

ISSN 2286-7708
วารสารผลงานวิชาการ



กรมวิทยาศาสตร์บริการ
DEPARTMENT OF SCIENCE SERVICE

BULLETIN OF APPLIED SCIENCES

ปีที่ 4 ฉบับที่ 4 สิงหาคม 2558
Vol.4 No.4 August 2015

www.dss.go.th



วารสารผลงานวิชาการ กรมวิทยาศาสตร์บริการ
ปีที่ 4 ฉบับที่ 4 สิงหาคม 2558
Bulletin of Applied Science
Vol.4 No.4 August 2015

วารสารผลงานวิชาการ กรมวิทยาศาสตร์บริการ
Bulletin of Applied Sciences
ISSN 2286-7708
ปีที่ 4 ฉบับที่ 4 สิงหาคม 2558, Vol. 4 No. 4 August 2015

ชื่อหนังสือ วารสารผลงานวิชาการ กรมวิทยาศาสตร์บริการ Bulletin of Applied Sciences

วัตถุประสงค์

1. เพื่อเป็นวารสารเผยแพร่ผลงานวิชาการ ผลงานวิจัย ของนักวิจัย นักวิทยาศาสตร์ ให้เป็นที่ประจักษ์แก่ภาครัฐ ภาคเอกชน นักวิชาการ ผู้ประกอบการและประชาชนทั่วไป
2. เพื่อให้สามารถนำข้อมูลไปใช้ประโยชน์ในทางวิชาการ การอ้างอิง และการประกอบกิจการภาคการผลิตและอุตสาหกรรม

เจ้าของ กรมวิทยาศาสตร์บริการ กระทรวงวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี

ที่ปรึกษา

นายสุทธิเวช ต.แสงจันทร์ อธิบดีกรมวิทยาศาสตร์บริการ

หัวหน้ากองบรรณาธิการ

ว่าที่ร้อยตรีสรรค์ จิตรโครัณญ รองอธิบดีกรมวิทยาศาสตร์บริการ

กองบรรณาธิการ

รศ. ดร.ครรชิต จุดประสงค์	สถาบันโภชนาการ มหาวิทยาลัยมหิดล
ผศ. ดร.จตุรนต์ ธรรมเขต	มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์
รศ. ดร.จรัสศรี ลอประยูร	มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
รศ. ดร.ดวงดาว อางองค์	จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
นางสาวทิพวรรณ นิ่งน้อย	กรมวิทยาศาสตร์การแพทย์
ศ. ดร.บุญส่ง คงคาทิพย์	มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
รศ. ดร.สุธรรม ศรีหล่มลัก	มหาวิทยาลัยขอนแก่น
ผศ. ดร.ผ่องเพ็ญ จิตอารีย์รัตน์	มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี
ดร.สุภาดา คนยัง	มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์
รศ. ดร.อมร เพชรสม	จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ดร. อารี ธนบุญสมบัติ	ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ
นายธีระชัย รัตนโรจน์มงคล	กรมวิทยาศาสตร์บริการ
ดร. ลดา พันธุ์สุขุมธนา	กรมวิทยาศาสตร์บริการ
นางสาวนิระนารถ แจ่มทอง	กรมวิทยาศาสตร์บริการ
นางดุขฎิ มั่นความดี	กรมวิทยาศาสตร์บริการ
ดร.จุฑาทิพย์ ลาภวิบูลย์สุข	กรมวิทยาศาสตร์บริการ
ดร.จิราภรณ์ บุราคร	กรมวิทยาศาสตร์บริการ
ดร.พจมาน ทำจิ้น	กรมวิทยาศาสตร์บริการ
ดร.ภูวดี ตู๋จินดา	กรมวิทยาศาสตร์บริการ
ดร.อนุตตรา นวมณอม	กรมวิทยาศาสตร์บริการ
นางอารีย์ คชฤทธิ์	กรมวิทยาศาสตร์บริการ

ฝ่ายเผยแพร่

นางวลัยพร รมริน

ฝ่ายเลขานุการ

นางสาวอุดมลักษณ์ เวียนงาม

เลขานุการ

นางสาวจอย ผิวสะอาด

ผู้ช่วยเลขานุการ

นางสาวพรทิพย์ เส้นสด

ผู้ช่วยเลขานุการ

พิธีจัญอักษร

นางสาวจอย ผิวสะอาด

นางสาวอุดมลักษณ์ เวียนงาม

การจัดพิมพ์และเผยแพร่

จัดพิมพ์ปีละ 1 ฉบับ กำหนดออกเผยแพร่เดือน สิงหาคม

จำนวนพิมพ์ 1,000 เล่ม

สำนักงานวารสาร

สำนักงานเลขานุการกรม ฝ่ายประชาสัมพันธ์

กระทรวงวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี กรมวิทยาศาสตร์บริการ

75/7 ถนนพระรามที่ 6 เขตราชเทวี กรุงเทพฯ 10400

โทรศัพท์ 0 2201 7000 ต่อ 7095, 7097, 7098, 7470

โทรสาร 0 2201 7470

เว็บไซต์ <http://www.dss.go.th>

บทความใน “วารสารผลงานวิชาการของกรมวิทยาศาสตร์บริการ” ถือเป็นผลงานทางวิชาการ และเป็นความเห็นส่วนตัวของผู้เขียน ไม่ใช่ความเห็นของกรมวิทยาศาสตร์บริการ หรือกองบรรณาธิการ ผู้เขียนต้องรับผิดชอบบทความของตน และบทความที่ตีพิมพ์ในเล่มนี้ไม่เคยพิมพ์ในวารสารใดมาก่อน และจะไม่นำส่งไปเพื่อพิจารณาตีพิมพ์ในวารสารอื่นภายใน 60 วัน

พิมพ์ที่

บริษัท ชัคเซสพับลิเคชัน จำกัด

34 ซอยลาซาล 22 ถนนสุขุมวิท 105 แขวงบางนา เขตบางนา กรุงเทพมหานคร 10260

โทรศัพท์ 089-777-4067, 081-755-0969 อีเมล successpub56@gmail.com

บทบรรณาธิการ

วารสารผลงานวิชาการกรมวิทยาศาสตร์บริการ Bulletin of Applied Sciences ฉบับนี้ตีพิมพ์เผยแพร่เป็นปีที่ 4 ฉบับที่ 4 แล้ว ประกอบด้วยบทความวิจัยและผลงานทางวิชาการในหลายสาขา มีเรื่องที่น่าสนใจหลายเรื่อง เช่น การพัฒนาวิธีใหม่ในการวิเคราะห์หาปริมาณคลอไรด์ในน้ำยาผสมคอนกรีตและวัสดุผสมสำหรับคอนกรีต การพัฒนาสูตรแก้วสำหรับเตาหลอมไม่ต่อเนื่อง การหาปริมาณสารเมลามินในวัสดุสัมผัสอาหาร ฯลฯ

ในฉบับนี้กองบรรณาธิการเริ่มดำเนินการตามแผนที่นำทาง (Roadmap) การจัดทำวารสารวิชาการ Bulletin of Applied Sciences เพื่อผลักดันให้เป็นวารสารวิชาการฯ ระดับชาติภายใน 3 ปี ตั้งแต่ ปี พ.ศ. 2558 ถึง พ.ศ. 2560 โดยเริ่มจากให้มีผู้วิจัยภายนอกร่วมเขียนผลงานวิชาการด้วย และจะเพิ่มจำนวนบทความของผู้สนใจภายนอกในฉบับต่อไป

กองบรรณาธิการหวังเป็นอย่างยิ่งว่าวารสารวิชาการ Bulletin of Applied Sciences กรมวิทยาศาสตร์บริการ จะเป็นสื่อความรู้ระหว่างนักวิจัยและนักวิชาการกับผู้ประกอบการ SMEs ภาคการผลิตอุตสาหกรรม ตลอดจนนักวิชาการ นิสิต นักศึกษาในการนำความรู้จากวารสารนี้ไปใช้ประโยชน์ต่อไป

ว่าที่ร้อยตรีสรศักดิ์ จิตรไคร์ครวญ
หัวหน้ากองบรรณาธิการ

สารบัญ
วารสารผลงานวิชาการ กรมวิทยาศาสตร์บริการ
ISSN 2286-7708 ปีที่ 4 ฉบับที่ 4 สิงหาคม 2558

1

การปรับปรุงสมบัติดินในพื้นที่จังหวัดมหาสารคามด้วยการเติมดินเชื้อ 9
ลดดา พันธุ์สุขุมธนา, ศศิธร พลละบุญ, ดนัย กิจชัยนุกูล

2

การวิเคราะห์หาปริมาณคลอไรด์ในน้ำยาผสมคอนกรีตและวัสดุผสมคอนกรีต
โดยเทคนิคโฟลอินเจกชันโพเทนซีอเมตรี 19
จรรุญ จันทร์สมบูรณ์, จรรุญ จักรมณี

3

การพัฒนาสูตรแก๊วสำหรับเตาหลอมชนิดไม่ต่อเนื่อง 29
เอกรัฐ มีชูวาศ, กนิษฐ์ ตะปะสา, ปรีดา จำปีเรือง, เทพวรรณ จิตรวัชรโกมล

4

การพิสูจน์ผลิตภัณฑ์จากหนังสือตัวแท่งและผลิตภัณฑ์จากพอลิเมอร์สังเคราะห์
ด้วยฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มสเปกโทรสโกปี 37
ธนัชฐา ภูลวรรณ

5

การสำรวจคุณลักษณะน้ำก้างจากกระบวนการย้อมผ้าไหมด้วยสีเคมี:
กรณีศึกษา สถานประกอบการโครงการหนึ่งตำบลหนึ่งผลิตภัณฑ์ (OTOP) จังหวัดสุรินทร์ 45
อมรพล ช่างสุพรรณ, เทพวิฑูรย์ ทองศรี, สุรัตน์ เพชรเกษม, วราภรณ์ กิจชัยนุกูล,
ชนินทร์ เลิศคณาวินชกุล, ฤตะวัน ทิพย์วิเศษ, วสันต์ อีระพิทยานนท์, กัญญา ม่วงแก้ว,
นิมิต พาสี, จิระฉัตร ศรีแสน, วีรภัทร์ ทองอนันต์ และ พรวิภา นารณมณี

6

การหาปริมาณสารเมลามีนในวัสดุสัมผัสอาหาร
โดยเทคนิคไฮเพอร์ฟอร์แมนส์ลิกวิดโครมาโทกราฟี 53
จุฑาทิพย์ ลาภวิบูลย์สุข, สมภาพ ลาภวิบูลย์สุข

7

การศึกษาความเข้มข้นของโพแทสเซียมอะซิเตตต่อโครงสร้างดินเหนียว 61
ศันสนีย์ รักไทยเจริญชีพ, กรองกาญจน์ ศิริกุลวัฒนา, ลดดา พันธุ์สุขุมธนา

8

การตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีวิเคราะห์หาปริมาณฟีนอลในพลาสติก
โดยเทคนิคโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง 67
วงศ์กนก อยู่สงค์

สารบัญ
วารสารผลงานวิชาการ กรมวิทยาศาสตร์บริการ
ISSN 2286-7708 ปีที่ 4 ฉบับที่ 4 สิงหาคม 2558

9	การหาค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานเป้าหมายของ กิจกรรมทดสอบความชำนาญโดยใช้สถิติ73 วรรณิ อู่ไพบูรณ์, รัชดา เหมปฐวี, พจมาน ท่าจีน
10	การทำสไลเซอร์อลดบให้บริสุทธิ์ด้วยเทคนิคโครมาโทกราฟี81 นายสุพะไชย์ จินดาอุตติกุล, นางจิราภรณ์ บุราคร, และนางสาวนงลักษณ์ บรรยงวิมลณัฐ
11	การตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบฟอร์มาลดีไฮด์ในสิ่งทอ89 นารถ พรหมรังสรรค์
12	การพัฒนาคุณภาพดินโดยใช้ถ่านชีวภาพที่ผลิตจากวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตร.95 สายจิต ดาวสุโข และ โสรัญา รอดประเสริฐ

Contents

Bulletin of Applied Sciences

ISSN 2286-7708, Vol. 4 No. 4 August 2015

1

Improve the Maha Sarakham clay properties by grog addition 9

Lada Punsukmtana, Sasithorn Pharaboon, Danai Kitchainukul

2

Determination of chloride in admixtures and aggregates19
for concrete by flow injection potentiometry

Jaroon Junsomboon and Jaroon Jakmunee

3

Glass batch development for pot furnace29

Ekarat Meechoovas, Kanit Tapasa, Parida Jampeeruang, Tepewan Jitwatcharakomol

4

Identification of natural leather and artificial leather products using FT-IR spectroscopy37

Tanittha Pullawan

5

Wastewater characterization from chemical dyeing process of silk:
case study household Thai silk production, One Tumbon One Product (OTOP),
Surin Province45

Amornpon Changsuphan, Tepwitoon Thongsri, Surat Petchkaseam, Waraporn Kitchainukul,
Chanin Lertkanavanichakul, Natawan Tipviset, Wasan Tirapitayanon, Kanya Muangkaew,
Nimit Palee, Jirachatr Srisaen, Veerapat Thonganan and Pornvipa Nartmanee

6

Quantitative analysis of melamine in food contact materials
by using high-performance liquid chromatography53

Jutathip Lapviboonsuk, Sompop Lapviboonsuk

7

A study of potassium acetate concentration on clay structure61

S. Rugthaicharoencheep, K. Sirinukunwattana, L. Punsukmtana

8

Method validation for determination of phenol in plastic products
using high performance liquid chromatography67

Wongkanok Yoosong

Contents
Bulletin of Applied Sciences
ISSN 2286-7708, Vol. 4 No. 4 August 2015

9	Algorithm S Setting the target standard deviation for proficiency testing assessment by Algorithm S	73
	Wanee Aupaiboon, Rachada Hemapattawee, Pochaman Tagheen	
10	Purification of crude glycerol by column chromatography	81
	Supachai Jindavutikul, Jiraporn Burakhon, and Nonglug Bunyovimonnat	
11	The method validation of formaldehyde quantitation in textile	89
	Nart Promrangsan	
12	The development of soil quality using biochar amendment from agricultural waste.	95
	Sajjit Daosukho and Soraya Rodprasert	

การปรับปรุงสมบัติดินในพื้นที่จังหวัดมหาสารคามด้วยการเติมดินเชื้อ

Improve the Maha Sarakham clay properties by grog addition

ลดา พันธุ์สุขุมธนา^{1*}, ศศิธร พลະบุญ¹, ดนัย กิจชัยนุกุล¹

Lada Punsukmtana, Sasithorn Pharaboon, Danai Kitchainukul

บทคัดย่อ

รายงานการศึกษาวิจัยนี้เป็นการศึกษาการปรับปรุงสมบัติดินในพื้นที่จังหวัดมหาสารคามด้วยการเติมดินเชื้อ ซึ่งมีวัตถุประสงค์เพื่อนำข้อมูลไปใช้ในการพัฒนาเนื้อดินและผลิตภัณฑ์สำหรับการผลิตเครื่องปั้นดินเผาของชุมชนบ้านหม้อ ตำบลเขวา อำเภอมือ จังหวัดมหาสารคาม ประเทศไทย โดยดินเชื้อเตรียมจากดินโคลนที่หนองเล็ง ตำบลเขวา อำเภอมือ จังหวัดมหาสารคาม กับแกลบ นำดินเชื้อที่ผ่านการเผามาบด และร่อนผ่านตะแกรง 60 เมช ผสมกับดินจากแหล่งเดียวกัน ที่อัตราส่วน ดินต่อดินเชื้อ เป็น 80:20 70:30 60:40 50:50 ส่วนผสมดังกล่าวผ่านกระบวนการหมัก การนวด การขึ้นรูป และเผาที่อุณหภูมิ 700-1200 องศาเซลเซียส โดยส่วนผสมตามอัตราส่วนที่ได้จะทดสอบสมบัติกายภาพทั้งก่อนและหลังเผา ได้แก่ การหดตัว การดูดซึมน้ำ ความหนาแน่น ความต้านแรงดัด ทดสอบเฟส การขยายตัวเมื่อร้อน พร้อมทั้งศึกษาโครงสร้างทางจุลภาค ผลจากการศึกษาวิจัยพบว่า การเพิ่มดินเชื้อจะเป็นการเพิ่มรูพรุนแบบเปิดในโครงสร้าง ทำให้การหดตัวเมื่อแห้งของดินตัวอย่างก่อนและหลังเผาลดลง การดูดซึมน้ำเพิ่มขึ้น ความหนาแน่นลดลง สำหรับดินตัวอย่างที่เติมดินเชื้อนำไปเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ดินตัวอย่างจะมีรูพรุนและพบผลึก Quartz เป็นองค์ประกอบ มีความต้านแรงดัดและสมบัติการขยายตัวเมื่อร้อนต่ำ ในขณะที่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาไปที่ 1200 องศาเซลเซียส ทำให้ดินตัวอย่างที่เติม และไม่เติมดินเชื้อ มีรูพรุนลดลง การดูดซึมน้ำลดลง การหดตัวหลังเผา และความหนาแน่นเพิ่มขึ้น นอกจากนี้ยังพบผลึกของ Cristobalite และ Mullite ในดินตัวอย่างส่งผลทำให้การขยายตัวเมื่อร้อนและความต้านแรงดัดเพิ่มขึ้นตามลำดับด้วย ผลการศึกษาวิจัยนี้สรุปได้ว่าสามารถปรับปรุงสมบัติดินด้วยการเติมดินเชื้อจะเป็นการพัฒนาเนื้อดินและผลิตภัณฑ์สำหรับการผลิตเครื่องปั้นดินเผาได้

Abstract

The study aims of an improved the Maha Sarakham clay property by grog addition was to understand the effect of grog on properties of a body for Ban Moh (Pottery village), Muang district, Maha Sarakham province, Thailand. Grog was prepared by the mud from Nong loeng, Tumbom Kewa, Maha Sarakham province, and the rice husk. It was fired, grinded, and sifted through a 60 mesh sieve. The grog was mixed with the clay from the same source. The ratios of clay:grog to prepare a body were 80:20 70:30 60:40 50:50. The body was aged, kneaded, formed, and fired at 700-1200°C. The body physical properties were measured before and after fired: shrinkage, water absorption, density, and modulus of rupture. The phase, thermal property, and microstructure were also studied. The experimental results showed that an increase in grog in the body increased the body open porosity and led to increase in the water absorption and reduce in the drying shrinkage, firing shrinkage and density. The sample fired at low temperature, 800°C, appeared to be porous and gained Quartz as the major phase with low modulus of rupture and low thermal expansion. An increase in the firing temperature to 1200°C reduced the porosity, water absorption, but increased the firing shrinkage and density. The major phases as Cristobalite and Mullite caused an increase in the thermal expansion and the modulus of rupture consecutively. This study showed the chance of improving the Maha Sarakham clay properties by grog addition.

คำสำคัญ: ดิน, มหาสารคาม, แกลบ, เครื่องปั้นดินเผา

Keywords: Clay, Maha Sarakham, Rice husk, Pottery

¹กรมวิทยาศาสตร์บริการ

*Corresponding author E-mail address : lada@dss.go.th

1. บทนำ (Introduction)

การผลิตเครื่องปั้นดินเผาของชุมชนบ้านหม้อ ตำบลเขว อำเภอมือง จังหวัดมหาสารคาม มีมาตั้งแต่อดีตจวบจนปัจจุบัน โดยปัจจุบันส่วนใหญ่ยังใช้วัตถุดิบในพื้นที่และใช้การผลิตแบบดั้งเดิม มีกระบวนการผลิตโดยสังเขปคือ การใช้ดินและดินโคลนในหนองเลิง เป็นวัตถุดิบ นำดินโคลนผสมกับแกลบป่นเป็นก้อน เมื่อแห้งเผาในหลุม ด้วยไม้ขนาดใหญ่และฟางข้าวจนเป็นดินเชื้อที่มีสีเหลืองอมส้มหรือสีเหลืองอ่อน นำมาตำและร่อนด้วยตะแกรงหรือเชิง นำดินมาหมักและผสมกับดินเชื้อ แล้วนำมาขึ้นรูปด้วยมือโดยใช้หินคูประกอบไม้ตี เผาด้วยวิธีการเผากลางแจ้งด้วยไม้แขนงและฟางข้าวประมาณ 2 ชั่วโมง [1,2,3] ผลิตภัณฑ์ที่ผลิต ได้แก่ หม้อ เตา ไห ต่าง ๆ

ดินบ้านหม้อ ตำบลเขว อำเภอมือง จังหวัดมหาสารคาม เป็นดินเนื้อละเอียดมาก มีความเหนียว เมื่อผสมดินเชื้อที่ได้จากการเผาแกลบผสมดินเลน สามารถปั้นเป็นเครื่องใช้ในครัวเรือน มีการใช้ดินแหล่งนี้เป็นวัตถุดิบสำหรับผลิตเครื่องปั้นดินเผามาตั้งแต่อดีตจนถึงปัจจุบัน สมบัติของดินคือ มีความแข็งแรงของดินดิบที่ 1,011 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว เมื่อนำไปเผาพบว่าการหดตัวเพิ่มตามอุณหภูมิที่เผาสูงขึ้น ในช่วงอุณหภูมิ 1,100–1,150 องศาเซลเซียส ดินมีการหดตัวสูงสุด การดูดซึมน้ำต่ำสุด (ร้อยละ 0.69–0.67) และมีความแข็งแรงสูงสุด ดินมีความทนไฟได้ไม่เกิน 1,150 องศาเซลเซียส ที่อุณหภูมิ 900–1,000 องศาเซลเซียส ดินเป็นสีเหลืองอมแดง ที่อุณหภูมิ 1,100–1,150 องศาเซลเซียส มีสีน้ำตาลอมเหลืองถึงน้ำตาลอมเหลืองอ่อน เมื่อเผาถึงอุณหภูมิ 1,200 องศาเซลเซียส จะให้สีน้ำตาลอ่อน [4] ต่อมาได้มีศึกษาหาส่วนผสมที่เหมาะสมสำหรับการพัฒนางานเครื่องปั้นดินเผาของดินจากแหล่งเดียวกันนี้โดยการศึกษาสมบัติการหดตัว การดูดซึมน้ำ และความหนาแน่น หลังเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส จากส่วนผสมของดินเชื้อหรือทรายกับดิน จำนวน 3 แหล่ง ผลการศึกษารายงานแหล่งดินและอัตราส่วน ดิน:ดินเชื้อ 5:1 โดยน้ำหนัก และดินทราย 3:1 โดยน้ำหนัก เป็นอัตราส่วนที่ให้ผิวเรียบ แตกร้าวน้อย และไม่พบรูพรุนขนาดใหญ่ [5]

การศึกษาที่มีขบวนการพิสูจน์ด้วยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ให้เห็นความสำคัญของภูมิปัญญาท้องถิ่น ที่ผลิตเครื่องปั้นดินเผาตามวิถีของชุมชนที่ถ่ายทอดสืบเนื่องกันมา และให้เห็นถึงความเป็นไปได้ในการนำภูมิปัญญานี้มาพัฒนาต่อยอดเป็นเครื่องปั้นดินเผาหรือเซรามิกที่มีประโยชน์ใช้สอยที่มีความหลากหลายมากยิ่งขึ้น ผู้วิจัยจึงได้ศึกษาผลของดินเชื้อในการปรับปรุงสมบัติดินจังหวัดมหาสารคาม ทั้งด้านสมบัติกายภาพ สมบัติทางความร้อน และโครงสร้างทางจุลภาค ในช่วงอุณหภูมิ 700–1200 องศาเซลเซียส ซึ่งที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นอุณหภูมิที่ใกล้เคียงกับการผลิตของผู้ประกอบการในพื้นที่ ส่วนที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส เป็นอุณหภูมิสำหรับการ

ผลิตเซรามิกประเภทที่มีความทนทานและสามารถตกแต่งด้วยเคลือบให้สวยงามได้ ข้อมูลที่ได้จากการศึกษาจะเป็นประโยชน์สำหรับไปใช้ในการพัฒนาเนื้อดินและผลิตภัณฑ์สำหรับการผลิตเครื่องปั้นดินเผาของชุมชนบ้านหม้อ ตำบลเขว อำเภอมือง จังหวัดมหาสารคามต่อไป

2. วิธีการทดลอง (Experimental)

2.1 วัตถุดิบ และการทดสอบสมบัติวัตถุดิบ

วัตถุดิบที่ใช้ในการวิจัยประกอบด้วย ดินและดินโคลนจากหนองเลิง ตำบลเขว อำเภอมือง จังหวัดมหาสารคาม ดินเชื้อเตรียมโดยชุมชนบ้านหม้อ จากการผสมดินโคลนกับแกลบในอัตราส่วนโดยน้ำหนักประมาณ ดินโคลน 60 แกลบ 40 เผาในหลุมด้วยไม้ขนาดใหญ่และฟางข้าว ประมาณ 3 วัน

ทดสอบสมบัติของ ดิน ดินโคลน และดินเชื้อ ดังนี้ ทดสอบองค์ประกอบเคมีด้วย X-ray fluorescence spectroscopy (XRF, Bruker AS-8, ประเทศเยอรมนี) ขนาดการกระจายอนุภาคด้วย Laser Particle Size Distribution (MALVERN MastersizerS, ประเทศอังกฤษ) เฟสด้วย X-ray diffractometer (XRD, Bruker D8 Advance, ประเทศเยอรมนี) และ โครงสร้างทางจุลภาคด้วย Scanning electron microscope (SEM, JEOL JSM-6610LV ประเทศญี่ปุ่น)

2.2 การทดลองแปรอัตราส่วน การเตรียมตัวอย่างเนื้อดิน และการทดสอบสมบัติเนื้อดินหลังเผา

การทดลองแปรอัตราส่วน ดินต่อดินเชื้อ ดังแสดงในตารางที่ 1 วิธีการเตรียมเนื้อดิน ได้แก่ อบดิน ดินเชื้อ ให้แห้งสนิท บดด้วยโกร่งและเครื่องบด (Gabbrielli technology ประเทศเยอรมนี) ผ่านตะแกรง 60 เมช ซึ่งเนื้อดินตามสูตร เติมน้ำ อัตราส่วนโดยน้ำหนัก น้ำ: ดินแห้งและดินเชื้อ ที่ 1:1 (ผสมโดยใช้เครื่องปั้น เกรอะในแบบพิมพ์ปูนปลาสเตอร์พอมาด นำนานวด และหมักทิ้งไว้ก่อนนำมาอัดขึ้นรูปด้วยมือเป็นชิ้นขนาด 30x60x10 มิลลิเมตรในรายงานวิจัยนี้ต่อไปจะเรียก ดินตัวอย่าง BM เป็น BM, BM1, BM2, BM3, BM4 เผาตัวอย่างด้วยเตาไฟฟ้า ที่ อุณหภูมิ 700 800 900 1000 1200 องศาเซลเซียส ใช้อัตราการเผา 2.5 องศาเซลเซียส/นาที ขึ้นไฟ 30 นาที

ทดสอบสมบัติกายภาพของดินตัวอย่าง ได้แก่สมบัติการหดตัวตามวิธีใน ASTM C326-09 การดูดซึมน้ำ และความหนาแน่นตามวิธีใน ASTM C373-88 ทดสอบเฟสด้วย XRD ทดสอบโครงสร้างทางจุลภาคด้วย SEM การขยายตัวเมื่อร้อนด้วย Dilatometer (NETZSCH DIL402PC, ประเทศเยอรมนี) และความต้านแรงอัด

วิธี 3point bending ด้วยเครื่อง Universal testing machine (Shimazu Autograph AG-X plus ประเทศญี่ปุ่น) ที่อัตรา 1 มม./นาท ใช้ตัวอย่าง 10 ชิ้น/ตัวอย่าง

ตารางที่ 1 แสดงสูตรและส่วนผสมที่ใช้ในการทดลอง

ดินตัวอย่าง	ดิน	ดินเชื้อ
BM	100	0
BM 1	80	20
BM 2	70	30
BM 3	60	40
BM 4	50	50

3. ผลและวิจารณ์ผล (Results and discussion)

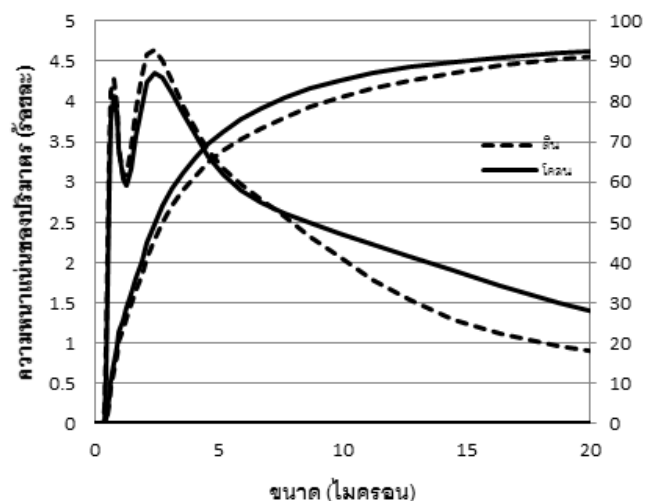
3.1 ผลการทดสอบสมบัติวัสดุ

ผลการทดสอบองค์ประกอบเคมีและเฟส ของดิน ดินโคลน ดินเชื้อ แสดงดังตารางที่ 2 และดังรูปที่ 4 ตามลำดับ ผลการทดสอบแสดงให้เห็นว่า ดินและดินโคลนประกอบด้วย SiO_2 , Al_2O_3 เป็นองค์ประกอบหลัก มีแอลคาไลและแอลคาไลเอิร์ทจำพวก K_2O , Na_2O , CaO , MgO และโลหะ Fe_2O_3 , TiO_2 เป็นองค์ประกอบด้วยเล็กน้อย โดยดินโคลนมีปริมาณของ SiO_2 , Fe_2O_3 สูงกว่า และ Al_2O_3 ต่ำกว่าดิน ดินประกอบด้วยเฟส Quartz Kaolinite ส่วนดินโคลนประกอบด้วยเฟสต่างๆ เช่น Albite Potassium aluminum silicate Anorthoclase Quartz ผลการทดสอบการกระจายขนาดอนุภาคแสดงในรูปที่ 2 และโครงสร้างทางจุลภาค ดังรูปที่ 3(ก) และ (ข) แสดงให้เห็นว่าดินยังคงมีโครงสร้างของผลึกเป็นแผ่น ส่วนดินโคลนมีโครงสร้างของผลึกเป็นอสัณฐานดินมีขนาดอนุภาคใหญ่กว่าดินโคลน

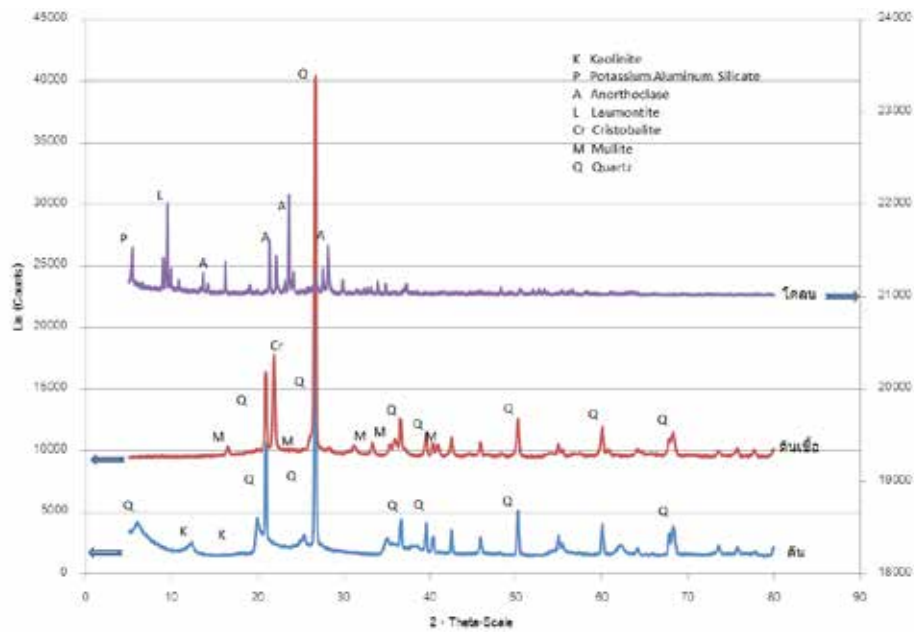
แกลบประกอบด้วยสารอินทรีย์ และซิลิกา (SiO_2) ปริมาณสารอินทรีย์จะประกอบด้วยธาตุคาร์บอนประมาณร้อยละ 51 ออกซิเจนร้อยละ 42 ส่วนที่เหลือจะเป็นไฮโดรเจน และไนโตรเจน ส่วนซิลิกาจะพบมากบริเวณผิวนอกของแกลบ [6] แกลบเมื่อเผา มี SiO_2 เป็นองค์ประกอบหลัก มี Al_2O_3 , K_2O , Na_2O , CaO , MgO และ Fe_2O_3 เป็นองค์ประกอบเล็กน้อย และมีรูพรุนมากมาย[7][8] การเติมแกลบในดินโคลนเพื่อเตรียมดินเชื้อจึงเป็นการเพิ่มปริมาณ ซิลิกาและรูพรุนในดินเชื้อ ดังจะพบว่าดินเชื้อมีองค์ประกอบของ SiO_2 สูงกว่าดินและดินโคลน และจากที่ดินโคลนมีปริมาณ SiO_2 , Fe_2O_3 สูงกว่า และ Al_2O_3 ต่ำกว่า อีกทั้งมีขนาดอนุภาคเล็กกว่าดิน การเตรียมดินเชื้อจากดินโคลนจึงช่วยให้ดินเชื้อสุกตัวได้ง่ายกว่าการเตรียมจากดิน ดินเชื้อหลังเผาประกอบด้วยผลึก Quartz Cristobalite และ Mullite ดังรูปที่ 2 และ มีโครงสร้างทางจุลภาคเป็นรูพรุนที่เกิดจากแกลบหลังเผา ดังรูปที่ 3(ค)

ตารางที่ 2 แสดงองค์ประกอบทางเคมีของดิน ดินโคลน ดินเชื้อ และแกลบ

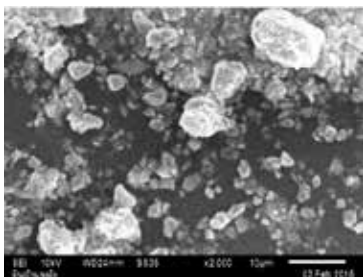
องค์ประกอบเคมี	ดิน	ดินโคลน	ดินเชื้อ	แกลบเผา ^[8]
SiO_2	62.09	66.32	71.84	95-96
Al_2O_3	18.40	17.60	18.26	1-1.5
Fe_2O_3	4.14	4.56	4.35	0.5-0.8
TiO_2	1.21	1.37	1.17	-
Na_2O	0.20	0.19	0.19	0.1-0.2
K_2O	0.96	0.92	1.15	1.3-1.5
CaO	0.56	0.54	0.55	0.2-0.5
MgO	0.60	0.64	0.67	0.3-0.5
P_2O_5	-	0.03	0.25	-
SO_3	-	0.05	-	-
LOI	11.83	7.68	1.56	-



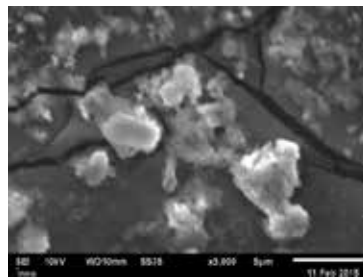
รูปที่ 1 แสดงการกระจายขนาดอนุภาค (ก) ดิน (ข) ดินโคลน



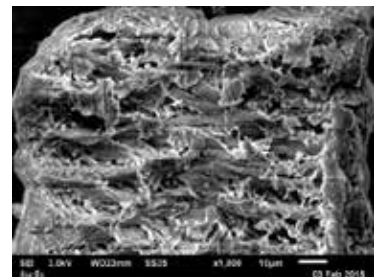
รูปที่ 2 แสดงเฟสของ (ก) ดิน (ข) ดินโคลน (ค) ดินเชื้อ



(ก)



(ข)

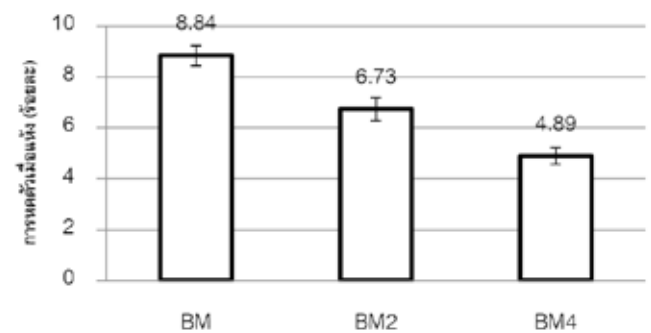


(ค)

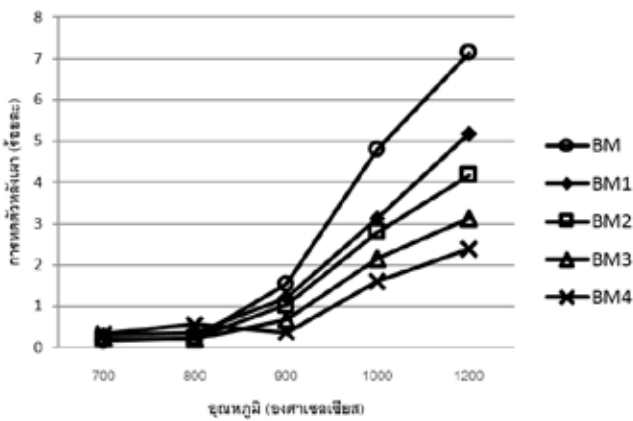
รูปที่ 3 โครงสร้างทางจุลภาคของ (ก) ดิน (ข) ดินโคลน (ค) ดินเชื้อ

3.2 ผลการทดสอบสมบัติเนื้อดิน

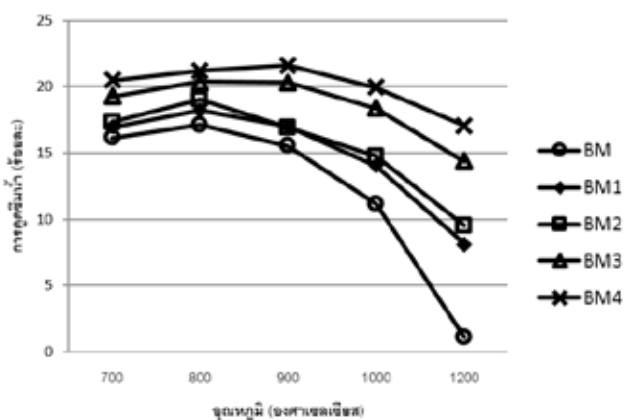
ผลการทดสอบสมบัติกายภาพก่อนและหลังเผาที่อุณหภูมิ 700-1200 องศาเซลเซียส ได้แก่ การหดตัวเมื่อแห้งของ BM ร้อยละ 8.84 ของ BM 2 และ BM 4 ร้อยละ 6.73 และ 4.89 ตามลำดับ การหดตัวเมื่อเผาของ BM อยู่ในช่วงร้อยละ 0.17-7.14 ของ BM1-4 อยู่ในช่วงร้อยละ 0.21-5.19 การดูดซึมน้ำของ BM อยู่ในช่วงร้อยละ 2.51-29.63 ของ BM1-4 อยู่ในช่วงร้อยละ 16.03-35.92 ความหนาแน่นของ BM อยู่ในช่วง 1.81-2.25 กรัม/ลบ.ซม. ของ BM1-4 อยู่ในช่วง 1.66-2.02 กรัม/ลบ.ซม. แสดงดังรูปที่ 4-7 ตามลำดับ



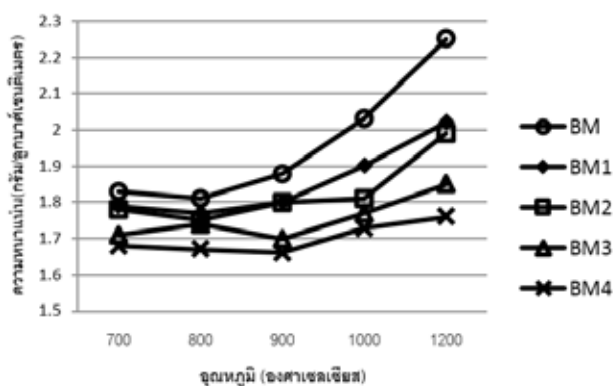
รูปที่ 4 แสดงการหดตัวเมื่อแห้งของดินตัวอย่าง BM BM2 BM4



รูปที่ 5 แสดงการหดรัดตัวหลังเผาที่อุณหภูมิ 700-1200 องศาเซลเซียส ของดินตัวอย่าง BM BM1 BM2 BM3 BM4



รูปที่ 6 แสดงการดูดซึมน้ำหลังเผาที่อุณหภูมิ 700-1200 องศาเซลเซียสของดินตัวอย่าง BM BM1 BM2 BM3 BM4



รูปที่ 7 แสดงความหนาแน่นหลังเผาที่อุณหภูมิ 700-1200 องศาเซลเซียสของดินตัวอย่าง BM BM1 BM2 BM3 BM4

ผลการทดสอบสมบัติกายภาพแสดงให้เห็นว่าการเพิ่มอุณหภูมิในการเผาทำให้ทุกดินตัวอย่างเกิดการสูกตัวของเนื้อดินเพิ่มมากขึ้น ทำให้เกิดการหดรัดตัวเพิ่มขึ้น การดูดซึมน้ำลดลง และความหนาแน่นเพิ่มขึ้น โดยเฉพาะที่อุณหภูมิต่ำกว่า 900 องศาเซลเซียสมีการเปลี่ยนแปลงของสมบัติกายภาพเพียงเล็กน้อย แต่ที่อุณหภูมิสูงกว่า 900 องศาเซลเซียสมีการเปลี่ยนแปลงของสมบัติกายภาพอย่าง

รวดเร็ว การเติมดินเชื้อมีผลทำให้การหดรัดตัวเมื่อแห้งลดลง อีกทั้งดินเชื้อทำให้การหดรัดตัวเมื่อเผาตกลง การดูดซึมน้ำเพิ่มขึ้น และความหนาแน่นลดลง เหตุที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากดินเชื้อผ่านการเผาไหม้การหดรัดตัวแล้วและมีความพรุนตัวในเนื้อดิน ทำให้การเติมดินเชื้อลดการหดรัดตัวและเพิ่มความพรุนในเนื้อดิน ทำให้ค่าการดูดซึมน้ำเพิ่มและความหนาแน่นลดลง และจากการที่เมื่อเพิ่มดินเชื้อลงในดินตัวอย่างทำให้การดูดซึมน้ำเพิ่มขึ้น ความหนาแน่นลดลง ซึ่งบ่งชี้ว่ารูพรุนเหล่านี้เป็นรูพรุนแบบเปิด

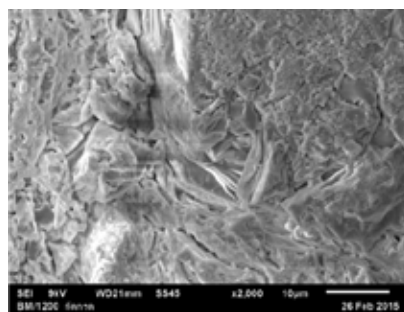
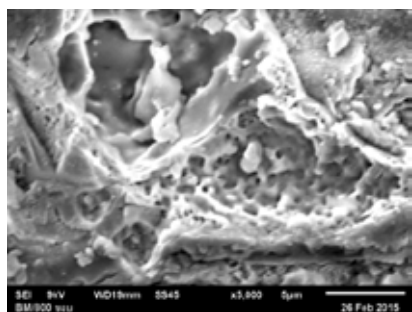
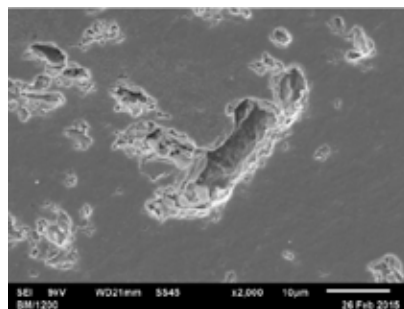
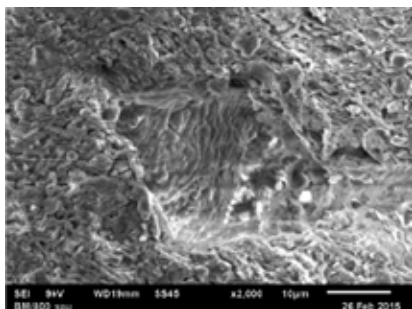
โครงสร้างทางจุลภาคของตัวอย่าง BM และ BM4 หลังเผาที่ 800 และ 1200 องศาเซลเซียส ดังรูปที่ 8 แสดงให้เห็นว่าเมื่อเผาดินตัวอย่างที่ 800 องศาเซลเซียส ดินตัวอย่าง BM ซึ่งเป็นดินล้วนยังพบสภาพของเกร็ดดินที่เกิดจากการเรียงตัวของแผ่นผลึกดินจากการขึ้นรูป และพบการหลอมบางตำแหน่งในเนื้อดินที่มาจาก การปนเปื้อนของวัตถุที่มีความเป็นตัวช่วยลดอุณหภูมิ (Flux) สูง แต่ที่อุณหภูมิสูง 1200 องศาเซลเซียส เนื้อดินมีการสูกตัวเพิ่มมากขึ้น ทำให้เห็นโครงสร้างอนุภาคผิวก้นมีความหนาแน่น ส่วนดินตัวอย่าง BM4 ซึ่งมีการเติมดินเชื้อ จะสามารถลดการเกิดเกร็ดดิน และพบรูพรุนในเนื้อดิน เนื้อดินมีการสูกตัวทำให้เห็นโครงสร้างอนุภาคผิวก้นมีความหนาแน่นแต่ยังพบรูพรุนในเนื้อดิน ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดสอบทางกายภาพดังที่ได้กล่าวข้างต้น

เฟสของดินตัวอย่าง BM หลังเผาที่ 800 องศาเซลเซียส พบผลึก Quartz เฟสของดินตัวอย่าง BM2 และ BM4 หลังเผาที่ 800 และ 1200 องศาเซลเซียส พบผลึก Quartz Cristobalite และ Mullite จากรูปที่ 9 จะเห็นว่า Cristobalite ของ BM4 สูงกว่าของ BM2 แสดงให้เห็นว่า การเพิ่มดินเชื้อจะสามารถเพิ่ม Cristobalite และอุณหภูมิการเผาไหม้ผลต่อการเปลี่ยนแปลงของเฟส ดินตัวอย่างหลังเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส พบผลึก Quartz เป็นองค์ประกอบหลัก เมื่อเผาที่อุณหภูมิสูง 1200 องศาเซลเซียส พบผลึก Quartz Cristobalite และ Mullite เฟสเหล่านี้มีสมบัติการขยายตัวเมื่อร้อนแตกต่างกันโดยผลึก Cristobalite > Quartz > Mullite [9] และ Mullite เป็นเฟสที่เพิ่มความแข็งแรงให้แก่เนื้อดินได้ [10]

สมบัติความต้านแรงดัดของ BM เผาที่ 800 และ 1200 องศาเซลเซียส มีค่า 4.7 และ 26.9 นิวตัน/ตร.มม. ของ BM 2 เผาที่ 800 และ 1200 องศาเซลเซียส มีค่า 6.0 และ 26.2 นิวตัน/ตร.มม. และ BM 4 เผาที่ 800 และ 1200 องศาเซลเซียส มีค่า 3.9 และ 13.6 นิวตัน/ตร.มม. แสดงดังรูปที่ 10 โครงสร้างทางจุลภาคและเฟสมีผลต่อสมบัติความต้านแรงดัด ความต้านแรงดัดของดินตัวอย่างที่เพิ่มดินเชื้อมีแนวโน้มลดลง ส่วนความต้านแรงดัดของดินตัวอย่างที่เผาที่อุณหภูมิสูงขึ้นมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น ความต้านแรงดัดที่มีค่าเพิ่มขึ้นเนื่องจากรูพรุนที่ลดลง ความหนาแน่นที่เพิ่มขึ้น และการเกิดเฟส Mullite นั้นเอง

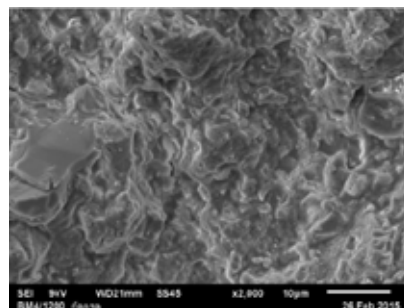
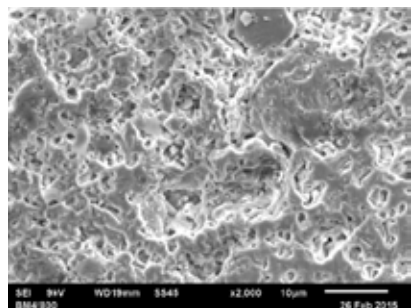
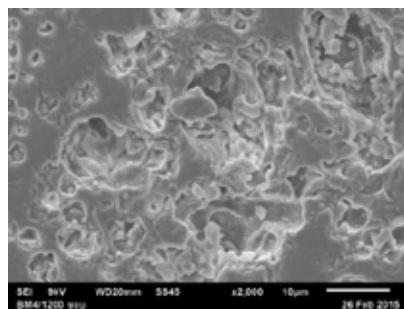
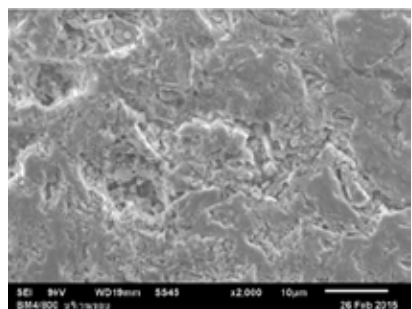
สัมประสิทธิ์การขยายตัวเมื่อร้อนที่ 25-600 องศาเซลเซียส ของดินตัวอย่าง BM หลังเผาที่ 800 และ 1200 องศาเซลเซียส มีค่า $11.12 \times 10^{-6} 1/T$ และ $11.46 \times 10^{-6} 1/T$ ดินตัวอย่าง BM2 หลังเผาที่ 800 และ 1200 องศาเซลเซียส มีค่า $9.87 \times 10^{-6} - 11.11 \times 10^{-6} 1/T$ ดินตัวอย่าง BM4 หลังเผาที่ 800 และ 1200 องศาเซลเซียส มีค่า $9.83 \times 10^{-6} - 11.62 \times 10^{-6} 1/T$ แสดงดังรูปที่ 11 ระดับอุณหภูมิการเผา มีผลต่อความชันของกราฟหรือสมบัติการขยายตัวเมื่อร้อนของเนื้อดิน การเผาตัวอย่างที่อุณหภูมิสูง 1200 องศาเซลเซียส ทำให้การขยายตัวเมื่อร้อนของทุกดินตัวอย่างเพิ่มสูงขึ้นกว่าดินตัวอย่างที่เผาที่ 800

องศาเซลเซียส ทั้งนี้เนื่องจากดินตัวอย่างมีรูปพรุนลดลง ความหนาแน่นเพิ่มขึ้น และพบผลึก Cristobalite ที่มีการขยายตัวเมื่อร้อนสูง โดยเฉพาะที่อุณหภูมิประมาณ 270 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นช่วงของการเปลี่ยนแปลงผลึกของ α - และ β -Cristobalite [11] และเมื่อเปรียบเทียบสมบัติการขยายตัวเมื่อร้อนของดินตัวอย่าง BM กับ BM2 BM4 ที่มีการเติมดินเชิ้อพบว่าที่อุณหภูมิการเผา 800 องศาเซลเซียส ดินตัวอย่าง BM2 และ BM4 มีการขยายตัวเมื่อร้อนต่ำกว่า BM แต่ที่อุณหภูมิการเผา 1200 องศาเซลเซียส ดินตัวอย่าง BM2 และ BM4 มีการขยายตัวเมื่อร้อนใกล้เคียงกับดินตัวอย่าง BM



BM เผาที่ 800 องศาเซลเซียส

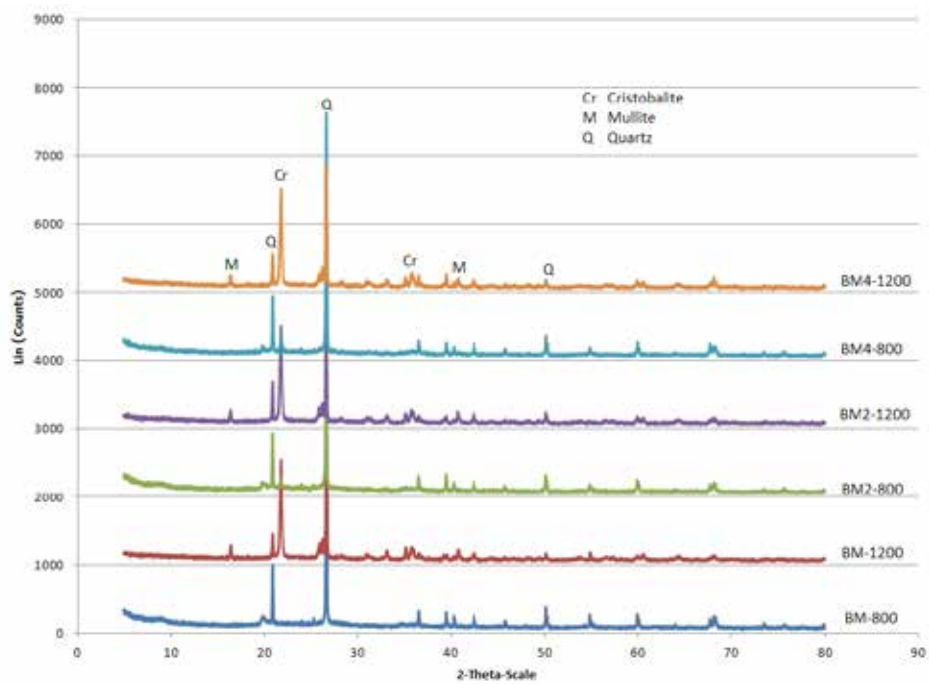
BM เผาที่ 1200 องศาเซลเซียส



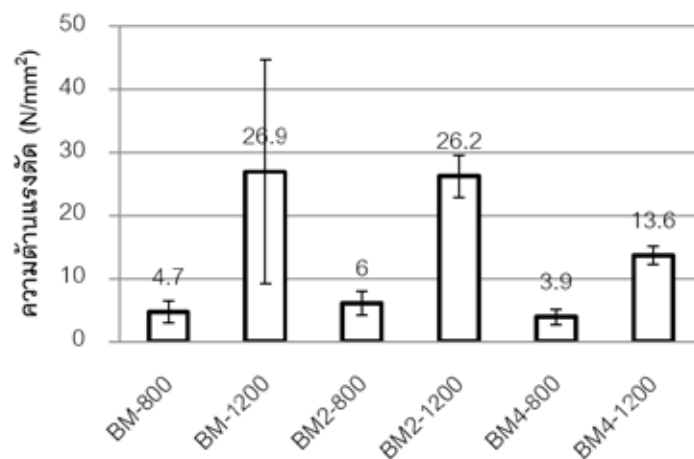
BM4 เผาที่ 800 องศาเซลเซียส

BM4 เผาที่ 1200 องศาเซลเซียส

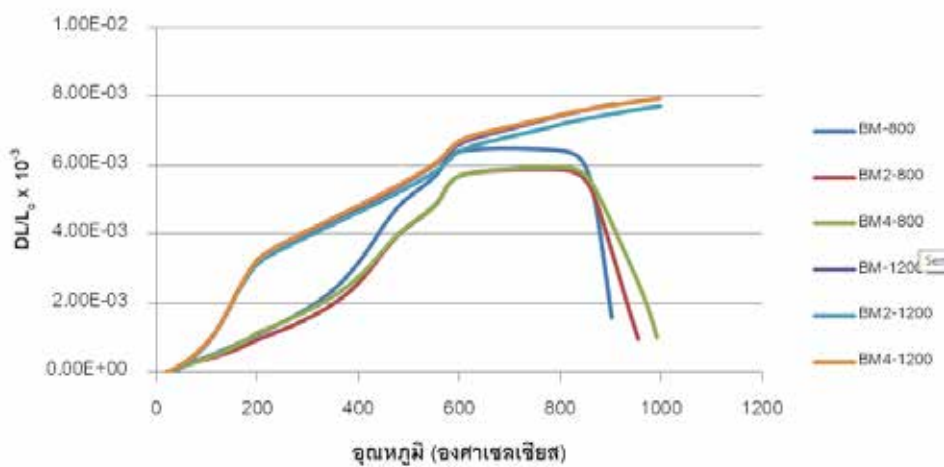
รูปที่ 8 แสดงโครงสร้างทางจุลภาคของตัวอย่าง BM และ BM4 เผาที่ 800 และ 1200 องศาเซลเซียส



รูปที่ 9 แสดงเฟสของดินตัวอย่าง BM BM2 และ BM4 หลังเผาที่ 800 และ 1200 องศาเซลเซียส



รูปที่ 10 แสดงความต้านแรงดัดของดินตัวอย่าง BM BM2 และ BM4 เเผาที่ 800 และ 1200 องศาเซลเซียส



รูปที่ 11 แสดงการขยายตัวเมื่อร้อนของดินตัวอย่าง BM BM2 และ BM4 หลังเผาที่ 800 และ 1200 องศาเซลเซียส

ดังนั้นการที่ผลิตภัณฑ์หม้อของกลุ่มชุมชนบ้านหม้อ ตำบลเขว อำเภอมือง จังหวัดมหาสารคาม ผลิตโดยการเติมดินเชื้อ และเผา กลางแจ้งด้วยไม้แขงและฟางข้าว ในเวลาประมาณ 2 ชั่วโมง มี อุณหภูมิต่ำประมาณ 800 องศาเซลเซียส นั้น เนื้อดินจะมีสมบัติการ หดตัวลดลง ซึ่งจะช่วยลดการแตกจากการหดตัวของเนื้อดินในการ ผลิต [12] เนื้อดินมีโครงสร้างทางจุลภาคเป็นรูพรุนแบบเปิด ทำให้เมื่อนำมาผลิตเป็นภาชนะบรรจุ น้ำจะสามารถระเหยออกมาจากผนัง ภาชนะทำให้มีอุณหภูมิลดลง แต่อย่างไรก็ตามปริมาณของรูพรุนของ เนื้อดินควรพอเหมาะเพราะน้ำจะซึมออกมาได้มากเกินไป และจาก การบอกเล่าของผู้ประกอบการที่ว่าหม้อที่ผลิตมีความทนทานมากกว่า หม้อที่ผลิตจากแหล่งอื่นนั้น อาจเนื่องมาจากเนื้อดินหลังเผา มีรูพรุน และไม่พบผลึก Cristobalite หรือพบน้อย จึงมีสมบัติการขยายตัว เมื่อร้อนต่ำ ดังนั้นแม้หม้อที่เผาอุณหภูมิต่ำมีความแข็งแรงต่ำ แต่ทน ต่อการใช้งานที่มีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิได้ดี

สำหรับการศึกษาสมบัติเนื้อดินเผาที่อุณหภูมิสูงที่ 1200 องศา เซลเซียส เพื่อพัฒนาเป็นผลิตภัณฑ์ประเภทที่มีความทนทานและ สามารถตกแต่งด้วยเคลือบนั้น เนื้อดินหลังเผามีความความแน่นเพิ่ม ขึ้น มีความแข็งแรงมากขึ้น แต่พบผลึก Cristobalite ซึ่งมีสมบัติ การขยายตัวเมื่อร้อนสูงขึ้น เป็นผลให้ความทนทานต่อการใช้งานใน สภาวะที่มีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิลดลง ผลการทดลองนี้แสดงให้เห็นว่าเนื้อดินที่ผสมดินเชื้อร้อยละ 20-50 มีสมบัติดูดซึมน้ำร้อยละ 8.17-17.08 มีความเป็นไปได้ในการพัฒนาเป็นผลิตภัณฑ์ประเภท ที่ตกแต่งด้วยเคลือบให้สวยงาม เช่น กระเบื้องดินเผาเคลือบบุผนัง ภายใน เป็นต้น แต่หากต้องการพัฒนาเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีความแกร่ง สูง การดูดซึมน้ำเข้าใกล้ 0 ต้องเติมวัตถุดิบที่มีสมบัติเป็น Flux เพิ่ม และควรทดลองลดปริมาณ Cristobalite ในเนื้อดินหลังเผา

4.สรุปผลการทดลอง (Conclusion)

ผลจากการเติมดินเชื้อต่อสมบัติเนื้อดินที่เตรียมจากดินและดิน โคลนจากหนองเลิง ตำบลเขว อำเภอมือง จังหวัดมหาสารคาม ที่ อัตราส่วนดินต่อดินเชื้อ 80:20 70:30 60:40 50:50 และเผาที่อุณหภูมิ 700-1200 องศาเซลเซียส พบว่า การเพิ่มดินเชื้อ จะเป็นการเพิ่มรู พรุนแบบเปิดในโครงสร้าง ทำให้การหดตัวเมื่อแห้งและหลังเผาลดลง การหดตัวเมื่อแห้งจากร้อยละ 8.84 เป็นร้อยละ 4.89-6.73 การหดตัว เมื่อเผาจากช่วงร้อยละ 0.17-7.14 เป็นช่วงร้อยละ 0.21-5.19 การ ดูดซึมน้ำเพิ่มขึ้น จากช่วงร้อยละ 2.51-29.63 เป็นช่วงร้อยละ 16.03-35.92 ความหนาแน่นลดลง จากช่วง 1.81-2.25 กรัม/ลบ.ซม. เป็น ช่วง 1.66-2.02 กรัม/ลบ.ซม. ดินตัวอย่างที่เติมดินเชื้อเผาที่อุณหภูมิต่ำ 800 องศาเซลเซียส จะพบผลึก Quartz เป็นองค์ประกอบหลัก มีความ ต้านแรงดัดต่ำในช่วง 3.9-6.0 นิวตัน/ตร.มม. และสมบัติการขยายตัว เมื่อร้อนต่ำในช่วง $9.82-9.86 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ ในขณะที่การเพิ่มอุณหภูมิการ เผาที่ 1200 องศาเซลเซียส ทำให้มีรูพรุนลดลง การดูดซึมน้ำลดลง การ หดตัวหลังเผาและความหนาแน่นเพิ่มขึ้น พบผลึก Cristobalite และ Mullite ทำให้ความต้านแรงดัดเพิ่มขึ้นเป็นช่วง 13.6-26.9 นิวตัน/ ตร.มม. และสมบัติการขยายตัวเมื่อร้อนเพิ่มขึ้นเป็นช่วง $11.10-11.62 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ ด้วย จากผลการทดลองดังกล่าวข้างต้นสามารถใช้เป็นข้อมูล ในการปรับปรุงสมบัติดินด้วยการเติมดินเชื้อจะเป็นการพัฒนาเนื้อดิน และผลิตภัณฑ์สำหรับการผลิตเครื่องปั้นดินเผาได้

5.กิตติกรรมประกาศ (Acknowledgement)

คณะผู้วิจัยขอขอบคุณกรมวิทยาศาสตร์บริการที่สนับสนุนการ วิจัย ขอขอบคุณสำนักเทคโนโลยีชุมชนที่ให้ความอนุเคราะห์ทดสอบ เฟส และขอขอบคุณโครงการฟิสิกส์และวิศวกรรม กรมวิทยาศาสตร์ บริการ ที่ให้ความอนุเคราะห์ทดสอบองค์ประกอบทางเคมีและสมบัติ การขยายตัวเมื่อร้อน

6.เอกสารอ้างอิง (References)

- [1] พันธุ์ศักดิ์ พ่วงพงษ์. *การทำเครื่องปั้นดินเผาบ้านหม้อ ตำบลเขวา อำเภอเมืองฯ จังหวัดมหาสารคาม*, ปรียญฐานิพนธ์ (ศศ.ม. ไทยคดีศึกษา เน้นมนุษยศาสตร์) มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ มหาสารคาม, 2537.
- [2] โสภิตา ยงยอด. *การปั้นหม้อ ที่บ้านหม้อ ตำบลเขวา อำเภอเมืองฯ จังหวัดมหาสารคาม* [ออนไลน์]. [อ้างถึงวันที่ 3 กุมภาพันธ์ 2558]. เข้าถึงจาก: http://www.thumboon.com/readarticle.php?article_id=61
- [3] *Thai Folk Pottery*, [ออนไลน์]. [อ้างถึงวันที่ 12 กุมภาพันธ์ 2558]. เข้าถึงจาก: <http://faculty.tamucc.edu/lkatz/articles/tfp.html>
- [4] ฤดี นิยมรัตน์. บทที่ 2 ผลงานวิจัยและงานเขียนอื่น ๆ ที่เกี่ยวข้อง [ออนไลน์]. [อ้างถึงวันที่ 3 กุมภาพันธ์ 2558]. เข้าถึงจาก: http://www.teacher.ssu.ac.th/reudee_ni/file.php/1/research-redclay2557/redclay-6-c-2.pdf
- [5] จินตนา จิตต์จำนง และปิยะเนตร จันทร์ธีระติกุล. องค์ประกอบของดินปั้นที่เหมาะสมในการผลิตเครื่องปั้นดินเผา, *J. Sci. Technol. MSU*, 2008, 27(1), 27-32. หรือ [ออนไลน์]. [อ้างถึงวันที่ 3 กุมภาพันธ์ 2558]. เข้าถึงจาก: <http://thailand.digitaljournals.org/index.php/JSTMU/article/viewFile/1648/1401>
- [6] *แกลบ แกลบดำ ขี้เถ้าแกลบ*, [ออนไลน์]. [อ้างถึงวันที่ 27 กุมภาพันธ์ 2558]. เข้าถึงจาก: <http://puechkaset.com/%E0%B9%81%E0%B8%81%E0%B8%A5%E0%B8%9A/>
- [7] *เกร็ดความรู้ จาก แกลบดิน ฟางข้าว และถั่ววง*, [ออนไลน์]. [อ้างถึงวันที่ 27 กุมภาพันธ์ 2558]. เข้าถึงจาก: <http://www.asoke.info/kudinfa/appendix/document02.html>
- [8] คชินท์ สายอินทวงศ์. *แกลบ วัตถุดิบมหัศจรรย์สำหรับงานเซรามิก*, [ออนไลน์]. [อ้างถึงวันที่ 27 กุมภาพันธ์ 2558]. เข้าถึงจาก: http://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:x4umu8tyupkJ:thaiceramicsociety.com/rm_paint_chaff.php&hl=th&gl=th&strip=1
- [9] MAYNARD, P. Bauleke, *How to Solve the Problems of Body Cracking and Glaze Popping in Stoneware Bodies* [ออนไลน์]. [อ้างถึงวันที่ 6 มีนาคม 2558]. เข้าถึงจาก: http://www.kgs.ku.edu/Publications/Bulletins/211_4/bauleke.html
- [10] MÄRQUEZ, Martin Jorg, et.al., Effect of microstructure on mechanical properties of porcelain stoneware, *Journal of the European Ceramic Society*, 2010, 30 (15), 3063-3069.
- [11] The Silica Group [ออนไลน์]. [อ้างถึงวันที่ 12 มีนาคม 2558] เข้าถึงจาก: http://www.quartzpage.de/gen_mod.html
- [12] RAJAMANNAN, B. et.al., Effect of Grog Addition on the Technological Properties of Ceramic Brick, *International Journal of Latest Research in Science and Technology*, 2013, 2(6), 81-84. หรือ [ออนไลน์]. [อ้างถึงวันที่ 12 กุมภาพันธ์ 2558] เข้าถึงจาก: http://www.mnkjournals.com/ijlrst_files/download/vol%202%20Issue%206/16-14-20112013%20B.%20Rajamannan.pdf

การวิเคราะห์หาปริมาณคลอไรด์ในน้ำยาผสมคอนกรีตและวัสดุผสมคอนกรีต โดยเทคนิคโพลินเจกชันโพเทนชิโอเมตรี Determination of chloride in admixtures and aggregates for concrete by flow injection potentiometry

จรูญ จันทร์สมบุญ^{1*}, จรูญ จักรมณี²
Jaroon Junsomboon^{1*} and Jaroon Jakmune²

บทคัดย่อ

วิธีใหม่ในการวิเคราะห์หาปริมาณคลอไรด์ในน้ำยาผสมคอนกรีตและวัสดุผสมสำหรับคอนกรีตได้ถูกพัฒนาขึ้น โดยใช้ระบบโพลินเจกชันอย่างง่ายซึ่งใช้โซลินอยด์วาล์วสามทางที่ควบคุมด้วยไฟฟ้าเป็นอุปกรณ์ในการฉีดสาร และพัฒนาหัวไฟฟ้าเลือกจำเพาะคลอไรด์ไอออนที่สามารถสร้างได้ง่ายจากหลอดเงินมาเป็นตัวเซ็นเซอร์ โดยสารตัวอย่างที่เป็นของเหลวหรือสารละลายที่ได้จากการสกัดตัวอย่างของแข็งจะถูกฉีดเข้าสู่กระแสตัวพา (น้ำ) ซึ่งจะไหลไปรวมกับสารละลาย 0.1 โมลาร์ โพแทสเซียมไนเตรต และไหลผ่านเข้าไปยังส่วนที่ตรวจวัด ซึ่งเมื่อสารละลายสัมผัสกับตัวเซ็นเซอร์จะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าและถูกบันทึกออกมาเป็นพีค สามารถสร้างกราฟมาตรฐานในช่วง 10 - 100 มิลลิกรัมต่อลิตร โดยมีขีดจำกัดของการตรวจวัดที่ 2 มิลลิกรัมต่อลิตร ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์โดยทำการฉีดสารละลายมาตรฐานคลอไรด์ที่ความเข้มข้น 20, 60 และ 90 มิลลิกรัมต่อลิตรจำนวน 7 ซ้ำ เท่ากับ 1.0, 1.2 และ 0.6 % ตามลำดับ วิธีนี้มีอัตราการวิเคราะห์ตัวอย่าง 60 ตัวอย่างต่อชั่วโมง โดยใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์และน้ำที่เป็นกระแสตัวพาอย่างละ 1 มิลลิลิตรต่อการวิเคราะห์ 1 ตัวอย่าง วิธีที่พัฒนาขึ้นมีความถูกต้องเทียบเท่ากับวิธีมาตรฐานอังกฤษ

Abstract

A simple flow injection system using three 3-way solenoid valves as an electric control injection valve and with a simple home-made chloride ISE based on Ag/AgCl wire as a sensor for determination of chloride in admixtures and aggregates for cement has been developed. A liquid sample or an extract was injected into a water carrier stream which was then merged with 0.1 M KNO₃ stream and flowed through a flow cell where the solution will be in contact with the sensor, producing a potential change recorded as a peak. A linear calibration graph in range of 10 - 100 mg L⁻¹ was obtained with a detection limit of 2 mg L⁻¹. Relative standard deviation for 7 replicates injecting of 20, 60 and 90 mg L⁻¹ chloride solution was 1.0, 1.2 and 0.6 % respectively. Sample throughput of 60 h⁻¹ was achieved with the consumption of 1 mL each of electrolyte solution and water carrier. The developed method was validated by the British Standard methods.

คำสำคัญ: โพลินเจกชัน, โพเทนชิโอเมตรี, คลอไรด์, คอนกรีต, ไฮโดรไดนามิกอินเจกชัน

Keywords: Flow injection, Potentiometry, Chloride, Concrete, Hydrodynamic injection

¹กรมวิทยาศาสตร์บริการ

²ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

*Corresponding author E-mail address : jaroon@dss.go.th

1. บทนำ (Introduction)

คอนกรีตเสริมเหล็ก (Reinforced Concrete) เป็นคอนกรีตที่มีส่วนผสมเป็นซีเมนต์ผสมมวลรวมหยาบและมวลรวมละเอียด โดยมีเหล็กเสริมเป็นโครงเพื่อเพิ่มความแข็งแรง การเกิดสนิมของเหล็กเสริมเนื่องมาจากคลอไรด์ก็เป็นอีกสาเหตุหนึ่งที่ทำให้เกิดการเสื่อมสภาพของคอนกรีตโดยสาเหตุทางเคมี ซึ่งเป็นปัญหาสำหรับสิ่งปลูกสร้างต่างๆ โดยคลอไรด์ไอออนเป็นตัวการที่ทำให้ความเป็นต่างของคอนกรีตที่ป้องกันเหล็กเสริมไม่ให้เกิดสนิมลดลง และหลังถึงจุดวิกฤตแล้วถ้ามีน้ำและออกซิเจนเพียงพอ ก็จะทำให้เหล็กเกิดสนิมได้ โดยที่มาของคลอไรด์อาจมีอยู่ในคอนกรีตเอง เช่น มีอยู่ในน้ำที่ใช้ผสมคอนกรีต หิน หวาย โดยเฉพาะอย่างยิ่ง ในทรายจากแหล่งใกล้เคียง หรือในน้ำยาผสมคอนกรีตบางชนิด เช่น แคลเซียมคลอไรด์ (CaCl_2) ที่มักมีอยู่ในสารเร่งการก่อตัว คลอไรด์เมื่ออยู่ในคอนกรีตนั้นจะมีคลอไรด์บางส่วนที่ถูกจับยึด (Fixed Chloride) โดยกลไกดังต่อไปนี้

1. Chemical binding คลอไรด์บางส่วนจะถูกจับโดยผลผลิตของปฏิกิริยาไฮเดรชัน เช่น ผลผลิตของ C_3A และ C_4AF ในรูปของ $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Fridel's Salt) หรือ $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Calcium chloroferrite) หรือแม้แต่มียึดอยู่ในโครงสร้างของผลผลิตของปฏิกิริยาไฮเดรชัน

2. Physical binding คลอไรด์บางส่วนสามารถถูกยึดด้วยแรงทางกายภาพ (Surface force) ได้บนผลผลิตของปฏิกิริยาไฮเดรชัน เช่น C-S-H และ C-A-H เป็นต้น อีกทั้งยังสามารถถูกยึดอยู่บนผิวของวัสดุที่เป็นของแข็งที่ไม่มีปฏิกิริยา เช่น มวลรวม หรือ ผงฝุ่นหินได้ด้วย ถึงแม้จะเป็นปริมาณน้อยมากก็ตาม

จากปัจจัยที่มีผลต่อการทำลายโดยคลอไรด์นั้นจะเห็นว่าปริมาณคลอไรด์ที่มีอยู่ในวัสดุที่จะนำมาทำคอนกรีตนั้นก็มีความสำคัญไม่ว่าจะเป็นน้ำยาผสมคอนกรีต หรือวัสดุผสมคอนกรีต เช่น หิน ทราย ซึ่งการตรวจสอบหาปริมาณคลอไรด์ในวัสดุสำหรับคอนกรีตนั้นจึงมีความจำเป็น โดยที่มวลรวมผสมนั้นสามารถวิเคราะห์ได้ตามมาตรฐานอังกฤษ (BS 812 : Part 117 : 1988) โดยใช้วิธีการไทเทรตกลับ โดยใช้ซิลเวอร์ไนเตรต ตกตะกอนคลอไรด์แล้วใช้สารไทโอไซยาเนตเป็นตัวไตเตรนต์ สำหรับการหาปริมาณคลอไรด์ในน้ำยาผสมคอนกรีตนั้นใช้วิธีวิเคราะห์ตามมาตรฐานอังกฤษเหมือนกัน (BS EN 480-10:1997) โดยใช้วิธีโพเทนชิโอเมตริกไทเทรชันโดยอาศัยการตกตะกอนของซิลเวอร์คลอไรด์ และติดตามจุดยุติของการไทเทรตโดยใช้ขั้วไฟฟ้าเลือกจำเพาะคลอไรด์ไอออน อย่างไรก็ตามวิธีเหล่านี้มีความยุ่งยาก ใช้เวลานาน และใช้สารเคมีในการวิเคราะห์มาก จึงไม่เหมาะสมสำหรับการใช้วิเคราะห์ตัวอย่างจำนวนมาก ๆ วิธีการวิเคราะห์แบบ

ใหม่ที่ช่วยแก้ปัญหาเหล่านี้ได้จึงได้รับการพัฒนาขึ้นมา โดยมีรายงานวิธีการวิเคราะห์คลอไรด์ด้วยระบบโพลินเจกชัน (Flow injection, FI) โดยใช้หลักการและวิธีตรวจวัดในการวิเคราะห์ที่แตกต่างกัน อาทิ เช่น ใช้การตรวจวัดด้วยเทคนิคทางสเปกโทรโฟโตเมตรี ที่อาศัยการเกิดปฏิกิริยาระหว่างคลอไรด์กับเมอร์คิวริกไทโอไซยาเนต ซึ่งจะปลดปล่อยไซยาเนตไอออนออกมาเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับเหล็ก (Fe^{3+}) วิธีนี้ใช้กันอย่างแพร่หลาย หรือจะเป็นการตรวจวัดด้วยการวัดความขุ่นที่เกิดจากตะกอนซิลเวอร์คลอไรด์ หรือการตรวจวัดค่าการดูดกลืนแสงที่อาศัยการเกิดปฏิกิริยาของซิลเวอร์คลอไรด์ในเฟสของแข็ง แล้วปล่อยคลอไรด์เล็ดออกมาซึ่งวิธีเหล่านี้มักจะเกิดสารประกอบที่เป็นพิษ สำหรับเทคนิคการวิเคราะห์ด้วยระบบการไหลเทคนิคใหม่ ๆ อาทิเช่น ซีควเอนเชียลอินเจกชัน (Sequential injection, SI) และมัลติไซริงโพลินเจกชัน (Multisyringe flow injection, MSFI) ก็ยังคงนิยมใช้สารปรอทที่เป็นพิษเป็นรีเอเจนต์ในการวิเคราะห์ ส่วนการวิเคราะห์หาปริมาณคลอไรด์ด้วยเทคนิคโพเทนชิโอเมตริกเป็นตัวตรวจวัดก็มีผู้สนใจศึกษา ซึ่งจะมีความไวในการตรวจวัดเทียบเท่ากับเทคนิคทางสเปกโทรโฟโตเมตริกแต่ไม่ได้ใช้สารเคมีที่เป็นพิษสูง ในงานวิจัยนี้ได้ใช้ลดเงินในการสร้างขั้วไฟฟ้าเลือกจำเพาะคลอไรด์ไอออนอย่างง่ายขึ้นเอง ซึ่งเป็นสิ่งที่แตกต่างจากการวิเคราะห์ด้วยระบบโพลินเจกชันอื่น ๆ ที่มีรายงานไว้ ดังแสดงใน ตารางที่ 1

ในงานวิจัยนี้ได้พัฒนาระบบโพลินเจกชันอย่างง่ายสำหรับใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณคลอไรด์ในน้ำยาผสมคอนกรีตและวัสดุผสมคอนกรีต โดยใช้ซิลเวอร์ไนเตรตที่ควบคุมด้วยไฟฟ้าเป็นอุปกรณ์ฉีดสาร (injection valve) และขั้วไฟฟ้าเลือกจำเพาะคลอไรด์ไอออนที่สามารถสร้างได้อย่างง่ายจากลดเงิน โดยนำลดเงินจากร้านขายเครื่องประดับทั่วไปมาทำการออกซิไดซ์ด้วยปฏิกิริยาทางเคมี หรือปฏิกิริยาทางไฟฟ้าเคมี และสามารถเก็บขั้วไฟฟ้าที่ได้ไว้ในสารละลาย 3 โมลาร์ โพแทสเซียมคลอไรด์ เพื่อใช้งานได้นานอย่างน้อย 3 เดือน โดยที่ยังให้กราฟมาตรฐานในช่วงความเข้มข้นคลอไรด์ 10 – 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ที่มีความชันตามทฤษฎีทางโพเทนชิโอเมตริก

ตารางที่ 1 แสดงวิธีการวิเคราะห์หาปริมาณคลอไรด์โดยระบบการไหลที่มีรายงาน

Method	Principle	Sample	Linear range (mgL ⁻¹)	LOD (mgL ⁻¹)	R.S.D (%)	h-1	Ref.
FI Spect	Cl – Hg(SCN) ₂ -Fe ³⁺	Water	0 - 50	3	2.5	37	[3]
FI Spect	Hg(SCN) ₂ impregnated on epoxy resin bead	Water	2.0 - 7.8	0.5	2.2	100	[4]
MSFI Spect	Cl-Hg(SCN) ₂ -Fe ³⁺ , use small amounts of reagent	Water	1 – 40	0.2	0.8	130	[5]
SI turbidity	Forming of AgCl precipitate	Ground, Surface, Wastewater	2 - 400	2	37	57	[6]
FI Spect	Release of chloranilate from silver chloranilate solid phase reactor	Water	0.5 – 100	0.3	1.1	80	[7]
FI poten	On-line dialysis, tubular Ag/AgCl electrode	Electroplating Bath	3550 -35500	-	-	40	[8]
FI poten	Ag/AgCl electrode with on-line dialysis	Milk and coconut water	4 -1000	0.4	1.2	90	[9]
SI-LAV poten	Ag/AgCl electrode	Water	3.6-28.4 , 28-298	3.6	0.7-1.3	50	[10]
FI poten	Ag/AgCl wire	Cement aggregates and admixtures	10–100	2	0.6 – 1.2	60	[11]

Spect = spectrophotometry , poten = potentiometry , FI= flow injection, SI= sequential injection , MSFI = multisyringe flow injection and LAV = lab- at -valve

2.วิธีการวิจัย (Experimental)

2.1 สารเคมี

สารเคมีทั้งหมดเป็นเกรดที่ใช้สำหรับการวิเคราะห์ (Analytical grade) และใช้น้ำปราศจากไอออน (Deionized water) ในการเตรียมสารละลาย

2.1.1 สารละลายมาตรฐานคลอไรด์ความเข้มข้น 1000 มิลลิกรัมต่อลิตร เตรียมโดยชั่งโซเดียมคลอไรด์ 0.1648 กรัมละลายในน้ำปราศจากไอออนปรับปริมาตรในขวดวัดปริมาตรจนครบ 100 มิลลิลิตร

2.1.2 สารละลายโพแทสเซียมไนเตรทเข้มข้น 0.1 โมลาร์ เตรียมโดยชั่งโพแทสเซียมไนเตรท 5.05 กรัม ละลายในน้ำปราศจากไอออนปรับปริมาตรในขวดวัดปริมาตรจนครบ 500 มิลลิลิตร

2.1.3 สารละลายเพอริคลอไรด์เข้มข้น 0.5 โมลาร์ในสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 1 โมลาร์ เตรียมโดยชั่งเพอริคลอไรด์ 8.11 กรัม ละลายในสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 1 โมลาร์ปรับปริมาตรจนครบ 100 มิลลิลิตร

2.2 โฟเทนชิโอเมตริกโฟลทูลูเซลล์ (Potentiometric flow through cell) และขั้วไฟฟ้าเลือกจำเพาะคลอไรด์ไอออน (Chloride ion selective electrode, Cl⁻ ISE)

โฟเทนชิโอเมตริกโฟลทูลูเซลล์ทำจากแผ่นพลาสติกอะคริลิกหนา 2 เซนติเมตรโดยทำการตัดและเจาะเป็นช่องเพื่อทำการใส่ขั้วไฟฟ้าทำงาน (Working electrode, WE) และช่องสำหรับใส่ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode, RE) และช่องสำหรับให้สารละลายไหลเข้าและออก ดังแสดงใน รูปที่ 1

ขั้วไฟฟ้าเลือกจำเพาะคลอไรด์ไอออน ทำจากลวดเงินขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.5 มิลลิเมตร หาซื้อได้จากร้านขายเครื่องประดับทั่วไป นำมาใช้เตรียมขั้วซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl electrode) โดยขัดและทำความสะอาดลวดเงินก่อนนำไปจุ่มลงในสารละลายเพอริกคลอไรด์เข้มข้น 0.5 โมลาร์ในสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 1 โมลาร์ เพื่อทำให้เกิดเป็นฟิล์มซิลเวอร์

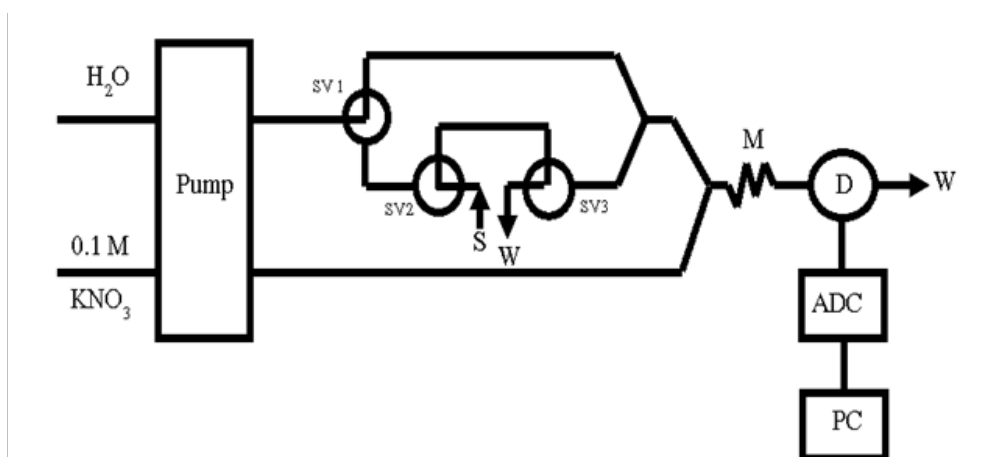
คลอไรด์บนลวดเงินและล้างด้วยน้ำจะได้ขั้วไฟฟ้าทำงานที่จะนำไปใช้ในโฟลทูลูเซลล์ ขั้วไฟฟ้าที่สร้างขึ้นสามารถใช้ได้อย่างน้อย 3 เดือนโดยเก็บไว้ในสารละลาย 3 โมลาร์ โพแทสเซียมคลอไรด์



รูปที่ 1 โฟลทูลูเซลล์

2.3 ระบบโฟลอินเจกชัน (FI manifold) ที่ใช้ในการวิเคราะห์คลอไรด์

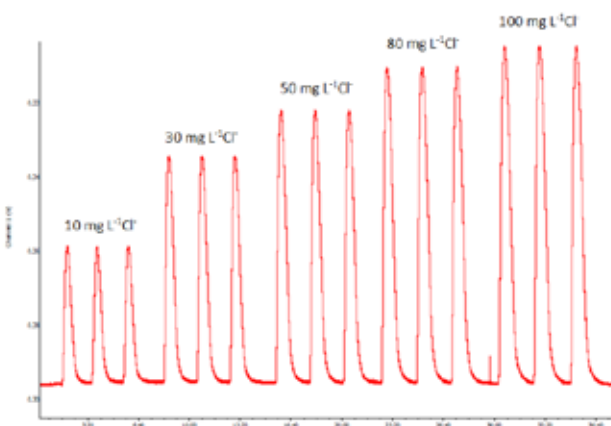
ระบบโฟลอินเจกชัน ที่ใช้ในการวิเคราะห์คลอไรด์ดังแสดงในรูปที่ 2 จะใช้เพอริสตาติกปั๊ม (Ismatec, Switzerland) ขับเคลื่อนสารละลายโดยต่อท่อของปั๊มเข้ากับตัวเชื่อมสามทาง และโซลินอยด์วาล์วสามทาง (Biochemvalve, USA) ซึ่งต่อเชื่อมในระบบให้เป็นอุปกรณ์ฉีดสารเข้าสู่ระบบ (ดูรูปที่ 2) โดยที่โฟลทูลูเซลล์ที่มีขั้วไฟฟ้าอ้างอิง และขั้วไฟฟ้าทำงาน (ขั้วซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์) จะถูกเชื่อมต่อกับเครื่องโฟเทนชิโอเมตริกที่สร้างขึ้นเอง และต่อเชื่อมกับเครื่องบันทึกสัญญาณที่แปลงสัญญาณอะนาล็อกเป็นสัญญาณดิจิทัลเพื่อบันทึกด้วยคอมพิวเตอร์ (Power Chrom 280, eDAQ, Australia) โดยสามารถวิเคราะห์ข้อมูลโดยใช้ซอฟต์แวร์ eDAQ chart software และ eDAQ FIA extension software โดยที่ตัวอย่างจะถูกเก็บหรือถูกฉีดเข้าสู่ระบบโดยการควบคุมด้วยสวิตช์ไฟฟ้า เพื่อทำการจ่ายกระแสไฟเข้าสู่โซลินอยด์วาล์ว โดยที่ท่อที่ใช้ทั้งหมดเป็นท่อ PTFE ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.5 มิลลิเมตร ยกเว้นท่อที่ใช้สำหรับเพอริสตาติกปั๊มเป็นท่อ Tygon



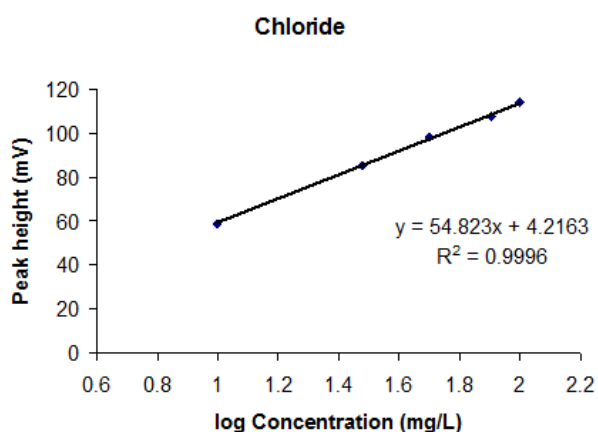
รูปที่ 2 ระบบโฟลอินเจกชันโฟเทนชิโอเมตริกอย่างง่ายสำหรับวิเคราะห์หาปริมาณคลอไรด์ ; SV1-3 = solenoid valves, S = standard/sample, W = waste, M = mixing coil, D = detector, ADC = analog to digital converter unit, PC = personal computer. (injection valve is in loading position)

2.4 ขั้นตอนและวิธีการทดลอง

ขั้นแรกกระแสดั้วพา (น้ำ) และ 0.1 โมลาร์ โพแทสเซียมไนเตรทจะไหลอย่างต่อเนื่อง โดยมีอัตราการไหลคงที่ ที่ 1 มิลลิลิตรต่อนาที ซึ่งจะสามารถบันทึกสัญญาณที่สถานะพื้น (baseline) ได้คงที่ จากนั้นทำการฉีดสารมาตรฐาน หรือสารตัวอย่างเข้าไปที่ท่อเก็บสารตัวอย่าง (sample loop) ดังแสดงไว้ใน รูปที่ 2 โดยเก็บสารไว้ 100 ไมโครลิตร จากนั้นทำการสับสวิทช์เพื่อเปลี่ยนตำแหน่งของโซลินอยด์วาล์วทั้งสามตัว (อุปกรณ์ฉีดสารเป็นตำแหน่งฉีด) ซึ่งจะทำให้สารละลายที่อยู่ในส่วนเก็บสารตัวอย่างถูกฉีดเข้าไปสู่กระแสดั้วพา (น้ำ) ซึ่งจะไหลไปรวมกับสารละลาย 0.1 โมลาร์ โพแทสเซียมไนเตรท จากนั้นจะไหลผ่านเข้าสู่ส่วนที่ตรวจวัด ซึ่งเมื่อสารละลายสัมผัสกับขั้วไฟฟ้าจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าระหว่างขั้วไฟฟ้าทำงานเทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิงและถูกบันทึกออกมาเป็นพีค ดังแสดงในรูปที่ 3 สามารถสร้างกราฟมาตรฐานโดยพล็อตระหว่างความสูงพีคกับค่าลอการิทึมของความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานคลอไรด์ ดังแสดงใน รูปที่ 4 จากนั้นการหาปริมาณคลอไรด์ในตัวอย่างทำได้โดยการเทียบหาความเข้มข้นจากกราฟมาตรฐาน



รูปที่ 3 แสดงพีคของสารละลายมาตรฐานคลอไรด์เข้มข้น 10-100 มิลลิกรัมต่อลิตร ที่ได้จากการวิเคราะห์คลอไรด์ด้วยเทคนิคโพลินีเจกชันโพเทนชิโอเมตริกอย่างง่าย



รูปที่ 4 แสดงกราฟมาตรฐานของการวิเคราะห์คลอไรด์ในช่วงค่าลอการิทึมของความเข้มข้น 10 -100 มิลลิกรัมต่อลิตร ด้วยเทคนิคโพลินีเจกชันโพเทนชิโอเมตริกอย่างง่าย

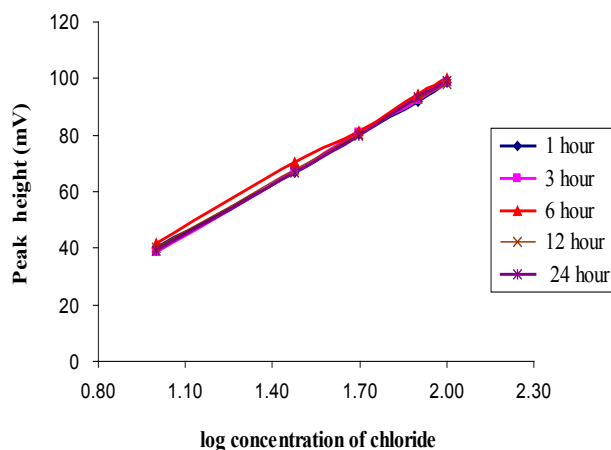
สำหรับตัวอย่างวัสดุผสมคอนกรีต (หินและทราย) ทำการเตรียมตัวอย่างตามวิธีมาตรฐาน [1] โดยทำการแช่ตัวอย่างประมาณ 2 กิโลกรัม (ขนาดอนุภาคน้อยกว่า 20 มิลลิเมตร) ในน้ำปราศจากไอออนเป็นเวลา 24 ชั่วโมง นำสารละลายที่ได้ไปทำการวิเคราะห์หาปริมาณคลอไรด์ต่อไป ส่วนตัวอย่างน้ำยาผสมคอนกรีต ทำการเตรียมตัวอย่างตามวิธีมาตรฐาน [2] โดยชั่งสารตัวอย่างประมาณ 10 กรัม และเจือจางด้วยน้ำปราศจากไอออน ให้มีความเข้มข้นของคลอไรด์อยู่ในช่วงประมาณกึ่งกลางกราฟมาตรฐาน (เจือจางประมาณ 2-5 เท่า)

3. ผลและวิจารณ์ (Results and Discussion)

3.1 การเตรียมขั้วไฟฟ้าเลือกจำเพาะคลอไรด์ (Cl⁻ ISE) จากลวดเงินสำหรับใช้เป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน และการหาสถานะที่เหมาะสมสำหรับระบบโพลินีเจกชัน

ขั้วซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ที่จะใช้เป็นขั้วไฟฟ้าเลือกจำเพาะคลอไรด์ สามารถเตรียมได้จากการนำลวดเงินมาทำให้เกิดปฏิกิริยาทางไฟฟ้าเคมีโดยให้กระแสไฟฟ้าแก่ลวดที่จุ่มอยู่ในสารละลายกรดไฮโดรคลอริก 0.1 โมลาร์ หรือทำปฏิกิริยาทางเคมีโดยให้ลวดเงินเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยใช้สารละลายเพอร์ริกคลอไรด์ในกรดไฮโดรคลอริก เกิดเป็นซิลเวอร์คลอไรด์เคลือบบนลวด ได้ศึกษาผลของเวลาที่ทำการออกซิเดชันที่มีผลต่อความไวในการตรวจวิเคราะห์ โดยทำการทดสอบขั้วซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ที่ได้ โดยใช้วิธีและระบบโพลินีเจกชันตามที่อธิบายในหัวข้อ 2.3 หลังจากการศึกษาเบื้องต้นโดยทำการคงสถานะบางอย่างคงที่ อาทิเช่น ความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ซึ่งใช้โพแทสเซียมไนเตรท 0.1 โมลาร์ กระแสดั้วพาและสารละลายอิเล็กโทรไลต์มีอัตราการไหลอย่างละ 1 มิลลิลิตรต่อนาที ปริมาตรในการฉีดสาร 100 ไมโครลิตร และความยาวของท่อผสม (mixing coil) 50 เซนติเมตร ทำการฉีดสารละลายมาตรฐานคลอไรด์ที่มีความเข้มข้น 10-100 มิลลิกรัมต่อลิตร ตามลำดับ เข้าไปในระบบเพื่อสร้างกราฟมาตรฐานโดยพล็อตความสูงพีค (แกน Y) กับ ค่าลอการิทึมของความเข้มข้นของคลอไรด์ (แกน X) พบว่าการเกิดอิเล็กโทรออกซิเดชันของลวดเงินในกรดไฮโดรคลอริก 0.1 โมลาร์ ที่เวลา 0.5 - 3 ชั่วโมงเกิดเป็นซิลเวอร์คลอไรด์เคลือบอยู่บนลวดเงิน โดยขั้วไฟฟ้าที่ได้ให้การตอบสนองกับคลอไรด์ไอออนในช่วงความเข้มข้น 3.6 - 3550 มิลลิกรัมต่อลิตร และมีความชันของกราฟมาตรฐาน 49.8-55.4 mV/decade ซึ่งอยู่ในช่วงที่สอดคล้องกับทางทฤษฎีได้ทำการทดสอบความทนทานของขั้วโดยนำไปใส่ในสารละลาย 3 โมลาร์ โพแทสเซียมคลอไรด์ ที่มีการคนสารละลายอย่างแรง และวัดศักย์ไฟฟ้าเทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิงซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์อย่างต่อเนื่องเป็นระยะเวลา 17 ชั่วโมง พบว่าค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าทำงานเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อยในระยเวลาดังกล่าว

แม้ว่าการเตรียมขั้วไฟฟ้าเลือกจำเพาะคลอไรด์ด้วยวิธีทางไฟฟ้าเคมีจะเป็นวิธีที่ดี แต่เพื่อความสะดวกสำหรับห้องปฏิบัติการที่ไม่มีเครื่องมือ เราได้หาวิธีเตรียมขั้วไฟฟ้าโดยใช้การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วยสารเคมีขึ้นด้วย โดยทำการขัดผิวและทำความสะอาดเงินแล้วจุ่มลงในสารละลาย 0.5 โมลาร์เพอริกคลอไรด์ในกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 1 โมลาร์ เป็นเวลา 1 – 24 ชั่วโมง จากนั้นทำการทดสอบขั้วไฟฟ้าที่ได้โดยวิเคราะห์ปริมาณคลอไรด์ในช่วง 10-100 มิลลิกรัมต่อลิตรดังวิธีที่กล่าวมาแล้ว ซึ่งพบว่ามีความชันของกราฟมาตรฐานอยู่ระหว่าง 58.1-60.3 mV/decade และให้ค่าความเป็นเส้นตรงที่ดี ($r^2 > 0.999$) ดังแสดงผลในรูปที่ 5 ซึ่งเวลาที่ใช้ในการแช่ขั้วไฟฟ้าไม่มีผลต่อความไววิเคราะห์ (sensitivity) ดังนั้นจึงเลือกเวลาในการแช่ขั้วไฟฟ้าที่เวลามากกว่า 24 ชั่วโมง เพื่อความแน่ใจที่จะให้ขั้วไฟฟ้ามีความไวในการวิเคราะห์ที่ดีและเป็นขั้วไฟฟ้าทำงานที่มีความคงทนใช้ได้เป็นระยะเวลานาน

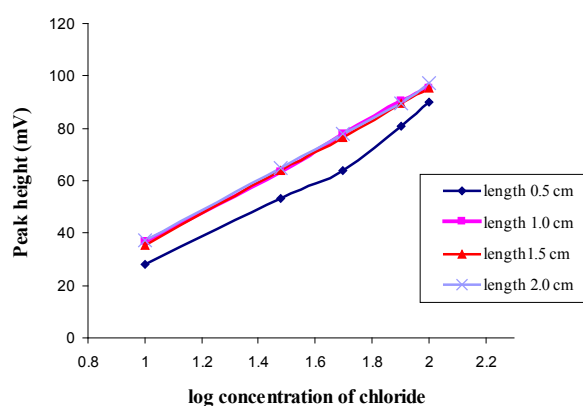


รูปที่ 5 ผลของเวลาที่ใช้ในการแช่ลดเงินลงในสารละลาย 0.5 M FeCl_3 in 1 M HCl ที่เวลา 1-24 ชั่วโมง โดยทำการวิเคราะห์หาปริมาณคลอไรด์ในช่วงค่าลอคเข้มข้น 10-100 มิลลิกรัมต่อลิตร ด้วยเทคนิคโพลาโนแกรมด้วยเทคนิคโพเทนชิอเมตรีอย่างง่าย

ได้ทำการทดสอบผลของความบริสุทธิ์ของลดเงิน โดยใช้ลดเงินที่มีความบริสุทธิ์สูง ($\text{Ag} > 99.99\%$, Sigma-Aldrich) ในการเตรียมขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ ซึ่งพบว่าความไววิเคราะห์ในการหาปริมาณคลอไรด์ของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมด้วยลดเงินบริสุทธิ์กับขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากลดเงินจากร้านขายเครื่องประดับซึ่งมีความบริสุทธิ์ของเงิน 92.5% ไม่แตกต่างกัน โดยให้ค่าความชันของกราฟมาตรฐานเท่ากับ 58.9 และ 58.7 mV/decade ตามลำดับ

ได้ทำการศึกษาลักษณะของพื้นที่สัมผัสของขั้วไฟฟ้าโดยทำการจุ่มลดเงินที่มีความลึกต่างกัน (0.5-2.0 เซนติเมตร) ลงในสารละลาย 0.5 โมลาร์เพอริกคลอไรด์ในกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 1 โมลาร์ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วทำการทดสอบขั้วไฟฟ้าเลือกจำเพาะคลอไรด์ที่

ได้โดยใช้ระบบโพลาโนแกรมตามที่ได้อธิบายมาแล้ว ซึ่งพบว่าความยาวของขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ไม่มีผลต่อความไววิเคราะห์ (ความชันของกราฟมาตรฐานอยู่ในช่วง 58.2-59.9 mV/decade) อย่างไรก็ตามที่ความยาวขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ยาวมากเกินไปจะทำให้ได้พีคที่มีฐานกว้างทำให้เสียเวลาในการวิเคราะห์มากขึ้น ดังนั้นจึงเลือกใช้ที่ความยาวขั้วไฟฟ้า 1.5 เซนติเมตรในการทำการทดลองต่อไป ซึ่งให้กราฟมาตรฐานดังสมการ $Y = 59.9X - 24.7$, $r^2 = 0.9996$ ซึ่งแสดงดังรูปที่ 6 โดยทำการเก็บขั้วไฟฟ้าในสารละลาย 3 โมลาร์โพแทสเซียมคลอไรด์หลังจากการใช้งาน ซึ่งจะทำให้ขั้วไฟฟ้าคงทนและสามารถใช้งานได้ในระยะเวลาที่ยาวนานมากกว่า 3 เดือน โดยให้ค่าความชันของกราฟมาตรฐานลดลงเพียงเล็กน้อย (จาก 59 เป็น 53 mV/decade)



รูปที่ 6 ผลของพื้นที่สัมผัสของขั้วไฟฟ้าที่ 0.5 – 2.0 เซนติเมตร โดยทำการวิเคราะห์หาปริมาณคลอไรด์ในช่วงค่าลอคเข้มข้น 10-100 มิลลิกรัมต่อลิตร ด้วยเทคนิคโพเทนชิอเมตรีอย่างง่าย

จากการศึกษาอัตราการไหลของกระแสตัวพาและสารละลายอิเล็กโทรไลต์ในช่วง 1-4 มิลลิเมตรต่อนาที และความยาวของท่อผสมในช่วง 20-80 เซนติเมตร โดยทำการฉีดสารมาตรฐานคลอไรด์ความเข้มข้น 50 มิลลิกรัมต่อลิตรเข้าสู่ระบบ พบว่าให้ค่าความสูงของพีคแตกต่างกันเพียงเล็กน้อยเท่านั้น จึงเลือกอัตราการไหล 1 มิลลิเมตรต่อนาที และความยาวของท่อผสมที่ 50 เซนติเมตรในการทดลองต่อไป สำหรับผลของพีเอช ของสารละลาย 0.1 โมลาร์โพแทสเซียมไนเตรทจากการทดลองพบว่าในช่วงพีเอช 1-8 ให้ค่าความสูงพีคเท่า ๆ กัน แต่พีคจะเตี้ยลงที่พีเอชมากกว่า 10 ซึ่งเกิดจากการเกิด Ag_2O บนผิวของขั้วไฟฟ้าที่พีเอชสูง ทำให้ความไวในการวิเคราะห์ของขั้วไฟฟ้าน้อยลง ดังนั้นจึงสามารถใช้สารละลายโพแทสเซียมไนเตรทโดยไม่จำเป็นต้องปรับค่าพีเอช นอกจากนี้ตามทฤษฎีค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าเลือกจำเพาะจะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิด้วย อย่างไรก็ตามสำหรับการทดลองทั้งหมดได้ทำการทดลองในห้องปรับอากาศที่มีการควบคุมอุณหภูมิประมาณ 25 องศาเซลเซียส ซึ่งการเปลี่ยนอุณหภูมิเล็กน้อยไม่มีผลอย่างมีนัยสำคัญต่อผลการทดลอง

3.2 คุณลักษณะทางเคมีวิเคราะห์ของวิธีที่พัฒนาขึ้น

ภายใต้สภาวะที่เลือกใช้ดังที่อธิบายมาในหัวข้อที่แล้วและสรุปไว้ในตารางที่ 2 สามารถให้กราฟมาตรฐานที่เป็นเส้นตรงในช่วงความเข้มข้นคลอไรด์สูงได้ถึง 1000 มิลลิกรัมต่อลิตร แต่ได้เลือกสร้างกราฟมาตรฐานในช่วงความเข้มข้น 10-100 มิลลิกรัมต่อลิตร ($Y=58.8x - 18.9$, $r^2 = 0.9996$) เนื่องจากต้องการทำการเจือจางสารละลายตัวอย่างเพื่อลดความเข้มข้นของตัวรบกวนที่อาจมีในตัวอย่าง และเป็นการลดค่าความหนืดของสารตัวอย่างบางชนิดลงให้ใกล้เคียงกับสารละลายตัวพา โดยวิธีนี้มีขีดความสามารถในการตรวจวัด (3SD blank/slope) เท่ากับ 2 มิลลิกรัมต่อลิตรของคลอไรด์ ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ โดยทำการเจือจางสารละลายมาตรฐานคลอไรด์ที่ความเข้มข้น 20, 60 และ 90 มิลลิกรัมต่อลิตร จำนวน 7 ซ้ำ เท่ากับ 1.0, 1.2 และ 0.6% ตามลำดับ ค่าการคืนกลับของการวิเคราะห์ (Recovery) อยู่ในช่วง 99.7 – 102.6% สำหรับการเติมคลอไรด์ลงไปในตัวอย่งที่ความเข้มข้น 20 – 90 มิลลิกรัมต่อลิตร

โดยที่วิธีที่ได้พัฒนาขึ้นซึ่งใช้ขั้วไฟฟ้าเลือกจำเพาะคลอไรด์ ที่ทำการสร้างขึ้นเอง เมื่อเปรียบเทียบกับประสิทธิภาพกับวิธีอื่นๆที่แสดงไว้ในตารางที่ 1 พบว่าเป็นวิธีที่ง่ายกว่า ราคาถูกกว่า ใช้สารเคมีน้อย และไม่เป็นพิษ (ใช้น้ำและสารละลาย 0.1 โมลาร์ โพแทสเซียมไนเตรท อย่างละ 1 มิลลิกรัมต่อการเจือจาง 1 ครั้ง)

ตารางที่ 2 แสดงสภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณคลอไรด์ด้วยระบบโพลีอิเล็กโทรดแบบโพเทนชิโอเมตริกอย่างง่าย

พารามิเตอร์	สภาวะที่ใช้
ขั้วไฟฟ้าทำงาน	Ag/AgCl wire
ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง	Ag/AgCl (3M KCl)
ความยาวของท่อผสม	50 เซนติเมตร
อัตราการไหล แต่ละกระแส	1 มิลลิลิตร ต่อ นาที
ความยาวของฟิล์ม AgCl ที่เคลือบบนผิวขั้วไฟฟ้า	1.5 เซนติเมตร
เวลาที่ใช้ในการในการออกซิไดซ์ลวดเงิน	24 ชั่วโมง
ปริมาตรที่ใช้วัดสารมาตรฐาน/สารตัวอย่าง	100 ไมโครลิตร

ตามที่ได้มีรายงาน [12][13] ว่าเฮไลต์ไอออนบางตัว (I^- และ Br^-) ซัลไฟด์ (S^{2-}) ไซยาไนด์ (CN^-) และ ไอออนของโลหะบางชนิด (Fe^{3+} และ Al^{3+}) จะรบกวนการวิเคราะห์คลอไรด์เมื่อใช้ขั้วไฟฟ้าเลือกจำเพาะไอออนในสภาวะเป็นกรด แต่จะไม่เกิดการรบกวนจากไอออนบางชนิด เช่น NO_3^- , NO_2^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} และ PO_4^{3-} โดยจากการศึกษาในงานวิจัยนี้โดยการเติมไอออนแต่ละชนิดลงไปในการละลายมาตรฐานคลอไรด์เข้มข้น 50 มิลลิกรัมต่อลิตร พบว่า NO_2^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} และ PO_4^{3-} ที่ระดับความเข้มข้นน้อยกว่า 100 มิลลิกรัมต่อลิตรไม่รบกวน

การวิเคราะห์ (ความสูงพีคเปลี่ยนน้อยกว่า 5%) ส่วนผลของ I^- , Br^- , S^{2-} , Fe^{3+} และ Al^{3+} พบว่า I^- , Br^- และ S^{2-} รบกวนการวิเคราะห์ แต่ Fe^{3+} และ Al^{3+} ที่ความเข้มข้นสูงถึง 500 มิลลิกรัมต่อลิตร ไม่รบกวนการวิเคราะห์ (ความสูงพีคเปลี่ยนน้อยกว่า 5%) เมื่อทำการเจือจางสารละลายมาตรฐานของ I^- , Br^- และ S^{2-} (10-100 มิลลิกรัมต่อลิตร) เข้าสู่ระบบ พบว่าให้กราฟมาตรฐาน ($Y= 70.8x - 25.7$, $r^2=0.998$), ($Y= 70.2x + 14.5$, $r^2=0.998$) และ ($Y= 96.5x - 16.1$, $r^2=0.989$) ตามลำดับ อย่างไรก็ตามไอออนทั้งสามตัวเหล่านี้ตามปกติมีอยู่ในตัวอย่างในปริมาณน้อยเมื่อเทียบกับคลอไรด์ และทำให้ส่งผลต่อการรบกวนการวิเคราะห์น้อยมาก

3.3 การประยุกต์ในการวิเคราะห์ตัวอย่างจริง

ระบบที่พัฒนาขึ้นนี้ได้นำไปประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณคลอไรด์ ในตัวอย่างน้ำยาผสมคอนกรีตและวัสดุผสมคอนกรีต โดยทำการเตรียมตัวอย่างตามที่ได้อธิบายไว้ในหัวข้อ 2.4 โดยปริมาณคลอไรด์ในตัวอย่งสามารถคำนวณจากการใช้กราฟมาตรฐาน ($Y=57.6x - 23.3$, $r^2=0.9994$) พบว่ามีปริมาณอยู่ในช่วง 8 – 113 มิลลิกรัมต่อลิตร ซึ่งสามารถคำนวณกลับเป็นเปอร์เซ็นต์น้ำหนักต่อน้ำหนัก (%w/w) ของคลอไรด์ในตัวอย่งดังแสดงผลการทดลองในตารางที่ 3

จากการวิเคราะห์ตัวอย่างวัสดุผสมคอนกรีตตามวิธีมาตรฐานซึ่งใช้วิธีการไทเทรต [1] และตัวอย่างน้ำยาผสมคอนกรีตโดยใช้วิธีโพเทนชิโอเมตริกไทเทรชัน [2] เพื่อเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ปริมาณคลอไรด์กับวิธีโพลีอิเล็กโทรดแบบโพเทนชิโอเมตริกอย่างง่ายที่พัฒนาขึ้น พบว่าให้ผลสอดคล้องกัน ไม่มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ (โดยทดสอบ t-test ที่ระดับความเชื่อมั่น 95%) ยิ่งกว่านั้นวิธีที่พัฒนาขึ้นยังมีขีดจำกัดของการตรวจวัดต่ำกว่าคือเท่ากับ 0.0002 %w/w จึงสามารถวิเคราะห์คลอไรด์ที่มีปริมาณต่ำ ๆ ได้อย่างมีความแม่นยำสูงและมีความไววิเคราะห์สูง นอกจากนี้ยังใช้ปริมาณสารเคมีน้อย และมีความสะดวก รวดเร็วในการวิเคราะห์ ทั้งนี้ปริมาณคลอไรด์ที่ตรวจพบมีค่าต่ำกว่าที่กำหนดสำหรับน้ำยาผสมคอนกรีตตามมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม (มอก.733-2530) ซึ่งกำหนดว่าต้องไม่มากกว่า 0.20 ± 0.01 %w/w ส่วนมาตรฐานอังกฤษกำหนดว่าต้องไม่มากกว่า 0.10 %w/w สำหรับวิธีที่พัฒนาขึ้นนี้ในอนาคตจะนำไปประยุกต์ใช้สำหรับวิเคราะห์หาปริมาณคลอไรด์ในตัวอย่างน้ำที่ใช้เตรียมคอนกรีตต่อไป

ตารางที่ 3 ผลการเปรียบเทียบการวิเคราะห์หาปริมาณคลอไรด์ในตัวอย่าง หิน ทราย และน้ำยาผสมคอนกรีต โดยวิธีโพเทนชิโอเมตริกอย่างง่ายกับวิธีมาตรฐาน

ตัวอย่าง	ปริมาณคลอไรด์ (%w/w)	
	FI - Potentiometry	Titrate (Standard Method)*
Coarse Aggregates		
1	0.0030 ± 0.0001	< 0.01
2	0.0040 ± 0.0001	< 0.01
3	0.0023 ± 0.0001	< 0.01
4	0.0024 ± 0.0000	< 0.01
5	0.0078 ± 0.0002	0.01

ตารางที่ 3 (ต่อ)

ตัวอย่าง	ปริมาณคลอไรด์ (%w/w)	
	FI - Potentiometry	Titrate (Standard Method)*
Fine Aggregates		
1	0.0079 ± 0.0002	0.01
2	0.0030 ± 0.0000	< 0.01
3	0.0023 ± 0.0000	< 0.01
4	0.0013 ± 0.0001	< 0.01
5	0.0014 ± 0.0000	< 0.01
6	0.0092 ± 0.0001	0.01
Admixtures		
1	0.0109 ± 0.0003	0.01
2	0.0113 ± 0.0003	0.01
3	0.0076 ± 0.0002	0.01
4	0.0141 ± 0.0003	0.01
5	0.082 ± 0.003	0.08
6	0.093 ± 0.002	0.09
7	0.042 ± 0.002	0.04
8	0.074 ± 0.003	0.07
9	0.052 ± 0.002	0.05
10	0.232 ± 0.004	0.23
11	0.253 ± 0.005	0.25
12	0.033 ± 0.002	0.03

* Coarse Aggregates และ Fine Aggregates ทำการวิเคราะห์ตามมาตรฐาน BS 812 Part 117 1988 Method A

* Admixtures ทำการวิเคราะห์ตามมาตรฐาน BS EN 480 – 10 1997

4. สรุป (Conclusion)

ระบบโพเทนชิโอเมตริกอย่างง่ายที่ใช้ขั้วไฟฟ้าเลือกจำเพาะคลอไรด์ที่สร้างขึ้นเอง ซึ่งได้พัฒนาขึ้นสำหรับหาปริมาณคลอไรด์ในน้ำยาผสมคอนกรีตและวัสดุผสมคอนกรีต เมื่อเปรียบเทียบกับวิธีมาตรฐานให้ผลที่สอดคล้องกัน อย่างไรก็ตามวิธีที่ได้พัฒนาขึ้นนี้มีต้นทุนต่ำ ใช้สารเคมีน้อย ไม่เป็นพิษ มีความรวดเร็วในการวิเคราะห์ สามารถวิเคราะห์ปริมาณคลอไรด์ปริมาณน้อยได้โดยระบบมีขีดความสามารถในการตรวจวัด 2 มิลลิกรัมต่อลิตร ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ เท่ากับ 0.6 – 1.2 % และสามารถวิเคราะห์ตัวอย่างได้ 60 ตัวอย่างต่อชั่วโมง เครื่องมือที่ใช้ไม่ซับซ้อน ไม่ใช้สารเคมีที่เป็นพิษและสารเคมีที่มีราคาแพง เมื่อเปรียบเทียบกับวิธีการวิเคราะห์ด้วยระบบโพเทนชิโอเมตริกแบบอื่นตามที่ได้มีรายงานไว้

ระบบดังกล่าวข้างต้นนี้ สามารถนำไปประยุกต์เป็นระบบวิเคราะห์อัตโนมัติสำหรับโรงงานที่มีตัวอย่างจำนวนมากๆ และอาจพัฒนาเป็นระบบในการตรวจติดตามในกระบวนการผลิตผลิตภัณฑ์ของโรงงานได้อีกด้วย และนอกจากนี้น่าจะนำไปสู่การพัฒนาเป็นวิธีมาตรฐานของประเทศไทย (มอก.) สำหรับใช้เป็นวิธีทดสอบคลอไรด์ในตัวอย่างน้ำยาผสมคอนกรีต หรือ มวลผสมคอนกรีต ที่เป็นทางเลือกอีกวิธีหนึ่งสำหรับประเทศไทยในอนาคตต่อไป

5. กิตติกรรมประกาศ (Acknowledgement)

ขอขอบคุณ กลุ่มฟิสิกส์และวิศวกรรมทั่วไป 2 โครงการฟิสิกส์และวิศวกรรม กรมวิทยาศาสตร์บริการ ที่ให้การสนับสนุนสารเคมี เครื่องมือ และ ศูนย์ความเป็นเลิศด้านนวัตกรรมทางเคมี (PERCH-CIC), สำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา (สกอ.) กระทรวงศึกษาธิการ สำหรับการสนับสนุนเครื่องมือบางส่วนในงานวิจัยนี้

6.เอกสารอ้างอิง (References)

- [1] British Standard: Testing aggregates, Part 117: Method for determination of water soluble chloride salts (BS 812: Part 117: 1988, Method A), British Standard Institution, 1988.
- [2] British Standard : Admixtures for concrete, mortar and grout – Test Methods – Part 10: Determination of water soluble chloride content (BS EN 480-10: 1997), British Standard Institution, 1997.
- [3] VAN STADEN, J. F. and S. I. TLOWANA. Spectrophotometric determination of chloride in mineral and drinking waters using sequential injection analysis. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 2001, 371, 396-399.
- [4] SILVA, C. R., et al. Flow injection spectrophotometric method for chloride determination in natural waters using $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ immobilized in epoxy resin. *Talanta*, 2005, 65, 965-970.
- [5] MAYA, F., J. M. ESTELA., and V. CERDA. Spectrophotometric determination of chloride in waters using a multisyringe flow injection system. *Talanta*, 2008, 74, 1534-1538 .
- [6] MESQUITO, R. B. R., S. M. V. FERNANDES., and A. RANGEL. Turbidimetric determination of chloride in different types of water using a single sequential injection analysis system. *J. Environ. Monitor.*, 2002, 4, 458-461.
- [7] BONIFACIO, V. G., et al. An improved flow system for chloride determination in natural waters exploiting solid-phase reactor and long pathlength spectrophotometry. *Talanta*, 2007, 72, 663-667.
- [8] DA SILVA, J. E., et al. Simultaneous determination of pH, chloride and nickel in electroplating baths using sequential injection analysis. *Anal. Chim. Acta.*, 2004, 506, 197-202.
- [9] DA SILVA, I. S., et al. FIA-potentiometry in the sub-Nernstian response region for rapid and direct chloride assays in milk and in coconut water. *Talanta*, 2005, 67, 651-657.
- [10] JAKMUNEE, J., L. PATIMAPORNLER., S. SUTERAPATARANON., N. LENGHOR., and K. GRUDPAN. Sequential injection with lab-at-valve (LAV) approach for potentiometric determination of chloride. *Talanta*, 2005, 65, 789-793.
- [11] JUNSOMBOON, J. and J. JAKMUNEE. Determination of chloride in admixtures and aggregates for cement by a simple flow injection potentiometric system. *Talanta*, 2008, 76, 365-368.
- [12] FRENZEL, W. Application of flow injection potentiometry to the determination of chloride in various matrices. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1989, 335, 931-937.
- [13] ALTUNBULDUK, T., H. Meier zu, KOECKER., W. FRENZEL. Studies on the elimination of sulfide interference in the potentiometric determination of chloride using ion selective electrodes in a flow injection system. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1995, 351, 593-598.

การพัฒนาสูตรแก้วสำหรับเตาหลอมชนิดไม่ต่อเนื่อง Glass batch development for pot furnace

เอกธัญ มีชูวาศ^{1*}, กนิษฐ์ ตะปะสา¹, ปรีดา จำปีเรือง¹, เทพวิพรรณ จิตร์วัชรโกมล¹
Ekarat Meechoovas^{1*}, Kanit Tapasa¹, Parida Jampeeruang¹, Tepewan Jitwatcharakomol¹

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้พัฒนาสูตรแก้วสำหรับเตาหลอมชนิดไม่ต่อเนื่อง (pot furnace) จากการศึกษาองค์ประกอบทางเคมีและสมบัติของแก้วต้นแบบที่มีจำหน่ายในต่างประเทศเพื่อนำมาเป็นต้นแบบ ซึ่งแก้วต้นแบบดังกล่าวเป็นแก้วโซดาไลม์ที่มีปริมาณซิลิกา (SiO_2) ต่ำ ทำให้สามารถหลอมได้ง่าย ทำให้ได้สูตรแก้วที่สามารถหลอมตัวได้ที่อุณหภูมิต่ำ ($< 1,400^\circ\text{C}$) โดยใช้วัตถุดิบหลักภายในประเทศ สามารถนำไปหลอมในเตาหลอมแก้วชนิดไม่ต่อเนื่องได้อย่างสมบูรณ์ แก้วที่เตรียมได้มีองค์ประกอบทางเคมีโดยน้ำหนักของซิลิกา ร้อยละ 68 แอลคาไลน์ (Na_2O , K_2O) ร้อยละ 19 แอลคาไลน์เอิร์ท (CaO , MgO) ร้อยละ 9 แบเรียมออกไซด์ (BaO) ร้อยละ 2 และซิงค์ออกไซด์ (ZnO) ร้อยละ 2 มีสมบัติใกล้เคียงกับแก้วต้นแบบ มีความหนืดและการขยายตัวเนื่องจากความร้อนที่เหมาะสมสำหรับการขึ้นรูปด้วยการเป่าแก้ว (blowing) ซึ่งสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในกระบวนการผลิตแก้วในระดับอุตสาหกรรม

Abstract

This research is to develop glass formula for pot furnace. The formula is modified from a prototype soda-lime glass which has low silica content. The low silica glass can be melted easier than the high silica content glass. The developed glass formula by using local raw materials can be melted at temperature below $1,400^\circ\text{C}$. The glass formula is silica (SiO_2) 68%, alkaline ($\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$) 19%, alkaline earth ($\text{CaO}+\text{MgO}$) 9% with barium oxide (BaO) 2% and zinc oxide (ZnO) 2% in weight. The glass properties are closed to the reference glass which has the viscosity and the coefficient of thermal expansion suitable for blowing process and can be applied for the industrial scale glass production.

คำสำคัญ: แก้วโซดาไลม์, เตาหลอมแก้วชนิดไม่ต่อเนื่อง, วัตถุดิบแก้ว

Keywords: Soda-lime glass, Pot furnace, Batch

¹กรมวิทยาศาสตร์บริการ

*Corresponding author E-mail address : ekarat@dss.go.th

1. บทนำ (Introduction)

เตาหลอมแก้วชนิดไม่ต่อเนื่อง (pot furnace) เป็นเตาหลอมที่ใช้กันอย่างแพร่หลายในการผลิตแก้วของผู้ประกอบการขนาดกลางและขนาดย่อม (small and medium enterprise, SME) ข้อมูลในปัจจุบันพบว่าในประเทศไทยมีผู้ประกอบการกลุ่มดังกล่าวมากกว่า 100 โรงงาน เตาประเภทนี้มักใช้น้ำมันเตาเป็นเชื้อเพลิงหลัก แม้ว่าบางโรงงานจะมีการปรับเปลี่ยนมาใช้ก๊าซธรรมชาติ หรือถ่านหินบ้าง แต่ยังมีสัดส่วนที่น้อย ประกอบกับวิกฤตราคาพลังงานในช่วงปี พ.ศ. 2548-2551 [1] ทำให้โรงงานแก้วได้รับผลกระทบอย่างหนักเนื่องจากพลังงานเป็นต้นทุนถึงร้อยละ 40 ในกระบวนการผลิต [2] หลายโรงงานได้พยายามแก้ปัญหาด้วยการปรับปรุงแก้วให้สามารถหลอมตัวง่ายขึ้น โดยเพิ่มปริมาณโซดาแอช (Na_2CO_3) ในวัตถุดิบแก้ว (batch) แม้ว่าแก้วจะหลอมตัวได้ดีขึ้นแต่แก้วที่มีปริมาณของโซเดียมสูงคุณภาพของแก้วจะลดลงเนื่องจากมีค่าการขยายตัวเนื่องจากความร้อนสูง มีความทนทานต่อสารเคมีต่ำ และสามารถเกิดฝ้าได้ง่าย [3-4] จากการสำรวจพบว่าแม้อุณหภูมิสูงสุดภายในเตาหลอมแก้วชนิดไม่ต่อเนื่องสูงถึง $1,500^\circ\text{C}$ แต่เนื่องจากวัตถุดิบแก้วถูกใส่ในหม้อหลอม (melting pot) ที่ไม่ได้สัมผัสกับความร้อนโดยตรง ทำให้อุณหภูมิการหลอมจริงนั้นต่ำกว่าอยู่ที่อุณหภูมิประมาณ $1,400^\circ\text{C}$ ดังนั้นจึงใช้เป็นอุณหภูมิต้นแบบสำหรับการพัฒนาสูตรแก้ว

ผลงานวิจัยที่ผ่านมา การพัฒนาสูตรแก้วเพื่อลดพลังงานในการหลอมนั้นสามารถทำได้โดย

1. การปรับเปลี่ยนวัตถุดิบที่มีความสามารถในการหลอมตัวได้ดีกว่าเดิม เช่น การแทนที่หินปูน (CaCO_3) ด้วยวอลลาสโตไนต์ (CaSiO_3) [5] การแทนที่อะลูมินา (Al_2O_3) ด้วยเฟลด์สปาร์ ($\text{KNaAlSi}_3\text{O}_8$) หรือ ไพโรฟิลไรท์ ($\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) [6-7] ผลการคำนวณทางเทอร์โมไดนามิกส์สามารถลดพลังงานในการหลอมลงได้ร้อยละ 3-10 ขึ้นอยู่กับองค์ประกอบทางเคมีของสูตรแก้ว โดยแก้วที่ปรับปรุงสูตรยังคงมีองค์ประกอบทางเคมีและสมบัติด้านต่างๆ เช่นเดียวกับสูตรแก้วเดิม

2. การลดปริมาณซิลิกา (SiO_2) ในแก้ว โดยการลดปริมาณทรายในวัตถุดิบแก้ว เนื่องจากทรายเป็นองค์ประกอบที่มีปริมาณมากที่สุดและหลอมตัวช้าที่สุดในกระบวนการหลอมแก้ว และเพิ่มปริมาณขององค์ประกอบ แอลคาไลน์ (Na_2O , K_2O) แอลคาไลน์เอิร์ท (CaO , MgO) และออกไซด์อื่นๆ เพื่อให้แก้วที่ได้ยังคงมีสมบัติด้านต่างๆเหมาะสม [8]

การคำนวณทางเทอร์โมไดนามิกส์เพื่อหาค่าพลังงานทาง ทฤษฎีที่พัฒนาขึ้นให้เหมาะกับการใช้คำนวณพลังงานในกระบวนการหลอมแก้วโดย Conradt et.al. [9-10]

ค่าพลังงานทางทฤษฎีที่วัตถุดิบแก้วต้องการใช้สำหรับการเปลี่ยนแปลงจากวัตถุดิบไปเป็นเนื้อแก้ว คือ exploited heat, H_{ex} สามารถคำนวณได้จากสองส่วนคือ

1. ค่าพลังงานทางเคมี $\Delta H_{\text{chem}}^\circ$ ในการเปลี่ยนวัตถุดิบแก้ว (batch) ไปเป็น เนื้อแก้วและก๊าซที่อุณหภูมิห้อง

$$\text{Batch } (25^\circ\text{C}) \Rightarrow \text{Glass} + \text{Batch gases } (25^\circ\text{C}) \quad (1)$$

$$\Delta H_{\text{chem}}^\circ \Rightarrow H_{(\text{glass})}^\circ + H_{(\text{gas})}^\circ - H_{(\text{batch})}^\circ \quad (2)$$

2. ค่าพลังงานที่ทำให้เนื้อแก้วอุณหภูมิเพิ่มขึ้นจากอุณหภูมิห้องถึงอุณหภูมิการหลอม $\Delta H_{T(\text{glass})}$, T อุณหภูมิหลอมตัวของแก้ว

$$H_{\text{ex}} \Rightarrow \Delta H_{\text{chem}}^\circ + \Delta H_{T(\text{glass})} \quad (3)$$

ในการวิจัยนี้วิธีการเปลี่ยนสูตรแก้วเพื่อลดพลังงานนั้น จำเป็นต้องปรับลดปริมาณของทรายเพื่อให้มีความต้องการพลังงานในการทำปฏิกิริยาลดลง ทำให้ค่าพลังงานทางเคมี $\Delta H_{\text{chem}}^\circ$ ลดลง ส่งผลให้ค่าความต้องการพลังงานที่ใช้ทางทฤษฎีสำหรับการเปลี่ยนแปลงจากวัตถุดิบไปเป็นเนื้อแก้วลดลงไปด้วย เมื่อได้สูตรแก้วที่มีค่าพลังงานลดลงแล้วนำแก้วที่ได้ไปศึกษาสมบัติด้านต่างๆ โดยสูตรแก้วที่พัฒนาได้ต้องหลอมตัวได้ดี และมีสมบัติใกล้เคียงกับแก้วต้นแบบ

2. วิธีการวิจัย (Experimental)

2.1 สูตรและสมบัติของแก้วต้นแบบ

สูตรและสมบัติของแก้วต้นแบบที่ใช้ในการวิจัยดังแสดงในตารางที่ 1 แก้วต้นแบบเป็นตัวอย่างที่ได้มาจากยุโรปเป็นแก้วที่พัฒนาขึ้นเพื่อใช้ในเตาหลอมแก้วชนิดไม่ต่อเนื่อง มีสมบัติที่เหมาะสมสำหรับการนำมาขึ้นรูปผลิตภัณฑ์โดยใช้การเป่าแก้ว (blowing) ซึ่งมีรูปแบบในการผลิตคล้ายคลึงกับโรงงานแก้วขนาดกลางและขนาดย่อมในประเทศไทย

ตารางที่ 1 สูตรและสมบัติของแก้วต้นแบบ

องค์ประกอบทางเคมี	ร้อยละโดยน้ำหนัก
SiO ₂	69.22
Na ₂ O	11.80
K ₂ O	6.20
CaO	4.87
MgO	0.03
Al ₂ O ₃	0.08
BaO	4.77
TiO ₂	0.02
Fe ₂ O ₃	0.01
ZnO	1.93
SrO	0.02
Sb ₂ O ₃	0.96
SO ₃	0.07

สมบัติ	
Coefficient of Thermal Expansion	9.6 x 10 ⁻⁶ °C ⁻¹
Strain point	473 °C
Softening point	709 °C
Working point	1047 °C
Melting point	1450 °C
Density	2.52 g/cm ³
Refractive index	1.52

2.2 สูตรแก้วทดลอง

สูตรแก้วทดลองดังตารางที่ 2 วัตถุดิบหลักคือ ททราย โซดาแอช หินปูน โซเดียมเฟลด์สปาร์ และวอลลาสโตไนต์ นำมาจากโรงงานแก้ว ส่วน ฟลวงอ็อกไซด์ แบเรียมคาร์บอเนต และโพแทสเซียมคาร์บอเนต เป็นสารเคมีเกรดที่ใช้ในห้องปฏิบัติการ (Lab grade) องค์ประกอบทางเคมีของวัตถุดิบแสดงดังตารางที่ 2 คำนวณสูตรแก้วเทียบเคียงกับแก้วต้นแบบ โดยปรับปริมาณของทรายในวัตถุดิบแก้วให้อยู่ในช่วงร้อยละ 53-60 ปริมาณ โซดาแอชอยู่ในช่วงร้อยละ 17-20.5 และปรับปริมาณวัตถุดิบอื่นๆ ตามสัดส่วน แสดงดังตารางที่ 3

ตารางที่ 2 แสดงองค์ประกอบทางเคมีของวัตถุดิบ

องค์ประกอบทางเคมี (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	วัตถุดิบ				
	ทราย	โซดาแอช	หินปูน	โซเดียมเฟลด์สปาร์	วอลลาสโตไนต์
SiO ₂	99.48	0.03	0.65	67.46	50.24
TiO ₂	0.02	-	-	0.04	-
Al ₂ O ₃	0.24	-	0.17	19.36	0.22
Fe ₂ O ₃	0.05	-	0.07	0.09	0.14
CaO	0.02	0.02	55.76	2.10	43.64
MgO	-	0.11	0.32	0.69	2.06
Na ₂ O	-	63.81	0.05	8.54	0.23
K ₂ O	0.06	-	-	1.72	0.07
SO ₃	0.03	-	-	-	-
LOI	0.1	36.03	42.98	-	3.4

ตารางที่ 3 แสดงสูตรแก้วทดลอง

วัตถุดิบ	สูตร (ร้อยละโดยน้ำหนัก)			
	A	B	C	D
พลวงอิกไซด์(Sb_2O_3)	0.87	0.90	0.90	0.90
แบเรียมคาร์บอเนต (BaCO_3)	4.75	2.17	4.90	2.60
หินปูน (CaCO_3)	7.83	-	-	11.00
วอลลาสไตต์ (CaSiO_3)	-	13.20	9.90	-
โพแทสเซียมคาร์บอเนต (K_2CO_3)	7.80	-	8.05	0.80
โซเดียมฟอสเฟต (NaAlSiO_3)	-	9.00	-	9.05
ทราย (SiO_2)	60.10	53.33	56.90	53.45
โซดาแอช(Na_2CO_3)	16.90	20.50	17.55	20.50
ซิงค์ออกไซด์ (ZnO)	1.75	0.90	1.80	1.70

2.3 วิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีและทดสอบสมบัติของแก้ว

2.3.1 ทำการทดสอบความสามารถในการหลอมตัวของวัตถุดิบแก้วที่อุณหภูมิ 1,350°C ด้วยเตาไฟฟ้าเป็นเวลา 1 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำมาตรวจพินิจเพื่อเปรียบเทียบความสามารถในการหลอมของวัตถุดิบแต่ละสูตร

2.3.2 เตรียมตัวอย่างแก้วสำหรับทดสอบสมบัติด้านต่างๆ โดยใช้วัตถุดิบแก้ว 300 กรัม หลอมในเตาหลอมไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 1,400 °C 2 ชั่วโมง เทแต่ละ batch ในแบบพิมพ์หลังจากนั้นจึงอบที่อุณหภูมิ 520 °C 1 ชั่วโมง และทิ้งไว้ให้เย็นในเตาอบ นำมาวิเคราะห์หาองค์ประกอบทางเคมีด้วยเครื่อง Wavelength-dispersive XRF spectrometer (S8 Tiger Bruker AXSX) สมบัติการขยายตัวเชิงเส้นเนื่องจากความร้อนด้วย วิธี dilatometric (NETZSCH DIL 402 PC) ความหนืดของแก้วด้วยวิธี fiber elongation (BAHR 402) ดัชนีหักเหแสงด้วยเครื่อง abbe refractometer (T1 Atago) ค่าความหนาแน่นด้วยวิธี Buoyancy และ ค่าการส่องผ่านของแสงและสีด้วยเครื่อง UV/Vis spectrophotometer (Analytikjena Specord 250)

2.4 ทดลองหลอมแก้วในระดับอุตสาหกรรม

เลือกสูตรแก้วที่มีความเหมาะสมที่สุดพร้อมขยายปริมาณเป็น 200 กิโลกรัม นำไปหลอมในโรงงานแก้วด้วยเตาหลอมแก้วชนิดไม่ต่อเนื่องตามกระบวนการผลิตของโรงงาน หลังจากขึ้นรูปเป็นแก้วต้นแบบแล้ว จึงนำแก้วที่ได้ไปหาองค์ประกอบทางเคมีและสมบัติของแก้วตามข้อ 2.3

3.ผลและวิจารณ์ (Results and Discussion)

3.1 ค่าพลังงานทางทฤษฎีที่วัตถุดิบต้องการใช้สำหรับการเปลี่ยนแปลงจากวัตถุดิบไปเป็นเนื้อแก้ว (exploited heat, H_{ex})

ค่าพลังงานทางทฤษฎีที่วัตถุดิบต้องการใช้สำหรับการเปลี่ยนแปลงจากวัตถุดิบไปเป็นเนื้อแก้ว ที่อุณหภูมิ 1,400 °C แสดงดังตารางที่ 4

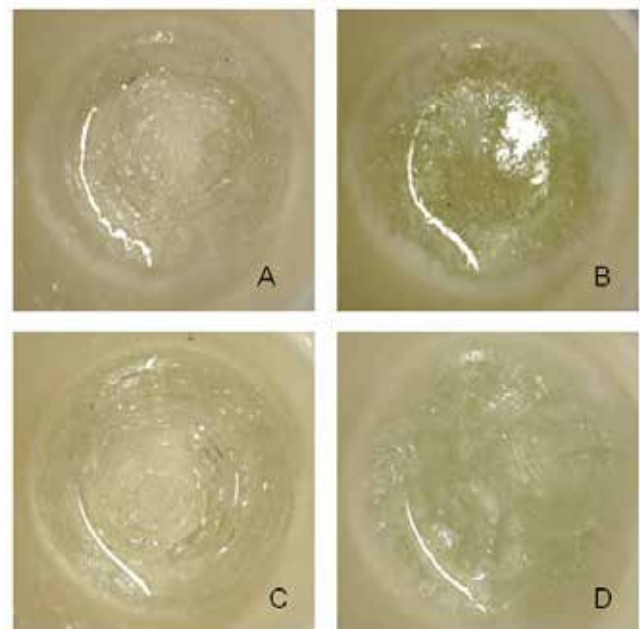
ตารางที่ 4 Thermodynamic calculation of exploited heat, H_{ex}

Thermodynamic data	Batch			
	A	B	C	D
H_{chem}^0 (kWh/t)	157	117	140	137
H_{ex} (kWh/t)	489	477	479	488

เนื่องจากแก้วแต่ละสูตรมีส่วนของวัตถุดิบแตกต่างกันทำให้ค่าที่คำนวณได้แตกต่างกัน ซึ่งสูตรที่มีแนวโน้มหลอมตัวได้ดีนั้นจะต้องมีค่าพลังงานทางเคมี และค่าพลังงานทางทฤษฎีต่ำ เนื่องจากมีความต้องการพลังงานในการทำปฏิกิริยาน้อยกว่าสูตรอื่น

3.2 ผลการทดสอบความสามารถของการหลอมตัวของวัตถุดิบแก้ว

ผลการทดสอบความสามารถของการหลอมตัวของวัตถุดิบแก้ว ดังแสดงในรูปที่ 1



รูปที่ 1 แก้วที่หลอมที่อุณหภูมิ 1350°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

จากการทดลอง เมื่อตรวจพินิจพบว่าทั้ง 4 สูตรสามารถหลอมตัวได้ดี มีเฉพาะสูตร B ที่ยังคงเหลืออนุภาคที่ไม่หลอมบริเวณผิวแก้วเล็กน้อย แสดงให้เห็นว่าสูตรที่มีวอลลาสโตไนต์แม้ว่าทางทฤษฎีจะมีค่าความต้องการใช้พลังงานต่ำกว่าสูตรอื่น แต่ในสูตรใช้วอลลาสโตไนต์ร่วมกับโซเดียมเฟลด์สปาร์ถึงเกือบร้อยละ 30 ทำให้เกิดปฏิกิริยาได้ยากกว่าเมื่อเทียบกับสูตรอื่นที่มีโพแทสเซียมคาร์บอเนตซึ่งเป็นตัวช่วยหลอม (fluxing agent) ในองค์ประกอบ [11]

3.3 องค์ประกอบทางเคมีของแก้ว

องค์ประกอบทางเคมีของแก้วแสดงดังตารางที่ 5

ตารางที่ 5 องค์ประกอบทางเคมีของแก้ว

องค์ประกอบทางเคมี (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	แก้ว			
	A	B	C	D
SiO ₂	68.31	71.86	69.18	67.17
Na ₂ O	13.39	15.12	12.68	16.52
K ₂ O	5.59	0.20	5.58	0.35
CaO	5.10	6.51	4.83	7.81
MgO	0.04	0.33	0.22	0.09
Al ₂ O ₃	0.24	2.00	0.23	2.67
BaO	4.12	1.80	4.15	2.27
TiO ₂	0.07	0.07	0.05	0.07
Fe ₂ O ₃	0.04	0.07	0.04	0.04
ZnO	2.02	1.02	2.00	1.86
Sb ₂ O ₃	1.01	0.95	0.97	1.06
SO ₃	0.07	0.07	0.07	0.08

จากผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีแบบ Semi-quantitative ด้วยวิธี Wavelength-Dispersive X-ray Fluorescence พบว่าสูตรแก้วทั้งหมดมีปริมาณซิลิการ้อยละ 67-72 แอลคาไลน์ (Na₂O, K₂O) ร้อยละ 15-19 แอลคาไลน์เอิร์ท (CaO, MgO) ร้อยละ 5-9 แบเรียมออกไซด์ (BaO) ร้อยละ 2-4 และ ซิงค์ออกไซด์ (ZnO) ร้อยละ 1-2

3.4 ผลการทดสอบการขยายตัวเชิงเส้นเนื่องจากความร้อนและอุณหภูมิสำคัญ

ผลการทดสอบการขยายตัวเชิงเส้นเนื่องจากความร้อนและอุณหภูมิสำคัญของแก้วที่ได้จากการวัดค่าความหนืด แสดงดังตารางที่ 6

ตารางที่ 6 การขยายตัวเชิงเส้นเนื่องจากความร้อนและอุณหภูมิสำคัญของแก้ว

แก้ว	Transformation point, Tg (°C)	Dilatometric softening point (°C)	Thermal expansion coefficient, 50-300 °C (°C ⁻¹)	strain point (°C)	softening point (°C)
A	493.1	570.2	11.13 × 10 ⁻⁶	475.0	689.7
B	531.0	602.3	8.67 × 10 ⁻⁶	511.9	730.7
C	496.0	564.0	10.84 × 10 ⁻⁶	479.0	694.9
D	527.3	604.4	9.62 × 10 ⁻⁶	509.5	719.8

จากผลพบว่าค่าการขยายตัว และอุณหภูมิสำคัญของแก้วมีความสัมพันธ์กับปริมาณซิลิกา โดยแก้ว B มีค่าการขยายตัวต่ำ เนื่องจากมีปริมาณซิลิกาสูงเมื่อเทียบกับแก้ว A ที่มีการขยายตัวสูงที่สุดเนื่องจากมีปริมาณซิลิกาดำและแอลคาไลน์ (Na₂O, K₂O) สูง [12] เมื่อเปรียบเทียบผลกับแก้วต้นแบบ พบว่าแก้ว D มีสมบัติทางความร้อนใกล้เคียงกันที่สุด

3.5 ผลการทดสอบดัชนีหักเหแสง ความหนาแน่น และสมบัติทางแสง

ผลการทดสอบดัชนีหักเหแสง ความหนาแน่น และสมบัติทางแสงแสดงในตารางที่ 7

ตารางที่ 7 Refractive index, density and optical properties of glasses

Glass	Refractive index (nD)	Density (g/cm ³)	L* lightness	a* green-red	b* blue-yellow
A	1.525	2.58	95.87	-0.94	1.03
B	1.523	2.52	95.17	-1.40	1.63
C	1.521	2.57	95.67	-0.86	1.04
D	1.523	2.57	95.43	-0.83	1.03

แก้วตัวอย่างทั้ง 4 สูตร มีค่าดัชนีหักเหแสง และความหนาแน่นใกล้เคียงกับแก้วต้นแบบ ซึ่งสูงกว่าแก้วโซดาไลม์ทั่วไป ที่มีค่าดัชนีหักเหแสง 1.5 nD และความหนาแน่น 2.5 g/cm³ เนื่องจากการใช้ BaCO₃ และ ZnO ในส่วนผสม [13] ส่วนผลการทดสอบสมบัติการดูดกลืนแสงของแก้วด้วยเทคนิค UV-VIS Spectroscopy พบว่าแก้วทั้ง 4 สูตรมีการวัดสีระบบ CIE L*a*b* ที่แสดงว่ามีสีและความขาวสว่างใกล้เคียงกัน ยกเว้นสูตร B ที่มีค่าสีเขียวสูงกว่าสูตรอื่น เนื่องจากในสูตรใช้วอลลาสโตไนต์ซึ่งมีองค์ประกอบของเหล็กออกไซด์ร้อยละ 0.14 ดังตารางที่ 1 จึงทำให้ปรากฏสีเขียวดังกล่าว

3.6 การทดลองหลอมแก้วในระดับอุตสาหกรรม

เลือกสูตรแก้ว D นำไปทดลองการหลอมในโรงงานแก้วดังแสดงในรูปที่ 2 และได้ทำการทดสอบสมบัติของแก้วดังตารางที่ 8



รูปที่ 2 การทดลองหลอมแก้ว

ตารางที่ 8 สมบัติของแก้วสูตร D ที่หลอมในระดับอุตสาหกรรม

สมบัติ	
Transformation point, Tg (°C)	516.7
Dilatometric softening point (°C)	590.7
Thermal expansion coefficient, 50-300 °C (°C ⁻¹)	10.13 x 10 ⁻⁶
Strain point	496.2
Annealing point	526.4
Softening point	708.6
Refractive index (nD)	1.52
Density (g/cm ³)	2.51
Transmission (%)	84.11
L* lightness	94.41
a* green-red	-2.05
b* blue-yellow	0.61

การทดลองในโรงงานมีข้อจำกัดคือ โรงงานใช้เบ้าหลอมซ้ำจากกระบวนการผลิตเดิม และอุณหภูมิการหลอมแก้วในโรงงานต่ำกว่า 1,350°C ผลการทดลองหลอมแก้วพบว่าแก้วหลอมตัวได้ดีแต่มีสีเขียว (a* -2.05) มีฟองอากาศตกค้างภายในบางส่วน และมีสมบัติแตกต่างจากแก้วในห้องปฏิบัติการเล็กน้อย ทั้งนี้เนื่องจากการใช้เบ้าหลอมซ้ำเป็นผลให้มีแก้วสูตรเดิมของโรงงานตกค้างอยู่ และเนื่องจากอุณหภูมิการหลอมแก้วในโรงงานต่ำกว่า 1,350 °C

4. สรุป (Conclusion)

สูตรแก้วที่พัฒนาขึ้นสำหรับเตาหลอมแก้วชนิดไม่ต่อเนื่อง ประกอบด้วย ทราयर้อยละ 53.45 โซดาแอชร้อยละ 20.50 หินปูน ร้อยละ 11.00 โซเดียมเฟลด์สปาร์ร้อยละ 9.05 แบเรียมคาร์บอเนต ร้อยละ 2.06 ซิงค์ออกไซด์ร้อยละ 1.70 และ พลวงออกไซด์ร้อยละ 0.90 สามารถหลอมตัวได้ที่อุณหภูมิ 1,400°C และมีสมบัติทางแสงและความร้อนใกล้เคียงกับสูตรแก้วต้นแบบ การนำไปประยุกต์ใช้ในกระบวนการผลิตในระดับอุตสาหกรรมจำเป็นต้องมีการปรับแต่งสูตรแก้วให้มีความเหมาะสมกับสภาวะการหลอมแก้วของแต่ละโรงงาน

5. กิตติกรรมประกาศ (Acknowledgement)

รายงานฉบับนี้ สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยการสนับสนุน ของกรมวิทยาศาสตร์บริการ เป็นส่วนหนึ่งในโครงการพัฒนาเนื้อแก้วสำเร็จรูปชนิดอุณหภูมิต่ำเพื่อใช้ในอุตสาหกรรมเครื่องประดับและตกแต่ง

6. เอกสารอ้างอิง (References)

- [1] พรายพล คุ่มทรัพย์. *สถานการณ์พลังงานโลก: วิฤตการณ์น้ำมันครั้งที่ 3*. การสัมมนาประจำปี เรื่องสถานการณ์พลังงานโลกและการปรับตัวของไทย คณะเศรษฐศาสตร์ มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ 2551, หน้า 1–32.
- [2] กรมพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงาน. 2551. เอกสารเผยแพร่โครงการศึกษาเกณฑ์การใช้พลังงานในอุตสาหกรรมโลหะ.[ออนไลน์]. [อ้างถึงวันที่ 1 มีนาคม 2558]. เข้าถึงจาก: [http://www2.dede.go.th/km_berc/downloads/menu4/เอกสารเผยแพร่/คู่มือ/ 08%20sec/09%20อุตสาหกรรมโลหะ/โลหะ.pdf](http://www2.dede.go.th/km_berc/downloads/menu4/เอกสารเผยแพร่/คู่มือ/08%20sec/09%20อุตสาหกรรมโลหะ/โลหะ.pdf)
- [3] TOOLEY, F. V. *The handbook of glass manufacture*. 3rd ed. New York : Ashlee Publishing, 1984.
- [4] SHELBY, J. E. *Introduction to glass science and technology*. 2nd ed. Cambridge : The Royal Society of Chemistry, 2005.
- [5] MEECHOOWAS, E., et al. Improve melting efficiency by Batch-to melt conversion. *Procedia Engineering*, 2012, 32, 956-961.
- [6] MEECHOOWAS, E., et al. Modified glass batch can have increased alumina content by using feldspar to improve glass properties. *Suranaree J. Sci Technol.*, 2013, 20(4), 309-315.
- [7] MEECHOOWAS, E., K. TAPASA, and T. JITWATCHARAKOMOL. Alternative soda-lime glass batch to reduce energy consumption. *Key. Eng. Mater.*, 2013, 545, 24-30.
- [8] MEECHOOWAS, E., et al. Low melting glass billets for pot furnace glass processing. *Key. Eng. Mater.*, 2014, 608, 295-300.
- [9] CONRADT, R. The industrial glass-melting process. *The SGTE casebook: Thermodynamics at work*. 2nd ed. Cambridge : Woodhead Publishing, 2008, pp. 282-303.
- [10] TAPASA, K. and T. JITWATCHARAKOMOL. Thermodynamic calculation of exploited heat used in glass melting furnace. *Procedia Engineering*, 2012, 32, 969-975.
- [11] BRAY, C. *Dictionary of Glass: Materials and Techniques*. 2nd ed. Pennsylvania : University of Pennsylvania Press, 2001.
- [12] FLUEGEL, A. Glass viscosity calculation based on a global statistical modeling approach. *Europ. J. Glass Sci. Technol. A*, 2007, 48, 13-30.
- [13] VOGEL, W. *Chemistry of glass*. Westerville, Ohio : The American Ceramic Society, 1985.

การพิสูจน์ผลิตภัณฑ์จากหนังสัตว์แท้และผลิตภัณฑ์จากพอลิเมอร์สังเคราะห์ ด้วยฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มสเปกโทรสโกปี

Identification of natural leather and artificial leather products using FT-IR spectroscopy

ธนิตฐา ภูลวรรณ^{1*}
Tanittha Pullawan^{1*}

บทคัดย่อ

การพัฒนาเทคโนโลยีการผลิตหนังเทียมทำให้หนังเทียมจากพอลิเมอร์สังเคราะห์มีคุณสมบัติและรูปแบบที่ใกล้เคียงกับหนังสัตว์แท้มากขึ้น ดังนั้นการนำเอาเทคนิคทางวิทยาศาสตร์มาใช้ในการพิสูจน์ประเภทผลิตภัณฑ์จึงสามารถเพิ่มความเชื่อมั่นให้แก่ผู้บริโภคได้ งานวิจัยนี้ได้ทำการวิเคราะห์วัสดุตัวอย่างจากหนังจระเข้และหนังวัว โดยการเผา, ทดสอบด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ สังเกตพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์ และการศึกษาโครงสร้างโดยใช้เทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FTIR) ผลการทดลองพบว่า การเผาหนังสัตว์แท้ให้กลิ่นคล้ายโปรตีนและหนังสัตว์แท้สามารถละลายได้บางส่วนใน NaOH ในขณะที่หนังเทียมไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง นอกจากนี้พื้นผิวของหนังเทียมสามารถตกแต่งให้คล้ายกับหนังสัตว์แท้ซึ่งประกอบไปด้วยรูขุมขนบนแผ่นหนังได้ อย่างไรก็ตาม การศึกษาสเปกตรัมที่ได้จากหนังวัวและหนังจระเข้ปรากฏพีกที่มีความน่าสนใจ 5 ช่วงด้วยกัน คือ ช่วงความยาวคลื่น ตำแหน่ง $3300-3250\text{ cm}^{-1}$, $2960-2920\text{ cm}^{-1}$, $1700-1600\text{ cm}^{-1}$, $1560-1540\text{ cm}^{-1}$ และ $1240-1230\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งมีความเกี่ยวข้องกับหมู่ฟังก์ชันที่สำคัญต่างๆบนผิวหนัง เช่น หมู่เอไมด์จากโปรตีนบนหนัง อย่างไรก็ตามหนังเทียมจะมีรูปแบบสเปกตรัมที่แตกต่างกับหนังสัตว์แท้อย่างชัดเจน จากการศึกษาแสดงให้เห็นว่าการทดสอบด้วยเทคนิค FTIR สามารถใช้ได้โดยง่ายเพื่อตรวจว่าวัสดุตัวอย่างนั้นทำจากหนังแท้หรือหนังเทียม อีกทั้งยังเป็นวิธีการทดสอบที่ประหยัดเวลาและไม่ทำลายชิ้นทดสอบอีกด้วย

Abstract

The development in the artificial leather technology results in products which have properties and features very similar to natural leather. Therefore, scientific method can be used to identify between natural leather and synthetic leather in order to raise consumer confidence. In this research, both cowhide and crocodile leather have been characterized using Burn test, Sodium hydroxide test, surface analysis by Profile Projector and Optical microscope and structure analysis by FT-IR spectroscopic technique. The results showed that natural leather samples released a smell of burning protein from burn test and also part of them can be dissolved in NaOH whereas synthetic leather remains undissolved. In addition, the surface of artificial leather could be finished to natural looking which consists of pores all over the leather surface. However, FTIR analysis of natural leathers was based on five regions of interest, which were $3300-3250\text{ cm}^{-1}$, $2960-2920\text{ cm}^{-1}$, $1700-1600\text{ cm}^{-1}$, $1560-1540\text{ cm}^{-1}$ and $1240-1230\text{ cm}^{-1}$. These regions related to the vital functional groups on the leathers such as amide group from protein. However, synthetic leather's spectrum pattern is clearly different from natural leather. The study showed that the FTIR technique could be easily used to distinguish between the nature-made and human-made leathers as it is rapid and non-destructive technique.

คำสำคัญ: พอลิเมอร์, หนังสัตว์, อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี, ฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี

Keywords: Polymer, Real leather, Genuine Leather, Infrared Spectroscopy, Fourier Transform Infrared Spectroscopy

¹กรมวิทยาศาสตร์บริการ

* Corresponding author E-mail address : Tanittha@dss.go.th

1. บทนำ (Introduction)

อุตสาหกรรมหนังและผลิตภัณฑ์หนัง นับเป็นหนึ่งในอุตสาหกรรมการเกษตรที่มีความสำคัญและสร้างรายได้ให้ประเทศหนังแท้ที่ถือเป็นหนังเศรษฐกิจ ได้แก่ หนังวัวและหนังจระเข้ ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ทำจากหนังสัตว์แท้เหล่านี้มีมูลค่าที่สูงเมื่อเทียบกับหนังเทียม เนื่องจากหนังแท้มีปริมาณที่น้อยกว่าหนังเทียมและเป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากวัสดุธรรมชาติที่ต้องผ่านกรรมวิธีที่ซับซ้อน ไม่ว่าจะเป็นการฟอกหนัง รวมไปถึงกรรมวิธีในการตกแต่งหนัง (Finishing) จึงมีการนำหนังเทียมที่ทำจากผลิตภัณฑ์พลาสติกสำเร็จรูปมาใช้แทนหนังแท้ เช่น พอลิไวนิลคลอไรด์ (Polyvinylchloride, PVC) และ พอลิยูรีเทน (Polyurethane, PU) เป็นต้น ข้อดีของหนังเทียม คือ มีราคาถูกกว่าหนังแท้ ทนแดดและความชื้นมากกว่าหนังแท้ สามารถควบคุมสภาพพื้นผิวให้สม่ำเสมอไม่มียารักษาหนังทั่วทั้งแผ่นเหมือนหนังแท้ นอกจากนี้หนังเทียมยังสามารถดัดแปลงคุณสมบัติบางประการให้เหมาะสมกับการใช้งานได้โดยการเติมพลาสติกไซเซอร์ ในเมืองไทยเองมีการพัฒนาวัสดุที่เรียกว่า หนังสังเคราะห์ ซึ่งเป็นการนำพอลิเมอร์มาผสมกับเศษหนัง ตัวอย่างเช่น พอลิไวนิลคลอไรด์ผสมกับเศษหนังแท้ [1] เพื่อพัฒนาให้เนื้อวัสดุเป็นเซลล์เปิดและมีการระบายอากาศที่ดีขึ้น โดยเศษหนังที่ใช้เป็นเศษเหลือทิ้งจากกระบวนการฟอกหนังและการเติมเศษหนังนี้ก็เป็นการใช้ประโยชน์การผลิตได้อีกด้วย ในส่วนของขั้นพื้นฐานในการพิสูจน์ความแท้หรือเทียมของหนังนั้นสามารถสังเกตได้ด้วยตาเปล่า คือ ลวดลายของหนังแท้จะมีความเป็นธรรมชาติ ไม่สมมาตร คือ ไม่มีรูปแบบเดียวกันทั้งผืน และวิธีการเผาไฟ รวมไปถึงทดสอบร่วมกับสารเคมีบางชนิด [2] นอกจากนี้ หนังวัวจะสังเกตได้ถึงรูขุมขนที่ละเอียดและหนังจระเข้จะมีลายบนแผ่นหนังที่ไม่สมมาตรกันนักและไม่รูขุมขนและเมื่อกดดูส่วนหลังจะแข็งเพราะเป็นส่วนกระดูกนั่นเอง แต่ในปัจจุบันการพิสูจน์ทราบด้วยตาเปล่าหรือการดมกลิ่นไม่สามารถใช้ยืนยันได้อย่างแม่นยำ เพราะการพัฒนาเทคนิคการผลิตหนังเทียมก็มีความก้าวหน้าไปมาก ทำให้มีการแอบอ้างนำหนังเทียมหรือหนังสังเคราะห์มาใช้แทนหนังสัตว์แท้ หรือแม้แต่การนำหนังแท้จากสัตว์ต่างชนิดที่มีราคาถูกกว่ามาสวมเป็นสัตว์ที่มีราคาแพงกว่า เช่น การนำหนังวัวอัดลายมาแทนที่หนังจระเข้ หรือแม้แต่การนำหนังหมูมาใช้แทนหนังสัตว์ชนิดอื่นซึ่งผิดกฎหมายอาญาในศาสนาอิสลาม และได้มีการใช้เทคนิคทางวิทยาศาสตร์ที่มีชื่อว่า ฟลูออโรสโคปอินฟราเรด สเปกโตรสโกปีเทคนิค เข้าช่วยตรวจสอบ [3] ซึ่งขั้นตอนสำคัญที่มักจะทำให้ดูไม่ออกว่าเป็นหนังชนิดใดก็คือการกลบเกลือบคำหยาบของหนังสัตว์แท้ในขั้นตอนตกแต่ง หรือ finishing นั่นเอง

ฟลูออโรสโคปอินฟราเรด สเปกโตรสโกปี เป็นเทคนิคหนึ่งที่ใช้เวลาสั้น ได้ผลที่แม่นยำและไม่ก่อให้เกิดความเสียหายต่อชิ้นทดสอบ [4] โดยสามารถวิเคราะห์ผลการทดสอบได้จากพืชของ

สเปกตรัมซึ่งเป็นตัวแทนของหมู่ฟังก์ชันในชิ้นทดสอบนั่นเอง และในส่วนของการวิทยาศาสตร์บริการซึ่งมีความพร้อมในการทดสอบดังกล่าวจึงสามารถเข้ามาตรวจสอบเพื่อเพิ่มความเชื่อมั่นให้แก่ผู้บริโภคได้

2. วิธีการวิจัย (Experimental)

2.1 วัสดุและอุปกรณ์

2.1.1 หนังสัตว์แท้ ได้แก่ หนังจระเข้ น้ำจืดและหนังวัว โดยหนังทั้งสองชนิดได้ผ่านกรรมวิธีการฟอกจากโรงงานฟอกหนังเกียรติวิ สมุทรปราการ

2.1.2 หนังเทียม พอลิไวนิลคลอไรด์ และ พอลิยูรีเทน จากกระเปาะหนังเทียมแพชั่น (หนังเทียมอ้างอิงมอบให้โดยสำนักงานคณะกรรมการคุ้มครองผู้บริโภค)

2.1.3 โซเดียมไฮดรอกไซด์ 10% w/w

2.1.4 ตะเกียงบุนเซน (Bunsen Burner)

2.1.5 ตรวจสอบพื้นผิวด้วยเครื่อง Profile Projector KIM-CU Series KIM-3020CU; 300x200x200 mm Linear scale; 0.5 μ m บนแกน X.Y.Z และ กล้องจุลทรรศน์แบบแสง Bruker Hyperion FT-IR Spectrometer & Microscope

2.1.6 ตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันของชิ้นทดสอบด้วยเครื่อง Bruker FT-IR Spectrometer

2.2 วิธีการทดสอบ

2.2.1 การทดสอบโดยการเผา

นำตัวอย่างหนังชิ้นเล็กมาทำการเผาด้วยตะเกียงบุนเซนในตู้ดูดควันโดยสังเกตเปลวไฟและกลิ่นที่ได้จากการเผา [5]

2.2.2 การทดสอบด้วย สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์

นำตัวอย่างหนังน้ำหนักประมาณ 0.2 กรัมมาจุ่มลงในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 10%w/w ปริมาณ 100 มิลลิลิตร และทิ้งไว้ในตู้ดูดควันเป็นเวลา 30 นาที จากนั้นสังเกตความเปลี่ยนแปลงของหนังตัวอย่างในสารละลาย เนื่องจากหนังธรรมชาติที่ผ่านการฟอกแล้วมีส่วนประกอบของเส้นใยคอลลาเจนที่มีโครงสร้างทั้งแบบ cross-linked และไม่เป็น cross-linked เมื่อจุ่มหนังธรรมชาติลงในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ จึงพบการสลายตัวของเศษหนังในบางส่วนเพราะเส้นใยคอลลาเจนส่วนที่ไม่เป็น cross-linked จะละลายได้ในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ในขณะที่หนังเทียมซึ่งมีส่วนประกอบของเส้นใยสังเคราะห์ เช่น ไนลอน พอลิเอสเตอร์ พอลิฟอสฟีน จะไม่ละลายและจะไม่สังเกตเห็นความเปลี่ยนแปลง [5]

2.2.3 การตรวจสอบพื้นผิวด้วยกล้อง Profile projector และ กล้องจุลทรรศน์

• Profile projector

ปรับแสงไฟให้อยู่ในแนวกึ่งกลางผ่านจุดรวมแสง จัดวางตัวอย่าง ลงบนแท่นสำหรับวางตัวอย่างและเลือกใช้กำลังขยาย 5x ปรับโฟกัส ภาพโดยหมุนปรับที่ปุ่มปรับภาพแบบหยาดและแบบละเอียด จนได้ ภาพที่ชัดเจน

• กล้องจุลทรรศน์

นำตัวอย่างวางบนแท่นวางตัวอย่าง ให้วัตถุตัวอย่างอยู่กลาง บริเวณที่แสงผ่าน เลือกใช้กำลังขยาย 10x และสังเกตภาพผ่านเลนส์ ใกล้เคียง แล้วปรับความชัดของภาพโดยหมุนปรับปุ่มปรับภาพแบบ หยาดและแบบละเอียดจนได้ภาพที่ชัดเจน

2.2.4 ตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันของชิ้นทดสอบด้วยเครื่อง Bruker FT-IR Spectrometer

FT-IR Spectrometer ใช้ ATR mode โปรแกรม OPUS โดย มีความยาวคลื่นระหว่าง $4000-600\text{ cm}^{-1}$ ทั้ง background และ ตัวอย่างใช้เวลาสแกน 30 วินาที โดยทำการตรวจวัด Background ก่อนทำการวัดชิ้นทดสอบทุกครั้ง (โดยสแกนผ่านแท่นวางที่ไม่มี ตัวอย่าง)

3.ผลและวิจารณ์ (Results and Discussion)

3.1 การทดสอบโดยการเผา

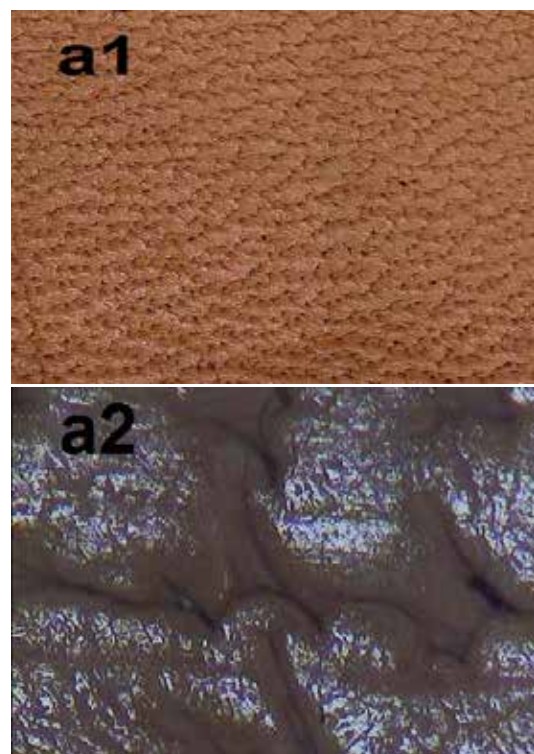
เมื่อทำการเผาเศษหนังแท้และหนังเทียมพบว่า หนังแท้ทั้งสองชนิดไม่เกิดเปลวไฟและให้กลิ่นที่คล้ายเส้นผมไหม้ หรือโปรตีนไหม้ ในขณะที่หนังเทียมไม่มีกลิ่นคล้ายกับโปรตีนไหม้ แต่จะมีกลิ่นที่คล้ายพลาสติกไหม้มาแทนที่ เนื่องจากหนังเทียมประกอบด้วย พอลิเมอร์สังเคราะห์ซึ่งมีกลิ่นคล้ายพลาสติกทั่วไป โดยเมื่อนำหนังเทียมชนิดพอลิไวนิลคลอไรด์ไปเผาจะสังเกตเห็นเปลวสีเขียวของ Cl ออกมาด้วย ซึ่งไม่สังเกตพบในการเผาหนังเทียมพอลิยูรีเทน

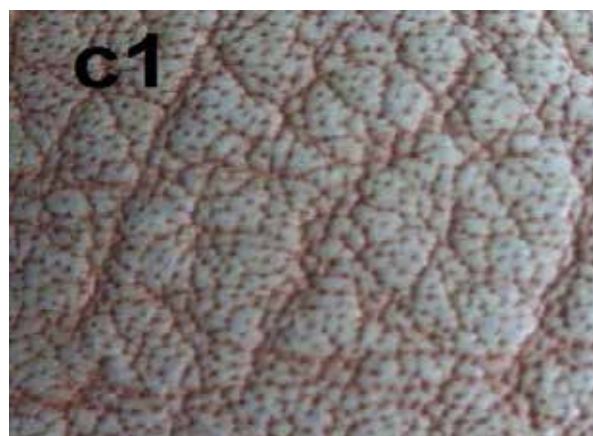
3.2 การทดสอบด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์

หลังจากจุ่มเศษหนังตัวอย่างแต่ละชนิดเป็นเวลา 30 นาที สังเกตสารละลายพบว่า ตัวอย่างหนังสัตว์แท้ทั้งสองชนิดเกิดการเปลี่ยนแปลงโดยมีส่วนที่ละลายในสารเคมีได้ซึ่งเป็นเส้นใยคอลลาเจน ส่วนที่ไม่เป็น cross-linked แต่ยังคงเหลือส่วนที่เป็น cross-linked ที่ไม่สามารถละลายได้อยู่เล็กน้อย ขณะที่การทดลองตัวอย่างหนังเทียมพบว่าหนังเทียมจากพอลิเมอร์ทั้งสองชนิดไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง โดยไม่ละลายในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ เนื่องจากหนังเทียมประกอบด้วยเส้นใยสังเคราะห์จำนวนมากซึ่งไม่ละลายในสารละลาย โซเดียมไฮดรอกไซด์ 10%w/w

3.3 การตรวจสอบพื้นผิวของหนังสัตว์แท้

จากการสัมผัสด้วยมือเปล่าหนังวัวแท้จะมีความเหนียวและนุ่ม และมีรูที่เล็กมากอยู่ทั่วแผ่นหนัง และหนังจะแข็งจะมีลวดลายที่เป็นเอกลักษณ์ โดยเฉพาะหนังส่วนที่เป็นบริเวณหลังจะประกอบด้วย กระดูกของกระดูกซี่ซึ่งไม่สามารถกดให้เป็นรอยด้วยมือเปล่าได้ จากการส่องด้วยกล้อง Profile Projector และ กล้องจุลทรรศน์สามารถ สังเกตเห็นพื้นผิวที่ชัดเจนยิ่งขึ้น ดังรูปที่ 1 (a1 และ a2) จะเห็นได้ว่า ผิวของหนังวัวแท้มีลักษณะเด่นคือมีรูพรุนอยู่ทั่วทั้งแผ่นหนัง ซึ่งคือ รูขุมขนของวัวนั่นเอง และเมื่อใช้กล้องที่มีกำลังขยายสูงขึ้นก็สามารถ เห็นเป็นแนวรูขุมขนที่ชัดเจน เมื่อเทียบกับหนังจะเห็นในรูปที่ 1 (b1 และ b2) ซึ่งไม่ปรากฏรูพรุนหรือรูขุมขนดังเช่นหนังวัวแต่จะปรากฏ ลวดลายบนผิวหนังมาแทนที่ ดังนั้นการส่องด้วยกล้องที่มีกำลังขยาย สูงจึงสามารถช่วยตรวจสอบในเรื่องของพื้นผิวของหนังเท่านั้น จะมี ประโยชน์ชัดเจนในหนังสัตว์ที่มีแนวรูขุมขนหรือมีลักษณะผิวที่เป็น เอกลักษณ์ แต่ยังไม่สามารถแยกชนิดของหนังสัตว์ได้อย่างชัดเจนใน ขั้นตอนเดียว เพราะหนังเทียมซึ่งไม่มีรูขุมขนก็สามารถพิมพ์ลวดลาย คล้ายหนังสัตว์แท้ลงไปได้เช่นกัน ในรูปที่ 2 (c1และ c2) แสดงภาพ พื้นผิวของหนังเทียมซึ่งจะเห็นได้ว่าหนังเทียมพอลิไวนิลคลอไรด์มีรู พรุนคล้ายรูขุมขน และหนังเทียมจากพอลิยูรีเทนมีพื้นผิวที่ไม่เรียบ ซึ่งลักษณะดังกล่าวไม่สามารถแบ่งแยกได้แน่ชัดจากรูปภาพว่าเป็น หนังเทียมหรือหนังแท้ เนื่องจากกระบวนการตกแต่งหรือ finishing สามารถจำลองพื้นผิวเลียนแบบหนังธรรมชาติได้





รูปที่ 1 (a1) พื้นผิวของหนังวัวผ่าน Profile Projector กำลังขยาย 5 เท่า (a2) พื้นผิวของหนังวัวผ่านกล้องจุลทรรศน์ที่กำลังขยาย 10 เท่า (b1) พื้นผิวของหนังจระเข้ผ่าน Profile Projector กำลังขยาย 5 เท่า (b2) พื้นผิวของหนังจระเข้ผ่านกล้องจุลทรรศน์ที่กำลังขยาย 10 เท่า

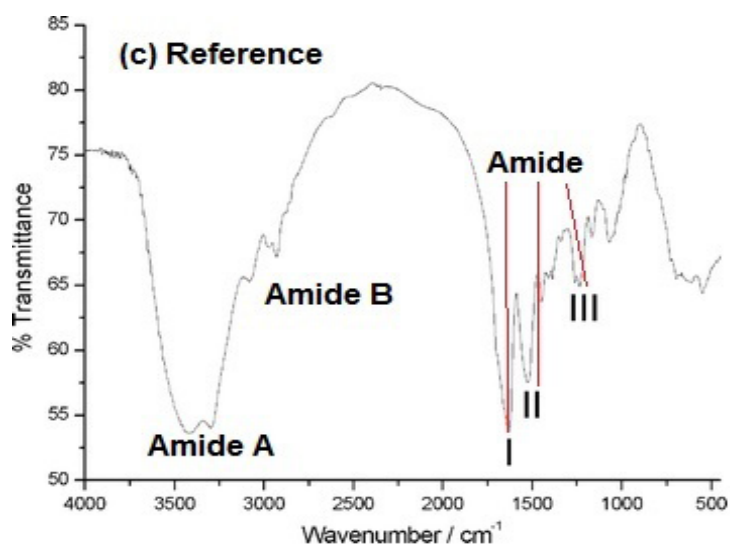
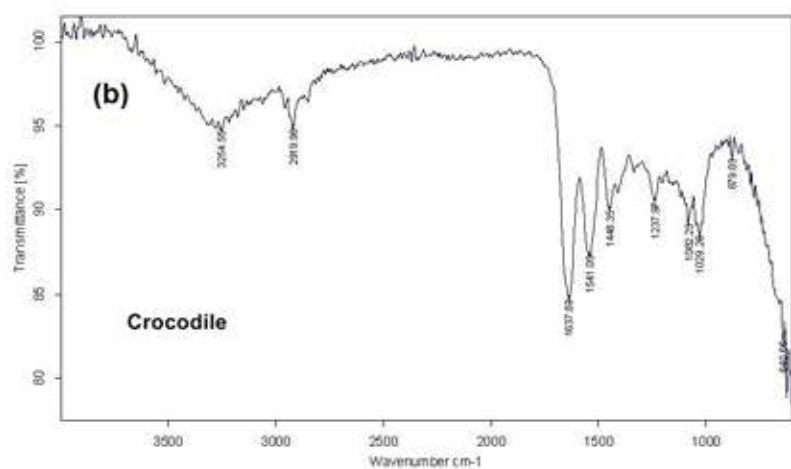
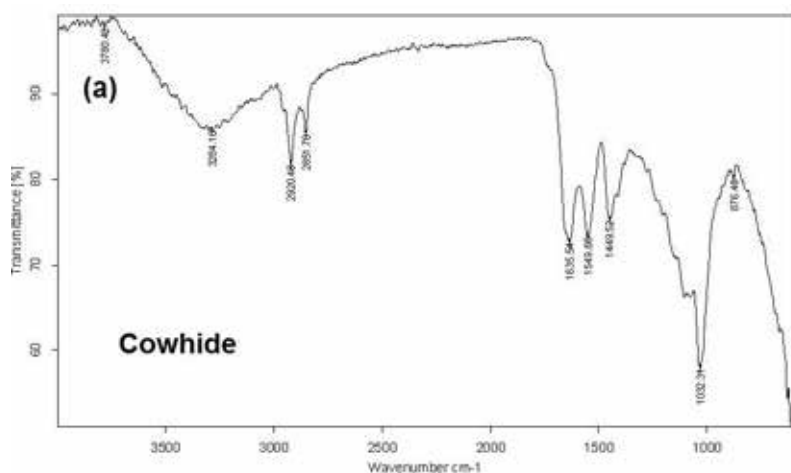
รูปที่ 2 (c1) พื้นผิวของหนังพอลิไวนิลคลอไรด์ ผ่าน Profile Projector ที่กำลังขยาย 5 เท่า (c2) พื้นผิวของหนังพอลิยูรีเทน ผ่าน Profile Projector กำลังขยาย 5 เท่า

3.4 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนผิวหนังด้วยเทคนิค FTIR

จากหลักการที่หมู่ฟังก์ชันแต่ละหมู่มีการสั่นที่มีความถี่ต่างกันเมื่อโมเลกุลได้รับการกระตุ้นและสามารถแสดงออกมาในรูปของ FTIR สเปกตรัม ซึ่งการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้นิยมใช้การเปรียบเทียบระหว่างวัสดุที่ทราบชนิดกับวัสดุที่ต้องการทราบชนิด อย่างไรก็ตาม ก่อนทำการวิเคราะห์หนังตัวอย่างด้วยเทคนิคนี้จำเป็นต้องลอกผิวชั้นบนออกเนื่องจากหนังได้ผ่านกรรมวิธีการตกแต่ง หรือ finishing มาแล้ว ซึ่งสารเคมีที่ใช้ในการตกแต่งจะทำให้สเปกตรัมอาจมีความคลาดเคลื่อนได้ จากผลการทดสอบ FTIR สเปกตรัมของหนังวัวและหนังจระเข้แสดงตำแหน่งพีคหลักๆ 5 ช่วงด้วยกัน ดังแสดงในตารางที่ 1

ตารางที่ 1 ของหมู่ฟังก์ชันบนสเปกตรัมของหนังสัตว์ที่ทดสอบด้วยเทคนิค FTIR

Chemical structure of peptide	Wavenumber (cm ⁻¹)	Functional group assigned	Associated bonding
	3300-3250	Amide A	NH
	2960-2920	Amide B	CH ₂
	1650-1630	Amide I	C=O
	1560-1540	Amide II	C-N stretching, N-H bending
	1240-1230	Amide III	C-N stretching, N-H bending



รูปที่ 3 FTIR สเปกตรัมของ (a) หนังวัว (b) หนังจระเข้ และ (c) สเปกตรัมอ้างอิงของคอลลาเจนบนผิวหนัง

สเปกตรัมของหนังวัวและหนังจระเข้ที่ได้มีความคล้ายคลึงกันดังแสดงไว้ในรูปที่ 3(a) และ 3(b) ซึ่งมีความสอดคล้องกับสเปกตรัมของโปรตีนคอลลาเจนในงานวิจัยอื่น (รูปที่ 3(c)) [6] ตำแหน่งที่น่าสนใจได้แก่

(1) ตำแหน่ง $3300-3250\text{ cm}^{-1}$; แสดงหมู่เอไมด์ เอ ซึ่งที่ความยาวคลื่นช่วงนี้จะเกิดการสั่นของ N-H ซึ่งเป็นพันธะไฮโดรเจนที่แข็งแรงในโปรตีนคอลลาเจน

(2) ตำแหน่ง $2960-2920\text{ cm}^{-1}$; แสดงหมู่เอไมด์ บี ซึ่งเกิดจากการสั่นของหมู่ CH_2 ในโครงสร้างคอลลาเจน

(3) ตำแหน่ง $1700-1600\text{ cm}^{-1}$; แสดงหมู่เอไมด์ I ซึ่งเกิดจากการสั่นของหมู่คาร์บอนิลในโครงสร้างของพอลิเปปไทด์

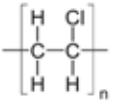
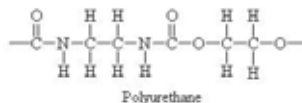
(4) ตำแหน่ง $1560-1540\text{ cm}^{-1}$; แสดงหมู่เอไมด์ II ซึ่งเกิดจากการสั่นของ CN stretching, NH bending

(5) ตำแหน่ง $1240-1230\text{ cm}^{-1}$; แสดงหมู่เอไมด์ III ซึ่งเกิดจากการสั่นของ CN stretching, NH bending

เนื่องจากหนังวัวและหนังจระเข้ที่ใช้ในการวิเคราะห์ได้ทำการแช่ทำความสะอาดด้วยอะซิโตน ดังนั้นองค์ประกอบจากธรรมชาติที่ตกค้างบนผิวหนังจึงถูกกำจัดออกไปบางส่วน และพิกที่ปรากฏจึงเป็นส่วนที่ยังคงค้างบนผิวซึ่งทำให้ความสูงของพีคลดลงไปบ้าง ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้านี้ที่ศึกษาหนังสัตว์ภายหลังจากการทำความสะอาดหนังด้วยสารเคมี โดยระบุว่าสารจำพวกโปรตีนบนผิวหนังบางส่วนจะถูกกำจัดออกรวมไปถึงสารประกอบประเภทน้ำมันบนผิวด้วย [7] และเมื่อเปรียบเทียบ FTIR สเปกตรัมกับหนังเทียมพอลิไวนิลคลอไรด์และพอลิยูรีเทนในรูปที่ 4 พบว่า สเปกตรัมของหนังเทียมทั้งสองชนิดมีความแตกต่างกับทั้งหนังวัวและหนังจระเข้ โครงสร้างทางเคมีของพอลิเมอร์สังเคราะห์ทั้งสองประเภทและความยาวคลื่นที่พบดังแสดงในตารางที่ 2 ตำแหน่งของพิกที่สำคัญของพอลิยูรีเทนคือ ช่วงความยาวคลื่นที่ $2280-2270\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งแสดง

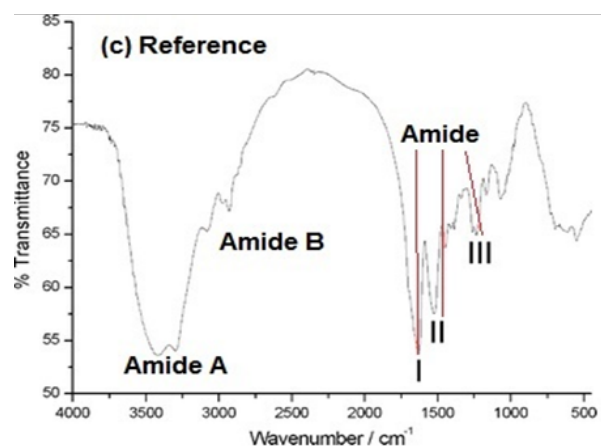
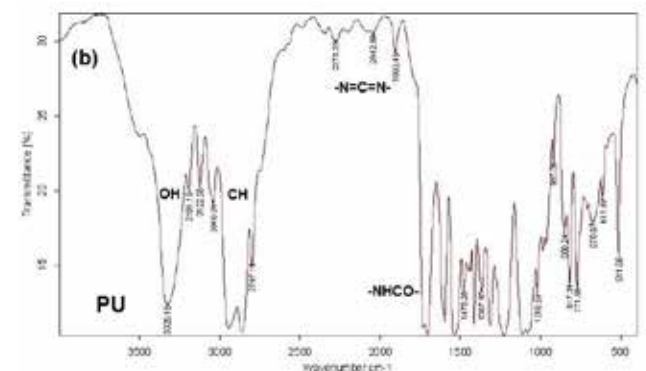
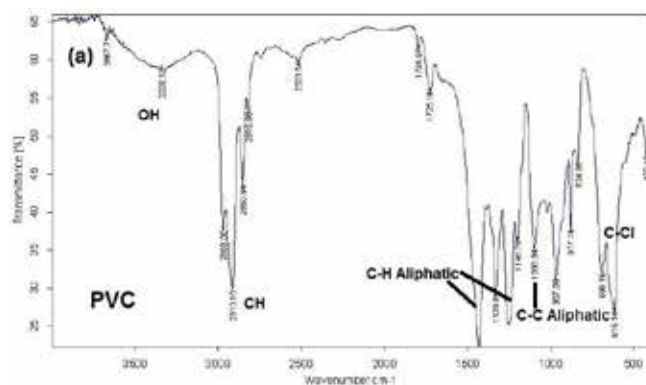
ถึงหมู่ $-NCO-$ โดยในการทดลองไม่พบหมู่ฟังก์ชันนี้ในหนังสัตว์แท้ที่ใช้ในการทดสอบ ในขณะที่หนังแท้ทั้งสองชนิดมีพีคปรากฏที่ประมาณ 600 cm^{-1} ซึ่งใกล้เคียงกับการสั่นของ $C-Cl$ ในโครงสร้างของพอลิไวนิลคลอไรด์ ซึ่งเมื่อค้นคว้าจากงานวิจัยก่อนหน้า จึงพบว่าหนังวัวและหนังสัตว์ทั่วไปก็ปรากฏพีคที่ตำแหน่งประมาณ $700-600\text{ cm}^{-1}$ เช่นกัน และมาจากการสั่นของหมู่ฟังก์ชัน Aliphatic aldehyde ($-NH$ จาก aliphatic amide ในโปรตีน) [3] นอกจากนี้ในสเปกตรัมของพอลิเมอร์ทั้งสองชนิดปรากฏพีคที่แสดงตำแหน่งของหมู่ $OH-$ ซึ่งไม่ได้อยู่ในโครงสร้างทางเคมีของพอลิเมอร์ดังกล่าว จึงอาจกล่าวได้ว่า หมู่ OH ที่ปรากฏนั้นเกิดจากความชื้น (H_2O) ที่อยู่บนแผ่นหนังทั้งสองชนิดนั่นเอง

ตารางที่ 2 หมู่ฟังก์ชันบนสเปกตรัมของหนังเทียมพอลิไวนิลคลอไรด์ และพอลิยูรีเทนจากเทคนิค FTIR

Chemical structure	Wavenumber (cm ⁻¹)	Functional group assigned
 Polyvinyl chloride	3500-3400	OH stretching
	3000-2800	CH stretching
	1400-1250	CH aliphatic
	1100-1000	C-C aliphatic
	650-600	C-Cl
 Polyurethane	3500-3400	OH stretching
	2950-2850	CH stretching
	2280-2270	$-NCO-$
	1730-1720	Urethane $C=O$

4.สรุป (Conclusion)

หนังแท้และหนังเทียมสามารถแบ่งแยกชนิดได้โดยวิธีการทดสอบพื้นฐานหลากหลายวิธี ไม่ว่าจะเป็นการสังเกตด้วยตาเปล่า การเผา การทดสอบด้วยสารเคมี แต่หลักฐานทางวิทยาศาสตร์ที่ได้ อาจไม่เพียงพอในการยืนยันชนิดของวัสดุจึงทำให้ความน่าเชื่อถือลดลงไป แม้การใช้วิธีส่องด้วยกล้องที่มีความละเอียดสูงจะสามารถทำให้สังเกตเห็นผิวของหนังได้ชัดเจน แต่ก็เป็น การทดสอบเฉพาะที่ผิวไม่สามารถระบุลึกไปถึงองค์ประกอบภายในได้ และไม่สามารถสรุปผลได้ในการทดลองเดี่ยวจำเป็นต้องมีการทดลองอื่นเข้ามาช่วยยืนยันด้วย ดังนั้นเทคนิค FTIR สเปกโทรสโกปีจึงเป็นวิธีทางวิทยาศาสตร์ที่น่าสนใจเนื่องจากทำได้ง่าย ประหยัดเวลา และที่สำคัญคือไม่จำเป็นต้องทำลายชิ้นทดสอบ โดยอาศัยหลักการเปรียบเทียบหมู่ฟังก์ชันบนสเปกตรัมของวัสดุที่ทราบชนิดและไม่ทราบชนิดเท่านั้น ดังเช่นการศึกษาเปรียบเทียบชนิดของหนังแท้และหนังเทียมซึ่งในบางครั้งอยู่ในรูปแบบของผลิตภัณฑ์ จึงจำเป็นต้องหาวิธีที่ไม่ทำให้ชิ้นทดสอบเกิดความเสียหาย



รูปที่ 4 FTIR สเปกตรัมของ(a)หนังพอลิไวนิลคลอไรด์และ(b)หนังพอลิยูรีเทน

5.กิตติกรรมประกาศ (Acknowledgement)

ขอขอบคุณกลุ่มงานเทคโนโลยีผลิตภัณฑ์ และ กลุ่มงานฟิสิกส์ 1 โครงการฟิสิกส์และวิศวกรรม และโครงการเคมี ภาควิทยาศาสตร์ บริการสำหรับห้องปฏิบัติการและอุปกรณ์ในการทดสอบ และขอขอบคุณสำนักงานคณะกรรมการคุ้มครองผู้บริโภคสำหรับโจทย์ปัญหา ที่นำไปสู่การศึกษานี้

6.เอกสารอ้างอิง (References)

- [1] ไพศาล นาคพิพัฒน์ และอรอุษา ศิริคุตต์. การสังเคราะห์วัสดุประกอบคล้ายหนังจากพีวีซีและเศษหนังสัตว์. *วิศวกรรมลาดกระบัง*, 2548, 22(3), 13-19.
- [2] *Simple Difference between real and fake leather* [Online]. [viewed 26 February 2015]. Available from: <https://siodleather.wordpress.com/2011/12/20/simple-difference-between-real-and-fake-leather/.3>
- [3] ELWATHIG, M., et al. Rapid Authentication of Leather and Leather Products. *Advances in Natural and Applied Sciences*, 2012, 6(5), 651-659.
- [4] BELL, R.J. *Introductory Fourier Transform Spectroscopy*. 2nd Ed. Academic Press, 1974, pp. 23-44.
- [5] QINGUO, F. *Chemical testing of textiles*. Cambridge : Woodhead publishing limited in association with the textile institute, 2005.
- [6] KONG, J., and S, YU. Fourier Transform Infrared Spectroscopic Analysis of Protein Secondary Structures. *Acta Biochimica et Biophysica Sinica*, 2007, 39(8), 549-559.
- [7] MALEA, E., C.S. BOYATZIS., and M. KEHAGIA. Cleaning of Tanned Leather : Testing with Infra Red Spectroscopy and SEM-EDAX. Multidisciplinary Conservation a Hollistic View for Historic Interiors. Joint Interim-Meeting of five ICOM-CC Working Groups. Rome, 2010.

การสำรวจคุณลักษณะน้ำทิ้งจากกระบวนการย้อมผ้าไหมด้วยสีเคมี : กรณีศึกษา สถานประกอบการโครงการหนึ่งตำบลหนึ่งผลิตภัณฑ์ (OTOP) จังหวัดสุรินทร์ Wastewater characterization from chemical dyeing process of silk: case study household Thai silk production, One Tumbon One Product (OTOP), Surin Province

อมรพล ช่างสุพรรณ^{1*}, เทพวิฑูรย์ ทองศรี¹, สุรัตน์ เพชรเกษม¹, วราภรณ์ กิจชัยนุกุล¹, ชนินทร์ เลิศคนาวนิชกุล¹, ณะวัน ทิพย์วิเศษ¹,
วสันต์ ธีระพิทยานนท์¹, กัญญา ม่วงแก้ว¹, นิมิต พาลี¹, จิระฉัตร ศรีแสน¹, วีรภัทร์ ทองอนันต์¹ และ พรวิภา นารมณี¹
Amornpon Changsuphan^{1*}, Tepwitoon Thongsri¹, Surat Petchkaseam¹, Waraporn Kitchainukul¹,
Chanin Lertkanavanichakul¹, Natawan Tipviset¹, Wasan Tirapitayanon¹, Kanya Muangkaew¹, Nimit Palee¹,
Jirachatr Srisaen¹, Veerapat Thonganan¹ and Pornvipa Nartmanee¹

บทคัดย่อ

ผลิตภัณฑ์ผ้าไหมไทยเป็นผลิตภัณฑ์หนึ่งที่ประสบความสำเร็จภายใต้โครงการหนึ่งตำบลหนึ่งผลิตภัณฑ์ (OTOP) โดยสามารถสร้างอาชีพที่มั่นคงและรายได้ที่พอเพียงให้กับชุมชนได้ แต่กระบวนการผลิตผ้าไหมไทยก็เป็นสาเหตุหนึ่งที่ทำให้เกิดน้ำเสียแม้ว่าจะเป็นการผลิตในครัวเรือนหรือในชุมชนก็ตาม โดยกระบวนการที่ทำให้เกิดน้ำเสียคือกระบวนการย้อมไหม และน้ำเสียที่เกิดขึ้นถูกปล่อยลงสู่แหล่งน้ำและแหล่งดินธรรมชาติในบริเวณท้องถิ่นนั้นๆ โดยไม่ได้รับการบำบัดอย่างถูกวิธี การศึกษานี้มีวัตถุประสงค์เพื่อทดสอบคุณลักษณะของน้ำเสียจากกระบวนการย้อมไหมด้วยสีเคมีเพื่อเป็นข้อมูลในการจัดการน้ำเสียและออกแบบระบบบำบัดน้ำเสียที่เหมาะสมสำหรับครัวเรือนและชุมชน โดยเก็บตัวอย่างจากสถานประกอบการ OTOP ประเภทผ้าทอ (ผ้าไหม) ในพื้นที่จังหวัดสุรินทร์จากผู้ประกอบการ 4 รายใน 4 อำเภอ การเก็บตัวอย่างน้ำเสียจะเก็บทุกขั้นตอนในกระบวนการย้อมสี ทั้งนี้ได้ตัวอย่างน้ำเสียทั้งหมด 8 ตัวอย่าง ตัวอย่างน้ำเสียที่เก็บได้นำมาทดสอบหาปริมาณ ความเข้มข้น พีเอช (pH) ซีโอดี (chemical oxygen demand; COD) ของแข็งแขวนลอย (suspended solids; SS) ของแข็งที่ละลายน้ำทั้งหมด (total dissolved solids; TDS) และโลหะหนัก ผลการทดสอบพบว่าน้ำเสียจากขั้นตอนการย้อมไหมมีพีเอช 1.7-8.8, ซีโอดี 1,847-3,439 มิลลิกรัม/ลิตร, ของแข็งแขวนลอย 271-1,200 มิลลิกรัม/ลิตร และของแข็งที่ละลายน้ำทั้งหมด 3,000-22,739 มิลลิกรัม/ลิตร เมื่อเปรียบเทียบกับมาตรฐานน้ำทิ้งของประเทศไทยพบว่า ซีโอดี ของแข็งแขวนลอย และของแข็งที่ละลายน้ำทั้งหมด มีค่าเกินเกณฑ์มาตรฐานกำหนด สำหรับพีเอชมีตัวอย่างเดียวที่มีค่าไม่อยู่ในเกณฑ์มาตรฐาน สำหรับในกรณีปริมาณความเข้มข้นซีโอดีซึ่งมีค่า 196-10,950 เอดีเอ็มไอ เมื่อเทียบกับค่าแนะนำของประเทศสหรัฐอเมริกา (ประเทศไทยยังไม่ได้กำหนดมาตรฐาน) พบว่ามีค่าความเข้มข้นซีโอดีเกินค่าแนะนำในกรณีของปริมาณโลหะหนัก ผลการทดสอบตัวอย่างน้ำเสียพบว่ามีปริมาณโลหะหนักน้อยมาก และอยู่ในเกณฑ์การยอมรับตามมาตรฐานน้ำทิ้งของประเทศไทย

Abstract

Household Thai silk production under One Tumbon One Product (OTOP) project can contribute the sustainable career and income to the local. However, household Thai silk production processes produce a number of wastewater. The chemical dyeing process is the process which produces wastewater. This wastewater usually discharges to the environment without any treatment. This study aims to characterize the quality of wastewater from chemical dyeing process prior to design the simply wastewater treatment system for household. Surin province which located at the northeast of Thailand was the sampling location. Totally 8 samples of wastewater from chemical dyeing process were collected from 4 different districts. The key parameters to characterize the wastewater are color, pH, chemical oxygen demand (COD), suspended solids (SS), total dissolved solids (TDS) and heavy metals. The results illustrate that wastewater from chemical dyeing process had pH 1.7-8.8, COD 1,847-3,439 mg/L, SS 271-1,200 mg/L and TDS 3,000-22,739mg/L which was over Thailand national standard for wastewater except for pH. There was only 1 sample that over Thailand national standard for wastewater. The color was 196- 10,950 ADMI which over the USA guidelines (no Thailand national standard). In the case of heavy metals, there were very low concentrations were detected and they were in acceptable range when compared with Thailand national standard for wastewater.

คำสำคัญ: น้ำเสีย, น้ำทิ้ง, ไหมไทย, ผลิตภัณฑ์ในครัวเรือน, การย้อมสี

Keywords: Wastewater, Effluent, Thai silk, Household products, Dyeing process

¹กรมวิทยาศาสตร์บริการ

*Corresponding author Email address : amornpon@dss.go.th

1. บทนำ (Introduction)

ความโดดเด่นของผ้าไหมไทย เกิดจากกระบวนการผลิตที่เป็นเอกลักษณ์ที่ได้รับการสืบทอดมาจากรุ่นสู่รุ่น รวมถึงสีและลักษณะของผ้าไหมไทยที่มีความเป็นอัตลักษณ์เฉพาะ ทำให้ผ้าไหมไทยมีราคาสูงและมีชื่อเสียงเป็นที่รู้จักทั่วโลก ในพื้นที่ภาคตะวันออกเฉียงเหนือของประเทศไทยเป็นพื้นที่ที่มีการผลิตผลิตภัณฑ์ผ้าไหมทอมือในระดับครัวเรือนมากที่สุดในประเทศไทย กล่าวคือ เพียง 4 จังหวัดในภาคตะวันออกเฉียงเหนือ มีการผลิตผลิตภัณฑ์ผ้าไหมทอมือถึงร้อยละ 64 ของทั้งประเทศไทย จังหวัดดังกล่าวคือ จังหวัดมหาสารคาม (ร้อยละ 25) จังหวัดสุรินทร์ (ร้อยละ 14) จังหวัดบุรีรัมย์ (ร้อยละ 13) และจังหวัดขอนแก่น (ร้อยละ 12) [1] ในการผลิตผลิตภัณฑ์ผ้าไหมทอมือมีกระบวนการผลิตหลายกระบวนการประกอบด้วย กระบวนการเลี้ยงไหมและผลิตเส้นไหม กระบวนการย้อมไหม กระบวนการทอ และกระบวนการตัดเย็บ โดยกระบวนการย้อมเส้นไหมเป็นกระบวนการที่ก่อให้เกิดน้ำเสีย [2] และปล่อยลงสู่แหล่งน้ำและแหล่งดินธรรมชาติ โดยไม่ได้รับการบำบัดอย่างถูกวิธี กระบวนการย้อมเส้นไหมสามารถแบ่งออกเป็นขั้นตอนย่อยได้ 3 ขั้นตอน คือ 1. ขั้นตอนการฟอกและลอกกาไหม 2. ขั้นตอนการย้อม 3. ขั้นตอนการล้าง โดยทั้ง 3 ขั้นตอนต้องใช้น้ำและก่อให้เกิดน้ำเสียในปริมาณมาก กระบวนการย้อมไหมปัจจุบันมีทั้งการใช้สีธรรมชาติและสีเคมี แม้ว่าจะมีการส่งเสริมให้ใช้สีธรรมชาติทดแทนการย้อมด้วยสีเคมี แต่สีเคมีก็ยังได้รับความนิยมมากกว่า เนื่องจากหาซื้อได้ง่ายตามท้องตลาดทั่วไป ย้อมง่าย ให้สีที่สดใสทนและหลากหลายมากกว่าสีธรรมชาติ แต่น้ำทิ้งจากกระบวนการย้อมไหมด้วยสีเคมีนั้นมีผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมสูงเนื่องจากมีปริมาณสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์สูง [2][3] โดยปัจจุบันมีสีเคมีมากกว่า 9,000 ชนิดขึ้นทะเบียนในบัญชีสีเคมี [2] นอกจากนี้สีเคมียังถูกย่อยสลายโดยกระบวนการทางธรรมชาติได้ยาก ดังนั้นการจัดการน้ำเสียและการบำบัดน้ำทิ้ง จึงมีความสำคัญ ประกอบกับความตระหนักด้านสิ่งแวดล้อมของประชาชนมีมากขึ้น และกฎหมายด้านสิ่งแวดล้อมมีความเข้มงวดมากขึ้น ผลิตภัณฑ์ที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมจึงได้รับการตอบรับและเป็นที่ต้องการของตลาดมากขึ้น ผลิตภัณฑ์ OTOP ประเภทผ้าทอก็เช่นเดียวกัน การศึกษานี้จึงมีวัตถุประสงค์เพื่อทดสอบคุณภาพของน้ำเสียจากกระบวนการย้อมไหมด้วยสีเคมีเพื่อเป็นข้อมูลในการจัดการน้ำเสียและออกแบบระบบบำบัดน้ำเสียที่เหมาะสมสำหรับการบำบัดน้ำเสียจากกระบวนการย้อมไหมในครัวเรือน และในชุมชน

2. วิธีการวิจัย (Experimental)

2.1 การเก็บตัวอย่าง

2.1.1 สถานที่เก็บตัวอย่าง

ตัวอย่างน้ำเสียจากทุกขั้นตอนของกระบวนการย้อมสีเส้นไหม ได้จากการเก็บตัวอย่างจากสถานประกอบการ OTOP ประเภทผ้าทอ (ผ้าไหม) ในพื้นที่จังหวัดสุรินทร์ โดยเก็บตัวอย่างจาก 4 หมู่บ้านใน 4 อำเภอ

2.1.2 การเก็บตัวอย่าง

การเก็บตัวอย่างน้ำเสียจากกระบวนการย้อมเส้นไหมใช้ขวดเก็บตัวอย่างพลาสติกชนิดโพลิโพรไพเร็น (polypropylene; PP) ขนาด 1 ลิตร จำนวน 3 ขวด ตัวอย่างน้ำเสียที่เก็บได้ทั้งหมดประมาณ 3 ลิตร จะถูกนำไปทดสอบหาปริมาณ ความเข้มข้น พีเอช ซีโอดี ของแข็งแขวนลอย ของแข็งที่ละลายน้ำทั้งหมด และโลหะหนัก ซึ่งประกอบด้วย แบเรียม (Barium; Ba) โคบอลต์ (Cobalt; Co) โครเมียม (Chromium; Cr) ทองแดง (Copper; Cu) แมงกานีส (Manganese; Mn) นิกเกิล (Nickel; Ni) ตะกั่ว (Lead; Pb) สังกะสี (Zinc; Zn)ปรอท (Mercury; Hg) สารหนู (Arsenic; As) และ เซเลเนียม (Selenium; Se) โดยโลหะหนักดังกล่าวเป็นโลหะที่มีผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมและสุขภาพอนามัยสูงหากพบในปริมาณสูงเกินเกณฑ์มาตรฐานกำหนดสำหรับค่าพิเอชจะทดสอบทันที ณ สถานที่เก็บตัวอย่าง

ตัวอย่างน้ำเสียถูกเก็บจากทุกขั้นตอนในกระบวนการย้อมเส้นไหม กล่าวคือ ขั้นตอนการฟอกและลอกกาไหม ขั้นตอนการย้อม และขั้นตอนการล้าง

2.1.3 การรักษาตัวอย่าง

การรักษาตัวอย่างน้ำเสียก่อนการทดสอบในห้องปฏิบัติการ มีรายละเอียดการรักษาตัวอย่างเพื่อทดสอบแต่ละรายการแสดงดังตารางที่ 1 และเมื่อตัวอย่างถึงห้องปฏิบัติการต้องทำการทดสอบตัวอย่างให้เร็วที่สุด ทั้งนี้ต้องไม่เกิน 7 วันนับจากวันเก็บตัวอย่าง

ตารางที่ 1 วิธีการเก็บรักษาตัวอย่างก่อนการทดสอบในห้องปฏิบัติการ [4]

รายการทดสอบ	วิธีการเก็บรักษาตัวอย่าง
ซีโอดี	ทำให้อยู่ในสภาวะพีเอช ≤ 2 ด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้น (Concentrated sulfuric acid; H_2SO_4)
ความเข้มข้นของแข็งแขวนลอยของแข็งที่ละลายน้ำทั้งหมด	แช่ในที่ที่มีอุณหภูมิประมาณ 4 องศาเซลเซียส
โลหะหนัก	ทำให้อยู่ในสภาวะพีเอช ≤ 2 ด้วยกรดไนตริกเข้มข้น (Concentrated nitric acid; HNO_3)

2.2 วิธีทดสอบ

ตัวอย่างน้ำเสียจากกระบวนการย้อมเส้นไหมนำมาทดสอบในห้องปฏิบัติการสิ่งแวดล้อม กรมวิทยาศาสตร์บริการ โดยทำการทดสอบตามมาตรฐานวิธีทดสอบน้ำและน้ำเสียของประเทศ

สหรัฐอเมริกา [4][5] รายละเอียดแสดงดังตารางที่ 2 ยกเว้นการหาปริมาณความเข้มข้นทดสอบโดยห้องปฏิบัติการบริษัท ยูไนเต็ดแอนนาลิสต์ แอนด์ เอ็นจิเนียริงคอนซัลแตนท์ จำกัด การทดสอบทุกตัวอย่างและทุกรายการทำการทดสอบจำนวน 2 ซ้ำ และห้องปฏิบัติการสิ่งแวดล้อม กรมวิทยาศาสตร์บริการ เป็นห้องปฏิบัติการที่ได้รับการรับรองความสามารถห้องปฏิบัติการ มอก.17025

ตารางที่ 2 วิธีทดสอบน้ำเสียจากการฟอกเส้นไหม

รายการทดสอบ	วิธีทดสอบ
พีเอช	- อิเล็กโตรเมตริกซ์ (Electrometric) [4]
สี	- คัลลอร์ิเมตริกซ์เอดีเอ็มไอ (Colorimetric; ADMI) [4]
ซีโอดี	- รีฟลักซ์แบบเปิด (Open reflux) [4]
ทองแดงแอมโมเนีย	- อดิอุทอนูมิ 103-105 องศาเซลเซียส [4]
ทองแดงที่ละลายน้ำทั้งหมด	- อดิอุทอนูมิ 180 องศาเซลเซียส [4]
โลหะหนัก - แบเรียม โคบอลต์ โครเมียม ทองแดง แมงกานีส นิกเกิลตะกั่ว และสังกะสี - ปปรอก - สารหนู และเซลีนียม	- อินดักทีฟลี คอปเปิล พลาสมา แอสเปคโตรเมตริกซ์ (Inductively coupled plasma - optical emission spectrometry; ICP - OES) [4] - อินอร์มอล ดีคอมโพสิชัน (Thermal Decomposition) [5] - กราไฟท์ อะตอมิกแอบซอร์ปชันสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (graphite atomic absorption spectrophotometer; GF-AAS) [4]

2.3 การศึกษาคุณลักษณะน้ำเสีย

ชนิด จำนวนตัวอย่าง และรายการทดสอบแสดงรายละเอียดดังตารางที่ 3

ตารางที่ 3 ชนิด จำนวนตัวอย่าง และรายการทดสอบ

ผู้ประกอบ การ	จำนวนตัวอย่าง/รายการทดสอบ					
	การฟอกและลอกไหม (ตัวอย่าง)	รายการ ทดสอบ	การย่อย (ตัวอย่าง)	รายการทดสอบ	การล้าง (ตัวอย่าง)	รายการทดสอบ
1	1	พีเอช สี ซีโอดี	1	พีเอช สี ซีโอดี ทองแดงแอมโมเนีย ทองแดงที่ละลายน้ำทั้งหมดและโลหะหนัก	1	พีเอช สี ซีโอดี ทองแดงแอมโมเนีย ทองแดงที่ละลายน้ำทั้งหมด
2	1	พีเอช สี ซีโอดี	1	พีเอช สี ซีโอดี ทองแดงแอมโมเนีย ทองแดงที่ละลายน้ำทั้งหมดและโลหะหนัก	1	พีเอช สี ซีโอดี ทองแดงแอมโมเนีย ทองแดงที่ละลายน้ำทั้งหมด
3	-	-	1	พีเอช สี ซีโอดี ทองแดงแอมโมเนีย ทองแดงที่ละลายน้ำทั้งหมด	-	-
4	-	-	1	พีเอช สี ซีโอดี ทองแดงแอมโมเนีย ทองแดงที่ละลายน้ำทั้งหมด	-	-

หมายเหตุ - หมายถึง ไม่ได้เก็บตัวอย่าง

3. ผลและวิจารณ์ (Results and Discussion)

การศึกษาคุณลักษณะน้ำเสียจากกระบวนการย้อมด้วยสีเคมีสามารถทำได้โดยเปรียบเทียบผลการทดสอบตัวอย่างน้ำเสียจากกระบวนการย้อมเส้นไหมกับมาตรฐานน้ำทิ้งของประเทศไทย แต่เนื่องจากไม่มีมาตรฐานน้ำทิ้งสำหรับสถานประกอบการ OTOP ที่ประกอบกิจการฟอกย้อม การศึกษาครั้งนี้จึงเปรียบเทียบกับค่ามาตรฐานน้ำทิ้งจากประกาศกระทรวงอุตสาหกรรมฉบับที่ 2 (พ.ศ. 2539) ออกตามความในพระราชบัญญัติโรงงาน พ.ศ. 2535 เรื่องกำหนดคุณลักษณะของน้ำทิ้งที่ระบายออกจากโรงงาน [6] สำหรับความเข้มข้น ตามมาตรฐานน้ำทิ้งจากประกาศกระทรวงอุตสาหกรรมระบุไว้เพียงว่าสีต้องไม่เป็นที่พึงรังเกียจ ดังนั้นเพื่อให้การเปรียบเทียบมีความชัดเจนจึงเปรียบเทียบกับค่าแนะนำสำหรับน้ำทิ้งจากการประกอบกิจการฟอกย้อมของประเทศสหรัฐอเมริกา [7]

การศึกษานี้เป็นการศึกษาคุณลักษณะน้ำเสียเบื้องต้นสำหรับกระบวนการย้อมเส้นไหมเพื่อเป็นข้อมูลพื้นฐานสำหรับการจัดการน้ำเสียและการออกแบบระบบบำบัดน้ำเสียที่เหมาะสมสำหรับสถานประกอบการ OTOP ประเภทผ้าทอ (ผ้าไหม) จึงไม่รวมถึงการประเมินความเสี่ยงต่อสุขภาพของประชาชนที่ประกอบกิจการดังกล่าว

3.1 คุณลักษณะน้ำเสียจากขั้นตอนการฟอกและลอกไหม

ขั้นตอนการฟอกและลอกไหมจะทำความคุ้นเคยไปในขั้นตอนเดียวกัน โดยที่ขั้นตอนการลอกไหมเป็นขั้นตอนการกำจัดไหมธรรมชาติที่ติดอยู่กับไหม สารเคมีที่ใช้ในขั้นตอนนี้ คือ ไตรโซเดียมฟอสเฟต (trisodium phosphate; TSP) โซเดียมคาร์บอเนต (sodium carbonate; NaCO₃) และสบู่ [8][9] ในขณะทำการฟอกไหมมีวัตถุประสงค์เพื่อให้เส้นไหมมีความขาวมากขึ้น เนื่องจากไหมธรรมชาติจะมีสีเหลือง

อ่อน [9] สารเคมีที่ใช้ฟอกไหม คือ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (hydrogen peroxide, H_2O_2)

ผลการทดสอบตัวอย่างน้ำเสียจากขั้นตอนการฟอกและลอกกาไหม แสดงรายละเอียดดังตารางที่ 4

ตารางที่ 4 ผลการทดสอบตัวอย่างน้ำเสียจากขั้นตอนการฟอกและลอกกาไหม

รายการทดสอบ	มาตรฐาน/ ค่าแนะนำ	ผู้ประกอบการ	
		1	2
พีเอช	5.5-9.0 [6]	9.8	9.4
ซี (เอตเอ็มไอ)	≤ 150 [7]	1,195	712
ซีไอดี (มิลลิกรัม/ลิตร)	≤ 120 [6]	171	150

จากผลการทดสอบตัวอย่างน้ำเสียจากขั้นตอนการฟอกและลอกกาไหมพบว่ามีความเข้มข้นค่าแนะนำของประเทศสหรัฐอเมริกา (≤ 150 เอตเอ็มไอ) รวมทั้งพีเอชและซีไอดีมีค่าเกินมาตรฐานน้ำทิ้งของประเทศไทย โดยค่าพีเอช ของน้ำเสียจากขั้นตอนการฟอกและลอกกาไหม มีค่าอยู่ในช่วง 9.4-9.8 ซึ่งมีสภาวะเป็นด่าง ทั้งนี้เนื่องจากสารเคมีที่ใช้ในการลอกกาไหม คือ ไตรโซเดียมฟอสเฟต โซเดียมคาร์บอเนต และสบู่ มีสภาพเป็นด่าง ดังนั้น น้ำเสียจากกระบวนการฟอกและลอกกาไหมจึงมีสภาพเป็นด่าง นอกจากนี้ไหมธรรมชาตินั้นประกอบด้วยโปรตีน [10][11] ทั้งกาไหมและเส้นไหม ดังนั้นการลอกกาไหมจึงทำให้โปรตีนจากกาไหมปะปนลงไปในน้ำเสียจากขั้นตอนการฟอกและลอกกาไหม เป็นผลทำให้มีค่าซีไอดีสูง (150-171 มิลลิกรัม/ลิตร) สำหรับความเข้มข้น 712-1,195 เอตเอ็มไอ ซึ่งสูงเกินค่าแนะนำของประเทศสหรัฐอเมริกา ทั้งนี้เนื่องจากขั้นตอนการฟอกสีไหมจากสีเหลืองให้เป็นสีขาวด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ส่งผลให้สีจากไหมเจือปนลงไปในน้ำเสียจากขั้นตอนการฟอกและลอกกาไหม สำหรับของแข็งแขวนลอยและของแข็งที่ละลายน้ำทั้งหมด ไม่ได้ทำการทดสอบสำหรับขั้นตอนการฟอกและลอกกาไหมเพราะปริมาณตัวอย่างน้ำเสียมีปริมาณไม่เพียงพอ นอกจากนั้นในวันนัดหมายเพื่อเก็บตัวอย่างมีเพียงผู้ประกอบการ OTOP 2 ราย เท่านั้นที่มีการฟอกและลอกกาไหมจึงสามารถเก็บตัวอย่างน้ำเสียจากขั้นตอนการฟอกและลอกกา

ไหมได้เพียง 2 ตัวอย่างสำหรับในการณ์ของโลหะหนักซึ่งไม่ได้ทำการทดสอบเช่นกัน ทั้งนี้เนื่องจากขั้นตอนการฟอกและลอกกาไหมไม่มีแหล่งของโลหะหนักจึงไม่จำเป็นต้องทำการทดสอบ

3.2 คุณลักษณะน้ำเสียจากขั้นตอนการย้อมสีและขั้นตอนการล้าง

ตารางที่ 5 ผลการทดสอบตัวอย่างน้ำเสียจากขั้นตอนการย้อมสีและขั้นตอนการล้าง

รายการทดสอบ	มาตรฐาน/ ค่าแนะนำ	ผู้ประกอบการ					
		การย้อม				การล้าง	
		1	2	3	4	1	2
พีเอช	5.5-9.0 [6]	7.8	8.5	8.8	1.7	7.4	7.4
ซี (เอตเอ็มไอ)	≤ 150 [7]	9,240	9,550	10,950	196	27	17
ซีไอดี (มิลลิกรัม/ลิตร)	≤ 120 [6]	1,874	2,643	1,878	3,439	33	17
ทองแดงแขวนลอย (มิลลิกรัม/ลิตร)	≤ 50 [6]	1,050	1,024	1,200	271	2	4
ทองแดงที่ละลายน้ำทั้งหมด (มิลลิกรัม/ลิตร)	$\leq 3,000$ [6]	6,738	22,739	5,340	3,000	28	53

ตารางที่ 6 ปริมาณโลหะหนักในตัวอย่างน้ำเสียจากขั้นตอนย้อมสี (มิลลิกรัม/ลิตร)

รายการทดสอบ	ผลการทดสอบ		มาตรฐาน [6]
	ผู้ประกอบการ 1	ผู้ประกอบการ 2	
แบเรียม	0.067	0.323	1.0
โคบอลต์	ไม่พบ	ไม่พบ	-
โครเมียม	0.004	ไม่พบ	-
ทองแดง	0.063	ไม่พบ	2.0
แมงกานีส	0.127	0.447	5.0
นิกเกิล	ไม่พบ	ไม่พบ	1.0
ตะกั่ว	ไม่พบ	ไม่พบ	0.2
สังกะสี	0.523	0.099	5.0
ปรอท	0.001	ไม่พบ	0.005
สารหนู	ไม่พบ	ไม่พบ	0.25
เซลีนียม	0.016	0.014	0.02

หมายเหตุ

- Method Detection Limit แบเรียมเท่ากับ 0.009 มิลลิกรัม/ลิตร, โคบอลต์เท่ากับ 0.002 มิลลิกรัม/ลิตร, โครเมียมเท่ากับ 0.004 มิลลิกรัม/ลิตร, ทองแดงเท่ากับ 0.021 มิลลิกรัม/ลิตร, แมงกานีสเท่ากับ 0.003 มิลลิกรัม/ลิตร, นิกเกิลเท่ากับ 0.019 มิลลิกรัม/ลิตร, ตะกั่ว เท่ากับ 0.035 มิลลิกรัม/ลิตร, สังกะสีเท่ากับ 0.052 มิลลิกรัม/ลิตร, ปรอทเท่ากับ 0.001 มิลลิกรัม/ลิตร, สารหนูเท่ากับ 0.003 มิลลิกรัม/ลิตร และเซลีนียมเท่ากับ 0.003 มิลลิกรัม/ลิตร
- หมายถึง ไม่มีมาตรฐานกำหนด

ขั้นตอนการย้อมสี คือ การนำเส้นไหมที่ได้จากขั้นตอนการฟอกและลอกกาไหมมาย้อมสีโดยย้อมในน้ำร้อนขณะต้มเดือด สีที่ใช้มีทั้งสีธรรมชาติ และสีเคมีดังที่ได้กล่าวมาแล้ว แต่การศึกษานี้จะศึกษาเฉพาะการย้อมสีเคมี เนื่องจากสีเคมีมีผลกระทบต่อ

สิ่งแวดล้อมสูงและตกค้างอยู่ในสิ่งแวดล้อมได้นาน สีเคมีที่ใช้ในขั้นตอนการย้อมเส้นไหมมีมากมายหลายชนิด เช่น สีแอซิด (acid dye) สีเบสิก (basic dye) และสีไดเรกซ์ (direct dye) เป็นต้น [12] โดยสีเคมีส่วนใหญ่มีส่วนประกอบของ โซเดียมไบคาร์บอเนต (sodium bicarbonate; NaCO_3) โซเดียมไบซัลเฟต (sodium bisulfate; NaHSO_4) โซเดียมอะซิเตต (sodium acetate; $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$) ยูเรีย (urea) กรด เช่น กรดซิตริก (citric acid; $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) และกรดอะซิติก (acetic acid; CH_3COOH) เป็นต้น [13] หลังจากการย้อมเส้นไหมที่ได้ต้องผ่านขั้นตอนการล้างโดยนำมาล้างด้วยน้ำสะอาด 3-4 ครั้ง จนกว่าสีที่ย้อมไม่ติดเส้นไหมจะถูกล้างออกหมด [9] โดยผลการทดสอบคุณภาพน้ำเสียจากขั้นตอนการย้อมสีและขั้นตอนการล้างแสดงดังตารางที่ 5 และตารางที่ 6

3.2.1 คุณลักษณะน้ำเสียจากขั้นตอนการย้อมสี

จากผลการทดสอบน้ำเสียในตารางที่ 5 พบว่าค่าพีเอชของน้ำเสียจากขั้นตอนการย้อมเส้นไหมอยู่ในเกณฑ์มาตรฐานกำหนด ยกเว้นตัวอย่างจากผู้ประกอบการ 4 มีพีเอชเท่ากับ 1.7 ซึ่งมีความเป็นกรดสูงและไม่ผ่านเกณฑ์ตามมาตรฐานกำหนด (5.5-9.0) โดยทั่วไปสีเคมีที่ใช้ย้อมไหมจะเป็นสีเบสิกซึ่งมีส่วนประกอบของสารเคมีที่มีคุณสมบัติเป็นด่าง ดังนั้นจึงทำให้น้ำเสียจากขั้นตอนการย้อมสีมีสภาพเป็นด่าง [14] แต่สำหรับตัวอย่างจากผู้ประกอบการ 4 ซึ่งน้ำเสียจากขั้นตอนการย้อมมีความเป็นกรดสูง ทั้งนี้เนื่องจากสีเคมีที่ใช้เป็นสีแอซิดซึ่งมีคุณสมบัติเป็นกรด นอกจากนี้ตัวอย่างดังกล่าวยังมีการเติมใบยูคาลิปตัสลงในน้ำย้อม โดยผู้ประกอบการรายนี้เชื่อว่าจะทำให้ย้อมติดสีดีขึ้น การใส่ยูคาลิปตัสอาจมีผลทำให้น้ำทิ้งจากขั้นตอนการย้อมมีคุณสมบัติเป็นกรดได้เพราะใบยูคาลิปตัสมีคุณสมบัติเป็นกรด [15][16] สำหรับความเข้มข้นเมื่อเทียบกับค่าแนะนำของประเทศสหรัฐอเมริกา (≤ 150 เอ็ดเอ็มไอ) พบว่ามีค่าสูงเกินค่าแนะนำเกือบ 100 เท่า ทั้งนี้เกิดจากสีที่เหลือจากการย้อม แต่ในตัวอย่างจากผู้ประกอบการ 4 มีความเข้มข้นของสีต่ำที่สุด (196 เอ็ดเอ็มไอ) เมื่อเปรียบเทียบกับตัวอย่างอื่น ซึ่งสามารถอธิบายได้ว่าในการย้อมสีแต่ละครั้งของผู้ประกอบการ OTOP แต่ละรายนั้นจะใช้สัดส่วนของสีเคมีไม่เท่ากัน ขึ้นอยู่กับความต้องการสีอ่อนหรือสีเข้ม ตัวอย่างจากผู้ประกอบการ 4 อาจเป็นน้ำเสียที่มีสัดส่วนของสีเคมีปริมาณน้อย ดังนั้นน้ำเสียที่ได้จึงมีความเข้มข้นต่ำ แต่ก็ยังคงเกินค่าแนะนำของประเทศสหรัฐอเมริกา กรณีของซีโอดีพบว่าทุกตัวอย่างมีค่าซีโอดีสูงเกินเกณฑ์มาตรฐานกำหนดมากกว่า 10 เท่า โดยที่ตัวอย่างจากผู้ประกอบการ 4 มีค่าซีโอดีสูงที่สุด (3,439 มิลลิกรัม/ลิตร) ปริมาณซีโอดีมีค่าสูงเนื่องจากในสีเคมีมีสารเคมีที่เป็นทั้งสารอินทรีย์และอนินทรีย์ ดังนั้นสารอินทรีย์และอนินทรีย์ที่เหลือจากการย้อมไหมจะละลายอยู่ในน้ำเสียจากการย้อมไหม ในตัวอย่างจากผู้ประกอบการ 4 มีการเติมใบยูคาลิปตัสลงไป

จึงมีผลทำให้ในน้ำเสียจากขั้นตอนย้อมสีใหม่มีสารอินทรีย์มากเมื่อเปรียบเทียบกับตัวอย่างอื่น ซีโอดีจึงมีค่าสูงที่สุด เมื่อพิจารณาปริมาณของแข็งแขวนลอยและของแข็งที่ละลายน้ำทั้งหมด พบว่าตัวอย่างน้ำเสียจากขั้นตอนการย้อมทุกตัวอย่างมีค่าเกินเกณฑ์มาตรฐานกำหนดโดยเกินเกณฑ์มาตรฐาน 10 เท่า สำหรับปริมาณของแข็งแขวนลอยและ 2-7 เท่า สำหรับของแข็งที่ละลายน้ำทั้งหมด ทั้งนี้ยกเว้นตัวอย่างจากผู้ประกอบการ 4 ซึ่งมีปริมาณของแข็งแขวนลอย 271 มิลลิกรัม/ลิตร ซึ่งสูงกว่าเกณฑ์มาตรฐานกำหนด เพียง 5 เท่า และมีปริมาณของแข็งที่ละลายน้ำทั้งหมดเท่ากับเกณฑ์มาตรฐานกำหนด (3,000 มิลลิกรัม/ลิตร) โดยปริมาณของแข็งแขวนลอยและของแข็งที่ละลายน้ำทั้งหมดมาจากอนุภาคของสีที่ละลายน้ำและละลายน้ำไม่หมดสำหรับตัวอย่างจากผู้ประกอบการ 4 ดังที่ได้กล่าวแล้วข้างต้นว่าอาจมีการเติมสีในสัดส่วนที่น้อยกว่าตัวอย่างอื่น ปริมาณของแข็งแขวนลอยและของแข็งที่ละลายน้ำจึงต่ำกว่าตัวอย่างอื่น

ปริมาณโลหะหนักในตัวอย่างน้ำเสียจากขั้นตอนการย้อมสี (ตารางที่ 6) ทำการทดสอบเพียง 2 ตัวอย่าง เนื่องจากปริมาณน้ำเสียจากผู้ประกอบการรายที่ 3 และ 4 มีปริมาณไม่เพียงพอสำหรับการทดสอบปริมาณโลหะหนัก ผลการทดสอบเมื่อเปรียบเทียบกับมาตรฐานตามประกาศกระทรวงอุตสาหกรรมฉบับที่ 2 (พ.ศ. 2539) ออกตามความในพระราชบัญญัติโรงงาน พ.ศ. 2535 เรื่องกำหนดคุณลักษณะของน้ำทิ้งที่ระบายออกจากโรงงาน พบว่าปริมาณโลหะหนักในตัวอย่างน้ำเสียจากขั้นตอนการย้อมสีมีความเข้มข้นของโลหะหนักน้อยมาก และไม่สามารถตรวจพบโลหะหนักบางชนิดได้ กล่าวคือ โคบอลต์ นิกเกิล ตะกั่ว และสารหนู

3.2.2 คุณลักษณะน้ำเสียจากขั้นตอนการล้าง

ตัวอย่างน้ำเสียจากขั้นตอนการล้าง (ตารางที่ 5) มีทั้งหมด 2 ตัวอย่างเนื่องจากวันเก็บตัวอย่างมีผู้ประกอบการเพียง 2 รายเท่านั้นที่มีขั้นตอนการล้าง ดังนั้นจึงเก็บตัวอย่างน้ำเสียจากขั้นตอนการล้างได้เพียง 2 ตัวอย่างเท่านั้น จากผลการทดสอบพบว่าทุกรายการทดสอบคือ ความเข้มข้น พีเอช ซีโอดี ของแข็งแขวนลอย และของแข็งที่ละลายน้ำทั้งหมด มีค่าอยู่ในเกณฑ์มาตรฐานกำหนดและอยู่ในเกณฑ์ค่าแนะนำของประเทศสหรัฐอเมริกาสำหรับความเข้มข้นสี จากผลการทดสอบสามารถกล่าวได้ว่าน้ำเสียจากกระบวนการล้างสามารถปล่อยสู่สิ่งแวดล้อมได้โดยไม่ต้องผ่านการบำบัด แต่ถึงอย่างไรก็ตามควรมีการเก็บตัวอย่างและทดสอบจากตัวอย่างจำนวนมากว่าการศึกษครั้งนี้เพื่อยืนยันว่าน้ำเสียจากขั้นตอนการล้างสามารถปล่อยลงสู่ธรรมชาติได้โดยไม่ต้องบำบัด กรณีโลหะหนักในตัวอย่างน้ำเสียจากขั้นตอนการล้างไม่ได้ทำการทดสอบ เนื่องจากผลการทดสอบโลหะหนักในตัวอย่างน้ำเสียจากขั้นตอนการย้อมนั้นมีปริมาณต่ำมาก จึงไม่จำเป็นต้องทดสอบสำหรับขั้นตอนการล้าง

เมื่อพิจารณาปริมาณน้ำเสียจากขั้นตอนการล้างแล้วพบว่าในแต่ละสถานประกอบการ OTOP มีน้ำเสียจากขั้นตอนการล้างมากกว่า 100 ลิตรต่อการย้อมสีเส้นไหม 1 วัน ดังนั้นหากน้ำเสียจากขั้นตอนการล้างได้รับการบำบัดแล้วถูกนำกลับไปใช้ใหม่ในขั้นตอนใดขั้นตอนหนึ่งของกระบวนการย้อมสีเส้นไหมได้ จะช่วยให้ประหยัดทรัพยากรน้ำที่มีอยู่อย่างจำกัดได้ จึงควรมีงานวิจัยเชิงลึกเพื่อต่อยอดแนวความคิดดังกล่าว

4.สรุป (Conclusion)

น้ำเสียทุกตัวอย่างจากขั้นตอนการฟอกและลอกกาวย้อม และขั้นตอนการย้อมสี สำหรับรายการทดสอบความเข้มสี ซีไอทีของแข็งแขวนลอย และของแข็งที่ละลายน้ำทั้งหมดมีค่าเกินมาตรฐานตามประกาศกระทรวงอุตสาหกรรมฉบับที่ 2 (พ.ศ. 2539) ออกตามความในพระราชบัญญัติโรงงาน พ.ศ. 2535 เรื่องกำหนดคุณลักษณะของน้ำทิ้งที่ระบายออกจากโรงงาน [6] และคำแนะนำสำหรับน้ำทิ้งจากการประกอบกิจการฟอกย้อมของประเทศสหรัฐอเมริกา [7] (ในกรณีความเข้มสี) ยกเว้นรายการของของแข็งที่ละลายน้ำทั้งหมดสำหรับตัวอย่างน้ำเสียขั้นตอนการย้อมจากผู้ประกอบการ 4 มีค่าเท่ากับมาตรฐานกำหนด สำหรับค่า pH น้ำเสียจากขั้นตอนการลอกกาวย้อมทุกตัวอย่างมีค่าเป็นค่าเกินเกณฑ์มาตรฐานกำหนดเนื่องจากสารเคมีที่ใช้ในการลอกกาวย้อมมีคุณสมบัติเป็นด่าง แต่สำหรับตัวอย่างน้ำเสียขั้นตอนการย้อมสีมีเพียงตัวอย่างน้ำเสียจากผู้ประกอบการ 4 เพียงตัวอย่างเดียวมีค่าเกินเกณฑ์มาตรฐานเนื่องจากสีที่ใช้อาจเป็นสีแบบแอซิดและมีการเติมไบยูคาลิปต์ลงไปให้น้ำย้อมสำหรับปริมาณโลหะหนักในตัวอย่งน้ำเสียจากขั้นตอนการย้อมสีมีค่าอยู่ในเกณฑ์มาตรฐานตามประกาศกระทรวงอุตสาหกรรมฉบับที่ 2 (พ.ศ. 2539) ออกตามความในพระราชบัญญัติโรงงาน พ.ศ. 2535 เรื่อง กำหนดคุณลักษณะของน้ำทิ้งที่ระบายออกจากโรงงาน [6] โดยมีปริมาณต่ำมากและบางตัวมีค่าต่ำกว่าความสามารถของวิธีทดสอบที่จะหาค่าได้ (โคบอลต์ นิกเกิล ตะกั่ว และสารหนู)

น้ำเสียทุกตัวอย่างจากขั้นตอนการล้าง สำหรับรายการทดสอบความเข้มสี ซีไอทีของแข็งแขวนลอย และของแข็งที่ละลายน้ำทั้งหมด มีค่าไม่เกินมาตรฐานตามประกาศกระทรวงอุตสาหกรรมฉบับที่ 2 (พ.ศ. 2539) ออกตามความในพระราชบัญญัติโรงงาน พ.ศ. 2535 เรื่องกำหนดคุณลักษณะของน้ำทิ้งที่ระบายออกจากโรงงาน จึงสามารถทิ้งลงสู่สิ่งแวดล้อมได้โดยไม่ต้องได้รับการบำบัด แต่ควรทดสอบตัวอย่างจำนวนมากขึ้นเพื่อยืนยันผล แต่เพื่อเป็นการประหยัดน้ำและแนะนำให้ให้นำน้ำเสียจากขั้นตอนดังกล่าวมาบำบัดและนำกลับมาใช้ใหม่ โดยต้องมีการวิจัยรองรับในเรื่องดังกล่าวทั้งนี้ต้องคำนึงถึงความคุ้มค่าด้วย

จากผลการทดสอบคุณลักษณะของน้ำเสียจากกระบวนการฟอกย้อมไหมด้วยสีเคมีในสถานประกอบการ OTOP ในพื้นที่จังหวัดสุรินทร์ พบว่าน้ำเสียจากขั้นตอนการฟอกและลอกกาวย้อม และขั้นตอนการย้อมสี มีค่าเกินเกณฑ์มาตรฐานและคำแนะนำกำหนด ดังนั้นเพื่อลดผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม น้ำเสียจากกระบวนการฟอกย้อมไหมต้องได้รับการบำบัดก่อนปล่อยลงสู่แหล่งดินหรือแหล่งน้ำธรรมชาติ สำหรับน้ำเสียจากขั้นตอนการล้าง ค่าที่ทดสอบได้อยู่ในเกณฑ์มาตรฐานและคำแนะนำกำหนด จึงสามารถทิ้งลงสู่สิ่งแวดล้อมได้โดยไม่ต้องได้รับการบำบัด แต่เพื่อเป็นการประหยัดทรัพยากรน้ำแนะนำให้บำบัดและนำกลับมาใช้ใหม่

เทคโนโลยีที่จะนำมาใช้ในการบำบัดน้ำเสียจากกระบวนการย้อมสีนั้นมีหลากหลายเทคโนโลยี[10][14][17][18] แต่เทคโนโลยีการบำบัดน้ำเสียสำหรับสถานประกอบการ OTOP ประเภทผ้าทอ (ผ้าไหม) นั้นควรเป็นระบบที่ดำเนินการ และซ่อมบำรุงง่าย มีค่าใช้จ่ายในการก่อสร้างและดำเนินการต่ำ เพื่อความสะดวกของผู้ใช้ ระบบบำบัดน้ำเสียที่ออกแบบต้องสามารถบำบัดน้ำเสียจากขั้นตอนการฟอกและลอกกาวย้อม และขั้นตอนการย้อมสีได้ในคราวเดียวกัน และหากต้องการนำน้ำเสียจากขั้นตอนการล้างกลับมาใช้ใหม่ ต้องนำน้ำเสียจากขั้นตอนการล้างมาบำบัดแยกกับน้ำเสียจากขั้นตอนการฟอกและลอกกาวย้อม และขั้นตอนการย้อมสี และต้องมีถังเก็บน้ำที่จะนำกลับไปใช้ใหม่ ดังนั้นจึงควรมีงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการออกแบบระบบบำบัดน้ำเสียที่เหมาะสมสำหรับสถานประกอบการ OTOP ประเภทผ้าทอ

5.กิตติกรรมประกาศ (Acknowledgement)

ขอขอบคุณกรมวิทยาศาสตร์บริการที่ให้ทุนสนับสนุนการวิจัยครั้งนี้ และงานวิจัยครั้งนี้จะสำเร็จลงไปด้วยดีไม่ได้หากไม่ได้รับความอนุเคราะห์จากท่านอุตสาหกรรมจังหวัดสุรินทร์ หัวหน้าฝ่ายส่งเสริมอุตสาหกรรม เจ้าหน้าที่สำนักงานอุตสาหกรรมจังหวัดสุรินทร์ ตลอดจนผู้ประกอบการ OTOP ประเภทผ้าทอ ในพื้นที่จังหวัดสุรินทร์ จึงขอขอบคุณมา ณ ที่นี้ด้วย

6. เอกสารอ้างอิง (References)

- [1] AGRIFOOD CONSULTING INTERNATIONAL. *Northeast Thailand silk value chain study*. [Online]. [viewed 14 August 2014]. Available from: www.agrifoodconsulting.com.
- [2] MO, J., et al. Pretreatment of dyeing wastewater using chemical coagulants. *Dyes and Pigments*, 2007, 72(2), 240-245.
- [3] WANG, C.T., et al. Paired removal of color and COD from textile dyeing wastewater by simultaneous anodic and indirect cathodic oxidation. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 169(1-3), 16-22.
- [4] AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, THE AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION, and THE WATER ENVIRONMENT FEDERATION. *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 21st ed. Washington, DC : American Public Health Association, 2005.
- [5] UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Mercury in solids and solutions by thermal decomposition amalgamation and atomic absorption spectrophotometry*. Method 7473.2007.
- [6] กระทรวงอุตสาหกรรม. ประกาศกระทรวงอุตสาหกรรมฉบับที่ 2 (พ.ศ. 2539) ออกตามความในพระราชบัญญัติโรงงาน พ.ศ. 2535 เรื่องกำหนดคุณลักษณะของน้ำทิ้งที่ระบายออกจากโรงงาน. 2539.
- [7] ASTHMA AND ALLERGY FOUNDATION OF AMERICA. *Global Textile Effluent Guidelines*. [Online]. [viewed 22 August 2014]. Available from: <https://www.wewear.org/assets/1/7/EffluentGuidelines.pdf>.
- [8] TEXTILE LEARNER. *Degumming/Scouring process of silk*. [Online]. [viewed 23 August 2014]. Available from: <http://textilelearner.blogspot.com/2012/03/degumming-scouring-process-of-silk.htm>.
- [9] CHATTHONG THAI SILK. *Thai silk weaving methods*. [Online]. [viewed 23 August 2014]. Available from: <http://www.chatthongthaisilk.net/index.php?lay=show&ac=article&id=538850688>.
- [10] XIAO, S., et al. Effective removal of dyes from aqueous solution using ultrafine silk fibroin powder. *Advance Powder Technology*, 2014, 25(2), 574-581.
- [11] GUPTA, D., et al. Cleaner process for extraction of sericin using infrared. *Journal of Cleaner Production*, 2013, 52, 488-494.
- [12] นฤมล ศิริพรธรรม. การใช้สีและสารเคมีที่ปลอดภัยสำหรับการฟอกย้อมไหม. [ออนไลน์]. [อ้างถึงวันที่ 23 สิงหาคม 2557]. เข้าถึงจาก: www.qsds.go.th/qthaisilk/peacock_images/safety_chemi-color.pdf.
- [13] Paula Burch's Site. *All about hand dyeing. How to dye silk*. [Online]. [viewed 23 August 2014]. Available from: <http://www.pburch.net/dyeing/FAQ/silk.shtml>.
- [14] REDDY S.S., B. KOTIAH., and N.S.P. REDDY. Color pollution in textile dyeing industry effluents using tannery sludge derived activated carbon. *Bulletin of Chemical Society Ethiopia*, 2008, 22(3), 369-378.
- [15] KHAN, M.A., I. HUSSAIN, and E. A. KHAN. Effect of aqueous extract of *Eucalyptus camaldulensis* L. on germination and growth of Maize (*Zea mays* L.). *Pakistan Journal of Weed Science Research*, 2007, 13(3-4), 177-182.
- [16] SINGWANE, S.S., and P. MALINGA. Impacts of pine and Eucalyptus forest plantations on soil organic matter content in Swaziland-case of Shiselwent forest. *Journal of Sustainable Development in Africa*, 2012, 14(1), 137-151.
- [17] CHEN, J., et al. Research and application of biotechnology in textile industries in china. *Enzyme and Microbial Technology*, 2007, 40, 1651-1655.
- [18] BOONLERDPORN, N., B. NANTHAKOD, and P. WONGHAD. *Azo dyes removal in water using vacuum ultraviolet process*. Project report No.ENV2012-06. Khonkaen University. 2013.

การหาปริมาณสารเมลามีนในวัสดุสัมผัสอาหาร โดยเทคนิคไฮเพอร์ฟอร์แมนซ์ลิควิดโครมาโทกราฟี Quantitative analysis of melamine in food contact materials by using high-performance liquid chromatography

จุฑาทิพย์ ลาภวิบูลย์สุข^{1*}, สมภพ ลาภวิบูลย์สุข¹
Jutathip Lapviboonsuk^{1*}, Sompop Lapviboonsuk¹

บทคัดย่อ

วัสดุสัมผัสอาหารประเภทเมลามีนผลิตจากเมลามีนเรซินหรือเมลามีนฟอร์มัลดีไฮด์ ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันระหว่างเมลามีนและฟอร์มัลดีไฮด์ ทำให้สารเมลามีนอาจเกิดการตกค้างที่วัสดุสัมผัสอาหารและปนเปื้อนสู่อาหารได้ สหภาพยุโรปได้ออกกฎระเบียบ Commission Regulation (EU) No 1282/2011 จำกัดปริมาณสารเมลามีนหรือ specific migration limit (SML) คือ 2.5 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม ดังนั้นงานวิจัยนี้ศึกษาวิธีทดสอบสารเมลามีนที่เคลื่อนย้ายจากวัสดุสัมผัสอาหาร โดยใช้สารละลายตัวแทนอาหารเป็น กรดอะซิติก ความเข้มข้นร้อยละ 3 และตรวจวัดด้วยเทคนิคโครมาโทกราฟีของเหลวแบบสมรรถนะสูง พบว่าวิธีการทดสอบที่เหมาะสมใช้เวลาการสกัดที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และจากการทวนสอบความใช้ได้ของวิธี พบว่ามีความสัมพันธ์เชิงเส้นในระดับความเข้มข้น 2 ถึง 80 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม ขีดจำกัดการตรวจพบ (limit of detection, LOD) เท่ากับ 0.60 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม ขีดจำกัดการวัดปริมาณ (limit of quantitation, LOQ) เท่ากับ 2.00 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม โดยค่าความแม่นยำ (accuracy) แสดงด้วยร้อยละการคืนกลับและความเที่ยง (precision) แสดงด้วยร้อยละของส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (relative standard deviation %RSD) รวมทั้งค่าความไม่แน่นอน เป็นไปตามเกณฑ์การยอมรับของวิธีทดสอบสำหรับวัสดุสัมผัสอาหาร EUR 24105 EN: 2009 นอกจากนี้ได้สุ่มตัวอย่างภาชนะบรรจุอาหารประเภทเมลามีนตามท้องตลาดในเขตพื้นที่กรุงเทพมหานครนำมาทำการทดสอบพบว่าสารเมลามีนมีค่าอยู่ระหว่าง ไม่พบ ถึง 15.3 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม

Abstract

Melamine food contact materials are produced from melamine resin or melamine-formaldehyde occurring from the polymerization reaction of melamine and formaldehyde. The residuals of melamine from FCMs can contaminate foods. European Union has issued Commission Regulation (EU) No 1282/2011 about specific migration limit (SML) of melamine (2.5 mg/kg). Therefore, this research studied the migration test method of melamine from food contact materials using 3% acetic acid and high performance - liquid chromatography (HPLC). The suitable extraction method was the use of 70 °C for 2 hours. This migration method was verified and found 2-80 mg/kg linearity range, 0.60 mg/kg limit of detection (LOD) and 2.00 mg/kg limit of quantitation (LOQ). Accuracy expressed as %recovery and precision expressed as %relative standard deviation (RSD) as well as uncertainty value conformed to the acceptable criteria of test method for food contact materials: EUR 24105 EN: 2009. Moreover, the melamine wares were collected from local markets in Bangkok, Thailand; the amounts of melamine in samples were tested and ranged from not detected to 15.3 mg/kg.

คำสำคัญ: เมลามีน, โครมาโทกราฟีของเหลวแบบสมรรถนะสูง, วัสดุสัมผัสอาหาร

Keywords: Melamine, High-performance liquid chromatography, Food contact materials

¹กรมวิทยาศาสตร์บริการ

*Corresponding author E-mail address : jutathip@dss.go.th

1. บทนำ (Introduction)

เมลามีน (melamine) เป็นสารอินทรีย์เคมี CAS No. 108-78-1 มีชื่อทางเคมีว่า 1,3,5-Triazine-2,4,6-triamine โดยเมลามีนเป็นไทรเมอร์ของไซยานาไมด์ (cyanamide) [1] การนำเมลามีนมาใช้ร่วมกับฟอร์มาลดีไฮด์เพื่อผลิตเมลามีนเรซินซึ่งเป็นพลาสติกชนิดที่ทนทานมากชนิดหนึ่งจึงใช้ในการผลิตเครื่องครัว และเมลามีนยังเป็นส่วนประกอบหลักของสารสีเหลือง 150 (Pigment Yellow 150) ที่ใช้ทำหมึกพิมพ์และพลาสติก ซึ่งโดยทั่วไปเมลามีนเป็นสารประกอบที่ไม่มีพิษเมื่อพบในปริมาณน้อย แต่เมลามีนจะมีพิษสูงเมื่อจับตัวกับกรดไซยานูริก (cyanuric acid) เกิดเป็นเมลามีนไซยานูเรต ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่ไม่ละลายน้ำ ก้อนผลึกเล็กๆ นี้จะอุดตันท่อในไต ส่งผลให้เกิดนิ่วในไตทำให้ไม่สามารถผลิตปัสสาวะได้ ก่อให้เกิดมะเร็งที่กระเพาะปัสสาวะ ทำลายระบบสืบพันธุ์ และทำให้ไตวายเฉียบพลันเป็นผลให้เกิดการเสียชีวิตได้ [2-6]

องค์การอนามัยโลกได้กำหนดค่า Tolerable Daily Intake (TDI) หรือค่าปนเปื้อนสูงสุดที่ร่างกายได้รับต่อวันโดยไม่ทำให้เกิดอันตรายต่อสุขภาพของเมลามีนที่ 0.20 มิลลิกรัม/น้ำหนักตัว 1 กิโลกรัม/วัน (WHO, 2009) ในขณะที่ประเทศสหรัฐอเมริกากำหนดค่า TDI ที่ 0.63 มิลลิกรัม/น้ำหนักตัว 1 กิโลกรัม/วัน และสหภาพยุโรปกำหนดค่า TDI ที่ 0.50 มิลลิกรัม/น้ำหนักตัว 1 กิโลกรัม/วัน นอกจากนี้สหภาพยุโรปได้แก้ไขกฎระเบียบเกี่ยวกับการใช้สารเมลามีนให้สอดคล้องกับค่า TDI ดังกล่าว โดยสหภาพยุโรปได้ออกกฎระเบียบ Commission Regulation (EU) No 1282/2011 ลงวันที่ 28 พฤศจิกายน 2554 แก้ไข Commission Regulation (EU) No. 10/2011 เรื่องกฎระเบียบว่าด้วยวัสดุพลาสติกและบรรจุภัณฑ์ที่สัมผัสอาหาร ว่าด้วยการลดข้อจำกัดการใช้สารวัสดุสัมผัสอาหารหมายเลข 239 ชื่อ 2,4,6-triamino-1,3,5-triazine (เมลามีน) โดยลดค่า specific migration limit (SML) หรือค่าสูงสุดที่อนุญาตให้อาหารสัมผัสเมลามีนได้จาก 30 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม เป็น 2.5 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม (2.5 mg/kg food) โดยมีผลบังคับใช้ตั้งแต่วันที่ 30 ธันวาคม 2554 จากการออกกฎระเบียบดังกล่าวแสดงให้เห็นถึงความสำคัญของอันตรายจากสารเมลามีนและส่งผลกระทบต่อผู้ส่งออกภาชนะบรรจุอาหารชนิดเมลามีนที่จะต้องผลิตสินค้าให้ได้ตามกฎระเบียบนี้ สำหรับประเทศไทยยังไม่มีข้อกำหนดมาตรฐานการปนเปื้อนสารเมลามีนในวัสดุสัมผัสอาหาร โดยมีการกำหนดปริมาณการปนเปื้อนของสารเมลามีนและสารในกลุ่มเมลามีน (กรดไซยานูริก) ในอาหารของประเทศไทย ตามประกาศกระทรวงสาธารณสุข (ฉบับที่ 344) พ.ศ. 2555 เรื่อง กำหนดอาหารที่ห้ามผลิต นำเข้า หรือจำหน่าย โดยกำหนดให้นมดัดแปลงสำหรับทารก นมดัดแปลงสูตรต่อเนื่องสำหรับทารกและเด็กเล็ก อาหารทารก อาหารสูตรต่อเนื่องสำหรับทารกและ

เด็กเล็ก และอาหารเสริมสำหรับทารกและเด็กเล็ก ไม่เกิน 1 มิลลิกรัม/กิโลกรัม และอาหารอื่นๆ ไม่เกิน 2.5 มิลลิกรัม/กิโลกรัม

การตรวจหาปริมาณสารเมลามีนมีหลายเทคนิค เช่น เทคนิค Enzyme-linked immunosorbent assay (ELISA) [1], [7] เทคนิคลิควิดโครมาโทกราฟี (HPLC) [3], [8], [1] เทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟีกับแมสสเปกโตรเมทรี (gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS) [3], [1] และเทคนิคลิควิดโครมาโทกราฟีควบคู่ไปกับแมสสเปกโตรเมทรี (liquid chromatography coupled with mass spectrometry, LC-MS/MS) [3], [1], [9] โดยเทคนิค HPLC เป็นวิธีที่นิยมใช้กันโดยทั่วไป ซึ่งประเทศอังกฤษได้ร่างมาตรฐานการทดสอบปริมาณเมลามีนคือ DD CEN/TS 13130-27: 2005 ระบุวิธีการเตรียมตัวอย่างตาม EN 13130-1 ที่ให้แนวทางในการเลือกสถานะที่เหมาะสมสำหรับการทดสอบ โดยไม่ได้ระบุเฉพาะเจาะจงสำหรับการทดสอบวัสดุสัมผัสอาหารประเภทเมลามีน ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงเน้นการศึกษาสถานะที่เหมาะสมสำหรับการหาปริมาณสารเมลามีนในวัสดุสัมผัสอาหารประเภทเมลามีน

สำหรับในประเทศไทยนั้นมีการใช้ภาชนะเมลามีนเป็นจำนวนมาก เพื่อบรรจุอาหารหลากหลายประเภท อาทิเช่น ก๋วยเตี๋ยว ข้าวแกงต่างๆ ดังนั้นจึงมีความสำคัญเป็นอย่างยิ่งที่ต้องดูแลและคุ้มครองความปลอดภัยของผู้บริโภค และเพื่อเป็นการเพิ่มศักยภาพของกรมวิทยาศาสตร์บริการในการเป็นห้องปฏิบัติการอ้างอิงของศูนย์ทดสอบด้านวัสดุสัมผัสอาหารของอาเซียน รวมถึงการออกใบรับรองสินค้าสำหรับผู้ประกอบการเพื่อการส่งออก โครงการวิทยาศาสตร์ชีวภาพ

กรมวิทยาศาสตร์บริการ จึงศึกษาวิธีการหาปริมาณสารเมลามีนในวัสดุสัมผัสอาหารโดยเทคนิคไฮเพอร์ฟอร์แมนส์ลิควิดโครมาโทกราฟี

2. วิธีการวิจัย (Experimental)

2.1 เครื่องมือและอุปกรณ์

- 2.1.1 เครื่องชั่งไฟฟ้า (electronic analytical balance) ชั่งได้ละเอียด 0.00001 กรัม ยี่ห้อ Mettler รุ่น XP 205 DR
- 2.1.2 เครื่อง HPLC ยี่ห้อ Waters รุ่น Alliance e2695 และคอลัมน์ HPLC ชนิดเหล็กกล้าไร้สนิมขนาด 4.6 x 250 มิลลิเมตร บรรจุด้วย Spherisorb NH₂ ขนาดอนุภาค 5 ไมโครเมตร
- 2.1.3 ตู้อบ (oven) ยี่ห้อ BINDER รุ่น FED115
- 2.1.4 เครื่องทำน้ำบริสุทธิ์ (deionizer)
- 2.1.5 ชุดอุปกรณ์การกรองพร้อมแผ่นเมมเบรน (membrane filter) ชนิดไนลอน ขนาด 47 มิลลิเมตร 0.20 ไมโครเมตร

- 2.1.6 ตัวกรอง (syringe filter) ชนิด MCM หรือ cellulose acetate ขนาด 13 มิลลิเมตร 0.20 ไมโครเมตร หรือตัวกรองชนิดอื่นๆ ที่มีคุณสมบัติเหมือนกัน
- 2.1.7 หลอดฉีดยา (syringe) ขนาด 5 มิลลิลิตร
- 2.1.8 ขวดแก้วขนาดเล็ก (vial) ขนาด 2 มิลลิลิตร
- 2.1.9 เครื่องแก้วต่างๆ เช่น ปีเปตต์ ขวดแก้วปริมาตร ขวดแก้วปริมาตรทรงกรวย หลอดแก้วมีจุกปิด (headspace tube) ปีกเกอร์ และกระบอกตวงขนาดต่างๆ
- 2.1.10 อ่างน้ำอัลตราโซนิก (ultrasonic water-bath)
- 2.1.11 อะลูมิเนียมฟอยล์

2.2 สารเคมี

- 2.2.1 อะซิโตรไนไตรล์ ชั้นคุณภาพวิเคราะห์ HPLC
- 2.2.2 ไอโซโพรพานอล
- 2.2.3 น้ำที่มีความบริสุทธิ์สูง มีค่าความต้านทานไฟฟ้าไม่น้อยกว่า 18.2 MΩ·cm
- 2.2.4 โซเดียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟตโมโนไฮเดรต
- 2.2.5 โซเดียมไฮดรอกไซด์
- 2.2.6 สารมาตรฐานเมลามีน ความบริสุทธิ์อย่างน้อยร้อยละ 99.0
- 2.2.7 กรดเกลือละลายซิดิกความเข้มข้นร้อยละ 100 ชั้นคุณภาพวิเคราะห์

2.3 วัสดุตัวอย่าง

ตัวอย่างที่นำมาใช้ในการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธี เป็นภาชนะบรรจุอาหารประเภทเมลามีน ที่ปราศจากสารเมลามีน

2.4 การเตรียมตัวอย่าง

ตัวอย่างก่อนทำการทดสอบจะต้องล้างทำความสะอาดตามวิธีการใช้ที่ระบุ แล้วทำการสกัดเมลามีนจากภาชนะตัวอย่างด้วยสารละลายตัวแทนอาหาร โดยเติมกรดอะซิติกความเข้มข้นร้อยละ 3 (น้ำหนักต่อปริมาตร) (ข้อ 2.2.7) ลงในภาชนะสัมผัสอาหารต่ำกว่าขอบภาชนะ 0.50 เซนติเมตร แล้วปิดด้วยอะลูมิเนียมฟอยล์ บ่มที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยสกัดจำนวน 3 ครั้ง และการสกัดครั้งที่ 3 ให้ปีเปตต์สารละลายตัวแทนอาหาร จำนวน 1 มิลลิลิตร กรองผ่านตัวกรอง ขนาด 0.2 ไมโครเมตร (ข้อ 2.1.6) ลงในขวดแก้วขนาดเล็กสำหรับฉีดเข้าเครื่อง HPLC

2.5 การเตรียมตัวอย่างที่เติมสารละลายมาตรฐาน (spiked sample)

ตัวอย่างภาชนะบรรจุอาหาร เติมสารละลายมาตรฐานเมลามีนที่เตรียมในสารละลายกรดอะซิติกความเข้มข้นร้อยละ 3 (น้ำหนักต่อปริมาตร) (ข้อ 2.2.7) ที่ความเข้มข้น 0.10 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตรลงในตัวอย่าง โดยคำนวณความเข้มข้นตามปริมาตรของสารละลายตัวแทนอาหารที่เติม แล้วนำมาทดสอบตามข้อ 2.4

2.6 การตรวจวัดปริมาณโดยเทคนิคไฮเพอร์ฟอร์แมนส์ลิควิดโครมาโทกราฟี

ความเข้มข้นของสารเมลามีนคำนวณจากการเทียบกับกราฟมาตรฐาน โดยสร้างกราฟมาตรฐานจากสารละลายมาตรฐานเมลามีนในสารละลายตัวแทนอาหารที่ความเข้มข้นระหว่าง 0 ถึง 80 ไมโครกรัมต่อมิลลิลิตรที่กรองผ่านตัวกรองขนาด 0.2 ไมโครเมตร ลงในขวดแก้วขนาดเล็ก ฉีดเข้าเครื่อง HPLC ตามสภาวะเครื่อง HPLC ที่เหมาะสมในการทดสอบตาม DD CEN/TS 13130-27:2005 Materials and articles in contact with foodstuffs: Plastics substances subject to limitation, Part 27: Determination of 2,4,6-triamino-1,3,5-triazine in food simulants ดังนี้

คอลัมน์: ชนิดเหล็กกล้าไร้สนิมขนาด 250 x 4.6 มิลลิเมตรและการดคอลัมน์ บรรจุด้วย Spherisorb NH₂ ขนาดอนุภาค 5 ไมโครเมตร ยี่ห้อ Waters

อุณหภูมิคอลัมน์: 40 องศาเซลเซียส

วัฏภาคเคลื่อนที่: อะซิโตรไนไตรล์ : สารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ ความเข้มข้น 5.0 มิลลิโมลาร์ พีเอช 6.5 (75 : 25)

อัตราการไหล: 1.0 มิลลิลิตรต่อนาที

ปริมาตรที่ฉีด: 20 ไมโครลิตร

เครื่องตรวจวัด: เครื่องตรวจวัดชนิดยูวี (UV detector); ความยาวคลื่น 230 นาโนเมตร

2.7 การทดสอบความใช้ได้ของวิธี

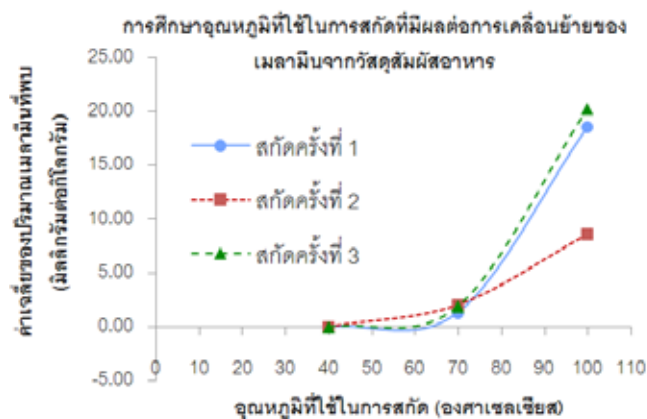
วิธีที่ศึกษาดำเนินการทดสอบความใช้ได้ของวิธีตามแนวทาง EUR 24105 EN: 2009 โดยศึกษาปัจจัยที่เกี่ยวข้อง ดังนี้ ความเป็นเส้นตรง ชัดจำกัดการตรวจพบและชัดเจนการวัดปริมาณ ความแม่นยำและความเที่ยง และประเมินความไม่แน่นอนของการวัด โดยมีรายละเอียดตามที่ระบุในข้อ 3.2

3.ผลและวิจารณ์ (Results and Discussion)

3.1 การศึกษาความเหมาะสมของวิธีการเตรียมตัวอย่าง ใช้ตัวอย่างที่มีการผลิตคราวเดียวกับภาชนะบรรจุอาหารประเภทเมลามีนที่ตรวจพบการเคลื่อนย้ายของสารเมลามีนและทดสอบด้วยสารละลายตัวแทนอาหารคือ สารละลายกรดอะซิติกความเข้มข้นร้อยละ 3 (น้ำหนักต่อปริมาตร)เนื่องจากสารเมลามีนมีการเคลื่อนย้ายออกมาสู่สารละลายตัวแทนอาหาร (food simulant) ชนิดนี้ได้มากที่สุดหรือเรียกว่า worst case โดยได้มีงานวิจัยศึกษาเปรียบเทียบชนิดของสารละลายตัวแทนอาหารกับการเคลื่อนย้ายของสารเมลามีน เช่น เอทานอลร้อยละ 15 เอทานอลร้อยละ 50 น้ำมันมะกอก น้ำกลั่นและกรดแอซิติกร้อยละ 3 พบว่า กรดแอซิติกร้อยละ 3 มี

การเคลื่อนย้ายของสารเมลามีนมากที่สุด [10-12] ซึ่งทำการศึกษา แบ่งเป็น 3 ปัจจัย ดังนี้

3.1.1 อุณหภูมิที่ใช้ในการสกัด ศึกษาที่อุณหภูมิ 40 70 และ 100 องศาเซลเซียส ใช้เวลาในการสกัดที่เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และสกัดทั้งหมด 3 ครั้ง พบว่า เมื่อสกัดที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส ไม่มีการเคลื่อนย้ายของสารเมลามีนจาก วัสดุสัมผัสอาหารไปสู่กรดแอซิดิก ร้อยละ 3 (สารละลาย ตัวแทนอาหาร) และที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส พบว่า การสกัดครั้งที่ 1 มีค่าเฉลี่ย 1.32 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม ซึ่งมี ค่าต่ำที่สุด แต่การสกัดครั้งที่ 2 (2.02 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม) และ 3 (1.92 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม) มีค่าใกล้เคียงกัน และ เมื่อสกัดที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส พบว่า ในการสกัด แต่ละครั้งของวัสดุสัมผัสอาหาร มีค่าแตกต่างกัน โดยการ สกัดครั้งที่ 1 พบปริมาณเมลามีนเฉลี่ย 18.6 มิลลิกรัมต่อ กิโลกรัม, การสกัดครั้งที่ 2 พบปริมาณเมลามีนเฉลี่ย 8.58 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม และการสกัดครั้งที่ 3 พบปริมาณ เมลามีน 20.2 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม



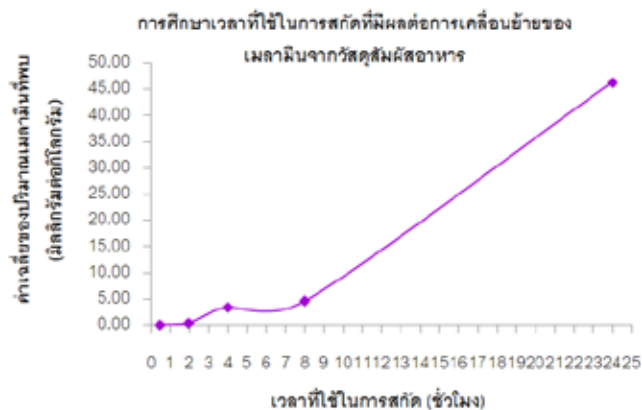
รูปที่ 1 ความสัมพันธ์ของอุณหภูมิ 40 70 และ 100 องศาเซลเซียสกับปริมาณ เมลามีนที่เคลื่อนย้ายจากวัสดุสัมผัสอาหาร

จากรูปที่ 1 พบว่า ในการสกัดเมลามีนจากภาชนะสัมผัสอาหาร ทั้ง 3 ครั้ง มีแนวโน้มไปในทางเดียวกัน คือ ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส ไม่พบปริมาณของเมลามีนในกรดแอซิดิก ร้อยละ 3 แต่เมื่อ เพิ่มอุณหภูมิของสารละลายกรดแอซิดิก ร้อยละ 3 ให้สูงขึ้นเป็น 70 และ 100 องศาเซลเซียส พบปริมาณของเมลามีนในสารละลายกรด แอซิดิก ร้อยละ 3 เพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ โดยเมื่อสกัดที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส พบปริมาณเมลามีนในกรดแอซิดิก ร้อยละ 3 มากที่สุด แสดงว่า อุณหภูมิมีผลต่อการเคลื่อนย้ายของสารเมลามีน แต่เนื่องจากค่าการทำซ้ำที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส มีค่าไม่เป็น ไปตามมาตรฐานกำหนดและการใช้ภาชนะไม่ได้ใช้ในการประกอบ อาหาร ดังนั้นจึงเลือกใช้อุณหภูมิที่ 70 องศาเซลเซียส สำหรับการ

ทดสอบภาชนะ จึงเป็นสภาวะที่ใกล้เคียงกับการใช้งานจริงของผู้ บริโภคมากกว่าที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส

3.1.2 เวลาที่ใช้ในการสกัด ศึกษาโดยสกัดเมลามีนที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส

จากการศึกษาเวลาที่ใช้ในการสกัด ได้แก่ 0.5 2 4 8 และ 24 ชั่วโมง พบว่า เวลาที่ใช้ในการสกัดเมลามีนจากวัสดุสัมผัสอาหาร 0.5 ชั่วโมง ไม่พบปริมาณเมลามีน โดยเมื่อเพิ่มเวลาที่ใช้ในการสกัดเป็น 2 4 8 และ 24 ชั่วโมง ซึ่งมีปริมาณเมลามีนที่ตรวจพบ ดังนี้ เวลาที่ใช้ ในการสกัด 2 ชั่วโมง พบปริมาณเมลามีน 0.43 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม, เวลา 4 ชั่วโมง พบปริมาณเมลามีน 3.41 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม, เวลา 8 ชั่วโมง พบปริมาณเมลามีน 4.54 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม และเวลา 24 ชั่วโมง พบปริมาณเมลามีน 46.4 ไมโครกรัม/มิลลิลิตร

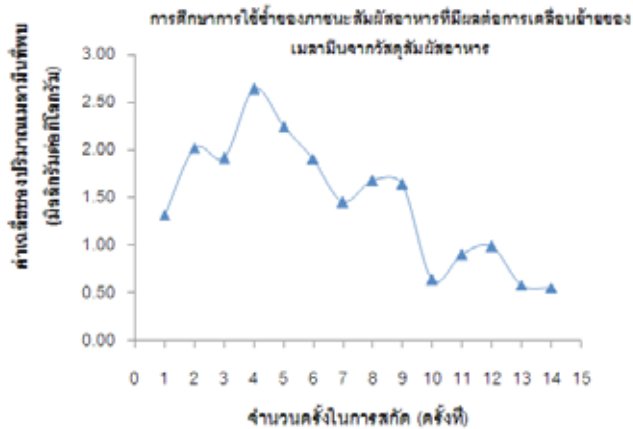


รูปที่ 2 ความสัมพันธ์ของเวลาที่ใช้ในการสกัด 0.5 2 4 8 และ 24 ชั่วโมง ส่ง ผลต่อการเคลื่อนย้ายของเมลามีน จากวัสดุสัมผัสอาหาร โดยอุณหภูมิที่ใช้ใน การสกัดคงที่ที่ 70 องศาเซลเซียส

จากรูปที่ 2 แสดงผลการศึกษาเวลาที่ใช้ในการสกัด ได้แก่ 0.5 2 4 8 และ 24 ชั่วโมง ที่ส่งผลต่อการเคลื่อนย้ายของเมลามีนจากวัสดุ สัมผัสอาหาร โดยให้อุณหภูมิที่ใช้ในการสกัดคงที่ที่ 70 องศาเซลเซียส พบว่า เมื่อใช้เวลาในการสกัดเมลามีนจากภาชนะสัมผัสอาหารมาก ขึ้น จะพบปริมาณเมลามีนในกรดแอซิดิก ร้อยละ 3 เพิ่มขึ้น แสดง ว่า เวลาที่ใช้ในการสกัดมีผลต่อการเคลื่อนย้ายของเมลามีน โดยถ้า อาหารสัมผัสกับวัสดุสัมผัสอาหารประเภทเมลามีนเป็นเวลานาน สาร เมลามีนสามารถที่จะเคลื่อนย้ายมาปนเปื้อนกับอาหารได้ในปริมาณที่ เพิ่มขึ้น แต่โดยปกติระยะเวลาการใช้งานภาชนะประเภทเมลามีน จะสัมผัสอาหารที่ร้อนๆ เพียงช่วงระยะเวลาสั้นๆ ดังนั้นเวลาที่เหมาะ สมในการทดสอบควรเป็นเวลา 2 ชั่วโมง

3.1.3 ศึกษาการใช้ซ้ำของวัสดุสัมผัสอาหาร โดยสกัดตัวอย่าง ซ้ำที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบ ว่า เมื่อนำวัสดุสัมผัสอาหารไปสกัดซ้ำๆ เพื่อศึกษาการนำ

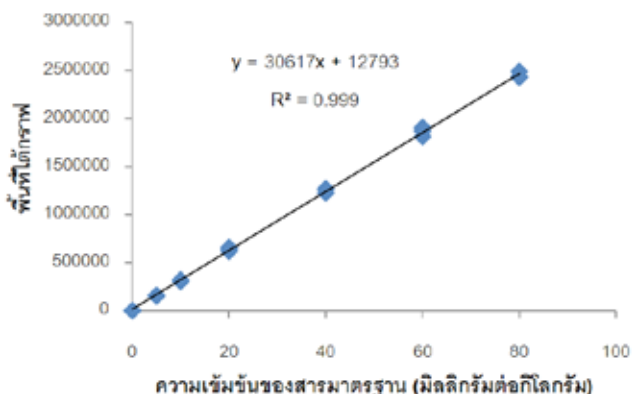
ภาชนะนั้นไปใช้ซ้ำว่าจะมีผลอย่างไรต่อการเคลื่อนย้ายของสารเมลามีนจากวัสดุสัมผัสอาหาร ซึ่งจากการเปรียบเทียบปริมาณการสกัดในช่วงสุดท้าย (ครั้งที่ 13-14) กับการสกัดในช่วงแรก (ครั้งที่ 1-2) ปริมาณเมลามีนในกรดแอสติก ร้อยละ 3 มีแนวโน้มลดลง ดังนั้นการทดสอบจึงใช้การสกัดซ้ำ 3 ครั้ง ซึ่งให้ค่าเฉลี่ยของการเคลื่อนย้ายสารเมลามีนอยู่ในระดับสูง แล้วจึงนำสารละลายตัวแทนอาหารจากการสกัดครั้งที่ 3 มาตรวจวัดด้วยเทคนิค HPLC



รูปที่ 3 ความสัมพันธ์ของจำนวนครั้งในการสกัด (14 ครั้ง) ที่มีผลต่อการเคลื่อนย้ายของเมลามีนจากวัสดุสัมผัสอาหาร โดยให้อุ่นหุภูมิ (70 องศาเซลเซียส) และเวลาที่ใช้ในการสกัดคงที่ (2 ชั่วโมง)

3.2 การทดสอบความใช้ได้ของวิธี

3.2.1 ความเป็นเส้นตรง (Linearity) ของกราฟมาตรฐาน โดยทำการศึกษาในช่วง 0 ถึง 80 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม ได้ค่าสัมประสิทธิ์การกำหนด (coefficient of determination, R^2) เท่ากับ 0.9992 และการวิเคราะห์ส่วนตกค้าง (residual analysis) ให้กราฟที่มีการกระจายอย่างอิสระ



รูปที่ 4 กราฟมาตรฐานของสารเมลามีนในช่วงความเข้มข้น 0 – 80 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม

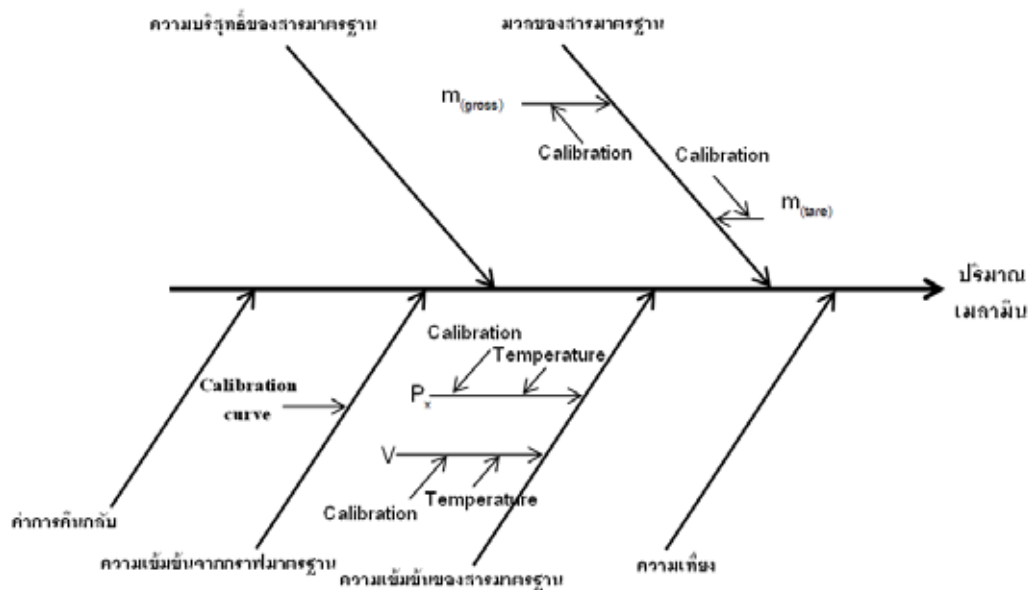


รูปที่ 5 กราฟแสดงส่วนตกค้าง (Residual Plot)

3.2.2 ขีดจำกัดการตรวจพบและขีดจำกัดการวัดปริมาณของวิธีทดสอบ โดยทำการศึกษาด้วยการวัดตัวอย่างแบบลงค์จำนวน 10 ซ้ำ จากการทดลองพบว่า ขีดจำกัดการตรวจพบเท่ากับ 0.60 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม และขีดจำกัดการวัดปริมาณเท่ากับ 2.00 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม

3.2.3 ความแม่นยำและความเที่ยงของวิธีทดสอบ โดยทำการศึกษาด้วยอย่างที่ได้เพิ่มสารละลายมาตรฐานที่ 3 ระดับความเข้มข้นดังนี้ 2.00 33.6 และ 67.2 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม จำนวนความเข้มข้นละ 10 ซ้ำ ซึ่งความแม่นยำแสดงด้วยค่าร้อยละการคืนกลับและความเที่ยงแสดงด้วยค่าส่วนเบี่ยงเบนสัมพัทธ์ จากการทดลองพบว่ามีค่าร้อยละการคืนกลับที่ระดับความเข้มข้น 2.00 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม เท่ากับ 83.1-107.9 และมีค่าส่วนเบี่ยงเบนสัมพัทธ์เท่ากับ 8.68 ค่าร้อยละการคืนกลับที่ระดับความเข้มข้น 33.6 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม เท่ากับ 93.7-108.9 และมีค่าส่วนเบี่ยงเบนสัมพัทธ์เท่ากับ 4.85 ค่าร้อยละการคืนกลับที่ระดับความเข้มข้น 67.2 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม เท่ากับ 95.8-107.0 และมีค่าส่วนเบี่ยงเบนสัมพัทธ์เท่ากับ 3.64

3.2.3 การประเมินค่าความไม่แน่นอนของการวัดตาม EURACHEM/CITAC Guide: 2012 พบว่าที่ระดับความเข้มข้น 2.00 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม มีค่าความไม่แน่นอนขยายเท่ากับ 0.29 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม ดังนั้นวิธีนี้เป็นไปตามเกณฑ์การยอมรับของวิธีตาม EUR 24105 EN: 2009 คือ LOQ + ULOQ เท่ากับ 2.29 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม ซึ่งมีค่าน้อยกว่าเกณฑ์กฎหมายกำหนด 2.5 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม



รูปที่ 6 แหล่งที่มาของค่าความไม่แน่นอน

3.3 เข้าร่วมกิจกรรมทดสอบความชำนาญหรือเปรียบเทียบผลการทดสอบระหว่างห้องปฏิบัติการ เพื่อยืนยันความถูกต้องของวิธีทดสอบเมลามีนในวัสดุสัมผัสอาหาร

การเข้าร่วมการทดสอบความชำนาญรายการเมลามีนด้วยเทคนิค HPLC ของตัวอย่าง Melamine in 3% aq. Acetic Acid กับ FAPAS เดือน กรกฎาคม-กันยายน 2557 ซึ่งมีค่า Z-score ต่ำกว่า 2 แสดงว่า การทดสอบเมลามีนมีความถูกต้องสำหรับการทดสอบในกรดอะซิติก ร้อยละ 3 3.4 การนำวิธีทดสอบไปใช้กับตัวอย่างภาชนะบรรจุอาหารประเภทชามเมลามีน ที่สุ่มมาจากท้องตลาดในเขตพื้นที่กรุงเทพมหานคร จำนวน 22 ตัวอย่างพบสารเมลามีนใน 5 ตัวอย่าง มีค่าอยู่ระหว่าง 6.00 – 15.3 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม และอีกจำนวน 17 ตัวอย่างตรวจไม่พบสารเมลามีน

4.สรุป (Conclusions)

วิธีการสกัดสารเมลามีนจากวัสดุสัมผัสอาหารที่เหมาะสม คือ การใช้กรดอะซิติก ความเข้มข้นร้อยละ 3 (น้ำหนัก/ปริมาตร) เป็นสารละลายตัวแทนอาหาร โดยใช้การบ่มที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมงและตรวจวัดด้วยเทคนิคไฮเพอร์ฟอร์แมนส์ลิควิดโครมาโทกราฟี จากการทวนสอบความใช้ได้ของวิธีพบว่า สารเมลามีนมีช่วงความเป็นเส้นตรงในช่วงความเข้มข้น 0 – 80 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม มีค่าสัมประสิทธิ์การกำหนดเท่ากับ 0.9992 ชิดจำกัดการตรวจพบเท่ากับ 0.60 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม ชิดจำกัดการวัดปริมาณเท่ากับ 2.00 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม ความแม่นยำแสดงด้วยค่าร้อยละการคืนกลับ ซึ่งมีค่าอยู่ในช่วง 83.1 - 108.9 และความเที่ยงแสดงด้วยค่าส่วนเบี่ยงเบนสัมพัทธ์อยู่ในช่วง 3.64 - 8.68 ค่าความไม่แน่นอนขยายเท่ากับ 0.29 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม ที่ระดับความเข้มข้น 2.00 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม ดังนั้นวิธีทดสอบนี้มีความเหมาะสมตามเกณฑ์การยอมรับของวิธีทดสอบวัสดุสัมผัสอาหารตามมาตรฐาน EUR 24105 EN: 2009 และวิธีทดสอบนี้ได้นำไปทดสอบภาชนะบรรจุอาหารประเภทชามเมลามีน โดยสุ่มตัวอย่างในเขตพื้นที่กรุงเทพมหานคร ซึ่งตรวจพบว่าสารเมลามีนมีค่าอยู่ระหว่าง ไม่พบ ถึง 15.3 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม

5.กิตติกรรมประกาศ (Acknowledgement)

ขอขอบคุณกรมวิทยาศาสตร์บริการที่ได้สนับสนุนงบประมาณในการวิจัย

6.เอกสารอ้างอิง (References)

- [1] LUTTER, P., et al. Screening and confirmatory methods for the determination of melamine in cow's milk and milk-based powdered infant formula: Validation and proficiency-tests of ELISA, HPLC-UV, GC-MS and LC-MS/MS. *Food Control*, 2011, 22, 903-913.
- [2] FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION AND WORLD HEALTH ORGANIZATION. *Toxicological and Health Aspects of Melamine and Cyanuric Acid*. Geneva : FAO/WHO, 2009, p.1-74.
- [3] FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION AND WORLD HEALTH ORGANIZATION. Codex Alimentarius Commission. *Agenda Item 5, CX/CF 10/4/5: FAO/WHO*, March 2010, p.1-25.
- [4] LAM, C.W.,et al. Diagnosis and spectrum of melamine-related renal disease: Plausible mechanism of stone formation in humans. *Clin. Chim. Acta.*, 2009, 402, 150-155.
- [5] TOLLESON, W.H., G.W. DIACHENKO, and D. HELLER. *Background paper on the chemistry of melamine alone and in combination with related compounds*. Prepared for the WHO Meeting on Toxicological and Health Aspects of Melamine and Cyanuric Acid, in collaboration with FAO and supported by Health Canada, 1-4 December 2008.
- [6] WORLD HEALTH ORGANIZATION. *Melamine and Cyanuric acid: Toxicity, Preliminary Risk Assessment and Guidance on Levels in Food*. 30 October 2008.
- [7] TITTELMIER, S.A. Methods for the analysis of melamine and related compounds in foods: a review. *Food Addit. Contam.*, 2010, 27, 129-145.
- [8] LU, J., et al. Study on Migration of Melamine from Food Packaging Materials on Markets. *Biomed. Environ. Sci.*, 2009, 22, 104-108.
- [9] UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE FOOD SAFETY AND INSPECTION SERVICE, Office of Public Health Science. *Determination and Confirmation of Melamine by LC/MS/MS*. 12 February 2008. p.1-24.
- [10] BRADLEY, E.L., et al. Comparison of the migration of melamine from melamine-formaldehyde plastics ('melaware') into various food simulants and foods themselves. *Food Addit. Contam.: Part A.*, 2010, 1755-1764.
- [11] CHIK, Z., D.E. MOHAMAD HARON, and E.D. AHMAD. Analysis of melamine migration from melamine food contact articles. *Food Addit. Contam.*, 2011, 28, 967-973.
- [12] JIE, L., J. XIAO., and D.J. YANG. Study on migration of melamine from food packaging materials on markets. *Biomed. Environ. Sci.*, 2009, 22, 104-108.

การศึกษาความเข้มข้นของโพแทสเซียมอะซิเตตต่อโครงสร้างดินเหนียว A study of potassium acetate concentration on clay structure

ศันสนีย์ รักไทยเจริญชีพ^{1*}, กรองกาญจน์ ศิริनुกุลวัฒนา¹, ลดา พันธุ์สุขุมธนา¹
S. Rugthaicharoencheep^{1*}, K. Sirinukunwattana¹, L. Punsukumtana¹

บทคัดย่อ

การศึกษานี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาความเข้มข้นของสารละลายโพแทสเซียมอะซิเตตในการขยายชั้นดินเหนียวเคลโอลินโดยกระบวนการแทรกชั้นดิน (intercalation) และการให้ความร้อนโดยใช้โพแทสเซียมอะซิเตต ความเข้มข้น (3 4 5 6 7 และ 8 โมลาร์) การแช่ดินในสารละลายช่วยทำให้เกิดคอมเพล็กซ์ของดินเหนียวและอะซิเตต จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟร็กโตมิเตอร์ (X-ray diffractometer: XRD) พบว่าเมื่อใช้โพแทสเซียมอะซิเตตความเข้มข้นมากขึ้นทำให้สัดส่วนการเกิดการแทรกชั้นดินเพิ่มขึ้นด้วย อย่างไรก็ตามการศึกษานี้เลือกใช้โพแทสเซียมอะซิเตตความเข้มข้น 5 โมลาร์เพื่อรักษาสีแวดล้อม การเกิดคอมเพล็กซ์ของดินเหนียวและอะซิเตต อย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิห้องใช้เวลา 3 วัน โดยคอมเพล็กซ์ดินจะขยายตัวและถูกแยกชั้นเมื่อโดนความร้อน ผลวิเคราะห์จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวาด (Scanning electron microscopy: SEM) และ XRD พบว่าโพแทสเซียมอะซิเตตมีผลต่อโครงสร้างของดินเหนียว เคลโอลินด้วยการทำให้ชั้นดินเหนียวแยกตัวออกจากกัน

Abstract

This research study aims to study the potassium acetate concentrations on the increase of kaolin interlayers through intercalation and heat treatment processes. The effect of six different concentrations of potassium acetate : KAc (3, 4, 5, 6, 7, and 8 M) were used. The soaking process was applied on clay to form clay-acetate complex. X-ray diffraction (XRD) results indicated that the higher KAc concentration caused the higher intercalation ratio. However, a concentration of 5 M KAc was chosen to gain an optimum intercalation ratio if green chemistry was taken into account. The clay-intercalating complex was carried out completely at room temperature for 3 days. The complex was heat treated to delaminate the expanded layer. SEM and XRD confirmed that KAc especially influence on kaolin structure by expanding the kaolin layer.

คำสำคัญ : การแทรกชั้นดิน, โพแทสเซียมอะซิเตต, การขยายชั้นดิน

Keywords : Intercalation, Potassium acetate, Kaolin expansion

¹ กรมวิทยาศาสตร์บริการ

*Corresponding author E-mail address : ssansanee@dss.go.th

1. Introduction

Kaolin is a crucial raw material for ceramic, paint, plastics, paper, rubber, ink, cements, pesticides, pharmaceuticals and cosmetics industries [1-2]. Its properties are hydrophilic, fine in particle size, platy in shape, low in surface area, and chemically inert [1]. Microstructure of kaolin ($\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$) consists of a silicon tetrahedral sheets and aluminum octahedral sheets in a 1:1 stoichiometric ratio. Each layer adheres together by van der Waals forces and hydrogen bonds from AlOH prohibiting the reaction on AlOH group [2].

Recently, kaolin can be modified for the unique application by intercalation and heat treatment process [2]. One of the interesting applications of a kaolin intercalation is the ion exchange capacity. The ion exchange capacity can be used in embedding cations such as Ag into the kaolin layers to increase the disinfection properties in ceramic glaze. The intercalation is to insert organic compound into the interlamella of stacking kaolin, causing the expanded layer. Potassium acetate (KAc) is a chosen intercalating compound because its strong dipole interactions with the silicate layer induce the layer expansion [3]. Heat treatment will be subsequently applied to eliminate the intercalating compound. These processes activate aluminol group (Al-OH) to be ion exchanger with organic compounds [2]. The previous investigation [4-11] almost focused on the intercalation on high purity of kaolin. However, the natural kaolin from the northern Thailand usually contains quartz and muscovite [12]. A layer of muscovite ($\text{KAl}(\text{Al}_{2/3}\text{Si}_{10/3}\text{O}_{10})(\text{OH})_2$) possesses 2 tetrahedral sheets :1 octahedral sheet arranged in a form of sandwich. K^+ is an interlayer balancing the strong negative charge due to Si for Al tetrahedral substitution. Therefore, muscovite is a chemical inertness [7]. This study try to emphasize the effect of KAc concentration on natural-muscovite containing kaolin.

2. Experimental

2.1 Materials and reagents

2.1.1 Lanna white® clay (LW) from Compound Clay Co., Ltd.

2.1.2 Potassium acetate ($\text{CH}_3\text{COO-K}$) 99% from Fluka Analysis

2.2 Preparation of intercalation and modified clay

The modified clay was prepared by intercalation method and heat treatment on a commercial kaolin LW clay. The LW clay was chosen because of its highest cation exchange capacity. The intercalation clay was prepared by using 50 g of LW clay soaked in 3, 4, 5, 6, 7, and 8 M of KAc solution of 100 ml for 3 days. All suspensions were filtrated using vacuum filtration and dried at 100°C . The modified clay was prepared by heating the intercalation clay at 350°C for 1 hr.

2.3 Characterizations

A wavelength dispersive X-ray fluorescence (WDXRF; Bruker, S8 Tiger) was performed on as received LW clay. The crystalline structure of intercalated clay was investigated using a Bruker X-ray diffraction (XRD, D8 advance). XRD equipped with Ni filtered Cu K radiation, $\lambda = 0.1541 \text{ nm}$, using a voltage of 40 kV and a generator current of 40 mA. The scan was recorded cover a range of $5-80^\circ$ with a step size of 0.02° and a step time of 6 s/step. The degree of intercalation was calculated according to the following equation (Eq.1) [4]

$$\text{Intercalation ratio} = \frac{I_{\text{Intercalation}}}{I_{\text{Intercalation}} + I_{\text{Kaolin}}} \quad \text{----- (Eq.1)}$$

where I_{Kaolin} is the basal d_{001} peak intensity of the unexpanded kaolin and $I_{\text{Intercalation}}$ is the peak intensity of the expanded kaolin.

Particle morphology of as-received clay, intercalated clay, and modified clay were studied by scanning electron microscope (SEM, Philips, XL30). SEM was operated at 13 kV on back-scattered mode. The modified clay samples were placed on a sample stub lined with a carbon tape. The samples were gold-sputtered coated for good electron conduction before putting in the microscope.

3.Results and Discussion

The chemical composition of as-received LW clay is shown in Table 1. The major composition consists of SiO_2 and Al_2O_3 . The XRD pattern (Fig.2) shows that LW clay composed of kaolinite ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5$), muscovite ($\text{KAl}(\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$), albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), mica ($\text{K-Mg-Fe-Al-Si-O-H}_2\text{O}$) and quartz (SiO_2).

Table 1 Chemical composition of LW clay

XRF (% wt)	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	Na_2O	K_2O	CaO	MgO
LW Clay	50.94	34.19	0.05	0.71	0.94	4.28	0.09	0.28

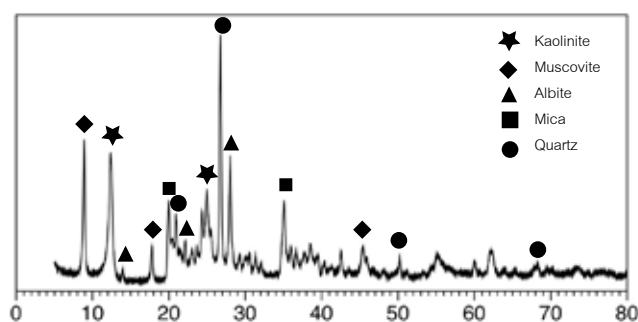


Fig. 1 XRD pattern of LW clay

Figure 2 shows the XRD pattern of LW clay (Fig 2a) and 6 different KAc concentrations (fig 2b – 2g). Notice that in Fig 2a there is no peak at d-spacing = 1.4 nm ($2\theta = 6.2$). Upon adding KAc, the extra peak at $2\theta = 6.2$ gradually appears. The higher KAc concentration, the higher the peak at 6.2 degree. The XRD patterns of LW clay and intercalated clays shows that the basal d-spacing $d_{(001)}$ of kaolinite expands from 0.7 nm ($2\theta = 13$) to 1.4 nm ($2\theta = 6.2$) (increasing 0.7 nm) as shown in Table 2. This expansion is related to the insertion of KAc in the interlayer of stacking kaolin. Moreover, the higher KAc concentrations, the lower intensity of (001) and (002) planes. This can be concluded that KAc could disorder the crystalline structure of kaolin especially on 00l plane. The basal $d_{(002)}$ of muscovite becomes broad peak when the concentration of KAc is higher. This indicated that KAc can disorder well-crystallized muscovite. However, the expanded muscovite reflection is found at the higher concentration of KAc (6-8M) only (Table 2).

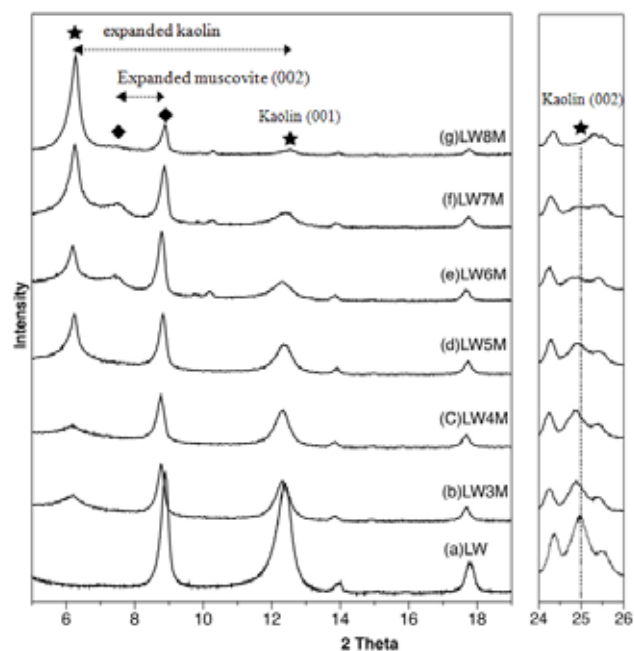
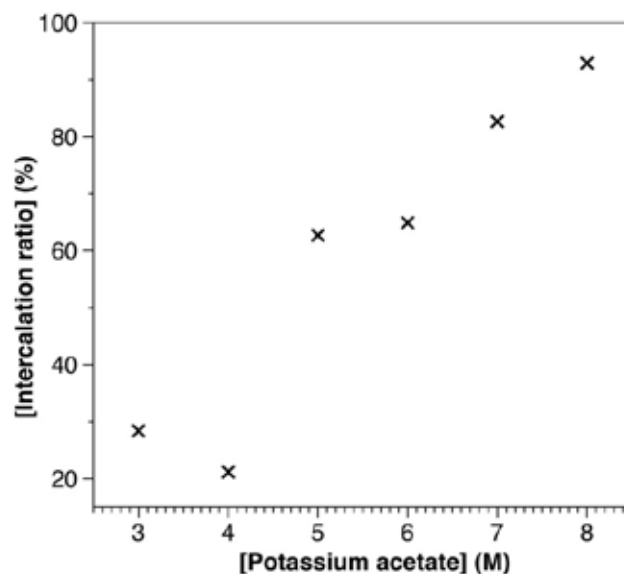


Fig. 2 XRD patterns of (a) LW clay and intercalated with 6 different KAc concentrations of (b)3M, (c)4M, (d)5M, (e)6M, (f)7M, and (g)8M

Table 2 d-Values of normal and expanded (00l) planes from kaolin and muscovite



The intercalation ratio was calculated using Eq.1. The intercalation ratio increases with increasing KAc concentration (Fig 3). The higher KAc concentration caused easier intercalation for kaolinite. Noted that if the KAc concentration was increased from 4 M to 5 M, the intercalation ratio was increased by almost 70%. However, if the KAc concentration was increased from 5 M to 6 M, the intercalation ratio was increased only by 22%. Although the higher intercalation ratio was desirable, green chemistry must be taken into consideration. The 50-60% ratio was

satisfied for cation exchange purpose. Therefore, the 5M KAc concentration was chosen in this study.

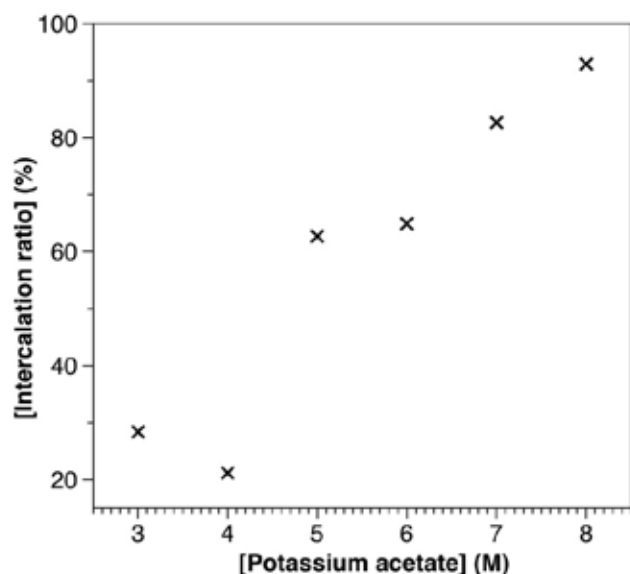


Fig. 3 The intercalation ratio curve of clay-KAc complexes

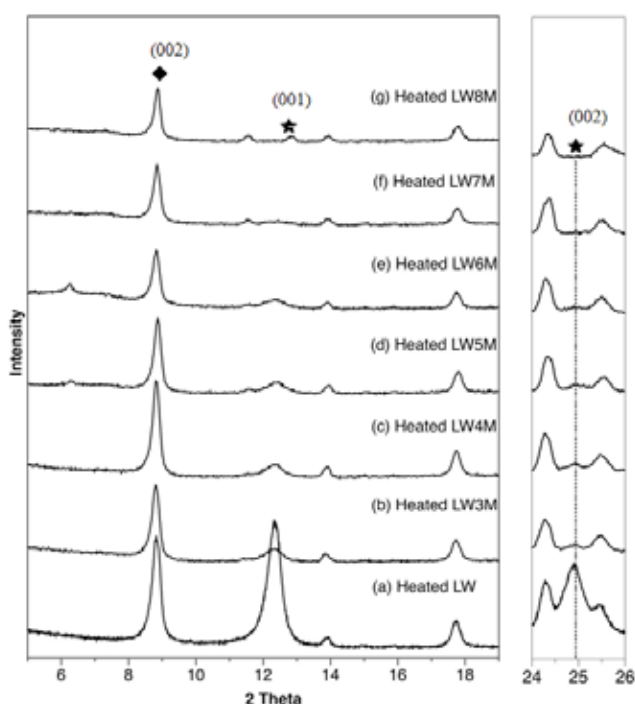


Fig. 4 XRD patterns of (a) heat treatment LW at 350 °C (b) LW3M, (c) LW4M, (d) LW5M, (e) LW6M, (f) LW7M, and (g) LW8M

Fig. 4 shows the XRD patterns of LW clay and KAc-intercalated clay after heat treatment at 350 °C for 1 hr. The intensity of kaolin-expanded peak ($2\theta = 6.2$) and expanded muscovite peak ($2\theta = 7.5$) disappear. (Fig 4b – 4g) because heat treatment accelerated the split of extended kaolin and muscovite layer [1-2,5-6]. The disappearing of

kaolin peaks confirms that the kaolin structure is destroyed due to delamination of kaolin layers. Notice that the XRD pattern of heated LW (Fig 4a) is unchanged compared to the pattern before heating (Fig 2a). The structure of kaolin and muscovite in LW clay remains stable after heating because there is no interference from KAc.

The morphology of a modified kaolin particles was investigated by scanning electron microscope (SEM). A large number of KAc intercalating molecules rapidly penetrate inter lamella resulting in open structure of kaolin layers (Fig.5). In addition, the morphology of modified kaolin indicates the mechanism of the intercalation begins from the edge along one site and moves forward to the opposite site [3]. A modified particle is still agglomerated but the plates are not separated. It could result from the shorten length of heat-treated time.

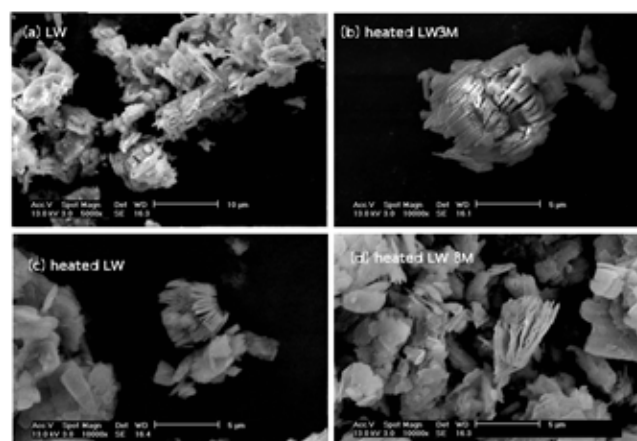


Fig. 5 Modified kaolin particles of (a) LW, (b) heated LW3M, (c) heated LW5M, and (d) heated LW8M.

4. Conclusion

Potassium acetate solution was used to intercalate inter lamella of natural kaolin. KAc had influenced on kaolinite and muscovite structure. Preparation of kaolin and muscovite for the specific application has exploited intercalation and heat treatment process on natural kaolin. Different concentrations have influenced on degree of relating directly to the particle size of modified kaolin particle. The 5M of potassium acetate concentrations satisfied enough intercalation ratio. Heat treatment method was applied on intercalated complex to eradicate the intercalating compound.

5. Acknowledgement

The authors would like to thank the colleagues in the Chemistry Program, the Department of Science Service for the Atomic Absorption measurements.

6. References

- [1] MURRAY, H.H. Overview : clay mineral applications. *Appl. Clay Sci.*, 1991, 5(5-6), 379-395.
- [2] CHENG, H., et al. The thermal behavior of kaolinite intercalation complex- A review. *Thermochim. Acta.*, 2012, 545, 1-13.
- [3] LAGALY, G., M. OGAWA, and I. DEKANY. Clay mineral organic interactions. *Handbook of Clay Science*. Elsevier. 2006
- [4] CHENG, H., et al. Influencing factors on kaolinite-potassium acetate intercalation complexes. *Appl. Clay Sci.*, 2010, 50(4), 476-480.
- [5] CASTELLANO, M., et al. Bulk and surface properties of commercial kaolins. *Appl. Clay Sci.*, 2010, 48, 446-454.
- [6] CHENG, H., et al. Mechanism of dehydroxylation temperature decrease and high temperature phase transition of coal-bearing strata kaolinite intercalated by potassium acetate. *J. Colloid Interface Sci.*, 2012, 376(1), 47-56.
- [7] YU, X., et al. The intercalation of cetyltrimethylammonium cations into muscovite by a two-step process: II. The intercalation of cetyltrimethylammonium cations into Li-muscovite. *J. Solid State Chem.*, 2006, 179(5), 1525-1535.
- [8] CHENG, H., et al. Delamination of kaolinite-potassium acetate intercalates by ball-milling. *J. Colloid Interface Sci.*, 2010, 348(2), 355-359.
- [9] ELBOKL, T.A., and C. DETELLIER. Intercalation of cyclic imides in kaolinite. *J. Colloid Interface Sci.*, 2008, 323, 338-348.
- [10] LETAIEF, S., et al. Nanohybrid materials from interlayer functionalization of kaolinite. Application to the electrochemical preconcentration of cyanide. *Appl. Clay Sci.*, 2008, 42(1-2), 95-101.
- [11] MAKÖ, É., G. RUTKAI, and T. KRISTÖF. Simulation-assisted evidence for the existence of two stable. kaolinite/potassium acetate intercalate complexes. *J. Colloid Interface Sci.*, 2010, 349(1), 442-445
- [12] อุดุลย์ ทรายตัน. การใช้กากดินขาวลำปางเป็นส่วนผสมในการผลิตผลิตภัณฑ์เครื่องปั้นดินเผาชุมชนบ้านม่อนเขาแก้ว จังหวัดลำปาง. รายงานการวิจัย. มหาวิทยาลัยราชภัฏลำปาง. 2554

การตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีวิเคราะห์หาปริมาณฟีนอลในพลาสติก โดยเทคนิคโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง Method validation for determination of phenol in plastic products using high performance liquid chromatography

วงศ์กนก อยู่สงค์^{1*}
Wongkanok Yoosong^{1*}

บทคัดย่อ

การตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีวิเคราะห์หาปริมาณฟีนอลในพลาสติกดำเนินการตามวิธีที่ดัดแปลงจากวิธีมาตรฐาน EN 71, 2005: Safety of toys method โดยใช้เทคนิคโครมาโทกราฟีของเหลวแบบสมรรถนะสูง จากการศึกษาช่วงความเป็นเส้นตรงของวิธีวิเคราะห์พบว่ามีความเป็นเส้นตรงอยู่ในช่วง 0.2-10.0 มิลลิกรัมต่อลิตร ค่าขีดจำกัดของการตรวจหาเท่ากับ 0.03 มิลลิกรัมต่อลิตรและขีดจำกัดในการวัดเชิงปริมาณเท่ากับ 0.2 มิลลิกรัมต่อลิตร ในการศึกษาความเอนเอียงและความเที่ยงของวิธีโดยใช้ตัวอย่างที่เติมสารละลายมาตรฐาน 3 ระดับความเข้มข้น (0.2, 4.0 และ 10.0 มิลลิกรัมต่อลิตร) พบว่ามีค่าคืนกลับอยู่ในช่วงร้อยละ 80-120 และมีค่าความเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์อยู่ระหว่าง 0.01-0.04 ค่าคืนกลับและค่าความเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ที่ได้มีค่าอยู่ในเกณฑ์การยอมรับ ผลการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีวิเคราะห์นั้นพบว่าไม่มีผลกระทบจากเมทริกซ์ของตัวอย่าง เมื่อนำข้อมูลที่ได้จากการศึกษาความเอนเอียงและความเที่ยงมาคำนวณค่าความไม่แน่นอนขยายของการวิเคราะห์ฟีนอลในพลาสติกที่ระดับความเชื่อมั่น 95% พบว่ามีค่าน้อยกว่าร้อยละ 20 ซึ่งสอดคล้องกับค่าความไม่แน่นอนเป้าหมายที่กำหนดไว้ ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าวิธีวิเคราะห์นี้เหมาะกับการใช้งานตามวัตถุประสงค์

Abstract

The method validation for determination of phenol in plastic products was performed by the modified method based on European Standard EN 71-11, 2005: Safety of toys Method using high-performance liquid chromatography. From the study, the calibration graph showed a good linear range from 0.2 to 10 mg/L. The limit of detection was 0.03 mg/L and limit of quantitation was 0.2 mg/L. Bias and precision study were performed by using spike samples at 3 concentration levels (0.2, 4.0 and 10.0 mg/L). The recoveries of phenol in plastic were between 80-120%. Relative standard deviations were between 0.01-0.04. The percentage recovery and relative standard deviation were within acceptance limit. The result showed that there is no matrix effect. Then data from bias and precision study could be used to estimate measurement uncertainty of the method. The expanded uncertainty of phenol at the confidence level of 95% was less than 20% which corresponding to the target uncertainty. Therefore, this method was fit for the intended use.

คำสำคัญ: ฟีนอล, พลาสติก, โครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง

Keywords: Phenol, Plastic, High performance liquid chromatography

¹กรมวิทยาศาสตร์บริการ

* Corresponding author E-mail address : wongkanok@dss.go.th

1. บทนำ (Introduction)

ในปัจจุบันพลาสติกมีความสำคัญต่อชีวิตประจำวันเป็นอย่างมาก เครื่องมือ เครื่องใช้ เครื่องอุปโภคและอุปกรณ์ต่างๆ ล้วนแล้วแต่ทำจากพลาสติกหรือมีพลาสติกเป็นส่วนประกอบ เนื่องจากพลาสติกมีคุณสมบัติพิเศษ คือ มีความเหนียว แข็งแรง น้ำหนักเบา ทนทานต่อสภาวะต่างๆ และสารเคมี เป็นฉนวนไฟฟ้าและฉนวนความร้อนที่ดี สามารถนำไปขึ้นรูปเป็นผลิตภัณฑ์ได้หลากหลายชนิด เช่น อุปกรณ์ของเล่นเด็ก ของตกแต่งบ้าน เสื้อผ้า ภาชนะบรรจุอาหารและเครื่องดื่ม เป็นต้น ซึ่งสารตั้งต้นที่นำมาใช้ในกระบวนการผลิตพลาสติกมีหลายชนิด ขึ้นอยู่กับประเภทและคุณสมบัติของพลาสติกชนิดนั้นๆ

พีนอลเป็นสารชนิดหนึ่งที่ถูกนำมาใช้เป็นสารตั้งต้นในอุตสาหกรรมพลาสติก มักพบเจือปนในบรรจุภัณฑ์สำหรับอาหารและของเล่น สามารถเข้าสู่ร่างกายเมื่อดื่มน้ำที่ปนเปื้อน รับประทานอาหารที่ปนเปื้อนหรือสัมผัสผลิตภัณฑ์ที่ปนเปื้อนพีนอล ซึ่งจะส่งผลให้เกิดปัญหาสุขภาพของมนุษย์ โดยความเป็นพิษแบ่งเป็น 2 ประเภท คือ การเป็นพิษเฉียบพลัน (acute toxic) จะทำให้เกิดการระคายเคืองต่อผิวหนัง เยื่อบุตา เยื่อบุระบบทางเดินหายใจ มีอาการเวียนศีรษะ อาเจียน ท้องร่วง การได้รับพีนอลเข้าทางปากเพียง 4.8 มิลลิกรัม จะทำให้เสียชีวิตได้ภายใน 15 นาที ส่วนความเป็นพิษเรื้อรัง (chronic toxic) เนื่องจากได้รับพีนอลเป็นเวลานานจนเกิดการสะสมในร่างกายแล้วเริ่มปรากฏอาการ เช่น ท้องร่วง เบื่ออาหาร ตัวบวม และอาจก่อให้เกิดโรคมะเร็ง นอกจากนี้ยังอาจทำให้เกิดการเสื่อมสภาพของโปรตีน (protein denature) และทำลายผนังเซลล์ [1] ค่ามาตรฐานพีนอลในผลิตภัณฑ์ของเล่นที่ทำจากพลาสติก ตามมาตรฐาน EN 71: 2005 กำหนดให้มีค่าไม่เกิน 15 มิลลิกรัมต่อลิตรในสารละลายที่ได้จากการเตรียมตัวอย่างพลาสติก การทดสอบหาปริมาณพีนอลสามารถดำเนินการโดยใช้เทคนิคโครมาโตกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง ตรวจวัดด้วย Diode array detector (DAD) ที่ความยาวคลื่น 274 นาโนเมตร ดำเนินการตามวิธีที่ดัดแปลงจากวิธีมาตรฐาน EN 71: 2005 [2, 3] งานวิจัยนี้จึงเป็นการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีวิเคราะห์หาปริมาณพีนอลในพลาสติก (method validation) โดยศึกษา คุณลักษณะเฉพาะต่างๆ ที่สำคัญ ได้แก่ ช่วงความเข้มข้นที่ให้เส้นโค้งการสอบเทียบเป็นเส้นตรง (linearity range) ขีดจำกัดของการตรวจหา (limit of detection, LOD) ขีดจำกัดในการวัดเชิงปริมาณ (limit of quantitation, LOQ) ความเอนเอียง (bias) ความเที่ยง (precision) ผลกระทบจากเมทริกซ์ของตัวอย่าง (matrix effect) และการประมาณค่าความไม่แน่นอนของผลการวัด (uncertainty of measurement) [4, 5] เพื่อยืนยันความถูกต้องแม่นยำและน่าเชื่อถือของผลการทดสอบ รวมทั้งพิสูจน์ว่าวิธีที่ทดสอบมีความเหมาะสมตรงตามวัตถุประสงค์ที่ต้องการใช้งาน

2. วิธีการทดลอง (Experimental)

2.1 เครื่องมือและวัสดุอุปกรณ์

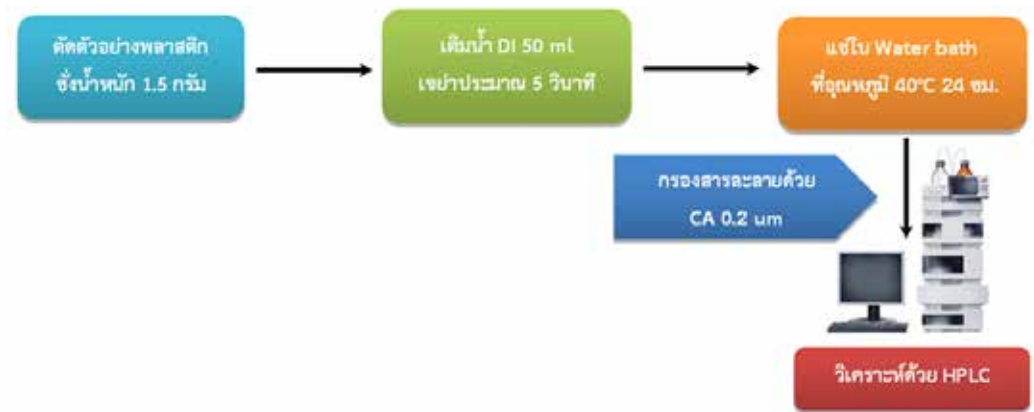
- 2.1.1 เครื่อง high performance liquid chromatography รุ่น 1200 ยี่ห้อ Agilent ประกอบด้วย Diode array detector
- 2.1.2 คอลัมน์ Stainless steel: Zorbax XDB C18 ความยาว 150 มิลลิเมตร, เส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 4.6 มิลลิเมตร, บรรจุด้วยวัสดุ ODS ขนาดอนุภาค 3.5 ไมครอน
- 2.1.3 เครื่องชั่งยี่ห้อ Mettler รุ่น AB204 - S/FACT ความละเอียด 0.0001 กรัม
- 2.1.4 ขวดแก้ววัดปริมาตรสีชา เกรดเอ (Volumetric flask class A) ขนาด 50 มิลลิลิตร และ 100 มิลลิลิตร
- 2.1.5 ปิเปตวัดปริมาตร เกรดเอ (Volumetric pipette class A) ขนาดต่างๆ
- 2.1.6 ขวดแก้วใส่สารละลาย (Reagent bottle) ขนาด 250 มิลลิลิตร
- 2.1.7 บิวเรตต์ เกรดเอ (Burette class A) ขนาด 50 มิลลิลิตร
- 2.1.8 อ่างน้ำควบคุมอุณหภูมิ (Water bath) ยี่ห้อ Heto Lab Equipment รุ่น SBD 50 WARM
- 2.1.9 เยื่อกรองเมมเบรน Cellulose acetate (CA) ขนาด 0.2 ไมครอน

2.2 มาตรฐาน สารเคมีและอื่นๆ

- 2.2.1 น้ำปราศจากไอออน (Deionized water)
- 2.2.2 เมทานอล ชนิด HPLC
- 2.2.3 สารละลายมาตรฐานพีนอล ชนิด GR ของ Merck ใช้เป็น working standard ความเข้มข้น 1,000 มิลลิกรัมต่อลิตร
- 2.2.4 วัสดุอ้างอิงพีนอล ความเข้มข้น 1,000 มิลลิกรัมต่อลิตร ของ RESTEK, Certificate จาก RESTEK lot no. A0101912 (ได้รับการรับรองจาก irac-MRA และ A2LA)
- 2.2.5 สารละลายมาตรฐานพีนอล ระดับ working standard ที่ความเข้มข้น 0.2, 1.0, 2.0, 4.0, 10.0 มิลลิกรัมต่อลิตร เตรียมโดยการเจือจางสารละลายมาตรฐานพีนอล 1,000 มิลลิกรัมต่อลิตร (ข้อ 2.2.3) ด้วยน้ำปราศจากไอออน

2.3 วิธีการวิเคราะห์

2.3.1 การเตรียมตัวอย่าง



2.3.2 การวิเคราะห์ด้วยเครื่อง high performance liquid chromatography

การวิเคราะห์หาปริมาณฟีนอล โดยมีสภาวะดังนี้ อัตราการไหล 1 มิลลิลิตรต่อนาที อัตราส่วนของสารละลายเฟสเคลื่อนที่ 40:60 (น้ำ : เมทานอล) ความยาวคลื่น 274 นาโนเมตรและตั้งอุณหภูมิที่ส่วนควบคุมอุณหภูมิของคอลัมน์ที่ 40 องศาเซลเซียส การระบุพีคของฟีนอล โดยการเปรียบเทียบเวลา (Retention time, t_R) ของพีคสารมาตรฐานกับพีคของสารละลายตัวอย่าง คำนวณผลโดยนำพื้นที่พีคของสารละลายมาตรฐานมาสร้างเส้นโค้งการสอบเทียบและนำพื้นที่พีคของสารละลายตัวอย่างมาคำนวณหาความเข้มข้นของฟีนอล ในสารละลายตัวอย่าง (C) เป็นมิลลิกรัมต่อลิตร (mg/L) จากนั้นคำนวณปริมาณฟีนอล ในตัวอย่าง (W) กรัม

$$\text{ปริมาณฟีนอล, mg/kg} = \frac{C \times V}{W}$$

เมื่อ C = ความเข้มข้นของฟีนอลที่ได้จากเส้นโค้งการสอบเทียบ, mg/L
V = ปริมาตรสุดท้าย, mL
W = น้ำหนักตัวอย่างที่ใช้, g

2.3.3 การตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีวิเคราะห์ [4]

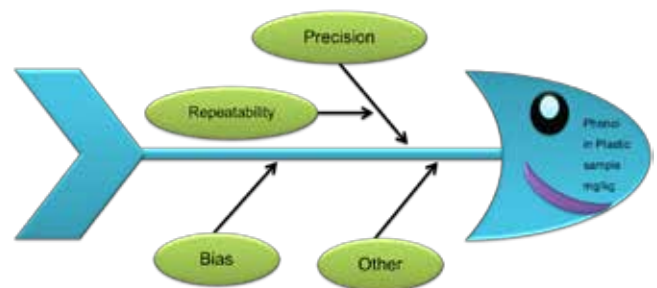
การหาช่วงความเข้มข้นที่ให้เส้นโค้งการสอบเทียบเป็นเส้นตรง โดยพิจารณาค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจ (Correlation of determination, R^2) ของเส้นโค้งการสอบเทียบ โดยค่า $R^2 \geq 0.995$

ขีดจำกัดของการตรวจหาและขีดจำกัดในการวัดเชิงปริมาณ ศึกษาจากการเติมสารมาตรฐาน (spike sample) ที่มีความเข้มข้นต่ำจำนวน 10 ขั้ว ลงในตัวอย่าง จากนั้นคำนวณค่า และ

การศึกษาความเอนเอียงและความเที่ยง โดยทดสอบตัวอย่างที่เติมสารมาตรฐานอ้างอิงฟีนอล ที่ระดับความเข้มข้น 0.2, 4.0 และ 10.0 มิลลิกรัมต่อลิตร ความเข้มข้นละ 10 ขั้ว ในสภาวะ repeatability และ intermediate repeatability ตามลำดับ

การพิสูจน์ผลกระทบจากเมทริกซ์ของตัวอย่าง โดยทำการทดสอบตัวอย่างที่ไม่มีสารที่ต้องการทดสอบและทดสอบตัวอย่างที่เติมสารมาตรฐาน 3 ระดับความเข้มข้น (0.2, 4.0 และ 10.0 มิลลิกรัมต่อลิตร) ความเข้มข้นละ 10 ขั้ว แล้วสร้างกราฟระหว่างค่าความเข้มข้นของ matrix spiked sample กับ ค่าเฉลี่ยของ Peak area จากนั้นเปรียบเทียบค่าความชัน (slope) ที่ได้กับค่าความชันของเส้นโค้งการสอบเทียบ โดยเกณฑ์กำหนดค่าความชันแตกต่างกันไม่เกินร้อยละ 10 จึงจะถือว่าเมทริกซ์ของตัวอย่างไม่มีผลกระทบต่อการทดสอบ

การประมาณค่าความไม่แน่นอนของผลการวัด โดยใช้แนวทางการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธี (Method validation approach) [5] หาแหล่งค่าความไม่แน่นอนการวัดปริมาณฟีนอลในพลาสติกโดยใช้แผนภูมิแกงปลา ดังแสดงในรูปที่ 1 [6] จากนั้นคำนวณหาความไม่แน่นอนแต่ละแหล่งและค่าความไม่แน่นอนรวมและค่าความไม่แน่นอนขยายที่ระดับความเชื่อมั่น 95%



รูปที่ 1 แผนภูมิแกงปลาแสดงแหล่งของความไม่แน่นอน ที่ใช้ข้อมูลจากการศึกษา method validation

3. ผลและวิจารณ์ (Results and Discussion)

ผลจากการศึกษาความใช้ได้ของวิธีทดสอบ พบว่าช่วงความเป็นเส้นตรงของสารละลายมาตรฐานพีนอล อยู่ในช่วงความเข้มข้น 0.2 - 10.0 มิลลิกรัมต่อลิตร พบว่ามีค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจเท่ากับ 0.99999 ค่าความไม่แน่นอนของการวัดที่ระดับความเชื่อมั่น 95% พบว่ามีค่าน้อยกว่าค่าเป้าหมายที่กำหนดไว้ที่ร้อยละ 20 ดังแสดงในตารางที่ 1

ตารางที่ 1 ขีดจำกัดของการตรวจหา ขีดจำกัดในการวัดเชิงปริมาณ ช่วงความเข้มข้นที่ให้เส้นโค้งการสอบเทียบเป็นเส้นตรง และค่าความไม่แน่นอน

พารามิเตอร์	n = 10
ขีดจำกัดของการตรวจหา (มิลลิกรัมต่อลิตร)	0.03
ขีดจำกัดในการวัดเชิงปริมาณ (มิลลิกรัมต่อลิตร)	0.2
ช่วงความเข้มข้นที่ให้เส้นโค้งการสอบเทียบเป็นเส้นตรง (มิลลิกรัมต่อลิตร)	0.2 – 10.0
ค่าความไม่แน่นอนขยายที่ระดับความเชื่อมั่น 95% (ร้อยละ)	15.7

จากการศึกษาความโอนเอียงและความเที่ยง ในสภาวะ repeatability และ intermediate repeatability พบว่าค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์น้อยกว่า ร้อยละ 10 และค่าคืนกลับอยู่ในช่วงร้อยละ 80 – 120 ดังแสดงในตารางที่ 2 และ 3 ตามลำดับ

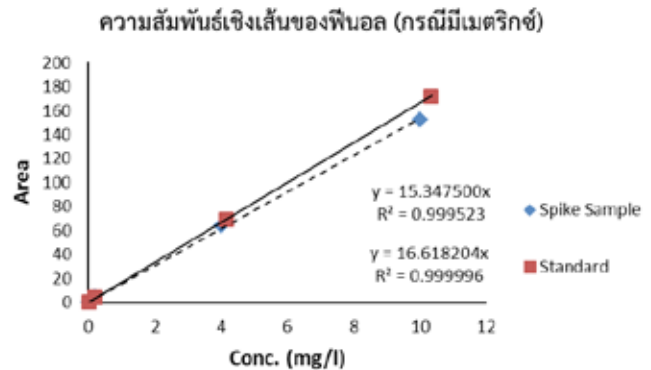
ตารางที่ 2 ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (%RSD) ภายในวันเดียวกัน และระหว่างวัน

ความเข้มข้นที่เติมลงในตัวอย่าง (มิลลิกรัมต่อลิตร)	Repeatability	Intermediate repeatability
0.2	0.022	0.037
4.0	0.015	0.020
10.0	0.010	0.005

ตารางที่ 3 ค่าคืนกลับที่ได้การวิเคราะห์ปริมาณพีนอลในพลาสติก (n = 10)

ความเข้มข้นที่เติมลงในตัวอย่าง (มิลลิกรัมต่อลิตร)	ความเข้มข้นที่วัดได้ (มิลลิกรัมต่อลิตร)	ค่าคืนกลับ (ร้อยละ)
0.0	0.00	-
0.2	0.21	105
4.0	3.79	95
10.0	9.17	92

การพิสูจน์ผลกระทบบางจากเมทริกซ์ของตัวอย่าง โดยเปรียบเทียบค่าความชัน ที่ได้จากการสร้างกราฟกรณีมีเมทริกซ์ของตัวอย่างพลาสติกซึ่งมีค่าเท่ากับ 16.62 กับค่าความชันกรณีไม่มีเมทริกซ์ของตัวอย่างพลาสติกซึ่งมีค่าเท่ากับ 15.35 พบว่ามีค่าความแตกต่างของความชันเท่ากับร้อยละ 7.7 ข้อมูลแสดงในรูปที่ 2



รูปที่ 2 กราฟเปรียบเทียบความสัมพันธ์เชิงเส้นของความเข้มข้นพีนอลและพื้นที่พีค กรณีไม่มีเมทริกซ์ของตัวอย่างพลาสติกและเมทริกซ์ของตัวอย่างพลาสติก

4. สรุป (Conclusion)

การทดสอบความใช้ได้ของวิธีการวิเคราะห์ปริมาณพีนอลในพลาสติกโดยเทคนิคโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง เป็นวิธีที่ดัดแปลงจากวิธีมาตรฐาน EN 71, 2005: Safety of toys method ผลจากการตรวจสอบคุณลักษณะเฉพาะต่างๆ ได้แก่ ช่วงความเข้มข้นที่ให้เส้นโค้งการสอบเทียบเป็นเส้นตรง ขีดจำกัดของการตรวจหา ขีดจำกัดในการวัดเชิงปริมาณ ความโอนเอียง ความเที่ยง การพิสูจน์ผลกระทบบางจากเนื้อสารและการประมาณค่าความไม่แน่นอน พบว่าเป็นไปตามเกณฑ์การยอมรับที่กำหนด แสดงว่าวิธีทดสอบนี้เหมาะกับการใช้งานตามวัตถุประสงค์และสามารถนำไปทดสอบหาปริมาณพีนอลในผลิตภัณฑ์ประเภทพลาสติกเพื่อคุ้มครองความปลอดภัยให้กับผู้บริโภค และสามารถทดสอบตัวอย่างได้ในช่วงความเข้มข้นซึ่งรองรับกฎหมายของประเทศทางสหภาพยุโรปที่กำหนดไว้ไม่เกิน 15 มิลลิกรัมต่อลิตร [3]

5. กิตติกรรมประกาศ (Acknowledgement)

ขอขอบคุณบุคลากรโครงการเคมีที่ช่วยให้คำแนะนำ และสนับสนุน ทำให้การดำเนินงานในครั้งนี้สำเร็จตามวัตถุประสงค์

6.เอกสารอ้างอิง (References)

- [1] ECB. *European Union Risk Assessment Report – Phenol*, 1 – 240, 2006.
- [2] EUROPEAN COMMISSION. “*EN 71-10:2005 Safety of toys-Part 10: Organic chemical compounds – Sample preparation extraction*”, 9-10, January 12nd 2006.
- [3] EUROPEAN COMMISSION. “*EN 71-11:2005 Safety of toys-Part 11: Organic chemical compounds – Methods of analysis*”, 21-23, November 22nd 2005.
- [4] EURACHEM. *Guide: the fitness for purpose of analytical methods, a laboratories guide for method validation and related topics*, 2nd ed. [Online]. 2014. Available from: <http://www.eurachem.org>.
- [5] BARWICK, V.J., and S.L.R. ELLISON. *VAM Project 3.2.1 development and harmonisation of measurement uncertainty principles. Part(d): protocol for uncertainty evaluation from validation data. Version 5.1.2000*.
- [6] EURACHEM/ CITAC. *Guide CG4: quantifying uncertainty in analytical measurement*, 3rd ed. [Online]. 2012. Available from: <http://www.eurachem.org>.

การหาค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานเป้าหมายของ กิจกรรมทดสอบความชำนาญโดยใช้สถิติ Algorithm S Setting the target standard deviation for proficiency testing assessment by Algorithm S

วรรณิ อู่ไพบูรณ์^{1*}, รัชดา เหมปฐวี¹, พจมาน ท่าจิ้น¹
Wanee Aupaiboon^{1*}, Rachada Hemapattawee¹, Pochaman Tagheen¹

บทคัดย่อ

การศึกษานี้เป็นการหาค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานเป้าหมายของกิจกรรมทดสอบความชำนาญรายการสารที่ละลายได้ทั้งหมดในน้ำ โดยใช้ข้อมูลค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานโรบัสต์จากการจัดกิจกรรมการทดสอบความชำนาญที่จัดขึ้นในระหว่างปี พ.ศ. 2551 ถึง พ.ศ. 2557 ที่มีค่าความเข้มข้นของตัวอย่างอยู่ในช่วง 300 - 400 mg/L นำมาหาค่าของส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานเป้าหมายของกิจกรรมโดยใช้รูปแบบสถิติ Algorithm S (ISO 13528:2005) มาประยุกต์ใช้ในการคำนวณ พบว่าค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานเป้าหมายที่ได้มีค่าเท่ากับ 5.0 %RSD ซึ่งสอดคล้องกับเกณฑ์ทางเทคนิคในการประเมินสมรรถนะห้องปฏิบัติการ ผลจากการวิจัยครั้งนี้ทำให้ได้ค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานเป้าหมายที่เหมาะสมสำหรับช่วงความเข้มข้นของตัวอย่าง ซึ่งสามารถนำแนวทางนี้ไปประยุกต์ใช้กับช่วงความเข้มข้นอื่นและตัวอย่างชนิดอื่นต่อไป

Abstract

This study aims to determine the target standard deviation for proficiency assessment of total dissolved solids in water scheme. Standard deviations from previous proficiency schemes which conducted during 2008 to 2014 at the concentration range of 300 - 400 mg/L were collected. The target standard deviations for proficiency assessment were calculated using Algorithm S (ISO 13528:2005) approach. It is found that the target standard deviation is 5.0 %RSD. This is corresponding with the technical criteria for evaluate laboratories' performance. Acceptable target standard deviation in the same range of the sample concentration was achieved. This approach can be applied to the other concentration range and other sample matrix for proficiency testing scheme.

คำสำคัญ: ค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานเป้าหมาย กิจกรรมทดสอบความชำนาญ อัลกอริธึมเอส

Keywords: target standard deviation, proficiency testing assessment, Algorithm S

¹ กรมวิทยาศาสตร์บริการ

* Corresponding author E-mail address : wanee@dss.go.th

1. บทนำ (Introduction)

การทดสอบความชำนาญ (Proficiency Testing) เป็นเทคนิคหนึ่งของการประกันคุณภาพห้องปฏิบัติการและใช้สำหรับการเฝ้าระวังสมรรถนะในการดำเนินงานอย่างต่อเนื่องของห้องปฏิบัติการเพื่อแสดงความสามารถในการทดสอบของห้องปฏิบัติการให้เป็นที่ยอมรับแก่ลูกค้า ผู้ตรวจรับรองและหน่วยงานที่กำลังดูแล และเป็นไปตามข้อกำหนดมาตรฐานสากล ISO/IEC 17025:2005 ขั้นตอนการดำเนินกิจกรรมการทดสอบความชำนาญห้องปฏิบัติการ ประกอบด้วย การแจกจ่ายตัวอย่างที่เหมือนกันหรือตัวอย่างที่คล้ายกันให้แก่ห้องปฏิบัติการเพื่อทดสอบ โดยทั่วไปจะใช้วิธีที่ห้องปฏิบัติการใช้อยู่เป็นประจำ แต่ในบางกรณีผู้จัดกิจกรรมอาจกำหนดวิธีทดสอบเฉพาะให้กับห้องปฏิบัติการ ผลการทดสอบจะถูกส่งกลับมายังผู้จัดกิจกรรมการทดสอบความชำนาญภายในระยะเวลาที่กำหนดไว้ จากนั้นผู้จัดกิจกรรมจะทำการประเมินสมรรถนะของห้องปฏิบัติการจากผลที่ห้องปฏิบัติการส่งกลับมาโดยใช้รูปแบบสถิติที่เหมาะสมและมีเกณฑ์แสดงความสามารถของห้องปฏิบัติการ

การประเมินสมรรถนะของห้องปฏิบัติการมีหลายรูปแบบสำหรับรูปแบบที่นิยมใช้เป็นการให้คะแนนในรูปแบบ z-score ซึ่งคำนวณได้จากค่าส่วนต่างของผลการทดสอบของห้องปฏิบัติการกับค่ากำหนด ทหารด้วยค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานที่ใช้ในการประเมินสมรรถนะห้องปฏิบัติการดังสมการที่ 1 [1]

$$z\text{-score} = (x - X) / \sigma_p \quad (1)$$

x = ผลการทดสอบจากห้องปฏิบัติการ

X = ค่ากำหนด (Assigned value)

σ_p = ค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานของการประเมินการทดสอบความชำนาญ (Standard deviation for proficiency assessment)

สำหรับเกณฑ์การประเมินสมรรถนะของห้องปฏิบัติการด้วยค่า z-score แสดงในตารางที่ 1 ซึ่งถ้าผลของ |z-score| มีค่ามากกว่าหรือเท่ากับ 3 แสดงว่าผลการทดสอบนั้นจัดเป็น outlier ห้องปฏิบัติการจำเป็นต้องหาสาเหตุและดำเนินการแก้ไข และถ้าผลของ |z-score| มีค่ามากกว่า 2 แต่น้อยกว่า 3 แสดงว่าผลการทดสอบอยู่ในเกณฑ์ที่ต้องระวังอาจจะต้องทบทวนวิธีการทดสอบ

ตารางที่ 1 แสดงเกณฑ์การประเมินค่า z-score

การแสดงผลค่า z-score	เกณฑ์การยอมรับ
$ z < 2$	ผลเป็นที่น่าพอใจ (Satisfactory)
$2 < z < 3$	ผลเป็นที่น่าสงสัย (Questionable)
$ z > 3$	ผลไม่เป็นที่น่าพอใจ (Unsatisfactory)

จากสมการที่ 1 คณะผู้จัดกิจกรรมเป็นผู้กำหนดค่าที่เหมาะสมของค่ากำหนดและค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานของการประเมินการทดสอบความชำนาญ เพื่อให้บรรลุเป้าหมายของกิจกรรม โดยสถิติที่ผู้จัดกิจกรรมนิยมใช้ คือวิธีการดำเนินการตาม Algorithm A ของมาตรฐาน ISO13528:2005 ซึ่งเป็นสถิติชนิดโรบัสต์ (robust statistic) ผลจากการคำนวณจะได้ค่ากำหนดเรียกว่า ค่าเฉลี่ยโรบัสต์ (robust average) และค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานเรียกว่าค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานโรบัสต์ (robust standard deviation) นำมาใช้ในการประเมินความสามารถของห้องปฏิบัติการ

ในการประเมินความสามารถของห้องปฏิบัติการในแต่ละกิจกรรม ผู้จัดกิจกรรมควรมีการกำหนดค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานที่เหมาะสมไว้ล่วงหน้า เนื่องจากการจัดกิจกรรมแต่ละครั้งอาจไม่เป็นรูปแบบเดียวกัน เป็นผลทำให้การเลือกใช้ค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานโรบัสต์อาจไม่เหมาะสม ดังนั้นจึงควรกำหนดค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานที่เหมาะสมขึ้นมา หรือเรียกว่า ค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานเป้าหมาย (target standard deviation, target SD) เพื่อเป็นการกำหนดเกณฑ์ในการยอมรับค่าความแปรปรวนของข้อมูลที่ใช้ในการประเมินความสามารถของห้องปฏิบัติการ อีกทั้งสามารถใช้ค่านี้เป็นส่วนหนึ่งในเกณฑ์การประเมินค่าความเป็นเนื้อเดียวกันของตัวอย่าง (homogeneity) ได้อีกด้วย นอกจากนี้ยังสามารถลดปัญหาเดิมที่ไม่สามารถนำข้อมูลจากการจัดกิจกรรมแต่ละครั้งมาใช้เพื่อเป็นแนวทางในการปรับปรุงและประเมินความสามารถของห้องปฏิบัติการ

การกำหนดค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานเป้าหมาย ตามมาตรฐาน ISO13528:2005 สามารถหาได้จากหลายวิธีเช่น จากข้อกำหนดของกฎหมาย จากประวัติการจัดกิจกรรมฯ จากความเห็นของผู้เชี่ยวชาญ จากค่าความเที่ยง (precision) ของวิธีมาตรฐาน หรือจากสมการ Horwitz เป็นต้น การกำหนดค่า target SD รายการ Total dissolved solids in water จากค่าความเที่ยงของวิธีมาตรฐาน มีข้อจำกัดคือวิธีทดสอบมาตรฐานมีการกำหนดค่าความเที่ยงที่ไม่ครอบคลุมทุกช่วงความเข้มข้น เนื่องจากวิธีทดสอบนี้เป็นแบบ empirical การใช้การคำนวณตามสมการ Horwitz จึงไม่เหมาะสม ในการประเมินสมรรถนะห้องปฏิบัติการจึงใช้ค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานจากผู้เข้าร่วมกิจกรรมฯ เป็นค่าเป้าหมาย การศึกษาครั้งนี้เป็นการหาค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานเป้าหมาย โดยนำข้อมูลค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน

โรบัสต์ที่ได้จากการจัดกิจกรรมระหว่างปี พ.ศ. 2551 ถึง พ.ศ. 2557 นำมาคำนวณค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานรวม โดยใช้สถิติ Algorithm S ซึ่งเป็นสถิติแบบโรบัสต์ประเภทหนึ่งที่ใช้สำหรับหาค่ารวมของข้อมูลที่เป็นค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานหรือค่าพิสัย (range) ตาม ISO 13528:2005 [3] และทำการเปรียบเทียบกับการหาผลรวมของค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานแบบ pooled SD

2. วิธีการศึกษา (Experimental)

2.1 รวบรวมข้อมูล Robust standard deviation (s^*)

จากการจัดกิจกรรมทดสอบความชำนาญรายการ

Total dissolved solids in water ที่จัดโดยศูนย์

บริหารจัดการทดสอบความชำนาญห้องปฏิบัติการ กรม

วิทยาศาสตร์บริการ ระหว่างปี พ.ศ. 2551 ถึง พ.ศ.

2557

2.2 นำค่า Robust standard deviation (s^*) ของข้อมูล

ในข้อ 2.1 มาคำนวณอยู่ในรูป %Relative standard deviation (%RSD)

2.3 คำนวณหาค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานเป้าหมาย ซึ่งอยู่ในรูป Target SD (w^*) โดยใช้สถิติ Algorithm S

2.3.1 เรียงข้อมูลค่า %RSD ที่คำนวณได้จากข้อ 2.2 จากค่าน้อยไปค่ามาก ($w_1, w_2, \dots, w_p, \dots, w_p$)

เมื่อ w คือ ค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน

2.3.2 กำหนดให้ V เป็นค่า degree of freedom ของข้อมูล w_i

เมื่อ w_i คือ ค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานของข้อมูลที่มีจำนวน

เท่ากับ p ดังนั้น ค่า $V = p - 1$ สำหรับ ค่า η และ ค่า ξ สามารถใช้ค่าจากตารางที่ 2

2.3.3 หาค่า w^* ครั้งแรก มีค่าเท่ากับ ค่ามัธยฐานของข้อมูลทั้งหมดที่นำมาประมวลผล

$w^* = \text{median}$ ของ w_i ($i = 1, 2, \dots, p$)

2.3.4 ปรับค่า w^* ใหม่ โดยใช้สมการที่ (2) ถึง (4) ดังนี้

2.3.4.1 หาค่า ψ จากสมการที่ (2)

$$\psi = \eta \times w^* \quad (2)$$

2.3.4.2 หาค่า w_i^* จากสมการ (3)

โดยใช้ค่า w_i เมื่อ $i = 1, 2, \dots, p$

$$w_i^* = \begin{cases} \psi & \text{เมื่อ } w_i > \psi \\ w_i & \text{เมื่อ } w_i \leq \psi \end{cases} \quad (3)$$

2.3.4.3 คำนวณค่า w^* จากสมการ (4)

$$w^* = \xi \sqrt{\sum_{i=1}^p (w_i^*)^2 / p} \quad (4)$$

2.3.4.4 คำนวณซ้ำตั้งแต่สมการที่ (2) ถึง (4) จนผลการ

คำนวณของค่า w^* ที่ได้รับในแต่ละครั้งมีการเปลี่ยนแปลงน้อยมาก (เลขนัยสำคัญตำแหน่งที่ 3 ของข้อมูลไม่เปลี่ยนแปลง)

2.3.4.5 ค่า robust w^* คือ ค่า w^* ที่ได้จากการคำนวณ

ในข้อ 2.3.4.4 ซึ่งค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานเป้าหมายที่ได้รับ คือ ค่า robust w^*

ตารางที่ 2 ค่าตัวแปรที่ใช้ในการคำนวณสถิติ Robust: Algorithm S^[3]

Degrees of freedom, V	Limit factor, η	Adjustment factor, ξ
1	1.645	1.097
2	1.517	1.054
3	1.444	1.039
4	1.395	1.032
5	1.359	1.027
6	1.332	1.024
7	1.310	1.021
8	1.292	1.019
9	1.277	1.018
10	1.264	1.017

2.4 คำนวณหาค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานเป้าหมาย โดยใช้วิธีแบบ pooled SD

นำค่า %RSD ที่คำนวณได้จากข้อ 2.2 มาใช้สำหรับคำนวณหา Target SD ตามสมการที่ 5

$$\text{pooled SD (\%RSD)} = \sqrt{\frac{\sum (n_i - 1) s_{r,i}^2}{\sum (n_i - 1)}} \quad (5)$$

$s_{r,i}$ = standard deviation ของแต่ละชุดตัวอย่าง (%RSD)

n = จำนวนข้อมูลในแต่ละชุดตัวอย่าง

2.5 ทำการศึกษาค่า Target SD ในกรณีที่ข้อมูลมีค่า

นอกกลุ่ม (outlier) โดยใช้วิธี Algorithm S และวิธี pooled SD ซึ่งมีขั้นตอนดังนี้

2.5.1 จากข้อมูลที่คำนวณได้ในข้อ 2.2 เลือกข้อมูลที่มีค่า %RSD มากที่สุด (%RSD_{max})

2.5.2 ทำข้อมูลเพิ่ม 3 ชุดข้อมูล โดยปรับข้อมูลที่ได้จากข้อ 2.5.1 เฉพาะข้อมูลของ $\%RSD_{max}$ ให้ปรับเป็น 1.5, 2 และ 2.5 เท่าตามลำดับ เพื่อให้ชุดข้อมูลมีค่านอกกลุ่มที่ชัดเจนมากขึ้น

2.5.3 คำนวณค่า target SD ของข้อมูลในข้อ 2.5.2 ด้วยวิธี Algorithm S และวิธี pooled SD

2.5.4 เปรียบเทียบ target SD ที่คำนวณได้จากทั้งสองวิธี

2.6 สร้างแผนภูมิแสดงค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ ($\%RSD$) ซึ่งคำนวณมาจากค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานโรบัสต์และค่าเฉลี่ยโรบัสต์ของการจัดกิจกรรมทดสอบความขำนาญรายการ Total dissolved solids in water ปี พ.ศ. 2551 ถึง 2557 และ target SD จากการคำนวณด้วยวิธี Algorithm S และจากวิธี pooled SD

3.ผลและวิจารณ์ (Results and Discussion)

3.1 ข้อมูลทางสถิติของการดำเนินกิจกรรมการทดสอบความขำนาญ รายการ Total dissolved solids in water ช่วงความเข้มข้น 300 - 400 mg/L ที่ดำเนินการระหว่างปี พ.ศ. 2551 ถึง 2557 มีทั้งสิ้น 7 ข้อมูล มีค่า $\%RSD$ อยู่ในช่วง 4.076 - 5.839 แสดงดังตารางที่ 3

3.2 ผลการคำนวณค่า target SD ของกิจกรรมทดสอบความขำนาญห้องปฏิบัติการ รายการ Total dissolved solids in water (ข้อ 3.1) โดยวิธี Algorithm S มีค่า target SD คิดเป็น $\%RSD$ เท่ากับ 5.042% ดังแสดงในตารางที่ 4

3.3 ผลการคำนวณค่า target SD ของกิจกรรมทดสอบความขำนาญห้องปฏิบัติการ รายการ Total dissolved solids in water (ข้อ 3.3) โดยวิธี pooled SD มีค่า target SD คิดเป็น $\%RSD$ เท่ากับ 4.917% ดังแสดงในตารางที่ 5

3.4 ข้อมูลที่มีค่านอกกลุ่มและผลการคำนวณค่า target SD ของข้อมูลด้วยวิธี Algorithm S และวิธี pooled SD แสดงในตารางที่ 6

3.5 แผนภูมิแสดงค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ ($\%RSD$) ของการจัดกิจกรรมทดสอบความขำนาญรายการ Total dissolved solids in water ปี พ.ศ. 2551 ถึง พ.ศ. 2557 และ target SD จากการคำนวณด้วยวิธี Algorithm S และจากวิธี pooled SD แสดงในรูปที่ 1

3.6 เมื่อเปรียบเทียบค่า target SD ที่คำนวณได้จากวิธี Algorithm S (ข้อ 3.2) และจาก pooled SD (ข้อ 3.4) มีค่าไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ

3.7 จากแผนภูมิรูปที่ 1 เมื่อพิจารณาค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานโรบัสต์ (s^*) ซึ่งเป็นค่าที่แสดงการกระจายตัวเชิงกลุ่มของข้อมูลผลการทดสอบในแง่รอบของกิจกรรม จะเห็นว่าข้อมูลมีการกระจายตัวค่อนข้างสูง ซึ่งอาจเกิดจากปัจจัยที่ต่างกันไปในแต่ละรอบของกิจกรรม เช่น กลุ่มของห้องปฏิบัติการที่เข้าร่วมกิจกรรม เครื่องมืออุปกรณ์ วิธีทดสอบและผู้ทดสอบ เป็นต้น ดังนั้นจะเห็นได้ว่าหากข้อมูลผลการทดสอบในรอบกิจกรรมนั้นมีการกระจายตัวเชิงกลุ่มค่อนข้างสูง จะส่งผลทำให้ค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานโรบัสต์ที่ได้รับมีค่ามาก ซึ่งทำให้การประเมินความสามารถห้องปฏิบัติการอาจจะผ่อนปรนเกินไป ในทางตรงกันข้ามหากผลการทดสอบมีการกระจายตัวเชิงกลุ่มค่อนข้างต่ำ จะส่งผลทำให้ค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานโรบัสต์มีค่าน้อย การประเมินความสามารถของห้องปฏิบัติการจะเกิดความเข้มงวดเกินไป ดังนั้นการใช้ค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานโรบัสต์ในการประเมินสมรรถนะห้องปฏิบัติการอาจไม่สอดคล้องกับการทำงานของห้องปฏิบัติการที่เข้าร่วมกิจกรรม อีกทั้งยังไม่สามารถควบคุมเกณฑ์การประเมินได้อีกด้วย

3.8 จากแผนภูมิรูปที่ 1 แสดงให้เห็นว่าการกระจายของข้อมูลค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานโรบัสต์ มีการกระจายตัวอยู่ระหว่างค่า target SD ที่คำนวณจากวิธี Algorithm S และจากวิธี pooled SD อย่างเหมาะสม แสดงว่าสามารถนำผลที่ได้จากการคำนวณของทั้งสองวิธีมาใช้เป็น target SD ในกิจกรรมทดสอบความขำนาญ ในรายการ Total dissolved solid in water ที่ช่วงความเข้มข้น 300 - 400 mg/L โดยมีค่าเท่ากับ 5.0 $\%RSD$

3.9 จากการเปรียบเทียบ target SD ที่ได้จากวิธี Algorithm S และจากวิธี pooled SD ดังแสดงในตารางที่ 6 จะเห็นว่ากรณีที่ข้อมูลมีค่านอกกลุ่ม การใช้วิธี Algorithm S จะได้รับผลกระทบน้อยมาก ในขณะที่การคำนวณด้วยวิธี pooled SD จะค่อนข้างได้รับผลกระทบ โดยค่า target SD มีการเปลี่ยนแปลงไปอย่างมาก ดังนั้นการหาค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานร่วม ด้วยวิธี pooled SD จึงควรต้องมีการตรวจสอบความแปรปรวนของข้อมูลที่จะนำมาประมวลผลรวมก่อนว่าข้อมูลที่จะนำมาประมวลผลมีค่าไม่แตกต่างกัน

ตารางที่ 3 ข้อมูลและค่าทางสถิติของกิจกรรมการทดสอบความชำนาญรายการ Total dissolved solid in water ช่วงปี พ.ศ. 2551 ถึง พ.ศ. 2557 ^{[4] - [10]}

ลำดับที่	จำนวนห้องปฏิบัติการที่เข้าร่วมกิจกรรมฯ (ราย)	Robust average (x^*), (mg/L)	Robust standard deviation (s^*), (mg/L)	Relative standard deviation (%RSD)	ปีที่จัดกิจกรรม (พ.ศ.)
1	163	350.8	14.3	4.076	2552
2	212	396.3	17.3	4.365	2554
3	259	399.1	17.8	4.460	2557
4	222	349.0	16.7	4.785	2555
5	154	348.2	17.9	5.141	2551
6	154	348.2	19.3	5.543	2551
7	238	298.0	17.4	5.839*	2556

* % RSD_{max}

ตารางที่ 4 การประเมินผล Target standard deviation ด้วยวิธี Algorithm S ของกิจกรรมทดสอบความชำนาญฯ ในรายการ Total dissolved solid in water ช่วงปี พ.ศ. 2551 ถึง พ.ศ. 2557

$$(v = 6, \xi = 1.024, \eta = 1.332)$$

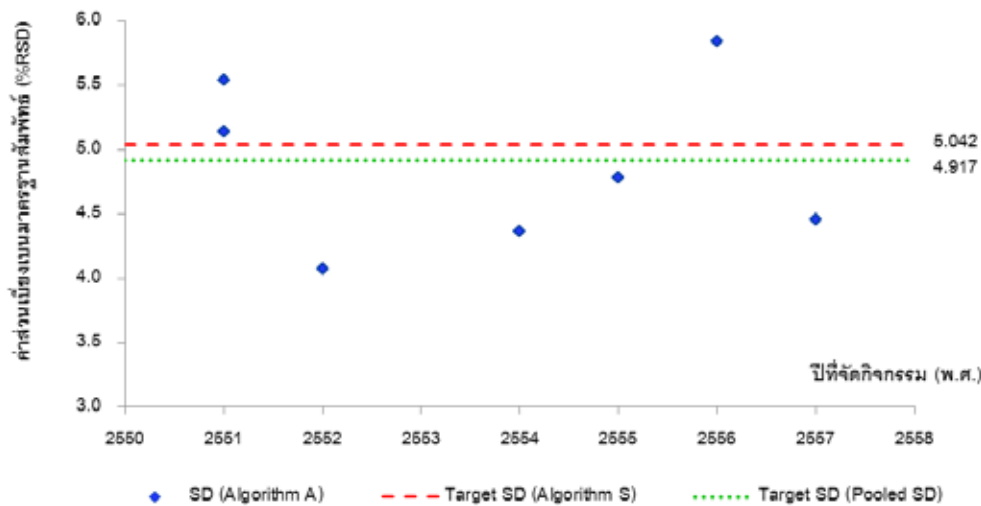
Iteration	0	1	2	3	4
Ψ	-	6.374	6.716	6.716	6.716
w_1^*	4.076	4.076	4.076	4.076	4.076
w_2^*	4.365	4.365	4.365	4.365	4.365
w_3^*	4.460	4.460	4.460	4.460	4.460
w_4^*	4.785	4.785	4.785	4.785	4.785
w_5^*	5.141	5.141	5.141	5.141	5.141
w_6^*	5.543	5.543	5.543	5.543	5.543
w_7^*	5.839	5.839	5.839	5.839	5.839
New w^*	4.785	5.042	5.042	5.042	5.042

ตารางที่ 5 การประเมินผล Target standard deviation ด้วยวิธี pooled SD ของกิจกรรมทดสอบความชำนาญฯ ในรายการ Total dissolved solid in water ช่วงปี พ.ศ. 2551 ถึง พ.ศ. 2557

ลำดับที่	จำนวนห้องปฏิบัติการที่เข้าร่วมกิจกรรมฯ (ราย), n	%RSD	(n-1)	sr,i2	(n-1)sr,i2
1	163	4.076	162	16.614	2691.432
2	212	4.365	211	19.053	4020.230
3	259	4.460	258	19.892	5132.033
4	222	4.785	221	22.896	5060.066
5	154	5.141	153	26.430	4043.772
6	154	5.543	153	30.725	4700.902
7	238	5.839	237	34.094	8080.259
Sum	1402	-	1395	169.703	33728.694
Pooled SD (แสดงเป็นค่า %RSD) =					4.917

ตารางที่ 6 แสดงค่าความแตกต่างของ Target SD ที่คำนวณจากวิธี Algorithm S และจากวิธี pooled SD เมื่อข้อมูลมีค่านอกกลุ่ม โดยการเปลี่ยนแปลงค่าของ %RSD_{max} (ลำดับที่ 7) เป็น 1.5, 2.0 และ 2.5 เท่า ตามลำดับ

ลำดับที่	%RSD			
	1.0	1.5	2.0	2.5
1	4.076	4.076	4.076	4.076
2	4.365	4.365	4.365	4.365
3	4.460	4.460	4.460	4.460
4	4.785	4.785	4.785	4.785
5	5.141	5.141	5.141	5.141
6	5.543	5.543	5.543	5.543
7*	5.839	8.758	11.678	14.597
Target SD จากวิธี Algorithm S	5.042	5.258	5.258	5.258
Target SD จากวิธี pooled SD (ไม่ตัด outlier)	4.917	5.605	6.446	7.388



รูปที่ 1 แสดงค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ของกิจกรรมทดสอบความขุ่นในรายการ Total dissolved solids in water ปี พ.ศ.2551 ถึง พ.ศ.2557 และ target SD จากการคำนวณด้วยวิธี Algorithm S และวิธี pooled SD

4. สรุป (Conclusion)

สถิติแบบ pooled SD โดยปกติจะต้องตรวจสอบค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานว่ามีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญหรือไม่ โดยใช้สถิติ F-test ก่อนนำมาประมวลผลร่วมกัน สำหรับสถิติแบบโรบัสต์แบบ Algorithm S เป็นวิธีที่ได้รับผลกระทบน้อยจากข้อมูลที่มีค่านอกกลุ่ม จึงเป็นวิธีที่เหมาะสมที่จะนำมาใช้ในการหาค่า target SD สำหรับกิจกรรมทดสอบความขุ่น การคำนวณ target SD ด้วยวิธี Algorithm S และวิธี pooled SD ในการศึกษาครั้งนี้ให้ผลไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ ค่า target SD ของกิจกรรมทดสอบความขุ่นในรายการ Total dissolved solids in water ที่ช่วงความเข้มข้น 300 - 400 mg/L มีค่าเท่ากับ 5.0 %RSD ค่าที่ได้สมเหตุสม

ผล ทำให้มีเกณฑ์ที่แน่นอนและเหมาะสมกับการประเมินศักยภาพห้องปฏิบัติการของประเทศ รวมทั้งทำให้ห้องปฏิบัติการและผู้จัดกิจกรรมทดสอบความขุ่นทราบแนวทางการประเมินเพื่อควบคุมการดำเนินการอย่างเหมาะสม ห้องปฏิบัติการที่เข้าร่วมกิจกรรมการทดสอบความขุ่นสามารถพิจารณาความเหมาะสมของเกณฑ์ที่ใช้ประเมินว่าเหมาะสมกับวิธีที่ใช้หรือไม่ก่อนการเข้าร่วมกิจกรรม อีกทั้งยังสามารถนำค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานเป้าหมายไปใช้กับประเมินความเป็นเนื้อเดียวกันของตัวอย่างได้อีกด้วย

5.กิตติกรรมประกาศ (Acknowledgement)

ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ศูนย์บริหารจัดการทดสอบความชำนาญห้องปฏิบัติการ กรมวิทยาศาสตร์บริการ ที่ให้ความอนุเคราะห์ข้อมูลในการจัดกิจกรรมการทดสอบความชำนาญทำให้การศึกษาค้นคว้าสำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

6.เอกสารอ้างอิง (References)

- [1] INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. *ISO 13528:2005*, Statistical methods for use in proficiency testing by Interlaboratory comparisons.
- [2] INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, INTERNATIONAL ELECTROTECHNICAL. *ISO/IEC 17043:2010*, Conformity assessment - general requirements for proficiency testing.
- [3] INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, INTERNATIONAL ELECTROTECHNICAL. *ISO/IEC 5725-5:1998*, Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results - Part 5: Alternative methods for the determination of the precision of a standard measurement method
- [4] กรมวิทยาศาสตร์บริการ, รายงานสรุปกิจกรรมทดสอบความชำนาญรายการ *Total dissolved solids (TDS) in water*, 2551.
- [5] กรมวิทยาศาสตร์บริการ, รายงานสรุปกิจกรรมทดสอบความชำนาญรายการ *Total dissolved solids (TDS) in water*, 2552.
- [6] กรมวิทยาศาสตร์บริการ, รายงานสรุปกิจกรรมทดสอบความชำนาญรายการ *Total dissolved solids (TDS) in water*, 2553.
- [7] กรมวิทยาศาสตร์บริการ, รายงานสรุปกิจกรรมทดสอบความชำนาญรายการ *Total dissolved solids (TDS) in water*, 2554.
- [8] กรมวิทยาศาสตร์บริการ, รายงานสรุปกิจกรรมทดสอบความชำนาญรายการ *Total dissolved solids (TDS) in water*, 2555.
- [9] กรมวิทยาศาสตร์บริการ, รายงานสรุปกิจกรรมทดสอบความชำนาญรายการ *Total dissolved solids (TDS) in water*, 2556.
- [10] กรมวิทยาศาสตร์บริการ, รายงานสรุปกิจกรรมทดสอบความชำนาญรายการ *Total dissolved solids (TDS) in water*, 2557.

การทำให้กลีเซอรอลดิบให้บริสุทธิ์ด้วยเทคนิคโครมาโทกราฟี Purification of crude glycerol by column chromatography

สุพะไชย์ จินดาวุฒิกุล^{1*}, จิราภรณ์ บุราคร¹, และนงลักษณ์ บรรยงวิมลณัฐ¹
Supachai Jindavutikul^{1*}, Jiraporn Burakhon¹, and Nonglug Bunyovimonnat¹

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการทำให้กลีเซอรอลดิบ (Crude glycerol) ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้จากการผลิตไบโอดีเซลให้มีความบริสุทธิ์สูงขึ้น เพื่อเพิ่มมูลค่าของกลีเซอรอลดิบ ซึ่งกลีเซอรอลดิบมีลักษณะเป็นของเหลวหนืดสีดำ จากการวิเคราะห์พบว่ากลีเซอรอลเพียงร้อยละ 54 จึงไม่สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้ นอกจากใช้เป็นเชื้อเพลิง การทำให้กลีเซอรอลให้บริสุทธิ์ด้วยเทคนิคโครมาโทกราฟีนั้น จำเป็นต้องเตรียมกลีเซอรอลดิบตามขั้นตอนต่อไปนี้ คือ นำกลีเซอรอลดิบมาเติมเมทานอล เพื่อลดความหนืดของกลีเซอรอลดิบในเบื้องต้น จากนั้นจึงปรับค่าความเป็นกรด-เบสโดยใช้กรดซัลฟิวริกเพื่อแยกเกลือออกไป พบว่าที่ค่าความเป็นกรด-ด่างเท่ากับ 2 สามารถตกตะกอนเกลือได้ดีที่สุด จากนั้นกรองเกลือและสารเจือปนอื่นๆ ออก พร้อมทำการฟอกสีและกำจัดกลิ่นด้วยถ่านกัมมันต์ จากนั้นได้ปรับเปลี่ยนค่าความเป็นกรด-เบส เพื่อตกตะกอนถ่านกัมมันต์ พบว่าใช้เวลาตกตะกอนถ่านกัมมันต์น้อยที่สุดที่ค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 6 ซึ่งถ่านกัมมันต์จะถูกแยกออกด้วยชุดเครื่องกรองสุญญากาศ จากนั้นได้กำจัดเมทานอลและน้ำด้วยความร้อน 120 องศาเซลเซียส โดยแปรเวลาในการให้ความร้อน พบว่าที่เวลา 120 นาที จะได้กลีเซอรอลบริสุทธิ์ที่สุดที่ร้อยละ 89 จากนั้นจึงนำกลีเซอรอลมารองด้วยเทคนิคคอลัมน์โครมาโทกราฟี พบว่าสามารถเพิ่มความบริสุทธิ์ของกลีเซอรอลได้ถึงร้อยละ 92.19 มีความเหมาะสมที่จะนำไปใช้ในอุตสาหกรรมเครื่องสำอาง เช่น สบู่ และโลชั่น สร้างมูลค่าเพิ่มแก่กลีเซอรอลให้มากยิ่งขึ้น

Abstract

Crude glycerol is a dark viscosity substance and contained only 54% glycerol which could not be readily used in any industry except to be burnt as fuel. In order to add more value to the substance, we found the way to increase the purity of crude glycerol by using column chromatography. To prepare the substance for column chromatography, we began by using sulfuric acid at pH2 to agglomerate salt. Salt and other substances were removed by filtration process. Decolorization was also done at this step using charcoal. The next step was to adjust the pH to 6 in order to get the best charcoal precipitation. The charcoal precipitation was filtered using vacuum filtering process. After that partially purified glycerol was heated for 120 minutes in order to remove methanol and water. At this point the glycerol purity was at 89%. Finally, we put 89% glycerol to be purified by column chromatography technique. The result showed that the crude glycerol was purified to 92.19%, which is much better than using vacuum filter. This glycerol with this purity can be readily used in cosmetic, soap, and lotion industry.

คำสำคัญ : ไบโอดีเซล , กลีเซอรอลดิบ , การทำให้บริสุทธิ์

Keywords : Biodiesel , Crude glycerol , Purification

¹ สำนักเทคโนโลยีชุมชน กรมวิทยาศาสตร์บริการ

*Corresponding author E-mail address : supachai@dss.go.th

1. บทนำ (Introduction)

กลีเซอรอล (glycerol) หรือ 1,2,3-propanetriol สามารถเขียนสูตรโมเลกุลทางเคมีได้เป็น $\text{CH}_2\text{OHCHOHCH}_2\text{OH}$ เป็นของเหลวไม่มีกลิ่น ไม่มีสี รสหวาน เหมือนน้ำเชื่อม หลอมเหลวที่ 17.8 องศาเซลเซียส เดือดและสลายตัวที่ 290 องศาเซลเซียส ละลายในน้ำและเอทานอล กลีเซอรอล มีประโยชน์ในอุตสาหกรรมอย่างกว้างขวาง เช่น ใช้เป็นตัวทำละลายสารละลาย สารเพิ่มความหวาน สารให้ความชุ่มชื้นในเครื่องสำอาง สบู่เหลว ลูกอม สุรา หมึก และสารหล่อลื่นเพื่อให้ยืดหยุ่น สารป้องกันการแข็งตัว เป็นส่วนผสมอาหารสัตว์ และสารตั้งต้นทางปิโตรเคมีต่างๆ [4] [5] [6]

ไบโอดีเซล เป็นเชื้อเพลิงทดแทนที่ได้จากการนำน้ำมันจากพืชหรือสัตว์ ซึ่งเป็นสารประกอบอินทรีย์ประเภท ไตรกลีเซอไรด์ มาผ่านกระบวนการทางเคมีที่เรียกว่า ทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน (Transesterification) โดยทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ (ที่นิยมใช้คือเมทานอลและเอทานอล) และมีเบส เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ได้ผลิตผลเป็นเอสเตอร์ (Ester) และผลิตภัณฑ์พลอยได้ คือกลีเซอรอล (Glycerol) และมีกรดไขมัน เมทานอล เป็นสิ่งปนเปื้อน [1] [2] [3] สำหรับประเทศไทยมีโรงงานสามารถผลิตไบโอดีเซลได้กว่า 400,000 ลิตรต่อวัน เป็นภาระของผู้ผลิตไบโอดีเซลที่จะต้องขายในราคาต่ำ เนื่องจากกลีเซอรอลมีสารปนเปื้อนในปริมาณมากไม่สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้ และจะเป็นปัญหาต่อไปในอนาคต หากไม่รีบดำเนินการพัฒนาการนำกลีเซอรอลดิบไปใช้ประโยชน์หรือเพิ่มมูลค่า ซึ่งการศึกษาการทำกลีเซอรอลดิบที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลให้บริสุทธิ์ หลากหลายวิธี เช่น โดยใช้กรดฟอสฟอริก ปรับ pH เพื่อให้แยกชั้นไขมัน หลังจากนั้นไปกลั่นจะได้กลีเซอรอลที่มีความบริสุทธิ์เพิ่มขึ้น เมื่อนำไปวิเคราะห์พบว่ามีความบริสุทธิ์ใกล้เคียงกลีเซอรอลมาตรฐาน [7] หรือมีการศึกษาแยกด้วยความร้อน จากนั้นนำมาทำให้บริสุทธิ์ด้วยกรดฟอสฟอริก แยกส่วนที่เป็นตะกอนด้วยเครื่องปั่นความเร็วสูง ใช้เฮกเซนสกัดเพื่อกำจัด กลีเซอไรด์ และใช้ผงถ่านกัมมันต์กำจัดสีที่เหลืออยู่ จะได้กลีเซอรอลบริสุทธิ์ที่มีลักษณะใส [1] นอกจากนี้ได้มีกระบวนการแยกส่วนที่ไม่ใช่กลีเซอรอลออก ด้วยการระเหยส่วนที่เป็นน้ำและแอลกอฮอล์ออก นำไปสกัดแยกด้วยตัวทำละลายเฮกเซนที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 นาที จะได้กลีเซอรอลที่มีความบริสุทธิ์สูงขึ้น [2] มีการศึกษาเติมกรดให้ทำปฏิกิริยาอย่างทั่วถึงจนเกิดการแยกชั้น จากนั้นนำชั้นของกลีเซอรอลมาทำให้บริสุทธิ์ด้วยการสะเทินต่าง [12] และการปรับสภาพความเป็นกรดของกลีเซอรอลดิบด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริกให้ได้ pH ในช่วง 1-2 และ 5-7 เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับแยกสารเจือปน และเพิ่มความบริสุทธิ์ของกลีเซอรอลโดยการกลั่นแบบลดความดัน หลังจากกระบวนการกลั่นจะได้ กลีเซอรอลที่มีความบริสุทธิ์ [13]

มีการศึกษาโดยเติมกรดฟอสฟอริกเข้มข้น 85 % ลงในสารละลายกลีเซอรอลที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลจนเกิดการแยกชั้น จากนั้นนำชั้นของกลีเซอรอลและเมทานอล มาแยกเมทานอลออกโดยการกลั่นที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส [14] กรดด้วยกรดซัลฟิวริก ฟอกสีให้ใสโดยการใช้น้ำกลั่นกัมมันต์ จากนั้นทำเป็นกลางด้วยสารละลายโซเดียมไบคาร์บอเนต ตกตะกอนโดยใช้แอลกอฮอล์ระเหยตัวทำละลายออก จนกระทั่งได้กลีเซอรอลบริสุทธิ์ที่มีลักษณะเหนียว [15]

สำหรับงานวิจัยนี้เป็นการนำกลีเซอรอลดิบจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลมาทำให้บริสุทธิ์ด้วยกระบวนการแยกทางกายภาพด้วยการใช้ชุดกรองสุญญากาศ และใช้เทคนิคคอลัมน์โครมาโทกราฟีแตกต่างจากงานวิจัยที่มีการศึกษาโดยกระบวนการอื่น เพื่อให้ได้กลีเซอรอลบริสุทธิ์สูง สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมได้

2. วิธีการทดลอง (Experimental)

2.1 วัตถุดิบและสารเคมี

- กลีเซอรอลดิบ (Crude glycerol) จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล ของวิสาหกิจชุมชนสมุทรพัฒนา พลังงานทดแทน อ.กระทุ่มแบน จ.สมุทรสาคร ซึ่งใช้น้ำมันที่ใช้แล้วในครัวเรือนเป็นวัตถุดิบ ได้กลีเซอรอลดิบเป็นผลผลิตพลอยได้ที่ยังไม่ผ่านกระบวนการแยกชั้นด้วยความร้อน นำมาใช้งานวิจัยนี้
- กรดซัลฟิวริกเข้มข้น 98 %
- โซเดียมไฮดรอกไซด์
- เมทานอล
- โซเดียมเปอร์ไอโอดेट
- เอทิลีนไกลคอล
- ถ่านกัมมันต์ (Activated carbon) ขนาด -100 Mesh และขนาด 8x30 Mesh

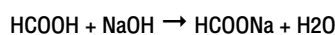
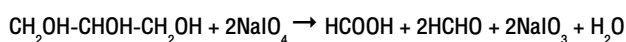
2.2 วัสดุ อุปกรณ์และเครื่องมือ

- เครื่องกวนแม่เหล็กไฟฟ้า (Magnetic stirrer)
- เครื่องวัดความเป็นกรด-เบส (pH meter)
- เครื่องชั่งตวงน้ำหนัก 4 ตำแหน่ง (Balance weight)
- เครื่องปั่นเหวี่ยงความเร็วสูง (Centrifuge)
- เครื่องกรองสุญญากาศ (Vacuum pump)
- เตาไฟฟ้า (Hot plate)
- เครื่องอ่างน้ำ (Water bath)

2.3 การวิเคราะห์หาปริมาณความบริสุทธิ์กลีเซอรอล (Determination of glycerol content) ตาม มาตรฐาน BS 7511 : Part 3 (British Standards Institution)^[10]

กลีเซอรอลบริสุทธิ์ 0.20 กรัม (มีค่าความเป็นกรด-เบส เป็นกลาง) เจือจางด้วยน้ำกลั่น 50 มิลลิลิตร ปรับค่าความเป็นกรด-เบส ให้เป็น 8.1 ± 0.1 ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 0.2 นอร์มัล ร่วมกับสารละลายกรดซัลฟิวริก ความเข้มข้น 0.2 นอร์มัล (กรณีที่ไม่ได้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์มากเกินไป) จากนั้นเติมสารละลายโซเดียมเปอร์ไอโอดेट 50 มิลลิลิตร นำไปเก็บในที่มืดที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 30 นาที เติมเอทิลีนไกลคอล 30 มิลลิลิตร นำไปเก็บในที่มืดที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 30 นาที เจือจางด้วยน้ำกลั่น จนมีปริมาตร 300 มิลลิลิตร ไตรเตทกรดฟอร์มิคที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยา ด้วยสารละลายมาตรฐาน 0.125 นอร์มัล โซเดียมไฮดรอกไซด์ จนมีค่าความเป็นกรด-เบส 8.1 ± 0.1

สมการแสดงปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น



สำหรับ หลดอคควบคุม: ปฏิบัติตามขั้นตอนเดียวกับสารตัวอย่าง แต่ใช้น้ำกลั่น 50 มิลลิลิตร แทนสารตัวอย่างและไตรเตทจนถึงจุดยุติที่ค่าความเป็นกรด-เบส เท่ากับ 8.1 ± 0.1 ทำให้ทราบปริมาตรของโซเดียมไฮดรอกไซด์ และนำไปคำนวณหาความบริสุทธิ์ของกลีเซอรอลต่อไป ซึ่งผลการทดลองดังแสดงในตารางที่ 1 และตารางที่ 2

ตารางที่ 1 แสดงค่า Blank Test ที่ใช้ในการวิเคราะห์ปริมาณความบริสุทธิ์กลีเซอรอล

ครั้งที่	ปริมาณ NaOH ที่ใช้ไตรเตท Blank (มิลลิลิตร)
1	2.4
2	2.4
เฉลี่ย	2.4

ตารางที่ 2 แสดงปริมาณความบริสุทธิ์กลีเซอรอลจากกลีเซอรอลเกรดวิเคราะห์

ครั้งที่	น้ำหนักสารกลีเซอรอล (กรัม)	ปริมาณ NaOH ที่ใช้ไตรเตท กลีเซอรอล (มิลลิลิตร)	ปริมาณความบริสุทธิ์กลีเซอรอล (ร้อยละ)
1	0.2056	20.20	99.57
2	0.2057	20.20	99.53
3	0.2058	20.20	99.50
เฉลี่ย	0.2057	20.20	99.53

ตัวอย่างการคำนวณปริมาณความบริสุทธิ์กลีเซอรอล
การคำนวณ (แสดงตัวอย่างการคำนวณเฉพาะครั้งที่ 1)
ปริมาณ NaOH ที่ใช้ในการไตรเตท

$$\begin{aligned} &= \text{ปริมาณ NaOH ที่ใช้ในการไตรเตทสารตัวอย่าง} \\ &- \text{ปริมาณ NaOH ที่ใช้ในการไตรเตท Blank} \\ &= 20.20 - 2.4 = 17.80 \text{ มิลลิลิตร} \end{aligned}$$

ความเข้มข้นของ NaOH ใช้ไตรเตท HCOOH เท่ากับ 0.125 โมล/ลิตร

NaOH 1000 มิลลิลิตร มีเนื้อสาร NaOH 0.125 โมล

ถ้า NaOH 17.80 มิลลิลิตร มีเนื้อสาร NaOH

$$= (0.125 \times 17.80) / 1000$$

$$= 2.225 \times 10^{-3} \text{ โมล}$$

จากสมการปฏิกิริยา NaOH ทำปฏิกิริยากับ HCOOH ด้วยอัตราส่วนโมล 1:1

กลีเซอรอล 0.2056 กรัม เกิด HCOOH 2.225×10^{-3} โมล

ถ้ากลีเซอรอล 100 กรัม เกิด HCOOH

$$= (2.225 \times 10^{-3} \times 100) / 0.2056$$

$$= 1.0822 \text{ โมล}$$

มวลโมเลกุลของกลีเซอรอล เท่ากับ 92.01

ดังนั้นกลีเซอรอลคิดเป็น $1.0822 \times 92.01 = 99.57$ กรัม

ดังนั้นปริมาณความบริสุทธิ์กลีเซอรอลคิดเป็นร้อยละ 99.57

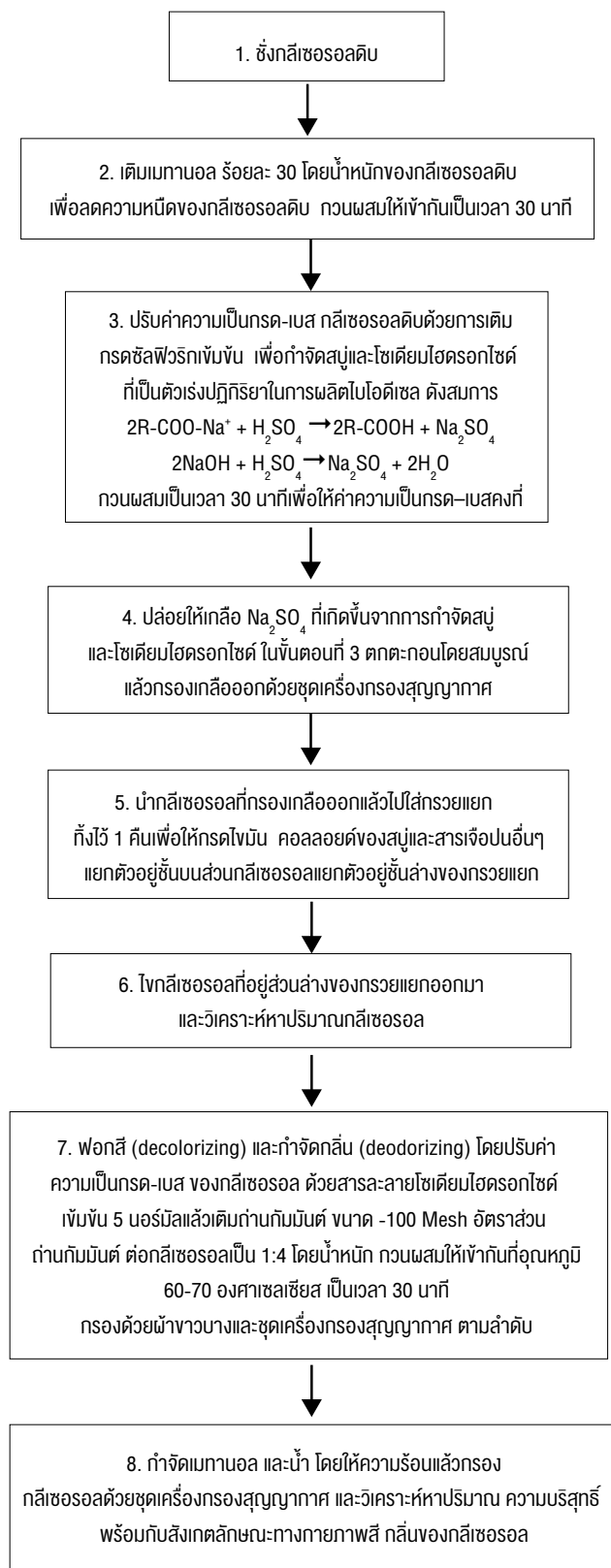
2.4 การทำกลีเซอรอลดิบที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลให้บริสุทธิ์

2.4.1 การศึกษาองค์ประกอบกลีเซอรอลดิบ

นำกลีเซอรอลดิบ (Crude glycerol) มาวิเคราะห์องค์ประกอบ ได้แก่ ปริมาณขององค์ประกอบส่วนที่ไม่ระเหย (Nonvolatile matter) ตามวิธีวิเคราะห์ ASTM :E 1235-01 (American standard testing of materials) [11] ปริมาณองค์ประกอบที่เป็นน้ำ (Water content) วิเคราะห์โดยวิธีดีน-สตรัก (Dean-strak) ปริมาณองค์ประกอบของเถ้า (Ash content) ปริมาณองค์ประกอบที่เป็นสารอินทรีย์ (Organic matter) ค่าความเป็นกรด-เบส

2.4.2 การทำกลีเซอรอลดิบให้บริสุทธิ์โดยวิธีแยกด้วยชุดกรองสุญญากาศ (Vacuum pump)

ประกอบด้วยขั้นตอน ดังผังไหลต่อไปนี้



รูปที่ 1 ผังไหลแสดงขั้นตอนการทำกลีเซอรอลดิบให้บริสุทธิ์โดยวิธีแยกด้วยชุดกรองสุญญากาศ

2.4.2.1 การแปรค่าความเป็นกรด-เบสที่เหมาะสมเพื่อกำจัดสบู่และโซเดียมไฮดรอกไซด์ออกจากกลีเซอรอลดิบ

ในขั้นตอนที่ 3 และ 4 ของผังไหลข้อ 2.4.2 โดยเติมกรดซัลฟิวริกเข้มข้นลงในกลีเซอรอลดิบ จนมีค่าความเป็นกรด-เบสที่เหมาะสมเพื่อให้สบู่และโซเดียมไฮดรอกไซด์ แยกออกจากกลีเซอรอลดิบในรูปของกรดอินทรีย์และเกลือโซเดียมซัลเฟต ทั้งนี้จะแปรค่าความเป็นกรด-เบส จำนวน 3 ค่า คือ 1, 2 และ 3 ตามลำดับ

2.4.2.2 การแปรค่าความเป็นกรด-เบสที่เหมาะสมในขั้นตอนการฟอกสีและดูดกลิ่นกลีเซอรอลด้วยถ่านกัมมันต์

ในขั้นตอนที่ 7 ของผังไหลข้อ 2.4.2 เป็นขั้นตอนฟอกสี และกำจัดกลิ่นของกลีเซอรอล หลังแยกสบู่และโซเดียมไฮดรอกไซด์ ตลอดจนสิ่งเจือปนอื่นๆ ออกแล้ว โดยเติมถ่านกัมมันต์ ขนาด -100 Mesh อัตราส่วนระหว่างถ่านกัมมันต์ ต่อ กลีเซอรอลเป็น 1:4 โดยน้ำหนัก กวนเป็นเวลา 30 นาที ที่อุณหภูมิ 60-70 องศาเซลเซียส แต่เนื่องจากกลีเซอรอลยังมีกรดซัลฟิวริกเหลืออยู่ จึงต้องกำจัดโดยการเติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 5 นอร์มัล เพื่อให้กรดซัลฟิวริกตกตะกอนในรูปของเกลือโซเดียมซัลเฟต นอกจากนี้ยังต้องการศึกษาผลจากการเติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์จะส่งผลต่อการตกตะกอนของถ่านกัมมันต์หรือไม่ เพราะหากถ่านกัมมันต์ตกตะกอนได้เร็ว จะลดเวลาในขั้นตอนนี้ได้ สำหรับงานวิจัยนี้จึงแปรค่าความเป็นกรด-เบสจากการเติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ปริมาณต่างกันว่า 2 3 4 5 6 และ 7 ตามลำดับ

2.4.2.3 การศึกษาผลของการแปรเวลาที่มีต่อการกำจัดน้ำจากกลีเซอรอล ในขั้นตอนที่ 8 ของผังไหลข้อ 2.4.2 กลีเซอรอลที่ผ่านการฟอกสี และกำจัดกลิ่น จะนำมากำจัดน้ำและเมทานอลโดยให้ความร้อน ที่ 120 องศาเซลเซียส แปรระยะเวลาในการให้ความร้อนเป็น 30 60 90 120 150 180 และ 210 นาที

2.4.3 การศึกษาการทำกลีเซอรอลดิบให้บริสุทธิ์โดยวิธีแยกด้วยคอลัมน์โครมาโทกราฟี [8] [9]

นำกลีเซอรอลดิบ จำนวน 5,000 กรัม มาผ่านกระบวนการตามผังไหลที่ 1 ตั้งแต่ขั้นตอนที่ 1 ถึง 7 จากนั้น นำมาเพิ่มความบริสุทธิ์ด้วยคอลัมน์โครมาโทกราฟี ดังผังไหลที่ 2

น้ำกลีเซอรอล 1,000 กรัม เกลวใน คอลัมน์ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 4.5 เซนติเมตรมีความยาว 56 เซนติเมตร บรรจุสำลีที่ปลายคอลัมน์และบรรจุถ่านกัมมันต์ ขนาด 8x30 Mesh ในคอลัมน์ให้มีความสูง 8 เซนติเมตร วัดอัตราเร็วขณะที่ กลีเซอรอลบริสุทธิ์ไหลออกจากคอลัมน์



น้ำกลีเซอรอล เติมน้ำกับมันต์ขนาด (8 x30 mesh) จำนวน ร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของกลีเซอรอล ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 120-130 องศาเซลเซียส เป็นเวลานาน 120 นาที กรองด้วยกระดาษกรอง Whatman ๑๐๐๐ 1 ทำการวิเคราะห์หาปริมาณความบริสุทธิ์กลีเซอรอล พร้อมกับสังเกตลักษณะทางกายภาพ กลิ่น สี

รูปที่ 2 ผังไหลแสดงขั้นตอนการทำกลีเซอรอลดิบให้บริสุทธิ์โดยวิธี แยกด้วยคอลัมน์โครมาโทกราฟี

3. ผลและวิจารณ์ (Results and Discussion)



รูปที่ 3 กลีเซอรอลดิบที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล

3.1 การศึกษาการทำกลีเซอรอลดิบที่ได้จาก กระบวนการผลิตไบโอดีเซลให้บริสุทธิ์

3.1.1 การศึกษาองค์ประกอบกลีเซอรอลดิบ

ตัวอย่างที่นำมาศึกษาเป็นกลีเซอรอลดิบจากกระบวนการ ผลิตไบโอดีเซล ของกลุ่มวิสาหกิจชุมชนสมุทรสาคร พัฒนาพลังงานทดแทน อ.กระทุ่มแบน จ.สมุทรสาคร พบว่าตัวอย่างกลีเซอรอลดิบมีลักษณะเป็นของเหลวขุ่น หนืด สีดำ ดังแสดงในรูปที่ 3 จากผลการวิเคราะห์เปรียบ เทียบกับกลีเซอรอลบริสุทธิ์ที่แสดงในตารางที่ 3 พบว่า กลีเซอรอลดิบมีปริมาณกลีเซอรอลต่ำมาก เพียงร้อยละ 54 และมีองค์ประกอบอื่นๆ เจือปนอยู่มาก กลีเซอรอล ดิบที่ได้จึงไม่เหมาะที่จะนำไปใช้ประโยชน์ได้นอกจากการนำ ไปใช้เป็นเชื้อเพลิง แนวทางในการผลิตกลีเซอรอลจำเป็น ต้องใช้เทคนิคทางกายภาพและทางเคมีเข้ามาช่วย ได้แก่

การทำให้เป็นกรด การสกัดด้วยตัวทำละลาย การตกตะกอน และการกำจัด สี เป็นต้น เพื่อทำให้กลีเซอรอลใสมีความบริสุทธิ์เพิ่มขึ้น

ตารางที่ 3 องค์ประกอบกลีเซอรอลดิบ จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล วิสาหกิจชุมชนสมุทรสาครพัฒนาพลังงานทดแทน อำเภอกระทุ่มแบน จังหวัด สมุทรสาคร

การละลาย	ค่าความเป็น กรด-เบส	องค์ประกอบต่างๆ (%W/W)						
		ส่วนที่ไม่ ระเหย	ส่วนที่ ระเหย	กลีเซอรอล	ชั้นสาร อินทรีย์	เมทา นอล	น้ำ	เถ้า
ละลายในน้ำ และเมทานอล	7.5-9.0	83	17	54	29	9	8	6

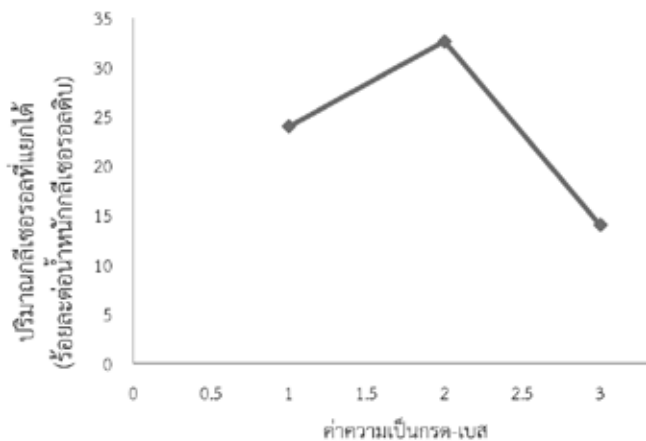
3.2 การศึกษาการแยกกลีเซอรอลให้บริสุทธิ์โดยวิธีแยกด้วยชุดเครื่อง กรองสุญญากาศ

3.2.1 การแปรค่าความเป็นกรด-เบสที่เหมาะสมเพื่อกำจัดสบู่และ โซเดียมไฮดรอกไซด์ออกจาก กลีเซอรอลดิบ (ขั้นตอนที่ 3 และ 4 ของผังไหล ข้อ 2.4.2)

ผลการทดลองแสดงในตารางที่ 4 และกราฟรูปที่ 2 พบว่าที่ค่าความเป็น กรด-เบสเท่ากับ 2 ทำให้ได้ กลีเซอรอลที่มีลักษณะใส ไม่มีสี ไม่มีกลิ่น จึงเป็น ภาวะที่เหมาะสมที่สุด และได้ปริมาณกลีเซอรอลบริสุทธิ์ที่แยกได้จาก กลีเซอ รอลดิบสูงสุดเท่ากับร้อยละ 32.60 ต่อน้ำหนัก ทั้งนี้เนื่องจากที่ค่าความเป็นกร ด-เบสเท่ากับ 3 ยังคงมีสบู่เหลืออยู่มากและแยกออกจากกลีเซอรอลค่อนข้าง ยาก ทำให้มีสบู่ปนออกมาทำให้มีสีน้ำตาลและได้ปริมาณกลีเซอรอลน้อย ส่วน ที่ค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 1 ทำให้ชั้นกลีเซอรอลมีเกลือที่เกิดจากปฏิกิริยา สะเทินหลงเหลืออยู่ด้วย ทำให้ต้องมีขั้นตอนในการกำจัดเกลือเหล่านี้อีก

ตารางที่ 4 แสดงผลการทำกลีเซอรอลทำกลีเซอรอลให้บริสุทธิ์โดยการแปรค่าความ เป็นกรด-เบสที่เหมาะสม

ค่าความเป็น กรด - เบส	ปริมาณกลีเซอรอลที่แยกได้ (ร้อยละต่อน้ำหนัก)	ลักษณะกลีเซอรอล	
		สี	กลิ่น
1	23.95	ใส ไม่มีสี	ไม่มีกลิ่น
2	32.60	ใส ไม่มีสี	ไม่มีกลิ่น
3	14.00	มีสีน้ำตาล	มีกลิ่น



รูปที่ 4 แสดงปริมาณกลีเซอรอลที่แยกได้จากกลีเซอรอลดิบเทียบกับค่าความเป็นกรด-เบส



รูปที่ 5 แสดงการแยกชั้นของกลีเซอรอลในการปรับค่าความเป็นกรด - เบสที่ 2 ด้วยกรดซัลฟิวริก

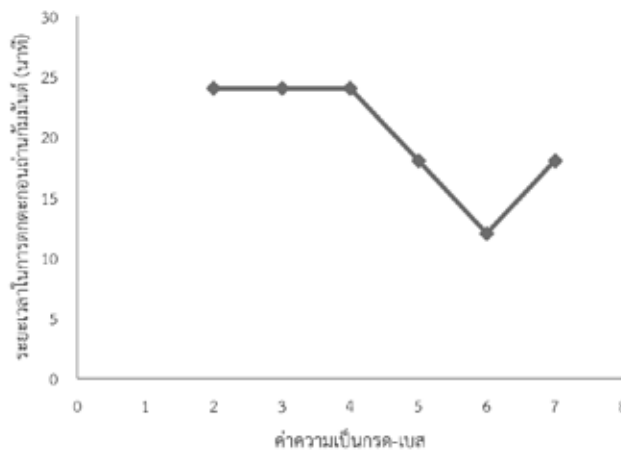
3.2.2 การแปรค่าความเป็นกรด-เบสที่เหมาะสมในขั้นตอนการฟอกสีและดูดกลืนกลีเซอรอลด้วยถ่านกัมมันต์ (ขั้นตอนที่ 7 ของผังไหลข้อ 2.4.2)

ผลการทดลองที่แสดงในกราฟรูปที่ 6 แสดงระยะเวลาในการตกตะกอนของถ่านกัมมันต์เมื่อระดับค่าความเป็นกรด-เบสต่างกัน จากการทดลองพบว่าค่าความเป็นกรด-เบสที่ 2.3 และ 4 ผงถ่านกัมมันต์อย่างละเอียดขนาด (-100 Mesh) ใช้เวลาในการตกตะกอน 24 ชั่วโมงเท่ากัน เนื่องจากยังมี H^+ ของกรดซัลฟิวริกอยู่มาก ถ่านกัมมันต์จึงดูดซับ H^+ ไว้ที่ผิวทำให้อนุภาคของถ่านกัมมันต์ผลึกกัน ทำให้การตกตะกอนช้าในเวลาที่ไม่ต่างกัน

ที่ค่าความเป็นกรด-เบสที่ 5 และ 7 ใช้เวลาในการตกตะกอนของผงถ่าน 18 ชั่วโมงเท่ากัน พิจารณาที่ค่าความเป็นกรด-เบสที่ 5 ใช้เวลาตกตะกอนของถ่านกัมมันต์น้อยกว่าที่ค่า 2.3 และ 4 เนื่องจากมี H^+ เหลือน้อยทำให้อนุภาคของถ่านกัมมันต์มีแรงผลึกกันน้อย จึงตกตะกอนเร็วกว่า ส่วนค่าความเป็นกรด-เบส เท่ากับ 7 ซึ่งมีค่าเป็นกลาง ถ่านกัมมันต์น่าจะใช้เวลาให้น้อยที่สุดในการตกตะกอน เพราะไม่มี

H^+ แต่กลับใช้เวลาเท่ากับที่ค่าความเป็นกรด-เบส เท่ากับ 5 อาจเกิดจากมี OH^- จากสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ส่วนเกินที่ถูกดูดซับบนผิวของถ่านกัมมันต์แทน H^+ ทำให้อนุภาคถ่านกัมมันต์มีแรงผลึกกันจึงใช้เวลาในการตกตะกอน เท่ากับหรือใกล้เคียงกับที่ค่าความเป็นกรด-เบสที่ 5

ส่วนที่ค่าความเป็นกรด-เบส เท่ากับ 6 ใช้เวลาน้อยที่สุด 12 ชั่วโมงในการตกตะกอนจนกระทั่งได้ชั้นกลีเซอรอลใส ทั้งนี้เนื่องจากเหลือ H^+ น้อยที่สุด จึงมีผลให้อนุภาคของถ่านกัมมันต์ผลึกกันน้อยที่สุด



รูปที่ 6 แสดงระยะเวลาในการตกตะกอนถ่านกัมมันต์เทียบกับค่าความเป็นกรด-เบส

3.2.3 ศึกษาผลของการแปรเวลาที่มีต่อการกำจัดน้ำจากกลีเซอรอล (ขั้นตอนที่ 8 ของผังไหลข้อ 2.4.2)

แปรผันเวลาในการกำจัดน้ำจากกลีเซอรอล ดังวิธีการข้อ 2.4.2.3 ผลการทดลองจากตารางที่ 3 พบว่า กลีเซอรอลมีค่าความบริสุทธิ์เริ่มต้นร้อยละ 79 จากนั้นให้ความร้อนเพื่อขจัดน้ำโดยผันแปรตามเวลา 30 60 90 120 150 180 และ 210 นาที ตามลำดับ โดยให้อุณหภูมิเท่ากัน 120 องศาเซลเซียส ตลอดการทดลอง พบว่าที่เวลา 120 นาที มีปริมาณกลีเซอรอลบริสุทธิ์สูงสุดท้ายร้อยละ 89 ดังนั้นเวลาและอุณหภูมิที่เหมาะสมที่สุดในกระบวนการขจัดน้ำออกจากกลีเซอรอล คือภาวะที่ 120 นาที ต่ออุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส ซึ่งถ้าหากใช้เวลาน้อยกว่านี้ หรือมากกว่านี้ก็จะไม่ส่งผลให้กลีเซอรอลเกิดปริมาณความบริสุทธิ์เพิ่มขึ้น จึงเลือกใช้ภาวะที่ 120 องศาเซลเซียสต่อ 120 นาที ในกระบวนการขจัดน้ำออกจากกลีเซอรอลในการทดลองครั้งต่อไป

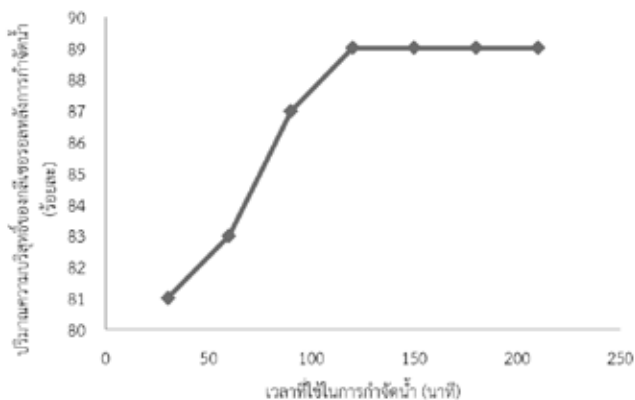
น้ำที่ละลายอยู่ในกลีเซอรอลส่วนใหญ่เกิดจากกระบวนการล้างผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซล เพื่อชะล้างสารปนเปื้อนที่ละลายน้ำได้ออกมาโดยไบโอดีเซลจะไม่ละลายน้ำในกระบวนการทรานเอสเทอร์ฟิเคชัน (Tran-esterification) ของไตรกลีเซอไรด์หรือน้ำมัน

และไขมัน ส่วนเมทานอลจะถูกกลั่นออกบางส่วนแล้วนำกลับมาใช้ใหม่จึงมีเหลืออยู่ในกลีเซอรอลติน้อยมาก น้ำอีกส่วนหนึ่งเกิดจากการเติมสารละลายกรดซัลฟิวริก และสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เพื่อปรับภาวะในกระบวนการแยกกลีเซอรอลดิบให้บริสุทธิ์

ตารางที่ 5 ผลการแปรเวลาในการกำจัดน้ำออกจากกลีเซอรอล

น้ำหนักเริ่มต้น (กรัม)	น้ำหนักสุดท้าย (กรัม)	เวลา (นาท)	ปริมาณความบริสุทธิ์สุดท้าย (ร้อยละ)
100	97	30	81
100	92	60	83
100	85	90	87
100	75	120	89
100	73	150	89
100	70	180	89
100	65	210	89

หมายเหตุ วิธีการหาความบริสุทธิ์ของกลีเซอรอล ปฏิบัติเช่นเดียวกับหัวข้อ 2.3



รูปที่ 7 แสดงปริมาณความบริสุทธิ์ของกลีเซอรอล (ร้อยละ) เทียบกับเวลาที่ใช้ในการกำจัดน้ำ (นาท)

3.3 การศึกษาการทำกลีเซอรอลดิบให้บริสุทธิ์โดยวิธีแยกด้วยคอลัมน์โครมาโทกราฟี

จากการนำกลีเซอรอลดิบมาทดลองทำให้บริสุทธิ์โดยการแยกด้วยคอลัมน์โครมาโทกราฟี ตามวิธีการข้อ 2.4.3 เมื่อทำการวิเคราะห์หาปริมาณความบริสุทธิ์กลีเซอรอล หลังจากให้ความร้อนเพื่อกำจัดเมทานอลและน้ำ โดยมีถ่าน กัมมันต์ช่วยในการดูดซับสีและกลิ่น พบว่าได้กลีเซอรอลที่มีความใสมากขึ้นและมีความบริสุทธิ์เฉลี่ยเท่ากับร้อยละ 92.19 เพิ่มขึ้นจากกระบวนการกรองด้วยเครื่องกรองสุญญากาศเพียงอย่างเดียว ผลการทดลองแสดงในตารางที่ 6

ตารางที่ 6 แสดงภาวะการทำกลีเซอรอลดิบให้บริสุทธิ์โดยใช้คอลัมน์โครมาโทกราฟี

คอลัมน์ D x L (เซนติเมตร)	ความสูงถ่านกัมมันต์ (8x30Mesh) ที่บรรจุในคอลัมน์ (เซนติเมตร)	อัตราเร็วกลีเซอรอลบริสุทธิ์ไหลออกจากคอลัมน์ (ชั่วโมง:นาที)	ปริมาณความบริสุทธิ์กลีเซอรอล (ร้อยละ)
4.5x56	8	12:10	92.19

หมายเหตุ D = เส้นผ่านศูนย์กลาง (เซนติเมตร)

L = ความยาว (เซนติเมตร)



รูปที่ 8 กลีเซอรอลหลังจากผ่านกระบวนการทำให้บริสุทธิ์ ด้วยคอลัมน์โครมาโทกราฟี

4.สรุป (Conclusion)

ผลที่ได้จากงานวิจัยนี้ แสดงให้เห็นว่าการทำกลีเซอรอลดิบให้บริสุทธิ์โดยใช้กระบวนการทางกายภาพ สามารถทำได้ โดยการปรับค่าความเป็นกรด-ด่าง โดยใช้กรดซัลฟิวริก ฟอกสีและกำจัดกลิ่นด้วยถ่านกัมมันต์ กรองด้วยชุดเครื่องกรองสุญญากาศ กำจัดน้ำและเมทานอล แล้วนำมาผ่านคอลัมน์โครมาโทกราฟี ให้ความร้อนเพื่อกำจัดน้ำและเมทานอล พร้อมกับฟอกสีและดูดกลิ่นด้วยถ่านกัมมันต์ พบว่าได้กลีเซอรอลมีลักษณะใส ไม่มีสี มีความบริสุทธิ์ เพิ่มขึ้นจากกลีเซอรอลดิบ ร้อยละ 54 เป็นร้อยละ 92.19 มีความเหมาะสมที่จะนำไปใช้ในอุตสาหกรรมเครื่องสำอาง เช่น สบู่ และโลชั่น

นอกจากนี้ วิธีคอลัมน์โครมาโทกราฟีเมื่อเปรียบเทียบกับวิธีอื่น ยังเป็นวิธีที่สามารถทำได้ง่ายกว่าวิธีที่ต้องใช้เครื่องมือที่มีราคาแพง เช่น เครื่องปั่นความเร็วสูง เครื่องกลั่นภายใต้สุญญากาศ จึงมีความเหมาะสมสำหรับผู้ประกอบการระดับชุมชนผู้ผลิตไบโอดีเซล จะนำไปใช้ผลิตกลีเซอรอลบริสุทธิ์ เพื่อลดปริมาณกลีเซอรอลดิบที่เป็นผลพลอยได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลให้กลายเป็นรายได้ ส่งผลต่อเนื่องให้ลดการนำเข้ากลีเซอรอลจากต่างประเทศ เนื่องจากกลีเซอรอลมีการใช้ในอุตสาหกรรมต่างๆ อย่างกว้างขวาง

5.กิตติกรรมประกาศ (Acknowledgement)

คณะผู้วิจัยขอขอบพระคุณผู้บังคับบัญชา และบุคลากรของสำนักเทคโนโลยีชุมชนที่ได้ช่วยเหลือให้งานวิจัยนี้บรรลุวัตถุประสงค์ทุกประการ และกรมวิทยาศาสตร์บริการที่สนับสนุนทุนวิจัย

6.เอกสารอ้างอิง (References)

- [1] นพวรรณ ชัญญานิซ และคนอื่นๆ. การทำกลีเซอรอลจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลให้บริสุทธิ์ (Purification of glycerine from biodiesel production). *วารสารวิชาการพระจอมเกล้าพระนครเหนือ*, 2552, 19(1) 66-72.
- [2] อมร อุนเสน , อมรศิริ กุมพล และอวิวัฒน์ เจริญบุตร. การทำกลีเซอรอลจากผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลให้บริสุทธิ์. *ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น*. 2550.
- [3] วรรัตน์ เลิศสนเมธากุล. *กระบวนการผลิตกลีเซอรอลคาร์บอเนตจากกลีเซอรอลดิบที่ได้จากกระบวนการไบโอดีเซล (Production of Glycerol Carbonate from Crude Glycerol Produced from Biodiesel Production)*. *ภาควิชาวิศวกรรมศาสตร์ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์*. 2553.
- [4] สุธิตา อรรถยานันทน์ และอมรชัย อารณวิธานพ. ทำความรู้จักกับกลีเซอรอลว่าที่พลังงานทดแทนในอนาคต. *Technology Promotion*, ธ.ค. 2555-ม.ค.2556, 39(226) 49-52.
- [5] เสาวลักษณ์ นกอยู่ และเอกพล หมั่นจำนงค์. *กระบวนการปรับปรุงคุณภาพกลีเซอรอลจากไบโอดีเซล(2) Purification of Glycerol from Biodiesel (2)*. *ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ*. 2553.
- [6] ปิยนาง อินทนกุล. *การทำกลีเซอรอลที่ได้จากการผลิตน้ำมันชีวภาพให้บริสุทธิ์ (Purification of Glycerol From Biodiesel Production)*. *ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง*. 2547.
- [7] คันธารส จักรตอน และคณะ. *การทำกลีเซอรินให้บริสุทธิ์จากผลพลอยได้ของอุตสาหกรรมการผลิตดีเซลชีวภาพ*. ศูนย์นวัตกรรมวิศวกรรมพลังงาน และสิ่งแวดล้อม. *ภาควิชาวิศวกรรม คณะวิศวกรรม มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ องค์กรักษ์*. 2550.
- [8] ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย. *โครมาโตกราฟี (CHROMATOGRAPHY)*. [ออนไลน์]. เข้าถึงจาก: <http://www.chemistry.sc.chula.ac.th>
- [9] ภาควิชาวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวรเทคนิคในห้องปฏิบัติการเคมี *Chemical Laboratory Techniques*. [ออนไลน์]. เข้าถึงจาก: <http://www.sci.nu.th/chemistry/directionlab/media-doc/....lab 1>
- [10] Determination of Glycerine content, British standard 5711: Part 3. 1979.
- [11] Determination of Non-Volatile matter content, American Society for Testing and Materials, ASTM :E 1235-01. 2001.
- [12] OOI, T.L., et al. Crude glycerine recovery from glycerol residue waste from a plam kernel oil methyl ester plant. *Journal of Oil Palm Research*, 2011, 3(2), 16-22.
- [13] YONG, K.C., et al. Refine of crude glycerine recovered from glycerine by simple vacuum distillation. *Journal of Oil Palm Research*, 2001, 13(2), 1-6.
- [14] SWEARINGEN, T. 1999. *Separating glycerine/ FFAs*. [Online]. [viewed 15 December 2007]. Available from: <http://www.journeytoforever.html>
- [15] TOVBIN, I.M., M.N. ZALIOPO, and A.M. ZURAVLEV. 2005. *Soap manufacturing and alternative method of glycerol purification*. [Online]. [viewed 30 August 2007]. Available from: <http://www.sciencemadness.org/talk/viewthread.php?tid>

การตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบฟอร์มาลดีไฮด์ในสิ่งทอ The method validation of formaldehyde quantitation in textile

นารท พรหมรังสรรค์*

Nart Promrangsant*

บทคัดย่อ

การทดสอบปริมาณฟอร์มาลดีไฮด์ในสิ่งทอ ด้วยเทคนิคไฮเพอร์ฟอร์แมนซ์ลิควิดโครมาโทกราฟีและตรวจวัดด้วยเครื่องตรวจวัดไดโอดอาร์เรย์ การเตรียมตัวอย่างตามมาตรฐาน ISO 14184-1 และ ST 2002 โดยการสกัดฟอร์มาลดีไฮด์อิสระจากตัวอย่างสิ่งทอด้วยน้ำที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส ทำปฏิกิริยาเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับ 2,4-dinitrophenylhydrazine แล้วทดสอบปริมาณด้วยเครื่องไฮเพอร์ฟอร์แมนซ์ลิควิดโครมาโทกราฟี ซึ่งตรวจวัดด้วยเครื่องตรวจวัดไดโอดอาร์เรย์ที่ความยาวคลื่น 360 นาโนเมตร มีขีดจำกัดในการตรวจหาของวิธีทดสอบ (limit of detection, LOD) เท่ากับ 0.66 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม และมีขีดจำกัดในการวัดเชิงปริมาณ (limit of quantitation, LOQ) เท่ากับ 7.6 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม ช่วงการทดสอบฟอร์มาลดีไฮด์ในสิ่งทอเท่ากับ 7.6 ถึง 86.8 มิลลิกรัม/กิโลกรัม สามารถทดสอบปริมาณฟอร์มาลดีไฮด์ในสิ่งทอตามข้อกำหนดของประเทศในสหภาพยุโรปซึ่งกำหนดให้เสื้อผ้าเด็กหรือเสื้อผ้าที่สัมผัสโดยตรงกับผิวหนัง พบฟอร์มาลดีไฮด์ได้ไม่มากกว่า 30 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม สำหรับประเทศญี่ปุ่นกำหนดให้เสื้อผ้าสำหรับเด็กอายุน้อยกว่า 24 เดือนพบฟอร์มาลดีไฮด์ได้ไม่มากกว่า 16 ไมโครกรัมต่อกิโลกรัม สำหรับเด็กอายุมากกว่า 24 เดือนพบได้ไม่มากกว่า 75 ไมโครกรัมต่อกิโลกรัม การหาความใช้ได้ของวิธีทดสอบโดยศึกษาคุณลักษณะที่สำคัญของเทคนิคนี้ได้แก่ความสัมพันธ์เชิงเส้น (linearity) ขีดจำกัดการตรวจหา (limit of detection, LOD) ขีดจำกัดการวัดเชิงปริมาณ (limit of quantitation, LOQ) ความเอนเอียง (bias) ความเที่ยง (precision) ผลกระทบจากเนื้อสาร (matrix effect) และการประมาณค่าความไม่แน่นอน ผลการตรวจสอบความเอนเอียงมีค่าคืนกลับอยู่ในช่วงร้อยละ 90 ถึง 110 และการตรวจสอบความเที่ยงมีค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์น้อยกว่าร้อยละ 5 ข้อมูลจากการศึกษาความเอนเอียงสามารถนำมาประเมินผลกระทบจากเนื้อสาร พบว่าวิธีทดสอบนี้ไม่มีผลกระทบจากเนื้อสาร นอกจากนี้ข้อมูลจากการศึกษาความเอนเอียงและความเที่ยงสามารถใช้ประมาณค่าความไม่แน่นอนของฟอร์มาลดีไฮด์ในสิ่งทอด้วยวิธีทดสอบนี้ด้วย โดยความไม่แน่นอนขยายของฟอร์มาลดีไฮด์ในสิ่งทอน้อยกว่าร้อยละ 20 ที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95 ซึ่งสอดคล้องกับค่าความไม่แน่นอนเป้าหมาย ซึ่งวิธีทดสอบที่พัฒนาและตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีแล้วพบว่าเหมาะสมกับวัตถุประสงค์การใช้งาน หวังปฏิบัติการสามารถนำไปใช้เพื่อให้บริการทดสอบหาปริมาณฟอร์มาลดีไฮด์ในสิ่งทอโดยเทคนิคไฮเพอร์ฟอร์แมนซ์ลิควิดโครมาโทกราฟี

Abstract

The determination of formaldehyde in textile by high performance liquid chromatographic technique (HPLC) with diode array detection. The sample was prepared using the standard methods: ISO 14184-1 and ST 2002. Formaldehyde was extracted with water at 40 °C then reacted with 2,4-dinitrophenylhydrazine to form complex compound, which has an absorption at 360 nm. The complex was quantitatively determined using HPLC with diode array detector at 360 nm. Limit of detection (LOD) and limit of quantitation (LOQ) were 0.66 and 7.6 mg/kg, respectively. The method gave linear range at 7.6 to 86.8 mg/kg, which can be accurately used to determine formaldehyde in textile in direct contact with skin. According to European standard, textile used for children must contain formaldehyde less than 30 mg/kg, and in Japan, for infant (<24 month old) it must be less than 16 µg/g and for children over 24 month old must not be more than 75 µg/g. The validation of the method was studied using parameters such as linearity, limit of detection, limit of quantitation, bias, precision, matrix effect and estimation of uncertainty. The recovery was between 90 and 110

%. The precision, expressed as relative standard deviation (%RSD), was less than 5 %. The matrix effect was evaluated by the recovery and it was found that this method was not affected by matrix. Both bias and precision were used to obtain estimation of measurements uncertainty. The expanded uncertainty was not exceeding 20 % with a confidence level of 95 % which was acceptable for the uncertainty target. Thus the developed and validated method was suitable to be used for quantitative determination of formaldehyde in textile using high performance liquid chromatography.

คำสำคัญ: ฟอรัมาลดีไฮด์, ฟอรัมาลดีไฮด์ในสิ่งทอ, สิ่งทอ, โครมาโทกราฟีของเหลวแบบสมรรถนะสูง

Keywords: Formaldehyde, Textile, High-performance liquid chromatography

กรมวิทยาศาสตร์บริการ

*Corresponding author E-mail address : nart@dss.go.th

1. บทนำ (Introduction)

ฟอร์มาลดีไฮด์ถูกนำมาใช้ในอุตสาหกรรมสิ่งทอเพื่อใช้ทำให้ผ้าเรียบ กันน้ำ การย้อมสีกับเนื้อผ้า และเป็นสารหน่วงการติดไฟ ฟอร์มาลดีไฮด์จะอยู่ในรูปเรซินของ ยูเรีย-ฟอร์มาลดีไฮด์ เมลามีน-ฟอร์มาลดีไฮด์ หรือ ฟีนอล-ฟอร์มาลดีไฮด์ เรซิน ดังกล่าวมักนำไปใช้กับผ้าฝ้ายโดยเคลือบลงบนเส้นด้าย เมื่อนำมาทอเป็นผ้าจะทำให้ผ้ารีดเรียบได้ง่าย แต่เรซินกลุ่มนี้จะสลายตัวให้ฟอร์มาลดีไฮด์เมื่ออยู่ในที่อุณหภูมิสูง โดยเฉพาะในวันที่อากาศร้อนและมีความชื้นในอากาศสูง จะทำให้เกิดการสลายตัวให้ฟอร์มาลดีไฮด์มากขึ้น ฟอร์มาลดีไฮด์เป็นสารพิษที่ละลายได้ดีในน้ำและเอทานอล การสัมผัสสารฟอร์มาลดีไฮด์ที่มีความเข้มข้นน้อยต่อเนื่องเป็นเวลานาน หรือความเข้มข้นสูงในช่วงเวลาสั้นๆจะมีผลทำให้เกิดมะเร็ง นอกจากนั้นฟอร์มาลดีไฮด์ยังทำให้เกิดการระคายเคืองเยื่อตา เยื่อจมูก และทางเดินหายใจ ผ้าที่ใช้เรซินที่ปราศจากฟอร์มาลดีไฮด์มีราคาสูงกว่าผ้าที่ใช้เรซินที่มีฟอร์มาลดีไฮด์เป็นองค์ประกอบ การแข่งขันผ้าที่สวมใส่สามารถแบ่งได้เป็น ผ้าที่ใช้สำหรับเด็ก ผ้าที่ใช้สวมใส่ที่สัมผัสผิวหนังโดยตรง และผ้าที่ใช้สวมใส่ที่ไม่ได้สัมผัสผิวหนังโดยตรง ผ้าที่มีฟอร์มาลดีไฮด์เป็นองค์ประกอบในส่วนที่สัมผัสกับผิวหนังโดยตรงจะมีอันตรายมากกว่าส่วนที่ไม่ได้สัมผัสโดยตรง ฟอร์มาลดีไฮด์ในเนื้อผ้านอกจากเกิดจากการสลายตัวของเรซินที่กล่าวมาแล้ว อาจได้จากการที่มีการเก็บผ้าไว้ในที่เดียวกับผ้าที่มีฟอร์มาลดีไฮด์ ผ้าบางชนิดสามารถดูดซับฟอร์มาลดีไฮด์ได้ดี ดังนั้นเมื่อนำผ้ามาใช้สวมใส่ฟอร์มาลดีไฮด์ที่มีในผ้าสามารถจะปล่อยออกจากผ้าเข้าสู่ผิวหนังจนเกิดการระคายเคืองหรืออันตรายจนเป็นมะเร็งได้ มีการกำหนดมาตรฐานเพื่อความปลอดภัยสำหรับปริมาณฟอร์มาลดีไฮด์ที่อาจพบในผ้า ตามมาตรฐานของยุโรป ได้กำหนดไว้ให้มีในผ้าสำหรับเด็กได้ไม่เกิน 30 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม มาตรฐานของยุโรปที่ใช้คือ ISO 14184-1 [1] เป็นการทดสอบฟอร์มาลดีไฮด์ในสิ่งทอ และในประเทศญี่ปุ่นได้มีการกำหนดมาตรฐาน ของประเทศญี่ปุ่นทดสอบตามมาตรฐาน ST-2002 [2] และ Japanese Law 112 (ใช้วิธีทดสอบตาม JIS L 1041) ได้กำหนดผลิตภัณฑ์สำหรับเด็กและของเล่นเด็กที่ทำด้วยผ้าสำหรับเด็กอายุน้อยกว่า 24 เดือนถ้าพบต้องไม่เกิน 16 ไมโครกรัมต่อกรัม และสำหรับเด็กอายุมากกว่า 24 เดือน ถ้าพบได้ต้องไม่เกิน 75 ไมโครกรัมต่อกรัม วิธีการเตรียมตัวอย่างตามวิธีการทดสอบมาตรฐานดังกล่าว โดยการตัดตัวอย่างสิ่งทอเป็นชิ้นเล็กๆ ชั่งตัวอย่าง 1 หรือ 2.5 กรัม แล้วเติมน้ำปราศจากไอออน 100 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นทดสอบปริมาณฟอร์มาลดีไฮด์ที่อยู่ในสารละลายที่สกัดได้โดยการทำปฏิกิริยากับ 2,4-dinitrophenylhydrazine แล้วนำไปฉีดเข้าสู่ระบบไฮเพอร์ฟอร์แมนซ์ลิกวิดโครมาโทกราฟีที่มีการตรวจวัดด้วยเทคนิค uv-vis spectrophotometry โดยวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 360 นาโนเมตร ซึ่งสภาวะของระบบไฮเพอร์ฟอร์แมนซ์

ลิกวิดโครมาโทกราฟีได้แนวทางจากมาตรฐานการ ISO 17226-1:2008 [3] หาความใช้ได้ของวิธีทดสอบโดยศึกษาคุณลักษณะที่สำคัญของเทคนิคนี้ ได้แก่ความสัมพันธ์เชิงเส้น (linearity) ขีดจำกัดการตรวจหา (limit of detection, LOD) ขีดจำกัดการวัดเชิงปริมาณ (limit of quantitation, LOQ) ความเอนเอียง (bias) ความเที่ยง (precision) ผลกระทบจากเนื้อสาร (matrix effect) และการประมาณค่าความไม่แน่นอน ผลการตรวจสอบความเอนเอียงมีค่าคืนกลับอยู่ในช่วงร้อยละ 90 ถึง 110 และการตรวจสอบความเที่ยงมีค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์น้อยกว่าร้อยละ 5 ข้อมูลจากการศึกษาความเอนเอียงสามารถนำมาประเมินผลกระทบจากเนื้อสาร พบว่าวิธีทดสอบนี้ไม่มีผลกระทบจากเนื้อสาร นอกจากนี้ข้อมูลจากการศึกษาความเอนเอียงและความเที่ยงสามารถใช้ประมาณค่าความไม่แน่นอนของฟอร์มาลดีไฮด์ในสิ่งทอด้วยวิธีทดสอบนี้ด้วย โดยความไม่แน่นอนขยายของฟอร์มาลดีไฮด์ในสิ่งทอน้อยกว่าร้อยละ 20 ที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95 ซึ่งสอดคล้องกับค่าความไม่แน่นอนเป้าหมาย ซึ่งวิธีทดสอบที่พัฒนาและตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีแล้วพบว่าเหมาะสมกับวัตถุประสงค์การใช้งาน ห้องปฏิบัติการสามารถนำไปใช้เพื่อให้บริการทดสอบหาปริมาณฟอร์มาลดีไฮด์ในสิ่งทอโดยเทคนิคไฮเพอร์ฟอร์แมนซ์ลิกวิดโครมาโทกราฟี

2. วิธีการวิจัย (Experimental)

2.1 เครื่องมือและวัสดุอุปกรณ์

- 2.1.1 เครื่องไฮเพอร์ฟอร์แมนซ์ลิกวิดโครมาโทกราฟี ยี่ห้อ Agilent รุ่น 1200 มีเครื่องตรวจวัดชนิด diode array detector สามารถวัดค่าการดูดกลืนแสงในช่วง 190 ถึง 950 นาโนเมตร
- 2.1.2 อ่างน้ำควบคุมอุณหภูมิ สามารถควบคุมอุณหภูมิที่ 40 ± 2 องศาเซลเซียส
- 2.1.3 เครื่องชั่งยี่ห้อ Mettler รุ่น AB-204 ความละเอียด 0.1 มิลลิกรัม
- 2.1.4 ขวดแก้ววัดปริมาตร เกรดเอ (volumetric flask class A) ขนาด 10 และ 100 มิลลิลิตร
- 2.1.5 บิวเรต เกรดเอ (buret class A) ขนาด 50 และ 100 มิลลิลิตร
- 2.1.6 ปิเปตวัดปริมาตร เกรดเอ (volumetric pipet class A) ขนาดต่างๆ

2.2 สารมาตรฐาน สารเคมี และอื่นๆ

2.2.1 สารมาตรฐานวัสดุอ้างอิงโพแตสเซียมไอโอเดต,

Oxidimetric standard, 99.91 %, Sigma-Aldrich, Certification report no. 1170/VIII4, BAM Berlin

2.2.2 สารละลายมาตรฐานฟอร์มาลินร้อยละ 37 จาก Merck ใช้สำหรับเตรียมสารละลายมาตรฐานที่ใช้สร้างเส้นโค้งสอบเทียบ (standard curve) ที่ความเข้มข้น 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 และ 1.0 มิลลิกรัมต่อลิตร ก่อนนำไปใช้งานต้องหาความเข้มข้นแน่นอน (standardization) โดยการไทเทรตกับสารละลายมาตรฐานระดับอ้างอิงโพแตสเซียมไอโอเดตในข้อ 2.2.1

2.2.3 สารละลายมาตรฐานฟอร์มาลินร้อยละ 37 จาก Sigma-Aldrich ใช้สำหรับเตรียมสารละลายมาตรฐานที่ใช้ทวนสอบเส้นโค้งสอบเทียบ และควบคุมคุณภาพผลการทดสอบ (spike standard) ที่ความเข้มข้น 0.4 มิลลิกรัมต่อลิตร ก่อนนำไปใช้งานต้องหาความเข้มข้นแน่นอน (standardization) โดยการไทเทรตกับสารละลายมาตรฐานระดับอ้างอิงโพแตสเซียมไอโอเดตในข้อ 2.2.1

2.2.4 กรดออร์โทฟอสฟอริก เข้มข้น ชนิด GR grade

2.2.5 2,4-dinitrophenylhydrazine ชนิด AR grade, เตรียมเป็นสารละลายโดยชั่ง 0.3 กรัมละลายในกรดออร์โทฟอสฟอริกเข้มข้น 100 มิลลิลิตร

2.2.6 ตัวทำละลายอะซิโตนไตรลส์ เกรดเอชพีแอลซี (HPLC grade)

2.2.7 น้ำปราศจากไอออน (deionized water)

2.2.8 ตัวอย่างผ้าที่ไม่มีฟอร์มาลดีไฮด์ ตัดเป็นชิ้นเล็กๆ

2.2.9 glass microfiber ที่มีขนาดรูพรุน 1.2 ไมครอน

2.3 การเตรียมเส้นโค้งสอบเทียบ

2.3.1 ปิเปตสารละลายมาตรฐานฟอร์มาลดีไฮด์ลงในขวดแก้ววัดปริมาตร ขนาด 10 มิลลิลิตร ให้ได้ความเข้มข้น 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 และ 1 มิลลิกรัมต่อลิตร จากนั้นเติมอะซิโตนไตรลส์ 4 มิลลิลิตร, สารละลาย 2,4-dinitrophenylhydrazine (ข้อ 2.2.5) 0.5 มิลลิลิตร แล้วเติมน้ำปราศจากไอออนจนถึงขีดปริมาตร

2.3.3 เก็บสารละลายไว้ในที่มืด 1 ชั่วโมง แล้วนำไปฉีดเข้าสู่ระบบไฮเพอร์ฟอร์แมนซ์ลิควิดโครมาโทกราฟี โดยมีการปรับ

สภาวะ (condition) การทดสอบของเครื่องไฮเพอร์ฟอร์แมนซ์ลิควิดโครมาโทกราฟีตามตารางที่ 1

ตารางที่ 1 การปรับสภาวะ (condition) ของเครื่องไฮเพอร์ฟอร์แมนซ์ลิควิดโครมาโทกราฟี

รายการ	สภาวะ (condition)
คอลัมน์	Zorbax eclipse C-18: 150 x 4.6 มิลลิเมตร, ขนาดอนุภาค 3.5 ไมครอน, อุณหภูมิห้อง 40 องศาเซลเซียส
เฟสเคลื่อนที่	อะซิโตนไตรลส์:น้ำ 60:40, อัตราการไหล 1.0 มิลลิลิตรต่อนาที
ปริมาตรการฉีดสารละลาย	20 ไมโครลิตร
การตรวจวัด	ไดโอดอาร์เรย์ (diode array): วัดค่าการดูดกลืนที่ความยาวคลื่น 360 นาโนเมตร

2.4 วิธีการทดสอบตัวอย่างสิ่งทอด้วยเครื่องไฮเพอร์ฟอร์แมนซ์ลิควิดโครมาโทกราฟี

2.4.1 ชั่งตัวอย่างผ้า ที่ตัดเป็นชิ้นเล็กๆ หนัก 2.5 กรัม ใส่ลงในขวดรีเอเจนต์ขนาด 250 มิลลิลิตร

2.4.2 เติมน้ำปราศจากไอออนลงในขวดรีเอเจนต์ 100 มิลลิลิตร ปิดฝาให้แน่น แล้วนำไปแช่ลงในอ่างน้ำควบคุมอุณหภูมิที่ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

2.4.3 กรองสารละลายจากข้อ 2.3.2 ด้วย glass microfiber ให้ได้สารละลาย 5 มิลลิลิตร ลงในขวดแก้ววัดปริมาตร ขนาด 10 มิลลิลิตร จากนั้นเติมอะซิโตนไตรลส์ 4 มิลลิลิตร, สารละลาย 2,4-dinitrophenylhydrazine 0.5 มิลลิลิตร แล้วเติมน้ำปราศจากไอออนจนถึงขีดปริมาตร

2.4.4 เก็บสารละลายข้อ 2.3.2 ในที่มืดไว้ 1 ชั่วโมง แล้วนำไปฉีดเข้าสู่ระบบไฮเพอร์ฟอร์แมนซ์ลิควิด โครมาโทกราฟี ปรับสภาวะของเครื่องมือตามตารางที่ 1

2.4.5 ความเข้มข้นของฟอร์มาลดีไฮด์ในตัวอย่างผ้า คำนวณได้จากสมการ

$$\text{ปริมาณฟอร์มาลดีไฮด์ (มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม)} = \frac{C \times D \times V}{W}$$

เมื่อ C = ความเข้มข้นของสารละลายตัวอย่างอ่านได้จากเส้นโค้งการสอบเทียบ (มิลลิกรัมต่อลิตร)

D = แฟกเตอร์สำหรับเจือจาง

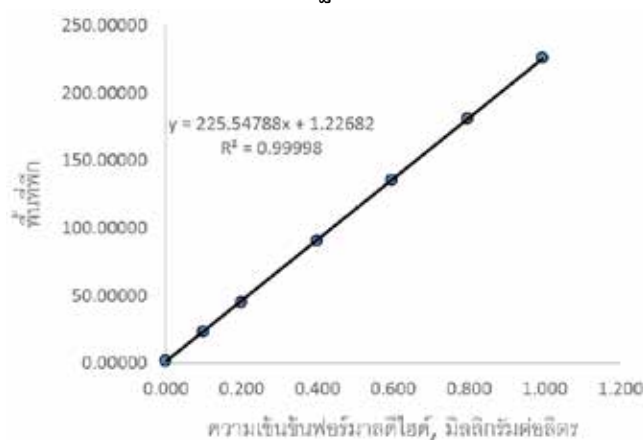
W = น้ำหนักตัวอย่าง (กรัม)

V = ปริมาตรเริ่มต้น (มิลลิลิตร) ในการสกัด

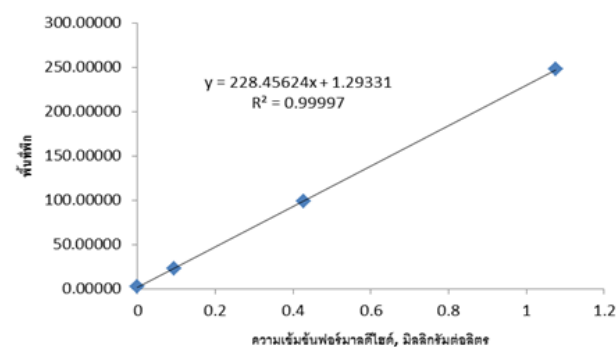
ตารางที่ 2 คุณลักษณะเฉพาะของวิธีทดสอบ

พารามิเตอร์
ความสัมพัทธ์เชิงเส้น (มิลลิกรัมต่อลิตร) 0.1 – 1.0
ขีดจำกัดการตรวจหา (มิลลิกรัมต่อลิตร) 0.66
ขีดจำกัดการวัดเชิงปริมาณ (มิลลิกรัมต่อลิตร) 7.6
ช่วงการใช้งาน (มิลลิกรัมต่อลิตร) 7.6 – 86.8
ค่าคืนกลับ (ร้อยละ) 90.0 -110.0
ความเที่ยง (ร้อยละของส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์) 10.0
ผลกระทบจากเนื้อสาร ไม่มี
ความไม่แน่นอนขยาย (ร้อยละ) 7.5

รูปที่ 1 เส้นโค้งการสอบเทียบระหว่างพื้นที่พิกและความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานฟอร์มาลดีไฮด์



รูปที่ 2 กราฟแสดงความสัมพันธ์เชิงเส้น เพื่อทดสอบผลกระทบจากเนื้อสาร



ตารางที่ 3 แหล่งของค่าความไม่แน่นอนต่างๆ

แหล่งค่าความไม่แน่นอน	ค่าปริมาณ (X)	ค่าความไม่แน่นอนมาตรฐาน (u(x))	ค่าความไม่แน่นอนมาตรฐานสัมพัทธ์ (u(x)/x)
purity of potassium iodate	0.9991	0.0001960	0.000196
ความเอนเอียง (bias)	1.017	0.0333	0.03271
ความเที่ยง (precision)	-	-	0.0187

3.ผลและวิจารณ์ (Results and Discussion)

- คุณลักษณะเฉพาะของวิธีทดสอบ ตามตารางที่ 2 สามารถนำวิธีทดสอบไปใช้ทดสอบ ฟอร์มาลดีไฮด์ในสิ่งทอ ตามมาตรฐานของประเทศยุโรปและประเทศญี่ปุ่น
- การศึกษาผลกระทบจากเนื้อสาร ตามรูปที่ 2 ได้มีการเติมฟอร์มาลดีไฮด์ที่ทราบความเข้มข้นลงในผ้าที่ไม่มีฟอร์มาลดีไฮด์ ทดสอบจำนวน 9 ครั้ง ของแต่ละความเข้มข้น ได้ค่าคืนกลับ สรุปในตารางที่ 4

ตารางที่ 4 สรุปค่าคืนกลับ (Rs) ของทุกช่วงความเข้มข้นและค่าความไม่แน่นอนของ Rs (u(Rs))

ระดับความเข้มข้น	สารมาตรฐานที่เติม (มิลลิกรัมต่อลิตร)	ความเข้มข้นเฉลี่ย (มิลลิกรัมต่อลิตร)	ค่าคืนกลับ (Rs)
1	0.09	0.0900	1.064
2	0.19	0.1905	1.013
3	0.86	0.8564	0.985
4	2.17	2.1696	1.008
Rs เฉลี่ย			1.017
u(Rs)			0.0333

ทดสอบความมีนัยสำคัญโดยใช้สถิติทดสอบ t (t-test)

$$t_{cal} = \frac{|1 - \bar{R}_s|}{u(R_s)}$$

$$= |1 - 1.017| / 0.0333$$

$$= 0.51051$$

$$t_{crit} = 2.306, \alpha = 0.05, n = 9$$

แสดงว่าการทดสอบไม่มีนัยสำคัญ

จากการทดสอบความมีนัยสำคัญของค่าคืนกลับเฉลี่ยของผลการวัด (R_s) ซึ่งเป็นการเติมสารมาตรฐานฟอร์มาลดีไฮด์ให้ครอบคลุมช่วงการวัด (ตามรูปที่ 2) พบว่า $t_{cal} < t_{crit}$ ดังนั้นวิธีการทดสอบนี้ไม่มีผลกระทบจากเมทริกซ์

- 3.3 การคำนวณค่าความไม่แน่นอนโดยพิจารณาแหล่งค่าความไม่แน่นอน จาก purity ของ สารมาตรฐานระดับอ้างอิง โฟแทสเซียมไอโอเดต ค่าความเอนเอียง (bias) และความเที่ยง (precision) แสดงในตารางที่ 3 และได้นำมาคำนวณเป็นความไม่แน่นอนรวม (u_c) ดังนี้

$$\frac{u_c}{C} = \sqrt{\left(\frac{u(P)}{P}\right)^2 + u(R)^2 + \left(\frac{u(X)}{X}\right)^2}$$

เมื่อ C = ความเข้มข้นของฟอร์มาลดีไฮด์, มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม

$$\frac{u(P)}{P} = \text{ค่าความไม่แน่นอนจากการทดสอบความเที่ยง}$$

$u(R)$ = ค่าความไม่แน่นอนจากการทดสอบความเอนเอียง

$$\frac{u(X)}{X} = \text{ค่าความไม่แน่นอนของสารมาตรฐานวัสดุอ้างอิง โฟแทสเซียม ไอโอเดต}$$

$$\begin{aligned} \frac{u_c}{C} &= \sqrt{0.0187^2 + 0.03271^2 + 0.000196^2} \\ &= 0.03768 \end{aligned}$$

$$u_c = 0.03768C$$

จากนั้นนำมาคำนวณ ค่าความไม่แน่นอนขยาย (U)

$$U = k \times u_c$$

$$= 2 \times 0.03768C \quad \text{ที่ความเชื่อมั่น 95\%}$$

$$= 0.075C$$

หรือความไม่แน่นอนขยาย (ร้อยละ) 7.5

4.สรุป (Conclusion)

การศึกษานี้แสดงถึงแสดงถึงการพัฒนาวิธีทดสอบฟอร์มาลดีไฮด์ในสิ่งทอ โดยเทคนิคไฮเพอร์ฟอร์แมนซ์ลิควิดโครมาโทกราฟี ได้ตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบฟอร์มาลดีไฮด์ในสิ่งทอโดยการตรวจสอบคุณลักษณะเฉพาะต่างๆ ได้แก่ความสัมพันธ์เชิงเส้น ขีดจำกัดการตรวจหา ขีดจำกัดการวัดเชิงปริมาณ ช่วงการใช้งาน ความเอนเอียง ความเที่ยง และผลกระทบจากเนื้อสาร และการประมาณค่าความไม่แน่นอน เป็นไปตามเกณฑ์การยอมรับที่กำหนด แสดงว่าวิธีทดสอบนี้ เหมาะกับการใช้งานตามวัตถุประสงค์ โดยมีค่าความไม่แน่นอนขยายอยู่ในเกณฑ์ค่าความไม่แน่นอนเป้าหมาย (ร้อยละ 20) สามารถใช้เป็นข้อมูลยืนยันได้อย่างดี จึงสรุปได้ว่าวิธีทดสอบที่ผ่านการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบฟอร์มาลดีไฮด์ในสิ่งทอสามารถนำมาให้บริการลูกค้าได้

5.กิตติกรรมประกาศ(Acknowledgement)

ขอขอบคุณนางวรรณภา ตันยีนยงค์ และนางสาวนิระนารถ แจ่มทองที่ได้ตรวจและแนะนำการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีทดสอบฟอร์มาลดีไฮด์สิ่งทอ รวมถึงนางสาวชนิษฐ์ พานชูวงศ์ที่ได้ตรวจและให้ความเข้าใจในการคำนวณค่าความไม่แน่นอน

6.เอกสารอ้างอิง (References)

- [1] Textiles – Determination of formaldehyde – Part 1: Free and hydrolyzed formaldehyde (water extraction method). ISO 14184-1. 1998.
- [2] Toy safety standard ST 2002, The Japan Toy Association, 10th ed. 2010.
- [3] Leather – Chemical determination of formaldehyde content – Part 1: Method using high performance liquid chromatography. ISO 17226-1. 2008.

การพัฒนาคุณภาพดินโดยใช้ถ่านชีวภาพที่ผลิตจากวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตร The development of soil quality using biochar amendment from agricultural waste.

สายจิต ดาวสุโข^{1*} และ โสรญา รอดประเสริฐ¹
Saijit Daosukho^{1*} and Soraya Rodprasert¹

Abstract

The development of highland soil quality using biochar amendment from agricultural waste was aimed to utilize the use of agricultural biomass as the substitution of chemical in agricultural fields. The experiment was conducted by pyrolysis biochar from durian shell, banana peel, and macadamia shell at low temperature (< 400 degree celcius) using Anila stove type gasifier. The biochar obtained in this study had the pH in the range of 7-10 depend on the type of raw materials. Each type of biochar was added to the highland soil from Phuruea, Loei Province, Thailand to study the liming effect. It was found that the 5% wt addition of biochar increased the pH of soil from 6 to 7, and biochar treated soil had more stability than the lime treatment at the same application rate. Moreover, the 5%wt of biochars were then added to the olive tree experiment plot at the Highland Agriculture Research and Development Center, Phuruea, Loei Province. After a year of application, the soil was collected and characterized. The results showed that the biochar application increased the pH of the soil to neutral range and also significantly increased the moisture, organic matter and potassium in soil in compared with non-treated soil.

บทคัดย่อ

การพัฒนาคุณภาพดินในพื้นที่สูงโดยใช้ถ่านชีวภาพที่ผลิตจากวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรเป็นวัสดุปรับปรุงดินมีเป้าหมายเพื่อใช้ประโยชน์จากวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรในการปรับปรุงคุณภาพของดินแทนการใช้สารเคมี ถ่านชีวภาพจากเปลือกทุเรียน เปลือกกล้วย และเปลือกแมคคาดีเมีย ที่เผาด้วยอุณหภูมิต่ำ (400 องศาเซลเซียส) โดยเตาชีวมวลแบบแก๊สซิไฟเออร์ (Anila Stove type) มีค่า pH อยู่ในช่วง 7-10 ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับชนิดของวัตถุดิบ เมื่อนำถ่านชีวภาพแต่ละชนิดที่ได้มาปรับปรุงความเป็นกรดของดินในพื้นที่สูง ณ อ.ภูเรือ จ.เลย พบว่าการปรับปรุงดินโดยใช้ถ่านชีวภาพร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก สามารถปรับค่า pH ของดินจาก 6 เป็น 7 ได้ และดินที่ได้มีความเสถียรมากกว่าการใช้ปูนขาวที่อัตราส่วนเดียวกัน นอกจากนี้ได้มีการทดลองใช้ถ่านชีวภาพในอัตราส่วนร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก ในแปลงปลูกต้นมะกอกน้ำมัน ที่สถานีวิจัยเกษตรที่สูง อ.ภูเรือ จ.เลย หลังจากใส่ถ่านชีวภาพนาน 1 ปี จึงทำการเก็บตัวอย่างดินมาวิเคราะห์ พบว่าดินที่ทำการปรับปรุงด้วยถ่านชีวภาพมีค่า pH ที่เป็นกลางมากขึ้น รวมทั้งมีค่าความชื้น ปริมาณอินทรีย์วัตถุ และโปแตสเซียมในดินสูงอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติเมื่อเทียบกับดินที่ไม่ได้ใช้ถ่านชีวภาพ

คำสำคัญ: ถ่านชีวภาพ การปรับสภาพดิน วัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตร

Keyword: biochar, soil amendment, agricultural waste

¹กรมวิทยาศาสตร์บริการ

*Corresponding author E-mail address : saijit@dss.go.th

1. Introduction

Biochar application for soil management has been studied worldwide due to its multiple advantages from soil physical and chemical properties improvement to carbon sequestration in the soil [1]. Biochar from varieties of agricultural residues has been studied such as wood chip, rice husk, rice straw, and bagasse. Several studies showed that biochar amendment helped to increase the pH of acidic soil, and water retention of the soil [2]. Also biochar can provide the long term carbon sequestration in the soil which improves the fertility and also limited the amount of green house gases released from the soil [3, 4]. The physical and chemical properties of biochar were widely reported depending on the type of raw materials and charring temperature. At high charring temperature, the biochar would have low volatile matters and low pH value, vice versa [5, 6]. The biochar produced at low charring temperature would display high pH which can be a lime substitute in acidic soil treatment [6, 7]. For the soil fertility aspect, the biochar had shown enrichment in major plant nutrients such as K, P, and Ca. More over the addition of biochar into soil could increase the N-use efficiency by retaining N fertilizer within itself which helped to reduce the N_2O emission from soil [2]. Due to the physical porous nature of the biochar, the soil water holding capacity also increased after the application which benefited the soil nutrition by increasing soil solution mobile elements [2, 8]. Moreover, the fixed carbon in biochars provide the inert C content in soil that had strong resistant to the decomposition which allowed the biochar to have the long-term benefit after application [9, 10].

In this study, the effect of biochars from the local available biomass pyrolyzed at low temperature (< 400 degree celcius) in the Northeastern highland soil was investigated. The objectives of this study were to determine the different chemical and physical characterization of biochar from durian shell, banana peel, and macadamia. The effect of biochar amendment on soil chemical and physical properties were also studied especially their liming effect.

2. Materials and Methods

Soil and Biochar Preparation

Soil was randomly collected from 20 sites at Highland Agriculture Research and Development Center, Phuruea, Loei Province, Thailand. Soil from each site was oven dried to completely remove the humidity according to activated carbon standard method (ASTM D2867-04, 140 degree Celsius, 3 hours). Soil samples were then stored in an airtight plastic bag at room temperature for further experiments.

Biochars were produced from three crop residues, durian shell (DB), banana peel (BB), and macadamia nut shell (MB). The durian shell and the banana peel were randomly collected from local fruit stand at Department of Science Service, Bangkok, Thailand. The macadamia nut shell was collected from Highland Agriculture Research and Development Center, Phuruea, Loei Province, Thailand. The durian shell and the banana peel samples were sundried for at least 1 week, then stored at room temperature. All three residues were then pyrolysed separately using the “Anila” stove gasifier at low temperature (less than 400 degree Celsius). Each type of biochar was ground and passed through a 50-mesh sieve. The sieved biochars were oven dried at the same condition as the soil (140 degree Celsius, 3 hours) before stored in an airtight plastic bag at room temperature for further experiment.

Soil incubation

The soil sampling was conducted by collecting soil samples from 20 sites of Highland Agriculture Research and Development Center and mixed together to achieve the homogenous batch for incubation experiment. Five replicates of soil samples was amended with biochar or lime at 5 and 10 %wt. Soil without amendment was served as the control. A 400 grams of mixtures were placed in plastic bag (6X9 inch). A 100 ml of deionized water was then added to adjust the humidity of the mixture to be 20%. The plastic bags with the mixture were sealed and placed in an airtight container. The humidity of the mixture was monitored through digital hygro-/thermometer (Brannan).

The mixtures were incubated at room temperature and subsampled every week for 18 weeks. At each sampling time, the mixture was shaken for 10 minutes and then taken from each bags for the pH measurement.

Olive tree field trial

Each type of 5% wt biochars was randomly amended into the soil of olive tree experimental plot at Highland Agriculture Research and Development Center, Phuruea, Loei Provincer. After 12 months, the soil at each plot was sampled and brought back to the laboratory for further analysis.

Soil and Biochar Characterization

The volatile matters, fixed carbon, and ashes content of the biochars produced were characterized following standard methods of ASTM D 3174, ASTM D 3175 and ASTM D 3172. The chemical compositions of all biochars were analyzed using X-ray fluorescence (XRF, Fisons, ARL8410). The total nitrogen content of the soil and biochar samples was determined using Kjeldahl nitrogen digestion method. The available phosphorus and available potassium of samples were determined using Bray II methods and the flame photometry methods (Department of Land Development soil analysis handbook, [12] respectively. The moisture content and pH were characterized following the methods from the soil analysis method handbook, Department of Land Development [12]. The C/N ratio of the sample was calculated using the following equation; C/N ratio = (% total carbon) / (% total nitrogen).

Statistical analysis

For each experiment, five replicates of samples were collected randomly from the batch and used to calculate the mean value and standard deviation. The results were statistically analyzed using the t-test with $p < 0.05$ to determine the differences between each set of data.

3.Result and Discussion

Biochar Characterization

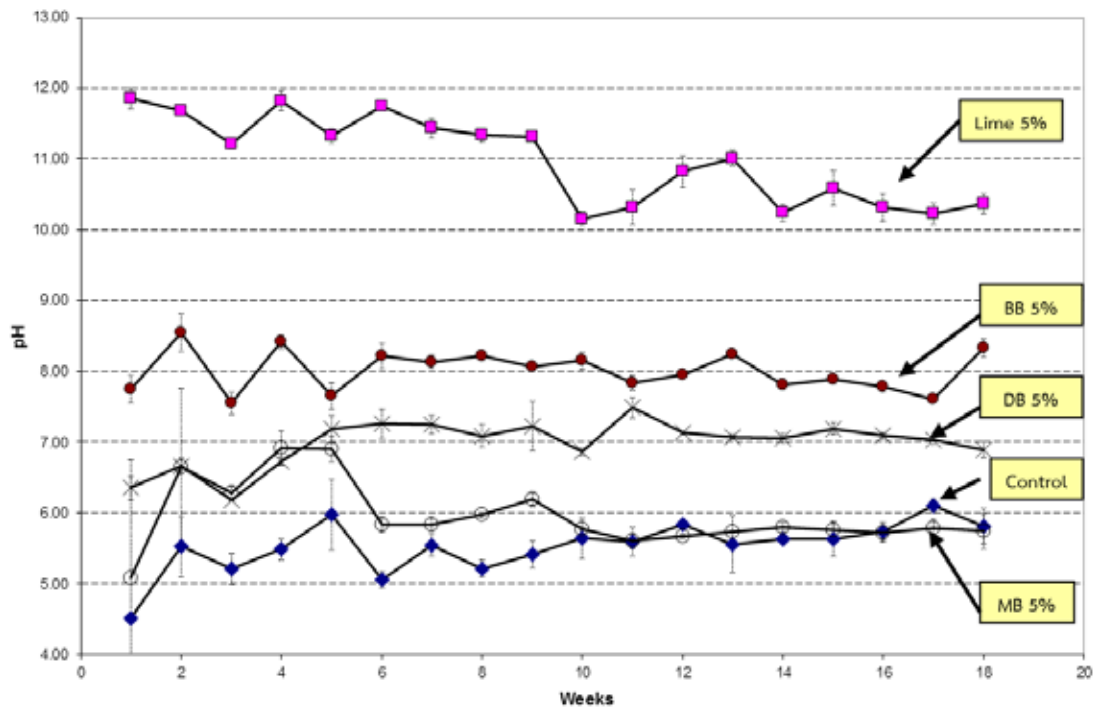
The properties of biochars from durian shell (DB), banana peel (BB) and macadamia shell (MB) were shown in Table 1. The results showed that DB and BB were strong base whereas MB was neutral. The differences of the moisture contents could predict the porosity on the surface of the biochars. The higher percentage of moisture contributed to the higher surface porosity of the biochars due to the capillary conduction of liquid [13]. The volatile matter value indicated the amount of tars and combustible gases in the char [14]. The amount of ash showed the inorganic and non combustible substances in the char which the composition was also thoroughly investigated using XRF as shown in Table 2.

The XRF result showed that the ashes from DB and BB had high percentage of K_2O , MgO , and CaO . These chemical compositions could induce the high pH value of DB and BB because the K^+ , Mg^{2+} , and Ca^{2+} cations on the surface of the chars coupling with H_2O on the surface [11]. While the pH of MB was neutral because of its low ash percentage and high value of fixed carbon, but the MB ash also contained high amount of K_2O and other minor elements (ex. MgO , Fe_2O_3 , and Al_2O_3) which benefit to plant as well.

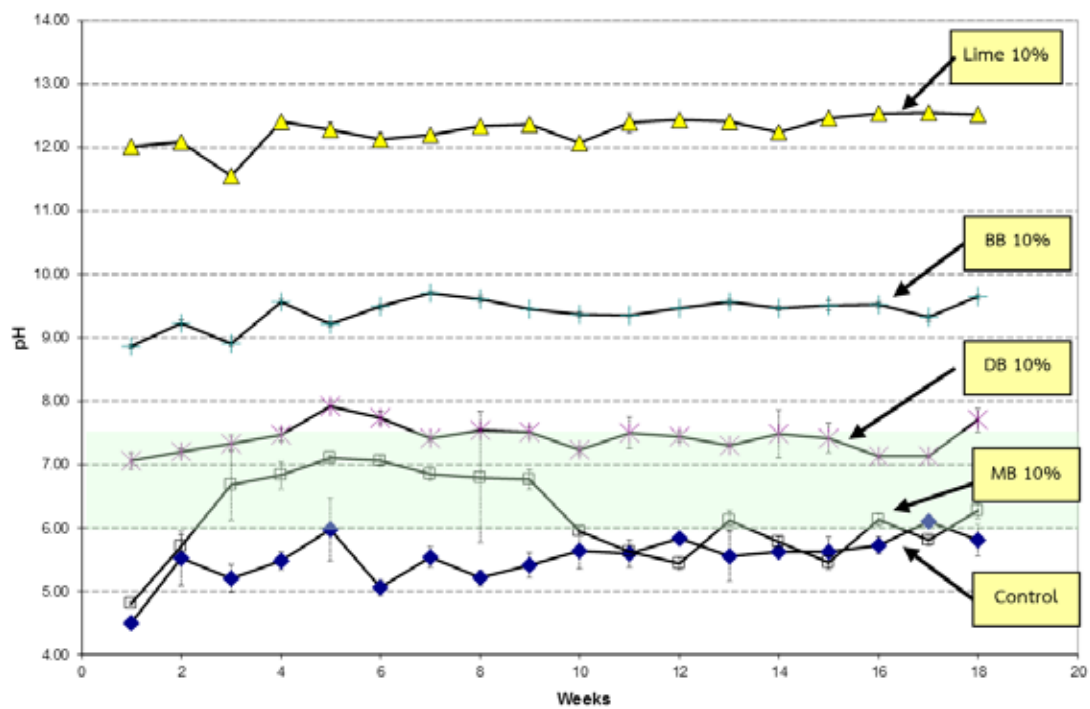
Table 1. Chemical and physical characterization of biochars from durian shell (DB), banana peel (BB), and macadamia (MB)

	Durian Shell Biochar (DB)	Banana Peel Biochar (BB)	Macadamia Shell Biochar (MB)
pH	9.63±0.01	10.08±0.01	6.90±0.05
Moisture (%)	7.37±0.12	7.07±0.10	4.76±0.03
Volatile Matter (%)	5.74±0.06	14.28±0.18	1.59±0.04
Ash (%)	10.75±0.26	14.67±0.08	0.84±0.01
Organic Matter (%)	5.37±0.06	3.98±0.29	1.17±0.04
Fixed Carbon (%)	76.18±0.18	63.71±0.19	92.76±0.06
Total Nitrogen (%)	1.89±0.01	1.49±0.01	0.52±0.01
C/N ratio	41.95±0.02	44.30±0.32	179.69±0.01
Available Potassium (%)	3.59±0.10	5.60±0.30	0.23±0.02
Available Phosphorus (mg/kg)	14.42±0.23	8.62±0.13	0

Figure 1. The liming effect of lime and biochars from durian shell (DB), banana peel (BB), and macadamia (MB) on Phureau Soil at the rate of (a) 5% wt and (b) 10% wt.



(a)



(b)

Table 2. The Chemical composition of biochar ashes from durian shell (DB), banana peel (BB), and macadamia (MB)

Chemical Composition	% by weight		
	DB	BB	MB
K ₂ O	58.81	25.36	23.52
MgO	11.99	17.5	5.22
P ₂ O ₅	11.21	4.08	2.65
CaO	8.07	17.25	9.63
SiO ₂	4.08	28.59	17.69
SO ₃	2.85	2.23	4.61
Na ₂ O	1.37	0.67	3.16
Fe ₂ O ₃	0.95	1.61	25.86
Cl	0.78	0.08	0.77
Al ₂ O ₃	0.5	1.48	4.64
MnO	0.13	0.72	0.76
NiO	0.1	0.03	0.17
CuO	0.09	0.05	0.34
Cr ₂ O ₃	0.08	-	0.56
TiO ₂	-	0.19	0.43
BaO	-	0.15	-
ZrO ₂	-	0.02	-

From the soil incubation experiment, the results showed that the DB and BB amendment on soil increased the pH to the range of 6-7.5 while the lime addition changed the pH of soil to strong basic (pH >10) (Figure 1.). The addition of DB increased the pH of the soil to the neutral range and stable of 18 weeks. The addition of BB at the selected rate (5 and 10% wt) shifted the soil

pH to the 8-9 value due to the BB's high pH value. The MB could also increase the pH of the soil for 6-8 weeks, afterward the pH reduced to the same range of control due to MB's low % ash which resulted in low inorganic content (K, P, Mg, Ca) that could couple the H⁺ ion of the acid soil. Whereas, the lime addition at 5-10% wt increased the soil pH to the strong base which was not the desired value for plant growth. Also, the long-term lime application on soil increased the soil ionic strength causing the electrical double layer compression and led to soil flocculation. [15] The pH of the soil with application of biochars showed more stability than the application of lime at the low rate (5% wt). Therefore, 5% wt biochar was selected for applying into the soil of the olive tree field.

Each type of 5% wt biochars was applied into the olive tree field. The soil was sampled a year after the biochar application date and analyzed moisture, pH, organic matter, and NPK concentration. The results show in Figure 2-5. The results were statistically analyzed using the t-test with $p < 0.05$. It appeared that all three biochars (DB, BB, and MB) addition to soil significantly increased the % moisture, % organic matter and K which related to the biochars properties analyzed in Table 1. The addition of biochar increased the moisture content of the soil by holding the water inside its pores which delayed the water evaporation process from the soil [13]. Only BB effectively increased the pH of the soil with statistical significant ($p = 0.035$) due to the high ash value and the alkalinity of the chars. However, the amount of N, P and K of the soil did not significantly change with the biochar addition.

Figure 2. The effect of biochar addition on the moisture of soil. Biochars from durian shell (DB), banana peel (BB), and macadamia (MB) were added into the soil of olive tree experimental plot for 12 months.

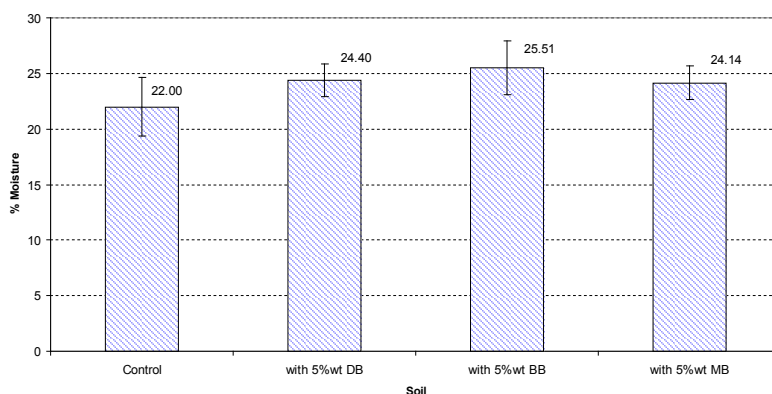


Figure 3. The effect of biochar addition on the pH of soil. Biochars from durian shell (DB), banana peel (BB), and macadamia (MB) were added into the soil of olive tree experimental plot for 12 months.

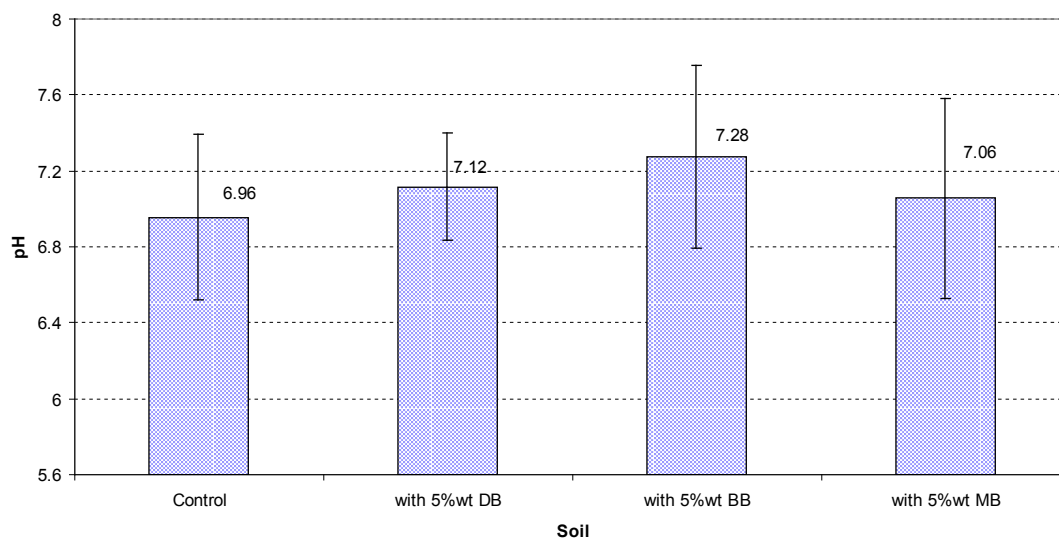


Figure 4. The effect of biochar addition on the organic matter of soil. Biochars from durian shell (DB), banana peel (BB), and macadamia (MB) were added into the soil of olive tree experimental plot for 12 months.

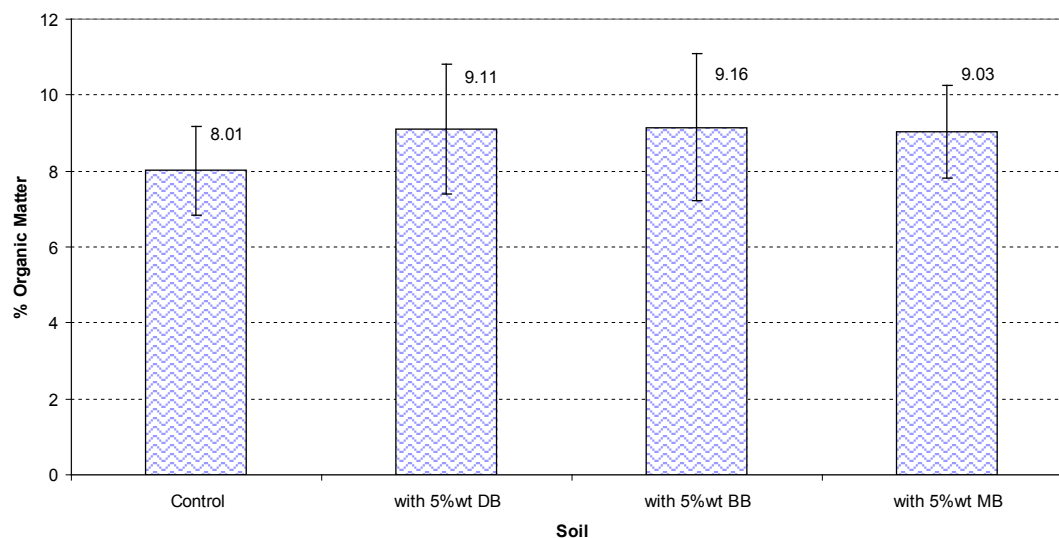
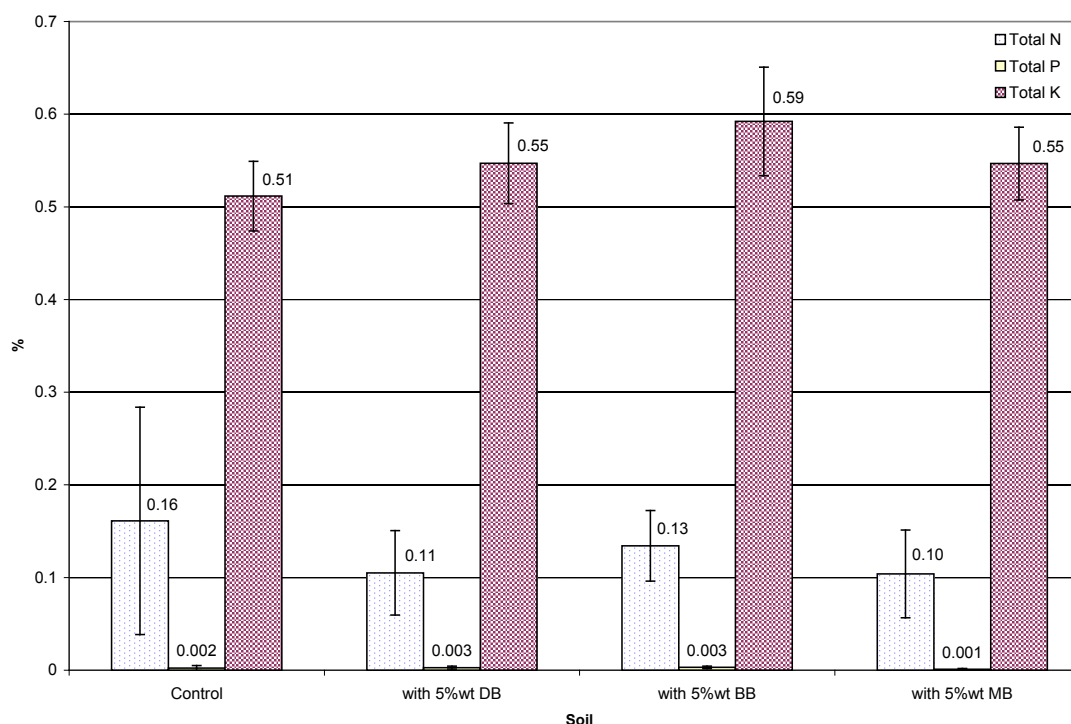


Figure 5. The effect of biochar addition on the NPK of soil. Biochars from durian shell (DB), banana peel (BB), and macadamia (MB) were added into the soil of olive tree experimental plot for 12 months.



4. Conclusion

The chemical and physical properties of biochar were dependent with the type of raw materials. In this study, it was found that the DB and BB had high ashes contents with the large amount of inorganic compound in the char. The ashes content of DB and BB contained high value of K, Mg, Ca, P which are the nutrients benefit the plant growth. This also influenced to the alkalinity of the biochar ($\text{pH} > 7$). MB had a neutral pH, contained highest amount of fixed carbon and lowest ashes. The study showed that the BB and DB had promising potential of being lime substitute for acid soil treatment, due to the high alkalinity of the biochar. After a year of biochar amendment to the soil of olive tree field, the addition of both DB and BB increased the soil pH, moisture content, organic matter, and potassium content. Therefore, the further studies on the proper rate of application of biochars for different crops production around the Northeastern highland soil, and the plant growth should be necessary to investigate.

5. Acknowledgements

This study was conducted with financial support from Department of Science Service, Thailand. The authors would like to make a special thanks to the Highland Agriculture Research and Development Center, Phuruea, Loei Province for providing field assistance in this research.

6. References

- [1] LEHMANN, J., GAUNT, J. and RONDON, M. Bio-char sequestration in terrestrial ecosystems - a review. *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change*, 2006, 11(2), 395-419.
- [2] ATKINSON, C.J. and FITZGERALD, J. D. Potential mechanisms for achieving agricultural benefits from biochar application to temperate soils: a review. *Plant Soil*, 2010, 337(1), 1-18.
- [3] FREIBAUER, A. et al. Carbon sequestration in agricultural soil of Europe. *Geoderma*, 2004, 122(1): 1-23.
- [4] PRABHA, S. V. et al. A study of the fertility and carbon sequestration potential of rice soil with respect to the application of biochar and selected amendments. *Annals of Environmental Science*, 2013, 7, 17-30.
- [5] DEMIRBAS, A. Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2004, 72(2), 243-248.
- [6] PENG, X. et al. Temperature- and duration-dependent rice straw-derived biochar: Characteristics and its effects on soil properties of an Ultisol in southern China. *Soil and Tillage Research*, 2011, 112(2), 159-166.
- [7] WANG, L. et al. Effect of crop residue biochar on soil acidity amelioration in strongly acidic tea garden soils. *Soil Use and Management*, 2014, 30(1), 119-128.
- [8] ASAI, H. et al. Biochar amendment techniques for upland rice production in Northern Laos 1. Soil physical properties, leaf SPAD and grain yield. *Field Crops Research*, 2009, 111(1-2), 81-84.
- [9] AHMED KHAN, M. et al. Nutrient-impregnated charcoal: an environmentally friendly slow-release fertilizer. *Environmentalist*, 2008, 28(3), 231-235.
- [10] NOVAK, J. et al. Impact of biochar amendment on fertility of a southeastern coastal plain soil. *Soil Science*, 2009, 174(2), 105-112.
- [11] MUKHERJEE, A. et al. Surface chemistry variation among a series of laboratory-produced biochars. *Geoderma*, 2011, 163(3-4), 247-255.
- [12] สำนักวิทยาศาสตร์เพื่อการพัฒนาที่ดิน. 2547. คู่มือวิเคราะห์ตัวอย่างดิน น้ำ ปุ๋ย ปืช วัสดุปรับปรุงดิน และการตรวจวิเคราะห์เพื่อการรับรองมาตรฐานสินค้าเล่ม 1. (กรุงเทพฯ) : กรมพัฒนาที่ดิน. 184 หน้า.
- [13] RICHARDS, L. A. Capillary conduction of liquids through porous mediums. *Journal of Applied Physics*, 1931, 1, 318-333.
- [14] YOUNG, B. C. Factors affecting the volatile-matter yield from chars. *Fuel*, 1980, 59(2), 107-111.
- [15] HAYNES, R. J. and NAIDU, R. Influence of lime fertilizer and manure applications on soil organic matter content and soil physical conditions: a review. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 1998, 51(2). 123-37.

คำแนะนำในการส่งต้นฉบับ

วารสารผลงานวิชาการ กรมวิทยาศาสตร์บริการ

Bulletin of Applied Sciences

วารสารผลงานวิชาการ กรมวิทยาศาสตร์บริการ ยินดีรับบทความวิชาการทางด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี โดยบทความที่ส่งตีพิมพ์จะต้องไม่เคยตีพิมพ์หรืออยู่ในระหว่างการรอพิจารณาเพื่อตีพิมพ์ในวารสารอื่น บทความที่เสนอมานี้เพื่อตีพิมพ์อาจเขียนเป็นภาษาไทยหรือภาษาอังกฤษก็ได้ แต่บทความต้องมีทั้งสองภาษา ทั้งนี้บทความทุกเรื่องจะได้รับการพิจารณาตรวจแก้ไขจากผู้ทรงคุณวุฒิในสาขาที่เกี่ยวข้อง และกองบรรณาธิการขอสงวนสิทธิ์ในการตรวจแก้ไขต้นฉบับและพิจารณาตีพิมพ์ตามลำดับก่อนหลัง

ความรับผิดชอบ

บทความที่ตีพิมพ์ในวารสารผลงานวิชาการกรมวิทยาศาสตร์บริการ ถือเป็นผลงานทางวิชาการ และเป็นความเห็นส่วนตัวของผู้เขียน ไม่ใช่ความเห็นของกรมวิทยาศาสตร์บริการ หรือกองบรรณาธิการ ผู้เขียนต้องรับผิดชอบต่อบทความของตน และบทความที่ตีพิมพ์ในเล่มนี้ไม่เคยพิมพ์ในวารสารใดมาก่อน และจะไม่นำส่งไปเพื่อพิจารณาตีพิมพ์ในวารสารอื่นภายใน 60 วัน

การเตรียมต้นฉบับและการส่งต้นฉบับ

○ **ชื่อเรื่อง:** ชื่อเรื่องต้องมีทั้งภาษาไทยและภาษาอังกฤษ ตัวอักษร Cordia New ขนาด 18 ตัวหนา จัดวางข้อความชื่อเรื่องตรงกึ่งกลางหน้ากระดาษ โดยชื่อเรื่องภาษาอังกฤษเฉพาะคำขึ้นต้น ให้พิมพ์ตัวใหญ่

○ **ชื่อผู้วิจัย ผู้วิจัยรวม:** ชื่อผู้วิจัย ผู้วิจัยรวม ต้องมีทั้งภาษาไทยและภาษาอังกฤษ ตัวอักษร Cordia New ขนาด 12 ตัวปกติ จัดวางข้อความชื่อผู้วิจัย ผู้วิจัยรวมกึ่งกลางหน้ากระดาษ ใช้เลข 1.2.3....โดยยกกำลังแสดงตรงชื่อ และเป็นเลขเดียวกันเพื่อแสดงที่อยู่ และ e-mail address.

ตัวอย่าง

อรวรรณ ปิ่นประยูร^{1*}, กรรณิการ์ บุตรเอก^{2**}
Orawan Pinprayoon^{1*}, Kannika Butraek^{2**}

¹กรมวิทยาศาสตร์บริการ

²ศูนย์ประสานงานกระทรวงวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ประจำภูมิภาค ภาคใต้

* E-mail address: porawan@dss.go.th

** Corresponding author E-mail address: kannika.b@most.go.th

○ **บทคัดย่อ (Abstract):** บทคัดย่อต้องมีทั้งภาษาไทยและภาษาอังกฤษ ตัวอักษร Cordia New ขนาด 14 ตัวปกติ เนื้อหาในคัดย่อ ควรระบุวัตถุประสงค์ ผลการวิจัย และบทสรุปโดยย่อ

○ **คำสำคัญ (Keywords):** คำสำคัญต้องมีทั้งภาษาไทยและภาษาอังกฤษ ระบุคำสำคัญหรือวลีสั้นๆ จำนวน 3-5 คำ คำที่ 1, คำที่ 2, คำที่ 3 ตัวอักษร Cordia New ขนาด 12 ตัวปกติ

○ เนื้อเรื่อง แบ่งเป็นส่วนต่างๆดังนี้

1. **บทนำ (Introduction):** หัวข้อบทนำ ตัวอักษร Cordia New ขนาด16 ตัวหนา จัดชิดขอบด้านซ้าย หัวข้อย่อย ตัวอักษร Cordia New ขนาด14 ตัวหนา เนื้อหา ตัวอักษร Cordia New ขนาด14 ตัวปกติ
2. **วิธีการวิจัย (Experimental):** หัวข้อวิธีการวิจัย ตัวอักษร Cordia New ขนาด16 ตัวหนา จัดชิดขอบด้านซ้าย หัวข้อย่อย ตัวอักษร Cordia New ขนาด 14 ตัวหนา เนื้อหา ตัวอักษร Cordia New ขนาด14 ตัวปกติ
3. **ผลและวิจารณ์ (Results and Discussion):** หัวข้อผลและวิจารณ์ ตัวอักษร Cordia New ขนาด16 ตัวหนา จัดชิดขอบด้านซ้าย หัวข้อย่อย ตัวอักษร Cordia New ขนาด 14 ตัวหนา เนื้อหา ตัวอักษร Cordia New ขนาด14 ตัวปกติ
4. **สรุป (Conclusion):** หัวข้อสรุป ตัวอักษร Cordia New ขนาด16 ตัวหนา จัดชิดขอบด้านซ้าย เนื้อหา ตัวอักษร Cordia New ขนาด14 ตัวปกติ
5. **กิตติกรรมประกาศ (Acknowledgement):** หัวข้อกิตติกรรมประกาศ ตัวอักษร Cordia New ขนาด16 ตัวหนา จัดชิดขอบด้านซ้าย เนื้อหา ตัวอักษร Cordia New ขนาด14 ตัวปกติ
6. **เอกสารอ้างอิง (References):** การอ้างอิงเอกสารให้ใช้ระบบเรียงตามตัวเลข ใส่หมายเลขในวงเล็บเหลี่ยม []เรียงตามลำดับการอ้างอิงในเรื่อง เอกสารอ้างอิงทุกฉบับจะต้องมีการอ้างอิงหรือกล่าวถึงในบทความ

ตัวอย่าง

- [1] CHAN, A.H.S. and LEE, P.S.K. "Effect of display factors on Chinese reading times, comprehension scores and preferences." Behav. Info. Techn., 2005, 24 (2): 81-9
- [2] CAI, D., CHI, C.F. and YOU, M. "The legibility threshold of Chinese characters in three- type styles." Int. J. Industrial Ergonomics. 2001, 27, 9-17.
- [3] BERNARD, M., CHAPARRO, B., MILLS, M. and HALCOMB, C. "Examining children's Reading performance and preference for different computer-displayed text." Behav Info Techn. 2002, 21(2), 87-96.

○ ตาราง(Table) และรูป (Figure): ตัวอักษร Cordia New ขนาด12 ตัวปกติ

- ตาราง: ให้ระบุลำดับที่ของตาราง หัวตารางให้จัดชิดขอบด้านซ้าย ชื่อตารางให้อยู่ด้านบนของตาราง
- รูป: ให้ระบุลำดับที่ของรูป คำบรรยายรูปภาพให้อยู่ใต้รูปภาพ และจัดกึ่งกลางคอลัมน์

○ การส่งต้นฉบับ

- 1.การส่งต้นฉบับทางไปรษณีย์ ส่งต้นฉบับจำนวน 1 ชุด และสำเนาจำนวน 2 ชุด พร้อมติดสติกเกอร์ที่ กองบรรณาธิการวารสารวิชาการ กรมวิทยาศาสตร์บริการ (Bulletin of Applied Science) สำนักงานวารสาร สำนักงานเลขานุการกรม ฝ่ายประชาสัมพันธ์ กรมวิทยาศาสตร์บริการ เลขที่ 75/7 ถนนพระรามที่ 6 เขตราชเทวี กรุงเทพฯ 10400
- 2.การส่งต้นฉบับทางไปรษณีย์อิเล็กทรอนิกส์ (e-mail) ส่งต้นฉบับมายังนางสาวอุดมลักษณ์ เวียงงาม อีเมล : udomlak@dss.go.th, bulletin@dss.go.th

ดรรชนีคำสำคัญ

วารสารผลงานวิชาการ กรมวิทยาศาสตร์บริการ ปีที่ 4 ฉบับที่ 4 สิงหาคม 2558

ก		พ	
กลีเซอรอลดิบ	81	พลาสติก	67
การขยายชั้นดิน	61	พอลิเมอร์	37
การทำให้บริสุทธิ์	81	โพเทนชิอเมตรี	19
การแทรกชั้นดิน	61	โพแทสเซียมอะซิเตด	61
การปรับสภาพดิน	95	ฟ	
การย้อมสี	45	ฟอร์มาลดีไฮด์	90
กิจกรรมทดสอบความชำนาญ	73	ฟอร์มาลดีไฮด์ในสิ่งทอ	90
เกลือ	9	ฟีนอล	67
แก้วโซดาไลม์	29	ฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี	37
		โฟลอินเจกชันคอนกรีต	19
ค		ม	
คลอไรด์	19	มหาสารคาม	9
คอนกรีต	19	เมลามีน	53
ค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานเป้าหมาย	73	ว	
เครื่องปั้นดินเผา	9	วัตถุติดแก้ว	29
โครมาโทกราฟีของเหลวแบบสมรรถนะสูง	53, 67, 90	วัสดุสัมผัสอาหาร	53
		วัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตร	95
ด		ส	
ดิน	9	สิ่งทอ	90
ถ		ท	
ถ่านชีวภาพ	95	หนังสือตัว	37
ด		ไหมไทย	45
เตาหลอมแก้วชนิดไม่ต่อเนื่อง	29	อ	
น		อัลกอริธึมเอส	73
น้ำทิ้ง	45	อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี	37
น้ำเสีย	45	ฮ	
บ		ไฮโดรไดนามิกอินเจกชัน	19
ไบโอดีเซล	81		
ผ			
ผลิตภัณฑ์ในครัวเรือน	45		

Keyword Index

Bulletin of Applied Sciences, Vol. 4 No. 4 August 2015

A		I	
Agricultural waste	95	Infrared Spectroscopy	37
Algorithm S	73	Intercalation	61
B		K	
Batch	29	Kaolin expansion	61
Biochar	95		
Biodiesel	81	M	
C		Maha Sarakham	9
Chloride	19	Melamine	53
Clay	9	P	
Concrete	19	Phenol	67
Crude glycerol	81	Plastic	67
D		Polymer	37
Dyeing process	45	Pot furnace	29
E		Potassium acetate	61
Effluent	45	Potentiometry	19
F		Pottery	9
Flow injection	19	Proficiency testing assessment	73
Food contact materials	53	Purification	81
Formaldehyde	90	R	
Fourier Transform Infrared Spectroscopy	37	Real leather	37
G		Rice husk	9
Genuine Leather	37	S	
H		Soda-lime glass	29
High performance liquid chromatography	53, 67, 90	Soil amendment	95
Household products	45	T	
Hydrodynamic injection	19	Target standard deviation	73
		Textile	90
		Thai silk	45
		W	
		Wastewater	45

ดรรชนีผู้แต่ง

วารสารผลงานวิชาการ กรมวิทยาศาสตร์บริการ ปีที่ 4 ฉบับที่ 4 สิงหาคม 2558

ก		พ	
กนิษฐ์ ตะปะสา	29	พจมาน ท่าจีน	73
กรองกาญจน์ ศิริกุลวัฒนา	61	พรวิภา นารมณี	45
กัญญา ม่วงแก้ว	45		
จ		ร	
จรรณ จักรมณี	19	รัชดา เหมปฐวี	73
จรรณ จันทร์สมบูรณ์	19		
จิระฉัตร ศรีแสน	45	ล	
จิราภรณ์ บุราคร	81	ลดา พันธุ์สุนธนา	9, 61
จุฑาทิพย์ ลาภวิบูลย์สุข	53		
ข		ว	
ชนินทร์ เลิศคนาวนิกุล	45	วงศ์กนก อยู่สงค์	67
		วรรณิ อุไพบูลย์	73
ณ		วราภรณ์ กิจชัยนุกูล	45
ณตะวัน ทิพย์วิเศษ	45	วสันต์ ธีระพิทยานนท์	45
		วีรภัทร์ ทองอนันต์	45
ด		ศ	
दनัย กิจชัยนุกูล	9	ศศิธร พละบุญ	9
		ศันสนีย์ รักไทยเจริญชีพ	61
ท		ส	
เทพวิฑูรย์ ทองศรี	45	สมภาพ ลาภวิบูลย์สุข	53
เทพีวรรณ จิตวัชรโกมล	29	สุพะไชย์ จินดาวุฒิกุล	81
ธ		สุรัตน์ เพชรเกษม	45
ธนัฐา ภูลวรรณ	37	สายจิต ดาวสุโข	95
		โสธญา รอดประเสริฐ	95
น		อ	
นงลักษณ์ บรรยงวิมลนัฐ	81	อมรพล ช่างสุพรรณ	45
นารถ พรหมรังสรรค์	90	เอกรัฐ มีชูวาศ	29
นิมิต พาลี	45		
ป			
ปรีดา จำปีเรือง	29		

AUTHOR INDEX

Bulletin of Applied Sciences, Vol. 4 No. 4 August 2015

A		R	
Amornpon Changsuphan	45	Rachada Hemapattawee	73
C		S	
Chanin Lertkanavanichakul	45	Saijit Daosukho	95
D		Sansanee Rugthaicharoencheep	61
Danai Kitchainukul	9	Sasithorn Pharaboon	9
E		Sompop Lapviboonsuk	53
Ekarat Meechoovas	29	Soraya Rodprasert	95
J		Supachai Jindavutikul	81
Jaroon Jakmune	19	Surat Petchkaseam	45
Jaroon Junsomboon	19	T	
Jirachatr Srisaen	45	Tanittha Pullawan	37
Jiraporn Burakhon	81	Tepewan Jitwatcharakomol1	29
Jutathip Lapviboonsuk	53	Tepwitoon Thongsri	45
K		V	
Kanit Tapasa	29	Veerapat Thonganan	45
Kanya Muangkaew	45	W	
Krongkarn Sirinukunwattana	61	Wannee Aupaiboon	73
L		Waraporn Kitchainukul	45
Lada Punsukmtana	9, 61	Wasan Tirapitayanon	45
N		Wongkanok Yoosong	67
Nart Promrangsan	90		
Natawan Tipviset	45		
Nimit Palee	45		
Nonglug Bunyovimonnat	81		
P			
Parida Jampeeruang	29		
Pochaman Tagheen	73		
Pornvipa Nartmanee	45		

Abstracts of Articles
Bulletin of Applied Sciences

Vol. 1-3

2012-2014

Abstracts of Articles
Bulletin of Applied Sciences

Vol.

1

2012

1. Microstructural Analysis of Poly(ethylene-co-propylene-co-1-butene) terpolymers by Multidimensional NMR Spectroscopy

Anuttra Nuamthanom and Phusadee Sandee

Abstract

Physical, rheological and optical properties of polymer depend on its molecular microstructure. Specifically, the monomer content and sequence distribution of polymer significantly affect the mechanical performance of the final product. To this base, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (NMR) has been introduced as a very powerful technique to study the microstructure of polymer. The purpose of this study was to develop a methodology to investigate the microstructure of poly(ethylene-co-propylene-co-butene) terpolymer by using multidimensional NMR spectroscopy, including pulsed-field-gradient (PFG) ^1H - ^{13}C heteronuclear single quantum coherence (gHSQC), heteronuclear multiple bond coherence (gHMBC), and heteronuclear single quantum coherence-total correlation spectroscopy (gHSQC-TOCSY). The combination of 1D and 2D NMR experiments, permit the characterization of the complex structure of poly(ethylene-co-propylene-co-butene) terpolymer. The completed ^{13}C NMR assignments provided in this work allow more accurate quantitative determination of the microstructure in these polymers

Keywords: Multidimensional NMR spectroscopy, Poly(ethylene-co-propylene-co-1-butene)

2. Method for determination of phthalate contents in PVC plastic toys using gas chromatography/mass spectrometry

Woraprapa Sriyota and Duangnapa Suwan

Abstract

Method for determination of Phthalate; dibutyl phthalate (DBP), benzyl butyl phthalate (BBP), Di (2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) and Di-*n*-octyl phthalate (DnOP) in plastic toys was investigated by gas chromatography/ mass spectrometry using the modified method based on CPSC-CH-C-1001-09.03 prior to the use in routine work. The results showed that the linearity range of DBP, BBP, DEHP and DnOP was 0.02- 10 $\mu\text{g/mL}$, the detection limits of DBP, BBP, DEHP and DnOP was 0.01 %w/w, and the limits of quantitation of DBP, BBP, DEHP and DnOP was 0.02 %w/w. Percentage recovery of DBP, BBP, DEHP and DnOP by spike phthalate standard substance were 76-93, 125-129, 72-87 and 89-130 respectively. Range of percentage relative standard deviation was 1.1-7.4, which was within the acceptance range. Therefore, this method was fit for the intended use.

Keywords: Phthalates, Gas chromatography/ mass spectrometry, Toys

3. Method validation for determination of lead and cadmium in natural water using flame atomic absorption spectrometry (FAAS)

Angwara Poolkasem and Neeranart Changthong

Abstract

The method validation for determination of lead and cadmium in natural water, i.e. deep well water, rain and river water was investigated by flame atomic absorption spectrometry using the modified method based on AWWA 21st ed., 2005 prior to the use in routine work. The characteristics of the method showed that the linear range of lead (Pb) and cadmium (Cd) were 0.1– 1.5 mgL^{-1} and 0.02– 0.5 mgL^{-1} , the detection limits were 0.02 and 0.005 mgL^{-1} , and the limits of quantitation were 0.1 mgL^{-1} and 0.02 mgL^{-1} , respectively. Percentage recovery of lead and cadmium were 91-110% and 98-105% respectively. Relative standard deviations for both elements were between 0.8-3.2. The percentage recovery and relative standard deviation were within acceptance limit. In addition, the percentage measurement uncertainties at 95% confidence level of cadmium and lead were less than 15% throughout concentrations of working range that subjected to the target uncertainty. Therefore, this validated method was fit for the intended use.

Keywords: Cadmium, Flame atomic absorption spectrometry, Lead, Natural water

4. A study of the effect of outdoor exposure on the impact strength of plastics

Siriwan Mingbunjersuk

Abstract

In this study, the changes in impact strength of two types of plastics due to natural outdoor exposure were investigated. Determinations of impact strength of the materials weathered at Bangkok, Thailand exposure site were performed every three months for a period of one year. It was found that each material had different patterns of the changes in their impact properties. Impact strength values of poly(acrylonitrile-butadiene-styrene) decreased highly in the first three months and the decreases were gradually slow down afterward. At 317 days of exposure time, impact strength retention was 50%. Polycarbonate, another type of plastic, had the decreases in impact strength values less than 10% of the original value during the first 6 months of the whole exposure time. When the exposure time approached 233 days, impact strength was close to 50% of its original value. Starting from the ninth month, impact strength was lost more than 80%. By using the information obtained in this study, poly(acrylonitrile-butadiene-styrene) could then be assessed as being a more durable material to outdoor environment exposure than polycarbonate.

Keywords: Impact strength, Outdoor exposure, Plastic, Polycarbonate, Poly(acrylonitrile-butadiene-styrene)

5. Batch Modification for Glass Melting Energy Reduction

Ekarat Meechoovas, Kanit Tapasa and Tepiwan Jitwatcharakomol

Abstract

Soda-lime silicate glass is produced from the commercial batch composing of sand (SiO_2), soda ash (Na_2CO_3), dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) and alumina (Al_2O_3). The batch modification is done by replacing wollastonite (CaSiO_3) with magnesium oxide (MgO), and potassium feldspar (KAlSi_3O_8) or pyrophyllite ($\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) with alumina. From thermodynamic calculations and Batch-Free Time testing, it was found that the modification batch had a lower melting energy (exploited heat) and higher melting ability, respectively. The modified-batch glasses also had similar chemical compositions and physical properties comparing with the original batch. This implies that the batch modification can reduce energy consumption and is probable to introduce into a large scale glass production.

Keywords: Glass, Glass melting, Energy reduction

6. Sol gel synthesis of TEOS-SiO₂-PDMS hydrophobic film for ceramic coating

Thidarat Proedkaew, Lada Punsukmtana, Sutham Srilomsuk and Vararee Bangluang

Abstract

Sol gel synthesis for ceramic hydrophobic coating was studied. Tetraethyl orthosilicate (TEOS) and Polydimethylsiloxane, (PDMS) were used to form the hydrophobic gel. Silica nano-particles, 12 and 20 nm, at 0.5, 5.0, or 10 wt.% and heat treatment at temperature 300 or 400°C were varied in the synthesis of the hydrophobic and transparent films. The contact angle was used to measure the hydrophobic property and the transmittance was used to measure the transparent property of the films. The study showed that the coating could have the contact angle of 139° and transmittance of 73%. When the ceramic glaze was coated by the gel, water droplets on the surface were in spherical shape and flow away quickly. The effects of abrasion on the contact angle of the film coated on the smooth surface of ceramic glazes or on the uneven one were showing different results.

Keywords: Hydrophobic, PDMS, Sol gel, Abrasion

7. Development of Cordierite Ceramic Cookware

Wanna T.sangchantra, Lada Punsukmtana and Pranee Junlar

Abstract

This study is to develop cordierite ceramic cookware by synthesis of cordierite body using kaolin, ball clay, talc, and alumina at sintering temperature 1300°C. The synthetic cordierite could withstand the thermal shock up to 400°C and had the coefficient of thermal expansion of $3.09 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$. The lower coefficient of thermal expansion glaze, $2.61 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$, was also developed for the synthetic body. After, the crazing resistance test by autoclave at 250 psi, the glaze did not craze. Then the 7 inch diameter pots were prepared and used for the cooking test on a gas stove-top or hot plate for more than 50 cycles. The results showed that the pots were crack free.

Keywords: Ceramic, Cookware, Flameware, Cordierite, Low expansion body

8. To produce standard fluorescence reference paper for calibration of brightness tester

Poovadee Tuchinda

Abstract

In pulp and paper industries, optical properties are extremely important, especially brightness. This is because brightness is used as the reference value in bleaching process and also it is what people see. In order to measure brightness of pulp and paper accurately, the brightness tester must be regularly calibrated. One set of reference papers for calibration of brightness tester consists of four types of paper, which are fluorescence, brightness 90, brightness 70 and brightness 60 to calibrate all parameters in a brightness tester. In this article, the method of how to produce standard fluorescence reference paper for calibration of brightness tester according to ISO TC 6 (Paper, board and pulps) and OPALs (Optical Properties Authorized Laboratories) is described. The standard fluorescence reference paper for calibration of brightness tester obtained were sent to Technidyne Laboratory Services (TLS), USA, one of the OPALs, to perform quality assurance every month since October 2009 to present. Two values issued, which were C brightness and D65 Whiteness were verified. It was found that the average quality of the standard fluorescence reference paper for calibration of brightness tester obtained was satisfied as the average difference in C brightness measured was less than 0.15 and the average difference in D65 Whiteness measured was less than 0.3. Moreover, the standard fluorescence reference paper for calibration of brightness tester obtained was also distributed to thirteen pulp and paper laboratories in Thailand as free trial every month since February 2010 to present.

Keywords: Standard reference paper, Brightness, ISO, Optical Properties Authorized Laboratories (OPALs)

9. The Water Quality Survey of Mae Chan Basin at Chiang Rai Province

Waraporn Kitchainukul, Tepwitoon Thongsri, Natawan Thipvisaid, Wasan Tirapitayanon, Kanya Muangkaew, Jirachatr Srisane and Veerapat Thonganan

Abstract

Mae-Chan Basin is one of the important water resources in Chiang-Rai Province. It was used as raw water to produce tap water and to be fish conservative area; therefore, it is necessary to study Mae-Chan water quality. The area of this study was divided into 3 parts. First part is the beginning of Mae-Chan Basin. Next, is the middle part and the last part is the end of Mae-Chan Basin. The aim of the study is to focus on changing of water quality of Mae-Chan Basin. The results showed that Mae-Chan Basin was Nitrogen polluted because all study area found Nitrate concentration between 9 and 12 mg/L while the standard limit is 5 mg/L. However, other parameters showed that water quality type 2 at the beginning part of Mae-Chan Basin was classified. The middle part of study area, where it passed through communities, BOD and Total Coliform Bacteria were increased and type 5 was classified. Decreasing of BOD and Total Coliform Bacteria was found at the end of Mae-Chan Basin, thus type 4 was classified.

Keywords: Water quality survey, Mae-Chan Basin, Chiang Rai

10. The effect of solvent on antimicrobial activity of medicinal plant extraction

Jaravee Sukprasert and Subongkoch Subtaeng

Abstract

Antimicrobial activity against *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*), *Escherichia coli* (*E.coli*) and *Pseudomonas aeruginosa* (*P. aeruginosa*). of aqueous and ethanol extracts of *Hibiscus sabdariffa* Linn., *Anaxagorea luzonensis* A. Gray, *Betula alnoides* Buch.- Ham Ex G. Don, *Dracaena conferta* Ridl. *Plumbago rosea* Linn., *Punica granatum* Linn. and *Caesalpinia sappan* Linn. were investigated. The antimicrobial activity of aqueous and ethanol extracts was determined by agar well diffusion method. The results showed that ethanol extracts were more active than the aqueous extracts except for the aqueous extract of *Hibiscus sabdariffa* Linn. that the aqueous extract was more active. The ethanol extract of *Punica granatum* Linn. has shown highest antimicrobial activity compared to other extracts. The ethanol extract of *Punica granatum* Linn. was found to inhibit *E. coli*, *P. aeruginosa* and *S. aureus* with the inhibition zone of 13.02 ± 0.87 , 8.14 ± 0.80 and 20.90 ± 0.05 mm, respectively. Furthermore, the extract of *Punica granatum* Linn. were tested for the Minimum Inhibitory Concentration (MIC) using there tested organisms and showed the MICs of *E. coli*, *P. aeruginosa* and *S. aureus* were 32, 32 and 8 mg/ml, respectively. The same plant extracts were also test for the Minimum Bactericidal Concentration (MBC) were 128, 64 and 8 mg/ml, respectively.

Keywords: Antimicrobial activity, Medicinal plant extraction, Solvent

11. A Study on the method comparison of rice sample preparation for inorganic arsenic analysis

Savarin Sinaviwat and Nongnuch Mayteeyonpiriya

Abstract

The aim of this research is to compare the sample preparation for inorganic arsenic analysis in rice. The measurement of inorganic arsenic in rice using speciation technique with high performance liquid chromatography coupled to inductively plasma mass spectrometry (HPLC-ICP-MS) is described. Arsenic species were separated and determined by chromatographing extracts on ion exchange column with ammonium phosphate buffer as the mobile phase at a pH 6.3. Jasmine rice was extracted by 2 methods, treatment with Trifluoroacetic acid (TFA) and solvent extraction with sonication. The study showed that the sample treatment by solvent extraction with sonication gave the better accuracy than the sample treatment with TFA. It may be resulted from the interference on inorganic arsenic (as As(V)) chromatogram in the sample treatment with TFA. Then the preliminary study for total arsenic and inorganic arsenic in rice was done by using the samples prepared from solvent extraction with sonication method. The results showed that the total arsenic in jasmine rice samples ranged from 0.072 to 0.075 mg/kg whereas the inorganic arsenic ranged from 0.032 to 0.039 mg/kg.

Keywords: Rice, Inorganic arsenic, Organic arsenic, Speciation

12. Facial scrub cream contained ginger-enzyme

Jiraporn Burakorn, Subongkoch Subtaeng, Jitrekha Tongmanee and Srisomporn Preeprem

Abstract

This study was performed to develop facial scrub cream containing ginger enzyme. It was found that activity and specific activity of the crude ginger protease were 15 Units/ml/min and 377 Units/mg protein, respectively. First, a crude preparation of ginger protease was lyophilized using a freeze dryer. Its stability was improved by mixing casein and borax and the protease powder. The specific activity value of the stabilized ginger protease was 1,025 Units/mg protein. The stabilized ginger protease was mixed with scrub cream. The mixture contain 20% (w/w) of the enzyme, equivalent to 9.9 Unit/ml/min. Then, the ginger enzyme scrub cream was tested on animals for primary irritant properties. No irritation was observed, as indicated by the primary irritation index of 0.6. In the efficiency study, the ginger enzyme scrub cream and control scrub cream were used by 20 healthy female for 14 days. There were no significant difference between the ginger enzyme scrub cream and the control scrub cream. Besides, dark spots on faces of certain volunteers who used the ginger enzyme scrub cream were dramatically decreased. The volunteers' satisfaction on the quality, brightness, moisturizer, wrinkle and total satisfaction of the ginger enzyme scrub cream were evaluated by the questionnaires. The results showed that the volunteers were more satisfied with the ginger enzyme scrub cream than the control scrub cream, as shown by total satisfaction score of 90 and 64%, respectively.

Keywords: Ginger protease, Scrub cream, *Zingiberofficinale*

13. The Development of Durian Shell Biochar as a Nutrition Enrichment Medium for Agricultural Purpose : Part 1 Chemical and Physical Characterization

Saijit Daosukho, Arun Kongkeaw and Urawan Oengeaw

Abstract

The biochar from durian shell in this research was studied as the nutrition enrichment medium for a plant growing media. The durian biochar was pyrolysed in a non-oxygen condition at 400-500 °C which yielded of 3-4 kg durian shell biochar per 100 kg of fresh durian shell. The durian shell biochar was ground and separated to the size of 0.3 to 1.7 mm with the bulk density of 0.3 g/ml. The durian shell biochar had 28% volatile matters, 57% fixed carbon, and 15% ashes content. X-ray fluorescence (XRF) was used to analyze the chemical compositions-of durian shell biochar's ashes. It was found that the durian shell biochar had higher phosphorus and potassium content than other biochars such as char from bamboo, palm shell and rice husk. The pH of durian shell biochar was adjusted with the wood vinegar solution. The obtained durian shell biochar from this experiment had a stable pH value in the range of 6.5 -7.0 for 20 days of storage. The surface morphology of the durian shell biochar was determined by scanning electron microscope (SEM) and surface porosity was estimated by iodine number using ASTM D 4607-94. It was found that the durian shell biochar had pore size of 20 µm and iodine number of 202.32 mg/g which showed higher porosity than the other biochars in this study.

Keywords: Biochar, Durian shell biochar, Nutrition enrichment, Planting media

14. Banana Cider production

Wannadee Mahannopkul, Khanittha Inprasit, Piti Kalthiyanant and Panyot Mongkolchat

Abstract

In the experiment of banana cider production by studying the effect of Banana cultivars, and model of raw material prepared before fermentation. The result of cider production compared Banana cultivars such as Glauy Num Waa, Glauy Kai and Glauy Leb Mue Nang. The result of cider making by fermentation was quality control by analyzing % alcohol and total soluble solids (degree Brix, refer sugar content). Fermentation was used mixed of *Saccharomyces cerevisiae* 2 strains; Rhone 2226 and BDX for preparing starter. Method for banana cider making was studied 2 models of composition prepared for fermentation are; 1) Fermentation by using banana juice mixed with yeast and fermented in bottle glass. 2) Fermentation by using pieces of thin slice banana, solution of citric acid mixed with yeast and fermented in bottle glass. Fermentation of cider making was compared 2 models of composition prepared, it is shown that using pieces of thin slice banana was good condition and easily to make cider. The brix fermentation adjusted brix value began 22 degree brix, and control temperature at 22 degree Celsius and monitoring degree alcohol when fermented 8-10 days which at the last of fermentation, it was have alcohol 12.5-14 %. At the appropriate alcohol level after fermented was used to improve taste and flavor for made Cider. This study was shown that Banana cultivars don't effective to alcohol level in product. Banana cultivars, Glauy Num Waa, Glauy Kai and Glauy Leb Mue Nang, it is shown that not significant difference ($P \geq 0.05$) for alcohol and sugar change during fermentation. Sugar or degree brix will be decrease while % alcohol will be increase. When fermented go on 8-10 days alcohol was detected 13.5-14 %. Cider which made from Glauy Num Waa will have light-color and mild flavor when compared with Glauy Kai and Glauy Leb Mue Nang. After fermented banana cider was clear by filter and aging 1-1.5 month and was pass through membrane filtration. Clear cider was improved color taste and flavor by adding banana juice which made by freezing technique extract. Adding banana juice and apple juice in Cider improve color and taste quality and also to adjust % alcohol in product. Taste panel Cider compared two level degree alcohol cider; 6.0-6.5 % alcohol and 8.0-8.5 % alcohol. Taste panel result shown that the lower % alcohol Cider was acceptance more than higher.

Keywords: Banana, Cider production

15. Robot Boat for Environmental Data Collection

Pasan Kulvanit, Suradej Surattisak and Pradya Prempraneerach

Abstract

This work focuses on the usage of robotics technology in the process of environmental data collection for the purpose of environmental protection, water resource management, and flood protection. The Department of Science Service (DSS) has designed and built a field mobile robot in the form of modified single seat "sit-inside" touring kayak driven by a pod propulsion system. The kayak's body can traverse a variety of water surfaces. The pod propulsion system is suitable for a kayak since the drive system is compact and it gives the kayak the agile movement. The use of rudder is replaced by the heading motor and trolling motor set which gives better maneuvering and stall-free motion. The robot boat can be controlled in two modes- Manual control and Autonomous waypoints tracking. In manual control mode users can control the robot remotely via 2.4 GHz radio system at the distance less than 1km. The Autonomous control is realized by the Double PD loop control algorithm which receives navigational data from a global positioning system (GPS) and an inertial measurement unit (IMU) and send command signal to the pod propulsor. The robot boat can be mounted with a variety of scientific instrument such as a multi-parameter head sensor, an echo sounder, and an automated water sampler system. The users can inquire real-time data from any sensors on the boat via wireless communication network such as WLAN, EDGE/GPRS, or 3G (subject to availability of the network). This research work was already put to work in real-world application in the event of the 2011 Thailand's great flooding. The robot boat equipped with a single beam echo sounding system was used to acquire depth data of the canals to identify the clogging points. The data was use in planning the drainage of flooded water in Bangkok Metropolitan area.

Keywords: Robot boat, Field mobile robot, Field data collection, Autonomous waypoints tracking, GPS navigation

Abstracts of Articles
Bulletin of Applied Sciences

Vol.

2

2013

1. A physical properties study of porous ceramics for the development of the fragrance ceramic

Lada Punsukmtana, Inthira Markhapattanasin and Vararee Bangluang

Abstract

The physical properties of porous ceramics developing from alumina added in porcelain commercial bodies were studied. The physical properties as water absorption, shrinkage, absorption length, and water evaporation rate were evaluated. It was found that the developing body after firing at 1200°C and 1230°C had water absorption and the shrinkage in the range of 3.25-3.35% and 12.00-12.84 % consecutively. Their water absorption lengths were about 90 and 80 millimeters consecutively. The evaporation rate agreed with the water absorption property and was found to vary with the firing temperatures and thickness of the samples. At the thickness of 1-2 millimeters, the evaporation rate was in the range of 0.11-0.46 $\mu\text{g}/\text{mm}^2/\text{sec}$. A development of the fragrance ceramic products from the 2 % alumina added experimental body fired at 1200°C was found its ability to absorb the liquid at a certain level and to release the fragrance.

Keywords: Ceramics, Porous ceramics, Ceramic fragrances

2. A synthesis of cordierite from aluminium slag

Pranee Junlar, Wanna T.saengechantara and Sansanee Rugthaicharoencheep

Abstract

This research focused on the synthesis of cordierite from aluminum slag to produce kiln furniture. The compositions based on an industrial Al-rich sludge, kaolin, ball clay, talc, and quartz at sintering temperatures of 1250, 1280, and 1300 °C. The properties of synthesized cordierite, namely phase compositions by means of X-ray diffraction (XRD), physical properties, strength (Modulus of Rupture), and thermal expansion coefficient were evaluated. The XRD analysis confirmed that the major phase of sample synthesized at 1300 °C was cordierite. The sample had firing shrinkage between 8.1-9.9%, water absorption in the range of 13.8-16.8%, density (Bulk density) between 1.80-1.88 g/cm^3 , strength between 20.7-22.7 MPa, and thermal expansion coefficient in the range of $3.199\text{--}3.694 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$. In addition, the composition with the highest cordierite phase and strength were selected to form a V-shape, 5 cm high kiln furniture prototype using a slip casting method.

Keywords: Aluminium slag, Cordierite, Refractory

3. Pretreatment of corn husk and coconut husk using ionic liquid to enhance glucose recovery

Watcharee Katinonkul and Jenjira Phuriragpitikhon

Abstract

The study demonstrates the ionic liquid pretreatment for lignocellulosic materials like corn husk and coconut husk in order to optimize the yield of glucose recovery. Two ionic liquids: 1-butyl-3-methylimidazolium chloride (BmimCl) and 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate (EmimOAc) were studied. The pretreated materials were enzymatically hydrolyzed using Celluclast 1.5L and Novozymes 188. It was found that the optimum pretreatment condition for corn husk and coconut husk were accomplished using EmimOAc at the temperature of 130°C and duration of 2 hours, resulted in the maximum glucose recovery at 68.2 and 62.8%, respectively. In addition, using ionic liquid pretreatment could decrease the lignin content in corn husk and coconut husk structures for 9.2 and 14.6%, respectively.

Keywords: Lignocellulosic materials, Pretreatment, Ionic liquid, Enzymatic hydrolysis

4. Adsorption of mercury contaminated synthetic water by fly ash from coal fired power plant

Waraporn Kitchainukul

Abstract

Fly ash from the coal fired power plant can be applied to many methods of solid waste disposal such as solidification, used as combined material in construction industries and etc. The adsorption equilibrium was reached after 9.6 hours. The adsorption capacity of the fly ash for Hg (II) was found to be 3.5 mg g⁻¹ of dry ash. The adsorption isotherms with pH from 7.0 to 8.0 and used 10 g of fly ash per 1 l of initial Hg concentration were the optimize condition. The leaching test of mercury bond fly ash is lower than legal concentration (less than 2 mg/l). The results indicated that fly ash from coal fired power plant can be used to stabilize low concentration of mercury in aquatic condition.

Keywords: Mercury, Fly ash, Adsorption

5. Method validation for determination of chromium, nickel, manganese, molybdenum, silicon, carbon, phosphorous and sulfur in stainless steel using spark emission spectrometry

Wandee Luesaiwong and Vannapa Tanyuenyoung

Abstract

Stainless steel is iron alloy which is widely used to produce a variety of consumer products. Analysis of chemical compositions which can be used as complementary information to consider type of stainless steel can be performed by standard test method for Atomic Emission Vacuum Spectrometric Analysis of Stainless Steel by Point-to-Plane Excitation Technique. E 1086-08 in Annual book of ASTM standard [1]. To use this standard test method in testing laboratory, it is necessary that the laboratory has to validate this test method according to the requirement of ISO/IEC 17025 to evaluate if the validated method is fit for intended use. Method validation for the determination of chromium, nickel, manganese, molybdenum, silicon, carbon, phosphorous and sulfur in stainless steel using spark emission spectrometry technique can be done through proofing of certain performance characteristics which are limit of detection (LOD), limit of quantitation (LOQ), working range, bias, precision and drift (or long-term stability). Then information obtained from the method validation can be used to assess competence of the laboratory and to estimate measurement of uncertainty of the method. It was found that LODs and LOQs of trace elements (Si, C, P and S) in stainless steel are less than 12 and 61 ppm. For bias study recoveries of eight elements were 92 – 105 %, while relative standard deviations from precision study of these elements were less than 8 %. The expanded uncertainties of eight elements, at the confidence level of 95 %, by this method were less than 20 % which is the maximum target uncertainty. Therefore this validated method is fit for intended use.

Keywords: Method validation, Spark emission spectrometry, Stainless steel

6. A comparison of the amount of AOX in effluent before entering and after leaving wastewater treatment system in pulp and paper mills in Thailand

Poovadee Tuchinda and Korpong Hongsri

Abstract

Pulp and paper industry is one of the leading industries that has a high impact on environment, especially effluent from the bleaching process using chlorine and its compounds. The byproducts from this bleaching process are AOXs (Adsorbable organic halogen) which are very toxic, persistency and bioaccumulation. Over 80 percent of pulp and paper mills in Thailand use chlorine and its compounds as main chemicals in bleaching process, therefore, the objective of this research was to analyse the amount of AOX produced from the bleaching process in effluent before entering and after leaving wastewater treatment system and then compare those results. Effluent samples were collected from all 5 pulp mills in Thailand every 3 month for 3 years (2009-2011). It was found that, where using chlorine dioxide as the main bleaching chemical, there was more amount of AOX in the effluent from the pulp mills using eucalyptus as raw material than in the effluent from the pulp mills using bagasse as raw material. For those pulp mills using eucalyptus as raw material, there was more amount of AOX in the effluent from pulp mills using chlorine as the the main bleaching chemical than in the effluent from pulp mills using chlorine dioxide as the the main bleaching chemical. Season and rainfall had no effect on the amount of AOX in the effluent samples. It was also found that the amount of AOX in effluent decreased after leaving wastewater treatment system. The Thai Green Label had used the data from this research to modify its standard for paper products in 2011.

Keywords: Effluent, Adsorbable Organic Halogen, AOX, Pulp and paper mills

7. The development of laboratory safety management in metals and trace elements testing laboratory

Paweena Kreunin, Duangkamol Chaosrimud and Benchaporn Borisuthi

Abstract

Currently, the development in the capacity of laboratories in Thailand evolves very rapidly resulting in higher risks and adversely health impacts to laboratory workers. However, it is the fact that Thailand does not have acts, regulations or decrees issued to directly help the safety management in laboratories. The study aims to generate recommendations with practical approaches to improve safety management for laboratories of the Department of Science Service (DSS). In this study, the metal and trace elements testing laboratory is selected for study. The use of this laboratory as a pilot laboratory is suitable in term of its functionality and old laboratory design similar to most laboratories in DSS. Moreover, the pilot laboratory does not have systematic safety management although it has been accredited for ISO/IEC 17025. The development of laboratory safety management guideline in this study is determined to provide recommendations to

establish good laboratory safety practices that are proper for use in the chemical testing laboratories in DSS. The safety assessment of the pilot laboratory shows an increasing of better safety management. The audits show improving of safety management from 29.6% to 49.6% within 4 months and to 60.7% within 12 months. The results of this study provide practical safety management example and can be used as a guideline for other DSS laboratories to develop effective safety management as well.

Keywords: Laboratory safety, Pilot laboratory, Safety

8. Rubber gloves for food industry: Risk from contamination of heavy metals

Orawan Pinprayoon and Kannika Butaek

Abstract

The risk of heavy metal contamination from using rubber gloves in food industry was evaluated by determination of five heavy metals, namely lead, cadmium, chromium, arsenic and zinc, using extraction technique and followed by inductively couple plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES). Twenty one glove samples, including fourteen natural rubber gloves and seven nitrile rubber gloves, were studied. Gloves specimens were extracted in a 4% acetic acid solution at 40°C for 10 minutes and the extracted solutions were measured for lead, cadmium, chromium, arsenic and zinc contents. The results showed that there were no lead, cadmium, chromium and arsenic in the acetic acid solutions. However, zinc was detected and the average levels were found to be 4 mg/l and 2.7 mg/l for natural rubber gloves and nitrile rubber gloves, respectively. According to the WHO, despite a slightly high level of zinc in 5 samples (above WHO's recommendation level of 5.0 mg/l), these zinc levels were considered post no risk for human health. Therefore, the use of both natural rubber gloves and nitrile rubber gloves in food industry in a normal condition at not more than 40 degrees Celsius has a little risk of the heavy metal contamination.

Keywords: Contamination, Rubber gloves, Food industry, Heavy metals

9. Proficiency testing: Aerobic plate count in starch

Raviwan Artsamang, Sukanya Pondet and Pochaman Tagheen

Abstract

Proficiency testing program: Aerobic plate count in starch for year 2013, there were 140 laboratories participated and all test results were accepted. Sample used in this program was starch which was tested for homogeneity before sending and confirmed stability until the last day that participants were allowed to test. Evaluation of laboratories was conducted by using assigned value derived from robust average of participants calculated by Algorithm A following ISO 13528:2005. The standard deviation for proficiency assessment, σ_p was set at 0.5 log cfu/g from expert judgments. Laboratories who have $|z|$ score ≤ 2 are satisfactory, and $2 < |z| < 3$ are questionable while those who have $|z|$ score ≥ 3 are outlier. For this program, it was found that laboratories who have score ≤ 2 are 92.9 %, those who have $2 < |z| < 3$ are 5.7 % and $|z|$ score ≥ 3 are 1.4.

Keywords: Aerobic plate count, Starch, Proficiency testing

10. The effect of matrices and bacterial type on uncertainty of microbiological testing

Kijtisak Yotinn

Abstract

A complete test report shall include the results of the test, along with the uncertainty of the test result. The uncertainty of the test shows the quality of the test results. The estimation of the uncertainty of the microbiological testing are "Top-down approach" that using the standard deviation of reproducibility. The standard ISO/TS 19036:2006/Amd.1:2009(E) mentions various factors that affect the uncertainty of microbiological testing. The data from accredited laboratory according to ISO/IEC 17025 shows that the matrices of the sample affect the uncertainty of the microbiological testing. The uncertainty of microbiological testing from homogeneous sample is smaller than the inhomogeneous sample. In addition, the types of bacteria do not affect on the uncertainty of microbiological testing.

Keywords: Microbiological uncertainty, Matrices

11. Relationship between surface roughness and stability of standard weight

Jittakant Intiang

Abstract

In this research, the relationship between surface roughness and stability of standard weight with different surface roughness i.e. 0.02636, 0.15315, 0.48183, 0.87301 and 1.04617 μm was studied. The study was conducted by obtaining the change of mass value versus time scale in one year. The results are shown that mass value of the standard weight will be increasing 0.99, 1.28, 1.42, 1.97 and 2.23 mg respectively per year. It can conclude that the standard weight with more surface roughness value will show more increasing in mass value.

Keywords: Surface roughness, Stability, Standard weight

12. The development of a low-cost solar tracking system for renewable energy applications

Korntham Sathirakul and Apinya Boonprakob

Abstract

The solar tracking system developed by the Department of Science Service was a part of its small solar energy-to-electric production system being researched and developed under a research funding in 2011 to 2013 fiscal year. The power production system was designed for household use or for small community service. The system was a solar thermal power production system employed a parabolic dish as its solar collector which required a solar tracking system to make it to work. The developed solar tracking system utilized the calculation of solar position equations to primarily control the movement and the position pointing towards the Sun. An array of light concentration sensors were also used for signal feedback control function for fine motion error correction. This resulted in a precise solar tracking system with a precision within 1 degree. Furthermore, beside precision, being low cost was also a main objective for developing such system. A low cost microcontroller board, local electronic components, and simplified design and construction contributed to the solar tracking system that was simple and efficient, but inexpensive compared with relatively highly priced imported systems.

Keywords: Low-cost solar tracking system, Equation for calculating sun's positions, Solar energy

13. Screening of microorganisms producing lactic acid using glycerol as a sole carbon source

Jiraporn Burakorn, Nongluk Bunyovimonnat, Supachai Jindavutikul, Thirada Suktham and Pawin Ngamlert

Abstract

Microorganisms which produce lactic acid by using glycerol as a sole carbon source were identified from various sources, 14 samples such as soil and waste water contaminated with crude glycerol from biodiesel production process, EM bio-extract samples etc. The microorganisms from these samples were selected by cultivated in crude glycerol as a sole carbon source and calcium carbonate. As the results, EM-bio-extract had the widest clear zone and the other samples had very narrow clear zone and some of them no clear zone. Therefore, the 18 microorganisms from EM bio-extract samples which had the most widest clear zone were continued to investigate growth rate and lactic acid production. The results showed that the EM383 was the most rapid growth and the EM335 had the widest clear zone as 17.07 mm. After that, the EM335, the EM383 and the EM335 mixed with the EM383 were cultivated in medium containing crude glycerol, 99% glycerol and 99.5% glycerol. It was found that the EM335 produced the highest amount of lactic acid as 84.76 $\mu\text{g/L}$ when it was cultivated in medium containing crude glycerol as a sole carbon source.

Keywords: Lactic acid, Glycerol, Biodiesel, Microorganism

14. Microbiological quality of fresh-cut fruits from street vendors sold in Bangkok

Nopamart Sapoo, Jarunee Meksuwan and Supanee Theparoonrat

Abstract

Microbiological quality evaluation of fresh-cut fruits from street vendors in Bangkok were conducted. Eight types of fruits comprised of jackfruit, cantaloupe, rose apple, water melon, guava, mango, papaya and pineapple as the total of 52 samples were collected from 3 locations. The fresh-cut fruit samples were examined for microbiological quality on the aspects of yeasts, molds, *E. coli*, *Salmonella* and *Staphylococcus aureus*. According to the microbiological guidelines for ready-to-eat food issued by the Department of Medical Science, it was found that 53.8% (28/52) of samples complied with the criteria. Yeasts and molds were found in every fruits samples with 38.5 % and 15.4 % of samples over the guideline criteria for yeasts and molds, respectively. For *E.coli*, 7 % of the samples were found but below the guidelines criteria. Furthermore, for pathogenic bacteria, 7% of samples were *Staphylococcus aureus* positive. *Salmonella* was not detected. The results suggest that the risk of foodborne illness from fresh-cut fruits is high. Therefore, the sanitary quality of the processing of the produce should be concerned by applying Good Hygiene Practices (GHP) during preparation and selling. This will help controlling contamination of products and make the fruits safe for consumption.

Keywords: Fresh-cut fruits, Microbiological quality, Yeasts and molds, *E.coli*, *Salmonella*, *Staphylococcus aureus*

Abstracts of Articles
Bulletin of Applied Sciences

Vol.

3

2014

1. Synthesis of cordierite from bagasse ash

Wanna T.saengchantra, Pranee Junlar, Sansanee Rugthaicharoencheep and Sutthima Sriprasertsuk

Abstract

This research presents the results of a cordierite synthesis from bagasse ash. The formulas were calculated using a tri-axial table by varying the amount of MgO, Al₂O₃, and SiO₂ in the range of 9-17%, 30-38%, and 47-55%, respectively. The selected raw materials were mixed using bagasse ash, magnesite, kaolin, and alumina and fired at 1250 and 1300 °C to form a cordierite phase. The structures were analyzed using powder X-ray diffraction (XRD) method. A formula with the highest cordierite phase was selected to form samples and then fired at 1300 °C. The physical properties, i.e., firing shrinkage, water absorption, bulk density, modulus of rupture (MOR), and coefficient of thermal expansion (COE) were studied. The samples yielded firing shrinkage of 8.6%, water absorption of 8.4%, bulk density of 2.09 g/cm³, MOR of 48.9 MPa, and COE of 3.53x10⁻⁶/ °C.

Keywords: Bagasse ash, Cordierite, Industrial waste

2. A Comparative study of the firing shrinkage properties of the process temperature control rings

Lada Punsukmtana, Chantarat Vorasapavit, Siriwan Saephoo and Chatchai Balsri

Abstract

A process temperature control ring was developed from talc, magnesium carbonate, barium carbonate, iron oxide, kaolin, and quartz. The rings were formed by the dry pressing method into a diameter of 2.5 cm and with the density of 1.8 g/cm³. The firing shrinkages of rings at 960°C, 1100°C, 1140°C, and 1200°C varied in the range of 2.21-9.98 % with the standard deviation varied in the range of 0.00-0.06. In this study, the properties of the rings were statistical analyzed. It was found that an increasing temperature resulted in an increasing firing shrinkage but no effect on the standard deviation values. The study also presented the comparative properties of the rings with the commercial ones in terms of the average firing shrinkage, the standard deviation and the change of the shrinkage with temperature.

Keywords: Ceramic, Kiln, Process temperature control rings

3. The Studies of hydrolytic resistance of inner surfaces of glass containers for energy drinks

Usuma Naknikham, Sorada Khunhon and Tepiwan Jitwatcharakomol

Abstract

Nowadays, the market of the energy drinks is expanding quite substantially. From the safety point of view, the contamination of heavy elements and glass composition elements which might be dissolved by their solution is concerned. The glass with a high hydrolytic resistance property can decrease the contamination of those elements. The objective of this study was to improve the hydrolytic resistance of the energy drink glass containers by means of treating the inner surfaces with 1, 2, 3 and 5% of acetic acid. Hydrolytic tests were conducted in accordance with ISO 4802-1. The treated and un-treated bottles were filled up with citric acid solution at pH 3.5 (close to the pH of energy drink), kept at room temperature (about 25-27°C) and 20°C for 7, 14, 21 and 28 days soaking time. The leached elements were analyzed by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS). The results show that the contents of leached sodium from the treated and un-treated bottles were not different at the same storage temperature. However, the amount of leached sodium element (Na) of the bottles kept at room temperature was higher than those kept at 20°C. The highest content of leached sodium was found at 21 days soaking time. In summary, the hydrolytic resistance of glass surfaces for the solution at pH 3.5 was decreased when the temperature and the soaking time were increased.

Keywords: Chemical resistance, Glass container, Hydrolytic test

4. Development of test method for determination of lead in lead-free solder using inductively coupled plasma optical emission spectrometry

Wandee Luesaiwong and Jitwilai Waluvanaruk

Abstract

Lead-free solder is material developed in order to replace original solder in electric and electronic industries which mainly contains tin and lead. To use of lead-free solder, it is necessary to analyze six hazardous substances according to RoHS directive to ensure that the lead-free solder contains contaminants in products under the limits of this directive which, in case of lead, its content shall not be more than 1000 ppm. For analysis to ensure that lead-free solder used contains regulated substances under the limits, there are two standard test methods can be used which are International Standard IEC 62321-5: 2013-edition or Japanese Industrial Standard JIS Z 3910: 2008. Both standard methods employ wet digestion using concentrated acids and heating on hotplate. These digestion methods consume more acid content and can cause air pollutant. Development of new sample digestion using closed system such as microwave digestion can reduce amount of acids used and pollutant. This study focused on reducing mixed acids and digesting sample by microwave digestion. After obtaining optimized condition for sample digestion, the process of the method validation for the determination of lead content in lead-free solder using inductively coupled plasma optical emission spectrometer was conducted to proof of certain performance characteristics. From the study, it was found that there is no matrix effect. While bias and precision studies showed that the percentage of recovery and relative standard deviations were in good agreement with the criteria. Then data from the bias and the precision study could be used to estimate measurement of uncertainty of the method. The expanded uncertainty of lead in lead-free solder by this method was less than $\pm 15\%$, at the confidence level of 95 %. The estimation of measurement uncertainty obtained was corresponding to the target uncertainty. Therefore, it can be concluded that this validated method was fit for intended use and laboratory can use this validated method to provide testing service for customers further.

Keywords: Method validation, Inductively coupled plasma optical emission spectrometry, Lead-free solder

5. Comparison of measurement uncertainty between ISO/GUM and method validation approach of mercury measurement in drinking water sample

Neeranart Chaengthong

Abstract

Measurement results from chemical testing laboratories that can be internationally acceptable need to apply Metrology in Chemistry (MiC) which is an important science of measurement. The key principles of MiC includes metrological traceability, method validation and uncertainty of measurement which are the factors that laboratories need to demonstrate to comply with ISO/IEC 17025. This studies concerned with comparison of the estimation of measurement uncertainty of determination of mercury in drinking water by using ISO/GUM approach and method validation approach. There were many sources of uncertainties when using ISO/GUM approach such as precision, volumes of samples, volumes of blank and concentration of samples. Meanwhile method validation approach had only precision and bias. It was found that the expanded uncertainties were 8.5 % and 11%, respectively. The estimation of measurement uncertainty in this paper can be applied to other measurement methods that using calibration curves.

Keywords: Measurement uncertainty, Mercury, Calibration curve

6. A preliminary survey: Problems of physical and chemical properties of communities' consumption water quality

Supaporn Kownarumit, Aungsana Chuasuwan, Phitchayapa Ratchathumma, Angwara Poolkasem and Arun Konkaew

Abstract

Problems of physical and chemical quality of consumption water in requested communities in Thailand were a preliminary survey. The consumption water samples of the communities in Phrae, Nong Bua Lam Phu, Nakhon Phanom, Bungkarn and Songkha province were collected for testing the physical and chemical quality (26 items) of the water according to Thai drinking water standards: Notification No. 61 (2524) and No. 135 (2534). The standard was approved by the Food and Drug Administration (FDA), used as the regulation for bottled drinking water that is available in Thailand. The purpose of the survey was to explore the quality problems of raw water (well water, deep well water, shallow well water and river water), also the tap water from both groundwater and deep well water. The obtained information will be used as guidance for improvement of the water quality to meet the standard of consumption water, as well as for choosing a proper drinking water filter system to fit the existing water source quality. Results showed that all the bottled drinking water and rain water consuming in the community daily lives were met the quality standards. Most of the tap water, and raw water did not meet the drinking water

standard; however, these types of water were not consumed directly. The problems of communities' consumption water quality found in this survey comprised 14 items, namely color, odor, turbidity, pH, total solids, total hardness, sulfate, chloride, barium, nitrate, iron, manganese, aluminium and silver.

Keywords: Preliminary water survey, Physical and chemical water quality, Consumption water

7. An assessment of coliform and fecal coliform bacteria levels in surface water resources of Bangkok and vicinity area Tepwitoon Thongsri and Kanya Muangkaew

Abstract

Coliforms and fecal coliform bacteria of surface water resources in Bangkok and vicinity areas were measured and assessed regarding pathogen contamination. 64 samples were taken from the Chao Phraya River, canals, and reservoirs during June to September, 2012. Coliforms and fecal coliform bacteria were enumerated by multiple-tube fermentation technique for members of the coliform group and estimated coliform concentration as MPN values [1]. Results indicated that the level of coliform and fecal coliform bacteria was in the range of <1.8 to 1.6×10^7 MPN/100 ml. It was found that 15.6 % of total samples, coliforms and fecal coliforms level was exceeded surface water quality standard class 2. [2] Furthermore, 39 % of total samples, coliforms and fecal coliforms level was exceeded surface water Class 3. Results revealed the overall sanitary quality of selected surface water resources in Bangkok and vicinity areas that it had been contaminated and must be treated and be improved for consuming purposes.

Keywords: Coliform bacteria, Fecal coliform, Surface water quality

8. Quantitative analysis of PBBs and PBDEs in plastic parts of electrical and electronics equipment according to RoHS regulation by gas chromatography/mass spectrometry Manop Sitidech and Nathalamon Panyawathankit

Abstract

This research studied a test method for quantitative analysis of polybrominated biphenyls (PBBs) and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in various plastics, including acrylonitrile-butadiene-styrene, polypropylene, polyethylene, high-impact polystyrene and polyethylene terephthalate plastics based on the solvent extraction of the sample with soxhlet extraction technique and detection by gas chromatography/mass spectrometry. It was found that the test method was able to quantitate monobrominated-decabrominated biphenyl and monobrominated diphenyl ether-nonabrominated diphenyl ether between 100-1,750 mg/kg and decabrominated diphenyl ether between 100-8,000 mg/kg. The limit of detection (LOD) was between 3.9-25.5mg/kg. The limit of quantitation (LOQ) was between 13.1-85.0 mg/kg. The precision of the method expressed as percentage relative standard deviation was between 1.83 and 10.24, except 17.02 for BB-209 at lowest concentration (100 mg/kg). The accuracy of the method expressed as percentage recovery was between 80.9 and 116.8, except 130.1 for BDE-047 at lowest concentration (100 mg/kg). The obtained accuracy and precision of the method therefore meet the required accuracy expressed as % recovery which is between 70-130% and the required precision expressed as percentage relative standard deviation which is less than 20%RSD of the IEC 62321:2008 international standard method.

Keywords: PBBs, PBDEs, Plastic, Gas chromatography/ mass spectrometry

9. A preliminary survey: Trans Fat in Fried Food, Bakery, Edible fat and Oil Products and Milk and Milk Products Kamolgan Jingan, Bangorn Boonshu and Wipawan Srimus

Abstract

This preliminary survey was aimed to determine dietary source of trans fat and disseminate to consumer on realize and select the proper diet and avoid the trans fat foods. The total trans fat content of 110 samples of fried foods, bakery, edible fat and oil products and milk and milk products were analyzed by gas chromatography (GC/FID) using 9 trans fatty acids standard. The highest amount of trans fat in these 4 categories of foods were found as follow; 6.20 percent of donut or 3.41 grams per serving size, 5.18 percent of wafers or 0.64 grams per serving size, 7.72 percent of non dairy creamer or 0.25 grams per serving size and ranging from 0.01 to 0.63 percent of milk and milk products which less than 0.32 g per serving size. The composition of total trans fatty acids indicated that trans-octadecenoic acid (C 18:1 t) was 77.86 percent of which was the main component of 9 trans fatty acids and the lower was 16.56 percent of trans-linolelaidic acid (C18:2 t). The recommendation for consumer based on this information was not increased the risk of death and illness from coronary heart disease and suddenly heart attack by avoiding high trans fat foods or partially hydrogenated oil such as donuts, wafers, non dairy creamer and margarine.

Keywords: Trans fat, Fatty acid, Partially hydrogenated oil

10. The study on efficiency of *Acorus calamus* L. extract against fruit rot fungi isolated from lychee

Suwannee Thaenthanee, Jaravee Sukprasert, Saijit Daosukho and Soraya Rodprasert

Abstract

This research studied effect of *Acorus calamus* L. (Sweet flag) extract on the mycelial growth inhibition of 21 strains of fruit rot fungi. Among these, 6 were reference strains and 15 were strains isolated from lychee peel. The isolation of fungal strains was performed by using tissue transplanting technique, proved to cause fruit rot disease according to Koch's Postulation method, and classified using a molecular technique. The ability of *A. calamus* extract by 95% ethanol on the mycelial growth inhibition was compared with commercial fungicide, carbendazim. The experiment was performed in 2 ways, on Potato Dextrose Agar (PDA) plates and on lychee fruits. The test on PDA plates was performed according to Poisoned food technique. Various concentrations (10, 100, 1,000, 10,000, 20,000, and 30,000 ppm) of the extract were determined for antifungal activity on PDA. The result indicated that all fungal strains were sensitive to *A. calamus* extract at the concentration of 10,000 ppm upward. The average mycelial growth inhibition of the extract at 10,000 ppm was more than 80% whereas that of carbendazim at 1,000 ppm was 70.26%. The test on lychee fruits, the extract at 10,000 and 20,000 ppm were tested for the mycelial growth inhibition according to the method modified from Koch's Postulation method. The result showed that the extract inhibited the mycelial growth of 15 strains on lychee fruit whereas carbendazim inhibited 21 strains. Therefore, the *A. calamus* extract has a potential to be used to control fruit rot fungi.

Keywords: Fruit rot fungi, Lychee, *Acorus calamus*, Sweet flag

11. Innovation of rubber cap for covering concrete block from natural rubber

Pantila Poomrabeab and Orasa Onjun

Abstract

Rubber cap for covering concrete block is a combination of concrete and rubber blocks called "Safety Block". For this product, a concrete block serves as a base and a rubber block provides a soft and elastic surface on the top can be used in both indoor and outdoor environments. This research is to find the best formula for making rubber cap for covering concrete block and its property must meet all criteria of the industrial standard number TIS2348-2551. The best compound formulation found in the research is; rubber (100 phr), Calcium carbonate (50 phr), White clay (50 phr), Paraffinic oil (5 phr), Zinc oxide (5 phr), Steric acid (3 phr), Antioxidant (5 phr), CBS (1 phr), TMTD (0.5 phr), Sulfur (3 phr), color (5 phr), Paraffin wax (2 phr), and added UV protection (5 phr), anti-fungal (0.5 phr) and anti-bacterial (0.5 phr) for more efficient use of the outdoor environment. The test results from the best formula found that the product meets all criteria of the industrial standard number TIS 2378-2551 that is, hardness (56 Shore A), tensile strength (14.7 MPa), elongation at break (570%), hardness changed after aging increase 2 Shore A, tensile strength changed after aging decrease 13% and elongation at break changed after aging decrease 9%, abrasion resistance (246 mm³), good Ozone resistance, compressive strength (0.96 MPa), and level 3-4 grey scale Q.U.V. weathering resistance.

Keywords: Concrete block, Rubber cap

12. The study of troubleshooting in voids of tensile specimens for a thermoplastic injection molding process

Jariyavadee Sirichantra

Abstract

Voids and blisters often appear in a dumbbell-shaped test specimen for tensile properties of a thermoplastic injection molding process. In this study, Polypropylene and High Density Polyethylene selected to use to be samples for the investigation of the effect of these defects on tensile properties: maximum load, tensile strength and elongation at break. From the results of tensile properties for both materials, it found that the maximum load and the tensile strength of tested specimens without defects are higher than specimens with defects approximately 2%. For the result of the elongation at break for both materials, it found that the sample without defects is higher than the sample with defects significantly (approximately 80%). In addition, the observation of a cross-sectional area specimen for both materials in the area of defects investigated using the optical microscope technique. It found that the defect of Polypropylene's specimen appears to be voids, and High Density Polyethylene appears to be blisters. These are useful for the analysis of troubleshooting in these defects of the tensile specimen for both materials using the injection molding process.

Keywords: Blister, Defect, Polyethylene, Polypropylene, Void

13. Pilot study of laboratory safety status for laboratory workers

Paweena Kreunin, Sombat Kongwithaya and Natthakarn Ketkoom

Abstract

This pilot study is an exploratory research. The focus group of the study was laboratory workers who received the training of laboratory safety and other laboratories related courses from the Bureau of Laboratory Personnel Development (BLPD), Department of Science Service (DSS), Thailand during 2010-2014. The questionnaire was designed to collect the data of safety practices and opinions within their own laboratory settings. Questionnaires were collected and analyzed. The results showed that the subjects of the study were coming from diversified groups, i.e. testing, calibration, R&D, and academic laboratories which were the focused group of the pilot study. The results showed that more than 50% of the workers are received inadequate training relating to the safety work practices. The majority of the people showed frequent of lone working, and inappropriate use of Safety Data Sheet (SDS) and Personal Protective Equipment (PPE). About 87.1% of workers reported accidents in the laboratories, and the two most important factors to cause accidents were related to humans i.e. the unawareness of workers who were involved in laboratory work and the inadequate of knowledge about safety of laboratory workers. Moreover, most subjects reported that their own laboratories setting were not safe in term of physical safety management or did not have the routine risk assessment of the laboratory. The majority of them believes that their laboratory safety management should be improved and they should receive training in many areas of laboratory safety. The results can be used in the training courses and present to the public to raise awareness of safe work practice.

Keywords: Laboratory Safety, Pilot Study, Safety

14. Evaluation of measurement uncertainty for volumetric glassware calibration from the variation of surface tension between liquid and glass

Pochaman Tagheen

Abstract

Measurement uncertainty in calibration of volumetric glassware are from many sources for instance the weighting machine, environment, liquid temperature, position of meniscus. In this paper the other important source is the cleanliness of volumetric glassware. With the less cleanliness, it will reduce the surface tension between the glass and the liquid. The less surface tension is the more contact angle and the less volume of meniscus. In the controversy, the more contact angle is the more cleanliness, it will increase the surface tension between the glass and the liquid and the more volume of meniscus. In this case we found that the effect of deviation of contact angle will affect the uncertainty of the measurement of volume more than 50% of the overall measurement uncertainty. So the laboratory should concern the measurement uncertainty due to the variation of contact angle or surface tension between liquid and glass.

Keywords: Measurement uncertainty, Calibration of volumetric apparatus

15. Sample preparation for laboratory proficiency testing of heavy metals in water

Rachada Hemapattawee and Wannee Aupaiboon

Abstract

The sample preparation for laboratory proficiency testing of heavy metals in water must be accurate, precise, and meet the requirements of ISO/IEC 17043:2010. The aim of this study is to find the suitability of sample preparation for Cadmium (Cd), Nickel (Ni) and Lead (Pb) in water by adding known standard solutions in the deionized water, preserving with nitric acid at pH-value about 2.0, mixing, filling in bottles and labelling. The samples are randomly selected for homogeneity and stability testing. The statistical process was designed for homogeneity and stability evaluation according to the ISO 13528: 2005 by comparing with the standard deviation for proficiency assessment which is the target standard deviation by perception from previous rounds, standard method and expert judgment. It was set at 7% of the assigned values which were the reference values from National Metrology Institute (Thailand). The result of homogeneity and stability assessment of three sets of sample showed that they were sufficiently homogeneous and stable. These ensured that all laboratories receive distribution units that do not differ significantly in the parameters to be analyzed.

Keywords: Laboratory proficiency testing, Homogeneity, Stability



กรมวิทยาศาสตร์บริการ

75/7 ถนนพระรามที่ 6 แขวงทุ่งพญาไท
เขตราชเทวี กรุงเทพฯ 10400

