



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ ชุดเครื่องวัดแก๊สโซฮอลล์สยาม: การพัฒนาต้นแบบพร้อม
ผลิตของชุดเครื่องวัดคุณภาพแก๊สโซฮอลล์ ชนิดเคลื่อนที่และชนิด
ใช้ในห้องปฏิบัติการ”

โดย ผศ.ดร. ดวงใจ นาคะปรีชา และคณะ

ตุลาคม 2553

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ “ชุดเครื่องวัดแก๊สโซฮอล์สยาม: การพัฒนาต้นแบบพร้อมผลิตของชุด
เครื่องวัดคุณภาพแก๊สโซฮอล์ ชนิดเคลื่อนที่และชนิดใช้ในห้องปฏิบัติการ”

คณะผู้วิจัย	สังกัด
1. ผศ.ดร.ดวงใจ นาคะปรีชา	มหาวิทยาลัยมหิดล
2. ดร. กาญจนา อุไรสินธุ์	มหาวิทยาลัยมหิดล
3. ดร. ณัฐชนน อมรธำมรงค์	NOAA, U. S. Department of Commerce
4. ดร. นवलละออ รัตนวิมานวงศ์	มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ
5. ดร. สมปอง ทองงามดี	มหาวิทยาลัยราชภัฏนครปฐม
6. ดร. ปิยะดา จิตรตั้งประเสริฐ	มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ
7. ดร.ณัฐวุฒิ เชิงชั้น	สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง
8. ดร. มะลิวรรณ อมตธงไชย	มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี
9. ดร. ชัชติภา บุญพะเนียด	สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ
10. ดร. ชุติมา มัชยัสต์สุข	มหาวิทยาลัยมหิดล
11. ดร. ศราวุธ ล้นวงษา	มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์
12. นางสาววิรวรรณ วัยวัฒน์	มหาวิทยาลัยมหิดล

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกว.ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

กิตติกรรมประกาศ

คณะนักวิจัยโครงการ ชุตเครื่องวัดแก๊สโซฮอลล์สยาม ฯ ขอขอบคุณ ฝ่ายวิชาการ สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) และ สำนักงานส่งเสริมวิสาหกิจขนาดกลางและขนาดย่อม (สสว.) ที่เล็งเห็นศักยภาพของโครงการวิจัย และได้ให้โอกาสที่มิวิจัยได้มีแสดงความสามารถเชิงวิชาการที่มีอยู่ ในการสร้างผลงานอันจะเกิดจะโครงการวิจัยนี้ ซึ่งจะมีประโยชน์อย่างยิ่งทั้งในเชิงเศรษฐกิจและสังคม และโครงการนี้จะมีส่วนช่วยสนับสนุนนโยบายภาครัฐบาลในด้านการใช้พลังงานทดแทนได้อย่างดีอีกด้วย หากได้รับการผลักดันเชิงนโยบายจากรัฐบาลให้มีการนำผลงานไปใช้ได้จริง นำโดยกรมธุรกิจพลังงาน กระทรวงพลังงาน

คณะนักวิจัยโครงการ ชุตเครื่องวัดแก๊สโซฮอลล์สยาม ฯ ขอขอบคุณทุนวิจัยสนับสนุนเบื้องต้นจาก ศูนย์นวัตกรรมทางเคมี: โครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาและการวิจัยทางเคมี (PERCH-CIC) สำหรับทุนค่าวัสดุและครุภัณฑ์บางส่วน และขอขอบคุณ คุณวันชัย มีศิริ ผู้จัดการทั่วไป บ. บางกอกไฮสแลป จำกัด และบริษัท ฯ สำหรับทุนวิจัยและความร่วมมือในงานวิจัยนี้ และโครงการวิจัย ฯ ขอขอบคุณแนะนำจาก บริษัท Ogawa & Co., Ltd. ประเทศญี่ปุ่นและการเอื้อเฟื้อสารเคมีบางส่วนคณะนักวิจัยโครงการ ชุตเครื่องวัดแก๊สโซฮอลล์สยาม ฯ ขอขอบคุณความอนุเคราะห์ต่าง ๆ จาก บริษัท ปตท. จำกัด (มหาชน) อาทิ การอนุเคราะห์คำแนะนำและการวัดเปรียบเทียบผลโดย ฝ่ายวิจัยเชื้อเพลิงและหล่อลื่น สถาบันวิจัยและเทคโนโลยี และน้ำมันเชื้อเพลิงจากคลังน้ำมันพระโขนง บริษัท ปตท. จำกัด (มหาชน) และจาก บริษัท บางจากปิโตรเลียม จำกัด (มหาชน) และ ขอขอบคุณคำแนะนำจาก กรมธุรกิจพลังงาน กระทรวงพลังงาน

คณะนักวิจัยโครงการ ชุตเครื่องวัดแก๊สโซฮอลล์สยาม ฯ ขอขอบคุณต้นสังกัดต่าง ๆ ของคณะนักวิจัย อันได้แก่ มหาวิทยาลัยมหิดล มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ และ มหาวิทยาลัยราชภัฏนครปฐม ที่ได้ให้การสนับสนุนแก่นักวิจัยในโครงการนี้ไม่ว่าจะเป็นทางตรงและทางอ้อม ทำให้มีงานวิจัยออกมาได้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

คณะนักวิจัยโครงการ ชุตเครื่องวัดแก๊สโซฮอลล์สยาม ฯ ขอขอบคุณ นักเรียนนักศึกษาของโครงการทุกคนที่ได้มีส่วนร่วมในการทำงานวิจัยนี้ ตลอดจนขอขอบคุณแหล่งทุนการศึกษาต่างของนักศึกษา เช่น ทุนโครงการปริญญาเอกกาญจนาภิเษก ทุนการศึกษาจาก PERCH-CIC ทุนเรียนดีระดับปริญญาตรี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล และ ทุน พสวท. เป็นต้น

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ : IUG5080024

ชื่อโครงการ : “ชุดเครื่องวัดแก๊สโซฮอล์สยาม: การพัฒนาต้นแบบพร้อมผลผลิตของชุดเครื่องวัดคุณภาพแก๊สโซฮอล์ ชนิดเคลื่อนที่และชนิดใช้ในห้องปฏิบัติการ”

หัวหน้าโครงการ : ผศ.ดร.ดวงใจ นาคะปรีชา

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล

E-mail Address: scdnc@mahidol.ac.th

ระยะเวลาโครงการ : 28 กันยายน 2550 ถึง 27 กันยายน 2552

โครงการนี้ได้พัฒนาเทคนิคใหม่ทั้งสิ้น 3 เทคนิคหลักด้วยกันเพื่อเป็นทางเลือกในการใช้สำหรับการควบคุมคุณภาพน้ำมันแก๊สโซฮอล์ ซึ่งแก๊สโซฮอล์นั้นผลิตจากการผสมเอทานอลกับน้ำมันเบนซินพื้นฐาน โดยเอทานอลถูกนำมาใช้ทดแทนสาร MTBE ในการเพิ่มเลขออกเทนเนื่องจากไม่มีความเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อมจากการใช้งาน ในประเทศไทยมีน้ำมันแก๊สโซฮอล์จำหน่ายแล้ว 3 ชนิดด้วยกัน คือ E10 E20 และ E85 ซึ่งมีการเติมเอทานอลลงไปปริมาณร้อยละ 10 20 และ 85 ตามลำดับ อย่างไรก็ตามปริมาณร้อยละเหล่านี้เปลี่ยนแปลงไปได้ระหว่างการขนส่งและเก็บรักษาเพื่อรอจำหน่าย ดังนั้นการเฝ้าระวังติดตามวัดปริมาณเอทานอลในแก๊สโซฮอล์จึงจำเป็นและสำคัญมากสำหรับการควบคุมคุณภาพเชื้อเพลิง

ในโครงการนี้เราได้พัฒนาเทคนิคการวัดเอทานอลแบบใหม่ได้สำเร็จจำนวน 3 เทคนิคด้วยกันซึ่งทุกเทคนิคล้วนให้ผลการวัดที่ถูกต้องและแม่นยำสูง เทคนิคแรกที่ได้พัฒนาขึ้นเป็นแบบชุดทดสอบภาคสนามซึ่งให้ผลการอ่านออกมาเป็นร้อยละของเอทานอลภายใน 2 นาทีอาศัยอัลเลริเมตรีแบบอัตโนมัติ ผลงานนี้ได้สร้างต้นแบบชุดทดสอบเคลื่อนที่ที่ได้เป็นผลสำเร็จ ชื่อ ชุดทดสอบภาคสนามสยามแก๊สโซฮอล์ (เอสจี-คิท) และได้ยื่นขอสิทธิบัตรแล้ว 1 เรื่อง เทคนิคที่สองเป็นการพัฒนาวิธีวัดแบบใหม่ที่สามารถฉีดตัวอย่างแก๊สโซฮอล์เข้าเครื่องวัดได้โดยตรง เอทานอลจะถูกสกัดลงชั้นน้ำยาเคมีและเกิดสารผลิตภัณฑ์ภายในท่อในชั้นน้ำที่ได้ติดตั้งตัวตรวจวัดแบบอัลเลริมิเตอร์เอาไว้ ผลงานนี้ได้ยื่นขอจดสิทธิบัตรแล้วพร้อมกับได้ผลิตเป็นต้นแบบชื่อ อินโนวาเอช-06 เทคนิคที่สามเป็นการใช้หลักการแพร่ของแก๊สแบบไอระเหยชนิดไร้เยื่อเลือกผ่านเพื่อวัดเอทานอลในแก๊สโซฮอล์ ผลงานนี้ได้ถูกตีพิมพ์แล้วในวารสารที่มี impact factor 2.648. และหลักการคล้ายกันนี้ได้นำไปขยายผลเพื่อพัฒนาเป็นเทคนิคใหม่ในการวัดปริมาณหินปูนในซีเมนต์แบบไม่ต้องเตรียมตัวอย่าง ซึ่งตีพิมพ์แล้วเช่นกันในวารสารที่มี impact factor 3.290 นอกจากนี้โครงการนี้ยังได้มีการผลิตนักวิจัยรุ่นใหม่จำนวน 8 คน บุคลากรวุฒิปริญญาเอกจำนวน 5 คน และ บุคลากรวุฒิปริญญาโทจำนวน 8 คน

Abstract

Project Code: IUG5080024

Project title: “Siam Gasohol Instruments: Development of Production-ready Prototypes of Series of Instruments for Quality Control of Gasohol Fuels Suitable for Field/Laboratory Uses”

Investigator: Assoc. Prof. Duangjai Nacapricha

Department of Chemistry, Faculty of Science, Mahidol University.

Email: scdnc@ahidol.ac.th

Project period: 28September 2007 to 27 September 2009

In this project, we developed 3 new techniques for quantitative analysis of ethanol in gasohol as part of the quality control for the production of this biofuel. Gasohol is a mixture of ethanol and based fuel. Ethanol acts as octane booster for gasohol and has been used to replace MTBE to make the fuel more environmentally friendly. In Thailand, there are three kinds of gasohol known as E10, E20 and E85 containing ethanol at 10, 20 and 85 %(v/v), respectively. However, after production, these percentages of ethanol may change during the transport and storage. Thus, close monitoring of ethanol content is strictly important.

We have developed 3 techniques for accurate and precise determination of ethanol in gasohol. The first technique is a test-kit format with automatic colorimetric reading of percentage of ethanol within 2 minutes. This mobile kit has been named ‘Siam Gasohol Kit’ (SG-Kit) and has been patent pending. The second technique is a flow technique with direct injection of sample. Ethanol is extracted to an aqueous reagent phase for online colorimetric detection of the product. This piece of work was also submitted for patent application. A prototype namely ‘Innova Eth-06’ was made. The third technique is based on use of ‘membraneless gas diffusion’ for development of a new technique for ethanol analysis in gasohol. This work has been published in a journal with impact factor of 2.648. The concept was extended to apply for direct analysis of calcium carbonate in cement. This work was published in a journal with impact factor of 3.290. From this project, we were able to produce new researchers 8 persons, personals with Ph. D.s 5 persons and personals with M. Sc. degrees 8 persons.

สารบัญ

บทนำ	1
วัตถุประสงค์	4
ผลการวิจัย :	
1. การศึกษาและพัฒนาเพื่อสร้างเครื่องต้นแบบผลิตภัณฑ์ชุดเครื่องมืออัตโนมัติ สำหรับตรวจวัดปริมาณเอทานอลในแก๊สโซฮอล์เพื่องานภาคสนาม	7
2. การศึกษาและพัฒนาเพื่อสร้างเครื่องต้นแบบสำหรับวัดปริมาณเอทานอลใน แก๊สโซฮอล์เพื่อใช้งานในห้องปฏิบัติการ	12
3. การศึกษาและพัฒนาเพื่อวิธีการวัดปริมาณเอทานอลในแก๊สโซฮอล์แบบใหม่ เพื่อใช้งานในห้องปฏิบัติการ	16
4. การพัฒนาการเพิ่มเติมจากหลักการการใช้อุปกรณ์การแพร่ของแก๊สแบบไมใช้ เยื่อเลือกผ่าน เพื่อวิธีการวัดปริมาณสารอื่น ๆ ที่สนใจ ในตัวอย่างของแข็งได้โดยตรง	21
เอกสารอ้างอิง	25
Output จากโครงการวิจัย	27
ภาคผนวก :	
1. Reprint ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติ จำนวน 2 เรื่อง (เอกสารแนบหมายเลข 1 – 2)	
2. การนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์ (เอกสารแนบหมายเลข 3 – 14)	
3. สิทธิบัตร (เอกสารแนบหมายเลข 15 – 16)	
4. ภาพรางวัล (เอกสารแนบหมายเลข 17 – 19)	
5. การเสนอผลงานในที่ประชุมวิชาการ (เอกสารแนบหมายเลข 20 – 21)	

บทนำ

ในปัจจุบัน ปัญหาการขาดแคลนน้ำมันเชื้อเพลิงได้ส่งผลกระทบต่อประเทศต่างๆทั่วโลก รวมถึงประเทศไทย ซึ่งมีการบริโภคน้ำมันเบนซินประมาณ 7,300 ล้านลิตรต่อปี โดยต้องนำเข้าน้ำมันเชื้อเพลิงทั้งน้ำมันดิบและน้ำมันสำเร็จรูปจากต่างประเทศคิดเป็นร้อยละ 85 ของปริมาณการจัดหาทั้งหมด (1) ปัญหาการขาดแคลนนี้ ทำให้เกิดวิกฤตการณ์ราคาน้ำมันเชื้อเพลิงที่สูงขึ้นอย่างต่อเนื่อง อีกทั้งน้ำมันเชื้อเพลิงที่ใช้ส่วนใหญ่ผลิตได้จากฟอสซิล ซึ่งเป็นทรัพยากรธรรมชาติที่มีอยู่ในปริมาณจำกัด และมีไม่เพียงพอต่อไปในอนาคต ดังนั้น ในหลายๆประเทศจึงมีความพยายามที่จะคิดค้นน้ำมันเชื้อเพลิงในรูปแบบใหม่ขึ้นมาเพื่อใช้ทดแทนน้ำมันเชื้อเพลิงที่ได้จากฟอสซิล สำหรับประเทศไทย กระทรวงพลังงานได้ประกาศให้ เอทานอลและไบโอดีเซล เป็นน้ำมันเชื้อเพลิงเหลวชีวภาพ Biofuel (2) โดยในส่วนของเชื้อเพลิงจากเอทานอลนั้นอาจใช้เป็นเชื้อเพลิงโดยตรงหรือใช้ผสมกับน้ำมันเชื้อเพลิงก็ได้ ซึ่งในปัจจุบัน ได้มีการนำเอทานอลที่ผลิตได้จากพืชผลทางการเกษตร เช่น อ้อยและมันสำปะหลัง มาผสมกับน้ำมันเบนซินพื้นฐาน ได้เป็นผลิตภัณฑ์น้ำมันเชื้อเพลิงแบบใหม่สำหรับยานยนต์ที่เรียกว่า “แก๊สโซฮอล์” ตามข้อกำหนดลักษณะและคุณภาพของน้ำมันเชื้อเพลิงแก๊สโซฮอล์ โดยกรมธุรกิจพลังงาน กระทรวงพลังงานนั้น น้ำมันแก๊สโซฮอล์ชนิด E10 ต้องมีเอทานอลผสมอยู่ร้อยละ 9 ถึง 10 โดยปริมาตร และน้ำมันแก๊สโซฮอล์ชนิด E20 ต้องมีเอทานอลผสมอยู่ร้อยละ 19 ถึง 20 (3) ซึ่งหากระดับเอทานอลไม่เป็นไปตามนี้ จัดว่าน้ำมันเชื้อเพลิงนั้นต่ำกว่าเกณฑ์มาตรฐานที่กำหนดไว้ ดังประกาศของกรมธุรกิจพลังงาน กระทรวงพลังงาน ดังปรากฏในราชกิจจานุเบกษา ปี พ.ศ. 2550 หน้า 51

การควบคุมให้ระดับเอทานอลเป็นไปตามที่กำหนดมีความจำเป็นอย่างมาก เนื่องจากเอทานอลนั้นนอกจากเป็นสารที่เติมลงไปเพื่อเป็นพลังงานทดแทนแล้ว ยังทำหน้าที่เป็นตัวเพิ่มค่าออกเทนของน้ำมันเชื้อเพลิงด้วย ซึ่งนั่นหมายถึงระดับเอทานอลมีผลโดยตรงกับค่าออกเทน ถ้าไม่ได้ตามที่ระบุไว้จะมีผลทางกฎหมาย และสุดท้ายทำให้น้ำมันแก๊สโซฮอล์ที่เติมให้กับยานยนต์นั้น ไม่เหมาะสมกับเครื่องยนต์ โดยเฉพาะอย่างยิ่ง ในกรณีที่เอทานอลมีระดับสูงเกินมาตรฐาน จะส่งผลกับรถยนต์โดยเฉพาะรุ่นเก่า ทำให้เกิดความผิดปกติในท่อเชื้อเพลิง ส่งผลให้เครื่องยนต์กระตุกหรืออาจดับได้เป็นบางครั้ง ซึ่ง**สาเหตุ**ที่อาจเกิดขึ้นได้ และทำให้**ระดับเอทานอลเปลี่ยนแปลง**ไปภายหลังการผลิตจนไม่ได้มาตรฐานสามารถสรุปได้ดังนี้

1. **การระเหย:** เนื่องจากทั้งน้ำมันเบนซินพื้นฐานและเอทานอลต่างก็เป็นสารระเหยง่าย ดังนั้นระหว่างการเก็บรักษาก่อนจำหน่าย หากต้องเก็บเป็นเวลานาน ระดับเอทานอลก็เปลี่ยนแปลงไปจากที่ระบุไว้ได้ ทำให้แก๊สโซฮอล์ไม่ได้มาตรฐาน
2. **การปนเปื้อนด้วยน้ำในถังเก็บทำให้เอทานอลลดลง:** เนื่องจากภายในถังเก็บน้ำมันของสถานีบริการ หรือแม้แต่คลังน้ำมัน อาจมีการปนเปื้อนของน้ำเข้าไปอยู่ภายในถัง ซึ่งเกิดจากการควบแน่นของไอน้ำด้านในถังเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิที่เย็นตัวลง จากนั้นน้ำจะรวมตัวอยู่ที่ระดับล่างสุดของถังเก็บเชื้อเพลิง เอทานอลในน้ำมันแก๊สโซฮอล์จะเคลื่อนตัวมาละลายในชั้นน้ำ (ปกติเอทานอลละลายในน้ำได้ดีกว่าน้ำมันมาก) ส่งผลให้ระดับเอทานอลในแก๊สโซฮอล์ลดลงกว่ามาตรฐานได้
3. **การปลอมปน:** เนื่องจากเอทานอลมีราคาที่ถูกกว่าน้ำมันเบนซินพื้นฐานที่ใช้เป็นส่วนผสมในการผลิตแก๊สโซฮอล์ ดังนั้นหากมีการเติมเอทานอลลงไปเองโดยสถานีบริการเพื่อลดต้นทุนก็ทำให้มีระดับเอทานอลมากกว่าปกติ ไม่ได้มาตรฐาน ซึ่งส่งผลเสียหลาย คือ ไม่เหมาะสมกับสภาพเครื่องยนต์ที่ประชาชนใช้อยู่ ตลอดจนเสียภาพพจน์ของบริษัทผู้ผลิตเชื้อเพลิง

การควบคุมคุณภาพน้ำมันเชื้อเพลิงในประเทศไทย ปกติดำเนินการโดยบริษัทผู้ผลิตน้ำมันเชื้อเพลิงเอง และโดยภาครัฐ คือ กรมธุรกิจพลังงาน กระทรวงพลังงาน โดยองค์กรเหล่านี้จะมีรถออกตรวจสอบคุณภาพน้ำมันเชื้อเพลิงทุกประเภทตามสถานีบริการต่างๆ อย่างสม่ำเสมอ วิธีการทั่วไปที่ใช้วัดระดับเอทานอลซึ่งทำในรถตรวจสอบ คือ การผสมแก๊สโซฮอล์กับน้ำภายในกระบอกตวง แล้ววัดปริมาตรของระดับน้ำที่เปลี่ยนแปลงไป การตรวจวัดแบบนี้มีความคลาดเคลื่อนสูง ด้วยสาเหตุจากสเกลระบุปริมาตรของกระบอกตวงนั้นไม่ละเอียดนัก การวัดด้วยวิธีนี้จึงไม่เหมาะสมนักกับช่วงของระดับเอทานอลสำหรับแก๊สโซฮอล์ที่ได้มาตรฐานดังกล่าวแล้ว

วิธีการวัดเอทานอลในแก๊สโซฮอล์แบบมาตรฐานสากลนั้น ต้องเครื่องมือขนาดใหญ่ คือ Gas chromatograph (GC) ด้วยวิธี ASTM D4815 (4) ซึ่งการวัดด้วย GC ให้ค่าความถูกต้องสูง และมีความคลาดเคลื่อนต่ำ แต่เครื่องมือนี้ไม่สามารถเคลื่อนย้ายหรือใส่ไปกับรถตรวจคุณภาพเคลื่อนที่ได้ จึงต้องรวบรวมเก็บตัวอย่างจากสถานีบริการทั่วประเทศแล้วส่งเข้าวัดในห้องปฏิบัติการเท่านั้น สถานีบริการจึงต้องรอเป็นเวลานานเพื่อทราบผลตรวจวัด นอกจากนี้ในระหว่างขนส่งและรอการตรวจสอบ ระดับเอทานอลอาจเปลี่ยนแปลงได้อีก ซึ่งก็เป็นการเพิ่มโอกาสที่จะรายงานผลผิดพลาดได้ ทำให้สถานีบริการเสียหายทางธุรกิจ

ปัจจุบันยังไม่มีอุปกรณ์ภาคสนามใดๆที่ใช้ได้สะดวกและอ่านค่าได้แม่นยำ เหมาะแก่การวัดปริมาณเอทานอลในแก๊สโซฮอลล์ วิธีการที่ใช้กันอยู่โดยทั่วไป ได้แก่การสุ่มเก็บตัวอย่างน้ำมันแก๊สโซฮอลล์จากสถานบริการน้ำมันทั่วประเทศ แล้วส่งกลับมาวิเคราะห์ที่ห้องปฏิบัติการในกรุงเทพมหานคร ด้วยเครื่องมือขนาดใหญ่ที่เรียกว่าแก๊สโครมาโทกราฟ (หรือ GC) ทำให้อาจใช้เวลาจนถึง 2-7 วันนับตั้งแต่เก็บตัวอย่างมาจนกระทั่งได้ผลการวิเคราะห์ เนื่องจากตัวอย่างที่ต้องการวัดปริมาณเอทานอลมีเป็นจำนวนมาก และเครื่อง GC เองก็สามารถใช้วัดค่าตัวแปรอื่นๆนอกจาก เอทานอลได้ด้วย ทำให้ปริมาณการใช้งานเครื่อง GC มีมากตามไปด้วยอันเป็นสาเหตุให้การวัดเอทานอลมักประสบปัญหาการได้ผลช้าไม่ทันต่อการแก้ไข หากมีค่าออกนอกเกณฑ์ไม่ได้มาตรฐาน หรือแก๊สโซฮอลล์ไม่เหมาะกับรถยนต์ เป็นต้น

คณะผู้วิจัยจึงได้สนใจจะพัฒนาชุดเครื่องมือสำหรับตรวจวิเคราะห์ปริมาณเอทานอลในแก๊สโซฮอลล์ เน้นเพื่องานภาคสนาม ที่เหมาะสำหรับใช้งานด้านการควบคุมคุณภาพ สามารถทราบผลการทดลองได้ทันที ณ สถานีบริการน้ำมัน มีวิธีการใช้งานที่ง่าย สะดวกและประหยัด นอกจากนี้ทางคณะผู้วิจัยก็ยังเล็งเห็นถึงความจำเป็นในการพัฒนาเครื่องมือวิเคราะห์สำหรับใช้ในห้องปฏิบัติการ เพื่อวัดปริมาณเอทานอลในแก๊สโซฮอลล์ เพื่อรองรับงานวิเคราะห์ที่ต้องการความถูกต้องสูงมากขึ้นจากงานภาคสนาม สามารถเทียบผลการวิเคราะห์ได้กับผลการวิเคราะห์จากเครื่อง GC แต่เครื่องมือที่พัฒนาขึ้นจะมีราคาที่ถูกลง และยังช่วยลดปริมาณงานวิเคราะห์ด้วยเครื่อง GC ทำให้ยืดอายุการทำงานของคอลัมน์ในเครื่อง GC ซึ่งต้องใช้เพื่องานวิเคราะห์อื่นๆ อีกมากและลดค่าบำรุงรักษาที่ค่อนข้างแพงอีกด้วย

การควบคุมคุณภาพของน้ำมันแก๊สโซฮอลล์ นอกจากต้องทำการตรวจวัดปริมาณเอทานอลแล้ว การวัดปริมาณน้ำที่ปนเปื้อนติดมากับเอทานอลที่เติมเข้าไปและอาจมีปริมาณเกินระดับมาตรฐาน นับเป็นอีกปัญหาหนึ่งที่สำคัญ เนื่องจากจะส่งผลกระทบต่อการทำงานของเครื่องยนต์โดยตรง งานวิจัยและพัฒนาห้ววัดปริมาณน้ำที่ปนเปื้อนในน้ำมันเชื้อเพลิง พบว่าเป็นที่ต้องการมาก แต่ยังไม่มียุติวิธีหรือเครื่องมือที่เหมาะสมที่เป็นที่ยอมรับใช้กันโดยทั่วไป คณะผู้วิจัยจึงได้มีความสนใจที่จะศึกษา และพัฒนาวิธีการวิเคราะห์ปริมาณน้ำ ในน้ำมันแก๊สโซฮอลล์และน้ำมันเชื้อเพลิงอื่นๆ ด้วย โดยคาดว่าจะการศึกษานี้จะเกิดประโยชน์กับอุตสาหกรรมน้ำมันภายในประเทศ และเป็นการสร้างพื้นฐานสำหรับสร้างนวัตกรรม และเทคโนโลยีใหม่ที่สอดคล้องโดยตรงกับความต้องการทางภาคอุตสาหกรรม

โดยสรุปจะเห็นว่า โครงการนี้จะพัฒนาองค์ความรู้ใหม่ที่มีประโยชน์สอดคล้องกับยุทธศาสตร์ชาติในเรื่องการควบคุมคุณภาพของพลังงานทดแทนเน้นเชื้อเพลิงแก๊สโซฮอลล์ โดยอาศัยความรู้อันเป็นนวัตกรรมใหม่ เพื่อใช้ในอุตสาหกรรมที่เกี่ยวข้องทั้งในโรงงานขนาดใหญ่ เช่น โรงงานผลิตน้ำมันแก๊สโซฮอลล์ บริษัทที่

จำหน่ายน้ำมันแก๊สโซฮอล์ หน่วยงานของทางราชการที่มีหน้าที่กำกับดูแลคุณภาพน้ำมันแก๊สโซฮอล์ และนอกจากนี้ ก็จะเน้นประโยชน์กับอุตสาหกรรมขนาดเล็กและขนาดกลาง เช่น บริษัทผลิตเครื่องมือตรวจวัด ที่จะมีผลิตภัณฑ์ที่น่าสนใจจำหน่ายทั้งในประเทศและส่งออกต่างประเทศเพื่อให้มีความก้าวหน้าอย่างมั่นคงในการพัฒนาประเทศชาติได้อีกทางหนึ่ง

วัตถุประสงค์

1. สร้างองค์ความรู้และนวัตกรรมใหม่เพื่อให้เกิดประโยชน์แก่การควบคุมคุณภาพของเชื้อเพลิงที่เป็นพลังงานทางเลือกที่ใช้น้ำมันแก๊สโซฮอล์ เพื่อรองรับความต้องการของทางราชการและบริษัทผู้ผลิตน้ำมันที่ต้องการเครื่องมือที่มีประสิทธิภาพสูง ใช้งานง่าย ขนาดเล็ก พกพาได้สะดวก เหมาะแก่การติดตามตรวจสอบคุณภาพทั้งนอกและในห้องปฏิบัติการ ซึ่งสามารถแบ่งเป็นวัตถุประสงค์ย่อยดังนี้

1.1 วิจัยและพัฒนาเพื่อสร้างเครื่องต้นแบบผลิตภัณฑ์และจดสิทธิบัตร ชุดเครื่องมืออัตโนมัติสำหรับตรวจวัดปริมาณเอทานอลในแก๊สโซฮอล์เพื่องานภาคสนาม สามารถให้ผลการทดลองได้ทันที ที่สถานีบริการ ใช้งานได้ง่าย และมีราคาไม่แพง ต้นแบบนี้จะเป็นนวัตกรรมใหม่ในการวิเคราะห์เอทานอลในแก๊สโซฮอล์ที่ใช้องค์ความรู้จากในประเทศในการผลิต และจะเป็นโอกาสในการสร้างผลิตภัณฑ์ออกไปขายต่างประเทศด้วย

1.2 วิจัยและพัฒนาเพื่อสร้างเครื่องต้นแบบและจดสิทธิบัตรเครื่องมือวัดปริมาณเอทานอลในแก๊สโซฮอล์ เพื่อใช้งานในห้องปฏิบัติการ ซึ่งจะพัฒนาให้มีประสิทธิภาพสูงและสามารถใช้ทดแทนเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟีที่ใช้อยู่ในปัจจุบัน โดยคาดว่าเครื่องมือที่จะพัฒนาเป็นแบบระบบอัตโนมัติ ใช้งานง่าย สะดวก รวดเร็ว และมีความถูกต้องสูง นอกจากนี้ยังมีราคาไม่สูง และมีแนวโน้มในการนำไปผลิตใช้เองภายในประเทศไม่ต้องนำเข้า

1.3 ศึกษาและพัฒนาหลักการทำหัววัดแบบใหม่ในลักษณะเซนเซอร์เพื่อวัดปริมาณน้ำที่ปนเปื้อนในน้ำมันแก๊สโซฮอล์ เพื่อใช้องค์ความรู้นี้เป็นพื้นฐานในการนำไปใช้สร้างนวัตกรรม เพื่อทำหัววัดขนาดเล็กต่อไป

2. เพื่อเป็นการพัฒนาและเตรียมกำลังคนให้มีความรู้ ความชำนาญในการวิจัยและพัฒนาเทคโนโลยีใหม่ๆ ให้กับภาคอุตสาหกรรม การผลิตอุปกรณ์เครื่องวัดที่ใช้ในงานอุตสาหกรรมใหญ่ๆ จะได้มีกำลังคนรองรับงานในส่วนนี้ซึ่งกำลังคนเหล่านี้ โครงการฯ มีการเตรียมการเพื่อรองรับได้ทุกระดับ คือ ระดับปริญญาตรี โท และเอก รวมถึงระดับนักวิจัยรุ่นใหม่ที่เป็นอาจารย์นักวิชาการทำงานด้านการเรียนการสอนและการวิจัยในมหาวิทยาลัย

3. เพื่อตอบสนองความต้องการด้านเทคโนโลยีการผลิตเครื่องมือที่ยังมีช่องว่างทางธุรกิจที่ภาคอุตสาหกรรมขนาดเล็กและขนาดกลางสามารถนำองค์ความรู้จากมหาวิทยาลัยไปแปลงเป็นผลิตภัณฑ์ของตนเองได้ซึ่งน่าจะเห็นการเพิ่มสมรรถนะการแข่งขันทางการค้าจากภาคอุตสาหกรรมไทยในตลาดโลกได้

การทบทวนวรรณกรรม/สารสนเทศ (information) ที่เกี่ยวข้อง

การวิเคราะห์ปริมาณเอทานอลในน้ำมัน

1) การวิเคราะห์โดยอาศัยหลักการแก๊สโครมาโทกราฟี

การวิเคราะห์หาปริมาณเอทานอลในน้ำมันนั้น วิธีที่ใช้เป็นวิธีมาตรฐาน สำหรับ American Standard and Testing Method (ASTM) ได้แก่ วิธีแก๊สโครมาโทกราฟี (4) ที่ใช้เครื่องตรวจวัดชนิด Thermal conductivity หรือชนิด Flame ionization อย่างใดอย่างหนึ่งก็ได้ โดยคอลัมน์สำหรับการวิเคราะห์เป็นประเภท WCOT Methyl Silicone ซึ่งวิธีนี้จะทำการฉีดตัวอย่างน้ำมันแก๊สโซฮอล์ปริมาตร 1-3 ไมโครลิตร โดยปริมาตรที่ฉีดนี้สามารถปรับได้เพื่อให้ตรวจวัดปริมาณเอทานอลในช่วงความเข้มข้นตั้งแต่ร้อยละ 0.1 ถึง 12.0 โดยมวล วิธีนี้ให้ Retention time ของเอทานอลอยู่ที่ 3.3 นาที

นอกจากวิธีการใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีแล้ว ยังพบว่า มีรายงานการวิเคราะห์ปริมาณเอทานอลด้วยเทคนิคคลิควิดโครมาโทกราฟีอีกด้วย โดยเมื่อปี ค.ศ. 1984 M. Zinbo (6) ได้เสนอการใช้เทคนิค Size exclusion ร่วมกับเทคนิค adsorption chromatography ขึ้น เพื่อวิเคราะห์ปริมาณเอทานอลในน้ำมันแก๊สโซลีนที่ผสมแอลกอฮอล์ วิธีนี้ใช้คอลัมน์ประเภท Ultrastaygel โดยมีโทลูอินเป็น mobile phase และใช้เครื่องวัดค่าดัชนีความหักเหเป็นหน่วยตรวจวัด ซึ่งวิธีนี้สามารถแยกแอลกอฮอล์ประเภท C1-C3 รวมถึงน้ำออกจากกันได้และช่วงความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์ได้คือความเข้มข้นร้อยละ 0.005 โดยปริมาตร โดยในส่วนของเอทานอลนั้นมี retention time ที่ 21.38 นาที

2) การวิเคราะห์โดยอาศัยหลักการทางสเปกโตรสโกปี

หลักการทางสเปกโตรสโกปีเป็นอีกหลักการหนึ่ง ซึ่งได้ถูกนำมาประยุกต์ใช้เพื่อวิเคราะห์หาปริมาณเอทานอลในน้ำมัน การวิเคราะห์ในลักษณะนี้ อาศัยการตรวจวัดอันตรกิริยาที่เกิดขึ้นเมื่อโมเลกุลของเอทานอลได้รับพลังงานจากคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าในช่วงต่างๆ โดยเมื่อปี ค.ศ. 1981 D. R. Battiste และคณะ (7) ได้เสนอการนำคลื่น Infrared (IR) ไปวิเคราะห์หาปริมาณเอทานอลในตัวอย่างน้ำมันแก๊สโซฮอล์ โดยเสนอให้ติดตามสัญญาณของเอทานอลที่เลขคลื่น 880 cm^{-1} เนื่องจากที่เลขคลื่นนี้ไม่ปรากฏสัญญาณของแอลกอฮอล์ประเภทอื่นๆ (ได้แก่ เมทานอล ไอโซโพรพานอล และบิวทานอล)

ต่อมาในปี ค.ศ. 2003 L. S. Mendes และคณะ (8) ได้ประยุกต์ใช้เทคนิค Fourier transform near infrared (FT-NIR) รวมถึงเทคนิค Raman spectroscopy เพื่อวิเคราะห์หาปริมาณเอทานอลในเชื้อเพลิงเอทานอล ซึ่งพบว่าทั้งสองวิธีให้ผลลัพธ์วิเคราะห์ใกล้เคียงกับผลลัพธ์ที่ได้จากเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี และในปีเดียวกันนี้ Z. M. Xiang และคณะ (9) ได้เสนอการใช้เทคนิค FT-NIR เพื่อวิเคราะห์หาปริมาณเอทานอลเช่นเดียวกัน แต่ประยุกต์ใช้กับตัวอย่างน้ำมันแก๊สโซฮอล์

นอกจากช่วงคลื่น IR แล้ว ยังพบว่ามียกยบายกลุ่มใช้ช่วงคลื่น visible เพื่อนำใช้วิเคราะห์หาปริมาณเอทานอลในน้ำมันอีกด้วย โดยเมื่อปี ค.ศ. 2004 E. M. Alahdeff และคณะ (10) ได้พัฒนาการตรวจวัดทางสีโดยใช้คอลัมน์ขนาดเล็กพร้อมกับเทคนิควิเคราะห์แบบ Flow injection analysis (FIA) (11) โดยในคอลัมน์ดังกล่าวจะบรรจุเม็ดแก้วขนาดเล็กซึ่งถูกตรึงด้วยเอนไซม์แอลกอฮอล์ดีไฮโดรจีเนส สารตัวกลางที่ผ่านออกจากคอลัมน์นี้จะไปทำปฏิกิริยากับ phenol และ 4-aminophenazone เพื่อให้เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีสีแดงซึ่งสามารถดูดกลืนแสงได้ในช่วง visible ที่ความยาวคลื่น 555 นาโนเมตร จากวิธีนี้พบว่าสามารถนำไปวิเคราะห์หาปริมาณเอทานอลในตัวอย่างเชื้อเพลิงชีวภาพ และน้ำมันแก๊สโซฮอล์ได้ โดยช่วงความเข้มข้นของเอทานอลที่สามารถวิเคราะห์ได้คือ 0.05 ถึง 1.5 กรัมเอทานอลต่อลิตร ต่อมาในปี ค.ศ. 2005 กลุ่มนักวิจัยเดิม (12) ได้อาศัยหลักการเดียวกันไปใช้วิเคราะห์หาปริมาณเอทานอลในน้ำมันแก๊สโซฮอล์แต่ใช้เทคนิค Sequential injection analysis (13) แทน FIA โดยพบว่าวิเคราะห์เอทานอลในแก๊สโซฮอล์ได้ในช่วงความเข้มข้น 10.0 ถึง 238.9 กรัมเอทานอลต่อลิตร

3) การวิเคราะห์โดยอาศัยหลักการอื่นๆ

นอกจากการวิเคราะห์หาปริมาณเอทานอลในตัวอย่างน้ำมัน โดยอาศัยหลักการดังกล่าวข้างต้นซึ่งเหมาะสำหรับการวิจัยในห้องปฏิบัติการแล้ว ยังมีกลุ่มนักวิจัย ที่นำเสนอวิธีวิเคราะห์เอทานอลในตัวอย่างน้ำมันแบบภาคสนาม โดยอาศัยหลักการวิเคราะห์แบบอื่นๆอีกด้วย โดยในปี D. A. Reed และคณะ (14) ได้นำเสนอสิ่งประดิษฐ์ที่อาศัยหลักการละลายและการสกัด เพื่อใช้วิเคราะห์หาปริมาณเอทานอลในตัวอย่างน้ำมัน โดยสิ่งประดิษฐ์ดังกล่าวมีลักษณะคล้ายกระบอกตวงที่มีจุกปิด วิธีการทดลองทำได้โดย เปิดตัวอย่างน้ำมันและน้ำใส่กระบอกตวงปิดจุก แล้วจึงเขย่าเพื่อสกัดให้เอทานอลในชั้นน้ำมันละลายลงสู่ชั้นน้ำ จากนั้นจึงตั้งทิ้งไว้เพื่อให้เกิดการแยกชั้นของน้ำมันและน้ำอย่างสมบูรณ์แล้วจึงวัดปริมาตรของชั้นน้ำที่เปลี่ยนแปลงไปเพื่อนำไปคำนวณหาปริมาณเอทานอลต่อไป

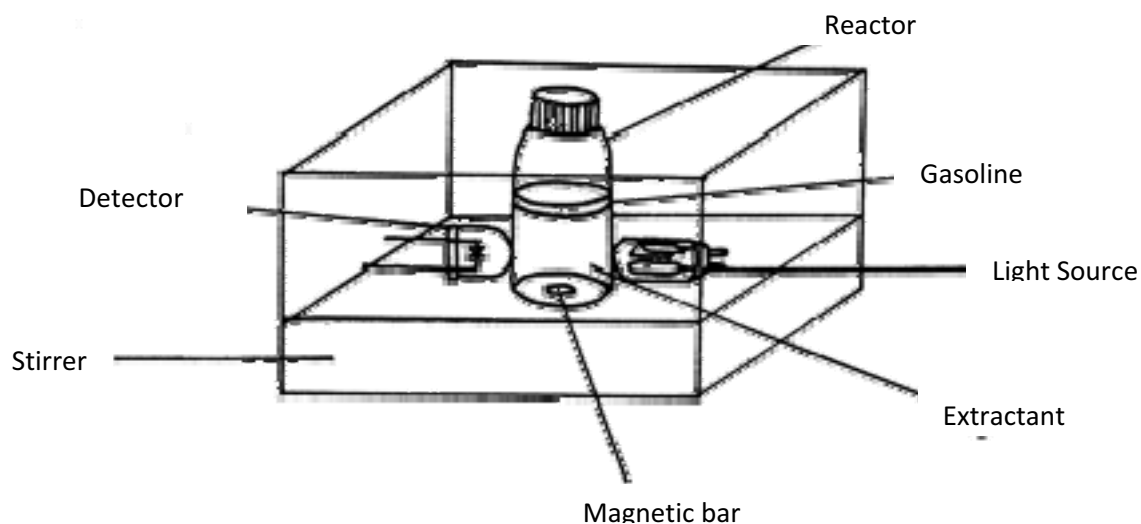
ผลการวิจัย

1. การศึกษาและพัฒนาเพื่อสร้างเครื่องต้นแบบผลิตภัณฑ์ชุดเครื่องมืออัตโนมัติ สำหรับตรวจวัดปริมาณเอทานอลในแก๊สโซฮอล์เพื่องานภาคสนาม

หลักการ

หลักการในการพัฒนาเครื่องต้นแบบผลิตภัณฑ์ชุดเครื่องมืออัตโนมัติ สำหรับตรวจวัดปริมาณเอทานอลในแก๊สโซฮอล์เพื่องานภาคสนาม จะใช้หลักการในการสกัดเอทานอลจากน้ำมัน เข้าสู่ชั้นน้ำยาสกัดด้วยการคน ซึ่งเกิดจากการทำงานควบคู่กันระหว่างแท่งแม่เหล็กขนาดเล็ก และเครื่องกวนสารชนิดแม่เหล็ก จากนั้นเอทานอลที่สกัดออกมาจะทำปฏิกิริยากับน้ำยาสกัดเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ที่สามารถดูดกลืนแสงที่ให้มาจากแหล่งกำเนิดแสง ค่าการดูดกลืนแสงที่อ่านได้จะถูกนำมาประมวลเป็นค่าผลลัพธ์วิเคราะห์

การสกัดและตรวจวัดปริมาณ โดยใช้เครื่องมือตามการประดิษฐ์นี้ สามารถทำให้การสกัดและตรวจวัดเป็นไปอย่างต่อเนื่องและควบคุมให้เป็นแบบอัตโนมัติได้ เนื่องจากได้ออกแบบให้เครื่องมือมีทั้งแหล่งกำเนิดแสง ส่วนตรวจวัดค่าการดูดกลืนแสง และเครื่องกวนสาร อยู่ภายในเครื่องเดียวกัน ดังแสดงในรูปที่ 1



รูปที่ 1 ภาพวาดแสดงการจัดเรียงชิ้นงานต่างๆ ภายในเครื่องตรวจวัดปริมาณเอทานอลเพื่องานภาคสนาม

ผลการทดลอง

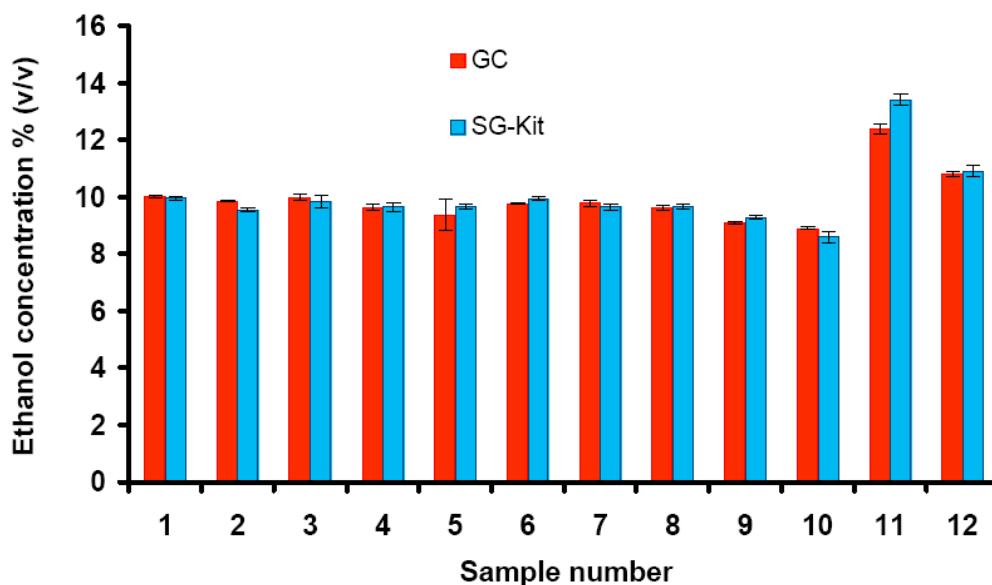
พบว่าหลักการดังกล่าวไว้นั้นเหมาะสมที่จะใช้พัฒนาต่อไปเป็นชุดเครื่องมือภาคสนาม และได้ทดลองสร้างต้นแบบแล้ว โดยให้ชื่อผลิตภัณฑ์ว่า ชุดทดสอบภาคสนามสยามแก๊สโซฮอล์ (Siam Gasohol Kit หรือ SG-Kit) รายละเอียดคู่มือเอกสารในภาคผนวก specification) ซึ่งผลการวิจัยในส่วนนี้สรุปได้ดังนี้

1.1. ได้พัฒนาต้นแบบของชุดเครื่องวัดแก๊สโซฮอล์สยาม หรือ Siam Gasohol Kit (SG-Kit) ของชุดเครื่องวัดคุณภาพแก๊สโซฮอล์ชนิดเคลื่อนที่ แล้วดัดสรุปคุณลักษณะ (specification) ในเอกสารแสดงในภาคผนวก ซึ่งชุดเครื่องวัดนี้ได้พัฒนาให้ใช้ได้กับทั้ง E10 และ E20 ทุกประเภทออกเทน (91 และ 95) รูปที่ 2 แสดงต้นแบบชุดเครื่องวัด SG-Kit



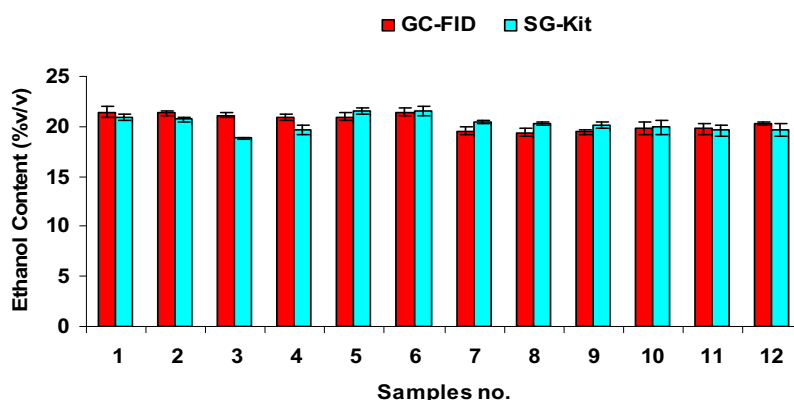
รูปที่ 2 แสดงชุดเครื่องมือ อุปกรณ์ของชุดทดสอบภาคสนามสยามแก๊สโซฮอล์ (Siam Gasohol Kit หรือ SG-Kit) ซึ่งให้ผลการอ่านระดับเอทานอลเร็วมากภายใน 2 นาที

1.2. ได้ทำการ validate ชุดเครื่องวัด SG-Kit นี้ โดยได้รับความอนุเคราะห์จาก ฝ่ายวิจัยเชื้อเพลิงและหล่อลื่น สถาบันวิจัยและเทคโนโลยี ปตท. ทำการวัดระดับเอทานอลเปรียบเทียบตัวอย่างแก๊สโซฮอล์ที่เก็บจากสถานีบริการจำนวน 12 แห่ง โดยเทียบกับผลการวัดด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (GC) ด้วยวิธีมาตรฐาน ASTM เฉพาะกับตัวอย่าง E10 พบว่า SG-Kit ให้ผลการอ่านที่ไม่แตกต่างอย่างมีนัยสำคัญกับวิธีมาตรฐาน (รูปที่ 3) แสดงว่า SG-Kit มี accuracy ดีมาก และ SG-Kit ยังให้ค่า precision ใกล้เคียงกับวิธีทาง GC แบบที่ใช้ตาม มาตรฐาน ASTM อีกด้วย



รูปที่ 3 ผลการวิเคราะห์ระดับเอทานอลในแก๊สโซฮอล์จำนวน 12 ตัวอย่างที่เก็บจากสถานีบริการต่าง ๆ (บริษัทผู้ผลิตต่างกัน) โดยเทียบผลการวิเคราะห์จาก SG-Kit กับ วิธีมาตรฐาน ASTM ด้วย GC ซึ่งอนุเคราะห์ทำการวัดโดย ฝ่ายวิจัยเชื้อเพลิงและหล่อลื่น สถาบันวิจัยและเทคโนโลยี บริษัท ปตท. (จำกัด) มหาชน ไม่แตกต่างอย่างมีนัยสำคัญ โดย paired t-test ที่ระดับความเชื่อมั่น 95%

1.3. ได้ทำการ validate ชุดเครื่องวัด SG-Kit นี้ กับตัวอย่าง E20 เพิ่มเติม นี้ โดยทำการวัดระดับเอทานอลเปรียบเทียบตัวอย่างแก๊สโซฮอล์จำนวน 12 ตัวอย่าง เทียบกับผลการวัดด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ (GC) พบว่า SG-Kit ให้ผลการอ่านที่ไม่แตกต่างอย่างมีนัยสำคัญกับวิธีมาตรฐาน (รูปที่ 4) แสดงว่า SG-Kit มี precision ดีมาก และ ยังให้ค่าวิเคราะห์ใกล้เคียงกับวิธีทาง GC แบบที่ใช้ตาม มาตรฐาน ASTM อีกด้วย



รูปที่ 4 ผลการวิเคราะห์ระดับเอทานอลในแก๊สโซฮอล์ E20 โดยเทียบผลการวิเคราะห์จาก SG-Kit กับ GC ให้ผลไม่แตกต่างอย่างมีนัยสำคัญ โดย paired t-test ที่ระดับความเชื่อมั่น 95%

1.4. ออกแบบบรรจุภัณฑ์สำหรับต้นแบบที่พัฒนาขึ้น เพื่อให้สามารถพกพาได้สะดวก สามารถป้องกันการกระแทกได้ โดยออกแบบให้อุปกรณ์ทุกชิ้นบรรจุในกระเป๋าตัดพิเศษ ได้ออกแบบเป็น 2 รุ่น (ตามภาพในรูปที่ 5-6) ตามคำแนะนำของกรมธุรกิจพลังงาน กระทรวงพลังงาน และ บริษัท ปตท. (จำกัด) มหาชน ซึ่งเป็นที่ปรึกษาโครงการวิจัยนี้ ผลงานผลิตและจำหน่ายแล้วภายใต้ ศูนย์ประยุกต์และบริการวิชาการ มหาวิทยาลัยมหิดล

1) รุ่น FIRST Exclusive Class

กระเป๋าหิ้วขนาดใหญ่ แข็งแรง ทนทานต่อการกระแทกและแรงเสียดทาน เหมาะแก่การพกไปกับรถตรวจวัด แม้เดินทางผ่านที่ทุรกันดาร พื้นถนนไม่เรียบและมีการกระเทือนมาก

วัดได้ถึง 7 สถานีบริการ/เที่ยว

ก)



ข)



รูปที่ 5 รูปถ่ายแสดงชุด SG-Kit รุ่น FIRST Exclusive Class

ก) รูปถ่าย เมื่อประกอบเรียบร้อยแล้ว พร้อมพกพา เพื่อการใช้งานภาคสนาม

ข) รูปถ่าย ขณะแยกชิ้นส่วนแต่ละชั้น เพื่อแสดงรายละเอียดภายใน

- 2) รุ่น FIRST Spacy Class
กระเป๋าหิ้วชนิดแบ่ง 2 กระเป๋าเล็ก
สำหรับเนื้อที่จำกัดในการพกพา
ภายในกระเป๋าบรรจุอุปกรณ์และสารเคมีสำหรับ วัดได้ 1 สถานีบริการ/เที่ยว
สามารถเพิ่มจำนวนสถานีบริการที่ตรวจวัดได้ โดยการพกอุปกรณ์ย่อย ต่างหากด้วยได้



รูปที่ 6 รูปถ่ายแสดงชุด SG-Kit รุ่น FIRST Spacy Class

หมายเหตุ ได้ดำเนินการขึ้นต้นเพื่อทดลองจำหน่าย ผลิตรถยนต์ในข้อ 1.4) โดยจัดตั้งโครงการผลิตและจำหน่ายเครื่องมือและน้ำยาทดสอบเชื้อเพลิง ภายใต้การดำเนินการของศูนย์ประยุกต์และบริการวิชาการ มหาวิทยาลัยมหิดล และได้จัดจำหน่ายไปแล้ว 1 เครื่องให้แก่ ฝ่ายวิจัยเชื้อเพลิงและหล่อลื่น สถาบันวิจัยและเทคโนโลยี ปตท.

- 1.5. ดำเนินการประชาสัมพันธ์ และทดสอบความคิดเห็นของกลุ่มเป้าหมายที่มีต่อผลิตภัณฑ์ โดยการจัดประชาสัมพันธ์ที่กรมธุรกิจพลังงาน กระทรวงพลังงาน และทหารเรือ

2. การศึกษาและพัฒนาเพื่อสร้างเครื่องต้นแบบสำหรับวัดปริมาณเอทานอลในแก๊สโซฮอล์เพื่อใช้งานในห้องปฏิบัติการ

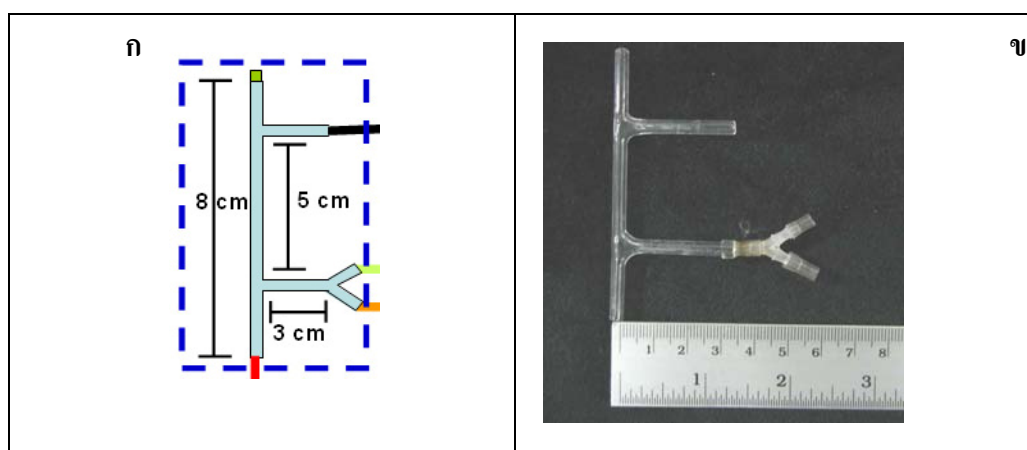
หลักการ

หลักการในการพัฒนาวิธีการวิเคราะห์ปริมาณเอทานอลในแก๊สโซฮอล์ชนิดใช้งานในห้องปฏิบัติการนี้ จะอาศัยหลักการไหลของของเหลว ทั้งการนำส่งน้ำมันและน้ำยาสกัดเข้าสู่ระบบภายในตัวเครื่อง ทำให้ทำงานในลักษณะอัตโนมัติได้ และนอกจากนี้ การทำงานจะอาศัยกลไกจากอุปกรณ์หลักที่ออกแบบพิเศษ “Eth-Extractor” (รูปที่ 4) เมื่อใช้งานภายในเครื่องมือที่มีการไหลของของเหลว จะทำให้เกิดกระบวนการต่าง ๆ อย่างอัตโนมัติ โดยกระบวนการเหล่านี้ แบ่งออกเป็น 3 ส่วน คือ

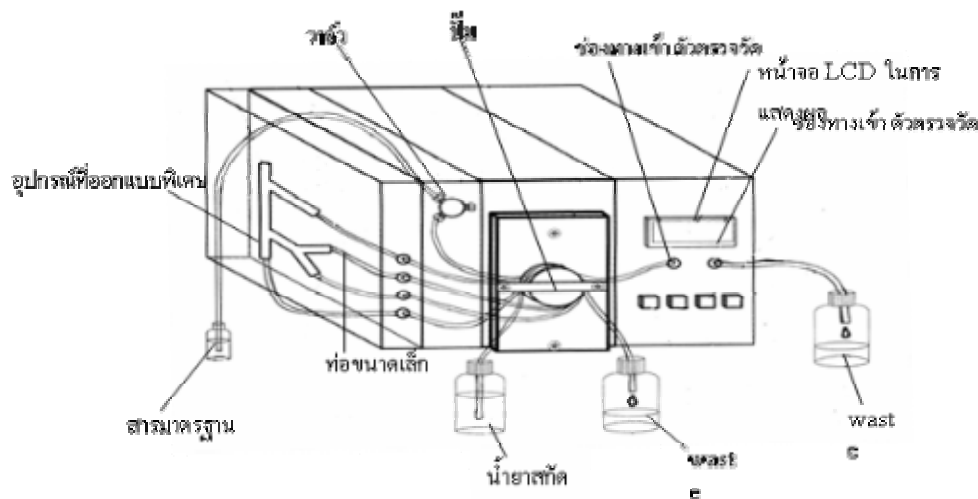
ส่วนที่ 1 คือ ส่วนที่เกิดการสกัดเอทานอลจากน้ำมันเข้าสู่น้ำยาสกัดและเกิดการผสมของสาร พร้อมทั้งเกิดปฏิกิริยาเคมีได้เป็นสารผลิตภัณฑ์

ส่วนที่ 2 คือ ส่วนที่แยกน้ำมันเชื้อเพลิงออกจากน้ำยาเคมี เพื่อไม่ให้น้ำมันเข้ากระบวนการวัดค่าการดูดกลืนแสงในชั้นน้ำยาเคมี

ส่วนที่ 3 คือ ส่วนตรวจวัดค่าการดูดกลืนแสงของสารผลิตภัณฑ์ซึ่ง ได้ออกแบบให้อยู่ภายในตัวเครื่องที่ทำการบันทึกค่าการดูดกลืนแสงอย่างต่อเนื่องตลอดเวลา



รูปที่ 7 อุปกรณ์ “Eth-Extractor” ออกแบบสำหรับการสกัดเอทานอลอย่างต่อเนื่อง และเกิดปฏิกิริยาไปพร้อม ๆ กัน (ก) ไดอะแกรม (ข) แสดงภาพถ่ายอุปกรณ์จริง



รูปที่ 8 แสดงแผนการจัดวางอุปกรณ์ต่าง ๆ เพื่อประกอบเป็นเครื่องมือวิเคราะห์ปริมาณเอทานอลในแก๊สโซฮอล์ชนิดใช้งานในห้องปฏิบัติการ โดยการทำงานของปั๊ม และวาล์วจะทำงาน

ตามคำสั่งที่เขียนไว้ในตัวควบคุมและประมวลผลขนาดเล็ก ซึ่งบรรจุอยู่ในตัวเครื่อง โดยที่ตัวควบคุมและประมวลผลนี้ใช้งานกับวงจรเพื่อให้การทำงานทุกอย่างภายในตัวเครื่องวัดเป็นแบบอัตโนมัติทั้งหมด

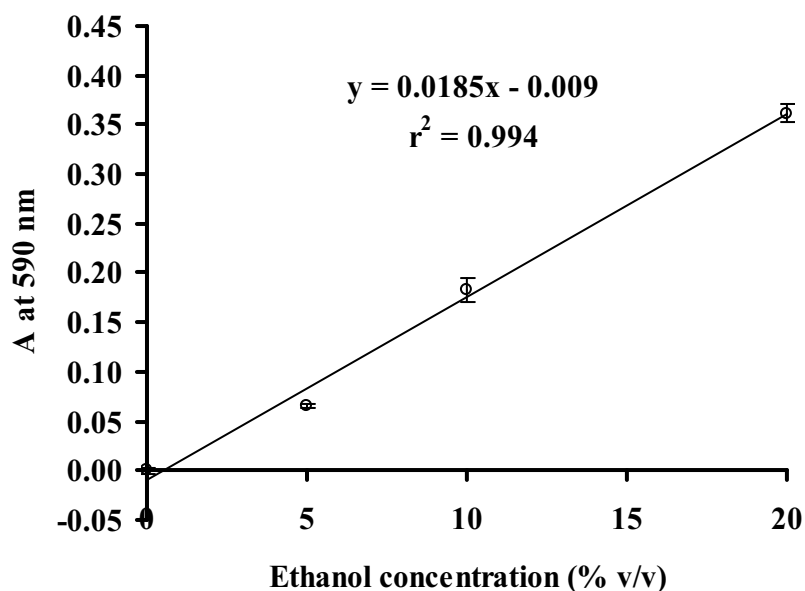
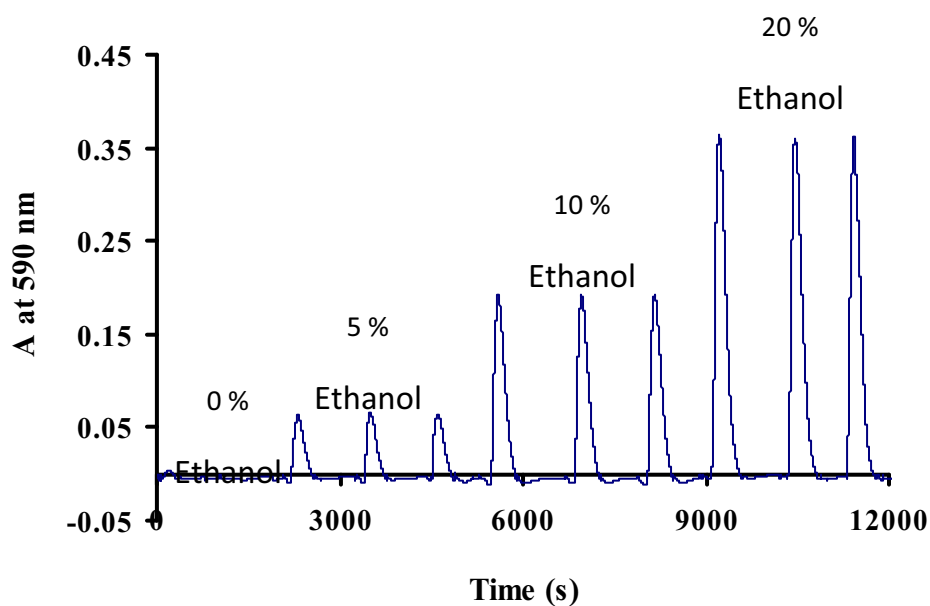
ผลการทดลอง

ได้สร้างเครื่องต้นแบบสำหรับวิเคราะห์ปริมาณเอทานอลในแก๊สโซฮอล์ชนิดใช้งานในห้องปฏิบัติการขึ้น เมื่อได้ทำการปรับให้สภาวะการทดลองเหมาะสมแล้ว ซึ่งต้นแบบดังกล่าวได้ให้ชื่อว่า Gasohol Meter รุ่น Innova-Eth 06 (รูปที่ 9)



รูปที่ 9 ภาพแสดงอุปกรณ์ต้นแบบเครื่องวัดเอทานอลในแก๊สโซฮอล์ Gasohol Meter รุ่น Innova-Eth 06 สำหรับใช้ในห้องปฏิบัติการ

ได้ทดสอบการใช้งานมิเตอร์ดังกล่าวพบว่าให้สัญญาณในการบันทึกบนคอมพิวเตอร์ ดังปรากฏเป็น signal profile ดังตัวอย่างในรูปที่ 10ก และ พบว่ากราฟมาตรฐานมีความสัมพันธ์เชิงเส้นที่ดีกับความเข้มข้นในหน่วย %(v/v) ethanol ในแก๊สโซฮอล์ดังผล ในรูปที่ 10ข และเมื่อทำการทดสอบเครื่องดังกล่าวก็พบว่าสามารถวิเคราะห์ห้ปริมาณเอทานอลในแก๊สโซฮอล์ได้ผลสอดคล้องกับวิธีการวัดด้วยเครื่อง GC โดยไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ ซึ่งแสดงว่ามิเตอร์ดังกล่าวนี้เหมาะสมที่จะใช้วัดปริมาณเอทานอลในแก๊สโซฮอล์



รูปที่ 10 (ก) แสดง signal profile ที่ได้จากการดูดสารมาตรฐานเอทานอล เข้มข้น 0-20 %(v/v) และทำการวัดจากมิเตอร์ที่พัฒนาขึ้น (ข) แสดงกราฟมาตรฐานพร้อม calibration equation และ linear regression

ตารางที่ 1 เปรียบเทียบ คุณลักษณะ ระหว่าง GC และ มิเตอร์สำหรับวัดปริมาณเอทานอล

คุณลักษณะ	GC	มิเตอร์ วัดethanol
1. ต้นทุนเครื่องมือ(บาท)	แพง (2,000,000)	ถูก (100,000)
2. ขนาดของเครื่องมือ (กxยxส) ซม ³	ใหญ่ (150x150x150) ซม ³	กะทัดรัด (~10.2x~25.4 x~14.0)ซม ³
3. ค่าใช้จ่ายต่อการวิเคราะห์ 1 ครั้ง (บาท)	สูง (500-2,000)	ต่ำ (~25)
4. ค่าดูแลรักษาเครื่องมือต่อปี	สูง (30,000-50,000)	ต่ำ (500-1,000)
5. ผู้ใช้	ต้องชำนาญ	ใครๆ ก็ใช้ได้
6. ความเร็วในการวิเคราะห์	10 นาที	5.50 นาที
7. ปริมาตรสารตัวอย่างที่ใช้	1-2 ไมโครลิตร	0.02 ml =20 ไมโครลิตร
8. น้ำหนักของเครื่องมือ	มากกว่า 10 กิโลกรัม	เพียง 1.7 กิโลกรัม

3. การศึกษาและพัฒนาเพื่อวิธีการวัดปริมาณเอทานอลในแก๊สโซฮอล์แบบใหม่เพื่อใช้งานในห้องปฏิบัติการ

หลักการ

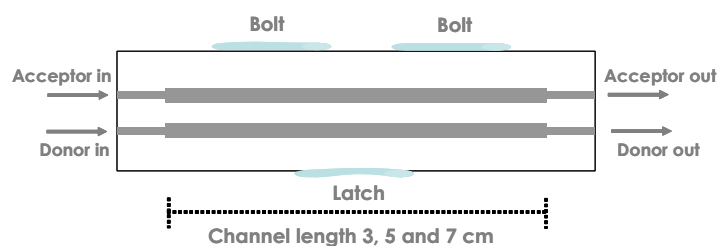
ในการพัฒนาวิธีการวิเคราะห์แบบใหม่นี้ จะอาศัยหลักการระเหยกลายเป็นไอได้ของสารที่สนใจในตัวอย่าง ร่วมกับการแพร่ของสารในสถานะแก๊ส มาละลายเข้าสู่สารละลายตัวรับที่มีความจำเพาะเจาะจงกับสารที่สนใจวิเคราะห์ อุปกรณ์ที่ใช้ในกรณีนี้เรียกว่า Membraneless gas diffusion unit, MGD unit เนื่องจากจะไม่ใช้เยื่อเลือกผ่านมาเป็นตัวกั้นระหว่างสารละลายตัวอย่างและสารละลายตัวรับ แต่จะใช้ผนังท่อที่สูงกว่าระดับของสารละลายสองชนิดมาเป็นตัวกั้นแทน หลักการของ membraneless gas diffusion ได้มีการพัฒนาขึ้นมาก่อนโดยกลุ่มงานวิจัยในโครงการนี้ สำหรับการวัดปริมาณเอทานอลในเครื่องดื่มแอลกอฮอล์ ซึ่งในตัวอย่างนั้น สารที่ระเหยคือแอลกอฮอล์เป็นหลัก ดังนั้นเพื่อประยุกต์ใช้กับตัวอย่างแก๊สโซฮอล์ที่มีองค์ประกอบของตัวอย่างที่แตกต่างกัน จึงได้มีการพัฒนาเพิ่มเติมทั้งตัวอุปกรณ์ MGD unit และลำดับของการวิเคราะห์ โดยอุปกรณ์ที่ออกแบบขึ้นมาใหม่ ทำจากแท่งอะครีลิคมาตัดให้มีลักษณะคล้ายกล่อง มีสองส่วนคือฝาปิด และตัวกล่องที่ให้สารละลายไหลผ่าน ซึ่งตัวกล่องนี้จะเจาะให้เป็นร่อง 2 ร่องขนานกันเพื่อให้สารไหล สองชนิดคือ donor และ acceptor stream ในการวิเคราะห์ใช้ Peristaltic Pump เป็นตัวขับเคลื่อนสารเข้าและออกจากระบบซึ่งจะทำให้ระบบการวิเคราะห์เป็นไปโดยอัตโนมัติ ปฏิบัติอย่างง่าย ๆ เพื่อใช้ในการวิเคราะห์ปริมาณเอทานอล คือ



ในการวิเคราะห์ตัวอย่างจะถูกฉีดเข้าสู่ระบบใน line ของ donor stream เข้าสู่ MGD unit ส่วนใน line ของ acceptor stream นั้น เราจะใช้สารละลายโพแทสเซียมไดโครเมตในสารละลายกรดซัลฟิวริก ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4$) ซึ่งมีสีส้มเป็น reagent เมื่อระบบได้พาสารทั้ง 2 เข้าสู่ reactor unit แล้วจากนั้นจะทำการปิดปั๊มเพื่อให้สารเกิดปฏิกิริยากัน โดยเอทานอลที่อยู่ในตัวอย่างจะระเหยข้ามผ่านช่องว่างเล็กๆ ระหว่าง MGD unit ใน line ของ donor stream มาทำปฏิกิริยากับสารละลายโพแทสเซียมไดโครเมตในสารละลายกรดซัลฟิวริก ใน line ของ acceptor stream เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ซึ่งมีสีน้ำเงินของ Cr^{3+} จากนั้นจะทำการเปิดปั๊มเพื่อให้สารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นเข้าสู่เครื่อง UV-Visible Spectrometer เพื่อวัดค่าการดูดกลืนแสง ที่ 590 nm ต่อไป

1. การออกแบบอุปกรณ์ MGD unit

a) Top view



b) Side view

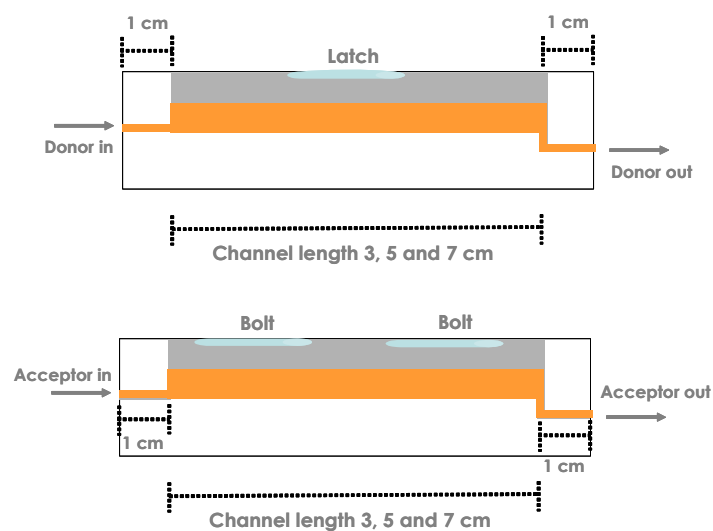


Fig.11 Schematic diagram of the membraneless gas diffusion unit (MGD unit); a) top view and b) side view

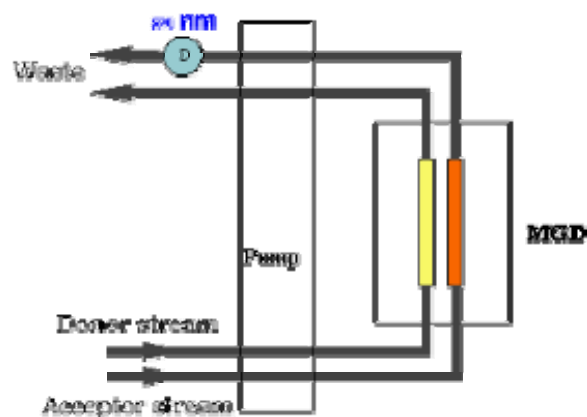
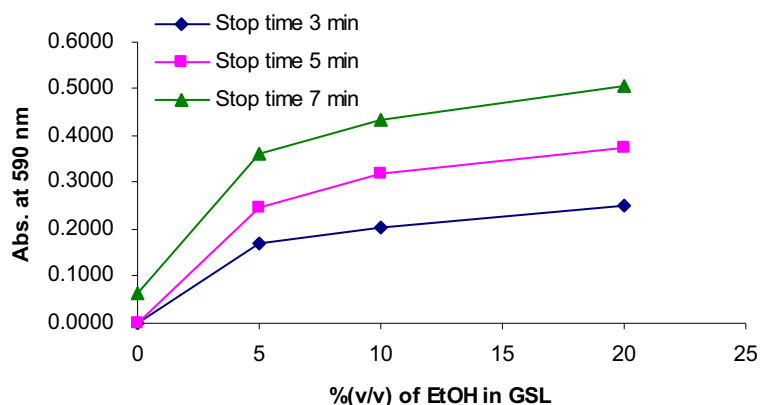


Fig.12 Flow system manifold for ethanol determination in gasohol. Donor stream: standard ethanol or extracted samples, Acceptor stream: 0.20 M $K_2Cr_2O_7$ in 4 M H_2SO_4 , MGD: membraneless gas diffusion unit, Pump; peristaltic pump.

ผลการทดลอง

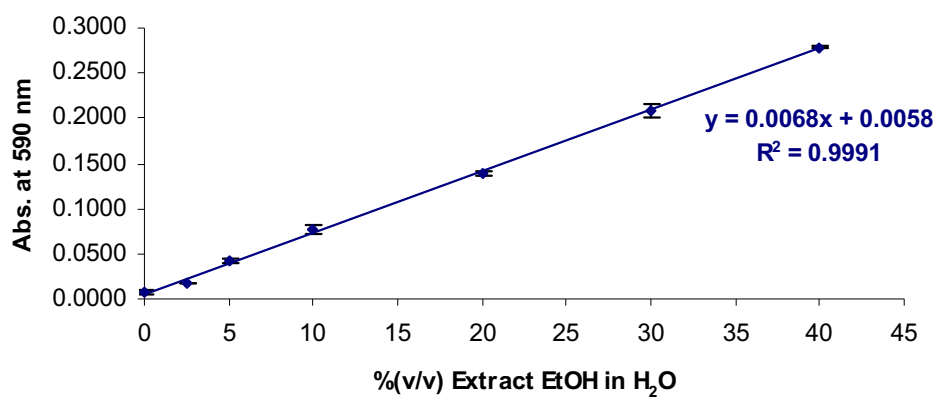
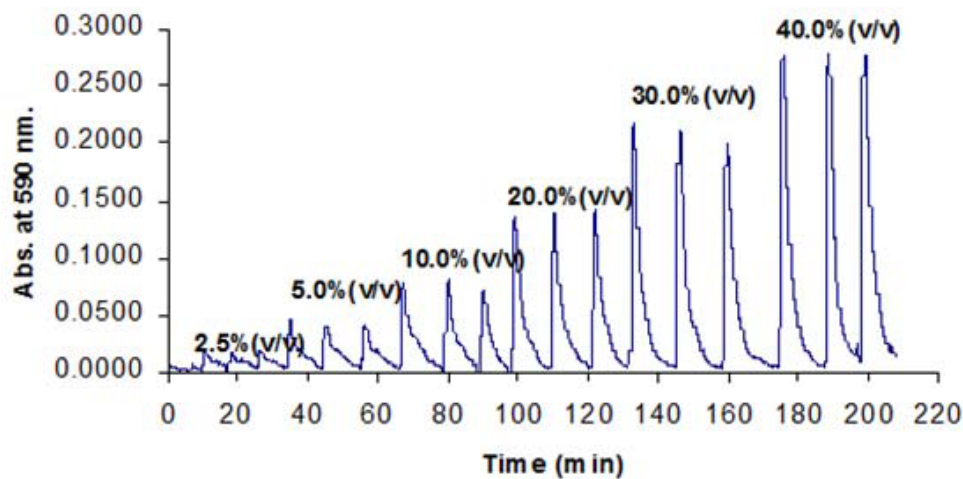
เมื่อทำการปั๊มสารละลายตัวอย่างแก๊สโซฮอล์และสารละลายไดโครเมต (donor และ acceptor ตามลำดับ) เข้าสู่ระบบแล้ว จะทำการหยุดปั๊มเพื่อให้สารละลายทั้งสองอยู่ในตัว MGD unit ให้นานขึ้น เพื่อเพิ่มความไวในการวิเคราะห์เนื่องจากเกิดการแพร่ผ่านของเอทานอลจากตัวอย่างเข้าสู่สารละลายไดโครเมต ได้มากขึ้นทำการศึกษาเวลาที่หยุดปั๊มได้ผลการทดลองดังรูปที่ 13



รูปที่ 13 ผลการศึกษาเวลาที่หยุดปั๊ม เพื่อให้เกิดการแพร่ของเอทานอลในตัวอุปกรณ์ MGD unit

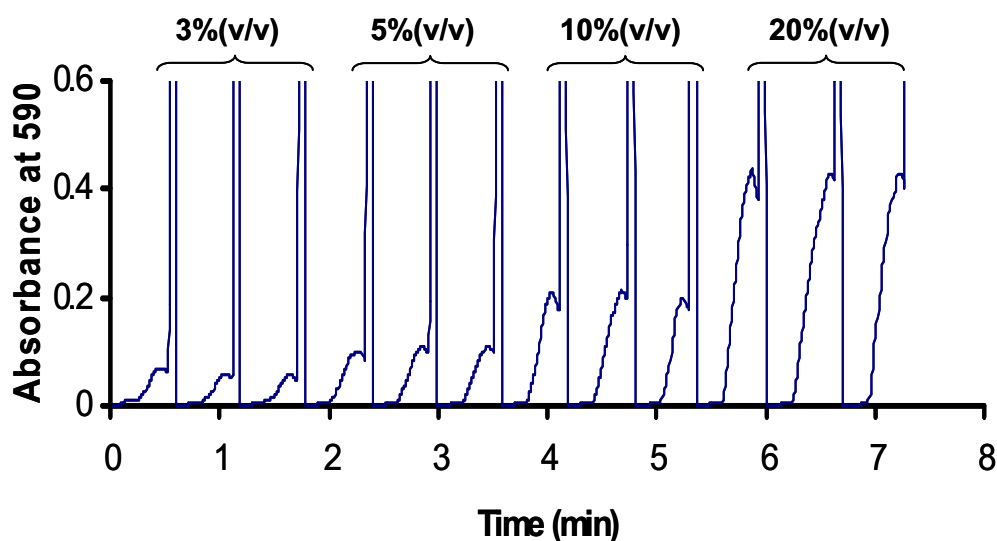
จากผลการทดลองแสดงว่า เวลาในการหยุดปั๊มส่งผลโดยตรงต่อขนาดสัญญาณที่ได้ โดยเวลานานขึ้นส่งผลให้สัญญาณสูงขึ้นเนื่องจากมีเอทานอลระเหยและแพร่ผ่านมาละลายกลับในสารละลายไดโครเมต ได้มากขึ้นตามที่ตั้งสมมติฐานไว้ อย่างไรก็ตาม เวลาหยุดปั๊มที่นานขึ้นนี้ ส่งผลต่อเวลาในการวิเคราะห์ในแต่ละตัวอย่างเช่นกัน เพื่อให้ไม่ใช้เวลาเกินไป จึงเลือกใช้ที่ 5 นาทีในการทดลองกับตัวอย่างต่อไป

อย่างไรก็ดี จากผลการทดลองเบื้องต้นพบว่าการใช้น้ำมันแก๊สโซฮอล์ปั๊มเข้าไปในระบบโดยตรงนั้น จะได้กราฟมาตรฐานที่ไม่เป็นเส้นตรง (รูปที่13) เนื่องจากในน้ำมันแก๊สโซฮอล์เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนรวมกันหลายชนิดซึ่งสามารถระเหยได้ง่ายเช่นกัน อาจจะรบกวนการระเหยของเอทานอลได้ ทำให้กราฟมาตรฐานที่ได้ไม่เป็นเส้นตรง จึงได้เปลี่ยนวิธีการวิเคราะห์โดยนำน้ำมันแก๊สโซฮอล์มาสกัดเอทานอลลงในน้ำ ในอัตราส่วน น้ำมันแก๊สโซฮอล์ ต่อ น้ำ คือ 1 : 2 ก่อนปั๊มขึ้นน้ำที่สกัดได้ (มีเอทานอลละลายอยู่) เข้าสู่ระบบวิเคราะห์พบว่าทำให้กราฟมาตรฐาน ที่ได้เป็นเส้นตรง(รูปที่14) จึงสรุปได้ว่าขั้นตอนการสกัดเอทานอลจากน้ำมันแก๊สโซฮอล์ลงในชั้นน้ำก่อนวิเคราะห์เป็นสิ่งจำเป็น



รูปที่ 14 สัญญาณ (FIA profile) ที่ได้จากระบบที่พัฒนาขึ้น สัญญาณได้จากการวิเคราะห์สารมาตรฐาน 2.5, 5.0, 10, 20, 30 และ 40% (v/v) เอทานอลในแก๊สโซลีน (triplicate injection) และกราฟมาตรฐานที่ได้จากผลการทดลองเดียวกัน

ทำการศึกษาเพิ่มเติม เพื่อลดเวลาที่ใช้ในการวิเคราะห์ เนื่องจากพบว่าการล้างระบบ ระหว่างการวิเคราะห์แต่ละครั้งใช้เวลานาน จึงออกแบบให้มีอากาศเข้ามาคั่นหลังตัวอย่าง ก่อนทำการล้างและวิเคราะห์ครั้งถัดไป ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 15

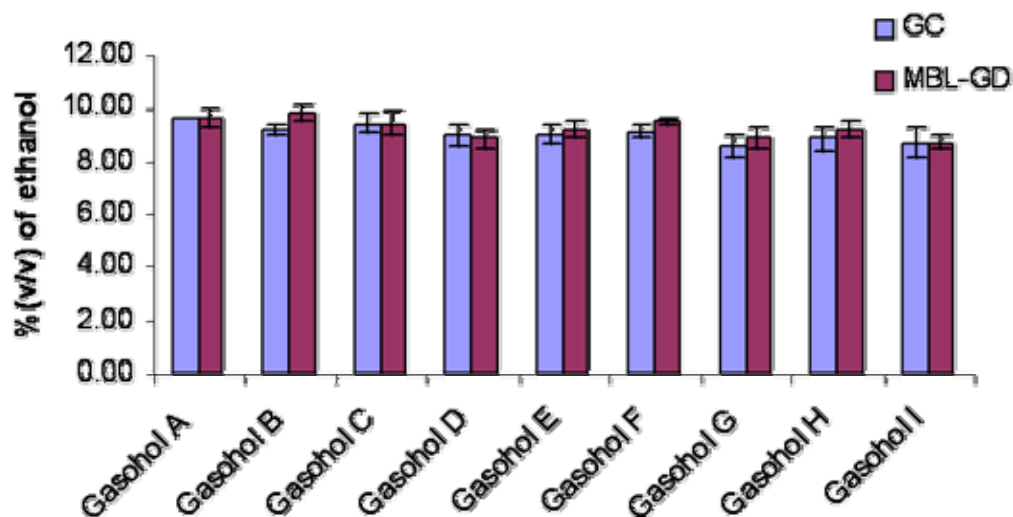


รูปที่ 15 สัญญาณ (FIA profile) ที่ได้จากการใช้อากาศคั่นหลังตัวอย่าง สัญญาณได้จากการวิเคราะห์สารมาตรฐาน ความเข้มข้น 3%, 5%, 10% และ 20%(v/v) เอทานอลในแก๊สโซลีน

ตารางที่ 2 Analytical performance of MGD system

Analytical characteristics	MGD-FI
Working range %(v/v)	3.0 - 80.0
Linear equation	$y = 0.0070x + 0.0026$
R^2	0.9987
Detection limit %(v/v)	1.1
Sample Throughput (sample/hr)	13
Reproducibility (%RSD, n=10 of 5%(v/v) std. ethaon in H ₂ O)	5.47

ได้ทำการ validate ระบบการวิเคราะห์เอทานอลนี้ กับตัวอย่าง E10 เพิ่มเติม นี้ โดยทำการวัดระดับเอทานอล เปรียบเทียบตัวอย่างแก๊สโซลีนจำนวน 9 ตัวอย่าง เทียบกับผลการวัดด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (GC) พบว่า ให้ผลการทดลองจากสองวิธีไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่น 95% (รูปที่ 16) แสดงว่า ระบบที่พัฒนาขึ้นมี precision ดีมาก และ ยังให้ค่าใกล้เคียงกับวิธีทาง GC แบบที่ใช้ตาม มาตรฐาน ASTM อีกด้วย



รูปที่ 16 ผลการวิเคราะห์ระดับเอทานอลในแก๊สโซฮอล์ E20 โดยเทียบผลการวิเคราะห์จาก MGD system กับ GC ให้ผลไม่แตกต่างอย่างมีนัยสำคัญ โดย paired t-test ที่ระดับความเชื่อมั่น 95%

4. การพัฒนาเพิ่มเติมจากหลักการการใช้อุปกรณ์การแพร่ของแก๊สแบบไมใช่เยื่อเลือกผ่าน เพื่อวิธีการวัดปริมาณสารอื่นๆที่สนใจ ในตัวอย่างของแข็งได้โดยตรง

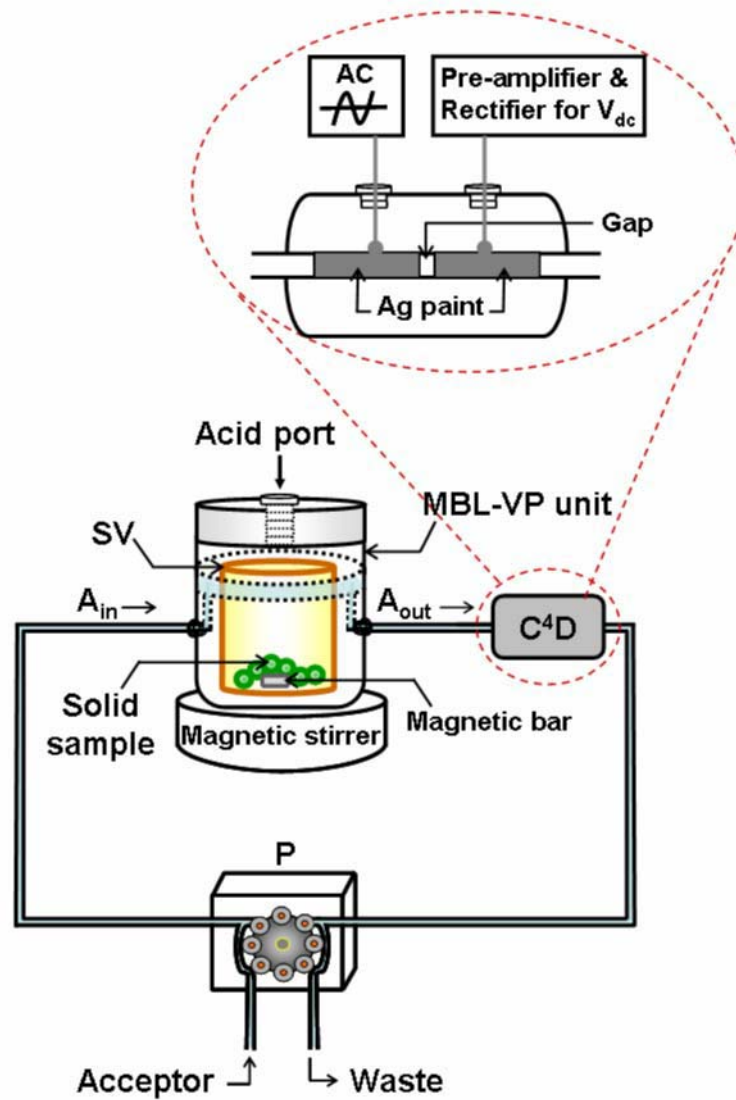
หลักการ

นอกจากนำหลักการของ MGD unit มาใช้ในการวิเคราะห์เอทานอลในแก๊สโซฮอล์ตามรายละเอียดข้างต้นแล้ว ทางคณะผู้วิจัยยังได้มีความสนใจที่จะขยายการใช้งาน MGD unit ออกไปเพื่อการวิเคราะห์ตัวอย่างของแข็งอีกด้วย จึงได้ทำการออกแบบอุปกรณ์เพิ่มเติม (ในที่นี้เรียก MBL-VP) และทดสอบกับตัวอย่างปูนซีเมนต์ โดยสนใจวิเคราะห์ปริมาณ calcium carbonate ซึ่งเป็นปัจจัยที่สำคัญที่ต้องการทราบปริมาณที่แน่นอน สำหรับระบุคุณภาพของปูนซีเมนต์ที่ผลิตได้

calcium carbonate ในตัวอย่างจะถูกเปลี่ยนรูปให้เป็น แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ก่อนที่จะแพร่ผ่านไปยังสารละลายตัวรับซึ่งเป็น Tris(hydroxymethylamino)methane ผสมกับ KCl เจือจาง ก่อนทำการตรวจวัดค่าการนำไฟฟ้าที่เปลี่ยนแปลงไป ด้วย capacitively coupled contactless conductivity detector (C^4D) โดยที่ค่าการเปลี่ยนแปลงนี้จะแปรผันตามความเข้มข้นของ calcium carbonate ที่มีในตัวอย่าง

ผลการทดลอง

ทำการออกแบบอุปกรณ์และระบบที่ใช้ในการวิเคราะห์เป็ดังรูปที่17 และทำการศึกษาหาสภาวะการทดลองที่เหมาะสม สามารถสรุปได้ดังตารางที่ 3



รูปที่17 แผนภาพระบบ อุปกรณ์ MBL-VP และตัวตรวจวัด C⁴D ที่ออกแบบได้

ตารางที่ 3 Analytical features of the MBL-VP-C⁴D flow system for determination of calcium carbonate

Feature	Value
1. Linear working range	0.04-0.24 mmole CaCO ₃ (4-24 mg CaCO _{3(s)})
2. Equation; r ²	$V_{dc} = (29.57 \pm 2.90)(\text{mmole CaCO}_3) + (3.168 \pm 0.438)$; r ² = 0.991
3. Throughput (samples h ⁻¹)	14
4. Precision (% RSD)	5.3 (20 mg CaCO ₃ , n=10)
5. Detection limit (3S/N)	2.5 μ mole CaCO ₃ (0.25 mg CaCO _{3(s)})
6. Direct analysis of sample as received?	Yes
7. Applicable with external calibration?	Yes (using CaCO ₃ solution or CaCO ₃ powder)
8. Sample preparation	- None (proximate analysis) - Oven dry (accurate analysis)

ได้ทำการ validate ระบบการวิเคราะห์ calcium carbonate นี้ กับตัวอย่างของแข็ง 8 ตัวอย่าง โดยทำการวัดระดับ calcium carbonate เปรียบเทียบกับผลการวัดด้วยเครื่อง carbon-sulfur analyzer พบว่า ให้ผลการทดลองจากสองวิธีไม่แตกต่างกันมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่น 95% (ตารางที่ 4) แสดงว่า ระบบที่พัฒนาขึ้นมี precision ดีมาก และ ยังให้ค่า accuracy ใกล้เคียงกับวิธี carbon-sulfur analyzer ที่ใช้ตามมาตรฐาน ASTM อีกด้วย

ตารางที่ 4 Validation of our method by comparing the results with the carbon-sulfur analyzer

Sample	% (w/w) CaCO ₃ (mean ± SD, n=3)	
	The proposed method	Carbon-sulfur analyzer
1. Limestone 1	89.02 ± 0.08	96.38 ± 0.48
2. Limestone 2	99.23 ± 1.95	99.62 ± 0.04
3. Chalk 1	93.05 ± 3.56	91.85 ± 0.63
4. Chalk 2	93.11 ± 2.43	93.47 ± 0.05
5. Mixed cement 1	33.49 ± 1.55	30.15 ± 0.03
6. Mixed cement 2	41.64 ± 2.47	46.88 ± 0.05
7. Mixed cement 3	44.42 ± 0.52	46.89 ± 0.67
8. Mixed cement 4	49.71 ± 1.82	47.00 ± 0.47

เอกสารอ้างอิง

1. ความเป็นมาของแก๊สโซฮอล์ในประเทศไทย, [http:// www.pttplc.com](http://www.pttplc.com)
2. ประกาศกระทรวงพลังงานในราชกิจจานุเบกษา, ฉบับประกาศและงานทั่วไป เล่ม 122 ตอนพิเศษ 30ง, 8 เมษายน 2548
3. ประกาศกระทรวงพลังงานในราชกิจจานุเบกษา, ฉบับประกาศและงานทั่วไป เล่ม 122 ตอนพิเศษ 70ง, 24 สิงหาคม 2548
4. Standard test method for determination of MTBE, ETBE, TAME, DIPE, tertiary-Amyl Alcohol and C1 to C4 alcohols in gasoline by gas chromatography, ASTM International, D 4815-03, p. 854-862.
5. J. Mandhem, R. C. Denney, J. D. Barnes and M. Thomas, Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis, sixth ed., Pearson Education Limited, Essex, 2000, p. 456-459.
6. M. Zinbo, Determination of one-carbon to three-carbon alcohols and water in gasoline/alcohol blends by liquid chromatography, Analytical Chemistry, 1984, **56**, p. 244-247.
7. D. R. Battiste, S. E. Fry, F. T. White, M. W. Scoggins and T. B. McWilliams, Determination of ethanol un gasohol by infrared spectrometry, Analytical Chemistry, 1981, **53**, p. 1069-1099.
8. L. S. Mandes, F. C. C. Oliveira, P. A. Z. Saurez and J. C. Rubim, Determination of fuel ethanol and beverages by fourier transform (FT)-near infrared and FT-Raman spectroscopy, Analytica Chimica Acta, **493**, 2003, p. 219-231.
9. Z. M. Xiang, M. S. Geng, L. Ning, Q. F. Li and Y. S. Feng, Quantitative analysis research on gasohol by NIR, Fenxi Ceshi Xuebao, 2003, **22(6)**, p. 15-18.
10. E. M. Alhadeff, A. M. Salgado, Nei Jr. Pereira and B. Valdman, Development and application of an integrated system for monitoring ethanol content of fuels, Applied Biochemistry and Biotechnology, 2004, **113-116**, p. 125-136.
11. FIA/SIA Principles, [http:// www.flowinjection.com](http://www.flowinjection.com).
12. E. M. Alhadeff, A. M. Salgado, Nei Jr. Pereira and B. Valdman, A sequential enzymatic microreactor system for ethanol detection of gasohol mixtures, Applied Biochemistry and Biotechnology, 2005, **121-124**, p. 361-371.
13. FIA/SIA Principles, [http:// www.flowinjection.com](http://www.flowinjection.com).
14. D. A. Reed, Petroleum test kit and method for testing petroleum for alcohol content, US patent 782997, 1985.
15. Standard test method for water using volumetric karl fisher titration, ASTM International, E 203-01.

Output

Output จากโครงการวิจัย

สามารถจำแนกผลผลิต ที่ได้จากโครงการวิจัยนี้ ดังตารางต่อไปนี้

ผลผลิตที่ได้	เอกสารแนบ หมายเลข
1. ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติ จำนวน 2 เรื่อง (จากที่เสนอไว้ในโครงการฯ 2 เรื่อง) 1.1 Muncharoen, S., Sitanurak, J., Tiyapongpatana, W., Choengchan, N., Ratanawimarnwong, N., Motomizu, S., Wilairat, P., Nacapricha, D. Quality control of gasohol using a micro-unit for membraneless gas diffusion (2009) Microchimica Acta, 164 (1-2), p. 203-210. 1.2 Sereenonchai K., Teerasong S., Chan-Eam S., Saetear P., Choengchan N., Uraisin K., Amornthammarong M., Motomizu S., Nacapricha D. A low- cost method for determination of calcium carbonate in cement by membraneless vaporization with capacitively coupled contactless conductivity detection (2010) Talanta 81, p. 1040-1044.	1 2
2. การนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์ 2.1 เชิงพาณิชย์ : ผลกระทบด้านแบบ SG-Kit ได้รับความสนใจจากหลายหน่วยงาน และได้ทำการจำหน่ายไปแล้ว 2 เครื่องแก่ สถาบันวิจัยและเทคโนโลยี ปตท. และ กองเชื้อเพลิง กรมพลธิการทหารเรือ สัตหีบ จ. ชลบุรี อย่างละ 1 เครื่อง เพื่อนำไปทดลองใช้งานในขั้นต้น 2.2 เชิงสาธารณะ : มีการประชาสัมพันธ์ และสาธิตให้กับหน่วยงานต่าง ๆ ดังต่อไปนี้ 2.2.1 ประชาสัมพันธ์และสาธิตการใช้งาน ณ สำนักควบคุมคุณภาพน้ำมันเชื้อเพลิง กรมธุรกิจพลังงาน กระทรวงพลังงาน (สนามบินน้ำ) ในวันที่ 15 กุมภาพันธ์ 2550 2.2.2 ประชาสัมพันธ์และสาธิตการใช้งาน ณ กองเชื้อเพลิง กรมพลธิการทหารเรือ ฐานทัพเรือสัตหีบ จ. ชลบุรี ในวันที่ 6 สิงหาคม 2550 2.2.3 ประชาสัมพันธ์และสาธิตการใช้งาน ณ สถาบันวิจัยและเทคโนโลยี ปตท. (วังน้อย) ในวันที่ 20 กันยายน 2550 2.2.4 ความสนใจจากสื่อโทรทัศน์ รายการ “เมืองนักคิด” ออกอากาศทางสถานีวิทยุโทรทัศน์แห่งประเทศไทย (NBT) กรมประชาสัมพันธ์ สำนักนายกรัฐมนตรี ณ วันที่ 22 มิถุนายน พ.ศ. 2551 2.2.5 ความสนใจจากสื่อโทรทัศน์ รายการ “Morning Talk” ออกอากาศทางสถานี	3 , 4 5 6 7

วิทยุโทรทัศน์แห่งประเทศไทย (NBT) กรมประชาสัมพันธ์ สำนักนายกรัฐมนตรี , True visions (UCB60/94) และ Thai TV Global ณ วันที่ 24 กรกฎาคม พ.ศ. 2551	
2.2.6 ความสนใจจากสื่อโทรทัศน์ รายการ “ฟอร์มูลา อิน โฟกัส” ออกอากาศทางสถานีโทรทัศน์ The Nation ณ วันที่ 12 กรกฎาคม พ.ศ. 2551	
2.2.7 ความสนใจจากสื่อโทรทัศน์ รายการ “รู้ค่าพลังงาน” ออกอากาศทางสถานีโทรทัศน์ช่อง 3 ณ วันที่ 25 มิถุนายน พ.ศ. 2552	
2.2.8 ความสนใจจากสื่อสิ่งพิมพ์นิตยสารฟอร์มูลา : ปีที่ 32 ฉบับที่ 390 กรกฎาคม 2551 หน้า 108 - 111	8
2.2.9 ความสนใจจากสื่อสิ่งพิมพ์นิตยสาร ENERGY SAVING : ปีที่ 1 ฉบับที่ 4 มีนาคม 2552 หน้า 78 - 79	9
2.2.10 ความสนใจจากสื่อหนังสือพิมพ์คมชัดลึก : ฉบับวันที่ 12 มิถุนายน 2551 หน้า 9 คอลัมน์วิทยาศาสตร์เทคโนโลยี	10
2.2.11 ความสนใจจากสื่อหนังสือพิมพ์เดลินิวส์ : ฉบับวันที่ 18 มิถุนายน 2551 หน้า 8 คอลัมน์ หมายเหตุประชาชน	11
2.3 เชิงวิชาการ :	
2.3.1 บทความ “ทำไมต้องมีเครื่องวัดเอทานอลในแก๊สโซฮอล์ฯ”	12
2.3.2 บทความ “บทบาทของเครื่องวัดแก๊สโซฮอล์สยาม SG-Kit กับนโยบาย E20 ของรัฐบาล และ ปตท.”	13
2.3.3 ร่วมงานจัดแสดงนิทรรศการทางวิชาการต่าง ๆ ดังต่อไปนี้	14
2.3.3.1 Industry Forum: การต่อยอดผลงานวิจัย PERCH-CIC ศูนย์นวัตกรรม ณ โรงแรมจอมเทียน ปาล์ม บีช รีสอร์ท พัทยา ชลบุรี ในวันที่ 7 พฤษภาคม 2550	
2.3.3.2 งานมหกรรมวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ ประจำปี 2550 ณ ศูนย์แสดงสินค้า ไบเทคบางนา ระหว่างวันที่ 8-19 สิงหาคม 2550	
2.3.3.3 งานแสดงสินค้า F.T.I. Fair จัดโดยสภาอุตสาหกรรมแห่งประเทศไทย ณ อิมแพคเมืองทองธานี ระหว่างวันที่ 19-23 กันยายน 2550	
2.3.3.4 การประชุมนานาชาติทางด้านเทคโนโลยีชีวภาพแห่งประเทศไทย ครั้งที่ 1 BioAsia 2007 (The 1st International Trade Exhibition and Conference for Biotechnology) ณ ศูนย์ประชุมแห่งชาติสิริกิติ์ ระหว่างวันที่ 7-9 พฤศจิกายน 2550	

2.3.3.5 วันนักประดิษฐ์ ประจำปี 2551 จัดโดยสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ ณ ศูนย์แสดงสินค้าและการประชุมอิมแพค เมืองทองธานี ระหว่างวันที่ 2-5 กุมภาพันธ์ 2551 2.3.3.6 นิทรรศการงาน มหิดล-บูรณาการความรู้และบริการวิชาการสู่ชุมชน นครสวรรค์และเครือข่าย 14 จังหวัด ณ สำนักงานเทศบาลนครสวรรค์ อำเภอเมือง จังหวัดนครสวรรค์ ระหว่างวันที่ 8-9 กุมภาพันธ์ 2551 2.3.3.7 งานมหกรรมวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ ประจำปี 2551 ณ ศูนย์แสดงสินค้าไบเทคบางนา ระหว่างวันที่ 8-22 สิงหาคม 2551 2.3.3.8 งานวันเปิดบ้านนักวิทยาศาสตร์ ครั้งที่ 16 (Open House 2008) ณ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล ในวันที่ 20 สิงหาคม 2551 2.3.3.9 นิทรรศการ “การนำเสนอผลงานวิจัยแห่งชาติ 2552” (Thailand Research Expo 2009) ณ ศูนย์ประชุมบางกอกคอนเวนชันเซ็นเตอร์ ราชประสงค์ ระหว่างวันที่ 26 – 30 สิงหาคม 2552 2.3.4 การสร้างนักวิจัย : 2.3.4.1 มีการผลิตนักวิจัยรุ่นใหม่ จำนวน 8 คน ได้แก่ ดร.นวลละออ รัตนวิมานวงศ์, ดร.ปิยะดา จิตรตั้งประเสริฐ , ดร.ณัฐวุฒิ เชิงชั้น , ดร.กาญจนา อุไรสินธุ์, ดร.ชัชติภา บุญ- พะเนียด, ดร.ชุติมา มัชยศักดิ์สุข, ดร.มะลิวรรณ อมตธงไชย และ นางสาววีรวรรณ วัชรวัฒน์ 2.3.4.2 ผลิตบุคลากรวุฒิปริญญาเอก จำนวน 5 คน ได้แก่ ดร.กมลทิพย์ เสรีนนท์ชัย, ดร.ศศิธร มั่นเจริญ, ดร.วราวุธ ดิยพงศ์- พัฒนา, ดร.พัชรินทร์ ชัยสุวรรณ และ ดร.เสาวภาคย์ ชีราทรง 2.3.4.3 ผลิตบุคลากรวุฒิปริญญาโท จำนวน 8 คน ได้แก่ นายพูนทวี แซ่เตีย , นายศิริชัย โฉมิตารัตน์ , นางสาวธิดิมา ภูศรีโสม , นางสาวปติดา ศาสตรานุรักษ์ , นางสาวจันทร์เพ็ญ กระจูธรรม , นางสาวพรจันทร์ สังการ , นางสาวพระประภา กระแสร์ และ นางสาวยุภาพร สมิน้อย	
3. อื่น ๆ ที่เกี่ยวข้อง 3.1 สิทธิบัตร จำนวน 2 ฉบับ (ตามที่เสนอไว้ในโครงการฯ 2 ฉบับ) ได้แก่ 3.1.1 สิทธิบัตรเรื่อง “กระบวนการสกัดพร้อมตรวจวัดปริมาณสารในทันทีด้วยเครื่องมือแบบอัตโนมัติ” 15 3.1.2 อนุสิทธิบัตรเรื่อง “เครื่องวัดปริมาณแอลกอฮอล์ในน้ำมันเชื้อเพลิง” 16	

3.2 Prototype จำนวน 2 เครื่อง (ตามที่เสนอไว้ในโครงการฯ 2 เครื่อง) ได้แก่	
3.2.1 อุปกรณ์ต้นแบบชุดเครื่องวัดแก๊สโซฮอล์สยาม หรือSiam Gasohol Kit (SG-Kit) สำหรับใช้วัดคุณภาพแก๊สโซฮอล์ชนิดเคลื่อนที่	(ตามรูปที่ 5 หน้า 10)
3.2.2 อุปกรณ์ต้นแบบเครื่องวัดเอทานอลในแก๊สโซฮอล์ Gasohol Meter รุ่น Innova-Eth 06 สำหรับใช้ในห้องปฏิบัติการ	(ตามรูปที่ 9 หน้า 13)
3.3 รางวัล จากผลงานชุดเครื่องวัดแก๊สโซฮอล์สยาม	
3.3.1 รางวัล INVENTOR AWARD สภาวิจัยแห่งชาติ ปี 2551 ระดับดีเยี่ยม ด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี เป็นถ้วยรางวัล พร้อมเงินรางวัล จากนายกรัฐมนตรีนรี	17
3.3.2 รางวัลผลงานประดิษฐ์คิดค้น สภาวิจัยแห่งชาติ ปี 2551 ประเภทชมเชย ด้านการแพทย์และสาธารณสุข (ไม่มีรางวัลประเภทดีเยี่ยมในสาขานี้) เป็นใบประกาศนียบัตรจากสภาวิจัยแห่งชาติ	18
3.3.3 รางวัลมหาวิทยาลัยมหิดล ประจำปีการศึกษา 2550 ประเภทดีเด่นเฉพาะทาง สาขาการประดิษฐ์ (ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ดวงใจ นาคะปรีชา และคณะ) เป็นโล่รางวัลจากมหาวิทยาลัยมหิดล	19
3.4 การเสนอผลงานในที่ประชุมวิชาการ	
3.4.1 การประชุมวิชาการThe 12 th International Symposium on Advanced Technology and Applications 2006 (ATA 2006) ระหว่างวันที่ 2-11 พ.ย. 2006 ณ Kyungnam University ประเทศ เกาหลี	20
3.4.2 การประชุมวิชาการ The 9 th Asian Conference on Analytical Science ระหว่างวันที่ 4-8 พ.ย. 2007 ณ Ramada Plaza Jeju, Jeju Island ประเทศเกาหลี	21

ภาคผนวก

Quality control of gasohol using a micro-unit for membraneless gas diffusion

Sasithorn Muncharoen · Jirayu Sitanurak ·
Warawut Tiyaongpattana · Nathawut Choengchan ·
Nuanlaor Ratanawimarnwong · Shoji Motomizu ·
Prapin Wilairat · Duangjai Nacapricha

Received: 28 January 2008 / Accepted: 21 April 2008
© Springer-Verlag 2008

Abstract This work describes the development of a new spectrophotometric flow technique suitable for monitoring of ethanol content in gasohol fuel. Membraneless gas-diffusion (MBL-GD) was applied with one-step aqueous extraction of gasohol (1:2 gasohol/water). Segments of aqueous extract and color developing reagent

were allowed to flow into two separate channels in the MBL-GD device. Inside the device, ethanol vapor can diffuse across a small headspace between the two channels (donor and acceptor). Introduction of an air-segment behind the zone of acceptor reagent to stop dispersion of the colored zone greatly improves the rapidity of analysis using this MBL-GD technique. Two methods were developed for quality control of gasohol by measuring ethanol content. Method I is suitable for direct calibration of E5 and E10. Method II is recommended for E20. These methods have high accuracy with good precision (% RSD: 1 to 4.9, $n=45$) and have a sample throughput of 26 samples per hour. E10 samples were compared with analysis using a standard GC method.

Keywords Membraneless gas diffusion · Flow-based · Ethanol · Gasohol

S. Muncharoen · J. Sitanurak · W. Tiyaongpattana ·
N. Choengchan · N. Ratanawimarnwong · P. Wilairat ·
D. Nacapricha (✉)
Flow Innovation-Research for Science
and Technology Laboratories (FIRST Labs),
Bangkok, Thailand
e-mail: dnacapricha@gmail.com

S. Muncharoen · J. Sitanurak · W. Tiyaongpattana ·
P. Wilairat · D. Nacapricha
Department of Chemistry, Faculty of Science, Mahidol University,
Rama 6 Road,
Bangkok 10400, Thailand

N. Choengchan
Department of Chemistry, Faculty of Science,
King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang,
Chalong Krung Road,
Bangkok 10520, Thailand

N. Ratanawimarnwong
Department of Chemistry, Faculty of Science,
Srinakharinwirot University,
Sukhumvit 23,
Bangkok 10110, Thailand

S. Motomizu
Department of Chemistry, Faculty of Science,
Okayama University,
3-1-1 Tsushimanaka,
Okayama 700-8530, Japan

Introduction

Gasohol is a mixture of gasoline and ethanol with purity from 99.0 to 99.5% (v/v). Ethanol is added to gasoline to supplement use of the fossil fuel. This type of alcohol-blended fuel has long been used in some countries such as in, Brazil, USA and Sweden. Gasohol was initiated in Thailand as one of the King's projects in the substitution energy program. Seventeen years later, after the beginning of the project, gasohol became available commercially at petrol stations throughout Thailand from 2002.

Ethanol is blended with gasoline at different percentages designated by an E-number which gives the percentage in

volume of anhydrous ethanol that is blended with the gasoline base-fuel. The numbers indicate the percentage in volume of anhydrous ethanol that is blended with the gasoline base-fuel. Common percentages are E5, E10 and E20. For example, E5 contains ethanol at 5% and gasoline at 95%, by volume. Most modern automobiles are compatible with up to E10 without modifications. Some vehicles with specifically designed engines were made compatible with up to 85% (v/v) ethanol (E85).

In making gasohol, the former octane enhancer, methyl tertiary butyl ether (MTBE), is no longer required. Ethanol acts as the octane booster for gasohol in addition to being the fuel substitute. Consequently, the ethanol content must be monitored closely to keep the octane number aligned with the standard. Generally in petrol industry, the monitoring is carried out at the production site and at the storage tanks, including the tanks at petrol stations.

ASTM D 4815-03 by gas chromatograph (GC) [1] is normally used for analysis of volatile ethers as well as alcohols including ethanol in gasoline. In this standard method, a complex arrangement of two different columns is required. A liquid mixed-mode chromatographic method (size-exclusion and affinity) with refractrometric detection has also reported by Zinbo from Ford Motor Company [2]. In addition, infrared methods have been developed and reported for quantitative analysis of ethanol in gasohol and in fuel ethanol, by using attenuated total reflectance (ATR) [3] and Fourier transform-near infrared (FT-NIR) [4], respectively.

Rocha et al. reported an impedance technique, for measuring ethanol content in ethanol-gasoline blends [5]. This system was strongly affected by the sample matrix. Paixão et al. reported use of amperometric detection on copper electrodes for the application in gasohol samples [6]. This was formerly developed for use in determination of ethanol in beverages [7]. Flow analysis techniques have also been applied in method development for ethanol analysis. Alhadeff et al. reported some enzymatic methods using flow-based techniques for determination of ethanol contents in gasohol fuels [8, 9] and in fermentation bioprocess [10].

This paper reports the development of a new method for quantitative analysis of ethanol in gasohol. The previous design of a 'membraneless gas-diffusion' (MBL-GD) unit together with the indicator stream for colorimetric detection was adopted [11]. However, it was found that the unit and the operating procedure must be more specific to this gasohol application. Under new operating procedure with a modified unit configuration, analysis with MBL-GD concept is much improved in the terms of significant reduction in the signal tailing. In principle, the method in this paper should be more robust than use of the enzymes

[8–10], and the method has a good potential in further development for making a portable device for quality control of gasohol.

Experimental

Chemicals and reagents

All chemicals used were analytical reagent grade. Solutions were prepared by dissolving the chemicals in distilled water.

Potassium dichromate (0.2 M $K_2Cr_2O_7$), employed as the acceptor stream, was prepared by dissolving 29.4 g of potassium dichromate crystal (Ajax, Australia) in 500 ml of 4 M sulfuric acid.

Preparation of working standard solutions

Method I: External calibration (suitable for E5 and E10) Working standard solutions for Method I were prepared in distilled water by appropriate dilutions of standard ethanol (99.5% (v/v) ethanol; Lab Scan, Ireland).

Method II: Calibration with standard extracts (suitable for E5, E10 and E20) Working standard solutions for Method II were prepared by adding standard ethanol into gasoline base-fuel to obtain desirable concentrations. These standard solutions were then extracted with water using separatory funnel (1:2 gasohol/water is the optimum).

Sample preparation

Gasohol samples (5.00 ml) were used by extraction with water (10.00 ml) prior introduction into the flow system.

Membraneless gas diffusion unit

The MBL-GD unit was made similarly to that described in Choengchan et al. [11] using Perspex acrylic. However, the device was modified to improve some characteristics as described in results and discussions.

The flow system with micro-unit for MBL-GD

Figure 1 is schematic diagram of the flow system with MBL-GD. The system was used for all experiments. The peristaltic pumps (Ismatec, Switzerland) were used with Tygon™ pump tube (1.02 mm internal diameter) for propelling donor and acceptor streams. An Agilent diode-array spectrophotometer (Model 8453, Germany), equipped with a 40-mm flow-through cell (Hellma, Germany) was

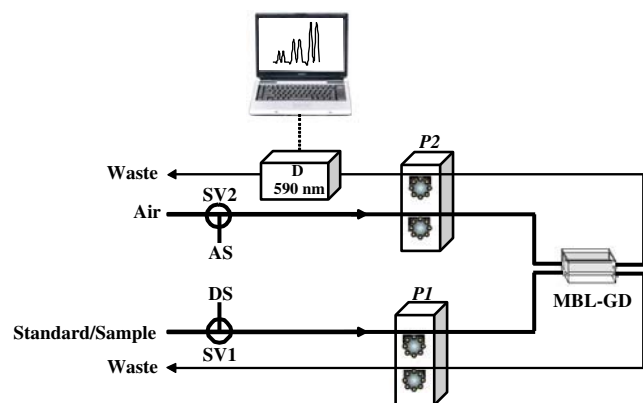


Fig. 1 The flow system with membraneless gas-diffusion (MBL-GD) unit for determination of ethanol using colorimetric detection. *DS* donor stream (water); *AS* acceptor stream (dichromate in sulfuric acid solution); *SV1* switching valve for donor stream; *SV2* switching valve for acceptor stream; *P1* peristaltic pump for donor stream; *P2* peristaltic pump for acceptor stream; *D* Spectrophotometer

used as detector. The manifold in Fig. 1 was constructed by using 0.5 mm internal diameter PTFE tubing.

Results and discussion

Previous design and modifications

Manifold

The flow injection system reported by Choengchan et al. [11] was adopted with slight modification. The schematic diagram of the system is depicted in Fig. 1. Unlike the previous report, liquid sample was introduced to the flow system by time-based injection. Instead, the six-port injection valve was omitted as shown in Fig. 1, a switching valve (SV1) was used for sample introduction.

Accumulation of vapor inside the MBL-GD unit

Initially, a membraneless gas-diffusion unit with similar configuration to the one reported by Choengchan et al. [11] was constructed and used in the flow manifold (Fig. 1). The flow system was first tested using an aqueous ethanol solution (10% (v/v) ethanol), and employed a similar operating scheme as described in the previous work. It was observed that with the present dimension of the membraneless gas-diffusion unit (Fig. 2), the signal had a large tailing (Fig. 3a). The tailing of the signal like in Fig. 3a is a result of the increase in the depth of the groove made for the acceptor stream ('AS' in Fig. 2). For this work, the grooves of the membraneless gas-diffusion unit were made slightly deeper than the former unit [11]. Increasing the depth of the groove

provides greater ease of control of the levels of donor and acceptor streams.

Modification of the MBL-GD unit for vapor release

In order to reduce the signal tailing, the MBL-GD unit was re-designed to have a new cover lid that has one side attached to the bottom piece containing the diffusion grooves or liquid channels (Fig. 2a). Unlike the former design [11], the lid can be opened or closed. While being closed, the MBL-GD unit is locked tightly during the process of gas-diffusion (from 'DS' to 'AS'). The lid can be opened easily with the new design to release the gas vapor from the unit.

Figure 3b shows the results obtained from the modified unit with the open/closed lid. This demonstrated that signal tailing can be reduced by releasing the ethanol vapor from the headspace (the lid was opened after 3 min of diffusion time as per Step 3 in Table 1). The lid was kept opened until the signal returned to the baseline before it was closed for the next analysis.

Introduction of air segment: effective troubleshooting for the tailing

Although, the signal had less tailing with the release of the accumulated ethanol vapor, the analysis time was still long. Fig. 3b shows the analysis time was approximately 8 min per injection.

One possible cause of the persistent tailing in Fig. 3b could be the large degree of dispersion [12] in the 'AS' stream (Fig. 1). A change in configuration of the flow

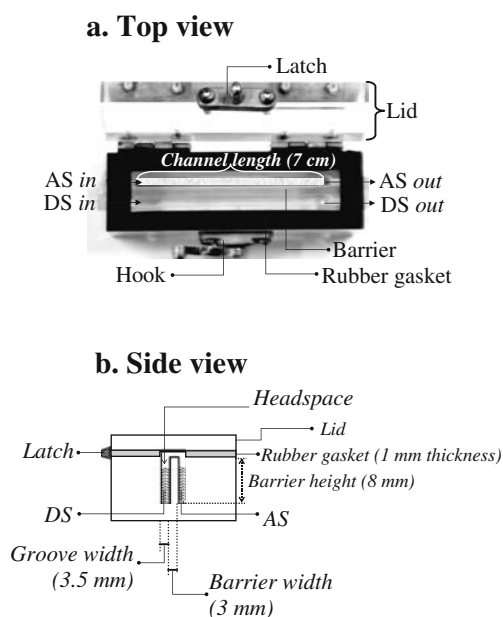
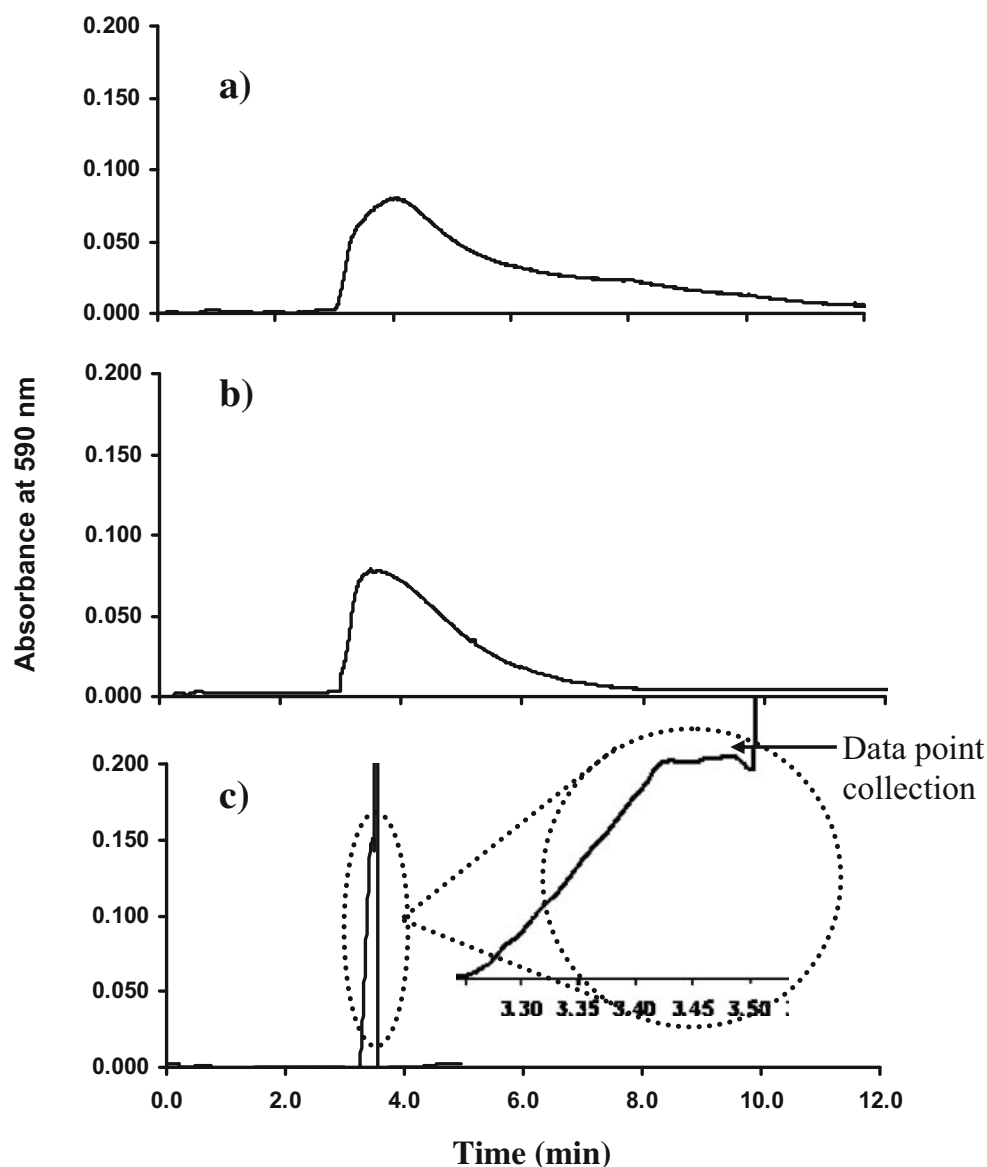


Fig. 2 The membraneless gas-diffusion unit employed for quantitative analysis of ethanol in gasohol

Fig. 3 Signal profiles obtained from 1.22 ml injections of 10% (v/v) ethanol in water; **a** closed MBL-GD with no air-segment (former design, [11]); **b** lid (of MBL-GD) opened at 3 min, and no air-segment and **c** lid (of MBL-GD) opened at 3 min with 0.34 ml of air-segment. Note: Air-segment was introduced at the end of AC zone as shown in Fig. 4



system, such as inserting a mixing coil may reduce the dispersion of reaction zone in the dichromate ‘AS’ stream, but may not be appropriate as this would unnecessarily increase the complication of the system.

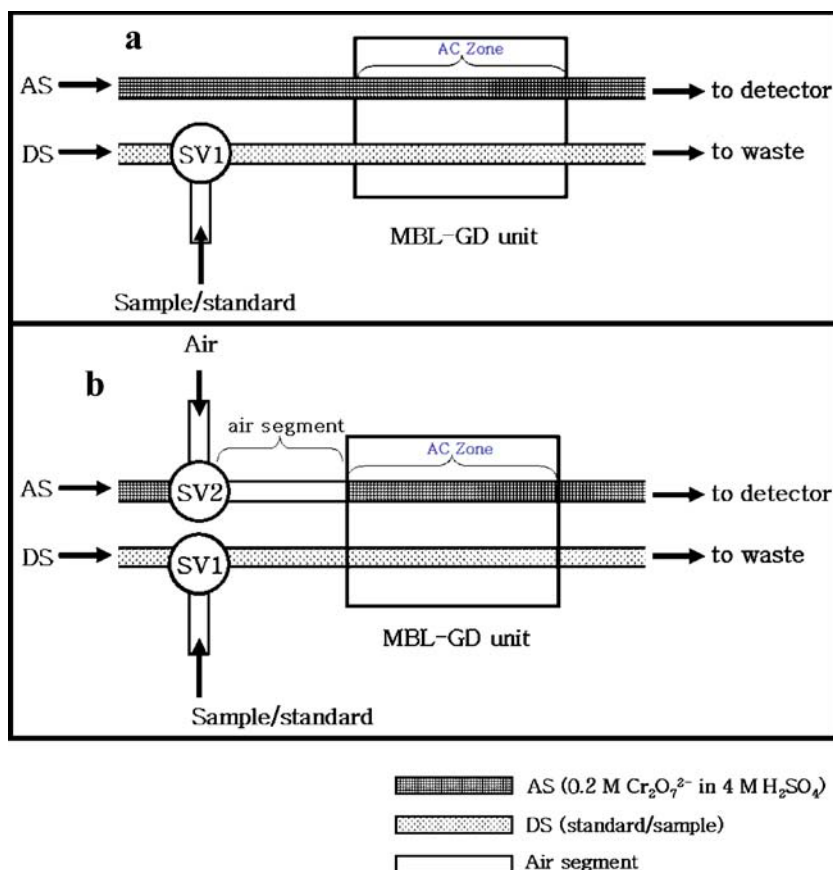
In order to further reduce the tailing and to limit the effect of longitudinal dispersion, an air segment was introduced at the end of the AS stream. Fig. 4 was drawn schematically to present this scenario. As illustrated in Fig. 4,

Table 1 Operation of the flow system in Fig. 1 with MBL-GD for quantitative analysis of ethanol in gasohol

Step	Operation	Pump		Valve position		Lid (MBL-GD)	Duration (s)
		P ₁ (DS)	P ₂ (AS)	SV1(DS)	SV2(AS)		
0	Reagents filling (prior to analysis)	ON	ON	H ₂ O	RE	Open	60–90
1	Air introduction to AS	OFF	ON	H ₂ O	AIR	Open	10
2	Sample introduction to DS	ON	OFF	S	RE	Closed	40
3	Gas-diffusion in stopped-flow mode	OFF	OFF	H ₂ O	RE	Closed	Selectable ‘diffusion time’ (e.g., 60, 180, 300 and 420)
4	Vapor release and flushing	ON	ON	H ₂ O	RE	Open	40

RE Reagent (dichromate in sulfuric acid), S sample or standard ethanol solution

Fig. 4 Illustration of system operation for one analytical cycle using **a** the continuous acceptor stream of dichromate solution and **b** the non-continuous acceptor stream with an air segment. *AS* Acceptor stream; *DS* donor stream; *SV1* switching valve in donor stream; *SV2* switching valve in acceptor stream; *AC zone* acceptor zone; *MBL-GD unit* membraneless gas-diffusion unit



there was no air segment in the initial system (Fig. 4a), thus, the reaction zone is dispersed along the axis of the flow direction. The introduction of an air segment (Fig. 4b) resulted in limited dispersion of the reaction zone. With the air segment introduced after the dichromate acceptor (Fig. 4b), no dispersion could take place at the tail of the acceptor zone (labeled as AC zone in Fig. 4). This resulted in major improvement in the tailing and a more acceptable signal profile as shown in Fig. 3c. A further benefit of insertion of the air segment in between analytical cycles was that the analysis time was reduced to 210 s per injection. For the calibration plot, a reading was taken exactly at 205 s from each profile (dotted area of Fig. 3c).

Figure 3c shows a sharp rise of the profile just after 210 s, most likely due to the air segment passing through the flow-through cell. The sudden rise in the signal was the cause of the lens effect at the boundary between aqueous dichromate solution and the air.

Operating procedure of the manifold

In order to summarize the recommended operating procedure of the flow system in Fig. 1, Table 1 was constructed. The procedure described in Table 1 includes the steps of (1)

vapor release and (2) the insertion of air-segment to stop zone dispersion, which eliminate excessive tailing of signal. This procedure was designed in conjunction with use of the MBL-GD unit that has been modified to have the lid, optionally 'closed' or 'open' (Fig. 2).

Sample handling

Simple extraction using water

A preliminary study, using direct injection of gasohol into the manifold in Fig. 1 showed that the calibrations were not linear. There was a non-zero blank signal. This is most likely a matrix effect with volatile components from the gasohol interfering with the reaction. Thus direct analysis of gasohol is not appropriate using the MBL-GD described here. The matrix effects suggest that ethanol should be extracted prior to the analysis using the colorimetric flow analysis.

Studies were undertaken to determine percentage extraction of ethanol to water, of volume ratios at 1:1, 1:2 and 2:1 (gasohol/water). It was found, for synthetic E5 and E10 (5% and 10% (v/v) ethanol in base-fuel), that the extraction of up to $98 \pm 2\%$ was obtained when using the volume ratio at 1:2 (gasohol/water). For gasohol samples, with greater in ethanol

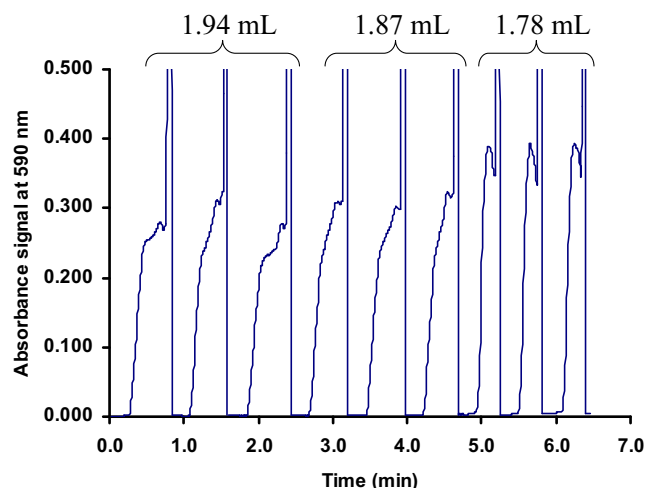


Fig. 5 Signal profiles obtained using three different volumes of acceptor streams. Acceptor stream: 0.2 M $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in 4.0 M H_2SO_4 . Test solution: 20%(v/v) ethanol in H_2O . MBL-GD: 7-cm path length. Flow system: same as in Fig. 1

concentrations, percentage extraction (at the same volume ratio) decreased to $93 \pm 2\%$ (E15) and $87 \pm 2\%$ (E20). This suggested, for gasohol containing $\leq 10\%$ (v/v) ethanol, such as E5 and E10, that only single extraction step (1:2 gasohol/water) is adequate and the extract is suitable for analysis using direct calibration method (Method I). However, for E20 or above, it is recommended that gasohol based standards be used for increased accuracy (Method II).

In this work, extraction of gasohol, using distilled water as extractant (1:2 gasohol/water) was used. For all gasohol samples (nine companies), separation between the two phases took no longer than 3 min after shaking in separatory funnel. After extraction, a gasohol extract can be analyzed by introduction into the donor stream (Fig. 1) using the scheme in Table 1.

System optimization

The conditions of the operation scheme (Table 1) and the flow system (Fig. 1) were optimized as described in the following sections.

Selection of diffusion path-length

Physical property of the MBL-GD unit was optimized by varying the length of the diffusion zone (AC zone in Fig. 4). Path lengths of 3, 5 and 7 cm were trialed. It was found that diffusion path-length at 3 and 5 cm provided inadequate sensitivities, consequently 7-cm was selected as the path-length since this length provided both satisfactory sensitivity and analysis time. It was also found that the levels of the DS and AS were controlled more easily with the 7-cm length than the shorter lengths.

Optimization of flow rate

The flow rate of acceptor stream is an important parameter which controls the sensitivity and sample throughput in flow analysis. In this case, the flow rate of donor stream should have a negligible effect on these two parameters. Nevertheless, the two streams were operated at equal flow rates for ease of operation. Calibration slope dropped significantly when the flow rate changed from 1.4 to 2.4 ml min^{-1} which equates to 14 samples h^{-1} (at 1.4 ml min^{-1}) to 26 samples per hour (at 2.4 ml min^{-1}). By considering sensitivity and analysis time, the flow rate of 2.0 ml min^{-1} was selected to give a sample throughput of 24 samples per hour.

Diffusion time

Diffusion time is the interval time of step 3 in Table 1, at which the zone of dichromate reagent ('AC zone' in Fig. 4) was rested inside the MBL-GD unit together with the rested sample zone. During this period, the flow was paused to achieve adequate collection of the volatile chemical product in the 'AC zone'. Practically, the flows of donor and acceptor are paused while gasohol extract is inside the MBL-GD unit. In order to obtain the desirable sensitivity and sample throughput, the diffusion time was investigated at 1, 3, 5 and 7 min. As expected, the sensitivity (calibration slope) increased with increasing diffusion time. The longer the diffusion interval, the more colored product was obtained from increasing in the quantity of diffused ethanol vapor. For this work, 1 min was chosen as the optimum time due to fast sample throughput (26 samples per hour) and its satisfactory in the sensitivity.

Aspirated volumes of acceptor stream and of sample extract

It is recommended that introduction of an air segment behind the 'AC zone' (Fig. 4) is necessary to limit the zone dispersion in the dichromate-acceptor stream. The length of

Table 2 Recommended condition of the MBL-GD flow system in Fig. 1 (operated under the scheme in Table 1) for quantitative analysis of ethanol in gasohol by single aqueous extraction

Parameter	Selected condition
Diffusion path-length	7 cm
Flow rate of donor and acceptor streams	2.0 ml/min
Diffusion time	1 min
Aspirating volume of dichromate per cycle	1.78 ml
Aspirating volume of sample (aqueous gasohol extract) per cycle	1.33 ml
Concentration of dichromate in AS	0.2 M
Concentration of sulfuric acid in AS	4 M

Table 3 Analytical performance of the developed flow system with MBL-GD unit for selective determination of ethanol in gasohol using single aqueous extraction (1:2 gasohol/water)

Feature	Performance	Remark
Method I: External calibration		
Recommended calibration range (% (v/v) ethanol in gasohol)	3 to 12	Calibration is made from aqueous standard
Example calibration and correlation coefficient	$Y = 5.60 \times 10^{-2}(\pm 2.13 \times 10^{-3})X$ $+ 1.14 \times 10^{-2}(\pm 2.46 \times 10^{-2})(r^2 = 0.996)$	Suitable for E5 and E10 by single aqueous extraction
Method II: Calibration with standard extracts		
Linear calibration range [% (v/v) ethanol in gasohol]	3 to 80	Calibration is made from aqueous extraction
Example calibration and correlation coefficient	$Y = 7.72 \times 10^{-2}(\pm 1.00 \times 10^{-3})X$ $+ 3.80 \times 10^{-3}(\pm 1.15 \times 10^{-2})(r^2 = 0.996)$	Suitable for E5, E10 and E20, all by single aqueous extraction
Limit of detection (3SD of blank/slope) [% (v/v) ethanol in gasohol]	0.9	Method I and II
Throughput (sample/h)	26	Method I and II
Precision (% RSD of 10% (v/v) ethanol in gasohol $n=45$)	1 to 4.9	Method I and II

air segment determines the length of the acceptor stream or the total volume of acceptor solution in one cycle. The length of acceptor stream was investigated to find the optimum value.

The length of acceptor stream is a measure of the length of dichromate solution (in the tube), starting from the front of air segment to the position of flow-through cell. Lengths of 69, 80 and 88 cm were investigated which resulted in the volume of dichromate solutions of 1.78, 1.87 and 1.94 ml, respectively (each includes the volume inside the MBL-GD=1.22 ml). This was done to minimize the length of dichromate solution in the lines leading to the detector unit and subsequently minimize the extent of dispersion in the stream.

Figure 5 illustrated that the signal height increased as the length of dichromate acceptor was shorter. The analysis time decreased significantly (peak became narrower) with decreasing in the length of acceptor. 69 cm was chosen as the optimum length giving an acceptor stream length of approximately 1.78 ml per cycle.

The volume of sample (aqueous extract of gasohol) that is introduced into the system should not be critical so long as there is enough sample to fill the full 7-cm length of the MBL-GD unit. According to step 2 in Table 1, 1.33 ml of sample extract was introduced for each analysis.

The optimum condition and performance

The selected condition for the flow system in Fig. 1 used in this study has been summarized in Table 2. Performance of the developed method was examined accordingly to the features appearing in the Table 3.

Table 3 shows the two methods developed for the flow system. For E5 and E10 samples, method I is strongly recommended due to its convenience from direct calibration with aqueous standards. Only one step of aqueous extraction is required for this method since percentage extraction for E5 and E10 were close to 100%. For users that have types of gasohol including E20, method II (Table 3) is preferable due to the decreased percentage extraction when the ethanol content is greater than 15% (v/v), with 1:2 extraction ratios (gasohol/water).

The developed method provides a reasonable throughput of sample with acceptable precision. The method provides a

Table 4 Comparison of the ethanol concentration in gasohol samples, determined by the MBL-GD coupled to flow system and by the GC method (ASTM D 4815–03 [1])

Sample	Ethanol concentration (% v/v)	
	MBL-GD (mean±SD, $n=5$)	GC (mean±SD, $n=3$)
S1	9.7±0.3	9.7±0.1
S2	9.8±0.3	9.2±0.2
S3	9.4±0.5	9.5±0.4
S4	8.9±0.4	9.0±0.4
S5	9.2±0.3	9.0±0.3
S6	9.6±0.1	9.1±0.3
S7	8.9±0.4	8.6±0.5
S8	9.2±0.4	8.9±0.5
S9	8.7±0.3	8.8±0.3

detection limit for ethanol down to approximately 1% (v/v) in gasohol.

This method has been compared with the ASTM method [1]. Table 4 shows the comparison between the analyses by the MBL-GD method and the ASTM method. Using paired *t*-test the results of the two methods are not significantly different ($t_{\text{stat}}=2.26$, $t_{\text{critical}}=2.31$ at 95% confidence) [13].

Conclusion

This work presents new and alternative technique for measuring ethanol in gasohol. The technique is simple but providing equivalent accuracy and precision with the GC-ASTM method [1] (Table 4). Based on the developed technique, two methods are available and method selection depends upon the degree of ethanol that is blended to gasoline base-fuel. Above 10% (v/v), such as commercial E20, it is advisable to carry out extraction of samples as well as the standards (Method II). However for more common blend, such as E10 (or below), extraction is necessary only for samples, with external calibration with standard ethanol prepared in water (Method I).

Compared to GC, the technique is simpler and more cost effective than GC. Although the colorimetric detection method is not specific for ethanol vapor, the selectivity of the technique is ensured by liquid–liquid extraction with distilled water. This method also has the advantage of being more portable than the GC method and has the potential to be used on-site.

Acknowledgements This work was supported by research grants given to DN [The Thailand Research Fund (TRF) and Center for Innovation in chemistry: Postgraduate Education and research Program in Chemistry (PERCH-CIC)]. The authors would like to thank scholarships given to SM (Staff Development for the Shortage Area, arranged by Burapha University).

References

1. The American Society of Testing and Materials (2003) Designation: D 4815-03 Standard test method for determination of MTBE, ETBE, DIPE, tertiary-amyl alcohol and C₁ to C₄ alcohols in gasoline by gas chromatography. West Conshohocken, USA, p 854
2. Zinbo M (1984) Determination of one-carbon to three-carbon alcohols and water in gasoline/alcohol blends by liquid chromatography. *Anal Chem* 56:244
3. Battiste DR, Fry SE, White FT, Scoggins MW, McWilliams TB (1981) Determination of ethanol in gasohol by infrared spectrometry. *Anal Chem* 53:1096
4. Mendes LS, Oliveira FCC, Suarez PAZ, Rubim JC (2003) Determination of ethanol in fuel ethanol and beverages by fourier transform (FT)-near infrared and FT-Raman spectrometries. *Anal Chim Acta* 493:219
5. Rocha MS, Sim, Õ es-Moreira JR (2005) A simple impedance method for determining ethanol and regular gasoline mixtures mass contents. *Fuel* 84:447
6. Paixão TRLC, Cardoso JL, Bertotti M (2007) The use of a copper microelectrode to measure the ethanol content in gasohol samples. *Fuel* 86:1185
7. Paixão TRLC, Corbo D, Bertotti M (2002) Amperometric determination of ethanol in beverages at copper electrodes in alkaline medium. *Anal Chim Acta* 472:123
8. Alhadeff EM, Salgado AM, Pereira N Jr, Valdman B (2005) A sequential enzymatic microreactor system for ethanol detection of gasohol mixtures. *Appl Biochem Biotechnol* 121–124:361
9. Alhadeff EM, Salgado AM, Pereira N Jr, Valdman B (2004) Development and application of an integrated system for monitoring ethanol content of fuels. *Appl Biochem Biotechnol* 113–116:125
10. Alhadeff EM, Salgado AM, Cos O, Pereira N Jr, Valdman B, Valero F (2007) Enzymatic microreactors for the determination of ethanol by an automatic sequential injection analysis system. *Appl Biochem Biotechnol* 136–140:17
11. Choengchan N, Mantim T, Wilairat P, Dasgupta PK, Motomizu S, Nacapricha D (2006) A membraneless gas diffusion unit: design and its application to determination of ethanol in liquors by spectrophotometric flow injection. *Anal Chim Acta* 579:33
12. Ruzicka J, Hansen EH (1988) Flow injection analysis, 2nd edn. Wiley, New York, p 23
13. Miller JN, Miller JC (1993) Statistics for analytical chemistry, 3rd edn. Ellis Horwood Limited, West Sussex, p 101



A low-cost method for determination of calcium carbonate in cement by membraneless vaporization with capacitively coupled contactless conductivity detection

Kamonthip Sereenonchai^{a,b}, Saowapak Teerasong^{a,c}, Sumonmarn Chan-Eam^{a,b},
Phoonthawee Saetear^{a,b}, Nathawut Choengchan^{a,d}, Kanchana Uraisin^{a,b},
Natchanon Amornthammarong^{a,e}, Shoji Motomizu^f, Duangjai Nacapricha^{a,b,*}

^a Flow Innovation–Research for Science and Technology (FIRST) Laboratories, Faculty of Science, Mahidol University, Rama 6 Road, Bangkok 10400 Thailand

^b Department of Chemistry and Center of Excellence for Innovation in Chemistry, Faculty of Science, Mahidol University, Rama 6 Road, Bangkok 10400 Thailand

^c Institute for Innovative Learning, Mahidol University, Phuttamonthon 4 Road, Nakhon Pathom 73170, Thailand

^d Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Chalong Krung Road, Bangkok 10520 Thailand

^e National Oceanic & Atmospheric Administration (NOAA), Ocean Chemistry Division/AOML, Miami, FL 33149, USA

^f Department of Chemistry, Faculty of Science, Okayama University, Okayama 800-8530, Japan

ARTICLE INFO

Article history:

Received 30 October 2009

Received in revised form 25 January 2010

Accepted 27 January 2010

Available online 4 February 2010

Keywords:

Carbonate analysis

Contactless conductivity

Membraneless vaporization

Carbon dioxide

Cement

ABSTRACT

This work presents a flow analysis method for direct quantitation of calcium carbonate in cement without pretreatment of the sample. The method is based on online vaporization of CO₂ gas following acidification of the sample inside a small chamber that has a flow of acceptor solution passing around it. Solubilization of the CO₂ gas into the acceptor stream changes the conductivity of the acceptor solution causing an increase of signal at the capacitively coupled contactless conductivity detection (C⁴D) placed at the outlet of the vaporization chamber. This chamber is an adaption from previous work reported on 'membraneless vaporization' (MBL-VP).

The method can be used in the quality control of production of mixed cement. These cement materials usually have calcium carbonate contents at high concentration range (e.g., 33–99% (w/w) CaCO₃). Analysis of samples by this method is direct and convenient as it requires no sample pretreatment. The method is low-cost with satisfactory accuracy and acceptable precision.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Calcium carbonate plays an important role in the property of cement and cement products. The content of calcium carbonate required in the calcareous raw materials such as limestone and chalk must be at least 80% (w/w) [1]. After calcination to produce cement clinker, the content of calcium carbonate must not be greater than 3% (w/w) [1]. However, in the production of mixed cement, Portland cement (finely ground mixture of the clinker and 5% (w/w) of gypsum) is mixed with calcium carbonate to obtain certain specified properties and with controlled contents of calcium carbonate (usually from 30 to 50% (w/w)).

As content of calcium carbonate plays a crucial role in cement production and in the property of mixed cement, there is a need to

monitor calcium carbonate contents at several steps during production. In the literature, there are many methods reported for analysis of carbonate and carbon dioxide but mostly for water or liquid mixtures [2–6]. There are some methods available for determination of calcium carbonate in soil [7–11]. For cement, there was a FT-IR spectroscopy, based on making pellets of KBr containing cement samples, presented in 2001 [12]. However, this method is tedious as the sample must be carefully ground to a certain micron size to avoid light scattering [13]. As far as the authors' knowledge, methods available in the literature for direct detection of calcium carbonate in cements are limited. There are more information in some websites of commercial instruments, known as 'carbon–sulfur analyzer', for direct and rapid analysis of carbon and sulfur [14–16]. The content of calcium carbonate can be obtained from the result of the carbon analysis. In principle, cement sample is heated with gaseous production of CO, CO₂ and SO₂, which can be detected by IR spectroscopy.

For aqueous samples, a popular method for analysis of carbonate has been a membrane-based technique often called 'gas-diffusion' (GD) [2] or 'gas-permeation' [3]. Anionic species such as carbonate

* Corresponding author at: Flow Innovation–Research for Science and Technology (FIRST) Laboratories, Faculty of Science, Mahidol University, Rama 6 Road, Bangkok 10400, Thailand. Tel.: +66 2 201 5127; fax: +66 2 201 5127.

E-mail address: scdnc@mahidol.ac.th (D. Nacapricha).

and its related form are acidified on-line to give gaseous CO_2 , which then diffuses across a hydrophobic semi-permeable membrane into an acceptor solution. Detection of CO_2 in the acceptor stream can be carried out using various techniques, such as photometric detection of acid-base indicators [2–4], potentiometric detection using a tungsten oxide electrode [17], thermometric detection [18], piezoelectric-impedance detection [19], acoustic wave-impedance detection [20], traditional conductometric detection [3], and contactless conductivity detection [5,6].

However, for solid samples, pervaporation is more suitable than gas-diffusion. Pervaporation (PV) is similar in its concept to GD but differs in the design of the sample chamber. PV chamber has an air gap between the donor solution and the membrane [21]. This narrow air gap prevents direct contact between sample and the membrane and thus prolongs the life-time of the membrane. Selective permeation of CO_2 vapor across the non-wetting membrane to the acceptor can still occur with this arrangement. As with GD technique, non-specific detection like conductivity is applicable with the PV technique [7].

In the recent years, we have been focusing on the design of some membraneless (MBL) devices, which allows diffusion or vaporization of the gas from a donor to an acceptor stream, where it can be detected by photometry [22–24]. The concept of membraneless vaporization (MBL-VP) is similar to the GD and PV techniques, and is based on conversion of the analyte into a gas. In this technique, the configuration of the vaporization section (donor) and the acceptor flow is side by side in a closed chamber. In this way, the air space inside the chamber becomes a virtual membrane. For MBL-VP technique, it is not necessary to use a hydrophobic membrane like in GD and PV technique. The membraneless design has been shown to provide a better mass transport of the gas than the conventional GD technique, as reported for ethanol analysis [22]. In the latest design, a MBL-VP unit was developed for accommodating direct analysis of solid calcium carbonate with pH colorimetric detection using the cresol red [24].

This present work describes a low-cost system that utilizes the membraneless vaporization (MBL-VP) technique together with a contactless conductivity detection for determination of calcium carbonate in cement products by flow analysis. Analyses require no sample pretreatment. The concept of selective vaporization and the transfer of CO_2 gas into the acceptor stream is employed. Detection of the acceptor is based on changes in its conductivity, which is related to the amount of absorbed CO_2 . We employ a 'capacitively coupled contactless conductivity detection' or C^4D as detector. This is the first time that C^4D has been used with the membraneless technique. In the past, C^4D has been used mostly in separation techniques like capillary electrophoresis (CE) and high performance liquid chromatography (HPLC) [25]. Although a group of researchers has presented the use of a similar detector to C^4D with gas diffusion technique for analysis of carbonate in model water sample, the flow cell was not easy to construct [5,6]. Here we employ the simple axial design of C^4D , commonly used for CE, for detecting the change in the conductivity of the acceptor stream from the MBL-VP unit. The C^4D system is applicable for a wide detection range and is suitable for the monitoring of calcium carbonate content in cement samples.

2. Experimental

2.1. Standards and reagents

All chemicals used were of analytical reagent grade. Deionized-distilled water was employed for preparations of standard and reagent solutions.

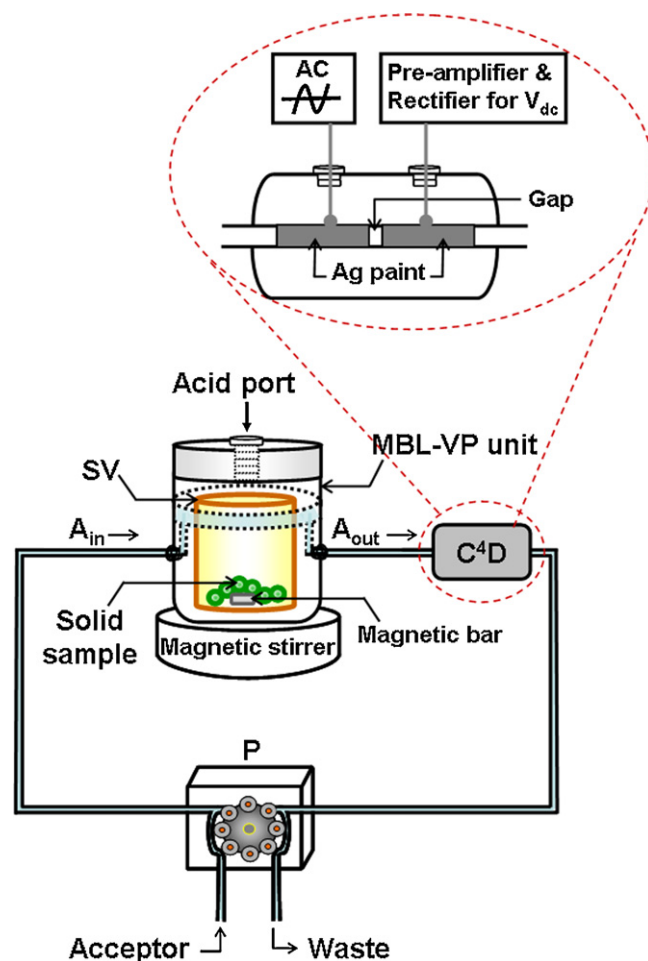


Fig. 1. The MBL-VP- C^4D manifold for direct analysis of calcium carbonate in cements. MBL-VP unit: membraneless vaporization unit, SV: sample vial, A_{in} : acceptor in, A_{out} : acceptor out, P: peristaltic pump. Note: the acceptor was 1 mM Tris and 1 μM KCl.

In optimization, it is more convenient to use solutions of sodium hydrogen carbonate as representative of calcium carbonate. For the optimization studies, the stock solution was prepared by dissolving 3.4 g (accurate weight) of sodium hydrogen carbonate (Merck, Germany) in water and made up to 50.00 ml. Further dilutions were made from the standard stock solution using water. For calibration and analysis of cement samples, calcium carbonate powder Carlo-Erba, Italy) was used as the standard.

The acceptor stream (Fig. 1) was prepared by mixing 10.0 ml of 100 mM Tris(hydroxymethylamino) methane (Merck, Germany) with 20.0 ml of 50 μM KCl with subsequent dilution to 1000 ml with water.

2.2. Manifold set up

Fig. 1 is a schematic diagram of the flow manifold for determination of calcium carbonate content, with the MBL-VP unit for formation and separation of the CO_2 gas and the C^4D for detection. Similar to that described in the previous work for the calcium supplement tablets [24], cement samples were accurately weighed (30 mg) into vials. The vial, followed by a clean magnetic bar, was placed inside the MBL-VP unit for subsequent vaporization and detection of CO_2 . The flow system was operated using 'continuous flow mode' accordingly to the procedure shown in Table 1. PTFE tubes (0.75 mm i.d.) were used for all the flow lines, except in the detection cell of C^4D . An Ismatec peristaltic pump (model IS7610,

Table 1

Operating procedure of the MBL-VP-C⁴D flow system (Fig. 1) for analysis of calcium carbonate.

Step	Duration time (s)	Operational step	Pump	Lid
A	0–4	Place the vial containing solid standard/sample into the MBL-VP unit	On	Open
B	5–10	Close lid and prepare for acid injection	On	Close
C	11–90	Inject acid into sample vial	On	Close
D	91–240	Open MBL-VP lid to release residual CO _{2(g)}	On	Open

Switzerland) was used for the liquid flow. A magnetic stirrer (Hytrell HTR 8068, Germany) was employed continuously and set at a fixed speed for reproducible mixing of carbonate with hydrochloric acid for both standards and samples.

2.3. Detection by C⁴D

The flow cell of C⁴D is schematically shown in the dotted area of Fig. 1. The cell was made from PEEK tubing (1 mm i.d. and 1.6 mm o.d.). The total length of the tubing was 150 mm. However the length of both electrodes were 10 mm each and were made by painting the PEEK tube with silver paint varnish [26], and with a gap of (0.2 ± 0.05 mm), separating the electrode. An AC signal was introduced to one of the metallic painted electrode from a function generator (GW Instek, SFG-2104, Taiwan). The AC-current from the second electrode was amplified, rectified and digitized, as reported by J.A.F. da Silva and C.L. do Lago [26], but using an in-house detection unit, coupled to a personal computer.

3. Results and discussion

3.1. Configuration of the C⁴D cell

In 2005, the group of F. Opekar reported an approach of making a contactless conductivity detection cell [5,6], called ‘thinly insulated wire cell’ (TIWC). They coupled this cell to gas-diffusion for determination of total inorganic carbon in liquid samples by flow injection analysis. This TIWC is based on the same concept of C⁴D and was made by inserting thin insulated wires through four punctured-positions of a PTFE tubing with 0.25 mm i.d. and 1.56 mm o.d. The insulation of the wire isolates and prevents direct contact between the metal wire and the solution. This TIWC design gave a significantly higher sensitivity than the axial configuration. However, the TIWC design has high risk of leakage and it is not simple to make.

In this work, we selected to use the design of axial tubular electrodes for the C⁴D flow cell. In order to enhance sensitivity, larger tubing with 1 mm i.d., instead of the capillary (~50–75 μm i.d.), was chosen. For the MBL-VP technique, there is no chromatographic resolution to be concerned with. Thus, the i.d. of the C⁴D cell may be increased even wider than 1 mm if desirable. PEEK or PTFE material may be used. A PEEK tubing was selected for making the cell because painting of the silver varnish on PEEK material was more convenient than the PTFE.

3.2. Optimization of the C⁴D

Prior coupling the C⁴D with the MBL-VP unit, the detection condition was optimized. A single line flow injection system (not shown) was assembled for this work. The buffer (mixture of 1 mM Tris and 1 μM KCl) was pumped through the tubular C⁴D cell. Repetitive injections (2.5 ml) of 0.02 mM sodium hydrogen carbonate solution were made at the input voltage

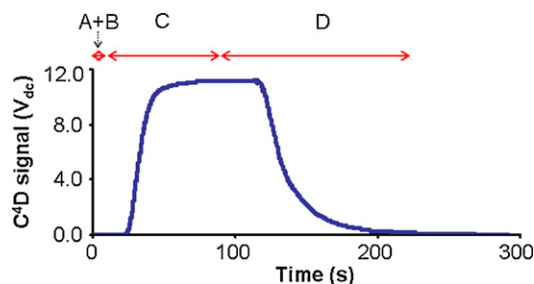


Fig. 2. Example of signal profiles obtained from the developed MBL-VP-C⁴D systems for analysis of solid sample: profile of 0.24 mmol CO₃²⁻ with acceptor flow rate at 2.4 ml min⁻¹. Note: the capital letters refer to the operating procedure in Table 1.

(V_{p-p}) of 20 V. The signal increased as the AC frequency was increased from 10 to 25 kHz. Beyond 25 kHz (50–100 kHz), the signal decreased. Therefore, we selected 25 kHz at 20 V_{p-p} as the input signal.

The length of silver bands painted on PEEK tube of 10 or 20 mm did not give significant difference in the sensitivity, and 10 mm was chosen as the electrode length. In order to maintain the same sensitivity, the gap between the two silver bands was always fixed at 0.20 ± 0.02 mm for every C⁴D cell constructed.

3.3. Signal profile

As shown in Fig. 2, the signal is not a symmetrical peak. With the employed operating procedure (Table 1), which is a continuous flow mode, the signal typically reaches a plateau during the acid injection step C. The signal then drops to baseline as the lid was opened after 91 s in step D. In this work, we used the height of the signal taken at 80 s for the calibration.

3.4. Final operating condition

Optimization can be divided into two parts, that involving C⁴D detection and the other including the flow system. Optimization for the highest signal was described in Section 3.2. Table 2a lists the C⁴D parameters, which are employed for the analysis of cements. The various parameters and the final selected values, for the flow system, are given in Table 2b.

3.4.1. Sample size

Cement samples usually contain relatively high content of calcium carbonate (from 25 to 100%, w/w). Due to the high sensitivity

Table 2

Recommended condition of the MBL-VP-C⁴D flow system for determination of calcium carbonate.

Parameters	Studied	Selected
C⁴D sensor		
1. Applied frequency (kHz)	10–100	25
2. Applied voltage (V _{p-p})	10–20	20
3. The tubular cell		
3.1 inner diameter (PEEK) (mm)	0.25–1.00	1.00
3.2 length of silver paint (mm)	10–20	10
MBL-VP and the flow condition		
1. Sample size per analysis	5, 10, 20, 30 mg	30 mg
2. Acceptor stream		
2.1 components	Water, x Tris + y KCl	1 mM Tris + 1 μM KCl
2.2 flow rate (ml min ⁻¹)	0.5–3.0	2.5
3. Volume of 3 M HCl per analysis (ml)	0.5–1.0	1.0

x: 0.1, 0.5, 1 and 3 mM.

y: 0, 0.1, 1 and 5 μM.

Table 3Analytical features of the MBL-VP-C⁴D flow system for determination of calcium carbonate.

Feature	Value
1. Linear working range	0.04–0.24 mmol CaCO ₃ (4–24 mg CaCO _{3(s)})
2. Equation; r^2	$V_{dc} = (29.57 \pm 2.90) (\text{mmol CaCO}_3) + (3.168 \pm 0.438)$; $r^2 = 0.991$
3. Throughput (samples h ⁻¹)	14
4. Precision (%RSD)	5.3 (20 mg CaCO ₃ , $n = 10$)
5. Detection limit (3S/N)	2.5 $\mu\text{mol CaCO}_3$ (0.25 mg CaCO _{3(s)})
6. Direct analysis of sample as received?	Yes
7. Applicable with external calibration?	Yes (using CaCO ₃ solution or CaCO ₃ powder)
8. Sample preparation	- None (proximate analysis) - Oven dry (accurate analysis)

of our C⁴D, an appropriate amount of solid sample must be selected in order not to exceed the linear working range of the system. For cement and related materials, we found that 10–30 mg is sufficient. Finally, 30 mg was chosen as the optimum sample weight (Table 2b). Each sample must be weighed using five-digit microbalance for ensuring the mass precision.

3.4.2. Acceptor line

3.4.2.1. Type of acceptor solution. We observed that plain water (deionized-distilled water, pH 6) may be used as the acceptor stream for the system in Fig. 1. Nevertheless, we still prefer to use a weakly buffered solution for absorbing the CO₂ vapor. In some work, reporting the trapping of CO₂ via membrane-gas diffusion [19,20], solution of Tris (10 mM) and KCl (0.5 or 1 mM) was reported as a suitable acceptor stream. However, these concentrations of Tris and KCl were not suitable for our C⁴D system, due to the high conductivity. Therefore, the concentrations of Tris and KCl were reduced using 1 mM sodium hydrogen carbonate as the test sample. Fig. 3 shows that 1 mM Tris and 1 μM KCl gave the highest sample signal but with suitable baseline values. Thus a mixture of 1 mM Tris and 1 μM KCl were selected as the acceptor solution for both systems in Fig. 1.

3.4.2.2. Flow rate. In a flow system with incorporation of a gas-trapping device, flow rate of the acceptor stream is a key parameter that determines sensitivity of the system. Results showed that as the flow rate was increased from 0.5 to 3 ml/min, the signal decreased by 50%. As a compromise between sample throughput

and the detection limit, the flow rate of acceptor stream was set at 2.5 ml/min for the system in Fig. 1 (Table 2b).

3.4.3. Donor

In order to generate CO₂ gas stoichiometrically from cement sample, the acid was injected into the sample vial through the acid port situated on the lid of MBL-VP unit (Fig. 1). The results show that 1 ml of 3 M hydrochloric acid was excess enough for complete solubilization of the samples of cement and raw material.

3.5. Analytical feature

The final analytical features of the MBL-VP-C⁴D system are summarized in Table 3. Linear calibration ($r^2 > 0.99$) was obtained from 4 to 24 mg CaCO_{3(s)}. The throughput of 14 sample h⁻¹ is notable since off-line sample preparation is not needed. Vaporization of the analyte to form CO₂ vapor before detection allowed use of external calibration method, which is very convenient. With the external calibration, the recovery is from 85 to 103%. Our method is very precise with %RSD of 5.3.

3.6. Application, validation and comparison to commercial instruments

The flow system in Fig. 1 was applied to eight cement materials (Table 4). Sample numbers 1–4 are the raw materials. Sample numbers 5–8 are the commercial mixed cement products. The low values of SD in Table 4 show that the developed method is precise and suitable for using in the quality control of cement industry. We also employed a commercial 'carbon-sulfur analyzer' for comparison. By means of statistical paired *t*-test [27], the calcium carbonate contents, determined by the MBL-VP C⁴D techniques, are not significantly different from contents given by the method of carbon-sulfur analyzer at 95% confidence ($t_{\text{stat}} = 0.764$, $t_{\text{crit}} = 2.447$). This shows that our developed methods are accurate and reliable. Our system is lower cost than the commercial carbon-sulfur analyzer instruments, which are based on temperature programmed combustion of the sample to generate CO₂ gas followed by infrared detection [14–16].

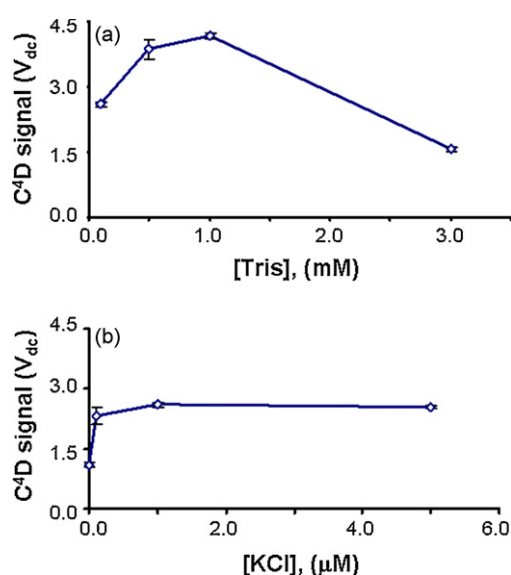


Fig. 3. Effect of concentrations of (a) Tris and (b) KCl in the acceptor solution on the signal. The experiments were carried out using repetitive injections of 1 mM sodium hydrogen carbonate.

Table 4

Validation of our method by comparing the results with the carbon-sulfur analyzer.

Sample	% (w/w) CaCO ₃ (mean $\pm$ SD, $n = 3$)	
	The proposed method	Carbon-sulfur analyzer
1. Limestone 1	89.02 $\pm$ 0.08	96.38 $\pm$ 0.48
2. Limestone 2	99.23 $\pm$ 1.95	99.62 $\pm$ 0.04
3. Chalk 1	93.05 $\pm$ 3.56	91.85 $\pm$ 0.63
4. Chalk 2	93.11 $\pm$ 2.43	93.47 $\pm$ 0.05
5. Mixed cement 1	33.49 $\pm$ 1.55	30.15 $\pm$ 0.03
6. Mixed cement 2	41.64 $\pm$ 2.47	46.88 $\pm$ 0.05
7. Mixed cement 3	44.42 $\pm$ 0.52	46.89 $\pm$ 0.67
8. Mixed cement 4	49.71 $\pm$ 1.82	47.00 $\pm$ 0.47

4. Conclusions

This work describes a new flow system consisting of a so-called ‘membraneless vaporization’ unit and a flow-through tubular cell based on the concept of capacitively coupled contactless conductivity detection or C^4D . This flow system is capable of measurements of calcium carbonate contents in cement samples. The method is direct and requires no pretreatment step. Sample is introduced directly into the system followed by acidification of the sample to generate vaporization of the CO_2 gas inside the membraneless vaporization unit. Subsequent solubilization of the CO_2 gas causes the conductivity of the acceptor stream to increase, resulting in the rise in the voltage signal at the C^4D detector. Utilizing vaporization with subsequent trapping of the CO_2 gas is not dependent on the form of the standard (solid or liquid). Therefore, this allows us to conveniently use external calibration method. The system and procedure have been successfully applied to commercial cement products.

The tubular flow cell of the detector is much simpler than the ‘thinly insulated wire cell’ [5,6], which was made by using a capillary tubing (0.25 mm i.d.) with four punctured holes. The flow cell used in our work employs a PEEK tube with no punctured holes and therefore there is no chance of liquid leakage to occur. The i.d. of the PEEK tubing is 1 mm, and will not produce any back pressure. Linear range of our C^4D detector covers the wide range of calcium carbonate contents found in the cement samples. In our previous study using dye indicator, the linear range of detection was more limited [24]. Thus, for analysis of calcium carbonate with vaporization of CO_2 with trapping of the gas in an acceptor solution, C^4D has been shown to be a detector of choice.

Acknowledgements

The authors would like to acknowledge the financial supports of the project from the Thailand Research Fund (TRF) (DN) and the Center of Excellence for Innovation in Chemistry (PERCH-CIC),

Commission on Higher Education, Ministry of Education). The TRF student scholarship through the Royal Golden Jubilee-Ph.D. program (KS) was gratefully acknowledged. The authors would like to thank Assoc. Prof. Prapin Wilairat for the editing.

References

- [1] <http://www.bgs.ac.uk/downloads/directDownload.cfm?id=1408&noexcl=true&t=Cement%20Raw%20Materials>.
- [2] S. Motomizu, K. Toei, T. Kuwaki, M. Oshima, Anal. Chem. 59 (1987) 2930.
- [3] V. Kuban, P.K. Dasgupta, Talanta 40 (1993) 831.
- [4] M. Oshima, Y. Wei, M. Yamamoto, H. Tanaka, T. Takanayagi, S. Motomizu, Anal. Sci. 17 (2001) 1285.
- [5] Z. Hoherčáková, F. Opekar, Anal. Chim. Acta 551 (2005) 132.
- [6] Z. Hoherčáková, F. Opekar, K. Štulík, Electroanalysis 17 (2005) 1924.
- [7] M.Y. Kamogawa, A.R.A. Nogueira, M. Miyazawa, J. Artigas, J. Alonso, Anal. Chim. Acta 438 (2001) 273.
- [8] F. Gaal, I. Szollosy, M. Arnold, F. Paulik, J. Thermal Anal. 42 (1994) 1007.
- [9] B. Horvath, O. Opara-Nadi, F. Beese, Soil Sci. Soc. Am. J. 69 (2005) 1066.
- [10] M. Tatzber, M. Stemmer, H. Spiegel, C. Katzlberger, G. Haberhauer, M.H. Gerzabek, Environ. Chem. Lett. 5 (2007) 9.
- [11] F. Paulik, J. Paulik, M. Arnold, J. Thermal Anal. 29 (1984) 333.
- [12] M.A. Legodi, D. de Waal, J.H. Potgieter, S.S. Potgieter, Miner. Eng. 14 (2001) 1107.
- [13] N.V. Vagenas, A. Gatsouli, C.G. Kontoyannis, Talanta 59 (2003) 831.
- [14] <http://www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/Documents/Emission/EMIGA24.pdf>.
- [15] <http://www.leco.com/products/organic/sc.632/sc.632.htm>.
- [16] <http://www.behr-labor.com/pdf/CS50HT-e.pdf>.
- [17] L. Monser, N. Adhoum, S. Sadok, Talanta 62 (2004) 389.
- [18] S.J. Liu, M. Tubino, Talanta 47 (1998) 711.
- [19] X.L. Su, H.W. Tan, W.F. Li, W.Z. Wei, S.Z. Yao, Anal. Sci. 14 (1998) 533.
- [20] X.L. Su, L.H. Nie, S.Z. Yao, Anal. Chim. Acta 349 (1997) 143.
- [21] I.L. De Mattos, M.D. Luque de Castro, M. Valcárcel, Talanta 42 (1995) 755.
- [22] N. Choengchan, T. Mantim, P. Wilairat, P.K. Dasgupta, S. Motomizu, D. Nacapricha, Anal. Chim. Acta 579 (2006) 33.
- [23] S. Muncharoen, J. Sitanurak, W. Tiyaopongpattana, N. Choengchan, N. Ratanawimarnwong, S. Motomizu, P. Wilairat, D. Nacapricha, Microchim. Acta 164 (2009) 203.
- [24] K. Sereenonchai, P. Saetear, N. Amornthammarong, K. Uraisin, P. Wilairat, S. Motomizu, D. Nacapricha, Anal. Chim. Acta 597 (2007) 157.
- [25] P. Kuban, P.C. Hauser, Electrophoresis 30 (2009) 176.
- [26] J.A.F. da Silva, C.L. do Lago, Anal. Chem. 70 (1998) 4339.
- [27] J.N. Miller, J.C. Miller, Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry, 4th ed., Pearson Education, Essex, 1993.

Siam Gasohol Kit

SG-Kit รุ่น Exclusive class (Ex-class)

SG-01

SG-Kit (Ex-class)

เป็นชุดเครื่องและอุปกรณ์วัดคุณภาพแก๊สโซฮอล์ซึ่งบรรจุในกระเป๋าที่ออกแบบเป็นพิเศษ 3 ชั้น แต่ละชั้นมีอุปกรณ์ต่าง ๆ และเครื่องมือที่จัดเก็บอย่างประหยัดเนื้อที่ภายในกระเป๋าเดียวและปลอดภัยจากแรงกระแทกขณะเคลื่อนย้าย เพราะมีวัสดุที่บุภายในพิเศษยืดหยุ่นได้แต่แข็งแรง ชุดทดสอบจัดไว้เพียงพอสำหรับนำออกไปตรวจคุณภาพได้จำนวน 7 ตัวอย่างต่อเที่ยว



ส่วนที่ 1 ฝาปิดพร้อม safety lock

ทำให้ชุดทดสอบแข็งแรง สะดวกในการพกพา ป้องกันการเสียหายของอุปกรณ์ภายในบรรจุคู่มือการใช้งาน



ส่วนที่ 2 บรรจุสารมาตรฐาน และ Reaction cell พร้อมแท่งแม่เหล็ก และน้ำยาเคมี ในปริมาณเพียงพอจะทำการตรวจคุณภาพได้สูงสุดถึง 7 ตัวอย่าง ภายใน SG-Kit 1 ชุด

ส่วนที่ 3 โตะแลกเปลี่ยนที่ บรรจุเครื่องวัดและกวนสารอัตโนมัติ ชนิดใช้ได้ทั้งแบตเตอรี่ซึ่งชาร์จไฟได้ และมีปลั๊กเสียบใช้กับไฟบ้านได้ และ มีขวดปล่อยน้ำยาเคมีอัตโนมัติ ผู้ใช้สามารถทำงานโดยใช้กล่องชั้นล่างนี้เป็นโตะทำงานได้ด้วย โดยไม่จำเป็นต้องนำอุปกรณ์หรือเครื่องมือใด ๆ ออกมาภายนอกกระเป๋าส่วนที่ 3



Siam Gasohol Kit



APPLICATION

ETHANOL in GASOHOL

Siam Gasohol Kit

ETHANOL CONTENT ANALYZER (E10 and E20)

'2 min Reading' 'Low Cost' and 'Accurate' measurement of ethanol in gasohol

Siam Gasohol Kit (SG-Kit) is a compact kit for measuring ethanol contents in gasoline fuels (gasohol). **SG-Kit** consists of a handy colorimetric instrument, a set of apparatus and a dispensing bottle of reagent.

Ethanol analysis by **SG-Kit** is carried out by simply aliquoting 200 μL of the fuel into a reaction vial and placing the vial inside chamber of the colorimetric instrument. Extraction and reaction will take place automatically inside the chamber. Readout of ethanol content will appear as $\%(\text{v/v})$ in 2 minutes. With **SG-Kit**, machine calibration with a reference is enough.

SG-Kit has been specifically designed to offer a simple method to users. **SG-Kit** provides high precision (small $\% \text{RSD}$) and accuracy ($>98\%$). High resolution of the **SG-Kit** ($\pm 0.3 \%$ (v/v) ethanol) allows differentiation of concentration levels of 9.7, 10.0 or 10.3 $\%(\text{v/v})$ ethanol in gasohol.

SPECIFICATION

Detection Method	LED photometric technique for measuring absorbance at a specific region of wavelengths.
-------------------------	---

Performance

Accuracy	98%
Resolution	$\pm 0.3 \%$ (v/v) ethanol
Precision ($\% \text{RSD}$)	3 %
Measuring range	5 – 20 $\%(\text{v/v})$ ethanol
Sample size	200 μL
Analysis time	2 min

Analysis & Results	Single standard calibration. Result in value of $\%(\text{v/v})$ ethanol.
-------------------------------	--

Weight	8 kg for Exclusive class
---------------	--------------------------

Display	2 line LCD
----------------	------------

Power supply	220 V
---------------------	-------

SIMPLE and ACCURATE detection

- Accurate results in 2 min
- Light weight, compact, convenient and portable design
- Fast, easy to use by non-technical personnel



Bangkok High LAB Co., Ltd.



PERCH-CIC



For additional information: Asst. Prof. Duangjai Nacapricha (Ph. D.)

Flow Innovation-Research for Science and Technology Laboratories (FIRST Labs.)

Department of Chemistry, Faculty of Science, Mahidol University, Rama 6 Road, Bangkok 10400

Tel: 081-8303771 and 02-2015120

E-mail: dnacapricha@gmail.com and scdnc@mahidol.ac.th

Website: www.firstlab-mahidol.com



Feb 28, 2008



ภาพ: ประชาสัมพันธ์และสาธิตการใช้ SG-Kit ณ สำนักควบคุมคุณภาพน้ำมันเชื้อเพลิง
(อาคารปฏิบัติการชั้น 5 สนามบินน้ำ) กรมธุรกิจพลังงาน กระทรวงพลังงาน ในวันที่ 15 กุมภาพันธ์ 2550



ภาพ: ประชาสัมพันธ์และสาธิตการใช้ SG-Kit ณ กองเชื้อเพลิง กรมพลธิการทหารเรือ
ฐานทัพเรือสัตหีบ ชลบุรี ในวันที่ 6 สิงหาคม 2550



ภาพ: ประชาสัมพันธ์และสาธิตการใช้ SG-Kit ณ สถาบันวิจัยและเทคโนโลยี ปตท. (วังน้อย)
ในวันที่ 20 กันยายน 2550



ภาพ: งานมหกรรมวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ ประจำปี 2550
ณ ศูนย์แสดงสินค้าไบเทคบางนา ระหว่างวันที่ 8-19 สิงหาคม 2550

ฟรี ! VCD: “ลมหายใจโรมัน” โครงการเสริมสร้างความซื่อสัตย์สุจริต

ฟอร์มูลา

• ปีที่ 32 ฉบับที่ 390 กรกฎาคม 2551 ISSN 0125-2658

www.autoinfo.co.th

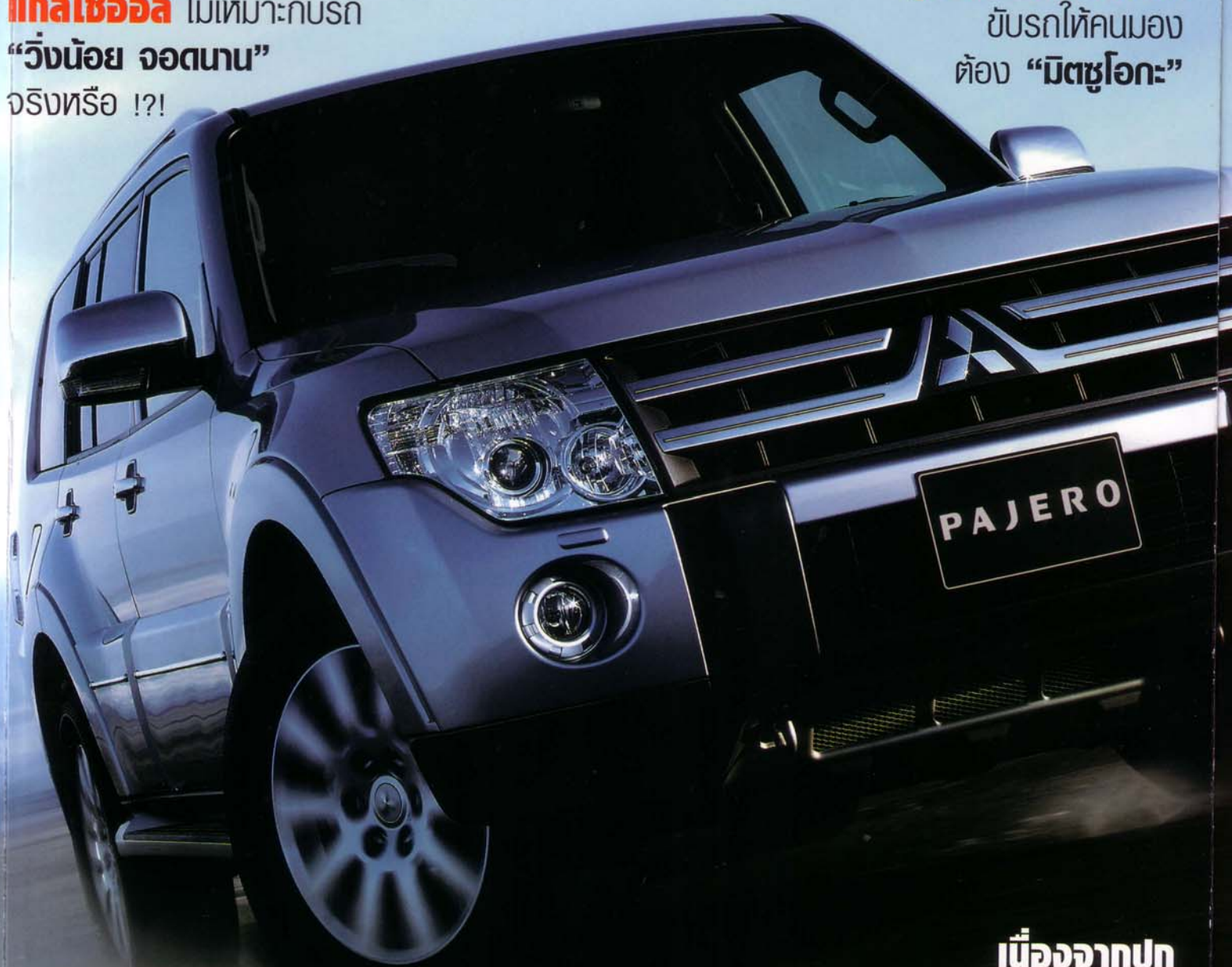
แกสโซฮอล์ ไม่เหมาะกับรถ
“จิ้งนอย จอดนาน”
จริงหรือ !?

ทดสอบ/ลองขับ

- บีเอ็มดับเบิลยู เอกซ์ 3 2.0 ดี
- ฟอร์ด เอเวอเรสต์ เนวี่
- ฮอนดา แจซซ์ ใหม่

มุมมองนักออกแบบ

ขับรถให้คนมอง
ต้อง “มีตู่โอเกะ”



เนื่องจากปก

mitsubishi PAJERO

เรื่องลุยยังสู้ แต่ขอหรูสักครั้ง

รถใหม่ทั่วโลก • ชูชูกิ คอนเซพท์ เอ-สตาร์ • โตโยตา เอ-แบท คอนเซพท์
• นิสสัน รานด์ บอกซ์ • บิวอิก อินวิคตา • บีเอ็มดับเบิลยู 118 ดี





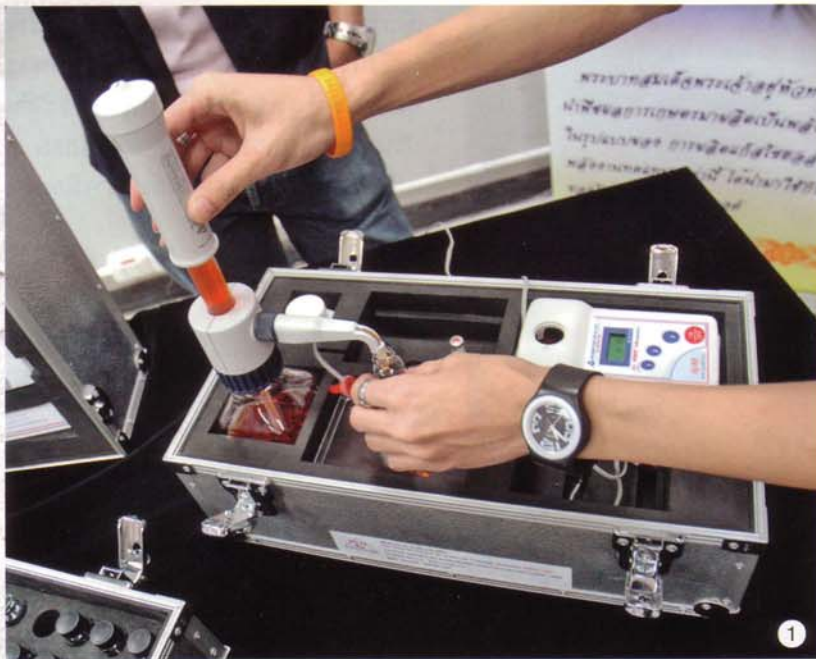
พิเศษ

เรื่อง : กองบรรณาธิการบทความและสารคดี/ภาพ : วราวัตร แสงจันทร์
formula@autoinfo.co.th

ระยะนี้มีผู้อ่านส่งจดหมาย และโทรศัพท์
สอบถามมาที่ “ฟอร์มูลา” กันมาก
ว่าทำไมหลังเติม แกสโซฮอล เขารู้สึก
เครื่องชก (อาการของเครื่องยนต์นอก)
เดินไม่เรียบ อัตราเร่งตก ต่างจากตอน
เติม เบนซิน ที่ไม่เกิดปัญหานี้
เมื่อสอบถามโดยละเอียดแล้ว เรา
จับสังเกตได้ว่า ผู้ที่ประสบปัญหา เกือบ
ร้อยทั้งร้อยใช้รถน้อย จอดนาน หรือ
ไม่ค่อยได้ใช้ สรุปง่ายๆ ว่า เป็นกลุ่มที่ใช้
น้ำมัน 1 ถึง กว่าจะหมด กินเวลาเป็น
สัปดาห์ จนถึงเกิน 1 เดือนเลยทีเดียว

เจาะปัญหา แกสโซฮอล

ไม่เหมาะกับรถ
“วิ่งน้อย จอดนาน”
จริงหรือ !?!



เครื่องวัดคุณภาพแก๊สโซฮอล์ (SG-KIT)

- 1 ผสมสารเคมีเฉพาะในตัวอย่างแก๊สโซฮอล์
- 2 นำตัวอย่างแก๊สโซฮอล์ที่ผสมแล้วเข้าเครื่องตรวจ รอผลเพียง 2 นาที



ย้อนรอย ผลทดสอบ

พ่นๆ “ฟอร์มูลา” คงจำได้ว่า เดือนกันยายน ปีที่แล้ว เราเคยทดสอบเปรียบเทียบประสิทธิภาพระหว่าง เบนซิน พื้นฐาน กับ แก๊สโซฮอล์ (E10) ทั้ง 91 และ 95 กับรถยนต์นั่ง 2 คัน 2 ขนาด เพื่อตอบคำถามยอดฮิตของสังคม 2 ข้อ คือ 1. ใช้ แก๊สโซฮอล์ แล้ว รถ “อืด” ขึ้น จริงหรือ ? และ 2. ใช้ แก๊สโซฮอล์ รถ จะ “กินน้ำมัน” มากขึ้นหรือเปล่า ?

ภายหลังการทดสอบเสร็จสิ้น เราได้คำตอบออกมาว่า

เมื่อเติม เบนซิน 91 เปรียบเทียบกับ แก๊สโซฮอล์ 91 อัตราเร่งของรถที่ใช้เครื่องยนต์ขนาด 2.0 ลิตร แทบไม่ต่างกัน แต่ แก๊สโซฮอล์ กินน้ำมันมากกว่า ส่วนรถที่ใช้เครื่องยนต์ขนาด 2.4 ลิตร ทั้ง อืด และ กินน้ำมันเพิ่มขึ้นเล็กน้อย ทว่าในการเปรียบเทียบระหว่าง เบนซิน 95 กับ แก๊สโซฮอล์ 95 ทั้งรถที่ใช้เครื่องยนต์ขนาด 2.0 และ 2.4 ลิตร กลับมีอัตราเร่ง และอัตราสิ้นเปลืองแทบไม่ต่างกัน

ต่อคำถามของผู้อ่าน ประกอบกับการสังเกตของเรา คือ เขาเหล่านั้น เป็นกลุ่ม

ผู้รักรถยนต์ที่เดิม แก๊สโซฮอล์ ใช้รถน้อย น้ำมัน 1 ถึง กว่าจะหมด กินเวลาเป็นสัปดาห์ อาจมากกว่า 1 เดือน แต่ไม่เกิน 2 เดือน เครื่องยนต์มีอาการเขก เดินไม่เรียบ อัตราเร่งตก ต่างจากตอนเดิม เบนซิน เขาจึงคิดว่าปัญหานี้จะเกิดจาก “ประสิทธิภาพ” ของแก๊สโซฮอล์ ที่ลูเบนซินไม่ได้

เหตุนี้เราจึงลองพิจารณาผลการทดสอบข้างต้นอีกครั้ง สรุปเป็นอีกประเด็นได้ว่า

น้ำมันเชื้อเพลิงในกลุ่มค่าออกเทน 91 ของเชื้อเพลิงทั้ง 2 ประเภท (เบนซิน พื้นฐาน/แก๊สโซฮอล์) มีประสิทธิภาพต่างกัน แต่ในกลุ่มค่าออกเทน 95 ของเชื้อเพลิงทั้ง 2 ประเภท มีประสิทธิภาพที่ไม่ต่างกัน

ถ้ายึดตามผลทดสอบ พูดง่ายๆ ว่า “แก๊สโซฮอล์ 91 ลูเบนซิน 91 ไม่ได้ ส่วน แก๊สโซฮอล์ 95 กับเบนซิน 95 สู้สิ”

แต่ทั้งนี้ ตัวแปรควบคุมตัวหนึ่งของเราคือ น้ำมันเชื้อเพลิงทุกชนิดที่นำมาจากปั๊มเดียวกัน “ต้องใช้ทดสอบภายในเวลาไม่เกิน 1 วัน !”

ฉะนั้นจากผลการทดสอบนี้ จึงบอกได้เพียงประสิทธิภาพที่ต่าง และไม่ต่างกัน จากการทดสอบภายหลังการเติมน้ำมันทั้ง 2 ประเภท แล้วใช้งานทันที แต่ยังไม่

สามารถตอบคำถามของผู้อ่าน ประกอบกับข้อสังเกตเรื่องการรักรถน้อยของเราได้

ในเบื้องต้น “ฟอร์มูลา” จึงสอบถามความเป็นไปได้ ตามหลักวิชาการทางวิทยาศาสตร์เคมี จาก ผศ. ดร. ดวงใจ นาคะปรีชา ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล หัวหน้าทีมวิจัย “โครงการมีเตอร์อาศัยหลักการไหลอย่างต่อเนื่องสำหรับวัดปริมาณเอทานอลในน้ำมันแก๊สโซฮอล์” และเจ้าของผลงาน “เครื่องวัดภาคสนาม สยามแก๊สโซฮอล์” หรือ (SG-KIT)

เราเปิดประเด็นสนทนา ด้วยการกล่าวถึงการควบคุมคุณภาพน้ำมันเชื้อเพลิงที่จำหน่ายในปั๊ม ซึ่งปกติจะดำเนินการโดยกรมธุรกิจพลังงาน กระทรวงพลังงาน ด้วยการตรวจสอบคุณภาพน้ำมันเชื้อเพลิงตามปั๊มต่างๆ จากการเก็บตัวอย่างน้ำมันในถังเก็บน้ำมันใต้ดินของปั๊มนั้นๆ มาตรวจสอบคุณภาพในรถโมบายล์ และห้องแล็บ

เราตั้งคำถามว่า แก๊สโซฮอล์ ที่มุ่งประเด็นอยู่นี้ กรมธุรกิจพลังงาน กำหนดให้ชนิด อี 10 ต้องมี เอทานอล ผสมกับ เบนซินพื้นฐาน ในระดับ 9-10 % ส่วน อี 20 ต้องมี เอทานอล ผสมกับ เบนซิน



ผศ. ดร. ดวงใจ นาคะปริชา

พื้นฐาน ในระดับ 19-20 % โดยปริมาตร หากต่ำกว่า หรือสูงกว่าช่วงนี้ ถือว่าไม่ผ่านมาตรฐาน ซึ่งมีความเป็นไปได้หรือไม่ และอย่างไร ที่จะทำให้เครื่องนอก เดินไม่เรียบ และอัตราเร่งตก ?

ผศ. ดร. ดวงใจ ให้คำตอบ ดังนี้

“ต้องเข้าใจก่อนว่า แกสโซฮอล์ คือ เบนซิน ที่มี เอทานอล ผสมอยู่ ซึ่งถือเป็นสารเพิ่มค่า ออกเทน แทน เอ็มทีบีอี ในเบนซินพื้นฐาน ทั้งชนิด 91 และ 95 ถ้าดูเฉพาะ แกสโซฮอล์ ที่มีส่วนผสมของเอทานอล ให้สังเกตเวลาที่เราชี้วัดค่าความสะอาดผิวหนังด้วย แอลกอฮอล์ ก่อนฉีดยาจะรู้สึกเย็น นั่นเป็นเพราะ แอลกอฮอล์ระเหยออกไปจากผิวหนังเร็ว ส่วน เบนซินพื้นฐาน ก็ระเหยเร็วเช่นกัน

โดยหลักการแล้ว กรณีนี้มีความเป็นไปได้ที่ทั้ง เบนซินพื้นฐาน และ แกสโซฮอล์ จะระเหยออกไปจากถังได้ แต่ต่างกันตรงที่ แกสโซฮอล์ เป็นเชื้อเพลิงที่เป็นส่วนผสม

โดยปริมาตรระหว่าง เบนซิน กับ เอทานอล ในอัตราส่วน 10 และ 20 % ซึ่งเป็นตัวทำละลายซึ่งกันและกัน

เมื่อทั้งวันนานๆ ระดับความเข้มข้นส่วนผสมของเชื้อเพลิงมีโอกาสเปลี่ยนแปลงไปได้ ซึ่งอาจส่งผลให้ค่า ออกเทน ลดลง และเป็นไปได้ที่จะทำให้เครื่องนอก เดินไม่เรียบ และอัตราเร่งตก แต่ เบนซินพื้นฐาน หรือ เบนซิน ล้วน มีเพียงสารเพิ่มค่าออกเทน เอ็มทีบีอี (MTBE) ที่ไม่ส่งผลใดๆ”

เราถามต่อไปว่า หากจะเปรียบเทียบเฉพาะ เบนซิน และ แกสโซฮอล์ ที่เก็บอยู่ในถังใต้ดินตามปั้มต่างๆ และซึ่งไม่ได้เป็นระบบปิด 100 % คุณภาพที่ลดลงไป (จนต้องมีการตรวจคุณภาพดังกล่าว) เกิดจากปัจจัยใดบ้าง ? และถามด้วยคำถามเดียวกัน แต่เปลี่ยนจากถังของปั้ม เป็นถังน้ำมันในรถยนต์ ?

“ทั้งถังน้ำมันใต้ดินของปั้ม และถังน้ำมันของรถยนต์ คล้ายกันตรงที่ไม่ได้

เป็นระบบปิด 100 % ซึ่งต่างจากขวดบรรจุเคมีภัณฑ์คุณภาพสูงในห้องปฏิบัติการ คุณภาพที่ลดลงไปอันเกิดจากระดับปริมาตรของ เอทานอล ใน แกสโซฮอล์ ที่เปลี่ยนแปลงขณะบรรจุในถัง อาจมีอยู่ 2 ปัจจัยหลัก คือ

1 การ “ระเหย”

อย่างที่กล่าวไปแล้วว่า เนื่องจากทั้ง เบนซินพื้นฐาน และ เอทานอล ต่างเป็นสารระเหยง่าย หลังผสมเป็น แกสโซฮอล์ แล้ว ระดับความเข้มข้นเดิมที่ผลิต อาจเปลี่ยนไปจาก 10 หรือ 20 % ซึ่งเป็นผลจากการ “ระเหยได้” ของทั้ง เบนซินพื้นฐาน เอง และตัว เอทานอล ด้วย ดังนั้น ระหว่างการเก็บรักษาก่อนจำหน่าย หรือ การบรรจุในถังเชื้อเพลิงในรถยนต์ ซึ่งบางครั้งกินระยะเวลานาน สามารถทำระดับเอทานอล ลดลง ส่งผลให้ค่า ออกเทน เปลี่ยนแปลงไปจากที่ระบุไว้ ทำให้ แกสโซฮอล์ ไม่ได้มาตรฐาน และมีประสิทธิภาพลดลง

เครื่องวัดภาคสนาม สยามแกสโซฮอล์



การควบคุมคุณภาพน้ำมันเชื้อเพลิงในประเทศไทย ปกติดำเนินการโดยบริษัทผู้ผลิตน้ำมันเชื้อเพลิง และโดยภาครัฐ คือ กรมธุรกิจพลังงาน กระทรวงพลังงาน โดยองค์กรเหล่านี้จะมีรถออกตรวจสอบคุณภาพน้ำมันเชื้อเพลิงทุกประเภทตามสถานีบริการต่างๆ อย่างสม่ำเสมอ

วิธีการทั่วไปที่ใช้วัดระดับ เอทานอล ซึ่งทำในรถตรวจสอบ คือ การผสม แกสโซฮอล์ กับน้ำภายในกระบอกตวง แล้ววัดปริมาตรของ