

บทที่ 5

วิจารณ์และสรุปผลการทดลอง

ในการทำวิจัยนี้ได้สร้างเครื่องมือ D.C.wheatstone bridge สำหรับ thermistor 10 กิโลโอม เพื่อใช้ในการวิเคราะห์ ดังแสดงวงจรในรูปที่ 3.5 และได้ทดลองหาความแม่นยำของเครื่องมือโดยอาศัยปฏิกิริยากรด-เบส ในข้อ 4.5 และผลการทดลองดังแสดงในตารางที่ 5.1 ปรากฏว่าผลการตรวจสอบมีความแม่นยำที่พอสมควร คือ % standard deviation น้อยกว่า 5 %

ผลการวิเคราะห์หาปริมาณอลูมิเนียมออกไซด์, เพอร์ริกออกไซด์, คัลเซียมออกไซด์และแมกนีเซียมออกไซด์ ในสารตัวอย่างปูนซีเมนต์และดินขาวควยปริมาณต่าง ๆ กัน ดังแสดงในตารางที่ 5.1

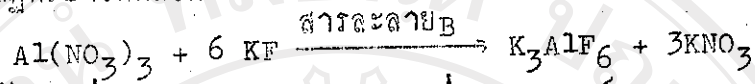
ตารางที่ 5.1 แสดงเปอร์เซ็นต์ออกไซด์ของอลูมิเนียม, เหล็ก, คัลเซียมและแมกนีเซียม ที่หาได้โดยวิธี Gravimetric และ Enthalpimetric Titration

สารตัวอย่าง	Gravimetric method				Enthalpimetric method			
	%Al ₂ O ₃	%Fe ₂ O ₃	%CaO	%MgO	%Al ₂ O ₃	%Fe ₂ O ₃	%CaO	%MgO
ปูนซีเมนต์	5.09	3.20	50.83	3.04	5.90	2.98	52.50	3.47
ดินขาวลำปาง	30.33	0.23	0.91	0.72	33.07	-	0.87	0.69
ดินขาวอุตรดิตถ์	38.83	1.99	0.95	0.94	41.34	1.49	1.75	1.04

ผลการทดลองจะเห็นได้ว่าปริมาณของอลูมิเนียมออกไซด์, เพอร์ริกออกไซด์, คัลเซียมออกไซด์และแมกนีเซียมออกไซด์ ต่างมีความคลาดเคลื่อนจากวิธีการตกตะกอนมากกว่า 5 % เพราะฉะนั้นวิธี Enthalpimetric Titration ยังใช้ไม่ได้จะต้องปรับปรุงอีก อย่างไรก็ตาม วิธีนี้มีผลคลาดเคลื่อนเป็นข้อ ๆ ดังนี้

1. การวิเคราะห์หาปริมาณอะลูมิเนียมออกไซด์

ปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้น



เป็นปฏิกิริยาคายความร้อน แต่การเตรียมสารละลายตัวอย่างปูนซีเมนต์และดินขาว จะต้องปรับให้มี pH ในช่วง 3.5-4.0 และ 2.5-3.5 ตามลำดับด้วย 30 % โขี้เหล็กมีไฮดรอกไซด์หลังจาก digest ด้วยกรดเกลือเข้มข้น จะได้ NaK_2AlF_6 (elpasolite) แทน K_3AlF_6 ปฏิกิริยาดังกล่าวจะเกิดได้ในสารละลายที่มีภาวะเป็นกรด จึงทำการควบคุมด้วยสารละลาย B มี pH 3.9 จะทำให้ Titanium ในสารตัวอย่างไม่เกิดการรบกวน

ส่วนซิลิกอนและแคลเซียมจะเกิดการรบกวน ดังนี้

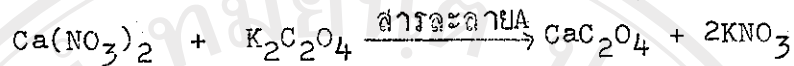
1.1 ซิลิกอนจะเกิด K_2SiF_6

1.2 กรณีสารตัวอย่างมีปริมาณแคลเซียมมากกว่า 2 % จะเกิด KCaAlF_6 ทั้งสองกรณีอาจทำให้ Enthalpogram ที่ได้เมื่อวัด ΔT (arbitrary unit) จะมากกว่า ΔT ที่เกิด NaK_2AlF_6 อย่างเดียว และเมื่อนำมาเปรียบเทียบกับ calibration curve รูปที่ 4.1 จะทำให้การวิเคราะห์ปริมาณอะลูมิเนียมออกไซด์ในปูนซีเมนต์และดินขาวมากกว่าเมื่อวิเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอน

ถ้าสารตัวอย่างถูก digest ด้วยสารละลายกรดไฮโดรฟลูออริกและกรดไฮโดรคลอริก อาจจะทำซิลิกอนและแคลเซียมได้โดยเติมสารละลาย 25 % โปแตสเซียมคลอไรด์ 2 มิลลิกรัม เพื่อจะเกิด K_2SiF_6 ตกตะกอนลงมาก่อน และ titrant ที่วัดจะต้องเติมสารละลาย 25 % โขี้เหล็กคลอไรด์และ 2 % triethanolamine (7), (8).

3. การวิเคราะห์หาปริมาณคัลเซียมออกไซด์

ปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้น



เป็นปฏิกิริยาคายความร้อน

Sajo และ Sipos (9) พบว่าถ้าสารตัวอย่างที่นำมาวิเคราะห์มีคัลเซียมน้อยกว่า 10 % จะทำให้อัตราการตกตะกอนของคัลเซียมออกไซด์ช้ามากจนทำให้ผลการวิเคราะห์ได้ไม่ดี และยังพบว่าเวลาของการตกตะกอน (precipitation time) จะเพิ่มจากเวลาน้อยกว่า 1 นาที จนถึงเวลามากกว่า 10 นาที เมื่อมีปริมาณคัลเซียมอยู่ 0.5 %

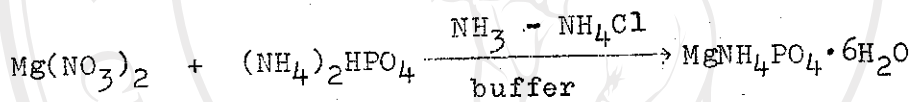
การวิเคราะห์หาปริมาณคัลเซียมออกไซด์ในสารตัวอย่างปูนซีเมนต์และดินขาวจะเกิดการรบกวนของแมงกานีส จึงทำให้ ΔT ที่วัดได้จาก Enthalpogram มากกว่าที่เป็นจริง เมื่อนำไปเปรียบเทียบกับ calibration curve รูปที่ 4.3 ซึ่งอาจจะเป็นเหตุอย่างหนึ่งที่ทำให้การวิเคราะห์มากกว่าวิธีการตกตะกอน

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นขณะยังไม่เติมสารละลาย A แล้ววัดด้วยสารละลายโปแตสเซียมออกไซด์ลงในสารละลาย titrand ทำให้ pH ครั้งสุดท้ายของสารละลายมากกว่า 6 ปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสหรือปฏิกิริยาการเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน (complexation) จะเกิดขึ้นด้วย ฉะนั้นสารละลาย titrand จึงต้องควบคุมด้วยสารละลายกรดอะซิติก-โซเดียมอะซิเตตบัฟเฟอร์ (สารละลาย A pH 3.9) เท่านั้น จะไม่ทำให้คัลเซียมเกิดการรวมตัวเป็นสารประกอบเชิงซ้อนหรือปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสที่ pH ต่ำกว่า 3 อย่างไรก็ตามคัลเซียมออกไซด์จะเกิด weak complex กับอะซิเตตไอออนในปฏิกิริยาคายความร้อน แต่พันธะเคมีที่เกิดขึ้นระหว่างคัลเซียมออกไซด์กับออกไซด์ไอออนจะแข็งแรงกว่าคัลเซียมออกไซด์กับอะซิเตตไอออน

เนื่องจากออกซาเลตมี carboxylic 2 กลุ่ม เมื่อใช้ไปแทนเชื่อมออกซาเลตลงไป
ในสารละลายก็เชื่อมอะซีเตท จะเกิดการทำลายพันธะเคมีของเกลือเชื่อมกับอะซีเตท
และเกิดการสร้างพันธะเคมีกับเชื่อมออกซาเลตแทน ทำให้การเปลี่ยนแปลงความร้อน
ทั้งหมด (overall enthalpy change) ของระบบนี้ เนื่องจากการตกตะกอนของ
เกลือเชื่อมออกซาเลตเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน

โซเดียมคลอไรด์ที่เติมลงไปในการละลาย A จะเป็น heat com-
pensating agent และยังช่วยควบคุม ionic strength ของสารละลายด้วย(10)

4. การวิเคราะห์หาปริมาณแมกนีเซียมออกไซด์ ปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้น



เป็นปฏิกิริยาคายความร้อน การวิเคราะห์หาปริมาณแมกนีเซียมออกไซด์จะเกิดการ
รบกวนของแอมโมเนียและกรดเชื่อม ทำให้ ΔT ที่วัดได้จาก Enthalpogram
มากกว่าที่เป็นจริง เมื่อนำไปเปรียบเทียบกับ calibration curve รูปที่ 4.4
ทำให้การวิเคราะห์มากกว่าวิธีการตกตะกอน

เมื่อทำการวิเคราะห์ด้วยวิธี Enthalpimetric Titration
เพื่อสร้าง calibration curve และเพื่อหาปริมาณสารตัวอย่าง เมื่อทำการ
วิเคราะห์อาจมีความร้อนอื่น ๆ นอกเหนือจากความร้อนที่เกิดจากปฏิกิริยา (heat
of reaction) เขามาเกี่ยวข้องด้วย เช่น ความร้อนที่เพิ่มเนื่องจากการคนสาร
ละลาย, heat of dilution ของ titrant และ titrand เป็นต้น ได้กำจัด
ผลอันนี้โดยทำ differential technique (11) คือ ทำการวัดความแตกต่าง
ของอุณหภูมิระหว่างสารละลาย reactant และสารละลายของเบสในลักษณะ
เดียวกัน

วิธี Enthalpimetric Titration จะต้องปรับปรุง reaction system และระบบถ่ายเทความร้อน การฉีดยาและความเร็วในการฉีดยาของคองกรีเมนต์ ส่วน ปริมาณสารที่ใช้ทำปฏิกิริยาควรจะมีใหม่มากกว่า 3 เท่า

เทคนิคที่สำคัญของวิธี Enthalpimetric Titration คือการนำไป วิเคราะห์หาปริมาณสารตัวอย่างและความร้อนของปฏิกิริยา (Heat of reaction), ΔH โดยอาศัยการสร้าง calibration curve วิธีนี้มีความชอบเขต ความถูกต้อง และความแม่นยำของการวิเคราะห์ ถ้าปฏิกิริยาที่มี enthalpy change มากกว่า 62.76 กิโลจูลต่อโมลและความเข้มข้นของสารละลายในช่วง 1-50 มิลลิโมล จะมีความแม่นยำในการวิเคราะห์ลดลงถึง 1-2 % แต่ถ้าความเข้มข้นในช่วง 0.1 มิลลิ-โมล ความแม่นยำในการวิเคราะห์ในระหว่าง $\pm 5\%$ อาจจะเป็นที่ยอมรับ (12)

เนื่องจากวิธี DIE เป็นเทคนิคการวิเคราะห์อย่างหนึ่งที่ทำใ้คง่ายรวดเร็ว โดยไม่ต้องใช้สารละลายมาตรฐานที่มีความเข้มข้นแน่นอนของ titrant เชื่อแน่วิธีนี้สามารถจะนำไปวิเคราะห์หาปริมาณสารตัวอย่างเกี่ยวกับเครื่องปั้นดินเผา อุตสาหกรรมปูนซีเมนต์, slage, clinker ฯลฯ สิ่งสำคัญคือ จะต้องไม่เกิดปฏิกิริยาซับซ้อนมากเกินไปจนทำให้การวิเคราะห์ และต้องมีปริมาณความเข้มข้นของสารละลายที่จะวิเคราะห์ มากพอ.