

การศึกษาประสิทธิภาพของซิลเวอร์ไนเตรท (AgNO_3) และเมอร์คิวริกซัลเฟต (HgSO_4) ต่อการยับยั้งคลอไรด์ที่มีผลต่อการทดสอบค่าซีโอดี

Study on Effectiveness of silver nitrate (AgNO_3) and mercuric Sulfate (HgSO_4) to inhibit chloride which affects the COD testing

นายสุนทร ขวัญอ่อน, นางสาวมุสตี มุหะหมัด

บทคัดย่อ

การวิจัยนี้เป็นการศึกษาประสิทธิภาพของซิลเวอร์ไนเตรท (AgNO_3) และเมอร์คิวริกซัลเฟต (HgSO_4) ต่อการยับยั้งคลอไรด์ที่มีผลต่อการทดสอบค่าซีโอดี มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาสารมาตรฐานเมอร์คิวริกซัลเฟต (HgSO_4) ที่ใช้ในการทดสอบหาค่าซีโอดี ซึ่งผลการศึกษาประสิทธิภาพในการยับยั้งคลอไรด์ พบว่าเมอร์คิวริกซัลเฟต (HgSO_4) มีประสิทธิภาพในการยับยั้งคลอไรด์ดีกว่าซิลเวอร์ไนเตรท (AgNO_3) แต่เมอร์คิวริกซัลเฟต (HgSO_4) มีความเป็นพิษมากกว่าซิลเวอร์ไนเตรท (AgNO_3) และจากการนำผลการศึกษาค่าซีโอดีในตัวอย่างสารมาตรฐานวัสดุอ้างอิง (Standard Reference Material : SRM) จำนวน 10 ตัวอย่าง และตัวอย่างน้ำทิ้งจำนวน 20 ตัวอย่าง ไปประมวลผลทางสถิติโดยใช้ t-test Two – Sample Assuming Unequal Variances พบว่ามีค่า t-Stat น้อยกว่าค่า t-Critical แสดงว่าผลการทดสอบค่าซีโอดี โดยใช้ AgNO_3 และ HgSO_4 มีค่าแตกต่างกันอย่างไม่มีนัยสำคัญ ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าสามารถใช้ AgNO_3 แทน HgSO_4 ในการทดสอบค่าซีโอดีได้

คำสำคัญ: "[ประสิทธิภาพ]", "[ตัวยับยั้ง]", "[คลอไรด์]"

ABSTRACT

This research focuses on the effectiveness of Silver nitrate (AgNO_3) and Mercuric sulfate (HgSO_4) to inhibit chloride which affects the COD testing. The main objective is to find HgSO_4 replacement in the testing. It was found that HgSO_4 was more effective in inhibit chloride effect in COD testing that of AgNO_3 although the former is more toxic than the later one. In addition, the author did COD testing for 10 samples of standard reference material (SRM) as well as 20 samples of local wastewater. The results were analyzed statistically using t-test for two-sample assuming unequal variances. It was found that t-Stat was lower than t-Critical which indicate that the effectiveness of AgNO_3 and HgSO_4 for inhibit chloride was not significantly difference and both can be used interchangeably in COD testing.

Keyword: "[Effective]", "[Inhibit]", "[Chloride]"

ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ค่าซีโอดี (Chemical oxygen demand: COD) เป็นวิธีวิเคราะห์ปริมาณออกซิเจนทั้งหมดที่ต้องการเพื่อใช้ในการออกซิไดซ์ (Oxidize) สารอินทรีย์ในน้ำให้กลายเป็นคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ ค่าซีโอดีเป็นพารามิเตอร์ที่สำคัญที่ใช้ในการประเมินคุณภาพน้ำเสีย รวมไปถึงใช้ในการออกแบบติดตามควบคุม และประเมินประสิทธิภาพของระบบบำบัดน้ำเสีย ด้วยเหตุที่การวิเคราะห์หาค่าซีโอดีนั้นสามารถที่จะทำการวิเคราะห์และได้รับผลการวิเคราะห์ในช่วงเวลาที่สั้น (3-5 ชั่วโมง) ซึ่งถ้าเทียบกับการหาค่าบีโอดี (Biochemical oxygen demand: BOD) ที่ใช้เวลานานกว่า (5วัน) และมีวิธีการที่ยุงยากกว่า ทำให้การวิเคราะห์หาค่าซีโอดี ในน้ำเสียเป็นที่นิยมใช้อย่างแพร่หลาย ซึ่งการวิเคราะห์หาค่าซีโอดีตามวิธีมาตรฐานมีด้วยกัน 3 วิธี ได้แก่ วิธี Open Reflux, วิธี Closed Reflux; Titrimetric Method และวิธี Closed Reflux; Colorimetric Method ซึ่งในแต่ละวิธีจะมีข้อบ่งชี้ในการใช้ที่แตกต่างกันแต่ทุกวิธีจะมีหลักการเหมือนกัน กล่าวคือ ค่าซีโอดีจะเป็นปริมาณออกซิเจนทั้งหมดที่ใช้ในการออกซิไดซ์สารอินทรีย์ในน้ำเสีย โดยที่สารอินทรีย์เกือบทั้งหมด (95 - 100%) จะถูกออกซิไดซ์โดยสารออกซิไดซ์อย่างแรง (Strong oxidizing agent) เช่น โพแทสเซียมไดโครเมต (Potassium dichromate, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) ภายใต้สภาวะที่เป็นกรด หลักการคือ สารอินทรีย์คาร์บอนจะถูกออกซิไดซ์โดยโพแทสเซียมไดโครเมตในสภาวะที่เป็นกรดอย่างรุนแรง ดังนั้นจึงใช้การรีฟลักซ์เพื่อป้องกันการระเหยสูญหายของสารเคมีจากนั้นจึงไทเทรตหาปริมาณโพแทสเซียมไดโครเมตที่เหลืออยู่ด้วย ferrous ammonium sulfate โดยใช้ ferroin เป็นอินดิเคเตอร์ มีการเติม Ag_2SO_4 เพื่อเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา การออกซิไดซ์ของพวกกรดไขมันที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่าง ๆ และในการวิเคราะห์ค่าซีโอดีมีสารรบกวนที่สำคัญคือ คลอไรด์ (Cl^-) จึงต้องใส่ HgSO_4 เพื่อไปจับกับ Cl^- ให้อยู่ในรูปของ

Mercuric chloride complex ทำให้ได้ค่าซีไอดีที่ถูกต้อง จากวิธีการวิเคราะห์หาค่าซีไอดีดังที่กล่าวมา นั้น ทำให้เห็นว่าในการวิเคราะห์จำเป็นต้องใช้สารเคมี หลายชนิด ได้แก่ $K_2Cr_2O_7$ Ag_2SO_4 H_2SO_4 และ $HgSO_4$ โดยสาร $K_2Cr_2O_7$ และ $HgSO_4$ เป็นสารเคมีอันตราย H_2SO_4 เป็นกรดชนิดเข้มข้นมีความสามารถในการกัดกร่อนสูง และ Ag_2SO_4 ที่ใช้การวิเคราะห์ซีไอดีนี้เป็นสารเคมีที่มีราคาแพง ซึ่งทั้งหมดนี้ถือได้ว่าเป็นข้อเสียของการวิเคราะห์หาค่าซีไอดีตามวิธีมาตรฐาน (ใช้ $K_2Cr_2O_7$ เป็นตัว oxidizing agent) (อภิชน วัชเรนทร์วงศ์ , อริยา จินดานันท์และคณะ, 2556-2557)

ผู้ศึกษาจึงมีความสนใจในการศึกษาเกี่ยวกับ การศึกษาประสิทธิภาพของซิลเวอร์ไนเตรท ($AgNO_3$) และเมอร์คิวริกซัลเฟต ($HgSO_4$) ต่อการยับยั้งคลอไรด์ที่มีผลต่อการทดสอบค่าซีไอดี เพื่อหาสารที่จะสามารถมาทดแทนเมอร์คิวริกซัลเฟต ($HgSO_4$) ซึ่งเป็นสารที่มีพิษและอันตรายมากต่อร่างกายของมนุษย์และสิ่งแวดล้อม หากเราสามารถที่ใช้ซิลเวอร์ไนเตรท ($AgNO_3$) ในการทดสอบจะช่วยลดความเสี่ยงและอันตรายลงได้

วัตถุประสงค์

1. เพื่อศึกษาประสิทธิภาพของซิลเวอร์ไนเตรท ($AgNO_3$) และเมอร์คิวริกซัลเฟต ($HgSO_4$) ต่อการยับยั้งคลอไรด์ที่มีผลต่อการทดสอบค่าซีไอดี

2. เพื่อศึกษาสารมาทดแทนเมอร์คิวริกซัลเฟต ($HgSO_4$) ที่ใช้ในการทดสอบหาค่าซีไอดี

ขอบเขตของการดำเนินการ

1. ศึกษาประสิทธิภาพของซิลเวอร์ไนเตรท ($AgNO_3$) และเมอร์คิวริกซัลเฟต ($HgSO_4$) ต่อการยับยั้งคลอไรด์

2. ศึกษาค่าต่ำสุดที่วิธีทดสอบสามารถตรวจพบได้ (LOD) และค่าต่ำสุดที่วิธีทดสอบสามารถบอกปริมาณได้ (LOQ) ของการทดสอบค่าซีไอดี

3. ศึกษาประสิทธิภาพของซิลเวอร์ไนเตรท ($AgNO_3$) และเมอร์คิวริกซัลเฟต ($HgSO_4$) ต่อการทดสอบค่าซีไอดีในตัวอย่างสารมาตรฐานวัสดุอ้างอิง (SRM)

4. ศึกษาประสิทธิภาพของซิลเวอร์ไนเตรท ($AgNO_3$) และเมอร์คิวริกซัลเฟต ($HgSO_4$) ต่อการทดสอบค่าซีไอดีในตัวอย่างน้ำทิ้ง

วิธีดำเนินการ

ประชากรและกลุ่มตัวอย่าง

1. ตัวอย่างแบลнк (Blank)

2. ตัวอย่างสารมาตรฐานวัสดุอ้างอิง (Standard Reference Material : SRM)

3. ตัวอย่างน้ำทิ้ง

เครื่องมือที่ใช้ในการวิจัย

1. เครื่องให้ความร้อน (Thermoreactor)

2. เครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Spectrophotometer)

กระบวนการพัฒนางาน

สามารถหาสารมาทดแทนเมอร์คิวริกซัลเฟต (HgSO_4) ที่ใช้ในการทดสอบค่าซีไอดี เนื่องจากเมอร์คิวริกซัลเฟต (HgSO_4) มีความเป็นพิษทั้งต่อมนุษย์และสิ่งแวดล้อม และมีแนวโน้มที่จะมีการยกเลิกการใช้งานในอนาคต

ผลการดำเนินงาน

1. ผลการศึกษาประสิทธิภาพในการยับยั้งคลอไรด์

ตารางที่ 1 แสดงปริมาณและน้ำหนักของ AgNO_3 และ HgSO_4 ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาพอดีกับสารละลายคลอไรด์ความเข้มข้น 500 mg/L

ปริมาณของสารละลาย Cl^- ที่ใช้ (mL)	ปริมาตรที่ใช้ (mL)		น้ำหนักที่ใช้ (g)	
	AgNO_3	HgSO_4	AgNO_3	HgSO_4
100	14.10	7.10	0.2935	0.2106

2. ผลการศึกษาค่า LOD และ LOQ ของการทดสอบค่าซีไอดี

ตารางที่ 2 แสดงผลการทดสอบค่าซีไอดีในตัวอย่างแบบลอค

ตัวอย่าง	COD mg/L	
	AgNO_3	HgSO_4
1	27	26
2	27	27
3	26	26
4	26	27
5	27	28
6	28	27

7	27	26
8	27	27
9	26	27
10	27	26
เฉลี่ย	27	27
SD	0.632456	0.674949
LOD	29	29
LOQ (จุดต่ำสุดของ Working range)	50	50

3. ผลการศึกษาค่าซีโอดีในตัวอย่างสารมาตรฐานวัสดุอ้างอิง (SRM)

ตารางที่ 3 แสดงผลการทดสอบค่าซีโอดีในตัวอย่างสารมาตรฐานวัสดุอ้างอิง (SRM)

ตัวอย่างที่ทำการวิเคราะห์	COD (mg/L)	
	HgSO ₄	AgNO ₃
1	202	207
2	201	202

3	204	204
4	205	201
5	201	199
6	203	205
7	203	204
8	209	203
9	199	202
10	202	204

ตารางที่ 4 แสดงผลการประเมินผลทางสถิติค่าซีโอดีในตัวอย่างสารมาตรฐานวัสดุอ้างอิง (SRM)

	HgSO4	AgNO3
Mean	202.9	203.1
Variance	7.4333333	4.98888889
Observations	10	10

Hypothesized Mean Difference	0
Df	17
t Stat	- 0.1794446
P(T<=t) one-tail	0.429855
t Critical one-tail	1.7396067
P (T<=t) two-tail	0.8597101
t Critical two-tail	2.1098156

4. ผลการศึกษาค่าซีโอดีในตัวอย่างน้ำทิ้ง

ตารางที่ 5 แสดงผลการทดสอบค่าซีโอดีในตัวอย่างน้ำทิ้ง

ตัวอย่าง	ประเภทน้ำทิ้ง	COD (mg/L)	
		AgNO ₃	HgSO ₄
1	ผลิตน้ำยางข้น	149	153
2	ผลิตอาหารทะเล	51	50
3	ผลิตแผ่นไม้ฟิวเจอร์บอร์ด	98	100
4	ผลิตกระดาษ	56	59

5	ที่ปรึกษาการบำบัดน้ำเสีย	142	145
6	โรงพยาบาล	107	110
7	ผลิตแผ่นไม้ฟิวเจอร์บอร์ด	75	77
8	ผลิตแผ่นไม้ฟิวเจอร์บอร์ด	164	153
9	ผลิตแผ่นไม้ฟิวเจอร์บอร์ด	405	403
10	ทำอากาศยาน	93	97
Dup.	ทำอากาศยาน	90	94
%Dup.	ทำอากาศยาน	3.28	3.14
Re.	SRM	198	202
%Re.	SRM	99.0	101.0
Blank	DI	28	28
11	ผลิตแผ่นไม้ฟิวเจอร์บอร์ด	179	181
12	ผลิตแผ่นไม้ฟิวเจอร์บอร์ด	120	119
13	ผลิตแผ่นไม้ฟิวเจอร์บอร์ด	116	118
14	ฟาร์มเลี้ยงสัตว์	120	118
15	ฟาร์มเลี้ยงสัตว์	119	116
16	ผลิตแผ่นไม้ฟิวเจอร์บอร์ด	140	142

17	ผลิตแผ่นไม้ฟิวเจอร์บอร์ด	155	157
18	ผลิตแผ่นไม้ฟิวเจอร์บอร์ด	115	113
19	โรงพยาบาล	85	83
20	ผลิตแผ่นไม้ฟิวเจอร์บอร์ด	84	85
Dup.	ผลิตแผ่นไม้ฟิวเจอร์บอร์ด	86	81
%Dup.	ผลิตแผ่นไม้ฟิวเจอร์บอร์ด	2.35	4.82
Re.	SRM	203	197
%Re.	SRM	101.5	98.5
Blank	DI	28	27

ตารางที่ 6 แสดงผลการประเมินผลทางสถิติค่าซีไอทีในตัวอย่างน้ำทิ้ง

	AgNO ₃	HgSO ₄
Mean	128.65	128.95
Variance	5416.976316	5317.418421
Observations	20	20
Hypothesized Mean Difference	0	
Df	38	
t Stat	-0.012949335	

P(T<=t) one-tail	0.494867982
t Critical one-tail	1.68595446
P(T<=t) two-tail	0.989735963
t Critical two-tail	2.024394164

การอภิปรายผล

1. การศึกษาประสิทธิภาพในการยับยั้งคลอไรด์

การศึกษาประสิทธิภาพในการยับยั้งคลอไรด์ ของเมอร์คิวริกซัลเฟต (HgSO_4) และซิลเวอร์ไนเตรท (AgNO_3) พบว่าเมอร์คิวริกซัลเฟต (HgSO_4) มีประสิทธิภาพในการยับยั้งคลอไรด์ดีกว่าซิลเวอร์ไนเตรท (AgNO_3)

2. การศึกษาค่า LOD และ LOQ ของการทดสอบค่าซีโอดี

การศึกษาค่า LOD และ LOQ ของการทดสอบค่าซีโอดีโดยใช้เมอร์คิวริกซัลเฟต (HgSO_4) และซิลเวอร์ไนเตรท (AgNO_3) พบว่ามีค่า LOD เท่ากับ 29 mg/L และค่า LOQ (ในทางปฏิบัติ) เท่ากับ 50 mg/L

3. การศึกษาค่าซีโอดีในตัวอย่างสารมาตรฐานวัสดุอ้างอิง (SRM)

การศึกษาค่าซีโอดีในตัวอย่างสารมาตรฐานวัสดุอ้างอิง (SRM) โดยนำผลการศึกษาค่าซีโอดีไปประมวลผลทางสถิติโดยใช้ t-test Two – Sample Assuming Unequal Variances พบว่าค่า t Stat น้อยกว่าค่า t Critical แสดงว่าผลการทดสอบค่าซีโอดีในตัวอย่างสารมาตรฐานวัสดุอ้างอิง (SRM) โดยใช้เมอร์คิวริกซัลเฟต (HgSO_4) และซิลเวอร์ไนเตรท (AgNO_3) มีค่าไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ

4. การศึกษาค่าซีโอดีในตัวอย่างน้ำทิ้ง

การศึกษาค่าซีโอดีในตัวอย่างน้ำทิ้งโดยนำผลการศึกษาค่าซีโอดีไปประมวลผลทางสถิติโดยใช้ t-test Two – Sample Assuming Unequal Variances พบว่าค่า t Stat น้อยกว่าค่า t Critical แสดงว่าผลการทดสอบค่าซีโอดีในตัวอย่างน้ำทิ้ง โดยใช้เมอร์คิวริกซัลเฟต (HgSO_4) และซิลเวอร์ไนเตรท (AgNO_3) มีค่าไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ

ข้อเสนอแนะ

1. ควรมีการศึกษาความเข้มข้นของสารละลาย Digestion solution ที่ความเข้มข้นต่างๆ เพื่อให้ครอบคลุมสำหรับการทดสอบค่าซีโอดีในช่วงความเข้มข้นต่างๆ
2. ควรศึกษาประสิทธิภาพของสารอื่นๆ ที่อาจนำมาทดแทนการใช้เมอร์คิวริกซัลเฟต (HgSO_4) นอกเหนือจากซิลเวอร์ไนเตรท (AgNO_3)

กิตติกรรมประกาศ

รายงานวิจัยเรื่องนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยความกรุณา และความช่วยเหลือเป็นอย่างดีจาก
หน่วยเครื่องมือกลาง คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ที่สนับสนุนทุนวิจัย อุปกรณ์
สารเคมีและเครื่องมือที่จำเป็นในการศึกษาวิจัยในครั้งนี้

นายสุนทร ขวัญอ่อน
นางสาวผุสดี มุทะหมัด
พฤศจิกายน 2561

เอกสารอ้างอิง

- Rodger B. Baird, Andrew D. Eaton, Eugene W. Rice, 2017. **Standard Methods for the Examination of Water and Waste water, APHA, AWWA & WEF. 23rd Edition.** Part 5220 D. United State of America : Sheridan Books.
- นราพร หาญจนวนวงศ์ และคณะ. (2557). การศึกษาเปรียบเทียบวิธีวิเคราะห์ค่าซีโอดีโดยวิธีฟลักซ์แบบปิด แล้วไตเตรทและวิธีเทียบ สีโดยเทคนิคสเปคโตรโฟโตเมตรี. งานวิจัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี.
- ไพฑูรย์ หมายมั่นสมสุข, (2555). การวิเคราะห์น้ำและน้ำเสียเบื้องต้น. กรมโรงงานอุตสาหกรรม. จาก www.diw.go.th/research/เอกสารเผยแพร่/A15- COD w. pdf
- ประกาศกรมเจ้าท่า พุทธศักราช 2554” ราชกิจจานุเบกษา. เล่มที่128 ตอนที่ 167 ง. หน้า21-24. 24 พฤศจิกายน 2554.
- ประกาศกระทรวงอุตสาหกรรม พุทธศักราช 2560” ราชกิจจานุเบกษา. เล่ม 134 ตอนที่พิเศษ 153 ง หน้า 11-15. 7 มิถุนายน 2560.
- ประกาศกรมเจ้าท่า พุทธศักราช 2554” ราชกิจจานุเบกษา. เล่ม 128 ตอนที่ 167ง หน้า 12-13 24 พฤศจิกายน 2554.
- ประกาศกระทรวงวิทยาศาสตร์ เทคโนโลยีและสิ่งแวดล้อม พุทธศักราช 2545” ราชกิจจานุเบกษา. เล่มที่119 ตอนที่ 43 ง. หน้า23-25. 28 พฤษภาคม 2545.
- ประกาศกรมโรงงานอุตสาหกรรม พุทธศักราช 2540” ราชกิจจานุเบกษา. เล่มที่114 ตอนที่ 81 ง. หน้า48-24-52. 4 กันยายน 2540.
- ประกาศกระทรวงทรัพยากรธรรมชาติและสิ่งแวดล้อม พุทธศักราช 2548” ราชกิจจานุเบกษา. เล่มที่ 122 ตอนที่ 125 ง. หน้า4-9. 29 ธันวาคม 2548.
- กงจกร์ กาลนิล, พนมชัย วีระยุทธศิลป์ และ กัลยกร ขวัญมา. (2554). การกำจัดคลอรีนด้วยกระบวนการตกตะกอนทางเคมี. (วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต, มหาวิทยาลัยขอนแก่น).
- มันสิน ตันฑุลเวศม์. (2543). คู่มือวิเคราะห์คุณภาพน้ำ. พิมพ์ครั้งที่ 3. กรุงเทพฯ: จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- ลือพงศ์ แก้วศรีจันทร์ และ จริญญา บุญกาญจน์. (2545). การบำบัดน้ำเสียที่มีสารไฮโดรคาร์บอนด้วยปฏิกิริยา fenton ร่วมด้วยการตกตะกอนของแก๊สซัลเฟต. มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์.
- วิเชียร ชาล และ ชัย จาตุรพิทักษ์กุล. (2554). ความสามารถในการกักเก็บคลอรีนในคอนกรีตที่ผสมเถ้าแกลบเปลือกไม้ ภายใต้สภาวะแวดล้อมทะเล. วารสารวิจัยและพัฒนามหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี, 34(3), 245-255.
- วิเชียร ชาลี. (2556). การกักเก็บคลอรีนและการแทรกซึมของคลอรีนในคอนกรีตที่ผสมเถ้าถ่านหิน ภายใต้สภาวะแวดล้อมทะเลเป็นเวลา 15 ปี. (ปริญญาโทบริหารวิศวกรรมศาสตร์, มหาวิทยาลัยบูรพา).
- อภิชน วัชรินทร์วงศ์. (2560). การวิเคราะห์ซีโอดีด้วยวิธีการโฟโตอิเล็กโตรคะตะไลซิสโดยใช้วัสดุกิ่งต้วนาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา. งานวิจัยจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี.

อิชยา นะมิกิและคณะ. (2561). ผลของแคลเซียมคลอไรด์ต่อคุณภาพของผลหม่อนพันธุ์เชียงใหม่ 60.

วารสารวิทยาศาสตร์เกษตร มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์, 49(ฉบับพิเศษ), 456-458.

ยุพิน รัตนะแพร. (ม.ป.ป). เราจะตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทางเคมีได้อย่างไร. สำนักงาน
สิ่งแวดล้อมภาคที่13. ชลบุรี.