

บทที่ 14

การวิเคราะห์ค่าเปอร์มังกาเนต

โดย ไพฑูรย์ หมายมั่นสมสุข
นักวิทยาศาสตร์ 8ว กรมโรงงานอุตสาหกรรม

การวิเคราะห์ค่าเปอร์มังกาเนต(Permanganate Value Determination)เป็นการวัดปริมาณออกซิเจนเทียบเท่า (Oxygen Equivalent) ที่ใช้ในการออกซิไดซ์สารประกอบอินทรีย์ในตัวอย่างโดยใช้ตัวออกซิไดซ์ (Chemical Oxidant) คือ โพแทสเซียมเปอร์มังกาเนตภายใต้สภาวะที่เป็นกรด ค่าเปอร์มังกาเนตนี้จะสามารถเชื่อมโยงไปถึงค่าที่แสดงปริมาณสารอินทรีย์บางค่าได้ เช่น ค่าบีโอดี (Biochemical Oxygen Demand; BOD) ปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ (Organic Carbon) และ/หรือปริมาณสารอินทรีย์อื่นๆ เป็นต้น การหาเปอร์มังกาเนตจะมีประโยชน์อย่างมากในการเฝ้าระวังและควบคุมคุณภาพน้ำเมื่อได้หาความสัมพันธ์ระหว่างค่าเปอร์มังกาเนตและค่าบีโอดีแล้วในตัวอย่างที่ต้องการศึกษา เฝ้าระวังและควบคุม ทั้งนี้เนื่องจากระยะเวลาในการวิเคราะห์หาค่าซีโอดีสั้นกว่าระยะเวลาที่ใช้ในการวิเคราะห์หาค่าบีโอดีมากซึ่งเป็นข้อดีของการวิเคราะห์ค่าเปอร์มังกาเนต ตัวอย่างเช่น เวลาที่ใช้ในการทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันการวิเคราะห์ค่าเปอร์มังกาเนตเท่ากับ 30 นาที ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เมื่อเทียบกับระยะเวลาในการบ่มตัวอย่างน้ำในตู้บ่มในการวิเคราะห์หาค่าบีโอดีเท่ากับ 5 วัน ที่อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส ทำให้ทราบผลได้อย่างรวดเร็วจึงทำให้มีประโยชน์อย่างมากในการควบคุมและแก้ไขปัญหาในเรื่องของมลพิษทางน้ำได้เป็นอย่างดีและทันควัน ค่าเปอร์มังกาเนตมีความสำคัญโดยทำให้สามารถทราบคุณภาพของน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรมและน้ำเสียชุมชนที่ระบายลงสู่แหล่งรองรับน้ำทิ้ง ทั้งยังใช้ในการควบคุมระบบบำบัดน้ำเสียในโรงงานอุตสาหกรรม ทำให้ทราบถึงผลกระทบและศักยภาพของแหล่งรองรับน้ำทิ้งว่าจะสามารถรับความสกปรกได้มากน้อยเพียงใดด้วย

การเก็บตัวอย่าง

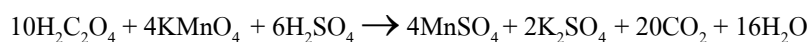
ควรเก็บตัวอย่างในขวดแก้วเก็บตัวอย่างและทำการวิเคราะห์หาซีโอดีในทันที หากไม่สามารถดำเนินการวิเคราะห์ได้ทันทีให้เก็บรักษาตัวอย่างในที่มืดและเย็น ณ อุณหภูมิน้อยกว่า 10 องศาเซลเซียส ไม่ควรแช่แข็งตัวอย่างเนื่องจากจะทำให้สารอินทรีย์บางชนิดเปลี่ยนแปลงไปจากเดิม ในกรณีที่น้ำตัวอย่างมีค่าเปอร์มังกาเนตสูงควรทำการเจือจางตัวอย่างก่อนมาทำการวิเคราะห์

หลักการทั่วไปและปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้อง

เมื่อผสมสารละลายโพแทสเซียมเปอร์มังกาเนตกับกรดซัลฟิวริกจะได้สารละลายผสมที่มีความสามารถในการออกซิไดซ์สูงในสภาวะที่ร้อน เมื่อเติมสารละลายผสมนี้ลงในตัวอย่างที่มีสารประกอบอินทรีย์อยู่จะเกิดการออกซิไดซ์เมื่อทำให้ร้อนที่ 100 องศาเซลเซียส เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาจะมีสารประกอบโพแทสเซียมเปอร์มังกาเนตที่เหลืออยู่ในปฏิกิริยาซึ่งจะทราบได้โดยการเติมสารละลายมาตรฐานกรดออกซาลิกหรือสารละลายมาตรฐานโซเดียมออกซาลेटลงไปเพื่อทำปฏิกิริยากับโพแทสเซียมเปอร์มังกาเนตที่

เหลือจากการออกซิไดซ์สารอินทรีย์แล้วทำการติเตรทกลับด้วยสารละลายโพแทสเซียมเปอร์มังกานेटโดยไม่
ต้องใช้อินดิเคเตอร์ ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นดังนี้

(ก) กรณีกรดออกซาลิก (Oxalic Acid) ดังสมการ



(ข) กรณีโซเดียมออกซาลेट ดังสมการ

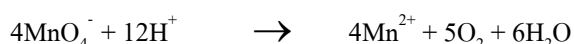


เมื่อทราบปริมาณโพแทสเซียมไดโครเมตที่ใช้ในการย่อยสลายสารอินทรีย์ในตัวอย่างแล้ว ในการ
เทียบปริมาณโพแทสเซียมเปอร์มังกานेटที่ใช้ออกมาเป็นปริมาณออกซิเจนเทียบเท่า นั้นทำได้โดยการใช้
อัตราส่วนปริมาณโพแทสเซียมเปอร์มังกานेट จำนวน 1 โมล ต่อ ปริมาณออกซิเจน จำนวน 1.25 โมล ทั้งนี้
เนื่องจากเมื่อโพแทสเซียมเปอร์มังกานेटอยู่ในสารละลายกรดซัลฟิวริกที่เพียงพอจะทำให้โพแทสเซียมเปอร์
มังกานेटสลายตัวให้ออกซิเจน ดังสมการ

ครึ่งปฏิกิริยาของน้ำ



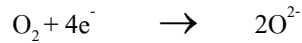
ครึ่งปฏิกิริยาของไดโครเมต



จากสมการ (.....) จะพบว่าเปอร์มังกานेट จำนวน 1 โมล จะสลายตัวให้ออกซิเจน 1.25 โมล (40
กรัม) ฉะนั้นเมื่อทราบว่าใช้ปริมาณโพแทสเซียมเปอร์มังกานेटไปจำนวนเท่าใดก็สามารถเทียบเป็นการใช้ปริมาณ
ออกซิเจนได้

กรณีการคิดปริมาณออกซิเจนเทียบเท่าในรูปของซีไอดีโดยวิธีการเทียบอำนาจการออกซิไดซ์
ระหว่างโพแทสเซียมเปอร์มังกานेटกับออกซิเจนทำได้โดยดูจากการรับอิเล็กตรอนของออกซิเจนและเปอร์มังกานेट
อน ก็สามารรถกระทำดังนี้

เขียนสมการครึ่งปฏิกิริยาการรับอิเล็กตรอนของ MnO_4^- และ O_2 ดังสมการ



จากสมการข้างต้น จะพบว่า MnO_4^- จำนวน 1 โมล สามารถรับอิเล็กตรอนได้ จำนวน 5e^- เมื่อเทียบกับออกซิเจนโมเลกุลจำนวน 1 โมล สามารถรับอิเล็กตรอนได้ จำนวน 4e^-

$$\begin{aligned} \therefore \text{KMnO}_4 \quad \text{จำนวน 1 โมล จะมีอำนาจในการออกซิไดซ์เทียบเท่ากับ } \text{O}_2 \text{ จำนวน} \\ = 5/4 = 1.25 \text{ โมล} \end{aligned}$$

ตัวอย่างการคำนวณ

ถ้าใช้ปริมาณโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต ความเข้มข้น 0.005 M จำนวน 5 มิลลิลิตร ในการย่อยสลายสารอินทรีย์ในตัวอย่างน้ำ 50 มิลลิลิตร จะสามารถคำนวณหาปริมาณออกซิเจนเทียบเท่าได้ดังนี้

1. โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตที่ใช้ในการย่อยตัวอย่าง 50 มิลลิลิตร

$$= (0.005 \text{ M})(5 \text{ mL}/1000) \text{ โมล}$$

2. ปริมาณออกซิเจนเทียบเท่าที่ใช้ในการย่อยตัวอย่าง 50 มิลลิลิตร

$$= (0.005 \text{ M})(5 \text{ mL}/1000)(40 \text{ g}) \text{ กรัม}$$

$$= (0.005 \text{ M})(5 \text{ mL}/1000)(40 \text{ g})(1000) \quad \text{มิลลิกรัม}$$

3. การคำนวณค่าเปอร์แมงกาเนต

เป็นการคำนวณเทียบปริมาณออกซิเจนเทียบเท่าที่ใช้ในการย่อยสารอินทรีย์ในตัวอย่างน้ำจำนวน 1 ลิตร

$$\text{ค่าเปอร์แมงกาเนต} = \frac{(0.005 \text{ M})(5 \text{ mL}/1000)(40 \text{ g})(1000 \text{ mg/g})(1000 \text{ mL/L})}{50 \text{ mL}}$$

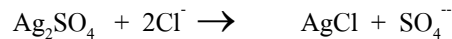
$$50 \text{ mL}$$

$$= 20 \text{ mg O}_2/\text{L}$$

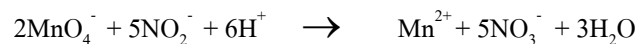
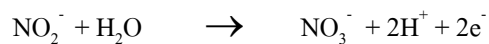
สารแทรกสอด

สารประกอบโลหะที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) คือ ซิลเวอร์ซัลเฟต (Silver Sulfate; Ag_2SO_4) ที่เติมลงไปในการปฏิกิริยา ถ้าในน้ำตัวอย่างมีปริมาณเฮไลต์ไอออนมากจะทำให้เกิดเป็นตะกอนของซิลเวอร์เฮไลต์ ทำให้ปริมาณซิลเวอร์ซัลเฟตลดลงและไม่เพียงพอต่อการเกิดปฏิกิริยาอย่างสมบูรณ์และยังทำให้ผลการวิเคราะห์ค่าได้ไม่ถูกต้องด้วย

การทำปฏิกิริยาระหว่างคลอไรด์ไอออนและซิลเวอร์ซัลเฟตเกิดขึ้นดังสมการ



ไนไตรท์ไอออน (Nitrite Ion; NO_2^-) ในทางทฤษฎีจะมีค่าซีไอดี 1.14 มิลลิกรัม/มิลลิกรัมไนไตรท์ไนโตรเจน ดังสมการ



จากสมการ (.....) จะเห็นว่า ไนไตรท์จำนวน 5 โมล หรือไนไตรท์ไนโตรเจน จำนวน 5 โมล ทำปฏิกิริยากับเปอร์แมงกาเนต จำนวน 2 โมล หรือออกซิเจนเทียบเท่า = $2 \times 1.25 = 2.5$ โมล

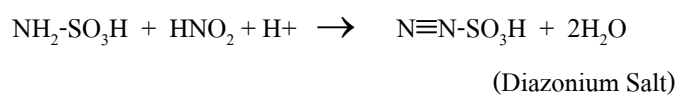
นั่นคือ ไนไตรท์ไนโตรเจน จำนวน 5×14 กรัม ใช้ออกซิเจนเทียบเท่าจำนวน 2.5×32 กรัม

ไนไตรท์ไนโตรเจน จำนวน 1 มิลลิกรัม ใช้ออกซิเจนเทียบเท่า จำนวน

$$= (2.5 \times 32) / (5 \times 14) \text{ มิลลิกรัม} = 1.14 \text{ มิลลิกรัม}$$

\therefore ไนไตรท์ มีค่าเปอร์แมงกาเนต = 1.14 มิลลิกรัมต่อมิลลิกรัมไนไตรท์ไนโตรเจน

แต่เนื่องจากในตัวอย่างน้ำส่วนใหญ่มีปริมาณไนไตรท์จำนวนน้อยมากซึ่งส่วนใหญ่จะน้อยกว่า 2 มิลลิกรัม/ลิตรวัดในรูปของไนไตรท์ไนโตรเจน (Nitrite Nitrogen) โดยถือว่ามีปริมาณน้อยไม่รบกวนต่อการวิเคราะห์สามารถตัดทิ้งได้ไม่ต้องนำมาพิจารณา แต่ถ้าในน้ำตัวอย่างบางตัวอย่างที่มีปริมาณไนไตรท์เกินกว่า 2 มิลลิกรัม/ลิตรวัดในรูปของ Nitrite Nitrogen ก็สามารถลดการรบกวนการวิเคราะห์ได้โดยการเติมกรดซัลฟามิก (Sulfamic Acid) ลงไปในการปฏิกิริยาในอัตราส่วน 10 มิลลิกรัมของกรดซัลฟามิกต่อ 1 มิลลิกรัมในรูปของ Nitrite Nitrogen โดยปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นดังสมการ



สารประกอบอนินทรีย์ที่มีความสามารถในการรีดิวซ์จะรบกวนปฏิกิริยาด้วย เช่น Ferrous Iron, Sulfide เป็นต้น แต่จะสามารถคำนวณและนำมาหักออกจากค่าซีไอดีที่ได้หากทราบปริมาณของสารเหล่านี้

เครื่องมือและอุปกรณ์

1. ขวดย่อยสลายขนาด 300 หรือ 500 มิลลิลิตร
2. Water Bath ที่ให้ความร้อนถึง 100 องศาเซลเซียส

รีเอเจนต์ (Reagent)

1. น้ำกลั่น

เติม 0.2 มิลลิลิตรของ 0.001 N โพแทสเซียมเปอร์มันганเต และ 2 มิลลิลิตร กรดซัลฟิวริก (1+1) โดยให้มีสีม่วงของโพแทสเซียมเปอร์มันганเตคงอยู่หลังจากตั้งทิ้งไว้เป็นเวลา 1 ชั่วโมง หรือนำน้ำที่มีสภาพนำไฟฟ้าไม่มากกว่า 2 ไมโครซีเมนต์ต่อเซ็นติเมตรที่ 25 องศาเซลเซียส

2. กรดซัลฟิวริก (1+2)

เจือจางกรดซัลฟิวริกเข้มข้น จำนวน 350 มิลลิลิตร ให้มีปริมาตรสุดท้ายเท่ากับ 1000 มิลลิลิตร เติม 0.5% W/V โพแทสเซียมเปอร์มันганเต จนกว่าจะมีสีม่วงแดง

3. ซิลเวอร์ซัลเฟต (Silver Sulfate; Ag_2SO_4)

4. สารละลายมาตรฐานโซเดียมออกซาเลต (Standard Sodium Oxalate Solution) เข้มข้น 0.0125 M (0.025N)

วิธีการเตรียม

ละลายโซเดียมออกซาเลต [$Na_2C_2O_4$] (ชนิดที่บริสุทธิ์สูงซึ่งอบให้แห้งที่ 150 -200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมงแล้ว)หนัก 1.675 กรัม ในน้ำกลั่นและเจือจางเป็น 1000 มิลลิลิตร (สารละลายนี้ต้องเตรียมขึ้นใช้ภายในวันที่วิเคราะห์)

5. สารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมเปอร์มันганเต (Standard Potassium Permanganate Solution) เข้มข้น 0.005 M (0.025 N)

วิธีการเตรียม

ละลายโพแทสเซียมเปอร์มันганเตหนัก 0.8 กรัมในน้ำกลั่นแล้วเจือจางเป็น 11000 มิลลิลิตร ต้มให้เดือด เป็นเวลา 1 - 2 ชั่วโมง ตั้งทิ้งไว้ในที่มืดเป็นเวลา 1 คืน กรองตะกอนออก และเก็บไว้ในที่มืดต่ออีก 30 นาทีก่อนนำมาใช้

การหาความเข้มข้น

เปิดสารละลายมาตรฐานโซเดียมออกซาเลต เข้มข้น 0.025 N จำนวน 10.0 มิลลิลิตร ลงในขวดออร์เลนเมเยอร์ ขนาด 300 มิลลิลิตร ที่มีน้ำกลั่นลงไป 100 มิลลิลิตร และกรดซัลฟิวริก (1 + 2) จำนวน 10 มิลลิลิตร ตีเตรทด้วยสารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมเปอร์มันганเต เข้มข้น 0.025 N ที่อุณหภูมิ 60 - 80 องศาเซลเซียสโดยไม่ต้องใช้อินดิเคเตอร์

การคำนวณ

ความเข้มข้นของละลายโพแทสเซียมเปอร์มังกานตเป็นนอร์มัล(Normality) คือ

$$N_p = V_o N_o / V_p$$

- เมื่อ N_o = ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมออกซาลาตเป็นนอร์มัล (Normality)
- V_o = ปริมาตรของสารละลายโซเดียมออกซาลาตที่ใช้เป็นมิลลิลิตร
- V_p = ปริมาตรของสารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมเปอร์มังกานตที่ใช้เป็นมิลลิลิตร
- N_p = ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมเปอร์มังกานตเป็นนอร์มัล(Normality)

การวิเคราะห์

1. ปิเปตตัวอย่างจำนวนที่เหมาะสมลงในขวดย่อยตัวอย่าง แล้วเติมน้ำกลั่นจนได้ปริมาตรสุดท้าย เป็น 100 มิลลิลิตร เติม กรดซัลฟิวริก (1 + 2) จำนวน 10 มิลลิลิตร และ ซัลเวอร์ซัลเฟต หนัก 1 กรัม ผสมให้เข้ากันดี และตั้งทิ้งไว้ 2 - 3 นาที เติมสารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมเปอร์มังกานต 0.025 N จำนวน 10.0 มิลลิลิตร และนำไปให้ความร้อนโดยแช่ในอ่างน้ำร้อน 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที
2. ปิเปตสารละลายโซเดียมออกซาลาต 0.025 N จำนวน 10.0 มิลลิลิตร และติเตรตด้วยสารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมเปอร์มังกานต 0.025 N โดยควบคุมอุณหภูมิของปฏิกิริยาให้อยู่ในช่วง 60 - 80 องศาเซลเซียส ที่จุดยุติสารละลายจะเปลี่ยนสีจากไม่มีสีเป็นสีชมพู
3. ทำแบลนด์ควบคู่ไปกับการวิเคราะห์ตัวอย่าง โดยใช้น้ำกลั่นแทนตัวอย่างและใช้สารละลายรีเอเจนต์ต่างๆเหมือนและเท่ากับที่ใช้กับตัวอย่างทุกประการรวมทั้งต้องทำการแช่ในน้ำร้อนเช่นเดียวกัน

ข้อสังเกต

1. ปริมาตรตัวอย่างน้ำที่ใช้ควรจะให้พอเหมาะ โดยให้มีจำนวนโพแทสเซียมเปอร์มังกานตเหลือในปฏิกิริยาไม่น้อยกว่าครึ่งหนึ่งหลังจากเติมสารละลายมาตรฐานโซเดียมออกซาลาตแล้ว
2. ปริมาณซิลเวอร์ซัลเฟต จำนวน 0.9 กรัม จะสามารถจับกับคลอไรด์ได้ 200 มิลลิกรัม โดยทั่วไป การเติมซิลเวอร์ซัลเฟต จำนวน 1 กรัมในปฏิกิริยา ควรจะเพียงพอสำหรับตัวอย่างน้ำเสียทั่วไป อย่างไรก็ตามในกรณีที่มีปริมาณคลอไรด์มากก็มีความจำเป็นจะต้องเพิ่มจำนวนซิลเวอร์ซัลเฟตให้เพียงพอ ซึ่งในกรณีนี้ที่ผิวของซิลเวอร์ซัลเฟตจะมีซิลเวอร์คลอไรด์เคลือบอยู่ทำให้การทำปฏิกิริยากับคลอไรด์เป็นไปได้ยาก จึงมีความจำเป็นจะต้องกวนสารละลายประมาณ 20 นาที

ก่อนนำไปวิเคราะห์ต่อไป ซึ่งในกรณีที่เพิ่มจำนวนซิลเวอร์ซัลเฟตมากขึ้นควรจะทำแบลงค์เพื่อเปรียบเทียบทุกครั้ง

3. ในกรณีที่ตัวอย่างมีปริมาณคลอไรด์สูงแต่ไม่เกิน 2%

ปิเปตตัวอย่างจำนวนไม่เกิน 10 มิลลิลิตรลงในขวดย่อยสลาย เติมกรดซัลฟิวริก (1 + 2) จำนวน 10 มิลลิลิตร และซิลเวอร์ซัลเฟต หนัก 1 กรัม ผสมให้เข้ากัน แล้วเติมสารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมเปอร์มังกานेट 0.025 N จำนวน 1.0 มิลลิลิตร แล้ววิเคราะห์ตามวิธีที่กล่าวมาแล้ว แต่เปลี่ยนปริมาตรสารละลายมาตรฐานโซเดียมออกซาลาเลท 0.025 N เป็น จำนวน 1.0 มิลลิลิตร

การคำนวณหาค่าเปอร์มังกานेट

$$PV = (A-B)(8000N)/C$$

- เมื่อ PV = ค่าเปอร์มังกานेटหน่วยเป็นมิลลิกรัมออกซิเจนต่อลิตร
A = ปริมาตรของสารละลายโพแทสเซียมเปอร์มังกานेटที่ใช้ในการวิเคราะห์ตัวอย่าง หน่วยเป็นมิลลิลิตร
B = ปริมาตรของสารละลายโพแทสเซียมเปอร์มังกานेटที่ใช้ในการวิเคราะห์แบลงค์ หน่วยเป็นมิลลิลิตร
N = ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมเปอร์มังกานेट หน่วยเป็นนอร์มัล
C = ปริมาตรตัวอย่างน้ำที่ใช้ เป็นมิลลิลิตร