การใช้บล็อกย่อยและเครื่องกลั่นไอน้ำในวิธีโมดิฟายด์คอมพรีเฮนซีฟสำหรับการวิเคราะห์ไนโตรเจนในปุ๋ย

Use of Digestion Block and Steam Distillation Apparatus in Modified Comprehensive Method for Nitrogen Analysis in Fertilizer

พงศ์พัฒน์ วัยวัฒน์[1/] และ กนกพันธ์ พันธุ์สมบัติ[1/]

Phongphat Waiyawat[1/] and Kanokpan Pansombat[1/]

Abstract: In adapting the modified comprehensive method for fertilizer nitrogen to block digestion/steam distillation, some forms of chromium (Cr) used in reduction step were suspected to bound ammonium (NH_4) and not break down totally. Critical study of digestion and distillation conditions could solve the Cr-NH_4 complexes and find suitable conditions for adaptation. In the digestion with block, using salt/acid ratio of 1:1 and 400 °C block temperature resulted in rising temperature of digesting solution to 376 °C. In addition to that condition, if the digestion continued at least 45 minutes after clearing, ammonium was released from complexes completely. For steam distillation, it was necessary to distill 10 minutes or more to achieve full recovery of nitrogen. Based on conditions which released all ammonium from complexes and could digest sample effectively, we recommend to use salt/acid ratio of 1:1, digest in block at 400 °C to clearing plus 75 minutes, and distill with steam distillation apparatus for 10 minutes.

Keywords: Modified comprehensive method, block digestion, steam distillation, digesting solution temperature

[1/] ภาควิชาพืชศาสตร์และทรัพยากรธรรมชาติ คณะเกษตรศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ จ.เชียงใหม่ 50200

[1/] Department of Plant Science and Natural Resources, Faculty of Agriculture, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

บทคัดย่อ: ในการปรับเปลี่ยนวิธีโมดิฟายด์คอมพรีเฮนซีฟสำหรับไนโตรเจนในปุ๋ยไปใช้การย่อยโดยบล็อกและการกลั่นไอน้ำ มีการตั้งข้อสงสัยว่าโครเมียมบางรูปที่ใช้ในขั้นตอนการรีดักชันเกิดการรวมตัวกับแอมโมเนียมแล้วไม่แยกตัวออกจากกันจนหมด การศึกษาสภาวะการย่อยและการกลั่นโดยละเอียดจะสามารถแก้ปัญหาของสารเชิงซ้อนโครเมียมแอมโมเนียมและได้สภาวะที่เหมาะสมในการปรับเปลี่ยน ในการย่อยด้วยบล็อกด้วยการใช้อัตราส่วนของเกลือต่อกรด 1:1 และอุณหภูมิของบล็อก 400 °ซ ทำให้อุณหภูมิของสารละลายขณะย่อยขึ้นไปถึง 376 °ซ นอกจากนั้นถ้าย่อยต่อไปอีกหลังจากสารละลายใสแล้วอย่างต่ำ 45 นาทีแอมโมเนียมจะถูกปลดปล่อยจากสารเชิงซ้อนหมด สำหรับการกลั่นไอน้ำจำเป็นต้องกลั่น 10 นาทีหรือนานกว่านั้นเพื่อที่จะให้ไนโตรเจนออกมาหมด เมื่อพิจารณาจากสภาวะที่ปลดปล่อยแอมโมเนียมจากสารเชิงซ้อนได้หมดและมีประสิทธิภาพในการย่อยตัวอย่าง ขอแนะนำให้ใช้อัตราส่วนของเกลือต่อกรด 1:1 ย่อยในบล็อกที่อุณหภูมิ 400 °ซ จนสารละลายใสและย่อยต่อไปอีก 75 นาที จากนั้นจึงกลั่นด้วยเครื่องกลั่นไอน้ำ 10 นาที

คำสำคัญ: วิธีโมดิฟายด์คอมพรีเฮนซีฟ การย่อยด้วยบล็อก การกลั่นไอน้ำ อุณหภูมิของสารละลายขณะย่อย

คำนำ

ปัจจุบันมีปุ๋ยเคมีและปุ๋ยอินทรีย์จำหน่ายอย่างแพร่หลาย จึงต้องมีการวิเคราะห์ธาตุอาหาร ว่าเป็นไปตามมาตรฐานหรือไม่ สำหรับธาตุไนโตรเจน กระทรวงอุตสาหกรรมได้กำหนดวิธีการวิเคราะห์ไนโตรเจนทั้งหมดในปุ๋ยตามวิธีการของ AOAC (กระทรวงอุตสาหกรรม, 2548) วิธีมาตรฐานของ AOAC ที่สามารถวิเคราะห์ปุ๋ยได้ทุกประเภทเรียกว่า วิธีโมดิฟายด์คอมพรีเฮนซีฟ (modified comprehensive method) (Kane, 2005) ซึ่งเป็นวิธีดั้งเดิมที่ใช้เคลดาห์ลฟลาส (kjeldahl flask) ย่อยบนหลุมย่อยและกลั่นในเคลดาห์ลฟลาสโดยใช้การต้ม วิธีดั้งเดิมไม่สะดวก ใช้พื้นที่มาก วิเคราะห์ตัวอย่างได้ครั้งละไม่มาก และใช้เวลาในการวิเคราะห์นาน ดังนั้นจึงควรมีการปรับเปลี่ยนไปใช้เครื่องมือสมัยใหม่ที่ใช้ง่าย สะดวก ทำได้ครั้งละจำนวนมาก และใช้เวลาน้อย ได้แก่ บล็อกย่อย (digestion block) และเครื่องกลั่นไอน้ำ (steam distillation apparatus)

Kane and Fitzpatrick (1990) ทดลองปรับเปลี่ยนวิธีโมดิฟายด์คอมพรีเฮนซีฟไปใช้บล็อกย่อยและเครื่องกลั่นไอน้ำแทนวิธีดั้งเดิม แต่ไม่ประสบความสำเร็จ เนื่องจากเกิดสารเชิงซ้อนของโครเมียม (Cr) และแอมโมเนียม (NH_4^+) ในขั้นตอนการย่อยด้วยบล็อกย่อย และสารเชิงซ้อน Cr- NH_4^+ เหล่านี้ไม่สามารถคลายตัวออกมาจากกันได้หมดด้วยวิธีกลั่นไอน้ำ ทำให้ได้ไนโตรเจนกลับคืนมาไม่ครบ โดยให้ข้อเสนอแนะว่าต้องศึกษาสภาวะต่าง ๆ ในการย่อยโดยใช้บล็อกย่อยและการกลั่นไอน้ำซึ่งมีผลต่อการเกิดและคลายตัวสารเชิงซ้อนของ Cr- NH_4^+ โดยละเอียด จึงจะได้สภาวะที่ใช้ในการปรับเปลี่ยนได้สำเร็จ ดั้งนั้น งานวิจัยนี้จึงมีวัตถุประสงค์เพื่อให้ได้สภาวะที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์หาไนโตรเจนทั้งหมดในปุ๋ยโดยวิธีโมดิฟายด์คอมพรีเฮนซีฟ

อุปกรณ์และวิธีการ

อุปกรณ์

(1) บล็อกย่อย ยี่ห้อ VELP Scientifica โมเดล DK 42/26 ใช้กับหลอดย่อย 100 มล. เส้นผ่านศูนย์กลาง 26 มม.

(2) เครื่องกลั่นไอน้ำ ยี่ห่อ Buchi โมเดล Buchi 135 ที่ดัดแปลงให้ใช้ได้กับหลอดย่อย 100 มล. เส้นผ่านศูนย์กลาง 26 มม.

วิธีการวิเคราะห์แบบโมดิฟายด์คอมพรีเฮนซีฟโดยใช้บล็อกย่อยและเครื่องกลั่นไอน้ำ

การวิเคราะห์ด้วยวิธีโมดิฟายด์คอมพรีเฮนซีฟตามวิธีการของ Kane and Fitzpatrick (1990) โดยมีการเปลี่ยนแปลงบางขั้นตอน และดำเนินการดังนี้

(1) การเตรียมตัวอย่างก่อนการย่อย (pretreatment) ชั่ง $(NH_4)_2SO_4$ หรือตัวอย่างประมาณ 0.1 กรัม โดยชั่งเครื่องชั่งที่มีทศนิยม 4 ตำแหน่ง ใส่ลงไปในหลอดย่อย (digestion tube) เติม Cr 0.24 กรัม น้ำกลั่น

7 มล. ตั้งทิ้งไว้ 10 นาที ใส่ HCl 1.4 มล. ตั้งทิ้งไว้อย่างน้อย 30 วินาที แต่ไม่เกิน 10 นาที นำไปอุ่น ในบล็อกย่อยที่ 200 °ซ 3 นาที แล้วทิ้งไว้ให้เย็น

(2) การย่อย (digestion) เติม K_2SO_4 3 กรัม $CuSO_4.5H_2O$ 0.12 กรัม H_2SO_4 4 มล. ใส่คอนเดนเซอร์ที่ปลายหลอดย่อย นำขึ้นไปย่อยบนบล็อกย่อยที่ 370 °ซ จนเกิดไอกรดและตัวอย่างที่อยู่ก้นหลอดใส แล้วย่อยต่อไปอีก 75 นาที

(3) การกลั่น (distillation) นำตัวอย่างที่ย่อยตั้งทิ้งไว้ให้เย็น ต่อเข้ากับเครื่องกลั่นไอน้ำ (steam distillation) เติม NaOH 40 เปอร์เซ็นต์ จำนวน 20 มล. กลั่น 15 นาที และเก็บ NH_3 จากการกลั่นไว้ใน H_3BO_3 2 เปอร์เซ็นต์ จำนวน 20 มล.

(4) การไตเตรท (titration) ไตเตรทสารละลาย H_3BO_3 ที่เก็บ NH_3 กับสารละลายกรดมาตรฐาน HCl 0.05 M โดยใช้อินดิเคเตอร์ผสมของ bromeresol green และ methyl red เป็นตัวบ่งชี้จุดยุติ

การหาสภาวะที่เหมาะสมในการย่อยด้วยบล็อกย่อยและการกลั่นด้วยเครื่องกลั่นไอน้ำ

ในการทดลองทุกการทดลองในหัวข้อนี้ จะใช้ $(NH_4)_2SO_4$ เกรดสารเคมี เป็นตัวอย่างในการศึกษา ค่าควบคุม (control) ที่ใช้ในการเปรียบเทียบ เพื่อจะตัดสินว่าสถานะการทดลองใดในการทดลองต่อไปนี้สามารถนำไปใช้ในการกำหนดวิธีการปรับปรุงได้ ก็คือ ค่าของไนโตรเจนใน $(NH_4)_2SO_4$ ที่วิเคราะห์ตามวิธีโมดิฟายด์คอมพรีเฮนซีฟแต่ตัดขั้นตอนที่(1)การเตรียมตัวอย่างก่อนการย่อยซึ่งเป็นการรีดิวส์ไนเตรทให้เป็นแอมโมเนียมออก การตัดขั้นตอนนี้ไม่มีผลกระทบต่อ $(NH_4)_2SO_4$ แต่จะเป็นการตัดปัญหาของการเกิดสารเชิงซ้อน Cr-NH_4^+ ที่จะทำให้ได้ไนโตรเจนต่ำกว่าที่มีออกไป

การทดลองทุกการทดลองมีการวางแผนแบบสุ่มสมบูรณ์ จำนวน 4 ซ้ำ และวิเคราะห์สถิติโดยใช้ analysis of variance (ANOVA)

1. ผลของอัตราส่วนของเกลือต่อกรด ที่อุณหภูมิของบล็อกย่อยต่าง ๆ

การทดลองดำเนินการตามวิธีการวิเคราะห์ด้านบน แต่ในขั้นตอนที่(2)การย่อย ใช้อัตราส่วนของเกลือต่อกรดตามตารางที่ 1 และใช้อุณหภูมิของบล็อกย่อยที่ 300, 370 และ 400 °ซ

2. ผลของระยะเวลาในการย่อย

การทดลองนี้ ในขั้นตอนที่(2)การย่อย จะผันแปรระยะเวลาการย่อยหลังจากตัวอย่างใสแล้ว ดังนี้ 10, 25, 45, 75, และ 120 นาที โดยดำเนินการกับสถานะการย่อย 2 แบบ แบบแรก อุณหภูมิของบล็อกย่อยที่ 370 °ซ อัตราส่วนของเกลือต่อกรด 1.5:1 และแบบที่สอง อุณหภูมิการย่อยที่ 400 °ซ อัตราส่วนของเกลือต่อกรด 1:1

3. ผลของระยะเวลาในการกลั่นไอน้ำ

การทดลองนี้ ในขั้นตอนที่(3)การกลั่น จะกลั่นไอน้ำในระยะเวลาต่าง ๆ ดังนี้ 5, 10, 15, และ 20 นาที โดยดำเนินการกับตัวอย่างที่มีสถานะการย่อย 2 แบบ แบบแรก อุณหภูมิของบล็อกย่อยที่ 370 °ซ อัตราส่วนของเกลือต่อกรด 1.5:1 ใช้เวลาย่อยหลังจากตัวอย่างใส 45 นาที แบบที่สอง อุณหภูมิการย่อยที่ 400 °ซ อัตราส่วนของเกลือต่อกรด 1:1 เวลาย่อยหลังจากตัวอย่างใส 75 นาที

Table 1 Various salt/acid ratios used in the experiment

K_2SO_4 (g)	H_2SO_4 (ml)	K_2SO_4/ H_2SO_4 (g/ml)
2	4	0.5:1
3	4	0.75:1
4	4	1:1
5	4	1.25:1
6	4	1.5:1

อุณหภูมิของสารละลายตัวอย่างที่ถูกย่อยในสภาวะต่าง ๆ

กุญแจสำคัญในการไขปัญหาการปรับเปลี่ยนวิธีโมดิฟายด์คอมพรีเฮนซีฟไปใช้บล็อกย่อยและเครื่องกลั่นไอน้ำ ก็คือ อุณหภูมิของสารละลายที่ถูกย่อย ซึ่งจะเป็นตัวบ่งชี้ว่าสารเชิงซ้อน Cr-NH_4^+ จะคลายตัวได้มากน้อย การวัดอุณหภูมิของสารละลายตัวอย่างที่เป็นกรดเข้มข้น ร้อน และมีไอกรด ต้องใช้สาย thermocouple type K ใส่ในหลอดแก้วปลายปิด แล้วจุ่มหลอดแก้วนั้นลงไปในสารละลายตัวอย่างที่กำลังย่อยอยู่ในบล็อกย่อยในสภาวะต่าง ๆ แล้วอ่านค่าของอุณหภูมิจากมิเตอร์ อุณหภูมิของสารละลายตัวอย่างที่มีอัตราส่วนของเกลือต่อกรด 0.5:1, 0.75:1, 1:1, 1.25:1, 1.5:1 ที่ย่อยที่อุณหภูมิของบล็อกย่อย 300, 375, 400 °ซ จะถูกวัดหลังจากตัวอย่างใสแล้ว 10, 25, 45, 75, 120 นาที

ผลการทดลองและวิจารณ์

โดยทั่วไป สาเหตุที่ทำให้การวิเคราะห์ไนโตรเจนโดยวิธีเคลดาห์ลปกติมีค่าไนโตรเจนต่ำกว่าที่ควรจะเป็นก็คือ การย่อยไม่สมบูรณ์หรือการสลายตัวของแอมโมเนียมเนื่องจากอุณหภูมิของสารละลายที่ย่อยสูงเกินกว่า 400 °ซ (McKenezie and Wallace, 1954; Lake *et al*., 1951) และการสูญเสียไนโตรเจนในรูปของไนเตรทเนื่องจากไม่มีการเปลี่ยนไนเตรทให้เป็นแอมโมเนียม (Bremner, 1996) สาเหตุเหล่านี้จะไม่เกิดขึ้นในการทดลองนี้เนื่องจากการใช้ $(NH_4)_2SO_4$ เป็นตัวอย่างมีแอมโมเนียมที่เป็นผลลัพธ์ของการย่อยอยู่แล้วและไม่มีไนโตรเจนในรูปของไนเตรท นอกจากนั้นอุณหภูมิของสารละลายที่ย่อยก็ต่ำกว่า 400 °ซ ทั้งหมด (ตารางที่ 5, 6, 7) ดังนั้นการได้ค่าไนโตรเจนออกมาต่ำกว่าหรือเท่ากับค่าควบคุมของการวิเคราะห์โดยวิธีโมดิฟายด์คอมพรีเฮนซีฟในการทดลองนี้จึงมีสาเหตุมาจากการเกิดและคลายตัวสารเชิงซ้อนสอดคล้องกับที่ Kane and Fitzpatrick (1990) ระบุไว้

การหาสภาวะที่เหมาะสมในการย่อยด้วยบล็อกย่อยและการกลั่นด้วยเครื่องกลั่นไอน้ำ

1. ผลของอัตราส่วนของเกลือต่อกรด ที่อุณหภูมิของบล็อกย่อยต่างๆ

การเพิ่มอัตราส่วนของเกลือต่อกรดทำให้ได้ค่าไนโตรเจนเพิ่มขึ้นในทุกอุณหภูมิของบล็อกย่อยที่ใช้ (ตารางที่ 2) แต่ถ้าอุณหภูมิของบล็อกย่อยต่ำแค่ 300 °ซ การเพิ่มอัตราส่วนของเกลือต่อกรดไปจนถึง 1.5:1 ทำให้

Table 2 Effects of salt/acid ratio and block temperature on digestion of $(NH_4)_2SO_4$ 75 min. after clearing

K_2SO_4/ H_2SO_4	% nitrogen from $(NH_4)_2SO_4$ [1/]		
(g/ml)	300 °C block temp.	370 °C block temp.	400 °C block temp.
Control [2/]	21.10a	21.10a	21.11a
0.5:1	19.30b (91.5%) [3/]	19.58b (92.8%)	19.91b (94.3%)
0.75:1	19.88c (94.2%)	20.37c (96.5%)	20.94c (99.2%)
1:1	19.86c (94.1%)	20.83d (98.7%)	21.09a (99.9%)
1.25:1	20.10d (95.3%)	21.00e (99.5%)	21.10a (100.0%)
1.5:1	20.06d (95.1%)	21.02ae (99.6%)	21.11a (100.0%)
$LSD_{0.05}$	0.07	0.08	0.03

[1/] mean of 4 replications

[2/] $(NH_4)_2SO_4$ was digested without pretreatment of Cr

[3/] %Recovery = result × 100/control

ได้ค่าไนโตรเจนออกมา 20.06 เปอร์เซ็นต์ น้อยกว่าค่าควบคุม 21.10 เปอร์เซ็นต์ อย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ ถ้าคิดเป็นเปอร์เซ็นต์การได้กลับคืน (%recovery) โดยนำค่าที่วิเคราะห์ได้ (20.06) คูณหนึ่งร้อยหารด้วยค่าควบคุม (21.10) จะได้แค่ 95.1เปอร์เซ็นต์ เท่านั้น การเพิ่มอุณหภูมิของบล็อกย่อยขึ้นไปอีกเป็น 370 °ซ ใช้อัตราส่วนของเกลือต่อกรด 1.5:1 ทำให้ได้ค่าไนโตรเจน 21.02 เปอร์เซ็นต์ และ ถ้าเพิ่มเป็น 400 °ซ ใช้อัตราส่วนของเกลือต่อกรด 1:1 หรือมากกว่า จะได้ค่าไนโตรเจน 21.09 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งไม่ต่างจากค่าควบคุมอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ สภาวะ 2 แบบที่ไม่ต่างจากค่าควบคุมนี้เป็นสภาวะที่เหมาะสม จะถูกเลือกนำไปใช้ในการกำหนดวิธีการปรับเปลี่ยนต่อไป

2. ผลของระยะเวลาในการย่อย

ในสถานะการย่อยทั้ง 2 แบบ แบบที่ 1 อุณหภูมิบล็อกย่อย 370 °ซ อัตราส่วนของเกลือต่อกรด 1.5:1 และแบบที่ 2 อุณหภูมิบล็อกย่อย 400 °ซ อัตราส่วนของเกลือต่อกรด 1:1 (ตารางที่ 3) พบว่า หลังจากตัวอย่างได้รับการย่อยจนใสแล้ว ถ้าย่อยต่อไป 10 หรือ 25 นาที ค่าไนโตรเจนที่ได้จะน้อยกว่าค่าควบคุมอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ แต่ถ้าย่อยต่อไปอีก 45 นาทีหรือนานกว่า ค่าไนโตรเจนจะไม่แตกต่างจากค่าควบคุมอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ ดังนั้น เวลาการย่อยที่เหมาะสม จึงต้องย่อยต่อไปอีกหลังจากตัวอย่างใสแล้ว 45 นาที หรือนานกว่า

3. ผลของระยะเวลาในการกลั่นไอน้ำ

ไม่ว่าตัวอย่างจะถูกย่อยแบบที่ 1 อุณหภูมิบล็อกย่อย 370 °ซ อัตราส่วนของเกลือต่อกรด 1.5:1 และย่อยต่อหลังจากตัวอย่างใส 45 นาที และแบบที่ 2 อุณหภูมิบล็อกย่อย 400 °ซ อัตราส่วนของเกลือต่อกรด 1:1 และย่อยต่อหลังจากตัวอย่างใสแล้ว 75 นาที พบว่า การนำไปกลั่นไอน้ำ 5 นาที จะได้ค่าไนโตรเจนออกมาน้อยกว่าค่าควบคุมอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ การกลั่นไอน้ำ 10 นาที หรือนานกว่า ทำให้ได้ค่าไนโตรเจนออกมาไม่แตกต่าง หรือมากกว่าค่าควบคุมอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ จึงสรุปได้ว่าสภาวะที่เหมาะสมในการกลั่นไอน้ำ คือ ต้องกลั่นเป็นระยะเวลาไม่ต่ำกว่า 10 นาที

อุณหภูมิของสารละลายตัวอย่างที่ถูกย่อยในสภาวะต่าง ๆ

อุณหภูมิของสารละลายที่ย่อยจะแตกต่างกันขึ้นกับปัจจัย 3 ปัจจัย คือระยะเวลาหลังจากสารละลายใส อัตราส่วนของเกลือต่อกรด และอุณหภูมิของบล็อกย่อยที่ใช้ (ตารางที่ 5, 6, 7) เวลาที่เพิ่มขึ้นหลังจากสารละลายใสตั้งแต่ 10 นาที ไปจนถึง 120 นาที จะทำให้อุณหภูมิของสารละลายเพิ่มขึ้น 2 ถึง 5 °ซ ในขณะที่อัตราส่วนของเกลือต่อกรดที่เพิ่มขึ้นจาก 0.5:1 ไปถึง 1.5:1 ก็จะทำให้อุณหภูมิของสารละลายเพิ่มขึ้น จากค่าเฉลี่ย 271 ไปเป็น

Table 3 Effects of time after clearing on digestion of $(NH_4)_2SO_4$ at two different conditions

Digestion time after clearing	% nitrogen from $(NH_4)_2SO_4$ [1/]	
(min)	370 °C, salt/acid 1.5:1	400 °C, salt/acid 1:1
Control [2/]	21.10a	21.11a
10	19.17b (90.8%)[3/]	20.48b (97.0%)
25	20.93c (99.2%)	20.77c (98.4%)
45	21.10a (100.0%)	21.11a (100.0%)
75	21.08a (99.9%)	21.07a (99.8%)
120	21.07a (99.9%)	21.05a (99.7%)
$LSD_{0.05}$	0.03	0.06

[1/] mean of 4 replications

[2/] $(NH_4)_2SO_4$ was digested without pretreatment of Cr

[3/] %Recovery = result × 100/control

289 °ซ ถ้าใช้อุณหภูมิของบล็อกย่อย 300 °ซ (ตารางที่ 5) จากค่าเฉลี่ย 336 ไปเป็น 358 °ซ ถ้าใช้อุณหภูมิของบล็อกย่อย 370 °ซ (ตารางที่ 6) และจากค่าเฉลี่ย 338 ไปเป็น 382 °ซ ถ้าใช้อุณหภูมิของบล็อกย่อย 400 °ซ (ตารางที่ 7) McKenzie and Wallace (1954) ทดลองให้เห็นว่าพื้นฐานที่สำคัญในการย่อยโดยวิธีเคลดาห์ลให้สมบูรณ์และเร็วคือ ความสัมพันธ์ของอุณหภูมิสารละลาย และเวลาในการย่อย การทดลองนี้ก็เช่นกัน เมื่อนำผลการทดลองในตารางที่ 2, 3 มารวมกับผลการวัดอุณหภูมิของสารละลาย (ตารางที่ 5, 6, 7) เป็นตารางที่ 8 จะพบว่า ถ้าใช้อุณหภูมิของบล็อกย่อย 370 °ซ อัตราส่วนของเกลือต่อกรด 1.5:1 อุณหภูมิของสารละลายจะเป็น 359 °ซ ทำให้สารเชิงซ้อน Cr-NH_4^+ จะคลายตัวได้เกือบหมด ได้ไนโตรเจนกลับคืนมากกว่า 99 เปอร์เซ็นต์ แต่ถ้าใช้อุณหภูมิของบล็อกย่อย 400 °ซ และอัตราส่วนของเกลือต่อกรด 1:1 อุณหภูมิของสารละลายจะเป็น 376 °ซ ทำให้สารเชิงซ้อน Cr- NH_4^+ คลายตัวได้หมด ได้ไนโตรเจนกลับคืนหมด 100 เปอร์เซ็นต์ ตารางที่ 9 ชี้ให้เห็นว่า แม้อุณหภูมิของสารละลายจะสูงพอ ก็ต้องใช้เวลาในการย่อยต่อไปหลังจากสารละลายใสแล้วอย่างน้อย 45 นาที สารเชิงซ้อน Cr- NH_4^+ คลายตัวจึงจะสมบูรณ์

Table 4 Effects of time of steam distillation on recovery of N after digestion at two different conditions.

Steam Distillation Time	% nitrogen from $(NH_4)_2SO_4$ [1/]	
(min)	370 °C, salt/acid 1.5:1 [4/]	400 °C, salt/acid 1:1 [5/]
Control [2/]	21.17a	21.10a
5	20.58b (97.2) [3/]	20.12b (95.3)
10	21.14a (99.9)	21.19c (100.4)
15	21.15a (99.9)	21.10a (100.0)
20	21.15a (99.9)	21.12a (100.1)
$LSD_{0.05}$	0.06	0.04

[1/] mean of 4 replications
[2/] $(NH_4)_2SO_4$ was digested without pretreatment of Cr
[3/] %Recovery = result × 100/control
[4/] digested 45 min after clearing
[5/] digested 75 min after clearing

Table 5 Temperature of solutions digested with varying salt/acid ratios at 300 °C block temperature

Digestion time after clearing	Temperature of solution (°C)				
	K_2SO_4/ H_2SO_4(g/ml)				
(min)	0.5:1	0.75:1	1:1	1.25:1	1.5:1
10	270	274	282	286	288
25	270	275	283	287	288
45	272	275	285	288	290
75	272	275	285	288	290
120	272	275	285	289	291
Mean	271	275	284	288	289

Table 6 Temperature of solutions digested with varying salt/acid ratio at 370 °C block temperature

Digestion time after clearing (min)	Temperature of solution (°C) K_2SO_4/ H_2SO_4(g/ml)				
	0.5:1	0.75:1	1:1	1.25:1	1.5:1
10	331	343	348	350	357
25	337	345	349	352	358
45	337	347	350	355	359
75	338	347	350	355	359
120	338	347	351	355	359
Mean	336	346	350	353	359

Table 7 Temperature of solutions digested with varying salt/acid ratio at 400 °C block temperature

Digestion time after clearing (min)	Temperature of solution (°C) K_2SO_4/ H_2SO_4 (g/ml)				
	0.5:1	0.75:1	1:1	1.25:1	1.5:1
10	337	360	376	379	380
25	338	361	376	380	382
45	338	361	376	382	383
75	338	363	376	382	383
120	340	363	376	382	383
Mean	338	362	376	381	382

สภาวะของการปรับเปลี่ยนไปใช้บล็อกย่อยและเครื่องกลั่นไอน้ำ

หลักการในการเลือกสภาวะของการปรับเปลี่ยนการย่อยก็คือต้องทำให้สารเชิงซ้อน Cr-NH_4^+ คลายตัวหมดและมีการย่อยสารประกอบไนโตรเจนให้เปลี่ยนไปเป็นแอมโมเนียมอย่างสมบูรณ์ด้วย อัตราส่วนของเกลือต่อกรด 1:1 อุณหภูมิของบล็อก 400 °ซ จะถูกเลือกใช้ในการปรับเปลี่ยน เนื่องจากเป็นสภาวะที่ทำให้อุณหภูมิของสารละลายสูงถึง 376 °ซ ทำให้สารเชิงซ้อน Cr- NH_4^+ คลายตัวสมบูรณ์ (ตารางที่ 8) และทำให้ตัวอย่างถูกย่อยสมบูรณ์ในระยะเวลาหนึ่งชั่วโมง (Lake *et al.*, 1951) เวลาในการย่อยหลังจากสารละลายใสแล้วคือ 75 นาที เพราะนอกจากทำให้สารเชิงซ้อนคลายตัวหมด (ตารางที่ 9) ยังทำให้ตัวอย่างย่อยได้สมบูรณ์ด้วย (Kane, 2005) หลังจากย่อยแล้วตัวอย่างจะถูกนำมากลั่นไอน้ำเป็นเวลา 10 นาที ซึ่งแอมโมเนียมในตัวอย่างจะถูกกลั่นออกมาหมดแน่นอน

Table 8 Temperature of digested solutions and % recovery of nitrogen

K_2SO_4/ H_2SO_4 (g/ml)	300 °C block temperature		370 °C block temperature		400 °C block temperature	
	Solution temperature(°C)	Recovery (%)	Solution temperature(°C)	Recovery (%)	Solution temperature(°C)	Recovery (%)
0.5:1	272	91.5	338	92.8	338	94.3
0.75:1	275	94.2	347	96.5	363	99.2
1:1	285	94.1	350	98.7	376	99.9
1.25:1	288	95.3	355	99.5	382	100.0
1.5:1	290	95.1	359	99.6	383	100.0

Table 9 Effect of time after clearing and solution temperature on % recovery of nitrogen

Digestion time after clearing (min)	370 °C block temperature, salt/acid 1.5:1		400 °C block temperature, salt/acid 1:1	
	Solution temperature(°C)	recovery (%)	Solution temperature(°C)	recovery (%)
10	357	90.8	376	97.0
25	358	99.2	376	98.4
45	359	100.0	376	100.0
75	359	99.9	376	99.8
120	359	99.9	376	99.7

สรุป

การย่อยตัวอย่างด้วยบล็อกย่อยที่จะทำให้สารเชิงซ้อน Cr-NH_4^+ คลายตัวหมดและตัวอย่างถูกย่อยสมบูรณ์ ต้องใช้อุณหภูมิสำหรับการทำให้สารละลายที่ย่อยสูงถึง 376 °ซ ซึ่งทำได้โดยการเพิ่มอัตราส่วนของเกลือต่อกรดเป็น 1:1 โดยใช้อุณหภูมิของบล็อกย่อย 400 °ซ และต้องย่อยต่อไปอีก 75 นาทีหลังจากสารละลายใสแล้ว หลังจากนั้นเมื่อนำไปกลั่นไอน้ำกับด่างอย่างน้อย 10 นาที จึงจะทำให้ได้ไนโตรเจนออกมาทั้งหมด

เอกสารอ้างอิง

กระทรวงอุตสาหกรรม. 2548. มาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมปุ๋ย (มอก. 75/2548). ราชกิจจานุเบกษา. เล่ม 122 ตอนที่ 56ง หน้า 24 ลงวันที่ 14 กรกฎาคม 2548.

Bremner, J.M. 1996. Nitrogen – Total. pp. 1085 – 1121. *In* : D.L. Sparks *et al.* (eds.), Methods of Soil Analysis. Part 3. 3rd ed. SSSA Book Ser. 5. SSSA, Madison, WI.

Kane, P. and T. Fitzpatrick. 1990. Studies in adapting the modified comprehensive for fertilizer nitrogen to block digestion/steam distillation. Journal of the Association of Official Analytical Chemists. 73: 80-82.

Kane, P.F. 2005. Fertilizer. pp. 1-44. *In*: W. Horwitz (ed.). Official Methods of Analysis of AOAC International. AOAC International, Maryland.

Lake, G.R., P. McCutchan, R. Van Meter, and J.C. Neel. 1951. Effect of digestion temperature on Kjeldahl analyses. Analytical Chemistry. 23: 1634-1638.

McKenzie, H.A. and H.S. Wallace. 1954. The Kjeldahl determination of nitrogen: a critical study of digestion conditions – temperature, catalyst and oxidizing agent. Australian Journal of Chemistry. 7: 55-70.