รายการอ้างอิง

มรกต ตันติเจริญ และ ศักรินทร์ ภูมิรัตน์. งานวิจัยและพัฒนาทางด้าน High Rate Biogas Reactor. เอกสารสัมมนาเรื่อง วิศวกรรมเคมีในการพัฒนาเทคโนโลยีชีวภาพ. 20-23 กรกฎาคม 2530 ณ.จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วัฒนา นพคุณ. การผลิตก๊าซมีเทนจากฝุ่นข้าวในถังหมักแบบปลั๊กโฟล. วิทยานิพนธ์ปริญญามหาบัณฑิต จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2530

สมชาย เจียมธีรสกุล. การผลิตก๊าซมีเทนจากขยะโดยกระบวนการทางชีวภาพแบบไร้อากาศสองขั้นตอน. วิทยานิพนธ์ปริญญามหาบัณฑิต จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2530

สุเมธ ชวเดช. เอกสารประกอบคำบรรยายการฝึกอบรมวิชาการเรื่อง การควบคุมดูแลระบบบำบัดน้ำเสียแบบชีวภาพของโรงงานประกอบกิจการอาหารเครื่องดื่ม. 15 - 19 ธันวาคม 2529. หน้า 2 - 6.

APHA, AWWA, and WPFC. Standard method of the examination of water and wastewater. 13 th ed. New York: American Public Health Association, 1971.

Bacre, L.D., and Verstraete, W. Anaerobic Digestion and Carbohydrate Hydrolysis of Waste. Biogas and alcohol production. vol. II, Proceeding of the second seminar on biomass energy for city, farm and industry, 1981: 195-261.

Buivid, M.G., and Wise, D.L. Fuel gas enhancement by controlled landfilling of municipal solid waste. Resource and Conversion vol. 6 (1981): 3-20.

Comerford, J.M. and Picken, D.J. Free convective mixing within an anaerobic digester. Biogas. vol. 6 (1986): 235-245.

Conethard, J.L. U.S.Patent. 3,981,803 (1976) quoted in Stafford, D.A. et al. Methane production from waste organic matter. U.S.A.: CRC Press, 1980 :111-139.

Coulter, J.B. et al. Anaerobic contact process for sewage disposal. Sewag. Ind. 39(1957): 468 quoted in Stafford, D.A. Methane Production from Waste Organic Matter. U.S.A.: CRC Press, 1980: 123-158.

Dikert, G., Jaenchem, R. and Thaner, R.K. Biosynthetic evidence for nickel tetrapyrrole structure of factor 430 from *Methanobacterium thermoantuphicum*. FBS Letter 119: 118-120 quoted in Shiralipour, A. and Smith, P.H. Conversion of biomass into methane gas. Biomass. vol. 6 (1984): 85-92.

Economic and Social Commission for Asia and The Pacific Workshop on Bio-gas Technology and Utilization, report to the preparatory mission on Biogas Technology and Utilization RAS/74/A01/01, Philipines, October 13-17, 1975 quoted in Stafford, D.A., Hawkes, D.L. and Horton, R. Methane production from waste organic matter. U.S.A.: CRC Press, 1980: 1-39.

Felix, D. and Maramba, S. Biogas and waste recycling (The Phillpines Experinces). Phitippines: Regal Printing, 1978.

Fuclen, W.J. Anaerobic digestion of packing plant waste. Ind. Waste. Chicago, vol.25(1953): 576 quoted in Stafford, D.A. Production from waste organic matter. U.S.A.: CRC Press, 1980: 196-253.

Gandy, A.F.(Jr.) and Gaudy, E.T. Biogas on site. U.S.A: Mc. Graw-Hill Book, 1988 : 1-26.

Gosh, S., Cornard, J.R. and Klass, D.L. Anaerobic acidogenesis of waste water sludge. Water Pollt. Control Fed. 47 (1985): 30-45.

Gottschalk, G. Bacteria fermentation. New York: Springer-Verlag, 1987: 225-259.

Hashimoto, A.G. Conversion of straw-manure mixture to methane at mesophillic and thermophillic temperature. Biotech. and Bioeng. vol. 25 (1983): 185-200.

Hawkes, F.R. and Hawkes, D.L. Anaerobic digestion. London: Academic Press, 1987: 337-354.

Hobson, P.N. and Shaw, B.G. The anaerobic digestion of waste from an intensive pig unit. Waste Rex. vol. 7 (1073): 437-440. quoted in Stafford, D.A. Methane production from waste organic matter. U.S.A.: CRC Press, 1980: 40-60.

Hungale, R.E. The anaerobic mesophillic cellulolytic bacteria. quoted in Sleat, P. and Mah R. Anaerobic digestion of Biomass. U.S.A: Elsevir Science Publishing, 1978: 15-34.

Iannotti, E.L., Kafkewitz, p., Wolin, M.J. and Bryan, M.P. Glucose fermentation product of *Buminococcus albus* grown in continuous culture with *Vibrio succinogens* : Changes carised by interspecies transfer of H_2. Bacteriol. 114 (1983):1234-1240.

Jewell, W.J., Orto, S.D., Fast, F.S., Jackson, D. and Kabrick, R.M. Dry anaerobic methane fermentation. Biogas and Alcohol Production. vol. II, Proceeding of the second seminar on biomass energy for city, farm and industry, 1981: 159-178.

Lau,I. and Hayward,G. Recovery of fatty acid by immobilized solvent extraction. The Canal Journal of Chemical Engineer. 68(1990): 376-381.

Marique, Ph. Gilles, A. and Joassin, L. Thermophillic semisolid anaerobic digestion of municipal refuses. Biotech.and Bioeng. vol.33 (1989): 536- 541.

Mc Carty, P.L., Kinetics of waste assimilation in anaerobic treatment. Dev. Ind. Microbiol. vol. 7(1975): 144-149.

Nyns, E. and Nyns, J. Biomethanization process. Biotechnology vol. 8 (Microbial Degradation Session). New York: Weiheim, 1986: 207-268.

Pfiffer, J.T., Leitter, M. and Worl, J.R. Kinetics of substrate removal in a completely mixed anaerobic filter. Water Pollt. Control Fed. vol.39(1975): 13-20 .

Rivard, C.J., Himmel, M.E., Vinzant, T.B., Adney , W.S., Wyman, C.E. and Grohmamn, K. Anaerobic digestion of processed municipal solid waste using a novel high solid reactor. Biotechnology Letters. vol.12 no.3 (1990):235-240.

Sleat, P. and Mah, P. Hydrotytic Bacteria. Anaerobic Digestion of Biomas. Chynoweth, P.D. and Isaacson, R. (Editors). U.S.A: Elsevier Science Publishing, 1987: 15-34.

Shiralipour, A. and Sanith, P.H. Conversion of biomass into methane gas. Biomass. vol. 6 (1984): 85-92.

Speece, R.E. Nutrient Requirement. Anaerobic digestion of biomass. U.S.A.: Chynoweth, D.P. and Isaacson, R. Elsevier Applied Science Publisher, 1987: 109-128.

Stafford, J.T., Leitter, M. and Worland, J.R. Anaerobic digestion U.S.A.: Applied Science publishing, 1980.

Stafford, D.A., Hawkes, D.L. and Horton R. Methane production from waste organic matter. U.S.A.: CRC Press, 1980: 1-39.

Tanticharoen, M., Lerttriluck, S.and Bhumiratna, S. Biogas production from tapioca starch waste. Proceeding of regional training workshop on energy from biomass. KMITT-UNESCO, Bagkok, 3-7 March 1986.

Verrier, D., Roy, F. and Albagnac, G. Two-phase methanization of solid vegetable wastes. Biological Wastes. Vol. 22(1987): 163-177.

Zubr, J. Methanogenic fermentation of fresh and ensiled plant materials. Biomass. Vol.11 (1986): 159-171.

ภาคผนวก ก

ก.1 พีเอช (pH)

เป็นค่าแสดงความเข้มข้นของอานุภาคไฮโดรเจน (H^+) ในน้ำโดยคำนวณได้จากสูตร

$pH = - \log H^+$

เมื่อ H^+ = ความเข้มข้นของ H^+ ที่มีหน่วยเป็นโมลต่อ ลบ.ดม. (ลูกบาศก์เดซิเมตร)

ในทางปฏิบัติค่าพีเอช แสดงถึงความเป็นกรด ด่าง ของน้ำทิ้ง น้ำทิ้งที่มีค่าเป็นกรดมีค่าพีเอชน้อยกว่า 7 เป็นด่างมีค่าพีเอชมากกว่า 7 และเป็นกลางมีค่าพีเอชเท่ากับ 7

1. ใช้กระดาษพีเอชซึ่งมีการเปลี่ยนสีไปตามค่าพีเอชของสารละลายที่ต้องการวัด เมื่อนำมาเทียบกับแถบสีมาตรฐานจึได้ค่าพีเอชโดยประมาณ

2. ใช้เทียบสีกับสารละลายมาตรฐานที่ทราบค่าพีเอช โดยการเติมอินดิเคเตอร์ (indicator) ปริมาณเท่าๆกันวิธีนี้จะวัดค่าพีเอชได้ละเอียดกว่าใช้กระดาษ และสีจะคงทนอยู่นานกว่า แต่อาจเกิดข้อผิดพลาดในกรณีที่สารละลายตัวอย่างมีสี

3. ใช้เครื่องวัดความเป็นกรดด่าง (pH meter) ซึ่งมีอยู่หลายแบบขึ้นกับค่าความละเอียดที่ต้องการ

วิธีการหาค่าพีเอชโดยใช้เครื่องวัด

เครื่องมือและอุปกรณ์

1. pH meter
2. บีกเกอร์ (beaker)

วิธีการวัด

หลักการหาค่าพีเอชด้วย pH meter โดยทั่วๆไป

1. ใช้น้ำกลั่นฉีดล้างแท่งแก้วอิเล็คโทรดและคาโลเทลอิเล็คโทรดให้สะอาด ใช้กระดาษทิสชูซับน้ำให้แห้ง

2. ปรับเครื่องมือให้ได้ค่ามาตรฐานตามคำแนะนำในคู่มือของเครื่องมือนั้นๆ ด้วย

สารละลายมาตรฐานที่มีค่าพีเอชใกล้เคียงกับค่าสารละลายที่ต้องการวัด

3. ใช้น้ำกลั่นฉีดล้างอิเล็คโทรดอีกครั้ง ซับน้ำให้แห้ง

4. วัดค่าพีเอชของสารละลายตัวอย่าง (สารละลายตัวอย่างที่นำมาหาค่า ต้องมีอุณหภูมิใกล้เคียงหรือเท่ากับอุณหภูมิสารละลายมาตรฐานในข้อ 2)

หมายเหตุ : รายละเอียดนอกเหนือจากที่กล่าวมาแล้ว จะอ่านได้จากคู่มือประจำเครื่อง

ก.2 <u>กรดไขมันระเหย (volatile fatty acid)</u>

สารอินทรีย์ต่างๆในระบบการผลิตแก๊สมีเทนเช่นโปรตีน ไขมันคาร์โบไฮเดรต ซึ่งเป็นสารอินทรีย์โมเลกุลใหญ่ จะถูกแบคทีเรียพวกacidformers แยกสลายเป็นกรดอินทรีย์โมเลกุลเล็ก ๆ หลายชนิด ที่สำคัญได้แก่กรดอะซิติก (acetic acid) กรดโพรไพโอนิก (Propionic acid) ก่อน แล้วจึงถูกแบคทีเรียพวก มีเทนฟอร์เมอร์ (methane formers) ย่อยสลายเป็นแก๊สมีเทนและคาร์บอนไดออกไซด์ส่วนใหญ่ การย่อยสลายที่ดีจะต้องมีความสมดุลของกรดไขมันระเหย กล่าวคือต้องมีการควบคุมมิให้อัตราการเกิดกรดไขมันระเหยเร็วกว่าอัตราที่ถูกเปลี่ยนไปเป็นแก๊ส นั่นคือจะต้องมีกรดระเหยเหลือปรากฏให้วัดได้น้อย เพราะเมื่อกรดนี้เกิดขึ้นมาจะถูกเปลี่ยนไปเป็นแก๊สทันที ดังนั้นการวัดกรดไขมันระเหยจึงมีความสำคัญในการตรวจสอบสถานะสมดุลของระบบการผลิตแก๊สมีเทน

การวิเคราะห์

(1) วิธีกลั่นด้วยไอน้ำ (Steam Distillation Method)

(2) วิธีกลั่นโดยตรง (Straight Distillation Method)

(3) วิธีโครมาโตกราฟ (Chromatographic Method)

(4) วิธีการไตเตรต (Direct Titration) หรือวิธีโพแทนทิโอเมตริก (Potentiometric Method)

วิธีที่ 1 และ 2 ใช้เวลา 1-2 ชั่วโมงแต่ก็ให้ผลการทดลองที่น่าเชื่อถือได้เมื่อเทียบกับวิธีที่ 3 ที่ให้ความละเอียดในการวิเคราะห์แต่เครื่องมือมีราคาแพงมาก ดังนั้นจึงเลือกใช้วิธีวิเคราะห์ที่ 1

การทดลอง

1. นำสารละลายตัวอย่างมาเหวี่ยงโดยใช้เครื่องเหวี่ยงที่ความเร็วรอบ 5,000 รอบ/นาที เป็นเวลา 10 นาที

2. ปิเปตสารละลายจากข้อ 1 มาใช้ โดยเลือกใช้ปริมาตรที่เหมาะสม สำหรับในงานวิจัยนี้ใช้ประมาณ 10 ลบ.ซม. ใส่ในขวดแก้วกลม (rounded-bottom flask) เติมน้ำกลั่นให้ครบ 100 ลบ.ซม. จากนั้นนำไปเติมสารละลายกรดซัลฟุริก (sulfuric acid) ที่มีความเข้มข้น 1:1 (โดยปริมาตร) ปริมาตร 5 ลบ.ซม.

3. นำสารละลายที่เตรียมได้จากข้อ 2 มาทำการกลั่นโดยวิธีใช้ไอน้ำจนกระทั่งได้ของเหลว (condensate) ปริมาตร 150 ลบ.ซม.

4. นำของเหลวที่ได้จากการกลั่นมาไตเตรตกับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ที่ทราบความเข้มข้นที่แน่นอนจดปริมาตรไว้ที่ใช้ไว้สำหรับการคำนวณ

การคำนวณ หน่วยเป็น mg/l as acetic acid

(ปริมาตร NaOH ที่ใช้ x ความเข้มข้น NaOH x 60,000)/ปริมาตรสารละลายตัวอย่าง

ก. 3 <u>ปริมาณของแข็ง</u>

การวิเคราะห์ปริมาณของแข็งสามารถทำได้หลายวิธีขึ้นกับความเหมาะสมของการวิจัย ซึ่งการวิเคราะห์ของแข็งอาจจะวิเคราะห์ ตะกอนหนัก (settable solids) ปริมาณสารแขวนลอย (suspended solids) ปริมาณสารละลาย (dissilved solids) ปริมาณสารทั้งหมด (total solids) เป็นต้น แต่สำหรับงานวิจัยนี้เลือกใช้วิธีการวิเคราะห์ปริมาณสารแขวนลอยภายในระบบการผลิตแก๊สมีเทน ซึ่งค่า ปริมาณสารแขวนลอยนี้อาจนำมาอ้างถึงปริมาณแบคทีเรียที่อยู่ในระบบการผลิตแก๊สมีเทน

(1) ปริมาณสารแขวนลอย (suspended solid)

หมายถึงปริมาณตะกอนที่สามารถกรองด้วยกระดาษกรองใยแก้ว "Whatman" GF/C (Nonfiltrable solids) มีหน่วยเป็น mg/l

เครื่องมือและอุปกรณ์

1. กระดาษกรองใยแก้ว เส้นผ่าศูนย์กลาง 4.7 ซม.
2. กรวยกรองบุคเนอร์ (Buchner funnel)
3. เครื่องดูดอากาศ (suction pump)
4. ตู้อบความร้อน (drying oven) 25-180°ซ.
5. เดสิกเคเตอร์ (desiccator)
6. เครื่องชั่งละเอียด (analytical balance)

วิธีการวิเคราะห์

1. อบกระดาษกรองให้แห้งที่อุณหภูมิ 103-105°ซ. ประมาณ 1 ชั่วโมง ทิ้งไว้ให้เย็นในเดสิกเคเตอร์ แล้วชั่งหาน้ำหนัก
2. เลือกปริมาตรสารละลายตัวอย่าง ซึ่งจะให้ค่าของแข็งออกมาโดยประมาณอย่างน้อยที่สุด 2.5 มก. (เพิ่มขึ้นจากน้ำหนักของกระดาษกรอง)
3. วางกระดาษกรองลงในกรวยบุคเนอร์ซึ่งต่อเข้ากับเครื่องดูดอากาศ
4. ใช้น้ำกลั่นฉีดกระดาษกรองให้เปียกเพื่อให้ติดแน่นกับกรวยบุคเนอร์
5. กรองสารละลายตัวอย่างตามปริมาตรที่ต้องการโดยอาศัยแรงดูดช่วย
6. ใช้น้ำกลั่นฉีดล้างของแข็งที่ติดอยู่ข้างกรวยจนหมดและรอจนกว่าจะแห้ง
7. ปิดเครื่องดูดอากาศ แล้วใช้ปากคีบคีบกระดาษกรองใส่ภาชนะทนไฟ เช่น จานเพาะเชื้อ (petri dish) กระจกนาฬิกา (watch glass) หรือถ้วยอลูมิเนียม นำไปอบที่อุณหภูมิ 103-105 °ซ ประมาณ 1 ชั่วโมง

การคำนวณ

$$\text{mg/l ปริมาณสารแขวนลอย} = \frac{\text{น้ำหนักของสารแขวนลอย (mg) x 1,000}}{\text{ml ของสารละลายตัวอย่างที่ใช้}}$$

(2) ปริมาณสารตั้งต้น (Total solid)

หมายถึงปริมาณสารที่เหลืออยู่ในภาชนะหลังจากระเหยน้ำออกจากตัวอย่างจนหมด แล้วนำไปอบในตู้ที่อุณหภูมิ 103-105 องศาเซลเซียส จนน้ำหนักคงที่ ปล่อยให้เย็นลงในเดสิกเกเตอร์ แล้วชั่งน้ำหนักจนของแข็งในภาชนะนั้นจะได้ปริมาณของแข็งทั้งหมดหน่วยเป็น % TS

เครื่องมือและอุปกรณ์

1. จานระเหย
2. เครื่องอังไอน้ำ
3. ตู้อบความร้อน
4. เดสิกเกดตอร์
5. เครื่องชั่งละเอียด

วิธีการวิเคราะห์

1. เตรียมจานระเหย จานที่ใช้ต้องอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 103-105 องศาเซลเซียส ประมาณ 1 ชั่วโมง ปล่อยให้เย็นในเดสิกเกเตอร์แล้วชั่งหาน้ำหนัก

2. ชั่งสารตัวอย่างประมาณ 10 กรัมลงในถ้วยระเหยบนเครื่องอังไอน้ำ เมื่อไอน้ำระหยหมดนำจานระเหยไปอบไปอบในตู้อบที่ 103-105 องศาเซลเซียส จนน้ำหนักคงที่ทำให้เย็นในเดสิกเกเตอร์

3. ชั่งจานระเหยทันทีที่เย็นลงเท่าอุณหภูมิห้อง น้ำหนักที่เพิ่มขึ้นคือปริมาณสารทั้งหมด ซึ่งคำนวณเป็น % TS

การคำนวณ

$$\% \text{ ของแข็งทั้งหมด (TS)} = \frac{\text{น้ำหนักที่เพิ่มขึ้น}}{\text{น้ำหนักสารตัวอย่าง}} \times 100$$

ก.4 COD (Chemical Oxygen Demand)

การวิเคราะห์ค่า COD เป็นการวัดความสกปรกของน้ำหรืออีกนัยหนึ่งสามารถบอกให้ทราบถึงปริมาณสารอินทรีย์ที่มีอยู่ในสารละลาย โดยคิดเปรียบเทียบในรูปของปริมาณออกซิเจนที่ต้องการใช้ในการออกซิไดซ์สารอินทรีย์โดยใช้สารเคมีซึ่งมีอำนาจในการออกซิไดซ์สูง (strong chemical oxidant) ในสารละลายที่เป็นกรด

เครื่องมือและอุปกรณ์

เครื่องมือที่ใช้ในการรีฟลักซ์ (refluxing apparatus) ประกอบด้วย

- ขวดเออร์เลนเมเยอร์ขนาดความจุ 250 ลบ.ซม. หรือขวดก้นแบน (flat bottom flask) ชนิดที่มีปากแบบกราวน์จอยท์ด้านในขนาด 24/40
- เครื่องควบแน่น (condender) ซึ่งมีแจกเก็ต (jacket) ขนาด 300 มม. มีกราวน์จอยท์ด้านนอก 24/40
- เตาชนิด hot plate หรือ heating mantle ซึ่งสามารถให้กำลังอย่างน้อย 1.4 วัตต์/ตร.ซม. ที่ผิวหน้าเตา

รีเอเจนต์

- สารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไดโครเมต (standard potassium dichromate solution) เข้มข้น 0.0417 โมล/ลิตร

สารละลายโพแทสเซียมไดโครเมต(มาตรฐานปฐมภูมิ) ซึ่งอบให้แห้งสนิทที่ 103°ซ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง หนัก 12.259 กรัม ลงในน้ำกลั่น เติมกรดซัลฟามิก (sulfamic acid) 120 มก. ทำให้เป็น 1 ลิตร

- กรดซัลฟุริครีเอเจนต์ (sulfuric acid reagent)

ละลายซิลเวอร์ซัลเฟต ($AgSO_4$) 22 กรัม ลงในกรดซัลฟุริคเข้มข้น 2.2 ลิตร (ต้องใช้เวลาในการละลาย 1-2 วัน)

- สารละลายมาตรฐานไอร์ออน (II)แอมโมเนียมซัลเฟตไตแตรนต์ (standard ferrous ammonium sulphate titrant) เข้มข้น 0.10 โมล/ลิตร

ละลายไอร์ออน (II) แอมโมเนียมซัลเฟต [$Fe(NH_4)(SO_4)_2.6H_2O$] ชนิดเอ อาร์ (analytical grade crystala) 39 กรัม ลงในน้ำกลั่น เติมกรดซัลฟุริคเข้มข้น 20 ลบ.ซม. ทำให้เย็นแล้วเจือจางให้เป็น 1 ลิตร

สารละลายนี้ต้องนำมาหาความเข้มข้นที่แน่นอน (standradization) ด้วยสารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไดโครเมต

การหาความเข้มข้นสารละลายไอร์ออน (II) แอมโมเนียมซัลเฟต

นำสารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไดโครเมต 10.0 ลบ.ซม. มาเติมน้ำ 90 ลบ.ซม. เติมกรดซัลฟุริคเข้มข้น 30 ลบ.ซม. ทิ้งให้เย็นแล้วนำมาไดเตรตกับสารละลายเฟอรัสแอมโมเนียมซัลเฟต โดยใช้เฟอโรอิน (ferroin) เป็นอินดิเคเตอร์ จำนวน 2-3 หยด

การคำนวณ

$$\text{ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานไอร์ออน(II) แอมโมเนียมซัลเฟต โมล/ลิตร} = \frac{\text{ลบ.ซม.}K_2Cr_2O_7 \times 0.0417}{\text{ลบ.ซม.}Fe(NH_4)_2(SO_4)_2}$$

- สาระลายเฟอโรอินอินดิเคเตอร์ (ferroin indicator solution)

ละลาย 1,10-ฟีแนนโทรลีนโมโนไฮเดรต [1,10-phenanthroline monohydrate ($C_{12}H_8N_2H_2O$)] 1.485 กรัมและไอร์ออน (II) ซัลเฟตเฮปต้าไฮเดรต ($FeSO_4.7H_2O$) 0.695 กรัม ในน้ำกลั่น แล้วเจือจางทำให้เป็น 100 ลบ.ซม.

- เมอร์คิวรี่(II)ซัลเฟต ชนิดเออาร์ (mercury (II) sulphate, analytical grade crystals)

- กรดซัลฟามิค ชนิด เอ อาร์ (sulfamic acid, analytical grade)

หมายเหตุ : สารในข้อ นี้ใช้ในการกำจัดไนไตรต์ (nitite)เนื่องจากไนไตรต์ -ไนโตรเจน (nitrite-nitrogen)จะมีค่า COD 1.14 มก./1 มก.ของไนไตรต์-ไนโตรเจน ดังนั้นจึงควรเติมกรดซัลฟามิคจำนวน 10 มก./1 มก.ของไนไตรต์-ไนโตรเจน ที่มีอยู่ในขวดรีฟลักซ์ ซึ่งอาจเติมกรดซัลฟามิคจำนวน 120 มก. ลงในสารละลายไดโครเมตจำนวน 1 ลิตร จะสามารถกำจัดไนไตรต์ที่มีอยู่ในตัวอย่างจำนวน 20 ลบ.ซม. ได้ถึง 20 มก./ลิตร ในกรณีที่มีความเข้มข้นของไนไตรต์-ไนเตรต มากกว่า 6 มก./ลิตรจะต้องทำให้ตัวอย่างเจือจางก่อน

การที่เติมกรดซัลฟามิคลงสาระลายมาตรฐานไดโครเมตนี้เป็นการสะดวกและไม่ทำให้ค่าCOD ผิดไป เนื่องจากต้องทำแบลงค์ (blank) จากน้ำกลั่นอยู่แล้ว

วิธีการวิเคราะห์

(1) ใส่เมอร์คิวรี(II)ซัลเฟต ($HgSO_4$) ลงในขวดรีฟลักซ์ เติมสารละลายตัวอย่างที่ทำให้ความเข้มข้นเหมาะสมแล้วลงไป 20 ลบ.ซม. เขย่าให้เข้ากันเติมสาระลายมาตรฐานโพแทสเซียมไดโครเมตจำนวน 10.0 ลบ.ซม. แล้วค่อยๆเติมกรดซัลฟุริคเข้มข้นที่ซิลเวอร์ซัลเฟตเจือปนอยู่จำนวน 30 ลบ.ซม.ลงไป ใส่ลูกแก้ว (glass beads) ลงไป 5-6 เม็ด เพื่อป้องกันการเดือดอย่างรุนแรง

หมายเหตุ : ก่อนที่จะทำการรีฟลักซ์จะต้องผสมสารละลายในขวดให้เข้ากันเสียก่อน มิฉะนั้นเมื่อสารละลายในส่วนก้นขวดเริ่มร้อนและอาจทำให้ส่วนผสมพุ่งออกมาจากเครื่องควบแน่น

การใช้เมอร์คิวรี(II)ซัลเฟต 0.4 กรัม เพียงพอที่จะทำปฏิกิริยากับคลอไรด์ในสารละลายตัวอย่างปกติ ถ้ามีคลอไรด์มากกว่านี้ควรเติมเมอร์คิวรี่(II)ซัลเฟตมากกว่านี้ เพื่อให้อัตราส่วนน้ำหนักของ $HgSO_4$: Cl เป็น 10:1 และถ้ามีตะกอนเล็กน้อยหลังจากเติม $HgSO_4$ ลงไปแล้ว ก็ไม่มีผลต่อการ วิเคราะห์แต่อย่างใด

- นำขวดรีฟลักซ์ต่อกับเครื่องควบแน่น (condensor) แล้วต้มให้เดือดเป็นเวลา

2 ชั่วโมง ทิ้งไว้ให้เย็น ล้างเครื่องควบแน่นด้วยน้ำกลั่นก่อนจะถอดเครื่องควบแน่นออกจากขวดรีฟลักซ์

- ทำส่วนผสมให้เจือจางลงด้วยน้ำกลั่น จนมีปริมาตร 150 ลบ.ซม. ทำให้เย็นลงเท่าอุณหภูมิห้อง แล้วจึงไตเตรตหาปริมาตรไดโครเมตที่มากเกินพอด้วยสาระลายมาตรฐานเฟอรัสแอมโมเนียมซัลเฟต โดยใช้เฟอโรอินเป็นอินดิเคเตอร์ 2-3 หยด(ควรใช้เท่าๆกันทุกตัวอย่าง) การเปลี่ยนสีของส่วนผสมเมื่อถึงจุดยุติจะเปลี่ยนจากสีน้ำเงินเขียวไปเป็นสีน้ำตาลแดง ควรจะใช้เมื่อเริ่มเปลี่ยนเป็นสีน้ำตาลแดงถึงแม้ว่าจะตั้งทิ้งไว้สักครู่สีนั้นอาจกลับไปเป็นสีเขียวใหม่ก็ตาม

- การทำแบลงค์ (blank) ควรทำไปพร้อมๆกับตัวอย่าง โดยใช้น้ำกลั่น 20.0 ลบ.ซม. แทนตัวอย่งเติมรีเอเจนต์ต่างๆที่ใช้ และทำรีฟลักซ์เช่นเดียวกับตัวอย่างทุกประการ

ในกรณีที่ใช้ปริมาณสารตัวอย่างต่างๆกัน อัตรส่วนสารละลายอื่นๆจะต้องเปลี่ยนแปลงด้วย ดังแสดงไว้ในตาราง ก.2

Sample size ml	0.0417M Std. Dichromate ml	Conc.H_2SO_4+ $AgSO_4$ ml	$HgSO_4$ g	Molarity of $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$	Final vol.before titration 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

ในกรณีที่สารตัวอย่างมีความเข้มข้นต่ำ วิธีการวิเคราะห์ก็ทำเช่นเดียวกับข้อ 1-4 ตามวิธีการวิเคราะห์ แต่เปลี่ยนความเข้มข้นสาระลายมาตรฐาน กล่าวคือ

1. ใช้สาระลายมาตรฐานโพแทสเซียมไดโครเมต ให้เจือจางเป็น 0.0042 โมล/ลิตร

2.การไตเตรตหลังการรีฟลักซ์แล้วใช้สาระลายมาตรฐานไอร์ออน(II)แอมโมเนียม

ซัลเฟตที่เจือจางลงเป็น 0.01 โมล/ลิตร แทน

ในกรณีนี้ต้องรักษาอัตรส่วนระหว่างกรดซัลฟุริคเข้มข้นกับตัวอย่างผสมกับไดโครเมต ให้เป็น1:1เพราะถ้าใช้กรดมากหรือน้อยเกินไป ประสิทธิภาพในการออกซิไดซ์จะลดลง

การวิเคราะห์ตัวอย่างมาตรฐาน

เพื่อที่ตรวจสอบวิธีการวิเคราะห์และคุณภาพของรีเอเจนต์ที่ใช้ โดยตรวจสอบกับสาระลายกลูโคสหรือโพแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลต (potassium hydrogen phtalate) ซึ่งในทางทฤษฎีเมื่อละลายกลูโคสจำนวน 468.6 มก. ในน้ำกลั่นแล้วทำเจือจางให้เป็น 1 ลิตร จะให้ค่า COD 500 มก./ลิตร (กลูโคส 1 กรัมมีค่า COD 1.067 กรัม) ส่วนโพแทสเซียมแอซิดพทาเลต 425.1 กรัม ละลายในน้ำกลั่น 1 ลิตร จะให้ค่า COD 500 มก./ลิตร (โพแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลต 1 กรัม มีค่า COD 1.176 กรัม)

การคำนวณ

$$\text{COD mg/l} = \frac{(a - b)\ M \times 8{,}000}{\text{ปริมาตรสารตัวอย่าง(ลบ.ซม.)}}$$

a = ลบ.ซม.ของไอร์ออน(II)แอมโมเนียมซัลเฟต ซึ่งใช้ไตเตรตกับ blank

b = ลบ.ซม.ของไอร์ออน(II)แอมโมเนียมซัลเฟต ซึ่งใช้ไตเตรตกับสารละลายตัวอย่าง

M = โมล/ลิตร ของไอร์ออน(II)แอมโมเนียมซัลเฟต

ก.5 <u>ไนโตรเจน</u>

-ไนโตรเจนทั้งหมด

ไนโตรเจนที่พบในแม่น้ำลำคลอง น้ำโสโครก น้ำทิ้งที่มาจากโรงงานอุตสาหกรรมต่างๆ มีอยู่หลายรูปแบบ คือ ไนโตรเจนที่อยู่ในรูปของ แอมโมเนีย-ไนโตรเจน หรือไนโตรเจน

ที่อยู่ในรูปสารอินทรีย์ที่เรียกว่า ออร์แกนิกไนโตรเจน (organic nitrogen)ก็ได้ ไนโตรเจนทั้งหมดหมายถึง ผลบวกระหว่างแอมโมเนีย-ไนโตรเจนและออร์แกนิกไนโตรเจน ไนโตรเจนที่มาจากสารประกอบอินทรีย์ทั้งหลาย อาจเป็นไนโตรเจนที่อยู่ในรูปโปรตีนพืชหรือของสัตว์ หรือที่เกิดจากขบวนการของสิ่งมีชีวิตเช่น เกิดจากการขับถ่ายของเสียยกตัวอย่างเช่น ปัสสาวะที่มียูเรียอยู่ ซึ่งในยูเรียจะมีไนโตรเจนเป็นองค์ประกอบอยู่ด้วยเป็นต้น

- แอมโมเนีย-ไนโตรเจน (Ammonia-nitrogen)

แอมโมเนีย-ไนโตรเจนที่พบในน้ำผิวดิน (surface water) จะมีปริมาณไม่มากนักเมื่อเทียบกับที่พบในน้ำโสโครก หรือน้ำเสียที่มาจากแหล่งชุมชน (domestic sewage) เนื่องจากน้ำที่นำมาทำน้ำ ประปาเป็นน้ำผิวดินซึ่งมีแอมโมเนีย-ไนโตรเจนอยู่ ดังนั้นเมื่อนำน้ำนั้นมาเติมคลอรีนเพื่อฆ่าเชื้อโรค แอมโมเนีย-ไนโตรเจนจะทำปฏิกิริยากับคลอรีนที่เติมลงไปนั้นทำให้เกิดสารคลอรามีน การเกิดสารนี้ขึ้นอยู่กับอัตราส่วนของแอมโมเนีย ดังนั้นถ้าจะหาปริมาณแอมโมเนีย-ไนโตรเจนจากน้ำที่มีคลอรีนตกค้าง (residusl chlorine) จำเป็นต้องกำจัดคลอรีนออกเสียก่อนจะทำการวิเคราะห์ อาจใส่สารที่ไปทำลายคลอรีน (dechlorinating agents) ลงไปก็ได้

สำหรับน้ำโสโครก น้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรมบางชนิด จะมีปริมาณของแอมโมเนีย-ไนโตรเจนสูงกว่าน้ำธรรมชาติหรือน้ำที่ได้รับการบำบัดแล้ว เนื่องจากน้ำโสโครกและน้ำทิ้งดังกล่าวมีปริมาณสารอินทรีย์สูงมาก จึงทำให้มีไนโตรเจนสูงกว่าน้ำธรรมชาติดังกล่าวมาแล้ว ในการหาแอมโมเนีย-ไนโตรเจนมีสารบางชนิดซึ่งทำให้ผลการวิเคราะห์ผิดไป สารดังกล่าวนั้นเรียกว่าสารแทรกซ้อน (interferences)

การหาแอมโมเนีย-ไนโตรเจน อาจมีสารรบกวนหลายอย่างอยู่ในน้ำ เช่น ถ้ามี Ca^{2+} มากกว่า 250 มก./ลิตร ค่าของแอมโมเนีย-ไนโตรเจนจะน้อยกว่าที่เป็นจริง เพราะ Ca^{2+} จะทำปฏิกิริยากับฟอสเฟตบัฟเฟอร์ ให้ตะกอนแคลเซียมฟอสเฟตและ H^{+}ออกมาหรือทำให้พีเอชลดลง และแอมโมเนียกลั่นออกมาไม่หมด ดังนั้นจึงทำให้ค่าที่ได้น้อยกว่าที่เป็นจริง จึงจำเป็นต้องปรับพีเอชให้เหมาะสม เพื่อให้ผลของการวิเคราะห์ที่ได้มีค่าถูกต้องยิ่งขึ้น

ตาราง ข.1

ผลการทดลองที่ปริมาณสารตั้งต้น 3 % ปริมาตรการทำงาน 1 ลิตร
seed 20,000 mg/l

วันที่	pH	VFA (mg/l)	COD (mg/l)	ALK. (mg/l)	Gas production (l/d)	% CO_2
1	7.58	340	720	980		
2	7.46	528	1,685	1,326	0.10	25
3	7.25	1,019	2,973	1,853	0.25	41
4	7.14	1,296	3,542	2,130	0.65	37
5	7.07	3,017	7,830	2,253	1.38	45
6	6.98	3,396	10,173	2,380	0.82	48
7	6.98	3,396	10,173	2,412	0.63	53
8	7.00	3,258	12,400	2,550	0.40	55
9	6.72	4,067	13,675	2,682	0.20	60
10	6.68	4,350	14,558	2,682	0.03	60
11	6.65	4,350	14,558	2,682		
12	6.58	4,669	15,076	2,784		
13	6.49	4,865	15,532	2,908		
14	6.45	5,028	15,532	2,908		

ตาราง ข.2

ผลการทดลองที่ปริมาณสารตั้งต้น 4 % ปริมาตรการทำงาน 1 ลิตร

seed 20,000 mg/l

วันที่	pH	VFA (mg/l)	COD (mg/l)	ALK. (mg/l)	Gas production (l/d)	% CO_2
1	7.45	530	1,128	658		
2	7.43	960	1,950	1,124	0.13	30
3	7.28	1,375	3,068	1,490	0.46	37
4	7.15	1,787	4,150	2,057	0.96	37
5	7.10	2,337	8,672	2,125	1.33	40
6	7.07	2,856	10,953	2,125	2.15	41
7	7.03	3,050	12,926	2,358	1.52	45
8	6.99	3,162	13,980	2,549	0.85	52
9	7.00	3,254	13,648	2,600	0.30	58
10	6.98	3,570	14,028	2,946	0.09	60
11	6.95	3,988	14,935	3,053		
12	6.85	3,988	14,935	3,053		
13	6.85	4,230	15,370	3,218		
14	6.70	4,230	15,370	3,218		

ตาราง ข.3

ผลการทดลองที่ปริมาณสารตั้งต้น 5 % ปริมาตรการทำงาน 1 ลิตร

seed 20,000 mg/l

วันที่	pH	VFA (mg/l)	COD (mg/l)	ALK. (mg/l)	Gas production (l/d)	% CO_2
1	7.45	432	1,035	750		
2	7.42	1,031	2,942	1,258	0.42	35
3	7.38	1,846	4,634	1,380	0.87	34
4	7.29	2,750	10,935	1,854	1.68	40
5	7.32	2,750	10,935	2,125	2.15	38
6	7.29	2,930	11,565	2,125	2.65	41
7	7.11	2,957	11,565	2,300	1.85	48
8	7.05	3,027	12,928	2,358	1.13	50
9	7.03	3,027	12,968	2,358	0.25	58
10	7.03	3,214	13,140	2,358		
11	7.00	3,396	14,512	2,953		
12	6.97	3,540	14,857	3,210		
13	6.95	3,863	15,358	3,210		
14	6.85	4,021	15,838	3,196		

ตาราง ข.4

ผลการทดลองที่ปริมาณสารตั้งต้น 6 % ปริมาตรการทำงาน 1 ลิตร
seed 20,000 mg/l

วันที่	pH	VFA (mg/l)	COD (mg/l)	ALK. (mg/l)	Gas production (l/d)	% CO_2
1	7.60	450	956	980		
2	7.21	1,028	2,335	1,330	0.50	22
3	7.13	1,500	3,290	1,850	0.81	39
4	7.03	2,885	7,998	2,156	2.14	48
5	7.00	2,885	8,153	2,156	2.30	48
6	6.93	3,096	11,358	2,366	1.22	55
7	6.85	3,349	12,595	2,469	0.90	60
8	6.85	3,558	13,068	3,017	0.53	65
9	6.72	3,703	13,341	3,097	0.10	66
10	6.50	4,507	13,997	3,097		
11	6.29	4,759	14,872	3,118		
12	6.20	5,312	14,872	3,219		
13	6.14	5,595	15,371	3,097		
14	6.00	4,996	16,000	3,097		

ตาราง ข.5

ผลการทดลองที่ปริมาณสารตั้งต้น 7 % ปริมาตรการทำงาน 1 ลิตร

seed 20,000 mg/l

วันที่	pH	VFA (mg/l)	COD (mg/l)	ALK. (mg/l)	Gas production (l/d)	% CO_2
1	7.53	450	850	1,032		
2	7.21	1,135	1,935	1,316	0.80	30
3	7.06	2,859	2,758	1,547	1.32	42
4	6.91	3,025	4,105	1,948	1.70	50
5	6.85	3,110	7,319	2,380	2.89	55
6	6.75	4,093	11,468	2,479	2.02	55
7	6.32	4,476	13,549	2,753	1.20	62
8	6.23	5,219	14,128	2,912	0.59	65
9	6.11	6,313	14,430	3,012	0.11	70
10	6.11	6,938	14,988	3,012		
11	6.11	6,938	14,998	3,012		
12	6.00	7,412	15,560	3,418		

ตาราง ข.6

ผลการทดลองที่ปริมาณสารตั้งต้น 8 % ปริมาตรการทำงาน 1 ลิตร
seed 20,000 mg/l

วันที่	pH	VFA (mg/l)	COD (mg/l)	ALK. (mg/l)	Gas production (l/d)	% CO_2
1	7.65	450	960	1,032		
2	7.42	850	1,930	1,325	1.02	37
3	7.28	1,159	2,729	1,528	1.89	42
4	6.85	2,137	3,172	1,836	2.70	45
5	6.80	2,668	6,993	2,192	2.13	53
6	6.74	3,458	9,012	2,547	0.87	60
7	6.50	5,016	11,375	2,793	0.70	65
8	6.08	6,344	13,912	2,899	0.20	72
9	6.02	7,976	14,318	3,216		
10	6.02	7,976	14,740	3,425		
11	6.00	8,125	15,210	3,518		
12	5.93	8,125	15,210	3,518		

ตาราง ข.7

ผลการทดลองที่ปริมาณสารตั้งต้น 10 % ปริมาตรการทำงาน 1 ลิตร

seed 20,000 mg/l

วันที่	pH	VFA (mg/l)	COD (mg/l)	ALK. (mg/l)	Gas production (l/d)	% CO_2
1	7.42	525	1,135	1,036		
2	6.95	2,150	2,396	1,268	0.54	40
3	6.71	2,742	3,815	1,546	1.58	45
4	6.46	3,098	7,553	1,546	2.12	48
5	6.39	3,638	10,996	2,066	2.70	55
6	6.28	6,738	12,153	2,274	1.90	60
7	6.05	6,738	12,500	2,695	0.79	62
8	6.02	6,697	13,856	2,900	0.22	65
9	5.89	7,546	14,759	3,152		
10	5.73	7,938	16,120	3,290		

ตาราง ข.8

ผลการทดลองที่ปริมาณสารตั้งต้น 12 % ปริมาตรการทำงาน 1 ลิตร

seed 20,000 mg/l

วันที่	pH	VFA (mg/l)	COD (mg/l)	ALK. (mg/l)	Gas production (l/d)	% CO_2
1	7.55	328	1,218	1,036		
2	6.92	2,317	3,055	1,328	1.12	42
3	6.81	2,910	4,197	1,695	2.23	50
4	6.75	3,854	8,923	2,018	2.88	57
5	6.76	4,526	11,275	2,447	2.00	62
6	6.55	5,757	11,963	2,853	1.53	70
7	6.28	7,426	13,390	2,853	1.16	70
8	6.02	8,284	14,566	2,911	0.96	75
9	5.88	8,359	15,870	3,122		
10	5.73	8,557	16,218	3,316		

ตาราง ข.9

ผลการทดลองที่ปริมาณสารตั้งต้น 6 % ปริมาตรการทำงาน 1 ลิตร

seed 40,000 mg/l

วันที่	pH	VFA (mg/l)	COD (mg/l)	ALK. (mg/l)	Gas production (l/d)	% CO_2
1	7.55	360	1,035	1,086		
2	7.26	986	2,930	1,337	1.12	42
3	6.80	2,395	6,992	1,542	2.73	46
4	6.73	2,800	11,700	1,836	3.12	55
5	6.62	3,215	13,849	2,098	1.80	60
6	6.65	4,817	14,102	2,098	0.92	60
7	6.51	5,395	15,714	2,235	0.50	62
8	6.43	6,792	16,130	2,410		
9	6.28	6,940	17,390	2,613		
10	6.16	6,940	17,390	2,795		

ตาราง ข.10

ผลการทดลองปริมาณสารตั้งต้น 6 % ปริมาตรการทำงาน 1 ลิตร

seed 60,000 mg/l

วันที่	pH	Gas production (l/d)	% CO_2
1	7.55		
2		1.21	25
3		2.85	53
4		2.55	57
5		1.23	63
6		0.52	67
7		0.18	67
8			

หมายเหตุ : เนื่องจากสารละลายภายในถังหมักมีความเข้มข้นมากจึงไม่สามารถทดสอบค่า VFA, COD และ Alkalinity ได้ แต่เมื่อสิ้นสุดการทดลองในวันที่ 10 ทดสอบค่าพารามิเตอร์ได้ค่า COD = 16,938 mg/l VFA = 7,200 mg/l ALK. = 3,325 mg/l

ตาราง ข.11
ผลการทดลองที่ปริมาณสารตั้งต้น 5 % ปริมาตรการทำงาน 170 ลิตร
ปริมาตรน้ำหมุนเวียน 1.47 ลิตร/ลิตรของถังปฏิกรณ์/วัน seed 20,000 mg/l

วันที่	pH	VFA (mg/l)	COD (mg/l)	ALK. (mg/l)	Gas production (l/d)	% CO_2
1	7.50	348	720	1,020		
2	7.42	528	1,908	1,425		
3	7.38	754	2,048	1,763		
4	7.38	850	1,950	1,908		
5	7.30	820	2,100	1,952		
6	7.28	990	2,150	2,020	1.5	38
8	7.19	1,200	3,542	2,313	3.8	40
9	7.20	1,200	3,817	2,540	6.7	41
10	7.25	1,520	4,210	2,845	8.2	37
11	7.23	1,850	5,950	2,890	10.5	36
12	7.25	2,675	7,500	2,900	15.6	36
13	7.20	2,950	9,960	3,150	20.4	38
15	7.21	3,150	12,400	3,050	19.0	41
16	7.19	3,150	14,000	3,010	15.3	40
17	7.08	3,180	14,250	3,250	13.4	45
18	7.10	3,180	14,650	3,340	11.2	45
20	7.09	3,200	15,400	3,290	9.5	47
22	7.08	3,345	15,600	3,450	7.8	49
23	7.10	3,600	16,000	4,350	4.0	45
24	7.11	3,590	16,100	4,350	2.9	50
26	7.00	3,700	16,250	4,520	1.2	52
28	6.89	4,020	16,500	4,850	0.5	52

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ต้นฉบับ หน้าขาดหาย

ต้นฉบับ หน้าขาดหาย

ประวัติผู้เขียน

นางสาวสุนทรียา วงศ์ศิริกุล เกิดวันที่ 18 พฤษภาคม พ.ศ. 2510 สำเร็จการศึกษาปริญญาตรีวิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขา เทคโนโลยีชีวภาพ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหาร ลาดกระบัง ในปีการศึกษา 2531 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต หลักสูตรเทคโนโลยีทางชีวภาพ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อ พ.ศ. 2532