

บทที่ 11

การวิเคราะห์ซัลไฟด์ในน้ำ

โดย ไพฑูรย์ หมายมั่นสมสุข
นักวิทยาศาสตร์ 8ว กรมโรงงานอุตสาหกรรม

บทนำ

โดยปกติจะพบสารประกอบซัลไฟด์(Sulfides)ในน้ำใต้ดินโดยเฉพาะอย่างยิ่งในน้ำพุร้อนซึ่งจะสามารถได้กลิ่นเมื่อไปยืนอยู่ในบริเวณบ่อน้ำพุร้อนในที่ต่างๆ นอกจากนี้ยังสามารถพบสารประกอบซัลไฟด์ในน้ำเสียซึ่งมาจากแหล่งที่มาอย่างน้อย 3 ประการ คือ

- 1) การย่อยสลายของสารอินทรีย์
- 2) ขบวนการผลิตของโรงงานอุตสาหกรรม
- 3) ปฏิกิริยารีดักชันของซัลเฟตโดยจุลชีพ

ซัลไฟด์ในน้ำเสียส่วนมากจะมาจากปฏิกิริยารีดักชันของซัลเฟตโดยจุลชีพในน้ำเสีย ในสภาพที่น้ำเสียมีค่าพีเอชเป็นกรด ก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ (Hydrogen Sulfide) จะหนีออกมาจากน้ำเสียทำให้เกิดกลิ่นเหม็นรบกวนเหมือนก๊าซไข่เน่าจึงเรียกก๊าซนี้ว่าก๊าซไข่เน่า ปริมาณหรือความเข้มข้นต่ำสุดในน้ำที่คนเราสามารถจะได้ออกกลิ่นก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ระเหยออกมา อยู่ระหว่าง 0.025 - 0.25 ไมโครกรัมต่อลิตร โดยที่ปริมาณความเข้มข้นของก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ในบรรยากาศที่ต่ำมากถึง 0.3 ส่วนในล้านส่วน ก็สามารถรับรู้ได้ว่าเป็นกลิ่นของก๊าซนี้ ในทางการก่อสร้างไฮโดรเจนซัลไฟด์อาจจะก่อให้เกิดปัญหาได้เนื่องจากไฮโดรเจนซัลไฟด์อาจจะถูกออกซิไดซ์ได้ในทางชีววิทยาไปเป็นกรดซัลฟิวริกได้ถ้าอยู่ภายใต้สภาวะที่เหมาะสมทำให้เกิดการกัดกร่อนต่อคอนกรีตที่อยู่ในน้ำได้

ก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์เป็นสารที่เป็นพิษมากโดยขึ้นอยู่กับปริมาณและระยะเวลาที่ได้รับซึ่งอาจจะถึงขั้นทำให้เสียชีวิตได้ถ้าได้รับในปริมาณมากในระยะเวลาอันสั้น เช่น ถ้าอยู่ในบรรยากาศที่มีปริมาณความเข้มข้นของก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ มากกว่า 200 - 600 ส่วนในล้านส่วน ก็อาจจะทำให้เสียชีวิตได้ เนื่องจากเมื่อหายใจเอาก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์เข้าไปในระบบหายใจ (Respiratory System) ก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่ถูกดูดซึมเข้าสู่กระแสโลหิตจะจับตัวกับเมทฮีโมโกลบิน (Methaemoglobin) เกิดสารสีเขียวของซัลฟเมทฮีโมโกลบิน (Sulphmethaemoglobin) ทำให้ฮีโมโกลบิน(Haemoglobin) ในเลือดทำการแลกเปลี่ยนออกซิเจนไม่ได้

โดยทั่วไป ปริมาณไฮโดรเจนซัลไฟด์ในน้ำสามารถใช้เป็นตัวบอกรายอย่างคร่าวๆ ได้ว่าน้ำในแหล่งน้ำนั้นอยู่ในสภาวะที่มีออกซิเจนละลายอยู่น้อยมากและมีสภาพเป็นกรดเพียงใด ซัลไฟด์ไอออนเป็นไอออนที่สามารถเกิดเป็นสารประกอบกับโลหะได้โดยตรงในน้ำได้ง่าย ตัวอย่างเช่น การเกิดปฏิกิริยาระหว่างเหล็กและซัลไฟด์ได้เป็นเฟอร์ริกซัลไฟด์ (Iron(III) sulfide) ในน้ำเสีย ซึ่งสามารถพบได้บ่อยทั้งนี้เนื่องจากในน้ำจะมีปริมาณเหล็กอยู่ค่อนข้างสูง จึงเกิดเป็นเฟอร์ริกซัลไฟด์ในปริมาณสูงด้วยและเนื่องจากเฟอร์ริกซัลไฟด์เป็นตะกอนสีดำ ดังนั้นเมื่อมีปริมาณเฟอร์ริกซัลไฟด์ในน้ำจำนวนมากพอจึงเป็นส่วนหนึ่งที่ทำให้มีน้ำเสียมีสีดำ

ประเภทของซัลไฟด์

ปริมาณซัลไฟด์ที่วิเคราะห์กันส่วนมากในน้ำและในน้ำเสีย จะมี 3 ชนิด คือ

1. ซัลไฟด์ทั้งหมด (Total sulfides)

เป็นการวิเคราะห์ปริมาณซัลไฟด์ทั้งหมดโดยที่จะรวมเอาทั้งซัลไฟด์ส่วนที่ละลาย (Dissolved sulfides) ซึ่งได้แก่ ไฮโดรเจนซัลไฟด์ (Hydrogen sulfide; H_2S) ไฮโดรเจนซัลไฟด์ไอออน (Hydrogen sulfide anion; HS^-) และซัลไฟด์ไอออน (S^{2-}) รวมทั้งสารประกอบซัลไฟด์ของโลหะต่างๆ (Acid-soluble metallic sulfides) ที่สามารถละลายได้ในกรดซึ่งจะปะปนอยู่กับสารแขวนลอยในน้ำ สารประกอบโลหะซัลไฟด์ที่ไม่ละลายในกรด คือ คอปเปอร์ซัลไฟด์ (Copper sulfide; CuS) และซิลเวอร์ซัลไฟด์ (Silver sulfide; Ag_2S)

ในส่วนของซัลไฟด์ไอออน (S^{2-}) นั้นมีปริมาณน้อยมากจนอาจจะสามารถตัดทิ้งได้ไม่ต้องนำมาพิจารณาก็ได้ ทั้งนี้เนื่องจากที่พีเอช 12 จะมีปริมาณของซัลไฟด์ไอออน (S^{2-}) น้อยกว่า 0.5% ของซัลไฟด์ส่วนที่ละลาย (Dissolved sulfides) และที่พีเอช 11 มีปริมาณของซัลไฟด์ไอออน (S^{2-}) น้อยกว่า 0.05% ของซัลไฟด์ส่วนที่ละลาย (Dissolved sulfides)

2. ซัลไฟด์ส่วนที่ละลาย (Dissolved sulfides)

เป็นปริมาณซัลไฟด์ที่ละลายอยู่ในสารละลายซึ่งเป็นส่วนที่เหลือจากการแยกเอาตะกอนและสารแขวนลอยออกจากรูปร่างน้ำตัวอย่างไปแล้วโดยวิธี Flocculation หรือวิธี Centrifugation หรือ Settling สารประกอบซัลไฟด์ที่รวมกันเป็นปริมาณซัลไฟด์ที่ละลายได้แก่ ไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S) ไฮโดรเจนซัลไฟด์ไอออน (HS^-) และซัลไฟด์ไอออน (S^{2-}) ซึ่งปริมาณของแต่ละชนิดจะขึ้นอยู่กับพีเอชของสารละลาย

3. ไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่ไม่แตกตัว (Unionized hydrogen sulfides)

เป็นปริมาณซัลไฟด์ในสารละลายซึ่งเป็นส่วนหนึ่งของปริมาณซัลไฟด์ที่ละลายได้ สามารถคำนวณหาปริมาณไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่ไม่แตกตัว (Unionized hydrogen sulfides) ได้จากความเข้มข้นของซัลไฟด์ส่วนที่ละลาย (Dissolved sulfides) ค่าความเป็นกรดต่างของสารละลายหรือน้ำตัวอย่าง และค่าคงที่การแตกตัว (Ionization Constant) ของไฮโดรเจนซัลไฟด์ โดยมีข้อสังเกตดังนี้

- ◆ ถ้าพีเอช (pH) ต่ำๆ หรือสารละลายมีสภาพเป็นกรดมาก ปริมาณไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่ไม่แตกตัวจะสูง นั่นคือซัลไฟด์ส่วนที่ละลายส่วนมากจะอยู่ในรูปของไฮโดรเจนซัลไฟด์ และมีซัลไฟด์ไอออนอยู่ในปริมาณที่น้อยมาก
- ◆ ถ้าพีเอช (pH) ของสารละลายเป็นกลาง ในสารละลายจะมีปริมาณไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S) ใกล้เคียงกับปริมาณของไฮโดรเจนซัลไฟด์ไอออน (HS^-) และมีซัลไฟด์ไอออน (S^{2-}) อยู่ในปริมาณที่น้อยมาก

- ◆ ถ้าพีเอช (pH) ของสารละลาย เท่ากับ pK_1 (Logarithm of the First Ionization Constant) ในสารละลายจะมีปริมาณไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S) เท่ากับปริมาณของไฮโดรเจนซัลไฟด์ไอออน (HS^-) และมีซัลไฟด์ไอออน (S^{2-}) อยู่ในปริมาณที่น้อยมากๆ
- ◆ ถ้าพีเอช (pH) ของสารละลายเป็นเบส ในสารละลายจะมีปริมาณไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S) น้อยกว่าปริมาณของไฮโดรเจนซัลไฟด์ไอออน (HS^-) และมีซัลไฟด์ไอออน (S^{2-}) อยู่ในปริมาณที่น้อยมาก
- ◆ ถ้าพีเอช (pH) ของสารละลายเป็นเบสมาก ในสารละลายจะมีปริมาณไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S) น้อยมากแต่จะมีปริมาณของไฮโดรเจนซัลไฟด์ไอออน (HS^-) อยู่มากและมีซัลไฟด์ไอออน (S^{2-}) อยู่ในปริมาณที่น้อย นั่นคือจะมีไฮโดรเจนซัลไฟด์ไอออน (HS^-) เป็นส่วนใหญ่ โดยแทบจะไม่มีไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S) อยู่เลย

การเก็บตัวอย่าง (Sampling and Sample Preservation)

การเก็บตัวอย่างน้ำจะต้องใช้ความระมัดระวังมากทั้งนี้เพื่อให้ได้ตัวอย่างน้ำที่เป็นตัวแทนของน้ำในแหล่งน้ำที่ต้องการทราบปริมาณซัลไฟด์ โดยจะต้องเก็บตัวอย่างโดยให้สัมผัสและมีอากาศอยู่ในตัวอย่างน้อยที่สุด เนื่องจากออกซิเจนในอากาศสามารถจะทำลายซัลไฟด์ได้โดยการออกซิไดซ์ซัลไฟด์ให้เป็นซัลเฟตและซัลเฟตในที่สุด ด้วยเหตุนี้การวิเคราะห์หาปริมาณซัลไฟด์ควรทำในทันทีหลังจากเก็บตัวอย่าง แต่ถ้าไม่สามารถจะดำเนินการวิเคราะห์ตัวอย่างได้ในทันที จะต้องเก็บรักษาตัวอย่างน้ำเป็นอย่างดีเพื่อมิให้น้ำตัวอย่างเปลี่ยนแปลงสภาพไปจากเดิม

- 1) ในกรณีที่ต้องการวิเคราะห์หาปริมาณซัลไฟด์ทั้งหมด (Total Sulfides) การเก็บรักษาตัวอย่างหลังจากเก็บตัวอย่างแล้วสามารถทำได้โดยก่อนเก็บตัวอย่างต้องล้างขวดเก็บตัวอย่างให้สะอาดแล้วเติมสารละลายซิงค์อะซิเตต (Zinc acetate) เข้มข้น 2 นอร์มัล จำนวนประมาณ 4 หยด ต่อตัวอย่าง 100 มิลลิลิตร แล้วจึงค่อยๆ เติมตัวอย่างลงไปในช่วงเก็บตัวอย่างจนเต็มพยายามอย่าให้สัมผัสอากาศนานเกินไปหรือมีการเติมอากาศลงไปในตัวอย่งน้ำ
- 2) ในกรณีที่ต้องการวิเคราะห์หาปริมาณซัลไฟด์ส่วนที่ละลาย (Dissolved Sulfides) ควรจะต้องทำการวิเคราะห์ในทันที แต่ถ้ามีเหตุจำเป็นที่ไม่สามารถจะกระทำได้ จะต้องทำการกำจัดเอาตะกอนในตัวอย่างน้ำออกไปก่อนอาจจะทำโดยการตกตะกอนด้วยอลูมิเนียมคลอไรด์แล้วเอาเฉพาะน้ำใสมาเติมซิงค์อะซิเตต (Zinc acetate) เช่นเดียวกับการวิเคราะห์ปริมาณซัลไฟด์ทั้งหมด
- 3) ในกรณีที่ต้องการวิเคราะห์หาปริมาณไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่ไม่แตกตัวด้วย เนื่องจากเป็นการคำนวณโดยอาศัยลักษณะทางกายภาพของตัวอย่างน้ำ จึงไม่มีการเก็บรักษาตัวอย่างก่อนการวิเคราะห์แต่อย่างใดแต่จะต้องดำเนินการตรวจวัดความเป็นกรดด่าง (พีเอช) และสภาพนำไฟฟ้า (Conductivity) ของสารละลายที่ 25 องศาเซลเซียส ในทันทีที่เก็บตัวอย่าง

การวิเคราะห์ในเชิงคุณภาพ (Qualitative Analysis)

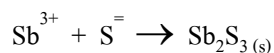
การวิเคราะห์ในเชิงคุณภาพ (Qualitative analysis) มีประโยชน์มากในการตรวจสอบว่าในตัวอย่างน้ำมีสารประกอบซัลไฟด์หรือไม่ ถ้าจากการตรวจสอบไม่พบว่ามีซัลไฟด์ในตัวอย่างก็จะได้ไม่ต้องเสียเวลาและค่าใช้จ่ายในการวิเคราะห์ในทางปริมาณ โดยทั่วไปควรจะทำการวิเคราะห์ในเชิงคุณภาพก่อนทำการวิเคราะห์เชิงปริมาณ(Quantitative analysis)จะเป็นการดีมากเนื่องจากการทดสอบที่ไม่ยุ่งยากและไม่เสียเวลามากนัก โดยเฉพาะอย่างยิ่งในการวิเคราะห์น้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรมที่มีสารแทรกสอดที่อาจจะทำให้การวิเคราะห์ผิดพลาดได้

วิธีการวิเคราะห์เชิงคุณภาพ ที่ใช้กันโดยทั่วไปมี 3 วิธี คือ

1. การทดสอบโดยการตกตะกอนด้วยแอนติโมนี (Antimony Test)

เป็นการวิเคราะห์โดยอาศัยหลักการการเกิดปฏิกิริยาระหว่างซัลไฟด์และแอนติโมนี (III) ได้ตะกอนสีเหลืองของแอนติโมนีซัลไฟด์ (Sb_2S_3) ซึ่งมีวิธีการวิเคราะห์ดังนี้

เติมสารละลายที่อิ่มตัวของโพแทสเซียมแอนติโมนีทาร์เทรท [Saturated Solution of Potassium Antimony(III) Tartrate; $K(SbO)C_4H_4O_6 \cdot 0.5H_2O$] จำนวน 0.5 มิลลิลิตร และกรดไฮโดรคลอริก เข้มข้น 6 นอร์มัล จำนวน 0.5 มิลลิลิตร โดยมี Phenolphthalein Alkalinity ที่มากเกินไป ในน้ำตัวอย่างจำนวน 200 มิลลิลิตร ถ้ามีซัลไฟด์ในน้ำจะเกิดตะกอนเหลืองของแอนติโมนีซัลไฟด์ที่ความเข้มข้นของซัลไฟด์ประมาณ 0.5 มิลลิกรัม/ลิตร ซึ่งปฏิกิริยาเกิดขึ้น แสดงไว้ในสมการ



ถ้าเปรียบเทียบตะกอนแอนติโมนีซัลไฟด์ที่เกิดขึ้นในตัวอย่างกับแอนติโมนีซัลไฟด์ที่ได้จากสารละลายซัลไฟด์ที่ทราบความเข้มข้นแล้วก็จะสามารถประมาณการปริมาณของซัลไฟด์ในตัวอย่างน้ำได้อย่างคร่าวๆ ส่วนสารแทรกสอดที่อาจจะมีในตัวอย่างน้ำคือ ตะกั่วอออน (Pb^{2+}) และไดไทโอไนท์อออน (Dithionite ions; $S_2O_4^{2-}$) โดยตะกั่วอออนจะจับกับซัลไฟด์เกิดเป็นตะกั่วซัลไฟด์ซึ่งการจับกันระหว่างตะกั่วกับซัลไฟด์เป็นแบบที่แน่นมากและยากแก่การที่ซัลไฟด์ในสารประกอบตะกั่วซัลไฟด์จะทำปฏิกิริยากับแอนติโมนี (III) ที่เติมลงไป ในตัวอย่างน้ำซึ่งจะทำให้เกิดความผิดพลาดในเชิงลบ ส่วนไดไทโอไนท์อออนก็อาจเกิดการสลายตัวในสารละลายที่เป็นกรดให้ซัลไฟด์ได้ด้วยซึ่งจะทำให้เกิดความผิดพลาดในเชิงบวกได้

2. การทดสอบโดยใช้ซัลไฟด์อิเล็กโทรด(Silver-Silver Sulfide Electrode Test)

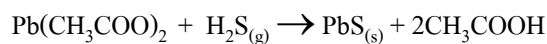
เป็นการวิเคราะห์ซัลไฟด์โดยใช้ Silver-Silver Sulfide Electrode ซึ่งเป็น Ion Selective Electrode ประเภทหนึ่ง โดยที่ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าของอิเล็กโทรด (Electrode Potentials) จะเปลี่ยนแปลงตาม Activity ของซัลไฟด์อออนในน้ำ แต่ซัลไฟด์ที่จะสามารถวัดได้โดยวิธีนี้จะต้องทำให้อยู่ในรูปของอออนก่อน ถ้าปรับพีเอชของสารละลายให้คงที่และวัด Electrode Potential

ของตัวอย่างเทียบกับสารละลายมาตรฐานซัลไฟด์ก็จะสามารถทราบปริมาณของซัลไฟด์ในตัวอย่างน้ำได้

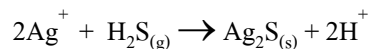
3. การทดสอบโดยใช้กระดาษชุบตะกั่วอะซีเตตหรือแผ่นเงิน

(Lead Acetate Paper and Silver Foil Test)

Lead Acetate Paper Test เป็นการตรวจสอบก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่ระเหยออกมาจากตัวอย่างน้ำซึ่งกระทำโดยการทำให้ตัวอย่างน้ำมีสภาพเป็นกรด ซัลไฟด์ในน้ำจะถูกเปลี่ยนไปเป็นก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ ปฏิกิริยาระหว่างก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์และตะกั่วในกระดาษชุบตะกั่วอะซีเตตจะเกิดขึ้นเมื่อก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ระเหยมากเท่ากับกระดาษชุบตะกั่วอะซีเตตจะทำให้กระดาษเป็นสีดำซึ่งเป็นสีของตะกั่วซัลไฟด์ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นแสดงไว้ในสมการ



Silver Foil Test เป็นการตรวจสอบก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่ระเหยออกมาโดยการทำปฏิกิริยากับ Silver Foil ซึ่งเมื่อก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ถูกกับ Silver Foil จะทำให้ Foil เปลี่ยนเป็นสีดำของเงินซัลไฟด์ ปฏิกิริยาระหว่างเงิน (I) และ $\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}$ เกิดขึ้นดังสมการ



การเตรียมตัวอย่างก่อนการวิเคราะห์ (Sample Pretreatment)

เพื่อให้การวิเคราะห์ปริมาณซัลไฟด์เป็นไปอย่างถูกต้อง จะต้องทำการกำจัดสารรบกวนหรือสารแทรกสอด (Interfering substances) ที่อาจจะมีในตัวอย่างน้ำก่อนการวิเคราะห์ต่อไป เนื่องจากสารแทรกสอดนี้ทำให้ค่าที่ได้จากการวิเคราะห์ผิดไปจากความเป็นจริงทั้งในการวิเคราะห์โดยวิธีไอโอโดเมตริก และวิธีเทียบสีโดยใช้เมทิลีนบลู อีกทั้งยังสามารถใช้ในการทำให้ความเข้มข้นของซัลไฟด์ในตัวอย่างเพิ่มขึ้นเพื่อจะได้ดำเนินการวิเคราะห์ได้อย่างดีและถูกต้อง ทั้งในการวิเคราะห์ปริมาณซัลไฟด์ทั้งหมด และการวิเคราะห์ปริมาณซัลไฟด์ส่วนที่ละลายในตัวอย่างน้ำ

รีเอเจนต์(Reagent)

1. แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์(หรือแก๊สไนโตรเจน)
2. สารละลายซิงค์อะซีเตต (Zinc Acetate Solution)
เข้มข้น 2 นอร์มัล (1 โมลต่อลิตร)

วิธีการเตรียม

ละลายซิงค์อะซิเตตไดไฮเดรต [Zinc Acetate Dihydrate; $Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$] หนัก 220 กรัม ในน้ำกลั่น แล้วปรับสารละลายจนได้ปริมาตรเป็น 1000 มิลลิลิตร

3. สารละลายอะลูมิเนียมคลอไรด์ (Aluminium chloride solution)

เข้มข้น 6 นอร์มัล (2 โมลต่อลิตร)

วิธีการเตรียม

ละลายอะลูมิเนียมคลอไรด์เฮกซะไฮเดรต (Aluminium Chloride Hexahydrate; $AlCl_3 \cdot 6H_2O$) หนัก 100 กรัม ด้วยน้ำกลั่นปริมาตร 144 มิลลิลิตร

4. กรดซัลฟิวริกเข้มข้น

5. สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium Hydroxide Solution)

เข้มข้น 6 โมลต่อลิตร

วิธีการเตรียม

ละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) หนัก 24 กรัม ในน้ำกลั่นแล้วปรับปริมาตรให้เป็น 100 มิลลิลิตร

ก. การเตรียมตัวอย่างเพื่อวิเคราะห์ปริมาณซัลไฟด์ทั้งหมด

มีวิธีการเตรียมตัวอย่างก่อนการวิเคราะห์ปริมาณซัลไฟด์ทั้งหมดอยู่ 2 วิธี คือ การตกตะกอนซัลไฟด์ด้วยซิงค์อะซิเตต (Zinc acetate) และการระเหยเป็นไฮโดรเจนซัลไฟด์ โดยมีหลักการและวิธีการดำเนินการวิเคราะห์ ดังนี้

1. การตกตะกอนซัลไฟด์ด้วยซิงค์อะซิเตต (Zinc Sulfide Precipitation)

เป็นการกำจัดสารแทรกสอดที่อยู่ในตัวอย่างโดยการตกตะกอนซัลไฟด์ด้วยซิงค์อะซิเตต แล้วทำการกรองน้ำเสียทิ้งไป ตะกอนที่ได้นำมาทำปฏิกิริยากับไอโอดีนในสถานะที่เป็นกรด โดยมีวิธีการวิเคราะห์ ดังนี้

- 1) เติมสารละลายซิงค์อะซิเตต เข้มข้น 2 นอร์มัล จำนวน 0.5 มิลลิลิตร ลงในปฏิกิริยาขนาด 300 มิลลิลิตร (อาจจะใช้สารละลายซิงค์อะซิเตต มากกว่า 0.5 มิลลิลิตร ถ้ามีปริมาณซัลไฟด์สูงในตัวอย่างและปริมาณซิงค์อะซิเตตยังไม่เพียงพอต่อการตกตะกอนซัลไฟด์ หรืออาจจะใช้สารละลายซิงค์อะซิเตต น้อยกว่านี้ก็ได้ตามความเหมาะสม)
- 2) ใส่ตัวอย่างลงในขวดปฏิกิริยาจนเต็มแล้วเติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ เข้มข้น 6 นอร์มัล จำนวน 0.3 มิลลิลิตร หรือจนกระทั่งสารละลายในขวดปฏิกิริยามีพีเอชมากกว่า 9
- 3) ปิดจุกอย่าให้มีฟองอากาศ ผสมให้เข้ากัน ตั้งทิ้งไว้ให้ตกตะกอน ประมาณ 30 นาที
- 4) กรองตะกอน ล้างตะกอนด้วยสารละลายเจือจางโซเดียมไฮดรอกไซด์ นำตะกอนใส่กลับลงไปในขวดปฏิกิริยาแล้วเติมน้ำกลั่น จำนวน 100 มิลลิลิตร
- 5) ทำการวิเคราะห์ปริมาณซัลไฟด์ตามวิธีการวิเคราะห์ต่อไป

2. การระเหยเป็นไฮโดรเจนซัลไฟด์ (Hydrogen Sulfide Generation)

เป็นการกำจัดสารแทรกสอดที่อยู่ในตัวอย่าง โดยการเปลี่ยนรูปของซัลไฟด์ในตัวอย่างน้ำให้เป็นก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ แล้วทำการเป่าไล่ก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่เกิดขึ้นโดยใช้ก๊าซที่ไม่ทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนซัลไฟด์ เช่น ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ หรือก๊าซไนโตรเจน เป็นต้น และใช้สารละลายซิงค์แอซีเตตในขวดจับก๊าซเป็นตัวจับก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์เกิดเป็นซิงค์ซัลไฟด์อยู่ในขวดจับก๊าซ หลังจากนั้นให้ซิงค์ซัลไฟด์ที่ได้ทำปฏิกิริยากับไอโอดีนในสภาวะที่เป็นกรด โดยมีวิธีการวิเคราะห์ ดังนี้

- 1) เตรียมขวดปฏิกิริยาแบบปากกว้าง ขนาด 1 ลิตร ที่มีรูเจาะสำหรับเสียบฟริตเทตกลาสดิฟฟิวเซอร์ (fritted glass diffuser) และหลอดนำแก๊สกับขวดเออร์เลนเมเยอร์ขนาด 125 มิลลิลิตร 2 ใบ ซึ่งมีสารละลายซิงค์แอซีเตตอยู่ 5 มิลลิลิตร เติมน้ำกลั่นเป็น 100 มิลลิลิตร ต่อขวดทั้งสองนี้ติดกันเพื่อให้แก๊สผ่านได้ตลอด ก่อนที่จะเอาตัวอย่างน้ำใส่ขวดปฏิกิริยาให้ผ่านแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ลงในขวด เพื่อไล่ออกซิเจนออกไปจากขวดให้หมดเสียก่อน
- 2) ตวงตัวอย่างน้ำ 500 มิลลิลิตร ใส่ในขวดปฏิกิริยา ทำให้เป็นกรดด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 10 มิลลิลิตร ผ่านแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ลงในขวดปฏิกิริยานาน 1 ชั่วโมง
- 3) ทำการวิเคราะห์ปริมาณซัลไฟด์ตามวิธีการวิเคราะห์ต่อไป

ข. การเตรียมตัวอย่างเพื่อวิเคราะห์ปริมาณซัลไฟด์ส่วนที่ละลาย

ก่อนการวิเคราะห์ปริมาณซัลไฟด์ส่วนที่ละลาย จะต้องนำตัวอย่างไปแยกเอาตะกอน (Suspended solid) ที่มีอยู่ออกโดยวิธีฟล็อกคูเลชัน (Flocculation) และตั้งทิ้งไว้ให้ตะกอนนอนก้น นำเอาเฉพาะส่วนน้ำใสไปวิเคราะห์ ยกเว้นว่าในตัวอย่างไม่มีตะกอนอยู่เลยก็ไม่ต้องตกตะกอนออก วิธีการตกตะกอนเพื่อเอาน้ำใสไปวิเคราะห์หาปริมาณซัลไฟด์ส่วนที่ละลายเป็นดังนี้

1. ใส่โซเดียมไฮดรอกไซด์ เข้มข้น 6 โมลต่อลิตร จำนวน 2 มิลลิลิตร ลงในขวดตกตะกอน ขนาด 1 ลิตร รินตัวอย่างน้ำใส่ขวดตัวอย่างจนล้นออกมา เพื่อให้ตัวอย่างน้ำถูกกับอากาศน้อยที่สุด ใส่สารละลายอะลูมิเนียมคลอไรด์ เข้มข้น 2 โมลต่อลิตร จำนวน 2 มิลลิลิตร และปิดจุกไม่ให้มีฟองอากาศอยู่ได้จุกเลย คว่ำขวดไปมาอย่างรวดเร็วอย่างน้อย 1 นาที เพื่อให้เกิดฟล็อกคูเลชัน จำนวนสารเคมีที่ใส่อาจมากกว่าหรือน้อยกว่า 2 มิลลิลิตร ขึ้นอยู่กับปริมาณสารแขวนลอย แต่จุดมุ่งหมายของการทำเช่นนี้ก็เพื่อให้เกิดการตกตะกอนได้ในน้ำใส โดยใช้สารเคมีจำนวนน้อยที่สุดและต้องใช้น้ำยาทั้ง 2 นี้ให้มีปริมาตรเท่ากันเสมอ
2. ตั้งทิ้งไว้ 15 นาทีหรือจนกระทั่งได้น้ำใส คูดน้ำใสออกมา 500 มิลลิลิตร
3. แล้วทำการวิเคราะห์เช่นเดียวกับการหาปริมาณซัลไฟด์ทั้งหมด

ค. การเตรียมตัวอย่างเพื่อวิเคราะห์ปริมาณไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่ไม่แตกตัว

การหาปริมาณไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่ไม่แตกตัว เป็นการคำนวณหาโดยจะต้องทราบค่าความเป็นกรดต่าง (พีเอช) สภาพนำไฟฟ้า (Conductivity) ค่าคงที่การแตกตัว (Ionization Constant of Hydrogen Sulfide) และปริมาณซัลไฟด์ส่วนที่ละลาย จึงไม่มีการเตรียมตัวอย่างก่อนการวิเคราะห์แต่อย่างใดแต่จะต้องดำเนินการตรวจวัดความเป็นกรดต่าง (พีเอช) และสภาพนำไฟฟ้า (Conductivity) ของสารละลายที่ 25 องศาเซลเซียส ในทันทีที่เก็บตัวอย่าง

วิธีวิเคราะห์ซัลไฟด์ในเชิงปริมาณ (Quantitative Analysis)

วิธีที่ใช้ในการวิเคราะห์ซัลไฟด์มี 3 วิธีคือ

1. วิธีไอโอดิเมตริก (Iodometric Method)

เป็นการวิเคราะห์โดยใช้หลักการ คือ สารประกอบซัลไฟด์ที่สามารถละลายได้ด้วยกรด (Acid Soluble Sulfide) ให้ไฮโดรเจนซัลไฟด์ (Hydrogen sulfide) ไฮโดรเจนซัลไฟด์ไอออน (HS^-) และซัลไฟด์ไอออน (S^{2-}) โดยจะเรียกรวมกันว่า “ซัลไฟด์” โดยซัลไฟด์ที่ได้ในตัวอย่างจะทำปฏิกิริยากับไอโอดีนที่มากเกินพอแต่ทราบปริมาณที่แน่นอน (Known amount of Iodine) ที่เติมลงไป ในสารละลายในสภาวะที่เป็นกรด ซัลไฟด์ในสารละลายจะถูกออกซิไดซ์ไปเป็นซัลเฟอร์ แล้วทำการดีเทรทไอโอดีนส่วนที่เหลือจากปฏิกิริยากับสารละลายมาตรฐาน โซเดียมไทโอซัลเฟต (Sodium Thiosulfate) เพื่อหาปริมาณของไอโอดีนส่วนที่ทำปฏิกิริยากับซัลไฟด์ จากนั้นก็คำนวณเทียบกลับเพื่อหาปริมาณซัลไฟด์ต่อไป การวิเคราะห์โดยวิธีนี้จะให้ความแม่นยำสูงในตัวอย่างน้ำที่มีปริมาณซัลไฟด์ไม่น้อยกว่า 1 มิลลิกรัมต่อลิตร แต่ต้องอยู่บนพื้นฐานที่ว่า ต้องไม่มีสารแทรกสอดในตัวอย่างน้ำที่วิเคราะห์และการระเหยหนีของไฮโดรเจนซัลไฟด์เกิดขึ้นน้อยมาก วิธีดีเทรทแบบไอโอดิเมตริกนี้เป็นวิธีที่ดี แม่นยำและถูกต้องแล้ว ยังมีประโยชน์ในการปรับเทียบมาตรฐานสารละลายมาตรฐานซัลไฟด์ที่ใช้ในวิธีเทียบสีของ Methylene Blue ด้วย วิธีดีเทรทแบบไอโอดิเมตริกเหมาะสำหรับการวิเคราะห์ตัวอย่างน้ำที่เก็บมาจากแหล่งน้ำหรือบ่อน้ำ รวมทั้งสามารถใช้ในการวิเคราะห์น้ำทิ้งจากบ้านเรือนหรือน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรมได้ด้วยถ้าสามารถกำจัดสารแทรกสอดออกจากตัวอย่างน้ำก่อนจะทำการวิเคราะห์ได้

2. วิธีเทียบสีเมทิลีนบลู (Methylene Blue Colorimetric Method)

เป็นการวิเคราะห์โดยอาศัยหลักการเกิดปฏิกิริยาระหว่างซัลไฟด์ เฟอร์ริกคลอไรด์ และ Dimethyl p-Phenylenediamine ทำให้เกิดเป็น Methylene Blue สีที่เกิดจากเฟอร์ริกคลอไรด์สามารถกำจัดได้โดยการเติมสารละลายแอมโมเนียมฟอสเฟตซึ่งจะทำให้เกิดเป็นกรดฟอสฟอริก ในปฏิกิริยา ในขั้นตอนแรกจะเป็นการทำให้เกิดสีและหลังจากนั้นจะเปรียบเทียบสีที่เกิดขึ้นในตัวอย่างกับสีที่เกิดจากการใช้สารละลายมาตรฐานซัลไฟด์ที่ทราบความเข้มข้นแล้ว วิธีการเทียบสีนี้จะสามารถวิเคราะห์หาปริมาณซัลไฟด์ได้ในช่วง ประมาณ 0.02 - 20 มิลลิกรัมต่อลิตร

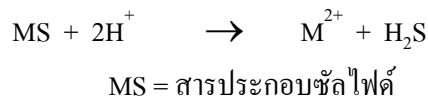
3. วิธีอิเล็กโทรด (Potentiometric Method)

Silver-Silver Sulfide Electrode เป็น Ion Selective Electrode ประเภทหนึ่งซึ่งค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าของอิเล็กโทรด (Electrode Potentials) จะเปลี่ยนแปลงตาม Activity ของซัลไฟด์ไอออนในน้ำ หลักการในการวิเคราะห์ปริมาณซัลไฟด์ในน้ำจะเป็นการวัด Potential ของ Silver -Silver Sulfide Electrode เทียบกับ Reference Electrode ซึ่งสามารถจะใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณในตัวอย่างได้โดยการเปรียบเทียบค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าของอิเล็กโทรดของตัวอย่างกับค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าของอิเล็กโทรดของสารละลายมาตรฐานซัลไฟด์ (Standard Sulfide Solution) ซึ่งความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลายมาตรฐานซัลไฟด์สามารถวิเคราะห์ได้โดยใช้วิธีไอโอโดเมตริก ดังนั้นถ้าปรับพีเอชของสารละลายให้คงที่และวัด Electrode Potential ของน้ำตัวอย่างเทียบกับของสารละลายมาตรฐานซัลไฟด์ โดยการสร้างกราฟมาตรฐานระหว่าง Electrode Potential และความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานซัลไฟด์ จากนั้นก็อ่านค่า Electrode Potential ของน้ำตัวอย่างแล้วมาเปรียบเทียบในกราฟมาตรฐานก็จะสามารถทราบปริมาณของซัลไฟด์ในตัวอย่างน้ำได้

ก. วิธีไอโอโดเมตริก (Iodometric Titration Method)

ทฤษฎีและปฏิกิริยา

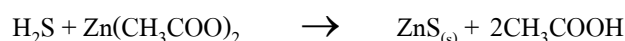
สารประกอบซัลไฟด์ในตัวอย่างน้ำเมื่อทำปฏิกิริยากับกรดจะได้ก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ (Hydrogen sulfide; H₂S) ออกมาดังสมการ



เมื่อได้ก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ (Hydrogen sulfide; H₂S) ที่เกิดขึ้นให้เคลื่อนที่ผ่านสารละลายซิงค์อะซิเตต [Zinc acetate solution; Zn(CH₃COO)₂] ในสถานะที่เป็นด่างด้วยก๊าซที่ไม่ทำปฏิกิริยากับก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ เช่น ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ก๊าซไนโตรเจนหรือก๊าซอาร์กอน เป็นต้น ก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์จะถูกจับไว้ในสารละลายโดยซัลไฟด์จะรวมตัวซิงค์ได้เป็นซิงค์ซัลไฟด์ ดังสมการ ()

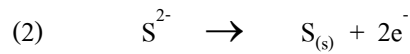
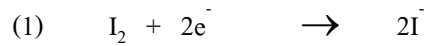


หรือ

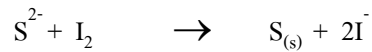


เมื่อเติมสารละลายไอโอดีนที่มากเกินไปแต่ทราบปริมาณที่แน่นอนและปรับสถานะของสารละลายในขวดปฏิกิริยาให้เป็นกรดโดยการเติมกรดไฮโดรคลอริกลงไป สารประกอบซัลไฟด์ในสารละลายจะถูกเปลี่ยนไปเป็นไฮโดรเจนซัลไฟด์ซึ่งจะทำปฏิกิริยากับไอโอดีน ให้กำมะถันและไอโอไดด์ไอออน ดังสมการ ()

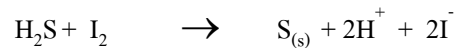
ครึ่งปฏิกิริยา



ปฏิกิริยารวม

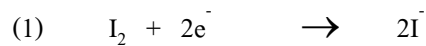


ปฏิกิริยาของก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์

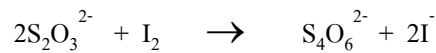


หลังจากนั้นจะต้องวิเคราะห์หาปริมาณของไอโอดีนในส่วนที่เหลือจากปฏิกิริยาโดยการติเตรตกับสารละลายมาตรฐานโซเดียมไทโอซัลเฟต ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นดังสมการ

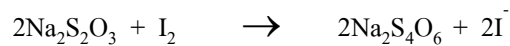
ครึ่งปฏิกิริยา



ปฏิกิริยารวม



ปฏิกิริยาของไอโอดีนกับโซเดียมไทโอซัลเฟต



เมื่อทราบปริมาณของไอโอดีนส่วนที่เหลือแล้ว ก็จะสามารถหาปริมาณไอโอดีนส่วนที่ทำปฏิกิริยากับซัลไฟด์ได้และจะสามารถคำนวณหาปริมาณซัลไฟด์ได้ต่อไป

ตัวอย่างการคำนวณ

1. ในกรณีที่ใช้น้ำหนักเป็นโมลต่อลิตร

ถ้าใช้รีเอเจนท์ในปฏิกิริยา ดังนี้

- 1) น้ำตัวอย่าง จำนวน W มิลลิลิตร
- 2) สารละลายไอโอดีน เข้มข้น I โมลต่อลิตร จำนวน i มิลลิลิตร เติมลงไปปฏิกิริยา
- 3) สารละลายโซเดียมไทโอซัลเฟต เข้มข้น T โมลต่อลิตร จำนวน t มิลลิลิตร ในการติเตอรไอโอดีนที่เหลือในปฏิกิริยา

การคำนวณ

- ก) ปริมาณไอโอดีนทั้งหมด = $(I \times i)/1000$ โมล
- ก) ปริมาณโซเดียมไทโอซัลเฟตที่ใช้ในการติเตอรไอโอดีนที่เหลือ = $(T \times t)/1000$ โมล
- ก) แต่จากสมการ () โซเดียมไทโอซัลเฟตทำปฏิกิริยากับไอโอดีนในอัตราส่วน 2 : 1 โมล ดังนั้น

- ปริมาณไอโอดีนที่ทำปฏิกิริยากับโซเดียมไทโอซัลเฟต = $(T \times t)/2000$ โมล

- ปริมาณไอโอดีนที่เหลือในปฏิกิริยา = ปริมาณไอโอดีนที่ทำปฏิกิริยากับโซเดียมไทโอซัลเฟต

- ก) ปริมาณไอโอดีนที่ทำปฏิกิริยากับซัลไฟด์ = ปริมาณไอโอดีนที่หายไป
= (ปริมาณไอโอดีนทั้งหมด) - (ปริมาณไอโอดีนที่ทำปฏิกิริยากับโซเดียมไทโอซัลเฟต)
= $\{ (I \times i)/1000 - (T \times t)/2000 \}$ โมล

- ก) จากสมการ () ซัลไฟด์ทำปฏิกิริยากับไอโอดีนในอัตราส่วน 1 : 1 โมล
ปริมาณซัลไฟด์ในปฏิกิริยา = $\{ (I \times i)/1000 - (T \times t)/2000 \}$ โมล
= $\{ (I \times i) - (T \times t)/2 \}$ มิลลิโมล
หรือ = $\{ (I \times i) - (T \times t)/2 \} \{34\}$ มิลลิกรัม H_2S
หรือ = $\{ (I \times i) - (T \times t)/2 \} \{32\}$ มิลลิกรัม S^{2-}

ทั้งนี้เนื่องจาก $H_2S = 34$ กรัมต่อโมล หรือ 34 มิลลิกรัมต่อมิลลิโมล

และ $S^{2-} = 32$ กรัมต่อโมลหรือ 32 มิลลิกรัมต่อมิลลิโมล

- ก) แต่ในการวิเคราะห์ใช้น้ำตัวอย่าง จำนวน W มิลลิลิตร ดังนั้น
ปริมาณซัลไฟด์ในน้ำตัวอย่าง (มิลลิกรัม H_2S ต่อลิตร)

$$= \frac{\{ (I \times i) - (T \times t)/2 \} \{34\} \{1000\}}{W}$$

W

$$= \frac{\{ (iI) - (iT)/2 \} \{34000\}}{W}$$

W

2. กรณีที่ใช้ความเข้มข้นเป็นนอร์มัล

ในกรณีที่ใช้ความเข้มข้นของสารละลายต่างๆเป็นนอร์มัล ก็สามารถคำนวณปริมาณซัลไฟด์ได้โดยใช้ข้อมูลประกอบ ดังนี้

- 1) ความเข้มข้นของสารละลายไอโอดีน : นอร์มัล = 2 x โมลต่อลิตร
- 2) ความเข้มข้นของสารละลายไทโอซัลเฟต : นอร์มัล = 1 x โมลต่อลิตร
- 3) $H_2S = 17$ กรัมสมมูล และ $S^{2-} = 16$ กรัมสมมูล

ถ้าใช้รีเอเจนต์ในปฏิกิริยา ดังนี้

- 1) น้ำตัวอย่าง จำนวน W มิลลิลิตร
- 2) สารละลายไอโอดีน เข้มข้น A นอร์มัล จำนวน a มิลลิลิตร เติมนลงไปในการปฏิบัติ
- 3) สารละลายโซเดียมไทโอซัลเฟต เข้มข้น B นอร์มัล จำนวน b มิลลิลิตร ในการติเตรทไอโอดีนที่เหลือในการปฏิบัติ

การคำนวณ

- ก) ปริมาณไอโอดีนทั้งหมด = aA มิลลิกรัมสมมูล
- ก) ปริมาณโซเดียมไทโอซัลเฟตที่ใช้ในการติเตรทไอโอดีนที่เหลือ = bB มิลลิกรัมสมมูล
- ก) ปริมาณไอโอดีนที่ทำปฏิกิริยากับโซเดียมไทโอซัลเฟต = aA มิลลิกรัมสมมูล
ปริมาณไอโอดีนที่เหลือในการปฏิบัติ = ปริมาณไอโอดีนที่ทำปฏิกิริยากับ
โซเดียมไทโอซัลเฟต
- ก) ปริมาณไอโอดีนที่ทำปฏิกิริยากับซัลไฟด์ = ปริมาณไอโอดีนที่หายไป
= (ปริมาณไอโอดีนทั้งหมด) - (ปริมาณไอโอดีนที่ทำปฏิกิริยากับ
โซเดียมไทโอซัลเฟต)
= aA - bB มิลลิกรัมสมมูล
- ก) ปริมาณซัลไฟด์ในการปฏิบัติ = aA - bB มิลลิกรัมสมมูล
หรือ = (aA - bB)(17) มิลลิกรัม H_2S
หรือ = (aA - bB)(16) มิลลิกรัม S^{2-}
ทั้งนี้เนื่องจาก $H_2S = 17$ มิลลิกรัมสมมูล
และ $S^{2-} = 16$ มิลลิกรัมสมมูล

แต่ในการวิเคราะห์ให้ตัวอย่าง จำนวน W มิลลิลิตร ดังนั้นปริมาณซัลไฟด์คิดเทียบเป็นไฮโดรเจนซัลไฟด์ จะเท่ากับ $\{(aA - bB) \times 17\} \times 1000 / W$

นั่นคือ

$$S = \{(aA - bB) \times 17,000\} / W$$

เมื่อ S = ซัลไฟด์คิดเทียบเป็นไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S) (มิลลิกรัมต่อลิตร)
a = ปริมาตรสารละลายไอโอดีนที่ใช้ (มิลลิลิตร)
b = ปริมาตรสารละลายโซเดียมไทโอซัลเฟตที่ใช้ (มิลลิลิตร)
C = ปริมาตรตัวอย่างที่ใช้ (มิลลิลิตร)
A = ความเข้มข้นสารละลายไอโอดีนที่ใช้ (นอร์มัล)
B = ความเข้มข้นสารละลายโซเดียมไทโอซัลเฟตที่ใช้ (นอร์มัล)

หมายเหตุ

ในกรณีที่ใช้สารละลายไอโอดีน และสารละลายโซเดียมไทโอซัลเฟต 0.025 นอร์มัล และใช้ตัวอย่างน้ำ 200 มิลลิลิตร

ซัลไฟด์คิดเทียบเป็นไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S) = 2.125 (a - b) มิลลิกรัมต่อลิตร

หรือ ซัลไฟด์คิดเทียบเป็นซัลไฟด์ (S^{2-}) = 2 (a - b) มิลลิกรัมต่อลิตร

รีเอเจนต์ (Reagent)

1. สารละลายมาตรฐานไอโอดีน (Standard Iodine solution)

เข้มข้น 0.025 นอร์มัล (0.0125 โมลต่อลิตร)

วิธีการเตรียม

ละลายโพแทสเซียมไอโอไดด์ (KI) หนัก 20 - 25 กรัมในน้ำกลั่นเล็กน้อย ใส่ไอโอดีน หนัก 3.2 กรัม ลงไปในสารละลายโพแทสเซียมไอโอไดด์ คนจนไอโอดีนละลายหมด เติมน้ำกลั่นจนได้ปริมาตรเป็น 1000 มิลลิลิตร

วิธีการหาความเข้มข้น

ปิเปตสารละลายมาตรฐานไอโอดีนเข้มข้น 0.025 นอร์มัล (0.025 โมลต่อลิตร) จำนวน 20 มิลลิลิตร ดิเตรทด้วยสารละลายมาตรฐานโซเดียมไทโอซัลเฟตโดยใช้น้ำเป้งเป็นอินดิเคเตอร์

การคำนวณ

ความเข้มข้นของสารละลายไอโอดีนเป็นนอร์มัล คือ

$$N_i = (V_t N_t) / V_i$$

เมื่อ	$N_i =$	ความเข้มข้นของสารละลายไอโอดีนเป็นนอร์มัล
	$V_i =$	ปริมาตรของสารละลายไอโอดีนที่ใช้เป็นมิลลิลิตร
	$V_t =$	ปริมาตรของสารละลายมาตรฐาน โซเดียมไทโอซัลเฟตที่ใช้เป็นมิลลิลิตร
	$N_t =$	ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐาน โซเดียมไทโอซัลเฟตเป็นนอร์มัล

2. กรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น
3. สารละลายมาตรฐานไบโอไอเดต (Standard Bi-iodate Solution)

เข้มข้น 0.0021 โมล/ลิตร

วิธีการเตรียม

ละลาย Potassium Hydrogen Bi-iodate [$\text{KH}(\text{IO}_3)_2$] หนัก 812.4 มิลลิกรัม ในน้ำกลั่น แล้วทำให้เจือจางเป็น 1000 มิลลิลิตร

4. สารละลายมาตรฐานโซเดียมไทโอซัลเฟต

เข้มข้น 0.025 นอร์มัล (0.025 โมลต่อลิตร)

วิธีการเตรียม

ละลายโซเดียมไทโอซัลเฟตเฮปตาไฮเดรต ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) หนัก 6.205 กรัม ในน้ำกลั่นเติมโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 6 โมล/ลิตร จำนวน 1.5 มิลลิลิตร หรือโซเดียมไฮดรอกไซด์ หนัก 0.4 กรัม แล้วทำให้เจือจางเป็น 1000 มิลลิลิตร

การหาความเข้มข้น

ละลาย KI ประมาณ 2 กรัม ด้วยน้ำกลั่น 100 - 150 มิลลิลิตร ในขวดเออร์เลนเมเยอร์ เติมกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 3 โมล/ลิตร จำนวน 1 มิลลิลิตร หรือกรดซัลฟิวริกเข้มข้น (Concentrated Sulfuric Acid; 36 M) จำนวน 2-3 หยด และสารละลายมาตรฐานไบโอไอเดตเข้มข้น 0.0021 โมล/ลิตร จำนวน 20 มิลลิลิตร แล้วทำให้เจือจางเป็น 200 มิลลิลิตร ดิเตรทไอโอดีนซึ่งถูกขับออกมาด้วยสารละลายมาตรฐานโซเดียมไทโอซัลเฟตที่เตรียมไว้ เติมน้ำแบ่งเมื่อใกล้ถึงจุดยุติ (end of titration) สังเกตจากสีของสารละลายมีสีเหลืองอ่อน ถ้าสารละลายมาตรฐานโซเดียมไทโอซัลเฟตมีความเข้มข้น 0.025 โมล/ลิตร ปริมาตรสารละลายมาตรฐานโซเดียมไทโอซัลเฟตที่ใช้ในการดิเตรทจะเท่ากับ 20 มิลลิลิตรพอดี ถ้าปริมาตรสารละลายมาตรฐานโซเดียมไทโอซัลเฟตที่ใช้ในการดิเตรทเป็นอย่างอื่นให้คำนวณหาความเข้มข้นได้ตามสมการ

ความเข้มข้นของละลายโซเดียมไทโอซัลเฟตเป็น โมลาร์(Molarity) คือ

$$M_f = (12V_p M_p) / V_f \quad \text{-----}(22)$$

เมื่อ M_f = ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไทโอซัลเฟตเป็น โมลาร์
 V_f = ปริมาตรของสารละลายโซเดียมไทโอซัลเฟตที่ใช้เป็นมิลลิลิตร
 V_p = ปริมาตรของสารละลายมาตรฐานไปไอโอเดตที่ใช้เป็นมิลลิลิตร
 M_p = ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานไปไอโอเดตเป็น โมลาร์

สำหรับกรณีที่ใช้สารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไอโอเดตเป็นสารละลายมาตรฐานปฐมภูมิ จะสามารถคำนวณความเข้มข้นของละลายโซเดียมไทโอซัลเฟตเป็น โมลาร์(Molarity) ได้ดังนี้ คือ

$$M_f = (6V_i M_i) / V_f \quad \text{-----}(23)$$

เมื่อ M_f = ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไทโอซัลเฟตเป็น โมลาร์
 V_f = ปริมาตรของสารละลายโซเดียมไทโอซัลเฟตที่ใช้เป็นมิลลิลิตร
 V_i = ปริมาตรของสารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไอโอเดต
ที่ใช้เป็นมิลลิลิตร
 M_i = ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไอโอเดตเป็น โมลาร์

5. สารละลายน้ำแป้ง (Starch Solution Indicator)

วิธีการเตรียม

ละลายแป้ง 5 กรัมในน้ำกลั่นเล็กน้อยลงในน้ำกลั่นเดือด 1 ลิตรปล่อยให้เดือดต่อไปอีก 5 นาที ตั้งค้ำกั้นใส่กรดซาลิไซลิก (salicylic acid) 1.25 กรัมเพื่อกันบูด

ก. วิธีวิเคราะห์ปริมาณซัลไฟด์ทั้งหมด

ในกรณีที่ใช้การเตรียมตัวอย่างโดยวิธีการตกตะกอนซัลไฟด์ด้วยซิงค์อะซิเตต ให้ดำเนินการวิเคราะห์ดังต่อไปนี้

- 1) หลังจากกรองตะกอน ล้างตะกอนและนำตะกอนใส่กลับลงไปในช่วงที่ใช้ตกตะกอน(ขวดปฏิกิริยา) แล้ว ใส่สารละลายไอโอดีนจำนวนมากเกินพอลงในขวดปฏิกิริยาตามความเหมาะสม เช่น อาจใส่สารละลายไอโอดีน จำนวน 5 มิลลิลิตร เป็นต้น โดยที่สารละลายไอโอดีน 0.025 โมลต่อลิตร จำนวน 1 มิลลิลิตร จะทำปฏิกิริยาพอดีกับ 0.400 มิลลิกรัมซัลไฟด์
- 2) ใส่กรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 2.5 มิลลิลิตร ลงในแต่ละขวดปิดจุกเขย่าให้เข้ากัน แล้วไตเตรตด้วยสารละลายโซเดียมไทโอซัลเฟต 0.025 โมลต่อลิตร ใช้น้ำแบ่งเป็นอินดิเคเตอร์ ทำแบลนค์ เช่นเดียวกับวิธีตรวจตัวอย่าง

ในกรณีที่ใช้การเตรียมตัวอย่างโดยวิธีการให้เกิดเป็นไฮโดรเจนซัลไฟด์และจับไฮโดรเจนซัลไฟด์ด้วยซิงค์อะซิเตต ให้ดำเนินการวิเคราะห์ดังต่อไปนี้

- 1) หลังจากผ่านก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ลงในตัวอย่างและได้สารละลายซิงค์ซัลไฟด์ในช่วงจับซัลไฟด์ตามวิธีการเตรียมตัวอย่างแล้ว ใส่สารละลายไอโอดีนจำนวนมากเกินพอตามความเหมาะสมลงในขวดบรรจุสารละลายซิงค์อะซิเตตทั้ง 2 ขวด เพื่อให้ทำปฏิกิริยากับซัลไฟด์ที่ถูกดูดซึมไว้หลังจากผ่านแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ เช่น อาจใส่สารละลายไอโอดีนจำนวน 5 มิลลิลิตร เป็นต้น

หมายเหตุ

สารละลายไอโอดีน 0.025 โมลต่อลิตร 1 มิลลิลิตร เท่ากับ 0.400 มิลลิกรัมซัลไฟด์

- 2) ใส่กรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 2.5 มิลลิลิตร ลงในแต่ละขวดปิดจุกเขย่าให้เข้ากัน ผสมสารละลายทั้ง 2 ขวดลงในขวดเออร์เลนเมเยอร์ ขนาด 500 มิลลิลิตร แล้วไตเตรตด้วยสารละลายโซเดียมไทโอซัลเฟต 0.025 โมลต่อลิตร ใช้น้ำแบ่งเป็นอินดิเคเตอร์ ทำแบลนค์เช่นเดียวกับวิธีตรวจตัวอย่าง

การคำนวณ

ถ้าใช้สารละลายโซเดียมไทโอซัลเฟตและไอโอดีน เข้มข้น 0.025 นอร์มัล เท่ากัน ปริมาณซัลไฟด์ทั้งหมดคิดเทียบเป็นไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S) หน่วยเป็นมิลลิกรัมต่อลิตร คือ

$$S = \frac{[(\text{mL of Iodine Solution}) - (\text{mL of Thiosulfate Solution})] \times 400}{(\text{mL Sample})}$$

กรณีที่ใช้สารละลายโซเดียมไทโอซัลเฟตและสารละลายไอโอดีนที่มีความเข้มข้นเป็นอย่างอื่น ปริมาณซัลไฟด์ทั้งหมดคิดเทียบเป็นไฮโดรเจนซัลไฟด์ (S) หน่วยเป็นมิลลิกรัมต่อลิตร จะสามารถคำนวณได้จากสมการ

$$S = \{(aA - bB) \times 17,000\} / C$$

เมื่อ	S	=	ซัลไฟด์คิดเทียบเป็นไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S) (มิลลิกรัมต่อลิตร)
	a	=	ปริมาตรสารละลายไอโอดีนที่ใช้ (มิลลิลิตร)
	b	=	ปริมาตรสารละลายโซเดียมไทโอซัลเฟตที่ใช้ (มิลลิลิตร)
	C	=	ปริมาตรตัวอย่างที่ใช้ (มิลลิลิตร)
	A	=	ความเข้มข้นสารละลายไอโอดีนที่ใช้ (นอร์มัล)
	B	=	ความเข้มข้นสารละลายโซเดียมไทโอซัลเฟตที่ใช้ (นอร์มัล)

วิธีวิเคราะห์หาซัลไฟด์ส่วนที่ละลาย (Determination of Dissolved Sulfides)

การวิเคราะห์ปริมาณซัลไฟด์ส่วนที่ละลาย สามารถกระทำได้โดยนำตัวอย่างไปแยกเอาตะกอน (Suspended solid) ที่มีอยู่ออกโดยวิธีฟล็อกคูเลชัน (Flocculation) และตั้งทิ้งไว้ให้ตะกอนนอนก้น นำเอาเฉพาะส่วนน้ำใสไปวิเคราะห์ ยกเว้นว่าในตัวอย่างไม่มีตะกอนอยู่เลยก็ไม่ต้องตกตะกอนออก ในกรณีนี้ค่าปริมาณซัลไฟด์ส่วนที่ละลายจะเท่ากับปริมาณซัลไฟด์ทั้งหมด

วิธีการตกตะกอนเพื่อเอาน้ำใสไปวิเคราะห์หาปริมาณซัลไฟด์ส่วนที่ละลายเป็นดังนี้

1. ใส่โซเดียมไฮดรอกไซด์ เข้มข้น 6 โมลต่อลิตร จำนวน 2 มิลลิลิตร ลงในขวดตกตะกอน ขนาด 1 ลิตร รินตัวอย่างน้ำใส่ขวดตัวอย่างจนล้นออกมา เพื่อให้ตัวอย่างน้ำถูกกับอากาศน้อยที่สุด ใส่สารละลายอะลูมิเนียมคลอไรด์ เข้มข้น 2 โมลต่อลิตร จำนวน 2 มิลลิลิตร และปิดจุกไม่ให้มีฟองอากาศอยู่ได้จุกเลย คว่ำขวดไปมาอย่างรวดเร็วอย่างน้อย 1 นาที เพื่อให้เกิดฟล็อกคูเลชัน จำนวนสารเคมีที่ใส่อาจมากกว่าหรือน้อยกว่า 2 มิลลิลิตร ขึ้นอยู่กับปริมาณสารแขวนลอย แต่จุดมุ่งหมายของการทำเช่นนี้ก็เพื่อให้เกิดการตกตะกอนได้ในน้ำใส โดยใช้สารเคมีจำนวนน้อยที่สุดและต้องใช้น้ำยาทั้ง 2 นี้ให้มีปริมาตรเท่ากันเสมอ
2. ตั้งทิ้งไว้ 15 นาทีหรือจนกระทั่งได้น้ำใส ดูดน้ำใสออกมา 500 มิลลิลิตร แล้วทำการวิเคราะห์ เช่นเดียวกับการหาปริมาณซัลไฟด์ทั้งหมด

วิธีวิเคราะห์หาไฮโดรเจนซัลไฟด์ซึ่งไม่แตกตัว (Un-ionized Hydrogen Sulfide)

ทฤษฎีและปฏิกิริยา

ไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S) โมโนไฮโดรเจนซัลไฟด์ไอออน (HS^-) และซัลไฟด์ไอออน (S^{2-}) จะเป็นส่วนที่รวมกันเป็นปริมาณซัลไฟด์ส่วนที่ละลาย และจะอยู่ในสภาวะสมดุลกัน โดยมีค่าคงที่ของการแตกตัวของไฮโดรเจนซัลไฟด์ ดังนี้



และ



$$K_1 = [HS^-][H^+]/[H_2S]$$

และ

$$K_2 = [S^{2-}][H^+]/[HS^-]$$

เมื่อ K = Ionization Constant

K_1 = The First Ionization Constant = 1.1×10^{-7} at $25^\circ C$

K_2 = The Second Ionization Constant = 1.0×10^{-14} at $25^\circ C$

จากสมการข้างต้น จะเห็นว่า K_2 มีค่าน้อยมาก นั่นคือ HS^- จะแตกตัวน้อยมากจึงทำให้ในสารละลายมีปริมาณ S^{2-} น้อยมากตามไปด้วยจนไม่ต้องนำมาพิจารณาก็ได้ ดังนั้น ไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S) และโมโนไฮโดรเจนซัลไฟด์ไอออน (HS^-) จะเป็นส่วนที่รวมกันเป็นปริมาณซัลไฟด์ส่วนที่ละลายที่ใช้ในการคำนวณ

ไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่ไม่แตกตัวสามารถคำนวณได้โดยใช้ค่าคงที่ของการแตกตัวของไฮโดรเจนซัลไฟด์ (Ionization Constant; K) ซึ่งค่าคงที่ของการแตกตัวนี้จะเปลี่ยนแปลงไปตามอุณหภูมิและ Ionic Strength ของสารละลาย โดย Ionic Strength ของสารละลายนี้จะสามารถประมาณได้จากสภาพการนำไฟฟ้าของสารละลาย (Conductivity) ค่า pK' ของไฮโดรเจนซัลไฟด์ซึ่งเป็นค่าลอการิทึมของค่าคงที่ของการแตกตัวที่ใช้ในการคำนวณ (Practical Ionization Constant ; K') ที่ Conductivity และอุณหภูมิต่างๆ แสดงไว้ในตารางที่

ตารางที่ pK' (Logarithm of Practical Ionization Constant) of Hydrogen Sulfide at a Given Temperature

Conductivity at 25 °C ($\mu\text{mho/cm}$)	pK' at a Given Temperature		
	20 °C	25 °C	30 °C
0	-	7.03*	-
100	7.08	7.01	6.94
200	7.07	7.00	6.93
400	7.06	6.99	6.92
700	7.05	6.98	6.91
1,200	7.04	6.97	6.90
2,000	7.03	6.96	6.89
3,000	7.02	6.95	6.88
4,000	7.01	6.94	6.87
5,200	7.00	6.93	6.86
7,200	6.99	6.92	6.85
10,000	6.98	6.91	6.84
14,000	6.97	6.90	6.83
22,000	6.96	6.89	6.82
50,000	6.95	6.88	6.81

* ค่าทางทฤษฎี

จากสมการ ()

$$K_1 = \frac{[\text{HS}^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{S}]}$$

$$K_1 = \text{The First Ionization Constant} = 1.1 \times 10^{-7} \text{ at } 25^\circ \text{C}$$

จากสมการ () เขียนใหม่ได้ว่า

$$\frac{[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{HS}^-]} = \frac{[\text{H}^+]}{K_1}$$

ใส่ log ทั้งสองข้าง

$$\begin{aligned} \log\left\{\frac{[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{HS}^-]}\right\} &= \log\left\{\frac{[\text{H}^+]}{K_1}\right\} \\ &= \log[\text{H}^+] - \log K_1 \end{aligned}$$

$$\text{หรือ} \quad \log\left\{\frac{[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{HS}^-]}\right\} = -(-\log[\text{H}^+]) + (-\log K_1)$$

$$\text{กำหนดให้} \quad \text{p}K_1 = -\log K_1 \quad \text{และ}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$$

ดังนั้น.....

$$\log\left\{\frac{[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{HS}^-]}\right\} = -\text{pH} + \text{p}K_1$$

$$\text{หรือ} \quad \log\left\{\frac{[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{HS}^-]}\right\} = \text{p}K_1 - \text{pH}$$

ถ้าให้ $K_1 = K'$ at given temperature

นั่นคือ.....

$$\frac{[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{HS}^-]} = 10^{(\text{p}K' - \text{pH})}$$

$$[\text{H}_2\text{S}] = [\text{HS}^-] * 10^{(\text{p}K' - \text{pH})}$$

เนื่องจาก $[\text{HS}^-] + [\text{H}_2\text{S}] =$ ปริมาณซัลไฟด์ส่วนที่ละลายได้ทั้งหมด (M)

ดังนั้น.....

$$\begin{aligned} \frac{[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{HS}^-] + [\text{H}_2\text{S}]} &= \text{อัตราส่วนของไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่ไม่แตกตัว (F)} \\ &= \frac{[\text{HS}^-] * 10^{(\text{p}K' - \text{pH})}}{[\text{HS}^-] + \{[\text{HS}^-] * 10^{(\text{p}K' - \text{pH})}\}} \end{aligned}$$

$$\text{อัตราส่วนของไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่ไม่แตกตัว} = \frac{10^{(\text{p}K' - \text{pH})}}{1 + 10^{(\text{p}K' - \text{pH})}}$$

$$F = \frac{10^{(\text{p}K' - \text{pH})}}{1 + 10^{(\text{p}K' - \text{pH})}}$$

$$[\text{H}_2\text{S}] = F * \{[\text{HS}^-] + [\text{H}_2\text{S}]\}$$

$$\therefore \text{ไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่ไม่แตกตัว (M)} = F * DS$$

$$\text{เมื่อ } DS = \text{ปริมาณซัลไฟด์ส่วนที่ละลายได้ทั้งหมด (M)}$$

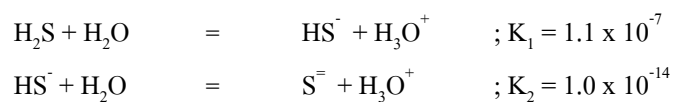
จากการคำนวณข้างต้นจะพบว่าหน่วยความเข้มข้นของไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่ไม่แตกตัวจะอยู่ในรูปของโมลาร์หรือ โมลต่อลิตร ในกรณีที่ต้องการคำนวณ ไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่ไม่แตกตัว เป็นมิลลิกรัมต่อลิตร ก็สามารถทำได้ โดยต้องทำการคิดเทียบปริมาณซัลไฟด์ส่วนที่ละลายให้อยู่ในรูปของไฮโดรเจนซัลไฟด์(H_2S) หรือคำนวณไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่ไม่แตกตัว ในรูปของ S^{2-} ก็ได้ โดยการคิดเทียบปริมาณซัลไฟด์ส่วนที่ละลายให้อยู่ในรูปของซัลไฟด์ (S^{2-})

จากสมการ () ถ้า pH ของตัวอย่าง = pK' ของไฮโดรเจนซัลไฟด์ จะทำให้อัตราส่วนของไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่ไม่แตกตัว = 0.5 หรือ 50%

ในกรณีที่เป็นการละลาย H_2S ในน้ำ เราอาจจะคำนวณความเข้มข้นของ $[H_2S]$, $[HS^-]$, และ $[S^{2-}]$ ในสารละลาย ได้จากการคำนวณโดยตรงตามทฤษฎีก็ได้ ดังตัวอย่าง

ตัวอย่างการคำนวณ

จากการวิเคราะห์สารละลายที่อิ่มตัวของ H_2S พบว่า มีความเข้มข้น H_2S เท่ากับ 0.10 M เราสามารถคำนวณ H_2S , $[HS^-]$, และ $[S^{2-}]$ ในสารละลาย ได้ดังนี้



เนื่องจาก H_2S เป็นกรดอ่อน K_1 มีค่าน้อย ดังนั้น HS^- จะมีปริมาณน้อยมาก และ K_2 ยิ่งน้อยมาก ฉะนั้น H_3O^+ ที่มาจาก HS^- จะยิ่งน้อยมากจนไม่ต้องนำมาพิจารณาได้ โดย H_3O^+ ส่วนใหญ่จะมาจาก การแตกตัวครั้งแรกเท่านั้น และใน ส่วน H_3O^+ ที่มาจากการแตกตัวของน้ำซึ่งเท่ากับ 1.0×10^{-7} ก็น้อยมากไม่ต้องนำมาพิจารณาเช่นกัน

(1) การคำนวณหา $[H_3O^+]$ และ pH ของสารละลาย

$$K_1 = [HS^-][H_3O^+]/[H_2S]$$

$$\text{แต่ } [H_3O^+] = [HS^-]$$

$$\text{ดังนั้น } K_1 = [H_3O^+]^2/[H_2S]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_1 * [\text{H}_2\text{S}]$$

$$= (1.1 \times 10^{-7}) * (0.1 \text{ M})$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$$

จาก $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$ นั่นคือ $\text{pH} = -\log[1 \times 10^{-4}]$

$$\therefore \text{pH} = 4.0$$

(2) การคำนวณหา $[\text{HS}^-]$

เนื่องจาก $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HS}^-]$

ดังนั้น $[\text{HS}^-] = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$ ด้วย

(3) การคำนวณหา $[\text{S}^{2-}]$

จากสมการ () จะพบว่า HS^- แยกตัวได้น้อยมาก เนื่องจากค่า K_2 มีค่าน้อยมาก (1.0×10^{-14}) ทำให้ $[\text{HS}^-]$ ที่เหลือในสารละลายจะประมาณได้เท่ากับ $[\text{HS}^-]$ เดิม คือ เท่ากับ $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ และ $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ที่มาจากการแตกตัวของ HS^- และการแตกตัวของน้ำนั้นมีจำนวนน้อยมาก ดังนั้น $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ในสารละลายทั้งหมดจึงสามารถประมาณได้ว่าเท่ากับ $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ที่มาจากการแตกตัวของ H_2S ซึ่งเท่ากับ $1 \times 10^{-4} \text{ M}$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{H}_2\text{S}} + [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{HS}} + [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{water}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{water}} = 1.0 \times 10^{-7} \text{ M}$$

จากสมการการแตกตัว $\text{HS}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{S}^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+ \quad ; K_2 = 1.0 \times 10^{-14}$

$$K_2 = \frac{[\text{S}^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HS}^-]}$$

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{K_2 * [\text{HS}^-]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$= \frac{(1 \times 10^{-14}) * (1 \times 10^{-4} \text{ M})}{(1 \times 10^{-4} \text{ M})}$$

$$= 1 \times 10^{-14} \text{ M}$$

วิธีการวิเคราะห์

การวิเคราะห์ปริมาณไฮโดรเจนซัลไฟด์ส่วนที่ไม่แตกตัว เป็นการวัดคุณลักษณะของตัวอย่างน้ำทางกายภาพประกอบกับการคำนวณที่ได้กล่าวมาแล้วในการเตรียมตัวอย่างก่อนการวิเคราะห์ ดังนั้นจึงไม่มีการวิเคราะห์แต่อย่างใดในส่วนนี้

- 1) วัดอุณหภูมิของตัวอย่างน้ำหรือทำให้ตัวอย่างน้ำมีอุณหภูมิ เท่ากับ 25 องศาเซลเซียส
- 2) ตรวจวัดความเป็นกรดค่า (พีเอช) และสภาพนำไฟฟ้า (Conductivity) ของตัวอย่างน้ำ
- 3) ตรวจหาซัลไฟด์ส่วนที่ละลายตามวิธีข้างต้น

4) หาค่าคงที่ของการแตกตัวของไฮโดรเจนซัลไฟด์ (Ionization Constant; K) ณ อุณหภูมิของตัวอย่าง และ pK (ตารางที่..... เป็นค่า pK ของไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่อุณหภูมิเท่ากับ 25 องศาเซลเซียส)

5) คำนวณหาแฟกเตอร์ (F)

ความเข้มข้นของไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่ไม่แตกตัว จะเท่ากับจำนวนซัลไฟด์ส่วนที่ละลายคูณด้วยแฟกเตอร์ (F)

$$F = \frac{10^{(pK' - pH)}}{1 + 10^{(pK' - pH)}}$$

∴ ไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่ไม่แตกตัว (M) = F * DS

เมื่อ DS = ปริมาณซัลไฟด์ส่วนที่ละลายได้ทั้งหมด (M)

ตารางที่ เป็นตัวอย่างค่าแฟกเตอร์ (F) ที่ได้จากการคำนวณ เมื่อ $pK' = 6.89$ และ Conductivity ประมาณ 22,000 ไมโครโมห์ต่อเซนติเมตร ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส

ตัวอย่างการคำนวณ

ตัวอย่างที่ 1

ถ้าจากการวัดพีเอชของสารละลายที่ 25 องศาเซลเซียส เท่ากับ 8.0 และสภาพนำไฟฟ้า เท่ากับ 20,000 ไมโครโมห์ต่อเซนติเมตร วิเคราะห์หาปริมาณซัลไฟด์ส่วนที่ละลายได้ เท่ากับ 5 มิลลิกรัมต่อลิตร จงคำนวณหาปริมาณไฮโดรเจนซัลไฟด์ส่วนที่ไม่แตกตัว

วิธีทำ

จากตารางที่ $F = 0.072$

$$\begin{aligned} \text{ปริมาณไฮโดรเจนซัลไฟด์ส่วนที่ไม่แตกตัว} &= F * \text{ปริมาณซัลไฟด์ส่วนที่ละลาย} \\ &= 0.072 * 5 \text{ mg/L} \\ &= 0.36 \text{ mg/L} \end{aligned}$$

ตัวอย่างที่ 2

ถ้าจากการวัดพีเอชของสารละลายที่ 25 องศาเซลเซียส เท่ากับ 5.5 และสภาพนำไฟฟ้า เท่ากับ 10,000 ไมโครโมห์ต่อเซนติเมตร วิเคราะห์หาปริมาณซัลไฟด์ส่วนที่ละลายได้ เท่ากับ 5 มิลลิกรัมต่อลิตร จงคำนวณหาปริมาณไฮโดรเจนซัลไฟด์ส่วนที่ไม่แตกตัว

วิธีทำ จากตารางที่ ค่า pK' ของ $H_2S = 6.91$

$$F = \frac{10^{(pK' - pH)}}{1 + 10^{(pK' - pH)}}$$

$$F = \frac{10^{(6.91 - 5.5)}}{1 + 10^{(6.91 - 5.5)}}$$

$$= 25.704 / (1 + 25.704)$$

$$= 0.9626$$

ปริมาณไฮโดรเจนซัลไฟด์ส่วนที่ไม่แตกตัว = $F \times$ ปริมาณซัลไฟด์ส่วนที่ละลาย

$$= 0.9626 \times 5 \text{ mg/L}$$

$$= 4.81 \text{ mg/L}$$

ตารางที่ Un-ionized Hydrogen Sulfide Factors (F) ที่ $pK' = 6.89$ และ Conductivity ของสารละลาย เท่ากับ 22,000 ไมโครโมห์ต่อเซนติเมตร ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส

pH	F	pH	F	pH	F
4.0	0.999	6.3	0.796	7.8	0.110
4.5	0.996	6.4	0.756	7.9	0.089
5.0	0.987	6.5	0.710	8.0	0.072
5.1	0.984	6.6	0.661	8.1	0.058
5.2	0.980	6.7	0.607	8.2	0.047
5.3	0.975	6.8	0.552	8.3	0.037
5.4	0.969	6.9	0.494	8.4	0.030
5.5	0.961	7.0	0.436	8.5	0.024
5.6	0.951	7.1	0.381	8.6	0.019
5.7	0.939	7.2	0.329	8.7	0.015
5.8	0.925	7.3	0.280	8.8	0.012
5.9	0.907	7.4	0.236	8.9	0.0097
6.0	0.886	7.5	0.197	9.0	0.0077
6.1	0.860	7.6	0.163	9.5	0.00245
6.2	0.830	7.7	0.134	10.0	0.00078

ข. วิธีเทียบสี (Methylene Blue Method)

หลักการ

วิธีเทียบสีเป็นวิธีที่เกิดจากปฏิกิริยาระหว่างพาราอะมิโนไดเมทิลอะนิลีน ไอร์ออน (III) คลอไรด์ [para amino dimethyl aniline, iron (III) chloride] และซัลไฟด์ไอออน ได้สารเมทิลีนบลู(methylene blue) เกิดขึ้น แล้วใส่แอมโมเนียมฟอสเฟตลงไปก่อนที่จะวัดสี เพื่อกำจัดสีที่เกิดขึ้นเนื่องจากไอร์ออน (III) ไอออน [iron (III) ion) ออกเสียก่อน

สารแทรกสอด

สารแทรกสอดของวิธีการนี้มีหลายชนิดซึ่งพอสรุปได้ดังนี้

- 1) สารเคมีที่เป็นตัวรีดิวซ์อย่างแรง (Strong reducing agents) จะทำให้เกิดสีหายไป (Prevention of blue color formation) หรือทำให้ความเข้มข้นของสีน้อยลง
- 2) ตัวอย่างน้ำที่มีซัลไฟด์ปริมาณมากจะทำให้ไม่เกิดปฏิกิริยา เช่น มีปริมาณซัลไฟด์สูงหลายร้อย มิลลิกรัมต่อลิตร เป็นต้น ดังนั้นจะต้องเจือจางตัวอย่างก่อนเพื่อแก้ปัญหานี้ ถ้ามีซัลไฟด์ไม่เกิน 10 มิลลิกรัมต่อลิตร จะไม่มีผลกระทบต่อปฏิกิริยา วิธีที่ดีที่สุดคือการวิเคราะห์ทางคุณภาพ เพื่อให้ทราบว่ามีซัลไฟด์หรือไม่และในจำนวนประมาณเท่าใดก่อนการวิเคราะห์ทางปริมาณ
- 3) ไทโอซัลเฟตมีจำนวนต่ำกว่า 10 มิลลิกรัมต่อลิตรก็ไม่มีผลต่อปฏิกิริยา แต่ถ้าสูงกว่านี้จะทำให้ไม่เกิดสี นอกเสียจากว่าออกซิไดส์ไทโอซัลเฟตเสียก่อน
- 4) ไอโอไดด์อาจทำให้สีที่ได้ในการวิเคราะห์มีความเข้มข้นต่ำกว่าที่ควรจะเป็นถ้าตัวอย่างน้ำมีปริมาณไอโอไดด์มากกว่า 2 มิลลิกรัมต่อลิตร
- 5) เฟอร์โรไซยาไนด์ (Ferrocyanides) ซึ่งเป็นสารประกอบที่มีสีน้ำเงินซึ่งจะทำให้วิเคราะห์ปริมาณซัลไฟด์โดยวิธีเมทิลีนบลูผิดไปด้วย
- 6) การแทรกสอดของซัลไฟด์และไทโอซัลเฟตที่มีปริมาณสูงถึง 40 มิลลิกรัมต่อลิตร จะกำจัดได้โดยเพิ่มจำนวนไอร์ออน(III) คลอไรด์จาก 2 หยดถึง 6 หยด และให้ทำปฏิกิริยานานถึง 5 นาที
- 7) ถ้ามีโซเดียมไฮโดรซัลไฟด์ (sodium hydrosulfite, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) อยู่ด้วย เมื่อทำตัวอย่างให้เป็นกรดจะเกิดซัลไฟด์ออกมาบ้าง
- 8) สารประกอบไนไตรต์ทำให้เกิดสีเหลืองอ่อน ถึงแม้จะมีจำนวนน้อยมาก เช่น 0.5 มิลลิกรัมต่อลิตร แต่ปกติแล้วไนไตรต์และซัลไฟด์จะไม่พบอยู่ร่วมกัน
- 9) เพื่อที่จะกำจัดสารแทรกสอดที่เกิดขึ้นเนื่องจากรีเอเจนต์ที่ใช้ ซึ่งอาจเห็นได้เมื่อตัวอย่างมีปริมาณซัลไฟด์ต่ำกว่า 0.1 มิลลิกรัมต่อลิตร โดยใช้น้ำยาทดสอบเจือจางของกรดอะมิโนซัลฟิวริก (amino sulfuric acid test solution) ลงไป จะเพิ่มสีที่ต้องการวัดให้เข้มข้น ปริมาณซัลไฟด์ที่สามารถวัดได้โดยวิธีนี้น้อยที่สุดต้องต่ำกว่า 0.05 มิลลิกรัมต่อลิตร
- 10) การลดการแทรกสอดทำได้โดยการตกตะกอนซัลไฟด์ในตัวอย่างน้ำก่อนด้วยซิงค์อะซิเตตแล้วรินน้ำใสทิ้งไป จากนั้นเติมน้ำกลั่นให้มีปริมาณเท่าตัวอย่างน้ำที่นำมาใช้หลังการตกตะกอนถ้าจะทำ

ให้ความเข้มข้นของซัลไฟด์เท่าตัวอย่างเดิม หรือถ้าต้องการทำให้ปริมาณซัลไฟด์ในตัวอย่างเข้มข้นขึ้นก็ทำได้โดยการเติมน้ำกลั่นในปริมาณที่น้อยลงตามต้องการ

เครื่องมือและอุปกรณ์

1. หลอดเปรียบเทียบสี (matched test tubes) ยาวประมาณ 125 มิลลิเมตร เส้นผ่าศูนย์กลางกว้างประมาณ 15 มิลลิเมตร หรือใช้หลอดเนสสเตอร์ ขนาดความจุ 50 มิลลิลิตร
2. หลอดหยด (Droppers) ขนาด 20 หยดต่อ 1 มิลลิลิตร เพื่อใช้กับสารละลายเมทิลินบลู และเพื่อใช้ในการหยดสารละลายเมทิลินบลูเป็นไปอย่างสม่ำเสมอควรตั้งหลอดหยด (Droppers)
3. ขวดซึ่งมีจุกเป็นกรวดจอยท์ ขนาด 100-300 มิลลิลิตร หรือใช้ขวดบีโอดี
4. สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Spectrophotometer) ซึ่งสามารถวัดการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 664 นาโนเมตรได้

รีเอเจนต์

1. สารละลายสต็อกกรดอะมีน-ซัลฟิวริก (amine-sulfuric acid stock solution)

วิธีการเตรียม

ผสมกรดซัลฟิวริกเข้มข้น จำนวน 50 มิลลิลิตร กับน้ำกลั่น จำนวน 30 มิลลิลิตร (ควรระมัดระวังขณะผสมเนื่องจากการผสมกรดซัลฟิวริกลงในน้ำจะทำให้เกิดความร้อนมากจึงควรแช่ภาชนะที่ใส่น้ำกลั่นไว้ในน้ำแล้วจึงค่อยๆเทกรดซัลฟิวริกลงไปพร้อมกับคนให้เข้ากันตลอดเวลา) ทำให้เย็น ใสรีดิสทิลอะมีน (redistilled amine) 20 กรัม หรืออะมีนซัลเฟต 27.2 กรัม หรือ N,N-Dimethyl -p-phenylenediamine oxalate หนัก 27 กรัม คนจนกระทั่งละลายหมด เติมน้ำกลั่นจนได้ปริมาตรเป็น 100 มิลลิลิตร เก็บสารละลายสต็อกนี้ไว้ในขวดสีชา ปิดจุกให้แน่น ในการวิเคราะห์ถ้าเติมสารละลายนี้ในน้ำกลั่นที่ไม่มีซัลไฟด์อยู่ในตอนแรกสารละลายจะเป็นสีชมพูและเปลี่ยนไปเป็นไม่มีสีในที่สุดภายใน 3 นาที

2. สารละลายทดสอบกรดอะมีน-ซัลฟิวริก ตัวที่ 1

วิธีการเตรียม

เจือจางสารละลายสต็อกกรดอะมีน-ซัลฟิวริก ในข้อ (1) จำนวน 25 มิลลิลิตร ด้วย กรดซัลฟิวริก (1+1) จำนวน 975 มิลลิลิตร เก็บสารละลายนี้ไว้ในขวดสีชา ใช้น้ำยานี้กับตัวอย่างน้ำที่มีปริมาณซัลไฟด์ไม่เกิน 20 มิลลิกรัมต่อลิตร

3. สารละลายทดสอบกรดอะมีน-ซัลฟิวริก ตัวที่ 2

วิธีการเตรียม

เจือจางสารละลายทดสอบกรดอะมีน-ซัลฟิวริก ตัวที่ 1 ในข้อ (2) จำนวน 10 มิลลิลิตร ด้วย กรดซัลฟิวริก (1+1) จำนวน 990 มิลลิลิตร ทำให้เย็นก่อนใช้น้ำยานี้กับตัวอย่างน้ำที่มีปริมาณซัลไฟด์ไม่เกิน 5 มิลลิกรัมต่อลิตร

4. สารละลายกรดซัลฟิวริก (1+1)

5. สารละลายเฟอร์ริกคลอไรด์หรือไอร์รอน (III) คลอไรด์ (Ferric Chloride)

วิธีการเตรียม

ละลายไอร์รอน (III) คลอไรด์เฮกซาไฮเดรต (Ferric Chloride hexahydrate; $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
หนัก 100 กรัม ด้วยน้ำกลั่น 40 มิลลิลิตร

6. สารละลายไดแอมโมเนียมไฮโดรเจนฟอสเฟต (Diammonium Hydrogen Phosphate Solution)

วิธีการเตรียม

ละลายไดแอมโมเนียมไฮโดรเจนฟอสเฟต [Diammonium Hydrogen Phosphate;
 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$] หนัก 400 กรัมด้วยน้ำกลั่น 800 มิลลิลิตร

7. สารละลายเมทิลีนบลู ตัวที่ 1 (Methylene blue solution I)

วิธีการเตรียม

ละลายเมทิลีนบลู (Methylene blue) ชนิด USP grade หรือเทียบเท่าซึ่งควรมีปริมาณ
เมทิลีนบลูอย่างน้อย 84 % จำนวน 1 กรัม ในน้ำกลั่น แล้วทำปริมาตรให้เป็น 1000 มิลลิลิตร
สารละลายนี้ควรเทียบมาตรฐานกับสารละลายซัลไฟด์ ให้ได้สารละลายซึ่ง 1 หยด (0.05
มิลลิลิตร) เท่ากับ ซัลไฟด์(S^{2-}) เข้มข้น 1.0 มิลลิกรัมต่อลิตร

การเทียบมาตรฐาน

วิธีที่ 1

เตรียมซิงค์ซัลไฟด์ โดยหยดสารละลายซิงค์แอสซิเตต 2 โมลต่อลิตร 6 หยด ลงในน้ำกลั่น 1
ลิตรผ่านแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ลง 2 นาที เพื่อจะไล่แก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ส่วนที่เกินที่มีอยู่
ออกไปให้หมด ทำให้เย็น เย็นแล้วแบ่งซิงค์ซัลไฟด์แขวนลอย (suspended zinc sulfide) ออกมา
200 มิลลิลิตร ใส่ลงในขวด ตรวจหาปริมาณซัลไฟด์ทั้งหมดตามวิธีไตเตรต ถ้าใช้สารละลายซิงค์
แอสซิเตต 3 หยด จำนวนไอโอดีนที่ใช้ควรเป็น 12 มิลลิลิตร

เมื่อได้ทำการวิเคราะห์หาปริมาณซัลไฟด์ทั้งหมด โดยวิธีเทียบสี เพื่อเปรียบเทียบผลการ
วิเคราะห์ ถ้าผลการวิเคราะห์โดยวิธีเทียบสีได้ต่ำกว่าวิธีไตเตรต ให้เจือจางสารละลายเมทิลีนบลู
ถ้าผลที่ได้สูงกว่าก็ให้เพิ่มสารเมทิลีนบลูลงในสารละลายจนกระทั่งได้ผลการทดลองด้วยวิธี
ไตเตรตเท่ากับวิธีเทียบสี ภายหลังที่ทำให้เท่ากันแล้วให้ทำวิธีเทียบสีอีกครั้ง ผลที่ได้จากวิธีเทียบ
สีจะต้องได้ความแตกต่างไม่มากกว่าร้อยละ 5 ของผลที่ได้จากวิธีไตเตรต ถ้าความแตกต่างสูงเกิน
ร้อยละ 10 จะต้องทำสารละลายเมทิลีนบลูใหม่โดยเดิมหรือเจือจางตามวิธีที่กล่าวข้างต้น
จนกระทั่งได้ผลของการวิเคราะห์แตกต่างไม่เกินร้อยละ 10 ของวิธีไตเตรต

สารละลายมาตรฐานซิงค์ซัลไฟด์นี้ต้องเตรียมใหม่ทุกครั้งที่ใช้

วิธีที่ 2

เตรียมสารละลายที่อิมตัวของโซเดียมซัลไฟด์โดยการใส่ $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ที่มากเกินไปในน้ำกลั่น โดยต้องเตรียมขึ้นใหม่ทุกครั้งที่ต้องการใช้ หยดสารละลายที่อิมตัวของโซเดียมซัลไฟด์จำนวน 1 หยด ลงในน้ำกลั่น 1 ลิตร ผสมให้กันดี และหาปริมาณซัลไฟด์ทั้งหมดโดยวิธีการวิเคราะห์แบบไอโอโคเมตริกและด้วยวิธีเมทีลีนบลู ถ้าผลการวิเคราะห์โดยวิธีเทียบสีได้ต่ำกว่าวิธีไตเตรต ให้เจือจางสารละลายเมทีลีนบลู ถ้าผลที่ได้สูงกว่าก็ให้เพิ่มสารเมทีลีนบลูลงในสารละลาย จนกระทั่งได้ผลการทดลองด้วยวิธีไทเทรตเท่ากับวิธีเทียบสี ภายหลังที่ทำให้เท่ากันแล้วให้ทำวิธีเทียบสีอีกครั้ง ผลที่ได้จากวิธีเทียบสีจะต้องได้ความแตกต่างไม่มากกว่าร้อยละ 5 ของผลที่ได้จากวิธีไตเตรต ถ้าความแตกต่างสูงเกินร้อยละ 10 จะต้องทำสารละลายเมทีลีนบลูใหม่โดยเติมหรือเจือจางตามวิธีที่กล่าวข้างต้นจนกระทั่งได้ผลของการวิเคราะห์แตกต่างไม่เกินร้อยละ 10 ของวิธีไตเตรต

8. สารละลายเมทีลีนบลู ตัวที่ 2

วิธีการเตรียม

เจือจางสารละลายเมทีลีนบลูตัวที่ 1 ที่เทียบมาตรฐานแล้ว 10 มิลลิลิตร ด้วยน้ำกลั่นจนได้ปริมาตรเป็น 100 มิลลิลิตร สารละลายนี้ 1 หยด (0.05 มิลลิลิตร) จะเท่ากับซัลไฟด์ (S^{2-}) จำนวน 0.1 มิลลิกรัมต่อลิตร

9. สารละลายซิงค์อะซิเตต เข้มข้น 1 โมลต่อลิตร เตรียมเช่นเดียวกับในวิธีไตเตรต(ไอโอโคเมตริก)

วิเคราะห์ปริมาณซัลไฟด์ทั้งหมด

วิธีการทำให้เกิดสี (Color Development)

การวิเคราะห์ต้องทำด้วยความรวดเร็วเท่าที่จะสามารถทำได้โดย

1. ต้องระวังไม่ให้ตัวอย่างถูกอากาศมากและไม่ให้มีสารแขวนลอยปนอยู่ด้วย ปิดตัวอย่างใส่ลงในหลอดทดลอง 2 หลอด หลอดละ 7.5 มิลลิลิตร หลอดแรก(Tube A) เติมสารละลายทดสอบกรดอะมีน-ซัลไฟวริก จำนวน 0.5 มิลลิลิตร (ตัวอย่างที่ 1 หรือตัวอย่างที่ 2 ตามความเข้มข้นของซัลไฟด์ในตัวอย่างน้ำ) หลอดที่สอง (Tube B) ใส่กรดซัลไฟวริก (1+1) จำนวน 0.5 มิลลิลิตร แล้วหยดไอโรออน (III) คลอไรด์ (Ferric Chloride Solution) จำนวน 3 หยด (0.15 มิลลิลิตร) ลงในทั้ง 2 หลอด ปิดจุกทั้งสองเพื่อผสมสารละลายในหลอดทดลองโดยคว่ำไปมาซ้ำๆ หลอดละ 1 ครั้ง (ถ้าผสมหลายครั้งอาจเกิดการสูญเสียไฮโดรเจนซัลไฟด์ก่อนจะเกิดปฏิกิริยาทำให้ค่าที่ได้ต่ำกว่าความเป็นจริง)
2. ถ้ามีซัลไฟด์อยู่ เมื่อใส่สารละลายทดสอบตัวที่ 1 ลงไปจะเกิดสีฟ้าอย่างสมบูรณ์ในหลอดทดลองอันแรก(Tube A) ภายใน 1 นาที หลังจากนั้นให้เติมสารละลายไดเอมโมเนียมไฮโดรเจนฟอสเฟต 1.6 มิลลิลิตร ลงทั้ง 2 หลอดและผสมโดยวิธีคั่งข้อ 1
3. ถ้าใช้สารละลายตัวที่ 2 จะต้องคอยจนถึง 5 นาที จึงจะเติมสารละลายไดเอมโมเนียมไฮโดรเจนฟอสเฟต สีที่เกิดจะคงอยู่ได้ประมาณ 2 ชั่วโมง ถ้าเก็บไว้ในที่ที่ไม่มีแสงสว่างจัด

4. ทิ้งไว้ประมาณ 3-15 นาที จึงหยดสารละลายเมทิลีนบลู ตัวที่ 1 หรือตัวที่ 2 ลงในหลอดที่สองทีละหยดหรือทีละน้อยๆ ให้มีสีเท่ากับสีในหลอดทดลองอันแรก จดจำนวนสารละลายเมทิลีนบลู ที่หยดลง (ถ้าใช้ซิงค์แอสเตต จะต้องทิ้งไว้อย่างน้อย 10 นาที จึงจะทำการเทียบสี)

การเทียบสีระหว่างทั้ง 2 หลอด

1. การเทียบสีด้วยการมองเห็น (Visual Color Determination)

การเทียบสี

ถ้าสีที่ได้อ่อนหรือจาง แสดงว่ามีก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ น้อยกว่า 3 มิลลิกรัมต่อลิตร ควรจะเทียบสีโดยดูจากข้างบนหลอดทดลอง ซึ่งวางอยู่บนแผ่นกระดาษหรือแผ่นกระเบื้องขาว ถ้าสีที่ได้เข้ม แสดงว่าซัลไฟด์มากกว่า 3 มิลลิกรัมต่อลิตรจนถึง 20 มิลลิกรัมต่อลิตร การดูสีเปรียบเทียบให้ดูหลอดทดลองตามขวาง ปริมาตรสารละลายในหลอดทั้งสองต้องเท่ากัน (เติมด้วยน้ำกลั่นให้เท่ากัน)

ในกรณีที่ใช้สารละลายทดสอบตัวที่ 1 แล้วให้สีที่แสดงว่าปริมาณซัลไฟด์มากกว่า 20 มิลลิกรัมต่อลิตร ให้เจือจางตัวอย่างน้ำลงโดยวิธีดังต่อไปนี้

- 1) ตวงน้ำกลั่นต้มใหม่ๆและทำให้เย็นลงแล้ว 6 มิลลิตร ใส่ลงในหลอดทดลอง เติมสารละลายทดสอบตัวที่ 1 จำนวน 0.5 มิลลิตร แล้วใส่ตัวอย่างน้ำ 1.5 มิลลิตร
- 2) หยดไฮดรอน (III) คลอไรด์ 0.15 มิลลิตร (3หยด)และเทียบสีตามวิธีดังกล่าวมาแล้ว
- 3) ผลที่ได้ต้องคูณด้วย 5 จึงจะได้ปริมาณซัลไฟด์คิดเป็นมิลลิกรัมต่อลิตรของตัวอย่างน้ำที่มีซัลไฟด์สูง
- 4) ถ้าใช้สารละลายทดสอบตัวที่ 2 แล้วให้สีเข้มกว่าสีที่แสดงว่ามีซัลไฟด์ 5 มิลลิกรัมต่อลิตรแสดงว่าสีที่เกิดขึ้นไม่เป็นสัดส่วนกับจำนวนซัลไฟด์ที่มีอยู่ในกรณีเช่นนี้ให้รายงานว่า “5”

การคำนวณ

- 1) เมื่อใช้สารละลายเมทิลีนบลู ตัวที่ 1 ซึ่ง 1 หยด (0.05 มิลลิตร) เท่ากับซัลไฟด์ (S^-) จำนวน 1.0 มิลลิกรัมต่อลิตร ต่อตัวอย่างที่ใช้ 7.5 มิลลิตร
 \therefore ปริมาณซัลไฟด์(S^-)(มิลลิกรัมต่อลิตร) จะเท่ากับ จำนวนหยดของสารละลายเมทิลีนบลูตัวที่ 1 หรือเท่ากับ จำนวนมิลลิตรของสารละลายเมทิลีนบลูตัวที่ 1 ที่ใช้ x 20
- 2) เมื่อใช้สารละลายเมทิลีนบลูตัวที่ 2 ซึ่ง 1 หยด (0.05 มิลลิตร) เท่ากับซัลไฟด์ 0.1 มิลลิกรัมต่อลิตร ต่อตัวอย่าง 7.5 มิลลิตร

\therefore ปริมาณซัลไฟด์(S^-)(มิลลิกรัมต่อลิตร) จะเท่ากับจำนวนหยดของสารละลายเมทิลีนบลูตัวที่ 2 x 0.1 หรือเท่ากับ จำนวนมิลลิตรของสารละลายเมทิลีนบลูตัวที่ 2 x 2

2. การเทียบสีด้วยเครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Photometric Color Determination)

ถ้าใช้เซลล์ที่มี Light path ยาว 1 เซนติเมตร จะเหมาะสำหรับใช้วัดปริมาณซัลไฟด์ในช่วง 0.1 ถึง 2.0 มิลลิกรัมต่อลิตร ถ้าปริมาณซัลไฟด์ในช่วงอื่นๆ ให้เลือกใช้เซลล์ที่เหมาะสมโดยที่มีข้อจำกัดคือ ปริมาณซัลไฟด์ที่สามารถหาได้จะต้องทำให้ตัวอย่างมีปริมาณซัลไฟด์น้อยกว่า 20 มิลลิกรัมต่อลิตร

วิธีการเทียบสี ทำดังนี้

- 1) เตรียมสารละลายมาตรฐาน โซเดียมซัลไฟด์ (Standard Sodium Sulfide Solution) ที่ความเข้มข้นต่างๆ ซึ่งสามารถหาความเข้มข้นที่แท้จริงโดยวิธีการไอโอโดเมตริก
- 2) ทำให้เกิดสีตามวิธีที่ได้กล่าวมาแล้ว
- 3) ปรับเครื่องมือให้วัดค่าการดูดกลืนแสง (Absorbance) ที่ความยาวคลื่น (Working Wavelength) 664 นาโนเมตร
- 4) ปรับให้ค่าการดูดกลืนแสงเป็นศูนย์(0) โดยใช้สารละลายที่ได้ในหลอดที่ 2 หรือหลอด B (Tube B)
- 5) อ่านค่าการดูดกลืนแสง (Absorbance) ของหลอดที่ 1 หรือหลอดเอ (Tube A) ของสารละลายมาตรฐานโซเดียมซัลไฟด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ ในช่วง 0 ถึง 1.0 มิลลิกรัมต่อลิตร
- 6) สร้างกราฟมาตรฐาน (Calibration or Standard Curve) โดยกราฟจะเป็นเส้นตรงในช่วงความเข้มข้น 0 ถึง 1.0 มิลลิกรัมต่อลิตร
- 7) อ่านค่าการดูดกลืนแสง (Absorbance) ของหลอดที่ 1 หรือหลอดเอ (Tube A) ของตัวอย่าง แล้วนำมาหาปริมาณซัลไฟด์จากกราฟมาตรฐาน

วิธีวิเคราะห์ซัลไฟด์ส่วนที่ละลาย

ทำเช่นเดียวกับวิธีไตเตรต (ไอโอโดเมตริก) ข้อ 1 และ 2 แต่ใช้ขวด 100 มิลลิลิตร แทนที่จะเป็นขวด 1 ลิตร และลดจำนวนอะลูมิเนียมคลอไรด์ ($AlCl_3$) และโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็น 4 หยด หรือจำนวนที่พอจะทำให้ น้ำใส จำนวนสารละลายทั้งสองที่ใช้ต้องเท่ากัน แล้วตรวจวิเคราะห์โดยวิธีเทียบสีต่อไป โดยใช้ตัวอย่างน้ำใส 7.5 มิลลิลิตร

วิธีวิเคราะห์ปริมาณซัลไฟด์ทั้งหมดในกรณีที่มีปริมาณต่ำมาก

หลักการ

จำนวนซัลไฟด์ในน้ำที่มีปริมาณต่ำมาก ๆ 0.1 ถึง 0.01 มิลลิกรัมต่อลิตร จะต้องใช้ซิงค์แอสซิเตดใส่ลงไปช่วยให้เกิดซิงค์ซัลไฟด์ ซึ่งจะตกตะกอนรวมมากับซิงค์ไฮดรอกไซด์เมื่อทำให้เป็นด่าง ตั้งทิ้งไว้ให้ปริมาณซัลไฟด์รวมกันเข้าและมีปริมาตรน้อยลง ซึ่งจะนำมาตรวจโดยวิธีเทียบสีได้

รีเอเจนต์

1. ซิงค์แอสซิเตด 1 โมลต่อลิตร

วิธีการเตรียม

ละลายซิงค์แอสซิเตดไดไฮเดรต 22 กรัม ในน้ำกลั่น แล้วเติมน้ำกลั่นจนได้ปริมาตรเป็น 100 มิลลิลิตร

2. โซเดียมไฮดรอกไซด์ 1 โมลต่อลิตร

วิธีการเตรียม

ละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ หนัก 4 กรัม ในน้ำกลั่น แล้วเติมน้ำกลั่นจนได้ปริมาตรเป็น 100 มิลลิลิตร

วิธีวิเคราะห์

1. ใส่สารละลายซิงค์แอสซิเตด 1 มิลลิลิตร ในขวด 250 มิลลิลิตร หรือ 500 มิลลิลิตร เติมน้ำอย่างน้ำลงในขวด วัดจำนวนตัวอย่างน้ำโดยทำเครื่องหมายไว้บนขวด
2. ใส่โซเดียมไฮดรอกไซด์ เข้มข้น 1 โมลต่อลิตร จำนวน 1 มิลลิลิตร คนให้เข้ากัน ประมาณ 1 หรือ 2 นาที เพื่อให้เกิดตะกอน ตั้งทิ้งไว้ให้ตะกอนนอนก้นคูดน้ำใสออกเกือบหมดราวร้อยละ 80-95 ของปริมาตรทั้งหมด แต่ต้องระวังอย่าให้ตะกอนออกมาด้วย ตะกอนและน้ำที่เหลือลงในกระบอกตวงและวัดปริมาตร แล้วนำมาตรวจซัลไฟด์โดยวิธีเทียบสีต่อไป
3. ปริมาตรของสารละลายซิงค์แอสซิเตดที่ใส่อาจเปลี่ยนแปลงได้ เพื่อให้ตะกอนตกดี ปริมาตรของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใส่ต้องเท่ากับปริมาตรของสารละลายซิงค์แอสซิเตดที่ใช้ด้วย

การคำนวณ

$$\text{ซัลไฟด์ทั้งหมด} = \frac{T \times B}{A}$$

เมื่อ

A = ปริมาตรของน้ำตัวอย่าง (มิลลิลิตร)

B = ปริมาตรตัวอย่างที่เหลือรวมกับตะกอนภายหลังจากที่รินเอาน้ำใสออกแล้ว (มิลลิลิตร)

C = ปริมาณซัลไฟด์ทั้งหมดที่หาได้โดยวิธีเทียบสี (มิลลิกรัมต่อลิตร)