

บทที่ 4

วิจารณ์ รูปผลการทดลอง และข้อเสนอแนะ

4.1 ทัวไป

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาและสร้างระบบการวิเคราะห์เอฟ ไอ เอ-คัลเลอร์ิเมตรี สำหรับหาปริมาณโครเมียมและสังกะสี โดยคัดแปลงวิธีการทางสเปคโตรโฟโตเมตรีที่แตกต่างกัน 2 วิธี สำหรับการวิเคราะห์โลหะแต่ละชนิดดังกล่าวข้างต้นเข้ากับระบบ เอฟ ไอ เอ โดยใช้วัสดุที่หาได้ง่ายภายในประเทศ และมีราคาถูก ได้ศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมที่สุดสำหรับระบบที่สร้างขึ้นในการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมทำได้โดยกำหนดให้มีตัวแปรในระบบ 1 ตัว ส่วนพารามิเตอร์อื่น ๆ กำหนดให้มีค่าคงที่ เกณฑ์ที่ใช้ตัดสินสภาวะที่เหมาะสมพิจารณาได้จาก ขนาดของสัญญาณจากการวิเคราะห์ต้องมีค่าสูงสุด และ ให้คุณลักษณะทางการวิเคราะห์อื่น ๆ ที่ดีประกอบด้วย จากนั้นทำการศึกษาถึงคุณลักษณะต่าง ๆ ของวิธีที่ได้พัฒนาขึ้น ได้แก่ ช่วงที่เป็นเส้นตรง ความแม่นยำในการวิเคราะห์ กราฟเทียบมาตรฐาน ผลจากสารรบกวนที่มีต่อการวิเคราะห์ และ ความถูกต้องในรูปของร้อยละการกลับคืน และ ได้นำระบบที่พัฒนาขึ้นไปประยุกต์ใช้กับการวิเคราะห์น้ำตัวอย่าง ที่เก็บจากแม่น้ำกวัง (K1-K4) แม่น้ำปิง (P1-P3) และน้ำตัวอย่างที่เก็บจากบ่อน้ำบาดาลเสียของการนิคมอุตสาหกรรมภาคเหนือ (จ.ลำพูน) (W1-W4)

4.2 วิจารณ์ผลการทดลอง

4.2.1 การวิเคราะห์ปริมาณโครเมียม

ในการวิเคราะห์หาปริมาณโครเมียมได้คัดแปลงวิธีการทางสเปคโตรโฟโตเมตรี มาเป็นระบบเอฟ ไอ เอ -คัลเลอร์ิเมตรี โดยใช้ 1,5-diphenylcarbazide (DPC) เป็น colorimetric reagent ซึ่งเกิดปฏิกิริยาได้กับโครเมียม (VI) ในสภาพสารละลายที่เป็นกรด เกิดผลิตภัณฑ์ที่มีสีม่วงแดงดูดกลืนคลื่นแสงได้สูงสุดที่ความยาวคลื่น 540 nm ใช้ spectronic 21 เป็นเครื่องตรวจวัด ได้ศึกษาเปรียบเทียบค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดกับ เมื่อใช้ UV-VIS spectrophotometer model UV-265 เป็นเครื่องตรวจวัด พบว่า สารประกอบเชิงซ้อน Cr(VI)-DPC ให้ค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่นเดียวกัน การศึกษา empirical formula ของสารประกอบเชิงซ้อน Cr(VI)-DPC ใช้วิธี continuous variation method พบว่า สารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นมีอัตราส่วนโมลระหว่าง Cr(VI):DPC เท่ากับ 2:3 เขียนสมการแสดงการเกิดปฏิกิริยาได้ดังสมการ(2.1) และ (2.2) การศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมที่สุดของการวิเคราะห์ พบว่าสภาวะที่เหมาะสมสำหรับระบบที่ได้สร้างขึ้นเป็นไปตามตาราง 2.22 ในการศึกษาคุณลักษณะของการวิเคราะห์สรุปได้ดังตาราง 4.1

โดยมีช่วงเป็นเส้นตรงอยู่ในช่วงความเข้มข้น 0.10-2.00 ppm มีความไวในการวิเคราะห์ ซึ่งนิยามในเทอมของค่าความชันของกราฟมาตรฐานมีค่าเท่ากับ 13.522 mV/ppm มีค่า correlation coefficient (r) เท่ากับ 0.9995 และ การศึกษาความแม่นยำของเครื่องมือที่ใช้พบว่า ให้ความแม่นยำสูง มีค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานเท่ากับ ± 0.11 mV และ ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์เท่ากับ 1.01% ในการศึกษาความแม่นยำของเทคนิคที่ใช้พบว่า มีค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานเท่ากับ ± 0.15 mV และ ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์เท่ากับ 1.42 % ข้อจำกัดต่ำสุดของการวิเคราะห์ซึ่งนิยามในเทอมของขนาดสัญญาณของแบริ่งรวมกับ 3 เท่า ของค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของแบริ่งที่ฉีดเข้าสู่ระบบ เอฟ โอ เอ ที่สร้างขึ้น โดยใช้สภาวะที่เหมาะสม ดังตาราง 2.22 พบว่า มีข้อจำกัดของการวิเคราะห์โครเมียม (VI) เท่ากับ 0.01 ppm

ในการศึกษาผลจากสารรบกวนจากไอออนอื่น ๆ ที่มีต่อการวิเคราะห์โครเมียม (VI) พบว่า Cr (III) , Mn (II) , Fe (II) , Na (I) , Mo(VI) , Cu (II) , Hg (II) , PO_4^{3-} และ Cl^- มีผลรบกวนการวิเคราะห์โครเมียม(VI) น้อยมากและพบว่า V (V) จะมีผลรบกวนการวิเคราะห์โครเมียม(VI) มากที่สุด โดยที่ V(V)จะไปลดขนาดสัญญาณจากการวิเคราะห์โครเมียม(VI) ในทุกอัตราส่วนที่ทำการศึกษา (ดูตาราง 2.29 ประกอบ) เทคนิคที่ได้ศึกษาให้ความรวดเร็วในการวิเคราะห์สูงถึง 100 ตัวอย่างต่อชั่วโมง และ ให้ความถูกต้องในรูปของร้อยละของการกลับคืนเท่ากับ 100.25 % ซึ่งจัดว่าอยู่ในเกณฑ์ดี จากการนำเทคนิคที่พัฒนาขึ้น ไปประยุกต์ใช้วิเคราะห์ปริมาณโครเมียม(VI) ในน้ำตัวอย่างที่เก็บจากบ่อบำบัดน้ำเสียของนิคมอุตสาหกรรมภาคเหนือ (จ.ลำพูน) โดยเก็บตัวอย่างในเดือน กุมภาพันธ์ 2539 (W1-W4) และ น้ำตัวอย่างจากโรงงานฟอกหนัง (W5-W6) พบว่า วิธี เอฟ โอ เอ ที่ใช้ สามารถวิเคราะห์ปริมาณโครเมียม (VI) ได้ทุกตัวอย่าง อยู่ในช่วงความเข้มข้น 0.028-1.709 ppm ค่าที่ได้ใกล้เคียงกับวิธี AAS ซึ่งวิเคราะห์ได้ในช่วง 0.030-1.675 ppm และจากการเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ของทั้งสองวิธี โดยใช้วิธี t-test พบว่าการทดสอบทั้งสองวิธีให้ผลไม่แตกต่างกัน ที่ระดับความเชื่อมั่น 95 % (ดูตาราง 2.34) และ จากการพิจารณามาตรฐานคุณภาพน้ำบริโภคขององค์การอนามัยโลกกำหนดไว้ว่าปริมาณโครเมียม(VI)ในน้ำบริโภค มีได้ไม่เกิน 0.05 mg/l พบว่าปริมาณโครเมียม (VI) ในตัวอย่าง W1และ W2 ซึ่งเป็นน้ำในบ่อพักน้ำเสียก่อนทำการบำบัด มีปริมาณโครเมียมเจือปนอยู่ในปริมาณมากกว่าเกณฑ์กำหนด ซึ่งในกรณีนี้อาจเป็นไปได้ว่า ในช่วงที่สูบน้ำตัวอย่างมาทำการวิเคราะห์ มีการล้างระบบของโรงงานอุตสาหกรรมที่มีการผลิตเกี่ยวข้องกับการใช้โครเมียมในขบวนการผลิตจึงทำให้ตรวจพบโครเมียมในน้ำตัวอย่างดังกล่าว แต่อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาปริมาณโครเมียมที่พบในตัวอย่าง W 3 และ W 4 ซึ่งเป็นน้ำตัวอย่างที่ผ่านการบำบัดแล้ว พบว่า ปริมาณโครเมียมลดลงต่ำกว่าเกณฑ์มาตรฐาน ทำให้สรุปได้ว่าระบบบำบัดน้ำเสียที่ใช้มีประสิทธิภาพที่ดีในการกำจัดโลหะโครเมียม

ตาราง 4.1 คุณลักษณะทางการวิเคราะห์ (Analytical Characteristics) สำหรับการวิเคราะห์โครเมียม

Analytical Characteristics	Information
1 Wavelength	540 nm
2. Concentration of reagent	0.03 % w/v
3. Concentration of H ₂ SO ₄	0.50 M
4. Pump flow rate	2.0 ml/min
5. Diameter of mixing tubing (i.d.x.o.d.)	0.020 x 0.060 in
6. Length of mixing part (A)	0.25 m
7. Length of mixing part (B)	0.50 m
8. Shape of mixing part	coil
9. Injection volume	100 μ l
10. Linear range of calibration graph	0.10 - 2.00 ppm
11. Slope of calibration graph	13.522 mV/ppm
12. Reproducibility (%RSD)	1.42 %
13. Repeatability (%RSD)	1.01 %
14. Detection limit	0.01 ppm
15. Percent recovery	100.25 %
16. Speed	100 sample / hr

4.2.2 การวิเคราะห์ปริมาณสังกะสี

ในการวิเคราะห์ปริมาณสังกะสีได้ดัดแปลงวิธีการทางสเปกโทรโฟโตเมตรี มาเป็นระบบ เอฟ ไอ เอ-คัลเลอริเมตรี โดยอาศัยการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง $Zn(II)$ กับรีเอเจนต์ TAR โดยควบคุม pH เท่ากับ 8.0 ได้สารประกอบเชิงซ้อนที่มีสีแดง และมีค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่น 530 nm สารประกอบเชิงซ้อน $Zn(II)$ -TAR ที่เกิดขึ้น มีอัตราส่วนโมลระหว่าง $Zn : TAR$ เท่ากับ 1:1 และจากการศึกษาผลของ pH ที่มีต่อการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง $Zn(II)$ กับรีเอเจนต์ TAR พบว่า pH มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยา โดย pH 8.0 ให้ค่าการดูดกลืนแสงมีค่าสูงสุด ซึ่งการศึกษาก่อนนำเข้าสู่ระบบ เอฟ ไอ เอ และในระบบ เอฟ ไอ เอ ให้ผลการทดลองที่สอดคล้องกัน การศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการวิเคราะห์สังกะสี ได้สภาวะที่เหมาะสมแสดงในตาราง 3.24 ในการศึกษาคุณลักษณะของการวิเคราะห์สรุปได้ดังตาราง 4.2 โดยระบบที่ใช้มีช่วงกราฟที่เป็นเส้นตรงอยู่ในช่วง 0.20-1.00 ppm มีความไวในการวิเคราะห์เท่ากับ 7.53 mV/ppm มีค่า correlation coefficient (r) เท่ากับ 0.997 และ จากการศึกษาความแม่นยำของเทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์ พบว่า ให้ความแม่นยำที่ดี คือ มีค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานเท่ากับ ± 0.08 mV และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์เท่ากับ 1.24% ในการศึกษาความแม่นยำของเครื่องมือที่ใช้พบว่า มีค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานเท่ากับ ± 0.09 mV และ ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ เท่ากับ 1.42 % ชีดจำกัดต่ำสุดของการวิเคราะห์ ซึ่งพิจารณาจากการนิตสารละลายมาตรฐาน $Zn(II)$ ที่ความเข้มข้นต่ำ ๆ เข้าสู่ระบบ เอฟ ไอ เอ ที่จัดทำขึ้นแล้วให้สัญญาณที่ปรากฏฟีก พบว่ามีขีดจำกัดของการวิเคราะห์อนุโลมให้ มีค่าเท่ากับ 0.20 ppm การศึกษาสารรบกวนที่มีต่อการวิเคราะห์สังกะสี (II) พบว่า Pb และ Cd มีผลรบกวนการวิเคราะห์มากที่สุดในทุกอัตราส่วนที่ทำการศึกษา โดย Pb และ Cd ที่มีในสารละลายตัวอย่างที่เตรียมขึ้นในปริมาณที่มากกว่า 5 -10 ppm จะส่งผลให้ขนาดสัญญาณเพิ่มขึ้น (positive error) ส่วน Fe รบกวนการวิเคราะห์ โดยลดขนาดสัญญาณของ $Zn(II)$ Cu และ Mn จะแสดงผลรบกวนการวิเคราะห์ต่อ Zn น้อยที่สุด ทั้งนี้เพราะในระบบ เอฟ ไอ เอ ใช้ masking agent คือ thiosemicarbazide (TSC) ผสมลงไปในการสกัดตัวพา TSC จะไปช่วยลดบทบาทของ Cu ไม่ให้รบกวนการวิเคราะห์ Zn ได้เป็นอย่างดี (ดูตาราง 3.25)

ในการศึกษาผลของ pH ที่มีต่อสารรบกวน พบว่า pH เท่ากับ 8.0 จะให้ขนาดสัญญาณจากการวิเคราะห์สูงที่สุดและช่วยลดผลกระทบจากสารรบกวนได้ดีที่สุด ดังนั้นในระบบจึงควบคุม pH ของสารละลายรีเอเจนต์มีค่าเท่ากับ 8.0 (ผลการทดลองแสดงในตาราง 3.21)

ระบบ เอฟ ไอ เอ ที่ศึกษานี้ให้ความรวดเร็วในการวิเคราะห์สูงถึง 54 ตัวอย่างต่อชั่วโมง และให้ความถูกต้องของวิธีการวิเคราะห์ในรูปของร้อยละการกลับคืนเท่ากับ 96.44% ซึ่งจัดว่าอยู่ในเกณฑ์ที่ดี และจากการนำเทคนิคที่พัฒนาขึ้น ไปประยุกต์ใช้วิเคราะห์หาปริมาณสังกะสี(II) ในน้ำ

ตัวอย่างที่เก็บจากแม่น้ำกวัง (K1 - K6) และ แม่น้ำปิง (P1-P3) พบว่าสามารถวิเคราะห์สังกะสีได้ทุกตัวอย่าง โดยพบในช่วงความเข้มข้น 0.011-0.107 ppm ค่าที่ได้ใกล้เคียงกับการวิเคราะห์โดยวิธี AAS ซึ่งพบสังกะสีในช่วง 0.013 - 0.097 ppm เมื่อเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ของทั้งสองวิธีโดยใช้ t - test พบว่า การทดลองทั้งสองวิธีให้ผลไม่ต่างกันที่ระดับความเชื่อมั่น 95 %

ตาราง 4.2 คุณสมบัติทางการวิเคราะห์ (Analytical Characteristics) สำหรับการวิเคราะห์สังกะสี

Analytical Characteristics	Information
1 Wavelength	530 nm
2. pH	8.0
3. Concentration of TAR reagent	1.0×10^{-5} M
4. Concentration of Sodium acetate	0.05 M
5. Concentration of TSC	5.0×10^{-3} M
6. Concentration of Sodium thiosulphate	5.0×10^{-3} M
7. Pump flow rate	3.5 ml / min
8. Diameter of mixing tubing (i.d.)	0.0299 in
9. Length of mixing part	0.60 m
10. Shape of mixing part	knitted coil reactor
11. Injection volume	150 μ l
12. Linear range of calibration graph	0.20 - 1.00 ppm
13. Slope of calibration graph	7.535 mV/ppm
14. Reproducibility (%RSD)	1.24 %
15. Repeatability (%RSD)	1.39 %
16. Detection limit	0.20 ppm
17. Percent recovery	96.44 %
18. Speed	54 sample / hr

4.3 สรุปผลการทดลอง

จากการศึกษา และ พัฒนาเทคนิคในการวิเคราะห์โครเมียม และสังกะสี โดยวิธี เอฟ ไอ เอ-คัลเลอริเมตรี ที่ต่างกันสองวิธี พบว่า แต่ละวิธี มีความไว ความแม่นยำ และ ความถูกต้องในการวิเคราะห์สูง สามารถทำการวิเคราะห์ได้อย่างสะดวก รวดเร็ว โดยใช้เครื่องมือ และอุปกรณ์ที่หาได้ง่าย มีราคาถูกลง และในการเพิ่มความไวในการวิเคราะห์สามารถทำได้โดยการพิจารณาถึงปัจจัยต่างๆ ที่เกี่ยวข้องในระบบ เช่น

1) การเลือกขนาดของ mixing tubing พบว่า mixing tubing ที่มีขนาดเล็ก จะช่วยเพิ่มขนาดสัญญาณจากการวิเคราะห์ ให้ความไวในการวิเคราะห์สูงกว่า เมื่อใช้ mixing tubing ที่มีขนาดใหญ่

2) การตัดแปลงรูปร่างของ mixing part ให้มีรูปร่างต่างๆ กัน จะช่วยให้การผสมกันของสารเกิดได้ดีขึ้น ซึ่งเปรียบเสมือนกับการเขย่าสารให้ทำปฏิกิริยากันได้ดีขึ้น

3) การศึกษาปริมาณสารตัวอย่างที่ใช้ พบว่าถ้าใช้สารตัวอย่างปริมาณมากจะทำให้เกิดการแพร่กระจาย (dispersion) ลดลง ทำให้ได้ผลการทดลองที่มีขนาดสัญญาณสูงขึ้น มีความกว้างของพีคเพิ่มขึ้นและใช้เวลาในการวิเคราะห์นาน

4) การศึกษาอัตราการไหลของกระแสตัวพา พบว่าถ้าใช้อัตราการไหลของสารตัวพาช้า จะให้สัญญาณที่มีความสูงน้อยกว่าเมื่อใช้อัตราการไหลที่เร็ว นอกจากนี้ให้สัญญาณที่มีความกว้างของฐานพีค (t_{base}) มากกว่า และ มีความไวในการวิเคราะห์ที่ต่ำกว่า

นอกจากปัจจัย ต่าง ๆ ดังกล่าวข้างต้นแล้ว ควรพิจารณาถึงลักษณะของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในแต่ละระบบที่จะนำมาศึกษาด้วยวิธีเอฟ ไอ เอ ประกอบด้วย และจากข้อดีของเอฟ ไอ เอ ในด้านความเร็วของการวิเคราะห์ตัวอย่างต่อชั่วโมงที่สูง ใช้เวลาในการวิเคราะห์น้อย และไม่สิ้นเปลืองสารเคมี ทำให้นำระบบเอฟ ไอ เอ ไปใช้ในการวิเคราะห์ที่เป็นงานประจำได้

4.4 ข้อเสนอแนะ

- 1) ในการวิเคราะห์สารตัวอย่างที่มีเป็นจำนวนมากและต้องการ การวิเคราะห์ต่อวันสูงควร จะมีการนำระบบอัตโนมัติ มาใช้กับระบบเอฟ ไอ เอ เช่น นำเครื่องชั่งตัวอย่างอัตโนมัติ ซึ่ง สามารถนำเอาสารตัวอย่างเข้าสู่ระบบภายในช่วงเวลาที่ต้องการได้
- 2) ควรมีการนำเอาระบบคอมพิวเตอร์มาทำหน้าที่เป็นเครื่องบันทึกผลและสามารถที่จะใช้ ประมวลผลข้อมูลได้ เพื่อให้การวิเคราะห์มีความสะดวกรวดเร็วขึ้น
- 3) ในขั้นตอนการทำ preconcentration อาจดัดแปลงระบบเอฟ ไอ เอ โดยการนำเอาคอลัมน์ (column) ภายในบรรจุ (pack) ด้วยสารแข็งดูดซับ (sorbent material) ที่เหมาะสมมาต่อเข้ากับ ระบบได้
- 4) เนื่องจากระบบ เอฟ ไอ เอ สำหรับวิเคราะห์หาปริมาณโครเมียมที่ศึกษานี้ ใช้ได้กับ การวิเคราะห์โครเมียม (VI) ซึ่งในการศึกษาขั้นต่อไป อาจดัดแปลงระบบ เพื่อใช้วิเคราะห์ โครเมียม (III) และโครเมียม (VI) ได้โดยการฉีดสารละลายตัวอย่างเพียงครั้งเดียวและใช้รีเอเจนต์ DPC ชนิดเดียว ทำได้โดยเพิ่มส่วนที่เป็น oxidation coil สำหรับการ oxidized โครเมียม (III) ไปเป็นโครเมียม(VI) สารเคมีที่ทำหน้าที่เป็นตัว oxidized เช่น $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, KMnO_4 , Ag^+ -catalysed peroxy disuphate (persulphate) [45] เป็นต้น ทั้งนี้ในการศึกษาต้องพิจารณาถึงประสิทธิภาพของ การ oxidized , การเลือกใช้ตัว oxidized ที่เหมาะสม , การเลือกชนิดของกรดที่ใช้ , การควบคุม อุณหภูมิของระบบ ตลอดจนขั้นตอนและวิธีการเตรียมตัวอย่างที่เหมาะสม เป็นต้น