

## บทที่ 12

### การวิเคราะห์คลอรีนในน้ำ

#### 12.1 บทนำ

ในปัจจุบันมีการตั้งและประกอบกิจการโรงงานอุตสาหกรรมประเภทต่างๆจำนวนมาก มีทั้งอุตสาหกรรมขนาดใหญ่ กลางและเล็ก ซึ่งจะต้องมีการควบคุมดูแลและตรวจสอบการระบายของเสียออกนอกโรงงานเพื่อมิให้มีผลกระทบต่อสุขภาพอนามัยและความเป็นอยู่ของประชาชนตลอดจนเพื่อป้องกันมิให้มีผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมและระบบนิเวศน์วิทยาโดยส่วนรวม

โรงงานประกอบกิจการในการถนอมผัก พืช หรือผลไม้ โดยวิธีกวน ตากแห้ง ดองหรือทำให้เยือกแข็งโดย ฉับพลันหรือเหือดแห้ง จัดอยู่ในโรงงานลำดับที่ 8(2)<sup>1</sup> การถนอมผัก พืชและผลไม้ต่างๆ โดยวิธีการดองจะใช้เกลือแกงเป็นสารถนอมอาหาร ซึ่งการดองมีหลายแบบ การดองแบบที่ใช้กันส่วนมากโดยทั่วไปจะใช้น้ำเกลือประมาณ 30% โดยในครั้งแรกมักจะใส่คลุกเคล้าเกลือกับผัก พืชและผลไม้ที่ต้องการดองโดยไม่ต้องผสมน้ำ ส่วนครั้งที่สองทำให้น้ำเกลือมีเกลือแกงประมาณ 30% น้ำเกลือที่ใช้แล้วจะมีนำมาใช้ให้อีกหนึ่งหรือสองครั้ง หลังจากนั้นจะขจัดทิ้งไป ส่วนระยะเวลาในการดองขึ้นอยู่กับชนิดของผัก พืชและผลไม้ที่นำมาดอง เช่น การดองแตงกวา จะใช้เวลาประมาณ 45 วัน เป็นต้น การดองอีกวิธีหนึ่งเรียกว่า การดองแบบเย็น โดยจะนำผักผักต่างๆมาล้างทำความสะอาด บรรจุลงภาชนะบรรจุใส่เกลือและนำไปเก็บในห้องเย็นเพื่อส่งขายต่อไป

ในกระบวนการผลิตของโรงงานประเภทดองผัก พืชและผลไม้จะมีน้ำเสียออกมาในส่วนการล้างวัตถุดิบ ผลิตภัณฑ์และการล้างบริเวณทำงาน และอีกส่วนหนึ่งมาจากน้ำเกลือที่ใช้ในการดองผัก พืชและผลไม้ต่างๆ ทำให้น้ำทิ้งมีปริมาณเกลือแกง (Sodium Chloride) สูง จะต้องมีการบำบัดน้ำทิ้งก่อนที่จะระบายออกนอกโรงงานเพื่อนำน้ำทิ้งที่ระบายออกนอกโรงงานนี้จะต้องมีลักษณะเป็นไปตามประกาศกระทรวงอุตสาหกรรม<sup>2</sup> แต่ต้องไม่ใช้วิธีการทำให้เจือจาง (Dilution)

น้ำทิ้งจากโรงงานดองผักพืชและผลไม้ส่วนมากจะประกอบด้วย

- 1) สารอินทรีย์ เช่น เศษผัก พืชและผลไม้ที่เกิดจากการตกแต่งผลิตภัณฑ์ เป็นต้น
- 2) สารอนินทรีย์ เช่น สารปรับสภาพความเป็นกรด-ด่าง (ส่วนมากนิยมใช้ปูนขาว) และเกลือแกง เป็นต้น

สารอินทรีย์จะสามารถประมาณการได้ในรูปของค่าความสกปรก (ค่าบีโอดี; Biological Oxygen Demand) และสารแขวนลอย (Suspended Solid) ส่วนสารอนินทรีย์จะสามารถทราบปริมาณคร่าวๆได้ในรูปค่าสารที่ละลายได้ (Dissolved Solid) โดยทั่วไปแล้วผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมและสุขภาพอนามัยของประชาชนรวมทั้งระบบนิเวศน์โดยรวมที่อาจเกิดขึ้นมักจะมีสาเหตุมาจากน้ำทิ้งจากโรงงาน

<sup>1</sup> กฎกระทรวง (พ.ศ. 2535) ออกตามความในพระราชบัญญัติโรงงาน พ.ศ. 2535

<sup>2</sup> ประกาศกระทรวงอุตสาหกรรม ฉบับที่ 10 (พ.ศ. 2521) ออกตามความในพระราชบัญญัติโรงงาน พ.ศ. 2512 และประกาศกระทรวงอุตสาหกรรม ฉบับที่ 12 (พ.ศ. 2525) ออกตามความในพระราชบัญญัติโรงงาน พ.ศ. 2512

อุตสาหกรรมดอกผัก พืชและผลไม้มีสารที่ละลายได้มากเกินกว่าที่ทางราชการกำหนด ซึ่งสารที่ละลายได้ในน้ำ ที่จากโรงงานประเภทนี้ส่วนใหญ่จะประกอบด้วย เกลือแกง (Sodium Chloride) ถึง 80%

ในกรณีที่น้ำเสียของโรงงานอุตสาหกรรมดอกผักและผลไม้มีปริมาณเกลือแกงในน้ำทิ้งอยู่ มากและบ่อบำบัดน้ำเสียไม่มีการบดอัดหรือปูรองด้วยวัสดุกันซึม เช่น พลาสติก หรือทำเป็นบ่อซีเมนต์ เป็นต้น จะมีผลทำให้เกิดเกลือที่ละลายอยู่ในน้ำทิ้งซึมลงไปในดิน หรือในกรณีที่น้ำทิ้งที่ระบายออกนอก โรงงานลงสู่แหล่งรองรับน้ำมีปริมาณเกลือแกงมาก จะก่อให้เกิดผลกระทบหลายประการ เช่น

1. ทำให้น้ำผิวดินในบริเวณใกล้เคียงกับบ่อบำบัดน้ำทิ้งมีความเค็มเพิ่มมากขึ้น (น้ำกร่อย) อัน จะมีผลโดยตรงต่อประชาชนเนื่องจากไม่สามารถใช้น้ำในการอุปโภคบริโภคได้
2. ทำให้น้ำในแหล่งรองรับน้ำมีปริมาณเกลือมากทำให้ระบบนิเวศของแหล่งรองรับน้ำนั้น เสียหรือเปลี่ยนไปอันจะมีผลกระทบต่อสิ่งมีชีวิตที่อาศัยอยู่ในแหล่งน้ำ
3. ทำให้ไม่สามารถใช้น้ำในแหล่งน้ำเพื่อการเกษตรกรรมได้เนื่องจากมีความเค็มมากทำให้ พืชที่ไม่สามารถทนน้ำเค็มได้หยุดการเจริญเติบโตหรือตายได้

คลอไรด์ในรูปของคลอไรด์ไอออน(Cl<sup>-</sup>) ถ้ามีปริมาณมากพอจะทำให้ น้ำมีรสเค็มหรือเป็นน้ำกร่อย ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับองค์ประกอบของไอออนบวก (Cation) ในน้ำด้วย เช่น น้ำบางแหล่งมีปริมาณคลอไรด์ 250 มิลลิกรัมต่อลิตร จะมีรสเค็มถ้าไอออนบวกที่มีอยู่ในน้ำคือ โซเดียม (Sodium) ทำให้เกิดเป็นสารประกอบอิออนิก (Ionic Compound) ที่มีรสเค็ม แต่ในน้ำบางแหล่งมีปริมาณคลอไรด์สูงถึง 1000 มิลลิกรัมต่อลิตร แต่ไม่มีรสเค็มเนื่องจากไม่มีโซเดียมแต่มีปริมาณไอออนบวกชนิดอื่น เช่น แคลเซียม (Calcium) และ แมกนีเซียม (Magnesium) เป็นต้น

ตามมาตรฐานคุณภาพน้ำเพื่อการบริโภคกำหนดให้น้ำจะต้องมีปริมาณคลอไรด์สูงสุดได้ไม่เกิน 250.0 มิลลิกรัมต่อลิตร (คำนวณเป็นคลอไรด์) และคุณลักษณะน้ำบาดาลที่ใช้บริโภคจะต้องมีปริมาณ คลอไรด์สูงสุดได้ไม่เกิน 600 มิลลิกรัมต่อลิตร (ค่าที่เหมาะสม คือ 200 มิลลิกรัมต่อลิตร) ฉะนั้นเพื่อ ควบคุมให้เกิดผลกระทบต่อแหล่งน้ำต่างๆอันเนื่องมาจากปริมาณคลอไรด์จากน้ำทิ้งที่ระบายออกจาก โรงงานอุตสาหกรรมน้อยที่สุด จึงต้องมีมาตรการควบคุมดูแลการระบายน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรม อย่างใกล้ชิดและควรเก็บข้อมูลคุณลักษณะน้ำทิ้งและแหล่งรองรับน้ำต่างๆ เพื่อใช้ในการพิจารณาหา มาตรการป้องกันและแก้ไขปัญหาที่อาจเกิดขึ้นต่อไป โดยเฉพาะในส่วนการตรวจวัดปริมาณเกลือแกง ซึ่งจะสามารถวิเคราะห์ปริมาณคลอไรด์เพื่อจะได้ทราบปริมาณของโซเดียมคลอไรด์ได้

## 12.2 การเก็บตัวอย่าง (Sampling and Storage)

เก็บตัวอย่างน้ำถูกต้องตามหลักการโดยให้ตัวอย่างน้ำเป็นตัวแทนของแหล่งน้ำนั้นๆ การเก็บตัวอย่าง จะต้องใช้ขวดเก็บตัวอย่างที่สะอาดปราศจากสารปนเปื้อนและจะต้องทนต่อการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีไม่มีคลอไรด์หรือสารอื่นที่อาจจะแทรกสอดในการวิเคราะห์ ขวดที่ใช้ อาจจะเป็นขวดแก้วหรือขวดพลาสติกก็ได้ ปริมาณตัวอย่างที่ใช้ในการวิเคราะห์ประมาณ 100 มิลลิลิตร หลังจากเก็บตัวอย่างแล้วสามารถวิเคราะห์

ตัวอย่างได้ทันทีหรือจะทำการวิเคราะห์ในภายหลังก็ได้โดยไม่ต้องเติมสารประกอบอื่นใดเป็นพิเศษในการรักษาคุณลักษณะของตัวอย่างให้คงสภาพไม่เปลี่ยนแปลงแต่อย่างใด

### 12.3 วิธีวิเคราะห์โดยทั่วไป (Analytical Method)

การวิเคราะห์หาปริมาณคลอไรด์อาจทำได้หลายวิธี คือ

#### 1) วิธีซิลเวอร์ไนเตรต (Argentometric Method)

เป็นการวิเคราะห์หาปริมาณคลอไรด์โดยการติเตรตตัวอย่างน้ำกับสารละลายมาตรฐานซิลเวอร์ไนเตรต (Standard Silver Nitrate Solution) โดยใช้โพแทสเซียมโครเมตเป็นอินดิเคเตอร์ ที่จุดยุติตะกอนจะเริ่มเป็นสีอิฐ (reddish-brown) ในสารละลายสีเหลือง

#### 2) วิธีเมอร์คิวรี(II)ไนเตรต (Mercuric Nitrate Method)

เป็นการวิเคราะห์หาปริมาณคลอไรด์โดยติเตรตตัวอย่างกับสารละลายมาตรฐานเมอร์คิวรี (II) ไนเตรต (Mercuric Nitrate) โดยใช้ไดเฟนิลคาร์บาโซน (diphenyl carbazone) เป็นอินดิเคเตอร์ ถึงจุดยุติเมื่อสารละลายเปลี่ยนจากสีเหลืองเป็นสีฟ้าม่วง (blue-violet) วิธีนี้ใช้หาคลอไรด์ปริมาณมาก และคู่ที่จุดยุติได้ชัดเจน

#### 3) วิธีซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์อิเล็กโทรด (Silver-Silver Chloride Electrode Method)

##### ก. วิธีการติเตรต (Electrode Method with Silver Nitrate Titration)

เป็นการวิเคราะห์หาปริมาณคลอไรด์โดยใช้ซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์อิเล็กโทรด (Silver-Silver Chloride Electrode) ซึ่งจะใช้ซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์อิเล็กโทรดเป็นตัวบ่งชี้จุดยุติของปฏิกิริยาในการติเตรตคลอไรด์ในตัวอย่างน้ำกับสารละลายมาตรฐานซิลเวอร์ไนเตรต โดยที่จุดยุติจะมีการเปลี่ยนแปลงค่าศักย์ไฟฟ้ามากในขณะที่ใช้ปริมาณซิลเวอร์ไนเตรตเพียงเล็กน้อย วิธีการวิเคราะห์มีลักษณะคล้ายคลึงกับวิธีการวิเคราะห์วิธีที่ 1 แตกต่างตรงที่จะใช้คลอไรด์อิเล็กโทรดเป็นตัวบ่งชี้จุดยุติของปฏิกิริยาแทนการใช้สารเคมีเป็นอินดิเคเตอร์

##### ข. วิธีการวัดโดยตรง (Electrode Method with Direct Reading)

เป็นการวิเคราะห์หาปริมาณคลอไรด์โดยใช้ซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์อิเล็กโทรด ซึ่งเป็น Ion Selective Electrode เฉพาะสำหรับคลอไรด์เท่านั้น โดยจะใช้ซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์ อิเล็กโทรดในการวัด Electrode Potential ของสารละลายมาตรฐานคลอไรด์ แล้วสร้างกราฟมาตรฐานระหว่าง Electrode Potential กับ ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานคลอไรด์

#### 4) วิธีเฟอร์ริไซยาไนด์ (Automated Ferricyanide Method)

เป็นการวิเคราะห์หาปริมาณคลอไรด์โดยให้เมอร์คิวรีไทโอไซยาเนตทำปฏิกิริยากับคลอไรด์โดยมีเฟอร์ริกไนเตรตอยู่ด้วย คลอไรด์จะจับกับเมอร์คิวรี (II) ได้เป็นเมอร์คิวริก

คลอไรด์ ส่วนไทโอไซยาเนตจะทำปฏิกิริยากับไอโอรอน (III) ทำให้เกิดสารประกอบสีแดงเข้มของเฟอริกไทโอไซยาเนตซึ่งความเข้มข้นของเฟอริกไทโอไซยาเนตจะเป็นสัดส่วนกับปริมาณคลอไรด์ที่อยู่ในสารละลาย

วิธีซิลเวอร์ไนเตรต (Argentometric Method) และ วิธีเมอร์คิวรี(II)ไนเตรต (Mucuric Nitrate Method) เป็นวิธีที่คล้ายคลึงกันมากในหลายๆส่วน การเลือกว่าจะใช้วิธีไหนส่วนมากจึงขึ้นอยู่กับความพอใจและความสะดวกของแต่ละบุคคล โดยวิธีซิลเวอร์ไนเตรต (Argentometric Method) จะเหมาะสำหรับใช้ในการวิเคราะห์คลอไรด์ในสารละลายหรือตัวอย่างน้ำที่ใสไม่ขุ่นมากนักโดยจะต้องมีปริมาณคลอไรด์ในน้ำตัวอย่างที่ตีเตรทในช่วง 0.15 - 10 มิลลิกรัมคลอไรด์ ส่วนวิธีเมอร์คิวรี(II)ไนเตรต (Mucuric Nitrate Method) มีลักษณะเหมือนกันกับวิธีซิลเวอร์ไนเตรต (Argentometric Method) แต่วิธีเมอร์คิวรี(II)ไนเตรต (Mucuric Nitrate Method) จะให้จุดยุติที่สามารถเห็นได้ง่ายและชัดเจนกว่า วิธีซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์อิเล็กโทรด (Silver-Silver Chloride Electrode Method) ส่วนมากจะใช้กับตัวอย่างที่ยากแก่การตีเตรทโดยใช้สารเคมีเป็นอินดิเคเตอร์ซึ่งได้แก่ ตัวอย่างน้ำที่มีความขุ่นมาก

#### 12.4 สารแทรกสอด (Interference)

ในตัวอย่างน้ำที่ต้องการวิเคราะห์หาปริมาณคลอไรด์อาจจะมีสารรบกวนหรือสารแทรกสอด (Interfering materials) ในการวิเคราะห์ ในกรณีของการเก็บตัวอย่างน้ำทั้งจากโรงงานอุตสาหกรรมหรือน้ำในแหล่งรองรับน้ำทิ้ง ผู้เก็บตัวอย่างอาจจะเป็นผู้ที่ทราบดีที่สุดว่าในตัวอย่างน้ำอาจจะมีสารหรือสิ่งใดบ้างซึ่งอาจจะปนเปื้อนในน้ำเสียและจะรบกวนการวิเคราะห์ สารเหล่านี้ อาจจะมาจากการผลิตในโรงงานอุตสาหกรรมหรืออาจมาจากการเปลี่ยนแปลงสภาพหรือคุณสมบัติขณะถูกบำบัดในระบบบำบัดน้ำทิ้งก็ได้ ซึ่งจะเป็นประโยชน์ต่อผู้วิเคราะห์ในการใช้เป็นบันทึกฐานในการพิจารณาวิธีวิเคราะห์ที่ใช้และการพิจารณาหาวิธีกำจัดสารแทรกสอดเหล่านี้ได้อย่างถูกต้องและไม่เสียเวลามากนัก

ในการวิเคราะห์หาปริมาณคลอไรด์ในแต่ละวิธีจะมีสารแทรกสอดที่แตกต่างกันออกไปซึ่งพอสรุปได้ดังนี้

##### 1) วิธีซิลเวอร์ไนเตรต (Argentometric Method)

เป็นการวิเคราะห์หาปริมาณคลอไรด์โดยการตีเตรตตัวอย่างน้ำกับสารละลายมาตรฐานซิลเวอร์ไนเตรต (Standard Silver Nitrate Solution) โดยใช้โพแทสเซียมโครเมตเป็นอินดิเคเตอร์ สารแทรกสอดที่อาจจะพบในตัวอย่างน้ำและรบกวนปฏิกิริยา คือ

- พวกโบรไมด์ (Bromide) ไอโอดิด (Iodide) และไซยาไนด์ (Cyanide) สารเหล่านี้สามารถทำปฏิกิริยากับซิลเวอร์ไนเตรตได้เช่นกัน

- ถ้าในตัวอย่างน้ำมีออร์โธฟอสเฟต (orthophosphate) อยู่มากกว่า 25 มิลลิกรัมต่อลิตร จะทำให้เกิดเป็นตะกอนของซิลเวอร์ฟอสเฟต (Silver Phosphate)

- ถ้าในตัวอย่างน้ำมีปริมาณเหล็ก (Iron Content) อยู่มากกว่า 10 มิลลิกรัมต่อลิตร จะทำให้การดูสีของตะกอนที่จุดยุติผิดพลาดไปได้

- สารไทโอซัลเฟต (thiosulphate) ซัลไฟด์ (sulfide) และซัลไฟต์ (Sulfite) จะทำปฏิกิริยากับซิลเวอร์ไนเตรตได้ แต่สารพวกนี้สามารถกำจัดได้โดยการออกซิไดส์ตัวอย่างน้ำก่อนทำการวิเคราะห์โดยใช้วิธีนี้ซึ่งการออกซิไดส์ทำได้โดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Hydrogen Peroxide) วิธีซิลเวอร์ไนเตรต (Argentometric Method) จะใช้หาปริมาณคลอไรด์ซึ่งละลายอยู่ในน้ำใสไม่มีสี มีปริมาณน้อยประมาณ 1.5 มิลลิกรัม ถึง 100 มิลลิกรัมต่อน้ำ 1 ลิตรได้เป็นอย่างดี

## 2) วิธีเมอร์คิวรี(II)ไนเตรต (Mercuric Nitrate Method)

เป็นการวิเคราะห์หาปริมาณคลอไรด์โดยติเตรตตัวอย่างกับสารละลายมาตรฐานเมอร์คิวรี(II)ไนเตรตหรือเมอร์คิวริกไนเตรต (Mercury(II) Nitrate or Mercuric Nitrate;  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ) โดยใช้ไดเฟนิลคาร์บาโซน (diphenyl carbazone) เป็นอินดิเคเตอร์ สารแทรกสอดที่อาจจะพบในตัวอย่างน้ำและรบกวนปฏิกิริยา คือ

- โบรไมด์ไอออน (Bromide) และไอโอดีนไอออน (Iodide) สามารถทำปฏิกิริยากับเมอร์คิวริกไนเตรตได้เช่นกัน

- โครเมตไอออน (Chromate;  $\text{CrO}_4^{2-}$ ) เฟอริกไอออน (Iron(III) ion;  $\text{Fe}^{3+}$ ) และซัลไฟด์ (Sulfide;  $\text{S}^{2-}$ ) จะรบกวนปฏิกิริยาถ้ามีปริมาณมากกว่า 10 มิลลิกรัมต่อลิตร

- ถ้ามี Chromium {Cr(VI)} และ Iron {Fe (III)} ในปริมาณความเข้มข้น มากกว่า 10 มิลลิกรัมต่อลิตร จะไปรบกวนปฏิกิริยาการวิเคราะห์หาคลอไรด์ แต่สามารถกำจัดได้โดยการรีดิวซ์ (Reduction) ให้เป็น Cr(III) และ Fe (II)

## 3) วิธีซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์อิเล็กโทรด (Silver-Silver Chloride Electrode Method)

### ก. วิธีการติเตรต (Electrode Method with Silver Nitrate Titration)

เป็นการวิเคราะห์หาปริมาณคลอไรด์โดยใช้ซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์อิเล็กโทรด ซึ่งจะใช้ซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์อิเล็กโทรดเป็นตัวบ่งชี้จุดยุติของปฏิกิริยาในการติเตรตตัวอย่างน้ำกับสารละลายมาตรฐานซิลเวอร์ไนเตรต สารแทรกสอดที่อาจจะพบในตัวอย่างน้ำและรบกวนการวิเคราะห์ คือ

- พวกโบรไมด์ (Bromide) และไอโอดีน (Iodide) สามารถทำปฏิกิริยากับซิลเวอร์ไนเตรตได้เช่นกัน

- เฟอริไซยาไนด์ (Ferricyanide) ทำให้ผลการวิเคราะห์ที่ได้มีค่าสูงกว่าความเป็นจริง ก่อนการวิเคราะห์จะต้องกำจัดเฟอริไซยาไนด์ออกก่อน

- โครเมตไอออน (Chromate;  $\text{CrO}_4^{2-}$ ) และไดโครเมตไอออน (Dichromate;  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) จะรบกวนปฏิกิริยาและควรจะรีดิวซ์ให้เป็นโครเมียม (III) ก่อนการวิเคราะห์

- เฟอริกไอออน (Iron (III)) จะรบกวนปฏิกิริยาถ้ามีปริมาณมากกว่าคลอไรด์ในตัวอย่างน้ำ

- โครมิกไอออน (Chromic ion;  $\text{Cr}^{3+}$ ) เฟอรัสไอออน (Ferrous ion;  $\text{Fe}^{2+}$ ) และฟอสเฟต (Phosphate;  $\text{PO}_4^{3-}$ ) จะไม่รบกวนปฏิกิริยา

ข. วิธีการวัดโดยตรง (Electrode Method with Direct Reading)

เป็นการวิเคราะห์หาปริมาณคลอไรด์โดยใช้ซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์อิเล็กโทรด ซึ่งเป็น Ion Selective Electrode เฉพาะสำหรับคลอไรด์เท่านั้น โดยจะใช้ซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์ อิเล็กโทรดในการวัด Electrode Potential สารแทรกสอดที่รบกวนการวิเคราะห์โดยวิธีนี้คือ

- อีออนที่สามารถเกิดเป็นสารประกอบที่ไม่ละลายน้ำกับซิลเวอร์จะทำให้เมมเบรนของ ซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์อิเล็กโทรดเสียได้

- สารที่เป็นตัวรีดิวซ์อย่างแรง(Strong reducing agents)จะเกิดเป็นชั้นที่ผิวของซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์อิเล็กโทรด ทำให้ประสิทธิภาพการวัดลดลง

- พรอท(Mercury) โบรไมด์ (Bromide) ไอโอดิด (Iodide) ไซยาไนด์ (Cyanide) และ ซัลไฟด์ (Sulfide) จะรบกวนการวัด

- ไฮดรอกไซด์อีออน (สารละลายมีสภาพเป็นเบส) ถ้ามีปริมาณมากจะรบกวนการวิเคราะห์ด้วย

4) **วิธีเฟอร์ริไซยาไนด์ (Automated Ferricyanide Method)**

อาจจะมีสารแทรกสอดในปฏิกิริยาบ้างแต่ไม่มีผลมากนัก ตัวอย่างสารแทรกสอดคือ ไทโอไซยาเนต ไซยาไนด์ รวมทั้งสารที่สามารถทำปฏิกิริยากับเมอร์คิวรี(II) ได้

12.5 ทฤษฎีและปฏิกิริยา

ในการวิเคราะห์หาปริมาณคลอไรด์ในน้ำอาจทำได้หลายวิธีตามที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้น ในแต่ละวิธีจะมีปฏิกิริยาที่สำคัญหลายปฏิกิริยาและผู้วิเคราะห์ควรจะต้องทราบเพื่อการวิเคราะห์ที่ถูกต้องและสามารถใช้ในการแก้ปัญหาที่อาจเกิดขึ้นได้

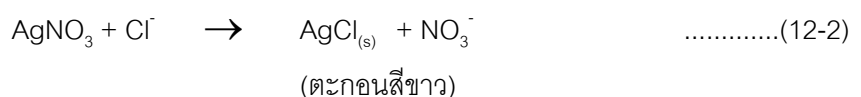
1) **วิธีซิลเวอร์ไนเตรต (Argentometric Method)**

เป็นการวิเคราะห์หาปริมาณคลอไรด์โดยการติเตรตตัวอย่างน้ำกับสารละลายมาตรฐานซิลเวอร์ไนเตรต (Standard Silver Nitrate Solution) โดยใช้โพแทสเซียมโครเมตเป็นอินดิเคเตอร์ ที่จุดยุติตะกอนจะเริ่มเป็นสีอิฐ (reddish-brown)ในสารละลายสีเหลือง

ในขั้นตอนแรก คลอไรด์อีออนในสารละลายหรือในตัวอย่างน้ำจะทำปฏิกิริยากับซิลเวอร์อีออนในสารละลายซิลเวอร์ไนเตรต ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้น ดังสมการ(12-1 ถึง 12-2)



หรือ

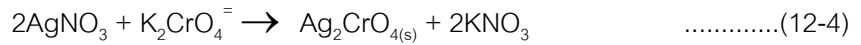


$$K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 10^{-10}$$

ในขั้นตอนนี้สุดท้ายซึ่งเป็นจุดยุติซึ่งมีโครเมตไอออนอยู่ด้วย เมื่อคลอไรด์ไอออนทำปฏิกิริยาจนหมดกับซิลเวอร์ไอออน เมื่อเติมซิลเวอร์ไนเตรตลงไปอีกจนมากเกินไปจะมีซิลเวอร์ไอออนเหลือในสารละลาย ซิลเวอร์ไอออนจะทำปฏิกิริยากับโครเมตไอออน ให้ตะกอนสีอิฐ ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้น ดังสมการ (12-3 ถึง 12-4)



หรือในกรณีที่ใช้โพแทสเซียมโครเมตเป็นอินดิเคเตอร์



(ตะกอนสีอิฐ)

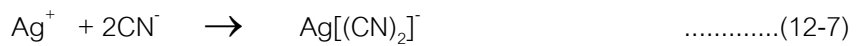
กรณีที่มีโบรไมด์ ไฮโอไดด์และไฮยาไนด์เป็นสารแทรกสอด ทำให้วิเคราะห์หาปริมาณคลอไรด์ได้มากกว่าที่เป็นจริงเนื่องจากสารแทรกสอดเหล่านี้สามารถจะทำปฏิกิริยากับซิลเวอร์ไนเตรตได้เหมือนคลอไรด์ ดังสมการ(12-5 ถึง 12-7)



( $K_{sp} = 10^{-13}$ )



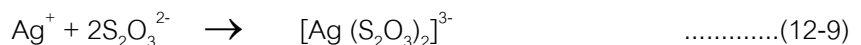
( $K_{sp} = 10^{-17}$ )



ถ้าในตัวอย่างน้ำมีออร์โทฟอสเฟต (orthophosphate) อยู่ในสารละลายหรือในตัวอย่างน้ำซิลเวอร์จะทำปฏิกิริยากับฟอสเฟตทำให้เกิดเป็นตะกอนของซิลเวอร์ฟอสเฟต (Silver Phosphate) ดังสมการ(12-8)

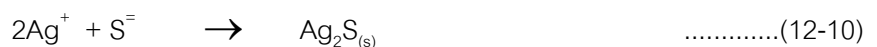


ไทโอซัลเฟต (thiosulfate ion) ซัลไฟด์ (sulfide)และซัลไฟต์ (Sulfite ion) จะทำปฏิกิริยากับซิลเวอร์ไนเตรตได้ โดยเฉพาะไทโอซัลเฟตไอออน (thiosulphate ion) จะจับกับซิลเวอร์เกิดเป็นไอออนเชิงซ้อนที่เสถียรมากซึ่งจะเห็นได้จากค่า K ที่มีค่าสูงมาก สารละลายไทโอซัลเฟตไอออนจะสามารถละลายเงินเฮไลด์ได้ ดังนั้นจึงใช้เป็นสารตรึงปฏิกิริยาในกระบวนการล้างและอัดรูป ปฏิกิริยาระหว่างไทโอซัลเฟตไอออน (thiosulfate ion)กับซิลเวอร์เกิดขึ้นดังสมการ(12-9)



$K = 1.6 \times 10^{13}$

ซัลไฟต์ในตัวอย่างน้ำจะเกิดปฏิกิริยาตกตะกอนกับซิลเวอร์ เกิดเป็นสารประกอบ  $\text{Ag}_2\text{S}$  ที่มีค่าคงที่การละลายน้อยมาก ( $K_{sp} = 10^{-50}$ ) ดังสมการ (12-10)



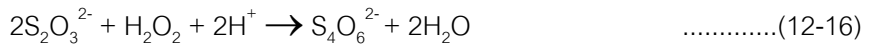
$K_{sp} = [\text{Ag}^+]^2[\text{S}^{2-}] = 10^{-50}$

ไทโอซัลเฟต (thiosulfate ion) ซัลไฟด์ (sulfide) และซัลไฟต์ (Sulfite ion) สามารถกำจัดได้ โดยการออกซิไดส์ตัวอย่างน้ำก่อนทำการวิเคราะห์โดยใช้วิธีนี้ซึ่งการออกซิไดส์ทำได้โดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Hydrogen Peroxide) ดังสมการ(12-11ถึง 12-19)

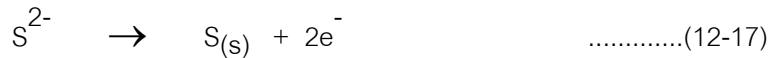
1. Sulfite Ion



2. Thiosulfate Ion



3. Sulfide Ion



การคำนวณ

จากสมการ ( ) ซัลเฟอร์ไนเตรต จำนวน 1 โมล จะทำปฏิกิริยาพอดีกับคลอไรด์ จำนวน 1 โมล หรือ 35.45 กรัม หรือ 35450 มิลลิกรัม

ตัวอย่าง

ถ้าใช้สารละลายซัลเฟอร์ไนเตรต เข้มข้น M โมลต่อลิตร จำนวน A มิลลิลิตร ในการติเตรตกับตัวอย่าง C มิลลิลิตร และใช้สารละลายซัลเฟอร์ไนเตรต เข้มข้น M โมลต่อลิตร จำนวน B มิลลิลิตร ในการติเตรตกับน้ำกลั่น C มิลลิลิตร

วิธีคิด

$$\begin{aligned} &\text{ซัลเฟอร์ไนเตรตที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาพอดีกับคลอไรด์ในตัวอย่าง C mL} \\ &= AM - BM \quad \text{mMole} \\ &= (A - B) \times M \quad \text{mMole} \end{aligned}$$



แต่เนื่องจาก 1 mMole Chloride = 35.45 mg

$$\text{Chloride} = (A - B) \times M \times 35.45 \text{ mg}$$

เมื่อใช้ตัวอย่างในการวิเคราะห์ = C mL ดังนั้น

$$\text{Chloride (mg/L)} = \{(A - B) \times M \times 35.45 \times 1000\} / C$$

$$= \{(A - B) \times M \times 35450\} / C$$

ถ้าต้องการคำนวณเป็นโซเดียมคลอไรด์ก็สามารถทำได้ดังนี้

เนื่องจาก 1 mMole Sodium Chloride = 58.45 mg

$$\text{Chloride as NaCl (mg/L)} = \{(A - B) \times M \times 58450\} / C$$

#### หมายเหตุ

สำหรับสารละลายซิลเวอร์ไนเตรต

$$\text{ความเข้มข้น M โมลาร์} = 1 \times M \text{ นอร์มัล}$$

$$\text{หรือ Normality} = \text{Molarity}$$

ถ้า N = Normality ของสารละลายซิลเวอร์ไนเตรต ดังนั้นการคำนวณจะได้ดังนี้

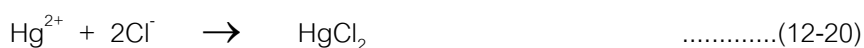
$$1) \text{ Chloride (mg/L)} = \{(A - B) \times N \times 35450\} / C$$

$$2) \text{ Chloride as NaCl (mg/L)} = \{(A - B) \times N \times 58450\} / C$$

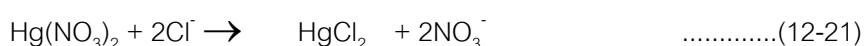
## 2) วิธีเมอร์คิวรี(II)ไนเตรต (Mucuric Nitrate Method)

เป็นการวิเคราะห์หาปริมาณคลอไรด์โดยติเตรตตัวอย่างกับสารละลายมาตรฐานเมอร์คิวรี(II)ไนเตรต (Mercuric Nitrate) โดยใช้ไดเฟนิลคาร์บาโซน (diphenyl carbazone) เป็นอินดิเคเตอร์ ถึงจุดยุติเมื่อสารละลายเปลี่ยนจากสีเหลืองเป็นสีฟ้า-ม่วง (blue-violet)

ในขั้นตอนแรก คลอไรด์ไอออนในสารละลายหรือในตัวอย่างน้ำจะทำปฏิกิริยากับเมอร์คิวริกไอออนในสารละลายเมอร์คิวรีไนเตรต ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้น ดังสมการ (12-20)



หรือ



### การคำนวณ

จากสมการ ( ) เมอร์คิวริกไนเตรต จำนวน 1 โมล จะทำปฏิกิริยาพอดีกับคลอไรด์ จำนวน 2 โมล หรือ  $2 \times 35.45$  กรัม หรือ 70,900 มิลลิกรัม

### ตัวอย่าง

ถ้าใช้สารละลายเมอร์คิวริกไนเตรต เข้มข้น M โมลต่อลิตร จำนวน X มิลลิลิตร ในการติเตรต กับตัวอย่าง Z มิลลิลิตร และใช้สารละลายเมอร์คิวริกไนเตรต เข้มข้น M โมลต่อลิตร จำนวน Y มิลลิลิตร ในการติเตรตกับน้ำกลั่น Z มิลลิลิตร

### วิธีคิด

เมอร์คิวริกไนเตรตที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาพอดีกับคลอไรด์ในตัวอย่าง Z mL

$$= XM - YM \quad \text{mMole}$$

$$= (X - Y) \times M \quad \text{mMole}$$

แต่เนื่องจาก 1 mMole Chloride = 70.90 mg

$$\text{Chloride} = (X - Y) \times M \times 70.90 \text{ mg}$$

เมื่อใช้ตัวอย่างในการวิเคราะห์ = Z mL ดังนั้น

$$\begin{aligned} \text{Chloride (mg/L)} &= \{(X - Y) \times M \times 70.90 \times 1000\} / Z \\ &= \{(X - Y) \times M \times 70900\} / Z \end{aligned}$$

ถ้าต้องการคำนวณเป็นซีเดียมคลอไรด์ก็สามารถทำได้ดังนี้

เนื่องจาก 1 mMole Sodium Chloride = 116.90 mg

$$\text{Chloride as NaCl (mg/L)} = \{(X - Y) \times M \times 116900\} / Z$$

### หมายเหตุ

สำหรับสารละลายเมอร์คิวริกไนเตรต

$$\text{ความเข้มข้น M โมลาร์} = 2 \times \text{M นอร์มัล}$$

$$\text{หรือ Normality} = \text{Molarity}$$

ถ้า N = Normality ของเมอร์คิวริกไนเตรต ดังนั้นการคำนวณจะได้ดังนี้

$$1) \text{ Chloride (mg/L)} = \{(X - Y) \times N \times 35450\} / Z$$

$$2) \text{ Chloride as NaCl (mg/L)} = \{(X - Y) \times N \times 58450\} / Z$$

### 3) วิธีซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์อิเล็กโทรด (Silver-Silver Chloride Electrode Method)

#### ก. วิธีการไตเตรต (Electrode Method with Silver Nitrate Titration)

เป็นการวิเคราะห์หาปริมาณคลอไรด์โดยใช้ซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์อิเล็กโทรด ซึ่งจะใช้ซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์อิเล็กโทรดเป็นตัวบ่งชี้จุดยุติของปฏิกิริยาในการไตเตรตตัวอย่างน้ำกับสารละลายมาตรฐานซิลเวอร์ไนเตรตซึ่งเหมือนกับวิธีซิลเวอร์ไนเตรตแต่ใช้ซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์อิเล็กโทรดแทนโพแทสเซียมไดโครเมต ลักษณะปฏิกิริยาสำคัญของการไตเตรตและของสารแทรกสอดจึงเหมือนกับวิธีซิลเวอร์ไนเตรต

ในขณะที่เติมสารละลายซิลเวอร์ไนเตรตลงไป ซิลเวอร์ไอออนจะทำปฏิกิริยากับคลอไรด์เกิดเป็นซิลเวอร์คลอไรด์ ซึ่งทำให้ปริมาณคลอไรด์ในสารละลายลดลงตามลำดับอันเป็นผลให้ Electrode Potential เปลี่ยนแปลงไปด้วย ถ้าตรวจวัดความเปลี่ยนแปลงของ Electrode Potential (mV) กับปริมาณสารละลายซิลเวอร์ไนเตรตที่เติมลงไป (อัตราส่วน = mV/mL) แล้วสร้างกราฟการไตเตรตระหว่างอัตราส่วน mV/mL และ ปริมาณสารละลายซิลเวอร์ไนเตรต (mL) จะทำให้ทราบจุดยุติของการไตเตรตได้โดยเป็นจุดที่มีการเปลี่ยนแปลง mV/mL มากที่สุด

#### ข. วิธีการวัดโดยตรง (Electrode Method with Direct Reading)

เป็นการวิเคราะห์หาปริมาณคลอไรด์โดยใช้ซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์อิเล็กโทรด ซึ่งเป็น Ion Selective Electrode เฉพาะสำหรับคลอไรด์เท่านั้น โดยจะใช้ซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์อิเล็กโทรดในการวัด Electrode Potential ในสารละลาย ซึ่งค่า Electrode Potential นี้จะเป็นสัดส่วนกับความเข้มข้นของคลอไรด์ในสารละลาย

คลอไรด์อิเล็กโทรดประกอบด้วย Sensing element ซึ่งจะเชื่อมติดกับตัวอิเล็กโทรด(ทำด้วยสารประเภททือฟอกซี) เมื่อจุ่มคลอไรด์อิเล็กโทรดในสารละลายที่มีคลอไรด์อยู่จะเกิด Electrode Potential ขึ้นที่ Sensing element ซึ่ง Electrode Potential นี้จะขึ้นกับระดับปริมาณของคลอไรด์ในสารละลายโดยการวัดเทียบกับ Reference Electrode Potential โดยใช้ pH/mV meter หรือ Ion meter ก็ได้ ค่าของ Electrode Potential จะขึ้นกับปริมาณคลอไรด์ตามสมการของเนิร์นสต์ (Nernst Equation) ดังสมการ (12-22 )

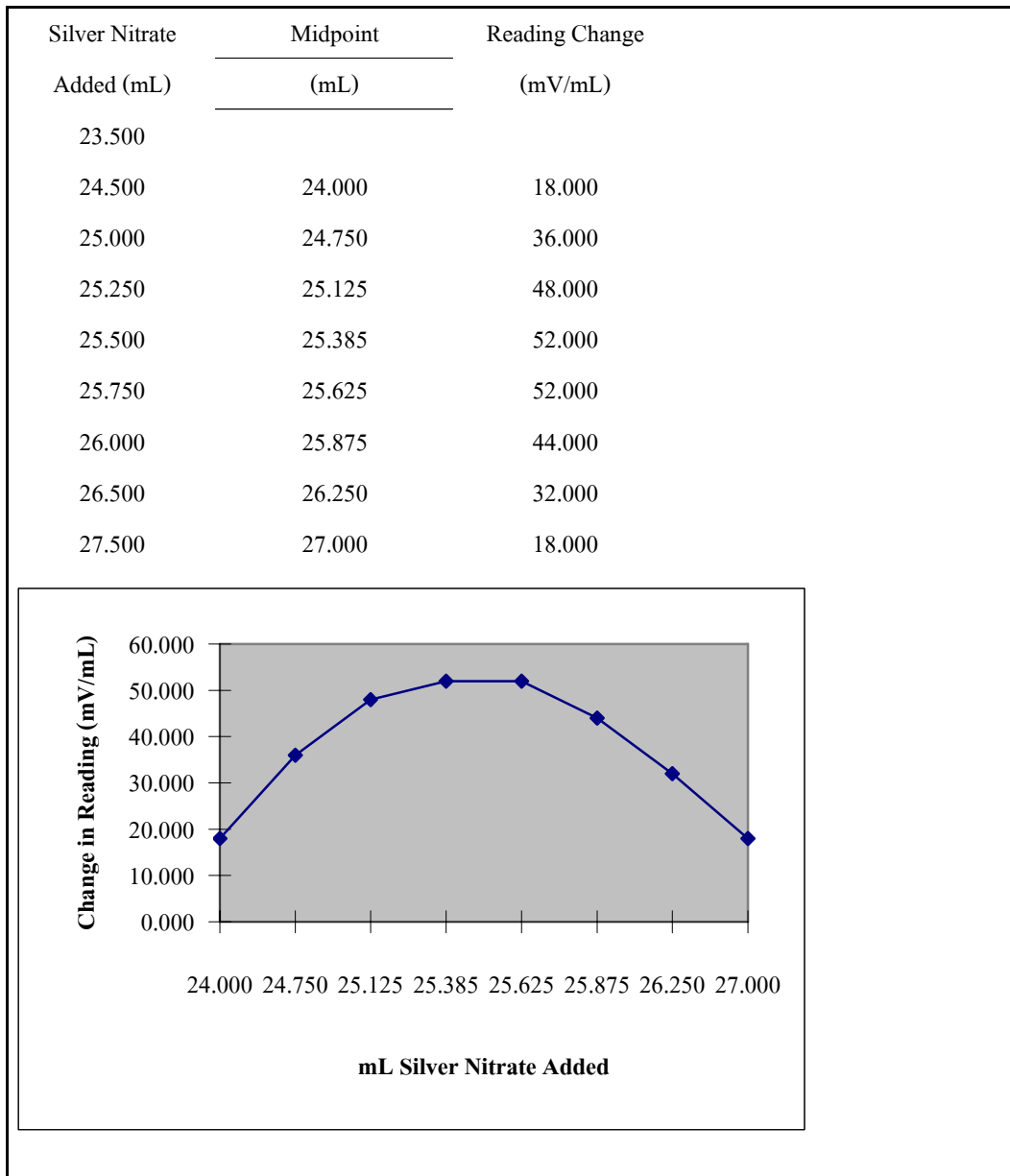
$$E = E_0 + S \log(A) \quad \dots\dots\dots(12-22)$$

เมื่อ E = Measured Electrode Potential

$E_0$  = Reference Electrode Potential

A = The level of chloride ion in solution

S = Electrode slope



รูปที่ 12-1 แสดงตัวอย่างข้อมูลการตีเทรตและกราฟระหว่าง mV/mL และ mL AgNO<sub>3</sub>

ระดับปริมาณของคลอไรด์ไอออน (A) คือ Activity หรือ Effective Concentration ของคลอไรด์ไอออนอิสระในสารละลาย ซึ่ง Activity of Free Chloride Ion จะเป็นสัดส่วนกับความเข้มข้นของคลอไรด์ไอออน ดังสมการ (12-23)

$$A = \gamma C_f \quad \dots\dots\dots(12-23)$$

เมื่อ A = Activity of free chloride ion in solution

$\gamma$  = Ionic activity coefficient

C<sub>f</sub> = Free chloride ion concentration

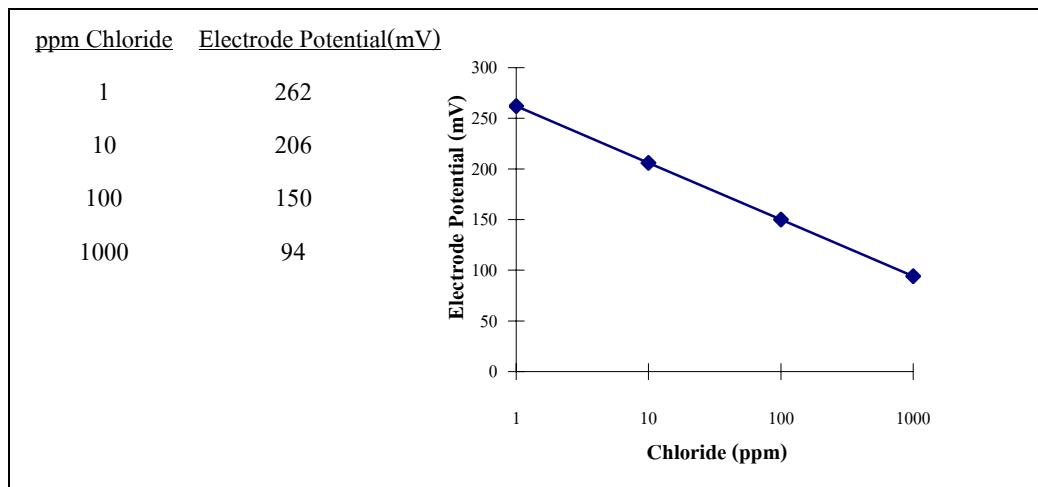
Ionic activity coefficient เป็นค่าที่เปลี่ยนแปลงได้และขึ้นอยู่กับ Total Ionic Strength ของสารละลาย ซึ่งค่า Ionic Strength นี้ นิยามตามสมการ (12-24)

$$\text{Ionic Strength} = 1/2 \sum C_i Z_i^2$$

.....(12-24)

เมื่อ  $C_i$  = Concentration of ion i  
 $Z_i$  = Charge of ion i

ถ้าสารละลายมี Ionic strength สูงและคงที่เมื่อเทียบกับความเข้มข้นของอิออนที่ต้องการวัด ทำให้ค่า Activity coefficient มีค่าคงที่ ฉะนั้น Activity จะแปรผันเป็นอัตราส่วนโดยตรงกับความเข้มข้น และเพื่อให้สารละลายมี Ionic strength สูงและคงที่เมื่อเทียบกับความเข้มข้นของอิออนที่ต้องการวัดจึงต้องเติมตัวปรับ Ionic strength ซึ่งเรียกว่า Ionic Strength Adjuster (ISA) ซึ่งมีสารละลายหลายชนิดที่ใช้เป็น ISA ได้ เช่น Sodium Nitrate Solution เข้มข้น 5 โมลต่อลิตร เป็นต้น



รูปที่ 12-2 แสดงตัวอย่างกราฟมาตรฐานสำหรับหาปริมาณคลอไรด์

จาก Nernst Equation เมื่อวัด Electrode Potential ของสารละลายมาตรฐานคลอไรด์แล้ว สร้างกราฟระหว่าง Electrode Potential (mV) และ Log C ถ้า C คือความเข้มข้นเป็นโมลต่อลิตร หรือส่วนในล้านส่วนหรือมิลลิกรัมต่อลิตรก็ได้ ดังตัวอย่างในรูปที่ 12-2

เมื่อสร้างกราฟมาตรฐาน (Standard or Calibration Curve) ได้แล้ว ก็สามารถหาปริมาณคลอไรด์ในตัวอย่างได้โดยการวัด Electrode Potential แล้วนำมาเปรียบเทียบกับค่า Electrode Potential ในกราฟมาตรฐานว่ามีปริมาณคลอไรด์จำนวนเท่าใด

จากกราฟในรูป 12-2 ความชันของกราฟ (Slope) คือ ค่าของ S ใน Nernst Equation ซึ่งความชันนี้จะขึ้นกับชนิดของอิเล็กโทรดแต่ละอัน ค่าความชันจะมีค่าลดลงถ้าอิเล็กโทรดถูกใช้งานมากและมีประสิทธิภาพและความว่องไวลดลง นอกจากนี้ความชันยังขึ้นกับอุณหภูมิของสารละลายด้วย

(ตารางที่ 12-1 )

ตารางที่ 12-1 แสดงตัวอย่างของความชันที่แปรเปลี่ยนตามอุณหภูมิของคลอไรด์อิเล็กโทรด

อุณหภูมิ (°C)	ความชัน (mV/decade)	อุณหภูมิ (°C)	ความชัน (mV/decade)
0	54.2	25	59.2
10	56.2	30	60.1
20	58.2	40	62.1

การวิเคราะห์คลอไรด์โดยวิธีใช้คลอไรด์อิเล็กโทรด เป็นการวัดปริมาณคลอไรด์ไอออนอิสระที่ละลายอยู่ในสารละลายซึ่งถ้ามีไอออนของโลหะบางชนิดอยู่ในสารละลายอาจจะทำให้เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน (Complexation) และตะกอน (Precipitation) ของโลหะไอออนกับคลอไรด์ไอออนได้ (ตารางที่ 12-2 )

ตารางที่ 12-2 Levels of Complexing Agents Causing a 10% Error at 10<sup>-4</sup> M Chloride for a Specific Chloride Electrode.

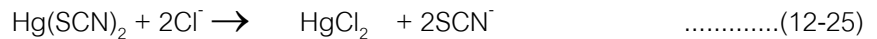
Bi <sup>+++</sup>	4 x 10 <sup>-4</sup> M (80 ppm)
Cd <sup>++</sup>	2 x 10 <sup>-3</sup> M (200 ppm)
Mn <sup>++</sup>	2 x 10 <sup>-2</sup> M (1100 ppm)
Pb <sup>++</sup>	2 x 10 <sup>-3</sup> M (400 ppm)
Sn <sup>++</sup>	6 x 10 <sup>-3</sup> M (700 ppm)
Tl <sup>+++</sup>	4 x 10 <sup>-5</sup> M (8 ppm)

#### 4) วิธีเฟอร์ริไซยาไนด์ (Ferricyanide Method)

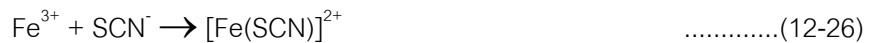
เป็นการวิเคราะห์หาปริมาณคลอไรด์โดยให้เมอร์คิวรีไทโอไซยาเนตทำปฏิกิริยากับคลอไรด์ โดยมีเฟอร์ริกไนเตรตอยู่ด้วย คลอไรด์จะจับกับเมอร์คิวรี (II) ได้เป็นเมอร์คิวริกคลอไรด์ ส่วนไทโอไซ

ยาเนตจะทำปฏิกิริยากับไอร์ออน (III) ทำให้เกิดสารประกอบสีแดงเข้มของสารประกอบเชิงซ้อนของเพอร์ริคอิออนกับไทโอไซยาเนตอิออน

ในขั้นตอนแรก คลอไรด์อิออนในสารละลายหรือในตัวอย่งน้ำจะทำปฏิกิริยากับเมอร์คิวริกอิออนในสารละลายเมอร์คิวริกไทโอไซยาเนต ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้น ดังสมการ (12-25)



ในขั้นตอนต่อมา เพอร์ริคอิออน (Iron (III)) จะทำปฏิกิริยากับไทโอไซยาเนตอิออน (Thiocyanate ion;  $\text{SCN}^-$ ) ได้สารประกอบเชิงซ้อนสีแดงเข้มของไทโอไซยาโนเพอร์เรท(III) {Thiocyanoferrate(III);  $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ } ในสารละลาย ปฏิกิริยาเกิดขึ้นดังสมการ(12-26)



เมื่อรวมสมการเข้าด้วยกันจะได้ดังสมการ(12-27)



ในขั้นต่อไปจะเป็นการวัดค่าการดูดกลืนแสง (Absorbance; A) ของสารละลายไทโอไซยาโนเพอร์เรท(III) ที่ความยาวคลื่น(Wavelength) 480 นาโนเมตร วิธีการวัดที่ใช้มีอยู่ 2 แบบ คือ

ก. การวัดโดยตรง

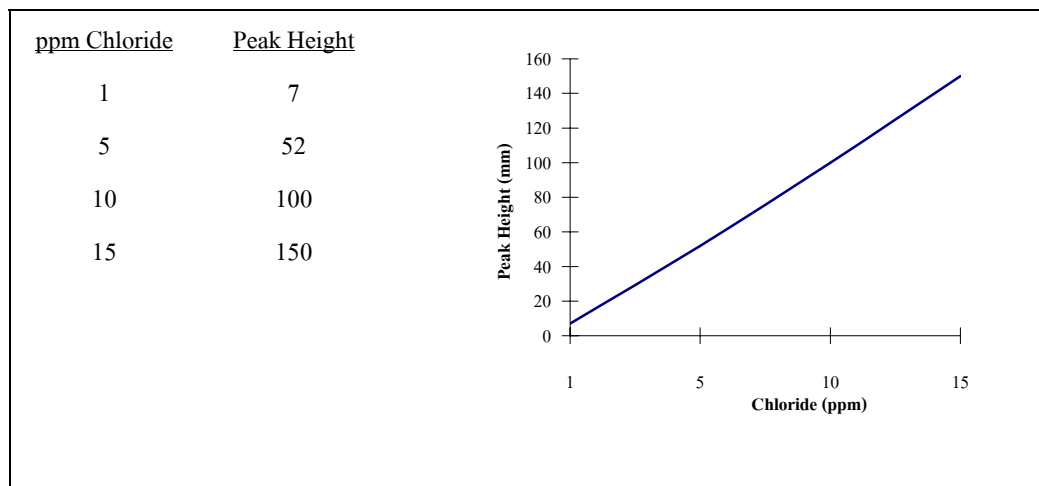
เป็นการวัดค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายโดยตรงแล้วทำการสร้างกราฟมาตรฐานระหว่างค่าการดูดกลืนแสง(Absorbance; A) และความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานคลอไรด์ที่ใช้ แล้วทำการวัดค่าการดูดกลืนของสารละลายตัวอย่างหลังจากทำให้เกิดสีกับสารละลายเมอร์คิวริกไทโอไซยาเนตและเพอร์ริคไทโอไซยาเนตแล้ว และนำมาเปรียบเทียบกับกราฟมาตรฐานเพื่อหาปริมาณคลอไรด์ต่อไป

ข. การวัดแบบอัตโนมัติ

เนื่องจากในระบบวิธีการวิเคราะห์แบบนี้เป็นการออกแบบให้มีการผสมตัวอย่างกับสารที่ทำให้เกิดสี (Color Reagent) ซึ่งประกอบด้วยสารละลายเมอร์คิวริกไทโอไซยาเนตและสารละลายเพอร์ริคไนเตรตจะกระทำในระบบแบบอัตโนมัติ (Automated Sample Uptake) โดยใช้ Proportioning Pumping System หรือแบบการฉีดด้วยมือ (Manual Injection) ก็ได้ โดยที่สารละลายที่ทำให้เกิดสีจะถูก

ป้อนเข้าไปในเครื่องมือวิเคราะห์ตลอดเวลาและกำหนดให้เป็นแบล็กคี่ที่มีค่าการดูดกลืนแสงเป็นศูนย์ (Background or Zero Absorbance)

วิธีการวัดค่าการดูดกลืนแสงนั้นจะวัดโดยใช้เครื่องบันทึก (Recorder) ซึ่งเครื่องบันทึกจะวัดการดูดกลืนแสงตลอดเวลาตามที่ต้องการ เมื่อป้อนตัวอย่างหรือสารละลายมาตรฐานคลอไรด์เข้าไปในระบบและทำให้เกิดการผสมและทำปฏิกิริยาจนสมบูรณ์กับสารที่ทำให้เกิดสีในหลอดปฏิกิริยา (Mixing Coil or Reaction Chamber) เมื่อสารละลายที่เกิดเป็นสีแล้วผ่านตัวตรวจวัด (Detector) ซึ่งเป็นการวัดการดูดกลืนแสงที่ 480 นาโนเมตร เครื่องบันทึกจะบันทึกการดูดกลืนแสงและแสดงเป็นพีค (Peak) จากนั้นจะวัดความสูงหรือคำนวณพื้นที่ใต้พีคก็ได้เทียบกับความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานคลอไรด์ที่ป้อนเข้าไป สร้างกราฟมาตรฐานระหว่างความสูงหรือพื้นที่ใต้พีคกับความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานคลอไรด์ เพื่อใช้ในการหาปริมาณคลอไรด์ในตัวอย่างต่อไป ตัวอย่างกราฟมาตรฐานแสดงในรูปที่ 12-3



รูปที่ 12-3 แสดงตัวอย่างกราฟมาตรฐานระหว่าง Peak Height และ Chloride



## 12.6 การดำเนินการวิเคราะห์

### 1) วิธีซิลเวอร์ไนเตรต (Argentometric Method)

#### ก. หลักการ

เป็นการติเตรตคลอไรด์ไอออนในน้ำโดยตรงด้วยซิลเวอร์ไอออนในสารละลายที่มีสภาวะเป็นกลางหรือเป็นเบสเล็กน้อย โดยใช้โพแทสเซียมไดโครเมตเป็นอินดิเคเตอร์ เมื่อถึงจุดยุติซิลเวอร์ไอออนที่มากเกินไปจะทำปฏิกิริยากับไดโครเมตไอออนได้ตะกอนสีส้ม

#### ข. การเตรียมตัวอย่างก่อนการวิเคราะห์

1. ถ้าตัวอย่างน้ำมีความขุ่นหรือมีตะกอนปะปนมา  
ให้กรองตัวอย่างน้ำก่อนนำมาวิเคราะห์ โดยปกติทั่วไปจะใช้ตัวอย่างน้ำหรือตัวอย่างที่เจือจางแล้วให้มีปริมาณคลอไรด์ไม่เกิน 10 มิลลิกรัม จำนวน 100 มิลลิลิตร
2. กรณีที่มีซัลไฟด์ในตัวอย่างน้ำ  
เติมผงซิงค์ซัลเฟต 50 มิลลิกรัม ลงในตัวอย่างน้ำ 200 มิลลิลิตร แล้วเติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 2 มิลต่อลิตร 2 หยด คน ตั้งทิ้งไว้ให้ตกตะกอน แล้วกรองน้ำสารละลายที่ได้นี้ 100 มิลลิลิตร ไปวิเคราะห์
3. ถ้าตัวอย่างน้ำมีสีเข้มมาก  
สามารถกำจัดสีเข้มนี้ได้โดยเติมอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ จำนวน 3 มิลลิลิตร ลงในตัวอย่างน้ำ 100 มิลลิลิตร คนให้เข้ากัน ตั้งทิ้งไว้ 2-3 นาที แล้วกรอง ล้างด้วยน้ำกลั่น เก็บน้ำส่วนที่กรองได้รวมทั้งน้ำล้างตะกอนทั้งหมดไปวิเคราะห์ต่อไป
4. ถ้าตัวอย่างน้ำมีไทโอซัลเฟต ไทโอไซยาเนต ไชยาไนด์ และซัลไฟด์  
ต้องทำการออกซิไดส์สารเหล่านี้ก่อน โดยบีบตัวอย่างน้ำในปริมาณที่เหมาะสม (โดยปกติใช้ 100 มิลลิลิตร) ใส่ในขวดเออร์เลนเมเยอร์ เติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 30% จำนวน 1 มิลลิลิตร ต้มประมาณ 15 นาที แล้วเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เพิ่มอีกตามความจำเป็น ต้มอีก 5 นาที ถ้าทดสอบแล้วยังมีไทโอไซยาเนตอยู่ ให้เติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์อีกแล้วต้ม ทำเช่นนี้จนสามารถไล่ไทโอไซยาเนตหมด จึงเติมสารละลายโพแทสเซียมโครเมต 5 หยด ต้มเพื่อไล่ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ส่วนที่เหลือออก

#### การทดสอบ

จะต้องทดสอบว่ามีไทโอไซยาเนตอยู่หรือไม่ โดยแบ่งสารละลายมาเติมสารละลายของ Fe(III) ถ้ามีไทโอไซยาเนตอยู่ จะได้สารละลายสีแดงเข้มของสารประกอบเชิงซ้อนไทโอไซยาเนตของไอออน (III)

#### ง. วิธีวิเคราะห์

1. ใช้ตัวอย่างน้ำหรือตัวอย่างน้ำที่เจือจางแล้วจำนวน 100 มิลลิลิตร ในการวิเคราะห์

2. ปรับพีเอชของตัวอย่างน้ำ ซึ่งกำจัดสารแทรกสอดแล้วให้อยู่ในช่วง 7-10
  - ถ้าตัวอย่างน้ำมีพีเอชน้อยกว่า 7.0 เติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 1 มิลลิลิตร
  - ถ้าตัวอย่างน้ำมีพีเอชน้อยกว่า 10.0 เติมสารละลายกรดไนตริก 1 มิลลิลิตร
3. เติมสารละลายโพแทสเซียมโครเมตอินดิเคเตอร์ 1 มิลลิลิตร ไตรเตรตกับสารละลายมาตรฐานซิลเวอร์ไนเตรต ที่จุดยุติจะเกิดตะกอนสีอิฐของซิลเวอร์โครเมตในสารละลายสีเหลือง
4. ทำแบลนด์โดยใช้น้ำกลั่น 100 มิลลิลิตร แทนตัวอย่างน้ำ
5. ปรับเทียบมาตรฐานซิลเวอร์ไนเตรต โดยใช้สารละลายมาตรฐานโซเดียมคลอไรด์ (0.0141 M) จำนวน 10 มิลลิลิตร แทนตัวอย่างน้ำ

#### จ. การคำนวณ

- 1) กรณีที่คำนวณเป็นปริมาณคลอไรด์

$$\text{Chloride (mg/l)} = \{(A - B) \times N \times 35450\}/C$$

A = มิลลิลิตรของสารละลายซิลเวอร์ไนเตรตที่ใช้ในการไตเตรตกับตัวอย่างน้ำ

B = มิลลิลิตรของสารละลายซิลเวอร์ไนเตรตที่ใช้ในการไตเตรตกับแบลนด์

N = ความเข้มข้นของสารละลายซิลเวอร์ไนเตรตเป็นนอร์มัล

C = มิลลิลิตรของตัวอย่างที่ใช้

- 2) กรณีที่ต้องการคำนวณเป็นปริมาณคลอไรด์คิดเทียบเป็นโซเดียมคลอไรด์

$$\text{Chloride as NaCl (mg/l)} = \{(A - B) \times N \times 58450\}/C$$

A = มิลลิลิตรของสารละลายซิลเวอร์ไนเตรตที่ใช้ในการไตเตรตกับตัวอย่างน้ำ

B = มิลลิลิตรของสารละลายซิลเวอร์ไนเตรตที่ใช้ในการไตเตรตกับแบลนด์

N = ความเข้มข้นของสารละลายซิลเวอร์ไนเตรตเป็นนอร์มัล

C = มิลลิลิตรของตัวอย่างที่ใช้

#### 2) วิธีเมอร์คิวรี (III) ไนเตรต

##### ก. หลักการ

เป็นการวิเคราะห์คลอไรด์โดยการไตเตรตคลอไรด์ด้วยเมอร์คิวริกอิออนโดยตรง ในสภาวะที่สารละลายเป็นกรดมากโดยมีพีเอชในช่วง 2.3 - 2.8 เมื่อ คลอไรด์ถูกไตเตรตด้วยเมอร์คิวริกอิออนจนหมด Diphenylcarbazone ซึ่งใช้เป็นอินดิเคเตอร์จะทำปฏิกิริยากับเมอร์คิวริกอิออนเกิดเป็นสารประกอบสีฟ้าม่วง

##### ข. การเตรียมตัวอย่างก่อนการวิเคราะห์

ถ้าตัวอย่างหรือตัวอย่างที่เจือจางแล้วมี Cr (VI) และ Fe (III) ในปริมาณมากกว่า 10 มิลลิกรัม ให้เติมสารละลายไฮโดรควิโนน 5 มิลลิลิตร (สารละลายไฮโดรควิโนน (hydroquinone

solution) 1% ซึ่งเตรียมได้โดยการละลายไฮโดรควิโนน 1 กรัม ในน้ำกลั่น แล้วเจือจางจนมีปริมาตรเป็น 100 มิลลิลิตร สารละลายนี้ควรเตรียมใหม่ทุกครั้งก่อนใช้)

### ค. วิธีวิเคราะห์

#### 1. ตัวอย่างน้ำที่ใช้

ปิเปตตัวอย่างน้ำหรือตัวอย่างน้ำที่เจือจางแล้วโดยต้องมีปริมาณคลอไรด์ไม่มากกว่า 20 มิลลิกรัม ใส่ในขวดเออร์เลนเมเยอร์ แล้วทำให้มีปริมาตรเป็น 50 มิลลิลิตร โดยเจือจางหรือต้มระเหย แล้วแต่ว่าจะปิเปตตัวอย่างน้ำมาเท่าใด

#### 2. การเติมอินดิเคเตอร์

ให้เติมอินดิเคเตอร์ 5 - 10 หยด ถ้าสารละลายเกิดสีฟ้า ฟ้ามัวง หรือแดง ให้เติมกรดไนตริก 0.05 โมลต่อลิตร ทีละหยด จนกระทั่งสีของสารละลายเปลี่ยนเป็นสีเหลือง แล้วจึงเติมกรดไนตริก 0.05 โมลต่อลิตร เพิ่มอีก 1.0 มิลลิลิตร ถ้าสารละลายเกิดสีเหลืองหรือส้ม ให้เติมโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.05 โมลต่อลิตร ทีละหยด เขย่าจนสารละลายเปลี่ยนเป็นสีฟ้า ฟ้ามัวง หรือแดง แล้วเติมกรดไนตริก 0.05 โมลต่อลิตร จนกระทั่งได้สารละลายสีเหลืองจึงเติมกรดไนตริก 0.05 โมลต่อลิตร เพิ่มอีก 1.0 มิลลิลิตร

#### 3. ไตรเตรตตัวอย่างด้วยสารละลายมาตรฐานเมอร์คิวรี (II) ไนเตรต จนถึงจุดยุติซึ่งสีของสารละลายจะเปลี่ยนจากสีเหลืองเป็นสีฟ้ามัวง

#### 4. ทำแบลนด์ โดยใช้ น้ำกลั่น 50 มิลลิลิตร แทนตัวอย่างน้ำ แล้วทำเช่นเดียวกับการวิเคราะห์ตัวอย่างน้ำ

### ง. การคำนวณ

#### 1) กรณีที่คำนวณเป็นปริมาณคลอไรด์

$$\text{chloride (mg/L)} = \{(A - B) \times N \times 35450\}/C$$

เมื่อ A = มิลลิลิตรของเมอร์คิวรี (II) ไนเตรตที่ใช้ในการติเตรตตัวอย่างน้ำ  
B = มิลลิลิตรของเมอร์คิวรี (II) ไนเตรตที่ใช้ในการติเตรตกับแบลนด์  
N = ความเข้มข้นของสารละลายเมอร์คิวรี(II)ไนเตรต เป็นนอร์มัล  
C = มิลลิลิตรของตัวอย่างน้ำที่ใช้

#### 2) กรณีคำนวณปริมาณคลอไรด์เทียบเป็นโซเดียมคลอไรด์

$$\text{chloride as NaCl (mg/L)} = \{(A - B) \times N \times 58450\}/C$$

เมื่อ A = มิลลิลิตรของเมอร์คิวรี (II) ไนเตรตที่ใช้ในการติเตรตตัวอย่างน้ำ  
B = มิลลิลิตรของเมอร์คิวรี (II) ไนเตรตที่ใช้ในการติเตรตกับแบลนด์  
N = ความเข้มข้นของสารละลายเมอร์คิวรี(II)ไนเตรต เป็นนอร์มัล  
C = มิลลิลิตรของตัวอย่างน้ำที่ใช้

### 3) วิธีซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์อิเล็กโทรด (Silver-Silver Chloride Electrode Method)

#### 3.1) วิธีการไตเตรต (Electrode Method with Silver Nitrate Titration)

##### ก. หลักการ

เป็นการวิเคราะห์หาปริมาณคลอไรด์โดยใช้ซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์อิเล็กโทรด ซึ่งจะใช้ซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์อิเล็กโทรดเป็นตัวบ่งชี้จุดยุติของปฏิกิริยาในการไตเตรตตัวอย่างน้ำกับสารละลายมาตรฐานซิลเวอร์ไนเตรตซึ่งเหมือนกับวิธีซิลเวอร์ไนเตรตแต่ใช้ซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์ อิเล็กโทรดแทนโพแทสเซียมไดโครเมต

ในขณะที่เติมสารละลายซิลเวอร์ไนเตรตลงไป ซิลเวอร์ไอออนจะทำปฏิกิริยากับคลอไรด์เกิดเป็นซิลเวอร์คลอไรด์ ซึ่งทำให้ปริมาณคลอไรด์ในสารละลายลดลงตามลำดับอันเป็นผลให้ Electrode Potential เปลี่ยนแปลงไปด้วย ถ้าตรวจวัดความเปลี่ยนแปลงของ Electrode Potential (mV) กับ ปริมาณสารละลายซิลเวอร์ไนเตรตที่เติมลงไป (อัตราส่วน = mV/mL) แล้วสร้างกราฟการไตเตรตระหว่างอัตราส่วน mV/mL และ ปริมาณสารละลายซิลเวอร์ไนเตรต (mL) จะทำให้ทราบจุดยุติของการไตเตรตได้โดยเป็นจุดที่มีการเปลี่ยนแปลง mV/mL มากที่สุด

##### ข. การเตรียมตัวอย่างก่อนการวิเคราะห์

1. ถ้าตัวอย่างมีค่าพีเอชสูง(เป็นเบส)ให้ทำการปรับให้สารละลายเป็นกลางด้วยกรดไนตริกโดยใช้กระดาษลิตมัสหรือเครื่องวัดพีเอชที่ไม่ใช้สารละลายคลอไรด์ในพีเอชอิเล็กโทรด
2. ถ้าตัวอย่างมีสารอินทรีย์ (Organic compounds) ซัลไฟต์ (Sulfites) ไซยาไนด์(Cyanides) หรือซัลไฟด์(Sulfides) หรือในตัวอย่างน้ำมีปริมาณเฟอร์ริกไอออนจำนวนมาก (a large amount of Ferric iron) ให้ดำเนินการดังนี้
  - ให้ปรับสารละลายตัวอย่างให้เป็นกรดด้วยกรดซัลฟิวริกโดยใช้กระดาษลิตมัสหรือเครื่องวัดพีเอชที่ไม่ใช้สารละลายคลอไรด์ในพีเอชอิเล็กโทรด
  - ต้มให้เดือดเป็นเวลา 5 นาที เพื่อกำจัดสารที่ระเหยง่าย (Volatile compounds)
  - เติมกรดซัลฟิวริกเพิ่มเติมตามความจำเป็นเพื่อให้สารละลายตัวอย่างมีสภาพเป็นกรดตลอดเวลา
  - เติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ จำนวน 3 มิลลิลิตร แล้วต้มให้เดือดต่อไปอีก 15 นาที ระวังอย่าให้สารละลายแห้งโดยในระหว่างการต้มนี้คอยเติมน้ำลงในสารละลายตัวอย่างให้มีปริมาณไม่น้อยกว่า 50 มิลลิลิตร
  - ถ้าจำเป็นเติมน้ำกลั่นที่ปราศจากคลอไรด์เพื่อปรับให้ตัวอย่างมีปริมาตรประมาณ 100 มิลลิลิตร หยดสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เพื่อให้สารละลายมีสภาพเป็นเบส เมื่อปรับจนสารละลายตัวอย่างเป็นเบสแล้วเติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เพิ่มอีก 10 หยด
  - ต้มต่ออีก 5 นาที กรองและล้างตะกอนด้วยน้ำร้อนที่ปราศจากคลอไรด์
  - เก็บน้ำที่กรองแล้ว (filtrate or supernatant) และน้ำล้าง (Washing) ไว้วิเคราะห์หาคลอไรด์ต่อไป

### ค. วิธีการปรับเทียบเครื่องมือ

ก่อนจะใช้เครื่องมือและคลอไรด์อิเล็กโทรดจะต้องทำการเตรียมและปรับเทียบเครื่องมือให้ถูกต้องพร้อมที่จะใช้งาน การปรับเทียบเครื่องมือให้กระทำดังนี้

- 1) เตรียมเครื่องมือให้ถูกต้องตามที่ระบุไว้ในคู่มือการใช้
- 2) เปิดสารละลายมาตรฐานโซเดียมคลอไรด์ เข้มข้น 0.0141 นอร์มัล จำนวน 10.0 มิลลิลิตร ลงในบีกเกอร์ ขนาด 250 มิลลิลิตร แล้วเจือจางเป็น 100 มิลลิลิตร
- 3) เติมกรดไนตริกเข้มข้น จำนวน 2.0 มิลลิลิตร
- 4) จุ่มอิเล็กโทรดและเปิดเครื่องกวนพร้อมทั้งปรับเครื่องมือให้อ่านค่ามิลลิโวลต์ได้ในช่วงที่ต้องการ
- 5) เติมสารละลายมาตรฐานซิลเวอร์ไนเตรต เข้มข้น 0.0141 นอร์มัล โดยในครั้งแรกให้เติมลงไปแล้ว อ่านค่า Electrode Potential (mV Reading) คำนวณหาค่าการเปลี่ยนแปลง mV/mL ดังนี้

<u>Total added</u>	<u>increment</u>	<u>Midpoint</u>	<u>mV reading</u>	<u>mV Change</u>	<u>mV</u>
<u>Change/mL (mL)</u>	<u>(mL)</u>				<u>(mV/mL)</u>
8.00	8.00				
9.00	1.00	8.50			
9.50	0.50	9.25			
9.75	0.25	9.625			
10.00	0.25	9.875			
10.25	0.25	10.125			
10.50	0.25	10.375			
11.00	0.50	10.75			
12.00	1.00	11.50			

- 6) สร้างกราฟการติเตตรระหว่าง mV/mL กับ Midpoint เพื่อหาจุดยุติ โดยจุดยุติของปฏิกิริยาจะเป็นจุดที่มีการเปลี่ยนแปลงค่า mV/mL มากที่สุด

### ง. วิธีวิเคราะห์

- 1) เตรียมเครื่องมือให้ถูกต้องตามที่ระบุไว้ในคู่มือการใช้
- 2) เปิดตัวอย่าง(หรือตัวอย่างที่เจือจางแล้ว)และทำการกำจัดสารแทรกสอดแล้วตามวิธีในการเตรียมตัวอย่าง ลงในบีกเกอร์ ขนาด 250 มิลลิลิตร
- 3) ปรับให้สารละลายเป็นกรดต่อกระดาษลิตมัสด้วยกรดไนตริก แล้วเจือจางเป็น 100 มิลลิลิตร

- 4) เติมกรดไนตริกเข้มข้น จำนวน 2.0 มิลลิลิตร
- 5) จุ่มอิเล็กโทรดและเปิดเครื่องทวนพร้อมทั้งปรับเครื่องมือให้อ่านค่ามิลลิโวลต์ได้ในช่วงที่ต้องการ
- 6) ตีเตรตด้วยสารละลายมาตรฐานซิลเวอร์ไนเตรต เข้มข้น 0.0141 นอร์มัล แล้วสร้างกราฟการตีเตรตระหว่าง mV/mL กับ Midpoint เพื่อหาจุดยุติ โดยจุดยุติของปฏิกิริยาจะเป็นจุดที่มีการเปลี่ยนแปลงค่า mV/mL มากที่สุด
- 7) กรณีที่ทราบจุดยุติจากการวิเคราะห์ตัวอย่างเดียวกันก่อนแล้วก็ไม่จำเป็นต้องสร้างกราฟอีก ให้ตีเตรตตัวอย่างจนถึงจุดยุติได้เลย

#### จ. การคำนวณ

- 1) กรณีที่คำนวณเป็นปริมาณคลอไรด์

$$\text{Chloride (mg/l)} = \{(A - B) \times N \times 35450\}/C$$

A = มิลลิลิตรของสารละลายซิลเวอร์ไนเตรตที่ใช้ในการไตเตรตกับตัวอย่างน้ำ

B = มิลลิลิตรของสารละลายซิลเวอร์ไนเตรตที่ใช้ในการไตเตรตกับแบลนด์

N = ความเข้มข้นของสารละลายซิลเวอร์ไนเตรตเป็นนอร์มัล

C = มิลลิลิตรของตัวอย่างที่ใช้

- 2) กรณีที่ต้องการคำนวณเป็นปริมาณคลอไรด์คิดเทียบเป็นโซเดียมคลอไรด์

$$\text{Chloride as NaCl (mg/l)} = \{(A - B) \times N \times 58450\}/C$$

A = มิลลิลิตรของสารละลายซิลเวอร์ไนเตรตที่ใช้ในการไตเตรตกับตัวอย่างน้ำ

B = มิลลิลิตรของสารละลายซิลเวอร์ไนเตรตที่ใช้ในการไตเตรตกับแบลนด์

N = ความเข้มข้นของสารละลายซิลเวอร์ไนเตรตเป็นนอร์มัล

C = มิลลิลิตรของตัวอย่างที่ใช้

### 3.2) วิธีการวัดโดยตรง (Electrode Method with Direct Reading)

#### ก. หลักการ

เป็นการวิเคราะห์หาปริมาณคลอไรด์โดยใช้ซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์อิเล็กโทรดในการวัด Electrode Potential ในสารละลายที่มีค่า Ionic strength สูงและคงที่ (High and constant ionic strength solution) ซึ่งค่า Electrode Potential นี้จะเป็นสัดส่วนกับความเข้มข้นของคลอไรด์ในสารละลายโดยการเปรียบเทียบ Electrode Potential ของสารละลายตัวอย่างกับ Electrode Potential ของสารละลายมาตรฐานโซเดียมคลอไรด์ วิธีนี้เป็นวิธีการวิเคราะห์หาปริมาณคลอไรด์ที่มีปริมาณน้อยในตัวอย่างได้ดี

## ข. การตรวจสอบอิเล็กโทรด

1. เตรียมเครื่องมือให้ถูกต้องตามที่ระบุไว้ในคู่มือการใช้
2. ใส่น้ำกลั่นจำนวน 100 มิลลิลิตร ลงในบีกเกอร์ ขนาด 250 มิลลิลิตร แล้วเติมสารละลายโซเดียมไนเตรต (Sodium nitrate solution) จำนวน 2 มิลลิลิตร ลงไป กวนให้เข้ากัน
3. จุ่มอิเล็กโทรดและเปิดเครื่องกวน ปรับเครื่องมือให้อ่านค่ามิลลิโวลท์
4. บีบอัดสารละลายมาตรฐานโซเดียมคลอไรด์ (Standard Sodium Chloride Solution) เข้มข้น 1000 ส่วนในล้านส่วน จำนวน 1.0 มิลลิลิตร ลงในบีกเกอร์ กวนให้เข้ากัน แล้วอ่าน Electrode Potential (X)
5. บีบอัดสารละลายมาตรฐานโซเดียมคลอไรด์ (Standard Sodium Chloride Solution) เข้มข้น 1000 ส่วนในล้านส่วน จำนวน 10.0 มิลลิลิตร ลงในบีกเกอร์ กวนให้เข้ากัน แล้วอ่าน Electrode Potential (Y)
6. คำนวณหา Slope of electrode (mV/decade) ดังนี้

$$\text{Slope} = \{\text{absolute value of } (X - Y)\}$$

เปรียบเทียบ Slope of electrode กับค่ามาตรฐานของอิเล็กโทรดนั้นๆว่าอยู่ในเกณฑ์หรือไม่

## ค. การเตรียมตัวอย่าง

1. ถ้าตัวอย่างขุ่นมากให้กรองตัวอย่างก่อนการวิเคราะห์
2. ในกรณีที่ตัวอย่างมีพีเอชเป็นกรดหรือเบสมากให้ปรับตัวอย่างให้เป็นกลางด้วยกรดไนตริกหรือโซเดียมไฮดรอกไซด์แล้วแต่กรณี
3. ก่อนการวิเคราะห์ให้ปรับอุณหภูมิของตัวอย่างให้เท่ากับอุณหภูมิห้องและอุณหภูมิของสารละลายมาตรฐานโซเดียมคลอไรด์ที่ใช้

## ง. วิธีวิเคราะห์

1. เตรียมเครื่องมือให้ถูกต้องตามที่ระบุไว้ในคู่มือการใช้
2. ใส่อาร์ละลายมาตรฐานโซเดียมคลอไรด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ จำนวน 100 มิลลิลิตร เติมสารละลายโซเดียมไนเตรต (Sodium nitrate solution) จำนวน 2 มิลลิลิตร กวนให้เข้ากัน
3. จุ่มอิเล็กโทรดและเปิดเครื่องกวน อ่านค่ามิลลิโวลท์ (Electrode Potential)
4. สร้างกราฟมาตรฐานระหว่าง Electrode Potential (mV) กับ ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานโซเดียมคลอไรด์ บนกระดาษกราฟแบบเซมิลอการิทึม (Semilogarithm graph paper) โดยให้ Electrode Potential (mV) อยู่บนด้าน Linear axis และความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานโซเดียมคลอไรด์ บนด้าน Logarithm axis)
5. หาความสัมพันธ์ระหว่าง Electrode Potential (mV) และความเข้มข้นของคลอไรด์
6. นำตัวอย่างหรือตัวอย่างที่เจือจางแล้วในปริมาณที่เหมาะสมใส่ลงในบีกเกอร์ ขนาด 250 มิลลิลิตร ปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่นให้เป็น 100 มิลลิลิตร แล้วเติมสารละลายโซเดียมไนเตรต (Sodium nitrate solution) จำนวน 2 มิลลิลิตร ลงไป กวนให้เข้ากัน และอ่านค่ามิลลิโวลท์ (Electrode Potential)

7. เปรียบเทียบค่ามิลลิโวลต์ (Electrode Potential) ที่อ่านได้กับค่ามิลลิโวลต์ในกราฟมาตรฐาน เพื่อหาปริมาณคลอไรด์ในตัวอย่างต่อไป

#### 4) วิธีไทโอไซยาเนต (Thiocyanate Method)

##### 4.1) การวิเคราะห์แบบต่อเนื่อง (Continuous or Automated Colorimetric Method)

###### ก. หลักการ

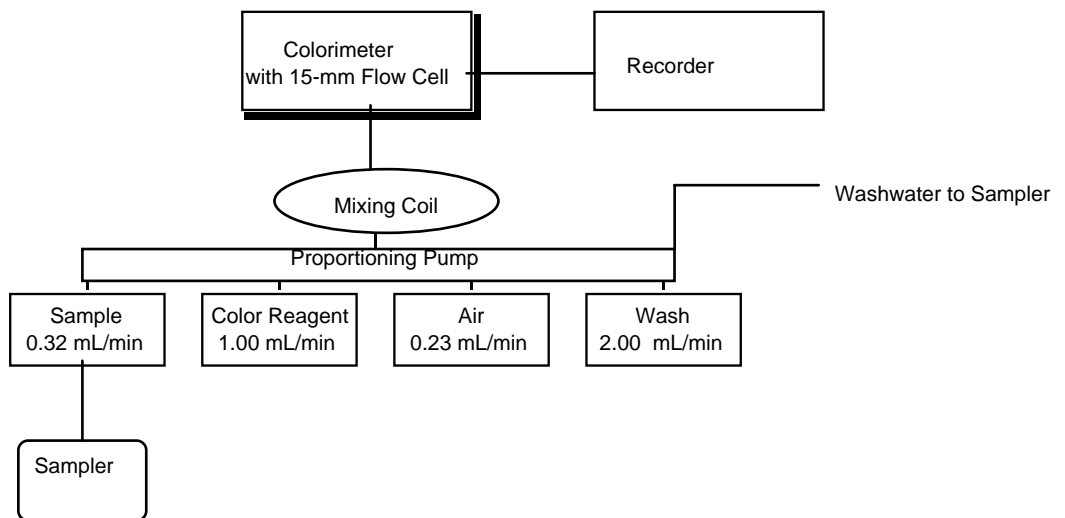
เป็นการวิเคราะห์ปริมาณคลอไรด์โดยทางอ้อม นั่นคือ เมื่อให้สารละลายเมอร์คิวริกไทโอไซยาเนต และสารละลายเฟอร์ริกไนเตรดทำปฏิกิริยากับตัวอย่างน้ำที่มีคลอไรด์อยู่ เมอร์คิวริกไอออนจะทำปฏิกิริยากับคลอไรด์ทำให้มีไทโอไซยาเนตไอออนที่แตกตัวมาจากเมอร์คิวริกไทโอไซยาเนตเหลือในสารละลายซึ่งไทโอไซยาเนตไอออนนี้จะทำปฏิกิริยากับเฟอร์ริกไอออนให้สารประกอบเชิงซ้อนสีแดงเข้ม โดยที่ปริมาณของสารประกอบเชิงซ้อนนี้จะเป็นสัดส่วนกับปริมาณคลอไรด์ในสารละลายตัวอย่าง ความเข้มข้นของสารประกอบเชิงซ้อนจะสามารถวิเคราะห์ได้โดยวัดความเข้มของสีหรือวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 480 นาโนเมตร

###### ข. วิธีวิเคราะห์

เตรียมเครื่องมือให้พร้อมโดยการศึกษาคู่มือการใช้งานมาพร้อมกับเครื่องปฏิบัติตามให้ถูกต้องเพื่อจะได้เครื่องมือที่มีประสิทธิภาพ

###### ค. การคำนวณ

สร้างกราฟมาตรฐานเป็นกราฟระหว่างความสูงของพีค (peak Height) และความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานคลอไรด์ (Standard chloride solution) แล้วทำการเปรียบเทียบความสูงของพีคของตัวอย่างกับกราฟมาตรฐานเพื่อหาปริมาณคลอไรด์ต่อไป



รูปที่ 12-4 Block Diagram of Automated Continuous Flow Instrument



## 4.2) การวิเคราะห์แบบธรรมดา (Batch Colorimetric Method)

### ก. หลักการ

เป็นการวิเคราะห์ปริมาณคลอไรด์โดยทางอ้อม นั่นคือ เมื่อให้สารละลายเมอร์คิวริกไทโอไซยาเนต และสารละลายเฟอร์ริกไนเตรตทำปฏิกิริยากับตัวอย่างน้ำที่มีคลอไรด์อยู่ เมอร์คิวริกไอออนจะทำปฏิกิริยากับคลอไรด์ทำให้มีไทโอไซยาเนตไอออนที่แตกตัวมาจากเมอร์คิวริกไทโอไซยาเนตเหลือในสารละลายซึ่งไทโอไซยาเนตไอออนนี้จะทำปฏิกิริยากับเฟอร์ริกไอออนให้สารประกอบเชิงซ้อนสีแดงเข้ม โดยที่ปริมาณของสารประกอบเชิงซ้อนนี้จะเป็นสัดส่วนกับปริมาณคลอไรด์ในสารละลายตัวอย่าง ความเข้มข้นของสารประกอบเชิงซ้อนจะสามารถวิเคราะห์ได้โดยวัดความเข้มของสีหรือวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 460 นาโนเมตร วิธีการนี้จะสามารถนำมาใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณคลอไรด์ในน้ำในช่วง 0.5 - 100 ไมโครกรัม

### ข. วิธีการวิเคราะห์

1. ปิเปตสารละลายมาตรฐานคลอไรด์ (Standard chloride solution) (ปริมาณคลอไรด์ในช่วง 0 - 100 ไมโครกรัมในน้ำ) จำนวน 20.0 มิลลิลิตร ใส่ลงในขวดปฏิกิริยา โดยต้องทำอย่างน้อย 3 ความเข้มข้น
2. เติมสารละลายเฟอร์ริกแอมโมเนียมซัลเฟต (Ferric Ammonium Sulfate or Ammonium iron(III) sulfate) (0.25 M) จำนวน 2.0 มิลลิลิตร
3. เติมสารละลายอิ่มตัวเมอร์คิวริกไทโอไซยาเนต (Saturated mercuric thiocyanate solution) จำนวน 2.0 มิลลิลิตร
4. ผสมให้เข้ากันและตั้งทิ้งไว้ 10 นาที วัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 460 นาโนเมตร
5. สร้างกราฟมาตรฐานซึ่งเป็นกราฟระหว่างค่าการดูดกลืนแสงและความเข้มข้นของคลอไรด์
6. ทำวิธีเช่นเดียวกับสารละลายมาตรฐานคลอไรด์แต่ใช้น้ำแทน เพื่อใช้เป็นแบลนด์ในการปรับค่าการดูดกลืนแสงให้เป็นศูนย์(0)
7. ปิเปตตัวอย่างหรือตัวอย่างที่เจือจางแล้วโดยให้มีปริมาณคลอไรด์ในน้ำในช่วง 0.5 - 100 ไมโครกรัมในน้ำ จำนวน 20.0 มิลลิลิตร แล้วทำแบบเดียวกับสารละลายมาตรฐานคลอไรด์ เริ่มตั้งแต่ข้อ 2 ถึง ข้อ 4
8. เปรียบเทียบค่าการดูดกลืนแสงของตัวอย่างที่อ่านได้กับกราฟมาตรฐานเพื่อหาปริมาณคลอไรด์ต่อไป