บทที่ 15
การวิเคราะห์ค่าซีโอดี

โดย ไพฑูรย์ หมายมั่นสมสุข
นักวิทยาศาสตร์ 8ว กรมโรงงานอุตสาหกรรม

ซีโอดี (Chemical Oxygen Demand ; COD) เป็นการวัดปริมาณออกซิเจนเทียบเท่า (Oxygen Equivalent) ที่ใช้ในการออกซิไดซ์สารประกอบอินทรีย์ในตัวอย่างอย่างสมบูรณ์ด้วยตัวออกซิไดซ์อย่างแรง (Strong Chemical Oxidant) ได้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายคือ น้ำและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ โดยใช้หลักการที่ใช้ในการออกซิไดซ์คือสารประกอบอินทรีย์เกือบทุกชนิด (ยกเว้นสารประกอบอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน (Aromatic Hydrocarbons)บางชนิด) จะถูกออกซิไดซ์โดยตัวออกซิไดซ์อย่างแรง(Strong Oxidizing Agents) เช่น โพแทสเซียมไดโครเมต เป็นต้น ภายใต้สภาวะที่เป็นกรดและอะมิโนไนโตรเจนจะถูกเปลี่ยนไปเป็นแอมโมเนีย ดังสมการ

$$C_nH_aO_bN_c + (n+a/4-b/2-3c/4)O_2 \rightarrow nCO_2 + (a/2-3c/2)H_2O + cNH_3$$

ในตัวอย่างบางตัวอย่าง ค่าซีโอดีนี้จะสามารถเชื่อมโยงไปถึงค่าที่แสดงปริมาณสารอินทรีย์บางค่าได้ เช่น ค่าบีโอดี (Biochemical Oxygen Demand; BOD) ปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมด (Total Organic Carbon; TOC) และ/หรือปริมาณสารอินทรีย์อื่นๆ เป็นต้น โดยที่ค่าซีโอดีจะสูงกว่าหรือเท่ากับค่าบีโอดี ทั้งนี้เนื่องจากสารอินทรีย์โดยทั่วไปแบ่งออกเป็น 2 ชนิด คือ สารอินทรีย์ที่สามารถย่อยสลายได้ด้วยจุลินทรีย์หรือทางชีวะ (Biodegradable Organic Compounds) และสารอินทรีย์ที่ไม่สามารถย่อยสลายได้ด้วยจุลินทรีย์ หรือทางชีวะ (Nonbiodegradable Organic Compounds) ดังนั้นค่าซีโอดีจะมีค่าสูงมากกว่าค่าบีโอดีมากขึ้นถ้ามีสารอินทรีย์ที่ยากต่อการสลายทางชีวะอยู่มาก ดังนั้นข้อเสียอันหนึ่งของซีโอดีคือการไม่สามารถแยกความแตกต่างระหว่างสารอินทรีย์ที่สามารถถูกย่อยสลายได้ด้วยจุลินทรีย์หรือทางชีวะ (Biodegradable Organic Compounds)และ สารอินทรีย์ที่ไม่สามารถถูกย่อยสลายได้ด้วยจุลินทรีย์ หรือทางชีวะ (Nonbiodegradable Organic Compounds)ได้ อีกประการหนึ่งการวิเคราะห์ค่าซีโอดีมีการใช้สารประกอบจำพวกสารปรอทที่เป็นอันตรายต่อผู้ปฏิบัติงานและสิ่งแวดล้อมหากไม่มีวิธีการทำงานและระบบบำบัดที่ดีเพียงพอ

การหาค่าซีโอดีจะมีประโยชน์อย่างมากในการเฝ้าระวังและควบคุมคุณภาพน้ำเมื่อได้หาความสัมพันธ์ระหว่างค่าซีโอดีและค่าบีโอดีในตัวอย่างที่ต้องการศึกษา เฝ้าระวังและควบคุมแล้ว ทั้งนี้เนื่องจากระยะเวลาในการวิเคราะห์หาค่าซีโอดีสั้นกว่าระยะเวลาที่ใช้ในการวิเคราะห์หาค่าบีโอดีมากซึ่งเป็นข้อดีของการวิเคราะห์ค่าซีโอดี ตัวอย่างเช่น เวลาที่ใช้ในการทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชั่นอย่างสมบูรณ์ในการ
วิเคราะห์ค่าซีโอดีเท่ากับ 2 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เมื่อเทียบกับระยะเวลาในการบ่มตัวอย่างน้ำในตู้บ่มในการวิเคราะห์หาค่าบีโอดีเท่ากับ 5 วัน ที่อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส ทำให้สามารถทราบผลการวิเคราะห์ค่าซีโอดดีได้อย่างรวดเร็วจึงทำให้มีประโยชน์อย่างมากในการควบคุมและแก้ไขปัญหาในเรื่องของมลพิษทางน้ำได้เป็นอย่างดีและทันควัน ค่าซีโอดีเป็นดัชนีคุณภาพน้ำที่มีความสำคัญมากในการเป็นข้อมูล

พื้นฐานในการควบคุมมลพิษทางน้ำ เนื่องจากทำให้สามารถทราบคุณภาพของน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรมและน้ำเสียชุมชนที่ระบายลงสู่แหล่งรองรับน้ำทิ้งว่ามีคุณภาพดีหรือไม่เพียงใด ทั้งยังใช้ในการควบคุมระบบบำบัดน้ำเสียในโรงงานอุตสาหกรรม นอกจากนี้ยังทำให้ทราบถึงผลกระทบและศักยภาพของแหล่งรองรับน้ำทิ้งว่าจะสามารถรับความสกปรกได้มากน้อยเพียงใดด้วยอันจะเป็นประโยชน์ในการควบคุมและเฝ้าระวังให้น้ำในแหล่งน้ำที่เป็นแหล่งรองรับน้ำทิ้งมีคุณภาพดีไม่เน่าเสีย

การวิเคราะห์ค่าซีโอดีนั้นในปฏิกิริยาการออกซิเดชั่นสารอินทรีย์ จะต้องใช้ตัวออกซิไดซ์ที่แรงพอในการออกซิไดซ์สารอินทรีย์ในตัวอย่าง ซึ่งมีสารหลายชนิดที่ใช้เป็นตัวออกซิไดซ์ได้ เช่น Potassium Dichromate, Potassium Permanganate เป็นต้น แต่ตัวออกซิไดซ์ที่นิยมใช้กันอย่างกว้างขวางคือ Potassium Dichromate ทั้งนี้เนื่องจาก Potassium Dichromate เป็นตัวออกซิไดซ์ที่แรงมากและสามารถใช้กับตัวอย่างได้หลายชนิดรวมทั้งง่ายต่อการใช้และการดำเนินการวิเคราะห์ด้วย โดยทั่วไปการออกซิไดซ์สารประกอบอินทรีย์ส่วนใหญ่จะอยู่ในช่วง 95 ถึง 100 เปอร์เซ็นเมื่อเทียบกับค่าที่ได้จากการคำนวณในทางทฤษฎี สารไพริดีน(Pyridine) และสารประกอบของไพริดีนจะต่อต้านการออกซิไดซ์ สารประกอบอินทรีย์ที่ระเหยได้ง่าย (Volatile Organic Compounds) จะถูกออกซิไดซ์ไม่หมดโดยจะถูกออกซิไดซ์จนถึงระดับหนึ่งเท่านั้น เนื่องจากสารประกอบอินทรีย์ที่ระเหยได้ง่ายจะลอยตัวอยู่ในบริเวณช่องว่างเหนือชั้นของสารละลายที เกิดปฏิกิริยาทำให้ไม่ถูกออกซิไดซ์ได้ทั้งหมด แอมโมเนียที่อยู่ในน้ำตัวอย่างหรือเกิดจากปฏิกิริยาของสารประกอบอินทรีย์ที่มีไนโตรเจนเป็นองค์ประกอบก็ตามจะไม่ถูกออกซิไดซ์ถ้าไม่มีคลอไรด์อิออนในปริมาณที่เพียงพอ

การเก็บตัวอย่าง

ควรเก็บตัวอย่างในขวดแก้วเก็บตัวอย่างและทำการวิเคราะห์หาซีโอดีในทันที หากไม่สามารถดำเนินการวิเคราะห์ได้ทันทีให้เก็บรักษาตัวอย่างโดยการทำให้ตัวอย่างเป็นกรดด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้น (Conc. Sulfuric Acid) โดยให้ตัวอย่างมีค่าความเป็นกรดด่าง(pH Value) ไม่เกิน 2 ก่อนทำการวิเคราะห์ควรผสมตัวอย่างให้ตะกอนและน้ำตัวอย่างผสมกันดีโดยใช้เครื่องกวนผสม(Homoginizer)ทั้งนี้เพื่อให้การปิเปตน้ำตัวอย่างจากขวดเก็บตัวอย่างมาทำการวิเคราะห์เป็นตัวแทนของตัวอย่างน้ำที่เก็บมา ในกรณีที่น้ำตัวอย่างมีค่าซีโอดีสูงควรทำการเจือจางตัวอย่างก่อนมาทำการวิเคราะห์ทั้งนี้เพื่อลดความผิดพลาดในการปิเปตตัวอย่างในปริมาณน้อย

วิธีการวิเคราะห์

การวิเคราะห์ค่าซีโอดีมี 3 วิธี คือ

1) วิธีรีฟลักซ์แบบเปิด (Open Reflux Method)
2) วิธีรีฟลักซ์แบบปิด/การติเตรท (Closed Reflux, Titrimetric Method)
3) วิธีรีฟลักซ์แบบปิด/เปรียบเทียบสี (Closed Reflux, Colorimetric Method)

วิธีที่ 1 เหมาะสำหรับการวิเคราะห์ค่าซีโอดีในตัวอย่างน้ำเสียหลากหลายชนิดโดยใช้ปริมาณตัวอย่างน้ำในการวิเคราะห์จำนวนมาก ลดความผิดพลาดในการสุ่มตัวอย่างและการปิเปตตัวอย่าง (ใช้ตัวอย่างในการ

วิเคราะห์ประมาณ 50 มิลลิลิตร) แต่จะใช้สารประกอบโลหะต่างๆในปฏิกิริยาจำนวนมากตามไปด้วย เช่น สารประกอบโลหะที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) คือ ซิลเวอร์ซัลเฟต (Silver Sulfate; Ag_2SO_4) และสารประกอบโลหะที่ใช้ในการป้องกันการรบกวนจากสารประกอบเฮไลด์ คือ เมอร์คิวริกซัลเฟต (Mercuric Sulfate; $HgSO_4$) ส่วนวิธีที่2 และ 3 เป็นวิธีการวิเคราะห์ที่ค่อนข้างประหยัดการใช้สารประกอบโลหะต่างๆในปฏิกิริยาแต่จะมีความผิดพลาดในการปิเปตตัวอย่างหากตัวอย่างไม่ผสมกันดีเพียงพอเนื่องจากใช้ปริมาณตัวอย่างในการวิเคราะห์น้อยมาก (ใช้ตัวอย่างในการวิเคราะห์ 2.5 - 10.0 มิลลิลิตร) เมื่อเทียบกับวิธีที่ 1

หลักการทั่วไปและปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้อง

เมื่อผสมสารละลายโพแทสเซียมไดโครเมตกับกรดซัลฟิวริกจะได้สารละลายผสมระหว่างกรดโครมิกและกรดกำมะถันซึ่งสารละลายผสมนี้มีความสามารถในการออกซิไดซ์สูงมากในสภาวะที่ร้อน

$$K_2Cr_2O_7 + \text{excess } H_2SO_4 \rightarrow H_2Cr_2O_7/K_2SO_4/H_2SO_4$$

เมื่อเติมสารละลายผสมกรดโครมิกและกรดซัลฟิวริกนี้ลงในตัวอย่างที่มีสารประกอบอินทรีย์อยู่จะเกิดการออกซิไดซ์เมื่อทำให้ของผสมนี้ร้อน เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาจะมีสารประกอบโพแทสเซียมไดโครเมตเหลืออยู่ในปฏิกิริยาซึ่งปริมาณโพแทสเซียมไดโครเมตที่เหลืออยู่นี้จะสามารถหาได้โดยการติเตรทกับสารละลายมาตรฐานเฟอรัสแอมโมเนียมซัลเฟต โดยใช้เฟอโรอีนเป็นอินดิเคเตอร์ ดังปฏิกิริยาในสมการ

$$K_2Cr_2O_7 + 6FeSO_4 + 7H_2SO_4 \rightarrow Cr_2SO_4 + K_2SO_4 + 3Fe_2SO_4 + 7H_2O$$

เมื่อทราบปริมาณโพแทสเซียมไดโครเมตที่ใช้ในการย่อยสายสารอินทรีย์ในตัวอย่างแล้ว ในการเทียบปริมาณโพแทสเซียมไดโครเมตที่ใช้ออกมาเป็นปริมาณออกซิเจนเทียบเท่านั้น ทำได้โดยการใช้อัตราส่วนปริมาณโพแทสเซียมไดโครเมต 1 โมล ต่อ ปริมาณออกซิเจน 1.5 โมล ทั้งนี้เนื่องจากเมื่อโพแทสเซียมไดโครเมตอยู่ในสารละลายกรดซัลฟิวริกที่เพียงพอจะทำให้โพแทสเซียมไดโครเมตสลายตัวให้ออกซิเจนดังสมการ

ครึ่งปฏิกิริยาของน้ำ

$$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$$

ครึ่งปฏิกิริยาของไดโครเมต

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

ปฏิกิริยารวม

$$2Cr_2O_7^{2-} + 16H^+ \rightarrow 4Cr^{3+} + 3O_2 + 8H_2O$$

จากสมการจะพบว่าไดโครเมต 1 โมล จะสลายตัวให้ออกซิเจน 1.5 โมล (48 กรัม) ฉะนั้นเมื่อทราบว่าใช้ปริมาณโพแทสเซียมไดโครเมตไปจำนวนเท่าใดก็สามารถเทียบเป็นการใช้ปริมาณออกซิเจนเทียบเท่าได้

กรณีการคิดปริมาณออกซิเจนเทียบเท่าในรูปของซีโอดีโดยวิธีการเทียบอำนาจการออกซิไดซ์ระหว่างโพแทสเซียมไดโครเมตกับออกซิเจนก็สามารถกระทำได้โดยการเปรียบเทียบความสามารถในการรับอิเลคตรอนของออกซิเจนและไดโครเมตอิออน ดังนี้

เขียนสมการครึ่งปฏิกิริยาการรับอิเลคตรอนของ $Cr_2O_7^{2-}$ และ O_2 ดังสมการ

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

$$O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{2-}$$

จากสมการ(.....) จะพบว่า $Cr_2O_7^{2-}$ จำนวน 1 โมล สามารถรับอิเลคตรอนได้ จำนวน $6e^-$ เมื่อเทียบกับออกซิเจนโมเลกุล (Molecular Oxygen) จำนวน 1 โมล สามารถรับอิเลคตรอนได้ จำนวน $4e^-$

$\therefore$ $K_2Cr_2O_7$ จำนวน 1 โมล จะมีอำนาจในการออกซิไดซ์เทียบเท่ากับ O_2 จำนวน

1 Mole $K_2Cr_2O_7$ $\equiv$ $6e^-/4e^-$ $\equiv$ 1.5 Mole O_2 = 1.5 x 32 g O_2

= 48 g O2

<u>ตัวอย่างการคำนวน</u>

ถ้าใช้ปริมาณโพแทสเซียมไดโครเมต ความเข้มข้น 0.0167 M จำนวน 3 มิลลิลิตร ในการย่อยสลายสารอินทรีย์ในตัวอย่างน้ำ 5 มิลลิลิตร จะสามารถคำนวนหาปริมาณออกซิเจนเทียบเท่าได้ดังนี้

1. โพแทสเซียมไดโครเมตที่ใช้ในการย่อยตัวอย่าง 5 มิลลิลิตร

= (0.0167 M)(3 mL/1000) โมล

2. ปริมาณออกซิเจนเทียบเท่าที่ใช้ในการย่อยตัวอย่าง 5 มิลลิลิตร

= (0.0167 M)(3 mL/1000)(48 g) กรัม

= (0.0167 M)(3 mL/1000)(48 g)(1000) มิลลิกรัม

3. การคำนวณค่าซีโอดี

เป็นการคำนวณเทียบปริมาณออกซิเจนเทียบเท่าที่ใช้ในการย่อยสารอินทรีย์ในตัวอย่างน้ำจำนวน 1 ลิตร

$$\text{ค่าซีโอดี} = \frac{(0.0167\ M)(3\ mL/1000)(48\ g)(1000\ mg/g)(1000\ mL/L)}{5\ mL}$$

= 481 mg O_2/L

สารมาตรฐานซีโอดี

สารประกอบที่ใช้เป็นมาตรฐานสำหรับการตรวจสอบวิธีการวิเคราะห์และการดำเนินการวิเคราะห์นั้นมีหลายชนิดแต่ที่ใช้กันโดยทั่วไปมี 2 ชนิด คือ กลูโคส (Glucose) และโพแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลท (Potassium Hydrogen Phthalate)

1. กลูโคส (Glucose)

เมื่อนำกลูโคสมาทำปฏิกิริยากับโพแทสเซียมไดโครเมตตามวิธีการหาค่าซีโอดี กลูโคสจะถูกออกซิไดซ์อย่างสมบูรณ์ ตามทฤษฎีจะได้ผลิตภัณฑ์คือ น้ำและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ดังสมการ

(ก) สมการในปฏิกิริยาการรีฟลักซ์ในสารละลายกรด

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

$$_6H_{12}O_6 + 6H_2O \rightarrow 6CO_2 + 24H^+ + 24e^-$$

$$C_6H_{12}O_6 + 4Cr_2O_7^{2-} + 32H^+ \rightarrow 8Cr^{3+} + 22H_2O + 6CO_2$$

(ข) สมการปฏิกิริยาในกรดซัลฟิวริก

$$C_6H_{12}O_6 + 4K_2Cr_2O_7 + 16H_2SO_4 \rightarrow 4Cr_2(SO_4)_3 + 4K_2SO_4 + 22H_2O + 6CO_2$$

(8) กรณีการใช้ออกซิเจนในการออกซิไดซ์กลูโคสในลักษณะเช่นเดียวกับการย่อยสลายกลูโคสแบบสมบูรณ์จะได้ดังสมการ (.....)

$$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O$$

ทั้งนี้เนื่องจาก $K_2Cr_2O_7$ จำนวน 1 โมล จะมีอำนาจในการออกซิไดซ์เทียบเท่ากับ O_2 จำนวน 1.5 โมล

จากสมการ กลูโคส จำนวน 1 โมล จะทำปฏิกิริยากับโปแทสเซียมไดโครเมต จำนวน 4 โมล และจากสมการ (.....) กลูโคส จำนวน 1 โมล จะทำปฏิกิริยากับออกซิเจน จำนวน 6 โมล และกลูโคสมีมวลโมเลกุลเท่ากับ 180 กรัมต่อโมล และออกซิเจนมีมวลโมเลกุล เท่ากับ 32 กรัมต่อ โมล

ดังนั้น กลูโคส หนัก 180 กรัม จะทำปฏิกิริยากับออกซิเจน = 6 x 32 = 192 กรัม

กลูโคส หนัก 1 กรัม จะทำปฏิกิริยากับออกซิเจน = 192/180 กรัม

= 1.067 กรัม

∴ กลูโคส มีค่าซีโอดี เท่ากับ 1.067 กรัมออกซิเจน (O_2) ต่อกรัมกลูโคสนั่นคือ เมื่อชั่งกลูโคสหนัก 1 กรัม ละลายในน้ำกลั่นจนมีปริมาตรของสารละลายเท่ากับ 1 ลิตร จะทำให้สารละลายนี้มีค่าซีโอดี เท่ากับ 1067 มิลลิกรัมต่อลิตร

2. โพแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลท (Potassium Hydrogen Phthalate)

เมื่อนำโพแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลท (Potassium Hydrogen Phthalate) มาทำปฏิกิริยากับโพแทสเซียมไดโครเมตตามวิธีการหาค่าซีโอดี โพแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลทจะถูกออกซิไดซ์อย่างสมบูรณ์ตามทฤษฎีได้ผลิตภัณฑ์คือ โพแทสเซียมออกไซด์ น้ำและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งเมื่อเทียบกับการใช้ออกซิเจนในการออกซิไดซ์จะได้ดังสมการ

$$2KC_8H_5O_4 + 15O_2 \rightarrow K_2O + 16CO_2 + 5H_2O$$

จากสมการ

โพแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลท จำนวน 2 โมล จะทำปฏิกิริยากับออกซิเจน จำนวน 15 โมล แต่โพแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลทมีมวลโมเลกุลเท่ากับ 204.1 กรัมต่อโมล และออกซิเจนมีมวลโมเลกุล เท่ากับ 32 กรัมต่อโมล

ดังนั้น โพแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลท หนัก 2 x 204.1 กรัม จะทำปฏิกิริยากับออกซิเจน หนัก 15 x 32 กรัม

โพแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลท หนัก 1 กรัม จะทำปฏิกิริยากับออกซิเจน

= (15 x 32)/(2 x 204.1) กรัม

= 1.167 กรัม

∴ โพแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลท มีค่าซีโอดี เท่ากับ 1.067 กรัมออกซิเจน (O_2) ต่อกรัม นั่นคือ เมื่อชั่งโพแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลทหนัก 1 กรัม ละลายในน้ำกลั่นจนมีปริมาตรของสารละลายเท่ากับ 1 ลิตร จะทำให้สารละลายนี้มีค่าซีโอดี เท่ากับ 1167 มิลลิกรัมต่อลิตร

อินดิเคเตอร์

เฟอโรอีนอินดิเคเตอร์เป็นสารประกอบระหว่าง 1,10-(ortho) Phenanthroline กับ Ferrous Sulfate ในอัตราส่วน 3 : 1 โมล

สารแทรกสอด

สารประกอบพวกอะลิเฟติกประเภทโซ่ตรงที่ระเหยได้ง่ายจะถูกออกซิไดซ์ได้น้อยเนื่องจากสารประกอบประเภทนี้จะลอยตัวเป็นไออยู่ในช่องว่างเหนือสารละลายที่ใช้ออกซิไดซ์ทำให้ไม่สัมผัสกับตัวออกซิไดซ์ ส่วนสารประกอบพวกอะลิเฟติกประเภทโซ่ตรงจะถูกออกซิไดซ์ได้ดีกว่าสารประกอบพวกอะลิเฟติกประเภทโซ่ตรงที่ระเหยได้ง่ายโดยการเติมสารประกอบโลหะที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) คือ ซิลเวอร์ซัลเฟต (Silver Sulfate; Ag_2SO_4) ลงไปในปฏิกิริยา อย่างไรก็ตามถ้าในน้ำตัวอย่างมีปริมาณเฮไลด์อิออนมากจะทำให้เกิดเป็นตะกอนของซิลเวอร์เฮไลด์ทำให้ปริมาณซิลเวอร์ซัลเฟตลดลงและไม่เพียงพอต่อการเกิดปฏิกิริยาอย่างสมบูรณ์และยังทำให้ผลการวิเคราะห์ค่าซีโอดีที่ได้มีค่ามากกว่าความเป็นจริงด้วย

การทำปฏิกิริยาระหว่างคลอไรด์อิออนและซิลเวอร์ซัลเฟตเกิดขึ้นดังสมการ

$$Ag_2SO_4 + 2Cl^- \rightarrow AgCl + SO_4^{--}$$

การทำปฏิกิริยาระหว่างคลอไรด์อิออนและไดโครเมต เกิดขึ้นดังสมการ

$$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 6Cl^- + 14H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 3Cl_2 + 7H_2O$$

ในกรณีการแทรกสอดโดยเฮไลด์อิออนนี้จะสามารถแก้ไขได้โดยการเติมสารประกอบโลหะที่ใช้ในการป้องกันการรบกวนจากสารประกอบเฮไลด์ คือ เมอร์คิวริกซัลเฟต (Mercuric Sulfate; $HgSO_4$) ซึ่งจะเกิดปฏิกิริยาดังสมการ

$$HgSO_4 + 2Cl^- \rightarrow HgCl_2 + SO_4^{2-}$$

โดยทั่วไปจะใช้เมอร์คิวริกซัลเฟต ในปริมาณ 1 กรัม สำหรับตัวอย่าง 50 มิลลิลิตร กรณีที่ใช้ตัวอย่างน้อยกว่า 50 มิลลิลิตร ก็สามารถใช้เมอร์คิวริกซัลเฟตในปริมาณที่ลดลงตามส่วนได้ถ้าทราบว่าในตัวอย่างน้ำที่ต้องการวิเคราะห์ค่าซีโอดีมีปริมาณคลอไรด์น้อยกว่า 2000 มิลลิกรัม / ลิตร ทั้งนี้จะต้องใช้อัตราส่วนของเมอร์คิวริกซัลเฟต และคลอไรด์ ไม่น้อยกว่า 10:1 ในกรณีที่น้ำตัวอย่างมีปริมาณคลอไรด์มากกว่า 2000 มิลลิกรัม/ลิตร จะต้องเปลี่ยนแปลงวิธีการวิเคราะห์บ้างซึ่งจะได้กล่าวต่อไป

ไนไตรท์อิออน (Nitrite Ion; NO_2^-)ในทางทฤษฎีจะมีค่าซีโอดี 1.14 มิลลิกรัม/มิลลิกรัมไนไตรท์ไนโตรเจน ดังสมการ

$$NO_2^- + H_2O \rightarrow NO_3^- + 2H^+ + 2e^-$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 3NO_2^- + 8H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 3NO_3^- + 4H_2O$$

จากสมการ จะเห็นว่า ไนไตรท์จำนวน 3 โมล หรือไนไตรท์ไนโตรเจน จำนวน 3 โมล ทำปฏิกิริยากับไดโครเมต จำนวน 1 โมล หรือออกซิเจนเทียบเท่า = 1.5 โมล

นั่นคือ ไนไตรท์ไนโตรเจน จำนวน 3 x 14 กรัม ใช้ออกซิเจนเทียบเท่าจำนวน 1.5 x 32 กรัม

ไนไตรท์ไนโตรเจน จำนวน 1 มิลลิกรัม ใช้ออกซิเจนเทียบเท่า จำนวน

= (1.5 x 32)/(3 x 14) มิลลิกรัม

= 1.14 มิลลิกรัม

∴ ไนไตรท์ มีค่าซีโอดี = 1.14 มิลลิกรัมต่อมิลลิกรัมไนไตรท์ไนโตรเจน

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

$$NH_2\text{-}SO_3H + HNO_2 + H+ \rightarrow N{\equiv}N\text{-}SO_3H + 2H_2O$$

(Diazonium Salt)

สารประกอบอนินทรีย์ที่มีความสามารถในการรีดิวซ์จะรบกวนปฏิกิริยาด้วย เช่น Ferrous Iron, Sulfide, Manganous Manganese เป็นต้น แต่จะสามารถคำนวณและนำมาหักออกจากค่าซีโอดีที่ได้หากทราบปริมาณของสารเหล่านี้

ก. การวิเคราะห์โดยวิธีรีฟลักซ์แบบเปิด

(Open Reflux Method

หลักการ

สารประกอบอินทรีย์สามารถถูกออกซิไดซ์ได้ด้วยตัวออกซิไดซ์ที่รุนแรง ในการวิเคราะห์หาค่าซีโอดีในที่นี้จะใช้โพแทสเซียมไดโครเมต (Potassium Dichromate; $K_2Cr_2O_7$)เป็นตัวออกซิไดซ์ (Oxidizing Agent)ในสารละลายกรดซัลฟิวริก โดยใช้ซิลเวอร์ซัลเฟตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ในสภาวะที่ร้อนและมีความเป็นกรดสูง สารผสมระหว่างกรดโครมิกและกรดซัลฟิวริกจะออกซิไดซ์สารประกอบอินทรีย์ในสารละลาย การวิเคราะห์หาค่าซีโอดีทำได้โดยการหาปริมาณของโพแทสเซียมไดโครเมตที่ใช้ในการย่อยสารอินทรีย์ทั้งหมดในตัวอย่างแล้วคำนวณเทียบเป็นปริมาณออกซิเจน

โพแทสเซียมไดโครเมตที่ทราบปริมาณและความเข้มข้นที่แน่นอนและจะถูกเติมลงในน้ำตัวอย่างในปริมาณที่มากเกินพอแต่ทราบปริมาณที่แน่นอน หลังจากการรีฟลักซ์ตัวอย่างที่ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โพแทสเซียมไดโครเมตที่เหลือ(ยังไม่ถูกริดิวซ์)ในสารละลายหลังจากการรีฟลักซ์หาได้โดยการติเตรทกับสารละลายมาตรฐานเฟอรัสแอมโมเนียมซัลเฟต (Standard Ferrous Ammonium Sulfate Solution) โดยใช้เฟอโรอีน (Ferroin)เป็นอินดิเคเตอร์

เครื่องมือและอุปกรณ์

เครื่องมือที่ใช้ในการรีฟลักซ์ (Reflux Apparatus) ประกอบด้วย

1. ขวดกลมก้นแบน (Flat-bottom Flask) ขนาด 250 หรือ 500 มิลลิลิตร
2. เครื่องควบแน่น (Condensor) ซึ่งมี Jacket ขนาด 300 มิลลิเมตร
3. เตาชนิด Hot Plate หรือ Heating Mantle ซึ่งสามารถให้กำลังไฟได้ไม่น้อยกว่า 1.4 วัตต์ต่อตารางเมตร

รีเอเจนท์ (Reagent)

1. สารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไดโครเมต (Standard Potassium Dichromate Solution) เข้มข้น 0.0417 M

   <u>วิธีการเตรียม</u>

   ละลายโพแทสเซียมไดโครเมต (อบให้แห้งแล้วที่ 103 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง) หนัก 12.259 กรัมในน้ำกลั่นแล้วเจือจางเป็น 1000 มิลลิลิตร
2. กรดซัลฟิวริกรีเอเจนท์ (Sulfuric Acid Reagent)

   <u>วิธีการเตรียม</u>

   ละลายซิลเวอร์ซัลเฟต (Silver Sulfate; Ag_2SO_4) จำนวน 5.5 กรัมต่อกรดซัลฟิวริก (Sulfuric Acid) จำนวน 1 กิโลกรัม หรือ ละลายซิลเวอร์ซัลเฟต จำนวน 22 กรัมในกรดซัลฟิวริก 4.0

กิโลกรัม โดยต้องใช้เวลาในการละลายนาน 1 - 2 วัน แต่ถ้าต้องการละลายให้เร็วขึ้นก็อาจจะใช้วิธีการกวนอย่างต่อเนื่องซึ่งวิธีนี้จะสามารถละลายซิลเวอร์ซัลเฟตได้ภายในเวลา 30 นาที

3. เฟอโรอีนอินดิเคเตอร์(Ferroin Indicator)

สามารถหาซื้อได้โดยทั่วไปหรืออาจจะเตรียมขึ้นเองโดยละลาย 1,10 - Phenanthroline Monohydrate ($C_{12}H_8N_2.H_2O$) หนัก 1.48 กรัมและ Ferrous Sulfate Heptahydrate ($FeSO_4.7H_2O$) หนัก 0.7 กรัม ในน้ำกลั่นแล้วทำให้เจือจางเป็น 100 มิลลิลิตร

4. สารละลายมาตรฐานเฟอรัสแอมโมเนียมซัลเฟต (Standard Ferrous Ammonium Sulfate Solution) เข้มข้น 0.25 M

<u>วิธีการเตรียม</u>

ละลายเฟอรัสแอมโมเนียมซัลเฟต [$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2.6H_2O$] ชนิดเออาร์ หนัก 98 กรัม ในน้ำกลั่น เติมกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 20 มิลลิลิตร ทำให้เย็นและเจือจางเป็น 1000 มิลลิลิตร

<u>การหาความเข้มข้น</u>

ปิเปตสารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไดโครเมต (Standard Potassium Dichromate Solution) เข้มข้น 0.0417 M จำนวน 10.0 มิลลิลิตร ลงในขวดเออร์เลนเมเยอร์ ขนาด 250 มิลลิลิตร เติมน้ำกลั่นลงไป 90 มิลลิลิตร เติมกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 30 มิลลิลิตร ทิ้งให้เย็นแล้วนำมาติเตรทด้วยสารละลายมาตรฐานเฟอรัสแอมโมเนียมซัลเฟต (Standard Ferrous Ammonium Sulfate Solution) เข้มข้น 0.25 M โดยใช้เฟอโรอีนเป็นอินดิเคเตอร์

<u>การคำนวณ</u>

ความเข้มข้นของละลายเฟอรัสแอมโมเนียมซัลเฟตเป็นโมลาร์(Molarity) คือ

$$M_f = (6V_pM_p)/V_f \qquad \text{-------( )}$$

เมื่อ M_f = ความเข้มข้นของสารละลายเฟอรัสแอมโมเนียมซัลเฟตเป็นโมลาร์

V_f = ปริมาตรของสารละลายเฟอรัสแอมโมเนียมซัลเฟตที่ใช้เป็นมิลลิลิตร

V_p = ปริมาตรของสารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไดโครเมตที่ใช้เป็นมิลลิลิตร

M_p = ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไดโครเมตเป็นโมลาร์

5. เมอร์คิวริกซัลเฟต (Mercuric Sulfate; $HgSO_4$) ชนิดเออาร์

6. กรดซัลฟามิก (Sulfamic Acid)ชนิดเออาร์

ใช้ในการกำจัดไนไตรท์(Nitrite) เนื่องจากไนไตรท์-ไนโตรเจน (Nitrite-Nitrogen) จะมีค่าซีโอดีเท่ากับ 1.1 มิลลิกรัมต่อ1 มิลลิกรัมของไนไตรท์-ไนโตรเจน ดังนั้นจึงควรเติมกรดซัลฟามิกจำนวน 10 มิลลิกรัมต่อ1 มิลลิกรัมของไนไตรท์-ไนโตรเจนที่มีอยู่ในขวดรีฟลักซ์ เพื่อความสะดวกในการวิเคราะห์อาจจะเติมกรดซัลฟามิกหนัก 0.12 กรัม ลงในสารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไดโครเมต จำนวน 1000 มิลลิลิตรเลยก็ได้ โดยจะทำให้สารละลายมาตรฐาน

โพแทสเซียมไดโครเมตนี้สามารถกำจัดไนไตรท์ที่มีอยู่ในตัวอย่างได้จำนวน 20 มิลลิกรัมต่อลิตร

7. สารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลท (Standard Potassium Phthalate Solution)

<u>วิธีการเตรียม</u>

ละลายโพแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลท (Potassium Phthalate; $HCOOC_6H_4COOK$) ซึ่งอบให้แห้งจนน้ำหนักคงที่แล้วที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส หนัก 425 กรัมในน้ำกลั่นแล้วเจือจางจนได้ปริมาตร 1000 มิลลิลิตร สารละลายนี้จะมีค่าซีโอดี 500 มิลลิกรัมต่อลิตร โดยที่ในทางทฤษฎีโพแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลทมีค่าซีโอดี 1.176 มิลลิกรัมออกซิเจน (O_2) ต่อมิลลิกรัม

8. สารละลายมาตรฐานกลูโคส(Standard Glucose Solution)

<u>วิธีการเตรียม</u>

ละลายกลูโคส หนัก 469 มิลลิกรัมในน้ำกลั่นแล้วเจือจางจนได้ปริมาตร 1000 มิลลิลิตร สารละลายนี้จะมีค่าซีโอดี 500 มิลลิกรัมต่อลิตร โดยที่ในทางทฤษฎีกลูโคส มีค่าซีโอดี 1.067 มิลลิกรัมออกซิเจน (O_2) ต่อมิลลิกรัม

การวิเคราะห์

(1) <u>กรณีที่น้ำตัวอย่างมีค่าซีโอดีมากกว่า 50 แต่ไม่เกิน 900 มิลลิกรัมออกซิเจนต่อลิตร</u>

1.1 ใส่เมอร์คิวริกซัลเฟต ประมาณ 0.4 กรัม ลงในขวดรีฟลักซ์ เติมตัวอย่างน้ำหรือตัวอย่างน้ำที่เจือจางแล้ว จำนวน 20.0 มิลลิลิตร เขย่าให้เข้ากัน

<u>หมายเหตุ</u>

ถ้าปริมาณเมอร์คิวริกซัลเฟตที่เติมลงไปไม่เพียงพอก็ให้เติมลงไปอีกในอัตราส่วน เมอร์คิวริกซัลเฟตต่อคลอไรด์ เท่ากับ 10:1 ถ้ามีตะกอนเกิดขึ้นหลังจากการเติมเมอร์คิวริกซัลเฟตลงไป ตะกอนที่เกิดขึ้นจะไม่มีผลต่อการวิเคราะห์แต่อย่างใด

1.2 เติมสารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไดโครเมต 0.0417 M จำนวน 10.0 มิลลิลิตร แล้วค่อยๆ เติมกรดซัลฟิวริกรีเอเจนท์ จำนวน 30.0 มิลลิลิตรลงไป

1.3 ใส่ลูกแก้ว (Glass Bead) ลงไป 5 - 6 เม็ด เพื่อป้องกันมิให้เกิดการเดือดอย่างรุนแรง ผสมสารละลายในขวดให้เข้ากัน

1.4 นำขวดรีฟลักซ์นี้ไปต่อกับเครื่องควบแน่น ใช้บีกเกอร์เล็กๆปิดที่ปลายเปิดด้านบนของเครื่องควบแน่นเพื่อป้องกันสารอื่นๆจากภายนอกหลุดเข้าไป

1.5 รีฟลักซ์หรือต้มให้เดือดเป็นเวลานาน 2 ชั่วโมงหรือน้อยกว่านี้ถ้าทดสอบแล้วว่าให้ผลที่เท่ากัน

1.6 ล้างเครื่องควบแน่นด้วยน้ำเพียงเล็กน้อยก่อนถอดชุดเครื่องควบแน่นออกจากขวดรีฟลักซ์ เติมน้ำกลั่นลงไปในขวดรีฟลักซ์จนสารละลายผสมมีปริมาตรประมาณ 150 มิลลิลิตร ทิ้งให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง

1.7 ติเตรทด้วยสารละลายเฟอรัสแอมโมเนียมซัลเฟต 0.25 M โดยใช้เฟอโรอีนเป็นอินดิเคเตอร์ (1 - 2 หยด แต่ควรจะใช้ในปริมาณที่เท่ากันทุกครั้ง) สารละลายจะเปลี่ยนจากสีน้ำเงินเขียวเป็นสี

น้ำตาลแดงเมื่อถึงจุดยุติ

<u>หมายเหตุ</u>

ควรจะใช้จุดที่มีการเปลี่ยนสีของเฟอโรอีนจากสีน้ำเงินเขียวเป็นสีน้ำตาลแดงในครั้งแรก ถึงแม้ว่าสีน้ำเงินเขียวจะกลับมาอีกหลังจากทิ้งไว้ไม่นาน

1.8 ทำแบลงค์ควบคู่ไปกับการวิเคราะห์ตัวอย่าง โดยใช้น้ำกลั่นแทนตัวอย่างในปริมาณที่เท่ากับการใช้ตัวอย่างและใช้สารละลายรีเอเจนท์ต่างๆเหมือนและเท่ากับที่ใช้กับตัวอย่างทุกประการ รวมทั้งต้องทำการรีฟลักซ์เช่นเดียวกัน

1.9 ควรทำการวิเคราะห์หาค่าซีโอดีของสารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลทหรือสารละลายมาตรฐานกลูโคสก็ได้เพื่อตรวจสอบการวิเคราะห์และคุณภาพของสารเคมีที่ใช้

1.10 การคำนวณหาค่าซีโอดี

$$COD = (A-B)(8000M)/C \qquad \text{-------( )}$$

เมื่อ COD = ค่าซีโอดี หน่วยเป็นมิลลิกรัมออกซิเจนต่อลิตร

A = ปริมาตรของสารละลายเฟอรัสแอมโมเนียมซัลเฟตที่ใช้ในการติเตรทแบลงค์ หน่วยเป็นมิลลิลิตร

B = ปริมาตรของสารละลายเฟอรัสแอมโมเนียมซัลเฟตที่ใช้ในการติเตรทตัวอย่าง หน่วยเป็นมิลลิลิตร

M = ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานเฟอรัสแอมโมเนียมซัลเฟต หน่วยเป็นโมลาร์

C = ปริมาตรตัวอย่างที่ใช้ หน่วยเป็นมิลลิลิตร

1.11 ในกรณีที่ต้องการใช้ปริมาณตัวอย่างที่แตกต่างไปจากนี้ให้ใช้สารละลายรีเอเจนท์ต่างๆ ตามตารางที่ 6 ดังนี้

ตารางที่ 6 แสดงปริมาตรของตัวอย่างและสารละลายอื่นๆที่ต้องใช้ในการหาค่าซีโอดี

Sample size (mL)	Std. Dichromate 0.0417 M (mL)	Sulfuric Acid Reagent (mL)	$HgSO_4$ (g)	$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ (M)	Final Volume (mL)
10.0	5.0	15	0.2	0.05	70
20.0	10.0	30	0.4	0.10	140
30.0	15.0	45	0.6	0.15	210
40.0	20.0	60	0.8	0.20	280
50.0	25.0	75	1.0	0.25	350

(2) <u>กรณีที่น้ำตัวอย่างมีค่าซีโอดีมากกว่า 900 มิลลิกรัมออกซิเจนต่อลิตร</u>

จะต้องทำการเจือจางตัวอย่างให้มีค่าซีโอดีอยู่ในช่วง 50 - 900 มิลลิกรัม/ลิตรก่อน แล้วทำการวิเคราะห์หาค่าซีโอดีเช่นเดียวกับในข้อ (1)

(3) <u>กรณีที่น้ำตัวอย่างมีค่าซีโอดีน้อยกว่า 50 มิลลิกรัมออกซิเจนต่อลิตร</u>

ให้ทำการวิเคราะห์ในลักษณะเช่นเดียวกับในข้อ (1) แต่เปลี่ยนความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานต่างๆ ดังนี้

- สารละลายเฟอรัสแอมโมเนียมซัลเฟต 0.025 M
- สารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไดโครเมต 0.00417 M

ข. การวิเคราะห์ซีโอดีโดยวิธีรีฟลักซ์แบบปิด/การติเตรท (Closed-Reflux, Titrimetric Method)

หลักการทั่วไป

หลักการการวิเคราะห์ค่าซีโอดีโดยวิธีการรัฟลักซ์แบบปิดจะเหมือนกับวิธีการรีฟลักซ์แบบเปิด แต่มีข้อดีคือสารอินทรีย์ที่ระเหยได้ง่ายจะสามารถถูกออกซิไดส์ได้มากกว่าในระบบปิดเมื่อเทียบกับการรีฟลักซ์ในระบบเปิดเพราะมีเวลาสัมผัสกับสารออกซิไดส์ได้นานกว่า ก่อนทำการทดลองควรตรวจดูฝาปิดหลอดแก้วว่ามีรอยแตกตรงรอยต่อของ TFE liner หรือไม่ การเลือกขนาดของหลอดที่ใช้ขึ้นอยู่กับความไว (sensitivity) ที่ต้องการ สำหรับตัวอย่างน้ำที่มีค่าซีโอดีต่ำควรใช้หลอดแก้วขนาด 25 x 150 มิลลิเมตร เพราะจะต้องใช้ปริมาตรตัวอย่างน้ำที่มาก

สารแทรกสอด

ดูในส่วนสารแทรกสอดในตอนต้นของบท

เครื่องมือและอุปกรณ์

1. <u>ภาชนะที่ใช้ในการย่อยสลาย (digest vessel)</u>

   ควรใช้หลอดทดลองแก้วชนิดบอโรซิลิเคต (Borosilicate Glass) ซึ่งมีขนาด 16 x 100 มิลลิเมตร หรือ 20 x 150 มิลลิเมตร หรือ 25 x 150 มิลลิเมตร พร้อมทั้งฝาจุกที่บุด้วย TFE (TFE-coated Caps) หรือใช้บอโรซิลิเคตแอมพูล (borosilicate ampules) ขนาดความจุ 10 มิลลิลิตร เส้นผ่าศูนย์กลาง 19 - 20 มิลลิเมตร

   ควรตรวจสอบอยู่เสมอก่อนการใช้งานว่าหลอดอยู่ในสภาพที่ดีหรือไม่

2. <u>ฮีตติงบล็อค (heating block)</u>

เป็นอลูมิเนียมหล่อ (cast aluminum) มีช่องหลายๆช่องซึ่งมีความลึก 45 ถึง 50 มิลลิเมตร เป็นช่องที่จะให้หลอดหรือแอมพลูตั้งอยู่ได้พอดีและให้ความร้อนแก่สารละลายได้ทั่วถึง

3. <u>เครื่องให้ความร้อนหรือเตาอบ (block heater or oven)</u>

เป็นเครื่องให้ความร้อนโดยสามารถให้ความร้อนและสามารถควบคุมให้มีอุณหภูมิอยู่ระหว่าง 150 $\pm$ 2 องศาเซลเซียส

4. <u>เครื่องเชื่อมแอมพูล (ampule sealer)</u>

ใช้แมคเคนิเคิลซีลเลอร์ (mechanical sealer) ที่แน่ใจว่าจะมีการเชื่อมที่แข็งแรงพอ

รีเอเจนต์

1. น้ำยาย่อยสลายสารละลายโพแทสเซียมไดโครเมต (Potassium Dichromate Digestion Solution) ความเข้มข้น 0.0167 โมลาร์

<u>วิธีการเตรียม</u>

ชั่งสารมาตรฐานปฐมภูมิ (primary standard) โพแทสเซียมไดโครเมต (Potassium Dichromate) หนัก 4.913 กรัม ซึ่งถูกทำให้แห้งในเตาอบที่อุณหภูมิ 103 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ทิ้งให้เย็นในโถทำแห้ง (Desiccator) ใส่ลงไปในน้ำกลั่นประมาณ 500 มิลลิลิตร ค่อยๆเติมกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 167 มิลลิลิตร เติมเมอร์คิวริคซัลเฟต 33.3 กรัม คนให้ละลาย ตั้งทิ้งไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง แล้วเจือจางให้มีปริมาตร 1000 มิลลิลิตร ด้วยน้ำกลั่น

2. กรดซัลฟิวริกรีเอเจนต์ เช่นเดียวกับวิธีรีฟลักซ์แบบเปิด
3. เฟอโรอิน อินดิเคเตอร์ เช่นเดียวกับวิธีรีฟลักซ์แบบเปิด

สารละลายมาตรฐานเฟอรัสแอมโมเนียมซัลเฟตหรือสารละลายมาตรฐานไอร์ออน (II) แอมโมเนียม ซัลเฟต (Ferrous Ammonim Sulfate; FAS) ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์

<u>วิธีการเตรียม</u>

ละลายเฟอรัสแอมโมเนียมซัลเฟตเฮกซะไฮเดรต [$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2.6H_2O$] 39.2 กรัม ในน้ำกลั่นประมาณ 500 มิลลิลิตร เติมกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 20 มิลลิลิตร คนให้ละลาย ทิ้งให้เย็น แล้วเติมน้ำกลั่นจนมีปริมาตรเป็น 1000 มิลลิลิตร สารละลายนี้ต้องเทียบมาตรฐานกับสารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไดโครเมตที่ใช้ในการย่อยสลายทุกครั้งที่นำมาใช้

<u>วิธีการหาความเข้มข้นของเฟอรัสแอมโมเนียมซัลเฟต (Ferrous Ammonium Sulfate)</u>

เติมสารเคมีตามตารางดังกล่าวข้างบนนี้ในภาชนะย่อยสลาย แต่ใช้น้ำกลั่นแทนตัวอย่างน้ำ ทิ้งให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง แล้วไทเทรตด้วยเฟอรัสแอมโมเนียมซัลเฟต (Ferrous Ammonium Sulfate) ใช้เฟอโรอินเป็นอินดิเคเตอร์ 0.05 - 0.1 มิลลิลิตร ทำประมาณ 1 - 2 หลอด ไทเทรตจนถึงจุดยุติสีจะเปลี่ยนจากฟ้าอมเขียวเป็นสีน้ำตาลแดง

<u>การคำนวณ</u>

ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานเฟอรัสแอมโมเนียมซัลเฟต (FAS) คำนวณได้จากสมการ

$$M_f = (6V_pM_p)/V_f$$

เมื่อ M_f = ความเข้มข้นของสารละลายเฟอรัสแอมโมเนียมซัลเฟต เป็นโมลาร์

V_f = ปริมาตรของสารละลายเฟอรัสแอมโมเนียมซัลเฟตที่ใช้ เป็นมิลลิลิตร

V_p = ปริมาตรของสารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไดโครเมตที่ใช้ เป็นมิลลิลิตร

M_p = ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไดโครเมต เป็นโมลาร์

5. กรดซัลฟามิค

เพื่อแก้สารแทรกสอดเนื่องจากไนไตรต์ในตัวอย่างน้ำ โดยใส่กรดซัลฟามิก (Sulfamic Acid) 10 มิลลิกรัม เพื่อกำจัดไนไตรต์ทุกๆ 1 มิลลิกรัม โดยใส่ภาชนะย่อยสลายก่อนที่จะนำไปรีฟลักซ์

6. สารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลทและ/หรือสารละลายมาตรฐานกลูโคส

เตรียมขึ้นเพื่อใช้ในการตรวจสอบวิธีและการดำเนินการวิเคราะห์ซึ่งวิธีเตรียมมีลักษณะเช่นเดียวกับวิธีรีฟลักซ์แบบเปิด

วิธีวิเคราะห์

1. ล้างหลอดย่อยสลาย (Digestion Tubes) และฝาจุกด้วยกรดซัลฟิวริก ร้อยละ 20 ก่อนนำไปใช้ เพื่อป้องกันการปนเปื้อนด้วยสารอินทรีย์
2. เลือกใช้ปริมาตรของตัวอย่างน้ำและสารเคมีที่เหมาะสม ตามตารางที่ 7

<u>หมายเหตุ</u>

ในกรณีที่ใช้น้ำยาย่อยสลายสารละลายโพแทสเซียมไดโครเมต (Potassium Dichromate Digestion Solution) ความเข้มข้น 0.0167 โมลาร์ ค่าซีโอดีของตัวอย่างน้ำ ควรอยู่ระหว่าง 50 - 400 มิลลิกรัมออกซิเจนต่อลิตร ถ้าตัวอย่างน้ำมีค่าซีโอดีมากกว่านี้จะต้องทำการเจือจางตัวอย่างน้ำนั้นก่อน เพื่อให้ตัวอย่างน้ำที่เจือจางแล้วมีซีโอดีอยู่ในช่วงของการวิเคราะห์

การปิเปตตัวอย่างน้ำในปริมาณน้อยๆควรใช้ความระมัดระวังอย่างมากเนื่องจากอาจจะเกิดความผิดพลาดได้ง่าย วิธีที่อาจจะนำมาใช้เพื่อแก้ปัญหานี้ คือการชั่งรีเอเจนต์และตัวอย่างรวมทั้งสารละลายอื่นๆที่ใช้แทนการปิเปตโดยต้องคำนวนหาความหนาแน่นของสารละลายหรือรีเอเจนต์ที่ใช้ หรืออาจจะใช้ไมโครปิเปตแทนก็ได้

3. นำตัวอย่างน้ำมาใส่หลอดย่อยสลายหรือแอมพูลที่เตรียมไว้ เติมสารละลายที่ใช้ในการย่อยสลายซึ่งได้แก่สารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไดโครเมต

4. ค่อยๆเทกรดซัลฟิวริกรีเอเจนต์ลงไปในหลอดโดยให้กรดซัลฟิวริกรีเอเจนต์ไหลลงก้นหลอดแก้วเพื่อให้ชั้นของกรดอยู่ใต้ชั้นตัวอย่างน้ำและน้ำยาย่อยสลาย
5. ปิดจุกหลอดแก้วให้แน่นหรือถ้าใช้แอมพูลก็ให้เชื่อมให้สนิท แล้วคว่ำหลอดแก้วไปมาหลายๆครั้งเพื่อผสมให้เข้ากันอย่างทั่วถึง

<u>ข้อควรระวัง</u>

-ในขณะที่ผสมในภาชนะให้ใส่หน้ากากป้องกัน (face shield) และให้ใส่ถุงมือเพื่อกันความร้อนด้วย

-ต้องผสมของงผสมให้เข้ากันให้ดีก่อนนำไปรีฟลักซ์ เพื่อป้องกันไม่ให้เกิดความร้อนสะสมอยู่เฉพาะที่ก้นหลอด เพราะอาจทำให้ระเบิดได้

6. นำหลอดทดลองเหล่านี้ไปใส่ในเครื่องย่อยสลาย (block digestion) หรือเตาอบ (Hot Air Oven) ซึ่งได้ทำให้ร้อนถึงอุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส ก่อน ใช้เวลารีฟลักซ์นาน 2 ชั่วโมง แล้วทิ้งให้เย็นถึงอุณหภูมิห้อง โดยนำหลอดทดลองมาวางไว้ใน test tube rack (ที่วางหลอดทดลอง)

   <u>หมายเหตุ</u> ฝาจุกของหลอดทดลองที่อาจเกิดการชำรุดในขณะทำการย่อยสลายในเตาอบ จะทำให้เกิดการปนเปื้อนและทำให้มีการสูญหายของสารอินทรีย์ได้ ดังนั้นจึงควรที่จะต้องระมัดระวังสำหรับการย่อยสลายในเตาอบจะใช้อุณหภูมิที่ 150 ± 2 °องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
7. เปิดฝาจุก แล้วจึงใส่แท่งแม่เหล็กที่หุ้มด้วยทีเอฟอี (TFE- coated Magnetic bar) ถ้าใช้แอมพูลให้เทของผสมลงในภาชนะที่ใหญ่กว่าเพื่อนำไปไทเทรต เติมเฟอโรอินอินดิเคเตอร์ 0.05 - 0.1 มิลลิลิตร (1 หรือ 2 หยด) คน โดยใช้เครื่องกวนชนิดใช้แม่เหล็ก (magnetic stirrer)อย่างเร็วในขณะที่ไทเทรตด้วย 0.1 โมลาร์ เฟอรัสแอมโมเนียมซัลเฟต (Ferrous Ammonium Sulfate) จุดยุติจะเปลี่ยนอย่างรวดเร็วจากฟ้าอมเขียวเป็นน้ำตาลแดง ถึงแม้บางครั้งสีฟ้าอมเขียวอาจจะกลับมาให้เห็นอีกในระยะเวลาอันสั้นก็ตาม ให้ถือว่าจุดยุติอยู่ที่สีน้ำตาลแดงครั้งแรก
8. ด้วยวิธีทำเช่นเดียวกันแต่ใช้น้ำกลั่นแทนตัวอย่างน้ำ โดยการรีฟลักซ์น้ำกลั่น (blank) แล้วไทเทรตแบลงค์ซึ่งมีรีเอเจนต์และปริมาตรน้ำกลั่นเท่ากับปริมาตรของตัวอย่างน้ำที่ใช้
9. ด้วยวิธีทำเช่นเดียวกันแต่ใช้สารละลายซีโอดีมาตรฐานแทนตัวอย่างน้ำ โดยใช้รีเอเจนต์ต่างๆเหมือนกับที่ใช้กับตัวอย่างน้ำ แล้วคำนวณหาค่าซีโอดีเพื่อตรวจสอบวิธีการวิเคราะห์ว่าถูกต้องหรือไม่

ตารางที่ 7 ปริมาณตัวอย่างและรีเอเจนต์ที่ใช้สำหรับขนาดต่างๆของภาชนะที่ใช้ในการย่อยสลาย

ขนาดของภาชนะย่อยสลาย	ตัวอย่างน้ำ (มิลลิลิตร)	สารละลายในการย่อยสลาย (มิลลิลิตร)	กรดซัลฟิวริกรีเอเจนต์ (มิลลิลิตร)	ปริมาตรทั้งหมด (มิลลิลิตร)
<u>หลอดย่อยสลาย</u>				
16 x 100 มม.	2.5	1.5	3.5	7.5
20 x 150 มม.	5.0	3.0	7.0	15.0
25 x 150 มม.	10.0	6.0	14.0	30.0
<u>แอมพูลมาตรฐาน</u>				
10 มม.	2.5	1.5	3.5	7.5

การคำนวณหาซีโอดี

$$COD = (A-B)(8000M)/C$$

เมื่อ COD = ค่าซีโอดี หน่วยเป็นมิลลิกรัมออกซิเจนต่อลิตร

A = ปริมาตรของสารละลายเฟอรัสแอมโมเนียมซัลเฟตที่ใช้ในการติเตรทแบลงค์ หน่วยเป็นมิลลิลิตร

B = ปริมาตรของสารละลายเฟอรัสแอมโมเนียมซัลเฟตที่ใช้ในการติเตรทตัวอย่าง หน่วยเป็นมิลลิลิตร

M = ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานเฟอรัสแอมโมเนียมซัลเฟต หน่วยเป็นโมลาร์

C = ปริมาตรตัวอย่างที่ใช้ หน่วยเป็นมิลลิลิตร

ค. การวิเคราะห์ซีโอดีโดยวิธีรีฟลักซ์แบบปิด/เปรียบเทียบสี (Closed-Reflux, Colorimetric Method)

หลักการทั่วไป

หลักการการวิเคราะห์ค่าซีโอดีโดยวิธีการรัฟลักซ์แบบปิดจะเหมือนกับวิธีการรีฟลักซ์แบบเปิด แต่มีข้อดีคือสารอินทรีย์ที่ระเหยได้ง่ายจะสามารถถูกออกซิไดส์ได้มากกว่าในระบบปิดเมื่อเทียบกับการรีฟลักซ์ในระบบเปิดเพราะมีเวลาสัมผัสกับสารออกซิไดส์ได้นานกว่า ก่อนทำการทดลองควรตรวจดูฝาปิดหลอดแก้วว่ามีรอยแตกตรงรอยต่อของ TFE liner หรือไม่ การเลือกขนาดของหลอดที่ใช้ขึ้นอยู่กับความไว (sensitivity) ที่ต้องการ สำหรับตัวอย่างน้ำที่มีค่าซีโอดีต่ำควรใช้หลอดแก้วขนาด 25 x 150 มิลลิเมตร เพราะจะต้องใช้ปริมาตรตัวอย่างน้ำที่มาก

สารแทรกสอด

ดูในส่วนสารแทรกสอดในตอนต้นของบท

เครื่องมือและอุปกรณ์

1. ภาชนะที่ใช้ในการย่อยสลาย (digest vessel)
2. ฮีตติงบล็อค (heating block)
3. เครื่องให้ความร้อนหรือเตาอบ (block heater or oven)
4. เครื่องเชื่อมแอมพูล (ampule sealer)

5. Spectrophotometer ที่สามารถวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ 600 นาโนเมตรได้

รีเอเจนต์

1. น้ำยาย่อยสลายสารละลายโพแทสเซียมไดโครเมต ความเข้มข้น 0.0167 โมลาร์

   <u>วิธีการเตรียม</u>

   ชั่งสารละลายมาตรฐานปฐมภูมิ (primary standard) โพแทสเซียมไดโครเมต 4.913 กรัม ซึ่งถูกทำให้แห้งในเตาอบที่อุณหภูมิ 103 °องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ทิ้งให้เย็นในโถทำแห้ง (Desiccator) ใส่ลงไปในน้ำกลั่นประมาณ 500 มิลลิลิตร ค่อยๆเติมกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 167 มิลลิลิตร เติมเมอร์คิวริคซัลเฟต 33.3 กรัม คนให้ละลาย ตั้งทิ้งไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง แล้วเจือจางให้มีปริมาตร 1000 มิลลิลิตร ด้วยน้ำกลั่น
2. กรดซัลฟิวริกรีเอเจนต์ เช่นเดียวกับวิธีรีฟลักซ์แบบเปิด
3. เฟอโรอิน อินดิเคเตอร์ เช่นเดียวกับวิธีรีฟลักซ์แบบเปิด
4. กรดซัลฟามิค

   เพื่อแก้สารแทรกสอดเนื่องจากไนไตรต์ในตัวอย่างน้ำ โดยใส่กรดซัลฟามิก (Sulfamic Acid) 10 มิลลิกรัม เพื่อกำจัดไนไตรต์ทุกๆ 1 มิลลิกรัม โดยใส่ภาชนะย่อยสลายก่อนที่จะนำไปรีฟลักซ์
5. สารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลทและ/หรือสารละลายมาตรฐานกลูโคส

   เตรียมขึ้นเพื่อใช้ในการตรวจสอบวิธีและการดำเนินการวิเคราะห์ซึ่งวิธีเตรียมมีลักษณะเช่นเดียวกับวิธีรีฟลักซ์แบบเปิด

วิธีวิเคราะห์

1. ล้างหลอดย่อยสลาย (Digestion Tubes) และฝาจุกด้วยกรดซัลฟิวริก ร้อยละ 20 ก่อนนำไปใช้ เพื่อป้องกันการปนเปื้อนด้วยสารอินทรีย์
2. เลือกใช้ปริมาตรของตัวอย่างน้ำและสารเคมีที่เหมาะสม ตามตารางที่ 7

   <u>หมายเหตุ</u>

   ในกรณีที่ใช้น้ำยาย่อยสลายสารละลายโพแทสเซียมไดโครเมต (Potassium Dichromate Digestion Solution) ความเข้มข้น 0.0167 โมลาร์ ค่าซีโอดีของตัวอย่างน้ำ ควรอยู่ระหว่าง 50 - 400 มิลลิกรัมออกซิเจนต่อลิตร ถ้าตัวอย่างน้ำมีค่าซีโอดีมากกว่านี้จะต้องทำการเจือจางตัวอย่างน้ำนั้นก่อน เพื่อให้ตัวอย่างน้ำที่เจือจางแล้วมีซีโอดีอยู่ในช่วงของการวิเคราะห์

   การปิเปตตัวอย่างน้ำในปริมาณน้อยๆควรใช้ความระมัดระวังอย่างมากเนื่องจากอาจจะเกิดความผิดพลาดได้ง่าย วิธีที่อาจจะนำมาใช้เพื่อแก้ปัญหานี้ คือการชั่งรีเอเจนต์และตัวอย่างรวมทั้งสารละลายอื่นๆที่ใช้แทนการปิเปตโดยต้องคำนวนหาความหนาแน่นของสารละลายหรือรีเอเจนต์ที่ใช้ หรืออาจจะใช้ไมโครปิเปตแทนก็ได้
3. นำตัวอย่างน้ำมาใส่หลอดย่อยสลายหรือแอมพูลที่เตรียมไว้ เติมสารละลายที่ใช้ในการย่อยสลายซึ่งได้แก่ สารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไดโครเมต

4. ค่อยๆเทกรดซัลฟิวริกรีเอเจนต์ลงไปในหลอดโดยให้กรดซัลฟิวริกรีเอเจนต์ไหลลงก้นหลอดแก้วเพื่อให้ชั้นของกรดอยู่ใต้ชั้นตัวอย่างน้ำและน้ำยาย่อยสลาย
5. ปิดจุกหลอดแก้วให้แน่นหรือถ้าใช้แอมพูลก็ให้เชื่อมให้สนิท แล้วคว่ำหลอดแก้วไปมาหลายๆครั้งเพื่อผสมให้เข้ากันอย่างทั่วถึง

<u>ข้อควรระวัง</u>

-ในขณะที่ผสมในภาชนะให้ใส่หน้ากากป้องกัน (face shield) และให้ใส่ถุงมือเพื่อกันความร้อนด้วย

-ต้องผสมของงผสมให้เข้ากันให้ดีก่อนนำไปรีฟลักซ์ เพื่อป้องกันไม่ให้เกิดความร้อนสะสมอยู่เฉพาะที่ก้นหลอด เพราะอาจทำให้ระเบิดได้

6. นำหลอดทดลองเหล่านี้ไปใส่ในเครื่องย่อยสลาย (block digestion) หรือเตาอบ (Hot Air Oven) ซึ่งได้ทำให้ร้อนถึงอุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส ก่อน ใช้เวลารีฟลักซ์นาน 2 ชั่วโมง แล้วทิ้งให้เย็นถึงอุณหภูมิห้อง โดยนำหลอดทดลองมาวางไว้ใน test tube rack (ที่วางหลอดทดลอง)

   <u>หมายเหตุ</u> ฝาจุกของหลอดทดลองที่อาจเกิดการชำรุดในขณะทำการย่อยสลายในเตาอบ จะทำให้เกิดการปนเปื้อนและทำให้มีการสูญหายของสารอินทรีย์ได้ ดังนั้นจึงควรที่จะต้องระมัดระวังสำหรับการย่อยสลายในเตาอบจะใช้อุณหภูมิที่ 150 ± 2 °องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
7. หลังจากการย่อยสลายแล้วให้นำหลอดย่อยสลายออกจากเตาอบและทิ้งให้เย็น
8. ด้วยวิธีทำเช่นเดียวกันในข้อ 1 ถึง ข้อ 6 แต่ให้ใช้สารละลายมาตรฐานความเข้มข้น 20 ถึง 900 ไมโครกรัมต่อลิตร อย่างน้อย 5 ความเข้มข้น โดยใช้ปริมาตรของสารละลายมาตรฐานเท่ากับตัวอย่างที่ใช้
9. ด้วยวิธีทำเช่นเดียวกัน ให้รีฟลักซ์น้ำกลั่น (blank) ซึ่งจะมีรีเอเจนต์ต่างๆและปริมาตรน้ำกลั่นเท่ากับปริมาตรของตัวอย่างน้ำที่ใช้
10. ผสมสารละลายในหลอดย่อยสลายให้เข้ากันอย่างดีทั้งตัวอย่าง แบลงค์และสารละลายมาตรฐาน ถ้ามีตะกอนเกิดขึ้นให้ตั้งสารละลายทิ้งไว้จนตะกอนนอนก้นแล้วนำสารละลายที่ใสไม่มีตะกอนมาวัดการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 600 นาโนเมตร
11. ทำกราฟมาตรฐาน (Standard or Calibration Curve) และหาค่าซีโอดีของตัวอย่างจากกราฟมาตรฐาน

การคำนวณ

$$COD = 1000\ A/B$$

เมื่อ

COD = ค่าซีโอดีหน่วยเป็นมิลลิกรัมออกซิเจนต่อลิตร

A = ปริมาณออกซิเจนของตัวอย่างที่อ่านได้จากกราฟมาตรฐาน หน่วยเป็นมิลลิกรัม

B = ปริมาตรตัวอย่างที่ใช้ หน่วยเป็นมิลลิลิตร