ข้อมูลข่าวสาร วศ.

วศ
กม
อว 6

เอกสารผลงานที่เสนอประเมิน
เพื่อแต่งตั้งให้ดำรงตำแหน่งนักวิทยาศาสตร์ 6ว.

ข้อมูลข่าวสารของกรมวิทยาศาสตร์บริการ
ตาม พ.ร.บ. ข้อมูลข่าวสารของราชการ พ.ศ. 2540

เรื่องที่ 1

การศึกษาวิธีวิเคราะห์ปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์(CO_2)ในตัวอย่างหินคาร์บอเนต ด้วย Schroetter alkalimeter

ของ

นางสอิ้ง จักษุศิลา

ตำแหน่งนักวิทยาศาสตร์ 5

กลุ่มงานอินทรีย์เคมีวิเคราะห์
กองเคมี กรมวิทยาศาสตร์บริการ
กระทรวงวิทยาศาสตร์ เทคโนโลยี และสิ่งแวดล้อม

กรมวิทยาศาสตร์บริการ

เอกสารผลงานที่เสนอประเมิน

เพื่อแต่งตั้งให้ดำรงตำแหน่งนักวิทยาศาสตร์ 6ว.

เรื่องที่ 1

การศึกษาวิธีวิเคราะห์ปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์(CO_2)ในตัวอย่างหินคาร์บอเนต ด้วย Schroetter alkalimeter

เลขหมู่ วท
กม
อว 6
เลขทะเบียน 9954
วันที่ 14 พ.ย. 44
ของ

นางสอิ้ง จักษุศิลา

ตำแหน่งนักวิทยาศาสตร์ 5

ด้วยอภินันทนาการ
จาก
วท.

กลุ่มงานอินทรีย์เคมีวิเคราะห์
กองเคมี กรมวิทยาศาสตร์บริการ
กระทรวงวิทยาศาสตร์ เทคโนโลยี และสิ่งแวดล้อม

กรมวิทยาศาสตร์บริการ

บทคัดย่อ (Abstracts)

ได้ศึกษาพัฒนาวิธีวิเคราะห์หาปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) ในตัวอย่างหินคาร์บอเนตด้วย Schroetter alkalimeterโดยการทำปฏิกิริยากับกรดเกลือเจือจาง(HCl 1:1) ในภาวะที่เหมาะสมหินคาร์บอเนตจะสลายตัวให้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ออกมาและกำจัดให้หมดไปขณะเดียวกันก็ป้องกันไม่ให้ไอน้ำระเหยออกไปโดยใช้กรดซัลฟิวริกเข้มข้นดูดซับเอาไว้ น้ำหนักที่หายไปก็คือน้ำหนักของคาร์บอนไดออกไซด์ กรดซัลฟิวริกเข้มข้นนอกจากจะป้องกันไม่ให้ไอน้ำระเหยออกไปแล้วยังสามารถดูดความชื้นจากบรรยากาศภายนอกขวดเข้าไปภายในได้อีก ดังนั้นจึงได้ทดลองนำเอาซิลิกาเจลมาใช้ร่วมกับโซดาไลม์ เพื่อป้องกันไม่ให้ความชื้นและคาร์บอนไดออกไซด์เข้าไปในขวดอีกหลังกำจัดออกหมดแล้ว การทดลองได้ผลดี ทำให้ผลการวิเคราะห์แม่นยำขึ้น

ผลการวิเคราะห์ตัวอย่างหินคาร์บอเนต จำนวน 13 ตัวอย่าง มีปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ อยู่ระหว่าง ร้อยละ 21.2-46.8 จัดเป็นหินปูน 7 ตัวอย่าง หินปูนคุณภาพสูง 1 ตัวอย่างและโดโลไมต์จำนวน 5 ตัวอย่าง

วิธีวิเคราะห์นี้มีความถูกต้อง (accuracy) ที่ระดับความเชื่อมั่น 99% เท่ากับ ร้อยละ 99 ถึง 101 ความเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์(สำหรับ n=6) ที่ระดับความเชื่อมั่น 99% เท่ากับ ร้อยละ 1 ผลการหา %Recovery ได้มากกว่า 99

สารบัญ

หน้า

1.บทคัดย่อ

2.บทนำ 1

2.1 คำนำ 1

2.2 ปัญหาและที่มาของการศึกษาทดลอง 2

2.3 วัตถุประสงค์ 3

2.4 ประโยชน์ที่ได้รับ 3

2.5 ระยะเวลาดำเนินการ 3

3.วัสดุ อุปกรณ์ สารเคมี 4

4.วิธีการ 6

5.ผลการวิเคราะห์ 14

6.วิจารณ์ผล 21

7. สรุป 22

8.คำขอบคุณ 23

9.เอกสารอ้างอิง 24

10.ภาคผนวก 25

10.1 ข้อมูลจากเอกสารทางวิชาการเกี่ยวกับหินคาร์บอเนตและปูนไลม์ 25

10.2 การวิเคราะห์หาน้ำหนักที่สูญเสียเนื่องจากการเผา(LOI) 29

10.3 คำนิยามต่างๆ เกี่ยวกับหินปูนและปูนไลม์ 31

10.4 รูปประกอบและตารางประกอบ (ดูในสารบัญภาพและสารบัญตาราง)

สารบัญภาพ

		หน้า
รูปที่ 1	เครื่องมือสำหรับทดสอบคาร์บอเนต	7
รูปที่ 2	Schroetter alkalimeter	10
รูปที่ 3	แผนควบคุมของผลการวิเคราะห์ปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ ในแคลเซียมคาร์บอเนตมาตรฐาน	20
รูปที่ 4	แผนควบคุมของผลการวิเคราะห์ปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ ในตัวอย่างหินปูน SX.348	20
รูปที่ 5	หลอดโซดาไลม์ (soda lime) แบบเดิม	33
รูปที่ 6	หลอดโซดาไลม์และซิลิกาเจล (soda lime and silicagel tube) แบบใหม่ที่พัฒนาขึ้นมา	33
รูปที่ 7	จังหวัดที่มีแหล่งหินปูน สำหรับทำปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ ปูนซีเมนต์ขาว แคลเซียมคาร์ไบด์ หินอ่อนและหินประดับ	34
รูปที่ 8	จังหวัดที่มีการผลิตปูนไลม์	35

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
1	แสดงผลการวิเคราะห์ปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ที่วิเคราะห์ได้ตามวิธี Schroetter alkalimeter ที่ยังไม่ได้พัฒนาวิธีวิเคราะห์	14
2	แสดงผลการวิเคราะห์ปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ที่เวลาต่างกันโดยวิธี Schroetter alkalimeter เดิม	14
3.	แสดงผลการวิเคราะห์ปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ที่เวลาต่างกัน โดยใช้วิธี Schroetter alkalimeter ที่พัฒนาวิธีวิเคราะห์แล้ว	15
4	ภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์ปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ด้วย Schroetter alkalimeter	16
5	แสดงค่าเปรียบเทียบระหว่างปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ ของแคลเซียมคาร์บอเนตมาตรฐาน Merck no. 2060 กับผลการวิเคราะห์ปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ในแคลเซียมคาร์บอเนตมาตรฐานโดยวิธี Schroetter alkalimeter ที่พัฒนาแล้ว	17
6	แสดงผลการวิเคราะห์ปริมาณ คาร์บอนไดออกไซด์ ในทุกๆ 8 ตัวอย่าง เพื่อหาค่าเฉลี่ย ความเบี่ยงเบนมาตรฐาน เปอร์เซ็นต์เบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์	17
7	แสดงผลการทำหาค่า%Recovery	18
8	แสดงผลการวิเคราะห์ปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ในตัวอย่างหินคาร์บอเนตด้วยวิธีที่พัฒนาแล้ว	19
9	แสดงองค์ประกอบหลักทางเคมี ของหินปูน โดโลไมต์และปูนไลม์	26
10	แสดงข้อมูลของน้ำหนักที่สูญเสียเนื่องจากการเผา	30
11	แสดงผลผลิตของแร่ (minerals products) ปี 2528 - 2537	36
12	แสดงการจำแนกหินปูนและโดโลไมต์ เพื่อนำไปใช้ในอุตสาหกรรมต่างๆ	37
13	แสดงเกณฑ์ที่กำหนดทั่วไปของหินปูนและโดโลไมต์ที่ใช้ในอุตสาหกรรมต่างๆ	38
14	แสดงส่วนประกอบทางเคมี ของหินปูน และโดโลไมต์	39

2. บทนำ

2.1 คำนำ

หินคาร์บอเนตหมายถึงหินที่มีคาร์บอเนต เป็นองค์ประกอบหลัก ซึ่ง ได้แก่หินปูน (limestone) หินอ่อน(marble)และโดโลไมต์(dolomite) หินปูนและหินอ่อนประกอบด้วยแคลเซียมคาร์บอเนตเกือบทั้งหมด โดโลไมต์ประกอบด้วยแคลเซียมแมกนีเซียมคาร์บอเนต[$CaMg(CO_3)_2$] หินคาร์บอเนตเป็นหินอุตสาหกรรมที่สำคัญและนำไปใช้ประโยชน์มาก

หินคาร์บอเนตนิยมนำไปใช้ทำหินย่อย หินประดับ และยังใช้เป็นวัตถุดิบที่สำคัญสำหรับอุตสาหกรรมต่างๆ มากมาย เช่น อุตสาหกรรมปูนซีเมนต์ อุตสาหกรรมน้ำตาล อุตสาหกรรมหนังแคลเซียมคาร์ไบด์และปูนขาว ดังจะเห็นได้จากตารางที่ 11 การจำแนกหินปูนและโดโลไมต์ ตารางที่ 12 เกณฑ์กำหนดทั่วไปสำหรับการนำไปใช้ในอุตสาหกรรมประเภทต่างๆ

การนำเอาหินคาร์บอเนตมาใช้ทำประโยชน์ต่างๆ จำเป็นต้องทราบชนิดและความบริสุทธิ์ของหินคาร์บอเนตก่อน การวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีทั้งหมด(ตารางที่ 14)นั้น มีความยุ่งยากใช้เวลาในการวิเคราะห์นานและเสียค่าใช้จ่ายสูง ดังนั้นการวิเคราะห์ปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ซึ่งเป็นดรรชนีบอกถึงปริมาณคาร์บอเนตที่มีอยู่ในหินคาร์บอเนต จึงมีความจำเป็นและสำคัญอย่างยิ่งในการวิเคราะห์ทดสอบเพื่อใช้เป็นข้อมูลประกอบการพิจารณานำเอาหินคาร์บอเนตมาใช้ให้ถูกต้องตามประเภทของงาน เป็นการใช้ทรัพยากรธรรมชาติที่คุ้มค่าทางเศรษฐกิจและเกิดประโยชน์มากที่สุด

เนื่องจากหินคาร์บอเนตทำปฏิกิริยากับกรดเกลือเจือจาง(HCl 1:1) จะสลายตัวให้ ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ออกมา สมการเคมี $CaCO_3 + HCl \rightarrow CaCl_2 + CO_2\,(gas) + H_2O$ ดังนั้นการวิเคราะห์ปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ ก็จะสามารถทราบถึงความบริสุทธิ์ของหินคาร์บอเนตได้ นอกจากนี้เรายังสามารถวิเคราะห์ปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ในตัวอย่างปูนไลม์(lime) ได้เช่นเดียวกับหินคาร์บอเนตเพราะว่าปูนไลม์หมายถึงปูนสุกและปูนขาว ปูนสุกได้จากการเผาหินปูนองค์ประกอบส่วนใหญ่เป็นแคลเซียมออกไซด์(CaO) สมการเคมี $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2\,(gas)$ น้ำหนักที่ลดลง ร้อยละ 40 คือน้ำหนักส่วนที่หายไปเป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ แต่ขบวนการผลิตอาจไม่สมบูรณ์จึงมีแคลเซียมคาร์บอเนตเหลืออยู่หลังการผลิต ปูนขาวองค์ประกอบส่วนใหญ่เป็นแคลเซียมไฮดรอกไซด์[$Ca(OH)_2$] ปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์เป็นคุณลักษณะหนึ่งที่เป็นเกณฑ์กำหนดชั้นคุณภาพของปูนสุกและปูนขาว

2.2 ปัญหาและที่มาของการศึกษาทดลอง

วิธีวิเคราะห์ปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ ในตัวอย่างหินคาร์บอเนตมีหลายวิธีเช่นวิธีมาตรฐาน ASTM C-25:1992 BS 6463 Part 2 :1984 MS 850:1983และวิธีวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Thermal analyzer แต่วิธีที่นิยมใช้ในกลุ่มงานอินทรีย์เคมีวิเคราะห์ กองเคมีคือวิธี Schroetter alkalimeter กลุ่มงานอินทรีย์เคมีวิเคราะห์ ได้รับตัวอย่างหินคาร์บอเนตมาวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีอยู่เสมอ การวิเคราะห์ปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์เป็นรายการหนึ่งที่ผู้ส่งตัวอย่างส่วนใหญ่ต้องการให้วิเคราะห์ แต่วิธีนี้ยังมีข้อจำกัดอยู่หลายประการ ปัญหาที่พบบ่อยในการวิเคราะห์มีดังนี้

2.2.1 วิธีวิเคราะห์ไม่บอกรายละเอียดที่ชัดเจนเช่น ไม่บอกปริมาตรของกรดเกลือและกรดซัลฟิวริกที่ใช้ อัตราการดูดคาร์บอนไดออกไซด์และระยะเวลา การตรวจสอบและป้องกันการรั่วซึมของระบบ การดูดความชื้นจากภายนอกของกรดซัลฟิวริก ความถูกต้องของวิธีวิเคราะห์ ปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ต่ำสุดที่วิเคราะห์ได้ ดังนั้นภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์จึงไม่แน่นอนส่วนใหญ่ขึ้นอยู่กับการตัดสินใจของผู้วิเคราะห์ ทำให้ผลการวิเคราะห์ในตัวอย่างเดียวกันแต่ต่างผู้วิเคราะห์มีความแตกต่างกันมาก

2.2.2 ผลการวิเคราะห์ขาดความแม่นยำ ทำให้เสียเวลามากในการวิเคราะห์ซ้ำหลายครั้ง ผู้วิเคราะห์เองก็ขาดความมั่นใจในผลการวิเคราะห์

2.2.3 ปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ที่วิเคราะห์ได้อาจน้อยกว่าความเป็นจริง เนื่องจากสาเหตุหลายประการ เช่น ตัวอย่างละลายไม่หมด คาร์บอนไดออกไซด์ถูกกำจัดออกไม่หมด คาร์บอนไดออกไซด์ในบรรยากาศถูกดูดเข้าไปในระบบ กรดซัลฟิวริกเข้มข้นดูดความชื้นจากบรรยากาศ

2.2.4 ปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ที่วิเคราะห์ได้อาจสูงกว่าความเป็นจริง เนื่องจากการรั่วซึมของระบบ การใช้ความร้อนสูงและนานเกินไปในการต้มไล่คาร์บอนไดออกไซด์ การดูด(suction) เพื่อไล่คาร์บอนไดออกไซด์ออกใช้อัตราการไหล (flow rate) ของอากาศที่สูงเกินไป ทำให้กรดซัลฟิวริกเข้มข้นดูดไอน้ำไว้ไม่ทัน

ดังนั้นจึงได้มีการทดลองเปลี่ยนแปลงและเพิ่มเติมบางขั้นตอนของวิธีการวิเคราะห์ เช่นกำหนดปริมาตรของกรดที่ใช้ มีการตรวจสอบและป้องกันการรั่วซึมของระบบ การสูญเสียน้ำ การดูดความชื้นของกรดซัลฟิวริก ตรวจความถูกต้องของวิธีวิเคราะห์ตลอดจนนำหลักการทางสถิติมาควบคุมผลการวิเคราะห์

2.3 วัตถุประสงค์

- เพื่อปรับปรุงวิธีวิเคราะห์ปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ ในตัวอย่างหินคาร์บอเนตด้วยSchroetter alkalimeter ให้มีความถูกต้อง แม่นยำและสะดวกรวดเร็วยิ่งขึ้น

2.4 ประโยชน์ที่ได้รับ

2.4.1 ได้วิธีวิเคราะห์ปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ที่มีประสิทธิภาพมากขึ้น ทำให้ผลการวิเคราะห์ถูกต้องแม่นยำและเชื่อถือได้ ผู้วิเคราะห์เกิดความมั่นใจในการวิเคราะห์มากยิ่งขึ้น

2.4.2 ใช้เป็นข้อมูลประกอบการพิจารณาจำแนกชนิดและชั้นคุณภาพของหินคาร์บอเนตและปูนไลม์ซึ่งเป็นประโยชน์ต่อการนำไปใช้งานในอุตสาหกรรมประเภทต่างๆได้อย่างเหมาะสม

2.4.3 ผลการวิเคราะห์นี้สามารถนำไปใช้เป็นข้อมูลประกอบการพิจารณาในการซื้อขายต่อรองราคาตรวจรับสินค้าหรือนำไปใช้ในอุตสาหกรรม

2.5 ระยะเวลาดำเนินการ ตุลาคม 2539 - สิงหาคม 2541

3.วัสดุ, อุปกรณ์, สารเคมี

3.1 วัสดุ, อุปกรณ์

3.1.1 เครื่องชั่ง (analytical balance) รุ่น 1602-MP8-I ยี่ห้อ Sartorius ประเทศเยอร์มัน ความละเอียด 0.1 มิลลิกรัม

3.1.2 Schroetter alkalimeter

3.1.3 ปั๊มสูญญากาศ ยี่ห้อ GAST

3.1.4 กระบอกตวงขนาด 10.0 ml

3.1.5 กรวยกรอง ขนาด 5.0 ml

3.1.6 หลอดโซดาไลม์และซิลิกาเจล

3.1.7 หลอดซิลิกาเจล

3.1.8 แท่นให้ความร้อน

3.1.9 นาฬิกาจับเวลา

3.1.10 เทปพันเกลียว

3.1.11 ใยแก้วหรือสำลี

3.2 สารเคมี

3.2.1 แคลเซียมคาร์บอเนตมาตรฐาน , ความบริสุทธิ์ ร้อยละ 99.995- 100.05 ชั้นคุณภาพ GR. Merck no. 2060

3.2.2 กรดซัลฟิวริกเข้มข้น , ความเข้มข้น ร้อยละ 97 ชั้นคุณภาพ AR.

3.2.3 กรดเกลือเจือจาง (1:1) เตรียมจากกรดเกลือ ความเข้มข้น ร้อยละ 37 ชั้นคุณภาพ AR.

3.2.4 โซดาไลม์ ขนาด 2-5 มิลลิเมตร ชั้นคุณภาพ AR.

ก่อนนำไปใช้งานทุกครั้งต้องนำไปอบไล่ความชื้นที่ 120°C นาน 2 ชั่วโมง แล้วทิ้งให้เย็นในตู้ดูดความชื้น ถ้าใช้งานไปนานแล้วจนไม่สามารถดูดคาร์บอนไดออกไซด์ ได้อีก สังเกตสีจะเปลี่ยนไปเป็นสีม่วง

โซดาไลม์มีสูตรทางเคมีเป็น NaOH - CaO

$$NaOH + CO_2 \rightarrow NaHCO_3$$

$$CaO + CO_2 \rightarrow CaCO_3$$

3.2.5 ซิลิกาเจล ขนาด 1-3 มิลลิเมตร ชั้นคุณภาพ AR.

ก่อนนำไปใช้งานควรนำไปอบไล่ความชื้นที่ 120°C ประมาณ 2 ชั่วโมง แล้วทิ้งไว้ให้เย็นในตู้ดูดความชื้น สังเกตสีของซิลิกาเจล ถ้าเป็นสีชมพู - แดงแสดงว่าดูดความชื้นไว้เต็มที่แล้ว ให้นำไปอบก็จะได้ ซิลิกาเจลที่มีสีฟ้าน้ำทะเลสามารถนำกลับมาใช้ได้อีก

4. วิธีการ

4.1 ตัวอย่างที่ใช้ในการศึกษาทดลองจำนวน 13 ตัวอย่าง

ลำดับที่	หมายเลขปฏิบัติการ	ชื่อตัวอย่าง	ลักษณะตัวอย่าง
1	SX.346	หินปูน	เป็นของแข็ง สีเทาปนขาวและแดง ลักษณะเป็นก้อนแข็ง
2	SX 347	หินปูน	เป็นของแข็ง สีแดงปนสีเทาและขาว ลักษณะเป็นก้อนแข็ง
3	SX.348	หินปูน	เป็นของแข็ง สีเทาสลับขาวเป็นชั้นๆ ลักษณะเป็นก้อนแข็ง
4	SX 349	หินปูน	เป็นของแข็ง สีเหลืองอ่อนอมส้มแดง ลักษณะเป็นก้อนแข็ง
5	SX 350	หินปูน	เป็นของแข็ง สีขาวปนเทา ลักษณะเป็นก้อนแข็ง
6	SX 351	หินปูน	เป็นของแข็ง สีเทาอมดำ ลักษณะเป็นก้อนแข็ง
7	SX 353	หินปูน	เป็นของแข็ง สีเทาอมดำ ปนขาว ลักษณะเป็นก้อนแข็ง
8	SX 354	หินปูน	เป็นของแข็ง สีเทาปนแดง ลักษณะเป็นก้อนแข็ง
9	SX 355	หินปูน	เป็นของแข็ง สีเทา ลักษณะเป็นก้อนแข็ง
10	TO 718	หินปูน	เป็นของแข็ง สีเทาดำ ลักษณะเป็นผงละเอียด
11	TS 617	หินปูน	เป็นของแข็ง สีดำปนเทา ลักษณะเป็นผงหยาบ
12	TV 220	โดโลไมต์	เป็นของแข็ง สีเขียวอมเหลือง ลักษณะเป็นผง
13	TW 641	โดโลไมต์	เป็นของแข็ง สีขาว ลักษณะเป็นผงละเอียด

4.2 การเตรียมตัวอย่าง

ให้นำตัวอย่างมาบดและเตรียมตัวอย่าง(grinding and sampling) โดยย่อยตัวอย่างให้มีขนาดเล็กลงด้วยเครื่องบดหยาบ (jaw crusher) ต่อจากนั้นนำมาบดละเอียด (pulverizer) แล้วแร่งผ่านแร่งขนาด 100 เมช ผสมตัวอย่างให้เป็นเนื้อเดียวกัน สุ่มตัวอย่างมาทดสอบเบื้องต้น

4.3 การทดสอบเบื้องต้น[5]

เพื่อตรวจสอบว่าในตัวอย่างหินคาร์บอเนตที่จะนำมาวิเคราะห์นั้น มีอนุมูลแอนอิออนดังต่อไปนี้หรือไม่ คาร์บอเนต ซัลไฟต์และซัลไฟด์ซึ่งแอนอิออนเหล่านี้มีผลต่อการวิเคราะห์ปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ ด้วยวิธี Schroetter alkalimeter

คาร์บอเนต, CO_3^{-2}

การละลาย สารประกอบคาร์บอเนตปกติทุกตัว (ยกเว้นคาร์บอเนตของโลหะแอลคาไลและของแอมโมเนียม) ไม่ละลายน้ำ แอซิดคาร์บอเนตหรือไบคาร์บอเนตของแคลเซียม สทรอนเซียม แบเรียม แมกนีเซียมและอาจรวมเหล็กด้วยละลายได้ในสารละลายของน้ำ มันเกิดจากกรดคาร์บอนิกที่มากพอทำปฏิกิริยากับคาร์บอเนตปกติไม่ว่าจะเป็นสารละลายในน้ำหรือส่วนที่แขวนลอยและทำให้สลายตัวได้โดยการต้มสารละลายให้เดือด

$$CaCO_3 + H_2O + CO_2 \rightarrow Ca(HCO_3)_2$$

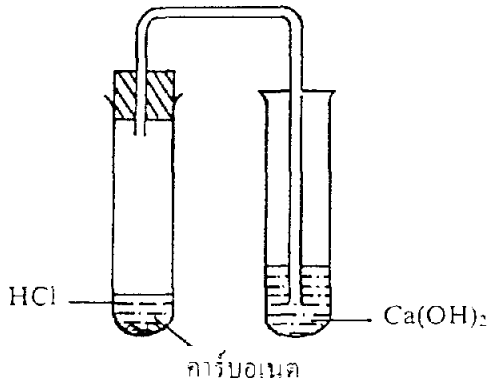
กรดไฮโดรคลอริกเจือจาง (HCl 1:1) หรือกรดแร่เจือจางอื่นๆ สลายตัวให้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ออกมา ซึ่งตรวจสอบได้จากสมบัติของมันที่ทำให้น้ำปูนใสขุ่น คาร์บอเนตที่เป็นกลางบางชนิด เช่น $MgCO_3$ (magnesite), $FeCO_3$ (siderite) และ $CaMg(CO_3)_2$ (dolomite) ไม่ค่อยเกิดปฏิกิริยาเมื่อเย็นต้องใช้สารที่เป็นผงละเอียดทำปฏิกิริยากับกรดที่ร้อน

จัดเครื่องมือที่ใช้ในการทดลองดังรูปที่ 1 เทน้ำปูนใส [$Ca(OH)_2$]ใส่ในหลอดทดลองหลอดหนึ่ง แล้วนำสารประกอบคาร์บอเนตซึ่งเป็นของแข็งใส่ในหลอดทดลองอีกหลอดหนึ่ง เติมกรดเกลือเจือจางลงไปรีบปิดจุกครอ็กทันที แก๊สที่เกิดขึ้นจะผ่านมาตามหลอดนำแก๊สสู่สารละลาย $Ca(OH)_2$ ทำให้สารละลาย $Ca(OH)_2$ ขุ่น แต่ถ้าผ่านแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ลงไปอีกนานๆ สารละลายที่ขุ่นจะกลับใสเพราะเกิดเป็นไบคาร์บอเนต

$$Na_2CO_3 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + H_2O + CO_2$$

$$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O$$

$$CaCO_3 + H_2O + CO_2 \rightarrow Ca(HCO_3)_2$$



รูปที่ 1 เครื่องมือทดสอบคาร์บอเนต

ซัลไฟต์ $(SO_3)^{2-}$

การละลาย เกลือซัลไฟต์ของโลหะแอลคาไลและแอมโมเนียมเท่านั้นที่ละลายในน้ำ ส่วนเกลือซัลไฟต์ของโลหะอื่นจะละลายได้เล็กน้อยหรือไม่ละลายเลย เกลือไฮโดรเจนซัลไฟต์ของโลหะแอลคาไลละลายในน้ำได้แต่เกลือไฮโดรเจนซัลไฟต์ของโลหะแอลคาไลเอิร์ทจะพบในสารละลายเท่านั้น

เกลือซัลไฟต์จะทำปฏิกิริยาอย่างรวดเร็วกับกรดได้แก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์(S_2O)ออกมา ซึ่งสามารถตรวจสอบได้โดย

(ก) กลิ่นของแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์มีคุณลักษณะเหมือนการเผากำมะถัน

(ข) นำกระดาษกรองที่ชุบด้วยสารละลายของโพแทสเซียมไดโครเมต วางไว้ที่ปากหลอดผลการทดลองจะทำให้สีส้มหายไป

(ค) นำกระดาษกรองที่ชุบด้วยสารละลายของโพแทสเซียมไอโอเดต วางไว้ที่ปากหลอดผลการทดลองได้สีน้ำเงินเกิดขึ้นดังสมการ

$$Na_2SO_3 + 2HCl \rightarrow NaCl + SO_2 + H_2O$$

$$K_2Cr_2O_7 + 3SO_2 + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + H_2O$$

$$2KIO_3 + 5SO_2 + 4H_2O \rightarrow I_2 + 2KHSO_4 + H_2SO_4$$

ปฏิกิริยาซัลไฟด์ S^{2-}

การละลายของเกลือซัลไฟด์ เกลือซัลไฟด์และพอลิซัลไฟด์ของโลหะแอลคาไลละลายได้ในน้ำให้สารละลายเป็นเบสเพราะเกิดการสลายด้วยน้ำเป็นเกลือไฮโดรเจนซัลไฟด์ เกลือซัลไฟด์ของโลหะอื่นเกือบทั้งหมดไม่ละลายในน้ำแต่เกลือซัลไฟด์ของแอลคาไลน์เอิร์ทละลายได้เล็กน้อยในน้ำและจะค่อยๆ เปลี่ยนไปเป็นไฮโดรซัลไฟด์ซึ่งละลายได้ในน้ำ สำหรับเกลือซัลไฟด์ของอะลูมิเนียม โครเมียมและแมกนีเซียมจะสลายได้อย่างสมบูรณ์ในน้ำ ฉะนั้นจะต้องเตรียมสารเหล่านี้โดยวิธีแห้ง คุณสมบัติเกี่ยวกับสี

และการละลายของโลหะซัลไฟด์ต่างๆ ได้อธิบายไว้แล้วในปฏิกิริยาของแคทไอออน ซัลไฟด์ของเหล็ก แมงกานีส สังกะสี และโลหะแอลคาไล สลายตัวด้วย HCl เจือจางให้ ก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์(H_2S) ออกมา ซัลไฟด์ของตะกั่ว แคดเมียม นิกเกิล โคบอลต์ พลวง และดีบุกในรูปของสแตนนิก(Sn^{4+}) ต้องใช้ HCl เข้มข้นจึงสลายตัว ส่วนเมอร์คิวรี(II)ซัลไฟด์ไม่ละลายใน HCl เข้มข้นแต่ต้องใช้แอควารีเจีย(aqua regia)จึงจะละลายและได้ซัลเฟอร์แยกออกมา การทดสอบ H_2S ทำได้โดยใช้กระดาษกรองที่ชุบด้วยเลดแอซีเตต [$Pb(OCOCH_3)_2$] ซึ่งจะเปลี่ยนเป็นสีดำของเลดซัลไฟด์(PbS) ยกตัวอย่างเช่น

$$Na_2S + H_2O \longrightarrow NaHS + NaOH$$

$$2CaS + 2H_2O \longrightarrow Ca(HS)_2 + Ca(OH)_2$$

$$Al_2S_3 + 6H_2O \longrightarrow 2\,Al(OH)_3 + 3H_2S(g)$$

$$FeS + HCl \longrightarrow FeCl_2 + H_2S\ (g)$$

$$H_2S\ (g) + [Pb(OCOCH_3)_2] \longrightarrow PbS + CH_3COOH$$

ไฮโดรเจนซัลไฟด์เป็นรีดิวซิงเอเจนต์ที่ดีเช่นเดียวกับซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ไฮโดรเจนซัลไฟด์สามารถรีดิวซ์สารต่อไปนี้ได้

(1) สารละลายโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต($KMnO_4$)ในกรด

(2) สารละลายโพแทสเซียมไดโครเมต($K_2Cr_2O_7$)ในกรด

(3) สารละลายไอโอดีน(I_2/KI)

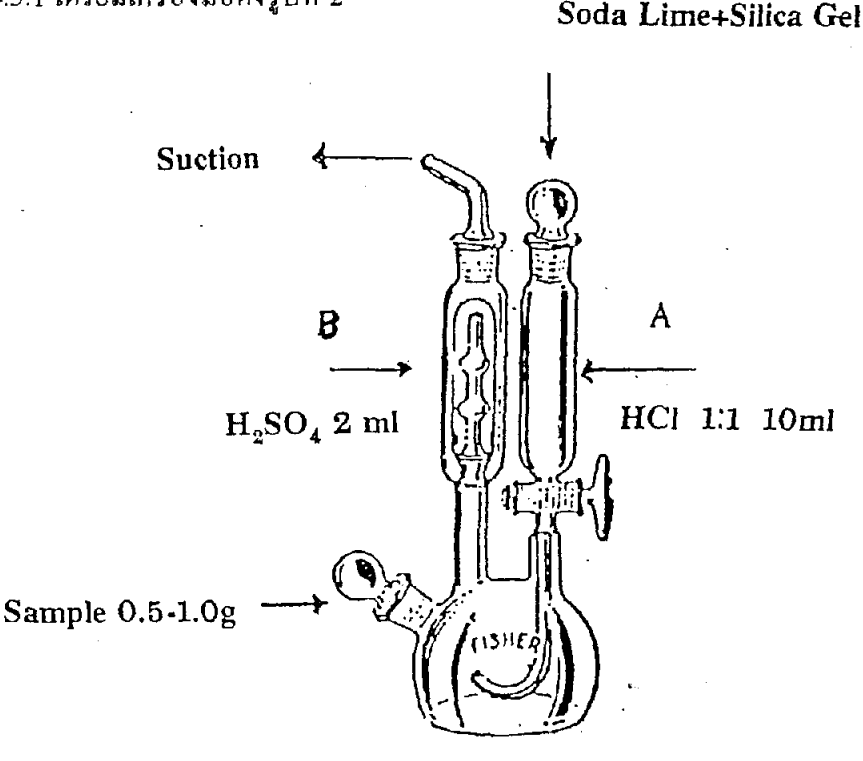
(4) โลหะเงิน : เมื่อเอาเหรียญเงินซึ่งเป็นมันเงาจุ่มลงในสารละลายซัลไฟด์ ผิวของเหรียญเงินจะเป็นสีน้ำตาล หรือสีดำของซิลเวอร์ซัลไฟด์ ปฏิกิริยาจะเกิดเร็วขึ้นถ้าเติม HCl เจือจางลงไป 2 - 3 หยด คราบบนผิวของเหรียญเงินที่เกิดขึ้น เห็นได้โดยการขัดปูนขาว (CaO) ที่ขึ้น

4.4 วิเคราะห์ปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ในแคลเซียมคาร์บอเนตมาตรฐาน ตามวิธี Schroetter alkalimeter เดิมที่ยังไม่ได้พัฒนา[13] ขั้นตอนการวิเคราะห์มีดังนี้ ชั่งตัวอย่าง 0.5-1.0 กรัม ลงในก้นขวด Schroetter alkalimeter เติมกรดเจือจางและกรดซัลฟิวริกเข้มข้นลงในกระเบาะด้านข้างขวด ดังแสดงในรูปที่ 2 ชั่งน้ำหนักทั้งหมดจดบันทึกไว้ปล่อยกรดเกลือเจือจางลงไปทำปฏิกิริยากับตัวอย่างและรีบปิดจุกทันทีให้ ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดขึ้นผ่านออกไปทางกรดซัลฟิวริกเข้มข้นเพื่อดูดความชื้นไว้ จากนั้นนำขวด Schroetter ไปตั้งบนแท่นให้ความร้อน เปิดไฟอ่อนๆ ปล่อยให้เดือดเบาๆ 3-5 นาที แล้วเอาไปดูดคาร์บอนไดออกไซด์ ที่เหลืออยู่ออกโดยใช้ปั๊มสูญญากาศ อากาศที่ผ่านเข้าไปในระบบต้องผ่านหลอดโซดาไลม์เพื่อป้องกันคาร์บอนไดออกไซด์ ในบรรยากาศเข้าไปในระบบอีก ทิ้งไว้ให้เย็นชั่งน้ำหนักทั้งหมด น้ำหนักที่หายไปก็คือน้ำหนักของคาร์บอนไดออกไซด์ (ผลวิเคราะห์ดู ข้อ 5.1)

4.5 วิเคราะห์ปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ในแคลเซียมคาร์บอเนตมาตรฐาน ตามวิธี Schroetter alkalimeter ที่พัฒนาวิธีวิเคราะห์แล้ว (ผลวิเคราะห์ดู ข้อ 5.2)

<u>ขั้นตอนการวิเคราะห์</u>

4.5.1 เตรียมเครื่องมือดังรูปที่ 2



<u>รูปที่ 2</u> Schroetter alkalimeter

4.5.2 ชั่งแคลเซียมคาร์บอเนตมาตรฐาน 0.20 - 0.50 กรัม(ละเอียด0.1 มิลลิกรัม, มีคาร์บอนไดออกไซด์ ประมาณ 80-220 มิลลิกรัม) ใส่ลงในขวด Schroetter alkalimeter ทางด้าน C ปิดจุก บันทึกน้ำหนักให้น้ำหนักตัวอย่างเป็น W_1

4.5.3 เปิดจุกด้าน A และB เติมกรดเกลือเจือจาง (HCl) 1:1 ประมาณ 10 ml ลงในหลอดด้าน A และเติมกรด ซัลฟิวริกเข้มข้นประมาณ 2 ลูกบาศก์เซ็นติเมตรลงในหลอดด้าน B ปิดจุกทั้งสองด้านชั่งน้ำหนักทั้งหมดจดน้ำหนักให้เป็น M_1

4.5.4 เปิดจุกด้าน A และB ปล่อยกรดเกลือลงในขวดอย่างช้าๆ จนเกิดปฏิกิริยาหมด ปิดจุกด้าน A ปล่อยให้แก๊สที่ออกมาผ่านกรดซัลฟิวริกเข้มข้นซึ่งจะดูดน้ำไว้

4.5.5 นำขวดไปตั้งบนแผ่นให้ความร้อน เปิดไฟอ่อนๆ ปล่อยให้เดือดเบาๆ ทิ้งไว้ประมาณ 3 - 5 นาที ระวังอย่าให้เดือดรุนแรงและนานเกินไปน้ำจะระเหยออกมา ทดสอบโดยเสียบหลอดซิลิกาเจลไว้ที่ด้าน B ถ้าน้ำระเหยออกมาจะทำให้สีของซิลิกาเจลเปลี่ยนไปเป็นสีชมพู - แดง ทำให้ผลการวิเคราะห์สูงกว่าความเป็นจริง ต้องวิเคราะห์ตัวอย่างใหม่

4.5.6 เปิดจุกด้าน A เอาหลอดโซดาไลม์-ซิลิกาเจลเสียบไว้แทน นำขวดไปดูดคาร์บอนไดออกไซด์ที่อาจเหลืออยู่ด้วยปั๊มสูญญากาศ ดูดเบาๆ ทางด้าน B ให้อากาศเข้ามาทาง เอาหลอดโซดาไลม์-ซิลิกาเจลเพื่อป้องกันไม่ให้ คาร์บอนไดออกไซด์และน้ำในอากาศเข้าไปในขวดอีก นาน 3 นาที (ถ้าไม่ แน่ใจว่าคาร์บอนไดออกไซด์ ถูกดูดออกไปหมดให้เอาปลายสายยางที่ออกจากปั๊มในขณะที่ดูดจุ่มลงในสารละลายอิ่มตัวของน้ำปูนใส หากน้ำปูนใสยังขุ่นอยู่แสดงว่า ยังดูดออกไม่หมด)

4.5.7 เปลี่ยนเอาหลอดโซดาไลม์-ซิลิกาเจล มาเสียบทางด้าน B ปิดจุกด้าน A ปล่อยให้อุณหภูมิของขวดเย็นเท่าอุณหภูมิห้อง (ซึ่งจะใช้เวลาประมาณ 25 - 30 นาที) ถอดหลอดออก ปิดจุกด้าน B ชั่งน้ำหนักขวด จดน้ำหนักไว้ให้เป็น M_2 ชั่งน้ำหนักซ้ำอีกจนน้ำหนักคงที่ $\pm$ 0.5 มิลลิกรัม

4.5.8 การคำนวณ ปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์(CO_2)ร้อยละ = $(M_1 - M_2) / W_1 \times 100$

เมื่อ W_1 = น้ำหนักตัวอย่าง หน่วยเป็นกรัม

M_1 = น้ำหนักตัวอย่างรวมทั้ง Schroetter และกรดทั้งสอง

M_2 = น้ำหนักตัวอย่างรวมทั้ง Schroetter และกรดทั้งสองหลังกำจัดคาร์บอนไดออกไซด์

4.5.9 วิเคราะห์ปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ในแคลเซียมคาร์บอเนตมาตรฐานซ้ำโดยชั่งน้ำหนักช่วง0.20 - 0.50 กรัม(ละเอียด 0.1 มิลลิกรัม) จำนวน 6 ครั้งเพื่อเปรียบเทียบความถูกต้องความแม่นยำของวิธีการวิเคราะห์ก่อนที่จะนำใช้วิเคราะห์ตัวอย่างจริง(ดูข้อ 5.3.1)

4.6 หาความถูกต้องและแม่นยำของวิธีวิเคราะห์โดยใช้แคลเซียมคาร์บอเนตมาตรฐาน

4.6.1 หาค่าความถูกต้อง (accuracy) โดยการวิเคราะห์หาปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ใน $CaCO_3$ มาตรฐาน ชั่งน้ำหนัก $CaCO_3$ มาตรฐานให้มีปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ใกล้เคียงกับปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ในตัวอย่างเปรียบเทียบทุกครั้งกำหนดค่าความถูกต้อง 99-101%(ดู 5.3.1)

4.6.2 หาค่าความแม่นยำ (precision)

โดยการวิเคราะห์ปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ในตัวอย่างจำนวน 6 ครั้ง คำนวณค่าเฉลี่ย(mean), ความเบี่ยงเบนมาตรฐาน(SD), ร้อยละความเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (%RSD) ในทุกๆ 8 ตัวอย่าง(ดู 5.3.2)

4.6.3 หา %Recovery (ดู 5.3.3)

หาปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ที่เติมลงไปในตัวอย่าง คำนวณเป็น%Recovery

A = ปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ในตัวอย่าง

B = ปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ที่เติมลงไป

C = ปริมาณคาร์บอนไดออกไซดทั้งหมดที่วิเคราะห์ได้

%Recovery = (C - A)/B x 100

4.7 วิเคราะห์ตัวอย่างหินคาร์บอเนต

วิเคราะห์ตัวอย่างหินคาร์บอเนต ตามภาวะ(ตารางที่ 4)ที่ใช้กับแคลเซียมคาร์บอเนตมาตรฐาน วิเคราะห์หาปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ ตามขั้นตอนดังต่อไปนี้

4.7.1 ชั่งตัวอย่างมา 0.50 - 1.5 กรัม(ละเอียด 0.1 มิลลิกรัม) ใส่ลงในขวด ทางด้าน C ปิดจุกบันทึกน้ำหนักให้น้ำหนักตัวอย่างเป็น W_1

4.7.2 วิเคราะห์ซ้ำตามขั้นตอนในข้อ 4.5.3จนถึง ข้อ 4.5.8 ตามลำดับ

(ผลการวิเคราะห์ดู ตารางที่ 3 และ 8)

4.8 การควบคุมคุณภาพโดยใช้แผนควบคุม(control chart)

นำผลการวิเคราะห์ที่ได้จากการหาความแม่นยำมาเขียน**แผนควบคุม** คำนวณขีดจำกัดบน(upper control limit,+3SD) และขีดจำกัดล่าง(lower control limit,-3SD) ในการวิเคราะห์ทุกครั้งให้วิเคราะห์แคลเซียมคาร์บอเนตมาตรฐานก่อน พิจารณาดูผลการวิเคราะห์อยู่ภายในเส้นควบคุมหรือไม่ ถ้าอยู่ให้วิเคราะห์ตัวอย่างได้ แต่ถ้าออกนอกเส้นควบคุมให้ตรวจสอบภาวะที่ใช้ใหม่ (ดูข้อ 5.5)

4.9 ค่าน้ำหนักที่สูญเสียจากการเผา (loss ignition at 1000 ^{o}C)

เพื่อตรวจสอบความถูกต้องของการวิเคราะห์อีกครั้งหนึ่งเพราะว่าน้ำหนักที่สูญเสียจากการเผาไหม้จะเป็นความชื้น น้ำผลึก คาร์บอนไดออกไซด์ และสารที่สลายตัวได้ สารอินทรีย์ ดังนั้นปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ที่วิเคราะห์ได้ ควรน้อยกว่าหรือเท่ากับค่าน้ำหนักที่สูญเสียเนื่องจากการเผาเสมอ ถ้าหากวิเคราะห์ปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ได้มากกว่า แสดงว่าการวิเคราะห์ผิดพลาด ต้องตรวจสอบภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์ใหม่ (วิธีการวิเคราะห์และข้อมูลดิบดูในภาคผนวก 10.2)

5. ผลการวิเคราะห์

5..1 ผลการวิเคราะห์ปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ในแคลเซียมคาร์บอเนตมาตรฐาน โดย วิธี Schroetter alkalimeter เดิมที่ยังไม่ได้พัฒนา

ตารางที่ 1 แสดงผลการวิเคราะห์ปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ ที่วิเคราะห์ตามวิธี Schroetter alkalimeterเดิมที่ยังไม่ได้พัฒนา

ลำดับที่	ชื่อตัวอย่าง	น้ำหนักตัวอย่าง(กรัม)	คาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ	หมายเหตุ
1	blank	-	0.0028	
2	blank	-	-0.0028	
3	$CaCO_3$	0.2479	41.46	$\%CO_2$ ต่ำกว่าความเป็นจริง
4	$CaCO_3$	0.2276	42.28	เนื่องการดูดความชื้นของ H_2SO_4
5	$CaCO_3$	0.2479	125.48	$\%CO_2$ สูงกว่าความเป็นจริง เนื่องจากการรั่วของระบบ

ตารางที่ 2 แสดงผลการวิเคราะห์ปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ที่เวลาต่างกัน โดยวิธี Schroetter alkalimeter เดิม

ลำดับที่	ชื่อตัวอย่าง	น้ำหนักตัวอย่าง (กรัม)	ร้อยละ คาร์บอนไดออกไซด์ที่วิเคราะห์ได้ ณ.เวลาต่างกัน(หน่วย นาที)				
			15	20	25	30	60
1	blank	-	0.0044	0.0028	0.0028	0.0034	0.0042
2	blank	-	-0.0015	-0.0021	-0.0028	-0.0038	-0.0041
3	$CaCO_3$	0.2479	42.28	41.95	41.71	41.46	41.14
4	$CaCO_3$	0.4055	42.71	42.63	42.39	42.14	41.97

จากตารางที่ 1-2 พบว่าปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ที่วิเคราะห์ได้ไม่ถูกต้องมักสูงหรือต่ำกว่าความเป็นจริง สูงเกิดจากการรั่วของระบบและการสูญเสียน้ำในระหว่างการให้ความร้อนเพื่อกำจัดคาร์บอนไดออกไซด์ ส่วนต่ำเกิดจากการดูดความชื้นของกรดซัลฟิวริกเข้มข้นซึ่งสามารถสังเกตได้จากเมื่อทิ้งไว้นานๆน้ำหนักจะเพิ่มขึ้น

5.2 ผลการวิเคราะห์ปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ในแคลเซียมคาร์บอเนตมาตรฐานที่วิเคราะห์ตามวิธี Schroetter alkalimeter ที่พัฒนาวิธีวิเคราะห์แล้ว

<u>ตารางที่ 3</u> แสดงผลการวิเคราะห์ปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ ที่เวลาต่างกันโดยวิธี Schroetter alkalimeter ที่พัฒนาวิธีวิเคราะห์แล้ว

ลำดับที่	ชื่อตัวอย่าง	หมายเลขปฏิบัติการ	น้ำหนักตัวอย่าง (กรัม)	ร้อยละ คาร์บอนไดออกไซด์ที่วิเคราะห์ได้ ณ.เวลาต่างกัน(หน่วย นาที)						
				15	20	25	30	35	45	60
1	blank	-	-	0.0032	0.0013	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	-0.0005
2	$CaCO_3$	2060	0.2773	45.15	44.25	44.03	44.03	-	-	-
3	หินปูน	SX 348a	0.6991	32.11	31.46	31.11	30.85	30.85	30.82	30.82
4	หินปูน	SX 348b	0.8169	31.85	31.31	31.07	30.95	30.85	30.82	30.92
5	หินปูน	TS617a	0.5162	48.28	47.69	47.40	47.11	46.86	46.48	46.47
6	หินปูน	TS617b	0.5048	47.92	47.46	47.03	46.73	46.43	46.24	46.14
7	โดโล ไมต์	TV220a	1.3416	21.90	21.68	21.60	21.48	21.36	21.33	-
8	โดโล ไมต์	TV220b	0.8621	22.34	22.05	21.85	21.69	21.37	21.19	21.17
9	โดโล ไมต์	TW641a	1.5555	47.56	47.36	47.26	47.05	46.90	46.81	46.78
10	โดโล ไมต์	TW641b	1.3025	47.59	47.34	47.23	47.01	46.85	46.81	-

ผลการวิเคราะห์ปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ในตัวอย่างหินคาร์บอเนตจะคงที่ในระดับหนึ่งไม่มีการเปลี่ยนแปลงตามเวลาที่เพิ่มขึ้น ความแม่นยำมากขึ้นแสดงว่าภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์เหมาะสม

พิจารณาข้อมูลที่ได้จากตารางที่ 3 สามารถสรุปภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์ดังแสดงในตารางที่ 4

กรมวิทยาศาสตร์บริการ

ตารางที่ 4 ภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์ปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ด้วย Schroetter alkalimeter

ภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์	หินปูน/ โดโลไมต์
1.น้ำหนักตัวอย่าง	0.50-1.5 กรัม(คำนวณให้มีคาร์บอนไดออกไซด์มากกว่า 80 มิลลิกรัม)
2.กรด HCl(1:1)	10 ลูกบาศก์เซ็นติเมตร
3.กรด H_2SO_4	2 ลูกบาศก์เซ็นติเมตร
4.การต้ม	3-5 นาที
5.อัตราการดูด,เวลาที่ใช้	2 ลูกบาศก์เซ็นติเมตร / นาที 3 นาที
6.เวลาในการวิเคราะห์	35-45 นาที
7.การรั่ว	ป้องกันการรั่วซึม การสูญเสียน้ำออกจากระบบ
8.การTrap	ให้Trap ด้วยหลอดโซดาไลม์และซิลิก้าเจล
9.การชั่ง	ชั่งซ้ำจนน้ำหนักคงที่ ไม่เกิน $\pm$ 0.5 มิลลิกรัม

5.3 ผลการหาความถูกต้องและแม่นยำของวิธีวิเคราะห์

วิธีการวิเคราะห์ปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ข้างต้น ได้นำมาใช้กับแคลเซียมคาร์บอเนตมาตรฐานที่ใช้ในห้องปฏิบัติการ ผลการวิเคราะห์แสดงไว้ในตารางที่ 5

5.3.1 ผลการวิเคราะห์ปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ ในแคลเซียมคาร์บอเนตมาตรฐาน องค์ประกอบทางเคมีของ $CaCO_3$ ร้อยละ 99.95 ถึง 100.05 คาร์บอนไดออกไซด์(CO_2) ร้อยละ 43.95 ถึง 43.99

ตารางที่ 5 แสดงค่าเปรียบเทียบระหว่างปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ของแคลเซียมคาร์บอเนตมาตรฐาน Merck no. 2060 ชั้นคุณภาพ GR กับผลการวิเคราะห์ปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ในแคลเซียมคาร์บอเนตมาตรฐานโดยวิธี Schroetter alkalimeter ที่พัฒนาวิธีวิเคราะห์แล้ว

การทดลองครั้งที่	น้ำหนัก $CaCO_3$(กรัม)	ร้อยละ คาร์บอนไดออกไซด์
1	0.2530	43.83
2	0.2060	43.59
3	0.2773	44.03
4	0.5823	43.76
5	0.4947	43.93
6	0.5248	43.83

ค่าเฉลี่ย(mean)เท่ากับ 43.84, ความเบี่ยงเบนมาตรฐาน(SD)เท่ากับ 0.14998, ร้อยละความเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์(RSD)เท่ากับ 0.342 ร้อยละ ความถูกต้อง(accuracy)เท่ากับ 43.84/43.97 x 100=99.70

จากตารางที่ 5 จะเห็นว่าผลการวิเคราะห์ปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ในแคลเซียมคาร์บอเนตมาตรฐานซึ่งวิเคราะห์โดยวิธีเดียวกันกับตัวอย่างหินคาร์บอเนตนั้น ได้ผลใกล้เคียงกับค่าร้อยละคาร์บอนไดออกไซด์ของ $CaCO_3$มาตรฐาน

5.3.2 ผลการวิเคราะห์ปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ในตัวอย่างควบคุม(quality control sample) วิเคราะห์ทั้งหมด 6 ครั้งทุกๆ 8 ตัวอย่าง เพื่อตรวจสอบความแม่นยำของวิธีวิเคราะห์ แสดงไว้ในตารางที่ 6

ตารางที่ 6 แสดงผลการวิเคราะห์ปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ในทุกๆ8 ตัวอย่าง

ชื่อตัวอย่าง	SX. 348(หินปูน)					
การทดลองครั้งที่	1	2	3	4	5	6
น้ำหนักตัวอย่าง	0.6991	0.8169	0.5559	0.6684	0.5934	0.7785
ร้อยละ คาร์บอนไดออกไซด์	30.85	30.95	30.89	30.89	30.70	31.06
ค่าเฉลี่ย	30.89					
ความเบี่ยงเบนมาตรฐาน	0.12					
ร้อยละความเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์	0.39					

ชื่อตัวอย่าง	TO. 718 (โดโลไมต์)					
การทดลองครั้งที่	1	2	3	4	5	6
น้ำหนักตัวอย่าง	0.6519	0.4954	0.5062	0.4988	0.5633	0.6395
ร้อยละ คาร์บอนไดออกไซด์	44.50	44.63	44.63	44.55	44.45	44.47
ค่าเฉลี่ย	44.54					
ความเบี่ยงเบนมาตรฐาน	0.08					
ร้อยละความเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์	0.18					

5.3.3 ผลการหา %Recovery เพื่อตรวจสอบความถูกต้องและความน่าเชื่อถือของวิธีการวิเคราะห์ จะทำในทุกๆ 8 ตัวอย่าง

ตารางที่ 7 แสดงผลการหา %Recovery

หมายเลข ปฏิบัติการ	ชื่อตัวอย่าง	น้ำหนัก ตัวอย่าง (กรัม)	น้ำหนัก แคลเซียมคาร์บอเนต	CO_2 กรัม ที่มีอยู่	CO_2 กรัม ที่เติมลงไป	CO_2 กรัม ที่วิเคราะห์ได้	% Recovery
SX348	หินปูน	0.3505	0.1730	0.10827	0.07565	0.1835	99.44
SX.348	หินปูน	0.6859	0.1688	0.21187	0.07681	0.2854	99.61
TO.718	โดโลไมต์	0.3085	0.2034	0.13740	0.08895	0.2259	99.49
TO.718	โดโลไมต์	0.3540	0.2055	0.15768	0.08986	0.2472	99.62

จากผลการหาความถูกต้องแม่นยำของวิธีวิเคราะห์ สามารถสรุปได้ว่าวิธีวิเคราะห์ปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ในตัวอย่างหินคาร์บอเนตด้วย Schroetter alkalimeter ที่พัฒนาขึ้นมาเป็นวิธีที่มีความถูกต้องและแม่นยำในระดับหนึ่งที่น่าเชื่อถือได้

5.4 ผลการวิเคราะห์หาปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ ในตัวอย่างหินคาร์บอเนต จำนวน 13 ตัวอย่าง

<u>ตารางที่ 8</u> แสดงผลการวิเคราะห์ปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ในตัวอย่างหินคาร์บอเนตด้วยวิธีที่พัฒนาแล้ว

การทดลองครั้งที่	หมายเลขปฏิบัติการ	ชื่อตัวอย่าง	น้ำหนักตัวอย่าง (กรัม)		ร้อยละคาร์บอนไดออกไซด์			%RPD	%LOI
			1	2	X_1	X_2	$\overline{X}$		
1	SX 346	หินปูน	0.5418	0.5028	36.06	36.04	36.05	0.06	36.05
2	SX 347	หินปูน	0.5028	0.6055	36.00	35.95	35.975	0.14	36.50
3	SX.348	หินปูน	0.7785	0.5934	31.06	30.70	30.88	1.16	31.48
4	SX 349	หินปูน	1.0255	0.9417	27.97	28.06	28.02	0.22	29.10
5	SX 350	หินปูน	0.7837	0.6834	37.71	37.65	37.68	0.16	37.70
6	SX 351	หินปูน	0.5684	0.6495	43.4	43.35	43.375	0.12	43.60
7	SX 353	หินปูน	0.9982	0.7621	39.01	39.04	39.025	0.02	39.10
8	SX 354	หินปูน	0.8280	0.8023	45.22	45.20	45.21	0.04	45.30
9	SX 355	หินปูน	0.5083	0.6259	45.30	45.22	45.26	0.18	45.50
10	TO 718	หินปูน	0.6519	0.4954	44.50	44.63	44.56	0.29	45.15
11	TS. 617	หินปูน	0.5162	0.5048	46.47	46.14	46.30	0.71	-
12	TV 220	โดโลไมต์	1.3416	0.8621	21.33	21.19	21.26	0.66	48.07
13	TW 641	โดโลไมต์	1.5555	1.3025	46.78	46.81	46.80	0.06	47.03

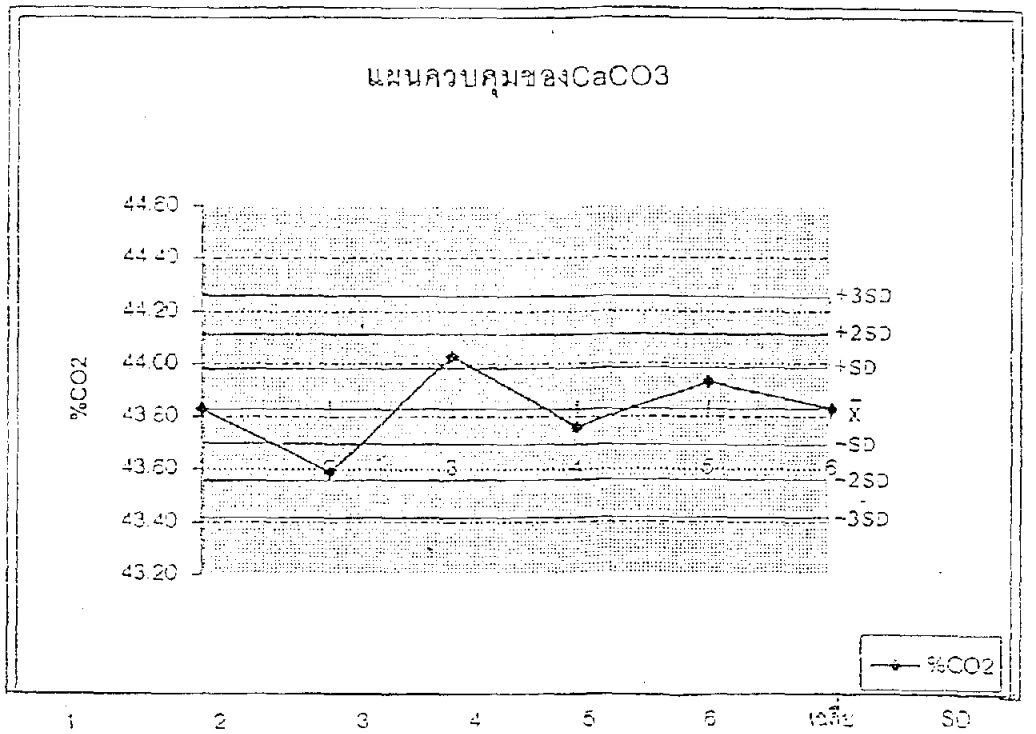
%RPDคือ relative percentage difference

%LOIคือ loss on ignition at 1000 $^{\circ}$C

5.5 ผลการควบคุมคุณภาพโดยใช้แผนควบคุม

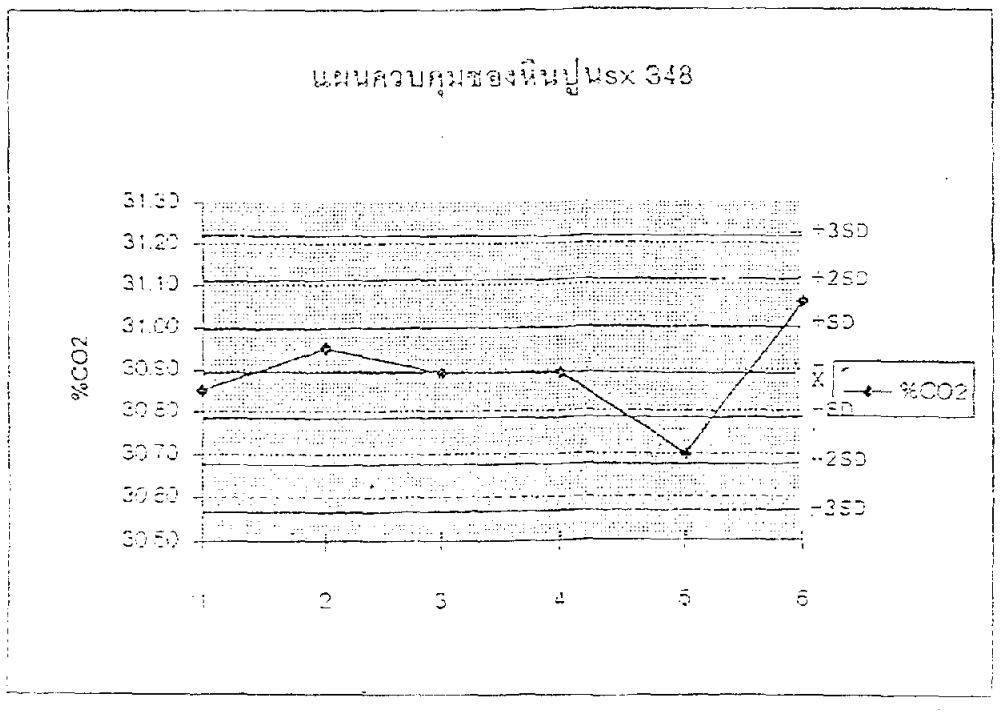
แผนควบคุมของผลการวิเคราะห์ปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ในแคลเซียมคาร์บอเนตมาตรฐาน และของตัวอย่างหินปูน

ครั้งที่	1	2	3	4	5	6	เฉลี่ย	SD
$\%CO_2$	43.83	43.59	44.03	43.76	43.93	43.63	43.626333	0.13692



รูปที่ 3

ครั้งที่	1	2	3	4	5	6	เฉลี่ย	SD
$\%CO_2$	30.85	30.85	30.89	30.89	30.7	31.06	30.89	0.106187



รูปที่ 4

6. วิจารณ์ผล

การวิเคราะห์ปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ในตัวอย่างหินคาร์บอเนตโดยวิธี Schroetter alkalimeter แบบเดิม พบปัญหาหลายประการเช่นคือวิธีวิเคราะห์เดิมไม่ได้กำหนดรายละเอียดของภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์ให้ชัดเจน ไม่มีการตรวจสอบและป้องกัน การเกิดปฏิกิริยาสมบูรณ์หรือไม่ การสูญเสียน้ำออกจากระบบในระหว่างการต้ม การดูดความชื้นของกรดซัลฟิวริก ที่สำคัญที่สุดก็คือไม่มีการตรวจสอบความถูกต้องของวิธีวิเคราะห์ ผลการวิเคราะห์จึงขาดความแม่นยำ ผลการวิเคราะห์อาจสูงหรือต่ำกว่าความเป็นจริง ผลการวิเคราะห์ที่สูงกว่าความเป็นจริงอาจเกิดจากสาเหตุดังต่อไปนี้ การสูญเสียไอน้ำออกจากระบบ การรั่วซึมตามข้อต่อต่างๆของระบบ ผลการวิเคราะห์ที่ต่ำกว่าความเป็นจริงอาจเกิดจากสาเหตุใดสาเหตุหนึ่งหรือรวมทั้งหมดดังต่อไปนี้ ตัวอย่างสลายตัวไม่หมด กรดซัลฟิวริกเข้มข้นดูดไอน้ำจากบรรยากาศเข้าสู่ระบบและคาร์บอนได ออกไซด์ในบรรยายกาศไหลเข้าสู่ระบบ

ทดลองวิเคราะห์ปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ที่เวลาต่างกัน พบว่าผลของระยะเวลาที่ปล่อยให้เย็นหลังการกำจัดคาร์บอนไดออกไซด์ออกหมดแล้วมีผลต่อน้ำหนักของคาร์บอนไดออกไซด์ที่หายไปคือน้ำหนักของคาร์บอนไดออกไซด์จะลดลงเรื่อยๆตามระยะเวลาที่เพิ่มขึ้น แสดงให้เห็นว่ากรดซัลฟิวริกเข้มข้นดูดความชื้นจากภายนอกเข้าสู่ขวด จึงได้ทดลองนำเอาซิลิกาเจลมาใช้ร่วมกับโซดาไลม์เพื่อป้องกันไม่ให้ความชื้นและคาร์บอนไดออกไซด์จากภายนอกเข้าไปในขวดอีก ปรากฏว่าช่วงแรกน้ำหนักของปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ที่หายไปลดลงเรื่อยๆจนเกือบคงที่คือน้ำหนักเปลี่ยนแปลงไม่เกิน$\pm$ 0.5 มิลลิกรัม เพราะว่าตอนแรกอุณหภูมิของอากาศภายในขวดกับภายนอกไม่เท่ากันจึงมีการไหลเวียนของอากาศ แต่เมื่ออุณหภูมิเท่ากันแล้วจะไม่มีการไหลเวียนของอากาศอีกน้ำหนักของขวดก็จะเปลี่ยนแปลงน้อยมาก

เมื่อได้ภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์แล้วจึงนำมาใช้วิเคราะห์ปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ในแคลเซียมคาร์บอเนตมาตรฐานซึ่งพบว่าผลการวิเคราะห์มีความถูกต้องและแม่นยำสูง จากนั้นจึงนำวิธีวิเคราะห์ที่ได้พัฒนาแล้วมาวิเคราะห์ปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ในตัวอย่างหินคาร์บอเนต ซึ่งพบว่าผลการวิเคราะห์มีความแม่นยำสูงขึ้น ในการควบคุมคุณภาพด้วยแผนควบคุมของแคลเซียมคาร์บอเนตและตัวอย่างหินปูน หมายเลขปฏิบัติการ SX.348 โดยการวิเคราะห์ทั้ง 6 ครั้งพบว่าทุกจุดอยู่ภายในเส้นควบคุม ($\pm$ 3SD) การกระจายตัวของแต่ละจุดเป็นแบบปกติคือไม่อยู่ข้างใดข้างหนึ่งเกิน 3จุดและการเบี่ยงเบนเป็นไปอย่างสม่ำเสมอ

7. สรุปผล

จากการศึกษาพัฒนาวิธีวิเคราะห์ปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ในตัวอย่างหินคาร์บอเนตด้วยวิธี Schroetter alkalimeter ดังที่กล่าวมาแล้วทำให้ผลการวิเคราะห์มีความถูกต้อง แม่นยำมากขึ้น (พิจารณาจากตารางที่ 5 ,6, 7และ 8)

ผลการวิเคราะห์ตัวอย่างหินคาร์บอเนต จำนวน 13 ตัวอย่าง(ตารางที่ 8)พบว่ามีปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์อยู่ระหว่าง ร้อยละ 21.2 ถึง 46.8 ร้อยละความแตกต่างสัมพัทธ์(%RPD) ระหว่างการวิเคราะห์สองครั้งในตัวอย่างเดียวกัน เฉลี่ยเท่ากับ 0.29 จัดเป็นหินปูน 7 ตัวอย่าง หินปูนคุณภาพสูง 1 ตัวอย่างและโดโลไมต์จำนวน 5 ตัวอย่าง

วิธีวิเคราะห์นี้มีความถูกต้อง (accuracy) ที่ระดับความเชื่อมั่น 99% เท่ากับ ร้อยละ 99 ถึง 101 ความเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์(สำหรับ n=6) ที่ระดับความเชื่อมั่น 99% เท่ากับ ร้อยละ 1 ผลการหา % Recoveryได้มากกว่า 99

สรุปวิธีวิเคราะห์ปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ในตัวอย่างหินคาร์บอเนตด้วย Schroetter alkalimeter ที่พัฒนาขึ้นมาเป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพเพียงพอในการวิเคราะห์ทดสอบคาร์บอนไดออกไซด์ในตัวอย่างหินคาร์บอเนต

ข้อจำกัด : วิธีนี้ไม่ควรใช้วิเคราะห์ตัวอย่างที่มีซัลไฟด์ (S^{-2}) และซัลไฟต์ (SO^{-3}) ปนอยู่ [9]

8.คำขอบคุณ

ผู้เขียนขอขอบคุณผู้อำนวยการกองเคมี(คุณส่องแสง เลี่ยวชวลิต) หัวหน้ากลุ่มงานอินทรีย์เคมีวิเคราะห์ (คุณเกษร ตันนุกิจ)และหัวหน้ากลุ่มงานอินทรีย์เคมีประยุกต์ (ดร. สุทธิเวช ต.แสงจันทร์) ที่ได้กรุณาให้คำแนะนำต่างๆ ที่เป็นประโยชน์ต่อการเขียนรายงานผลวิเคราะห์ ช่วยให้งานวิเคราะห์วิจัยนี้ สำเร็จสมบูรณ์ไปด้วยดี

สุดท้ายนี้ผู้เขียนขอขอบคุณกรมวิทยาศาสตร์บริการที่เอื้อเฟื้อและอำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือและอุปกรณ์ต่างๆอันทำให้งานวิเคราะห์วิจัยนี้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

9.เอกสารอ้างอิง

1. จุมพล คืนตัก, หินปูนในประเทศไทย. **ข่าวสารทางธรณี** มิถุนายน 2529 ปีที่31 ฉบับที่ 6 หน้า 22-33
2. ครุณี วัชราเรืองวิทย์ และ จินตนา ลีกิจวัฒนะ. Thermal Analyzer. **วารสารกรมวิทยาศาสตร์บริการ** พฤษภาคม 2532 ปีที่ 41 ฉบับที่ 132 หน้า 13-16 ISSN 7684-7543
3. **เคมินิวส์** ฉบับที่ 17, 566 วันอาทิตย์ที่ 16 พฤศจิกายน 2540 หน้า 16
4. ธานี โชติกไกร. คุณสมบัติทางเคมีและการใช้ประโยชน์จากหินคาร์บอเนต แหล่งลพบุรี **รายงานการวิจัย** ฝ่ายวิเคราะห์วิจัยแร่และหิน กองวิเคราะห์ กรมทรัพยากรธรณี 2532 หน้า 1-4
5. สุรางค์ อนุกูล **ปฏิบัติการเคมีคุณภาพวิเคราะห์** . หนังสือในโครงการส่งเสริมการแต่งและแปลตำราจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย 2532 หน้า 86-93 หน้า 183
6. สำนักงานมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม.เล่ม 1: บทนิยามเกี่ยวกับปูนไลม์และหินปูน.เล่ม 2: วิธีชักตัวอย่างปูนไลม์และหินปูน. ปูนไลม์ **มอก. 202 เล่ม 1 และ 2.** 2520.
7. สำนักงานมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม.ปูนไลม์ เพื่อการอุตสาหกรรม. **มอก. 319.** 2522
8. หน่วยการอุตสาหกรรม, ธนาคารแห่งประเทศไทย. **สถิติทางธุรกิจและอุตสาหกรรม**, 2533 หน้า 39-42 2535 หน้า 30-33 2536 หน้า 35-38 2538 หน้า 22-24
9. American Society for Testing and Materials. Standard test method for chemical analysis of limestone, quick lime and hydrated lime. **ASTM C 25.** 1992.
10. Boynton ,R S. **Chemistry and Technology of Lime and Limestone.** Chapter 13. 2nd ed. New York :Interscience publishers ,1967., p. 471-473
11. British Standards Institution. Method of chemical analysis of quick lime ,hydrated lime and natural carbonate. Part 2:Methods of chemical analysis. **BS 6463.** 1984.
12. Lucien ,C. **Carbonate Rocks(Limestones and Dolomite).** translated and updated by Carozzi, A. V. New York: Noble Offset Printers,1970.,p. 44,54 ,346-347.

13. Furman, H. N. **Standard Method of Chemical Analysis.** Chapter 12. 6th ed.Vol.1 New York : D.Van Nostrand. Inc., 1961 - 1962, p. 298-301

14. Standard Institution of Malaysia. Methods of chemical analysis of limestone, quick lime and hydrated lime. **MS 850 .** 1983

10. ภาคผนวก

10.1 ข้อมูลจากเอกสารทางวิชาการเกี่ยวกับหินคาร์บอเนตและปูนไลม์[4]

ลักษณะทั่วไปของหินคาร์บอเนตและปูนไลม์

หินปูน (limestone) เป็นหินชั้น (sedimentary rocks) หรือหินตะกอน ประกอบด้วยแคลเซียมคาร์บอเนต ($CaCO_3$) เป็นส่วนใหญ่หรือมากกว่าร้อยละ 50 โดยน้ำหนัก อาจมีหรือไม่มีโดโลไมต์ก็ได้ สารประกอบ ($CaCO_3$) บริสุทธิ์เรียกว่าแร่แคลไซต์ (calcite) หินปูนบริสุทธิ์ประกอบด้วย ($CaCO_3$) เกือบ 100 เปอร์เซนต์เป็น CaO ร้อยละ 56.0 และ CO_2 ร้อยละ 44.0 สีขาวถ้ามีสิ่งเจือปนเพียงเล็กน้อยก็จะทำให้คุณสมบัติทางกายภาพของหินปูนเปลี่ยนไป

หินอ่อน (marble) เป็นหินแปร (metamorphic rocks) ซึ่งเป็นผลึกและแปรสภาพมาจากหินปูนมีส่วนประกอบทั้งแคลไซต์และ / หรือโดโลไมต์ซึ่งมีสูตรเป็น $CaMg(CO_3)_2$

โดโลไมต์ (dolomite) เป็นหินชั้น (sedimentary rocks) ที่มีส่วนประกอบของแร่โดโลไมต์ ซึ่งมีสูตรเป็น $CaMg(CO_3)_2$ รวมกับแร่แคลไซต์ องค์ประกอบทางเคมีประกอบด้วย $CaCO_3$ ร้อยละ54.35 และ $MgCO_3$ ร้อยละ 45.65 หรือ CaO ร้อยละ 30.4 MgO ร้อยละ 21.7 และ CO_2 ร้อยละ 47.9โดยน้ำหนักตามทฤษฎี แต่โดยธรรมชาติมักพบว่าโดโลไมต์มี $MgCO_3$ น้อยกว่านี้เสมอ

ปูนไลม์ (lime) เป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการเผาหินปูน ซึ่งหมายถึงปูนสุก ปูนขาวและปูนไลม์ไฮดรอลิก ปูนสุก (quick lime) องค์ประกอบส่วนใหญ่เป็น CaO ปูนขาว (hydrated lime) องค์ประกอบส่วนใหญ่เป็น $Ca(OH)_2$ ได้จากการเติมน้ำลงไปในปูนสุกด้วยอัตราที่เหมาะสม

ตารางที่ 9 ตารางแสดงองค์ประกอบหลักทางเคมีของหินปูน โดโลไมต์และปูนไลม์

คุณลักษณะ	หินปูน (limestone)	โดโลไมต์ (dolomite)	ปูนไลม์(Lime)	
			ปูนสุก (quick lime)	ปูนขาว (hydrated lime)
สูตรเคมี	$CaCO_3$	$CaMg(CO_3)_2$	CaO	$Ca(OH)_2$
ความบริสุทธิ์	94-99%	MgO=18.4% CaO=33.5%	>90%	>90%
คาร์บอนไดออกไซด์	40-43%	>44%	<2%	<1.5%

หินปูนในประเทศไทย[1] พบว่ามีอยู่ทั่วไปในทุกๆ ภาคของประเทศไทย ยกเว้นภาคตะวันออกเฉียงเหนือซึ่งมีหินปูนอยู่เฉพาะขอบของที่ราบสูงโคราชเท่านั้น จังหวัดที่มีหินปูนกระจายตามภาคต่างๆ ดังนี้

ภาคเหนือ แม่ฮ่องสอน เชียงใหม่ ลำปาง เชียงราย ลำพูน แพร่ น่าน อุตรดิตถ์

ตาก กำแพงเพชร สุโขทัย เพชรบูรณ์

ภาคกลาง นครสวรรค์ สระบุรี ลพบุรี กาญจนบุรี อุทัยธานี ราชบุรี เพชรบุรี ประจวบคีรีขันธ์

ภาคใต้ ชุมพร สุราษฎร์ธานี นครศรีธรรมราช สงขลา พัทลุง ตรัง สตูล กระบี่

ภาคตะวันออก ชลบุรี จันทบุรี ระยอง ปราจีนบุรี

แหล่งที่นำหินคาร์บอเนตมาใช้งานมากคือ สระบุรี ลพบุรี ราชบุรี นครสวรรค์และกาญจนบุรี ในแต่ละจังหวัดเหล่านี้มีบริษัทที่ผลิตปูนซีเมนต์ ปูนไลม์ ปูนขาวเป็นจำนวนมาก กำลังผลิตประมาณร้อยละ 80ของกำลังผลิตทั้งหมดภายในประเทศ ทั้งนี้เนื่องจากอยู่ในบริเวณแหล่งหินปูนและมีโรงงานอุตสาหกรรมที่ต้องการใช้ปูนซีเมนต์ ปูนไลม์ ตั้งอยู่บริเวณใกล้เคียงจำนวนมาก

<u>ประโยชน์ของหินปูน หินอ่อน โดโลไมต์และปูนไลม์</u>

<u>หินปูน</u> มีประโยชน์สำคัญโดยทั่วไปดังนี้คือ

1. ใช้ในรูปของหินย่อยได้แก่ การใช้ผสมทำคอนกรีต ทำถนน หินโรยทางรถไฟ กรองน้ำโสโครก สำหรับหินย่อยละเอียดใช้ทำปูนขาว ฟิลเลอร์ ทาสีขาว
2. เป็นวัตถุดิบใช้ทำปูนซีเมนต์
3. อุตสาหกรรมเครื่องปั้นดินเผา หินปูนที่มีคุณภาพดีใช้เป็นส่วนผสมทำเคลือบและน้ำยาเคลือบเครื่องปั้นดินเผา
4. ใช้ทำปูนขาวแก้ดินที่มีความเป็นกรด โดยผสมปูนขาวลงในดินเพื่อให้ดินสภาพเหมาะในการเพาะปลูก
5. ทำแคลเซียมคาร์ไบด์

<u>หินอ่อน</u> การใช้ประโยชน์หินอ่อนในหินประดับจะพิจารณาคุณสมบัติทางกายภาพเป็นหลัก ลักษณะสวยงามทั้งสีและผิว ส่วนหินอ่อนที่ไม่มีคุณภาพสำหรับงานหินประดับนั้นสามารถนำไปใช้งานอุตสาหกรรมเช่นเดียวกับหินปูนได้ด้วย เพราะมีคุณสมบัติทางเคมีเหมือนกัน

โดโลไมต์

1. ใช้ในอุตสาหกรรมก่อสร้าง
   1.1 ใช้เป็นส่วนผสมสำหรับคอนกรีตและสร้างถนน การใช้ประโยชน์ลักษณะนี้ต้องการหินที่มีความทนต่อการขัดสีและการผุกร่อน
   1.2 ใช้เป็นหินประดับ (dimension stone) หินที่ใช้ต้องทนต่อการผุกร่อน
2. อุตสาหกรรมต่างๆ ที่ต้องผ่านกระบวนการบางขั้นตอนก่อนนำไปใช้งาน (processed material industrial)
   2.1 ใช้ทำ high magnesium lime ต้องการโดโลไมต์ที่มี $MgCO_3$ มากกว่าร้อยละ 40
   2.2 ในอุตสาหกรรมเซรามิกและวัสดุทนไฟ (refractories)
   2.3 ใช้ประโยชน์ทางเคมีได้แก่เป็นวัตถุดิบสำหรับการผลิตเกลือแมกนีเซียม (magnesium salt) ใช้ในการทำกระดาษ

เกณฑ์ที่กำหนดของหินคาร์บอเนตบางชนิดที่ใช้ในอุตสาหรรมด้านต่างๆ นั้น ได้กำหนดเอาจากค่าเฉลี่ยของส่วนประกอบหินนั้นๆ หินปูนและโดโลไมต์ได้ถูกนำมาใช้ประโยชน์ในงานหรืออุตสาหกรรมประเภทต่างๆ จำนวนมากมาย ตัวอย่างเกณฑ์กำหนดที่ใช้ในอุตสาหกรรมสำคัญนั้นแสดงไว้ในตารางที่ 11, 12

นอกจากนี้ยังมีบทบาทสำคัญในด้านการอนุรักษ์สิ่งแวดล้อม[3] โดยการไฟฟ้าฝ่ายผลิตแห่งประเทศไทย ได้นำหินปูนมาใช้ในการกำจัดก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_2) ซึ่งเป็นมลพิษทางอากาศที่อันตรายมาก ก่อให้เกิดปัญหาทางด้านสุขภาพอนามัยของประชาชนที่อาศัยอยู่ในบริเวณใกล้เคียงอำเภอแม่เมาะ จังหวัดลำปาง วิธีการกำจัดก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ของการไฟฟ้าฝ่ายผลิตคือติดตั้งเครื่องกำจัดก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ซึ่งใช้ระบบฉีดน้ำหินปูนเหลวในการจับก๊าซ ผู้ว่าการไฟฟ้าแห่งประเทศไทย นายปรีชา ถูงวัฒนา กล่าวยืนยันว่าระบบนี้มีประสิทธิภาพถึง 95 เปอร์เซนต์ การดำเนินการตามขั้นตอนนี้ ทำให้เกิดผลพลอยได้ตามมาคือได้ยิปซัมซึ่งสามารถนำไปใช้ในอุตสาหกรรมที่เกี่ยวข้องต่อไป

จากเอกสารทางวิชาการและจากตารางที่ 11 แสดงผลผลิตของแร่ในแต่ละปีตั้งแต่ พ.ศ. 2528 -2537 จะเห็นได้ว่ามีการนำเอาหินคาร์บอเนตมาใช้ประโยชน์เพิ่มมากขึ้นทุกปี อุตสาหกรรมที่ใช้หินคาร์บอเนต มีมากมายหลายประเภทเช่นอุตสาหกรรมปูนซีเมนต์ อุตสาหกรรมน้ำตาล อุตสาหกรรมหนัง อุตสาหกรรมแคลเซียมคาร์ไบด์และปูนขาว เป็นต้น

10.2 การหาค่าน้ำหนักที่สูญเสียเนื่องจากการเผา (loss on ignition at 1000°C, LOI)[9]

หลักการ น้ำที่สูญเสียเนื่องจากการเผาแสดงเป็นเปอร์เซ็นต์น้ำหนักที่สูญเสียต่อน้ำหนักตัวอย่างที่ได้รับ เผาตัวอย่างที่1000°C จนน้ำหนักคงที่ น้ำหนักที่สูญเสียไปจะเป็น ความชื้น น้ำผลึก คาร์บอนไดออกไซด์และสารที่สามารถระเหยได้ของสารอินทรีย์ที่อาจปนอยู่

ขั้นตอนการวิเคราะห์

1. ชั่งตัวอย่างที่แร่งผ่านแร่ง(seive) ขนาด 100 เมช ประมาณ 1 กรัม (ละเอียด 0.1 มิลลิกรัม) ลงในพลาตินัมครูซิเบิลที่ชั่งน้ำหนักไว้แล้วบันทึกน้ำหนักตัวอย่างเป็นC น้ำหนักรวมเป็น A
2. เผาตัวอย่างพร้อมครูซิเบิลในเตาเผาที่อุณหภูม 400 °C นาน 30 นาที
3. เพิ่มอุณหภูมิให้ถึง 1000 °C ± 20 และเผานานอย่างน้อย 20 นาที หรือจนกระทั่งน้ำหนักคงที่ จดน้ำหนัก เป็น B น้ำหนักที่แตกต่างระหว่างน้ำหนักตัวอย่างก่อนเผา กับน้ำหนักตัวอย่างหลังเผานั่นคือน้ำหนักที่สูญเสียเนื่องจากการเผา
4. การคำนวณ

$$LOI = (A - B)/C \times 100$$

เมื่อ A = น้ำหนักครูซิเบิล + น้ำหนักตัวอย่าง (กรัม)

B = น้ำหนักครูซิเบิล + น้ำหนักตัวอย่างหลังเผา (กรัม)

C = น้ำหนักตัวอย่าง

ตารางที่ 10 แสดงข้อมูลน้ำหนักที่สูญเสียเนื่องการเผาที่ 1000°C(LOI)

การทดลองครั้งที่	ชื่อตัวอย่าง	น้ำหนักตัวอย่าง (กรัม)	ร้อยละ น้ำหนักที่สูญเสียเนื่องการเผาที่ 1000°C
1	$CaCO_3$ (a)	0.5031	43.84
2	$CaCO_3$ (b)	0.5032	43.82
3	SX 346 (a)	1.1874	36.07
4	SX 346 (b)	1.0287	36.04
5	SX 347 (a)	1.0856	36.70
6	SX 347 (b)	1.1673	36.28
7	SX 348 (a)	1.0842	31.58
8	SX 348 (b)	1.0148	31.39
9	SX 349(a)	1.0308	29.29
10	SX 349 (b)	1.0068	28.88
11	SX 350 (a)	1.1576	37.65
12	SX 350 (b)	1.1195	37.73
13	SX 351 (a)	1.0541	43.47
14	SX 351 (b)	1.0409	43.68
15	SX 353 (a)	1.0203	39.03
16	SX 353 (b)	1.0209	39.20
17	SX 354 (a)	1.0567	45.32
18	SX 354 (b)	1.0896	45.36
19	SX 355 (a)	1.0664	45.37
20	SX 355 (b)	1.0872	45.47
21	TO 718 (a)	1.0401	45.06
22	TO 718 (b)	1.0784	45.13
23	TW 641 (a)	1.0422	47.00
24	TW 641 (a)	1.0651	47.09
25	TV 220 (a)	1.2503	48.03
26	TV 220 (b)	1.0681	48.11

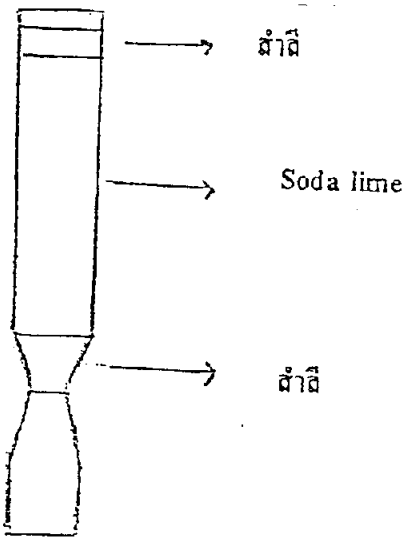
10.3 บทนิยามต่างๆ เกี่ยวกับปูนไลม์และหินปูน[6]

1. คัลเซีย (calcia) หมายถึงสารประกอบคัลเซียมออกไซด์
2. น้ำปูนไลม์ (milk of lime) หมายถึง สารแขวนลอย (suspension) ของปูนขาว (หรือปูนสุกที่ผสมน้ำแล้ว) ในน้ำโดยสัดส่วนหนึ่ง และมีลักษณะคล้ายน้ำนม
3. ปูนขาว(hydrated lime) หมายถึงผงแห้งที่ได้จากการผสมปูนสุกกับน้ำพอที่จะให้รวมกันทางปฏิกิริยาเคมี ผงแห้งนี้ส่วนใหญ่ประกอบด้วย
    1) คัลเซียมไฮดรอกไซด์ หรือ
    2) คัลเซียมไฮดรอกไซด์ และมักนีเซียมออกไซด์ หรือ
    3) คัลเซียมไฮดรอกไซด์และมักนีเซียมไฮดรอกไซด์ หรือ
    4) คัลเซียมไฮดรอกไซด์ มักนีเซียมออกไซด์ และมักนีเซียมไฮดรอกไซด์
4. ปูนไลม์ (lime) หมายถึงปูนสุก ปูนขาว และปูนไลม์ไฮดรอลิกซึ่งอยู่ในรูปลักษณะต่างๆ ทั้งทางเคมีและกายภาพ
5. ปูนไลม์ทนไฟ (refratory lime) หมายถึงปูนไลม์ (โดยทั่วไปเป็นชนิดโดโลไมต์) ซึ่งถูกเผาที่อุณหภูมิสูงมาก ดังนั้นออกไซด์ที่เกิดขึ้นจึงไม่มีแนวโน้มที่จะเปลี่ยนไปเป็นไฮดรอกไซด์
6. ปูนไลม์ที่ใช้ช่วยหลอม (fluxing lime) หมายถึงปูนสุกที่ใช้ช่วยในการทำเหล็กกล้าหรือแก้วหลอม
7. ปูนไลม์ที่ทำปฏิกิริยาได้ (available lime) หมายถึง ส่วนของปูนไลม์ซึ่งจะทำปฏิกิริยาที่ต้องการในภาวะของกรรมวิธีเฉพาะแต่ละกรรมวิธี
8. ปูนไลม์เพื่อการก่อสร้าง (building or construction lime) หมายถึงปูนไลม์ที่มีคุณสมบัติทางเคมีและกายภาพ และกรรมวิธีทำเหมาะสมเพื่อการก่อสร้างธรรมดาหรือพิเศษ
9. ปูนไลม์เพื่อการเกษตร (agricultural lime) หมายถึงปูนสุกหรือปูนขาวซึ่งมีแคลเซียมและมักเนเซียมที่ จะใช้ปรับปรุงดินที่มีภาวะเป็นกรดได้
10. ปูนไลม์เพื่อการอุตสาหกรรม (industrial lime) หมายถึงปูนไลม์หรือปูนขาวที่มีคุณสมบัติทางเคมีและกายภาพ รวมทั้งกรรมวิธีการทำเหมาะสมสำหรับใช้ในอุตสาหกรรมทั่วไป ยกเว้นอุตสาหกรรมก่อสร้างและเคมี
11. ปูนไลม์เพื่อการอุตสาหกรรมเคมี (chemical lime) หมายถึง ปูนสุกหรือปูนขาวซึ่งมีคุณสมบัติทางเคมีและกายภาพ รวมทั้งกรรมวิธีการทำเหมาะสมสำหรับใช้ในทางอุตสาหกรรมเคมี

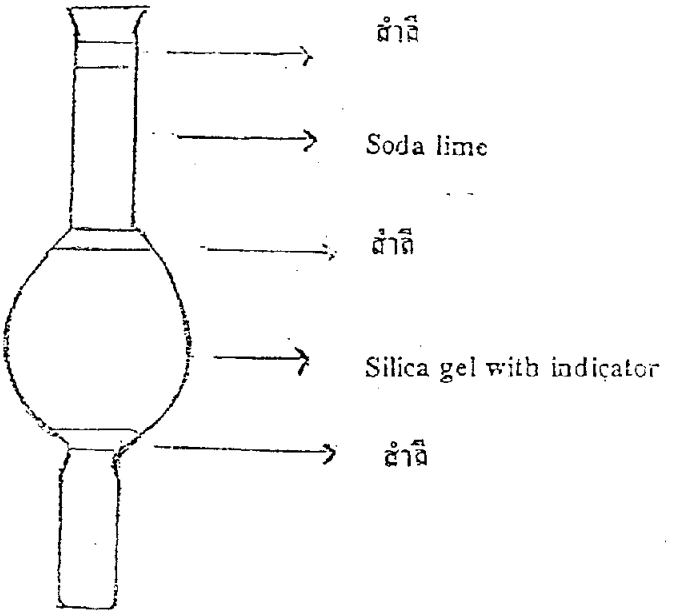
12. ปูนสุก (quick lime) หมายถึง วัสดุที่ได้จากการเผาหินปูน วัสดุนี้ประกอบด้วยคัลเซียมออกไซด์เป็น ส่วนใหญ่ และทำปฏิกิริยากับน้ำได้คัลเซียมไฮดรอกไซด์ วัสดุนี้เป็นประเภทปูนสุกคัลเซียม หรือปูนสุกมักนีเซียม
13. วัสดุจำพวกปูนไลม์ (lime material) หมายถึง ปูนไลม์ หินปูน เปลือกหอย ดินมาร์ลและตะกรัน ในลักษณะทางกายภาพและเคมีต่างๆ กัน ซึ่งมีสารประกอบของคัลเซียมและมักเนีเซียมที่สามารถเปลี่ยนภาวะที่เป็นกรดให้เป็นกลางได้
14. หินปูน หมายถึง หินที่อยู่ในพวกหินชั้น ที่มีส่วนประกอบของแร่คัลไซต์ หรือรวมกับแร่โดโลไมต์เกินร้อยละ 50 ของส่วนประกอบทั้งหมดและจะต้องมีแร่คัลไซต์มากกว่าแร่โดโลไมต์
15. หินปูนเพื่อการเกษตร หมายถึง หินปูนบดหรือผงซึ่งมีคัลเซียมและมักนีเซียม ที่จะใช้ปรับปรุงดินที่มี ภาวะเป็นกรดได้

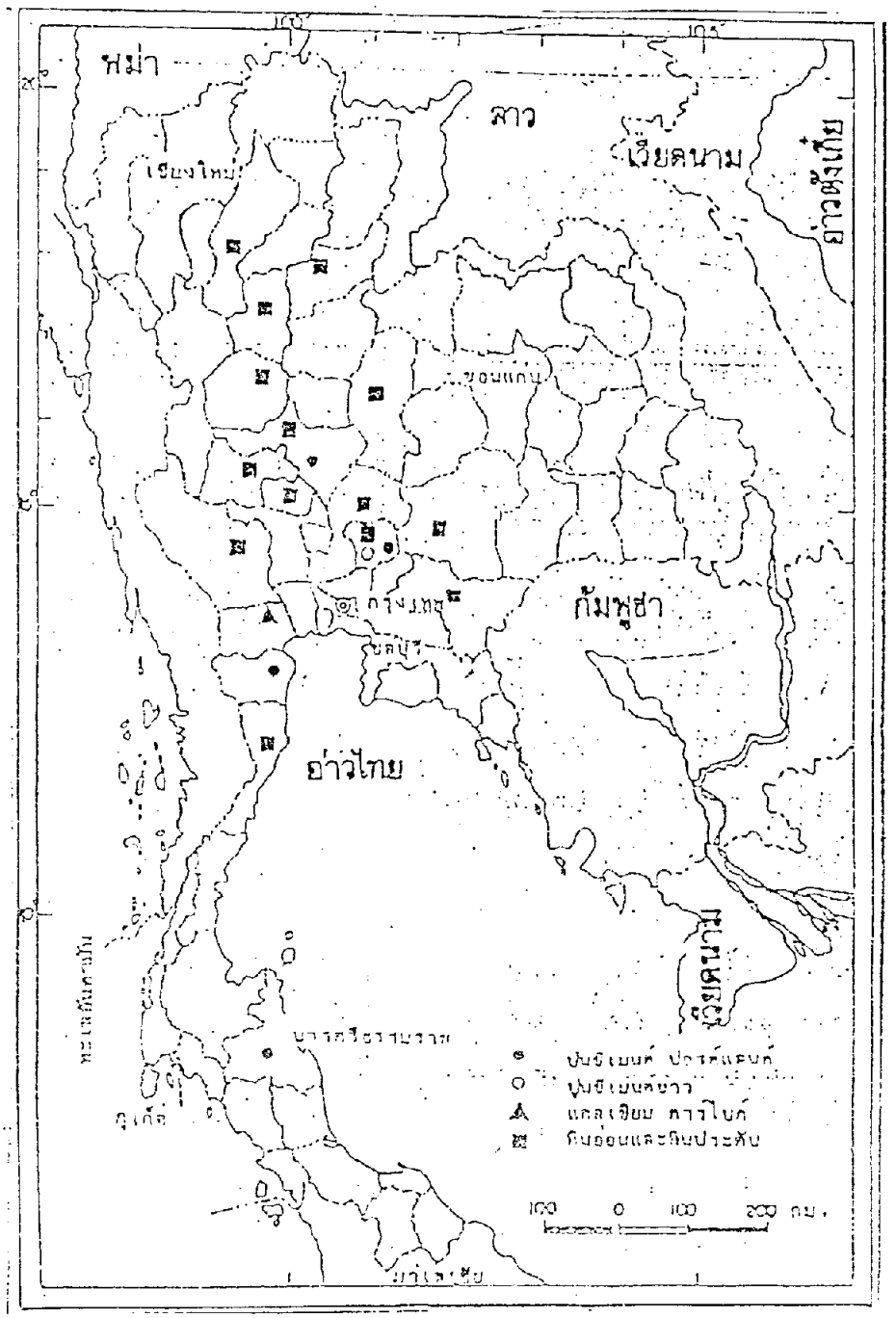
10.4 รูปประกอบและตารางประกอบ

รูปที่ 5.หลอดโซดาไลม์ แบบเดิม

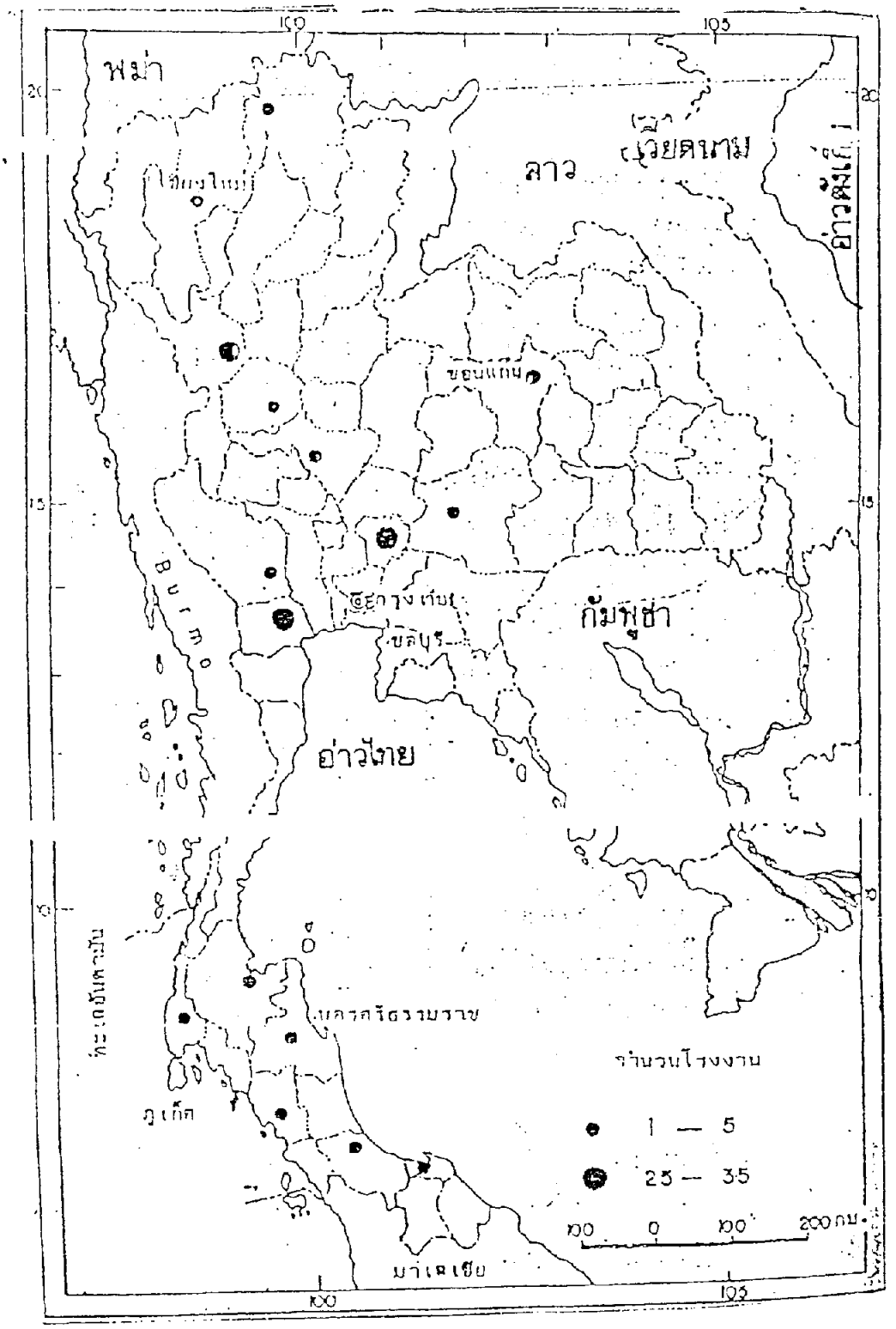


รูปที่ 6. หลอดโซดาไลม์และซิลิกาเจลแบบใหม่ที่พัฒนาขึ้นมา





รูปที่ 7 จังหวัดที่มีแหล่งหินปูนสำหรับใช้ทำปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ ปูนซีเมนต์ขาว แคลเซียมคาร์ไบด์ หินอ่อนและหินประดับ



รูปที่ 8 จังหวัดที่มีการผลิตปูนไลม์

ตารางที่ 11แสดงผลผลิตของแร่ (minerals production)[8]

ตั้งแต่ปีพ.ศ.2528-2537 หน่วยเมตริกตัน(metric tons)

ชนิดแร่	ปี พ.ศ.									
Kind of Mineral	2528	2529	2530	2531	2532	2533	2534	2535	2536	2537
หินปูน(Lime Stone)										
1.ใช้ในอุตสาหกรรมผลิตซีเมนต์	9,844,610	9,604,931	11,391,249	14,100,522	15,966,366	19,520,720	19,516,190	25,272,166	32,036,454	42,223,711
2.ใช้ในอุตสาหกรรมอื่นๆ 1/	32,573	25,245	55,780	164,402	179,965	175,828	265,529	335,915	1,003,822	1,658,744
โดโลไมต์(Dolomite)	16,160	13,771	50,767	140,455	257,576	379,548	481,866	331,819	537,119	613,397
แคลไซต์(Calcite)	1,040	230	2,170	170	2,400	45,425	18,100	17,215	7,037	23,300
หินอ่อน(Marble)	21,479	14,718	22,786	42,553	54,459	55,337	74,984	86,995	88,938	87,413

หมายเหตุ -1/ ใช้ในอุตสาหกรรมน้ำตาล อุตสาหกรรมหนัง แคลเซียมคาร์ไบด์ ปูนขาว

For Sugar industry, Leather industry, Calcium carbide, Lime

-ที่มา:กองเศรษฐกิจและเผยแพร่ กรมทรัพยากรธรณี

Source:Statistics Section, Department of Mineral Resource

ตารางที่12แสดงการจำแนกหินปูนและโดโลไมต์เพื่อนำไปใช้ในอุตสาหกรรมต่างๆ[4]

LIME STONE		DOLOMITE	LIMY	DOLOMITE	
HIGH PURITY	HIGH CALCIUM	LIME STONE	DOLOMITE	HIGH MAGNESIUM	HIGH PURITY
MgO% 1		3	10	18	20 21.7
CEMENT[c]					
SUGAR REFINING [d]		STEEL FLUX(BLAST FURNACE) [a]			
STEEL FLUX(OPEN HEARTH) [b]			LIME(MAGNISIUM)		
CHEMICAL USE		AGRICULTURAL LIME			
GLASS MANUFACTURE[I]					
LIME(HIGH CALCIUM)		PRINCIPAL USE CATEGORIES		REFRATORY DOLOMITE	

หมายเหตุ (a) SiO_2 < 9 % Preferable < 3 % Al_2O_3 < 2 % P_2O_5 must not exeed trace amount (PE 0.005-0.006 %)

(b) P_2O_5 Must not exeed trace amounts.

(c) Total alkalies < 0.05 %) (d) SiO_2 <1.0 % ,Fe_2O_3 <0.5 %)

(I) Fe2O3 <0.05% Preferable<0.02%

ตารางที่ 18 แสดงเกณฑ์กำหนดทั่วไปของหินปูนและโดโลไมต์ที่ใช้ในอุตสาหกรรมต่างๆ[4]

ประโยชน์	เกณฑ์กำหนดทางเคมี
1. อุตสาหกรรมน้ำส้มสายชู และทำกรดให้เป็นกลาง	1. หินปูนที่มี $CaCO_3$ >95% (หรือ CO_2 >41.8%
2. หินปูนและโดโลไมต์ เพื่อการเกษตร	2. หินคาร์บอเนตที่มีแคลเซียมและแมกนีเซียมสูง อย่างน้อยที่สุด ต้องมีคาร์บอเนตไม่น้อยกว่า 80 %
3. กรดคาร์บอนิกและกรดคาร์บอลิก คาร์บอน ไดออกไซด์ เซรามิก	3. หินปูนหรือโดโลไมต์ที่มีความบริสุทธิ์มากฯ ซึ่งจะให้ CO_2 >30%
4. ถ่านโค๊กและทำให้ก๊าซบริสุทธิ์	4. หินปูนที่มีแคลเซียมสูงและมี $CaCO_3$>95%
5. เกลือเอพซัม ($MgSo_4.H_2O$)	5. โดโลไมต์ที่มีแคลเซียมและ แมกนีเซียมคาร์บอเนต CO_2 >30%
6. ฟิลเลอร์ปุ๋ย	6. หินปูนและโดโลไมต์ที่บริสุทธิ์พอสมควร
7. ปูนไลม์	7.หินปูนที่มี $CaCO_3$>90% (แต่ที่ดีควรอยู่ระหว่าง 97-98%) $MgCO_3$ <5%
8. แก้ว	8. หินปูนที่มีคาร์บอเนต >98% มี Fe_2O_3<0.05% มีกำมะถันและฟอสฟอรัสน้อย ไม่ควรมีคาร์บอน หรือมีน้อยที่สุด
9. สารขัดถู	9. ผงละอียด (ดูเกณฑ์กำหนดทางกายภาพ)
10. ผงฟอกและน้ำยาซักฟอก	10. หินปูนที่มีแคลเซียมสูงมีแมงกานีส เหล็ก แมกนีเซียมออกไซด์ หรือดินเพียงเล็กน้อยเท่านั้น
11. แคลเซียมคาร์ไบด์และ แคลเซียมไซยาไนด์	11. หินปูนที่มี $CaCO_3$ >97%, P<0.01%, MgO<2%, SiO_2 < 3%, $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ < 0.05 - 0.075%
12. สารผสมทำระเบิด	12. หินปูนหรือโดโลไมต์ที่บริสุทธิ์
13.แมกนีเซียมและสารประกอบ	13. โดโลไมต์ที่บริสุทธิ์

ตารางที่ 14 แสดงส่วนประกอบทางเคมีของหินปูนและโดโลไมต์[12]

ส่วนประกอบทางเคมี	หินปูน			โดโลไมต์		
	I	II	III	I	II	III
1. SiO_2	9.90	21.70	19.10	1.75	1.60	6.10
2. Al_2O_3	3.58	8.00	2.86	0.53	0.80	0.80
3. Fe_2O_3	1.90	2.95	7.04	0.79	0.97	0.55
4. CaO	45.40	33.90	35.80	33.70	32.05	31.15
5. MgO	0.90	1.00	1.60	17.15	18.15	17.06
6. K_2O	0.98	2.00	2.05	0.30	0.17	0.54
7. Na_2O	0.10	0.11	-	0.10	0.36	0.35
8. TiO_2	0.20	0.30	Traces	-	-	-
9. P_2O_5	0.21	0.10	0.20	0.18	0.15	0.20
10. CO_2	35.50	27.00	30.20	45.02	45.-	42.40
11. H_2O	1.00	2.55	1.10	0.20	0.80	0.30
12. Cl	0.14	0.21	0.30	-	-	-
13. MnO_2	0.32	0.28	0.05	-	-	-
Total	100.13	100.10	100.30	99.72	100.05	99.45