

เอกสารผลงานที่เสนอให้ประเมินเพื่อแต่งตั้งให้ดำรงตำแหน่ง
นักวิทยาศาสตร์ 7ว

เรื่องที่ 1

การพัฒนาวิธีวิเคราะห์ปริมาณดีบุก
ที่เคลือบบนแผ่นเหล็กเคลือบดีบุก

นาง สุมาลี ทั้งพิทยกุล
นักวิทยาศาสตร์ 6ว

กลุ่มงานเทคโนโลยีอาหาร 2
กองวิทยาศาสตร์ชีวภาพ กรมวิทยาศาสตร์บริการ
กระทรวงวิทยาศาสตร์ เทคโนโลยีและสิ่งแวดล้อม

ข้อมูลข่าวสารจากกรมวิทยาศาสตร์บริการ
ตาม พ.ร.บ. คุ้มครองข้อมูลส่วนบุคคล พ.ศ. 2562
ฉบับที่ 5 พ.ศ. 2562

บทคัดย่อ

แผ่นเหล็กเคลือบดีบุก หมายถึง แผ่นเหล็กกล้าอะมุนที่มีการเคลือบผิวหน้าด้วยดีบุก โดยกรรมวิธีจุ่มร้อนหรือวิธีทางไฟฟ้า คุณสมบัติของแผ่นเหล็กเคลือบดีบุกที่สำคัญมากประการหนึ่งที่น่ามาใช้ในการพิจารณาซื้อขายหรือกำหนดมาตรฐานของประเทศต่างๆ ได้แก่ ปริมาณดีบุกที่เคลือบต้องควบคุมปริมาณให้อยู่ในขอบเขตที่จะสามารถป้องกันการเกิดปฏิกิริยาระหว่างเหล็กกับอาหารที่มีฤทธิ์กัดกร่อนเพื่อให้มีคุณภาพและอายุการเก็บตามต้องการได้ กรมวิทยาศาสตร์บริการได้เห็นความสำคัญของปริมาณดีบุกที่เคลือบบนแผ่นเหล็กที่นำมาใช้ทำกระป๋องบรรจุอาหาร จึงได้มีการปรับปรุงวิธีทดสอบหาปริมาณดีบุกให้ได้ผลถูกต้องแม่นยำมากขึ้น โดยปรับปรุงวิธีทดสอบเดิมที่ใช้ตามมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมแผ่นเหล็กเคลือบดีบุก มอก.16-2524 โดยเปลี่ยนแปลงเครื่องมือที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา เพื่อให้เกิดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ทุกครั้งที่ทำกรทดสอบนอกจากนั้นยังปรับปรุงค่าของน้ำหนักดีบุกที่ได้จากการคำนวณให้ถูกต้องแม่นยำมากขึ้น โดยการไต่เตลดหาค่ามาตรฐานของสารละลายโปตัสเซียมไอโอเดต-โปตัสเซียมไอโอไดด์เทียบกับสารละลายมาตรฐานดีบุก (F) ซึ่งยืนยันความถูกต้องของวิธีโดยหาค่าเฉลี่ยเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD = 0.05 - 0.06) และค่าความไม่แน่นอนของวิธี (standard error of the mean, $\frac{SD}{\sqrt{n}}$ = 0.016 - 0.019) และได้มีการสอบเทียบวิธีวิเคราะห์ที่พัฒนาแล้ว ระหว่าง 4 หน่วยงาน ซึ่งผลเป็นที่ยอมรับ พร้อมทั้งเปรียบเทียบผลที่ได้กับวิธีอ้างอิงคือวิธี Electrolytic และ X-ray Fluorescence ซึ่งวิธีนี้นำไปใช้กำหนดในมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมแผ่นเหล็กเคลือบดีบุก มอก. 16-2536 ที่ประกาศในหนังสือราชกิจจานุเบกษา เล่ม 110 ตอนที่ 142 วันที่ 22 กันยายน 2536

เลขที่ ๑๗
๑๖๒
เลขที่ ๙๘๘๖
วันที่ 4 พฤศจิกายน ๒๕๖๒

ด้วยอธิบดี
จาก
.....

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อ	i
สารบัญ	ii
คำนำ	1
1. บทนำ	1
2. วารสารปริทัศน์	2
วัสดุอุปกรณ์และวิธีการ	15
ผลการทดลอง	26
วิจารณ์ผล	28
สรุป	30
คำขอบคุณ	31
เอกสารอ้างอิง	32
ภาคผนวก	34
ตารางที่	
2 แสดงน้ำหนักดีบุกที่เคลือบแผ่นเหล็กเคลือบดีบุกเมื่อทดสอบ โดยวิธี มอก. 16-2524	35
3 แสดงน้ำหนักดีบุกที่เคลือบแผ่นเหล็กเคลือบดีบุกเมื่อทดสอบ โดยวิธี มอก. 16-2524 และไตเตรตด้วยสารละลายโปตัสเซียมไอโอเดต และโปตัสเซียมไอโอไดด์	35
4 แสดงน้ำหนักดีบุกที่เคลือบแผ่นเหล็กเคลือบดีบุกเมื่อทดสอบ โดยวิธีตามมาตรฐาน ISO R1111/1 part 1	36
5 แสดงน้ำหนักดีบุกที่เคลือบแผ่นเหล็กเคลือบดีบุกเมื่อทดสอบ โดยวิธีตาม Standard methods of analysis	36
6 แสดงน้ำหนักดีบุกที่เคลือบแผ่นเหล็กเคลือบดีบุกเมื่อทดสอบ โดยวิธีตาม Standard methods of analysis กับค่า F	37
7 แสดงค่าเฉลี่ยน้ำหนักดีบุกที่เคลือบแผ่นเหล็กเคลือบดีบุกเมื่อทดสอบ โดยวิธี มอก. 16-2524, ISO R1111/1 part 1, Standard methods of analysis, Standard methods of analysis กับค่า F และวิธีอ้างอิง เปรียบเทียบค่าเฉลี่ยที่กำหนดตามมาตรฐานและค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน	37

ตารางที่	หน้า
8	38
แสดงค่าเฉลี่ยน้ำหนักดีบุกที่เคลือบแผ่นเหล็กเคลือบดีบุก โดยวิธีตาม Standard methods of analysis กับค่า F ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD) ค่าความไม่แน่นอน (standard error of the mean) ช่วงความเชื่อมั่น สูงสุด (upper limit of the confidence interval) ช่วงความเชื่อมั่นต่ำสุด (lower limit of the confidence interval)	
9	38
แสดงค่าเฉลี่ยของน้ำหนักดีบุกที่เคลือบแผ่นเหล็กเคลือบดีบุก โดยวิธีที่พัฒนาแล้ว ทดสอบโดยกรมวิทยาศาสตร์บริการ (วศ.) สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย (วท.) บริษัทแผ่นเหล็กวิลาสไทย และบริษัทสุนทรโลหะกิจ จำกัด	

คำนำ

1. บทนำ

ความเป็นมาของปัญหา

เนื่องจากปัจจุบันนี้มีการผลิตกระป๋องจากแผ่นเหล็กเคลือบดีบุก และใช้สำหรับบรรจุอาหารกันมาก โดยนิยมใช้บรรจุสินค้าประเภทอาหารและเครื่องดื่ม เช่น อาหารทะเล ผลไม้ ผัก เนื้อ ไก่ และน้ำผลไม้ เป็นต้น และมีแนวโน้มที่จะเพิ่มปริมาณการใช้มากขึ้น เนื่องจากแผ่นเหล็กเคลือบดีบุกมีคุณลักษณะที่ดี คือ ความชื้นและแก๊สต่างๆ ไม่สามารถผ่านเข้าออกได้ จึงไม่ทำให้ลักษณะของอาหารเสียไป มีความทนทานต่อการผุกร่อนพอสมควร สามารถทำเป็นภาชนะในอัตราการผลิตสูงโดยมีความถูกต้องสม่ำเสมอ ราคาไม่แพง และทนทานต่อการขนส่ง คือ ไม่บอบง่าย คุณภาพของแผ่นเหล็กเป็นสิ่งสำคัญมาก เพราะมีผลต่อขบวนการผลิตโดยเฉพาะอย่างยิ่งมีผลต่อคุณภาพของกระป๋องและอาหารที่บรรจุ คุณภาพของแผ่นเหล็กเคลือบดีบุกที่สำคัญประการหนึ่ง คือ ปริมาณดีบุกที่เคลือบผิวแผ่นเหล็ก ในปัจจุบันมีแนวโน้มว่าผู้ผลิตจะพยายามเคลือบให้บางลง ซึ่งมีผลทำให้ประสิทธิภาพในการป้องกันลดลง เพราะผู้ผลิตต้องการประหยัด แต่ขณะเดียวกันควรคำนึงถึงการเสี่ยงกับการที่กระป๋องจะไม่สามารถเก็บรักษาอาหารไว้ในสภาพที่ดีในระยะเวลาที่ต้องการได้ ดังนั้นในการผลิตแผ่นเหล็กเคลือบดีบุกจำเป็นต้องควบคุมปริมาณในขอบเขตที่จะสามารถให้การป้องกันการเกิดปฏิกิริยากับอาหารได้ กรมวิทยาศาสตร์บริการได้เห็นความสำคัญของปริมาณดีบุกที่เคลือบบนแผ่นเหล็กที่นำมาใช้ทำกระป๋องบรรจุอาหาร จึงได้มีบริการการวิเคราะห์หาปริมาณดีบุกแก่โรงงานผลิตอาหารกระป๋องต่างๆ โรงงานผลิตกระป๋อง โรงงานผลิตแผ่นเหล็กเคลือบดีบุก และกรมพลธิการทหารบก โดยใช้วิธีวิเคราะห์ตามมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมแผ่นเหล็กเคลือบดีบุก มอก.16-2524(2) แต่ผลวิเคราะห์ตามวิธีในมาตรฐานดังกล่าวให้ผลไม่แน่นอน ทำให้มีข้อขัดแย้งกับโรงงานผู้ผลิตแผ่นเหล็กเคลือบดีบุกอยู่เสมอ ในขณะเดียวกันคณะรัฐมนตรีได้มีมติให้กระทรวงอุตสาหกรรมดำเนินการแก้ไขปรับปรุงมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมแผ่นเหล็กเคลือบดีบุก มอก.16-2524 ให้เป็นมาตรฐานบังคับ คณะกรรมการวิชาการร่างมาตรฐานฉบับนี้มีมติให้แก้ไขวิธีวิเคราะห์หาปริมาณดีบุกที่เคลือบบนแผ่นเหล็ก ซึ่งผู้แทนของกรมวิทยาศาสตร์บริการเป็นหนึ่งในคณะกรรมการร่างมาตรฐานฉบับนี้ และเป็นประธานคณะทำงาน ศึกษาและหาข้อสรุปวิธีทดสอบมวลดีบุกที่เคลือบบนแผ่นเหล็ก จึงได้ทำการปรับปรุงวิธีวิเคราะห์ดังกล่าว เพื่อให้ได้ผลถูกต้องและแม่นยำ เพื่อนำไปใช้บริการการวิเคราะห์ซึ่งเป็นงานหลักที่กรมวิทยาศาสตร์รับผิดชอบ นอกจากนี้ยังได้นำวิธีวิเคราะห์เสนอคณะกรรมการร่างมาตรฐานฯ เพื่อใช้กำหนดเป็นวิธีวิเคราะห์ในมาตรฐานแผ่นเหล็กเคลือบดีบุก และได้ประกาศใช้ตั้งแต่วันที่ 22 กันยายน 2536

2. วารสารปริทัศน์

ประวัติของแผ่นเหล็กเคลือบดีบุก (9,15)

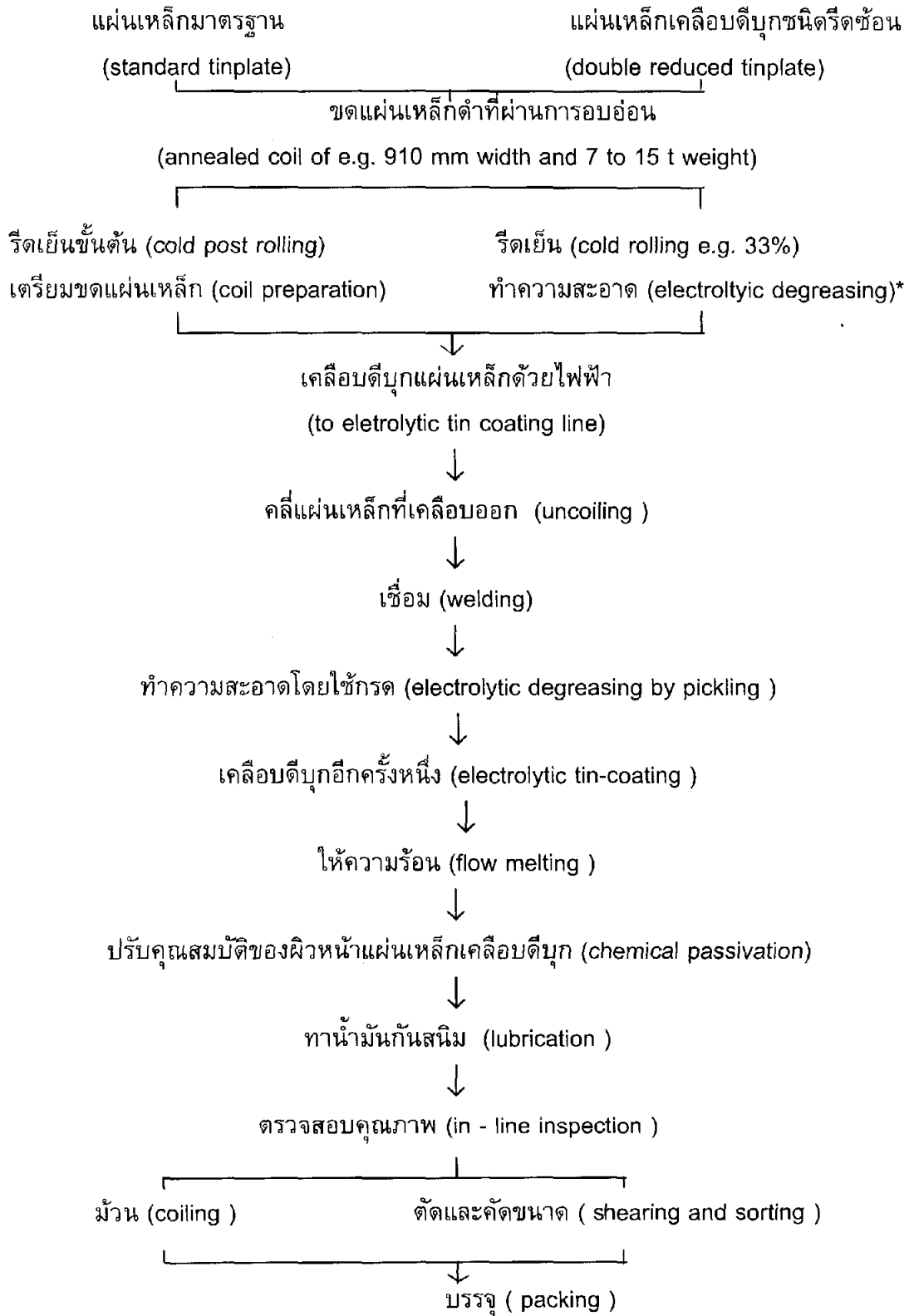
แผ่นเหล็กเคลือบดีบุก (tin plate) เริ่มผลิตครั้งแรกที่แคว้นบาวาเรียในคริสต์ศตวรรษที่ 14 โดยการนำแผ่นเหล็กไปตีเป็นแผ่นบางแล้วเคลือบด้วยดีบุกโดยการจุ่มลงในดีบุกที่หลอมเหลว เดิมแผ่นเหล็กเคลือบดีบุกผลิตขึ้นเพื่อทำเครื่องใช้ในบ้าน เช่น จาน หม้อ ก่อ่ง ฯลฯ ซึ่งเป็นการนำเอาคุณสมบัติของวัสดุสองอย่าง คือ แผ่นเหล็กกับดีบุกมาใช้ร่วมกันทำให้มีความแข็ง ทนการสึกกร่อนได้ดี ต่อมาได้พัฒนากรรมวิธีเพื่อนำไปใช้ทำกระป๋องบรรจุอาหารซึ่งมีจุดเริ่มต้นสืบเนื่องมาจากการค้นพบวิธีฆ่าเชื้อในอาหารด้วยความร้อน โดยใช้ขวดแก้วเป็นภาชนะบรรจุของชาวฝรั่งเศสชื่อ Nicolas Appert ในปีค.ศ. 1809 และได้มีการเผยแพร่การค้นพบนี้ออกไป ในปีเดียวกันนั้นเองชาวอังกฤษชื่อ Peter Durand เป็นผู้ริเริ่มการใช้ภาชนะที่เป็นโลหะซึ่งทำด้วยแผ่นเหล็กเคลือบดีบุกขึ้น และได้จดทะเบียนสิทธิบัตรการใช้ดีบุกเป็นวัสดุอย่างหนึ่งในการทำภาชนะบรรจุ ในปีค.ศ. 1813 ชาวอังกฤษชื่อ Bryant Donkin และ John Hall ก็ได้ทำการถนอมอาหารในกระป๋องและได้เปิดโรงงานทำกระป๋องสำหรับบรรจุอาหารขึ้นเป็นครั้งแรก กระป๋องที่ผลิตขึ้นนี้ทำด้วยมือ แผ่นเหล็กที่ใช้ก็หนากว่าและเคลือบดีบุกหนากว่ากระป๋องที่ผลิตขึ้นในปัจจุบันมาก ได้มีการนำแผ่นเหล็กเคลือบดีบุกมาใช้บรรจุอาหารได้โดยปลอดภัยมาประมาณ 175 ปี โดยมีการผลิตอย่างแพร่หลายในประเทศต่าง ๆ ทั่วยุโรปโดยเฉพาะในคริสต์ศตวรรษที่ 19 ได้มีการผลิตอย่างมากในประเทศสหรัฐอเมริกา ในปัจจุบันมีกำลังผลิตทั่วโลกประมาณ 14 ล้านตัน เพื่อใช้ในการผลิตภาชนะบรรจุอาหารและเครื่องดื่มเป็นส่วนใหญ่ ในประเทศไทยมีบริษัทผลิตแผ่นเหล็กเคลือบดีบุก 2 บริษัท คือ บริษัทแผ่นเหล็กวิลาสไทย และบริษัทสยามทินเพลท ปี 2537 บริษัทแผ่นเหล็กวิลาสไทยมียอดจำหน่ายแผ่นเหล็กเคลือบดีบุก 240,000 เมตริกตัน และบริษัทสยามทินเพลท มียอดจำหน่าย 100,000 เมตริกตันตามลำดับ (1)

กรรมวิธีการผลิตแผ่นเหล็กเคลือบดีบุก

ในปี ค.ศ. 1720 โรงงานผลิตแผ่นเหล็กเคลือบดีบุกแห่งแรกตั้งขึ้นที่ South Wales ต่อมาในต้นศตวรรษที่ 19 สหราชอาณาจักรเป็นผู้ผลิตแผ่นเหล็กเคลือบดีบุกใหญ่ที่สุดในโลกโดยมีศูนย์กลางอยู่ที่ South Wales ในต้นศตวรรษที่ 20 ประเทศสหรัฐอเมริกา ได้พัฒนาการผลิตแผ่นเหล็กเคลือบดีบุก จนมีปริมาณเพียงพอกับความต้องการในประเทศ และได้ค้นคว้าปรับปรุงการผลิตแผ่นเหล็ก ซึ่งเดิมจะใช้เหล็กกล้า (steel) เป็นม้วนยาว ๆ (coil) จุ่มลงในดีบุกที่หลอมเหลวที่ละลายแล้ว เรียกว่าวิธีจุ่มร้อน (hot Dipped) (1) ใน

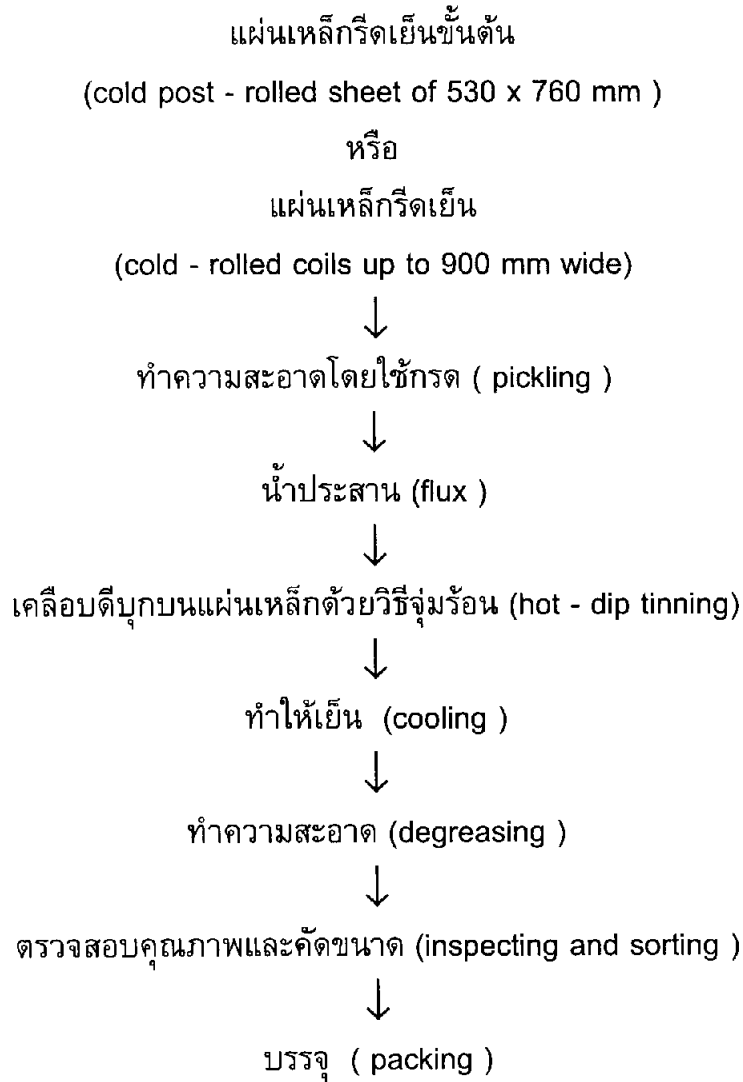
ระหว่างสงครามโลกครั้งที่ 2 ปริมาณการผลิตดีบุกมีน้อยลง และสภาวะเศรษฐกิจเปลี่ยนไปทำให้ความจำเป็นที่จะต้องหาวิธีลดปริมาณดีบุกที่ใช้เคลือบให้น้อยลง ในปี ค.ศ.1915 ได้มีการทดลองตั้งโรงงานเคลือบดีบุกด้วยไฟฟ้า (electrolytic tinplate) ขึ้นที่ประเทศเยอรมันและสามารถผลิตได้สำเร็จในเชิงการค้าในปี ค.ศ. 1930 ในปี ค.ศ. 1943 สหรัฐอเมริกาได้ตั้งโรงงานเคลือบดีบุกด้วยไฟฟ้าแห่งแรกขึ้น วิธีเคลือบดีบุกด้วยไฟฟ้าเป็นวิธีที่ประหยัดดีบุก สามารถเคลือบได้บางและสม่ำเสมอกว่าวิธีจุ่มร้อน ทำได้รวดเร็วติดต่อกัน นอกจากนี้ยังสามารถควบคุมให้ปริมาณดีบุกทั้ง 2 หน้าต่างกันได้ ซึ่งการเคลือบโดยวิธีไฟฟ้าได้ขยายตัวออกไปทั่วโลกในเวลา 30 ปีต่อมา

Britton (1975) กล่าวว่าแผ่นเหล็กเคลือบดีบุกในความหมายของนานาชาติหมายถึงแผ่นเหล็กกล้าอะลูมิเนียมที่มีส่วนประกอบของคาร์บอนต่ำ ประมาณ 0.03-0.013% (17) และมีการเคลือบผิวด้วยดีบุกโดยวิธีจุ่มร้อน (hot dipped) หรือวิธีทางไฟฟ้า (electrolytic) ความหนาของแผ่นเหล็กที่ใช้อยู่ระหว่าง 0.15-0.5 มม. (3, 9) และความหนาของดีบุกอยู่ระหว่าง 0.4-2 ไมโครเมตร (7) Lange (1972) กล่าวว่าความหนาของดีบุกที่ได้ โดยวิธีจุ่มร้อนประมาณ 0.154-2.06 ไมโครเมตร ส่วนวิธีไฟฟ้าจะมีความหนา 0.385-1.54 ไมโครเมตร กรรมวิธีการผลิตแผ่นเหล็กเคลือบดีบุกด้วยวิธีไฟฟ้า และวิธีจุ่มร้อน แสดงไว้ในแผนผังที่ 1 และ 2 ตามลำดับ แผ่นเหล็กเคลือบดีบุกที่ผลิตเสร็จแล้วจะประกอบด้วยชั้นต่าง ๆ ดังแสดงไว้ในรูปที่ 1 (3, 9) คือ ชั้นแรกจะเป็นชั้นของน้ำมัน เพื่อเป็นตัวหล่อลื่นและต้านทานการผุกร่อน น้ำมันจะเคลือบชั้นของดีบุกเป็นแผ่นฟิล์มบาง ๆ และสม่ำเสมอ น้ำมันที่มากเกินไปจะทำให้แผ่นเหล็กติดกันมีฝุ่นผงมาก และมีผลต่อการยึดเกาะของสารเคลือบ แผ่นเหล็กเคลือบดีบุกชนิดจุ่มร้อนจะเคลือบด้วยน้ำมันปาล์มหนา 0.02 ไมโครเมตร ถ้าเป็นแผ่นเหล็กเคลือบดีบุกด้วยวิธีไฟฟ้าจะใช้น้ำมันเมล็ดฝ้ายไดบิวทิลซีบาเคท (dibutyl sebacate) หรือไดออกทิล ซีบาเคท (dioctyl sebacate) ความหนาประมาณ 0.004 ไมโครเมตร ชั้นที่สองเป็นชั้นของดีบุกออกไซด์ ซึ่งประกอบด้วยสแตนนัสออกไซด์หนา 0.001 ไมโครเมตร และปริมาณดีบุกออกไซด์ที่เคลือบจะมีแนวโน้มสูงขึ้นเปลี่ยนแปลงไปตามระยะเวลาเก็บหรือเมื่อถูกความร้อนในเตาอบหลังจากที่เคลือบแลกเกอร์แล้ว ปริมาณดีบุกออกไซด์ดังกล่าวสามารถควบคุมให้มีการเปลี่ยนแปลงน้อยมากโดยวิธีพาสซีเวชัน (passivation) (1,7) โดยการปรับผิวด้วยวิธีผ่านแผ่นเหล็กลงไปในขั้วไฟฟ้าบวกที่มีสารละลายของกรดโครมิก (chromic acid) หรือโซเดียมไดโครเมท (sodium dichromate) ซึ่งจะทำให้โครเมียมจับอยู่ที่ชั้นนี้ประมาณ 0.1-1 ไมโครกรัม/ตารางเซนติเมตร ชั้นที่ 3 เป็น ชั้นของดีบุก ถ้าเป็นวิธีจุ่มร้อนจะมีความหนาของดีบุก ระหว่าง 0.154-2.06 ไมโครเมตร

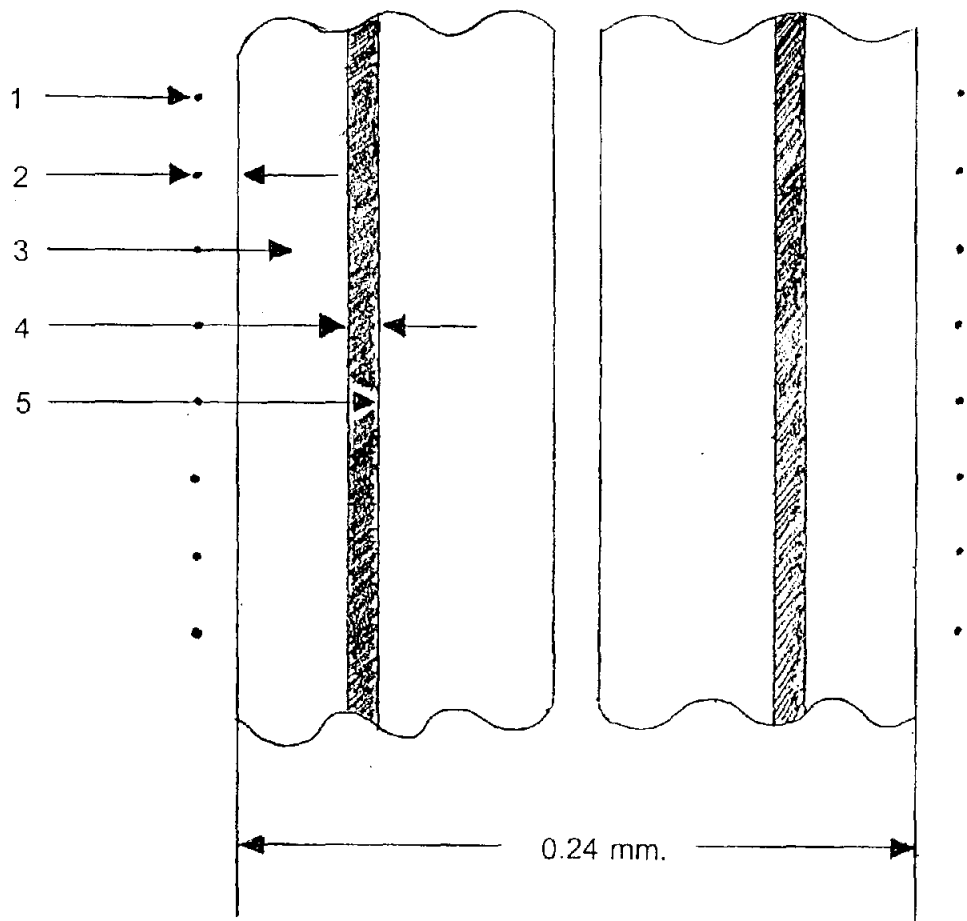


แผนผังที่ 1 แสดงกรรมวิธีผลิตแผ่นเหล็กเคลือบดีบุกด้วยวิธีไฟฟ้า (electrolytic tinplate)

* not always necessary



**แผนผังที่ 2 แสดงกรรมวิธีผลิตแผ่นเหล็กเคลือบดีบุกด้วยวิธีจุ่มร้อน
(hot dipped tinplate)**



รูปที่ 1

แสดงชั้นต่างๆ ของแผ่นเหล็กเคลือบดีบุก

1. ชั้นน้ำมัน (Oil film)
2. ชั้นดีบุกออกไซด์ (Oxide film)
3. ชั้นเคลือบดีบุก (Tin coating)
4. ชั้นโลหะผสมระหว่างเหล็กกับดีบุก (FeSn_2 alloy)
5. ชั้นเหล็ก (Basic steel)

แต่ถ้าเป็นวิธีไฟฟ้าจะมีความหนาของดีบุกระหว่าง 0.385-1.54 ไมโครเมตร ชั้นที่ 4 เป็นชั้นของโลหะผสมระหว่างเหล็กกับดีบุก (FeSn₂ alloy) หนาประมาณ 0.1 ไมโครเมตร ชั้นที่ 5 เป็นชั้นของแผ่นเหล็กหนาประมาณ 0.2-0.3 มม. แต่ถ้าเป็นแผ่นเหล็กเคลือบดีบุกชนิดรีดซ้อน (double reduce tinplate) จะใช้แผ่นเหล็กที่มีความหนาเพียง 0.11 - 0.19 มม.

ในปัจจุบันนี้ไม่นิยมเคลือบดีบุกโดยวิธีจุ่มร้อนเพราะนอกจากจะเปลืองดีบุกแล้วยังเคลือบไม่สม่ำเสมออีกด้วย จึงนิยมเคลือบดีบุกโดยวิธีไฟฟ้า ดังนั้นโรงงานจะผลิตแต่แผ่นเหล็กเคลือบดีบุกโดยวิธีไฟฟ้าเท่านั้น จึงกล่าวได้ว่ากระป๋องสำหรับบรรจุอาหารทำจากแผ่นเหล็กเคลือบดีบุกโดยวิธีไฟฟ้า

ชนิดของแผ่นเหล็กเคลือบดีบุก

ความหนาของดีบุกที่ใช้เคลือบบนแผ่นเหล็กนิยมซื้อขายกันโดยคิดเป็นน้ำหนักของดีบุกที่เคลือบบนแผ่นเหล็กมีหน่วยเป็นกรัมต่อตารางเมตร แผ่นเหล็กเคลือบดีบุกโดยวิธีจุ่มร้อนจะมีปริมาณดีบุกเท่ากับ 11-32 กรัมต่อตารางเมตร และโดยวิธีไฟฟ้าเท่ากับ 2.8-15 กรัมต่อตารางเมตร แผ่นเหล็กเคลือบดีบุกโดยวิธีไฟฟ้าถ้ามีปริมาณดีบุกที่เคลือบ 2 ด้านเท่ากัน จะใช้อักษร E (equal) นำหน้าปริมาณดีบุก แต่ถ้าเคลือบ 2 ด้านไม่เท่ากันจะใช้อักษร D (differential) นำหน้าปริมาณดีบุก เช่น แผ่นเหล็กเคลือบดีบุก E 11.2/11.2 แสดงว่ามีปริมาณดีบุกในแต่ละด้านเป็น 11.2 กรัมต่อตารางเมตร และชนิด D 11.2/2.8 แสดงว่าด้านหนึ่งมีปริมาณดีบุก 11.2 กรัมต่อตารางเมตร ในขณะที่อีกด้านหนึ่งมีปริมาณดีบุก 2.8 กรัมต่อตารางเมตร สำหรับแผ่นเหล็กเคลือบดีบุกโดยวิธีจุ่มร้อน ถึงแม้ว่าในการเคลือบจะเป็นชนิดสองด้านเท่ากัน แต่ในขบวนการผลิตจะควบคุมให้เท่ากันเลยไม่ได้จะมีความแตกต่างกันเล็กน้อยระหว่างผิวทั้งสองด้านจึงนิยมบอกเป็นปริมาณดีบุกที่เคลือบทั้งสองด้านโดยใช้อักษรนำหน้าปริมาณดีบุกว่า H เช่นแผ่นเหล็กเคลือบดีบุก ชนิด H 14/14 หมายถึงแผ่นเหล็กเคลือบดีบุกโดยวิธีจุ่มร้อนมีปริมาณดีบุกที่เคลือบทั้งหมดเป็น 28.0 กรัมต่อตารางเมตร แผ่นเหล็กเคลือบดีบุกที่ใช้มีหลายประเภท (ดังแสดงไว้ในตารางที่ 1) ขึ้นกับความเหมาะสมของชนิดอาหารที่ใช้บรรจุ (7) ดังนี้

1. ผลไม้ที่มีสีเข้ม เช่น พลัม เชอร์รี่ หรือผลิตภัณฑ์อาหารที่มีการกักร้อนสูง เช่น ผัก น้ำแอปเปิล น้ำองุ่น สามารถละลายดีบุกได้ถึงแม้จะอยู่ในบรรยากาศที่ไม่มีออกซิเจน ในขณะที่เดียวกันก็ยังคงการดีบุกเพื่อใช้ในการรักษาสีจึงต้องบรรจุในกระป๋องเคลือบแลกเกอร์ที่มีปริมาณดีบุกเคลือบสูง 11.2 กรัมต่อตารางเมตร หรือบางครั้งอาจใช้สูงมากถึง 14 หรือ 15 กรัม ต่อตารางเมตร

ตารางที่ 1 แสดงน้ำหนักของติบูกที่เคลือบแผ่นเหล็กโดยวิธีจุ่มร้อนและวิธีไฟฟ้า

ชนิด	รหัส (Code)	น้ำหนักระบุ กรัมต่อตารางเมตร	ค่าเฉลี่ยน้ำหนักต่ำ สุด กรัมต่อตารางเมตร
วิธีจุ่มร้อน (hot-dipped)	H 11/11	22.4	19.6
	H 14/14	28.0	25.2
	H 17/17	33.6	30.8
	H 20/20	39.2	32.5
	H 22/22	44.8	37.0
วิธีไฟฟ้าเคลือบ ด้าน เท่ากัน (electrolytic equally coated)	E 2.8/2.8	2.8/2.8	2.25/2.25
	E 5.6/5.6	5.6/5.6	5.05/5.05
	E 8.4/8.4	8.4/8.4	7.85/7.85
	E 11.2/11.2	11.2/11.2	10.1/10.1
วิธีไฟฟ้าเคลือบ ด้านไม่เท่ากัน (differential equally coated)	D 5.6/2.8	5.6/2.8	5.05/2.25
	D 8.4/2.8	8.4/2.8	7.85/2.25
	D 8.4/5.6	8.4/5.6	7.85/5.05
	D 11.2/2.8	11.2/2.8	10.1/2.25
	D 11.2/5.6	11.2/5.6	10.1/5.05
D 11.2/8.4	11.2/8.4	10.1/7.85	

แบ่งชนิดตาม ISO R 1111/1 (13)

2. (ก) ผลไม้ที่มีสีอ่อน เช่น สับปะรด ผลไม้จำพวกส้ม และผักต่างๆ ควรบรรจุในภาชนะที่ทำด้วยแผ่นเหล็กเคลือบดีบุก ซึ่งต่อไปนี้จะเรียกว่า กระป๋องธรรมดา (plain can) มีปริมาณดีบุกที่เคลือบ 11.2 กรัมต่อตารางเมตร ผลิตภัณฑ์ดังกล่าว สี กลิ่น รส จะดีขึ้นโดยดีบุกที่เคลือบบนแผ่นเหล็ก

(ข) ผลิตภัณฑ์ผักและผลไม้เช่น แอสพาราแกส ผักขม ถั่วเขียว มะเขือเทศ และผลิตภัณฑ์จากมะเขือเทศ ถึงแม้ว่าการบรรจุในภาชนะบรรจุธรรมดาชนิดปริมาณดีบุก 11.2 กรัมต่อตารางเมตรจะทำให้สีสวย และกลิ่นรสดี แต่ในบางครั้งจะละลายดีบุกออกมามากเกินไปจนทำให้ลักษณะกระป๋องเสียไป ดังนั้นจึงควรบรรจุในกระป๋องเคลือบแลกเกอร์ ชนิดมีปริมาณดีบุกที่เคลือบ 5.6 หรือ 8.4 กรัมต่อตารางเมตร

3. อาหารประเภทซूपเนื้อและผลิตภัณฑ์จากผัก ซึ่งให้กำมะถันทำให้เกิดคราบกำมะถันบนแผ่นเหล็กเคลือบดีบุก ต้องบรรจุในกระป๋องที่ทำจากแผ่นเหล็กเคลือบดีบุกมีปริมาณดีบุก 8.4 หรือ 11.2 กรัมต่อตารางเมตร ผ่านกรรมวิธีพาสซิเวชัน (passivation) จนมีปริมาณโครเมียมมากกว่า 0.7 ไมโครกรัมต่อตารางเมตร หรือกระป๋องเคลือบแลกเกอร์ที่ใช้แผ่นเหล็กเคลือบดีบุกที่มีน้ำหนักดีบุก 2.8 หรือ 5.6 กรัมต่อตารางเมตร

4. นมและผลิตภัณฑ์จากนมสามารถบรรจุได้ในกระป๋องธรรมดาที่มีน้ำหนักดีบุก 8.4 กรัมต่อตารางเมตร แต่ในบางครั้งอาจใช้กระป๋องเคลือบแลกเกอร์ที่มีน้ำหนักดีบุกที่เคลือบ 5.6 กรัมต่อตารางเมตร

5. เบียร์และเครื่องดื่มต่างๆ เช่น น้ำผลไม้ จะใช้กระป๋องเคลือบแลกเกอร์ที่มีน้ำหนักดีบุก 2.8 กรัมต่อตารางเมตร

6. อาหารเด็กอ่อนใช้กระป๋องเคลือบแลกเกอร์ทำจากแผ่นเหล็กเคลือบดีบุก ซึ่งมีปริมาณดีบุกที่เคลือบ 8.4 หรือ 11.2 กรัมต่อตารางเมตร

คุณสมบัติของแผ่นเหล็กเคลือบดีบุกและวิธีทดสอบ

คุณสมบัติของแผ่นเหล็กเคลือบดีบุกที่นำมาใช้ในการพิจารณาซื้อขายหรือกำหนดมาตรฐานของประเทศต่าง ๆ ได้แก่ น้ำหนักดีบุกที่เคลือบ ความสม่ำเสมอในการเคลือบดีบุก ความหนา ขนาด มิติ ความแข็ง (temper) คุณภาพของแผ่นเหล็กเคลือบดีบุกเป็นสิ่งสำคัญมากเพราะมีผลต่อขบวนการผลิตโดยเฉพาะอย่างยิ่งมีผลต่อคุณภาพของกระป๋องและอาหารที่บรรจุถ้ากระป๋องทำจากแผ่นเหล็กเคลือบดีบุกที่ไม่ได้มาตรฐาน กระป๋องจะไม่สามารถเก็บรักษาอาหารไว้ในสภาพที่ดีได้ ดังนั้นในการผลิตแผ่นเหล็กเคลือบดีบุกจึงจำเป็นต้องควบคุมปริมาณในขอบเขตที่จะสามารถให้การป้องกันแก่อาหารให้มีคุณภาพและอายุการเก็บตามต้องการ

วิธีสอบน้ำหนักดีบุกที่เคลือบบนแผ่นเหล็กมีหลายวิธีได้แก่ (7,11,15)

1. ทดสอบปริมาณดีบุกโดยใช้กรดไฮโดรคลอริก/แอนติโมนีคลอไรด์ (Clarke's method)

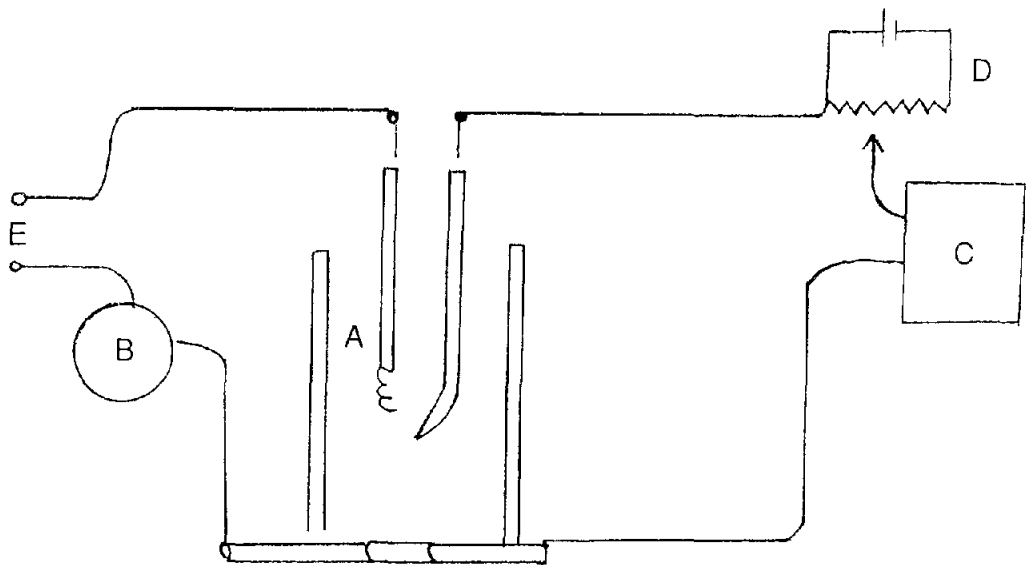
โดยทำความสะอาดแผ่นเหล็กเคลือบดีบุกด้วยวิธีคาโทดิกในสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตร้อยละ 1 แล้วละลายดีบุกที่เคลือบบนแผ่นเหล็กโดยสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้นที่มี แอนติโมนีคลอไรด์ เพื่อใช้เร่งการละลายของดีบุกและป้องกันไม่ให้เกิดปฏิกิริยากับแผ่นเหล็ก เวลาที่ใช้ในการละลายประมาณ 1 นาที โดยสังเกตจากฟองแก๊สที่เกิดขึ้นเมื่อไม่เกิดแก๊สขึ้นถือว่าปฏิกิริยาสิ้นสุดลง วิธีนี้เป็นวิธีวิเคราะห์อย่างรวดเร็วและโดยประมาณเพราะน้ำหนักดีบุกที่ได้คำนวณได้จากการชั่งน้ำหนักของแผ่นตัวอย่างก่อนและหลังจากการทำปฏิกิริยา เนื่องจากแผ่นเหล็กเคลือบดีบุกมีหลายประเภทดังได้กล่าวมาแล้ว เวลาที่ใช้ในการทำละลายจะไม่แน่นอนและอาจมีบางส่วนของเหล็กละลายลงไปจำเป็นต้องมีการปรับค่า (correction) น้ำหนักดีบุกที่ได้โดยทดสอบกับวิธีอื่นที่ได้ผลแน่นอน สำหรับแผ่นเหล็กเคลือบดีบุกชนิดจุ่มร้อนค่าที่ปรับประมาณ 0.5-0.7 กรัมต่อตารางเมตร สำหรับชนิดไฟฟ้า (electrolytic tinplate) ค่าที่ปรับประมาณ 0.05-0.2 กรัมต่อตารางเมตร

2. วิธีเบนดิซ (Bendix test)

ดีบุกที่เคลือบบนแผ่นเหล็กละลายออกมาโดยการผ่านกระแสไฟฟ้าในสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเจือจาง ซึ่งมีสารละลายมาตรฐานโปตัสเซียมไอโอเดต-ไอโอดีดต์มากเกินพอสารละลายมาตรฐานดังกล่าวที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันเพื่อเปลี่ยน stannous chloride เป็น stannic chloride มาทำการไตเตรตหาปริมาณ (back - titration) กับสารละลายมาตรฐานโซเดียมไทโอซัลเฟตโดยใช้สารละลายแบ่งเป็นตัวอย่างอินดิเคเตอร์ ค่าของดีบุกที่เคลือบบนแผ่นเหล็ก คำนวณจากปริมาณไอโอเดตที่ใช้ไป

3. วิธี Coulometric

โดยใช้หลักการว่าดีบุกที่เคลือบบนแผ่นเหล็กเคลือบดีบุกจะถูกละลายออกมาโดยผ่านกระแสไฟฟ้าในสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเจือจาง เวลาที่ใช้ในการละลายสังเกตจากค่าความต่างศักย์ของแผ่นตัวอย่างกับ reference electrode ซึ่งเป็นแท่งเงินหรือสารละลายคาลอเมลอิ่มตัว (saturated calomel) กระแสไฟฟ้าที่ใช้ (current density) สำหรับแผ่นเหล็กเคลือบดีบุกอยู่ในช่วงระหว่าง 4-10 มิลลิแอมแปร์/ตารางเซนติเมตร (mA/cm^2) น้ำหนักของดีบุกที่เคลือบคำนวณจากหลักการว่า เมื่อผ่านกระแสไฟฟ้า 10 mA/cm^2 เป็นเวลา 100 วินาทีจะสามารถละลายดีบุกได้ 6.15 กรัม/ตารางเมตร เครื่อง coulometer แสดงไว้ในรูป 2 และรูป 3 (7)



รูปที่ 2 แสดงวงจรของเครื่อง Coulometer

A = test cell ที่มีขั้วตัวอย่างที่ต้องการทดสอบ

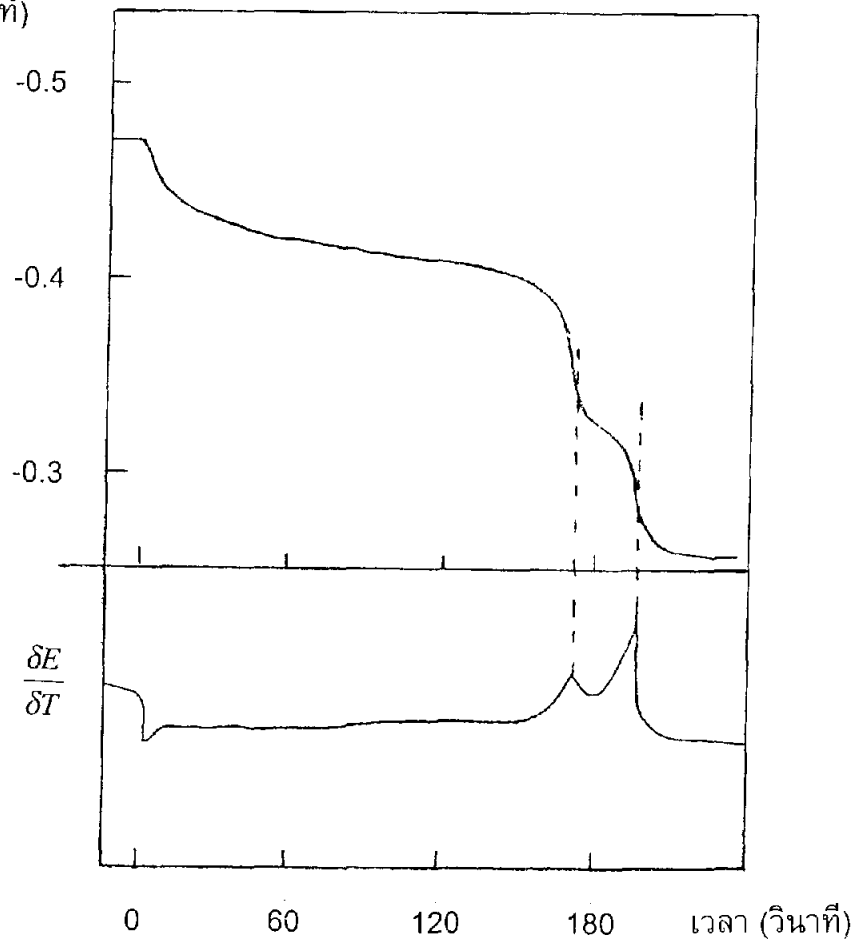
B = เครื่องวัดกระแส

C = ที่บันทึก

D = ที่ควบคุมความต่างศักย์

E = แหล่งกำเนิดกระแส

ความต่างศักย์
(โวลต์)



รูปที่ 3 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์และเวลา
เมื่อวัดความหนาของดีบุกที่เคลือบบนแผ่นเหล็กด้วยเครื่อง
Coulometer

4. Fluorescent X - ray spectrometric method

วิธีการหาน้ำหนักดีบุกวิธีนี้ใช้หลักการที่ว่ารังสี X-ray จากเครื่องจะผ่านทะลุดีบุกที่เคลือบแผ่นเหล็ก ดีบุกจะถูกทำให้เกิดรังสี (irradiated) และแผ่รังสี (fluorescent) ความเข้มของรังสีที่เกิดขึ้นจะขึ้นกับความหนาของดีบุกที่เคลือบ ค่าน้ำหนักของดีบุกที่เคลือบบนแผ่นเหล็ก คำนวนได้จากความเข้มข้นของรังสีที่เกิดขึ้นเทียบกับค่าความเข้มของรังสีที่เกิดจากดีบุกที่เคลือบบนแผ่นเหล็กเคลือบดีบุกมาตรฐาน

5. วิธีอ้างอิง (Referee method)

เป็นวิธีที่ใช้อ้างอิงในมาตรฐานทั่วไป เช่น ใน ISO - R 1111/1 part 1 1983 (13) BS 2990 (1973) (16) ASTM A 623-79 (4) AS 1517 part 1 (5) โดยละลายดีบุกที่เคลือบบนแผ่นเหล็กด้วยสารละลายไฮโดรคลอริก โดยมีพลาทินัมเป็น catalyst สารละลายดีบุกจะเปลี่ยนให้อยู่ในรูปของ stannous ion โดยอลูมิเนียมและหาปริมาณโดยไตเตรตกับสารละลายมาตรฐานโปตัสเซียมไอโอเดต-ไอโอไดด์ ภายในบรรยากาศของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ซึ่งเป็นวิธีที่กำหนดในมาตรฐานแผ่นเหล็กเคลือบดีบุก มอก. 16 - 2524

วัตถุประสงค์ของการวิจัย

- 1) เพื่อพัฒนาวิธีวิเคราะห์ปริมาณดีบุกที่เคลือบแผ่นเหล็กเคลือบดีบุกให้ได้ผลถูกต้อง แม่นยำ โดยดัดแปลงเครื่องมือที่มีอยู่ไม่ใช่เครื่องมือที่ยุ่งยากซับซ้อน ราคาแพง
- 2) วิธีวิเคราะห์ที่พัฒนาแล้ว นำไปใช้กำหนดให้เป็นวิธีทดสอบหามวลดีบุกที่เคลือบ โดยวิธีไอโอดีน ในมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมเคลือบดีบุก มอก. 16-2536 ของสำนักงานมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม
- 3) เป็นการเพิ่มขีดความสามารถของกรมวิทยาศาสตร์บริการ ซึ่งเป็นหน่วยงานรัฐบาลแห่งเดียวในประเทศไทยที่ให้บริการวิเคราะห์มวลดีบุกที่เคลือบแผ่นเหล็กเคลือบดีบุก และบรรจุภัณฑ์โลหะสำหรับอาหาร ทำให้ได้ผลวิเคราะห์ได้มาตรฐานเดียวกัน เป็นการลดข้อขัดแย้งของโรงงานผลิตแผ่นเหล็กเคลือบดีบุก โรงงานผลิตกระป๋องบรรจุอาหาร และหน่วยราชการที่เป็นผู้ใช้ เช่น กรมพลธิการทหารบก
- 4) เพื่อเผยแพร่วิธีวิเคราะห์แก่ภาคเอกชน สำหรับนำไปใช้ควบคุมคุณภาพผลิตภัณฑ์ที่ผลิตในโรงงานให้มีคุณภาพดีได้มาตรฐาน เพื่อพัฒนาอุตสาหกรรมประเภทนี้ให้ขยายตัวอย่างต่อเนื่อง

เป้าหมาย

การวิจัยนี้เป็นการพัฒนาวิธีวิเคราะห์ปริมาณดีบุกที่เคลือบแผ่นเหล็กเคลือบดีบุก เพื่อให้วิธีวิเคราะห์ที่ได้ให้ผลถูกต้องและแม่นยำ โดยดัดแปลงเครื่องมือที่ใช้ตามวิธีที่กำหนดตามมาตรฐานแผ่นเหล็กเคลือบดีบุก (มอก. 16-2524) เพื่อนำวิธีวิเคราะห์ที่พัฒนาแล้วมากำหนดในมาตรฐาน และกรมวิทยาศาสตร์บริการจะได้นำมาใช้ต่อไป ตลอดจนเผยแพร่แก่ผู้เกี่ยวข้องทั้งภาครัฐราชการและเอกชน

วัสดุอุปกรณ์และวิธีการ

1. เครื่องมือที่ใช้ทำปฏิกิริยารีดักชัน (reduction)

1.1 เครื่องมือที่ใช้ตามมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม มอก. 16-2524(2) AS 1517 part 1 (5) ซึ่งประกอบด้วยขวดแก้วขนาด 750 ลูกบาศก์เซนติเมตร คอของขวดแก้วมีเส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ 25 มิลลิเมตร มีจุกยางต่อกับหลอดแก้วงอและเครื่องดักคอนแทคคอคเคิล (Contat Gockel Trap) ดังในรูป 4(2)

1.2 เครื่องมือที่ใช้ตามมาตรฐาน ISO R 1111/1 part 1 (13) DIN 1616(8) ซึ่งประกอบด้วยขวดแก้วขนาด 750 ลูกบาศก์เซนติเมตร คอของขวดแก้วมีเส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ 25 มิลลิเมตร มีจุกยางต่อกับหลอดแก้วนำแก๊ส คอนเดนเซอร์ชนิด Liebig (Liebig-type) และช่องสำหรับใส่บิวเรตในการไตเตรด ดังรูปที่ 5(13)

1.3 เครื่องมือที่ใช้ทำปฏิกิริยารีดักชันตาม Standard methods of Chemical analysis (10) ประกอบด้วยขวดแก้วขนาด 750 ลูกบาศก์เซนติเมตร คอของขวดแก้วมีเส้นผ่าศูนย์กลาง 25 มิลลิเมตร มีจุกยางต่อกับหลอดแก้วนำแก๊สและบีกเกอร์ขนาด 250 ลูกบาศก์เซนติเมตร ดังรูปที่ 6(10)

2. สารละลายที่ใช้และวิธีเตรียม

2.1 กรดไฮโดรคลอริก ร้อยละ 75 โดยปริมาตร เตรียมโดยใช้กรดไฮโดรคลอริก 750 ลูกบาศก์เซนติเมตร (ความถ่วงจำเพาะ 1.19) ทำให้เจือจางด้วยน้ำกลั่นจนได้ 1 ลูกบาศก์เดซิเมตร

2.2 เฟอร์ริกคลอไรด์ (100 กรัมต่อ 1 ลูกบาศก์เดซิเมตร) เตรียมโดยละลายเฟอร์ริกคลอไรด์ 100 กรัมในกรดไฮโดรคลอริก (ความถ่วงจำเพาะ 1.19) ทำให้เจือจางด้วยน้ำกลั่นจนได้ปริมาตร 1 ลูกบาศก์เดซิเมตร

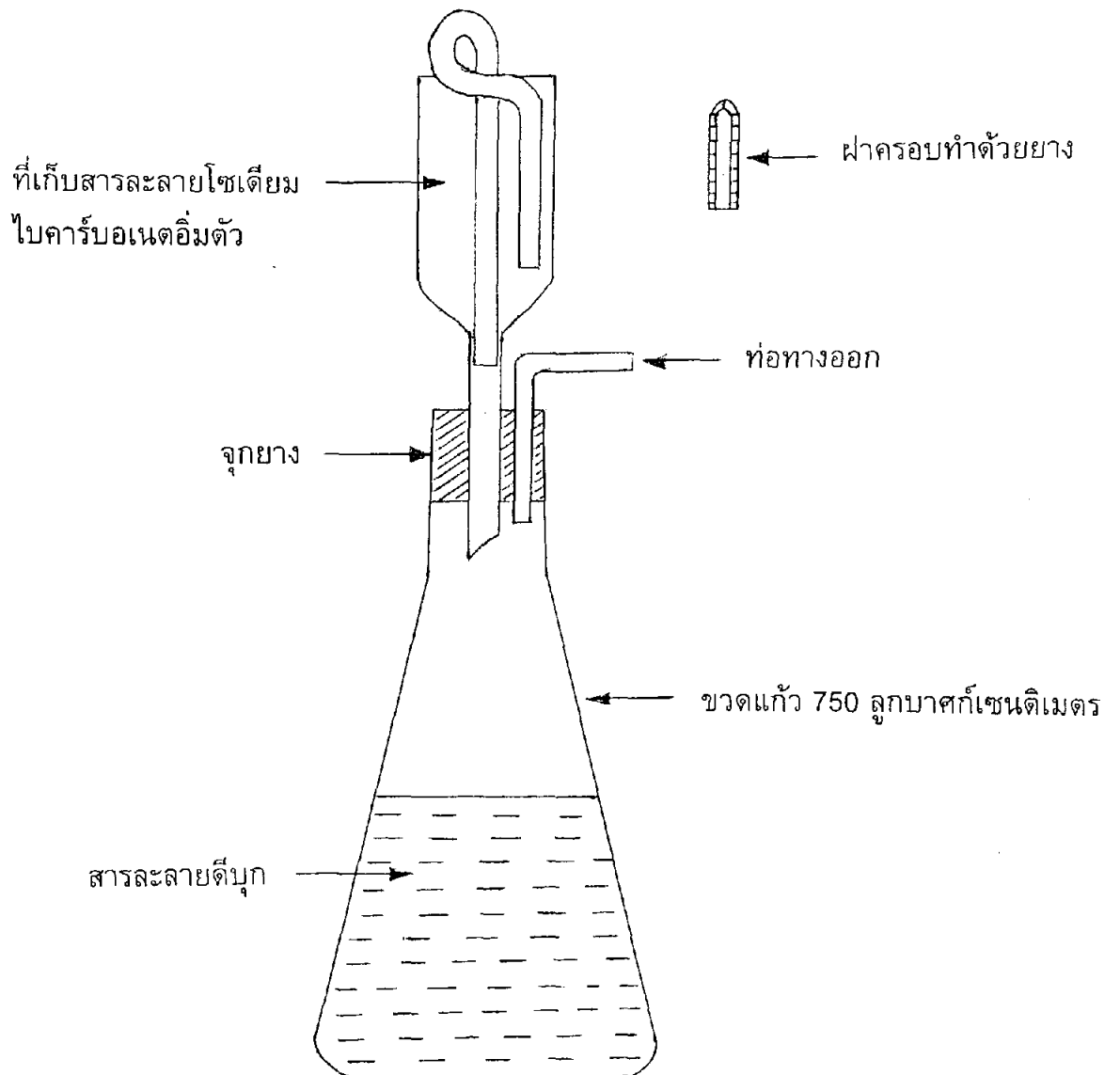
สารละลายต่อไปนี้ต้องเตรียมด้วยน้ำกลั่นที่นำมาต้มใหม่ๆ และทิ้งไว้ให้เย็นเสียก่อนเพื่อให้แน่ใจว่าปราศจากออกซิเจน

2.3 สารละลายอิมิตัวของโซเดียมไฮโดรเจนคาร์บอเนต

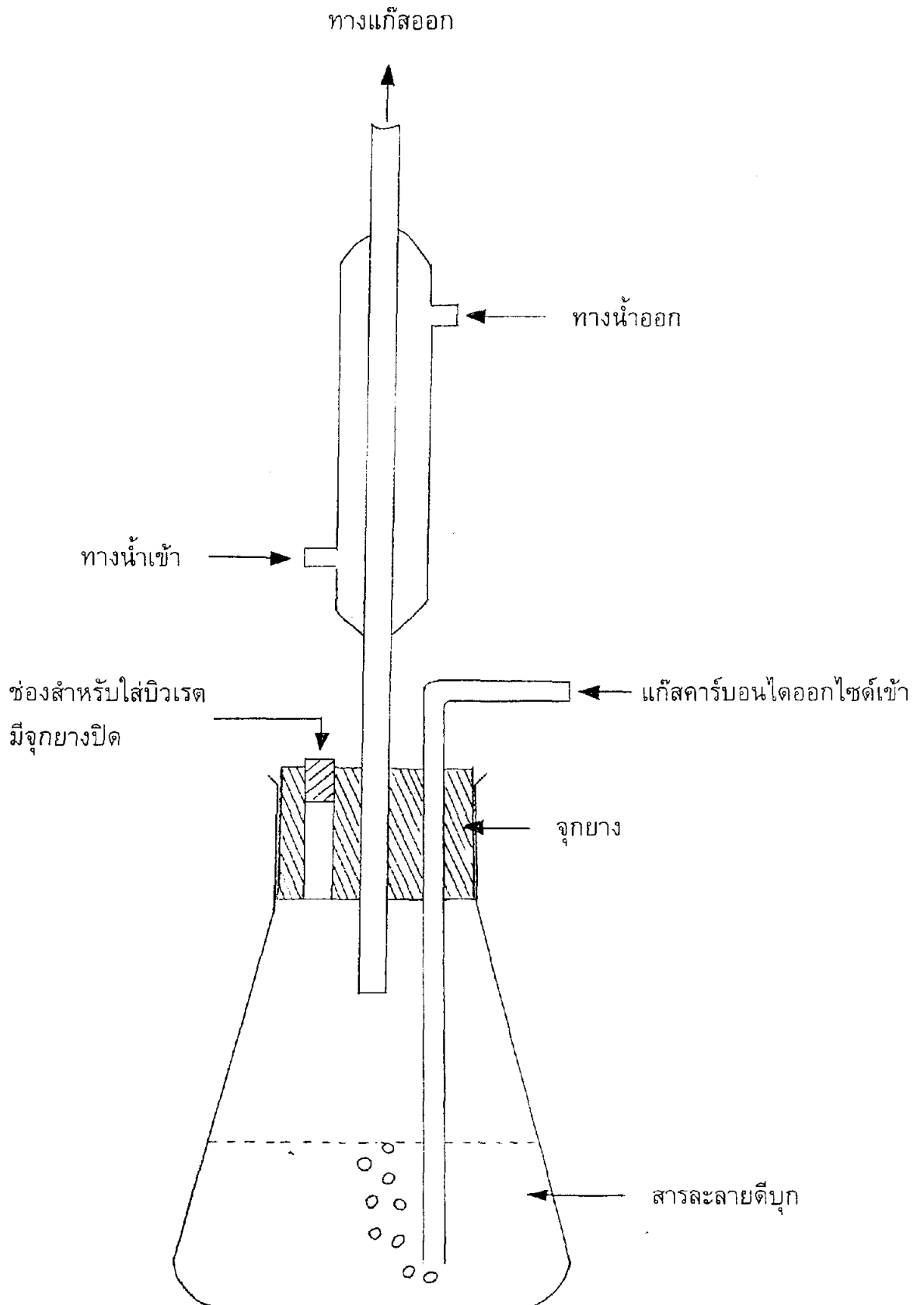
2.4 สารละลายมาตรฐานของโปรตัสเซียมไอโอเดตและสารละลายโปรตัสเซียมไอโอไดต์

2.4.1 สารละลายมาตรฐานของโปรตัสเซียมไอโอเดตเข้มข้น 0.025 N เตรียมโดยอบโปรตัสเซียมไอโอเดตให้แห้งที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส จนน้ำหนักคงที่จำนวน 0.8918 กรัม นำมาละลายในน้ำแล้วเติมน้ำจนครบ 1 ลูกบาศก์เดซิเมตร (สารละลายนี้ 1 ลูกบาศก์เซนติเมตรเทียบค่าได้กับดีบุก 0.001484 กรัม)

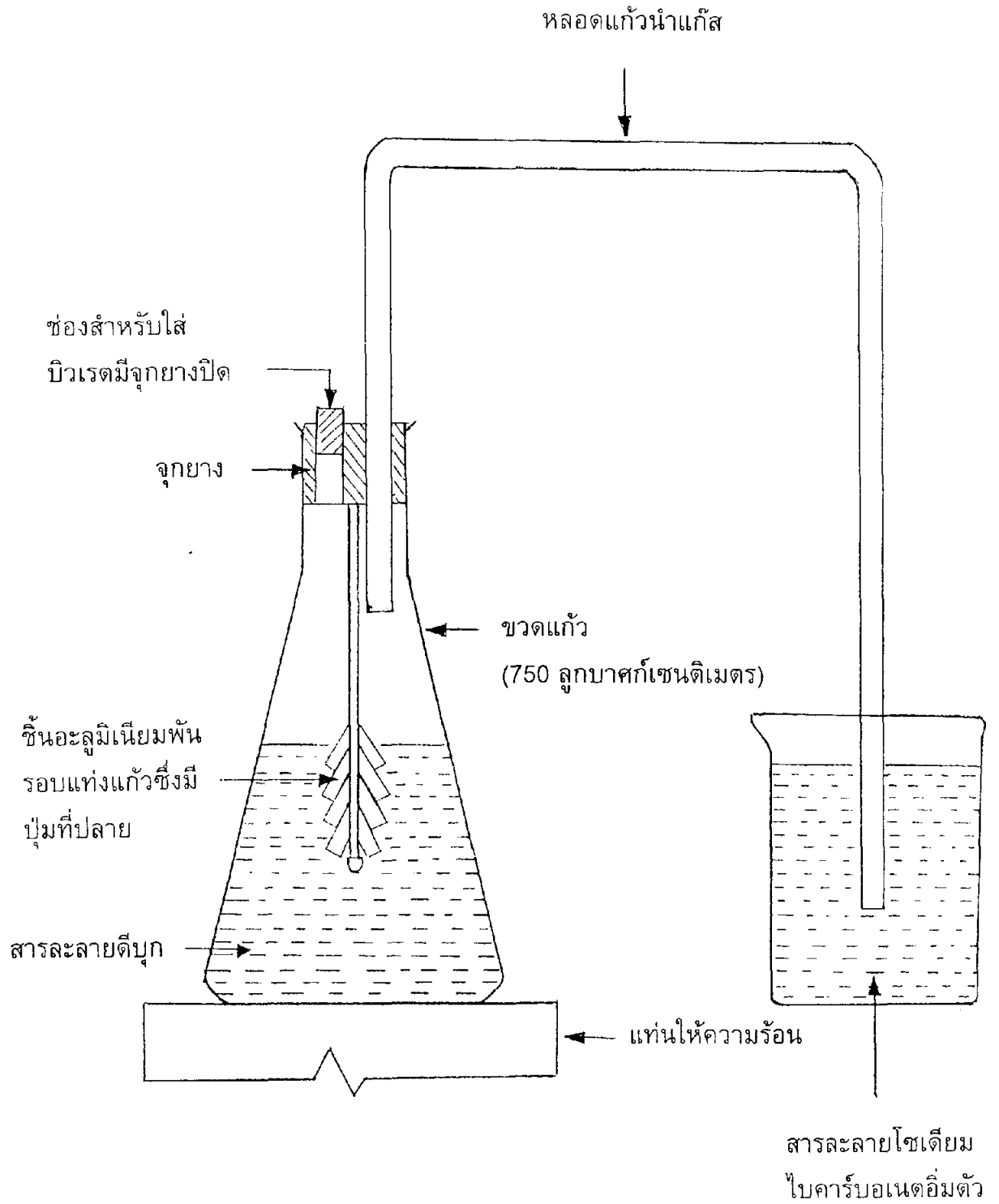
เครื่องดักคอนแทก-คอคเคิล



รูปที่ 4 เครื่องมือที่ใช้ทำปฏิกิริยารีดักชันตามมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม
แผ่นเหล็กเคลือบดีบุก มอก. 16-2524



รูปที่ 5 เครื่องมือที่ใช้ทำปฏิกิริยาดักชั้น ตาม ISO R1111/1 Part 1(13)



รูปที่ 6 เครื่องมือที่ใช้ทำปฏิกิริยารีดักชันตาม Standard methods of analysis (10)

ในกรณีที่ไตเตรตแล้วได้ค่าปกติสเชื่อมไอโอเดตมากกว่า 25 ลูกบาศก์เซนติเมตรให้ใช้สารละลายปกติสเชื่อมไอโอเดตเข้มข้น 0.05N ซึ่งเตรียมโดยอบปกติสเชื่อมไอโอเดตให้แห้งที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส จนน้ำหนักคงที่ จำนวน 1.7835 กรัม นำมาละลายในน้ำจนครบ 1 ลูกบาศก์เดซิเมตร

2.4.2 สารละลายปกติสเชื่อมไอโอไดต์ (ร้อยละ 10 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร) เตรียมโดยละลายปกติสเชื่อมไอโอไดต์ 10 กรัม ในน้ำกลั่นแล้วเติมน้ำให้เป็น 100 ลูกบาศก์เซนติเมตร

2.5 สารละลายปกติสเชื่อมไอโอเดต และปกติสเชื่อมไอโอไดต์เข้มข้นประมาณ 0.025N เตรียมโดยอบปกติสเชื่อมไอโอเดตให้แห้งที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส ประมาณ 2 ชั่วโมง แล้วปล่อยให้เย็นในเดซิเคเตอร์ จำนวน 0.8918 กรัม เติมโซเดียมไฮดรอกไซด์ 1 กรัมและปกติสเชื่อมไอโอไดต์ 10 กรัม นำมาละลายในน้ำแล้วเติมน้ำจนครบ 1 ลูกบาศก์เดซิเมตร

ในกรณีที่ไตเตรตแล้วได้ค่าปกติสเชื่อมไอโอเดตปกติสเชื่อมไอโอไดต์มากกว่า 25 ลูกบาศก์เซนติเมตร ให้ใช้สารละลายปกติสเชื่อมไอโอเดตและปกติสเชื่อมไอโอไดต์เข้มข้นประมาณ 0.05N ซึ่งเตรียมโดยอบปกติสเชื่อมไอโอเดตให้แห้งที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียสประมาณ 2 ชั่วโมง แล้วปล่อยให้เย็นในเดซิเคเตอร์ จำนวน 1.7835 กรัม เติมโซเดียมไฮดรอกไซด์ 1 กรัม และปกติสเชื่อมไอโอไดต์ 10 กรัม นำมาละลายในน้ำแล้วเติมน้ำจนครบ 1 ลูกบาศก์เดซิเมตร

2.6 สารละลายแป้ง (starch solution)

2.6.1 สารละลายแป้งเตรียมโดยละลายแป้ง 1 กรัม ในน้ำ 10 ลูกบาศก์เซนติเมตร แล้วค่อยๆ เติมน้ำเดือดที่มีปริมาตร 100 ลูกบาศก์เซนติเมตร ต้มให้เดือด 2-3 นาที แล้วตั้งทิ้งไว้ให้เย็น

2.6.2 สารละลายแป้งเตรียมโดยละลายแป้ง 1 กรัม ในน้ำ 10 ลูกบาศก์เซนติเมตร แล้วเติมน้ำเดือดที่มีปริมาตร 100 ลูกบาศก์เซนติเมตร ต้มให้เดือด 2-3 นาที ตั้งทิ้งไว้ให้เย็น เติมโซเดียมไฮดรอกไซด์ 1 เม็ด (ประมาณ 0.1 กรัม) และปกติสเชื่อมไอโอไดต์ 10 กรัม

2.7 สารละลายมาตรฐานของดีบุกเตรียมโดยชั่งผงดีบุกบริสุทธิ์ (99.95%) 1.0000 กรัม สำหรับสารละลายปกติสเชื่อมไอโอเดตและปกติสเชื่อมไอโอไดต์เข้มข้นประมาณ 0.025N หรือ 2.0000 กรัม สำหรับสารละลายปกติสเชื่อมไอโอเดต และปกติสเชื่อมไอโอเดต 0.05N ใส่ในขวดแก้วปริมาตรขนาด 100 ลูกบาศก์เซนติเมตร เติมกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้นจำนวน 60 ลูกบาศก์เซนติเมตรและสารละลายแอนติโมนีคลอไรด์

(ความเข้มข้น 99%) 2-3 หยด หลังจากตีบुकละลายหมดแล้วทำให้เป็น 100 ลูกบาศก์ เซนติเมตรด้วยน้ำกลั่นในขวดแก้วปริมาตร

2.8 ไดเอทิลอีเทอร์ (diethyl ether) ชั้นเทคนิคัล (technical grade) ความถ่วงจำเพาะ 0.72

3. เครื่องมืออื่น ๆ

3.1 ลวดแพลตตินัม (platinum wire) เพื่อใช้เร่งปฏิกิริยาขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ 0.6 มิลลิเมตร ยาวประมาณ 800 มิลลิเมตร ขดเป็นวงกลม 2 รอบมีเส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ 125 เซนติเมตร

3.2 อะลูมิเนียมความบริสุทธิ์ไม่ต่ำกว่าร้อยละ 99.5 ชนิดไม่มีตีบุกปน ลักษณะเป็นแผ่นบาง ๆ หรือเป็นเส้นลวดหรือเป็นผอยที่ได้จากการกลึงหรือการเจาะ

3.3 แล็กเกอร์ซึ่งเมื่อเคลือบบนแผ่นเหล็กตีบุกแล้วต้องไม่หลุดลอกและไม่ทำปฏิกิริยากับสารละลายที่ใช้ทำการทดลอง เช่น แล็กเกอร์ชนิดอีพอกซีฟีนอร์ลิก

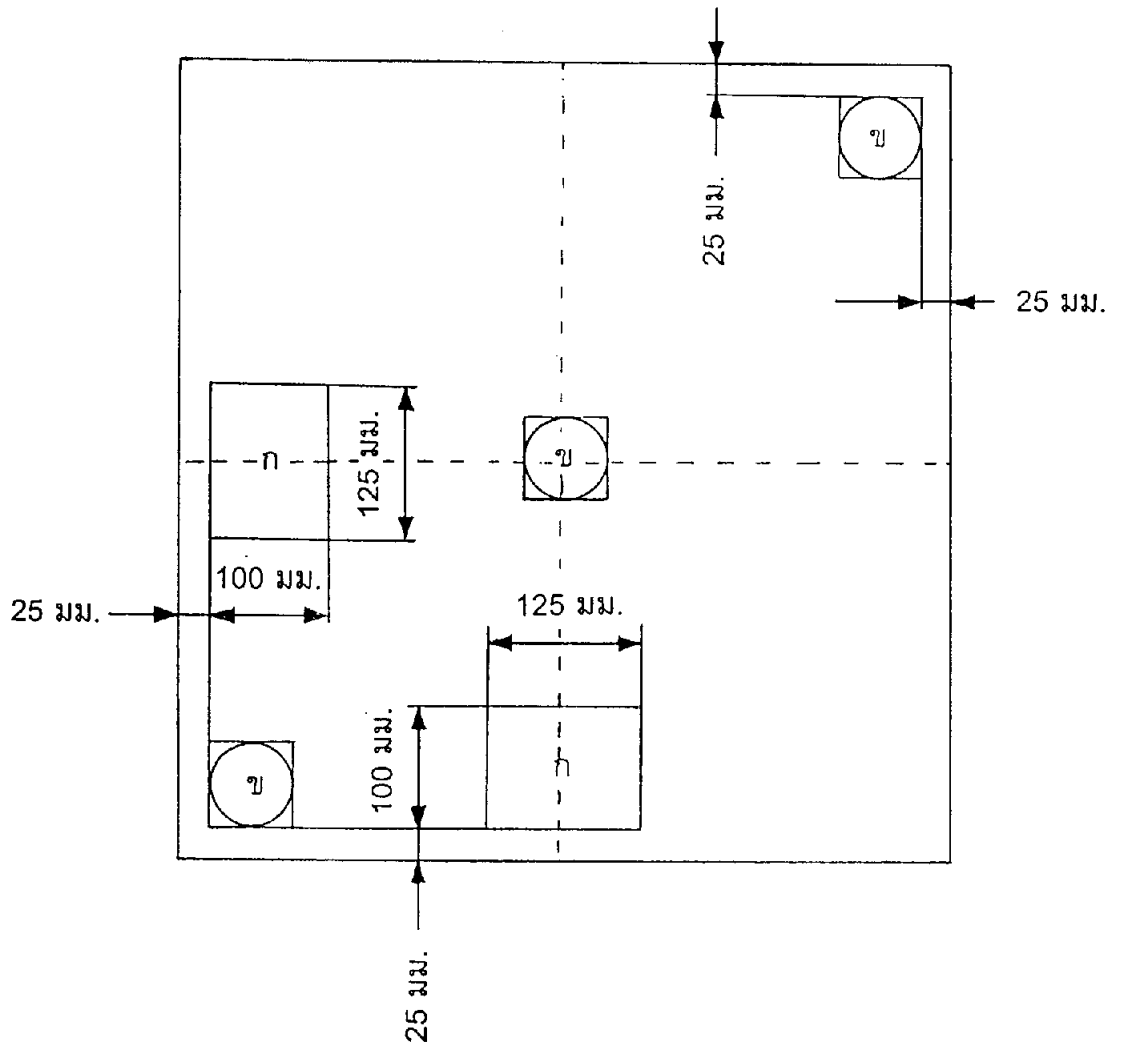
4. วิธีทดสอบ

4.1 วิธีเตรียมสารละลายตีบุกจากแผ่นเหล็กเคลือบตีบุก ดัดขึ้นทดสอบที่ตำแหน่ง ก. ขนาด 125x100 มม. ตามรูปที่ 7 เช็ดไขมันออกจากชั้นทดสอบด้วยอีเทอร์ เคลือบแล็กเกอร์ด้านที่ไม่ต้องการทดสอบ วางขดลวดแพลตตินัมในถ้วยแก้วก้นตื้น แล้ววางชั้นทดสอบ 6 ชั้น โดยให้ด้านที่ต้องการทดสอบสัมผัสกับลวดแพลตตินัมให้เป็นแนววงกลม ดังรูปที่ 8 ค่อยๆ รินกรดไฮโดรคลอริก ตามข้อ 2.1 150 ลูกบาศก์เซนติเมตรลงในถ้วย เมื่อกรดละลายตีบุกที่เคลือบออกหมดแล้ว (เช่น 3 นาที สำหรับตีบุกที่เคลือบ 2.8 กรัมต่อตารางเมตร) ซึ่งสามารถสังเกตได้จากชั้นทดสอบจะขึ้นสนิม เมื่อทิ้งไว้ในอากาศ ถ่ายกรด ซึ่งมีตีบุกละลายอยู่ลงในขวดแก้วปริมาตร ขนาด 1 ลูกบาศก์เดซิเมตร ล้างด้วยน้ำกลั่น ประมาณ 25 ลูกบาศก์เซนติเมตร แล้วถ่ายน้ำล้างลงในขวดแก้วปริมาตรเดียวกัน ทำเช่นนี้สองครั้ง นำชั้นทดสอบที่เหลือ 6 ชั้นมาละลายตีบุกที่เคลือบในกรดไฮโดรคลอริกใหม่โดยวิธีเดียวกัน สุดท้ายเติมน้ำกลั่นลงในขวด

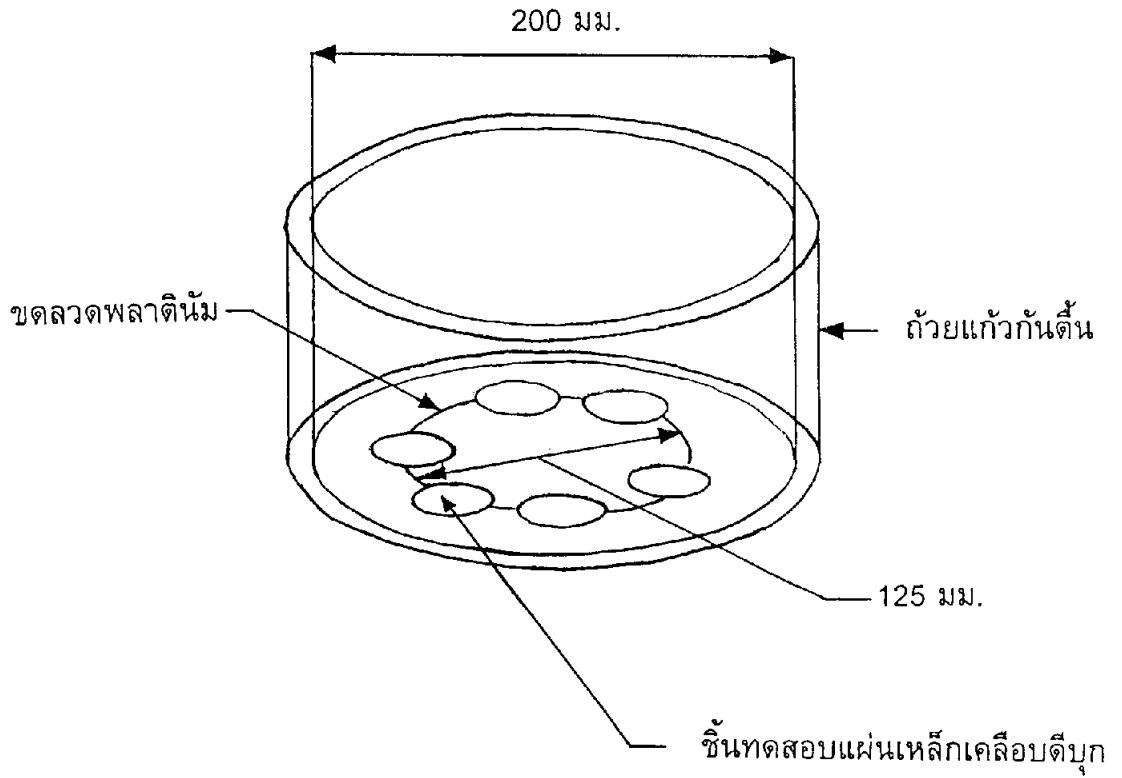
4.2 วิธีการวัดกัมมันต์และการไตเตรด

4.2.1 โดยใช้วิธีมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมแผ่นเหล็กเคลือบตีบุก มอก. 16-2524 (2)

แบ่งสารละลายที่เตรียมไว้จากข้อ 4.1 มา 100 ลูกบาศก์เซนติเมตร ใส่ลงในขวดแก้วขนาด 750 ลูกบาศก์เซนติเมตร เติมน้ำกลั่น 100 ลูกบาศก์เซนติเมตร ต้มจนใกล้เดือด แล้วเติมอะลูมิเนียม (ข้อ 3.2) ลงไปที่ละน้อยจนครบ 2 กรัม ก่อนอะลูมิเนียมที่เติม



รูปที่ 7 วิธีตัดตัวอย่างจากแผ่นเหล็กเคลือบดีบุกเพื่อนำมาทดลองหาปริมาณดีบุก



รูปที่ 8 การละลายของดีบุก โดยวางแผ่นเหล็กเคลือบดีบุกบนชดลวดพลาสติก

ลงไปครึ่งสุดท้ายจะละลายหมด ปิดขวดด้วยเครื่องดักคอนแทคคอคเคิล ซึ่งมีสารละลายอิมตัวของโซเดียมไฮโดรเจนคาร์บอเนตบรรจุตั้งในรูปที่ 4 ต้มโดยใช้ไฟอ่อนๆ เป็นเวลา 30 นาที ทำให้เย็นลงแล้วปิดท่อทางออกด้วยฝาครอบ ทำให้ขวดเย็นลงจนถึงอุณหภูมิห้อง โดยใช้น้ำประปา เอาเครื่องดักคอนแทคคอคเคิล เติมสารละลายแบ่ง (ข้อ 2.6.1) 5 ลูกบาศก์เซนติเมตรและสารละลายโปตัสเซียมไอโอไดด์ (ข้อ 2.4.2) 10 ลูกบาศก์เซนติเมตร ไตเตรตหาปริมาณด้วยสารละลายมาตรฐานโปตัสเซียมไอโอเดต (ข้อ 2.4.1) จนได้สีน้ำเงินอย่างถาวร

4.2.2 โดยใช้วิธีตามมาตรฐาน ISO R 1111/1 part 1 (13)

DIN 1616(8)

แบ่งสารละลายที่เตรียมไว้จากข้อ 4.1 มา 100 ลูกบาศก์เซนติเมตร เเทลงในขวดแก้วขนาด 750 ลูกบาศก์ ลูกบาศก์เซนติเมตรแล้วเติมน้ำกลั่น 100 ลูกบาศก์เซนติเมตร เติมสารละลายเฟอร์ริกคลอไรด์ (ข้อ 2.2) 10 ลูกบาศก์เซนติเมตร ใส่อะลูมิเนียมในสารละลาย 2 กรัม ปิดจุกยางต่อเข้ากับคอนเดนเซอร์และต่อหลอดแก้วเข้ากับท่อหน้าแก๊ส ผ่านแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ลงไปในสารละลายตั้งในรูปที่ 5 หลังจากผ่านแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ 5 นาที ต้มสารละลายนี้ให้เดือดอ่อนๆ เมื่อขึ้นอะลูมิเนียมละลายหมด ต้มสารละลายนี้ให้เดือดต่อไปประมาณ 5-10 นาที ทำให้เย็นแล้วเติมสารละลายแบ่ง (ข้อ 2.6.1) 5 มิลลิลิตร และสารละลายโปตัสเซียมไอโอไดด์ (ข้อ 2.4.2) 10 ลูกบาศก์เซนติเมตร ไตเตรตด้วยสารละลาย มาตรฐานโปตัสเซียมไอโอเดต (ข้อ 2.4.1) จนได้สีน้ำเงินอย่างถาวร

4.2.3 โดยใช้วิธีตาม Standard methods of analysis (10)

แบ่งสารละลายที่เตรียมจากข้อ 4.1 มา 100 ลูกบาศก์เซนติเมตร เเทลงในขวดแก้วขนาด 750 ลูกบาศก์เซนติเมตร เติมกรดไฮโดรคลอริก (ตามข้อ 2.1) จำนวน 50 ลูกบาศก์เซนติเมตรแล้วเติมน้ำกลั่น 100 ลูกบาศก์เซนติเมตร นำขึ้นอะลูมิเนียม (ข้อ 3.2) 2 กรัมพันรอบแท่งแก้ว ดังแสดงไว้ในเครื่องมือตามรูป 6 แล้วให้ความร้อนจนขึ้นอะลูมิเนียมค่อยๆ ละลายในสารละลายดีบุกจนหมด จะได้สารละลายใส ต้มต่อไปโดยใช้ไฟอ่อนๆ เป็นเวลา 30 นาที ทำให้ขวดเย็นลงโดยใช้น้ำแข็ง จนถึงอุณหภูมิประมาณ 20 องศาเซลเซียส ในขณะที่ทำให้เย็นสารละลายอิมตัวโซเดียมไฮโดรเจนคาร์บอเนต (ตามข้อ 2.3) จะถูกดูดจากบีกเกอร์ลงมาในขวดแก้ว เพื่อให้ได้บรรยากาศคาร์บอนไดออกไซด์ เปิดจุกที่ช่องสำหรับใส่บิวเทติลสารละลายแบ่ง (ข้อ 2.6.2) 5 ลูกบาศก์เซนติเมตร ไตเตรตหาปริมาณดีบุกด้วยสารละลายโปตัสเซียมไอโอเดต และโปตัสเซียมไอโอไดด์ (ข้อ 2.5) จนได้สีน้ำเงินอย่างถาวร

4.2.4 โดยวิธีตามข้อ 4.2.3 แต่คำนวณค่าโดย ใช้ค่า F จากข้อ 6.2 แทนค่าคงที่ 5.935 ในสูตรตามข้อ 6.1

5. การหาความเข้มข้นเมื่อเทียบกับโปตัสเซียมไอโอเดต-โปตัสเซียมไอโอไดด์ (F)

โดยแบ่งสารละลายมาตรฐานดีบุกที่เตรียมโดยข้อ 2.7 จำนวน 5 ลูกบาศก์เซนติเมตร ลงในขวดแก้วขนาด 750 ลูกบาศก์เซนติเมตร เติมกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้นจำนวน 100 ลูกบาศก์เซนติเมตร น้ำกลั่น 200 ลูกบาศก์เซนติเมตร นำชิ้นอะลูมิเนียม (ข้อ 3.2) 2 กรัม พันรอบแท่งแก้ว ดังแสดงไว้ในเครื่องมือ ดังรูปที่ 6 แล้วให้ความร้อนแก่สารละลายดีบุกจนชิ้นอะลูมิเนียมค่อยๆ ละลายในสารละลายดีบุกจนหมดจะได้สารละลายใส ต้มต่อไปโดยใช้ไฟอ่อนๆ เป็นเวลา 30 นาที ทำให้ขวดเย็นลงโดยใช้น้ำแข็งจนถึงอุณหภูมิประมาณ 20 องศาเซลเซียส ในขณะที่ทำให้เย็นสารละลายอิมตัวโซเดียมไฮโดรเจนคาร์บอเนต (ข้อ 2.3) ถูกดูดจากบีกเกอร์ลงมาในขวดแก้ว เพื่อให้เกิดบรรยากาศคาร์บอนไดออกไซด์ เปิดจุกที่ช่องใส่บิวเทตเสริมสารละลายแบ่ง (ข้อ 2.6.2) 5 ลูกบาศก์เซนติเมตร ใต้เตารดด้วยสารละลายโปตัสเซียมไอโอเดต และโปตัสเซียมไอโอไดด์ (ข้อ 2.5) จนได้สีน้ำเงินอย่างถาวร

สารละลายโปตัสเซียมไอโอเดต-โปตัสเซียมไอโอไดด์ 1 ลูกบาศก์เซนติเมตร สามารถเทียบค่าได้กับดีบุก โดยจำนวนจากสูตร

$$F = \frac{5W}{100V}$$

F = คือ ปริมาณดีบุกที่เทียบเท่ากับสารละลายโปตัสเซียมไอโอเดต-โปตัสเซียมไอโอไดด์ 1 ลูกบาศก์เซนติเมตร

W = คือ น้ำหนักของดีบุกเป็นกรัม

V = คือ ปริมาตรของโปตัสเซียมไอโอเดต-โปตัสเซียมไอโอไดด์ เป็นลูกบาศก์เซนติเมตร

6. วิธีคำนวณ

6.1 เมื่อหาค่าดีบุกโดยใช้วิธีดังกล่าวและใต้เตารดตามข้อ 4.2.1 และข้อ 4.2.2 คำนวณค่าเฉลี่ยของน้ำหนักที่เคลื่อนจากสูตรที่ 1 (2, 13)

$$\text{น้ำหนักดีบุกที่เคลื่อน} \text{ กรัมต่อตารางเมตร} = \frac{VxNx5.935x10^3}{A}$$

- เมื่อ V = คือ ปริมาตรของสารละลายโปตัสเซียมไอโอเดต
เป็นลูกบาศก์เซนติเมตร
- N = คือ ความเข้มข้นของสารละลายโปตัสเซียมไอโอเดต เป็น นอร์มัล
- A = คือ พื้นที่ผิวทั้งหมดของบริเวณที่ทำการทดสอบของชั้นทดสอบ
เป็นตารางเซนติเมตร
- 5.935 = คือ ค่าคงที่กำหนดในมาตรฐาน

6.2 เมื่อหาค่าดีบุกโดยใช้วิธีดังกล่าวและไตเตรตตามข้อ 4.2.3 คำนวณค่าเฉลี่ยของน้ำหนักดีบุกที่เคลื่อนจากสูตรที่ 2

$$\text{น้ำหนักดีบุกที่เคลื่อน กรัมต่อตารางเซนติเมตร} = \frac{VxFx10^4}{A}$$

- เมื่อ V = คือ ปริมาตรของสารละลายโปตัสเซียมไอโอเดต-โปตัสเซียม
ไอโอไดด์เป็นลูกบาศก์เซนติเมตร
- F = คือ ปริมาณดีบุกที่เทียบเท่ากับสารละลายโปตัสเซียมไอโอเดต-
โปตัสเซียมไอโอไดด์ 1 ลูกบาศก์เซนติเมตร (ตามที่คำนวณได้
จากข้อ 5)
- A = คือ พื้นที่ทั้งหมดของบริเวณที่ทำการทดสอบของชั้นทดสอบ
เป็นตารางเซนติเมตร

ผลการศึกษาทดลอง

1. ตารางที่ 2 แสดงน้ำหนักดีบุกที่เคลือบแผ่นเหล็กดีบุก 4 ชนิด โดยใช้วิธีที่กำหนด (4.2.1) ในมาตรฐานแผ่นเหล็กเคลือบดีบุก มอก. 16-2524 (2) จะเห็นว่า ค่าเฉลี่ยของน้ำหนักดีบุกที่ทดสอบต่ำกว่าค่าเฉลี่ยที่กำหนดตามมาตรฐาน โดยให้ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD) = 0.20 ถึง 0.71
2. ตารางที่ 3 แสดงน้ำหนักดีบุกที่เคลือบแผ่นเหล็กเคลือบดีบุก 4 ชนิด โดยใช้วิธีเดียวกับข้อ 1 และปรับปรุงวิธีวิเคราะห์โดยได้เตรตหาค่าดีบุกด้วยสารละลายมาตรฐานโปตัสเซียมไอโอเตต และโปตัสเซียมไอโอไดด์ ค่าเฉลี่ยของน้ำหนักดีบุกที่ทดสอบ มีค่าใกล้เคียงกับวิธีที่ 1 ซึ่งต่ำกว่าค่าที่กำหนดตามมาตรฐานโดยให้ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD) = 0.17 ถึง 0.72
3. ตารางที่ 4 แสดงน้ำหนักดีบุกที่เคลือบแผ่นเหล็กเคลือบดีบุก 4 ชนิด โดยใช้วิธี 4.2.2 และเปลี่ยนเครื่องมือที่ใช้ในวิธีที่ 4.2.1 จากเครื่องดักคอนแทค-คอคเคล (ตามรูปที่ 4) ซึ่งเป็นเครื่องมือที่ใช้ทำปฏิกิริยารีดักชันตาม ISO R1111/part 1 (ตามรูปที่ 5) เพื่อให้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เข้าไปในสารละลายโดยตรงขณะเกิดปฏิกิริยา ค่าเฉลี่ยของน้ำหนักดีบุกที่ทดสอบสูงกว่าข้อ 1 และข้อ 2 และสูงกว่าค่าเฉลี่ยที่กำหนดตามมาตรฐาน 3 ชนิด โดยให้ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD) = 0.08 ถึง 0.10
4. ตารางที่ 5 แสดงน้ำหนักดีบุกที่เคลือบแผ่นเหล็กเคลือบดีบุกเมื่อทดสอบโดยวิธี 4.2.3 โดยปรับปรุงเครื่องมือที่ใช้ตามวิธีที่ 4.2.1 ซึ่งเดิมใช้สารละลายโซเดียมไฮโดรเจนคาร์บอเนตอิมตัว บรรจุในเครื่องดักคอนแทค-คอคเคล (ตามรูปที่ 4) เป็นการไหลอดแก้วนำแก๊สจุ่มในสารละลายโซเดียมไฮโดรเจนคาร์บอเนตอิมตัว (ตามรูปที่ 6) ค่าเฉลี่ยของน้ำหนักที่ทดสอบใกล้เคียงกับวิธีที่ 4.2.2 ตามข้อ 3 โดยให้ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD) = 0.06 ถึง 0.09 ซึ่งต่ำกว่าข้อ 3 เล็กน้อย
5. ตารางที่ 6 แสดงน้ำหนักดีบุกที่เคลือบแผ่นเหล็กเคลือบดีบุก เมื่อทดสอบโดยวิธี 4.2.4 โดยใช้วิธีเดียวกับวิธี 4.2.3 โดยเปลี่ยนค่าคงที่ 5.935 ในสูตร น้ำหนักดีบุกกรัม/ตารางเมตร = $\frac{5.935 \times V \times N \times 10^3}{A}$ เป็นค่า F ซึ่งเป็นค่าที่ได้จากข้อ 6.2 ค่าเฉลี่ยของน้ำหนักดีบุกที่ทดสอบจะให้ค่าสูงกว่าวิธี 4.2.1 4.2.2 และ 4.2.3 ซึ่งได้ค่าเฉลี่ยสูงกว่าค่าเฉลี่ยที่กำหนดตามมาตรฐานทุกชนิดของแผ่นเหล็กเคลือบดีบุกที่นำมาทดสอบ และให้ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD) ใกล้เคียงกันทุกๆ ครั้งที่ทำการทดสอบ คือ 0.05 ถึง 0.06
6. ตารางที่ 7 จะเห็นว่าค่าเฉลี่ยของน้ำหนักดีบุกที่ทดสอบโดยวิธี 4.2.4 ให้ค่าสูงกว่าค่าเฉลี่ยที่กำหนดตามมาตรฐาน โดยค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานต่ำกว่าวิธี 4.2.1 4.2.2 และวิธี 4.2.3 และค่าเฉลี่ยน้ำหนักดีบุกที่ได้มีค่าใกล้เคียงกับวิธีอ้างอิง

7. ตารางที่ 8 ค่าเฉลี่ยของน้ำหนักดีบุกที่เคลือบแผ่นเหล็กเคลือบดีบุกโดยวิธี 4.2.4 ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD) ความไม่แน่นอนของวิธี โดยแสดงค่า Standard error of the mean ที่จำนวนครั้งที่ทดสอบ = 10 จากตาราง t Distribution ที่ degree of freedom = 9 ระดับความเชื่อมั่น 95% ได้ค่าเฉลี่ยของน้ำหนักดีบุกที่ทดสอบ = $\bar{X} \pm 0.043$ และ $\bar{X} \pm 0.036$

8. ตารางที่ 9 แสดงค่าเฉลี่ยของน้ำหนักดีบุกที่เคลือบแผ่นเหล็กเคลือบดีบุกเมื่อทดสอบโดยวิธีวิเคราะห์ที่พัฒนาแล้ว (วิธีที่ 4.2.4) ของ 4 หน่วยงาน

วิจารณ์

เนื่องจากน้ำหนักดีบุกที่เคลือบบนแผ่นเหล็กเป็นคุณสมบัติอันหนึ่งที่ใช้พิจารณาในการซื้อขาย เพราะดีบุกเป็นแร่ที่ราคาแพง ต้องเคลือบในปริมาณเหมาะสม แต่ถ้าเคลือบในปริมาณน้อยเกินไป จะทำให้ผลิตภัณฑ์อาหารไม่เป็นที่ยอมรับของผู้บริโภคและเกิดการเสื่อมสภาพของผลิตภัณฑ์ก่อนเวลาอันควร ดังนั้นกลุ่มงานเทคโนโลยีอาหาร 2 กองวิทยาศาสตร์ชีวภาพ กรมวิทยาศาสตร์บริการ จึงได้ทำการปรับปรุง เพื่อหาวิธีทดสอบปริมาณดีบุกให้ได้ผลถูกต้องแม่นยำ โดยทำการปรับปรุงแก้ไขวิธีทดสอบเดิมที่เคยใช้อยู่ตามมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมแผ่นเหล็กเคลือบดีบุก มอก. 16-2524 เนื่องจากวิธีวิเคราะห์ตามมาตรฐานดังกล่าว ค่าของดีบุกที่ได้ไม่คงที่ดังแสดงไว้ในตารางที่ 2 แผ่นเหล็กเคลือบดีบุกนำมาใช้ทดสอบมี 4 ชนิด ได้แก่ D 5.6/2.8, D 11.2/5.6, D 11.2/8.4, D 11.2/11.2 โดยทดสอบตามวิธีที่ 4.2.1 ซึ่งเป็นวิธีที่กำหนดไว้ในมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมแผ่นเหล็กเคลือบดีบุก มอก. 16-2524 (2) ประเทศญี่ปุ่น JIS 3303-1984 (14) มาตรฐานของประเทศออสเตรเลีย AS 1577 Pt 1(1982) (5) การทดสอบวิธีนี้ทำโดยละลายดีบุกจากแผ่นเหล็กเคลือบดีบุก ซึ่งวางบนขวดหลอดพลาตินัม ดังแสดงไว้ในรูปที่ 8 ในสารละลายกรดไฮโดรคลอริกร้อยละ 75 ดีบุกจะละลายออกมาอยู่ในรูปของสแตนนัสคลอไรด์และสแตนนิกคลอไรด์ ดีบุกที่ละลายออกมาทั้งหมดจะถูกรีดิวซ์เป็นสแตนนัสคลอไรด์และสแตนนิกคลอไรด์ (15,16) โดยต้มกับอะลูมิเนียมหลังจากนั้นจะทิ้งให้สารละลายเย็นลงจนถึงอุณหภูมิประมาณ 20 องศาเซลเซียสและนำมาไตเตรตกับสารละลายมาตรฐานโพตัสเซียมไอโอเดต ในขั้นที่ทำปฏิกิริยากับอะลูมิเนียมจนถึงไตเตรตต้องควบคุมไม่ให้แก๊สออกซิเจนเข้าไปทำปฏิกิริยาได้เลย เพราะถ้าแก๊สออกซิเจนเข้าไปทำปฏิกิริยาจะทำให้สแตนนัสคลอไรด์บางส่วนเปลี่ยนเป็นสแตนนิกคลอไรด์ อันจะทำให้ค่าที่ได้ไม่ถูกต้อง ผลการทดสอบแสดงไว้ในตารางที่ 2 จะเห็นได้ว่าค่าเฉลี่ยของน้ำหนักดีบุกที่ได้ไม่คงที่และมีค่าเฉลี่ยต่ำกว่าค่าเฉลี่ยน้ำหนักต่ำสุดที่กำหนดตามมาตรฐานที่แสดงไว้ในตารางที่ 1 และปริมาณดีบุกที่ได้คำนวณจากมิลลิลิตรของสารละลายมาตรฐานโพตัสเซียมไอโอเดตที่ใช้ทำปฏิกิริยาออกซิเจนกับสแตนนัสคลอไรด์ ตามสูตรที่ 1(2,4,5) โดยใช้ค่าคงที่ 5.935

ต่อมาได้ทำการปรับปรุงวิธีวิเคราะห์ตามวิธีที่ 4.2.1 โดยใช้สารละลายมาตรฐานโพตัสเซียมไอโอเดต-โพตัสเซียมไอโอไดต์ที่เตรียมโดยวิธี 2.5 แทนที่จะใช้สารละลายมาตรฐานโพตัสเซียมไอโอเดตตามวิธี 2.4 เพื่อให้สารละลายดังกล่าวเสถียร การวิเคราะห์โดยวิธีนี้ให้ผลดังแสดงไว้ในตารางที่ 3 ซึ่งมีค่าไม่คงที่ และใกล้เคียงกับผลทดสอบที่แสดงไว้ในตารางที่ 2 การทดสอบต่อไปวิเคราะห์โดยใช้เครื่องมือตามวิธีทดสอบ 4.2.2 ในรูปที่ 5 ผลการทดสอบแสดงไว้ในตารางที่ 4 จะเห็นว่าค่าเฉลี่ยน้ำหนักดีบุกที่ได้สูงกว่าค่าที่ได้ตามวิธีที่ 4.2.1 แสดงว่าปริมาณดีบุกที่ได้มีความสัมพันธ์กับสภาวะที่เกิดปฏิกิริยารีดักชัน

และการไตเตรด^๓ เนื่องจากการผ่านแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ลงไปทำให้ดีบุกที่อยู่ในสารละลายไม่สามารถทำปฏิกิริยากับแก๊สออกซิเจนในอากาศเปลี่ยนไปเป็นสแตนนิคคลอไรด์^๒

ตารางที่ 5 แสดงค่าเฉลี่ยของน้ำหนักดีบุกเมื่อทดสอบตามวิธีที่ 4.2.3 โดยใช้หลอดแก้วนำแก๊สที่จุ่มอยู่ในสารละลายโซเดียมไฮโดรเจนคาร์บอเนตอิมตัว แทนการใช้เครื่อง^๔ ดักคอนแทคคอคเคิลจะเห็นว่าค่าเฉลี่ยของน้ำหนักดีบุกที่ได้จากการทดสอบโดยวิธีนี้มีค่าใกล้เคียงกับวิธีการทดสอบที่ 4.2.2 และมากกว่าค่าที่ได้เมื่อทดสอบด้วยวิธี 4.2.1 ทั้งนี้เนื่องจากเมื่อทดสอบด้วยวิธี 4.2.1 ไม่สามารถควบคุมให้สารละลายโซเดียมไฮโดรเจนคาร์บอเนตอิมตัวหยดลงจากเครื่องดักคอนแทคคอคเคิลได้ทุกครั้งที่ทำกรทดสอบ อันเป็นผลทำให้แก๊สออกซิเจนสามารถเข้าไปทำปฏิกิริยากับสแตนนิคคลอไรด์บางส่วนเป็นผลให้ค่าดีบุกที่ได้มีค่าต่ำ

ถึงแม้ว่าสารละลายมาตรฐานโปรตัสเซียมไอโอเดตจะนิยมใช้เป็นสารละลายมาตรฐานปฐมภูมิ (10,16) แต่แก๊สออกซิเจนบางส่วนที่มีในสารละลายมาตรฐานดังกล่าวก็สามารถเปลี่ยนสแตนนิคคลอไรด์บางส่วนให้เป็นสแตนนิคคลอไรด์ได้ ดังนั้นเพื่อให้ค่าของดีบุกที่ได้จากการคำนวณได้ผลถูกต้องและแม่นยำ จึงสมควรต้องมีการไตเตรดหาค่าของสารละลายโปรตัสเซียมไอโอเดต-โปรตัสเซียมไอโอไดด์เทียบกับค่าของสารละลายมาตรฐาน^๕ ดีบุก (F) (วิธี 4.2.4) ค่าเฉลี่ยของน้ำหนักดีบุกที่ได้จะสูงกว่าค่าเฉลี่ยที่กำหนดตามมาตรฐาน ดังแสดงในตารางที่ 6

จากตารางที่ 7 จะเห็นค่าเฉลี่ยของน้ำหนักดีบุกที่ได้ตามวิธีที่ 4.2.4 ให้ค่าเฉลี่ยสูงกว่าค่าเฉลี่ยที่กำหนดตามมาตรฐานเมื่อทดสอบแผ่นเหล็กเคลือบดีบุกทั้ง 4 ชนิด และมีค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานต่ำกว่าทุกวิธี และค่าเฉลี่ยของน้ำหนักดีบุก ตามวิธี 4.2.4 มีค่าใกล้เคียงกับเมื่อทดสอบโดยวิธี Coulometric และ X-ray fluorescence ซึ่งเป็นวิธีอ้างอิง (7) และได้ยืนยันความถูกต้องของวิธีโดยหาค่าความเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD) และความไม่แน่นอนของวิธี (standard error of the mean) ดังแสดงไว้ในตารางที่ 8 ซึ่งผลของการทดสอบน้ำหนักดีบุก โดยวิธีที่ 4.2.4 ให้ผลเป็นที่ยอมรับของ 4 หน่วยงาน (ตารางที่ 9)

สรุป

การศึกษาทดลองนี้แสดงให้เห็นว่าค่าของดีบุกที่เคลือบบนแผ่นเหล็กเคลือบดีบุกที่ได้จากการทดสอบ โดยวิธีตามมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม มอก. 16-2524 (2) ได้ผลไม่แน่นอนเนื่องจากเครื่องมือที่ใช้ไม่สามารถควบคุมให้เกิด แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้ทุกครั้งที่ทำการศึกษา ซึ่งสามารถปรับปรุงได้โดยเปลี่ยนจากการใช้เครื่องดักคอนแทคคอกเคลบรจุสารละลายโซเดียมไฮโดรเจนคาร์บอเนตอิมิตัวเป็นการใช้หลอดแก้วนำแก๊สต่อเข้ากับเครื่องมือและจุ่มลงในสารละลายโซเดียมไฮโดรเจนคาร์บอเนตอิมิตัวซึ่งบรรจุในบีกเกอร์แทนและปรับค่าผลที่ได้โดยใช้ Factor (F): ซึ่งเป็นค่าที่ได้จากการไทเตรตสารละลายโปตัสเซียมไอโอเดต-โปตัสเซียมไอโอไดด์ กับสารละลายมาตรฐานดีบุก อันจะทำให้การวิเคราะห์ดังกล่าวได้ผลถูกต้องแม่นยำ โดยเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์วิธีต่างๆ และวิธีอ้างอิง คือ วิธี Electrolytic และ X-ray fluorescence โดยยืนยันความถูกต้องของวิธีโดยหาค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD) และความไม่แน่นอนของวิธี (standard error of the mean) ซึ่งมีช่วงความไม่แน่นอนสูงสุดและต่ำสุดน้อยมาก คือ $\bar{X} \pm 0.043$ และ $\bar{X} \pm 0.036$ นอกจากนี้วิธีวิเคราะห์ที่พัฒนาแล้วได้นำไปใช้ทดสอบน้ำหนักดีบุกที่เคลือบของห้องปฏิบัติการ 4 หน่วยงาน ซึ่งได้ผลเป็นที่ยอมรับ วิธีการทดสอบนี้สามารถใช้ได้อย่างแพร่หลายในโรงงานต่างๆ ทวีปที่มีการผลิตแผ่นเหล็กเคลือบดีบุก โรงงานผลิตกระป๋องบรรจุอาหาร เนื่องจากไม่ต้องลงทุนเพื่อซื้อเครื่องมือราคาแพง สามารถทำได้โดยดัดแปลงเครื่องมือวิเคราะห์ที่มีอยู่

คำขอบคุณ

ผู้เขียนขอขอบพระคุณ คุณทวีชัย พิษผล และคุณสุจินต์ ศรีคงศรี ที่ช่วยกรุณาให้คำแนะนำและตรวจแก้ไขรายงานวิจัยฉบับนี้ ขอขอบพระคุณคุณสุนทรี เปรื่องการ เป็นอย่างยิ่งที่กรุณาให้คำแนะนำที่เป็นประโยชน์ในการปรับปรุงให้งานวิจัยฉบับนี้เสร็จสมบูรณ์ตามวัตถุประสงค์ที่ตั้งไว้

เอกสารอ้างอิง

1. จิตต์ประกอบ สมชาย 2529 กรรมวิธีการผลิตและคุณสมบัติของแผ่นเหล็กเคลือบดีบุกและแผ่นเหล็กทินฟรี ใน รายงานการสัมมนาเรื่องภาชนะโลหะเพื่อบรรจุภัณฑ์ ศูนย์การบรรจุหีบห่อไทย สถาบันวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย
2. มาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมแผ่นเหล็กเคลือบดีบุก มอก. 16-2524 กระทรวงอุตสาหกรรม
3. วารสารกรมวิทยาศาสตร์บริการฉบับที่ 115 กพ. 2530 แผ่นเหล็กเคลือบดีบุก
4. ASTM A 630 1985 Standard Test Methods For Tin Mill products, **Determination of Tin Coating Weights.** Annual Book for ASTM Standard Section I Iron and Products. American Society for Testing and Materials
5. AS (Australia Standards) 1517 (1982) **Tin plate and black plate** Pt.1 Sheet
6. BS (British standards Institution) 2920 (1973) **Specification for cold reduced tinplate and cold reduced black plate.**
7. Britton, S.C. 1975. **Tin versus corrosion.** International Tin Research Institute Publication No. 510 Fraser Road, Perivall, Greenford, Middlesex, England
8. DIN (Germany F.R.) 1616-181 **Tinplate and Blackplate in Sheet form** **Qualities dimensions and tolerances**
9. FAO Food and Nutrition Paper 36. **Guidelines for Can Manufactures and Food Cannerys.** Food and Agriculture Organization of the United Nations.
10. Furman, N.H. 1962 **Standard Methods of Chemical Analysis.** Vol. 19 D. Vannostrand Company, Inc. Princeton, New Jersey, New York, London.
11. Hoare, W.E. and Britton, S.C. 1964 **Tinplate Testing Chemical and Physical Methods.** Tin Research Institute Publication No. 313 C2
12. Hoare, W.E. Hedge, E.S. and Barry, B.T.K. 1965. **The Technology of Tinplate.** London, Edward Arnold (Publishers) Ltd.
13. ISO (International Standards) 1111/1 1983 (E). **Single-cold reduced tinplate and single cold-reduced blackplate Part 1** : Electrolytic and hot-dipped tinplate sheet and black plate sheet.

14. JIS (Japanese Industrial Standards) G3303 1984
Tinplate and Blackplate(II).
15. Morgan, E. 1985 **Tinplate and Modern Can Making Technology**
Pergamon Press.
16. Vogel, A.I. 1961. **A Text Book of Quantitative Organic Analysis
Including Elementary Instrumental Analysis.** 3rd edition. The English
Language Book Society and Longman.

ภาคผนวก

ตารางที่ 2. แสดงน้ำหนักดีบุกที่เคลือบแผ่นเหล็กเคลือบดีบุกเมื่อทดสอบ
โดยวิธี มอก. 16-2524

ชนิดของแผ่นเหล็ก เคลือบดีบุก	น้ำหนักดีบุก (กรัม/ตารางเมตร)	ค่าเฉลี่ย (\bar{X}) (กรัม/ตารางเมตร)	ค่าเบี่ยงเบน มาตรฐาน (SD) (กรัม/ตารางเมตร)	ค่าเฉลี่ยต่ำสุด ที่กำหนดตาม มาตรฐาน (กรัม/ตารางเมตร)
D - / 2.8 [*]	1.70 1.73 1.77 1.80 1.86 1.90 1.99 2.00 2.22 2.30	1.93	0.20	2.25
D - / 5.6 [*]	3.55 3.57 3.69 3.73 4.15 4.17 5.06 5.09 5.16 5.17	4.33	0.71	5.05
D - / 8.4 [*]	6.40 6.41 6.77 6.78 6.80 6.82 6.95 6.98 7.07 7.50	6.85	0.32	7.85
D - / 11.2 [*]	8.78 8.80 8.89 9.00 9.00 9.36 9.40 9.50 9.80 9.92	9.25	0.41	10.10

* ด้านที่ทำการทดสอบ

ตารางที่ 3 แสดงน้ำหนักดีบุกที่เคลือบแผ่นเหล็กเคลือบดีบุกเมื่อทดสอบ
โดยวิธี มอก. 16-2524 และไตเตรตด้วยสารละลายโปตัสเซียมไอโอไดเตด
และโปตัสเซียมไอโอไดด์

ชนิดของแผ่นเหล็ก เคลือบดีบุก	น้ำหนักดีบุก (กรัม/ตารางเมตร)	ค่าเฉลี่ย (\bar{X}) (กรัม/ตารางเมตร)	ค่าเบี่ยงเบน มาตรฐาน (SD) (กรัม/ตารางเมตร)	ค่าเฉลี่ยต่ำสุด ที่กำหนดตาม มาตรฐาน (กรัม/ตารางเมตร)
D - / 2.8 [*]	1.73 1.74 1.80 1.82 1.88 1.90 1.97 2.01 2.16 2.24	1.93	0.17	2.25
D - / 5.6 [*]	3.55 3.61 3.62 3.66 3.79 4.45 4.97 5.08 5.12 5.16	4.31	0.72	5.05
D - / 8.4 [*]	6.39 6.42 6.69 6.70 6.71 7.08 7.15 7.15 7.16 7.55	6.90	0.37	7.85
D - / 11.2 [*]	8.70 8.81 8.95 8.97 9.00 9.11 9.15 9.70 9.88 9.90	9.22	0.44	10.10

* ด้านที่ทำการทดสอบ

ตารางที่ 4 แสดงน้ำหนักดีบุกที่เคลือบแผ่นเหล็กเคลือบดีบุกเมื่อทดสอบ
โดยวิธี ตามมาตรฐาน ISO R1111/1 part 1

ชนิดของแผ่น เหล็กเคลือบดีบุก	น้ำหนักดีบุก (กรัม/ตารางเมตร)	ค่าเฉลี่ย (\bar{X}) (กรัม/ตารางเมตร)	ค่าเบี่ยงเบน มาตรฐาน (SD) (กรัม/ตารางเมตร)	ค่าเฉลี่ยต่ำสุด ที่กำหนดตาม มาตรฐาน (กรัม/ตารางเมตร)
D - / 2.8 [*]	2.83 2.87 2.88 2.90 3.01 3.06 3.06 3.07 3.09 3.10	2.99	0.10	2.25
D - / 5.6 [*]	4.76 4.80 4.81 4.82 4.84 4.88 4.98 4.99 5.00 5.01	4.89	0.10	5.05
D- / 8.4 [*]	7.82 7.87 7.88 7.89 7.90 7.90 7.94 7.98 8.01 8.05	7.92	0.70	7.85
D - /11.2 [*]	10.04 10.06 10.11 10.18 10.20 10.21 10.22 10.24 10.24 10.30	10.18	0.08	10.1

* ด้านที่ทำการทดสอบ

ตารางที่ 5 แสดงน้ำหนักดีบุกที่เคลือบแผ่นเหล็กเคลือบดีบุกเมื่อทดสอบ
โดยวิธีตาม Standard methods of analysis

ชนิดของแผ่น เหล็กเคลือบดีบุก	น้ำหนักดีบุก (กรัม/ตารางเมตร)	ค่าเฉลี่ย (\bar{X}) (กรัม/ตารางเมตร)	ค่าเบี่ยงเบน มาตรฐาน (SD) (กรัม/ตารางเมตร)	ค่าเฉลี่ยต่ำสุด ที่กำหนดตาม มาตรฐาน (กรัม/ตารางเมตร)
D - / 2.8 [*]	2.86 2.87 2.90 2.92 3.00 3.02 3.06 3.08 3.09 3.10	2.99	0.09	2.25
D - / 5.6 [*]	4.86 4.89 4.96 4.98 5.00 5.01 5.03 5.05 5.08 5.09	4.99	0.07	5.05
D- / 8.4 [*]	7.90 7.92 7.96 7.96 8.03 8.04 8.05 8.05 8.07 8.08	8.00	0.07	7.85
D - /11.2 [*]	10.20 10.21 10.25 10.27 10.28 10.28 10.30 10.30 10.34 10.39	10.27	0.06	10.1

* ด้านที่ทำการทดสอบ

ตารางที่ 6 แสดงน้ำหนักดีบุกที่เคลือบแผ่นเหล็กเคลือบดีบุกเมื่อทดสอบ
โดยวิธีตาม Standard methods of analysis กับค่า F

ชนิดของแผ่นเหล็กเคลือบดีบุก	น้ำหนักดีบุก (กรัม/ตารางเมตร)	ค่าเฉลี่ย (\bar{X}) (กรัม/ตารางเมตร)	ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD) (กรัม/ตารางเมตร)	ค่าเฉลี่ยต่ำสุด ที่กำหนดตาม มาตรฐาน (กรัม/ตารางเมตร)
D - / 2.8 [*]	3.04 3.05 3.05 3.08 3.08 3.09 3.15 3.16 3.18 3.19	3.10	0.06	2.25
D - / 5.6 [*]	5.05 5.06 5.08 5.08 5.07 5.09 5.09 5.10 5.19 5.20	5.10	0.05	5.05
D- / 8.4 [*]	7.95 7.98 8.00 8.01 8.02 8.07 8.08 8.09 8.09 8.10	8.04	0.05	7.85
D - / 11.2 [*]	10.40 10.48 10.51 10.55 10.57 10.58 10.59 10.60 10.60 10.64	10.55	0.05	10.1

* ด้านที่ทำการทดสอบ

ตารางที่ 7 แสดงค่าเฉลี่ยน้ำหนักดีบุกที่เคลือบแผ่นเหล็กเคลือบดีบุกเมื่อทดสอบ
โดยวิธี มอก. 16-2524, ISO R1111/1 part 1, Standard methods
of analysis, Standard methods of analysis กับค่า F และวิธีอ้างอิง
เปรียบเทียบค่าเฉลี่ยที่กำหนดตามมาตรฐานและค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน

ชนิดของแผ่นเหล็กเคลือบดีบุก	น้ำหนักดีบุก (กรัม/ตารางเมตร)						
	วิธี 4.2.1	วิธี 4.2.2	วิธี 4.2.3	วิธี 4.2.4	วิธี Coulometric	วิธี X-ray fluorescence	ค่าเฉลี่ย ต่ำสุดที่ กำหนดตาม มาตรฐาน
D - / 2.8 [*]	1.93	2.99	2.99	3.10	3.10	3.10	2.25
ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD)	0.20	0.10	0.10	0.06			
D - / 5.6 [*]	4.33	4.89	4.99	5.10	5.10	5.10	5.05
ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD)	0.71	0.10	0.07	0.05			
D - / 8.4 [*]	6.85	7.92	8.00	8.04	8.00	8.00	7.85
ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD)	0.32	0.70	0.07	0.05			
D - / 11.2 [*]	9.25	10.18	10.27	10.55	10.95	10.91	10.1
ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD)	0.41	0.08	0.06	0.05			

* ด้านที่ทำการทดสอบ

ตารางที่ 8 แสดงค่าเฉลี่ยน้ำหนักดีบุกที่เคลือบแผ่นเหล็กเคลือบดีบุก โดยวิธี Standard methods of analysis กับค่า F ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD) ค่าความไม่แน่นอน (standard error of the mean) ช่วงความเชื่อมั่นสูงสุด (upper limit of the confidence interval) ช่วงความเชื่อมั่นต่ำสุด (lower limit of the confidence interval)

ชนิดของแผ่นเหล็กเคลือบดีบุก	ค่าเฉลี่ย (\bar{X}) (กรัม/ตารางเมตร)	ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD) (กรัม/ตารางเมตร)	ค่าความไม่แน่นอน (Standard error of the mean) $\frac{SD}{\sqrt{n}}$	relative error (t)	ช่วงความเชื่อมั่นสูงสุด - ช่วงความเชื่อมั่นต่ำสุด
D - / 2.8*	3.10	0.06	0.019	2.262	± .043
D - / 5.6*	5.10	0.05	0.016	2.262	± .036
D- / 8.4*	8.04	0.05	0.016	2.262	± .036
D - /11.2*	10.55	0.05	0.016	2.262	± .036

* ด้านที่ทำการทดสอบ

ตารางที่ 9 แสดงค่าเฉลี่ยของน้ำหนักดีบุกที่เคลือบแผ่นเหล็กเคลือบดีบุก โดยวิธีที่พัฒนาแล้ว ทดสอบโดยกรมวิทยาศาสตร์บริการ (วศ.) สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย (วท.) บริษัท แผ่นเหล็กวิลาสไทย และบริษัทสุนทรโลหะกิจ จำกัด

ชนิดของแผ่นเหล็กเคลือบดีบุก	ค่าเฉลี่ยน้ำหนักดีบุกที่เคลือบ (กรัม/ตารางเมตร)			
	วศ.	วท.	บริษัทแผ่นเหล็กวิลาสไทย	บริษัทสุนทรโลหะกิจ จำกัด
D - / 2.8*	3.10	3.22	3.10	3.10
D 2.8 / -	3.08	3.25	3.09	3.28
D 11.2 / -	10.50	10.86	10.63	10.94
D - /11.2*	10.40	10.60	10.80	10.44

* ด้านที่ทำการทดสอบ

การคำนวณทางสถิติ

$$\text{ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน} \quad SD = \sqrt{\frac{\Sigma(X - \bar{X})^2}{n-1}}$$

$$\text{ความไม่แน่นอน (uncertainty)} = t \frac{SD}{\sqrt{n}}$$

(Standard error of the mean)

t	=	relative error อ่านจากตาราง Student's t distribution
เมื่อ n	=	10
degree of freedom	=	9
ระดับความเชื่อมั่น	=	95%

ที่มา Levin, R.I. 1981. **Statistics for Management**. Prentice-Hall, Inc Engle Wood Cliffs, N.J.