

การหาปริมาณเหล็ก (II) ในน้ำธรรมชาติโดยใช้
ระบบการไทเทรตอัตโนมัติที่พัฒนาขึ้น
ปริญญา มาสวัสดิ์

**Determination of Iron(II) in Natural Waters using
the Developed Micro-volume Autotitrator**

Prinya Masawat

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนครสวรรค์ จังหวัดพิจิตร 65000
ภาควิชาเคมี และศูนย์ความเป็นเลิศด้านนวัตกรรมทางเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล

*Corresponding author. E-mail: prinyam@nu.ac.th

บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้ได้พัฒนาระบบการไทเทรตอัตโนมัติที่ใช้สารปริมาณน้อยเพื่อใช้ในการหาปริมาณเหล็ก(II) ในน้ำธรรมชาติด้วยวิธีการไทเทรตด้วยส่วนแบบปริคอกซ์ โดยอาศัยวิธีการพื้นฐานของโพเทนชิโอเมตริกปริคอกซ์ไทเทรชัน ซึ่งจะไทเทรตหาปริมาณของเหล็ก (II) ด้วยสารละลายโพแทสเซียมไดโครเมต และได้ทำการหาสภาวะต่างๆ ที่เหมาะสม ได้แก่ ขนาดของปริมาตรภาชนะ คือ 10 มิลลิลิตร ปริมาณเหล็ก (II) คือ 0.25 มิลลิลิตร อัตราการไหลของโพแทสเซียมไดโครเมต คือ 0.2 มิลลิลิตรต่อนาที และความเข้มข้นของโพแทสเซียมไดโครเมต คือ 0.001 โมลต่อลิตร นอกจากนี้ยังได้ทำการทดลองซ้ำที่สภาวะที่เหมาะสมทั้งก่อนและหลังจากถอดและติดตั้งอุปกรณ์เครื่องไทเทรตแบบอัตโนมัติใหม่อีกครั้ง พบว่าค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์มีค่าน้อยกว่า 5% แล้วจึงได้ทำการวิเคราะห์หาปริมาณเหล็ก(II) จากแหล่งน้ำธรรมชาติ 5 จุด บริเวณมหาวิทยาลัยนครสวรรค์ ได้แก่ อ่างเก็บน้ำบริเวณคลองหนองเหล็ก สระน้ำบริเวณลานสมเด็จพระสังฆราชวิทยาลัย และสระน้ำข้างสระว่ายน้ำสุพรรณกัลยา โดยใช้วิธีการไทเทรตด้วยระบบไทเทรตอัตโนมัติแบบย่อส่วน และได้ทำการเปรียบเทียบกับวิธีมาตรฐาน คือ วิธีสเปกโทรโฟโตเมทรี พบว่าผลการทดลองทั้งสองวิธีให้ผลไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่น 95% ซึ่งปริมาณของเหล็ก(II) ที่ตรวจพบอยู่ในช่วง 0.80 -1.37 มิลลิกรัมต่อลิตร

คำสำคัญ : ระบบการไทเทรตอัตโนมัติ เหล็ก(II) โพเทนซิโอเมตริกปริคอกซ์ไทเทรชัน

Abstract

The micro-volume autotitrator with miniaturization redox titration method has been developed for the determination of Fe(II) in natural waters. The method was based on potentiometric redox titration of the Fe(II) contents with $K_2Cr_2O_7$. The optimum conditions such as vessel volume, Fe(II) volume, flow rate and concentration of $K_2Cr_2O_7$ are 10 mL, 0.25 mL, 0.2 mL min⁻¹ and 0.001 M, respectively. Repeatability and Reproducibility are also studied and found that the relative standard deviation are less than 5%. The amounts of Fe(II) from five samples taken from Naresuan University including Reservoir, Nong Lek canal, Lansomdet pond, pond beside Faculty of Science and pond beside Supunkanlaya swimming pool, were determined by the miniaturized potentiometric autotitrator and compared with the standard method, spectrophotometry. It was found that the results obtained from both methods are not significantly different at 95% confidence limit. The Fe(II) found are in the range of 0.80 -1.37 mg L⁻¹

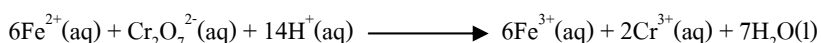
Keywords: Autotitrator, Fe(II), Potentiometric redox titration

บทนำ

โดยทั่วไปในน้ำธรรมชาติจะปรากฏธาตุเหล็กในหลายๆ รูปแบบทางเคมีซึ่งจะขึ้นอยู่กับธาตุอื่นๆ ที่เป็นองค์ประกอบรวมและสภาพทางธรณีวิทยา โดยเหล็ก(II) จะพบได้น้อยในน้ำจากแม่น้ำ (Sangi *et al.*, 2004) และเหล็ก(III) สามารถตกตะกอนได้อย่างรวดเร็วในรูปของการเกิดเป็นไฮดรอกไซด์และไฮดรอกไซด์ซึ่งสามารถดูดซับโลหะหนักอื่นๆ เข้ามาได้ (Bruninx and Van Meyl, 1975) ทำให้ไอออนของเหล็กทำหน้าที่เป็นตัวควบคุมการเคลื่อนย้ายถ่ายโอนความเป็นพิษของโลหะหนักอื่นๆ ในระบบน้ำธรรมชาติ ดังนั้นจึงจำเป็นที่จะต้องมียุทธวิธีที่จะหาปริมาณของเหล็กในน้ำเพื่อเป็นการทำนายการแพร่กระจายของโลหะหนักอื่นๆ ในน้ำธรรมชาติ ซึ่งเกณฑ์มาตรฐานน้ำบริโภคจากประกาศของกระทรวงสาธารณสุข พ.ศ.2524 กำหนดให้มีเหล็กในน้ำได้ไม่เกิน 0.3 มิลลิกรัมต่อลิตร

การหาปริมาณของเหล็กในน้ำนั้นได้มีผู้วิจัยไว้หลายวิธีด้วยกัน อาทิเช่น วิธีทางสเปกโทรโฟโตเมตรีซึ่งจะทำให้เหล็กไอออนในน้ำเกิดสีกับสารสีต่างๆ ก่อนนำไปวิเคราะห์หาปริมาณ (Gibbs, 1979; Korenaga *et al.*, 1979; Nakanishi and Otomo, 1987; Hoshi *et al.*, 1989) วิธีการไหลอย่างต่อเนื่องร่วมกับวิธีทางสเปกโทรโฟโตเมตรี (Lazaro *et al.*, 1989; Conceicao *et al.*, 1997; Ruengsitagoon, 2008) วิธีการแยกและเพิ่มความเข้มข้นก่อนนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคอะตอมมิกแอบ

ซอฟต์แวร์สเปกโทรโฟโตเมทรี (Filik *et al.*, 1997; Rubi *et al.*, 1997; Mahmoud and Saadi, 2001) วิธีทางโครมาโทกราฟี (Inoue and Ito, 1994; Nagaosa *et al.*, 1990) และวิธีทางไฟฟ้าเคมี (Gao *et al.*, 1991; Gao and Siow, 1996; Shervedani *et al.*, 2007; Riso *et al.*, 2007) ถึงแม้ว่าวิธีการเหล่านี้จะมีความไวสูง ก็สามารถตรวจหาปริมาณเหล็กได้ในระดับความเข้มข้นต่ำๆ แต่ก็ยังมีข้อเสียคือ ใช้เครื่องมือและสารเคมีราคาแพง นอกจากนี้ยังใช้สารเคมีในปริมาณมากด้วย ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงได้ทำการพัฒนาระบบการไทเทรตอัตโนมัติที่ใช้สารปริมาณน้อยเพื่อใช้ในการหาเหล็ก(II) ในน้ำธรรมชาติ ซึ่งจะเป็นวิธีที่ง่าย และสะดวกรวดเร็วกว่าวิธีอื่นๆ โดยอาศัยวิธีการพื้นฐานของโพเทนชิโอเมตริกรีดอกซ์ไทเทรชัน ซึ่งจะไทเทรตหาปริมาณของเหล็ก (II) (ไทแทรนด์) ด้วยสารละลายโพแทสเซียมไดโครเมต ($K_2Cr_2O_7$) (ไทแทรนท์) โดยอาศัยสมการต่อไปนี้

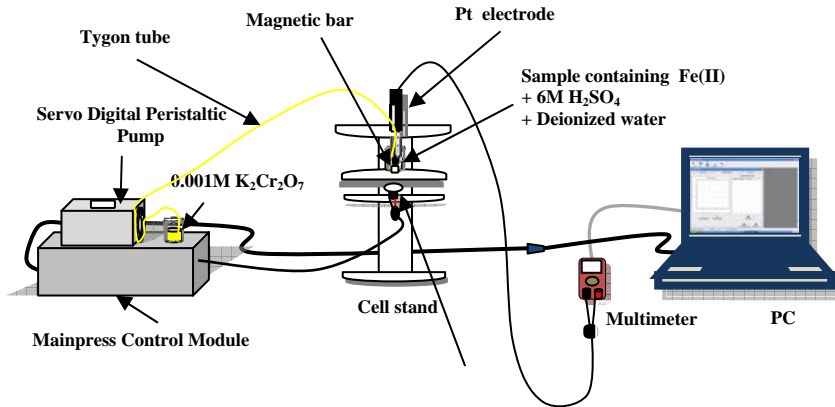


อุปกรณ์ สารเคมีและวิธีการทดลอง

1. ระบบการไทเทรตอัตโนมัติสำหรับการหาปริมาณเหล็ก(II)

ในการศึกษาครั้งนี้ได้ทำการหาปริมาณเหล็ก(II) ในแหล่งน้ำธรรมชาติโดยใช้ระบบการไทเทรตอัตโนมัติที่ได้พัฒนาขึ้นตามรูป 1 ซึ่งพัฒนาต่อออกมาจากเครื่องไมโครไทเทรตอัตโนมัติแบบย่อส่วนสำหรับการวิเคราะห์หาความแรงของกรดในน้ำผลไม้ (Masawat *et al.*, 2008) โดยระบบที่พัฒนาขึ้นประกอบด้วย ภาชนะสำหรับใส่สารไทแทรนด์ (0.001 M $K_2Cr_2O_7$) ขนาด 50 มิลลิลิตร เชื่อมต่อกับปั๊มแบบลูกกลิ้งชนิดเซอร์โว (Servo digital peristaltic pump) โดยอาศัยท่อไทกอน (Tygon tube) ขนาดเล็ก (0.5 mm i.d., 2 mm o.d.) ซึ่งถูกยึดอยู่กับตัวยึดของปั๊ม 2 จุด ทำให้สามารถดูดสารไทแทรนด์จากภาชนะได้ที่อัตราการไหล 0.16-0.40 มิลลิลิตรต่อนาที (ขึ้นกับขนาดของท่อไทกอนที่ใช้) โดยลูกกลิ้งของปั๊มจะกลิ้งรีดสารออกจากท่อไทกอนให้ไหลไปสู่ภาชนะสำหรับการไทเทรตขนาด 10 มิลลิลิตรซึ่งมีแท่งกวนสารเป็นแท่งแม่เหล็กขนาดเล็ก (0.7 cm) ที่ควบคุมการกวนสารโดยแม่เหล็กที่หมุนได้ (Rotating magnet) (ประยุกต์มาจากแม่เหล็กติดตู้เย็น) ซึ่งติดอยู่ใต้ฐานที่รองภาชนะสำหรับการไทเทรต โดยได้ออกแบบฐานรอง (Cell stand) ขึ้นมาใหม่ด้วยมีลักษณะดังแสดงในรูป 1 และมีกล่องควบคุมหลัก (Mainpress control module) เป็นตัวควบคุมระบบปั๊มอัตโนมัติและแม่เหล็กที่หมุนได้นี้ เพื่อทำหน้าที่หมุนกวนสารให้สารไทแทรนด์ ทำปฏิกิริยากับสารไทแทรนด์โดยอิเล็กโทรดแพลตตินัม (Combined Pt electrode) จุ่มอยู่ในภาชนะสำหรับการไทเทรต ถูกเชื่อมต่อกับมัลติมิเตอร์ชนิด "UT60D" เพื่อเปลี่ยนสัญญาณจากอนาลอกเป็นดิจิตอล โดยสัญญาณ ASCII mV จะถูกส่งต่อไปยังเครื่องคอมพิวเตอร์โดยผ่าน RS232C port เพื่อประมวลผลต่อไป

ซอฟต์แวร์ที่สร้างขึ้น ใช้ Microsoft Visual Basic 6.0 เป็นเครื่องมือในการพัฒนา โดยซอฟต์แวร์ที่สร้างขึ้น (กำลังดำเนินการจดลิขสิทธิ์) จะสามารถควบคุมปั๊มแม่เหล็กที่หมุนได้ รับข้อมูลจากอิเล็กทรอนิกส์ทรานสดิวเซอร์และหาจุดยุติแบบอัตโนมัติ โดยข้อมูลที่ได้อาจการไทเทรต จะสามารถบันทึกและส่งออกบนโปรแกรมประยุกต์ประเภท Spread sheet แบบต่างๆ ได้ เช่น EXCEL, LOTUS, KDE CAL, SPSS และ Sigma Plot เป็นต้น นอกจากนี้โปรแกรมที่สร้างและออกแบบขึ้นนี้ยังสามารถสร้างการคำนวณจุดข้อมูลจุดยุติ แบบอนุพันธ์อันดับหนึ่งและสองได้อีกด้วย



รูป 1 แผนภาพแสดงระบบการไทเทรตอัตโนมัติที่ได้พัฒนาขึ้นสำหรับการหาปริมาณเหล็ก(II) ในน้ำ

2. สารเคมี อุปกรณ์ และวิธีการทดลอง

ในการศึกษาครั้งนี้ใช้สารละลาย $0.001 \text{ M K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ เป็นไทเทรนต์ เตรียมได้โดยการชั่ง $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ มา 0.0735 กรัม ละลายและปรับปริมาตรด้วย $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ เป็น 25 มิลลิลิตร

การเตรียมสารละลาย 0.001 M Fe^{2+} ทำได้โดยการชั่ง $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ มา 0.0139 กรัม ละลายและปรับปริมาตรด้วย $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ เป็น 50 มิลลิลิตร

การทดลองหาขนาดปริมาตรของภาชนะที่เหมาะสมที่ใช้กับระบบไทเทรตแบบอัตโนมัติที่ได้พัฒนาขึ้นดังรูป 1 ทำโดยการใช้บีกเกอร์ขนาด $10, 25, 50$ และ 100 มิลลิลิตร แล้วทำการไทเทรตซึ่งใช้สภาวะต่างๆ ดังนี้ ปริมาตรของ 0.001 M Fe^{2+} เท่ากับ $0.05, 0.10, 0.15$ และ 0.20 มิลลิลิตรตามลำดับ ปริมาตรของ $6 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ เท่ากับ 1.0 มิลลิลิตรทุกขนาดภาชนะ ปริมาตรของน้ำปราศจากไอออนเท่ากับ $3.0, 6.0, 12.0$ และ 24.0 มิลลิลิตรตามลำดับ อัตราการไหลของไทเทรนต์ ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) เท่ากับ 0.1 มิลลิลิตรต่อนาที และใช้ความเข้มข้นของไทเทรนต์เท่ากับ 0.001 M (ทำการทดลอง 11 ซ้ำ แต่ละสภาวะ)

การทดลองหาปริมาณไทแทนต์ (0.001 M Fe^{2+}) ที่เหมาะสมที่ใช้กับระบบไทเทรตแบบอัตโนมัติ ทำโดยการใช้บีกเกอร์ขนาด 10 มิลลิลิตร ปริมาตรของ $6 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ เท่ากับ 1.0 มิลลิลิตร ปริมาตรของน้ำปราศจากไอออนเท่ากับ 3.0 มิลลิลิตร อัตราการไหลของไทแทนต์ ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) เท่ากับ 0.1 มิลลิลิตรต่อนาที ความเข้มข้นของไทแทนต์เท่ากับ 0.001 M และทำการปรับเปลี่ยนปริมาตรของ 0.001 M Fe^{2+} จาก 0.05-1.00 มิลลิลิตร โดยทำการทดลอง 11 ซ้ำที่แต่ละปริมาตร

การทดลองหาอัตราการไหลของไทแทนต์ ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) ที่เหมาะสมที่ใช้กับเครื่องไทเทรตแบบอัตโนมัติ ทำโดยการใช้บีกเกอร์ขนาด 10 มิลลิลิตร ปริมาตรของ 0.001 M Fe^{2+} เท่ากับ 1.0 มิลลิลิตร ปริมาตรของ $6 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ เท่ากับ 1.0 มิลลิลิตร ปริมาตรของน้ำปราศจากไอออนเท่ากับ 3.0 มิลลิลิตร ความเข้มข้นของไทแทนต์เท่ากับ 0.001 M และทำการปรับเปลี่ยนอัตราการไหลของไทแทนต์เป็น 0.05, 0.1, 0.2, 0.3 และ 0.4 มิลลิลิตรต่อนาที โดยทำการทดลอง 11 ซ้ำที่แต่ละอัตราการไหล

การทดลองหาความเข้มข้นของไทแทนต์ ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) ที่เหมาะสมที่ใช้กับเครื่องไทเทรตแบบอัตโนมัติ ทำโดยการใช้บีกเกอร์ขนาด 10 มิลลิลิตร ปริมาตรของ 0.001 M Fe^{2+} เท่ากับ 1.0 มิลลิลิตร ปริมาตรของ $6 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ เท่ากับ 1.0 มิลลิลิตร ปริมาตรของน้ำปราศจากไอออนเท่ากับ 3.0 มิลลิลิตร อัตราการไหลของไทแทนต์เท่ากับ 0.2 มิลลิลิตรต่อนาที และทำการปรับเปลี่ยนความเข้มข้นของไทแทนต์เป็น 0.01, 0.001 และ 0.0001 M โดยทำการทดลอง 11 ซ้ำที่แต่ละความเข้มข้น

การทดลองซ้ำที่สภาวะที่เหมาะสมทำโดยการเลือกสภาวะต่างๆ ที่เหมาะสมได้แก่ ขนาด ปริมาตรของภาชนะ ปริมาตรของไทแทนต์ อัตราการไหลและความเข้มข้นของไทแทนต์ที่ทดลองได้และทำการทดลองดังนี้

Intra Day: ทำการทดลองที่สภาวะที่เหมาะสมในหนึ่งวัน แต่คนละเวลาได้แก่ 9.00 น. 12.00 น. 15.00 น. และ 18.00 น. (ทำการทดลอง 11 ซ้ำแต่ละเวลา)

Inter Day: ทำการทดลองที่สภาวะที่เหมาะสมในเวลาเดียวกัน แต่คนละวันคือ ทำการทดลองเวลา 10.00 น. ทุกวันเป็นเวลาหนึ่งสัปดาห์ (ทำการทดลอง 11 ซ้ำแต่ละครั้ง)

นอกจากนี้ยังได้ทำการทดลองหลังจากถอดและติดตั้งอุปกรณ์เครื่องไทเทรตแบบอัตโนมัติใหม่อีกครั้ง (ทำการทดลองเวลา 10.00 น. ในวันจันทร์ พุธและศุกร์) โดยทำการทดลอง 11 ซ้ำแต่ละวัน

3. การหาปริมาณเหล็ก(II) ในแหล่งน้ำธรรมชาติ โดยวิธีสเปกโทรโฟโตเมทรี

ใช้เทคนิคการเติมสารมาตรฐาน (standard addition method) ในการเตรียมซึ่งทำได้ดังนี้ ทำการปิเปตสารละลายต่างๆ ใส่ในขวดวัดปริมาตรขนาด 25 มิลลิลิตร จำนวน 5 ใบ ดังแสดงในตาราง 1 แล้วปรับปริมาตรให้เป็น 25 มิลลิลิตร ด้วยน้ำปราศจากไอออน เขย่าและตั้งทิ้งไว้ 10 นาที ก่อนนำไปวัดด้วยเครื่องสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ชนิดลำแสงคู่ โดยนำสารละลายในขวดที่มีสีเข้มที่สุดไปวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 430-650 nm เพื่อหาค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดของสารประกอบเชิงซ้อน จากนั้นจึงนำสารที่เตรียมดังตาราง 1 ไปวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นสูงสุด กำหนดหาความเข้มข้นของเหล็ก(II) ในตัวอย่างน้ำธรรมชาติเป็นมิลลิกรัมต่อลิตรจากกราฟมาตรฐานที่ได้จากการพล็อตระหว่างความเข้มข้นของสารละลายเหล็ก(II) มาตรฐาน (แกน x) กับค่าการดูดกลืนแสง (แกน y) และทำการแทนค่าในสมการเส้นตรงโดยให้ $y = 0$ ก็จะหาค่าความเข้มข้นของเหล็ก(II) ในน้ำตัวอย่างได้

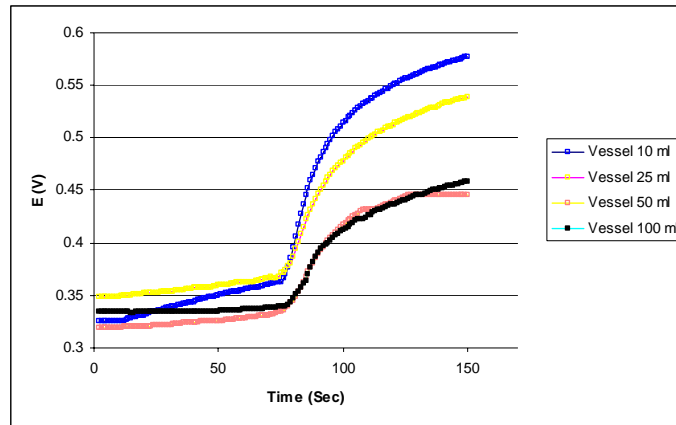
ตาราง 1 การเตรียมสารละลายสำหรับการวิเคราะห์หาปริมาณเหล็ก(II) โดยวิธีสเปกโทรโฟโตเมทรี

ขวดที่	น้ำตัวอย่าง (mL)	5 ppm Fe ²⁺ (mL)	Hydroxylamine (mL)	1,10-Phenanthroline (mL)	Buffer pH 5 (mL)
1	3.0	0.5	1.0	4.0	2.5
2	3.0	1.0	1.0	4.0	2.5
3	3.0	1.5	1.0	4.0	2.5
4	3.0	2.0	1.0	4.0	2.5
5	3.0	2.5	1.0	4.0	2.5

ผลการทดลองและการวิจารณ์

1. การหาสภาวะที่เหมาะสม

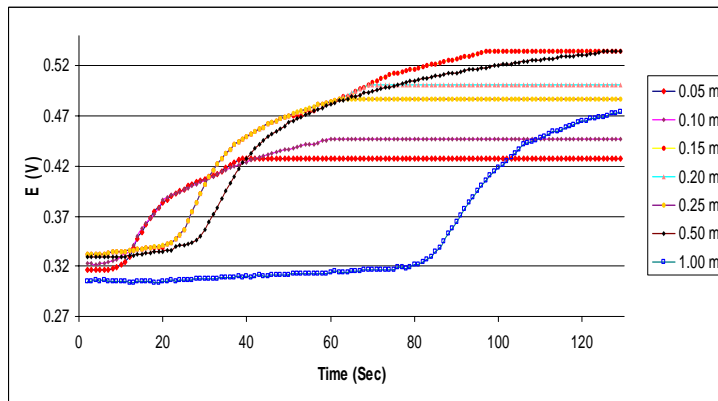
ทำการทดลองหาขนาดปริมาตรของภาชนะที่เหมาะสมที่ใช้กับเครื่องไทเทรตแบบอัตโนมัติ โดยทำการไทเทรตตามสภาวะต่างๆ ได้กราฟการไทเทรตจากโปรแกรมไทเทรตอัตโนมัติของแต่ละสภาวะต่างๆ สรุปได้ ดังแสดงในรูป 2



รูป 2 กราฟการไทเทรตจากการทดลองหาขนาดปริมาตรของสถานะที่เหมาะสม

จากรูป 2 จะเห็นได้ว่ากราฟการไทเทรตเมื่อใช้ขนาดสถานะปริมาตร 10 มิลลิลิตร เป็นรูปกราฟไทเทรตที่แสดงจุดยุติเพื่อหาปริมาณเหล็ก (II) ได้ชัดเจนกว่าสถานะปริมาตรอื่นๆ (พิจารณาจากรูปร่าง ความชัน และระยะเวลา) คาดว่าน่าจะเนื่องมาจากไทเทรนต์และไทเทรนต์ทำปฏิกิริยากันได้พอดีในเวลาที่รวดเร็วกว่าขนาดสถานะปริมาตรอื่นๆ ดังนั้นจึงเลือกสถานะขนาด 10 มิลลิลิตร เพื่อใช้ในการทดลองหาสถานะอื่นๆ ต่อไป

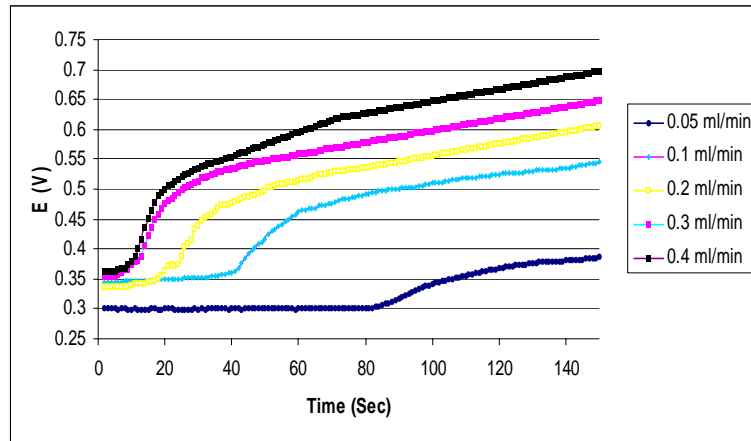
จากนั้นได้ทำการทดลองหาปริมาณไทเทรนต์ (เหล็ก (II)) ที่เหมาะสมที่จะสามารถใช้กับเครื่องไทเทรตแบบอัตโนมัติได้ โดยทำการไทเทรตตามสภาวะต่างๆ ได้กราฟการไทเทรตจากโปรแกรมไทเทรตอัตโนมัติของแต่ละสภาวะต่างๆ สรุปได้ ดังรูป 3



รูป 3 กราฟการไทเทรตจากการทดลองหาปริมาณไทเทรนต์ (เหล็ก (II)) ที่เหมาะสม

จากรูป 3 จะเห็นได้ว่ากราฟการไทเทรตของปริมาณไทแทนต์ (0.001 M Fe^{2+}) ที่ 0.25 มิลลิเมตร จะเป็นรูปกราฟไทเทรตที่แสดงจุดยุติเพื่อหาปริมาณเหล็ก (II) ได้ชัดเจนกว่าและใช้เวลาสั้นกว่าปริมาตรไทแทนต์อื่นๆ เนื่องจากที่ปริมาตรนี้ไทแทนต์เข้าทำปฏิกิริยาได้พอดีกับไทแทนต์ ($0.001 \text{ M K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) อย่างพอเหมาะ ดังนั้นจึงเลือกใช้ปริมาตรไทแทนต์เท่ากับ 0.25 มิลลิเมตร เพื่อทำการทดลองหาสถานะอื่นๆ ต่อไป

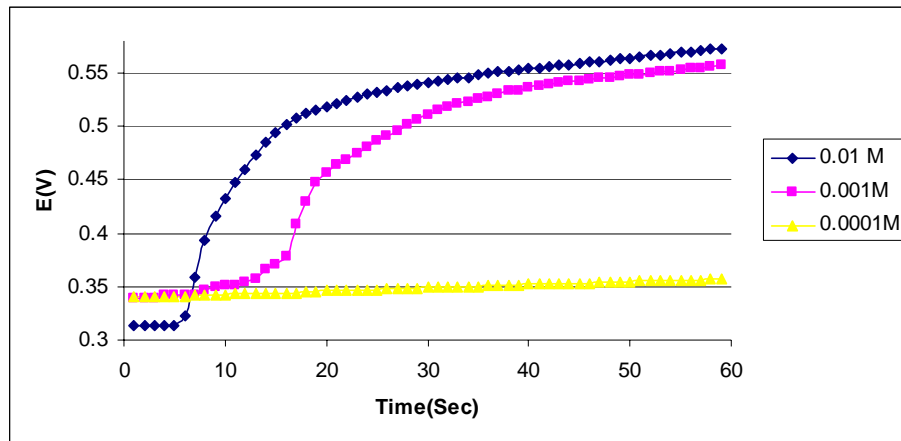
ได้ทำการทดลองหาอัตราการใช้ของไทแทนต์ ($0.001 \text{ M K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) ที่เหมาะสมที่ใช้กับเครื่องไทเทรตแบบอัตโนมัติโดยทำการไทเทรตตามสถานะต่างๆ ได้กราฟการไทเทรตจากโปรแกรมไทเทรตอัตโนมัติของแต่ละสถานะต่างๆ สรุปได้ ดังรูป 4



รูป 4 กราฟการไทเทรตจากการทดลองหาอัตราการใช้ของไทแทนต์ ($0.001 \text{ M K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) ที่เหมาะสม

จากรูป 4 จะเห็นได้ว่ากราฟการไทเทรตของอัตราการใช้ของไทแทนต์ ที่ 0.20 มิลลิเมตร ต่อหน้าที่ จะเป็นรูปกราฟการไทเทรตที่แสดงจุดยุติเพื่อหาปริมาณเหล็ก (II) ได้ชัดเจนกว่าอัตราการใช้ของไทแทนต์อื่นๆ ซึ่งใช้เวลาในการไทเทรตที่ไม่เร็วหรือช้าเกินไป โดยมี response time ของ electrode เท่ากับ 30 วินาที (%RSD = 0.40, n = 11) ดังนั้นจึงเลือกอัตราการใช้ที่ 0.20 มิลลิเมตรต่อหน้าที่ สำหรับการทดลองหาสถานะอื่นๆ ต่อไป

ได้ทำการทดลองหาความเข้มข้นของไทแทนต์ ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) ที่เหมาะสมที่ใช้กับเครื่องไทเทรตแบบอัตโนมัติโดยทำการไทเทรตตามสถานะต่างๆ ได้กราฟการไทเทรตจากโปรแกรมไทเทรตอัตโนมัติของแต่ละสถานะต่างๆ สรุปได้ดังรูป 5



รูป 5 กราฟการไทเทรตจากการทดลองหาความเข้มข้นของไทแทนท์ ($K_2Cr_2O_7$) ที่เหมาะสม

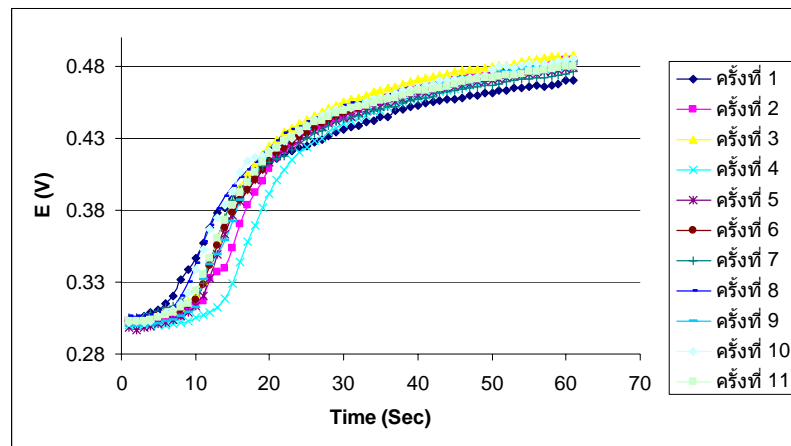
จากรูป 5 จะเห็นได้ว่ากราฟการไทเทรตเมื่อใช้ความเข้มข้นของไทแทนท์ ($K_2Cr_2O_7$) เท่ากับ 0.001 โมลต่อลิตร จะเป็นรูปกราฟการไทเทรตที่แสดงจุดยุติเพื่อหาปริมาณเหล็ก (II) ได้ชัดเจนกว่าความเข้มข้นของไทแทนท์ ($K_2Cr_2O_7$) อื่นๆ ดังนั้นจึงเลือกไทแทนท์เข้มข้น 0.001 โมลต่อลิตร สำหรับการหาสถานะอื่นๆ ต่อไป

จากผลการทดลองหาสถานะต่างๆ ที่เหมาะสมสำหรับระบบไทเทรตอัตโนมัติที่ได้พัฒนาขึ้น สรุปเลือกสถานะต่างๆ ที่เหมาะสม ได้แก่ ขนาดของปริมาตรภาชนะเท่ากับ 10 มิลลิลิตร ปริมาณไทแทนท์ (0.001 M Fe^{2+}) เท่ากับ 0.25 มิลลิลิตร อัตราการไหลของไทแทนท์ ($K_2Cr_2O_7$) เท่ากับ 0.2 มิลลิลิตรต่อนาที และความเข้มข้นของไทแทนท์ ($K_2Cr_2O_7$) เท่ากับ 0.001 โมลต่อลิตร แล้วนำผลการทดลองดังกล่าวมาทดลองซ้ำ 11 ครั้ง ได้ผลการทดลองดังตาราง 2 และรูป 6 ซึ่งพบว่าค่าที่ได้มีความถูกต้องและแม่นยำสูง

เมื่อทดลองทำ Intra day คือทำการทดลองซ้ำที่สถานะต่างๆ ที่เหมาะสมในเวลาหนึ่งวัน ซึ่งได้แก่ 9.00 น. 12.00 น. 15.00 น. และ 18.00 น. ได้ผลดังตาราง 3 ซึ่งจะเห็นได้ว่าค่าที่ได้เป็นค่าเดียวกันในทุกช่วงเวลาโดยมี %RSD น้อยกว่า 5 ส่วนการทำ Inter day คือทำการทดลองที่สถานะที่เหมาะสมในเวลาเดียวกัน แต่คนละวัน คือ ทำการทดลองเวลา 10.00 น. ทุกวันเป็นเวลา 5 วัน ได้ผลดังตาราง 4 ซึ่งพบว่าค่าที่ได้เป็นค่าเดียวกันในทุกวันโดยมี %RSD น้อยกว่า 5 แสดงให้เห็นว่า ระบบไทเทรตอัตโนมัติที่ได้พัฒนาขึ้นสำหรับการหาปริมาณของเหล็ก (II) นี้ให้ผลการทดลองที่ถูกต้องและแม่นยำสูง

ตาราง 2 ผลการหาความเข้มข้นของเหล็ก(II) จากการทดลองซ้ำที่สภาวะต่างๆ ที่เหมาะสม

ครั้งที่	ความเข้มข้นของ Fe(II) (M)
1	1.01×10^{-3}
2	9.80×10^{-4}
3	1.00×10^{-3}
4	9.90×10^{-4}
5	1.03×10^{-3}
6	1.02×10^{-3}
7	1.00×10^{-3}
8	1.02×10^{-3}
9	1.01×10^{-3}
10	1.02×10^{-3}
11	9.90×10^{-4}
ค่าเฉลี่ย	1.01×10^{-3}
SD	1.57×10^{-2}
%RSD	1.56



รูป 6 กราฟการไทเทรตจากการทดลองซ้ำที่สภาวะที่เหมาะสม 11 ซ้ำ

ตาราง 3 ผลการหาความเข้มข้นของเหล็ก(II) จากการทดลองซ้ำที่สภาวะต่างๆ ที่เหมาะสมในหนึ่งวัน แต่คนละเวลาได้แก่ 9.00 น. 12.00 น. 15.00 น. และ 18.00 น. (Intra Day)

ครั้งที่	ความเข้มข้นของ Fe(II) (M)			
	9.00 น	12.00 น	15.00 น	18.00 น
1	1.00×10^{-3}	1.02×10^{-3}	1.00×10^{-3}	1.04×10^{-3}
2	1.03×10^{-3}	1.00×10^{-3}	1.05×10^{-3}	9.90×10^{-4}
3	1.01×10^{-3}	1.01×10^{-3}	1.04×10^{-3}	1.00×10^{-3}
4	9.90×10^{-4}	1.03×10^{-3}	1.00×10^{-3}	1.03×10^{-3}
5	1.00×10^{-3}	1.05×10^{-3}	1.03×10^{-3}	1.01×10^{-3}
6	1.04×10^{-3}	1.00×10^{-3}	1.01×10^{-3}	1.05×10^{-3}
7	9.90×10^{-4}	9.90×10^{-4}	1.02×10^{-3}	1.00×10^{-3}
8	1.01×10^{-3}	1.01×10^{-3}	1.00×10^{-3}	9.90×10^{-4}
9	1.03×10^{-3}	1.02×10^{-3}	9.90×10^{-4}	1.01×10^{-3}
10	9.90×10^{-4}	1.02×10^{-3}	9.90×10^{-4}	1.02×10^{-3}
11	1.05×10^{-3}	1.00×10^{-3}	1.03×10^{-3}	1.00×10^{-3}
ค่าเฉลี่ย	1.01×10^{-3}	1.01×10^{-3}	1.01×10^{-3}	1.01×10^{-3}
SD	2.15×10^{-2}	1.69×10^{-2}	2.07×10^{-2}	2.00×10^{-2}
%RSD	2.12	1.67	2.04	1.98

นอกจากนี้ยังได้ทำการทดลองหลังจากถอดและติดตั้งอุปกรณ์เครื่องไทเทรตแบบอัตโนมัติใหม่อีกครั้ง (ทำการทดลองเวลา 10.00 น. ในวันจันทร์ พุธและศุกร์) ได้ผลดังตาราง 5 ซึ่งพบว่าค่าที่ได้เป็นค่าเดียวกันในทุกวันโดยมี %RSD น้อยกว่า 5 แสดงให้เห็นว่า ระบบไทเทรตอัตโนมัติที่ได้พัฒนาขึ้นสำหรับการหาปริมาณของเหล็ก (II) นี้ให้ผลการทดลองที่ถูกต้องและแม่นยำสูงแม้ว่าจะถอดและติดตั้งอุปกรณ์ใหม่ก็ตาม

ตาราง 4 ผลการหาความเข้มข้นของเหล็ก(II) จากการทดลองซ้ำที่สภาวะต่างๆที่เหมาะสมในเวลาเดียวกัน แต่คนละวัน คือ ทำการทดลองเวลา 10.00 น. เป็นเวลา 5 วัน (จันทร์ ถึง ศุกร์)

ครั้งที่	ความเข้มข้นของ Fe(II) (M)				
	วันที่ 1	วันที่ 2	วันที่ 3	วันที่ 4	วันที่ 5
1	1.04×10^{-3}	1.01×10^{-3}	1.02×10^{-3}	1.00×10^{-3}	9.90×10^{-4}
2	1.06×10^{-3}	1.00×10^{-3}	1.00×10^{-3}	9.90×10^{-4}	1.00×10^{-3}
3	1.02×10^{-3}	1.02×10^{-3}	1.04×10^{-3}	1.02×10^{-3}	1.03×10^{-3}
4	9.90×10^{-4}	1.04×10^{-3}	1.05×10^{-3}	9.90×10^{-4}	1.00×10^{-3}
5	1.00×10^{-3}	1.03×10^{-3}	1.00×10^{-3}	1.05×10^{-3}	1.02×10^{-3}
6	1.01×10^{-3}	1.00×10^{-3}	1.01×10^{-3}	1.00×10^{-3}	1.04×10^{-3}
7	9.90×10^{-4}	9.90×10^{-4}	1.03×10^{-3}	1.03×10^{-3}	1.01×10^{-3}
8	1.00×10^{-3}	1.00×10^{-3}	1.00×10^{-3}	1.01×10^{-3}	1.00×10^{-3}
9	1.02×10^{-3}	1.05×10^{-3}	9.90×10^{-4}	1.02×10^{-3}	1.03×10^{-3}
10	9.90×10^{-4}	1.03×10^{-3}	9.90×10^{-4}	1.00×10^{-3}	1.00×10^{-3}
11	1.00×10^{-3}	1.01×10^{-3}	1.00×10^{-3}	1.04×10^{-3}	1.01×10^{-3}
ค่าเฉลี่ย	1.01×10^{-3}	1.01×10^{-3}	1.01×10^{-3}	1.01×10^{-3}	1.01×10^{-3}
SD	2.26×10^{-2}	1.91×10^{-2}	2.04×10^{-2}	2.01×10^{-2}	1.60×10^{-2}
%RSD	2.23	1.88	2.02	1.99	1.58

ตาราง 5 ผลการหาความเข้มข้นของเหล็ก(II) จากการทดลองซ้ำที่สภาวะต่างๆ ที่เหมาะสมในการทำทดลองหลังจากถอดและติดตั้งอุปกรณ์เครื่องไทเทรตแบบอัตโนมัติใหม่อีกครั้ง (ทำการทดลองเวลา 10.00 น. ในวันจันทร์ พุธและศุกร์)

ครั้งที่	ความเข้มข้นของ Fe(II) (M)		
	วันที่ 1	วันที่ 3	วันที่ 5
1	1.02×10^{-3}	1.00×10^{-3}	1.04×10^{-3}
2	1.00×10^{-3}	1.03×10^{-3}	1.00×10^{-3}
3	1.04×10^{-3}	1.00×10^{-3}	1.01×10^{-3}
4	9.90×10^{-4}	1.05×10^{-3}	1.02×10^{-3}

ตาราง 5 (ต่อ)

ครั้งที่	ความเข้มข้นของ Fe(II) (M)		
	วันที่ 1	วันที่ 3	วันที่ 5
6	1.03×10^{-3}	1.02×10^{-3}	1.00×10^{-3}
7	9.90×10^{-4}	1.00×10^{-3}	1.00×10^{-3}
8	1.05×10^{-3}	1.05×10^{-3}	1.03×10^{-3}
9	1.00×10^{-3}	1.03×10^{-3}	9.90×10^{-4}
10	1.01×10^{-3}	1.00×10^{-3}	1.01×10^{-3}
11	1.02×10^{-3}	9.90×10^{-4}	1.00×10^{-3}
ค่าเฉลี่ย	1.01×10^{-3}	1.01×10^{-3}	1.01×10^{-3}
SD	1.97×10^{-2}	2.11×10^{-2}	1.91×10^{-2}
%RSD	1.94	2.08	1.89

2. การหาปริมาณเหล็ก(II) ในแหล่งน้ำธรรมชาติโดยวิธีการไทเทรตด้วยระบบไทเทรตอัตโนมัติแบบย่อส่วนและวิธีสเปกโทรโฟโตเมทรี

จากสภาวะที่เหมาะสมที่ทดลองได้ด้วยระบบไทเทรตอัตโนมัติแบบย่อส่วนที่ได้พัฒนาขึ้น ได้มีการปรับเปลี่ยนสภาวะปริมาตรของน้ำตัวอย่างและปริมาตรของน้ำปราศจากไอออนเพื่อให้มีสภาวะเดียวกับการวิเคราะห์โดยวิธีมาตรฐานด้วยเทคนิคสเปกโทรโฟโตเมทรี คือใช้น้ำตัวอย่าง ปริมาตร 3.0 มิลลิลิตร และใช้น้ำปราศจากไอออนปริมาตร 1.0 มิลลิลิตร ส่วนสภาวะอื่นๆ ไม่เปลี่ยนแปลง โดยทำการทดลองซ้ำ 5 ครั้ง ในทุกตัวอย่าง โดยได้ทำการเก็บน้ำในบริเวณมหาวิทยาลัยนเรศวร จำนวน 5 แห่ง ได้แก่ อ่างเก็บน้ำ บริเวณคลองหนองเหล็ก สระน้ำบริเวณลานสมเด็จพระสังฆราช วิทยาลัยวิทยาศาสตร์ และสระน้ำข้างสระว่ายน้ำสุพรรณกัลยา ซึ่งในการเก็บน้ำจะเก็บในระยะเวลาที่ใกล้เคียงกัน และมีการรักษาสภาพของน้ำโดยการเติมกรดไนตริกเข้มข้น 5 มิลลิลิตรในน้ำตัวอย่าง 1 ลิตร (กรรณิการ์ สิริสิงห์, 2525) จากนั้นทำการวิเคราะห์เปรียบเทียบทั้ง 2 วิธี ซึ่งให้ผลดังแสดงในตาราง 6

จากผลการทดลองในตาราง 6 เมื่อใช้ paired t-test (Miller and Miller, 1993) ตรวจสอบพบว่าวิธีการวิเคราะห์ทั้ง 2 วิธีให้ผลไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่น 95%

ตาราง 6 ความเข้มข้นของเหล็ก(II) ที่ตรวจพบในแหล่งน้ำต่างๆ โดยเปรียบเทียบทั้ง 2 วิธี

บริเวณที่เก็บน้ำตัวอย่าง	วิธีการไทเทรตโดยระบบไทเทรต	วิธีสเปกโทรโฟโตเมทรี
	อัตรโนมิติแบบย่อส่วน (ppm) (n=5) ±%RSD	(ppm) (n=3) ±%RSD
แหล่งน้ำบริเวณอ่างเก็บน้ำ	1.12 ± 0.59	0.97 ± 0.70
แหล่งน้ำบริเวณคลองหนองเหล็ก	1.21 ± 0.65	1.37 ± 0.78
แหล่งน้ำบริเวณลานสมเด็จพระ	1.07 ± 0.40	0.80 ± 0.50
แหล่งน้ำบริเวณคณะวิทยาศาสตร์	1.28 ± 0.30	1.24 ± 0.45
แหล่งน้ำบริเวณสระว่ายน้ำสุพรรณกัลยา	1.19 ± 0.46	1.17 ± 0.53

สรุปผลการทดลอง

ระบบไทเทรตอัตรโนมิติแบบย่อส่วนที่ได้ทำการพัฒนาขึ้นมา มีข้อดีที่เหนือกว่าเทคนิคมาตรฐานอื่นๆ ในการวิเคราะห์หาเหล็ก(II) ปริมาณน้อยที่มีอยู่ในแหล่งน้ำธรรมชาติ คือ มีความรวดเร็วในการวิเคราะห์โดยใช้เวลาประมาณ 1 นาทีต่อการวิเคราะห์ 1 ตัวอย่าง นอกจากนี้ยังไม่ต้องเสียเวลาคำนวณ เพราะโปรแกรมคอมพิวเตอร์นี้ออกแบบให้สามารถคำนวณความเข้มข้นออกมาหลังจากไทเทรตเสร็จสิ้นได้ทันทีโดยให้ผลการคำนวณที่มีความถูกต้องและแม่นยำสูง สามารถใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณเหล็ก(II) ได้ในระดับ ppm ซึ่งมีค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (%RSD) น้อยกว่า 5 % นอกจากนี้เครื่องมือยังมีขนาดเล็ก เคลื่อนย้ายได้ง่าย มีการใช้สารเคมีในปริมาณน้อย เป็นการลดขั้นตอนการเตรียมสารตัวอย่างและลด matrix ต่างๆ ที่อาจจะเกิดขึ้นขณะเตรียมสารที่จะวิเคราะห์ ซึ่งของเสียที่เหลือจากการวิเคราะห์ก็มีปริมาณน้อยด้วย เป็นการลดค่าใช้จ่ายในการกำจัดของเสีย

ดังนั้นระบบไทเทรตอัตรโนมิติแบบย่อส่วนที่ทำการพัฒนาขึ้นมา สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการไทเทรตหาปริมาณโลหะชนิดอื่นๆ ได้โดยเพียงต้องมีการทดสอบปฏิกิริยาของไทเทรนต์กับโลหะที่จะทำการศึกษาและหาสภาวะอื่นๆ ให้เหมาะสมด้วยเท่านั้น

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณ รศ.ดร. สายสุนีย์ เหล่ขวเรืองรัตน์ และ นายศุภโชค อุปาลี ที่ให้ความอนุเคราะห์ทางด้านโปรแกรมคอมพิวเตอร์และอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์

ขอขอบคุณ นายเชิดศักดิ์ สารข้าว นางสาวจิราวรรณ สุขมา และ นางสาวพรทิพย์ เจริญอินทร์ นิสิตปริญญาตรี ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร

ขอขอบคุณภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวรที่ให้ความอนุเคราะห์ทางด้านเครื่องมือและอุปกรณ์รวมทั้งเงินทุนสนับสนุนงานวิจัยนี้

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนจากศูนย์ความเป็นเลิศด้านนวัตกรรมทางเคมี (PERCH-CIC) สำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา กระทรวงศึกษาธิการ

เอกสารอ้างอิง

กรรณิการ์ สิริสิงห์. เคมีของน้ำ น้ำโสโครก และ การวิเคราะห์. วทบ.เคมี วท.ม.ชีวเคมี พิมพ์ครั้งที่ 2 พ.ศ. 2525, หน้า 1-6

Bruninx, E. and Van Meyl, E. (1975). The analysis of surface waters for iron, zinc and lead by coprecipitation on iron hydroxide and x-ray fluorescence. *Analytica Chimica Acta.*, 80, 85-95.

Conceicao, A.C.L., Tena, M.T., Santos, M.M.C., Goncalves, M.L.S. and Castro, M.D.L. (1997). Flow injection-assisted optical sensor for determination of iron(II) and iron(III) in natural water., *Analytica Chimica Acta.*, 343, 191-197.

Filik, H., Ozturk, B.D., Dogutan, M., Gumus, G. and Apak, R. (1997). Separation and preconcentration of iron(II) and iron(III) from natural water on a melamine-formaldehyde resin., *Talanta.*, 44, 877-884.

Gao, Z., Li, P. and Zhao, Z. (1991). Determination of iron(II) with chemically-modified carbon-paste electrodes. *Talanta.*, 38, 1177-1184.

Gao, Z. and Siow, K.S. (1996). Determination of trace amounts of iron by catalytic-adsorptive stripping voltammetry., *Talanta.*, 43, 727-733.

Gibbs, M.M. (1979). A simple method for the rapid determination of iron in natural waters. *Water Research.*, 13, 295-297.

- Hoshi, S., Yamada, M., Inoue, S. and Matsubara, M. (1989). Simple and rapid spectrophotometric determination of iron after preconcentration as its 1,10-phenanthroline complex on the natural polymer "chitin"., *Talanta.*, 36, 606-608.
- Inoue, H. and Ito, K. (1994). Determination of trace amounts of iron(II,III) in natural water by reversed-phase high-performance liquid chromatography. *Microchemical Journal*, 49, 249-255.
- Korenaga, T., Motomizu, S. and Toei, K. (1979). Extraction-spectrophotometric determination of trace amounts of iron in waters with pyrogallol red and zephiramine., *Analytica Chimica Acta.*, 104, 369-377.
- Lazaro, F., Luque de castro, M.D. and Valcarcel, M. (1989). Integrated retention/spectrophotometric detection in flow-injection analysis: Determination of Iron in Water and Wine., *Analytica Chimica Acta.*, 219, 231-238.
- Mahmoud, M.E. and Saadi, M.S.M.A. (2001). Selective solid phase extraction and preconcentration of iron(III) based on silica gel-chemically immobilized purpurogallin., *Analytica Chimica Acta.*, 450, 239-246.
- Masawat, P., Liawruangrath, S. and Upalee, S. (2008). Design and fabrication of a micro-volume autotitrator with potentiometric end-point detection for the determination of acidity of some fruit juices. *Maejo International Journal of Science and Technology*, 02(02), 374-382.
- Miller, J.C. and Miller, J.N. (1993) *Statistics for Analytical Chemistry*, 3rd edition. Ellis Horwood Limited. England.
- Nagaosa, Y., Suenaga, T. and Bond, A.M. (1990). Extraction-liquid chromatography with electrochemical and spectrophotometric detection for the determination of copper and iron in biological and river water samples. *Analytica Chimica Acta.*, 235, 279-285.
- Nakanishi, T. and Otomo, M. (1987). Spectrophotometric determination of iron(II) with 2-(3'-sulfobenzoyl)pyridine benzoylhydrazone., *Microchemical Journal*, 36, 128-134.
- Riso, R.D., Pernet-Coudrier, B., Waeles, M. and Le Corre, P. (2007). Dissolved iron analysis in estuarine and coastal waters by using a modified adsorptive stripping chronopotentiometric (SCP) method., *Analytica Chimica Acta.*, 598, 235-241.

Rubi, E., Jimenez, M.S., Mirabo, F.B., Forteza, R. and Cerda, V. (1997). Preconcentration and atomic absorption determination of iron by sequential injection analysis., *Talanta*, 44, 553-562.

Ruengsitagoon, W. (2008). Reverse flow injection spectrophotometric determination of iron(II) using chlortetracycline reagent., *Talanta*., 74, 1236-1241.

Sangi, M.R., Jayatissa, D., Kim, J.P. and Hunter, K.A. (2004). Determination of labile Cu^{2+} in fresh waters by chemiluminescence: interference by iron and other cations. *Talanta*., 62, 924-930.

Shervedani, R.K., Hatefi-Mehrjardi, A. and Asadi-Farsani, A. (2007). Sensitive determination of iron(III) by gold electrode modified with 2-mercaptoposuccinic acid self-assembled monolayer., *Analytica Chimica Acta*., 601, 164-171.

www.spko.moph.go.th/centerBlog/wp-content/.../05/water.doc สืบค้นเมื่อวันที่ 16 มิถุนายน 2552