การดูดซับเมทิลีนบลูด้วยการใช้คอปเปอร์ไพโรฟอสเฟตที่เตรียมได้จากวิธีการเผาไหม้ของแข็ง

METHYLENE BLUE ADSORPTION BY USING COPPER PYROPHOSPHATE FROM SOLID COMBUSTION METHOD

ขนิษฐา เนาวลัยศรี

ขนิษฐา เผ่ามงคล

วรรณพร คลังเจริญ

โครงงานนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีอุตสาหกรรม

คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ปีการศึกษา ๒๕๕๖

การดูดซับเมทิลีนบลูด้วยการใช้คอปเปอร์ไพโรฟอสเฟตที่เตรียมได้จากวิธีการเผาไหม้ของแข็ง

METHYLENE BLUE ADSORPTION BY USING COPPER PYROPHOSPHATE FROM SOLID COMBUSTION METHOD

ขนิษฐา เนาวสัยศรี

ขนิษฐา เผ่ามงคล

วรรณพร คลังเจริญ

โครงงานพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีอุตสาหกรรม

คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ปีการศึกษา 2556

METHYLENE BLUE ADSORPTION BY USING COPPER PYROPHOSPHATE FROM SOLID COMBUSTION METHOD

KHANIDTHA NAOWASAISRI

KHANISTA PAOMONGKON

VANNAPORN KLANGCHAROEN

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

หัวข้อโครงงานพิเศษ การดูดซับเมทิลีนบลูด้วยการใช้คอปเปอร์ไพโรฟอสเฟตที่เตรียมจากวิธีการเผาไหม้ของแข็ง

Methylene blue adsorption by using Copper Pyrophosphate from Solid Combustion method

ชื่อนักศึกษา

นางสาวขนิษฐา	เนาวสัยศรี	รหัสนักศึกษา	53050176
นางสาวขนิษฐา	เผ่ามงคล	รหัสนักศึกษา	53050177
นางสาววรรณพร	คลังเจริญ	รหัสนักศึกษา	53050333

ปริญญา วิทยาศาสตรบัณฑิต

สาขาวิชา เคมีอุตสาหกรรม

อาจารย์ที่ปรึกษา ผศ.ดร.มนตรี ทองคำ

คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง อนุมัติให้โครงงานพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร วิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาเคมีอุตสาหกรรม ประจำปีการศึกษา 2556

คณะกรรมการสอบ	ลายมือชื่อ
รศ.ดร.สมศักดิ์ วรมงคลชัย	
ผศ.ดร.ภิเษก รุ่งโรจน์ชัยพร	
ผศ.ดร.มนตรี ทองคำ	

ลิขสิทธิ์ของคณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

หัวข้อโครงงานพิเศษ	การดูดซับเมทิลีนบลูด้วยการใช้คอปเปอร์ไพโรฟอสเฟตจากวิธีการเผาไหม้ของแข็ง			
ชื่อนักศึกษา	นางสาวขนิษฐา	เนาวสัยศรี	รหัสนักศึกษา	53050176
	นางสาวขนิษฐา	เผ่ามงคล	รหัสนักศึกษา	53050177
	นางสาววรรณพร	คลังเจริญ	รหัสนักศึกษา	53050333
ปริญญา	วิทยาศาสตรบัณฑิต			
สาขาวิชา	เคมีอุตสาหกรรม			
ปีการศึกษา	2556			
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผศ.ดร.มนตรี ทองคำ			

บทคัดย่อ

โครงงานพิเศษนี้ศึกษาการเตรียมและตรวจสอบเอกลักษณ์ของคอปเปอร์ไพโรฟอสเฟต ($Cu_2P_2O_7$) ที่เตรียมได้จากวิธีการเผาไหม้ของแข็ง (Solid Combustion) เพื่อนำไปศึกษาประสิทธิภาพในการดูดซับสารละลายเมทิลีนบลู โดยนำของผสมระหว่างคิวปริกคาร์บอเนต ($CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$) กับไดแอมโมเนียมไฮโดรเจนฟอสเฟต ($(NH_4)_2HPO_4$) มาเผาที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากนั้นนำสารที่เตรียมได้มาตรวจสอบเอกลักษณ์ โดยตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมทริกแอนนอไลซิส (Thermogravimetric Analysis, TGA) ตรวจสอบเอกลักษณ์พื้นฐานของการสั่นของสารด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโคปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR) ตรวจสอบลักษณะผลึกและอสัณฐานด้วยเทคนิคการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction, XRD) และตรวจสอบลักษณะสัณฐานของสารในระดับจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM) เมื่อนำ $Cu_2P_2O_7$ ที่เตรียมได้มาทดสอบการดูดซับสารละลายเมทิลีนบลูที่ความเข้มข้นต่างๆและตรวจวัดด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิล สเปกโทรโฟโตมิเตอร์(UV-VISSpectrophotometer) ศึกษาไอโซเทอมการดูดซับพบว่าเป็นการดูดซับแบบชั้นเดียว (Monolayer adsorption) ซึ่งสอดคล้องกับไอโซเทอมการดูดซับของแลงเมียร์

Title	Methylene Blue Adsorption by using Copper Pyrophosphate from Solid combustion method		
Students	Khanidtha	Naowasaisri	StudentID. 53050176
	Khanista	Paomongkon	StudentID. 53050177
	Vannaporn	Klangcharoen	StudentID. 53050333
Degree	Bachelor of Science		
Major Program	Industrial Chemistry		
Academic Year	2013		
Advisor	Asst.Prof.Dr.Montree	Thongkam	

Abstract

This special project aimed to study a preparation and characterization of copper pyrophosphate ($Cu_2P_2O_7$) that was prepared using the solid combustion method in order to study an adsorption of methyleneblue on $Cu_2P_2O_7$. For this work, $Cu_2P_2O_7$ was prepared from a mixture of cupric carbonate ($CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$) and diammonium hydrogen phosphate ($(NH_4)_2HPO_4$) and calcined at 550 °C for 3 hrs. Then, it was characterized by thermogravimetric analysis (TGA) to examine the behavior of heat. Crystalline and amorphous oscillation of the substance used fourier transform infrared spectroscopy(FT-IR). Crystalline and amorphous analysis was completed by using X-ray diffraction (XRD). Investigations and surface morphology utilized scanning electron microscopy (SEM). After that, methylene blue was adsorped by $Cu_2P_2O_7$ at room temperature for 45 minutes and measured by using the UV-VIS Spectrophotometer. The results showed that $Cu_2P_2O_7$ was a monolayer adsorption and the data conformed well to the Langmuir isotherm model.

กิตติกรรมประกาศ

โครงงานพิเศษเล่มนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี เนื่องจากคณะผู้จัดทำได้รับความช่วยเหลือจากคณะอาจารย์และบุคคลผู้มีพระคุณหลายท่าน ดังรายนามต่อไปนี้

ขอขอบพระคุณ ผศ.ดร.มนตรี ทองคำ อาจารย์ที่ปรึกษาโครงงานพิเศษนี้ที่ได้ให้คำแนะนำและคำปรึกษาอย่างใกล้ชิด ชี้แนะแนวทางการแก้ไขปัญหา รวมทั้งตรวจทานแก้ไขโครงงานพิเศษฉบับนี้ให้มีความสมบูรณ์มากยิ่งขึ้น

ขอขอบพระคุณ รศ.ดร.สมศักดิ์วรมงคลชัย และ ผศ.ดร.ภิเษกรุ่งโรจน์ชัยพร ที่ให้คำแนะนำและช่วยตรวจสอบแก้ไขให้โครงงานพิเศษนี้มีความสมบูรณ์มากยิ่งขึ้น

ขอขอบพระคุณ คณะอาจารย์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ให้ความรู้และคำแนะนำเพื่อนำไปปรับปรุงแก้ไขโครงงานพิเศษนี้

ขอขอบพระคุณ เจ้าหน้าที่คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบังทุกท่าน ที่อำนวยความสะดวกในการทำโครงงานพิเศษนี้ให้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

ขอขอบพระคุณ เจ้าหน้าที่ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังทุกท่าน ที่อำนวยความสะดวกในการวิเคราะห์และตรวจสอบสาร

สุดท้ายนี้คณะผู้จัดทำขอขอบพระคุณบิดา มารดาและบุคคลในครอบครัว รุ่นพี่ รวมทั้งเพื่อนๆ ที่คอยให้ความช่วยเหลือและกำลังใจที่ดีตลอดมา

นางสาวขนิษฐา เนาวสัยศรี

นางสาวขนิษฐา เผ่ามงคล

นางสาววรรณพร คลังเจริญ

สารบัญ

	หน้า
สารบัญ	IV
สารบัญตาราง	VII
สารบัญรูปภาพ	VIII
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	4
2.1 โลหะหนัก	4
2.2 โรคพิษจากสาร โลหะหนัก (Heavy metal poisoning)	6
2.2.1 โรคพิษสารตะกั่ว (Lead poisoning)	6
2.2.2 พิษสาร โลหะหนักอื่น ๆ	7
2.3 การดูดซับ	9
2.4 โลหะฟอสเฟต	13
2.5 วิธีการสังเคราะห์สาร (Synthesis Method)	15
2.5.1 การตกตะกอน (Precipitation)	15
2.5.2 ไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal)	16
2.5.3 กระบวนการเตรียมแบบโซล-เจล (Sol-gel)	16
2.5.4 การสังเคราะห์โดยเทคนิคโซโนเคมิคอล (Sonochemical)	17
2.5.5 การสังเคราะห์โดยวิธีคอมบัสชัน (Combustion)	18
2.5.6 การสังเคราะห์แบบการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation method)	18
2.6 เทคนิคการวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะ	18
2.6.1 Thermogravimetric Analysis (TGA)	19

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

2.6.2 Fourier Transform Infrared Spectroscopr (FT-IR) .. 19

2.6.3 X-Ray Diffraction (XRD) 23

2.6.4 Scanning Electron Microscopy (SEM) 24

2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง 25

บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย 29

3.1 สารเคมี 29

3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ 29

3.3 การเตรียมคอปเปอร์ไพโรฟอสเฟต 30

3.3.2 การเตรียมด้วยวิธีการเผาไหม้ของแข็ง (Solid combustion) 30

3.4 การทดสอบการดูดซับสารละลายเมทิลีนบลู 30

3.4.1 การสร้างกราฟมาตรฐานด้วยสารละลายเมทิลีนบูล 30

3.4.2 การดูดซับสารละลายเมทิลีนบลูด้วยคอปเปอร์ไพโรฟอสเฟต 31

3.5 การตรวจสอบเอกลักษณ์ (Characterization) 31

3.5.1 วิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยคุณสมบัติทาง
ความร้อนด้วยวิธีเทอร์โมกราวิเมทริก (Thermogravimetric Analysis,TGA) 31

3.5.2 วิเคราะห์การตรวจสอบเอกลักษณ์พื้นฐานของการสั่นของสาร (FT-IR) 31

3.5.3 วิเคราะห์ลักษณะผลึกและอสัณฐานของสารด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบน
ของรังสีเอกซ์ (XRD) 32

3.5.4 วิเคราะห์ลักษณะสัณฐานของสารในระดับจุลภาค (SEM) 32

บทที่ 4 ผลการทดลองและอภิปรายผล 33

4.1 การเตรียมคอปเปอร์ไพโรฟอสเฟตจากวิธีการเผาไหม้ของแข็ง(Solid combustion) 33

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.1.1 การเตรียมคอปเปอร์ไพโรฟอสเฟต	32
4.1.2 การวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อนด้วยวิธีเทอร์โมกราวิเมทริก (Thermogravimetric Analysis, TGA)	34
4.1.3 การตรวจสอบเอกลักษณ์พื้นฐานของการสั่นของสาร (FT-IR)	36
4.1.4 การวิเคราะห์ลักษณะผลึกและอสัณฐานด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD)	38
4.1.5 การวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานของสารในระดับจุลภาค (SEM)	40
4.2 การวิเคราะห์พฤติกรรมการดูดซับ (Analysis of adsorption behavior)	41
4.2.1 การสร้างกราฟมาตรฐานสารละลายเมทิลีนบลู	41
4.2.2 การดูดซับสารละลายเมทิลีนบลูด้วยคอปเปอร์ไพโรฟอสเฟต	42
4.2.3 การศึกษาไอโซเทอมของการดูดซับ	43
บทที่ 5 การสรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ	46
5.1 การเตรียมคอปเปอร์ไพโรฟอสเฟตจากวิธีการเผาไหม้ของแข็ง	46
5.2 การวิเคราะห์พฤติกรรมการดูดซับ	47
5.3 ข้อเสนอแนะ	47
เอกสารอ้างอิง	48
ภาคผนวก ก	53
ภาคผนวก ข	55
ภาคผนวก ค	57

สารบัญตาราง

ตาราง		หน้า
2.1	ตารางแสดงรูปแบบการสั่นของโมเลกุลไพโรฟอสเฟต	22
4.1	ตารางแสดงสารเคมีที่ใช้ในการเตรียมคอปเปอร์ไพโรฟอสเฟต	34
4.2	ตารางแสดงปริมาณและร้อยละผลผลิต (%yield) ของ คอปเปอร์ไพโรฟอสเฟตที่เตรียมได้	34
4.3	ตารางผลการคำนวณค่าแลตทิชพารามิเตอร์ของ $Cu_2P_2O_7$	39
4.4	ตารางแสดงค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายเมทิลีนบลู	41
4.5	ค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายเมทิลีนบลู	42
ข.1	ตารางแสดงน้ำหนักของ $Cu_2P_2O_7$ ที่ใช้ในการดูดซับสารละลายเมทิลีนบูล	55
ข.2	ตารางแสดงข้อมูลต่างๆที่ได้จากการทดลองใช้ $Cu_2P_2O_7$ ที่เตรียมได้จาก วิธีการเผาไหม้ของแข็ง ในการดูดซับสารละลายเมทิลีนบูล โดยใช้สภาวะ ที่อุณหภูมิห้อง	56
ค.1	ผลการทดลองค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายมาตรฐานเมทิลีนบลู	57
ค.2	ตารางแสดงผลการทดลองการดูดกลืนแสงของสารละลายเมทิลีนบลู	58
ค.3	ตารางแสดงไอโซเทอมการดูดซับแบบแลงเมียร์ของสารละลายเมทิลีนบลู	58

สารบัญรูปภาพ

รูป		หน้า
2.1	กราฟแสดงจำนวนผู้ป่วยโรคพิษสารตะกั่ว ในระหว่างปี พ.ศ. 2540–2549	6
2.2	กราฟแสดงจำนวนผู้ป่วยโรคพิษสารตะกั่ว ในปี พ.ศ. 2549 โดยแบ่งตามอายุ	7
2.3	กราฟแสดงจำนวนผู้ป่วยจากสารโลหะหนัก ในระหว่างปี พ.ศ. 2540-2549	8
2.4	กราฟแสดงจำนวนผู้ป่วยจากสารโลหะหนัก ในปี พ.ศ. 2549 โดยแบ่งตามอายุ	9
2.5	UV-VIS Spectrum	13
2.6	แสดงแผนภูมิระบบ The Michelson Interferometer	20
2.7	อินฟราเรดสเปคตรัม (IR Spectrum) ของสาร แคลเซียมฟอสเฟต	21
2.8	Bragg's Law	23
2.9	หลักการทำงานของเครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM)	24
2.10	แสดงพื้นผิวที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง SEM	25
4.1	กราฟแสดงการสลายตัวทางความร้อนในการเกิดปฏิกิริยาและการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของ $Cu_2P_2O_7$ ที่เตรียมจากวิธีการเผาไหม้ของแข็ง (Solid combustion)	35
4.2	สเปกตรา FT-IR ของอนุพันธ์ทางความร้อน $Cu_2P_2O_7$ ซึ่งเตรียมโดยวิธีการเผาไหม้ของแข็ง(Solid combustion) จาก $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2 + (NH_4)_2HPO_4$	37
4.3	การวิเคราะห์ลักษณะผลึกและอสัณฐานด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ของสาร $Cu_2P_2O_7$ ที่เตรียมจากวิธีการเผาไหม้ของแข็ง (Solid combustion)	38

สารบัญรูปภาพ (ต่อ)

รูป		หน้า
4.4	การวิเคราะห์ลักษณะผลึกและอสัณฐานด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ของสาร$Cu_2P_2O_7$ จากวิธีการเผาไหม้ของแข็งเทียบกับกราฟข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 44-0182	39
4.5	ภาพถ่าย SEM ของ $Cu_2P_2O_7$ ที่กำลังขยาย 1000 เท่า	40
4.6	ภาพถ่าย SEM ของ $Cu_2P_2O_7$ที่กำลังขยาย 5000 เท่า	40
4.7	กราฟมาตรฐานสารละลายเมทิลีนบลู	42
4.8	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูที่สภาวะสมดุล (Ce) กับ ความสามารถในการดูดซับ (q)	43
4.9	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง log q และ log Ce ตามสมการไอโซเทอมของฟรุนดลิคซ์	44
4.10	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง 1/q และ 1/Ce ตามสมการไอโซเทอมของแลงเมียร์	44
ค.1	กราฟมาตรฐานสารละลายเมทิลีนบลู	57
ค.2	ไอโซเทอมการดูดซับสารละลายเมทิลีนบลู	59

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย

ในปัจจุบันประชากรโลกเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว ทำให้ความต้องการด้านอุปโภคและบริโภคมากขึ้น รวมทั้งการพัฒนาเทคโนโลยีต่างๆก้าวหน้าและทันสมัย จึงทำให้มีโรงงานอุตสาหกรรมเกิดขึ้นอย่างมากมาย เป็นผลให้มีการปล่อยมลพิษทั้งในรูปของแข็ง ของเหลว และแก๊สออกสู่สิ่งแวดล้อมเป็นจำนวนมาก มลพิษเหล่านี้จะถูกสะสมและปนเปื้อนอยู่ในแหล่งน้ำ ในอากาศ รวมทั้งในชั้นดินตะกอน ซึ่งจะส่งผลกระทบต่อมนุษย์ในระยะยาว โดยเฉพาะโลหะหนักก็เป็นสารมลพิษที่สำคัญที่มีผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมในปัจจุบันเป็นอย่างมาก

โลหะหนักคือกลุ่มธาตุที่มีความถ่วงจำเพาะมากกว่า4ขึ้นไป ส่วนมากจะเป็นธาตุในหมู่ทรานซิชั่น เช่น ปรอท (Hg), สารหนู (As), แคดเมียม (Cd), โคบอลต์ (Co) เป็นต้น โลหะหนักเป็นอันตรายต่อสิ่งมีชีวิต เนื่องจากโลหะหนักนั้นจะไปรบกวนการทำงานของเอนไซม์ของเซลล์และยึดติดกับเยื่อหุ้มเซลล์ ทำให้การควบคุมการลำเลียงสารต่างๆของเยื่อหุ้มเซลล์ผิดปกติไป การกำจัดโลหะหนักมีหลายวิธี เช่น การตกตะกอนโดยใช้สารเคมี (Precipitation) การแยกโดยใช้กระแสไฟฟ้า (Electrolytic Process) การแยกด้วยแผ่นเมมเบรน (Membrane separation)การบำบัดทางชีวภาพ(Biological Process) การใช้สารดูดซับ (Adsorption) และการแลกเปลี่ยนไอออน (Ion-Exchange) เป็นต้น

โครงงานพิเศษนี้จึงมุ่งศึกษาการกำจัดโลหะหนักโดยวิธีการดูดซับด้วยคอปเปอร์ไพโรฟอสเฟต ($Cu_2P_2O_7$) วิธีนี้เป็นวิธีการหนึ่งที่สามารถกำจัดโลหะหนักได้อย่างมีประสิทธิภาพ สามารถเตรียมได้ง่ายและมีค่าใช้จ่ายไม่สูงนัก อีกทั้งยังสามารถนำกลับไปใช้ใหม่ในกระบวนการได้อีกหลายครั้งและที่สำคัญกระบวนการนี้เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม เนื่องจากเป็นโลหะฟอสเฟตมีธาตุฟอสฟอรัสเป็นองค์ประกอบซึ่งเป็นธาตุที่มีความสำคัญต่อการเจริญเติบโตของพืชและเป็นส่วนประกอบสำคัญในการผลิตปุ๋ย นอกจากนี้ยังสามารถย่อยสลายได้เองตามธรรมชาติจึงไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อมและสิ่งมีชีวิต[1]

โลหะฟอสเฟตมีการใช้งานที่หลากหลาย เช่นใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเซลล์เชื้อเพลิง วัสดุแม่เหล็ก และตัวนำไอออนิก เป็นต้น สามารถเตรียมได้จากธรรมชาติโดยวิธีการตกตะกอน

จะได้กลุ่มแร่ฟอสเฟตในรูปแบบที่ไม่ละลายน้ำ มีโครงสร้างเป็นผลึกหรืออสัณฐาน นอกจากนั้นยังสามารถเตรียมได้จากห้องปฏิบัติการ เช่น การสังเคราะห์แบบไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal synthesis) การตกตะกอน (Precipitation) การตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) การสังเคราะห์แบบโซล-เจล (Sol-gel method) การเผา (Combustion) และวิธีอื่น ๆ โดยในโครงงานพิเศษนี้จะเตรียมคอปเปอร์ไพโรฟอสเฟตด้วยวิธีการเผาไหม้ของแข็ง (Solid combustion) เพื่อใช้เป็นสารดูดซับในกระบวนการดูดซับสารละลายเมทิลีนบลู [2]

1.2 วัตถุประสงค์

1.2.1 เพื่อศึกษาการเตรียมคอปเปอร์ไพโรฟอสเฟตด้วยวิธีการเผาไหม้ของแข็ง

1.2.2 เพื่อศึกษาลักษณะและสมบัติของคอปเปอร์ไพโรฟอสเฟต

1.2.3 เพื่อศึกษาพฤติกรรมการดูดซับสารละลายเมทิลีนบลูด้วยคอปเปอร์ไพโรฟอสเฟต

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1.3.1 ศึกษาการเตรียมคอปเปอร์ไพโรฟอสเฟตโดยใช้วิธีการเผาไหม้ของแข็ง โดยมีตัวแปรที่ใช้ดังนี้

- สารตั้งต้น ได้แก่ คิวปริกคาร์บอเนต
- แหล่งที่มาของฟอสเฟต ได้แก่ ไดแอมโมเนียมไฮโดรเจนฟอสเฟต

1.3.2 ตรวจสอบเอกลักษณ์ของคอปเปอร์ไพโรฟอสเฟต ด้วยวิธีการดังต่อไปนี้

- การวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อนด้วยวิธีเทอร์โมกราวิเมทริก (TGA)
- การวิเคราะห์การตรวจสอบเอกลักษณ์พื้นฐานของการสั่นของสาร (FT-IR)
- การวิเคราะห์ลักษณะผลึกและอสัณฐานด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์(XRD)
- การวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานของสารในระดับจุลภาค (SEM)

1.3.3 ศึกษาพฤติกรรมการดูดซับสารละลายเมทิลีนบลูที่ความเข้มข้น 1 , 2 , 3 , 4 และ 5 มิลลิกรัมต่อลิตร ด้วยเทคนิคอัลตราไวโอเลตและวิสิเบิลสเปกโทรสโคปี (UV-VIS)

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.4.1 ได้ความรู้ ความเข้าใจเกี่ยวกับการเตรียมคอปเปอร์ไพโรฟอสเฟตด้วยวิธีการเผาไหม้ของแข็ง

1.4.2 ได้ความรู้เกี่ยวกับลักษณะและสมบัติของคอปเปอร์ไพโรฟอสเฟต

1.4.3 ได้ความรู้เกี่ยวกับพฤติกรรมการดูดซับสารละลายเมทิลีนบลูด้วยคอปเปอร์ไพโรฟอสเฟต เพื่อเป็นแนวทางในการนำไปดูดซับโลหะหนัก

บทที่ 2
ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 โลหะหนัก[3]

โลหะหนัก หมายถึง โลหะหนักที่มีความหนาแน่นเกินกว่า 5 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ตัวอย่างเช่น ปรอท ตะกั่ว สารหนู แคดเมียม โคบอลต์ เป็นต้น ความเป็นพิษของโลหะหนัก เกิดจากร่างกายได้รับสารโลหะหนัก ซึ่งสารโลหะหนักนั้นจะไปรบกวนการทำงานของเอ็นไซม์ของเซลล์และยึดกับเยื่อหุ้มเซลล์ทำให้การควบคุมการลำเลียงของสารต่างๆ ของเยื่อหุ้มเซลล์ผิดปกติไปความเป็นพิษของโลหะหนักขึ้นอยู่กับรูปแบบทางเคมีของสารประกอบของโลหะหนักแต่ละชนิด และเส้นทางที่ร่างกายได้รับเข้าไป เช่น ทางระบบหายใจ ระบบทางเดินอาหาร ผิวหนัง เป็นต้น ซึ่งสารพิษเหล่านี้เมื่อสะสมอยู่ในร่างกายจนถึงระดับหนึ่งก็จะแสดงอาการออกมาให้เห็น ซึ่งผลของความเป็นพิษของโลหะหนักต่อกลไกระดับเซลล์มี 5 แบบคือทำให้เซลล์ตาย เปลี่ยนแปลงโครงสร้างและการทำงานของเซลล์ เป็นตัวการทำให้เกิดมะเร็ง เป็นตัวการทำให้เกิดความผิดปกติทางพันธุกรรม สร้างความเสียหายต่อโครโมโซม ซึ่งเป็นปัจจัยทางพันธุกรรม โลหะหนักมีหลายชนิดแต่ชนิดที่ปัจจุบันถือว่าอันตรายมากที่สุดติดใน 10 อันดับแรกของสารอันตรายมี 3 ชนิด ได้แก่ ปรอท แคดเมียม และตะกั่ว

ปรอท (Hg)เป็นโลหะหนักที่มีสถานะเป็นของเหลวสามารถระเหยเป็นไอได้ง่ายในภาวะปกติ ลักษณะภายนอกมีสีเงินสามารถไหลได้จึงเรียกว่า "เงินที่ไหลได้ (fluid silver)" ปรอทพบมากในแหล่งที่มีการเผาไหม้น้ำมันเชื้อเพลิง โลหะ โรงงานผลิตปูนซีเมนต์ ในอุตสาหกรรมที่มีการใช้สารประกอบของปรอท นอกจากนี้ยังใช้ในวงการแพทย์ เช่นสารอุดฟัน ไอปรอทที่เข้าสู่ร่างกาย จะถูกดูดซึมเข้าสู่ระบบหมุนเวียนโลหิตทันที และกระจายไปยังสมองและส่วนอื่น ๆ ของร่างกายได้รวดเร็ว การได้รับสารปรอทสะสมเป็นเวลานานจะทำให้มือและใบหน้าเกิดอาการบวมและเจ็บ บางคนอาจเกิดอาการเหน็บชาบางส่วนจนเป็นอัมพาตโรคที่เกิดจากปรอท เรียกว่า โรคมินามาตะ

แคดเมียม(Cd)เป็นโลหะที่มีสีเงิน มีอยู่น้อยตามธรรมชาติ โดยทั่วไปแคดเมียมที่ปนเปื้อนอยู่ในสิ่งแวดล้อมจะพบในแหล่งทำเหมืองสังกะสีและตะกั่ว ในอุตสาหกรรมยาสูบและบุหรี่ พลาสติกและยาง นอกจากนี้ยังนิยมใช้เป็นวัตถุดิบในอุตสาหกรรมผลิตแบตเตอรี่ อุปกรณ์ไฟฟ้า โลหะผสม อะไหล่รถยนต์ โลหะผสมในอุตสาหกรรมเพชรพลอยอีกด้วย แคดเมียมที่ปนเปื้อนในน้ำ อาหาร และในยาสูบเมื่อเข้าสู่ร่างกายจะถูกดูดซึมในกระเพาะอาหาร แล้วแพร่กระจายไปที่ตับ ม้ามและลำไส้ และสะสมเพิ่มขึ้นในปริมาณสูงจะทำให้เกิดมะเร็งนอกจากนี้ยังทำให้เกิดโรคความดันโลหิตสูง ปวดกระดูกสัน

สันหลัง แขนขา ไตทำงานผิดปกติ ซึ่งจะทำให้ไตพิการได้ โรคที่เกิดจากพิษของแคดเมียมเรียกว่า โรคอิไต-อิไต (ItaiItai disease)

ตะกั่ว (Pb) เป็นโลหะหนักมีสีเทาเงิน หรือแกมน้ำเงินเกิดขึ้นตามธรรมชาติ ปัจจุบันอุตสาหกรรมหลายประเภทมีการใช้ตะกั่วเป็นวัตถุดิบเป็นจำนวนมาก เช่น ใช้สังเคราะห์สารเตตะเอทิลเลด (Tetraethyllead, TEL $Pb(C_2H_5)_4$) ในเบนซินเพื่อเพิ่มค่าออกเทน (Octane number) เมื่อมีการออกซิไดซ์จะได้ PbO ซึ่งจะถูกรีดิวซ์ได้โลหะตะกั่วออกสู่สภาวะแวดล้อม ตะกั่วยังใช้ทำอุปกรณ์อิเล็คโทรนิคและคอมพิวเตอร์ ซึ่งทำให้เกิดการปลดปล่อยตะกั่วและสารประกอบของตะกั่วในรูปของสารมลพิษออกสู่สภาวะแวดล้อม ทำให้มีการปนเปื้อนของตะกั่วทั้งในดิน น้ำ และอากาศ ตะกั่วสามารถเข้าสู่ร่างกายได้ 3 ทาง คือ ทางอาหาร ทางการหายใจ และทางผิวหนัง เมื่อสารตะกั่วเข้าสู่ร่างกาย ส่วนใหญ่จะจับยึดอยู่กับเม็ดเลือดแดง หมุนเวียนไปกับกระแสเลือดกระจายไปทั่วร่างกายสู่เนื้อเยื่อส่วนต่าง ๆ โดยสะสมมากที่สุดที่ไต โดยตะกั่วรวมตัวกับโปรตีนของเซลล์ภายในไต ทำให้หลอดไตทำงานผิดปกติ นอกจากนี้ ตะกั่วยังมีผลต่อตับ หัวใจและเส้นเลือด ภาวะเจริญพันธุ์ โครโมโซม และเป็นสารชักนำให้เกิดโรคมะเร็ง และความพิการแต่กำเนิดอีกด้วย

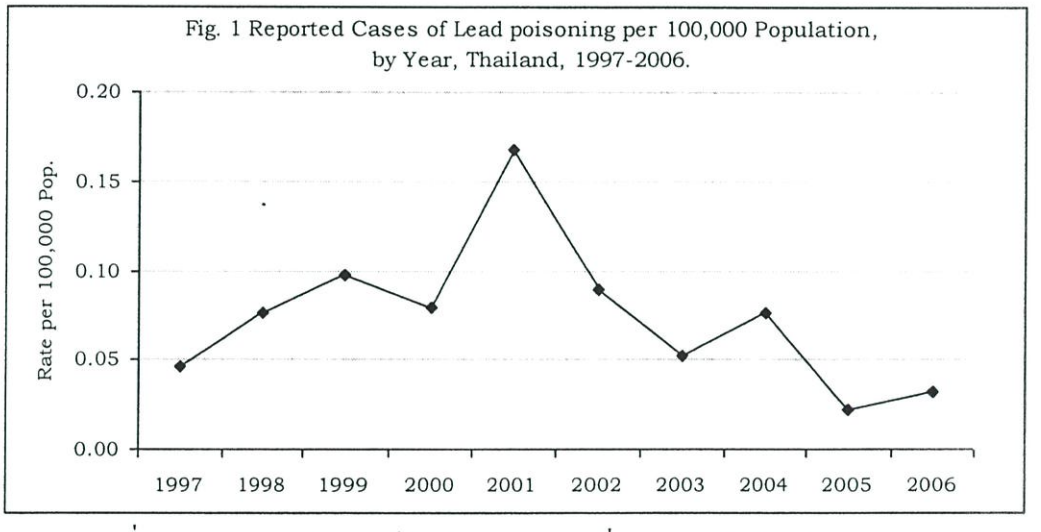
การกำจัดโลหะหนักออกจากน้ำเสียมีหลายวิธีและขั้นตอน ขึ้นอยู่กับสภาพของน้ำเสียและวัตถุประสงค์ในการบำบัด เช่น การบำบัดน้ำเสียที่มีความเข้มข้นของโลหะหนักสูงให้อยู่ในระดับที่สามารถนำกลับมาดื่มได้ต้องอาศัยขั้นตอนการบำบัดหลายขั้นตอน ตัวอย่างวิธีการบำบัดที่ใช้โดยทั่วไปมีดังนี้

1. การตกตะกอนโดยใช้สารเคมี (Precipitation)
2. การแยกโดยใช้กระแสไฟฟ้า (Electrolytic Process)
3. การแยกด้วยแผ่นเมมเบรน (Membrane separation)
4. การบำบัดทางชีวภาพ (Biological Process)
5. การใช้สารดูดซับ (Adsorption)
6. การแลกเปลี่ยนไอออน (Ion-Exchange)

2.2 โรคพิษจากสารโลหะหนัก (Heavy metal poisoning) [4]

2.2.1 โรคพิษสารตะกั่ว (Lead poisoning)

พิษสารตะกั่วเป็นปัญหาสุขภาพที่เกิดจากการได้รับสารตะกั่วเข้าสู่ร่างกายในปริมาณสูง และตรวจพบการสะสมตะกั่วในกระแสเลือด จากรายงานเฝ้าระวังทางระบาดวิทยา ในช่วง 10 ปี ระหว่างปี พ.ศ. 2540–2549 มีรายงานผู้ป่วยพิษตะกั่ว 459 ราย เฉลี่ยปีละ 45.9 ราย เสียชีวิต 3 ราย การรายงานสูงสุด ในปี พ.ศ. 2544 จำนวน 104 ราย เนื่องจากมีการตรวจสุขภาพในโรงงานอุตสาหกรรม ที่จังหวัดนครสวรรค์ รองลงมา ในปี พ.ศ. 2542 จำนวน 60 ราย และพบรายงานต่ำสุด ในปี พ.ศ. 2542 จำนวน 14 ราย โรคมีแนวโน้มลดลงในปีต่อ ๆ มาดังแสดงในรูปที่ 2.1

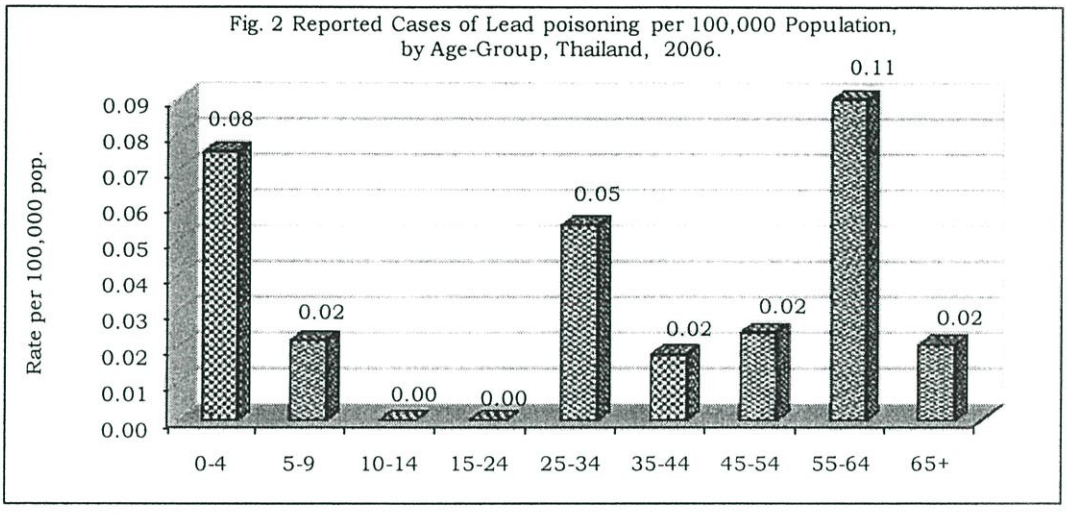


รูปที่ 2.1 กราฟแสดงจำนวนผู้ป่วยโรคพิษสารตะกั่ว ในระหว่างปี พ.ศ. 2540–2549 [4]

ปี พ.ศ. 2549 สำนักระบาดวิทยาได้รับรายงานผู้ป่วยโรคพิษสารตะกั่ว จำนวน 20 ราย อัตราป่วย 0.03 ต่อประชากรแสนคน ไม่มีรายงานการเสียชีวิต

ภาคใต้ อัตราป่วยสูงสุด 0.035 ต่อประชากรแสนคน รองลงมา เป็นภาคกลาง และภาคเหนือ 0.034 ต่อประชากรแสนคน และต่ำสุดในภาคตะวันออกเฉียงเหนือ 0.028 ต่อประชากรแสนคน ซึ่งมีแนวโน้มลดลง เมื่อเปรียบเทียบกับอัตราป่วย 4 ปีที่ผ่านมา มีรายงานผู้ป่วยจาก 15 จังหวัด ได้แก่ ศรีสะเกษ 3 ราย ปราจีนบุรี นครราชสีมา และเชียงราย จังหวัดละ 2 ราย พระนครศรีอยุธยา ชัยนาท ระยอง ฉะเชิงเทรา กาฬสินธุ์ ลำปาง แม่ฮ่องสอน เพชรบุรี นครศรีธรรมราช สงขลา และนราธิวาส จังหวัดละ 1 รายผู้ป่วย ร้อยละ 90.0 อยู่นอกเขตเทศบาล (อบต.)

ในช่วง 4 ปีที่ผ่านมาพบผู้ป่วยในเกือบทุกเดือน โดยในปี พ.ศ. 2549 พบมากที่สุดในเดือนกรกฎาคม และพฤศจิกายน เดือนละ 4 ราย ผู้ป่วยทั้งหมดเป็นคนไทย เพศหญิง 9 ราย เพศชาย 11ราย อัตราส่วน 1 : 1.2 กลุ่มอายุ 55– 64 ปี มีอัตราป่วยสูงสุด 0.11 ต่อประชากรแสนคน รองลงมา ได้แก่ กลุ่มอายุ 0 - 4 ปี (0.08) และ กลุ่มอายุ 25 - 34 ปี (0.05) ดังแสดงในรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 กราฟแสดงจำนวนผู้ป่วยโรคพิษสารตะกั่ว ในปี พ.ศ. 2549 โดยแบ่งตามอายุ [4]

2.2.2 พิษสารโลหะหนักอื่น ๆ

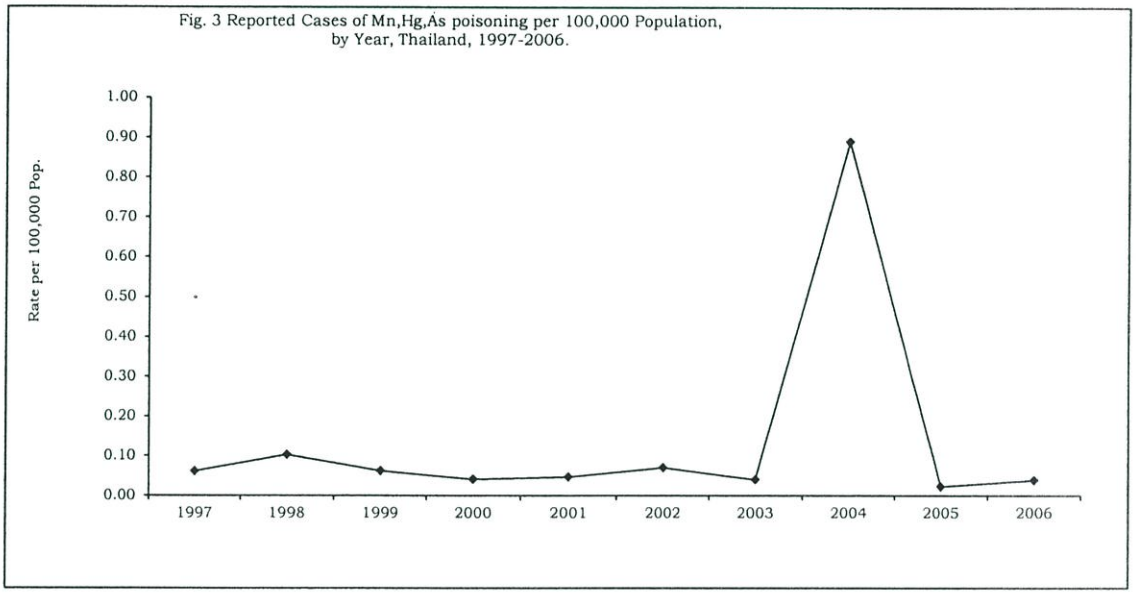
สารโลหะหนักอื่น ได้แก่ แมงกานีส ปรอท สารหนู แคดเมียม และสารอื่น ๆ ช่วง 10 ปี ที่ผ่านมามีรายงานไม่มากนัก นอกจาก ปี พ.ศ. 2547 ที่มีการรายงานมากกว่าทุกปี เนื่องจาก ปัญหาของสารแคดเมียม ที่จังหวัดตาก ดังรูปที่ 2.3

ปี พ.ศ. 2549 สำนักระบาดวิทยา ได้รับรายงานผู้ป่วยโรคพิษสารโลหะหนักอื่น จำนวน 24 ราย อัตราป่วย 0.04 ต่อประชากรแสนคน ไม่มีรายงานการเสียชีวิต

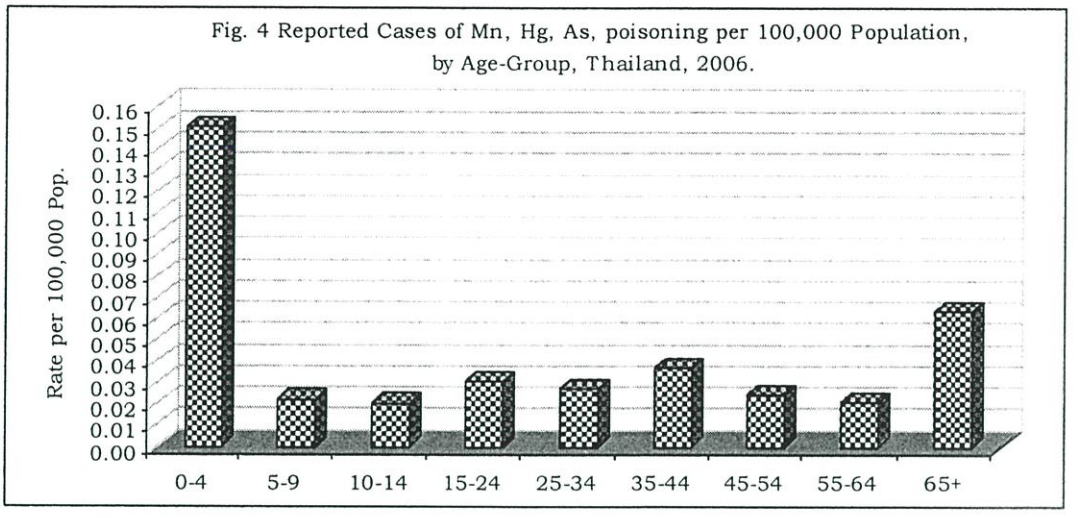
อัตราป่วยรายภาคพบสูงสุดในภาคเหนือ รองลงมาในภาคใต้ภาคตะวันออกเฉียงเหนือ และภาคกลาง อัตราป่วย 0.08 , 0.06 ,0.03 และ 0.02 ต่อประชากรแสนคน ตามลำดับ มีแนวโน้มค่อนข้างคงที่ ยกเว้นในภาคตะวันออกเฉียงเหนือที่มีแนวโน้มลดลง เมื่อเปรียบเทียบกับอัตราป่วย 4 ปีที่ผ่านมา มีรายงานผู้ป่วยจาก 12 จังหวัด ได้แก่ ระยอง แม่ฮ่องสอน เพชรบูรณ์ และสุราษฎร์ธานี จังหวัดละ 3 ราย ศรีสะเกษ อำนาจเจริญ นครสวรรค์ และตรัง จังหวัดละ 2 ราย ตราด นครราชสีมา เลย และน่าน

จังหวัดละ 1 รายผู้ป่วย ร้อยละ 87.50 อยู่นอกเขตเทศบาล (อบต.) ในช่วง 4 ปีที่ผ่านมาพบผู้ป่วยในเกือบทุกเดือน ปี พ.ศ. 2549 พบมากที่สุดในเดือนเมษายน จำนวน 4 ราย

ผู้ป่วยทั้งหมดเป็นคนไทย เพศหญิง 9 ราย เพศชาย 15 ราย อัตราส่วนหญิงต่อชาย 1 : 1.7 กลุ่มอายุ 0– 4 ปี มีอัตราป่วยสูงสุด 0.15 ต่อประชากรแสนคน รองลงมา ได้แก่ กลุ่มอายุ 65 ปีขึ้นไป (0.06) และกลุ่มอายุ 35 - 44 ปี (0.04) ดังรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.3 กราฟแสดงจำนวนผู้ป่วยจากสารโลหะหนัก ในระหว่างปี พ.ศ. 2540-2549 [4]



รูปที่ 2.4 กราฟแสดงจำนวนผู้ป่วยจากสารโลหะหนัก ในปี พ.ศ. 2549 โดยแบ่งตามอายุ [4]

2.3 การดูดซับ [5]

การดูดซับ (Adsorption) คือการยึดติด (Adhesion) ของไอออน อะตอม หรือ โมเลกุล บนพื้นผิวสาร (Surface) โดยกระบวนการการดูดซับสามารถเกิดที่บริเวณผิวสัมผัส (Interface) ระหว่างสารในสถานะใดๆ เช่น ของเหลว-ของเหลว ก๊าซ-ของเหลว หรือของเหลว-ของแข็ง โดยสารที่ถูกดูดซับจะเรียกว่า "สารถูกดูดซับ (Adsorbate)" ส่วนสารที่ทำหน้าที่เป็นตัวดูดซับจะเรียกว่า "สารดูดซับ (Adsorbent)" ในทางอุตสาหกรรมเราสามารถใช้ประโยชน์จากกระบวนการการดูดซับได้มากมาย เช่น การกำจัดโลหะหนัก สีย้อม หรือสารอินทรีย์ในน้ำทิ้ง ซึ่งทำได้โดยการปล่อยน้ำทิ้งให้ไหลผ่านเม็ดของแข็งที่เป็นตัวดูดซับ เพื่อให้สารที่ต้องการกำจัดเกาะติดอยู่บนผิวของของแข็งนั้น โดยสารดูดซับที่ใช้ในโครงงานพิเศษนี้ คือคอปเปอร์ไพโรฟอสเฟต (Copper pyrophosphate) เนื่องจากเป็นของแข็งที่มีพื้นที่ผิวสูง ทำให้สามารถดูดซับสารถูกดูดซับได้ดี การเตรียมคอปเปอร์ไพโรฟอสเฟตสามารถทำได้หลายวิธี แต่ในโครงงานพิเศษนี้ใช้วิธีการเผาไหม้ของแข็ง (Solid combustion)

การดูดซับสามารถแบ่งได้ 2 ชนิด คือ

1. การดูดซับทางกายภาพ (Physisorption) เป็นการดูดซับอันเกิดมาจากแรงแวนเดอร์วาวล์

2. การดูดซับทางเคมี (Chemisorption) เป็นการดูดซับที่เกิดจากการเกิดพันธะเคมีบนผิวของสารดูดซับ

ความสามารถในการดูดซับนั้นจะขึ้นกับตัวแปรหลายชนิด ได้แก่ ภาวะของระบบที่เกิดการดูดซับ อุณหภูมิ และความดัน แต่โดยทั่วไปแล้วมักจะคำนึงถึงตัวแปรหลักๆ เพียง 2 ตัวเท่านั้น คือ อุณหภูมิและความดัน เส้นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความสามารถในการดูดซับกับความดันที่ได้จะเรียกว่า "ไอโซเทอมของการดูดซับ (Adsorption isotherm)" ซึ่งใช้อธิบายถึงความสัมพันธ์ระหว่างแอคติวิตีหรือความเข้มข้นของการดูดซับที่สมดุลและปริมาณของตัวถูกดูดซับบนพื้นที่ผิวที่อุณหภูมิคงที่ (ภาวะสมดุล หมายถึง ภาวะที่ผิวของสารดูดซับอิ่มไปด้วยสารถูกดูดซับจนไม่มีพื้นที่สำหรับสารถูกดูดซับอื่นมาเกาะแล้ว)

ไอโซเทอมของการดูดซับสามารถเกิดขึ้นได้หลายแบบ ทั้งนี้ขึ้นกับปัจจัยหลายๆอย่างด้วยกัน เช่น ชนิดของสารถูกดูดซับ ลักษณะของพื้นที่ผิวของสารดูดซับ และรูปแบบการดูดซับของสารถูกดูดซับบนผิวของสารดูดซับ ว่ามีการจับกันแบบชั้นเดียว (Mono-layer) หรือ หลายชั้น (Multi-layer) เป็นต้น โดยสมการที่สามารถใช้เพื่ออธิบายลักษณะของไอโซเทอมของการดูดซับมีอยู่หลากหลาย แต่สมการที่นิยมใช้กันมากที่สุด คือ สมการไอโซเทอมของแลงเมียร์ (Langmuir adsorption isotherm) และสมการไอโซเทอมของฟรุนดลิคช์ (Freundlich adsorption isotherm)

Langmuir adsorption isotherm

สมการของแลงเมียร์สร้างขึ้นมาโดยมีข้อกำหนด คือ การดูดซับของตัวถูกดูดซับบนพื้นผิวของตัวดูดซับเป็นแบบชั้นเดียว และมีกลไกการดูดซับที่เหมือนกัน คือมีพื้นผิวบนตัวดูดซับเป็นแบบเดียวกันทั้งหมด มีการกระจายตัวของตัวถูกดูดซับบนพื้นผิวของตัวดูดซับอย่างทั่วถึง และไม่มีแรงกระทำระหว่างตัวถูกดูดซับที่อยู่บนพื้นผิวของตัวดูดซับ ซึ่งสามารถเขียนความสัมพันธ์ได้ดังนี้

$$q = \frac{q_m k_L Ce}{1+k_L Ce} \qquad (2.1)$$

เมื่อ q คือ ความสามารถในการดูดซับซึ่งคำนวณได้จากปริมาณตัวถูกดูดซับบนพื้นผิวของตัวดูดซับต่อปริมาณของตัวดูดซับ (mg/g)

q_m คือ ความสามารถสูงสุดในการดูดซับ (mg/g)

k_L คือ ค่าคงที่การดูดซับของแลงเมียร์

Ce คือ ความเข้มข้นของสารถูกดูดซับที่ภาวะสมดุล (mg/l)

โดยเมื่อจัดสมการไอโซเทอมของการดูดซับแลงเมียร์ (สมการที่ 2.1) ให้อยู่ในรูปสมการเส้นตรงจะได้

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_m k_L Ce} + \frac{1}{q_m} \qquad (2.2)$$

ตามสมการไอโซเทอมของการดูดซับของแลงเมียร์ สามารถคำนวณหาค่าตัวแปรต่างๆได้จากการสร้างกราฟระหว่าง $\frac{1}{q}$ (แกน y) และ $\frac{1}{Ce}$ (แกน x) จะได้ กราฟเส้นตรงที่มีความชันเท่ากับ $\frac{1}{q_m k_L}$ และจุดตัดแกน y เท่ากับค่า $\frac{1}{q_m}$

Freundlich adsorption isotherm

ฟรุนดลิคช์ได้สร้างสมการสำหรับอธิบายไอโซเทอมของการดูดซับ ซึ่งใช้อธิบายกระบวนการดูดซับที่เป็นแบบผันกลับได้ และกระบวนการดูดซับไม่จำเป็นต้องเกิดขึ้นที่ผิวของวัสดุดูดซับเพียงอย่างเดียวเท่านั้น ดังนี้

$$q = k_F(C_e^{\frac{1}{n}}) \qquad : n > 1 \qquad (2.3)$$

เมื่อ k_F คือ ค่าคงที่การดูดซับของฟรุนดลิคช์

C_e คือ ความเข้มข้นของตัวถูกดูดซับที่สภาวะสมดุล (mg/l)

$\frac{1}{n}$ คือ ตัวชี้กำลังของฟรุนดลิคช์

q คือ ความสามารถในการดูดซับ ซึ่งคำนวณได้จากปริมาณตัวถูกดูดซับบนพื้นผิวตัวดูดซับต่อปริมาณของตัวดูดซับ (mg/g) ดังนี้

$$q = \frac{V(C_0 - C_e)}{W} \qquad (2.4)$$

เมื่อ C_0 คือ ความเข้มข้นของตัวถูกดูดซับในสารละลายที่เวลาเริ่มต้น (mg/l)

C_e คือ ความเข้มข้นของตัวถูกดูดซับที่เหลืออยู่ในสารละลาย ณ ภาวะสมดุล (mg/l)

V คือ ปริมาตรของสารผสม (l)

W คือ น้ำหนักของตัวดูดซับ (g)

โดยทั่วไป n จะมีค่ามากกว่าหนึ่ง หาก n เข้าใกล้ 1 สมการฟรุนดลิคช์จะเป็นไปตามกฎของเฮนรี่ (Henry's law) ที่ความสามารถในการดูดซับแปรผันตรงกับความดัน ซึ่งจะพบในช่วงต้นของ

ไอโซเทอม หาก n เข้าใกล้ ∞ จะทำให้ $q = k_F$ ซึ่งเป็นค่าคงที่ ซึ่งจะพบในช่วงท้ายของไอโซเทอม กล่าวคือ เป็นช่วงที่การดูดซับเข้าสู่สภาวะสมดุลนั่นเอง โดยเมื่อจัดสมการไอโซเทอมของการดูดซับของฟรุนดลิคช์ (สมการที่ 2.3) ให้อยู่ในรูปสมการเส้นตรงจะได้

$$\log q = \log k_F + \frac{1}{n}\log C_e \qquad (2.5)$$

ตามสมการไอโซเทอมของการดูดซับของฟรุนดลิคช์ เราสามารถคำนวณหาค่าตัวแปรต่างๆได้จากการสร้างกราฟระหว่าง $\log q$ (แกน y) และ $\log C_e$ (แกน x) จะได้ กราฟเส้นตรงที่มีความชันเท่ากับ $\frac{1}{n}$ และจุดตัดแกน y เท่ากับค่า $\log k_F$

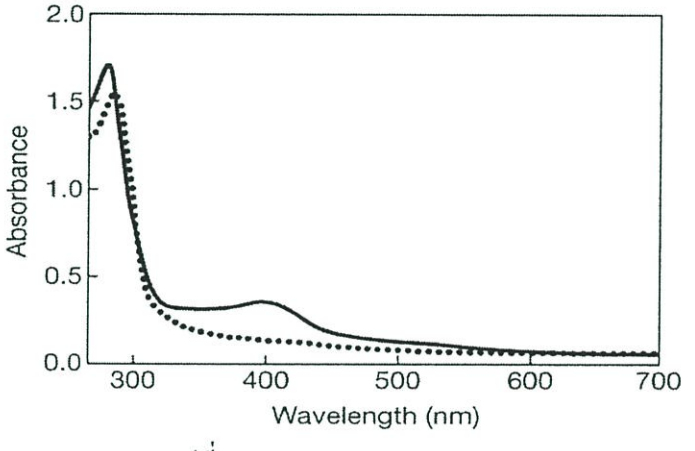
นอกจากสมการของแลงเมียร์และสมการของฟรุนดลิคช์ ยังมีสมการอื่นที่สามารถใช้อธิบายไอโซเทอมของการดูดซับ เช่น สมการของ Brunaue-Emmet-Teller (BET) ซึ่งความสัมพันธ์นี้ในปัจจุบันนิยมใช้สำหรับการหาพื้นที่ผิวของสารดูดซับ (Adsorbent surface areas)

ในโครงงานพิเศษนี้จะศึกษากระบวนการดูดซับสารละลายเมทิลีนบลู (Methylene blue) ซึ่งเป็นสีย้อมชนิดด่าง (Basic dye) ที่ละลายได้บนพื้นผิวคอปเปอร์ไพโรฟอสเฟต และทำการวิเคราะห์หาสมการไอโซเทอมของการดูดซับของสารละลายเมทิลลีนบลูบนพื้นผิวคอปเปอร์ไพโรฟอสเฟต โดยการใช้เทคนิคอัลตราไวโอเลตและวิสิเบิลสเปกโทรสโคปี (UV-VIS Spectroscopy) ในการวัดค่าการดูดกลืนแสง (Absorbance)

UV-VIS Spectroscopy

UV-VIS Spectrophotometer เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการตรวจวัดปริมาณแสงและค่าความเข้มแสง (Intensity) ในช่วงรังสียูวีและช่วงแสงขาวที่ทะลุผ่านหรือถูกดูดกลืนโดยตัวอย่างที่วางอยู่ในเครื่องมือ โดยที่ความยาวคลื่นแสงจะมีความสัมพันธ์กับปริมาณและชนิดของสารที่อยู่ในตัวอย่างซึ่งส่วนใหญ่จะเป็นสารอินทรีย์ สารประกอบเชิงซ้อนและสารอนินทรีย์ที่สามารถดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นเหล่านี้ได้

คุณสมบัติในการดูดกลืนแสงของสารเมื่อโมเลกุลของตัวอย่างถูกฉายด้วยแสงในช่วงรังสียูวีหรือแสงขาวที่มีพลังงานเหมาะสมจะทำให้อิเล็กตรอนภายในอะตอมเกิดการดูดกลืนแสงแล้วเปลี่ยนสถานะไปอยู่ในชั้นที่มีระดับพลังงานสูงกว่า เมื่อทำการวัดปริมาณของแสงที่ผ่านหรือสะท้อนมาจากตัวอย่างเทียบกับแสงจากแหล่งกำเนิดที่ความยาวคลื่นค่าต่างๆตามกฎของ Beer-Lambert ค่าการดูดกลืนแสง (Absorbance) ของสารจะแปรผันกับจำนวนโมเลกุลที่มีการดูดกลืนแสง ดังนั้นจึงสามารถใช้เทคนิคนี้ในระบุชนิดและปริมาณของสารต่างๆ ที่มีอยู่ในตัวอย่างได้ ผลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้จะแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสง (Absorbance) และค่าความยาวคลื่น (Wavelength) ซึ่งเรียกว่า Spectrum ดังรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 UV-VIS Spectrum [26]

2.4 โลหะฟอสเฟต [6,7]

โลหะฟอสเฟต เป็นสารที่สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้อย่างหลากหลาย เช่น สีเคลือบเซรามิกส์ ตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวดูดซับ สารเคลือบผิวโลหะป้องกันการกัดกร่อน และเป็นปุ๋ยที่มีความสามารถในการปลดปล่อยธาตุอาหารอย่างช้าๆ จึงนับได้ว่าเป็นสารที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม

สารโลหะฟอสเฟตมีแหล่งที่มาสำคัญ 2 แหล่ง คือ เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติ และเกิดขึ้นจากฝีมือมนุษย์ด้วยการสังเคราะห์ขึ้น หน่วยย่อยของฟอสเฟตที่มักพบ คือ Orthophosphate (PO_4^{3-}) , Hydrogenphosphate (HPO_4^{2-}) , Dihydrogenphosphate ($H_2PO_4^{-}$) , Pyrophosphate ($P_2O_7^{4-}$) และ Cyclotetraphosphate ($P_4O_{12}^{4-}$) เป็นต้น สำหรับสารแร่ฟอสเฟตที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติจะเกิด

ผ่านกลไกที่เรียกว่า กระบวนการเฟอร์ไรลิซิส (Ferrolysis process) โดยเกิดผ่านปฏิกิริยารีดักชัน (Reduction reaction) ด้วยสภาวะความเป็นกรด เบส ระยะเวลา และอุณหภูมิที่เหมาะสม ส่วนใหญ่เกิดตะกอนโลหะฟอสเฟตที่มีความสามารถละลายน้ำได้น้อยมาก เช่น $MnPO_4 \cdot H_2O$, $AlPO_4 \cdot 2H_2O$, $MgHPO_4 \cdot 2H_2O$, $MnHPO_4 \cdot 3H_2O$, $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$, $Mn_3(PO_4) \cdot 3H_2O$, $Fe_3(PO_4) \cdot 8H_2O$ และ $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ โดยจะเกิดจากการตกตะกอนระหว่างปุ๋ยฟอสเฟตที่มาจากการใส่ปุ๋ยของเกษตรกรและแร่ธาตุโลหะที่เป็นองค์ประกอบภายในดินเอง สภาวะที่เป็นกรดหรือเบสที่เหมาะสม เมื่อเกิดตะกอนแล้วทำให้ดินแข็ง เกิดภาวะเสื่อมโทรม ส่งผลให้พืชไม่สามารถดูดซับธาตุอาหารดังกล่าวไปใช้ประโยชน์ได้ [8]

สำหรับโลหะฟอสเฟตที่เกิดจากการสังเคราะห์ขึ้นจากฝีมือมนุษย์ ได้จากการสังเคราะห์ขึ้นในห้องปฏิบัติการ ซึ่งเป็นที่นิยมมากในปัจจุบัน เพราะสามารถกำหนดให้เกิดโลหะฟอสเฟตในรูปแบบตามที่ต้องการได้ ซึ่งมีผู้ที่สนใจสังเคราะห์สารในกลุ่มฟอสเฟตในรูปแบบต่างๆมากมาย เช่น ในปีคริสต์ศักราช 1995 A. Bensalem และ G. Iyer [9] ได้ทำการสังเคราะห์และหาลักษณะของสารแมกนีเซียม (II) ไฮโดรเจนฟอสเฟตไฮเดรต ($MgHPO_4 \cdot 0.78H_2O$) โดยทำการเตรียมตัวอย่าง ด้วยการทำปฏิกิริยาระหว่างแมกนีเซียมคลอไรด์เฮกซะไฮเดรต ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) และกรดฟอสฟอริก (H_3PO_4) ที่อุณหภูมิห้องโดยผสมสารทั้ง 2 ตัวในอัตราส่วนที่ต้องการในน้ำกลั่น หลังจากนั้นทำการปั่นกวนอย่างรวดเร็ว และปรับค่า pH = 6.0 โดยการเติมแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (NH_4OH) ลงไป จะมีตะกอนเกิดขึ้น แล้วนำสารละลายที่ได้ไปกรองด้วยเครื่องกรองแบบลดความดัน ล้างตะกอนด้วยน้ำร้อน และนำไปอบที่อุณหภูมิ 100 $^{\circ}C$ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จะได้ตะกอนที่มีลักษณะเป็นผงสีขาวละเอียด ซึ่งเป็นสารโลหะฟอสเฟตที่ต้องการ แล้วนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD และเครื่อง FT-IR ก็จะสามารถตรวจสอบลักษณะของสารที่สังเคราะห์ขึ้นได้ ซึ่งตะกอนที่ได้มีลักษณะคล้ายวุ้น และเมื่อตรวจสอบแล้วพบว่า สารมีระบบผลึกเป็นแบบออโทรอมบิค (Orthorhombic) มีแลตทิชพารามิเตอร์ a = 9.295 Å b = 8.038 Å , c = 10.482 Å ต่อมาในปีคริสต์ศักราช 2008 Mhamed Sadiq และคณะ [10] ได้ทำการศึกษาธรรมชาติการตกตะกอนของสารช่วยในการตกตะกอนซึ่งมีอิทธิพลต่อการสังเคราะห์แมกนีเซียมฟอสเฟต ทำได้โดยการเตรียมสารละลายแมกนีเซียมไนเตรตเฮกซะไฮเดรต ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) เข้มข้น 0.1 โมลาร์ และกรดฟอสฟอริก (H_3PO_4) เข้มข้น 0.15 โมลาร์ ผสมกันแล้วเติมน้ำกลั่น 100 cm^3 นำสารละลายที่ได้ไปปั่นกวนและปรับค่า pH ให้ได้เท่ากับ 9 ด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์

(NaOH) หรือแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (NH_4OH) จะได้ตะกอนออกมา แล้วทิ้งไว้ให้แห้งที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิ 353 K ก็จะได้ Magnesium orthophosphate (MgP) หรือ Magnesium pyrophosphate (MgPP) ตามลำดับ และในปีเดียวกัน บรรจง บุญชม และคณะ [11] ได้ทำการสังเคราะห์และศึกษาการสลายตัวทางความร้อนของ Manganese hydrogen phosphate monohydrate ($MnHPO_4 \cdot H_2O$) โดยการตกตะกอนอย่างรวดเร็ว ซึ่งใช้ Mn(c) จำนวน 0.5 กรัม ละลายในกรดฟอสฟอริก (H_3PO_4) เข้มข้น 1 M จำนวน 5 ml แล้วนำไปปั่นกวนจนได้ตะกอน ทำการกรองและล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่น ทิ้งให้แห้งในอากาศก็จะได้เป็น $MnHPO_4 \cdot H_2O$ แล้วนำสารที่ได้ไปเผาที่อุณหภูมิ 773 K จะได้เป็น Magnesium pyrophosphate ($Mn_2P_2O_7$) แล้วนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD จากการตรวจสอบพบว่าโครงสร้างผลึกของ $MnHPO_4 \cdot H_2O$ เป็นระบบผลึกแบบ orthorhombic มี space group คือ Pbca (Z = 8) และโครงสร้างผลึกของ $Mn_2P_2O_7$ เป็นระบบผลึกแบบ monoclinic มี space group คือ C2/m (Z = 4) สำหรับขนาดผลึกเฉลี่ยและแลตทิซพารามิเตอร์ของ $MnHPO_4 \cdot H_2O$ และ $Mn_2P_2O_7$ คำนวณจาก X-ray spectra ซึ่งขนาดผลึกของ $MnHPO_4 \cdot H_2O$ จะใหญ่กว่าของ $Mn_2P_2O_7$ เป็นผลมาจากกระบวนการ dehydration ซึ่งผลจากการตรวจ XRD ก็จะทำให้ทราบถึงความแตกต่างของขนาดผลึกได้

2.5 วิธีการสังเคราะห์สาร (Synthesis Method)

วิธีที่ใช้ในการสังเคราะห์สารนั้นมีอยู่มากมายหลายชนิด ซึ่งแต่ละชนิดก็มีข้อดีและข้อเสียแตกต่างกันไป ซึ่งแน่นอนว่าสารตัวเดียวกันแต่ใช้วิธีการสังเคราะห์ที่แตกต่างกัน ย่อมทำให้สมบัติทั้งทางกายภาพและทางเคมีแตกต่างกันด้วยในบางกรณี ตัวอย่างและรายละเอียดของแต่ละวิธี มีดังต่อไปนี้

2.5.1 การตกตะกอน (Precipitation) [12]

การตกตะกอน (Precipitation) เป็นเทคนิคเชิงเคมีประเภทปริมาณวิเคราะห์ (Quantitative Analysis) แบบเปียกประเภทหนึ่งที่มีมานานและนิยมนำมาใช้ในการเตรียมสารประกอบของเกลืออินทรีย์ต่าง ๆ ได้อย่างมากมาย การตกตะกอนเป็นการทำให้โมเลกุลหรือไอออนที่ละลายอยู่ในสารละลายแยกตัวออกจากสารละลาย โดยอาศัยการเติมสารเคมีที่ทำให้เกิดการตกตะกอนที่เรียกว่า

"พริซิพพิแทนท์ (Precipitant)" การตกตะกอนประกอบไปด้วยกลไกสำคัญคือ การเกิดนิวเคลียส (Nucleation) และการเติบโต (Growth) โมเลกุลหรือไอออนของสารแปลกปลอมที่ปะปนอยู่ในสารละลายโดยการเกาะแน่นอยู่กับพื้นผิวบางส่วนของอนุภาคอะตอม สามารถที่จะทำให้กลไกการเติบโตของระบบเปลี่ยนแปลงได้เสมอ นอกจากนี้การเติบโตของตะกอนตามแนวแกนของผลึกด้วยอัตราการเติบโตที่แตกต่างกัน ยังเป็นสาเหตุสำคัญที่ทำให้ตะกอนที่ได้มีรูปร่างเป็นแบบแอนไอโซโทรปี (Anisotropy) สำหรับสารโลหะฟอสเฟตนั้นอาจจะตกตะกอนในสภาวะที่เป็นกรดหรือเบสก็ได้ขึ้นกับโครงสร้างหน่วยย่อยของฟอสเฟต

2.5.2 ไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal) [13,14]

ไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal) เป็นกระบวนการในการสังเคราะห์สารเกี่ยวข้องกับการให้ความร้อนแก่ตัวทำปฏิกิริยาพวกเกลือของโลหะออกไซด์ ไฮดรอกไซด์ หรือผงโลหะต่าง ๆ ที่อยู่ในรูปของสารละลายหรือสารแขวนลอย (ปกติจะใช้น้ำ) ด้วยอุณหภูมิและความดันที่สูง ซึ่งการตกตะกอนภายใต้สภาวะดังกล่าวจะทำให้เกิดผงที่ปราศจากน้ำ (Anhydrous Powder) ที่มีลักษณะเฉพาะค่อนข้างโดดเด่นเป็นพิเศษ นอกจากนี้ผงที่ได้ยังมีขนาดอนุภาคที่เล็กมาก (โดยทั่ว ๆ ไปจะมีขนาดประมาณ 10 ถึง 12 นาโนเมตร) มีการกระจายตัวของอนุภาคน้อย ส่วนใหญ่เป็นอนุภาคของผลึกเชิงเดี่ยว มีความบริสุทธิ์สูงและเป็นเนื้อเดียวกัน เทคนิคไฮโดรเทอร์มอล มีการใช้อุณหภูมิและความดันสูงในการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งอุณหภูมิที่ใช้งานมักจะอยู่ใกล้กับบริเวณจุดเดือดกับอุณหภูมิวิกฤติของน้ำ และความดันที่ใช้จะอยู่ในช่วงประมาณ 20 เมกะพาสคัล (MPa) จึงทำการเตรียมในหม้อความดัน (Autoclave) ทำด้วยเหล็กกล้าที่มีความแข็งแกร่งทนทานและสามารถทนอุณหภูมิสูงได้ โดยปกติแล้วจะมีการบุผนังภายในของหม้อความดันด้วยเทฟลอน (Teflon) อีกชั้น เพื่อลดปัญหาด้านการกัดกร่อนของผนังหม้อความดันจากสารละลาย

2.5.3 กระบวนการเตรียมแบบโซล-เจล (Sol-gel) [15]

กระบวนการเตรียมแบบโซล-เจล (Sol-gel) เป็นกระบวนการเตรียมเชิงเคมีประเภทหนึ่งที่ได้รับความนิยมสูง เนื่องจากเป็นเทคนิคที่มีประสิทธิภาพสูงในการผลิตชิ้นงานที่มีคุณภาพ และนอกจากนี้ยังสามารถนำไปดัดแปลงประยุกต์ใช้งานในการผลิตวัสดุได้หลายรูปแบบ เช่น การผลิตตัวเร่งปฏิกิริยา

(Catalysts) ตัวดูดซับ (Adsorbents) แผ่นฟิล์มบาง (Thin films) การฉาบผิววัสดุ (Coating) เชื้อเพลิงนิวเคลียร์ (Nuclear fuel) แผ่นกรองของเส้นใยเซรามิกแก้วชนิดพิเศษ ผงขัดและวัสดุชีวภาพ (Biomaterial) คำว่า "โซล-เจล" เป็นเทอมที่มีลักษณะเฉพาะตัวและเกี่ยวโยงกับเทคนิคต่าง ๆ มากมายที่สามารถนำมาใช้เพื่อเตรียมสารที่มีความบริสุทธิ์สูง และมีความสม่ำเสมอเป็นเนื้อเดียวกันในระดับโมเลกุล โดยทั่วไปกระบวนการโซล-เจล คือกระบวนการเปลี่ยนแปลงสถานะจากของเหลวที่เรียกว่า "โซล" ซึ่งอยู่ในรูปคอลลอยด์ที่มีขนาดอนุภาคประมาณ 0.1-1 ไมโครเมตร ไปเป็นสารที่จับตัวกันแข็งเป็นวุ้นมีความหนืดสูง ซึ่งเรียกว่า "เจล" ข้อดีของเทคนิคโซล-เจล คือ มีการรวมตัวกันของทุกโมเลกุลเป็นเนื้อเดียวกัน สารประกอบที่ได้จะมีความบริสุทธิ์สูง อนุภาคขนาดเล็กละเอียด อยู่ในช่วง 20 ถึง 50 นาโนเมตร ส่งผลให้มีพื้นที่ผิวมากการเผาผลึกเพื่อให้เกิดความแน่นตัวจึงสามารถทำได้ที่อุณหภูมิต่ำ

2.5.4 การสังเคราะห์โดยเทคนิคโซโนเคมิคอล (Sonochemical) [16]

เทคนิคโซโนเคมี (Sonochemical) จะว่าด้วยการใช้อุลตร้าซาวด์กับปฏิกิริยาและกระบวนการทางเคมี กลไกการเกิดปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นนี้ ทำให้เกิดปรากฏการณ์อคูสติคคาวิเตชัน (Acoustic cavitation) คือ การเกิดการชนกันอย่างรุนแรงของฟองในของเหลวทำให้เกิดความร้อนถึงประมาณ 5,000 องศาเคลวิน ก่อให้เกิดความดันประมาณ 1,000 บรรยากาศ ก่อให้เกิดการเพิ่มความร้อน (หรือการลด) ด้วยอัตรามหาศาลมากกว่า 109 องศาเคลวินต่อวินาที และเกิดไมโครเจ็ต ที่ความเร็ว 400 กิโลเมตรต่อชั่วโมง ฟองที่เกิดคาวิเตชันเป็นฟองของสุญญากาศจะเกิดจากการที่พื้นผิวที่เคลื่อนที่เร็ว (A Fast Moving Surface) ด้านหนึ่งสวนทางกับของเหลวที่เฉื่อย (Inert Liquid) ทำให้เกิดผลต่างของความดันที่มหาศาลที่สามารถเอาชนะแรงดึงดูดภายในโมเลกุลของของเหลว คาวิเตชันอาจเกิดจากนอซเซิลเว็นจูรี่ (Nozzle Venturi) จากหัวฉีดความดันสูง จากการหมุนอย่างรวดเร็ว หรือจากการเหนี่ยวนำด้วยอุลตร้าซาวด์ ในระบบที่กล่าวมาทั้งหมดนี้ พลังงานที่ถูกใช้ (เป็นพลังงานอินพุท) จะถูกเปลี่ยนเป็นความเสียดทาน ความปั่นป่วน คลื่น และคาวิเตชัน สัดส่วนของพลังงานอินพุทที่ถูกเปลี่ยนเป็นคาวิเตชันจะขึ้นอยู่กับหลาย ๆ ปัจจัยที่อธิบายการเคลื่อนที่ของอุปกรณ์ที่ทำให้เกิดคาวิเตชัน ความเข้มของความเร่งเป็นปัจจัยหนึ่งที่มีความสำคัญมากอันหนึ่งที่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงพลังงานเป็นคาวิเตชันอย่างมีประสิทธิภาพ ความเร่งที่สูงจะก่อให้เกิดผลต่างของความดันที่มากมาย สิ่งนี้จะไปทำให้เกิดฟองสุญญากาศที่มากขึ้น แทนที่จะเกิดการเคลื่อนที่ผ่าน

ของเหลวของคลื่นอุลตร้าซาวด์ ดังนั้น ยิ่งมีความเร่งสูง ๆ ก็จะมีสัดส่วนที่สูงของพลังงานที่จะเปลี่ยนเป็นคาวิเตชัน (Cavitation)

2.5.5 การสังเคราะห์โดยวิธีการเผา (Combustion) [17]

วิธีการเผา (Combustion) หลักการทำงานจะอาศัยการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ (Redox Reaction) โดยจะมีการใช้สารจะพวกไนเตรต และเชื้อเพลิงที่เป็นสารอินทรีย์ในการเกิดปฏิกิริยาในการใช้เชื้อเพลิงที่เป็นสารอินทรีย์นั้น เมื่อเกิดการสลายตัวแล้วจะคายความร้อนออกมาในปริมาณที่สูง ซึ่งความร้อนที่ได้นี้จะนำมาใช้เป็นพลังงานในการเกิดปฏิกิริยาในเทคนิคการเผา ซึ่งข้อดีของการสังเคราะห์สารโดยวิธีการเผานี้ คือ เกิดปฏิกิริยาได้เร็วอันเป็นผลเนื่องมาจากพลังงานความร้อนที่สูง ส่วนข้อเสียของเทคนิคนี้ คือ มีความอันตรายสูงเนื่องจากเกิดการสลายตัวของเชื้อเพลิงซึ่งจะปลดปล่อยพลังงานความร้อนออกมามาก และปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นนั้นได้สารผลิตภัณฑ์ในปริมาณที่น้อย

2.5.6 การสังเคราะห์แบบการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation method) [18]

การที่เราจะสามารถนำสารโลหะมากกว่าสองชนิด เข้าไปอยู่ในตำแหน่งแลตทิชภายในโครงสร้างสารโลหะฟอสเฟตทำให้เกิดสารประกอบตัวใหม่ที่เรียกว่า ทวิโลหะฟอสเฟต (Binary metal phosphates) ได้นั้นนิยมสังเคราะห์ด้วยวิธีนี้ ซึ่งหลักการของวิธีการนี้ก็คล้ายกับวิธีการตกตะกอนธรรมดา แต่ใช้สารตั้งต้นเป็นโลหะสองชนิดโดยเตรียมเป็นสารละลายโลหะสองชนิด แล้วนำไปผสมกับแหล่งของฟอสฟอรัส พร้อมกับปรับความเป็นกรดหรือเบสให้เหมาะสมเพื่อให้เกิดตะกอน

2.6 เทคนิคการวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะ

โครงงานวิจัยนี้ได้มีการศึกษาลักษณะเฉพาะของคอปเปอร์ไพโรฟอสเฟต ($Cu_2P_2O_7$) ที่เตรียมขึ้นได้ โดยใช้เทคนิคต่างๆ ดังต่อไปนี้

2.6.1 Thermogravimetric Analysis (TGA)

TGA เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์ความเสถียรของวัสดุโดยเฉพาะพอลิเมอร์ เมื่อได้รับความร้อน โดยการวัดน้ำหนักของวัสดุที่เปลี่ยนแปลงในแต่ละช่วงอุณหภูมิด้วยเครื่องชั่งที่มีความไวสูง เทคนิคนี้เหมาะสำหรับการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงสภาพของวัสดุที่เกี่ยวข้องกับการดูดซับแก๊สหรือระเหยของน้ำ การตกผลึก (Crystallization) อันเนื่องมาจากการเปลี่ยนเฟส การแตกตัวของวัสดุ (Decomposition) ศึกษาการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชัน หรือ ปริมาณสารสัมพันธ์ (Stoichiometry)

ในการวิเคราะห์ตัวอย่าง ตัวอย่างจะถูกวางบนจานขนาดเล็ก ซึ่งเชื่อมต่อกับเครื่องชั่งละเอียดที่มีความไวต่อการเปลี่ยนแปลงสูง โดยที่ทั้งหมดจะอยู่ในเตาที่สามารถควบคุมอุณหภูมิและบรรยากาศได้ บรรยากาศภายในอาจจะเป็นแก๊สเฉื่อย เช่น ไนโตรเจน หรือแก๊สที่มีความว่องไว เช่น อากาศ หรือออกซิเจน โดยน้ำหนักของตัวอย่างที่เปลี่ยนแปลงจะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิเฉพาะของสารแต่ละชนิด โดยน้ำหนักที่หายไปนั้นเกิดมาจากการระเหย การย่อยสลาย หรือการเกิดปฏิกิริยาต่างๆ

ความสามารถในการวิเคราะห์ทดสอบด้วยเทคนิค TGA

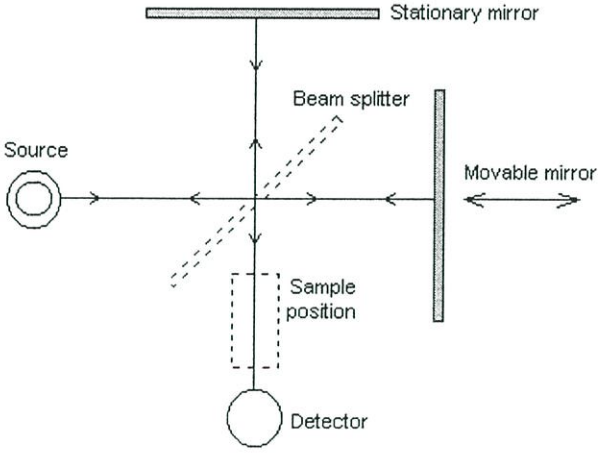
- องค์ประกอบของสาร (Composition)
- เสถียรภาพทางความร้อน (Thermal stability/decomposition)
- ปริมาณสารสัมพันธ์ที่เกิดปฏิกิริยา (Stochiometry of reaction)
- จลพลศาสตร์ของการเกิดปฏิกิริยา (Kinetics of reactions)
- กระบวนการดูด/คายพลังงาน (Desorption/adsorption processes)
- การระเหย (Evaporation) [19]

2.6.2 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)

Fourier Transform Infrared Spectrometer (FT-IR Spectrometer) เป็นเครื่องมือวิเคราะห์ขั้นสูงที่พัฒนามาจากเครื่อง IR spectrometer เพื่อให้สามารถทำงานได้รวดเร็วขึ้น มีความสามารถในการแยกสูง สามารถวิเคราะห์สารตัวอย่างที่มีในปริมาณน้อยๆ ได้

แหล่งกำเนิดคลื่นอินฟราเรดของเครื่อง FT-IR Spectrometer เป็นแท่งเซรามิกที่เผาด้วยขดลวดความร้อน ทำให้เกิดรังสีอินฟราเรดสู่กระจกเงาที่ทำด้วยโลหะขัดมัน สะท้อนคลื่นแสงสู่ส่วนสำคัญคือตัวแยกแสง (Beam Splitter) เพื่อแยกคลื่นแสงออกเป็นสองส่วนเท่าๆกัน ส่วนหนึ่งจะผ่านทะลุ

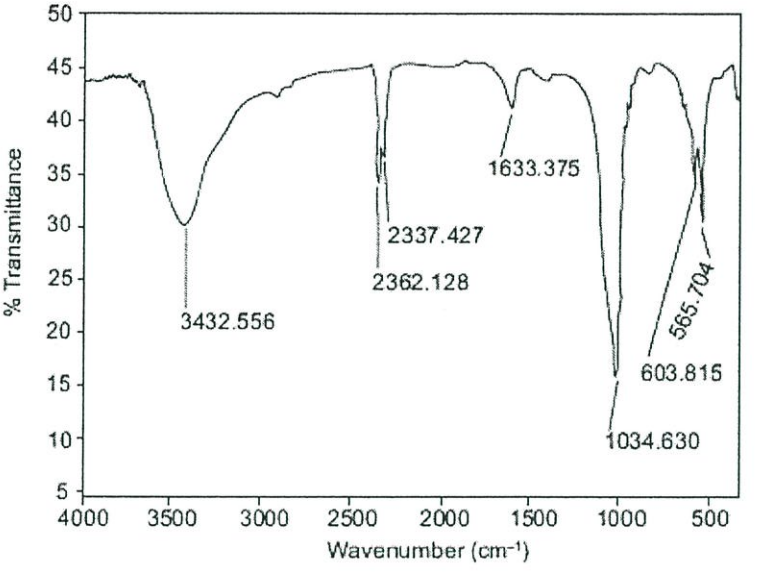
ออกไป อีกส่วนหนึ่งจะสะท้อนกลับสู่กระจกเงาที่เคลื่อนที่ได้ โดยมีแสงเลเซอร์ปรับระยะการเคลื่อนที่ของกระจกให้มีระยะและทิศทางที่คลื่นแสงทั้งสองส่วนมารวมกันเป็นลำแสงเดี่ยวผ่านไปยังสารตัวอย่าง ซึ่งเรียกระบบนี้ว่า The Michelson Interferometer ดังแสดงในรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 แสดงแผนภูมิระบบ The Michelson Interferometer [20]

คลื่นรังสีอินฟราเรดเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มองไม่เห็นด้วยตาเปล่าแต่ให้ความร้อนที่สัมผัสได้อยู่ระหว่างย่านที่มองเห็น (Visible region) กับย่านไมโครเวฟ ความยาวของคลื่นอินฟราเรดแบ่งเป็นช่วง ๆ คือ คลื่นอินฟราเรดในช่วง Wavenumber 4000-12800 ซม.$^{-1}$ (2.5-0.78 ไมโครเมตร) เป็นย่านอินฟราเรดใกล้ (Near infrared region) ช่วง Wavenumber 200-4000 ซม.$^{-1}$ (50-2.5 ไมโครเมตร) เป็นย่านอินฟราเรดกลาง (Middle infrared region) และช่วง Wavenumber 10-200 ซม.$^{-1}$ (1000-50 ไมโครเมตร) เป็นย่านอินฟราเรดไกล (Far infrared region) นักเคมีวิเคราะห์จะให้ความสนใจและใช้ประโยชน์คลื่นรังสีอินฟราเรดช่วงกลาง (Middle IR) มากกว่าคลื่นรังสีอินฟราเรดช่วงอื่นๆ

คลื่นอินฟราเรดในช่วง Wavenumber 200-4000 ซม.$^{-1}$ ซึ่งจัดเป็นแสงอินฟราเรดช่วงกลาง (Middle IR) มีความถี่ซึ่งตรงกับความถี่ของการสั่นของพันธะโควาเลนซ์ในโมเลกุลของสาร เมื่อสารตัวอย่างได้รับพลังงานจากคลื่นรังสีอินฟราเรดที่พอเหมาะจะเกิดการสั่นหรือการหมุนของพันธะของโมเลกุลทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงค่าโมเมนต์ขั้วคู่ของโมเลกุล ทำให้โมเลกุลเกิดการดูดกลืนแสง แล้ววัดแสงที่ส่งผ่านออกมา แสดงผลเป็นความสัมพันธ์ของความถี่หรือ Wavenumber กับค่าการส่งผ่านของแสง เรียกว่า อินฟราเรดสเปคตรัม (Infrared Spectrum-IR Spectrum) ดังแสดงในรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 อินฟราเรดสเปคตรัม (IR Spectrum) ของสารแคลเซียมฟอสเฟต [21]

อินฟราเรดสเปคตรัมเป็นข้อมูลเฉพาะตัวของสารแต่ละชนิด ซึ่งแตกต่างจากสารชนิดอื่น โมเลกุลที่มีพันธะต่างชนิดกันจะมีความถี่ของการดูดกลืนคลื่นต่างกัน ทำให้ทราบข้อมูลเกี่ยวกับโครงสร้างของโมเลกุลของสารนั้นๆว่ามีหมู่ฟังก์ชันอะไรบ้าง ในตำแหน่งไหน เช่นสารกลุ่มแอลกอฮอล์ จะมีพีคของพันธะ O-H อยู่ที่ประมาณ 3300-3600 ซม.$^{-1}$ หมู่เอมีน มีพีคพันธะ N-H อยู่ที่ 3500 ซม.$^{-1}$ สารเอสเทอร์ พีคของหมู่ C-O อยู่ที่ประมาณ 1000-1300 ซม.$^{-1}$ เป็นต้น เมื่อพิจารณาในรายละเอียดที่ปรากฏใน IR Spectrum พีคในช่วง 1350-4000 ซม.$^{-1}$ จะเป็นช่วงความถี่ของแถบการดูดกลืนคลื่นแสงของพันธะของหมู่ฟังก์ชันต่างๆที่ค่อนข้างคงที่ ซึ่งกำหนดเป็นย่านความถี่ของหมู่ฟังก์ชัน (Group functional region) และในช่วงประมาณ 910-1350 ซม.$^{-1}$ จะได้แถบการดูดกลืนคลื่นแสงที่มีลักษณะเป็นเอกลักษณ์เฉพาะตัว เรียกว่า ย่านรอยพิมพ์นิ้วมือ (Finger print region)

การใช้เครื่อง FT-IR Spectrometer วิเคราะห์ตัวอย่างใช้เวลาน้อยมากและไม่สิ้นเปลืองสารเคมี จึงนิยมนำมาใช้ประโยชน์ในด้านการวิเคราะห์ เพื่อการตรวจสอบสารในเชิงคุณภาพ หรือเพื่อการยืนยันสูตรโครงสร้างของสารตัวอย่าง โดยการพิจารณาเปรียบเทียบจากอินฟราเรดสเปคตรัมของสารประกอบมาตรฐานตัวอย่างที่วัดในตัวกลางชนิดเดียวกัน เมื่อนำมาเปรียบเทียบกันพีคต่อพีคถ้าตรงกันเหมือนกันย่อมแสดงว่าเป็นสารชนิดเดียวกัน เช่น การวิเคราะห์ชนิดหมึกพิมพ์บน

แผ่นกระดาษ ชนิดเส้นใยของสิ่งทอ สารเคลือบผิวภาชนะบรรจุอาหาร ตัวอย่างพอลิเมอร์ แผ่นพลาสติก เป็นต้น [22]

สำหรับโครงงานพิเศษนี้ได้ศึกษาสารคอปเปอร์ไพโรฟอสเฟตซึ่งมีองค์ประกอบหน่วยย่อยโครงสร้างไพโรฟอสเฟตแอนไอออน [23] โดยหน่วยย่อยดังกล่าวจะมีรูปแบบการสั่นพื้นฐานดังต่อไปนี้

- รูปแบบการสั่นพื้นฐานของไพโรฟอสเฟตแอนไอออน (Fundamental vibrational of pyrophosphate anion, $P_2O_7^{4-}$)

ในช่วงความยาวคลื่นรังสีอินฟราเรด 4000-400 ซม.$^{-1}$ โมเลกุลไพโรฟอสเฟตแอนไอออน ($P_2O_7^{4-}$) จะดูดซับรังสีแล้วทำให้เกิดการสั่นของพันธะ ซึ่งประกอบไปด้วย 9 อะตอม จึงสามารถแสดงรูปแบบการสั่นพื้นฐานดังนี้ คือ 3N – 6 = (3x9) – 6 = 21 (เมื่อ N คือจำนวนอะตอมภายในโมเลกุลหรือไอออนของหน่วยย่อยโครงสร้าง) ซึ่งจะเกิดการซ้อนทับกัน ทำให้สังเกตแถบการสั่นหลักๆ ได้ 6 รูปแบบ ดังแสดงในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 แสดงรูปแบบการสั่นของโมเลกุลไพโรฟอสเฟต

รูปแบบการสั่น	แถบของการสั่น (cm^{-1})
$\nu_{as}(PO_3)$	1108 s
$\nu_s(PO_3)$	1050 s
$\nu_{as}(POP)$	970 vs
$\nu_S(POP)$	763 m
$\delta(PO_3)$	580 s
δ (POP)	557 vs

โดยที่ as คือ asymmetry vs คือ very strong

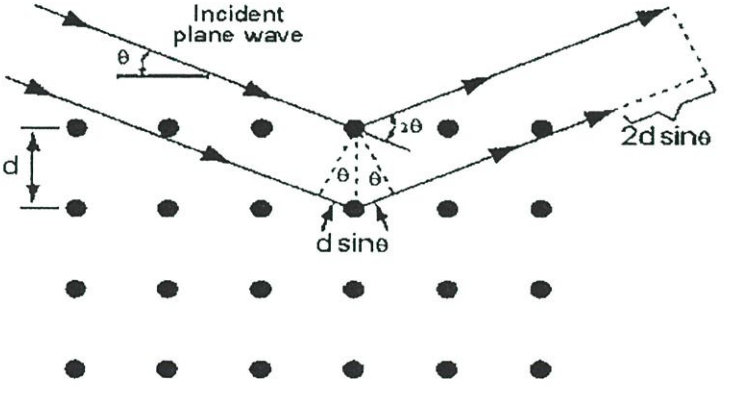
s คือ symmetry s คือ strong

m คือ medium

2.6.3 X-Ray Diffraction (XRD)

เป็นการวิเคราะห์โดยใช้หลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ตกกระทบหน้าผลึกของสารตัวอย่างที่มุมต่างๆกัน ผลการวิเคราะห์ที่ได้จะถูกนำไปเปรียบเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐานเพื่อระบุวัฏภาคองค์ประกอบของสารตัวอย่าง

วัสดุที่เป็นผลึกคือวัสดุที่มีการจัดเรียงตัวของอะตอมภายในโครงสร้างอย่างเป็นระเบียบ ซึ่งการจัดเรียงตัวของอะตอมภายในผลึกจะมีลักษณะเป็นระนาบเส้นตรงขนานกัน ซึ่งแต่ละระนาบจะอยู่ห่างกันเป็นระยะ d ซึ่งค่าระยะ d จะมีค่าแตกต่างกันไปขึ้นกับธรรมชาติของผลึก



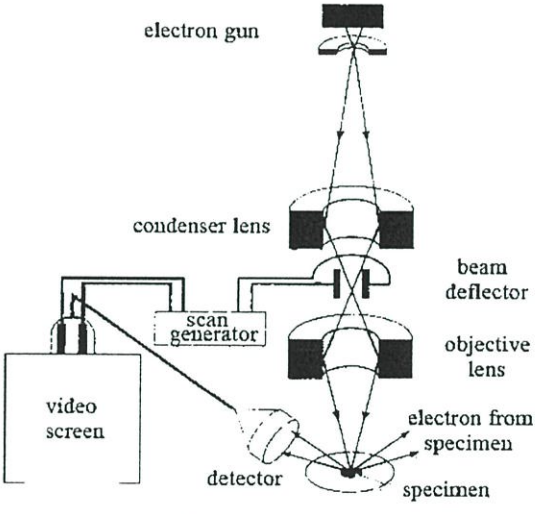
รูปที่ 2.8 Bragg's Law [25]

ในปี ค.ศ. 1912 W.H. Bragg และ W.L. Bragg ได้เสนอแนวคิดว่า เมื่อรังสีเอกซ์ตกกระทบระนาบของอะตอมภายในผลึกที่มุมตกกระทบ Theta รังสีเอกซ์บางส่วนจะเกิดการสะท้อนกลับ (เลี้ยวเบน) ที่มุมสะท้อน (Theta) เท่ากับมุมตกกระทบ ดังแสดงในรูปที่ 2.7 ซึ่งความสัมพันธ์ของค่าตัวแปรต่างๆ สามารถแสดงในรูปสมการ ดังสมการที่ (2.6) ซึ่งสมการดังกล่าว เรียกว่า "Bragg's Law"

$$n\lambda = 2d \sin\theta \qquad (2.6)$$

2.6.4 Scanning Electron Microscopy (SEM)

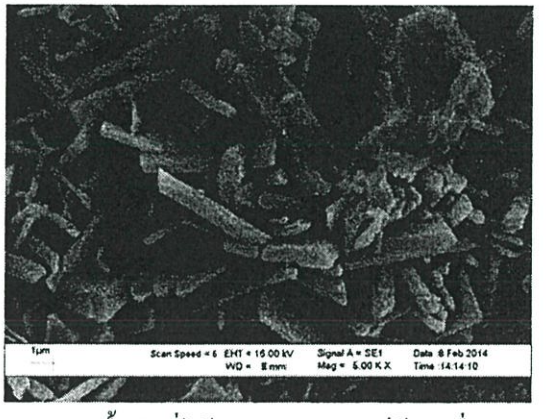
Scanning Electron Microscope (SEM) เป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่มีกำลังขยายไม่สูงเท่ากับเครื่อง TEM (เครื่อง SEM มีกำลังขยายสูงสุดประมาณ 10 นาโนเมตร) การเตรียมตัวอย่างเพื่อที่จะดูด้วยเครื่อง SEM นี้ไม่จำเป็นที่ตัวอย่างจะต้องมีขนาดบางเท่ากับเมื่อดูด้วยเครื่อง TEM ก็ได้ เพราะไม่ได้ตรวจวัดจากการที่อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ทะลุผ่านตัวอย่าง การสร้างภาพทำได้โดยการตรวจวัดอิเล็กตรอนที่สะท้อนจากพื้นผิวหน้าของตัวอย่างที่ทำการสำรวจ ซึ่งภาพที่ได้จากเครื่อง SEM นี้จะเป็นภาพลักษณะของ 3 มิติ ดังนั้นเครื่อง SEM จึงถูกนำมาใช้ในการศึกษาสัณฐานและรายละเอียดของลักษณะพื้นผิวของตัวอย่าง เช่น ลักษณะพื้นผิวด้านนอกของเนื้อเยื่อและเซลล์ หน้าตัดของโลหะและวัสดุ เป็นต้น



รูปที่ 2.9 หลักการทำงานของเครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM) [26]

หลักการทำงานของเครื่อง SEM จะประกอบด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนซึ่งทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอนเพื่อป้อนให้กับระบบ โดยกลุ่มอิเล็กตรอนที่ได้จากแหล่งกำเนิดจะถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้า จากนั้นกลุ่มอิเล็กตรอนจะผ่านเลนส์รวบรวมรังสี (Condenser lens) เพื่อทำให้กลุ่มอิเล็กตรอนกลายเป็นลำอิเล็กตรอน ซึ่งสามารถปรับให้ขนาดของลำอิเล็กตรอนใหญ่หรือเล็กได้ตามต้องการ หากต้องการภาพที่มีความคมชัดจะปรับให้ลำอิเล็กตรอนมีขนาดเล็ก หลังจากนั้นลำอิเล็กตรอนจะถูกปรับระยะโฟกัสโดยเลนส์ใกล้วัตถุ (Objective lens) ลงไปบนผิวชิ้นงานที่ต้องการศึกษา หลังจากลำอิเล็กตรอนถูก

กราดลงบนชิ้นงานจะทำให้เกิดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary electron) ขึ้น ซึ่งสัญญาณจากอิเล็กตรอนทุติยภูมินี้จะถูกบันทึก และแปลงไปเป็นสัญญาณทางอิเล็กทรอนิกส์และ ถูกนำไปสร้างเป็นภาพบนจอโทรทัศน์ต่อไป สามารถบันทึกภาพจากหน้าจอโทรทัศน์ได้เลย



รูปที่ 2.10 แสดงพื้นผิวที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง SEM [27]

ข้อดีของเครื่อง SEM เมื่อเปรียบเทียบกับเครื่อง TEM คือ ภาพโครงสร้างที่เห็นจากเครื่อง SEM จะเป็นภาพลักษณะ 3 มิติ ในขณะที่ภาพจากเครื่อง TEM จะให้ภาพลักษณะ 2 มิติ อีกทั้งวิธีการใช้งานเครื่อง SEM จะมีความรวดเร็วและใช้งานง่ายกว่าเครื่อง TEM มาก

2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

เนื่องจากในปัจจุบันโลหะหนักเป็นสารพิษที่อันตรายและส่งผลเสียอย่างมากต่อมนุษย์และสิ่งแวดล้อม จึงมีการศึกษาเกี่ยวกับการกำจัดโลหะหนักอย่างมากมาย ทั้งการดูดซับด้วยวัสดุทางชีวภาพและการดูดซับด้วยสารเคมี

FeiJi และคณะ (2012) [29] ได้ทำการศึกษาเกี่ยวกับการดูดซับไอออนของโลหะหนักโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cellulose acetate/zeolite บน fiber ซึ่ง CA/Z fiber เตรียมได้จากวิธี wet spinning method จากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปดูดซับไอออนของ Cu(II) และ Ni(II) ในสารละลายที่มีความเข้มข้นต่าง ๆ กัน พบว่าอนุภาคของซีโอไลต์จะฝังติดอยู่กับโครงร่างของ CA/Z fiber และจากโครงสร้างที่คล้ายฟองน้ำของ Fiber ส่งผลให้เกิดการแพร่ผ่านอย่างรวดเร็วของโลหะหนักเข้าสู่

รูพรุนภายในที่เชื่อมต่อกับ Adsorptive site บนซีโอไลต์ นอกจากนี้ยังพบว่าประสิทธิภาพการดูดซับ Cu(II) และ Ni(II) ที่มากที่สุดของ CA/Z fiber ที่อุณหภูมิ 298 K มีสูงถึง 28.57 และ 16.95 mg/g. ตามลำดับ และตัวเร่งปฏิกิริยา CA/Z fiber ยังสามารถแยกออกจากสารละลายได้ง่ายภายหลังจากการดูดซับสิ้นสุดลง โดยไม่มีการสูญหายไปหลังจากการดูดซับอีกด้วย

นอกจากนี้ยังมีการศึกษาเกี่ยวกับสารในกลุ่มของโลหะฟอสเฟต ซึ่งเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม ซึ่งในโครงงานวิจัยนี้ก็จะสนใจสารในกลุ่มของโลหะฟอสเฟตด้วยเช่นกัน เพื่อศึกษาประสิทธิภาพ ลักษณะ และความสามารถในการดูดซับโลหะหนัก

B. Lucheva และคณะ (2005) [30] ได้ทำการวิจัยเกี่ยวกับการสังเคราะห์คอปเปอร์ฟอสฟอรัสอัลลอยด์ (Cu-P alloys) จากคอปเปอร์ฟอสเฟต ($Cu_3(PO_4)_2$)โดยตรงผ่านวิธีคาร์โบเทอร์มอลรีดักชัน (Carbothermal reduction) ซึ่งจะสังเคราะห์คอปเปอร์ฟอสเฟตโดยตรงผ่านปฏิกิริยาของคอปเปอร์ (II) ออกไซด์และกรดฟอสฟอริก (H_3PO_4) ตรวจสอบกลไกคาร์โบเทอร์มอลรีดักชัน (Carbothermal reduction) ของคอปเปอร์ฟอสเฟตกับถ่าน (Charcoal) ด้วยเทคนิค Thermogravimetric/Differential Thermal Analysis (TG-DTA) และ X-rayDiffraction (XRD) การรีดักชัน (Reduction) จะทำ 2 ขั้นตอน คือ ขั้นแรก คอปเปอร์ออกไซด์จะถูกรีดิวซ์ไปเป็นโลหะทองแดง (Metallic copper) ที่อุณหภูมิ 350-400 °C ขั้นที่สอง คือ ทำการรีดักชัน (Reduction) P_2O_5 ไปเป็นฟอสฟอรัสขั้นต้น (Elementary phosphorus) และเป็นสารละลายในคอปเปอร์ที่อุณหภูมิมากกว่า 650 °C เพื่อหลีกเลี่ยงการสูญเสียฟอสฟอรัสที่มีคุณภาพของคอปเปอร์หรือคอปเปอร์ออกไซด์ที่ถูกเพิ่มในคอปเปอร์ฟอสเฟตในขั้นเริ่ม ผลที่ได้ คือ เทคโนโลยีการผลิตคอปเปอร์ฟอสฟอรัสอัลลอยด์ (Cu-P alloys)ได้รับการพัฒนา ซึ่งพบว่ามีฟอสฟอรัสในอัลลอยด์ 7 - 12.5 % และพวกเขายังประสบความสำเร็จในการประยุกต์ใช้โลหะที่ไม่ใช่เหล็ก (Non-ferrous metallurgy) สำหรับการดีออกซิเดชัน (Deoxidation) คอปเปอร์อัลลอยด์และการดัดแปลงอลูมิเนียมอัลลอยด์

และโลหะกลุ่มฟอสเฟตที่มีความสำคัญและมีบทบาทอย่างมากในโครงงานวิจัยนี้ก็คือกลุ่มไพโรฟอสเฟต ซึ่งได้มีงานวิจัยมากมายที่สนใจศึกษาเกี่ยวกับสารในกลุ่มไพโรฟอสเฟตนี้

D.Bradova. และคณะ (1988) [31] ได้ศึกษากลไกการสลายตัวทางความร้อนของ $CoHPO_4 \cdot 1.5H_2O$ ด้วย platinum crucicles ชนิดต่าง ๆ คือ (A) multiplate sample holder, (B) open crucible, (C) crucible with a lid และ (D) a labyrinth crucible เพื่อสังเคราะห์ผลึกเบตาโคบอลต์ (II)

ไพโรฟอสเฟต (ß-$Co_2P_2O_7$) โดยทดสอบภายใต้สภาวะไอโซเทอร์มอลกับไอโซบาริก คือในขั้นตอนแรกสาร $CoHPO_4 \cdot 1.5H_2O$ เกิดการสลายตัวให้โมเลกุลของน้ำ 1 โมเลกุล แต่อุณหภูมิที่เกิดการสลายตัวในขั้นตอนนี้จะแตกต่างกันไปตาม crucicles ชนิดต่าง ๆ ที่ใช้ คือ 208 °C (A), 212 °C (B), 216 °C (C) และ 220 °C (D) ซึ่งสามารถสรุปได้ว่าอุณหภูมิของการสลายตัวแปรเปลี่ยนตามการลดลงของความดันย่อยของไอน้ำภายใน crucible การสูญเสียน้ำส่วนสุดท้ายของโมเลกุล $CoHPO_4 \cdot 1.5H_2O$ เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาการควบแน่นทำให้เกิดเป็น $Co_2P_2O_7$ ซึ่งเกิดขึ้นที่อุณหภูมิประมาณ 300 °C และสิ้นสุดที่ประมาณ 500 °C โดยสามารถสรุปเป็นปฏิกิริยาได้ดังนี้

$$2\ CoHPO_4 \cdot 1.5H_2O \xrightarrow[-2H_2O]{190-200\ ^\circ C} 2\ CoHPO_4 \cdot 0.5H_2O \qquad (2.7)$$

$$2\ CoHPO_4 \cdot 0.5H_2O \xrightarrow[-H_2O]{220-300\ ^\circ C} 2\ CoHPO_4 \qquad (2.8)$$

$$2\ CoHPO_4 \xrightarrow[-H_2O]{300-480\ ^\circ C} Co_2P_2O_7\ (amorph.) \qquad (2.9)$$

$$Co_2P_2O_7\ (amorph.) \xrightarrow[crystallization]{500\ ^\circ C} ß\text{-}Co_2P_2O_7 \qquad (2.10)$$

J.G. Rabatin et al. (1960) [32] ศึกษาการสลายตัวทางความร้อนของแคลเซียมไฮโดรเจน-ฟอสเฟตไดไฮเดรต ($CaHPO_4 \cdot 2H_2O$) เพื่อสังเคราะห์แคลเซียม (II) ไพโรฟอสเฟต ($Ca_2P_2O_7$) จากเทอร์โมแกรมที่ได้ อธิบายได้ว่า $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ นั้นเริ่มเกิดการสูญเสียโมเลกุลของน้ำสองโมเลกุลแรกที่อุณหภูมิ 135 °C และสูญเสียอีกหนึ่งโมเลกุลที่อุณหภูมิประมาณ 430 °C เพื่อเปลี่ยนโครงสร้างเป็นไพโรฟอสเฟต ซึ่งแสดงขั้นตอนการสลายตัวได้ดังสมการ

$$CaHPO_4 \cdot 2H_2O \xrightarrow{135\ ^\circ C} CaHPO_4 + 2H_2O \qquad (2.11)$$

$$2CaHPO_4 \xrightarrow{430\ ^\circ C} Ca_2P_2O_7 + H_2O \qquad (2.12)$$

ShaohuaLuo. และคณะ (2003) [33] ศึกษาการเตรียมเททระโกนัลแบเรียมไททาเนตขนาดนาโน (Nanosized tetragonal barium titanate) โดยวิธีการเผาไหม้ (Combustion)โดยใช้

อุณหภูมิต่ำ (Low-temperature combustion synthesis process , LCS) ตามการคำนวณความร้อนเชิงเคมีตามทฤษฎี Propellant chemistry theory อัตราส่วนโดยโมลที่เหมาะสมของสารตั้งต้นกับ $Ba(NO_3)_2$ –$TiO(NO_3)2$ –citric acid–NH_4NO_3 มีผลต่อคุณสมบัติของผลิตภัณฑ์สุดท้าย ผลการศึกษาพบว่า Tetragonal $BaTiO_3$ ที่มีความบริสุทธิ์สูงจะมีจุดเผาไหม้ที่ต่ำ (ประมาณ 300 °C) และผงผลึกมีขนาดน้อยกว่า 50 นาโนเมตร โครงสร้างของผลึก ขนาดผลึกและสัณฐานวิทยาวิเคราะห์โดยเทคนิค XRD, SEM และ TEM

บทที่ 3

วิธีดำเนินงานวิจัย

3.1 สารเคมี

1. คิวปริกคาร์บอเนต($CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$)(AR , Loba chemie)
2. ไดแอมโมเนียมไฮโดรเจนฟอสเฟต($(NH_4)_2HPO_4$)(AR, Fisher Chemical)
3. สารละลายเมทิลีนบลู

3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ

1. ชุดเครื่องแก้ว
2. เครื่องชั่งความละเอียด 4 ตำแหน่ง(AND) GR-200 บริษัท A&D company ประเทศญี่ปุ่น
3. เครื่องกรองแบบลดความดัน (Ultrafiltration)Model WJ-20 Serial no. 1YS94S บริษัท SIBATA ประเทศญี่ปุ่น
4. กระดาษกรอง (Filter paper) 5C (70mm.) บริษัท Advance Toyo Kaisha,Ltd. ประเทศญี่ปุ่น
5. เตาอบ (Oven) Serial no.8 502.0552 บริษัท MEMMERT ประเทศญี่ปุ่น
6. เตาเผา (Furnance)Controller B 170 บริษัท Naber therm ประเทศเยอรมัน
7. โถดูดความชื้น (Desiccator)
8. เครื่องอัดเม็ด
9. โกร่งบดสาร (Mortar)
10. เครื่องวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อน (Thermogravimetric Analysis, TGA) บริษัท Perkin Elmer instruments รุ่น Pyris 1
11. เครื่องวิเคราะห์สารด้วยระบบอินฟราเรด (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR)บริษัทPerkin Elmer model Spectrum GX
12. เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffactometer, XRD)บริษัท BRUCKER AG รุ่น D8 ADVANCE
13. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM)บริษัท LEO รุ่น LEO 1455VP

14. เครื่องวัดการดูดกลืนแสง (UV-VIS Spectrophotometer) Thermo scientific genesys 10s UV-VIS spectrophotometer

3.3 การเตรียมคอปเปอร์ไพโรฟอสเฟต

3.3.1 การเตรียมด้วยวิธีการเผาไหม้ของแข็ง (Solid combustion)

จากปฏิกิริยา

$$CuCO_3{\cdot}Cu(OH)_2(s) + 2(NH_4)_2HPO_4(s) \rightarrow Cu_2P_2O_7(s) + CO_2(g) + 4NH_3(g) + 4H_2O(g) \quad (3.1)$$

ซึ่งการเตรียม $Cu_2P_2O_7$ ด้วยวิธีนี้มีขั้นตอนดังนี้

1. ชั่งคิวปริกคาร์บอเนตและไดแอมโมเนียมไฮโดรเจนฟอสเฟตตามอัตราส่วนโดยโมลเท่ากับ 1:2 บดผสมให้เข้ากัน

2. ทดสอบสมบัติทางความร้อนของสารด้วยเทคนิค TGA เพื่อหาอุณหภูมิสำหรับการเผา จากนั้นนำไปตรวจสอบด้วยเทคนิค FT-IR , XRD และ SEM

3.4 การทดสอบการดูดซับสารละลายเมทิลีนบลู

3.4.1 การสร้างกราฟมาตรฐานด้วยสารละลายเมทิลีนบูล

1. เตรียมสารละลายมาตรฐานเมทิลีนบลูที่ความเข้มข้น 5 ความเข้มข้น คือ 1 , 2 , 3 , 4 และ 5 ppm ปริมาตร 50 ml โดยเจือจางจากสารละลายเมทิลีนบูลเข้มข้น 100 ppm ปิเปตมา 0.5 , 1 , 1.5 , 2 และ 2.5 ml ตามลำดับ ทำการปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่น

2. ทำการวัดค่าการดูดกลืนแสงโดยใช้เครื่องวัดการดูดกลืนแสง (UV-VIS Spectrophotometer) ซึ่งวัดที่ความยาวคลื่น 660 นาโนเมตร และใช้น้ำกลั่นเป็นสารละลายไร้ตัวอย่าง (Blank)

3. บันทึกค่าที่ได้และสร้างกราฟมาตรฐาน โดยแกน y เป็นค่าการดูดกลืนแสง และแกน x เป็นค่าความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลู

3.4.2 การดูดซับสารละลายเมทิลีนบลูด้วยคอปเปอร์ไพโรฟอสเฟต

1. เตรียมสารละลายเมทิลีนบลูที่มีความเข้มข้น 5 ความเข้มข้น คือ 1 , 2 , 3 , 4 และ 5 ppm ปริมาตร 50 ml โดยเจือจางจากสารละลายมาตรฐานเมทิลีนบลูเข้มข้น 100 ppm ปิเปตมา 0.5 , 1 , 1.5 , 2 และ 2.5 ml ปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่น จากนั้นถ่ายสารละลายลงในขวดรูปชมพู่ ขนาด 250 ml

2. ชั่งคอปเปอร์ไพโรฟอสเฟต 0.1 กรัม จำนวน 5 ตัวอย่าง ใส่ลงในขวดรูปชมพู่ที่มีสารละลายเมทิลีนบลูที่มีความเข้มข้นต่างๆ ขวดละ 1 ตัวอย่าง

3. ปิดจุกและนำขวดรูปชมพู่ไปเขย่าบนเครื่องเขย่าเป็นเวลา 45 นาที ด้วยความเร็วรอบ 180 รอบต่อนาที

4. นำสารละลายในขวดรูปชมพู่มากรองด้วยเครื่องกรองแบบลดความดันเพื่อแยกคอปเปอร์ไพโรฟอสเฟตออก

5. นำสารละลายที่ได้จากแต่ละขวดมาทำการวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 660 นาโนเมตรโดยใช้เครื่องวัดการดูดกลืนแสง (UV-VIS Spectrophotometer)

3.5 การตรวจสอบเอกลักษณ์ (Characterization)

3.5.1 วิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อนด้วยวิธีเทอร์โมกราวิเมทริก (TGA)

วิเคราะห์ด้วยเครื่อง TGA อาศัยสมบัติเชิงความร้อนของวัตถุต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ โดยใช้การวัดการเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักด้วยเครื่องชั่งที่มีความไวและละเอียดสูงในสภาวะแวดล้อมที่กำหนด สามารถวิเคราะห์หาจุดหลอมเหลว, การสูญเสียน้ำหนัก, หาสารเจือปนในตัวอย่าง รวมไปถึงวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงเฟสของตัวอย่างเมื่อได้รับความร้อนได้อีกด้วย ซึ่งแสดงผลเป็นกราฟการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักต่ออุณหภูมิ

3.5.2 วิเคราะห์การตรวจสอบเอกลักษณ์พื้นฐานของการสั่นของสาร (FT-IR)

วิเคราะห์ด้วยเครื่อง FT-IR ซึ่งเป็นเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์วัสดุที่เป็นสารอินทรีย์และอนินทรีย์ เทคนิคนี้เป็นวิธีการทาง spectroscopy ชนิดหนึ่งที่อาศัยการดูดกลืนแสงของสารในย่าน

ความถี่ของแสง ซึ่งโดยการวิเคราะห์โครงสร้างสารจะอาศัยการดูดกลืนที่แตกต่างกันของแต่ละโมเลกุล ซึ่งแต่ละชนิดจะมีการดูดกลืนช่วงคลื่นอินฟราเรดที่แตกต่างกันโดยช่วง wavenumber 4000-1500 ซม.$^{-1}$ จะเป็นช่วงที่บ่งบอกถึงหมู่ฟังก์ชันของโมเลกุล นอกจากนั้นยังเป็นช่วง the fingerprint region ซึ่งจะมีลักษณะของสเปกตรัมที่เฉพาะเจาะจงของสารแต่ละตัว

3.5.3 วิเคราะห์ลักษณะผลึกและอัณฐานด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)

วิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD อาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ตกกระทบหน้าผลึกของสารตัวอย่างที่มุมต่างๆกัน ผลการวิเคราะห์ที่ได้จะถูกนำไปเปรียบเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน เพื่อระบุวัฏภาคองค์ประกอบของสารตัวอย่าง ซึ่งเป็นการตรวจสอบพิสูจน์เอกลักษณ์ ที่ไม่ทำลายสารตัวอย่าง (Non-destructive)

3.5.4 วิเคราะห์ลักษณะสัณฐานของสารในระดับจุลภาค (SEM)

วิเคราะห์ด้วยเครื่อง SEM อาศัยลำแสงอิเล็กตรอนที่เกิดจากการให้ความร้อนที่ขั้วแคโทด ยิงไปยังพื้นที่ผิววัตถุ เมื่อลำแสงอิเล็กตรอนไปกระตุ้นให้วัตถุเกิดพลังงานมากขึ้น วัตถุจะคายพลังงานออกมาในลักษณะลำแสงอิเล็กตรอน Back Scatter Electron

บทที่ 4

ผลการทดลองและอภิปรายผล

ในการเตรียมคอปเปอร์ไพโรฟอสเฟต ($Cu_2P_2O_7$) โดยวิธีการเผาไหม้ของแข็ง(Solid combustion) ซึ่งเป็นวิธีที่ง่ายและสะดวกรวดเร็ว ในบทนี้ได้นำเสนอผลการทดลองที่ได้จากการเตรียมคอปเปอร์ไพโรฟอสเฟต รวมถึงผลการพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารที่เตรียมได้ ได้แก่ สมบัติทางความร้อนด้วยเครื่องวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อน (Thermogravimetric Analysis, TGA) โครงสร้างและองค์ประกอบของโมเลกุลด้วยเครื่องตรวจวัดสารระเหยอินทรีย์และอนินทรีย์ในบรรยากาศด้วยระบบอินฟราเรด(Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR) โครงสร้างผลึกด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์(X-ray Diffractometer, XRD) การตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด(Scanning Electron Microscopy, SEM) และวิเคราะห์พฤติกรรมการดูดซับด้วยเทคนิคอัลตราไวโอเลตและวิสิเบิลสเปกโทรสโคปี (UV-VIS Spectroscopy) โดยมีรายละเอียดตามลำดับต่อไปนี้

4.1 การเตรียมคอปเปอร์ไพโรฟอสเฟตจากวิธีการเผาไหม้ของแข็ง (Solid combustion)

4.1.1 การเตรียมคอปเปอร์ไพโรฟอสเฟต

การเตรียมสารสำหรับโครงงานพิเศษนี้ เพื่อใช้ในการเตรียมคอปเปอร์ไพโรฟอสเฟตด้วยวิธีการเผาไหม้ของแข็ง (Solid combustion) ใช้สารเคมีดังตารางที่ 4.1 เมื่อเตรียมได้แล้วนำมาผ่านกระบวนการเผา (Calcination) ที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จะได้คอปเปอร์ไพโรฟอสเฟต($Cu_2P_2O_7$) โดยปฏิกิริยาที่เตรียมคอปเปอร์ไพโรฟอสเฟต($Cu_2P_2O_7$) ด้วยวิธีการเผาไหม้ของแข็ง (Solid combustion) แสดงดังสมการที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 ตารางแสดงสารเคมีที่ใช้ในการเตรียมคอปเปอร์ไพโรฟอสเฟต

วิธีการสังเคราะห์	สารตั้งต้น	แหล่งฟอสเฟต
Combustion	$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$	$(NH_4)_2HPO_4$

$$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2\,(s) + 2(NH_4)_2HPO_4\,(s) \longrightarrow Cu_2P_2O_7\,(s) + 4H_2O\,(g) + CO_2\,(g) + 4NH_3\,(g) \quad (4.1)$$

จากการเตรียมคอปเปอร์ไพโรฟอสเฟต ($Cu_2P_2O_7$) สรุปผลที่ได้ดังตารางที่ 4.2

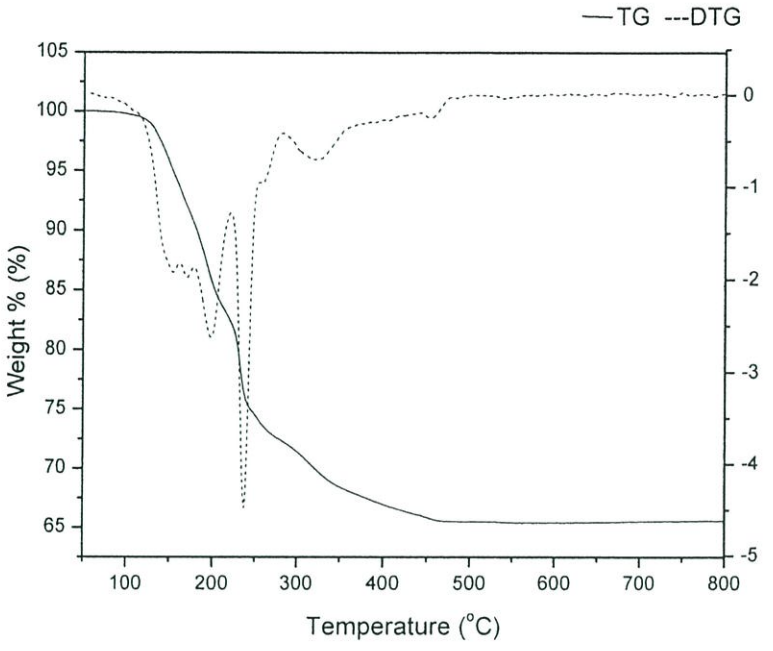
ตารางที่ 4.2 ตารางแสดงปริมาณและร้อยละผลผลิต (%yield) ของคอปเปอร์ไพโรฟอสเฟตที่เตรียมได้

ผลิตภัณฑ์	น้ำหนักสารหลังเผา (g)	น้ำหนักสารทางทฤษฎี (g)	ร้อยละผลิตภัณฑ์
$Cu_2P_2O_7$	2.51	3.01	83.39

จากตารางที่ 4.2 พบว่าร้อยละผลผลิตของคอปเปอร์ไพโรฟอสเฟตเท่ากับ 83.39 ซึ่งอาจเกิดจากขั้นตอนในการทดลองที่ส่งผลให้ร้อยละผลผลิตได้น้อยกว่าในทางทฤษฎี โดยในขั้นตอนหลังจากอบสารเรียบร้อยแล้วอาจจะยังมีความชื้นอยู่ เมื่อนำไปชั่งอาจจะได้น้ำหนักมากกว่าความเป็นจริง ซึ่งเมื่อนำสารไปเผาทำให้สูญเสียโมเลกุลของน้ำไป ดังนั้นหลังจากการชั่งน้ำหนักสารหลังเผาทำให้ได้น้ำหนักผลิตภัณฑ์น้อยกว่าน้ำหนักทางทฤษฎี

4.1.2 การวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อนด้วยวิธีเทอร์โมกราวิเมทริก (Thermogravimetric Analysis, TGA)

การวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยสมบัติทางความร้อนด้วยวิธีเทอร์โมกราวิเมทริก Thermogravimetric Analysis (TGA) ทำให้ทราบการสูญเสียน้ำหนักและการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง โดยข้อมูลดังกล่าวนำมาใช้กำหนดช่วงอุณหภูมิในการเผาของสารผสมระหว่างคิวปริกคาร์บอเนตกับไดแอมโมเนียมไฮโดรเจนฟอสเฟต



รูปที่ 4.1 กราฟแสดงการสลายตัวทางความร้อนในการเกิดปฏิกิริยาและการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของ $Cu_2P_2O_7$ ที่เตรียมจากวิธีการเผาไหม้ของแข็ง (Solid combustion)

จากรูปที่ 4.1 พบว่ามีการสูญเสียน้ำหนักทั้งหมด 4 ช่วง ช่วงที่ 1 มีการสูญเสียน้ำหนักที่อุณหภูมิระหว่าง 50-200 °C คิดเป็นร้อยละ 13.804 ซึ่งเกิดจากการสลายตัวของไดแอมโมเนียมไฮโดรเจน-ฟอสเฟต ดังสมการ (4.2) และ (4.3)

$$2(NH_4)_2HPO_4 \rightarrow 2NH_4H_2PO_4 + 2NH_3 \quad (4.2) \quad [34]$$

$$2NH_4H_2PO_4 \rightarrow 2H_3PO_4 + 2NH_3 \quad (4.3) \quad [34]$$

ช่วงที่ 2 มีการสูญเสียน้ำหนักที่อุณหภูมิระหว่าง 200-240 °C คิดเป็นร้อยละ 9.65 ซึ่งเกิดจากการสลายตัวของคิวปริกคาร์บอเนต ดังสมการ (4.4)

$$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2 \rightarrow 2CuO + CO_2 + H_2O \quad (4.4) \quad [35]$$

ช่วงที่ 3 มีการสูญเสียน้ำหนักที่อุณหภูมิระหว่าง 240-340 ^{o}C ซึ่งเกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่างกรดฟอสฟอริกกับคอปเปอร์ออกไซด์ ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้มาจากสมการที่ (4.3) และ (4.4) ตามลำดับ โดยการสูญเสียน้ำหนักคิดเป็นร้อยละ 7.151 ดังสมการ (4.5)

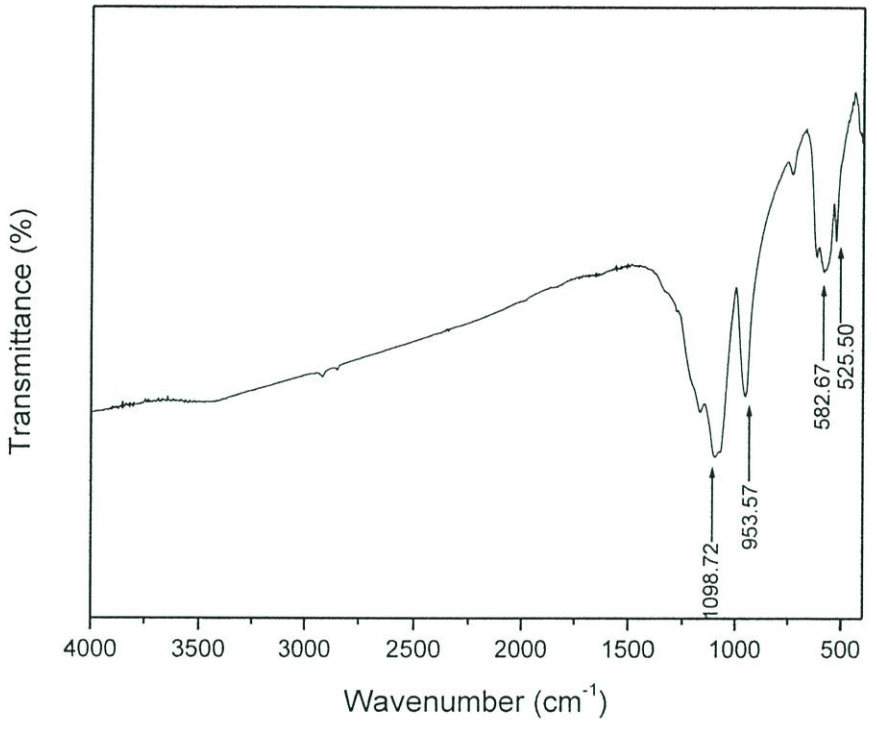
$$2CuO + 2H_3PO_4 \rightarrow 2CuHPO_4 + 2H_2O \qquad (4.5)$$ [36]

ช่วงที่ 4 มีการสูญเสียน้ำหนักที่อุณหภูมิระหว่าง 340-800 ^{o}C คิดเป็นร้อยละ 4.258 ซึ่งเกิดคอปเปอร์ไพโรฟอสเฟต ดังสมการ (4.6)

$$2CuHPO_4 \rightarrow Cu_2P_2O_7 + H_2O \qquad (4.6)$$

4.1.3 การตรวจสอบเอกลักษณ์พื้นฐานของการสั่นของสาร (FT-IR)

ผลการบันทึกสเปกตราของคอปเปอร์ไพโรฟอสเฟตแสดงดังรูปที่ 4.2 มีรูปแบบการสั่นของคอปเปอร์ไพโรฟอสเฟต ($Cu_2P_2O_7$) ที่มีหน่วยย่อยของโครงสร้างเป็นไพโรฟอสเฟตแอนไอออน ($P_2O_7^{4-}$) จะแสดงเอกลักษณ์การสั่นคือ การยืดหดแบบไม่สมมาตร (asymmetric stretching) ของ PO_3 และ POP การยืดหดแบบสมมาตร (asymmetric stretching) ของ POP การสั่นแบบโค้งงอ (Bending) ของ PO_3 และการสั่นแบบส่าย (wagging) ของ PO_3 [17]

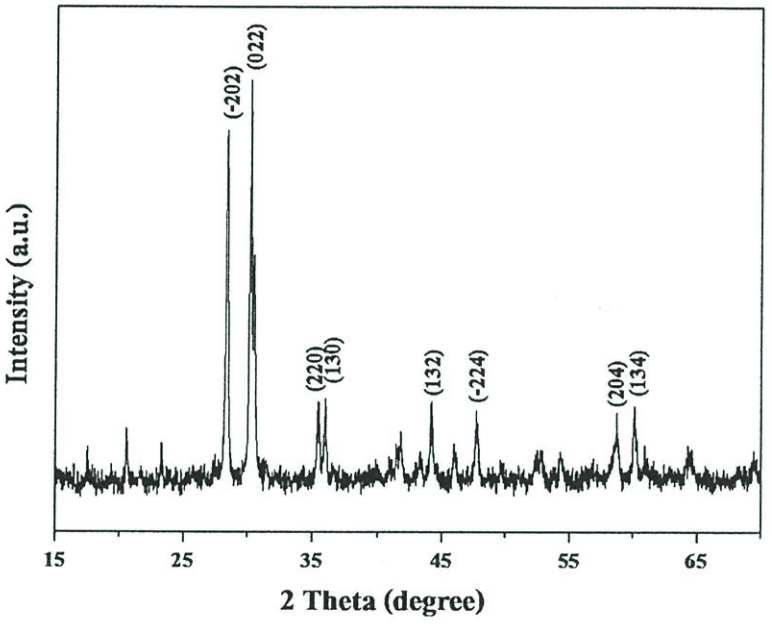


รูปที่ 4.2 สเปกตรา FT-IR ของอนุพันธ์ทางความร้อน $Cu_2P_2O_7$ ซึ่งเตรียมโดยวิธีการเผาไหม้ของแข็ง (Solid combustion) จาก $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$+ $(NH_4)_2HPO_4$

สเปกตรา FT-IR ของคอปเปอร์ไพโรฟอสเฟตที่เตรียมได้จากวิธีการเผาไหม้ของแข็ง(Solid combustion) แสดงดังรูป 4.2 ที่มีหน่วยย่อยของโครงสร้างเป็นไพโรฟอสเฟตแอนไอออน ($P_2O_7^{4-}$) แถบการสั่นจะพบที่เลขคลื่น 1098.72 ซม.$^{-1}$ และ 953.57 ซม.$^{-1}$ ซึ่งเป็นแถบการสั่นแบบยืดหดแบบไม่สมมาตร (asymmetric stretching) ของพันธะ PO_3 และการยืดหดแบบไม่สมมาตร (asymmetric stretching) ของพันธะ POP ตามลำดับ การสั่นแบบโค้งงอ (Bending) ของPO_3 จะพบที่เลขคลื่น 582.67 ซม.$^{-1}$ ส่วนเลขคลื่นที่ 525.50 ซม.$^{-1}$ เป็นการสั่นแบบโค้งงอ (Bending) ของ POP จากรูปแบบการสั่นที่แสดงเป็นรูปแบบการสั่นของหน่วยย่อยไพโรฟอสเฟตแอนไอออน ($P_2O_7^{4-}$) แสดงว่าเป็นรูปแบบการสั่นของคอปเปอร์ไพโรฟอสเฟต

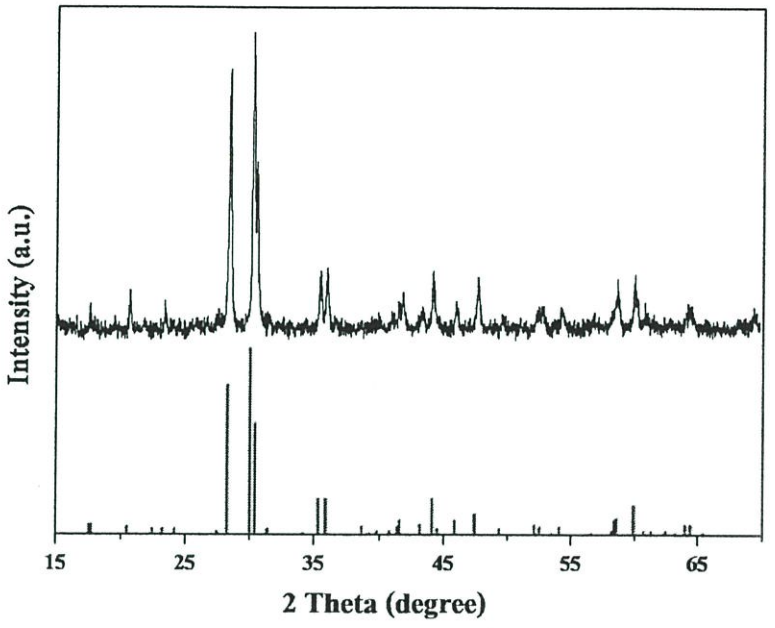
4.1.4 การวิเคราะห์ลักษณะผลึกและอสัณฐานด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD)

เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction technique) เป็นเทคนิคที่อาศัยหลักการเลี้ยวเบนและการกระเจิงของรังสีเอกซ์ภายในเนื้อวัสดุ เครื่องมือที่ใช้คือเครื่องเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกโตมิเตอร์ (X-ray Diffractometer) เมื่อนำสารที่เตรียมได้จากวิธีการเผาไหม้ของแข็งมาตรวจสอบ ได้รูปแบบ XRD แสดงดังรูปที่ 4.3



รูปที่ 4.3 การวิเคราะห์ลักษณะผลึกและอสัณฐานด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ของสาร $Cu_2P_2O_7$ ที่เตรียมจากวิธีการเผาไหม้ของแข็ง (Solid combustion)

จากรูปที่ 4.3 ผล XRD ของสารคอปเปอร์ไพโรฟอสเฟตที่เตรียมได้จากวิธีการเผาไหม้ของแข็ง (Solid combustion) โดยจะพบพีคหลัก (2θ) คือ 28.42 , 30.18 , 35.46 , 35.99 , 44.09 และ 60.09 ซึ่งใกล้เคียงกับข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 44-0182 ดังรูปที่ 4.4



รูปที่ 4.4 การวิเคราะห์ลักษณะผลึกและอสัณฐานด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ของสาร $Cu_2P_2O_7$ จากวิธีการเผาไหม้ของแข็ง เทียบกับกราฟข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 44-0182

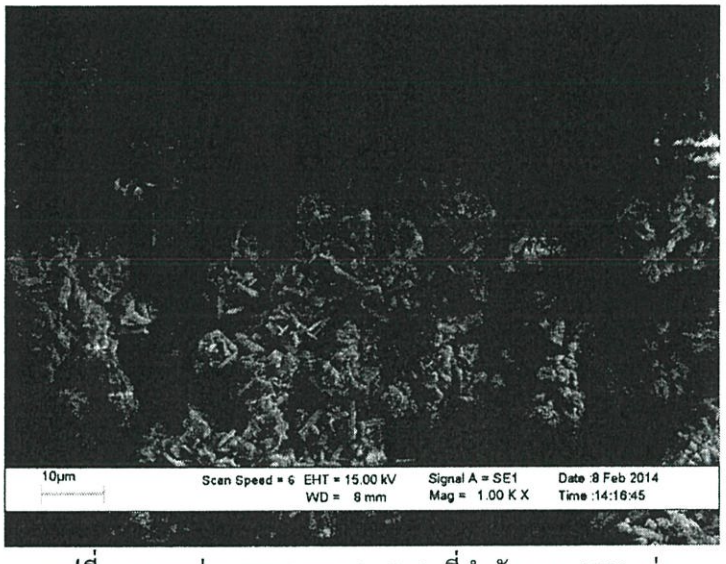
จากรูปที่ 4.4 เมื่อนำรูปแบบ XRD ของสารคอปเปอร์ไพโรฟอสเฟตเปรียบเทียบกับข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 44-0182 พบว่ามีพีคที่ปรากฏใกล้เคียงกัน แสดงว่าสารคอปเปอร์ไพโรฟอสเฟตสามารถเตรียมได้จากวิธีการเผาไหม้ของแข็ง มีค่าแลตทิชพารามิเตอร์และค่ามุมระหว่างเวกเตอร์ a กับ c (ß) แสดงดังตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 ตารางผลการคำนวณค่าแลตทิชพารามิเตอร์ของ $Cu_2P_2O_7$

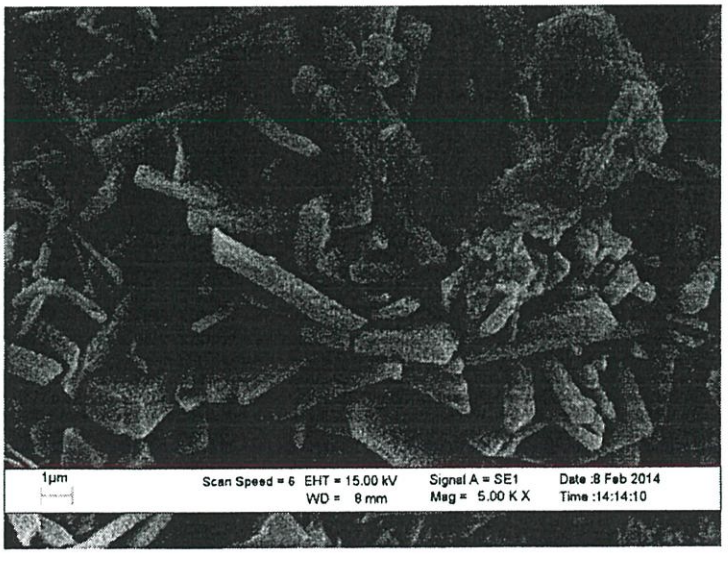
Compound	Systems	a (nm)	b (nm)	c (nm)	ß (deg.)
$Cu_2P_2O_7$	JCPDS#44-0182	0.6882	0.8117	0.9165	109.50
	This work	0.688(3)	0.811(1)	0.916(4)	109.41

4.1.5 การวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานของสารในระดับจุลภาค (SEM)

เมื่อนำสารคอปเปอร์ไพโรฟอสเฟต ($Cu_2P_2O_7$) มาทำการตรวจสอบทางสัณฐานวิทยา โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) โดยทำการตรวจสอบลักษณะของเกรน แสดงดังรูปที่ 4.5 และรูปที่ 4.6



รูปที่ 4.5 ภาพถ่าย SEM ของ $Cu_2P_2O_7$ ที่กำลังขยาย 1000 เท่า



รูปที่ 4.6 ภาพถ่าย SEM ของ $Cu_2P_2O_7$ ที่กำลังขยาย 5000 เท่า

จากรูปที่ 4.5 และรูปที่ 4.6 แสดงภาพถ่าย SEM ของ $Cu_2P_2O_7$ ที่กำลังขยาย 1000 เท่าและกำลังขยาย 5000 เท่าตามลำดับ พบว่ารูปร่างสัณฐานวิทยาของสารคอปเปอร์ไพโรฟอสเฟตมีลักษณะเป็นแท่งสี่เหลี่ยมอยู่รวมกันอย่างไม่เป็นระเบียบ มีขนาดเล็กและใหญ่แตกต่างกัน จากการคำนวณหาขนาดเกรนของ $Cu_2P_2O_7$ จากภาพถ่าย SEM จะได้ขนาดเกรนเท่ากับ 1.081(1) ไมโครเมตร

4.2 การวิเคราะห์พฤติกรรมการดูดซับ (Analysis of adsorption behavior)

การศึกษาการดูดกลืนแสงของสารละลายเมทิลีนบลูด้วยคอปเปอร์ไพโรฟอสเฟต ด้วยเครื่อง UV-VIS Spectrophotometer โดยมีน้ำกลั่นเป็นตัวเปรียบเทียบ (Blank) ใช้ค่าความยาวคลื่นเท่ากับ 660 นาโนเมตร

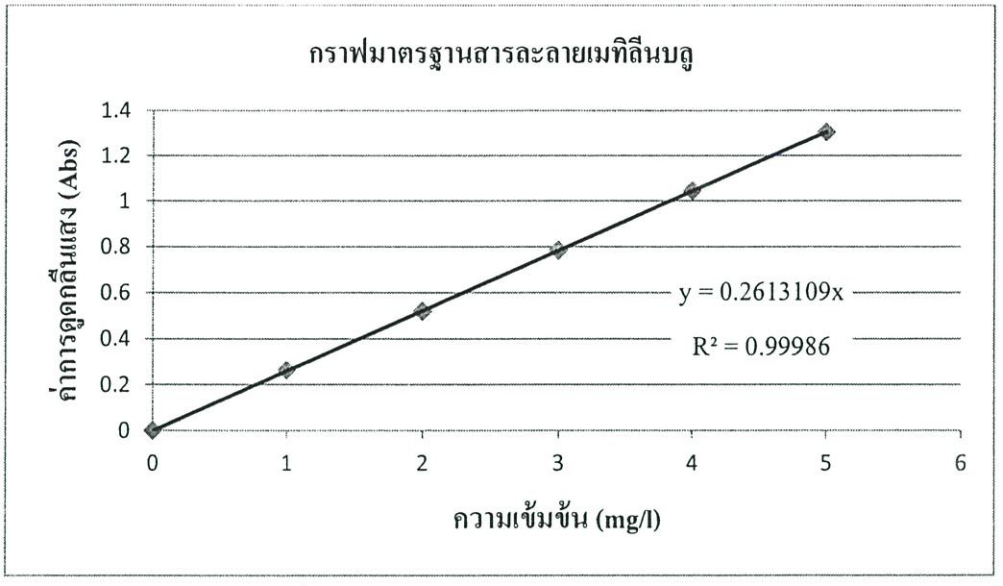
4.2.1 การสร้างกราฟมาตรฐานสารละลายเมทิลีนบลู

กราฟมาตรฐานเป็นการแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นและค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายเมทิลีนบลู ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นและค่าการดูดกลืนแสงจะมีลักษณะเป็นเส้นตรง โดยมีค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายเมทิลีนบลู ดังตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.4 ค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายเมทิลีนบลู

ขวดที่	ความเข้มข้น (mg/l)	ค่าการดูดกลืนแสง (Abs)
1	0	0.000
2	1	0.263
3	2	0.521
4	3	0.783
5	4	1.045
6	5	1.307

จากตารางที่ 4.4 แสดงค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายเมทิลีนบลู สามารถนำมาสร้างเป็นกราฟมาตรฐาน ดังรูปที่ 4.7



รูปที่ 4.7 กราฟมาตรฐานสารละลายเมทิลีนบลู

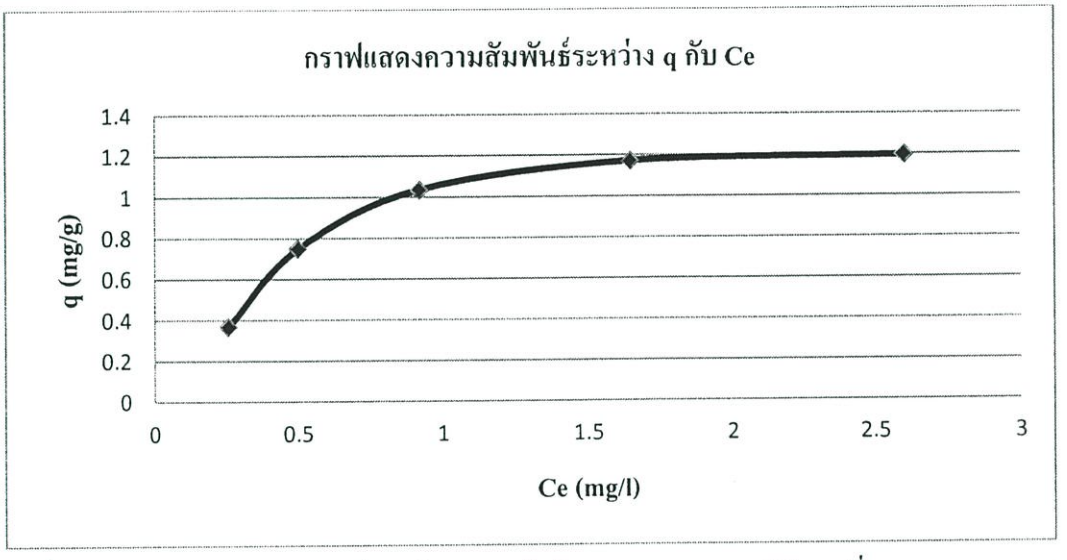
4.2.2 การดูดซับสารละลายเมทิลีนบลูด้วยคอปเปอร์ไพโรฟอสเฟต

การศึกษาการดูดซับของสารละลายเมทิลีนบลูบนพื้นผิวคอปเปอร์ไพโรฟอสเฟต ซึ่งวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง UV-VIS Spectrophotometer ความยาวคลื่นเท่ากับ 660 นาโนเมตร ได้ค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายเมทิลีนบลู ดังตารางที่ 4.5

ตารางที่ 4.5 ค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายเมทิลีนบลู

ขวดที่	ปริมาตร (ml)	ความเข้มข้นเริ่มต้น (mg/l)	ค่าการดูดกลืนแสง (Abs)	ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูที่ภาวะสมดุล (mg/l)	ความสามารถในการดูดซับ (mg/g)
1	50	1	0.068	0.26	0.3693
2	50	2	0.132	0.5	0.7477
3	50	3	0.241	0.92	1.0359
4	50	4	0.43	1.65	1.1715
5	50	5	0.726	2.6	1.1952

จากการทดลองการดูดซับสารละลายเมทิลีนบลูด้วยคอปเปอร์ไพโรฟอสเฟต และวิเคราะห์หาความสามารถในการดูดซับดังแสดงในตารางที่ 4.5 และพล็อตกราฟระหว่างความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูที่สภาวะสมดุล (Ce) กับ ความสามารถในการดูดซับ (q) ดังรูปที่ 4.8

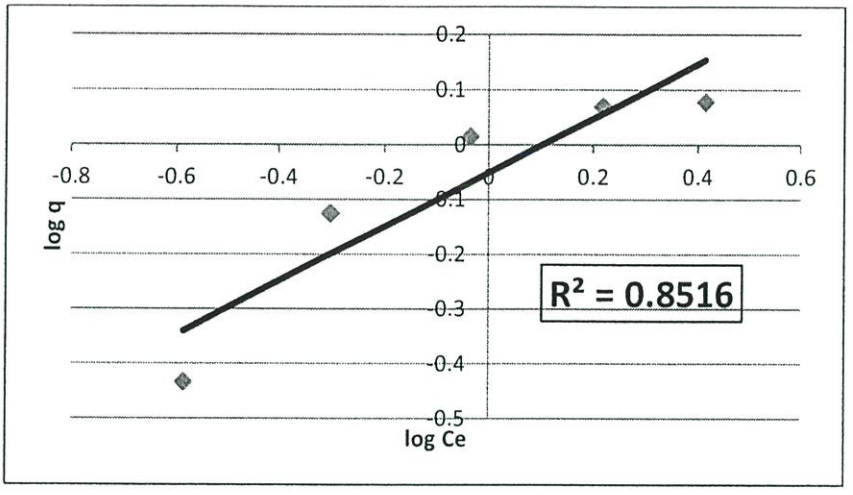


รูปที่ 4.8 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูที่สภาวะสมดุล (Ce) กับ ความสามารถในการดูดซับ (q)

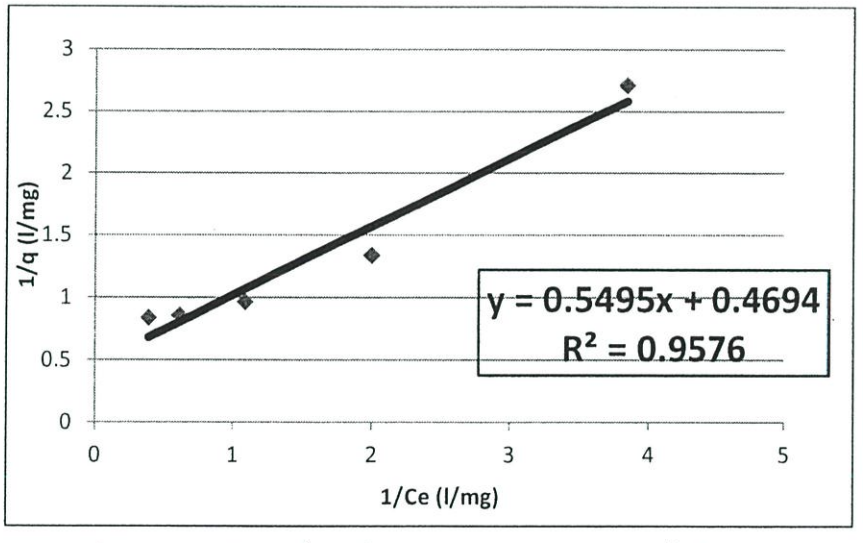
จากรูปที่ 4.8 พบว่าการดูดซับสารละลายเมทิลีนบลูด้วยคอปเปอร์ไพโรฟอสเฟตเป็นการดูดซับแบบชั้นเดียว (Monolayer adsorption) เริ่มแรกมีการดูดซับที่เพิ่มมากขึ้นเรื่อยๆ จนถึงค่าหนึ่งจะมีการดูดซับคงที่ เนื่องจาก $Cu_2P_2O_7$ ได้ดูดซับเมทิลีนบลูจนเต็มพื้นที่ผิวแล้ว โดยมีร้อยละของประสิทธิภาพการดูดซับเท่ากับ 65.02

4.2.3 การศึกษาไอโซเทอมของการดูดซับ

จากตารางที่ 4.5 เมื่อนำข้อมูลที่ได้มาพล็อตกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูที่สภาวะสมดุล (Ce) กับ ความสามารถในการดูดซับ (q) เพื่อหาสมการไอโซเทอมที่เหมาะสม ดังรูปที่ 4.9 และรูปที่ 4.10



รูปที่ 4.9 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง log q และ log Ce ตามสมการไอโซเทอมของฟรุนดลิคซ์



รูปที่ 4.10 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง 1/q และ 1/Ce ตามสมการไอโซเทอมของแลงเมียร์

จากรูปที่ 4.9 และรูปที่ 4.10 จะเห็นว่าแนวโน้มไอโซเทอมการดูดซับสารละลายเมทิลีนบลูด้วยคอปเปอร์ไพโรฟอสเฟตสอดคล้องกับไอโซเทอมการดูดซับของแลงเมียร์ เนื่องจากมีค่าความถดถอย (R^2) ใกล้เคียง 1 จึงเลือกศึกษาสมการไอโซเทอมการดูดซับของแลงเมียร์

จากรูปที่ 4.10 แสดงไอโซเทอมการดูดซับสารละลายเมทิลีนบลูด้วยคอปเปอร์ไพโรฟอสเฟต ซึ่งเป็นการดูดซับแบบชั้นเดียว ร้อยละของประสิทธิภาพการดูดซับเท่ากับ 65.02 สามารถใช้สารคอปเปอร์ไพโรฟอสเฟตเป็นสารดูดซับได้ โดยสมการไอโซเทอมการดูดซับ แสดงได้ดังนี้

$$q = \frac{1.819Ce}{1+0.854Ce} \qquad (4.7)$$

ค่าพารามิเตอร์ของไอโซเทอมแบบแลงเมียร์ คือ ความสามารถสูงสุดในการดูดซับ (q_m) และค่าคงที่การดูดซับของแลงเมียร์ (k_L) มีค่าเท่ากับ 2.130 มิลลิกรัมของตัวถูกดูดซับต่อกรัมของตัวดูดซับ และ 0.854 ตามลำดับ

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

จากการเตรียมคอปเปอร์ไพโรฟอสเฟต โดยใช้วิธีการเผาไหม้ของแข็ง (Solid combustion) รวมทั้งศึกษาการดูดซับสารละลายเมทิลีนบลู สามารถสรุปผลการทดลองได้ ดังนี้

5.1 การเตรียมคอปเปอร์ไพโรฟอสเฟตจากวิธีการเผาไหม้ของแข็ง

คอปเปอร์ไพโรฟอสเฟต สามารถเตรียมได้จากวิธีการเผาไหม้ของแข็ง โดยนำสารตั้งต้นคือ คิวปริกคาร์บอเนต ($CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$) บดรวมกับไดแอมโมเนียมไฮโดรเจนฟอสเฟต ($(NH_4)_2HPO_4$) ในอัตราส่วนโดยโมล 1:2 นำสารที่เตรียมได้ไปเผาที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จะได้คอปเปอร์ไพโรฟอสเฟต ($Cu_2P_2O_7$) โดยค่าร้อยละผลผลิตของคอปเปอร์ไพโรฟอสเฟตที่เตรียมได้เท่ากับ 83.39

จากการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารระหว่างคิวปริกคาร์บอเนตกับไดแอมโมเนียมไฮโดรเจนฟอสเฟต โดยอาศัยสมบัติทางความร้อน พบว่ามีการสูญเสียน้ำหนักทั้งหมด 4 ช่วง ช่วงที่ 1 ที่อุณหภูมิระหว่าง 50-200 $^{\circ}C$ ซึ่งเกิดจากการสลายตัวของไดแอมโมเนียมไฮโดรเจนฟอสเฟต ช่วงที่ 2 ที่อุณหภูมิระหว่าง 200-240 $^{\circ}C$ ซึ่งเกิดจากการสลายตัวของคิวปริกคาร์บอเนต ช่วงที่ 3 ที่อุณหภูมิระหว่าง 240-340 $^{\circ}C$ ซึ่งเกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่างกรดฟอสฟอริกกับคอปเปอร์ออกไซด์ ช่วงที่ 4 ที่อุณหภูมิระหว่าง 340-800 $^{\circ}C$ ซึ่งเกิดเป็นคอปเปอร์ไพโรฟอสเฟตและพบว่าอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเผา (Calcination) เพื่อเตรียมคอปเปอร์ไพโรฟอสเฟตคือ 550$^{\circ}C$ และจาก FT-IR Spectra ของสารที่เตรียมจากวิธีการเผาไหม้ของแข็ง (Solid combustion) พบว่า มีแถบการสั่นของสารไพโรฟอสเฟต ($P_2O_7^{4-}$)ซึ่งมีช่วงการสั่นอยู่ในรูปแบบการสั่นพื้นฐานแสดงว่าสารที่ทำการเตรียมได้จากวิธีการเผาไหม้ของแข็ง (Solid combustion) เป็นคอปเปอร์ไพโรฟอสเฟต จากนั้นตรวจสอบลักษณะผลึกและอสัณฐานด้วยเทคนิค XRD พบว่ากราฟ XRD ของ $Cu_2P_2O_7$ ใกล้เคียงกับข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 44-1082 และจากภาพถ่าย SEM จะเห็นว่าผลึกของ $Cu_2P_2O_7$มีลักษณะเป็นแท่งสี่เหลี่ยมเรียงตัวกันอย่างไม่เป็นระเบียบ มีขนาดเล็กและใหญ่แตกต่างกัน และสามารถคำนวณขนาดเกรนจากภาพถ่าย SEM มีค่าเท่ากับ 1.081(1) ไมโครเมตร

เป็นแท่งสี่เหลี่ยมเรียงตัวกันอย่างไม่เป็นระเบียบ มีขนาดเล็กและใหญ่แตกต่างกัน และสามารถคำนวณขนาดเกรนจากภาพถ่าย SEM มีค่าเท่ากับ 1.081(1) ไมโครเมตร

5.2 การวิเคราะห์พฤติกรรมการดูดซับ

จากการทดลองการดูดซับสารละลายเมทิลีนบลูด้วยคอปเปอร์ไพโรฟอสเฟต พบว่ามีรูปแบบการดูดซับแบบชั้นเดียว (Monolayer adsorption) โดยร้อยละของการดูดซับเท่ากับ 65.02 และสมการไอโซเทอมของการดูดซับ แสดงได้ดังนี้

$$q = \frac{1.819Ce}{1+0.854Ce} \qquad (5.1)$$

ค่าพารามิเตอร์ของไอโซเทอมแบบแลงเมียร์ คือ ความสามารถสูงสุดในการดูดซับ (q_m) และค่าคงที่การดูดซับของแลงเมียร์ (k_L) มีค่าเท่ากับ 2.130 มิลลิกรัมของตัวถูกดูดซับต่อกรัมของตัวดูดซับ และ 0.854 ตามลำดับ

5.3 ข้อเสนอแนะ

1. ศึกษาพฤติกรรมการดูดซับโลหะหนักด้วยคอปเปอร์ไพโรฟอสเฟต

2. ศึกษาเพิ่มเติมเพื่อหาอัตราส่วนโดยโมลระหว่างสารตั้งต้นและแหล่งฟอสเฟตที่เหมาะสมเพื่อให้ได้ร้อยละผลผลิตสูงสุด

3. ศึกษาการเตรียมคอปเปอร์ไพโรฟอสเฟตจากวิธีการอื่นเพื่อเปรียบเทียบผลที่ได้กับโครงงานพิเศษนี้

เอกสารอ้างอิง

[1] [online].Available from : http://www.chemtrack.org/News-Detail.asp?TID=4&ID=7

[2] พีรสัส สุวรรณประภา, วิภา ชาญพิชิตวนิชและสุปัญญา พรหมรัตน์. (2553). การสังเคราะห์และตรวจสอบเอกลักษณ์ของสารทวิโลหะโคบอลต์(II)คอปเปอร์(II) ไฮโดรเจนฟอสเฟตไฮเดรต ($Co_{1-x}Cu_xHPO_4 \cdot nH_2O$). ปริญญานิพนธ์ วิทยาศาสตรบัณฑิต สถาบันพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

[3] [online].Available from : http://www.il.mahidol.ac.th/emedia/ecology/chapter2/chapter2_airpolution11.htm

[4] [online].Available from ; http://www.boe.moph.go.th/Annual/Annual49/Part1/48_HeavyMetal Poisoning.doc

[5] รวินทร์ สุทธะนันท์ และโกวิทย์ ปิยะมังคลา. (2554). จลนศาสตร์และเทอร์โมเคมีการดูดซับเมททิลีนบลูโดยใช้แกลบดัดแปร. The Journal of KMUTNB. 21(2), 337-348.

[6] [online].Available from : http://www.regionnews.org/social/536-2010-08-04-15-02-40.html

[7] Sahar Mousa. (2010). Study on synthesis of Magnesium Phosphate Materials. Inorganic Chem. Dept. 24, 16-21.

[8] ชไมพร คัมภีริชยา, ภัทรพร สุขสมกิจ และ สุธิยา หมุนมิตร. (2553). การสังเคราะห์และตรวจสอบเอกลักษณ์ของสารทวิโลหะแมกนีเซียม(II)โคบอลต์(II)ไฮโดนเจนฟอสเฟตไฮเดรต($Mg_{1-x}Co_xHPO_4 \cdot nH_2O$). ปริญญานิพนธ์ วิทยาศาสตร์บัณฑิต สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.

[9] Bensalem, A. and Iyer, G. (1995). Ambient Pressure and Temperature Synthesis of New Layered Magnesium Phosphate: $MgHPO_4 \cdot 0.78H_2O$. Journal of solid state chemistry. 114, 598-600.

[10] Mhamed Sadiq, Mohammed Bensitel, Carole Lamonier and Jacques Leglise. (2008). ScienceDirect Solid State Sciences. 10, 598-600.

[11] Boonchom, B. and Danvirutai, C. (2008). A simple synthesis and thermal decomposition kinetics of $MnHPO_4 \cdot H_2O$ rod-like microparticle obtained by spontaneous precipitation route. Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. 10, 492-499.

[12] Van der Gijp, S., M.H.J.E., Winnubbst A.J.A. and Verweij, H. Preparation of $BaTiO_3$ by Homogeneous Precipitation. Journal of the European Ceeramic Society. 19, 1683-1690.

[13] Michael, Z.-C. Hu, V.K., Andrew Payzant, E., Claudia, J., Rawn Rodney, Hunt Wetchemical, D. Synthesis of monodispesed barium titanate particles hydrothermal conversion of TiO_2 microspheres to nanocrytalline $BaTiO_3$. Powder Technology. 110, 2-24.

[14] Xiao Wei, G.X., Zhaohui Ren, Yonggang Wang, Ge Shen, Gaorong Han. Size-controlled synthesis of $BaTiO_3$ nanocrystals via a hydrothermal route. Materials Letters. 62, 3666-3669.

[15] Wei Li,Z.X., Ruiqing Chu, Peng Fu, Jigong Hao. Structure and electrical properties of $BaTiO_3$ prepared by sol-gel process. Journal of Alloys and Conpounds. 482, 137-140.

[16] Ming Xu, Y.-n.L., Yun-fei Liu, Shu-zhe Shi, Tong-sheng Qian, Dou-you Lu. Sonochemical synthesis of monosized spherical $BaTiO_3$ particles. Powder Technology. 161, 185-189.

[17] Shaohua Luo, Z.T., Weihua Yao, Zhongtai Zhang. Low-Temperature combustion synthesis and characterization of nanosized tetragonal barium titanate powders. Microelectronic Engineering. 66, 147-152.

[18] ดร.บรรจง บุญชุม. (2554). โครงการการสังเคราะห์จลนพลศาสตร์และเทอร์โมไดนามิกส์ของการสลายตัวทางความร้อนสารโลหะฟอสเฟตไฮเดรต. รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์ (สกว.).

[19] [online].Available from : http://www.nanotec.or.th/th/?page_id=569

[20] [online].Available from : http://teaching.shu.ac.uk/hwb/chemistry/tutorials/molspec/irspec3.htm

[21] [online].Available from : http://orgchem.colorado.edu/Spectroscopy/irtutor/alkynesir.html

[22] [online].Available from : http://e-book.ram.edu/e-book/c/CM328/CM328-10.pdf

[23] Xu, J., Gilson, D. F.R., & Butler, I.S. (1998). FT-Raman and high-pressure FT-infrared spectroscopic investigation of monocalcium phosphate monohydrate, $Ca(H_2PO_4)\cdot H_2O$. Spectrochim. Acta., 54A, 1869-1878.

[24] Cory C. Pye and Margaretha R. Michels. (2004). AnabLnitio Lnvestiqation of Hydrogen Phosphate ion Hydration.Journal of Analytical Sciences and Spectroscopy.

[25] [online].Available from : http://www.kmitl.ac.th/sisc/XRD/GettingStratOf_XRD1.htm

[26] [online].Available from : http://www.nano.kmitl.ac.th/index.php/tool/218-scaning-eletron-microscopysem-.html

[27] [online].Available from : https://sites.google.com/site/paterikaka/word-of-the-week/schadenfreudeshah-dn-froi- duhnoun/home/bth-thi-2

[28] [online].Available from : http://www.mfu.ac.th/center/stic/index.php/chemical-analysis-instrumentmenu/item/140-uv-visible-spectrophotometer.html

[29] Fei Ji, Chaolin Li, Bo Tang, Jianhui Xu, Gang Lu, Peng Liu. (2012). Preparation of cellulose acetate/zeolite composite fiber and its adsorption behavior for heavy metal ions in aqueous solution. Chemical Engineering Journal. 209, 325-333.

[30] B. Lucheva, Ts. Tsonev and R. Petkov. (2005). Method for obtaining of Copper-phosphorus alloys. Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy. 40, 3, 235-238.

[31] Brandova D., Trojan M., Arnold M., Paulik F. and Paulik J. (1988). Mechanism of the Dehydration of $CoHPO_4 \cdot 1.5H_2O$. Journal of Thermal Analysis. 34, 673-678.

[32] Rabatin, J.G., Gale, R.H. and Neerik, A.E. (1988). The Mechanism and kinetics of the dehydration of calcium hydrogen phosphate dehydrate . 491-493.

[33] Shaohua Luo, Z.T., Weihua Yao, Zhongtai Zhang. Low-temperature combustion synthesis and characterization of nanosized tetragonal barium titanate powders. Microelectronic Engineering. 66, 147–152.

[34] H. Abba, H. Musa, A.A. Kogo ,A.A. Salisu. (2012). Studies on the effects of ammonium phosphates on the flammability properties of poly(vinyl alcohol) films. Nigerian Journal of Basic and Applied Science. 34 , 173-176.

[35] James E. House. Chemistry of Metallic Elements. Inorganic Chemistry. 379-385

[36] M. Gollinger, Z. Kowalski. (1999). Environmental and Economic Assessment of Feed Phosphate Technology Modernization. Polish Journal of Environmental Studies. 67-72.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

การคำนวณ

1. การคำนวณหาน้ำหนัก $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ ที่ใช้เป็นสารตั้งต้นในการเตรียมโดยวิธีการเผาไหม้ของแข็ง (Solid combustion)

$$\frac{g}{MW} = \frac{CV}{1000}$$

เมื่อ g = น้ำหนักของสาร (g)

C = ความเข้มข้นของสาร (mol/l)

V = ปริมาตรของสาร (l)

MW = น้ำหนักโมเลกุลของสาร (g/mol)

2. การคำนวณหาร้อยละผลผลิตของสาร $Cu_2P_2O_7$

$$\text{ร้อยละผลิตของสาร} = \frac{\text{ผลผลิตจริง}}{\text{ผลผลิตตามทฤษฎี}} \times 100$$

3. การคำนวณหาความความสามารถในการดูดซับ

$$q = \frac{V(C_0 - C_e)}{W}$$

เมื่อ q คือ ความสามารถในการดูดซับ (mg/g)

C_0 คือ ความเข้มข้นของตัวถูกดูดซับในสารละลายที่เวลาเริ่มต้น (mg/l)

C_e คือ ความเข้มข้นของตัวถูกดูดซับที่เหลืออยู่ในสารละลาย ณ ภาวะสมดุล (mg/l)

V คือ ปริมาตรของสารผสม (l)

W คือ น้ำหนักของตัวดูดซับ (g)

4. การคำนวณค่าประสิทธิภาพการดูดซับ

$$\text{ประสิทธิภาพการดูดซับ} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100$$

เมื่อ C_0 = ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูก่อนการดูดซับ (mg/l)

C_e = ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูหลังการดูดซับ (mg/l)

ภาคผนวก ข

ข้อมูลผลการทดลอง

1. น้ำหนักของ $Cu_2P_2O_7$ ที่นำไปดูดซับสารละลายเมทิลีนบลูที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน

ตารางที่ ข.1 ตารางแสดงน้ำหนักของ $Cu_2P_2O_7$ ที่ใช้ในการดูดซับสารละลายเมทิลีนบูล

ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลู (ppm)	น้ำหนัก $Cu_2P_2O_7$ ที่ได้จากวิธีการเผาไหม้ของแข็ง (g)
1	0.1002
2	0.1003
3	0.1004
4	0.1003
5	0.1004

2. ผลการศึกษาการดูดซับสารละลายเมทิลีนบลูด้วยคอปเปอร์ไพโรฟอสเฟต

ตารางที่ ข.2 ข้อมูลต่างๆที่ได้จากการทดลองใช้ $Cu_2P_2O_7$ ที่เตรียมได้จากวิธีการเผาไหม้ของแข็งในการดูดซับสารละลายเมทิลีนบูล โดยใช้สภาวะที่อุณหภูมิห้อง

ขวดที่	ค่าการดูดกลืนแสง (Abs)	ความเข้มข้นก่อนดูดซับ (ppm)	ความเข้มข้นหลังดูดซับ (ppm)	ความสามารถในการดูดซับ (mg/g)	ค่าประสิทธิภาพการดูดซับ (%)
1	0.068	1	0.26	0.3693	74.00
2	0.132	2	0.50	0.7477	75.00
3	0.241	3	0.92	1.0359	69.33
4	0.430	4	1.65	1.1715	58.75
5	0.726	5	2.60	1.1952	48.00
				ค่าเฉลี่ย	65.02

ภาคผนวก ค

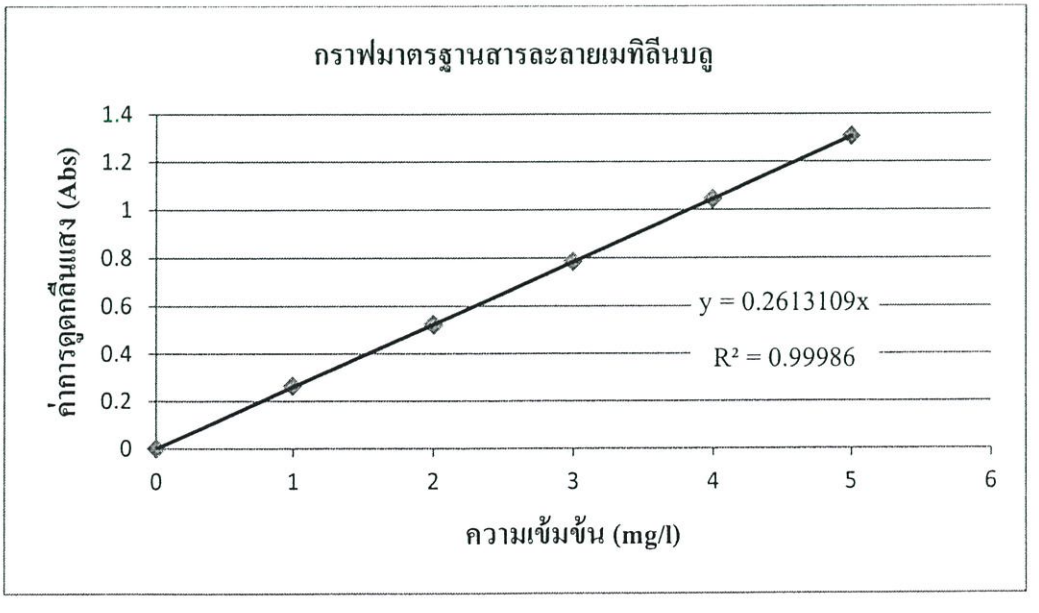
พฤติกรรมการดูดซับสารละลายเมทิลีนบลูด้วยคอปเปอร์ไพโรฟอสเฟต

การทดลองที่ 1 การศึกษากราฟมาตรฐาน (Standard curve) ของสารละลายเมทิลีนบลู

ค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 660 นาโนเมตรของสารละลายไร้สารตัวอย่าง (Blank) และสารละลายมาตรฐานเมทิลีนบลูที่ความเข้มข้นต่างๆ

ตารางที่ ค.1 ผลการทดลองค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายมาตรฐานเมทิลีนบลู

ขวดที่	ความเข้มข้น (mg/l)	ค่าการดูดกลืนแสง (Abs)
1	0	0.000
2	1	0.263
3	2	0.521
4	3	0.783
5	4	1.045
6	5	1.307



รูปที่ ค.1 กราฟมาตรฐานสารละลายเมทิลีนบลู

การทดลองที่ 2 การศึกษาการดูดซับสารละลายเมทิลีนบลูด้วยคอปเปอร์ไพโรฟอสเฟต

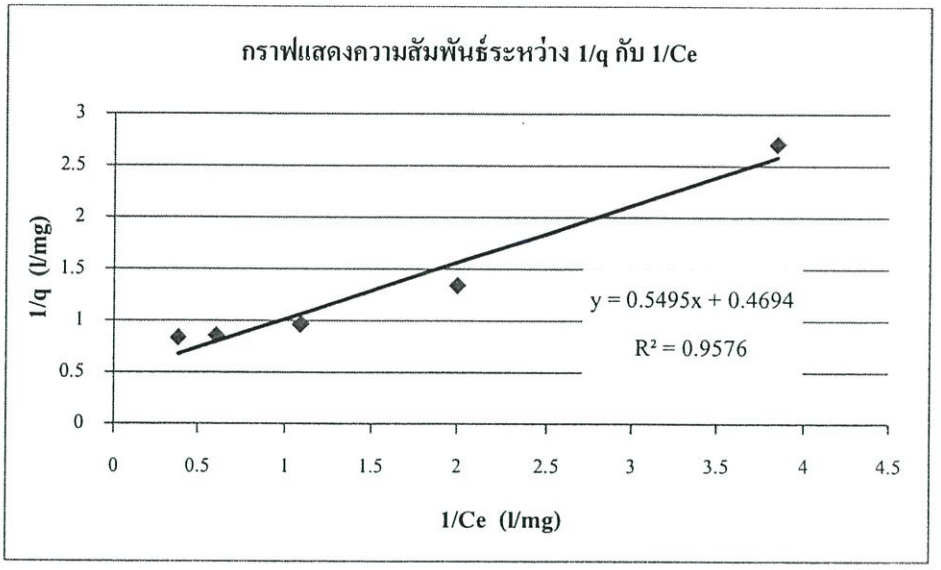
ตารางที่ ค.2 ผลการทดลองการดูดกลืนแสงของสารละลายเมทิลีนบลู

ขวดที่	ปริมาณ $Cu_2P_2O_7$ (g)	ปริมาตร (ml)	ความเข้มข้น (mg/l)	ค่าการดูดกลืนแสง (Abs)	ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูที่สภาวะสมดุล (mg/l)
1	0.1002	50	1	0.068	0.26
2	0.1003	50	2	0.132	0.5
3	0.1004	50	3	0.241	0.92
4	0.1003	50	4	0.43	1.65
5	0.1004	50	5	0.726	2.6

การทดลองที่ 3 การศึกษาไอโซเทอมการดูดซับแบบแลงเมียร์

ตารางที่ ค.3 ไอโซเทอมการดูดซับแบบแลงเมียร์ของสารละลายเมทิลีนบลู

ขวดที่	q (mg/l)	Ce (mg/l)	1/q (l/mg)	1/Ce (l/mg)
1	0.3693	0.26	2.707826	3.846154
2	0.7477	0.5	1.337435	2
3	1.0359	0.92	0.965344	1.086957
4	1.1715	1.65	0.853606	0.606061
5	1.1952	2.6	0.83668	0.384615



รูปที่ ค.2 ไอโซเทอมการดูดซับสารละลายเมทิลีนบลู

จากสมการ $$q = \frac{q_{mk_L}Ce}{1+k_LCe}$$ ---------- (1)

จะได้ $$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_{mk_L}Ce} + \frac{1}{q_m}$$ ---------- (2)

เมื่อนำค่า $\frac{1}{q}$ และ $\frac{1}{Ce}$ มาพล็อตกราฟจะได้ดังรูปที่ ค.2 และได้สมการเส้นตรง ดังนี้

$$y = 0.5495x + 0.4694$$

โดย จุดตัดแกน y $= \frac{1}{q_m} = 0.4694$

$q_m = 2.130$

ความชันของกราฟ $= \frac{1}{q_{mk_L}} = 0.5495$

$k_L = 0.854$

จากนั้นนำค่า q_m และ k_L ที่คำนวณได้ แทนค่าลงในสมการ (1) จะได้สมการไอโซเทอมการดูดซับ ดังนี้

$$q = \frac{1.819Ce}{1+0.854Ce}$$