

บรรณานุกรม

ภาษาไทย

การไฟฟ้าฝ่ายผลิตแห่งประเทศไทย, "ใช้รตปฏิบัติการณ์เคลื่อนที่ตรวจสอบคุณภาพ-
อากาศ," กองประชาสัมพันธ์ การไฟฟ้าฝ่ายผลิตแห่งประเทศไทย,
นนทบุรี, มิถุนายน 2528.

คงศักดิ์ ตั้งพูนผลวิวัฒน์, "การตรวจสอบธาตุต่าง ๆ ในอากาศโดยวิธีการเรือง-
รังสีเอกซ์," วิทยานิพนธ์ปริญญาโทบัณฑิต ภาคศึกษานิวเคลียร์เทคโนโลยี
คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2528.

ซิกาโอะ คานาโอกะ และวิวัฒน์ ตัณฑพานิชกุล, มลภาวะอากาศ, สมาคมส่งเสริม
เทคโนโลยี (ไทย-ญี่ปุ่น), กรุงเทพมหานคร, พิมพ์ครั้งที่ 1, มกราคม,
2528.

นเรศร์ จันทน์ขาว, การวิเคราะห์ธาตุด้วยวิธีเรืองรังสีเอกซ์เชิงปฏิบัติ, หน้า
1 - 51, เอกสารประกอบการสอนนิสิตภาควิชานิวเคลียร์เทคโนโลยี
คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2522.

วงศ์พันธ์ ลิ้มปเสนีย์, นิตยา มหาผล และธีระ เกรอด, มลภาวะอากาศ,
สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, กรุงเทพมหานคร, พิมพ์ครั้งที่ 1,
2525.

วิทยาศาสตร์เทคโนโลยีและการพลังงาน, กระทรวง, "ประกาศสำนักงานคณะกรรมการ
สิ่งแวดล้อมแห่งชาติ เรื่อง กำหนดมาตรฐานคุณภาพอากาศใน
บรรยากาศ ในราชกิจจานุเบกษา เล่มที่ 98 ตอนที่ 98 วันที่ 1
กันยายน 2524" สำนักงานคณะกรรมการสิ่งแวดล้อมแห่งชาติ 2524.

ภาษาอังกฤษ

Bailar, J.C. and Others, Sulphur, Comprehensive Inorganic
Chemistry, Vol 2, pp. 795-932 A. Wheaton & Co.
Exeter, Great Britain, 2nd ed., 1975.

- Hardin, J. and Shleien, B., "Determination of Sulfur dioxide in Ambient Air by Non Dispersive X-Ray Fluorescence," IAEA-SM-192-202.
- Henry Perkins, C., Air Pollution, pp. 271-273, McGraw-Hill, Inc., New York, 1974.
- Jerome Nriagu, O., Sulfur in the Environment, Part II Ecological Impacts, John Wiley & Sons, Inc., U.S.A., 1978.
- John Margesson, H., Joseph Knoll, E. and Rodney Midgett, M., "Determination of Sulfur Dioxide, Nitrogen Oxides, and Carbon Dioxide in Emissions from Electric Utility Plants by Alkaline Permanganate Sampling and Ion Chromatography," Analytical Chemistry, 57(8), 1586-1590, July 1985.
- Knut Irgum, "Pararosaniline Colorimetric Determination of Sulfur Dioxide Stabilized with Ethanedial," Analytical Chemistry, 57(8), 1335-1338, June 1985.
- Knut Irgum and Mats Lindgren, "Solid Sorbent for Sampling of Sulfur Dioxide in Occupational Hygiene," Analytical Chemistry, 57(7), 1330-1335, June 1985.
- LND Designers & Manufacturers of Nuclear Radiation Detectors, "Test Sheet (Proportional Detectors)," 1985.
- Meetham, A.R., Bottom D.W. and Cayton S., Atmospheric Pollution, Pergamon Press Ltd., Oxford, 1964.
- Meier, H. and Unger, E., "On the Application of Radioisotope X-Ray Fluorescence Analysis for Solution of Environmental and Industrial Problems," Journal of Radioanalytical Chemistry, 37, 413-445, 1976.

- Nonhebel, G., Gas Purification Processes for Air Pollution Control, Butterworth & Co (Publishers) Ltd., London, 1972.
- Peter Warner, O., Analysis of Air Pollutants, Jhon Wiley & Sons, Inc., U.S.A., 1976.
- Robert Giauque, D., Fred Gonlding, S., Joseph Jaklevic, M. and Richard Pehl, H., "Trace Element Determination with Semiconductor Detector X-Ray Spectrometers." Analytical Chemistry, 45(4), 671-681, April 1973.
- Robert Stevens, K. and William Herget, F., Analytical Methods Applied to Air Pollution Measurement, Ann Arbor Science Publishers, Inc., U.S.A., 1974.
- Ross, R.D., Air Pollution and Industry, pp. 238-239, Van Nostrand Reinhold Company., New York, 1972.
- Slep, J.H., "Toxicity of Powdered Metals and Metal Compounds," Environment Hazards of Metals, 1-5, 1975.
- Tatchai Sumitra and Nares Chankow, "Plume Dispersion Study for Mae Moh Power Plant Unit 1 to 9," Draft Final Report, Chulalongkorn University, Faculty of Engineering, Bangkok, April 1982.
- Whatman (Far East) Ple Ltd, "Laboratory Membrane Filters," Millbond Printing Co. Ple Ltd. Singapore.
- Whatman Ltd, "Glass Microfibre Filters," Watford Hertfordshire, England, 1982.

ภาคผนวก ก

ก. 1 พลังงานและความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์เรือง

รังสีเอกซ์เรือง เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าเช่นเดียวกับรังสีแกมมา (ต่างกันที่รังสีเอกซ์เกิดขึ้นใน electron shell ส่วนรังสีแกมมาเกิดขึ้นภายในนิวเคลียสของอะตอม) ซึ่งความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานของรังสีเอกซ์เรือง (E) กับความยาวคลื่น (λ) เป็นไปตามสมการ

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \dots\dots\dots(ก. 1)$$

เมื่อ h = ค่าคงที่ของพลังค์ (Plank's constant)

$$6.626 \times 10^{-34} \text{ J.S.}$$

ν = ความถี่ของรังสีเอกซ์

$$c = \text{ความเร็วของแสง} = 3 \times 10^8 \text{ m/s}$$

เมื่อแทนค่าคงที่ h และ c ลงในสมการ ก.1. จะได้ความสัมพันธ์ดังนี้

$$E \text{ (keV)} = \frac{12.396}{\lambda(\text{\AA})} \dots\dots\dots(ก. 2)$$

(หมายเหตุ : $1 \text{ \AA} \text{ (อังสตรอม)} = 10^{-10} \text{ m}$)

ก. 2 คุณสมบัติเกี่ยวกับการรังสีเอกซ์ของซิลเฟอร์

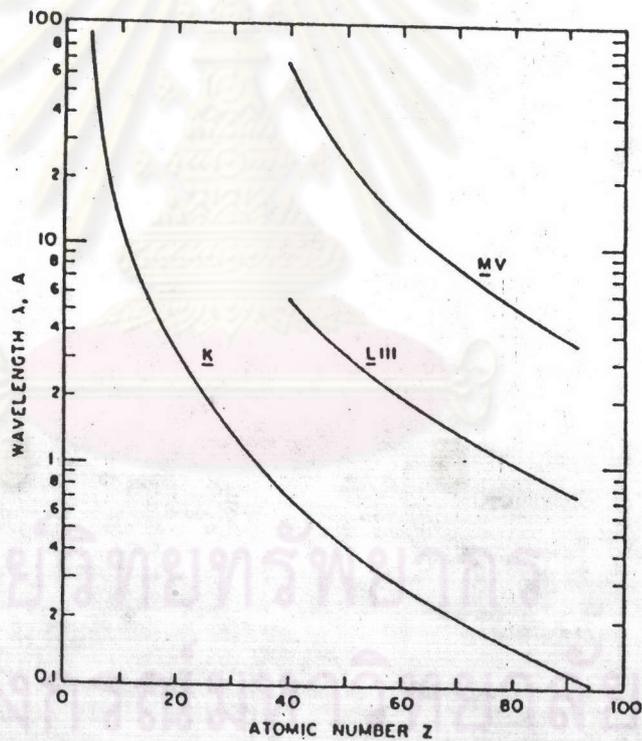
คุณสมบัติเฉพาะของซิลเฟอร์บางประการเกี่ยวกับการเรืองรังสีเอกซ์ได้แสดงไว้ในตารางที่ ก. 2.1

ตารางที่ ก.2.1 แสดงค่า absorption edge และพลังงานรังสีเอกซ์เฉพาะตัวของธาตุบางชนิด (ในหน่วย keV)

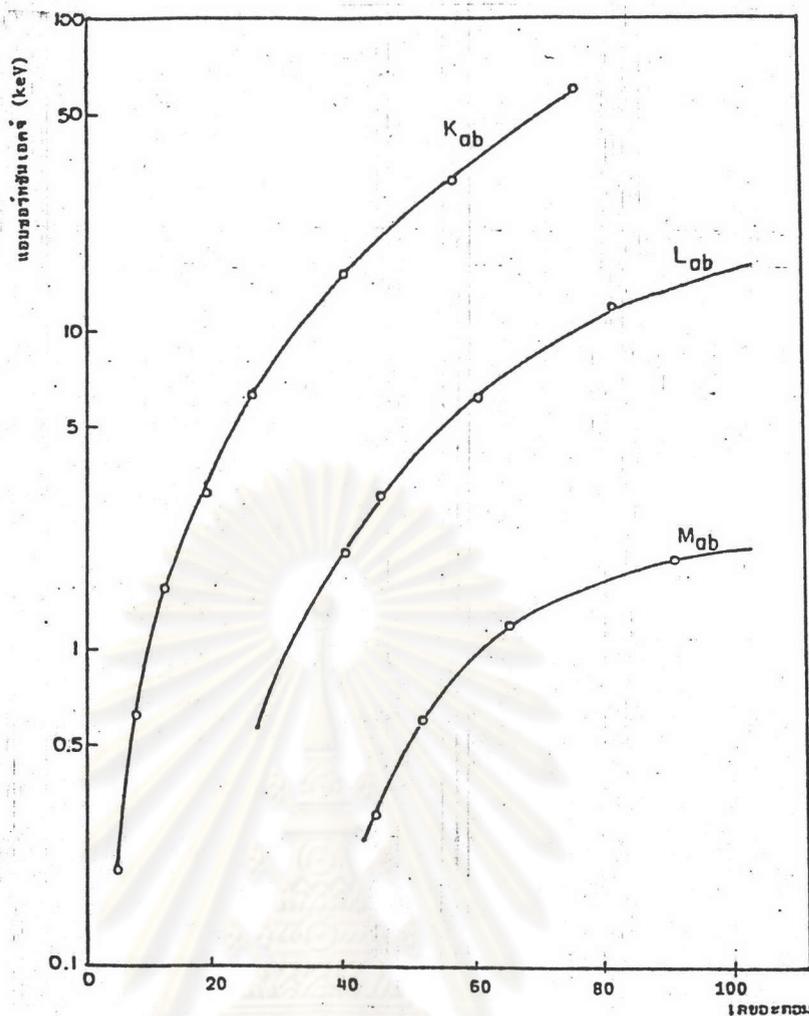
X-Ray Critical-Absorption and Emission Energies in keV														
Atomic Number	Element	K series					L series							
		K _{αb}	K _{β2}	K _{β1}	K _{α1}	K _{α2}	L _{αb}	L _{IIαb}	L _{IIIαb}	L _{r1}	L _{β2}	L _{β1}	L _{α1}	L _{α2}
16	Sulfur	2.470		2.464	2.308	2.306	0.193	0.164	0.163					
17	Chlorine	2.819		2.815	2.622	2.621	0.238	0.203	0.202					
18	Argon	3.203		3.192	2.957	2.955	0.287	0.247	0.245					
19	Potassium	3.607		3.589	3.313	3.310	0.341	0.297	0.294					
20	Calcium	4.038		4.012	3.691	3.688	0.399	0.352	0.349			0.344	0.341	

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

เป็นคุณสมบัติเฉพาะของธาตุที่มีความสามารถในการดูดกลืนพลังงานโฟตอน โดยจะเปลี่ยนแปลงไปตามระดับพลังงานของโฟตอนที่ตกกระทบ คือค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืน (absorption coefficient) จะลดลงเมื่อพลังงานของโฟตอนเพิ่มขึ้นแต่จะมีระดับพลังงานของโฟตอนค่าหนึ่งที่ธาตุสามารถดูดกลืนได้ดีเป็นพิเศษ เราเรียกพลังงานที่จุดนี้ว่าเป็นแอ็บซอร์พชันเอจของธาตุนั้น ๆ ซึ่งค่าพลังงานแอ็บซอร์พชันเอจนี้สำหรับอิเล็กตรอนในแต่ละวงโคจรจะตรงกับค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในแต่ละวงโคจรนั้น ๆ พอดี (ตารางที่ ก.1) และจะเป็นปฏิภาคกับเลขอะตอมของธาตุ ดังรูปที่ ก. 3.1 และ ก. 3.2



รูปที่ ก. 3.1 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าแอ็บซอร์พชันเอจในรูปของความยาวคลื่น (Å) กับเลขอะตอม



รูปที่ ก. 3.2 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าแอมบอร์ฟชันเอดจ์ (keV) กับเลขอะตอม

ในการกระตุ้นอะตอมของธาตุให้เกิดการเรืองรังสีเอกซ์โดยใช้โฟตอนนั้น หากใช้โฟตอนที่มีพลังงานมากกว่าค่าแอมบอร์ฟชันเอดจ์เล็กน้อย จะทำให้เกิดการเรืองรังสีเอกซ์ได้ดีกว่าโฟตอนที่มีพลังงานสูงกว่ามาก ๆ ทั้งนี้เนื่องจากโฟตอนที่มีพลังงานสูงมีอำนาจทะลุทะลวงสูง จึงถูกธาตุดูดกลืนได้น้อย

ก. 4 แมทริกซ์ เอฟเฟคต์ (matrix effect)

ในการวิเคราะห์ปริมาณธาตุด้วยเทคนิคการเรืองรังสีเอกซ์โดยวัดความเข้มของรังสีเอกซ์เรืองที่เกิดขึ้น แต่เนื่องจากสารตัวอย่างโดยทั่วไปจะประกอบด้วยธาตุหลายชนิด ทำให้ค่าความเข้มของรังสีเอกซ์ที่เกิดขึ้นผันแปรไปตามความเข้มของธาตุที่สนใจ และกับธาตุอื่นที่เป็นตัวประกอบในตัวอย่าง (matrix elements) ผลจากธาตุต่าง ๆ เหล่านี้ เรียกว่า "แมทริกซ์เอฟเฟคต์ (matrix effect)" ซึ่งมี 2 แบบที่สำคัญ คือ

ก. 4.1 Matrix Absorption เมื่อส่วนประกอบของตัวอย่าง เปลี่ยนไปเป็นผลให้การดูดกลืนรังสีเอกซ์ปฐมภูมิและรังสีเอกซ์เรือง เปลี่ยนแปลงตามไปด้วย โดยที่ธาตุที่เป็นส่วนประกอบที่มีเลขอะตอมสูง จะมีสัมประสิทธิ์การดูดกลืนสูงกว่าธาตุที่มีเลขอะตอมต่ำ

ก. 4.2 Enhancement Effect เกิดขึ้นเนื่องจากรังสีเอกซ์เฉพาะตัวของธาตุอื่นในตัวอย่างมีพลังงานสูงกว่า absorption edge ของธาตุที่สนใจ ดังนั้น รังสีเอกซ์เฉพาะตัวของธาตุอื่นสามารถกระตุ้นให้เกิดรังสีเอกซ์เรืองของธาตุที่สนใจได้ ปรากฏการณ์เช่นนี้จะมีผลมากในกรณีที่มีพลังงานของรังสีเอกซ์เฉพาะตัวของธาตุอื่นมีค่าสูงกว่า absorption edge ของธาตุที่สนใจเล็กน้อย

ก. 5 ฟลูออเรสเซนซ์ ยิลด์ (fluorescence yield)

ฟลูออเรสเซนซ์ ยิลด์ คือ อัตราการเกิดรังสีเอกซ์เฉพาะตัวต่ออัตราการเกิดที่ว่างในวงโคจรของอิเล็กตรอน เช่น

$$W_K = \frac{\text{อัตราการเกิดที่ว่าง K X-Rays}}{\text{อัตราการเกิดที่ว่างในวงโคจร K}}$$

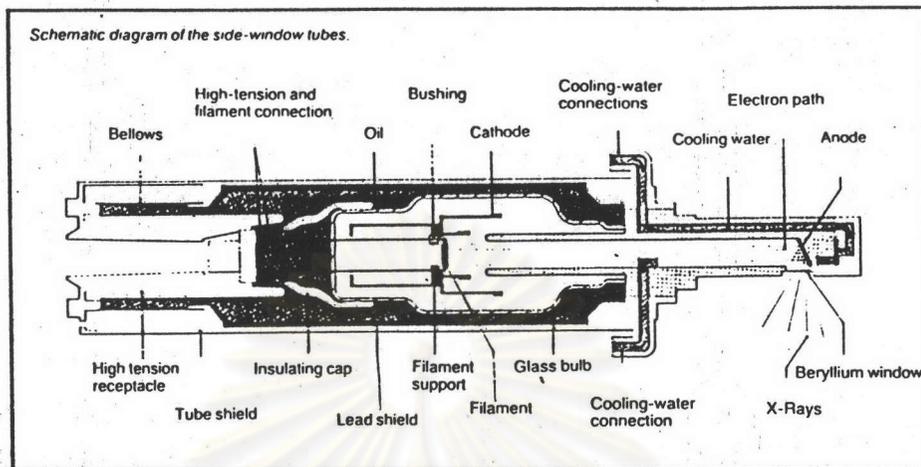
เมื่อ W_K = ฟลูออเรสเซนซ์ ยิลด์ ของ K X-Rays เท่านั้นเหมือนกัน W_L และ W_M ก็คือฟลูออเรสเซนซ์ ยิลด์ ที่เกิดจากที่ว่างในวงโคจร L และ M ตามลำดับ

โดยทั่วไปอัตราการเกิดของรังสีเอกซ์เฉพาะตัวมีค่าน้อยกว่าอัตราการเกิดที่ว่างในวงโคจรของอิเล็กตรอนเพราะรังสีเอกซ์เฉพาะตัวส่วนหนึ่งถูกดูดกลืนโดยปรากฏการณ์ที่เรียกว่า "Auger effect" ซึ่งหมายถึงปรากฏการณ์ที่รังสีเอกซ์เฉพาะตัวที่เกิดขึ้นไปชนอิเล็กตรอนวงนอก ทำให้อิเล็กตรอนดังกล่าวหลุดออกไปนอกอะตอม อิเล็กตรอนที่หลุดออกมานี้เรียกว่า "Auger electron" ดังนั้น Auger electron yield จึงเท่ากับ $1-W$

ก. 6 ต้นกำเนิดรังสีปฐมภูมิ (primary radiation source)

ต้นกำเนิดรังสีปฐมภูมิที่ใช้ในการวิเคราะห์ เป็นพลังงานโฟตอนที่ได้จากหลอดกำเนิดรังสีเอกซ์ (x-ray tube) และต้นกำเนิดรังสีเอกซ์หรือรังสีแกมมาพลังงานต่ำจากไอโซโทปรังสี

ก. 6.1 หลอดกำเนิดรังสีเอกซ์



SIDE-WINDOW TYPE

รูปที่ ก. 6.1 แสดงโครงสร้างของหลอดกำเนิดรังสีเอกซ์

หลอดกำเนิดรังสีเอกซ์ เป็นหลอดสุญญากาศ ประกอบด้วยขั้วลบ มีลักษณะเป็นไส้หลอด (filament) ทำด้วยโลหะทังสเตน ขั้วบวกเป็นแผ่นโลหะ (target) ทำด้วยโลหะหนัก เช่น โครเมียม นิกเกิล ทังสเตน และโรเดียม ระหว่างขั้วทั้งสองต่อกับศักดาไฟฟ้าแรงสูง ดังรูปที่ ก 6.1 เมื่อเผาไส้หลอดร้อนจะปล่อยอิเล็กตรอน ซึ่งจะถูกเร่งด้วยศักดาไฟฟ้าแรงสูงระหว่างขั้วบวกและขั้วลบ อิเล็กตรอนจะวิ่งไปชนเป้า (target) เมื่ออิเล็กตรอนวิ่งผ่านอะตอมของเป้า จะปล่อยพลังงานจลน์ออกมาในรูปของรังสีเอกซ์ต่อเนื่อง

ความสัมพันธ์ระหว่างความยาวคลื่นที่สั้นที่สุดของรังสีเอกซ์ (มีพลังงานสูงสุด) กับศักดาไฟฟ้าระหว่างขั้วบวกและขั้วลบของหลอดกำเนิดรังสีเอกซ์

$$\lambda_{\min} = \frac{hc}{V} = \frac{12400}{V} = \frac{12.4}{V(kV)} \dots\dots\dots (ก. 3)$$

ความเข้มรวมของรังสีเอกซ์ต่อเนื่องที่เกิดขึ้น จะขึ้นกับเลขอะตอม (Z) ของธาตุที่เป็นเป้า กระแส (i) และศักดาไฟฟ้า (V) ที่ให้แก่หลอดกำเนิดรังสีเอกซ์

$$I_{\text{cont. spectrum}} \propto iZV \dots\dots\dots(\text{ก. 4})$$

เมื่อ $I_{\text{cont. spectrum}}$ คือความเข้มรังสีเอกซ์ต่อเนื่อง
 m คือค่าคงที่

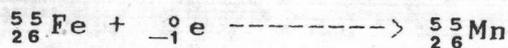
ก. 6.2 ต้นกำเนิดรังสีเอกซ์และรังสีแกมมาชนิดไอโซโทป

ต้นกำเนิดรังสีเหล่านี้แบ่งได้ 3 พวก

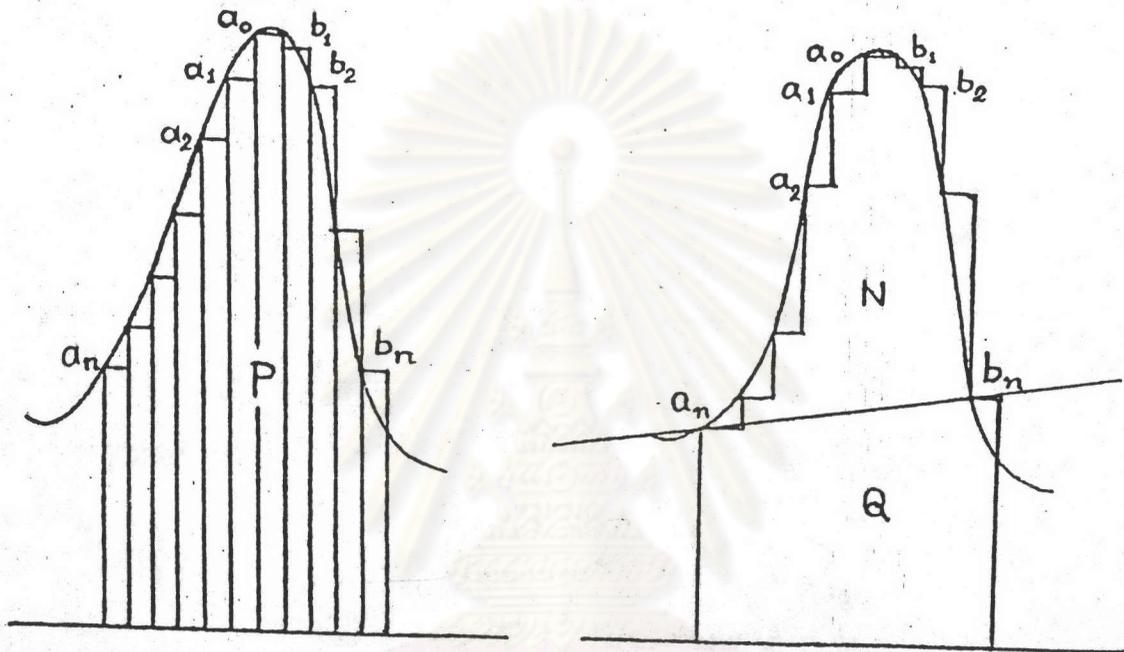
ก. ต้นกำเนิดที่ให้โฟตอนพลังงานต่ำ เป็นธาตุกัมมันตรังสีที่ให้รังสีเอกซ์และรังสีแกมมา หรือรังสีแกมมาแต่อย่างใด พลังงานของรังสีที่ให้ออกมามีพลังงานแยกจากกัน (discrete energy) ให้เห็นเป็นพีค (peak) อย่างเด่นชัด อาจจะมีพลังงานเดียวหรือหลายพลังงานก็ได้ เช่น ^{55}Fe , ^{109}Cd

ข. ต้นกำเนิดรังสีเอกซ์ต่อเนื่องเป็นต้นกำเนิดรังสีที่สร้างขึ้นด้วยต้นกำเนิดรังสีเบต้ากับธาตุคงตัว ธาตุพวกนี้ที่ใช้ส่วนมากเป็นโลหะหนัก เพราะจะให้รังสีเอกซ์ต่อเนื่องที่มีความเข้มสูงกว่ารังสีเอกซ์ต่อเนื่องของธาตุเบา ธาตุที่ผสมเข้าไปในทำหน้าที่เป็นเป้าเมื่อรังสีเบต้าผ่านอะตอมของธาตุเหล่านี้จะให้รังสีเอกซ์ต่อเนื่อง เช่น $^3\text{H}/\text{Ti}$, $^3\text{H}/\text{Zr}$, $^{147}\text{Pm}/\text{Zr}$

ค. ต้นกำเนิดรังสีพวกอิเล็กตรอนแคปเจอร์ พวกนี้เป็นธาตุกัมมันตรังสีที่นิวเคลียสมีจำนวนโปรตอนมากเกินไป ทำให้นิวเคลียสไม่สามารถอยู่ในสภาวะสมดุล จึงมีการดึงอิเล็กตรอนจากวงโคจรใกล้นิวเคลียส ได้แก่ วงโคจรชั้น K เพื่อรวมโปรตอนซึ่งจะกลายเป็นนิวตรอนได้ธาตุใหม่ที่เกิดขึ้นมีเลขมวล (mass number) เท่าเดิม แต่จำนวนโปรตอนลดลง 1 ตัว เรียกว่าเป็นไอโซบาร์ (isobar) กับนิวเคลียสเดิม เมื่ออิเล็กตรอนในวงโคจรชั้น K หลุดออกไป อิเล็กตรอนจากวงโคจรนอกจะเข้าไปแทนที่ จะคายพลังงานส่วนเกินออกมาเป็นรังสีเอกซ์เฉพาะตัว เช่น



จะได้รังสีเอกซ์เฉพาะตัวของแมงกานีส K X-Rays มีพลังงาน 5.898 keV



รูปที่ ก. 7.1 แสดงการหาพื้นที่สุทธิใต้พีคตามวิธีของ Covell

(P = พื้นที่ใต้พีค, N = พื้นที่สุทธิใต้พีค, Q = พื้นฐานของพีค)

การคำนวณความแรงของรังสีเอกซ์ เรืองโดยใช้การคำนวณพื้นที่ภายใต้พีค (peak) จากสเปกตรัมของรังสีที่ปรากฏโดยคิดคำนวณพื้นที่ฐาน (base area) แล้วหักออกจากพื้นที่ทั้งหมดของ peak ตามวิธีของ Covell

รูปที่ ก. 7.1 ให้ $a_0 =$ ความแรงรังสีสูงสุดของ peak
 $a_1, a_2, \dots, a_n =$ ความแรงรังสีใน peak ทางด้านซ้ายของ a
 $b_1, b_2, \dots, b_n =$ ความแรงรังสีใน peak ทางด้านขวาของ a

ให้ $P =$ ความแรงรังสีทั้งหมด
 $Q =$ ความแรงรังสีของพื้นที่ฐาน
 $N =$ ความแรงรังสีภายใต้ peak

จะได้ $N = P - Q$

แต่ $P = a_0 + \sum_{i=1}^n a_i + \sum_{i=1}^n b_i$

และ $Q = \frac{(2n-1)(a_n + b_n) + (a_n + b_n)}{2}$

$= (n + \frac{1}{2})(a_n + b_n)$

แทนค่า P และ Q จะได้

$$N = a_0 + \sum_{i=1}^n a_i + \sum_{i=1}^n b_i - (n + \frac{1}{2})(a_n + b_n) \dots \dots (ก. 5)$$

ศูนย์วิทยทรัพยากร
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ข

การวิเคราะห์ก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ด้วยเทคนิคทางเคมี (วิธี pararosaniline)

ข. 1 หลักและการประยุกต์ใช้

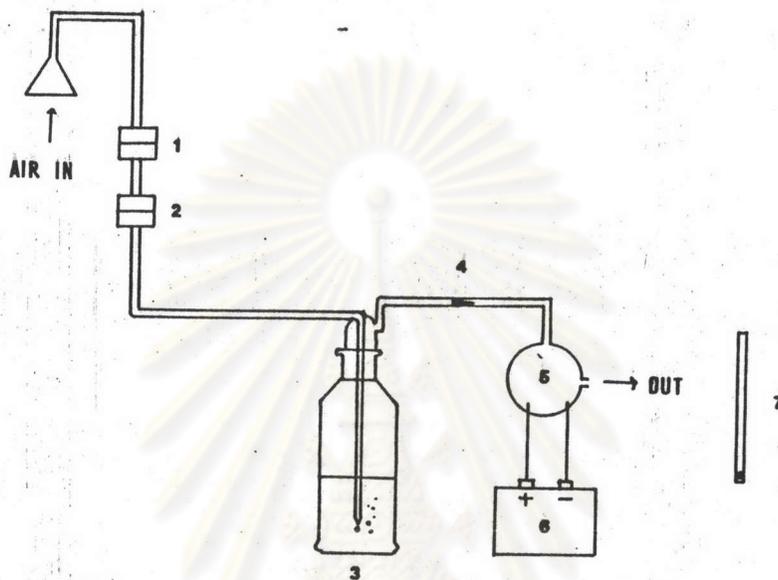
สารละลาย potassium tetrachloromercurate (TCM) สามารถดูดซับก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ในอากาศได้และจะจัดตัวอยู่ในรูปของสารเชิงซ้อน dichloro-sulfitomercurate ซึ่งหน่อการออกซิไดซ์จากออกซิเจนในอากาศ และหน่อตัวออกซิไดซ์ที่รุนแรง เช่น โอโซน ในโตรเจนออกไซด์ สารเชิงซ้อนที่ได้เมื่อนำมาทำปฏิกิริยากับ pararosaniline และ formaldehyde เกิดเป็น pararosaniline methyl sulfonic acid ซึ่งมีสีล้วนนำไปวัดค่า absorbance โดยใช้เครื่อง spectrophotometer จากเงื่อนไขดังกล่าวนี้สามารถวัดความเข้มข้นของก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์อยู่ในช่วง 25 ถึง 1050 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.01 ถึง 0.40 ppm) ได้ และสามารถที่จะวัดความเข้มข้นของก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ได้ต่ำกว่า 25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ โดยเพิ่มปริมาตรของอากาศ แต่ต้องทราบประสิทธิภาพในการดูดกลืนของระบบเสียก่อน ถ้าตัวอย่างที่เก็บมีความเข้มข้นมากก็ลดปริมาตรของอากาศลง หน่อของเบียร์สามารถที่จะใช้ในช่วง 0.03 ถึง 1.0 absorbance unit (0.8 ถึง 27 μg ของซิลไฟต์อินอนในปริมาตร 25 ml แล้วคำนวณหาปริมาณก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์)

การรบกวนของระบบมาจากไนโตรเจนออกไซด์ ซึ่งสามารถกำจัดโดยใช้ sulfamic acid ถ้าเป็นโอโซนก็กำจัดโดยทิ้งไว้เป็นเวลานาน ถ้าเป็นโลหะหนักก็กำจัดโดยใช้ EDTA (ethylene diamine tetraacetic acid disodium salt) และ phosphoric acid อย่างน้อยที่สุดในปริมาตร 10 ml ของ absorbing reagent สามารถทนทานต่อการรบกวนจากปริมาณของ Fe (III) 60 μg , Mn(II) 10 μg และ Cr(III) 10 μg และพบว่าไม่มีการรบกวนจาก Cu(II) 10 μg และ V(V) 22 μg

สารละลายหลังจากที่เก็บตัวอย่างอากาศแล้วค่อนข้างคงตัว แต่ที่อุณหภูมิ 20°C จะเกิดการสูญเสียซัลเฟอร์ไดออกไซด์ที่อัตรา 1% ต่อวัน ถ้าเก็บตัวอย่างอากาศไว้ที่ 5°C นาน 30 วัน จะไม่มีการสูญเสียซัลเฟอร์ไดออกไซด์เลย การเติม EDTA ลงไป จะช่วยให้ความอยู่ตัวของซัลเฟอร์ไดออกไซด์ในสารละลายเพิ่มขึ้น และอัตราการสลายตัวจะ

ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของซิลเฟอร์ไดออกไซด์ ดังนั้น absorbing reagent ที่ได้จะ
เก็บไว้ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 22°C

ข. 2 อุปกรณ์ที่ใช้ดังแสดงในรูปที่ ข. 2.1



1. ใยแก้ว (glass wool)
2. กระดาษกรองใยแก้ว (glass microfiber filter) ชนิด GF/A
3. ส่วนที่เก็บก๊าซซิลเฟอร์ไดออกไซด์
4. เซ็มเบอร์ 26
5. เครื่องดูดอากาศ ซึ่งใช้ไฟจากแบตเตอรี่
6. แบตเตอรี่
7. เครื่องวัดอากาศ (flow meter) ซึ่งวัดอัตราการไหลของอากาศได้ถึง

12.4 ลิตรต่อนาที

รูปที่ ข. 2.1 แสดงอุปกรณ์เก็บตัวอย่างก๊าซซิลเฟอร์ไดออกไซด์

ตัวอย่างที่เก็บได้จะนำไปวิเคราะห์โดยเครื่อง spectrophotometer วัดค่า
absorbance ที่ 548 นาโนเมตร (nm)

ข. 3 สารเคมีที่ใช้

ข. 3.1 สารที่ใช้ในการเก็บตัวอย่างอากาศ

absorbing reagent (0.04 M potassium หรือ sodium tetrachloromerurate : TCM) เป็นสารที่ใช้เก็บตัวอย่างอากาศเตรียมโดยละลาย mercuric chloride 10.86 g EDTA 0.066 g และ potassium chloride 6.0 g หรือ sodium chloride 4.68 g ในน้ำและทำให้มีปริมาตรเป็น 1000 ml ใน volumetric flask (ข้อควรระมัดระวัง : อันตรายมากถ้าหยดลงบนผิวหนัง ต้องล้างออกด้วยน้ำทันที) pH ของ absorbing reagent นี้ประมาณ 4 แต่พบว่าประสิทธิภาพที่ได้ไม่แตกต่างกันมากนักระหว่าง pH 5 และ pH 3 absorbing reagent นี้สามารถเก็บไว้ได้นาน 8 เดือน ถ้าเกิดตะกอนให้ทิ้งเลย

น้ำกลั่นที่ใช้จะต้องปราศจากตัว oxidant กล่าวคือ จะต้องกลั่น 2 ถึง 3 ครั้งจึงจะนำมาใช้

ข. 3.2 สารที่ใช้ในการวิเคราะห์ตัวอย่างอากาศ

ใช้ sulfamic acid (0.6%) โดยละลาย sulfamic acid 0.6 g ในน้ำกลั่น 100 ml เตรียมสำหรับใช้วันต่อวัน

ใช้ formaldehyde (0.2%) โดยเจือจาง folaldehyde 5 ml (36-38%) ให้มีปริมาตร 1000 ml ด้วยน้ำกลั่นเตรียมสำหรับใช้วันต่อวัน

Stock iodine solution (0.1 N) เตรียมโดยชั่ง iodine 12.7 g ลงในบีคเกอร์ขนาด 250 ml แล้วเติม potassium iodide 40 g และน้ำกลั่น 25 ml ลงไป ทำให้สารละลายทุกตัวละลายหมดแล้วเจือจางให้มีปริมาตร 1000 ml ด้วยน้ำกลั่น

Iodine solution (0.01 N) เตรียมโดยใช้ stock iodine solution 50 ml เจือจางให้ได้ปริมาตร 500 ml ด้วยน้ำกลั่น

Starch indicator solution เตรียมโดยการไตรเตรท 0.4 g ของ soluble starch และ mercuric iodide 0.002 g ด้วยน้ำจำนวนเล็กน้อย แล้วปรับให้ได้ปริมาตร 200 ml ด้วยน้ำเดือด ทิ้งไว้ให้เป็นแล้วบรรจุในขวดแก้วที่มีจุกปิด

Stock sodium thiosulfate solution (0.1 N) เตรียมโดยการละลาย sodium thiosulfate 25 g ในน้ำกลั่นเดือด 1000 ml ทิ้งไว้ให้เป็นแล้วเติม

sodium carbonate 0.10 g ตั้งสารละลายทิ้งไว้ 1 วัน เพื่อใช้เป็นสารมาตรฐาน การทำสารมาตรฐานให้มีน้ำหนักที่แน่นอนใกล้เคียง 0.1 mg และ 1.5 g นั้นขั้นแรกทำ potassium iodate ให้แห้งที่ 180°C แล้วเจือจางให้มีปริมาตร 500 ml ใน volumetric flask iodine ที่อยู่ใน flask 500 ml นี้จะดูดเอามา 50 ml และเติม potassium iodide 0.2 g และ hydrochloric acid 1 N ปริมาตร 10 ml ปิด flask ทิ้งไว้ 5 นาที เพื่อทำปฏิกิริยากัน แล้วไทเทรตด้วย stock thiosulfate solution จนได้สีเหลืองซีดคล้ายสีฟางข้าว (pale yellow) แล้วเติม starch indicator solution 5 ml ทำการไทเทรตต่อไปจนกระทั่งสีน้ำเงินหายไป แล้วคำนวณหา normality ของ stock solution จากสมการ

$$N = (W/M) \times 2.80$$

เมื่อ N = normality ของ stock thiosulfate solution

M = ปริมาตรของ thiosulfate ที่ใช้ไปเป็น ml

W = น้ำหนักของ potassium iodate เป็น g

$$2.80 = [10^3 \text{ (ค่าที่เปลี่ยนจาก g เป็น mg)} \times 0.1 \text{ (iodate ที่ใช้)}] / 35.67 \text{ (เท่ากับน้ำหนักของ potassium iodate)}$$

Sodium thiosulfate ที่ใช้เป็นตัวไทเทรต (0.01 N) นี้ทำได้ โดยเจือจาง stock thiosulfate solution 100 ml ให้เป็น 1000 ml ด้วยน้ำกลั่นที่ต้มให้เดือด

$$\text{Normality} = \text{Normality ของ stock solution} \times 0.100$$

Standard sulfite solution สำหรับเตรียม working sulfite-TCM solution โดยละลาย sodium metabisulfite ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) 0.3 g หรือ sodium sulfite (Na_2SO_3) 0.40 g ในน้ำกลั่นที่ต้มให้เดือดแล้วทำให้เป็น ปริมาตร 500 ml (sulfite solution จะไม่เสถียรจึงจำเป็นต้องใช้น้ำที่มีความบริสุทธิ์สูง เพื่อให้เสถียรมากขึ้น) สารละลายนี้ประกอบด้วย SO_2 320-400 μg ความเข้มข้นที่แท้จริงของสารละลายนี้สามารถหาได้โดยเติม iodine ให้มากเกินพอ แล้วไทเทรต กลับด้วย standard sodium thiosulfate solution การไทเทรตกลับนี้จะดูด iodine 0.01 N มา 50 ml ใส่ลงใน flask A และ B ขนาด 500 ml flask A (blank) เติมน้ำกลั่น 25 ml flask B (ตัวอย่าง) เติม sulfite

solution ลงไป 25 ml ปิด flask เป็นเวลา 5 นาที เพื่อให้ทำปฏิกิริยากัน การเตรียม working sulfite-TCM solution ทำโดยใช้เวลาเหมือนกับ iodine solution ซึ่งหมายถึงในบิวเรตจะประกอบด้วย standard thiosulfate 0.01 N แล้วไตรเตรตลงในแต่ละ flask จนมีสีเหลืองซีด และเติม starch solution 5 ml ไตรเตรตจนกระทั่งสีน้ำเงินหายไป

working sulfite-TCM solution เตรียมโดยคูด standard solution มา 2 ml ใส่ลงใน volumetric flask ขนาด 100 ml และเติม 0.04 M เพื่อใช้เป็นตัวสังเกต คำนวณหาความเข้มข้นของ SO_2 ใน working solution โดยใช้สมการ

$$SO_2 \text{ g/ml} + ((A-B \times N)(32000)/25)(0.02)$$

- เมื่อ
- A = ปริมาตรของ thiosulfate สำหรับ blank เป็น ml
 - B = ปริมาตรของ thiosulfate สำหรับตัวอย่างเป็น ml
 - N = Normality ของ thiosulfate tritnant
 - 32000 = Milliequivalent wt ของ SO_2 μg
 - 25 = ปริมาตรของ standard sulfite solution เป็น ml
 - 0.02 = Dilution factor

สารละลายนี้เสถียรเป็นเวลา 30 วัน เมื่อเก็บไว้ที่อุณหภูมิ 5°C (ในตู้เย็น) ถ้าไม่เก็บไว้ที่อุณหภูมินี้ต้องเตรียมวันต่อวัน

pararosaniline solution ที่บริสุทธิ์ 99-100% สามารถหาซื้อได้ซึ่งจะมีความเข้มข้น 0.2%

pararosaniline reagent เตรียมโดยใส่ stock pararosaniline solution 20 ml ลงใน volumetric flask ขนาด 250 ml เติม phosphoric acid 3 M จำนวน 25 ml และเจือจางปริมาณด้วยน้ำกลั่น reagent นี้จะเสถียรอย่างน้อยที่สุด 9 เดือน

ข. 4 หลักการวิเคราะห์

ข. 4.1 การเก็บตัวอย่าง

การเก็บก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ด้วยวิธีพาราโรซานิสนี้จะใช้ TCM solution 50 ml ใส่ลงใน impinger แล้วเก็บตัวอย่างโดยใช้อัตราการดูดอากาศ 0.2 ลิตรต่อนาที ซึ่งใช้ rotameter หรือ critical orific เป็นตัวควบคุมและต้องมั่นใจว่าสารละลายนี้จะไม่มีการเปลี่ยนแปลงในระหว่างที่เก็บอันเนื่องมาจากแสงแดด (ควรหุ้ม impinger ด้วยอลูมิเนียมฟอยล์)

ข. 4.2 การเตรียมตัวอย่างหลังจากที่เก็บ ถ้ามีตะกอนให้แยกโดยใช้ centrifugation แล้วเจือจางตัวอย่างทั้งหมดให้ได้ปริมาตร 50 ml ด้วย absorbing solution แล้วดูดตัวอย่างออกมา 5 ml ใส่ลงใน volumetric flask ขนาด 250 ml เพื่อวิเคราะห์ทางเคมีปรับปริมาตรให้ได้ 10 ml ด้วย absorbing reagent ทั้งไว้ 20 นาที เพื่อให้ไอโซนระเหยไป แล้วจึงวิเคราะห์ผล

แต่ละตัวอย่างที่จะตรวจหาปริมาณซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ต้องเตรียม reagent blank เสมอ โดยใช้ TCM solution 10 ml ใส่ใน volumetric flask ขนาด 25 ml และเตรียม control solution โดยใช้ working sulfite TCM solution ปริมาตร 2 ml และ TCM solution 8 ml ใส่ใน volumetric flask ขนาด 25 ml ซึ่งแต่ละ flask จะประกอบด้วยตัวอย่าง control solution หรือ reagent blank แล้วเติม sulfamic acid 0.6% ปริมาตร 1 ml ทั้งไว้ 10 นาที เพื่อให้ทำปฏิกิริยา ซึ่งเป็นการกำจัด nitrite จากไนโตรเจนออกไซด์ ใส่ formaldehyde 0.2% ปริมาตร 2 ml และ pararosaniline 5 ml เริ่มจับเวลาทดลอง 30 นาที ในแต่ละชุด นำ flask ทุกใบมาปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่นที่ต้มให้เดือด แล้วทิ้งไว้ให้เย็น เขย่าให้สารเข้ากัน หา absorbance ของตัวอย่าง (A) reagent blank (A_0) และ control solution ที่ 548 nm และใช้ optical path length cells 1 cm. น้ำกลั่นที่ใช้เป็นตัวอ้างอิงจะต้องไม่มี reagent blank (สิ่งนี้สำคัญมาก เพราะสีของ reagent blank จะมีความไวต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิซึ่งมีผลต่อเครื่อง spectrophotometer) ถ้าอุณหภูมิในการหาแตกต่างกันไม่เกิน 2 C จากอุณหภูมิที่เทียบปรับ reagent blank จะมีกราฟเทียบปรับตัดแกน y ที่ 0.03 absorbance unit ถ้า reagent blank ต่างกันมากกว่า 0.03 absorbance

unit ให้เตรียมกราฟเทียบปรับใหม่

absorbance ของสารละลายตัวอย่างอยู่ระหว่าง 1.0 และ 2.0 ต้องเจือจางตัวอย่างในอัตราส่วน 1:1 ด้วย reagent blank และอ่านค่าภายใน 2 ถึง 3 นาที สารละลายที่มีค่า absorbance สูงสามารถเจือจางได้ถึง 6 เท่าด้วย reagent blank เพื่อให้ค่าอยู่บนสเกลในช่วง 10% ของค่า absorbance ที่แท้จริง

ข. 4.3 กราฟเทียบปรับ

ดูด working sulfite-TCM solution มาทีละน้อย (คราวละ 0, 0.5, 1, 2, 3, และ 4 ml) ตามลำดับใส่ใน volumetric flask ขนาด 25 ml เติม TCM solution 0.04 M ลงใน flask แต่ละใบแล้วปรับปริมาตรให้ได้ประมาณ 10 ml แล้วเติม sulfamic acid 0.6% ปริมาตร 10 ml ตั้งทิ้งไว้ให้ทำปฏิกิริยากันประมาณ 10 นาที เติม formaldehyde 0.2% ปริมาตร 2.0 ml และ pararosaniline 5 ml ปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่นที่ต้มให้เดือดแล้วทิ้งให้เป็น เพื่อให้ได้ความแม่นยำที่สุด จะใช้ constant-temperature bath อุณหภูมิของการเทียบปรับจะอยู่ภายใน $+1^{\circ}\text{C}$ และอยู่ในช่วง 20 ถึง 30°C อุณหภูมิของการเทียบปรับและอุณหภูมิของการวิเคราะห์ควรอยู่ในช่วง 2 องศา เขียนกราฟระหว่าง absorbance กับความเข้มข้นทั้งหมดคในหน่วย $\mu\text{g SO}_2$ ของสารละลาย μgSO_2 ทั้งหมดในสารละลายจะเท่ากับ ความเข้มข้นของ standard ในหน่วย $\mu\text{gSO}_2/\text{ml}$ กำหนด ml sulfite solution ที่เพิ่มเข้าไป $[\mu\text{gSO}_2 = \mu\text{g/L SO}_2 \times \text{ml ที่เพิ่มเข้าไป}]$ ความสัมพันธ์ที่ได้จะเป็นเส้นตรงและตัดแกน y ในช่วง 0.03 absorbance unit ของ standard absorbance ที่ศูนย์การหาเส้นตรงที่เหมาะสมที่สุดจะใช้ regression analysis โดยวิธี least square การหาความชันของเส้นที่เหมาะสมที่สุดจะคำนวณในตนเองเดียวกัน และใช้สัญลักษณ์ Be ซึ่ง Be คือ calibration factor

ประสิทธิภาพการเก็บตัวอย่างจะต้องมากกว่า 98% แต่ประสิทธิภาพอาจจะลดลง ที่ความเข้มข้นต่ำกว่า $25 \mu\text{m}/\text{m}^3$

ข. 4.4 การคำนวณ

การเปลี่ยนปริมาตรของตัวอย่างอากาศตามเงื่อนไขที่ 25 °C และ 760 mmHg

คำนวณจากสมการ

$$V_a = V_X(P/760) \times (298/(t+273))$$

เมื่อ V_a = ปริมาตรของอากาศที่ 25 °C และ 760 mmHg เป็นลิตร

V = ปริมาตรของตัวอย่างอากาศ เป็นลิตร

P = ความกดดันของอากาศ เป็น mmHg

t = อุณหภูมิของตัวอย่างอากาศ เป็น °C

เมื่อ sulfite solution เป็นตัวที่ใช้เตรียมกราฟเทียบปรับ คำนวณหาความเข้มข้นของซัลเฟอร์ไดออกไซด์ในตัวอย่างจากสมการ

$$\mu\text{g SO}_2/\text{m}^3 = [((A - A_o)(10^3)(B_e))/V_a] \times D$$

เมื่อ A = absorbance ของตัวอย่าง

A_o = absorbance ของ reagent blank

10^3 = เปลี่ยนปริมาตรจากลิตรเป็นลูกบาศก์เมตร

V_a = ปริมาตรของตัวอย่างอากาศที่แก้เป็น 25 °C และ 760 mmHg เป็นลิตร

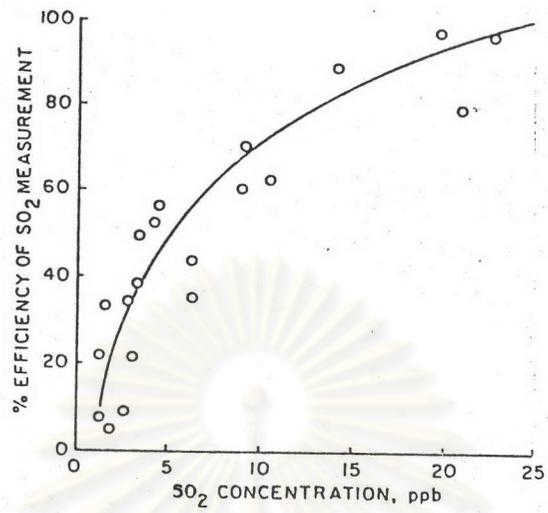
B_e = calibration factor เป็น $\mu\text{g}/\text{absorbance unit}$

D = dilution factor

การเปลี่ยน $\mu\text{g}/\text{m}^3$ เป็น ppm สำหรับซัลเฟอร์ไดออกไซด์ คำนวณจากสมการ

$$\text{ppm SO}_2 = \mu\text{g SO}_2/\text{m}^3 \times 3.82 \times 10^{-4}$$

ในภาคสนามการเก็บ SO_2 ด้วยวิธีนี้จะมีประสิทธิภาพไม่ 100% เพราะมีการสูญเสียเกิดขึ้น white และ Hill ได้หาเปอร์เซ็นต์ประสิทธิภาพที่วัดได้ของ SO_2 กับความเข้มข้นของ SO_2 (ppb) ดังแสดงในรูปที่ ข. 4.1 ซึ่งจะมีความไม่แน่นอนเกิดขึ้นถ้าความเข้มข้นของ SO_2 ต่ำกว่า $6.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (2.6 ppb)



รูปที่ ข. 4.1 ประสิทธิภาพที่วัดได้ของ SO₂ โดยวิธีหาราโรซานิลีนในภาคสนามกับความเข้มข้นของ SO₂

ศูนย์วิจัยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ค

ค. 1 รายละเอียดเกี่ยวกับกระดาษกรองชนิดต่าง ๆ

ค. 1.1 กระดาษกรองใยแก้ว (glass microfibre filters) ของ Whatman มีด้วยกัน 5 เกรด คือ GF/A, GF/B, GF/C, GF/D และ GF/F กระดาษกรองเกรด GF/A โดยทั่ว ๆ ไป จะมีประสิทธิภาพสูง ใช้ในด้านชีวเคมี สำหรับกรองโปรตีน และใช้กันกว้างขวางในการวิเคราะห์มลภาวะอากาศ (air pollution analysis)

ค. 1.2 กระดาษกรองเมมเบรน (membrane filters) มี pore size อยู่ 9 ขนาด คือ 0.1 - 5 μm

ค. 1.3 คุณสมบัติต่าง ๆ ของกระดาษกรอง

ก. สามารถกรองสารขนาดเล็ก ๆ ได้ในช่วง 0.1-5 μm และความละเอียดในการกรองจะขึ้นอยู่กับทางเลือกขนาดของ pore size

ข. หน้ต่อความร้อนโดยเฉพาะพวก cellulose nitrate สามารถทนต่อการอบภายใต้ความดันที่อุณหภูมิ 121 °C และทนได้สูงถึง 130 °C

ค. ปริมาณเถ้า (ash content) พวก cellulose membrane มีค่าความเป็นเถ้าต่ำ คืออยู่ในช่วง $2-5 \times 10^{-3} \text{mg/cm}^2$

ง. โดยทั่วไปแล้วสารที่ถูกกรองจะติดอยู่บนผิวหน้าของแผ่นกรอง จึงสะดวกต่อการนำไปทดสอบ

จ. หน้ต่อสารเคมี (cellulose nitrate) inert ต่อสารละลายของเหลว (aqueous filtration) และ air filtration

ค. 1.4 เปรียบเทียบกระดาษกรองเมมเบรนและกระดาษกรองใยแก้ว

กระดาษกรองเมมเบรน	กระดาษกรองใยแก้ว
1. อนุภาคจะใหญ่กว่าขนาดของ pore size	1. ไม่จำแนกขนาดของ pore size
2. ความละเอียดแม่นยำมีจนถึงชั้น microporous structure	2. เส้นใยสานกันอย่างไม่เป็นระเบียบ
3. อนุภาคที่กรองจะอยู่บนผิวหน้า	3. สารจะถูกดูดซับอยู่ในกระดาษกรอง
4. อนุภาคที่มากเกินไปซึ่งจำกัดจะไม่อยู่บน prefilter	4. ใส่น้ำลงไปได้จำนวนมาก ๆ
5. fibre จะไม่ถูกชะออกไป	5. fibre ถูกชะออกไป
6. ทนต่ออุณหภูมิได้สูงถึง 130 °C	6. ทนต่ออุณหภูมิได้สูงถึง 500 °C
7. ไม่ทนต่อสารละลายอินทรีย์	7. ทนต่อสารอินทรีย์
8. pore size มีขนาดเล็กถึง 0.1 μm	8. กรองสารได้เล็กถึง 0.7 μm (เกรด GF/F)

ในการวิเคราะห์มลภาวะอากาศ ขนาดมาตรฐานทั่ว ๆ ไป จะใช้ pore size ของกระดาษกรองเมมเบรนขนาด 0.8 μm โดยอนุภาคต่างๆ จะเกาะอยู่บนกระดาษกรองด้วยแรงยึดเหนี่ยวทางไฟฟ้า (electrostatic) แรงเฉื่อย (inertial) และแรงอื่น ๆ อีก

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ประวัติผู้เขียน

นายเรวัฒน์ เหล่าใหญ่ เกิดเมื่อวันที่ 7 ธันวาคม 2503 ที่จังหวัด
ขอนแก่น สำเร็จการศึกษาวิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาฟิสิกส์ จากมหาวิทยาลัยศรีนครินทร-
วิโรฒ วิทยาเขตพิษณุโลก ปี พ.ศ. 2527



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย