่วโมง ทิ้งให้เย็นในโถทำแห้งแล้วชั่งหาน้ำหนักกระดาษกรอง

2. ทำซ้ำในข้อ 1 จนชั่งหาน้ำหนักกระดาษกรองได้ค่าคงที่หรือน้ำหนักเปลี่ยนแปลงน้อยกว่าร้อยละ 4 สมมุติว่าเป็น A มิลลิกรัม

3. เลือกปริมาตรตัวอย่างน้ำ ซึ่งจะให้ค่าของแข็งชั่งได้โดยประมาณอย่างน้อยที่สุด 2.5 มก.(เพิ่มจากน้ำหนักของกระดาษกรอง

4. วางกระดาษกรองลงในกรวยบุคเนอร์ ซึ่งต่อเข้ากับเครื่องดูดอากาศ

5. ใช้น้ำกลั่นฉีดกระดาษกรองให้เปียกและให้ถูกดูดติดแน่นกับกรวยบุคเนอร์

6. กรองตัวอย่างน้ำตามปริมาตรที่ต้องการโดยอาศัยแรงดูดช่วย

7. ใช้น้ำกลั่นฉีดล้างของแข็งที่ติดอยู่ข้างกรวยจนหมดและรอจนกว่าจะแห้ง

8. ปิดเครื่องดูดอากาศ ใช้ปากคีบคีบกระดาษกรองใส่ภาชนะทนไฟ เช่น จานเพาะเชื้อ (Petri dish) ถ้วยอะลูมิเนียม หรือกระจกนาฬิกา

9. นำไปอบในตู้อบแห้งที่อุณหภูมิ 103-105 ^{0}ซ. จนกว่าจะแห้งใช้เวลา 1 ชั่วโมง

10. ทิ้งให้เย็นเท่าอุณหภูมิห้องในโถทำแห้ง แล้วชั่งหาน้ำหนักกระดาษกรองใหม่

11. ทำซ้ำในข้อ 9,10 จนชั่งน้ำหนักกระดาษกรองได้ค่าคงที่ หรือน้ำหนักเปลี่ยนแปลงน้อยกว่าร้อยละ 4 สมมุติว่าเป็น B มิลลิกรัม

การคำนวณ

$$\text{ของแข็งแขวนลอย หรือ เอส. เอส. มก./ลบ.ดม.} = \frac{\text{น้ำหนักที่เพิ่มขึ้น (B-A) x 1000}}{\text{ลบ.ซม. ตัวอย่างน้ำ}}$$

3 ปริมาณของแข็งละลายทั้งหมด หรือ ทีดีเอส (total dissolved solids, TDS)

ทีดีเอสหมายถึง ปริมาณของแข็งที่ละลายน้ำได้ และสามารถไหลผ่านกระดาษกรองใยแก้ว เมื่อกรองปริมาณของของแข็งแขวนลอยออก แล้วเอาน้ำใสที่ผ่านกระดาษกรองใยแก้วไประเหยจะหาปริมาณของแข็งละลายได้ ที่ดีเอสมีหน่วยเป็น มก./ลบ.ดม.

เครื่องมือและอุปกรณ์

1. จานระเหย (evaporating dish)
2. เครื่องถังน้ำ (water bath หรือ steam bath)
3. เตาอบแห้ง
4. โถทำแห้ง
5. เครื่องชั่งอย่างละเอียด

วิธีวิเคราะห์

1. กรองของแข็งที่สามารถกรองได้ออกทิ้ง หรือใช้น้ำส่วนที่ได้จากการกรอง (filtrate) ที่เหลือจากการหาปริมาณของแข็งแขวนลอย

2. ชั่งจานระเหยที่นำไปอบที่อุณหภูมิ 103-105 ^{0}ซ. เป็นเวลา 1 ชั่วโมงและปล่อยให้เย็นลงในโถทำแห้งมาแล้ว จนได้น้ำหนักคงที่ สมมุติเป็น A มิลลิกรัม

3. ตวงน้ำส่วนที่ได้จากการกรอง 50 ลบ.ซม. (ปริมาณของตัวอย่างน้ำขึ้นอยู่กับขนาดของจานระเหย) ใส่ในจานระเหย

4. นำไปตั้งบนเครื่องอังน้ำให้น้ำระเหยจนแห้ง

5. นำจานระเหยที่แห้งไปเข้าเตาอบที่อุณหภูมิ 103-105 ^{0}ซ. อบจนแห้ง 1 ชั่วโมง

6. ปล่อยให้เย็นในโถทำแห้งจนถึงอุณหภูมิห้อง

7. ชั่งจานระเหยทันทีที่เย็นเท่าอุณหภูมิห้อง

8. ทำซ้ำในข้อ 5,6,7 อีกครั้ง จนชั่งจานระเหยได้น้ำหนักคงที่หรือน้ำหนักเปลี่ยนแปลงน้อยกว่าร้อยละ 4 สมมุติว่าเป็น B มิลลิกรัม

การคำนวณ ปริมาณของแข็งละลายทั้งหมด หรือ ทีดีเอส มก./ลบ.ดม. $= \frac{\text{น้ำหนักที่เพิ่มขึ้น (B-A) x 1000}}{\text{ลบ.ซม. ตัวอย่างน้ำ}}$

4. ออกซิเจนละลาย หรือ ดีโอ (dissolved oxygen, DO)

การหาค่าออกซิเจนละลาย หรือดีโอ คือ การหาปริมาณ ออกซิเจนซึ่งละลายอยู่ในน้ำอันเป็นลักษณะสำคัญที่จะบอกทราบว่า น้ำนั้นมีความเหมาะสมเพียงใดต่อการดำรงชีวิตของสิ่งมีชีวิตในน้ำ และแนวการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นในน้ำว่าเป็นแบบใช้ออกซิเจนอิสระ (aerobic) หรือไม่ใช้ออกซิเจน (anaerobic) ตลอดจนใช้เป็นดัชนีชี้วัดคุณภาพของน้ำ

ปริมาณออกซิเจนซึ่งละลายในน้ำมีความสัมพันธ์กับ

1.อุณหภูมิของน้ำ

2.ความกดดันของอากาศ

3.สิ่งเจือปนในน้ำ (impurities) เช่น เกลือชนิดต่าง ๆ

การหาค่าออกซิเจนละลายสามารถทำการวิเคราะห์ได้หลายวิธี เช่น การวัดโดยใช้เครื่องดีโอมิเตอร์ (DO meter) หรือออกซิเจนมิเตอร์ (oxygen meter) ซึ่งเป็นเครื่องมือที่สามารถวัดปริมาณออกซิเจนที่ละลายอยู่ในสารละลายเป็น มก./ลบ.ดม. ได้โดยตรง หรือจะใช้วิธีทางเคมี เช่น วิธีเอไซด์โมดิฟิเคชันของไอโอโดเมตริก (Azide Modification of Iodometric Method) ซึ่งเหมาะสำหรับใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณ

ออกซิเจนในน้ำที่สกปรก เช่น น้ำทิ้ง น้ำในแม่น้ำลำคลอง เป็นต้น วิธีการวัดดีโอโดยใช้เครื่องขึ้นอยู่กับวิธีการเฉพาะของแต่ละบริษัท ดังนั้นในที่นี้จะกล่าวโดยละเอียดเฉพาะวิธีหลังเท่านั้น

เครื่องมือและอุปกรณ์

1.ขวดบีโอดีขนาด 300 ลบ.ซม.

2.ขวดวัดปริมาตร ขนาด 200 ลบ.ซม.

3.ขวดเออร์เลนเมเยอร์ ขนาด 500 ลบ.ซม.

4.บิวเรตต์ ขนาด 50 ลบ.ซม.

รีเอเจนต์

1. สารละลายแมงกานีสซัลเฟต (manganese sulfate solution)

ละลายแมงกานีสซัลเฟตเตตราไฮเดรต ($MnSO_4.4H_2O$) 480 กรัม หรือแมงกานีสซัลเฟตไดไฮเดรต ($MnSO_4.2H_2O$) 400 กรัม หรือแมงกานีสซัลเฟตโมโนไฮเดรต ($MnSO_4.H_2O$) 364 กรัม ในน้ำกลั่นแล้วทำให้เจือจางเป็น 1000 ลบ.ซม.

2.อัลคาไล-ไอโอไดด์-เอไซด์ รีเอเจนต์ (alkali-iodide-azide reagent)

2.1 ละลายสารโซเดียมไฮดรอกไซด์ 500 กรัมและโซเดียมไอโอไดด์ (NaI) 135 กรัม (หรือโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) 700 กรัม และโพแทสเซียมไอโอไดด์ (KI) 150 กรัมในน้ำกลั่น แล้วเจือจางเป็น 1000 ลบ.ซม. หลังจากนั้นเติมโซเดียมเอไซด์ (NaN_3) 10 กรัม ซึ่งละลายในน้ำกลั่น จำนวน 40 ลบ.ซม. ก่อนที่จะใช้เติมลงในสารละลายที่เตรียมไว้ข้างต้น สารละลายนี้ไม่ควรเกิดสีกับน้ำแป้งเมื่อทำให้เป็นกรดหรือทำให้เจือจาง

2.2 ละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 400 กรัมในน้ำกลั่น ซึ่งต้มไล่คาร์บอนไดออกไซด์และทำให้เย็นเท่ากับอุณหภูมิห้องแล้ว 500 ลบ.ซม. เมื่อละลายจะเกิดความร้อนขึ้น ทิ้งไว้ให้เย็นเล็กน้อย เติมโซเดียมไอโอไดด์ 900 กรัมละลายโซเดียมเอไซด์ 10 กรัมในน้ำกลั่น 40 ลบ.ซม. แล้วเทลงในสารละลายด่าง ถ้าปริมาตรของสารละลายที่เตรียมยังไม่ถึง 1 ลบ.ดม. ทำให้เจือจางเป็น 1 ลบ.ดม. เล็กน้อยอยู่แล้วโดยไม่ต้องทำให้เจือจางลงอีก เนื่องจากมีความเข้มข้นของเกลือที่ละลายอยู่สูง

3.กรดซัลฟุริกเข้มข้น

ซึ่ง 1 ลบ.ซม. จะสมมูลย์กับ 3 ลบ.ซม. ของอัลคาไลไอโอไดด์-เอไซด์รีเอเจนต์

4.น้ำแป้ง

ละลายแป้ง (soluble starch) 2 กรัมในน้ำกลั่นที่ร้อนปริมาตร 100 ลบ.ซม. และเติมกรดซาลิกไซลิก (salicylic acid) 0.2 กรัม เพื่อให้เก็บได้นาน

5.สารละลายมาตรฐานโซเดียมไทโอซัลเฟต 0.025 โมล/ลบ.ซม.

เตรียมสารละลายโซเดียมไอโอซัลเฟตความเข้มข้น 4 เท่าก่อน โดยละลายโซเดียมไทโอซัลเฟต ($Na_2S_2O_3.5H_2O$) 24.82 กรัม ในน้ำกลั่น เติมโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 6 โมล/ลบ.ซม. จำนวน 6.0 ลบ.ซม. หรือโซเดียมไฮดรอกไซด์ 1.6 กรัม แล้วทำเจือจางเป็น 1000 ลบ.ซม. สารละลายนี้จะต้องนำมาหาความเข้มข้นที่แน่นอน (Standardization) ด้วยสารไบไอโอเดตและเมื่อทราบความเข้มข้นที่แน่นอนแล้วจึงนำไปเจือจางด้วยน้ำกลั่นให้มีความเข้มข้น 0.025 โมล/ลบ.ซม.และหาความเข้มข้นที่แน่นอนอีกที

6.สารละลายมาตรฐานไบไอโอเดต 0.0021 โมล/ลบ.ซม.

ละลาย $KH(IO_3)_2$ 812.4 มก. ในน้ำกลั่น แล้วทำให้เจือจางเป็น 1000 ลบ.ซม.

7.สารละลายโพแทสเซียมฟลูออไรด์ไดไฮเดรต (potassium fluoride solution)

สารละลายโพแทสเซียมฟลูออไรด์ไดไฮเดรต ($KF.2H_2O$) 40 กรัมในน้ำกลั่นแล้วทำให้เจือจางเป็น 100 ลบ.ซม. สารละลายนี้ใช้ต่อเมื่อตัวอย่างน้ำมีไอร้อน Fe(III) มาก (เท่ากับหรือมากกว่า 5 มก./ลบ.ดม. เกลือเฟอร์ริกไอออน)

การหาความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานโซเดียมไทโอซัลเฟต

ละลาย KI ประมาณ 2 กรัม ด้วยน้ำกลั่น 100-150 ลบ.ซม. ในขวดเออร์เลนเมเยอร์ เติมกรดซัลฟุริกเข้มข้น 3 โมล/ลบ.ดม. จำนวน 1 ลบ.ซม. หรือกรดซัลฟุริกเข้มข้น 2-3 หยด และสารละลายมาตรฐานไบไอโอเดต 20.00 ลบ.ซม. แล้วทำให้เจือจางเป็น 200 ลบ.ซม. ไทเทรตไอโอดีนซึ่ง ถูกขับออกมาด้วยสารละลายมาตรฐานไทโอซัลเฟตที่เตรียมไว้ เติมน้ำแป้งเมื่อใกล้จะถึงจุดยุติ (end of titration) สังเกตุจากสีของสารละลายจะมีสีเหลืองอ่อน ถ้าสารละลายมาตรฐานโซเดียมไทโอซัลเฟตมีความเข้มข้น 0.025 โมล/ลบ.ซม. ปริมาตรที่ใช้ในการไทเทรตเท่ากับ 20.00 ลบ.ซม. ถ้าความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานโซเดียมไทโอซัลเฟตไม่ได้ค่าดังกล่าว ให้ปรับความเข้มข้นให้เท่ากับ 0.025 โมล/ลบ.ซม.

วิธีวิเคราะห์

การหาค่าออกซิเจนละลายจากตัวอย่างน้ำซึ่งเก็บไว้ในขวดบีโอดีขนาด 300 ลบ.ซม. ทำได้ดังต่อไปนี้

1. เติมสารละลายแมงกานีสซัลเฟต 1 ลบ.ซม. และอัลคาไล-ไอโอไดด์-เอไซด์รีเอเจนต์ 1 ลบ.ซม ลงในขวดบีโอดีที่ใส่ตัวอย่างน้ำ โดยให้ปลายปิเปตต์แตะอยู่ข้างปากขวดเหนือผิวของตัวอย่างน้ำเพียงเล็กน้อย (ถ้าปิเปตต์จุ่มลงในตัวอย่างน้ำหรือเปื้อนตัวอย่างน้ำให้ล้างปลายปิเปตที่จุ่มด้วยน้ำกลับเสียก่อน หรือทำการเปลี่ยนปิเปตต์ใหม่) ปิดจุกขวดระวังอย่าให้มีฟองอากาศ ผสมให้เข้ากันโดยคว่ำขวดขึ้นลงอย่างน้อย 15 ครั้ง

2. ตั้งทิ้งไว้ให้ตกตะกอนจนได้ปริมาณน้ำใส ½ ของขวด

3. เติมกรดซัลฟุริกเข้มข้น 1.0 ลบ.ซม. โดยให้กรดค่อย ๆ ไหลลงไปข้าง ๆ คอขวดปิดจุกผสมให้เข้ากัน โดยคว่ำขวดขึ้นลงจนกระทั่งตะกอนละลายหมด

4. ถ้าใช้ขวดบีโอดีที่มีความจุขนาด 300 ลบ.ซม. จะใช้ตัวอย่างน้ำจากขวดในข้อ 3 เท่ากับ 201 ลบ.ซม. เพื่อนำไปไทเทรต ปริมาตรตัวอย่างนี้มีค่าเท่ากับปริมาตรตัวอย่างน้ำเริ่มต้น 200 ลบ.ซม. เนื่องจากมีการสูญเสียตัวอย่างน้ำจากขวดบีโอดีโดยการแทนที่ของสารละลายเคมีที่เติมลงไปทั้งสิ้น 2 ลบ.ซม. ดังนั้น ปริมาตรตัวอย่างซึ่งใช้ในการไทเทรตจึงควรเท่ากับ

$$\frac{200 \times 300}{(300-2)} = 201 \text{ ลบ.ซม.}$$

5. ไทเทรตกับสารละลายมาตรฐานโซเดียมไทโอซัลเฟต 0.025 โมล/ลบ.ซม. จนกระทั่งสารละลายมีสีเหลืองอ่อน เติมน้ำแป้ง 2-3 หยด จะได้สีน้ำเงินเข้ม ไทเทรตต่อไปจนกระทั่งสีน้ำเงินจางหายไป ส่วนปริมาตรของสารละลายโซเดียมไทโอซัลเฟตที่ใช้

การคำนวณ

ถ้าใช้ตัวอย่างน้ำในการไทเทรต 200 ลบ.ซม. สารละลายโซเดียมไทโอซัลเฟต 0.025 โมล/ลบ ซม. ปริมาตร 1 ลบ.ซม. จะมีค่าสมมูลพอดีกับ 1 มก./ลบ.ซม. ของออกซิเจนละลาย

5. บีโอดี (Biochemical Oxygen Demand, BOD)

การวิเคราะห์หาค่าบีโอดีเป็นการวิเคราะห์เพื่อที่จะทราบถึงปริมาณความสกปรกของน้ำเช่น น้ำในแม่น้ำลำคลอง น้ำทิ้งจากอาคารบ้านเรือน และโรงงานอุตสาหกรรมเป็นต้น เพื่อประโยชน์ในการออกแบบระบบบำบัด ควบคุมคุณภาพน้ำทิ้งและประสิทธิภาพของระบบนั้น ๆ โดยคิดเปรียบเทียบในรูปของปริมาณออกซิเจนที่จุลินทรีย์ต้องการใช้ในการย่อยสลายสารอินทรีย์

การวิเคราะห์หาค่าบีโอดี โดยทั่วไปเป็นการวัดปริมาณออกซิเจนที่ถูกใช้หมดไปในเวลา 5 วัน ในตู้ควบคุมอุณหภูมิที่ 20 ^{0}ซ.

เนื่องจากออกซิเจนในอากาศสามารถละลายน้ำได้ปริมาณจำกัด คือ ประมาณ 9 มก./ลบ.ดม. ในน้ำบริสุทธิ์ที่อุณหภูมิ 20 ^{0}ซ. ดังนั้นในน้ำเสียซึ่งมีความสกปรกมากจำเป็นจะต้องทำให้ปริมาณความสกปรกเจือจางลงอยู่ในระดับซึ่งสมมูลพอดีกับปริมาณออกซิเจนที่มีอยู่ การวิเคราะห์เกี่ยวข้องกับจุลินทรีย์ในน้ำ จึงจำเป็นต้องทำให้มีสภาพที่เหมาะสมสำหรับการเจริญเติบโตและเพิ่มจำนวนจุลินทรีย์ กล่าวคือไม่มีสารพิษ แต่มีอาหารเสริมเพียงพอสำหรับจุลินทรีย์เช่น ไนโตรเจนฟอสฟอรัส เป็นต้น นอกจากนี้การย่อยสลายสารอินทรีย์ให้เป็นคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำกระทำโดยจุลินทรีย์ทุกชนิด ในตัวอย่างน้ำที่ทำการวิเคราะห์จึงจำเป็นต้องมีปริมาณจุลินทรีย์ชนิดต่าง ๆ เหล่านี้อยู่อย่างเพียงพอ ถ้าไม่มีหรือปริมาณน้อยไปควรเติมจุลินทรีย์ซึ่งเรียกว่า หัวเชื้อ (Seed) ลงไป

เครื่องมือและอุปกรณ์

1. ขวดอินคิวเบท (incubation bottles) หรือขวดบีโอดี (BOD) ขนาด 300 ลบ.ซม. ซึ่งมีจุกเป็นจุกแก้วปิดสนิท พร้อมฝาครอบพลาสติก (BOD cap) เพื่อป้องกันไม่ให้อากาศผ่านเข้าไปในขวดบีโอดีระหว่างการเพาะเชื้อ สามารถทำได้โดยใช้น้ำหล่อปากขวดปากขวดไว้โดยกลับขวดบีโอดีคว่ำลงในอ่างน้ำอุ่น (water bath) หรือหล่อน้ำไว้รอบ ๆ ปากขวดบีโอดี และใช้ถ้วยกระดาษหรือถ้วยพลาสติกปรอบปากขวดไว้เพื่อลดการระเหยของน้ำหล่อ

ก่อนที่จะนำขวดบีโอดีมาใช้ จะต้องนำขวดมาล้างให้สะอาดปราศจากอินทรีย์สารต่าง ๆ การล้างควรล้างด้วยสารละลายของกรดโครมิก (chromic acid solution) หลังจากนั้นนำขวดมาล้างด้วยน้ำให้สะอาดครั้งสุดท้ายล้างด้วยน้ำกลั่นอีกครั้งหนึ่งแล้วทำให้แห้ง

2. ตู้อินคิวเบท (incubator) ชนิดใช้อากาศหรือน้ำ ซึ่งสามารถควบคุมและปรับอุณหภูมิได้เองโดยอัตโนมัติที่ 20 ± 1 °ซ. และต้องเป็นตู้ซึ่งสามารถป้องกันไม่ให้แสงผ่านเข้าไปได้ เพื่อป้องกันการเกิดดีโอโดยการสังเคราะห์แสง (Photosyntensis)

3. อุปกรณ์เครื่องแก้วต่าง ๆ เช่น บิวเรตต์ขนาด 25 ลบ.ซม. ขวดเออร์แลนเมเยอร์ขนาด 500 ลบ.ซม. กระบอกตวงขนาด 1000 ลบ.ซม.

รีเอเจนต์

1. น้ำกลั่น จะต้องมีคุณภาพดี กลั่นจากเครื่องกลั่นที่ทำด้วยแก้วและต้องเป็นน้ำกลั่นซึ่งมีปริมาณของทองแดงน้อยกว่า 0.01 มก./ลบ.ซม. และต้องปราศจากคลอรีน คลอรามีน ความเป็นด่าง เนื่องจากไฮดรอกไซด์ อินทรีย์สาร และกรด

2. สารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ ละลายโพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต (KH_2PO_4) 8.5 กรัม ไดโพแทสเซียมไฮโดรเจนฟอสเฟต (K_2HPO_4) 21.75 กรัม ไดโซเดียมไฮโดรเจนฟอสเฟตเฮปต้าไฮเดรต ($Na_2HPO_4.7H_2O$) 33.4 กรัม และแอมโมเนียคลอไรด์ (NH_4Cl) 1.7 กรัม ในน้ำกลั่น 500 ลบ.ซม. แล้วเจือจางเป็น 1000 ลบ.ซม. สารละลายนี้จะมีค่าพีเอชเท่ากับ7.2 ข้อควรระวัง ให้เททิ้งทันทีถ้าพบเห็นการเจริญเติบโตของจุลินทรีย์ในขวดเก็บสารละลาย (stock bottle)

3. สารละลายแมกนีเซียมซัลเฟตเฮปต้าไฮเดรต ($MgSO_4.7H_2O$) 22.5 กรัม ในน้ำกลั่นแล้วทำให้เจือจางเป็น 1000 ลบ.ซม.

4. สารละลายแคลเซียมคลอไรด์ ละลายสารแอนไฮดรัสแคลเซียมคลอไรด์ (antydrous $CaCl_2$) 27.5 กรัมในน้ำกลั่นแล้วทำให้เจือจางเป็น 1000 ลบ.ซม.

5. สารละลายไอร์ออน (III) คลอไรด์ ละลายไอร์ออน (III) คลอไรด์เฮกซาไฮเดรต ($FeCl_3.6H_2O$) 0.25 กรัม ในน้ำกลั่นแล้วทำให้เจือจางเป็น 1000 ลบ.ซม.

6. สารละลายกรดและด่างเข้มข้น 1 โมล/ลบ.ดม. ใช้สำหรับปรับตัวอย่างน้ำที่เป็นกรดและด่างให้เป็นกลางก่อนที่จะนำมาวิเคราะห์

7.สารละลายโซเดียมซัลไฟต์ 0.0125 โมล/ลบ.ดม. ละลายแอนไฮดรัสโซเดียมซัลไฟต์ (Na_2SO_3) 1.575 กรัมในน้ำกลั่น 1000 ลบ.ซม. (สารละลายนี้ไม่อยู่ตัว ต้องเตรียมในวันที่จะใช้เท่านั้น)

8. ไนตรีฟิเคชั่น อินฮิบิเตอร์ (nitrification inhibitor) ได้แก่ 2.2 % 2-คลอโร-6-ไตรคลอโรเมชิลไพร์ดีน (2-choloro-6-(tricholromethyl) phridine หรือ TCMP)

9. สารละลายกลูโคสและกรดกลูตามิก (Glucose-glutamic acid solution) นำกลูโคสและกรดกลูตามิกซึ่งอบแห้งที่ 103 0ซ. เป็นเวลา 1 ชั่วโมงอย่างละ 150 มก.ละลายในน้ำกลั่น และเจือจางเป็นปริมาตร 1000 ลบ.ซม. (สารละลายนี้ต้องเตรียมใหม่ทุกครั้งก่อนได้ รีเอเจนต์ที่จำเป็นในการวิเคราะห์หาออกซิเจนละลาย ให้ดูรายละเอียดจากหัวข้อ 4

วิธีวิเคราะห์

1. การเตรียมตัวอย่างน้ำก่อนการวิเคราะห์ (pretreatment)

1.1) ในกรณีที่ตัวอย่างน้ำไม่เป็นกลาง จะต้องทำให้มีพีเอช 6.5-7.5 ด้วยกรดซัลฟุริก 0.5 โมล/ลบ.ดม. หรือโซเดียมไฮดรอกไซด์ 1 โมล/ลบ.ดม. และต้องระวังไม่ให้ปริมาตรของตัวอย่างน้ำเปลี่ยนแปลงมากกว่า 0.5%

1.2) ในกรณีตัวอย่างน้ำมีคลอรีนตกค้างจะต้องกำจัดออกก่อน ซึ่งปกติคลอรีนตกค้างจะลดลงเองเมื่อตั้งตัวอย่างทิ้งไว้ 1 - 2 ชั่วโมง แต่ในตัวอย่างซึ่งมีคลอรีนตกค้างปริมาณมาก ๆ จะต้องกำจัดโดยการเติมสารละลายโซเดียมซัลไฟต์ ซึ่งจะทราบปริมาณว่าต้องเติมไปเท่าใด โดยนำตัวอย่างน้ำที่ปรับพีเอชให้เป็นกลางแล้วมาในปริมาณที่เหมาะสม(ระหว่าง 100-1000 ลบ.ซม.) เติมกรดแอซีติก (กรดเข้มข้น+น้ำกลั่น = 1+1 ส่วน) หรือกรดซัลฟุริก (กรดเข้มข้น+น้ำกลั่น = 1+50 ส่วน) 10 ลบ.ซม. เติมสารละลายโพแทสเซียมไอโอไดด์ 10 ลบ.ซม.
(เตรียมโดยละลายโพแทสเซียมไอโอไดด์ 10 กรัมในน้ำกลั่น 100 ลบ.ซม.) แล้วไทเทรตด้วยสารละลายโซเดียมซัลไฟต์ 0.0125 โมล/ลบ.ดม. โดยใช้น้ำแป้งเป็นอินดิเคเตอร์ นำปริมาณของสารละลายโซเดียมซัลไฟต์ที่ใช้ไทเทรตไปคำนวณหาปริมาณโซเดียมซัลไฟล์ที่ต้องใช้เติมลงในตัวอย่างน้ำที่ปรับพีเอชแล้ว หลังจากเติมสารละลายโซเดียมซัลไฟต์ตามปริมาณที่คำนวณได้ลงในตัวอย่างแล้ว กวนให้เข้ากันตั้งทิ้งไว้ 10 - 20 นาที <u>ข้อควรระวัง</u> โซเดียมซัลไฟต์ที่มากเกินไปจะใช้ออกซิเจนและทำปฏิกิริยาอย่างช้า ๆ กับสารประกอบพวกคลอรามีน ซึ่งอาจพบในตัวอย่างน้ำที่มีคลอรีน

1.3)ในกรณีที่ตัวอย่างมีสารพิษเจือปนอยู่ เช่น น้ำทิ้งจากโรงงานชุบโลหะ เป็นต้น จะต้องศึกษาหาทางแก้ไปเป็นกรณี ๆ ไป

1.4)ในกรณีตัวอย่างน้ำอิ่มตัวยิ่งยวด (supersaturated) ด้วยออกซิเจนละลาย นั้นคือตัวอย่างที่มีออกซิเจนละลายมากกว่า 9 มก./ลบ.ดม. ที่ 20 ^{0}ซ. เท่านั้น ทำได้โดยเตรียมตัวอย่างให้มีอุณหภูมิ 20 ^{0}ซ. และบรรจุลงในขวดเพียงบางส่วนไม่ให้เต็มเขย่าอย่างแรง หรือเป่าอากาศอัดที่กรองสะอาดแล้วผ่านลงไป

1.5)การปรับอุณหภูมิของตัวอย่าง ทำให้อุณหภูมิของตัวอย่างน้ำคงที่ประมาณ 20+1 ^{0}ซ. ก่อนทำการเจือจางใด ๆ

1.6)การยับยั้งกระบวนการไนตริฟิเคชั่น (nitrification inhibbition) ถ้าต้องการยับยั้งกระบวนการไนตริฟิเคชั่น กระทำได้โดยเติม 3 มิลลิกรัม ของ 2-chloro-6-(trichloro methyl) pytidine (TCMP) ลงในแต่ละขวดบีโอดี 300 ลบ.ซม. ก่อนปิดฝาหรือเติมปริมาณที่มากเพียงพอลงในน้ำเจือจาง ทำให้มีความเข้มข้นสุดท้ายเท่ากับ 10 มก. ต่อ ลบ.ดม. ข้อสังเกตุ TCMP บริสุทธิ์ละลายน้ำได้ช้าและลอยอยู่ผิวหน้าของตัวอย่าง บางผลิตภัณฑ์สามารถละลายได้เร็วแต่จะไม่ใช่ TCMP ที่บริสุทธ์ 100 % ให้ปรับปริมาณแล้วแต่ตัวอย่าง ตัวอย่างที่ต้องยับยั้งกระบวนการไนตริฟิเคชั่น ได้แก่ น้ำทิ้งจากบ่อบำบัด ตัวอย่างที่เติมเชื้อ น้ำทิ้งที่มีเชื้อและน้ำแม่น้ำลำคลอง นอกจากนี้ต้องระบุการใช้สารยับยั้งไนโตรเจนไว้ในรายงานด้วย

2. การวิเคราะห์มี 2 วิธี

2.1 วิธีตรง (Direct Method) ใช้ในกรณีตัวอย่างน้ำมีค่าบีโอดีน้อยกว่า 7 มก./ลบ.ดม. และไม่ต้องเติมหัวเชื้อ ทำได้ดังนี้

2.1.1 นำตัวอย่างน้ำที่ปรับปรุงแล้วตามวิธีการในข้อที่ 1 มาปรับอุณหภูมิให้ได้ ประมาณ 20±1 °ซ.

2.1.2 เติมอากาศให้มีออกซิเจนละลายอิ่มตัว (ใช้ประมาณ 10 - 15 นาที)

2.1.3 รินตัวอย่างน้ำลงใส่ขวดบีโอดีจนเต็ม 3 ขวด ปิดจุกให้สนิท ดูให้แน่ใจว่ามีน้ำหล่อที่ปากขวด นำขวดหนึ่งมาหาค่าออกซิเจนละลายก่อน อีกสองขวดนำไปอินคิวเบทที่อุณหภูมิ 20+1 ° ซ. เป็นเวลา 5 วัน

2.1.4 หลังจาก 5 วันแล้ว นำตัวอย่างนั้นมาหาค่าออกซิเจนละลายที่เหลืออยู่

2.1.5 การคำนวณ

$$\text{ค่าบีโอดี (มก./ลบ.ดม.)} = D_1 - D_2$$

เมื่อ D_1 = ค่าออกซิเจนละลายที่ไทเทรตได้ในวันแรก

D_2 = ค่าออกซิเจนละลายที่ไทเทรตได้ในวันที่ 5

(ค่าเฉลี่ยของ 2 ขวดที่เหลือ)

2.2วิธีทำให้เจือจางใช้ในกรณีที่ตัวอย่างน้ำมีความสกปรกสูง (มีค่าบีโอดีมากกว่า 7 มก./ลบ.ดม.) จำเป็นจะต้องทำให้ตัวอย่างน้ำที่สกปรกเจือจางลงโดยใช้น้ำผสมเจือจาง และควรทำหลาย ๆ ความเข้มข้นอย่างน้อย 3 ความเข้มข้น

2.2.1 การเตรียมน้ำผสมเจือจาง

- ถ้าน้ำกลั่นที่ปราศจากสารมีพิษซึ่งกลั่นจากเครื่องกลั่นแก้ว มาทำการปรับอุณหภูมิให้อยู่ระหว่าง 20±1 °ซ.
- ปรับคุณภาพน้ำให้เหมาะสมกับการดำรงชีวิตของจุลินทรีย์ โดยเติมสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ แมกนีเซียมซัลเฟต แคลเซี่ยมคลอไรด์ และไอร์ออน (III) คลอไรด์อย่างละ 1 ลบ.ซม. ต่อน้ำกลั่น 1 ลบ.ดม.
- เติมอากาศให้มีออกซิเจนละลายอิ่มตัว

2.2.2 การตรวจสอบคุณภาพน้ำผสมเจือจาง (dilution water check)

เติมน้ำผสมเจือจางที่ยังไม่ได้ใส่หัวเชื้อลงในขวดบีโอดี 3 ขวด ขวดหนึ่งนำไปหาค่าออกซิเจนละลายก่อนอีก 2 ขวดปิดจุกนำไปอินคิวเบท หลังจากนี้นำมาหาค่าการใช้ออกซิเจนไป หลังจากอินคิวเบท 5 วันที่อุณหภูมิ 20 ^{0}ซ. และไม่ต้องนำไปใช้ในการคำนวณ ผลต่างของค่าออกซิเจนละลายก่อนและหลัง 5 วันที่ 20 ^{0}ซ. ไม่ควรเกิน 0.2 มก./ลบ.ดม. และจะยิ่งดีถ้าไม่เกิน 0.1 มก./ลบ.ดม

2.2.3 การตรวจสอบคุณภาพน้ำผสมเจือจาง ประสิทธิภาพของหัวเชื้อ และวิธีการวิเคราะห์โดยใช้กลูโคส-กรดกลูตามิค (glucose-glutamic acid chedk) เนื่องจากน้ำกลั่นที่ใช้อาจมีจะมีสารเป็นพิษเจือปนอยู่โดยเฉพาะทองแดง ซึ่งจะทำให้หัวเชื้อมีประสิทธิภาพลดลง มีผลทำให้ค่าบีโอดีที่ได้ต่ำกว่าความเป็นจริง ควรตรวจสอบโดยใช้สารประกอบอินทรีย์บริสุทธิ์ที่ทราบค่าบีโอดีแล้ว ซึ่งได้แก่ กลูโคสและกรดกลูตามิค กลูโคสออกซิไดส์ได้ง่ายแต่อัตราการออกซิไดส์ไม่คงที่ ใช้ได้กับหัวเชื้อทั่ว ๆ ไป เมื่อใช้ผสมกับกรดกลูตามิคจะทำให้อัตราการออกซิไดส์คงที่ และมีสมบัติคล้ายกับน้ำเสียจากชุมชน

วิธีการตรวจสอบการวิเคราะห์ ทำโดยหาค่าบีโอดี 5 วันของสารละลายเจือจาง 2% ของสารละลายตรวจสอบมาตรฐานกลูโคสและกรดกลูตามิคนี้ตามขั้นตอนที่ 2.2.4 ถึง 2.2.7 และเนื่องจากมีหลายปัจจัยที่มีผลต่อค่าบีโอดีที่ได้ การประเมินผลสามารถทำได้ดังนี้

1. เปรียบเทียบและปรับปรุงวิธีวิเคราะห์จากช่วงควบคุมจำกัด (control limit) ที่ได้จากค่าบีโอดีที่หลายห้องปฏิบัติการได้วิเคราะห์ออกมาจากสารละลายตรวจสอบมาตรฐานนี้ (ขณะนี้ในประเทศไทยยังไม่มีช่วงควบคุมจำกัดนี้ แต่จาก Standard method 18th ed. ช่วงควบคุมจำกัดสำหรับค่าบีโอดี 5 วันเฉลี่ยหลายแห่งจากห้องปฏิบัติการในสหรัฐอเมริกา ที่ทำการวิเคราะห์จากสารละลายตรวจสอบมาตรฐาน 300 มก./ลบ.ดม. ของกลูโคสและกรดกลูตามิค มีค่าเฉลี่ยเท่ากับ 198 มก./ลบ.ดม. และมีค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานเท่ากับ 30.5 มก./ลบ.ดม.)

2. แต่ละห้องปฏิบัติการสามารถกำหนดช่วงควบคุมจำกัดได้ จากการวิเคราะห์หาค่าบีโอดีจากสารละลายตรวจสอบมาตรฐานอย่างน้อย 25 ครั้งภายในช่วงเวลาหลายอาทิตย์หรือหลายเดือน และคำนวณหาค่าเฉลี่ยและค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน ใช้ค่าเฉลี่ย ± 3 เท่าของค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน เป็นช่วงควบคุมจำกัด

สามารถทำการเปรียบเทียบช่วงควบคุมจำกัดเฉลี่ยของสหรัฐอเมริกา(198 ± 30.5 มก./ลบ.ดม.) และช่วงควบคุมจำกัดจากห้องปฏิบัติการแห่งหนึ่งในสหรัฐ ซึ่งได้จากการวิเคราะห์โดยใช้ 300 มก./ลบ.ดม. ของสารละลายตรวจสอบมาตรฐานกลูโคสกรดกลูตามิก ดังมีรายละเอียดดังนี้

จำนวนเดือน	:	14
จำนวน triplicate	:	421
ค่าเฉลี่ยรายเดือน	:	204 มก./ลบ.ดม.

ค่าเฉลี่ยเบี่ยงเบนมาตรฐานเฉลี่ยรายเดือน : 10.4 มก./ลบ.ดม.

2.2.4 การเตรียมหัวเชื้อจุลินทรีย์ (seed) เพื่อให้ได้จุลินทรีย์ที่มีประสิทธิภาพในการย่อยสลาย จำเป็นจะต้องเลือกหัวเชื้อที่เหมาะสมกับตัวอย่างแต่ละชนิด โดยทั่วไปใช้น้ำจากส้วมหรือน้ำทิ้งจากระบบบำบัดน้ำเสียที่ไม่ได้ผ่านการฆ่าเชื้อมาก่อน เป็นหัวเชื้อจุลินทรีย์

2.2.5 การผสมเจือจางเนื่องจากการวิเคราะห์ค่าบีโอดีอาศัยปฏิกิริยาทางชีวเคมีโดยมีจุลินทรีย์เป็นตัวกลางในการย่อยสลาย สภาวะแวดล้อมจะมีผลต่อการวิเคราะห์มาก ทำให้ค่าบีโอดีที่ได้มีความผันแปรสูงการวิเคราะห์ตัวอย่างหนึ่ง ๆ จึงมักจะทำการผสมเจือจางหลาย ๆ ความเข้มข้น (โดยทั่วไปไม่น้อยกว่า 3 ความเข้มข้น) ส่วนอัตราส่วนในการผสมเจือจางอาจประมาณจากชนิดของตัวอย่าง (ดูตารางที่ D1) หรือค่าความเข้มข้นโดยประมาณ (ดูตารางที่ D2) เมื่อได้อัตราส่วนที่เหมาะสมแล้วจึงทำการผสมเจือจางดังนี้

- ค่อย ๆ รินน้ำผสมเจือจาง (2.2.1) ลงในกระบอกตวง2 ลบ.ซม. (ในกรณีที่จำเป็นต้องเติม
- เติมตัวอย่างน้ำตามส่วนที่คำนวณได้จากตารางที่ D1 หรือ D2
- เติมน้ำผสมเจือจางลงจนครบ 1000 ลบ.ซม.
- กวนให้เข้ากันโดยใช้แท่งแก้วเสียบจุกยางไว้ที่ปลาย ชักขึ้นลงเบา ๆ ระวังอย่าให้เกิดฟองอากาศ ค่อย ๆ รินตัวอย่างที่ผสมเข้ากันดีแล้วนี้ ลงในขวดบีโอดีที่แห้งและสะอาดจนเต็ม 3 ขวด ปิดจุกให้สนิท ขวดหนึ่งนำไปวิเคราะห์หาค่าออกซิเจนละลายวันแรก อีกสองขวดนำไปอินคิวเบทที่อุณหภูมิ 20 0ซ. เป็นเวลา 5 วัน ก่อนนำไปอินคิวบิท ให้ตรวจดูว่ามีน้ำหล่อที่ปากขวดและควรตรวจดูทุกวันอย่าให้แห้ง (ถ้าแห้งให้เติมด้วยน้ำผสมเจือจาง)

ตารางที่ D1 การเจือจางและชนิดตัวอย่างน้ำ

Dilution	Type of sample
0.0 - 1.0 %	Strong industrial wastes
1 - 5 %	Raw & settled wastewater
5 - 25 %	Biologically treated effluent
25 - 100 %	Polluted river waters

ตารางที่ D2 บีโอดีที่วัดได้กับอัตราการเจือจางต่าง ๆ

% mixture	Range of BOD
0.01	20000 - 70000
0.02	10000 - 35000
0.05	4000 - 14000
0.1	2000 - 7000
0.2	1000 - 3500
0.5	400 - 1400
1.0	200 - 700
5.0	40 -140

10.0	20 - 70
20.0	10 - 35
50.0	4 - 14
100.0	0 - 7

หมายเหตุ จาก Chemistry for Environmental Engineering, 3rd edition, 1985.

2.2.6 การอินคิวเบท หลังจากอินคิวเบทที่อุณหภูมิ 20 0ซ. ในที่มืดครบ 5 วันแล้วนำมาหาค่าออกซิเจนละลาย ตัวอย่างที่ใช้ได้จะต้องมีค่าออกซิเจนละลายเหลืออยู่อย่างน้อย 1 มก./ลบ.ดม. และมีการใช้ออกซิเจนไปอย่างน้อย 2 มก./ลบ.ดม.

2.2.7 การแก้ค่าเนื่องจากการเติมหัวเชื้อ (seed correction) ถ้ามีการใส่หัวเชื้อ จะต้องนำหัวเชื้อมาทำให้เจือจางแล้วนำไปอินคิวเบท เช่นเดียวกับตัวอย่างน้ำ จากนั้นนำมาหาค่าการใช้ออกซิเจนหลังจาก 5 วัน เลือกอันที่มีการใช้ออกซิเจนระหว่าง 40 - 70 % การคำนวณดูในหัวข้อสุดท้าย (2.2.10)

2.2.8 ไอดีโอดี (Immediate Dissolved Oxygen Demand, IDOD) สารประกอบพวกไอร์ออน (III) ซัลไฟด์ และอัลดีไฮด์สามารถถูกออกซิไดส์โดยออกซิเจน ถ้ามีอยู่ในตัวอย่างน้ำจะทำให้ปริมาณการใช้ออกซิเจนเพิ่มขึ้นซึ่งจะต้องนำมาพิจารณาด้วย ปริมาณการใช้ออกซิเจนทั้งหมดของสารดังกล่าว สามารถหาได้โดยการคำนวณหาออกซิเจนละลายเริ่มต้น (initial dissolved oxygen) หรือโดยใช้ผลบวก ของค่าออกซิเจนละลายที่ถูกใช้ไปในตัวอย่างที่ทำให้เจือจางแล้วเป็นเวลา 15 นาที (immediate dissolved oxygen demand) และค่าบีโอดี 5 วันแต่ต้องทราบเสียก่อนว่าค่าไอดีโอดีอาจเกิดขึ้นในขณะที่ทำการเติมกรดลงไปเพื่อให้เกิดไอโอดีนอิสระ (free I_2) ในการวิเคราะห์ออกซิเจนละลายโดยวิธีไอโอโดเมตริกก็ได้วิธีการทำต้องหาค่าออกซิเจนละลายของตัวอย่าง (S) (ส่วนมากเป็นศูนย์และออกซิเจนละลายของน้ำผสมเจือจางก่อนแล้วจึงนำตัวอย่างนั้นมา ทำให้เจือจางด้วยน้ำผสมเจือจาง (D_o) ตั้งทิ้งไว้ 15 นาที จึงทำการหาค่าออกซิเจนละลายของตัวอย่างที่ทำให้เจือจาง (D1) คำนวณหาค่าออกซิเจนละลายของตัวอย่างที่ทำให้เจือจางลงนี้ จากนั้นจะสามารถหาค่าไอดีโอดี(มก./ลบ.ดม.) ของตัวอย่างได้ โดยเอาค่าออกซิเจนละลายที่คำนวณได้ลบด้วยค่าออกซิเจนละลายที่หาได้หลังจากตั้งทิ้งไว้ 15 นาที

2.2.9 การหาค่าออกซิเจนละลาย การหาค่าออกซิเจนละลายในวันแรก และวันหลังหลังจากอินคิวเบทแล้ว 5 วัน ใช้วิธีเดียวกับวิธีการวิเคราะห์หาออกซิเจนละลายในหัวข้อ4.11.1

2.2.10 การคำนวณ

ค่าบีโอดีเมื่อไม่ใส่หัวเชื้อ : บีโอดี (มก./ลบ.ดม.) $= \frac{D_1 - D_2}{P}$

ค่าบีโอดีเมื่อใส่หัวเชื้อ : บีโอดี (มก./ลบ.ดม.) $= \frac{(D_1 - D_2) - (B_1 - B_2)f}{P}$

ค่าบีโอดีเมื่อคิดไอดีโอดี : บีโอดี (มก./ลบ.ดม.) $= \frac{D_c - D_2}{P}$

ค่าไอดีโอดี : ไอดีโอดี (มก./ลบ.ดม.) = $\frac{D_c - D_1}{P}$

p_w = decimal volumetric fraction of dilution water used

P_s = decimal volumetric fraction of sample used

D_o = DO of original dilution water (mg/l)

D_1 = DO of diluted sample 15 minutes after preparation (mg/l)

D_2 = DO of diluted sample after 5 days incubation at 20 °C (mg/l)

S = DO of original unduluted sample (mg/l)

D_c = DO available in dilution at zero time (mg/l)

= $P_wD_o + P_sS$

B_1 = DO of dilution of seed control before incubation (mg/l)

B_2 = DO of dilution of seed control after incubation (mg/l)

f = ratio of seed in diluted sample to seed in seed control

= $\frac{\%\text{ seed in diluted sample}}{\%\text{ seed in seed control}}$

seed correction = $(B_1 - B_2)f$

6. ซีโอดี (Chemical Oxygen Demand, COD)

การวิเคราะห์หาค่าซีโอดีเป็นการวัดความสกปรกของน้ำเสีย โดยคิดเปรียบเทียบในรูปของปริมาณออกซิเจนที่ต้องการใช้ในการออกซิไดส์สารอินทรีย์ โดยใช้สารเคมีซึ่งมีอำนาจในการออกซิไดส์สูงในสารละลายที่เป็นกรด ในการวิเคราะห์หาค่าซีโอดีจากตัวอย่างจำเพาะบางชนิดสามารถหาค่าสัมพันธ์กับค่าบีโอดี สารอินทรีย์คาร์บอน หรือสารอินทรีย์ต่าง ๆ เพื่อใช้ในการติดตามและควบคุมกระบวนการบำบัดน้ำเสียได้ วิธีรีฟลักซ์โดยใช้ไดโครเมทเป็นที่นิยมใช้กันมากกว่าการใช้สารออกซิแดนซ์ชนิดอื่น ๆ เนื่องจากความสามารถในการออกซิไดซ์ใช้ได้กับตัวอย่างชนิดต่าง ๆ และวิธีวิเคราะห์ง่าย ออกซิไดส์สารอินทรีย์ต่าง ๆ ได้ประมาณ 95 - 100% แต่สำหรับไพริดีนและอนุพันธ์จะทนต่อการถูกออกซิไดส์ และพวกสารอินทรีย์ที่ระเหยได้จะถูกออกซิไดซ์เมื่อสัมผัสกับสารออกซิไดซ์เท่านั้น แอมโมเนียที่อยู่ในน้ำเสียหรือถูกปล่อยออกจากสารอินทรีย์จะไม่ถูกออกซิไดซ์ ถ้าไม่มีประจุคลอไรด์อิสระมากเพียงพอ

การเลือกใช้วิธีวิเคราะห์

วิธีรีฟลักซ์แบบเปิด (open reflux) สามารถใช้ได้กับของเสียชนิดต่าง ๆ ที่สามารถเก็บตัวอย่างจำนวนมากได้ ส่วนวิธีรีฟลักซ์แบบปิด (closed reflux) จะประหยัดกว่าในการใช้ metallic salt reagents แต่

ตัวอย่างที่นำมาวิเคราะห์ต้องมีเนื้อเดียวกัน (homogenous) มิฉะนั้นจะทำให้ได้ค่าที่คาดเคลื่อน แอมพูลและหลอดเลี้ยงเชื้อพร้อมด้วยสารละลายที่ตวงสำเร็จมีจำหน่ายตามท้องตลาด วิธีใช้ทำตามวิธีการของผู้ผลิต

การวิเคราะห์หาค่าซีโอดีตั้งแต่ 50 มก./ลบ.คม. ขึ้นไป ใช้วิธีรีฟลักซ์แบบเปิดหรือแบบปิดก็ได้ อาจใช้วิธีรีฟลักซ์แบบเปิดที่ดัดแปลง โดยเปลี่ยน 0.00417 โมลาร์ โพแทสเซียมไดโครเมตและไทเทรตกับ 0.025 โมลาร์ เอฟเอเอส เพื่อหาค่าซีโอดีที่มีความละเอียดระหว่าง 5 ถึง 50 มก./ลบ.คม.

ข้อจำกัดและสิ่งรบกวนของการวิเคราะห์

สารประกอบพวก volatile straight-chain aliphatic จะถูกออกซิไดซ์เพียงบางส่วนเท่านั้นเนื่องจากสารระเหยเหล่านี้อยู่ในสถานการณ์ที่เป็นไอระเหย ทำให้ไม่สัมผัสโดยตรงกับสารออกซิไดซ์สารประกอบเหล่านี้จะถูกออกซิไดซ์ได้ดีขึ้น ถ้ามีซิลเวอร์ซัลเฟตร่วมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ด้วย

อย่างไรก็ดี ซิลเวอร์ซัลเฟตเมื่อทำปฏิกิริยากับคลอไรด์ โบรไมด์ และไอโอไดด์ เกิดเป็นตะกอนซึ่งจะถูกออกซิไดซ์เป็นบางส่วน แต่สามารถแก้ไขถึงแม้ถึงแม้จะไม่สมบูรณ์ได้โดยการผสมเมอคิวริกซัลเฟตก่อนทำการรีฟลักซ์ แม้ว่าเมอคิวริกซัลเฟต 1 กรัม ถูกกำหนดให้ใช้กับตัวอย่าง 50 ลบ.ซม.แต่สามารถใช้ให้น้อยลงได้ ถ้าปริมาณตัวอย่างคลอไรด์มีปริมาณต่ำกว่า 2000 มก./ลบ.คม. และหรืออัตราส่วนยังคงเป็น 10 : 1 ของ $HgCl_4$: Cl^- ถูกคงรักษาไว้ได้

การเก็บตัวอย่าง

ตัวอย่างสามารถเก็บไว้ในขวดแก้วหรือพลาสติกก็ได้ แต่โดยมากเป็นที่นิยมเก็บในขวดแก้วในการวิเคราะห์หาค่าซีโอดี ควรเก็บตัวอย่างอย่างน้อย 100 ลบ.ซม. และถ้าไม่สามารถวิเคราะห์ได้ในทันทีให้ปรับพีเอชของตัวอย่างให้เป็นพีเอช 2 หรือต่ำกว่าด้วยกรดซัลฟุริกเข้มข้น

ซีโอดีโดยวิธีรีฟลักซ์แบบเปิด (Open Reflux)

เครื่องมือและอุปกรณ์

เครื่องมือที่ใช้ในการรีฟลักซ์ (refluxing apparatus) ประกอบด้วย

1. ขวดเออร์เลนเมเยอร์ ขนาดความจุ 250 - 500 ลบ.ซม.หรือขวดกลมก้นแบน (flatbottom flask) ชนิดที่มีปากแบบกราวจอยท์ด้านใน ขนาด 24/40
2. เครื่องควบแน่น (condenser) ซึ่งมีแจ็คเก็ต (jacket) ขนาด 300 ม.ม. มีกราวจอยท์ด้านนอกขนาด 24/40
3. เตาชนิด hot plate หรือ heating nantle ซึ่งสามารถให้กำลังไฟฟ้าอย่างน้อย 1.4 วัตต์ต่อ ตร.ซม. ที่ผิวหน้าเตา

รีเอเจนต์

1. สารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไดโครเมตเข้มข้น 0.0417 โมล/ลบ.คม.

ละลายโพแทสเซียมไดโครเมต (มาตรฐานปฐมภูมิ) ซึ่งอบให้แห้งที่ 103 ^{0}ซ. เป็นเวลา 2 ชั่วโมง หนัก 12.259 กรัม ลงในน้ำกลั่น ทำให้เจือจางเป็น 1000 ลบ.ซม.

2. กรดซัลฟุริกรีเอเจนต์

ละลายซิลเวอร์ซัลเฟต (Ag_2SO_4) 22 กรัม ลงในกรดซัลฟุริกเข้มข้น 1 ขวด ซึ่งมีน้ำหนัก 4.0 กิโลกรัม (ต้องใช้เวลาในการละลาย 1-2 วัน)

3. สารละลายเฟอโรอินอินดิเคเตอร์ (ferroin indicator solution)

ละลายไอร์ออน (III) ซัลเฟตเฮปต้าไฮเดรต ($FeSO_4.7H_2O$) 0.695 กรัม และ 1.10 ฟีแนนโทรลีนโมโนไฮเดรต (1.10 phenanthroline monohydrate ($C_{12}H_8H_2.N_2O$)) 1.485 กรัม ในน้ำกลั่นแล้วทำให้เจือจางเป็น 100 ลบ.ซม.

4. สารละลายมาตรฐานไอร์ออน (III) แอมโมเนียซัลเฟตไทแทรนท์ (standard ferrous annonium sulfate titrant)

เข้มข้น 0.25 โมล/ลบ.ดม.

ละลายไอร์ออน (III) แอมโมเนี่ยมซัลเฟต ($Fe(NH_4)_2((SO_4)_26H_2O$) ชนิดเออาร์ (analytical grade crystals) 98 กรัม ในน้ำกลั่นเติมกรดซัลฟุริกเข้มข้น 20 ลบ.ซม. ทำให้เย็น แล้วเจือจางเป็น 1000 ลบ.ซม.

สารละลายนี้จะต้องนำมาหาความเข้มข้นที่แน่นอนในแต่ละวัน ด้วยสารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไดโครเมต

การหาความเข้มข้นของสารละลายไอร์ออน (III) แอมโมเนียซัลเฟต

นำสารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไดโครเมต 10.0 ลบ.ซม. มาเติมน้ำ 90 ลบ.ซม.เติมกรดซัลฟุริกเข้มข้น จำนวน 30 ลบ.ซม. ทิ้งให้เย็น แล้วนำมาไทเทรตกับไอร์ออน (III) แอมโมเนียมซัลเฟตโดยใช้เฟอโรอิน (ferroin) จำนวน 0.10 - 0.15 ลบ.ซม. (2-3 หยด)เป็นอินดิเคเตอร์

การคำนวณ

ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานไอร์ออน (III) แอมโมเนียมซัลเฟตเป็นโมล.ลบ.ดม.

$$= \frac{\text{ลบ.ซม. } K_2Cr_2O_7 \times 0.0417}{\text{ลบ.ซม. } Fe(NH_4)_2(SO_4)_2}$$

5. เมอร์คิวรี (II) ซัลเฟตชนิดเออาร์ (mercury (II) sulfate, analytical grade crystals, $HgSO_4$)

6. กรดซัลฟามิกชนิดเออาร์ (sulfamic acid, analytical grade)

สารในข้อ 6 นี้ใช้ในการกำจัดไนไทรต์ (nitrite) เนื่องจากไนไทรต์-ไนโตรเจน (nitrite-nitrogen) จะมีค่าซีโอดี 1.1 มก.ต่อ 1 มก.ของไนไทรต์-ไนโตรเจน ดังนั้นจึงควรเติมกรดซัลฟามิกจำนวน 10 มก.ต่อ 1 มก.ของไนไทรต์-ไนโตรเจนที่มีอยู่ในขวดรีฟลักซ์ ซึ่งอาจเติมกรดซัลฟามิกจำนวน0.12กรัมลงในสารละลายได

โครเมต จำนวน 1000 ลบ.ซม. จะสามารถกำจัดไนไทรต์-ไนโตรเจนมากกว่า 6 มก./ลบ.ดม. จะต้องทำให้ตัวอย่างนั้นเจือจางก่อน

การที่เราเติมกรดซัลฟามิกลงในสารละลายมาตรฐานไดโครเมตนี้เป็นการสะดวกและจะไม่ทำให้ค่าซีโอดีผิดไป เนื่องจากต้องทำแบลงค์จากน้ำกลั่นอยู่แล้ว

7. สารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลท

ละลายโพแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลท ($HOOCC_6H_4COOK$) ซึ่งอบที่ 120 ^{0}ซ. จนมีน้ำหนักคงที่จำนวน425 มก.ในน้ำกลั่น เจือจางจนได้ปริมาตร 1000 ลบ .ซม.

วิธีวิเคราะห์

1. ใส่เมอร์คิวรี (II) ซัลเฟต ($HgSO_4$) ประมาณ 0.4 กรัมลงในขวดรีฟลักซ์ เติมตัวอย่างน้ำหรือตัวอย่างน้ำที่ทำให้เจือจางแล้วลงไป 20.0 ลบ.ซม. เขย่าให้เข้ากัน เติมสารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไดโครเมตจำนวน 10.0 ลบ.ซม. แล้วค่อย ๆ เติมกรดซัลฟุริกเข้มข้นซึ่งมีซิลเวอร์ซัลเฟตเจือปนอยู่จำนวน 30 ลบ.ซม. ลงไปใส่ลูกแก้ว (glass beads) ลงไป 5-6 เม็ดเพื่อป้องกันไม่ให้เกิดการเดือดอย่างรุนแรง

<u>หมายเหตุ</u> : ก่อนที่จะทำการรีฟลักซ์จะต้องผสมสารละลายในขวดให้เข้ากันเสียก่อน มิฉะนั้นเมื่อสารละลายในส่วนก้นขวดเริ่มร้อนอาจทำให้ส่วนผสมพุ่งออกมาจากเครื่องควบแน่น

การใช้เมอร์คิวรี (II) ซัลเฟตจำนวน 0.4 กรัม เพียงพอที่จะทำปฏิกิริยากับคลอไรด์ในตัวอย่างน้ำปกติ ถ้ามีคลอไรด์มากกว่านี้จะต้องเติมเมอร์คิวรี (II) ซัลเฟตลงไปอีกเพื่อให้อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ HgSO4 : Cr เป็น 10 : 1 และถ้ามีตะกอนเกิดขึ้นเล็กน้อยหลังจากเติมเมอร์คิวรี (II) ซัลเฟตลงไปแล้วก็ไม่มีผลกระทบกระเทือนต่อการวิเคราะห์แต่อย่างใด

2. นำขวดรีฟลักซ์ต่อเข้ากับเครื่องควบแน่น ใช้บีกเกอร์เล็ก ๆ ปิดปลายด้านบนของเครื่องควบแน่นเพื่อป้องกันสารต่าง ๆ จากภายนอกหลุดเข้าไป แล้วรีฟลักซ์หรือต้มให้เดือดเป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง ทิ้งให้เย็น ฉีดล้างเครื่องควบแน่นด้วยน้ำกลั่นก่อนที่จะถอดเครื่องควบแน่นออกจากขวดรีฟลักซ์

3. ทำส่วนผสมให้เจือจางลงด้วยน้ำกลั่น จนมีปริมาตรประมาณ 150 ลบ.ซม. ทำให้เย็นลงเท่ากับอุณหภูมิห้อง แล้วไทเทรตหาปริมาณของไดโครเมตที่มากเกินพอด้วยสารละลายมาตรฐานไอร์ออน (II) แอมโมเนียมซัลเฟต โดยใช้เฟอโรอินเป็นอินดิเคเตอร์ ซึ่งโดยทั่ว ๆ ไปใช้ประมาณ 2-3 หยด หรือ 0.10-0.15 ลบ.ซม. ถึงแม้ว่าปริมาณอินดิเคเตอร์ที่ใช้นี้ไม่มีความสำคัญมากนัก แต่ควรใช้เท่า ๆ กันทุก ๆ ตัวอย่าง การเปลี่ยนสีของส่วนผสมเมื่อถึงจุดยุติ จะเปลี่ยนจากสีน้ำเงินเขียวไปเป็นสีน้ำตาลแดง ควรจะใช้เมื่อตอนที่สีเริ่มเปลี่ยนไปเป็นสีน้ำตาลแดงทันที ถึงแม้ว่าเมื่อตั้งทิ้งไว้สักครู่หนึ่งสีนั้นอาจเปลี่ยนกลับไปเป็นสีน้ำเงินเขียวใหม่ก็ตาม

4. การทำแบลงค์ควรทำไปพร้อมกับตัวอย่าง ใช้น้ำกลั่น 20.0 ลบ.ซม. แทนตัวอย่างเติมรีเอเจนต์ต่าง ๆ ที่ใช้และทำการรีฟลักซ์เช่นเดียวกับตัวอย่างทุกประการ

ในกรณีที่ใช้ปริมาณของตัวอย่างต่าง ๆ กัน อัตราส่วนของสารละลายอื่น ๆ จะต้องเปลี่ยนแปลงด้วยดังแสดงไว้ในตารางที่ D3

ในกรณีที่ต้องการวิเคราะห์ตัวอย่างที่มีค่าซีโอดีต่ำ (low - COD Sample : 5-50 มก./ลบ.ดม.) วิธีการวิเคราะห์ก็ทำเช่นเดียวกันกับ ข้อ 1 ถึง 4 ตามวิธีวิเคราะห์ แต่เปลี่ยนความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานกล่าวคือ

1. ใช้สารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไดโครเมตให้เจือจางลงเป็น 0.00417 โมล/ลบ.ดม.

2. การไทเทรตหลังจากรีฟลักซ์แล้ว ใช้สารละลายมาตรฐานไอร์ออน (II) แอมโมเนียมซัลเฟตที่เจือจางลงเป็น 0.025 โมล/ลบ.ดม.แทน

ในกรณีนี้จะต้องรักษาค่าอัตราส่วนระหว่างกรดซัลฟุริกเข้มข้น กับตัวอย่างผสมกับไดโครเมตให้เป็นอัตราส่วน 1 : 1 เพราะถ้าใช้กรดมากหรือน้อยเกินไปประสิทธิภาพในการออกซิไดส์จะลดลง

ตารางที่ D3 ปริมาณรีเอเจนต์และโมลาริตีของขนาดตัวอย่างต่าง ๆ *

Sample size (ml)	0.0417 M Std. Dichromate (ml)	Conc.H_2SO_4 with Ag_2SO_4 (ml)	$HgSO_4$ (g)	Molarity of $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$	Final vol. before titration (ml)
10.0	5.0	15	0.2	0.05	74
20.0	10.0	30	0.4	0.10	140
30.0	15.0	45	0.6	0.15	210
40.0	20.0	60	0.8	0.20	280
50.0	25.0	75	1.0	0.25	350

* จาก Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 15th , edition, 1980

การวิเคราะห์ตัวอย่างมาตรฐาน

เพื่อที่จะตรวจสอบวิธีการวิเคราะห์และคุณภาพของรีเอเจนต์ที่ใช้ โดย ตรวจสอบกับสารละลายกลูโคสหรือโพแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลท (potassium hydrogen phthalate) ซึ่งในทางทฤษฎีเมื่อละลายกลูโคสจำนวน 468.6 มก. ในน้ำกลั่น แล้วทำให้เจือจางเป็น 1000 ลบ.ซม. จะให้ค่าซีโอดี 500 มก./ลบ.ดม. (กลูโคส 1 กรัม มีค่าซีโอดี 1.067 กรัม) ส่วนโพแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลทซึ่งอบที่ 120 °ซ. จนมีน้ำหนักคงที่จำนวน 425 มก. ละลายในน้ำกลั่น แล้วทำให้เจือจางเป็น 1000 ลบ.ซม. จะให้ค่าซีโอดี 500 มก./ลบ.ดม. (โพแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลท 1 กรัม มีค่าซีโอดี 1.176 กรัม)

การคำนวณ

$$\text{ซีโอดี(มก./ลบ.ดม.)} = \frac{(A - B)M \times 8000}{\text{ลบ.ซม. ของตัวอย่าง}}$$

A = ลบ.ซม. ของไอร์ออน (III) แอมโมเนียมซัลเฟตซึ่งใช้ไทเทรตสำหรับแบลงค์

B = ลบ.ซม. ของไอร์ออน (III) แอมโมเนียมซัลเฟตซึ่งใช้ไทเทรตสำหรับตัวอย่างน้ำ

M = โมล/ลบ.ดม. ของวไอร์ออน (III) แอมโมเนียมซัลเฟต

7. การวิเคราะห์หาปริมาณฟอสฟอรัสโดยวิธีกรดแอสคอร์บิก (Ascorbic Acid Method)

หลักการ

1. แอมโมเนียมโมลิบเดต (ammonium molybdate) และโพแทสเซียมแอนติโมนิลตาเตรต (potassium antimonyl tartrate) จะทำปฏิกิริยากับสารละลายออโทฟอสเฟต (orthophosphate) เจือจาง ในสภาวะที่เป็นกรด เกิดเป็นสารใหม่ซึ่งเมื่อทำปฏิกิริยากับกรดแอสคอร์บิกแล้วได้สารโมลิบดีนัมสีฟ้า (molybdenum blue) โดยวิธีนี้จะวัดฟอสเฟต-ฟอสฟอรัส ได้ระหว่าง 0.01-1.3 มก./ลบ.ดม.

2. สารแทรกสอด

- สารหนู (arsenic) จำนวน 0.1 มก./ลบ.ดม. จะเป็นสารแทรกสอดในกระบวนการหาฟอสเฟต เพราะสารหนูจะทำปฏิกิริยากับสารโมลบเดต (molybdate reagent) ทำให้เกิดสารสีฟ้า เช่นเดียวกับสีฟ้าที่ได้จากปฏิกิริยาของฟอสเฟต

- โครเมียมเฮกซาวาเลนท์ (hexavalent chromium) และไนไทร์จำนวน 1.0 และ 10.0 มก./ลบ.ดม. ของสารทั้งสองนี้ จะทำให้ผลที่ได้ต่ำลงร้อยละ 3 และร้อยละ 10-15 ตามลำดับ

- โซเดียมซัลไฟด์ (Na_2S) จำนวน 1.0 มก./ลบ.ดม. และซิลิเคต (silicate) จำนวน 10.0 มก./ลบ.ดม. ไม่ให้ผลเสียต่อปฏิกิริยาของฟอสเฟต

3. ความเข้มข้นน้อยที่สุดที่หาได้ (minimum detectable concentration) ประมาณถึง 10 ไมโครกรัมฟอสฟอรัส/ลบ.ดม. โดยใช้เซลล์ที่มีช่องแสงผ่านยาวถึง 5 ซม.

เครื่องมือและอุปกรณ์

1. เครื่องมือที่ใช้ในการเทียบสี (colorimetric equipment)

เครื่องสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ซึ่งมีอินฟราเรดโฟโตทิวบ์สำหรับใช้กับความยาวคลื่น 880 นาโนเมตร และเซลล์ขนาด 2.5 ซม. หรือยาวกว่านั้น หรือเครื่องฟิลเตอร์โฟโตมิเตอร์กับแก้วกรองแสงสีแดงและเซลล์ขนาด 0.5 ซม. หรือยาวกว่านั้น

2. เครื่องแก้วที่ล้างด้วยกรด และน้ำกลั่นตามลำดับ

รีเอเจนต์

1. เอทิลแอลกอฮอล์ (ethyl alcoholl) ร้อยละ 95 หรือไอโซโพรพิล (isopropyl)

2. กรดซัลฟุริก 2.5 โมล/ลบ.ดม.

3. สารละลายแอนติโมนิลโพแทสเซียมตาเตรต

ละลาย $K(SbO)C_4H_4O_6.1/2H_2O$ จำนวน 1.3715 กรัม ในน้ำกลั่น 400 ลบ.ซม. จากนั้นเจือจางจนได้ปริมาตรเป็น 500 ลบ.ซม. เก็บรักษาไว้ในขวดกันแสงที่ 4 ^{0}ซ.

4. สารละลายแอมโมเนียมโมลิบเดต

ละลาย $(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$ จำนวน 20 กรัม ในน้ำกลั่น 500 ลบ.ซม. เก็บรักษาไว้ในขวดพลาสติกที่ 4 ^{0}ซ.

5. กรดแอสคอร์บิก 0.1 โมล/ลบ.ดม.

ละลายกรดแอสคอร์บิกจำนวน 1.76 กรัม ในน้ำกลั่น 100 ลบ.ซม. สารละลายนี้จะคงตัวประมาณ 1 สัปดาห์ ถ้าเก็บไว้ที่ 4 ^{0}ซ.

6. สารเคมีรวม (combined reagent) นำสารเคมีที่กล่าวมาแล้วข้างต้นตั้งแต่ข้อ 2-5 มาผสมกัน โดยใช้ส่วนผสมแต่ละชนิดดังนี้

ข้อ 2 จำนวน 50 ลบ.ซม.

ข้อ 3 จำนวน 5 ลบ.ซม.

ข้อ 4 จำนวน 15 ลบ.ซม.

ข้อ 5 จำนวน 30 ลบ.ซม.

ก่อนผสมให้ทิ้งสารละลายแต่ละชนิดไว้จนได้อุณหภูมิห้อง แล้วจึงนำมาผสมกันตามลำดับ โดยต้องผสมให้เข้ากันทุกครั้งเมื่อเติมส่วนผสมแต่ละชนิด หลังจากที่เติมสารละลายลงไป ถ้าขุ่นให้เขย่าและตั้งทิ้งไว้ 2-3 นาที จนสารละลายใสจึงนำไปใช้ สารละลายรวมนี้จะคงตัวอยู่ 4 ชั่วโมงและถ้าเก็บไว้ที่ 4 0ซ. จะคงตัวอยู่อย่างน้อย 1 สัปดาห์

7. สารละลายสต๊อกฟอสเฟต (stock fphsphate solution)

ละลาย KH_2PO_4 (anhydrous potassium dihydrogen phosphate) จำนวน 219.5 มก. (หรือ 0.2195 กรัม)

ในน้ำกลั่นจำนวนพอเหมาะแล้วเติมน้ำกลั่นจนได้ได้ปริมาตรเป็น 1000 ลบ.ซม. สารละลายนี้ 1 ลบ.ซม. จะมีปริมาณฟอสฟอรัส 50.0 ไมโครกรัม

8. สารละลายมาตรฐานฟอสเฟต (satndard phosphate solution) นำสารละลายจากข้อ 7 มาจำนวน 50.0 ลบ.ซม. เจือจางด้วยน้ำกลั่นแล้วเติมน้ำกลั่นจนได้ปริมาตรเป็น 1000 ลบ.ซม. สารละลายนี้ 1 ลบ.ซม. จะมีปริมาณฟอสฟอรัส 2.50 ไมโครกรัม

วิธีวิเคราะห์

1. วิธีการสร้างกราฟมาตรฐาน

ใช้สารละลายมาตรฐานจากข้อ 8 ในจำนวนที่มีฟอสฟอรัสตามต้องการ และนำไปผ่านการย่อยสลายขั้นแรกเช่นเดียวกับตัวอย่างในข้อ 4.13.1 ในหัวข้อวิธีวิเคราะห์ ตั้งแต่ขั้นตอนการใส่กรดซัลฟุริกเข้มข้น 1 ลบ.ซม. จนจบ จะได้สารละลายมาตรฐานพร้อมที่จะนำไปใช้ต่อใช้

เตรียมสารละลายมาตรฐาน 20 ลบ.ซม. ซึ่งมีปริมาณฟอสฟอรัสต่าง ๆ กันตั้งแต่ 0.3-2.0 ไมโครกรัม/ลบ.ดม. ในขวดเออร์เลนเมเยอร์ ใช้น้ำกลั่น 20 ลบ.ซม. เป็นแบลงค์ แล้วเตรียมแต่ละตัวอย่างกับแบลงค์ดังต่อไปนี้

- ใส่เอทิลแอลกอฮอล์ 1 ลบ.ซม. เขย่าให้เข้ากัน ใช้แอลกอฮอล์ชนิดเดียวกันตลอดการวิเคราะห์ ใส่สารเคมีรวมจากข้อ 6 จำนวน 1 ลบ.ซม. เขย่าให้เข้ากันดีแล้วตั้งทิ้งไว้ 10 นาที เพื่อให้เกิดสีเต็มที่ จึงนำไปอ่านค่าแอบซอร์พแบนซ์ด้วยเครื่องมืออันใดอันหนึ่งในข้อ 4.13.2 ในหัวข้อเครื่องมือ เขียนกราฟโดยให้ความเข้มข้นหน่วยเป็นไมโครกรัมอยู่ในแกนนอน และค่าแอบซอร์พแบนซ์อยู่ในแกนตั้งในกระดาษกราฟธรรมดา จะได้เป็นเส้นตรง

2. นำตัวอย่างจากข้อ 4.13.1 ที่กล่าวไว้ในบรรทัดสุดท้ายของย่อหน้าที่ 3 ในหัวข้อวิธีการวิเคราะห์มา 20 ลบ.ซม. ใส่ในขวดเออร์เลนเมเยอร์ ทำเช่นเดียวกับสารละลายมาตรฐานในข้อ 1 ข้างบน โดยเริ่มตั้งแต่ใส่เอทิลแอลกอฮอล์ 1 ลบ.ซม. จดอ่านค่าแอบซอร์พแบนซ์ แล้วนำค่าแอบซอร์พแบนซ์ของตัวอย่างไปอ่านค่าฟอสฟอรัสจากกราฟมาตรฐานที่เตรียมได้ในข้อ 1

3. ในกรณีที่ตัวอย่างน้ำมีความขุ่นหรือสารแทรกสอด ก็สามารถหาค่าแอบซอร์พแบนซ์ของสีที่เกิดจากสารแทรกสอดนี้ได้โดยเตรียมแบลงค์คือ ใช้ตัวอย่างน้ำที่มีสารแทรกสอดหรือความขุ่นมาจำนวน 20 ลบ.ซม. ดำเนินการอย่างเดียวกับข้อ 2 โดยเริ่มตั้งแต่ใส่ในขวดอเออร์เลนเมเยอร์แต่สารเคมีรวมที่นำมาใช้ไม่ต้องใส่สารข้อ 3 และ 4 ในหัวข้อสารเคมีรวม นอกนั้นเหมือนกันหมด อ่านค่าแอบซอร์พแบนซ์ แล้วนำค่าที่ลบไปได้ออกจากค่าแอบซอร์พแบนซ์ของตัวอย่างน้ำ จะได้ค่าแอบซอร์พแบนซ์ของตัวอย่างน้ำที่ไม่ความขุ่นและสารแทรกสอด

การคำนวณ

$$\text{มก./ลบ.ดม. ฟอสฟอรัส} = \frac{\text{มก.ฟอสฟอรัส} \times 1000}{\text{ลบ.ซม. ของตัวอย่างน้ำ}}$$

$$\text{มก./ลบ.ดม. ฟอสเฟต} = \text{มก./ลบ.ดม. ฟอสฟอรัส} \times 3.06$$