

การดูดซับเมทิลีนบลูในน้ำโดยใช้เหล็กไฮดรอกไซด์
ABSORPTION OF METHYLENE BLUE FROM WATER
USING ZINC PYROPHOSPHATE ($Zn_2P_2O_7$)

นางสาวประภาศ ศรีธราชน
นางสาวปิยารัตน์ วัฒนศิริพิทย
นางสาวฉัตรรัตน์ นิ่มนวลรัตน์

โครงการพิเศษเป็นต้นว่างานพิเศษของภาควิชาเคมีตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต
สาขาวิชาเคมีอุตสาหกรรม
คณะวิทยาศาสตร์
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ปีการศึกษา 2556

การดูดซับเมทิลีนบลูในน้ำโดยใช้ซิงค์ไพโรฟอสเฟต

Adsorption of methylene blue from water

using Zinc Pyrophosphate ($Zn_2P_2O_7$)

นางสาว ประภาพร ศรีธาราม

นางสาว ปิยารมณั์ ยนตร์ชำนาญ

นางสาว ภัทรภรณ์ หมั่นหาวงศ์

โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต

สาขาวิชา เคมีอุตสาหกรรม

คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ปีการศึกษา 2556


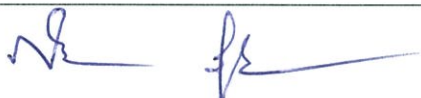
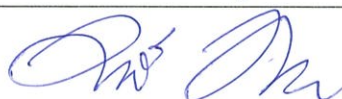
**ADSORPTION OF METHYLENE BLUE FROM WATER
USING ZINC PYROPHOSPHATE ($Zn_2P_2O_7$)**

**PRAPHAPORN SRITHARAM
PIYAROM YONCHAMNAN
PATTARAPORN MUENHAWONG**

**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	การดูดซับเมทิลีนบลูในน้ำโดยใช้ซิงค์ไพโรฟอสเฟต Adsorption of methylene blue from water using Zinc Pyrophosphate ($Zn_2P_2O_7$)
ชื่อนักศึกษา	นางสาว ประภาพร ศรีธาราม นางสาว ปิยารมณ ынตร์ชำนาญ นางสาว ภัทรภรณ์ หมั่นหาวงค์
ปริญญา	วิทยาศาสตรบัณฑิต
สาขาวิชา	เคมีอุตสาหกรรม
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.มนตรี ทองคำ

คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง อนุมัติให้โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร วิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาเคมีอุตสาหกรรม ประจำปีการศึกษา 2556

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

ลิขสิทธิของคณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

หัวข้อโครงการพิเศษ	การดูดซับเมทิลีนบลูในน้ำโดยใช้ซิงค์ไฟโรฟอสเฟต			
ชื่อนักศึกษา	นางสาวประภาพร	ศรีธาราม	รหัสนักศึกษา	53050259
	นางสาวปิยารมณ	ยนต์รชานาญ	รหัสนักศึกษา	53050278
	นางสาวภัทรภรณ์	หมื่นหาวงค์	รหัสนักศึกษา	53050304
ปริญญา	วิทยาศาสตร์บัณฑิต			
สาขาวิชา	เคมีอุตสาหกรรม			
ปีการศึกษา	2556			
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผศ.ดร.มนตรี ทองคำ			

บทคัดย่อ

โครงการพิเศษนี้เป็นการสังเคราะห์ซิงค์ไฟโรฟอสเฟต($Zn_2P_2O_7$) เพื่อนำไปศึกษาความสามารถในการดูดซับสารละลายเมทิลีนบลู โดยใช้กระบวนการตกตะกอน (Precipitation method) โดยมีสารตั้งต้น คือ ซิงค์ไนเตรต ($Zn(II)(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) แหล่งที่มาของฟอสเฟต คือ กรดฟอสฟอริก (85 % w/w, H_3PO_4) และตัวปรับค่าความเป็นกรด-ด่างคือโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) โดยสภาวะที่ใช้ในการทดลอง ได้แก่ ความเป็นกรด-ด่าง เท่ากับ 9.0 ค่าอุณหภูมิ 5 ± 1 องศาเซลเซียส และความเร็วรอบการปั่นกวน 500 รอบต่อนาที จากนั้นนำซิงค์ไฮโดรเจนฟอสเฟต ($ZnHPO_4 \cdot 0.071H_2O$) ที่สังเคราะห์ได้มาตรวจสอบพฤติกรรมของสาร โดยตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริก (Thermogravimetric Analysis , TGA) พบว่ามีการเปลี่ยนโครงสร้างไปเป็นซิงค์ไฟโรฟอสเฟต ($Zn_2P_2O_7$) ที่อุณหภูมิประมาณ 550 องศาเซลเซียส ตรวจสอบเอกลักษณ์พื้นฐานของการสั่นของสารด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโคปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR) ตรวจสอบลักษณะผลึกและออสัณฐานด้วยเทคนิคการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffraction , XRD) ตรวจสอบลักษณะพื้นฐานของสารในระดับจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy , SEM) และวิเคราะห์พฤติกรรมการดูดซับสารละลายเมทิลีนบลูด้วยซิงค์ไฟโรฟอสเฟต โดยวัดปริมาณความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูด้วยเทคนิคอัลตราไวโอเลตและวิสิเบิลสเปกโทรสโคปี (UV-Vis Spectrophotometry) ใช้ค่าความยาวคลื่นเท่ากับ 660 นาโนเมตร และศึกษาการดูดซับของสารละลายเมทิลีนบลูที่ความเข้มข้นต่างๆบนพื้นผิวของซิงค์ไฟโรฟอสเฟต จากผลการทดลองพบว่าไอโซเทอมของฟรันทซ์สโตคค็องกับผลการทดลองนี้มากกว่าไอโซเทอมของแลงเมียร์

คำสำคัญ : ซิงค์ไฟโรฟอสเฟต, การดูดซับ, เมทิลีนบลู

Title	Adsorption of Methylene blue using zinc pyrophosphate			
Students	Miss Praphaporn	Sritharam	Student ID.	53050259
	Miss Piyarom	Yonchamnan	Student ID.	53050278
	Miss Pattaraporn	Muenhawong	Student ID.	53050304
Degree	Bachelor of Science			
Academic Year	2013			
Advisor	Asst.Prof.Dr.Montree Thongkam			

Abstract

This special project studied the synthesis of zinc pyrophosphate ($Zn_2P_2O_7$) and its adsorption of Methylene blue by precipitation method. The reactant was zinc nitrate ($Zn(II)(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), phosphate source was phosphoric acid (85 % w/w, H_3PO_4) and adjusted pH by Sodium Hydroxide (NaOH). The conditions were pH = 9, temperature = 5 ± 1 °C and stirrer rate = 500 rounds/minute. Then zinc hydrogen phosphate ($ZnHPO_4 \cdot 0.071H_2O$) was examined the characteristic of the synthesized compounds. The characteristic of the thermal gravimetric techniques (TGA) showed that zinc pyrophosphate formed at 550 °C. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) showed the fundamental oscillation. X-Ray Diffraction (XRD) determined the crystalline and amorphous. Scanning Electron Microscopy (SEM) determined the morphology of zinc pyrophosphate. The adsorption capacity of zinc pyrophosphate was examined by adsorption of Methylene blue on its surface, the concentrations of Methylene blue solution was detected by UV-Vis Spectrophotometry using wave length 660 nm and studied the adsorption of Methylene blue solution at different concentrations on zinc pyrophosphate. The result showed that the adsorption trend of synthesized zinc pyrophosphate conformed to the adsorption Freundlich isotherm more than Langmuir isotherms.

Keyword : Zinc Pyrophosphate, adsorption, Methylene blue

กิตติกรรมประกาศ

โครงการพิเศษเล่มนี้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี เนื่องจากผู้จัดทำได้รับความช่วยเหลือจากบุคคลผู้มีพระคุณหลายท่านดังนี้

ขอขอบพระคุณ ผศ.ดร.มนตรี ทองคำ อาจารย์ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าจอมคุณทหารลาดกระบัง อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการพิเศษที่ได้ให้คำปรึกษาอย่างใกล้ชิด ถ่ายทอดความรู้ และแนะนำแนวทางแก้ปัญหา รวมทั้งตรวจแก้โครงการพิเศษนี้ให้มีความสมบูรณ์เพิ่มขึ้น

ขอขอบพระคุณ ผศ.ดร.ภิเชก รุ่งโรจน์ชัยพรและดร.สามารถ กงทวีเลิศ อาจารย์ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าจอมคุณทหารลาดกระบัง ที่ได้ให้ความช่วยเหลือ คำแนะนำและช่วยตรวจสอบเพิ่มความสมบูรณ์ให้กับโครงการพิเศษฉบับนี้

ขอขอบพระคุณเจ้าหน้าที่ห้องปฏิบัติการ เจ้าหน้าที่ห้องธุรการ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าจอมคุณทหารลาดกระบัง ที่ให้ความร่วมมืออำนวยความสะดวกในการทำโครงการพิเศษให้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

ขอขอบพระคุณ เจ้าหน้าที่ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ให้ความช่วยเหลือในเรื่องการตรวจวิเคราะห์สารจนโครงการพิเศษสำเร็จไปได้ด้วยดี

สุดท้ายนี้ผู้จัดทำขอขอบพระคุณบิดา มารดาและบุคคลในครอบครัว รวมทั้งเพื่อนๆที่คอยให้ความช่วยเหลือและกำลังใจในการทำโครงการพิเศษจนสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

นางสาว ประภาพร ศรีธาราม

นางสาว ปิยารมณั์ ยนต์ร์ชำนาญ

นางสาว ภัทรภรณ์ หมั่นหางส์

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	II
กิตติกรรมประกาศ	III
สารบัญ	IV
สารบัญตาราง	VII
สารบัญรูปภาพ	VIII

บทที่ 1 บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	3
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	3

บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 การตกตะกอน	4
2.1.1 วิธีควบคุม pH	4
2.1.1.1 การตกตะกอนไฮดรอกไซด์	5
2.1.1.2 การตกตะกอนซัลไฟด์	7
2.1.1.3 การตกตะกอนออกซาลेट ฟอสเฟต และคาร์บอเนต	8
2.2 การดูดซับ	8
2.3 โลหะฟอสเฟต	13
2.4 เมทิลีนบลู (Methylene blue)	15
2.4.1 สมบัติของเมทิลีนบลู	15
2.4.2 การนำเมทิลีนบลูมาใช้ประโยชน์	16
2.4.3 ความเป็นพิษของเมทิลีนบลู	16

สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
2.5 โลหะหนัก	17
2.6 โรคพิษจากสารโลหะหนัก (Heavy metal poisoning)	18
2.6.1 โรคพิษสารตะกั่ว (Lead poisoning)	18
2.6.2 พิษสารโลหะหนักอื่นๆ	20
2.7 เทคนิคการวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะ	21
2.7.1 Thermogravimetric Analysis (TGA)	21
2.7.2 Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FTIR)	22
2.7.3 เทคนิคการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffractometer)	24
2.7.4 Scanning Electron Microscope (SEM)	25
2.7.5 UV-VIS spectrophotometer	26
2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	28
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย	
3.1 สารเคมี	30
3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ	30
3.3 การเตรียมซิงค์ไฟโรฟอสเฟต	31
3.4 การตรวจสอบเอกลักษณ์	32
3.4.1 วิเคราะห์การตรวจสอบเอกลักษณ์พื้นฐานของการต้นของสาร	32
3.4.2 วิเคราะห์การตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อน	32
3.4.3 วิเคราะห์ลักษณะผลึกและอสัณฐาน	32
3.4.4 วิเคราะห์ลักษณะสัณฐานของสารในระดับจุลภาค	32
3.5 การดูดซับเมทิลีนบลู	33
3.5.1 การสร้างกราฟมาตรฐานสารละลายเมทิลีนบลู	33
3.5.2 การดูดซับของเมทิลีนบลูบนซิงค์ไฟโรฟอสเฟต	33

สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
บทที่ 4 ผลการวิจัยและอภิปรายผล	
4.1 ผลการสังเคราะห์	35
4.2 ผลการตรวจสอบเอกลักษณ์ของสารด้วยวิธีต่างๆ	37
4.2.1 การศึกษาการสลายตัวทางความร้อน	37
4.2.2 ผลการตรวจสอบเอกลักษณ์พื้นฐานของการสันของสาร	38
4.2.3 การวิเคราะห์ลักษณะผลึกและอสัณฐานด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์	40
4.2.4 การวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานของสารในระดับจุลภาค	42
4.3 ผลการดูดซับเมทิลีนบลู	43
4.3.1 การสร้างกราฟมาตรฐานสารละลายเมทิลีนบลู	43
4.3.2 การดูดซับของเมทิลีนบลูบนซิงค์ไฟโรฟอสเฟต	44
บทที่ 5 สรุปผลงานวิจัยและข้อเสนอแนะ	
5.1 สรุปผลการสังเคราะห์	47
5.2 สรุปผลการตรวจสอบเอกลักษณ์ของสารด้วยวิธีต่างๆ	47
5.3 สรุปผลการวิเคราะห์พฤติกรรมดูดซับ (Analysis of adsorption behavior)	47
5.4 ข้อเสนอแนะ	48
เอกสารอ้างอิง	49
ภาคผนวก	51

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า	
2.1	pH โดยประมาณสำหรับการตกตะกอนโลหะไฮดรอกไซด์	6
2.2	การตกตะกอนโลหะซัลไฟด์	7
2.3	สมบัติของการดูดซับทางเคมีและทางกายภาพ	9
4.1	ตารางการแสดงการสังเคราะห์ซิงค์ไพโรฟอสเฟต	36
4.2	ตารางแสดงปริมาณและร้อยละผลผลิต (%yield) ของซิงค์ไฮโดรเจนฟอสเฟตที่ได้จากการสังเคราะห์ผ่านกระบวนการตกตะกอนร่วม	36
4.3	ตารางแสดงปริมาณและร้อยละผลผลิต (%yield) ของซิงค์ไพโรฟอสเฟตที่ได้จากการนำไฮโดรเจนฟอสเฟตมาแคลไซน์	36
4.4	ตารางผลการคำนวณค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของ $Zn_2P_2O_7$	41
4.5	ตารางแสดงค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายมาตรฐานเมทิลีนบลูที่ความเข้มข้นต่างๆ	43
4.6	ตารางแสดงปริมาณตัวดูดซับที่ใช้ ปริมาตรสารละลายเมทิลีนบลู ค่าความเข้มข้นเริ่มต้นก่อนการดูดซับและความเข้มข้นที่สภาวะสมดุลหลังการดูดซับของของสารละลายเมทิลีนบลู	44
4.7	ตารางแสดงร้อยละการดูดซับและประสิทธิภาพการดูดซับสารละลายเมทิลีนบลูบนซิงค์ไพโรฟอสเฟต	44

สารบัญรูปภาพ

ภาพที่	หน้า
2.1 รูปไอโซเทอมการดูดซับ	11
2.2 Graph of Langmuir isotherm for find value of a and b.	13
2.3 โครงสร้างของผลึกเป็นแบบออสถุานของโลหะฟอสเฟต	15
2.4 สูตรโครงสร้างของเมทิลีนบลู	16
2.5 กราฟแสดงจำนวนผู้ป่วยโรคพิษสารตะกั่ว ในระหว่าง ปี พ.ศ. 2540 – 2549	19
2.6 กราฟแสดงจำนวนผู้ป่วยโรคพิษสารตะกั่ว ในปี พ.ศ. 2549 โดยแบ่งตามอายุ	20
2.7 กราฟแสดงจำนวนผู้ป่วยจากสารโลหะหนัก ในระหว่างปี พ.ศ. 2540-2549	21
2.8 กราฟแสดงจำนวนผู้ป่วยจากสารโลหะหนัก ในปี พ.ศ. 2549 โดยแบ่งตามอายุ	21
2.9 แผนผังแสดงส่วนประกอบของ Fourier Transform Infrared Spectrometer	23
2.10 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในผลึก	24
2.11 แสดงพื้นผิวที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง SEM	25
2.12 UV-VIS spectrum	26
2.13 ส่วนประกอบที่สำคัญของเครื่อง UV-VIS spectrophotometer	27
4.1 กราฟแสดงการสลายตัวทางความร้อนในการเกิดปฏิกิริยาและการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของอนุกรม $ZnHPO_4$ ที่เตรียมจาก $(Zn(NO_3)_2 + H_3PO_4)$	37
4.2 สเปกตรา FTIR ของสาร $ZnHPO_4 \cdot 0.047H_2O$ ซึ่งเตรียมโดยวิธีการตกตะกอนจาก $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + 85\% \text{ w/w } , H_3PO_4$ ปรับ pH ด้วย 5M NaOH	39
4.3 สเปกตรา FTIR ของสาร $Zn_2P_2O_7$ ที่ได้	40
4.4 การวิเคราะห์ลักษณะของผลึกและออสถุานด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ของ $Zn_2P_2O_7$ มาตรฐาน	40
4.5 การวิเคราะห์ลักษณะของผลึกและออสถุานด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ของ $Zn_2P_2O_7$ ที่สังเคราะห์ได้	41
4.6 การตรวจสอบทางสัณฐานวิทยาของ $Zn_2P_2O_7$ โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ที่กำลังขยาย 300 เท่า	42
4.7 การตรวจสอบทางสัณฐานวิทยาของ $Zn_2P_2O_7$ โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ที่กำลังขยาย 1000 เท่า	42

สารบัญรูปภาพ (ต่อ)

ภาพที่	หน้า
4.8 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานเมทิลีนบลู (ppm) กับค่าการดูดกลืนแสง	43
4.9 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างประสิทธิภาพการดูดซับ (mg/g) กับความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูที่สภาวะสมดุล	45
4.10 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\log q$ กับ $\log C_c$	45
4.11 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง C_c/q กับ C_c	46

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญ

น้ำเป็นปัจจัยที่สำคัญในการดำรงชีวิตของมนุษย์ ในทุกๆวันมนุษย์เราต้องใช้น้ำในปริมาณมากทั้งเพื่อการอุปโภคและบริโภค ดังนั้น ความสะอาดของน้ำจึงเป็นสิ่งที่สำคัญยิ่ง เพราะหากน้ำที่เราใช้มีการปนเปื้อนสิ่งที่เป็นพิษหรือมีอันตรายต่อร่างกายของเราแล้วก็อาจจะส่งผลเสียต่อร่างกายของเราได้

โลหะหนักคือธาตุที่มีความถ่วงจำเพาะมากกว่า 4 ขึ้นไป และส่วนใหญ่เป็นธาตุที่อยู่ในกลุ่ม Transition metals ซึ่งเป็นพิษต่อสิ่งมีชีวิต โลหะหนักเป็นสารที่คงตัว ไม่สามารถสลายตัวได้ในกระบวนการทางธรรมชาติ จึงมีบางส่วนตกตะกอนสะสมอยู่ในดิน ดินตะกอนที่อยู่ในน้ำ รวมถึงการสะสมอยู่ในสัตว์น้ำ

ในปัจจุบันมีอุตสาหกรรมหลายประเภทที่ใช้โลหะหนักเป็นองค์ประกอบอย่างหนึ่งในกระบวนการผลิต เช่น ใช้ตะกั่วในการสังเคราะห์สารเตตระเอทิลเลด (Tetraethyllead, TEL; $Pb(C_2H_5)_4$) สำหรับเติมในเบนซินเพื่อเพิ่มค่าออกเทน (Octane number) รวมถึงใช้ในการผลิตอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์ , ใช้แคดเมียมในการเป็นวัตถุดิบในอุตสาหกรรมผลิตแบตเตอรี่ อุปกรณ์ไฟฟ้า โลหะผสม และอะไหล่รถยนต์ , ดีบุกใช้ในการผลิตกระป๋อง ตะกั่วขั้วดีเซลีค และท่อทองแดง ,ปรอทใช้ในอุตสาหกรรมหลายๆ ประเภท ได้แก่ อุตสาหกรรมเครื่องวัดอุณหภูมิและความดัน การย้อมสี การผลิตเยื่อกระดาษ พลาสติก อุปกรณ์ในการถ่ายรูป และอุปกรณ์ไฟฟ้า สารฆ่าแมลงและยาฆ่าเชื้อ เป็นต้น

นอกจากจะมีการใช้โลหะหนักในกระบวนการทางอุตสาหกรรมแล้วยังมีการใช้โลหะหนักในภาคเกษตรกรรมและทางการแพทย์อีกด้วย โดยในภาคเกษตรกรรมจะพบโลหะหนักในยาฆ่าแมลงและปุ๋ย ส่วนในทางการแพทย์จะพบในอุปกรณ์ทางการแพทย์ เภสัชภัณฑ์ น้ำยาฆ่าเชื้อและเครื่องสำอาง เป็นต้น

จากกิจกรรมต่างๆที่ได้กล่าวมาข้างต้น พบว่าน้ำทิ้งที่ได้จากกิจกรรมต่างๆเหล่านี้ มักจะมีโลหะหนักปนเปื้อนมาด้วย ซึ่งโลหะหนักเหล่านี้ไม่สามารถย่อยสลายได้โดยธรรมชาติ หากเราปล่อยน้ำทิ้งที่ปนเปื้อนโลหะหนักนี้ลงสู่แหล่งน้ำธรรมชาติหรือแหล่งน้ำสาธารณะก็จะเป็นอันตรายต่อสิ่งแวดล้อมและสิ่งมีชีวิต เช่น หากมนุษย์ได้รับตะกั่วเข้าสู่ร่างกายก็จะส่งผลกระทบต่อการสร้างเม็ดเลือดแดง ส่งผลต่อตับ หัวใจและเส้นเลือด ภาวะเจริญพันธุ์ โครโมโซม และเป็นก่อให้เกิด

โรคมะเร็ง และความพิการแต่กำเนิดอีกด้วย, แคมเมียมจะทำให้เกิดมะเร็ง ไตทำงานผิดปกติ นอกจากนี้ยังทำให้เกิดโรคความดันโลหิตสูง ปวดกระดูกสันหลัง แขนขา ซึ่งจะทำให้ไตพิการได้ โรคที่เกิดจากพิษของแคมเมียมเรียกว่า โรคอิไต-อิไต (Itai Itai disease), พรอทจะทำให้มีอาการมือและใบหน้าเกิดอาการบวมและเจ็บ บางคนอาจเกิดอาการเหน็บชาบางส่วนจนเป็นอัมพาต โรคที่เกิดจากพรอท เรียกว่า โรคมินามาตะ, สารหนู หรือ อาร์ซีนิก เมื่อได้รับเข้าสู่ร่างกายโดยทางเดินหายใจ ทำให้ระคายเคืองต่อเนื้อเยื่อ อาจทำให้เยื่อปอดอักเสบและอาจเกิดมะเร็งที่ปอดได้ ทางผิวหนัง ทำให้เกิดระคายเคือง ถ้าเกิดการอักเสบรุนแรงเป็นตุ่มแข็งใสพองเป็นอาการเรื้อรังจะทำให้เป็นมะเร็งที่ผิวหนังได้ เป็นต้น

ดังนั้น ก่อนจะทำการปล่อยน้ำทิ้งลงสู่แหล่งน้ำธรรมชาติหรือแหล่งน้ำสาธารณะควรจะมีการกำจัดโลหะหนักหรือลดปริมาณโลหะหนักลงให้เหลือน้อยจนไม่เป็นอันตรายต่อสิ่งแวดล้อมและสิ่งมีชีวิต ซึ่งการกำจัดโลหะหนักออกจากน้ำเสียมีหลายวิธี ดังนี้ การตกตะกอนโดยใช้สารเคมี (Precipitation), การแยกโดยใช้กระแสไฟฟ้า (Electrolytic Process), การแยกด้วยแผ่น membrane (Membrane separation), การบำบัดทางชีวภาพ (Biological Process), การใช้สารดูดซับ (Adsorption) และการแลกเปลี่ยนไอออน (Ion-Exchange) [1] โดยโครงการวิจัยนี้จะทำการศึกษาการกำจัดโลหะหนักออกจากน้ำโดยวิธีการใช้สารดูดซับ ซึ่งสารดูดซับที่ใช้คือโลหะฟอสเฟตชนิด ซิงค์ไพโรฟอสเฟต

โลหะฟอสเฟตมีการใช้งานที่หลากหลาย เช่น ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เซลล์เชื้อเพลิง วัสดุแม่เหล็ก และตัวนำไอออนิก เป็นต้น สามารถพบได้ในธรรมชาติ จะเป็นกลุ่มแร่ฟอสเฟตในรูปแบบที่ไม่ละลายน้ำ มีโครงสร้างเป็นผลึกหรืออสัณฐาน นอกจากนั้นยังสามารถสังเคราะห์ได้จากห้องปฏิบัติการ เช่น การสังเคราะห์ด้วย ไฮโดรเทอร์มอล วิธี โซล-เจลและวิธีการตกตะกอนร่วม เป็นต้น[2] นอกจากนี้หลังจากการใช้งานโลหะฟอสเฟตแล้วเมื่อนำโลหะฟอสเฟตไปทำให้เสื่อมสภาพ (Deactivate) แล้วโลหะฟอสเฟตก็สามารถย่อยสลายกลายเป็นปุ๋ยใช้ในทางเกษตรกรรมต่อได้ ดังนั้น โครงการวิจัยนี้จึงทำการศึกษาการสังเคราะห์ซิงค์ไพโรฟอสเฟตด้วยวิธีการตกตะกอนเพื่อใช้เป็นตัวดูดซับโลหะหนักออกจากน้ำเสีย

โดยโครงการวิจัยนี้จะศึกษาพฤติกรรมในการดูดซับของซิงค์ไพโรฟอสเฟต ด้วยการนำซิงค์ไพโรฟอสเฟตไปดูดซับเมทิลีนบลูในน้ำเพื่อศึกษาความเป็นไปได้ในการดูดซับโลหะหนักของซิงค์ไพโรฟอสเฟต

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. ศึกษาการสังเคราะห์ซิงค์ไฟโรฟอสเฟต
2. ศึกษาลักษณะและสมบัติของซิงค์ไฟโรฟอสเฟต
3. ศึกษาความสามารถในการดูดซับเมทิลีนบลูในน้ำของซิงค์ไฟโรฟอสเฟต

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1. ศึกษาการสังเคราะห์ซิงค์ไฟโรฟอสเฟตด้วยวิธีการตกตะกอน โดยมีการปรับเปลี่ยนตัวแปรดังต่อไปนี้
 - แหล่งที่มาของซิงค์คือ ซิงค์ไนเตรต
 - แหล่งที่มาของฟอสเฟตคือ กรดฟอสฟอริก
 - สารปรับความเป็นกรด-ด่าง คือ โซเดียมไฮดรอกไซด์
 - ภาวะที่ใช้ในการตกตะกอน คือ pH เท่ากับ 9 , อุณหภูมิเท่ากับ 5 องศาเซลเซียส
2. ตรวจสอบเอกลักษณ์ของซิงค์ไฟโรฟอสเฟตที่สังเคราะห์ได้ ดังนี้
 - วิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันด้วย FTIR
 - ศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนด้วย TGA
 - ศึกษาสัณฐานวิทยาด้วย XRD
 - ตรวจสอบลักษณะพื้นผิวด้วย SEM
3. ศึกษาพฤติกรรมในการดูดซับเมทิลีนบลู โดยความเข้มข้นของเมทิลีนบลูที่ใช้เป็น 1, 2, 3, 4 และ 5 ppm

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ได้กระบวนการสังเคราะห์ซิงค์ไฟโรฟอสเฟตที่เหมาะสม
2. ทราบลักษณะและสมบัติของซิงค์ไฟโรฟอสเฟต
3. เป็นแนวทางในการกำจัดโลหะหนักออกจากน้ำ โดยดูแนวโน้มการดูดซับเมทิลีนบลูบนซิงค์ไฟโรฟอสเฟต

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 การตกตะกอน [3]

การแยกโดยวิธีตกตะกอนต้องอาศัยหลักของความแตกต่างกันระหว่างค่าผลคูณของการละลายของตะกอนที่ต้องการแยกออกจากกัน ตะกอนที่มีค่าผลคูณของการละลายต่ำสามารถตกตะกอนแยกออกมาได้ตะกอนที่มีค่าผลคูณของการละลายสูง สามารถพิจารณาได้ว่าการตกตะกอนคือเทคนิคของการแยกเพราะไอออนที่สนใจซึ่งอยู่ในเฟสของเหลวจะถูกทำให้กระจายมาอยู่ในเฟสของแข็งหรือตะกอนได้ โดยเพิ่มสารที่มีคุณสมบัติเหมาะสมสำหรับเป็นตัวตกตะกอน การแยกสามารถกระทำได้บริสุทธิ์มากน้อยแค่ไหนนั้นขึ้นอยู่กับความแตกต่างระหว่างผลคูณของการละลายของตะกอนแต่ละชนิดที่จะเกิดขึ้นและความเข้มข้นของไอออนที่ตกตะกอน วิธีการแยกโดยการตกตะกอนเป็นวิธีที่ง่าย สะดวกและนิยมใช้กันอย่างกว้างขวางสำหรับการแยกที่มีปริมาณมากๆ แต่มีข้อเสีย คือ มักเกิดปรากฏการณ์การปนเปื้อน (Contamination) ของตะกอนแบบตกตะกอน (Precipitation) ถึงแม้ว่าไอออนที่รบกวน (Interference ion) จะมีปริมาณน้อยๆ ก็ตาม ทำให้ตะกอนที่ได้ไม่บริสุทธิ์

การตกตะกอนเพื่อแยกสารโดยตรงอาจทำให้ได้ตะกอนที่ไม่บริสุทธิ์จำเป็นต้องมีวิธีการช่วยทำให้ตะกอนที่ได้บริสุทธิ์ ซึ่งสามารถทำได้โดยควบคุม pH ของสารละลาย และเลือกตัวตกตะกอนที่เหมาะสม

2.1.1 วิธีควบคุม pH

ในการแยกแคทไอออนด้วยวิธีการตกตะกอนกับตัวตกตะกอนแอนไอออนจำพวกไฮดรอกไซด์ ซัลไฟด์ออกซาลेट ฟอสเฟต และคาร์บอเนต ทำได้โดยการควบคุม pH ของสารละลายทั้งนี้เพราะแอนไอออนเหล่านี้เป็นแอนไอออนของกรดอ่อน การควบคุมความเข้มข้นของไฮดรอกเจนไอออน หรือ pH ของสารละลายจึงมีผลทำให้สามารถควบคุมความเข้มข้นของแอนไอออนเหล่านี้ได้ ถ้าค่าผลคูณของการละลายของโลหะต่างๆ ที่อยู่ในรูปของไฮดรอกไซด์ออกซาลेट ฯลฯ มีค่าต่างกันจะทำให้สามารถตกตะกอนแยกไอออนของโลหะออกมาได้ เมื่อทำการควบคุม pH ของสารละลาย เพราะการควบคุม pH ทำให้ความเข้มข้นของตัวตะกอนเหมาะสมสำหรับการตกตะกอนไอออนของโลหะต่างๆ ได้

2.1.1.1 การตกตะกอนไฮดรอกไซด์

มีไอออนของโลหะอยู่หลายตัวที่สามารถตกตะกอนกับไฮดรอกไซด์ได้ (บางที่เรียกว่า ไฮดรอกไซด์) ปริมาณของตัวตกตะกอน $[\text{OH}^-]$ ในสารละลายสามารถควบคุมได้โดยใช้สารละลายบัฟเฟอร์ ไอออนของโลหะต่างๆสามารถตกตะกอนแยกออกจากกันได้เพราะโลหะไฮดรอกไซด์ต่างๆ นั้นมีค่าผลคูณของการละลายแตกต่างกัน การคำนวณหา pH ที่เหมาะสมสำหรับการตกตะกอนโลหะไฮดรอกไซด์สามารถทำได้เมื่อทราบค่าผลคูณของการละลายของตะกอน (K_{sp})

สมมติว่าต้องการตกตะกอนแยกไอออนของ Fe^{3+} ออกจากสารละลาย โดยตกตะกอนเป็นเหล็กไฮดรอกไซด์ ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) เมื่อความเข้มข้นของสารละลาย Fe^{3+} มีค่าเท่ากับ 0.010 M สารละลายควรมี pH เท่ากับเท่าไรจึงจะทำให้ Fe^{3+} เริ่มตกตะกอนได้และถ้าต้องการให้ตกตะกอนสมบูรณ์ (ในสารละลาย Fe^{3+} ต้องมี เหลืออยู่น้อยกว่า 0.1 มิลลิกรัมต่อสารละลาย 100 ลูกบาศก์เซนติเมตร) จะต้องให้สารละลายมี pH เท่าไร เมื่อค่าผลคูณของการละลาย $\text{Fe}(\text{OH})_3$ มีค่าเท่ากับ 4.5×10^{-37}

$$\begin{aligned}
 K_{sp} &= [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 \\
 \text{เมื่อ } \text{Fe}^{3+} \text{ เริ่มตกตะกอน } [\text{Fe}^{3+}] &= 0.010 \text{ M} \\
 \therefore [\text{OH}^-] &= \sqrt[3]{(4.5 \times 10^{-37})/(0.010)} \\
 &= 3.56 \times 10^{-12} \\
 [\text{H}^+] &= (1 \times 10^{-14})/(3.56 \times 10^{-12}) \\
 &= 2.81 \times 10^{-3} \\
 \text{pH} &= 2.55
 \end{aligned}$$

เมื่อต้องการตกตะกอนให้สมบูรณ์แสดงว่าในสารละลาย จะมี Fe^{3+} เหลืออยู่ = 0.1 มิลลิกรัม / 100 ลบ.ซม.

$$\begin{aligned}
 \therefore [\text{Fe}^{3+}] &= \frac{0.1}{5.6} \times \frac{1}{100} \\
 &= 1.8 \times 10^{-5} \text{ M} \\
 [\text{OH}^-] &= \sqrt[3]{(4.5 \times 10^{-37})/(1.5 \times 10^{-5})} \\
 &= 2.9 \times 10^{-11} \\
 \text{pH} &= 3.47
 \end{aligned}$$

นั่นคือในการทดลอง ควรควบคุม pH ของสารละลายให้มีค่าน้อย 3 – 4 จึงจะทำให้ $[\text{Fe}^{3+}]$ สามารถตกตะกอนได้หมด

ตารางที่ 2.1 ได้แสดงค่า pH ที่เหมาะสมโดยประมาณในการตกตะกอนไอออนของโลหะต่างๆ ซึ่งเป็น pH ที่ต่ำสุดเท่าที่สามารถทำได้ คือ ถ้าใช้ pH สูงกว่าที่แสดงไว้ไอออนของโลหะต่างๆ นั้นจะสามารถตกตะกอนได้ดียิ่งขึ้น

ตารางที่ 2.1 pH โดยประมาณสำหรับการตกตะกอนโลหะไฮดรอกไซด์ [3]

ไอออนของโลหะ	pH	รีเอเจนต์ที่ใช้ตกตะกอน
Si (IV) , W (VI)	< 1	กรดมินเนอราซเข้มข้น
Sn (IV) , Sb (V)	< 1	กรด HClO ₄ หรือ HNO ₃ เข้มข้น
Pb (IV) , Mn (IV)	< 1	กรดที่เป็นตัวออกซิไดซ์ที่เข้มข้น
Ce (IV) , Ti (IV)	2 – 3	สารละลายเจือจางของกรดมินเนอราล
Sb (III) , Bi (III)	2 – 3	ตกตะกอนในรูปของเกลือเบส (Basic Salt) SbOCl , BiOCl
Th (IV) , Fe (III) , Sn (II)	3 – 4	บัฟเฟอร์สารละลายให้มี pH 3 – 5 ด้วย บัฟเฟอร์อะซิติก-อะซิเตต หรือเบนโซอิก เบนโซเอต
Al (III) , Be (II) , Cr (III)	5 – 6	ทำให้สารละลายมี pH 6 – 8 ด้วย สารละลายแวนลอยของ ZnO , HgO , CdCO ₃ หรือ BaCO ₃
Cd (II) , Co (II) , Ni (II), Zn (II) , Mn (II) , Ag (I)	7 – 8	ทำให้สารละลายมี pH 8 – 10 ด้วย แอมโมเนีย หรือสารแวนลอยของ MgO
Mg (II)	11	NaOH ถ้าใช้ NH ₄ OH จะตกตะกอนได้ไม่ สมบูรณ์
Ca (II) , Sr (II) , Ba (II)	> 12	ตกตะกอนได้แต่ไม่สมบูรณ์เมื่อใช้ NaOH

การแยกโดยวิธีตกตะกอนไฮดรอกไซด์สามารถทำให้การแยกเกิดได้ดีขึ้นได้โดยการเติมคอมเพลกซิงเอเจนต์ (complexing agent) ช่วย การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะไอออน จะทำให้ความเข้มข้นของโลหะไอออนในสารละลายลดลง ดังนั้น จึงต้องการไฮดรอกไซด์เข้มข้นมากขึ้น จึงจะเกิดตะกอนได้เมื่อสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นเสถียรจะทำให้สามารถควบคุมไม่ให้เกิดตะกอนของไฮดรอกไซด์ได้นั่นเอง ตัวอย่างเช่น ในสารละลายที่มีเกลือทาร์เตรต และซิเตรต จะป้องกันไม่ให้ไอออนของโลหะเช่น เหล็ก อะลูมิเนียม และแคลเซียมไอออนอื่นๆ อีกบางตัว ตกตะกอนเป็นไฮดรอกไซด์ได้

นอกจากใช้วิธีการเติมคอมเพลกซิงเอเจนต์ช่วยทำให้การแยกตะกอนโลหะไฮดรอกไซด์เกิดได้ดีขึ้นแล้ว ยังสามารถใช้วิธีการเปลี่ยนออกซิเดชันสเตรตของโลหะเพื่อทำให้ไม่เกิดตะกอนขึ้นได้เพราะการเกิดตะกอนขึ้นอยู่กับออกซิเดชันสเตรตของโลหะตามตารางที่ 2.1 แสดงค่าออกซิเดชันสเตรตของโลหะที่สามารถเกิดตะกอนได้ที่ pH ต่างๆ ถ้าเป็นโลหะที่มี ออกซิเดชันสเตรต

ค่าอื่นจะไม่สามารถตกตะกอนได้ ตัวอย่างเช่น อะลูมิเนียม (III) ไม่สามารถแยกออกจากโลหะโครเมียม (III) โดยการตกตะกอนกับไฮดรอกไซด์ที่ pH 5 – 6 แต่ถ้าออกซิไดซ์โครเมียม (III) ให้เป็นโครเมียม (VI) ซึ่งอยู่ในรูปของโครเมตไอออน (CrO_4^{2-}) พบว่าอะลูมิเนียมสามารถตกตะกอนเป็นอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์แยกออกจากโครเมียมได้

2.1.1.2 การตกตะกอนซัลไฟด์

การควบคุม pH ของสารละลายทำให้สามารถควบคุมความเข้มข้นของซัลไฟด์ไอออนในสารละลายได้เพราะไฮโดรเจนซัลไฟด์เป็นกรดอ่อนที่มีสมมูลดังนี้



ในช่วงของการควบคุมให้สารละลายมีความเข้มข้นของไฮโดรเจนไอออนเป็น 1 M HCl ถึง 1 M NaOH พบว่าจะได้ความแตกต่างกันระหว่างซัลไฟด์ไอออนในสารละลายทั้งสองเป็นอัตราส่วนถึง 10^{20} เท่า แสดงว่า การควบคุม pH ของสารละลายจะมีผลทำให้เกิดความเข้มข้นของซัลไฟด์ไอออนต่างๆ กันได้มากมาย จึงสามารถแยกไอออนของโลหะต่างๆ โดยการตกตะกอนกับซัลไฟด์ไอออน

ไอออนของโลหะทุกตัว ยกเว้นพวกโลหะอัลคาไลและอัลคาไลน์เอิร์ธ สามารถตกตะกอนกับซัลไฟด์ไอออนได้ การตกตะกอนโลหะซัลไฟด์ควรทำในสารละลายที่เป็นเนื้อเดียวกัน ซึ่งทำได้โดยใช้สารไทโออะเซตาไมด์ใส่ลงในสารละลายไอออนของโลหะแล้วอุ่นจะเกิด ที่สามารถตกตะกอนกับไอออนของโลหะได้



ตารางที่ 2.2 แสดงเงื่อนไขต่างๆ ที่ทำให้ไอออนของโลหะสามารถตกตะกอนเป็นโลหะซัลไฟด์ได้

ตารางที่ 2.2 การตกตะกอนโลหะซัลไฟด์ [3]

ธาตุ	เงื่อนไขที่ทำให้เกิดตะกอนซัลไฟด์ ^(a)	เงื่อนไขที่ไม่สามารถเกิดตะกอนซัลไฟด์ ^(a)
Hg (II) , Cu (II) , Ag (I)	1 , 2 , 3 , 4	—
As (V) , As (III) , Sb (V) , Sb (III)	1 , 2 , 3 , 4	4
Bi (III) , Cd (II) , Pb (II) , Sn (II)	2 , 3 , 4	1
Sn (IV)	2 , 3	1 , 4
Zn (II) , Co (II) , Ni (II)	3 , 4	1 , 2
Fe (II) , Mn (II)	4	1 , 2 , 3
(a) เงื่อนไขต่างๆ ตามหมายเลข คือ 1) 3 F HCl 3) บัฟเฟอร์ให้มี pH 6 ด้วยอะซิเตด 2) 0.3F HCl 4) บัฟเฟอร์ให้มี pH 9 ด้วย $\text{NH}_3(\text{NH}_4)_2\text{S}$		

จากตารางแสดงว่าถ้าต้องการตกตะกอน FeS และ MnS ควรใช้เงื่อนไขที่ทำให้สารละลาย มี pH = 9 ด้วย NH_3 และ $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ สำหรับเงื่อนไขของ 1, 2, 3 ไม่สามารถทำให้ Fe (II) และ Mn (II) ตกตะกอนเป็นตะกอนซัลไฟด์ได้

การตกตะกอนแยกโดยวิธีนี้สามารถทำให้การแยกเกิดได้ดีขึ้นได้โดยการเติมคอมเพลกซิงเอเจนต์ช่วยเช่นเดียวกับตกตะกอนไฮดรอกไซด์ เช่นเติม NH_3 , CN^- เป็นต้น

2.1.1.3 การตกตะกอนออกซาเลต ฟอสเฟต และคาร์บอเนต

แอนไอออนทั้งสามตัวนี้สามารถตกตะกอนกับแคทไอออนได้หลายตัว แต่เนื่องจากค่าผลคูณของการละลายของตะกอนที่เกิดจากแอนไอออนเหล่านี้มีค่าไม่ต่างกันมากนัก ทำให้การควบคุม pH เพื่อให้มีความเข้มข้นของแอนไอออนเหล่านี้ต่างๆ กันนั้นยังไม่เพียงพอที่จะทำให้การแยกเกิดได้อย่างสมบูรณ์ ดังนั้น การตกตะกอนจึงต้องมีการแยกด้วยวิธีอื่นมาขั้นหนึ่งก่อน ตัวอย่างเช่น การแยกแคลเซียมออกจากแมกนีเซียมและโลหะอัลคาไลด์ เมื่อในสารละลายมีโลหะหนักปนอยู่ด้วย ขั้นตอนในการแยก คือ ต้องทำการแยกโลหะหนักด้วยวิธีอื่นออกไปก่อน จากนั้นจึงควบคุม pH ให้เหมาะสมที่จะ ทำให้สามารถแยกแคลเซียมออกจากแมกนีเซียม และโลหะอัลคาไลด์ด้วยแอนไอออนออกซาเลต ในกรณีของฟอสเฟตก็เช่นกัน ต้องแยกโลหะหนักออกก่อนจากนั้นจึงจะทำการตกตะกอนแยกแมกนีเซียมออกจากอัลคาไลแคทไอออนได้โดยตกตะกอนเป็นแล้วนำไปเผาให้ตะกอน จากนั้นจึงนำไปซึ่ง สำหรับการตกตะกอนคาร์บอเนตนิยมทำการตกตะกอนในสารละลายที่เป็นเนื้อเดียวกัน (Homogeneous solution) โดยนำกรดไตรคลอโรอะซิติกผสมกับสารละลายของแคทไอออนที่มี pH สูงแล้วนำไปอุ่น จะทำให้เกิดแอนไอออนคาร์บอเนตที่ตกตะกอนแคทไอออนได้



2.2 การดูดซับ [4]

การดูดซับ (adsorption) หมายถึง การที่โมเลกุลของสารถูกดึงเข้ามาติดผิวของสารดูดซับ หรือการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารที่พื้นผิวของสารถูกดูดซับ (adsorbate) ที่สัมผัสโดยตรงกับสารดูดซับ (adsorbent) โดยสารที่มีพลังงานอิสระที่ผิวต่ำจะถูกดูดซับได้แต่สารที่มีพลังงานอิสระที่ผิวสูงจะไม่ถูกดูดซับ พลังงานอิสระที่ผิวของสารดูดซับจะมีความสัมพันธ์กับแรงดึงผิวและพื้นที่ผิว ดังสมการ (1) เมื่อความดึงผิว (surface tension) หรือพื้นที่ผิว (surface area) เปลี่ยนไปจะเป็นผลทำให้เกิดการเพิ่มขึ้นหรือลดลงของพลังงานอิสระที่ผิว ($\Delta G_{\text{surface}}$)

$$\Delta G_{\text{surface}} = \gamma A \quad (2.1)$$

เมื่อ $\Delta G_{\text{surface}} =$ พลังงานอิสระที่ผิว
 $\gamma =$ ความตึงผิว
 $A =$ พื้นที่

ปริมาณสารถูกดูดซับขึ้นอยู่กับอุณหภูมิสัมบูรณ์ความดันและพลังงานศักย์ของอันตรกิริยา (Interaction potential energy) ระหว่างสารถูกดูดซับซึ่งอาจเป็นของแข็งของเหลวหรือก๊าซ กับสารดูดซับซึ่งอาจเป็นของเหลวหรือของแข็ง ดังนั้นเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงความดันหรือความเข้มข้นและการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิจะทำให้ปริมาณการดูดซับเปลี่ยนแปลง

การดูดซับบนผิวของแข็ง แบ่งออกได้ตามแรงที่ดูดซับระหว่างพื้นผิวโมเลกุลเป็น 2 ชนิด คือการดูดซับทางกายภาพ (Physical Adsorption หรือ Physisorption) แรงที่ใช้ดูดซับเป็นแรงแวนเดอวาลส์ (Van Der Waals) เนื่องจากแรงดึงดูดระหว่างสารที่อยู่ในของเหลวกับสารดูดซับมีมากกว่าแรงดึงดูดระหว่างสารในของเหลวกับของเหลว ทำให้สารที่อยู่ในของเหลวเข้าติดอยู่ที่สารดูดซับแทน ตัวอย่างเช่น การดูดซับของถ่านกัมมันต์ซึ่งภายในโครงสร้างของพื้นผิวมีรูพรุนมากทำให้มีการดูดซับบนพื้นที่ผิวของสารดูดซับสูงขึ้น ดังนั้นรูพรุนของสารดูดซับจึงมีความสำคัญส่วนการดูดซับทางเคมี (Chemical Adsorption หรือ Chemisorption) แรงที่ใช้ดูดซับเป็นพันธะโคเวเลนต์ มักเกิดขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิวิกฤตของสารที่ถูกดูดซับ โดยมีค่าพลังงานสูงมากในการเกิดพันธะและการดูดซับทางเคมีเป็นการดูดซับอย่างแท้จริง สมบัติการดูดซับทางเคมีและทางกายภาพแสดงไว้ในตาราง 2.3

ตาราง 2.3 สมบัติของการดูดซับทางเคมีและทางกายภาพ [4]

การดูดซับทางเคมี	การดูดซับทางกายภาพ
ค่าความร้อนของการดูดซับ 100-500 kJ/mol	ค่าความร้อนของการดูดซับประมาณ 20 kJ/mol หรือน้อยกว่า
เกิดได้ที่อุณหภูมิสูง	เกิดได้ที่อุณหภูมิต่ำ
ไม่เกิดการผันกลับ	เกิดการผันกลับได้เป็นส่วนใหญ่
เกิดการดูดซับเพียงชั้นเดียว	เกิดการดูดซับหลายชั้น
มีพลังงานก่อกัมมันต์เกี่ยวข้อง	ไม่มีพลังงานก่อกัมมันต์ในกระบวนการ
แรงดึงดูดของสารดูดซับกับสารถูกดูดซับเป็นแรงดึงดูดอย่างแข็งแรง	แรงดึงดูดของสารดูดซับกับสารถูกดูดซับเป็นแรงดึงดูดอย่างอ่อนๆ

ความสามารถในการดูดซับนั้นจะขึ้นกับตัวแปรหลายชนิด ได้แก่ ภาวะของระบบที่เกิดการดูดซับ, อุณหภูมิ และความดัน แต่โดยทั่วไปแล้วมักจะคำนึงถึงตัวแปรหลักๆ เพียง 2 ตัวเท่านั้น คือ

อุณหภูมิและความดัน จากการทดลองพบว่าเมื่อความดันเพิ่มขึ้น ความสามารถในการดูดซับจะเพิ่มขึ้นด้วย และยังพบอีกว่า กระบวนการดูดซับเป็นกระบวนการแบบคายความร้อน (Exothermic process) ดังนั้นเมื่ออุณหภูมิของระบบเพิ่มขึ้น ความสามารถในการดูดซับจะลดลง หากทำการทดลองที่อุณหภูมิกงที่ เส้นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความสามารถในการดูดซับกับความดันที่ได้จะเรียกว่า “ไอโซเทอมของการดูดซับ (Adsorption isotherm)” ซึ่งใช้อธิบายถึงความสัมพันธ์ระหว่างแอกติวิตีหรือความเข้มข้นของการดูดซับที่สมดุลและปริมาณของตัวถูกดูดซับบนพื้นที่ผิวที่อุณหภูมิกงที่ (ภาวะสมดุล หมายถึง ภาวะที่ผิวของสารดูดซับอิ่มไปด้วยสารถูกดูดซับจนไม่มีพื้นที่สำหรับสารถูกดูดซับอื่นมาเกาะแล้ว)

ไอโซเทอมของการดูดซับสามารถเกิดขึ้นได้หลายแบบ ทั้งนี้ขึ้นกับปัจจัยหลายๆอย่างด้วยกัน เช่น ชนิดของสารถูกดูดซับ ลักษณะของพื้นที่ผิวของสารดูดซับ และรูปแบบการดูดซับของสารถูกดูดซับบนผิวของสารดูดซับ ว่ามีการจับกันแบบชั้นเดียว (Mono-layer) หรือ หลายชั้น (Multi-layer) เป็นต้น โดยสมการที่สามารถใช้เพื่ออธิบายลักษณะของไอโซเทอมของการดูดซับมีอยู่หลากหลาย แต่สมการที่นิยมใช้กันมากที่สุด คือ สมการของฟรูนดลิช (Freundlich) สมการของแลงเมียร์ (Langmuir)

ไอโซเทอมการดูดซับแบบฟรูนดลิช (Freundlich Adsorption Isotherm) [5]

ฟรูนดลิชได้สร้างสมการสำหรับอธิบายไอโซเทอมของการดูดซับ ซึ่งใช้อธิบายกระบวนการดูดซับที่เป็นแบบผันกลับได้ และกระบวนการดูดซับไม่จำเป็นต้องเกิดขึ้นที่ผิวของวัสดุดูดซับเพียงอย่างเดียวเท่านั้น ดังนี้

$$\frac{x}{m} = K_f C_e^n \quad : n > 1 \quad (2.2)$$

เมื่อ $\frac{x}{m}$ คือ ปริมาณโดยน้ำหนักของสารที่ถูกดูดซับต่อสารดูดซับ (mg/g)

C_e คือ ความเข้มข้นของสารถูกดูดซับในสารละลายที่สมดุล (mg/l)

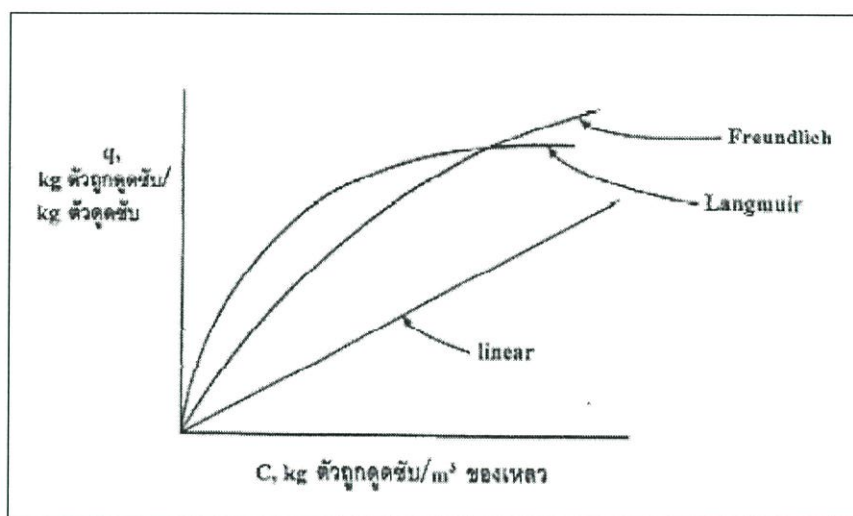
K_f, n คือ ค่าคงที่เอ็มไพริคัล หรือค่าคงที่จากการทดลอง

โดยทั่วไป n จะมีค่ามากกว่าหนึ่ง หาก n เข้าใกล้ 1 สมการฟรูนดลิชจะเป็นไปตามกฎของเฮนรี (Henry's law) ที่สามารถในการดูดซับแปรผันตรงกับความดันซึ่งจะพบในช่วงต้นของไอโซเทอม หาก n เข้าใกล้ ∞ จะทำให้ $\frac{x}{m} = K_f$ ซึ่งเป็นค่าคงที่ ซึ่งจะพบในช่วงท้ายของไอโซเทอม กล่าวคือ เป็นช่วงที่การดูดซับเข้าสู่ภาวะสมดุลนั่นเอง โดยเมื่อจัดสมการไอโซเทอมของการดูดซับของฟรูนดลิช (สมการที่ 2.2) ให้อยู่ในรูปสมการเส้นตรงจะได้

$$\log\left(\frac{x}{m}\right) = \log K_f + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_e \quad (2.3)$$

ตามสมการไอโซเทอมของการดูดซับของฟรอนด์ลิคซ์ ค่าคงที่ในฟรอนด์ลิคซ์ไอโซเทอมสามารถหาได้โดยการกำหนดจุดบนกราฟระหว่างค่า $\log\left(\frac{x}{m}\right)$ กับค่า $\log C_e$ ที่ $C_e = 1$ จะได้ค่า K_f และค่า $\frac{1}{n}$ เท่ากับค่าความชันของเส้นกราฟ

ความสัมพันธ์ไอโซเทอมการดูดซับ (adsorption isotherm) ดังแสดงในภาพที่ 2.1 ไอโซเทอมของกระบวนการดูดซับจะแตกต่างจากการพล็อตความสัมพันธ์ที่ สภาวะสมดุลของกระบวนการสกัดซึ่งแสดงเป็นความสัมพันธ์ของการแบ่งส่วน(partition) ของตัวถูกละลายระหว่างเฟสของเหลวสองเฟส



รูปที่ 2.1 รูปไอโซเทอมการดูดซับ

ที่มา : Geankoplis C.J. Transport Processes and Unit Operations, 3rd ed. Prentice-Hall International, Inc., Singapore. 1995.

แกน x แทนความเข้มข้นของตัวถูกละลายหรือตัวถูกละลาย (Adsorbate) ในเฟสของเหลวที่สภาวะสมดุล เขียนแทนด้วย C โดยที่ C อาจจะมีหน่วยเป็น kg ตัวถูกละลาย/m³ ของเหลว, mg ตัวถูกละลาย/liter ของเหลว เป็นต้น แกน y แทนความเข้มข้นหรือปริมาณของตัวถูกละลายบนผิวของตัวดูดซับของแข็งที่ สภาวะสมดุล เขียนแทนด้วย q ในหน่วย kg ตัวถูกละลาย/kg ตัวดูดซับของแข็ง หรือ mg ตัวถูกละลาย/liter ตัวดูดซับของแข็ง เป็นต้น

ไอโซเทอมการดูดซับแบบแลงเมียร์ (Langmuir Adsorption Isotherm) [6]

ไอโซเทอมแบบแลงเมียร์ มีสมมติฐานที่ว่าโมเลกุลของตัวถูกละลายจะเกิดการดูดซับบนผิวในตำแหน่งที่แน่นอนของตัวดูดซับ แต่ละ โมเลกุลของตัวดูดซับเกิดการดูดซับบนผิวแบบชั้นเดียว แต่ละพื้นผิวของตัวดูดซับมีลักษณะแบบเดียวกันตัวดูดซับมีพลังงานในการดูดซับเหมือนกันและ โมเลกุลของตัวดูดซับ ไม่สามารถเกิดข้ามพื้นผิวหรือไม่สามารถเกิดขึ้นกับโมเลกุลที่อยู่ติดกันได้

ข้อดีของการใช้สมการแลงเมียร์ อธิบายไอโซเทอมการดูดซับ ได้แก่ สมการแลงเมียร์เป็นสมการง่ายๆ แบบจำลองเป็นพื้นฐานทางฟิสิกส์และสามารถนำมาใช้งานได้ในช่วงที่กว้าง ในขณะที่สมการของแลงเมียร์มีข้อจำกัดของการใช้งาน ได้แก่ พลังงานของการดูดซับเป็นอิสระจากระดับการควบคุม แรงที่ใช้ในการดึงดูดเป็นแรงอ่อนๆ ที่สามารถผันกลับได้และจะใช้ได้ในกรณีที่ผิวของตัวดูดซับเกิดขึ้นแบบชั้นเดียวเท่านั้น

สมการการดูดซับของแลงเมียร์เขียนได้ดังสมการที่ (2.4) ดังนี้

$$\frac{x}{m} = \frac{abC_e}{1 + bC_e} \quad (2.4)$$

เมื่อ $\frac{x}{m}$ คือ ปริมาณโดยน้ำหนักของสารที่ถูกดูดซับต่อสารดูดซับ (mg/g)

C_e คือ ความเข้มข้นของสารถูกดูดซับในสารละลายที่สมดุล (mg/l)

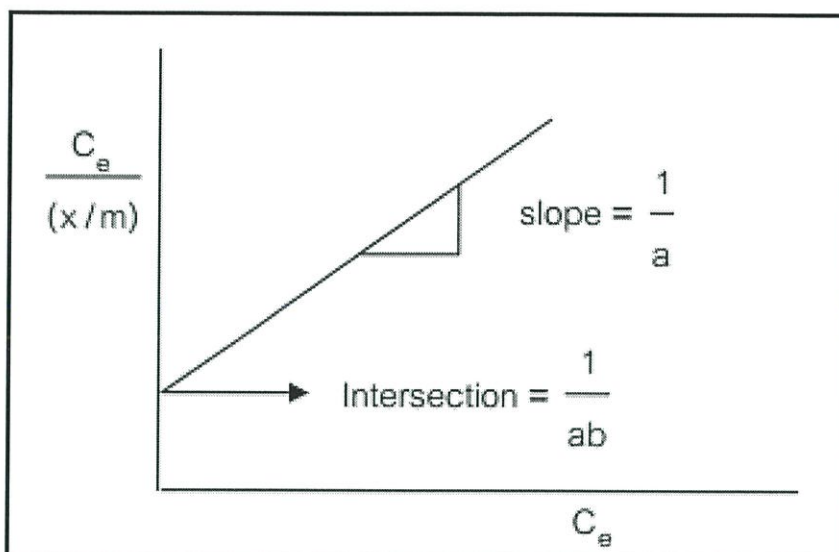
a, b คือ ค่าคงที่เอ็มไพริกัล หรือค่าคงที่จากการทดลอง

ค่าคงที่ในแลงเมียร์ไอโซเทอม สามารถหาได้โดยการกำหนดจุดบนกราฟระหว่าง $\frac{C_e}{(x/m)}$

กับค่า C_e หาค่า a ได้จากค่าความชันของเส้นกราฟ ซึ่งมีค่าเท่ากับ $\frac{1}{a}$ และหาค่า b ได้จากค่าของจุดตัดแกน Y ซึ่งมีค่าเท่ากับ $\frac{1}{ab}$ สามารถเขียนสมการใหม่เป็น

$$\frac{C_e}{(x/m)} = \frac{1}{ab} + \frac{1}{a} \cdot C_e \quad (2.5)$$

และสามารถสร้างเส้นตรงได้ดังรูปที่ 2.2 ซึ่งค่าความชันที่ได้จะทำให้ทราบค่าสารดูดซับสามารถดูดซับสารปนเปื้อนได้มากน้อยเพียงใด อย่างไรก็ตามการดูดซับอาจขึ้นกับปัจจัยอื่นๆ ด้วย เช่น อุณหภูมิ ค่าความเป็นกรด-ด่าง (pH) ของสารละลาย เป็นต้น (เกรียงศักดิ์, 2547)



รูปที่ 2.2 Graph of Langmuir isotherm for find value of a and b. [7]

นอกจากสมการของแลงเมียร์และสมการของฟรอนคลิช ยังมีสมการอื่นที่สามารถใช้อธิบายไอโซเทอมของการดูดซับ เช่น สมการของ Brunauer-Emmett-Teller (BET) ซึ่งความสัมพันธ์นี้ในปัจจุบันนิยมใช้สำหรับการหาพื้นที่ผิวของสารดูดซับ (Adsorbent)

2.3 โลหะฟอสเฟต [8]

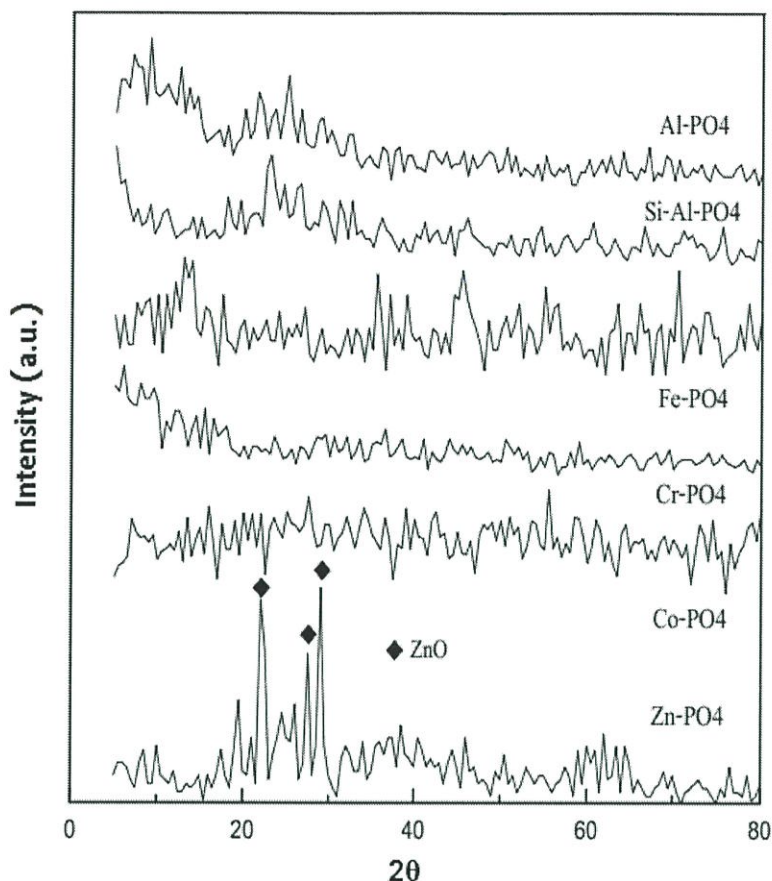
โลหะฟอสเฟต เป็นสารที่สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้หลากหลาย เช่น เป็นสีเคลือบ เซรามิกส์ ตัวเร่งปฏิกิริยา สารเคลือบผิวโลหะกันการกัดกร่อน และเป็นปุ๋ยที่มีความสามารถในการปลดปล่อยธาตุอาหารอย่างช้าๆ จึงนับได้ว่าเป็นสารที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม

สารโลหะฟอสเฟตมีแหล่งที่มาสำคัญ 2 แหล่ง คือ เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติ และเกิดขึ้นจากฝีมือมนุษย์ด้วยการสังเคราะห์ขึ้น หน่วยย่อยของฟอสเฟตที่มักพบ คือ Orthophosphate (PO_4^{3-}) Hydrogenphosphate (HPO_4^{2-}) Dihydrogenphosphate (H_2PO_4^-) Pyrophosphate ($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$) และ Cyclotetraphosphate ($\text{P}_4\text{O}_{12}^{4-}$) สำหรับโลหะฟอสเฟตที่เกิดจากการสังเคราะห์ขึ้นจากฝีมือมนุษย์ได้จากการสังเคราะห์ขึ้นในห้องปฏิบัติการ ซึ่งเป็นที่นิยมมากในปัจจุบัน เพราะสามารถกำหนดให้เกิดโลหะฟอสเฟตในรูปแบบตามที่ต้องการได้ซึ่งมีผู้สนใจสังเคราะห์สารในกลุ่มฟอสเฟตในรูปแบบต่างๆ มากมาย เช่น ในปีคริสต์ศักราช 2011 มานิต ดวงเพ็ญมาตร สุชาสินี เนรมิตตกพงศ์ และ อาทิตย์ เนรมิตตกพงศ์ ได้ทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต (อะลูมิเนียมฟอสเฟต โคบอลต์ฟอสเฟต โครเมียมฟอสเฟต เฟอร์รัส(II)ฟอสเฟต ซิงค์ฟอสเฟต และซิลิกาอะลูมิเนียมฟอสเฟต) ที่ถูกเตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วม โดยมีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาการเร่งปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอล เพื่อให้ได้ไดเมทิลอีเทอร์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต ตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูก

วิเคราะห์ด้วย XDR และ Titration ion exchange โดยศึกษาผลอุณหภูมิในการเร่งปฏิกิริยาและชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนเป็นเมทานอล และค่าร้อยละการเลือกเกิดของไดเมทิลอีเทอร์ด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง ภายใต้ภาวะบรรยากาศ ที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาจาก 200 ถึง 350 °C การเติมซิลิกาลงในตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟต ทำให้ความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ซึ่งพบว่าชนิดของโลหะของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต มีผลต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนเป็นเมทานอลและความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมฟอสเฟตมีความเหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอล ที่ได้ค่าร้อยละการเปลี่ยนเป็นเมทานอลสูงที่อุณหภูมิ 300 °C และมีความเสถียรสูงในกระแสของเมทานอล

เตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วมโดยกวนสารละลายโลหะไนเตรดกับสารละลายกรดฟอสฟอรัสที่อุณหภูมิ 0 °C และปรับค่า pH ด้วยสารละลายแอมโมเนีย ได้สารที่เป็นเจล จากนั้นนำไปล้างด้วยน้ำกลั่นกรองเอาตะกอนไปอบอุณหภูมิ 110 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง แล้วเผาที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จะได้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต แล้วนำไปวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่อง X-ray Diffractometer (XRD) และวิเคราะห์ความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการ Titration ion exchange

ปฏิกิริยาการขจัดน้ำของเมทานอลถูกทดสอบในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง ที่มีการไหลของเมทานอลต่อเนื่อง โดยเมทานอลที่มีสถานะเป็นของเหลวจะถูกป้อนด้วยปั๊มไซริงค์ เข้าไปรวมกับแก๊สไนโตรเจน ซึ่งเป็นแก๊สพาและเปลี่ยนสถานะของเมทานอลจากของเหลวให้กลายเป็นไอด้วยชุดอุปกรณ์ Vaporizer แก๊สผสมถูกปรับให้มีอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อไนโตรเจนคงที่ที่ 1 ต่อ 4 และอัตราการไหลรวม เท่ากับ 60 มิลลิลิตรต่ออนาที โดย Weight Hourly Space Velocity, WHSV ของเมทานอล เท่ากับ 2.05 h⁻¹ ความเข้มข้นของของเมทานอลและผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นถูกวิเคราะห์ด้วยเครื่องวิเคราะห์แก๊สโคมาโตกราฟ (Shimadzu 14B) ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตด้วยเครื่อง XRD พบว่าทุกตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟตที่เตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วมนั้นมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบออร์โธโรอมบิควัมทั้งหมด ดังรูปที่ 2.3

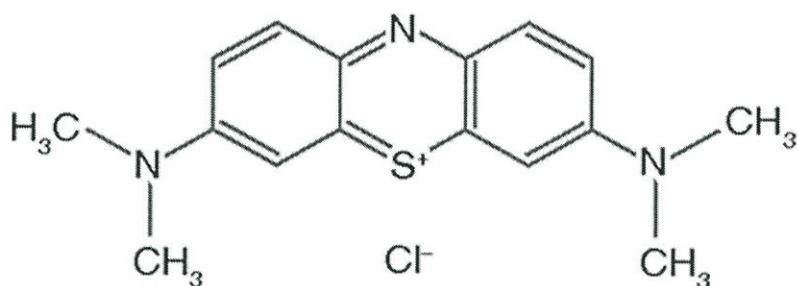


รูปที่ 2.3 โครงสร้างของผลึกเป็นแบบอสัณฐานของโลหะฟอสเฟต [9]

2.4 เมทิลีนบลู (Methylene blue) [10]

2.4.1 สมบัติของเมทิลีนบลู

สารประกอบเมทิลีนบลู เป็นสารอินทรีย์กลุ่มสารประกอบพวก เฮทเทอโรไซคลิก อะโรมาติก (Heterocyclic aromatic) ที่ย่อยสลายยาก ซึ่งมีสูตรทางเคมีคือ $C_{16}H_{18}N_3SCl$ หรือสามารถเรียกชื่อตามระบบ IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) ว่า 3,7-bis (Dimethylamino)-phenazathionium chloride หรือ Tetramethylthionine chloride โดยมีโครงสร้างดังแสดงในรูปที่ 2.3 ลักษณะเป็นผลึกสีเขียวเข้ม และละลายน้ำจะเป็นสีน้ำเงิน โดยสมบัติต่างๆของเมทิลีนบลู แสดงดังตารางที่ 2.4



รูปที่ 2.4 สูตร โครงสร้างของเมทิลีนบลู [10]

ตารางที่ 2.4 สมบัติต่างๆของเมทิลีนบลู [10]

สมบัติ	
สมบัติทั่วไป	
มวลโมเลกุล (g/mol)	319.85
สมบัติทางกายภาพและเคมี	
ลักษณะ	ของแข็ง
จุดหลอมเหลว (K)	463.15
ความสามารถในการละลายน้ำ (g/100 cm ³)	4
ความสามารถในการละลายแอลกอฮอล์ (g/100 cm ³)	1.54

2.4.2 การนำเมทิลีนบลูมาใช้ประโยชน์

ในปัจจุบันเมทิลีนบลูถูกใช้เป็นตัวย้อมในอุตสาหกรรมสีต่างๆ เนื่องจากเมทิลีนบลูเมื่อละลายน้ำแล้วจะให้สีน้ำเงิน และยังใช้เป็นอินดิเคเตอร์ในการทดสอบความเป็นกรด-ด่างของสารละลายได้อีกด้วย

นอกจากนี้ เมทิลีนบลู ยังถูกใช้เป็นยาฆ่าเชื้อในลำไส้ ยาฆ่าเชื้อในทางเดินปัสสาวะ และยาฆ่าเชื้อมาเลเรียอย่างอ่อน

2.4.3 ความเป็นพิษของเมทิลีนบลู

ถ้ามนุษย์ได้รับเมทิลีนบลูเข้าสู่ร่างกายมากเกินไป อาจเกิดอาการแสบร้อนในปาก หรือปวดท้อง คลื่นไส้ อาเจียน นอกจากนี้จะมีอาการปวดศีรษะ เจ็บหน้าอก แน่นหน้าอก หายใจเร็ว เกิด

อาการวิตกกังวล บางรายจะเกิดอาการระคายเคืองต่อระบบทางเดินปัสสาวะ ทำให้ปัสสาวะขัด หรือปัสสาวะบ่อย นอกจากนี้ เมทิลีนบลูยังอาจทำให้ผิวหนังมีสีน้ำเงิน (bluish skin) ได้

2.5 โลหะหนัก [11]

โลหะหนัก หมายถึง โลหะหนักที่มีความหนาแน่นเกินกว่า 5 กรัม ตัวอย่างเช่น พรอท ตะกั่ว สารหนู แคดเมียม โคบอลต์ เป็นต้น ความเป็นพิษของโลหะหนัก เกิดจากร่างกายได้รับสารโลหะหนัก ซึ่งสารโลหะหนักนั้นจะไปรบกวนการทำงานของเอ็นไซม์ของเซลล์และยึดกับเยื่อหุ้มเซลล์ทำให้การควบคุมการลำเลียงของสารต่างๆ ของเยื่อหุ้มเซลล์ผิดปกติไป ความเป็นพิษของโลหะหนักขึ้นอยู่กับรูปแบบทางเคมีของสารประกอบของโลหะหนักแต่ละชนิด และเส้นทางที่ร่างกายได้รับเข้าไป เช่น ทางระบบหายใจ ระบบทางเดินอาหาร ผิวหนัง เป็นต้น ซึ่งสารพิษเหล่านี้เมื่อสะสมอยู่ในร่างกายจนถึงระดับหนึ่งก็จะแสดงอาการออกมาให้เห็น ซึ่งผลของความเป็นพิษของโลหะหนักต่ออวัยวะระดับเซลล์มี 5 แบบคือ ทำให้เซลล์ตาย เปลี่ยนแปลงโครงสร้างและการทำงานของเซลล์ เป็นตัวการทำให้เกิดมะเร็ง เป็นตัวการทำให้เกิดความผิดปกติทางพันธุกรรมทำลายเสียบายต่อโครโมโซม ซึ่งเป็นปัจจัยทางพันธุกรรม โลหะหนักมีหลายชนิดแต่ชนิดที่ถูกกำหนดไว้ในมาตรฐานอาหารส่วนใหญ่จะมี 3 ชนิด ได้แก่ พรอท แคดเมียม และตะกั่ว

พรอท (Hg) เป็นโลหะหนักที่ของเหลวระเหยเป็นไอได้ง่ายในภาวะปกติ ลักษณะภายนอกมีสีเงินสามารถไหลได้จึงเรียกว่า “ เงินที่ไหลได้ (fluid silver) ” พรอทพบมากในแหล่งที่มีการเผาไหม้ น้ำมันเชื้อเพลิง โลหะ โรงงานผลิตปูนซีเมนต์ ในอุตสาหกรรมที่มีการใช้สารประกอบของพรอท นอกจากนี้ยังใช้ในวงการแพทย์ เช่นเป็นสารอุดฟัน ไอปรอทที่เข้าสู่ร่างกาย จะถูกดูดซึมเข้าสู่ระบบหมุนเวียนโลหิตทันที และกระจายไปยังสมองและส่วนอื่น ๆ ของร่างกายได้รวดเร็ว การได้รับสารพรอทสะสมเป็นเวลานานจะทำให้มีอาการมือ และใบหน้าเกิดอาการบวมและเจ็บ บางคนอาจเกิดอาการเหน็บชาบางส่วนจนเป็นอัมพาต โรคที่เกิดจากพรอท เรียกว่า โรคมินามาตะ

แคดเมียม (Cd) เป็นโลหะมีสีเงิน มีอยู่น้อยตามธรรมชาติ โดยทั่วไปแคดเมียมที่ปนเปื้อนอยู่ในสิ่งแวดล้อมจะพบในแหล่งทำเหมืองสังกะสีและตะกั่ว ในอุตสาหกรรม ยาสูบและบุหรี่ พลาสติกและยาง นอกจากนี้ยังนิยมใช้เป็นวัตถุฉนวนในอุตสาหกรรมผลิตแบตเตอรี่ อุปกรณ์ไฟฟ้า โลหะผสม อะไหล่รถยนต์ โลหะผสมในอุตสาหกรรมเพชรพลอยอีกด้วย แคดเมียมที่ปนเปื้อนในน้ำ อาหาร และในยาสูบเมื่อเข้าสู่ร่างกายจะถูกดูดซึมในกระเพาะอาหาร แล้วแพร่กระจายไปที่ตับ ม้ามและลำไส้ และสะสมเพิ่มขึ้นในปริมาณสูงจะทำให้เกิดมะเร็ง ไตทำงานผิดปกติ นอกจากนี้ยังทำให้เกิดโรคความดันโลหิตสูง ปวดกระดูกสันหลัง แขนขา ซึ่งจะทำได้พิการได้ โรคที่เกิดจากพิษของแคดเมียมเรียกว่า โรคอิไต-อิไต (Itai Itai disease)

ตะกั่ว (Pb) เป็นโลหะหนักมีสีเทาเงิน หรือแกมน้ำเงินเกิดขึ้นตามธรรมชาติ ปัจจุบันอุตสาหกรรมหลายประเภทมีการใช้ตะกั่วเป็นวัตถุดิบเป็นจำนวนมาก เช่น ใช้สังเคราะห์สารเตตระเอทิลเลด (Tetraethyllead, TEL $Pb(C_2H_5)_4$) ในเบนซินเพื่อเพิ่มค่าออกเทน (Octane number) เมื่อมีการออกซิไดซ์จะได้ PbO ซึ่งจะถูกรีดิวซ์ได้โลหะตะกั่วออกสู่สถานะแวดล้อม ตะกั่วยังใช้ทำอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์ ซึ่งทำให้เกิดการปลดปล่อยตะกั่วและสารประกอบของตะกั่วในรูปของสารมลพิษออกสู่สถานะแวดล้อม ทำให้มีการปนเปื้อนของตะกั่วทั้งในดิน น้ำ และอากาศ ตะกั่วสามารถเข้าสู่ร่างกายได้ 3 ทาง คือ ทางอาหาร ทางการหายใจ และทางผิวหนัง เมื่อสารตะกั่วเข้าสู่ร่างกาย ส่วนใหญ่จะจับยึดอยู่กับเม็ดเลือดแดงหมุนเวียนไปกับกระแสเลือดกระจายไปทั่วร่างกายสู่เนื้อเยื่อส่วนต่าง ๆ โดยสะสมมากที่สุดที่ไต โดยตะกั่วรวมตัวกับโปรตีนของเซลล์ภายในไต ทำให้หลอดไตทำงานผิดปกติ นอกจากนี้ ตะกั่วยังมีผลต่อตับ หัวใจและเส้นเลือด ภาวะเจริญพันธุ์ โครโมโซม และเป็นสารชักนำให้เกิดโรคมะเร็ง และความพิการแต่กำเนิดอีกด้วย

การกำจัดโลหะหนักออกจากน้ำเสียมีหลายวิธีและขั้นตอน ขึ้นอยู่กับสภาพของน้ำเสียและวัตถุประสงค์ในการบำบัด เช่น การบำบัดน้ำเสียที่มีความเข้มข้นของโลหะหนักสูงให้อยู่ในระดับที่สามารถนำกลับมาดื่มได้ต้องอาศัยขั้นตอนการบำบัดหลายขั้นตอน ตัวอย่างวิธีการบำบัดที่ใช้โดยทั่วไปมีดังนี้

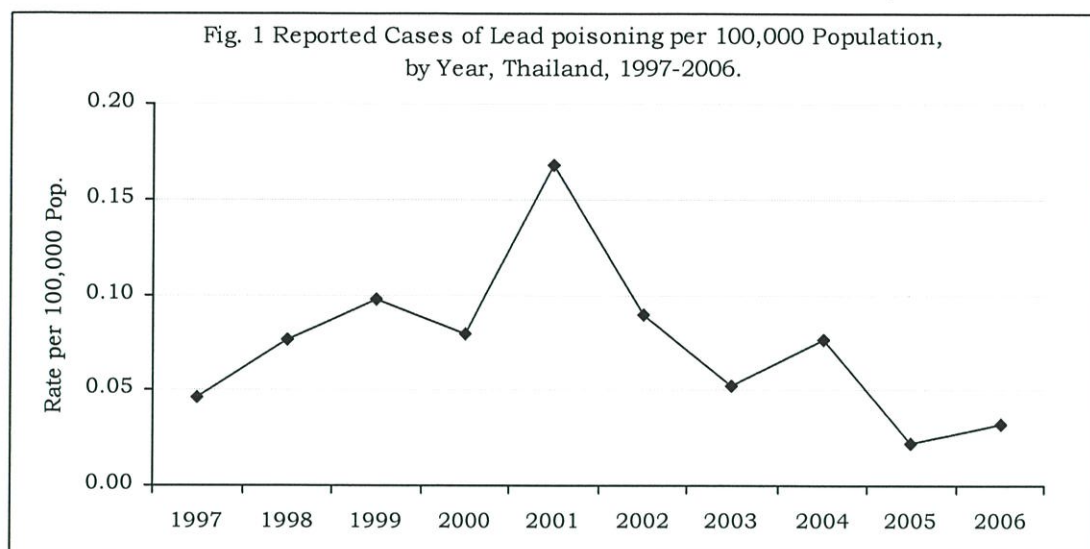
1. การตกตะกอนโดยใช้สารเคมี (Precipitation)
2. การแยกโดยใช้กระแสไฟฟ้า (Electrolytic Process)
3. การแยกด้วยแผ่น membrane (Membrane separation)
4. การบำบัดทางชีวภาพ (Biological Process)
5. การใช้สารดูดซับ (Adsorption)
6. การแลกเปลี่ยนไอออน (Ion-Exchange)

2.6 โรคพิษจากสารโลหะหนัก (Heavy metal poisoning) [12]

2.6.1 โรคพิษสารตะกั่ว (Lead poisoning)

พิษสารตะกั่วเป็นปัญหาสุขภาพที่เกิดจากการได้รับสารตะกั่วเข้าสู่ร่างกายในปริมาณสูง และตรวจพบการสะสมตะกั่วในกระแสเลือด จากรายงานเฝ้าระวังทางระบาดวิทยา ในช่วง 10 ปีระหว่าง ปี พ.ศ. 2540 – 2549 มีรายงานผู้ป่วยพิษตะกั่ว 459 ราย เฉลี่ยปีละ 45.9 ราย เสียชีวิต 3 ราย การรายงานสูงสุด ในปี พ.ศ. 2544 จำนวน 104 ราย เนื่องจากมีการตรวจสุขภาพในโรงงาน

อุตสาหกรรม ที่จังหวัดนครสวรรค์ รongลงมา ในปี พ.ศ. 2542 จำนวน 60 ราย และพบรายงานต่ำสุด ในปี พ.ศ. 2542 จำนวน 14 ราย โรคมึแนวโน้มลดลงในปีต่อ ๆ มา ดังแสดงในรูปที่ 2.5

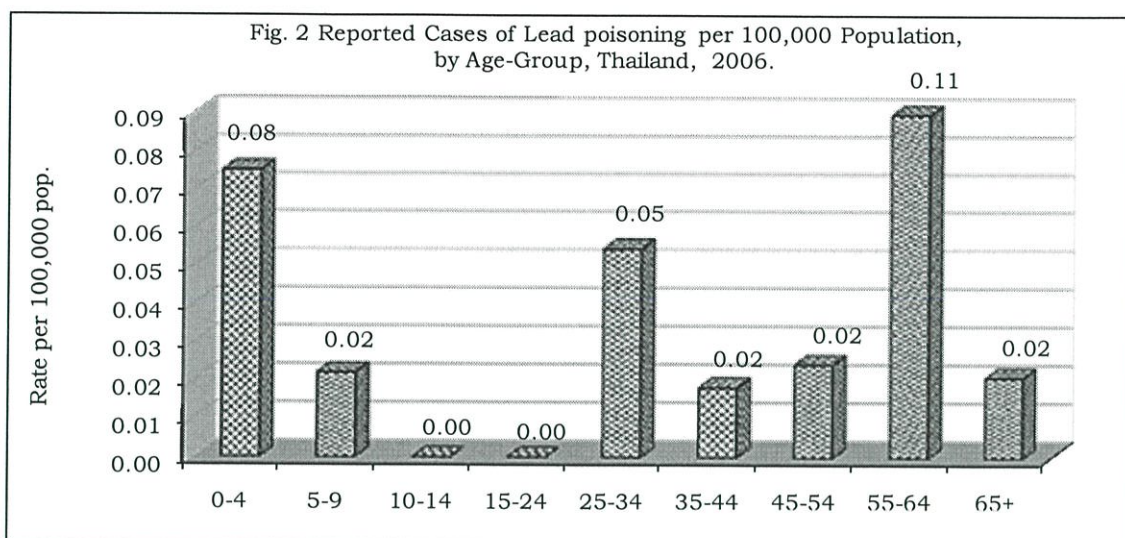


รูปที่ 2.5 กราฟแสดงจำนวนผู้ป่วยโรคพิษสารตะกั่ว ในระหว่าง ปี พ.ศ. 2540 – 2549 [12]

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

ภาคใต้ อัตราป่วยสูงสุด 0.035 ต่อประชากรแสนคน รongลงมา 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 ราย ผู้ป่วย ร้อยละ 90.0 อยู่นอกเขตเทศบาล (อบต.)

ในช่วง 4 ปีที่ผ่านมาพบผู้ป่วยในเกือบทุกเดือน โดยในปี พ.ศ. 2549 พบมากที่สุดในเดือน กรกฎาคม และพฤศจิกายน เดือนละ 4 ราย ผู้ป่วยทั้งหมดเป็นคนไทย เพศหญิง 9 ราย เพศชาย 11 ราย อัตราส่วน 1 : 1.2 กลุ่มอายุ 55 – 64 ปี มีอัตราป่วยสูงสุด 0.11 ต่อประชากรแสนคน รongลงมา ได้แก่ กลุ่มอายุ 0 - 4 ปี (0.08) และ กลุ่มอายุ 25 - 34 ปี (0.05) ดังแสดงในรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 กราฟแสดงจำนวนผู้ป่วยโรคพิษสารตะกั่ว ในปี พ.ศ. 2549 โดยแบ่งตามอายุ [12]

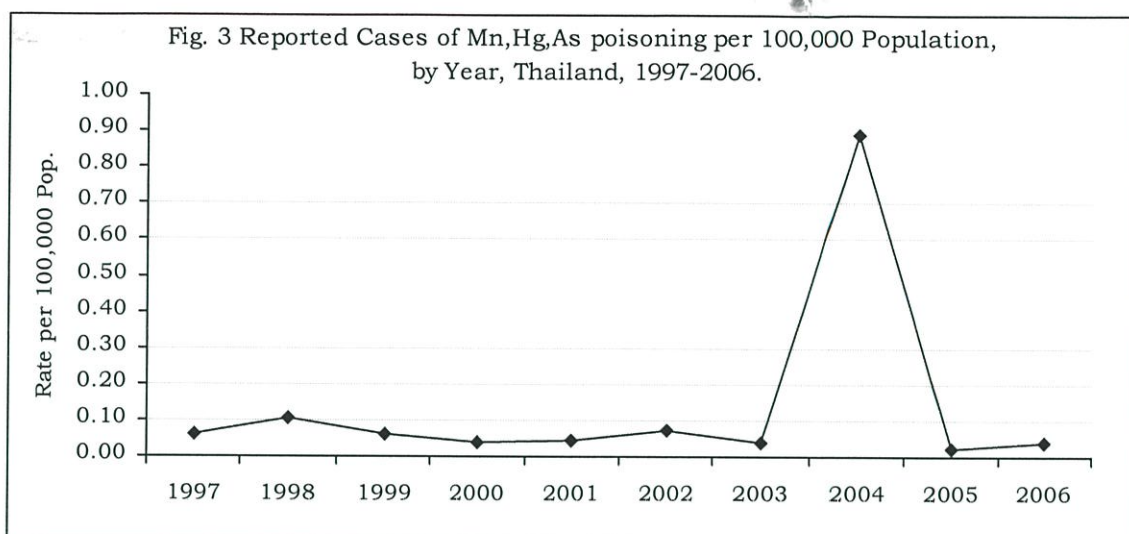
2.6.2 พิษสารโลหะหนักอื่น ๆ

สารโลหะหนักอื่น ได้แก่ แมงกานีส ปรอท สารหนู แคดเมียม และสารอื่นๆ ช่วง 10 ปีที่ผ่านมา มีรายงานไม่มากนัก นอกจาก ปี พ.ศ. 2547 ที่มีการรายงานมากกว่าทุกปี เนื่องจากปัญหาของสารแคดเมียม ที่จังหวัดตาก ดังรูปที่ 2.7

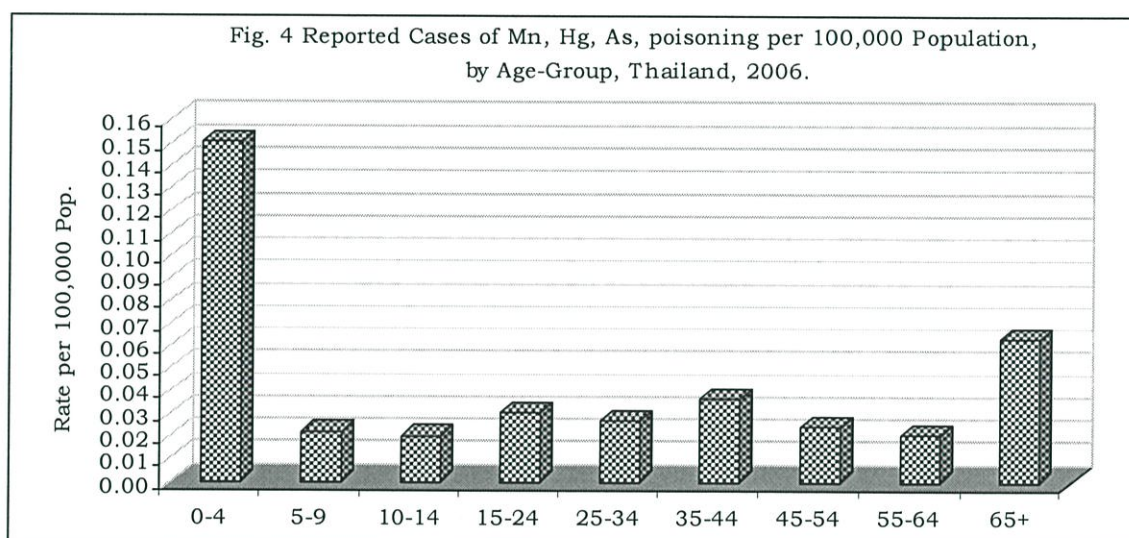
ปี พ.ศ. 2549 สำนักระบาดวิทยา ได้รับรายงานผู้ป่วยโรคพิษสารโลหะหนักอื่น จำนวน 24 ราย อัตราป่วย 0.04 ต่อประชากรแสนคน ไม่มีรายงานการเสียชีวิต

อัตราป่วยรายภาคพบสูงสุดในภาคเหนือ รองลงมาในภาคใต้ ภาคตะวันออกเฉียงเหนือ 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 ราย ผู้ป่วย ร้อยละ 87.50 อยู่นอกเขตเทศบาล (อบต.) ในช่วง 4 ปีที่ผ่านมา พบผู้ป่วยในเกือบทุกเดือน ปี พ.ศ. 2549 พบมากที่สุดในเดือนเมษายนจำนวน 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 2.8



รูปที่ 2.7 กราฟแสดงจำนวนผู้ป่วยจากสารโลหะหนัก ในระหว่างปี พ.ศ. 2540-2549 [12]



รูปที่ 2.8 กราฟแสดงจำนวนผู้ป่วยจากสารโลหะหนัก ในปี พ.ศ. 2549 โดยแบ่งตามอายุ [12]

2.7 เทคนิคการวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะ

โครงการวิจัยนี้ได้มีการศึกษาลักษณะเฉพาะของโลหะซิงค์ไพโรฟอสเฟต ($Zn_2P_2O_7$) ที่สังเคราะห์ได้ โดยใช้เทคนิคต่าง ๆ ดังต่อไปนี้

2.7.1 Thermogravimetric Analysis (TGA) [13]

TGA เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์ความเสถียรของวัสดุโดยเฉพาะพอลิเมอร์เมื่อได้รับความร้อน โดยการวัดน้ำหนักของวัสดุที่เปลี่ยนแปลงในแต่ละช่วงอุณหภูมิด้วยเครื่องชั่งที่มีความไวสูง

เทคนิคนี้เหมาะสำหรับการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงสภาพของวัสดุที่เกี่ยวข้องกับการดูดซับแก๊ส หรือระเหยของน้ำ การตกผลึก (Crystallization) อันเนื่องมาจากการเปลี่ยนเฟส การแตกตัวของวัสดุ (Decomposition) ศึกษาการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชัน หรือ ปริมาณสารสัมพันธ์ (Stoichiometry) ในการวิเคราะห์ตัวอย่าง ตัวอย่างจะถูกวางบนจานขนาดเล็ก ซึ่งเชื่อมต่อกับเครื่อง ชั่งละเอียดที่มีความไวต่อการเปลี่ยนแปลงสูง โดยที่ทั้งหมดจะอยู่ในเตาที่สามารถควบคุมอุณหภูมิ และบรรยากาศได้ บรรยากาศภายในอาจจะเป็นแก๊สเฉื่อย เช่น ไนโตรเจน หรือแก๊สที่มีความว่องไว เช่น ออกซิเจน โดยน้ำหนักของตัวอย่างที่เปลี่ยนแปลงจะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิเฉพาะของ สารแต่ละชนิด โดยน้ำหนักที่หายไปนั้นเกิดมาจากการระเหย การย่อยสลาย หรือการเกิดปฏิกิริยา ต่างๆ

2.7.2 Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FTIR) [14]

Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy มีประโยชน์มากสำหรับการจำแนก ประเภทของการอินทรีย์และสารอนินทรีย์ทั้งที่เป็นของแข็ง ของเหลว และแก๊ส FTIR ได้เข้ามา แทนที่ Dispersive infrared spectrometer เมื่อไม่นานมานี้ เพื่อใช้ในงานที่ต้องการความรวดเร็วและความไวสูง นอกจากนี้ยังช่วยให้สามารถวิเคราะห์สารในช่วงที่ Dispersive วิเคราะห์ได้ยากหรือ เกือบจะเป็นไปไม่ได้

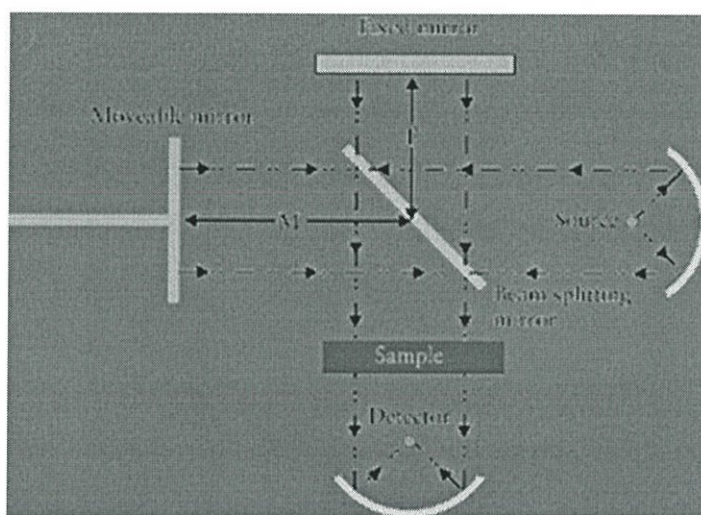
หลักการทํางาน

เครื่องมือหลักๆ จะถูกออกแบบมาอย่างง่ายๆ รังสีอินฟราเรดจากแหล่งกำเนิดจะถูกฉายไปยัง Interferometer ซึ่งตัวที่นิยมใช้ คือ Michelson Interferometer ซึ่งประกอบด้วยกระจกที่สามารถ เคลื่อนที่ได้ กระจกที่ตรึงอยู่กับที่ โดยทั้งสองตั้งฉากซึ่งกันและกัน และตัวแยกแสงซึ่งเป็นอุปกรณ์ กึ่งสะท้อนแสง โดยส่วนใหญ่ทำมาจากการนำฟิล์มบางของเจอร์มาเนียมวางลงบน KBr ที่ตัวแยกแสง ลำรังสีครึ่งหนึ่งจะทะลุผ่านไปยังกระจกที่ตรึงอยู่กับที่ และอีกครึ่งหนึ่งจะ สะท้อนไปยังกระจกที่สามารถเคลื่อนที่ได้ หลังจากนั้นลำรังสีก็จะสะท้อนจากกระจกกลับมา รวมกันที่ตัวแยกแสง เกิดการแทรกสอดขึ้น หลังจากนั้นลำรังสีก็จะผ่านไปยังตัวอย่าง และในที่สุดก็ จะตกลงบนเครื่องตรวจวัด

Path difference ระหว่างลำรังสีที่ถูกแยกออกเกิดขึ้นจากระยะทางสัมพัทธ์ระหว่างกระจกทั้งสอง ถ้าแขนยึดกระจกทั้งสองข้างของ Interferometer ยาวเท่ากัน ลำรังสีทั้งสองก็จะเดินทางด้วย ระยะทางที่เท่ากัน มีเฟสตรงกัน ทำให้สัญญาณที่ไปถึงเครื่องตรวจวัดมีค่ามากที่สุด เมื่อกระจก เคลื่อนที่เป็นระยะทาง $\lambda/4$ ระยะทางเดินของรังสีจะเปลี่ยนเป็น $\lambda/2$ รังสีทั้งสองมีเฟสต่างกัน 180

องศา การแทรกสอดจะอยู่ในตำแหน่งหักล้าง เมื่อเคลื่อนกระจกเป็นระยะทางอีก $\lambda/4$ ระยะทางเดินของรังสีจะเปลี่ยนเป็น λ รังสีทั้งสองลำจะกลับมามีเฟสตรงกัน

เมื่อกระจกเคลื่อนที่ด้วยความเร็วคงที่ ความเข้มของสัญญาณที่เครื่องตรวจวัดวัดได้จะมีลักษณะของ Interferogram เป็นรูปคลื่น sine โดยกราฟจะพล็อตระหว่างการตอบสนองที่เครื่องตรวจวัดบันทึกได้และเวลาที่กระจกมีการเคลื่อนที่ ถ้าตัวอย่างเกิดการดูดกลืนรังสีที่ค่าความถี่นี้ ขนาดของแอมพลิจูดจะลดลงโดยสัมพันธ์กับปริมาณของตัวอย่าง หลังจากนั้นใช้ Fourier Transform ซึ่งเป็นฟังก์ชันทางคณิตศาสตร์ในการแปลงผลที่ได้ (ขึ้นกับเวลา) ให้กลายเป็นค่าความเข้มกับความถี่ ดังรูปที่ 2.9



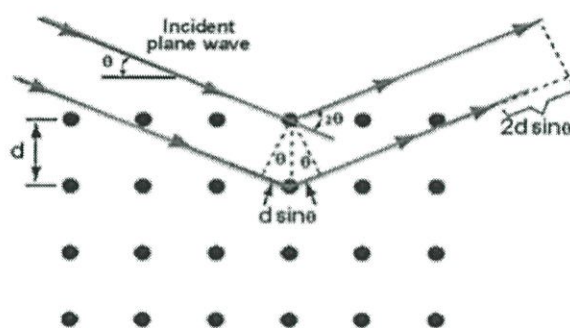
รูปที่ 2.9 แผนผังแสดงส่วนประกอบของ Fourier Transform Infrared Spectrometer [14]

ข้อดี-ข้อจำกัด

FTIR ให้ผลการวิเคราะห์ที่รวดเร็วและมีความไวสูง (โดยส่วนใหญ่จะใช้เวลาในการวิเคราะห์ประมาณ 1-5 นาที) โดยมีอัตราส่วนของสัญญาณต่อสัญญาณรบกวน (Signal-to-Noise; S/N) ต่ำ อัตรา S/N จะแปรผันกับรากที่สองของปริมาณสัญญาณที่ตรวจวัดได้ทั้งหมด ความไวของเครื่องตรวจวัดสามารถเพิ่มขึ้นได้ด้วยการเพิ่ม S/N ร่วมกับการเพิ่มจำนวนรอบของสแกน มีการใช้ Circular optical aperture แทนที่ entrance slit ทำให้ลำรังสีมีขนาดมากกว่าแบบ Dispersive ถึง 75-100 เท่า มีกำลังแสงสูงขึ้น เหมาะสำหรับตัวอย่างหรือเทคนิคบางเทคนิคที่มีข้อจำกัดของกำลังแสง นอกจากนี้ FTIR ยังให้ประสิทธิภาพในการแยกสูงรวมทั้งมีความถูกต้องไม่ต่ำกว่า 0.01 cm^{-1} มีกลไกการทำงานที่ง่าย แต่ FTIR มีข้อจำกัดในการเตรียมตัวอย่างบางเทคนิคที่ต้องใช้สารละลายที่ยินยอมให้รังสีทะลุผ่านและตัวอย่างจะต้อง active ในช่วงอินฟราเรด นอกจากนี้ เครื่องมือที่ใช้มีราคาค่อนข้างสูงและมีค่าใช้จ่ายในการบำรุงรักษาสูง

2.7.3 เทคนิคการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffractometer) [15]

การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) เป็นเทคนิคที่มีการใช้กันแพร่หลายในการวิเคราะห์วัสดุต่างๆ โดยสามารถใช้ในการวิเคราะห์ทดสอบชนิดปริมาณคุณภาพของสารประกอบแบบผลึกต่างๆ ในชิ้นงานได้โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เมื่อลำรังสีตกกระทบวัตถุหรืออนุภาคจะเกิดการหักเหของลำรังสีสะท้อนออกมาทำมุมกับระนาบของอนุภาคเท่ากับมุมของลำรังสีตกกระทบดังรูปที่ 2.10



รูปที่ 2.10 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ในผลึก [15]

จากรูปที่ 2.10 สามารถอธิบายความสัมพันธ์ได้จากสมการของ Bragg's Law คือ

$$2d h_{kl} \sin \theta = n \lambda$$

โดยที่ λ แทน ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์

n แทน ลำดับการสะท้อน

$d h_{kl}$ แทน ระยะห่างระหว่างระนาบ

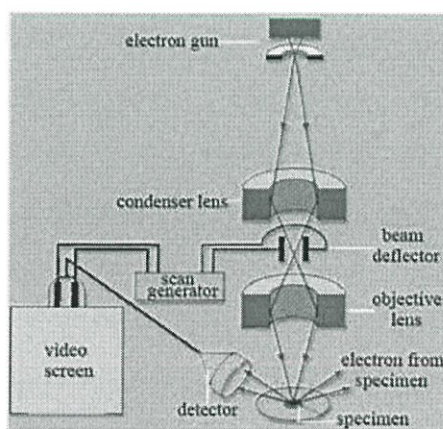
ในการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของสารประกอบและแร่สามารถแยกแยะประเภทและชนิดของวัสดุที่พบในธรรมชาติว่ามีรูปแบบโครงสร้างผลึกแบบใดหรือจำแนกได้ว่าวัสดุที่พบเห็นนั้นเป็นธาตุชนิดใด โดยทำการวัดค่าความเข้มของรังสีที่สะท้อนออกมาที่มุมต่างๆเปรียบเทียบกับข้อมูลมาตรฐานที่ทำการตรวจวัด

โดยองค์กร JCPDs (Joint Committee on Powder Diffraction Standard) เนื่องจากสารประกอบแต่ละชนิดมีรูปแบบโครงสร้างผลึกแตกต่างกันและระยะห่างระหว่างระนาบของอะตอมที่จัดเรียงกันอย่างเป็นระเบียบก็แตกต่างกันไปขึ้นอยู่กับขนาดและประจุของอะตอม สารประกอบแต่ละชนิดจะมีรูปแบบ (XRD pattern) เฉพาะตัวเปรียบเช่นเดียวกับลายนิ้วมือของคนที่แตกต่างกันจากหลักการทำงานของ XRD มีการนำมาใช้ประโยชน์ในการวิเคราะห์วัสดุที่มีสูตรโครงสร้างทางเคมีเหมือนกันแต่มีโครงสร้างผลึกต่างกัน

2.7.4 Scanning Electron Microscope (SEM) [16], [17]

Scanning Electron Microscope (SEM) เป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่มีกำลังขยายไม่สูงเท่ากับเครื่อง TEM (เครื่อง SEM มีกำลังขยายสูงสุดประมาณ 10 นาโนเมตร) การเตรียมตัวอย่างเพื่อที่จะดูด้วยเครื่อง SEM นี้ไม่จำเป็นต้องที่ตัวอย่างจะต้องมีขนาดบางเท่ากับเมื่อดูด้วยเครื่อง TEM ก็ได้ (เพราะไม่ได้ตรวจวัดจากการที่อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ทะลุผ่านตัวอย่าง) การสร้างภาพทำได้โดยการตรวจวัดอิเล็กตรอนที่สะท้อนจากพื้นผิวหน้าของ ตัวอย่างที่ทำการสำรวจ ซึ่งภาพที่ได้จากเครื่อง SEM นี้จะเป็นภาพลักษณะของ 3 มิติ ดังนั้นเครื่อง SEM จึงถูกนำมาใช้ในการศึกษาสัณฐานและรายละเอียดของลักษณะพื้นผิวของตัวอย่าง เช่น ลักษณะพื้นผิวด้านนอกของเนื้อเยื่อและเซลล์หน้าตัดของโลหะและวัสดุ เป็นต้น

หลักการการทำงานของเครื่อง SEM จะประกอบด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนซึ่งทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอนเพื่อป้อนให้กับระบบ โดยกลุ่มอิเล็กตรอนที่ได้จากแหล่งกำเนิดจะถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้า จากนั้นกลุ่มอิเล็กตรอนจะผ่านเลนส์รวบรวมรังสี (condenser lens) เพื่อทำให้กลุ่มอิเล็กตรอนกลายเป็นลำอิเล็กตรอน ซึ่งสามารถปรับให้ขนาดของลำอิเล็กตรอนใหญ่หรือเล็กได้ตามต้องการ หากต้องการภาพที่มีความคมชัดจะปรับให้ลำอิเล็กตรอนมีขนาดเล็ก หลังจากนั้นลำอิเล็กตรอนจะถูกปรับระยะโฟกัสโดยเลนส์ใกล้วัตถุ (objective lens) ลงไปบนผิวชิ้นงานที่ต้องการศึกษา หลังจากลำอิเล็กตรอนถูกกราดลงบนชิ้นงานจะทำให้เกิดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (secondary electron) ขึ้นซึ่งสัญญาณจากอิเล็กตรอนทุติยภูมินี้จะถูกบันทึก และแปลงไปเป็นสัญญาณทางอิเล็กทรอนิกส์และ ถูกนำไปสร้างเป็นภาพบนจอโทรทัศน์ต่อไปและสามารถบันทึกภาพจากหน้าจอโทรทัศน์ได้เลย ดังรูปที่ 2.11

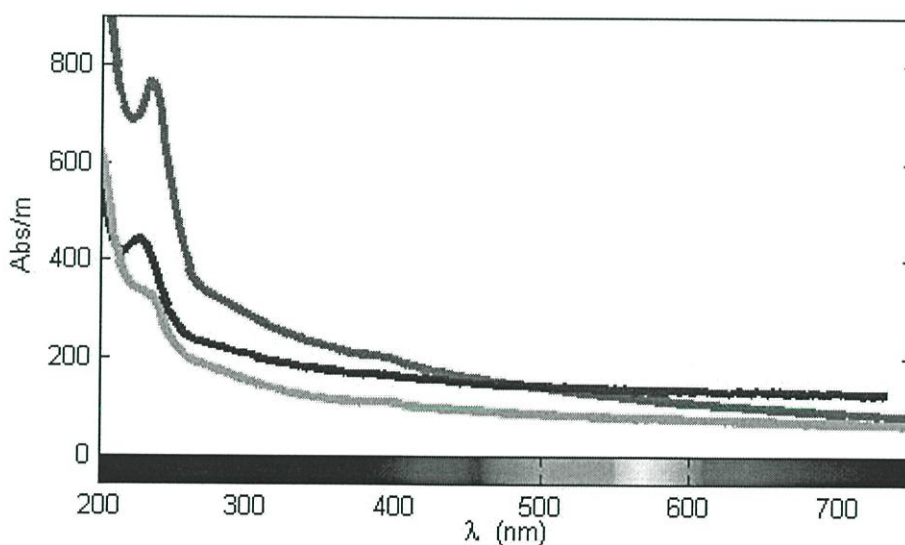


รูปที่ 2.11 แสดงพื้นผิวที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง SEM [16], [17]

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

2.7.5 UV-VIS Spectrophotometer [18], [19]

UV-VIS Spectrophotometer เป็นเครื่องมือที่ใช้ในวิเคราะห์สารโดยอาศัยหลักการดูดกลืนรังสีของสารที่อยู่ในช่วง Ultra violet (UV) และ Visible (VIS) ความยาวคลื่นประมาณ 190-1000 nm ส่วนใหญ่เป็นสารอินทรีย์ สารประกอบเชิงซ้อน หรือสารอนินทรีย์ ทั้งที่มีสีและไม่มีสี สารแต่ละชนิดจะดูดกลืนรังสีในช่วงความยาวคลื่นที่แตกต่างกันและปริมาณการดูดกลืนรังสีก็ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารนั้น การดูดกลืนแสงของสารต่างๆ เป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นของสาร จึงสามารถวิเคราะห์ได้ในเชิงคุณภาพและปริมาณ เป็นเทคนิคที่ให้สภาพไวที่ดี และใช้กันอย่างแพร่หลาย ผลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้จะแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสง (Absorbance) และค่าความยาวคลื่น (Wavelength) ซึ่งเรียกว่า Spectrum ดังรูปที่ 2.12



รูปที่ 2.12 UV-VIS spectrum [18], [19]

ส่วนประกอบที่สำคัญของเครื่อง UV-VIS Spectrophotometer ประกอบไปด้วย

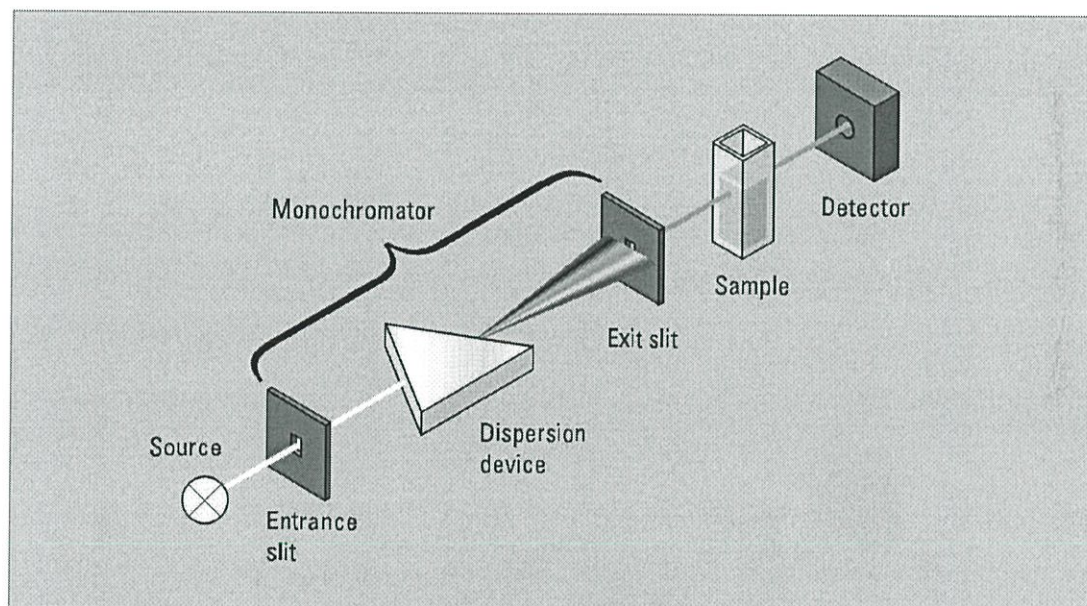
1. Light source แหล่งกำเนิดรังสีเป็นส่วนที่ให้รังสีในช่วงความยาวคลื่นที่ต้องการ ออกมาอย่างต่อเนื่องและคงที่ รวมทั้งมีความเข้มแสงที่มากพอ หลอดกำเนิดรังสีมีหลายชนิดตามความยาวคลื่นรังสีที่เปล่งออกมา เช่น ช่วง UV จะใช้หลอด H₂ and D₂ lamp ให้ความยาวคลื่นอยู่ใน

ย่าน 160-380 nm และช่วง visible ใช้หลอด tungsten/halogen ให้ความยาวคลื่นในช่วง 240-2,500 nm เป็นต้น

2. Monochromator เป็นส่วนที่ใช้ควบคุมแสงโดยจะทำให้แสงที่ออกมาจากต้นกำเนิดแสง ซึ่งเป็นพอลิโครมาติก ให้เป็นแสงโมนโครมาติก ซึ่งเป็นแถบแสงแคบๆ หรือมีความยาวคลื่นเดียวใช้ฟิลเตอร์ปริซึมหรือ เกรตติง

3. Cell sample เซลล์ที่ใช้บรรจุสารละลายตัวอย่าง บางครั้งอาจเรียกว่า Cuvettes ที่ใช้กันทั่วไปได้แก่เซลล์ที่ทำด้วยแก้วจะใช้ได้เฉพาะช่วงวิสิเบิล เพราะแก้วจะดูดกลืนรังสีในช่วงยูวีได้ และเซลล์ที่ทำด้วยซิลิกา และควอร์ตซ์ ซึ่งใช้ได้ทั้งช่วงยูวีและวิสิเบิล

4. Detector ทำหน้าที่ในการวัดความเข้มของรังสีที่ถูกดูดกลืนโดยการแปลงพลังงานคลื่นรังสีเป็นพลังงานไฟฟ้า เครื่องวัดรังสีมีหลายชนิดที่นิยม ได้แก่ Photomultiplier tube และเครื่องวัดแสงชนิดซิลิกอนไดโอด Silicon diode detector



รูปที่ 2.13 ส่วนประกอบที่สำคัญของเครื่อง UV-VIS Spectrophotometer [18], [19]

2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

การกำจัดโลหะหนักออกจากรู้น้ำโดยวิธีการดูดซับ ได้รับความสนใจและมีการศึกษาวิจัย เป็นอย่างมากในช่วง 20 ปีที่ผ่านมา โดยมีการศึกษาการดูดซับโลหะหนักจากรู้น้ำด้วยวัสดุหรือ สารเคมีที่แตกต่างกันไป ซึ่งมีทั้งวัสดุหรือสารที่ได้จากธรรมชาติและที่ได้จากการสังเคราะห์ขึ้น เช่น

ปี ค.ศ. 2002 Nakbanpote และคณะ [20] ได้ศึกษาการดูดซับไอออนของโลหะทอง (Au^+) ด้วยแกลบที่ผ่านการปรับปรุงผิวหน้า และถ่านกัมมันต์ พบว่าถ่านกัมมันต์สามารถดูดซับ Au^+ ได้ ดีกว่าแกลบ โดยปริมาณการดูดซับไอออนของทองที่มากที่สุดของแกลบและถ่านกัมมันต์ที่มากที่สุดคือ 28.22 และ 35.88 mgAu/mg adsorbent ตามลำดับ จากสเปกตรัมของ FTIR และการศึกษา ทางเทอร์โมไดนามิกส์ชี้ให้เห็นว่าแกลบที่ผ่านการปรับปรุงผิวหน้า ทำการดูดซับไอออนของทอง ด้วยการดูดซับทางเคมี โดยพันธะที่เกิดขึ้นระหว่างผิวหน้าของตัวซับกับ ไอออนของทองเป็นพันธะ โคออร์ดิเนตโควาเลนต์ หมู่ฟังก์ชันบนแกลบเป็นคีโตน, คาร์บอกซิลเลต และ ไฮโดรเจน แต่การดูดซับของถ่านกัมมันต์เป็นการดูดซับทางกายภาพ ไอออนของทองที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวของสารดูดซับสามารถชะออกได้โดยการใช้ 0.5 M $Na_2S_2O_3$ เป็นตัวชะ ซึ่งปริมาณการชะออกของแกลบและ ถ่านกัมมันต์เป็น 87 และ 41% ตามลำดับ

ปี ค.ศ. 2004 Teixeira และ Arruda [21] ได้ศึกษาการดูดซับไอออนของโลหะจากสารระ ล้าง โดยการใช้แกลบเป็นสารดูดซับ เนื่องจากแกลบมีองค์ประกอบของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส ลิกนินและซิลิกา เมื่อศึกษาด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีและเทอร์โมกราวิเมตริ (thermogravimetry) พบว่าองค์ประกอบทางเคมีของแกลบมีตำแหน่งที่สามารถจับกับไอออนของ โลหะได้ โดยในการทดลองพบว่าแกลบสามารถดูดซับ Cd^{2+} และ Cu^{2+} ได้นอกจากนี้ยังพบว่าแกลบ สามารถดูดซับไอออนของโลหะตัวอื่นๆ ได้อีก เช่น Al^{3+} และ Zn^{2+} เป็นต้น

ปี ค.ศ. 2007 Yong Sik Ok และคณะ [22] ได้ศึกษาการดูดซับโลหะหนักโดยใช้ของผสม ระหว่าง Zeolite กับ Portland cement (ZeoAds) โดยซีโอไลต์ที่ใช้เป็นซีโอไลต์ที่ได้จากธรรมชาติ สารผสมนี้ได้รับการศึกษาวิจัยเพื่อที่จะนำไปใช้แทนถ่านกัมมันต์ในการบำบัดน้ำเสีย จากการศึกษา พบว่า ZeoAds สามารถกำจัด Pb และ Cu ในสารละลายได้ 27.3 และ 23.25 mg/g ตามลำดับ จลน์ ศาสตร์การดูดซับของ ZeoAds เป็นแบบอันดับที่หนึ่ง และ ZeoAds สามารถกำจัด Cu ได้ถึง 90% ในเวลา 30 นาที นอกจากนี้หากใช้ pH ของสารละลายต่ำกว่า 5 จะพบว่าการดูดซับโลหะของ ZeoAds เป็นดังนี้ $Pb > Cu > Cd > Zn$ ปริมาณการดูดซับจะเพิ่มขึ้นเมื่ออนุภาคมีขนาดเส้นผ่าน ศูนย์กลางเล็กลงจนถึง 2 mm และพบว่า ZeoAds สามารถดูดซับโลหะในน้ำทิ้งจากอุตสาหกรรมได้ มากกว่าถ่านกัมมันต์ถึง 2 เท่า

ปี ค.ศ. 2012 Ming Hua และคณะ [23] ได้ศึกษาการกำจัดโลหะหนักออกจากรูน้ำหรือน้ำทิ้งโดยใช้ ออกไซด์ของโลหะที่มีขนาดนาโน (Nanosized metal oxide) จากการศึกษาพบว่า ออกไซด์ของเหล็ก, แมงกานีส, อะลูมิเนียม, โทเทเนียม, แมกนีเซียม และ ซีเรียม สามารถดูดซับโลหะหนักจากรูน้ำได้ดี เนื่องจากมีพื้นที่ผิวมาก, สามารถเกิดการดูดซับได้อย่างรวดเร็วและมีความจำเพาะต่อการดูดซับโลหะหนักจากระบบที่เป็นสารละลาย

ปี ค.ศ. 2012 Xiaoming Ma และคณะ [24] ได้ศึกษาการดูดซับไอออนของโลหะหนักโดยใช้ CaCO_3 -maltose แบบขั้นบันได (hierarchical CaCO_3 -maltose) ซึ่งเป็นวัสดุปลูกผสมที่มีรูพรุน 2 ขนาด คือ mesopore และ macropore ทำให้วัสดุนี้สามารถดูดซับสารได้ในปริมาณมาก ความจุสูงสุดในการดูดซับของ CaCO_3 -maltose สำหรับไอออนของ Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} and Ni^{2+} คือ 3242.48, 487.80, 628.93, 393.70, 558.66 และ 769.23 mg/g ตามลำดับ

วัสดุหรือสารเคมีที่ใช้ในการดูดซับโลหะหนักบางอย่างมีราคาแพงหรืออาจมีปัญหาด้านการกำจัดหรือจัดการหลังจากผ่านการใช้งานมาแล้ว จึงมีบางงานวิจัยที่ศึกษาการดูดซับโลหะหนักในน้ำโดยใช้โลหะฟอสเฟตเนื่องจากโลหะฟอสเฟตสามารถย่อยสลายได้โดยวิธีทางธรรมชาติ

ปี ค.ศ. 2003 Ajmal และคณะ [25] ได้ศึกษาสมบัติในการดูดซับไอออนของโลหะบางชนิดจากรูน้ำเสียด้วยแคลบ ซึ่งได้นำแคลบที่เดิมและไม่เดิมด้วยฟอสเฟตมาศึกษาการดูดซับ Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} และ Cr^{4+} ผลพบว่าเมื่อคัดแปลงแคลบโดยเดิมด้วยฟอสเฟต สารดูดซับที่เตรียมได้สามารถดูดซับ Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} และ Cr^{4+} ได้โดยปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับโลหะบางชนิดบนสารดูดซับ ได้แก่ เวลาสัมผัส ความเข้มข้น อุณหภูมิ ปริมาณการดูดซับ และ pH ของสารละลาย รวมทั้งศึกษาไอโซเทอมแบบแลงเมียร์และปัจจัยทางเทอร์โมไดนามิกส์

ปี ค.ศ. 2003 Shigeru Sugiyama และคณะ [26] ได้ศึกษาการกำจัดโลหะหนักในน้ำโดยใช้แคลเซียมฟอสเฟต, แคลเซียมไฮโดรเจนฟอสเฟต และ แคลเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต ที่อุณหภูมิ 293 K ซึ่ง แคลเซียมฟอสเฟต, แคลเซียมไฮโดรเจนฟอสเฟต และ แคลเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต สามารถกำจัด Pb^{2+} ออกจากน้ำได้ แคลเซียมไฮโดรเจนฟอสเฟต ยังสามารถกำจัด Cu^{2+} , Co^{2+} , และ Cd^{2+} ได้โดยที่ไอออนเหล่านี้จะถูกทำให้เคลื่อนที่ไม่ได้โดย แคลเซียมฟอสเฟตและ แคลเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต

บทที่ 3

วิธีการดำเนินงานวิจัย

ในบทนี้ได้กล่าวถึงสารเคมี และเครื่องมือ/อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง และวิธีการทดลองที่เป็นลำดับขั้นตอน ตลอดจนการทดลอง

3.1 สารเคมี

1. ซิงค์ไนเตรต ($Zn(NO_3)_2$) (AR grade, Loba Chemie)
2. กรดฟอสฟอริก (85% w/w, H_3PO_4) (Analytical grade, Univar)
3. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) (Analytical grade, Carlo Erba)
4. น้ำปราศจากไอออน (Deionized water)
5. สารละลายเมทิลีนบลู ($C_{16}H_{18}N_3SCl$) ความเข้มข้น 100 ppm

3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ

1. ชุดเครื่องแก้ว
2. เครื่องชั่งความละเอียด 4 ตำแหน่ง (AND) GR-200 บริษัท A&D company ประเทศญี่ปุ่น
3. เครื่องปั่นกวน (Stirrer)
4. pH meter
5. เครื่องกรองแบบลดความดัน (Ultrafiltration) Model WJ-20 Serial no. 1YS94S บริษัท SIBATA ประเทศญี่ปุ่น
6. กระดาษกรอง (Filter paper) 5C (70mm.) บริษัท Advance Toyo Kaisha,Ltd. ประเทศญี่ปุ่น
7. เตาอบ (Oven) Serial no.8 502.0552 บริษัท MEMMERT ประเทศญี่ปุ่น
8. เตาเผา (Furnace) Controller B 170 บริษัท Naber therm ประเทศเยอรมัน
9. โถดูดความชื้น (Desiccator)
10. เครื่องอัดสาร
11. เครื่องเขย่า

12. เครื่องวิเคราะห์สารด้วยระบบอินฟราเรด (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR) บริษัท Perkin Elmer model Spectrum GX
13. เครื่องวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อน (Thermogravimetric Analysis, TGA) บริษัท Perkin Elmer instruments รุ่น Pyris 1
14. เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffractometer, XRD) บริษัท BRUCKER AG รุ่น D8 ADVANCE
15. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM) บริษัท LEO รุ่น LEO 1455VP
16. เครื่องตรวจวัดสารด้วยการดูดกลืนแสง (UV-Vis Spectrophotometer) Thermo scientific genesys 10s uv-vis spectrophotometer

3.3 การเตรียมซิงค์ไฟโรฟอสเฟต

1. ใช้ซิงค์ในเตรต เป็นสารตั้งต้น โดยชั่งมาประมาณ 58.5878 กรัม
2. นำซิงค์ในเตรตที่ชั่งไว้ไปละลายในกรดฟอสฟอริกที่มีปริมาตรประมาณ 13.44 มิลลิลิตร ซึ่งกรดฟอสฟอริกเป็นแหล่งของฟอสเฟต คนจนกว่าสารจะละลายเป็นเนื้อเดียวกัน
3. ทำการปั่นกวนผสมสารตั้งต้นกับแหล่งของฟอสฟอรัสในน้ำปราศจากไอออนที่อุณหภูมิต่ำกว่า 5 องศาเซลเซียส
4. ค่อยๆปรับค่าความเป็นกรด-ด่าง (pH) ให้เท่ากับ 9.0 ด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์
5. ตั้งทิ้งไว้เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
6. กรองแยกตะกอนด้วยเครื่องกรองแบบลดความดันและล้างตะกอนด้วยน้ำปราศจากไอออนจนกระทั่งน้ำที่ใช้ล้างตะกอนมีค่าการนำไฟฟ้าเท่ากับค่าการนำไฟฟ้าของน้ำปราศจากไอออน
7. อบให้แห้งในตู้อบสารที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
8. เผาของแข็งที่ได้ที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส โดยใช้อัตราการให้ความร้อนเท่ากับ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที และรักษาอุณหภูมิไว้เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากนั้นเก็บตะกอนเพื่อนำไปวิเคราะห์

3.4 การตรวจสอบเอกลักษณ์ (Characterization)

3.4.1 วิเคราะห์การตรวจสอบเอกลักษณ์พื้นฐานของการสิ้นของสาร

วิเคราะห์ด้วยเครื่อง FT-IR ซึ่งเป็นเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์วัสดุที่เป็นสารอินทรีย์และอนินทรีย์ เทคนิคนี้เป็นวิธีการทาง Spectroscopy ชนิดหนึ่งที่ใช้ศึกษาการดูดกลืนแสงของสารในย่านความถี่ของแสงซึ่งโดยการวิเคราะห์โครงสร้างสารจะอาศัย การดูดกลืนที่แตกต่างกันของแต่ละโมเลกุล ซึ่งแต่ละชนิดจะมีการดูดกลืนแสงช่วงคลื่นอินฟราเรดที่แตกต่างกัน โดยช่วง wave number 4000-1500 จะเป็นช่วงที่บ่งบอกถึงหมู่ฟังก์ชันของโมเลกุล นอกจากนั้นยังเป็นช่วง The fingerprint region ซึ่งจะมีลักษณะของสเปกตรัมที่เฉพาะเจาะจงของสารแต่ละตัว

3.4.2 วิเคราะห์การตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อน

วิเคราะห์ด้วยเครื่อง TGA อาศัยสมบัติเชิงความร้อนของวัตถุ ค่าการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ โดยใช้การวัดการเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักด้วยเครื่องชั่งที่มีความไว และละเอียดสูงในสถานะแวดล้อมที่กำหนด สามารถวิเคราะห์หาจุดหลอมเหลว, การสูญเสียน้ำหนัก, หาราชาเจือปนในตัวอย่าง รวมไปถึงการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงเฟสของตัวอย่างเมื่อได้รับความร้อนได้อีกด้วย ซึ่งแสดงผลเป็นกราฟการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักต่ออุณหภูมิ

3.4.3 วิเคราะห์ลักษณะผลึกและอสัณฐาน

วิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD อาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ตกกระทบหน้าผลึกของสารตัวอย่างที่มุมต่างๆกัน ผลการวิเคราะห์ที่ได้จะถูกนำไปเปรียบเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน เพื่อระบุวิฤภาคองค์ประกอบของสารตัวอย่าง ซึ่งเป็นการตรวจสอบพิสูจน์เอกลักษณ์ที่ไม่ทำลายสารตัวอย่าง (Non-destructive)

3.4.4 วิเคราะห์ลักษณะสัณฐานของสารในระดับจุลภาค

วิเคราะห์ด้วยเครื่อง SEM อาศัยลำแสงอิเล็กตรอนที่เกิดจากการให้ความร้อนที่ขั้วแคโทด ยิ่งไปยังพื้นที่ผิววัตถุ เมื่อลำแสงอิเล็กตรอนไปกระตุ้นให้วัตถุเกิดพลังงานมากขึ้น วัตถุจะคายพลังงานออกมาในลักษณะลำแสงอิเล็กตรอน Back Scatter Electron

3.5 การดูดซับเมทิลีนบลู [27]

3.5.1 การสร้างกราฟมาตรฐานสารละลายเมทิลีนบลู

1. เตรียมสารละลายมาตรฐานเมทิลีนบลูความเข้มข้น 1, 2, 3, 4, และ 5 ppm
2. วัดค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายเมทิลีนบลูทั้ง 5 ความเข้มข้นและน้ำกลั่น ซึ่งเป็นสารละลายไร้สารตัวอย่าง (Blank) ด้วยเครื่อง UV-VIS สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ ที่ความยาวคลื่น 660 นาโนเมตร
3. สร้างกราฟมาตรฐานโดยพล็อตระหว่างค่าการดูดกลืนแสงที่แท้จริง (ค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายมาตรฐานหักลบด้วยค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายไร้สารตัวอย่าง)(แกน y) และความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานที่เตรียมขึ้น (แกน x)

3.5.2 การดูดซับของเมทิลีนบลูบนซิงค์ไฟโรฟอสเฟต

1. เตรียมสารละลายเมทิลีนบลู ความเข้มข้น 1, 2, 3, 4 และ 5 ppm ปริมาตร 50 มิลลิลิตร ใส่ขวดรูปชมพู่ขนาด 250 มิลลิลิตร
2. เติมซิงค์ไฟโรฟอสเฟตที่เตรียมได้ ลงในขวดรูปชมพู่ที่บรรจุสารละลายเมทิลีนบลูที่มีความเข้มข้นต่างๆ ขวดละ 0.1 กรัม
3. ปิดจุกขวดบรรจุสารละลายแล้วนำไปเขย่าบนเครื่องเขย่าเป็นเวลา 45 นาที เพื่อให้ระบบเข้าสู่ภาวะสมดุล
4. นำสารละลายในขวดรูปชมพู่ไปกรองด้วยเครื่องแบบลดความดันเพื่อแยกเอาซิงค์ไฟโรฟอสเฟตออก
5. นำสารละลายที่ได้จากแต่ละขวดไปทำการวัดค่าการดูดกลืนแสง เพื่อหาความเข้มข้นของเมทิลีนบลูที่เหลือในสารละลายภายหลังการดูดซับ
6. ทำการคำนวณร้อยละการดูดซับเมทิลีนบลู ดังสมการต่อไปนี้

$$\% \text{ Adsorption} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100$$

เมื่อ C_0 หมายถึง ความเข้มข้นเริ่มต้นของเมทิลีนบลู

C_e หมายถึง ความเข้มข้นที่สภาวะสมดุลของเมทิลีนบลู

7. คำนวณความสามารถในการดูดซับเมทิลีนบลูบนซิงค์ไฟโรฟอสเฟต ดังสมการ

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

เมื่อ V หมายถึง ปริมาตรของสารละลายเมทิลีนบลูที่ใช้

W หมายถึง น้ำหนักของตัวดูดซับที่ใช้

8. สร้างสมการไอโซเทอมของการดูดซับของฟรอนด์ลิคซ์และแลงเมียร์เพื่ออธิบายการดูดซับของเมทิลีนบลูบนพื้นผิวของซิงค์ไฟโรฟอสเฟต

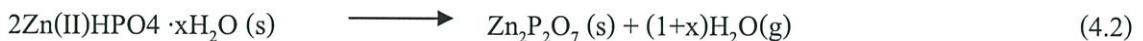
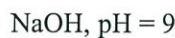
บทที่ 4

ผลการทดลองและอภิปรายผล

ในการสังเคราะห์ซิงค์ไฮโดรเจนฟอสเฟต ($\text{ZnHPO}_4 \cdot 0.071\text{H}_2\text{O}$) และซิงค์ไพโรฟอสเฟต ($\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$) โดยวิธีการตกตะกอน (Precipitation method) ซึ่งเป็นวิธีที่ง่ายและรวดเร็ว ในบทนี้ได้นำเสนอผลการทดลองที่ได้จากการสังเคราะห์ซิงค์ไพโรฟอสเฟต ได้แก่ สมบัติทางความร้อนด้วยเครื่องวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักโดยอาศัยสมบัติสารทางความร้อน (Thermogravimetric Analysis, TGA), โครงสร้างและประกอบของโมเลกุลด้วยเครื่องตรวจวัดสสารระเหยอินทรีย์และอินทรีย์ในบรรยากาศด้วยระบบอินฟราเรด (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR), โครงสร้างผลึกด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffractometer, XRD) และการตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM) โดยมีรายละเอียดตามลำดับดังต่อไปนี้

4.1 ผลการสังเคราะห์ (Synthesis results)

การสังเคราะห์สารสำหรับโครงการวิจัยนี้ เพื่อใช้ในการสังเคราะห์ซิงค์ไฮโดรเจนฟอสเฟต และซิงค์ไพโรฟอสเฟต ซึ่งใช้ซิงค์ไนเตรตเป็นสารตั้งต้นและใช้กรดฟอสฟอริกเป็นแหล่งฟอสเฟต ผ่านกระบวนการตกตะกอน (Precipitation method) โดยใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวกลางเพื่อควบคุม pH ให้มีค่าเท่ากับ 9 ซึ่งเป็นค่าที่สารสามารถเกิดเป็นซิงค์ไฮโดรเจนฟอสเฟตได้เหมาะสมที่สุดและสามารถนำมาวิเคราะห์ซิงค์ไพโรฟอสเฟตได้โดยผ่านกระบวนการแคลซิเนชัน ดังปฏิกิริยา



ตารางที่ 4.1 ตารางการแสดงการสังเคราะห์ซิงค์ไพโรฟอสเฟต

สารตั้งต้น	แหล่งฟอสเฟต	ปรับ pH โดยใช้
$Zn(II)(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	H_3PO_4	NaOH

ตารางที่ 4.2 ตารางแสดงปริมาณและร้อยละผลผลิต (%yield) ของซิงค์ไฮโดรเจนฟอสเฟตที่ได้จากการสังเคราะห์ผ่านกระบวนการตกตะกอนร่วม

รายการ	ปริมาณ
น้ำหนัก $Zn(II)(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ที่ใช้	58.5878 กรัม
ปริมาตร H_3PO_4 ที่ใช้	13.4400 มิลลิลิตร
น้ำหนักกระจกนาฬิกา+กระดวยกรอง	39.1120 กรัม
น้ำหนักกระจกนาฬิกา+กระดวยกรอง+ $Zn(II)HPO_4 \cdot 0.071H_2O$	70.0350 กรัม
น้ำหนัก $Zn(II)HPO_4 \cdot 0.071H_2O$ ที่ได้	30.9230 กรัม
น้ำหนัก $Zn(II)HPO_4 \cdot 0.071H_2O$ ตามทฤษฎี	31.9588 กรัม
ร้อยละผลผลิต (%yield)	96.7589 %

สำหรับงานวิจัยนี้ทำการสังเคราะห์ผ่านกระบวนการ Precipitation เมื่อได้ซิงค์ไฮโดรเจนฟอสเฟตแล้ว นำมาผ่านกระบวนการแคลซิเนชันโดยสารกลุ่มไฮโดรเจนฟอสเฟตไฮเดรตจะเกิดการสลายตัวทางความร้อนที่อุณหภูมิ 550 °C กลายเป็นสารกลุ่มที่เรียกว่า โลหะไพโรฟอสเฟต

ตารางที่ 4.3 ตารางแสดงปริมาณและร้อยละผลผลิต (%yield) ของซิงค์ไพโรฟอสเฟตที่ได้จากการนำไฮโดรเจนฟอสเฟตมาผ่านกระบวนการแคลซิเนชัน

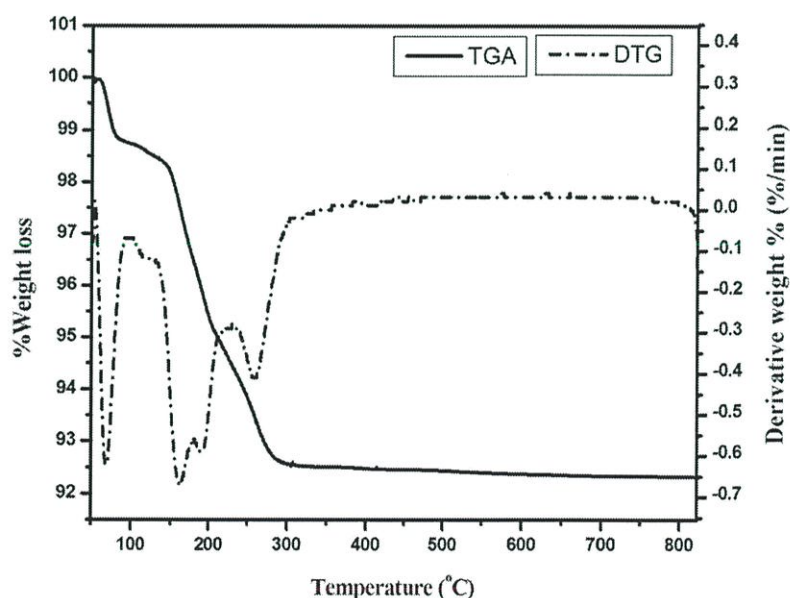
รายการ	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2
น้ำหนัก $Zn(II)HPO_4 \cdot 0.071H_2O$ (ก่อนเผา)	1.0000 กรัม	10.0080 กรัม
น้ำหนัก $Zn_2P_2O_7$ (หลังเผา)	0.9040 กรัม	9.1870 กรัม
น้ำหนัก $Zn_2P_2O_7$ ตามทฤษฎี	0.9367 กรัม	9.3748 กรัม
ร้อยละผลผลิต (%yield)	96.5090 %	97.9966 %

4.2 ผลการตรวจสอบเอกลักษณ์ของสารด้วยเทคนิคต่างๆ (Characteristic materials and Identification method)

โดยทดสอบสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค Thermogravimetric Analysis (TGA) ตรวจสอบรูปแบบการสั่นของโมเลกุลหรือไอออนที่เป็นองค์ประกอบภายในโครงสร้างด้วยเทคนิค Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) ตรวจสอบและวิเคราะห์โครงสร้างของสารโดยใช้เทคนิค X-ray Diffractometer, (XRD) และการตรวจสอบสัณฐานวิทยา เพื่อดูขนาดอนุภาคเป็นเทคนิคสุดท้ายโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM)

4.2.1 การศึกษาการสลายตัวทางความร้อนโดยเทคนิค (TGA)

การศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลซิส Thermogravimetric Analysis (TGA) โดยดำเนินการภายใต้สภาวะของไนโตรเจน (N_2) ทำให้ทราบค่าความเสถียรภาพทางความร้อนและการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง โดยข้อมูลการศึกษาดังกล่าวจะนำมาใช้ในการคำนวณจำนวนโมลของน้ำในผลึก และการกำหนดช่วงอุณหภูมิในการเกิดกระบวนการแคลซิเนชันของ $ZnHPO_4 \cdot xH_2O$

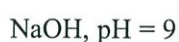


รูปที่ 4.1 กราฟแสดงการสลายตัวทางความร้อนในการเกิดปฏิกิริยาและการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของ $ZnHPO_4$ ที่สังเคราะห์จาก $(Zn(NO_3)_2 + H_3PO_4)$

จากรูปที่ 4.1 จะเห็นว่ามีการสูญเสียน้ำหนักอยู่ 3 ช่วง คือ ช่วงที่ 1 มีการสูญเสียน้ำหนักประมาณร้อยละ 1.25 ซึ่งน่าจะเกิดการ Desorption น้ำในตะกอน เกิดที่อุณหภูมิระหว่าง 60-120 °C ช่วงที่ 2 มีการสูญเสียน้ำหนักประมาณร้อยละ 4 ซึ่งน่าจะเป็นผลมาจากการ Dehydration ของ $\text{ZnHPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ เกิดที่อุณหภูมิระหว่าง 150-220 °C ช่วงที่ 3 เกิดที่อุณหภูมิระหว่าง 230-550 °C มีการสูญเสียน้ำหนักประมาณร้อยละ 2 ซึ่งน่าจะเป็นการเกิด $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ทำให้ทราบว่าอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเผาคือ 550 °C

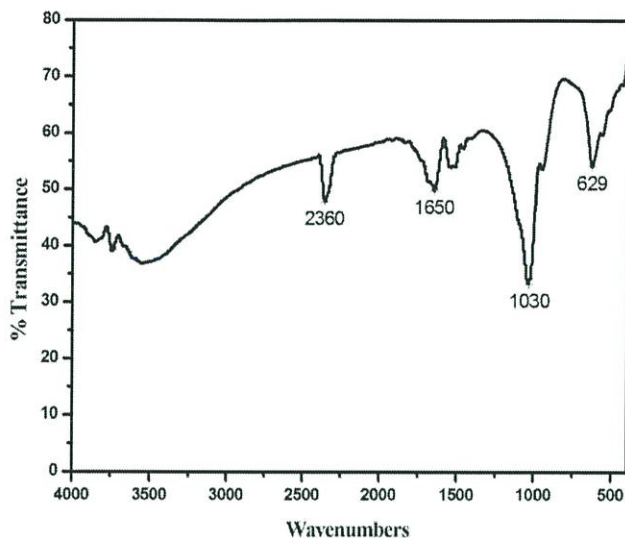
จากกราฟแสดงการสลายตัวทางความร้อน สามารถคำนวณมวลโมเลกุลของ $\text{ZnHPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ได้โดยเท

ขบจากร้อยละการสูญเสียน้ำหนักกับมวลโมเลกุลของ $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ที่เกิดขึ้น โดยโมลน้ำที่ได้จากการคำนวณคือ 0.071 โมล ดังนั้น สมการการเกิดปฏิกิริยาที่ถูกต้องเป็นดังนี้



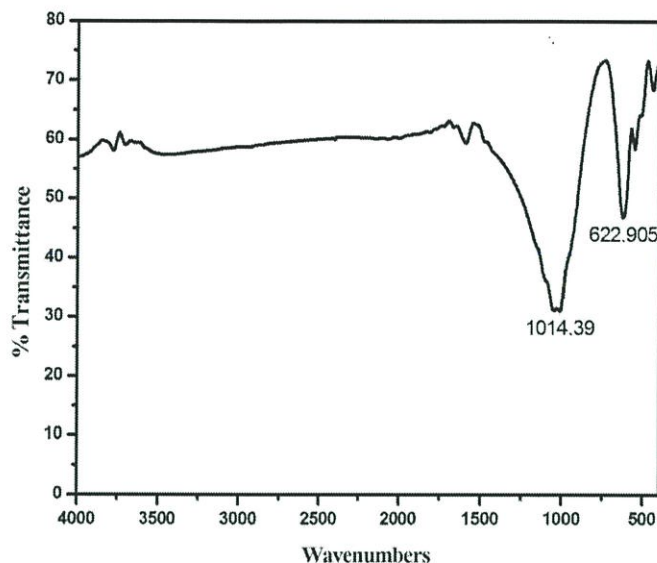
4.2.2 ผลการตรวจสอบเอกลักษณ์พื้นฐานของการสันของสาร (FT-IR)

เทคนิคการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง FT-IR เป็นเทคนิคนี้เป็นวิธีการทาง Spectroscopy ชนิดหนึ่งที่ศึกษาการดูดกลืนแสงของสารในย่านความถี่ของแสงซึ่ง โดยการวิเคราะห์โครงสร้างสารจะอาศัยการดูดกลืนที่แตกต่างกันของแต่ละโมเลกุล ซึ่งแต่ละชนิดจะมีการดูดกลืนแสงช่วงคลื่นอินฟราเรดที่แตกต่างกัน



รูปที่ 4.2 สเปกตร้า FT-IR ของสาร $\text{ZnHPO}_4 \cdot 0.071\text{H}_2\text{O}$ ซึ่งสังเคราะห์โดยวิธีการตกตะกอนจาก $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 85\% \text{ w/w } \text{H}_3\text{PO}_4$ ปรับ pH ด้วย 5M NaOH

ผลการบันทึกค่าสเปกตร้าของ FT-IR แสดงดังรูปที่ 4.2 สำหรับสาร $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ที่ได้มาจาก $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ กับ P-Sources H_3PO_4 , $\text{ZnHPO}_4 \cdot 0.071\text{H}_2\text{O}$ ที่ได้มาจาก $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ กับ P-Sources H_3PO_4 โดยมีการจำแนกรูปแบบการสั่น คือ สารประเภทกลุ่มไฮโดรเจนฟอสเฟตไฮเดรต โดยประกอบด้วยหน่วยย่อยการสั่น 2 แบบ คือ HPO_4^{2-} แอนไอออนและโมเลกุลน้ำ (H_2O) ซึ่งรูปแบบการสั่นของ HPO_4^{2-} จะแสดงเอกลักษณ์การสั่นที่ตำแหน่ง 550-650, 940-1170, 1400-1550, 1600-1700 cm^{-1} ซึ่งเป็นการจำแนกรูปแบบการสั่นของ $\delta(\text{O}_3\text{P})$, $\nu(\text{PO}_3)$, $\delta(\text{POH})$, $\delta(\text{OH})$ ตามลำดับ โดยการสั่นของน้ำหรือ $\nu(\text{OH})$ จะแสดงการสั่นในช่วง 3200-3600 cm^{-1}

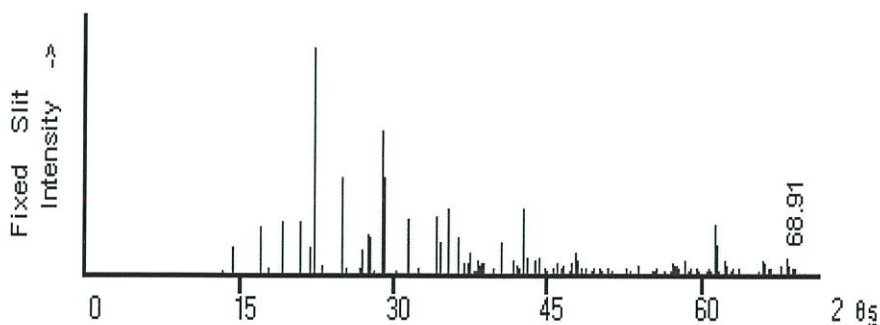


รูปที่ 4.3 สเปกตรัม FTIR ของสาร $Zn_2P_2O_7$ ที่ได้

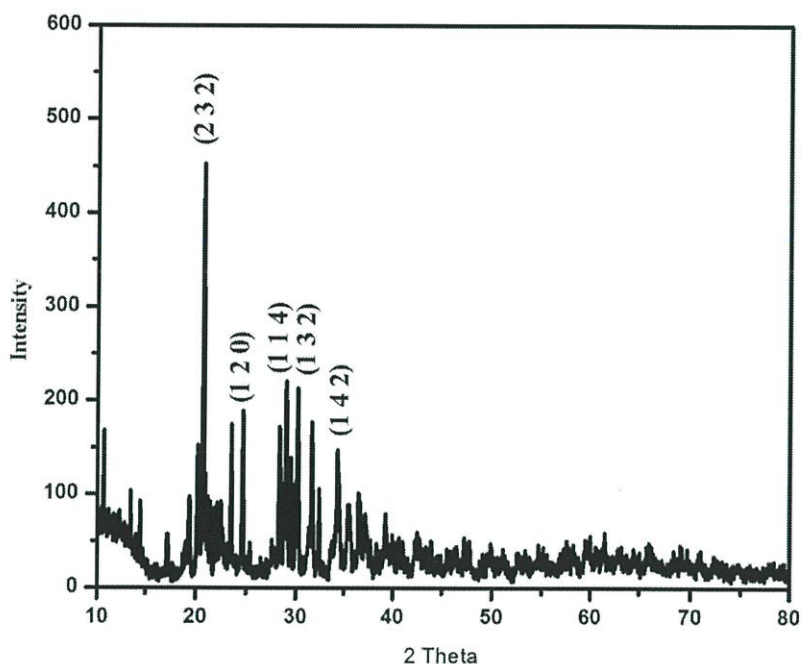
สำหรับรูปแบบการสั่นของสารไพโรฟอสเฟต $[P_2O_7]^{4-}$ แสดงดังรูปที่ 4.3 ซึ่งจะแสดงรูปแบบการสั่นของ P-O stretching ที่ปรากฏในช่วง $960-1150\text{ cm}^{-1}$ จะประกอบด้วยช่วงการสั่นที่ $900-1000$, $1000-1100$ และ $1100-1200\text{ cm}^{-1}$ โดยเป็นช่วงการสั่นของ $\nu_{\text{sym}}(\text{POP})$, $\nu_{\text{sym}}(\text{PO}_2)$ และ $\nu_{\text{asym}}(\text{PO}_2)$ ตามลำดับ

4.2.3 การวิเคราะห์ลักษณะผลึกและออสัณฐานด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD)

เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffractometer technique) เป็นเทคนิคที่อาศัยหลักการเลี้ยวเบนและการกระเจิงของรังสีเอกซ์ภายในเนื้อวัสดุเครื่องมือที่ใช้คือเครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชัน (X-ray diffraction; XRD)



รูปที่ 4.4 การวิเคราะห์ลักษณะของผลึกและออสัณฐานด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ของ $Zn_2P_2O_7$ มาตรฐาน



รูปที่ 4.5 การวิเคราะห์ลักษณะของผลึกและออสัณฐานด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ของ $Zn_2P_2O_7$ ที่สังเคราะห์ได้

เมื่อนำสารที่สังเคราะห์ได้มาวิเคราะห์โครงสร้างจะได้กราฟดัง รูปที่ 4.5 เมื่อเปรียบเทียบกับ X-Ray Diffraction มาตรฐาน รูปที่ 4.4 พบว่ามีพีคปรากฏที่ตำแหน่งใกล้เคียงกันกับตำแหน่งของกราฟ มาตรฐาน $Zn_2P_2O_7$ ทำให้ยืนยันได้ว่าสารที่สังเคราะห์ได้มีสมบัติที่เหมือนกันกับ $Zn_2P_2O_7$

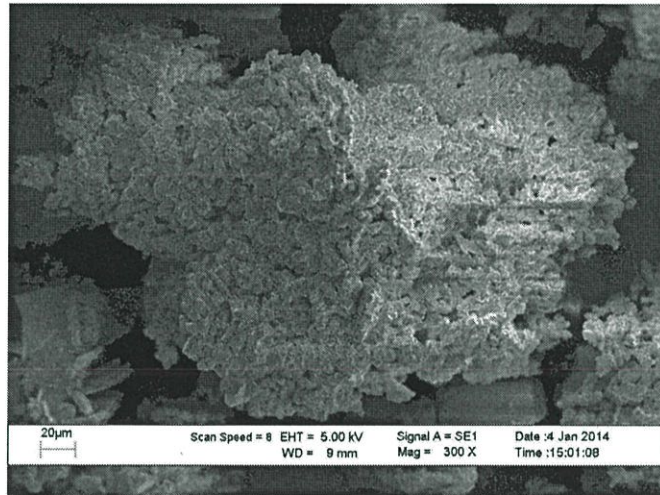
ตารางที่ 4.4 ตารางผลการคำนวณค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของ $Zn_2P_2O_7$

Compounds	Systems	a (nm)	b (nm)	c (nm)	Average crystallite size (nm)
$Zn_2P_2O_7$	PDF#897020	0.4950	1.333	1.6482	
	This work	0.4782	1.280	1.5784	81.4125±16.7775
	DIF This work – PDF	0.0168	0.053	0.0698	

จากการคำนวณขนาดผลึกของ $Zn_2P_2O_7$ ที่ได้จากการสังเคราะห์ในงานวิจัยนี้พบว่าผลึกมีขนาดประมาณ 81.4125±16.7775 นาโนเมตร

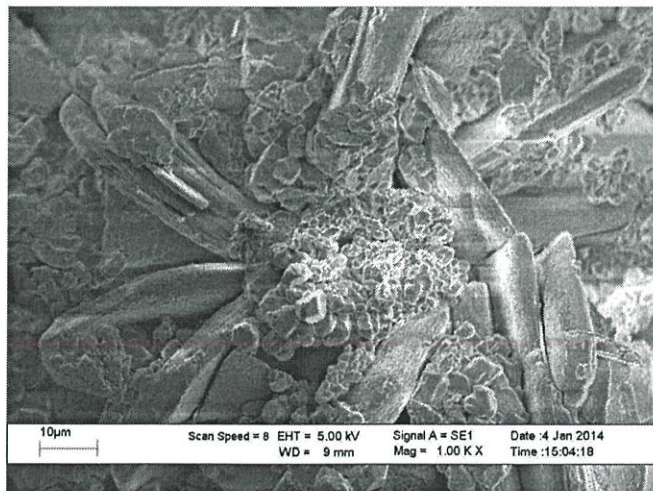
4.2.4 การวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานของสารในระดับจุลภาค

นำสารที่สังเคราะห์ได้มาทำการตรวจสอบทางสัณฐานวิทยา โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) โดยทำการตรวจสอบลักษณะของแกรน พบว่าผลึกมีลักษณะเป็นอนุภาคเล็กๆกระจายอยู่บนแท่งที่มีลักษณะคล้ายเข็ม



รูปที่ 4.6 การตรวจสอบทางสัณฐานวิทยาของ $Zn_2P_2O_7$ โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ที่กำลังขยาย 300 เท่า

จากรูปที่ 4.6 ซึ่งเป็นแสดงพื้นผิวของ $Zn_2P_2O_7$ ที่กำลังขยาย 300 เท่า จะพบว่าบริเวณพื้นผิวของ $Zn_2P_2O_7$ นั้นมีลักษณะเป็นเกล็ดเล็กๆ เกาะติดกันเป็นกลุ่มๆ กระจายอยู่ทั่วบริเวณ



รูปที่ 4.7 การตรวจสอบทางสัณฐานวิทยาของ $Zn_2P_2O_7$ โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ที่กำลังขยาย 1000 เท่า

จากรูปที่ 4.7 ซึ่งเป็นแสดงพื้นผิวของ $Zn_2P_2O_7$ ที่กำลังขยาย 1000 เท่า จะเห็นบริเวณพื้นผิวของ $Zn_2P_2O_7$ ได้ชัดเจนยิ่งขึ้น โดยพบว่าอนุภาคที่มีลักษณะเป็นเกล็ดเล็ก ๆ นั้น กระจายอยู่บนแท่งที่มีลักษณะคล้ายเข็ม

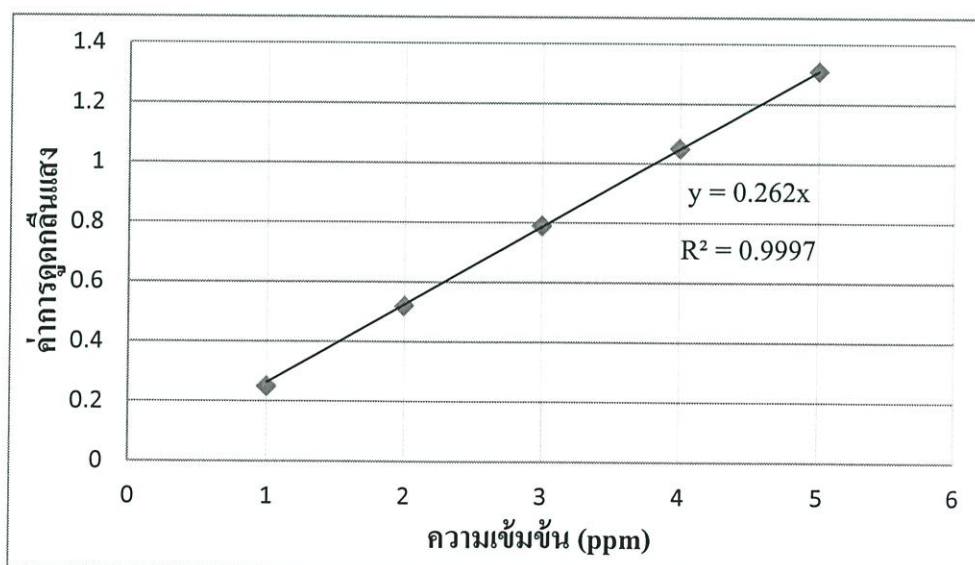
4.3 ผลการดูดซับเมทิลีนบลู

4.3.1 การสร้างกราฟมาตรฐานสารละลายเมทิลีนบลู

ค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 660 นาโนเมตร ของสารละลายไร้ตัวอย่าง (Blank) หรือน้ำกลั่นคือ 0.00

ตารางที่ 4.5 ตารางแสดงค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายมาตรฐานเมทิลีนบลูที่ความเข้มข้นต่างๆ

ขวดที่	ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานเมทิลีนบลู (ppm)	ค่าการดูดกลืนแสง
1	1	0.25
2	2	0.52
3	3	0.79
4	4	1.05
5	5	1.31



รูปที่ 4.8 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานเมทิลีนบลู (ppm) กับค่าการดูดกลืนแสง

จากรูปที่ 4.8 จะเห็นว่ากราฟมาตรฐานของสารละลายเมทิลีนบลูมีความสัมพันธ์เป็นเส้นตรง ในช่วงความเข้มข้น 1-5 ppm ได้สมการเส้นตรงคือ $y = 0.262x$ มีค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (R^2) เท่ากับ 0.9997

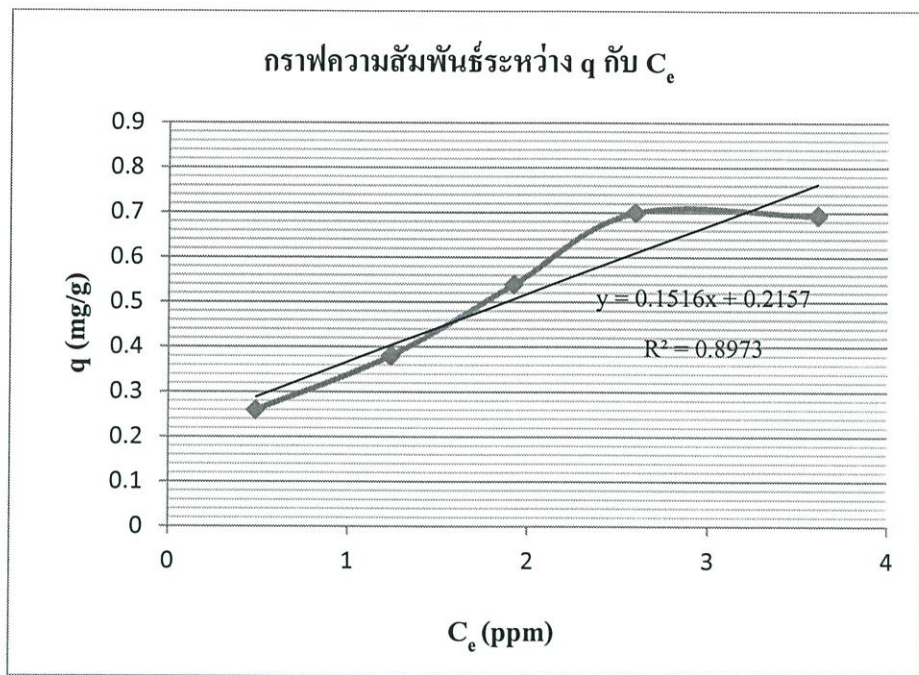
4.3.2 การดูดซับของเมทิลีนบลูบนซิงค์ไฟโรฟอสเฟต

ตารางที่ 4.6 ตารางแสดงปริมาณตัวดูดซับที่ใช้ ปริมาตรสารละลายเมทิลีนบลู ค่าความเข้มข้นเริ่มต้น ก่อนการดูดซับและความเข้มข้นที่สภาวะสมดุลหลังการดูดซับของของสารละลายเมทิลีนบลู

ขวด ที่	ปริมาณตัวดูดซับ (กรัม)	ปริมาตรสารละลายเมทิลีนบลู (ลิตร)	C_0 (ppm)	C_e (ppm)
1	0.1001	0.05	1	0.48
2	0.1000	0.05	2	1.24
3	0.1001	0.05	3	1.92
4	0.1001	0.05	4	2.60
5	0.1003	0.05	5	3.61

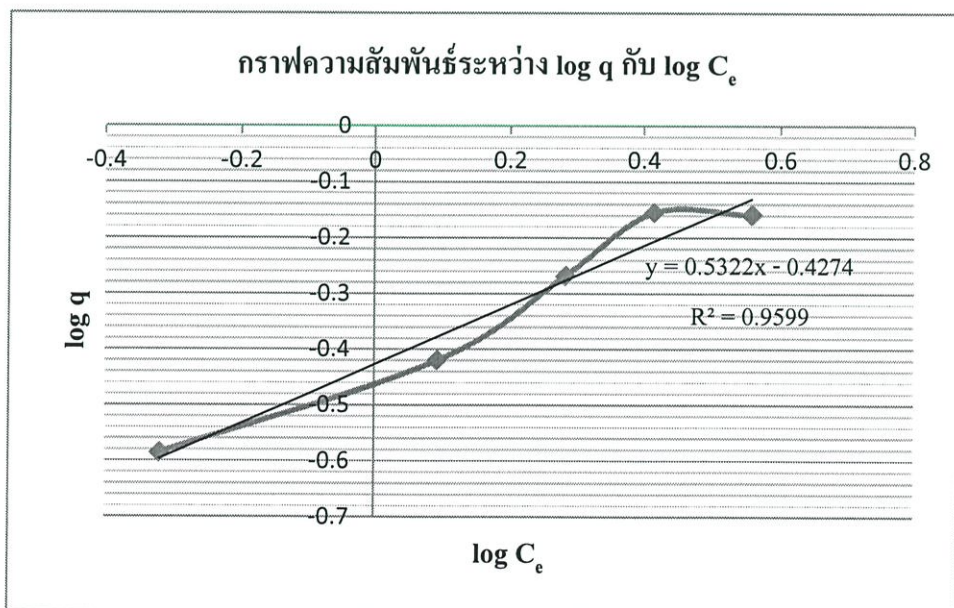
ตารางที่ 4.7 ตารางแสดงร้อยละการดูดซับ, ความสามารถในการดูดซับสารละลายเมทิลีนบลูบน ซิงค์ไฟโรฟอสเฟส และข้อมูลที่ใช้ในการคำนวณหาไอโซเทอมของการดูดซับ

ขวดที่	% Adsorption	q (mg/g)	log q	log C_e	C_e/q
1	52	0.2597	-0.5855	-0.3188	1.8480
2	38	0.3800	-0.4202	0.0934	3.2632
3	36	0.5395	-0.2680	0.2833	3.5591
4	35	0.6993	-0.1553	0.4150	3.7180
5	27.8	0.6929	-0.1593	0.5580	5.2098



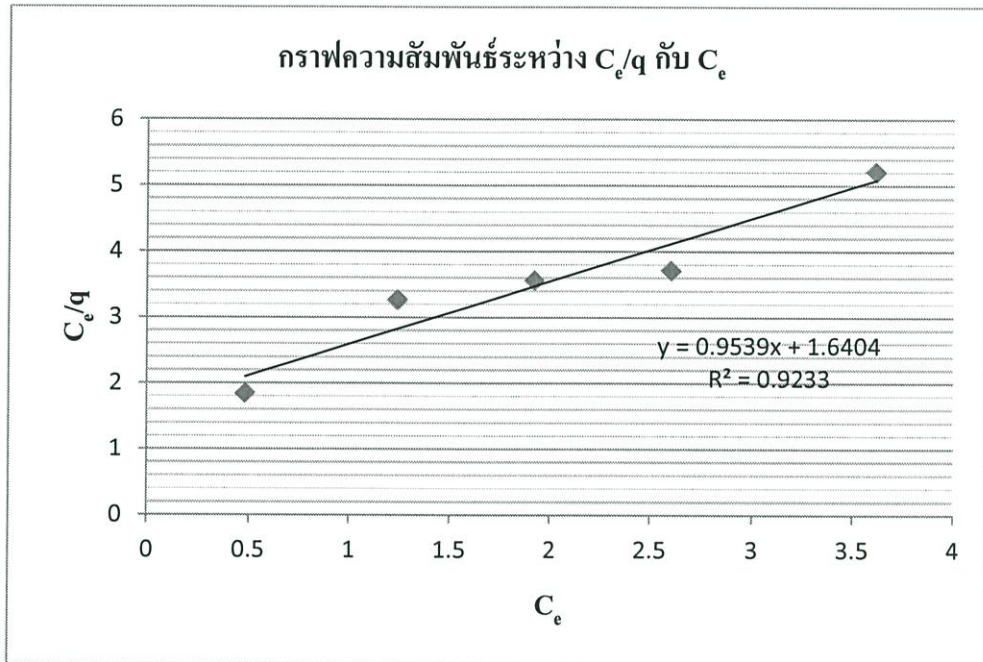
รูปที่ 4.9 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความสามารถในการดูดซับ (mg/g) กับความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูที่สภาวะสมดุล

จากรูปที่ 4.9 จะเห็นว่า ในช่วงที่ความเข้มข้นของตัวถูกละลายมีค่าน้อยๆ ค่าความสามารถในการดูดซับจะมีค่าเพิ่มขึ้น จนถึงความเข้มข้นหนึ่งที่ค่าความสามารถในการดูดซับเริ่มคงที่ แสดงให้เห็นว่า การดูดซับสารละลายเมทิลีนบลูบนซิงค์ไฟโรสเฟตนั้นเป็นการดูดซับแบบชั้นเดียว



รูปที่ 4.10 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\log q$ กับ $\log C_e$

จาก รูปที่ 4.10 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\log q$ กับ $\log C_e$ มีค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (R^2) เท่ากับ 0.9599 และสามารถอธิบายการดูดซับตามสมการไอโซเทอมของฟรอนด์ลิชได้ คือ $q = 0.373766(C_e^{0.5322})$



รูปที่ 4.11 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง C_e/q กับ C_e

จาก รูปที่ 4.11 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง C_e/q กับ C_e มีค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (R^2) เท่ากับ 0.9233 และสามารถอธิบายการดูดซับตามสมการไอโซเทอมของแลงเมียร์ได้ คือ

$$q = \frac{0.6096C_e}{1 + 0.5815C_e}$$

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการสังเคราะห์ (Synthesis results)

จากการสังเคราะห์ $Zn_2P_2O_7$ โดยใช้แหล่งของซิงค์จาก $Zn(NO_3)_2$ และใช้แหล่งฟอสเฟตจาก H_3PO_4 ปั่นกวนผสมสารตั้งต้นกับแหล่งของฟอสเฟตในน้ำปราศจากไอออนที่อุณหภูมิ 5 ± 1 องศาเซลเซียสปรับค่าพีเอชให้เท่ากับ 9 ด้วย NaOH จะได้ $ZnHPO_4$ ซึ่งมีร้อยละผลผลิต 96.7589 % แล้วนำสารที่สังเคราะห์ได้ไปเผาที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เพื่อให้สาร $ZnHPO_4$ สลายตัวไปเป็น $Zn_2P_2O_7$ โดยร้อยละผลผลิตมีโดยเฉลี่ยมีค่าเท่ากับ 97.8612% จากนั้นเก็บตะกอนเพื่อนำไปวิเคราะห์องค์ประกอบและทดสอบเอกลักษณ์ด้วยเทคนิคต่างๆ รวมทั้งศึกษาการดูดซับสารละลายเมลิลินบลู

5.2 สรุปผลการตรวจสอบเอกลักษณ์ของสารด้วยเทคนิคต่างๆ (Characteristic materials and Identification method)

จาก TGA พบว่า $Zn_2P_2O_7$ จะเกิดขึ้นเมื่อนำ $ZnHPO_4$ ไปเผาที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส ซึ่ง $Zn_2P_2O_7$ ที่ได้มานั้นจะมีขนาดประมาณ 65-98 นาโนเมตร โดยสามารถคำนวณได้จาก XRD ตรวจสอบลักษณะพื้นผิวของ $Zn_2P_2O_7$ โดยใช้ SEM การตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันของสารทั้งสองตัวด้วย FT-IR สามารถยืนยันเบื้องต้นได้ว่าสารที่สังเคราะห์ได้คือ $ZnHPO_4$ และ $Zn_2P_2O_7$ และ การตรวจสอบด้วย XRD แล้วไปเทียบกับกราฟมาตรฐานสามารถยืนยันได้ว่าสารที่สังเคราะห์ได้ในขั้นตอนสุดท้ายนั้นคือ $Zn_2P_2O_7$ อย่างแน่นอน

5.3 สรุปผลการวิเคราะห์พฤติกรรมการดูดซับ (Analysis of adsorption behavior)

จากการศึกษาการดูดซับของเมลิลินบลูบนพื้นผิวของซิงค์ไพโรฟอสเฟตนั้นพบว่าเป็นการดูดซับแบบชั้นเดียว ค่าร้อยละการดูดซับโดยเฉลี่ยเท่ากับ 37.76% ค่าความสามารถในการดูดซับโดยเฉลี่ยเท่ากับ 0.5143 mg/g สามารถอธิบายการดูดซับตามสมการไอโซเทอมของฟรุนด์ลิชได้คือ $q = 0.373766(C_e^{0.5322})$ และอธิบายการดูดซับตามสมการไอโซเทอมของแลงเมียร์ได้คือ

$q = \frac{0.6096C_e}{1 + 0.5815C_e}$ และจากผลการวิเคราะห์ค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (R^2) ของสมการไอโซเทอมทั้งสองแบบ พบว่า R^2 ของไอโซเทอมแบบฟรุนด์ลิชและแบบแลงเมียร์มีค่า 0.9599 และ 0.9233 ตามลำดับ แสดงว่าทั้งสองไอโซเทอมใช้ทำนายการดูดซับเมทิลีนบลูได้ดี แต่ไอโซเทอมของฟรุนด์ลิชสอดคล้องกับผลการทดลองนี้มากกว่าไอโซเทอมของแลงเมียร์

5.4 ข้อเสนอแนะ

1. ศึกษาการสังเคราะห์ซิงค์ไพโรฟอสเฟตด้วยวิธีต่างๆเพื่อเปรียบเทียบผลที่ได้กับงานวิจัยนี้
2. ศึกษาสารตั้งต้นและแหล่งฟอสเฟตอื่นๆเพิ่มเติม และตรวจสอบเอกลักษณ์ของซิงค์ไพโรฟอสเฟตที่ได้
3. ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับเพิ่มเติม เพื่อหาผลของปัจจัยต่างๆต่อการดูดซับของซิงค์ไพโรฟอสเฟต
4. สารเคมีที่ใช้ในการทำทดลองเป็นสารระเหยมีฤทธิ์กัดกร่อน จึงควรสวมถุงมือและผ้าปิดจมูก (Mask) ทุกครั้ง
5. ศึกษาความสามารถในการดูดซับโลหะหนักของซิงค์ไพโรฟอสเฟต
6. ศึกษาการสังเคราะห์ซิงค์ไพโรฟอสเฟต โดยที่ไม่ต้องผ่านกระบวนการเผา โดยควบคุมสภาวะการทดลองให้เหมาะสม คือที่อุณหภูมิเท่ากับ 0 องศาเซลเซียส และ pH ประมาณ 5-14

เอกสารอ้างอิง

- [1] [online].Available; <http://www.chemtrack.org/News-Detail.asp?TID=4&ID=7>
- [2] พีรสิทธิ์ สุวรรณประภา, วิชา ชาญพิชิตวนิชและสุปัญญา พรหมรัตน์. (2010). “การสังเคราะห์และตรวจสอบเอกลักษณ์ของสารทวิโลหะโคบอลต์ (II) คอปเปอร์ (II) ไฮโดรเจนฟอสเฟตไฮเดรต ($\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x\text{HPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)”. ปรินญาณิพนธ์ วิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาวิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์, สถาบันพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.
- [3] [online].Available; <http://e-book.ram.edu/e-book/c/CM334/CM334-1.pdf>
- [4] [online].Available; http://archive.lib.cmu.ac.th/full/T/2551/chem0451sk_ch1.pdf
- [5] Faust, S.D. and Aly, O.M., Adsorption Processes for Water Treatment, Butterworths, Boston, USA. , 1987.
- [6] [online].Available; <http://www.journal.kmutnb.ac.th/journal/40206255119110.pdf>
- [7] [online].Available; <http://kucon.lib.ku.ac.th/Fulltext/KC4709026.pdf>
- [8] มานิตย์ ดวงเพ็ญมาตร, สุธาสนี เนรมิตตกพงศ์, อาทิตย์ เนรมิตตกพงศ์.การเปลี่ยนเมทานอลเป็นไดเมทิลอีเทอร์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะฟอสเฟต.การประชุมวิชาการนานาชาติ วิศวกรรมเคมีและเคมีประยุกต์แห่งประเทศไทย ครั้งที่ 21 , 10-11 พฤศจิกายน , 2554 , จังหวัดสงขลา
- [9] [online].Available; <http://gsbooks.gs.kku.ac.th/54/grc12/files/pmo14.pdf>
- [10] [online].Available; <http://pirun.ku.ac.th/~fsciass/PDF/confer%20PDF/confer21.pdf>
- [11] [online].Available; http://www.klangphuket.org/index.php?option=com_content&view=article&id=458%3A2013-08-07-07-57-20&catid=76%3A2013-06-06-04-17-04&Itemid=124
- [12] [online].Available; http://www.boe.moph.go.th/Annual/Annual49/Part1/48_HeavyMetalPoisoning.doc
- [13] [online].Available; http://www.nanotec.or.th/th/?page_id=569
- [14] [online].Available; web.yru.ac.th/~dolah/notes/4034605-2-48/.../PRT_404841039-22.doc
- [15] [online].Available; <http://science.kmutt.ac.th/sic/index.php/physics/16-x-ray-driffraction>
- [16] [online].Available; <http://kanokwan09.wordpress.com/nano/sem/>
- [17] [online].Available; <http://www.nano.kmitl.ac.th/index.php/tool/39-2009-06-05-03-28-18/218-scanning-eletron-microscopysem-.html>

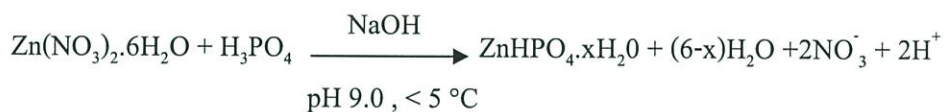
- [18] [online].Available; <http://www.mfu.ac.th/center/stic/index.php/component/k2/item/140-uv-visible-spectrophotometer.html>
- [19] [online].Available; <http://cste.sut.ac.th/cste/web1/web/mainfile/downloadfileupdate86734008241.pdf>
- [20] W. Nakbanpote , P. Thiravetyan a, C. Kalambaheti b, “Comparison of gold adsorption by *Chlorella vulgaris*, rice husk and activated carbon”, *Minerals Engineering* 15 (2002) 549–552
- [21] Cesar Ricardo Teixeira Tarley, Marco Aurelio Zezzi Arruda, “Biosorption of heavy metals using rice milling by-products. Characterisation and application for removal of metals from aqueous effluents”, *Chemosphere* 54 (2004) 987–995
- [22] Yong Sik Ok, Jae E. Yang, Yong-Seon Zhang, Su-Jung Kim, Doug-Young Chung, “Heavy metal adsorption by a formulated zeolite-Portland cement mixture”, *Journal of Hazardous Materials* 147 (2007) 91–96
- [23] Ming Hua, Shujuan Zhang, Bingcai Pan, Weiming Zhang, Lu Lv, Quanxing Zhang, “Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: A review”, *Journal of Hazardous Materials* 211–212 (2012) 317–331
- [24] Shigeru Sugiyama, Takuya Ichii, Masayoshi Fujisawa, Katsuhiko Kawashiro, Xiaoming Ma, Liping Li, Lin Yang, Caiyun Su, Kui Wang, Shibao Yuan, Jianguo Zhou, “Adsorption of heavy metal ions using hierarchical CaCO₃–maltose meso/macroporous hybrid materials: Adsorption isotherms and kinetic studies”, *Journal of Hazardous Materials* 209–210 (2012) 467–477
- [25] Mohammad Ajmal , Rifaqat Ali Khan Rao, Shahana Anwar, Jameel Ahmad, Rais Ahmad, “Adsorption studies on rice husk: removal and recovery of Cd(II) from wastewater”, *Bioresource Technology* 86 (2003) 147–149
- [26] Tahei Tomida, Naoya Shigemoto and Hiromu Hayashi, “Heavy metal immobilization in aqueous solution using calcium phosphate and calcium hydrogen phosphates”, *Journal of Colloid and Interface Science* 259 (2003) 408–410
- [27] รวิินทร์ สุทธระนันท์ และ โกวิทช์ ปิยะมังกคลา. 2011. จลนศาสตร์และเทอร์โมเคมีการดูดซับเมทาทิสีน บนลูโดยใช้เกลบคัดแปร. *The Journal of KMUTNB*. 21(2), 337-348.

ภาคผนวก

ขั้นตอนการคำนวณ

การสังเคราะห์ซิงค์ไพโรฟอสเฟต

ปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นเป็นดังนี้



การคำนวณ

-การหาจำนวนโมลของน้ำใน $\text{ZnHPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

จาก TGA เทียบมวลเริ่มต้นกับมวลสุดท้าย



$$\text{หามวลโมเลกุลของ } 2\text{ZnHPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O} = \frac{304.7 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \times 98.75}{92.5} = 325.2878 \text{ กรัม/โมล}$$

$$\text{มวลโมเลกุลของ } \text{ZnHPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O} = 162.6439 \text{ กรัม/โมล}$$

$$\text{มวลโมเลกุลของ } \text{ZnHPO}_4 = 161.35^*$$

$$\text{มวลโมเลกุลของ } x\text{H}_2\text{O} = 162.6439 - 161.35 = 1.2939 \text{ กรัม/โมล}$$

$$x = 1.2939 / 18 = 0.071 \text{ โมล}$$

-มวลโมเลกุล

$$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \quad 297.4 \text{ กรัม/โมล}$$

$$\text{H}_3\text{PO}_4 \quad 97.97 \text{ กรัม/โมล}$$

$$\text{ZnHPO}_4 \cdot 0.071\text{H}_2\text{O} \quad 162.64 \text{ กรัม/โมล}$$

$$\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \quad 304.7 \text{ กรัม/โมล}$$

-การหาปริมาณสารตั้งต้นที่ต้องใช้

$$\text{ต้องการ } \text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \quad 30 \text{ กรัม} = \frac{30\text{g}}{304.7\text{g/mol}} = 0.0985 \text{ โมล}$$

จาก



หากต้องการ $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 0.0985 โมล จะต้องมี $\text{ZnHPO}_4 \cdot 0.071\text{H}_2\text{O}$ 0.1970 โมล

จาก



หากต้องการ $\text{ZnHPO}_4 \cdot 0.071\text{H}_2\text{O}$ 0.1970 โมล

จะต้องใช้ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ และ H_3PO_4 อย่างละ 0.1970 โมล

$$\begin{aligned} - \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \text{ 0.1970 โมล} &= 0.1970 \text{ โมล} \times 279.4 \text{ กรัม/โมล} \\ &= 58.5878 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} - \text{H}_3\text{PO}_4 \text{ 0.1970 โมล} &= 0.1970 \text{ โมล} \times 97.97 \text{ กรัม/โมล} \\ &= 19.3001 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

กรดฟอสฟอริกที่ใช้มีความเข้มข้น 85% w/w และความหนาแน่น 1.69 g/mL

$$\text{H}_3\text{PO}_4 \text{ 85 กรัม ในสารละลาย 100 กรัม}$$

$$\text{H}_3\text{PO}_4 \text{ 19.3001 กรัม ในสารละลาย 22.706 กรัม}$$

$$\begin{aligned} \text{H}_3\text{PO}_4 \text{ 22.706 กรัม} &= 22.706 \text{ กรัม} / 1.69 \text{ กรัม/มิลลิลิตร} \\ &= 13.44 \text{ มิลลิลิตร} \end{aligned}$$

-การหาร้อยละผลผลิต (%yield) ของซิงค์ไฮโดรเจนฟอสเฟต

หาสารกำหนดปริมาณ

$$\text{-ใช้ } \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \text{ 58.587 กรัม}$$

$$\text{คิดเป็น } \frac{58.587\text{g}}{297.4\text{g/mol}} = 0.1970 \text{ โมล}$$

$$\text{-ใช้ สารละลาย } \text{H}_3\text{PO}_4 \text{ 13.40 มิลลิลิตร}$$

$$\text{คิดเป็น } 13.40 \text{ มิลลิลิตร} \times 1.69 \text{ กรัม/มิลลิลิตร} = 22.646 \text{ กรัม}$$

$$\text{แสดงว่ามี } \text{H}_3\text{PO}_4 \text{ อยู่ทั้งหมด } \frac{22.646 \times 85}{100} = 19.2491 \text{ กรัม}$$

$$\text{คิดเป็น } \frac{19.2491\text{g}}{97.97\text{g/mol}} = 0.1965 \text{ โมล}$$

แสดงว่า H_3PO_4 เป็นสารกำหนดปริมาณ

หาน้ำหนักตามทฤษฎีของซิงค์ไฮโดรเจนฟอสเฟต

จาก



ใช้ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ และ H_3PO_4 อย่างละ 0.1965 โมล

จะต้องได้ $\text{ZnHPO}_4 \cdot 0.071\text{H}_2\text{O}$ 0.1965 โมล

คิดเป็น $0.1965 \text{ โมล} \times 162.64 \text{ กรัม/โมล} = 31.9588 \text{ กรัม}$

น้ำหนัก $\text{ZnHPO}_4 \cdot 0.071\text{H}_2\text{O}$ ที่ได้จริง คือ 30.923 กรัม

$$\begin{aligned} \text{ร้อยละผลผลิตของซิงค์ไฮโดรเจนฟอสเฟต} &= \frac{\text{น้ำหนักที่ได้จริง}}{\text{น้ำหนักตามทฤษฎี}} \times 100 \\ &= \frac{30.923}{31.9588} \times 100 = 96.7589 \% \end{aligned}$$

-การหาร้อยละผลผลิต (%yield) ของซิงค์ไพโรฟอสเฟต

หาน้ำหนักตามทฤษฎีของซิงค์ไพโรฟอสเฟต

จาก



ถ้าใช้ $\text{ZnHPO}_4 \cdot 0.071\text{H}_2\text{O}$ 10.008 กรัม หรือคิดเป็น $\frac{10.008 \text{ g}}{162.64 \text{ g/mol}} = 0.0615 \text{ โมล}$

จะต้องได้ $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 0.0307 โมล คิดเป็น $0.0307 \text{ โมล} \times 304.7 \text{ กรัม/โมล} = 9.3748 \text{ กรัม}$

น้ำหนัก $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ที่ได้จริง คือ 9.187 กรัม

$$\begin{aligned} \text{ร้อยละผลผลิตของซิงค์ไพโรฟอสเฟต} &= \frac{\text{น้ำหนักที่ได้จริง}}{\text{น้ำหนักตามทฤษฎี}} \times 100 \\ &= \frac{9.187}{9.3748} \times 100 = 97.9966 \% \end{aligned}$$

-ตัวอย่างการหาร้อยละการดูดซับเมทิลีนบลู

จาก

$$\% \text{ Adsorption} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100$$

สำหรับขวดที่ 1

$$\% \text{ Adsorption} = \frac{1 - 0.48}{1} \times 100 = 52 \%$$

-ตัวอย่างการหาประสิทธิภาพการดูดซับของซิงค์ไพโรฟอสเฟต

จาก

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

สำหรับขวดที่ 1

$$q = \frac{V(C_0 - C_e)}{W} = \frac{0.05(1-0.48)}{0.1001} = 0.25974 \text{mg/g}$$

-การหาสมการไอโซเทอมของฟรอนด์ลิกซ์

$$\text{สมการไอโซเทอมของฟรอนด์ลิกซ์: } q = K_f C_e^{\frac{1}{n}}$$

$$\text{หาค่า } K_f \text{ และ } 1/n \text{ จากสมการ } \log(q) = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e$$

เมื่อพลอตกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\log(q)$ กับ $\log C_e$ จะได้สมการเส้นแนวโน้มคือ

$$y = 0.5322x - 0.4274$$

$$\text{จะได้ว่า } \log K_f = -0.4274$$

$$K_f = 0.373766$$

$$\frac{1}{n} = 0.5322$$

$$\text{เพราะฉะนั้น สมการไอโซเทอมของฟรอนด์ลิกซ์คือ } q = 0.373766(C_e^{0.5322})$$

-การหาสมการไอโซเทอมของแลงเมียร์

$$\text{สมการไอโซเทอมของแลงเมียร์: } q = \frac{abC_e}{1 + bC_e}$$

$$\text{หาค่า } a \text{ และ } b \text{ จากสมการ } \frac{C_e}{q} = \frac{1}{ab} + \frac{1}{a} + C_e$$

เมื่อพลอตกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\frac{C_e}{q}$ กับ C_e จะได้สมการเส้นแนวโน้มคือ

$$y = 0.9539x + 1.6404$$

$$\text{จะได้ว่า } \frac{1}{ab} = 1.6404 ; ab = 0.6096$$

$$\frac{1}{a} = 0.9539 ; a = 1.0483$$

$$\text{แสดงว่า } b = 0.5815$$

$$\text{เพราะฉะนั้น สมการไอโซเทอมของแลงเมียร์ คือ } q = \frac{0.6096C_e}{1 + 0.5815C_e}$$