

การดูดซับเมทิลีนบลูบนโครเมียมฟอสเฟตที่เตรียมด้วยวิธี

การตกตะกอนอย่างรวดเร็ว

ADSOPTION OF METHYLENE BLUE ON CHROMIUM  
PHOSPHATE (CrPO<sub>4</sub>) PREPARED BY A RAPID PRECIPITATION  
METHOD

เดชาธริน สุภาพระมาต

ภบทศ ที่มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

กัทรภร วุฒิปริญญาตรี

โรงเรียนพิเศษเป็นส่วนตัวของข้าราชการตามหลักสูตร วิทยาศาสตร์บัณฑิต

สาขาวิชาเคมีอุตสาหกรรม

คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ปีการศึกษา 2556

การดูดซับเมทิลีนบลูบนโครเมียมฟอสเฟตที่เตรียมจากวิธี  
การตกตะกอนอย่างรวดเร็ว

ADSOPTION OF METHYLENE BLUE ON CHROMIUM  
PHOSPHATE ( $\text{CrPO}_4$ ) PREPARED BY A RAPID PRECIPITATION  
METHOD

เกษทริน	สุขประมาณ
ภูเบศ	ทิวาวรรณกรณ์
ภัทรภร	วุฒิกกรพิสุทธิ์

โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีอุตสาหกรรม

คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ปีการศึกษา 2556

**ADSOPTION OF METHYLENE BLUE ON CHROMIUM  
PHOSPHATE (CrPO<sub>4</sub>) PREPARED BY A RAPID PRECIPITATION  
METHOD**

**KASETTIN            SUKPRAMARN  
PATTARAPORN      WUTHIKORNPISUTH  
PRUBRED            THIWAVANNAKORN**

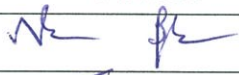


**A SPECIAL PROJECT SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT  
OF THE REQUIRMENT FOR THE DEGREE OF BACHELOR OF SCIENCE  
IN INDUSTRIAL CHEMISTRY  
FACULTY OF SCIENCE  
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG  
ACADEMIC YEAR 2013**

หัวข้อโครงการพิเศษ การดูดซับเมทิลีนบลูบนโครเมียมฟอสเฟตที่เตรียมจากวิธีการตกตะกอนอย่างรวดเร็ว  
Adsorption of Methylene blue on Chromium Phosphate ( $\text{CrPO}_4$ ) prepared by a rapid precipitation method

ชื่อนักศึกษา นายเกษตริน สุขประมาณ รหัสนักศึกษา 53050174  
นายภูเบศ ทิววรรณกรณ์ รหัสนักศึกษา 53050288  
นางสาวภัทรภร วุฒิกมลพิสุทธิ์ รหัสนักศึกษา 53050303

ปริญญา วิทยาศาสตร์บัณฑิต  
สาขาวิชา เคมีอุตสาหกรรม  
อาจารย์ที่ปรึกษา ผศ.ดร.มนตรี ทองคำ

คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง อนุมัติให้โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร วิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาวิชาเคมีอุตสาหกรรม ประจำปีการศึกษา 2556

คณะกรรมการสอบ	ลายมือชื่อ
ผศ.ดร.ภิเชก รุ่งโรจน์ชัยพร	
ดร.สามารถ คงทวีเลิศ	
ผศ.ดร.มนตรี ทองคำ	

ลิขสิทธิ์ของคณะวิทยาศาสตร์  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

หัวข้อโครงการพิเศษ	การดูดซับเมทิลีนบลูบน โครเมียมฟอสเฟตที่เตรียมจากวิธีการตกตะกอนอย่างรวดเร็ว	
ชื่อนักศึกษา	นายเกษทริน	สุขประมาณ
	นายภูเบศ	ทิวาวรรณกรณ์
	นางสาวภัทรภร	วุฒิกกรพิสุทธิ์
ปริญญา	วิทยาศาสตร์บัณฑิต	
สาขาวิชา	เคมีอุตสาหกรรม	
ปีการศึกษา	2556	
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผศ.ดร.มนตรี	ทองคำ

## บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาการดูดซับเมทิลีนบลูด้วย  $\text{CrPO}_4$  ซึ่งเตรียมจาก  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  กับ  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 85% w/w โดยใช้เทคนิคการเตรียมแบบตกตะกอน (Precipitation method) โดยมี NaOH เป็นตัวปรับค่า pH ให้ค่าประมาณ 8 ความเร็วรอบการปั่นกววน 500 รอบต่อนาที และ อุณหภูมิอยู่ที่ประมาณ 5 องศาเซลเซียส แล้วนำมาตกตะกอนด้วยเครื่องกรองแบบลดความดัน จะได้ตะกอนของ  $\text{CrHPO}_4$  หลังจากนั้นนำสารที่ได้ไปอบเพื่อไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 12 ชั่วโมง และนำสารที่ได้ไปตรวจสอบเอกลักษณ์เฉพาะด้วยวิธี การศึกษาการสลายตัวทางความร้อน (Thermogravimetric Analysis, TGA) เพื่อหาอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการเผา คือ 750 องศาเซลเซียส หลังจากทำการเผา  $\text{CrHPO}_4$  จะสลายตัวเป็น  $\text{CrPO}_4$  และทำการตรวจสอบเอกลักษณ์พื้นฐานของการสั่นของสาร (Fourier Transform Infrared Spectrometer, FT-IR) ,การวิเคราะห์ลักษณะผลึก และ อัดฉฐานด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction analysis, XRD), และวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานของสารในระดับจุลภาค (Scanning Electron Microscope, SEM) เพื่อเป็นการยืนยันผลการสังเคราะห์ตัวดูดซับที่ทำการสังเคราะห์ขึ้นมา หลังจากนั้นจึงนำไปทดลองการดูดซับเมทิลีนบลูที่ความเข้มข้น 1, 2, 3, 4 และ 5 ppm แล้วนำไปวิเคราะห์ลักษณะการดูดกลืนแสง (UV-Visible Spectroscopy, UV-visible) ได้ผลการดูดซับอยู่ที่ 75 %

<b>Title</b>	Adsorption of methylene blue on Chromium phosphate ( $\text{CrPO}_4$ ) prepared by a rapid precipitation method	
<b>Students</b>	Mr.Kasetthin	Sukpramarn
	Ms.Pattaraporn	Wuthikornpisuth
	Mr.Prubred	Thiwavannakorn
<b>Degree</b>	Bachelor of Science	
<b>Major Program</b>	Industrial Chemistry	
<b>Academic Year</b>	2013	
<b>Advisor</b>	Asst. Prof. Dr. Montree Thongkam	

## ABSTRACT

This project studied on adsorption of methylene blue on  $\text{CrPO}_4$ .  $\text{CrPO}_4$  was synthesized from  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 85% w/w at pH 8 and  $5^\circ\text{C}$ . The syntheses was precipitated by NaOH then dried in oven at  $120^\circ\text{C}$  for 12 hours. The dried product were then characterized by Thermogravimetric Analysis (TGA) to determine the most appropriate calcination temperature,  $750^\circ\text{C}$ . After calcination step,  $\text{CrHPO}_4$  decomposed to  $\text{CrPO}_4$ , characterized product by Fourier Transform Infrared Spectrometer (FT-IR) to determine fundamental oscillation, X-ray diffraction analysis (XRD) to determine the crystalline and amorphous, Scanning Electron Microscope (SEM) to determine the morphology. The adsorption performance of the synthesized adsorbent,  $\text{CrPO}_4$  was tested by adsorption methylene blue in variable concentration 1,2,3,4 and 5 ppm and analysis of the absorbance by UV- Visible Spectroscopy. The adsorption yield approached to 75%

## กิตติกรรมประกาศ

โครงการพิเศษฉบับนี้สามารถสำเร็จลุล่วงไปได้เป็นอย่างดีด้วยความกรุณาจากท่านอาจารย์ที่ปรึกษา ผศ.ดร. มนต์รี ทองคำ ที่ให้คำปรึกษาชี้แนะแนวทาง แก้ไขโครงการพิเศษฉบับนี้ให้มีความสมบูรณ์

ขอขอบพระคุณอย่างสูงสำหรับ ผศ.ดร.ภิเชก รุ่งโรจน์ชัยพร, ดร.สามารถ คงทวีเลิศ ที่ให้ความกรุณาเป็นคณะกรรมการในการสอบและตรวจช่วยตรวจทานแก้ไข ให้โครงการพิเศษฉบับนี้สำเร็จไปได้

ขอขอบพระคุณเจ้าหน้าที่ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง สำหรับการแนะนำ ช่วยเหลือการวิเคราะห์เอกลักษณ์ และ การใช้อุปกรณ์เครื่องมือ

ขอขอบพระคุณคณาจารย์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ทุกท่านที่ให้ความรู้ และ คำแนะนำรวมถึงแนวทางการแก้ไขปัญหา

ขอขอบพระคุณ คุณสุรินทร์, คุณกัญญา นักวิทยาศาสตร์สาขาวิชาเคมีที่ให้ความช่วยเหลือในการพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารด้วยเทคนิคชนิดต่างๆ

ขอขอบคุณ เจ้าหน้าที่คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ทุกท่านที่อำนวยความสะดวกในด้านอุปกรณ์เคมี และ สารเคมี

ขอขอบคุณ เจ้าหน้าที่ศูนย์เครื่องมือ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ทุกท่านที่อำนวยความสะดวกในการวิเคราะห์สาร

ขอขอบคุณ พี่นักศึกษาปริญญาโท สาขาเคมีทุกท่าน ที่ให้คำปรึกษา ข้อเสนอแนะ และ แนวทางในการแก้ไขปัญหา

และ ขอขอบพระคุณ ครอบครัว ที่อบรมสั่งสอน และ ให้กำลังใจเสมอมา

นายเกษตริณ สุขประมาณ  
นายภูเบศ ทิววรรณกรณ์  
นางสาวภัทรภร วุฒิกิจพิสุทธิ

# สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	II
กิตติกรรมประกาศ	III
สารบัญ	IV
สารบัญตาราง	VII
สารบัญรูป	VIII
สัญลักษณ์และคำย่อ	X
<b>บทที่ 1 บทนำ</b>	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	1
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	3
<b>บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง</b>	4
2.1 โลหะหนัก	4
2.1.1 แหล่งกำเนิดของโลหะหนัก	5
2.1.2 ประโยชน์จากโลหะหนัก	6
2.1.3 ลักษณะทั่วไปของโลหะหนัก	8
2.1.4 ปัญหาจากโลหะหนัก	12
2.2 ทฤษฎีการดูดซับ	13
2.2.1 พฤติกรรมของการดูดซับของสาร	13
2.2.2 ปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับ	14
2.2.3 กลไกการดูดซับ และการเคลื่อนย้ายโมเลกุล	16
2.2.4 ไอโซเทอมของการดูดซับ	17
2.2.5 แบบจำลองการดูดซับที่อุณหภูมิคงที่	19
2.2.6 อัตราการดูดซับ	22
2.3 โลหะฟอสเฟต	24
2.4 โครเมียม	26

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.4.1 ลักษณะทางกายภาพ	26
2.4.2 อันตรายที่อาจเกิดจากโครเมียม	26
2.5 สีข้อม	27
2.5.1 การบำบัดสีในน้ำทิ้ง	29
2.5.2 เมทิลลีนบลู	32
2.6 การตกตะกอน	33
2.7 เทคนิคการวิเคราะห์ห้ลักษณะเฉพาะ	33
2.7.1 FTIR-Raman Spectrometer (FT-IR)	33
2.7.2 Thermogravimetric Analysis (TGA)	35
2.7.3 X-ray diffraction analysis(XRD)	36
2.7.4 Scanning Electron Microscope (SEM)	38
2.7.5 UV- Visible Spectroscopy (UV-vis)	40
2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	48
<b>บทที่ 3</b> วิธีการดำเนินงานวิจัย	51
3.1 สารเคมี	51
3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ	51
3.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโครเมียมฟอสเฟต	52
3.4 การตรวจสอบเอกลักษณ์	
3.4.1 วิเคราะห์ตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อน	52
3.4.2 วิเคราะห์การตรวจสอบเอกลักษณ์พื้นฐานของการสันของสาร	
3.4.3 วิเคราะห์ลักษณะผลึก และ อสัณฐาน	53
3.4.4 วิเคราะห์ลักษณะสัณฐานของสารในระดับจุลภาค	53
3.4.5 วิเคราะห์ลักษณะการดูดกลืนแสง	54
<b>บทที่ 4</b> ผลการทดลอง	55
4.1 ผลการสังเคราะห์	55
4.2 ผลการตรวจสอบเอกลักษณ์ของสารด้วยเทคนิคต่างๆ	56
4.2.1 การศึกษาการสลายตัวทางความร้อน โดยเทคนิค TGA	57

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.2.2 ผลการตรวจสอบเอกลักษณ์พื้นฐานของการสั่นของสารโดยเทคนิค FT – IR	58
4.2.3 การวิเคราะห์ลักษณะผลึก และ อดัณฐานด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD)	60
4.2.4 การวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานของสารในระดับจุลภาค (SEM)	61
4.2.5 ผลการวิเคราะห์พฤติกรรม การดูดซับ	62
<b>บทที่ 5</b> สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ	67
5.1 สรุปผลการสังเคราะห์	67
5.2 สรุปผลการตรวจสอบเอกลักษณ์ของสารด้วยเทคนิคต่างๆ	67
5.3 สรุปผลการวิเคราะห์การดูดซับ	68
5.4 ข้อเสนอแนะ	68
เอกสารอ้างอิง	69
ภาคผนวก ก	74
ภาคผนวก ข	78

## สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 การจัดการของเสียอันตรายจากภาคอุตสาหกรรม จำแนกตามวิธีการจัดการ พ.ศ. 2549 – 2551	6
2.2 จำนวนผู้ป่วย และ ผู้เสียชีวิตจากสารอันตราย พ.ศ. 2544 – 2551	6
2.3 การป่วย ด้วยโรคที่เกิดพิษของสารอันตราย พ.ศ. 2548 – 2551	7
2.4 แสดงถึงประโยชน์ที่ได้รับจากโลหะหนัก	7
2.5 แสดงโทษของโลหะหนักที่มีผลต่อมนุษย์	12
2.6 แสดงการดูดซับของเมทัลอินบลิทที่สภาวะต่างๆ	33
2.7 ความสัมพันธ์ระหว่างความยาวคลื่นแสงที่ถูกดูดกลืนกับสีของสารที่มองเห็น	42
4.1 ตารางแสดงปริมาณร้อยละผลผลิต (%yield) ของโครเมียมฟอสเฟตที่ได้จากการ สังเคราะห์ที่ผ่านกระบวนการตกตะกอนร่วม	56
4.2 ตารางแสดงการสังเคราะห์โครเมียมฟอสเฟต	56
4.3 แสดงค่าการสันพื้นฐานของ $\text{HPO}_4^{2-}$ และ โมเลกุลของน้ำ	58
4.4 ตารางผลการคำนวณค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของ $\text{CrPO}_4$	61
4.5 การดูดกลืนแสงของสารละลายมาตรฐานเมทัลอินบลิท	62
4.6 ค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายเมทัลอินบลิท	63
4.7 แสดงความเข้มข้นเริ่มต้น ความเข้มข้นของสารละลายเมทัลอินบลิทที่สภาวะสมดุล และความสามารถในการดูดซับ	64
4.8 แสดงค่าคงที่ของไอโซเทอมการดูดซับเมทัลอินบลิทโดยใช้ $\text{CrPO}_4$	66
ก.1 ตารางแสดงปริมาณและร้อยละผลผลิต (%yield) ของโครเมียมไฮโดรเจน ฟอสเฟตที่ได้จากการสังเคราะห์ที่ผ่านกระบวนการตกตะกอน	74
ก.2 ตารางแสดงปริมาณและร้อยละผลผลิต (%yield) ของโครเมียมฟอสเฟตที่ได้ จากการสลายตัวของโครเมียมไฮโดรเจนฟอสเฟตไฮเดรตผ่านการ Calcination	77
ข.1 ผลการทดลองค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายมาตรฐานเมทัลอินบลิท	78
ข.2 แสดงค่าการร้อยละการดูดซับ และ คำนวณค่าความสามารถในการดูดซับ	79
ข.3 แสดงค่า $\log q$ และ $\log C_e$	80
ข.4 แสดงค่า $1/q$ และ $1/C_e$	81

# สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 ร้อยละของปริมาณของเสียอันตรายแยกตามแหล่งกำเนิด	5
2.2 สารหนู	8
2.3 แคดเมียม	8
2.4 ทองแดง	9
2.5 ปรอท	10
2.6 แมงกานีส	10
2.7 ตะกั่ว	11
2.8 นิกเกิล	11
2.9 สังกะสี	12
2.10 ลักษณะเส้นไอโซเทอมของการดูดซับทางกายภาพแบบ Langmuir	17
2.11 ลักษณะเส้นไอโซเทอมของการดูดซับทางกายภาพแบบ Sigmoid	18
2.12 ลักษณะเส้นไอโซเทอมของการดูดซับทางกายภาพแบบ Convex isotherm	18
2.13 ลักษณะเส้นไอโซเทอมของการดูดซับทางกายภาพที่เหมือนกับแบบ Sigmoid ที่มีขนาดรูพรุนประมาณ 2 – 50 นาโนเมตร	19
2.14 ลักษณะเส้นไอโซเทอมของการดูดซับทางกายภาพที่เหมือนกับแบบ Convex	19
2.15 Methylene blue	32
2.16 Infrared spectrum	34
2.17 ส่วนประกอบของเครื่อง FTIR spectrometer	35
2.18 Thermogravimetric Analysis (TGA)	35
2.19 ตัวผลการทดลองที่ได้จากเครื่อง Thermogravimetric Analysis	36
2.20 แสดงแบบจำลองการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์	37
2.21 แสดงส่วนประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด	39
2.22 คุณสมบัติของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า	41
2.23 แสดงสเปกตรัมของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า	42
2.24 องค์ประกอบของเครื่อง UV-VIS spectrophotometer	48
4.1 กราฟแสดงการสลายตัวทางความร้อนในการเกิดปฏิกิริยา และการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของอนุภาคนิกเกิล $\text{CrHPO}_4$ ที่เตรียมจาก $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 + \text{NaHPO}_4$	57
4.2 สเปกตรัมของ FT – IR ของสาร $\text{CrHPO}_4$	59

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.3 สเปกตรัมของ FT – IR ของสาร $\text{CrPO}_4$	59
4.4 การวิเคราะห์ลักษณะผลึกและออสติฐานด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) ของสาร $\text{CrPO}_4$	60
4.5 ภาพถ่าย SEM ของ $\text{CrPO}_4$ โดยใช้กำลังขยาย 1000 เท่า และ 5000 เท่า	61
4.6 กราฟมาตรฐานสารละลายเมทิลีนบลู	63
4.7 ฟรอนด์กไอโซเทอมของการดูดซับเมทิลีนบลูโดยใช้ $\text{CrPO}_4$	65
4.8 แลงเมียร์ไอโซเทอมของการดูดซับเมทิลีนบลูโดยใช้ $\text{CrPO}_4$	65
ข.1 กราฟค่าความเข้มข้นมาตรฐานเมทิลีนบลู	78
ข.2 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\log q$ กับ $\log C_e$	80
ข.3 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $q$ กับ $C_e$	81
ข.4 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $1/q$ กับ $1/C_e$	82

## สัญลักษณ์และคำย่อ

$g/cm^3$	กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร
$Cr(NO_3)_3$	โครเมียม(III)ไนเตรต
$H_3PO_4$	กรดฟอสฟอริก
$CrPO_4$	โครเมียม(III)ฟอสเฟต
$P/P_0$	อัตราส่วนความดัน ต่อความดันเริ่มต้น
$R_L$	ค่าคงที่การแยกตัว
$q_1$	ปริมาณที่ถูกดูดซับต่อน้ำหนักตัวดูดซับที่สมดุล
$q_t$	ปริมาณที่ถูกดูดซับต่อน้ำหนักตัวดูดซับที่เวลา
$k_1$	ค่าคงที่อัตราสำหรับแบบจำลองการดูดซับอันดับหนึ่ง
$k_2$	ค่าคงที่อัตราสำหรับแบบจำลองการดูดซับอันดับสอง
K, L, M, ...	ลำดับการโคจรของชั้นอิเล็กตรอน
ppm	หนึ่งในล้านในล้านส่วน
Calcination	การเผาโดยที่อุณหภูมิสูง
$\lambda$	ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์
$\theta$	มุมของการเลี้ยวเบน
$\beta$	ความกว้างของฐานที่กราฟสูงเพียงครึ่งหนึ่ง (full width at half maximum , FWHM)

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ที่มาและความสำคัญของงานวิจัย

จากการที่ประเทศไทยได้มีนโยบายการพัฒนาอุตสาหกรรมตามลำดับ และ นับเป็นนโยบายสำคัญของประเทศในการพัฒนาเศรษฐกิจโดยมุ่งเน้นการผลิตสินค้าประเภทสินค้าอุตสาหกรรมการเกษตร และ สินค้าอุตสาหกรรมเพื่อการส่งออกมากยิ่งขึ้น ทำให้มีการก่อตั้ง และ ขยายโรงงานอุตสาหกรรมมากมาย การเพิ่มขึ้นของโรงงานอุตสาหกรรมดังกล่าว ทำให้โลหะหนักที่มาจากโรงงานอุตสาหกรรมเพิ่มขึ้นด้วย โดยโลหะหนักเกิดขึ้นทั้งจากวัตถุที่เป็นสารอันตรายที่ต้องนำเข้า เกิดขึ้นจากกระบวนการผลิตและสารพิษที่มีอยู่ในสินค้าที่ผลิตขึ้น ซึ่งนับวันจะมีของเสียอันตรายแพร่กระจายในสิ่งแวดล้อมที่เป็นธรรมชาติ แพร่กระจายไปสู่บ้านเรือนชุมชน และไปสู่บุคคลมากยิ่งขึ้น

ปัจจุบันของเสียอันตรายกว่า 80 % [1] เกิดจากกิจกรรมทางด้านอุตสาหกรรม ประเภทของของเสียอันตรายที่มีปริมาณมากที่สุดได้แก่ตะกอนโลหะหนักน้ำมันและขยะติดเชื้อชนิดของโลหะหนักที่พบมากได้แก่ อาร์เซนิกแคดเมียม โครเมียม ไชยาไนต์ตะกั่วปรอทและสังกะสีซึ่งมาจาก โรงงานถลุงโลหะชุบโลหะทำสีทำแบตเตอรี่ เป็นต้น โลหะหนักสามารถรวมตัวกับสารอื่นๆเป็นสารประกอบเชิงซ้อนได้หลายรูปที่เสถียรกว่าโลหะอิสระ โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อรวมตัวกับสารประกอบอินทรีย์เป็นสารประกอบอินทรีย์โลหะ (Organometallic Compound) ซึ่งเป็นพิษและสามารถถ่ายทอดเข้าสู่สิ่งมีชีวิตได้โดยผ่านไปตามห่วงโซ่อาหาร

ความเป็นพิษของโลหะหนักหลายชนิดเป็นอันตรายร้ายแรงเมื่อมีการสะสมในร่างกายของมนุษย์อาจมีผลทำให้พิการหรือเสียชีวิตได้โลหะหนักบางชนิดเช่นปรอทแคดเมียมอาร์เซนิกตะกั่วจัดเป็นโลหะหนักประเภทที่มีพิษถาวรซึ่งนอกจากจะไม่เปลี่ยนรูปไปตามกาลเวลาแล้วยังสามารถสะสมในร่างกายมนุษย์และสัตว์น้ำได้ ดังนั้นจึงมีความจำเป็นต้องกำจัดโลหะหนักเหล่านี้ออกจากของเสียน้ำเสียหรือตะกอนเพื่อป้องกันไม่ให้แพร่กระจายเข้าสู่วัฏจักรของน้ำหรือผ่านไปตามห่วงโซ่อาหาร

จากการสำรวจโดยกรมโรงงานอุตสาหกรรม พบว่าปริมาณกากของเสียอันตรายจากโรงงานอุตสาหกรรมมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นทุกปี กากของเสียจากโรงงานอุตสาหกรรมที่มีปริมาณมากที่สุดคือกากตะกอนและของแข็งโลหะหนัก กากสารพิษเหล่านี้ก่อให้เกิดผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมทั้งทางน้ำ อากาศและดิน จะเห็นได้ว่ากากตะกอนและโลหะหนักมีความเสี่ยงอันตรายมาก จึงเป็นปัญหาหนึ่งที่สมควรได้รับความใส่ใจและพยายามหาวิธีการกำจัดกากของเสียประเภทนี้ได้อย่างถูกต้องและเหมาะสม

มีความพยายามที่จะหาวิธีในการกำจัดของเสียอันตรายที่มาจากโรงงานอุตสาหกรรม โดยวิธีหนึ่งที่กำลังได้รับความนิยมคือการใช่วิธีการดูดซับ จึงนำ  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  มาทำปฏิกิริยากับ  $\text{H}_3\text{PO}_4$  เพื่อให้ได้เป็น  $\text{CrPO}_4$  ซึ่งนำมาใช้เป็นตัวสำหรับดูดซับของเสียที่มาจากโรงงานอุตสาหกรรม ซึ่งมีข้อดีที่สำคัญมาก คือ สารประกอบฟอสเฟต ไม่เป็นอันตรายต่อสิ่งแวดล้อม เนื่องจากมี ฟอสฟอรัส เป็นส่วนผสมซึ่งเป็นธาตุหลักที่สำคัญต่อพืช เพราะฉะนั้น สารที่สังเคราะห์ขึ้นมานั้นจึงไม่เป็นอันตรายต่อสิ่งแวดล้อม

## 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. ศึกษาวิธีการสังเคราะห์โครเมียมฟอสเฟตด้วยวิธีการตกตะกอน
2. ศึกษาคุณสมบัติและการพิสูจน์เอกลักษณ์ของโครเมียมฟอสเฟตที่มีผลต่อการดูดซับเมทิลีนบลู
3. ศึกษาการดูดซับเมทิลีนบลูด้วยโครเมียมฟอสเฟต

## 1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

### 1.3.1 ศึกษาการเตรียม $\text{CrPO}_4$ โดยมีกระบวนการปรับเปลี่ยนตัวแปรดังนี้

- 1.3.1.1 แหล่งที่มาของโครเมียมได้แก่  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$
- 1.3.1.2 แหล่งที่มาของฟอสเฟต ได้แก่  $\text{H}_3\text{PO}_4$
- 1.3.1.3 ตัวปรับความเป็นกรด – ด่าง ได้แก่  $\text{NaOH}$
- 1.3.1.4 ตรวจสอบเอกลักษณ์ของสารที่ตกตะกอนได้ด้วยวิธี

- TGA
- FT-IR
- XRD
- SEM

### 1.3.2 ศึกษาพฤติกรรมการดูดซับเมทิลีนบลูที่ความเข้มข้นต่างๆของสารละลาย $\text{CrPO}_4$ ด้วยเครื่องมือ UV-vis

- ช่วงความเข้มข้นที่ทำการตรวจวัดได้แก่ 0 – 5 ppm

#### 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ได้วิธีการสังเคราะห์โครเมียมฟอสเฟตที่ได้จากวิธีตกตะกอน
2. ทำให้ทราบถึงคุณสมบัติและเอกลักษณ์ของ โครเมียมฟอสเฟต ว่ามีผลอย่างไรต่อการดูดซับเมทิลีนบลู
3. ได้ทราบกลไกในการดูดซับเมทิลีนบลูด้วยโครเมียมฟอสเฟต

## บทที่ 2

# ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

### 2.1 โลหะหนัก[2]

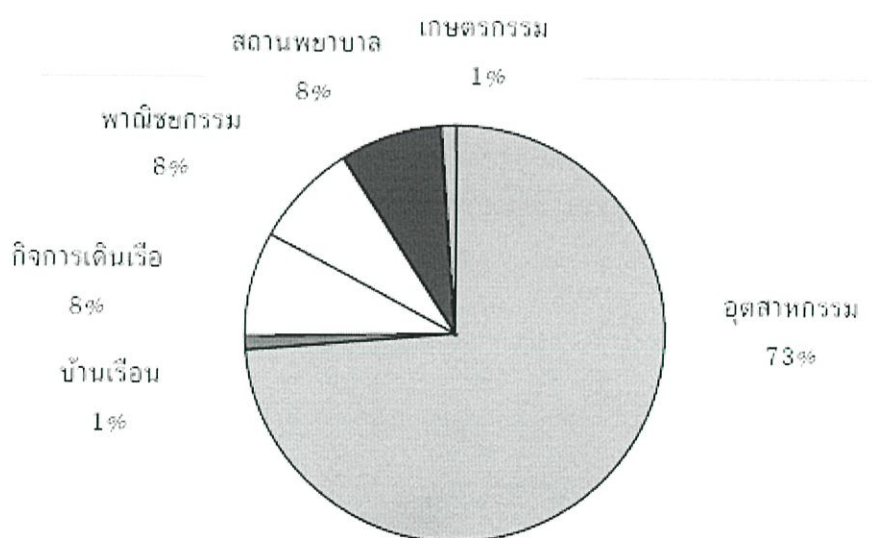
โลหะหนัก หมายถึง โลหะหนักที่มีความหนาแน่นเกินกว่า  $5 \text{ g/cm}^3$  เช่น ตะกั่ว สารหนู แคดเมียม ปรอท และ แมงกานีส เป็นต้น ความเป็นพิษของโลหะหนักเกิดจากร่างกายได้รับสารโลหะหนัก ซึ่งสารโลหะหนักนั้นจะไปรบกวนการทำงานของเอนไซม์ของเซลล์และยึดกับเยื่อหุ้มเซลล์ทำให้การควบคุมการลำเลียงของสารต่างๆ ของเยื่อหุ้มเซลล์ผิดปกติไป ความเป็นพิษของโลหะหนักขึ้นอยู่กับรูปแบบทางเคมีของสารประกอบของสารโลหะหนักแต่ละชนิด และ เส้นทางที่ร่างกายได้รับเข้าไป เช่น ทางระบบหายใจ ระบบทางเดินอาหาร ผิวหนัง เป็นต้น ซึ่งสารพิษเหล่านี้เมื่อสะสมอยู่ในร่างกายจนถึงระดับหนึ่งก็จะแสดงอาการออกมาให้เห็นความเป็นพิษของโลหะหนักต่อกลไกระดับเซลล์มี 5 แบบคือ

- ทำให้เซลล์ตาย
- เปลี่ยนแปลงโครงสร้างและการทำงานของเซลล์
- เป็นตัวการทำให้เกิดมะเร็ง
- เป็นตัวการทำให้เกิดความผิดปกติทางพันธุกรรม
- ทำความเสียหายต่อโครโมโซม ซึ่งเป็นปัจจัยทางพันธุกรรม

โลหะหนักเป็นวัตถุพิษที่ถูกนำมาใช้ในหลายด้าน เช่น ด้านอุตสาหกรรม ใช้ในการผลิตพลาสติก พีวีซี สี ถ่านไฟฉาย สำหรับทางการแพทย์ โลหะหนักเป็นส่วนผสมของยาฆ่าแมลงและปุ๋ย ขณะเดียวกันทางการแพทย์ใช้โลหะหนักเป็นส่วนผสมของยา อุปกรณ์ทางแพทย์ และ เครื่องสำอาง น้ำทิ้งจากกระบวนการผลิตเหล่านี้จึงเป็นปัจจัยสำคัญให้เกิดความเสื่อมโทรมของแหล่งน้ำ ซึ่งส่งผลกระทบต่อสิ่งมีชีวิตในแหล่งน้ำ ในชีวิตประจำวันคนเราย่อมมีความเสี่ยงต่อการนำโลหะเข้าสู่ร่างกายผ่านการบริโภคอาหาร หรือน้ำดื่มที่มีสารเหล่านี้เจือปนอยู่ โดยเฉพาะในบริเวณของแหล่งชุมชนที่อาศัยอยู่ใกล้แหล่งอุตสาหกรรมที่มีการลักลอบเทของเสียลงดิน หรือ แม่น้ำ การกำจัดของเสียผิดวิธี

### 2.1.1 แหล่งกำเนิดของโลหะหนัก [3]

แหล่งกำเนิดของโลหะหนัก มี 3 ประเภทใหญ่ๆ ได้แก่ของเสียจากชุมชนอันประกอบด้วยบ้านเรือน สถาบันการศึกษาโรงพยาบาลและแหล่งพาณิชยกรรมของเสียจากโรงงานอุตสาหกรรมและของเสียจากเกษตรกรรมซึ่งแหล่งกำเนิดโลหะทั้ง 3 แหล่งสามารถก่อให้เกิดทั้งของเสียที่ไม่อันตราย (Non-Hazardous Waste) และของเสียอันตราย (Hazardous Waste) แหล่งกำเนิดของเสียอันตรายที่สำคัญที่สุดคือ โรงงานอุตสาหกรรม เนื่องจากของเสียอันตรายที่เกิดจากโรงงานอุตสาหกรรมมีถึงร้อยละ 73-75 ของปริมาณของเสียอันตรายทั้งหมดดังแสดงในรูปที่ 2.1 ตัวอย่างอุตสาหกรรมที่เป็นแหล่งกำเนิดของเสีย ได้แก่ อุตสาหกรรมปิโตรเลียม อุตสาหกรรมเคมีภัณฑ์ อุตสาหกรรมพลาสติก อุตสาหกรรมถลุงโลหะ อุตสาหกรรมผลิตแบตเตอรี่ อุตสาหกรรมฟอกย้อม อุตสาหกรรมฟอกหนัง เป็นต้น และ ยังมีวิธีการที่จะหาทางในการกำจัดของเสียที่มาจากรองานอุตสาหกรรมดังตารางที่ 2.2 ทำให้มีผู้คนที่ป่วยและเสียชีวิตจากสารพิษโลหะหนักอีกเป็นจำนวนมาก ดังตารางที่ 2.3 ซึ่งสามารถแบ่งอาการป่วยของโรคที่เกิดจากพิษของสารอันตราย ดังตารางที่ 2.4



รูปที่ 2.1 ร้อยละของปริมาณของเสียอันตรายแยกตามแหล่งกำเนิด [3]

ตารางที่ 2.1 การจัดการของเสียอันตรายจากภาคอุตสาหกรรม จำแนกตามวิธีการจัดการ พ.ศ. 2549 – 2551[4]

วิธีการกำจัด	2549	2550	2551
รวม	552.8	465.6	1,836.0
ฝังกลบอย่างปลอดภัย	93.4	93.9	318.5
เผาทำลายในเตา ปูนซีเมนต์ และ เตาเผา ของเสียอันตราย	393.4	174.7	151.5
รีไซเคิลในประเทศ	60.5	0.3	1,074.9
รีไซเคิลต่างประเทศ	5.5	184.3	218.6
คัดเก็บและเก็บรวมใน โรงงาน อื่นๆ	-	12.4	1.2
	-	-	71.3

หน่วย: 1,000 ตัน

ตารางที่ 2.2 จำนวนผู้ป่วย และ ผู้เสียชีวิตจากสารอันตราย พ.ศ. 2544 – 2551 [4]

สารอันตราย	2544	2545	2546	2547	2548	2549	2550	2551
<b>ผู้ป่วย: Sickness</b>								
รวม	2,993	2,751	2,499	2,717	1,640	1,452	1,586	1,868
สารอันตรายทางการเกษตร	2,653	2,571	2,342	1,864	1,321	1,251	1,286	1,642
สารอันตรายทางอุตสาหกรรม	280	180	157	853	319	201	300	226
<b>ผู้ป่วยเสียชีวิต: Death</b>								
รวม	15	11	9	10	-	-	1	-
สารอันตรายทางการเกษตร	15	11	9	9	-	-	-	-
สารอันตรายทางอุตสาหกรรม	-	-	-	1	-	-	1	-

หน่วย: คน

ตารางที่ 2.3 การป่วย ด้วยโรคที่เกิดพิษของสารอันตราย พ.ศ. 2548 – 2551 [5]

โรคที่เกิดจากพิษของสารอันตราย	2548	2549	2550	2551
รวม	1,640	1,452	1,586	1,868
พิษจากปิโตรเลียม (เช่น เบนซิน โทลูอิน)	122	117	140	121
พิษจากแก๊ส และ ไอระเหย (เช่น CO <sub>2</sub> )	169	64	108	43
พิษจากโลหะหนัก (เช่น แมงกานีส ปรอท)	28	20	52	62
สารพิษทางการเกษตร	1,321	1,251	1,286	1,642

หน่วย: คน

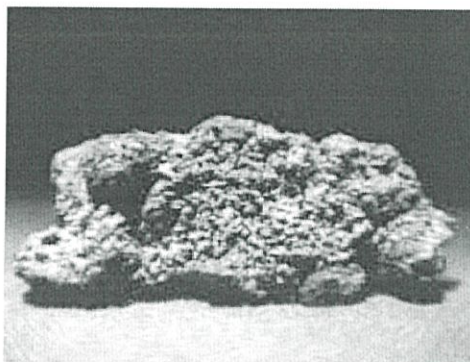
### 2.1.2 ประโยชน์จากโลหะหนัก

ตารางที่ 2.4 แสดงถึงประโยชน์ที่ได้รับจากโลหะหนัก [6]

ธาตุ	เลขอะตอม	ประโยชน์การใช้สอย	แหล่งปนเปื้อน
สารหนู	33	ยา สี ยากำจัดศัตรูพืช แก้ว	ยากำจัดศัตรูพืช ฟันสู่อากาศโดยโรงงานอุตสาหกรรม
แคดเมียม	48	โลหะผสม ยากันสนิม แบตเตอรี่ เม็ดสี ยาง พลาสติก	โรงถลุง Sewage sludge สารเจือปนในปุ๋ย
ทองแดง	29	เหรียญ ท่อ โลหะผสม ลวดไฟฟ้า ยาม่ารา	ฝุ่นโรงงาน น้ำทิ้งจากโรงถลุงแร่ ยาม่ารา
ปรอท	80	สารอุดฟัน ยา สวิตช์ไฟฟ้า หลอดนีออน เครื่องมือวิทยาศาสตร์ ยาม่ารา แบตเตอรี่ สี	ยาม่ารา ไอปรอท
แมงกานีส	25	แบตเตอรี่ สารเคมี ปุ๋ย เหล็กผสม แมงกานีส	น้ำจากเหมืองและเตาฟุ้งกระจาย ปุ๋ย
ตะกั่ว	82	แบตเตอรี่ โลหะบัดกรี ฉนวนหุ้ม สายเคเบิล ท่อ โรงหล่อตัวพิมพ์	โรงถลุง ปุ๋ย ยากำจัดศัตรูพืช
นิกเกิล	28	เหล็กกล้า โลหะผสม สารตัวเติม ในน้ำมัน	ปุ๋ย ไอเสียน้ำมัน
สังกะสี	30	โลหะผสม ทองเหลือง เครื่องสำอาง	น้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรม ปุ๋ย ยากำจัดศัตรูพืช

## 2.1.3 ลักษณะทั่วไปของโลหะหนัก[7]

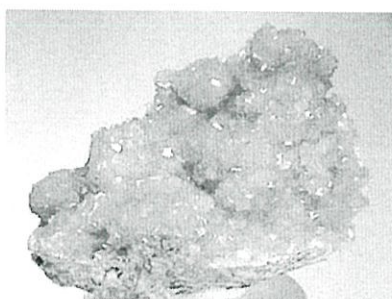
### 2.1.3.1 สารหนู (Arsenic, As)



รูปที่ 2.2 สารหนู [8]

สารหนูใช้ในโรงงานแก้วเพื่อกำจัดหรือสกัดสีออกจากแก้วใช้ในโรงงานผลิตคอมพิวเตอร์พบสารหนูมากในพื้นที่ที่ทิ้งของเสียเสี่ยงอันตราย สารหนูจะอยู่ในรูปของแข็ง มีค่าความหนาแน่นเท่ากับ  $5.727 \text{ g/cm}^3$  โดยสารหนูเป็นโลหะ แต่ดูเหมือนเป็นอโลหะสามารถพบสารหนูในรูป arsenate + 5 ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ) ได้มากที่สุด มีคุณสมบัติเคลื่อนที่ช้า ทำให้ตกตะกอนได้ง่าย และ ถูกดูดซับด้วยดินหรือตะกอนได้ง่ายมาก สำหรับสารหนูที่มีพิษมากที่สุดจะอยู่ในรูปของ  $\text{AsH}_3$  โดยที่ arsenate  $\text{As}^{5+}$  เป็นรูปที่มีพิษน้อยที่สุด

### 2.1.3.2 แคดเมียม (Cadmium, Cd)

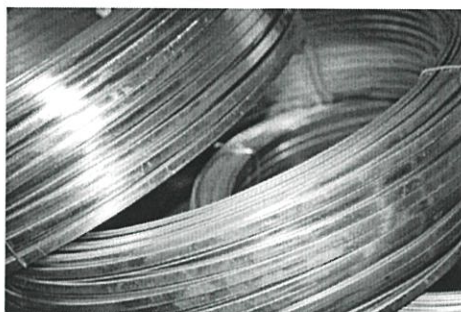


รูปที่ 2.3 แคดเมียม[9]

แคดเมียมถือเป็นโลหะหนักที่มีพิษมากที่สุดธาตุหนึ่ง โดยแคดเมียมเป็นโลหะที่มีคุณสมบัติคล้ายสังกะสี (Zinc, Zn) โดยอาจจับรวมตัวกับ Cyanide amine และ Halides แคดเมียมที่มีความบริสุทธิ์มีสีเงินจาง มี

พิษค่อนข้างมาก มีอายุยาวนาน พบว่าอายุครึ่งชีวิตมีค่าประมาณ 20 – 30 ปี มีแนวโน้มก่อให้เกิดมะเร็งต่อร่างกายมนุษย์ โรคที่เกิดจากพิษของแคดเมียมคือ โรคนิไต – อีไตอาการของโรคนี้นับได้ง่ายคือ จะรู้สึกเจ็บจากการกดกระดูก โดยเฉพาะอย่างยิ่งกระดูกสันขา กระดูกสันหลัง และ กระดูกซี่โครง

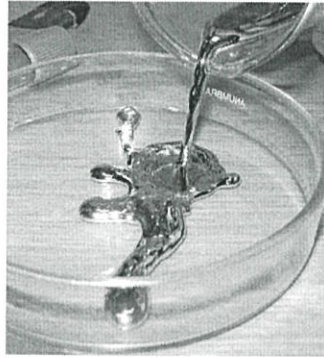
### 2.1.3.3 ทองแดง (Copper, Cu)



รูปที่ 2.4 ทองแดง[10]

ทองแดงเป็นโลหะค่อนข้างอ่อน มีสีน้ำตาลแดง สามารถตีแผ่เป็นแผ่น และดึงเป็นเส้นได้ หรือทำให้เป็นรูปต่างๆ ได้ง่ายเป็นธาตุที่นำความร้อนและนำไฟฟ้าได้ดีมากรองจากเงิน(Silver, Ag)เนื่องจากเป็นโลหะอ่อน จึงจัดเป็นรูปร่างต่างๆ ได้ง่าย นำไฟฟ้าได้ดี ประโยชน์ส่วนใหญ่จึงใช้ในแง่ของงานด้านไฟฟ้า เช่น ทำสายไฟฟ้า อุปกรณ์และเครื่องมือไฟฟ้าต่างๆ หม้อน้ำรถยนต์ สารประกอบของทองแดง และถ้ามีปริมาณมากๆ จะเป็นพิษต่อสิ่งมีชีวิต ดังนั้นจึงใช้สารประกอบของทองแดงบางชนิด เช่น คอปเปอร์(II) ออกไซด์ ทำยาฆ่าแมลง และฆ่าเชื้อราร่างกายของคนที่ต้องการทองแดงเพื่อใช้ในกระบวนการทางชีวเคมีเฉพาะอย่าง

#### 2.1.3.4 ปรอท (Mercury, Hg)

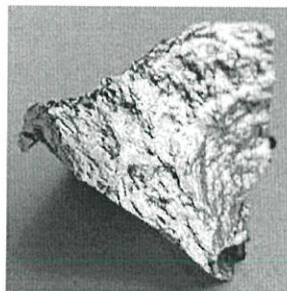


รูปที่ 2.5ปรอท [11]

ปรอทเป็นโลหะที่มีความแตกต่างต่างโลหะชนิดอื่น คือ เป็นโลหะที่เป็นของเหลวสีเงิน ปรอทที่พบได้ในธรรมชาติอาจจะมีสารซัลเฟอร์ปนอยู่ด้วย เช่น สาร  $HgS$  โดยอาจจะมีได้ 3 รูปแบบ คือ ธาตุ อินทรีย์ อนินทรีย์ ปรอทเป็นสารที่มีน้ำหนักมาก มีค่าความหนาแน่นมากประมาณ  $13.6g/cm^3$

ปรอทเป็นสารที่นิยมใช้ในเครื่องมือวัดอุณหภูมิ ผลิตแบตเตอรี่ ผลิตเครื่องใช้ไฟฟ้า สิวัดใช้ในการอุดฟัน ฯลฯ

#### 2.1.3.5 แมงกานีส (Manganese, Mn)

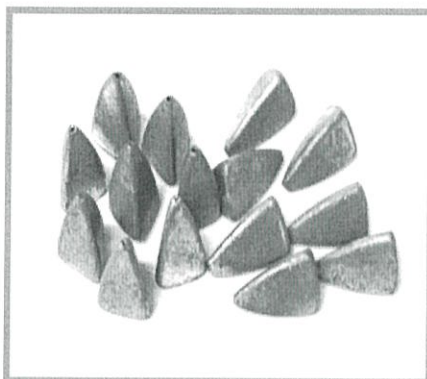


รูปที่ 2.6แมงกานีส[8]

แมงกานีสเป็นโลหะที่อยู่ในรูปของแข็ง มีสีเงินมันวาว มีคุณสมบัติเป็นด่าง เป็นเกลือแร่ส่วนน้อย แต่มีความสำคัญต่อชีวิตมาก ร่างกายจะขาดไม่ได้จะพบมากที่สุด ในโครงกระดูก ดับ ดับอ่อน หัวใจและต่อมพิทูอิทารี แต่ถ้ามีปริมาณที่มากเกินไปเมื่อ แมงกานีส เข้าสู่ร่างกายโดยการหายใจจะไปทำลายระบบประสาทโดยในระยะแรก จะทำให้เกิดอาการเป็นไข้ ปวดศีรษะกล้ามเนื้อไม่มีแรงต่อมาอาการจะมากขึ้น เป็นตะคริวบ่อย ปวดตามกล้ามเนื้อบ่อยไม่ค่อยหยุดจาหรือเวลาหยุดจะปวดเป็นเสียดเดียวระยะสุดท้าย อาการต่าง ๆ จะรุนแรงยิ่งขึ้น ทำ

เดินแกว่งไปแกว่งมา ก้าวขาสั้น ๆ เดินหัวซุนไปข้างหน้าเดินลักษณะคล้ายเป็ด หกล้มบ่อยมีการสั่นกระตุกของปลายแขนปลายขา

### 2.1.3.6 ตะกั่ว (Lead, Pb)



รูปที่ 2.7 ตะกั่ว [8]

ตะกั่วเป็นสารที่มีประจุ  $0 +2 +4$  โดยที่  $Pb^{2+}$  เป็นสารที่พบได้มากที่สุด ตะกั่วมีคุณสมบัติค่อนข้างอ่อนนิ่ม และมีสีเทา โดยจะรวมตัวกับสารอื่นได้แก่  $PbS$ ,  $PbSO_4$  และ  $PbCO_3$  เป็นต้น

ตะกั่วเป็นสารโลหะหนักที่มีความสามารถในการละลายน้ำน้อยมาก และ มีความสามารถถูกดูดซับด้วยดินได้ดี ขนาดความเป็นพิษของตะกั่ว จะขึ้นอยู่กับ pH ความกระด้าง สารอินทรีย์ โลหะหนักอื่นๆ เป็นต้น โดยที่ตะกั่วในร่างกายมนุษย์จะเป็นตัวยับยั้งการทำงานของเอนไซม์ เพราะสามารถเข้าไปรวมในโครงสร้างของเอนไซม์ได้ง่าย และ เป็นตัวยับยั้งการสังเคราะห์เม็ดเลือดแดง และ การใช้ธาตุเหล็กในกระแสเลือด ส่งผลทำให้เกิดอาการผิดปกติกับระบบประสาทได้

### 2.1.3.7 นิกเกิล (Nickel, Ni)



รูปที่ 2.8 นิกเกิล [12]

นิกเกิลเป็นสารที่พบได้มากที่สุดที่ดิน และ น้ำทั่วไป นิกเกิลนิยมใช้ผลิตเหล็กไร้สนิม ใช้ในการชุบโลหะ เป็นต้น เป็นโลหะที่มีสีเงิน มักจะอยู่ในรูปของเกลือ และสามารถละลายน้ำได้

นิกเกิลเป็นสารที่ไม่มีพิษต่อมนุษย์ถ้ามีปริมาณไม่มาก แต่จะส่งผลต่อพืช พบว่ามีนิกเกิลเพียง 500 µg/L ก็ส่งผลต่อพืชได้

#### 2.1.3.8 สังกะสี(Zinc, Zn)



รูปที่ 2.9 สังกะสี [13]

สังกะสีเป็นโลหะสีเงิน แต่ สีจะหมองคล้ำเมื่อถูกกับอากาศ เพราะเกิดเป็นออกไซด์เคลือบบางๆ ที่ผิว สังกะสี เมื่อเผาให้ร้อนในอากาศ จะเป็น ZnO ซึ่งมีสีขาว และสีไม่หมองคล้ำ ZnO ละลายน้ำได้น้อย แต่ละลายได้ดีในกรดแก่และเบสแก่ ในธรรมชาติมักจะพบ Zn อยู่ในแร่ชนิดต่างๆ จำนวนมาก แร่ที่สำคัญคือ สฟาเลอไรต์ สมิทซอไนต์ ปกติมักจะมีแคดเมียมผสมอยู่ในแร่สังกะสีด้วย เมื่อถลุงแร่สังกะสีจึงมักจะได้แคดเมียมด้วย

การเตรียมโลหะ Zn มักจะทำโดยนำแร่สังกะสีมาเผาจนกลายเป็นออกไซด์ (มีออกไซด์ของแคดเมียมผสมด้วย) หลังจากนั้นจึงรีดิวซ์ออกไซด์ด้วย คาร์บอน จะได้โลหะผสม สังกะสี + แคดเมียม ซึ่งเมื่อกลับแคดเมียมมีจุดเดือดต่ำกว่าจะแยกออกไปเหลือสังกะสี

#### 2.1.4 ปัญหาจากโลหะหนัก

ปัญหาของโลหะหนักที่สำคัญบางชนิดต่อมนุษย์และสภาพแวดล้อม ดังตารางที่ 2.5

ตารางที่ 2.5 แสดงโทษของโลหะหนักที่มีผลต่อมนุษย์ [4]

โลหะ	ผลต่อมนุษย์	ผลต่อสภาพแวดล้อม	ระดับที่อนุญาตให้ใช้ได้ ( PPM )
สารหนู	อาเจียน พิษต่อดับ และ น้ำเหลือง และ ผิวหนัง	ไค มะเร็งปอด ดับ ทรูรูปในดิน ทรูรูปในน้ำ	เป็นพิษต่อพืช 0.02

แคลเซียม	ปวดหัว อาเจียน เจ็บอก ความดันเลือดสูง กระดูก ผุ โรคหัวใจ ไต และ ตับ สารก่อมะเร็ง	แคลเซียมที่ความเข้มข้นต่ำจะ มีพิษต่อปลา	0.06
ตะกั่ว	โลหิตจาง ไต และ ระบบประสาทส่วนกลางถูก ทำลาย (CNS) ระบบย่อยอาหารผิดปกติ	เป็นพิษต่อสัตว์เลี้ยง นก และ ปลา	0.1
ปรอท	โรคประสาท ประสาทหลอน อ่อนเพลีย ไต ตับ CNS ถูกทำลาย	การขยายพันธุ์ในปลา ล้มเหลว และ ตาย	0.01
สังกะสี	ไอของสังกะสีจะทำให้ผิวหนังอักเสบ และ มะเร็งผิวหนัง	เป็นพิษอย่างแรงต่อพืช และ สิ่งมีชีวิต	15

## 2.2 ทฤษฎีการดูดซับ (Adsorption)[14]

การดูดซับ(Adsorption)เป็นกระบวนการที่เกิดขึ้นระหว่างเฟส 2 เฟส โดยเกิดที่พื้นที่ผิวสัมผัส (Interface) ซึ่งเป็นพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างของเหลวและก๊าซ ของแข็งกับก๊าซ ของแข็งกับของเหลว ของเหลวกับของเหลว สารที่พื้นผิวเกิดการดูดซับขึ้น เรียกว่า ตัวดูดซับ(Adsorbent) ส่วนสารที่ถูกดูดซับ เรียกว่า ตัวถูกดูดซับ (Adsorbate) อันตรกิริยาที่เกิดขึ้นในการดูดซับ อาจเป็นแรงที่ไม่เจาะจง เช่น แรงแวนเดอร์วาลส์หรือแรงที่มีลักษณะเจาะจง ซึ่งเป็นแรงที่อยู่ในรูปของพันธะเคมี

การดูดซับแบ่งออกได้เป็น 2 ลักษณะ คือ [14]

- การดูดซับทางกายภาพ (Physisorption)
- การดูดซับทางเคมี (Chemisorption)

การดูดซับทั้ง 2 แบบนี้เกิดขึ้นเมื่อโมเลกุลในชั้นของเหลวเข้าไปใกล้และยึดติดกับผิวของของแข็งซึ่งเป็นผลมาจากแรงดึงดูดที่ผิวของของแข็งสามารถเอาชนะพลังงานจลน์ของโมเลกุลของเหลวได้

### 2.2.1 พฤติกรรมการดูดซับของสาร[15]

พฤติกรรมการดูดซับที่เกิดขึ้นระหว่างตัวดูดซับกับตัวถูกดูดซับสามารถจำแนกได้เป็น 4 ชนิด คือ การดูดซับทางกายภาพ(Physical Adsorption) การดูดซับทางเคมี (Chemical Adsorption)การดูดซับแลกเปลี่ยน (Exchange Adsorption)และการดูดซับแบบเจาะจง (Specific Adsorption)

1. การดูดซับทางกายภาพ เกิดขึ้นเมื่อมีการดูดซับ โดยแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลอย่างอ่อนๆ เป็นแรงที่ไม่กำหนดทิศทาง เช่น แรงแวนเดอร์วาลส์ (Van der Waals)หรือพันธะไฮโดรเจน ซึ่งมีทิศทางและยัง

พบว่าไม่มีพลังงานกระตุ้นเข้ามาเกี่ยวข้อง ความร้อนของการดูดซับมีค่าน้อย การกำจัดตัวถูกดูดซับออกจากตัวดูดซับจะทำได้ง่ายและการดูดซับอาจเกิดขึ้นแบบหลายชั้น (Multilayer)

2. การดูดซับทางเคมี เป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างตัวถูกดูดซับกับผิวของตัวดูดซับ โดยเกิดปฏิกิริยาเคมีขึ้น ส่งผลให้มีการทำลายแรงยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอมหรือกลุ่มอะตอมเดิม แล้วมีการจัดเรียงอะตอมใหม่เป็นสารประกอบใหม่ขึ้นมาซึ่งพันธะระหว่างอะตอมมักจะแข็งแรงมีพันธะกระตุ้นเข้ามาเกี่ยวข้อง และมีการดูดซับแบบชั้นเดียว (Monolayer)
3. การดูดซับการแลกเปลี่ยน เกิดขึ้นเมื่อตัวดูดซับและตัวถูกดูดซับมีประจุและเกิดแรงดึงดูดระหว่างตัวถูกดูดซับเป็นไอออนที่มีประจุกับตัวดูดซับที่มีประจุตรงกันข้าม หรือเกิดเนื่องจากการแทนที่ประจุที่อยู่บนผิวของตัวดูดซับด้วยไอออนของตัวถูกดูดซับ
4. การดูดซับแบบเจาะจง เกิดขึ้นเนื่องจากมีแรงยึดเหนี่ยวที่สามารถของ โมเลกุลตัวถูกดูดซับกับตัวดูดซับที่มีหมู่ฟังก์ชันนั้นอยู่บนผิวแต่ไม่ได้มีผลทำให้ตัวถูกดูดซับเปลี่ยน โครงสร้างปฏิกิริยาการดูดซับชนิดนี้จะมีพลังงานในการยึดเหนี่ยวอยู่ระหว่างพลังงานของการดูดซับทางกายภาพและการดูดซับทางเคมี ในการดูดซับที่เกิดขึ้นจะเป็นแบบ การดูดซับกายภาพ การดูดซับเคมี การดูดซับแลกเปลี่ยน หรือการดูดซับแบบเจาะจงขึ้นอยู่กับชนิดของกลุ่มตัวดูดซับกับตัวถูกดูดซับนั้น

### 2.2.2 ปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับ[15]

ปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับหรือดูดซับอัตราเร็ว และขีดความสามารถ ในการดูดซับของคาร์บอนขึ้นอยู่กับปัจจัยต่างๆ ดังต่อไปนี้

1. ความดัน ความดัน อัตราเร็วในการดูดซับอาจขึ้นอยู่กับ Film Diffusion หรือ Pore Diffusion ซึ่งแล้วแต่ความดันของระบบ ถ้าน้ำมีความดันต่ำฟิล์มน้ำที่ล้อมรอบคาร์บอนจะมีความหนามากเพราะไม่ถูกรบกวนและเป็นอุปสรรคต่อการเคลื่อนที่ของโมเลกุลเข้าไปหาคาร์บอน ทำให้ Film Diffusion เป็นตัวกำหนดอัตราเร็วของการดูดซับ ในทางตรงกันข้ามถ้ามีความดันทำให้หน้าไม่อาจจะสัมผัสตัวจนเป็นฟิล์มหนาเป็นผลให้โมเลกุลสามารถเคลื่อนที่ผ่านฟิล์มน้ำเข้าไปหาคาร์บอนได้รวดเร็วกว่าการเคลื่อนที่เข้าไปในโพรงกรณี Pore Diffusion จะเป็นตัวกำหนดอัตราเร็วของการดูดซับด้วยเหตุนี้ อัตราเร็วในการดูดซับของคาร์บอนจึงขึ้นอยู่กับ Pore Diffusion เพราะระบบคาร์บอนผงมักมีความดันสูง (มีการกวนน้ำในถังผสม) แต่อัตราเร็วของการดูดซับของคาร์บอนแบบเกร็ดมักขึ้นอยู่กับ

Film Diffusion ทั้งนี้เนื่องจากการใช้คาร์บอนแบบเกร็ดมีลักษณะการใช้งานที่คล้ายกับการใช้ถังกรองทราย ซึ่งมีความปั่นป่วนเกิดขึ้นภายในถังอยู่ในระดับต่ำ

2. ขนาดและพื้นที่ผิวของคาร์บอน คุณสมบัติทางกายภาพที่สำคัญของคาร์บอน คือ ขนาดและพื้นที่ผิว ขนาดของคาร์บอนมีอิทธิพลต่ออัตราเร็วของการดูดติดผิวในทางลบ กล่าวคือ อัตราการดูดติดผิวเป็นสัดส่วนผกผันกับขนาดของคาร์บอน ดังนั้นคาร์บอนผงจึงมีอัตราเร็วในการดูดติดผิวสูงกว่าคาร์บอนเกร็ด ส่วนพื้นที่ผิวของคาร์บอนนั้นมีความสัมพันธ์ โดยตรงกับขีดความสามารถในการดูดติดผิว (Adsorptive Capacity) นั่นคือ คาร์บอนที่มีพื้นที่ผิวมากย่อมดูดโมเลกุลได้มากกว่าคาร์บอนที่มีพื้นที่ผิวน้อย อนึ่งเนื่องจากพื้นที่ผิวส่วนใหญ่ของคาร์บอนได้มาจากช่องว่างหรือโพรงภายใน ขนาดของคาร์บอนจึงมีบทบาทน้อยในการกำหนดพื้นที่ผิวคาร์บอนทั้งแบบผงและแบบเกร็ดจึงมีพื้นที่ผิวต่อหน่วยน้ำหนักใกล้เคียงกัน ซึ่งมีหมายถึงการมีความสามารถในการดูดผิวใกล้เคียงกันด้วย (แต่อัตราไม่เท่ากัน)
3. ความสามารถในการละลายน้ำของสารที่ถูกดูดติดบนผิวของคาร์บอน เมื่อมีการดูดติดผิวเกิดขึ้น โมเลกุลจะถูกดึงออกจากน้ำ แล้วไปเกาะติดบนผิวของของแข็ง สารที่ละลายน้ำได้ หรือแตกตัวเป็นไอออน ย่อมมีแรงยึดเหนี่ยวกับน้ำได้อย่างเหนียวแน่น จึงเป็นสารที่ยากต่อการดูดติดผิว สารที่ไม่ละลายน้ำหรือละลายได้น้อย มักสามารถเกาะติดผิวคาร์บอน ได้ยาก แต่ในทางตรงกันข้ามการดูดติดผิวอาจเกิดขึ้นได้ง่ายกับสารที่ละลายน้ำได้ดี ด้วยเหตุนี้ จึงไม่อาจกล่าวได้อย่างเต็มที่ว่า มีความสัมพันธ์อย่างแน่นนอนในเชิงปริมาณระหว่างความสามารถในการดูดติดผิวและความสามารถในการละลายน้ำ
4. ขนาดของสารที่ถูกดูดติดบนผิวของคาร์บอน ขนาดของสารหรือโมเลกุลมีความสำคัญมากต่อการดูดติดผิว ซึ่งส่วนใหญ่เกิดขึ้นในโพรงของคาร์บอน จากการวิจัยพบว่า การดูดติดผิวจะเกิดขึ้นได้ดีที่สุดเมื่อมีสารขนาดเล็กกว่าโพรงเล็กน้อย(พอดีเข้าไปในโพรงได้) ทั้งนี้เพราะว่าแรงดึงดูดระหว่างสารและคาร์บอนจะมีค่ามากที่สุด โมเลกุลขนาดเล็กจะถูกดูดเข้าไปในโพรงก่อน จากนั้น โมเลกุลขนาดใหญ่กว่าจึงถูกดูดเข้าไป
5. ความเป็นกรด - ด่าง (pH) พีเอชมีอิทธิพลต่อการแตกตัวเป็นไอออนและการละลายน้ำของสารต่างๆ ดังนั้นจึงมีผลกระทบต่อการดูดติดผิวด้วย นอกจากนี้ไฮโดรเจนไอออนเองก็เป็นไอออนที่สามารถเกาะติดผิวคาร์บอนได้ดี
6. อุณหภูมิ อุณหภูมิมีอิทธิพลต่ออัตราเร็วและขีดความสามารถในการดูดติดผิว กล่าวคือ อัตราเร็วเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มของอุณหภูมิและลดลงตามการลดของอุณหภูมิแต่ขีดความสามารถในการดูดติดผิวจะมีค่าลดลงอุณหภูมิสูงและจะมีค่าเพิ่มขึ้นที่อุณหภูมิต่ำ ทั้งนี้เพราะการดูดติดผิวเป็นปฏิกิริยาแบบ Exothermic

ระบบคาร์บอนดูดซับมีประสิทธิภาพในการบำบัดน้ำเสียของระบบต่าง ๆ โดยลดค่าบีโอดีได้ร้อยละ 50-80 และสารแขวนลอย ร้อยละ 50-80

### 2.2.3 กลไกการดูดซับและการเคลื่อนย้ายโมเลกุล[16]

กลไกการดูดซับแบ่งออกได้เป็น 3 ขั้นตอน

- การแพร่ภายนอก (External diffusion) เป็นกลไกที่โมเลกุลของตัวถูกละลายเข้าถึงสารดูดซับ ซึ่งพื้นที่ผิวของสารดูดซับมีของเหลวห่อหุ้ม โดยโมเลกุลแทรกตัวผ่านชั้นของเหลวเข้าถึงผิวหน้าสารดูดซับ
- การแพร่ผ่านภายใน (Internal diffusion) เป็นกลไกซึ่งโมเลกุลของตัวถูกละลายแทรกตัวเข้าถึงช่องว่างของสารดูดซับเพื่อให้เกิดการดูดซับ
- ปฏิกิริยาพื้นผิว (Surface reaction) เป็นกลไกซึ่งโมเลกุลของตัวถูกละลายติดที่ผิวของสารดูดซับ ซึ่งเป็นกระบวนการที่รวดเร็วมากเมื่อเปรียบเทียบกับกระบวนการแพร่ ดังนั้นความต้านทานจากกระบวนการนี้จึงละลายได้

อัตราการเคลื่อนย้ายโมเลกุล อัตราการดูดซับมีผลมาก อัตราการดูดซับที่รวดเร็วจะทำให้ระบบเข้าสู่สภาวะสมดุลได้เร็วจะทำให้ระบบเข้าสู่สภาวะที่สมดุลได้เร็วขึ้น อัตราการดูดซับจะถูกควบคุม โดยขั้นตอนที่มีความต้านทานมากที่สุดในการเคลื่อนย้ายโมเลกุลซึ่งเป็นขั้นตอนที่จำกัดอัตราการดูดซับ ขั้นตอนในการดูดซับของสารจากสารละลายมี 3 ขั้นตอน

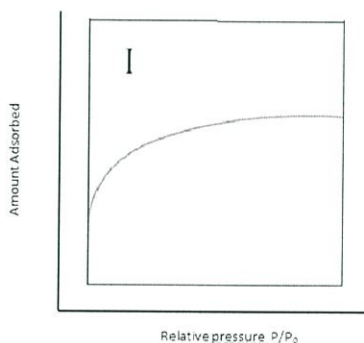
1. การขนส่งอนุภาค (Bulk transport) เป็นขั้นตอนที่เกิดขึ้นเร็วที่สุด โมเลกุลของตัวถูกละลายในของเหลวจะถูกส่งไปที่ผิวหน้าของชั้นของเหลวบาง ๆ ที่ห่อหุ้มสารดูดซับ
2. การขนส่งชั้นฟิล์ม (Film transport) เป็นขั้นตอนที่โมเลกุลที่ผิวหน้าของชั้นของเหลวบาง ๆ แทรกตัวเข้าสู่ผิวหน้าของสารดูดซับ การขนส่งชั้นฟิล์มเป็นกระบวนการที่ทำให้เกิดการแพร่ผ่านฟิล์ม จัดเป็นขั้นตอนที่จำกัดอัตราการดูดซับ
3. การขนส่งภายในอนุภาค (Intraparticle transport) เป็นการแพร่ของโมเลกุลตัวถูกละลายเข้าสู่โพรง หรือรูพรุนของสารดูดซับ (Pore diffusion) และ ทำให้เกิดการดูดซับขึ้นภายใน ขั้นตอนนี้จัดเป็นขั้นตอนที่จำกัดอัตราการดูดซับเช่นกัน ขั้นตอนการเคลื่อนย้ายโมเลกุลของสารดูดซับมายังสารดูดซับ

## 2.2.4 ไอโซเทอมของการดูดซับ [17]

เป็นความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณสารที่ถูกดูดซับต่อน้ำหนักของตัวดูดซับ และ ความเข้มข้นของสารที่ถูกละลายที่เหลืออยู่ในสารละลายที่สภาวะสมดุล และ ที่อุณหภูมิคงที่หนึ่งๆ เมื่อนำเอาความเข้มข้นของสารละลายที่เหลืออยู่ไปเขียนกราฟ กับปริมาณของสารที่ถูกดูดซับต่อน้ำหนักตัวดูดซับ จะได้ไอโซเทอมของการดูดซับซึ่งสามารถนำไปใช้หาความสามารถของตัวดูดซับในการดูดซับสาร และ ความสามารถใช้เปรียบเทียบประสิทธิภาพในการดูดซับของตัวดูดซับของตัวดูดซับชนิดต่างๆ ได้

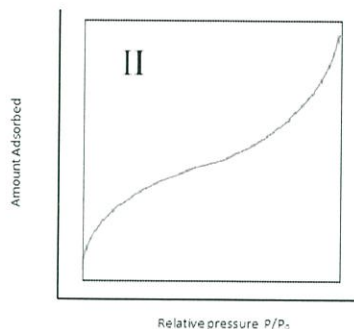
ไอโซเทอมของการดูดซับทางกายภาพสามารถแบ่งออกได้เป็น 5 กลุ่มดังนี้

1. Langmuir ได้มาจาก Langmuir equation isotherm รูปร่างของไอโซเทอมแบบนี้จะพบมากในตัวดูดซับที่มีรูพรุนขนาดเล็กมาก และ พื้นที่ผิวภายนอกน้อยมาก การดูดซับจะเป็นแบบชั้นเดียว ดังแสดงในรูป



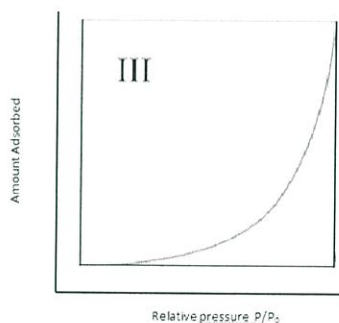
รูปที่ 2.10 ลักษณะเส้น ไอโซเทอมของการดูดซับทางกายภาพแบบ Langmuir [17]

2. Sigmoid หรือ S-shaped isotherm จะพบในตัวดูดซับที่ไม่มีรูพรุน หรือ มีรูพรุนขนาดใหญ่ ดังแสดงในรูป ที่จุด B จะเป็นตำแหน่งที่มีการดูดซับชั้นเดียวได้อย่างสมบูรณ์ และ เริ่มการดูดซับแบบหลายชั้น



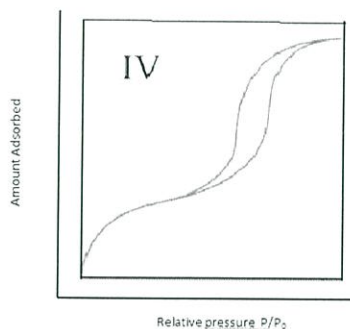
รูปที่ 2.11 ลักษณะเส้นไอโซเทอมของการดูดซับทางกายภาพแบบ Sigmoid [17]

3. Convex isotherm ที่ไม่มีจุด B จะเป็นแบบที่พบยาก เกิดขึ้นในกรณีที่มีการดูดซับระหว่างตัวดูดซับ และตัวถูกดูดซับมีแรงดึงดูดที่อ่อน ทำให้ตัวดูดซับไม่เป็ยกผิวของตัวดูดซับ เช่น ใช้น้ำบนกราฟไฟต์ ดังแสดงในรูปที่ 2.12



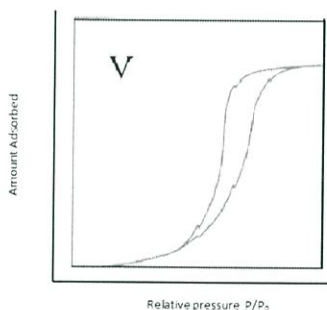
รูปที่ 2.12 ลักษณะเส้นไอโซเทอมของการดูดซับทางกายภาพแบบ Convex isotherm [17]

4. มีลักษณะที่เหมือนกับแบบ Sigmoid จะพบในตัวดูดซับที่มีขนาดของรูพรุนอยู่ในช่วงประมาณ 2 – 50 นาโนเมตร ที่ค่าอัตราส่วนความดันต่อความดันเริ่มต้น ( $P/P_0$ ) ต่ำ ลักษณะของเส้นไอโซเทอมจะเหมือนกันแบบ Sigmoid เมื่ออัตราส่วนความดันเริ่มต้น ( $P/P_0$ ) เพิ่มมากขึ้นจะเกิด Capillary condensation ขึ้น ซึ่งจะทำให้เกิด Hysteresis effect ขึ้น ดังแสดงในรูปที่ ไอโซเทอมชนิดนี้จะพบกับตัวเร่งปฏิกิริยาในทางอุตสาหกรรม



รูปที่ 2.13 ลักษณะเส้นไอโซเทอมของการดูดซับทางกายภาพที่เหมือนกับแบบ Sigmoid ที่มีขนาดรูพรุนประมาณ 2 – 50 นาโนเมตร[17]

5. มีลักษณะที่เหมือนกับแบบ Convex isotherm แต่จะเกิด Capillary condensation ที่อัตราส่วนความดันต่อความดันเริ่มต้น ( $P/P_0$ ) ดังแสดงในรูปที่ ซึ่งไอโซเทอมชนิดนี้พบได้ยาก



รูปที่ 2.14 ลักษณะเส้นไอโซเทอมของการดูดซับทางกายภาพที่เหมือนกับแบบ Convex[17]

## 2.2.5 แบบจำลองการดูดซับที่อุณหภูมิต่ำ[18]

### 2.2.5.1 แบบจำลองสมดุลการดูดซับ (Equilibrium modeling)

แบบจำลองสมดุลการดูดซับหรือที่รู้จักกันทั่วไปว่า “ไอโซเทอมการดูดซับ” เป็นข้อมูลเชิงเคมีฟิสิกส์พื้นฐานสำหรับการประมาณความสามารถในการใช้งานของระบบหน่วยปฏิบัติการกระบวนการดูดซับเนื่องจากแบบจำลองสมดุลการดูดซับสามารถอธิบายถึงพฤติกรรมการดูดซับและคำนวณประสิทธิภาพการดูดซับของเม็ดราไรชีวิตได้โดยไอโซเทอมการดูดซับนั้นเป็นการศึกษาและใช้ประโยชน์ในการคำนวณปริมาณของสารอนิลฟี

นอลที่ถูกดูดซับที่สภาวะการดูดซับสมดุล แบบจำลองของแลงเมียร์(Langmuir model) ตั้งบนสมมติฐานว่ากลไกการดูดซับเกิดขึ้นบนพื้นผิวชั้นเดียว (Monolayer) ที่มีความสม่ำเสมอ (Homogeneous) มีจำนวนของตำแหน่งที่เกิดการดูดซับของวัสดุดูดซับอย่างแน่นอน การสร้างพันธะของทุกโมเลกุลของสารถูกดูดซับต่อบริเวณเกิดพันธะ (Binding sites) ของวัสดุดูดซับใช้พลังงานเท่ากัน และเมื่อการดูดซับเกิดขึ้นระหว่างโมเลกุลของสารถูกดูดซับไม่เกิดปฏิกิริยาต่อกัน (Aksu และ Balibek, 2007) แสดงดังสมการที่ (2.1)

$$Q_{ep} = \frac{Q_0 b C_{ep}}{1 + b C_{ep}} \quad - \quad (2.1)$$

การจัดแจงแบบของไอโซเทอมแลงเมียร์สามารถบอกลักษณะของการดูดซับได้ด้วยการพิจารณาจากค่าคงที่ของแลงเมียร์ที่เรียกว่า ค่าคงที่การแยกตัว ( $R_L$ ) แสดงดังสมการ (2.2) ถ้าค่า  $R_L > 1$ , การดูดซับไม่ดี;  $R_L = 1$ , การดูดซับคงที่;  $0 < R_L < 1$ , การดูดซับดี และ  $R_L = 0$ , ปฏิกิริยาย้อนกลับได้

$$R_L = \frac{1}{1 + b C_0} \quad - \quad (2.2)$$

- แบบจำลองของฟรอยลิก (Freundlich model) เสนอว่าการดูดซับเกิดขึ้นบนพื้นผิวแบบที่ไม่สม่ำเสมอ (Heterogeneous) ไม่เรียงเป็นชั้นเดียวแบบ Monolayer พลังงานในการสร้างพันธะของแต่ละบริเวณเกิดพันธะ (Binding site) ของวัสดุดูดซับต่อสารถูกดูดซับไม่เท่ากันและเป็นไปอย่างกระจายตัว เมื่อการดูดซับเกิดขึ้นระหว่างโมเลกุลของสารถูกดูดซับเกิดปฏิกิริยาต่อกัน และระดับการดูดซับเป็นไปอย่างไม่จำกัด (Aksu, 2001) ดังสมการที่ (2.3)

$$Q_{ep} = K_F C_{eq}^{1/n} \quad - \quad (2.3)$$

- แบบจำลองของเรดลิค-เพเทอร์สัน(Redlich-Peterson) เป็นแบบจำลองปรับปรุงโดยอาศัยสมมติฐานทั้งแบบจำลองของแลงเมียร์และฟรอยลิก ดังสมการที่ (2.4) ถ้าค่าคงที่  $\beta$  มีค่าระหว่าง 0 กับ 1 สมการจะเปลี่ยนเป็นแบบจำลองของแลงเมียร์(Aksu, 2001)

$$Q_{ep} = \frac{K_R C_{ep}}{1 + \alpha_R C_{ep}^\beta} \quad - \quad (2.4)$$

### 2.2.4.2 แบบจำลองจลนพลศาสตร์(Kinetic modeling)

เพื่อทราบถึงกลไกการดูดซับซึ่งเป็นการถ่ายโอนมวลสารระหว่างสารถูกดูดซับและวัสดุดูดซับ แบบจำลองที่นิยมใช้ในการอธิบายปรากฏการณ์ดูดซับที่เกิดขึ้นมี 2 แบบ คือ pseudo-first order และ pseudo-second order โดยแบบจำลองทั้ง 2 แบบตั้งบนสมมติฐานว่ากระบวนการดูดซับและการคายเป็นปฏิกิริยาเคมีเทียมและอัตราการดูดซับขึ้นกับตำแหน่งในการเกิดปฏิกิริยาของวัสดุดูดซับที่ยังไม่ถูกครอบครอง สมการ pseudo-first order และ pseudo-second order แสดงดังสมการ (2.5) และ (2.6) ตามลำดับ

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_{eq} - q) \quad - \quad (2.5)$$

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_{eq} - q)^2 \quad - \quad (2.6)$$

การศึกษาจลนพลศาสตร์การคายช่วยอธิบายกลไกการดูดซับและการแยกสารถูกดูดซับออกจากวัสดุดูดซับ สามารถใช้สมการ pseudo-first order และ pseudo-second order โดยดัดแปลงให้อยู่ในรูปสัดส่วนของ  $q/q_e$  ตามสมการที่ (2.7) และ (2.9) ตามลำดับ โดยหากข้อมูลการทดลองการคายสารอนิลีนฟีนอลกับสมการ pseudo first-order จะหมายถึงอัตราการคายถูกจำกัดด้วยการทำลายพันธะที่บริเวณผิวซึ่งสารถูกดูดซับยึดกับวัสดุดูดซับที่บริเวณผิว อัตราการเกิดปฏิกิริยาการคายแปรผันตรงกับความเข้มข้น เมื่อจัดแจงสมการ (2.5) จะได้ดังสมการ (2.7)

$$-\frac{dq}{dt} = k_D q \quad - \quad (2.7)$$

อินทิเกรตสมการ (2.7) ภายใต้อขอบเขต  $t = 0, q = 0$  ถึง  $t = t, q = q$  ได้สมการ (2.8)

$$\ln\left(\frac{q}{q_e}\right) = -k_D t \text{ or } \frac{q}{q_e} = \exp(-k_D t) \quad - \quad (2.8)$$

สำหรับสมการ Pseudo second-order หลังจากถูกจัดรูปสมการและอินทิเกรตแล้วจะได้สมการ (2.9) ซึ่งแสดงว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาการคายแปรผันตรงกับ กำลังสองของตำแหน่งในการเกิดปฏิกิริยาของวัสดุดูดซับ

ที่ไม่ถูกครอบครอง

$$\frac{q}{q_e} = 1 - \exp(-k_D t) \quad - \quad (2.9)$$

แบบจำลอง Pore diffusion model (การแพร่ออกจากรูภายในของอนุภาค) เป็นการอธิบายกลไกการแพร่ออกจากวัสดุดูดซับที่มีลักษณะเป็นทรงกลมซึ่งมีรัศมี  $r$  โดยใช้สมมติฐานที่ว่าความเข้มข้นภายนอกของผิวสัมผัสวัสดุดูดซับต้องมีค่าคงที่ ดังนั้นสมการจะสอดคล้องกับการใช้ข้อมูลทดสอบการคายในช่วงเริ่มต้น ซึ่งยังเป็นช่วงที่ความเข้มข้นของสารละลายยังคงไม่เปลี่ยนแปลงมาก โดยเส้นกราฟจะอยู่ในรูปเส้นโค้งพาราโบลาร์ตามสมการ (2.10) เพื่อคำนวณหาค่าอัตราการแพร่ (diffusivity rate;  $D/r^2$ )

$$\frac{q}{q_e} = 6 \sqrt{\frac{Dt}{r^2 \pi}} \quad - \quad (2.10)$$

### 2.2.6 อัตราการดูดซับ[18]

ในการทดลองศึกษาการดูดซับสีย้อม จะใช้แบบจำลอง 2 แบบในการทดสอบ คือ

- แบบจำลองการดูดซับอันดับหนึ่ง
- แบบจำลองการดูดซับอันดับสอง

#### แบบจำลองการดูดซับอันดับหนึ่ง

สมการการดูดซับอันดับหนึ่งสามารถเขียนได้เป็น

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_1 - q_t) \quad - \quad (2.11)$$

ทำการอินทิเกรตจาก  $t = 0 \rightarrow t = t$

$$q_t = 0 \rightarrow q_t = q_t$$

$$\log(q_1 - q_t) = \log(q_1) - \frac{k_1}{2.303}t \quad - \quad (2.12)$$

โดยที่  $q_1$  คือ ปริมาณที่ถูกดูดซับต่อน้ำหนักตัวดูดซับที่สมดุล (มิลลิกรัม / กรัม)

$q_t$  คือ ปริมาณที่ถูกดูดซับต่อน้ำหนักตัวดูดซับที่เวลาต่างๆ (มิลลิกรัม / กรัม)

$K_t$  คือ ค่าคงที่อัตราสำหรับแบบจำลองการดูดซับอันดับหนึ่ง (1 / นาที)

$t$  คือ เวลา (นาที)

เมื่อทำการเขียนกราฟระหว่าง  $\log(q_1 - q_t)$  กับ  $t$  จะได้เป็นเส้นตรง ซึ่งสามารถหาค่า  $k_1$  ได้จากความชัน

#### แบบจำลองการดูดซับอันดับสอง

สมการแบบจำลองการดูดซับอันดับสองสามารถเขียนได้เป็น

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_2 - q_t)^2 \quad - \quad (2.13)$$

ทำการอินทิเกรต จาก  $t = 0 \rightarrow t = t$

$$q_t = 0 \rightarrow q_t = q_t$$

$$\frac{1}{(q_2 - q_1)} = \frac{1}{q_2} + k_2 t \quad - \quad (2.14)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_2^2} + \frac{1}{q_2} t \quad - \quad (2.15)$$

$q_1$  คือ ปริมาณที่ถูกดูดซับต่อน้ำหนักตัวดูดซับที่เวลาต่างๆ (มิลลิกรัม / กรัม)

$k_2$  คือ ค่าคงที่อัตราสำหรับแบบจำลองการดูดซับอันดับสอง (1 / นาที)

เมื่อทำการเขียนกราฟระหว่าง  $t/q_t$  กับ  $t$  จะได้เส้นตรงซึ่งสามารถหาค่า  $k_2$  ได้จากจุดตัดแกน  $y$

### 2.3 โลหะฟอสเฟต[17]

โลหะฟอสเฟต เป็นสารที่สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้อย่างหลากหลาย เช่น เป็นสารเคลือบเซรามิกส์ ตัวเร่งปฏิกิริยา สารเคลือบผิวโลหะกันการกัดกร่อน และเป็นปุ๋ยที่มีความสามารถในการปลดปล่อยธาตุอาหารอย่างช้าๆ จึงนับได้ว่าเป็นสารที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม

สารโลหะฟอสเฟตมีแหล่งที่มาสำคัญ 2 แหล่ง คือ เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติ และ เกิดขึ้นจากมนุษย์ด้วยการสังเคราะห์ขึ้นหน่วยย่อยของฟอสเฟตที่มักพบคือ Orthophosphate ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) Hydrogenphosphate ( $\text{HPO}_4^{2-}$ ) Dihydrogenphosphate ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) Pyrophosphate ( $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ ) สำหรับโลหะฟอสเฟตที่เกิดจากการสังเคราะห์ขึ้นจากมนุษย์ได้จากการสังเคราะห์ขึ้นในห้องปฏิบัติการ ซึ่งเป็นที่นิยมมากในปัจจุบัน เพราะสามารถกำหนดให้เกิดโลหะฟอสเฟตในรูปแบบต่างๆ มากมาย เช่น ในปี ค.ศ.2011 มานิต ดวงเพ็ญมาต สุชาลินี เนรมิตตกพงศ์ และ อาทิตย์ เนรมิตตกพงศ์ ได้ทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต (อะลูมิเนียมฟอสเฟต โคบอลต์ ฟอสเฟต โครเมียมฟอสเฟต เพอร์ไรต์(III)ฟอสเฟต ซิงค์ฟอสเฟต และซิลิกาอะลูมิเนียมฟอสเฟต) ที่ถูกเตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วม โดยมีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาการเร่งปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอล เพื่อให้ได้ไดเมทิลอีเทอร์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต ตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกระบุด้วย XRD และ Titration ion exchange โดยศึกษาผลของอุณหภูมิในการเร่งปฏิกิริยาและชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อค่าร้อยละการแปลงผันเมทานอล และค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ ด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง ภายใต้ภาวะอากาศ ที่อุณหภูมิการทำปฏิกิริยาจาก 200 ถึง 350 องศาเซลเซียส การเติมซิลิกาลงในตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต ทำให้ความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ซึ่งพบว่าชนิดของโลหะของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต มีผลต่อค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอลและความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตมีความเหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอล ที่ให้ค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอลสูงที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสและมีความเสถียรสูงในกระแสของเมทานอล

โดยเตรียมโลหะฟอสเฟตด้วยวิธีตกตะกอนร่วมโดยกวนสารละลายโลหะไนเตรตกับสารละลายกรดฟอสฟอรัสที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียสและปรับค่า pH ด้วยสารละลายแอมโมเนีย ได้สารที่เป็นเจล จากนั้นนำไปล้างด้วยน้ำกลั่นกรองเอาตะกอนไปอบอุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 12 ชั่วโมง แล้วเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง จะได้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต แล้วนำไปวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่อง X-ray Diffraction (XRD) และวิเคราะห์ความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการ Titration ion exchange

ปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอลถูกทดสอบในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง ที่มีการไหลของเมทานอลต่อเนื่อง โดยเมทานอลที่มีสถานะเป็นของเหลวจะถูกป้อนด้วยปั๊มไซริงค์ เข้าไปรวมกับแก๊สไนโตรเจน ซึ่งเป็น

แก๊สพาและเปลี่ยนสถานะของเมทานอลจากของเหลวให้กลายเป็นไอด้วยชุดอุปกรณ์ Vaporizer แก๊สผสมถูกปรับให้มีอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อไนโตรเจนคงที่ที่ 1 ต่อ 4 และมีอัตราการไหลรวมเท่ากับ 60 มิลลิลิตรต่อนาที โดยมี Weight Hourly Space Velocity .WHSV ของเมทานอล เท่ากับ  $2.05 \text{ h}^{-1}$  ความเข้มข้นของเมทานอลและผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นถูกวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี (Shimadzu 14B) ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตด้วยเครื่อง XRD พบว่าทุกตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตที่เตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วมนั้น มีโครงสร้างผลึกแบบออสติเนียนทั้งหมด

เมื่อทดสอบการเกิดปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอลเพื่อให้ได้ไดเมทิลอีเทอร์ที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 300 องศาเซลเซียสต่อระยะเวลาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำปฏิกิริยาอยู่ในกระแสของเมทานอล เป็นเวลา 50 ชั่วโมง พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตและตัวเร่งปฏิกิริยาซิลิกาอะลูมิเนียมฟอสเฟต หาร้อยละการแปลงผันของเมทานอลที่สูงตลอดการทดลอง ในช่วง 5 ชั่วโมงแรก ซึ่งเกิดจากความใหม่ของพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่หลังจากนั้นค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอลก็ลดลงอย่างรวดเร็ว เนื่องจากการสะสมของคาร์บอนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา และหลังจากนั้นค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอลก็เริ่มมีแนวโน้มลดลงอย่างช้าๆตลอดการทดลอง ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต โดยมีแนวโน้มค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอลลดลงอย่างช้าๆและต่อเนื่องตลอดการทดลอง ซึ่งจะเห็นได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต ทั้ง 2 ชนิดนี้ มีความเสถียรสูงต่อการทำปฏิกิริยาการเปลี่ยนจากเมทานอลเพื่อให้ได้ไดเมทิลอีเทอร์ และ ส่วนในกระแสของเมทานอลที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสค่าร้อยละของการเลือกเกิดไดเมทิลอีเทอร์ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสต่อระยะเวลาของตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในกระแสของเมทานอลเป็นเวลา 50 ชั่วโมง พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 ชนิด ให้ค่าการเลือกเกิดที่สูงตลอดการทดลอง

ปฏิกิริยาการขจัดน้ำเพื่อให้ได้ไดเมทิลอีเทอร์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตนั้น ค่าร้อยละของการเปลี่ยนแปลงเมทานอลจะขึ้นอยู่กับชนิดของโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตและความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งปฏิกิริยาการขจัดน้ำเพื่อให้ได้ไดเมทิลอีเทอร์นั้น ต้องการความเป็นกรดปานกลาง จะพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตมีความเป็นกรดของพื้นผิวที่เหมาะสมต่อการเกิดปฏิกิริยานี้ และนอกจากนี้ยังพบว่าการเติมซิลิกาลงไปในตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตนั้น ส่งผลให้ความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาในการเกิดปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอล ในระยะเวลาที่สั้นลง มีเพียงตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตเท่านั้นที่มีความเสถียรสูงและให้ค่าร้อยละการแปลงผันของเมทานอลที่สูงตลอดระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 50 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิการทำปฏิกิริยา 300 องศาเซลเซียสพบว่าไดเมทิลอีเทอร์เป็นผลิตภัณฑ์หลัก และฟอร์มัลดีไฮด์เป็นผลิตภัณฑ์รอง ค่าการเลือกเกิดไดเมทิลอีเทอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตทุกชนิดให้ค่าที่สูงประมาณร้อยละ 90

## 2.4 โครเมียม

### 2.4.1 ลักษณะทางกายภาพ[19]

โครเมียม (Cr) เป็นธาตุที่มีเลขอะตอมเท่ากับ 24 พบในรูปโครไมต์ หรือ สีนแร่ มีประมาณ 0.0037% ของเปลือกโลก ทั่วทั้งโลกจะมีความเข้มข้นของโครเมียมในดินอยู่ในช่วงที่มีปริมาณน้อยมากจนถึงประมาณ 2.4% ขณะที่มีความเข้มข้นในบรรยากาศจะมีอยู่ในช่วง 0.001 – 0.007 ไมโครกรัมต่อลูกบาศก์เมตร เลขออกซิเดชันของโครเมียมตั้งแต่ -2 ถึง +6

### 2.4.2 อันตรายที่อาจเกิดจากโครเมียม[19]

โครเมียมสามารถนำมาใช้งานด้านอุตสาหกรรมได้อย่างกว้างขวาง โดยนำมาผสมกับโลหะทำให้เกิดความแข็งแรงมีความเหนียวทนทาน ทำให้โลหะไม่เปราะแตกหักง่าย โลหะโครเมียมบริสุทธิ์ใช้มากในอุตสาหกรรมชุบโลหะด้วยไฟฟ้า สารประกอบของโครเมต (Chromate) ใช้ในอุตสาหกรรมเครื่องปั้นดินเผา อุตสาหกรรมฟอกหนัง การย้อมสีขนสัตว์ จะเห็นได้ว่าประโยชน์ของโครเมียม และสารประกอบของโครเมียมมีประโยชน์มากมาย แต่อันตรายของโครเมียมก็มีอยู่ไม่น้อย เช่น สูดหายใจเอาฝุ่นละอองหรือควันของกรดโครมิก ก็จะทำให้ระบบทางเดินหายใจส่วนต้นบริเวณจมูก โดยแผ่นกั้นระหว่างจมูกซึ่งเป็นกระดูกอ่อนทำลายและทำให้เป็นมะเร็งที่ปอด นอกจากนั้นการสัมผัสกับฝุ่นละออง หรือสารละลายของกรดโครมิกทำให้ผิวหนังอักเสบ

อันตรายจากโครเมียม [20]

1. แผลที่เกิดจากโครเมียม (Chrome ulcers) เกิดจากสะสมของฝุ่นละอองของ โครเมียม ซึ่งโดยมากจะเริ่มที่รอยถลอกของผิวหนัง พบมากที่สุดที่โคนเล็บมือ ตามข้อนิ้วมือหรือหลังเท้ามีลักษณะเป็นแผลวงกลม ขอบค่อนข้างบาง บวมเล็กน้อยไปมีเส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ 1 เซนติเมตร หรือเล็กกว่า มองดูคล้ายถูกตะปูเจาะ แม้ว่าแผลนั้นจะไม่เจ็บปวดแต่คันมากในเวลากลางคืน ต่อไปแผลนั้นจะเกิดการติดเชื้อขึ้น ทำให้ลุกลามไปถึงข้อต่อใกล้เคียงอาจต้องตัดนิ้วทิ้ง ฝุ่นของเกลือโครเมียมหรือควันของกรดโครมิกอาจตกลงบนหนังตาหรือที่ปลายจมูก อาจทำให้เกิดแผลขึ้นได้เช่นเดียวกัน
2. ผิวหนังอักเสบ (Dermatitis) บริเวณมือ แขน ใบหน้า และหน้าอก ผิวหนัง บริเวณนี้จะเกิดอักเสบขึ้น หลังจากคนงานทำงานมาแล้วประมาณ 6 เดือน ในรายที่เป็นมากจะมีสีแดงเข้มและบวมบริเวณที่แสบจะคันมาก มีอาการเจ็บแสบด้วย

3. ผงกั้นในจมูกถูกเจาะทะลุเมื่อสุดหายใจเอาควันของกรดระอองโครมิกหรือฝุ่นของโครเมียมเป็นประจำ อาการที่เกิดขึ้น คือ ลื่นและพินจะเปลี่ยนเป็นสีออกเหลืองๆ ถ้าเป็นมากจะทำให้ผิวหนังกั้นในจมูก ถูกทำลายจนเป็นรูทะลุ ซึ่งการทะลุของแผ่นกั้นจมูกนี้ จะไม่รู้สึกลีบปวดแต่อย่างใด แต่จะรู้ตัวเมื่อมีเสียงอู้อี้ หรือคั่งจมูกแบนลงแล้วเท่านั้น
4. มะเร็งของปอด มักจะเกิดกับคนที่สูดหายใจเอาโครเมียมเข้าไปทุกวันติดต่อกันเป็นเวลานานๆ เป็นอันตรายแก่ชีวิตเพราะไม่มียารักษาให้หายได้

## 2.5 สีย้อม[21]

สีย้อมเป็นสารเคมีที่สกัดจากน้ำมันปิโตรเลียม หรือถ่านหินเมื่อน้ำมันปิโตรเลียม หรือถ่านหินผ่านการสกัดจะได้สารไฮโดรคาร์บอนที่ไม่อิ่มตัว เช่น เบนซีนไซลีนแอนทราซีนโทลูอินแนพทาลิน และพาราฟินซึ่งสารไฮโดรคาร์บอนเหล่านี้ จะถูกเปลี่ยนเป็นสีย้อมด้วยเทคนิคต่าง ๆ ซึ่งสีย้อมที่ผลิตขึ้นมาหลายชนิดขึ้นอยู่กับความเหมาะสมกับเส้นใย และกระบวนการย้อมที่มีลักษณะแตกต่างกันไป การที่จะนำสีย้อมใดๆ มาย้อมให้ได้ผลดีนั้น ขึ้นอยู่กับอำนาจการรวมตัวของสีกับเส้นใย ซึ่งต้องมีอำนาจมากกว่าน้ำเรา จะสามารถทำให้เกิดสถานะเช่นนี้ขึ้นได้เมื่อโมเลกุลของสีย้อม มีหมู่อะตอมซึ่งถูกจัดให้เรียงตัวกัน ในลักษณะที่จะทำให้เกิดการดูดติดเส้นใยได้เอง (Substantivity) กับเส้นใยแล้วเกิดพันธะ (Bond) ยึดกันแน่น อาจกล่าวได้อย่างกว้างๆ ว่าอิทธิพลเชิงเคมี 4 ชนิดที่ทำให้สีดูดติดเส้นใย คือ พันธะไฮโดรเจน (Hydrogen bond) แรงแวนเดอร์วาลส์ (Van der Waals' force) แรงไอออน (Ionic force) และ พันธะโควาเลนต์ (Covalent bond) กำลังแรงเหล่านี้มักไม่ทำหน้าที่เพียงลำพัง การดูดติดกันระหว่างโมเลกุลของสีย้อม กับโมเลกุลของเส้นใยอย่างน้อยต้องประกอบไปด้วย 2 ชนิดขึ้นไป บางครั้งก็อาจเกิดแรงทั้ง 4 ชนิดผสมผสานกัน สำหรับแรงยึดติดทางเคมีที่จะให้การยึดติดที่ดีที่สุด ได้แก่ พันธะโควาเลนต์ การเกิดสีของสีย้อม สีซึ่งปรากฏออกมาทำให้ตามนุษย์ปกคิมองเห็นได้เกิดจากการเรียงตัวของกลุ่มอะตอม ประเภทหนึ่งภายในโมเลกุลของสีย้อม กลุ่มอะตอมที่กล่าวนี้เรียกกันว่า “โครโมฟอร์” ซึ่งมีอยู่ด้วยกันคือ

- กลุ่มไนโตรโซ (Nitroso Group)
- กลุ่มไนโตร (Nitro Group)
- กลุ่มอะโซ (Azo Group)
- กลุ่มเอทิลีน (Ethylene Group)
- กลุ่มคาร์บอนิล (Carbonyl Group)

- กลุ่มคาร์บอนิล-ไนโตรเจน (Carbonyl-Nitrogen Group)
- กลุ่มซัลเฟอร์ (Sulphur Group)

กลุ่มอะตอมต่างๆ เหล่านี้จะเป็นตัวเพิ่มสีให้แก่สารประกอบอะโรมาติก โดยการดูดกลืนแถบสีขาวยาวบางแถบแสงและปล่อยออกมาบางแถบแสง ทำให้มนุษย์มองเห็นสีข้อมีโทนสีแตกต่างกันไปความเป็นพิษของสีข้อมและมลพิษของสีข้อมโดยทั่วไป สีข้อมเป็นสารที่จัดได้ว่ามีความเป็นพิษต่ำ โดยไม่พบว่ามีอัตราการตายหรือเจ็บป่วยของผู้ที่ทำงานในโรงงานฟอกย้อมสูงกว่าบุคคลอาชีพอื่นแต่อย่างใด สีข้อมอาจเข้าสู่ร่างกายของผู้ใช้ได้ 3 ทางคือทางจุมุกโดยการสูดดม ทางผิวหนังโดยการสัมผัส และทางระบบทางเดินอาหาร โดยปนเข้าไปกับอาหารการกิน แต่ก็เป็นที่ทราบกันว่าสารวัตถุเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์ สีข้อม มีจำนวนไม่น้อยที่มีความเป็นพิษสูงมาก และมีหลายตัวเป็นสารก่อมะเร็ง เช่น 2-naphthylamine และ benzidine ผลกระทบของสีข้อมต่อสิ่งแวดล้อม หรือสมบัติด้านมลพิษของสีข้อมนั้น พบว่าสีข้อมเป็นสารที่ยากต่อการสลายตัวทางชีวภาพ แต่ความเป็นพิษต่อปลาค่อนข้างต่ำ อย่างไรก็ตาม ปัญหาสำคัญของสีข้อมในน้ำทิ้ง ปัจจุบันมิได้อยู่ที่ความเป็นพิษของสีข้อม แต่อยู่ที่สีของน้ำทิ้ง เนื่องจาก สีข้อมเป็นสารที่มีสีเข้ม ดังนั้น แม้มีสีอยู่ในน้ำเพียงปริมาณเล็กน้อย ก็สามารถทำให้น้ำมีสีเป็นที่ รังเกียจของผู้พบเห็นได้ จึงต้องมีการกำจัดสีของน้ำทิ้งก่อนปล่อยลงสู่สิ่งแวดล้อม ปัญหาที่เกิดจากสีข้อมในน้ำทิ้งจากโรงงานสามารถสรุปได้ดังนี้

- ก่อให้เกิดความไม่สวยงามทางด้านทัศนียภาพ
- สีข้อมที่เป็นสารอินทรีย์ย่อยสลายได้ ทำให้ค่าออกซิเจนละลายน้ำลดลง
- ขัดขวางการเดินทางของแสง ซึ่งจำเป็นต่อการสังเคราะห์แสงของพืช
- การผลิตออกซิเจนลดลง เนื่องจากผลกระทบจากข้อ 3 ซึ่งส่งผลต่อสัตว์น้ำ
- ความเป็นพิษของตัวสีข้อม บางชนิดเป็นสารก่อมะเร็ง
- ทั้งหมดข้างต้นส่งผลให้สถานะของแหล่งน้ำไม่เหมาะต่อการดำรงชีวิตของสิ่งมีชีวิตในแหล่งน้ำ

### 2.5.1 การบำบัดสีในน้ำทิ้ง [21]

สิ่งเจือปนในน้ำทิ้งเนื่องจากการย้อมผ้าในโรงงานฟอกย้อมนั้น ส่วนใหญ่จะเป็นสีย้อมและสารเคมีซึ่งเป็นส่วนที่เหลือตกค้างอยู่ในน้ำ ที่ใช้ในกระบวนการผลิต และจะถูกปล่อยลงแหล่งน้ำทิ้ง แม้จะมีการโต้เถียงกันว่าสีย้อมไม่ควรถูกจัดให้เป็นสารก่อมลภาวะในน้ำ แต่เนื่องจากทำให้เกิดความรู้สึกน่ารังเกียจต่อคนทั่วไป ตามความในประกาศกระทรวงอุตสาหกรรมมาตรฐานน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรม กำหนดให้สีในน้ำทิ้งไม่เป็นที่น่ารังเกียจ ดังนั้น น้ำทิ้งจากโรงงานฟอกย้อมก่อนปล่อยออกจากโรงงาน ต้องผ่านระบบบำบัดน้ำเสียเพื่อทำการกำจัดสารต่าง ๆ รวมทั้งสีที่ตกค้างก่อน วิธีการบำบัดสีมีหลายวิธีดังนี้

#### 1. การตกตะกอนด้วยสารเคมี (Chemical Coagulation)

เป็นกระบวนการกำจัดสีที่ใช้กันอย่างกว้างขวาง โดยมักใช้ร่วมกับการปรับค่าความเป็นกรด ด่าง และสามารถใช้เป็นกระบวนการบำบัดขั้นต้น ก่อนกระบวนการบำบัดทางชีววิทยา สารตกตะกอนที่นิยมใช้คือ ปูนขาว สารส้ม เพอร์รัสคลอไรด์ หรือเพอร์รัสซัลเฟต เป็นต้น การกำจัดสีโดยกระบวนการตกตะกอนด้วยสารส้ม เป็นผลจากการทำให้โมเลกุลของสีถูกดูดซับบนอนุภาคของสารส้ม ทำให้เกิดตะกอนของสีจมตัวลงในน้ำทิ้ง จากนั้นทำให้น้ำทิ้งเป็นกลางก่อนปล่อยลงท่อน้ำทิ้ง เทคนิคนี้สามารถกำจัดสีออกได้อย่างมีประสิทธิภาพ แต่เนื่องจากน้ำทิ้งจะมีลักษณะแตกต่างกันไปตามชนิดของโมเลกุลสีย้อม ถ้าสีย้อมมีโมเลกุลเล็ก เช่น สีประเภทสีแอลิด สีรีแอคทีฟ การเกิดตะกอนของสีโดยใช้สารส้มจะไม่สามารถทำได้ ดังนั้นต้องปรับปรุงประสิทธิภาพของปฏิกิริยาการตกตะกอนให้ขึ้นไปอย่างสมบูรณ์ โดยใช้สารช่วยให้เกิดการรวมตัวของตะกอนเช่น โพลีอิเล็กโตรไลต์ ซึ่งต้องใช้ในปริมาณที่เหมาะสม เนื่องจากความเข้มข้นของโพลีอิเล็กโตรไลต์ที่เหลืออยู่ในน้ำทิ้ง จะส่งผลเสียต่อกระบวนการไนตริฟิเคชัน

#### 2. กระบวนการบำบัดทางชีววิทยา (Biological Treatment)

กระบวนการนี้อาศัยจุลินทรีย์ในการลดสีโดยจุลินทรีย์ที่เติบโตขึ้นมาใหม่ จะมีการดูดซับสีไปด้วยทำให้สามารถบำบัดสีได้ แบ่งออกเป็น 2 ระบบ คือ

- ระบบตะกอนเร่ง (Activated Sludge) เป็นกระบวนการบำบัดน้ำเสียทางชีววิทยา ซึ่งอาศัยจุลินทรีย์ในการทำลาย กินดูดซับ หรือเปลี่ยนรูปของมวลสารต่างๆ ที่มีอยู่ในน้ำเสีย ให้มีค่าความสกปรกลดลง

- ระบบบ่อเติมอากาศ (Aerated Lagoon) คัดแปลงจากการบำบัดน้ำเสียแบบที่มีอากาศและไม่มีอากาศรวมกัน โดยเพิ่มเครื่องเติมอากาศที่ผิวน้ำ ระบบนี้คล้ายกับระบบตะกอนเร่งต่างกัน เพียงบ่อนี้จะมีขนาดค่อนข้างใหญ่ ขุดจากพื้นดินโดยตรง คุณภาพของน้ำเมื่อผ่านกระบวนการนี้จะมีค่า บีโอดีลดลงประมาณร้อยละ 30-50

### 3. การดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์ (Activated Carbon)

การดูดซับบนถ่านกัมมันต์ เป็นกระบวนการดูดซับที่นิยมใช้อย่างแพร่หลาย สามารถใช้กำจัดสีได้อย่างมีประสิทธิภาพ แต่มีข้อจำกัดที่น้ำหนักโมเลกุลของของเสียที่จะถูกดูดซับ ต้องมีน้ำหนักโมเลกุลประมาณ 400 ซึ่งโดยทั่วไปน้ำหนักโมเลกุลของของเสียในอุตสาหกรรม สีจะมีน้ำหนักโมเลกุลต่ำกว่า 400 และสูงกว่า 1200 ดังนั้นก่อนการกำจัดสีด้วยกระบวนการดูดซับบนถ่านกัมมันต์ จะต้องมีการปรับขนาดโมเลกุลของของเสียให้เหมาะสมก่อน โดยการไฮโดรไลซิสด้วยปูนขาว ซึ่งต้องใช้ปูนขาวปริมาณมากในการปรับพีเอชของสารละลายให้อยู่ในช่วง 10-11 ซึ่งส่งผลให้พีเอชของน้ำทิ้งสูง ดังนั้น ต้องมีการปรับพีเอชให้เป็นกลางก่อนปล่อยทิ้งด้วยการกำจัดสีด้วยกระบวนการดูดซับบนถ่านกัมมันต์เป็นกระบวนการ ที่ทำให้โมเลกุลของสีดูดติดบนผิวของถ่านกัมมันต์ ดังนั้น ประสิทธิภาพการดูดซับสีจะเพิ่มขึ้นตามปริมาณรูพรุนของถ่านกัมมันต์เพราะพื้นที่ผิวจำเพาะมากขึ้นนั่นเอง แต่การทำให้โมเลกุลของสีหลุดออกจากผิวของถ่านนั้นทำได้ยาก ต้นทุนการนำถ่านกัมมันต์กลับมาใช้ใหม่จึงสูงมาก เพราะต้องผ่านการเผาและการกำจัดกากซึ่งมีค่าใช้จ่ายสูง รวมถึงค่าใช้จ่ายในส่วนที่มีการปรับพีเอช ก่อนปล่อยออกจากโรงงานด้วย ทำให้เทคนิคนี้ไม่เป็นที่นิยมแม้จะมีประสิทธิภาพการกำจัดสีสูงก็ตาม

### 4. การออกซิไดซ์ด้วยโอโซน (Ozone Treatment)

โดยทั่วไปโมเลกุลสีย้อมจะมีหมู่โครโมฟอร์ที่เป็นสารประกอบ อินทรีย์เป็นพวกวงแหวน กับพันธะคู่หรือพันธะเดี่ยว ดังนั้นการที่ขจัดโมเลกุลของสีนั้น ต้องทำลายหมู่โครโมฟอร์ที่เป็นพันธะคู่หรือพันธะเดี่ยวก่อน ซึ่งการบำบัดทางชีววิทยาไม่สามารถทำได้ กระบวนการกำจัดสีโดยใช้โอโซนเป็นเทคนิคที่นำมาใช้ไม่นานนัก ซึ่งอาจได้รับความนิยมเมื่อมาตรฐานการปล่อยน้ำทิ้งเข้มงวดขึ้น การโอโซนชัน (Ozonation) เป็นการออกซิไดซ์พันธะคู่ที่เป็นพันธะเคมี ของหมู่โครโมฟอร์ของโมเลกุลด้วยโอโซน แต่เนื่องจากโอโซนเป็นตัวออกซิไดซ์ที่แรงมากจะทำปฏิกิริยากับสารประกอบในน้ำทิ้งอย่างรวดเร็วเมื่อเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน โมเลกุลของสีย้อม ซึ่งส่วนใหญ่มักประกอบด้วยไนโตรเจนคลอรีน หรือซัลเฟอร์จะเกิดเป็นสารประกอบชนิดใหม่ที่เป็นพิษ ต่อสิ่งแวดล้อมมากกว่าสารเริ่มต้นเดิม

## 5. เทคโนโลยีเยื่อแผ่น (Membrane Technology)

กระบวนการกำจัดสีด้วยเยื่อแผ่น (Membrane) สามารถใช้ในการกำจัดสี นำเอาสารเคมีที่ใช้ในการย้อมสี และสีย้อมบางชนิดกลับมาใช้ใหม่ได้ แบ่งออกเป็น 4 ประเภทดังนี้

- ไมโครฟิลเตรชัน (Microfiltration) ใช้ในการกำจัดสีย้อม ที่มีลักษณะเป็นคอลลอยด์ (Colloid) ที่ถูกปล่อยออกจากหม้อย้อมหลังจากผ่านการล้าง โดยใช้กำจัดสีประเภทสีย้อมสีดิสเพอร์สที่ใช้ย้อมเส้นใยประเภทโพลีเอสเตอร์ และสีย้อมประเภทสีย้อมสีย้อมสีแวต และสีอะโซอิกที่ใช้ย้อมเส้นใยฝ้ายและวิสคอส (Viscose) สีย้อมดิสเพอร์สเมื่อผ่านกระบวนการไมโครฟิลเตรชันแล้วสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้
- ออสโมซิสย้อนกลับ (Reverse Osmosis) เหมาะสำหรับใช้กำจัดอออนสีย้อม และโมเลกุลของสีย้อมที่มีขนาดใหญ่ เป็นกระบวนการที่จะต้องผ่านเยื่อแผ่น 2 ชั้นตอน คือเยื่อแผ่นออสโมซิสย้อนกลับที่บรรจุน้ำกร่อย (Brackish Water) และเยื่อแผ่นออสโมซิสย้อนกลับที่บรรจุน้ำทะเล (Sea Water) ซึ่งเยื่อแผ่นแรกจะสามารถกำจัดสีได้ถึงร้อยละ 90 ความเข้มข้นของสีที่เหลือ จะถูกส่งผ่านไปยังเยื่อแผ่นที่สอง และสามารถกำจัดสีได้ถึงร้อยละ 94 อย่างไรก็ตามสีย้อมที่ใช้ย้อมเส้นใยประเภทฝ้าย ไม่สามารถใช้กระบวนการนี้ได้
- ไดนามิก เมมเบรน (Dynamic Membrane) ใช้กำจัดสีย้อมที่มีลักษณะเป็นคอลลอยด์ที่แขวนลอยอยู่ โดยใช้ตัวรองรับที่มีรูพรุน เช่นเหล็ก แสตนเลส วัสดุคาร์บอน หรือเซรามิก ซึ่งต่อมาได้พัฒนามาใช้ Hydrous zirconium (IV) oxide และกรดโพลีอะคลีลิก (Zr/PAA) เพื่อปรับปรุงขนาดของรูพรุน กระบวนการนี้สามารถกำจัดสีได้ถึงร้อยละ 95 หรือมากกว่า

## 6. นาโนฟิลเตรชัน (Nanofiltration)

ใช้กำจัดสีย้อมประเภทสีรีแอคทีฟที่ใช้ย้อมเส้นใยฝ้าย เนื่องจากการย้อมสีรีแอคทีฟต้องใช้สาร อิเล็กโตรไลต์ช่วยในการย้อม เช่น โซเดียมคลอไรด์ (NaCl) โซเดียมซัลเฟต (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ซึ่งกระบวนการนี้สามารถแยกสารพวกอิเล็กโตรไลต์เหล่านี้ออกมาและนำกลับมาใช้ได้ด้วย

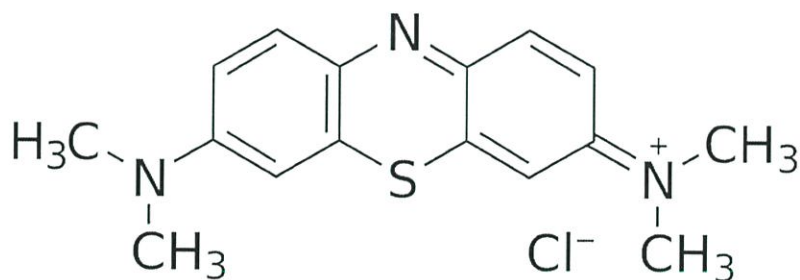
## 7. เทคโนโลยีใหม่ๆ (New Technology)

เทคโนโลยีใหม่ๆ มากมายที่เกิดขึ้น มีพื้นฐานตั้งอยู่บนเทคนิคต่างๆ กัน แต่มีวัตถุประสงค์เดียวกันคือ เพื่อลดผลกระทบต่อต่างๆ ให้เหลือน้อยที่สุด ตัวอย่าง เช่น

- ตัวดูดซับชนิดอนินทรีย์ซึ่งถูกปรับปรุงให้ดีขึ้น และมีการนำมาใช้กันอยู่ในโรงงานประสิทธิภาพในการกำจัดสีค่อนข้างดี อัตราการกำจัดเป็นไปอย่างรวดเร็ว ให้ผลการกำจัดอยู่ในเกณฑ์มาตรฐานที่กำหนดไว้แม้จะมีความแปรผันของความเข้มข้นสีที่สูงหรือมีสารเจือปนก็ตาม ซึ่งต้นทุนวิธีนี้ต่ำกว่าเทคนิคอื่นๆที่คล้ายกันดังนั้นเทคนิคนี้จึงคุ้มค่าต่อการพิจารณาต่อไป
- ระบบที่มีพื้นฐานของอิเล็กโทรไลซิสที่อยู่ในระหว่างกำลังพัฒนา พลังงานที่ใช้จะสูง และบางครั้งคลอรีน และไฮดรอกซีเรดิคัลสามารถเกิดขึ้นได้ ซึ่งจะทำให้เกิดการแตกพันธะอย่างควบคุมไม่ได้ ตัวดูดซับชนิดอนินทรีย์ หรือ พืชแห้งเช่นผักตบชวาจะมีองค์ประกอบที่สำคัญคือเซลลูโลสซึ่งมีหมู่ฟังก์ชันนิลไว้แลกเปลี่ยนไอออน หรือ โมเลกุลของสารอินทรีย์ได้

### 2.5.2 เมทิลีนบลู[22]

เมทิลีนบลู คือ Heterocyclic aromatic ที่มี  $C_{16}H_{18}N_3SCl$  เป็นสูตรโมเลกุล มีประโยชน์หลายอย่างในช่วงของเขตข้อมูลที่แตกต่างกันเช่นชีววิทยาและเคมี ที่อุณหภูมิห้องจะปรากฏเป็นของแข็งไม่มีกลิ่นผงสีเขียวเข้มที่มีผลเป็นโซลูชันสีฟ้าเมื่อละลายในน้ำรูปแบบไฮเครทมี 3 โมเลกุลของน้ำต่อโมเลกุลของเมทิลีนบลูสามารถเตรียมขึ้นได้จาก 4-aminodimethylaniline กับ hydrogen sulfide ในสารละลาย hydrochloric acid



รูปที่ 2.15 Methylene blue [23]

### คุณสมบัติการดูดกลืนแสง[24]

เมทิลีนบลูเป็นสีย้อมประจุบวกที่มีศักยภาพสูงสุดกับการดูดซึมของแสงประมาณ 670 นาโนเมตรซึ่งแสดงรายละเอียดการดูดซับดังตาราง 2.6

ตาราง 2.6 แสดงการดูดซับของ Methylene blue ที่สภาวะต่างๆ [24]

Species	Absorption peak	Extinction coefficient (dm <sup>3</sup> /mole·cm)
MB <sup>+</sup> (solution)	664	95000
MBH <sub>2</sub> <sup>+</sup> (solution)	741	76000
(MB <sup>+</sup> ) <sub>2</sub> (solution)	605	132000
(MB <sup>+</sup> ) <sub>3</sub> (solution)	580	110000
MB <sup>+</sup> (adsorbed on clay)	673	116000
MBH <sub>2</sub> <sup>+</sup> (adsorbed on clay)	763	86000
(MB <sup>+</sup> ) <sub>2</sub> (adsorbed on clay)	596	80000
(MB <sup>+</sup> ) <sub>3</sub> (adsorbed on clay)	570	114000

## 2.6 การตกตะกอน[25]

การตกตะกอน (Sedimentation หรือ Settling) เป็นการแยกอนุภาคของแข็งจากการแขวนลอยในของเหลวโดยใช้แรงโน้มถ่วงของโลก การตกตะกอนเป็นหน่วยหนึ่งในระบบที่ใช้ในการบำบัดน้ำเสียและปรับปรุงคุณภาพน้ำให้ได้น้ำประปา นอกจากนี้ การตกตะกอนยังเป็นหลักการกำจัดหน่วยอื่นๆของระบบน้ำเสียเช่น Grit Removal, Particulate Matter Removal, Biological and Chemical Floccs Removal, Sludge Thickening เป็นต้น

## 2.7 เทคนิคการวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะ

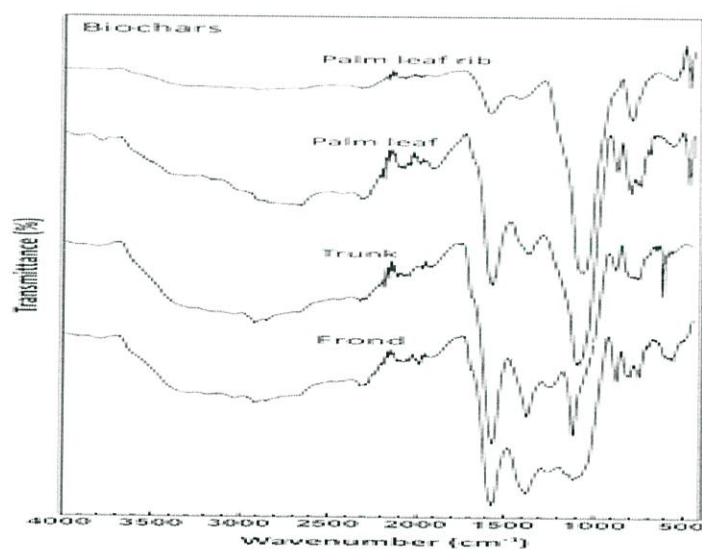
### 2.7.1 FT-IR-Raman Spectrometer [26]

FT-IR spectrometer (Fourier Transform Infrared Spectrometer) เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ตรวจสอบ โครงสร้างของสาร โดยการวัดการดูดกลืนรังสีที่อยู่ในช่วงอินฟราเรด ที่อยู่ในช่วงเลขคลื่น (Wave number) ประมาณ 12800 - 10 cm<sup>-1</sup> ซึ่งสามารถวิเคราะห์ตัวอย่างได้ทั้ง ของแข็ง ของเหลว และก๊าซ

รังสีอินฟราเรด (Infrared radiation) เป็นรังสีคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มองไม่เห็นด้วยตาเปล่าแต่ให้ความร้อนที่สัมผัสได้ รังสีอินฟราเรดอยู่ระหว่างช่วง Visible radiation กับ Microwave radiation โดยช่วงของรังสีอินฟราเรดแบ่งออกเป็น 3 ช่วง ได้แก่

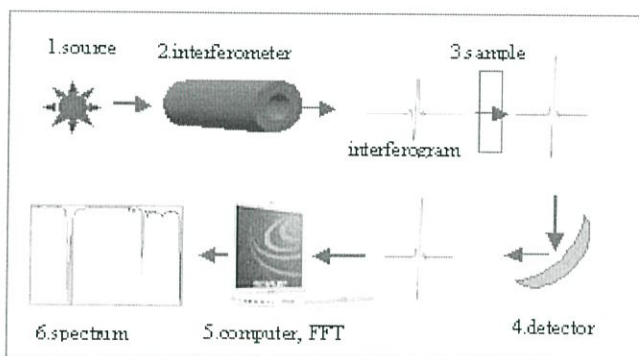
- Near Infrared ( $12800\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ )
- Middle Infrared ( $4000\text{-}200\text{ cm}^{-1}$ )
- Far Infrared ( $200\text{-}10\text{ cm}^{-1}$ )

ช่วงของรังสีอินฟราเรดที่ใช้ประโยชน์ในการวิเคราะห์ทางเคมีได้แก่ช่วง Middle IR เนื่องจากรังสีอินฟราเรดมีพลังงานค่อนข้างต่ำ เมื่อโมเลกุลของสารดูดกลืนรังสีอินฟราเรดเข้าไปจะทำให้พันธะในโมเลกุลเกิดการสั่นและการหมุน ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของโมเลกุล การที่โมเลกุลจะดูดกลืนรังสีอินฟราเรดได้นั้น ความถี่ของรังสีอินฟราเรดต้อง เท่ากับความถี่การสั่นของโมเลกุลของสารนั้นๆ ซึ่งสารอินทรีย์แต่ละชนิดจะมีค่าความถี่ของการสั่นที่จำเพาะและแตกต่างกันไป ทำให้สามารถนำเทคนิคนี้มาใช้ในการวิเคราะห์โครงสร้างและชนิดของสารอินทรีย์ได้ การแสดงผลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้แสดงเป็นความสัมพันธ์ระหว่าง Wave number กับ Transmittance ซึ่งเรียกว่า Infrared spectrum



รูปที่ 2.16 Infrared spectrum [27]

การใช้เครื่อง FTIR spectrometer วิเคราะห์ตัวอย่าง ใช้เวลาน้อยและไม่สิ้นเปลืองสารเคมีจึงนิยมนำมาใช้เพื่อการตรวจสอบสารในเชิง คุณภาพหรือเพื่อยืนยันสูตรโครงสร้างของตัวอย่าง เช่น วิเคราะห์ชนิดของสารเคลือบผิวภาชนะบรรจุอาหาร ตัวอย่างสารสกัดจากพืช ตัวอย่างพอลิเมอร์ เป็นต้น นอกจากการวิเคราะห์โดยใช้ช่วง Middle IR แล้ว ช่วง Near IR



รูปที่ 2.17 ส่วนประกอบของเครื่อง FTIR spectrometer [28]

### 2.7.2 Thermogravimetric Analysis (TGA)[29]

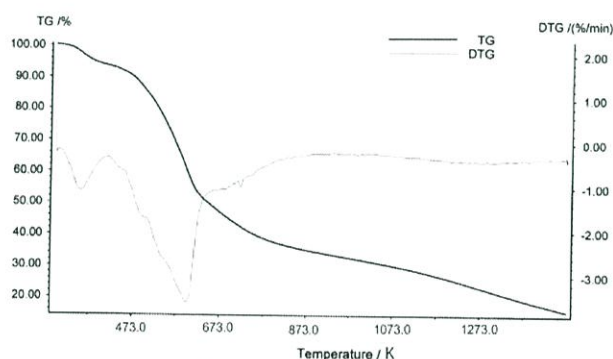
TGA เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์ความเสถียรของวัสดุ โดยเฉพาะพอลิเมอร์เมื่อได้รับความร้อน โดยการวัดน้ำหนักของวัสดุที่เปลี่ยนแปลงในแต่ละช่วงอุณหภูมิด้วยเครื่องชั่งที่มีความไวสูงเทคนิคนี้เหมาะสำหรับการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงสภาพของวัสดุที่เกี่ยวข้องกับการดูดแก๊สหรือระเหยของน้ำการตกผลึก (Crystallization) อันเนื่องมาจากการเปลี่ยนเฟส การแตกตัวของวัสดุ (Decomposition) ศึกษาการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชัน หรือ ปริมาณสารสัมพันธ์ (Stoichiometry)



รูปที่ 2.18 Thermogravimetric Analysis [30]

### หลักการและวิธีการวิเคราะห์ [29]

ในการวิเคราะห์ตัวอย่าง ตัวอย่างจะถูกวางบนจานขนาดเล็ก ซึ่งเชื่อมต่อกับเครื่องชั่งละเอียด ที่มีความไวต่อการเปลี่ยนแปลงสูง โดยที่ทั้งหมดจะอยู่ในเตาที่สามารถควบคุมอุณหภูมิและบรรยากาศได้ บรรยากาศภายใน อาจจะเป็นแก๊สเฉื่อย เช่น ไนโตรเจน หรือ แก๊สที่มีความว่องไว เช่น อากาศหรือออกซิเจน โดยน้ำหนักของตัวอย่างที่เปลี่ยนแปลงจะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิเฉพาะของสารแต่ละชนิด โดยน้ำหนักที่หายไปนั้นเกิดจากการระเหย การย่อยสลาย หรือการเกิดปฏิกิริยาต่างๆ



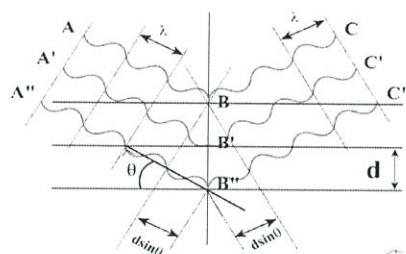
รูปที่ 2.19 ตัวอย่างผลการทดลองที่ได้จากเครื่อง Thermogravimetric Analysis[31]

### 2.7.3 X-ray diffraction analysis (XRD)[32]

เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ หรือ X-ray Diffractometer (XRD) เป็นเครื่องมือ ที่ใช้ในการวิเคราะห์สมบัติของวัสดุ โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ โดยสามารถทำการวิเคราะห์ได้ทั้งสารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง และนำมาใช้ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่างได้อีกด้วย ในผลึกของตัวอย่างแต่ละชนิด จะมีขนาดของหน่วยเซลล์ (Unit Cell) ที่ไม่เท่ากัน ทำให้รูปแบบ (Pattern) ของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ที่ออกมาไม่เท่ากัน ทำให้เราสามารถหาความสัมพันธ์ของสารประกอบต่างๆ กับ Pattern การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ได้ ซึ่งจะทำให้เราทราบว่า ในตัวอย่างนั้นๆ มีสารประกอบอะไรอยู่บ้าง

นอกจากนี้ ผลการวิเคราะห์ของ XRD จะสามารถหาองค์ประกอบของตัวอย่างได้แล้วนั้น ยังสามารถคำนวณหาปริมาณขององค์ประกอบต่างๆ ที่อยู่ในตัวอย่าง คำนวณหาขนาดอนุภาคของแต่ละ Unit cell ความเครียดของตัวอย่าง ค่าความเป็นผลึกของตัวอย่างได้อีกด้วย นอกจากนี้ ยังสามารถทำการวิเคราะห์องค์ประกอบของฟิล์มบางและคำนวณค่าความหนาของชั้นฟิล์มบางได้อีกด้วย

เครื่อง XRD เป็นเครื่องมือวิเคราะห์เลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ในผลึกของตัวอย่าง โดยอาศัยหลักการของ Bragg's law หรือ  $2d\sin\theta = n\lambda$  ในการคำนวณค่าการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ที่ยังผ่านชั้นผลึก ที่อยู่ในตัวอย่าง โดยจะใช้ Detector รับความเข้มของรังสีเอกซ์ ที่เกิดจากการเลี้ยวเบนในมุมต่างๆ ของการทดสอบ



รูปที่ 2.20 แสดงแบบจำลองการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ [32]

ข้อจำกัดของการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ก็คือ ไม่สามารถทำการวิเคราะห์ตัวอย่าง เพื่อหาปริมาณ หรือ หองค์ประกอบตัวอย่าง ที่เป็นอสัณฐาน (Amorphous) ได้ เนื่องจากสารตัวอย่างกลุ่มนี้ จะไม่เกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ แต่เราอาจสามารถให้ XRD ค้นหา ปริมาณของส่วนที่เป็นอสัณฐาน (Amorphous) ในตัวอย่าง ว่ามีสัดส่วนกี่ % ได้ โดยใช้การเปรียบเทียบกับปริมาณของสารมาตรฐานที่ทราบค่าแน่นอน

### 2.7.3.1 เทคนิคที่ใช้หลักการการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์นี้สามารถแบ่งได้เป็น 2 เทคนิค ได้แก่

#### 1. Single-Crystal Methods

โดยหลักแล้วเทคนิคนี้ใช้ในการตรวจวัดโครงสร้างอะตอม (ความสมมาตร ตำแหน่ง ช่องว่าง เป็นต้น) ซึ่งวิธีการดั้งเดิมนั้น (Laue method) จะใช้ผลึกติดอยู่กับที่และทำการเปลี่ยนแปลงค่าความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ เมื่อฉายลำรังสีให้ตกลงบนผลึกเดี่ยว จะทำการบันทึกผลการเลี้ยวเบนลงบนแผ่น Photographic plate ซึ่งใช้ในการบันทึกค่าความเข้มและตำแหน่งของรังสีที่เกิดการเลี้ยวเบน แต่ในปัจจุบันนั้นจะทำให้ผลึกเกิดการหมุนและอาศัยความก้าวหน้าของเทคโนโลยีของกล้องก้าวข้ามขีดจำกัดของการตรวจวัดปริมาณของรังสีที่เลี้ยวเบนจากวิธีการดั้งเดิม วิธีการนี้จะใช้รังสีเอกซ์ที่มีความยาวคลื่นค่าเดียวแต่อาศัยการเปลี่ยนมุม  $\theta$  โดยการเคลื่อนที่ของผลึกซึ่งอยู่บนแท่นหมุน แล้วใช้ Diffractometer และคอมพิวเตอร์ในการเก็บรวบรวมและจัดการข้อมูล ซึ่งจะให้ผลที่มีความแม่นยำมากกว่า

## 2. Powder Methods

เบื้องต้นแล้ววิธีการนี้จะใช้ในการระบุแร่ธาตุ โดยจะใช้บ่อของค์ประกอบและตรวจวัดความสัมพันธ์ของธาตุที่มีอยู่ในสารผสม เช่นเดียวกับ Single-Crystal Methods คือ แต่เดิมนั้นจะใช้เทคนิคของการถ่ายภาพในการบันทึกข้อมูลการเลี้ยวเบน แต่ในปัจจุบันจะใช้เครื่องมือที่เรียกว่า X-ray Powder Diffractometer และยังสามารถช่วยแก้ปัญหาที่เกิดขึ้นในการเตรียมตัวอย่างผลึกแล้วไม่สามารถใช้วิธีการแรกในการตรวจวัดได้

### 2.7.3.2 ลักษณะตัวอย่างที่เหมาะสมในการส่งเพื่อทดสอบ

เครื่อง XRD สามารถทำการวิเคราะห์ตัวอย่างได้ทั้งในรูปแบบของแข็ง หรือตัวอย่างที่เป็นผง (powder) ได้ ในกรณีที่ตัวอย่างเป็นของแข็ง ด้านที่ต้องการทดสอบผิวจะต้องเรียบ ส่วนในกรณีตัวอย่างที่เป็นผงจะต้องมีขนาดอนุภาคเล็กกว่า 325 mesh หรือ ประมาณ 40 micron (ผงละเอียดคล้ายผงแป้ง) จึงจะให้ผลการทดสอบที่ดี โดยปริมาณที่ต้องใช้ในการทดสอบต่อครั้ง จะอยู่ประมาณ 1-2 กรัม

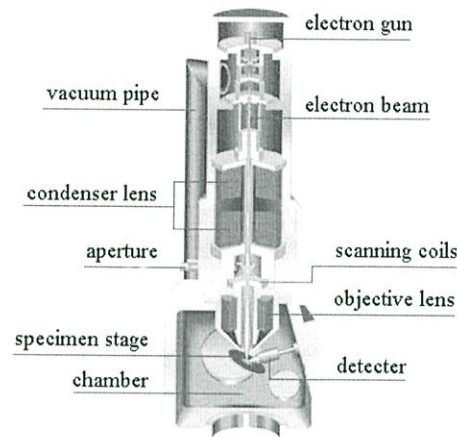
ในกรณีที่ตัวอย่างเป็นก้อน ต้องมีขนาดกว้างยาว ไม่เกิน 10 เซนติเมตรทั้งนี้ พื้นที่ที่จะทำการทดสอบ จะเป็นเพียงบริเวณเล็กๆ ประมาณ 10 มิลลิเมตรเท่านั้น

กรณีตัวอย่าง มีปริมาณน้อยมากๆ ก็อาจทำการทดสอบได้ โดยทางห้องปฏิบัติการจะใช้แผ่น Zero Background ในการวางตัวอย่าง เพื่อทำการทดสอบ

ในกรณีที่ต้องการทดสอบ ThinFilm เพื่อหาความหนาของชั้นฟิล์ม ความหนาของฟิล์มที่เตรียมต้องอยู่ระหว่าง 10nm – 100nm ต่ำกว่า 10nm ผลการทดสอบจะคลาดเคลื่อนมาก และหากหนาเกิน 100nm จะไม่สามารถคำนวณความหนาได้

### 2.7.4 Scanning Electron Microscope (SEM) [33]

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด เป็นกล้องจุลทรรศน์ที่ใช้ Electron เป็นแหล่งกำเนิดแสง เป็นเครื่องมือที่ใช้ศึกษาลักษณะสัณฐานของวัสดุในระดับจุลภาค ซึ่งเป็นรายละเอียดที่เล็กมาก และเนื่องจากข้อจำกัดของกล้องจุลทรรศน์แบบแสงที่มีความยาวคลื่นแสงขนาดใหญ่กว่าลักษณะสัณฐานบางชนิดที่ต้องการศึกษา และกำลังความสามารถในการแยกชัดของกล้องจุลทรรศน์แบบแสงธรรมดามีค่าต่ำ ใช้ดูวัตถุเล็กสุดประมาณ 0.2 ไมโครเมตร และให้กำลังขยายสูงสุดไม่เกิน 3000 เท่า ซึ่งไม่สามารถตรวจสอบ



รูปที่ 2.21 แสดงส่วนประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด [33]

รายละเอียดของวัตถุที่มีขนาดเล็กมากๆ ได้ จึงมีความจำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่มีกำลังขยายสูง มีความสามารถในการแยกชัดดี เนื่องจากมีความยาวคลื่นสั้น เพื่อช่วยในการวิเคราะห์ลักษณะพื้นฐานของวัสดุ โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดมีกำลังขยายมากกว่า 3000 เท่า จนถึงระดับมากกว่า 100000 เท่า และสามารถแจกแจงรายละเอียดของภาพ ซึ่งขึ้นกับลักษณะตัวอย่างได้ตั้งแต่ 3 ถึง 100 นาโนเมตร อีกทั้งยังสามารถใช้งานร่วมกับเทคนิคการวิเคราะห์อื่น เช่น Energy Dispersive Spectrometry (EDS) และ Wavelength Dispersive Spectrometry (WDS) ที่เป็นข้อมูลทางเคมี จึงทำให้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดเป็นที่นิยมใช้กันอย่างกว้างขวางในปัจจุบัน

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดมีต้นกำเนิดเป็นอิเล็กตรอนแทนแสง โดยต้นกำเนิดอิเล็กตรอนถูกสร้างจากการจ่ายกระแสไฟฟ้าสูงแก่ขดลวดทั้งสแตนด์ ทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกจากขดลวด จากนั้นอิเล็กตรอนที่หลุดออกมาจะถูกควบคุมทิศทางภายใต้สนามแม่เหล็ก ซึ่งอาศัยหลักการการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนในสนามแม่เหล็กหรือที่เรียกว่าเลนส์แม่เหล็กทำให้ลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิวิ่งเข้ามากระทบกับชิ้นงาน เกิดอันตรกิริยาของอิเล็กตรอนต่อชิ้นงานหลายแบบ เนื่องจากลำอิเล็กตรอนที่วิ่งมากระทบชิ้นงานมีพลังงานสูง ทำให้อิเล็กตรอนที่หลุดออกจากชิ้นงานมีหลายระดับพลังงาน แบ่งได้เป็น

- อิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary electron) เป็นอิเล็กตรอนที่หลุดออกจากชั้นแถบการนำ (Conduction band) หรือแถบพลังงานเวเลนซ์ (Valance band) ซึ่งไม่ต้องใช้พลังงานสูงสามารถหลุดออกจากผิวชิ้นงานได้ง่าย บางครั้งเรียกว่าอิเล็กตรอนอิสระ ซึ่งจะมีช่วงพลังงาน 10 ถึง 50 อิเล็กตรอนโวลต์ อิเล็กตรอนชนิดนี้จะใช้ในการสร้างภาพที่บริเวณพื้นผิวของชิ้นงานสำหรับ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

- อิเล็กตรอนแบบกระเจิงกลับ (Back scattered electron) เป็นอิเล็กตรอนที่เกิดจากการที่ ลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิวิ่งเข้าชนกับชิ้นงาน โดยสูญเสียพลังงานให้กับอะตอมในชิ้นงานเพียงบางส่วน แล้วเกิดการกระเจิงกลับออกมาจากชิ้นงาน ซึ่งพลังงานของอิเล็กตรอนชนิดนี้จะมีค่าตั้งแต่พลังงานของอิเล็กตรอนปฐมภูมิไปจนถึงพลังงานอิเล็กตรอนทุติยภูมิ ค่าพลังงานต่างๆที่กระเจิงกลับมานั้นจะขึ้นกับเลขมวลอะตอมของธาตุที่เป็นองค์ประกอบในชิ้นงาน ดังนั้นอิเล็กตรอนชนิดนี้จึงสามารถใช้สร้างภาพที่แสดงความแตกต่างของธาตุได้ โดยแสดงในรูปแบบของความเข้ม และความสว่างของภาพที่เกิดขึ้นในแต่ละบริเวณ ใช้ในการวิเคราะห์การกระจายตัวของธาตุที่เป็นองค์ประกอบในชิ้นงาน

รังสีเอกซ์ (X-ray) เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความยาวคลื่นสั้น มีความถี่สูง เกิดจากการที่ลำอิเล็กตรอนพลังงานสูงวิ่งเข้าชนชิ้นงาน ทำให้อิเล็กตรอนในระดับชั้นโคจรต่างๆ (K, L, M, ...) ได้รับความเร่งจนหลุดออกจากวงโคจร แล้วอิเล็กตรอนจากชั้นโคจรถัดไปเข้ามาแทนที่ ทำให้มีการปลดปล่อยรังสีเอกซ์ออกมา ซึ่งสเปกตรัมของรังสีเอกซ์ที่ปล่อยออกมานี้สามารถนำไปวิเคราะห์หาองค์ประกอบของธาตุได้ทั้งในเชิงคุณภาพและปริมาณ โดยค่าพลังงานนี้จะขึ้นกับเลขอะตอมของธาตุ ซึ่งจะใช้หัววัดรังสีเอกซ์ (EDS) ในการวิเคราะห์ข้อมูลประกอบกับ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

### 2.7.5 UV- Visible Spectroscopy [34]

สเปกโทรสโกปี (Spectroscopy) คือ วิธีการศึกษาเกี่ยวกับการเกิดอันตรกิริยาระหว่างคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้ากับสารมีการดูดกลืนแสงหรือการปล่อยคลื่นแสงออกจากสารซึ่งในปัจจุบันนี้ยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปีมีขอบเขตกว้างขวางขึ้นมากโดยครอบคลุมถึงการศึกษากการเกิดอันตรกิริยาระหว่างสารกับพลังงานในรูปแบบอื่นๆ เช่น คลื่นอะคูสติก ( Acoustic wave) หรือกลุ่มของอนุภาคซึ่งอาจเป็นไอออนหรืออิเล็กตรอนก็ได้

สเปกโตรโฟโตเมทรี (Spectrophotometry) หรือสเปกโตรเมทรี (Spectrometry) เป็นการวัดความเข้มข้นของคลื่นแสงที่ถูกดูดกลืนจากสารที่ต้องการจะวิเคราะห์ด้วยอุปกรณ์ที่แปลงค่าความเข้มข้นของคลื่นแสงเป็นสัญญาณไฟฟ้า (Photoelectric transducer) หรืออุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์(Electronic device) เครื่องมือที่ใช้ในเทคนิคสเปกโตรเมทรีเรียกว่า สเปกโตรโฟโตมิเตอร์(Spectrophotometer) สเปกโตรเรดิโอมิเตอร์ (Spectroradiometer) หรือสเปกโตรมิเตอร์(Spectrometer) แต่ปกติจะเรียกกันทั่วไปว่าสเปกโตรมิเตอร์

การตรวจวัดปริมาณคลื่นแสงหลังผ่านสารแล้วสามารถวัดได้หลายวิธีขึ้นอยู่กับทางเลือกใช้ความยาวคลื่นในช่วงใดของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า อย่างไรก็ตามทุกวิธีทางสเปกโทเมทรีจะวัดค่าตัวแปร 2 ตัวหลัก ดังนี้

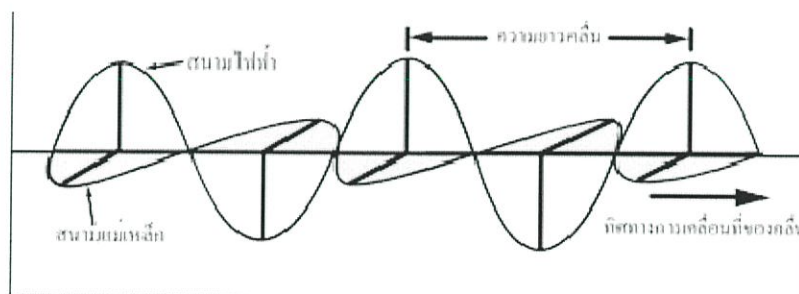
- ความยาวคลื่น (หรือพลังงาน) ที่เหมาะสมค่าหนึ่งของคลื่นแสงหรือพุดังๆว่าเป็นความยาวคลื่นของแสงที่สารสามารถดูดกลืนแสงได้มากที่สุด
- ปริมาณคลื่นแสง ณ ความยาวคลื่นที่เหมาะสมค่าหนึ่ง

อะตอมหรือโมเลกุลหรือไอออนของสารจะดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นเฉพาะค่าหนึ่งเท่านั้น ส่วนความยาวคลื่นในช่วงอื่นๆ อาจจะถูกกลืนหรืออาจจะไม่ดูดกลืนเลยก็ได้ ในทำนองเดียวกันในการปล่อยคลื่นแสงจะให้ความยาวคลื่นเฉพาะค่าหนึ่ง สำหรับความยาวคลื่นในช่วงอื่นๆจะไม่ถูกปล่อยออกมา นั่นคือการดูดกลืนหรือการปล่อยคลื่นแสงขึ้นอยู่กับองค์ประกอบที่ต้องการตรวจหาที่อยู่ในสาร โดยที่ความยาวคลื่นเฉพาะค่า นั้นจะยังคงเท่าเดิม ไม่ว่าจะมึปริมาณขององค์ประกอบที่ต้องการตรวจหาอยู่เท่าใด

นอกจากนี้สเปกตรัมของโมเลกุลที่ได้จากวิธีทางสเปกโทรเมตรีทำให้ได้ข้อมูลเกี่ยวกับโครงสร้างของโมเลกุลสมบัติทางเคมี สมมาตรของโมเลกุล ความยาวพันธะ มุมพันธะ พลังงานพันธะ การเปลี่ยนแปลงแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลและการเปลี่ยนแปลงแรงยึดเหนี่ยวภายในโมเลกุล

### คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า[35]

แสง คือ คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า (Electromagnetic waves เรียกย่อๆ ว่า EM) ซึ่งประกอบด้วย สนามแม่เหล็กและสนามไฟฟ้าเคลื่อนที่ท่ามมตั้งฉากกัน ระยะทางระหว่างยอดคลื่นหนึ่งถึงยอดคลื่นถัดไปเรียกว่า ความยาวคลื่น (Wavelength)

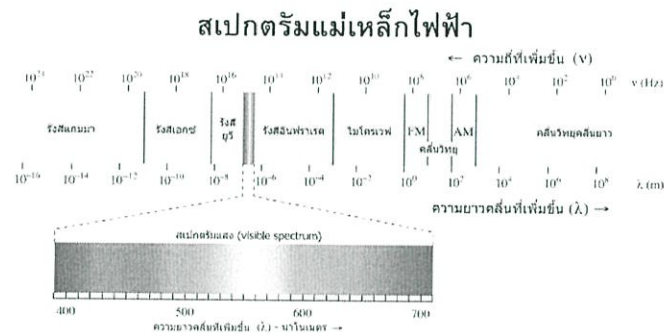


รูปที่ 2.22 คุณสมบัติของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า[35]

แสงที่ตามองเห็น (Visible light) เป็นส่วนหนึ่งของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า ในช่วงคลื่น 400 – 700 นาโนเมตร (1 nm = 10<sup>-9</sup> m หรือ 1/พันล้านเมตร) หากนำแท่งแก้วปริซึมมาหักเหแสงอาทิตย์ เราจะเห็นว่าแสงสีขาวถูกหักเหออกเป็นสีม่วง คราม น้ำเงิน เขียว เหลือง แสด แดง คล้ายกับสีของรุ้งกินน้ำ เรียกว่า “สเปกตรัม”

(Spectrum) แสงแต่ละสีมีความยาวคลื่นแตกต่างกัน สีม่วงมีความยาวคลื่นสั้นที่สุด (400 nm) สีแดงมีความยาวคลื่นมากที่สุด นอกจากแสงที่ตามองเห็นแล้วยังมีคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าชนิดอื่นๆ เรียงตามขนาดความยาวคลื่นจากน้อยไปมาก ดังภาพที่ 2.21 ได้แก่

- รังสีแกมมา (Gamma ray) ความยาวคลื่นน้อยกว่า 0.01 nm
- รังสีเอ็กซ์ (X-ray) มีความยาวคลื่น 0.01 - 1 nm
- รังสีอัลตราไวโอเล็ต (Ultraviolet radiation) มีความยาวคลื่น 1 - 400 nm
- แสงที่ตามองเห็น (Visible light) มีความยาวคลื่น 400 – 700 nm
- รังสีอินฟราเรด (Infrared radiation) มีความยาวคลื่น 700 nm – 1 mm
- คลื่นไมโครเวฟ (Microwave) มีความยาวคลื่น 1 mm – 10 cm
- คลื่นวิทยุ (Radio wave) ความยาวคลื่นมากกว่า 10 cm



รูปที่ 2.23 แสดงสเปกตรัมของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า [36]

ตารางที่ 2.7 ความสัมพันธ์ระหว่างความยาวคลื่นแสงที่ถูกดูดกลืนกับสีของสารที่มองเห็น [36]

ความยาวคลื่น (nm)	สีที่ถูกดูดกลืน	สีที่มองเห็น
380-420	ม่วง	เขียว-เหลือง
420-440	ม่วง-ฟ้า	เหลือง
440-470	น้ำเงิน	ส้ม
470-500	เขียว-น้ำเงิน	แดง
500-550	เขียว-เหลือง	ม่วง
550-580	เหลือง	ม่วง-น้ำเงิน
580-620	ส้ม	น้ำเงิน
620-780	แดง	เขียว-น้ำเงิน

### กฎของเบียร์และแลมเบิร์ต (Beer and Lambert's Law)[34]

กฎของเบียร์แสดงถึงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสง และความเข้มข้นของสารละลายโดยบอกว่า ค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายจะแปรผันตรงกับความเข้มข้น ดังสมการ

$$A = abc$$

โดยที่

- A = ค่าการดูดกลืนแสง
- a = แอ็บซอร์ปติวิตี (ลิตรต่อกรัมเซนติเมตร)
- b = ความกว้างของเซลล์ (เซนติเมตร)
- c = ความเข้มข้น (กรัมต่อลิตร)

และเมื่อสารละลายมีความเข้มข้นเป็น โมลต่อลิตร ค่าการดูดกลืนแสงหาได้จาก

$$A = \epsilon bc$$

โดยที่

- A = ค่าการดูดกลืนแสง
- $\epsilon$  = โมลาร์แอ็บซอร์ปติวิตี (ลิตรต่อ โมลเซนติเมตร)
- b = ความกว้างของเซลล์ (เซนติเมตร)
- c = ความเข้มข้น (กรัมต่อลิตร)

ค่าการดูดกลืนแสงเป็นค่าที่แสดงคุณลักษณะของสารที่ความยาวคลื่นและตัวทำละลายหนึ่งๆ เมื่อเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง ค่าการดูดกลืนแสงและความเข้มข้นได้กราฟเป็นเส้นตรงเรียกว่า กราฟมาตรฐาน (Calibration curve) ซึ่งสามารถคำนวณหาความเข้มข้นของสารที่ต้องการวิเคราะห์ในสารตัวอย่างได้

## การเบี่ยงเบนจาก Beer's Law [34]

1. เกิดจากการที่ในตัวอย่างที่จะทำการวิเคราะห์มีสารแปลกปลอมอื่นๆ ปะปนอยู่

สารเหล่านั้นสามารถที่จะดูดกลืน หรือปล่อยคลื่นแสงที่มีความยาวคลื่นเดียวกันกับสารที่จะวิเคราะห์ทำให้ค่าการดูดกลืนแสงมีค่าเพิ่มมากขึ้น เรียกว่าการรบกวนในเชิงสเปกตรัม (Spectral interference)

2. การเบี่ยงเบนเนื่องจากเครื่องมือ

ความไม่แม่นยำของเครื่องมือวัด ในทางปฏิบัติพบว่าการวัดค่าการดูดกลืนของสารให้มีค่าอยู่ในช่วง  $A = 0.1-1.0$  จะมีความคลาดเคลื่อนของการวัดความเข้มข้นน้อยมากประมาณ 1-2% ดังนั้นในปฏิบัติการจริงจะมีการปรับความเข้มข้นของสารละลายให้อยู่ในช่วง  $A = 0.1-1.0$  ถ้าค่าการดูดกลืน อยู่ในช่วงที่มากกว่า หรือน้อยกว่านี้ แสงที่ผ่านออกมายังเครื่องตรวจวัดจะน้อยหรือมากเกินไป ดังนั้นความคลาดเคลื่อนจึงมีสูง

3. แสงที่มีหลายความยาวคลื่น (Molychromatic light)

จากกฎของเบียร์นูมานว่าความยาวคลื่นที่ผ่านสารละลายเป็นความยาวคลื่นเดี่ยว แต่ในทางปฏิบัติ ตัวแยกความยาวคลื่น (MonoChromator) อาจแยกความยาวคลื่นให้เป็นคลื่นเดี่ยวไม่ได้ มีความยาวคลื่นอื่นปนมาด้วย ดังนั้นการวัดค่าการดูดกลืน อาจคลาดเคลื่อนได้ ถ้าความยาวคลื่นอื่นที่ปนมามีค่า Molar ของสารเปลี่ยนแปลงไปจากความยาวคลื่นที่เราเลือกมาก

4. คลื่นแสงรบกวน (Stray light)

คือการรบกวนของความยาวคลื่นที่เราไม่ได้เลือกผ่านเข้าไปตกกระทบบนตัวตรวจจับสัญญาณ (Detector) อาจเกิดจากการกระเจิงแสง (Scattering) หรือการสะท้อน (Eeflection) หลากๆ ครั้งบนผิวของเกรตติงเลนส์ หรือฟิลเตอร์ เป็นต้น ผลของแสงรบกวนทำให้ค่าการดูดกลืนลดลง โดยเฉพาะที่ความเข้มข้นสูงๆ ถ้าค่าการดูดกลืนมีค่ามาก แสงที่ผ่านออกมาตกบนตัววัดมีน้อย ดังนั้นแสงรบกวนจึงส่งผลได้มากขึ้น ทำให้ได้กราฟที่ไม่เป็นเส้นตรง

## 5. การเบี่ยงเบนทางเคมี

เกิดจากสารที่ต้องการวิเคราะห์เกิดการสลายตัว การรวมตัว หรือทำปฏิกิริยากับตัวทำละลาย แล้วกลายเป็นสารตัวอื่นที่ให้ Absorption spectrum ต่างจากสารที่ต้องการจะวิเคราะห์ ทำให้ผลเบี่ยงเบนออกจากกฎของเบียร์ ยกตัวอย่างเช่น การรวมตัวกันของโมเลกุล ทำให้การดูดกลืนแสงต่อโมเลกุลลดลง ดังนั้นจึงเกิดการเบี่ยงเบนเชิงลบ

### การคำนวณ

1. ค่าแสงที่ส่งผ่าน (Transmittance; T) จะเท่ากับอัตราส่วนของปริมาณลำแสงที่ผ่านทะลุออกมาจากสารละลาย (I) ต่อปริมาณแสงที่ตกกระทบ ( $I_0$ )

$$T = I/I_0 \quad \text{หรือ} \quad \%T = 100\%$$

2. ค่าการดูดกลืนแสง (Absorbance; A) คืออัตราส่วนของปริมาณลำแสงที่ตกกระทบสารละลายต่อปริมาณลำแสงที่ผ่านทะลุออกมาจากสารละลาย โดยค่าที่ได้ต้อง take log เข้าไปด้วย ดังสมการ

$$A = \log \frac{I_0}{I}$$

เมื่อ  $I_0$  เป็นความเข้มของแสงเริ่มต้น และ I เป็นความเข้มของแสงที่ปล่อยออกมา

ค่าการส่งผ่านและค่าการดูดกลืนแสงมีความสัมพันธ์ ดังสมการ

$$\%T = \frac{I_0}{I} \times 100$$

และค่าการดูดกลืนแสง มีความสัมพันธ์กับค่าแสงที่ส่งผ่าน ดังสมการ

$$A = -\log T$$

$$A = \log \left( \frac{100}{\%T} \right)$$

$$A = 2.000 - \log \%T$$

$$\text{โดยที่ } A = \log \frac{I_0}{I} \text{ ขณะที่ } T = \log \frac{I}{I_0}$$

### หลักการ UV-VIS Spectrophotometer[37]

UV-VIS Spectrophotometer เป็นเทคนิคการวิเคราะห์สารโดยใช้หลักการดูดกลืนแสงที่อยู่ในช่วงอัลตราไวโอเลตและวิสิเบิล ช่วงความยาวคลื่นประมาณ 190-1000 นาโนเมตร(nm) ของสารเคมีนั้น ได้แก่ สารอินทรีย์ (Organic compound) สารประกอบเชิงซ้อน (Complex compound) หรือสารอนินทรีย์ (Inorganic compound) โดยนำสารตัวอย่างใส่ในเซลล์ควอร์ตซ์ (Quart) แล้ววางในบริเวณใกล้แหล่งกำเนิดแสง สารตัวอย่างจะดูดกลืนรังสี หรือแสงบางส่วนไว้ แสงที่ไม่ดูดกลืนจะผ่านออกมายังเครื่องวัดแสง (Photomultiplier tube) เครื่องวัดแสงจะทำการวัดปริมาณแสงที่ออกมา โดยการหักล้างกับปริมาณของแสงก่อนดูดกลืน จากนั้นจะทำการประมวลผลเป็นสเปกตรัม ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสง (Absorbance) และค่าความยาวคลื่น

### เครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ที่ใช้โดยทั่วไปแบ่งออกเป็น 2 ประเภท ได้แก่ [38]

1. Single-Beam spectrophotometer เมื่อลำรังสีออกจากแหล่งกำเนิดรังสีจะผ่านเลนส์ โมโนโครเมเตอร์ที่เป็น Grating ผ่านสารตัวอย่าง แล้วจึงเข้าสู่อุปกรณ์ตรวจจับ สัญญาณ เนื่องจาก สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ประเภทนี้ใช้ลำรังสีเพียงลำเดียวผ่านจากโมโนโครเมเตอร์ไปสู่สารละลายที่ต้องการวัดลำรังสีนี้จะไปสู่อุปกรณ์ตรวจจับสัญญาณเลย การวัดแต่ละครั้งจึงต้องใช้เซลล์ 2 เซลล์ให้ลำรังสีผ่านสลับกัน
2. Double-Beam Spectrophotometer ลำรังสีจะผ่านโมโนโครเมเตอร์ 2 ครั้งด้วยกัน ทำให้ได้ลำรังสีความยาวคลื่นเดียวกันอย่างมีประสิทธิภาพและความละเอียดมากขึ้น เมื่อออกจาก Exit slit แล้ว ลำรังสีจะเข้าสู่อุปกรณ์ตัดลำรังสี (Beam chopper) ก็จะสะท้อนไปผ่านสารตัวอย่าง ในขณะที่เดียวกันลำรังสีจะผ่านไปผ่านสารอ้างอิง ด้วยวิธีนี้ ลำรังสีลำเดียวที่ผ่านโมโนโครเมเตอร์จะถูกอุปกรณ์ตัดลำรังสีแยกออกเป็นลำรังสีสองลำที่มีความเข้มเท่ากันตลอดเวลา เมื่อลำรังสีทั้งสองนี้ไปตกกระทบ phototube ความแตกต่างของความเข้มจะกลายเป็นสัญญาณส่งต่อไปยังอุปกรณ์บันทึกสัญญาณต่อไปในการใช้สเปกโตรโฟโตมิเตอร์แบบลำรังสีคู่

## ส่วนประกอบที่สำคัญของเครื่อง UV-VIS spectrophotometer ประกอบไปด้วย [39]

### 1. Light source

Light source แหล่งกำเนิดรังสีเป็นส่วนที่ให้รังสีในช่วงความยาวคลื่นที่ต้องการออกมาอย่างต่อเนื่อง และคงที่ รวมทั้งมีความเข้มแสงที่มากพอ หลอดกำเนิดรังสีมีหลายชนิดตามความยาวคลื่นรังสีที่เปล่งออกมา เช่น ช่วง UV จะใช้หลอด H<sub>2</sub> and D<sub>2</sub> lamp ให้ความยาวคลื่นอยู่ในย่าน 160-380 nm และช่วง Visible ใช้หลอด Tungsten/halogen ให้ความยาวคลื่นในช่วง 240-2,500 nm เป็นต้น

### 2. Monochromator

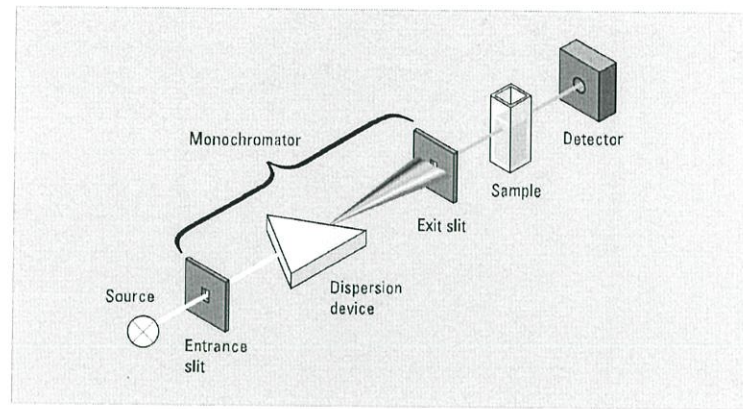
Monochromator เป็นส่วนที่ใช้ควบคุมแสง โดยจะทำให้แสงที่ออกมาจากต้นกำเนิดแสง ซึ่งเป็นพอลิโครเมติก ให้เป็นแสงโมโนโครเมติก ซึ่งเป็นแถบแสงแคบๆ หรือมีความยาวคลื่นเดียว ใช้ฟิลเตอร์ปริซึมหรือ เกรตติง

### 3. Cell sample

Cell sample เซลล์ที่ใช้บรรจุสารละลายตัวอย่าง บางครั้งอาจเรียกว่า Cuvettes ที่ใช้กันทั่วไปได้แก่เซลล์ที่ทำด้วยแก้วจะใช้ได้เฉพาะช่วงวิสิเบิล เพราะแก้วจะดูดกลืนรังสีในช่วงยูวีได้ และเซลล์ที่ทำด้วยซิลิกา และควอร์ตซ์ ซึ่งใช้ได้ทั้งช่วงยูวีและวิสิเบิล

### 4. Detector

Detector ทำหน้าที่ในการวัดความเข้มของรังสีที่ถูกดูดกลืนโดยการแปลงพลังงานคลื่นรังสีเป็นพลังงานไฟฟ้า เครื่องวัดรังสีมีหลายชนิดที่นิยม ได้แก่ Photomultiplier tube และเครื่องวัดแสงชนิดซิลิกอนไดโอด Silicon diode detector



รูปที่ 2.24 องค์ประกอบของเครื่อง UV-VIS spectrophotometer [40]

### ประโยชน์เครื่อง UV-VIS Spectrophotometer[40]

- ใช้วิเคราะห์ปริมาณสารอินทรีย์ในผลิตภัณฑ์ต่างๆ เช่น formaldehyde สารกรองรังสียูวี CMC phenol สีย้อม และสารเชิงซ้อนต่าง ๆ
- ใช้วิเคราะห์หาปริมาณ Sulphate, Silica, Phosphate, Iron, Nitrate ฯลฯ ในตัวอย่าง น้ำดื่ม น้ำใช้ สารส้มน้ำ
- ใช้หาค่าความยาวคลื่นที่สารดูดกลืนแสงมากที่สุด และหา Molar absorbtivity ของสาร

### 2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Susan และคณะ (1999) [41] ได้ทำการศึกษาการใช้ตัวดูดซับมาใช้แทนกระบวนการอื่นๆที่ใช้กำจัดโลหะหนัก ซึ่งมีค่าใช้จ่ายที่สูงกว่า จึงเลือกใช้สารธรรมชาติหรือของเหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมซึ่งมีประสิทธิภาพที่เหมาะสมสำหรับการกำจัดโลหะหนักซึ่งทำให้มีต้นทุนที่ต่ำลง และ การปรับปรุง หรือ ดัดแปลงจะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการดูดซับ

Ayhan D. (2008) [42] การดูดซับเป็นวิธีที่ได้รับการพิสูจน์แล้วว่ามีความมีประสิทธิภาพดีมาก ในการกำจัดสิ่งปนเปื้อนซึ่งเป็นของเสียจากโรงงานอุตสาหกรรม มีข้อดีที่สำคัญ เช่น ต้นทุนต่ำ กระบวนการในการดำเนินการง่าย และมีประสิทธิภาพสูง การดูดซับทางชีววิทยาของโลหะหนักจากสารละลายเป็นกระบวนการค่อนข้างใหม่ซึ่งมีประสิทธิภาพในการกำจัดสารปนเปื้อน ข้อดีของการดูดซับทางชีววิทยาคือมีประสิทธิภาพในการลดความเข้มข้นของไอออนของโลหะหนักให้มีระดับต่ำมาก และ ใช้วัสดุที่มีราคาถูก ซึ่งการดูดซับของเสียทางการเกษตรมี

ความซับซ้อนมากเนื่องจากปัจจัยหลายประการ กระบวนการต่างๆที่เกิดขึ้นมีทั้งการดูดซับบนพื้นผิว รูพรุน การแลกเปลี่ยนไอออน และการตกตะกอน

**Chaolin Li และคณะ (2012) [43]** เนื่องจากการปนเปื้อนของโลหะหนักในน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรมเป็นปัญหาอย่างมากต่อสิ่งแวดล้อมจึงจำเป็นที่จะต้องขจัดโลหะหนักออกจากน้ำเสีย ซึ่งวิธีการดูดซับเป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพสูงและต้นทุนต่ำ ในงานวิจัยนี้จึงต้องการหาความเป็นไปได้ในการใช้ cellulose acetate(CA)/Zeolite(Z)เป็นตัวดูดซับเพื่อขจัดโลหะหนัก โดยใช้ Zeoliteร่วมกับ Cellulose acetate ด้วยคุณสมบัติของ Zeolite ซึ่งมีรูพรุนและสามารถแลกเปลี่ยนไอออนได้และ จากการตรวจสอบเอกลักษณ์พบว่าCA/Zมีรูพรุนมากและโครงสร้างคล้ายฟองน้ำ ทำให้สามารถดูดซับโลหะหนักได้ดี ในที่นี้โลหะหนักที่ใช้ในการทดลองคือ Cu(II) และ Ni(II) และหลังจากผ่านการทดลองการดูดซับแล้ว ยังสามารถนำ CA/Z กลับมาใช้ใหม่ได้อีกด้วย

**HuiDengaและคณะ (2011) [44]** สีย้อมเมทิลีนบลูแม้จะไม่ค่อยมีพิษร้ายแรงแต่ก็มีความเป็นอันตรายต่อมนุษย์และสัตว์ ซึ่งสามารถทำให้อัตราการเต้นของหัวใจเพิ่มขึ้นอีกทั้งยังทำให้เกิดอาการคลื่นไส้ อาเจียนได้ ซึ่งเราจะพบสีย้อมเมทิลีนบลูได้ในโรงงานผ้า โดยน้ำเสียจากโรงงานจะมีสีย้อมเมทิลีนบลูปนเปื้อนอยู่ ดังนั้นจึงควรทำการขจัดออกโดยเลือกใช้วิธีการดูดซับ ซึ่งในงานวิจัยนี้เลือกใช้ตัวดูดซับเป็นก้านฝ้าย(CS), ก้านฝ้ายที่ผ่านกรดซัลฟิวริก(SCS) และ ก้านฝ้ายที่ผ่านกรดฟอสฟอริก(PCS) จากผลการทดลองจะได้ว่า ก้านฝ้าย(CS) และ ก้านฝ้ายที่ผ่านกรดฟอสฟอริก(PCS) สามารถใช้เป็นตัวดูดซับได้ แต่ก้านฝ้ายที่ผ่านกรดซัลฟิวริก(SCS)ใช้เป็นตัวดูดซับได้ดีที่สุด และเมื่อเทียบตัวดูดซับทั้งสามชนิดกับถ่านกัมมันต์ที่ได้จากก้านฝ้าย(PAC)พบว่าตัวดูดซับทั้งสามชนิดมีพื้นที่ผิวน้อยกว่าแต่มีหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวมากกว่าถ่านกัมมันต์ที่ได้จากก้านฝ้าย

**Zhicong Shi และคณะ(2006) [45]** เมโสพอร์ส ไทเทเนียม ไพรอเฟสเฟด สังเคราะห์ด้วยวิธีsol-gel templateทำการเผาที่อุณหภูมิต่ำกว่า700องศาเซลเซียส ถ้าทำการเผาที่อุณหภูมิ800องศาเซลเซียสจะทำให้โครงสร้างไม่สมบูรณ์ โดย  $TiP_2O_7$ จะมีคุณสมบัติคล้ายกันกับลิเทียมไอออนโดย $TiP_2O_7$ ที่เผาที่อุณหภูมิ700องศาเซลเซียสเป็นแบบเมโสพอร์สจะมีการถ่ายโอนของประจุไฟฟ้าได้ดีกว่า  $TiP_2O_7$ ที่ทำการเผาที่อุณหภูมิ800องศาเซลเซียส ในการสังเคราะห์ $TiP_2O_7$ นั้นสามารถสังเคราะห์ได้โดยนำ  $HO(CH_2CH_2O)_{20}(CH(CH_3)CH_2O)_{70}(CH_2CH_2O)_{20}H$  หรือP1235กรัมละลายในเอทานอล100กรัม หลังจากนั้นเติม  $Ti(OC_4H_9)_4$  0.01 โมล และ  $85\%H_3PO_4$  0.02 โมลทำการปั่นกวนเป็นเวลา 10ชั่วโมงที่อุณหภูมิ40องศาเซลเซียส จะได้ผลิตภัณฑ์ออกมาในลักษณะของเจล ทำการอบที่อุณหภูมิ130องศาเซลเซียสเป็นเวลา 5วันหลังจากนั้นทำการ

เผาที่อุณหภูมิ 600,700หรือ800 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24ชั่วโมง โดยอุณหภูมิในการเผาได้จากการทำTGA โดยผลของการวิเคราะห์ด้วยกระบวนการFT-IR พีคที่สำคัญๆของฟอสเฟตนั้นจะปรากฏในช่วง $500-1500\text{cm}^{-1}$

## บทที่ 3

### การดำเนินงานวิจัย

#### 1.1 สารเคมี

1. โครเมียมไนเตรต ( $\text{Cr(III)(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )
2. กรดฟอสฟอริก (85% w/w,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ )
3. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (3.0&5.0 M NaOH)
4. น้ำปราศจากไอออน (Deionized water)

#### 1.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ

1. ชุดเครื่องแก้ว
2. กระดาษกรอง (Filter paperเบอร์ 42) ยี่ห้อ Whatman
3. เครื่องชั่งความละเอียด 4ตำแหน่ง ยี่ห้อ Mettler Toledo รุ่น ML 204/01
4. pH meter รุ่น Ultra basic UB-10 ยี่ห้อ Denver Instrument Company
5. เครื่องกรองแบบลดความดัน
6. เตาอบ (Oven) ยี่ห้อ Memmet
7. เตาเผา (Furnace) ยี่ห้อ Chavachote
8. โถดูดความชื้น (Desicator)
9. เครื่องปั่นกวนรุ่น EURO-ST D ยี่ห้อ IKA
10. เครื่องอัดสาร
11. เครื่องวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อน (Thermogravimetric Analysis, TGA) รุ่น Pyris 1 TGA ยี่ห้อ Perkin
12. เครื่องตรวจวัดสารระเหยอินทรีย์และอนินทรีย์ในบรรยากาศด้วยระบบอินฟราเรด (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR) รุ่น Spectrum Gx ยี่ห้อ Perkin Elmer
13. เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffractometer, XRD) ยี่ห้อ Bruker AXS
14. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM) รุ่น 1455 VP ยี่ห้อ LEO

15. เครื่องวิเคราะห์การดูดกลืนแสง (UV-VIS Spectrophotometer, UV-visible) ) Thermo scientific genesys 10s uv-visspectrophotometer

### 3.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโครเมียมฟอสเฟต

1. ใช้โครเมียมไนเตรต เป็นสารตั้งต้น
2. ใช้กรดฟอสฟอริกเป็นแหล่งของฟอสเฟต
3. ปั่นกวนผสมสารตั้งต้นกับแหล่งของฟอสฟอรัสในน้ำปราศจากไอออนที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส
4. ค่อยๆ ปรับค่าความเป็นกรด-ด่าง(pH)ให้เท่ากับ 8ด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์
5. ตั้งทิ้งไว้เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
6. กรองแยกตะกอนด้วยเครื่องกรองแบบลดความดันและล้างตะกอนด้วยน้ำปราศจากไอออน
7. ทำการล้างตะกอนจนสารละลายที่กรองได้มีค่าการนำไฟฟ้าใกล้เคียงกับน้ำปราศจากไอออน โดยการวัดค่าการนำไฟฟ้าด้วยเครื่องpH-meter
8. อบให้แห้งในตู้อบที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 12 ชั่วโมง
9. เผาของแข็งที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากนั้น เก็บตะกอนเพื่อไปทำการวิเคราะห์

### 3.4 การตรวจสอบเอกลักษณ์ (Characterization)

#### 3.4.1 วิเคราะห์ตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อน

วิเคราะห์ด้วยเครื่องTGAเป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์ความเสถียรของวัสดุ เมื่อได้รับความร้อนโดยการวัดน้ำหนักของวัสดุที่เปลี่ยนแปลงในแต่ละช่วงอุณหภูมิด้วยเครื่องซึ่งที่มีความไวสูงเทคนิคนี้เหมาะสำหรับการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงสภาพของวัสดุที่เกี่ยวข้องกับการดูดซับแก๊สหรือระเหยของน้ำ การตกผลึก (Crystallization) อันเนื่องมาจากการเปลี่ยนเฟส การแตกตัวของวัสดุ (Decomposition) ศึกษาการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชัน หรือ ปริมาณสารสัมพันธ์ (Stoichiometry) ซึ่งแสดงผลเป็นกราฟการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักต่ออุณหภูมิ

### 3.4.2 วิเคราะห์การตรวจสอบเอกลักษณ์พื้นฐานของการสิ้นของสาร

วิเคราะห์ด้วยเครื่อง FT-IR ซึ่งเป็นเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์วัสดุที่เป็นสารอินทรีย์หรืออนินทรีย์ เทคนิคนี้เป็นวิธีการทาง Spectroscopy ชนิดหนึ่งที่ศึกษาการดูดกลืนแสงของสารในย่านความถี่ของแสงซึ่งโดยการวิเคราะห์โครงสร้างสารจะอาศัยการดูดกลืนที่แตกต่างกันของแต่ละโมเลกุลซึ่งโมเลกุลแต่ละชนิดจะมีการดูดกลืนช่วงคลื่นอินฟราเรดที่แตกต่างกันโดยช่วง Wave numbers 4000 - 1500 จะเป็นช่วงที่บ่งบอกถึงหมู่ฟังก์ชันของโมเลกุล เช่น -OH, C=O, N-H, CH<sub>3</sub> เป็นต้น และในช่วง wave numbers 1500 - 400 เป็นช่วง the fingerprint region ซึ่งจะมีลักษณะของสเปกตรัมที่เฉพาะเจาะจงของสารแต่ละตัวแต่เนื่องจากจะมีพีคเกิดค่อนข้างเยอะดังนั้นการวิเคราะห์สเปกตรัมช่วงนี้ค่อนข้างยาก ผลที่ได้จะแสดงอยู่ในรูปของกราฟ

### 3.4.3 วิเคราะห์ลักษณะผลึกและอณูฐาน

เครื่องมือวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์หรือ X-ray Diffractometer (XRD) เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์สมบัติของวัสดุ โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์โดยสามารถทำการวิเคราะห์ได้ทั้งสารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่างและนำมาใช้ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่างได้อีกด้วยในผลึกของตัวอย่างแต่ละชนิด จะมีขนาดของ Unit Cell ที่ไม่เท่ากัน ทำให้ Pattern ของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ที่ออกมาไม่เท่ากันทำให้เราสามารถหาความสัมพันธ์ของสารประกอบต่างๆ กับ Pattern การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ได้ ซึ่งจะทำให้เราทราบว่า ในตัวอย่างนั้นมีสารประกอบอะไรอยู่บ้าง

### 3.4.4 วิเคราะห์ลักษณะฐานของสารในระดับจุลภาค

การวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด(SEM) จะมีแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (Electron gun) ซึ่งทำหน้าที่ปลดปล่อยอิเล็กตรอนออกมา (Primary electron) เราจะควบคุมจำนวนอิเล็กตรอนนั้นด้วยศักย์ไฟฟ้าสูง ๆ (High voltage) และใช้เลนส์แม่เหล็กไฟฟ้า (Electromagnetic lens) โฟกัสให้อิเล็กตรอนนั้นตกกระทบบนชิ้นงานและเมื่ออิเล็กตรอนตกกระทบบนชิ้นงานจะเกิดอันตรกิริยา (Interaction) ได้สัญญาณแบบต่างๆ เช่น สัญญาณจากอิเล็กตรอนในชิ้นงานที่หลุดออกมา (Secondary electron) อิเล็กตรอนที่กระดอนกลับ (Backscattered electron) หรือ X-ray สัญญาณแต่ละชนิดจะถูกจับโดย Detector และแปลผลเป็นสัญญาณทางไฟฟ้า และแปลเป็นภาพในที่สุด

### 3.4.5 การตรวจสอบการดูดกลืนแสง

#### 3.4.5.1 การสร้างกราฟมาตรฐานสารละลายเมทิลีนบลู

กราฟมาตรฐาน เป็นการแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้น และ ค่าการดูดกลืนแสงของ สารละลายเมทิลีนบลู ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้น และ ค่าการดูดกลืนแสงจะมีลักษณะเป็นเส้นตรง การเตรียมกราฟมาตรฐานมีขั้นตอนดังนี้

1. เตรียมสารละลายมาตรฐาน (Blank) และสารละลายเมทิลีนบลูที่ความเข้มข้นต่างๆ คือ 1, 2, 3, 4 และ 5 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 50 มิลลิลิตร
2. ทำการวัดค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายมาตรฐาน (Blank) และสารละลายเมทิลีนบลูทั้ง 5 ความเข้มข้นด้วยเครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (UV-VIS Spectrophotometer) โดยวัดที่ความยาวคลื่น 660 นาโนเมตร
3. บันทึกค่าที่ได้และสร้างกราฟมาตรฐาน โดยแกน y เป็นค่าการดูดกลืนแสง และแกน x เป็นค่าความเข้มข้น

#### 3.4.5.2 การศึกษาการดูดซับของสารละลายเมทิลีนบลูบนพื้นผิวฟอสเฟต

การศึกษาการดูดซับของสารละลายเมทิลีนบลูบนพื้นผิว โครเมียมฟอสเฟตมีขั้นตอนดังนี้

1. เตรียมสารละลายเมทิลีนบลูที่ความเข้มข้นต่างๆ คือ 1, 2, 3, 4 และ 5 ppm ปริมาตร 50 มิลลิลิตร
2. ชั่งโครเมียมฟอสเฟตประมาณ 0.1 กรัม ใส่ในขวดรูปชมพู่ที่บรรจุสารละลายเมทิลีนบลูที่ความเข้มข้นต่างๆ ขวดละ 1 ตัวอย่าง
3. ปิดจุกและนำไปเขย่า 1 ชั่วโมง เพื่อให้เข้าสู่สภาวะสมดุล
4. นำสารละลายในขวดรูปชมพู่ไปกรองแบบลดความดันเพื่อแยกโครเมียมฟอสเฟตออก
5. นำสารละลายแต่ละขวดไปวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 660 นาโนเมตร เพื่อหาความเข้มข้นและปริมาณของเมทิลีนบลูที่เหลือในสารละลายภายหลังการดูดซับ

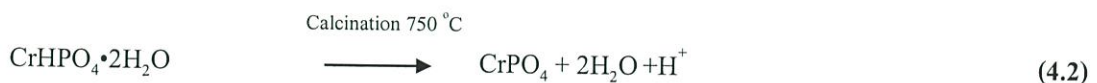
## บทที่ 4

### ผลการทดลอง

ในการสังเคราะห์โครเมียมฟอสเฟต  $\text{CrPO}_4$  โดยวิธีการตกตะกอน (Precipitation method) ซึ่งเป็นวิธีที่ง่ายและรวดเร็ว ในบทนี้ได้นำเสนอผลการทดลองที่ได้จากการสังเคราะห์โครเมียมฟอสเฟต รวมถึงผลการพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารที่สังเคราะห์ได้ ได้แก่ คุณสมบัติทางความร้อนด้วยเครื่องวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนัก โดยอาศัยสมบัติทางความร้อน (Thermogravimetric Analysis, TGA), โครงสร้าง และ องค์ประกอบของโมเลกุลด้วยเครื่องตรวจวัดสารระเหยอินทรีย์ และ อินฟราเรดอินฟราเรดด้วยระบบอินฟราเรด (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR), โครงสร้างผลึกด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffractometer, XRD) และ การตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM) โดยมีรายละเอียดตามลำดับดังต่อไปนี้

#### 4.1 ผลการสังเคราะห์ (Synthesis results)

การเตรียมสารสำหรับโครงการวิจัยนี้ เพื่อใช้ในการสังเคราะห์โครเมียมฟอสเฟตซึ่งใช้สารเคมีดังตารางที่ 4.1 ผ่านกระบวนการขั้นตอนการตกตะกอน (Precipitation method) โดยใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวปรับ pH ให้มีค่าเท่ากับ 8 และ สามารถนำมาสังเคราะห์โครเมียมฟอสเฟตได้โดยผ่านวิธีการ Calcination ได้ %yield เท่ากับ 88.38 เมื่อเทียบกับน้ำหนักทางทฤษฎีซึ่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์โครเมียมฟอสเฟตเป็นดังนี้



ตารางที่ 4.1 ตารางแสดงปริมาณร้อยละผลผลิต (%yield) ของโครเมียมไฮโดรเจนฟอสเฟตไฮเดรตและโครเมียมฟอสเฟตที่ได้จากการสังเคราะห์ที่ผ่านกระบวนการตกตะกอน

ผลิตภัณฑ์	Actual weight	Theoretical weight	% yield
CrHPO <sub>4</sub>	10.0842	12.266	82.21
CrPO <sub>4</sub>	8.6604	9.799	88.38

ตารางที่ 4.2 ตารางแสดงการสังเคราะห์โครเมียมฟอสเฟต

สารตั้งต้น	แหล่งฟอสเฟต	ปรับ pH โดยใช้
Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	NaOH

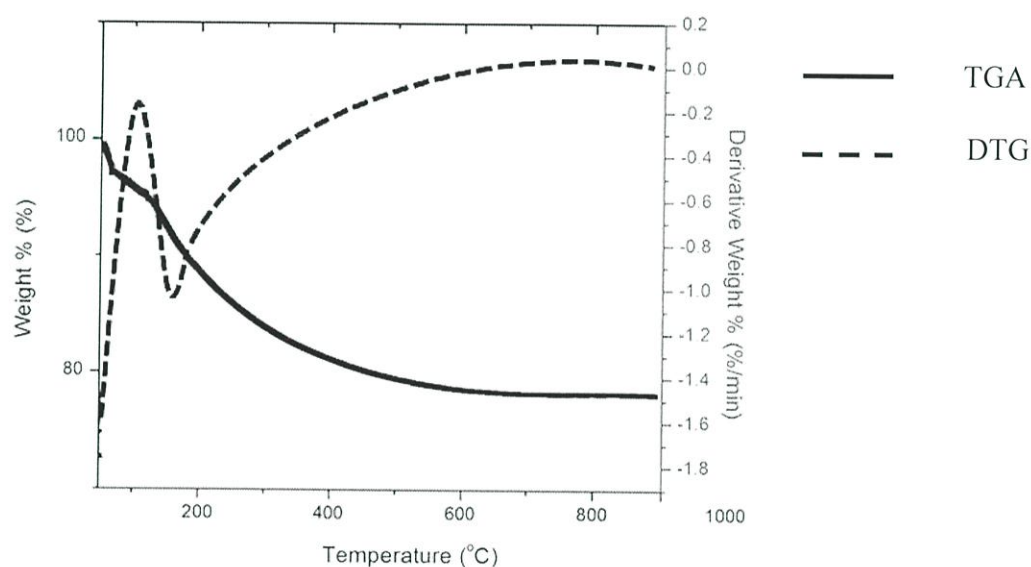
สำหรับงานวิจัยนี้ทำการสังเคราะห์ผ่านกระบวนการ Precipitation เมื่อได้โครเมียมไฮโดรเจนฟอสเฟตไฮเดรตแล้ว นำมา Calcination โดยโครเมียมไฮโดรเจนฟอสเฟตไฮเดรต จะเกิดการสลายตัวได้เป็นโครเมียมฟอสเฟต

#### 4.2 ผลการตรวจสอบเอกลักษณ์ของสารด้วยเทคนิคต่างๆ (Characteristic materials and Identification method)

โดยทดสอบสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค Thermogravimetric Analysis, TGA ตรวจสอบรูปแบบการสั่นของโมเลกุล หรือ ไอออนที่เป็นองค์ประกอบภายในโครงสร้างด้วยเทคนิค Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR ตรวจสอบ และ วิเคราะห์โครงสร้างของสารโดยใช้เทคนิค X-ray Diffractometer, XRD และ ตรวจสอบสัณฐานวิทยา เพื่อดูขนาดอนุภาคเป็นเทคนิคสุดท้ายโดยใช้กล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด Scanning Electron Microscopy, SEM

#### 4.2.1 การศึกษาการสลายตัวทางความร้อนโดยเทคนิค TGA

จากการศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนด้วยเทคนิค Thermogravimetric Analysis, TGA ด้วยเครื่องวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อน รุ่น Pyris 1 TGA ยี่ห้อ Perkin จะทำให้ทราบค่าความเสถียรภาพทางความร้อน และการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง โดยข้อมูลการศึกษาดังกล่าวจะนำมาใช้ในการกำหนดช่วงอุณหภูมิในการ Calcination ของ  $\text{CrHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ซึ่งมีการสูญเสียน้ำหนักอยู่ 2 ช่วงคือ ช่วงที่ 1 เกิดที่อุณหภูมิ 58.886–77.636 องศาเซลเซียส ช่วงที่ 2 เกิดที่อุณหภูมิ 149.009–618.751 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.1 กราฟแสดงการสลายตัวทางความร้อนในการเกิดปฏิกิริยา และการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของ  $\text{CrHPO}_4$  ที่เตรียมจาก  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  และ  $\text{H}_3\text{PO}_4$

จากรูปที่ 4.1 พบว่ามีการสูญเสียน้ำหนักในช่วงอุณหภูมิ 58.886–77.636 องศาเซลเซียส และ ที่ช่วงอุณหภูมิ 149.009–618.751 องศาเซลเซียสมีการสูญเสียน้ำหนักคิดเป็นร้อยละ 1.9474, 14.0682 ตามลำดับ ซึ่งเกิดจากการสูญเสียน้ำหนักและการสูญเสียน้ำในผลึกจากกราฟการสลายตัวทางความร้อนในการเกิดปฏิกิริยา และการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของ  $\text{CrHPO}_4$  ที่เตรียมจาก  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  และ  $\text{H}_3\text{PO}_4$  สังเกตที่อุณหภูมิประมาณ 750 องศาเซลเซียสขึ้นไปกราฟจะคงที่ ดังนั้นจึงเลือกอุณหภูมิในการ Calcination ที่ 750 องศาเซลเซียสเนื่องจากไม่มีการเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักสารเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น

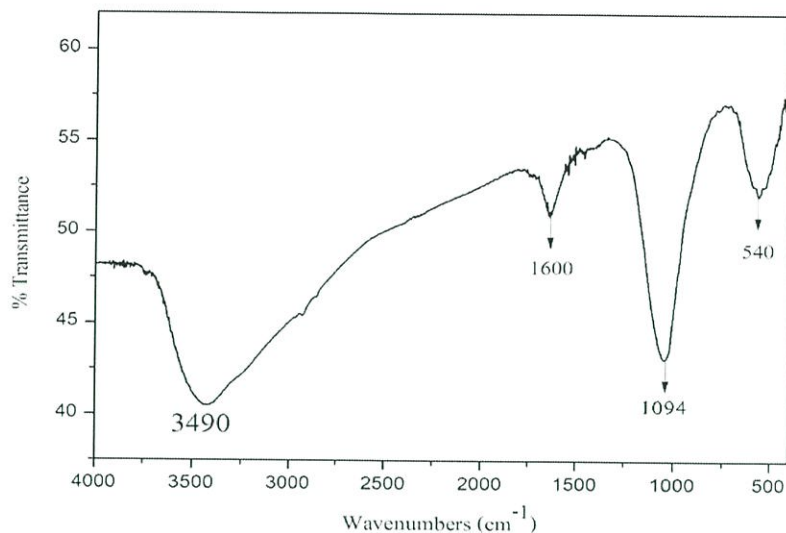
#### 4.2.2 ผลการตรวจสอบเอกลักษณ์พื้นฐานของการสั่นของสารโดยเทคนิค FT-IR

จากผลการบันทึกค่าสเปกตร้าของ FT-IR ด้วยเครื่องมือวิเคราะห์สารด้วยอินฟราเรด (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR) รุ่น SpectrumGx ยี่ห้อ Perkin Elmer พบว่าสารที่สังเคราะห์ได้ทั้งหมดมีแถบการสั่นอยู่ใน 2 ช่วง คือ  $\text{HPO}_4^{2-}$  แอนไอออนและโมเลกุลน้ำ ( $\text{H}_2\text{O}$ ) ซึ่งแสดงค่าการสั่นพื้นฐานได้ดังตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 แสดงค่าการสั่นพื้นฐานของ  $\text{HPO}_4^{2-}$  และ โมเลกุลของน้ำ [46]

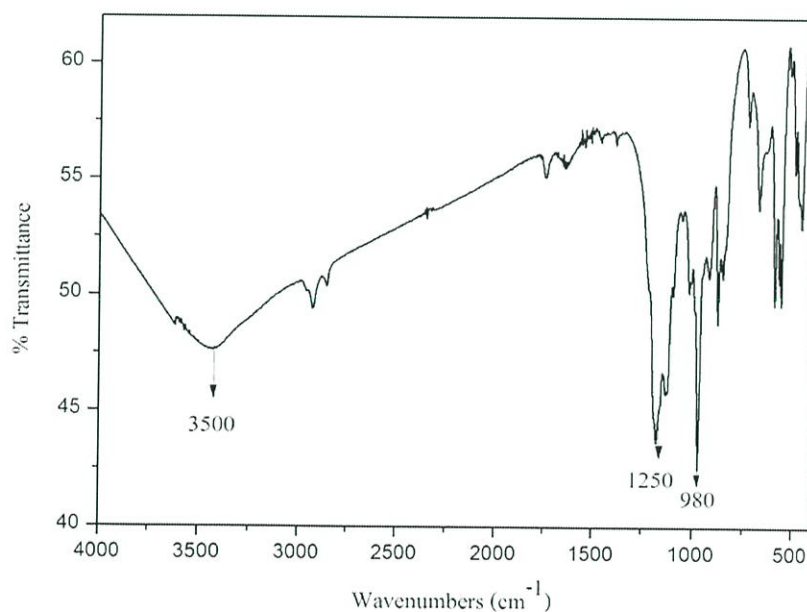
รูปแบบการสั่นพื้นฐาน	แถบการสั่นพื้นฐาน ( $\text{cm}^{-1}$ )
การงอของ POP, $[\delta(\text{POP})]$	350-580
การยืดหดแบบสมมาตรของ PO, $[v_s(\text{PO})]$	940-1010
การยืดหดแบบไม่สมมาตรของ PO, $[v_{as}(\text{PO})]$	1040-1170
การงอของ POH, $[\delta(\text{POH})]$	1094
การยืดหดของ POH, $[v(\text{POH})]$	875
การงอของ O-H, $[\delta(\text{OH})]$	1600-1700
การยืดหดของ O-H, $[v(\text{OH})]$	3100-3500

เมื่อนำแถบการสั่นพื้นฐานในตารางที่ 4.3 มาเปรียบเทียบกับสเปกตร้าของ FT-IR ของสาร  $\text{CrHPO}_4$  และ  $\text{CrPO}_4$  ดังรูปที่ 4.2 และ 4.3 จะสามารถวิเคราะห์ผลได้ดังนี้



รูปที่ 4.2 สเปกตราของ FT – IR ของสาร  $\text{CrHPO}_4$

จากรูปที่ 4.2 เป็นสเปกตราแสดงผล FT-IR ของโครเมียมไฮโดรเจนฟอสเฟตไฮเดรต แบ่งการสั่นออกเป็นการสั่นของโมเลกุลน้ำและการสั่นของกลุ่มฟอสเฟตซึ่งพบการสั่นของแบบการงอ(Bending)และการยืดหด (Stretching)ของโมเลกุลน้ำที่ 1600 และ 3490  $\text{cm}^{-1}$  และ พบการสั่นแบบยืดหด(Stretching)ของ  $\text{HPO}_4^{2-}$  ที่ 1094  $\text{cm}^{-1}$ [46] ซึ่งแถบการสั่นนี้จะหายไปเมื่อเกิดการสลายตัวทางความร้อนไปเป็นโครเมียมฟอสเฟตและ การสั่นแบบงอ (Bending)ของ  $\text{PO}_4^{3-}$  ที่ 540  $\text{cm}^{-1}$

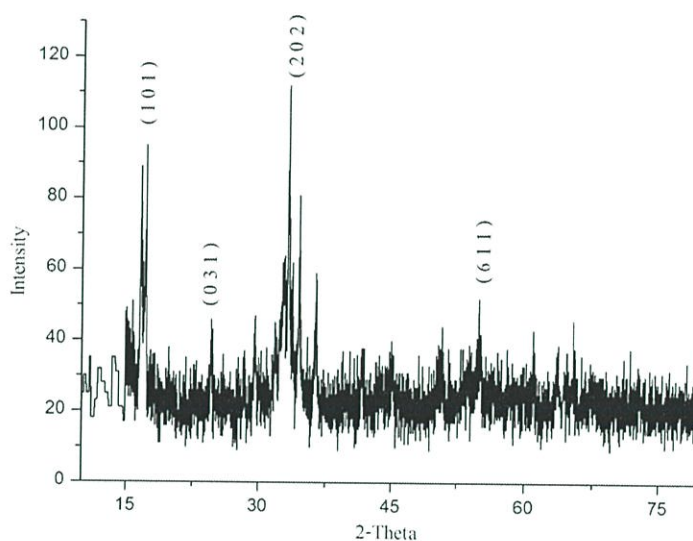


รูปที่ 4.3 สเปกตราของ FT – IR ของสาร  $\text{CrPO}_4$

จากรูปที่ 4.3 เป็นสเปกตราแสดงผล FT-IR ของโครเมียมฟอสเฟตแบ่งการสั่นออกเป็นการสั่นของโมเลกุลน้ำที่ 3500  $\text{cm}^{-1}$  และการสั่นแบบสมมาตรและไม่สมมาตรของ  $\text{PO}_3$  ที่ 980 และ 1250  $\text{cm}^{-1}$

#### 4.2.3 การวิเคราะห์ลักษณะผลึกและออสัณฐานด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ XRD

ผลการวิเคราะห์จากเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffractometer technique, XRD) ด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffractometer, XRD) รุ่น D8 advance ยี่ห้อ Bruker AXS ซึ่งเป็นเทคนิคที่อาศัยหลักการเลี้ยวเบน และการกระเจิงของรังสีเอกซ์ภายในเนื้อวัสดุ เมื่อนำสารที่สังเคราะห์ได้มาวิเคราะห์โครงสร้างเปรียบเทียบกับ x-ray diffraction มาตรฐาน ทั้งก่อนเผา และ หลังเผา พบว่ามีพีคปรากฏตำแหน่งใกล้เคียงกันกับตำแหน่งของกราฟมาตรฐาน  $\text{CrPO}_4$  ทำให้ยืนยันได้ว่าสารที่สังเคราะห์ได้มีคุณสมบัติที่เหมือนกับ  $\text{CrPO}_4$



รูปที่ 4.4 การวิเคราะห์ลักษณะผลึกและออสัณฐานด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ของสาร  $\text{CrPO}_4$

รูปแบบ XRD โครเมียมฟอสเฟต ( $\text{CrPO}_4$ ) แสดงดังรูปที่ 4.4 ซึ่งกราฟที่วัดได้นั้นตรงกับข้อมูลมาตรฐาน PDF#772485 ขนาดของผลึกสามารถคำนวณได้จาก Scherrer Equation

$$D = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos\theta}$$

เมื่อ  $\lambda$  คือความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์

$\theta$  คือมุมของการเลี้ยวเบน

$\beta$  คือความกว้างของฐานที่กราฟสูงเพียงครึ่งหนึ่ง (full width at half maximum, FWHM)

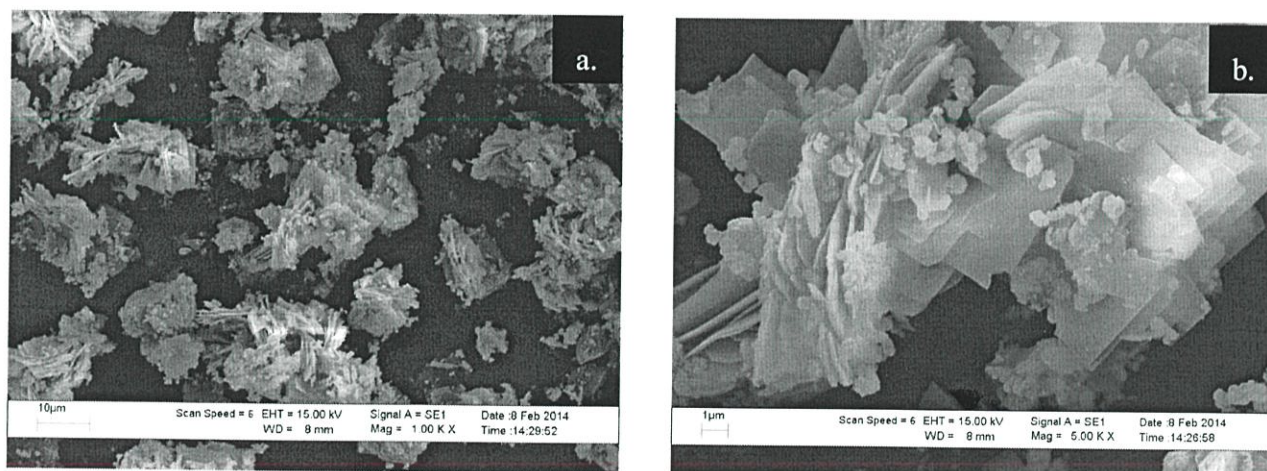
โดยจะพบพีคหลัก ( $2\theta$ ) คือ 17.42(101), 25(031), 33.22(202) และ 55.02(611) ซึ่งใกล้เคียงกับข้อมูลมาตรฐาน PDF#772485 และ เมื่อนำผลที่ได้มาคำนวณค่าแลตทิซพารามิเตอร์และคำนวณหาค่า Crystallite size โดย  $\text{CrPO}_4$  ที่ได้จากสารตั้งต้น  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  ใช้แหล่งฟอสฟอรัสจาก  $\text{H}_3\text{PO}_4$  จะมีขนาดผลึกดังตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.4 ตารางผลการคำนวณค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของ  $\text{CrPO}_4$

Compound	Systems	a(nm)	b(nm)	c(nm)	Average crystallite size (nm)
$\text{CrPO}_4$	PDF#772485	1.040	1.289	0.630	59.53 ± 36.83
	This work	1.050	1.287	0.629	
	DIF This work-PDF	0.010	0.002	0.001	

#### 4.2.4 การวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานของสารในระดับจุลภาค

จากผลการวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานของสารในระดับจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM) รุ่น 1455 VP ยี่ห้อ LEO โดยทำการตรวจสอบลักษณะเกรนของสาร  $\text{CrPO}_4$  พบว่า มีลักษณะเป็นก้อนผลึกที่เกิดจากการเรียงตัวเป็นชั้นซึ่ง พื้นผิวของแต่ละชั้นที่เรียบแต่มีขนาดของชั้นไม่สม่ำเสมอ และ มีการกระจายตัวของก้อนผลึกที่ดี



รูปที่ 4.5 ภาพถ่าย SEM ของ  $\text{CrPO}_4$  โดยใช้กำลังขยาย 1000 เท่า (a) และ 5000 เท่า (b)

## 4.2.5 ผลการวิเคราะห์พฤติกรรมการดูดซับ

### 4.2.5.1 การสร้างกราฟมาตรฐานสารละลายเมทิลีนบลู

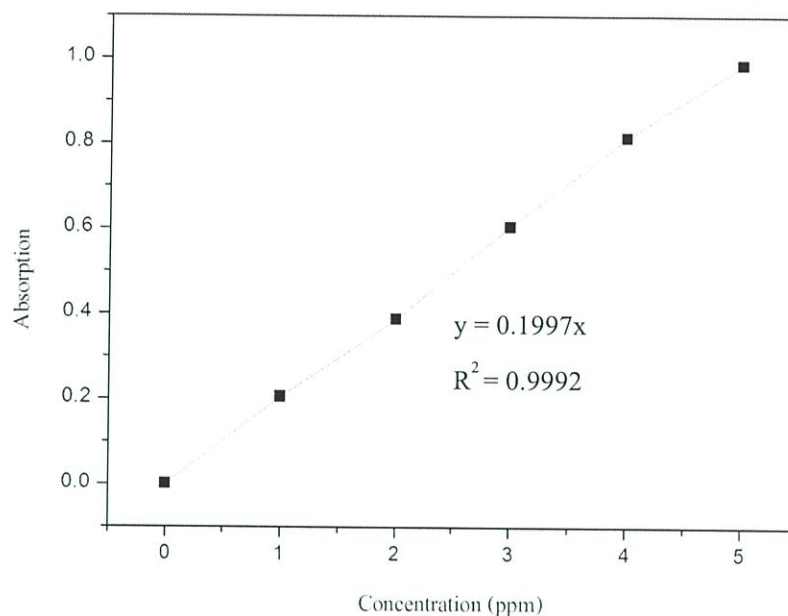
กราฟมาตรฐาน เป็นการแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นและค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายเมทิลีนบลู ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นและค่าการดูดกลืนแสงจะมีลักษณะเป็นเส้นตรง การเตรียมกราฟมาตรฐานมีขั้นตอนดังนี้

1. เตรียมสารละลายมาตรฐาน (Blank) และสารละลายเมทิลีนบลูที่ความเข้มข้นต่างๆ คือ 1, 2, 3, 4 และ 5 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 50 มิลลิลิตร
2. ทำการวัดค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายมาตรฐาน (Blank) และสารละลายเมทิลีนบลูทั้ง 5 ความเข้มข้นด้วยเครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (UV-Vis Spectrophotometer) โดยวัดที่ความยาวคลื่น 660 นาโนเมตร
3. บันทึกค่าที่ได้และสร้างกราฟมาตรฐาน โดยแกน y เป็นค่าการดูดกลืนแสง และแกน x เป็นค่าความเข้มข้น

ตารางที่ 4.5 ค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายมาตรฐานเมทิลีนบลู

ขวดที่	ความเข้มข้น (mg/l)	ค่าการดูดกลืนแสง
1	0	0.000
2	1	0.205
3	2	0.387
4	3	0.605
5	4	0.814
6	5	0.987

นำค่าที่ได้จากตารางที่ 4.5 มาสร้างกราฟมาตรฐานได้ดังรูปที่ 4.6



รูปที่ 4.6 กราฟมาตรฐานสารละลายเมทิลีนบลู

#### 4.2.5.2 การดูดซับของสารละลายเมทิลีนบลูบนพื้นผิวโครเมียมฟอสเฟต

การศึกษาการดูดซับของสารละลายเมทิลีนบลูบนพื้นผิวโครเมียมฟอสเฟตมีขั้นตอนดังนี้

1. เตรียมสารละลายเมทิลีนบลูที่มีความเข้มข้นต่างๆ คือ 1, 2, 3, 4 และ 5 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 50 มิลลิลิตร
2. ชั่งโครเมียมฟอสเฟตประมาณ 0.1 กรัม ใส่ในขวดรูปชมพู่ที่บรรจุสารละลายเมทิลีนบลูที่มีความเข้มข้นต่างๆ ขวดละ 1 ตัวอย่าง
3. ปิดจุกและนำไปเขย่า 1 ชั่วโมง เพื่อให้เข้าสู่สภาวะสมดุล
4. นำสารละลายในขวดรูปชมพู่ไปกรองแบบลดความดันเพื่อแยกโครเมียมฟอสเฟตออก
5. นำสารละลายแต่ละขวดไปวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 660 นาโนเมตร เพื่อหาความเข้มข้นและปริมาณของเมทิลีนบลูที่เหลือในสารละลายภายหลังการดูดซับ

ตารางที่ 4.6 ค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายเมทิลีนบลู

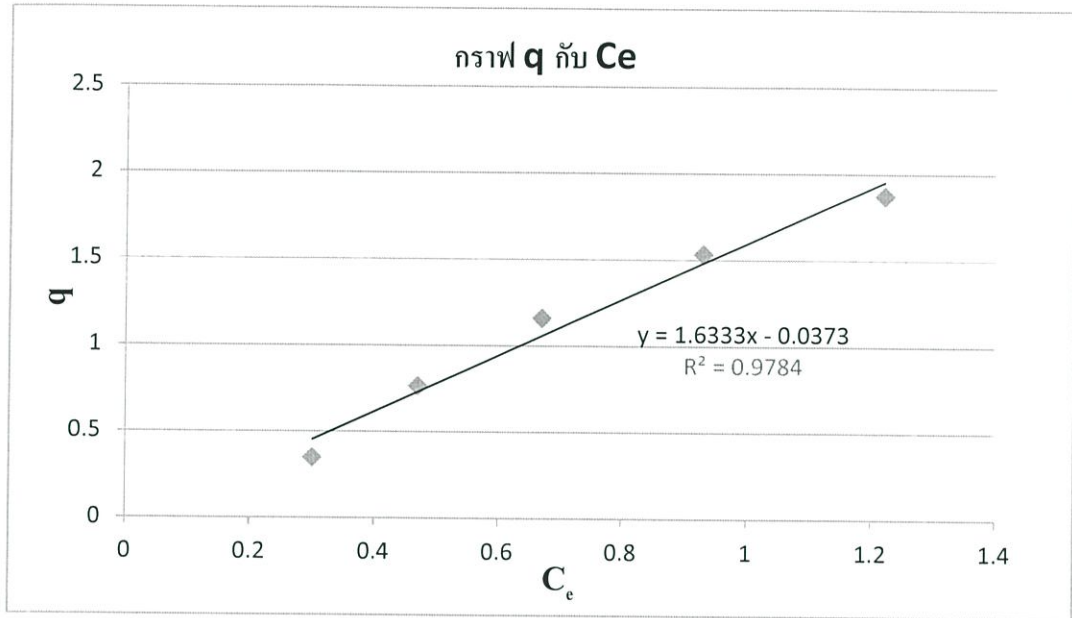
ขวดที่	ความเข้มข้น (mg/l)	ค่าการดูดกลืนแสง
1	0	0.000
2	1	0.140
3	2	0.142
4	3	0.144
5	4	0.171
6	5	0.174

#### 4.2.5.3 การศึกษาไอโซเทอมการดูดซับ

จากผลการวิเคราะห์การดูดซับที่ได้จากเทคนิคการดูดกลืนแสง (UV-vis spectrophotometer) นำมาวิเคราะห์ตามไอโซเทอมของการดูดซับ อธิบายความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นที่สมดุลกับจำนวนของตัวถูกดูดซับที่มีการดูดซับที่อุณหภูมิคงที่ ไอโซเทอมของการดูดซับที่นิยมใช้ ได้แก่ แลงเมียร์ไอโซเทอม(Langmuir Isotherm) และ ฟรุนดิชไอโซเทอม(Freundlich Isotherm)

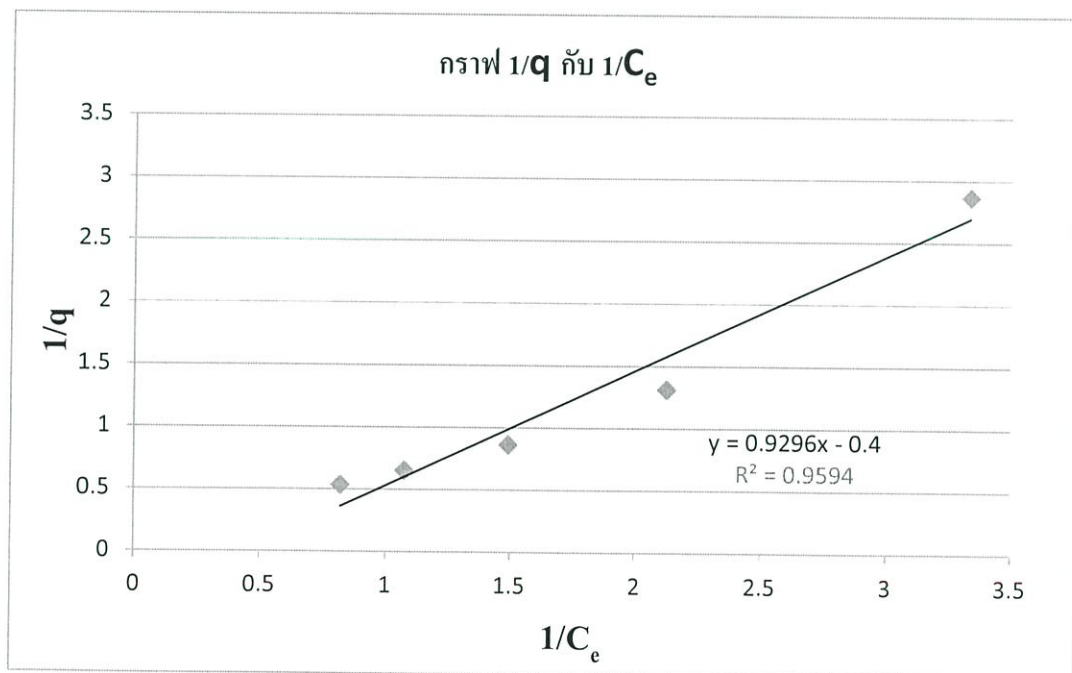
ตารางที่ 4.7 แสดงความเข้มข้นเริ่มต้น ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูที่สภาวะสมดุลและความสามารถในการดูดซับ

ขวดที่	ความเข้มข้นเริ่มต้น (mg/l)	ปริมาตร (ml)	ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูที่สภาวะสมดุล (mg/l)	ความสามารถในการดูดซับ (mg/g)
1	1.0	50	0.30	0.3489
2	2.0	50	0.47	0.7634
3	3.0	50	0.67	1.1580
4	4.0	50	0.93	1.5335
5	5.0	50	1.22	1.8731



รูปที่ 4.7 ฟรอนดิชไอโซเทอมของการดูดซับเมทิลีนบลูโดยใช้  $\text{CrPO}_4$

จากรูปที่ 4.7 จะเห็นว่าแนวโน้มไอโซเทอมการดูดซับที่ได้สอดคล้องกับฟรอนดิชไอโซเทอม และพบว่ามีค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ ( $R^2$ ) เท่ากับ 0.9784 ค่าพารามิเตอร์ของไอโซเทอมแบบฟรอนดิชติด ได้แก่  $K_f$  และ  $1/n$  จะมีค่าเท่ากับ 1.6558 และ 1.1833 ตามลำดับ



รูปที่ 4.8 แลงเมียร์ไอโซเทอมของการดูดซับเมทิลีนบลูโดยใช้  $\text{CrPO}_4$

จากรูปที่ 4.8 จะเห็นว่าแนวโน้มของไอโซเทอมการดูดซับที่ได้ ไม่สอดคล้องกับไอโซเทอมของแลงเมียร์ และพบว่า มีค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ ( $R^2$ ) เท่ากับ 0.9594 ค่าพารามิเตอร์ของไอโซเทอมแบบแลงเมียร์ ได้แก่  $Q_0$  และ  $K_L$  จะมีค่าเท่ากับ -2.5 และ -2.324 ตามลำดับ

ตารางที่ 4.8 แสดงค่าคงที่ของไอโซเทอมการดูดซับเมทิลีนบลูโดยใช้  $\text{CrPO}_4$

Langmuir Isotherm			Freundlich Isotherm		
$K_L$ (L/mg)	$Q_0$ (mg/g)	$R^2$	$K_f$	1/n	$R^2$
-2.324	-2.5	0.9594	1.6558	1.1833	0.9784

จากตารางที่ 4.8 แสดงค่าคงที่ของไอโซเทอมการดูดซับของแลงเมียร์และฟรอนด์ลิช ซึ่งความถูกต้องของไอโซเทอมพิจารณาจากค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ ( $R^2$ ) ของทั้ง 2 สมการพบว่าเมทิลีนบลูจะถูกดูดซับโดย  $\text{CrPO}_4$  สอดคล้องกับไอโซเทอมของฟรอนด์ลิชมากกว่าไอโซเทอมของแลงเมียร์ ซึ่งอธิบายได้ว่าการดูดซับที่เกิดขึ้นเป็นการดูดซับทางกายภาพ สามารถผันกลับได้ และจากรูปที่ 4.8 จะเห็นได้ว่า เป็นการดูดซับแบบชั้นเดียว (Monolayer) และ จะได้ไอโซเทอมการดูดซับเมทิลีนบลูโดยใช้  $\text{CrPO}_4$  โดยเทียบกับไอโซเทอมของฟรอนด์ลิช ได้ดังนี้

$$\text{จากฟรอนด์ลิชไอโซเทอม (Freundlich Isotherm);} \quad q = K_f (C_e^{1/n}) \quad (4.3)$$

$$\text{จะได้ ไอโซเทอมการดูดซับเมทิลีนบลูโดยใช้ } \text{CrPO}_4; \quad q = 1.6558 (C_e^{1.1833}) \quad (4.4)$$

## บทที่ 5

# สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

### 5.1 สรุปผลการสังเคราะห์ (Synthesis results)

จากการสังเคราะห์  $\text{CrPO}_4$  โดยใช้แหล่งของโครเมียมจาก  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  และใช้แหล่งของฟอสเฟตจาก  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ปั่นกวนผสมสารตั้งต้นกับแหล่งของฟอสเฟตในน้ำปราศจากไอออนที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส ปรับค่าพีเอชให้เท่ากับ 8 ด้วย  $\text{NaOH}$  กรองตะกอนที่ได้และนำไปอบที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 12 ชั่วโมง นำสารที่ได้ไปเผาที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เพื่อให้สาร  $\text{CrHPO}_4$  สลายตัวไปเป็น  $\text{CrPO}_4$  จะได้ค่าร้อยละผลผลิต (%yield) เท่ากับ 88.38

### 5.2 สรุปผลการตรวจสอบเอกลักษณ์ของสารด้วยเทคนิคต่างๆ (Characteristic materials and Identification method)

ผลการตรวจสอบเอกลักษณ์ของ  $\text{CrHPO}_4$  และ  $\text{CrPO}_4$  สามารถสรุปผลได้ดังนี้ จากผลการตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนและกลไกการสลายตัวทางความร้อน (TGA) เพื่อหาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการทำ Calcination พบการสูญเสียน้ำหนักอยู่ 2 ช่วงอุณหภูมิคือ 58.886–77.63 องศาเซลเซียส และ 149.009–618.75 องศาเซลเซียส เท่านั้นและไม่พบการสูญเสียน้ำหนักของสารอีกเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ ดังนั้นจึงเลือกอุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส ในการทำ Calcination ต่อมาทำการตรวจสอบเอกลักษณ์พื้นฐานของการสั่น (FT-IR) และวิเคราะห์ลักษณะผลึกและออสติฐาน (XRD) ของ  $\text{CrHPO}_4$  และ  $\text{CrPO}_4$  เพื่อเป็นการยืนยันสารที่สังเคราะห์ได้ และหาขนาดผลึกของ  $\text{CrPO}_4$  พบว่า  $\text{CrHPO}_4$  มีความไม่เป็นผลึก แต่  $\text{CrPO}_4$  มีความเป็นผลึก ซึ่งสามารถยืนยันได้จากผลการวิเคราะห์ลักษณะออสติฐานของสารในระดับจุลภาค (SEM) จะพบว่า  $\text{CrPO}_4$  มีลักษณะของผลึกที่เกิดจากการเรียงตัวเป็นชั้นและมีพื้นผิวเรียบ และสามารถคำนวณขนาดผลึกได้จากผล XRD เท่ากับ  $59.533(3) \pm 36.831(3)\text{nm}$

### 5.3 สรุปผลการวิเคราะห์พฤติกรรม การดูดซับ (Adsorption Behavior)

จากการวิเคราะห์การดูดกลืนแสงของเมทิลีนบลูที่เหลือจากการดูดซับโดย  $\text{CrPO}_4$  ได้เฉลี่ยร้อยละของการดูดซับ เท่ากับ 75.30% และเมื่อทำการวิเคราะห์ไอโซเทอมการดูดซับ จากไอโซเทอมการดูดซับของแลงเมียร์และไอโซเทอมการดูดซับของฟรุนดิช ซึ่งพิจารณาจากค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ ( $R^2$ ) ของทั้งสองสมการ พบว่าการดูดซับเมทิลีนบลูโดยใช้  $\text{CrPO}_4$  เป็นตัวดูดซับสอดคล้องกับไอโซเทอมของฟรุนดิชมากกว่าแลงเมียร์ ดังนั้นอธิบายได้ว่า การดูดซับเกิดขึ้นนี้เกิดจากแรงทางกายภาพ (Physisorption) ซึ่งสามารถผันกลับได้ (reversible) และจากกราฟแสดงความสามารถในการดูดซับของฟรุนดิชไอโซเทอม รูปที่ 4.8 บ่งบอกได้ว่าเป็นการดูดซับแบบชั้นเดียว (Monolayer) และไอโซเทอมการดูดซับเมทิลีนบลูโดยใช้  $\text{CrPO}_4$  คือ  $q = 1.6558 (\text{Ce}^{1.1833})$

### 5.4 ข้อเสนอแนะ

1. ศึกษาการเตรียม โครเมียมฟอสเฟตด้วยวิธีต่างๆ เพื่อเปรียบเทียบผลที่ได้กับงานวิจัยนี้
2. ศึกษาสารตั้งต้นและแหล่งฟอสเฟตอื่นๆเพิ่มเติม และตรวจสอบเอกลักษณ์ของโครเมียมฟอสเฟตที่ได้
3. ศึกษาเพิ่มเติมเพื่อหาอัตราส่วนโดยโมลระหว่างสารตั้งต้นและแหล่งฟอสเฟตที่เหมาะสมเพื่อให้ได้ร้อยละผลผลิตที่มากที่สุด
4. ทำการวัดพื้นที่ผิวและขนาดอนุภาคฟรุนของโครเมียมฟอสเฟต โดยวิธีบีอีที (BET)
5. เนื่องจากโครเมียมฟอสเฟตประกอบด้วยโครเมียมที่เป็นโลหะหนักซึ่งเป็นอันตราย ดังนั้นหลังจากใช้ในการดูดซับแล้ว ควรทำการรีเจนเนอเรท (regenerate) ตัวดูดซับเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่ เพื่อลดความเป็นอันตรายต่อสิ่งแวดล้อม
6. ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับเพิ่มเติมเพื่อหาผลของปัจจัยต่างๆต่อการดูดซับของโครเมียมฟอสเฟต
7. ศึกษาการดูดซับสารอื่นๆเพิ่มเติมนอกจากเมทิลีนบลูเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของโครเมียมฟอสเฟต
8. สารเคมีที่ใช้ทดลองมีฤทธิ์กัดกร่อน จึงควรสวมถุงมือและแว่นตาเพื่อความปลอดภัย

## เอกสารอ้างอิง

- [1] จิตรพล พุกภัยภัทรกุล (2547). “การจัดการกากของเสียอันตรายจากโรงงานอุตสาหกรรม.” วิทยานิพนธ์ วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี.
- [2] วิจารณ์ ปรียานุพันธ์ (2542). “การตกตะกอนโลหะหนักในของเสียอันตรายจากห้องปฏิบัติการ.” วิทยานิพนธ์สาขารณศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชานามัยสิ่งแวดล้อม, มหาวิทยาลัยขอนแก่น
- [3] มัลลิกาปัญญาอะโป (2542). “เอกสารประกอบวิชาวิทยาศาสตร์สิ่งแวดล้อมของเสียอันตราย.” คณะ วิทยาศาสตร์มหาวิทยาลัยศิลปากร
- [4] กรมควบคุมมลพิษ กระทรวงทรัพยากรธรรมชาติและ สิ่งแวดล้อม
- [5] สำนักกระบวนวิชา กระทรวงสาธารณสุข
- [6] คณาจารย์ภาควิชาปฐพีวิทยา. 2535. ปฐพีวิทยาเบื้องต้น. คณะเกษตร, มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์. กรุงเทพฯ.
- [7] ณิษรัตน์ มะลิมาศ, วีรพงษ์ วุฒิวัฒนากุล และ อสมานัยวิริยะ, “ศึกษาการกำจัดฤทธิ์โลหะหนักด้วยวิธีดูดซับ ด้วยถ้ำเกลบดำ และ การทำให้เป็นก้อนซีเมนต์,” โครงการงานพิเศษวิทยาศาสตร์บัณฑิต ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง, กรุงเทพมหานคร 2546
- [8] Supanat C. “Accumulation of Heavy metals in water, Sediment and Aquatic Plants in Snakeskin Gouramifish Raising Aising Pond AtAmphawadistrict, SAMUT SONGKHRAM PROVINCE” A Thesis Submitted in Partial Fulfilment of The Requirements for The Degree of Master of Science (Technology of Environmental Management) Faculty of Graduate Studies MAHIDOL UNIVERSITY 2006
- [9] Mohamed Al Amry, Fahad Al-Saikhan Toxic effect of Cadmium found in eyeliner to the eye of a 21 year old Saudi woman: A case report Saudi Pharmaceutical Journal Volume 19, Issue 4, October (2011), 269–272
- [10] Copper. In: Recommended Dietary Allowances. Washington, D.C.: National Research Council, Food Nutrition Board, NRC/NAS. 1980. pp. 151–154.
- [11] Lide, D. R., ed.. CRC Handbook of Chemistry and Physics (86th ed.). Boca Raton (FL): CRC Press. (2005) pp. 4.125–4.126. ISBN 0-8493-0486-5.
- [12] [online], Available <http://images-of-elements.com/nickel.php>
- [13] [online], Available [http://en.wikipedia.org/wiki/Group\\_12\\_element](http://en.wikipedia.org/wiki/Group_12_element)

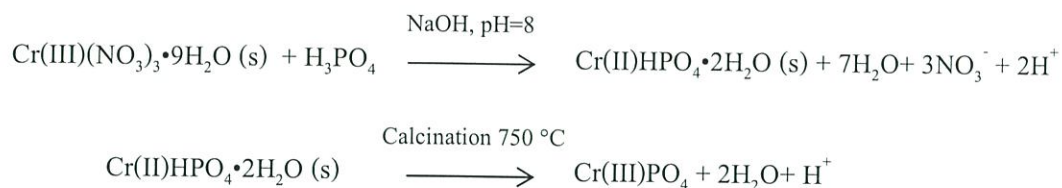
- [14]เดชา ฉัตรศิริเวช, การบวนการดูดซับ (Adsorption Process), สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2552
- [15] Faust, S.D. and Aly, O.M. Adsorption Process for Waste Treatment. Butterworth, (1997), 217 – 225
- [16] Frank L. Slejko, Adsorption Tecnology: A step by step Appraoach to process Evaluation and Applications. New York: Marcel Dekker, 1985
- [17] มานิตย์ ดวงเพ็ญมาตร, สุชาสินี เนรมิตตกพงส์ และ อาทิตย์ เนรมิตตกพงส์, “การเปลี่ยนเมทานอลเป็นไดเมทิลอีเทอร์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต,” การประชุมวิชาการนานาชาติวิศวกรรมเคมีและเคมีประยุกต์แห่งประเทศไทย ครั้งที่ 21, จังหวัดสงขลา 2554
- [18] โกวิทช์ ปิยะมั่งคลา, จารุวรรณ ตาพวัฒน์, ปิยวัฒน์ โพธิมงคลกุล และ ฉัฐรส คงสมภักดิ์. (2551, มกราคม - เมษายน). “จลนศาสตร์การดูดซับโครเมียม (VI) จากโรงงานชุบโลหะโดยใช้ไคโตซานเรซิน ,” วารสารวิชาการพระจอมเกล้าพระนครเหนือ ปีที่ 18 ฉบับที่ (1): 68 - 72
- [19] จตุภัทร วชิรปानी, จรุงจันทร์ ศักดิ์ธรรมเจริญ และ จุติพร อำไพรัตน์, “การเตรียมตัวดูดซับจากขูดพลาสติกพอลิเอทิลีนเทรฟทาเลตที่ใช้แล้ว สำหรับกำจัดโครเมียม (VI) ในน้ำเสีย,” โครงการพิเศษ วิทยาศาสตร์บัณฑิต ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง, กรุงเทพมหานคร 2552
- [20] ศาสตราจารย์ นายแพทย์ ดร.วิจิตร บุญยะโทตระ ,ชีวิตและสิ่งแวดล้อม
- [21] สีส้อม และ การบำบัดน้ำเสีย, ร.อ. หลุยง รัชนีย์ รุกขชาติ [online], Available [http://www.navy.mi.th/science/BrithDay46/Brithday\\_data/biology.htm](http://www.navy.mi.th/science/BrithDay46/Brithday_data/biology.htm)
- [22] Nagarethinam K., Mariappan Meenakshi S., “Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons—a comparative study”, Journal of dye and pigment, October (2001) 25-40
- [23] L. Michaelis; M. P. Schubert; S. Granick. "Semiquinone Radicals of the Thiazines". J. Am. Chem. Soc. 62 (1) (1940) 204–211.
- [24] J. Cenens and R. A. Schoonheydt. "Visible spectroscopy of methylene blue on hectorite, Lapontite B, And Barasym in aqueous suspension". Clay and Clay Minerals 36 : (1988) 214–224.
- [25] Richard B., Lee R. White, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases, Journal of the Chemical Society, (1987) 873-891
- [26] [online], Available <http://www.mfu.ac.th/center/stic/index.php/chemical-analysis-instrument-menu/itemlist/tag/FTIR.html>

- [27] N. Muradov, B. Fidalgo, A.C. Gujar, N. Garceau, A. T-Raissi Production and characterization of Lemna minor bio-char and its catalytic application for biogas reforming, *Biomass Bioenergy*, 42 (2012), 123–131
- [28] [online], Available <http://www.mfu.ac.th/center/stic/index.php/chemical-analysis-instrument-menu/itemlist/tag/FTIR.html>
- [29] [online], Available [http://www.nanotec.or.th/th/?page\\_id=569](http://www.nanotec.or.th/th/?page_id=569)
- [30] [online], Available <http://www.bestsci.com/Advanced-Analytical/Thermal-Analysis-application-Mettler-Toledo-MT/Thermogravimetry-TGA-DSC-Mettler-Toledo.html>
- [31] BaakBurcu U., Esin A., “Synthetic fuel production from tea waste: Characterisation of bio-oil and bio-char” *fuel* January 2010, Pages 176–184
- [32] [online], Available <http://www.mfu.ac.th/center/stic/index.php/x-ray-analysis-instrument-menu/item/87-เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์-xrd.html>
- [33] T. Toya, R. Jotaki, “Spectimen Preparations in EPMA and SEM, JEOL Trianing center EP Section, January, 1996
- [34] เรวัต นาละเมียร, วีรพุด ทรงสร, ชลฉัตร สัตสาคุต., “การศึกษาความเป็นไปได้ในการใช้ปฏิกิริยาระหว่างสารประกอบอัลดีไฮด์กับฟลูออโรลูชันเจล เพื่อตรวจวัดฟอร์มัลดีไฮด์ และ อะเซทัลดีไฮด์ โดยใช้เทคนิคยูวี – วิสibelสเปกโทรเมทรี โครงการงานพิเศษวิทยาศาสตร์บัณฑิต ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง, กรุงเทพมหานคร 2552
- [35] [online], Available <http://www.lesa.biz/astronomy/light/em-waves>
- [36] [online], Available <http://www.space.mict.go.th/knowledge.php?id=spectroscopy>
- [37] [online], Available <http://www.kmitl.ac.th/sisc/UV/theory.htm>
- [38] [online], Available <http://www.mfu.ac.th/center/stic/index.php/component/k2/item/140-uv-visible-spectrophotometer.html>
- [39] Professor em. Dr. Heinz-Helmut Perkampus, “UV-VIS Spectroscopy and Its Applications”, Heinrich-Heine-Universität Physikalische Chemie und Elektrochemie I, Universitätsstraße 26.43.02, W-4000, Düsseldorf 1, Germany

- [40] Kunio Kawamura, "In situ analysis of proteins at high temperatures mediated by capillary-flow hydrothermal UV-vis spectrophotometer with a water-soluble chromogenic reagent", *Analytical Chimica Acta* (2010) 88 - 95
- [41] Susan E. Bailey, Trudy J. Olin, R. Mark Bricka, D. Dean Adrian. A Review of potentially low cost sorbents for heavy metals. *Water Research*.33:(1999)2469 – 2479
- [42] Ayhan D., "Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review". *Journal of Hazardous Materials* 157:(2008) 220–229
- [43] Fei Ji , Chaolin L. , Bo T. , Jianhui Xu , Gang L. , Peng L., "Preparation of cellulose acetate/zeolite composite fiber and its adsorption behavior for heavy metal ions in aqueous solution", *Chemical Engineering Journal* 209(2012) 325-333
- [44] Hui D., Jianjiang L., Guoxue Li , Genlin Z., Xugen W., "Adsorption of methylene blue on adsorbent materials produced from cotton stalk", *Chemical Engineering Journal* 172 (2011) 326– 334
- [45] Zhicong Shi, Qiong W., Weiling Ye, Yixiao Li, Yong Y., "Synthesis and characterization of mesoporous titanium pyrophosphate as lithium intercalation electrode materials" , *Microporous and Mesoporous Materials* 88 (2006) 232–237
- [46] A. Siddharthan, S. K. Seshadri and T. S. Sampath Kumar, "Rapid Synthesis of Calcium Deficient Hydroxyapatite Nanoparticles by Microwave Irradiation", *Department of Metallurgical and Materials Engineering Indian Institute Technology Madras, Chennai*, (2005) 110 - 114

ภาคผนวก ก

## ภาคผนวก ก



### การคำนวณ

#### 1. มวลโมเลกุลของสาร

$\text{Cr(III)(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	400.15	กรัม/โมล
$\text{H}_3\text{PO}_4$	97.9714	กรัม/โมล
NaOH	39.9971	กรัม/โมล
$\text{CrHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	183.9699	กรัม/โมล
$\text{CrPO}_4$	146.9699	กรัม/โมล

#### 2. การคำนวณหาปริมาณสารตั้งต้นและแหล่งฟอสเฟต



$$\begin{aligned} \text{จาก} \quad n &= \frac{\text{g}}{\text{Mw}} \\ n &= \frac{26.675}{400.15} \\ n &= 0.067 \text{ โมล} \end{aligned}$$

∴ โมลของโครเมียมไนเตรต = 0.067 โมล

- 85% w/w  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (ความหนาแน่น 1.695 กรัม/มิลลิลิตร)

$$\text{ต้องการ } \text{CrHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} 12.266 \text{ g จะได้ } 12.266/183.9699 \text{ gmol}^{-1} = 0.067 \text{ mol}$$

$$\text{ต้องใช้ } \text{Cr(II)(NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O} = 0.067 \text{ mol}$$

สารละลาย  $\text{H}_3\text{PO}_4$  85% w/w (มีความหนาแน่น 1.695  $\text{gmol}^{-1}$ )

$$\text{มี } \text{H}_3\text{PO}_4 85 \text{ g ในสารละลาย } 100 \text{ g} \times 1/98 \text{ gH}_3\text{PO}_4/\text{mol H}_3\text{PO}_4$$

$$= \text{มี } \text{H}_3\text{PO}_4 85 \text{ g} \times 97.9714 \text{ gmol}^{-1} \text{ H}_3\text{PO}_4 \text{ ในสารละลาย } 100 \text{ g}$$

$$= \text{มี } \text{H}_3\text{PO}_4 0.8678 \text{ mol H}_3\text{PO}_4 \text{ ในสารละลาย } 100 \text{ g} \times 1.695 \text{ g/ml}$$

= มี  $\text{H}_3\text{PO}_4$  0.0147 mol  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ในสารละลาย 1 ml.

ดังนั้นถ้าใช้  $\text{Cr(II)}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O} = 0.067 \text{ mol}$

$$\text{ต้องใช้ } \text{H}_3\text{PO}_4 \text{ ทั้งหมด } \frac{0.0147 \text{ mol } \text{H}_3\text{PO}_4}{1 \text{ ml}} = \frac{0.067 \text{ mol}}{A}$$

∴ ปริมาณของกรดฟอสฟอริกที่ใช้ = 4.58 ml

สรุปใช้  $\text{Cr(II)}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O} = 26.675 \text{ g}$

$\text{H}_3\text{PO}_4$  85% w/w = 4.58 ml

### 3. กำหนดการเตรียมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 3 M

เตรียมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 3 M ในขวดวัดปริมาตรขนาด 100 ml

จากความสัมพันธ์

$$\frac{\text{g}}{\text{Mw}} = \frac{\text{CV}}{1000}$$

จะได้

$$\frac{\text{g}}{40} = \frac{3 \times 100}{1000}$$

$$\text{g} = 12 \text{ g}$$

∴ ชั่งปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์ 12 g ละลายในขวดวัดปริมาตร 100 ml และปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากไอออน

### 4. กำหนดร้อยละผลผลิตของโครเมียมไฮดรเจนฟอสเฟต

- กำหนดหา theoretical yield



จาก  $\text{Cr(III)}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  เป็นตัวกำหนดปริมาณใช้ 0.067 โมล

จะเกิด  $\text{CrHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 0.067$  โมล

$$= 0.067 \text{ โมล} \times 183.9699 \text{ กรัม/โมล}$$

$$= 12.266 \text{ กรัม}$$

∴ theoretical yield เท่ากับ 12.266 กรัม

- คำนวณหา actual yield

ตารางที่ 1 ตารางแสดงปริมาณและร้อยละผลผลิต (%yield) ของโครเมียมไฮโดรเจนฟอสเฟตที่ได้จากการสังเคราะห์ผ่านกระบวนการตกตะกอน

ผลิตภัณฑ์	น้ำหนักกระจกนาฬิกา (กรัม)	น้ำหนักกระจกนาฬิกา + สาร (กรัม)	น้ำหนักสาร (กรัม)
CrHPO <sub>4</sub>	49.9856	60.0698	10.0842

∴ actual yield เท่ากับ 10.0842 กรัม

- คำนวณหา Percent yield

$$\begin{aligned} \text{Percent yield} &= \frac{\text{actual yield}}{\text{Theoretical yield}} \times 100 \\ \text{Percent yield} &= \frac{10.0842}{12.266} \times 100 \\ \text{Percent yield} &= 82.21 \% \end{aligned}$$

## 5. คำนวณร้อยละผลผลิตของโครเมียมฟอสเฟต

- คำนวณหา theoretical yield



จาก Cr(II)HPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O ใช้ 0.067 โมล

$$\begin{aligned} \text{เกิด Cr(III)PO}_4 &= 0.067 \text{ โมล} \times 146.9699 \text{ กรัม/โมล} \\ &= 9.799 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

∴ theoretical yield เท่ากับ 9.799 กรัม

ตารางที่ 2 แสดงปริมาณและร้อยละผลผลิต (%yield) ของโครเมียมฟอสเฟตที่ได้จากการสลายตัวของโครเมียมไฮโดรเจนฟอสเฟตไฮเดรตผ่านการ Calcination

ผลิตภัณฑ์	น้ำหนักกระจกนาฬิกา (กรัม)	น้ำหนักกระจกนาฬิกา + สาร (กรัม)	น้ำหนักสาร (กรัม)
CrPO <sub>4</sub>	49.9856	58.646	8.6604

∴ actual yield เท่ากับ 8.6604 กรัม

-คำนวณหา Percent yield

$$\text{Percent yield} = \frac{\text{actual yield}}{\text{Theoretical yield}} \times 100$$

$$\text{Percent yield} = \frac{8.6604}{9.799} \times 100$$

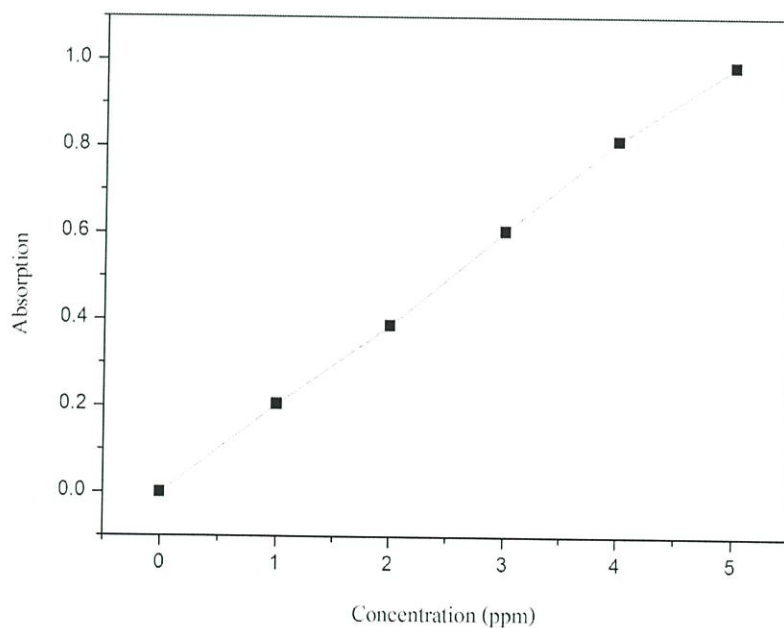
$$\text{Percent yield} = 88.38 \%$$

## ภาคผนวก ข

การทดลองที่ 1 การศึกษากราฟมาตรฐาน (Calibration curve) ของสารละลายเมทิลีนบลูค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 660 นาโนเมตรของสารละลายไร้สารตัวอย่าง (Blank) คือน้ำกลั่นและสารละลายมาตรฐานเมทิลีนบลูที่ความเข้มข้นต่างๆ

ตารางที่ข.1 ผลการทดลองค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายมาตรฐานเมทิลีนบลู

ขวดที่	ความเข้มข้น (mg/l)	ค่าการดูดกลืนแสง
1	0	0.000
2	1	0.140
3	2	0.142
4	3	0.144
5	4	0.171
6	5	0.174



รูปที่ ข.1 กราฟค่าความเข้มข้นมาตรฐานเมทิลีนบลู

ตารางที่ ข.๒ แสดงค่าร้อยละการดูดซับ และ คำนวณค่าความสามารถในการดูดซับ

ขวลที่	น้ำหนักของ $C_1P_2O_4$ (g)	ปริมาตร (l)	$C_0$ (ppm)	$C_e$ (ppm)	$C_0 - C_e$	$q = V(C_0 - C_e) / W$	%Adsorption
1	0.1003	0.05	1	0.54	0.46	0.229312064	46
2	0.1002	0.05	2	0.54	1.46	0.728542914	73
3	0.1006	0.05	3	0.57	2.43	1.207753479	81
4	0.1001	0.05	4	0.82	3.18	1.588411588	79.5
5	0.1009	0.05	5	1.32	3.68	1.823587711	73.6

$C_0$  คือ ความเข้มข้นมาตรฐานของเมทิลีนบลู

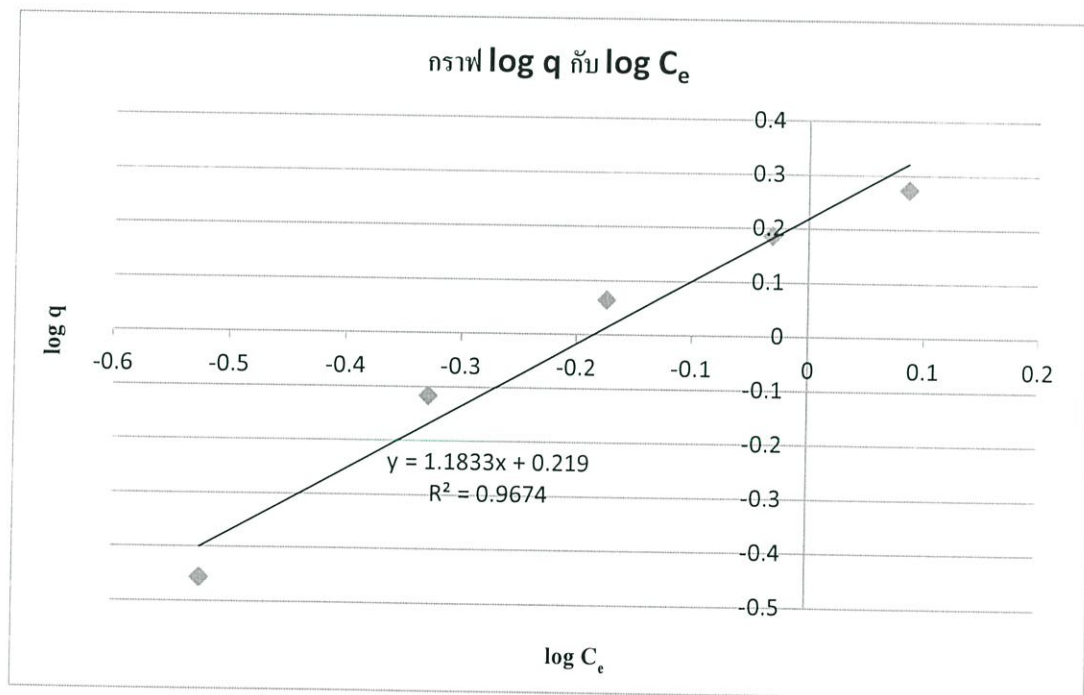
$C_e$  คือ ความเข้มข้นของเมทิลีนบลูที่เหลืออยู่

q คือ ความสามารถในการดูดซับเมทิลีนบลู

## ไอโซเทอมของฟรอนด์ลิช (Freundlich Isotherm)

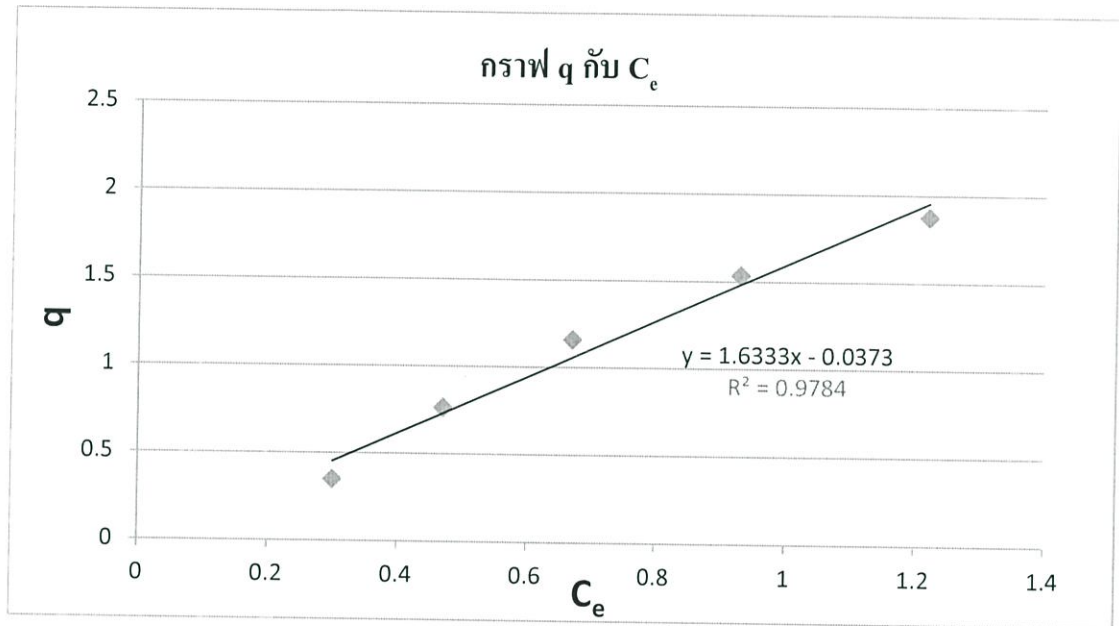
ตารางที่ ข.3 แสดงค่า  $\log q$  และ  $\log C_e$

$q$	$C_e$	$\log q$	$\log C_e$
0.348953141	0.3	-0.457232889	-0.522878745
0.763473054	0.47	-0.117206286	-0.327902142
1.15805169	0.67	0.063727945	-0.173925197
1.533466533	0.93	0.185674302	-0.031517051
1.873141724	1.22	0.272570638	0.086359831



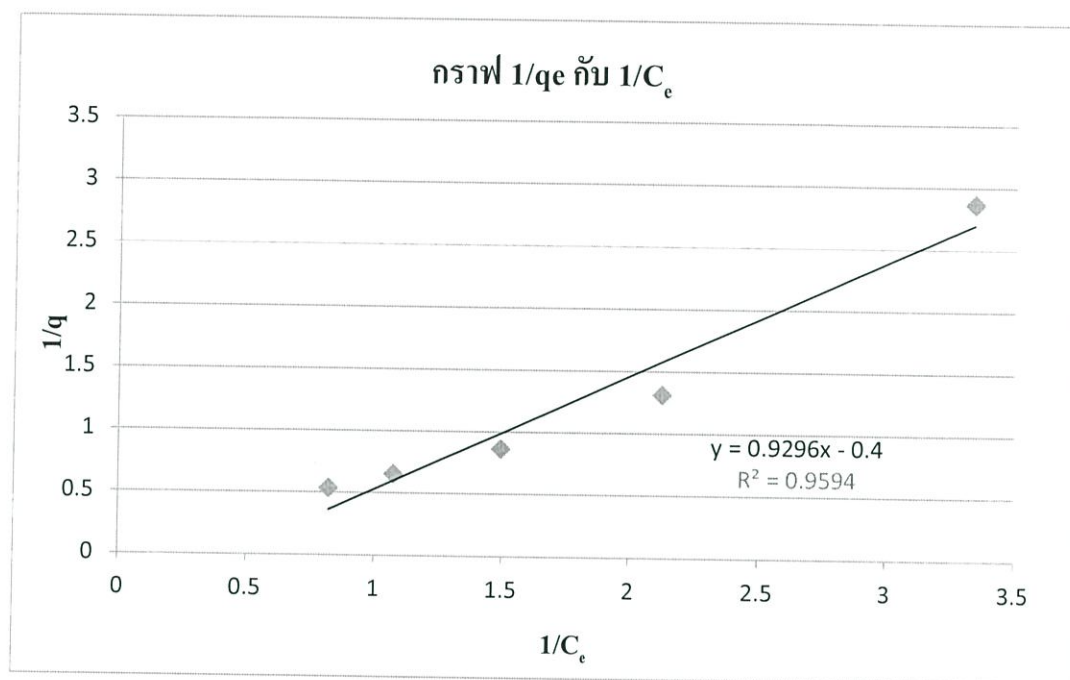
รูปที่ ข.2 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง  $\log q$  กับ  $\log C_e$

จาก  $\log q = \log K_r + 1/n \log C_e$   
 $y = 1.1833x + 0.219$   
 จะได้  $K_r = 1.6558$        $1/n = 1.1833$



รูปที่ ข.3กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง q กับ  $C_e$

### ไอโซเทอมของแลงเมียร์ (Langmuir Isotherm)



รูปที่ ข.4กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง  $1/q$  กับ  $1/C_e$

ตารางที่ ข.4 แสดงค่า  $1/q$  และ  $1/C_e$

$q$	$C_e$	$1/q$	$1/C_e$
0.348953141	0.30	2.86571429	3.333333333
0.763473054	0.47	1.30980392	2.127659574
1.15805169	0.67	0.86351931	1.492537313
1.533466533	0.93	0.65211726	1.075268817
1.873141724	1.22	0.53386243	0.819672131

จาก 
$$q = \frac{Q_0 K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

จัดสมการได้เป็น 
$$\frac{1}{q} = \frac{1}{Q_0 K_L} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{Q_0}$$

เทียบกับ สมการเส้นตรง 
$$y = mx + b$$

$$Q_0 = -2.5 \quad K_L = -2.324$$

จะได้สมการ คือ 
$$\frac{1}{q} = 0.9296 \frac{1}{C_e} - 0.4$$