



บทที่ 2

การวิจัยที่เกี่ยวข้อง

จากการศึกษาผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการวิเคราะห์หาชนิดและปริมาณปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอน มีรายละเอียดเกี่ยวข้องกับเทคนิคที่นำมาใช้ในการศึกษาหลายเทคนิค เช่น

1. เทคนิคอัลตราไวโอเลตแอมพลีฟายด์เปกโตรโฟโตเมตรี (UV Absorption Spectrophotometry)

เป็นเทคนิคที่ศึกษาหาปริมาณปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนโดยการเปรียบเทียบค่าการดูดกลืนคลื่นแสงอัลตราไวโอเลตที่ใช้คือความยาวคลื่น 256 นาโนเมตรของสารตัวอย่างและสารมาตรฐานโดยวิธีการสร้างกราฟมาตรฐาน (Calibration Curve) วิธีนี้ทำได้สะดวกและรวดเร็ว

2. เทคนิคอัลตราไวโอเลตฟลูออเรสเซนซ์เปกโตรโฟโตเมตรี (UV Fluorescence Spectrophotometry)

เทคนิคนี้วัดค่าความเข้มฟลูออเรสเซนซ์แทนการวัดค่าการดูดกลืนคลื่นแสง โดยสารประกอบที่มีโครงสร้างแบบอะโรมาติก เมื่อดูดกลืนคลื่นแสงช่วงอัลตราไวโอเลตจะมีการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานภายใน เมื่อกลับลงสู่สภาวะเดิมจะมีการคายคลื่นแสงฟลูออเรสเซนซ์ที่มีความถี่เฉพาะออกมา สารแต่ละชนิดจะมีค่าพลังงานในการกระตุ้นและคลื่นแสงที่คายออกมาเฉพาะแตกต่างกัน เทคนิคนี้เหมาะสมในการวิเคราะห์สารที่มีปริมาณน้อย ๆ ได้ผลในการวิเคราะห์ดีกว่า เทคนิคการวัดค่าการดูดกลืนคลื่นแสง

3. เทคนิคอินฟราเรดแอมพลีฟายด์เปกโตรโฟโตมิเตอร์ (IR Absorption Spectrophotometry)

เทคนิคนี้ใช้อย่างกว้างขวางในการหาความเข้มข้นของปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอน โดยการวัดค่าการดูดกลืนคลื่นแสงช่วงอินฟราเรดของสารตัวอย่างเทียบกับกราฟมาตรฐานที่ได้จากการวัดค่าการดูดกลืนแสงของสารมาตรฐานความเข้มข้นต่าง ๆ ความยาวคลื่นที่เลือกก็คือ 2930 cm^{-1} ซึ่งเป็นช่วงความถี่ของ C-H stretching ปริมาณปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนก็ขึ้นกับปริมาณขององค์ประกอบที่เป็นอะลิฟาติกไฮโดรคาร์บอน

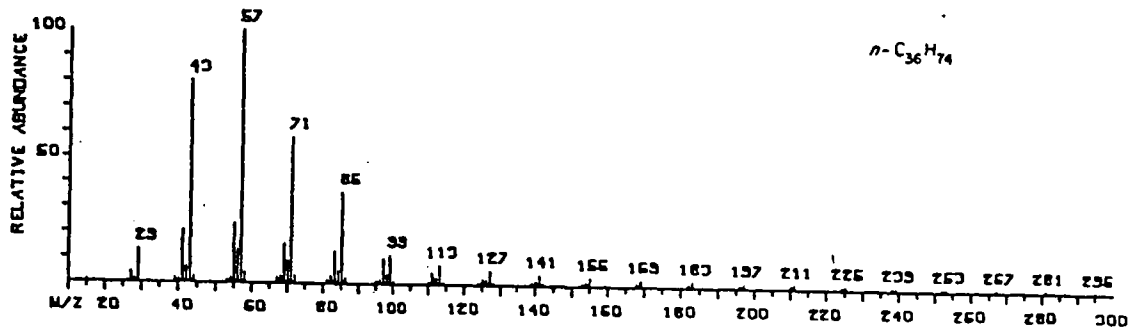
4. เทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟีและแมสสเปกโตรเมตรี (Gas Chromatography and Mass Spectrometry)

เทคนิคนี้เป็นเทคนิคที่ใช้อย่างกว้างขวางทั้งในด้านการศึกษาวิเคราะห์เชิงปริมาณและคุณภาพ การวัดอาศัยเทคนิคในการแยกองค์ประกอบแล้วเปรียบเทียบกับเวลาและลักษณะของพีคกับสารมาตรฐาน เทคนิคแมสสเปกโตรเมตรียังให้รายละเอียดเกี่ยวกับน้ำหนักโมเลกุลและโครงสร้างอย่างกว้าง ๆ โดยสารตัวอย่างที่ถูกแยกเป็นองค์ประกอบย่อยจากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีจะเข้าสู่เครื่องแมสสเปกโตรมิเตอร์ที่ละองค์ประกอบ และแต่ละองค์ประกอบที่เข้าสู่เครื่องแมสสเปกโตรมิเตอร์จะถูกทำให้แตกออกเป็นลุ่มย่อย ๆ (fragments) โดยกระแสอิเล็กตรอนที่มีพลังงานสูง (Electron Impact Source หรือ EI Source) แมสสเปกตรัมที่ได้จะแสดงในรูปแบบ Relative Abundance กับ m/z ratio (mass to charge ratio) ซึ่งเป็น Fragmentation Pattern ของแต่ละสารประกอบ สำหรับแหล่งให้พลังงานชนิด EI source จะให้ลุ่มเปกตรัมของสารประกอบที่แสดงโมเลกุลสารหรือไอออนพิก (Molecular ion peak, M^+) ที่มีความเข้มต่ำมาก ๆ โดยเฉพาะอย่างยิ่งกรณีสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีจำนวนอะตอมของคาร์บอนมากกว่า 10 อะตอมแล้ว M^+ จะมีปริมาณน้อยมากเมื่อเทียบกับเบสพิก (Base peak) แต่ผลจาก EI source ก็จะทำให้ Fragmentation Pattern เฉพาะสำหรับสารประกอบอินทรีย์แต่ละประเภท เช่น

ถ้าเป็นสารประกอบอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน เช่น เบนซีนจะมีลักษณะพิกเฉพาะที่ $m/z = 79, 78, 77, 76, 52, 51,$ และ 39 โดย $m/z = 78$ เป็นเบสพิก

ถ้าเป็นสารประกอบประเภทอะลิฟาติกแอลกอฮอล์ จะแสดงพิกสำคัญที่ $m/z = 31, 45, 59, 73, 87, \dots$ โดย $m/z = 31$ จะเป็นพิกของ $\text{CH}_2 = \overset{+}{\text{O}}\text{H}$ (oxonium ion)

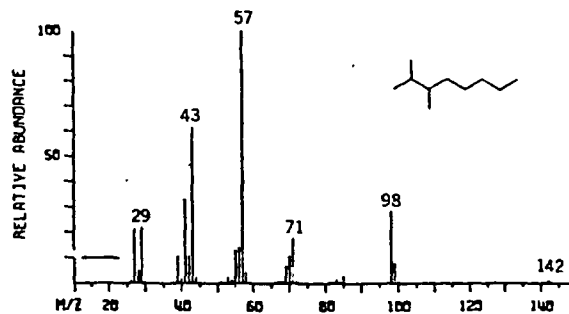
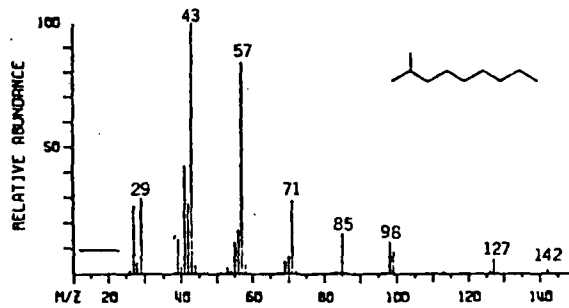
ส่วนอะลิฟาติกไฮโดรคาร์บอนที่เป็นโซ่ตรง พบว่ามีพิกอยู่ที่ $m/z = 43, 57, 71, \dots$ โดยแต่ละพิกมี m/z ต่างกัน 14 หน่วยมวล (Mass Unit) ซึ่งจะแสดงถึงหมู่ $-\text{CH}_2-$ โดยที่ % abundance ของไอออนที่มีมวลต่ำ จะมีค่าสูงกว่า % abundance ของไอออนที่มีมวลสูง ดังรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 แมสสเปกตรัมของ n-hexatriacontane. ค่า Relative Abundance ของ $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}^+$ peak จะลดลง

ส่วนไฮโดรคาร์บอนที่เป็นโซ่กิ่ง จะแสดงลักษณะพีคที่กิ่งโซ่ (branch chain)

ตัวอย่าง 2.2



รูปที่ 2.2 แมสสเปกตรัมของ 2-methylnonane (รูปบน) และ 2,3-dimethyloctane (รูปล่าง)

นอกจากเทคนิควิเคราะห์ดังกล่าว เทคนิคการวิเคราะห์แบบมาตรฐาน

(Standard Method of Water and Wastewater Analysis) ของ American Public Health Association (6) ใช้วิธีการหาปริมาณของปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนในรูปของ น้ำมันและไขมันทั้งหมด (Total Oil and Grease) โดยการชั่งน้ำหนัก ยังเป็นเทคนิคที่ใช้ มากในหน่วยงานของรัฐ และองค์การต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องกับการวิเคราะห์น้ำมันในสิ่งแวดล้อมเพราะ เป็นวิธีหาได้สะดวกและรวดเร็ว แต่เทคนิคนี้จะไม่สามารถหารายละเอียดขององค์ประกอบใน สารประกอบปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนได้

การศึกษาที่เกี่ยวข้องกับการวิเคราะห์ชนิดและปริมาณปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนใน แหล่งน้ำต่าง ๆ ได้มีผู้ทำการศึกษาโดยเทคนิคต่าง ๆ ดังนี้

Clark และ Blumer (1976)(14) ได้ศึกษาการกระจายของนอร์มัลพาราฟินใน สิ่งมีชีวิตและตะกอนดินบริเวณ Tarpaulin Cove รัฐแมสซาชูเซตส์ โดยใช้เทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี พบว่าในสิ่งมีชีวิตและตะกอนดินมีองค์ประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีจำนวนอะตอมของ คาร์บอนเป็นเลขคี่

Ramsdale และ Wilkinson (1968)(48) ได้ศึกษา Hydrocarbon Pollutant ในน้ำทะเลและตะกอนชายหาด โดยใช้เทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี แต่ใช้คอลัมน์แยกที่แยกตามกลิ่น ผลการวิเคราะห์ได้ไม่ดีนัก แต่ก็ เป็นวิธีที่สามารถทำได้สะดวกและรวดเร็วโดยไม่ต้องเสีย เวลา มากในการเตรียมสารตัวอย่าง

Cole (1968)(16) ได้ทำการแยกไฮโดรคาร์บอนในน้ำ โดยใช้เทคนิคเดียวกันกับ Ramsdale แต่เปลี่ยนมาใช้แคปิลลารีคอลัมน์ สามารถแยกออกเป็นองค์ประกอบต่าง ๆ ได้ดี

Barbier และคณะ (1972)(10) ศึกษาปริมาณปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนในน้ำ บริเวณชายฝั่งและในทะเลเปิดของมหาสมุทรแอตแลนติก ปริมาณที่พบอยู่ในช่วง 10-140 ไมโครกรัมต่อลิตร จำนวนอะตอมของคาร์บอนจากการวิเคราะห์โดยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี จะอยู่ในช่วง $C_{14}-C_{27}$ และจากการใช้เทคนิคฟลูออเรสเซนซ์ สเปกโตรสโกปี ศึกษาปริมาณ ไฮโดรคาร์บอนที่ละลายอยู่ในน้ำและส่วนที่กระจายอยู่ตามผิวหน้าบริเวณชายฝั่งตะวันตกและทาง ตอนใต้ของอ่าวเซนต์ลอว์เรนซ์ (St. Lawrence) โดย Levy และคณะ (35) พบว่ามีน้อยกว่า 5 ไมโครกรัมต่อลิตร

ในปีเดียวกัน McKay และคณะ (37) ได้ใช้เทคนิคเดียวกันกับ Levy วิเคราะห์ชนิด high boiling petroleum distillate พบว่าเทคนิคสามารถใช้ในการวิเคราะห์ได้ดี

Gordon และคณะ (1974) (23) ได้หาปริมาณไฮโดรคาร์บอนในทะเลฝั่งตะวันตกเฉียงเหนือของมหาสมุทรแอตแลนติก พบว่ามีระดับผิวหน้ามีค่าเฉลี่ย 20 ไมโครกรัมต่อลิตร และที่ระดับความลึกไม่เกิน 5 เมตรมีค่าเฉลี่ย 0.4 ไมโครกรัมต่อลิตร

Acqua และคณะ (1975) (7) ได้วิเคราะห์หาผลิตภัณฑ์ของปิโตรเลียมในน้ำทะเลโดยวิธีแมสโครมาโทกราฟี พบว่าวิธีนี้เป็นวิธีวิเคราะห์ที่ให้ผลรวดเร็วแม้สารจะมีปริมาณน้อย ๆ

Keizer (1975) (33) หาปริมาณอนุกรมอัล-พาราฟินในน้ำทะเลฝั่งตะวันออกของแคนาดาตามมหาสมุทรแอตแลนติก มีค่าอยู่ในช่วง 20 นาโนกรัมถึง 1 ไมโครกรัมต่อลิตร

Makay และคณะ (1977) (43) หากการกระจายของอนุกรมอัล-พาราฟินในพืชและสิ่งแวดล้อมที่บริเวณเกาะ sub-antractic ของเซาท์จอร์เจีย มหาสมุทรอินเดียตอนใต้ที่ระดับ 0-5 เซนติเมตร พบว่าองค์ประกอบส่วนใหญ่เป็นไฮโดรคาร์บอนที่มีจำนวนคาร์บอนเป็นเลขคู่

Grahl-Newton และคณะ (1978) (24) ได้ศึกษาหาชนิดของปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนในบริเวณทะเลเหนือ พบว่าเป็นชนิด อัลคิลแนพทาซีน, ฟิแนนทริน และ ไดเบนโซโทโอฟีน

Utashiro (1979) (21) ศึกษาโพลีนิวเคลียร์อะโรมาติกในน้ำมันดิบ และน้ำมันเชื้อเพลิงหนัก 3 ชนิดโดยใช้เทคนิคแกสโครมาโทกราฟี ผลการวิเคราะห์ที่มีประโยชน์มากสำหรับการจัดประเภทมลพิษจากน้ำมัน

Helman และ Humer (1980) (21) ได้ศึกษาหาปริมาณโพลีอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอนที่ละลายและไม่ละลายในแม่น้ำไรน์ (Rhine) พบว่ามีความเข้มข้นอยู่ในช่วง 0.05-0.5 ไมโครกรัมต่อลิตร ทั้ง ๆ ที่การตรวจพบว่าการละลายตัวทางชีวเคมีเกิดขึ้นด้วยก็ตาม

Gupta และคณะ (25) ได้ศึกษาปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนที่ละลายได้ในพื้นที่บางส่วนของทางภาคเหนือของมหาสมุทรอินเดีย พบว่าความเข้มข้นที่ระดับผิวหน้าตามเส้นทางการเดินทางเรือบรรทุกน้ำมันจะอยู่ในช่วง 12.5-26.5 มิลลิกรัมต่อลิตร บริเวณชายฝั่งตะวันออกของทะเลอาหรับ มีปริมาณในช่วง 0.6-18.8 มิลลิกรัมต่อลิตร และชายฝั่งทะเลอ่าวเบงกอลพบในช่วง 0.8-5.2 มิลลิกรัมต่อลิตร

Topgi และคณะ (1981) (54) ศึกษาปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนที่ละลายได้ในทะเลอันดามันโดยใช้เทคนิคอัลตราไวโอเลต สเปกโตรสโคปี (Ultraviolet Spectroscopy) ค่าเฉลี่ยของปริมาณที่ระดับผิวหน้า 51.0 ± 1.0 ไมโครกรัมต่อลิตรที่ระดับความลึก 10 เมตร 55.0 ± 1.2 ไมโครกรัมต่อลิตร

Nesterova และคณะ (1982) (46) ศึกษาอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอนในนอร์ท-แอตแลนติกและทะเลเมดิเตอร์เรเนียน โดยใช้เทคนิคฟลูออเรสเซนซ์ สเปกโตรสโกปี พบความเข้มข้นอยู่ในช่วง 0-4.0 และ 4.0-6.2 ไมโครกรัมต่อลิตรตามลำดับ

Vandamme (1982) (27) ได้วิเคราะห์ไฮโดรคาร์บอนในน้ำทะเลและตะกอนบริเวณไหล่ทวีปของประเทศเบลเยียม โดยใช้เทคนิคอินฟราเรด สเปกโตรสโกปี พบว่ามีปริมาณอยู่ในช่วง 0.08-0.46 และ 3.9-23.0 ส่วนในล้านส่วนตามลำดับ

Azoulay และคณะ (1983) (9) ได้ทำการศึกษาเปรียบเทียบไฮโดรคาร์บอนใน Oil spill polluted และ non-polluted Mediterranean marine sediment ที่ได้จาก Foulon และ Marscill ประเทศฝรั่งเศส พบว่ามีกรีนเฮลล์มีปริมาณน้อยกว่า 300 มิลลิกรัม ต่อ 1 กิโลกรัม ส่วนกรีนแรกพบว่ามีปริมาณมากกว่า 300 มิลลิกรัม ต่อ 1 กิโลกรัม พบทั้งอะโรมาติกและโพลีอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน

Wu และ Chen (1983) (60) โดยใช้เทคนิคอินฟราเรด สเปกโตรสโกปีในการตรวจสอบชนิดของน้ำมันที่เจือปนในสิ่งแวดล้อม อัตราส่วนของ IR absorbance ในช่วง $800-1300\text{ cm}^{-1}$ กับ 720 cm^{-1} แสดงคุณสมบัติเฉพาะของน้ำมันดิบและผลิตภัณฑ์ของน้ำมัน โดยการเปรียบเทียบคุณสมบัติของสารตัวอย่างและน้ำมันมาตรฐานก็สามารถหาแหล่งและชนิดของน้ำมันได้

สุริย์ (1978) (1) หาปริมาณนอร์มัล-พาราฟินจากน้ำมันในน้ำทะเลและตะกอนในอ่าวไทย ในน้ำทะเลมีปริมาณอยู่ในช่วง 16-614 ไมโครกรัมต่อลิตร ส่วนในตะกอนพบในช่วง 0.4-11.7 ไมโครกรัมต่อกรัม โดยใช้เทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี

มนูดี (1979) (2) ศึกษาปริมาณปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนในอ่าวไทยที่ระดับความลึก 1 เมตรโดยเทคนิคฟลูออเรสเซนซ์ สเปกโตรสโกปี พบว่ามีปริมาณอยู่ในช่วง 0.37-1.42 ไมโครกรัมต่อลิตร

อรศัย (1979) (5) ได้ศึกษาหาปริมาณ Beach tar และปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนในตัวอย่างน้ำและตะกอนในอ่าวไทย ปริมาณ Beach tar พบในช่วง 0.00-148.46 กรัมต่อตารางเมตร ตัวอย่างน้ำพบในช่วง 0.4-0.5 ไมโครกรัมต่อลิตร ส่วนตะกอนพบในช่วง 0.00-0.03 ไมโครกรัมต่อกรัม (น้ำหนักตะกอนแห้ง)