ข้อมูลข่าวสาร วศ.

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

วศ
กฟ
อว 33

เอกสารผลงานที่เสนอให้ประเมินเพื่อแต่งตั้งให้ดำรงตำแหน่ง
นักวิทยาศาสตร์ 7 ว

เรื่องที่ 1

การพัฒนาวิธีการวิเคราะห์หาปริมาณ แคลเซียมคาร์บอเนต

โดย
นางจินตนา ลีกิจวัฒนะ
นักวิทยาศาสตร์ 6 ว

กลุ่มงานเทคโนโลยีผลิตภัณฑ์ 1
กองฟิสิกส์และวิศวกรรม
กรมวิทยาศาสตร์บริการ

กรมวิทยาศาสตร์บริการ

เลขหมู่ ๑๗
ฉว 33
เลขทะเบียน 9948
วันที่ 11 พ.ย. 47

ด้วยอภินันทนาการ
จาก
วว.

บทคัดย่อ

ผลงานนี้เป็นการพัฒนาวิธีการวิเคราะห์หาปริมาณแคลเซียมคาร์บอเนตในผลิตภัณฑ์พลาสติก แต่เดิมในห้องปฏิบัติการ ใช้วิธีตกตะกอน (Gravimetric Method) ในการหาปริมาณแคลเซียมคาร์บอเนต แต่วิธีนี้ยุ่งยากและใช้เวลาในการทดสอบนาน จึงพัฒนาวิธีการทดสอบโดยใช้เครื่อง Thermogravimetric Analyzer หรือที่เรียกย่อๆว่า TGA ซึ่งเป็นเครื่องมือวิเคราะห์ที่สะดวก รวดเร็ว ใช้สารปริมาณน้อย และให้ผลการวิเคราะห์ที่มีความถูกต้องแม่นยำสูง ในรายงานนี้เป็นการทดลองหาปริมาณแคลเซียมคาร์บอเนต ในแคลเซียมคาร์บอเนตเกรดที่ใช้ในห้องปฏิบัติการ โดยใช้เครื่อง TGA เพื่อดูเปอร์เซ็นต์ความถูกต้อง (Accuracy) ของวิธีการวิเคราะห์วิธีนี้ และทำการวิเคราะห์ตัวอย่างต่างๆที่กรมวิทยาศาสตร์บริการได้รับด้วยวิธีการตกตะกอนและด้วยเครื่อง TGA เพื่อเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ทั้ง 2 วิธี

ผลการทดลองพบว่า การวิเคราะห์หาปริมาณแคลเซียมคาร์บอเนตด้วยเครื่อง TGA มีเปอร์เซ็นต์ความถูกต้อง 97.35

ผลการวิเคราะห์เปรียบเทียบวิธีการตกตะกอนและวิธีวิเคราะห์ด้วยเครื่อง TGA พบว่าการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง TGA สามารถวิเคราะห์ได้ แม้สารจะมีปริมาณน้อย และไม่เพียงพอที่จะวิเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนได้ และการวิเคราะห์ทั้ง 2 วิธีมีค่าใกล้เคียงกัน มีความแตกต่างกันไม่เกินขีดจำกัดบนและขีดจำกัดล่าง ที่ระดับความเชื่อมั่นที่ 99.7%

ข้อมูลที่ได้จากการศึกษานี้ ได้นำไปเผยแพร่แก่หน่วยงานราชการอื่นๆ, รัฐวิสาหกิจ และโรงงานอุตสาหกรรมต่างๆ เพื่อเป็นข้อมูลในการพัฒนาผลิตภัณฑ์พลาสติก เพื่อที่จะแข่งขันกับประเทศต่างๆเนื่องจากปริมาณแคลเซียมคาร์บอเนตมีผลต่อคุณสมบัติของผลิตภัณฑ์พลาสติกนั้นๆ

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อ	i
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 วัตถุประสงค์ของการวิจัย	2
1.2 ขอบเขตของการวิจัย	2
1.3 ระยะเวลาในการดำเนินการ	3
1.4 ประโยชน์ที่ได้รับ	3
บทที่ 2 ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับแคลเซียมคาร์บอเนต	5
2.1 ประวัติความเป็นมา	5
2.2 กระบวนการผลิต	6
2.3 คุณสมบัติ	7
2.4 การนำไปใช้ประโยชน์	8
บทที่ 3 ขั้นตอนการดำเนินการ ผลการวิจัยและวิจารณ์ผล	16
3.1 วิธีการดำเนินงาน	16
3.2 วัสดุและอุปกรณ์	16
3.3 ขั้นตอนการวิจัย	18
3.4 ผลการวิจัย	25
บทที่ 4 ปัญหาที่เกิดขึ้น	26
4.1 ปัญหาและอุปสรรค	26
4.2 วิจารณ์ผล	27
4.3 สรุปและข้อเสนอแนะ	28
กิตติกรรมประกาศ	29
เอกสารอ้างอิง	30

บทที่ 1
บทนำ

ปัจจุบันพลาสติกมีบทบาทสำคัญในอุตสาหกรรมต่างๆมากมาย เนื่องจากพลาสติกขึ้นรูปได้ง่าย สามารถนำมาผลิตเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆได้ปริมาณมากๆในเวลาอันรวดเร็ว ราคาถูก น้ำหนักเบา มีความทนทานดี พลาสติกบางชนิดนำกลับมาใช้ใหม่ได้ ซึ่งลดปัญหามลภาวะ และลดต้นทุนการผลิตได้ ผลิตภัณฑ์พลาสติกส่วนใหญ่นิยมใช้แคลเซียมคาร์บอเนตเป็นตัวเติม เพื่อลดต้นทุนการผลิตเนื่องจากมีราคาถูก ไม่มีพิษ ไม่ทำให้ระคายเคือง และไม่มีกลิ่น มีสีขาว มีค่าดัชนีการหักเหของแสง (Refractive Index) ต่ำ พลาสติกที่ใช้แคลเซียมคาร์บอเนตเป็นตัวเติม สามารถปรับสีสรรได้ตามต้องการ แคลเซียมคาร์บอเนตมีความอ่อน(Softness) วัดค่าได้ 3 หน่วย Mohs Hardness Scale, แคลเซียมคาร์บอเนตแห้งเพราะไม่มีน้ำเกาะเป็นผลึก ขนาดของอนุภาค (Particle Size)ก็มีให้เลือกมากกว่าตัวเติมอื่นๆ สามารถผสมได้ง่ายกับพลาสติก และช่วยให้พลาสติกผสมกับตัวเติมอื่นได้ดี ช่วยลดการหดตัว (Shrinkage)ระหว่างการเข้าแม่พิมพ์ นอกจากนี้ยังทนอุณหภูมิได้สูงถึง 700-800 องศาเซลเซียส[1] เนื่องจากในอุตสาหกรรมพลาสติกนิยมใช้แคลเซียมคาร์บอเนตเป็นตัวเติมในการผลิตผลิตภัณฑ์พลาสติกต่างๆ ปริมาณแคลเซียมคาร์บอเนตที่ใส่ในเนื้อพลาสติกมีผลต่อคุณสมบัติทางฟิสิกส์ และทางเคมีของผลิตภัณฑ์พลาสติกนั้นๆ การวิเคราะห์หาปริมาณแคลเซียมคาร์บอเนตจึงสำคัญมาก การวิเคราะห์หาปริมาณแคลเซียมคาร์บอเนตโดยวิธีการตกตะกอน(Gravimetric Method) ยุ่งยากและใช้เวลาในการทดสอบนานโดยอาศัยหลักการที่ว่า แคลเซียมคาร์บอเนตเมื่อได้รับความร้อนจนอุณหภูมิสูงถึง700-900 องศาเซลเซียส จะแตกตัวเป็นแคลเซียมออกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์ ตามสมการที่ 1 ปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ที่ได้ สามารถคำนวณหาปริมาณของแคลเซียมคาร์บอเนตได้

$$CaCO_3\ (solid) \longrightarrow CaO\ (solid) + CO_2\ (gas)$$

จากสมการ 1 กรัมโมลของแคลเซียมคาร์บอเนต (100.1 กรัม) จะสลายตัวเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ 1 กรัมโมล (44 กรัม)

$$\% CaCO_3 = \% CO_2 \times \% CaCO_3/CO2$$

$CaCO_3/CO_2$ เท่ากับ 100/44 หรือ 2.27 เป็นค่าที่เรียกกันว่า "Stoichiometric weight factor" ซึ่ง Weight factor นี้เมื่อคูณด้วยเปอร์เซ็นต์คาร์บอนไดออกไซด์ จะเป็นปริมาณของแคลเซียมคาร์บอเนต[2]

อาศัยหลักการดังกล่าวได้นำมาประยุกต์ใช้กับเครื่อง Thermogravimetric Analyzer(TGA) เนื่องจากเครื่อง TGA เป็นเครื่องมือที่สามารถวิเคราะห์หามวลของสารที่เปลี่ยนแปลงไปเมื่อได้รับความร้อน สามารถควบคุมอัตราเร็วของการให้ความร้อนแก่สารได้ TGA จึงเป็นเครื่องมือที่เหมาะสมอย่างยิ่งในการวิเคราะห์หาองค์ประกอบของตัวอย่าง เพราะสามารถใช้ตัวอย่างปริมาณเพียงเล็กน้อย คือ 1-60 มิลลิกรัม ก็สามารถหาปริมาณสารได้อย่างถูกต้องและรวดเร็ว ผลการวิเคราะห์จะปรากฏออกมาบนจอภาพ เป็นเทอร์โมแกรม ซึ่งพลอตระหว่างเปอร์เซ็นต์หรือมวลของตัวอย่างเป็นมิลลิกรัมที่หายไปเมื่อได้รับความร้อนกับอุณหภูมิ นอกจากนี้ยังสามารถวัดอนุพันธ์การเปลี่ยนแปลงมวลเทียบกับเวลา (dw/dt) เทอร์โมแกรมที่ได้เรียกว่าอนุพันธ์อันดับหนึ่งของการเปลี่ยนแปลงมวล (First derivative)

1.1 วัตถุประสงค์ของการวิจัยทดสอบ

1.1.1 เพื่อให้ได้วิธีการวิเคราะห์หาปริมาณแคลเซียมคาร์บอเนตที่ผสมอยู่กับพลาสติก ได้สะดวกรวดเร็ว และได้ผลการวิเคราะห์ที่มีความถูกต้องแม่นยำสูง

1.1.2 เพื่อให้ได้วิธีการวิเคราะห์หาปริมาณแคลเซียมคาร์บอเนตที่ผสมอยู่กับแคลเซียมออกไซด์

1.1.3 เพื่อให้ได้วิธีการวิเคราะห์หาปริมาณ แคลเซียมคาร์บอเนตที่ใช้ตัวอย่างปริมาณเพียงเล็กน้อย ก็ได้ผลการทดสอบที่มีความถูกต้องแม่นยำสูง เนื่องจากในบางกรณีตัวอย่างที่ได้รับมีปริมาณน้อยมากไม่สามารถหาด้วยวิธีการตกตะกอนได้

1.1.4 เพื่อเป็นแนวทางในการวิเคราะห์และเผยแพร่ความรู้แก่หน่วยงานราชการ, รัฐวิสาหกิจอื่นๆ และโรงงานผลิตผลิตภัณฑ์พลาสติกต่างๆ

1.2 ขอบเขตของการศึกษาวิจัย

1.2.1 ศึกษาหาปริมาณแคลเซียมคาร์บอเนต ในแคลเซียมคาร์บอเนตเกรดที่ใช้ในห้องปฏิบัติการ โดยวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Thermogravimetric Analyzer จำนวน 20 ตัวอย่าง

1.2.2 ทำการวิเคราะห์หาปริมาณแคลเซียมคาร์บอเนต ในตัวอย่างที่หน่วยงานรัฐวิสาหกิจ และโรงงานผู้ผลิตส่งมาให้วิเคราะห์ ด้วยวิธีการตกตะกอนเปรียบเทียบกับวิธีที่วิเคราะห์ด้วยเครื่อง Thermogravimetric Analyzer จำนวน 5 ตัวอย่าง

1.3 ระยะเวลาในการดำเนินงาน

มิถุนายน 2538- ตุลาคม 2539

1.4 ประโยชน์ที่ได้รับ

1.4.1 ได้วิธีการวิเคราะห์ที่เหมาะสม และได้ผลการวิเคราะห์ที่มีความถูกต้อง แม่นยำสูง

1.4.2 สามารถเผยแพร่ความรู้ให้แก่ห้องปฏิบัติการทดสอบอื่นๆและผู้สนใจโดยทั่วไป

1.4.3 เป็นประโยชน์ในการตรวจรับของของหน่วยงานต่างๆ

1.4.4 เป็นประโยชน์ต่ออุตสาหกรรมการผลิตผลิตภัณฑ์พลาสติกในประเทศ

เนื่องจากปริมาณแคลเซียมคาร์บอเนตมีผลต่อคุณสมบัติต่างๆของผลิตภัณฑ์นั้นๆ ถ้าเลือกใช้ในปริมาณที่เหมาะสม จะได้ผลิตภัณฑ์ที่มีคุณภาพดี และต้นทุนการผลิตต่ำสามารถแข่งขันกับประเทศอื่นๆได้

บทที่ 2
ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับแคลเซียมคาร์บอเนต

2.1 ประวัติความเป็นมา[1]

แคลเซียมคาร์บอเนตเป็นแร่ธาตุที่มีมากที่สุดในโลกและมีอยู่ทั่วโลก เป็นแร่ที่เสถียรมากพบว่ามีทั่วไปแถบภูเขา,หาดทราย,เปลือกหอย,ปะการัง จนกระทั่งในสัตว์มีกระดูกสันหลัง โครงสร้างจะประกอบด้วยแคลเซียมคาร์บอเนต ซึ่งช่วยป้องกันและพยุงร่างกาย โครงกระดูกประกอบด้วยแคลเซียมฟอสเฟต และแคลเซียมคาร์บอเนต

ในธรรมชาติแคลเซียมคาร์บอเนตมีอยู่หลายรูป (Form) เช่น ไลม์สโตน (Limestone), แคลไซท์ (Calcite), ชอล์ก (Chalk), อะลาโกไนท์ (Aragonite), โดโลไมท์ (Dolomite) เป็นต้น ที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมมากที่สุดได้แก่ แคลไซท์ และ ชอล์ก

ไลม์สโตน และ โดโลไมท์ เป็นส่วนประกอบในหิน ไลม์สโตน จะประกอบด้วยแคลไซท์ ซึ่งเป็นรูปหนึ่งที่เสถียรที่สุดในแคลเซียมคาร์บอเนต ส่วนอะลาโกไนท์ สามารถเปลี่ยนเป็นแคลไซท์ได้โดยการให้ความร้อนอุณหภูมิสูงถึง 400 องศาเซลเซียส เนื่องจาก อะลาโกไนท์ เป็นรูปหนึ่งที่มีน้ำอยู่ในโมเลกุล

ผลึกของแคลไซท์เป็นรูปหกเหลี่ยม (Hexagonal) ผลึกของ อะลาโกไนท์ เป็นรูปทรงกระบอก (Orthorhombic) ในอุตสาหกรรมการผลิต ผลิตภัณฑ์พลาสติก แคลเซียมคาร์บอเนตที่นิยมใช้จะอยู่ในรูปของอะลาโกไนท์เป็นส่วนใหญ่

ในอเมริกา ไลม์สโตนบริสุทธิ์จะมีแคลเซียมคาร์บอเนต 95 เปอร์เซ็นต์ หรือมากกว่าซึ่งเป็นมาตรฐานในอุตสาหกรรม การเลือกแหล่งผลิตขึ้นอยู่กับความขาว (Whiteness), ระดับของสิ่งปลอมปน (Level of impurities) เช่น กราฟไฟท์ (Graphite) และพวกซิลิเคท (Silicate mineral) เนื่องจากสิ่งปลอมปนเหล่านี้มีผลต่อเครื่องมือที่ผลิต

แคลเซียมคาร์บอเนตนิยมใช้เป็นตัวเติม และใช้ร่วมกับกับสีที่ผสมใน

ผลิตภัณฑ์ (Extender pigment) ในอุตสาหกรรมพลาสติก โพลิไวนิลคลอไรด์ (Polyvinyl chloride), โพลิโอลิฟิน (Polyolefins), ฟีนอลิก (Phenolics), โพลิเอสเตอร์ (Polyester) และ อีพอกซี (Epoxies) เป็นเรซินที่ใช้แคลเซียมคาร์บอเนตเป็นตัวเติม

ในอุตสาหกรรมพลาสติกนิยมใช้แคลเซียมคาร์บอเนตอยู่ 3 ระดับคุณภาพ ได้แก่ระดับละเอียด (Fine ground) ,ระดับหยาบ (Coarse ground) และระดับตกตะกอน(Precipitated calcium carbonate)

นอกจากนี้ยังมีการใช้แคลเซียมคาร์บอเนตในอุตสาหกรรมสี,ยาง,กระดาษ, ผ้า,กาวและ วัสดุบุหลังพรม (carpet backing)

2. 2 กระบวนการผลิต

2.2.1 ระดับละเอียดและบริสุทธิ์ (Purified Fine Ground)

แคลเซียมคาร์บอเนต ชนิดนี้นิยมใช้มากที่สุดในพลาสติก เพราะแคลเซียมคาร์บอเนต ประเภทนี้ถูกทำให้บริสุทธิ์โดยสารเคมี ได้เอาธาตุเหล็กและ ซิลิกาออกแล้ว ทั้งนี้เพื่อเป็นการลดการแตกสลาย (Degradation) ของพลาสติก แคลเซียมคาร์บอเนต ประเภทนี้จะถูกบดให้ละเอียดพอเพียงที่จะทำให้พลาสติกนั้นมีคุณสมบัติทางฟิสิกส์ดีขึ้น

โดยทั่วไปวัตถุดิบที่นำมาใช้ในการผลิตเป็นหิน แต่บางครั้งก็ใช้แร่ธาตุใต้ดิน หินจะถูกบดจนมีขนาด 3 นิ้วและเพื่อให้ขนาดเล็กลงจะบดต่อด้วย Rotary hammer mills จนกระทั่งได้ความละเอียดขนาด 100 เมช (mesh) การขจัดเอาสิ่งปลอมปนออกจากแคลเซียมคาร์บอเนต ทำได้ในขบวนการลดขนาดของแคลเซียมคาร์บอเนต

2.2.2 ระดับหยาบ (Dry process coarse calcium carbonate)

วิธีการนี้ประกอบด้วยการบดขยี้ และทำให้แหลกละเอียดด้วยน้ำ และใช้ลมเป่า เพื่อขจัดเอาอนุภาคที่มีขนาดใหญ่เกินไปออก ในขบวนการนี้มีการใช้ Roller mill,Impact mill หรือ Hammer mill แคลเซียมคาร์บอเนตประเภทนี้มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางใหญ่กว่า 12 ไมครอน มีความบริสุทธิ์ต่ำ ขนาดของอนุภาคหยาบ แ คลเซียมคาร์บอเนตประเภทนี้นิยมใช้ทำไวนิลโฟม,วัสดุบุหลังพรม และกระเบื้องปูพื้น

2.2.3 ระดับตกตะกอน (Precipitated Calcium carbonate)

Earnest Solvay ชาวเบลเยี่ยม ประสบความสำเร็จในการค้นพบขบวนการตกตะกอนแคลเซียมคาร์บอเนต ด้วยโซเดียม คาร์บอเนต ในขบวนการนี้แคลเซียมคาร์บอเนตเป็นผลพลอยได้เท่านั้น

ในอเมริกาขบวนการคาร์บอเนชั่น (Carbonation process) สำคัญที่สุดและเป็นวิธีการที่ง่าย ประกอบด้วย 3 ขั้นตอนดังนี้

1.Calcination $CaCO_3$ --------> $CaO + CO_2$

2.Hydration $CaO + H_2O$ -------> $Ca(OH)_2$

3.Carbonation $Ca(OH)_2 + CO_2$ --------> $CaCO_3 + H_2O$

ขบวนการนี้เริ่มต้นด้วยการนำไลม์สโตน มาทำ Calcination ที่อุณหภูมิ900 องศาเซลเซียส เพื่อให้ได้ คาร์บอนไดออกไซด์ และ Quicklime จะถูกเปลี่ยนเป็น milk of lime ด้วยน้ำ (ขั้นตอนที่ 2) ผ่านคาร์บอนไดออกไซด์ ลงไปใน milk of lime solution (ขั้นตอนที่ 3) ในถังปฏิกิริยา (reactor) ซึ่งเรียกกันว่าCarbonator จุดสิ้นสุดปฏิกิริยาวัดได้โดยเครื่องวัดความเป็นกรดด่าง และค่าทางเคมีอื่นๆ

อะลาโกไนท์ ที่มีอนุภาคขนาดกลาง ระหว่าง 0.2 ถึง 2 ไมครอน ทำได้จากขบวนการนี้ สภาพของปฏิกิริยา ได้แก่ อุณหภูมิเริ่มต้น,อุณหภูมิขณะ carbonation, อัตราเร็วของการผสม, PH , ปริมาณของ สารเคมีที่เติม สามารถควบคุมขนาดของอนุภาคได้ แคลเซียมคาร์บอเนตที่ได้จาก ขบวนการนี้ จะมีราคาสูงกว่า แต่ก็มีความบริสุทธิ์สูงกว่า ระดับละเอียดและบริสุทธิ์

2.3 คุณสมบัติ

แคลเซียมคาร์บอเนตจะประกอบด้วยคาร์บอน 12% ,แคลเซียม 40% และออกซิเจน 48% ไลม์สโตนโดยทั่วไปจะมีแคลเซียมคาร์บอเนต 94% หรือมากกว่านั้น ขณะที่แคลเซียมคาร์บอเนตระดับตกตะกอนมีมากกว่า 98% แคลเซียมคาร์บอเนต มี

ความบริสุทธิ์ และมีความปลอดภัยในการนำมาใช้งานเนื่องจากแคลเซียมคาร์บอเนตไม่ติดไฟ และไม่ระเบิด แคลเซียมคาร์บอเนตเกรดที่มีความบริสุทธิ์สูงจะได้รับอนุญาติจาก FDA (Food and Drug Administration) ให้ใช้เป็นตัวเติมในผลิตภัณฑ์ที่สัมผัสอาหารได้

2.4 การนำไปใช้ประโยชน์

2.4.1 Polyvinyl chloride(PVC)

ในบรรดาเทอร์โมพลาสติกทั้งหลายPVCนิยมใช้แคลเซียมคาร์บอเนตมากที่สุด ในการผลิตหนังเทียมสำหรับหุ้มเบาะ,ท่ออ่อน,วัสดุหุ้มสายไฟและสายเคเบิ้ลและใช้ทำรองเท้า PVC โดยทั่วไป เติมแคลเซียมคาร์บอเนต ประมาณ 20-60 ส่วนโดยน้ำหนักต่อเรซิน 100 ส่วน การใช้แคลเซียมคาร์บอเนตที่มีขนาดของอนุภาคเล็กๆเป็นตัวเติม จะช่วยให้ผลิตภัณฑ์นั้นๆมีคุณสมบัติทางฟิสิกส์ดีขึ้นกว่าผลิตภัณฑ์ที่ใช้แคลเซียมคาร์บอเนตที่มีขนาดอนุภาคใหญ่ๆ ดังนั้น แคลเซียมคาร์บอเนตเกรดตกตะกอน จะดีกว่าเกรดอื่นๆ ตารางที่ 1 จะเป็นตารางแสดงคุณสมบัติของ Flexible PVC compound ที่ใช้แคลเซียมคาร์บอเนตที่มีชื่อทางการค้าว่า ATOMITEผลิตจากบริษัท Cyrus Industrial ตามสูตรดังต่อไปนี้

สูตร : ส่วนโดยน้ำหนัก

PVC:Geon 101 EP,B.F.Goodrich (BFG)	100
DOP:ได-2-เอธิล เฮกซิล พาทาเลต (Di 2 ethyl hexyl phthalate)	10
P72: ไตรเมธิล ไกลคอล ไดคาร์พริลเลต ,Hatco Division W.R.Grace	27
TCP: ไตรเครซิล ฟอสเฟต (Tricresyl phosphate)	13
อิพอกซิไดซ์ ซอยบีน ออย (Epoxidized soybean oil)	5
แบเรียม , แคดเมี่ยม,สังกะสี,ฟอสไฟต์ สเตบิไรซ์เซอร์	2
กรดสเตียริก (Stearic acid)	0.3
แคลเซียม คาร์บอเนต , อโตไมท์ (Atomite)	20-40

ผสมและอัดเป็นแผ่นที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส

เนื่องจากแคลเซียมคาร์บอเนตจะทำให้ผลิตภัณฑ์มีความแข็งมากขึ้น ดังนั้นจึงต้องเพิ่มปริมาณพลาสติไซเซอร์ ในผลิตภัณฑ์ด้วย เพื่อให้ PVC ยังคงมีความยืดหยุ่น ใน Flexible PVC ถ้าใช้แคลเซียมคาร์บอเนตเกรดที่มีการปรับปรุงผิว (surfaced-treated) คือเกรดที่ผ่านการปรับปรุงคุณสมบัติของแคลเซียมคาร์บอเนตด้วยสารประกอบพวกคาร์บอเนต หรือ สตีเรต (Stearates) จะช่วยทำให้ผลิตภัณฑ์มีคุณสมบัติที่ดีโดยไม่ต้องเพิ่มปริมาณพลาสติไซเซอร์

PVC ที่ใช้ในอุตสาหกรรมที่เกี่ยวกับไฟฟ้า ก็ใช้แคลเซียมคาร์บอเนตเป็นตัวเติม สายไฟฟ้าที่ทำด้วย PVC จะใส่แคลเซียมคาร์บอเนตระดับละเอียดประมาณ 30-40% แคลเซียมคาร์บอเนตที่ใช้ต้องบริสุทธิ์มาก สิ่งปลอมปนที่มีต้องมีประจุต่ำ มีปริมาณน้ำน้อย

แคลเซียมคาร์บอเนตระดับละเอียด จะช่วยเพิ่มคุณสมบัติด้านความแข็ง (rigidity)และความหนาแน่น อย่างไรก็ตามคุณสมบัติเชิงกลอื่นๆของพลาสติกจะลดลง แต่ถ้าใช้แคลเซียมคาร์บอเนตที่มีความละเอียดมากขึ้นในปริมาณที่เท่าๆกับแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีอนุภาคใหญ่ๆ คุณสมบัติเชิงกลของผลิตภัณฑ์จะดีขึ้น ดังนั้นการใช้แคลเซียมคาร์บอเนตเกรดที่มีความละเอียดมากขึ้นจึงดีในข้อที่ว่าสามารถใช้ปริมาณแคลเซียมคาร์บอเนตในผลิตภัณฑ์ได้มากขึ้น โดยที่คุณสมบัติเชิงกลของผลิตภัณฑ์นั้นยังเป็นไปตามความต้องการ

ใน rigid PVC ที่ใช้แคลเซียมคาร์บอเนตระดับตกตะกอนเป็นตัวเติม จะช่วยเพิ่มค่าความต้านแรงตกกระทบ และ Shock resistance

ตารางที่ 2 สมบัติเชิงกลของ PVC ที่ใช้แคลเซียมคาร์บอเนตระดับตกตะกอนที่ผ่านการปรับปรุงผิว เป็นตัวเติม ทดสอบที่อุณหภูมิ 23 องศาเซลเซียส

คุณสมบัติ	PVC น้ำหนักโมเลกุลต่ำ ส่วน/เรซิน100ส่วน				PVC น้ำหนักโมเลกุลสูง ส่วน/เรซิน100 ส่วน			
	0	10	20	30	0	10	20	30
ความทนทานต่อการโค้งงอ, กิโลปอนด์/ต.ร.นิ้ว	420	450	453	458	440	445	480	510
ความต้านแรงดึงที่จุดขาด, กิโลปอนด์/ต.ร.นิ้ว	9.3	8.5	7.8	7.5	9.7	8.5	8.0	7.4
ความต้านแรงกระแทก แบบอิซอด ฟุต-ปอนด์/นิ้ว	------	1.15	2.20	2.30	0.60	2.34	22.3	23.04

จากตารางที่ 2 แสดงให้เห็นว่า แคลเซียมคาร์บอเนตระดับละเอียดที่ผ่านการปรับปรุงผิวหน้า ที่มีความละเอียดขนาด 0.07 ไมครอน จะช่วยให้ rigid PVC ทั้งที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงและน้ำหนักโมเลกุลต่ำมีคุณสมบัติความต้านแรงกระแทกดีขึ้น

ในการนำ PVC มาทำท่อจะใช้แคลเซียมคาร์บอเนตปริมาณน้อย เพราะแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีปริมาณมากไป จะลดคุณสมบัติความต้านแรงดึง ดังนั้น PVC ที่ใช้ทำท่อน้ำหรือท่อทนความดัน จึงใช้ แคลเซียมคาร์บอเนตน้อยมาก และใช้เพียงช่วยให้ PVC เข้าขบวนการผลิตได้ง่ายขึ้น เพราะ PVC จะไหลได้ดีขึ้น และไม่ติดใน extruder ซึ่งทำให้เครื่องจักรมีอายุการใช้งานได้นานขึ้น ในการทำท่อ โดยทั่วไปจะใช้แคลเซียมคาร์บอเนตขนาด 2-3 ไมครอน ในปริมาณสูงที่สุดไม่เกิน 40 ส่วนต่อเรซิน 100 ส่วน

ในอุตสาหกรรมการผลิต PVC ปูพื้น (PVC floor tile) บางครั้งมีการใช้แคลเซียมคาร์บอเนต ปนกับแอสเบสตอส เพื่อลดต้นทุนการผลิต และช่วยลดการหดตัว

ซึ่งจะใช้แคลเซียมคาร์บอเนตที่มีอนุภาคขนาดเล็ก โดยใช้ประมาณ 80-400 ส่วนต่อเรซิน 100 ส่วน

แคลเซียมคาร์บอเนตเกรดที่มีความหยาบ นิยมใช้ในอุตสาหกรรมทำวัสดุรองพรม

2.4.2 โพลิโอเลฟิน (Polyolefins)

โพลิเอทิลีน และโพลิโพรไพลีน นิยมใช้แคลเซียมคาร์บอเนตเป็นตัวเติมเพื่อลดต้นทุนการผลิต แต่แคลเซียมคาร์บอเนตที่ใส่ก็ทำให้คุณสมบัติเชิงกลของผลิตภัณฑ์ลดลงเช่นกัน แคลเซียมคาร์บอเนตจะช่วยให้ผลิตภัณฑ์มีความสดใสปรับแต่งสีสรรได้ง่าย

โพลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ (LDPE) และ โพลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง(HDPE) สามารถใช้แคลเซียมคาร์บอเนตระดับละเอียดเป็นตัวเติมได้ในปริมาณที่เหมาะสม เนื่องจากแคลเซียมคาร์บอเนตจะลดคุณสมบัติเชิงกล มีการศึกษาวิจัยมากมายเพื่อปรับปรุงข้อบกพร่องนี้ ได้มีการพยายามนำโพลิเอทิลีน มาโคโพลิเมอร์ไรซ์ กับอะซิเตต , อะคริเลต และ คาร์บอกซิเลต เป็นต้น และมีการนำแคลเซียมคาร์บอเนตมาเคลือบผิว วิธีการทั้งหมดเหล่านี้เป็นการพยายามปรับปรุงเพื่อให้แคลเซียมคาร์บอเนต ซึ่งเป็น hydrophillic mineral เข้ากันได้ดีกับ PE ซึ่งเป็น hydrophobic non polar resin แคลเซียมคาร์บอเนตจะกระจายใน PE ได้ยากและการยึดเกาะกันระหว่างเรซินกับแร่ก็อ่อน ความหนาแน่นของโพลิเอทิลีน และความหนาแน่นของแคลเซียมคาร์บอเนตก็ต่างกันมาก

ฟิล์ม LDPE และ HDPE ใช้แคลเซียมคาร์บอเนตระดับคุณภาพพิเศษโดยใช้แทน ไททาเนียม (Titanium) 20-25% แคลเซียมคาร์บอเนตเกรดพิเศษนี้จะช่วยให้ผิวหน้า HDPE พิมพ์ติดได้ดีขึ้น แคลเซียมคาร์บอเนตจะผสมเข้ากันได้ดีกับ PP ดีกว่า PE แต่ยังมีข้อบกพร่องตรงความหนาแน่น เพราะ PP มีความหนาแน่น 0.9 กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร แต่แคลเซียมคาร์บอเนตมีความหนาแน่น 1.0-1.3 กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร ใน PP จะเติมแคลเซียมคาร์บอเนต 20-40 % โดยน้ำหนัก

เพื่อเพิ่มความทนต่อแรงกระแทก แต่จะลดความทนทานต่อการโค้งงอ ในการผลิตผลิตภัณฑ์พลาสติกด้วย PP แคลเซียมคาร์บอเนตจะเป็นคู่แข่งกับผงแป้ง(Talc) แต่แคลเซียมคาร์บอเนตจะมีข้อดีกว่าในกรณีที่มีผสมสี และในกรณีที่ผลิตภัณฑ์นั้นต้องการคุณสมบัติความต้านแรงกระแทกและความแข็งสูง แต่แคลเซียมคาร์บอเนตที่ใช้ใน PP นั้น ควรเป็นระดับคุณภาพที่มีความละเอียดมาก ปริมาณของแคลเซียมคาร์บอเนตที่ใส่ใน PP มีผลต่อคุณสมบัติต่างๆ ตามตารางที่ 3และตารางที่ 4

ตารางที่ 3 คุณสมบัติทางฟิสิกส์และคุณสมบัติเชิงกลของ PP กับ PE ที่มีแคลเซียมคาร์บอเนต ($CaCO_3$)และผงแป้งเป็นตัวเติม

คุณสมบัติ	PP โฮโมโพลิเมอร์		
	ไม่ได้เติม	ผงแป้ง40%	$CaCO_3$ 40%
จุดหลอมเหลว,องศาเซลเซียส	168-175	164	168
ช่วงอุณหภูมิในการผลิต			
ขบวนการฉีด	500-550	350-550	375-525
ขบวนการรีด	400-500	------	------
ความต้านแรงดึงที่จุดขาด,ปอนด์/ต.ร.นิ้ว	4500-6000	4300-5000	3400-3560
ความต้านแรงอัด,ปอนด์/ต.ร.นิ้ว	5500-8000	7500	3000-7200
ความต้านแรงโค้งงอ,ปอนด์/ตร.นิ้ว	6000-8000	7000-9200	5500-7000
ความต้านแรงกระแทกแบบอิซอด, ฟุต-ปอนด์/นิ้ว	0.4-1.2	0.4-0.6	0.6-1.0
ความแข็งแบบรอคเวล (Rockwell)	R80-102	R94-110	R78-99
สัมปะสิทธ์ของการขยายตัวเชิงเส้น, 10^{-6} นิ้ว/นิ้ว/องศาเซลเซียส	81-100	42-80	28-50
อุณหภูมิการโก่งตัวเมื่อได้รับความร้อนภายใต้แรงกด,องศาฟาเรนไฮต์	120-140	175-180	150-170
ความถ่วงจำเพาะ	0.9-0.91	1.23-1.27	1.22-1.25

ตารางที่ 4 คุณสมบัติทางฟิสิกส์และคุณสมบัติเชิงกลของ PP โคโพลิเมอร์ กับ PP โคโพลิเมอร์ที่มีแคลเซียมคาร์บอเนต($CaCO_3$), ไมก้า(Mica) และ ผงแป้ง เป็นตัวเติม

คุณสมบัติ	PP โคโพลิเมอร์		
	ไมก้า 40%	ผงแป้ง 40%	$CaCO_3$ 40%
จุดหลอมเหลว,องศาเซลเซียส	168	—	—
ช่วงอุณหภูมิในขบวนการผลิต			
ขบวนการฉีด	350-470	350-470	350-470
ขบวนการรีด	—	—	—
ความต้านแรงดึงที่จุดขาด,ปอนด์/ต.ร.นิ้ว	4500	3500	2700
ความต้านแรงโค้งงอ,ปอนด์/ต.ร.นิ้ว	7000	5100	4300-6500
ความต้านแรงกระแทกแบบอิซอด, ฟุต-ปอนด์/นิ้ว	0.7	0.8-4.0	0.7-1.0
ความแข็งแบบรอคเวล (Rockwell)	—	R83	R81
อุณหภูมิการโก่งตัวเมื่อได้รับความร้อนภายใต้แรงกด,องศาฟาเรนไฮต์	205	150-165	150-155
ความถ่วงจำเพาะ	1.23	1.23-1.24	1.24

2.4.3 โพลิสไตรีน (Polystylene) และ เทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์ (Thermoplastic Elastomer)

โพลิสไตรีน เมื่อใช้แคลเซียมคาร์บอเนตเป็นตัวเติม จะทำให้ค่ามอดูลัสการโก่งตัว (Flexural modulus) เพิ่มขึ้น

พวกเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์ (TPE) ใช้แคลเซียมคาร์บอเนตในปริมาณที่ไม่มาก เพียงเพื่อช่วยให้ TPE สามารถผ่านขบวนการผลิตได้ดีขึ้น และช่วยลดความร้อนที่เกิดขึ้นจากการเสียดสี นอกจากนี้มีการใช้แคลเซียมคาร์บอเนตในกรณีที่คุณสมบัติเชิงกลไม่มีความสำคัญเท่าต้นทุนการผลิต

เอทิลีน-โพไพรลีน เทอโพลิเมอร์ (Ethylene-Propylene Terpolymer) หรือที่เรียกว่า EPDM) ที่ใช้ในอุตสาหกรรมทำท่อยางและสายพาน จะใช้แคลเซียมคาร์บอเนตที่มีความละเอียดมากๆก็เมื่อต้องการผิวหน้าที่เรียบ TPE นิยมใช้แคลเซียมคาร์บอเนตระดับละเอียดผสมกับระดับตกตะกอน ซึ่งจะช่วยให้ความต้านแรงฉีดดีขึ้น ผลิตภัณฑ์หลุดจากแม่พิมพ์ได้ง่ายขึ้น , ลดการเกิดผิวหน้าแตก (Surface Blooming) , ความทนทานต่อการขัด(Abration resistance) สูงขึ้น , ความทนทานต่อการหักพับดีขึ้น และลดต้นทุนการผลิต

กรมวิทยาศาสตร์บริการ

บทที่ 3
ขั้นตอนการดำเนินงาน ผลการวิจัยและวิจารณ์ผล

3.1 วิธีการดำเนินงาน

3.1.1 ดำเนินการหาค่าเปอร์เซ็นต์ความถูกต้องของวิธีการทดสอบด้วยเครื่องTGA โดยการหาเปอร์เซ็นต์แคลเซียมคาร์บอเนต ในแคลเซียมคาร์บอเนตเกรดที่ใช้ในห้องปฏิบัติการ ทำการวิเคราะห์โดยชั่งน้ำหนักตั้งแต่ 60 มิลลิกรัมลดลงมาจนต่ำที่สุดประมาณ 1 มิลลิกรัมจำนวน 20 ครั้ง

3.1.2 ดำเนินการวิเคราะห์ตัวอย่างที่มีผู้ส่งมาให้กรมวิทยาศาสตร์วิเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนเปรียบเทียบกับวิธีวิเคราะห์ด้วย เครื่องTGA จำนวน 5 ตัวอย่าง

3.1.3 สรุปผลการวิจัย

3.2 วัสดุและอุปกรณ์

3.2.1 เครื่องมือ

3.2.1.1 เครื่องThermogravimetric Analyzer หรือที่เรียกย่อๆว่า TGA ซึ่งประกอบด้วยส่วนต่างๆ ดังต่อไปนี้

ตาชั่งอย่างละเอียด 5 ตำแหน่ง จะอยู่ส่วนบนสุดของเครื่อง แยกออกจากส่วนเตาเผา ตาชั่งจะเป็นแบบการชั่งในแนวดิ่ง

เตาเผา (Furnace) อุณหภูมิของเตาเผาสามารถควบคุมได้สูงถึง 1000 องศาเซลเซียส มีระบบอิเล็กทรอนิกส์ ที่ควบคุมอัตราเร็วในการเพิ่มอุณหภูมิอัตราการให้ความร้อนของเตา สามารถเลือกได้ตั้งแต่ 0-20 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายในเตาเผาจะมีก๊าซไหลผ่านอยู่ตลอดเวลา โดยปกติมักใช้ก๊าซไนโตรเจนหรือฮีเลียมเพื่อป้องกันการออกซิไดซ์ของสารตัวอย่าง

อุปกรณ์ควบคุมและเก็บข้อมูล อุณหภูมิที่ถูกบันทึกลงใน หน่วยความจำของเครื่องคอมพิวเตอร์ เป็นอุณหภูมิจริงของสารตัวอย่าง ซึ่งวัดโดยเทอร์โมคับเปิล (Thermocouple) ตัวเล็กๆที่อยู่ใกล้ภาชนะบรรจุสาร เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ ซึ่งเป็นผลทำให้มีการเปลี่ยนแปลงมวลของสาร คอมพิวเตอร์จะเก็บข้อมูล และแสดงผลออกมาเป็นเส้นที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างแกน X ซึ่งเป็นอุณหภูมิ และแกน Y ซึ่งเป็นมวลของสารตัวอย่างที่เปลี่ยนแปลงไป

3.2.1.2 เครื่องชั่งไฟฟ้าที่มีความละเอียด ทศนิยม 4 ตำแหน่ง

3.2.1.3 เครื่องชั่งไฟฟ้าที่มีความละเอียด ทศนิยม 5 ตำแหน่ง

3.2.1.4 เตาเผา ที่ควบคุมอุณหภูมิได้สูงถึง 600 องศาเซลเซียส

3.2.1.5 เตาไฟฟ้าที่ควบคุมอุณหภูมิได้ถึง 100 องศาเซลเซียส

3.2.2 อุปกรณ์

3.2.2.1 ครูซิเบิล (crucible) สำหรับใช้กับเครื่อง TGA

3.2.2.2 ตะเกียงบุนเสน

3.2.2.3 พอเซอเลนครูซิเบิล (Porcelain crucible) ขนาด 30ลูกบาศก์เซนติเมตร (ลบ.ซม.)

3.2.2.4 แผ่นแอสเบสตอส ขนาด 10x10 เซนติเมตร หนา 0.6 เซนติเมตร เจาะรูขนาดที่วางครูซิเบิลแล้ว 2 ใน 3 ส่วน ของครูซิเบิล อยู่ใต้แผ่นแอสเบสตอส

3.2.2.5 เดสซิเคเตอร์

3.2.2.6 เครื่องอังไอน้ำ

3.2.3 สารเคมี

3.2.3.1 อลูมิเนียมออกไซด์ (Aluminium oxide)

3.2.3.2 แคลเซียมคาร์บอเนต เกรดที่ใช้ในห้องปฏิบัติการ

3.2.3.3 กรดไฮโดรคลอริก

3.2.3.4 แอมโมเนียม ออกซาเลตที่อิ่มตัว

3.2.3.5 กรดฟอร์มิกผสม (Formic acid mixture) ผสมกรดฟอร์มิก (ความหนาแน่น 1.22 กรัม/ลบ.ซม.) 200 ลบ.ซม.กับน้ำ 770 ลบ.ซม.และแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ 30 ลบ.ซม.

3.2.3.6 กรดฟอร์มิกสำหรับล้าง (Formic acid wash solution) นำสารละลายฟอร์มิกผสมในข้อ 3.2.3.5 มาทำให้มีปริมาตร 1 ลิตร และทำให้อิ่มตัวด้วย ไฮโดรเจนซัลไฟด์

3.2.3.7 ไฮโดรเจนซัลไฟด์ (Hydrogen sulfide)

3.2.3.8 เมธิลเรดอินดิเคเตอร์ (Methyl red indicator solution)

3.2.3.9 สารละลายกรดออกซาลิก (Oxalic acid Solution) 100 กรัม/ 1 ลิตร

3.2.3.10 สารละลายออกซาเลตสำหรับล้าง (Oxalate wash solution) ใส่แอมโมเนียมออกซาเลต 2 กรัม และกรดออกซาลิก 1 กรัมในน้ำ 1 ลิตร

3.3 ขั้นตอนการวิจัย

3.3.1 การหาเปอร์เซ็นต์รีคอพเวอรี่ของเครื่อง TGA

3.3.1.1 ชั่งครูซิเบิลที่ใช้สำหรับเครื่อง TGA ด้วยเครื่องชั่งที่มีความละเอียด 5 ตำแหน่ง กด Tare แล้วใส่แคลเซียมคาร์บอเนตเกรดที่ใช้ในห้องปฏิบัติการในครูซิเบิลประมาณ 0.5 มิลลิกรัมและเพิ่มขึ้นประมาณครั้งละ10 มิลลิกรัมจนถึงน้ำหนักสูงสุดประมาณ 60 มิลลิกรัม

3.3.1.2 ชั่งอลูมิเนียมออกไซด์ ใส่ในครูซิเบิล ประมาณ 10-25 มิลลิกรัม เพื่อเป็นสารอ้างอิง

3.3.1.3 วางครูซิเบิลที่ใส่สารตัวอย่างไว้ทางด้านที่มีเครื่องหมายว่าสำหรับใส่สารตัวอย่าง และวางครูซิเบิลที่ใส่สารอ้างอิงไว้ ทางด้านตรงข้าม

3.3.1.4 ตั้งโปรแกรมการให้ความร้อนตั้งแต่อุณหภูมิห้อง จนกระทั่ง

ถึง 1000 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราเร็ว 10 องศาเซลเซียสต่อ นาที

3.3.1.5 เปิดก๊าซฮีเลียมให้เข้าในเครื่องด้วยความแรง 60 มิลลิเมตรต่อชั่วโมง และเปิดก๊าซ อาร์กอน เพื่อหล่อเตาเผา

3.3.1.6 เปิดน้ำ กดปุ่ม Start เพื่อเริ่มการทำงาน

3.3.1.7 เมื่อเสร็จสิ้นการวิเคราะห์ คำนวณหาเปอร์เซ็นต์คาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดขึ้น โดยคอมพิวเตอร์และคำนวณหาเปอร์เซ็นต์แคลเซียมคาร์บอเนต จากสูตร

$$\% CaCO_3 = \% CO_2 \times 100/44$$

3.3.1.8 นำปริมาณแคลเซียมคาร์บอเนตที่ได้มาคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ความถูกต้องจากสูตร

% ความถูกต้อง = ค่าที่วิเคราะห์ได้/ ค่าจริง x100

3.3.2 วิธีการวิเคราะห์หาแคลเซียมคาร์บอเนตด้วยวิธีการตกตะกอน[3]

3.3.2.1 ชั่งตัวอย่างประมาณ 1 -2 กรัมใส่ในครูซิเบิล นำครูซิเบิลมาใส่ลงในรูบนแผ่นแอสเบสตอส และนำไปเผาด้วยตะเกียงบุนเสน โดยใช้ไฟอ่อนๆ จนกระทั่งหมดควัน

3.3.2.2 นำครูซิเบิลไปใส่ในเตาเผาที่ตั้งอุณหภูมิไว้ที่ 550 องศาเซลเซียส นานประมาณ 1 ชั่วโมง หรือจนกระทั่งเถ้าเป็นสีขาว

3.3.2.3 นำครูซิเบิลไปใส่ในเดสซิเคเตอร์ทิ้งไว้ให้เย็นแล้วนำไปชั่งเพื่อหาเปอร์เซ็นต์เถ้า

3.3.2.4 ละลายเถ้าในกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 10 มิลลิลิตร ล้างครูซิเบิล ด้วยน้ำแล้วเจือจางให้ได้ปริมาตร 100 มิลลิลิตร เติม

เมธิลเรด อินดิเคเตอร์ ตั้งบนเตาไฟฟ้าที่ 50 องศาเซลเซียส ทำให้เป็นกลางด้วยแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ แล้วเติมให้เกิน 1 มิลลิลิตร สารละลายให้เป็นกรดด้วยกรดออกซาลิกเติมให้เกินอีก 12 มิลลิลิตร ต้ม 2 นาที กวนแรงๆเติม แอมโมเนียมออกซาเลตที่อิ่มตัว 50 มิลลิลิตร ถ้ายังเป็นกรด (โดยมีเมธิลเรด เป็นอินดิเคเตอร์) ให้เติมมากกว่านั้น ทำให้เจือจาง 250-300 มิลลิลิตร ต้ม 2 นาที และตั้งบนเครื่องอังไอน้ำ 1 ชั่วโมง ทิ้งให้เย็น กรองและล้างด้วยสารละลายออกซาเลตสำหรับล้าง(Oxalate wash solution)ละลาย ตะกอนในกรดไฮโดรคลอริก (1+3) 50 มิลลิลิตรที่อุ่น ตกตะกอนซ้ำอีกครั้งด้วยแอมโมเนียมออกซาเลตที่อิ่มตัว ให้ใช้กรดออกซาลิกและแอมโมเนียมออกซาเลตที่อิ่มตัวเพียงครึ่งเดียว หรือเพียง 1/4 ของการตกตะกอนครั้งแรก กรองตะกอนแคลเซียมออกซาเลต แล้วนำมาใส่ในครูซิเบิล ทิ้งให้แห้ง แล้วนำไปเผาในเตาเผาที่อุณหภูมิ 1000-1200 องศาเซลเซียส

คำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของแคลเซียมออกไซด์ตามสูตร

$$CaO,\% = [(A-B)/C] \times 100$$

A = มวลของตะกอนและครูซิเบิลรวมกัน

B = มวลของครูซิเบิล

C = มวลของตัวอย่าง

นำน้ำหนักของแคลเซียมออกไซด์ที่ได้มาคำนวณหาปริมาณของแคลเซียมคาร์บอเนตดังนี้

$$CaCO_3 = CaO \times 100/56$$

3.3.3 ผลการวิเคราะห์หาเปอร์เซ็นต์ความถูกต้อง

ตารางที่ 5 แสดงผลการวิเคราะห์เพื่อหาปริมาณแคลเซียมคาร์บอเนตในแคลเซียมคาร์บอเนตเกรดที่ใช้ในห้องปฏิบัติการ

ครั้งที่	ค่าจริง,กรัม	ค่าที่วิเคราะห์ได้,กรัม	เปอร์เซ็นต์ความถูกต้อง
1	60.71	59.09	97.33
2	50.19	48.73	97.10
3	33.23	32.41	97.53
4	32.98	32.16	97.51
5	32.08	31.20	97.26
6	30.11	29.27	97.22
7	21.12	20.57	97.39
8	11.59	11.14	96.12
9	9.94	9.50	95.57
10	8.05	7.64	94.91
11	7.36	6.95	94.43
12	6.88	6.52	94.77
13	5.28	4.95	93.84
14	4.40	4.25	96.59
15	3.38	3.16	93.49
16	2.19	2.09	95.43
17	1.46	1.50	102.74
18	1.40	1.43	101.55
19	0.98	1.02	104.36
20	0.58	0.59	101.88

จากตารางนำค่าเปอร์เซ็นต์ความถูกต้อง มาหาค่าเฉลี่ยได้ 97.35 และมีค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (Standard Deviation, SD)[4] เท่ากับ 2.95 ดังนั้นที่ระดับความเชื่อมั่นที่ 95.4 % ขีดจำกัดบนของเปอร์เซ็นต์ความถูกต้องคือ 103.25 เปอร์เซ็นต์ ส่วนขีดจำกัดล่างเท่ากับ 91.45 เปอร์เซ็นต์

ผลจากการหาค่าเปอร์เซ็นต์ความถูกต้องพบว่า วิธีการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง TGA มีความถูกต้องสูงที่สุดในช่วงน้ำหนักที่มาก คือในช่วงตั้งแต่ 20-60 มิลลิกรัม เมื่อน้ำหนักน้อยลงเปอร์เซ็นต์ความถูกต้องจะต่ำลงมาเรื่อยๆ เมื่อน้ำหนักน้อยมากๆคือต่ำกว่า 2 มิลลิกรัม เปอร์เซ็นต์ความถูกต้องจะมากกว่า 100 เนื่องมาจากครูซิเบิลที่บรรจุตัวอย่างน้ำหนักน้อยมากๆนี้จะเบา ภายในบริเวณเตาเผาจะมีก๊าซฮีเลียมไหลผ่านตลอดเวลา จึงทำให้เกิดผลกระทบจากการแกว่งตัวของครูซิเบิล ถ้าน้ำหนักที่ใส่ในครูซิเบิลน้อยเกินไป ซึ่งทำให้ค่าที่ได้ผิดไปจากความเป็นจริง จึงไม่ควรใช้สารปริมาณน้อยเกินไปในการวิเคราะห์ จากตารางที่ 1 จะเห็นว่ามีค่าที่เกินขีดจำกัดบนคือ 103.25 เปอร์เซ็นต์อยู่เพียงค่าเดียวคือครั้งที่ 19 น้ำหนักตัวอย่างเพียง 0.98 มิลลิกรัม เป็นน้ำหนักที่น้อยมากจึงมีความผิดพลาดได้ ความผิดพลาดที่เกินขีดจำกัดบนนี้เกิดได้จากสาเหตุหลายประการกล่าวคือ ประการแรกจากการชั่งน้ำหนัก การชั่งน้ำหนักที่มีปริมาณน้อยมากๆนี้ ควรใช้เครื่องชั่งที่มีความละเอียดสูง อย่างน้อยควรเป็นเครื่องชั่งที่มีทศนิยม 5 ตำแหน่ง แต่ถ้าจะให้ได้ผลการวิเคราะห์ที่ดี และมีความจำเป็นต้องใช้น้ำหนักน้อยมากๆขนาดนี้ในการวิเคราะห์ ควรใช้เครื่องชั่งที่มีทศนิยม 6 ตำแหน่ง

3.3.4 ผลการวิเคราะห์เปรียบเทียบวิธีการตกตะกอน และวิธีที่ใช้เครื่องTGA

ตารางที่ 6 ผลการวิเคราะห์หาปริมาณแคลเซียมคาร์บอเนต ด้วยวิธีการตกตะกอนและวิธีที่ใช้เครื่อง TGA

หมายเลขปฏิบัติการ	วิธีการตกตะกอน เปอร์เซ็นต์	วิธีที่ใช้เครื่อง TGA เปอร์เซ็นต์
RV 101	3.02	2.82
	3.07	2.96
		2.84
	เฉลี่ย 3.05	เฉลี่ย 2.87
RV 102	3.06	3.04
	3.01	2.91
		2.96
	เฉลี่ย 3.03	เฉลี่ย 2.97
RT 830	99.41	96.86
	99.50	98.41
		95.48
	เฉลี่ย 99.46	เฉลี่ย 96.92
TE 370	12.09	12.31
	12.12	12.69
		12.33
	เฉลี่ย 12.10	เฉลี่ย 12.24
TB 133	____	43.65
	____	44.71
	____	43.62
	เฉลี่ย ____	เฉลี่ย 43.99

จากตารางจะเห็นว่าค่าที่วิเคราะห์ด้วยเครื่อง TGA ตัวอย่างละ 3 ค่าทุกค่าจะไม่เกินขีดจำกัดบนและขีดจำกัดล่าง ที่ระดับความเชื่อมั่น 95.4 % โดยมีขีดจำกัดบน = +2 SD และขีดจำกัดล่าง = - 2 SD มีค่าเพียงค่าเดียวที่เกินขีดจำกัดบนคือ ตัวอย่าง TB 133 ค่า 44.71 จะเกินขีดจำกัดบนซึ่งเท่ากับ 44.50 ทั้งนี้เนื่องมาจากตัวอย่างนี้ เป็นตัวอย่างเศษผลิตภัณฑ์พลาสติกที่ใช้งานแล้ว ตัวอย่างอาจมีส่วนผสมไม่เป็นเนื้อเดียวกัน ในการวิเคราะห์โดยใช้สารปริมาณน้อย สิ่งสำคัญคือตัวอย่างต้องมีเนื้อเดียวกันจึงจะเป็นค่าที่ถูกต้อง ตัวอย่างนี้ไม่สามารถหาปริมาณด้วยวิธีการตกตะกอนได้ เนื่องจากตัวอย่างมีปริมาณน้อยมาก ไม่เพียงพอที่จะหาด้วยวิธีการตกตะกอนได้

ตัวอย่าง RV 101 , RV 102 และ TE 370 เป็นตัวอย่างเม็ดพลาสติกที่ผสมตัวเติมเพื่อลดต้นทุนการผลิต ผู้ส่งมาวิเคราะห์เพื่อหาปริมาณแคลเซียมคาร์บอเนต ปริมาณแคลเซียมคาร์บอเนตที่วิเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนจะแตกต่างจากวิธีวิเคราะห์ด้วยเครื่อง TGA เกินขีดจำกัดบนและขีดจำกัดล่างที่ระดับความเชื่อมั่น 95.4% แต่ไม่เกินขีดจำกัดบนและขีดจำกัดล่างที่ระดับความเชื่อมั่น 99.7 % หรือ $\pm$ 3 SD

ตัวอย่าง RT 830 เป็นตัวอย่างหินปูนที่การไฟฟ้าส่วนภูมิภาค ส่งมาให้กรมวิทยาศาสตร์วิเคราะห์หาปริมาณแคลเซียมคาร์บอเนต เนื่องจากในตัวอย่างมี แคลเซียมออกไซด์ปนอยู่ ผู้ส่งตัวอย่างต้องการทราบแต่ปริมาณแคลเซียมคาร์บอเนตเท่านั้น วิธีการตกตะกอนไม่สามารถหาปริมาณแคลเซียมคาร์บอเนตอย่างเดียวได้ เนื่องจากวิธีการตกตะกอนใช้หลักการเผาตัวอย่างจนเป็นเถ้าซึ่งก็คือแคลเซียมออกไซด์และตกตะกอนเป็นแคลเซียมออกซาเลต นำไปเผาแล้วชั่งน้ำหนักเป็นแคลเซียมออกไซด์ แล้วจึงนำมาคำนวณหาค่าเป็นแคลเซียมคาร์บอเนตต่อไป ดังนั้นค่าที่วิเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนจึงสูงกว่า ค่าที่วิเคราะห์ด้วยเครื่อง TGA ซึ่งค่าที่วิเคราะห์ด้วยเครื่อง TGA จะเป็นค่าของแคลเซียมคาร์บอเนตอย่างแท้จริง ตัวอย่างนี้จึงสรุปได้ว่าวิธีการตกตะกอนไม่สามารถบอกปริมาณแคลเซียมคาร์บอเนตที่แท้จริงได้

3.4 ผลการวิจัย

ผลการวิจัยพบว่า การวิเคราะห์หาปริมาณแคลเซียมคาร์บอเนตด้วยเครื่อง TGA นั้นให้ผลการวิเคราะห์ที่มีความถูกต้องแม่นยำสูง มีค่าเปอร์เซ็นต์ความถูกต้องเท่ากับ 97.35 เป็นวิธีที่สะดวก สามารถวิเคราะห์ได้อย่างรวดเร็วใช้เวลาตัวอย่างละประมาณ 1 ชั่วโมง ไม่ต้องใช้สารเคมีในการวิเคราะห์จึงประหยัด สามารถวิเคราะห์ได้แม้ตัวอย่างจะมีปริมาณน้อยมากจนถึง 1 มิลลิกรัมก็ยังให้ผลการทดสอบที่ไม่เกินขีดจำกัดบน

การวิเคราะห์ด้วยเครื่อง TGA สามารถบอกปริมาณที่แท้จริงของแคลเซียมคาร์บอเนตได้ แต่วิธีการตกตะกอนจะบอกได้แต่ปริมาณของแคลเซียมออกไซด์ที่นำมาคำนวณเป็นแคลเซียมคาร์บอเนตเท่านั้น

การวิเคราะห์หาปริมาณแคลเซียมคาร์บอเนตด้วยวิธีการตกตะกอนเปรียบเทียบกับวิธีวิเคราะห์ด้วยเครื่อง TGA นั้น ได้ผลใกล้เคียงกันอยู่ในช่วงไม่เกินขีดจำกัดบนขีดจำกัดล่าง ที่ความเชื่อมั่น 99.7 % จึงเป็นวิธีการทดสอบที่ได้ผลดีทั้ง 2 วิธี มีความแตกต่างกันที่ปริมาณตัวอย่างที่ใช้ในการวิเคราะห์กล่าวคือ วิธีการตกตะกอนใช้ตัวอย่างมากกว่าคือประมาณตัวอย่างละ2-5กรัม ส่วนวิธีที่วิเคราะห์ด้วยเครื่อง TGAนั้นใช้ตัวอย่างประมาณ 10-20 มิลลิกรัม ก็ได้ผลการวิเคราะห์ที่ให้ผลดีได้

บทที่ 4
ปัญหาที่เกิดขึ้น

4.1 ปัญหาและอุปสรรค

เนื่องจากวิธีการวิเคราะห์หาปริมาณแคลเซียมคาร์บอเนต ยังไม่มีกำหนดในมาตรฐานASTM ผู้ทำงานวิจัยเรื่องนี้ได้ศึกษาค้นคว้าหาวิธีการวิเคราะห์นี้มาจากหนังสือและเอกสารทางวิชาการต่างๆ [(2)] เพื่อให้วิธีนี้เป็นที่เชื่อถือว่ามีความถูกต้องแม่นยำสูงจึงได้ทำงานวิจัยเรื่องนี้ขึ้นมา

ในการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง TGA นั้น มีปัญหาในเรื่องความละเอียดของเครื่องซึ่งต้องใช้ความระมัดระวังในการชั่งตัวอย่างมากเนื่องจากใช้สารปริมาณน้อย เครื่องชั่งไฟฟ้าที่ใช้ควรมีการ Calibrate เป็นประจำเพื่อผลของการวิเคราะห์จะได้มีความถูกต้องแม่นยำสูง เครื่อง TGA ที่ใช้ควรได้รับการดูแลและใช้เฉพาะผู้ที่มีความชำนาญเท่านั้น เนื่องจากตาชั่งในเครื่องเป็นตาชั่งอย่างละเอียดทศนิยม 5 ตำแหน่ง ดังนั้นในการชั่งตัวอย่างเพื่อนำมาวิเคราะห์ ถ้าต้องการค่าที่มีความถูกต้อง และแม่นยำสูงควรใช้เครื่องชั่งที่มีความละเอียดเท่ากันหรือละเอียดกว่า และในกรณีที่ตัวอย่างมีปริมาณน้อยมากต่ำกว่า 5 มิลลิกรัม ควรใส่อลูมิเนียมออกไซด์ซึ่งใช้เป็นสารอ้างอิง ใส่ลงไปในครูซิเบิลก่อนประมาณ 10 มิลลิกรัม แล้วค่อยใส่ตัวอย่างเพื่อให้ครูซิเบิลมีน้ำหนักมากขึ้น เพื่อลดผลกระทบจากการแกว่งตัวของครูซิเบิลถ้าครูซิเบิลมีน้ำหนักเบาเกินไป ซึ่งเทคนิคการวิเคราะห์นี้ ได้จากประสบการณ์ในการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง TGA เป็นเวลานานและทดลองทำแล้วได้ผลการวิเคราะห์ที่ดี

ในการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง TGA มีข้อควรระวังกล่าวคือ ควรให้ความร้อนแก่สารจนอุณหภูมิถึง 1000 องศาเซลเซียส เนื่องจากตัวอย่างที่เป็นพลาสติกผสมกับแคลเซียมคาร์บอเนตจะได้เผาไหม้หมด ไม่มีเถ้าดำหลงเหลืออยู่ ไม่เช่นนั้นเถ้าดำนี้จะเกาะอยู่ตามสายเทอร์โมคับเปิลที่ต่อกับครูซิเบิล ในการวิเคราะห์ตัวอย่างต่อไปจะเกิดความผิดพลาดจากน้ำหนักของเถ้าดำนี้ได้ ครูซิเบิลที่ใช้แล้วต้องทำความสะอาดให้แน่

ใจว่าไม่มีสิ่งใดติดค้างอยู่ ถ้ามีสารใดติดค้างอยู่ให้เผาที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส นานประมาณ 30 นาทีเพื่อไล่สารที่ตกค้างอยู่

อุปสรรคในการวิเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนคือการเตรียมสารเคมีซึ่งยุ่งยากและมีหลายขั้นตอน ถ้าเป็นตัวอย่างที่มีตัวเติมอื่นๆมากกว่าแคลเซียมคาร์บอเนตอย่างเดียวต้องมีวิธีการกำจัดตัวเติมอื่นๆไม่ให้มารบกวนการวิเคราะห์ ซึ่งเป็นการวิเคราะห์ที่ค่อนข้างยุ่งยากเสียเวลาในการทดสอบนานมาก ตัวอย่างส่วนใหญ่ที่มีผู้ส่งมาวิเคราะห์เป็นพลาสติกในการเผาให้เป็นเถ้าต้องใช้ความระมัดระวังมากเนื่องจากพลาสติกจะติดไฟ จึงต้องใช้ไฟอ่อนๆก่อนจนหมดควัน จึงค่อยเพิ่มไฟให้แรงขึ้น เมื่อหมดควันดำจึงนำไปใส่ในเตาเผาจนกระทั่งได้เถ้าขาว ขั้นตอนการเผานี้ต้องระมัดระวังอย่าให้พลาสติกติดไฟได้ มิฉะนั้นผลการทดสอบจะมีความผิดพลาดได้ การวิเคราะห์ด้วยวิธีนี้มีหลายขั้นตอนจึงเสียเวลาในการวิเคราะห์มาก ตัวอย่างที่ใช้ในการวิเคราะห์ควรใช้ประมาณ 2-5 กรัม และทำการทดสอบ 2 ครั้ง

ในการเปรียบเทียบวิธีการวิเคราะห์ 2 วิธีนั้น มีตัวอย่างให้ดูน้อยเนื่องจาก การวิจัยนี้เน้นให้เห็นว่าวิธีการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง TGA นั้นให้ผลดีเป็นที่น่าเชื่อถือ และตัวอย่างที่นำมาให้ดูเพื่อชี้ให้เห็นว่าตัวอย่างบางตัวอย่างก็ไม่สามารถวิเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนได้ เป็นการเน้นให้เห็นประโยชน์ของการใช้เครื่อง TGA ในการวิเคราะห์

4.2 วิจารณ์ผล

การวิเคราะห์ด้วยเครื่อง TGA ให้ผลการวิเคราะห์ที่ดีมีความถูกต้องแม่นยำสูง สามารถใช้เป็นวิธีวิเคราะห์ที่เชื่อถือได้ ผลการวิเคราะห์หาค่าเปอร์เซ็นต์ความถูกต้องอยู่ในช่วงที่ไม่เกินขีดจำกัดบนและขีดจำกัดล่าง ที่ระดับความเชื่อมั่น 95.4 % ($\pm$ 2SD) โดยความเป็นจริงแล้ว แคลเซียมคาร์บอเนตเกรดที่ใช้ในห้องปฏิบัติการที่นำมาใช้หาเปอร์เซ็นต์ความถูกต้องนั้น มีความบริสุทธิ์ไม่ถึง 100 เปอร์เซ็นต์อยู่แล้วดังนั้นค่าความถูกต้องที่ได้จึงต่ำกว่าความเป็นจริงอยู่เล็กน้อย ค่าเฉลี่ยของเปอร์เซ็นต์ความถูกต้องที่

ได้ 97.35 นั้น จึงนับว่ายังต่ำกว่าความเป็นจริงอยู่ ผลการวิเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนในตัวอย่าง TE 830 นั้นปรากฏว่าผลที่ได้มีค่าสูงกว่าวิธีที่วิเคราะห์ด้วยเครื่อง TGA เนื่องมาจากแคลเซียมออกไซด์ที่ปนอยู่กับแคลเซียมคาร์บอเนตก็ตกตะกอนออกมาด้วยคาร์บอเนต

4.3 สรุปและข้อเสนอแนะ

วิธีการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง TGA เป็นวิธีวิเคราะห์ที่เหมาะสม เนื่องจากถ้าตัวอย่างมีปริมาณน้อยไม่ถึง 1 กรัม ซึ่งไม่สามารถวิเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนได้ก็สามารถวิเคราะห์ด้วยวิธีที่ใช้เครื่อง TGA ได้ นอกจากนี้วิธีที่ใช้เครื่อง TGA ยังสามารถหาปริมาณแคลเซียมคาร์บอเนตที่แม้จะมีแคลเซียมออกไซด์ปนอยู่ ก็สามารถวิเคราะห์ด้วยวิธีนี้ได้ และเป็นวิธีวิเคราะห์ที่ไม่สิ้นเปลืองสารเคมี เป็นการลดปัญหามลภาวะได้

ข้อเสนอแนะในการวิเคราะห์ด้วยวิธีที่ใช้เครื่อง TGA คือปริมาณสารที่ใช้ในการวิเคราะห์ไม่ควรน้อยมากเกินกว่า 2 มิลลิกรัม ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับความสามารถของเครื่อง TGA ที่ใช้อยู่ด้วยว่ามีความสามารถในการวิเคราะห์ระดับใด จึงควรใช้น้ำหนักในช่วงที่เหมาะสมสำหรับเครื่องนั้นๆ ถ้ามีความจำเป็นต้องวิเคราะห์โดยที่ใช้ตัวอย่างปริมาณต่ำกว่า 2 มิลลิกรัมควรใส่อลูมิเนียมออกไซด์ลงในครูซิเบิลประมาณ 10 มิลลิกรัม ก่อนใส่ตัวอย่างเพื่อลดผลกระทบจากการแกว่งของครูซิเบิล

ในการวิเคราะห์ควรให้ความสำคัญในการชั่งน้ำหนัก ควรใช้เครื่องชั่งที่มีการดูแลรักษาและ Calibrate เป็นประจำ เพื่อผลการวิเคราะห์จะได้มีความถูกต้องแม่นยำสูง

กิตติกรรมประกาศ

ผู้จัดทำผลงานขอขอบคุณ หัวหน้าฝ่ายวิเคราะห์ทดสอบผลิตภัณฑ์ยางและพลาสติกคุณโภคา สิงหวิลัย ที่ให้การสนับสนุนในการทำงานนี้ และขอขอบคุณคุณธิดา เกิดกำไร ที่ให้ความกรุณาแนะนำและสนับสนุนในการทำงานนี้

เอกสารอ้างอิง

1. Baker ,Robert A., Koller , Levente L., Kummer , Paul E. " Calcium Carbonate" in Katz , Harry S. and Milewski , John V., **Handbook of Fillers for Plastics** , Van Nostrand Reinhold, New York , 1987, pp. 119-142
2. Earnest , C.M. , " The Modern Thermogravimetric Approach to the Compositional Analysis of Materials" in Earnest, C.M. ,Ed., **Compositional Analysis by Thermogravimetry** , ASTM STP 997 , Philadelphia ,American Society for Testing and Materials , 1988 , pp. 1-18
3. American Society for Testing and Materials , Rubber Products-Chemical Analysis,Analysis of Ash , **ASTM D 297-76** , 1990
4. Csuros , Maria , **Environmental Sampling and Analysis for Technician** ,CRC Press ,Inc., Publishers , United States of America , 1994, pp. 143-150