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

วศ
กม
อว 13

เอกสารผลงานที่เสนอประเมิน
เพื่อแต่งตั้งให้ดำรงตำแหน่งนักวิทยาศาสตร์ 7 ว

เรื่องที่ 1 การพัฒนาวิธีวิเคราะห์สารเติมแต่งที่ใช้ในอุตสาหกรรมยาง

เรื่องที่ 2 การศึกษาวิธีวิเคราะห์จำนวนโมโนเมอร์ในสารควบแน่นของฟอร์มัลดีไฮด์ที่ใช้ในการฟอกหนัง

ของ

นาย สุทธิเวช ต. แสงจันทร์
ตำแหน่งนักวิทยาศาสตร์ 6 ว

กลุ่มงานเคมีประยุกต์
กองเคมี
กรมวิทยาศาสตร์บริการ

กรมวิทยาศาสตร์บริการ

1. การพัฒนาวิธีวิเคราะห์สารเติมแต่งที่ใช้ในอุตสาหกรรมยาง

เลขหมู่ วฝ
ก๓
๒๐13
เลขทะเบียน 9961
วันที่ 14 พ.ค. 45

ด้วยอภินันทนาการ
จาก
วฝ.

กรมวิทยาศาสตร์บริการ

การพัฒนาวิธีวิเคราะห์สารเติมแต่งที่ใช้ในอุตสาหกรรมยาง

บทคัดย่อ

เนื่องจากสารเติมแต่งที่ใช้ในอุตสาหกรรมยางมีหลายประเภท และมีหน้าที่แตกต่างกัน เช่น สารเร่งการสุกตัว (vulcanisation accelerator) สารกรองรังสีอัลตราไวโอเลต (ultraviolet absorber) สารกันเสื่อมสภาพ (anti-degradant) สารหล่อลื่น (lubricant) สารทำให้อ่อนตัว (softener) และสารกันไฟ (flame retardant) เป็นต้น ทำให้ยางธรรมชาติหรือยางสังเคราะห์มีคุณภาพดีขึ้น และมีอายุการใช้งานดีขึ้น ดังนั้นจึงจำเป็นต้องนำเข้าสารเคมีเหล่านี้จากต่างประเทศมาใช้ในอุตสาหกรรมยาง จากการวิเคราะห์สารตัวอย่างที่ได้รับจากกรมศุลกากรชื่อ Accel NOS หมายเลขปฏิบัติการ SL 683 โดยวิธี elemental analysis และ thin-layer chromatography พบว่าสารดังกล่าวเป็นสารเดี่ยวที่มีธาตุไนโตรเจน และธาตุกำมะถันเป็นองค์ประกอบ เมื่อนำสารตัวอย่างนี้ไปตรวจพิสูจน์โครงสร้างโดย Fourier Transform infrared spectroscopy และ mass spectrometry พบว่ามีโครงสร้างทางเคมีเป็น 2,2'-bis(benzothiazol-2-yl) disulphide ซึ่งสามารถยืนยันได้โดยทำปฏิกิริยากับผงสังกะสีในกรดไฮโดรคลอริกเจือจาง พบว่าได้ 2-mercaptobenzothiazole เป็นผลผลิต คิดเป็น 67 % yield

ผลวิเคราะห์ที่ได้นำไปใช้เป็นข้อมูลในการพิจารณาพิกัดอัตราภาษีของกรมศุลกากร สารตัวอย่าง Accel NOS นี้ใช้ประโยชน์เป็นสารเร่งการสุกตัวของยางในอุตสาหรรมยาง

1. คำนำ

ในธรรมชาติ น้ำยางข้น (latex) ที่ได้จากต้นยางพารา (gutta percha) จะมีส่วนประกอบหลักของสารโพลีเมอร์ที่เรียกว่า poly(cis -isoprene) น้ำยางข้นนี้สามารถนำใช้ให้เกิดประโยชน์ทางอุตสาหกรรมยางได้มากมาย ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ยาง (rubber product) ในรูปแบบต่างๆ เพื่อให้ใช้งานได้ตามความต้องการของผู้บริโภค เช่น ยางรถยนต์ ถุงมือยาง หนังยาง และ พื้นยางรองเท้า เป็นต้น ขบวนการแยกสารโพลีเมอร์ในน้ำยางข้นสามารถกระทำได้ง่ายโดยการเติมกรดลงในน้ำยางข้นจะได้ยางดิบแยกออกมาหลังจากล้างด้วยน้ำ และรีดเอาน้ำออก ยางดิบจะมีลักษณะเป็นแผ่นยางสีน้ำตาล และหยืดหยุ่นได้ดี อย่างไรก็ตามยางดิบที่ได้ยังไม่สามารถนำไปใช้ในการผลิตผลิตภัณฑ์ยางได้โดยตรงจึงจำเป็นต้องเติมสารเติมแต่ง (additive) ชนิดต่างๆก่อนที่จะนำไปใช้งาน สารเติมแต่งที่ใช้ในขบวนการผลิตยาง (rubber processing) มีวัตถุประสงค์ดังนี้

1. เพื่อทำให้ขบวนการการผสม (compounding) และการขึ้นรูป (forming) ของยางง่ายขึ้น
2. เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ยางที่มีคุณสมบัติตามต้องการ
3. เพื่อลดต้นทุนการผลิต เนื่องจาก filler บางชนิดมีราคาถูกกว่ายางมาก จึงนิยมนำมาเติมเพื่อเพิ่มปริมาณของยางได้

1.1 เหตุผลความเป็นมา

ในระยะ 20 ปีที่ผ่านมา การพัฒนาอุตสาหกรรมเคมีในประเทศไทยมีบทบาทสำคัญอย่างมากต่อเศรษฐกิจของประเทศและได้ขยายตัวไปอย่างรวดเร็ว ทำให้มีการนำเข้าสารเคมีจากต่างประเทศคิดเป็นมูลค่าหลายร้อยล้านบาท เพื่อใช้เป็นวัตถุดิบในอุตสาหกรรมเคมีต่างๆ โดยเฉพาะในอุตสาหกรรมยาง ซึ่งใช้สารเคมีหลายชนิดเพื่อปรับปรุงคุณภาพของยางให้ดีขึ้น เพื่อตอบสนองความต้องการของผู้บริโภคและให้ยางมีอายุการใช้งานนานมากขึ้น รวมทั้งสามารถส่งผลิตภัณฑ์ยางต่างๆไปแข่งขันกับตลาดโลกได้ สารเคมีที่ใช้ในอุตสาหกรรมยาง ส่วนใหญ่เป็นสารอินทรีย์ชนิดเดี่ยว (organic fine chemical) ซึ่งมีโครงสร้างทางเคมีที่ซับซ้อน และมีหน้าที่เฉพาะตัว (specialty chemical) เช่น สาร

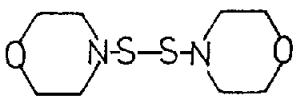
เร่งการสุกตัว (vulcanisation accelerator) สารช่วยให้เสถียร (stabiliser) สารกรองรังสีอัลตราไวโอเลต (UV absorber) สารยับยั้งการออกซิเดชัน (antioxidant) สารป้องกันโอโซน (antiozonant) สารทนไฟ (flame retardanta) และสารหล่อลื่น (lubricant) เป็นต้น แม้ว่าสารเคมีเหล่านี้มีราคาแพง แต่ปริมาณการใช้ภายในประเทศได้ทวีเพิ่มมากขึ้นในแต่ละปี เนื่องจากยังไม่สามารถผลิตขึ้นได้เองภายในประเทศ เป็นผลทำให้กรมศุลกากรสามารถจัดเก็บภาษีนำเข้าได้เพิ่มมากขึ้น

อย่างไรก็ตาม การพิจารณาอัตราภาษีศุลกากรของสารเคมีต่างๆต้องอาศัยข้อมูลทางเคมีโดยการจัดแบ่งประเภทของสารตามโครงสร้างทางเคมี ทำให้การจัดเก็บภาษีของรัฐเป็นไปอย่างถูกต้องตามมาตรฐานสากลและยุติธรรม เนื่องจากกรมศุลกากรยังขาดบุคลากรที่มีความรู้ความสามารถและประสบการณ์ในด้านอินทรีย์เคมีโดยเฉพาะ จึงไม่สามารถดำเนินการตรวจพิสูจน์สารเคมีต่างๆที่มีโครงสร้างซับซ้อนได้ ด้วยเหตุนี้กรมศุลกากรจึงจำเป็นต้องขอความอนุเคราะห์จากกรมวิทยาศาสตร์บริการในฐานะเป็นห้องปฏิบัติการกลางของประเทศ เพื่อต้องการทราบว่าสารเคมีที่ใช้ในอุตสาหกรรมเคมีต่างๆเป็นสารประเภทใด และมีโครงสร้างทางเคมีเป็นอย่างไร ดังนั้นการศึกษาโครงสร้างทางเคมีของสารอินทรีย์จึงต้องอาศัยข้อมูลพื้นฐานทางสเปกโทรสโคปีจากเครื่องมือชั้นสูง ได้แก่ Furier Transform infrared spectrophotometer NMR spectrometer และ mass spectrometer ซึ่งสามารถนำมาประยุกต์ใช้ให้เกิดประโยชน์ในด้านเคมี และใช้ยืนยันโครงสร้างได้อย่างถูกต้อง

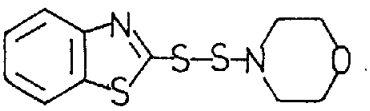
สารเติมแต่งที่ใช้ในอุตสาหกรรมยาง แบ่งออกได้ตามลักษณะการใช้งานดังนี้

1. Vulcanising agents หรือ curing agents

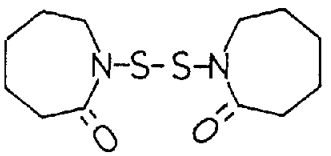
เป็นสารที่ใส่ลงไปเพื่อทำให้ยางคงรูปได้ดีขึ้น และทนความร้อนได้สูง โดยการเกิดการเชื่องโยง (cross-linking) ภายในโครงสร้างของยาง ปฏิกิริยานี้เรียกว่า การสุกตัว (vulcanisation) สารประเภทนี้ได้แก่ sulphur, dithiodimorpholine (DTDM, 1), 2-(4-morphoinodithio)benzothiazole (MBSS, 2), caprolactam disulphide (DTDC, 3), และ dipentamethylenethiuram tetrasulphide (DPTT, 4) เป็นต้น



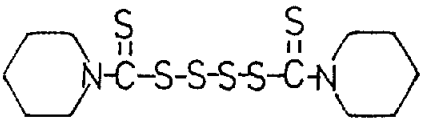
(1)



(2)



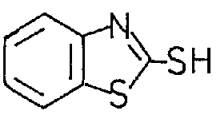
(3)



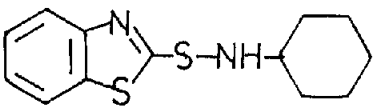
(4)

2. Vulcanisation accelerators

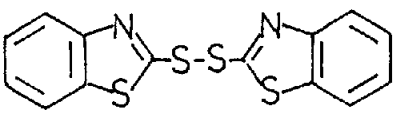
เป็นสารที่ช่วยเร่งปฏิกิริยาการสุกตัวของยางให้เร็วขึ้น และช่วยลดปริมาณกำมะถันที่ใช้ให้น้อยลง ทำให้ผลิตภัณฑ์ยางที่ได้หยืดหยุ่นดี และมีคุณภาพสม่ำเสมอ สารประเภทนี้ได้แก่ 2-mercaptobenzothiazole (MBT, 5), N-cyclohexyl-2-benzothiazole sulphenamide (CBS, 6), bis-(benzothiazol-2-yl) disulphide (MBTS, 7), tetramethyl thiuram disulphide (TMTD, 8), zinc dibutyldithiocarbamate (ZDBC, 9), tellurium diethyldithiocarbamate (TDEC, 10), N,N'-diphenylguanidine (DPG, 11) และ o-tolyl biguanide (12) เป็นต้น



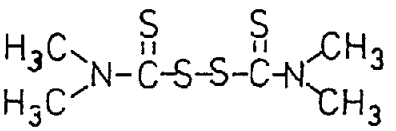
(5)



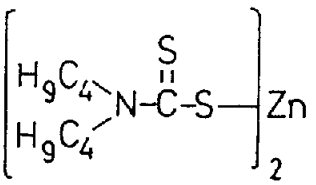
(6)



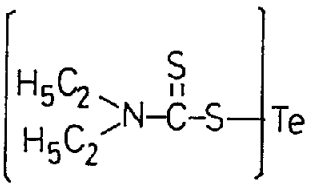
(7)



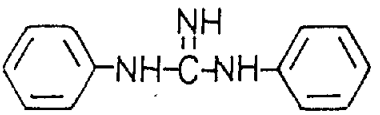
(8)



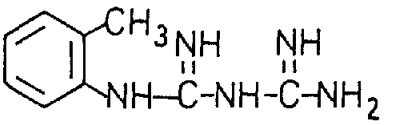
(9)



(10)



(11)



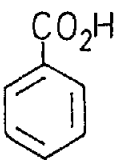
(12)

3. Accelerator activators

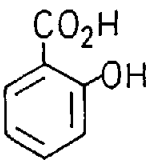
เป็นสารที่ช่วยกระตุ้นให้การทำงานของตัวเร่ง (accelerator) เป็นไปอย่างมีประสิทธิภาพ โดยการใช้ร่วมกันของ inorganic activator และ organic activator นอกจากนี้ยังช่วยให้เนื้อยางมีความเหนียวดีขึ้น สารประเภท inorganic activatorได้แก่ zinc oxide, magnesium oxide และ calcium oxide เป็นต้น สำหรับสารประเภท organic activator ได้แก่ steric acid, oleic acid และ zinc stearate เป็นต้น

4. Vulcanisation retarders

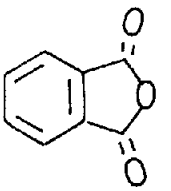
เป็นสารที่เติมลงไปเพื่อให้ปฏิกิริยาการสุกตัวของยางเกิดช้าลง โดยเฉพาะเมื่อใช้อุณหภูมิสูง และต้องการให้การผสมของยางกับสารเติมแต่งชนิดอื่นๆเข้าเป็นเนื้อเดียวกันได้ดีก่อนที่ยางจะสุกตัว สารประเภทนี้ได้แก่ benzoic acid (13), salicylic acid (14), phthalic anhydride (15), N-(cyclohexylthio)phthalimide (16), N-(trichloromethylthio)phthalimide (17), N,N'-bis(cyclohexylthio)oxalanilide (18) และ N-(trichloromethylthio)sulphanilide (19) เป็นต้น



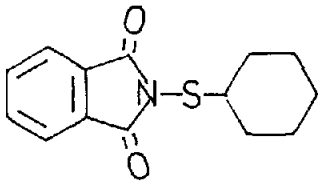
(13)



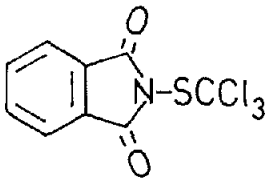
(14)



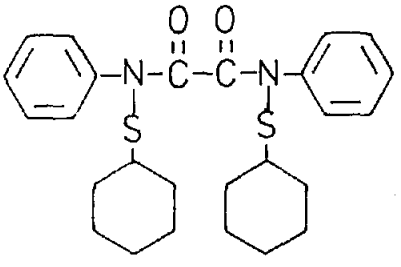
(15)



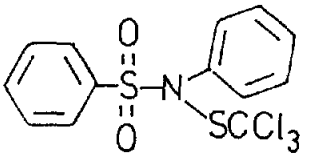
(16)



(17)



(18)



(19)

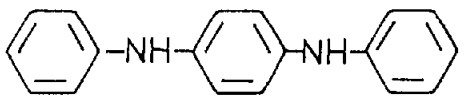
5. Antidegradants

เป็นสารที่ช่วยป้องกันไม่ให้ผลิตภัณฑ์ยางเสื่อมสภาพเร็วก่อนระยะเวลาอันควร การเสื่อมสภาพของยางอาจเกิดขึ้นได้หลายลักษณะ ดังนี้

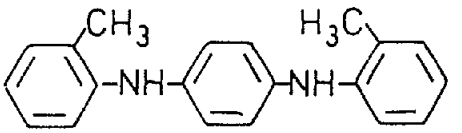
1. การแข็งตัว (hardening)
2. การอ่อนตัว (softening) ซึ่งเปลี่ยนสภาพเป็นของเหลวหนืด
3. การเกิดรอยแตกบนผิวยาง (cracking)
4. การเปื่อยขาดง่าย (loss of toughness)
5. การเปลี่ยนสี (change of colour)
6. การเกิดกลิ่นเหม็น (development of odours)

การเสื่อมสภาพของยางสามารถเกิดขึ้นได้ เนื่องมาจากปฏิกิริยาออกซิเดชั่นจากก๊าซออกซิเจน และก๊าซโอโซนในอากาศ หรือถูกแสงเป็นระยะเวลานาน หรือได้รับความร้อนสูง รวมทั้งการเก็บไว้ในสภาวะที่เย็นจัด สารกันเสื่อมสภาพอาจมีคุณสมบัติเป็นทั้งสารกันหืน (antioxidant) สารกันโอโซน (antiozonant) และสารกันการแตกร้าว (anti-flex-cracking agent or fatigue-resistant agent) ได้แก่ N,N'-diphenyl-p-phenylenediamine (DPPD, 20), N,N'-di(o-tolyl)-p-phenylenediamine (DNPD, 21), N-isopropyl-N'-phenyl-p-phenylenediamine (IPPD, 22) และ 6-ethoxy-2,2,4-trimethyl-1,2-dihydro quinoline (ETMQ, 23) เป็นต้น รวมทั้งสารประเภท N-substituted diarylamines ซึ่ง

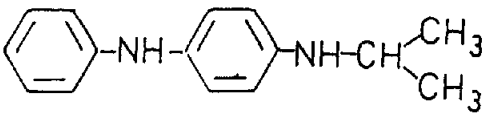
ใช้เป็นสารกันเสื่อมสภาพสำหรับผลิตภัณฑ์ยางได้เช่นเดียวกัน แต่ไม่มีคุณสมบัติเป็นสารกันโอโซนเหมือนกับสารประเภท N,N'-disubstituted phenylenediamines เช่น N-phenyl-1-naphthylamine (PAN, 24), N-phenyl-2-naphthylamine (PBN, 25), 4,4'-di octyldiphenylamine (ODPA, 26) และ 4,4'-bis(1-phenylethyl)diphenylamine (OSPA, 27) เป็นต้น อย่างไรก็ตาม สารเหล่านี้จะทำให้ผลิตภัณฑ์ยางมีสีตก (staining effect) เนื่องมาจากปฏิกิริยาออกซิเดชั่นของสารเอมีนกับออกซิเจนในอากาศ เมื่อเก็บไว้เป็นระยะเวลานาน จึงไม่เหมาะกับผลิตภัณฑ์ที่มีสีอ่อน



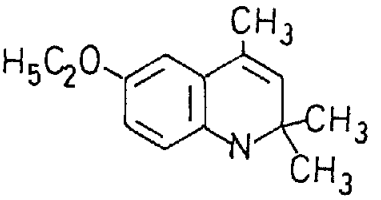
(20)



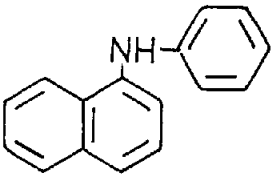
(21)



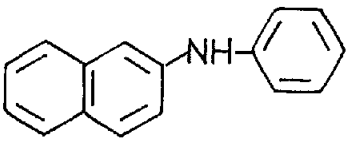
(22)



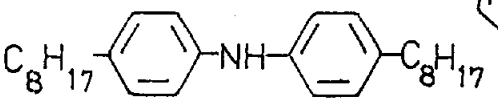
(23)



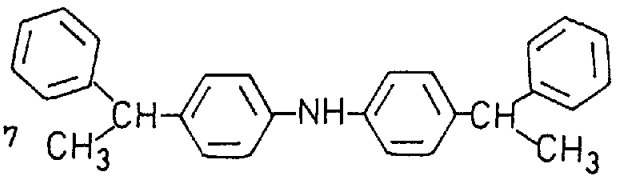
(24)



(25)



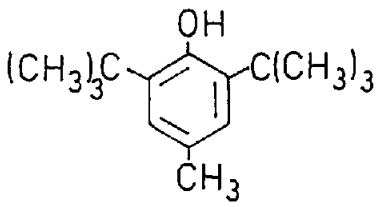
(26)



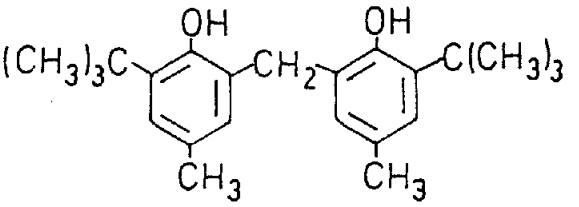
(27)

นอกจากนี้ยังมีสารประเภท substituted phenols ซึ่งไม่ก่อให้เกิดสีตกบนผลิตภัณฑ์ยาง แต่มีคุณสมบัติด้อยกว่าสารประเภทเอมีน กล่าวคือไม่สามารถป้องกันการออกซิ

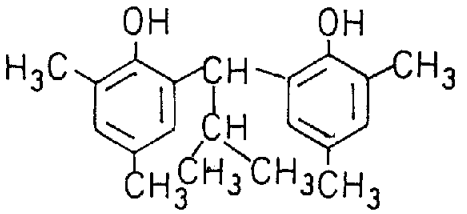
เดชั่นโอโซนและป้องกันการแตกร้าวได้ เช่น 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol (BHT, 28), 2,2'-methylenebis (6-tert-butyl-4-methylphenol) (BPH, 29), 2,2'-isobutylidene bis(4,6 dimethylphenol) (30), 4,4'-thiobis(6-tert-butyl-3-methylphenol) (31) เป็นต้น



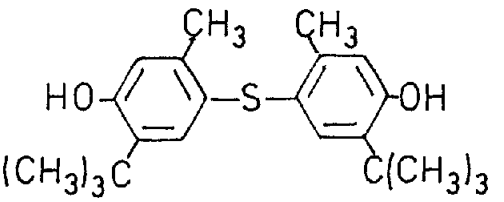
(28)



(29)



(30)



(31)

6. Fillers

เป็นสารที่เติมลงไปเพื่อช่วยผลิตภัณฑ์มีคุณภาพดีขึ้น หรือลดต้นทุนการผลิตให้น้อยลง อาจแบ่งออกได้เป็น 2 ประเภท คือ

6.1 Reinforcing filler เป็นสารที่ช่วยให้ผลิตภัณฑ์มีคุณสมบัติเชิงกล (mechanical properties) ดีขึ้น ได้แก่ แรงดึง (tensile strength) แรงฉีก (tear resistance) ความทนทานต่อการสึกกร่อน (abrasion resistance) และความแข็งตัว (hardening) สารประเภทนี้คือ carbon black, silica (SiO_2), calcium silicate ($CaSiO_3$) และ aluminium silicate $[Al_2(SiO_3)_3]$

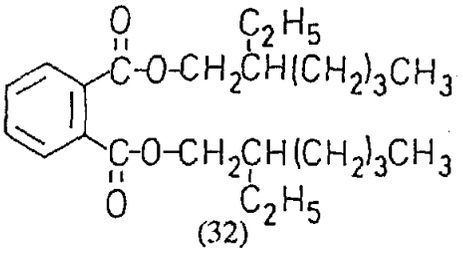
6.2 Extending filler เป็นสารที่ช่วยลดต้นทุนการผลิต และทำให้ผลิตภัณฑ์มีความแข็งเพิ่มขึ้น แต่ไม่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติทางเชิงกลอื่นๆเลย ได้แก่ calcium carbonate ($CaCO_3$), kaolin, talc และ barium sulphate ($BaSO_4$)

นอกจากนี้ extending filler อาจต้องผ่านขบวนการเคลือบผิว (coating) ด้วยกรดไขมัน เช่น stearic acid ก่อนที่จะนำไปใช้ เพื่อให้ผิวลื่นเป็นมัน และไม่เปียกน้ำ ซึ่งจะทำ

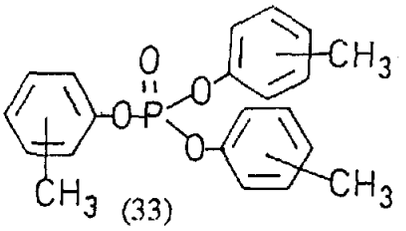
ให้คุณสมบัติเชิงกลของยางดีขึ้นเล็กน้อย โดยเฉพาะความหนืด (viscosity)

7. Plasticisers or softeners

เป็นสารที่ช่วยทำให้ผลิตภัณฑ์อ่อนตัวลง มีความยืดหยุ่นดีขึ้น โดยไม่เกิดปฏิกิริยาทางเคมีใดๆ ทำให้การผสมผสานระหว่างยาง และ filler เข้ากันได้ดี ซึ่งจะช่วยให้ขบวนการผลิตเป็นไปโดยง่าย โดยเฉพาะการขึ้นรูป ได้แก่ น้ำมันพาราฟิน (mineral oil) น้ำมันถั่วเหลือง (soybean oil) น้ำมันลินซีด (linseed oil) และสารอินทรีย์สังเคราะห์อื่นๆ เช่น di-2-ethylhexyl phthalate (32), tricresyl phosphate (33) เป็นต้น



(32)



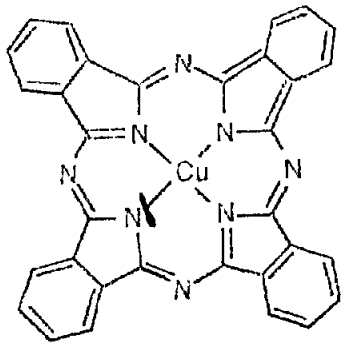
(33)

8. Flame retardants

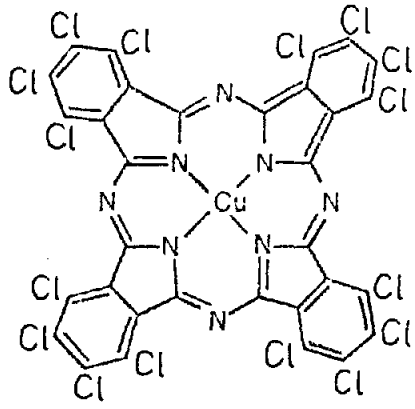
เป็นสารที่ช่วยทำให้การเผาไหม้ของผลิตภัณฑ์ยางเกิดขึ้นได้ยาก ดังนั้นการสลายตัวของผลิตภัณฑ์เป็นก๊าซที่ติดไฟจึงเกิดได้น้อย กล่าวคือจุดสลายตัว (decomposition point) ของยางสูงขึ้น ทำให้ทนความร้อนได้ดีขึ้น สารประเภทนี้ ได้แก่ aluminium hydroxide $[Al(OH)_3]$, magnesium hydroxide $[Mg(OH)_2]$, zinc borate $[Zn(BO_2)_2]$ และ calcium borate $[Ca(BO_2]_2$ เป็นต้น

9. Pigments

เป็นผงสีซึ่งใช้เติมแต่งผลิตภัณฑ์ยางให้มีสีต่างๆ ซึ่งอาจเป็นทั้ง inorganic pigment และ organic pigment เช่น สีขาว จะใช้ titanium oxide (TiO_2) หรือ lithopone (zinc sulphide/barium sulphate) สีแดง หรือสีน้ำตาล จะใช้ ferric oxide (Fe_2O_3) สีน้ำเงิน จะใช้ cobalt oxide (Co_2O_3) หรือ copper phthalocyanine (34) และสำหรับสีเขียว จะใช้ chromic oxide (CrO_3) หรือ copper hexadecachlorophthalocyanine (35) เป็นต้น อย่างไรก็ตาม สีประเภท organic pigment มักจะไม่คงตัว เมื่อใช้ความร้อนสูง แต่ให้ความเข้มของเนื้อสีดีกว่าสีประเภท inorganic pigment ดังนั้นในทางปฏิบัติมักนิยมใช้ร่วมกัน เพื่อให้ความคงทนของเนื้อสีดีขึ้น



(34)



(35)

10. **Lubricants**

เป็นสารที่เติมเข้าไปเพื่อช่วยให้ผิวหน้าของยางมีความลื่น (slipping) มากขึ้นซึ่งจะช่วยลดความฝืด (friction) ของยางที่มีต่อผิวหน้าของโลหะในเครื่องจักร ทำให้ขบวนการผลิตเป็นไปได้โดยง่าย สารประเภทนี้ ได้แก่ zinc stearate, calcium stearate, erucamide (36), และ N,N'-ethylenebis(stearamide) (37) เป็นต้น

$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_{11}CO_2H$

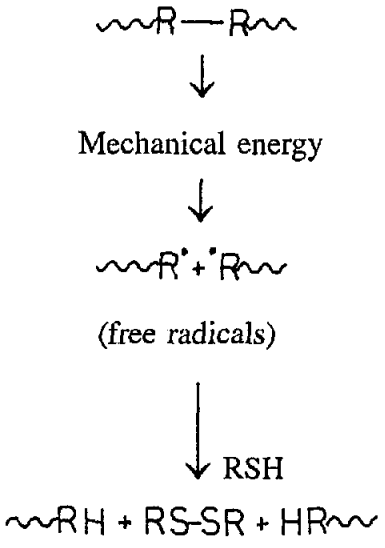
(36)

$H_{35}C_{17}\overset{O}{\overset{\|}{C}}NHCH_2CH_2NH\overset{O}{\overset{\|}{C}}C_{17}H_{35}$

(37)

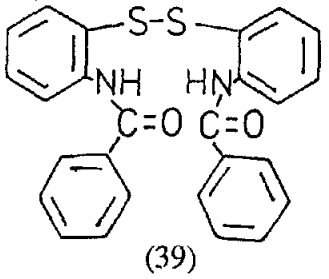
11. **Peptisers or Masticating agents**

เป็นสารที่เติมลงไปเพื่อให้ทำปฏิกิริยากับสารโพลีเมอร์ ทำให้สารโพลีเมอร์มีสายโซ่ (chain) สั้นลง ขบวนการนี้จะเรียกว่า การย่อยสลาย (mastication) ซึ่งเกิดขึ้นโดยการบดยางในถังผสม (mixer) ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน ที่อุณหภูมิ <100 °ซ โดยใช้ระยะเวลาประมาณ 3 - 4 นาที ผลที่เกิดขึ้นจะทำให้สายโซ่ของสารโพลีเมอร์แตกออกเป็นแรดิคอลอิสระ (free radicals) ซึ่งสามารถรวมตัวใหม่กับสาร peptiser ทำให้สายโซ่ที่เกิดใหม่มีความเสถียรมากขึ้น และไม่เกิดการย่อยสลายต่อไป (ดังแสดงในรูปที่ 1) ดังนั้นยางที่ได้จะอ่อนตัวและมีความหนืดลดลง ทำให้การผสมผสานกับเติมแต่งอื่นๆรวมกันเป็นเนื้อเดียวกันได้ง่าย สารประเภทนี้ ได้แก่ pentachlorothiophenol



รูปที่ 1 ขบวนการย่อยสลายของสารโพลีเมอร์โดยใช้ peptiser (PCTP, 38), n-dodecanethiol ($C_{12}H_{23}SH$) และ 2,2'-dibenzamidodiphenyl disulphide (DBD, 39) เป็นต้น

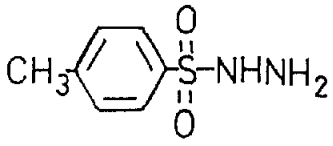
(38)



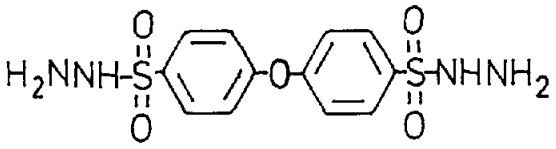
(39)

12. Blowing agents

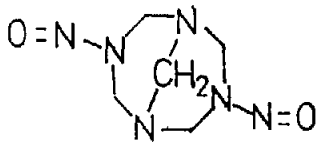
เป็นสารที่เติมในขบวนการผลิตยางเพื่อทำให้เกิดก๊าซที่อุณหภูมิสูง โดยเฉพาะก๊าซไนโตรเจน และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งจะแทรกซึมเข้าในเนื้อของยาง ทำให้รูพรุนและมีโครงสร้างยืดหยุ่นแบบโฟม (foam structure) จึงเหมาะที่ใช้ในการผลิตยางประเภทฟองน้ำ สารที่ใช้ในการทำให้เกิดก๊าซมีทั้งที่เป็นสารอนินทรีย์ เช่น sodium hydrogencarbonate ($NaHCO_3$), ammonium hydrogencarbonate (NH_4HCO_3) และ ammonium carbonate $[(NH_4)_2CO_3]$ เป็นต้น รวมทั้งสารอินทรีย์ เช่น p-toluenesulphonylhydrazide (40), 4,4'-oxybis(benzenesulphonylhydrazide) (41), N,N'-dinitrosopentamethylenetetramine (42) และ 1,1'-azobis(formamide) (43) เป็นต้น



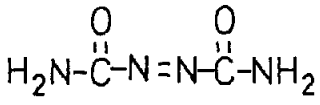
(40)



(41)



(42)



(43)

ในขบวนการผลิตยาง สารเติมแต่งชนิดต่างๆจะถูกผสมลงในยางดิบในอัตราส่วนต่างกัน ซึ่งขึ้นอยู่กับชนิดของยางทั้งยางธรรมชาติและยางสังเคราะห์ และชนิดของผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ สูตรพื้นฐานของยางมีองค์ประกอบดังนี้

Rubber	70 - 90 %
Sulphur	0.2 - 5 %
Plasticiser	5 - 10 %
Peptiser	0.2 - 0.3 %
Antioxidant	1 - 1.5 %
Vulcanisation accelerator	0.5 - 1.5 %
Vulcanisation activator	1 - 5 %
Lubricant	1 - 3 %
Pigment	as required
Filler	as required

1.2 วัตถุประสงค์

1. เพื่อหาความบริสุทธิ์ของสารเติมแต่งที่ใช้ในอุตสาหกรรมยาง
2. เพื่อวิเคราะห์หาโครงสร้างทางเคมีของสารเติมแต่ง
3. เพื่อทำให้กรมศุลกากรสามารถจัดพิกัดอัตราภาษีนำเข้าของสารเติมแต่งได้อย่างถูกต้อง
4. เพื่อพัฒนาวิธีวิเคราะห์สารอินทรีย์ที่มีโครงสร้างซับซ้อนโดยใช้เครื่องมือชั้นสูง

1.3 ประโยชน์ที่ได้รับ

1. ทำให้ทราบวิธีและเทคนิคทางเคมีในการตรวจวิเคราะห์และพิสูจน์โครงสร้างทางเคมีของสารเติมแต่งที่ใช้ในยาง
2. สามารถนำข้อมูลที่ได้ไปประกอบการพิจารณาจัดเก็บพิกัดอัตราภาษีศุลกากร
3. สามารถนำเทคนิคใหม่ๆและเครื่องมือชั้นสูงมาใช้ให้เกิดประโยชน์ต่อการศึกษาและพัฒนาวิธีวิเคราะห์ทางเคมี
4. เป็นแนวทางในการศึกษาวิธีวิเคราะห์สารอินทรีย์ที่ใช้ในผลิตภัณฑ์ต่างๆ อาทิ พลาสติก สี กาว และ สิ่งทอ เป็นต้น

1.4 ระยะเวลาดำเนินการ

มิถุนายน 2537 -สิงหาคม 2537 (3 เดือน)

3. วัสดุอุปกรณ์และสารเคมี

2.1 เครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

2.1.1 เครื่องฟูเรียทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (Fourier Transform Infrared Spectrometer) รุ่น 1720 ยี่ห้อ Perkin Elmer ประเทศอังกฤษ (จากกรมวิทยาศาสตร์บริการ)

2.1.2 เครื่องแมสสเปกโทรมิเตอร์ (Mass Spectrometer) รุ่น Profile ยี่ห้อ Kratos ประเทศอังกฤษ (จากกรมวิทยาศาสตร์บริการ)

2.1.3 เครื่องหาจุดหลอมเหลว (Digital Melting Point Apparatus) รุ่น 9200 ยี่ห้อ Electrothermal ประเทศอังกฤษ (จากกรมวิทยาศาสตร์บริการ)

2.2 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

2.2.1 สารละลายแอมโมเนีย (ammonia solution) เข้มข้น 25 % ชนิด laboratory grade

2.2.2 อะซิโตน (acetone) ชนิด reagent grade

2.2.3 กรดอะซิติกเข้มข้น (glacial acetic acid) ชนิด reagent grade

2.2.4 เบนซิดีน (benzidine) ชนิด laboratory grade

2.2.5 กรดซิตริก (citric acid) ชนิด reagent grade

2.2.6 คอปเปอร์ (I) คลอไรด์ (copper (I) chloride) ชนิด reagent geade

2.2.7 เอทานอล (ethanol) 95 % ชนิด commercial grade

2.2.8 เอทิลอะซิเตต (ethyl acetate) ชนิด commercial grade

2.2.9 กรดไฮโดรคลอริก (hydrochloric acid) เข้มข้น 36 % ชนิด reagent grade

2.2.10 เมอคิวรี (II) ออกไซด์ (mercury (II) oxide) ชนิด reagent grade

2.2.11 กรดโมลิบดิก (molybdic acid) ชนิด reagent grade

2.2.12 ปิโตรเลียมอีเธอร์ (petroleum ether) จุดเดือด 60 - 80°ซ ชนิด commercial grade

2.2.13 ควิโนลีน (quinoline) ชนิด laboratory grade

2.2.14 ซิลเวอร์ไนเตรต (silver nitrate) ชนิด reagent grade

2.2.15 โซเดียมไนโตรพรัสไซด์ (sodium nitroprusside)ชนิด laboratory grade

2.2.16 โซเดียมไฮดรอกไซด์ (sodium hydroxide) ชนิด reagent grade

2.2.17 โซเดียมซัลเฟตที่ปราศจากน้ำ (anhydrous sodium sulphate) ชนิด laboratory grade

2.2.18 โซเดียมไทโอซัลเฟต (sodium thiosulphate) ชนิด reagent grade

2.2.19 กรดซัลฟิวริก (sulphuric acid) เข้มข้น ชนิด reagent grade

2.2.20 โทลูอีน (toluene) ชนิด commercial grade

3. วิธีดำเนินการ

3.1 การทดสอบการละลาย (solubility test)

นำสารตัวอย่างประมาณ 20 มิลลิกรัม ใส่ในหลอดทดสอบขนาด 50 x 7.5 มม. และเติมปิโตรเลียมอีเธอร์ (จุดเดือด 60-80°ซ) 1 ลูกบาศก์เซนติเมตรพร้อมทั้งเขย่าให้เข้ากัน สังเกตผลที่เกิดขึ้น นำสารตัวอย่างมาทดลองซ้ำในตัวทำละลายอื่นๆ คือ โทลูอีน ไดคลอโรมีเทน อะซิโตน เอทานอล น้ำ สารละลาย 5 % กรดไฮโดรคลอริก และ 5 % โซเดียมไฮดรอกไซด์ ตามลำดับ สังเกตผลที่เกิดขึ้น

3.2 Sodium fusion test

ใส่ชิ้นของโลหะโซเดียมขนาดเม็ดข้าวสารที่ล้างด้วยปิโตรเลียมอีเธอร์ (จุดเดือด 60 - 80°ซ) ลงในหลอดทดสอบขนาด 50 x 7.5 มม. นำหลอดทดสอบมาให้ความร้อนบน open flame ในตะเกียงบุนเซนจนกระทั่งโซเดียมเริ่มหลอม และมีไอสีขาวลอยอยู่เหนือก้นหลอดประมาณ 1 เซนติเมตร เติมสารตัวอย่างประมาณ 20 มิลลิกรัมลงไปและนำหลอดไปเผาให้ร้อนแดง หลังจากนั้นนำหลอดทดสอบมาจุ่มลงในบีกเกอร์ขนาด 25 ลูกบาศก์เซนติเมตรที่มีน้ำกลั่น 10 ลูกบาศก์เซนติเมตรทันทีเพื่อทำให้หลอดแตกออกจากกัน และทำให้ชิ้นโซเดียมที่เหลือทำปฏิกิริยากับน้ำจนหมด กรองบนกระดาษกรอง และเก็บส่วนที่กรองได้ (filtrate) ไว้ทดสอบต่อไป

3.2.1 Nitrogen test

a) Benzidinium acetate reagent

ชั่งเบนซิดีน 1.0 กรัมใส่ลงบีกเกอร์ขนาด 250 ลูกบาศก์เซนติเมตรและเติมกรดอะซิติกเข้มข้น 1 ลูกบาศก์เซนติเมตร เติมน้ำกลั่น 25 ลูกบาศก์เซนติเมตรและทำให้ร้อนบน hot plate กวนจนกระทั่งสารละลายหมด ทิ้งไว้ให้เย็น กรอง และเติมน้ำกลั่นอีกจนครบ 100 ลูกบาศก์เซนติเมตร

b) Copper (I) chloride reagent

ชั่งคอปเปอร์ (I) คลอไรด์ 0.1 กรัมใส่ลงในบีกเกอร์ขนาด 250 ลูกบาศก์เซนติเมตร และเติมกรดอะซิติกเข้มข้น 2 ลูกบาศก์เซนติเมตร เติมน้ำ

กรมวิทยาศาสตร์บริการ

กลั่น 50 ลูกบาศก์เซนติเมตรและให้ความร้อนบน hot plate กวนจนกระทั่งสารละลายจนหมด ทิ้งไว้ให้เย็น กรอง และเติมน้ำกลั่นอีกจนครบ 100 ลูกบาศก์เซนติเมตร

นำสารละลายที่กรองได้ (จากข้อ 3.2) ประมาณ 2 ลูกบาศก์เซนติเมตรใส่ลงในหลอดทดสอบขนาด 150 x 12 มิลลิเมตร เติมสารละลายผสมของ reagent A และ reagent B ในอัตราส่วน 1 : 1 จำนวน 1 ลูกบาศก์เซนติเมตร สังเกตดูการเปลี่ยนแปลงของสารละลาย ถ้ามีวงแหวนสีน้ำเงินเกิดขึ้น แสดงว่ามีธาตุไนโตรเจน

3.2.2 Sulphur test

a) Sodium nitroprusside reagent

ชั่งโซเดียมไนโตรพรัสไซด์ 2 กรัมใส่ลงในบีกเกอร์ 250 ลูกบาศก์เซนติเมตร เติมน้ำกลั่น 100 ลูกบาศก์เซนติเมตรและกวนจนกระทั่งสารละลายจนหมด กรองและเก็บไว้ในขวดสีน้ำตาล

นำสารละลายที่กรองได้จาก (ข้อ 3.2) ประมาณ 2 ลูกบาศก์เซนติเมตรใส่ลงในหลอดทดสอบขนาด 150 x 12 มิลลิเมตร เติมสารละลายของ reagent ข้างบน 2 หยด สังเกตดูการเปลี่ยนแปลงของสารละลาย ถ้ามีสารละลายเปลี่ยนเป็นสีน้ำเงิน แสดงว่ามีธาตุกำมะถัน

3.2.3 Halogen test

นำสารละลายที่กรองได้จาก (ข้อ 3.2) ประมาณ 2 ลูกบาศก์เซนติเมตรใส่ลงในหลอดทดสอบขนาด 150x12 มิลลิเมตร เติมสารละลายกรดไนตริกเจือจางจนกระทั่งสารละลายมีฤทธิ์เป็นกรด จากนั้นนำสารละลายมาต้มให้เดือดเพื่อไล่กำมะถันออก ทิ้งไว้ให้เย็นและเติมสารละลาย 10 % ของซิลเวอร์ไนเตรต 2-3 หยด สังเกตดูการเปลี่ยนแปลงของสารละลาย ถ้ามีตะกอนขาว หรือตะกอนสีขาวแกมเหลืองเกิดขึ้น แสดงว่ามีธาตุฮาโลเจนเป็นองค์ประกอบ

3.2.3 Phosphate test

a) Citric-molybdic acid reagent

ชั่งโซเดียมไฮดรอกไซด์ 6 กรัมใส่ลงในบีกเกอร์ขนาด 500 ลูกบาศก์

เซนติเมตร เติมน้ำกลั่น 200 ลูกบาศก์เซนติเมตร และกวนด้วยแท่งแก้วจนกระทั่งโซเดียมไฮดรอกไซด์ละลายจนหมด เติมกรดโมลิบดิก 27 กรัมและกวนต่อไปจนกระทั่งกรดละลายจนหมด หลังจากนั้นเติมกรดซิตริก 30 กรัม และกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 70 ลูกบาศก์เซนติเมตรลงไปในบีกเกอร์ตามลำดับ และน้ำกลั่นอีก 100 ลูกบาศก์เซนติเมตร กวนอีกครั้งจนกระทั่งได้สารละลายเป็นเนื้อเดียวกัน กรองและเก็บไว้ในขวดสีน้ำตาล

b) Quinoline hydrochloride reagent

ตวงควิโนลิน 25 ลูกบาศก์เซนติเมตรใส่ลงในขวดปริมาตรขนาด 500 ลูกบาศก์เซนติเมตร เติมกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 30 ลูกบาศก์เซนติเมตร และน้ำกลั่นจนครบ 500 ลูกบาศก์เซนติเมตร พร้อมเขย่าให้เป็นเนื้อเดียวกัน

นำสารละลายที่กรองได้จาก (ข้อ 3.2) ประมาณ 2 ลูกบาศก์เซนติเมตรใส่ลงในหลอดทดสอบขนาด 150 x 12 มิลลิเมตร เติมกรดไนตริกเจือจางจนกระทั่งสารละลายมีฤทธิ์เป็นกรด และนำไปต้มเป็นเวลา 2 นาที แล้วเติมสารละลายของ reagent A 1 ลูกบาศก์เซนติเมตร และต้มให้เดือดอีกครั้งหนึ่ง หลังจากนั้นจึงเติมสารละลายของ reagent B 1 ลูกบาศก์เซนติเมตร สังเกตดูการเปลี่ยนแปลงของสารละลาย ถ้ามีตะกอนสีเหลืองเกิดขึ้น แสดงว่ามีธาตุฟอสฟอรัสเป็นองค์ประกอบ

3.3 Ignition test

นำสารตัวอย่างประมาณ 1 กรัมใส่ลงในฝาครูซิเบิลชนิดปอร์ซิเลน และไปให้ความร้อนบน open flame ของตะเกียวบุนเซน สังเกตดูการเปลี่ยนแปลง ถ้าสารตัวอย่างสามารถติดไฟได้ ให้เปลวไฟสีเหลือง และไม่มีเถ้าเหลืออยู่ แสดงว่าเป็นสารอินทรีย์ล้วน

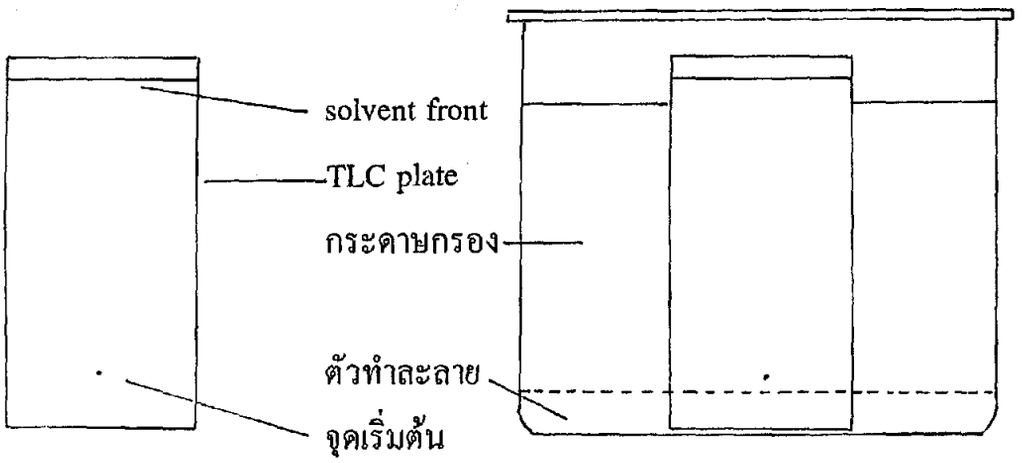
3.4 การหาความบริสุทธิ์ของสารตัวอย่างโดย Thin layer chromatography

<u>วัสดุที่ใช้</u> TLC plate เคลือบด้วย silica gel ที่มีความหนา 0.2 มิลลิเมตร ขนาด 50x20 มิลลิเมตร ของบริษัท Merck

<u>ตัวทำละลาย</u> ปิโตรเลียมอีเธอร์ (จุดเดือด 60 - 80°ซ) ผสมกับเอทิลอะซิเตต ในอัตราส่วน 4 : 1

<u>วิธีตรวจสอบ</u> แสงอัลตราไวโอเลต ที่ 254 นาโนมิเตอร์ (nm)

นำสารตัวอย่าง 20 มิลลิกรัม ละลายในโทลูอีน 1 ลูกบาศก์เซนติเมตร และใช้ capillary tube ที่มีปลายแหลมจุ่มลงในสารละลายของสารตัวอย่าง และ spot ลงบน TLC plate ให้อยู่สูงจากปลายล่าง 1 เซนติเมตร (ดังในรูปที่ 1)



<u>รูปที่ 1</u> การหาความบริสุทธิ์โดย thin layer chromatography

นำ plate ที่เตรียมได้จุ่มลงในบีกเกอร์ขนาด 250 ลูกบาศก์เซนติเมตร ที่มีตัวทำละลายผสมข้างต้น 10 ลูกบาศก์เซนติเมตร โดยวางในแนวตั้ง และให้ spot ของสารตัวอย่างอยู่เหนือระดับของตัวทำละลาย พร้อมกับใส่กระดาษกรองไว้ข้างผนังของบีกเกอร์เพื่อช่วยทำให้เกิดการอิ่มตัวของตัวทำละลายภายในบีกเกอร์ (ตามรูปที่ 1) ปล่อยให้ตัวทำละลายเคลื่อนขึ้นไปถึง solvent front หลังจากนั้นนำ plate ออกจากบีกเกอร์และเป่าให้แห้งด้วย air blower นำ plate ที่แห้งไปส่องดูใต้แสงอัลตราไวโอเลตเพื่อดูความบริสุทธิ์ของสารตัวอย่าง และทำเครื่องหมายบนตำแหน่งของ spot ที่เคลื่อนขึ้นมา วัดระยะทางของ spot และของ solvent front จากจุดเริ่มต้นเพื่อหาค่า R_f value โดยใช้สูตร

$$R_f = \frac{\text{ระยะทางของ spot centre จากจุดเริ่มต้น}}{\text{ระยะทางของ solvent front จากจุดเริ่มต้น}}$$

3.5 การวิเคราะห์โครงสร้างโดย Fourier Transform infrared spectroscopy

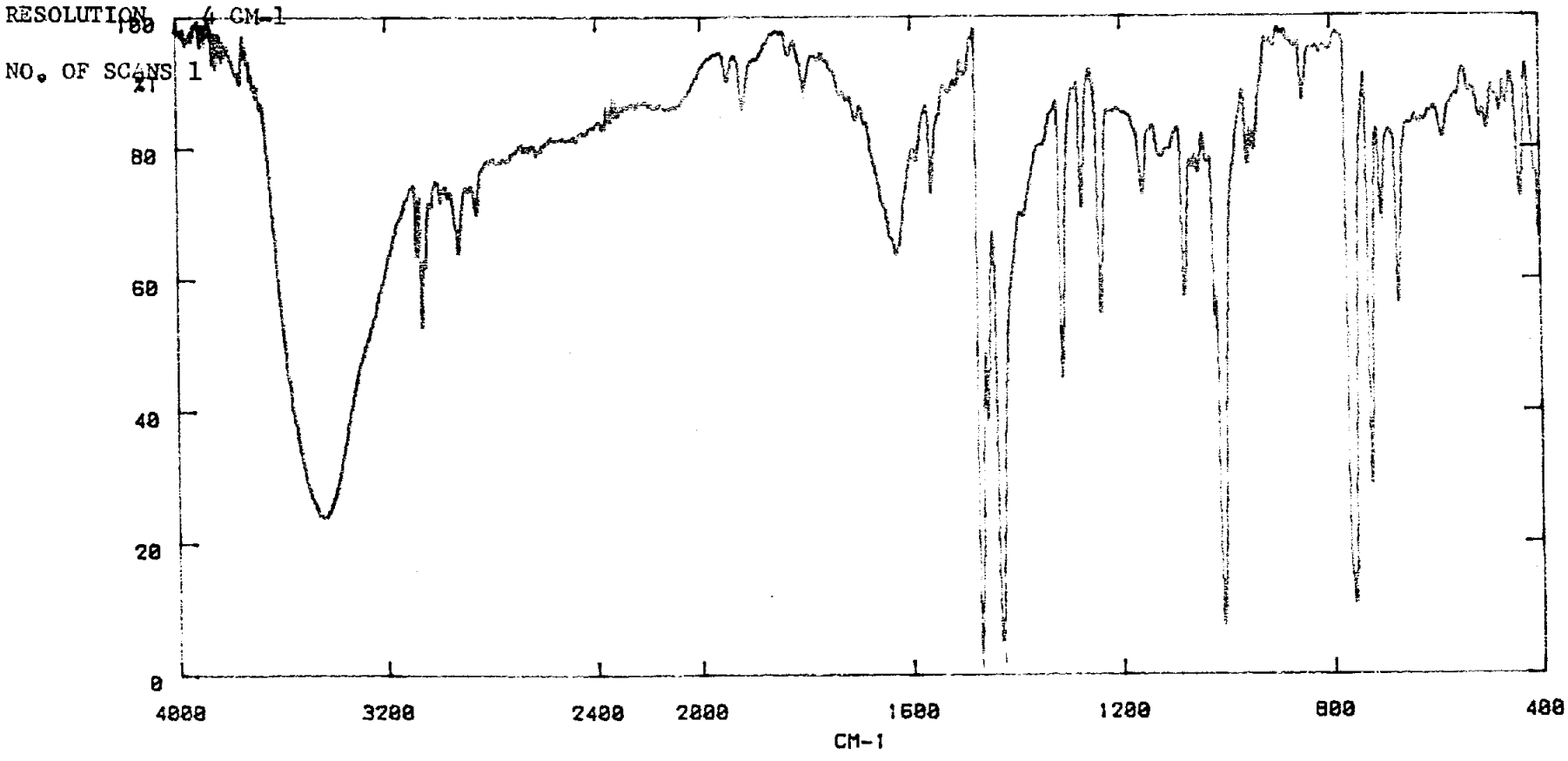
นำสารตัวอย่าง 2 มิลลิกรัมผสมกับโปแตสเซียมโบรไมด์ที่อบแห้งแล้ว 100 มิลลิกรัมมาบดให้ละเอียด แล้วนำไปอัดเม็ดให้เป็น KBr disc โดยใช้เครื่องอัดเม็ด (press) จากนั้นนำ KBr disc ที่เตรียมได้ไปวิเคราะห์อินฟราเรดสเปกตรัม โดยใช้เครื่องอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ และให้ผลสเปกตรัม (ดังในรูปที่ 2)

3.6 การหาน้ำหนักโมเลกุลโดย Mass spectrometry

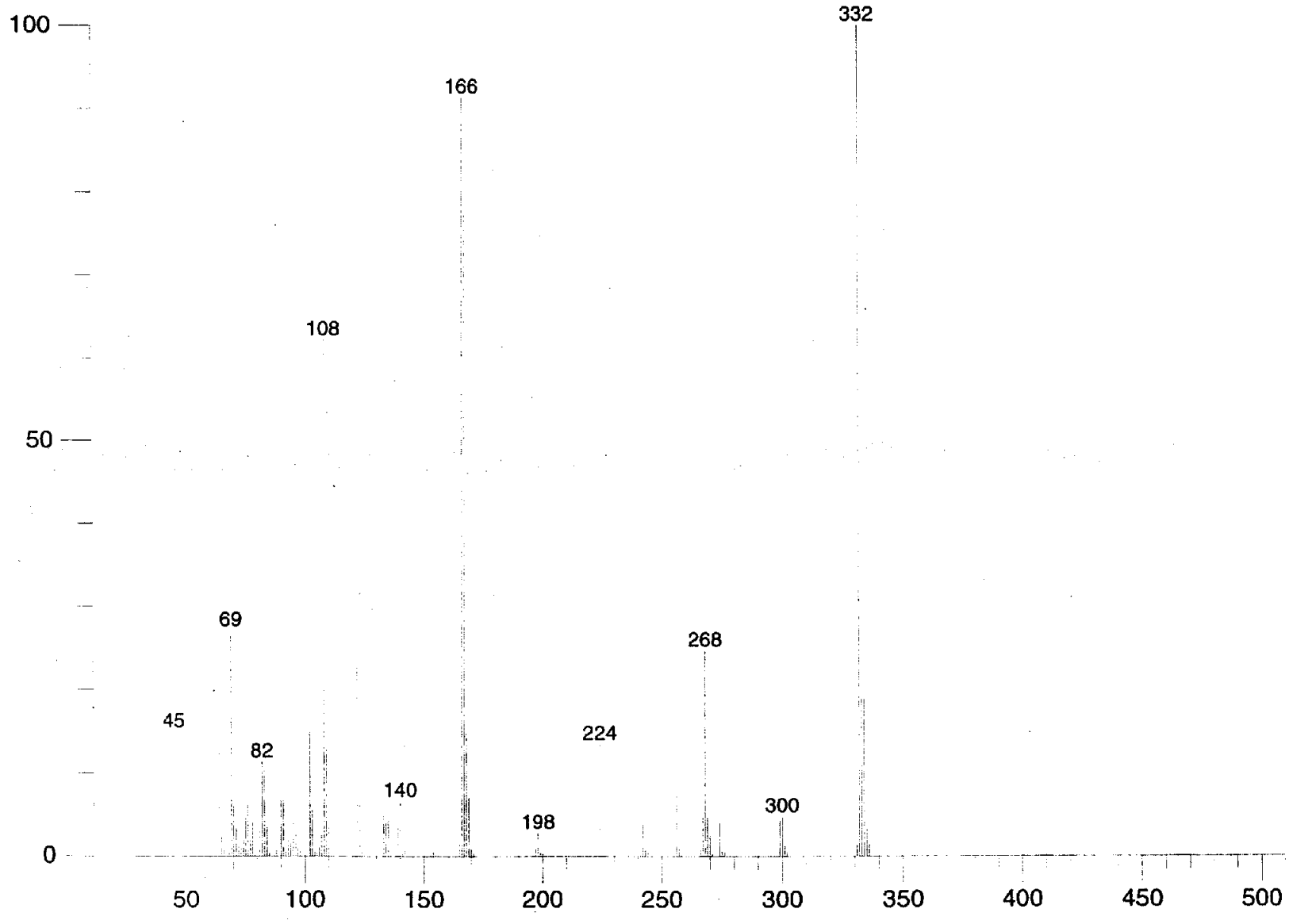
นำสารตัวอย่าง 2 มิลลิกรัมละลายในไดคลอโรมีเทน 1 ลูกบาศก์เซนติเมตร เติมสารละลายที่ได้ 1 หยดลงใน solid probe โดยใช้ dropper วิเคราะห์แมสสเปกตรัม โดยใช้เครื่องแมสสเปกโทรมิเตอร์ และให้ผลสเปกตรัม (ดังในรูปที่ 3)

3.7 การวิเคราะห์หาปริมาณไนโตรเจนโดย Kjeldahl digestion method

ชั่งสารตัวอย่าง 1 กรัมโดยอ่านค่าได้ละเอียดถึง 1 มิลลิกรัม ใส่ลงในขวดเจลดาห์ (Kjedahl flask) ขนาด 500 ลูกบาศก์เซนติเมตร เติมโซเดียมซัลเฟตที่ปราศจากน้ำ (Na_2SO_4) และเมอคิวรี (II) ออกไซด์ (HgO) 10 และ 0.7 กรัมตามลำดับ จากนั้นเติมกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 25 ลูกบาศก์เซนติเมตร และนำขวดเจลดาห์ไปให้ความร้อนบน hot plate เป็นเวลา 4 ชั่วโมงจนกระทั่งสารอินทรีย์ย่อยสลายเปลี่ยนเป็นสารละลายไม่มีสี ทิ้งไว้ให้เย็น เติมน้ำกลั่น 100 ลูกบาศก์เซนติเมตร และกวนจนกระทั่งของแข็งที่เกิดขึ้นละลายจนหมด ถ่ายสารละลายที่ได้ลงในขวดก้นกลมขนาด 1000 ลูกบาศก์เซนติเมตรและล้างด้วยน้ำกลั่นประมาณ 200 ลูกบาศก์เซนติเมตรพร้อมกับใส่ลูกปัดแก้ว (anti-bumping granule) 2 - 3 ชิ้น นำขวดกลั่นไปให้ความร้อนบนเตากลั่น และเติมสารละลาย 8 % ของโซเดียมไทโอซัลเฟต 25 ลูกบาศก์เซนติเมตร หลังจากนั้นเติมสารละลายเข้มข้น 45 %ของโซเดียมไฮดรอกไซด์ 120 ลูกบาศก์เซนติเมตร ลงไปทันทีพร้อมกับปิดปากขวดด้วยจุกยาง ซึ่งมีหลอดแก้วต่อกับเครื่องควบแน่นของเครื่องกลั่นไนโตรเจน อีกปลายด้านหนึ่งของเครื่องควบแน่นจุ่มลงในขวดรูปกรวยขนาด 500 ลูกบาศก์เซนติเมตรที่มีสารละลายกรดซัลฟิวริกเจือจาง (1N) 25 ลูกบาศก์เซนติเมตร



รูปที่ 2 อินฟราเรดสเปกตรัมของ Accel NOS



รูปที่ 3 แมสสเปกตรัมของ Accel NOS

โดยใช้ปิเปต และเติมเมทิลเรดอินดิเคเตอร์ 2 - 3 หยด ให้ความร้อนกับขวดกลั่นจนกระทั่งของผสมเริ่มเดือด และมีของเหลวกลั่นตัวออกมา กลั่นต่อไปจนกระทั่งของเหลวในขอดรูปกรวยมีปริมาตรประมาณ 300 ลูกบาศก์เซนติเมตร ปิดเครื่องกลั่นและนำขวดจนกระทั่งถึง end point (จากสารละลายสีแดงเปลี่ยนเป็นสีเหลือง) จดปริมาตรของสารละลายด่างที่ใช้ ทำเช่นเดียวกันกับแบลงค์ (blank) ซึ่งใช้สารละลายกรดซัลฟิวริกเจือจาง (1N) 25 ลูกบาศก์เซนติเมตรอย่างเดียว และจดปริมาตรของสารละลายด่างที่ใช้ ดังนั้นปริมาณของไนโตรเจนสามารถคำนวณได้จาก

$$\% N = \frac{(A - B) \times N \times 1.4}{m}$$

เมื่อ A = ปริมาตรของสารละลาย NaOH ที่พอดีกับ blank (ลบ.ซม.)

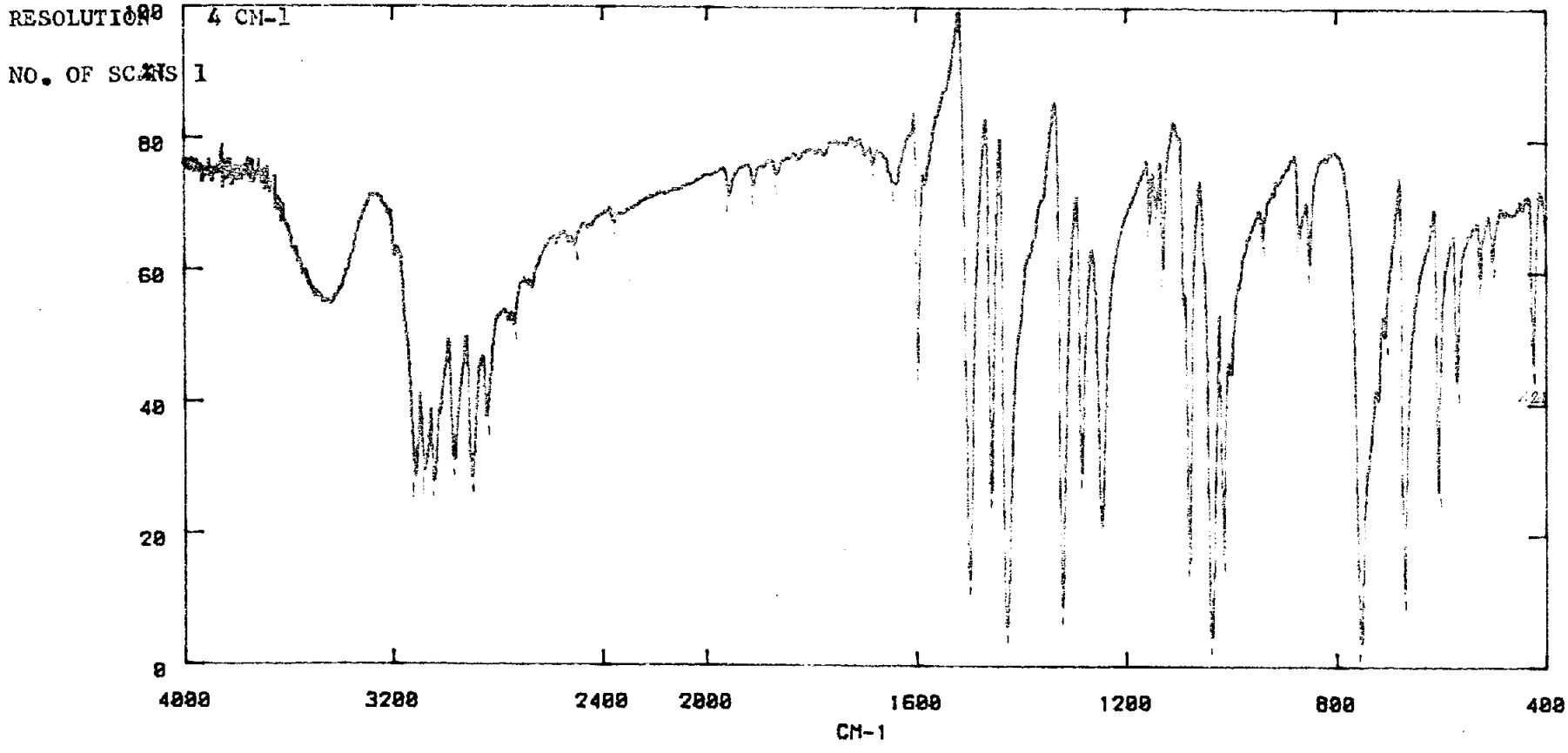
B = ปริมาตรของสารละลาย NaOH ที่พอดีกับกรดที่เหลือ (ลบ.ซม.)

N = Normality ของสารละลาย NaOH ที่ใช้

m = มวลของสารตัวอย่างที่ใช้ (กรัม)

3.8 การเตรียม 2-mercaptobenzothiazole จากสารตัวอย่าง

ชั่งสารตัวอย่าง 1.66 กรัม ใส่ในขวดก้นกลม 2 คอขนาด 100 ลูกบาศก์เซนติเมตรซึ่งมีไดเมทิลฟอร์มาไมด์ (dimethylformamide, DMF) 30 ลูกบาศก์เซนติเมตร และผงสังกะสี 0.65 กรัม (0.01 โมลอะตอม) และต่อเข้ากับเครื่องควบแน่น นำขวดก้นกลมไปให้ความร้อนใน oil bath ที่อุณหภูมิ 80°ซ จากนั้นค่อยๆเติมสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเจือจาง (6N) 15 ลูกบาศก์เซนติเมตรจาก dropping funnel ทีละหยดเป็นเวลา 15 นาที หลังจากฟองก๊าซไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นเริ่มลดน้อยลง ปล่อยให้ปฏิกิริยาดำเนินต่อไปที่อุณหภูมิ 80°ซ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และทิ้งไว้ให้เย็น จากนั้นเทสารละลายที่ได้ลงในบีกเกอร์ขนาด 400 ลูกบาศก์เซนติเมตรที่มีน้ำกลั่น 100 ลูกบาศก์เซนติเมตร จะได้ตะกอนสีเหลืองอ่อนเกิดขึ้น กรองตะกอนที่ได้และล้างด้วยน้ำกลั่นหลายครั้ง ทิ้งไว้ให้แห้ง นำของแข็งที่ได้ (1.24 กรัม) มาตกผลึกใหม่ในโทลูอีน 2 ครั้ง



รูปที่ 4 อินฟราเรดสเปกตรัมของ 2-mercaptobenzothiazole

แยกได้ผลึกรูปเข็มสีเหลืองอ่อน (1.12 กรัม) คิดเป็นผลผลิต 67 % yield มีจุดหลอมเหลว 180 - 181.5^{o}ซ นำผลึกที่ได้ไปวิเคราะห์อินฟาเรดสเปกตรัม และให้ผลสเปกตรัม (ดังในรูปที่ 4)

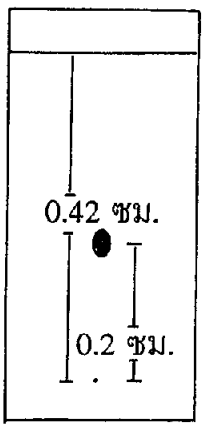
4. ผลการวิเคราะห์และวิจารณ์ผล

จากการวิเคราะห์เบื้องต้นของสารตัวอย่างที่ได้รับจากกรมศุลกากร ชื่อ Accel NOS หมายเลขปฏิบัติการ SL 683 ซึ่งมีลักษณะเป็นผงละเอียดสีเหลืองอ่อนและมีกลิ่นเฉพาะตัว พบว่าสารดังกล่าวละลายได้ดีในโทลูอีนที่ร้อน แต่ไม่ละลายในตัวทำละลายอื่นๆ (ดังแสดงในตารางที่ 1) เมื่อนำสารตัวอย่างมาทดสอบการเผาไหม้ (Ignition test) พบว่าสามารถติดไฟได้ ให้เปลวไฟสีเหลืองส้ม มีเขม่ามาก และไม่มีเถ้าเหลืออยู่ แสดงว่าสารตัวอย่างเป็นสารอินทรีย์ล้วน ซึ่งอาจจะเป็นสารอะโรมาติกที่ไม่มีสมบัติเป็นกรด และด่าง จากการวิเคราะห์ธาตุโดย sodium fusion test พบว่าสารตัวอย่างมีธาตุไนโตรเจนและธาตุกำมะถันเป็นองค์ประกอบเท่านั้น แต่ไม่พบธาตุฮาโลเจนและธาตุฟอสฟอรัสประกอบอยู่ด้วย

ตัวทำละลาย	ผลทดสอบ
ปิโตรเลียมอีเธอร์ (จุดเดือด 60 - 80°)	ไม่ละลาย
โทลูอีน	ละลายได้ดีเมื่อร้อน
ไดคลอโรมีเทน	ละลายได้บางส่วน
อะซิโตน	ละลายได้เล็กน้อย
เอทานอล	ไม่ละลาย
น้ำ	ไม่ละลาย
5 % กรดไฮโดรคลอริก	ไม่ละลาย
5 % โซเดียมไฮดรอกไซด์	ไม่ละลาย

ตารางที่ 1 การทดสอบการละลายของสาร Accel NOS ในตัวทำละลายต่างๆ

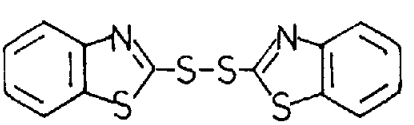
เมื่อนำสารตัวอย่างมาหาความบริสุทธิ์โดยวิธี thin-layer chromatogtaphy ซึ่งใช้ตัวทำละลายผสมของปิโตรเลียมอีเธอร์ และเอทิลอะซิเตต ในอัตราส่วน 1 : 1 พบว่าสารตัวอย่างให้เพียง 1 spot ซึ่งมีค่า R_f = 0.48 (ดังในรูปที่ 5) แสดงว่า สารตัวอย่างเป็นสารเดี่ยว (single compound) เท่านั้น



$$R_f = \frac{0.2}{0.42} = 0.48$$

รูปที่ 5 TLC chromatogram ของ Accel NOS

จากผลการวิเคราะห์อินฟราเรดสเปกตรัมของสารตัวอย่าง Accel NOS (ในรูปที่ 2) พบว่าสารตัวอย่างไม่มี C=O absorption band ที่ 1700 - 1800 cm^{-1} แสดงว่า สารตัวอย่างไม่ใช่สารประเภทอัลดีไฮด์ (aldehydes) คีโตน (ketones) เอสเตอร์ (esters) หรือเอไมด์ (amides) แต่พบ C=C absorption band และ C=N absorption bands ของ aromatic ring ที่ 1560 cm^{-1} และ 1470 - 1430 cm^{-1} ตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบ C-S absorption band ที่ 1006 cm^{-1} จึงเป็นไปได้ว่าสารตัวอย่างอาจเป็นสารประเภทซัลไฟด์ (sulphides) หรือ ไดซัลไฟด์ (disulphides) เมื่อแปลผลอินฟราเรดสเปกตรัมที่ได้ (ดังแสดงในตารางที่ 2) และนำอินฟราเรดสเปกตรัมมาเปรียบเทียบกับสเปกตรัมอ้างอิง[3] พบว่าสารตัวอย่างมีโครงสร้างเป็น 2,2'-dithio(benzothiazole) หรือ bis(benzothiazol-2-yl) disulphide (7) และมีโครงสร้างทางเคมีเป็น



(7)

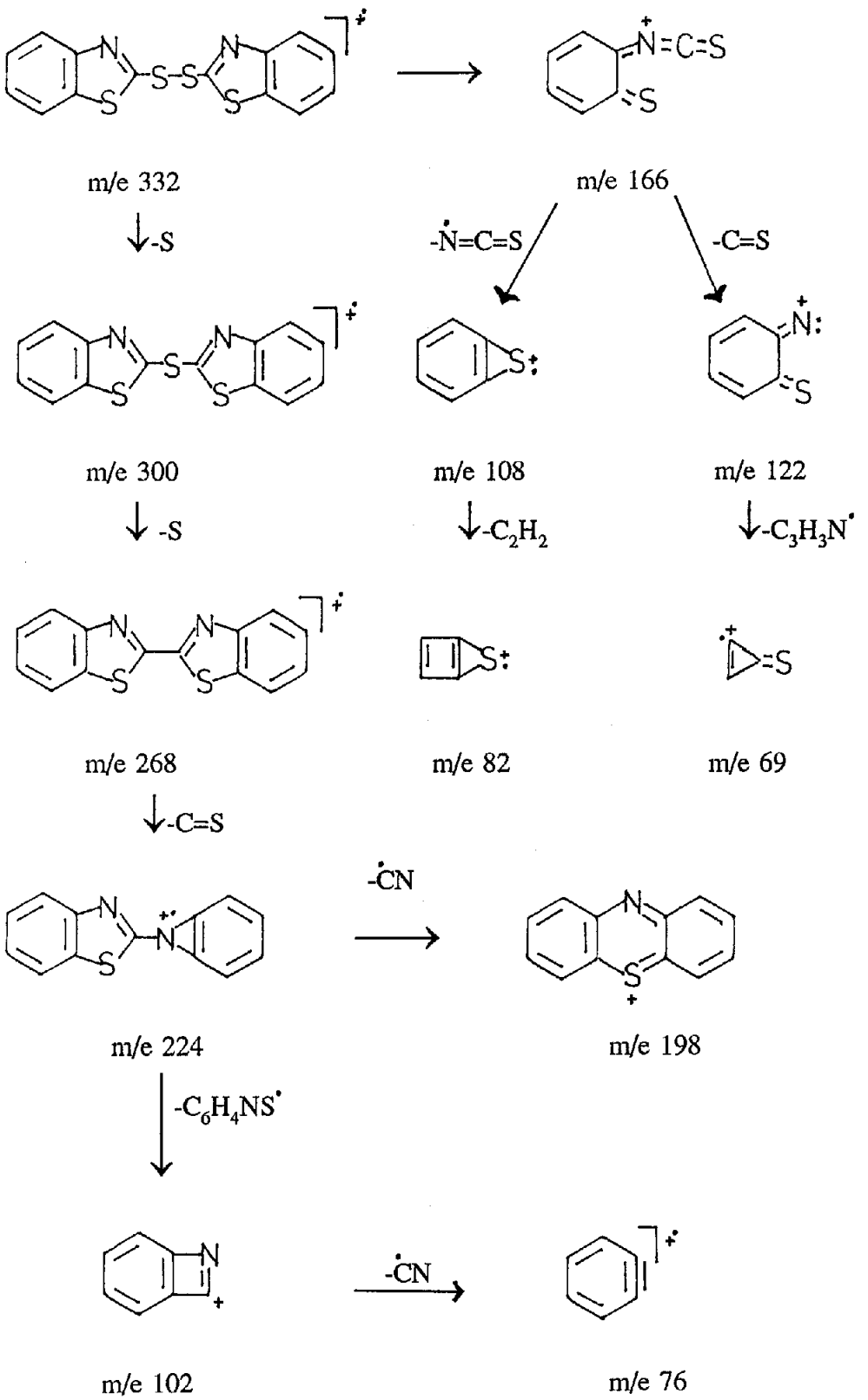
ความถี่, cm^{-1}	หมู่ฟังก์ชัน	ประเภทของสาร
3063 (w)	C-H stretching	เป็น aromatic ring
1560 (w)	C=C stretching	เป็น aromatic ring
1469, 1430 (s)	C=N stretching	เป็น heterocyclic ring
1007 (m)	C-S stretching	เป็น sulphide หรือ disulphide
758, 726 (s)	C-H deformation (out of plane)	เป็น substituted aromatic

ตารางที่ 2 ข้อมูลอินฟราเรดสเปกตรัมของ Accel NOS

หมายเหตุ อักษร s และ w คือความเข้มของ absorption bands จากมากไปน้อย

จากการศึกษาแมสสเปกตรัมของสารตัวอย่าง Accel NOS (ในรูปที่ 3) ซึ่งได้แสดงข้อมูลไว้ในตารางที่ 4 (ดูภาคผนวก) พบว่า base peak ที่ m/e 332 เป็น molecular ion ซึ่งยืนยันได้ว่าสารตัวอย่างนี้มีน้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 332 ซึ่งสอดคล้องกับโครงสร้างดังกล่าว (7) ที่มีสูตรโมเลกุล $C_{14}H_8N_2S_4$ (MW = 332.49) ขณะเดียวกันสารตัวอย่างได้แสดง peaks ที่ m/e 300 และ ที่ m/e 1 66 ซึ่งเกิดขึ้นจากการแตกตัว(fragmentation) ของ molecular ion โดยการสูญเสียอะตอมกำมะถัน 1 อะตอม และ 2 อะตอม ตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบ peaks ที่ m/e 166 และ ที่ m/e 108 ซึ่งเกิดขึ้นจากการแตกตัวของ molecular ion ออกเป็นสองส่วนตามด้วยการสูญเสีย isothiocyanato group ทำให้เกิด 1,2-phenylenesulphonium ion ($C_6H_4S^{+\cdot}$) ตามลำดับ ดังนั้นลักษณะของการแตกตัว (fragmentation pattern) ของสาร Accel NOS สามารถแสดงได้ในรูปที่ 6

เมื่อนำสารตัวอย่างมาทำปฏิกิริยาผงสังกะสีในสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเจือจาง พบว่าได้ผลึกรูปเข็มสีเหลืองอ่อนเป็นผลผลิต คิดเป็น 67 % yield และ มีจุดหลอมเหลว 180 -181.5°ซ เมื่อนำผลึกที่ได้มาวิเคราะห์โดย thin-layer chromatography โดยใช้ปิโตรเลียมอีเธอร์และเอทิลอะซิเตตในอัตราส่วน 1:1 เป็นตัวทำละลาย พบว่าให้ 1 spot ซึ่งมีค่า R_f = 0.57 แสดงว่าปฏิกิริยารีดักชันของสารตัวอย่างให้ผลผลิตเพียงตัวเดียวเท่านั้น



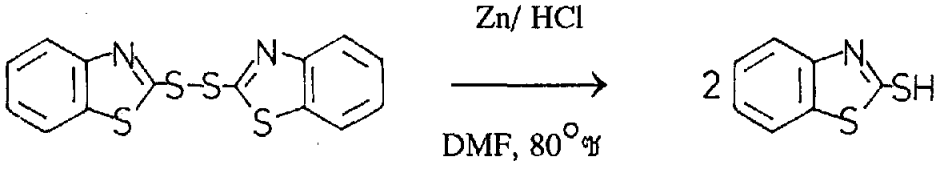
รูปที่ 6 Fragmentation pattern ของ Accel NOS

ความถี่, cm^{-1}	หมู่ฟังก์ชัน	ประเภทของสาร
3112, 3079, 3041 (s)	C-H stretching	เป็น aromatic ring
2505 (w)	S-H stretching	เป็น mercaptans
1597 (s)	C=C stretching	เป็น aromatic ring
1498, 1428 (s)	C=N stretching	เป็น heterocyclic ring
1035 (s)	C-S stretching	เป็น mercaptans
752, 670 (s)	C-H deformation (out of plane)	เป็น aromatic ring

<u>ตารางที่ 3</u> ข้อมูลอินฟราเรดสเปกตรัมของ 2-mercaptobenzothiazole

<u>หมายเหตุ</u> อักษร s และ w คือความเข้มของ absorption bands จากมากไปน้อย

จากการวิเคราะห์อินฟาเรดสเปกตรัมของผลึกที่ได้ (รูปที่ 4) โดยเปรียบเทียบกับสเปกตรัมอ้างอิง [3] พบว่าผลึกดังกล่าวมีโครงสร้างเป็น 2-mercaptobenzothiazole (5) ซึ่งให้ข้อมูลอินฟราเรดสเปกตรัมดังแสดงในตารางที่ 3 เมื่อพิจารณาโครงสร้างของสาร (5) จึงสรุปได้ว่าสารตัวอย่างต้องเกิดจากการรวมกันของสาร (5) 2 โมเลกุลและมีโครงสร้างเป็น 2,2'-dithiobis(benzothiazole) (7) ซึ่งให้ปฏิกิริยารีดักชันดังนี้



(7) (5)

จากผลการทดลองข้างต้น ทำให้ยืนยันได้ว่าสารตัวอย่างมีโครงสร้างเป็น 2,2'-dithiobis(benzothiazole) เมื่อนำสารตัวอย่างมาวิเคราะห์หาไนโตรเจนทั้งหมดโดย Kjeldahl digestion method (ในข้อ 3.7) พบว่ามีไนโตรเจนทั้งหมดคิดเป็นร้อยละ 8.35 ซึ่งคำนวณเป็นสารดังกล่าว (MW = 332.49) ได้ร้อยละ 99.1

5. สรุป

1. จากการวิเคราะห์สารตัวอย่างจากกรมศุลกากร ชื่อ Accel NOS หมายเลขปฏิบัติ SL 683 โดยใช้วิธี thin-layer chromatography ร่วมกับวิธี Fourier Transform infrared spectroscopy และ mass spectrometry ทำให้ทราบว่าสารตัวอย่างมีโครงสร้างเป็น 2,2'-dithiobis(benzothiazole) ซึ่งมีความบริสุทธิ์ร้อยละ 99
2. จากเอกสารทางวิชาการ[1,2] พบว่าสาร 2,2'-dithiobis(benzothiazole) หรือมีชื่อว่า bis(benzothiazol-2-yl) disulphide มีคุณสมบัติเป็นสารเร่งการสุกตัวของยาง (vulcanisation accelerator) ในอุตสาหกรรมการผลิตยาง
3. ผลการวิเคราะหดังกล่าว ทำให้กรมศุลกากรสามารถนำไปใช้เป็นข้อมูลในการพิจารณาพิกัดอัตราภาษีนำเข้าของสินค้าประเภทสารเคมีได้
4. การพัฒนาวิธีวิเคราะห์สารอินทรีย์ที่มีโครงสร้างซับซ้อนโดยใช้เครื่องมือชั้นสูงประยุกต์เข้ากับวิธีทางเคมีดังกล่าวสามารถใช้เป็นแนวทางในการวิเคราะห์สารประกอบอื่นๆที่มีโครงสร้างในลักษณะเดียวกันต่อไปได้

6. คำขอบคุณ

ข้าพเจ้าขอแสดงความขอบคุณนางทัศนี วัชระรังษี ผู้อำนวยการกองเคมี ซึ่งได้ให้คำแนะนำที่เป็นประโยชน์อย่างมากในการเขียนรายงานฉบับนี้ รวมทั้งข้าพเจ้าขอขอบคุณนางสาวจันทร์เพ็ญ ใจธีรภาพกุล ฝ่ายควบคุมคุณภาพ และนางสาวจินตนา ปานทอง ฝ่ายวิเคราะห์เคมีประยุกต์ กองเคมี ที่ให้ความอนุเคราะห์ในการวิเคราะห์แมสเปกตรัมและอินฟราเรดสเปกตรัม ตามลำดับ

ท้ายนี้ ข้าพเจ้าขอขอบคุณกรมวิทยาศาสตร์บริการที่ได้เอื้อเฟื้อวัสดุอุปกรณ์ และสารเคมีต่างๆ ทำให้งานวิเคราะห์ครั้งนี้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

7. เอกสารอ้างอิง

1. Kirk-Ottmer. **Encyclopedia of Chemical Technology.** 3rd ed., Vol.9. New York : Wiley,1985,pp.337-364.
2. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.** 1st ed., Vol.A23. Weinheim: VCH Publisher,Inc.,1993,pp.365-420.
3. Hummel, D. and Scholl, F. **Atlas of Polymers and Plastics Analysis, Additives and Processing Aids.** 2nd ed.,Vol 3. Munich : Carl Hanser Verlag and Weinheim : Verlag Chemie,1981
4. Morton, M. **Rubber Technology.** 3rd ed., New York : Van Nostrand Reinhold,Inc.,1987.
5. Blow, C.M. **Rubber Technology and Manufacture.** 1st ed., London : Butterworth, 1971,pp.174-226.
6. Williams, D.H. and Fleming, I. **Spectroscopic methods in Organic Chemistry.** 4th ed., London : McGrawhill,1989.

8. ภาคผนวก

mass, m/e	relative intensity(%)	mass, m/e	relative intensity (%)
334 (M+2)	7.5	96	8.2
333 (M+1)	18.9	95	5.2
332	19.1	91	6.7
300	100	90	6.9
268	4.8	83	10.3
267	24.7	82	11.3
256	4.9	76	6.7
224	13.5	75	5.3
169	7.2	70	6.3
168	14.8	69	27.1
167	78.7	64	18.6
166	91.4	63	16.1
140	6.6	62	5.2
135	5.0	58	6.1
133	5.1	51	7.4
123	6.5	50	6.3
122	25.8	45	14.9
109	12.9	44	7.5
108	62.2	39	13.6
103	5.6	38	5.6
102	15.3	32	5.9

ตารางที่ 4 ข้อมูลแมสสเปกตรัมของ Accel NOS

หมายเหตุ m/e คืออัตราส่วนของมวลของอนุภาคที่มีประจุบวกกับจำนวนประจุ

2. การศึกษาวิธีวิเคราะห์จำนวนโมโนเมอร์ในสาร ควบแน่นของฟอร์มัลดีไฮด์ที่ใช้ในการฟอกหนัง

การศึกษาวิธีวิเคราะห์จำนวนโมโนเมอร์ในสารควบแน่นของฟอร์มัลดีไฮด์ที่ใช้ในการฟอกหนัง

บทคัดย่อ

ขบวนการฟอกหนังสัตว์ (tanning process) เป็นขบวนการที่ใช้ในการเปลี่ยนหนังดิบ (raw hide) ให้เป็นหนังที่มีลักษณะอ่อนนุ่มและยืดหยุ่นได้ดี โดยใช้สารฟอกหนัง (tanning agent) เป็นวัตถุดิบที่สำคัญเพื่อทำให้หนังมีคุณภาพดี วิธีการฟอกหนังส่วนใหญ่นิยมใช้สารอินทรีย์สังเคราะห์คือสารควบแน่น (condensation product) หรือเรียกว่า สารซินแทน (syntan) เป็นสารฟอกหนัง ทำให้ปริมาณการนำเข้าของสารเคมีประเภทนี้เพิ่มสูงขึ้นเรื่อยๆ

จากผลการวิเคราะห์สารตัวอย่างที่ได้จากกรมศุลกากร ชื่อ Protosol 711 หมายเลขปฏิบัติการ QP 400 ทำให้ทราบว่าสารตัวอย่างดังกล่าวมีโครงสร้างเป็นของกรดแนพทาลีนซัลโฟนิกกับฟอร์มัลดีไฮด์ในรูปของเกลือโซเดียม (naphthalenesulphonic acid sodium salt-formaldehyde condensation product) ซึ่งมีจำนวนโมโนเมอร์ (monomer unit) หรือจำนวน naphthalene ring ที่แตกต่างกัน จากการศึกษาหาจำนวนโมโนเมอร์ในสารควบแน่นดังกล่าวโดยวิธีฟูเรียทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโคปี พบว่าสารตัวอย่างเป็นสารโพลีเมอร์ที่มีจำนวนโมโนเมอร์โดยเฉลี่ยเท่ากับ 6 ซึ่งเหมาะที่จะนำไปใช้เป็นสารฟอกหนังในอุตสาหกรรมเครื่องหนัง ผลวิเคราะห์ที่ได้สามารถนำไปใช้ในการพิจารณาจัดเก็บอัตราภาษีกรมศุลกากร

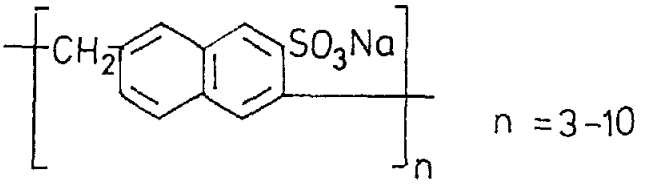
1. คำนำ

ขบวนการฟอกหนังสัตว์ (tanning process) เป็นขบวนการที่ใช้ในการเปลี่ยนสารโปรตีนของหนังดิบ (raw hide) ซึ่งอยู่ในรูปของคอลลาเจน (collagen) ให้อยู่ในรูปที่คงทนต่อสภาพอากาศและป้องกันการย่อยสลายที่เกิดขึ้นจากเชื้อจุลินทรีย์ต่างๆ หนังดิบที่ผ่านขบวนการฟอกสามารถนำไปใช้ในการทำผลิตภัณฑ์หนังหลายประเภท ได้แก่ รองเท้า กระเป๋าถือ เข็มขัด เสื้อหนัง และ เครื่องเฟอร์นิเจอร์ หนังฟอกที่ได้จะมีลักษณะแตกต่างกัน ซึ่งขึ้นอยู่กับวิธีการฟอก และชนิดของหนังดิบที่ใช้ คุณลักษณะที่สำคัญของหนังฟอกก็คือมีความนุ่มนวลน่าสัมผัสและมีความยืดหยุ่นได้ดี ในขณะที่หนังดิบจะมีลักษณะแข็งกระด้าง เมื่อทำให้แห้ง แต่เมื่อนำมาแช่น้ำ จะเปื่อยง่าย โดยปกติหนังดิบจะประกอบด้วยน้ำประมาณร้อยละ 70 และส่วนที่เหลือเป็นโปรตีนและไขมันเล็กน้อย น้ำที่มีอยู่ในหนังจะยึดเกาะแบบหลวมๆกับเส้นใยโปรตีนของหนังและไม่มีผลต่อการแข็งตัวของหนัง (hardening effect) แต่ปริมาณน้ำร้อยละ 25 ของทั้งหมดจะยึดเกาะอย่างหนาแน่นกับโมเลกุลของโปรตีนโดยพันธะไฮโดรเจน (hydrogen bonding) ซึ่งมีอิทธิพลโดยตรงต่อการแข็งตัวของหนัง เมื่อนำหนังดิบมาผ่านขบวนการทำให้แห้งที่อุณหภูมิสูง (dehydration) จะทำให้น้ำที่ยึดเกาะด้วยพันธะเคมีหลุดออกมา และเปลี่ยนสภาพเป็นวัสดุที่แข็งกระด้าง ดังนั้นจุดประสงค์ของการฟอกหนังก็คือป้องกันไม่ให้หนังฟอกเกิดการแข็งกระด้างและมีกลิ่นไม่พึงประสงค์โดยการใช้สารเคมีซึ่งจะเข้าไปแทนที่โมเลกุลของน้ำที่หลุดออกมา และสามารถยึดเกาะกับสารโปรตีนได้

1.1 เหตุผลความเป็นมา

ในปัจจุบัน เครื่องหนังของประเทศไทยเป็นที่ยอมรับในคุณภาพ และได้รับความนิยมในตลาดต่างประเทศมากยิ่งขึ้น ทำให้มูลค่าการส่งออกในแต่ละปีมีแนวโน้มดีขึ้นเป็นลำดับ ขบวนการที่สำคัญที่สุดในอุตสาหกรรมเครื่องหนังก็คือการฟอกหนัง (tanning process) ซึ่งสามารถเปลี่ยนหนังดิบ (raw hide) ให้เป็นหนังที่มีลักษณะอ่อนนุ่ม และยืดหยุ่นได้ ทำให้หนังที่ได้มีคุณภาพดี และย้อมสีติดได้ง่าย อย่างไรก็ตามขบวนการฟอกหนังจำเป็นต้องใช้สารฟอกหนัง (tanning agent) เป็นวัตถุดิบที่สำคัญ สารฟอกหนังที่นิยมใช้ส่วนใหญ่เป็นสารอินทรีย์สังเคราะห์ หรือเรียกว่าสารซินแทน (syntan) ซึ่งให้คุณภาพที่ดีกว่าการใช้สาร

แทนนิน (tannins) จากธรรมชาติ สารซินแทนที่ใช้มากที่สุด คือสารควบแน่นของกรดแนพทาลีนซัลโฟนิกกับฟอร์มัลดีไฮด์ในรูปของเกลือโซเดียม (naphthalenesulphonic acid sodium salt-formaldehyde condensation product) (I) ทำให้ปริมาณการนำเข้าของสารเคมีประเภทนี้เพิ่มสูงขึ้นทุกปี เช่นเดียวกับสารเคมีอื่นๆ



(I)

เนื่องจากปฏิกิริยาการควบแน่นระหว่างกรดแนพทาลีนซัลโฟนิกกับฟอร์มัลดีไฮด์ ทำให้เกิดสารควบแน่น (I) ที่มีจำนวนโมโนเมอร์ (monomer unit) หรือจำนวน naphthalene ring ต่างกัน คือ สารโอลีโกเมอร์ (oligomer) ซึ่งมีจำนวน naphthalene ring = 3 - 5 และสารโพลีเมอร์ (polymer) ซึ่งมีจำนวน naphthalene ring = 6 - 10 ความแตกต่างของจำนวนโมโนเมอร์นี้จะทำให้สารควบแน่นมีสมบัติต่างกันเล็กน้อย โดยเฉพาะการนำใช้ประโยชน์ในด้านอุตสาหกรรม กล่าวคือสารโอลีโกเมอร์จะใช้เป็น levelling agent ในอุตสาหกรรมสิ่งทอ เพื่อช่วยให้สีย้อมกระจายตัวได้ดี และทำให้การย้อมผ้าเป็นไปอย่างสม่ำเสมอ รวมทั้งยังใช้เป็นสารกันซึมสำหรับการผสมปูนซีเมนต์ที่ใช้ในการก่อสร้างด้วย แต่สารโพลีเมอร์จะใช้ประโยชน์เป็นสารฟอกหนังเป็นส่วนใหญ่ ดังนั้นการศึกษาจำนวนโมโนเมอร์ในสารควบแน่นดังกล่าว ทำให้สามารถบอกความแตกต่างระหว่างสารโอลีโกเมอร์และสารโพลีเมอร์ได้ เพื่อนำไปใช้งานได้อย่างถูกต้อง นอกจากนี้ข้อมูลที่ได้สามารถนำไปใช้ในการพิจารณาจัดเก็บภาษีของกรมศุลกากร โดยใช้หลักเกณฑ์ว่าสารควบแน่นที่มีลักษณะเป็นโอลีโกเมอร์ให้จัดเป็นสารเดี่ยวซึ่งต้องเสียภาษีในอัตราที่สูงกว่าสารควบแน่นที่มีลักษณะเป็นโพลีเมอร์

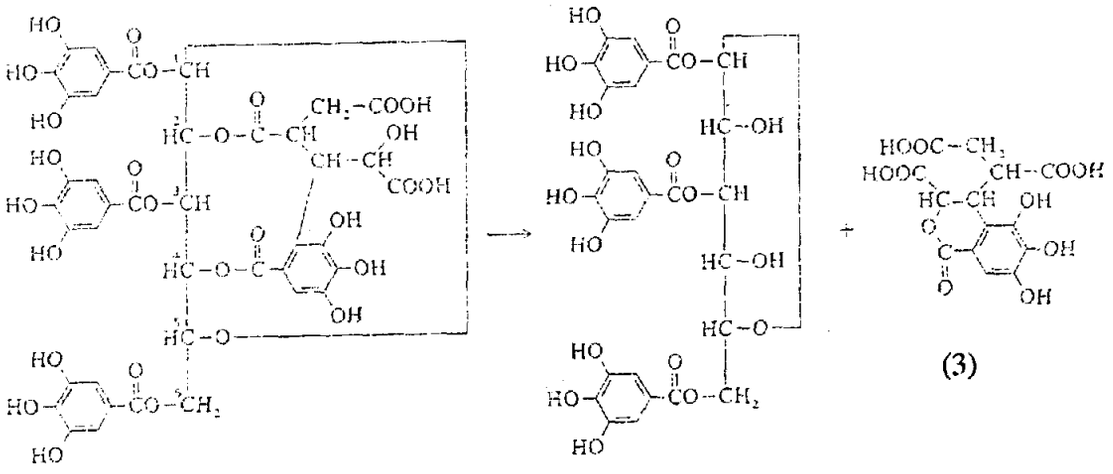
วิธีการฟอกอาจแบ่งออกได้เป็น 6 วิธี ตามชนิดของสารเคมีที่ใช้ดังนี้

1. การฟอกด้วยสารจากธรรมชาติ (vegetable tannage)

วิธีนี้เป็นวิธีแบบโบราณซึ่งยังคงใช้อยู่ในปัจจุบัน โดยการใช้สารอินทรีย์จากธรรมชาติ คือ สารแทนนิน (tannins) ซึ่งพบได้ทั่วไปในส่วนต่างๆของพืช ได้แก่ ราก ลำต้น เปลือก

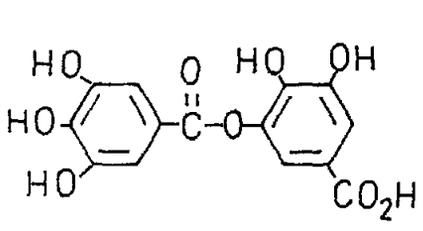
ผล และ ใบ เนื่องจากสารแทนทินมีคุณสมบัติเป็นกรดอ่อนและสามารถรวมตัวกับส่วนที่เป็นเบสของโปรตีนคอลลาเจนของหนังโดยอาศัยพันธะไฮโดรเจน สารแทนนินส่วนใหญ่พบได้ในพืชหลายชนิด เช่น โอ๊ต (oak) เกาลัด (chestnut) ยูคาลิปตัส (eucalyptus) จามจุรี (mimosa) ชา (tea) โกงกาง (mangrove) สีเสียด (cutch) และ ทับทิม(pomegranate) เป็นต้น สารแทนนินมีโครงสร้างทางเคมีที่ซับซ้อนซึ่งแบ่งออกได้เป็น 2 ประเภท คือ

1.1 Hydrolysable tannins เป็นสารแทนนินซึ่งสลายตัวได้โดยการไฮโดรไลซ์ด้วยกรดทำให้เกิดสารประกอบหลายชนิด ยกตัวอย่างเช่น chebulinic acid (1) ซึ่งจะถูกไฮโดรไลซ์ให้เป็น 1,3,5-O,O,O-trigalloylglucose (2) และ chebulic acid (3) ดังสมการ

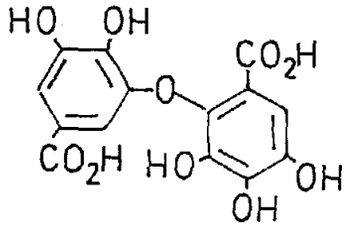


(1) (2) (3)

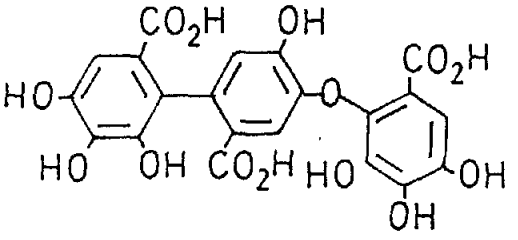
นอกจากนี้ยังมีสารอื่นๆอีกมากมายที่ได้จากไฮโดรไลซ์ของสารแทนนิน อาทิ m-digallic acid (4) , dehydrodigallic acid (5) และ velonic acid (6) เป็นต้น



(4)

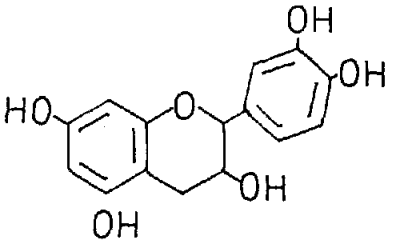


(5)

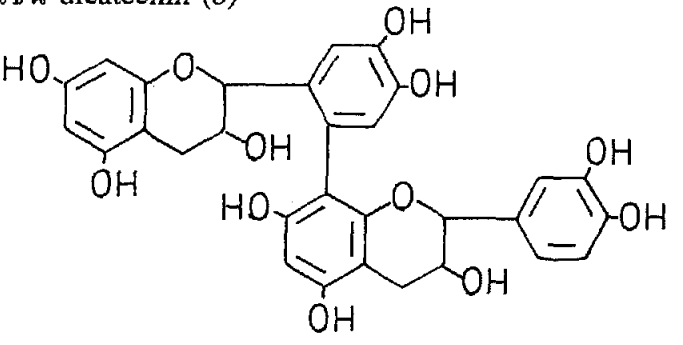


(6)

1.2 Condensed tannins หรือ catechol tannins เป็นสารแทนนินที่ได้จากการควบแน่นของสารคาทีคิน (catechin) (7) เช่น dicatechin (8)



(7)



(8)

การฟอกหนังโดยใช้สารแทนทินต้องควบคุมสารละลายให้มี pH อยู่ในช่วง 3-5 โดยใช้กรดอินทรีย์ทำหน้าที่เป็นสารปรับสภาพกรด (acidulator) เช่น citric acid malic acid และ tartaric acid เป็นต้น ทำให้ได้หนังฟอกมีสีน้ำตาลซึ่งเหมาะที่จะนำไปใช้ทำหนังรองเท้า และเข็มขัด แต่บางครั้งหนังที่ได้จะมีสีดำคล้ำเนื่องจากสารแทนนินสามารถถูกออกซิไดซ์โดยอากาศ ทำให้หนังฟอกมีคุณภาพต่ำเมื่อเปรียบเทียบกับการฟอกโดยวิธีอื่นๆ

2. การฟอกโดยใช้เกลือของโลหะ (mimeral tannage)

หลักการของการฟอกโดยวิธีนี้จะใช้โลหะเข้าไปยึดเกาะกับส่วนที่เป็นกรดของโปรตีนในหนัง ทำให้เกิดสารเชิงซ้อนบนผิวของหนัง ขณะเดียวกันการแทรกตัวของโลหะจะทำให้โมเลกุลของน้ำถูกกำจัดออกไป หนังฟอกที่ได้อาจมีสีแตกต่างออกไปซึ่งขึ้นอยู่กับเกลือของโลหะที่ใช้ การฟอกโดยใช้เกลือของโลหะอาจแบ่งออกได้เป็น 3 ประเภท คือ

2.1 Chrome tannage จะใช้เกลือของโครเมียมได้แก่ โครเมียมซัลเฟต ($Cr_2(SO_4)_3$) และโครเมียมคลอไรด์ ($CrCl_3$) เป็นต้น ทำให้หนังมีสีน้ำเงินหรือสีเขียวอ่อนซึ่งขึ้นอยู่กับ pH ของสารละลาย อย่างไรก็ตาม วิธีนี้ได้รับความสนใจน้อยลงเนื่องจากความเป็นพิษของโครเมียมต่อสิ่งแวดล้อมและต่อมนุษย์

2.2 Alum tannage จะใช้เกลือของอะลูมิเนียมได้แก่ สารส้ม($K_2SO_4.Al_2(SO_4)_3.24H_2O$) และอะลูมิเนียมคลอไรด์ ($AlCl_3.6H_2O$) เป็นต้น ทำให้ได้หนังฟอกมีสีขาวหรือสีเทา

2.3 Zirconium tannage จะใช้เกลือของเซอร์โคเนียมเช่น เซอร์โคเนียมออกซีคลอไรด์ ($ZrOCl_2.8H_2O$) ทำให้หนังฟอกมีสีขาวครีม แต่วิธีนี้ไม่ค่อยนิยมใช้เพราะว่า เกลือของเซอร์โคเนียมมีราคาแพง

3. การฟอกโดยใช้น้ำมัน (oil tannage)

การฟอกโดยวิธีนี้จะใช้น้ำมันตับปลา (cod liver oil) หรือน้ำมันดอกทานตะวัน (sunflower oil) เป็นสารฟอกหนังทำให้หนังมีความนุ่ม และมีคุณภาพดีกว่าหนังที่ฟอกโดยใช้สารแทนนิน จึงเหมาะที่จะใช้ในการทำกระเป๋าหนัง หรือถุงมือหนัง

4. การฟอกโดยใช้สารอัลดีไฮด์ (aldehyde tannage)

ในวิธีแบบเดิม สารอัลดีไฮด์ที่ใช้ในการฟอกหนังคือ ฟอร์มัลดีไฮด์ ซึ่งมีคุณสมบัติในการรวมตัวกับอะมิโนกรุ๊ฟของไลซีนที่มีอยู่ในโมเลกุลโปรตีนคลอลาเจนได้และ ขึ้นได้ดีในช่วง pH 6-8 สารฟอร์มัลดีไฮด์จะทำหน้าที่เป็นตัวเชื่อมโยง (cross-linking agent) โดยปฏิกิริยาการควบแน่น (condensation) ทำให้เกิดเมทิลีนกรุ๊ฟ (methylene group) เชื่อมระหว่างโมเลกุลของโปรตีน ดังสมการ

$$\text{Protein---}CH_2CH_2CH_2NH_2 + CH_2O \longrightarrow \text{Protein--}CH_2CH_2CH_2NHCH_2OH$$

$$\text{Protein---}CH_2CH_2CH_2NHCH_2OH + NH_2CH_2CH_2CH_2\text{---Protein}$$

$$\Downarrow$$

$$\text{Protein---}CH_2CH_2CH_2NH\text{-}CH_2\text{-}NHCH_2CH_2CH_2\text{---Protein} + H_2O$$

หนังที่ได้จากการฟอกโดยใช้สารฟอร์มัลดีไฮด์ จะมีลักษณะค่อนข้างแข็งและมีสีขาว แต่เมื่อใช้ร่วมกับน้ำมันพืชจะได้หนังที่อ่อนนุ่มและมีความยืดหยุ่นดีอย่างไรก็ตาม การใช้สารฟอร์มัลดีไฮด์มีข้อจำกัดเนื่องจากความเป็นพิษของมันมีผลต่อการทำลายเยื่อจมูกและเยื่อบุบตา รวมทั้งเป็นสารก่อมะเร็งด้วย ในปัจจุบันการฟอกหนังได้ใช้สารอัลดีไฮด์ชนิดอื่นแทนคือ กลูตารัลดีไฮด์ (glutaraldehyde) (9) ซึ่งมีคุณสมบัติที่เด่นกว่าและปลอดภัยกว่า ปฏิกิริยาควบแน่นที่เกิดขึ้นระหว่างสารกลูตารัลดีไฮด์และโมเลกุลของโปรตีนสามารถแสดงได้ในสมการข้างล่าง

$$\text{Protein---}CH_2NH_2 + O{=}CHCH_2CH_2CH_2CH{=}O + NH_2CH_2\text{---Protein}$$

(9)

$$\Downarrow$$

$$\text{Protein---}CH_2{-}N{=}CHCH_2CH_2CH_2CH{=}N{-}CH_2\text{----Protein} + 2H_2O$$

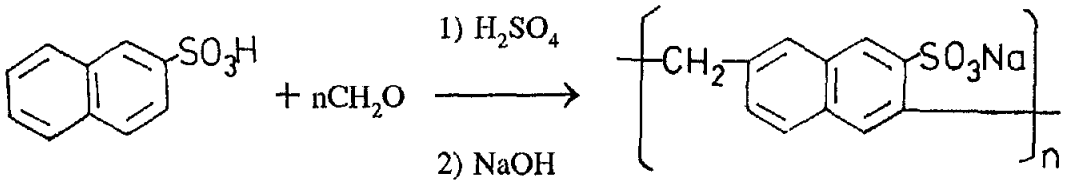
5. การฟอกโดยใช้สารซินแทน (syntan tannage)

ในปัจจุบัน สารฟอกหนังสังเคราะห์ (synthetic tanning agent) หรือสารซินแทน (syntan) ได้มีบทบาทในอุตสาหกรรมฟอกหนังมากขึ้นเพราะว่ามันสามารถนำมาใช้ทดแทนสารแทนนินที่ได้จากธรรมชาติและทำให้หนังฟอกมีคุณภาพดียิ่งขึ้น คุณสมบัติของสารซินแทนอาจสรุปได้ดังนี้คือ

1. ช่วยลดเวลาการฟอกให้น้อยลง เมื่อเทียบกับวิธีฟอกแบบอื่นๆ
2. ช่วยการละลายของสารแทนนินให้ดีขึ้น
3. ช่วยลดความเข้มของสีฟอกจากสารแทนนินและเกลือของโครเมียม
4. ช่วยทำให้หนังฟอกมีความนุ่มนวลเป็นพิเศษและน่าสัมผัส
5. ช่วยทำให้หนังฟอกย้อมสีได้ง่ายขึ้น
6. เพิ่มคุณสมบัติของสีย้อมในการทนต่อแสง (light fastness)
7. ช่วยทำให้สีย้อมแทรกซึมเข้าในเส้นใยของหนังได้ดีและย้อมอย่างสม่ำเสมอ (levelling effect)
8. ช่วยป้องกันการเกิดออกซิเดชั่น (oxidation inhibitor)
9. ช่วยป้องกันการเกิดเชื้อรา (fungicidal activity)

โดยทั่วไปสารซินแทนที่ใช้ในการฟอกหนังจะเป็นสารควบแน่นของฟอร์มัลดีไฮด์ (formaldehyde condensation product) ซึ่งแบ่งออกได้เป็น 2 ประเภท คือ

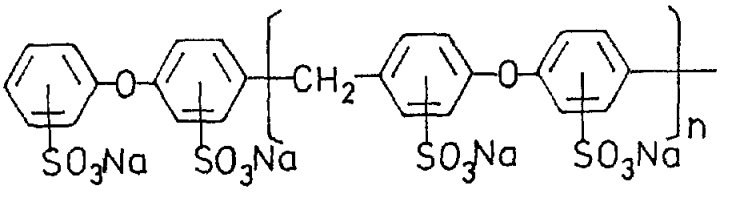
5.1 Combination syntan หมายถึงสารซินแทนที่ต้องใช้ร่วมกับสารแทนนินในการฟอกหนัง แต่ไม่สามารถใช้เป็นสารทดแทนได้ซึ่งจะช่วยให้คุณสมบัติของสารแทนนินดีขึ้น สารประเภทนี้ส่วนใหญ่เป็นสารควบแน่น (condensation product) (11) ในรูปของเกลือโซเดียม ซึ่งได้จากแนพทาลีน-2-ซัลโฟนิก (naphthalene-2-sulphonic acid) (10) และฟอร์มัลดีไฮด์ สารควบแน่นนี้เตรียมได้จากปฏิกิริยาเคมีดังนี้



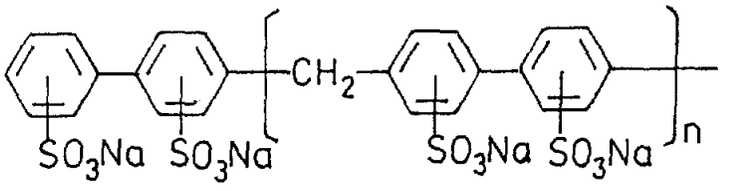
(10) (11)

สารควบแน่นที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาเคมีดังกล่าวอาจมีโครงสร้างเป็นสารโอลิโกเมอร์ (oligomer) ที่มีจำนวน naphthalene ring เป็น 3 - 5 หรือ เป็นสารโพลีเมอร์ (polymer) ที่มีจำนวน naphthalene ring ตั้งแต่ 6 ขึ้นไป ซึ่งขึ้นอยู่กับสภาวะปฏิกิริยาและความบริสุทธิ์ของสารตั้งต้นที่ใช้ สารควบแน่นประเภทนี้สามารถยึดเกาะกับโปรตีนของหนังโดยพันธะไฮโดรเจนทำให้เกิดประจุลบบนหนังมากขึ้น ซึ่งจะช่วยรวมตัวกับสารแทนนินได้ง่าย และช่วยทำให้การดูดซับของสีย้อมบนหนังได้ดีขึ้น

นอกจากสารควบแน่นดังกล่าวแล้ว ยังมีสารควบแน่นของฟอร์มัลดีไฮด์อื่นๆที่สามารถใช้แทนได้ เช่น สารควบแน่นของ diphenyl ether sulphonic acid sodium salt (12) และ สารควบแน่นของ biphenyl sulphonic acid sodium salt (13) เป็นต้น

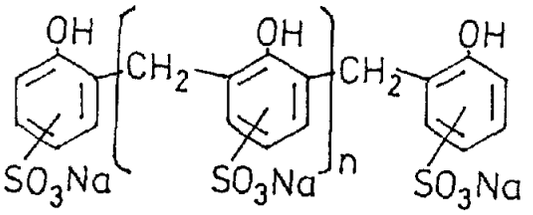


(12)

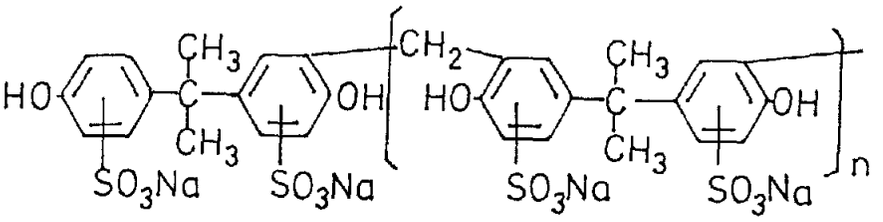


(13)

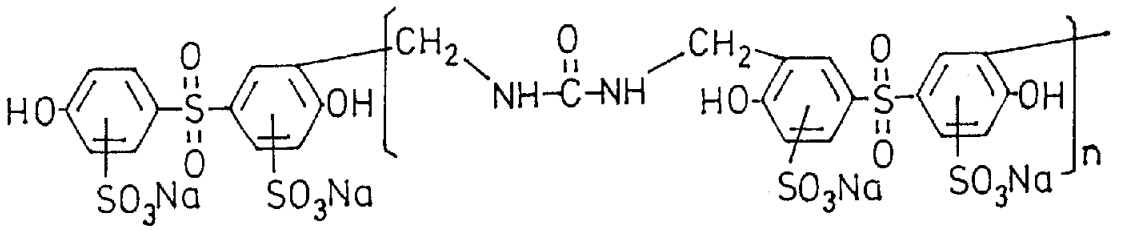
5.2 Exchange syntan หมายถึงสารซินแทนที่มีโครงสร้างคล้ายคลึงกับสารแทนนินในธรรมชาติ กล่าวคือมันมีส่วนประกอบของ phenolic group ซึ่งสามารถทำปฏิกิริยาโดยตรงกับโปรตีนจึงใช้ทดแทนสารแทนนินในการฟอกหนังได้ นอกจากนี้มันยังช่วยป้องกันการเกิดออกซิเดชันของสีย้อมและช่วยเพิ่มคุณสมบัติของสีย้อมในการทนต่อแสงบนหนังได้ดี สารประเภทนี้เป็นสารควบแน่นของฟอร์มัลดีไฮด์กับสารฟีนอลต่างๆได้แก่สารควบแน่นของ phenolsulphonic acid sodium salt (14) สารควบแน่นของ bisphenol A sulphonic acid sodium salt (15) สารควบแน่นของ bisphenol S sulphonic acid sodium salt กับยูเรีย 16) และสารควบแน่น phenolsulphonic acid sodium salt กับยูเรีย (17)



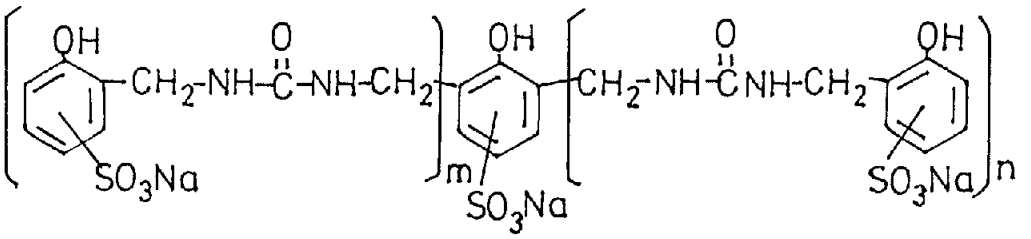
(14)



(15)



(16)



(17)

2 วัตถุประสงค์

1. เพื่อวิเคราะห์หาโครงสร้างทางเคมีของสารควบแน่น (condensation product) ที่ใช้ในอุตสาหกรรมฟอกหนัง
2. เพื่อวิเคราะห์หาจำนวนโมโนเมอร์ของสารควบแน่นของฟอร์มัลดีไฮด์โดยวิธีฟูเรียทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโคปี
3. เพื่อให้กรมศุลกากรสามารถจัดพิกัดอัตราภาษีนำเข้าของสารฟอกหนังได้อย่างถูกต้อง
4. เพื่อพัฒนาวิธีวิเคราะห์สารควบแน่นของฟอร์มัลดีไฮด์โดยใช้เครื่องมือขั้นสูง

.3 ประโยชน์ที่ได้รับ

1. ทำให้ทราบวิธีและเทคนิคทางเคมีในการศึกษาโครงสร้าง และหาจำนวนโมโนเมอร์ของสารควบแน่นของฟอร์มัลดีไฮด์
2. สามารถบอกความแตกต่างระหว่างสารโอลีโกเมอร์และสารโพลีเมอร์ เพื่อนำไปใช้งานได้อย่างมีประสิทธิ์ภาพ
3. สามารถนำข้อมูลที่ได้ไปประกอบการพิจารณาจัดเก็บภาษีอัตรากรมศุลกากร
4. เป็นแนวทางในการพัฒนาวิธีวิเคราะห์สำหรับสารโพลีเมอร์ชนิดอื่นๆ

.4 ระยะเวลาดำเนินการ

กุมภาพันธ์ 2536 - กรกฎาคม 2536 (6 เดือน)

2. วัสดุอุปกรณ์และสารเคมี

2.1 เครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

2.1.1 เครื่องฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปคโทรโฟโตมิเตอร์ (Fourier Transform Infrared Spectrophotometer) รุ่น 1720 ยี่ห้อ Perkin-Elmer ประเทศอังกฤษ (จากกรมวิทยาศาสตร์บริการ)

2.1.2 ตู้อบความร้อน (Oven) รุ่น FE 53 ยี่ห้อ WTB Binder ประเทศเยอรมันนี (จากกรมวิทยาศาสตร์บริการ)

2.1.3 เครื่องหาจุดหลอมเหลว (Digital Melting Point Apparatus) รุ่น 9200 ยี่ห้อ Electrothermal ประเทศอังกฤษ (จาก กรมวิทยาศาสตร์บริการ)

2.2 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

2.2.1 สารละลายแอมโมเนีย (ammonia solution) เข้มข้น 25 % ชนิด laboratory grade

2.2.2 กรดซัลฟิวริกเข้มข้น (sulphuric acid) 98 % ชนิด reagent grade

2.2.3 แบเรียมคลอไรด์ (barium chloride) ชนิด reagent grade

2.2.4 กรดโครมาโทรปิก (chromatropic acid) ชนิด laboratory grade

2.2.5 กรดอะซิติกเข้มข้น (glacial acetic acid) ชนิด reagent grade

2.2.6 1-บิวทานอล (1-butanol) ชนิด laboratory grade

2.2.7 ควิโนลิน (quinoline) ชนิด laboratory grade

2.2.8 ไทโอนิลคลอไรด์ (thionyl chloride) ชนิด laboratory grade

2.2.9 ซิลเวอร์ไนเตรต (silver nitrate) ชนิด reagent grade

2.2.10 กรดไนตริกเข้มข้น (nitric acid) 65 % ชนิด reagent grade

2.2.11 กรดโมลิบดิก (molybdic acid) ชนิด reagent grade

2.2.12 กรดซิตริก (citric acid) ชนิด reagent grade

2.2.13 กรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น (hydrochloric acid) ชนิด reagent grade

2.2.14 โซเดียมไฮดรอกไซด์ (sodium hydroxide) ชนิด reagent grade

2.2.15 สารละลายฟอร์มัลดีไฮด์ (formalin) 37 % ชนิด laboratory grade

3. วิธีดำเนินการ

3.1 การทดสอบการละลาย (solubility test)

นำสารตัวอย่างประมาณ 20 มิลลิกรัม ใส่ในหลอดทดลอง 50 x 7.5 มม. แล้วเติมปิโตรเลียมอีเธอร์ 1 ลูกบาศก์เซนติเมตรพร้อมทั้งเขย่าให้เข้ากัน สังเกตผลที่เกิดขึ้น นำสารตัวอย่างมาทดลองซ้ำในตัวทำละลายอื่นๆ คือโทลูอีน ไดคลอโรมีเทน อะซิโตน เอทานอล น้ำ สารละลาย 5 % กรดไฮโดรคลอริก และ สารละลาย 5 % โซเดียมไฮ-ดรอกไซด์ ตามลำดับ สังเกตผลที่เกิดขึ้น

3.2 Nitrogen test

นำสารตัวอย่างประมาณ 20 มิลลิกรัม ใส่ในหลอดทดสอบขนาด 50 x 7.5 มม. และเติมโซดาไลม์ (sodalime) ลงไปประมาณ10 มิลลิกรัม หลังจากนั้นนำไปให้ความร้อนและอังปากหลอดทดสอบด้วยกระดาษลิตมัสทั่วไปที่มี pH range 1-14 สังเกตดูการเปลี่ยนสีของกระดาษลิตมัส ถ้ามีการเปลี่ยนสีของกระดาษลิสมัสจากสีเหลืองเป็นสีน้ำเงิน แสดงว่าเป็นสารประกอบไนโตรเจน

3.3 Ignition test

ใส่สารตัวอย่างประมาณ 1 กรัม ลงบนฝาครูซิเบิลชนิดพอร์ซิเลน และนำไปให้ความร้อนบน open flame ของตะเกียงบุนเซน สังเกตผลที่เกิดขึ้น ถ้าสามารถติดไฟได้ และมีเปลวไฟสีเหลือง แสดงว่ามีส่วนประกอบของสารอินทรีย์

3.4 Chloride test

นำสารตัวอย่างประมาณ 20 มิลลิกรัม ใส่ลงในหลอดทดสอบขนาด 50 x 75 มม. เติมน้ำกลั่น 2 ลูกบาศก์เซนติเมตรและเขย่าจนกระทั่งสารตัวอย่างละลายจนหมด เติมสารละลายกรดไนตริกเจือจางลงไปเล็กน้อยจนกระทั่งสารละลายมีฤทธิ์เป็นกรด หลังจากนั้นนำสารละลายที่ได้มาเติมด้วยสารละลาย 10 % ของซิลเวอร์ไนเตรต 2 -3 หยด สังเกตผลที่เกิดขึ้น ถ้ามีตะกอนสีขาวเกิดขึ้น แสดงว่ามีคลอไรด์ไอออน

3.5 Sulphate test

นำสารตัวอย่างประมาณ 20 มิลลิกรัมใส่ลงในหลอดทดสอบขนาด 50 x 75 มม. เติมน้ำกลั่น 2 ลูกบาศก์เซนติเมตรและเขย่าจนกระทั่งสารตัวอย่างละลายจนหมด เติมสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเจือจางลงไปเล็กน้อย จนกระทั่งสารละลายมีฤทธิ์เป็นกรด หลังจากนั้นเติมสารละลาย 10 % ของแบเรียมคลอไรด์ 2 หยด ถ้ามีตะกอนสีขาวเกิดขึ้น แสดงว่ามีซัลเฟตไอออน

3.6 **Phosphate test**

a) Citric-molybdic acid reagent

ซัง่โซเดียมไฮดรอกไซด์ 12 กรัมใส่ลงในบีกเกอร์ขนาด 1000 ลูกเซนติเมตรที่มีน้ำกลั่น 400 ลูกบาศก์เซนติเมตร กวนด้วยแท่งแก้วจนกระทั่งโซเดียมไฮดรอกไซด์ละลายจนหมดและเติมกรดโมลิบดิบ 54 กรัม กวนต่อไปจนกระทั่งได้กรดโมลิบดิกละลายจนหมด หลังจากนั้นเติมกรดซิตริก 60 กรัมและกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 140 ลูกบาศก์เซนติเมตรพร้อมกับกวนจนกระทั่งได้สารละลายเป็นเนื้อเดียวกัน เติมน้ำกลั่นลงไปอีก 200 ลูกบาศก์เซนติเมตรและทิ้งไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง กรอง และเก็บไว้ในขวดสีน้ำตาล

b) Quinolinium chloride reagent

เติมกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 60 ลูกบาศก์เซนติเมตรลงในขวดปริมาตรขนาด 1000 ลูกบาศก์เซนติเมตรที่มีน้ำกลั่น 300 ลูกบาศก์เซนติเมตร หลังจากนั้นเติมควิโนลิน 50 ลูกบาศก์เซนติเมตรและเขย่าให้เป็นสารละลายเนื้อเดียวกัน ทิ้งไว้ให้เย็น และเติมน้ำกลั่นจนครบ 1000 ลูกบาศก์เซนติเมตร ถ่ายเก็บไว้ในขวดสีชา

นำสารตัวอย่างประมาณ 20 มิลลิกรัมใส่ลงในหลอดทดสอบขนาด 150 x 12 มม. เติมน้ำกลั่น 2 ลูกบาศก์เซนติเมตรและเขย่าจนกระทั่งสารละลายจนหมด หลังจากนั้นเติมสารละลายกรดไนตริกเจือจางจนกระทั่งมีฤทธิ์เป็นกรด นำสารละลายที่ได้ไปให้เดือดเป็นเวลา 1 นาที และเติมด้วยสารละลายของ reagent A 1 ลูกบาศก์เซนติเมตร

นำสารละลายไปทำให้ร้อนอีกครั้งหนึ่งและเติมต่อไปด้วยสารละลายของ reagent B 1 ลูกบาศก์เซนติเมตร ถ้ามีตะกอนสีเหลืองเกิดขึ้น แสดงว่ามีฟอสเฟตไอออน

3.7 Sodium test

ใช้ลวดปลาตินัม (platinum wire) จุ่มลงในกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้นและนำไปเผาบนตะเกียงก๊าซตรงส่วนที่ร้อนที่สุด (ขอบนอกของเปลวไฟสีน้ำเงิน) ทำซ้ำหลายครั้งจนกระทั่งเปลวไฟสีเหลืองได้จางหายไป จากนั้นนำลวดปลาตินัมจุ่มลงในสารละลายของสารตัวอย่างที่เตรียมไว้ (ประมาณ 20 มิลลิกรัมในน้ำ 1 ลูกบาศก์เซนติเมตร) และไปเผาบนเปลวไฟอีกครั้งหนึ่ง สังเกตผลที่เกิดขึ้น ถ้ามีเปลวไฟสีเหลืองจ้าเกิดขึ้นซึ่งไม่สามารถมองเห็นได้โดยการมองผ่านทะลุกระจกโคบอลต์ แสดงว่ามีโซเดียมไอออน

3.8 Aromaticity test (The Le Rosen test)

นำสารตัวอย่างประมาณ 20 มิลลิกรัม ใส่ในหลอดทดสอบขนาด 50 x 7.5 มม. เติมน้ำกลั่น 2 ลูกบาศก์เซนติเมตรพร้อมทั้งเขย่าจนกระทั่งสารละลายจนหมด เติมสารผสมของสารละลาย 37 % ฟอร์มัลดีไฮด์ 1 ลูกบาศก์เซนติเมตรและกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 1 ลูกบาศก์เซนติเมตรลงไป สังเกตดูสีที่เกิดขึ้นในระหว่างชั้นของกรดและชั้นน้ำ ถ้ามีวงแหวนสีเขียว สีแดง สีน้ำเงิน หรือสีน้ำตาลเกิดขึ้น แสดงว่าเป็นสารประเภทอะโรมาติก

3.9 Formaldehyde test

นำสารตัวอย่างประมาณ 0.5 กรัม ใส่ในหลอดทดสอบขนาด 12 x 150 มม. เติมสารละลายของกรดซัลฟิวริก (6 โมลาร์) 2 ลูกบาศก์เซนติเมตร และปิดปากหลอดด้วยสำลีพร้อมทั้งจุกยางที่มีหลอดนำก๊าซ จุ่มปลายหลอดนำก๊าซอีกด้านหนึ่งลงในบีกเกอร์ที่มีน้ำกลั่น 5 ลูกบาศก์เซนติเมตร หลังจากนั้นนำหลอดทดสอบไปให้ความร้อนบนตะเกียงก๊าซ และปล่อยให้ไอน้ำที่เกิดขึ้นผ่านลงในบีกเกอร์ที่เตรียมไว้เป็นเวลา 3 - 5 นาที ทิ้งไว้ให้เย็น นำสารละลายที่ได้จำนวน 1 ลูกบาศก์เซนติเมตรใส่ลงในหลอด

ทดสอบ เติมสารละลาย 1.5 % ของกรดโครมาโทรปิก 3-4 หยด แล้วเติมด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 1 ลูกบาศก์เซนติเมตร สังเกตสีที่เกิดขึ้นในระหว่างชั้นกรดและชั้นน้ำ ถ้ามีวงแหวนสีน้ำเงินแกมม่วงเกิดขึ้น แสดงว่าเป็นสารควบแน่นของฟอร์มัลดีไฮด์ (formaldehyde condensation product)

3.10 Ammonium test

a) Nessler's reagent

ชั่งโปตัสเซียมไอออไดด์ 10 กรัมใส่ลงในบีกเกอร์ที่มีน้ำกลั่น 10 ลูกบาศก์เซนติเมตรและกวนจนกระทั่งละลายจนหมด เติมสารละลายอิ่มตัวของเมอร์คิวรี (II) คลอไรด์ที่เตรียมไว้ (60 กรัมต่อน้ำกลั่น 1000 ลูกบาศก์เซนติเมตร)ทีละหยดจนกระทั่งได้ตะกอนสีส้มของเมอร์คิวรี (II) คลอไรด์ หลังจากนั้นเติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เจือจาง (9 โมลาร์) 80 ลูกบาศก์เซนติเมตร และเจือจางด้วยน้ำอีก 200 ลูกบาศก์เซนติเมตร กวนจนกระทั่งตะกอนละลายจนหมด และตั้งทิ้งไว้ค้างคืน กรอง และเก็บไว้ในขวดสีน้ำตาล

นำสารตัวอย่างประมาณ 20 มิลลิกรัมใส่ลงในหลอดทดสอบขนาด 12 x 150 มม. เติมน้ำกลั่น 1 ลูกบาศก์เซนติเมตร และเขย่าจนกระทั่งสารตัวอย่างละลายจนหมด เติมสารละลายของ Nessler's reagent 1 หยด สังเกตผลที่เกิดขึ้น ถ้ามีตะกอนสีน้ำตาลเกิดขึ้น แสดงว่ามีแอมโมเนียมไอออน

3.11 การหาปริมาณความชื้น (moisture content)

ชั่งสารตัวอย่างประมาณ 1 กรัมให้อ่านค่าละเอียดถึง 1 มิลลิกรัม ใส่ลงในขวดชั่ง (weighing bottle) ขนาด 25 ลูกบาศก์เซนติเมตรที่ทราบมวลแน่นอนแล้ว นำไปอบไว้ในตู้อบที่อุณหภูมิ 105 ± 5 °ซ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง แล้วทิ้งไว้ให้เย็นในเดซิเคเตอร์ ชั่งหาน้ำหนักของสารที่ไม่ระเหย ดังนั้น ปริมาณของความชื้นคำนวณได้จากสูตร

$$\text{ปริมาณความชื้น เป็นเปอร์เซ็นต์} = \frac{(m_1 - m_2) \times 100}{m_1}$$

เมื่อ m_2 คือมวลของสารที่ไม่ระเหยหลังการอบ เป็นกรัม

m_1 คือมวลของสารตัวอย่างก่อนการอบ เป็นกรัม

3.12 การวิเคราะห์โครงสร้างโดย Fourier Transform Infrared spectroscopy

นำสารตัวอย่าง 2 มิลลิกรัมผสมกับโปตัสเซียมโบรไมด์ที่อบแห้งแล้ว 100 มิลลิกรัม บดให้ละเอียด และนำไปอัดเม็ดให้เป็น KBr disc โดยใช้เครื่องอัดเม็ด จากนั้นนำ KBr disc ที่เตรียมได้ไปวิเคราะห์อินฟราเรดสเปกตรัมโดยใช้เครื่องอินฟราเรดเปกโทรโฟโตมิเตอร์ และให้ผลสเปกตรัม (ดังในรูปที่ 1)

3.13 การหาปริมาณของส่วนที่ละลายในเอทานอล (ethanol soluble extract)

ชั่งสารตัวอย่างที่แห้งแล้ว (จากข้อ 3.11) ประมาณ 1 กรัมโดยอ่านค่าให้ละเอียดถึง 1 มิลลิกรัมใส่ลงในกระดาษกรองเบอร์ 41 ที่ทราบมวลแน่นอนแล้วและนำไปวางไว้ในทิมเบอร์สำหรับสกัด(thimber) อีกชั้นหนึ่ง นำทิมเบอร์ไปใส่ไว้ในเครื่องสกัดแบบต่อเนื่อง (Soxhlet extractor) และใช้เอทานอล 100 ลูกบาศก์เซนติเมตรเป็นตัวทำละลาย สกัดสารตัวอย่างด้วยเอทานอลเป็นเวลา 5 ชั่วโมง นำกระดาษกรองที่สกัดแล้วไปอบไว้ในตู้อบที่อุณหภูมิ $100 \pm 5^{\circ}$ซ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ทิ้งไว้ให้เย็นในเดซิเคเตอร์และชั่ง ดังนั้นปริมาณของส่วนที่ละลายได้ในเอทานอลสามารถคำนวณได้ดังนี้

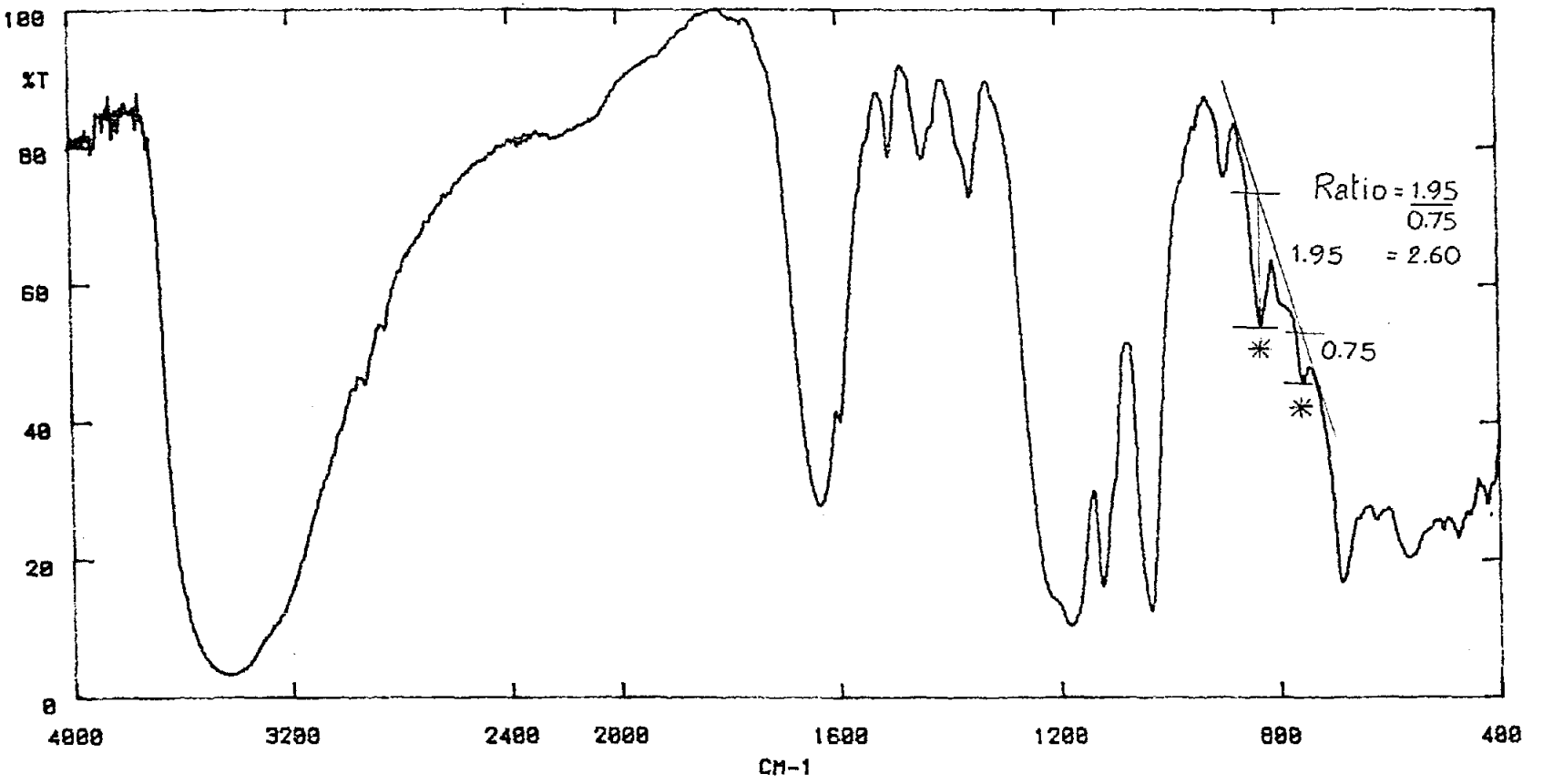
$$\text{ปริมาณของส่วนที่ละลายในเอทานอล เป็นเปอร์เซ็นต์} = \frac{m_2 \times (100-A)}{m_1}$$

เมื่อ m_2 คือมวลที่หายไปหลังการสกัด เป็นกรัม

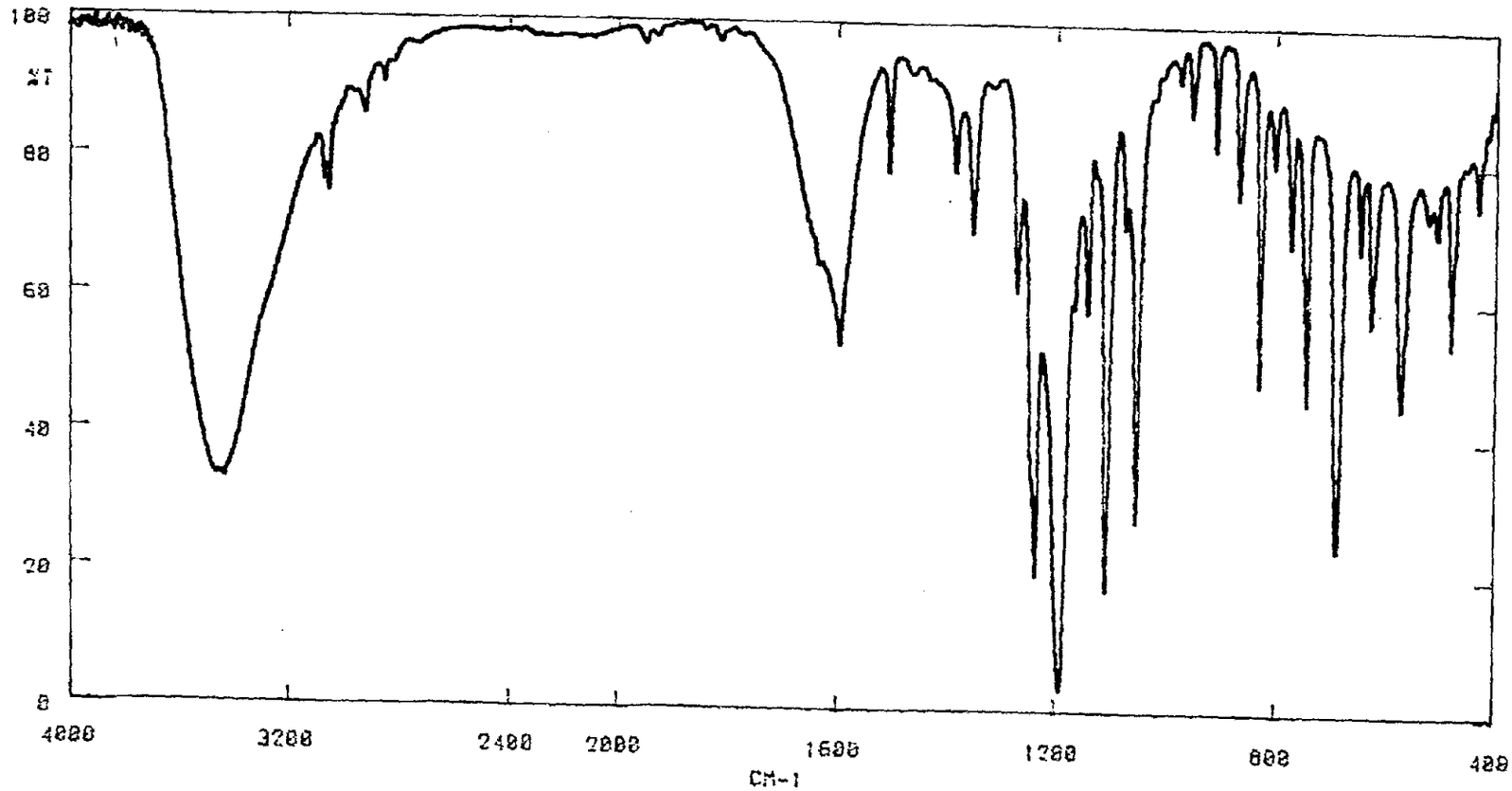
m_1 คือมวลของสารตัวอย่างก่อนการสกัด เป็นกรัม

A คือปริมาณความชื้นในสารตัวอย่าง เป็นเปอร์เซนต์

จากนั้นนำส่วนที่สกัดได้มาระเหยให้แห้งโดยใช้เครื่องระเหยตัวทำละลายภายใต้ความดัน (rotary evaporator) และนำส่วนที่เหลือไปอบในตู้อบที่อุณหภูมิ $100 \pm 5^{\circ}$ซ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ทิ้งไว้ให้เย็นในเดซิเคเตอร์ แล้วนำไปวิเคราะห์อินฟราเรดสเปกตรัมโดยใช้เครื่องฟูเรียทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ตามวิธีในข้อ 3.12 และให้ผลสเปกตรัม (ดังในรูปที่ 2)



รูปที่ 1 อินฟราเรดสเปกตรัมของ Protesol 711



รูปที่ 2 อินฟราเรดสเปกตรัมของส่วนที่ละลายในเอทานอล

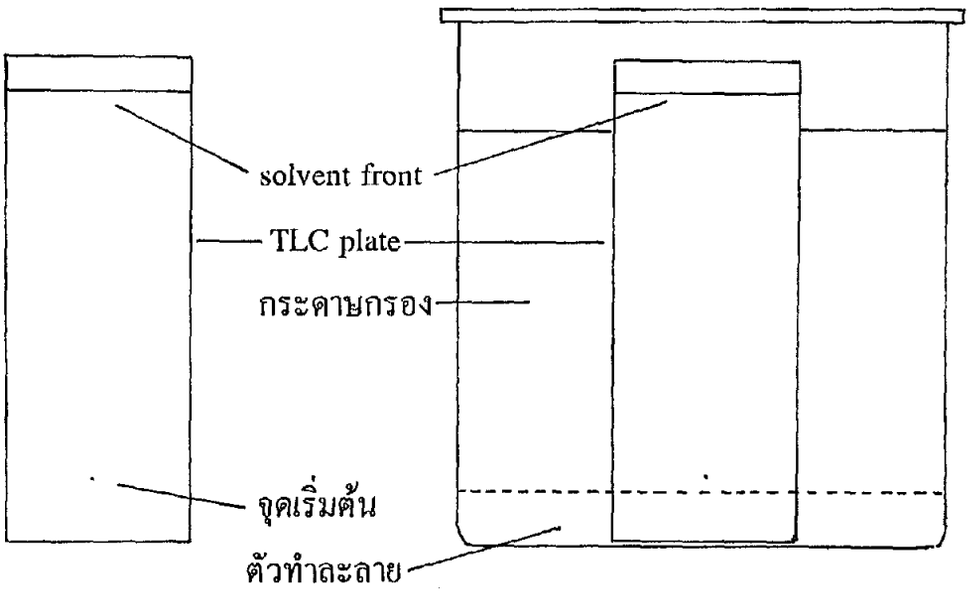
3.14 การหาความบริสุทธิ์โดย thin-layer chromatography

<u>วัสดุที่ใช้</u> TLC plastic plate เคลือบด้วย silica gel ที่มีความหนา 0.2 มม. ขนาด 20 x 50 มม. ของบริษัท Merck

<u>ตัวทำละลาย</u> 1-บิวทานอลผสมกับน้ำ และกรดอะซิติกในอัตราส่วน 4 : 1 : 1 ตามลำดับ

<u>การตรวจสอบ</u> แสงอัลตราไวโอเลต ที่ 254 นาโนมิเตอร์ (nm)

นำสารตัวอย่าง 20 มิลลิกรัมละลายในน้ำกลั่น 0.5 ลูกบาศก์เซนติเมตร และใช้ capillary tube ที่มีปลายแหลมจุ่มลงในสารละลายของสารตัวอย่าง นำมา spot ลงบน TLC plate ให้เป็นวงกลมที่มีเส้นผ่าศูนย์กลาง 1 มม. และอยู่ห่างจากปลายด้านล่าง 1 ซม. (ในรูปที่ 3) เติมตัวทำละลายผสมข้างต้น 10 ลูกบาศก์เซนติเมตรลงในบีกเกอร์ขนาด 250 ลูกบาศก์เซนติเมตร และวางแผ่นกระดาษกรองขนาด 100 x 50 มม.ไว้ด้านในข้างบีกเกอร์ นำ TLC plate ที่เตรียมไว้จุ่มลงในบีกเกอร์โดยให้ spot ของสารตัวอย่างอยู่เหนือระดับตัวทำละลายและปิดปากบีกเกอร์ด้วยกระจกนาฬิกาดังได้ในรูปที่ 3



<u>รูปที่ 3</u> การหาความบริสุทธิ์โดย thin layer chromatography

ปล่อยให้ตัวทำละลายเคลื่อนที่ขึ้นไปจนถึง solvent front หลังจากนั้นนำ TLC plate ออกมาจากบีกเกอร์และเป่าให้แห้งโดยใช้ เครื่องเป่าอากาศ นำ TLC plate ไปส่อง

ไว้ใต้แสงอัลตราไวโอเลต และทำเครื่องหมายบนตำแหน่งของ spot ที่เคลื่อนที่ขึ้นมา วัดระยะทางของ spot และsolvent front จากจุดเริ่มต้น และหาค่า R_f จากสูตร

$$R_f = \frac{\text{ระยะทางของ spot center จากจุดเริ่มต้น}}{\text{ระยะทางของ solvent front จากจุดเริ่มต้น}}$$

4. ผลการวิเคราะห์และวิจารณ์ผล

จากการวิเคราะห์เบื้องต้นของสารตัวอย่าง unknown ที่ได้รับจากกรมศุลกากร ชื่อ Protesol 711 หมายเลขปฏิบัติการ QP 400 ซึ่งมีลักษณะเป็นผงละเอียดสีน้ำตาลอ่อน ไม่มีกลิ่น ละลายได้ดีในน้ำ และมีฤทธิ์เป็นกลาง (pH = 7) แต่ไม่ละลายในตัวละลายอินทรีย์อื่นๆ (ดังในตารางที่ 1) แสดงว่าสารตัวอย่างน่าจะเป็นเกลือของกรดหรือเกลือของสารเอมีน

ตัวทำละลาย	การละลาย
ปิโตรเลียมอีเธอร์ (จุดเดือด 60-80°ซ)	ไม่ละลาย
โทลูอีน	ไม่ละลาย
ไดคลอโรมีเทน	ไม่ละลาย
อะซิโตน	ไม่ละลาย
เอทานอล	ละลายได้เล็กน้อย
น้ำ	ละลายได้ดี
5 % กรดไฮโดรคลอริก	ละลายได้ดี
5 % โซเดียมไฮดรอกไซด์	ละลายได้ดี

ตารางที่ 1 การละลายของสาร Protesol 711 ในตัวทำละลายต่างๆ

จากผลการทดสอบไนโตรเจนโดยใช้โซดาไลม์ (ในข้อ 3.2) พบว่าสารตัวอย่างให้ผลทดสอบเป็นลบ แสดงว่าสารตัวอย่างไม่ใช่เกลือของสารเอมีน เมื่อนำสารตัวอย่างไปทดสอบการเผาไหม้ (ในข้อ 3.3) พบว่าสารตัวอย่างสามารถติดไฟได้ ให้เปลวไฟสีเหลือง มีเขม่าเล็กน้อย และมีเถ้าสีขาวเล็กน้อยซึ่งละลายได้ดีในน้ำ และมีฤทธิ์เป็นกลาง

(pH = 7) แสดงว่าสารตัวอย่างอาจเป็นเกลือโซเดียมหรือโปแตสเซียมของกรดอินทรีย์ ผลการทดสอบสามารถยืนยันได้โดยการทดสอบด้วย Nessler's reagent (ในข้อ 3.10) พบว่าสารตัวอย่างให้ผลทดสอบเป็นลบ แสดงว่าไม่มีเกลือแอมโมเนียมหรือเกลือเอมีนเป็นส่วนประกอบ นอกจากนี้ เมื่อทดสอบสารตัวอย่างโดย sodium test (ในข้อ 3.7) พบว่าให้ผลทดสอบเป็นบวก ดังนั้นสารตัวอย่างต้องเป็นเกลือโซเดียมของกรดอินทรีย์

จากการทดสอบความเป็นอะโรมาติกโดย Le Rosen test (ในข้อ 3.8) พบว่าสารตัวอย่างให้วงแหวนสีเขียวแกมน้ำเงิน แสดงว่าต้องเป็นเกลือโซเดียมของกรดอินทรีย์ประเภทอะโรมาติกด้วย เมื่อนำสารตัวอย่างมาทดสอบหาฟอร์มัลดีไฮด์โดยตรงโดยใช้กรดโครมาโทรปิกและกรดซัลฟิวริกเข้มข้น พบว่าให้ผลทดสอบเป็นลบ แต่เมื่อนำสารตัวอย่างมาไฮโดรไลซ์ด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริกเจือจางก่อน (ในข้อ 3.9) แล้วจึงทดสอบสารละลายที่ได้กับรีเอเจนต์ดังกล่าว พบว่าให้ผลทดสอบเป็นบวก แสดงให้เห็นว่า สารตัวอย่างไม่มีส่วนประกอบของพาราฟอร์มัลดีไฮด์ แต่เป็นสารควบแน่นของฟอร์มัลดีไฮด์ (formaldehyde condensation product)

จากผลการวิเคราะห์อินฟราเรดสเปกตรัมของสารตัวอย่าง (ในรูปที่ 1) โดยการเปรียบเทียบกับสเปกตรัมอ้างอิง[4] ทำให้ทราบว่าสารตัวอย่างมีโครงสร้างเป็นสารควบแน่นของฟอร์มัลดีไฮด์ และกรดแนพทาลีนซัลโฟนิกในรูปของเกลือโซเดียม (11) ซึ่งให้ข้อมูลของอินฟราเรดสเปกตรัม ดังแสดงไว้ในตารางที่ 2

ความถี่, cm^{-1}	หมู่ฟังก์ชัน	ประเภทของสาร
1596 (m)	C=C stretching	เป็น naphthalene ring
1445 (w)	CH_2 bending	ของ methylene bridge
1182 (s)	SO_2 stretching	ของ $-SO_3H$ group
1121, 1035 (s)	S-O stretching	ของ $-SO_3H$ group
830, 753 (m)	C-H deformation (out of plane)	เป็น naphthalene ring

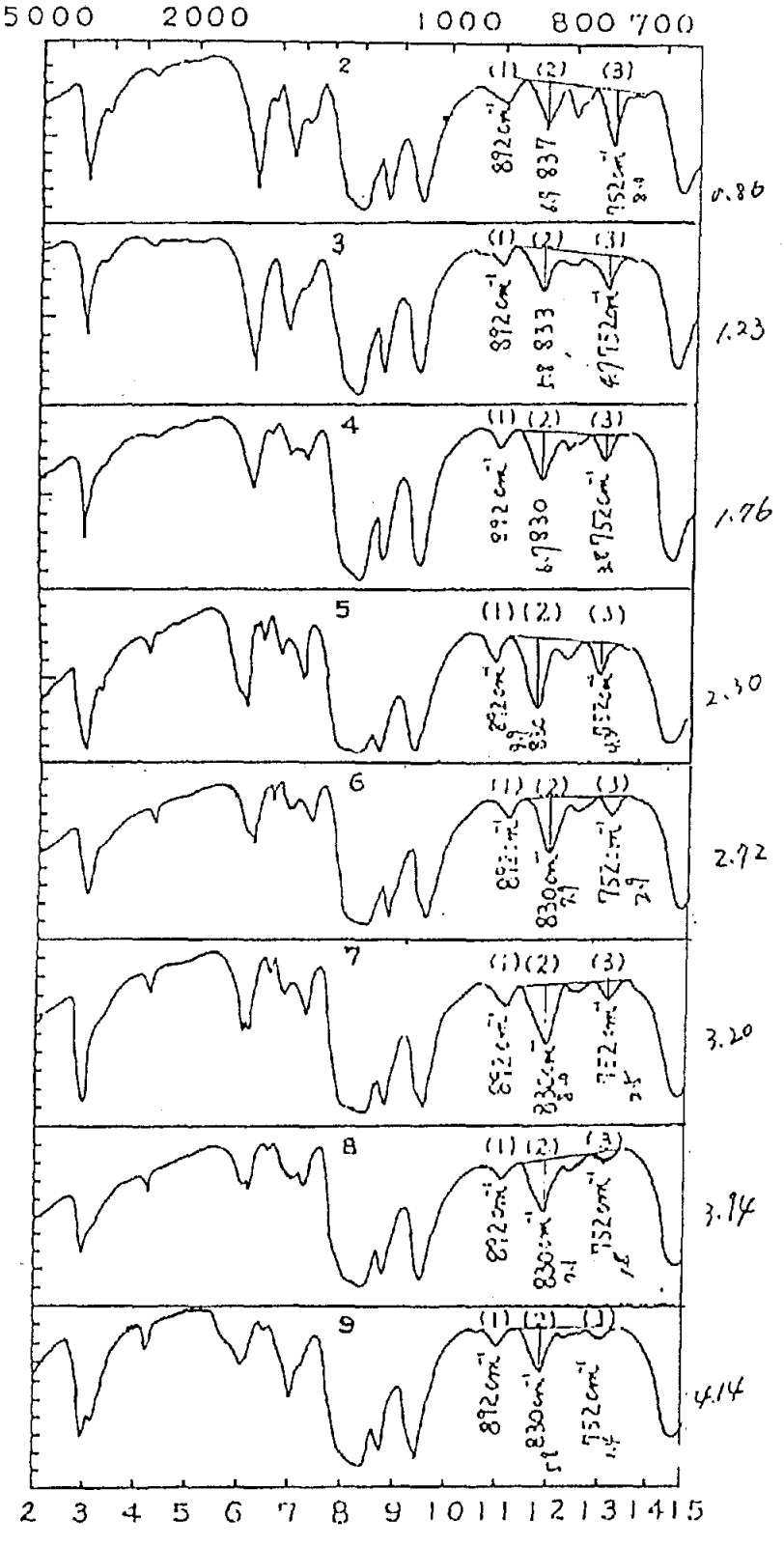
ตารางที่ 2 ข้อมูลอินฟราเรดสเปกตรัมของสาร Protesol 711

หมายเหตุ อักษร s m และ w คือความเข้มของ absorption bands จากมากไปน้อย

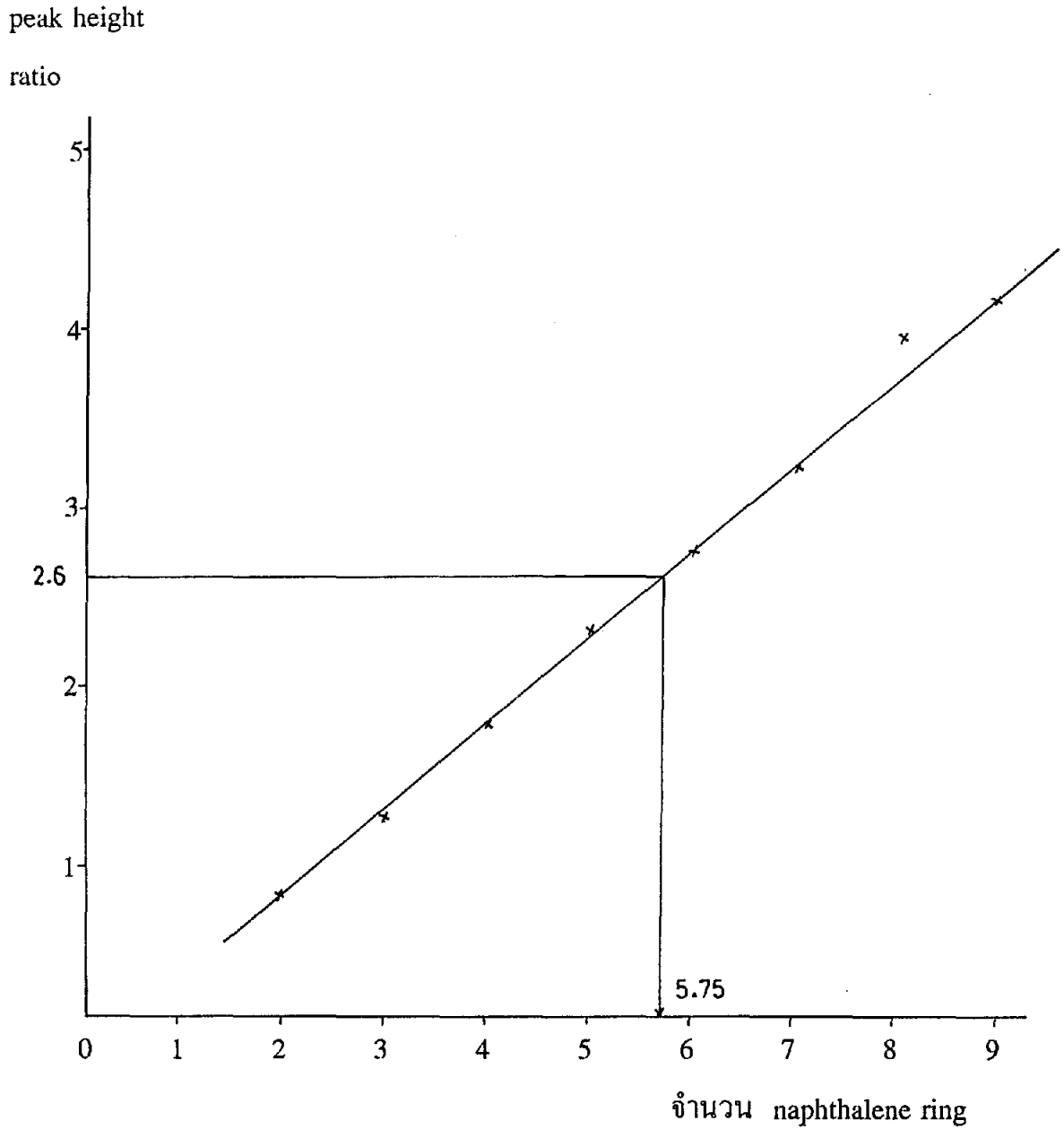
เนื่องจากสารควบแน่นของกรดแนพทาลีนซัลโฟนิกและฟอร์มัลดีไฮด์อาจมีหน่วยโมโนเมอร์(monomer unit) หรือจำนวน naphthalene ring (n) หลายหน่วยซึ่งอาจเป็นโอลิโกเมอร์ที่มีจำนวน n ตั้งแต่ 3 - 5 หรือเป็นโพลีเมอร์ที่มีจำนวน n ตั้งแต่ 6 ขึ้นไป ในการศึกษาจำนวนหน่วยโมโนเมอร์ของสารควบแน่นนี้จะใช้วิธีฟูเรียทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโคปี โดยใช้อินฟราเรดสเปกตรัมอ้างอิง[5] ของสารควบแน่นระหว่างเกลือโซเดียมของกรดแนพทาลีนซัลโฟนิกกับฟอร์มัลดีไฮด์ ซึ่งมีจำนวน n ตั้งแต่ 2 ถึง 9 (ในรูปที่ 4) มาคำนวณหา peak height ratios ของ absorption bands ที่ 830 และ 750 cm^{-1} ดังแสดงไว้ในตารางที่ 3 เมื่อนำมา plot กราฟระหว่าง peak height ratios ที่ได้กับจำนวน n พบว่าได้กราฟเส้นตรง (ดังในรูปที่ 5) หรือกล่าวว่า peak height ratios เป็นสัดส่วนโดยตรงกับจำนวน naphthalene ring ในสารควบแน่น ดังนั้นการหาจำนวนหน่วยโมโนเมอร์สูงสุดในสารตัวอย่างสามารถวิเคราะห์ได้โดยการเปรียบเทียบ peak height ratio ของ absorption bands ในตำแหน่งเดียวกัน

จำนวนโมโนเมอร์ (n)	ความสูงของ peak		peak height ratio
	ที่ 830 cm^{-1}	ที่ 750 cm^{-1}	
2	6.9	8.0	0.86
3	5.8	4.7	1.23
4	6.7	3.8	1.76
5	9.9	4.3	2.30
6	7.9	2.9	2.72
7	8.0	2.5	3.20
8	7.1	1.8	3.94
9	5.8	1.4	4.14

<u>ตารางที่ 3</u> Peak height raios ของ absorption bands ที่ 830 และ 750 cm^{-1} ในอินฟราเรดสเปกตรัมของสารควบแน่นระหว่างเกลือโซเดียมของกรดแนพทาลีนซัลโฟนิกกับฟอร์มัลดีไฮด์ที่มีจำนวน naphthalene ring ต่างกัน

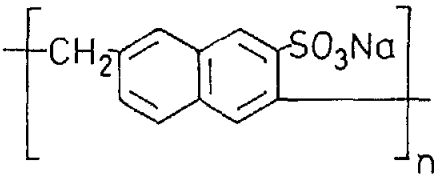


รูปที่ 4 อินฟราเรดสเปกตรัมของสารควบแน่นที่ได้จากฟอร์มัลดีไฮด์และเกลือโซเดียมของกรดแนพทาลีนซัลโฟนิกซึ่งมีจำนวน naphthalene ring ระหว่าง 2 - 9 rings (จากเอกสารหมายเลข 5)



รูปที่ 5 กราฟมาตรฐานแสดงการ plot ระหว่าง peak height ratios ของ absorption bands ที่ 830 และ 750 cm^{-1} กับจำนวน naphthalene rings ในสารควบแน่นของฟอร์มัลดีไฮด์กับเกลือโซเดียมของกรดแนพทาลีนซัลโฟนิก

จากอินฟราเรดสเปกตรัมของสารตัวอย่าง (ในรูปที่ 1) กับกราฟมาตรฐานในข้อ 6 พบว่าสารตัวอย่างมี peak height ratio เท่ากับ 2.6 ซึ่งตรงกับจำนวนหน่วยโมเมอร์สูงสุดเท่ากับ 5.75 หรือมีค่าเฉลี่ยเท่ากับ 6 แสดงว่าสารตัวอย่างเป็นสารโพลีเมอร์ ดังนั้นโครงสร้างของสารตัวอย่าง Protesol 711 สามารถเขียนได้ดังนี้



(11) n = 6

เมื่อนำสารตัวอย่างมาสกัดด้วย 95 % เอทานอลเป็นเวลา 5 ชั่วโมง และระเหยให้แห้ง พบว่ามีส่วนที่ละลายในเอทานอลคิดเป็นร้อยละ 8.5 ซึ่งมีลักษณะเป็นของแข็งสีขาว มีจุดหลอมเหลว > 300°ซ เมื่อนำของแข็งที่ได้ไปวิเคราะห์อินฟราเรดสเปกตรัม (ในรูปที่ 2) และเปรียบเทียบกับสเปกตรัมอ้างอิง[6] พบว่าสารสีขาวที่สกัดได้มีโครงสร้างเป็นโซเดียมแนพทาลีน-2-ซัลโฟเนต (sodium naphthalene-2-sulphonate) (10) ซึ่งให้ข้อมูลอินฟราเรดสเปกตรัมดังแสดงในตารางที่ 4

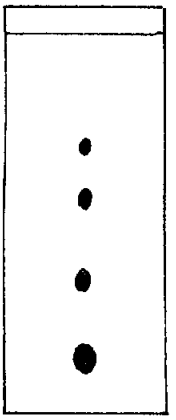
ความถี่, cm^{-1}	หมู่ฟังก์ชัน	ประเภทของสาร
1594 (m)	C=C stretching	เป็น naphthalene ring
1236, 1190 (s)	SO_2 stretching	ของ $-SO_3H$ group
1106, 1052 (s)	S-O stretching	ของ $-SO_3H$ group
820, 741 (m)	C-H deformation (out of plane)	เป็น naphthalene ring

ตารางที่ 4 ข้อมูลอินฟราเรดสเปกตรัมของโซเดียมแนพทาลีน-2-ซัลโฟเนต

หมายเหตุ อักษร s และ m คือความเข้มของ absorption bands จากมากไปปานกลาง

จากข้อมูลอินฟราเรดสเปกตรัมยืนยันได้ว่าสารตัวอย่างเป็นสารควบแน่นที่เกิดจากปฏิกิริยาระหว่างโซเดียมแนพทาลีน-2-ซัลโฟเนตกับฟอร์มัลดีไฮด์ เนื่องจากสาร (10) ใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตสารควบแน่นดังกล่าว ดังนั้นจึงจัดเป็นสาร impurities ซึ่งคิดเป็นปริมาณร้อยละ 8.5

เมื่อนำส่วนที่ไม่ละลายในเอทานอล (ในข้อ 3.12) มาวิเคราะห์หาความบริสุทธิ์โดยวิธี thin-layer chromatography (ในข้อ 3.4) ซึ่งใช้ตัวทำละลายผสมของ 1-บิวทานอล น้ำ และ กรดอะซิติกในอัตราส่วน 4 : 1 : 1 พบว่าให้ 4 spots มีค่า R_f = 0.05, 0.27, 0.48 และ 0.65 ตามลำดับ (ดังแสดงในรูปที่ 6)



รูปที่ 6 TLC chromatogram ของส่วนที่ไม่ละลายในเอทานอลของสาร Protesol 711

จากผลวิเคราะห์ ทำให้ทราบว่าส่วนที่เหลือจากการสกัดซึ่งเป็นสารควบแน่นของโซเดียมแนพทาลีน-2-ซัลโฟเนตและฟอร์มัลดีไฮด์ประกอบด้วยสารโพลีเมอร์เป็นส่วนใหญ่และสารโอลีโกเมอร์ในปริมาณต่างกันอีกเล็กน้อย อย่างไรก็ตาม ทั้งสารโพลีเมอร์และสารโอลีโกเมอร์ต่างมีโครงสร้างทางเคมีเหมือนกัน ดังนั้นสารตัวอย่างจึงมีส่วนประกอบของสารควบแน่นชนิดเดียวกันคิดเป็นร้อยละ 86

5. สรุป

1. จากผลการวิเคราะห์สารตัวอย่างจากกรมศุลกากร ชื่อ Protesol 711 หมายเลขปฏิบัติการ QP 400 ทำให้ทราบว่าสารตัวอย่างดังกล่าวมีส่วนประกอบดังนี้

	ร้อยละ
สารควบแน่นของเกลือโซเดียมแนพทาลีน-2-ซัลโฟเนตและฟอร์มัลดีไฮด์	86.5
โซเดียมแนพทาลีน-2-ซัลโฟเนต	8.5
ความชื้น	6.9

2. จากการวิเคราะห์โดยวิธีฟูเรียทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโคปี พบว่าสารตัวอย่างเป็นสารโพลีเมอร์ที่มีจำนวนโมโนเมอร์โดยเฉลี่ยเท่ากับ 6 และนำใช้เป็นสารฟอกหนังในอุตสาหกรรมเครื่องหนังได้ ข้อมูลที่ได้สามารถนำไปใช้ในการพิจารณาจัดเก็บอัตราภาษีของกรมศุลกากร
3. วิธีวิเคราะห์หาจำนวนโมโนเมอร์ในสารควบแน่นของฟอร์มัลดีไฮด์ที่ในการฟอกหนังดังกล่าวสามารถใช้เป็นแนวทางในการวิเคราะห์หาจำนวนโมโนเมอร์ในสารโอลิโกเมอร์และสารโพลีเมอร์อื่นๆต่อไปได้

6. คำขอบคุณ

ข้าพเจ้าขอแสดงความขอบคุณนางทัศนี วัชระรังษี ผู้อำนวยการกองเคมี ซึ่งได้ให้ข้อแนะนำที่เป็นประโยชน์อย่างมากในการเขียนรายงานฉบับนี้ รวมทั้งข้าพเจ้าขอขอบคุณนางสาวจินตนา ปานทอง ฝ่ายวิเคราะห์เคมีประยุกต์ ที่ให้ความอนุเคราะห์ในการวิเคราะห์อินฟราเรดสเปกตรัม

ท้ายนี้ข้าพเจ้าขอขอบคุณกรมวิทยาศาสตร์บริการที่ให้ความเอื้อเฟื้อในการใช้วัสดุอุปกรณ์ และสารเคมีต่างๆ ทำให้งานวิเคราะห์ครั้งนี้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

6. เอกสารอ้างอิง

1. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial chemistry.** 1st ed., Vol A15. Weinheim : VCH Publisher,Inc.,1993,pp.259-282
2. Thorstensen, T.C. **Practical Leather Technology.** 4th ed., Malabar,Florida : Krieger Publisher,1993,pp.172-185
3. Reed, R. **Science for Students of Leather Technology.** 1st ed., London : Pergamon Press,1966,pp.218-236
4. **Sadtler Standard infrared Spectra, Surface Active Agents.** Vol.14. Philadelphia : Sadtler Research Labs,1975
5. อ้อยทิพย์ กริชไกรวรรณ **รายงานการอบรมวิธีวิเคราะห์ตัวอย่างสินค้าชนิดต่างๆ** กรุงเทพฯ : กรมศุลกากร, 2533, หน้า 104-112
6. Pouchert, C. J. **The Aldrich Library of Infrared Spectra.** 3rd ed., Milwaukee : Aldrich Chemical,Inc.,1981