



## บทที่ 1

### บทนำ

(Introduction)

#### 1.1 มูลเหตุจูงใจ

การพัฒนาวิธีการวิเคราะห์สารเชิงปริมาณและคุณภาพนั้น มีจุดมุ่งหมายเหมือนกันคือเพื่อให้ได้สภาพไว (sensitivity) ความแม่นยำ (accuracy) และ ความเที่ยง (precision) สูง นอกจากนี้ยังจะต้องประกอบด้วยขั้นตอนการวิเคราะห์ที่ง่ายและประหยัดเวลาอีกด้วย จึงได้มีการพัฒนาเครื่องมือวิเคราะห์ และวิธีการวิเคราะห์อยู่เสมอตลอดเวลา เพื่อให้บรรลุถึงจุดมุ่งหมายดังกล่าว

การวิเคราะห์แอนไอออนที่มีซัลเฟอร์เป็นองค์ประกอบบางชนิด เช่น ซัลไฟด์ ( $S^{2-}$ ) ซัลไฟต์ ( $SO_3^{2-}$ ) ซัลเฟต ( $SO_4^{2-}$ ) ไฮโอซัลเฟต ( $S_2O_3^{2-}$ ) รวมทั้งไฮโอไซยาเนต ( $SCN^-$ ) เมื่อพิจารณาวิธีการที่ใช้วิเคราะห์ตั้งแต่อดีตจนถึงปัจจุบัน จะเห็นได้ว่าการพัฒนาปรับปรุงวิธีการต่าง ๆ เรื่อยมา โดยเริ่มตั้งแต่การใช้วิธีวิเคราะห์แผนเดิม (classical method) เช่น วิธีชั่งน้ำหนัก (gravimetric method) วิธีวัดปริมาตร (volumetric method) วิธีการเทียบสี (colorimetric method) จนกระทั่งถึงวิธีวิเคราะห์โดยใช้เครื่องมือ (instrumental method) เช่นวิธีวัดการดูดกลืนแสง (spectrophotometric method) (1-5) วิธีทางเคมีไฟฟ้า (electrochemical method) (6,7) และ วิธีการทางโครมาโทกราฟี (chromatographic method) (8,9) เป็นต้น

การวิเคราะห์หาปริมาณแอนไอออนที่มีซัลเฟอร์ในน้ำ ในดิน และใน ตัวอย่างอื่น ๆ

เพื่อให้ทราบว่ามีแอนไอออนชนิดไหนปริมาณเท่าใด จะเป็นประโยชน์ในด้านการควบคุมคุณภาพ น้ำ การบำบัดน้ำเสีย รวมทั้งการควบคุมคุณภาพผลิตภัณฑ์บางชนิด การวิเคราะห์หาปริมาณซัลเฟอรัตามวิธีแผนเดิม (classical method) ดังกล่าวแล้วข้างต้นนั้น จะวิเคราะห์แอนไอออนได้ครั้งละหนึ่งชนิดเท่านั้น หรืออาจจะได้เป็นผลรวมของซัลเฟอรัทั้งหมดในรูปของซัลเฟอรั หรือซัลเฟต และค่าต่ำสุดที่วิเคราะห์ได้ (detection limit) อยู่ในช่วงไมโครกรัม/กรัม (ppm) ถึงเปอร์เซ็นต์(%) (น.น./น.น.) แล้วแต่วิธีที่ใช้วิเคราะห์และชนิดของตัวอย่าง

การใช้เทคนิคโครมาโทกราฟีในการวิเคราะห์แอนไอออน ที่มีซัลเฟอรัเป็นองค์ประกอบ เช่น ซัลไฟด์ ซัลไฟต์ ซัลเฟต ไฮโอซัลเฟต และ ไฮโอไซยาเนตนั้น ในตอนแรกจะเป็นการวิเคราะห์แอนไอออนในสภาพแก๊ส โดยใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี เป็นการวิเคราะห์ซัลไฟด์ในรูปแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ ( $H_2S$ ) และสามารถพัฒนาเทคนิคนี้ จนสามารถวิเคราะห์สารนี้ได้ในปริมาณต่ำมากถึงระดับ ppb (9) แต่วิธีนี้เป็นการวิเคราะห์ไอออนที่สามารถเปลี่ยนเป็นสภาพแก๊สได้เท่านั้น ดังนั้นสำหรับแอนไอออนที่มีซัลเฟอรัเป็นองค์ประกอบ 5 ชนิดดังกล่าว จึงวิเคราะห์ได้เพียงชนิดเดียวเท่านั้น

การวิเคราะห์ไอออนโดยใช้เทคนิคทางลิควิดโครมาโทกราฟี (LC) ได้พัฒนาขึ้นโดย Small และคณะ (8) เมื่อปี พ.ศ.2518 โดยที่เครื่องมือมีส่วนประกอบพื้นฐานคล้ายกับเครื่องมือไฮเพอร์ฟอร์แมนซ์ลิควิดโครมาโทกราฟี (high performance liquid chromatograph , HPLC) จะแตกต่างกันเฉพาะในส่วนคอลัมน์เท่านั้น คือ เครื่องมือประกอบด้วยคอลัมน์ 2 ชนิด ได้แก่คอลัมน์ที่ใช้แยกสาร (separator column) ซึ่งเป็นคอลัมน์ชนิดแลกเปลี่ยนไอออน (ion exchange column) และซัพเพรสเซอร์คอลัมน์ (suppressor column) คอลัมน์นี้ทำหน้าที่ลดสัญญาณ (signal) ที่เกิดจากสารละลายตัวชะ (eluent) ซึ่งเรียกว่าแบคกราวด์ นอกจากนี้ยังใช้คอนดักติวิตีเทกเตอร์เป็นเครื่องวัด เรียกเครื่องมือนี้ว่าไอออนโครมาโทกราฟีแบบที่มีซัพเพรสเซอร์คอลัมน์ (suppress type ion chromatograph) (10) อย่างไรก็ตามเครื่องมือแบบนี้ในช่วงแรกก็มีข้อเสียหลายประการ ซึ่งจะได้กล่าวในรายละเอียดต่อไป

ต่อมาในปี พ.ศ.2522 Fritz และ Gjerde(11-14) ได้พัฒนาเครื่องไอออนโครมาโทกราฟีระบบใหม่ เพื่อลดปัญหาของเครื่องมือแบบแรกโดยมีส่วนประกอบของเครื่องคล้ายแบบเดิม

แต่ใช้คอลัมน์เพียงชนิดเดียว คือคอลัมน์ที่ใช้แยกสารเรียกเครื่องมือแบบนี้ว่าเครื่องไอออนโครมาโทกราฟีแบบไม่มีซัพเพรสเซอร์คอลัมน์ (non-suppress type or single column ion chromatograph) (10) ดังนั้นในการวิเคราะห์ไอออนโดยใช้เครื่องไอออนโครมาโทกราฟีจึงสามารถทำได้ 2 วิธี โดยเลือกใช้อุปกรณ์ที่แตกต่างกันดังกล่าวแล้ว

การใช้วิธีที่ไม่มีซัพเพรสเซอร์นั้นค่าต่ำสุดที่วิเคราะห์ได้จะสูงกว่า การวิเคราะห์โดยวิธีที่มีซัพเพรสเซอร์ ประมาณ 10 เท่า (15,16) แต่มีข้อดีในส่วนที่สามารถใช้เครื่องมือ HPLC แบบธรรมดาที่ใช้กันทั่วไปซึ่งอาจจะมีอยู่แล้วในห้องปฏิบัติการ เพียงแต่เลือกคอลัมน์ สารตัวชะและเครื่องวัดที่เหมาะสมที่สามารถวิเคราะห์ไอออนที่สนใจได้ ก็จัดเป็นเทคนิคไอออนโครมาโทกราฟีได้เช่นเดียวกัน จึงกล่าวได้ว่าการพัฒนาเทคนิคไอออนโครมาโทกราฟีแบบไม่มีซัพเพรสเซอร์คอลัมน์ เป็นการพัฒนาเครื่องมือเดิมที่มีอยู่ให้ใช้งานได้ในขอบข่ายที่กว้างขึ้น ดังนั้นจึงมีการพัฒนาเทคนิคนี้ออกไปอย่างกว้างขวาง เพื่อให้สามารถวิเคราะห์ไอออนได้มากขึ้น และปริมาณค่าต่ำสุดที่วิเคราะห์ได้ต่ำลง

Gjerde, Fritz และ Schmuckler (13,17) ได้ศึกษาและเปรียบเทียบการใช้ตัวชะหลายชนิด คือ เกลือโซเดียม หรือ โซลเฟตซึ่มเบนโซเอต (benzoate) ซัลโฟเบนโซเอต (sulphobenzoate) และฟทาเลต (phthalate) ที่ความเข้มข้นและ pH ต่างกัน ใช้คอลัมน์ที่มีความจุอยู่ในช่วง 0.1-0.007 มิลลิควิวาเลนซ์/กรัม (mequiv./g) และพบว่าเทคนิคนี้สามารถวิเคราะห์แอนไอออนหลายชนิดที่ผสมกันได้ในระดับ ไมโครกรัม/ลิตร (ppb)

Fritz, Dean และ Robert (15) ได้ศึกษาเปรียบเทียบการใช้กรดอินทรีย์หลายชนิด เพื่อเป็นตัวชะ แล้วเปรียบเทียบผลเกี่ยวกับความเฉพาะ (selectivity) และ สภาพไว

Haddad, Jackson และ Heckenberg (18) ได้เปรียบเทียบคอลัมน์ที่ใช้ ในไอออนโครมาโทกราฟีชนิดคอลัมน์เดี่ยว เกี่ยวกับลักษณะพิเศษเฉพาะตัว และ คุณสมบัติในการใช้งาน (performance characteristics) เพื่อเป็นแนวทางในการเลือกคอลัมน์ ให้เหมาะสมกับงานที่ศึกษา

การพัฒนาไอออนโครมาโทกราฟีชนิดคอลัมน์เดี่ยวยังคงดำเนินมาเรื่อย ๆ จนกระทั่งถึงปัจจุบัน ในเรื่องของสภาวะที่ใช้ในการทดลอง การเลือกตัวชะ การเลือกคอลัมน์ให้เหมาะสมกับงาน ในส่วนของเครื่องมือจะใช้วัสดุที่ทำระบบท่อ (tubing) และ เครื่องสูบ (pump) เพื่อให้ทนต่อสารตัวชะที่เป็นบัฟเฟอร์ (buffer) การออกแบบคอนดักทีวิตีเทกเตอร์ให้มีเสถียรภาพ (stability) สูง มีสภาพไว (sensitivity) สูง รวมทั้งการใช้ระบบอิเล็กทรอนิกส์เพื่อช่วยลดค่าแบคกราวด์ของสารตัวชะ (electronic suppressor) (19,20) และ นอกจากนี้ยังสามารถเลือกใช้ดีเทกเตอร์ชนิดอื่นได้ด้วย เช่น ใช้อัลตราไวโอเลตสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (UV spectrophotometer) (20-29) อิเล็กโตรเคมีคัลดีเทกเตอร์ (Electrochemical detector) (30-34) Inductively coupled plasma atomic emission spectrometer (ICP) (35) Atomic absorption spectrometer (36) และ Refractive index detector (37) เป็นต้น

จากที่กล่าวมาแล้วจะเห็นได้ว่า การพัฒนาเทคนิคไอออนโครมาโทกราฟีมาใช้ในการวิเคราะห์ไอออนนั้นมีข้อดีหลายประการ กล่าวคือ สามารถวิเคราะห์ไอออนหลายชนิดได้พร้อมกัน (simultaneous determination) และค่าต่ำสุดที่วิเคราะห์ได้ต่ำมาก สามารถวิเคราะห์ได้ต่ำถึงระดับ นาโนกรัม (ng) นอกจากนี้ขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างสามารถทำได้ง่าย เช่น ถ้าตัวอย่างเป็นน้ำการเตรียมตัวอย่างทำได้โดยการกรองผ่านกระดาษกรอง และเมมเบรนขนาด 0.45 ไมครเมตร และใช้วิธีการเจือจางในกรณีที่ไอออนมีความเข้มข้นสูง ถ้าเป็นตัวอย่างชนิดอื่น เช่น ดิน จะต้องใช้วิธีการสกัดด้วยน้ำเพราะแอนไอออนที่จะวิเคราะห์สามารถละลายน้ำได้ดี

การใช้ไอออนโครมาโทกราฟี วิเคราะห์แอนไอออนที่มีซิลเฟอ์เป็นองค์ประกอบมีมาตั้งแต่เริ่มพัฒนาเทคนิคไอออนโครมาโทกราฟีเมื่อปี พ.ศ. 2518 (8) ทั้งนี้เนื่องจากในการพัฒนาเทคนิคในด้านต่าง ๆ จะต้องใช้สารละลายแอนไอออนมาตรฐานในการศึกษา แอนไอออนที่เลือกใช้ได้แก่ แอนไอออนที่มีประจุเดียว (monovalent) เช่น คลอไรด์ โบรไมด์ ไนเตรต ไนไตรต์ ไฮโอไดด์ ฟลูออไรด์ เป็นต้นรวมทั้งแอนไอออนที่มีซิลเฟอ์เป็นองค์ประกอบเช่น ซิลเฟต ไฮโอซิลเฟต ไฮโอโซฟาเนต และ ซิลไฟด์ ในการทดลองศึกษาดังกล่าวไม่ได้มีจุดมุ่งหมายในการแยกซิลเฟอ์แอนไอออนโดยตรง แต่มีจุดมุ่งหมายในการพัฒนาเทคนิคในด้านต่างๆ เช่น การพัฒนาซีฟเฟรสเซอร์คอลัมน์ (38,39,40) การทำ gradient elution (19,41,42,43) และการ

ใช้ concentrator column (44) ในเทคนิคไอออนโครมาโทกราฟีแบบที่มีซีฟเฟรสเซอร์คอลัมน์ นอกจากนี้การพัฒนาวิธีการทำได้โดย การเลือกใช้สารตัวชะ (13, 15, 17, 21, 45, 46, 47, 48) การศึกษาเพื่อหาสภาวะการทดลองที่เหมาะสม (16, 49, 50, 51, 52, 53) การเลือกใช้คอลัมน์ (18, 54, 55, 56) การพัฒนาและเลือกใช้เครื่องวัด (20, 22, 26, 28, 31, 32, 34, 35, 57, 58, 59) ในเทคนิคไอออนโครมาโทกราฟีแบบไม่มีซีฟเฟรสเซอร์คอลัมน์ ดังนั้นสภาวะในการทดลองดังกล่าวจึงไม่สามารถแยกและวิเคราะห์แอนไอออนที่มีซิลเฟอไรต์เป็นองค์ประกอบ 5 ชนิด คือ ซิลไฟต์ ซิลไฟต์ ซิลเฟต ไฮโอซิลเฟต และไฮโอโซยาเนตในการวิเคราะห์ในขณะเดียวกันได้หมด

การใช้เทคนิคไอออนโครมาโทกราฟี วิเคราะห์หาปริมาณแอนไอออนที่มีซิลเฟอไรต์เป็นองค์ประกอบ ในตัวอย่างจริง ได้ถูกนำมาใช้อย่างกว้างขวาง เช่น การวิเคราะห์หาปริมาณซิลเฟตในดิน (60) ในน้ำ (29, 61) ในเลือด (23, 62) ในหิมะ (63) การวิเคราะห์หาปริมาณซิลเฟตและซิลไฟต์ในหมอก (64) ในอาหาร (65) ในตัวอย่างจากสิ่งแวดล้อม (66, 67) การหาปริมาณซิลไฟต์ในน้ำ (68) การวิเคราะห์หาปริมาณไฮโอซิลเฟตใน oil shale leachates (69) การวิเคราะห์หาปริมาณซิลไฟต์ ซิลเฟต ซิลไฟต์ ไฮโอซิลเฟต และไฮโอโซยาเนตในน้ำที่ใช้ในกระบวนการผลิตและน้ำทิ้งของโรงงานเยื่อกระดาษ (30, 33, 70) และน้ำใน oil shale retort (25)

การวิเคราะห์หาปริมาณซิลเฟอไรต์แอนไอออน 5 ชนิด ในตัวอย่างน้ำที่กล่าวมาแล้วข้างต้นนั้นใช้วิธีที่มีซีฟเฟรสเซอร์คอลัมน์ (30, 33, 71) และวิธีที่ไม่มีซีฟเฟรสเซอร์คอลัมน์โดยใช้เครื่องวัดหลายชนิด (25) พร้อมทั้ง เพื่อเปรียบเทียบและยืนยันว่าเป็นแอนไอออนชนิดใด ดังนั้นจึงไม่จำเป็นต้องแยกแอนไอออนแต่ละชนิดออกจากกันอย่างเด็ดขาดก็สามารถหาปริมาณได้

## 1.2 แหล่งกำเนิดของแอนไอออนที่มีซิลเฟอไรต์เป็นองค์ประกอบ

แอนไอออนที่มีซิลเฟอไรต์เป็นองค์ประกอบ เช่น ซิลไฟต์ ซิลไฟต์ ซิลเฟต ไฮโอซิลเฟต ไฮโอโซยาเนตนั้นจัดเป็นแอนไอออนที่ปรากฏอยู่เสมอในสิ่งแวดล้อมทั่วไป โดยเฉพาะในน้ำ เช่น แม่น้ำ ลำคลอง และแหล่งน้ำธรรมชาติ ในอากาศซึ่งเป็นสาเหตุของการเกิดฝนกรด (acid

rain) นอกจากนี้ยังพบในดินที่เรียกว่า ดินเปรี้ยว (acid sulphate soil)

แหล่งกำเนิดของแอนไอออนที่มีซัลเฟตเป็นองค์ประกอบที่สำคัญ มี 3 แหล่ง คือ

1. เกิดจากการสลายตัวของแร่ (mineral compound) เนื่องจากในธรรมชาติมีแร่หลายชนิดที่มีซัลเฟตเป็นองค์ประกอบเช่น อิปซั่ม (gypsum) หินเชล (shales) แร่ไพไรต์ (pyrite) เป็นต้น แร่เหล่านี้สามารถถูกชะล้าง (leaching) หรือเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation) ได้ ภายใต้อุณหภูมิและความดันของโลกจึงเป็นสาเหตุให้มี ซัลไฟด์และซัลเฟตปริมาณสูงในน้ำแร่ (mineral water) น้ำใต้ดิน (ground water) น้ำทะเล น้ำที่มาจากเหมืองแร่ และในดินเปรี้ยว

2. น้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรม (industrial waste) เนื่องจากในอุตสาหกรรมหลายประเภทเกี่ยวข้องกับสารที่มีซัลเฟตเป็นองค์ประกอบ โดยใช้เป็นวัตถุดิบในกระบวนการผลิต หรือเป็นสารที่เติมลงไปเพื่อประโยชน์บางอย่างแล้วทำให้เกิดสารเหลือใช้ หรือเกิดเป็นผลพลอยได้ (by product) ปนมากับของเสียหรือปนมากับผลิตภัณฑ์ ในกรณีที่เป็นของเสียเมื่อทิ้งลงสู่แม่น้ำลำคลองจะเป็นสาเหตุของการเกิดมลพิษทางน้ำได้ ตัวอย่างของโรงงานอุตสาหกรรมที่เกี่ยวข้องกับสารเหล่านี้ได้แก่

-โรงงานเยื่อ และกระดาษ ใช้สารเคมีที่มีซัลเฟตเป็นองค์ประกอบในกระบวนการฟอกเยื่อกระดาษ เช่น โซเดียมซัลไฟด์ ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) แมกนีเซียมไบซัลไฟด์ ( $\text{Mg}(\text{HSO}_3)_2$ ) แอมโมเนียมไบซัลไฟด์ ( $\text{NH}_4\text{HSO}_3$ ) แคลเซียมไบซัลไฟด์ ( $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ ) ซึ่งสารเคมีดังกล่าวจะเหลือปนมากับของเสียที่เรียกว่า น้ำดำ (black liquor) ถ้าไม่มีระบบกำจัดน้ำเสียที่เหมาะสม สิ่งเหล่านี้ย่อมก่อให้เกิดปัญหาต่อสิ่งแวดล้อมอย่างมาก

-อุตสาหกรรมเหมืองแร่ เช่น เหมืองถ่านหิน ลิกไนต์ ตะกั่ว ดีบุก การทำเหมืองแร่ทำให้ดินบริเวณเหมืองมีสภาพเป็นกรด และน้ำทิ้งจากการถลุงแร่ก็มีสภาพเป็นกรดด้วย ทั้งนี้เนื่องจากสาเหตุที่สำคัญประการหนึ่งคือ การนำสู่ผิวดินของแร่ที่มีซัลเฟตเป็นองค์ประกอบ เช่น ไพไรต์ (pyrite,  $\text{FeS}_2$ ) แร่เมื่อสัมผัสกับอากาศและน้ำเป็นเวลานานจะสามารถเปลี่ยนเป็นกรดซัลฟิวริก ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) ได้ ทำให้ดินมีสภาพเป็นดินเปรี้ยวและน้ำที่ไหลออกจากเหมืองแร่มีสภาพเป็นกรด ภาวะที่เกิดขึ้นไม่เพียงแต่เกิดกับเหมืองที่กำลังขุดเจาะอยู่แต่เกิดกับเหมืองที่ปิดแล้วเป็นเวลานานอีกด้วย น้ำที่ไหลออกจากเหมืองทั่วไปมีกรดซัลฟิวริกประมาณ 100-6000

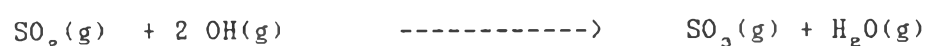
ส่วนในล้านส่วน (ppm.)

-อุตสาหกรรมปิโตรเลียม โรงกลั่นน้ำมันก่อให้เกิดปัญหาสิ่งแวดล้อมเป็นพิษได้ เนื่องจากการปล่อยสารประกอบอินทรีย์ของซัลเฟอร์ ได้แก่ เมอร์แคปแทน (mercaptan) ซึ่งสารประกอบนี้เมื่ออยู่ในน้ำและมีสภาวะที่เหมาะสม สามารถถูกย่อยสลายโดยจุลินทรีย์ เกิดเป็นแอนไอออนที่ละลายน้ำได้ดังกล่าวแล้วข้างต้น นอกจากนี้ซัลเฟอร์ซึ่งปนมากับน้ำมันดิบส่วนหนึ่ง เมื่อได้รับความร้อนจะรวมตัวกับออกซิเจนเกิดเป็นแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ออกสู่บรรยากาศ ทำให้อากาศบริเวณนั้นมีผลเสียต่อระบบหายใจ ทั้งนี้เนื่องจากซัลเฟอร์ไดออกไซด์ปริมาณ 0.1-0.2 ไมโครกรัม/กรัมในอากาศ จะทำให้ระบบการหายใจติดขัด

-อุตสาหกรรมอื่น ๆ ที่ใช้ถ่านหินและลิกไนต์เป็นเชื้อเพลิง เช่น โรงผลิตไฟฟ้า เนื่องจากถ่านหินและลิกไนต์นั้น จะมีซัลเฟอร์เป็นส่วนประกอบอยู่ประมาณ 1-3 เปอร์เซ็นต์ โดยอยู่ในรูปของแร่ไพไรต์ เมื่อเกิดการเผาไหม้จะเปลี่ยนซัลเฟอร์ เป็นซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ดังสมการ

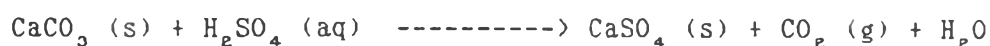


แก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ในอากาศ ความเข้มข้นประมาณ 0.3 ไมโครกรัม/กรัมทำให้เกิดกลิ่น และมีผลต่อระบบหายใจดังกล่าวแล้ว นอกจากนี้ยังเป็นสาเหตุหนึ่งของการเกิดฝนกรด เนื่องจากแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์เกิดการรวมตัวกับออกซิเจนในอากาศในสภาวะที่มีความชื้น หรือเกิดการรวมตัวกับอนุมูลไฮดรอกไซด์ ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาโฟโตเคมีคัล (photochemical reaction) ดังสมการ



ซึ่งฝนกรดนี้ก่อให้เกิดปัญหาต่อสิ่งแวดล้อมอย่างมาก กล่าวคือเป็นสาเหตุให้พืชตายมีผลกระทบต่อสิ่งมีชีวิตเล็ก ๆ ในน้ำทั้งพืชและสัตว์ ทำลายสิ่งก่อสร้างที่ทำจากหินปูน ( $\text{CaCO}_3$ ) ซึ่งแสดงได้ดัง

สมการ



และยังกัดกร่อนสิ่งก่อสร้างที่เป็นโลหะต่าง ๆ ด้วย นอกจากนี้ไฮโดรเจนไอออน ( $\text{H}^+$ ) ที่เกิดจากฝนกรดยังเป็นสาเหตุให้ไอออนของโลหะบางชนิดในดิน ละลายหลุดออกมาแล้วทำให้เกิดพิษต่อพืช เช่นการเกิดอลูมิเนียมไอออน ( $\text{Al}^{3+}$ ) จากตะกอนอลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) เป็นต้น ผลสุดท้ายเมื่อฝนกรดถูกชะไหลลงสู่แม่น้ำลำคลองจะทำให้ที่นั่นมีสภาพเป็นกรด และมีปริมาณซิลิเกตไอออนสูง ซึ่งเป็นผลเสียต่อสภาพแวดล้อมดังกล่าวในรายละเอียดต่อไป

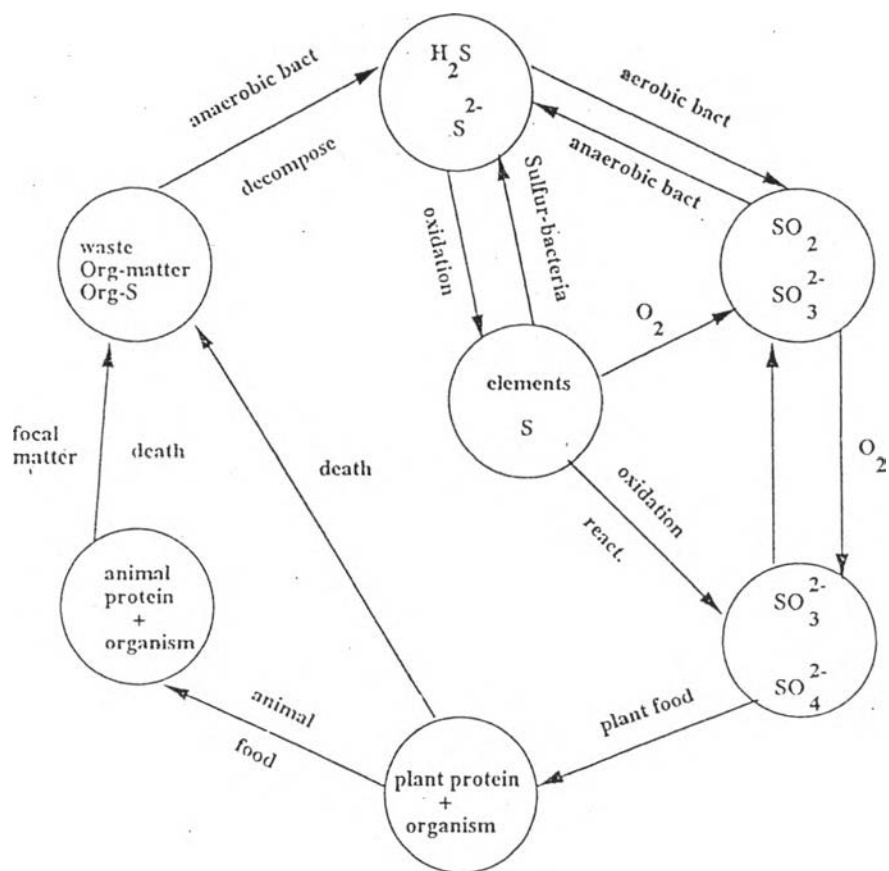
3. เกิดจากการย่อยสลายของสารอินทรีย์ ที่มีซิลิเฟอ์เป็นองค์ประกอบ โดยจุลินทรีย์ สารประกอบดังกล่าวนี้มาจากทั้งจากบ้านเรือน จากกองขยะ เศษของเหลือใช้ เกิดการหมักหมมเน่าเสีย เมื่อฝนตกหรือถูกน้ำไหลชะลงสู่ที่ระบายน้ำและแม่น้ำลำคลอง ทำให้เกิดปัญหามลภาวะต่อสิ่งแวดล้อมทางน้ำเช่นเดียวกัน

### 1.3 ผลเสียที่เกิดจากแอนไอออนที่มีซิลิเฟอ์เป็นองค์ประกอบ

แอนไอออนเหล่านี้ถ้ามีในน้ำบริโภคปริมาณหนึ่ง จะทำให้ที่นั่นไม่เหมาะต่อการบริโภคส่วนในสภาวะแวดล้อมนั้น ถ้ามีซิลิเฟอ์แอนไอออนดังกล่าวในน้ำปริมาณสูง จะเป็นสาเหตุหนึ่งของการเกิดมลภาวะทางน้ำ และทางอากาศได้ ทั้งนี้เนื่องจากแอนไอออนเหล่านี้ตัวใดตัวหนึ่งสามารถเปลี่ยนแปลงสภาพเป็นแก๊สและ/หรือเป็นแอนไอออนตัวอื่น ๆ เมื่อมีสภาพความเป็นกรดต่าง และอากาศที่เหมาะสม ดังแสดงในรูปที่ 1.1

ดังนั้นจะเห็นได้ว่า ในสภาวะหนึ่งซิลิเฟอ์แอนไอออนสามารถเปลี่ยนสภาพเป็นแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ซึ่งมีกลิ่นเหม็นเหมือนไข่เน่า และเกิดแก๊สซิลิเฟอ์ไดออกไซด์ ซึ่งแก๊สทั้งสองชนิดนี้ทำให้เกิดมลภาวะทางอากาศอย่างมาก รวมทั้งเป็นสาเหตุของการเกิดฝนกรด ซึ่งได้กล่าวรายละเอียดไปแล้ว

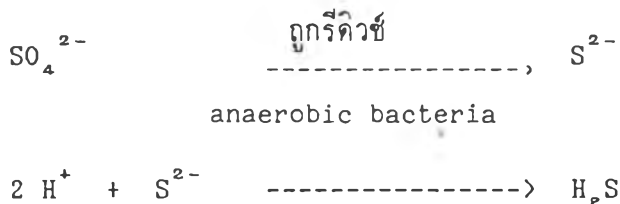




รูป 1.1 แสดงวัฏจักรของซัลเฟอร์ในธรรมชาติ

ต่อไปจะกล่าวถึงผลเสียในด้านต่างๆ อันเกิดจากการมีซัลเฟอร์แอนไอออนในสภาวะแวดล้อมมากเกินไป พร้อมทั้งสาเหตุของการเกิด

การเกิดกลิ่น ในสภาวะที่ไม่มีออกซิเจนที่ละลายในน้ำ (DO) และไนเตรตแบคทีเรียชนิด anaerobic bacteria แบคทีเรียชนิดนี้สามารถใช้ซัลเฟตเป็นแหล่งของออกซิเจนสำหรับการเกิดออกซิเดชันทางชีวเคมี โดยที่ซัลเฟตจะถูกรีดิวซ์ไปเป็นซัลไฟด์ แล้วรวมกับไฮโดรเจนไอออน เกิดเป็นไฮโดรเจนซัลไฟด์ ดังสมการ



ไฮโดรเจนซัลไฟด์สามารถเปลี่ยนเป็นไฮโดรเจนซัลไฟด์ไอออน ( $\text{HS}^-$ ) หรือซัลไฟด์ไอออน ( $\text{S}^{2-}$ ) ขึ้นอยู่กับสภาพความเป็นกรด-เบส (pH) ของน้ำ ดังนี้

ที่ pH	มากกว่า 12	จะอยู่ในรูปของซัลไฟด์ทั้งหมด
ที่ pH	ระหว่าง 9-12	จะอยู่ในรูปของไฮโดรเจนซัลไฟด์ไอออน ( $\text{HS}^-$ )
ที่ pH	ระหว่าง 5-9	จะอยู่ในรูปของไฮโดรเจนซัลไฟด์ไอออน และไฮโดรเจนซัลไฟด์ ( $\text{H}_2\text{S}$ ) ในอัตราส่วนต่าง ๆ กัน
ที่ pH	ต่ำกว่า 5	ซัลไฟด์ทั้งหมดจะอยู่ในรูปไฮโดรเจนซัลไฟด์

ในแหล่งน้ำธรรมชาติ หรือน้ำเสียโดยปกติ pH จะอยู่ระหว่าง 6-8 ดังนั้นถ้ามีซัลไฟด์ในแหล่งน้ำนั้น หรือถ้ามีปนอยู่กับน้ำเสีย มักจะก่อให้เกิดกลิ่นแก๊สไข่เน่าได้เสมอ เนื่องจากไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่มีความเข้มข้น 0.2-0.3 ไมโครกรัม/กรัม ละลายอยู่ในน้ำจะทำให้เกิดมีกลิ่นแก๊สไข่เน่า

การกัดกร่อนท่อน้ำโสโครก ในกรณีที่น้ำเสียจากบ้านเรือนมีอุณหภูมิสูง มีซัลเฟตมาก เมื่อถูกเก็บกักไว้ในท่อเป็นเวลานาน จะเกิดปัญหาการกัดกร่อนของท่อบางส่วนบน เรียกว่า crown corrosion ซึ่งเกิดขึ้นเนื่องจากการเกิดรีดักชันของซัลเฟต ได้ไฮโดรเจนซัลไฟด์ ซึ่งเมื่อละลายน้ำจะได้กรดอ่อนถึงแม้ว่ากรดอ่อนในลักษณะนี้จะไม่ผลต่อระบบท่อคอนกรีตมากนัก แต่เมื่อมีการสะสมของไฮโดรเจนซัลไฟด์มากขึ้น และในสภาวะที่น้ำโสโครกนั้นมี aerobic bacteria จุลินทรีย์พวกนี้จะออกซิไดส์ไฮโดรเจนซัลไฟด์ให้เป็นกรดซัลฟิวริกได้ดังสมการ



กรดซัลฟิวริกเป็นกรดแก่จะกัดผนังคอนกรีต ซึ่งจะเป็นปัญหามากตอนส่วนบนของท่อ

ทำให้เกิดดินเปรี้ยว ดินเปรี้ยวคือดินที่อาจจะมี กำลังมี หรือเคยมีกรดซัลฟิวริกอยู่ในชั้นดิน ซึ่งกรดนี้ได้จากกระบวนการเกิดดิน และปริมาณกรดที่ได้ ต้องมีมากพอที่สามารถควบคุมการเปลี่ยนแปลงสมบัติของดินได้ ดินพวกนี้เมื่อปล่อยทิ้งให้อยู่ในสภาพที่สัมผัสกับอากาศเป็นเวลาดิติดต่อกันแล้ว ค่า pH ของดินจะต่ำกว่า 3.5 ส่วนสาเหตุของการเกิดดินเปรี้ยวขึ้นนั้นเกิดได้หลายสาเหตุ แต่สาเหตุหนึ่งที่สำคัญคือ ดินได้รับอิทธิพลจากน้ำขุ่นน้ำลง และมีการสะสมตะกอนที่ได้จากน้ำทะเล

หรือ น้ำกร่อย ที่มีปริมาณของแคลเซียมคาร์บอเนตต่ำ แต่มีปริมาณของไฟโรสสูงประมาณ 2-10 เปอร์เซ็นต์ดินประเภทนี้จึงมีลักษณะเป็นโคลนตม และได้รับอินทรีย์วัตถุจากพืชพรรณในป่าชายเลน อีกทั้งได้รับซัลเฟตจากน้ำทะเล เมื่อดินอยู่ในสภาพรีดักชัน ซัลเฟตจะถูกรีดิวซ์ ไปเป็นซัลไฟด์โดยแบคทีเรียพวก Sulfate-reducing bacteria เมื่อรวมกับเหล็กในดินเกิด FeS และ FeS<sub>2</sub> สะสมอยู่ในดิน ซึ่งดินจะมีลักษณะเป็นกลาง แต่เมื่อชั้นของดินสัมผัสกับอากาศโดยตรง จะทำให้ไฟโรสถูกออกซิไดซ์เป็นกรดซัลฟิวริก ทำให้ระดับ pH ของดินต่ำลงได้ภายในระยะเวลาเพียงไม่กี่สัปดาห์ และ pH ของดินที่ได้มีค่าประมาณ 3 หรือ 4 หรืออาจต่ำกว่า 2 โดยเกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฟโรสที่รุนแรง ปฏิกิริยาออกซิเดชันจะดำเนินไปอย่างรวดเร็วโดยจุลินทรีย์พวก Thiobacillus ดังสมการ



และจุลินทรีย์ชนิด T.ferrooxidans จะเป็นตัวเร่งการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเหล็ก (II) เป็นเหล็ก (III) และเหล็ก (III) ที่ได้ยังสามารถออกซิไดซ์ไฟโรสดังสมการ



ปัญหาต่อสุขภาพ ซัลเฟตไอออนมีผลทำให้เกิดอาการถ่ายท้องอย่างแรง (cathartic effect) ในสภาวะที่ร่างกายมีแมกนีเซียม และโซเดียม ดังนั้นองค์การอนามัยโลก (World Health Organization, WHO) จึงอนุญาตให้น้ำบริโภคมีซัลเฟตได้ในช่วง 200-400 ไมโครกรัม/กรัม และต้องไม่เกิน 400 ไมโครกรัม/กรัม

ไฮโอไซยาเนตซึ่งโดยปกติมีความเป็นพิษปานกลาง แต่เมื่ออยู่ในสภาวะที่เหมาะสมและมีความร้อนจะสลายตัวให้เกิดไฮโครเจนไซยาไนด์ (HCN) ซึ่งเป็นพิษ พบว่าไฮโอไซยาเนตปริมาณ 250 ไมโครกรัม/กรัม สามารถเปลี่ยนเป็นไซยาไนด์ (CN<sup>-</sup>) ได้สูงถึง 30 ไมโครกรัม/กรัม (1,2)

การเกิดตะกอนในหม้อน้ำ น้ำที่นำมาใช้ในหม้อน้ำของโรงงานอุตสาหกรรม ถ้ามีซัลเฟตในปริมาณสูง จะเป็นสาเหตุหนึ่งของการเกิดตะกอน (hard scale) ในหม้อน้ำ ในระบบก่อ

และแผ่นเพลตในระบบหล่อเย็น ซึ่งเกิดขึ้นเนื่องจากตะกอนของแคลเซียม และแมกนีเซียมซัลเฟต ( $\text{CaSO}_4$  ,  $\text{MgSO}_4$ )

การเกิดมลภาวะทางน้ำ ซัลไฟด์ในน้ำสามารถรวมตัวกับไอออนของโลหะบางชนิด เกิดเป็นสารประกอบสีดำ เช่น  $\text{CuS}$   $\text{NiS}$   $\text{PbS}$  หรือ  $\text{ZnS}$  สีขาวที่ไม่ละลายน้ำเกิดเป็นตะกอนหรือสารแขวนลอยในน้ำตามแม่น้ำลำคลอง โดยเฉพาะถ้ามีไฮโดรเจนซัลไฟด์ในน้ำสูงกว่า 200 ไมโครกรัม/กรัม จะทำให้เกิดสภาวะเป็นพิษ (toxic effect) ต่อระบบการบำบัดน้ำเสียที่ใช้แบคทีเรียแบบไม่ใช้ออกซิเจน (anaerobic bacteria) ดังนั้นกรมโรงงานอุตสาหกรรม กระทรวงอุตสาหกรรม จึงได้กำหนดมาตรฐานน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรม ให้มีปริมาณซัลไฟด์ ซึ่งคำนวณให้อยู่ในรูปไฮโดรเจนซัลไฟด์ได้ไม่เกิน 1 มิลลิกรัม/ลิตร

ซัลไฟด์ไอออนมีขนาดและโครงสร้างใกล้เคียงกับออกซิเจน จึงสามารถแทนที่โมเลกุลของออกซิเจนในน้ำได้ดี ดังนั้นถ้ามีไอออนชนิดนี้ปนมากับน้ำทิ้งมาก ก็เป็นสาเหตุหนึ่งที่ทำให้ออกซิเจนที่ละลายน้ำลดลง เป็นผลเสียต่อสัตว์และพืชน้ำ

ส่วนไฮโอไซยาเนต และ ไฮโอซัลเฟต ถึงแม้จะไม่เป็นพิษและก่อให้เกิดมลภาวะโดยตรง แต่เนื่องจากซัลเฟอร์ไอออนแต่ละชนิด เมื่ออยู่ในธรรมชาติจะรักษาสมดุลระหว่างกันโดยจะเปลี่ยนไปอยู่ในรูปที่เสถียรที่สุดในสภาวะนั้น ๆ ดังนั้นไอออนทั้ง 2 ชนิดนี้ เมื่ออยู่ในน้ำในปริมาณสูงอาจจะถูกเปลี่ยนเป็นไอออนชนิดอื่นซึ่งเป็นพิษได้เช่นกัน

#### 1.4 วัตถุประสงค์

1. เพื่อศึกษาหาวิธีการที่เหมาะสมในการแยก และวิเคราะห์แอนไอออนที่มีซัลเฟอร์เป็นองค์ประกอบ ด้วยเทคนิคไอออนโครมาโทกราฟี โดยจะใช้วิธีการที่เรียกว่า isocratic elution คือใช้คอลัมน์เดี่ยว (single column) และสภาวะในการทดลองทุกอย่างคงที่ตลอดการทดลอง เช่น ความเข้มข้นของตัวชะ pH เป็นต้น การทดลองนี้จะวิเคราะห์แอนไอออน 5 ชนิด คือ ซัลไฟด์ ( $\text{S}^{2-}$ ) ซัลไฟต์ ( $\text{SO}_3^{2-}$ ) ซัลเฟต ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) ไฮโอซัลเฟต ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ) และไฮโอไซยาเนต ( $\text{SCN}^-$ ) ที่ผสมอยู่ในสารละลายเดียวกัน

2. เพื่อศึกษาการทำปริมาณวิเคราะห์ (Quantitative analysis) โดยจะหาปริมาณของแอนไอออนดังกล่าวแต่ละชนิด ซึ่งผสมกันอยู่ในสารละลาย

3. เพื่อศึกษาหาวิธีที่เหมาะสมในการแยกไอออนเหล่านี้ แล้วจะได้ลองศึกษาถึงการแทรกสอด (interferences) ของไอออนอื่น ๆ ที่มีอยู่ตามธรรมชาติว่า จะมีผลรบกวนการวิเคราะห์หรือไม่

4. เพื่อศึกษาและประเมินผลของเทคนิคไอออนโครมาโทกราฟีนี้ ในแง่ของ ความเที่ยง (precision) ความแม่นยำ (accuracy) และ สภาพไว (sensitivity) ความสะอาด ประหยัดเวลา และความเหมาะสม

### 1.5 ขั้นตอนการวิจัย

1. ค้นคว้าและศึกษาข้อมูลจากเอกสารต่าง ๆ

2. ศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมเพื่อแยกไอออนต่าง ๆ ได้แก่ ซัลไฟด์ ( $S^{2-}$ ) ซัลไฟต์ ( $SO_3^{2-}$ ) ซัลเฟต ( $SO_4^{2-}$ ) ไธโอไซยาเนต ( $SCN^-$ ) และไฮโปซัลไฟต์ ( $S_2O_3^{2-}$ ) โดยใช้เครื่อง High Performance Liquid Chromatograph (HPLC) และใช้คอนดักติวิตี-ดีเทกเตอร์ โดยวิธีการต่าง ๆ ดังต่อไปนี้

2.1 ศึกษาสภาวะที่เหมาะสม เพื่อให้แยกไอออนได้ดีที่สุดของสารตัวอย่างแต่ละชนิด และของสารตัวอย่างผสม โดยศึกษาเกี่ยวกับ

2.1.1 ชนิดของคอลัมน์

2.1.2 ชนิดของสารตัวชะ และความเข้มข้นที่ใช้

2.1.3 อิทธิพลของตัวทำละลายอินทรีย์ (organic modifier)

2.1.4 สภาพความเป็นกรด-ด่าง (pH) ของตัวชะ

2.1.5 อัตราการไหล (flow rate) ของตัวชะ

2.2 ศึกษาการแทรกสอด (interferences) จาก common anions

2.3 ศึกษาขีดจำกัดในการวิเคราะห์ไอออนแต่ละชนิดจากสารละลายผสม

2.4 ศึกษาวิธีที่จะใช้ในการหาปริมาณของไอออนแต่ละชนิดกับตัวอย่างที่เตรียมขึ้น และทราบปริมาณแน่นอน

2.5 ศึกษาและประเมินผลของเทคนิคไอออนโครมาโทกราฟีนี้ ในแง่ของ ความ

เที่ยง (precision) ความแม่นยำ (accuracy) และ สภาพไว (sensitivity)

2.6 นำเทคนิคที่ได้ไปทดลองใช้วิเคราะห์ตัวอย่างจริง เช่นน้ำจากแหล่งต่างๆ โดยการเตรียมตัวอย่างที่เหมาะสม

### 1.6 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. สามารถนำวิธีการนี้ไปใช้ในการวิเคราะห์แอนไอออน ที่มีซิลิเฟอ์เป็นองค์ประกอบในตัวอย่างต่าง ๆ เช่น น้ำ อาหาร ดิน เป็นต้น ทั้งนี้ต้องผ่านการเตรียมตัวอย่างที่เหมาะสมก่อน

2. สามารถนำวิธีการนี้ไปใช้ในการวิเคราะห์แอนไอออน ที่มีซิลิเฟอ์เป็นองค์ประกอบชนิดเดียว หรือหลายชนิด ในสารตัวอย่างได้ในขณะเดียวกัน (simultaneous determination) ทำให้ประหยัดเวลา เหมาะที่จะใช้ในงานที่ต้องทำเป็นประจำอย่างต่อเนื่อง เช่น การควบคุมคุณภาพผลิตภัณฑ์ วัตถุคิบ เป็นต้น

3. คาดว่าจะใช้เป็นวิธีการวิเคราะห์สารแอนไอออน ที่มีซิลิเฟอ์เป็นองค์ประกอบในความเข้มข้นต่ำระดับไมโครกรัม/กรัม (ppm) ได้ง่าย สะดวก รวดเร็ว และประหยัด

4. สามารถเลือกใช้คอลัมน์และตัวชะที่เหมาะสม ในการวิเคราะห์สารพวกแอนไอออนดังกล่าวได้มากขึ้น ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับชนิดของตัวอย่าง ปริมาณ และชนิดของไอออนทำให้สะดวกในการจัดหาอุปกรณ์และสารเคมี