บริษัท ปิโตรเคมีแห่งชาติ จำกัด

รายงานฉบับสมบูรณ์

การวิจัยปรอทในก๊าซธรรมชาติ

โดย

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

จฬ
ปต 15
012808

วิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

23 กันยายน 2535

บริษัท ปิโตรเคมีแห่งชาติ จำกัด

รายงานฉบับสมบูรณ์

การวิจัยปรอทในก๊าซธรรมชาติ

โดย

อาจารย์ ดร. จินตนา สายวรรณ์

วิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

23 กันยายน 2535

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

กิตติกรรมประกาศ

การศึกษาวิจัยเรื่อง "ปรอทในก๊าซธรรมชาติ" นี้ สำเร็จลุล่วงลงด้วยดี ก็ด้วยการอำนวยความสะดวกของ รองผู้อำนวยการฝ่ายเทคนิค และเจ้าหน้าที่ห้องแล็บทุกท่าน และการให้ยืมเครื่อง Jerome 431 จากองค์การปิโตรเลียมแห่งประเทศไทย เพื่อการเปรียบเทียบผลการทดลอง

ผู้ทำการศึกษาวิจัยขอขอบคุณทุกท่าน ไว้ ณ ที่นี้

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทคัดย่อ

การศึกษาปรอทในก๊าซธรรมชาติโดยใช้เทคนิค cold vapor atomic absorption spectrometry (CV-AAS) ได้ศึกษาเปรียบเทียบกับเทคนิคของ Jerome ที่ใช้ dosimeter เป็นตัวจับปรอท พบว่า วิธี CV-AAS หาความเข้มข้นปรอทจากตัวอย่างเดียวกัน ได้สูงกว่าวิธี Jerome-dosimeter เกิน 50 %

การใช้ dosimeter จับปรอทในก๊าซธรรมชาติ พบว่า บางครั้ง ประสิทธิภาพการจับปรอทของ dosimeter ลดลง และยังพบว่า บางครั้งการ desorption ปรอทออกจาก dosimeter เกิดขึ้นอย่างช้าๆ ทำให้การอ่านค่าความเข้มข้นปรอทผิดพลาด โดยสรุป ปัจจัยที่เกี่ยวข้องกับการอ่านค่าถูกต้องของ Jerome-dosimeter มี 3 ประการ คือ 1) ประสิทธิภาพของ dosimeters 2) ความถูกต้องของเครื่อง Jerome และ 3) ตัวรบกวนการจับปรอทที่อาจมีอยู่ในตัวอย่างก๊าซธรรมชาติ การศึกษาความเสื่อมสภาพของ dosimeters โดยวัดค่าความต้านทานไฟฟ้าของ dosimeters พบว่า มีค่าสูงเกิน 15 Ohms การศึกษาประสิทธิภาพของ dosimeters โดยใช้ไอปรอทและอ่านค่าด้วย Jerome พบว่าประสิทธิภาพการจับปรอทอยู่ในช่วง 60 - 89 % ความถูกต้องของค่าที่อ่านได้นี้ ยังขึ้นอยู่กับประสิทธิภาพของตัวเซ็นเซอร์ใน Jerome ซึ่งได้ศึกษาโดยทดสอบการทำงานที่เรียกว่า "functional test" พบว่า ประสิทธิภาพของ Jerome โดยเฉลี่ย 83 % เมื่อเทียบกับมวลปรอทที่ฉีดเข้าเซ็นเซอร์ การใช้ calibration curve ที่สร้างจากความสัมพันธ์ของค่าที่ Jerome อ่าน กับมวลปรอท สามารถแก้ไขการหาปริมาณของ Jerome ให้ถูกต้องได้ แต่ไม่สามารถแก้ไขปัญหาที่อ่านค่าได้ต่ำเนื่องจากตัวรบกวนบางอย่างในก๊าซธรรมชาติได้

การใช้ CV-AAS ที่ absorption cell มี pathlength 18 ซม. และเส้นผ่าศูนย์กลาง 1 ซม. สามารถเพิ่ม sensitivity ของปรอทได้ต่ำถึง 0.2 ng ได้ใช้ cell ที่ทำขึ้นนี้ หาประสิทธิภาพของ dosimeters ใหม่ โดยอ่านค่า absorbance ของไอปรอทที่ได้จากการ desorption ปรอท ออกจาก dosimeter เทียบกับ absorbance ของไอปรอทที่ฉีดเข้า absorption cell โดยตรง พบว่าประสิทธิภาพของ dosimeters ที่ได้ ส่วนใหญ่เกินกว่า 95 %

สารละลายจับปรอทและปรอทอินทรีย์ ที่ศึกษามี acetone, toluene, nitric acid,

และ $KMnO_4$ พบว่า ทุกสารละลายจับปรอทและปรอทอินทรีย์ได้อย่างมีประสิทธิภาพที่อัตราการจับที่ 200 มล./นาที ที่ใช้ในการทดลอง (ยกเว้น acetone จับไอปรอทได้ประมาณ 90 %) แต่ได้เลือกใช้สารละลาย $KMnO_4$ เป็นตัวจับปรอทในก๊าซธรรมชาติที่เหมาะสมที่สุด การวัดค่า absorbance ของไอปรอทที่ได้จากสารละลาย $KMnO_4$ ตามวิธีของ CV-AAS เข้าสู่ absorption cell โดยตรง พบว่า ให้ sensitivity ไม่ดี เนื่องจากยังเหลือปรอทละลายอยู่ในสารละลาย $KMnO_4$ สูง จึงใช้ dosimeter เป็นตัวจับปรอทที่ออกมาจากสารละลาย $KMnO_4$ ก่อน และจึงทำการ desorption เข้าสู่ absorption cell วัดด้วย AAS ทำให้ได้ sensitivity ของการวัดปรอท อยู่ในระดับ 1 ng

การหาปริมาณปรอทในตัวอย่าง ethane และ propane โดยจับปรอทด้วยสารละลาย $KMnO_4$ และวัดด้วย AAS พบว่า ปริมาณปรอทใน ethane อยู่ในระดับ 0.3- 1 ug/m^3 และใน propane อยู่ในระดับ 0.2 - 0.5 ug/m^3 นอกจากนี้ พบว่า การหาปรอทใน ethane ที่ก่อนผ่านด่านสกัดจับปรอท และหลังผ่านด่านสกัดจับ มีปริมาณปรอทไม่แตกต่างกัน

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ABSTRACT

Determination of mercury in natural gas by cold vapor atomic absorption spectrometry (CV-AAS) was studied and compared with the Jerome technic using dosimeters to collect mercury in the sample. The mercury concentration of the same sample determined by the CV-AAS was at least 50 % greater than by the Jerome-dosimeter.

It was found that the collection efficiency of dosimeters were sometimes decrease and the desorption rates of mercury from the dosimeters were occasionally slow. The accuracy of the Jerome method was dependent on three important factors which were an collection efficiency of the dosimeter, the accuracy of Jerome, and any interferences present in the natural gas samples. The electrical resistances of dosimeters were checked and found to be greater than 15 Ohms. The efficiency of dosimeters was calibrated with mercury vapor and found to be 60 - 89 % . The Jerome was checked by performing the functional test and found that the response of the Jerome sensor to the mercury injection was an average of 83 percent. The calibration curve constructed from the mercury vapor and the Jerome readings (mg/m^3) could improve the accuracy of the Jerome and dosimeter measurement, however it could not correct the interferences in the natural gas samples.

The CV-AAS using the absorption cell which was 18 cm. long and 1 cm. diameter could increase the sensitivity of detection down to 0.2 ng. The system was used to check the efficiency of the dosimeters again by comparing the AAS absorbance readings of the mercury desorption

from the dosimeter with the mercury vapor directly injected to the absorption cell. The result showed that the efficiency of most dosimeters were greater than 95 percent.

Acetone, toluene, nitric acid, and $KMnO_4$ solutions were chosen and studied as alternative mercury absorption solutions. It was found that most of the solutions could completely absorb both mercury vapor and organomercury vapor (except acetone absorbed 90 % of mercury vapor) at 200 ml/min carrier gas flow rate. The $KMnO_4$ solution was selected as the most suitable mercury absorption solution. However, the regeneration of the mercury vapor from the $KMnO_4$ absorption solution gave poor sensitivity for the AAS measurement due to high solubility of mercury. The dosimeter previously shown by AAS for high mercury collection efficiency was used as the mercury preconcentrator to improve the sensitivity of AAS detection. The result showed that the detection limit was approximately 1 ng .

By using the $KMnO_4$ absorption solution and the CV-AAS method, the mercury concentration in the ethane and propane lines found to be 0.3-1 ug/m^3 and 0.2 - 0.5 ug/m^3 respectively. Furthermore, the mercury concentration in the ethane line after passing the mercury removal guard remained unchanged.

สารบัญ

หน้า

กิตติกรรมประกาศ

บทคัดย่อ

ABSTRACT

บทที่ 1 บทนำ 1

1.1 ความเป็นมาของโครงการ 1

1.2 วัตถุประสงค์ 1

1.3 ขอบเขตการวิจัย 1

1.4 วิธีการศึกษา 2

บทที่ 2 ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับปรอท 3

2.1 ปรอทในก๊าซธรรมชาติ 3

2.2 คุณสมบัติทางฟิสิกส์และทางเคมีของปรอท 7

2.3 คุณสมบัติทางฟิสิกส์และทางเคมีของปรอทอินทรีย์ 10

2.4 การหาปริมาณปรอทโดยเครื่องมือ Jerome และ Dosimeter 11

2.5 การหาปริมาณปรอทโดยวิธีต่างๆ 13

บทที่ 3 การทดลอง 15

3.1 เครื่องมือ 15

3.2 สารเคมี และอุปกรณ์ 21

3.3 การเก็บตัวอย่างและการหาปริมาณปรอท 22

3.3.1 การเก็บตัวอย่างโดยใช้ Dosimeter 22

3.3.2 การเก็บตัวอย่างโดยใช้สารละลาย $KMnO_4$ 23

3.3.2.1 เตรียมสารละลาย 23

3.3.2.2 การเก็บตัวอย่างและการหาปริมาณด้วย AAS 23

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

หน้า

3.3.2.3 การทำ Blank Test ทดสอบประสิทธิภาพ
ของ Dosimeter โดยใช้สารละลาย $KMnO_4$ 25

บทที่ 4 การศึกษา JEROME และ DOSIMETER 26

4.1 การศึกษา Filters ของเครื่อง Jerome 27

4.2 การศึกษา Jerome 29

4.2.1 ความถูกต้องของอัตราการปั๊มอากาศ 750 มล./นาที
และเวลา 7 วินาที 29

4.2.2 การตรวจสอบการทำงานของ Heater ของเครื่อง Jerome 30

4.2.3 การทดสอบ Functional Test ของเครื่อง Jerome 30

4.3 การศึกษา Dosimeter 34

4.3.1 การทดสอบความเสื่อมสภาพของ Dosimeter 34

4.3.2 การทดสอบประสิทธิภาพการจับปรอทของ Dosimeter
เป็นฟังค์ชั่นของอัตราการไหลก๊าซ 34

4.3.3 การศึกษา Background จาก Moisture
ใน Dosimeter ที่ยังไม่ได้จับตัวอย่าง 37

4.3.4 การทดสอบ Blank Test 37

4.3.5 การทดสอบประสิทธิภาพของ Dosimeter โดยใช้ AAS 39

4.4 การศึกษา Detection Limit ของ Dosimeter 41

4.5 การศึกษาตัวรบกวนที่เกิดขึ้นกับ Dosimeter 43

4.6 การทดสอบการจับ H_2S และ CO ของ Soda Lime 45

บทที่ 5 การศึกษา ATOMIC ABSORPTION DETECTION 47

5.1 การศึกษา Atomic Absorption Detection (AA) 47

5.1.1 การศึกษาชุด Cold Vapor ของ Shimadzu 47

5.1.2 การศึกษา Modified Absorption Cell 49

5.1.3 การศึกษาการดูดซับปรอทของ Tubing ชนิดต่างๆ 49

5.1.4 การศึกษาอัตราการไหลของก๊าซพาที่ให้ค่า
Absorbance สูงสุด 51

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

หน้า

5.2 การศึกษา Detection Limit 51

5.3 การหาปริมาณสารปรอทอินทรีย์ 54

5.3.1 การศึกษาอัตราการไหลก๊าซพาที่มีผลต่อการแตกสลายสารปรอทอินทรีย์ 54

5.3.2 การศึกษาอุณหภูมิภายใน Heating Tube 54

5.3.3 การศึกษา Voltage ที่มีผลต่อการแตกสลายของสารปรอทอินทรีย์ 54

5.3.4 การหาปริมาณสารปรอทอินทรีย์ 58

5.4 การศึกษาสารละลายตัวจับปรอทในตัวอย่างก๊าซ 58

5.4.1 การทดสอบชนิดของตัวจับปรอท 58

5.4.2 การศึกษาประสิทธิภาพการจับปรอทของสารละลาย $KMnO_4$ เป็นฟังค์ชั่นของอัตราการไหลก๊าซ 62

5.4.3 การศึกษาอัตราการไหลของไอปรอทที่ฟอร์มจากปฏิกริยารีดักชั่น-แอเรชั่น กับการอ่านค่า Absorbance สูงสุด 62

5.4.4 การใช้ตัว Dosimeter เป็น Preconcentrator เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการวัดปรอท 65

5.4.5 การศึกษาอัตราการ Desorption ปรอท ที่ให้ค่า Absorbance สูงสุด 65

5.5 การศึกษา Detection Limit 70

5.6 การศึกษาตัวรบกวนที่เกิดขึ้นกับ AAS 70

5.6.1 ตัวรบกวน H_2S, CO, CO_2, COS 70

บทที่ 6 การหาปริมาณปรอทในก๊าซธรรมชาติ 73

6.1 การหาปริมาณปรอทใน Ethane และ Propane โดย Dosimeter กับ Jerome 73

6.2 การหาปริมาณปรอทใน Ethane และ Propane ใช้สารละลาย $KMnO_4$ และ AAS เปรียบเทียบกับ Dosimeter และ Jerome 76

หน้า

6.3 การเปรียบเทียบวิธี AAS และ Jerome กับการหาปริมาณปรอทโดยใช้ตัวอย่างเดียวกัน 76

6.4 การใช้ Calibration Curve เพื่อแก้ไขการหาปริมาณปรอทด้วย Jerome ให้ถูกต้อง 79

บทที่ 7 บทสรุป 83

เอกสารอ้างอิง 86

ภาคผนวกที่ 1 การทำ Function Test เครื่อง Jerome

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญตาราง

		หน้า
ตารางที่ 1.1	ส่วนประกอบโดยเฉลี่ยของก๊าซธรรมชาติจากแหล่งเอราวัณ หลังจากผ่านสถานีควบคุมจุดกลั่นตัวของก๊าซที่จังหวัดระยอง	5
ตารางที่ 1.2	แสดงค่าเฉลี่ยขององค์ประกอบของก๊าซชนิดต่างๆ ที่โรงแยกก๊าซส่งให้กับบริษัท ปิโตรเคมีแห่งชาติ จำกัด (รายงานประจำเดือน พฤษภาคม 2535)	6
ตารางที่ 1.3	แสดงคุณสมบัติทางฟิสิกส์บางอย่างของปรอท	7
ตารางที่ 1.4	แสดงไอโซโทปของปรอท	9
ตารางที่ 1.5	แสดง nuclear spin และ nuclear moment ของปรอทไอโซโทป	10
ตารางที่ 1.6	แสดงคุณสมบัติทางฟิสิกส์ของสารปรอทอินทรีย์บางตัว	10
ตารางที่ 4.1	แสดง Filters องค์ประกอบและหน้าที่ของ Filters	28
ตารางที่ 4.2	แสดงผลวิเคราะห์ Filters	28
ตารางที่ 4.3	แสดง Temperature Conversion Chart ของการทำ Functional Test ของเครื่อง Jerome	31
ตารางที่ 4.4	แสดงการทำ Functional Test เปรียบเทียบ Jerome ของ ปคช กับ ปตท	32
ตารางที่ 4.5	แสดงการทำ Functional Test ที่อุณหภูมิต่างๆ กับ Jerome ของ ปคช	33
ตารางที่ 4.6	แสดงการหาประสิทธิภาพการจับปรอทของ Dosimeter โดยใช้ไอปรอท และอ่านค่าด้วย Jerome ของ ปคช	35
ตารางที่ 4.7	แสดงการอ่านค่าปรอทด้วย Jerome ของ ปคช เป็นเวลา 4 วัน จาก dosimeter ที่ยังไม่ได้ใช้งาน	38
ตารางที่ 4.8	แสดงการทำ Blank Test ของ Dosimeter บางตัว และอ่านค่าด้วย Jerome	38

หน้า

ตารางที่ 4.9 แสดงการทดสอบประสิทธิภาพของ dosimeter 40

ตารางที่ 4.10 แสดงการหา Detection limit ของการวัดด้วย Jerome 41

ตารางที่ 4.11 แสดงผลของ H_2S ที่มีต่อการจับปรอทของ Dosimeter เมื่อผ่านและไม่ผ่าน acid filter 44

ตารางที่ 4.12 แสดง CO ที่มีผลต่อการจับปรอทของ Dosimeter 44

ตารางที่ 5.1 แสดงการดูดซับปรอทของ Tubing ชนิดต่างๆ 50

ตารางที่ 5.2 แสดงประสิทธิภาพการจับปรอทของสารละลาย permanganate เป็นฟังค์ชั่นของอัตราการไหลของก๊าซพา ใช้ dosimeters 2 ตัว เป็นตัวจับปรอทที่เล็ดลอด และอ่านค่าด้วย Jerome 63

ตารางที่ 6.1 แสดงการจับปรอทใน Ethane ที่ก่อนผ่าน และหลังผ่านด่านสกัดปรอทของ ปคช 74

ตารางที่ 6.2 แสดงการจับปรอทใน Propane 75

ตารางที่ 6.3 แสดงการปรอทใน Ethane Feed ก่อนและหลังผ่านจุดสกัดปรอท และใน Propane Feed และการหาค่าเบี่ยงเบน จากการวัด 3 ครั้ง 76

ตารางที่ 6.4 แสดงการหาปรอทใน Ethane Feed โดยวัดด้วย AAS เปรียบเทียบกับการวัดด้วย Jerome 77

ตารางที่ 6.5 แสดงการหาปรอทใน Propane โดยวัดด้วย AAS เปรียบเทียบกับการวัดด้วย Jerome จากการหา 2 ครั้ง จาก bomb เดียวกัน 77

ตารางที่ 6.6 แสดงการหาปรอทใน Ethane และ Propane โดยเปรียบเทียบวิธีการวัดด้วย AAS กับการวัดด้วย Jerome 78

ตารางที่ 6.7 แสดงการหาปริมาณปรอทใน Ethane โดยใช้ วิธี Jerome-curve เทียบกับการหาด้วยวิธี AAS และการใช้แฟคเตอร์ของ Jerome 81

สารบัญรูปประกอบ

		หน้า
รูปที่ 1.1	แสดงผังการทำงานของเครื่อง Jerome	13
รูปที่ 3.1	แสดงชุดผลิตไอปรอท Shimadzu Mercury Vaporizer MVU-1A	16
รูปที่ 3.2	แสดงผังการผลิตไอปรอทเข้าสู่ Gas Flow Cell ของ AAS และ MVU-1A	16
รูปที่ 3.3	แสดง Reaction Vessel ที่ใช้ผลิตปรอท ทำจากขวด Dreschel ขนาด 250 มล.	18
รูปที่ 3.4	แสดง Gas Flow Cell หรือ Absorption Cell ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 1 ซม. และ ยาว 18 ซม.	18
รูปที่ 3.5	แสดงผังการทำงานของ Mercury Vaporizer ที่ใช้ขวด Dreschel เป็น Reaction Vessel และใช้ Absorption cell ที่ทำขึ้นใหม่	19
รูปที่ 4.1	แสดงประสิทธิภาพการจับปรอทของ dosimeter เป็นฟังค์ชั่นของอัตราการไหลของก๊าซ	36
รูปที่ 4.2	แสดงความสัมพันธ์ของมวลปรอทกับค่าความเข้มข้นที่ Jerome อ่านได้ เทียบกับความเข้มข้นปรอทจริงที่ฉีดเข้า dosimeter	42
รูปที่ 5.1	แสดง calibration curve ของปรอท โดยใช้ Shimadzu AA-610	48
รูปที่ 5.2	แสดง calibration curve ของปรอท ใช้ Shimadzu AA-680 โดยตั้ง Lamp current 6 mA, slit width 0.7 nm, wavelength 253.7 nm	48
รูปที่ 5.3	แสดงการอ่านค่า Absorbance สูงสุดเป็นฟังค์ชั่นของอัตราการไหลของก๊าซพา	52
รูปที่ 5.4	แสดง Calibration curve ที่ได้จากการฉีดไอปรอทเข้า absorption cell และใช้อัตราการการไหลของก๊าซ 200 มล./นาที	53
รูปที่ 5.5	แสดงค่า Absorbance ของไอปรอทอินทรีย์ที่แตกสลายเป็นฟังค์ชั่นของอัตราการไหลของก๊าซ	55

หน้า

รูปที่ 5.6 แสดงความสัมพันธ์ของอุณหภูมิภายใต้ heating tube กับ voltage ของ transformer เป็นฟังค์ชั่นของเวลา 56

รูปที่ 5.7 แสดงการแตกสลายของ Dimethylmercury เป็นฟังค์ชั่นของ voltages โดยใช้อัตราการไหลของก๊าซพา 200 มล./นาที 57

รูปที่ 5.8 แสดงความสัมพันธ์ของมวลปรอทอินทรีย์กับค่า absorbances 59

รูปที่ 5.9 แสดงการจับปรอทของสารละลาย acetone กับน้ำ เป็นฟังค์ชั่นของความเข้มข้นของ acetone โดยใช้ AAS เป็นตัววัดปรอทที่เล็ดลอดสารละลายออกไป 61

รูปที่ 5.10 แสดงการฟอร์มไอปรอทที่อุณหภูมิห้อง ใช้อัตราการไหลของก๊าซพาที่ 900, 650, และ 350 มล./นาที ใช้ปรอท Hg^{+2} 500 ng ในสารละลาย $KMnO_4$ 64

รูปที่ 5.11 แสดงการฟอร์มไอปรอทที่อุณหภูมิ 95 ^{o}ซ ใช้อัตราการไหลของก๊าซพาที่ 900, 650, และ 350 มล./นาที ใช้ปรอท Hg^{+2} 500 ng ในสารละลาย $KMnO_4$ 66

รูปที่ 5.12 แสดง Calibration curve ที่ได้จากการฟอร์มไอปรอทที่อุณหภูมิ 90 ^{o}ซ ในปฏิกริยารีดักชั่น-แอเรชั่น และใช้อัตราการไหลของก๊าซพา 650 มล./นาที 67

รูปที่ 5.13 แสดงอัตราการ desorption ปรอท ออกจาก dosimeter เป็นฟังค์ชั่นของ อัตราการไหลของก๊าซพา ที่ 100 - 1000 มล./นาที 68

รูปที่ 5.14 แสดงอัตราการ desorption ปรอท ออกจาก dosimeter เป็นฟังค์ชั่นของ อัตราการไหลของก๊าซพา ที่ 50 - 200 มล./นาที 69

รูปที่ 5.15 แสดง calibration curve ของไอปรอทที่ฉีดลงใน dosimeter ที่เป็น preconcentrator ใช้อัตราการไหลก๊าซ 100 มล./นาที 71

รูปที่ 5.16 แสดง calibration curve ของปรอทในสารละลาย ที่จับด้วย dosimeter ที่อุณหภูมิห้อง 72

รูปที่ 6.1 แสดง Calibration curve ของ AAS และของ Jerome ที่เตรียมจาก Standard ปรอทชุดเดียวกัน โดยอ่านค่า absorbance ด้วย AAS ก่อน และจึงอ่านด้วย Jerome 80

บทที่ 1
บทนำ

1.1 ความเป็นมาของโครงการ

บริษัทปิโตรเคมีแห่งชาติ จำกัด (ปคช) ได้มอบหมายให้ วิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ดำเนินการวิจัยเรื่อง "ปรอทในก๊าซธรรมชาติ" โดยมีระยะเวลาการวิจัย 10 เดือน นับตั้งแต่ วันที่ 1 ตุลาคม 2534 ถึง วันที่ 31 กรกฎาคม 2535 โดยมี

อาจารย์ ดร. จินตนา สายวรรณ์	หัวหน้าโครงการ
อาจารย์ ดร. สุจิตรา ธำรงวราภรณ์	ผู้ร่วมโครงการ

1.2 วัตถุประสงค์

1.2.1 เพื่อหาความถูกต้องของdosimeter/Jerome ในการหาปริมาณปรอท

1.2.2 เพื่อศึกษาหาวิธีวิเคราะห์แบบใหม่ที่ดีกว่าวิธีที่ใช้อยู่ปัจจุบัน และครอบคุมถึงสารปรอทอินทรีย์

1.2.3 เพื่อปรับปรุงการเก็บตัวอย่างให้เร็วขึ้น

1.3 ขอบเขตการวิจัย

1.3.1 ทดลองจับปรอทในตัวอย่างโดยใช้ dosimeter/Jerome ที่ใช้อยู่ในแล็บของ ปคช

1.3.2 เตรียมสารปรอทอินทรีย์

1.3.2 ทดลองวิธีวิเคราะห์ปรอทโดยใช้ atomic absorption ที่สามารถหาปริมาณปรอทในระดับ sub ppb ได้

1.3.3 ทดลองใช้ตัวจับปรอท(absorbents) ชนิดต่างๆ

1.3.4 ทดลองจับปรอทในตัวอย่าง มีเทน และโพรเพน ด้วยวิธีใหม่

1.4 <u>วิธีการศึกษา</u>

1.4.1 ทำการทดลองที่ห้องปฏิบัติการวิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี และที่ห้องปฏิบัติการ ส่วนควบคุมคุณภาพ บ. ปิโตรเคมีแห่งชาติ จำกัด

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 2
ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับปรอท

2.1 ปรอทในก๊าซธรรมชาติ

ปรอทที่เกิดขึ้นในธรรมชาติ ส่วนใหญ่อยู่ในรูปของ mercury sulfide (Cinnabar) เก้าสิบเก้าเปอร์เซนต์ของปรอทที่ได้จากการทำเหมืองในโลกมาจากส่วนที่เรียกว่า mercuri-ferrous belts ซึ่งเป็นส่วนเคลื่อนตัวของโลก ไม่มีหลักฐานทางธรณีที่เด่นชัดที่แสดงว่าปรอทเกิดร่วมอยู่กับน้ำมันและก๊าซธรรมชาติ ข้อมูลพื้นฐานกล่าวถึงความเข้มข้นของปรอทในปิโตรเลียมบริเวณ mercuriferrous belt ว่าอาจมีปริมาณปรอทสูงและอิ่มตัวอยู่ในก๊าซธรรมชาติ(1)

ปรอทปนอยู่ในปิโตรเลียมโดยละลายได้ในไฮโดรคาร์บอนชนิด alkanes C_5-C_{10} การละลายของปรอทสามารถทำนายได้จากสูตร(2)

$$\ln S(\text{moral}) = (5.1059 \pm 0.1576) - (4970.90 \pm 46.40)/T$$

โดย S = ปริมาณการละลายของปรอท

และ T = อุณหภูมิเป็นองศาเคลวิน

ปริมาณการละลายลดลงเมื่อ alkanes เป็นพวก branched alkanes ปรอทที่เกิดอยู่ในปิโตรเลียมมีทั้งที่อยู่ในฟอร์มของธาตุ และเป็นสารประกอบปรอทอินทรีย์ ปรอทที่พบในก๊าซธรรมชาติก็เช่นเดียวกัน อยู่ในรูปของไอปรอทและไอของสารประกอบปรอทอินทรีย์ สารเหล่านี้มีจุดเดือดใกล้เคียงกับสารไฮโดรคาร์บอนในก๊าซธรรมชาติ มีการเคลื่อนตัวไหลไปกับก๊าซธรรมชาติ

องค์ประกอบทางเคมีของก๊าซธรรมชาติจากแต่ละแหล่งจะแตกต่างกัน(3)เช่น ก๊าซธรรมชาติที่พบในประเทศสหรัฐอเมริกาจะมีปริมาณมีเทนสูงประมาณ 80-85 % และมีคาร์บอนไดออกไซด์ต่ำ ในขณะที่ก๊าซธรรมชาติที่พบในอ่าวไทยมีปริมาณมีเทนเพียง 60-70 % และมีคาร์บอนไดออกไซด์สูง ก๊าซธรรมชาติที่ขุดจากแหล่งเอราวัณในอ่าวไทย โดยบริษัท ยูเนียน ออยล์ จากแท่นผลิตถูกส่งผ่าน

ท่อลำเลียงก๊าซเป็นระยะทาง 425 ไมล์ มายังการปิโตรเลียมแห่งประเทศไทย ที่มาบตาพุด จังหวัดระยอง เข้าสู่สถานีควบคุมจุดกลั่นตัวของก๊าซ (Dew point control unit) ก๊าซจะถูกทำให้เย็นถึงอุณหภูมิประมาณ 60 องศาฟาเรนไฮต์ เพื่อแยกเอาส่วนประกอบที่เป็นไฮโดร-คาร์บอนหนักออกจากก๊าซ ส่วนประกอบของก๊าซธรรมชาติหลังแยกไฮโดรคาร์บอนหนักออกแล้ว ดังแสดงในตารางที่ 1.1

การค้นพบปรอทในก๊าซธรรมชาติที่ขุดเจาะในอ่าวไทย ในปี 2527 บริษัทขุดเจาะ ยูเนียน ออยล์ ได้พบปรอทปนอยู่ในก๊าซธรรมชาติในสภาพที่เป็นก๊าซและของเหลว ปรอทโดยส่วนใหญ่ได้ถูกกำจัดออกจากก๊าซธรรมชาติ ณ.ที่แหล่งผลิตก่อนการลำเลียงส่งไปตามท่อถึงโรงแยกก๊าซ ที่จังหวัดระยอง แต่อย่างไรก็ตามยังมีปรอทบางส่วนเล็ดลอดไปกับก๊าซธรรมชาติไปตามท่อลำเลียงก๊าซและบางส่วนยังอยู่ในของเหลวที่กลั่นตัว (Liquid condensate) ปรอทที่พบอยู่ในรูปของ elemental mercury vapor และอาจอยู่ในรูป organomercury แต่รูปฟอร์มทางเคมีที่แท้จริงไม่เป็นที่ทราบแน่นอน ปรอทในรูป elemental mercury vapor ฟอร์ม amalgam และทำความเสียหายกับระบบลำเลียง

การกัดกร่อนที่เกิดขึ้นกับท่อลำเลียงก๊าซ เนื่องจากระบบ cryogenic ของก๊าซธรรมชาติใช้ heat exchanger เป็นพวกอลูมิเนียม มีรายงานว่า[4-6] ปรอทในก๊าซธรรมชาติเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการออกซิไดซ์อลูมิเนียม การกัดกร่อนอลูมิเนียม เนื่องจาก amalgam (AlHg) ที่เกิดขึ้นจากการฟอร์มของปรอทกับอลูมิเนียม เมื่อ AlHg ถูกความชื้นจะทำปฏิกิริยากับน้ำ เกิดเป็นออกไซด์ของอลูมิเนียม (Al_2O_3) เกิดการกัดกร่อนของอลูมิเนียม ปรอทที่ปล่อยออกมาจากปฏิกิริยา สามารถกลับเข้าไปฟอร์ม amalgam ได้อีก ปฏิกิริยาเกิดซ้ำ วนเวียนเช่นนี้ จนกระทั่งเจาะลึกเข้าไปในเนื้ออลูมิเนียม ในที่สุด เจาะทะลุท่ออลูมิเนียม เกิดความเสียหายขึ้น ดังรายงานที่เกิดขึ้นในประเทศ Algeria และ Holland[7] ปริมาณปรอทที่พบอยู่ในช่วง 0.001-180 ug/m^3

ก๊าซธรรมชาติหลังผ่านจุดกลั่นตัว ถูกแยกเป็นก๊าซ มีเทน อีเทน และ โพรเพน ที่โรงแยกก๊าซ และส่งต่อไปยังกลุ่มอุตสาหกรรมปิโตรเคมี โดยบริษัทปิโตรเคมีแห่งชาติ จำกัด รับก๊าซมีเทนมาใช้เป็นเชื้อเพลิง ก๊าซ อีเทน และโพรเพน เป็นวัตถุดิบในการผลิต เอทิลีน กับ โพรพิลีน ที่

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

เป็นวัตถุดิบขั้นกลาง สำหรับอุตสาหกรรมผลิตเม็ดพลาสติก ต่อไป องค์ประกอบของก๊าซแต่ละชนิด ดังแสดงในตารางที่ 1.2

ตารางที่ 1.1 ส่วนประกอบโดยเฉลี่ยของก๊าซธรรมชาติจากแหล่งเอราวัณ หลังจากผ่านสถานีควบคุมจุดกลั่นตัวของก๊าซที่จังหวัดระยอง

คุณสมบัติ	พฤษภาคม-ธันวาคม 2525	ปี 2526
	โมลเปอร์เซนต์	โมลเปอร์เซนต์
มีเทน, CH_4	68.33	68.08
อีเทน, C_2H_6	10.65	10.33
โปรเปน, C_3H_8	6.42	6.25
ไอโซบิวเทน, iC_4H_{10}	1.46	1.57
นอร์มัลบิวเทน, nC_4H_{10}	1.25	1.22
ไอโซ เพนเทน, iC_5H_{12}	0.33	0.33
นอร์มัล เพนเทน, nC_5H_{12}	0.20	0.19
เฮ็กเซนพลัส, C_6H_{14} +	0.17	0.21
ไนโตรเจน, N_2	0.74	0.83
คาร์บอนไดอ๊อกไซด์, CO_2	10.45	10.99
ไฮโดรเจนซัลไฟด์, H_2S(GRAIN/FT^3)	-	0.0013
ปริมาณน้ำ (LBS/MILLION FT^3)	2.40	2.30

ที่มา เอกสารอ้างอิงหมายเลข 3

ตารางที่ 1.2 แสดงค่าเฉลี่ยขององค์ประกอบของก๊าซชนิดต่างๆ ที่โรงแยกก๊าซส่งให้กับบริษัท ปิโตรเคมีแห่งชาติ จำกัด (รายงานประจำเดือน พฤษภาคม 2535)

คุณสมบัติ	Propane Feed	Ethane Feed	Treated Gas	Fuel Gas
มีเทน, CH_4 (mole %)	18.26	1.68	91.06	88.69
อีเทน, C_2H_6 (mole %)	0.32	96.72	4.85	3.00
อาเซทิลีน, C_2H_2 (mole %)				
เอทิลีน C_2H_4 (mole %)				
โปรเปน, C_3H_8 (mole %)	99.65	<0.1	0.09	0.65
บิวเทน C_2H_{10} (mole %)	<0.3	<0.01	<0.03	<0.02
เพนเทนC_2H_{12} (mole %)	<0.004	-	<0.01	0.00
ไฮโดรเจน H_2 (mole %)	-	-	<0.02	5.39
คาร์บอนไดอ๊อกไซด์, CO_2 (ppm)	0.000	1.57	1.97	1.43
คาร์บอนมอนอ๊อกไซด์, CO (mole %)	0.000	0.00	0.00	<0.05
ซัลเฟอร์ทั้งหมด, Total S (ppmv)	<0.600	<1.0	<10	-
คาร์บอนิวซัลไฟด์, COS (ppm)	2.60	-	-	-
ความชื้น (ppm)	-	-	-	-
เมธิลแอลกอฮอล์, CH_3OH (ppm)	-	-	-	-

ที่มา เอกสารอ้างอิงหมายเลข 8

2.2 คุณสมบัติทางฟิสิกส์และทางเคมีของปรอท (9)

ปรอทเป็นของเหลวที่อุณหภูมิห้อง ระเหยกลายเป็นไอได้ง่าย มีความดันไอ 1.9×10^{-3} mm ที่อุณหภูมิ 25° ซ อยู่ในสภาพเป็น monoatomic คุณสมบัติต่างๆทางฟิสิกส์ ดังแสดงในตารางที่ 1.3

ตารางที่ 1.3 แสดงคุณสมบัติทางฟิสิกส์บางอย่างของปรอท

Atomic weight	200.59
M.P.,$^{\circ}$ C	-38.87
ΔH_{FUSION}, kcal.mole^{-1}	0.5486
ΔS_{FUSION}, cal.deg^{-1}.mole^{-1}	2.37
B.P.,$^{\circ}$ C	356.57
ΔH_{FUSION}, kcal.mole^{-1}	14.652
ΔS_{FUSION}, cal.deg^{-1}.mole^{-1}	22.21
Vapor pressure, mm	1/126°; 10/184°; 100/261°C
Density, g/cm^{-1}	13.534/25°C
Solubility, g/100 g water	6×10^{-6}/25°C
Ohmic resistance, ohm.m	95.76×10^{-8}/20°C

ปรอทมีจุดหลอมเหลวต่ำ มีจุดเดือดสูง แต่ทว่ากลายเป็นไอได้ง่าย ซึ่งแสดงถึง ปรอทมี interatomic force ต่ำมาก มีความหนืดต่ำ ซึ่งหมายถึง ระยะระหว่างอะตอมของปรอท (Hg-Hg) ที่เข้าใกล้กันในสภาพที่เป็นไอ ประมาณ 3.25 $^{\circ}$A ที่อุณหภูมิ 850°K ซึ่งยาวกว่าในสภาพที่เป็นของเหลว และแสดงถึง bonding ที่เกิดขึ้นระหว่างอะตอมของปรอทอ่อนมาก

ปรอทสามารถละลายในน้ำได้ดีกว่าโลหะอื่น การละลายเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มออกซิเจนลงไป นอกจากนี้ ปรอทยังละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ได้ เช่น n-hexane (2.7×10^{-7}g/100 g ที่ 40°ซ) ใน benzene (2.0×10^{-7}g/100 g/20 $^{\circ}$ซ) ใน methanol (3.6×10^{-7}g/100 g ที่ 63 $^{\circ}$ซ) และใน dioxane (7.0×10^{-7} g/100 g/25°ซ)

ปรอททำปฏิกิริยากับ Halogens โดยตรงที่อุณหภูมิห้อง แต่ไม่ทำปฏิกิริยากับ ออกซิเจน แต่ถ้าที่อุณหภูมิ 350 ^{o}ซ ให้ HgO และแตกตัวกลับไปเป็นปรอทที่อุณหภูมิสูงขึ้น ธาตุอื่นๆ เช่น กำมะถัน ซิลิเนียม และ เทลูเรียม ทำปฏิกิริยาโดยตรงกับปรอทเมื่อทำให้ร้อน

ปรอทไม่ทำปฏิกิริยากับ Hydride ของ HF, HCl, H_2S, NH_3, PH_3, และ AsH_3 ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 200 ^{o}ซ แต่ทำปฏิกิริยากับ HBr, HI ที่อุณหภูมิห้อง นอกจากนี้ ยังทำปฏิกิริยาอย่างรวดเร็วกับ ICl ให้ $HgCl_2$ และ HgI_2

ปรอททำปฏิกิริยากับกรดกำมะถันเข้มข้น ที่ร้อน ให้ Hg_2SO_4, $HgSO_4$ และ SO_2 ทำปฏิกิริยากับ HNO_3 ให้ $Hg(NO_3)_2$, $Hg_2(NO_3)_2$ และ NO

ปรอทฟอร์มอัลลอยกับโลหะ เรียกว่า amalgam ปฏิกิริยาเกิดขึ้นโดยตรง เช่น Na และ K ปฏิกิริยาเกิดขึ้นอย่างรุนแรง ปรอทฟอร์ม amalgam กับโลหะอื่นๆ ในหลายรูปแบบ เช่น อัลลอยของปรอทกับโลหะเงิน ได้สารประกอบ Ag_5Hg_8 และ $AgHg_3$ อัลลอยของปรอทกับโลหะทอง ได้สารประกอบของ Au_2Hg_3 และ AuHg เป็นต้น

ข้อมูลไอโซโทป ดังแสดงในตารางที่ 1.4 ปรอทมีไอโซโทปที่เสถียร 7 ตัว และไม่เสถียร 11 ตัว ทั้ง Hg^{199} และ Hg^{201} ให้ Mossbauer spectra มีการศึกษา Hg^{199} ของ $HgMe_2$ โดยใช้ nuclear magnetic resonance พบว่า Hg^{197}, Hg^{199}, และ Hg^{201} มี nuclear spin และ nuclear moment ดังแสดงในตารางที่ 1.5

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 1.4 แสดงไอโซโทปของปรอท

Species	Atomic wt. (vs ^{16}O)	Half-life	Emitter type	Natural Abundance (%)
^{189}Hg		23 min	ɣ	
^{190}Hg		20 min	ɣ	
^{191}Hg		57 min	ɣ	
^{192}Hg		5.7 hr	ɣ, β^+	
^{193}Hg		6 hr	ɣ	
^{194}Hg		130 day	ɣ	
^{195}Hg		9.5 hr	ɣ	
^{196}Hg	196.02726	stable	-	0.146
^{197}Hg		65 hr	ɣ	
^{198}Hg	198.02914	stable	-	10.02
^{199}Hg	199.03096	stable	-	16.84
^{200}Hg	200.03127	stable	-	23.13
^{201}Hg	201.03351	stable	-	13.22
^{202}Hg	202.03415	stable	-	29.80
^{203}Hg	203.03550	47 day	ɣ, β	
^{204}Hg	204.03851	stable	-	0.146
^{205}Hg	205.03980	5.2 min	ɣ, β	
^{206}Hg		7.5 min	β	

ตารางที่ 1.5 แสดง nuclear spin และ nuclear moment ของ ปรอทไอโซโทป

Species	Nuclear spin	Nuclear moment,magnetron
^{197}Hg	1/2	0.52
^{199}Hg	1/2	0.499
^{201}Hg	3/2	-0.607

2.3 คุณสมบัติทางฟิสิกส์และทางเคมีของปรอทอินทรีย์ (9)

คุณสมบัติทางฟิสิกส์บางอย่างของสารปรอทอินทรีย์ที่น่าสนใจ ดังแสดงในตารางที่ 1.6

ตารางที่ 1.6 แสดงคุณสมบัติทางฟิสิกส์ของสารปรอทอินทรีย์บางตัว

Compound	M.P. (^{o}C)	B.P. (^{o}C)	Density (g/cm^3)	R.I.
$HgMe_2$	-	92.5	3.069	1.547
$HgEt_2$	-	159	2.466	1.548
$HgPr_2$	-	63/10 mm	2.021	1.517
$HgPh_2$	121.8(subl.)	204/10 mm	2.318	-

	Thermodynamic data		
	$\Delta H_{F,L}$ ($kcal.mole^{-1}$)	ΔH_{VAP} ($kcal.mole^{-1}$)	ΔS_{VAP} ($cal.deg.mole^{-1}$)
$HgMe_2$	18	8.1	22.1
$HgEt_2$	15	10.1	23.4

คุณสมบัติทางเคมีของสารปรอทอินทรีย์ โดยทั่วไปพบว่าพันธะของ Hg-C มีความเฉื่อยต่อการทำปฏิกิริยากับ อากาศ และ น้ำ แต่พันธะถูกทำลายได้ด้วยกรด สาร mercuryalkyl และ mercuryaryl ทำปฏิกิริยากับโลหะบางชนิด เช่น

$$SbCl_3 + 2\ HgPh_2 \text{-------}> Ph_2SbCl + 2\ PhHgCl$$

$$2\ Li + HgEt_2 \text{-------}> 2\ LiEt + Hg$$

การแตกสลาย (decomposition) ของสารปรอทอินทรีย์ เกิดขึ้นได้ที่อุณหภูมิสูงให้ $RHg\cdot + R\cdot$ หรือ $Hg + 2\ R$ การแตกสลายของ $HgMe_2$ เป็น first order ให้ Log A (13.5 sec^{-1}) และ ΔE_{ACTIV} (51.5 $kcal.mole^{-1}$) แต่การศึกษาของนักวิจัยบางกลุ่มค้านว่าเป็น second order มีค่า Log A (13.0 sec^{-1}) และ ΔE_{ACTIV} (45.1 $kcal.mole^{-1}$) สาร HgR_2 ส่วนมากแตกสลายเมื่อถูกแสงให้ $R\cdot$ radicals การศึกษาการแตกตัวของ $HgMe_2$ ในรูปของเหลวและของแข็งโดยใช้ γ - radiolysis ให้ CH_4, C_2H_6, HgMeEt, H_2, C_2H_4, C_3H_8, mercury และ polymeric residue

2.4 การหาปริมาณปรอทโดยเครื่องมือ Jerome และ Dosimeter (10)

เครื่องมือชนิดนี้เหมาะกับการใช้หาปรอทที่อยู่ในรูปของ elemental vapor ในบริเวณที่มีปรอทหก และในบริเวณแวดล้อมของการทำงาน ตลอดจนใช้หาปรอทในก๊าซธรรมชาติ เนื่องจากขนาดของเครื่องเล็กกระทัดรัด สะดวกต่อการใช้งาน การเก็บตัวอย่างไม่ยุ่งยาก การหาปริมาณทำได้รวดเร็วโดยไม่ต้องเทียบกับแสตนดาร์ดกราฟของปรอท อุปกรณ์ที่ใช้แบ่งเป็น 2 อย่าง คือ ตัวจับปรอท เรียกว่า dosimeter เครื่องวัดปริมาณ เรียกว่า Jerome ผลิตโดย Arizona Instrument Co.

Dosimeter ทำจากเส้นลวดนิโครมมีความต้านทานไฟฟ้าประมาณ 40 Ohms เมื่อนำมาเคลือบด้วยทอง ทำให้ความต้านทานไฟฟ้าลดต่ำลงถึงประมาณ 10 Ohms เส้นลวดถูกขดเป็นสปริงอยู่ภายในทรงกระบอกพลาสติก มีเส้นผ่าศูนย์กลางภายนอกประมาณ 2 ซม. ยาวประมาณ 12 ซม. ที่ปลายหัวท้ายปิดด้วยแผ่นพลาสติก มีช่องเปิดให้ก๊าซตัวอย่างผ่านเข้า/ออก และปลายสองข้างของ

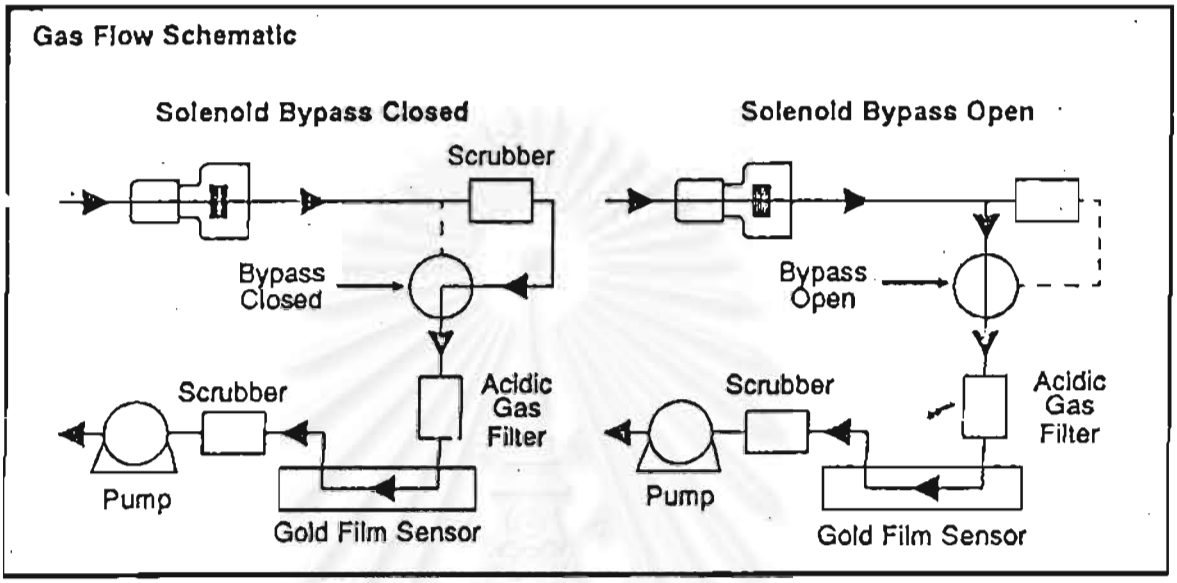
เส้นลวดถูกยึดติดกับเส้นโลหะนำไฟฟ้ายื่นออกมาด้านนอกของ dosimeter dosimeter ที่ทำเสร็จ นำไปผ่านไฟฟ้าเพื่อให้ความร้อน และตรวจสอบค่าความต้านทานไฟฟ้า ถ้าเกิน 14 Ohms จะไม่เอามาใช้งาน เนื่องจากมีประสิทธิภาพการจับปรอทต่ำ

การจับปรอทของ dosimeter ใช้หลักการฟอร์ม amalgam ระหว่าง ทองกับปรอท อัตราความเร็วที่ใช้เก็บตัวอย่างและให้ค่าถูกต้องที่สุด คือ 2 มล./นาที ให้ความแตกต่างของค่าที่อ่านได้น้อยสุด ผู้ใช้สามารถใช้อัตราการเก็บตัวอย่างได้ถึง 50 มล/นาที แต่ที่อัตราการเก็บสูงกว่า 50 มล./นาที อาจต้องใช้ค่าแฟคเตอร์เพื่อเพิ่มความถูกต้องของการอ่านค่า นอกจากนี้ต้องระวังเรื่องความสามารถจุปรอทของ dosimeter

Jerome เครื่องวัดปริมาณ ดังแสดงในผังรูปที่ 1.1 ประกอบด้วย pump ดึงอากาศจากภายนอกผ่านตัวกรองอากาศ(ไม่ได้แสดง zero air filter) ผ่าน scrubber, acidic filters และ gold film sensor เมื่อนำ dosimeter ที่จับปรอทไว้ มาต่อเข้ากับ Jerome ทำการกดปุ่มที่เครื่องเพื่อให้เครื่องเริ่มทำงาน ในช่วง 2 วินาทีแรก solenoid bypass ปิด pump จะดึงอากาศจากภายนอกด้วยอัตราเร็ว 750 มล/นาที ผ่าน dosimeter, scrubber, acidic filter และ gold film sensor หลัง 2 วินาที solenoid bypass เปิดออก ให้ปรอทจาก dosimeter ผ่านไปสู่ acidic filter และ ไปสะสมอยู่ที่ gold film sensor โดยไม่ผ่าน scrubber filter เมื่อครบ 7 วินาที solenoid bypass ปิด ปรอทที่เหลือจะถูกดึงผ่าน scrubber และผ่านระบบออกไป ปรอทที่เกาะที่ gold sensor จะทำให้ค่าความต้านทานไฟฟ้าเปลี่ยนไปตามปริมาณของปรอทที่มาเกาะ เครื่อง Jerome อ่านค่าความต้านทานไฟฟ้าที่เปลี่ยนไป และแปลงเป็นค่าความเข้มข้นที่มิเตอร์รายงานในหน่วย mg/m^3 ผู้ผลิตเครื่องอ้างว่า ความไวในการวัดของ Jerome เท่ากับ 0.003 mg/m^3โดยมีความถูกต้องของการอ่านความเข้มข้นที่ 0.107 mg/m^3 Hg อยู่ในช่วง $\pm$ 5%

ผู้ผลิตอ้างว่า ตัวรบกวนที่อาจเกิดขึ้นกับ Jerome มีน้อยมาก Jerome ไม่ถูกรบกวนจากสารพวก Hydrocarbons, CO, CO_2, SO_2, สารที่มีออกซิเจน, และ ไอน้ำ (ไอน้ำที่กลั่นตัวบน gold film sensor อาจทำให้เซ็นเซอร์เสียได้) นอกจากนี้ acidic gas filter ที่อยู่ในเครื่อง ช่วยกรองสารที่อาจเป็นอันตรายต่อเซ็นเซอร์ เช่น Cl_2, NO_2, H_2S, และสารพวก Thiols สารปรอทที่ระเหยง่ายสามารถทำให้ Jerome อ่านค่าได้ เช่น methyl

mercury และ สารปรอทที่เป็น straight chained ตัวอื่นๆ สามารถเปลี่ยนค่าความต้านทานไฟฟ้าของ gold film sensor ได้ แต่การอ่านค่า เป็นเชิงคุณภาพ ไม่ใช่เชิงปริมาณ เนื่องจาก ผู้ผลิตใช้ elemental mercury vapor ทำการ calibrate เครื่อง Jerome



รูปที่ 1.1 แสดงผังการทำงานของเครื่อง Jerome

2.5 การหาปริมาณปรอทโดยวิธีต่างๆ

การดัดแปลงเทคนิค flameless หรือ cold vapor (CV) atomic absorption (AA) เพื่อใช้หาปริมาณปรอทเป็นที่รู้และใช้กันอย่างแพร่หลาย โดยการรีดิวซ์ปรอทในสารละลายด้วย Sn^{+2} และไล่ปรอทออกจากสารละลายโดยผ่านก๊าซลงไป ปรอทถูกพาเข้าสู่ cell ของ AA เพื่อหาปริมาณต่อไป Koirtyohann และ Khalil[11] ได้ศึกษาตัวแปรที่เกี่ยวข้องกับการฟอร์มปรอท โดยวิธี CV-AAS ได้รายงานถึงผลกระทบของความเข้มข้นของกรดซัลฟูริค และ อุณหภูมิเป็นตัวแปรสำคัญต่อการฟอร์มปรอท รายงาน การสูญหายของปรอทในขั้นตอนการทำปฏิกิริยารีดักชั่น และตัวรบกวนเนื่องจาก Pt, Au, หรือ Ag Osborne[12] ได้แสดงให้เห็นถึงความเป็นไปได้ที่จะใช้ Electrothermal vaporizer(ETV) เป็นตัว atomize ตัวอย่างที่อุณหภูมิ 2650 ^{o}ซ และหาปริมาณโดยใช้ ICP/MS เทคนิคนี้ ใช้หาปรอทใน crude oil และ

napthas Long *et al*[13] ได้หาปรอทในตัวอย่างที่เป็นอากาศ ใช้ตัวเก็บที่เป็น silver wool ต่อเป็นอนุกรมจับตัวอย่างเป็นเวลา 24 ชั่วโมง และหาปริมาณปรอทโดยใช้ CV-AAS สามารถหาปริมาณปรอทได้อยู่ในช่วง 15 ng/m^3 - 10 ug/m^3 และพบว่า dimethylmercury, SO_2, H_2S, และ NO_2 ไม่รบกวนต่อการจับปรอทมากนัก นอกจากนี้ ได้พบว่า rubber และ teflon tubing ดูดซับปรอทไว้เป็นจำนวนมาก Agemian และ Chau[14] ได้ใช้แสงUV ในการแตกสลายสารปรอทอินทรีย์ และหาปริมาณปรอททั้งหมดโดยใช้ CV-AAS ตัวอย่างที่ทำการศึกษา เป็นพวก ปลา และตัวอย่างน้ำ Filippelli[15] ใช้ graphite furnace AA (FAA)หาปริมาณปรอทอนินทรีย์ และใช้ GC ในการหาชนิดของปรอทอินทรีย์ ในตัวอย่าง เช่น เลือด ปลา เป็นต้น Detection limit ที่ได้จาก FAA เท่ากับ 0.04 ng จากตัวอย่างที่ใส่เข้าไป 20 uL (คิดเป็นมวลปรอท 2 ng) Churchwell *et al*[16] ได้ประเมินการใช้วิธีของ EPA protocols ที่ใช้หลักการ CV-AAS หาปรอทในตัวอย่างที่เป็น น้ำทิ้งและของเสีย ว่าไม่เหมาะต่อการควบคุมคุณภาพและมีสิ่งรบกวนเนื่องจากไอสารประกอบอินทรีย์ ได้ดัดแปลงใหม่ และใช้ silver wool เป็นตัว preconcentrator เพิ่มความไวในการหาปริมาณด้วยวิธี CV-AAS เนื่องจากความเป็นพิษร้ายแรงของปรอท ทำให้การหาปรอทในตัวอย่างชีวภาพเพิ่มมากขึ้น Keith *et al*[17] ได้ใช้ mass spectrometer (MS) ในการหาคุณภาพและปริมาณปรอทในปลา และ Tong *et al*[18] ใช้ spark MS หาปรอทในผลแอบเบิล gas chromatograph (GC) ได้มีบทบาทสำคัญในการหาสารปรอทอนินทรีย์และสารปรอทอินทรีย์ในตัวอย่างชีวภาพ เช่น Cappon และ Smith[19] สกัดสารปรอทออกจากตัวอย่าง เช่น เลือด เนื้อเยื่อ และ ปลา เป็นต้น โดยวิธีเปลี่ยนปรอทให้อยู่ในรูปของสาร alkylmercury bromide และ ทำการแยกโดยใช้ GC และสามารถหาปรอทได้ในระดับความเข้มข้น 1 ppb Zarnegar และ Mushak[20] หาปรอทอนินทรีย์และอินทรีย์ ในตัวอย่างน้ำและตัวอย่างชีวภาพโดยใช้ GC Bushee[21] ได้ใช้ liquid chromatograph ศึกษาปรอทอินทรีย์ และหาปริมาณโดยใช้ ICP/MS

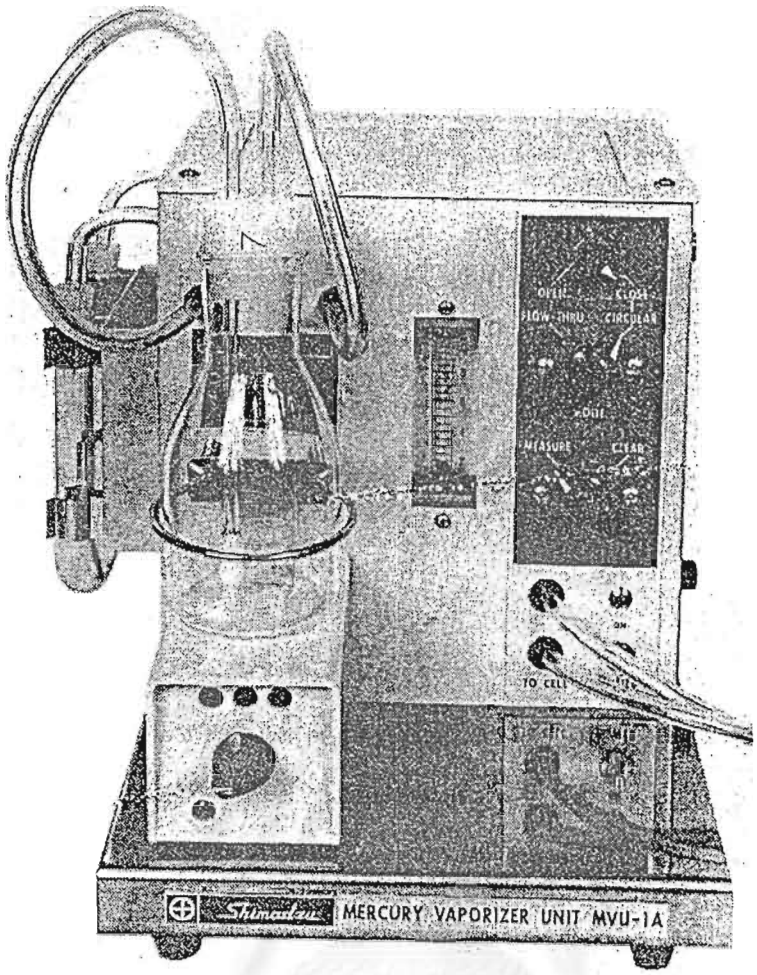
บทที่ 3
การทดลอง

3.1 เครื่องมือ

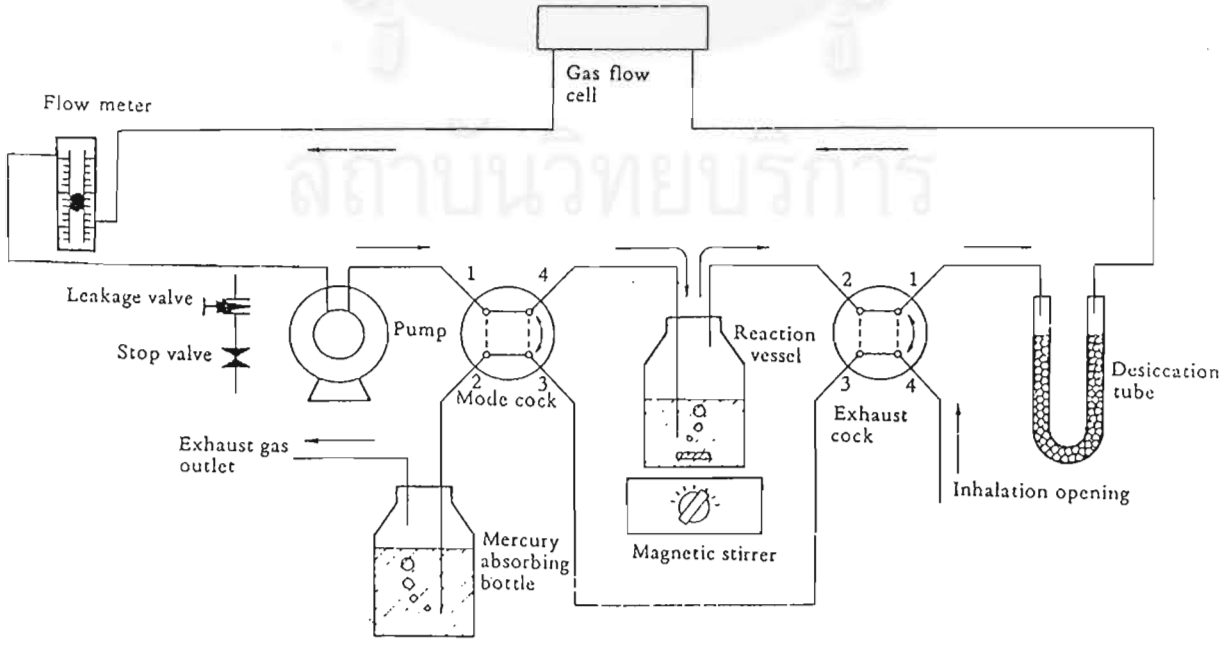
เครื่องมือ Jerome และ Dosimeter Jerome รุ่น 431 และ dosimeter จาก Arizona Instrument Co. ประเทศอเมริกา การใช้งาน Jerome และ dosimeter จะทำตามคำแนะนำในคู่มือของเครื่อง การเก็บตัวอย่างทุกครั้งจะต้องผ่าน acid filter ก่อนไปถึง dosimeter และอากาศที่ผ่านเข้า Jerome ต้องผ่าน Zero air filter ก่อน การทำ Funtional test ของ Jerome และ calibration ของ dosimeter จะได้กล่าวโดยละเอียด ในส่วนของการศึกษา Jerome และ dosimeter

เครื่อง Atomic absorption spectrometer (AAS) ที่ใช้ตลอดการทดลองเป็นของ Shimadzu รุ่น 680 จาก ประเทศญี่ปุ่น ต่อเข้ากับเครื่องควบคุมการทำงานเป็นคอมพิวเตอร์ของ NEC/PC รุ่น KD 854 ควบคุมการเซ็ทโมโนโครเมเตอร์ การเก็บและวิเคราะห์ข้อมูล และการส่งออกไปสู่เครื่องพิมพ์ Graphic printer ของ Shimadzu รุ่น PR 5 การวัดปรอทใช้ความยาวคลื่นที่ 253.7 nm จากหลอด Hollow cathode ของ Hamamatsu Photonics K.K. ชุดผลิตไอปรอท แบบ Cold vapor (CV) ที่ใช้ในการทดลองมี 2 ชุด คือ Shimadzu mercury vaporizer รุ่น MVU-1A (ในรูปที่ 3.1) และชุดที่ทำขึ้นใหม่

การทำงานของชุด Shimadzu mercury vaporizer ดังแสดงในรูปที่ 3.2 เริ่มจากไอปรอทที่เกิดจากปฏิกิริยารีดักชั่น-แอเรชั่น (reduction aeration) ผ่านเข้าตัวดูดความชื้น $Mg_2(ClO_4)$ ด้วยอัตราการไหล 2.5 ลิตร/นาที ไปสู่ gas flow cell ที่วางอยู่บน cell holder และยึดติดกับ burner ขนาดของ flow cell ยาว 10 ซม. และมีเส้นผ่าศูนย์กลาง 2.5 ซม. วางอยู่ในช่องทางที่แสงจากหลอด hollow cathode ผ่าน ปรอทจาก reaction vessel ไปสู่ gas flow cell ให้ไหลไปตามท่อพลาสติก vinyl ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางภายใน 5 มม. ยาวประมาณ 2 ม. และทางออกของ flow cell ต่อท่อเข้าสู่สารละลายกำจัดไอปรอท



รูปที่ 3.1 แสดงชุดผลิตไอปรอท Shimadzu Mercury Vaporizer MVU-1A



รูปที่ 3.2 แสดงผังการผลิตไอปรอทเข้าสู่ Gas Flow Cell ของ AAS และ MVU-1A

ชุด reaction cell ที่ทำขึ้นใหม่ประกอบด้วย reaction vessel ที่เป็น dreschel bottle ขนาด 250 มล. ดังแสดงในรูปที่ 3.3 ปลายด้านที่ก๊าซไหลเข้าและอยู่ในสารละลายเป็น glass frit ดัดแปลงฝาครอบใหม่ ให้มีหลอดแก้วขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ 5 มม. ยาวประมาณ 10 ซม. เจาะทะลุฝาครอบ ปิดปลายเปิดด้านบนด้วย septum เมื่อเติมสารละลายรีดิวซิ่งเอเจนต์เข้าสู่ reaction vessel จะใช้ syringe ขนาด 5 มล.ดูดสารละลายและฉีดทะลุ septum ลงไป โดยไม่ต้องเปิดฝาครอบ ทำให้สะดวกต่อการใช้งาน และเป็นระบบปิดที่กันการเล็ดลอดของปรอทออกนอก reaction vessel ปลอดภัยต่อผู้ทำงาน นอกจากนี้ มีสปริง 2 ตัว ยึดฝาครอบไว้กับตัวขวด เพื่อกันความดันภายในขวดที่อาจดันฝาให้เปิดออก

การดัดแปลง gas flow cell ให้มีขนาดดังแสดงในรูปที่ 3.4 ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 1 ซม. ยาว 18 ซม. ที่ปลายสองข้างปิดด้วย Quartz window ปลายที่ให้ก๊าซไหลเข้า/ออกจาก absorption cell อยู่ห่างจากปลายสองข้าง 1 ซม. และมีเส้นผ่าศูนย์กลาง 0.5 ซม.

ผังของการใช้งานของชุด mercury vaporizer และ การทำงานของ AAS ดังแสดงในรูปที่ 3.5 ประกอบด้วยส่วนต่างๆ 7 ส่วน (A-G) คือ

(A) Flowmeter ปรับการไหลของก๊าซพา ใช้หลายขนาด ขึ้นอยู่กับอัตราการไหลของก๊าซ

1) ใช้ flowmeter ของ Shimadzu mercury vaporizer เมื่อตั้งอัตราการไหลที่ 2.5 ลิตร/นาที

2) ใช้ flowmeter ของ(KOFLOC) KOJIMA เมื่อใช้อัตราการไหลสูงถึง 1 ลิตร/นาที

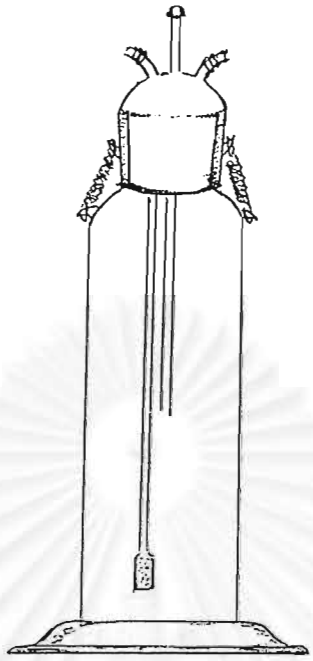
3) ใช้ mass flow controller และ pressure controller ขนาด 2 kg/cm^2 ที่อัตราการไหลของก๊าซไม่เกิน 220 มล./นาที

4) ใช้ rotameter ของเครื่อง Shaw ที่อัตราการไหลสูงเกิน 1 ลิตร/นาที

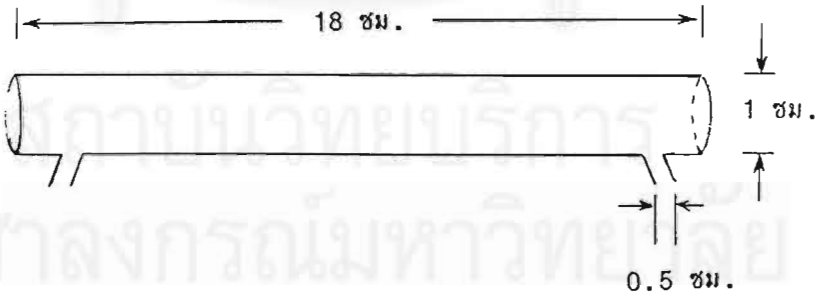
(B) Reaction vessel เป็นขวด dreschel ตั้งอยู่บน Magnetic stirrer ที่สามารถให้ความร้อนได้ ปลายด้านหนึ่งต่อเข้ากับ flowmeter ปลายทางออกต่อเข้ากับ silica gel tube หรืออาจใช้ soda lime เพื่อดูดน้ำออกจากก๊าซพา

(C) Heating tube ประกอบด้วย packing tube และ packing material, heating coil, และ variac transformer

1) packing tube เป็น pyrex ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 8 มม. ยาว 15 ซม.

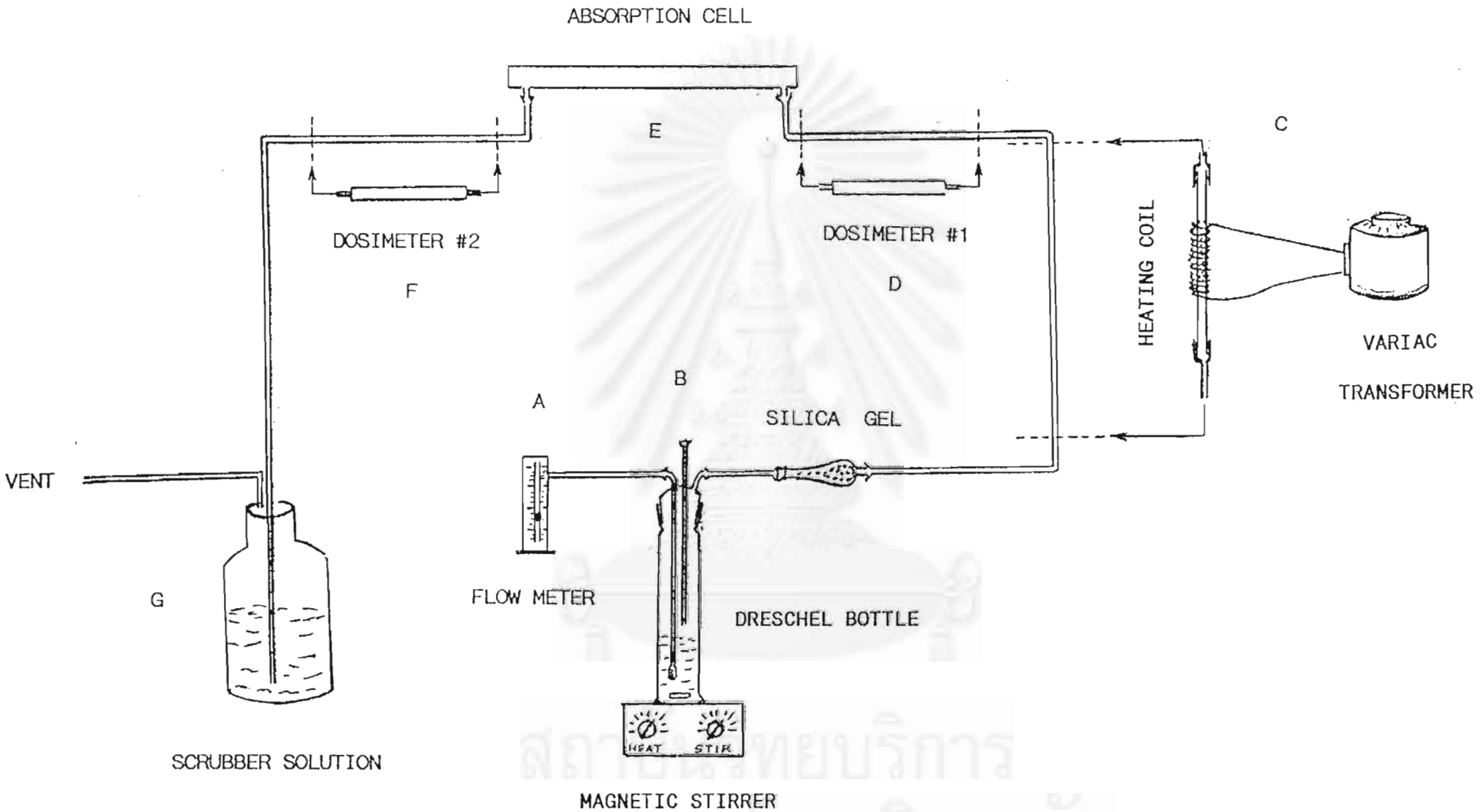


รูปที่ 3.3 แสดง Reaction Vessel ที่ใช้ผลิตปรอท ทำจากขวด Dreschel ขนาด 250 มล.



รูปที่ 3.4 แสดง Gas Flow Cell หรือ Absorption Cell ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 1 ซม. และ ยาว 18 ซม.

-19-



รูปที่ 3.5 แสดงผังการทำงานของ Mercury Vaporizer ที่ใช้ขวด Dreschel เป็น Reaction Vessel และใช้ Absorption cell ที่ทำขึ้นใหม่

ภายในบรรจุด้วยเม็ดโลหะเงินขนาดเส้นผ่าศูนย์ประมาณ 2 มม. หรือเล็กกว่า และหุ้มด้วยทอง 100% อยู่ตรงกลางหลอดแก้วยาวประมาณ 25 มม. ที่หัวท้ายของ packing ปิดด้วยใยแก้วเพื่อกันไม่ให้เม็ดโลหะหลุดเนื่องจากแรงดันของก๊าซพา

2) Heating coil เป็นขดลวดนิโครมขนาด 22 มิล ยาว 1 เมตร ขดรอบแก้ว pyrex ช่วงที่มีเม็ดโลหะบรรจุอยู่ ปลายสองข้างของเส้นลวด ต่อเข้ากับ Variac transformer

ใช้ (C) เมื่อต้องการศึกษาสารปรอทอินทรีย์และหาปริมาณของสาร

(D) Dosimeter #1 ตำแหน่งที่ 1 ต่อติดกับ absorption cell ที่ก่อนทางเข้า cell ใช้ในกรณีที่ต้องการให้ AAS เป็นตัววัดปรอทที่จับด้วย dosimeter

(E) Absorption cell

(F) Dosimeter #2 ตำแหน่งที่ 2 ต่อติดกับ cell ที่ปลายทางออก ใช้ต่อเมื่อต้องการจับปรอทที่ออกจาก absorption cell เพื่อนำไปวัดเปรียบเทียบกับ Jerome

(G) Scrubber solution สารละลายกำจัดปรอท ที่ปลายทางออกของ scrubber ต่อออกสู่ภายนอกอาคาร

การใช้งานของแต่ละส่วนขึ้นอยู่กับการทดลอง ดังนี้

1) เมื่อต้องการวัดไอปรอทที่ออกมาจากปฏิกิริยารีดักชั่น-แอเรชั่นโดยตรง จะใช้การต่อของ (A), (B), (E), และ (G)

2) การหาปริมาณสารปรอทอินทรีย์ ต่อ (A), (C), (E), และ (G) โดยต่อ injector port เข้าระหว่าง (A) กับ (C) (การศึกษาในบทที่ 5)

3) การทดสอบประสิทธิภาพของ dosimeter โดยใช้ AAS ต่อ (A), (D), (E), (F), และ (G) (การศึกษาในบทที่ 4)

4) การใช้ dosimeter เป็นตัว preconcentrator ในระบบ CV-AAS ต่อ (A), (B), (D), (E), และ (G) (การศึกษาในบทที่ 5)

5) เมื่อต้องการจับปรอทที่ออกจาก absorption cell และนำมาอ่านใหม่ด้วย AAS หรือ วัดด้วย Jerome ต่อ (A), (D), (E), (F), และ (G)

เมื่อจำเป็นต้องฉีดปรอทเข้าสู่ระบบที่จุดใด สามารถทำได้โดยการต่อ injector port เข้า

ตรงจุดที่ต้องการ การต่อเชื่อมของแต่ละส่วน จะใช้ teflon เป็นท่อต่อ และใช้ black - rubber tubing ที่สั้นที่สุดเป็นข้อต่อ

เครื่องหา H_2S เป็น Microcoulometer ของ Dohrmann รุ่น MCTS-30 ใช้หลักการเปลี่ยน H_2S ให้กลายเป็น SO_2 โดยการผ่านก๊าซตัวอย่างเข้าสู่ combustion tube ที่อุณหภูมิ 800 ^{o}ซ จะทำให้ sulfer แตกตัวและทำปฏิกิริยากับ oxygen ได้ SO_2 เข้าสู่ titration cell ทำปฏิกิริยากับ iodine การวัดใช้หลักการของ potentiometric titration โดย Voltage ที่เปลี่ยนไปจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับปริมาณของ sulfer

อุปกรณ์หา CO โดยใช้ Dragger tube (ของ เยอรมัน)

3.2 สารเคมี และอุปกรณ์

สารเคมีที่ใช้ตลอดการทดลอง เป็น analytical grade มีรายงานเปอร์เซ็นต์ความบริสุทธิ์ ดังแสดงในรายการต่อไปนี้

สารเคมี	ผลวิเคราะห์	บริษัทผู้ผลิต
HCL	Certified	Carlo Erba
HNO_3	Certified	Carlo Erba
H_2SO_4	Tr. metal analysis	Kanto Chemical Co. (Cica)
1 mg/ml Hg in HNO_3	AAS Grade	Carlo Erba
$(NH_2OH)_2H_2SO_4$	99.0 %	Carlo Erba
$KMnO_4$	> 99.0 %	Fluka
$SnCl_2.2H_2O$	Certified	Merck
KBr	99.5 - 100.2 %	Cica
Soda lime	-	Cica
$Mg(ClO_4)_2$	min. 99 %	Cica
NaCl	99.5 %	Merck
NaOH	97.0 %	Cica

Acetone	HPLC 99.7 %	Merck
Toluene		Merck
Methyl mercury bromide		Aldrich
Ethyl mercury bromide		Aldrich
Methyl bromide		Aldrich
Calcium hydride		Aldrich
Dimethyl Mercury		Aldrich
Standard Hg vapor		Arizona Instrument Co.

อุปกรณ์ควบคุมอัตราการไหลของก๊าซประกอบด้วย mass flow controller model 2203 (KOFLOC) ของ KOJIMA, Pressure controller ขนาด 2-6 kg/cm^2 ของ TOKO, flowmeter ขนาด 1 liter/min (KOFLOC) ของ KOJIMA, และ digital flowmeterของ Alltech Associates Inc. เป็นตัววัดอัตราการไหลของก๊าซที่ระดับต่ำกว่า 0.5 ลิตร/นาที

3.3 การเก็บตัวอย่างและการหาปริมาณปรอท

การเก็บตัวอย่างจากท่อลำเลียงก๊าซ โดยต่อ Pressure controller ที่ outlet ที่แยกออกมาจากท่อลำเลียงใหญ่ ที่ปลายของ pressure controller แยกออกเป็น 3 ทาง เพื่อต่อกับ mass controller 3 ตัว ทำให้สามารถเก็บตัวอย่างที่ sampling point หนึ่งๆ ได้ 3 ตัวอย่าง พร้อมๆกัน เวลาการเก็บตัวอย่างนานประมาณ 8 - 20 ชม. ขึ้นอยู่กับอัตราความเร็วของการเก็บ และปริมาณปรอทในตัวอย่าง

3.3.1 การเก็บตัวอย่างโดยใช้ Dosimeter

การเก็บตัวอย่างจากท่อลำเลียง Ethane ที่ส่งตรงมาจาก ปตท และที่ท่อลำเลียงหลังผ่านจุดกำจัดปรอทของ ปคช โดยใช้ dosimeters 2 ตัว ต่อเป็นอนุกรม เข้า outlet ที่แยกออกมาจากท่อลำเลียงใหญ่ ใช้ pressure และ mass controller เป็นตัวควบคุมอัตราการไหลของตัวอย่างก๊าซผ่านเข้า acid filter และ dosimeters นำ dosimeters ไปวัดหาปรอท ด้วยวิธี Jerome หรือ AAS

การเก็บตัวอย่างจาก liquid Propane เก็บใส่ใน bomb ที่เป็นสแตนเลส ขนาด 1 ลิตร นำมาระเหยให้กลายเป็นไอโดยให้ไหลผ่าน tubing ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ 2 มม. ที่ขดอยู่ใน water bath ที่ร้อน 60 ^{o}ซ ควบคุมอัตราการไหลของก๊าซโดยใช้ flow controller ให้ก๊าซตัวอย่างผ่านเข้า acid filter และ dosimeters นำ dosimeters ไปวัดหาปรอทด้วยวิธี Jerome หรือ AAS

3.3.2 การเก็บตัวอย่างโดยใช้สารละลาย $KMnO_4$

3.3.2.1 เตรียมสารละลาย

1) สารละลาย $KMnO_4$ 5 % ในน้ำ (a)
2) สารละลาย H_2SO_4 1:1 ในน้ำ (b)
3) สารละลาย $NH_2OH.H_2SO_4$ 10 % ในน้ำ (c)
4) สารละลาย $SnCl_2.2H_2O$ 10% ใน 10 % HCl ในน้ำ (d)
5) สารละลายจับปรอท $KMnO_4$ absorption ใช้ (a) 1 ส่วน (b) 1 ส่วน และน้ำ 2 ส่วน (e)
6) สารละลายปรอทมาตรฐาน 1000 ng/ml ใน 3 % HNO_3 จากสารละลายปรอทแสตนดาร์ด 1 mg/ml Hg

สารละลายที่ใช้ทั้งหมด ควรเตรียมใหม่ ทุกครั้ง ก่อนใช้ภาชนะเครื่องแก้ว และ syringe ก่อนนำมาใช้งาน ต้องล้างให้สะอาดด้วยน้ำกรองหรือน้ำกลั่น และแช่ในสารละลายกรดไนตริก 3 % ทุกครั้ง

3.3.2.2 การเก็บตัวอย่างและการหาปริมาณด้วย AAS

ใช้สารละลายจับปรอท $KMnO_4$ absorption 40 มล (ตามความเหมะสมของภาชนะ) ใส่ในขวด dreschel หุ้มภายนอกขวดด้วยแผ่นอลูมิเนียม เพื่อกันไม่ให้สารละลายถูกแสง ปิดฝาต่อปลายด้าน gas inlet เข้ากับ outlet ของ mass controller ที่ปรับอัตราการไหลของก๊าซตัวอย่างแล้ว จับตัวอย่างนาน 8 - 20 ชม. ขึ้นอยู่กับ อัตราการไหลของก๊าซที่ตั้งไว้ และปริมาณปรอทในตัวอย่าง

ขั้นตอนการวิเคราะห์ตัวอย่าง

ก) **เตรียม calibration curve**

1) เตรียมสารละลายปรอท 0, 5, 10, 20, 30 ng ใน flask ขนาด 250 มล. จากสารละลายมาตรฐานปรอท 1000 ng/ml

2) เติมสารละลาย (e) 80 มล. ลงใน flask เติมน้ำกลั่นลงไปถึง 150 มล. ทำปฏิกิริยาที่ 90 ^{o}ซ นาน 1 ชม. จากนั้นทิ้งไว้ให้เย็น

3) ถ่ายสารละลายจาก ข้อ 2) ลงสู่ dreschel ต่อก๊าซพาด้วยอัตรเร็ว 50 - 100 มล./นาที เข้า dreschel ต่อ silica gel และ preconcentrator (dosimeter) ที่ทางออกของ dreschel ขณะคนสารละลายบน magnetic stirrer ใช้ syringe เติมสารละลาย (c) 3 มล. ผ่าน septum และสารละลาย (d) 5 มล. ลงใน dreschel ให้ dosimeter จับไอปรอทเป็นเวลา 7 - 10 นาที จึงปลด dosimeter ออก

4) นำ dosimeter ต่อที่ทางเข้าของ absorption cell ให้ความร้อนต่อ dosimeter โดยใช้ Vac 20 โวลต์ จาก transformer เป็นเวลา 7 วินาที อ่านค่า absorbance ด้วย AAS พล๊อต calibration curve ค่า absorbance กับค่ามวลปรอท

ข) **การวิเคราะห์ตัวอย่าง**

นำสารละลายจับปรอทตัวอย่าง มาเติมสารละลาย (e) 40 มล. เติมน้ำถึง 150 มล. ทำเหมือนข้อ 2) - 4) ค่าที่อ่านได้ เทียบกับ calibration curve เพื่อหาปริมาณปรอท ต่อไป

ค) **การตั้งเงื่อนไงการวัด AAS**

1) Instrumental condition

Lamp current	6	mA
Slit width	0.7	nm
Wavelength	253.7	nm
Mode	BGC	

2) Measurement condition

Signal processing Direct

Integration time 5 sec

3) Analog output Response 1

3.3.2.3 การทำ Blank test ทดสอบประสิทธิภาพของ dosimeter โดยใช้สารละลาย $KMnO_4$

ใช้ สารละลาย $KMnO_4$ Absorption ใส่ในขวด dreschelให้ความร้อนที่ 90 ^{o}ซ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และ ทำปฏิกิริยา รีดักชั่น-แอเรชั่น โดยใช้ 3 มล. ของสารละลาย hydroxylamine sulfate (c) และ 5 มล. ของสารละลาย $SnCl_2$ (d) ใช้อัตราการไหลของก๊าซพาผ่านสารละลาย 20 มล./นาที เข้าสู่ dosimeter และนำไปวัดด้วย Jerome หรือ AAS

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 4
การศึกษา JEROME และ DOSIMETER

Jerome เป็นเครื่องมือวิเคราะห์ปริมาณปรอท ที่ใช้กันกว้างขวางในภาคสนาม เนื่องจากเป็นเครื่องมือขนาดเล็กกระทัดรัด ใช้ง่าย สะดวก และการวัดปริมาณทำได้รวดเร็ว นอกจากนี้ผู้ใช้ที่ไม่มีประสพการณ์และความชำนาญก็สามารถใช้ได้ แต่การใช้งานของเครื่องมีขีดจำกัดเฉพาะไอปรอทเท่านั้น เนื่องจากผู้ผลิตทำการ calibrate การหาปริมาณปรอทของเครื่องไว้เฉพาะกับไอปรอทอย่างเดียวเท่านั้น โดยการวัดค่าความต้านทานไฟฟ้าของทองที่เปลี่ยนไปตามสัดส่วนของปรอทที่เกาะที่ผิวหน้าของทอง ถ้ามีสารรบกวนใดๆ ที่เข้าสู่เครื่อง Jerome และสามารถทำให้ความต้านทานไฟฟ้าของทองที่เป็นเซ็นเซอร์เปลี่ยนไป เครื่องจะอ่านค่าได้ การหาปริมาณปรอทก็จะผิดพลาด ได้ค่าเกินความเป็นจริง เมื่อใช้ dosimeter ที่ภายในเป็นเส้นลวดทอง จับปรอทในตัวอย่าง ถ้ามีตัวรบกวนใดๆไปจับผิวหน้าของลวดทอง ทำให้ประสิทธิภาพการจับปรอทของทองลดลง การหาปริมาณปรอทในตัวอย่างจะได้น้อยกว่าความเป็นจริง นอกจากนี้ dosimeter มีอายุการใช้งาน มีการเสื่อมสภาพ ต้องทำการ calibrate ตามเวลาที่เหมาะสม

ปัญหาที่เกิดขึ้นจากการใช้ dosimeter จับปรอทในตัวอย่างก๊าซธรรมชาติ เช่น ใช้ dosimeters 2 ตัว ต่อเป็นอนุกรม จับตัวอย่างด้วยอัตรา 20 - 50 มล./นาที ถ้าไม่มีตัวรบกวน dosimeter ตัวแรกสามารถจับปรอทได้หมด โดยปรอทผ่านไปไม่ถึง dosimeter ตัวที่สอง แต่ปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นบ่อยครั้งที่ dosimeter ตัวที่สองจับปรอทได้มากกว่าตัวแรก ดังแสดง

Dosimeter	Jerome reading (mg/m^3)
#1	.008, .000
#2	.797, .011, .004, .000

แสดงถึงตัวอย่างก๊าซธรรมชาติมีตัวรบกวนการจับปรอทอยู่ ตัวรบกวนนี้อาจกีดกันการจับปรอทที่ผิวหน้าของเส้นลวดทอง และลดประสิทธิภาพของ dosimeters ลง

เมื่อนำ dosimeter ที่จับปรอทไว้ มาต่อเข้ากับ Jerome เพื่อวัดปริมาณปรอท โดยให้ความต่างศักย์ไฟฟ้า 24 Vac ที่ปลายสองข้างของ dosimeter ทำให้เส้นลวดทองร้อนและพันธะระหว่างทองกับปรอทหลุดออก (desorption of mercury) ปรอทจะถูกอากาศพัดพาด้วยอัตราการไหล 750 มล./นาที เข้าสู่เซ็นเซอร์ ให้ Jerome อ่านค่าความเข้มข้น การทำงานของ Jerome ดังที่กล่าวมาแล้ว เพียงกดปุ่มที่เครื่อง การอ่านค่าอาจต้องทำหลายครั้ง เนื่องจากการ desorption ปรอทออกจาก dosimeter เพียง 1 ครั้ง อาจทำได้ไม่หมด จะต้องวัดจนกว่า Jerome อ่านค่าได้เป็นศูนย์ ปรกติประมาณ 1-3 ครั้ง ก็สามารถดึงปรอทออกจาก dosimeter ได้หมด ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับปริมาณปรอทที่เกาะที่ dosimeter ปัญหาที่เกิดขึ้น ดังข้อมูลแสดง

Dosimeter	Jerome reading (mg/m^3)
1	.131, .040, .017, .013, .004, .004, .000
2	.236, .066, .018, .005, .004, .004, .004

การ desorption เกิดขึ้นอย่างช้าๆ ทำให้ต้องอ่านค่าหลายครั้ง และความเข้มข้นปรอททั้งหมดเท่ากับผลรวมของค่าที่อ่านได้ ทำให้ความเข้มข้นปรอททั้งหมด มีค่าสูงเกินความเป็นจริง ปัญหาเหล่านี้ ทำให้ต้องตรวจสอบการทำงานของเครื่อง Jerome และประสิทธิภาพการจับปรอทของ dosimeter

4.1 การศึกษา Filters ของเครื่อง Jerome

Filters ที่ใช้กับเครื่องมือจับปรอทด้วย dosimeter และวัดด้วย Jerome มี 3 ชนิด คือ air filter, scrubber filter, และ acid filter แต่ละ filter มีองค์ประกอบตามที่คู่มือของเครื่องระบุ และคุณสมบัติดังแสดงในตารางที่ 4.1

เมื่อทำการเก็บตัวอย่าง ก่อนที่ตัวอย่างจะไหลเข้าสู่ dosimeters จะต้องผ่าน acid filter ที่ทำหน้าที่กรอง acid gas เช่น H_2S เนื่องจาก ก๊าซนี้รบกวนการจับปรอทของเส้นลวดทอง จากนั้น นำ dosimeterไปต่อเข้ากับ Jerome เพื่อวัดค่าความเข้มข้นของปรอท โดยมีอากาศจากภายนอกผ่าน air filter เพื่อกรองปรอทที่อาจมีในอากาศออก อากาศที่

สะอาดนี้ จะถูกปั๊มผ่าน dosimeter พาเอาปรอทที่ปล่อยออกมา เข้าสู่เซ็นเซอร์ใน Jerome ปรอทที่สะสมอยู่ที่เซ็นเซอร์ระยะเวลาหนึ่ง ต้องมีการขจัดออก โดยใช้ความร้อนและอากาศไล่ออกไปสู่ scrubber filter นั่นคือ air filter และ scrubber filter ทำหน้าที่ดูดซับปรอท

ตารางที่ 4.1 แสดง Filters องค์ประกอบและหน้าที่ของ Filters

Filter	องค์ประกอบ	หน้าที่
air filter	resisorb	ดูดซับไอปรอท
scrubber filter	resisorb	ดูดซับไอปรอท
acid filter	$CuSO_4.5\ H_2O$ และ mallcosorb (mixture of NaOH and lime)	กรอง acid gas และความชื้น

ตารางที่ 4.2 แสดงผลวิเคราะห์ Filters

Filter	องค์ประกอบ
air filter	ไม่น้อยกว่า 70 % เป็น carbon ที่ห่อหุ้มด้วยกระดาษกรองชนิดพิเศษที่มีคุณสมบัติจับอนุภาคได้ที่อัตราการไหลของก๊าซสูง
scrubber filter	ไม่น้อยกว่า 70 % เป็น carbon
acid filter	ไม่มี Cu เป็นองค์ประกอบ แต่เป็นองค์ประกอบของ $Ca(OH)_2$ หรือ Soda lime

นำเอา filters ที่ใช้แล้วมาศึกษาองค์ประกอบภายใน และศึกษาคุณสมบัติการดูดซับปรอท โดยใช้เครื่องมือ Atomic absorption spectrometer และ X-ray fluorescence สำหรับหาธาตุ ใช้ X-ray diffractometer วิเคราะห์หาองค์ประกอบ และใช้เครื่อง Carbon analyzer วิเคราะห์หา carbon ผลวิเคราะห์ดังแสดงในตารางที่ 4.2 จากผลการวิเคราะห์นี้ สันนิษฐานว่า องค์ประกอบของ air filter และ scrubber filter เป็นสาร activated carbon หรือ charcoal ที่ใช้ในการขจัดปรอทโดยทั่วไป การวิเคราะห์ acid filter ไม่มี $CuSO_4$ แต่มี soda lime เป็นองค์ประกอบ

4.2 การศึกษา Jerome

4.2.1 ความถูกต้องของอัตราการปั๊มอากาศ 750 มล./นาที และเวลา 7 วินาที ที่ควบคุมด้วยเครื่อง เป็นปัจจัยสำคัญยิ่งต่อการคำนวณความเข้มข้นปรอทในตัวอย่างของเทคนิคนี้ เนื่องจากการ desorption ปรอทออกจาก dosimeter ในเวลา 7 วินาที ดังตัวอย่างคำนวณใช้ปริมาตรของอากาศ เท่ากับ

$$750\ ml/min \times (7/60\ min) = 87.5\ ml$$

สมมุติว่า ใช้ dosimeter จับตัวอย่าง ด้วยอัตรา 20 มล./นาที เป็นเวลา 10 ชม.

ให้ Jerome อ่านค่าได้ = .200 mg/m^3

= .200 ng/ml

ปริมาตรของตัวอย่างทั้งหมด = $(20\ ml/min)/(1000\ ml.L^{-1}) \times (10\ hr \times 60\ min)$

= 12 liters

และ มวลปรอทที่ dosimeter จับไว้ทั้งหมด = (.200 ng/ml)x(87.5 ml)

= 17.5 ng

ฉะนั้น ความเข้มข้นของปรอทในตัวอย่าง = (17.5 ng)/ 12 liter

= 1.46 ug/m^3

อัตราการปั๊มอากาศ หรือแฟคเตอร์ 87.5 มล. เป็นปัจจัยโดยตรงที่ใช้หามวลปรอท ถ้าแฟคเตอร์นี้ผิดไป การหาความเข้มข้นปรอทในตัวอย่างจะผิดไปทันที

4.2.2 การตรวจสอบการทำงานของ Heater ของเครื่อง Jerome

Heater อยู่ภายในตัวเครื่อง มีหน้าที่ให้ความร้อนกับ dosimeter โดยการจ่ายไฟ 24 Vac จากเครื่อง Jerome ไปสู่ dosimeter ผ่านสายไฟสองข้างที่ต่อเข้าที่สองปลายของ dosimeter ความร้อนที่เกิดขึ้นจะทำให้ปรอทที่จับอยู่กับ เส้นลวดทอง หลุดออกมา ถ้า heater ทำงานไม่เหมาะสม การไล่ปรอทจะได้ไม่หมด การตรวจสอบ heater ได้ทำตามคำแนะนำของผู้เชี่ยวชาญของ Arizona Instrument (AZI) โดยการวัดค่า a.c. Voltage ที่ปลายสายไฟสองข้างที่ใช้ต่อเข้ากับ dosimeter กดปุ่ม "SAMPLE" ที่หน้าปัดเครื่อง Jerome อ่านค่า Voltage จากเครื่อง Voltmeter ค่า Vac ที่อ่านได้ควรมีค่าประมาณ 24 Volts ผลการทดสอบวัดค่า Vac ของเครื่อง Jerome ที่ใช้ในห้องแล็บของ ปคช พบว่า Vac วัดที่ปลายของ dosimeter ก่อนกดปุ่ม "SAMPLE" อ่านค่าได้ 10 Volts เมื่อกดปุ่ม "SAMPLE" อ่านได้ 12 Volts แสดงถึง ความผิดปกติที่เกิดขึ้นกับ heater ที่ต้องแก้ไข นอกจากนี้ การวัด Vac ของเครื่องปกติ บางครั้งได้ค่า 27 Volts ซึ่งอาจมีผลต่อการ desorption ปรอทออกจาก dosimeter และการอ่านค่าของ Jerome ปัจจัยเหล่านี้ ผู้ใช้ควรมีการตรวจสอบ voltage ของ Jerome เป็นประจำ

4.2.3 การทดสอบ Functional Test ของเครื่อง Jerome

การทำ functional test ตามที่คู่มือของเครื่องแนะนำ เป็นการทดสอบการทำงานตามปกติของ Jerome การทดสอบดังแสดงในภาคผนวกที่ 1 โดยการฉีดไอปรอท 1 มล. เข้าสู่เครื่อง Jerome ในขณะที่กดปุ่มวัด "SAMPLE" นำค่าที่มิเตอร์อ่านได้มาเปรียบเทียบกับค่าในตารางของ Temperature Conversion Chart ดังแสดงในตารางที่ 4.3 ณ.ที่อุณหภูมิที่ทำการทดสอบ ค่าอ่านจากมิเตอร์ ควรอยู่ในช่วงที่กำหนด และการทำซ้ำควรได้ค่าอ่านจากมิเตอร์มีความแตกต่างกันไม่เกิน 0.005 mg/m^3 การทำ function test ของ Jerome ได้ข้อมูลดังแสดงในตารางที่ 4.4 ค่าที่อ่านได้ 0.108 mg/m^3 อยู่ต่ำกว่าช่วงที่คู่มือระบุไว้ใน Temperature Conversion Chart คิดเป็น 6.9 % ต่ำกว่าค่าต่ำสุดที่ผู้ผลิตจะยินยอมหรือยอมรับได้ว่า เครื่อง Jerome ยังทำงานปกติ แต่เมื่อคำนวณเป็นความเข้มข้นปรอทได้เท่ากับ 9.5 ng/ml ซึ่งต่ำกว่าที่ฉีดเข้าไปคือ 12.0 ng/ml อยู่ 21.83 % นอกจากนี้ ความเบี่ยงเบนจากการทำซ้ำ 5 ครั้ง อยู่ในระดับ $\pm$ 1% แสดงถึงความผิดพลาดเนื่องจากขั้นตอนการทดลองมีน้อยมาก และการทำ functional test ของ Jerome ของ ปตท พบว่า ของ ปตท ให้ค่าเฉลี่ยที่อ่านได้จากเครื่อง 0.199 mg/m^3 เมื่อเทียบกับตาราง Temperature Conversion Chart ที่อุณหภูมิ

22.4 °ซ ได้ค่าอยู่ในช่วงที่กำหนดแต่อยู่ในระดับสูง เมื่อคิดเป็นความเข้มข้นปรอท เท่ากับ 17.44 ng/ml ที่มากกว่าความเป็นจริง คิดเป็นความผิดพลาดในทางบวก เท่ากับ 6.29 %

การทำ functional test ของ Jerome ปคช ซ้ำ ที่อุณหภูมิต่างๆ ดังแสดงในตารางที่ 4.5 ปรากฏว่า ได้ค่าต่ำกว่าใน conversion chart ทุกครั้ง โดยมีค่าเฉลี่ยของความผิดพลาด [100 x (ผลต่างของค่าจริงและค่าที่วัดได้)หารด้วยค่าจริง] ต่ำกว่าความเป็นจริง 17.06 %

ตารางที่ 4.3 แสดง Temperature Conversion Chart ของการทำ Functional Test ของเครื่อง Jerome

อุณหภูมิ (°ซ)	เครื่องอ่าน (mg/m^3)	ช่วงความเข้มข้นปรอท * (ng/ml)
16	.090 - .123	7.875 - 10.762
17	.100 - .135	8.750 - 11.812
18	.108 - .146	9.450 - 12.775
18.8	.116 - .156	10.150 - 13.650
19	.118 - .159	10.325 - 13.912
20	.129 - .174	11.287 - 15.225
21	.138 - .187	12.075 - 16.362
22	.151 - .204	13.212 - 17.850
22.4	.155 - .211	13.562 - 18.462
23	.1616 -.222	14.087 - 19.425
24	.177 - .240	15.487 - 21.000

* ความเข้มข้นปรอท = ค่าที่เครื่องอ่าน x 87.5

ตารางที่ 4.4 แสดงการทำ Functional Test เปรียบเทียบ Jerome ของ ปคช กับ ปตท

	ปคช	ปตท
อุณหภูมิห้อง (^{o}ซ)	18.8	22.4
ความเข้มข้นปรอท (ng/ml)	12.0	16.14
จำนวนครั้งของการฉีดปรอท	5	3
ค่าเฉลี่ยที่อ่านได้จากเครื่อง (mg/m^3)	0.108	0.199
ความเบี่ยงเบน (%)*	$\pm$ 1	$\pm$0.5
ความเข้มข้นปรอทที่อ่านได้จากเครื่อง (ng/ml)	9.50	17.44
% ความผิดพลาด **	-21.83	+6.29

* ความเบี่ยงเบน เป็นค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานทางสถิติ

** % ความผิดพลาด = 100 คูณ ความแตกต่างของความเข้มข้นปรอทค่าจริงกับค่าที่วัดได้ หาร ความเข้มข้นปรอทจริง

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 4.5 แสดงการทำ Functional Test ที่อุณหภูมิต่างๆ กับ Jerome ของ ปคช

อุณหภูมิ (°ซ)	ความเข้มข้นปรอทจริง (ng/ml)	ความเข้มข้นที่วัดได้ (ng/ml)	% ผิดพลาด	หมายเหตุ
22.7	16.54	14.00	-15.38	2 ครั้ง
22.6	16.41	13.91	-15.22	1 "
22.2	15.87	12.88	-18.84	5 "
21.2	14.64	12.45	-19.44	3 "
21.4	14.88	11.99	-19.44	2 "
21.5	15.00	12.16	-18.92	1 "
21.8	15.36	12.86	-16.26	2 "
21.9	15.48	12.77	-17.47	1 "
		ค่าเฉลี่ยความผิดพลาด	-17.06	

% ผิดพลาด = 100 คูณผลต่างของค่าปรอทจริงกับค่าที่วัดได้ หารด้วยค่าปรอทจริง

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

4.3 การศึกษา Dosimeter

4.3.1 การทดสอบความเสื่อมสภาพของ Dosimeter

บริษัทผู้ผลิตเครื่องมือ ได้ระบุอายุการใช้งานของ dosimeter ไว้ ประมาณ 1000 ครั้ง ประสิทธิภาพการจับปรอทของเส้นลวดทอง จะเสื่อมสภาพ ต้องเปลี่ยนใหม่ การเสื่อมสภาพของ dosimeter สามารถตรวจสอบได้โดยทำตามคู่มือเครื่องแนะนำ และจากการแนะนำจากผู้ชำนาญการของ Arizona Instrument Inc. โดยการ calibrate กับไอปรอท การวัดค่าความต้านทานไฟฟ้าของ dosimeter ไม่ควรเกิน 15 Ohms และการทำ Blank test

การทดสอบประสิทธิภาพของ dosimeter โดยการฉีดไอปรอท 1 มล.ความเข้มข้น 16.95 ng/ml เข้าสู่ dosimeter ด้วยอัตราการไหลของ N_2 20 มล./นาที อ่านปรอทโดยใช้ Jerome ของ ปคช ทำการทดลอง 2 ครั้ง ให้ค่าที่อ่านจากมิเตอร์ แตกต่างกันน้อยกว่า 0.005 mg/m^3 และวัดค่าความต้านทานไฟฟ้าด้วย multimeter อ่านค่า Ohms ที่ปลายสองข้างของ dosimeter ข้อมูลที่ได้ดังแสดงในตารางที่ 4.6 พบว่า dosimeter ทุกตัวจับปรอทได้น้อยกว่าที่ใส่เข้าไป ค่าที่อ่านต่ำอยู่ในช่วงความผิดพลาด 11-40 % รวมถึง dosimeterใหม่ (Dos.3858) ที่ยังไม่เคยใช้งาน และค่าความต้านทานไฟฟ้าของ dosimeter ที่ใช้งานทุกตัวมากกว่า 15 Ohms ยกเว้น dosimeter ตัวที่ยังไม่เคยใช้งาน

4.3.2 การทดสอบประสิทธิภาพการจับปรอทของ Dosimeter เป็นฟังค์ชั่นของอัตราการไหลก๊าซ

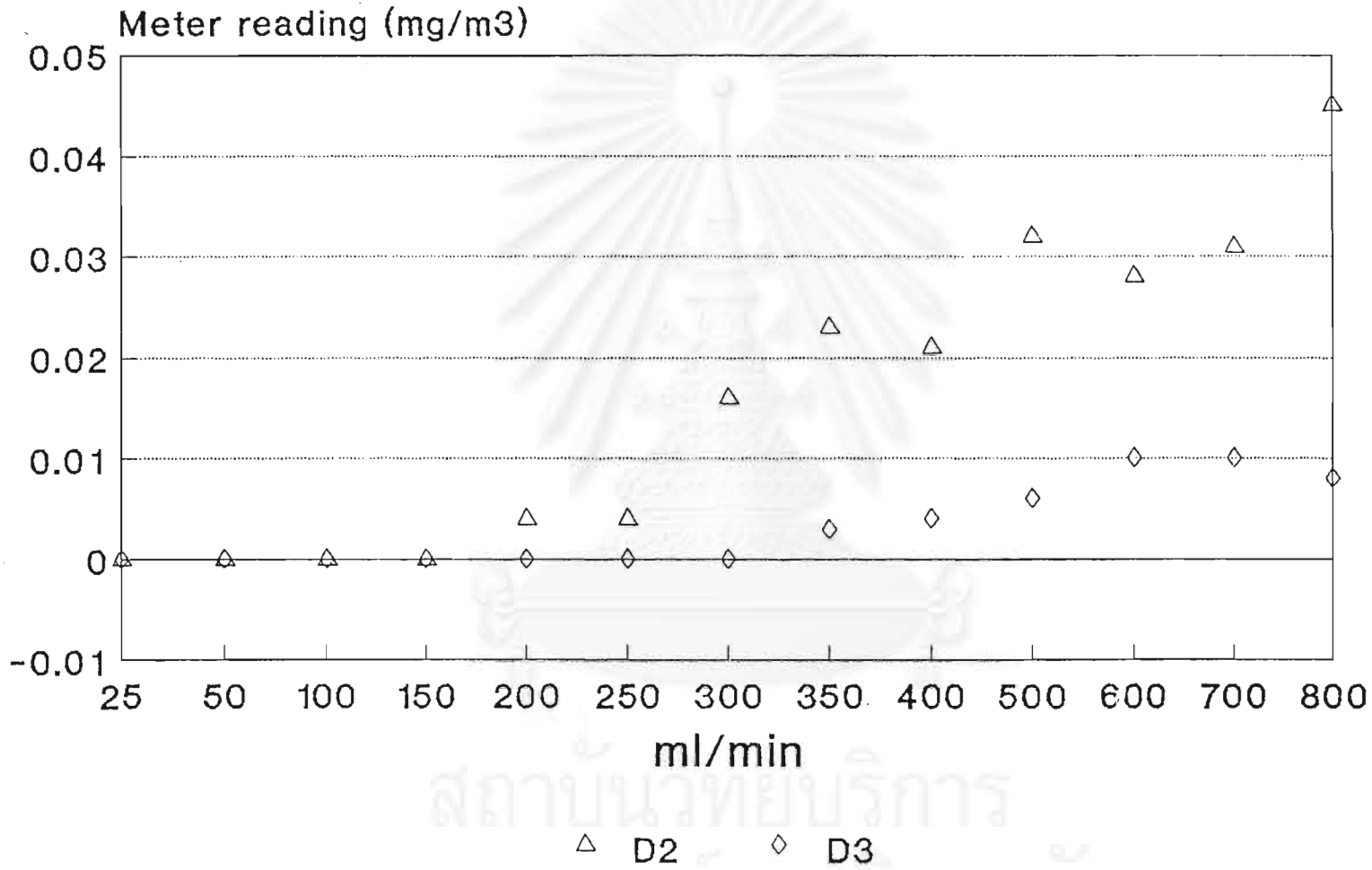
นำ dosimeters 3 ตัว มาต่ออนุกรม ทำการฉีดไอปรอทเข้าสู่ dosimeter และ ทำการแปรเปลี่ยนอัตราการไหลก๊าซ 25-800 มล./นาที นำ dosimeter ที่ได้ทั้งสามตัว มาอ่านค่าปรอทโดยใช้ Jerome ผลที่ได้ปรากฏว่า dosimeter ตัวแรกจับปรอทไว้ได้โดยไม่ผ่านออกไปถึงตัวที่สอง เมื่ออัตราการไหล 25 - 150 มล./นาที dosimeter ตัวที่สอง เริ่มอ่านค่าได้ 0.004 mg/m^3 เมื่ออัตราการไหลมากกว่า 150 มล./นาที และ dosimeter ตัวที่สาม เริ่มอ่านค่าได้ 0.004 mg/m^3 เมื่ออัตราการไหลของก๊าซ เกิน 300 มล./นาที ดังแสดงในรูปที่ 4.1 D_2 และ D_3 เป็นการจับปรอทของ dosimeter ตัวที่สอง และ สาม ตามลำดับ ค่าที่อ่านได้ ไม่เป็นสัดส่วนกับอัตราการไหลของก๊าซที่เพิ่มขึ้น เนื่องจาก dosimeter แต่ละตัวมีประสิทธิภาพการจับปรอทแตกต่างกัน จากรูปจะเห็นว่า การใช้อัตราการไหลสูงๆ จำเป็น

ต้องใช้ dosimeter หลายอันต่อเป็นอนุกรม เพื่อชดเชยกับประสิทธิภาพของ dosimeter ที่ลดลง

ตารางที่ 4.6 แสดงการหาประสิทธิภาพการจับปรอทของ Dosimeter โดยใช้ไอปรอทและอ่านค่าด้วย Jerome ของบคช

Dosimeter No	ค่าเฉลี่ยมิเตอร์ (mg/m^3)	ความเข้มข้นที่วัดได้ (ng/ml)	% ผิดพลาด	ค่าความต้านทานไฟฟ้า (Ohm)
2522	0.145	12.73	-24.89	19.2
3146	0.147	12.91	-23.86	18.7
3213	0.133	11.68	-31.08	17.1
3852	0.140	12.25	-27.73	16.4
3602	0.157	13.74	-18.95	17.5
3604	0.144	12.60	-25.66	17.0
3606	0.152	13.34	-21.28	19.4
3850	0.115	10.06	-40.63	15.6
3851	0.147	12.86	-24.12	18.3
3853	0.142	12.42	-26.70	15.8
3854	0.171	15.01	-11.47	16.0
3858(NEW)	0.171	15.01	-11.47	12.9

- 36 -



รูปที่ 4.1 แสดงประสิทธิภาพการจับปรอทของ dosimeter เป็นฟังค์ชั่นของอัตราการไหลของก๊าซ

- 36 -

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

4.3.3 การศึกษา Background จาก Moisture ใน Dosimeter ที่ยังไม่ได้จับตัวอย่าง

dosimeter ที่ยังไม่ได้จับตัวอย่าง เมื่อเก็บไว้ระยะหนึ่ง และนำมาอ่านค่าด้วย Jerome จะให้ค่าจำนวนหนึ่ง ค่าเหล่านั้น ดังแสดงในตารางที่ 4.7 ได้จากการนำ dosimeter มาอ่านค่าทุกวัน เป็นเวลา 4 วัน ค่าเฉลี่ยของ dosimeter แต่ละตัว เมื่อคำนวณเป็นมวลปรอท จะได้ค่าปรอทอยู่ในช่วง 0.09 - 1.27 ng เมื่อทดลองเก็บ dosimeterไว้ใน desiccator และนำมาอ่านค่า เป็นเวลา 5 วัน ค่าที่ Jerome อ่านได้เป็นศูนย์ แสดงถึง ความชื้นในบรรยากาศอาจให้ background reading กับ dosimeter แต่ละตัว

4.3.4 การทดสอบ Blank Test

การอ่านค่า background ของ dosimeter แต่ละตัว ที่ไม่ได้ใช้งานดังได้กล่าวมาแล้ว ทางบริษัทผู้ผลิตแนะนำให้ทำ blank test กับ dosimeter บางตัว (ดังวิธีข้อ 3.3.2.3) และอ่านค่าด้วย Jerome ผลการทดลองดังแสดงในตารางที่ 4.8 ค่าที่มิเตอร์อ่านได้ ใกล้เคียงกับค่าที่อ่านได้จาก moisture ในตารางที่ 4.7 นอกจากนี้ ยังได้ทดสอบ blank test และวัดด้วย AAS กับ dosimeter (3602) ได้ค่าเฉลี่ย absorbance 0.005 $\pm$ .001 ABU ที่อยู่ในระดับต่ำ สรุป ค่าที่อ่านได้จากการทำ blank test และ อ่านค่าด้วย Jerome หรือ AAS ก็ตาม ได้ค่าที่ใกล้เคียงกับการทดสอบผลกระทบจากความชื้น นั่นคือ ความชื้นไม่มีผลกระทบต่อการอ่านค่าของJerome ค่าที่อ่านได้จากวิธีใดก็ตาม เป็น background ของ dosimeter แต่ละตัว

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 4.7 แสดงการอ่านค่าปรอทด้วย Jerome ของ ปคช เป็นเวลา 4 วัน จาก dosimeter ที่ยังไม่ได้ใช้งาน

Dosimeter No.	วัน 1	วัน 2	วัน 3	วัน 4	ค่าเฉลี่ย (mg/m^3)	มวลปรอท(ng)
3606	.003	.003	.003	.003	.003 ± .000	0.26 ± .00
3852	.015	.014	.014	.004	.014 ± .001	1.27 ± .09
3604	.006	.004	.003	.007	.005 ± .002	0.44 ± .16
3602	.009	.007	.005	.007	.007 ± .002	0.61 ± .14
3213	.004	.005	.007	.004	.005 ± .001	0.44 ± .09
3146	.009	.000	.004	.003	.004 ± .004	0.33 ± .33
3850	.010	.000	.004	.005	.005 ± .004	0.44 ± .33
3851	.000	.000	.003	.003	.001 ± .001	0.09 ± .09
3853	.000	.000	.004	.005	.002 ± .003	0.20 ± .23
3854	.003	.005	.003	.004	.004 ± .001	0.33 ± .09
3858(NEW)	.004	.003	.000	.003	.002 ± .002	0.15 ± .15

ตารางที่ 4.8 แสดงการทำ Blank Test ของ Dosimeter บางตัว และอ่านค่าด้วย Jerome

Dosimeter No.	Jerome Reading (mg/m^3)	Hg mass (ng)
3604	.006	0.52
3606	.006	0.52
3854	.004	0.35
3853	.006	0.52
3858 (NEW)	.004	0.35

4.3.5 การทดสอบประสิทธิภาพของ Dosimeter โดยใช้ AAS

เมื่อใช้ AAS ทำการตรวจสอบ dosimeter โดยจัดการทดลองดังแสดงในรูปที่ 3.5 ใช้ dosimeters 2 ตัว และ absorption cell โดยการฉีดไอปรอท 0.5 มล.(8.75 ng) เข้าสู่ absorption cellโดยตรง ใช้อัตราการไหลของก๊าซพา 60 มล./นาที อ่านค่า absorbance ที่ปลายทางออกของ absorption cell นำ dosimeter #1 ไปต่อเพื่อจับปรอทที่ออกจาก cell จากนั้น นำ dosimeter #1 ต่อที่ทางเข้า absorption cell ให้ความร้อน และอ่านค่า absorbance ในขณะที่มี dosimeter #2 รอจับปรอทที่ออกมาจาก dosimeter #1 อยู่ที่ปลายทางออกของ cell ทำการทดลองซ้ำเช่นนี้กับ dosimeter ตัวอื่นๆ และเปรียบค่า absorbance ที่อ่านได้จาก dosimeter ทั้งหมดเทียบกับค่า absorbance ที่ได้จากการฉีดไอปรอทเข้า cell โดยตรง ผลการทดลอง ดังแสดงในตารางที่ 4.9 เมื่อฉีดไอปรอทโดยตรง ได้ค่า absorbance เท่ากับ 0.286 dosimeter ที่มาต่อที่ทางออก คือ No 3851 ซึ่งเมื่อนำมาให้ความร้อน ได้ค่า absorbance เท่ากับ 0.281 ที่ต่ำกว่าเป็นจริง 1.75 % เมื่อนำ dosimeter ตัวที่ 2(No 3146) มาจับปรอท และให้ความร้อน ตามลำดับ ปรากฏว่า ได้ค่า absorbance เพิ่มขึ้นจากเดิมเป็น 0.310 สรุป dosimeter ทั้งหมด ให้ค่า absorbance ที่เกินความจริงอยู่ในช่วง 5 - 8 % คือ No. 3146, 3213, และ 3853 และที่ให้ค่า absorbance ต่ำกว่าเป็นจริง 5 % คือ Dos. 3602 ส่วน dosimeter ที่ให้ค่าความแตกต่างอยู่ในช่วง $\pm$ 2 % เป็นค่าความแปรปรวนของ dosimeter มากกว่าการอ่านค่าที่ผิดพลาด สรุป การทดสอบประสิทธิภาพของ dosimeter แต่ละตัว โดยวิธีของ AAS นี้ มี dosimeter 4 ตัว ที่แสดงค่าแตกต่างเกิน $\pm$ 5 % หรือ 0.015 absorbance reading ซึ่งต้องระวัง เมื่อนำ dosimeter เหล่านี้มาใช้งาน

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 4.9 แสดงการทดสอบประสิทธิภาพของ dosimeter โดยใช้ AAS

ลำดับที่	Dosimeter No. ที่ outlet (adsorption)	Dosimeter No. ที่ inlet (desorption)	Absorbance	% ความ* แตกต่าง
1	3851	–	0.286	
2	3146	3851	0.281	-1.75
3	3604	3146	0.310	+8.39
4	3852	3604	0.287	+0.35
5	3602	3852	0.282	-1.40
6	3213	3602	0.271	-5.24
7	3853	3213	0.302	+5.59
8	3850	3853	0.310	+8.39
9	–	3850	0.288	+0.70

* % ความแตกต่าง คือ ค่า absorbance ของ dosimeter แต่ละตัว ที่อ่านต่างไปจากค่า 0.286 ABU คิดเป็นเปอร์เซ็นต์ และ ค่า +/- แสดงค่าที่มากกว่า /หรือน้อยกว่า

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

4.4 การศึกษา Detection Limit ของ Dosimeter

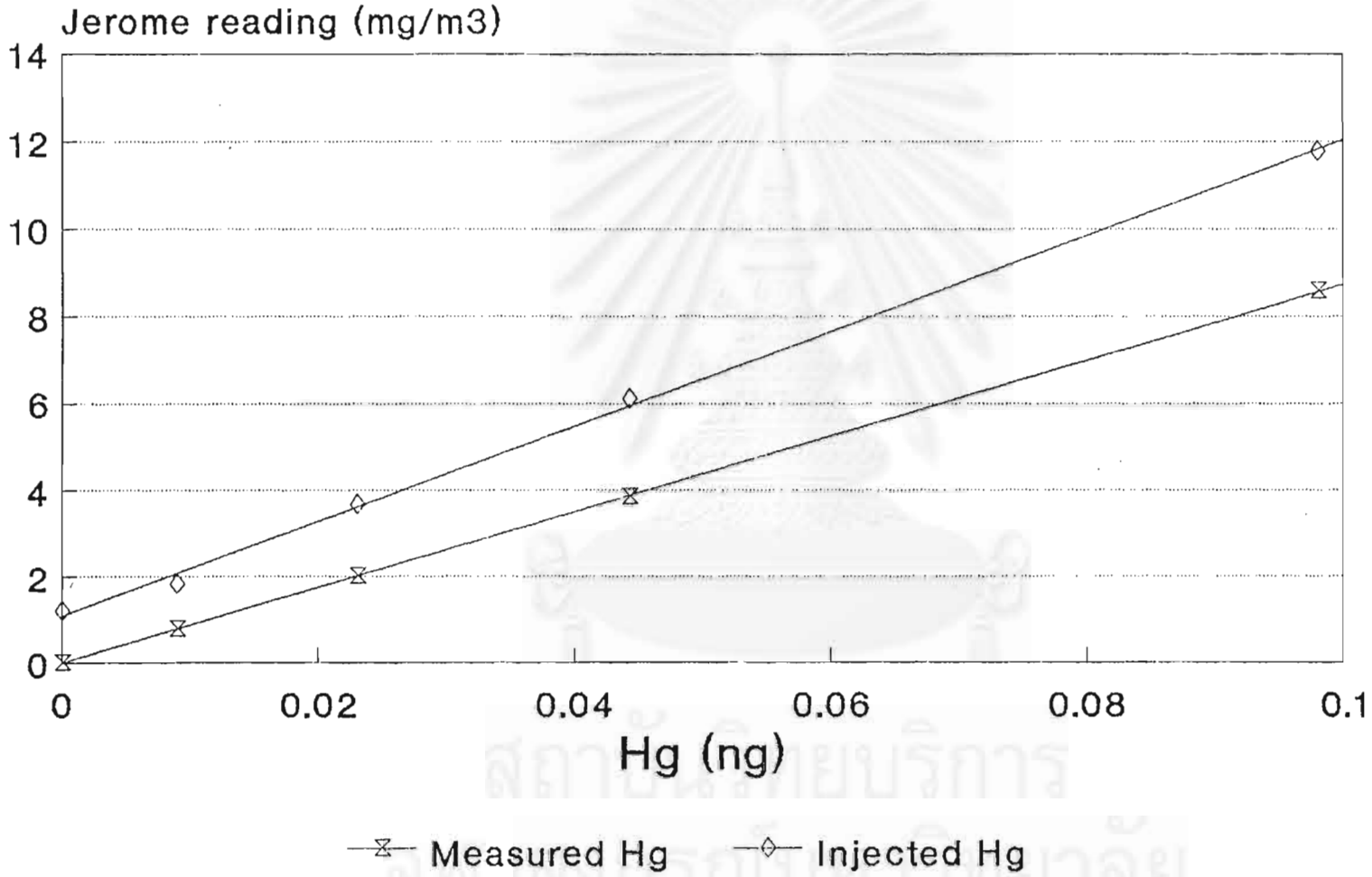
เตรียมไอปรอทใน gas bomb ที่เป็นแก้วขนาด 100 มล. ใช้ syringe ดูดไอปรอทปริมาตร 10, 5, 3, 1 มล. จาก Thermos ฉีดลงใน gas bomb ให้ gas bomb เป็น S_1, S_2, S_3, และ S_4 ตามลำดับ

ลักษณะของ gas bomb ที่หัวท้ายปิดเปิดได้ด้วยการหมุน stopclock ตรงกลางของ bomb เป็น septum ใช้สำหรับการฉีดและดูดไอปรอทเข้า/ออกโดยใช้ syringe ก่อนฉีดไอปรอทลงไป ทำให้ภายใน bomb เป็นสูญญากาศน้อยๆ โดยใช้ water suction เมื่อฉีดไอปรอทลงไปแล้ว จะปรับความดันภายในให้เป็นหนึ่งบรรยากาศ โดยการเปิดให้อากาศเข้าไป และทำการปิดโดยเร็ว ปล่อยให้ไอปรอทกระจายอย่างรวดเร็วและทั่วถึงภายใน bomb โดยการตั้งทิ้งไว้ 1 ชั่วโมง หรือทำการเขย่าโดยใช้เครื่อง Ultrasonic bath ที่ร้อน และปล่อยให้เย็น จึงนำไอปรอทที่ความเข้มข้นต่างๆ มาฉีดเข้าสู่ dosimeter ที่ต่อเป็นอนุกรมกัน 2 ตัว และอ่านค่าโดยใช้เครื่อง Jerome ข้อมูลที่ได้ดังแสดงในตารางที่ 4.10 หรือแสดงในรูปที่ 4.2 ให้ความสัมพันธ์ของมวล กับค่าความเข้มข้นที่อ่านได้ เป็นเส้นตรง แสดงถึงข้อผิดพลาดจากการเตรียมตัวอย่างมีน้อย และมวลต่ำสุดที่ Jerome อ่าน 0.79 ng เท่ากับ 0.009 mg/m^3 แต่ค่าจริงของมวลที่ฉีดเข้าไป เท่ากับ 1.83 ng detection limit ที่ได้ต่ำกว่าความเป็นจริงเกินกว่า 50 %

ตารางที่ 4.10 แสดงการหา Detection limit ของการวัดด้วย Jerome

Gas Bomb	ความเข้มข้นปรอท (ng/ml)	มวลที่ฉีด (ng)	ค่าที่วัดได้ (mg/m^3)	มวลปรอทที่วัดได้ (ng)
S_1	1.1768	11.77	.098	8.57
S_2	0.6110	6.11	.044	3.85
S_3	0.3666	3.67	.023	2.01
	0.3666	1.83	.009	0.79
S_4	0.1211	1.21	.000	0.00

- 42 -



รูปที่ 4.2 แสดงความสัมพันธ์ของมวลปรอทกับค่าความเข้มข้นที่ Jerome อ่านได้ เทียบกับความเข้มข้นปรอทจริงที่ฉีดเข้า dosimeter

-42-

4.5 การศึกษาตัวรบกวนที่เกิดขึ้นกับ Dosimeter

ตัวรบกวน H_2S และ CO สารเหล่านี้มีแนวโน้มที่อาจรบกวนการจับปรอทของ dosimeter โดยเฉพาะอย่างยิ่ง H_2S ที่อาจฟอร์มซัลไฟด์ที่ผิวหน้าของลวดทอง ทำให้ผิวหน้าของทองไม่ไวต่อการจับปรอท จึงได้ทำการทดลองโดยการฉีดไอปรอท 8.435 ng ที่มี H_2S ปนอยู่เข้าสู่ injector port ผ่าน acid filter และไม่ผ่าน acid filter เข้าสู่ dosimeter โดยใช้ความเร็วของก๊าซพา 20 มล./นาที และวัดค่าปรอทด้วย Jerome ผลการทดลองพบว่า เมื่อเพิ่มมวล H_2S จาก 50 ug ถึง 500 ug ค่าที่อ่านได้และคิดคำนวณเป็นมวลปรอท ไม่ได้เปลี่ยนแปลงไปจากเดิม ดังแสดงในตารางที่ 4.11 นอกจากนี้ ในการทดลองนี้ การใช้หรือไม่ใช้ acid filter ไม่มีผลต่อการจับปรอทของ dosimeter แต่อย่างใดก็ตาม การผ่าน H_2S สู่ dosimeter โดยไม่ผ่าน acid filter อาจมีผลต่อการจับปรอทในระยะยาว จึงแนะนำให้ใช้ acid filter ทุกครั้งที่จับปรอท

การทดสอบการรบกวน CO ที่มีต่อการจับปรอทของ dosimeter ทำได้โดยการฉีด CO บริสุทธิ์ เข้าสู่ dosimeter ที่อัตราการไหลของ N_2 30 มล./นาที ที่ปลายทางออกของ dosimeter ต่อเข้ากับ dragger tube ทำการฉีดไอปรอท 8.20 ng ที่มี CO ปนอยู่ที่ปริมาณต่างๆกัน เนื่องจาก dragger tube บรรจุด้วยสารเคมีที่ใช้ทดสอบ CO สารนี้จะทำปฏิกริยาเปลี่ยนสีจากสีขาวเป็นสีเหลือง เปรียบเทียบผลการทดลอง พบว่า เมื่อ CO ผ่าน dosimeter และ dragger tube สารเคมีใน dragger tube เปลี่ยนสี และเมื่อนำ dosimeter อ่านค่าปรอทด้วย Jerome ได้ค่าที่แตกต่างกันอยู่ในช่วงความแปรปรวนน้อยกว่า 5 % นอกจากนี้ยังศึกษาผลกระทบของ CO ที่มีผลต่อการอ่านค่าของ AAS ด้วย ดังผลการทดลองในตารางที่ 4.12 แสดงว่า CO ไม่รบกวนการอ่านค่าของ Jerome หรือ AAS แต่อย่างใด

ตารางที่ 4.11 แสดงผลของ H_2S ที่มีต่อการจับปรอทของ Dosimeter เมื่อผ่านและไม่ผ่าน acid filter

ปริมาณ H_2S (ug)	มิเตอร์อ่านค่ามวลปรอท (ng)	
	มี acid filter	ไม่มี acid filter
50	8.225	8.138
150	8.050	7.878
250	8.225	8.400
350	8.575	8.575
500	8.313	8.488
	ค่าเฉลี่ย 8.278 $\pm$ 2.3 %	ค่าเฉลี่ย 8.296 $\pm$ 3.4 %

ตารางที่ 4.12 แสดง CO ที่มีผลต่อการจับปรอทของ Dosimeter

	Jerome (mg/m^3)	AAS (ABU)
CO 25 ul	0.000	0.000
Hg 8.20 ng	0.079	0.199
CO 25 ul + Hg 8.20 ng	0.076	0.207
CO 100 ul + Hg 8.20 ng	0.071	0.205
CO 200 ul + Hg 8.20 ng	0.073	0.205

4.6 การทดสอบการจับ H_2S และ CO ของ Soda Lime

เครื่อง Jerome ใช้ acid filter ที่มีองค์ประกอบของ Soda lime ซึ่งมีคุณสมบัติการกำจัด acid gas และ ความชื้น การทดสอบโดยการฉีด H_2S 50 ppm จำนวน 5 มล. เข้าสู่ injector port ที่มี N_2 ไหลด้วยอัตรา 30 มล./นาที เข้าสู่ Soda lime filter และต่อปลายของ filterเข้ากับ syringe ขนาด 10 มล. เพื่อดูดเอาก๊าซไปวิเคราะห์หา H_2S โดยใช้เครื่อง Dohrman หา sulfer ผลการทดลองพบว่า Dohrman อ่านค่าได้น้อยมาก (น้อยกว่า 1 หน่วยสเกลที่เครื่อง) เปรียบเทียบกับเมื่อไม่ผ่าน soda lime โดยฉีด H_2S จำนวน 3 มล.ของ 50 ppm เครื่อง Dohrman อ่านค่าได้ 150 หน่วยสเกล

ทำการทดสอบการจับ CO โดยใช้ soda lime โดยการฉีด 100 ul ของ CO บริสุทธิ์ เข้าสู่ก๊าซพาด้วยอัตราการไหล 30 มล./นาที ผ่านเข้า soda lime และเข้าสู่ gas detector tube ปรากฏว่าสารเคมีเปลี่ยนสีเป็นเหลือง แสดงถึง soda lime ไม่จับ CO

สรุปการศึกษา dosimeter และ Jerome ที่ใช้หาปริมาณปรอทในก๊าซธรรมชาติ

1 การใช้เทคนิคนี้หาปริมาณปรอท พบว่า Jerome ที่เป็นตัววัดปริมาณ ให้ความผิดพลาดของการวัด จากการทำ functional test ได้ต่ำกว่าช่วงที่คู่มือยอมให้ความผิดพลาดได้ 7 % และเมื่อเทียบความถูกต้องของมวลปรอทที่ฉีดเข้าไปจริง จะต่ำกว่ามวลที่ฉีดเข้าไปจริง โดยเฉลี่ยประมาณ 17 %

2 การทดสอบประสิทธิภาพของ dosimeter โดยวิธีของคู่มือเครื่อง และอ่านค่าด้วย Jerome ได้ประสิทธิภาพต่ำกว่าความเป็นจริงประมาณ 11-40 % การทดสอบประสิทธิภาพด้วยวิธีนี้ ย่อมไม่ได้ค่าที่ถูกต้อง เนื่องจากความผิดพลาดของ Jerome ย่อมทำให้การทดสอบ dosimeter ผิดพลาดด้วย การทดสอบประสิทธิภาพของ dosimeter ด้วย AAS ให้ความเชื่อถือได้มากกว่า

3 การทดสอบ background ของ dosimeter แต่ละตัว โดยวิธี blank test แสดงถึง dosimeter แต่ละตัวมีค่า background บ้าง แต่ไม่สูงและอยู่ในระดับที่ dosimeter ที่ยังไม่ได้ใช้งานให้ค่า

4 การหาปริมาณปรอทด้วย Jerome ไม่ได้เทียบกับ standard curve ของ standard Hg การอ่านค่าผิดพลาด จึงไม่มีการแก้ไข

5 ตัวรบกวนจาก H_2S และ CO ไม่มีผลต่อการอ่านค่าของ Jerome แต่อย่างไรก็ตาม แนะนำให้ใช้ acid filter ทุกครั้งเพื่อกรองตัวรบกวนที่อาจอยู่ในตัวอย่าง

6 ข้อแนะนำ ควรสร้าง calibration curve ในการหาปริมาณปรอท เพื่อแก้ไขข้อผิดพลาดอันเนื่องมาจากปัจจัย 2 อย่าง คือ Jerome และ ความเสื่อมสภาพของ dosimeter ตัวนั้นๆ calibration curve ที่ได้นี้ ใช้เฉพาะ dosimeter ตัวหนึ่งๆ หรือเฉพาะพวกที่มีประสิทธิภาพใกล้เคียงกัน

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 5
การศึกษา ATOMIC ABSORPTION DETECTION

5.1 การศึกษา Atomic Absorption Detection (AA)

5.1.1 การศึกษาชุด Cold Vapor ของ Shimadzu

เครื่องมือวิเคราะห์ปริมาณหาความเข้มข้นปรอทระดับ ppb ได้ดีและเป็นที่นิยม ใช้เทคนิค cold vapor และ atomic absorption ปรอทในสารละลายตัวอย่างต้องอยู่ในรูป Hg^{+2} ทั้งหมด โดยนำมาทำปฏิกิริยากับสารออกซิไดซิ่งเอเจนต์ เช่น สารละลาย permanganate และเปลี่ยนปรอท Hg^{+2} ไปเป็นไอปรอท โดยทำปฏิกิริยากับตัวรีดิวซิ่งเอเจนต์ เช่น hydroxylamine และ $SnCl_2$ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นทั้งหมดใน reaction vessel ที่เป็นระบบเปิดของ Shimadzu vaporizer ดังในรูปที่ 3.1-3.2

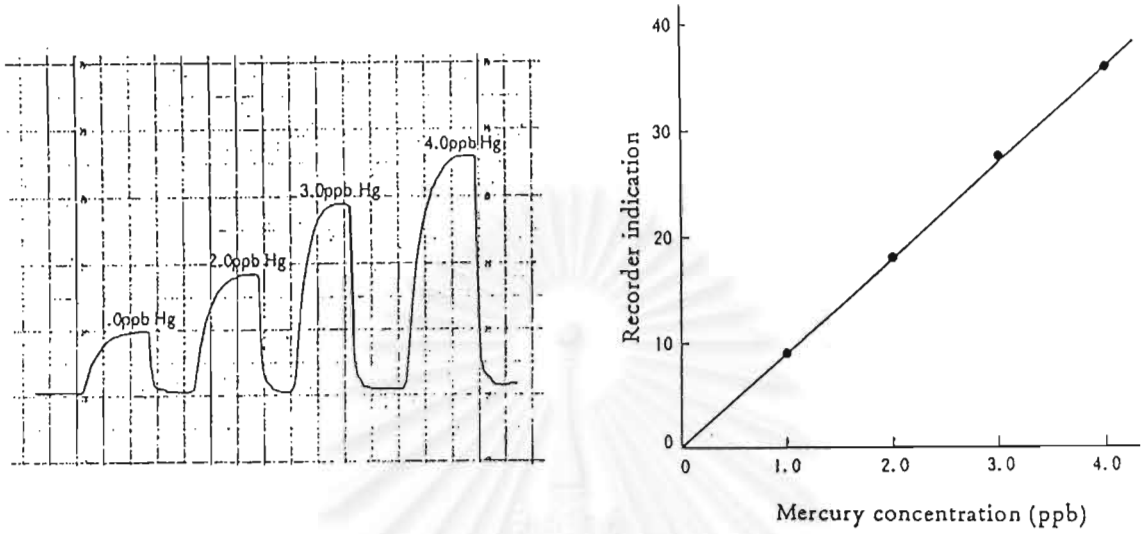
รูปที่ 5.1 แสดง calibration curve ของปรอทที่ได้จากการใช้ vaporizer และการวัดด้วยเครื่อง Shimadzu AA-610 โดยเงื่อนไขการวัดดังแสดงในรูป ใช้ปริมาตรของตัวอย่าง 50 มล. ที่ความเข้มข้น 1.0 ppb คิดเป็นมวลปรอทเท่ากับ 50 ng และได้ค่า response 2 division ของ recorder chart paper ที่ expansion = 1 แม้คู่มือจะไม่ระบุค่า absorbance ของมวล 50 ng คาดว่า sensitivity = 40 ng โดยประมาณ

รูปที่ 5.2 แสดงการหาปรอทโดยใช้ Shimadzu vaporizer และการอ่านค่าด้วยเครื่อง Shimadzu atomic absorption spectrometer AA-680 ได้ Calibration curve ที่พล็อตระหว่าง ค่า absorbance กับค่ามวลของปรอท ที่ 1000 ng อ่านค่า absorbance ได้ 0.107 absorbance unit ที่ expansion = 1 sensitivity ที่ได้ประมาณ 100 ng ซึ่งค่อนข้างสูงมาก ไม่เหมาะกับงานหาปรอทในก๊าซธรรมชาติ

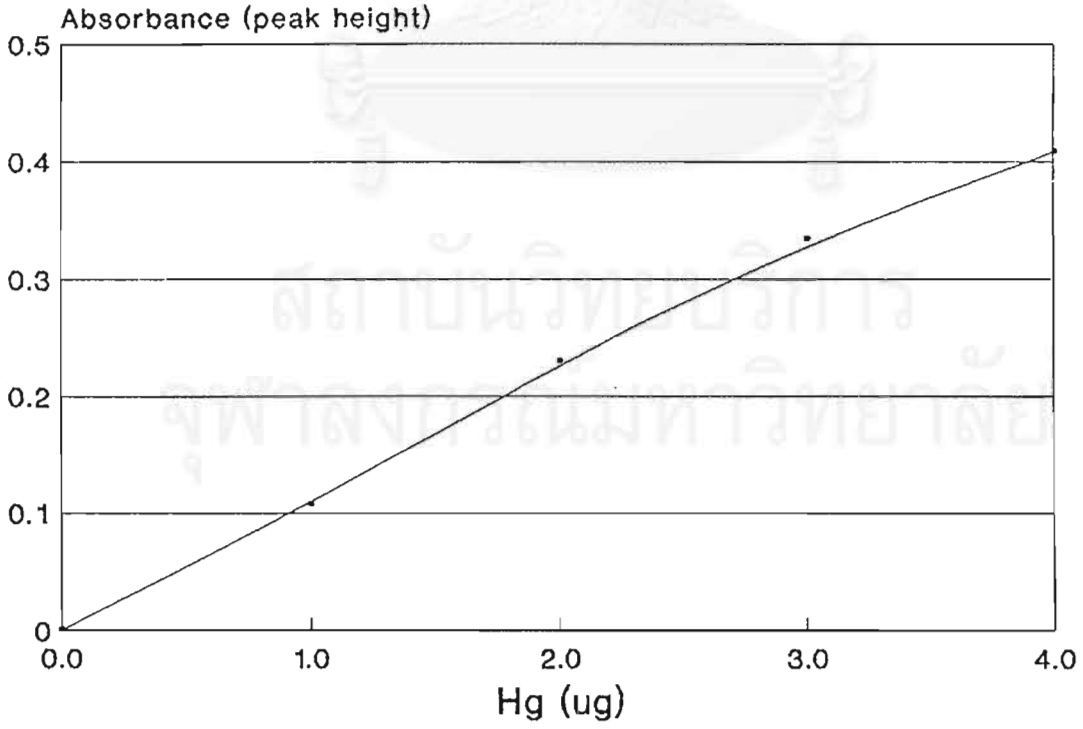
เมื่อพิจารณาชุด mercury vaporizer ของ Shimadzu ซึ่งเป็นระบบเปิด มีการผิดพลาดได้ง่าย ในขั้นตอนการเติมตัวรีดิวซ์เอเจนต์ลงไป และจากการปิดจุกซิลิโคนไม่สนิทของ reaction

Calibration curve by circulation method:
(with the Model AA-610S)

Lamp current	6mA
Spectral band width	3.8A
Expansion	X5
Response	3
Sample volume	50ml
Reducing agent	10% $SnCl_2$ solution 2ml



รูปที่ 5.1 แสดง calibration curve ของปรอท โดยใช้ Shimadzu AA-610



รูปที่ 5.2 แสดง calibration curve ของปรอท ใช้ Shimadzu AA-680 โดยตั้ง lamp current 6 mA, slit width 0.7 nm, และ wavelength 253.7 nm

ตารางที่ 5.1 แสดงการดูดซับปรอทของ Tubing ชนิดต่างๆ

ชนิด	ความยาว (ซม.)	Absorbance Reading
Silicone	8	.229
	21	.172
Brown rubber	11	.228
	22	.202
	33	.186
Black rubber	11	.246
	22	.229
	33	.196
Teflon	0	.383
	22	.379

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ซับไว้มากสุด คือ 40 % ต่อความยาวที่ต่างกัน 13 ซม. rubber ต่างสีกัน ดูดกลืนปรอทไม่เท่ากัน และ teflon tubing แสดงการดูดซับปรอทน้อยสุด ดังนั้น จึงเลือกใช้ teflon tubing ตลอดการทดลอง แต่การเชื่อมต่อระหว่าง tubing จำเป็นต้องใช้ tubing ที่นิ่ม จะใช้ black rubber tubing เพื่อสะดวกต่อการเชื่อมต่อ และใช้ปริมาณที่สั้นที่สุด

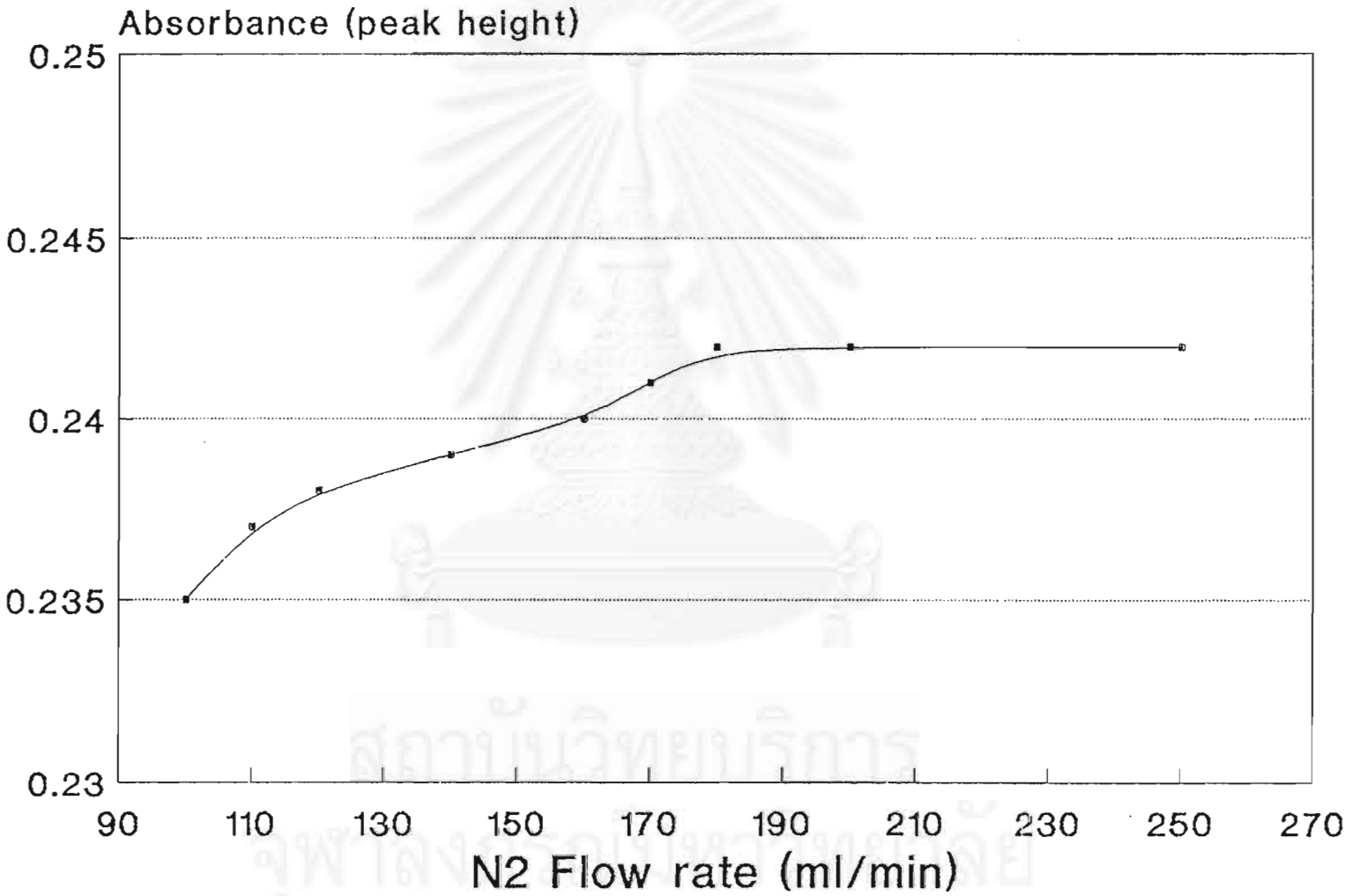
5.1.4 การศึกษาอัตราการไหลของก๊าซพาที่ให้ค่า Absorbance สูงสุด

อัตราการไหลของก๊าซมีผลกระทบต่อการอ่านค่าสูงสุดของ AAS เนื่องจาก อัตราการเคลื่อนที่ช้าจะทำให้ไอปรอทมีเวลามากพอที่จะแพร่กระจายออกไปรอบด้านได้มาก ขณะที่ไอปรอทเคลื่อนเข้าสู่ absorption cell ความเข้มข้นปรอทจะจางลง ทำให้การอ่านค่าได้ต่ำ แต่ค่าที่อ่านได้ที่อัตราการไหลต่ำจะคงที่อยู่นาน ผลนี้จะเป็นตรงกันข้ามถ้าอัตราการไหลของก๊าซสูง การทดลองหาอัตราการไหลของก๊าซที่เหมาะสม ทำโดยการฉีดไอปรอท 0.5 มล. (9.4 ng ไอปรอท) เข้าสู่ absorption cell แปรเปลี่ยนอัตราไหลของก๊าซ ดังแสดงในรูปที่ 5.3 พบว่า อัตราการไหลเปลี่ยนจาก 50 เป็น 170 มล./นาที ค่า absorbance เปลี่ยนไปเพียง 0.005 ABU และคงที่ ที่อัตราการไหลเกิน 180 มล./นาที ค่าอัตราการไหลที่เหมาะสมที่เลือกใช้ คือ 200 มล./นาที

5.2 การศึกษา Detection Limit

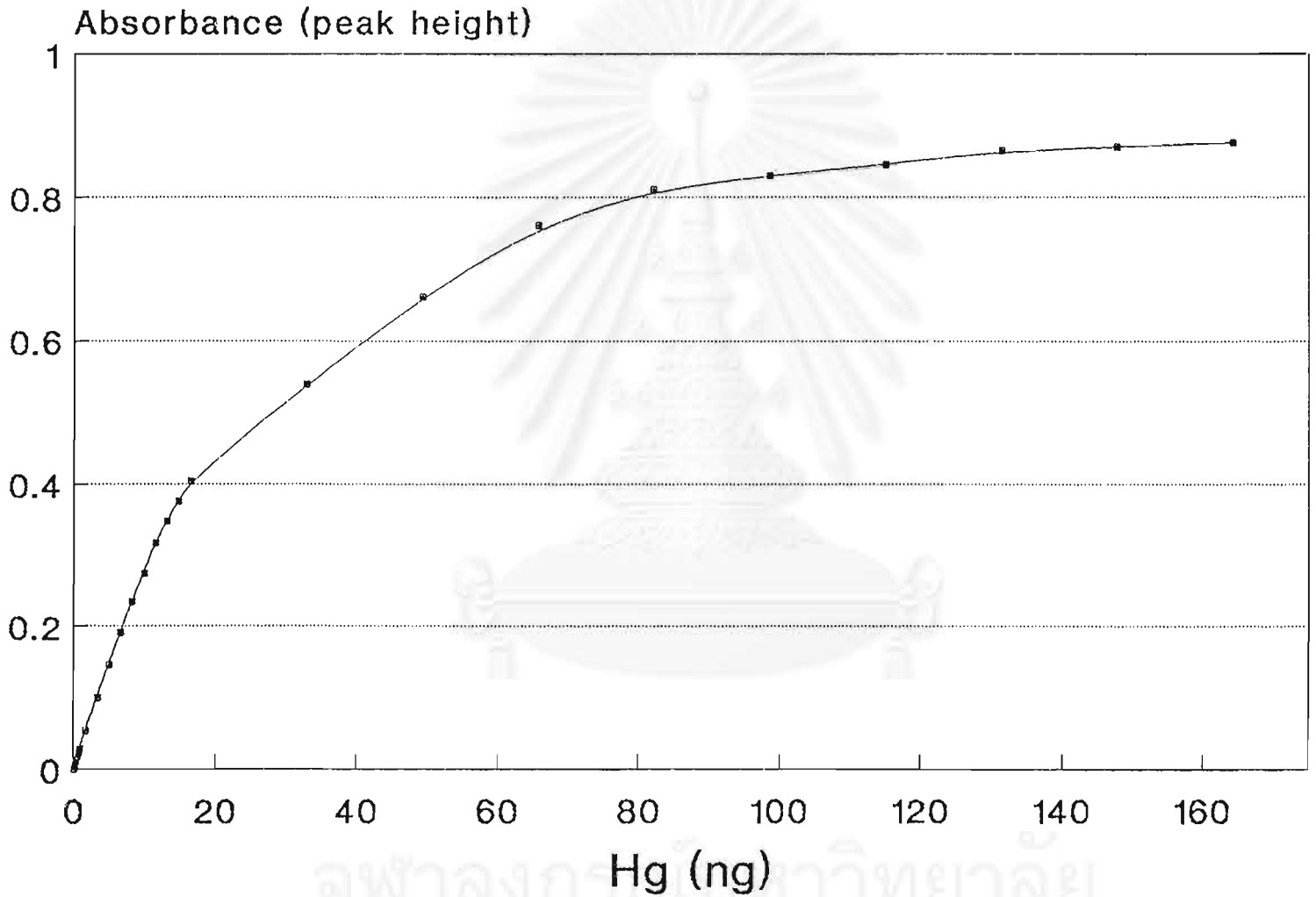
ทำการทดสอบระบบที่ทำขึ้นเพื่อดู sensitivity ในการหาปริมาณปรอท โดยการฉีดไอปรอท ที่ความเข้มข้นต่างๆเข้าสู่ absorption cell อ่านค่า absorbance และนำมาสร้าง calibration curve ดังแสดงในรูปที่ 5.4 ช่วงที่เป็นเส้นตรง 0 - 20 ng ที่มวลปรอทเกิน 20 ng กราฟเริ่มเบนออกจากเส้นตรง และเมื่อพิจารณา sensitivity พบว่า มวลปรอทต่ำสุดที่ AAS สามารถวัดได้ อยู่ในระดับ 0.2 ng และมีค่าความผิดพลาดในการวัดน้อยกว่า 10 %

- 52 -



รูปที่ 5.3 แสดงการอ่านค่า Absorbance สูงสุดเป็นฟังค์ชั่นของอัตราการไหลของก๊าซพา

-52-



รูปที่ 5.4 แสดง Calibration curve ที่ได้จากการฉีดไอปรอทเข้า absorption cell และใช้อัตราการการไหลของก๊าซ 200 มล./นาที

5.3 การหาปริมาณสารปรอทอินทรีย์

ประสิทธิภาพการแตกสลายของสารปรอทอินทรีย์ขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายอย่าง คือ อุณหภูมิหรือความร้อนของ heating tube และอัตราการไหลของก๊าซพา

5.3.1 การศึกษาอัตราการไหลก๊าซพาที่มีผลต่อการแตกสลายสารปรอทอินทรีย์

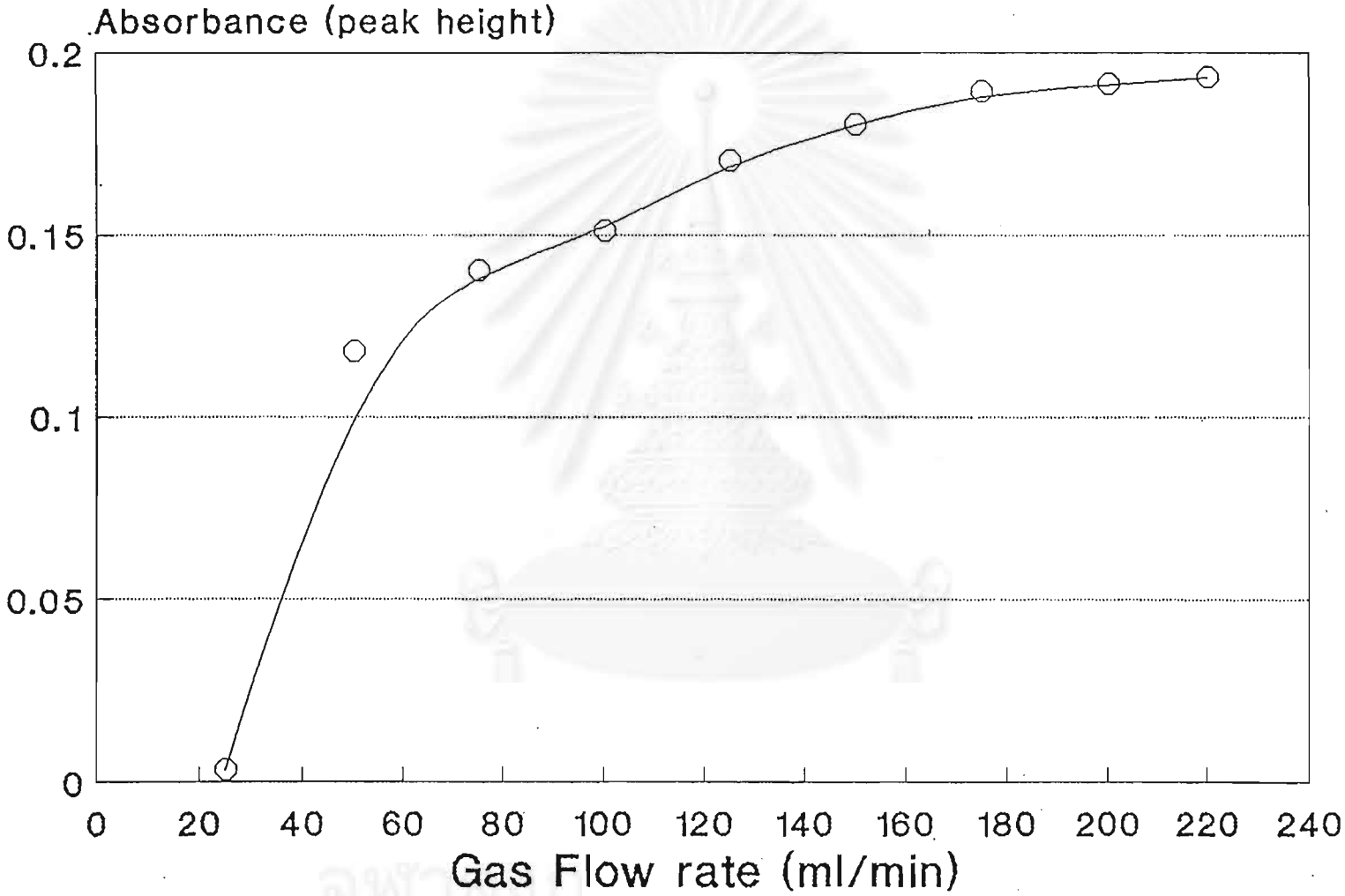
ทำการต่อ heating tube และ transformer ดังแสดงในรูปที่ 3.5 ทำการฉีดไอสารที่ความเข้มข้น 27.24 ng/ml จำนวน 0.5 มล. ผ่าน heating tube ที่มีความต่างศักย์ประมาณ 15-20 โวต์ ไหลผ่าน ทำการแปรเปลี่ยนอัตราการไหลของก๊าซ ดังแสดงในรูปที่ 5.5 พบว่า ค่า absorbance ที่อ่านได้สูงสุดและค่าค่อนข้างคงที่ ที่อัตราการไหล ของก๊าซมากกว่า 180 มล. ต่อนาที การทดลองจึงเลือกใช้อัตราการไหลของก๊าซที่ 200 มล./นาที

5.3.2 การศึกษาอุณหภูมิภายใน Heating Tube

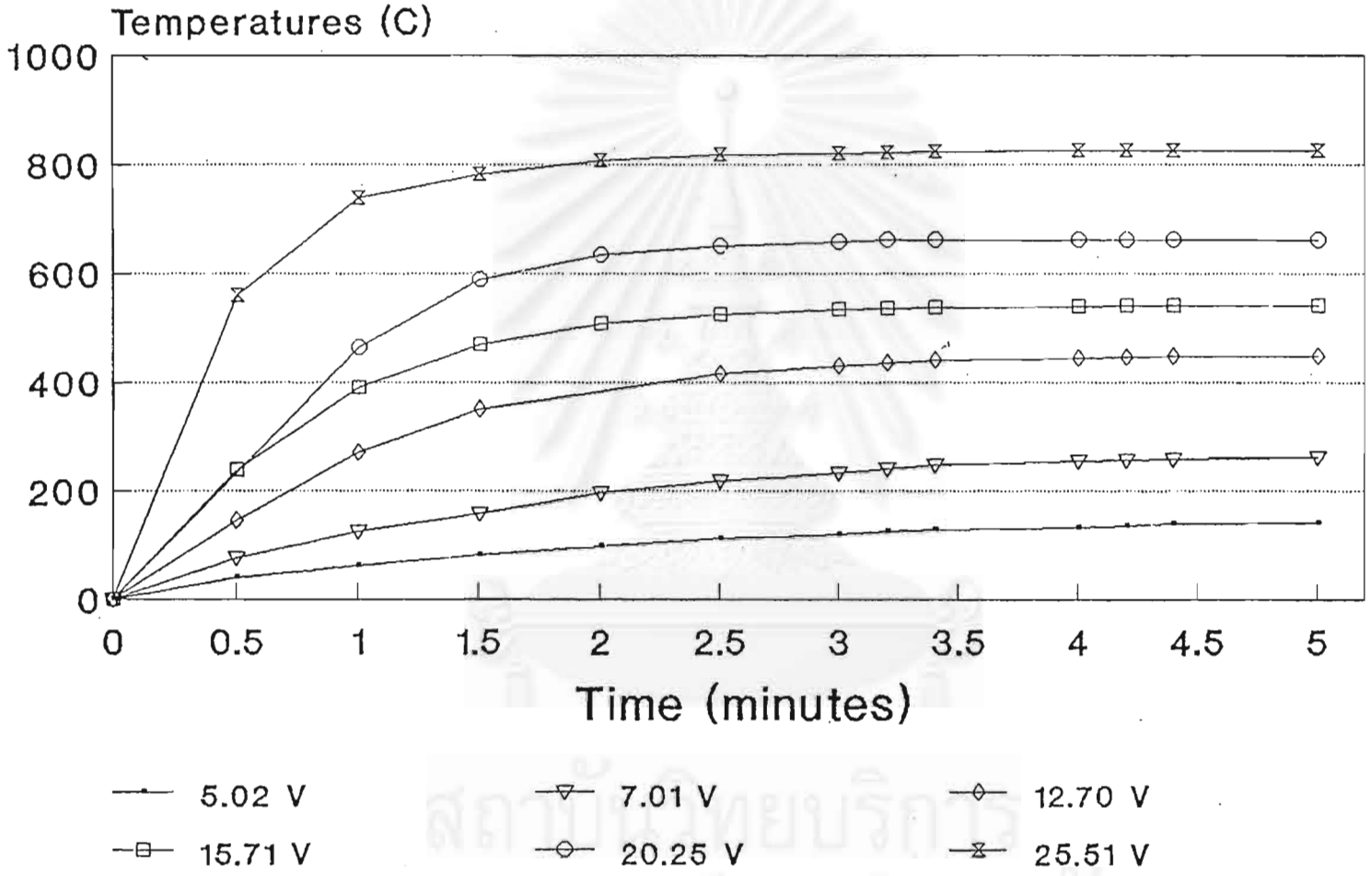
อุณหภูมิของ heating tube ถูกควบคุมด้วยความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ให้กับลวดนิโครม การทดลองทำโดยการตั้งค่า Voltage ที่ค่าต่างๆ และวัดอุณหภูมิโดยการสอด digital thermo-couple เข้าไว้ในหลอดแก้วภายใต้ขดลวดในขณะที่ไม่มีเม็ดโลหะอยู่ และอ่านค่าอุณหภูมิทุกๆ 30 วินาที ผลที่ได้ดังแสดงในรูปที่ 5.6 ปรากฏว่า อุณหภูมิอยู่ในสมดุลย์ภายในเวลา 5 นาที และที่ voltage 12.7, 15.7, 20.2, และ 25.5 V อุณหภูมิขึ้นถึง 400 ^{o}ซ ภายใน 2.5, 1, และ น้อยกว่า 1 นาที ตามลำดับ การทดลองได้เลือกใช้ voltage ที่ 20 V เป็นค่าที่เหมาะสม เนื่องจากไม่สูงเกินไป และ อุณหภูมิสามารถขึ้นถึง 400 ^{o}ซ อย่างรวดเร็ว

5.3.3 การศึกษา Voltage ที่มีผลต่อการแตกสลายของสารปรอทอินทรีย์

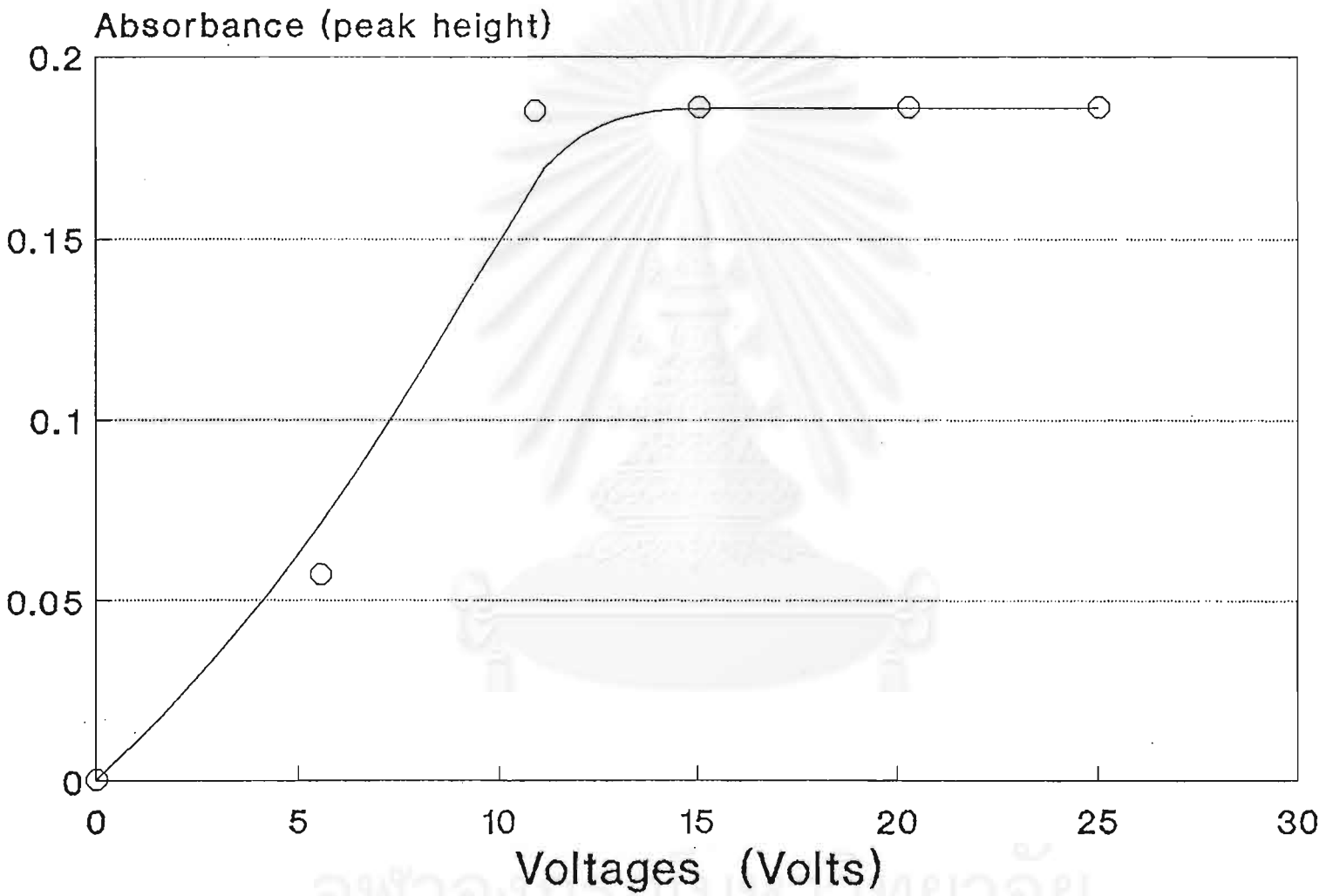
ทำการฉีดไอปรอทอินทรีย์ผ่าน heating tube ที่ร้อนที่ Voltage ต่างๆ โดยใช้อัตราการไหลของก๊าซ 200 มล./นาที และอ่านค่า absorbance สูงสุด ดังแสดงในรูปที่ 5.7 พบว่า ค่า absorbance สูงสุด ที่ voltage ประมาณ 10 Volts และค่าคงที่ เมื่อ Voltage เกิน 10 V ขึ้นไป จึงยอมรับค่า voltage ที่เหมาะสมต่อการแตกสลายไอปรอทอินทรีย์ที่ใช้ในการทดลองอยู่ในช่วง 20-25 V



รูปที่ 5.5 แสดงค่า Absorbance ของไอปรอทอินทรีย์ที่แตกสลายเป็นฟังค์ชั่น ของอัตราการไหลของก๊าซ



รูปที่ 5.6 แสดงความสัมพันธ์ของอุณหภูมิภายใต้ heating tube กับ voltage ของ transformer เป็นฟังค์ชั่นของเวลา



รูปที่ 5.7 แสดงการแตกสลายของ Dimethylmercury เป็นฟังค์ชั่น ของ voltages โดยใช้อัตราการไหลของก๊าซพา 200 มล./นาที

5.3.4 การหาปริมาณสารปรอทอินทรีย์

การทดลองทำโดยการฉีดปรอทอินทรีย์ที่ต้องการหาปริมาณลงใน gas bomb ปล่อยให้สารระเหยเป็นไอโดยใช้ Ultrasonic bath และความร้อน ช่วยเขย่าให้ไอสารแพร่กระจายภายในภาชนะบรรจุได้เร็วยิ่งขึ้น จากนั้นฉีดไอสารผ่าน heating tube ที่ร้อนที่ 20 Volts ด้วยอัตราการไหล 200 มล./นาที อ่านค่า absorbance และค่าที่ได้นำมาเทียบกับ calibration curve ของไอปรอท ที่เตรียมได้ด้วยวิธีเดียวกันกับไอปรอทอินทรีย์ calibration curve ใหม่ของสารปรอทอินทรีย์ ที่ได้ ดังแสดงในรูปที่ 5.8 พบว่า การใช้ระบบที่ทำขึ้นหาปริมาณปรอทอินทรีย์ให้ sensitivity ของการวัดปรอทอินทรีย์ได้ดีถึงระดับ 1 ng

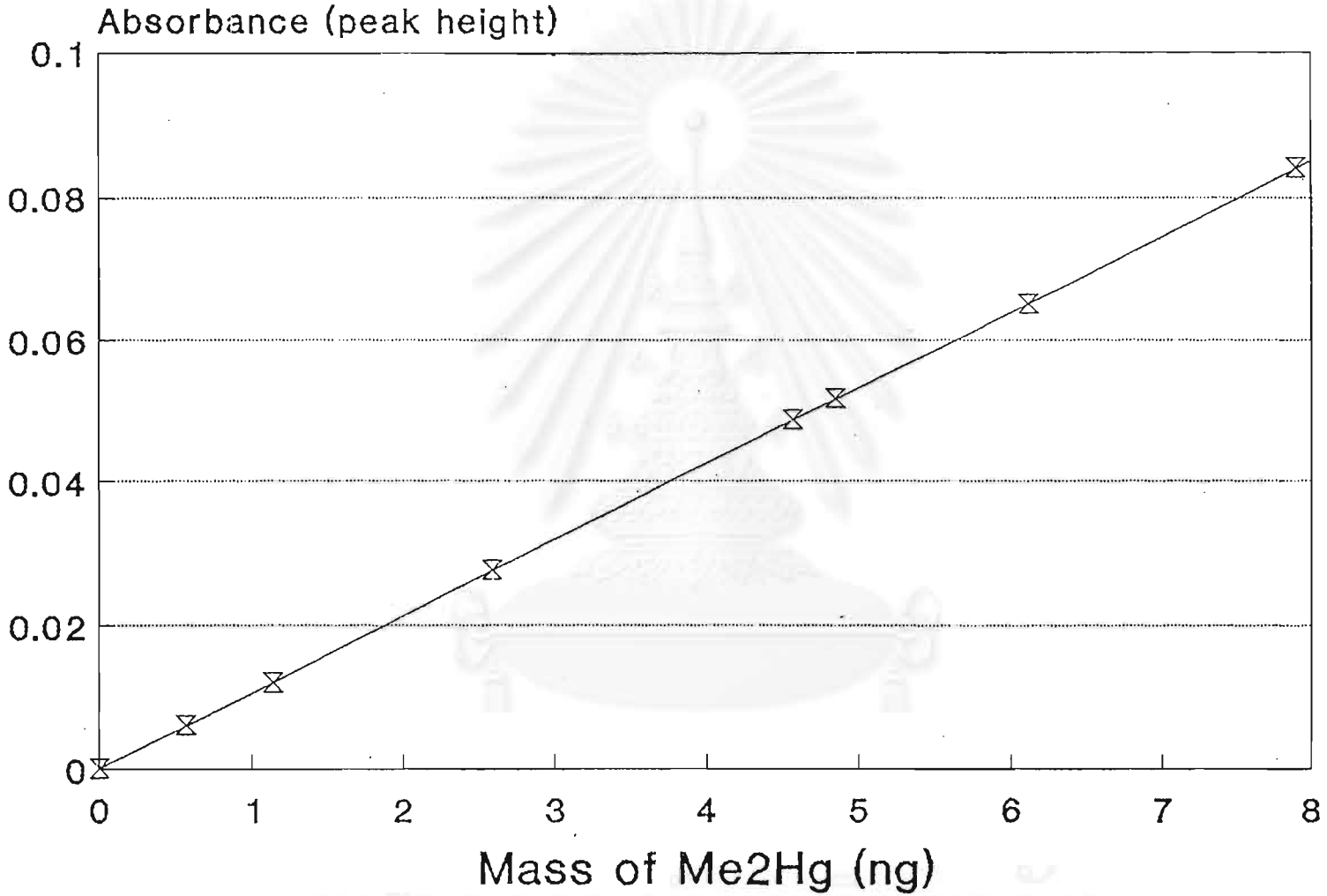
5.4 การศึกษาสารละลายตัวจับปรอทในตัวอย่างก๊าซ

5.4.1 การทดสอบชนิดของตัวจับปรอท

ใช้หลักการ การละลายของไอปรอทและปรอทอินทรีย์ในตัวทำละลายที่เหมาะสม สารละลายที่ใช้ ต้องมีสมบัติเป็นตัวทำละลายปรอททุกฟอร์มได้ดี ฟอร์มของปรอทที่อาจมีได้ คือ ไอปรอท และสารปรอทอินทรีย์ เช่น dimethyl mercury เป็นตัวที่ระเหยเป็นไอได้ง่ายมากที่อุณหภูมิห้อง สารละลายที่เลือกศึกษา ใช้ สารละลายของ $KMnO_4$ absorption สารละลายของกรดไนตริก สารละลาย acetone ในน้ำ และ toluene

สารละลาย permanganate มีคุณสมบัติที่ดี คือ เป็น ออคซิไดซิ่งเอเจนต์ที่ดี สามารถออกซิไดซ์ไอปรอท และสารปรอทอินทรีย์ ให้อยู่ในรูปของ Hg^{+2} และยังเป็น indicator ของปฏิกิริยา ออกซิเดชั่น-รีดักชั่น ด้วย ซึ่งต่างจากสารละลายตัวอื่น แต่มีผลเสีย คือ $KMnO_4$ แตกตัวได้ง่าย เมื่อถูกแสง

กรดไนตริก เป็นตัวทำละลายของไอปรอทและสารปรอทอินทรีย์ ที่ดี และกรดไนตริกละลายน้ำ ทำให้สะดวกต่อการนำสารละลายปรอทที่จับได้ ไปทำปฏิกิริยาต่อในขั้นตอนต่อไป นอกจากนี้ กรดไนตริกยังเป็นตัวออกซิไดซิ่งเอเจนต์ ที่ช่วยเปลี่ยนปรอทให้อยู่ในรูป Hg^{+2}



รูปที่ 5.8 แสดงความสัมพันธ์ของมวลปรอทอินทรีย์กับค่า absorbances

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

acetone และ toluene เป็นตัวทำละลายอินทรีย์ ที่สามารถละลายไอปรอท และปรอทอินทรีย์ ได้

ทำการทดลองโดยใส่สารละลายที่จะทดสอบในขวด dreschel ฉีด 1 มล. ของไอปรอท และ ของไอสารปรอทอินทรีย์ ผ่าน Injector port เข้าสู่สารละลายจับปรอท ด้วยอัตราความเร็วของก๊าซพา 200 มล./นาที ก๊าซที่ออกจากสารละลายเข้าสู่ absorption cell กรณีไอปรอทอินทรีย์ต้องผ่าน heating tube ก่อน ถ้าไอปรอท หรือไอปรอทอินทรีย์ สามารถเล็ดลอดออกจากสารละลายเข้าสู่ cell จะตรวจจับได้ด้วย AAS ผลการทดลองปรากฏว่า การจับปรอทของสารละลายของ acetone ในน้ำ ดังแสดงในรูปที่ 5.9 ที่ 100 % ของ acetone AAS อ่านค่า absorbance ของไอปรอทได้ 0.017 ABU คิดเป็น 13 % ของไอปรอทที่ฉีดเข้าไป แต่ AAS ไม่สามารถตรวจจับสารปรอทอินทรีย์ได้ ที่ความเข้มข้นของ acetone 60 % สารละลายยังคงจับสารปรอทอินทรีย์ได้ดี แต่การจับไอปรอทได้เพียง 44 % เป็นที่น่าสังเกตุว่า background absorption ของ deuterium สูงมาก เมื่อใช้ตัวทำละลาย toluene เป็นตัวจับปรอท AAS ไม่สามารถตรวจวัดค่า absorbance ได้ ทั้งของไอปรอทและไอปรอท-อินทรีย์ แต่ toluene ให้ background absorption สูงมาก เมื่อใช้สารละลายกรดไนตริก และสารละลาย $KMnO_4$ AAS ตรวจจับปรอทไม่ได้ ทั้งไอปรอทและไอปรอทอินทรีย์

เมื่อนำสารละลายที่จับปรอททั้งหมดมาทำปฏิกิริยาต่อกับตัวออกซิไดซิ่งเอเจนต์ $KMnO_4$ ที่อุณหภูมิประมาณ 90^{o}ซ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อเปลี่ยนปรอทรูปต่างๆ เป็น Hg^{+2} ในปฏิกิริยาออกซิเดชั่น ในสารละลายที่เป็นกรด และขับไอปรอทออกมาใหม่จากปฏิกิริยารีดักชั่น ดังปฏิกิริยา

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Oxidation :

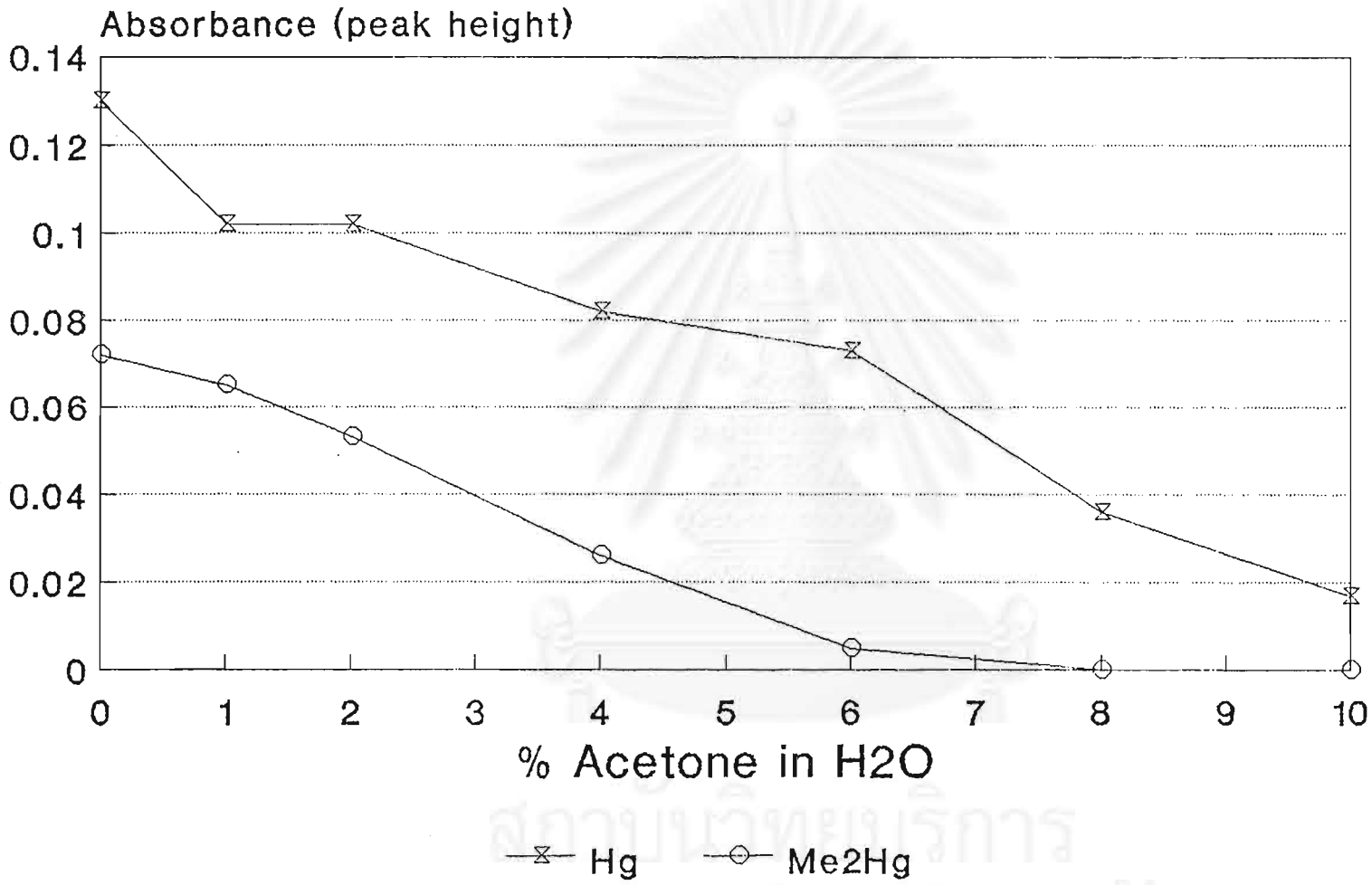
$$Hg^{X} + MnO_4^{-} + H^{+} \text{ -------> } Hg^{+2} \quad (x = 0,1,2)$$

Elimination of excess MnO_4^{-} และ MnO_2 :

$$MnO_4^{-} + MnO_2 + NH_2OH \text{ -------> } Mn^{+2}$$

Reduction-Aeration :

$$Hg^{+2} + Sn^{+2} \text{ -------> } Hg$$



รูปที่ 5.9 แสดงการจับปรอทของสารละลาย acetone กับน้ำ เป็นฟังค์ชั่นของความเข้มข้นของ acetone โดยใช้ AAS เป็นตัววัดปรอทที่เล็ดลอดสารละลายออกไป

ปรากฏว่า ต้องใช้ตัวออกซิไดซิ่งเอเจนต์ มาก สำหรับตัวจับปรอทที่เป็นสารละลาย acetone, toluene, และกรดไนตริก ใช้ปริมาณออกซิไดซิ่งเอเจนต์เป็นหลายเท่าของที่ใช้กับสารละลายตัวจับ permanganate ดังนั้นสารละลายเหล่านั้นจึงไม่เหมาะสมที่จะใช้เป็นตัวจับปรอท ในขณะที่ตัวจับสารละลาย permanganate ไม่มีตัวรบกวน จึงเป็นตัวที่เหมาะสมที่สุดที่จะใช้ต่อไป

5.4.2 การศึกษาประสิทธิภาพการจับปรอทของสารละลาย $KMnO_4$ เป็นฟังค์ชั่นของอัตราการไหลก๊าซ

โดยการฉีดไอปรอท เข้าสู่ก๊าซพาที่ไหลด้วยอัตราความเร็วต่างๆ ลงสู่สารละลาย $KMnO_4$ 30 มล. ให้ก๊าซพาออกสู่ acid filter และเข้าสู่ dosimeter 2 ตัว ที่ต่ออนุกรม นำ dosimeter ทั้งสองตัว อ่านค่าด้วย Jerome ดังแสดงในตารางที่ 5.2 ที่อัตราการไหลสูงถึง 300 มล./นาที dosimeter ตัวแรกเริ่มอ่านค่าได้ ในขณะที่อัตราการไหลอยู่ในช่วง 50-200 มล./นาที เป็นความแปรปรวนของ dosimeter มากกว่า นั่นคือ ประสิทธิภาพการจับปรอทของสารละลาย $KMnO_4$ ได้ดีที่อัตราการไหลต่ำกว่า 300 มล./นาที การทดสอบประสิทธิภาพการจับปรอทโดยใช้ AAS ทำได้โดยต่อปลายที่ก๊าซพาออกจาก dreschel เข้าสู่ AAS ปรากฏว่า ที่อัตราการไหล 200 มล./นาที AAS ยังตรวจจับปรอทเล็ดลอดไม่พบ

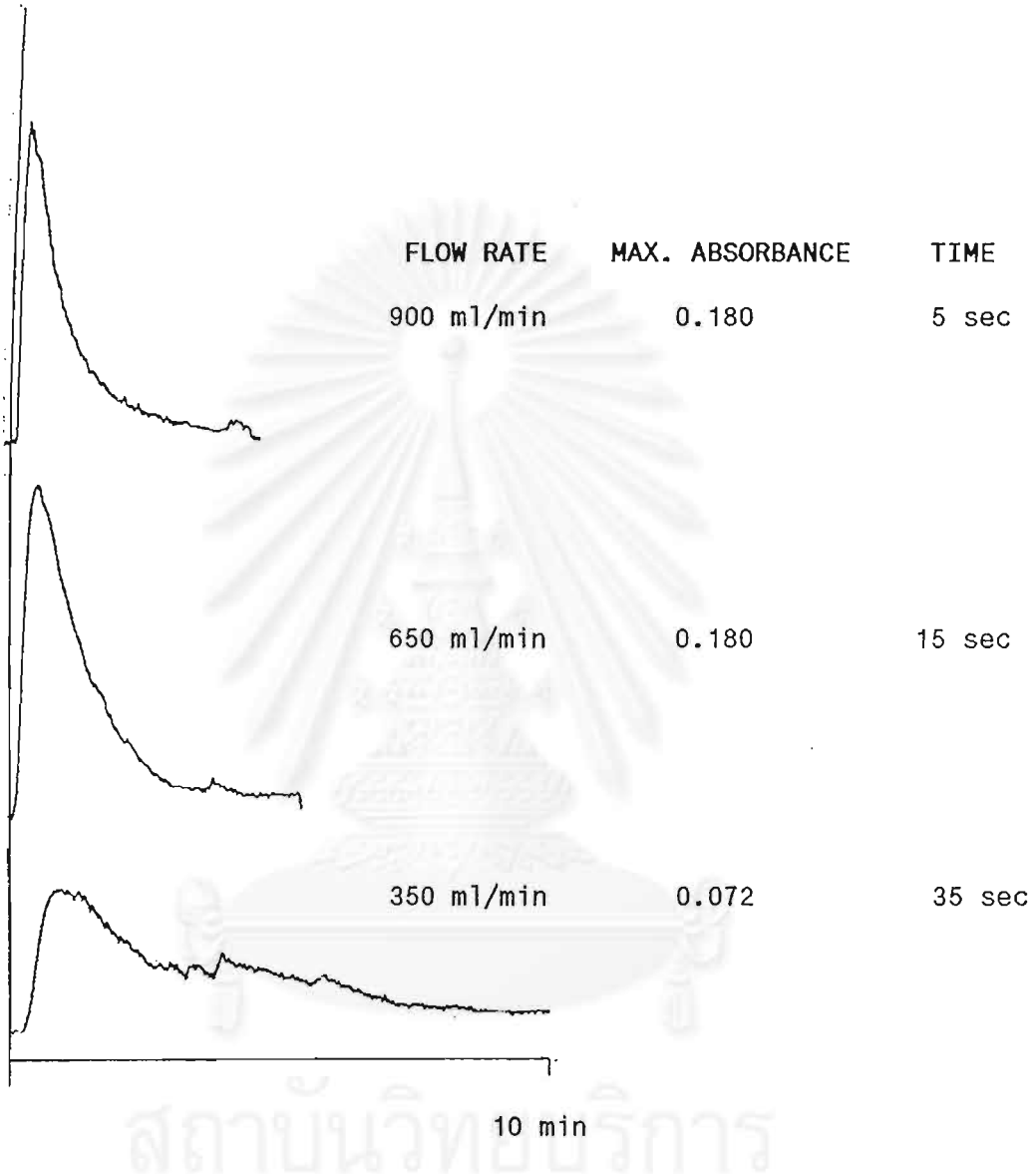
5.4.3 การศึกษาอัตราการไหลของไอปรอทที่ฟอร์มจากปฏิกิริยารีดักชั่น-แอเรชั่น กับการอ่านค่า Absorbance สูงสุด

ความไวในการวัดปรอทด้วย CV-AAS ขึ้นอยู่กับความเร็วในการขับปรอทออกจากสารละลายในปฏิกิริยารีดักชั่น-แอเรชั่น ให้ได้มากที่สุด ปัจจัยที่เกี่ยวข้อง คือ อัตราการไหลของก๊าซพา อุณหภูมิที่ใช้ฟอร์มไอปรอท การทดลองได้เปรียบเทียบ อัตราการไหลของก๊าซพาที่ 350, 650, และ 900 มล.ต่อ นาที โดยใช้ flowmeter ขนาด 1 ลิตร/นาที เป็นตัวควบคุมการไหลของก๊าซ ใช้ Hg^{+2} 500 ng ในสารละลาย $KMnO_4$ ในขวด dreschel ทำการรีดิวซ์ด้วย hydroxylamine และ $SnCl_2$ ตามลำดับ ให้ก๊าซพาผ่านลงไปในสารละลายนี้และออกสู่ absorption cell อ่านค่า absorbance เป็นฟังค์ชั่นของเวลา ผลการทดลองดังแสดงในรูปที่ 5.10 พบว่า ค่า absorbance สูงสุด เพิ่มขึ้นเป็นฟังค์ชั่นของอัตราการไหลก๊าซ ที่อัตราการไหลของก๊าซพา 900 มล./นาที ค่า absorbance สูงสุดที่อ่านได้ 0.180 ABU ใช้เวลาประมาณ 5 วินาที ที่อัตราการไหล 650 และ 350 มล/นาที ได้ ค่า absorbance เป็น 0.180 และ .072 ABU และใช้เวลา 15 และ 35 วินาที ตามลำดับ ค่า absorbance

ตารางที่ 5.2 แสดงประสิทธิภาพการจับปรอทของสารละลาย permanganate เป็นฟังค์ชั่นของอัตราการไหลของก๊าซพา ใช้ dosimeters 2 ตัวเป็นตัวจับปรอทที่เล็ดลอดและอ่านค่าด้วย Jerome

อัตราการไหล (ml/min)	มวลปรอท (ng)	Dosimeter #1 (mg/m^3)	Dosimeter #2 (mg/m^3)
25	15.12	.000	.000
50	15.12	.005	.000
75	15.60	.006	.000
100	15.87	.006	.000
200	15.87	.004	.000
300	15.87	.010	.000
400	16.14	.017	.000
500	16.14	.029	.000

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 5.10 แสดงการฟอร์มไอปรอทที่อุณหภูมิห้อง ใช้อัตราการไหลของก๊าซพาที่ 900, 650, และ 350 มล./นาที ใช้ปรอท Hg^{+2} 500 ng ในสารละลาย $KMnO_4$

ที่ได้นี้ ต่ำมากๆ เมื่อเทียบกับการฉีดไอปรอท 1 มล. เข้าสู่ absorption cell โดยตรง เนื่องจาก การละลายของปรอทในสารละลายมีค่าสูงมาก ที่อุณหภูมิห้อง

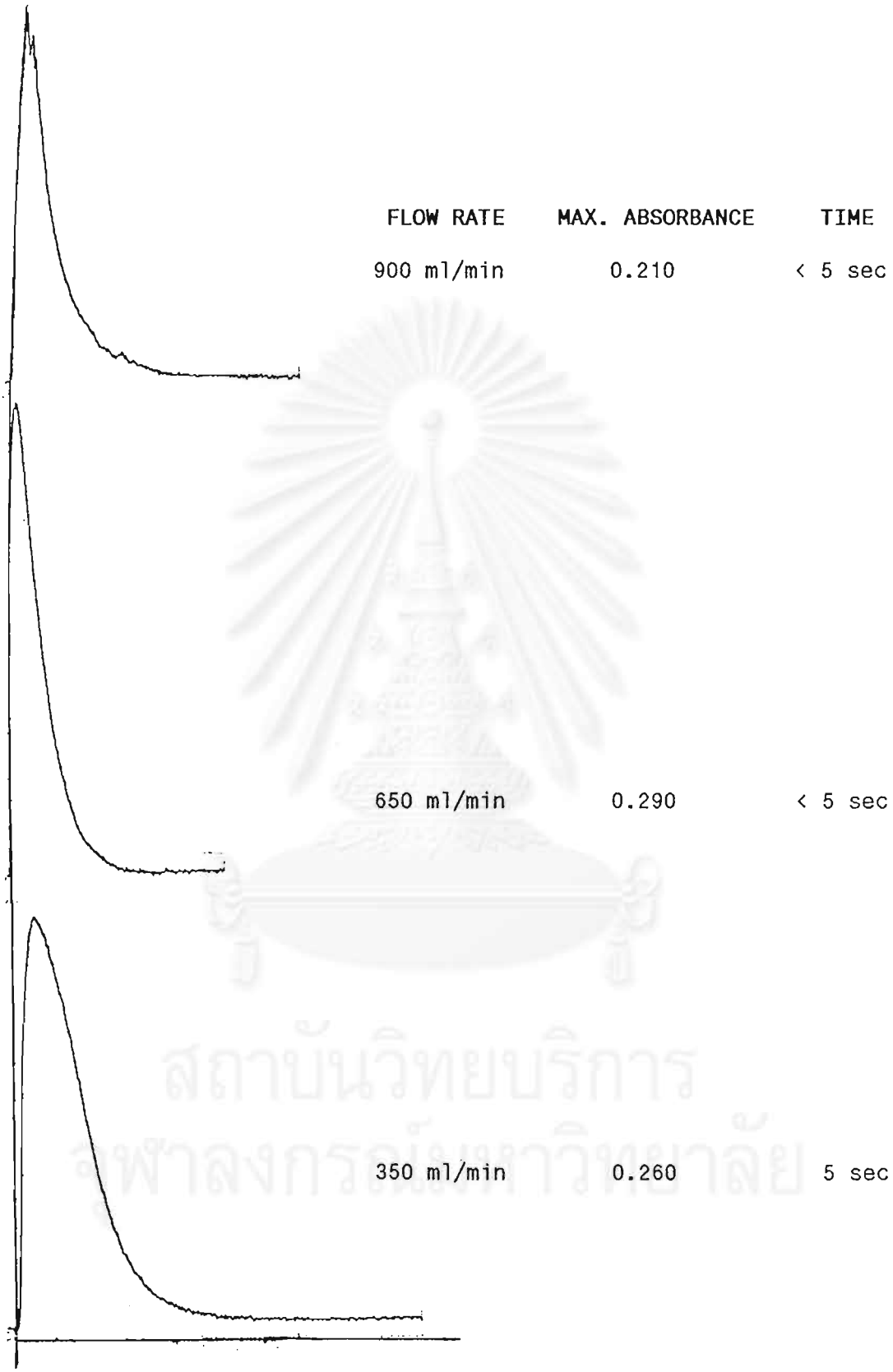
ทดลองลดการละลายของปรอท โดยทำปฏิกิริยารีดักชั่น ที่อุณหภูมิประมาณ 90 ^{o}ซ พบว่า ที่อัตราการไหล 650 มล./นาที ให้ค่า absorbance สูงสุด เป็น 0.290 ABU และที่อัตราการไหล 900 มล./นาที เกิดการแยกของ peak ทำให้ค่าที่ได้ต่ำกว่า ที่อัตราการไหล 350 มล ต่อ นาที และเวลาที่ให้ absorbance สูงสุด ของทุกอัตราความเร็ว น้อยกว่า 5 วินาที ดังแสดงในรูปที่ 5.11 อย่างไรก็ตาม ค่า absorbance สูงสุด ที่อัตราการไหลก๊าซ 650 มล. ต่อ นาที ก็ยังไม่ดี เนื่องจากการทำ calibration curve ของไอปรอทที่ได้จากสารละลายที่ร้อน ที่อัตราการไหลก๊าซ 650 มล./นาที ดังแสดงในรูปที่ 5.12 พบว่า sensitivity อยู่ในระดับ 10 ng นอกจากนี้ ข้อมูลที่ได้มีกระจายออกจากกราฟเส้นตรงมาก

5.4.4 การใช้ตัว Dosimeter เป็น Preconcentrator เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการวัดปรอท

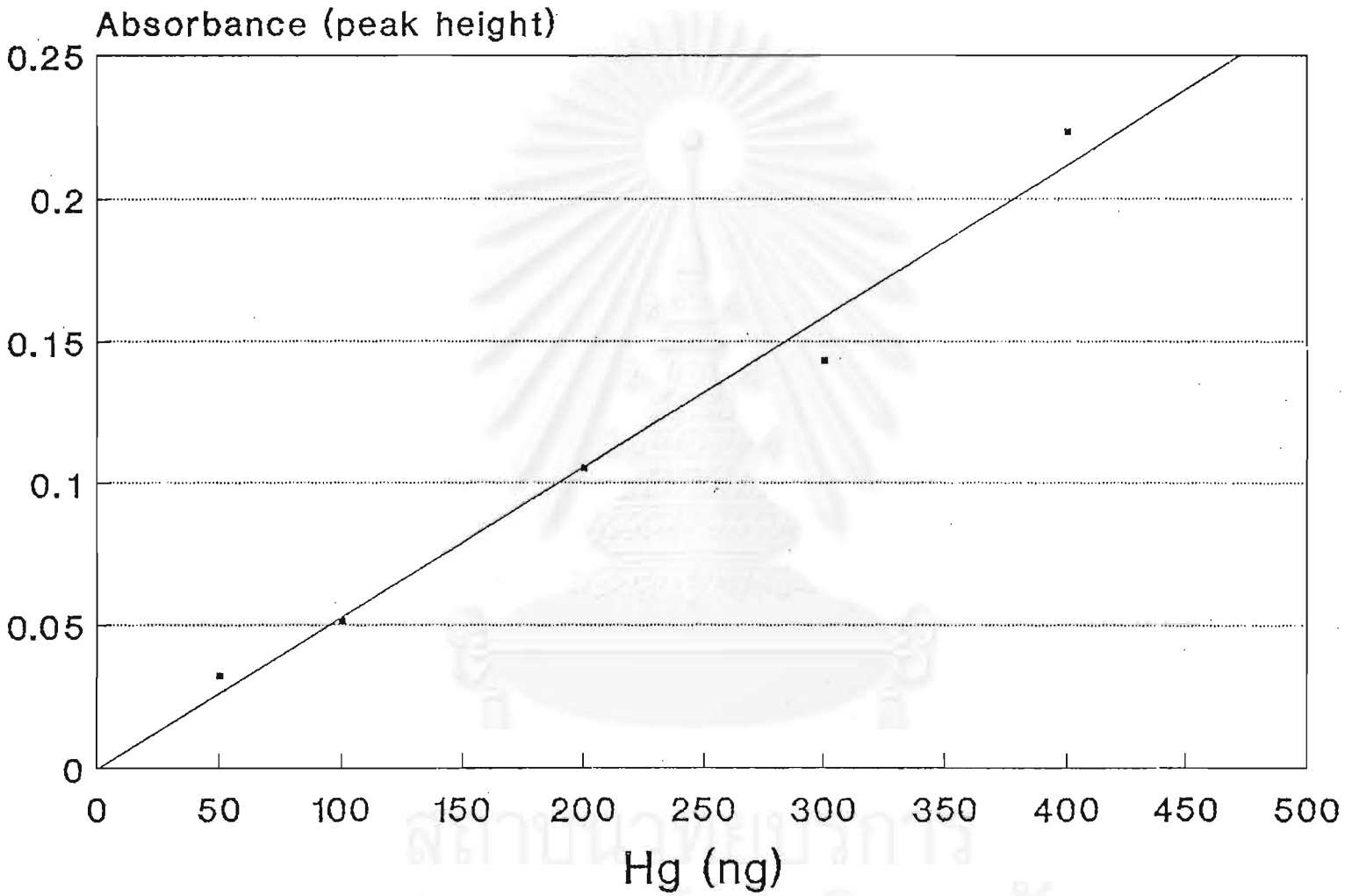
การทดสอบประสิทธิภาพของ dosimeter โดยใช้ AAS ดังแสดงในตารางที่ 4.9 พบว่า dosimeters มีประสิทธิภาพดี และมีบางอันที่ให้ค่าที่อ่านด้วย AAS สูงหรือต่ำเกิน 5 % ควรเลี่ยงการใช้งาน dosimeter เหล่านั้น ส่วน dosimeter ที่ให้ค่าผิดพลาดต่ำกว่า 5 % ใช้เป็นตัว preconcentrator ของไอปรอทที่ฟอร์มจากสารละลายในปฏิกิริยารีดักชั่นได้

5.4.5 การศึกษาอัตราการ Desorption ปรอท ที่ให้ค่า Absorbance สูงสุด

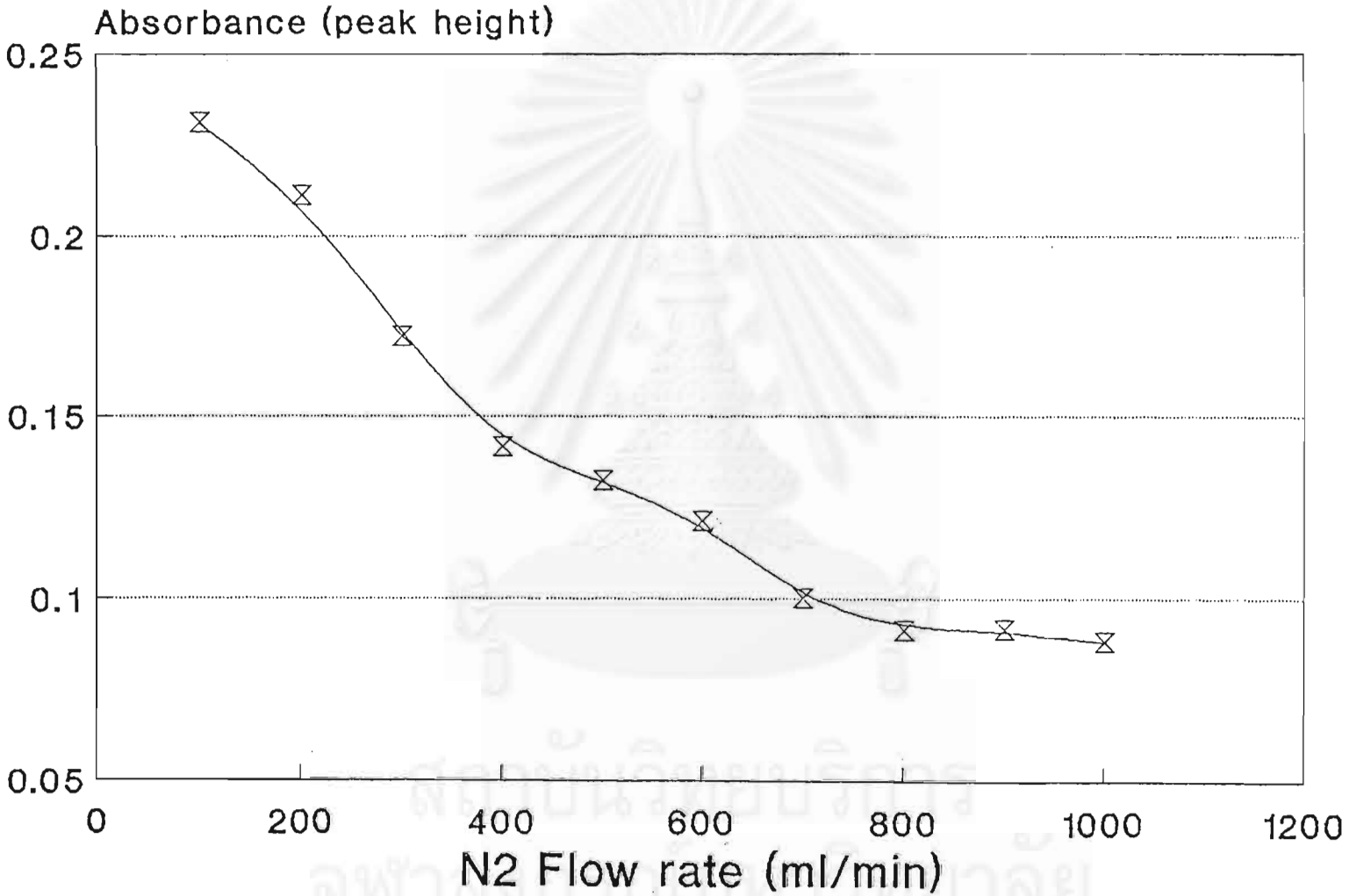
การ desorption ปรอทออกจาก dosimeter และวัดค่าด้วย AAS ทำได้โดยการต่อ dosimeter เข้าที่ทางเข้าของ absorption cell (ดังแสดงในรูปที่ 3.5) และให้ความร้อนกับ dosimeter โดยใช้ voltage 20 Vac จาก variac transformer เป็นเวลา 7 วินาที ก่อนให้ความร้อนกับ dosimeter ทำการฉีดไอปรอท 0.5 มล. (7.80 ng) เข้าสู่ dosimeter จากนั้นจึงทำการ desorption ปรอทโดยแปรค่าอัตราการไหลตั้งแต่ 50 - 1000 มล./นาที อ่านค่า absorbance สูงสุด ดังแสดงในรูปที่ 5.13 - 5.14 พบว่า ค่า absorbance ลดลง เมื่ออัตราการไหลสูงขึ้น และอัตราการ desorption ที่ 50-150 มล./นาที ให้ค่า absorbance สูงสุด ซึ่งเป็นช่วงที่เลือกว่าเหมาะสมต่อการใช้งานการ desorption ปรอทออกจาก dosimeter



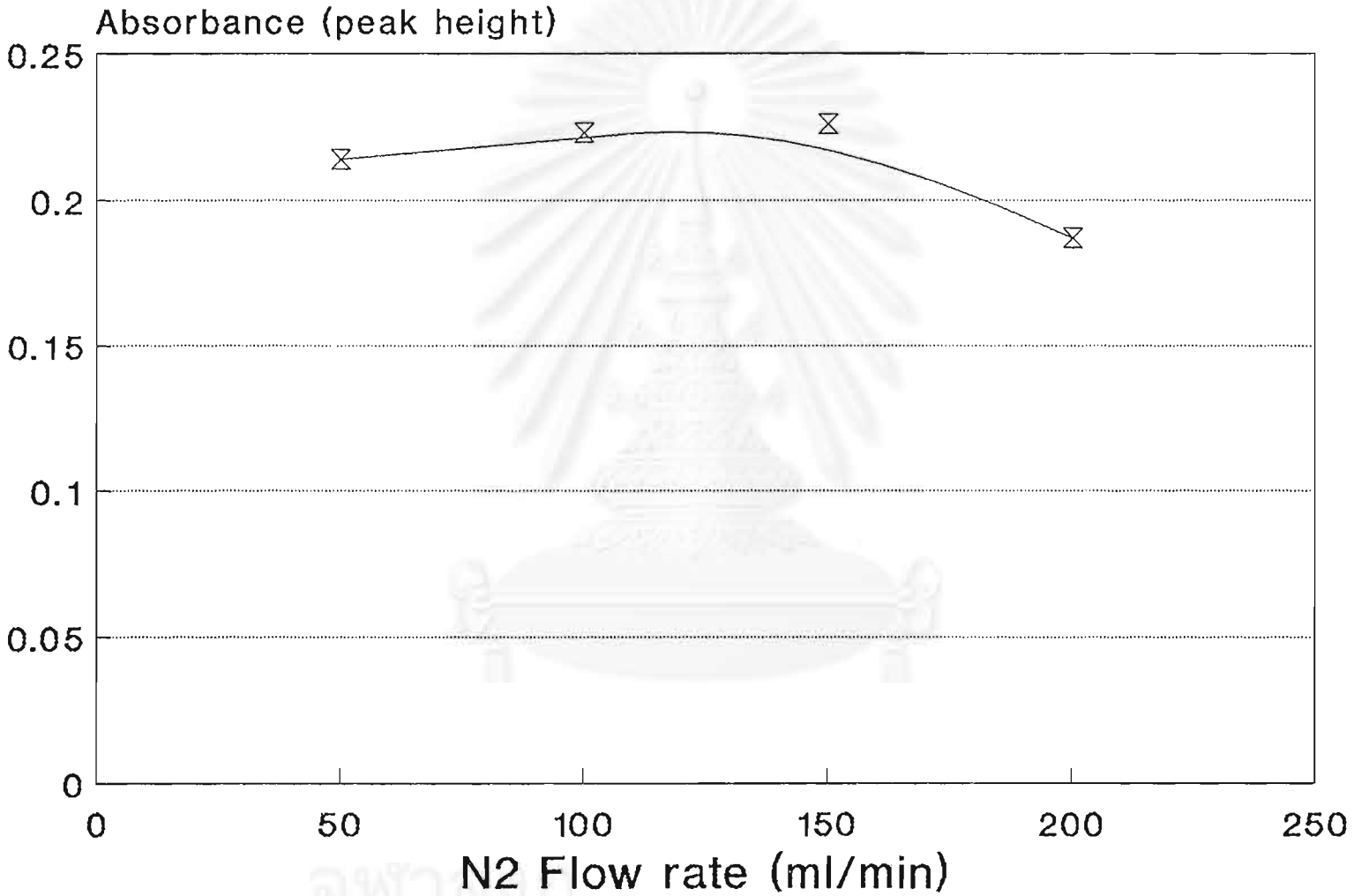
รูปที่ 5.11 แสดงการฟอร์มไอปรอทที่อุณหภูมิ 95 ^{o}ซ ใช้อัตราการไหลของก๊าซพาที่ 900, 650, และ 350 มล./นาที ใช้ปรอท Hg^{+2} 500 ng ในสารละลาย $KMnO_4$



รูปที่ 5.12 แสดง Calibration curve ที่ได้จากการฟอร์มไอปรอทที่ อุณหภูมิ 90 °ซ ในปฏิกริยารีดักชั่น-แอเรชั่น และใช้อัตราการไหลของก๊าซพา 650 มล./นาที



รูปที่ 5.13 แสดงอัตราการ desorption ปรอท ออกจาก dosimeter เป็นฟังค์ชั่นของอัตราการไหลของก๊าซพา ที่ 100 - 1000 มล./นาที



รูปที่ 5.14 แสดงอัตราการ desorption ปรอทออกจาก dosimeter เป็นฟังค์ชั่นของอัตราการไหลก๊าซพา ที่ 50 - 200 มล./นาที

5.5 การศึกษา Detection Limit

สร้าง calibration curve ของปรอท ที่ได้จากการฉีดไอปรอทเข้าสู่ dosimeter และการ desorption ที่อัตราการไหล 100 มล./นาที ดังแสดงในรูปที่ 5.15 ได้ detection limit เหมือนกับการฉีดไอปรอทเข้า absorption cell โดยตรง (ประมาณ 0.2 ng) และ สร้าง calibration curve จากปรอทในสารละลาย ผ่านเข้าสู่ตัว preconcentrator ดังแสดงในรูปที่ 5.16 ได้ detection limit อยู่ในระดับ 1 ng ซึ่งใกล้เคียงกับ detection limit ข้างต้น

5.6 การศึกษาตัวรบกวนที่เกิดขึ้นกับ AAS

5.6.1 ตัวรบกวน H_2S, CO, CO_2, COS

เมื่อทำการฉีดก๊าซเหล่านี้เข้าสู่ absorption cell ของ AAS โดยตรง ปรากฏว่า AAS ไม่แสดงค่า absorbance ของสารเหล่านี้

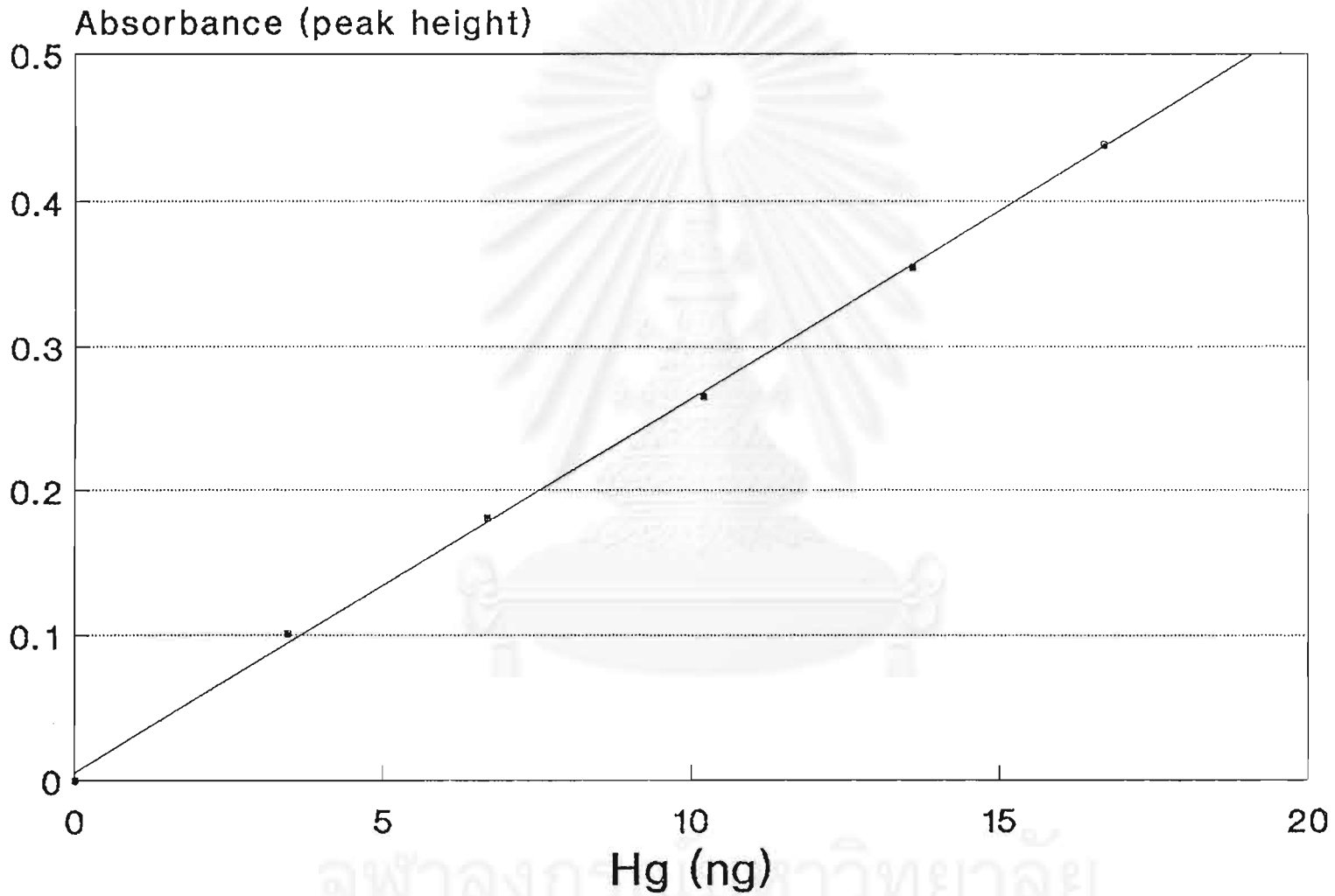
สรุปการศึกษา AAS detection สำหรับการหาปริมาณปรอทในก๊าซธรรมชาติ

1 การใช้ขวด dreschel เป็น reaction vessel แทน ชุด Shimadzu mercury vaporizer ช่วยลดข้อผิดพลาดที่เกิดขึ้นจากการเปิด/ปิด reaction vessel และป้องกันอันตรายเนื่องจากไอปรอทที่เล็ดลอดมาสู่ผู้ทำงานได้

2 sensitivity ของการวัดด้วย AAS เพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มความยาวของ absorption cell

3 การใช้สารละลาย $KMnO_4$ absorption จับไอปรอท และปรอทอินทรีย์ สามารถใช้อัตราความเร็วในการจับปรอทในตัวอย่างได้ถึง 200 มล./นาที โดยที่สารละลายยังจับปรอทได้อย่างมีประสิทธิภาพ นอกจากนี้ ยังช่วยกำจัดตัวรบกวนในตัวอย่างก่อนที่จะให้ปรอทผ่านไปถึงตัว dosimeter ที่ใช้เป็นตัว preconcentrator และเพิ่ม sensitivity ของการวัดปรอทด้วย AAS

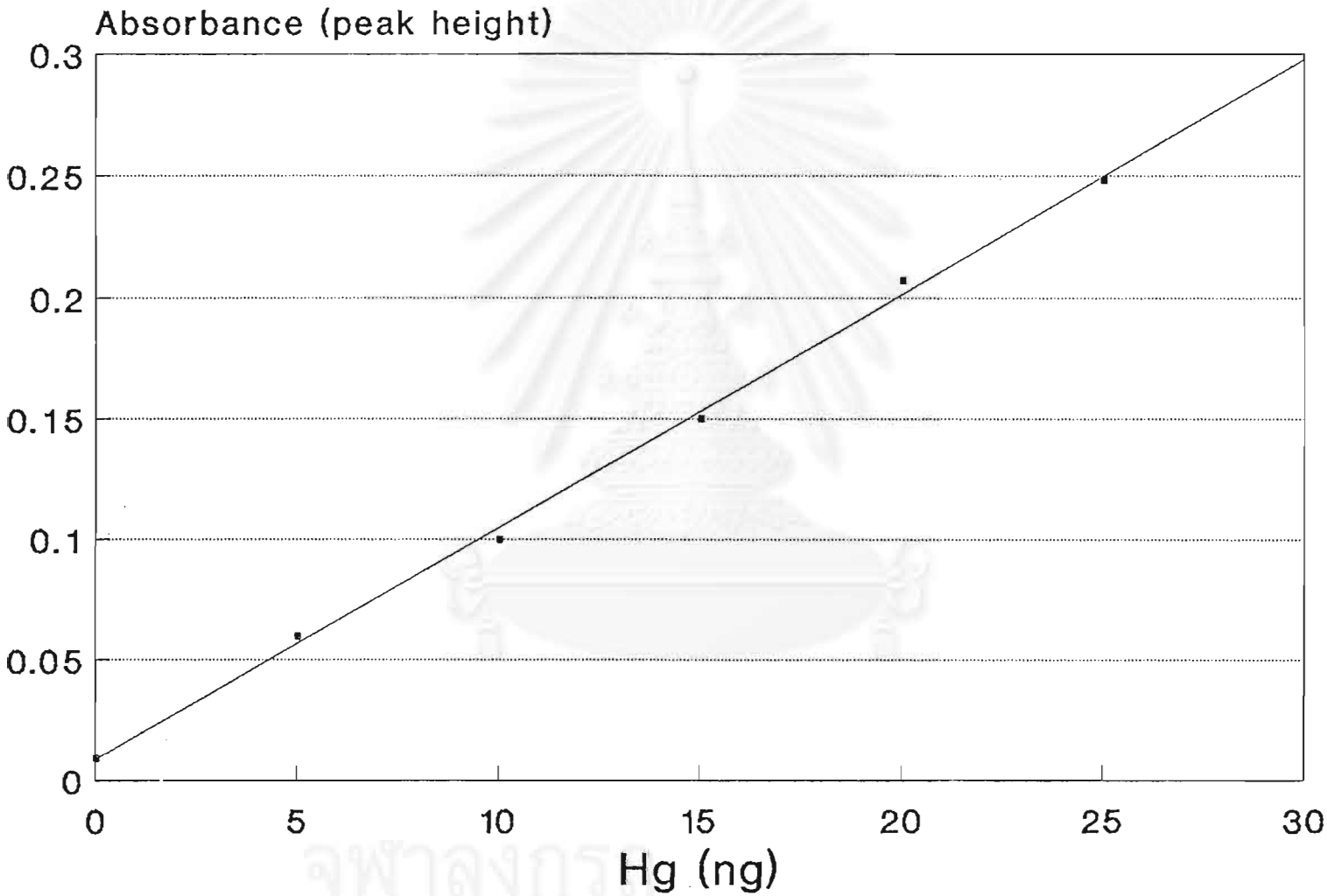
4 Sensitivity ที่ได้จากชุด modified AAS ที่ได้จากการทดลองนี้ อยู่ในระดับ 1 ng



รูปที่ 5.15 แสดง calibration curve ของไอปรอทที่ฉีดลงใน dosimeter ที่เป็น preconcentrator ใช้อัตราการไหลก๊าซ 100 มล./นาที

- 71 -

- 71 -



รูปที่ 5.16 แสดง calibration curve ของปรอทในสารละลาย ที่จับด้วย dosimeter ที่อุณหภูมิห้อง

บทที่ 6
การหาปริมาณปรอทในก๊าซธรรมชาติ

6.1 การหาปริมาณปรอทใน Ethane และ Propane โดย Dosimeter กับ Jerome

การหาปริมาณปรอทใน Ethane จากท่อลำเลียงที่ส่งตรงมาจาก ปตท ผ่านเข้าด่านสกัดปรอทของ ปคช สามารถเก็บตัวอย่างเดียวกันและพร้อมกัน ได้ทีละ 3 ครั้ง การเก็บตัวอย่างโดยนำ dosimeter ชุดละ2 ตัว ต่อเป็นอนุกรม ไปต่อที่ทางออกของท่อลำเลียง และให้ผ่าน acid filter ก่อนถึง dosimeters การจับปรอทได้กระทำทั้งก่อนผ่านด่าน และหลังผ่านด่านสกัดปรอท ได้ข้อมูลดังแสดงในตารางที่ 6.1 พบว่า dosimeter จำนวน 7 ชุด แสดงการจับปรอทอย่างผิดปกติ กล่าวคือ ที่ตำแหน่งที่ 1 จับปรอทได้น้อยกว่า ตำแหน่งที่ 2 และการ desorption ของปรอทจาก dosimeter เกิดขึ้นอย่างช้าๆ โดยเฉพาะชุด dosimeter ที่จับปรอทของวันที่ 6 และ 7 ความผิดปกตินี้ ได้พบเสมอเมื่อใช้ dosimeter จับปรอทในก๊าซธรรมชาติ นอกจากนี้ ความเข้มข้นปรอทที่พบใน Ethane อยู่ในระดับ 1 ug/m^3 เป็นที่น่าสังเกตุว่า ความเข้มข้นปรอท ที่ก่อนผ่านและหลังผ่านจุดสกัดปรอท ไม่แตกต่างกัน

การหาปริมาณปรอทใน Propane โดยการนำ Propane เหลว มาระเหยเป็นไอโดยใช้ water bath ที่ 60 ^{o}ซ ผ่านเข้า acid filter และ dosimeter 2 ตัว ผลการหาปริมาณดังแสดงในตารางที่ 6.2 แสดงให้เห็นถึงความผิดปกติของการจับปรอทเหมือนใน Ethane ประสิทธิภาพการจับปรอทของ dosimeter ตำแหน่งที่ 1 ได้ใกล้เคียงกับ ตำแหน่งที่ 2 และความเข้มข้นปรอทใน Propane ที่หาได้อยู่ในระดับ 0.23 ug/m^3

การหาความแม่นยำ (precision) ของการหาปริมาณปรอทใน Ethane และ Propane ดังแสดงในตารางที่ 6.3 พบว่า เปอร์เซ็นต์การเบี่ยงเบนจากค่าเฉลี่ย อยู่ในช่วง 5 - 27 % และผลวิเคราะห์ปรอท ยังมีแนวโน้มเหมือนเดิม กล่าวคือ มีปรอทใน Propane ในระดับ 0.2 ug/m^3 และใน Ethane ระดับ 1 ug/m^3 นอกจากนี้ ปรอทที่ก่อนผ่าน และหลังผ่านด่านสกัดปรอท ไม่มีความแตกต่างกัน

ตารางที่ 6.1 แสดงการจับปรอทใน Ethane ที่ก่อนผ่าน และหลังผ่านด่านสกัดปรอทของ ปคช

Date	Sampling Point	Jerome Reading (mg/m^3)		Hg (ug/m^3)
		Dos.# 1	Dos.# 2	
25/6/92	Removal Inlet	.054	.160	1.22
	" "	.050	.100	0.86
	" "	.051	.123	1.00
26/6/92	Removal Inlet	.086	.227	1.17
	" "	.096	.236	1.25
	" "	.322	.051	1.39
6/7/92	Removal Inlet	.038,.010,.006	.228,.020,.010	1.19
	" "	.250,.024,.014	.076,.008,.005	1.29
	Removal Outlet	.192,.010	.059,.010	1.06
	" "	.197,.014	.077,.012,.006	1.11
7/7/92	Removal Inlet	.238,.012,.008	.027	0.87
	Removal Outlet	.173,.012,.008	.068,.005	0.81
	" "	.047	.202,.022	0.82

ตารางที่ 6.2 แสดงการจับปรอทใน Propane

Date	Jerome Reading (mg/m^3)		Hg (ug/m^3)
	Dos.# 1	Dos.# 2	
26/6/92	.042	.038	0.28
	.032	.039	0.25
	.039	.010	0.17

ตารางที่ 6.3 แสดงการปรอทใน Ethane Feed ก่อนและหลังผ่านจุดสกัดปรอท และใน Propane Feed และการหาค่าเบี่ยงเบน จากการวัด 3 ครั้ง

	Propane Feed Hg (ug/m^3)	Ethane Feed Hg (ug/m^3)	
		Removal Inlet	Removal Outlet
Day 1	0.23 $\pm$ 24 %	0.82 $\pm$ 13 %	0.79 $\pm$ 5 %
Day 2	-	1.27 $\pm$ 9 %	1.72 $\pm$ 27 %

หมายเหตุ การจับ Ethane ที่ก่อนและหลังผ่านจุดสกัด ทำที่ต่างวันกัน

6.2 การหาปริมาณปรอทใน Ethane และ Propane ใช้สารละลาย $KMnO_4$ และ AAS เปรียบเทียบกับ Dosimeter และ Jerome

ใช้ dosimeters 2 ชุด และสารละลายจับปรอท $KMnO_4$ ในขวด dreschel 1 ชุด ต่อเข้ากับ outlet ของท่อลำเลียง ให้ความเร็วของการจับปรอท 25 มล./นาที และเวลาจับเท่ากันหมด นำ dosimeters ชุดแรกอ่านค่าปรอทด้วย Jerome dosimeters ชุดที่สองและสารละลายจับปรอท $KMnO_4$ วัดปรอทด้วย AAS นำผลที่ได้มาเปรียบเทียบ ดังแสดงในตารางที่ 6.4 พบว่าการวัดปรอทด้วย Jerome ได้ค่าความเข้มข้นต่ำกว่าของ AAS และการหาปรอทใน Propane ด้วยวิธีเดียวกันนี้ ดังแสดงในตารางที่ 6.5 ให้ผลของแต่ละวิธีที่แตกต่างกันมาก นอกจากนี้ ตัวอย่างที่เก็บจาก bomb เดียวกัน แต่จับปรอท ครั้งที่ 1 และ 2 ต่างเวลากัน ยังให้ผลที่ต่างกัน โดยการจับปรอทครั้งที่ 2 ของทุกวิธี ให้ผลที่ต่ำกว่าครั้งแรก

6.3 การเปรียบเทียบวิธี AAS และ Jerome กับการหาปริมาณปรอทโดยใช้ตัวอย่างเดียวกัน

เนื่องจากความแม่นยำของการหาปรอทไม่ดีเท่าที่ควร แม้จะเก็บตัวอย่างภายใต้เงื่อนไขเดียวกันทุกอย่างก็ตาม การเปรียบเทียบผลที่ได้จากวิธีที่ต่างกันจึงทำได้ยาก ทำให้ต้องเปลี่ยนขั้นตอนการวัดปรอทตัวอย่าง โดยนำ dosimeters ที่จะอ่านค่าด้วย Jerome มาวัดปรอทด้วย AAS ก่อน และใช้ dosimeter ชุดใหม่ที่มีประสิทธิภาพการจับปรอทใกล้เคียงกับชุดแรกมาต่อที่ปลาย absorption cell เพื่อจับปรอทที่ออกจาก cell และนำไปอ่านค่าด้วย Jerome ทำนองเดียวกัน ปรอทที่จับด้วยสารละลายและวัดปรอทด้วย AAS นำมาอ่านค่าด้วย Jerome การใช้ dosimeter 2 ชุด เช่นนี้ ประสิทธิภาพของ dosimeter แต่ละตัว ค่อนข้างมีความสำคัญมากเพราะจะทำให้ผลที่ได้แตกต่างกัน

ผลการทดลองจับปรอทและวัดด้วยวิธีดังกล่าวนี้ ดังแสดงในตารางที่ 6.6 ทำการจับตัวอย่างใน Ethane หรือใน Propane พร้อมกันทั้ง 3 ตัวอย่าง ภายใต้เงื่อนไขเดียวกัน พบว่า การจับปรอทโดยตรงด้วย dosimeters และอ่านค่าด้วย AAS ให้ค่าปรอทใกล้เคียงกับเมื่อจับด้วยสารละลาย $KMnO_4$ ทั้งในตัวอย่าง Ethane และ Propane แต่เมื่อนำ dosimeters ที่รองรับปรอทจาก absorption cell วัดปรอทด้วย Jerome ค่าที่อ่านได้จาก

ตารางที่ 6.4 แสดงการหาปรอทใน Ethane Feed โดยวัดด้วย AAS เปรียบเทียบกับการวัดด้วย Jerome

วิธี	ความเข้มข้นปรอท (ug/m^3)
dosimeters/Jerome	0.32
dosimeters/AAS	4.81
$KMnO_4$/AAS	4.33

ตารางที่ 6.5 แสดงการหาปรอทใน Propane โดยวัดด้วย AAS เปรียบเทียบกับการวัดด้วย Jerome จากการหา 2 ครั้ง จาก bomb เดียวกัน

วิธี	ความเข้มข้นปรอท (ug/m^3)	
dosimeters/Jerome	1.01	0.39
dosimeters/AAS	0.22	0.18
$KMnO_4$/AAS	0.96	0.68

ตารางที่ 6.6 แสดงการหาปรอทใน Ethane และ Propane โดยเปรียบเทียบวิธีการวัดด้วย AAS กับการวัดด้วย Jerome

Method	Sample No.	Hg (ug/m^3) Propane		Ethane	
		AAS	Jerome	AAS	Jerome
dosimeters	1	0.23	0.07	0.62	0.22
$KMnO_4$ (I)	2	0.34	0.10	0.63	0.21
$KMnO_4$ (II)	3	0.31	0.09	1.43*	0.54

หมายเหตุ * mass flow controller เสีย

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Jerome ต่ำกว่าที่อ่านด้วย AAS เกิน 50 %

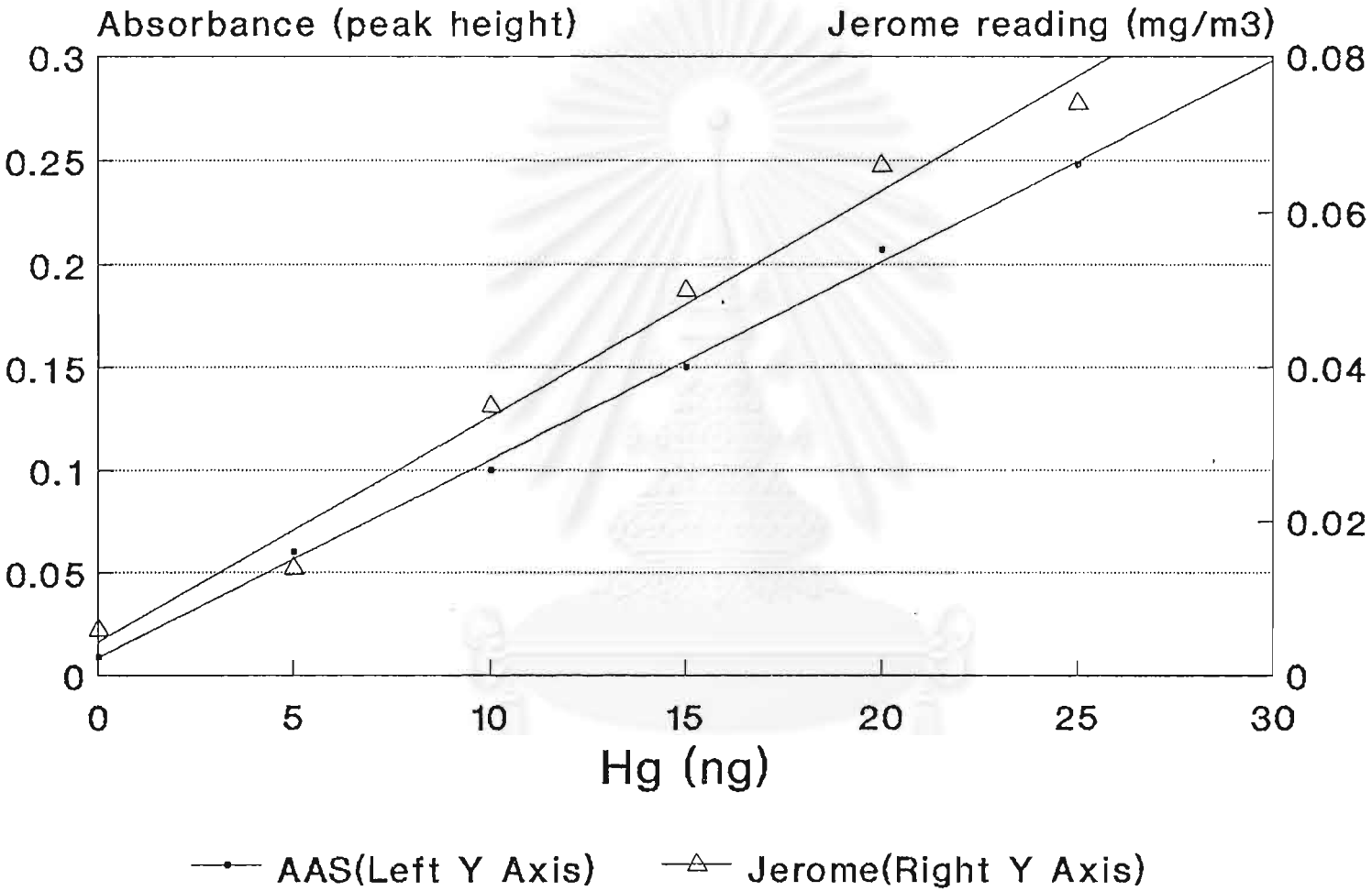
เป็นที่น่าสังเกตุเกี่ยวกับการใช้ dosimeters จับปรอทจากท่อลำเลียงโดยตรง และวัดปริมาณด้วย AAS บางครั้งให้ค่าที่ใกล้เคียงกับที่จับด้วยสารละลาย $KMnO_4$ และบางครั้งให้ค่าที่ต่ำกว่า สันนิษฐานว่า อาจเนื่องจากตัวรบกวนที่อยู่ในก๊าซธรรมชาติที่อาจแตกต่างกัน

6.4 การใช้ Calibration Curve เพื่อแก้ไขการหาปริมาณปรอทด้วย Jerome ให้ถูกต้อง

ปัจจัยสำคัญ 3 อย่าง ที่มีผลต่อการหาปริมาณปรอทได้ต่ำ คือ ความถูกต้องของ Jerome ความเสื่อมสภาพของ dosimeter และตัวรบกวนการจับปรอทที่มีต่อ dosimeters การแก้ไขสองอย่างแรก สามารถทำได้โดยการใช้สองแฟคเตอร์ของ Jerome และ dosimeter เพื่อปรับค่าที่อ่านได้ต่ำ การใช้ calibration curve เป็นวิธีหนึ่ง การแก้ไขตัวรบกวน ทำได้โดยการเลี่ยงไม่ใช้ dosimeter จับปรอทในก๊าซธรรมชาติโดยตรง

การสร้าง calibration curve ของ Jerome/dosimeter เปรียบเทียบกับของ AAS ดังแสดงในรูปที่ 6.1 ใช้ standard ปรอท 5, 10, 15, 20, 25 ng เตรียม 1 ชุด วัด absorbance ด้วย AAS ใช้อัตราการไหลก๊าซ 100 มล./นาที และจับปรอทที่ออกจาก AAS ด้วย dosimeter (ใช้ dosimeter ตัวเดิมตลอดการทำ standard curve) นำไปวัดปรอทด้วย Jerome พล๊อตค่า absorbance กับ มวลปรอท และพล๊อตค่า Jerome reading กับมวลปรอท พบว่า กราฟที่ได้จาก Jerome ก็ยังไม่ดี มีการกระจายออกนอกกราฟเส้นตรงมาก เมื่อเทียบกับที่ได้จาก AAS ที่มีความเป็นเส้นตรงดีกว่า

การหาปริมาณปรอทโดยเทียบกับ calibration curve ของ Jerome และ curve ของ AAS ดังแสดงในตารางที่ 6.7 ทำการเก็บตัวอย่าง Ethane 3 กลุ่ม ในกลุ่มหนึ่งๆ จับปรอทโดยใช้ dosimeter 1 ชุด และจับด้วยสารละลาย $KMnO_4$ อีก 2 ชุด แต่ละกลุ่มมีเงื่อนไขการเก็บตัวอย่างเหมือนกัน วัดปรอทในตัวอย่างด้วย AAS และด้วย Jerome ตามลำดับ ค่าที่มิเตอร์ของ Jerome อ่านได้ นำมาคำนวณหามวลปรอท โดยแยกออกเป็น 2 วิธี วิธีแรกเทียบกับ Jerome calibration curve และวิธีที่สอง คูณค่าที่มิเตอร์อ่านด้วยแฟคเตอร์



รูปที่ 6.1 แสดง Calibration curve ของ AAS และของ Jerome ที่เตรียมจาก Standard ปรอทชุดเดียวกัน โดยอ่านค่า absorbance ด้วย AAS ก่อน และจึงอ่านด้วย Jerome

-80-

ตารางที่ 6.7 แสดงการหาปริมาณปรอทใน Ethane โดยใช้ วิธี Jerome-curve เทียบกับการหาด้วยวิธี AAS และการใช้แฟคเตอร์ของ Jerome

Method	Sample No.	Hg (ug/m^3)		
		AAS	Jerome -Curve	Jerome
dosimeters	1	0.27	0.26	0.08
$KMnO_4$ (I)	2	0.38	0.40	0.13
$KMnO_4$ (II)	3	0.40	0.43	0.14
dosimeters	1	0.74	0.82	0.26
$KMnO_4$ (I)	2	0.73	0.73	0.24
$KMnO_4$ (II)	3	0.77	0.85	0.27
dosimeters	1	0.26	0.19	0.06
$KMnO_4$ (I)	2	0.73	0.60	0.19
$KMnO_4$ (II)	3	0.77	0.56	0.18

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

87.5 มล. พบว่า ค่าความเข้มข้นปรอทที่อ่านจาก Jerome curve มีค่าใกล้เคียงกับที่อ่านได้จาก AAS และค่าที่อ่านโดยใช้แฟคเตอร์ได้ค่าที่ต่ำกว่า การอ่านด้วย AAS หรือ Jerome curve เกินกว่า 50 % แสดงว่า ค่าแฟคเตอร์ที่ใช้นี้อาจไม่ถูกต้อง แต่อย่างไรก็ตาม ปรอทที่จับโดยใช้ dosimeter จะได้ต่ำกว่าการจับด้วยสารละลาย $KMnO_4$ ซึ่งสันนิษฐานว่าเกิดจากตัวรบกวนบางอย่างในก๊าซธรรมชาติที่ทำให้ผิวหน้าของลวดทองเฉื่อยต่อการจับปรอท

สรุปการหาปริมาณปรอทในตัวอย่าง Ethane และ Propane

1 การหาปริมาณปรอทด้วย dosimeter กับ Jerome ให้ค่าที่ต่ำกว่าที่หาโดยใช้สารละลาย $KMnO_4$ เป็นตัวจับปรอท และวัดด้วย AAS ตัวรบกวนในตัวอย่างทำให้การจับปรอทด้วย dosimeter ได้ไม่ดี

2 ปริมาณปรอทใน Ethane ที่ก่อนผ่านด่านสกัด เท่ากับปรอทหลังผ่านจุดสกัด แสดงให้เห็นว่า ประสิทธิภาพของตัวจับปรอทออกจากท่อลำเลียง อาจเสื่อมสภาพ หรืออาจใช้ไม่ได้ผล

3 ปริมาณปรอทใน Propane อยู่ในช่วง 0.2 - 0.5 ug/m^3 และใน Ethane อยู่ในช่วง 0.3 - 1 ug/m^3 บางช่วงมีความผิดปกติ มีปรอทสูงถึง 4 ug/m^3

4 การใช้สารละลาย $KMnO_4$ จับปรอทจากตัวอย่าง ได้ความเข้มข้นปรอทสูง กว่าการจับปรอทโดยตรงด้วย dosimeter แสดงถึงตัวรบกวนที่เกิดกับ dosimeter ไม่มีผลกระทบต่อการจับปรอทของสารละลาย $KMnO_4$

5 การใช้ Jerome curve ช่วยให้การหาปริมาณโดยใช้ Jerome ได้ดีขึ้น ได้ค่าใกล้เคียงกับการวัดด้วย AAS แต่ยังอย่างไรก็ตาม ยังแก้ปัญหาตัวรบกวนที่เกิดกับ dosimeter ไม่ได้

บทที่ 7
บทสรุป

การศึกษาปรอทในก๊าซธรรมชาติ โดยใช้เทคนิคของ Jerome-dosimeter ได้พบปัญหาหลายประการที่ทำให้การหาปริมาณปรอทด้วยวิธีนี้ได้ต่ำ การใช้ dosimeter 2 ตัว ต่ออนุกรมกัน พบว่า dosimeter ตัวแรก จับปรอทได้ไม่ดี ที่อัตราการเก็บตัวอย่าง 20 - 50 มล./นาที และการทดลองหลายครั้งที่ พบว่า dosimeter ตัวที่ 1 จับปรอทได้น้อยกว่า dosimeter ตัวที่ 2 นอกจากนี้ อัตราการ desorption ปรอท ออกจาก dosimeter เกิดขึ้นอย่างช้าๆ ปัญหาดังกล่าวนี้ เกี่ยวข้องกับประสิทธิภาพการจับปรอทของ dosimeter, ประสิทธิภาพของเซ็นเซอร์ภายในเครื่อง Jerome, และ ตัวรบกวนใดๆ ที่อาจมีอยู่ในก๊าซธรรมชาติ

การตรวจสอบเครื่อง Jerome พบว่ามีหลายปัจจัยที่สามารถทำให้ค่าความเข้มข้นของปรอทในตัวอย่างผิดพลาดได้ คือ ค่าแฟคเตอร์ 87.5 มล. ที่เกี่ยวเนื่องกับอัตราการไหลของอากาศผ่านเข้าเครื่อง Jerome ดังแสดงให้เห็นในตารางที่ 6.7 การหาปริมาณปรอทใน ethane นอกจากนี้ ความร้อนที่ให้กับ dosimeterโดยใช้ voltage 24 โวลต์ จากเครื่อง Jerome ทำการ desorption ปรอท บางครั้งมีการแปรเปลี่ยนถึง 27 โวล์ หรือต่ำกว่า กรณีที่ voltage ต่ำ ทำให้การ desorption ปรอทได้ไม่หมด ดังที่เคยเกิดขึ้นกับเครื่อง Jerome ของ ปคช การทำ functional test เครื่อง Jerome ได้แสดงให้เห็นว่า ประสิทธิภาพของเซ็นเซอร์ต่ำกว่าที่คู่มือเครื่องระบุไว้ ประมาณ 7 % และคิดเป็นค่าเฉลี่ยความเข้มข้นปรอทต่ำ 17 % เมื่อเทียบกับปรอทที่ฉีดเข้าไป ดังแสดงในตารางที่ 4.5

การ calibration ตัว dosimeter โดยฉีดไอปรอทเข้า dosimeter และอ่านค่าด้วย Jerome พบว่า ประสิทธิภาพการจับปรอทอยู่ในช่วง 60 - 89 % ดังแสดงในตารางที่ 4.6 นอกจากนี้ ค่าความต้านทานไฟฟ้าของ dosimeters ทุกตัว สูงเกิน 15 Ohms ซึ่งผู้ผลิตแนะนำให้เลิกใช้ dosimeters เหล่านี้ เนื่องจากการเสื่อมสภาพ เป็นที่น่าสังเกตุว่า การทดสอบประสิทธิภาพ dosimeter โดยใช้ AAS แสดงผลขัดแย้งกับวิธีของ Jerome เนื่องจากวิธีของAAS แสดงประสิทธิภาพของ Dosimeter โดยส่วนใหญ่ดีกว่า 95 % ดังผลการทดลองที่แสดงในตาราง

ที่ 4.9 การทดสอบประสิทธิภาพการจับปรอทของ dosimeter เป็นฟังค์ชั่นของอัตราการไหลของก๊าซ พบว่า dosimeter จับปรอทได้ดีที่อัตราการไหลของก๊าซต่ำกว่า 200 มล./นาที การทดสอบ background ของ dosimeter โดยทำ blank test พบว่า background ของ dosimeter ที่อ่านได้ด้วย Jerome อยู่ในช่วง 0.000 - .006 mg/m^3 ทำนองเดียวกันกับ dosimeter ที่เก็บไว้และยังไม่ได้ใช้งาน ก็ให้ค่าอยู่ในช่วงนี้ การศึกษา detection limit ของเทคนิค Jerome-dosimeter อยู่ในระดับ 1-2 ng ดังแสดงในตารางที่ 4.10 การศึกษาตัวรบกวน H_2S, CO พบว่า ไม่รบกวนการการจับปรอทของ dosimeter และการอ่านค่าของ Jerome แม้ว่าผลในตารางที่ 4.11 แสดงให้เห็นว่า การไม่ใช้ acid filter กรอง H_2S ผลไม่แตกต่างไปจากการใช้ filter อย่างไรก็ตาม แนะนำให้ใช้ filter ทุกครั้งในการจับตัวอย่าง การใช้ soda lime filter ในการทดลอง สามารถจับ H_2S ได้อย่างมีประสิทธิภาพ

การดัดแปลง reaction vessel ของ Shimadzu และใช้ ขวด dreschel แทน ทำให้สามารถป้องกันความผิดพลาดที่เกิดขึ้นได้ และยังกันการเล็ดลอดของปรอทออกสู่ภายนอก ซึ่งเป็นอันตรายต่อผู้ทำงาน นอกจากนี้ การใช้ teflon tubing เชื่อมต่อระบบที่ใช้งาน สามารถป้องกันการดูดซับปรอทใน tubing ได้ การใช้ absorption cell ที่ทำขึ้นใหม่ (ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 1 ซม. ยาว 18 ซม.) สามารถเพิ่ม sensitivity ของการหาปรอทได้ดีถึง 0.2 ng การใช้ชุด CV-AAS ที่ทำขึ้นใหม่ดังแสดงในรูปที่ 3.5 สามารถใช้หาปริมาณปรอทอินทรีย์ได้ดีถึง 1 ng ทั้งนี้ต้องใช้ Heating tube ที่ภายในเป็นเม็ดโลหะถูกทำให้ร้อนโดยใช้ variac transformer 20 V เพื่อแตกสลายสารปรอทอินทรีย์ก่อนผ่านเข้าสู่ absorption cell การศึกษาตัวจับปรอทชนิดต่างๆ โดยใช้ สารละลาย acetone, toluene, nitric acid, และ $KMnO_4$ พบว่า สารละลาย $KMnO_4$ เป็นตัวเหมาะสมที่สุด แต่การหา sensitivity ของปรอทที่ขับออกมาจากสารละลาย $KMnO_4$ ไม่ดีเท่าที่คาด เนื่องจากการละลายของปรอทในสารละลายสูงมาก แม้จะใช้อัตราการไหลของก๊าซพาให้สูงขึ้นเพื่อช่วยขับปรอทออกจากสารละลาย ก็ยังได้ผลไม่ดี การแก้ไขปัญหา โดยการใช้ dosimeter เป็นตัว preconcentrator ปรอทที่ออกจากสารละลาย และจึงนำ dosimeter มาทำการ desorption สามารถเพิ่ม sensitivity ของการวัดได้ดีถึง 1 ng การศึกษาตัวรบกวนที่เกิดขึ้นกับการอ่านค่า AAS พบว่า H_2S, CO, CO_2, และ COS ไม่รบกวนต่อการวัดของ AAS

การใช้ CV-AAS และสารละลาย $KMnO_4$ ในการจับปรอท พบว่า การรบกวนที่เกิดขึ้นกับการจับปรอทในตัวอย่างก๊าซธรรมชาติ ของ dosimeter ตัวรบกวนเหล่านั้นไม่มีผลต่อสารละลาย $KMnO_4$ การเปรียบเทียบผลการหาปริมาณของ 2 วิธี และใช้ตัวอย่างเดียวกัน แต่แยกเก็บ 2 ครั้ง ได้การเปรียบเทียบที่ไม่ดีเท่าที่ควร เนื่องจาก precision ที่ได้จากการจับตัวอย่างพร้อมกัน ไม่ดี การเปรียบเทียบ 2 วิธี วัดตัวอย่างเดียวกันดังแสดงในตารางที่ 6.6 ให้ผลที่มีความเชื่อถือมาก การใช้ calibration curve กับการหาปริมาณปรอทโดยวิธี Jerome-dosimeter ให้ผลที่ดีกว่าการใช้แฟคเตอร์ 87.5 มล. ดังแสดงในตารางที่ 6.7 แต่อย่างไรก็ตาม ค่าอ่านได้จากการใช้ dosimeter จับปรอทในตัวอย่างโดยตรง ให้ผลที่ต่ำกว่าการจับตัวอย่างโดยใช้สารละลาย $KMnO_4$ ย่อมแสดงให้เห็นว่า มีตัวรบกวนการจับปรอทอยู่ในตัวอย่างก๊าซธรรมชาติ

การหาปริมาณปรอทในตัวอย่าง ethane และ propane โดยจับตัวอย่างด้วยสารละลาย $KMnO_4$ และวัดปรอทด้วย AAS พบว่าปริมาณปรอทใน ethane อยู่ในระดับ 0.3 - 1 ug/m^3 และใน propane อยู่ในระดับ 0.2 - 0.5 ug/m^3 นอกจากนี้ การใช้ตัวสกัดปรอทออกจาก ethane ไม่สามารถดึงปรอทออกจาก ethane เนื่องจากการหาปรอทที่ก่อนผ่านด่านสกัดและหลังผ่านด่านสกัดจับปรอท แสดงความเข้มข้นปรอทเท่าเดิม

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

เอกสารอ้างอิง

1. L. Friberg, D. Vostal, *Mercury in the Environment*, Chapter 3, CRC Press, 1976
2. H.V. Clever and M. Iwamoto, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26, 336 (1987)
3. ข้อมูลของก๊าซธรรมชาติ จัดทำโดย ฝ่ายปฏิบัติการระบบท่อส่งก๊าซ การปิโตรเลียมแห่งประเทศไทย กันยายน 2526
4. M. Muchlis, Tenth Annual Conv., Indonesian Petroleum Assoc., Jakarta, 25 May 1990
5. M.R. Pinnel and J.E. Bennett, *J. Mat. Sci.*, 7, 1016 (1972)
6. D.A. Wheeler, J.P. Hoagland, and J.P. Hirth, *Corrosion*, p 207, March 1989
7. M.D. Bingham, *SPE Production Engineering, Amoco Production Co.* pp. 120-124 May 1990
8 บริษัท ปิโตรเคมีแห่งชาติ จำกัด, จากการติดต่อขอเป็นการส่วนตัว
9. B.J. Aylett, *The Chemistry of Zince, Cadmium, and Mercury*, Pergamon Press, pp 275-328
10 เอกสารคู่มือประกอบการใช้เครื่องมือ Jerome 431 ของ Arizona Instrument Co.
11. S.R. Koirtyohann and M. Khalil, *Anal. Chem.*, 48, 136- 39 (1976)
12. S.P. Osborne, *Appl. Spectrosc.*,44, 1044 (1990)
13. S.J. Long, D.R. Scott, and R.J. Thompson, *Anal. Chem.*, 45, 2227-33 (1973)
14. H. Agemian and A.S.Y. Chau, *Anal. Chem.*, 50, 13-6 (1978)
15. M. Filippelli, *Anal. Chem.*, 59, 116-18 (1987)
16. M.E. Churchwell, R.L. Lingston, D.L. Sgontz, J.D. Messman, and W.F. Beckert, *Environment International*, 13, 475-89 (1987)

17. L.H. Keith, A.W. Garrison, M.M. Walker, and A.L. Alford, *Amer. Chem. Soc. Div. Water Air Waste Chem. Gen.*, Paper 9, 3 (1969)

18 S.S.C. Tong, W.H. Gutenmann, and D.J. Lisk, *Anal. Chem.*, 41, 1872 (1969)

19. C.J. Cappon and J.C. Smith, *Anal. Chem.*, 49, 365-69 (1977)

20. P. Zarnegar and P. Mushak, *Anal. Chim. Acta*, 69, 389-407 (1974)

21. D.S. Bushee, *Analyst*, 113, 1167 (1988)

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวกที่ 1

การทำ Functional Test เครื่อง Jerome

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

FUNCTIONAL TEST PROCEDURE:

NOTE: Perform the functional test ONLY after a Sensor Regeneration.

1. Leave the thermos at stable room temperature for at least 2 hours.

   The temperature range for the test is 18-22°C.

   Temperature fluctuations during the test procedure will produce erratic results.

2. Replace the intake filter disc.

   Refer to page 12 of the 431 manual.

3. Replace the septum.

   Unscrew the septum holder assembly's cap and using your trimmer tool, push the old septum out. Insert a new septum (yellow side toward the small hole) into the cap.

4. Plug the septum assembly into the instrument's intake and tighten the intake tube nut to ensure an airtight seal.

   Refer to page A5.

5. Attach a zero air filter to the septum assembly.

6. Press power ON.

7. Take 3 samples.

   If the average meter reading is less than .005, continue to step 8.

   If the average meter reading is greater than .005, stop here and go to Functional Test Trouble Shooting, page A7.

8. Note the temperature of the thermos.

9. Inject 1cc of mercury vapor according to the Syringe Technique described on page A5.

   NOTE: To minimize error, it is important to carefully follow this procedure.

10. Record the meter reading.

11. Repeat steps 9 and 10 three times.

    The last three 1cc injections should be within +/- 5% of each other. If not, refer to page A5 for proper syringe technique and repeat the procedure.

12. Refer to the Temperature Conversion Chart, page A6, for the acceptable range.

    The average of the last three digital meter readings should fall within the range shown in the chart.

    IF THE AVERAGE IS WITHIN RANGE, THE JEROME 431 IS FUNCTIONING PROPERLY.

    If the average is not within range, proceed to the next step.

13. Perform a Sensor Regeneration. Press ZERO and turn the ZERO ADJUST, using the trimmer tool, until the digital meter reads . 0.

    - *If the meter reads . H, turn the ZERO ADJUST counterclockwise;*
    - *if the meter reads . L, turn the ZERO ADJUST clockwise.*

    Refer to page 5, in the 431 Manual for the complete SENSOR REGENERATION procedure.

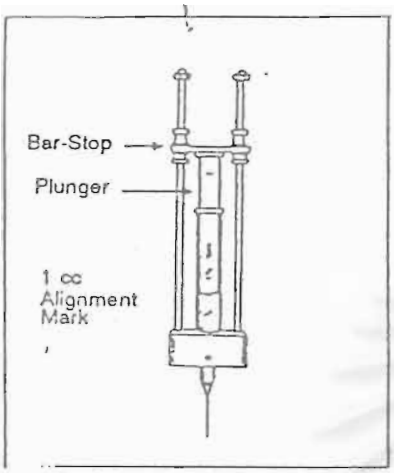
14. Wait 1 hour before proceeding to step 15.

15. Repeat steps 9-12 of this test procedure.

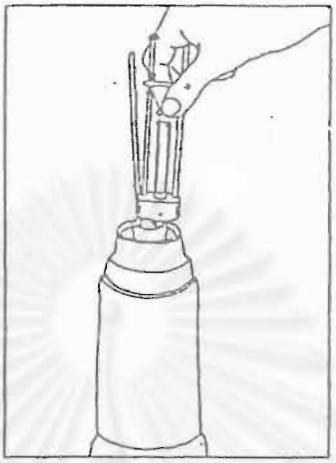
    If the average of the digital meter readings is still not within range, refer to page A7, Functional Test Trouble Shooting.

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

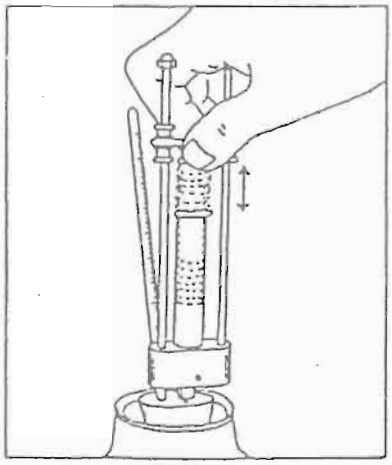
Syringe Technique



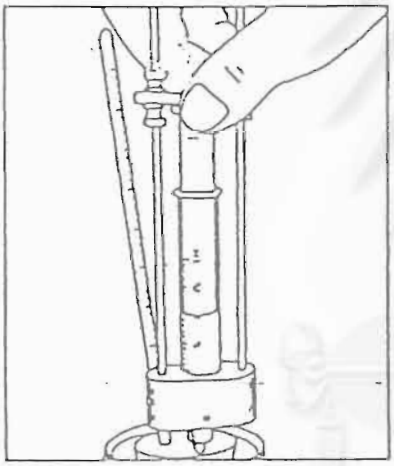
1. Check bar-stop Setting (1cc).



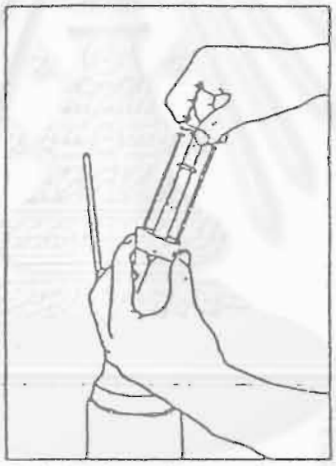
2. Insert needle into thermos.



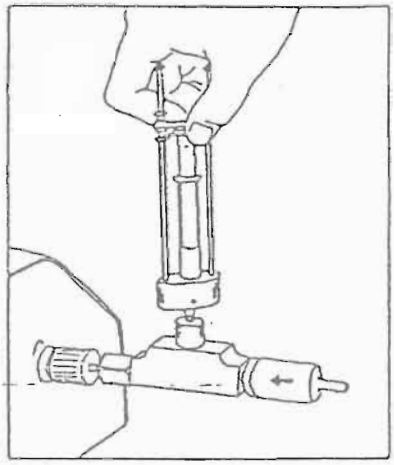
3. Pump plunger 2 times.



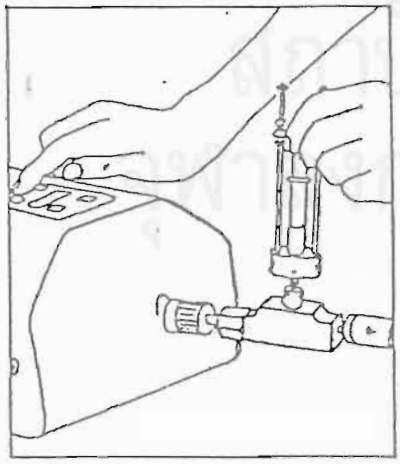
4. Pull plunger quickly and smoothly to bar-stop.



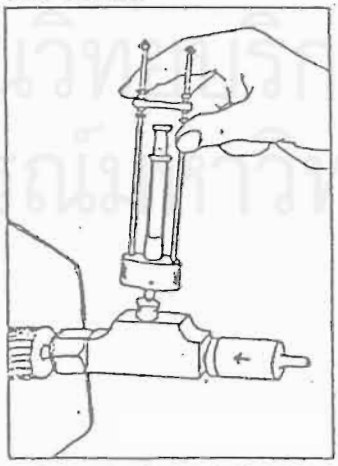
5. Hold plunger firmly against bar stop and remove syringe from thermos.



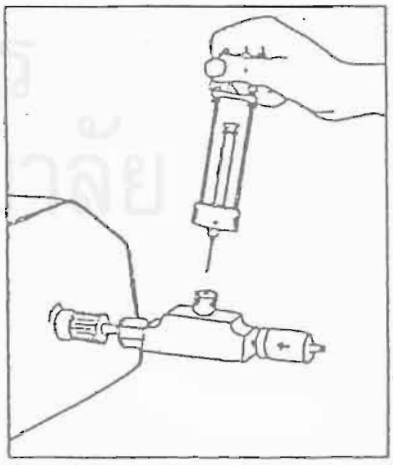
6. Insert syringe needle into setpum.



7. Press Sample.



8. When the display flashes, release the plunger so that gravity feeds Hg vapor into 431 airstream. Aid if necessary, by pushing plunger completely closed.



9. Remove syringe needle from septum.

431 TEMPERATURE CONVERSION CHART

Temp °C	Digital Meter Response
16	.091 to .123
17	.100 to .135
18	.108 to .146
19	.118 to .159
20	.129 to .174
21	.138 to .187
22	.151 to .204
23	.164 to .222
24	.177 to .240

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

FUNCTIONAL TEST TROUBLE SHOOTING

If you don't achieve good results with the test procedure, go over the following:

- Ensure the thermos temperature is stable.
- Ensure there is no oxidation on the mercury drop in the thermos.
- Ensure the instrument's intake is not blocked with foreign matter.
- Straighten or replace crimped or blocked internal tubing.

and...

- Use a new syringe needle.

If you find the above does not solve your problems, follow these steps to determine if your flow system is contaminated:

1. Insert your zero air filter in the instrument's intake and tighten the intake tube nut to ensure an airtight seal.
2. Take 3 samples.

   If the average meter reading is less than .005, there is no mercury contamination. If the average meter reading is greater than .005, proceed to step 3.

3. Remove and replace the zero air filter.
4. Take 3 samples.

   If the average reading is less than .005, the old zero air filter was contaminated.

   If still greater than .005, proceed to step 5.

5. Change the internal filters.

   Refer to page 12 of the 431 Manual.

6. Take 3 more samples.

   If the average meter reading is less than .005, the internal filters were contaminated.

If the average is still greater than .005--

Please call Customer Service, Toll Free (800) 526-7411 for help.

Arizona Instrument
Jerome Division

MATERIAL SAFETY DATA SHEET

Date of Issue
5-25-86

Mercury

ARIZONA INSTRUMENT CORPORATION
P.O. Box 1930
Tempe, Arizona 85280
INFORMATION HOTLINE (800) 528-7411

Product Identification:

CHEMICAL NAME: Mercury Metal
TRADE NAME & SYNONYMS: Quick Silver
CHEMICAL FAMILY: Metals
FORMULA: Hg
FORMULA WEIGHT: 200.59

SECTION 1 - Physical Data

formation
ODOR: Odorless
SPECIFIC GRAVITY (H_20 = 1): 13.54
VAPOR PRESSURE AT 20°C: 0.0012
BOILING POINT, 760 mm Hg (°C): 356.9
MELTING POINT (°C): -38.9

SECTION 2 - Fire and Explosion Data

FIRE HAZARD: Nonflammable
UNUSUAL HAZARDS: Extremely toxic vapors upon exposure to high temperatures

SECTION 3 - Reactivity Data:

STABILITY: Stable at room temperature
INCOMPATIBILITIES: azide, acetylene, ammonia, chlorine dioxide, nitric acid

SECTION 4 - Leak/Spill Information

PRODUCT CLEAN-UP: recover with suction cup equipped with a capillary
DISPOSAL METHOD: perform in compliance with all current local, state and federal regulations

SECTION 5 - Health Hazard Information

THRESHOLD LIMIT VALUE:
0.1mg/m^3 (OSHA ceiling)
0.05mg/m^3 (ACGIH level with a proposed absolute ceiling of 0.15 mg/m^3+)
EXPOSURE/HEALTH EFFECTS: coughing, bronchitis, pneumonia, tremor, insomnia, irritability, headache, fatigue, weakness, stomatitis, weight loss, GI disorder. Can irritate skin and eyes.
FIRST AID: skin - wash with water, get medical assistance; eyes - wash with water, get medical assistance; inhalation - remove to fresh air, get medical assistance; ingestion - get medical attention

SECTION 6 - Special Protection Information

Ventilation must be sufficient to meet TLV.
Wear rubber gloves and eye protection.

SECTION 7 - Special Handling and Storing Precautions

Do NOT heat mercury unless appropriate safety precautions for highly toxic vapors have been taken. Store in a sealed container.

SECTION 8 - Hazardous Ingredients

Mercury and Mercury Vapor

The information and recommendations set forth herein are presented in good faith and believed to be correct as of the date hereof. Arizona Instrument Corporation, however, makes no representations as to the completeness or accuracy thereof and information is supplied upon the condition that the persons receiving same will make their own determination as to its suitability for their purposes prior to use. In no event will Arizona Instrument Corporation be responsible for damages of any nature whatsoever resulting from the use of or reliance upon this information.