รายงานวิชาการ

ฉบับที่ สอพ. 3/2548

การศึกษาปรับปรุงวิธีวิเคราะห์ปริมาณดีบุกในแร่ดีบุก

สำนักอุตสาหกรรมพื้นฐาน

กรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่

รายงานวิชาการ

ฉบับที่ สอพ. 3/2548

การศึกษาปรับปรุงวิธีวิเคราะห์ปริมาณดีบุกในแร่ดีบุก

นุชนาท นาคำ

สำนักอุตสาหกรรมพื้นฐาน

กรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่

อธิบดีกรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่
นายอนุสรณ์ เนื่องผลมาก

ผู้อำนวยการสำนักอุตสาหกรรมพื้นฐาน
นายสุรพงษ์ เชียงทอง

หัวหน้ากลุ่มวิเคราะห์ นางนันทนา กันยานุวัฒน์

จัดพิมพ์โดย กลุ่มวิเคราะห์ สำนักอุตสาหกรรพื้นฐาน
กรมอุตสาหกรรมพื้นฐาและการเหมืองแร่
ถนนพระรามที่ 6 เขตราชเทวี กรุงเทพฯ. 10400
โทรศัพท์ 0 2463 5942
โทรสาร 0 2464 2053

พิมพ์ครั้งที่ 1 กรกฎาคม 2548
จำนวน 20 เล่ม

ข้อมูลการลงรายการบรรณานุกรม

นุชนาท นาคำ.
การศึกษาปรับปรุงวิธีวิเคราะห์ปริมาณดีบุกในแร่ดีบุก / โดย นุชนาท นาคำ.--กรุงเทพฯ : กลุ่มวิเคราะห์ สำนักอุตสาหกรรมพื้นฐาน กรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่, 2548.
24 หน้า : ภาพประกอบ : ตาราง ; 30 ซม.
รายงานวิชาการ ฉบับที่ สอพ. 3/2548.
ISBN 974-7782-81-2

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อ	VI
คำขอบคุณ	VII
บทนำ	1
วัตถุประสงค์	1
ข้อมูลทางวิชาการ	2
คุณสมบัติทั่วไปของแร่ดีบุก	2
แร่ออกไซด์	2
แร่ซัลไฟด์	2
แหล่งแร่ดีบุกในประเทศไทย	2
ภาคเหนือ	3
ภาคกลาง	3
ภาคใต้	3
สถานการณ์แร่ดีบุก	3
การผลิตแร่ดีบุก	4
การนำเข้าแร่ดีบุก	5
การใช้แร่ดีบุก	5
คุณสมบัติทางเคมีและทางกายภาพของดีบุก	6
ประโยชน์ของโลหะดีบุก	8
แผ่นเหล็กวิลาศ	8
โลหะบัดกรี	8
โลหะขาวและพิวเตอร์	8
ทองบรอนซ์	8
การชุบดีบุก	9
สารเคมีดีบุก	9
การวิเคราะห์แร่ดีบุก	10
การวิเคราะห์โดยน้ำหนัก	10
การวิเคราะห์โดยการไทเทรต	10
การวิเคราะห์แร่ดีบุกด้วยวิธีมาตรฐานของญี่ปุ่น	11
การดำเนินการทดลอง	13
เครื่องมืออุปกรณ์	13

สารเคมี 13
การจัดเตรียมตัวอย่างเพื่อการทดลอง 14
วัสดุอ้างอิงรับรอง 14
แร่ดีบุก 15
การทดลองทำ standardize สารละลายโพแทสเซียมไอโอเดต 15
การทดลองหลอมละลายตัวอย่างแร่ดีบุก 16
การทดลองใช้สารละลายโพแทสเซียมไอโอเดตแทนไอโอดีน 17
การตรวจสอบความถูกต้องของวิธีวิเคราะห์ที่ปรับปรุง 17
ผลการทดลอง 19
การ standardize สารละลายโพแทสเซียมไอโอเดต 19
การหลอมละลายตัวอย่างแร่ดีบุก 20
การเปรียบเทียบไทแทรนต์ระหว่างโพแทสเซียมไอโอเดตกับไอโอดีน 21
ผลการตรวจสอบความถูกต้องของวิธีวิเคราะห์ที่ปรับปรุง 21
บทสรุป 23
เอกสารอ้างอิง 24

สารบัญรูป

หน้า

1. ราคาประกาศเพื่อเรียกเก็บค่าภาคหลวงแร่ พ.ศ. 2543-2547 4
2. อุปกรณ์สำหรับ tin reduction 12

สารบัญตาราง

หน้า

1. ราคาแร่ดีบุกเคลื่อนไหวตั้งแต่ปี พ.ศ. 2543-2547 4
2. การผลิตและการนำเข้าแร่ดีบุกของประเทศไทย 5
3. การใช้แร่ดีบุกของบริษัท ไทยแลนด์สเมลติ้งแอนด์รีไฟนิ่ง จำกัด 5
4. คุณสมบัติของดีบุกบริสุทธิ์ 7
5. องค์ประกอบทางเคมีของพิวเตอร์ 9
6. องค์ประกอบทางเคมีของบรอนซ์ดีบุก 9
7. แสดงค่ารับรองวัสดุอ้างอิงรับรอง SRM No. 127 b 14
8. ค่า t ที่ระดับความเชื่อมั่นต่างๆ 18

9. ผลการทำ standardize สารละลายโพแทสเซียมไอโอเดตกับโลหะดีบุกผสมตะกั่วและวัสดุ
อ้างอิงรับรอง SRM No. 127 19
b ....
10. ผลการวิเคราะห์ตัวอย่างแร่ดีบุกเปรียบเทียบระหว่างการละลายด้วยวิธีของ JIS M 8127
และ การหลอมละลายด้วย Na_2O_2 และ Na_2CO_3 20
11. ผลวิเคราะห์เปรียบเทียบระหว่างสารละลายไอโอดีนกับสารละลายโพแทสเซียมไอโอเดต ... 21
12. ผลวิเคราะห์ปริมาณดีบุกจากตัวอย่างวัสดุอ้างอิงรับรอง SRM No. 127 22
b ....

การศึกษาปรับปรุงวิธีวิเคราะห์ปริมาณดีบุกในแร่ดีบุก

โดย นุชนาท นาคำ

บทคัดย่อ

การศึกษาปรับปรุงวิธีวิเคราะห์ปริมาณดีบุกในแร่ดีบุกด้วยวิธี Iodimetric Titration Method ซึ่งเป็นวิธีมาตรฐานของญี่ปุ่น Japanese Industrial Standard (JIS M 8127) เพื่อปรับปรุงให้วิธีวิเคราะห์เหมาะสมกับอุปกรณ์เครื่องมือที่ห้องปฏิบัติการมีอยู่และมีความรวดเร็วในการวิเคราะห์ โดยได้ทำการทดลองอยู่ 3 เรื่อง เรื่องแรกทดลองปรับเปลี่ยนใช้โลหะดีบุกบริสุทธิ์ผสมโลหะตะกั่วบริสุทธิ์แทนการใช้โลหะดีบุกบริสุทธิ์เพียงอย่างเดียวในการทำ standardize เรื่องที่สองได้เปลี่ยนวิธีการละลายตัวอย่างที่ใช้การละลายด้วยกรดก่อนแล้วจึงหลอมละลายอีกครั้งหนึ่งมาเป็นหลอมละลายตัวอย่างเพียงขั้นตอนเดียวเพื่อให้การวิเคราะห์รวดเร็วขึ้น และเรื่องสุดท้ายเป็นการปรับเปลี่ยนตัวไทแทรนต์จากสารละลายไอโอดีนเป็นสารละลายโพแทสเซียมไอโอเดตที่มีความเสถียรมากกว่า

นอกจากนี้ยังได้ตรวจสอบความถูกต้องของวิธีวิเคราะห์ที่ปรับปรุง โดยนำวิธีที่ปรับปรุงใหม่ไปวิเคราะห์กับวัสดุอ้างอิงรับรอง SRM No. 127 b ที่ทราบค่าของดีบุก โดยวิเคราะห์ 10 ครั้ง และคำนวณค่าทางสถิติเพื่อตรวจสอบหาค่าความคลาดเคลื่อนของผลวิเคราะห์ที่ระดับความเชื่อมั่น 95% ได้ค่าเฉลี่ยที่แท้จริงเท่ากับ 39.32 ± 0.020% ในขณะที่ค่ารับรองของวัสดุอ้างอิงรับรองเท่ากับ 39.3 ± 0.1% ซึ่งถือว่าค่าที่วิเคราะห์ได้อยู่ในช่วงค่ารับรอง แสดงว่าวิธีที่ปรับปรุงใหม่นี้ให้ผลวิเคราะห์ที่มีความถูกต้องแม่นยำสูงน่าเชื่อถือ เหมาะสมที่จะใช้วิเคราะห์แร่ดีบุกในห้องปฏิบัติการได้

คำขอบคุณ

ผู้เขียนขอขอบคุณคุณสุรพงษ์ เชียงทอง ผู้อำนวยการสำนักอุตสาหกรรมพื้นฐาน ที่ให้การสนับสนุนในการจัดทำเอกสารวิชาการ คุณนันทนา กันยานุวัฒน์ หัวหน้ากลุ่มวิเคราะห์ ที่ให้คำปรึกษาแนะนำในการจัดทำเอกสาร และขอขอบคุณข้าราชการเพื่อนร่วมงานในกลุ่มวิเคราะห์ที่ให้ความช่วยเหลือให้การจัดทำเอกสารจนสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

บทนำ

ในอดีตประเทศไทยเคยเป็นผู้ผลิตแร่ดีบุกรายใหญ่ของโลก ในปี พ.ศ. 2522 การส่งออกโลหะดีบุกทำรายได้เป็นอันดับ 4 ของประเทศไทยมาแล้ว ต่อมาในปี พ.ศ. 2528 เกิดวิกฤติดีบุกโลกขึ้นราคาดีบุกตกต่ำลงอย่างรวดเร็วและต่อเนื่องเป็นเวลานาน ส่งผลให้การผลิตแร่ดีบุกลดลงเรื่อยๆ แม้ปัจจุบันราคาดีบุกในตลาดโลกปรับตัวสูงขึ้นอย่างมาก แต่ผู้ประกอบการกลับไม่มั่นใจในเสถียรภาพของราคาดีบุก เกรงว่าจะเป็นการปรับตัวในช่วงเวลาสั้นๆ ประกอบกับแหล่งแร่ที่เหลืออยู่มีความสมบูรณ์ต่ำจึงมีความยุ่งยากในการทำเหมืองและแต่งแร่ ซึ่งจะไม่คุ้มต่อการลงทุน ส่งผลให้การทำเหมืองแร่ดีบุกในประเทศไทยซบเซาลง

อย่างไรก็ตามความต้องการใช้ดีบุกในประเทศมีมาอย่างต่อเนื่องและมีแนวโน้มขยายตัวเพิ่มขึ้น ตามการขยายตัวของอุตสาหกรรมชิ้นส่วนยานยนต์ เครื่องใช้ไฟฟ้า คอมพิวเตอร์และอีเล็กทรอนิกส์ ส่งผลให้บริษัทถลุงแร่ดีบุกซึ่งเหลือเพียงบริษัทเดียวในขณะนี้คือ บริษัท ไทยแลนด์สเมล-ติ้งแอนด์รีไฟนิ่ง จำกัด หรือ ไทยซาร์โก้ ต้องนำเข้าแร่ดีบุกจากต่างประเทศเข้ามาถลุง เพื่อใช้ในประเทศ ปัจจุบันแร่ดีบุกนำเข้าส่วนใหญ่มาจากประเทศไนจีเรียและคองโก

การนำแร่ดีบุกเข้ามาในประเทศ ผู้ประกอบการต้องยื่นขออนุญาตจากกรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่ เมื่อนำเข้ามาแล้วทางกรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่จะชักตัวอย่างเพื่อวิเคราะห์ปริมาณดีบุกเป็นการตรวจสอบคุณภาพของแร่ดีบุก อันจะนำไปสู่การตรวจสอบปริมาณโลหะดีบุกที่ถลุงได้ นอกจากนี้ยังเป็นการตรวจสอบมิให้มีการส่งสิ่งแปลกปลอมที่มิใช่แร่ดีบุกเข้ามาในประเทศอีกด้วย

เอกสารรายงานฉบับนี้ ผู้เขียนได้นำเสนอวิธีการวิเคราะห์ปริมาณดีบุกด้วยวิธี Iodimetric Titration Method ซึ่งเป็นวิธีมาตรฐานของ Japanese Industrial Standard (JIS M 8127) โดยได้ทำการทดลองปรับปรุงวิธีการวิเคราะห์บางส่วนเพื่อให้เหมาะสมกับอุปกรณ์เครื่องมือที่ห้องปฏิบัติการมีอยู่ทั้งนี้คำนึงถึงความถูกต้องแม่นยำเป็นหลัก

วัตถุประสงค์

1. เพื่อนำเสนอวิธีการวิเคราะห์หาปริมาณดีบุกในแร่ดีบุก ด้วยวิธี Iodimetric Titration Method
2. เพื่อนำเสนอการทดลองปรับปรุงการวิเคราะห์ให้เหมาะสมกับอุปกรณ์เครื่องมือที่ห้องปฏิบัติการมีอยู่จนสามารถใช้เป็นวิธีมาตรฐาน สำหรับงานวิเคราะห์ในห้องปฏิบัติการ

ข้อมูลทางวิชาการ

1. คุณสมบัติทั่วไปของแร่ดีบุก

แร่ดีบุกที่พบในประเทศไทย มักจะพบในรูปออกไซด์ที่เรียกว่า แร่แคสซิเทอไรต์ (Cassiterite, SnO_2) เป็นแร่เศรษฐกิจที่รู้จักกันทั่วไปในชื่อว่า Tin Stone ถ้าบริสุทธิ์จะมีส่วนประกอบของ Sn และ O ประมาณ 78.6% และ 21.4% ตามลำดับ ซึ่งคุณสมบัติทางกายภาพของแคสซิเทอไรต์ คือ มีรูปร่างผลึกเป็นแบบ Tetragonal หรือ ditetrogonal dipyramidal ลักษณะมีสีน้ำตาลเข้มเกือบดำเป็นส่วนมากแต่อาจพบสีขาว สีน้ำผึ้ง สีแดง สีเหลือง สีจำปา สีม่วง บ้างแต่เล็กน้อย มีความวาวแบบเพชร (adamantine luster) มีความถ่วงจำเพาะ 6.8-7.1 มีความแข็ง 6-7 สามารถที่จะขูดกระจกเป็นรอยได้ สีผงของแร่เมื่อขูดบนแผ่นกระเบื้องไม่เคลือบจะมีสีขาว สามารถที่จะทดสอบทางเคมีได้โดยการใส่ผงตัวอย่างลงในแผ่นสังกะสี เทกรดไฮโดรคลอริก (HCl) ลงไป ทิ้งไว้สักครู่ เทกรดแล้วล้างน้ำดู ถ้าแร่นั้นเป็นแร่ดีบุกเม็ดแร่จะเป็นสีเทา (อนันต์ อรุณฤกษ์ดีกุล, 2538) แร่ชนิดนี้เนื่องจากอยู่ในรูปออกไซด์จึงไม่ต้องผ่านกรรมวิธีการย่าง (roasting) เพื่อลดกำมะถัน (sulfer, S) และจัดเป็นแร่ที่ง่ายต่อการถลุง

แร่ดีบุกที่สำคัญ แบ่งเป็น 2 ประเภท (อรอุมา คำแผลง, 2545) ดังนี้

1.1 แร่ออกไซด์

ที่สำคัญที่สุดคือ แร่แคสซิเทอไรต์ โดยทั่วไปมักพบแร่ดีบุกปนอยู่กับแร่อื่นๆ เช่น แร่อิลเมไนต์ (ilmenite) เซอร์คอน (zircon) โมนาไซต์ (monazite) โคลัมไบต์ (columbite) และ ซีโนไทม์ (xenotime) เป็นต้น

1.2 แร่ซัลไฟด์

แร่ซัลไฟด์ที่พบมากได้แก่ สแตนไนต์ (stannite, SnS_2) เป็นสารประกอบซัลไฟด์ของดีบุก ประกอบด้วย ทองแดงและเหล็ก (SnS_2.CuS.FeS) มีสีเทาอ่อนจนสีเหมือนเหล็ก บางครั้งมีสีคล้ายสีทองเหลือง แต่เมื่อนำมาบดจนเป็นผงละเอียดจะมีสีค่อนข้างดำ มีความถ่วงจำเพาะ 4.4 และมีความแข็งน้อยกว่าแร่แคสซิเทอไรต์

2. แหล่งแร่ดีบุกในประเทศไทย

แร่ดีบุกในประเทศไทยพบกระจายอยู่ทั่วไปเกือบทุกภาค ยกเว้นภาคอีสาน โดยกระจายตัวอยู่ในภูมิภาคหลักๆ ได้แก่ ภาคเหนือ ภาคกลาง และภาคใต้ ส่วนภาคตะวันออกจะพบแร่ดีบุกน้อยมากและที่พบส่วนใหญ่จะพบตามแนวเทือกเขาหินแกรนิตบริเวณซีกด้านตะวันตกติดกับชายแดนประเทศสหภาพพม่า (กฤษณษา แก้วสวัสดิ์, 2547) โดยมีรายละเอียดแหล่งแร่ ดังนี้

2.1 ภาคเหนือ

พบแร่ดีบุกใน อำเภอแม่จัน เวียงป่าเป้า และแม่สรวย จังหวัดเชียงราย อำเภอแม่แจ่ม สะเมิง เชียงดาว ฮอด และอมก๋อย จังหวัดเชียงใหม่ อำเภอปาย ขุนยวม แม่ลาน้อย และสบเมย จังหวัดแม่ฮ่องสอน อำเภอห้างฉัตร เสริมงาม จังหวัดลำปาง และอำเภอท่าสองยาง อุ้มผาง จังหวัดตาก

2.2 ภาคกลาง

พบแร่ดีบุกในบริเวณอำเภอบ้านไร่ จังหวัดอุทัยธานี อำเภอบ่อพลอย ทองผาภูมิ จังหวัดกาญจนบุรี อำเภอสวนผึ้ง จังหวัดราชบุรี อำเภอชะอำ จังหวัดเพชรบุรี และอำเภออู่ทอง ด่านช้าง จังหวัดสุพรรณบุรี

2.3 ภาคใต้

พบแร่ดีบุกทุกจังหวัด เริ่มจากทางด้านตะวันตกของจังหวัดประจวบคีรีขันธ์ เรื่อยลงไปผ่านจังหวัดชุมพร ระนอง พังงา และภูเก็ต ทางด้านตะวันออกเลาะเลียบแถบชายฝั่งทะเล ด้านอ่าวไทยเริ่มจากจังหวัดสุราษฎร์ธานี นครศรีธรรมราช ผ่านตรัง สงขลา ยะลา และนราธิวาส ลงไปจรดเขตแดนประเทศมาเลเซีย ในพื้นที่ภาคใต้ โดยเฉพาะบริเวณจังหวัดภูเก็ต พังงา และระนองจะเป็นแหล่งผลิตแร่ดีบุกที่สำคัญ และในอดีตเคยผลิตแร่ดีบุกได้สูงถึงร้อยละ 75 ของผลผลิตแร่ดีบุกรวมทั้งประเทศ

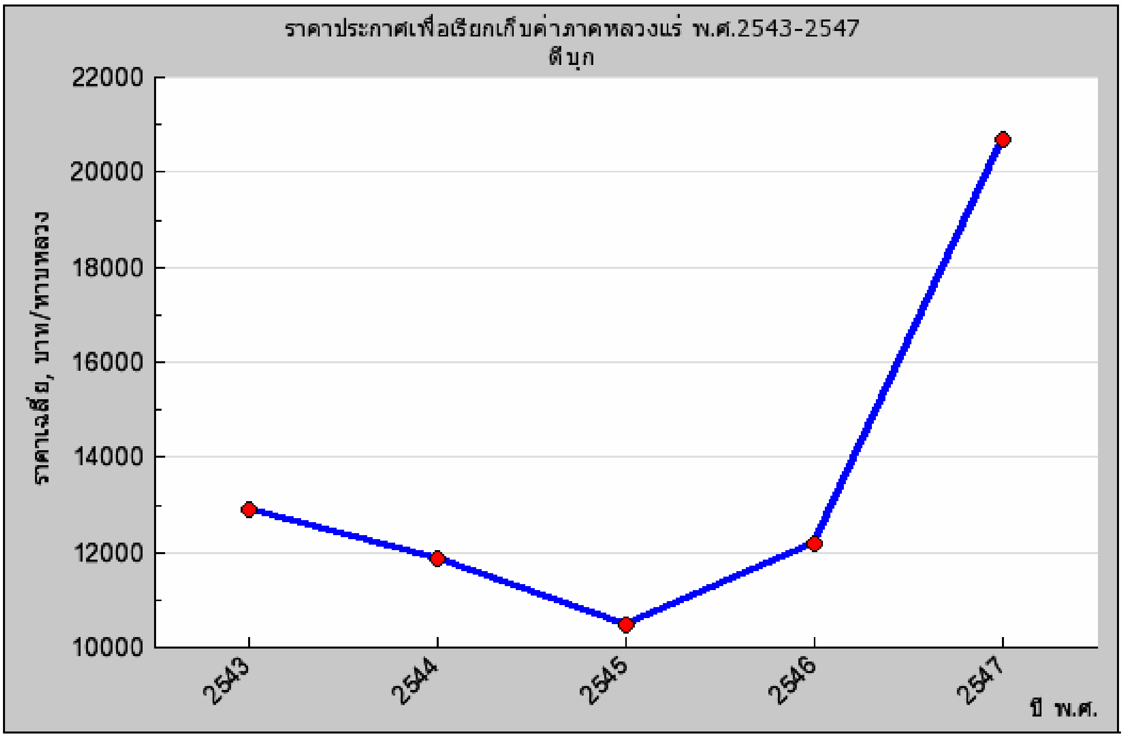
3. สถานการณ์แร่ดีบุก

ในอดีตดีบุกเป็นสินค้าส่งออกที่นำรายได้เข้าประเทศปีละมหาศาล ต่อมาการทำเหมืองดีบุกซบเซาลง เนื่องจากเกิดวิกฤตดีบุกโลกขึ้น ส่งผลให้ราคาดีบุกตกต่ำอย่างต่อเนื่อง แต่ปัจจุบันนี้ราคาแร่ดีบุกมีแนวโน้มฟื้นตัวอย่างเห็นได้ชัด ในรอบ 5 ปีที่ผ่านมา (พ.ศ. 2543-2547) ราคาแร่ดีบุกยังคงปรับตัวสูงขึ้น โดยในปีพ.ศ. 2547 สูงถึง 20,670.75 บาท/หาบหลวง ดังตัวเลขแสดงในตารางที่ 1 และรูปที่ 1 สาเหตุที่ทำให้ระดับราคาแร่ดีบุกเพิ่มสูงขึ้น มาจากปัจจัยที่สต๊อคดีบุกลดลง และความต้องการใช้ดีบุกเพิ่มมากขึ้น

ตารางที่ 1 ราคาแร่ดีบุกเคลื่อนไหวตั้งแต่ปี พ.ศ. 2543-2547 คัดลอกจากกรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่ (2547)

[บาท/หาบหลวง]

ปี พ.ศ.	**ราคาเฉลี่ยของดีบุก**
2543	12,903.77
2544	11,865.17
2545	10,488.71
2546	12,166.90
2547	20,670.75



รูปที่ 1 ราคาประกาศเพื่อเรียกเก็บค่าภาคหลวงแร่ พ.ศ. 2543-2547 คัดลอกจากกรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่ (2547)

3.1 การผลิตแร่ดีบุก

ในรอบ 5 ปี (พ.ศ. 2542-2546) การผลิตแร่ดีบุกในประเทศมีปริมาณลดลง ผลผลิตรวมในรอบ 5 ปี ผลิตได้ 10,512 เมตริกตัน มูลค่า 1,518.7 ล้านบาท ดังในตารางที่ 2

3.2 การนำเข้าแร่ดีบุก

ประเทศไทยเปลี่ยนสถานะจากผู้ผลิตและส่งออกดีบุกรายใหญ่ของโลกมาเป็นประเทศผู้ใช้ดีบุก ในรอบ 5 ปี (พ.ศ. 2542-2546) การนำเข้าแร่ดีบุกทั้งหมด 146,868 เมตริกตัน มูลค่า 14,108.40 ล้านบาท ดังในตารางที่ 2

ตารางที่ 2 การผลิตและการนำเข้าแร่ดีบุกของประเทศไทย คัดลอกจากกฤษณา แก้วสวัสดิ์ (2547)

[ปริมาณ, เมตริกตัน ; มูลค่า, ล้านบาท]

ปี พ.ศ.	ผลผลิตแร่ดีบุก		การนำเข้าแร่ดีบุก	
	ปริมาณ	มูลค่า	ปริมาณ	มูลค่า
2542	3,401	486.7	30,675	2,758.7
2543	2,363	367.2	31,059	2,891.1
2544	2,384	346.7	40,147	4,004.8
2545	1,384	175.7	26,578	2,274.4
2546	980	142.4	18,409	2,179.4
รวม	**10,512**	**1,518.7**	**146,868**	**14,108.4**

3.3 การใช้แร่ดีบุก

แร่ดีบุกใช้เป็นวัตถุดิบเพื่อผลิตโลหะดีบุก ปัจจุบันประเทศไทยมีโรงถลุงแร่ดีบุกที่เปิดดำเนินการเพียงแห่งเดียวคือ โรงถลุงของบริษัท ไทยแลนด์สเมลติ้งแอนด์รีไฟนิ่ง จำกัด การใช้วัตถุดิบในรอบ 5 ปี (พ.ศ. 2542-2546) โรงถลุงจะใช้แร่ภายในประเทศร้อยละ 10 และแร่ต่างประเทศร้อยละ 90 ดังแสดงในตารางที่ 3

ตารางที่ 3 การใช้แร่ดีบุกของบริษัท ไทยแลนด์สเมลติ้งแอนด์รีไฟนิ่ง จำกัด คัดลอกจากกฤษณา แก้วสวัสดิ์ (2547)

[ปริมาณ, เมตริกตัน]

ปี พ.ศ.	แร่ในประเทศ	แร่ต่างประเทศ	การใช้แร่รวม
2542	3,575	30,331	32,577
2543	2,927	29,892	33,469
2544	2,909	39,637	40,834
2545	1,644	27,959	32,322
2546	881	12,556	12,556

4. คุณสมบัติทางเคมีและทางกายภาพของดีบุก

ดีบุก (tin) มีสัญลักษณ์ทางเคมี คือ Sn มีเลขอะตอมเท่ากับ 50 มวลอะตอมเท่ากับ 207.20 ความหนาแน่น (density) ที่อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส เท่ากับ 7.298 กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร จุดหลอมเหลวเท่ากับ 232 องศาเซลเซียส จุดเดือดเท่ากับ 2,260 องศาเซลเซียส จะมีลักษณะเป็นโลหะสีขาวเงิน (silver white) ที่มีความเหนียว (ductility) มีรูปร่าง (form) เป็นเบต้า และที่อุณหภูมิ 1 องศาเซลเซียส เท่ากับ 5.765 กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร จะมีลักษณะเป็นโลหะสีเทา (grey) และเปราะ (brittle) ดีบุกจะละลายได้ในกรดและสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) ที่ร้อน แต่ไม่ละลายในน้ำ (วรางค์ จินดานุภาพ, 2545) ดีบุกทำปฏิกิริยากับออกซิเจน (O_2) ได้ยาก จึงมีโอกาสเกิดสนิมได้น้อยมาก ทนทานต่อการกัดกร่อนของกรดได้ดี ไม่มีพิษต่อร่างกายและดีบุกยังคงมีความอ่อนตัวสูง

ดีบุกเป็นโลหะมีคุณสมบัติต่างๆ ดังรายละเอียดที่แสดงไว้ในตารางที่ 4 มีโครงสร้างผลึกที่เป็นระเบียบและแข็งแรง ดังจะเห็นได้จากการโค้งงอของแผ่นดีบุกจะเกิดเสียงดังที่เรียกว่า tin cry ซึ่งเกิดจากการบิดตัว หรือชนกันในโครงผลึก มีโครงสร้างผลึก 2 ชนิด คือ white tin (beta tin) และ grey tin (alpha tin) มีการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกไปมาได้ โดยทั่วไปดีบุกที่มีความบริสุทธิ์จะมีการเปลี่ยนจาก white tin ไปยัง grey tin เมื่ออุณหภูมิต่ำกว่า 13.2 องศาเซลเซียส และ การบดเป็นผงของ white tin ที่มีความบริสุทธิ์สูงก็จะมีการเปลี่ยนแปลงได้เช่นเดียวกันถึงแม้อุณหภูมิจะไม่ต่ำนัก ซึ่งป้องกันได้โดยการเติมสารเจือปน (impurity) ต่างๆ ปริมาณเล็กน้อยลงไป เช่น Antimony (Sb), Bismuth (Bi), Copper (Cu), Lead (Pb), Silver (Ag) และ Gold (Au) (อรอุมา คำแผลง, 2545)

การละลายดีบุกนั้นมักจะใช้กรดจำพวกแฮโลเจน (halogen acids) เช่น Hydrofluoric acid (HF), Hydrochloric acid (HCl), Hydrobromic acid (HBr) และ Hydroiodic acid (HI) ซึ่งสามารถละลายดีบุกได้ดีขณะร้อนและเข้มข้น กรดซัลฟิวริก (sulfuric, H_2SO_4) จะสามารถละลายดีบุกได้ดีใน oxidizing agents ขณะร้อน ส่วนกรดไนทริก (nitric acid, HNO_3) ละลายดีบุกได้อย่างช้าๆ เมื่อเย็นและเจือจางแต่เมื่อร้อนจะเปลี่ยนดีบุกเป็น metastannic acid ดีบุกไม่ทำปฏิกิริยากับกรดอินทรีย์ (organic acid) ที่อยู่ในอาหาร แต่ทำปฏิกิริยาโดยตรงกับแฮโลเจน ออกซิเจน ซัลเฟอร์ และฟอสฟอรัส ได้สารประกอบต่างๆ เช่น สแตนนิกไอโอไดด์ (stannic iodide, SnI_4) สแตนนิกออกไซด์ (stannic oxide, SnO_2) ซึ่งจะไม่ทำปฏิกิริยาโดยตรงกับไนโตรเจนและไฮโดรเจนในด่างอ่อน เช่น แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (ammonium hydroxide, NH_4OH) หรือโซเดียมคาร์บอเนต (sodium carbonate, Na_2CO_3) เมื่อทำปฏิกิริยาดีบุกจะละลายได้น้อยมาก ส่วนเบสแก่ เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ (sodium hydroxide, NaOH) หรือ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (potassium hydroxide, KOH) จะละลายดีบุกได้ดี

ตารางที่ 4 คุณสมบัติของดีบุกบริสุทธิ์ คัดลอกจากอรอุมา คำแผลง (2545)

รายการ	คุณสมบัติ
Atomic number	50
Atomic weight	118.69
Isotope	120,118,116,119,117,124,122,112,114,115
Crystal system	
White tin (β)	tetragonal
Gray tin (α)	cubic
Melting point (^{o}C)	231.9
Boiling point (^{o}C)	2,270
Density or Specific gravity (g/cm^3 at 20 ^{o}C)	
White tin (β)	7.31
Gray tin (α)	5.75
Oxidation number	+2, +4
Electron configuration	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^2$
Tensile strength as cast psi at 15 ^{o}C	2,100
Tensile strength as cast psi at 200 ^{o}C	650
Tensile strength as cast psi at -40 ^{o}C	2,900
Electric resistivity (microohm/cm) at 0 ^{o}C	11.0
Electric resistivity (microohm/cm) at 100 ^{o}C	15.5
Thermal conductivity (cal/cm/cm^2/sec/^{o}C) at 100 ^{o}C	0.145
Magnetic susceptibility, cgs unit	0.027 x 10^{-6}
Modulus of elasticity million psi	6-6.5
Specific heat (cal/g) at 25 ^{o}C	0.053
Latent heat of fusion (cal/g)	14.2
Latent heat of vapourization (cal/g)	520 ± 20
Shrinkage of solidification (%)	2.8
Coefficient of linear expansion (per degree) at 0 ^{o}C	1.90 x 10^{-6}
Coefficient of linear expansion (per degree) at 100 ^{o}C	23.8 x 10^{-6}

5. ประโยชน์ของดีบุก

ดีบุกมีความสำคัญต่ออุตสาหกรรมหลายประเภทและต่อชีวิตประจำวันอย่างมากมาย ซึ่งสรุปได้ดังนี้ (เดชนา ชุตินารา, 2526)

5.1 แผ่นเหล็กวิลาศ

ดีบุกไม่เป็นสนิม ไม่เป็นพิษต่อร่างกาย มีจุดหลอมเหลวต่ำ มีสีขาวเป็นเงามันและการจับผิวโลหะบางชนิด เช่น เหล็ก ทองแดง ทองเหลือง ได้เป็นอย่างดี จึงทำให้ดีบุกมีความสำคัญในอุตสาหกรรมต่างๆ หลายสาขา โดยเฉพาะในอุตสาหกรรมผลิตแผ่นเหล็กวิลาศ สำหรับทำกระป๋องเก็บรักษาอาหารและสารอื่นๆ เช่น สี น้ำมันเครื่อง ยาฆ่าเชื้อโรค ยาขัดรองเท้า ยารักษาโรค และเครื่องสำอาง ปริมาณดีบุกที่เคลือบบนแผ่นเหล็กโดยเฉลี่ยประมาณร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนัก

5.2 โลหะบัดกรี

โลหะบัดกรีหรือเรียกกันว่าตะกั่วบัดกรี มีดีบุกเจือระหว่างร้อยละ 2-100 ส่วนใหญ่ประมาณร้อยละ 30-70 ซึ่งใช้ในอุตสาหกรรมกิจการต่างๆ มากมาย เช่น เป็นโลหะบัดกรีสำหรับใช้ในโรงงานบรรจุอาหารกระป๋อง อุตสาหกรรมไฟฟ้าและอิเล็กทรอนิกส์ เครื่องคำนวณและอุตสาหกรรมรถยนต์ นอกจากนี้ยังนำไปใช้ในงานเกือบทุกประเภทที่ต้องการเชื่อมโลหะให้ติดกัน โดยไม่ทำลายรูปเดิมของโลหะหรือทำให้รูปร่างเสียไปเมื่อเชื่อมติดกัน

5.3 โลหะขาวและพิวเตอร์

โลหะขาว โลหะรองเพลาหรือโลหะแบริ่งชนิดโลหะขาวที่มีดีบุกเป็นส่วนผสมหลัก มีความต้านทานการกัดกร่อน อุ้มสิ่งสกปรกและโอนอ่อนตามรูปร่างของเพลาดี จึงใช้กันอย่างกว้างขวางโดยเฉพาะกับเครื่องยนต์ดีเซลรอบช้าขนาดใหญ่ ใช้กับเพลาข้อเหวี่ยงในเครื่องยนต์ ในกังหันก๊าซและเครื่องจักรขนาดใหญ่

พิวเตอร์ เป็นชื่อเรียกวัตถุที่ทำขึ้นด้วยดีบุกหรือโลหะดีบุกเป็นหลัก โดยนำไปใช้ทำภาชนะเครื่องใช้ในครัวเรือนและศิลปวัตถุ เนื่องจากมีความงดงาม ความสง่า ความคงทน พิวเตอร์สมัยเก่ามีตะกั่วเจือจึงคล้ำดำตามกาลเวลา แต่พิวเตอร์สมัยนี้ใช้พลวงและทองแดงเจือเพื่อเพิ่มความแข็งและมีผิวเป็นมันวาว โดยมีการแบ่งชั้นคุณภาพของพิวเตอร์ แบ่งออกเป็น 2 ประเภท ดังตารางี่ 5

5.4 ทองบรอนซ์

มีความสำคัญในอุตสาหกรรมปัจจุบัน เนื่องจากมีคุณสมบัติในการขึ้นรูปดี ต้านการกัดกร่อนและการเสียดสีดี ปัจจุบันจะใช้ทองบรอนซ์ทำสิ่งต่างๆ เช่น สายโทรศัพท์ สปริง ภาชนะที่เกี่ยวข้องกับสารเคมี จานคลัตซ์ ลวดชิ้นส่วนต่างๆ ของสูบ เป็นต้น ตัวอย่างองค์ประกอบทางเคมีของบรอนซ์ดีบุก ดังตารางที่ 6

ตารางที่ 5 **องค์ประกอบทางเคมีของพิวเตอร์ คัดลอกจากวรางค์ จินดานุภาพ (2545)**

ส่วนผสม	เกณฑ์ที่กำหนด, %	
	ประเภท 1	ประเภท 2
ดีบุก	ไม่น้อยกว่า 92.0	ไม่น้อยกว่า 90.0
พลวง	1.0 ถึง 8.0	1.0 ถึง 8.0
ทองแดง	0.25 ถึง 3.0	0.25 ถึง 3.0
ตะกั่ว	ไม่เกิน 0.5	-
สารหนู	ไม่เกิน 0.5	-
แคดเมียม	ไม่เกิน 0.5	-

ตางรางที่ 6 **องค์ประกอบทางเคมีของบรอนซ์ดีบุก คัดลอกจากวรางค์ จินดานุภาพ (2545)**

ประเภท	สัญลักษณ์	องค์ประกอบทางเคมี, %				
		ทองแดง	ดีบุก	สังกะสี	ตะกั่ว	มลทินอื่น ๆ
class 1	BC 1	79.0-83.0	2.0-4.0	8.0-12.0	3.0-7.0	ไม่เกิน 2.0
class 2	BC 2	86.0-90.0	7.0-9.0	3.0-5.0	ไม่เกิน 1.0	ไม่เกิน 1.0
class 3	BC 3	86.5-89.5	9.0-11.0	1.0-3.0	ไม่เกิน 1.0	ไม่เกิน 1.0
class 6	BC 6	82.0-87.0	4.0-6.0	4.0-6.0	4.0-6.0	ไม่เกิน 2.0
class 7	BC 7	86.0-90.0	5.0-7.0	3.0-5.0	1.0-3.0	ไม่เกิน 1.5

5.5 การชุบดีบุก

ดีบุกเป็นโลหะอ่อน ไม่เป็นพิษ มีความต้านการกัดกร่อนและบัดกรีได้ จึงใช้เคลือบบนผิวโลหะ ราคาถูกได้ผลดี ไม่ว่าจะเคลือบด้วยดีบุกล้วน ๆ หรือโลหะเจือดีบุกก็ตาม นอกจากจะใช้ดีบุกเคลือบผิวแผ่นเหล็กในการผลิตแผ่นเหล็กวิลาแล้ว ยังมีการเคลือบผิวบนวัตถุที่ไม่ใช่แผ่นเหล็ก เช่น เคลือบโลหะรองเพลา ชิ้นส่วนนาฬิกา ลูกสูบในระบบห้ามล้อรถยนต์ เป็นต้น ดีบุกที่ใช้ในด้านนี้ประมาณ 4%

5.6 สารเคมีดีบุก

ดีบุกใช่ว่าจะใช้ในสภาพโลหะและโลหะเจือเท่านั้น ยังใช้ในสภาพสารเคมีถึง 7% ของดีบุกที่ใช้ทั้งหมด เกลือของดีบุกใช้ในน้ำยาชุบเคลือบผิวด้วยดีบุกหรือโลหะเจือดีบุก ดีบุกออกไซด์ใช้เคลือบภาชนะดินเผาให้ทั้งสีและเพิ่มความแข็งแรง ดีบุกคลอไรด์ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในอุตสาหกรรมต่าง ๆ ดีบุกฟลูออไรด์และดีบุกคอมเพล็กซ์อื่น ๆ ใช้ผสมยาสีฟันป้องกันฟันผุ ดีบุกอาเซเนตใช้กำจัดพยาธิในสัตว์ เป็นต้น

6. การวิเคราะห์แร่ดีบุก

แร่ดีบุกจะมีดีบุกปริมาณสูง วิธีที่จะนำมาใช้วิเคราะห์จึงมี 2 วิธี คือ วิเคราะห์โดยน้ำหนัก (gravimetric method) และวิเคราะห์โดยปริมาตร (volumetric method) หรือเรียกอีกอย่างว่าการวิเคราะห์โดยการไทเทรต (titrimetric method)

6.1 การวิเคราะห์โดยน้ำหนัก

หลักการวิเคราะห์โดยน้ำหนัก คือ การแยกเอาสารหรือธาตุที่ต้องการหาปริมาณออกจากสารตัวอย่าง โดยธาตุที่ต้องการหาจะเปลี่ยนเป็นสารประกอบที่บริสุทธิ์ หรือเป็นสารที่อยู่ตัวที่สามารถแยกออกมาชั่งน้ำหนักได้ การวิเคราะห์ดีบุกโดยน้ำหนักสามารถทำได้หลายวิธี ได้แก่ การตกตะกอนเป็นสแตนนิกแอซิก (metastannic acid, H_2SnO_3) แล้วเผาตะกอนให้เปลี่ยนเป็นสแตนนิก-ออกไซด์ (SnO_2) ชั่งน้ำหนักของ SnO_2 หรือตกตะกอนดีบุกในรูปซัลไฟด์แล้วเปลี่ยนเป็น SnO_2 เป็นต้น

6.2 การวิเคราะห์โดยการไทเทรต

การวิเคราะห์โดยการไทเทรตจะรวดเร็วและใช้เวลาน้อยกว่าการวิเคราะห์โดยน้ำหนัก เนื่องจากไม่ต้องตกตะกอน กรองตะกอน และเผาตะกอน เพียงแต่ละลายตัวอย่างแล้วเปลี่ยนสารหรือไอออนที่ต้องการทราบปริมาณให้อยู่ในรูปที่สามารถทำปฏิกิริยาหรือไทเทรตกับสารละลายมาตรฐานหรือไทแทรนต์ (titrant) ได้ ซึ่งการไทเทรตเป็นการวัดปริมาตรของสารละลายมาตรฐานจากบิวเรตที่เติมลงไปทำปฏิกิริยากับสารละลายตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์ จนปฏิกิริยาสิ้นสุด ทราบจากจุดยุติ (end point) โดยอาศัยการเปลี่ยนสีของอินดิเคเตอร์ (indicator)

การหาปริมาณแบบไทเทรตนี้ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างการไทเทรตมีความสำคัญ สารที่จะเลือกมาเป็นไทแทรนต์นั้นจะต้องมีคุณสมบัติที่เหมาะสมที่จะใช้วิเคราะห์ด้วยวิธีนี้ กล่าวคือ ปฏิกิริยาต้องเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์ และที่สำคัญอัตราเร็วของปฏิกิริยาจะต้องดำเนินไปอย่างรวดเร็ว

การวิเคราะห์ดีบุกโดยการไทเทรต นิยมใช้ไทเทรตกับไอโอดีน การไทเทรตกับไอโอดีนแบ่งออกเป็น 2 แบบ คือ แบบที่ไอโอดีนทำปฏิกิริยาโดยตรงกับสารที่เราต้องการวิเคราะห์โดยตรง เรียกเทคนิคนี้ว่า Iodimetry ส่วนอีกแบบหนึ่งเป็น back titration คือ ไอโอดีนเกิดขึ้นจากปฏิกิริยาระหว่างสารที่เราต้องการหาปริมาณกับสารละลายโพแทสเซียมไอโอไดด์ ปริมาณของไอโอดีนที่เกิดขึ้นนำมาไทเทรตกับสารละลายมาตรฐานโซเดียมไทโอซัลเฟต การหาปริมาณแบบนี้เรียกว่า Iodometry ปัจจุบันเรียกการไทเทรตทั้งสองแบบว่า Iodimetry และถ้าการไทเทรตใช้โพแทสเซียมไอโอเดต (potassium iodate, KIO_3) แทนไอโอดีน จะเรียกว่า Iodatimetry ซึ่งการวิเคราะห์ดีบุกด้วยวิธีนี้ เมื่อละลายตัวอย่างแล้วจะรีดิวซ์ดีบุกให้อยู่ในรูปสแตนนัส (stannous) แล้วนำไปไทเทรตกับไอโอดีนหรือโพแทสเซียมไอโอเดต โดยต้องให้สารละลายอยู่ในบรรยากาศของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ตลอดเวลาเพื่อป้องกันไม่ให้ดีบุกถูกออกซิไดซ์ด้วยอากาศ การรีดิวซ์ดีบุกให้อยู่ในรูปสแตนนัสทำได้หลายวิธี เช่น รีดิวซ์ด้วยเหล็ก หรือ นิกเกิล หรือ อะลูมิเนียม (วรางค์ จินดานุภาพ, 2545)

7. การวิเคราะห์แร่ดีบุกด้วยวิธีมาตรฐานของญี่ปุ่น

การวิเคราะห์ดีบุกในแร่ดีบุกตามวิธีมาตรฐานของญี่ปุ่น Japanese Industrial Standard (JIS M 8127) ใช้วิธี Iodimetry Tritration Method ซึ่งสามารถวิเคราะห์ดีบุกได้ตั้งแต่ 1% ขึ้นไป

หลักการของวิธี

การวิเคราะห์ดีบุกในแร่ดีบุกตามวิธีมาตรฐานของญี่ปุ่น ทำโดยละลายตัวอย่างในกรดไนทริก แล้วนำตะกอนส่วนที่เหลือไปหลอมละลายด้วยโซเดียมเปอร์ออกไซด์ (Na_2O_2) ละลายส่วนที่หลอมได้ด้วยกรดไฮโดรคลอริกและเทรวมกับสารละลายในตอนแรก รีดิวซ์สารละลายดีบุกด้วยนิกเกิลและอะลูมิเนียมและไทเทรตกับไอโอดีนโดยเติมน้ำแข็งแห้ง (dry ice) ลงในสารละลายเพื่อป้องกันมิให้ดีบุกถูกออกซิไดส์ และใช้น้ำแป้งเป็น indicator จุดยุติเป็นสีฟ้า การ standardize ใช้โลหะดีบุกบริสุทธิ์ 99.9% ละลายในกรดไฮโดรคลอริก แล้วรีดิวซ์และไทเทรตเหมือนตัวอย่าง

วิธีวิเคราะห์ตามมาตรฐานนี้ ทำดังนี้

7.1 ชั่งตัวอย่าง 0.25-1.0 กรัม ตามปริมาณดีบุก ใส่ในบีกเกอร์ขนาด 300 มิลลิลิตร เติมกรดไนทริก 15 มิลลิลิตร ให้ความร้อนจนสารละลายแห้ง ทิ้งให้เย็น

7.2 ใส่กรดไนทริกเจือจาง 1:1 จำนวน 10 มิลลิลิตร และน้ำ 50 มิลลิลิตร ต้มจนเกลือละลาย

7.3 กรองสารละลายใส่ในขวด erlenmeyer flask ล้างบีกเกอร์และกระดาษกรองด้วยกรดไนทริก (1:50) แล้วตามด้วยน้ำอุ่น น้ำล้างทั้งหมดเก็บใน erlenmeyer flask

7.4 นำกระดาษกรองใส่ใน nickel-crucible เผาไล่กระดาษกรอง

7.5 เติม Na_2O_2 ประมาณ 10 เท่า ของส่วนที่เหลือใน crucible หลอมละลายตัวอย่างด้วยตะเกียง ทิ้งให้เย็น ละลายด้วยน้ำ 100 มิลลิลิตร เทรวมกับสารละลายในข้อ 7.3 ใน erlenmeyer flask

7.6 ใส่ HCl 70 มิลลิลิตร และสารละลาย $CuSO_4$ (0.04%) 1 มิลลิลิตร เติมน้ำจนได้ปริมาตร 250 มิลลิลิตร

7.7 จัดอุปกรณ์สำหรับรีดิวซ์ดังรูปที่ 2 รีดิวซ์ด้วยนิกเกิลและอะลูมิเนียม นำไปไทเทรตกับไอโอดีน โดยใช้น้ำแป้งเป็นอินดิเคเตอร์ และป้องกันมิให้ดีบุกถูกออกซิไดส์กลับด้วยการเติมน้ำแข็งแห้งลงในสารละลายขณะไทเทรต

7.8 ต้องทำ blank ด้วย

7.9 การ standardize สารละลายไอโอดีน ทำโดยชั่งโลหะดีบุกบริสุทธิ์ 0.15 กรัม ละลายด้วยกรดเกลือ 60 มิลลิลิตร แล้วจึงนำไปรีดิวซ์และไทเทรตเหมือนตัวอย่าง

7.10 การคำนวณ

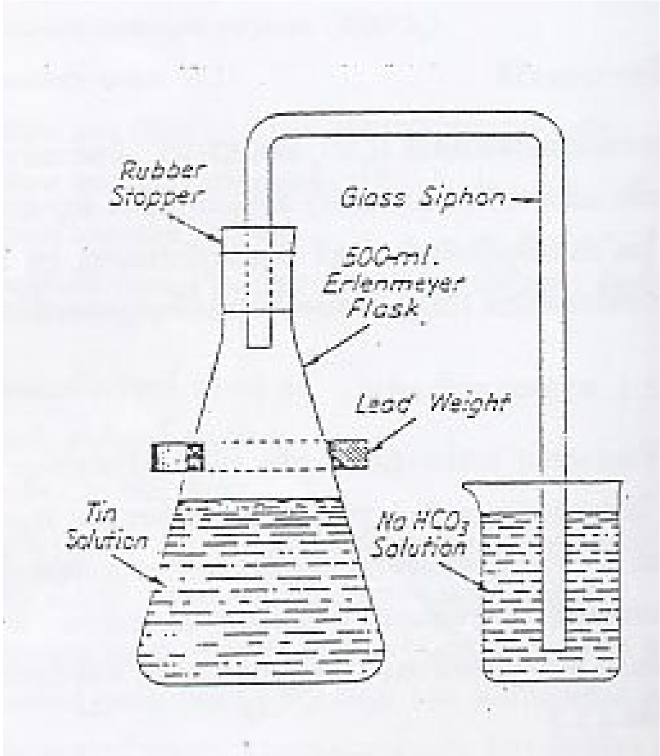
$$\%Sn = ((A-B)C/D) \times 100$$

เมื่อ A = ปริมาตรของไอโอดีนที่ทำปฏิกิริยาพอดีกับตัวอย่าง, มิลลิลิตร

B = ปริมาตรของไอโอดีนที่ทำปฏิกิริยาพอดีกับ blank, มิลลิลิตร

C = น้ำหนักดีบุกที่ทำปฏิกิริยาพอดีกับไอโอดีน 1 มิลลิลิตร, กรัม/มิลลิลิตร

D = น้ำหนักตัวอย่าง, กรัม



รูปที่ 2 อุปกรณ์สำหรับ tin reduction คัดลอกจากวรางค์ จินดานุภาพ (2545)

การดำเนินการทดลอง

จากการศึกษาข้อมูลการวิเคราะห์ดีบุกในแร่ดีบุกด้วยวิธีของญี่ปุ่น (JIS M 8127) แล้วได้ทดลองปรับเปลี่ยนไทแทรนต์จากไอโอดีนเป็นโพแทสเซียมไอโอเดต เนื่องจากโพแทสเซียมไอโอเดตเป็นสารที่มีคุณสมบัติเป็นสารมาตรฐานปฐมภูมิ สารละลายของสารนี้เสถียรและเก็บไว้ได้นาน จากการปรับเปลี่ยนไทแทรนต์ได้ทดลองทำ standardization ตามวิธีมาตรฐานของญี่ปุ่นที่ใช้โลหะดีบุกบริสุทธิ์ โดยได้ปรับปรุงให้เหมาะสม นอกจากนี้ยังได้ปรับปรุงการละลายตัวอย่าง เนื่องจากมาตรฐานญี่ปุ่นใช้วิธีละลายตัวอย่างด้วยกรดก่อน แล้วจึงนำส่วนที่เหลือจากการละลายไปหลอมละลายด้วย flux แล้วนำสารละลายมารวมกัน การปรับปรุงทำโดยหลอมละลายตัวอย่างโดยตรงเพียงขั้นตอนเดียวเพื่อลดขั้นตอน เปรียบเทียบผลที่ได้กับวิธีของญี่ปุ่น

1. เครื่องมืออุปกรณ์

1) บีกเกอร์ (beaker) ขนาด 250 มิลลิลิตร
2) บิวเรต (buret) ขนาด 50 มิลลิลิตร
3) เบ้าเซอร์โครเนียม
4) ตะเกียงบุนเซน
5) Erlenmeyer flask ขนาด 500 มิลลิลิตร
6) อุปกรณ์ สำหรับ tin reduction

2. สารเคมี

สารเคมีทุกตัวที่ใช้เป็น analytical grade

1) กรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid, HCl) มีความถ่วงจำเพาะ 1.18
2) โพแทสเซียมไอโอไดด์ (Potassium iodide, KI)
3) โซเดียมคาร์บอเนต (Sodium carbonate, Na_2CO_3)
4) โซเดียมไฮโดรเจนคาร์บอเนต (Sodium hydrogencarbonate, $NaHCO_3$)
5) โซเดียมเปอร์ออกไซด์ (Sodium peroxide, Na_2O_2)
6) โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide, NaOH)
7) แผ่นอะลูมิเนียม (Aluminium foil) 99% min ตัดเป็นแผ่นขนาด 2 x 2 นิ้ว
8) Nickel-cylinder โดยใช้แผ่นนิกเกิลที่มีความหนา 0.15 มิลลิเมตร ตัดขนาด 50 x 65 มิลลิเมตร ม้วนให้เป็นทรงกระบอกมีความสูง 50 มิลลิเมตร เส้นผ่านศูนย์กลาง 20 มิลลิเมตร
9) โลหะดีบุกบริสุทธิ์ 99.96%
10) โลหะตะกั่วบริสุทธิ์ 99.98%

11) สารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไอโอเดต (Potassium Iodate Standard Solution, KIO_3)

อบ KIO_3 ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส จนได้น้ำหนักคงที่ ชั่ง KIO_3 หนัก 3.0 กรัม ละลายด้วยสารละลายผสมของน้ำ 200 มิลลิลิตร NaOH 1 กรัม และ KI 10 กรัม เมื่อละลายแล้วถ่ายใส่ขวดวัดปริมาตรขนาด 1 ลิตร ทำให้ถึงขีดปริมาตรด้วยน้ำกลั่น เขย่าให้เข้ากัน

12) สารละลายน้ำแป้ง (Starch Solution, 10 กรัม/ลิตร)

ละลายแป้ง (starch) 1 กรัม ในน้ำ 5 มิลลิลิตร เติมน้ำเดือด 100 มิลลิลิตร ลงในน้ำแป้งพร้อมทั้งคน ทิ้งให้เย็น เติม KI 5 กรัม คนจนละลายหมด เตรียมใช้ใหม่ ๆ

13) สารละลายมาตรฐานไอโอดีน (Iodine Standard Solution)

ละลาย KI 22 กรัม ด้วยน้ำกลั่น 10 มิลลิลิตร ในบีกเกอร์ขนาด 300 มิลลิลิตร เติมไอโอดีน 10.7 กรัม คนให้ละลาย เจือจางด้วยน้ำกลั่นให้ได้ 150 มิลลิลิตร ทิ้งค้างคืนไว้ 2-3 คืนในที่มืด กรองด้วยกระดาษกรองเบอร์ 1 ลงในขวดสีชาความจุ 1 ลิตร ล้างกระดาษกรองจนหมดสีน้ำตาลแดง แล้วเติมน้ำกลั่นให้ครบ 1 ลิตร เขย่าให้เป็นเนื้อเดียวกัน

14) Copper sulfate solution ($CuSO_4$) 0.04% (W/V)

ละลาย 0.2 กรัม copper(II) sulfate (pentahydrate) ด้วยน้ำ 500 มิลลิลิตร

3. การจัดเตรียมตัวอย่างเพื่อการทดลอง

3.1 วัสดุอ้างอิงรับรอง(Certified Reference Material, CRM หรือ SRM)

ใช้วัสดุอ้างอิงรับรองชนิดโลหะผสมดีบุกตะกั่ว (solder) ผลิตโดย National Institute of Standard & Technology (NIST) หมายเลข SRM 127 b มีลักษณะเป็นผงขนาด 100-325 เมช (mesh) มีค่ารับรองดังตารางที่ 1

ตารางที่ 7 แสดงค่ารับรองของวัสดุอ้างอิงรับรอง SRM No. 127 b

ธาตุ	ปริมาณ, %
ดีบุก (Sn)	39.3 ± 0.1
พลวง (Sb)	0.43 ± 0.01
สารหนู (As)	0.01 ± 0.01
บิสมัท (Bi)	0.06 ± 0.01
ทองแดง (Cu)	0.011 ± 0.001
นิกเกิล (Ni)	0.012 ± 0.001
เงิน (Ag)	0.01 ± 0.01

3.2 แร่ดีบุก

ตัวอย่างแร่ดีบุกจะมีลักษณะเป็นก้อนและเป็นผง จึงต้องมีการเตรียมตัวอย่างก่อนการวิเคราะห์ เพื่อให้ตัวอย่างละเอียดเป็นเนื้อเดียวกัน การวิเคราะห์ก็จะได้ผลที่ถูกต้อง ซึ่งรายละเอียดการเตรียมตัวอย่างมีดังนี้

1) ตัวอย่างแร่ดีบุกที่มีลักษณะเป็นก้อน จะต้องนำไปบดหยาบให้เป็นก้อนเล็ก เพื่อสุ่มลดปริมาณตัวอย่าง นำมาบดค่อนข้างละเอียดมีขนาดประมาณ 20 เมช แล้วนำมาชักตัวอย่างด้วยวิธีรูปกรวยแบ่งสี่ (cone sampling or quartering sampling) โดยกองตัวอย่างเป็นรูปกรวยหรือรูปเจดีย์คว่ำ กดบนยอดตัวอย่างแล้วหมุนเป็นวงกลม เพื่อให้ตัวอย่างกระจายเทเฉลี่ยเป็นรูปวงกลมมีความสม่ำเสมอกัน แบ่งสี่ส่วนแล้วเก็บเฉพาะสองส่วนที่อยู่ตรงข้ามกัน ทำซ้ำอย่างนี้จนได้ปริมาณตัวอย่าง 15-20 กรัม แล้วนำไปบดให้ละเอียดจนได้ขนาด 200 (-200 เมช) แล้วเก็บตัวอย่างใส่ขวดแก้วไว้

2) ตัวอย่างแร่ดีบุกที่มีลักษณะเป็นผง จะนำมาแบ่งและชักตัวอย่างจนได้ปริมาณ 15-20 กรัม โดยทำการชักตัวอย่างแบบ Quartering Sampling แล้วทำตามขั้นตอนของการเตรียมตัวอย่างลักษณะเป็นก้อน

ในการเตรียมตัวอย่างแร่ของทั้งสองลักษณะ เมื่อเตรียมเสร็จต้องนำตัวอย่างไปอบไล่ความชื้น (Moisture) โดยการเปิดฝาขวดที่ใส่ตัวอย่างที่บดละเอียดแล้ว นำไปเข้าตู้อบไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 105-110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นนำไปทิ้งให้เย็นในโถทำแห้ง (desiccator) จนอุณหภูมิตัวอย่างลดลงเท่ากับอุณหภูมิห้อง ปิดปากขวด

4. การทดลองทำ standardize สารละลายโพแทสเซียมไอโอเดต

ตามวิธีมาตรฐานของญี่ปุ่นทำ standardize สารละลายไอโอดีนด้วยโลหะดีบุกบริสุทธิ์ 0.15 กรัม ละลายด้วยกรดเกลือ 60 มิลลิลิตร แล้วไทเทรตกับสารละลายไอโอดีนโดยใช้น้ำแป้งเป็นอินดิเคเตอร์ แต่เมื่อทดลองใช้โลหะดีบุกละลายด้วยวิธีดังกล่าว แล้วไทเทรตกับสารละลายโพแทสเซียมไอโอเดต ใช้น้ำแป้งเป็นอินดิเคเตอร์พบว่าจุดยุติสีฟ้าเกิดไม่ชัดเจน การดูจุดยุติค่อนข้างยากทำให้ได้ค่าไม่แน่นอนจึงได้ปรับเปลี่ยนมาใช้วิธีการ standardize กับโลหะดีบุกผสมตะกั่วที่เป็นวัสดุอ้างอิงรับรองที่ทราบค่าดีบุก (SRM No. 127 b) พบว่าจุดยุติคมชัดและแน่นอน แต่เนื่องจากวัสดุอ้างอิงรับรองมีราคาแพง จึงปรับเปลี่ยนมาใช้วิธีผสมโลหะดีบุกบริสุทธิ์กับโลหะตะกั่วบริสุทธิ์แทน โดยทำการทดลอง 10 ครั้ง เปรียบเทียบผลกับวัสดุอ้างอิงรับรอง ซึ่งมีขั้นตอนดังนี้

4.1 ชั่งโลหะดีบุก 0.1800 กรัม และโลหะตะกั่ว 0.1200 กรัม ใส่เบ้าเซอร์โคเนียม

4.2 ใส่ flux ผสมของ Na_2O_2 และ Na_2CO_3 ในอัตราส่วน 2 ต่อ 1 จำนวน 3 กรัม

4.3 นำไปหลอมละลายบนตะเกียงบุนเซนจนตัวอย่างละลายหมด ทิ้งให้เย็นละลายด้วยน้ำ 100 มิลลิลิตร ถ้าตัวอย่างติดเบ้าให้หยด HCl (1:1) จนตัวอย่างละลายหมด ถ่ายใส่ erlenmeyer flask

4.4 ใส่ HCl 70 มิลลิลิตร และสารละลาย $CuSO_4$ 1 มิลลิลิตร เติมน้ำกลั่นจนได้ปริมาตร 250 มิลลิลิตร

4.5 จัดอุปกรณ์สำหรับรีดิวซ์ ใส่ nickel cylinder 1 อัน ต้มไฟอ่อน อย่าให้เดือดเป็นเวลา 10 นาที

4.6 เปิดจุกยางใส่แผ่นอะลูมิเนียมทีละ 2-3 แผ่น ค่อย ๆ เขย่าจนอะลูมิเนียมละลายหมด แล้วใส่แผ่นอะลูมิเนียมใหม่ ทำซ้ำเช่นนี้จนได้อะลูมิเนียมหนัก 1 กรัม ต้มไฟอ่อนอย่าให้เดือดต่ออีก 1 ชั่วโมง

4.7 ทำสารละลายให้เย็นที่อุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียส โดยอย่าให้สารละลายสัมผัสกับอากาศ โดยให้ปลายหลอดแก้วแช่อยู่ในสารละลาย $NaHCO_3$

4.8 เปิดจุกยาง รีบใส่น้ำแป้ง 5 มิลลิลิตร นำไปไทเทรตกับสารละลาย KIO_3 จนสารละลายเปลี่ยนเป็นสีฟ้า ช่วงไทเทรตต้องค่อยเติม $NaHCO_3$ ลงในสารละลายด้วย เพื่อให้มีฟองของ CO_2 เกิดขึ้นตลอดเวลา

4.9 ทำการทดลองกับวัสดุอ้างอิงรับรอง SRM No. 127 b โดยชั่งวัสดุอ้างอิงรับรอง 0.3 กรัม และทำตามข้อ 4.2-4.8

4.10 การคำนวณ

$$f = \frac{G}{V}$$

เมื่อ f = น้ำหนักของดีบุกที่ทำปฏิกิริยาพอดีกับ KIO_3 1 มิลลิลิตร, กรัม/มิลลิลิตร

G = น้ำหนักโลหะดีบุกบริสุทธิ์, กรัม

V = ปริมาตรของสารละลาย KIO_3 ที่ใช้ไทเทรต, มิลลิลิตร

5. การทดลองหลอมละลายตัวอย่างแร่ดีบุก

ทดลองละลายตัวอย่างแร่ดีบุกด้วยวิธีมาตรฐานของญี่ปุ่น ตามวิธีที่กล่าวในหัวข้อการวิเคราะห์แร่ดีบุกตามมาตรฐานของญี่ปุ่น ซึ่งต้องละลายด้วยกรดก่อนแล้วจึงนำส่วนที่เหลือมาหลอมละลายด้วย flux แล้วเทรวมกัน จากนั้นจึงนำไปรีดิวซ์และไทเทรต

ในการทดลองนี้ได้ทดลองเปรียบเทียบการละลายตัวอย่างแร่ดีบุก โดยการหลอมละลายเพียงขั้นตอนเดียว ซึ่งจะช่วยลดขั้นตอน ทำซ้ำ 10 ครั้ง ดังนี้

5.1 ชั่งตัวอย่าง 0.2000 กรัม ใส่เบ้าเซอร์โคเนียม

5.2 ใส่ flux ผสมของ Na_2O_2 และ Na_2CO_3 ในอัตราส่วน 2 ต่อ 1 จำนวน 3 กรัม ทำต่อเช่นเดียวกับข้อ 4.3-4.8

5.3 ทำ blank ด้วย

5.4 การคำนวณ

$$\%Sn = ((E-F)f/H) \times 100$$

เมื่อ E = ปริมาตรของ KIO_3 ที่ทำปฏิกิริยาพอดีกับตัวอย่าง, มิลลิลิตร

F = ปริมาตรของ KIO_3 ที่ทำปฏิกิริยาพอดีกับ blank, มิลลิลิตร

f = น้ำหนักของดีบุกที่ทำปฏิกิริยาพอดีกับ KIO_3 1 มิลลิลิตร, กรัม/มิลลิลิตร

H = น้ำหนักตัวอย่าง, กรัม

6. การทดลองใช้สารละลายโพแทสเซียมไอโอเดตแทนไอโอดีน

ทำการวิเคราะห์แร่ดีบุกโดยการหลอมละลายตัวอย่างเพียงขั้นตอนเดียวตามการทดลองข้อ 5 โดยทำซ้ำ 20 ครั้ง และแบ่งครึ่งหนึ่งไปไทเทรตกับสารละลายโพแทสเซียมไอโอเดต ส่วนอีกครึ่งหนึ่งไทเทรตกับไอโอดีน โดยทุกขั้นตอนทำเหมือนกัน

7. การตรวจสอบความถูกต้องของวิธีวิเคราะห์ที่ปรับปรุง

จากการทดลองปรับปรุงวิธีวิเคราะห์ดีบุกในแร่ดีบุก โดยการหลอมละลายตัวอย่างขั้นตอนเดียว การเปลี่ยนไทแทรนต์เป็นโพแทสเซียมไอโอเดต และการ standardize โดยใช้โลหะดีบุกผสมตะกั่ว เพื่อให้เกิดความมั่นใจในผลการทดสอบ จึงทำการตรวจเช็คอีกครั้งหนึ่งด้วยการวิเคราะห์หาดีบุกด้วยวิธีที่ปรับปรุงกับวัสดุอ้างอิงรับรองที่ทราบค่าดีบุก แต่เนื่องจากไม่สามารถหาวัสดุอ้างอิงรับรองที่เป็นแร่ดีบุกได้ จึงใช้วัสดุอ้างอิงรับรองที่เป็นโลหะผสมดีบุกแทน (SRM No.127 b) โดยทำตามวิธีวิเคราะห์ที่ได้ปรับปรุง ทำซ้ำ 10 ครั้ง และตรวจสอบความแม่นและความคลาดเคลื่อนในรูปของการคำนวณค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (standard diviation, S) และค่าความน่าเชื่อถือ ดังสมการที่ (1)

$$S = \sqrt{\frac{\sum(X_i - \overline{X})^2}{N-1}} \quad \text{.................... (1)}$$

เมื่อ S = ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน

X_i = ค่าที่วัดได้ในแต่ละครั้ง (i = 1,2,3,........ N)

$\overline{X}$ = ค่าเฉลี่ยของ X_i

N = จำนวนครั้งที่วัด

ค่าเฉลี่ย $\overline{X}$ ที่ได้เป็นการทดลองชุดหนึ่ง แต่ค่าเฉลี่ยที่แท้จริง (true mean value, μ) เป็นค่าที่หาไม่ได้เพราะต้องทำการทดลองถึงอินฟินิตี้ (α) แต่สามารถคำนวณหาค่า μ ได้จากค่า $\overline{X}$ โดยบอกถึงขนาดของความเป็นไปได้ (Degree of probability) ซึ่งในการคำนวณที่ได้ค่า μ ออกมา

เรียกว่า ระดับความเชื่อมั่น (Confidence limit) และช่วงคำตอบในระดับความเชื่อมั่นที่คำนวณได้เรียกว่า ช่วงความเชื่อมั่น (Confidence interval)

ซึ่งช่วงความเชื่อมั่นที่ระดับความเชื่อมั่นอันหนึ่งหาได้จากสมการที่ (2)

ค่าเฉลี่ยที่แท้จริง (μ) = $\frac{\overline{X} \pm tS}{\sqrt{N}}$ .... (2)

ตารางที่ 8 ค่า t ที่ระดับความเชื่อมั่นต่าง ๆ คัดลอกจากมนตรี ตองอ่อน (2543)

Degree of Freedom	t Value for Confidence Limit					
	50	80	90	95	99	99.8
1	1.00	3.08	6.31	12.7	63.7	318.0
2	0.82	1.89	2.92	4.30	9.92	22.33
3	0.76	1.64	2.35	3.18	5.84	10.20
4	0.74	1.53	2.13	2.78	4.60	7.17
5	0.73	1.48	2.02	2.57	4.03	5.89
6	0.72	1.44	1.91	2.45	3.71	5.21
7	0.71	1.42	1.90	2.36	3.50	4.78
8	0.71	1.40	1.86	2.31	3.36	4.50
9	0.70	1.38	1.83	2.26	3.25	4.30
10	0.70	1.37	1.81	2.23	3.17	4.14
12	0.70	1.36	1.78	2.18	3.06	3.93
15	0.69	1.34	1.75	2.13	2.95	3.73
20	0.69	1.32	1.72	2.09	2.84	3.55
30	0.68	1.31	1.70	2.04	2.75	3.38
60	0.68	1.30	1.67	2.00	2.66	3.23
α	0.67	1.29	1.64	1.96	2.58	3.09

ผลการทดลอง

1. การ standardize สารละลายโพแทสเซียมไอโอเดต

จากการ standardize โดยใช้โลหะดีบุกบริสุทธิ์ผสมกับโลหะตะกั่วบริสุทธิ์ เปรียบเทียบกับวัสดุอ้างอิงรับรอง SRM No. 127 b โดยการทำซ้ำ 10 ครั้ง พบว่าการใช้โลหะดีบุกผสมกับโลหะตะกั่วสามารถใช้ทำ standardize แทนวัสดุอ้างอิงรับรองได้ เนื่องจากให้ผลของปริมาณดีบุกที่ทำปฏิกิริยากับสารละลาย KIO_3 1 มิลลิลิตร (กรัมสมมูลของดีบุก) ใกล้เคียงกัน ดังตารางที่ 9

ตารางที่ 9 ผลการทำ standardize สารละลายโพแทสเซียมไอโอเดตกับโลหะดีบุกผสมโลหะตะกั่วและวัสดุอ้างอิงรับรอง SRM No. 127 b

ครั้งที่	กรัมสมมูลของดีบุก, กรัม/มิลลิลิตร	
	SRM No. 127 b	โลหะดีบุกผสมกับโลหะตะกั่ว
1	0.005038	0.005033
2	0.005045	0.005059
3	0.005039	0.005055
4	0.005044	0.005034
5	0.005038	0.005045
6	0.005045	0.005050
7	0.005044	0.005044
8	0.005040	0.005054
9	0.005037	0.005039
10	0.005046	0.005045
ค่าเฉลี่ย	0.005042	0.005046

2. การหลอมละลายตัวอย่างแร่ดีบุก

จากการทดลองละลายตัวอย่างแร่ดีบุกตามวิธีมาตรฐานของญี่ปุ่นเปรียบเทียบกับการหลอมละลายตัวอย่างเพียงขั้นตอนเดียว พบว่าทั้งสองวิธีให้ผลวิเคราะห์ที่ไม่แตกต่างกัน ดังแสดงในตารางที่ 10

ตารางที่ 10 ผลการวิเคราะห์ตัวอย่างแร่ดีบุกเปรียบเทียบระหว่างการละลายด้วยวิธีของ JIS M 8127 และการหลอมละลายด้วย Na_2O_2 และ Na_2CO_3

ครั้งที่	ปริมาณดีบุก, %	
	ละลายแบบ JIS M 8127	หลอมละลายด้วย Na_2O_2 และ Na_2CO_3
1	63.46	63.62
2	63.55	63.72
3	63.62	63.60
4	63.59	63.43
5	63.50	63.58
6	63.72	63.64
7	63.58	63.62
8	63.45	63.50
9	63.57	63.60
10	63.45	63.60
ค่าเฉลี่ย	63.55	63.59

3. การเปรียบเทียบไทแทรนต์ระหว่างโพแทสเซียมไอโอเดตกับไอโอดีน

จากผลการวิเคราะห์แร่ดีบุกซ้ำ 10 ครั้ง เปรียบเทียบกันระหว่างโพแทสเซียมไอโอเดตกับไอโอดีน พบว่าไทแทรนต์ทั้งสองชนิดใช้แทนกันได้ ให้ผลวิเคราะห์ที่ไม่แตกต่างกัน ดังตารางที่ 11

ตารางที่ 11 ผลวิเคราะห์เปรียบเทียบระหว่างสารละลายไอโอดีนกับสารละลายโพแทสเซียมไอโอเดต

ครั้งที่	สารละลายไอโอดีน	สารละลายโพแทสเซียมไอโอเดต
	ดีบุก, %	ดีบุก, %
1	52.38	52.48
2	52.30	52.50
3	52.37	52.46
4	52.36	52.45
5	52.38	52.51
6	52.33	52.50
7	52.37	52.49
8	52.38	52.49
9	52.35	52.50
10	52.37	52.47
ค่าเฉลี่ย	52.36	52.48

การใช้โพแทสเซียมไอโอเดตมีข้อดีกว่าการใช้ไอโอดีนตรงที่โพแทสเซียไอโอเดตเตรียมง่ายกว่าและมีความเสถียรสามารถเก็บไว้ได้นาน จึงสามารถเตรียมครั้งละมาก ๆ ทำให้ลดขั้นตอนการ standardize ลงได้ ปฏิกิริยาของโพแทสเซียมไอโอเดตเมื่ออยู่ในสารละลายกรดและมีไอโอไดด์ไอออนละลายอยู่มากเกินพอ จะทำให้เกิดไอโอดีน เสมือนมีการเตรียมสารละลายไอโอดีนใหม่ดังสมการ (3) และไอโอดีนที่เกิดขึ้นก็จะทำปฏิกิริยากับดีบุกดังสมการ (4)

$$IO_3^- + 6H^{3+} + I^- \rightleftharpoons 3I_3 + 3H_2O \qquad \text{.....................} (3)$$

$$Sn^{+2} + I_2 \rightleftharpoons Sn^{4+} + 2I^- \qquad \text{.....................} (4)$$

4. ผลการตรวจสอบความถูกต้องของวิธีวิเคราะห์ที่ปรับปรุง

จากการวิเคราะห์หาปริมาณดีบุในวัสดุอ้างอิงรับรอง SRM No. 127 b ได้ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานเท่ากับ 0.029% ค่าเฉลี่ยปริมาณดีบุกจากการวิเคราะห์เท่ากับ 39.32% ซึ่งจะนำมาคำนวณหาค่าความคลาดเคลื่อนของผลวิเคราะห์ที่ระดับความเชื่อมั่น 95% ได้ตามสมการที่ (2) และ

จากตารางที่ 12 ที่ระดับความเชื่อมั่น 95% ค่า t เท่ากับ 2.23 นำมาคำนวณหาค่าเฉลี่ยที่แท้จริง เท่ากับ 39.32 ± 0.020% ดังตารางที่ 13

ตารางที่ 12 ผลวิเคราะห์ปริมาณดีบุกจากตัวอย่างวัสดุอ้างอิงรับรอง SRM No. 127 b
[หน่วย : ร้อยละโดยน้ำหนัก]

ครั้งที่	ค่าที่วัดได้ (X_i)	$\overline{X}$	$X_i - \overline{X}$	$(X_i - \overline{X})^2$	ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน S
1	39.35	39.32	0.03	0.0009	0.029
2	39.30		-0.02	0.0004	
3	39.34		0.02	0.0004	
4	39.33		0.01	0.0001	
5	39.29		-0.03	0.0009	
6	39.26		-0.06	0.0036	
7	39.30		-0.02	0.0004	
8	39.33		0.01	0.0001	
9	39.36		0.04	0.0016	
10	39.33		0.01	0.0001	

ค่ารับรอง = 39.3 ± 0.1%

ค่าเฉลี่ยที่แท้จริง (μ) $= \dfrac{\overline{X} \pm tS}{\sqrt{N}}$

$= 39.32 \pm \dfrac{2.23 \times 0.029}{\sqrt{10}}$

$= 39.32 \pm 0.020$

ค่าจริงของวัสดุอ้างอิงรับรอง SRM No. 127 b มีค่าเท่ากับ 39.3 ± 0.1% และจากการคำนวณค่าเฉลี่ยที่แท้จริงจากผลวิเคราะห์ที่ระดับความเชื่อมั่น 95% ค่าที่ได้เท่ากับ 39.32 ± 0.020% ซึ่งอยู่ในช่วงของค่ารับรอง แสดงว่าผลการทดลองปรับปรุงวิธีวิเคราะห์ให้ผลวิเคราะห์ที่มีความถูกต้องน่าเชื่อถือ

บทสรุป

การศึกษาทดลองปรับปรุงวิธีการวิเคราะห์ปริมาณดีบุกในแร่ดีบุก ได้นำวิธีมาตรฐานของ Japanese Industrial Standard (JIS M 8127) มาเป็นพื้นฐานในการทดลอง เพื่อให้วิธีวิเคราะห์เหมาะสมกับเครื่องมืออุปกรณ์ที่ห้องปฏิบัติการมีอยู่และลดขั้นตอนให้รวดเร็วขึ้น โดยทำการทดลองปรับเปลี่ยน 3 เรื่อง เรื่องแรกเป็นการทดลองปรับเปลี่ยนสารที่ใช้ทำ standardize ซึ่งในการทดลองครั้งนี้ พบว่าสามารถที่จะใช้โลหะดีบุกบริสุทธิ์ (99.96%) และโลหะตะกั่วบริสุทธิ์ (99.98%) มาใช้เป็นสารสำหรับ standardize ได้ ทำให้ได้จุดยุติที่ชัดเจนมีค่าแน่นอน เรื่องที่สองได้เปลี่ยนวิธีการละลายตัวอย่างมาเป็นหลอมละลายตัวอย่างเพียงขั้นตอนเดียว เพื่อให้การวิเคราะห์รวดเร็วขึ้น ผลที่ได้จากการทดลองสามารถใช้แทนกันได้ และเรื่องสุดท้ายเป็นการปรับเปลี่ยนตัวไทแทรนต์จากไอโอดีนเป็นโพแทสเซียมไอโอเดต เนื่องจากโพแทสเซียมไอโอเดตถือเป็นสารมาตรฐานที่เป็นปฐมภูมิมีความเสถียรมากกว่า เก็บไว้ได้นาน สามารถเตรียมครั้งละมาก ๆ ได้ ช่วยให้ลดขั้นตอนการ standardize ลงได้ ซึ่งผลการทดลองสามารถใช้แทนกันได้

นอกจากนี้ยังได้ตรวจสอบความถูกต้องของวิธีวิเคราะห์ที่ปรับปรุงใหม่ โดยนำวิธีที่ปรับปรุงใหม่ไปวิเคราะห์วัสดุอ้างอิงรับรองที่ทราบค่าของดีบุก และตรวจสอบผลวิเคราะห์โดยหาค่าความคลาดเคลื่อนของผลวิเคราะห์ที่ระดับความเชื่อมั่น 95% ได้ค่าเฉลี่ยที่แท้จริงเท่ากับ 39.32 ± 0.020% ในขณะที่ค่ารับรองเท่ากับ 39.3 ± 0.1% ซึ่งถือว่าค่าที่วิเคราะห์ได้อยู่ในช่วงค่ารับรอง แสดงว่าวิธีที่ปรับปรุงใหม่นี้ให้ผลวิเคราะห์ที่มีความถูกต้องแม่นยำสูง

เอกสารอ้างอิง

กรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่, 2548, สถานการณ์แร่ในปีงบประมาณ 2546 : กลุ่มส่งเสริมวิสาหกิจเหมืองแร่, สำนักเหมืองแร่และสัมปทาน, กรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่ (http : www.dpim.go.th), 20 เมษายน 2548, 1 หน้า.

กฤษณา แก้วสวัสดิ์, 2547, สถานการณ์แร่/โลหะดีบุกของประเทศในรอบ 5 ปี : กลุ่มส่งเสริมและพัฒนาธุรกิจ, สำนักอุตสาหกรรมพื้นฐาน, กรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่ (http : www.dpim.go.th), 22 กันยายน 2547, 11 หน้า.

เดชนา ชุตินารา, 2526, โลหะกับประโยชน์ : ข่าวสารการธรณี, กรมทรัพยากรธรณี, ปีที่ 28, ฉบับที่ 11, หน้า 5-9.

มนตรี ตองอ่อน, 2543, การวิเคราะห์หาปริมาณดีบุกในสินแร่ดีบุกที่นำเข้ามาในราชอาณาจักร : กองวิเคราะห์, กรมทรัพยากรธรณี, 30 หน้า.

วรางค์ จินดานุภาพ, 2545, การวิเคราะห์ดีบุกในกากโลหะที่มีดีบุกเจือปน : กองวิเคราะห์, กรมทรัพยากรธรณี, 29 หน้า.

อนันต์ อรุณฤกษ์ดีกุล, 2538, การวิเคราะห์หาปริมาณดีบุก สำหรับสำรวจธรณีเคมี : กองวิเคราะห์, กรมทรัพยากรธรณี, หน้า 7.

อรอุมา คำแผลง, 2545, การศึกษาปรับปรุงวิธีวิเคราะห์ปริมาณดีบุกในตัวอย่างธรณีเคมี : กองวิเคราะห์, กรมทรัพยากรธรณี, 54 หน้า.

Japanese Industrial Association, 1982, Method for Determination of Tin in Ores : Japanese Industrial Standard JIS M 8127, 13 p.