



ปริมาณแก๊สไนตรัสออกไซด์ในทะเลสาบสงขลาตอนนอก โดยเทคนิค

แก๊สโครมาโตกราฟี/Purge & Trap

Nitrous Oxide Gas in Outer Songkla Lake by Gas Chromatography/Purge & Trap Technique

นรินทร์ บุญตานนท์

Narin Boontanon

วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีวิเคราะห์

มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

Master of Science Thesis in Analytical Chemistry

Prince of Songkla University

2539

๑

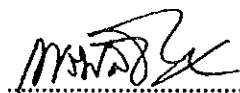
เลขที่	๐๐ ๑๑๗.๐๕๑๕ ๙๘/๙๖ ๒๕๓๙ ๑.๒
Bib Key	๙๓๕๕๖

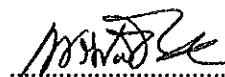
(1)

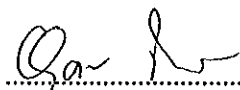
ชื่อวิทยานิพนธ์ ปริมาณแก๊สในศรีสอออกไซด์ในทะเลสาบสงขลาตอนนอก โดยเทคนิค
แก๊สโครมาโตกราฟี/Purge & Trap
ผู้เขียน นายนรินทร์ บุญตานนท์
สาขาวิชา เคมีวิเคราะห์

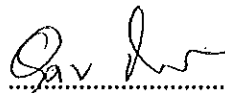
คณะกรรมการที่ปรึกษา

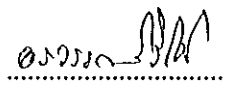
คณะกรรมการสอบ

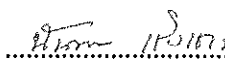

.....ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.เพริศพิชญ์ คุณาธารณา)


.....ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.เพริศพิชญ์ คุณาธารณา)



.....กรรมการ
(ดร.อุดม จริงจิตร)


.....กรรมการ
(ดร.อุดม จริงจิตร)


.....กรรมการ
(ดร.อรวรรณ ศิริโชติ)


.....กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นันทา เชิงcharu)

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อนุมัติให้นำวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วน
หนึ่งของการศึกษา ตามหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีวิเคราะห์


.....
(ดร.ไพรัตน์ สวงนไทร)
คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

ชื่อวิทยานิพนธ์ ปริมาณแก๊สไนตรัสออกไซด์ในทะเลสาบสงขลาตอนนอก โดยเทคนิคแก๊สโครมา

โตกราฟฟี/Purge & Trap

ผู้เขียน นายรินทร์ บุญตานนท์

สาขาวิชา เคมีวิเคราะห์

ปีการศึกษา 2538

บทคัดย่อ

การศึกษานี้เป็นการหาปริมาณของแก๊สไนตรัสออกไซด์ที่ละลายในน้ำ โดยใช้เทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟฟี/Purge & Trap อาศัยหลักการไล่แก๊สไนตรัสออกไซด์ออกจากน้ำด้วยแก๊สไนโตรเจนบริสุทธิ์ที่อัตราเร็วของแก๊ส 60.0 มิลลิลิตรต่อนาที เป็นเวลา 10.0 นาที แก๊สที่ออกมาแยกไอน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์ออกด้วยซิลิกาเจล (Silica Gel Blue) แอสคาร์ไรท์ (Ascarite) และแมกนีเซียมเปอร์คลอเรต (Magnesium Perchlorate) แก๊สไนตรัสออกไซด์ที่ได้จะถูกดูดซับด้วยโมเลกุล่าซีฟชนิด 13X (1/6" x 0.3 m S.S., Molecular Sieve-13X, 60/80 mesh) ในที่อุณหภูมิตัว (U-Trap) ที่เย็นจัดจากการหล่อด้วยน้ำแข็ง สำหรับขั้นตอนการวิเคราะห์ปริมาณแก๊สไนตรัสออกไซด์ที่ได้ เริ่มจากการให้ความร้อนแก่ U-Trap ที่อุณหภูมิ 268.0 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1.0 นาที แล้วจึงเชื่อมระบบ Purge & Trap เข้ากับระบบของแก๊สโครมาโตกราฟ ที่มีโมเลกุล่าซีฟชนิด 5A ในคอลัมน์สแตนเลสขนาด 1/6 นิ้ว x 2 เมตร (1/6" x 2 m S.S., Molecular Sieve-5A, 60/80 mesh) เป็นคอลัมน์ที่ใช้ในการวิเคราะห์ มีอัตราการไหลของแก๊สพา (Carrier Gas) 25.0 มิลลิลิตรต่อนาที อุณหภูมิของคอลัมน์ 300.0 องศาเซลเซียส และอุณหภูมิของตัวตรวจวัดชนิดอิเล็กตรอนแคปเจอร์ 320.0 องศาเซลเซียส จากการศึกษารอบกวของธาตุต่างๆในน้ำทะเลเทียมที่มีความเค็ม 30.0 ส่วนในพันส่วน (ความเค็มเฉลี่ยสูงสุดในทะเลสาบสงขลาตอนนอก) และการตกค้างของแก๊สไนตรัสออกไซด์ในระบบ Purge & Trap ไม่พบการรบกวนต่อการวิเคราะห์แก๊สไนตรัสออกไซด์ในน้ำทะเลสาบสงขลาตอนนอก

การศึกษาปัญหาการแพร่ของแก๊สไนตรัสออกไซด์ในเขตเก็บน้ำตัวอย่าง แก๊สได้โดยการเติมน้ำมันปลาดีบริสุทธิ์เท่ากับปริมาตรที่เอาน้ำออกจากขวด ในการวิเคราะห์ปริมาณแก๊สไนตรัสออกไซด์ในน้ำโดยใช้เทคนิคนี้ พบว่าให้ความแม่นยำสูงโดยมีค่าการเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์เฉลี่ยน้อยกว่า 2.0 % มีค่าขีดจำกัดทางการตรวจวัดเท่ากับ 14 นาโนลิตรต่อลิตร ให้ช่วงการตอบสนองที่เป็นเส้นตรงตั้งแต่ 14 นาโนลิตรต่อลิตร ถึง 300 ไมโครลิตรต่อลิตร เวลาที่ใช้ในการวิเคราะห์ประมาณ 16 นาทีต่อ 1 ตัวอย่าง โดยที่สารตัวอย่างที่นำมาวิเคราะห์ไม่จำเป็นต้องผ่านชั้น

ตอนการเตรียมสารตัวอย่าง และยังใช้ปริมาณของสารตัวอย่างน้อยอีกด้วยคือ 5.0 มิลลิกรัม

จากการพัฒนาเทคนิคการวิเคราะห์ปริมาณแก๊สไนโตรสออกไซด์โดยเทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟี/Purge & Trap นำมาศึกษาหาปริมาณแก๊สไนโตรสออกไซด์ในน้ำทะเลสาบสงขลาตอนนอกในช่วงเดือนกุมภาพันธ์ และเดือนพฤศจิกายน พ.ศ. 2538 พบว่ามีปริมาณอยู่ในช่วง 71.30 ถึง 912.85 นาโนลิตรต่อลิตร

Thesis Title Nitrous Oxide Gas in Outer Songkla Lake by Gas Chromatography / Purge
& Trap Technique
Author Mr.Narin Boontanon
Major Program Analytical Chemistry
Academic Year 1995

Abstract

This work focused on the determination of dissolved nitrous oxide (N_2O) in water by Gas Chromatography/Purge & Trap technique. This technique worked by purging nitrous oxide gas from water with pure nitrogen at 60.0 mL/min for 10.0 minutes. The water vapor and carbon dioxide were removed by Siliga Gel, Ascarite and Magnesium Perchlorate, the stripped nitrous oxide was collected on Molecular Sieve-13X (1/6" x 0.3 m S.S., Molecular Sieve-13X, 60/80 mesh) in a U-Trap by cooling it at 0 °C with ice. For quantitative analysis, the trapped fraction in U-Trap was desorbed by heating at 270.0 °C for 1.0 minute, and connecting the Purge & Trap system to the Gas Chromatograph system (Shimadzu GC-14B with ^{63}Ni -Electron Capture Detector; ECD) equipped with a 1/6" x 2 m stainless steel column packed with Molecular Sieve-5A (1/6" x 2 m S.S., Molecular Sieve-5A, 60/80 mesh). The optimum flow rate of the carrier gas was 25.0 mL/min, the column and detector were maintained at 300.0 °C and 320.0 °C, respectively.

At optimum conditions no significant interferences was observed either from the various minerals presented in the synthetic seawater (30.0 part-per-thousand as the highest salinity of Outer Songkla Lake) or from the memory effect of nitrous oxide gas in the Purge & Trap system.

The effect of the diffusion of nitrous oxide into the head space volume, was eliminated by filling the vial after the withdrawal of the sample with the same volume of pure palm oil. The advantages of this technique are : the high precision, with the relative standard deviation less than 2.0%; the high sensitivity, with the detection limit of 14 ppbv; the wide linear range, 14 ppbv - 300 ppmv; the analysis time is 16 minutes per 1 sample; no need for sample preparation and only a low sample volume of 5.0 mL is required.

The Gas Chromatography/Purge & Trap technique was used to analyze the dissolved nitrous oxide in natural water in Outer Songkla Lake in February and November, 1995 and the concentration of nitrous oxide were found to be in range of 71.30 - 912.85 ppbv.

กิตติกรรมประกาศ

การทำวิทยานิพนธ์ในครั้งนี้ประสบความสำเร็จได้ด้วยความสามารถของรองศาสตราจารย์ ดร.เพริศพิชญ์ ทณาธารณา อาจารย์ที่ปรึกษา ที่ได้กรุณาให้คำปรึกษาและแนะนำแนวทางแก้ไข ปัญหาต่างๆที่เกิดขึ้นเกี่ยวกับวิทยานิพนธ์นี้ตลอดมาตั้งแต่ต้นจนจบการศึกษา และดร.อุดม จริงจิตร อาจารย์ที่ปรึกษาร่วมที่ให้คำแนะนำคำปรึกษาที่มีประโยชน์สำหรับวิทยานิพนธ์ ผู้ทำวิทยานิพนธ์ จึงขอกราบขอบพระคุณท่านทั้งสองไว้ ณ ที่นี้

ขอขอบคุณ Professor Eitaro Wada และ Dr.Shingo Ueda ที่ให้คำแนะนำและช่วยเหลือ ในด้านอุปกรณ์และเคมีภัณฑ์ที่สำคัญในการศึกษานี้ ขอขอบคุณอาจารย์รุ่งโรจน์ รัตนโอภาส และ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ปณต ถาวรังกูร ที่ให้คำปรึกษาบางประการ ตลอดจนบุคลากรภาควิชาเคมีทุกท่านที่ให้ความสะดวกในเรื่องอุปกรณ์และสารเคมีต่างๆ อีกทั้งเพื่อนนักศึกษาศรีัญญาโทเคมี วิเคราะห์ที่ให้ความช่วยเหลือในการเก็บตัวอย่างน้ำ

ขอบคุณคณะกรรมการควบคุมการสอบวิทยานิพนธ์ในครั้งนี้ทุกท่านที่กรุณาเสนอแนะแก้ไขเพิ่มเติมทำให้วิทยานิพนธ์มีความถูกต้องสมบูรณ์มากขึ้น

สุดท้ายผู้ทำวิทยานิพนธ์ขอขอบพระคุณต่อคุณพ่อ และคุณแม่ ที่ให้ความสนับสนุนในด้านทุนทรัพย์และเป็นกำลังใจในการศึกษาตลอดมาจนสำเร็จ

นรินทร์ บุญตานนท์

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อ	(3)
Abstract	(5)
กิตติกรรมประกาศ	(7)
สารบัญ	(8)
รายการตาราง	(10)
รายการภาพประกอบ	
บทที่	
1 บทนำ	1
บทนำสั้นเรื่อง	1
การตรวจเอกสาร	4
วัตถุประสงค์	7
ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	7
ขอบเขตของการศึกษา	8
2 วิธีการวิจัย	9
วัสดุ	9
อุปกรณ์	9
วิธีดำเนินการ	11
1. ระบบ Purge & Trap /GC ที่ใช้ในการศึกษา	11
2. การศึกษาสภาวะการทดลองต่างๆ	24
3. การศึกษาขีดจำกัดต่ำสุดทางการตรวจวัด (Detection Limit) ของ แก๊สไนตรัสออกไซด์ที่หาปริมาณ โดยใช้เทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟี/ Purge & Trap	25
4. การศึกษาและพัฒนาการวิเคราะห์ปริมาณแก๊สไนตรัสออกไซด์ที่ละลายในน้ำ	26
3. ผลและการอภิปรายผล	42
การศึกษาสภาวะการทดลองต่างๆ	42
การศึกษาขีดจำกัดต่ำสุดทางการตรวจวัด (Detection Limit) ของแก๊สไนตรัสออกไซด์ ที่หาปริมาณ โดยใช้เทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟี/Purge & Trap	60
	(8)

สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
การศึกษาและพัฒนาการวิเคราะห์ปริมาณแก๊สไนตรัสออกไซด์ที่ละลายในน้ำ	62
4. บทสรุป	87
บรรณานุกรม	89
ภาคผนวก	94
ประวัติผู้เขียน	99

รายการตาราง

ตาราง	หน้า
1. สถานที่เก็บตัวอย่างน้ำทิ้ง 8 จุด บริเวณทะเลสาบสงขลาตอนนอก	36
2. แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการไหลของแก๊สตัวพากับค่าความสูงของเพลตทางทฤษฎี	50
3. แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการไหลของแก๊สที่ใช้ได้กับความเข้มข้นของแก๊สไนโตรสออกไซด์	52
4. แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ใช้ในการไล่แก๊สไนโตรสออกไซด์ออกจากน้ำและความเข้มข้นของแก๊สไนโตรสออกไซด์	54
5. แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิที่ให้แก่ U-Trap ในการไล่แก๊สไนโตรสออกไซด์ออกจากตัวดูดซับ และค่าสัญญาณที่ได้จากตัวตรวจวัด	56
6. แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ใช้ในการให้ความร้อนแก่ U-Trap กับค่าสัญญาณที่ได้ และค่ารีเทนชันไทม์	58
7. แสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดของหลอดแก้วที่ใช้บรรจุตัวดูดซับไอน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์ กับจำนวนครั้งที่สามารถใช้วิเคราะห์สารตัวอย่าง	63
8. แสดงความเข้มข้นของแก๊สไนโตรสออกไซด์ในน้ำที่ไม่ถูกแทนที่ปริมาตรน้ำที่ถูกดูดออกไป และน้ำที่ถูกแทนที่ด้วยน้ำมันปาล์ม	65
9. แสดงสัญญาณที่ได้จากตัวตรวจวัดของสัญญาณที่เ็นก่อนและหลังทำการวิเคราะห์ และสัญญาณที่ได้จากการวิเคราะห์แก๊สมาตรฐานไนโตรสออกไซด์	68
10. แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิของคอลัมน์ กับค่ารีเทนชันไทม์และสัญญาณที่ได้จากตัวตรวจวัด	74
11. แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิของคอลัมน์ กับค่ารีเทนชันไทม์และค่าซีดจำกัดต่ำสุดทางการตรวจวัด	76
12. แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิของตัวตรวจวัดกับค่าซีดจำกัดต่ำสุดทางการตรวจวัด	79
13. แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของแก๊สไนโตรสออกไซด์กับค่าสัญญาณที่ได้จากตัวตรวจวัด	81
14. ความเข้มข้นของแก๊สไนโตรสออกไซด์บริเวณทะเลสาบสงขลาตอนนอก ในช่วงเดือนกุมภาพันธ์ และพฤศจิกายน 2538	84

รายการตาราง(ต่อ)

ตาราง	หน้า
15. ความเข้มข้นของไนเตรต ไนไตรต์ และแอมโมเนียม บริเวณทะเลสาบ สงขลาตอนนอกในช่วงเดือนกุมภาพันธ์ และพฤศจิกายน 2538	85
16. แสดง Working Concentration Range ของไนเตรต ไนไตรต์ และแอมโมเนียม โดยเทคนิคทางสเปคโตรโฟโตเมตรี	95
17. แสดงสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของน้ำบริเวณจุดเก็บตัวอย่างในทะเลสาบ สงขลาตอนนอก ในช่วงเดือนกุมภาพันธ์	95
18. แสดงสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของน้ำบริเวณจุดเก็บตัวอย่างในทะเลสาบ สงขลาตอนนอก ในช่วงเดือนพฤศจิกายน	96
19. แสดงองค์ประกอบต่างๆ ในน้ำทะเลที่มีความเค็ม (Salinity) เท่ากับ 34.3 ส่วนในพันส่วน	96
20. แสดงค่าความเป็นกรด-เบส (pH) และความเค็ม (Salinity) ของ สถานีเก็บตัวอย่างต่างๆบริเวณทะเลสาบสงขลา	97
21. แสดงค่าสัมประสิทธิ์การละลาย (Solubility Coefficient, K_o ($\times 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \text{ atm}^{-1}$)) ของแก๊สไนตรัสออกไซด์ที่อุณหภูมิและความเค็มต่างๆ	98

รายการภาพประกอบ

ภาพประกอบ	หน้า
1. อุปกรณ์ใส่น้ำตัวอย่าง (Sample Inlet Apparatus)	12
2. ส่วนไล้แก๊ส (Gas Stripping Chamber)	13
3. หลอดแยกไอน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์ (In-Line Glass Column)	14
4. คอลัมน์ดักจับแก๊สในตรัสออกไซด์ (U-Shape Trap)	15
5. ส่วนประกอบของระบบ Purge & Trap	16
6. ทางเดินของแก๊สในระบบ Purge & Trap	17
7. วิธีการถ่ายตัวอย่างน้ำเข้าสู่อุปกรณ์ใส่น้ำตัวอย่าง	19
8. ทางเดินของแก๊สในขั้นตอนการไล้แก๊สโดยใช้อุปกรณ์ใส่น้ำตัวอย่าง	20
9. ทางเดินของแก๊สในขั้นตอนการไล้แก๊สโดยไม่ใช้อุปกรณ์ใส่น้ำตัวอย่าง	21
10. ทางเดินของแก๊สในขั้นตอนการให้ความร้อนแก่ U-Trap และเชื่อมระบบ	22
11. ทางเดินของแก๊สในขั้นตอนการวิเคราะห์เชิงปริมาณ โดยใช้เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ	23
12. หลอดแก้วที่ใช้บรรจุสารดักจับไอน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์	27
13. หลอดแก้วที่ใช้บรรจุสารดักจับไอน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์	28
14. หลอดแก้วที่ใช้บรรจุสารดักจับไอน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์	29
15. ขวดน้ำตัวอย่างหลังจากดักจับน้ำออกไปวิเคราะห์โดยไม่มีสารแทนที่ด้วยน้ำมันปาล์ม	31
16. ขวดน้ำตัวอย่างหลังจากดักจับน้ำออกไปวิเคราะห์โดยแทนที่ปริมาณน้ำด้วยน้ำมันปาล์ม	31
17. หลอด Bulged ใช้สำหรับเตรียมแก๊สในตรัสออกไซด์	33
18. หลอดแก้วใช้สำหรับเก็บแก๊สในตรัสออกไซด์ที่ได้	34
19. แผนที่แสดงจุดเก็บตัวอย่างน้ำบริเวณทะเลสาบสงขลาตอนนอก	36
20. แสดงจุดเก็บตัวอย่างน้ำที่ 1-2	37
21. แสดงจุดเก็บตัวอย่างน้ำที่ 3-4	38
22. แสดงจุดเก็บตัวอย่างน้ำที่ 5-6	39
23. แสดงจุดเก็บตัวอย่างน้ำที่ 7-8	40
24. กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการใช้ของแก๊สตัวพา กับค่าความสูงของ หลอดทางทฤษฎี	50

รายการภาพประกอบ(ต่อ)

ภาพประกอบ	หน้า
25. แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการไหลของแก๊สที่ใช้ได้กับความเข้มข้นของแก๊สไนโตรสออกไซด์	52
26. แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ใช้ในการไล่แก๊สไนโตรสออกไซด์ออกจากน้ำและความเข้มข้นของแก๊สไนโตรสออกไซด์	54
27. แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิที่ให้แก่ U-Trap ในการไล่แก๊สไนโตรสออกไซด์ออกจากตัวดูดซับ และค่าสัญญาณที่ได้จากตัวตรวจวัด	56
28. แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ใช้ในการให้ความร้อนแก่ U-Trap กับค่าสัญญาณที่ได้	58
29. แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ใช้ในการให้ความร้อนแก่ U-Trap กับค่าคาร์เทนชันใหม่	59
30. แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ใช้ในการให้ความร้อนแก่ U-Trap กับเวลาที่ถูกใช้	59
31. แสดงค่าสัญญาณต่อสัญญาณรบกวนเท่ากับ 2 ของแก๊สไนโตรสออกไซด์ที่ความเข้มข้น 16 นาโนลิตรต่อลิตร	61
32. แสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดของหลอดแก้วที่ใช้บรรจุตัวดูดซับไอน้ำและการ์บอนไดออกไซด์ กับจำนวนครั้งที่สามารถใช้วิเคราะห์สารตัวอย่าง	63
33. แสดงความเข้มข้นของแก๊สไนโตรสออกไซด์เมื่อเวลาผ่านไป ในน้ำที่ไม่ถูกแทนที่ ปริมาตรน้ำที่ถูกดูดออกไปด้วยน้ำมันปาล์ม	65
34. แสดงความเข้มข้นของแก๊สไนโตรสออกไซด์เมื่อเวลาผ่านไป ในน้ำที่ถูกแทนที่ ปริมาตรน้ำที่ถูกดูดออกด้วยน้ำมันปาล์ม	66
35. แสดงสัญญาณที่ได้จากตัวตรวจวัดของสัญญาณที่ก่อนและหลังทำการวิเคราะห์ และสัญญาณที่ได้จากการวิเคราะห์แก๊สมาตรฐานไนโตรสออกไซด์	69
36. แสดงการเตรียมแก๊สมาตรฐานไนโตรสออกไซด์	71
37. แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิของคอลัมน์ กับคาร์เทนชันใหม่	74
38. แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิของคอลัมน์ กับสัญญาณที่ได้จากตัวตรวจวัด	75
39. แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิของคอลัมน์ กับคาร์เทนชันใหม่	76

รายการภาพประกอบ(ต่อ)

ภาพประกอบ	หน้า
40. แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิของคอลัมน์ กับค่าขีดจำกัดต่ำสุดทางการตรวจวัด	77
41. แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิของตัวตรวจวัดกับค่าขีดจำกัดต่ำสุดทางการตรวจวัด	79
42. แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของแก๊สไนตรัสออกไซด์กับค่าสัญญาณที่ได้จากตัวตรวจวัด	81
43. ความเข้มข้นของแก๊สไนตรัสออกไซด์บริเวณทะเลสาบสงขลาตอนนอก ในช่วงเดือนกุมภาพันธ์ และพฤศจิกายน 2538	86

บทที่ 1

บทนำ

บทนำต้นเรื่อง

แก๊สไนตรัสออกไซด์ (N_2O) จัดว่าเป็นแก๊สเรือนกระจก (Greenhouse Gas) ชนิดหนึ่งเช่นเดียวกับคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2), มีเทน (CH_4) และ สารประกอบคลอโรฟลูออโรคาร์บอน (CFCs) (Raynaud, 1993) แม้ว่าในบรรยากาศใกล้บริเวณผิวโลกจะมีแก๊สนี้อยู่ประมาณร้อยละ 0.00005 โดยปริมาตร (Gymer, 1974) หรือประมาณ 250 ถึง 300 ส่วนในพันล้านส่วน (ppbv) ก็ตาม (LaHue, 1971) แต่แก๊สไนตรัสออกไซด์นี้สามารถเพิ่มขึ้นด้วยอัตราเร็วร้อยละ 0.3 ต่อปี (Prinn, 1990) เมื่อแก๊สไนตรัสออกไซด์เข้าสู่บรรยากาศชั้นสเตรโตสเฟียร์ (Stratosphere) สามารถจะถูกกำจัดโดย 2 กระบวนการคือ การเกิดโฟโตไลซิส (Photolysis) โดยเกิดเป็นสารประกอบไนโตรเจนออกไซด์ [$NO_x(NO+NO_2)$] และการเกิดปฏิกิริยากับออกซิเจนอะตอมที่เสถียร ($O(^1D)$) (Khalil, 1988) เกิดเป็นไนตริกออกไซด์ ดังสมการ (Butler, 1979)



ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นสามารถจะทำลายโอโซน (Ozone) ได้ จึงเรียกรวมๆว่าเกิดเป็นปรากฏการณ์สภาวะเรือนกระจก (Greenhouse Effect) นอกจากนี้แล้วแก๊สไนตรัสออกไซด์ยังมีช่วงชีวิตในบรรยากาศประมาณ 150 ปี (Rodhe, 1991)

แหล่งเกิดของแก๊สไนตรัสออกไซด์ที่สำคัญแบ่งเป็น 2 ชนิดคือแหล่งกำเนิดตามธรรมชาติ (Natural Sources) และเกิดจากกิจกรรมการดำรงชีวิตของมนุษย์ (Antropogenic Sources) แหล่งเกิดของแก๊สไนตรัสออกไซด์ส่วนหลังนี้สามารถที่จะป้องกันและควบคุมได้ แต่แหล่งกำเนิดตามธรรมชาติไม่สามารถควบคุมได้ซึ่งโดยส่วนใหญ่แล้วจะเกิดจากพวกแบคทีเรียในดิน ดังนั้นจึงอาจถือได้ว่าแหล่งกำเนิดตามธรรมชาติเป็นแหล่งที่มาที่สำคัญของแก๊สไนตรัสออกไซด์ (Hann, 1972)

ปริมาณแก๊สไนตรัสออกไซด์ในแหล่งน้ำนั้นว่ามีสำคัญมากเพราะแหล่งน้ำจะเป็นแหล่งสะสมของสารอินทรีย์และแบคทีเรียชนิดต่างๆ ถ้าแหล่งน้ำที่ไม่มีการถ่ายเทของน้ำแก๊สไนตรัสออกไซด์จะเกิดขึ้นมาในอัตราที่คงที่ ถ้าเมื่อใดที่แหล่งน้ำนั้นเกิดมีการถ่ายเทของน้ำแก๊สไนตรัส

ออกไซด์ที่เกิดขึ้นก็จะขึ้นกับปริมาณสารเริ่มต้นที่มากับน้ำ ซึ่งส่วนใหญ่ก็จะมาจากน้ำที่ใช้ในพื้นที่ทางการเกษตร ดังนั้นการวิเคราะห์หาปริมาณของแก๊สไนโตรสออกไซด์ในน้ำจึงมีความสำคัญ เนื่องจากว่าแหล่งน้ำบนโลกมีมากมาย แก๊สไนโตรสออกไซด์ที่เกิดขึ้นมาจากแหล่งน้ำต่างๆจึงมากขึ้นเป็นเงาตามตัว เทคนิคที่ใช้วิเคราะห์หาปริมาณแก๊สไนโตรสออกไซด์ในน้ำที่ให้ความถูกต้อง รวดเร็ว จึงเป็นสิ่งที่มีความสำคัญและจำเป็นมาก เพื่อใช้ศึกษาถึงการกระจายของแก๊สไนโตรสออกไซด์ในแหล่งน้ำต่างๆ

เทคนิคที่ใช้หาปริมาณแก๊สไนโตรสออกไซด์ปริมาณน้อยในน้ำวิธีโดยตรงก่อนข้างจะยาก ดังนั้นจึงอาศัยหลักการที่จำเป็นจะต้องแยกแก๊สไนโตรสออกไซด์ออกจากน้ำก่อนที่จะนำไปวิเคราะห์หาปริมาณทั้งนี้เพราะแก๊สไนโตรสออกไซด์มีการละลายในน้ำได้น้อยมาก วิธีที่ใช้ในการแยกแก๊สไนโตรสออกไซด์ออกจากน้ำได้แก่ การให้ความร้อนแก่น้ำตัวอย่างที่มีแก๊สไนโตรสออกไซด์ละลายอยู่พร้อมกับผ่านแก๊สไนโตรเจนลงไปในการละลายนั้น แต่แก๊สที่ออกมาไม่ได้มีแต่แก๊สไนโตรสออกไซด์เพียงอย่างเดียวจึงต้องให้แก๊สที่ไม่ต้องการถูกดูดซับบนตัวดูดซับที่เหมาะสม เช่น ใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) เพื่อใช้แยกไอน้ำออก สุดท้ายแก๊สไนโตรสออกไซด์จะถูกดูดซับบนโมเลกุลด้าซีฟชนิด 5A (Molecular Sieve-5A) (Hann, 1972) ได้มีการพัฒนาจากวิธีข้างต้น โดยไม่ต้องใช้ความร้อน (Cohen, 1977) โดยยังคงใช้แก๊สไนโตรเจนเป็นตัวแยกแก๊สไนโตรสออกไซด์ออกจากน้ำ แต่ใช้โมเลกุลด้าซีฟชนิด 3A แยกไอน้ำและใช้แอสคาไรท์ (Ascarite) แยกแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ออกจากแก๊สที่ได้ จากนั้นแก๊สไนโตรสออกไซด์จะถูกดูดซับบนโมเลกุลด้าซีฟชนิด 13X โดยใช้ความเย็นจากน้ำแข็ง เครื่องมือก็มีความสะดวกมากขึ้น นอกจากวิธีการแยกแก๊สไนโตรสออกไซด์ออกจากน้ำแล้วดูดซับไว้บนตัวดูดซับแล้ว ยังได้มีการใช้เทคนิค Multiple Equilibration Methods ซึ่งอาศัยหลักการของ Head Space (Elkins, 1980) โดยใช้แก๊สฮีเลียม (Helium) ใส่รวมกับน้ำตัวอย่างในอัตราส่วน 1:1 ทำการเขย่าอย่างต่อเนื่องจากนั้นจึงแยกเอาไอน้ำออกโดยใช้โพแทสเซียมคาร์บอเนต (Potassium Carbonate) แล้วนำแก๊สไนโตรสออกไซด์ที่ได้ไปวิเคราะห์ทางเครื่องมือต่อไป เทคนิคการแยกแก๊สไนโตรสออกไซด์ออกจากน้ำนั้นได้มีการพัฒนาขึ้นมาอีกโดยการปรับปรุงเทคนิคของ Cohen ให้มีความสะดวกมากขึ้นโดยเรียกเทคนิคนี้ว่า Purge & Trap Extraction Technique (Ueda, 1993) จะเป็นการประยุกต์ใช้เทคนิค Purge & Trap ในการแยกแก๊สไนโตรสออกไซด์ออกจากน้ำโดยใช้แก๊สไนโตรเจน ผ่านลงไปบนน้ำตัวอย่าง จากนั้นแก๊สที่ได้จะถูกส่งต่อเข้าไปในท่อแก้วซึ่งบรรจุซิลิกาเจล แมกนีเซียมเปอร์คลอเรต และแอสคาไรท์ (Silica Gel, Magnesium Perchlorate and Ascarite) เพื่อแยกไอน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์ออกไป แก๊สไนโตรสออกไซด์ที่เหลือจะถูกดูดซับบนโมเลกุลด้าซีฟชนิด 13X ที่เย็นโดยใช้น้ำแข็ง เมื่อจะทำการวิเคราะห์หาปริมาณของแก๊สไนโตรสออกไซด์ก็จะให้ความร้อนแก่ตัวดูดซับ แก๊สไนโตรสออกไซด์จะ

ถูกปล่อยออกมา

การวิเคราะห์ปริมาณแก๊สไนโตรสออกไซด์จะมีอยู่หลายวิธี เช่น ทำให้เกิดการสันดาปกับแก๊สไฮโดรเจน (Lunge, 1934; Dennis, 1929; Grant, 1955) ทำปฏิกิริยารีดักชันกับโลหะทองแดง (Streuli, 1970) ทำปฏิกิริยารีดักชันกับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (Pollak, 1935) การทำให้เกิดการสลายตัวของแก๊สไนโตรสออกไซด์ (Catalytic Decomposition) (Streuli, 1970) วิธีที่กล่าวมานี้ล้วนแล้วแต่ใช้ปฏิกิริยาที่รุนแรงจึงอาจเกิดอันตรายกับผู้ที่ทำการวิเคราะห์ได้ ส่วนการวิเคราะห์โดยใช้เครื่องมืออื่น ได้แก่ เทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรโฟโตเมตรี (Infrared Spectrophotometry) แต่เทคนิคนี้จำเป็นที่จะต้องใช้อุปกรณ์แก๊สไนโตรสออกไซด์มากคือ 1 ลิตร (Junge, 1963) และเกิดการรบกวนของฟลักคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำด้วย เทคนิคแมสสเปกโตรเมตรี (Mass Spectrometry) จะให้ประสิทธิภาพในการวิเคราะห์สูงแต่เครื่องมือยังคงมีราคาแพงดังนั้นการวิเคราะห์โดยเทคนิคนี้จึงไม่เป็นที่นิยม (Streuli, 1970) เทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟีเป็นเทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณแก๊สไนโตรสออกไซด์อย่างแพร่หลายทั้งนี้เพราะเป็นเทคนิคที่ให้ผลรวดเร็ว ถูกต้องและมีความไววิเคราะห์สูง ประสิทธิภาพของการวิเคราะห์ขึ้นอยู่กับชนิดของคอลัมน์และชนิดของตัวตรวจวัดที่ใช้ ชนิดของคอลัมน์ (เฟสที่อยู่กับที่, สเตชันนารีเฟส) ที่เหมาะสมในการวิเคราะห์สารประกอบไนโตรเจนได้แก่กลุ่มที่เป็นซีโอไลต์ (Zeolites) ซึ่งโดยทั่วไปหมายถึงพวกโมเลกุล่าซีฟ (Molecular Sieve) ชนิด 5A, 13X และอื่นๆ (เพริสพิชญ์, 2526) คอลัมน์ชนิดโพลานาเพคคิว (Porapak Q) ก็ได้มีการใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณแก๊สไนโตรสออกไซด์แต่จะใช้กับตัวอย่างที่มีการปนเปื้อนของไอน้ำเพื่อหลีกเลี่ยงการดูดซับของไอน้ำบนโมเลกุล่าซีฟ (LaHue, 1970) ชนิดของตัวตรวจวัดก็เป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่มีผลต่อการหาปริมาณของแก๊สไนโตรสออกไซด์ ตัวตรวจวัดสัญญาณชนิดเทอร์มัลคอนดักทิวิตี (Thermal Conductivity Detector; TCD) หรือเครื่องคาธาริเตอร์ (Katharometer) ได้ถูกนำมาใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณแก๊สไนโตรสออกไซด์ (LaHue, 1970; Punpeng, 1979; Revesz, 1990; Hahn, 1972) แต่ตัวตรวจวัดชนิดนี้จะไม่มีความไววิเคราะห์และความถูกต้องลดลงในกรณีที่มีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ปนอยู่ในตัวอย่าง และไม่สามารถที่จะวิเคราะห์แก๊สไนโตรสออกไซด์ได้ในปริมาณน้อยๆ (LaHue, 1970) ตัวตรวจวัดชนิดอิเล็กตรอนแคปเจอร์ (Electron Capture Detector; ECD) เป็นตัวตรวจวัดที่นิยมใช้ในการวิเคราะห์ปริมาณแก๊สไนโตรสออกไซด์ เนื่องจากมีความไววิเคราะห์สูงที่อุณหภูมิสูง (Cohen, 1977; Davidson, 1988, 1990; Elkins, 1980; Hutchinson, 1981; Ueda, 1993) และตอบสนองต่อสารประกอบที่มีความสามารถรับอิเล็กตรอนได้ดี (เพริสพิชญ์, 2526)

ดังนั้นเมื่อนำเอาเทคนิค Purge & Trap มาใช้ร่วมกับเทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟีที่ใช้คอลัมน์ชนิดโมเลกุล่าซีฟ ชนิด 5A และใช้ตัวตรวจวัดที่เป็นแบบอิเล็กตรอนแคปเจอร์จะทำให้

การวิเคราะห์หาปริมาณแก๊สไนตรัสออกไซด์ในน้ำเป็นไปด้วยความรวดเร็วมีความถูกต้องและแม่นยำสูงสามารถวิเคราะห์แก๊สไนตรัสออกไซด์ได้ในระดับต่ำๆ

สำหรับงานโครงการนี้จะทำการศึกษาเพื่อหาปริมาณของแก๊สไนตรัสออกไซด์ในทะเลสาบสงขลาตอนนอก เป็นกรณีศึกษาเทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟที่ร่วมกับเทคนิค Purge & Trap และปรับปรุงพัฒนาเทคนิคนี้ให้มีประสิทธิภาพในการวิเคราะห์สูงสุด

การตรวจเอกสาร

เทคนิคการวิเคราะห์ปริมาณแก๊สไนตรัสออกไซด์ในน้ำที่ใช้ในปัจจุบันนี้ จะใช้หลักการแยกแก๊สไนตรัสออกไซด์ออกจากน้ำก่อนที่จะนำไปวิเคราะห์หาปริมาณโดยใช้เทคนิคทางเครื่องมือ ซึ่งในแต่ละเทคนิคก็จะมีข้อดีและข้อเสียที่แตกต่างกันไป

Swinerton et al. (Swinerton et al., 1962) ได้รายงานถึงการศึกษาแก๊สที่ละลายอยู่ในน้ำ โดยใช้เทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟฟี โดยการนำตัวอย่างน้ำปริมาตร 1.0 ถึง 2.0 มิลลิลิตรใส่ในส่วนที่ใช้แยกแก๊สที่มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางภายใน 10.0 มิลลิเมตร ยาว 40.0 มิลลิเมตร โดยใช้แก๊สฮีเลียม (Helium) เป็นแก๊สที่ใช้ไล่แก๊สต่างๆออกจากน้ำที่อัตราการไหล 50.0 มิลลิลิตรต่อนาที แก๊สที่ออกมาทั้งหมดจะผ่านเข้าไปในส่วนที่ใช้กำจัดไอน้ำ โดยใช้ครายอิไรท์ (Drierite; Anhydrous Calcium Sulfate) แล้วผ่านเข้าไปยังเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟที่ใช้คอลัมน์ 2 ตัวต่อกัน ตัวแรกบรรจุด้วย 30% HMPA บน Columpak (1/4" x 6', Hexamethylphosphoramide on Columpak, 60/80 mesh) ตัวที่สองบรรจุ Columpak และ โมเลกุลล่าซีฟชนิด 13X (1/4" x 4', Columpak, 60/80 mesh and 1/4" x 7.3/4' Molecular Sieve-13X, 42/60 mesh) ใช้ตัวตรวจวัดชนิดเทอร์มัลคอนดักติวิตี ใช้ฮีเลียมเป็นแก๊สตัวพา เทคนิคนี้สามารถวิเคราะห์แก๊สได้พร้อมกัน 5 ตัวคือ คาร์บอนไดออกไซด์ ออกซิเจน ไนโตรเจน มีเทน และคาร์บอนมอนอกไซด์ ปัญหาที่เกิดจากการวิเคราะห์คือ พีคที่ออกมาจะกว้าง และพีคจะไม่สมมาตร โดยจะเกิด tail ไปรอบวงพีคที่จะเกิดขึ้นถัดไป ความผิดพลาดในการทดลองยังเกิดได้จากการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิในขณะที่ทำการทดลอง และการไม่คงที่ของอัตราการไหลของแก๊สที่ใช้ ผลที่ได้ไม่แน่นอนในกรณีที่ใช้เข็มฉีดยาน้ำตัวอย่าง ซึ่งเทคนิคนี้จะเป็นเทคนิคเริ่มแรกที่ใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณแก๊สที่ละลายในน้ำ

Hahn (Hahn, 1972) ได้รายงานถึงการศึกษาปริมาณแก๊สไนตรัสออกไซด์ในน้ำ โดยการนำน้ำตัวอย่างปริมาตร 5.0 ลิตร ใส่ในขวดกั้นกลมขนาด 6.0 ลิตร ที่ต่อกับคอนเดนเซอร์และท่อแก๊สที่ใช้ โดยจะใช้แก๊สไนโตรเจนที่อัตราการไหล 150.0 มิลลิลิตรต่อนาที พร้อมกับให้ความร้อนกับน้ำตัวอย่าง เป็นเวลา 1.0 ชั่วโมง โดยที่ปลายของคอนเดนเซอร์จะต่อเข้ากับท่อแก้วรูปตัวยู 4

ท่อ ท่อแรกบรรจุโซเดียมไฮดรอกไซด์เพื่อใช้ในการแยกไอน้ำ ท่อที่สองบรรจุโซเดียมแอสเบสทอส (Sodium Asbestos) เพื่อใช้แยกคาร์บอนไดออกไซด์ ท่อที่สามบรรจุฟอสฟอรัสเพนทอกไซด์ (P_2O_5) เพื่อใช้แยกไอน้ำอีกครั้งหนึ่ง ท่อสุดท้ายบรรจุโมเลกุล่าซีฟชนิด 5A เพื่อใช้ในการดูดซับแก๊สไนตรัสออกไซด์ เมื่อสิ้นสุดกระบวนการเก็บแก๊สแล้ว จะปิดส่วนที่เป็นท่อบรรจุโมเลกุล่าซีฟชนิด 5A เพื่อใช้ในการวิเคราะห์เชิงปริมาณโดยแก๊สโครมาโตกราฟี โดยท่อที่บรรจุโมเลกุล่าซีฟชนิด 5A ที่ดูดซับแก๊สไนตรัสออกไซด์ไว้แล้วนั้นจะนำมาต่อเข้ากับวาล์วของแก๊สตัวอย่าง (Gas Sampling Valve) ของเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี โดยมีตัวตรวจวัดเป็นชนิดเทอร์มัลคอนดักติวิตี (Thermal Conductivity Detector, TCD) โมเลกุล่าซีฟชนิด 5A ในท่อแก้วจะถูกให้ความร้อนที่ 350.0 องศาเซลเซียส พร้อมกับผ่านแก๊สฮีเลียมที่อัตราการไหล 50.0 มิลลิลิตรต่อนาที นาน 10.0 นาที แก๊สฮีเลียมจะพาแก๊สไนตรัสออกไซด์เข้าไปยังเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี ภายในเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟีแก๊สไนตรัสออกไซด์จะถูกดูดซับบนโมเลกุล่าซีฟชนิด 5A (1/4" x 3' S.S., Molecular Sieve-5A, 35/70 mesh) อีกครั้งที่อุณหภูมิ 65.0 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นจะเพิ่มอุณหภูมิของคอลัมน์เป็น 250.0 องศาเซลเซียส โดยใช้อัตรา 20.0 องศาเซลเซียสต่อนาที ค่าการเบี่ยงเบนมาตรฐานที่ได้มีค่า $\pm 1.7\%$

ปัญหาของวิธีนี้คือ จะต้องใช้ปริมาตรของน้ำตัวอย่างมาก ใช้เวลาในขั้นตอนของการดูดซับแก๊สไนตรัสออกไซด์นาน (Cohen, 1977) และยังคงระวังรักษาท่อที่ใช้ในการดูดซับแก๊สไนตรัสออกไซด์ไม่ให้สัมผัสกับอากาศภายนอก วิธีนี้เป็นวิธีที่พัฒนามาจากการศึกษาของ Leithe และ Hofer (Leithe and Hofer, 1968) ที่ใช้หลักการเดียวกันแต่จะดูดซับแก๊สไนตรัสออกไซด์บนซิลิกาเจล โดยใช้ความเย็นจากอ่างน้ำแข็ง-อะซิโตน (Ice-Acetone Bath) ซึ่งพบว่าวิธีเก่านี้ไม่เหมาะที่จะนำไปใช้เก็บตัวอย่างในภาคสนาม

Cohen (Cohen, 1977) ได้รายงานถึงการศึกษาเพื่อวิเคราะห์ปริมาณแก๊สไนตรัสออกไซด์ในน้ำทะเล โดยพัฒนาเทคนิคการวิเคราะห์มาจากเทคนิคของ Swinnerton (Swinnerton et al., 1962) โดยที่ใส่แก๊สไนตรัสออกไซด์แยกออกมาจากน้ำ พร้อมกับดูดซับไว้บนโมเลกุล่าซีฟชนิด 13X แล้ววิเคราะห์เชิงปริมาณโดยใช้เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟีที่มีตัวตรวจวัดเป็นแบบอิเล็กทรอนิกส์ ซึ่งตัวตรวจวัดชนิดนี้จะมีความไววิเคราะห์สูงที่อุณหภูมิสูง จึงทำให้เป็นการลดปริมาณของสารตัวอย่างและเวลาที่ใช้ในการวิเคราะห์ Cohen (Cohen, 1977) ได้หาปริมาณแก๊สไนตรัสออกไซด์ในน้ำทะเลโดยนำน้ำตัวอย่างใส่ในส่วนไถ่แก๊ส (Stripper) โดยใช้แก๊สไนโตรเจนที่อัตราการไหล 120.0 มิลลิลิตรต่อนาที แก๊สที่ออกมาจะถูกแยกเอาไอน้ำออกโดยใช้ครายอิไรท์ (Drierite) และโมเลกุล่าซีฟชนิด 3A ใช้แอสคาไรท์แยกคาร์บอนไดออกไซด์ แก๊สไนตรัสออกไซด์ที่ได้จะถูกดูดซับในท่อรูปตัวยู (U-Shaped Trap) ที่บรรจุด้วยโมเลกุล่าซีฟชนิด 13X (6.35 มิลลิเมตร x

300.0 มิลลิเมตร S.S., Molecular Sieve-13X, 30/40 mesh) โดยใช้ความเย็นจากน้ำแข็ง เมื่อสิ้นสุดกระบวนการไล่แก๊สแล้ว แก๊สไนโตรสออกไซด์ที่ถูกดูดซับบน โมเลกุล่าซีฟชนิด 13X จะถูกไล่เข้าไปยังเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟโดยการให้ความร้อนที่ 250.0 องศาเซลเซียสนาน 2.0 นาที ระบบของเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟที่ใช้ประกอบด้วยตัวตรวจวัดชนิดอิเล็กทรอนิกส์ที่อุณหภูมิ 320.0 องศาเซลเซียส กอลัมน์บรรจุด้วยโมเลกุล่าซีฟชนิด 5A (3.2 มิลลิเมตร x 3 เมตร S.S., Molecular Sieve-5A, 60/80 mesh) ที่อุณหภูมิ 250.0 องศาเซลเซียส อัตราการไหลของแก๊สพาที่ 30 มิลลิตรต่อนาที โดยพบว่าค่ารีเทนชันไทม์ของแก๊สไนโตรสออกไซด์มีค่าประมาณ 4.5 นาที และเวลาที่ใช้ในการวิเคราะห์ทั้งหมดประมาณ 17 นาที จากการวิเคราะห์พบว่าค่าการเบี่ยงเบนมาตรฐานประมาณ $\pm 2.2\%$ และค่าการเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ประมาณ 3.0%

ปัญหาในการวิเคราะห์โดยเทคนิคนี้ที่พบคือ ความไววิเคราะห์ของตัวตรวจวัดจะลดลงเมื่อมีการรบกวนจากแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ การปนเปื้อนของแก๊สไนโตรเจนบน โมเลกุล่าซีฟชนิด 13X และในกรณีที่ใช้ Drierite เพียงตัวเดียวพบว่าเกิดการรบกวนของไอน้ำในการวิเคราะห์ตัวอย่างถัดไป

Elkins (Elkins, 1980) ได้รายงานการศึกษาการวิเคราะห์แก๊สไนโตรสออกไซด์ในน้ำโดยใช้เทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟที่มีตัวตรวจวัดเป็นชนิดอิเล็กทรอนิกส์ที่อุณหภูมิ 350.0 องศาเซลเซียส กอลัมน์ที่บรรจุโพลีเอทิลีน (Polyethylene) ขนาด 3.2 มิลลิเมตร x 2.42 เมตร S.S., Porapak Q, 80/100 mesh) ที่ 45.0 องศาเซลเซียส โดยใช้ 95% อาร์กอน (Ar) + 5% มีเทน (CH₄) เป็นแก๊สตัวพา ที่อัตราการไหล 20.0-30.0 มิลลิตรต่อนาที การวิเคราะห์ตัวอย่างจะวิเคราะห์ได้มากกว่า 24 ตัวอย่างต่อวัน

ปัญหาของเทคนิคนี้คือ ปัญหาจากการเปลี่ยนแปลงของความดันและอุณหภูมิที่สถานะทำการทดลอง การรบกวนของไอน้ำ ความไววิเคราะห์ของระบบอิเล็กทรอนิกส์และระบบควบคุม อัตราการไหลของแก๊สจะเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิ และกรณีที่ใช้ภาชนะเก็บน้ำตัวอย่างเป็นโลหะหรือพลาสติก จะทำให้ผลที่ได้ผิดพลาดเนื่องจากเกิดการแพร่ของแก๊สไนโตรสออกไซด์ผ่านผิวของโลหะและพลาสติก

Ueda et al. (Ueda et al., 1993) ได้รายงานถึงการศึกษาปริมาณแก๊สไนโตรสออกไซด์ใน

น้ำใต้ดินโดยใช้เทคนิค Purge & Trap ควบคู่กับการวิเคราะห์เชิงปริมาณโดยใช้เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟที่มีตัวตรวจวัดชนิดอิเล็กทรอนิกส์ โดยเทคนิคนี้พัฒนามาจากเทคนิคของ Cohen (Cohen, 1977) โดย Nishio (Nishio, 1982) ทำโดยนำน้ำตัวอย่างมา 5.0 มิลลิลิตรแยกแก๊สในตรัส ออกโดยใช้แก๊สไนโตรเจนในส่วนไล่แก๊สเป็นเวลา 10.0 นาที แก๊สที่ออกมาจะถูกแยกไอน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์ออกโดยใช้ซิลิกาเจล แอสคาไรท์ และแมกนีเซียมเปอร์คลอเรต แก๊สในตรัสออกไซด์ที่ได้จะถูกดูดซับบนโมเลกุล่าซีฟชนิด 13X (1/6" x 0.3 m. S.S., Molecular Sieve-13X, 60/80 mesh) ในที่รูปตัวยู ที่ 0.0 องศาเซลเซียส เมื่อจะทำการวิเคราะห์เชิงปริมาณของแก๊สในตรัสออกไซด์ จะให้ความร้อนแก่ U-Trap ที่ 200.0 องศาเซลเซียส นาน 5.0 นาที จากนั้นแก๊สในตรัสออกไซด์จะถูกส่งผ่านไปยังเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟโดยการเปลี่ยนตำแหน่งของวาล์ว ระบบของเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟจะใช้คอลัมน์ชนิดโมเลกุล่าซีฟชนิด 5A (1/6" x 2.0 m. S.S., Molecular Sieve-5A, 60/80 mesh) ที่มีอุณหภูมิของคอลัมน์และตัวตรวจวัดเป็น 240.0 และ 320.0 องศาเซลเซียส ตามลำดับ เทคนิคนี้พบว่ามีขีดจำกัดต่ำสุดทางการตรวจวัดเป็น 0.1 นาโนโมลาร์ และให้ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์น้อยกว่า 2%

วัตถุประสงค์

1. เพื่อศึกษาสภาวะต่างๆทางเครื่องมือและการทดลองที่มีผลต่อการหาปริมาณแก๊สในตรัสออกไซด์ โดยใช้เทคนิค Purge & Trap
2. เพื่อพัฒนาเทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟพี/Purge & Trap ให้มีขีดจำกัดของการวิเคราะห์ (Detection Limit) ได้ต่ำๆ ในการวิเคราะห์หาปริมาณแก๊สในตรัสออกไซด์
3. เพื่อศึกษาปริมาณก๊าซในตรัสออกไซด์ในระบบน้ำทะเลโดยใช้กรณีทะเลสาบสงขลา ตอนนอกเป็นกรณีศึกษา โดยใช้เทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟพี/Purge & Trap
4. เพื่อศึกษาปัจจัยอื่น ที่มีผลต่อปริมาณแก๊สในตรัสออกไซด์ในทะเลสาบสงขลาตอนนอก

ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ได้ทราบถึงประสิทธิภาพของเทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟพี/Purge & Trap ในการวิเคราะห์หาปริมาณแก๊สในตรัสออกไซด์ที่ละลายในน้ำ
2. ได้ทราบถึงปัจจัยต่างๆที่มีผลต่อการวิเคราะห์หาปริมาณแก๊สในตรัสออกไซด์ ที่ใช้เทคนิค Purge & Trap

3. ได้ทราบถึงปริมาณแก๊สไนตรัสออกไซด์ที่ละลายอยู่ในเขตทะเลสาบสงขลา ตอนนอก
4. ได้ทราบถึงปัจจัยต่างๆที่มีผลต่อปริมาณแก๊สไนตรัสออกไซด์ที่ละลายในน้ำทะเลสาบ

สงขลา ตอนนอก

5. ข้อมูลที่ได้มีประโยชน์ต่อหน่วยงานที่เกี่ยวข้อง

ขอบเขตของการศึกษา

1. ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการใช้เทคนิค Purge & Trap ในการหาปริมาณของแก๊สไนตรัสออกไซด์
2. ศึกษาปัจจัยต่างๆที่จะส่งผลให้เทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟี/Purge & Trap วิเคราะห์หาปริมาณแก๊สไนตรัสออกไซด์ได้ที่มีความเข้มข้นต่ำๆ
3. ศึกษาปัจจัยต่างๆที่มีผลต่อการละลายของแก๊สไนตรัสออกไซด์ในน้ำทะเล
4. จากสภาวะที่เหมาะสมข้างต้นนำมาใช้หาปริมาณแก๊สไนตรัสออกไซด์ในตัวอย่างน้ำทะเลสาบสงขลาตอนนอก

บทที่ 2

วิธีการวิจัย

วัสดุ

สารเคมีต่างๆที่ใช้ ประกอบด้วย

โมเลกุล่าซีฟ ชนิด 5A (Molecular Sieve-5A) 60/80 mesh (Supelco, Bellefonte, U.S.A.)

โมเลกุล่าซีฟ ชนิด 13X (Molecular Sieve-13X) 60/80 mesh (Supelco, Bellefonte, U.S.A.)

แอสคาไรท์ (Ascarite) 20/30 mesh (Aldrich, Swedesboro, U.S.A.)

ซิลิกาเจล (Silica Gel Blue) (AR grade: Fluka, Switzerland)

แมกนีเซียมเปอร์คลอเรต (Magnesium Perchlorate ($Mg(ClO_4)_2$)) 24/48 mesh (Wako Pure Chemical, Japan)

แอมโมเนียมไนเตรท (Ammonium Nitrate (NH_4NO_3)) (AR grade: Fluka, Switzerland)

เมอร์คิวริกคลอไรด์ (Mercuric Chloride ($HgCl_2$)) (AR grade: Merck, Germany)

อุปกรณ์

1. เครื่องมือวิเคราะห์ปริมาณแก๊สไนตรัสออกไซด์ที่ละลายในน้ำ

ระบบ Purge & Trap (Ueda, 1993) ที่ต่อเข้ากับเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ (Gas Chromatograph) รุ่น GC-14B (Shimadzu, Japan) โดยมีตัวตรวจวัดเป็นแบบอิเล็กทรอนิกส์ตรอนแคปเจอร์ (Electron Capture Detector; ECD) พร้อมเครื่องบันทึกข้อมูล รุ่น CR-7A (Shimadzu, Japan)

2. อุปกรณ์ฉีดสารตัวอย่าง

เข็มฉีดแก๊ส (Gas Tight Syringe, Series A-2 volume 0-1 ml, Dynatech, Louisiana, U.S.A.)

เข็มฉีคน้ำตัวอย่างขนาด 5 มิลลิลิตร (Syringe, Nipro, Thailand)

3. เครื่องมือวิเคราะห์ปริมาณไนเตรท, ไนไตรต์ และ แอมโมเนียม

เครื่องสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (Spectrophotometer, Spectronic 21, Milton Roy, U.S.A.)

4. อุปกรณ์เก็บตัวอย่างน้ำ

ขวดแก้ว (Vial) ขนาด 60.0 มิลลิลิตร พร้อมจุกยางและฝาอะลูมิเนียม (Biozen, Thailand) และ
ที่เชื่อมฝาอะลูมิเนียม (Crimp Seal, U.S.A.)

ขวดพลาสติก (Polyethylene) ขนาด 1000.0 มิลลิลิตร มีฝาเกลียวปิดสนิท (Nalgene
Company, Rochester, U.S.A.)

5. อุปกรณ์วิเคราะห์คุณภาพน้ำทางกายภาพและทางเคมี

เครื่องวัดความลึก (Depth Meter) (Honder, Japan)

เครื่องมือวัดความเป็นกรด-เบส (pH Meter) (Hanna, Singapore)

เครื่องมือวัดค่าการละลายของออกซิเจนในน้ำ (DO Meter) (Jenway, U.K.)

รีแฟรกโทมิเตอร์ (Hand Refractrometer) (Atago, Japan)

เครื่องมือวัดค่าของแข็งทั้งหมดที่ละลายในน้ำ (TDS Meter) (Eutech Cybernetics, Singapore)

6. อุปกรณ์อื่นๆ

เครื่องแก้ว (Pyrex, U.S.A.) ต่างๆ

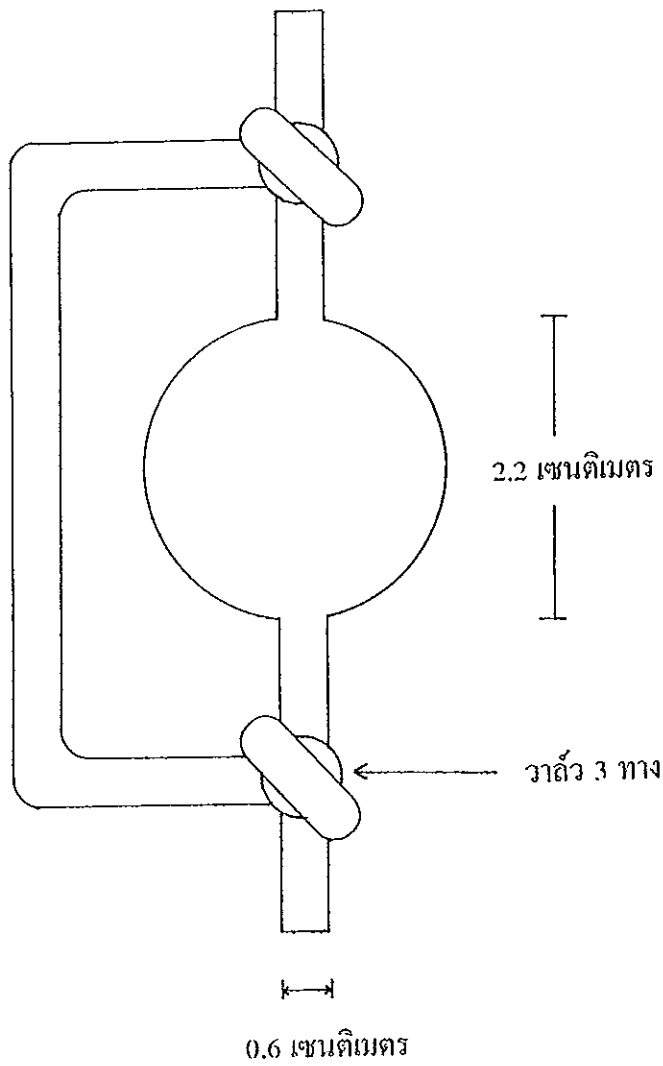
คอลัมน์สแตนเลสขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางภายใน 1/6 นิ้ว

วิธีดำเนินการ

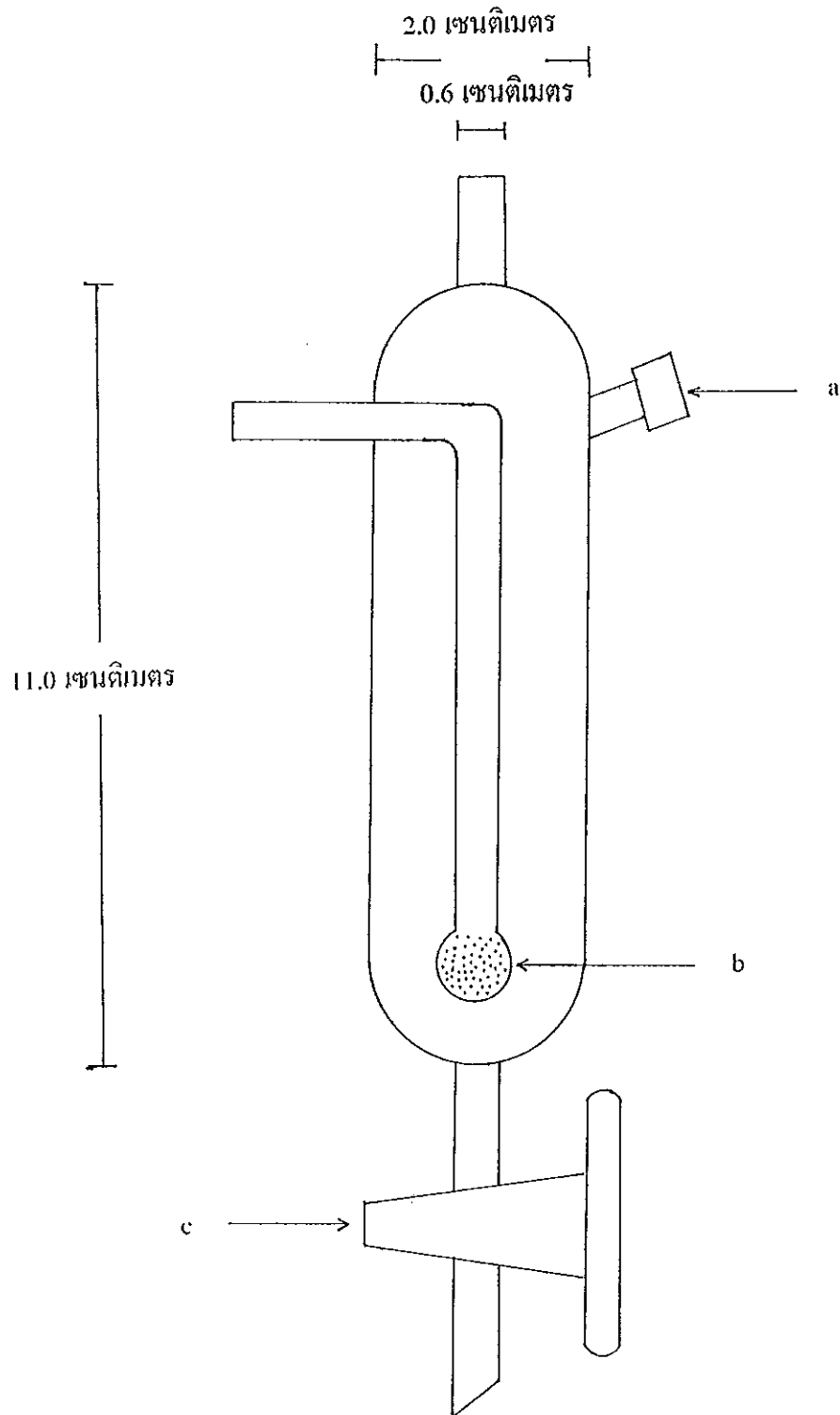
1. ระบบ Purge & Trap/GC ที่ใช้ในการศึกษา

1.1. ส่วนประกอบของระบบ Purge & Trap

ระบบ Purge & Trap ที่ใช้ในการศึกษานี้ประกอบด้วยส่วนต่างๆที่สำคัญ 4 ส่วนคือ ส่วนแรกเป็นส่วนที่ใช้ใส่ตัวอย่าง (Sample Inlet Apparatus) มีลักษณะเป็นกระเปาะแก้ว หัวท้ายมีวาล์วชนิด 3 ทาง ซึ่งมีอยู่หนึ่งทางที่เชื่อมต่อกันเพื่อให้แก๊สผ่าน ภายในกระเปาะแก้วสามารถบรรจุตัวอย่างได้ประมาณ 5.0 มิลลิลิตร ดังภาพประกอบ 1 ส่วนที่สองจะเป็นส่วนที่ใช้ใส่แก๊สไนโตรเจนออกไซด์ออกจากน้ำเรียกว่าส่วนไล่แก๊ส (Gas Stripping Chamber) ส่วนนี้จะมีลักษณะเป็นท่อแก้วทรงกระบอก ภายในมีท่อแก้วเล็กซึ่งมีปลายเป็นวัสดุที่มีรูพรุน (Porous) เพื่อให้แก๊สที่ใช้ไล่แก๊สไนโตรเจนออกไซด์ออกจากน้ำมีลักษณะเป็นฟองอากาศเล็กๆ สัมผัสกับน้ำตัวอย่างได้อย่างทั่วถึง ปลายด้านล่างมีวาล์วเปิดปิดเพื่อกำจัด (Drain) น้ำหลังจากกระบวนการไล่แก๊สไนโตรเจนออกไซด์แล้ว ให้ออกไปส่วนนี้ ด้านบนมีท่อให้แก๊สไหลผ่านได้เพื่อเข้าสู่ส่วนต่อไป ด้านล่างจะมีช่องสำหรับฉีดสารตัวอย่าง สำหรับใช้ฉีดสารตัวอย่างที่เป็นทั้งแก๊สและของเหลวในกรณีที่ไม่ต้องการใช้กระเปาะใส่ตัวอย่างน้ำ ดังภาพประกอบ 2 ส่วนที่สามจะเป็นส่วนที่ใช้แยกไอน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์ออกจากแก๊สไนโตรเจนออกไซด์ (In-Line Glass Column) ที่ได้ ส่วนนี้จะมีลักษณะเป็นหลอดแก้วสองหลอดต่อกันโดยใช้ข้อต่อ หลอดแก้วแรกบรรจุซิลิกาเจลเพื่อใช้ดูดซับไอน้ำ หลอดแก้วที่สองบรรจุแอสคาไรต์และแมกนีเซียมเปอร์คลอเรตเพื่อดูดซับและแยกคาร์บอนไดออกไซด์ ดังภาพประกอบ 3 ส่วนสุดท้ายจะเป็นส่วนที่ใช้บรรจุตัวดูดซับแก๊สไนโตรเจนออกไซด์ซึ่งเป็นหลอดสแตลเลสตีลขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางภายใน 1/6 นิ้ว ยาว 0.3 เมตรทำเป็นรูปร่างรูปตัวยู (U-Shape Trap) ใส่โมเลกุล่าซีฟชนิด 13X เพื่อจับแก๊สไนโตรเจนออกไซด์ที่ได้ ดังภาพประกอบ 4 ซึ่งระบบ Purge & Trap นี้จะทำงานโดยการเปลี่ยนตำแหน่งของวาล์วซึ่งมีอยู่ 3 ตัว เป็นแบบวาล์ว 4 ทาง 1 ตัว และวาล์ว 6 ทางอีก 2 ตัว และจะมีท่อที่เชื่อมต่อเข้าไปยังระบบของเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ ดังแสดงในภาพประกอบ 5 และ 6



ภาพประกอบ 1 อุปกรณ์ใส่น้ำตัวอย่าง (Sample Inlet Apparatus)

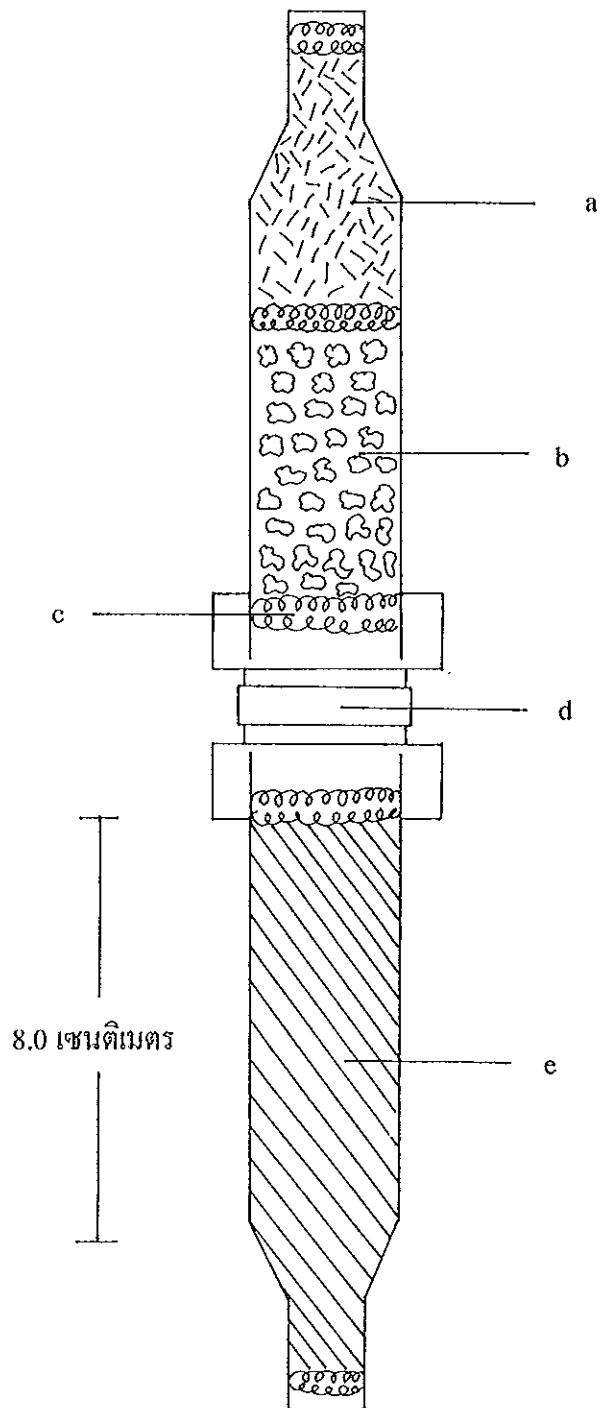


ภาพประกอบ 2 ส่วนไล้แก๊ส (Gas Stripping Chamber)

a : ช่องฉีดสารตัวอย่าง

b : แก้วพรุน (Porous)

c : วาล์วเปิดปิด (Stop Cork)



ภาพประกอบ 3 หลอดแยกไอน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์ (In-Line Glass Column)

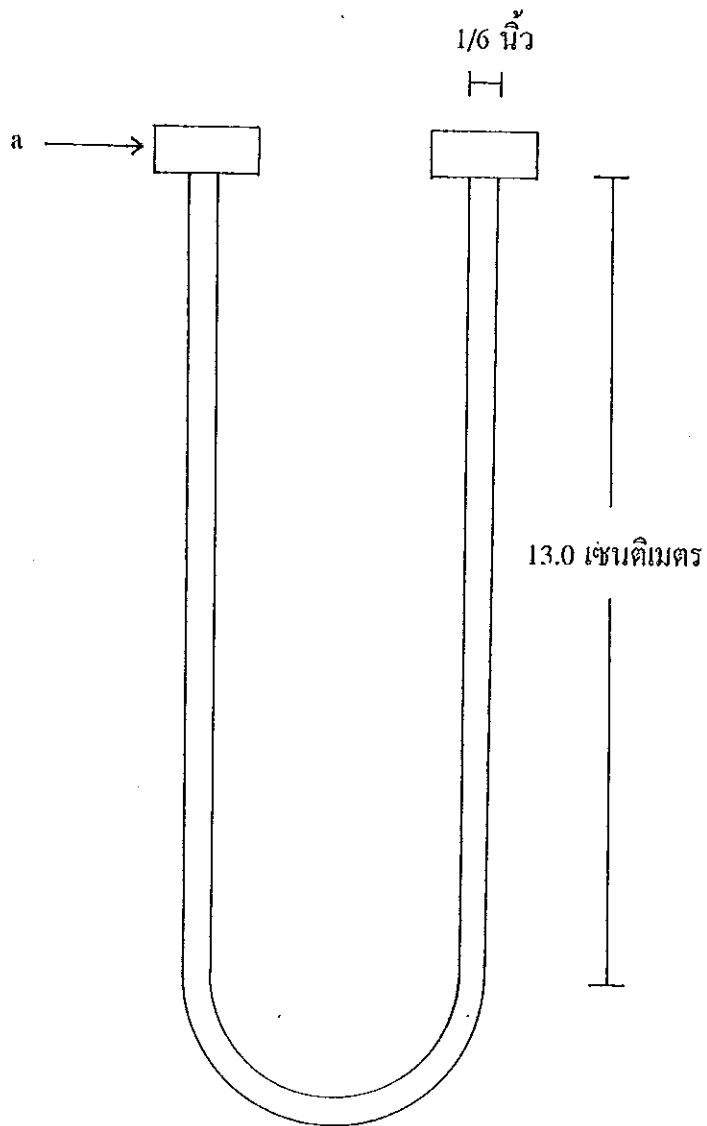
a : แมกนีเซียมเปอร์คลอเรต (Magnesium Perchlorate)

b : แอสคาไรท์ (Ascarite)

c : สำลี

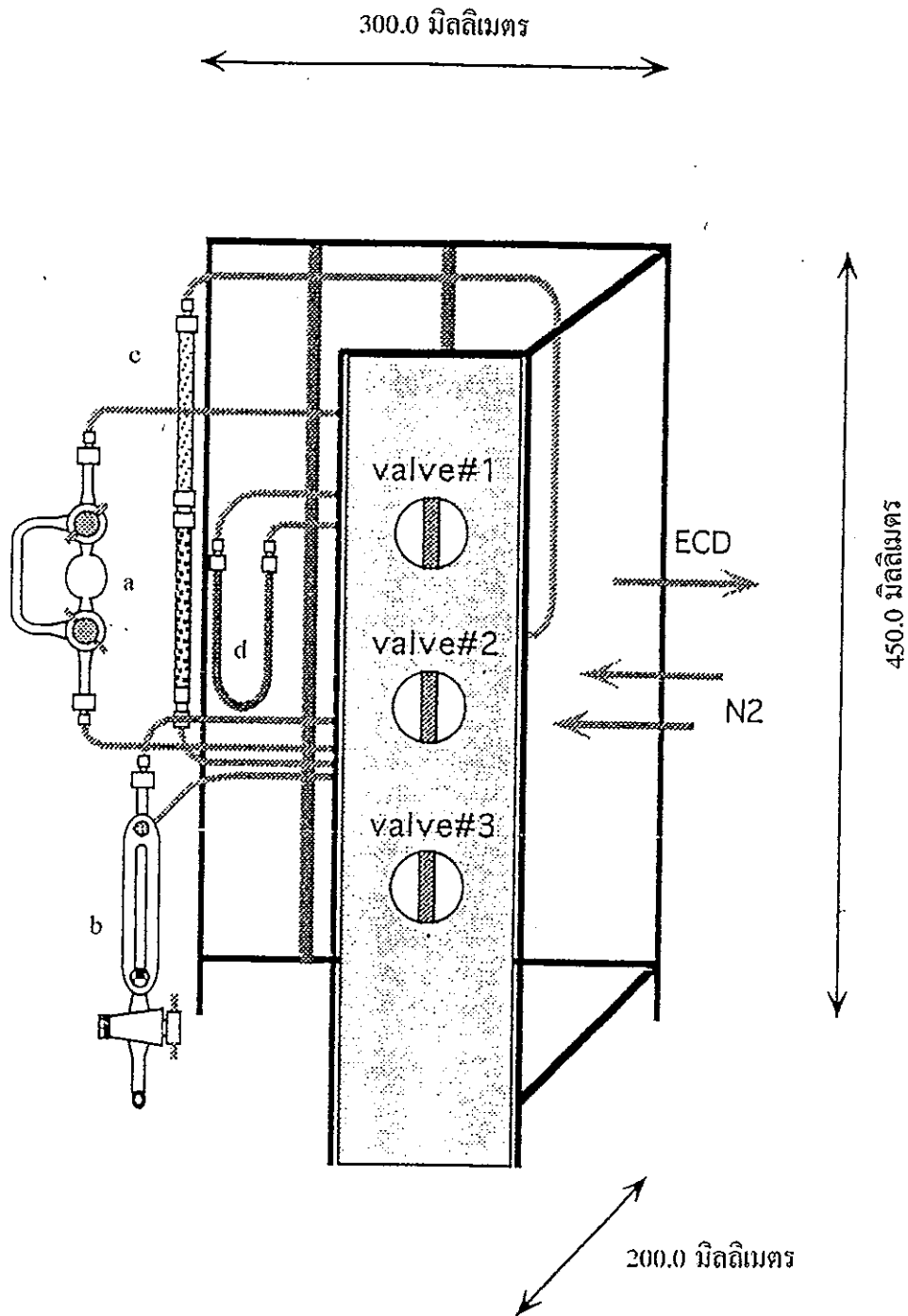
d : ข้อต่อ

e : ซิลิกาเจล (Silica Gel Blue)



ภาพประกอบ 4 คอตมันน์คูค้ำแก๊สไนตรัสออกไซด์ (U-Shape Trap)

a : นื้อต (Nut)



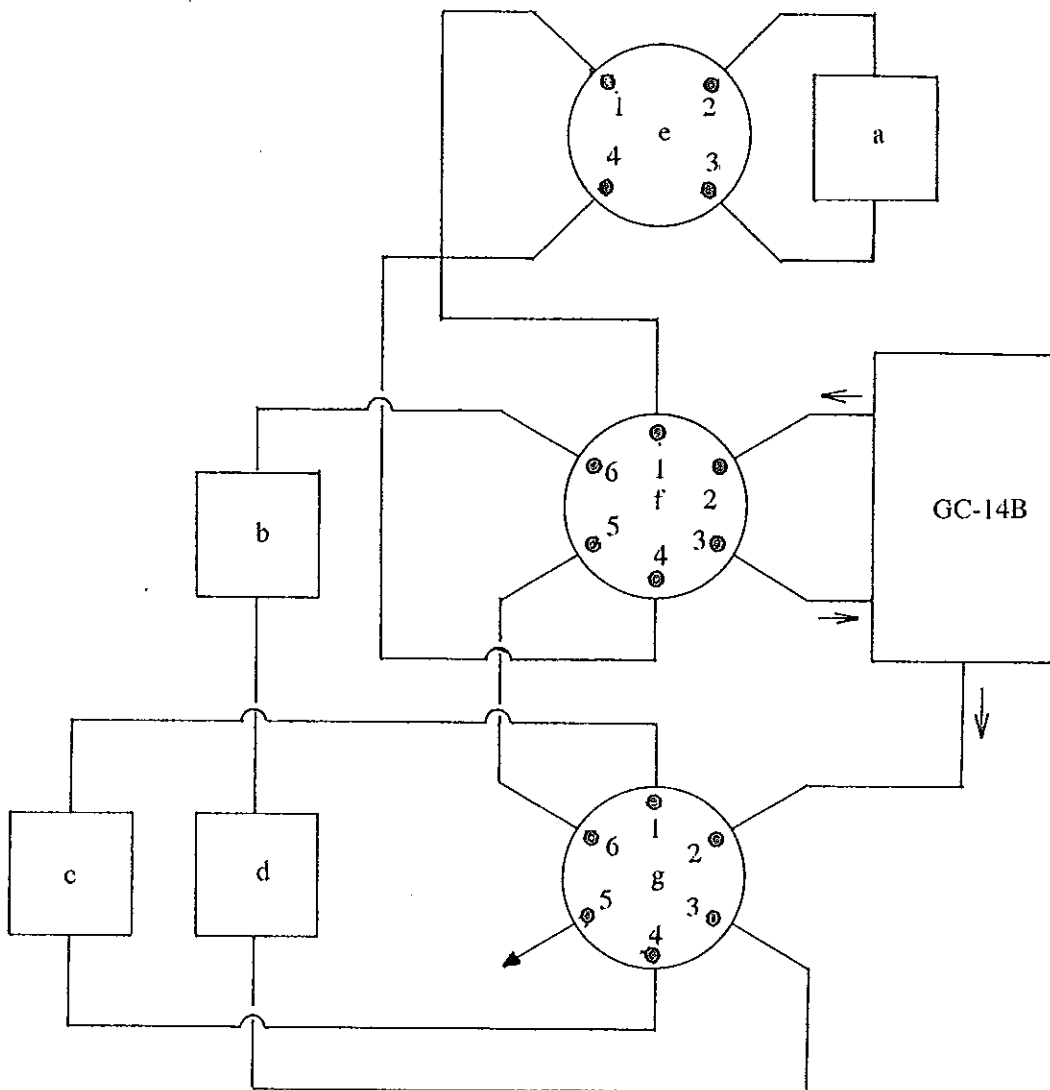
ภาพประกอบ 5 ส่วนประกอบของระบบ Purge & Trap

a : อุปกรณ์ใส่ตัวอย่าง

b : ส่วนไล่แก๊ส

c : หลอดแยกไอน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์

d : คอลัมน์ดูดซับแก๊สไนโตรเจนออกไซด์



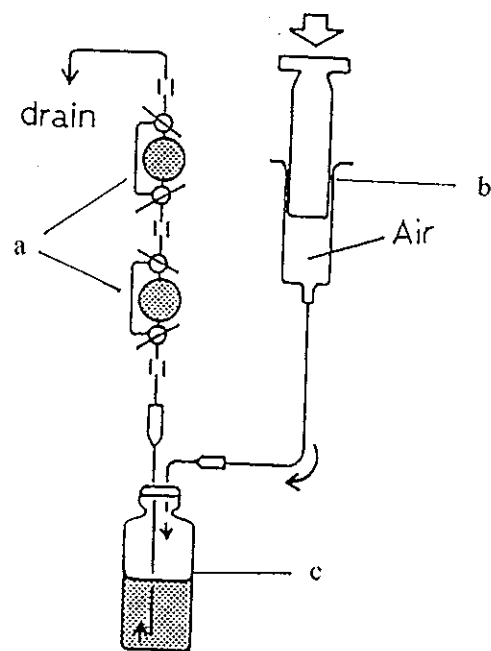
ภาพประกอบ 6 ทางเดินของแก๊สในระบบ Purge & Trap

- a : คอลัมน์ดูดซับแก๊สไนโตรเจนออกไซด์
- b : หลอดแยกไอน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์
- c : อุปกรณ์ใส่น้ำตัวอย่าง
- d : ส่วนไล่แก๊ส
- e : วาล์วสี่ทาง (Valve No. 1)
- f : วาล์วหกทางตัวที่ 1 (Valve No. 2)
- g : วาล์วหกทางตัวที่ 2 (Valve No. 3)

1.2. หลักการทำงานของระบบ Purge & Trap

ในกรณีที่ใช้กระเปาะแก้วสำหรับใส่น้ำตัวอย่าง หลักการทำให้น้ำกระเปาะใส่น้ำตัวอย่าง มาต่อเข้ากับเข็มที่ต่อจากขวดที่ใส่น้ำตัวอย่าง โดยให้ปลายเข็มอยู่ที่ก้นขวด จากนั้นนำเข็มฉีดยาซึ่ง ภายในสูบอากาศเข้าไปจนเต็มนำส่วนที่เป็นเข็มแทงเข้าไปในใส่น้ำตัวอย่าง โดยให้ปลายเข็มอยู่ ด้านบนของขวด แล้วจึงฉีดยาอากาศเข้าไปในขวดใส่น้ำตัวอย่าง น้ำในขวดจะขึ้นไปอยู่ในกระเปาะ ใส่น้ำตัวอย่าง โดยอาศัยการแทนที่น้ำของอากาศ ดังภาพประกอบ 7 เมื่อน้ำตัวอย่างเข้าไปใน กระเปาะจนเต็มแล้วปิดวาล์วที่กระเปาะแล้วนำไปต่อกับระบบ Purge & Trap เมื่อจะทำการวิ เคราะห์จะทำให้ส่วน U-Trap เย็นก่อนโดยใช้น้ำแข็งจากนั้นจะปิดวาล์วตัวที่ 1 ไปที่ตำแหน่ง 1-2 และวาล์วตัวที่ 3 ไปที่ตำแหน่ง 1-2 ดังภาพประกอบ 8 พร้อมกับเปิดวาล์วที่กระเปาะใส่น้ำเพื่อให้ แก๊สผ่านได้ น้ำในกระเปาะจะไหลเข้าไปอยู่ในหลอดไล่แก๊ส แก๊สที่ถูกไล่ออกมาจะผ่านส่วนที่ใช้ แยกไอน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์ จากนั้นแก๊สไนโตรสออกไซด์ที่เหลือจะถูกดูดซับไว้บนโมเลกุล ถ้ำซีฟไนด 13X เมื่อสิ้นสุดกระบวนการไล่แก๊สจะปิดวาล์วตัวที่ 1 และ 3 มาที่ตำแหน่งเดิม พร้อม กับปิดวาล์วตัวที่ 2 ไปที่ตำแหน่ง 1-2 เพื่อเชื่อมต่อระบบ Purge & Trap และ แก๊สโครมาโตกราฟ เข้าด้วยกันและใช้น้ำที่เหลือทิ้งไป ดังภาพประกอบ 10 เมื่อจะทำการวิเคราะห์ปริมาณแก๊สไนตรัส ออกไซด์ จะให้ความร้อนแก่ U-Trap โดยใช้ถุงที่ให้ความร้อนด้วยไฟฟ้า ซึ่งความร้อนที่ได้จาก ส่วนนี้จะขึ้นกับความต่างศักย์ไฟฟ้า (Voltage) ที่ให้ แล้วปิดวาล์วตัวที่ 1 ไปที่ตำแหน่ง 1-2 ดังภาพ ประกอบ 11 แก๊สไนตรัสออกไซด์ที่ถูกดูดซับไว้ใน U-Trap จะไหลเข้าสู่ระบบของแก๊สโครมา โดกราฟที่ตั้งสถานะไว้ที่อุณหภูมิของคอลัมน์อินเจกเตอร์และตัวตรวจวัดเป็น 240.0 180.0 และ 320.0 องศาเซลเซียสตามลำดับ (Ueda, 1993) คอลัมน์สแตนเลสขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางภายใน 1/6 นิ้ว ยาว 2.0 เมตรบรรจุด้วยโมเลกุลถ้ำซีฟไนด 5A ขนาด 80/100 mesh (1/6" x 2.0 m S.S., Molecular Sieve-5A, 60/80 mesh) ตัวตรวจวัดเป็นแบบอิเล็กทรอนิกส์แคปเจอร์ (^{63}Ni , Electron Capture Detector; ECD)

ในกรณีที่ไมใช้กระเปาะใส่น้ำตัวอย่าง จะใช้เข็มฉีดยาดูดน้ำตัวอย่างจากขวดน้ำตัวอย่าง มา 5.0 มิลลิลิตร ฉีดยาน้ำตัวอย่างเข้าไปในส่วนไล่แก๊สโดยตรงเลย และทำเช่นเดียวกับกรณีที่ใช้ กระเปาะใส่น้ำตัวอย่าง แต่ไม่ต้องใช้วาล์วตัวที่ 3 ดังภาพประกอบ 9

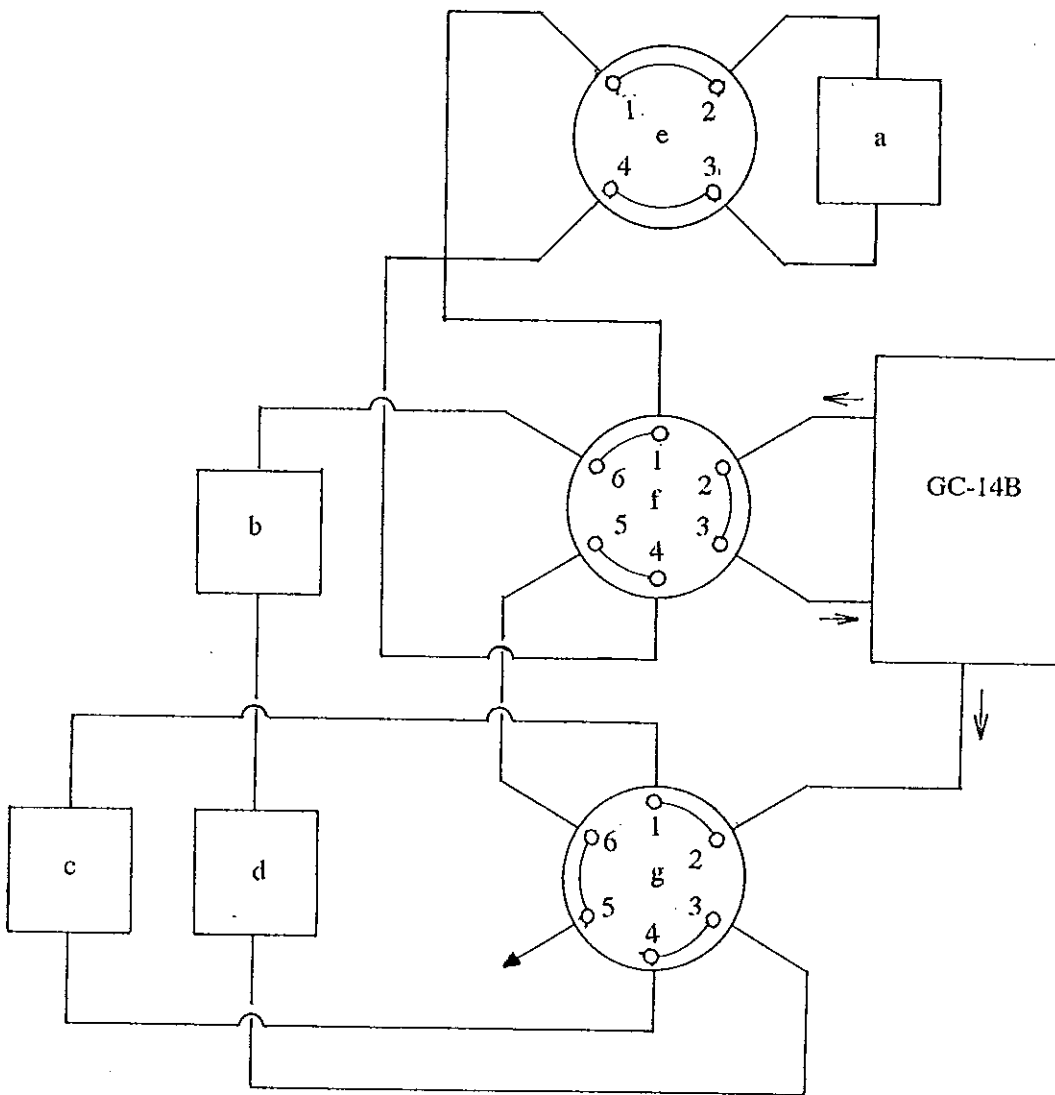


ภาพประกอบ 7 วิธีการถ่ายตัวอย่างน้ำเข้าสู่อุปกรณ์ใส่น้ำตัวอย่าง

a : อุปกรณ์ใส่น้ำตัวอย่าง

b : เข็ม (Syringe)

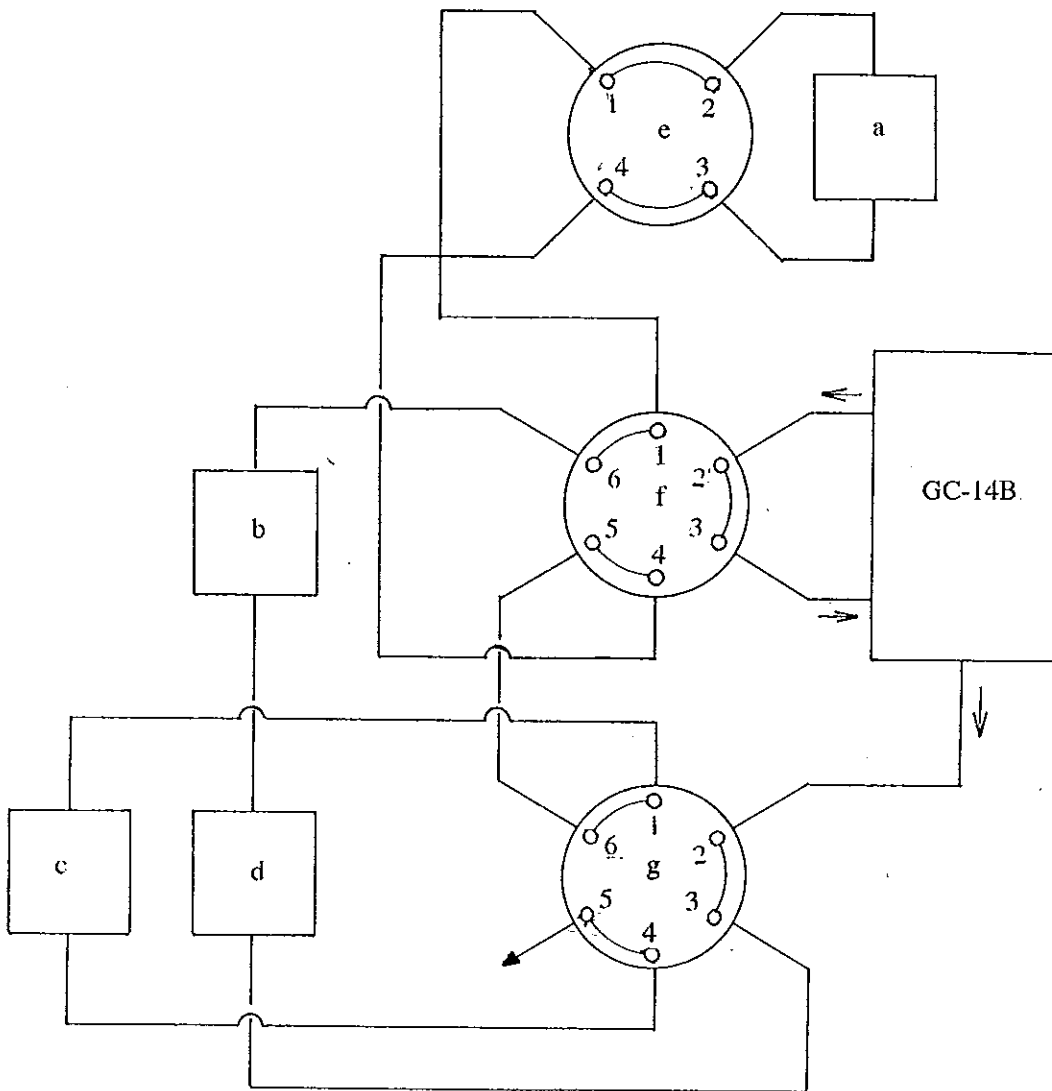
c : ขวด (Vial) ใส่น้ำตัวอย่าง



ภาพประกอบ 8 ทางเดินของแก๊สในขั้นตอนการไล่แก๊สโดยใช้อุปกรณ์ไล่ น้ำ

ตัวอย่าง

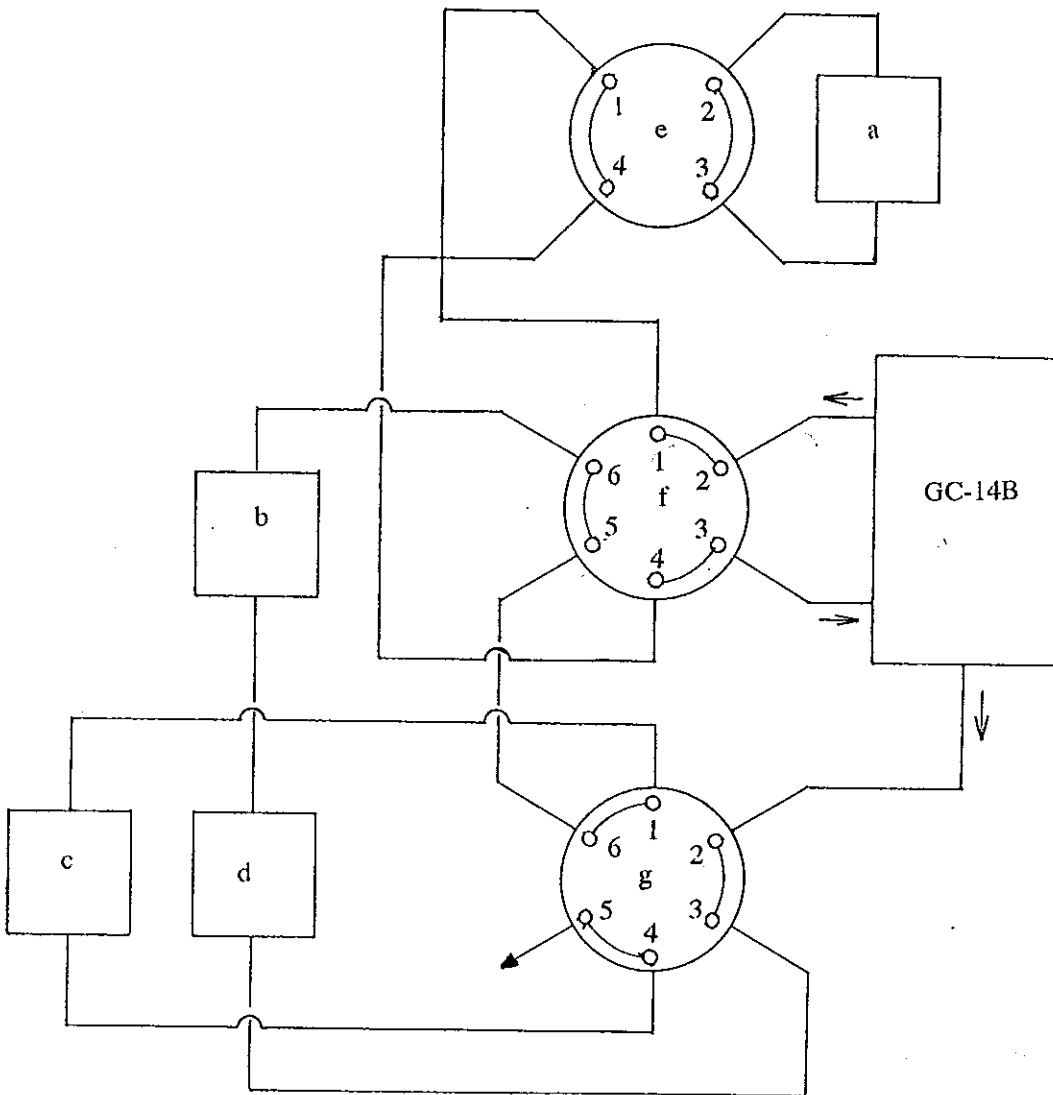
- a : คอลัมน์นำดูดซับแก๊สไนโตรเจนออกไซด์
- b : หลอดแยกไอน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์
- c : อุปกรณ์ไล่ น้ำตัวอย่าง
- d : ส่วนไล่แก๊ส
- e : วาล์วลูกทาง (Valve No. 1)
- f : วาล์วหกทางตัวที่ 1 (Valve No. 2)
- g : วาล์วหกทางตัวที่ 2 (Valve No. 3)



ภาพประกอบ 9 ทางเดินของแก๊สในขั้นตอนการไล่แก๊สโดยไม่ใช้อุปกรณ์ใส่น้ำ

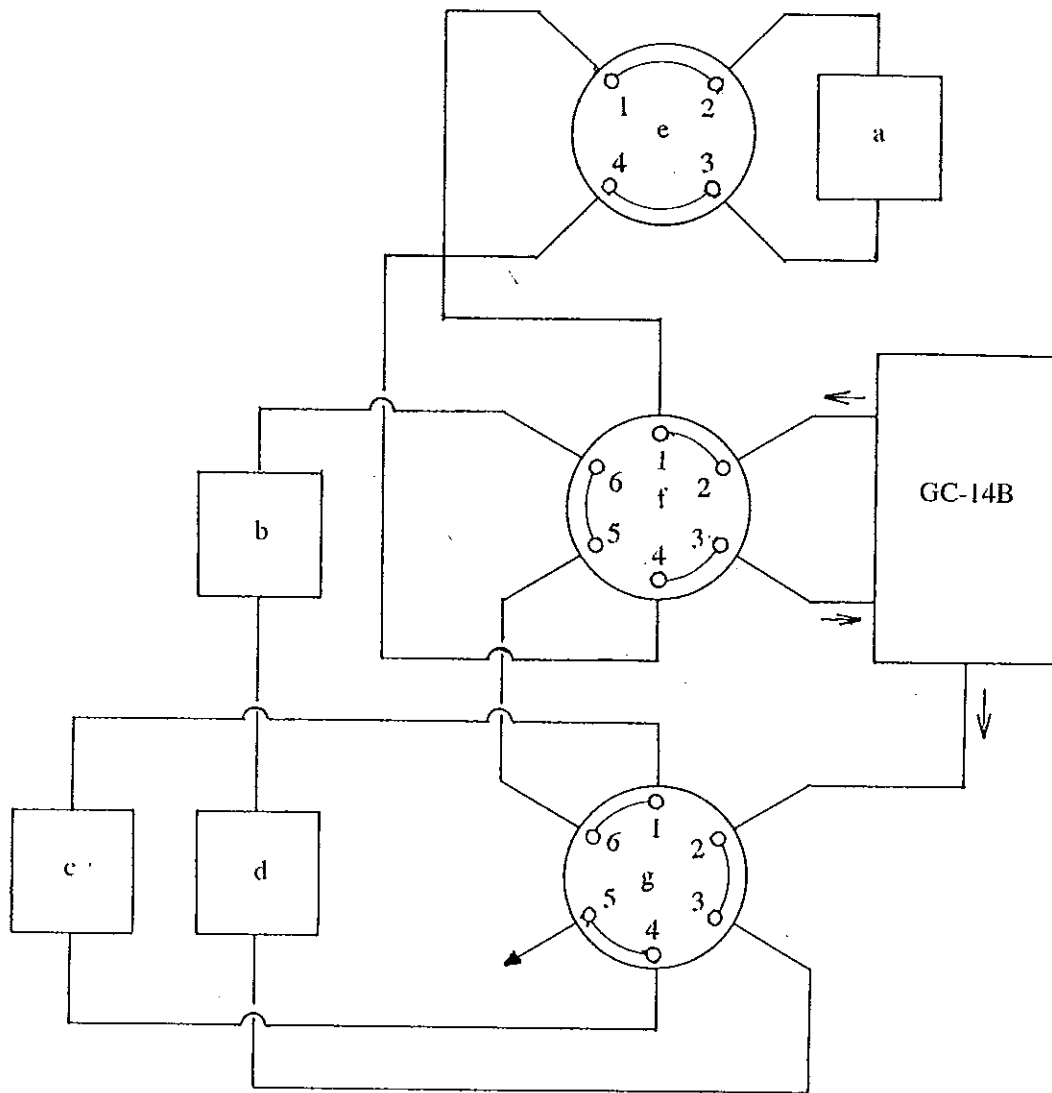
ตัวอย่าง

- a : คอลัมน์ดูดซับแก๊สไนโตรเจนออกไซด์
- b : หลอดแยกไอน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์
- c : อุปกรณ์ใส่น้ำตัวอย่าง
- d : ส่วนไล่แก๊ส
- e : วาล์วสี่ทาง (Valve No. 1)
- f : วาล์วหกทางตัวที่ 1 (Valve No. 2)
- g : วาล์วหกทางตัวที่ 2 (Valve No. 3)



ภาพประกอบ 10 ทางเดินของแก๊สในขั้นตอนการทำให้ความร้อนแก่ U-Trap และเชื่อมระบบ

- a : คอลัมน์ดูดซับแก๊สในครั้สออกไซด์
- b : หลอดแยกไอน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์
- c : อุปกรณ์ใส่น้ำตัวอย่าง
- d : ส่วนไล่แก๊ส
- e : วาล์วสี่ทาง (Valve No. 1)
- f : วาล์วหกทางตัวที่ 1 (Valve No. 2)
- g : วาล์วหกทางตัวที่ 2 (Valve No. 3)



ภาพประกอบ 11 ทางเดินของแก๊สในขั้นตอนการวิเคราะห์เชิงปริมาณโดยใช้

เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ

a : คอลัมน์ดูดซับแก๊สไนโตรเจนออกไซด์

b : หลอดแยกไอน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์

c : อุปกรณ์ใส่น้ำตัวอย่าง

d : ส่วนไล่แก๊ส

e : วาล์วสี่ทาง (Valve No. 1)

f : วาล์วหกทางตัวที่ 1 (Valve No. 2)

g : วาล์วหกทางตัวที่ 2 (Valve No. 3)

2. การศึกษาสภาวะการทดลองต่างๆ

2.1. การศึกษาอัตราเร็วของแก๊สตัวพา (Carrier Gas; Oxygen Free Nitrogen, N₂ (OFN)) ที่เหมาะสม (Optimum Flow Rate) ในการวิเคราะห์ปริมาณแก๊สไนตรัสออกไซด์

นำแก๊สมาตรฐานของแก๊สไนตรัสออกไซด์ที่มีความเข้มข้น 50.9 ไมโครลิตรต่อลิตร (μL/L, ppmv) ปริมาตร 1.0 มิลลิลิตร ฉีดเข้าไปในเครื่องโครมาโตกราฟ ซึ่งตั้งสภาวะของเครื่องเช่นเดียวกับข้อ 1.2. โดยใช้เข็มสำหรับฉีดสารตัวอย่างที่เป็นแก๊ส โดยปรับอัตราเร็วของแก๊สตัวพาที่เข้าไปยังเครื่องโครมาโตกราฟให้มีค่าเท่ากับ 10.0, 20.0, 30.0, 40.0, 50.0, 60.0, 70.0 และ 80.0 มิลลิลิตรต่อนาที (mL/min) ตามลำดับ วัดค่ารีเทนชันไทม์ (Retention Time) และค่าความกว้างของพีคที่ครึ่งหนึ่งของความสูง (Half Height Width) ของพีคแก๊สไนตรัสออกไซด์ที่ได้ เพื่อนำมาเขียนกราฟของแวนเดอมเตอร์ (Van Deemter Plot)

2.2. การศึกษาอัตราเร็วของแก๊สที่เหมาะสมในการไล่ (Optimum Flow Rate for Purge) แก๊สไนตรัสออกไซด์ออกจากน้ำตัวอย่าง

นำน้ำตัวอย่างที่มีแก๊สไนตรัสออกไซด์ละลายอยู่ (Dissolved Nitrous Oxide) ปริมาตร 5.0 มิลลิลิตร ฉีดเข้าไปในส่วนไล่แก๊สของระบบ Purge & Trap ซึ่งเชื่อมต่อกับเครื่องของแก๊สโครมาโตกราฟที่ใช้สภาวะเดียวกันกับข้อ 1.2. และใช้อัตราเร็วของแก๊สตัวพาตามข้อมูลที่ได้ในข้อ 2.1. โดยปรับอัตราเร็วของแก๊สที่ใช้ไล่ (Purge Gas; N₂, (OFN)) แก๊สไนตรัสออกไซด์ออกจากน้ำให้มีค่าเท่ากับ 20.0, 30.0, 40.0, 50.0, 60.0, 70.0 และ 80.0 มิลลิลิตรต่อนาที ใช้เวลาไล่นาน 10.0 นาที (Ueda, 1993) พร้อมกับเก็บแก๊สไนตรัสออกไซด์ที่ได้ โดยใช้ตัวดูดซับ (Adsorbent) ที่เป็นโมเลกุลล่าซีฟชนิด 13X ซึ่งบรรจุอยู่ใน U-Trap โดยหล่อเย็นโดยใช้ความเย็นจากน้ำแข็ง จากนั้นให้ความร้อนแก่ U-Trap ที่ 200.0 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 5.0 นาที (Ueda, 1993) แล้วทำการเชื่อมระบบของเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟเข้ากับระบบของ Purge & Trap เพื่อวิเคราะห์ปริมาณของแก๊สไนตรัสออกไซด์

2.3. การศึกษาเวลาที่เหมาะสมที่ใช้ในการขับ (Optimum Purge Time) แก๊สไนตรัสออกไซด์ออกจากน้ำ

นำน้ำตัวอย่างที่มีแก๊สไนตรัสออกไซด์ละลายอยู่ปริมาตร 5.0 มิลลิลิตร ฉีดเข้าไปในส่วนไล่แก๊สของระบบ Purge & Trap ซึ่งเชื่อมต่อกับเครื่องของแก๊สโครมาโตกราฟที่ใช้สภาวะเดียวกันกับข้อ 1.2. ตั้งค่าอัตราเร็วของแก๊สที่ใช้ขับแก๊สไนตรัสออกไซด์ออกจากน้ำตามที่ได้จากข้อ 2.2. โดยใช้เวลาในการขับเท่ากับ 2.0, 5.0, 7.0, 8.0, 9.0, 10.0 และ 15.0 นาที ตามลำดับ จากนั้นให้ความร้อนแก่ U-Trap ที่ 200.0 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 5.0 นาที แล้วทำการเชื่อมระบบของเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟเข้ากับระบบของ Purge & Trap เพื่อวิเคราะห์ปริมาณของแก๊สไนตรัส

ออกไซด์

2.4. การศึกษาอุณหภูมิที่เหมาะสม (Optimum Temperature for Heating) ในการให้ความร้อน เพื่อให้แก๊สไนตรัสออกไซด์แยกตัวออกจากตัวดูดซับ

นำแก๊สมาตรฐานไนตรัสออกไซด์ที่มีความเข้มข้น 50.1 ไมโครลิตรต่อลิตร ปริมาตร 1.0 มิลลิลิตร ฉีดเข้าไปในระบบ Purge & Trap เพื่อให้แก๊สไนตรัสออกไซด์ถูกดูดซับใน U-Trap โดยใช้อัตราการไหลของแก๊สและเวลาที่ใช้จับตามข้อ 2.2. และ 2.3. ตามลำดับ จากนั้นให้ความร้อนแก่ U-Trap ที่อุณหภูมิ 163.0, 210.0, 268.0, และ 306.0 องศาเซลเซียส ตามลำดับ เป็นเวลา 5.0 นาที (Ueda, 1993) แล้วทำการเชื่อมระบบของ Purge & Trap กับเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟเข้าด้วยกัน เพื่อวิเคราะห์ปริมาณ

2.5. การศึกษาเวลาที่เหมาะสมในการให้ความร้อน (Optimum Time for Heating) เพื่อให้แก๊สไนตรัสออกไซด์แยกตัวออกจากตัวดูดซับ

ทำการศึกษาเช่นเดียวกับข้อ 2.4. อุณหภูมิที่ทำให้แก๊สไนตรัสออกไซด์แยกตัวออกจากตัวดูดซับใช้ตามผลที่ได้จากข้อ 2.4. แต่ใช้เวลาในการให้ความร้อนแก่ U-Trap เป็น 1.0, 3.0, 5.0 และ 7.0 นาที ตามลำดับแล้วเชื่อมต่อระบบ เพื่อวิเคราะห์ปริมาณแก๊สไนตรัสออกไซด์โดยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ

3. การศึกษาขีดจำกัดต่ำสุดทางการตรวจวัด (Detection Limit) ของแก๊สไนตรัสออกไซด์ที่หาปริมาณโดยใช้เทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟพี/Purge & Trap

ตั้งสถานะของเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ โดยให้ตัวตรวจวัดของเครื่อง (ECD) มีความไววิเคราะห์สูงสุด โดยตั้งค่าการตอบสนองไว้ที่ 1 ($\text{Range} = 10^0$) และให้อัตราการขยายสัญญาณของเครื่องวิเคราะห์ผล (Integrator) เป็น -2 (Attenuation = -2) ให้แก๊สไนตรัสออกไซด์ที่อยู่ในแก๊สที่ใช้ไล่ ผ่านใน U-Trap พร้อมกับดูดซับไว้ จากนั้นวิเคราะห์ผลโดยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ จากค่าสัญญาณต่อสัญญาณรบกวนของแก๊สไนตรัสออกไซด์ที่วิเคราะห์ได้ นำมาคำนวณหาความเข้มข้นของแก๊สไนตรัสออกไซด์ ที่ให้ค่าสัญญาณต่อสัญญาณรบกวนเท่ากับ 2 ตามสมการ

$$y = 2x/(S/N)$$

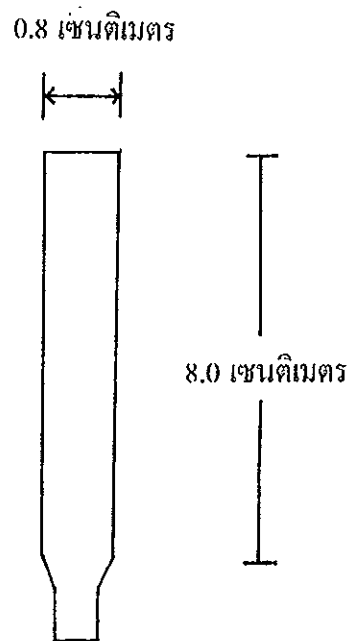
เมื่อ $y =$ ความเข้มข้นที่ S/N มีค่าเท่ากับ 2

$x =$ ความเข้มข้นที่ S/N ใดๆ

4. การศึกษาและพัฒนาการวิเคราะห์ปริมาณแก๊สไนตรัสออกไซด์ที่ละลายในน้ำ

4.1. ศึกษาปริมาณของสารที่ใช้ในการดูดซับไอน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์

ใช้หลอดแก้วขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางภายนอก 0.8 เซนติเมตร เส้นผ่าศูนย์กลางภายใน 0.6 เซนติเมตร ความยาว 8.0 เซนติเมตร (Ueda, 1993) หลอดแก้วขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางภายนอก 1.5 เซนติเมตร เส้นผ่าศูนย์กลางภายใน 1.3 เซนติเมตร ความยาว 6.0 เซนติเมตร และหลอดแก้วขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางภายนอก 2.0 เซนติเมตร เส้นผ่าศูนย์กลางภายใน 1.8 เซนติเมตร ความยาว 6.0 เซนติเมตร สามารถบรรจุตัวดูดซับไอน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์ได้ 2.26, 7.96 และ 15.27 ลูกบาศก์เซนติเมตร ตามลำดับ บรรจุตัวดูดซับไอน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์ แล้วนำไปใช้ในการวิเคราะห์ปริมาณแก๊สไนตรัสออกไซด์ในน้ำตัวอย่าง ดังภาพประกอบ 12 13 และ 14

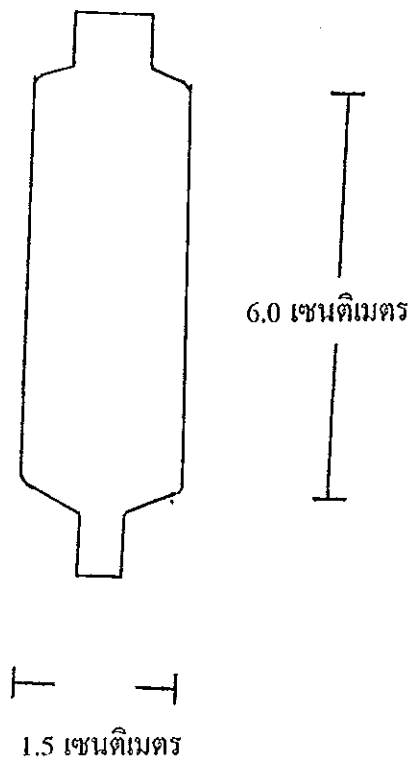


ภาพประกอบ 12 หลอดแก้วที่ใช้บรรจุสารดูดซับไอน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์

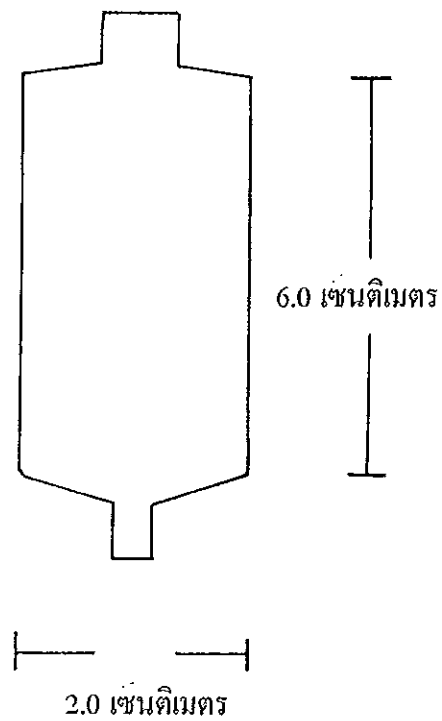
ขนาด เส้นผ่าศูนย์กลางกลางภายนอก 0.8 เซนติเมตร

เส้นผ่าศูนย์กลางภายใน 0.6 เซนติเมตร

ยาว 8.0 เซนติเมตร



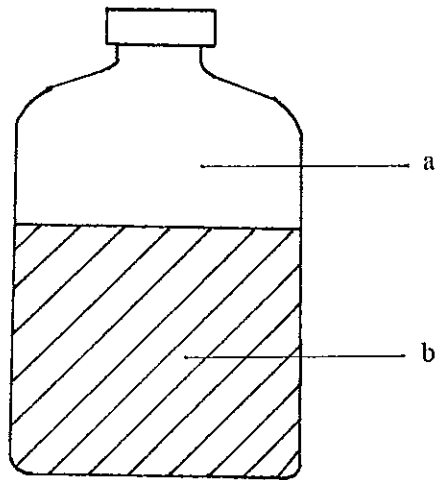
ภาพประกอบ 13 หลอดแก้วที่ใช้บรรจุสารดูดซับไอน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์
ขนาด เส้นผ่าศูนย์กลางภายนอก 1.5 เซนติเมตร
เส้นผ่าศูนย์กลางภายใน 1.3 เซนติเมตร
ยาว 6.0 เซนติเมตร



ภาพประกอบ 14 หลอดแก้วที่ใช้บรรจุสารดูดซับไอน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์
ขนาด เส้นผ่าศูนย์กลางกลางภายนอก 2.0 เซนติเมตร
เส้นผ่าศูนย์กลางภายใน 1.8 เซนติเมตร
ยาว 6.0 เซนติเมตร

4.2. ศึกษาผลของการใช้น้ำมันปาล์ม (Palm Oil) แทนที่ปริมาณน้ำตัวอย่างที่ถูกใช้ในขวดเก็บตัวอย่างเพื่อลดการแพร่กระจายของแก๊สไนตรัสออกไซด์

หลังจากที่ดูค้ำตัวอย่างออกจากขวดเก็บน้ำตัวอย่างเพื่อทำการวิเคราะห์ปริมาณแก๊สไนตรัสออกไซด์โดยเทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟฟี/Purge & Trap แทนที่ปริมาตรของน้ำที่ถูกดูค้ำออกไปโดยใช้เข็มฉีคน้ำมันปาล์ม (ที่ซื้อจากตลาด) เข้าไปแทนที่ปริมาตรน้ำที่ถูกดูค้ำออกไป ดังภาพประกอบ 15 และ 16

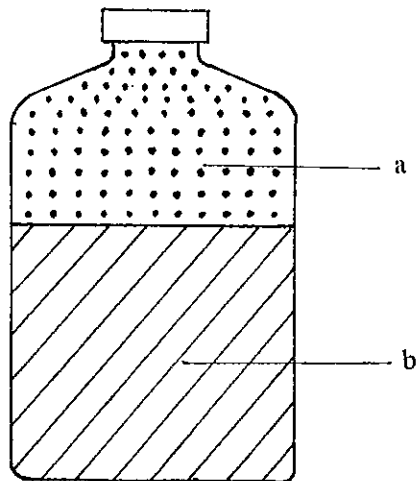


ภาพประกอบ 15 ขวดน้ำตัวอย่างหลังจากจุดน้ำออกไปวิเคราะห้โดย

ไม่มีการแทนที่ด้วยน้ำมันปาล์ม

a : ช่องว่างของอากาศ

b : น้ำตัวอย่าง



ภาพประกอบ 16 ขวดน้ำตัวอย่างหลังจากจุดน้ำออกไปวิเคราะห้โดยแทนที่

ปริมาณน้ำด้วยน้ำมันปาล์ม

a : น้ำมันปาล์ม

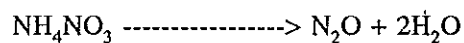
b : น้ำตัวอย่าง

4.3. ศึกษาการรบกวนของแก๊สไนตรัสออกไซด์ที่ตกค้างอยู่บนตัวดูดซับ (Memory Effect)

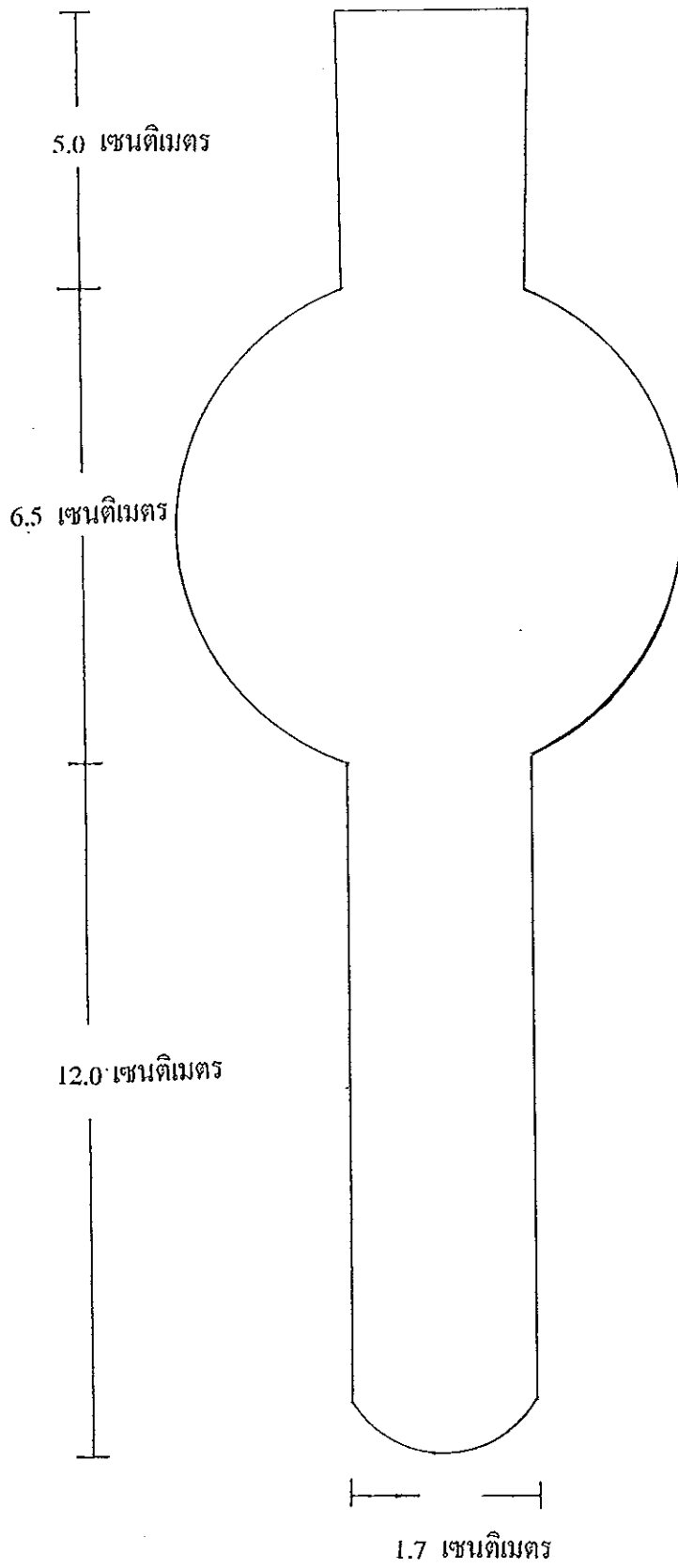
วิเคราะห์เชิงปริมาณของแก๊สไนตรัสออกไซด์ที่อยู่ในแก๊สที่ใช้ได้ โดยใช้สภาวะการทดลองตามผลที่ได้ในข้อ 1 และ 2 จากนั้นวิเคราะห์ปริมาณของแก๊สมาตรฐานไนตรัสออกไซด์ที่มีความเข้มข้น 10.13 และ 50.1 ไมโครลิตรต่อลิตร ตามลำดับ และทำการวิเคราะห์ปริมาณของแก๊สไนตรัสออกไซด์ที่อยู่ในแก๊สที่ใช้จับแก๊สไนตรัสออกไซด์อีกครั้งหนึ่งหลังจากที่วิเคราะห์โดยการฉีดแก๊สมาตรฐานไนตรัสออกไซด์ในแต่ละความเข้มข้น

4.4. ศึกษาการเตรียมแก๊สมาตรฐานไนตรัสออกไซด์เพื่อใช้ในการวิเคราะห์เชิงคุณภาพ (Qualitative Analysis)

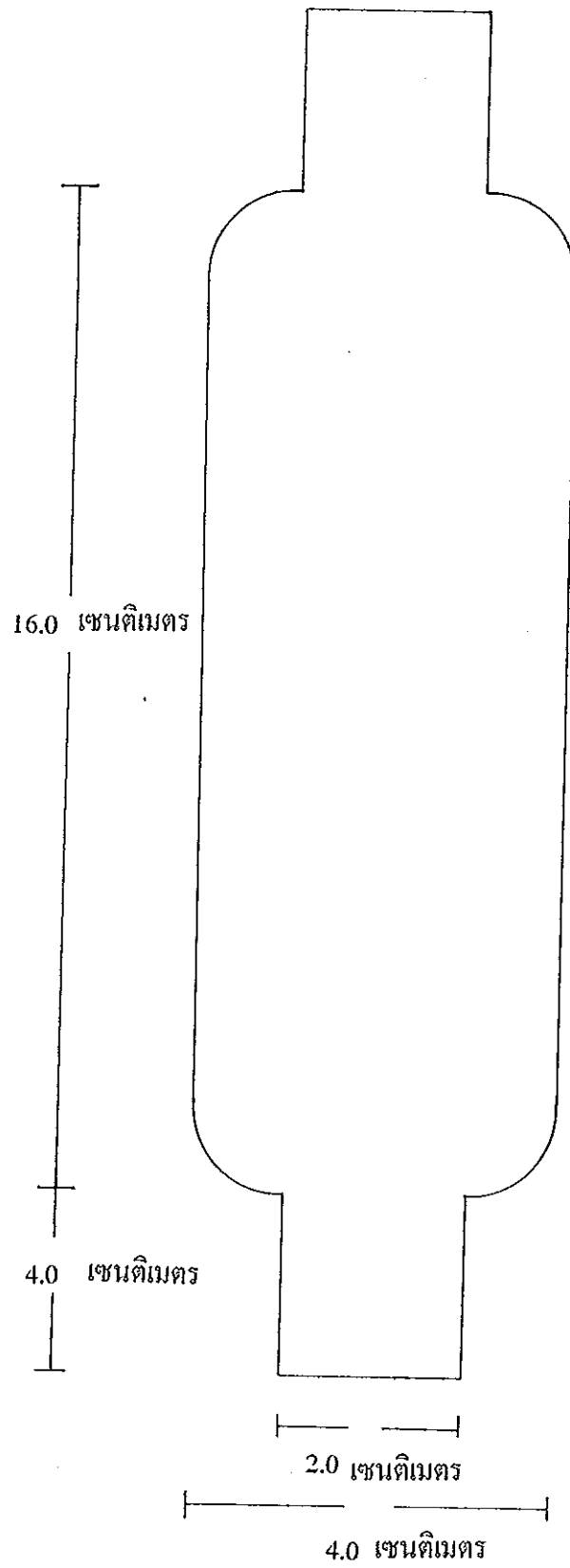
เตรียมแก๊สมาตรฐานไนตรัสออกไซด์ โดยการให้ความร้อนแก่ แอมโมเนียมไนเตรด ที่อุณหภูมิประมาณ 240.0 องศาเซลเซียสในหลอด Bulged แอมโมเนียมไนเตรดจะเกิดการหลอมเหลวและเกิดการสลายตัวได้เป็นแก๊สไนตรัสออกไซด์และไอน้ำตามสมการ



ไอน้ำที่เกิดขึ้นมาจะเกิดการควบแน่นตกกลับมาอยู่ในหลอด Bulged เก็บแก๊สไนตรัสออกไซด์ที่ได้โดยการแทนที่น้ำในท่อแก้ว (Whitaker, 1992) ดังภาพประกอบ 17 และ 18



ภาพประกอบ 17 หลอด Bulged ใช้สำหรับเตรียมแก๊สไนโตรออกไซด์



ภาพประกอบ 18 หลอดแก้วใช้สำหรับเก็บแก๊สไนตรัสออกไซด์ที่ได้

4.5. ศึกษาอุณหภูมิของคอลัมน์ที่ใช้วิเคราะห์ปริมาณแก๊สไนตรัสออกไซด์ในน้ำ

ตั้งสภาวะการทดลองตามผลที่ได้มาจากการศึกษาข้างต้น โดยวิเคราะห์เชิงปริมาณของแก๊สมาตรฐานไนตรัสออกไซด์ 10.13 ไมโครลิตรต่อลิตร โดยใช้อุณหภูมิของคอลัมน์เป็น 200.0, 250.0, 300.0, 340.0 องศาเซลเซียส และนำผลที่ได้มาหาขีดจำกัดต่ำสุดทางการตรวจวัด โดยใช้อุณหภูมิของคอลัมน์เป็น 220.0, 240.0, 260.0, 280.0, 300.0 และ 320.0 องศาเซลเซียส ตามลำดับ

4.6. ศึกษาอุณหภูมิของตัวตรวจวัดที่ใช้ในการวิเคราะห์ปริมาณแก๊สไนตรัสออกไซด์ในน้ำ

ตั้งสภาวะการทดลองตามข้อมูลที่ได้จากการศึกษาข้างต้น นำผลที่ได้มาหาขีดจำกัดต่ำสุดทางการตรวจวัด โดยใช้อุณหภูมิของตัวตรวจวัดเป็น 310.0, 320.0 และ 330.0 องศาเซลเซียส ตามลำดับ

4.7. ศึกษาช่วงความเข้มข้นของแก๊สไนตรัสออกไซด์ที่สามารถวิเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟี/Purge & Trap

ใช้สภาวะการทดลองตามข้อมูลที่ได้จากการศึกษาข้างต้น วิเคราะห์เชิงปริมาณของแก๊สมาตรฐานไนตรัสออกไซด์ที่มีความเข้มข้น 50.1, 100.2, 150.3, 200.4, 250.5, 300.6 และ 350.7 ไมโครลิตรต่อลิตรตามลำดับ

4.8. ศึกษาผลของเกลือในน้ำทะเลต่อการวิเคราะห์ปริมาณแก๊สไนตรัสออกไซด์ในน้ำทะเลสาบสงขลาตอนนอก

เตรียมน้ำทะเลเทียม (Synthetic Seawater) ที่มีความเค็มสูงสุด 30.0 ส่วนในพันส่วน ซึ่งเป็นความเค็มสูงสุดเฉลี่ยของทะเลสาบสงขลาตอนนอก (Kanatharana, 1992) โดยการเติมเกลือต่างๆ ดังแสดงตาราง 19 นำน้ำทะเลทะเลเทียมที่เตรียมได้มาวิเคราะห์ปริมาณแก๊สไนตรัสออกไซด์ตามสภาวะการทดลองที่ได้ผลมาข้างต้น

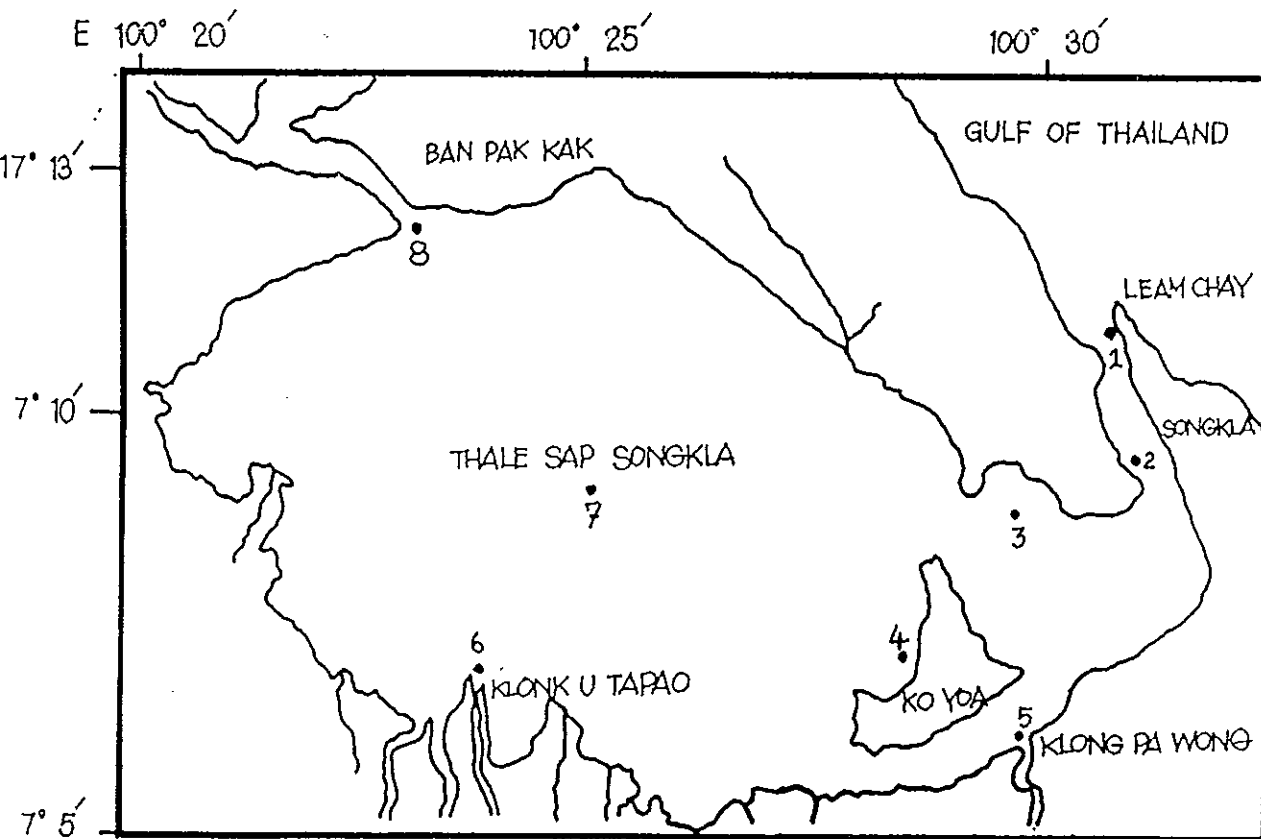
4.9. ศึกษาการวิเคราะห์หาปริมาณแก๊สไนตรัสออกไซด์ในน้ำทะเลสาบสงขลาตอนนอก โดยเทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟี/Purge & Trap

สถานีเก็บตัวอย่างและการเก็บตัวอย่าง

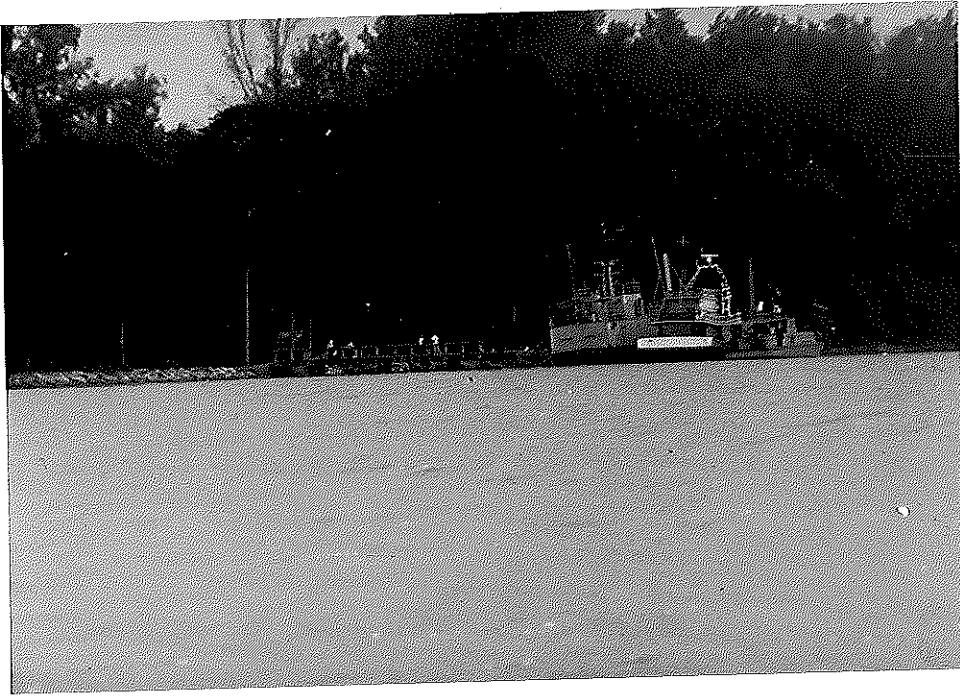
ตัวอย่างน้ำที่นำมาวิเคราะห์เพื่อหาปริมาณแก๊สไนตรัสออกไซด์ที่ละลายในน้ำ จะเก็บจากทะเลสาบสงขลาตอนนอกทั้งหมด 8 จุดเก็บตัวอย่าง ดังแสดงในตาราง 1 และภาพประกอบ 19

ตาราง 1 สถานที่เก็บตัวอย่างน้ำทั้ง 8 จุด บริเวณทะเลสาบสงขลาตอนนอก

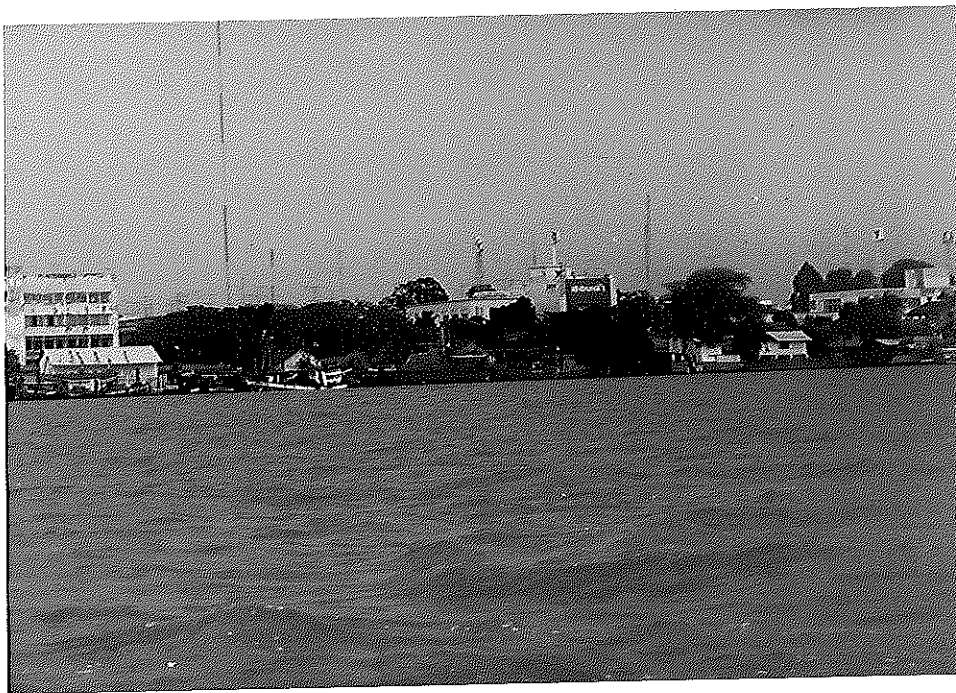
จุดเก็บน้ำที่	สถานที่เก็บ
1	แหลมสนอ่อน
2	บ้านท่าเสา
3	บ้านใหม่
4	เกาะยอ
5	ปากคลองพะวง
6	ปากคลองอู่ตะเภา
7	กลางทะเลสาบสงขลาตอนนอก
8	ปากจรอ



ภาพประกอบ 19 แผนที่แสดงจุดเก็บตัวอย่างน้ำบริเวณทะเลสาบสงขลาตอนนอก



a

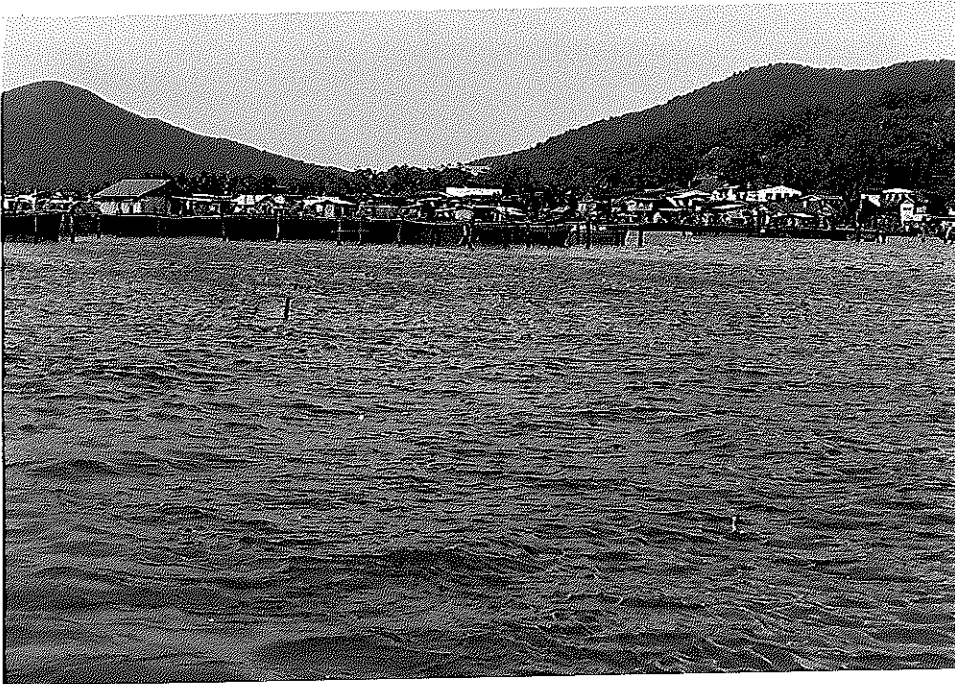


b

ภาพประกอบ 20 แสดงจุดเก็บตัวอย่างน้ำที่ 1-2

a : แหลมสนอ่อน

b : บ้านท่าเสา



a

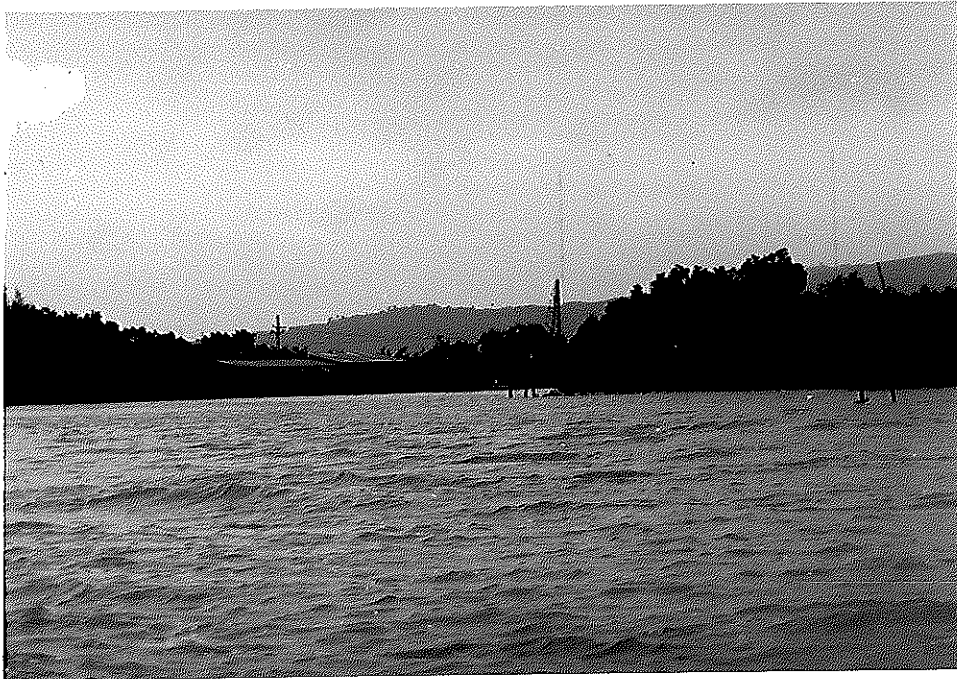


b

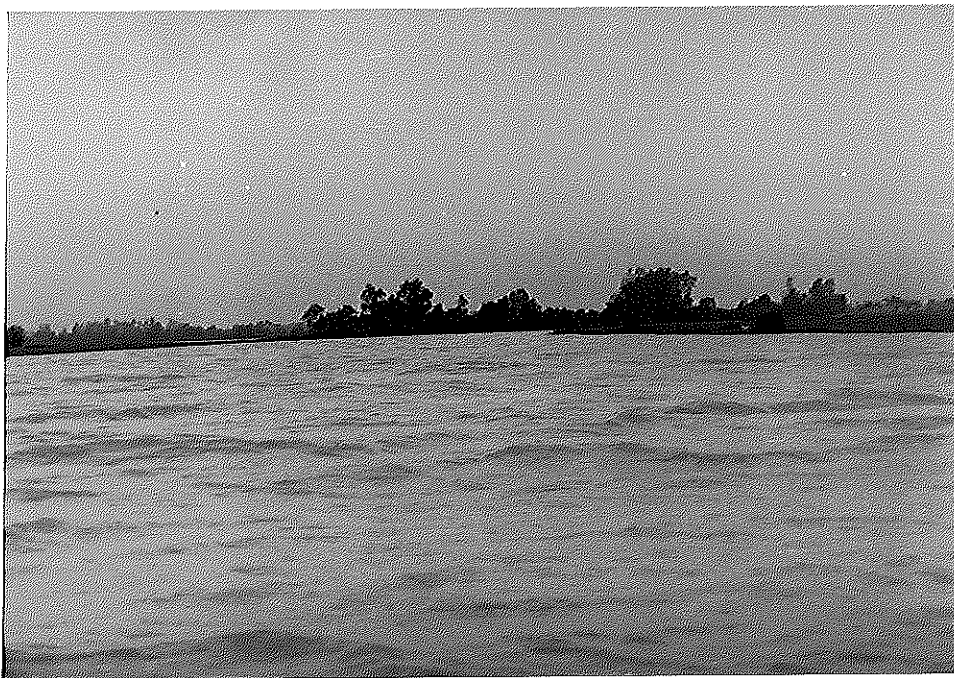
ภาพประกอบ 21 แสดงจุดเก็บตัวอย่างน้ำที่ 3-4

a : บ้านใหม่

b : เกาะชอ



a



b

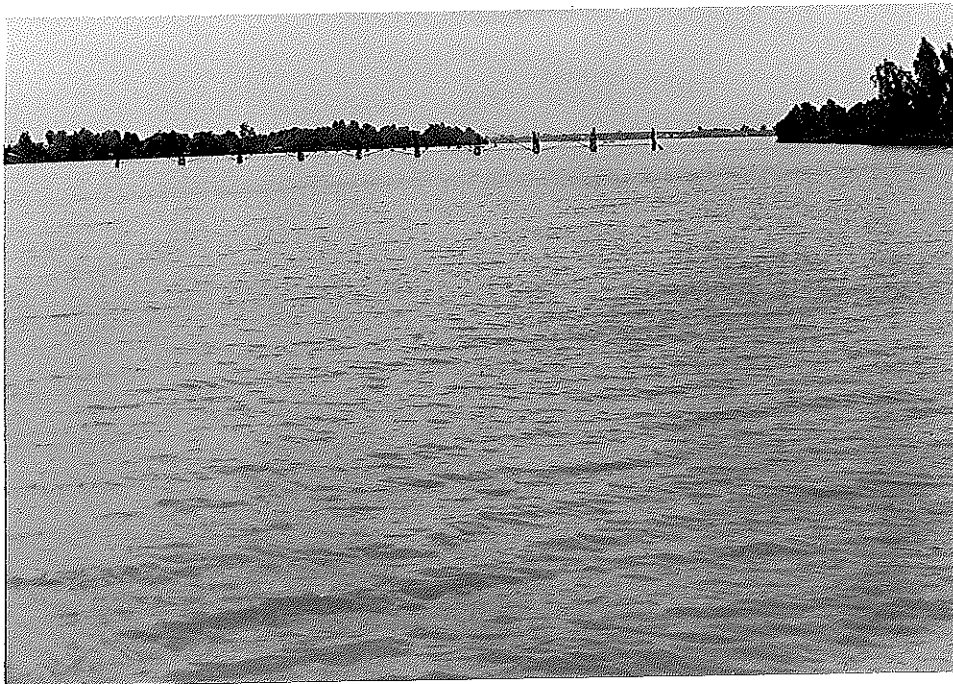
ภาพประกอบ 22 แสดงจุดเก็บตัวอย่างน้ำที่ 5-6

a : ปากคลองพะวง

b : ปากคลองอุตะเกา



a



b

ภาพประกอบ 23 แสดงจุดเก็บตัวอย่างน้ำที่ 7-8

a : กลางทะเลสาบสงขลาตอนนอก

b : ปากจรอ

นำตัวอย่างในแต่ละจุดเก็บจะเก็บในขวดแก้วขนาด 60.0 มิลลิลิตร จากนั้นปิดด้วยจุกยาง โดยไม่ให้มีฟองอากาศอยู่ภายใน แล้วปิดด้วยฝาอะลูมิเนียมให้สนิทโดยเครื่องเขี่ยฝาอะลูมิเนียม เต็มเมอร์คิวริกคลอไรด์อิ่มตัว (Saturated Mercuric Chloride, $HgCl_2$) ปริมาตรร้อยละ 1.0 ของน้ำ ตัวอย่างเพื่อยับยั้งการเกิดเมตาบอลิซึม (Metabolism) ของแบคทีเรีย (Ueda, 1993)

ขั้นตอนของการวิเคราะห์ปริมาณแก๊สไนโตรเจนออกไซด์ในน้ำตัวอย่างทำโดยนำน้ำตัวอย่าง ปริมาตร 5.0 มิลลิลิตร ผิดเข้าไปในส่วนใสแก๊สโดยใช้สภาวะการทดลองที่ได้มาจากการศึกษาข้าง ต้น และนำน้ำตัวอย่างจากจุดเก็บเดียวกันมาวิเคราะห์หาปริมาณไนเตรต ไนไตรต์ และ แอมโมเนียม โดยเทคนิคทางสเปกโตรโฟโตเมตรี ตามวิธีของ Standard Method for Examination of Water and Wastewater (American Public Health Association, 1985)

บทที่ 8

ผลและการอภิปรายผล

การศึกษาสภาวะการทดลองต่างๆ

1. การศึกษาอัตราเร็วของแก๊สตัวพาที่เหมาะสมในการวิเคราะห์แก๊สไนโตรเจนออกไซด์

จากการศึกษาอัตราการไหลของแก๊สตัวพา ดังในข้อ 2.1. พบว่าอัตราการไหลของแก๊สตัวพาจะสัมพันธ์กันกับความสูงของเพลตทางทฤษฎี (Height Equivalent to a Theoretical Plate; HETP) ดังในตาราง 2 ทั้งนี้เพราะการไหลของแก๊สในคอลัมน์จะมีการแพร่กระจายของสาร (ตัวถูกละลาย, Solute) สามลักษณะคือ

- การแพร่กระจายแบบธรรมดา (Ordinary Diffusion) ซึ่งการแพร่กระจายแบบนี้เป็นผลเนื่องมาจากความแตกต่างระหว่างบริเวณที่มีความเข้มข้นสูงกับบริเวณที่มีความเข้มข้นต่ำ ดังนั้นจะเกิดการเคลื่อนที่ของสาร (Migration) จากบริเวณที่มีความเข้มข้นสูงไปยังบริเวณที่มีความเข้มข้นต่ำในทิศทางตามคอลัมน์ ซึ่งการแพร่กระจายแบบนี้จะเกิดขึ้นในระดับโมเลกุลหลังจากที่โมเลกุลได้มีการชนกันแล้ว

- การแพร่กระจายแบบเอ็ดดี้ (Eddy Diffusion) คอลัมน์ที่บรรจุด้วยอนุภาคขนาดเท่ากันตามคอลัมน์จะมีช่องว่าง (Void Space) ระหว่างอนุภาคตลอดคอลัมน์อย่างสม่ำเสมอ เมื่อขนาดของอนุภาคเล็กลง ทำให้ยากต่อการควบคุมขนาดของอนุภาคให้เท่ากันตลอด และยากต่อการป้องกันไม่ให้อนุภาคแตกได้ ดังนั้นช่องว่างที่เกิดขึ้นในคอลัมน์จะไม่สม่ำเสมอ เมื่อสารตัวอย่างเคลื่อนเข้าไปในคอลัมน์ จะทำให้บางโมเลกุลของสารเคลื่อนที่ไปได้เร็วกว่าและได้ระยะทางมากกว่า บางโมเลกุลอาจเคลื่อนที่ไปได้ช้าและได้ระยะทางน้อยกว่าเมื่อเทียบกับจุดศูนย์กลางของโซน ดังนั้นกระบวนการแพร่กระจายแบบเอ็ดดี้เป็นผลมาจากการไหลของสารในคอลัมน์ที่มีช่องว่างไม่สม่ำเสมอ และอนุภาคมีขนาดต่างๆกัน

- การสมดุลเฉพาะแห่ง (Local Equilibrium) เมื่อบริเวณของโมเลกุลของตัวถูกละลายเคลื่อนที่ผ่านคอลัมน์จะเป็นรูปแบบเกาส์เซียน (Gaussian) จะมีความเข้มข้นของส่วนที่เคลื่อนที่มาก่อน ส่วนกลางและส่วนที่เป็น tailing แตกต่างกัน สาเหตุเนื่องมาจากอัตราการเกิดสมดุลตลอดคอลัมน์นั้นแตกต่างกัน ดังนั้นในแต่ละส่วนของคอลัมน์ (Section) หรือ theoretical plate จะพยายามทำให้เกิดสมดุลด้วยการเปลี่ยนความเข้มข้นต่างๆกันของโซนในเฟสเคลื่อนที่ ในกระบวนการ

การทั้งหมดจะเกิดความไม่สมดุลขึ้นในแต่ละ Theoretical Plate และอาจสรุปได้ว่า ถ้าให้อัตราการไหลของแก๊สพาเพิ่มขึ้น จะเป็นการเพิ่มความไม่สมดุล (Nonequilibrium) ให้เกิดขึ้นมาด้วย

จากกระบวนการทั้งสาม จะเป็นการแพร่กระจายแบบสุ่มตัวอย่าง (Random) ซึ่งอาจจะประเมินการที่โซนกว้างขึ้นจากการเดินแบบสุ่มๆ ถ้ากระบวนการเกิดจากการสุ่มตัวอย่างของการเดินหน้าและถอยหลังของโมเลกุลของสาร จะได้ลักษณะของกราฟของความเข้มข้นเป็นเกาส์เซียน (Gaussian) ซึ่งใช้อธิบายได้ด้วยความเบี่ยงเบนมาตรฐาน (Standard Deviation, σ) ซึ่งค่า σ นี้ให้เป็นการสุ่มตัวอย่างของลักษณะการเดิน โดยจำนวนก้าว (n) ที่ใช้และความยาวของแต่ละก้าว (1)

$$\sigma = l(n)^{1/2} \quad (1)$$

จากสมการนี้ แสดงว่าความกว้างของแต่ละโซนนั้นเป็นส่วนสำคัญโดยตรงกับความยาวของแต่ละขั้น จากทางสถิตินั้นค่าความเบี่ยงเบนมาตรฐานนั้น ไม่ใช่เป็นผลทางผลบวก แต่สามารถจะเฉลี่ยโดยใช้ค่าของแวนเรียนซ์ (Variances) ค่าความเบี่ยงเบนมาตรฐานกำลังสอง ซึ่งเป็นผลทางผลบวกได้ ดังนั้นเมื่อมาเปรียบเทียบกับกระบวนการทางโครมาโตกราฟีแล้ว การแพร่กระจายทั้งสามแบบดังกล่าวข้างต้น เป็นต้นเหตุของการเปลี่ยนความกว้างของโซน จึงสามารถจะใช้ค่าของแวนเรียนซ์มาสัมพันธ์กับการแพร่กระจายทั้งสามแบบที่มีผลต่อความกว้างของโซน

$$\sigma_2 = \sum \sigma_i^2 \quad (2)$$

เมื่อ $\sum \sigma_i$ คือผลรวมของ σ_D (การแพร่กระจายแบบธรรมดา) σ_R (การแพร่กระจายแบบเอ็ดคีย์) σ_C (การแพร่กระจายแบบไม่สมดุลเฉพาะแห่ง) กระบวนการแพร่กระจายแบบธรรมดา (σ_D) นี้สามารถจะใช้สมการแพร่กระจายของไอน์สไตน์ (Einstein Diffusion Equation)

$$\sigma_D^2 = 2Dt \quad (3)$$

เมื่อ D เป็นค่าการแพร่กระจายคงที่

t เป็นเวลาที่โมเลกุลใช้ใน โมบายเฟส จากการเริ่มต้น ซึ่ง t นี้อาจจะแสดงในรูป ของระยะทางของโซนที่เคลื่อนที่ไป (L) และความเร็วยของโมบายเฟส (V)

$$t = L/V \quad (4)$$

ดังนั้นสมการ (4) จะเป็น

$$\sigma_D^2 = (2DL)/V \quad (5)$$

กระบวนการแพร่กระจายแบบเอ็ดดี้ (σ_E) นั้น เป็นการอธิบายถึงระยะทางและความเร็วของโมเลกุลของตัวถูกละลายว่า เคลื่อนที่เร็วหรือช้า ดังนั้นจึงสามารถจะใช้ความยาวของแต่ละก้าว และจำนวนก้าวมาอธิบายปริมาณของการแพร่กระจายแบบนี้

จำนวนของก้าวนั้น สามารถจะคำนวณได้จากความยาวของคอลัมน์ (L) และความยาวของแต่ละก้าว (d)

$$n = L/d \quad (6)$$

ค่าของ d นี้สามารถจะเทียบได้กับค่าของ l ในสมการที่ (1) และ L/d เป็นจำนวนก้าวแทนค่าลงในสมการที่ (1) จะได้

$$\sigma_E = d(L/d)^{1/2} = (Ld)^{1/2} \quad (7)$$

ก่อนที่จะนำเอาการแพร่กระจายแบบไม่สมดุลเฉพาะแห่งมาอธิบายถึง การทำให้ความกว้างของของโชนเปลี่ยนแปลงไป ควรเพิ่มเติมขึ้นอีกคือ

K_1 เป็นอัตราทรานซิชันของโมเลกุลจากโมบายเฟสไปยังสเตชันเนรีเฟส

$1/K_1$ เป็นเวลาเฉลี่ยที่ใช้ทำให้เกิดการดูดซับขึ้น (Sorption) หนึ่งครั้ง

K_2 เป็นอัตราทรานซิชันของโมเลกุลจากสเตชันเนรีเฟสไปยังโมบายเฟส

$1/K_2$ เป็นเวลาเฉลี่ยที่ใช้ทำให้เกิดการคายการดูดซับขึ้น (Desorption) หนึ่งครั้ง

จากการใช้ค่าทางคณิตศาสตร์มาคำนวณจะพบว่า การแพร่กระจายแบบไม่สมดุลเฉพาะแห่งนี้, σ_C

$$\sigma_C = ((2R(1-R)LV)/K_2)^{1/2} \quad (8)$$

เมื่อ R เป็นส่วนของโมเลกุลของตัวถูกละลายในโมบายเฟส และ V เป็นความเร็วของโมบายเฟส

จากสมการนี้ แสดงว่าถ้าความเร็วของโมบายเฟสเพิ่มขึ้นจะทำให้การแพร่กระจายแบบไม่สมดุเฉพาะแห่งนี้เพิ่มขึ้นด้วย

แทนค่าของ σ_D , σ_E และ σ_C ลงในสมการ (2) จะได้

$$\sigma^2 = 2Dt + Ld + (2R(1-R)LV)/K_2 \quad (9)$$

เมื่อ $t = L/V$ ดังนั้น

$$\sigma^2 = 2DL/V + Ld + LV((1-R)2R)/K_2 \quad (10)$$

$$\sigma^2 = L[2D/V + d + (2R(1-R)LV)/K_2] \quad (11)$$

Martin และ Syngde ได้นำเอาความกว้างระหว่างเพลททางทฤษฎี (Height Equivalent to a Theoretical Plate, HETP) มาใช้ในการวัดความเข้มข้นของโซน

$$h = \sigma^2/L \quad (12)$$

ดังนั้นสมการ (11) อาจเขียนได้เป็น

$$h = 2D/V + d + (2R(1-R)V)/K_2 \quad (13)$$

ดังนั้นเพื่อหาอัตราความเร็ว (V) ที่ถูกต้องจะต้องให้ความกว้างระหว่างเพลทน้อยที่สุด ดังนั้นดิฟเฟอเรนเชียล สมการ (13) และให้ $dh/dV = 0$

$$V = [(K_2D)/(R(1-R))]^{1/2} \quad (14)$$

สมการของแวนดีมเตอร์ (Van Deemter Equation) ก็เป็นสมการที่ใช้ในการอธิบายกระบวนการในแก๊สโครมาโตกราฟี สมการของแวนดีมเตอร์จะเป็นดังนี้ คือ

$$h = 2D/u + (8/\pi^2)k'/(1+k')^2 (d_f^2/D_1)u \quad (15)$$

D_c เป็นค่ารวมของการแพร่กระจายของตัวถูกละลายในแก๊สเฟส

k' เป็น Capacity Factor

d_r เป็นความหนาของลิกควิดเฟส

D_1 เป็นค่าการแพร่กระจายของตัวถูกละลายในลิกควิดเฟส

u เป็นอัตราการความเร็วของแก๊สเฟส

ค่าของ D_c นี้จะเป็นผลรวมของการแพร่กระจายของตัวถูกละลายที่ปรากฏ (D_a) และค่าการแพร่กระจายโดยโมเลกุล (D_g)

$$D_c = D_a + \gamma D_g \quad (16)$$

เมื่อ γ เป็นแฟกเตอร์ของส่วนที่มีการแพร่กระจายไม่มีรูปแบบ ซึ่งโดยมากจะมีค่าน้อย Klinkenberg และ Sjenitjer ได้ใช้ค่าทางสถิติคำนวณออกมาและได้ว่า

$$D_a = \lambda u d p \quad (17)$$

เมื่อ λ เป็นรูปร่างลักษณะของการบรรจุที่คงที่ ส่วน $d p$ นั้น เป็นเส้นผ่าศูนย์กลางของอนุภาค ดังนั้นเมื่อพิจารณาถึงสมการต่างๆ ที่กล่าวถึงและรวบรวมก็จะได้สมการสำเร็จ ดังนี้

$$h = 2\lambda d p + 2\lambda D_g/u + (8/\pi^2)k'/(1+k')^2(d_r^2/D_1)u \quad (18)$$

เทอมแรกของสมการนี้เป็นรูปร่างลักษณะของการบรรจุอนุภาคในคอลัมน์เทอมที่สองเป็นเทอมที่แสดงถึงการแพร่กระจายตามยาวของแก๊สเฟส และเทอมสุดท้ายนั้นเป็นกระบวนการด้านการเคลื่อนของมวล

สูตรโดยทั่วไปสำหรับสมการแวนดิมเตอร์ คือ

$$h = A + B/u + C_u \quad (19)$$

จากสมการที่ (19) เมื่อนำมาเขียนจะได้รูปไฮเปอร์โบลาที่จุดต่ำสุดมีอัตราเร็ว $u = (BC)^{1/2}$ และ h ที่น้อยที่สุดที่ $A + (2BC)^{1/2}$ ตัวคงที่ต่างๆ สามารถจะคำนวณจากการทดลองได้

เมื่อพิจารณาสมการที่ (18) โดยละเอียดจะพบว่าค่าของ $2\lambda dp$ นั้นสามารถจะลดลงได้โดยการลดขนาดของอนุภาค แต่ต้องคำนึงถึงว่าถ้าขนาดของอนุภาคเล็กมากๆ จะทำให้ความดันภายในคอลัมน์เพิ่มมากขึ้น ซึ่งค่าของเทอมนี้ในสมการเท่านั้นที่ไม่ขึ้นกับค่าอัตราความเร็วของแก๊ส

สำหรับค่าของ $2\lambda D_g/u$ เป็นการวัดผลจากการแพร่กระจายของโมเลกุลบนโซน ซึ่งค่าของเทอมนี้จะลดลงโดยการลดค่าของการแพร่กระจายโมเลกุล D_g ค่าของ D_g จะขึ้นอยู่กับธรรมชาติของไอ อุณหภูมิ และความดันของกระบวนการที่ใช้ ค่าการแพร่กระจายโมเลกุล สำหรับโมเลกุลของแก๊สที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำๆ เช่น แก๊สไฮโดรเจน (H_2) และ ฮีเลียม (He) นั้น จะมีค่าสูงกว่าของแก๊สที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ เช่น แก๊สไนโตรเจน (N_2) หรือคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) จากความจริงที่ว่าค่าของความเร็วของแก๊สที่ออฟติมัม (Optimum Gas Velocity) นั้น เท่ากับ $(B/C)^{1/2}$ ซึ่งหาได้จากการอนุพันธ์ (Differentiate) สมการที่ (19) เทียบกับ u แล้วให้ค่า $dh/du = 0$ จะได้ $u_{opt}(h_{min})$ มีค่าเท่ากับ $(B/C)^{1/2}$

ค่าของเทอมที่สามในสมการ (18) นั้น คือ ค่าของการต้านมวลเคลื่อนที่ในลิกวิดเฟส ดังนั้นการที่ลดค่าของเทอมนี้ก็โดยการลดความหนาของลิกวิดเฟส d_f ซึ่งการทำเช่นนี้จะทำให้ค่าของ k' ลดลงและไปเพิ่มในเทอมของ $k'/(1+k')^2$ ถึงอย่างไรก็ดีการที่ทำให้ความหนาของลิกวิดเฟสบางมากๆ บนอนุภาคที่ใช้บรรจุคอลัมน์นั้นจะไปทำให้ลักษณะของกราฟเป็นพาราโบลา (Parabola) เพิ่มขึ้น ซึ่งอาจจะทำให้เกิดฟีกที่มีเทลลิง (Tailing)

ค่าของ k' นี้จะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิที่ใช้ ดังนั้นการเพิ่มค่า k' และลดค่า $k'/(1+k')^2$ ทำให้โดยการลดอุณหภูมิ การลดอุณหภูมิจะทำให้ความหนืดเพิ่มขึ้น ดังนั้นก็จะไปลดค่าของ D_1 เพราะฉะนั้นค่าของ $k'/(1+k')^2$ และ $1/D_1$ จะสอดคล้องกัน

จากการพิจารณาดังกล่าวจะเห็นว่า ค่าของ HETP นั้นไม่ได้ขึ้นอยู่กับการบรรจุสารในคอลัมน์เท่านั้น แต่ยังขึ้นอยู่กับสถานะของการทดลองและคุณสมบัติของตัวถูกละลาย

Martin และ Syngde (Martin and Syngde, 1941) ได้เป็นสองคนแรกที่น่าเอาทฤษฎีเกี่ยวกับเพลทมาใช้กับพาร์ทิชันโครมาโตกราฟี (Partition Chromatography) ทฤษฎีนี้สมมติว่าคอลัมน์นั้นแบ่งเป็นชั้นๆ และมีความสูงระหว่างชั้น (HETP) โดยสมมติว่าจะเกิดการสมดุลระหว่างแก๊สเฟสกับลิกวิดเฟส (Liquid Phase) ในแต่ละชั้น Martin และ Syngde จึงได้คิดสมการที่จะหาปริมาณทั้งหมดของตัวถูกละลายในเพลทที่ n และปริมาตรของโมบายเฟส (แก๊สพา, Carrier Gas) ที่ผ่านเข้าไปในคอลัมน์

$$q_n = 1/(2\pi n)^{1/2} \exp [-(V/v_R - n)^2/2n] \quad (20)$$

เมื่อ v_R = ปริมาตรชั้นโวลุ่มต่อเพลท (Retention Volume per Plate)

V = ปริมาตรชั้นโวลุ่มทั้งหมด (Total Retention Volume)

ถ้า $q_n = v_R C_n$

เมื่อ C_n = ความเข้มข้นของตัวถูกละลายใน โมบายเฟสของเพลท n

ดังนั้น

$$C_n = 1/v_R(2\pi n)^{1/2} \exp [-(V/v_R-n)^2/2n] \quad (21)$$

จากสมการที่ (21) นี้ เป็นรูปแบบของสมการกราฟแบบความผิดพลาดธรรมดา (The Normal Error Curve) และจากรูปกราฟนั้นสามารถจะเปลี่ยนออกมาในสมการรูปแบบ

$$n = 16(V_R/W)^2 \quad (22)$$

เมื่อ W เป็นความกว้างของพีค (Peak)

ในบางครั้งจำนวนเพลท, n นี้อาจจะหาได้จากค่าความกว้างของพีคที่ครึ่งหนึ่งของความสูงของพีค (Bandwidth at Half-Height, $W_{0.5}$)
จะได้

$$W = (2/\ln 2)^{1/2} W_{0.5} \quad (23)$$

ดังนั้นสมการ (22) อาจจะเขียนได้เป็น

$$\begin{aligned} n &= 8 \ln 2 (V_R/W_{0.5})^2 \\ n &= 8(2.30 \log 2) (V_R/W_{0.5})^2 \\ n &= 5.55(V_R/W_{0.5})^2 \end{aligned} \quad (24)$$

และจากค่า n สามารถนำไปหาค่า HETP ได้โดยที่

$$\begin{aligned} h &= \text{HETP} = L/n \\ &= (L/16)(W/V_R)^2 \\ &= (L/16)(W/t_R)^2 \end{aligned} \quad (25)$$

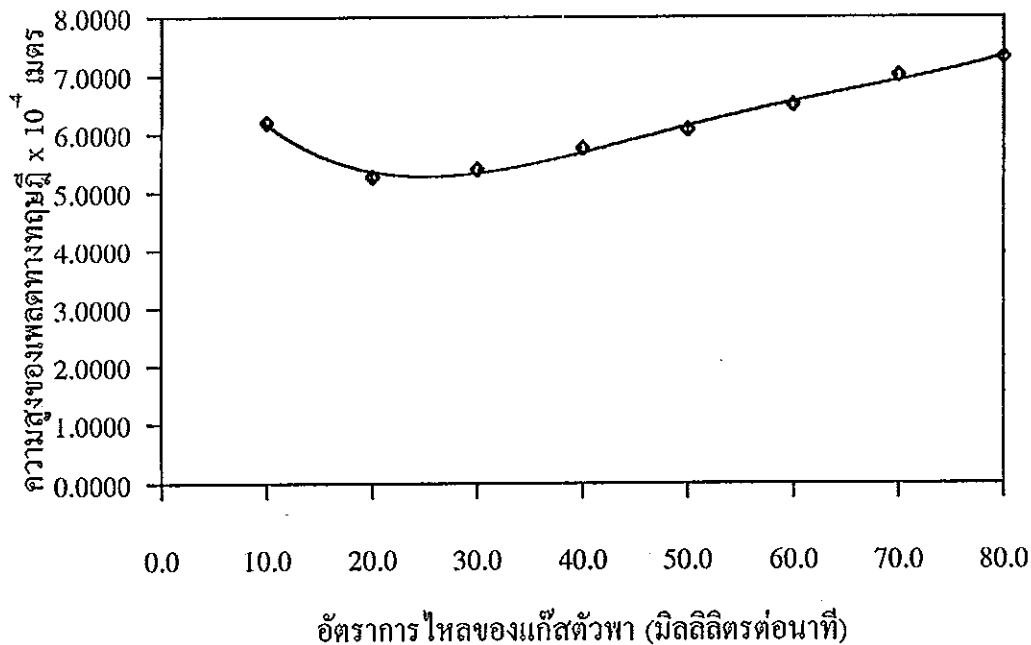
จะไม่มีแบนด์ (Band) เกิดขึ้นให้เห็นในกรณีที่สารตัวอย่างมีน้ำหนักน้อยกว่า $0.5 (n)^{1/2}$ เพลทตามทฤษฎี แต่เมื่อจำนวน n เพิ่มขึ้นในคอลัมน์ก็จะทำให้มีเนื้อที่ที่จะให้สารตัวอย่างเข้าครอบครองก็มากขึ้น ซึ่งความยาวของคอลัมน์ก็จะเพิ่มมากขึ้นเช่นกัน (เพริศพิชญ์, 2526)

ซึ่งอัตราการไหลของแก๊สตัวพาที่มีส่วนสำคัญต่อการวิเคราะห์ทั้งเชิงคุณภาพและปริมาณ อีกทั้งประสิทธิภาพของคอลัมน์ (Column Efficiency) ยังขึ้นอยู่กับอัตราการไหลของแก๊สตัวพาด้วย (แม้น และ อมร, 2534) ในการหาอัตราการไหลที่เหมาะสมของคอลัมน์ที่ใช้ นี้ โดยการเขียนกราฟระหว่างอัตราการไหลกับ HETP ซึ่งเรียกว่า Van Deemter Plot การศึกษานี้พบว่าอัตราการไหลของแก๊สตัวพาที่ให้ค่า HETP ต่ำที่สุดคือ 25.0 มิลลิลิตรต่อนาที ดังในภาพประกอบ 24 โดยที่อัตราการไหลของแก๊สตัวพาที่เหมาะสมจะเป็นค่าที่ HETP ต่ำที่สุดหรือ มีจำนวนเพลทสูงสุด ซึ่งอัตราการไหลของแก๊สตัวพาที่ได้นี้จะนำไปใช้ในการศึกษาเกี่ยวกับการหาปริมาณแก๊สไนตรัสออกไซด์โดยเทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟี/Purge & Trap เพื่อให้ได้ประสิทธิภาพของการวิเคราะห์สูงสุด

ตาราง 2 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการไหลของแก๊สตัวพากับค่าความสูงของหลอดทาง
ทฤษฎี

อัตราการไหลของแก๊สตัวพา (มิลลิลิตรต่อนาที)	ความสูงของหลอดทางทฤษฎี* ($\times 10^{-4}$ เมตร)
10.0	6.1939
20.0	5.2632
30.0	5.3866
40.0	5.7588
50.0	6.0689
60.0	6.4988
70.0	7.0127
80.0	7.3189

* เป็นค่าเฉลี่ยสำหรับการวิเคราะห์ 3 ครั้ง RSD < 2 %



ภาพประกอบ 24 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการไหลของแก๊สตัวพากับค่าความสูง
ของหลอดทางทฤษฎี

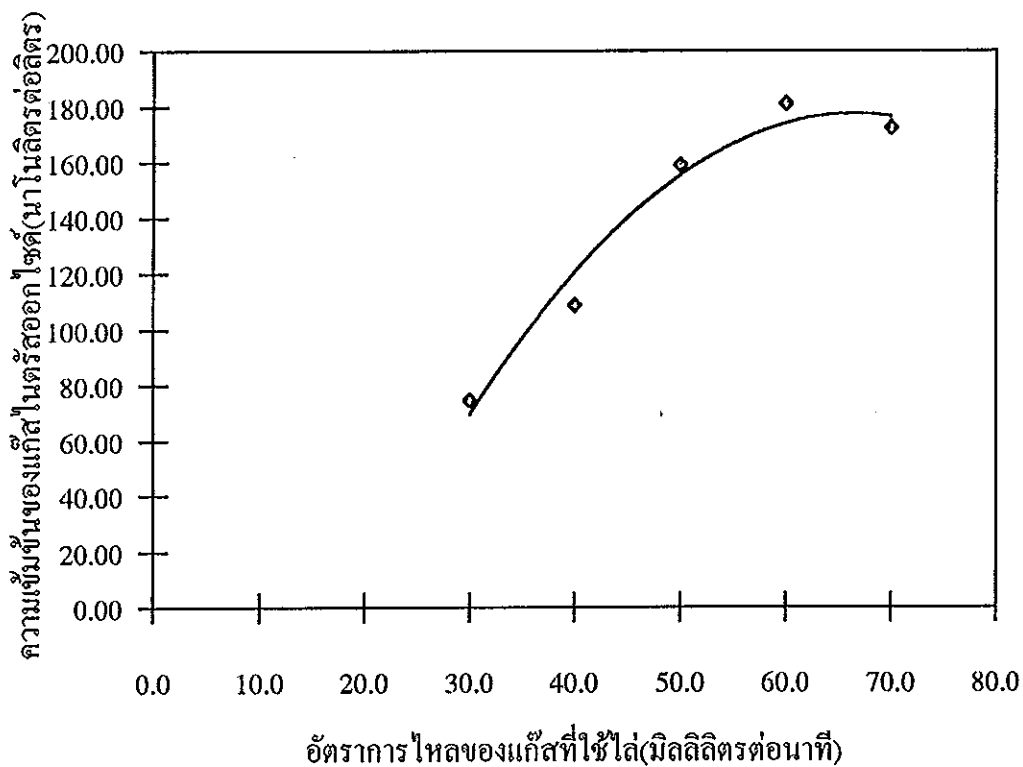
2. การศึกษาอัตราเร็วของแก๊สที่เหมาะสมในการไล่แก๊สไนโตรสออกไซด์ออกจากน้ำตัวอย่าง

จากการศึกษาผลของอัตราการไหลของแก๊สที่ใช้ไล่แก๊สไนโตรสออกไซด์ออกจากน้ำตัวอย่าง ดังในข้อ 2.2. พบว่าอัตราการไหลของแก๊สที่ใช้ไล่สัมพันธ์กับค่าความเข้มข้นของแก๊สไนโตรสออกไซด์ที่ได้ ดังในตาราง 3 เนื่องจากเทคนิคของ Purge & Trap นี้เป็นเทคนิคการแยกแก๊สไนโตรสออกไซด์ออกจากน้ำโดยอาศัยหลักการเช่นเดียวกับการสกัด (Extraction) โดยระบบ Purge & Trap นี้จะเป็นเหมือนการสกัดอย่างต่อเนื่อง โดยแก๊สไนโตรเจนจะทำหน้าที่คล้ายกับเป็นตัวทำละลาย ซึ่งแก๊สไนโตรสออกไซด์จะแยกตัวออกมาจากน้ำโดยที่ฟองของแก๊สไนโตรเจนจะเป็นตัวพาออกมา และแก๊สไนโตรสออกไซด์นี้จะมีค่าสัมประสิทธิ์การละลาย (Solubility Coefficient) ที่ต่ำ (Weiss, 1980) (ภาคผนวก ตาราง 21) ทำให้สามารถที่จะแยกตัวออกมาจากน้ำได้ และฟองแก๊สของไนโตรเจนก็จะเป็นส่วนหนึ่งที่ช่วยให้แก๊สไนโตรสออกไซด์ออกจากน้ำได้โดยจะไปเพิ่มพลังงานจลน์ของโมเลกุลแก๊สไนโตรสออกไซด์ในน้ำทำให้โมเลกุลของแก๊สไนโตรสออกไซด์ในน้ำมีพลังงานสูงพอที่จะเอาชนะแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจนและน้ำได้ ถ้าฟองแก๊สไนโตรเจนที่ใช้มีขนาดเล็กเพียงใดก็จะมีพื้นที่ผิวที่ไปสัมผัสกับโมเลกุลของแก๊สไนโตรสออกไซด์ได้มากขึ้น ทำให้ประสิทธิภาพของการสกัดดีขึ้น เนื่องจากไปเพิ่มจำนวนครั้งของการสกัดด้วย ในการศึกษาพบว่าเมื่ออัตราการไหลของแก๊สที่ใช้ไล่ น้อยเกินไปจะทำให้แก๊สไนโตรสออกไซด์ที่ละลายอยู่ในน้ำออกมาได้ช้า ทั้งยังพบว่าที่อัตราการไหลของแก๊สที่ใช้ไล่ต่ำกว่า 40 มิลลิลิตรต่อนาที แก๊สที่ออกมาจากแก้วพรุน (Porous) ในหลอดไล่แก๊สจะออกมาบริเวณเดียวและเป็นฟองแก๊สเม็ดใหญ่ ซึ่งอาจเป็นเพราะมีความดันของแก๊สไม่เพียงพอ ทำให้การหมุนเวียนของน้ำ และการสัมผัสกันของน้ำกับผิวของฟองแก๊สที่ใช้ไล่ไม่ทั่วถึง แต่เมื่ออัตราการไหลของแก๊สที่ใช้ไล่สูงขึ้น แก๊สสามารถที่จะดันออกมาจากแก้วพรุนในหลอดไล่แก๊สได้ดีขึ้น ทำให้แก๊สที่ออกมามีลักษณะเป็นฟองเม็ดเล็กๆ ทำให้มีพื้นที่ผิวสัมผัสกับน้ำได้มากขึ้น และยังช่วยให้การหมุนเวียนของน้ำดีขึ้นด้วย แต่ในกรณีที่อัตราการไหลของแก๊สสูงเกินไปจะเป็นการเปลืองแก๊สที่ใช้โดยไม่จำเป็น และจากผลการศึกษาอัตราการไหลของแก๊สที่ใช้ไล่แก๊สไนโตรสออกไซด์ออกจากน้ำตัวอย่างพบว่าอัตราการไหลที่เหมาะสมที่สุดคือ 60.0 มิลลิลิตรต่อนาที ดังภาพประกอบ 25 ดังนั้นค่าอัตราการไหลของแก๊สที่ใช้ไล่ ที่ได้นี้จะนำไปใช้ในการศึกษาต่อไป

ตาราง 3 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการไหลของแก๊สที่ใช้ได้กับความเข้มข้นของแก๊สไนโตรสออกไซด์

อัตราการไหลของแก๊สที่ใช้ได้ (มิลลิลิตรต่อนาที)	ความเข้มข้นของแก๊สไนโตรสออกไซด์ (นาโนลิตรต่อลิตร)*
30.0	74.75
40.0	108.84
50.0	159.05
60.0	180.99
70.0	172.46

* เป็นค่าเฉลี่ยสำหรับการวิเคราะห์ 3 ครั้ง RSD < 2%



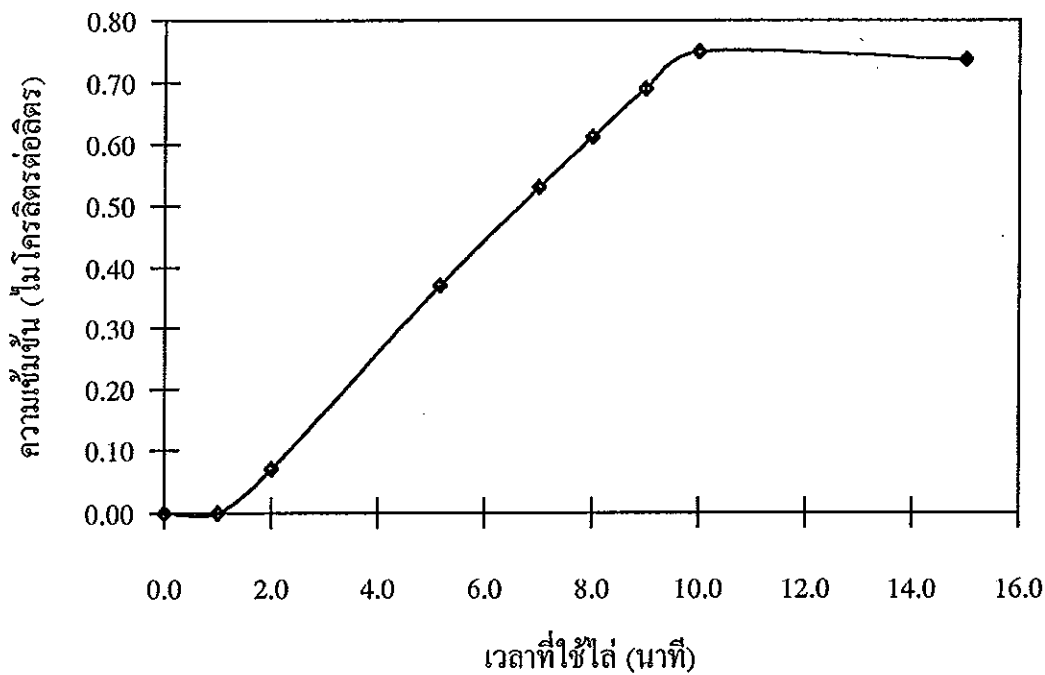
ภาพประกอบ 25 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการไหลของแก๊สที่ใช้ได้กับความเข้มข้นของแก๊สไนโตรสออกไซด์

3. การศึกษาเวลาที่ใช้ในการไล่แก๊สไนตรัสออกไซด์ออกจากน้ำ

จากการศึกษาเวลาที่ใช้ในการไล่แก๊สไนตรัสออกไซด์ออกจากน้ำ ดังในข้อ 2.3. พบว่าค่าของเวลาที่ใช้ในการไล่สัมพันธ์กับค่าความเข้มข้นของแก๊สไนตรัสออกไซด์ที่ได้ ดังในตารางที่ 4 เนื่องจากความต้องการให้แก๊สไนตรัสออกไซด์แยกออกจากน้ำอย่างสมบูรณ์นั้นจะต้องใช้เวลาและอัตราการไหลของแก๊สที่ใช้ไล่ให้เหมาะสม และระบบ Purge & Trap ใช้หลักการสกัดที่เป็นการสกัดอย่างต่อเนื่องโดยใช้ฟองแก๊สไนโตรเจนทำหน้าที่คล้ายกับเป็นตัวทำละลาย ซึ่งประสิทธิภาพของการแยกแก๊สโดยเทคนิคนี้จะขึ้นอยู่กับอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจน เมื่อใช้อัตราการไหลที่เหมาะสมตามผลที่ได้ในข้อ 2. โดยที่ฟองแก๊สไนโตรเจนจะเกิดเป็นฟองแก๊สที่เล็ก ซึ่งเป็นการเพิ่มจำนวนครั้งของการสกัดและเป็นการเพิ่มพลังงานจลน์ของแก๊สไนตรัสออกไซด์ในน้ำด้วย นอกจากนี้จำนวนครั้งของการสกัดแบบนี้ยังขึ้นอยู่กับเวลาด้วย เนื่องจากว่าแม้จะใช้อัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนที่เหมาะสมแต่ใช้เวลาในการแยกน้อยเกินไปการแยกตัวของแก๊สย่อมมีประสิทธิภาพน้อยกว่าในกรณีที่ใช้เวลามากหรืออีกนัยหนึ่งก็คือเป็นการเพิ่มจำนวนครั้งของการสกัด เพราะที่อัตราการไหลของแก๊สเดียวกันเมื่อเวลามากขึ้นย่อมจะให้จำนวนของฟองแก๊สไนโตรเจนที่จะไปแยกแก๊สไนตรัสออกไซด์ออกจากน้ำได้มากครั้งขึ้น จึงจำเป็นที่จะต้องศึกษาถึงเวลาที่ใช้ที่สามารถแยกแก๊สไนตรัสออกไซด์ออกจากน้ำได้มากที่สุด จากการศึกษาพบว่าเมื่อเพิ่มเวลาที่ใช้ไล่โดยให้อัตราเร็วของแก๊สที่ใช้ไล่คงที่ (ตามข้อมูลที่ได้จากข้อ 2.) ความเข้มข้นของแก๊สไนตรัสออกไซด์ที่แยกออกมาได้นั้นจะมีค่าเพิ่มขึ้นจนถึงค่าหนึ่งซึ่งความเข้มข้นจะคงที่ นั่นหมายความว่าสามารถที่จะแยกแก๊สไนตรัสออกไซด์ออกจากน้ำได้สมบูรณ์ 100 % โดยผลการวิเคราะห์เวลาที่เหมาะสมพบว่าที่เวลา 10.0 นาที ความเข้มข้นของแก๊สไนตรัสออกไซด์จะเริ่มมีค่าคงที่ ดังภาพประกอบ 26 ซึ่งแสดงว่าแม้เราจะใช้เวลาเพิ่มขึ้นความเข้มข้นของแก๊สไนตรัสออกไซด์ก็จะไม่เพิ่มขึ้น แต่ยังทำให้เวลาที่ใช้ในการวิเคราะห์แต่ละตัวอย่างมากขึ้นโดยไม่จำเป็น ดังนั้นจึงเลือกใช้เวลาที่ใช้ในการไล่แก๊สไนตรัสออกไซด์ออกจากน้ำตามผลที่ได้ในการศึกษาต่อไป

ตาราง 4 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ใช้ในการไล่แก๊สไนตรัสออกไซด์ออกจากน้ำและความเข้มข้นของแก๊สไนตรัสออกไซด์

เวลาที่ใช้ในการไล่ (นาที)	ความเข้มข้นของแก๊สไนตรัสออกไซด์ (ไมโครลิตรต่อลิตร)
0.0	0.00
1.0	0.00
2.0	0.07
5.0	0.37
7.0	0.53
8.0	0.60
9.0	0.68
10.0	0.75
15.0	0.72



ภาพประกอบ 26 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ใช้ในการไล่แก๊สไนตรัสออกไซด์ออกจากน้ำและความเข้มข้นของแก๊สไนตรัสออกไซด์

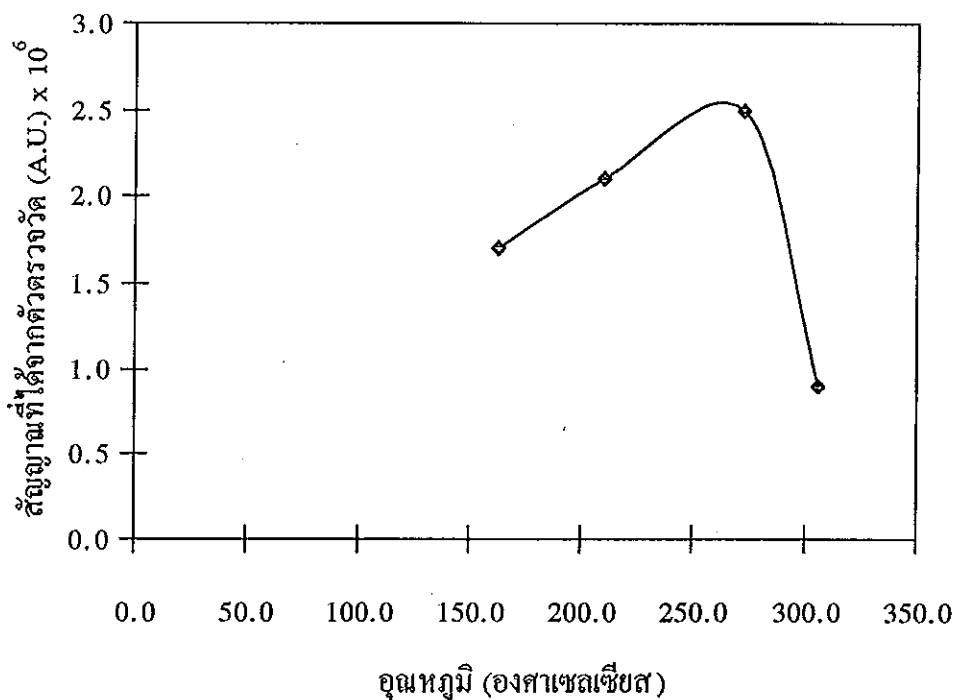
4. การศึกษาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการให้ความร้อนเพื่อทำให้แก๊สไนตรัสออกไซด์แยกออกจากตัวดูดซับ

จากการศึกษาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการให้ความร้อนเพื่อทำให้แก๊สไนตรัสออกไซด์แยกออกจากตัวดูดซับ ดังในข้อ 2.4. พบว่าอุณหภูมิที่ใช้ในการให้ความร้อนแก่ U-Trap หลังจากที่แก๊สไนตรัสออกไซด์ถูกดูดซับไว้ด้วยตัวดูดซับใน U-Trap นั้นจะมีความสัมพันธ์กับค่าสัญญาณที่ได้จากตัวตรวจวัด ดังตาราง 5 เนื่องจากการดูดซับของแก๊สไนตรัสออกไซด์บนโมเลกุลน้ำซึ่งมีชนิด 13X นี้จะเป็นการดูดซับทางกายภาพ (Physical Adsorption) ซึ่งจะเป็นการดูดซับบนผิวของตัวดูดซับซึ่งมีลักษณะเป็นรูพรุน (Porous) โดยเมื่อให้ความร้อนแก่ตัวดูดซับจะทำให้ขนาดของรูพรุนมีขนาดเล็กลงพร้อมกับดูดซับแก๊สไนตรัสออกไซด์เอาไว้ เมื่อให้ความร้อนแก่ตัวดูดซับจะทำให้ขนาดของอนุภาคตัวดูดซับขยายตัวรูพรุนเหล่านี้ก็จะใหญ่ขึ้นด้วย ดังนั้นแก๊สไนตรัสออกไซด์จึงหลุดออกมาได้โดยใช้แก๊สไนโตรเจนเป็นตัวพาออกมา ซึ่งการให้ความร้อนแก่ตัวดูดซับนี้จะต้องให้ความร้อนที่เหมาะสม ที่จะทำให้แก๊สไนตรัสออกไซด์แยกตัวออกจากตัวดูดซับหมด แต่ถ้าหากความร้อนที่ให้ไม่เหมาะสมก็จะทำให้แก๊สไนตรัสออกไซด์บางส่วนยังคงตกค้างอยู่ ทำให้ประสิทธิภาพในการวิเคราะห์และผลการวิเคราะห์ผิดพลาดด้วย จากผลการวิเคราะห์พบว่าอุณหภูมิที่เหมาะสมในการให้ความร้อนเพื่อทำให้แก๊สไนตรัสออกไซด์แยกออกจากตัวดูดซับคือ 268.0 องศาเซลเซียส ดังภาพประกอบ 27 โดยที่อุณหภูมินี้เป็นอุณหภูมิที่สูงพอที่จะทำให้แก๊สไนตรัสออกไซด์ที่ถูกดูดซับไว้บนตัวดูดซับแยกตัวออกมาหมดในช่วงเวลาที่ให้ความร้อน ในกรณีที่อุณหภูมิต่ำกว่านี้แก๊สไนตรัสออกไซด์จะแยกตัวออกมาไม่หมด สัญญาณที่ได้จากตัวตรวจวัดจึงต่ำกว่า ซึ่งเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นแก๊สที่แยกออกจากตัวดูดซับจะมีค่ามากขึ้น โดยดูจากสัญญาณที่ได้ ดังในภาพประกอบ 27 แต่เมื่ออุณหภูมิที่ใช้สูงเกินกว่า 300.0 องศาเซลเซียส ค่าสัญญาณที่ได้จะมีค่าลดลงเนื่องจากว่ามีแก๊สไนตรัสออกไซด์บางส่วนสลายตัวไปทำให้ปริมาณของแก๊สไนตรัสออกไซด์ลดลง ซึ่งผลที่ได้นี้สอดคล้องกับรายงานของ LaHue (LaHue, 1971) ดังนั้นค่าของอุณหภูมิที่ให้แก่ U-Trap จึงเลือกใช้ที่ 268.0 องศาเซลเซียส การศึกษาในส่วนนี้ค่าของอุณหภูมิที่ใช้จะมีความสัมพันธ์กับค่าของความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ให้แก่ตัวให้ความร้อน (Heating Pack) ในการทดลองนี้ได้ตั้งค่าของความต่างศักย์ที่ให้โดยตั้งไว้ที่ 25.0 30.0 35.0 และ 40.0 โวลต์ แล้ววัดอุณหภูมิที่ได้ซึ่งวัดได้ 163.0 210.0 268.0 และ 306.0 องศาเซลเซียสตามลำดับ แทนที่จะตั้งอุณหภูมิที่จะใช้ ซึ่งส่วนหลังนี้จะทำได้ยากกว่า ผลที่ได้ในข้อนี้จะนำไปใช้ในการศึกษาต่อไป

ตาราง 5 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิที่ให้แก่ U-Trap ในการไล่แก๊สไนโตรัสออกไซด์ออกจากตัวดูดซับ และค่าสัญญาณที่ได้จากตัวตรวจวัด

อุณหภูมิที่ให้แก่ U-Trap (องศาเซลเซียส)	ค่าสัญญาณที่ได้จากตัวตรวจวัด* (ECD Signal; Arbitrary Unit) x 10 ⁶
163.0	1.7
210.0	2.1
268.0	2.5
306.0	0.9

* เป็นค่าเฉลี่ยสำหรับการวิเคราะห์ 3 ครั้ง RSD < 2 %



ภาพประกอบ 27 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิที่ให้แก่ U-Trap ในการไล่แก๊สไนโตรัสออกไซด์ออกจากตัวดูดซับ และค่าสัญญาณที่ได้จากตัวตรวจวัด

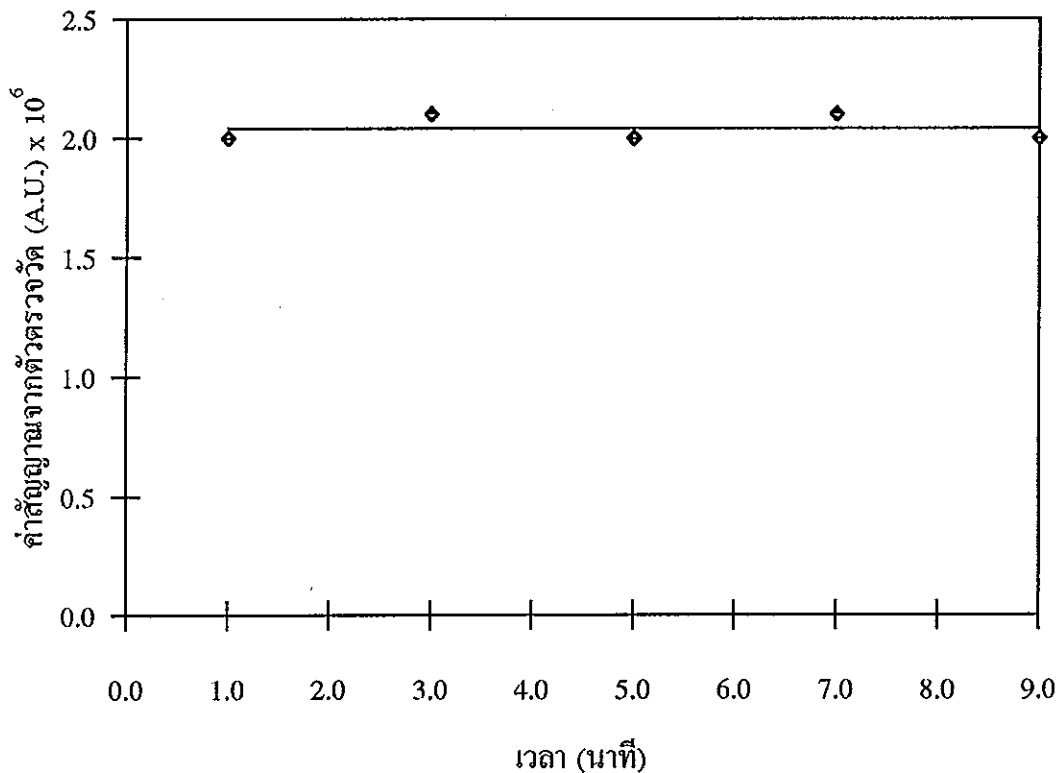
5. การศึกษาเวลาที่เหมาะสมในการให้ความร้อนเพื่อทำให้แก๊สไนตรัสออกไซด์แยกตัวออกจากตัวดูดซับ

จากการศึกษาเวลาที่เหมาะสมในการให้ความร้อนเพื่อทำให้แก๊สไนตรัสออกไซด์แยกตัวออกจากตัวดูดซับ ดังในข้อ 2.5. พบว่าเวลาที่ใช้ในการให้ความร้อนมีความสัมพันธ์กับค่าสัญญาณที่ได้จากตัวตรวจวัดและค่ารีเทนชันไทม์ ซึ่งในการทำให้แก๊สไนตรัสออกไซด์แยกตัวออกจากตัวดูดซับนั้นต้องใช้ความร้อนเพื่อทำให้รูพุนของตัวดูดซับขยายตัวแก๊สไนตรัสออกไซด์ที่ถูกดูดซับอยู่จึงสามารถหลุดแยกตัวออกมา ซึ่งอุณหภูมิที่เหมาะสมจะได้จากผลการศึกษาในข้อ 4. แต่เวลาที่ใช้ในการให้ความร้อนแก่ตัวดูดซับจะต้องสัมพันธ์กับอุณหภูมิ เนื่องจากถ้าใช้เวลานานเกินไปจะทำให้ความร้อนกระจายได้ไม่ทั่วถึงทำให้แก๊สไนตรัสออกไซด์ออกมาไม่หมด แต่ในกรณีที่ให้เวลานานเกินไปจะทำให้เวลาที่ใช้ในการวิเคราะห์สูงโดยไม่จำเป็น จึงจำเป็นต้องศึกษาเวลาที่ใช้ในการให้ความร้อนให้เหมาะสม จากการศึกษาพบว่าเมื่อใช้เวลานานขึ้นค่าของสัญญาณที่ได้จากตัวตรวจวัดจะมีค่าค่อนข้างคงที่ ส่วนค่ารีเทนชันไทม์จะมีค่าลดลง ดังตาราง 6 เนื่องจากเมื่อเวลาให้ความร้อนมากขึ้นแก๊สไนตรัสออกไซด์ที่ออกจากตัวดูดซับจะออกมาและเมื่อได้รับความร้อนจะทำให้ความดันของแก๊สเพิ่มขึ้นและเมื่อเชื่อมระบบเพื่อทำการวิเคราะห์ แก๊สไนตรัสออกไซด์ใน U-Trap ซึ่งมีความดันสูงจะไหลผ่านเข้าไปในเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟีทำให้แก๊สไนตรัสออกไซด์เคลื่อนที่ได้เร็วขึ้นทำให้ค่ารีเทนชันไทม์ลดลง แต่เมื่อมาพิจารณาเวลาที่ใช้ในการให้ความร้อนรวมกับค่าของรีเทนชันไทม์ พบว่าเวลาที่ใช้ไปนั้นจะมีค่าสูงขึ้น เพราะค่าของรีเทนชันไทม์มีการลดลงค่อนข้างน้อยเมื่อเทียบกับเวลาที่ใช้ในการให้ความร้อน ส่วนค่าของสัญญาณก็ไม่มีผลมากนักต่อเวลาที่ใช้ ดังนั้นเมื่อพิจารณาผลของเวลาทั้งหมดที่ใช้ในการให้ความร้อนรวมกับค่ารีเทนชันไทม์ ในงานวิจัยจึงใช้เวลาที่ 1.0 นาที เพราะแม้ว่าค่ารีเทนชันไทม์จะมากกว่าที่เวลาอื่น แต่เวลาที่ถูกใช้จะน้อยที่สุด และการที่ไม่ใช้เวลาที่ต่ำกว่า 1.0 นาที เพราะว่าการให้มีส่วนหนึ่งในการให้ความร้อนแก่ U-Trap ได้กระจายไปทั่วทุกส่วนเนื่องจากว่าก่อนที่จะให้ความร้อนนั้นได้มีการให้ความเย็นในการดูดซับแก๊สไนตรัสออกไซด์บนตัวดูดซับ และทำให้มีเวลาพอที่จะทำให้แก๊สไนตรัสออกไซด์แยกออกจากตัวดูดซับก่อนที่จะวิเคราะห์ปริมาณ โดยใช้แก๊สโครมาโตกราฟีต่อไป ดังภาพประกอบ 28 29 และ 30 และจากผลที่ได้มาจากข้อ 1. ถึง 5. นี้จะนำไปใช้ในการศึกษาและพัฒนาทางด้านเทคนิคต่อไป

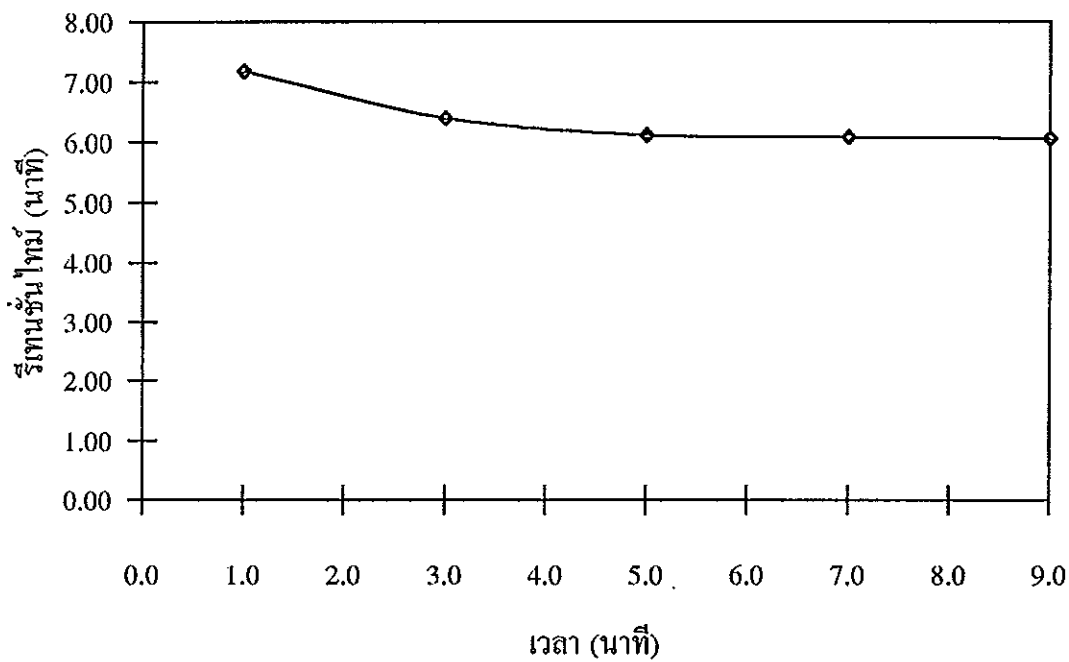
ตาราง 6 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ใช้ในการให้ความร้อนแก่ U-Trap กับค่าสัญญาณที่ได้ และค่ารีเทนชันไทม์

เวลาที่ใช้ให้ความร้อน (นาที)	ค่าสัญญาณที่ได้จากตัวตรวจวัด* (ECD Signal, A.U.) x 10 ⁶	ค่ารีเทนชันไทม์* (นาที)
1.0	2.0	7.18
3.0	2.1	6.40
5.0	2.0	6.12
7.0	2.1	6.09
9.0	2.0	6.06

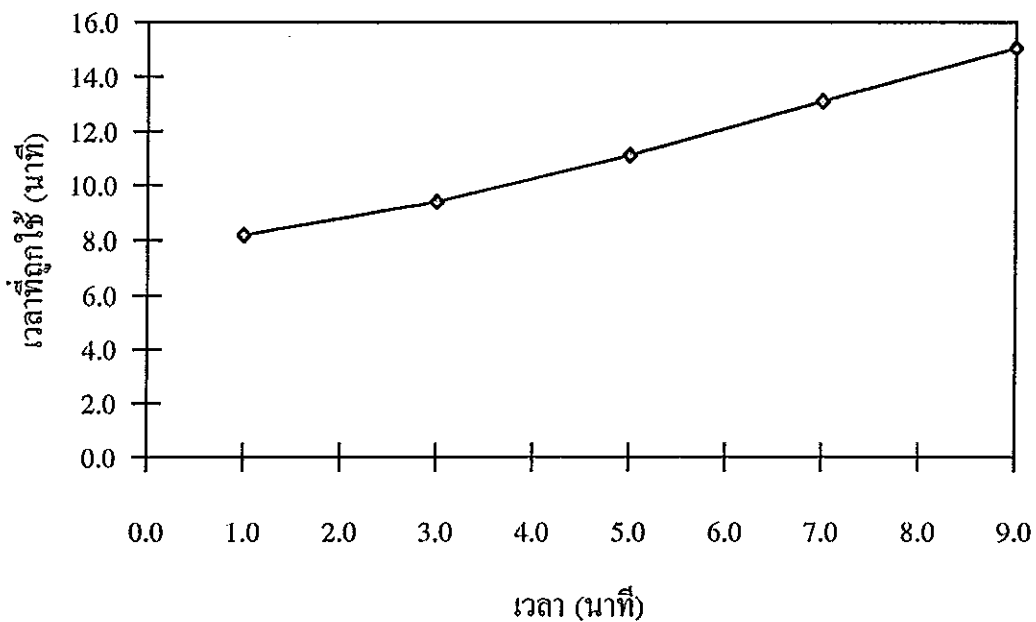
* เป็นค่าเฉลี่ยสำหรับการวิเคราะห์ 3 ครั้ง RSD < 2 %



ภาพประกอบ 28 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ใช้ในการให้ความร้อนแก่ U-Trap กับค่าสัญญาณที่ได้



ภาพประกอบ 29 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ใช้ในการให้ความร้อนแก่ U-Trap กับค่ารีเทนชันใหม่

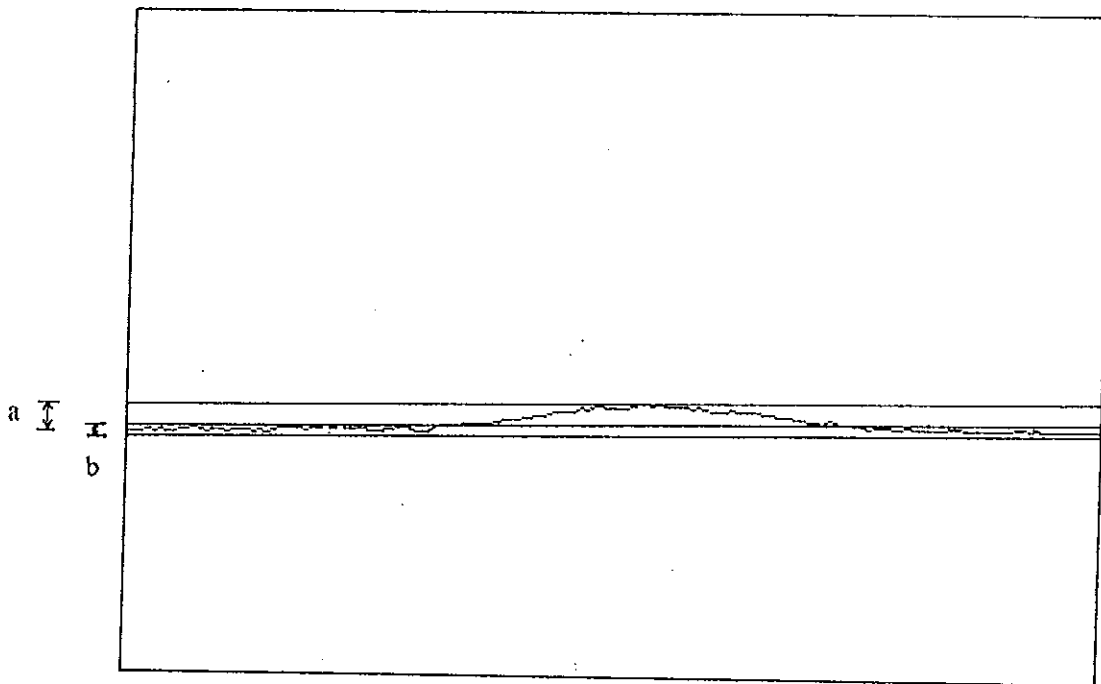


ภาพประกอบ 30 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ใช้ในการให้ความร้อนแก่ U-Trap กับเวลาที่ถูกใช้ (ค่ารีเทนชันใหม่รวมกับเวลาให้ความร้อน)

การศึกษาขีดจำกัดต่ำสุดทางการตรวจวัด (Detection Limit) ของแก๊สไนโตรสออกไซด์ที่หาปริมาณโดยใช้เทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟี/Purge & Trap

จากการศึกษาขีดจำกัดต่ำสุดทางการตรวจวัดของแก๊สไนโตรสออกไซด์โดยใช้เทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟี/Purge & Trap ดังในข้อ 3. ซึ่งในการศึกษาขีดจำกัดต่ำสุดทางการตรวจวัดนี้จะตั้งสภาวะให้ตัวตรวจวัดมีความไววิเคราะห์สูงสุดโดยให้ค่าการตอบสนองมีค่าเป็น 1 และให้อัตราการขยายสัญญาณของเครื่องบันทึกข้อมูลมีอัตราขยายสูงสุดคือเท่ากับ -2 ในการวิเคราะห์หาขีดจำกัดต่ำสุดทางการตรวจวัด โดยใช้เทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟี/Purge & Trap นี้จะไม่สามารถทำได้โดยตรงจากการทำแก๊สไนโตรสออกไซด์ให้เจือจาง เนื่องจากว่าในแก๊สที่ใช้ได้ซึ่งเป็นแก๊สไนโตรเจนจะมีแก๊สไนโตรสออกไซด์ปนอยู่ด้วย ดังนั้นในการหาขีดจำกัดต่ำสุดทางการตรวจวัดจึงต้องใช้ในการคำนวณกลับ โดยการให้ตัวดูดซับดูดซับแก๊สไนโตรสออกไซด์ในแก๊สที่ใช้ได้ พบว่าเมื่อให้ตัวดูดซับดูดซับแก๊สไนโตรสออกไซด์เป็นเวลา 30.0 วินาที จะทำให้สัญญาณต่อสัญญาณรบกวนเท่ากับ 2 และเมื่อคำนวณค่าความเข้มข้นโดยเทียบกับแก๊สมาตรฐานไนโตรสออกไซด์ พบว่ามีความเข้มข้นเท่ากับ 16 นาโนลิตรต่อลิตร ดังภาพประกอบ 31

ECD Signal (A.U.)



ภาพประกอบ 31 แสดงค่าสัญญาณต่อสัญญาณรบกวนเท่ากับ 2 ของแก๊สไนตรัสออกไซด์ที่
ความเข้มข้น 16 นาโนลิตรต่อลิตร
a : ความสูงของสัญญาณ
b : ความสูงของสัญญาณรบกวน

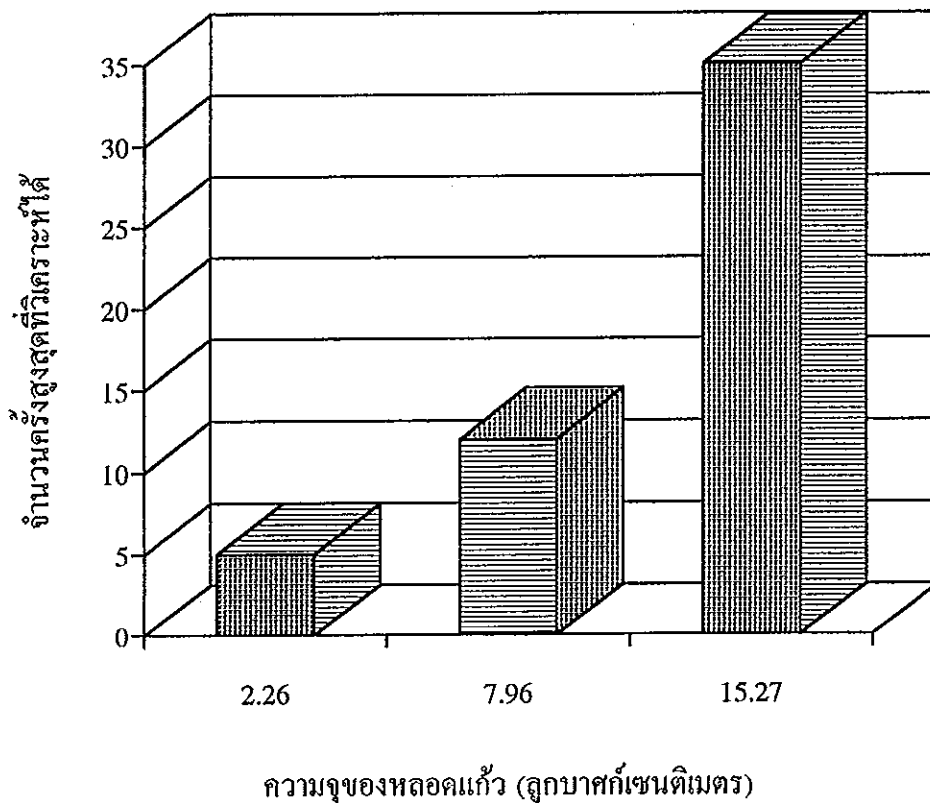
การศึกษาและพัฒนากาววิเคราะห์ปริมาณแก๊สไนโตรสออกไซด์ที่ละลายในน้ำ

1. ศึกษาปริมาณของสารที่ใช้ในการดูดซับไอน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์

จากการศึกษาขนาดของหลอดแก้วที่ใช้บรรจุตัวดูดซับไอน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์ ดังในข้อ 4.1. พบว่า หลอดแก้วที่มีขนาดบรรจุ 15.27 ลูกบาศก์เซนติเมตร จะมีอายุการใช้งานในการวิเคราะห์แก๊สไนโตรสออกไซด์ได้นานที่สุด ดังแสดงในตาราง 7 เนื่องจากว่าประสิทธิภาพของการดูดซับของตัวดูดซับนี้จะขึ้นกับพื้นที่ผิวของตัวดูดซับ ในกรณีที่ตัวดูดซับมีพื้นที่ผิวมากก็จะทำให้การดูดซับเกิดขึ้นได้ดีและมีประสิทธิภาพ และพื้นที่ผิวของตัวดูดซับนี้ยังเป็นสัดส่วนโดยตรงกับขนาดของตัวดูดซับ โดยที่อนุภาคที่มีขนาดเล็กจะมีพื้นที่ผิวสัมผัสมากกว่าอนุภาคที่มีขนาดใหญ่ จึงสามารถดูดซับได้ดี การที่เลือกใช้หลอดแก้วที่มีขนาดใหญ่นี้เพราะสามารถที่จะบรรจุตัวดูดซับได้มากกว่าหลอดแก้วที่มีขนาดเล็ก โดยในกรณีศึกษานี้จะคำนึงถึงประสิทธิภาพการดูดซับไอน้ำของซิลิกาเจลเป็นหลัก เพราะในการวิเคราะห์สารตัวอย่างจะเป็นน้ำในขณะที่ได้แก๊สไอน้ำก็จะเกิดขึ้นมาด้วย แต่ในกรณีของตัวดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์นั้นจากการศึกษาพบว่าการเสื่อมสภาพของตัวดูดซับจะมีน้อยมากเมื่อเทียบกับกรณีของซิลิกาเจล ดังนั้นการที่จะทำให้การวิเคราะห์ทำได้มากกว่าโดยที่ไม่เกิดการรบกวนของไอน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์จึงมีความจำเป็นต้องพิจารณาหลายๆด้าน เช่น ขนาดของตัวดูดซับ และปริมาตรของตัวดูดซับ ในการศึกษานี้จะใช้ขนาดของอนุภาคของตัวดูดซับแต่ละชนิดเท่ากัน ดังนั้นการศึกษาในส่วนนี้จึงเน้นในส่วนของจำนวนหรือปริมาตรของตัวดูดซับเป็นหลัก จากการศึกษามพบว่าหลอดแก้วขนาดเล็กไม่เหมาะที่จะใช้ในการทดลองเนื่องจากว่าสามารถใช้ในการวิเคราะห์น้อยครั้งแล้วต้องทำการเปลี่ยน ซึ่งในการเปลี่ยนแต่ละครั้งจะทำให้ระบบที่ใช้ในการวิเคราะห์ถูกรบกวนจากอากาศจากภายนอกได้ ผู้ทำการทดลองจึงเลือกใช้หลอดแก้วที่มีขนาดบรรจุ 15.27 ลูกบาศก์เซนติเมตรในการใช้บรรจุซิลิกาเจล (ขนาด 1-2 มิลลิเมตร) เนื่องจากสามารถวิเคราะห์ได้จำนวนครั้งเพียงพอ ซึ่งในแต่ละวันที่ทำการวิเคราะห์ประมาณ 30 ตัวอย่าง ซึ่งถ้าใช้หลอดแก้วที่มีขนาดใหญ่กว่านี้จะมีขนาดที่ไม่เหมาะสมกับระบบ Purge & Trap เพราะเป็นอุปกรณ์ที่มีขนาดไม่ใหญ่มากนักและแก๊สไนโตรสออกไซด์บางส่วนอาจจะตกค้างอยู่ในหลอดแก้วนี้ได้ ส่วนการบรรจุแอสคาไรท์และแมกนีเซียมเปอร์คลอเรตนั้นจะใช้หลอดแก้วที่มีขนาดเล็กกว่าคือ 7.96 ลูกบาศก์เซนติเมตร เนื่องจากว่าในส่วนนี้จะมีการเสื่อมสภาพช้ากว่าซิลิกาเจล

ตาราง 7 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดของหลอดแก้วที่ใช้บรรจุตัวดูดซับไอน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์ กับจำนวนครั้งที่สามารถใช้วิเคราะห์สารตัวอย่าง

ขนาดของหลอดแก้ว (ลูกบาศก์เซนติเมตร, cm^3)	จำนวนครั้งของตัวอย่างที่ สามารถใช้วิเคราะห์ได้
2.26	4-5
7.96	10-12
15.27	30-35



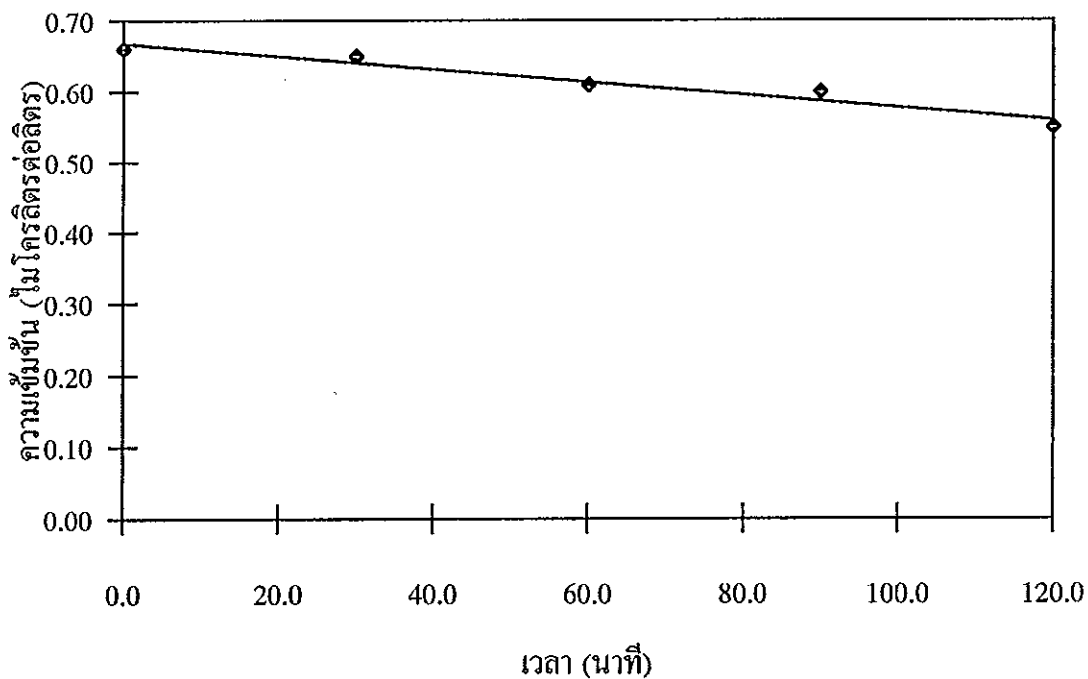
ภาพประกอบ 32 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดของหลอดแก้วที่ใช้บรรจุตัวดูดซับไอน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์ กับจำนวนครั้งที่สามารถใช้วิเคราะห์สารตัวอย่าง

2. ศึกษาผลของการใช้น้ำมันปาล์มแทนที่ปริมาณน้ำตัวอย่างที่ถูกใช้ในขวดเก็บตัวอย่างเพื่อลดการแพร่กระจายของแก๊สไนตรัสออกไซด์

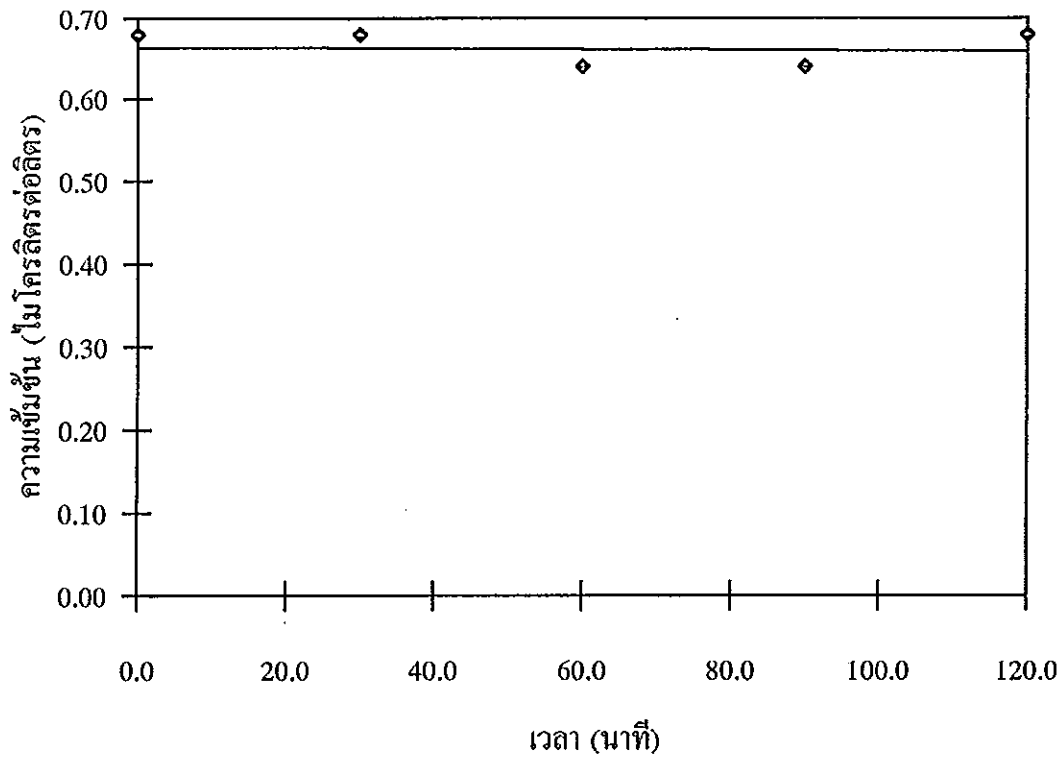
จากการศึกษาผลของการใช้น้ำมันปาล์มแทนที่ปริมาณน้ำตัวอย่างที่ถูกใช้ในขวดเก็บตัวอย่างเพื่อลดการแพร่กระจายของแก๊สไนตรัสออกไซด์ ดังในข้อ 4.2. พบว่าเมื่อแทนที่ปริมาณน้ำที่ถูกใช้ไปในขวดเก็บตัวอย่างโดยน้ำมันปาล์ม สามารถลดอัตราการแพร่ของแก๊สไนตรัสออกไซด์ออกจากน้ำได้ เนื่องจากในกรณีที่ไม่ได้มีการแทนที่ปริมาณน้ำที่ถูกดูดออกไปนั้นภายในขวดเก็บตัวอย่างจะเกิดที่ว่างขึ้น (Head Space) ทำให้แก๊สไนตรัสออกไซด์ที่ละลายอยู่ในน้ำสามารถที่จะแพร่ออกมาจากน้ำได้ เนื่องจากที่ว่างนี้ ทำให้ความเข้มข้นของแก๊สไนตรัสออกไซด์ที่จะทำการวิเคราะห์ครั้งต่อไปมีความเข้มข้นลดลง (Dilution Factor) และการแพร่ของแก๊สไนตรัสออกไซด์ออกจากน้ำมาในช่องว่างของอากาศนี้สามารถเกิดขึ้นได้โดยผลจากการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิของสภาวะที่ทำการทดลอง เนื่องจากการละลายของแก๊สจะขึ้นกับอุณหภูมิด้วยโดยเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นการละลายได้ของแก๊สจะลดลงตามกฎของแก๊ส และเช่นเดียวกันแก๊สไนตรัสออกไซด์ที่อยู่ในอากาศที่เข้าไปแทนที่ปริมาตรของน้ำยังสามารถที่จะละลายลงไปในน้ำขึ้นกับสภาวะที่ทำการทดลอง จากการศึกษาวิเคราะห์ปริมาณโดยการหาความเข้มข้นของแก๊สไนตรัสออกไซด์ที่วิเคราะห์ได้ ดังตาราง 8 พบว่าเมื่อเวลาผ่านไปความเข้มข้นของแก๊สไนตรัสออกไซด์จะมีค่าลดลงเพราะว่ามีช่องว่างของอากาศเกิดขึ้นทำให้แก๊สไนตรัสออกไซด์สามารถแพร่ออกมาจากน้ำได้ ทำให้ความเข้มข้นของแก๊สไนตรัสออกไซด์ในน้ำลดลง แต่เมื่อแทนที่ปริมาณน้ำที่ถูกดูดออกไปโดยใช้น้ำมันปาล์มพบว่าสามารถที่จะลดกลไกดังกล่าวได้ โดยน้ำมันปาล์มจะไปแทนที่ปริมาตรที่จะเกิดช่องว่างของอากาศทำให้แก๊สไนตรัสออกไซด์ไม่สามารถที่จะแพร่ออกมาจากน้ำตัวอย่างได้ ทำให้ผลการวิเคราะห์มีความถูกต้องมากยิ่งขึ้น ดังภาพประกอบ 33 และ 34

ตาราง 8 แสดงความเข้มข้นของแก๊สไนตรัสออกไซด์ในน้ำที่ไม่ถูกแทนที่ปริมาตรน้ำที่ถูกดูดออกไป และน้ำที่ถูกแทนที่ด้วยน้ำมันปาล์ม

เวลาที่ผ่านไป (นาทีก)	ความเข้มข้นของแก๊สไนตรัสออกไซด์ (ไมโครลิตรต่อลิตร)	
	น้ำตัวอย่างที่ไม่ถูกแทนที่ด้วยน้ำมัน ปาล์ม	น้ำตัวอย่างที่ถูกแทนที่ด้วยน้ำมัน ปาล์ม
0.0	0.66	0.68
30.0	0.65	0.68
60.0	0.61	0.64
90.0	0.60	0.64
120.0	0.55	0.68
% RSD	6.40	2.95



ภาพประกอบ 33 แสดงความเข้มข้นของแก๊สไนตรัสออกไซด์เมื่อเวลาผ่านไปในน้ำที่ไม่ถูกแทนที่ปริมาตรน้ำที่ถูกดูดออกไปด้วยน้ำมันปาล์ม



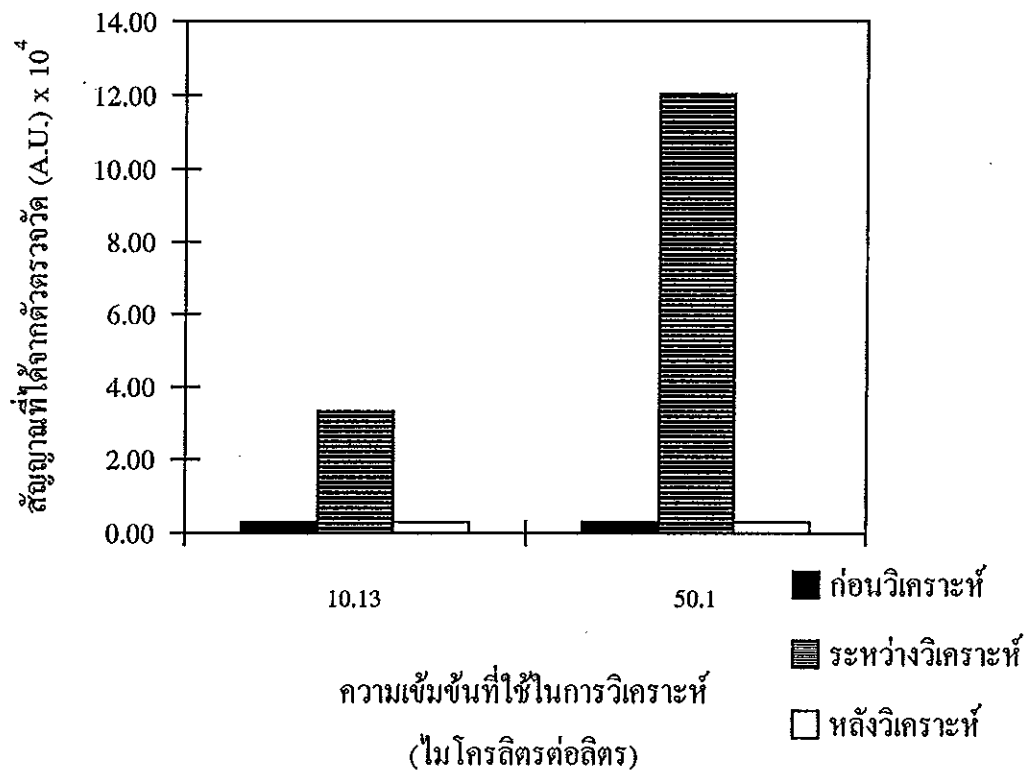
ภาพประกอบ 34 แสดงความเข้มข้นของแก๊สไนตรัสออกไซด์เมื่อเวลาผ่านไป ในน้ำที่ถูกแทนที่ ปริมาตรน้ำที่ถูกดูดออกด้วยน้ำมันปาล์ม

3. การศึกษาการรบกวนของแก๊สไนตรัสออกไซด์ที่ตกค้างอยู่บนตัวดูดซับ (Memory Effect) ^{หน้า 72}

การศึกษาการรบกวนของแก๊สไนตรัสออกไซด์ที่ตกค้างอยู่บนตัวดูดซับ ดังในข้อ 4.3. พบว่าหลังจากที่ทำการวิเคราะห์แก๊สไนตรัสออกไซด์ที่มีความเข้มข้นสูงแล้ว จะไม่มีการตกค้างของแก๊สไนตรัสออกไซด์อยู่ในระบบ Purge & Trap และไม่รบกวนการวิเคราะห์ครั้งต่อไปโดยดูจากค่าของสัญญาณของตัวตรวจวัดที่แสดงออกมา (Background) ก่อนและหลังทำการวิเคราะห์ ทั้งนี้เนื่องจากว่าสถานะต่างๆที่ใช้ในการวิเคราะห์ไม่ว่าจะเป็นอัตราการไหลของแก๊สที่ใช้ได้ เวลาที่ใช้ได้ อุณหภูมิในการให้ความร้อน และเวลาที่ใช้ในการให้ความร้อน ล้วนแล้วแต่ได้ทำการทำให้เหมาะสม (Optimized) มาแล้ว ทำให้ไม่มีผลดังกล่าวเกิดขึ้นในการวิเคราะห์ ดังนั้นในการวิเคราะห์แก๊สไนตรัสออกไซด์ที่มีความเข้มข้นสูง โดยใช้เทคนิคนี้จึงเหมาะสม ทั้งนี้เพราะไม่เกิดการตกค้างของแก๊สไนตรัสออกไซด์ในระบบ ดังในตาราง 9 และภาพประกอบ 35

ตาราง 9 แสดงสัญญาณที่ได้จากตัวตรวจวัดของสัญญาณพื้นก่อนและหลังทำการวิเคราะห์ และสัญญาณที่ได้จากการวิเคราะห์แก้สมมาตรฐานไนตรัสออกไซด์

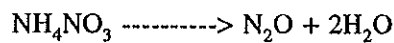
รูปแบบ	สัญญาณที่ได้จาก ตัวตรวจวัด (A.U.) x 10 ⁴
สัญญาณพื้น เกลี่ย	0.29±0.01
สัญญาณพื้น ก่อนวิเคราะห์	0.29
สัญญาณของ ECD ที่ได้จากการวิเคราะห์ แก้สมมาตรฐาน 10.13 ไมโครลิตรต่อลิตร	3.33
สัญญาณพื้น หลังวิเคราะห์	0.29
สัญญาณพื้น ก่อนวิเคราะห์	0.29
สัญญาณของ ECD ที่ได้จากการวิเคราะห์ แก้สมมาตรฐาน 50.1 ไมโครลิตรต่อลิตร	12.01
สัญญาณพื้น หลังวิเคราะห์	0.29



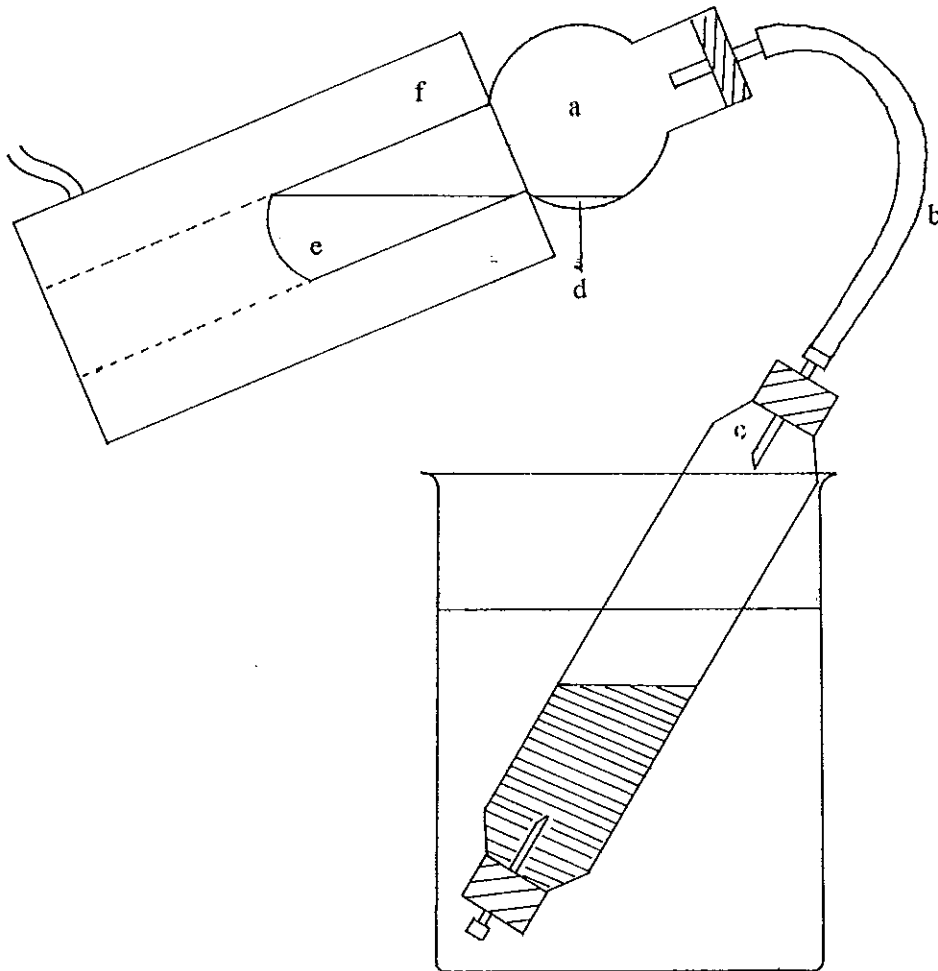
ภาพประกอบ 35 แสดงสัญญาณที่ได้จากตัวตรวจวัดของสัญญาณพื้นก่อนและหลังทำการวิเคราะห์ และสัญญาณที่ได้จากการวิเคราะห์แก้มาตรฐานไนตรัสออกไซด์

4. ศึกษาการเตรียมแก๊สมาตรฐานไนตรัสออกไซด์เพื่อใช้ในการวิเคราะห์เชิงคุณภาพ (Qualitative Analysis)

จากการศึกษาการเตรียมแก๊สมาตรฐานไนตรัสออกไซด์เพื่อใช้ในการวิเคราะห์เชิงคุณภาพ ดังในข้อ 4.4. พบว่าสามารถที่จะเตรียมแก๊สไนตรัสออกไซด์เพื่อใช้ในการวิเคราะห์เชิงคุณภาพได้โดยการเตรียมแก๊สไนตรัสออกไซด์จากแอมโมเนียมไนเตรด โดยการทำอุปกรณ์ที่ใช้ให้เป็นสูญญากาศก่อนแล้วจึงให้ความร้อน 240.0 องศาเซลเซียส ประมาณ 5.0 นาที แก่แอมโมเนียมไนเตรดในหลอด Bulged แอมโมเนียมไนเตรดจะเริ่มหลอมเหลวพร้อมทั้งเกิดแก๊สไนตรัสออกไซด์ปนออกมา กับไอน้ำ โดยสังเกตจากเกิดการควมแน่นของไอน้ำในหลอด Bulged แก๊สไนตรัสออกไซด์ที่เกิดขึ้นนี้สามารถเก็บไว้ใช้ได้โดยการแทนที่น้ำในท่อแก้ว ดังภาพประกอบ 36 เมื่อต้องการนำไปใช้จะต้องนำแก๊สไนตรัสออกไซด์ที่เก็บไว้ไปทำให้เจือจางก่อนโดยใช้แก๊สไนโตรเจนบริสุทธิ์ และเมื่อนำไปวิเคราะห์เชิงคุณภาพโดยเปรียบเทียบกับค่ารีเทนชันใหม่ของแก๊สมาตรฐานไนตรัสออกไซด์พบว่าค่ารีเทนชันใหม่มีค่าใกล้เคียงกัน ดังนั้นจึงสามารถที่จะใช้แก๊สไนตรัสออกไซด์ที่เตรียมได้นี้เพื่อการวิเคราะห์ในเชิงคุณภาพได้ แก๊สไนตรัสออกไซด์ที่เกิดขึ้นจะเกิดตามสมการดังต่อไปนี้



ในกรณีที่ต้องการจะเตรียมแก๊สไนตรัสออกไซด์ไว้ใช้ในการวิเคราะห์เชิงปริมาณนั้นจะต้องทำการศึกษาถึงปริมาณของแก๊สที่เกิดขึ้นมาว่ามีความเข้มข้นเท่าใด โดยคำนวณจากสมดุลทางเคมี แต่ในกรณีนี้จะทำได้ค่อนข้างยากเนื่องจากปริมาณแก๊สที่เกิดขึ้นมาจะมีปริมาตรที่สูงตามกฎของแก๊ส การที่จะเก็บแก๊สที่เกิดขึ้นแล้ววัดปริมาตรโดยละเอียดนั้นค่อนข้างยาก และยังจะเกิดการรบกวนจากแก๊สไนตรัสออกไซด์ที่มาจากน้ำที่ใช้ในการแทนที่ หรือแก๊สไนตรัสออกไซด์บางส่วนก็อาจจะละลายลงไปใต้น้ำนั้นก็ได้ ขึ้นอยู่กับสถานะต่างๆของการทดลอง



ภาพประกอบ 36 แสดงการเตรียมแก๊สมาตรฐานไนโตรสออกไซด์

a : หลอด Bulged

b : ท่อนำแก๊ส

c : ท่อแก้วสำหรับเก็บแก๊ส

d : น้ำ

e : แอมโมเนียมไนเตรต

f : อุปกรณ์ให้ความร้อน

5. การศึกษาผลของเกลือในน้ำทะเลต่อการวิเคราะห์ปริมาณแก๊สไนตรัสออกไซด์ในน้ำทะเลสาบสงขลาตอนนอก

จากการศึกษาผลของเกลือในน้ำทะเลต่อการวิเคราะห์ปริมาณแก๊สไนตรัสออกไซด์ในน้ำทะเลสาบสงขลาตอนนอก ดังในข้อ 4.5. พบว่าหลังจากที่เตรียมน้ำทะเลเทียม (ภาคผนวก ตาราง 19) ให้ได้ความเค็มเท่ากับความเค็มสูงสุดของน้ำในทะเลสาบสงขลาตอนนอก 30.0 ส่วนในพันส่วน (Kanatharana, 1992) แล้วทำการวิเคราะห์ปริมาณแก๊สไนตรัสออกไซด์ในน้ำทะเลเทียมดังกล่าว พบว่าความเค็มจะไม่มีผลต่อการวิเคราะห์หาปริมาณแก๊สไนตรัสออกไซด์ โดยผลของการวิเคราะห์ให้ลักษณะสัญญาณที่ได้จะไม่เปลี่ยนแปลงไปจากลักษณะของสัญญาณที่ได้จากการวิเคราะห์แก๊สไนตรัสออกไซด์ในน้ำที่ไม่มีน้ำเค็ม แต่เมื่อพิจารณาถึงความเข้มข้นของแก๊สไนตรัสออกไซด์ที่ได้พบว่าในน้ำทะเลเทียมที่มีความเค็ม 30.0 ส่วนในพันส่วน จะมีความเข้มข้นของแก๊สไนตรัสออกไซด์ต่ำกว่าที่ไม่มีน้ำเค็ม เนื่องจากว่าเมื่อน้ำมีความเค็มสูงขึ้นจะทำให้การละลายของแก๊สไนตรัสออกไซด์ในน้ำนั้นมามีค่าลดลง ซึ่งจะให้ผลเช่นเดียวกันกับการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิของน้ำ โดยที่เมื่ออุณหภูมิของน้ำสูงขึ้นการละลายได้ของแก๊สจะลดลง (Weiss, 1980) ดังนั้นเทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟี/Purge & Trap จึงมีความเหมาะสมที่จะนำไปใช้ในการวิเคราะห์แก๊สไนตรัสออกไซด์ปริมาณน้อยที่ละลายในน้ำตัวอย่างจากทะเลสาบสงขลา ทั้งนี้เพราะไม่มีการรบกวนจากแร่ธาตุหรือสารประกอบต่างๆที่เป็นส่วนประกอบของน้ำในทะเลสาบสงขลาตอนนอก

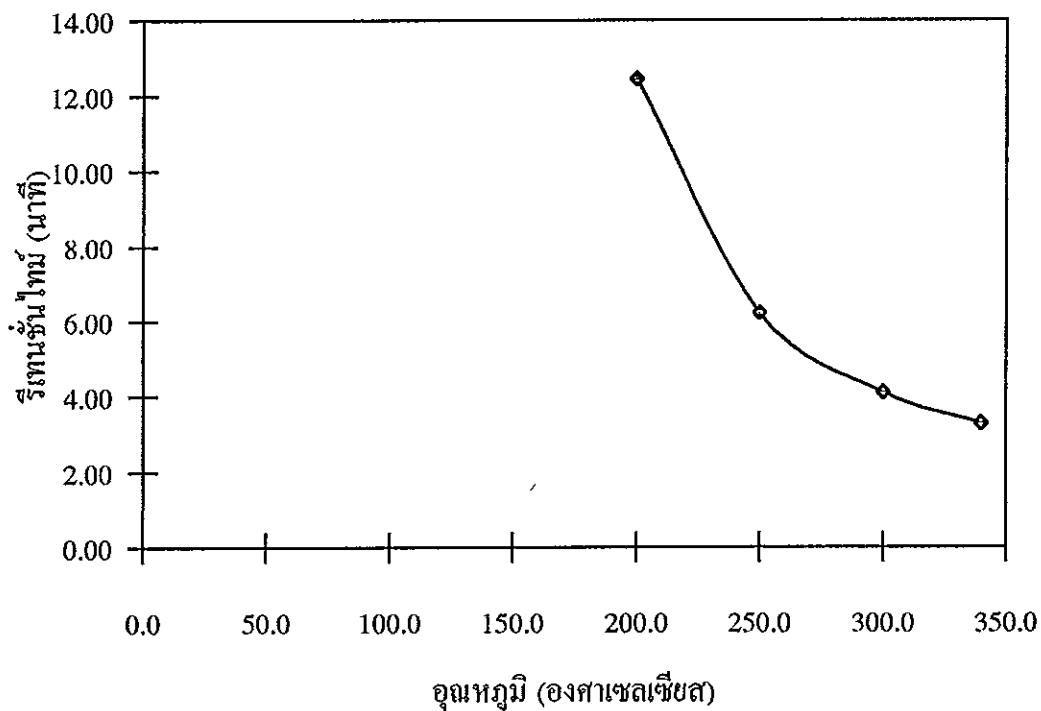
6. ศึกษาอุณหภูมิของคอลัมน์ที่ใช้ในการวิเคราะห์ปริมาณแก๊สไนโตรสออกไซด์

อุณหภูมิของคอลัมน์มีส่วนสำคัญอย่างมากต่อการแยกสารตัวอย่าง เมื่อเพิ่มอุณหภูมิของคอลัมน์ขึ้น จะทำให้อ่งประกอบของสารมีการเคลื่อนที่เร็วขึ้น และช่วยทำให้การวิเคราะห์เร็วขึ้น เมื่อพิจารณาถึงจุดเดือดของแก๊สไนโตรสออกไซด์ซึ่งมีค่าประมาณ -88.5 องศาเซลเซียส (Streuli, 1970) ซึ่งโดยหลักของการวิเคราะห์โดยแก๊สโครมาโตกราฟฟีแล้วอุณหภูมิของคอลัมน์ที่ตั้งจะตั้งให้สูงกว่าจุดเดือดของสารที่ต้องการวิเคราะห์ แต่ในกรณีศึกษานี้สารตัวอย่างที่ทำการวิเคราะห์อยู่ในสถานะแก๊ส ซึ่งโดยตามทฤษฎีแล้วสามารถที่จะทำการวิเคราะห์โดยไม่ต้องใช้อุณหภูมิของคอลัมน์ที่สูงมากนักซึ่งถ้าใช้กรณีนี้การวิเคราะห์จะทำให้ช้ามากเนื่องจากการเคลื่อนที่ของสารตัวอย่างผ่านคอลัมน์เป็นไปได้ช้า ดังนั้นจึงได้ศึกษาถึงอุณหภูมิของคอลัมน์ที่เหมาะสมในการวิเคราะห์หาปริมาณแก๊สไนโตรสออกไซด์ โดยในขั้นแรกจะตรวจสอบดูก่อนว่าสัญญาณของแก๊สไนโตรสออกไซด์จะเป็นอย่างไรเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ดังในข้อ 4.6. จากการศึกษาใช้ช่วงอุณหภูมิ 200.0 250.0 300.0 และ 340.0 องศาเซลเซียส พบว่าที่อุณหภูมิของคอลัมน์ที่สูงกว่า 300.0 องศาเซลเซียส สัญญาณที่ได้จะมีค่าลดลง ดังแสดงในตาราง 10 และภาพประกอบ 38 เนื่องจากว่าแก๊สไนโตรสออกไซด์บางส่วนที่ผ่านคอลัมน์จะสลายไปเมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 300.0 องศาเซลเซียส (LaHue, 1970) และยังพบอีกว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นการเคลื่อนที่ของแก๊สผ่านคอลัมน์จะเร็วขึ้นและทำให้เวลาที่ใช้ในการวิเคราะห์ลดลง ดังภาพประกอบ 37 ดังนั้นจึงทำการศึกษาขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัดในช่วงอุณหภูมิที่ละเอียดขึ้น พบว่าเมื่ออุณหภูมิของคอลัมน์สูงขึ้นค่ารีเทนชันไทม์ของแก๊สไนโตรสออกไซด์จะลดลงและเมื่อเปรียบเทียบค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัดพบว่า อุณหภูมิของคอลัมน์ที่ 300.0 องศาเซลเซียสจะให้ค่าต่ำที่สุด ดังแสดงในตาราง 11 และภาพประกอบ 39 และ 40 และในการศึกษานี้เทคนิคทางแก๊สโครมาโตกราฟฟีจะเป็นแบบแก๊ส-โซลิดโครมาโตกราฟฟี ซึ่งในการวิเคราะห์จะใช้อุณหภูมิที่สูงกว่าแบบแก๊ส-ลิกวิดโครมาโตกราฟฟี ดังนั้นในการศึกษาจึงได้เลือกใช้อุณหภูมิของคอลัมน์เท่ากับ 300.0 องศาเซลเซียส ในการศึกษาต่อไป

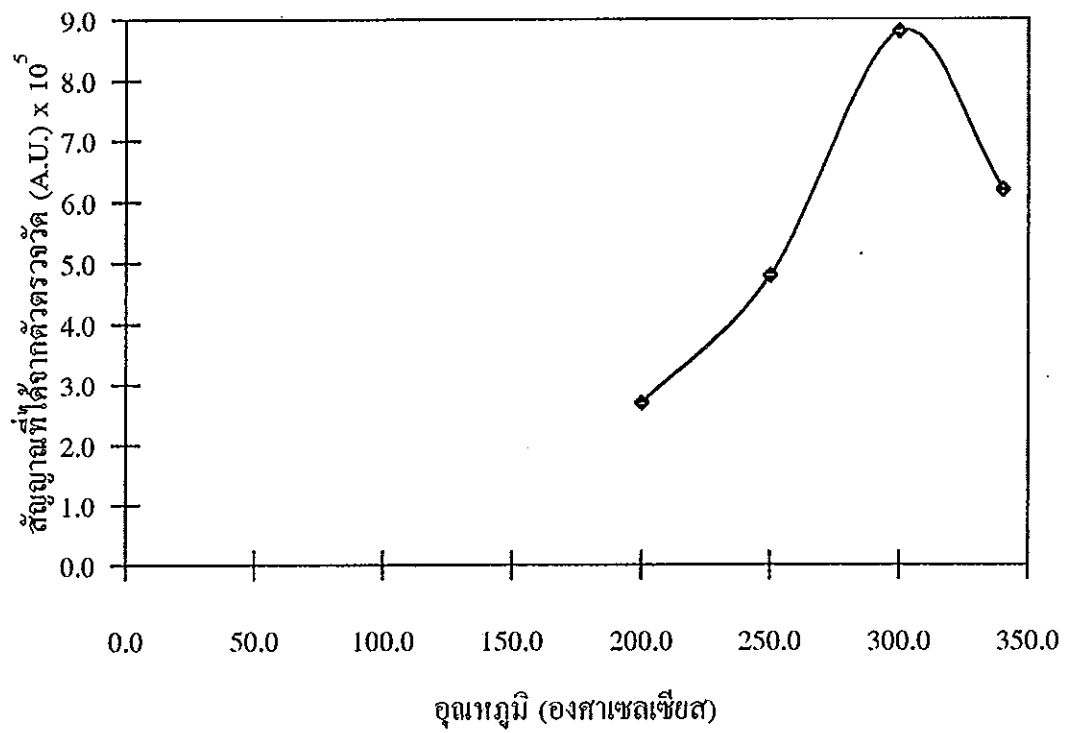
ตาราง 10 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิของคอลัมน์ กับค่ารีเทนชันไทม์และสัญญาณที่ได้จากตัวตรวจจับ

อุณหภูมิของคอลัมน์ (องศาเซลเซียส)	ค่ารีเทนชันไทม์* (นาที)	สัญญาณที่ได้จากตัวตรวจจับ* (ECD Signal, A.U.) x 10 ⁵
200.0	12.47	2.7
250.0	6.23	4.8
300.0	4.11	8.8
340.0	3.29	6.2

* เป็นค่าเฉลี่ยสำหรับการวิเคราะห์ 3 ครั้ง RSD < 2 %



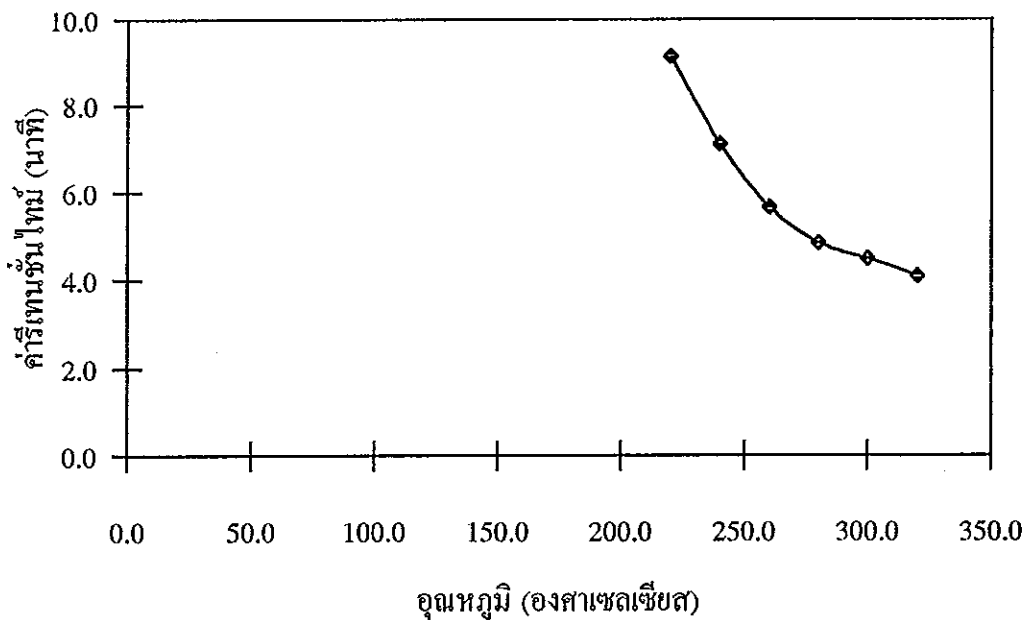
ภาพประกอบ 37 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิของคอลัมน์ กับค่ารีเทนชันไทม์



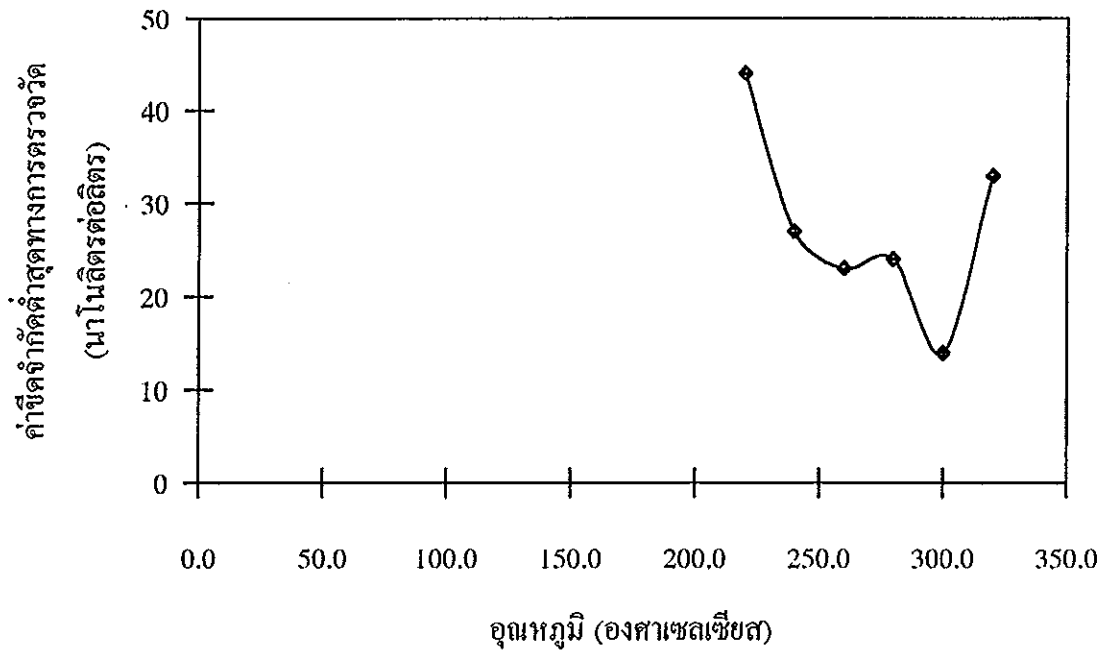
ภาพประกอบ 38 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความถี่ของคอสมิก กับสัญญาณที่ได้จากตัวตรวจวัด

ตาราง 11 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิของคอลัมน์ กับค่ารีเทนชันไทม์และค่าขีดจำกัดต่ำสุดทางการตรวจวัด

อุณหภูมิของคอลัมน์ (องศาเซลเซียส)	ค่ารีเทนชันไทม์ (นาที)	ค่าขีดจำกัดต่ำสุดทางการตรวจวัด (Detection Limit) (นาโนลิตรต่อลิตร)
220.0	9.15	44
240.0	7.12	27
260.0	5.66	23
280.0	4.84	24
300.0	4.49	14
320.0	4.09	33



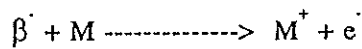
ภาพประกอบ 39 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิของคอลัมน์ กับค่ารีเทนชันไทม์



ภาพประกอบ 40 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิของกอลัมน์ กับค่าขีดจำกัดต่ำสุดทางการตรวจวัด

7. ศึกษาอุณหภูมิของตัวตรวจวัดที่ใช้ในการวิเคราะห์แก๊สไนตรัสออกไซด์

เนื่องจากตัวตรวจวัดที่ใช้ในการวิเคราะห์แก๊สไนตรัสออกไซด์ในน้ำทะเลสาบสงขลา เป็นแบบอิเล็กทรอนิกส์แคปเจอร์ (Electron Capture Detector) โดยมี ^{63}Ni เป็นตัวผลิตอิเล็กตรอนที่มีพลังงานต่ำจากแก๊สตัวพา การผลิตอิเล็กตรอนทำได้โดยให้รังสีเบตา (Beta Particles) จาก ^{63}Ni ไปไอออนซ์แก๊สตัวพา ทำให้อิเล็กตรอนในโมเลกุลของแก๊สตัวพาหลุดออกมา อิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นจะวิ่งไปที่ขั้วสะสม (Collector Electrode) ซึ่งเป็นขั้วบวก (Anode) ทำให้เกิดกระแสที่ค่าหนึ่งเกิดขึ้น เนื่องจากมีความต่างศักย์ไฟฟ้าระหว่างขั้วสะสมกับขั้วลบ (Cathode) เขียนเป็นสมการได้ดังนี้

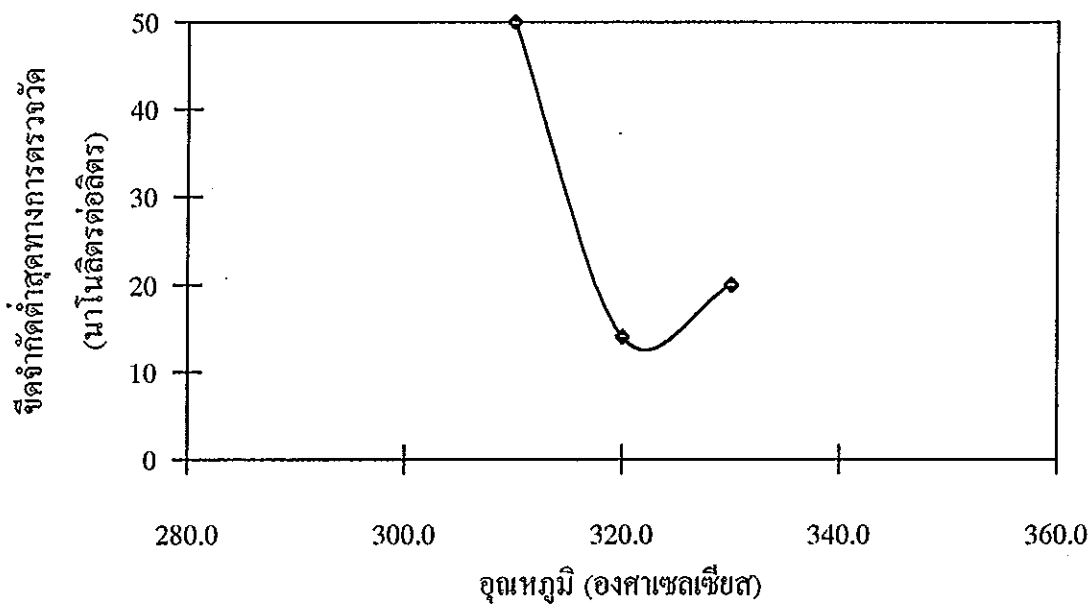


เมื่อ M เป็นแก๊สตัวพา

ซึ่งตอนนี้ถ้าบันทึกเป็นโครมาโตแกรมจะได้เส้นเรียบของเบสไลน์ เมื่อฉีดสารประกอบที่มีความสามารถในการที่รับอิเล็กตรอน (Electrophilic Molecule) เข้าไปยังเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟผ่านคอลัมน์แล้วถูกแยกออกจากคอลัมน์เข้าสู่ตัวตรวจวัด จะไปจับอิเล็กตรอนไว้จำนวนหนึ่งเป็นผลให้อิเล็กตรอนส่วนหนึ่งสูญเสียไปจากระบบ (ลดลง) ดังนั้น กระแสไฟฟ้าในวงจรจะลดลงด้วย ซึ่งจะแปรโดยตรงกับปริมาณของสารตัวอย่างที่ฉีดเข้าไป ซึ่งตัวตรวจวัดชนิดนี้จะสามารถใช้งานได้ในช่วงอุณหภูมิที่สูงถึง 350.0 องศาเซลเซียส แต่โดยปกติจะใช้งานที่ 300.0 องศาเซลเซียส และสภาพความไว (Sensitivity) ของตัวตรวจวัดชนิดนี้จะแปรตามการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ (Rosemary, 1987) ดังนั้นผู้ทำการทดลองจึงศึกษาผลของอุณหภูมิของตัวตรวจวัดที่มีผลต่อการศึกษาปริมาณแก๊สไนตรัสออกไซด์ โดยศึกษาต่อเนื่องจากผลที่ได้ในข้อ 6. ดังในข้อ 4.7. พบว่าเมื่อลดอุณหภูมิของตัวตรวจวัดลงจาก 320.0 องศาเซลเซียส (Ueda, 1993) เป็น 310.0 องศาเซลเซียส ค่าขีดจำกัดต่ำสุดทางการตรวจวัดจะมีค่าสูงขึ้น และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิของตัวตรวจวัดลงจาก 320.0 องศาเซลเซียส เป็น 310.0 องศาเซลเซียส ค่าขีดจำกัดต่ำสุดทางการตรวจวัดจะมีค่าสูงขึ้นเช่นกัน ทั้งนี้เนื่องจากว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นค่าของสัญญาณรบกวน (Noise) จะมีค่าสูงขึ้นตามไปด้วยทำให้ค่าสัญญาณต่อสัญญาณรบกวนมีค่าสูง ดังนั้นผู้ทำการทดลองจึงเลือกใช้อุณหภูมิของตัวตรวจวัดมีค่าเท่ากับ 320.0 องศาเซลเซียส เพราะให้ค่าขีดจำกัดต่ำสุดทางการตรวจวัดต่ำที่สุด ดังตาราง 12 และภาพประกอบ 41

ตาราง 12 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิของตัวตรวจวัดกับค่าขีดจำกัดต่ำสุด
ทางการตรวจวัด

อุณหภูมิของตัวตรวจวัด (องศาเซลเซียส)	ค่าขีดจำกัดต่ำสุดทางการตรวจวัด (นาโนลิตรต่อลิตร)
310.0	50
320.0	14
330.0	20



ภาพประกอบ 41 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิของตัวตรวจวัดกับค่าขีดจำกัดต่ำสุด
ทางการตรวจวัด

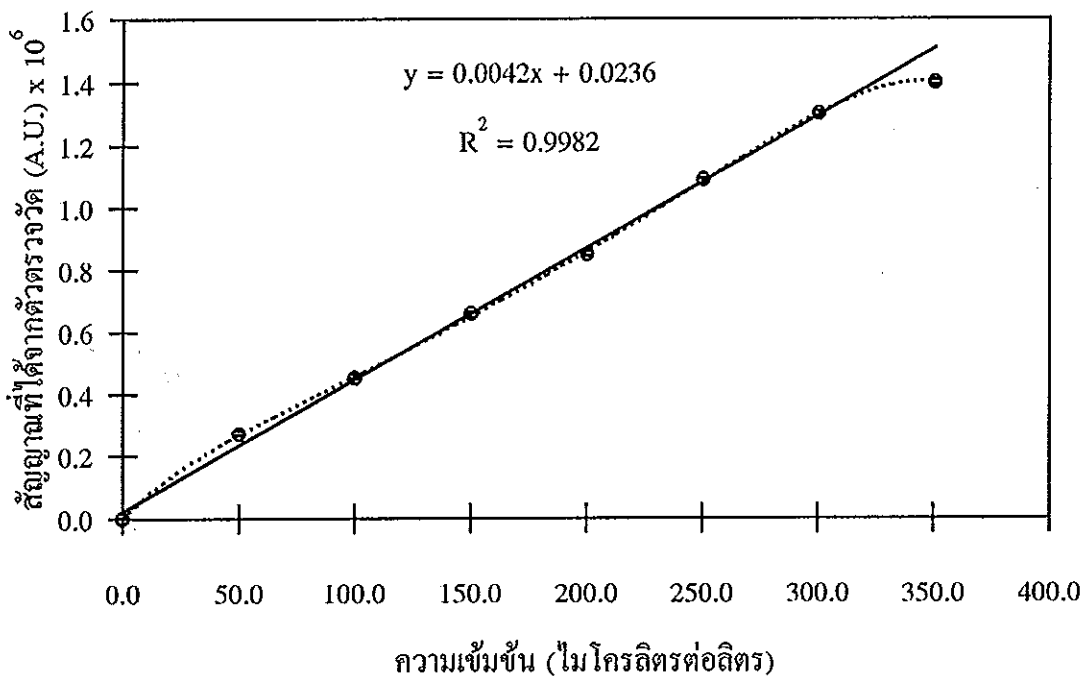
8. การศึกษาช่วงความเข้มข้นของแก๊สไนตรัสออกไซด์ที่สามารถวิเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟี/Purge & Trap

หลังจากที่ทำการศึกษาเกี่ยวกับระบบของการวิเคราะห์แก๊สไนตรัสออกไซด์โดยเทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟี/Purge & Trap ดังที่ได้ผลมาข้างต้นแล้วนั้น ได้ทำการศึกษาช่วงของความเข้มข้นของแก๊สไนตรัสออกไซด์ที่สามารถวิเคราะห์ได้โดยเทคนิคนี้ ดังในข้อ 4.8. เพื่อต้องการทราบว่าเทคนิคนี้สามารถที่จะวิเคราะห์ปริมาณแก๊สไนตรัสออกไซด์ได้ในช่วงความเข้มข้นเท่าใดที่ให้ความถูกต้องที่สุด เนื่องจากว่าตัวตรวจวัดที่ใช้นี้จะให้ช่วงเส้นตรงมีค่า 10^4 (Rosemary, 1987) จากการศึกษาพบว่าช่วงความเข้มข้นของแก๊สไนตรัสออกไซด์ที่สามารถทำการวิเคราะห์ได้โดยเทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟี/Purge & Trap นี้คือ 14 นาโนลิตรต่อลิตร - 300 ไมโครลิตรต่อลิตร ซึ่งให้ค่าที่อยู่ในช่วงประมาณ 10^4 ตามทฤษฎีเช่นกัน ดังในตาราง 13 และภาพประกอบ 42

ตาราง 13 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของแก๊สไนโตรสออกไซด์กับค่าสัญญาณ
ที่ได้จากตัวตรวจวัด

ความเข้มข้นของแก๊สไนโตรสออกไซด์ (ไมโครลิตรต่อลิตร)	สัญญาณที่ได้จากตัวตรวจวัด* (ECD Signal, A.U.) x 10 ⁶
50.1	0.3
100.2	0.5
150.3	0.7
200.4	0.9
250.5	1.1
300.6	1.3
350.7	1.4

* เป็นค่าเฉลี่ยสำหรับการวิเคราะห์ 3 ครั้ง RSD < 2 %



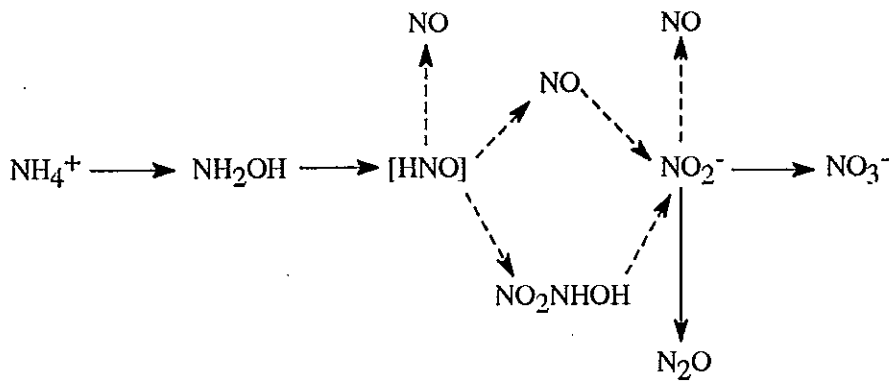
ภาพประกอบ 42 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของแก๊สไนโตรสออกไซด์กับค่าสัญญาณ
ที่ได้จากตัวตรวจวัด

9. ศึกษาการวิเคราะห์หาปริมาณแก๊สไนตรัสออกไซด์ในน้ำทะเลสาบสงขลาตอนนอกโดยเทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟี/Purge & Trap

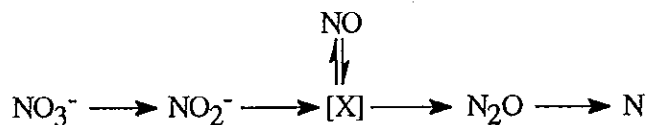
จากผลที่ได้มาจากการศึกษาทั้งหมดได้นำมาหาปริมาณแก๊สไนตรัสออกไซด์ในน้ำทะเลสาบสงขลาตอนนอก ดังในข้อ 4.9. ความเข้มข้นของแก๊สไนตรัสออกไซด์และสารประกอบไนโตรเจนที่วัดได้ในน้ำตัวอย่างบริเวณทะเลสาบสงขลาตอนนอก ทั้ง 8 จุดเก็บ ดังแสดงในตาราง 14

จากผลที่ได้จะเห็นว่าจุดเก็บตัวอย่างที่ 6 จะมีความเข้มข้นของแก๊สไนตรัสออกไซด์สูงที่สุด เพราะว่า คลองอยู่ตะเภาเป็นคลองที่ไหลผ่านตัวเมืองหาดใหญ่ ผ่านบริเวณที่เป็นโรงงานอุตสาหกรรม และผ่านบริเวณที่ใช้พื้นที่ทางการเกษตรด้วย ทำให้สารต้นตอของการเกิดไนตรัสออกไซด์ในน้ำจึงมีมากขึ้นด้วย จึงทำให้บริเวณปากคลองอยู่ตะเภาจึงมีปริมาณของแก๊สไนตรัสออกไซด์ที่สูงคือประมาณ 752.04 นาโนลิตรต่อลิตร และหลังจากนั้นน้ำก็จะไหลลงสู่ทะเลสาบสงขลาทำให้น้ำที่มาจากคลองอยู่ตะเภาเจือจางลง ส่วนบริเวณบ้านท่าเสาซึ่งเป็นจุดเก็บที่ 3 ซึ่งคาดว่าจะมีแก๊สไนตรัสออกไซด์ในปริมาณที่สูง ด้วยนั้นเพราะว่าเป็นแหล่งที่เลี้ยงปลากระพงขาวในกระชังเป็นจำนวนมาก ซึ่งจะใช้อุณหภูมิเป็นอาหารกลับมืออยู่ในระดับไม่สูงมากนักคือประมาณ 182.16 นาโนลิตรต่อลิตร จากการสอบถามผู้เลี้ยงพบว่าปริมาณเนื้อปลาที่ใช้เป็นอาหารนั้นจะให้ในปริมาณที่พอดีโดยดูจากความถี่ของการขึ้นมากินอาหารของปลากระพง ดังนั้นจึงมีเนื้อปลาที่เหลือตกค้างอยู่น้อยหรือไม่มีเหลือ จึงไม่เป็นสาเหตุที่จะทำให้เกิดแก๊สไนตรัสออกไซด์ ส่วนฤดูกาลก็มีผลต่อค่าความเข้มข้นของแก๊สไนตรัสออกไซด์เช่นกันคือในฤดูฝนที่มีปริมาณน้ำมากจะเกิดการชะล้างของน้ำฝนบนพื้นดินที่ทำการเกษตรหรือมาจากการเอ่อล้นของระบบบำบัดน้ำเสียของโรงงานอุตสาหกรรมทำให้สารต้นตอของแก๊สไนตรัสออกไซด์ลงในน้ำมากขึ้นจึงทำให้ปริมาณแก๊สไนตรัสออกไซด์ในฤดูฝนนี้จะพบในปริมาณที่สูง ดังในตาราง 14 ในทางตรงกันข้ามฤดูร้อนที่มีปริมาณน้ำน้อยการเกิดการชะล้างบริเวณพื้นที่เพาะปลูกจึงมีน้อยทำให้สารต้นตอของแก๊สไนตรัสออกไซด์ในแหล่งน้ำก็มีน้อยด้วยจึงพบในระดับที่ต่ำกว่าในฤดูฝน ดังในตาราง 14

สาเหตุที่มีไนตรัสออกไซด์เพิ่มขึ้นอาจมาจากปฏิกิริยาของการเกิดแก๊สไนตรัสออกไซด์ ซึ่งการเกิดของแก๊สไนตรัสออกไซด์จะเกิดได้สองกระบวนการคือ ไนตริฟิเคชัน (Nitrification) ซึ่งเป็นกระบวนการแปรสภาพจากอินทรีย์ไนเตรตไปเป็นอนินทรีย์ไนโตรเจน โดยแบคทีเรีย ซึ่งจะเกิดได้ดีในภาวะที่มีออกซิเจน (สมศักดิ์, 2528) กระบวนการเกิดสามารถเขียนได้ดังนี้ (Amundson, 1990)



อีกกระบวนการหนึ่งคือ ดีไนตริฟิเคชัน (Denitrification) ซึ่งจะเป็นกระบวนการแปรสภาพของไนเตรต และไนไตรต์ ไปเป็นแก๊สไนโตรเจน และแก๊สไนตรัสออกไซด์ โดยแบคทีเรียซึ่งกระบวนการนี้จะเกิดขึ้นในสภาวะที่ขาดออกซิเจน (สมศักดิ์, 2528) กระบวนการเกิดสามารถเขียนได้ดังนี้ (Amundson, 1990)



ซึ่งจะเห็นได้ว่าแก๊สไนตรัสออกไซด์สามารถเกิดได้จากทั้งสองกระบวนการ แต่ในทะเลสาบสงขลานั้นจะมีสภาวะที่เหมาะสมให้เกิดในกระบวนการแรกได้มากกว่า (เนื่องจากมีค่า DO สูงเฉลี่ยแล้วประมาณ 5.7 มิลลิกรัมต่อลิตร) ดังนั้นได้ทำการศึกษาปริมาณของไนเตรต ไนไตรต์ และแอมโมเนียม ควบคู่กันไปด้วย ดังในตาราง 15 ซึ่งพบว่าในจุดเก็บตัวอย่างที่ 6 ซึ่งมีปริมาณของแก๊สไนตรัสออกไซด์สูงนั้น จะมีปริมาณของไนเตรตที่สูงตามไปด้วย และในทางตรงกันข้ามปริมาณของแอมโมเนียมจะต่ำ ซึ่งแสดงในให้เห็นว่าการเกิดแก๊สไนตรัสออกไซด์ในทะเลสาบสงขลาตอนนอกจะเกิดจากกระบวนการไนตริฟิเคชันได้มากกว่า และพบว่าบริเวณที่เป็นปากคลองที่น้ำไหลลงสู่ทะเลสาบสงขลาจะพบความเข้มข้นของแก๊สไนตรัสออกไซด์ที่สูงกว่าบริเวณอื่น เป็นเพราะน้ำที่มาจากคลองต่างๆ ได้ไหลผ่านแหล่งชุมชน เขตโรงงานอุตสาหกรรม และเขตพื้นที่ทำการเกษตร ทำให้น้ำที่เหลือจากกิจกรรมต่างๆ ไหลลงสู่น้ำในคลองจึงทำให้สารต้นตอของแก๊สไนตรัสออกไซด์เพิ่มมากขึ้น ส่วนจุดเก็บอื่นๆ ที่ไม่ใช่ปากคลองจะสังเกตได้ว่าความเข้มข้นของแก๊สไนตรัสออกไซด์จะต่ำกว่าทั้งนี้อาจเกิดการเจือจางโดยการหมุนเวียนของน้ำ ดังแสดงในตาราง 14

ตาราง 14 ความเข้มข้นของแก๊สไนตรัสออกไซด์บริเวณทะเลสาบสงขลาตอนนอก
ในช่วงเดือนกุมภาพันธ์ และพฤศจิกายน 2538

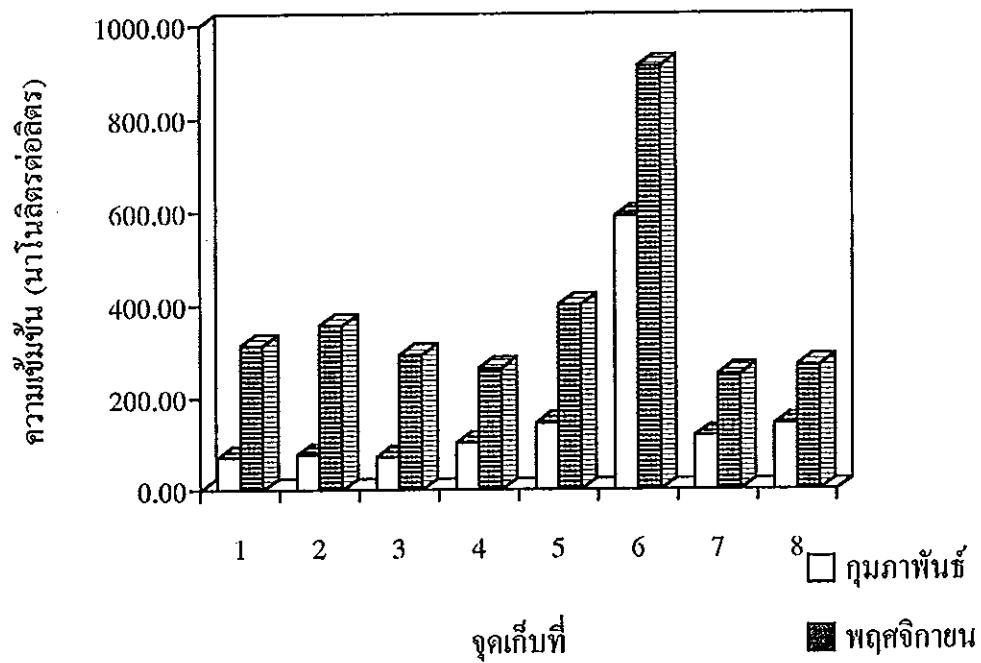
จุดเก็บที่	ความเข้มข้นของแก๊สไนตรัสออกไซด์* (นาโนลิตรต่อลิตร)		
	เดือนกุมภาพันธ์	เดือนพฤศจิกายน	เฉลี่ย
1	71.30	313.72	192.51
2	76.60	356.73	216.67
3	71.32	293.00	182.16
4	102.78	264.06	183.42
5	145.75	401.02	273.39
6	591.22	912.85	752.04
7	117.30	250.90	184.10
8	143.87	269.60	206.74

* เป็นค่าเฉลี่ยสำหรับการวิเคราะห์ 3 ครั้ง RSD > 2%

ตาราง 15 ความเข้มข้นของไนเตรต ไนไตรท์ และแอมโมเนียม บริเวณทะเลสาบสงขลาตอนนอก ในช่วงเดือนกุมภาพันธ์ และพฤศจิกายน 2538

จุดที่เก็บ	ปริมาณที่พบในเดือนกุมภาพันธ์ (มิลลิกรัมต่อลิตร)			ปริมาณที่พบในเดือนพฤศจิกายน (มิลลิกรัมต่อลิตร)		
	ไนเตรต	ไนไตรท์	แอมโมเนียม	ไนเตรต	ไนไตรท์	แอมโมเนียม
1	0.14	N.D.	0.42	0.26	N.D.	0.57
2	0.15	N.D.	0.86	0.28	N.D.	0.89
3	0.15	N.D.	0.68	0.29	N.D.	0.86
4	0.13	N.D.	0.52	0.26	N.D.	0.80
5	0.13	N.D.	0.61	0.35	N.D.	0.86
6	0.32	N.D.	0.41	0.73	N.D.	0.62
7	0.18	N.D.	0.79	0.23	N.D.	0.87
8	0.13	N.D.	1.13	0.25	N.D.	0.90

N.D. : ไม่สามารถตรวจพบ



ภาพประกอบ 43 ความเข้มข้นของแก๊สไนตรัสออกไซด์บริเวณทะเลสาบสงขลาตอนนอก
ในช่วงเดือนกุมภาพันธ์ และพฤศจิกายน 2538

บทที่ 4

บทสรุป

จากผลการศึกษายืนยันว่าเทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟี/Purge & Trap สามารถใช้ในการหาปริมาณของแก๊สไนโตรสออกไซด์ในน้ำจืดและน้ำเค็มได้ ดังที่ทำการศึกษาปริมาณแก๊สไนโตรสออกไซด์ที่ละลายในทะเลสาบสงขลาตอนนอก ในการหาสภาวะที่เหมาะสมของการทดลองต่างๆ พบว่า อัตราการไหลของแก๊สตัวพาสำหรับเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟีในการวิเคราะห์แก๊สไนโตรสออกไซด์ควรมีอัตราการไหลเท่ากับ 25.0 มิลลิลิตรต่อนาที ซึ่งจะช่วยให้ประสิทธิภาพของการวิเคราะห์ที่ดีที่สุด ในระบบ Purge & Trap การวิเคราะห์แก๊สไนโตรสออกไซด์ที่ละลายในน้ำควรรใช้ อัตราการไหลของแก๊สที่ใช้ไล่เท่ากับ 60.0 มิลลิลิตรต่อนาทีเพื่อให้ได้ฟองแก๊สที่เล็กซึ่งทำให้พื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างแก๊สที่ใช้ไล่กับน้ำตัวอย่างมาก และให้การหมุนเวียนของน้ำที่ดี เวลาที่ใช้ไล่ควรใช้เวลาประมาณ 10.0 นาทีเพื่อให้แก๊สไนโตรสออกไซด์ที่ละลายอยู่ในน้ำถูกไล่ออกมาหมด เมื่อไล่แก๊สไนโตรสออกจากน้ำพร้อมกับดูดซับแก๊สไนโตรสออกไซด์ไว้บนตัวดูดซับใน U-Trap ในขณะที่เย็นแล้วเมื่อจะทำการวิเคราะห์ปริมาณควรให้ความร้อนแก่ U-Trap ประมาณ 270.0 องศาเซลเซียส เพื่อป้องกันการสลายตัวของแก๊สไนโตรสออกไซด์ เป็นเวลา 1.0 นาที ก่อนที่จะเชื่อมต่อระบบเข้ากับเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี ที่มีอุณหภูมิของคอลัมน์เป็น 300.0 องศาเซลเซียส และอุณหภูมิของตัวตรวจวัดเท่ากับ 320.0 องศาเซลเซียส

การวิเคราะห์โดยเทคนิคจะมีขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัดคือ 14 นาโนลิตรต่อลิตร และในช่วงความเข้มข้นที่ให้การตอบสนองเป็นเส้นตรง 14 นาโนลิตรต่อลิตร ถึง 300 ไมโครลิตรต่อลิตร การรบกวนต่อระบบการวิเคราะห์จากสิ่งต่างๆไม่พบ ถ้าพบจะพบน้อยมากซึ่งไม่มีนัยสำคัญจากการศึกษาถึงปัจจัยต่างๆที่คาดว่าจะมีผลต่อการวิเคราะห์ เช่น การตกค้างของแก๊สไนโตรสออกไซด์ในระบบ Purge & Trap และการรบกวนจากแร่ธาตุและสารประกอบต่างๆในน้ำทะเล พบว่าไม่มีผลต่อการวิเคราะห์โดยเทคนิคนี้ ส่วนการเกิดการแพร่ของแก๊สไนโตรสออกไซด์ออกจากน้ำเข้าไปในช่องว่างของอากาศในภาชนะหลังจากที่ดูดน้ำตัวอย่างไปทำการวิเคราะห์แล้ว แก๊สได้โดยการเติมน้ำมันปาล์มลงไปทำให้ผิวสัมผัสของน้ำกับอากาศหมดไป

ในการวิเคราะห์แก๊สไนโตรสออกไซด์เชิงคุณภาพสามารถที่จะเตรียมได้โดยการให้ความร้อนแก่แอมโมเนียมไนเตรดที่อุณหภูมิประมาณ 240.0 องศาเซลเซียส แก๊สไนโตรสออกไซด์ที่เกิดขึ้นสามารถเก็บไว้ใช้โดยการแทนที่น้ำ ก่อนใช้ต้องทำให้เจือจางก่อนเนื่องจากแก๊สที่เตรียมได้จะมี

ความเข้มข้นสูงมาก สำหรับการวิเคราะห์เชิงปริมาณต้องใช้แก๊สไนตรัสออกไซด์ที่ทราบความเข้มข้นที่แน่นอน เวลาที่ใช้ในการวิเคราะห์แก๊สไนตรัสออกไซด์ในน้ำประมาณ 16 นาทีต่อครั้ง หรือประมาณ 4 ครั้งต่อชั่วโมง

การหาปริมาณแก๊สไนตรัสออกไซด์ในน้ำโดยเทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟี/Purge & Trap พบว่า สามารถทำการวิเคราะห์ได้ง่าย ไม่จำเป็นต้องเตรียมสารตัวอย่างก่อนทำการวิเคราะห์ ใช้ปริมาณของสารตัวอย่างน้อย ใช้เวลาในการวิเคราะห์สั้น ให้ค่าถูกต้องและแม่นยำสูง สามารถที่จะใช้ในการวิเคราะห์แก๊สไนตรัสออกไซด์ในอากาศได้ และในกรณีที่มีความเข้มข้นของแก๊สไนตรัสออกไซด์ในน้ำตัวอย่างมีปริมาณน้อยยังสามารถที่จะทำการเพิ่มความเข้มข้นของแก๊สไนตรัสออกไซด์ได้โดยเพิ่มจำนวนครั้งในการไล่แก๊สออกจากน้ำตัวอย่าง

จากผลการวิเคราะห์ปริมาณแก๊สไนตรัสออกไซด์ในน้ำทะเลสาบสงขลาตอนนอก ในช่วงเดือนกุมภาพันธ์ และเดือนพฤศจิกายน พบว่ามีปริมาณแก๊สไนตรัสออกไซด์อยู่ในช่วง 71.30 ถึง 912.85 นาโนลิตรต่อลิตร

บรรณานุกรม

- เพริศพิชญ์ คณาธารณา. 2526. หมุ่แก๊สโครมาโตกราฟี. กรุงเทพฯ : สำนักพิมพ์ไอเดียน สโตร์
- แม่น อมรสิทธิ์ และอมร เพชรสม. 2534. เทคนิควิเคราะห์ทางเครื่องมือ. กรุงเทพฯ : ชวนพิมพ์
- สมศักดิ์ วั่งใน. 2528. จุลินทรีย์และกิจกรรมในดิน. กรุงเทพฯ : ไทยวัฒนาพานิช
- American Public Health Association. 1985. Standard Method for Examination of Water and Wastewater. 16th ed. New York : APHA-AWWA-WPCF.
- Amundson, R.G. and Davidson, E.A. 1990. "Carbon Dioxide and Nitrogenous Gases in the Soil Atmosphere", J.Geochem.Explo. 38(1990), 13-41.
- Bulter, J.D. 1979. Air Pollution Chemistry. London : Academic Press.
- Cohen, Y. 1977. "Shipboard Measurement of Dissolved Nitrous Oxide in Seawater by Electron Capture Gas Chromatography", Anal.Chem. 49(1977), 1238-1240.
- Davidson, E.A. and Firestone, M.K. 1988. "Measurement of Nitrous Oxide Dissolved in Soil Solution", Soil.Sci.Soc.Am.J. 52(1988), 1201-1203.
- Davidson, E.A. and Swank, W.T. 1990. "Nitrous Oxide Dissolved in Soil Solution : An Insignificant Pathway of Nitrogen Loss From a Southeastern Hardwood Forest", Water Resour.Res. 26(1990), 1687-1690.
- Denmead, O.T. 1993. "Developments in Flux Measurements of Greenhouse Gases", J.Agr.Met. 48(1993), 543-550.

- Dennis, L.M. and Nichols M.L. 1929. *Gas Analysis*. New York : Macmillan.
- Douglas, E. 1964. "Solubility of Oxygen, Argon, and Nitrogen in Distilled Water", *J.Phys.Chem.* 68(1964), 169-174.
- Douglas, E. 1965. "Solubility of Argon And Nitrogen in Sea Water", *J.Phys.Chem.* 69 (1965), 2608-2610.
- Dowdell, R.J. ;Burford, J.R. and Crees, R. 1979. "Losses of Nitrous Oxide Dissolved in Drainage Water From Agricultural Land", *Nature.* 278(1979), 342-343.
- Elkins, J.W. 1980. "Determination of Dissolved Nitrous Oxide in Aquatic Systems by Gas Chromatography Using Electron-Capture Detection and Multiple Phase Equilibration", *Anal.Chem.* 52(1980), 263-267.
- Enns, T. ;Scholander, P.F. and Bradstreet, E.D. 1965. "Effect of Hydrostatic Pressure on Gases Dissolved in Water", *J.Phys.Chem.* 69(1965), 389-391.
- Focht, D.D. 1974. "The Effect of Temperature, pH, and Aeration on the Production of Nitrous Oxide and Gaseous Nitrogen A Zero-Order Kinetic Model", *Soil Sci.* 118 (1974), 173-179.
- Grant, J. 1955. *Sutton's Volumetric Analysis*. 13th ed. London : Butterworths.
- Gymer, R.G. 1974. *Chemistry : An Ecological Approach*. New York : Harper & Row.
- Hahn, J. 1972. "Improved Gas Chromatographic Method for Field Measurement of Nitrous Oxide in Air and Water Using a 5A Molecular Sieve Trap", *Anal.Chem.* 44(1972), 1889-1892.

- Hutchinson, G.L. and Mosier, A.R. 1981. "Improved Soil Cover Method for Measurement of Nitrous Oxide Fluxes", *Soil.Sci.Soc.Am.J.* 45(1981), 311-316.
- Jay, B.E. ;Wilson, R.H. ;Doty, V. ;Pingree, H. and Hargis, B. 1962. "Gas Chromatographic Determination of Absorption Coefficients and Tensions of Gases in Solution", *Anal.Chem.* 34(1962), 414-418.
- Junge, C.E. 1963. *Air Chemistry and Radioactivity*. New York : Academic Press.
- Kanatharana, P. 1992. Report on Outer Songkla Lake Water Quality Submitted to Division of the Environmental Pollution Control, Ministry of Science Technology and Environment, Thailand, March, 16.
- Khalil, M.A.K. and Rasmussen, R.A. 1988. "Nitrous Oxide : Trends and Global Mass Balance Over the Last 3000 Years", *Ann.Glaciol.* 10(1988), 73-79.
- LaHue, M.D. ;Pate, J.B. and Lodge, J.P. 1970. "Atmospheric Nitrous Oxide Concentrations in the Humid Tropics", *J.Geophys.Res.* 75(1970), 2922-2926.
- LaHue, M.D. ;Axelrod, H.D. and Lodge, J.P. 1971. "Measurement of Atmospheric Nitrous Oxide Using a Molecular Sieve 5A Trap and Gas Chromatography", *Anal.Chem.* 43(1971), 1113-1115.
- Lunge, G. 1934. *Technical Gas Analysis*. New York : Van Nostrand.
- Lyman, J. and Fleming, R.H. 1940. "Composition of Sea-Water", *J.Mar.Res.* 3(1940), 134-146.

- Matthias, A.D. ;Blackmer, A.M. and Bremner, J.M. 1980. "A Simple Chamber Technique for Field Measurement of Emissions of Nitrous Oxide from Soils", *J.Environ.Qual.* 9 (1980), 251-256.
- Nishio, T. 1982. Nitrogen Cycling in Coastal and Estuarine Sediments with Special Reference to Nitrate Reduction, Denitrification and Nitrification. Ph.D. dissertation, University of Tokyo.
- Pollak, L. edited by Treadwell, F.P. and Hall, W.T. 1935. *Analytical Chemistry*. Vol. 2. 8th ed. New York : Wiley.
- Prinn, R. ;Cunnold, D. ;Rasmussen, R. ;Simmonds, P. ;Alyea, F. ;Crawford, A. ;Fraser, P. and Rosen, R. 1990. "Atmospheric Emissions and Trends of Nitrous Oxide Deduced from 10 Years of ALE-GAGE Data", *J.Geophys.Res.* 95(1990), 18369-18385.
- Punpeng, T. ;Frohlinger O.J. and Esmen A.N. 1979. "Improved Gas Chromatographic Method for Field Measurements of Nitrous Oxide in Air", *Anal.Chem.* 51(1979), 159-161.
- Raynaud, D. ;Jouzel, J. ;Barnola, J.M. ;Chappellaz, J. ;Delmas, R.J. and Lorius, C. 1993. "The Ice Record of Greenhouse Gases", *Science.* 259(1993), 926-934.
- Revesz, K. and Coplen T.B. 1990. "Gas Chromatographic Separation of Carbon Dioxide and Nitrous Oxide for Stable Isotopic Analysis of Carbon Dioxide", *Anal.Chem.* 62(1990), 972-973.
- Robertson, K. 1991. "Emissions of N₂O in Sweden Natural and Anthropogenic Sources", *Ambio.* 20(1991), 151-154.
- Rodhe, H. ;Eriksson, H. ;Robertson K. and Svensson H.B. 1991. "Sources and Sinks of Greenhouse Gases in Sweden : A Case Study", *Ambio.* 20(1991), 143-145.

Rosemary, B. and Wilson, M.K. 1987. *Detector for Gas Chromatography-A Practical Primer*.
Avondale Division, Hewlett-Packard Co.

Streuli, C.A. and Averell P.R. 1970. *The Analytical Chemistry of Nitrogen and Its
Compounds*. New York : Wiley-Interscience.

Swinerton, J.W. ;Linnenbom, V.J. and Check, C.H. 1962. "Determination of Dissolved
Gases in Aqueous Solutions by Gas Chromatography", *Anal.Chem.* 34(1962), 483-
485.

Tranchant, J. 1969. *Practical Manual of Gas Chromatography*. New York : Elsevier
Publishing.

Ueda, S. ;Ogura, N. and Yoshinari, T. 1993. "Accumulation of Nitrous Oxide in Aerobic
Groundwater", *Wat.Res.* 27(1993), 1787-1792.

Wada, E. ;Lee, J.A.;Kimura, M. ;Koike, I. ;Reeburgh, W.S. ;Tundisi, J.G. ;Yoshinari, T.
;Yoshioka, T. and Vuuren, M.I.V. 1991. "Gas Exchange in Ecosystems : Framework
and Case Studies", *Jpn.J.Limnol.* 52(1991), 263-281.

Weiss, R.F. 1974. "Carbon Dioxide in Water and Seawater : The Solubility of A Non-Ideal
Gas", *Mar.Chem.* 2(1974), 203-215.

Weiss, R.F. and Price, B.A. 1980. "Nitrous Oxide Solubility in Water and Seawater",
Mar.Chem. 8(1980), 347-359.

Whitaker, V. and Matvienko, B. 1992. "A Method for the Study of N₂O Evolution in
Tropical Wetlands", *Hydrobiologia.* 230(1992), 213-218.

ภาคผนวก

ตาราง 16 แสดง Working Concentration Range ของไนเตรต ไนไตรท์ และแอมโมเนียมโดยเทคนิคทางสเปกโตรโฟโตเมตรี

สารประกอบไนโตรเจน	Working Concentration Range (mg/L)
ไนเตรต	0-1.0
ไนไตรท์	0-0.1
แอมโมเนียม	0-1.0

ตาราง 17 แสดงสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของน้ำบริเวณจุดเก็บตัวอย่างในทะเลสาบสงขลาตอนนอก ในช่วงเดือนกุมภาพันธ์

จุดที่เก็บ	ความลึก (เมตร)	DO (mg/L)	pH	ความเค็ม (ppt)	TDS (ppt)	อุณหภูมิ (°C)
1	5.6	6.00	6.7	33.0	> 20.0	28.2
2	7.5	6.00	7.2	30.0	> 20.0	29.4
3	1.3	6.90	7.3	32.0	> 20.0	28.8
4	1.3	2.00	7.4	23.0	19.10	30.1
5	1.3	7.30	7.3	28.0	> 20.0	29.1
6	2.6	6.10	7.4	8.0	12.20	29.9
7	1.7	6.95	7.5	13.0	15.70	28.9
8	10.0	6.70	7.4	6.0	9.20	27.8

ตาราง 18 แสดงสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของน้ำบริเวณจุดเก็บตัวอย่างในทะเลสาบสงขลา ตอนนอก ในช่วงเดือนพฤศจิกายน

จุดที่เก็บ	ความลึก (เมตร)	DO (mg/L)	pH	ความเค็ม (ppt)	TDS (ppm)	อุณหภูมิ (°C)
1	10.0	5.10	5.5	1.0	1320	25.8
2	7.2	5.40	6.3	1.0	1090	25.7
3	1.7	6.70	6.2	1.0	1180	26.2
4	2.0	6.80	7.0	2.0	1260	25.7
5	2.3	3.30	7.0	0	240	25.7
6	2.0	3.30	6.7	0	60	26.2
7	2.8	4.80	5.9	2.0	1530	26.0
8	8.0	7.90	6.2	0	960	26.2

ตาราง 19 แสดงองค์ประกอบต่างๆ ในน้ำทะเลที่มีความเค็ม (Salinity) เท่ากับ 34.3 ส่วนในพัน ส่วน (Lyman and Fleming, 1940)

ชนิดของเกลือ	ปริมาณในน้ำทะเล (กรัมต่อกิโลกรัม)
NaCl	23.476
MgCl ₂	4.981
Na ₂ SO ₄	3.917
CaCl ₂	1.102
KCl	0.664
NaHCO ₃	0.192
KBr	0.096
H ₃ BO ₃	0.026
SrCl ₂	0.024
NaF	0.003

ตาราง 20 แสดงค่าความเป็นกรด-เบส (pH) และความเค็ม (Salinity) ของสถานีเก็บตัวอย่าง
ต่างๆบริเวณทะเลสาบสงขลา (Kanatharana, 1992)

สถานีเก็บตัวอย่าง	ค่าความเป็นกรด-เบส	ความเค็ม(ส่วนในพันส่วน)
หมู่บ้านทะเลน้อย	7.2	0.3
กลางทะเลน้อย	7.2	1.4
คลองนางเรียม	6.2	1.9
ปากคลองบ้านโรง	7.9	2.7
กลางทะเลหลวง	7.3	2.5
ปากคลองลำป่า	6.3	2.2
แหลมจองถนน	6.8	4.9
ปากพะยูน	7.5	16.5
ปากรือ	7.6	18.2
ปากคลองอู่ตะเภา	7.7	8.0
ปากคลองพะวง	7.9	21.0
เกาะขือ	8.1	23.7
ปากคลองสำโรง	7.9	24.2
วัดสุวรรณคีรี	7.9	27.9
ปากทะเลสาบสงขลา	8.1	29.0

ตาราง 21 แสดงค่าสัมประสิทธิ์การละลาย (Solubility Coefficient, K_0 ($\times 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \text{ atm}^{-1}$)) ของ
แก๊สไนโตรสออกไซด์ที่อุณหภูมิและความเค็มต่างๆ (Weiss, 1980)

อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	ความเค็ม (ส่วนในพันส่วน)								
	0	10	20	30	34	35	36	38	40
-1	-	-	5.480	5.156	5.032	5.001	4.971	4.911	4.851
0	5.933	5.585	5.258	4.950	4.832	4.803	4.774	4.717	4.660
1	5.691	5.360	5.048	4.755	4.642	4.615	4.587	4.533	4.479
2	5.461	5.147	4.850	4.570	4.463	4.437	4.410	4.358	4.307
3	4.245	5.245	4.662	4.396	4.293	4.268	4.243	4.193	4.144
4	5.040	4.754	4.484	4.230	4.132	4.108	4.084	4.037	3.990
5	4.846	4.573	4.315	4.073	3.979	3.956	3.933	3.888	3.843
6	4.662	4.401	4.156	3.923	3.834	3.812	3.790	3.747	3.704
8	4.322	4.084	3.860	3.647	3.566	3.546	2.526	3.486	3.447
10	4.016	3.799	3.593	3.398	3.323	3.305	3.286	3.250	3.214
12	3.741	3.541	3.352	3.172	3.103	3.086	3.070	3.036	3.003
14	3.492	3.307	3.133	2.968	2.904	2.889	2.873	2.842	2.811
16	3.266	3.096	2.935	2.782	2.723	2.709	2.694	2.666	2.637
18	3.061	2.904	2.754	2.613	2.558	2.545	2.531	2.505	2.479
20	2.875	2.729	2.590	2.459	2.408	2.395	2.383	2.358	2.334
22	2.705	2.569	2.440	2.318	2.271	2.259	2.247	2.224	2.201
24	2.551	2.424	2.303	2.189	2.145	2.134	2.123	2.102	2.080
26	2.409	2.291	2.178	2.071	2.030	2.019	2.009	1.989	1.969
28	2.280	2.169	2.063	1.963	1.924	1.914	1.905	1.886	1.867
30	2.161	2.057	1.958	1.863	1.827	1.818	1.809	1.791	1.773
32	2.053	1.954	1.861	1.771	1.737	1.728	1.720	1.703	1.686
34	1.953	1.860	1.771	1.687	1.654	1.646	1.638	1.622	1.607
36	1.861	1.773	1.689	1.609	1.578	1.570	1.563	1.548	1.533
38	1.776	1.692	1.613	1.537	1.508	1.500	1.493	1.479	1.465
40	1.698	1.618	1.542	1.470	1.442	1.435	1.428	1.415	1.401

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ นายนรินทร์ บุญตานนท์

วัน เดือน ปีเกิด 24 กุมภาพันธ์ 2515

วุฒิการศึกษา

วุฒิ	ชื่อสถาบัน	ปีที่สำเร็จการศึกษา
วิทยาศาสตรบัณฑิต (เคมี)	มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ วิทยาเขตสงขลา	2536