บทที่ 1

บทนำ (INTRODUCTION)

ดีบุกเป็นธาตุที่น่าสนใจอย่างยิ่งเนื่องจากประเทศไทยเป็นแหล่งผลิตดีบุกที่สำคัญแห่งหนึ่งของโลก และสินแร่ดีบุกนี้ส่วนใหญ่ได้จากบางจังหวัดทางภาคใต้ของประเทศ เช่น จังหวัดภูเก็ต สงขลา พังงา ระนอง และที่อำเภอตะกั่วป่า เป็นต้น ดีบุกนำไปใช้เป็นประโยชน์ได้หลายอย่าง เช่น ใช้ชุบแผ่นเหล็กกันสนิม ทำเป็นกระป๋อง ทำโลหะผสมสำหรับบัดกรี ทำฟิวส์ไฟฟ้า หลอดบรรจุยา และยาสีฟัน ทำแผ่นดีบุกบาง ๆ สำหรับห่อของกันชื้นได้และทำของใช้อื่น ๆ อีกเป็นจำนวนมาก

ปัจจุบันความเป็นอยู่ของประชาชนชาวไทยได้พัฒนาให้ดียิ่งขึ้น ส่วนใหญ่ประเทศไทยเป็นประเทศเกษตรกรรม และมีพืชพันธุ์ธัญญาหารสมบูรณ์ เมื่อมีการพัฒนาทางการขนส่งประทาน การคมนาคม ทำให้ประเทศไทยก้าวหน้าและเข้าสู่ยุคของการประกอบการอุตสาหกรรม โดยเฉพาะอย่างยิ่งอุตสาหกรรมที่เกี่ยวข้องกับผลิตผลจากการเกษตร เช่น อุตสาหกรรมเกี่ยวกับการเก็บถนอมอาหารจากผลิตผลทางเกษตร ดีบุกจึงถูกนำมาใช้เป็นประโยชน์สำหรับทำกระป๋อง เพื่อบรรจุอาหาร หลักอย่างหนึ่งของการเก็บถนอมอาหารโดยวิธีบรรจุนั้นจะต้องเก็บอาหารไว้ได้นาน ๆ และให้รับประทานได้โดยไม่มีอันตราย ด้วยวิธีนี้จึงต้องคำนึงถึงภาชนะที่บรรจุให้มาก ปัจจุบันอุตสาหกรรมการเก็บถนอมอาหารโดยวิธีบรรจุนั้นใช้กระป๋องเป็นภาชนะเก็บกันเป็นส่วนใหญ่

วัสดุที่ใช้สำหรับทำกระป๋องส่วนมากใช้แผ่นเหล็กอาบดีบุก การอาบดีบุกนั้นมี 2 วิธีคือ การอาบดีบุกโดยวิธีการจุ่ม (hot dip) หรือโดยใช้ไฟฟ้า (electroplating) ปริมาณดีบุกที่อาบอยู่เป็นเรื่องสำคัญในการทำกระป๋องและต้องคำนึงถึงความเป็นกรดหรือเป็นด่างของอาหารที่บรรจุอีกด้วย นอกจากจะมีกระป๋องที่ทำด้วยเหล็กอาบดีบุกเฉย ๆ แล้ว ยังมีกระป๋องบางชนิดที่อาบดีบุกแล้วเคลือบด้วยแลกเคอร์ชนิดที่ทนต่อความเป็นกรดอีกด้วย ดังนั้นการบรรจุอาหารจำเป็นต้องทราบลักษณะของอาหาร และความเป็นกรดหรือเป็นด่างของอาหารนั้นด้วย

1.1 ชนิดของอาหารกระป๋อง

สำหรับโรงงานผลิตอาหารกระป๋องขององค์การผลิตอาหารสำเร็จรูป (อ.ส.ร.) ได้แบ่งอาหารออกเป็น 4 ชนิด ตามความเป็นกรดเป็นด่างของอาหารที่บรรจุ ดังนี้

1.1.1 อาหารที่มีความเป็นกรดต่ำ (low acid food) มีความเป็นกรด (pH) มากกว่า 5.0 ได้แก่อาหารพวกเนื้อ หอย กุ้ง ปู ปลา รวมทั้งถั่ว ข้าวโพด หน่อไม้ เป็นต้น

1.1.2 อาหารที่มีความเป็นกรดปานกลาง (medium acid food) มีความเป็นกรดระหว่าง 4.5 - 5.0 ได้แก่พวกซุป ซ้อส เนื้อผสมผัก เป็นต้น

1.1.3 อาหารที่เป็นกรด (acid food) มีความเป็นกรดระหว่าง 3.7 - 4.5 ได้แก่ พวกผลไม้ต่าง ๆ มะเขือเทศ และสับปะรด เป็นต้น

1.1.4 อาหารที่มีความเป็นกรดสูง (high acid food) มีความเป็นกรดน้อยกว่า 3.7 ได้แก่พวกผักดอง น้ำส้มสายชู น้ำส้มคั้น และน้ำองุ่น เป็นต้น

อาหารกระป๋องชนิดต่าง ๆ เหล่านี้อาจทำให้ดีบุกซึ่งฉาบอยู่บนกระป๋องมีโอกาสจะถูกละลายออกมาได้บ้าง มาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมของไทย กำหนดปริมาณสูงสุดของดีบุกที่จะมีได้ในอาหารกระป๋องเท่ากับ 250 ppm (2) สำหรับของต่างประเทศ U.S. Food Standard Committee ก็กำหนดไว้เท่ากันคือ 250 ppm (3)

1.2 คุณสมบัติทั่วไปของดีบุกและสารประกอบของดีบุก

ดีบุกเป็นโลหะที่อ่อน สีขาวคล้ายเงิน มีจุดหลอมตัวที่อุณหภูมิ 231.9 องศาเซลเซียส (celcius) และมีจุดเดือดที่ 2270 องศาเซลเซียส มีความถ่วงจำเพาะ 7.3 ละลายได้ในกรดเจือจาง เช่นกรดไฮโดรคลอริก กรดซัลฟูริก และละลายได้ในกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น

สารประกอบของดีบุกมี oxidation state เป็น +2 และ +4 สารประกอบที่แสดงoxidation state +4 อยู่ตัวมากที่สุด ส่วนสารประกอบดีบุกที่แสดงoxidation state +2 จะถูกออกซิไดส์ได้ในอากาศ ทำให้เกิดเป็นดีบุก oxidation state +4 ทั้งดีบุก (II) และดีบุก (IV) เป็น amphoteric compound และสารประกอบทั้งสองตัวนี้ถูกไฮโดรไลซ์ได้เมื่ออยู่ในสารละลายเจือจางที่มีน้ำ

1.2.1 สารประกอบของดีบุก (II)

สารประกอบของดีบุก (II) ทุกตัวเป็นตัวรีดิวซ์ (reducing agent) ที่ดีสามารถรีดิวซ์เมอร์คูริกคลอไรด์ ($HgCl_2$) เป็นเมอร์คูรัสคลอไรด์ (Hg_2Cl_2) และต่อไปจนกระทั่งเป็นปรอทที่อิสระ (Hg) สารประกอบของบิสมัธ (III) สามารถถูกรีดิวซ์โดยสารละลายสแตนไนท์ในด่างได้โลหะบิสมัธสีดำ นอกจากนี้สารประกอบของดีบุก (II) ยังรีดิวซ์เฟอริกอิออนได้เป็นเฟอรัสอิออน และรีดิวซ์ทองคลอไรด์ให้เป็นทอง (Au) ได้

1.2.2 สารประกอบของดีบุก (IV)

โดยทั่วไปในสารละลายของดีบุก (IV) อิออนมักไม่อยู่เป็นอิสระ แต่อยู่เป็นอิออนลบของสารประกอบเชิงซ้อนมากกว่า ในสารละลายเป็นกลางที่มีน้ำ สารประกอบดีบุก (IV) จะถูกไฮโดรไลซ์เป็นดีบุก (IV) ไฮดรอกไซด์ ($Sn(OH)_4$) แต่จะป้องกันไม่ให้เกิดไฮโดรไลซ์ได้โดยทำให้สารละลายเป็นกรดไฮโดรคลอริกมาก ๆ แล้วจะได้อิออนของสารประกอบเชิงซ้อนอยู่ในรูปของ $SnCl_6^{=}$ (hexachlorostannate (IV))

1.3 การกัดกร่อนของแผ่นเหล็กอาบดีบุก

การกัดกร่อนของแผ่นเหล็กอาบดีบุกที่ใช้เป็นกระป๋องบรรจุอาหารเกิดได้หลายกรณี กรณีแรกเกิดจากการที่มีอากาศเล็กน้อยเนื่องจากมีช่องว่างภายในกระป๋อง ใน

กรณีอื่น เช่นมีกรดอินทรีย์อยู่ โดยทั่วไปเหล็กให้อิเลคตรอนได้ดีกว่าดีบุก นั่นคือเหล็กถูกออกซิไดซ์ได้มากกว่าดีบุก เช่นเมื่อดีบุกและเหล็กจุ่มอยู่ด้วยกันในสารละลายกรดซัลฟูริก เจือจางที่ผิวของดีบุกจะมีสแตนนัสอิออนเกาะอยู่บ้าง และจะทำให้ค่า potential ของดีบุกมากกว่าของเหล็ก ซึ่งจะป้องกันไม่ให้ดีบุกละลายต่อไป เมื่อสแตนนัสอิออนสัมผัสกับอาหารจะทำให้เกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างสแตนนัสอิออนกับกรดอินทรีย์ขึ้นเป็นอิออนบวก ดังนั้นจึงทำให้สแตนนัสอิออนผ่านลงไปในสารละลายมากขึ้น เพราะดีบุกจะถูกออกซิไดซ์มากขึ้น เนื่องจากค่า potential ลดลง และน้อยกว่าของเหล็ก ซึ่งจะป้องกันไม่ให้เหล็กละลายลงไปในสารละลาย

ตัวออกซิไดซ์ (oxidizing agent) ที่มีปนอยู่ในสารละลายจะเร่งการกัดกร่อนให้มากขึ้น (4) เช่นเกลือเฟอริกจะออกซิไดซ์เกลือสแตนนัสให้กลายเป็นเกลือสแตนนิก ซึ่งปฏิกิริยานี้จะเกิดได้ดีถ้าสารละลายเป็นกรดมาก ๆ ตัวออกซิไดซ์อื่น ๆ เช่น ไนเตรทอิออนหรือเกลือคูปริก ในผักสีเขียวมีเกลือของทองแดงซึ่งเมื่อสัมผัสกับดีบุกจะทำให้เกิดการกัดกร่อนเพิ่มขึ้น รวมทั้งสารประกอบของกำมะถันอื่น ๆ จะเพิ่มการกัดกร่อนมากขึ้น ขณะที่น้ำตาลหรือคอลลอยด์ (colloids) เช่น เจลาติน (gelatin) จะทำให้การกัดกร่อนช้าลง (5)

ถ้าอาหารชนิดใดที่จะทำให้การกัดกร่อนของกระป๋องมีมากขึ้น ก็อาจใช้แผ่นเหล็กอาบดีบุกที่เคลือบด้วยแลคเคอร์อีกครั้งหนึ่ง แต่ถึงแม้ว่าจะได้เคลือบด้วยแลคเคอร์แล้วก็ตาม อาจมีรอยชิดข่วนเกิดขึ้นได้ หรือบางแห่งมีแลคเคอร์เคลือบอยู่บางมาก ก็อาจทำให้เกิดการกัดกร่อนในบริเวณนั้นได้

1.4 การดูดซึมและการขับถ่ายดีบุกในร่างกาย

Buchanan และ Schryver (6) ได้ทำการทดลองพบว่า คนที่กินดีบุกวันละ 65 มิลลิกรัมติดต่อกัน 5 วัน จะไม่พบว่ามีดีบุกขับถ่ายออกมาในปัสสาวะ แต่ถ้ากินเป็น 2 เท่าคือ 130 มิลลิกรัมติดต่อกันใน 5 วัน จะมีดีบุกออกมา 15 มิลลิกรัมในปัสสาวะ ส่วนที่เหลือบางส่วนจะขับถ่ายออกมาทางอุจจาระ

จากผลการทดลองเหล่านี้เมื่อเขาได้เทียบกับการทดลองกับสัตว์เลี้ยงโดยใช้ปริมาณดีบุกเท่าที่พบในอาหารกระป๋อง เขาสรุปไว้ว่า ถ้ามีดีบุก 286 ppm จะเป็นอันตรายต่อสุขภาพ จึงใช้ปริมาณนี้เป็นมาตรฐานในการกำหนดปริมาณสูงสุดของดีบุกที่จะมีได้ในอาหารกระป๋อง

1.5 อันตรายจากดีบุก

Eckardt (7), Elber (8), Salant, Rieger และ Treuthardt (9, 10), Goss (11, 12), Flinn และ Inouye (13) และ Salant (14) ได้ทำการทดลองพบว่า ถ้าให้กระต่ายกินเกลือของดีบุกวันละมาก ๆ เช่น 1 กรัม ทุก ๆ 6 วัน ถึง 10 วัน จะทำให้กระต่ายตัวนั้นตายภายใน 1 - 2 เดือนด้วยโรคการอักเสบของกระเพาะอาหาร ตับและไตลีบและอัมพาตของขาหลัง จากหนังสือที่ว่าด้วยสิ่งมีพิษ กล่าวไว้ว่าระดับอันตรายของดีบุกคลอไรด์สำหรับสุนัขเท่ากับ 4 ถึง 6 กรัม แมวที่กินดีบุกทาร์เทรตในอัตรา 10, 20 และ 30 มิลลิกรัมต่อน้ำหนักตัวหนึ่งกิโลกรัม ทุก ๆ วันเป็นเวลา 3 เดือน พบว่าไม่มีอันตรายใด ๆ เกิดขึ้น แต่ในอัตรา 30 มิลลิกรัมต่อน้ำหนักหนึ่งกิโลกรัม จะทำให้น้ำหนักตัวลดลง (14)

Pedley (15) อ้างถึง U.S. Bureau of Mines ได้รายงานไว้ว่า ถ้ามีดีบุกอยู่ 8.5 ppm ในอากาศ จะทำให้เกิดอาการไอและถ้ามี 1 ppm จะทำให้หนูตายใน 10 นาที

1.6 การวิเคราะห์หาปริมาณของดีบุก

การวิเคราะห์หาปริมาณดีบุก มีวิธีต่าง ๆ ที่ใช้กันหลายวิธีซึ่งพอที่จะรวบรวมและสรุปได้ดังต่อไปนี้

1.6.1 <u>การวิเคราะห์หาปริมาณดีบุกโดยวิธีตกตะกอน</u> (gravimetric method)

ก. ใช้วิธีตกตะกอนออกมาเป็นดีบุกไดออกไซด์ (16)

วิธีนี้ขึ้นอยู่กับการเกิดออกซิเดชั่นของดีบุกให้มี oxidation state เป็น +4 แล้วตกตะกอนด้วยสารละลายแอมโมเนีย จากนั้นนำตะกอนไปเผาที่อุณหภูมิสูง ๆ ให้เป็นดีบุกไดออกไซด์ (SnO_2) แล้วนำไปชั่ง วิธีนี้ใช้ได้เมื่อสารละลายมีดีบุกอย่างเดียวเท่านั้น ถ้ามีธาตุอื่น ๆ ปนอยู่ด้วยจะทำโดยตรงไม่ได้

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็น

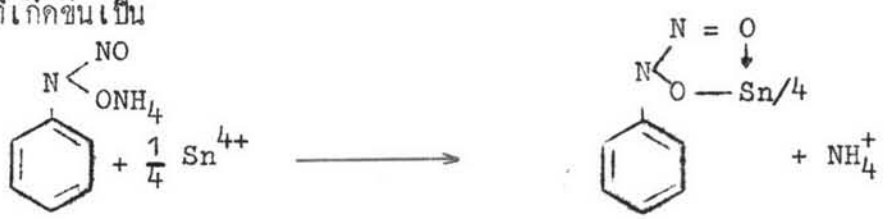
$$Sn^{+4} + 4\,NH_4OH \longrightarrow Sn(OH)_4 + 4NH_4^+$$

$$Sn(OH)_4 \longrightarrow SnO_2 + 2\,H_2O$$

ข. ใช้วิธีตกตะกอนด้วย cufferron ($C_6H_5N(NO)ONH_4$) (17)

วิธีนี้ใช้เป็นวิธีหาปริมาณของดีบุกได้ดี โดยตกตะกอนออกมาด้วย cufferron แล้วนำตะกอนไปเผาให้กลายเป็นดีบุกไดออกไซด์ แม้สารตัวอย่างจะมีอลูมิเนียม โครเมียม โคบอลท์ นิเกิล และมังกานีสปนอยู่ด้วย ในกรณีที่สารตัวอย่างมีทองแดง ตะกั่ว อาร์ซีนิก (III) และพลวง (III) ปนอยู่ด้วย ก่อนที่จะตกตะกอนดีบุก (IV) ด้วย cufferron จำเป็นจะต้องแยกเอาสารเจือปนเหล่านี้ออกเสียก่อน โดยทำให้สารละลายเป็นกรดด้วยกรดไฮโดรฟลูออริก 0.4 นอร์มัล และมีกรดไฮโดรคลอริกข้น 0.2 นอร์มัล แล้วนำไปผ่านกาซไฮโดรเจนซัลไฟด์ ดีบุก (IV) จะไม่ตกตะกอน ส่วนตัวอื่น ๆ จะตกตะกอนและหลังจากเติมกรดบอริก 3 กรัมแล้ว ต้มไล่ไฮโดรเจนซัลไฟด์ออกให้หมด นำสารละลายไปตกตะกอนดีบุก (IV) ด้วย cufferron อีกครั้งหนึ่ง

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็น



ค. ใช้วิธีตกตะกอนด้วย phenylarsonic acid ($C_6H_5AsO(OH)_2$) แล้วนำตะกอนไปเผาให้เป็นดีบุกไดออกไซด์ (18)

ในการตกตะกอนด้วยสารนี้ดีบุกจะต้องอยู่ในรูปสแตนนิก ถ้าเป็นสแตนนัสจะต้องออกซิไดซ์ด้วยสารละลายของกรดไนตริกเข้มข้น 1 : 1 หลังจากต้มไล่กรดไนตริกที่มากเกินพอออกแล้ว เติมกรดไฮโดรคลอริกให้มีปริมาณ 5 เปอร์เซ็นต์ แล้วตกตะกอนด้วยสารละลายอิ่มตัวของ phenylarsonic acid กรองตะกอนออกแล้วล้างตะกอนด้วยสารละลายแอมโมเนียมไนเตรตข้น 4 เปอร์เซ็นต์ จนกระทั่งหมดคลอไรด์ออก เผาตะกอนให้เป็นดีบุกไดออกไซด์ แล้วนำไปชั่ง

วิธีนี้ใช้ได้แม้ว่าสารตัวอย่างจะมีสังกะสี ทองแดง และธาตุอื่น ๆ ปนอยู่กับดีบุก

1.6.2 <u>การวิเคราะห์ดีบุกโดยการวัดปริมาตร</u> (volumetric หรือ titrimetric methods)

ก. โดยใช้สารละลายโปตัสเซียมไอโอเดต (19)

สารละลายโปตัสเซียมไอโอเดตจะทำปฏิกิริยากับดีบุก (II) ในสารละลายกรดไฮโดรคลอริก ตามสมการดังนี้

$$IO_3^- + 2Sn^{2+} + 6H^+ + Cl^- \longrightarrow ICl + 2Sn^{4+} + 3H_2O$$

วิธีนี้มีข้อดีที่ว่า end point สำหรับการติเตรทชัดมาก และไม่จำเป็นต้องป้องกันออกซิเดชั่นที่เกิดจากบรรยากาศ ถ้าเติมสารละลายไอโอเดตลงไปอย่างรวดเร็วในตอนแรก และต่อไปการติเตรทจะทำได้อย่างสมบูรณ์ไม่ต้องรีบร้อน วิธีนี้จะทำไม่ได้ถ้ามีพลวง ทองแดงและเหล็ก หรือมีธาตุอื่น ๆ ที่อาจตกตะกอน นอกจากจะแยกเอาสารเหล่านี้ออกเสียก่อนซึ่งก็ทำได้ง่าย

ข. โดยใช้สารละลายไอโอดีนมาตรฐาน (20)

การหาปริมาณดีบุก (II) โดยวิธีนี้ ขึ้นอยู่กับการออกซิไดซ์ของดีบุก (II) ให้เป็นดีบุก (IV) ในสารละลายที่มีกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น ดังปฏิกิริยา

$$Sn^{2+} + I_2 \longrightarrow Sn^{4+} + 2I^-$$

การติเตรทนี้อาจทำได้ในสารละลายที่มีกรดซัลฟูริกปนอยู่เล็กน้อย แต่ต้องไม่มีกรดไนตริกปนอยู่ สารอื่น ๆ ที่มีปนอยู่ด้วยต้องมีปริมาณเล็กน้อย เช่น อาร์ซินิก และพลวง ซึ่งมักจะพบในการวิเคราะห์ดีบุก และสารนั้นจะต้องไม่มีปฏิกิริยาต่อน้ำแป้ง ซึ่งใช้เป็นอินดิเคเตอร์ (indicator) วิธีนี้บรรยากาศเหนือสารละลายจะต้องเป็น non-oxidizing atmosphere โดยทั่วไปมักจะทำการติเตรทในบรรยากาศของไนโตรเจนหรือคาร์บอนไดออกไซด์

ถ้าดีบุกอยู่ในสภาพของดีบุก (IV) จะต้องรีดิวซ์โดยการอุ่นกับผงพลวง เหล็ก ตะกั่ว อลูมิเนียม นิเกลหรือกรดไฮโปฟอสฟอรัสบริสุทธิ์เสียก่อน ส่วนใหญ่ใช้ตะกั่วและนิเกลมากที่สุด โดยต้มสารละลายที่เป็นกรดนั้นกับตัวรีดิวซ์ แล้วทำให้เย็นในบรรยากาศของไนโตรเจนหรือคาร์บอนไดออกไซด์ ข้อผิดพลาดของวิธีนี้ อาจเกิดได้จากการที่มีออกซิเจนละลายอยู่ในสารละลายไอโอดีน ดังนั้นการวิเคราะห์หาปริมาณดีบุกโดยวิธีนี้จะต้องเตรียมสารละลายไอโอดีนให้อยู่ในบรรยากาศของคาร์บอนไดออกไซด์ และใช้น้ำกลั่นที่กลั่นแล้วทำให้เย็นในบรรยากาศของคาร์บอนไดออกไซด์ด้วย

ค. โดยใช้สารละลายมาตรฐานของคลอรามีน–ที (Chloramine-T)(21)

ดีบุกที่ต้องการจะหาปริมาณนั้นจะต้องทำให้อยู่ในรูปของดีบุก (II) แต่ถ้าอยู่ในรูปของดีบุก (IV) จะต้องรีดิวซ์เสียก่อนโดยใช้อลูมิเนียม (ที่ไม่มีเหล็ก) สังกะสี หรือแผ่นตะกั่วบริสุทธิ์ในสารละลายกรดไฮโดรคลอริก การติเตรทต้องผ่านกาซคาร์บอนไดออกไซด์ให้มีอยู่เหนือสารละลายของดีบุกตลอดเวลา
ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นดังนี้

$$(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2\ NCl)^- Na^+ + Sn^{2+} + 2H^+ \longrightarrow CH_3 \cdot C_6H_4 SO_2NH_2 + Sn^{4+} + Na^+ + Cl^-$$

1.6.3 <u>การวิเคราะห์โดยวิธีสเปคโตรโฟโตเมตริก</u> (Spectrophotometric method)

ก. โดยใช้ toluene-3,4-dithiol (dithiol) (22)

ในสารละลายที่เป็นกรดไดไธออล (dithiol) ทำปฏิกิริยากับเกลือของคีบุก (II) โดยการอุ่นเล็กน้อย ได้สารประกอบสีแดง คีบุก (IV) ก็สามารถทำปฏิกิริยาได้เช่นเดียวกันแต่ช้ากว่าคีบุก (II) ดังนั้นอาจใช้กรดไธโอไกลโคลิก (thioglycolic acid) สำหรับรีดิวซ์คีบุก (IV) ให้เป็นคีบุก (II) เสียก่อน ไดไธออลเป็นสารที่ไม่อยู่ตัวถูกรีดิวซ์ได้ง่าย จึงต้องเตรียมใหม่ ๆ ทุกครั้งที่ทำการทดลอง

การทดลองทำได้โดยใช้สารตัวอย่างที่มีคีบุก (II) 10 ppm ปริมาตร 5 มิลลิลิตร เติมกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 0.5 มิลลิลิตร และสารละลายไดไธออล (ไดไธออล 0.2 กรัม และกรดไธโอไกลโคลิก 0.5 มิลลิลิตร ในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ขัน 1 เปอร์เซ็นต์ปริมาตร 100 มิลลิลิตร) จำนวน 0.5 มิลลิลิตร แล้วทำให้มีปริมาตร 25 มิลลิลิตร อุ่นด้วยน้ำร้อน 30 วินาที ตั้งทิ้งไว้ 1 นาทีแล้วนำไปวัด absorbance ที่ความยาวคลื่น 530 nm

โลหะหนักหลายตัวทำปฏิกิริยากับไดไธออล ได้ตะกอนที่มีสี เช่น บิสมัธ เหล็ก (III) ทองแดง นิเกล โคบอลท์ เงิน ปรอท ตะกั่ว แคดเมียม อาร์ซินิก เป็นต้น รวมทั้งโมลิบเดท และทังสเตตด้วย

ข. โดยใช้เควอซีติน (quercetin) (23)

ใช้สารตัวอย่าง (0 - 1 มิลลิกรัมของคีบุก) ละลายด้วยสารละลายผสมของกรดซัลฟูริกและกรดไนตริก หลังจากทำให้เย็นแล้วเติมน้ำจนมีปริมาตร 50 มิลลิลิตร ใช้สารละลายนี้ 2 มิลลิลิตรเติมสารละลาย 2,4-dinitrophenol (0.1 เปอร์เซ็นต์ในเอทธานอล) 2 มิลลิลิตร แล้วเติมสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต 10 เปอร์เซ็นต์ ทีละหยดจนกระทั่งได้สีเหลืองเกิดขึ้น เติมกรดไฮโดรคลอริกขัน 2.5 นอร์มัล ทีละหยดจนสีเหลืองหมดไปแล้วจึงเติมลงไปอีก 5 มิลลิลิตร หลังจากนั้นเติมสารละลายอิ่มตัวของไธโอยูเรีย (thiourea) 3 มิลลิลิตร สารละลายเควอซีติน (0.2 เปอร์เซ็นต์ในเอทธานอล) 5 มิลลิลิตร และเอทธานอลอีก 25 มิลลิลิตร ตามลำดับ แล้วทำให้เจือจางด้วยน้ำจนมีปริมาตร 50 มิลลิลิตร หลังจากตั้งไว้ประมาณ 30 นาทีแล้วนำไปวัด absorbance ที่ความยาวคลื่น 437 nm โดยเทียบกับ reagent blank ปริมาณของ

ดีบุกหาได้โดยเทียบกับสารละลายดีบุกมาตรฐานที่ทำการทดลองอย่างเดียวกัน

ค. โดยใช้ 9-phenol-2,3,7-trihydroxy-6-fluorone (phenylfluorone) (24)

ใช้สารละลายของดีบุก (IV) 20 - 80 ไมโครกรัมในกรดไฮโดรคลอริกข้น 9 นอร์มัล แล้วสกัดด้วยคาร์บอนเตตระคลอไรด์ (carbon tetrachloride) ทำให้สารละลายที่ได้มีความเป็นกรด (pH) เท่ากับ 3.1 แล้วเติมเฟนนิลฟลูโอโรน (phenylfluorone) จะได้สารละลายเป็นสีแดง แล้วนำไปวัดค่าของ absorbance ที่ความยาวคลื่น 510 nm

ง. โดยใช้ catechol violet (25)

ใช้สารละลายดีบุก (IV) 30 ไมโครกรัม เติมน้ำให้มีปริมาตรประมาณ 12 มิลลิลิตร แล้วเติมสารละลาย catechol violet 0.05 เปอร์เซ็นต์ 2 มิลลิลิตร และสารละลาย cotyltrimethyl ammonium bromide 0.1 เปอร์เซ็นต์ 1 มิลลิลิตร ทำให้สารละลายทั้งหมดนี้มีความเป็นกรด (pH) 2.2 ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ขัน 5 นอร์มัล หลังจากนั้นเติม acidified water (pH 2.2) จนกระทั่งมีปริมาตร 25 มิลลิลิตรแล้วตั้งทิ้งไว้ประมาณ 40 นาทีก่อนนำไปวัด absorbance ที่ความยาวคลื่น 662 nm

วิธีนี้ใช้หาปริมาณดีบุกได้ในช่วง 0 - 30 ไมโครกรัม ผู้เขียนจะได้ใช้วิธีนี้ในการหาปริมาณดีบุกของสารตัวอย่าง ซึ่งจะได้กล่าวโดยละเอียดต่อไป

1.6.4 <u>หลักการโดยทั่วไปของสเปคโตรโฟโตเมตรี</u>

เมื่อให้ลำแสงที่มีความยาวคลื่นเดียว ผ่านเข้าไปในตัวกลางซึ่งสามารถดูดคลื่นแสงได้ จะพบว่าความเข้มของแสงนั้นลดลงเป็นปฏิภาคโดยตรงกับความเข้มของแสงก่อนผ่านไปในตัวกลางนั้น และจะเป็นปฏิภาคโดยตรงกับจำนวนอนุภาคของสารที่มีอยู่ในตัวกลางนั้นด้วย

ถ้าให้ P เป็นความเข้มของแสง

N เป็นจำนวนอนุภาคของสารในตัวกลางต่อ 1 ตร.ซม.

ดังนั้น $-dP \propto P$

และ $-dP \propto dN$

นั่นคือ $-dP = KPdN$ .....(1)

เมื่อ K เป็นค่าคงที่

$$\frac{-dP}{P} = KdN \quad \text{.....(2)}$$

จากการอินติเกรต

$$-\int_{P_o}^{P} \frac{dP}{P} = K\int_{0}^{N} dN \quad \text{.....(3)}$$

เมื่อ P_o เป็นความเข้ม ของแสงก่อนผ่านตัวกลาง

P " " หลัง "

$$-\ln \frac{P}{P_o} = KN \quad \text{.....(4)}$$

ถ้าแสงที่ผ่านมีพื้นที่หน้าตัด S ตร.ซม.

$$-\ln \frac{P}{P_o} = KNS \quad \text{.....(5)}$$

ในทางปฏิบัติการหาค่าจำนวนอนุภาคทำได้ยากแต่จำนวนอนุภาคมีความสัมพันธ์กับความเข้มข้นของสารละลาย

จึงใช้ค่า bC แทน NS

เมื่อ b คือความหนาของตัวกลาง

C คือความเข้มข้นของสารละลาย

$$\ln \frac{P}{P_o} = -KbC \quad \text{.....(6)}$$

ในที่นี้ K มีหน่วยเป็นมวลต่อหน่วยของพื้นที่หน้าตัด

$$\log \frac{P}{P_o} = \frac{-KbC}{2.303} \quad \text{.....(7)}$$

$$\log \frac{P_o}{P} = \frac{K\ bC}{2.303} \quad \text{.....(8)}$$

$$\log \frac{P_o}{P} = abC \quad \text{..... (9)}$$

ดังนั้น $$\log \frac{P_o}{P} = A = abC \quad \text{..... (10)}$$

เมื่อ a เป็นค่า absorptivity ซึ่งขึ้นอยู่กับคุณสมบัติของสาร และความยาวคลื่นของแสงที่ใช้ผ่าน และ A เป็นค่า absorbance

โดยทั่วไปในการทดลองต้องทำสารละลายมาตรฐานของสารตัวอย่างที่มีความเข้มข้นต่าง ๆ กันนำไปวัด absorbance แล้วสร้างกราฟระหว่างค่า absorbance กับค่าความเข้มข้นเพื่อเป็นกราฟมาตรฐาน เมื่อทราบค่า absorbance ของสารละลายจากสารตัวอย่างก็หาความเข้มข้นของสารละลายตัวอย่างได้จากกราฟมาตรฐานนั้น

การหาปริมาณของธาตุใด ๆ โดยทั่วไปมักจะทำให้ธาตุนั้นเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่มีสีขึ้น แล้วนำไปวัด absorbance

เช่นให้ M เป็นอิออนของโลหะที่มี oxidation state เป็น +2 ที่ไม่มีสี

H_2L เป็นสารมีสีที่สามารถจะให้ลิแกน L แก่อิออน M^{2+}

$$M^{2+} + H_2L \longrightarrow ML + 2H^+$$

ML เป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่มีสี เรียกว่า binary complex ในขณะเดียวกัน H_2L ก็อาจจะเกิดการอิออนไนซ์ได้เช่น

$$H_2L \longrightarrow HL^- + H^+ \quad \text{การอิออนไนซ์ครั้งที่ 1}$$

$$HL^- \longrightarrow L^{2-} + H^+ \quad \text{การอิออนไนซ์ครั้งที่ 2}$$

สีของสารประกอบเชิงซ้อน ML มักจะไปเหมือนกับสีของ HL^- และ L^{2-} ทำให้ค่า absorbance ของ ML และของ H_2L ที่วัดได้ไม่ต่างกันมากนัก ดังนั้นจึงต้องพยายามหลีกเลี่ยงความเหมือนกันนี้ โดยเพิ่มความสามารถในการจับโปรตอนของโมเลกุลของสารประกอบเชิงซ้อน ซึ่งความสามารถนี้ขึ้นกับ π bond และ antibonding คือถ้าสารนั้นมี π bond และ antibonding มาก ความสามารถในการจับโปรตอนก็มากขึ้น ดังนั้นต้องเติมลิแกนอีกอย่างหนึ่งเข้าไปช่วย

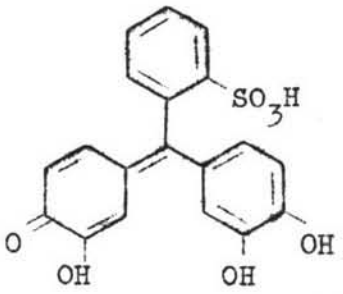
สมมติว่าเพิ่มลิแกน R การเกิดปฏิกิริยาจะเป็น

$$M + L + R \longrightarrow MLR$$

สารประกอบเชิงซ้อนนี้เรียกว่า Ternary complex ขนาดของโมเลกุลของ MLR จะใหญ่ขึ้น และ selectivity ก็เพิ่มขึ้นด้วย ในการทดลองเพื่อการวิเคราะห์หาปริมาณดีบุกนี้ได้เลือกใช้ Ternary complex โดยที่ให้ดีบุก (IV) ทำปฏิกิริยากับ catechol violet และ cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB)

สารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นอาจเขียนได้ดังนี้

catechol violet หรือ Pyrocatechol sulfonphthalein มีสูตรเป็น



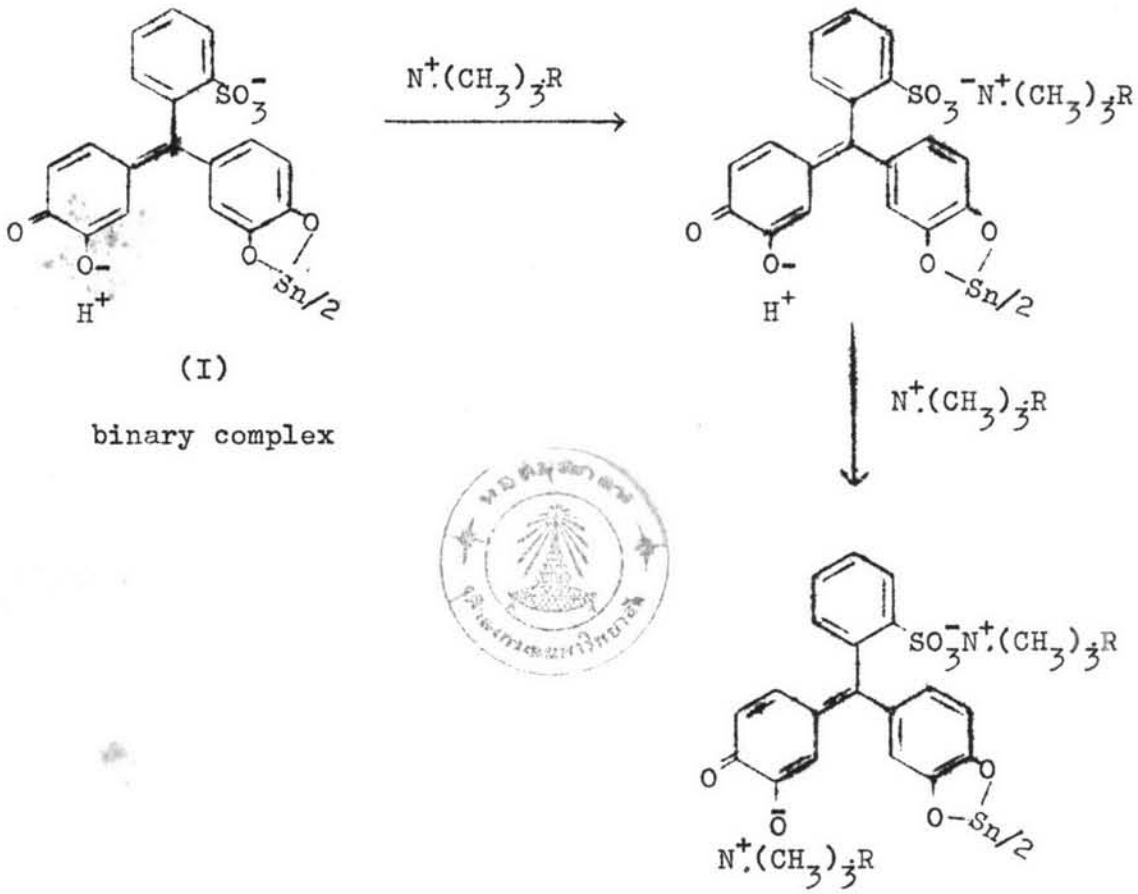
Cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB) มีสูตรเป็น

$$(CH_3(CH_2)_{15}).(CH_3)_3.N.Br$$

ซึ่งอาจเขียนเป็นสูตรง่าย ๆ เป็น

$$R.(CH_3)_3.N.Br$$

ปฏิกิริยาที่ binary complex เกิดเป็น ternary complex คือ



(I)

binary complex

(II)

ternary complex

อัตราส่วนของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน ternary complex เป็น

Sn : catechol violet : CTAB = 1 : 2 : 4 (25)

สารประกอบเชิงซ้อน (II) ดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นสูงกว่า (I) และสูงกว่า catechol violet คือ catechol violet ดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 442.5 nm สำหรับสารประกอบเชิงซ้อนในแบบที่ (I) และแบบที่ (II) จะดูดกลืนแสงที่มีความยาวคลื่นที่ 555 nm และที่ 662 nm ตามลำดับ (25)

การหาปริมาณดีบุกโดยวิธีสเปคโตรโฟโตเมตรี (spectrophotometry) มีหลายวิธีดังกล่าวแล้ว สำหรับ catechol violet เริ่มใช้โดย Ross และ White (26) ซึ่งใช้ได้ดีกว่า เนื่องจากสารประกอบเชิงซ้อนของดีบุกละลายได้ง่ายในน้ำ จึงไม่จำเป็นต้องใช้ dispersing agent และแถบการดูดกลืนแสง (absorption band) ของสารละลาย catechol violet และสารละลายของสารประกอบเชิงซ้อนของดีบุก (IV) ก็แยกจากกันได้ดี เมื่อเปรียบเทียบ sensitivity ของ catechol violet (26) และของ phenylfluorone (27) มีค่าใกล้เคียงกันคือมีค่า molar absorptivity ของ catechol violet (ϵ 535 nm) = 6.5×10^3 l mol^{-1} mm^{-1} และของ phenylfluorone (ϵ 530 nm) = 4.0×10^3 l mol^{-1} mm^{-1} ส่วนของ dithiol มี sensitivity น้อยกว่าคือมีค่า molar absorptivity (ϵ 530 nm) = 0.58×10^3 l mol^{-1} mm^{-1}(22)

การหาปริมาณดีบุกโดยวิธีสเปคโตรโฟโตรเมตรี เมื่อใช้ catechol violet เริ่มแรกมีผู้ใช้เจลาตินเติมลงไปด้วยเพื่อทำให้สีคงตัวอยู่นาน แต่การเติมเจลาตินจะทำให้แถบการดูดกลืนแสงกว้างขึ้น และเปลี่ยนไปในทางที่ความยาวคลื่นสูงกว่า ดังนั้นการเลือกใช้ความยาวคลื่นที่เหมาะสมจึงมักไม่ค่อยตรงกัน เช่นบางคนใช้ที่ 612 nm หรือที่ 640 nm ซึ่งทำให้ sensitivity ลดลง (25) (ϵ 640 nm = 3.8×10^3 l mol^{-1} mm^{-1})

Dagnell, West และ Young (25) ได้พยายามศึกษาถึงการใช้สารเคมีบางชนิดผสมลงไปเพื่อช่วยเพิ่ม sensitivity ของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนจากปฏิกิริยาระหว่างดีบุกกับ catechol violet ซึ่งได้พบว่า cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB) ใช้ได้ดีที่สุด และให้ molar absorptivity สูงถึง 9.56×10^3 l $mol^{-1}mm^{-1}$ ที่ความยาวคลื่น 662 nm โดยทำให้สารละลายมี pH 2.2 และไม่จำเป็นต้องใช้สารละลายบัฟเฟอร์ (buffer)

1.7 การศึกษา Interferences โดยใช้ Catechol Violet

Suk และ Malat (28) ได้รายงานไว้ว่ามีอิออน 32 ชนิดที่สามารถทำ

000332

I15265262

ปฏิกิริยากับ catechol violet ได้สารประกอบเชิงซ้อนที่มีสี ในสารละลายที่เป็นกรดอ่อนและที่เป็นด่าง ที่สำคัญคือ ZrO^{2+}, TiO^{2+}, Bi^{3+}, Fe^{3+}, Sb^{3+}, Ga^{3+} และ MoO_4^{2-} ซึ่งสามารถเกิดปฏิกิริยาได้ในสารละลายที่มีความเป็นกรดน้อยกว่า 5.0 ธาตุหลายชนิดที่พบว่ามีปนอยู่ในสารผสมของดีบุก เช่น ทองแดง ตะกั่ว สังกะสี อาร์ซีนิก และนิเกล จะมีผลรบกวนไม่มากนักและไม่ต้องสกัดออกก็ได้

สำหรับฟลูออไรด์ ทาร์เตรตและ EDTA ใช้เป็น masking agent ได้ แต่อย่างไรก็ตามสารเหล่านี้ทำปฏิกิริยาเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับดีบุกได้ และทำให้ความเข้มของสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างดีบุกกับ catechol violet ลดลงอีกด้วย ถ้ามีโบรไมด์อยู่ในสารละลายขนาดประมาณ 2 มิลลิโมล ก็จะไม่มีผลรบกวนต่อการหาปริมาณดีบุก

ในการศึกษาอิออนที่อาจจะรบกวน (interfere) ในการวิเคราะห์ดีบุกโดยใช้สารละลายมาตรฐานที่มีดีบุก 20 ไมโครกรัมในกรดซัลฟูริก (29) ผลการทดลองแสดงในตารางที่ 1

ตารางที่ 1

การศึกษาการรบกวน (Interference) ของอิออนต่าง ๆ จากการปริมาณดีบุก (IV) โดยใช้ catechol violet ซึ่งมีดีบุก (V) 20 ไมโครกรัมอยู่ในสารละลาย*

อิออนที่เติมลงไป	ปริมาณที่เติม (ไมโครกรัม)	Absorbance	ปริมาณดีบุก (IV)ที่หาได้	
			ไมโครกรัม	เปอร์เซ็นต์
Beryllium	100	0.435	18.8	94.0
Magnesium	5	0.443	19.3	96.5
Calcium	10	0.430	18.6	93.0
Barium	100	0.439	18.9	94.5
Cadmium	100	0.449	19.5	97.5
Mercury (I)	100	0.456	19.7	98.5
Mercury (II)	100	0.463	20.0	100.0
Aluminium	5	0.443	19.3	96.5
Lanthanum (III)	100	0.457	19.8	99.0
Cerium (III)	100	0.460	19.9	99.5
Cerium (IV)	100	0.444	19.2	96.0

ตารางที่ 1 (ต่อ)

อิออนที่เติมลงไป	ปริมาณที่เติม (ไมโครกรัม)	Absorbance	ปริมาณคีบุก (IV) ที่หาได	
			ไมโครกรัม	เปอร์เซ็นต์
Titanium (IV)	100	0.448	19.4	97.0
Thorium (IV)	100	0.460	19.9	99.5
Germanium (IV)	100	0.473	20.5	102.5
Lead	100	0.452	19.6	98.0
Arsenic (III)	100	0.460	19.9	99.5
Antimony (III)	100	0.461	20.0	100.0
Bismuth	100	0.440	19.1	95.5
Arsenic (V), Antimony (V) Vanadate and Selenium (V)	100 of each	0.443	19.3	96.5
Chromium (III)	100	0.439	18.9	94.5
Chromium (VI) Molybdenum (VI) Tungsten (VI) and Uranium (VI)	100 of each	0.460	19.9	99.5
Manganese (II), Cobalt, Nickel Copper and Zinc	100 of each	0.445	19.3	96.5
Iron (II)	100	0.459	18.9	94.5
Iron (III)	100	0.443	19.3	96.5
Fluoride, Chloride and Nitrate	1 mg of each	0.457	19.8	99.0

* จากหนังสืออ้างอิง (29)