

ผลของสารรบกวนจำพวกเหล็กเฟอร์รัสและเทคนิคการวัดต่อค่าความต้องการออกซิเจนทางเคมีของตัวอย่างน้ำที่ผ่านการย่อยด้วยวิธีรีฟลักซ์แบบปิด
Effects of Ferrous Iron Interference and Measurement Techniques on Chemical Oxygen Demand of the Closed-Reflux Digested Water Samples

สปันนา นวลสอาด และ อูสารัตน์ ถาวรชัยสิทธิ์*

Sapanna Nualsard and Usarat Thawornchaisit*

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อบ่งชี้ปัจจัยสำคัญของปัจจัยที่ศึกษา ได้แก่ ปริมาณเหล็กจำพวกเฟอร์รัสและเทคนิคการวัดที่ส่งผลกระทบต่อความถูกต้องของการวัดค่าซีโอดีของตัวอย่างน้ำ การทดสอบการรบกวนของเหล็กจำพวกเฟอร์รัสต่อการวัดค่าซีโอดี ทำได้โดยการวิเคราะห์ตัวอย่างน้ำที่มีกลูโคสในปริมาณ 200 มิลลิกรัมออกซิเจนต่อลิตร และมีเฟอร์รัสซัลเฟตในปริมาณต่างกัันด้วยวิธีการรีฟลักซ์แบบปิด-การไตเตรท นำผลที่วัดได้ไปเปรียบเทียบกับค่าซีโอดีที่วัดได้ด้วยวิธีการรีฟลักซ์แบบปิด-การเทียบสี ผลการศึกษาพบว่าตัวแปรอิสระทั้งสองปัจจัยมีอิทธิพลหลักและอิทธิพลร่วมกันต่อค่าซีโอดีที่วัดได้อย่างมีนัยสำคัญ เหล็กจำพวกเฟอร์รัสจัดเป็นสารรบกวนต่อการวัดค่าซีโอดี ทั้งในวิธีการไตเตรทและวิธีการเทียบสี โดยปริมาณเฟอร์รัสซัลเฟตที่เพิ่มขึ้นในสารละลายมาตรฐานกลูโคส ทำให้ค่าซีโอดีที่วัดได้มีค่าต่ำกว่าค่าที่แท้จริงอย่างมีนัยสำคัญ นอกจากนี้พบว่าซีโอดีในตัวอย่างที่วิเคราะห์ด้วยวิธีการไตเตรทมีค่าต่ำกว่าผลที่ได้จากการวัดด้วยวิธีการเทียบสี

คำสำคัญ : ซีโอดี สารรบกวนจำพวกอนินทรีย์สาร เฟอร์รัสไอออน เทคนิคการวัด

Abstract

The objective of this study was to point out the significance of the tested factors including quantity of ferrous sulfate and analytical techniques that affects the accuracy of the COD measurement in water samples. To determine the interference of ferrous iron on Chemical Oxygen Demand (COD) measurements, water samples containing glucose at concentrations of 200 mg O₂/L with various ferrous sulfate concentrations were analyzed

* ที่อยู่ติดต่อ. โทรศัพท์: 0 232-68000 ext. 6235,6249 โทรสาร: 0 232-68804 E-mail address: usarat.th@kmitl.ac.th

by the Closed Reflux, Titrimetric Method. Results were compared with the COD values that were determined by the Closed Reflux, Colorimetric Method. The results showed that both independent variables exerted significant main effects and also have significant interaction effects on the COD values. Ferrous iron is the interference in COD determination that was measured either by the titration or colorimetric methods. Increase in concentrations of ferrous sulfate in glucose standard solutions results in the COD values that were significantly lower than the true value. In addition, the COD results that were measured by the colorimetric method were higher than the results obtained when the titration method was used.

Keywords: COD, inorganic interferences, ferrous ions, analytical techniques

1. บทนำ

ความต้องการออกซิเจนทางเคมี (Chemical Oxygen Demand) หรือที่เรียกกันว่า ซีโอดี (COD) เป็นการวัดออกซิเจนเทียบเท่าที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับสารประกอบอินทรีย์ทั้งหมด รวมไปถึงอินทรีย์สารที่สามารถถูกออกซิไดซ์ได้ในตัวอย่าง [1,2] การวิเคราะห์ค่าซีโอดีทำได้โดยเติมตัวออกซิไดซ์ในปริมาณที่มากเกินไปแต่ทราบปริมาณที่แน่นอนลงในน้ำตัวอย่างที่มีสารประกอบอินทรีย์อยู่ จากนั้นทำการย่อยสารละลายผสมของน้ำตัวอย่างด้วยวิธีการรีฟลักซ์ภายใต้สภาวะที่เป็นกรดและอุณหภูมิสูง (150 °C) ทั้งนี้ตัวออกซิไดซ์ที่นิยมใช้อย่างแพร่หลายในการหาค่าซีโอดีของตัวอย่างน้ำคือ โพแทสเซียมไดโครเมต ($K_2Cr_2O_7$) เนื่องจากเมื่อนำไปผสมกับกรดซัลฟิวริกจะได้สารละลายผสมของกรดโครมิกและกรดซัลฟิวริกที่มีความสามารถในการออกซิไดซ์สูงมากในสภาวะที่มีอุณหภูมิสูง [1,3] ทั้งนี้การย่อยตัวอย่างน้ำด้วยวิธีการรีฟลักซ์ที่สภาวะดังกล่าว จะทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันระหว่างสารประกอบอินทรีย์ที่สามารถออกซิไดซ์ได้กับตัวออกซิไดซ์ ซึ่งก็คือไดโครเมตที่เติมลงไป ตัวอย่างน้ำที่ผ่านการย่อยด้วยวิธีการรีฟลักซ์จะถูกนำไปวัดปริมาณไดโครเมตที่เหลือด้วยวิธีการไตเตรทหรือวิธีการเทียบสี [4] ซึ่งเมื่อนำไปหักลบจากปริมาณไดโครเมตที่เหลือในรีเอเจนต์แบลนด์ จะสามารถคำนวณหาปริมาณตัวออกซิไดซ์ที่ใช้ไปในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับสารประกอบอินทรีย์และค่าซีโอดีของตัวอย่างน้ำได้ ซีโอดีในตัวอย่างจึงมีค่าแตกต่างกันขึ้นกับปริมาณตัวออกซิไดซ์ที่ใช้ในการย่อยสารประกอบอินทรีย์ ด้วยเหตุนี้สารเจือปนใดๆที่สามารถถูกออกซิไดซ์หรือรีดิวซ์ได้ในตัวอย่างจึงจัดเป็นสิ่งรบกวนต่อการวิเคราะห์

สิ่งรบกวนต่อการวิเคราะห์ (interferences) หมายถึงสิ่งหรือสารใดๆในตัวอย่างที่ทำให้ผลการวิเคราะห์มีค่าคลาดเคลื่อนไปจากค่าที่แท้จริง โดยอาจทำให้ค่าที่วัดได้สูงกว่าหรือต่ำกว่าค่าที่แท้จริง ตัวอย่างเช่นสารในกลุ่มเฮไลต์ โดยเฉพาะคลอไรด์ (Cl⁻) จัดเป็นสารรบกวนที่สำคัญในการวิเคราะห์ซีโอดีในน้ำตัวอย่าง [4, 5] คลอไรด์ในน้ำตัวอย่างสามารถทำให้ผลการวิเคราะห์ค่าซีโอดีมีค่าสูงกว่าค่าที่แท้จริงด้วยการออกซิไดซ์เป็นก๊าซคลอรีน (Cl₂) ส่งผลให้ปริมาณไดโครเมตถูกใช้ไปในการทำปฏิกิริยามากขึ้น [5, 6] นอกจากนี้พบว่าคลอไรด์สามารถทำปฏิกิริยากับซิลเวอร์ซัลเฟต (Ag₂SO₄) ซึ่งถูกเติมลงในสารละลายผสมของน้ำตัวอย่างกับตัวออกซิไดซ์เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการวัดค่าซีโอดี เกิดเป็นตะกอนของซิลเวอร์-

คลอรีน ส่งผลให้ปริมาณซิลเวอร์ซัลเฟตลดลงและไม่เพียงพอต่อการเร่งให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันอย่างสมบูรณ์ ค่าซีโอดีที่วัดได้จึงมีค่าต่ำกว่าความเป็นจริง [6, 7] การกำจัดสารบวกรวนในตัวอย่งน้ำจึงเป็นขั้นตอนสำคัญเพื่อเพิ่มความถูกต้องน่าเชื่อถือของค่าซีโอดีที่วัดได้ ในขณะที่อิทธิพลของสารบวกรวนจำพวกเฮไลต์ โดยเฉพาะคลอรีน รวมทั้งวิธีการกำจัดสารบวกรวนดังกล่าวได้มีการกล่าวถึงโดยละเอียดไว้ในเอกสารคู่มือ Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater ของ American Public Health Association (APHA) ร่วมกับ American Water Works Association (AWWA) และ Water Environmental Fund (WEF) [4] สำหรับเฟอร์รัสไอออน แม้ว่าจะมีการระบุว่าเป็นสารบวกรวนต่อการวิเคราะห์ซีโอดีไว้ในเอกสารคู่มือดังกล่าว แต่การศึกษาถึงผลจากการบวกรวนของเหล็กจำพวกเฟอร์รัสต่อการวิเคราะห์ซีโอดีในน้ำตัวอย่างยังมีน้อยมาก ประกอบกับเหล็กจำพวกเฟอร์รัสได้ถูกนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการบำบัดน้ำและน้ำเสียด้วยกระบวนการเฟนตัน [8, 9] รวมไปถึงการใช้เป็นสารรวมตะกอน (coagulant) ในการปรับปรุงคุณภาพน้ำและการบำบัดน้ำเสียด้วยวิธีการโคแอกูเลชัน-ฟลอคคูเลชัน (Coagulation-Flocculation) [10, 11] ทำให้ปริมาณของเฟอร์รัสไอออนที่เหลือในการทำปฏิกิริยาย่อมส่งผลต่อค่าซีโอดีที่วัดได้ในตัวอย่างน้ำ ด้วยเหตุดังกล่าวงานวิจัยนี้จึงได้จัดทำขึ้นเพื่อศึกษาผลของเหล็กจำพวกเฟอร์รัสต่อค่าซีโอดีที่วัดได้ในตัวอย่างน้ำ พร้อมกับศึกษาเปรียบเทียบผลของการวิเคราะห์ค่าซีโอดีในตัวอย่างน้ำที่มีเหล็กจำพวกเฟอร์รัสด้วยวิธีการรีฟลักซ์แบบปิดร่วมกับวิธีการไตเตรทกับผลที่วัดได้จากการวิเคราะห์ตัวอย่างน้ำเดียวกันด้วยวิธีการรีฟลักซ์แบบปิดร่วมกับวิธีการเทียบสี

2. วิธีการทดลอง

2.1 ตัวอย่างที่ใช้ในการศึกษา

สารละลายมาตรฐานกลูโคสที่มีความเข้มข้นซีโอดี 200 มิลลิกรัมออกซิเจนต่อลิตร และมีการเติมเฟอร์รัสซัลเฟตในปริมาณที่แตกต่างกัน โดยกำหนดให้ความเข้มข้นสุทธิของเฟอร์รัสซัลเฟตในสารละลายมาตรฐานกลูโคสมีค่าระหว่าง 0, 500, 3,000 และ 5,400 มิลลิกรัมต่อลิตร ตามลำดับ สารละลายดังกล่าวจะถูกเตรียมขึ้นก่อนการทดลองและนำไปวิเคราะห์หาค่าซีโอดีในทันที

2.2 การวิเคราะห์ค่าซีโอดี

นำสารละลายตัวอย่างในข้อ 2.1 มาย่อยด้วยสารละลายโพแทสเซียมไดโครเมตสำหรับย่อยสลาย (Potassium Dichromate Digestion Solution) โดยใช้วิธีการรีฟลักซ์แบบปิด อ้างอิงวิธีการและสภาวะตาม APHA et al. [4] ขนาดของภาชนะที่ใช้ย่อยสลาย (digestion vessels) คือ หลอดแก้วขนาด 16 ×100 มม. นำหลอดทดลองที่บรรจุสารละลายตัวอย่าง พร้อมกับเติมสารละลายโพแทสเซียมไดโครเมตสำหรับย่อยสลายและสารละลายกรดซัลฟูริกเอเจนต์ ไปย่อยในเตาย่อยวิเคราะห์ซีโอดี (COD digester ยี่ห้อ Velp รุ่น ECO25) ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง นำตัวอย่างที่ผ่านการย่อยและทิ้งให้เย็นจนถึงอุณหภูมิห้องไปวิเคราะห์หาค่าซีโอดีด้วยเทคนิคการวัด 2 วิธี ได้แก่ 1) วิธีการไตเตรทกับสารละลายเฟอร์รัสซัลเฟตที่มีความเข้มข้นเท่ากับ 0.05 โมลาร์ โดยใช้เฟอร์โรอินเป็นอินดิเคเตอร์ และ 2) วิธีการเทียบสี โดยการวัดค่าการดูดกลืนแสง (absorbance) ที่ความยาวคลื่น 600 นาโนเมตร

2.3 รูปแบบการทดลอง

ปัจจัยที่ทำการศึกษาหรือตัวแปรอิสระ ได้แก่ 1) เทคนิคการวัดค่าซีโอดีในตัวอย่างที่ผ่านการย่อยด้วยวิธีฟลักซ์แบบปิด (แฟคเตอร์ A มี 2 ระดับ ได้แก่ 1 = วิธีการไตเตรท และ 2 = วิธีการเทียบสี) และ 2) ปริมาณเพอร์ริสซัลเฟตในสารละลายตัวอย่าง (แฟคเตอร์ B มี 4 ระดับ ได้แก่ 1 = 0 มิลลิกรัมต่อลิตร, 2 = 500 มิลลิกรัมต่อลิตร, 3 = 3,000 มิลลิกรัมต่อลิตร และ 4 = 5,400 มิลลิกรัมต่อลิตร) ทำการทดลอง 3 ซ้ำ และสามารถวิเคราะห์ตัวอย่างได้ 8 ตัวอย่างต่อวัน ทำการจัดสิ่งทดลอง (treatment) ด้วยวิธีการทดลองแบบแฟคทอเรียลในรูปแบบสุ่มในบล็อกสมบูรณ์ (RCB) กล่าวคือไม่มีซ้ำของทรีตเมนต์ในบล็อกเดียวกัน ผลจากการออกแบบการทดลองแบบแฟคทอเรียลโดยใช้โปรแกรม Minitab 17.0 ได้ลำดับการทดลองและสภาวะการทดลองสรุปได้ดังตารางที่ 1

ตารางที่ 1. ลำดับและสภาวะการทดลองที่ได้จากโปรแกรม MINITAB เมื่อใช้การวางแผนการทดลองแบบแฟคทอเรียล 2 ปัจจัย ที่จัดสิ่งทดลอง (treatment) ในรูปแบบสุ่มในบล็อกสมบูรณ์ (RCB)

ลำดับที่	ลำดับของบล็อก	A : เทคนิคการวัดค่าซีโอดี		B : ความเข้มข้นของเพอร์ริสซัลเฟต	
		coded	uncoded	coded	uncoded
1	1	1	Tritimetry	1	0
2	1	2	Colorimetry	4	5,400
3	1	1	Tritimetry	2	500
4	1	2	Colorimetry	2	500
5	1	2	Colorimetry	1	0
6	1	1	Tritimetry	4	5,400
7	1	1	Tritimetry	3	3,000
8	1	2	Colorimetry	3	3,000
9	2	1	Tritimetry	4	5,400
10	2	1	Tritimetry	1	0
11	2	1	Tritimetry	2	500
12	2	1	Tritimetry	3	3,000
13	2	2	Colorimetry	4	5,400
14	2	2	Colorimetry	1	0
15	2	2	Colorimetry	2	500
16	2	2	Colorimetry	3	3,000
17	3	1	Tritimetry	2	500
18	3	2	Colorimetry	4	5,400

ตารางที่ 1. (ต่อ) ลำดับและสภาวะการทดลองที่ได้จากโปรแกรม MINITAB เมื่อใช้การวางแผนการทดลองแบบแฟคทอเรียล 2 ปัจจัย ที่จัดสิ่งทดลอง (treatment) ในรูปแบบสุ่มในบล็อกสมบูรณ์ (RCB)

ลำดับที่	ลำดับของบล็อก	A : เทคนิคการวัดค่าซีโอดี		B : ความเข้มข้นของเพอร์รัสซัลเฟต	
		coded	uncoded	coded	uncoded
19	3	1	Tritimetry	3	3,000
20	3	1	Tritimetry	4	5,400
21	3	2	Colorimetry	3	3,000
22	3	2	Colorimetry	1	0
23	3	2	Colorimetry	2	500
24	3	1	Tritimetry	1	0

2.4 การวิเคราะห์ข้อมูลทางสถิติ

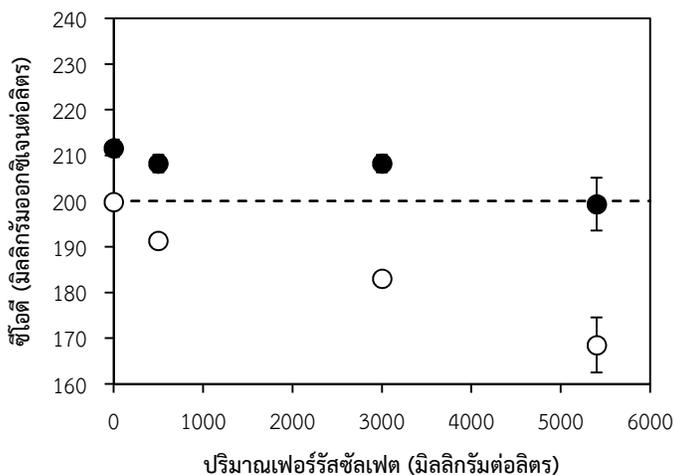
นำค่าซีโอดีที่วัดได้มาวิเคราะห์ความแปรปรวน (ANOVA) เพื่อหาอิทธิพลหลัก (main effects) ของตัวแปรอิสระ และอิทธิพลร่วม (interaction effects) ระหว่างตัวแปรอิสระต่อค่าซีโอดีที่วัดได้ หากพบความแตกต่าง จะทำการเปรียบเทียบความแตกต่างค่าเฉลี่ยรายคู่ (Multiple Comparison test) ด้วยวิธีทูกีย์ (Tukey) โดยใช้โปรแกรมสำเร็จรูป Minitab 17.0

3. ผลการทดลองและวิจารณ์

3.1 ผลของปริมาณเหล็กเพอร์รัสและเทคนิคการวัดต่อซีโอดีที่วัดได้

การศึกษาอิทธิพลของเหล็กจำพวกเพอร์รัสต่อค่าซีโอดีที่วัดได้ในสารละลายตัวอย่าง ทำได้โดยการแปรผันปริมาณของเพอร์รัสซัลเฟตในสารละลายมาตรฐานกลูโคส ให้มีค่าเพิ่มขึ้นจาก 0 มิลลิกรัมต่อลิตร (ไม่มีเพอร์รัสไอออน) เป็น 5,400 มิลลิกรัมต่อลิตร ผลของปริมาณเหล็กเพอร์รัสต่อค่าซีโอดีที่วัดได้ในตัวอย่างแสดงดังรูปที่ 1 ซึ่งจากรูปดังกล่าวพบว่าค่าซีโอดีเฉลี่ยที่วิเคราะห์ได้ในตัวอย่างที่ไม่เติมเหล็กจำพวกเพอร์รัสด้วยวิธีรีฟลักซ์แบบปิดรวมกับการไตเตรทและวิธีรีฟลักซ์แบบปิดรวมกับวิธีการเทียบสีมีค่าอยู่ในช่วงระหว่าง 199.8 ± 0.8 และ 211.6 ± 1.9 มิลลิกรัมออกซิเจนต่อลิตร ตามลำดับ โดยมีค่าร้อยละของการได้กลับคืนอยู่ในช่วงที่ยอมรับได้และมีค่าใกล้เคียงกัน (ตารางที่ 2) นอกจากนี้พบว่าซีโอดีที่วัดได้ในทุกตัวอย่างด้วยวิธีการรีฟลักซ์แบบปิดรวมกับการเทียบสีจะมีค่าสูงกว่าเมื่อเทียบกับค่าซีโอดีของตัวอย่างน้ำเดียวกันที่วัดด้วยวิธีการรีฟลักซ์แบบปิดรวมกับการไตเตรท (รูปที่ 1) สอดคล้องกับงานวิจัยของ Woford [6] ซึ่งได้รายงานผลในลักษณะเดียวกันเมื่อเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ซีโอดีในตัวอย่างน้ำระหว่างวิธีการทั้งสองวิธีดังกล่าว สำหรับในตัวอย่างน้ำที่มีการเติมเหล็กจำพวกเพอร์รัส พบว่าค่าเฉลี่ยของซีโอดีที่วัดได้ในทั้งสองวิธีมีแนวโน้มลดลงตามปริมาณเพอร์รัสซัลเฟตที่เพิ่มขึ้นในสารละลาย (รูปที่ 1) ซึ่งให้เห็นว่าเหล็กจำพวกเพอร์รัสเป็นสารรบกวนการวิเคราะห์ COD ในน้ำตัวอย่าง ทั้งนี้การลดลงของค่าซีโอดีที่วัดได้เทียบกับค่าที่แท้จริงอาจเกี่ยวเนื่องกับความสามารถของเหล็กจำพวกเพอร์รัสและเพอร์ริกในการกำจัดมลพิษจำพวกสารอินทรีย์ในน้ำ [12] อีกทั้งความสามารถในการสร้างพันธะเชื่อมต่อกันระหว่างเหล็กจำพวกเพอร์รัสและเพอร์ริกกับ

ลิแกนด์จำพวกสารอินทรีย์ต่างๆ รวมไปถึงกลูโคส อาจเป็นอีกสาเหตุหนึ่งที่ทำให้โคโรเมตถูกใช้ในการทำปฏิกิริยากับสารอินทรีย์ในปริมาณน้อยลง [13-15] ทำให้ปริมาณสารอินทรีย์ที่วัดได้ในน้ำตัวอย่างจึงมีค่าต่ำกว่าที่ควรเป็น



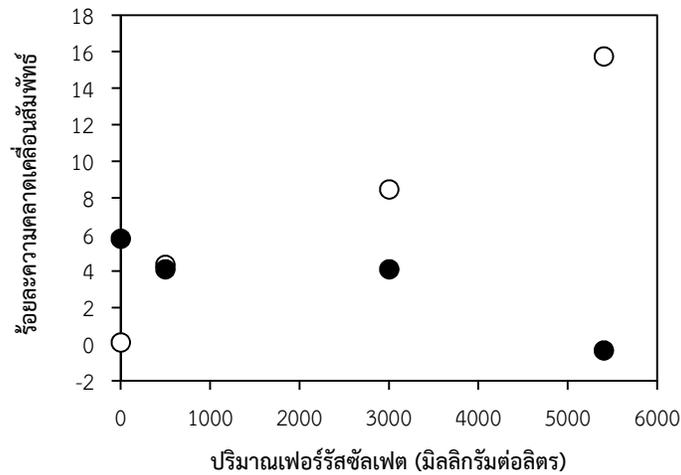
รูปที่ 1. ผลของปริมาณเฟอร์รัสคลอไรด์ต่อค่าซีไอดีที่วัดได้เทียบกับค่าซีไอดีของสารละลายมาตรฐานกลูโคสที่เตรียมขึ้น (แสดงด้วยเส้นประ) เมื่อ (○) วัดค่าซีไอดีด้วยวิธีการไทเตรท และ (●) วัดค่าซีไอดีด้วยวิธีเทียบสี

ตารางที่ 2. เปอร์เซ็นต์การได้กลับคืนของค่าซีไอดีในตัวอย่างที่มีการเติมเฟอร์รัสคลอไรด์ในปริมาณที่แตกต่างกัน

ความเข้มข้นของเฟอร์รัสคลอไรด์ (มิลลิกรัมต่อลิตร)	เปอร์เซ็นต์การได้กลับคืนของสารละลายมาตรฐานกลูโคสที่มีความเข้มข้นซีไอดี 200 มิลลิกรัมออกซิเจนต่อลิตร	
	วัดด้วยวิธีการไทเตรท	วัดด้วยวิธีการเทียบสี
0	99.90 ± 0.40	105.78 ± 0.96
500	95.66 ± 0.45	104.11 ± 0.96
3,000	91.53 ± 0.33	104.11 ± 0.96
5,400	84.26 ± 3.02	99.67 ± 2.89

เมื่อพิจารณาเปอร์เซ็นต์การได้กลับคืนมา (% recovery) ในตัวอย่างน้ำที่มีเหล็กจำพวกเฟอร์รัสด้วยวิธีการวิเคราะห์ซีไอดีทั้งสองวิธีการ พบว่าร้อยละของการได้กลับคืนมีแนวโน้มลดลงเมื่อตัวอย่างมีเหล็กจำพวกเฟอร์รัสเพิ่มขึ้น (ตารางที่ 2) สะท้อนให้เห็นว่าเหล็กจำพวกเฟอร์รัสสามารถรบกวนผลการวิเคราะห์ค่าซีไอดีในตัวอย่างได้ เมื่อเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ค่าซีไอดีในตัวอย่างเดียวกันระหว่างวิธีการวัดทั้งสองวิธี พบว่าเปอร์เซ็นต์การได้กลับคืนมาของวิธีการวิเคราะห์ซีไอดีด้วยวิธีฟลักซ์แบบปิดร่วมกับไทเตรทมีค่าต่ำกว่าเมื่อเทียบกับผลที่วัดได้ด้วยวิธีฟลักซ์แบบปิดร่วมกับวิธีการเทียบสี นอกจากนี้พบว่าการเพิ่มขึ้นของปริมาณเฟอร์รัสคลอไรด์ในสารละลาย ทำให้เปอร์เซ็นต์การได้กลับคืนมาของวิธีการวิเคราะห์ซีไอดีด้วยเทคนิคการไทเตรทมีค่าลดลงอย่างต่อเนื่อง ส่งผลให้วิธีการดังกล่าวมีร้อยละความคลาดเคลื่อนสัมพัทธ์ (% relative error) สูงขึ้น (รูปที่ 2) หรืออีกนัยหนึ่งก็คือซีไอดีที่วัดได้ด้วยเทคนิคการไทเตรทมีความถูกต้องแม่นยำน้อยลงในกรณีที่ไม่มีการกำจัดสารรบกวนในตัวอย่าง ทั้งนี้อาจเป็นผลจากการเพิ่มปริมาณของเหล็ก

เฟอร์รัสซัลเฟตในตัวอย่างน้ำได้ทำให้เกิดสีของเหล็กในน้ำมากขึ้น ซึ่งอาจส่งผลกระทบต่อการใช้งานทำปฏิกิริยาในน้ำตัวอย่าง Bilanovic et al. [16] ได้ระบุว่าความขุ่นหรือสีในตัวอย่างน้ำจะเพิ่มความคลาดเคลื่อนของผลการวัดค่าซีโอดีด้วยวิธีการไตเตรทแบบสังเกตจุดยุติ จากผลดังกล่าวชี้ให้เห็นว่าการวิเคราะห์ซีโอดีด้วยวิธีการรีฟลักซ์แบบปิดรวมกับการเทียบสี จัดเป็นวิธีการที่เหมาะสมกว่าสำหรับตัวอย่างน้ำที่มีสารบวกรบกวนจำพวกเหล็กเฟอร์รัส



รูปที่ 2. ร้อยละความคลาดเคลื่อนสัมพัทธ์ระหว่างค่าซีโอดีที่วัดได้กับค่าซีโอดีที่เตรียม เมื่อ (○) วัดตัวอย่างด้วยวิธีการไตเตรท และ (●) วัดตัวอย่างด้วยวิธีเทียบสี

3.2 ผลการวิเคราะห์ข้อมูลทางสถิติ

ผลการวิเคราะห์อิทธิพลของปัจจัยที่ศึกษาแต่ละตัว หรือที่เรียกว่า อิทธิพลหลัก (Main effects) และความสัมพันธ์ระหว่างปัจจัยทั้งสองนั้นหรือที่เรียกว่า อิทธิพลร่วม (Interaction effects) โดยการใช้การวิเคราะห์ความแปรปรวนแบบสองทางเมื่อมีการวัดซ้ำ (Repeated measured ANOVA) ได้ผลการวิเคราะห์ความแปรปรวนดังแสดงในตารางที่ 3

ตารางที่ 3. ผลการวิเคราะห์ความแปรปรวนของค่าซีโอดีเฉลี่ยที่วัดได้ในสารละลายตัวอย่าง

แหล่งความผันแปร	df	SS	MS	F	p
เทคนิคการวัดค่าซีโอดี (A)	1	2686.47	2686.47	242.06	0.000*
ปริมาณเฟอร์รัสซัลเฟต (B)	3	1521.43	507.14	45.70	0.000*
A*B	3	323.73	107.91	9.72	0.001*
วันที่ทำการทดลอง (Block)	2	10.05	5.02	0.45	0.645
Error	14	155.38	11.10		
Total	23	4697.06			

หมายเหตุ : * ที่ระดับนัยสำคัญ 0.05 ($\alpha = 0.05$)

จากตารางที่ 3 พบว่าเทคนิคการวัด (A) และปริมาณเฟอร์รัสซัลเฟต (B) ในสารละลายตัวอย่างมีอิทธิพลต่อค่าซีโอดีที่วัดได้อย่างมีนัยสำคัญทางสถิติที่ระดับความเชื่อมั่น 95% (p -value = 0.000) นอกจากนี้พบว่าปัจจัยที่ทำการศึกษาทันทีทั้งสองปัจจัยมีอิทธิพลร่วมกันต่อค่าเฉลี่ยของซีโอดีที่วัดได้ ดังจะเห็นได้จากค่า p -value ของอันตรกิริยาระหว่างเทคนิคการวัดและปริมาณเฟอร์รัสซัลเฟต ($A*B$) มีค่าต่ำกว่า 0.05 ผลการเปรียบเทียบความแตกต่างค่าเฉลี่ยรายคู่สำหรับอิทธิพลหลักและอิทธิพลร่วมของปัจจัยที่ทำการศึกษาดตามวิธีของทูกีย์ (Tukey) ได้ผลเป็นดังนี้

1. ค่าซีโอดีเฉลี่ยที่วัดได้ในสารละลายตัวอย่างด้วยเทคนิคการเทียบสีแตกต่างกับเทคนิคการไตเตรทอย่างมีนัยสำคัญ โดยตัวอย่างที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเทียบสีมีค่าซีโอดีเฉลี่ยที่วัดได้เท่ากับ 206.83 มิลลิกรัมออกซิเจนต่อลิตร ส่วนตัวอย่างที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิคการไตเตรทมีค่าซีโอดีเฉลี่ยที่วัดได้เท่ากับ 185.67 มิลลิกรัมออกซิเจนต่อลิตร (ตารางที่ 4)

2. ปริมาณเฟอร์รัสซัลเฟตในสารละลายตัวอย่างมีผลต่อค่าซีโอดีที่วัดได้ โดยตัวอย่างที่ไม่เติมเฟอร์รัสซัลเฟตมีค่าซีโอดีเฉลี่ยที่วัดได้เท่ากับ 205.68 มิลลิกรัมออกซิเจนต่อลิตร แตกต่างจากตัวอย่างที่มีการเติมเฟอร์รัสซัลเฟตในปริมาณ 500, 3,000 และ 5,400 มิลลิกรัมต่อลิตรอย่างมีนัยสำคัญ (ตารางที่ 4) เมื่อเปรียบเทียบผลการทดลองระหว่างตัวอย่างที่มีการเติมเฟอร์รัสซัลเฟตพบว่าค่าซีโอดีเฉลี่ยที่วัดได้ในตัวอย่างที่มีเฟอร์รัสซัลเฟตในปริมาณ 500 มิลลิกรัมต่อลิตร มีค่าไม่แตกต่างจากค่าซีโอดีที่วัดได้ในตัวอย่างที่มีเฟอร์รัสซัลเฟตเข้มข้น 3,000 มิลลิกรัมต่อลิตรอย่างมีนัยสำคัญ แต่มีค่าแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญจากค่าซีโอดีเฉลี่ยที่วัดได้ในสารละลายตัวอย่างที่มีเฟอร์รัสซัลเฟตเข้มข้น 5,400 มิลลิกรัมต่อลิตร

ตารางที่ 4. อิทธิพลหลักของปัจจัยที่ศึกษาต่อค่าซีโอดีที่วัดได้ในตัวอย่างที่ผ่านการย่อยด้วยวิธีรีฟลักซ์แบบปิด

ชนิดของปัจจัย	ค่าซีโอดีเฉลี่ยที่วัดได้ (มิลลิกรัมออกซิเจนต่อลิตร)
เทคนิคการวัดค่าซีโอดี (A)	
- การไตเตรท	185.67±12.34 ^a
- การเทียบสี	206.83±5.53 ^b
ปริมาณเฟอร์รัสซัลเฟตในสารละลาย (B)	
- 0 mg/L	205.68±6.57 ^a
- 500 mg/L	199.77±9.35 ^b
- 3,000 mg/L	195.64±13.84 ^b
- 5,400 mg/L	183.92±17.69 ^c

หมายเหตุ : ตัวอักษรกำกับที่ต่างกันแสดงถึงผลที่มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ ($p < 0.05$)

3. เมื่อพิจารณาอิทธิพลร่วมกันระหว่างเทคนิคการวัดค่าซีโอดีและปริมาณเฟอร์รัสซัลเฟต (ตารางที่ 5) พบว่าเหล็กจำพวกเฟอร์รัสส่งผลต่อค่าซีโอดีที่วัดได้ในตัวอย่างอย่างมีนัยสำคัญ โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อใช้เทคนิคไตเตรทในการวิเคราะห์ค่าซีโอดี ดังจะเห็นได้จากซีโอดีเฉลี่ยที่วัดได้ด้วยเทคนิคการไตเตรทในตัวอย่างน้ำที่มีเฟอร์รัสซัลเฟตในทุกระดับความเข้มข้นมีค่าต่ำกว่าซีโอดีเฉลี่ยที่วัดได้ด้วยเทคนิคการเทียบสีในตัวอย่างเดียวกัน ผลการวิเคราะห์ซีโอดีในตัวอย่างน้ำที่มีเฟอร์รัสซัลเฟตเข้มข้น 5,400 มิลลิกรัมต่อลิตร ด้วยวิธีการเทียบสีมีค่าเฉลี่ยที่แตกต่างจากค่าที่แท้จริงอย่างมีนัยสำคัญ สำหรับการวิเคราะห์ซีโอดีด้วยเทคนิคการไตเตรท พบว่าซีโอดีในตัวอย่างน้ำที่มีเฟอร์รัสซัลเฟตเข้มข้น 3,000 และ 5,400 มิลลิกรัมต่อลิตร มีค่าเฉลี่ยที่แตกต่างจากค่าที่แท้จริงอย่างมีนัยสำคัญ

ตารางที่ 5. อิทธิพลร่วมของเทคนิคการวัดค่าซีโอดี (A) และปริมาณเฟอร์รัสซัลเฟต (B) ต่อค่าซีโอดีที่วัดได้ในตัวอย่าง

เทคนิคการวัด (A) x ปริมาณเหล็กเฟอร์รัส (B)	ค่าซีโอดีเฉลี่ยที่วัดได้ (มิลลิกรัมออกซิเจนต่อลิตร)
การเทียบสี x 0 mg/L	211.56±1.93 ^a
การเทียบสี x 500 mg/L	208.22±1.92 ^{ab}
การเทียบสี x 3,000 mg/L	208.22±1.92 ^{ab}
การไตเตรท x 0 mg/L	199.80±0.80 ^{bc}
การเทียบสี x 5,400 mg/L	199.33±5.77 ^{bc}
การไตเตรท x 500 mg/L	191.32±0.90 ^{cd}
การไตเตรท x 3,000 mg/L	183.06±0.66 ^d
การไตเตรท x 5,400 mg/L	168.50±6.03 ^e

หมายเหตุ : อักษรกำกับที่ต่างกันแสดงถึงผลที่มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ ($p < 0.05$)

4. สรุปผลการทดลอง

การศึกษานี้แสดงให้เห็นว่าเหล็กจำพวกเฟอร์รัสสามารถบวกรวมผลการวัดค่าซีโอดีในตัวอย่างน้ำ ค่าซีโอดีที่วัดได้ในตัวอย่างที่ผ่านการย่อยด้วยวิธีฟลักซ์แบบปิดมีค่าลดลงเมื่อเฟอร์รัสซัลเฟตมีปริมาณเพิ่มขึ้น ผลการเปรียบเทียบวิธีวิเคราะห์ค่าซีโอดีด้วยวิธีการฟลักซ์แบบปิดรวมกับการไตเตรทกับวิธีฟลักซ์แบบปิดรวมกับการเทียบสี พบว่าร้อยละของการได้กลับคืนของวิธีการทั้งสองมีแนวโน้มลดลงเมื่อสารละลายตัวอย่างมีเหล็กจำพวกเฟอร์รัสในปริมาณมากขึ้น โดยมีค่าอยู่ในช่วง 84.26-99.90 และ 99.67-105.78 ตามลำดับ แสดงให้เห็นถึงความคลาดเคลื่อนที่มากขึ้นของผลการวิเคราะห์ วิธีฟลักซ์แบบปิดรวมกับการเทียบสีมีความเหมาะสมมากกว่าสำหรับการวิเคราะห์ซีโอดีในน้ำตัวอย่างในกรณีที่ไม่มีสารกำจัดสารบวกรวมเหล็กเฟอร์รัสก่อนการวิเคราะห์

กิตติกรรมประกาศ

การศึกษานี้ได้รับเงินสนับสนุนการทำวิจัยจากงบประมาณอุดหนุนการทำวิจัยระดับบัณฑิตศึกษา ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารอ้างอิง (References)

- [1] ไพฑูรย์ หมายมั่นสมสุข. ม.ป.ป. การวิเคราะห์ค่าซีโอดี ในเอกสารเผยแพร่เรื่อง การวิเคราะห์น้ำและน้ำเสียเบื้องต้น กรมโรงงานอุตสาหกรรม กระทรวงอุตสาหกรรม, แหล่งข้อมูล : <http://www2.diw.go.th/Research/เอกสารเผยแพร่/A15-COD-w.pdf>. ค้นเมื่อวันที่ 15 สิงหาคม 2560. [Paitoon Maimunsomsuk. n.d. COD analysis. In Preliminary Analysis of Water and Wastewater. Department of Industrial Works, Ministry of Industry. (in Thai)].
- [2] Kayaalp, N., Ersahin, M. E., Ozgun, H., Koyuncu, I. and Kinaci, C. 2010. A New approach for chemical oxygen demand (COD) Measurement at High Salinity and Low organic matter samples. *Environmental Science and Pollution Research International*, 17(9), 1547-1552.

- [3] อูสารรัตน์ ถาวรชัยสิทธิ์. 2559. เคมีสิ่งแวดล้อมกับคุณภาพน้ำ. แดเน็กซ์อินเตอร์คอร์ปอเรชัน, กรุงเทพฯ. [Usarat Thawornchaisit. 2016. Environmental Chemistry and Water Quality. Danex Intercorporation, Bangkok. (in Thai)].
- [4] American Public Health Association, American Water Works Association and Water Environment Federation (APHA, AWWF and WEF). 2005. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21st ed, APHA-AWWF-WEF, Washington DC.
- [5] Boyle, W. 1997. The Science of Chemical Oxygen Demand. Technical Information Series, Booklet No.9. Hach Company, U.S.A.
- [6] Wolford, R. 2011. Characterization of organics in the marcellus shale flowback and produced waters. Master of Science Thesis in Environmental Engineering, Department of Civil and Environmental Engineering, The Pennsylvania State University.
- [7] Belkin, S., Brenner, A., Abeliovich, A. 1992. Effect of inorganic constituents on chemical oxygen demand-I. Bromides are unneutralizable by mercuric sulfate complexation. *Water Research*, 26(12), 1577-1581.
- [8] Benatti, C.T. and Tavares, C.R.G. 2012. Fenton's Process for the Treatment of Mixed Waste Chemicals. In Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention - Environmental and Analytical Update, T. Puzyn (Ed.), InTech, DOI: 10.5772/31225. Source: <https://www.intechopen.com/books/organic-pollutants-ten-years-after-the-stockholm-convention-environmental-and-analytical-update/fenton-s-process-for-the-treatment-of-mixed-waste-chemicals>. Retrieved : August 16th 2017.
- [9] Palmer, M. 2016. Removing chemical oxygen demand (COD) assay interference from landfill leachate treated with Fenton's reagents. Honors Baccalaureate of Science in Chemical Engineering, Oregon State University.
- [10] Parmar, K.A., Parjapati, S., Patel, R. and Dabhi, Y. 2011. Effective use of ferrous sulfate and alum as a coagulant in treatment of dairy industry wastewater. *ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences*, 6(9), 42-45.
- [11] Kemira. n.d. Ferrous Sulfate. Source: <http://www.kemira.com/en/industries-applications/pages/ferrous-sulfate.aspx>. Retrieved: August 16th 2017.
- [12] Karamany, H. El. 2010. Study for industrial wastewater treatment using some coagulants. Fourteenth International Water Technology Conference, Cairo, Egypt. 283-291.
- [13] Pulla Rao, Ch., Geetha, K. and Raghavan, M.S.S. 1994. Fe(III) complexes of D-glucose and D-fructose. *BioMetals*, 7, 25-29.
- [14] Saltman, P.D. and Charley, P.J. 1963. Metallic complexes of reducing sugars. *U.S. Patent No. 3,074,927*. Patented Jan. 22, 1963.

- [15] Gyurcsik, B. and Nagy, L. 2000. Carbohydrates as ligands: coordination equilibria and structure of the metal complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, 203, 81-149.
- [16] Bilanovic, D., Loewenthal, R.E., Avnimelech, Y. and Green, M. 1997. Potentiometric measurement of chemical oxygen demand. *Water SA*, 23, 301-309.