

## บทที่ 2

### ปริทรรศน์วรรณกรรม

#### 2.1 วัสดุทางการแพทย์

วัสดุทางการแพทย์ (Biomaterial) คือ สารเคมีใดๆ นอกเหนือจากยา หรือเป็นสารที่มีองค์ประกอบหลายๆ อย่างประสมกัน อาจจะเป็นสารเคมีที่ได้จากธรรมชาติหรือได้จากการสังเคราะห์ขึ้นมา มีวัตถุประสงค์เพื่อนำมาใช้เย็บวยารักษา บำบัด ซ่อมแซม หรือแทนที่เนื้อเยื่อ อวัยวะ หรือส่วนต่างๆ ของร่างกาย ตามระยะเวลาการใช้งานที่ต้องการ ในวงการแพทย์ได้ให้ความสนใจเกี่ยวกับการนำวัสดุทางการแพทย์ในการทดแทนเนื้อเยื่อแข็ง ข้อต่อ กระดูก และฟัน สารสังเคราะห์ที่นำมาใช้ได้แก่ วัสดุจำพวกพอลิเมอร์ โลหะ และเซรามิกส์ และพบว่าเมื่อใส่วัสดุสังเคราะห์เหล่านี้เข้าไปในร่างกาย เนื้อเยื่อที่อยู่ใกล้เคียงจะเกิดปฏิกิริยาขึ้นต่อวัสดุนั้น วัสดุทางการแพทย์สามารถจำแนกได้ดังต่อไปนี้ [2, 7] กล่าวคือ

1. วัสดุจำพวกซีเมนต์กระดูก (พอลิเมอร์) และเหล็กกล้าปลอดสนิม (โลหะ) วัสดุจำพวกนี้จะมีความทนทานต่อสภาวะแวดล้อม และของเหลวภายในร่างกาย (Biotoxic) ได้ดี แต่เป็นผลให้เนื้อเยื่อรอบๆ วัสดุเหล่านี้ตาย จึงเกิดระยะห่างระหว่างเนื้อเยื่อและวัสดุทางการแพทย์ที่ใส่เข้าไป
2. วัสดุจำพวกอลูมินาหรือคาร์บอน (เซรามิกส์) วัสดุจำพวกนี้เมื่อใส่เข้าไปภายในร่างกายแล้วจะไม่ทำอันตรายต่อเนื้อเยื่อแต่อย่างใด (Bioinert) วัสดุจำพวกนี้จะทำให้เนื้อเยื่ออยู่ชิดติดกับวัสดุทางการแพทย์ที่ใส่เข้าไป

#### 2.2 เซรามิกส์ทางการแพทย์

เซรามิกส์ทางการแพทย์ (Bioceramics) คือ วัสดุจำพวกเซรามิกส์ที่ใช้เป็นวัสดุทางการแพทย์ นำไปใช้ในการเย็บวยารักษา บำบัด ซ่อมแซม หรือแทนที่ เพื่อฟื้นฟูสมรรถภาพให้กับเนื้อเยื่อ อวัยวะ หรือส่วนต่างๆ ของร่างกายที่ได้รับความเสียหายทั้งจากอุบัติเหตุและที่เกิดจากการติดเชื้อ [3, 7]

ลักษณะสมบัติที่สำคัญอย่างหนึ่งในการใช้งานเซรามิกส์ทางการแพทย์ คือ ความมีเสถียรภาพของวัสดุในการเชื่อมต่อกับเนื้อเยื่อที่มีอยู่เดิม กลไกของการยึดเกาะระหว่างเนื้อเยื่อกับวัสดุทางการแพทย์จะเกี่ยวข้องโดยตรงกับประเภทของปฏิกิริยาการตอบสนองของเนื้อเยื่อที่มีต่อวัสดุทางการแพทย์ที่เกิดขึ้นในบริเวณที่ทำการปลูกฝังเนื้อเยื่อ วัสดุทางการแพทย์ทุกชนิดที่นำมาปลูกฝังจะทำให้เกิดการตอบสนองจากเนื้อเยื่อภายในร่างกาย ปฏิกิริยาการตอบสนองของเนื้อเยื่อที่มีต่อวัสดุสามารถแบ่งออกได้เป็น 4 ประเภท [8] ตามตารางที่ 2.1 ดังนี้

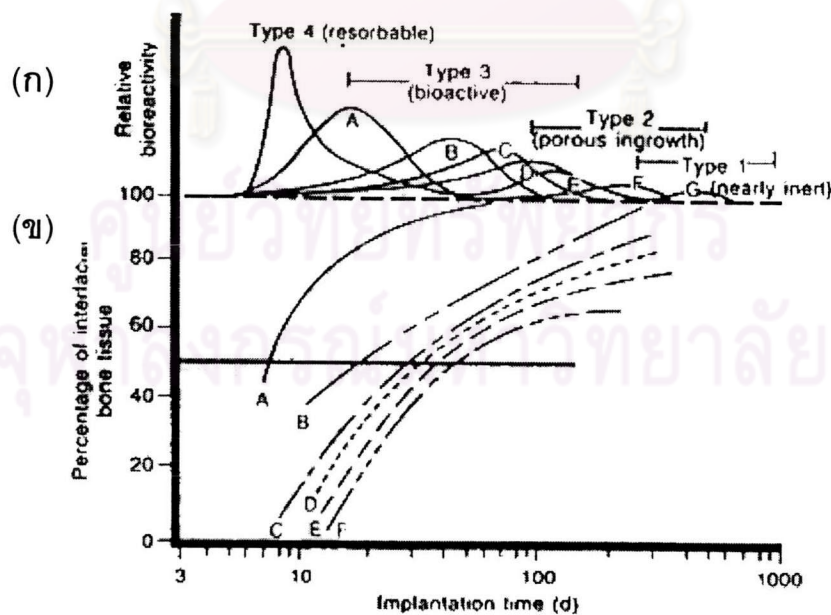
ตารางที่ 2.1 ประเภทของปฏิกิริยาการตอบสนองของเนื้อเยื่อต่อวัสดุที่ปลูกฝัง

ประเภท	ลักษณะสมบัติของวัสดุ	ผลที่เกิดขึ้นกับเนื้อเยื่อ
1.	วัสดุที่ทำการปลูกฝังเป็นพิษ (Toxic)	เนื้อเยื่อที่อยู่โดยรอบจะตาย
2.	วัสดุที่ปลูกฝังไม่เป็นพิษ และไม่เกิดปฏิสัมพันธ์ทางชีวภาพ (Biologically Inactive)	เนื้อเยื่อส่วนที่มีลักษณะเป็นเส้นใย (Fibrous Tissue) จะมีความหนามากขึ้น
3.	วัสดุที่ปลูกฝังไม่เป็นพิษ และ เกิดปฏิสัมพันธ์ทางชีวภาพ (Bioactive)	ทำให้เกิดการเชื่อมต่อกันระหว่างผิววัสดุกับ เนื้อเยื่อบริเวณที่สัมผัส
4.	ถ้าวัสดุที่ปลูกฝังไม่เป็นพิษ และสามารถละลายได้ (Dissolvable)	ทำให้เนื้อเยื่อบริเวณโดยรอบเข้าไปแทนที่ส่วนที่หายไปของเนื้อวัสดุที่ปลูกฝัง เนื่องจากเกิดการละลาย

จึงกล่าวได้ว่า วัสดุทางการแพทย์ที่มีประโยชน์ในการนำไปใช้งานคือ วัสดุที่มีปฏิสัมพันธ์ทางชีวภาพกับเนื้อเยื่อโดยรอบ แต่ไม่เป็นพิษ จากประเด็นด้านปฏิสัมพันธ์ตอบสนองของเนื้อเยื่อที่มีต่อวัสดุ ทำให้สามารถแบ่งประเภทของเซรามิกส์ทางการแพทย์ตามลักษณะความสัมพันธ์กับเนื้อเยื่อออกเป็น 4 ประเภทใหญ่ [3] ดังนี้คือ

1. Bio-inert คือ เซรามิกส์ที่คงสภาพเดิมตลอดชีวิต ได้แก่  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$
2. Micro-porous คือ เซรามิกส์ที่มีรูพรุนบริเวณผิวโดยรอบ ซึ่งช่วยให้เนื้อเยื่อที่กำลังเจริญเติบโตเข้ามาฝังตัวอยู่ในรูพรุนบริเวณรอบผิวของวัสดุได้ สารเหล่านี้ ได้แก่ Porous HAp, HAp-coated porous metals
3. Bioactive คือ เซรามิกส์ที่มีปฏิกิริยาทางเคมีติดกับเนื้อเยื่อโดยรอบ ช่วยให้วัสดุเทียมที่ฝังไว้ติดกับเนื้อเยื่อโดยรอบ สารนี้จะละลายหรือไม่ละลายก็ได้ สารเหล่านี้ ได้แก่ Bioactive glasses, Bioactive glass-ceramics, Dense HAp
4. Resorbable คือ เซรามิกส์ที่จะค่อยๆละลายและถูกแทนที่ด้วยเนื้อเยื่อที่มีชีวิตเป็นตัวแทนที่หรือช่วยสร้างส่วนที่ถูกทำลายด้วยโรคได้แก่ Calcium sulfate, Tricalcium phosphate, Calcium phosphate salts, Bioactive glasses

เซรามิกส์ทางการแพทย์ดังที่ได้กล่าวไปแล้วนั้น มีระดับของปฏิกิริยาทางชีวภาพกับเนื้อเยื่อที่ทำการปลูกฝังแตกต่างกัน รูปที่ 2.1 (ก) แสดงอัตราการเกิดปฏิกิริยาทางชีวภาพที่สัมพันธ์กับเนื้อเยื่อของเซลล์กระดูก ซึ่งจะพบว่าเซรามิกส์ชนิด Resorbable มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาทางชีวภาพที่สูงที่สุด และรูปที่ 2.1 (ข) เป็นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลา กับ เปอร์เซ็นต์ของการเชื่อมต่อกับกระดูก จะเห็นได้ว่าเซรามิกส์ชนิด Resorbable จะมีเปอร์เซ็นต์การเชื่อมต่อกับเซลล์กระดูกที่สูงกว่าเซรามิกส์ชนิดอื่น ในเวลาที่น้อยกว่าเซรามิกส์ชนิดอื่นเช่นกัน [3]



รูปที่ 2.1

ระดับปฏิกิริยาทางชีวภาพของเซรามิกส์ทางการแพทย์ประเภทต่างๆ [3]

(ก) อัตราการเกิดปฏิกิริยาทางชีวภาพที่สัมพันธ์กัน

(ข) ความสัมพันธ์ระหว่างเวลา กับ เปอร์เซ็นต์การเชื่อมต่อกับกระดูก



## 2.3 สารไฮดรอกซีอะพาไทต์

สารไฮดรอกซีอะพาไทต์ (Hydroxyapatite, HAp) จัดได้ว่าเป็นสารเซรามิกส์ทางการแพทย์ ประเภท Bioactive ที่มีการนำไปใช้กันอย่างแพร่หลายทั้งในวงการแพทย์และวิทยาศาสตร์ สารเซรามิกส์ชนิดนี้มีความน่าสนใจในการนำมาใช้ทดแทนกระดูกของมนุษย์ เนื่องจากคุณสมบัติเด่น คือ มีความสามารถในการเข้ากันได้ดีกับเนื้อเยื่อบริเวณใกล้เคียง (Biocompatibility) โดยไม่ก่อให้เกิดอาการแพ้หรือติดเชื้อ และสามารถกระตุ้นให้เกิดการปลูกฝังเนื้อเยื่อและกระดูกในสิ่งมีชีวิต นอกจากนี้แล้ว สาร HAp ยังมีโครงสร้างอะตอมที่ใกล้เคียงกับกระดูกจริง สารชนิดนี้จึงไม่เป็นสิ่งแปลกปลอมต่อร่างกายของมนุษย์ สาร HAp มีสูตรเคมีคือ  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  [3,7]

เมื่อไม่นานมานี้ได้มีการค้นพบเพิ่มเติมอีกด้วยว่า สาร HAp นั้นสามารถเสื่อมสลายภายในร่างกายของมนุษย์ได้ ดังที่ Goto และคณะ [9] ได้ทำการวิจัยโดยศึกษาเกี่ยวกับความสามารถในการเสื่อมสลายของสารไฮดรอกซีอะพาไทต์ภายในร่างกายของมนุษย์ เพื่อยืนยันสมบัติของการเป็นวัสดุที่สามารถเสื่อมสลายได้ มูลเหตุในการศึกษานั้นเนื่องมาจากในการรักษาผู้ป่วยที่มีกระดูกเกิดความเสียหาย ปกติจะสามารถรักษาได้ด้วยการผ่าตัดฝังเซรามิกส์ทางการแพทย์เข้าไปทดแทนส่วนที่สึกหรอ และสารไฮดรอกซีอะพาไทต์นั้นเป็นที่นิยมใช้กันจึงต้องมีการศึกษาด้านการเสื่อมสลายในร่างกาย ในอดีตได้มีการศึกษาพบว่า HAp เคยเป็นวัสดุที่ไม่สามารถเสื่อมสลายในร่างกายมนุษย์ แต่ในระยะเวลาต่อมาได้มีการศึกษาพบว่า HAp เป็นวัสดุที่สามารถเสื่อมสลายในร่างกายมนุษย์ได้ โดยปัจจัยที่มีผลได้แก่ อุณหภูมิในการเผา ความพรุนของวัสดุ และขนาดรูพรุน ซึ่งจะมีผลต่อความสามารถในการเสื่อมสลาย และจากกรณีศึกษาของคนไข้ที่ได้รับการผ่าตัดปลูกฝังกระดูก พบว่าจะมีกระดูกที่เกิดขึ้นใหม่เข้ามาแทนที่วัสดุที่ปลูกฝัง ซึ่งคนไข้ดังกล่าวได้รับการผ่าตัดฝังกระดูกเทียมที่ผลิตจาก HAp สังเคราะห์ชนิดมีรูพรุน จำนวน 3 ชั้น ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ  $900^{\circ}\text{C}$  มีค่าความพรุนของวัสดุ 70% มีขนาดของรูพรุน 280 ไมครอน หลังจากการผ่าตัดพบว่าไม่มีผลข้างเคียงใดๆอันเนื่องมาจากการปลูกฝังวัสดุ ชั้น HAp สามารถเข้ากันได้ดีกับกระดูกที่เกิดขึ้นใหม่รอบๆ และเริ่มมีขนาดเล็กลง ยิ่งไปกว่านั้นตำแหน่งก็เปลี่ยนไปจากเดิม แสดงถึงการเสื่อมสลาย จนกระทั่งหลายปีผ่านไปชั้น HAp แทบจะหายไปจนหมดโดยถูกแทนที่ด้วยกระดูกที่เกิดขึ้นใหม่ จากการศึกษาเปรียบเทียบกับงานวิจัยก่อนหน้าพบว่า ถ้าใช้อุณหภูมิการเผาที่ต่ำกว่า และวัสดุมีความพรุนมากกว่า จะมีความสามารถในการเสื่อมสลายที่เร็วกว่า แต่ก็ยังต้องใช้เวลาค่อนข้างนาน

ในทำนองเดียวกัน ดุจฤทัย พงษ์เก่า [7] ได้ศึกษาพฤติกรรมการละลายของสาร HAp ที่สังเคราะห์จากถ้ำกระดูกวัวควาย (bHAp) โดยได้ทดลองนำสาร bHAp ที่สังเคราะห์ได้นั้นแช่ลง



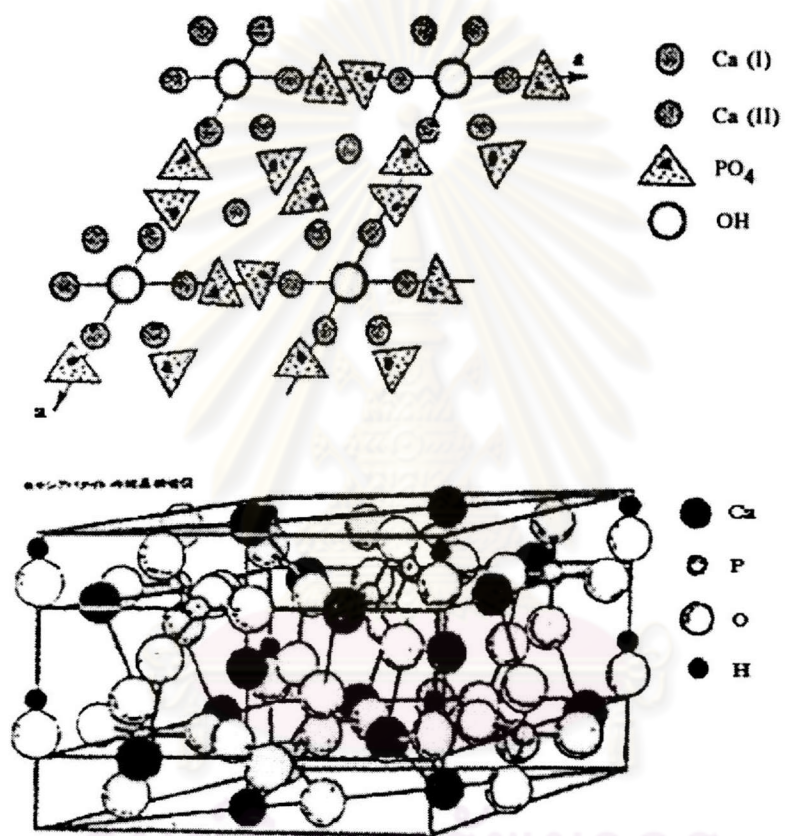
ในสารละลายที่จำลองมาจากของเหลวภายในร่างกาย ซึ่งเมื่อทิ้งไว้ 90 วันก็ได้พบความเปลี่ยนแปลงต่างๆ ที่เกิดขึ้นกับสาร bHAp กล่าวคือ อัตราส่วนของแคลเซียมต่อฟอสฟอรัสลดลง ความหนาแน่นลดลง ความพรุนตัวเพิ่มขึ้น และมีของแข็งชนิดใหม่เกิดขึ้นโดยปรากฏอยู่บนผิวของสาร bHAp ซึ่งจากการวิเคราะห์พบว่าของแข็งดังกล่าวคือ สารประกอบแคลเซียมฟอสเฟตที่มีหมู่คาร์บอนแทนที่อยู่ในตำแหน่งของฟอสเฟต และเฟสของสารชนิดนี้มีลักษณะคล้ายคลึงกับเฟสของกระดูกวัวควายที่พบในธรรมชาติ งานวิจัยนี้จึงเป็นอีกขั้นหนึ่งที่สนับสนุนเกี่ยวกับการละลายหรือเสื่อมสลายของสารไฮดรอกซีอะพาไทต์ภายในร่างกายมนุษย์

สาร HAp มีลักษณะเป็นผงสีขาว ไม่ละลายน้ำ มีสถานะเป็นกรดอ่อน มีความหนาแน่นจำเพาะ ประมาณ 3.13 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร โดยโครงสร้างอะตอมของผลึก HAp (ดังรูปที่ 2.2) จะประกอบด้วย  $\text{Ca}^{2+}$  2 อะตอม ที่แยกอยู่อิสระไม่ขึ้นกับใครใน 1 หน่วย และ  $\text{Ca}^{2+}$  แต่ละอะตอมจะมีอะตอมของออกซิเจน 6 อะตอม หมุนล้อมรอบซึ่งมาจากฟอสเฟต และกลุ่มไฮดรอกซิล โดยกลุ่มไฮดรอกซิลจะอยู่ในแกน a-axis ขณะที่  $\text{Ca}^{2+}$  2 อะตอมจะอยู่ติดกันในแกน c-axis และจะขยับตัวในแกน c-axis ส่วนฟอสเฟตอยู่ในรูปสี่เหลี่ยม tetrahedral ที่เบี่ยงเล็กน้อย [3, 7]

สาร HAp นั้นจะเกิดการละลายของแคลเซียมฟอสเฟต การละลายของสารเคมีขึ้นกับภาวะทางฟิสิกส์ สภาพแวดล้อม และเซลล์ที่มากินเนื้อเยื่อโดยกระบวนการ Phagocytosis ทำให้ค่า pH ลดลง สาร HAp มีการผลิตออกมาใช้ในหลายลักษณะด้วยกัน ทั้งชนิดผง (HAp Powder) ชนิดเนื้อแน่น (Dense HAp) และชนิดมีรูพรุน (Porous HAp) โดยอาจจะแบ่งประเภทของสาร HAp ตามวิธีการสังเคราะห์ได้ดังนี้ [3] คือ

- 1) การสังเคราะห์จากกระดูกวัวควาย (Bovine Bone)
- 2) การสังเคราะห์จากซากสิ่งมีชีวิตในทะเล (Carbonate Skeleton)
- 3) การสังเคราะห์จากปฏิกิริยาเคมี (Chemical Process)

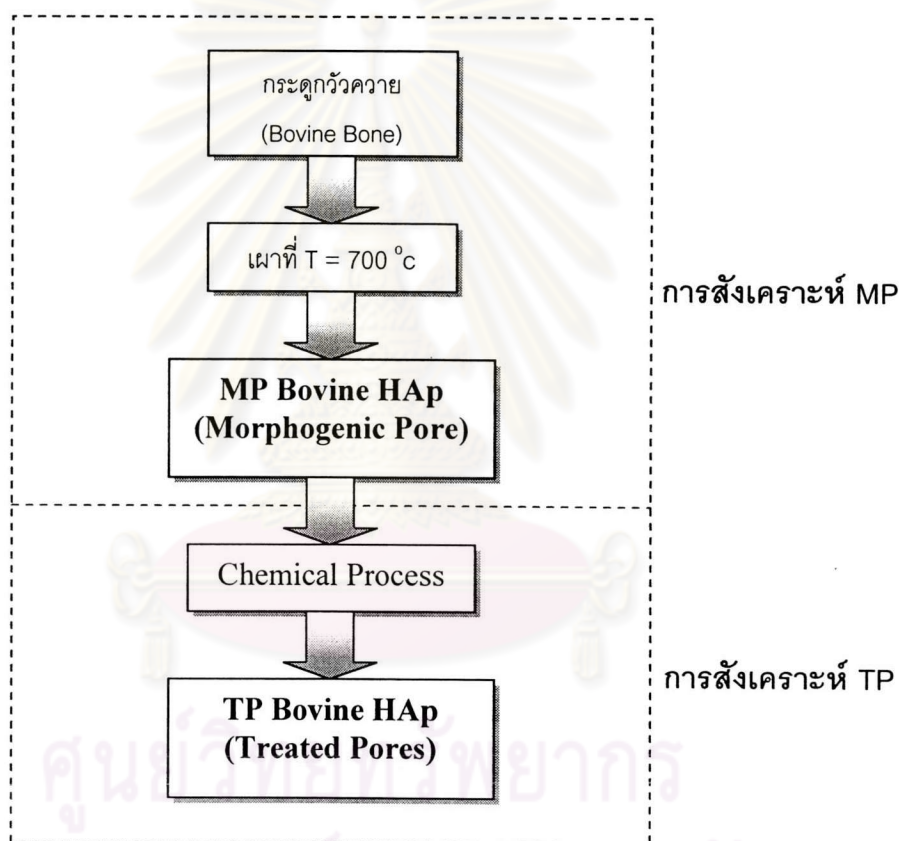
ศูนย์วิจัยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 2.2 รูปแสดงโครงสร้างอะตอมของผลึกสารคล้ายกระดูกไฮดรอกซีอะพาไทต์  
(Crystal structure of Hydroxyapatite) [3, 7]

### 2.3.1 การสังเคราะห์จากกระดูกวัวควาย (Bovine Bone)

สาร HAp ที่สังเคราะห์จากกระดูกวัวควาย สามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ชนิดคือ MP (Morphogenic Pore) และ TP (Treated Pore) โดย MP นั้นได้มาจากการนำกระดูกวัวควายไปผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 700 °C และ TP ได้มาจากการนำ MP ไปผ่านกระบวนการทางเคมีเพื่อทำให้มีความบริสุทธิ์ยิ่งขึ้น โดยบด MP ใส่งในสารละลาย  $\text{NH}_4\text{OH}$  ให้ตกตะกอน แล้วนำไปอัดขึ้นรูปใหม่ได้เป็น TP (ผังแผนภาพของกระบวนการสังเคราะห์ซึ่งแสดงในรูปที่ 2.3) สาร HAp ที่สังเคราะห์ได้จากกระบวนการนี้ เรียกว่า Bovine Hydroxyapatite (bHAp) [3]



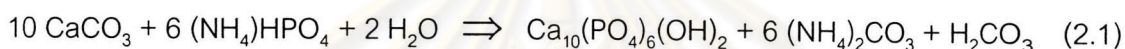
รูปที่ 2.3 ผังผังแสดงการสังเคราะห์สารไฮดรอกซีอะพาไทต์จากกระดูกวัวควาย (Bovine Hydroxyapatite, bHAp) [3]

งานวิจัยที่เกี่ยวกับการสังเคราะห์ bHAp ของศุภชัย วงศ์พิเชษฐชัย [4] แสดงให้เห็นว่า สาร bHAp ที่สังเคราะห์ได้นั้นมีลักษณะสมบัติที่ตรงกับสาร HAp และมีความพรุนอยู่ในเนื้อวัสดุ ซึ่งเหมาะสมเป็นอย่างยิ่งที่จะนำไปใช้ในการผลิตลูกตาเทียม แต่วิธีการนี้ยังมีข้อเสียดูอยู่ที่ความบริสุทธิ์ของสาร bHAp ที่สังเคราะห์ได้ ซึ่งพบว่ายังมีสารเจือปนอยู่พอสมควร และสมบัติเชิงกลของสาร bHAp ซึ่งค่อนข้างเปราะและแตกง่าย



### 2.3.2 การสังเคราะห์จากซากสิ่งมีชีวิตในทะเล (Carbonate Skeleton)

การสังเคราะห์สารไฮดรอกซีอะพาไทต์จากซากสิ่งมีชีวิตจากทะเล (Coralline Hydroxyapatite, cHAp) เป็นการนำซากสิ่งมีชีวิตจากทะเลที่มีโครงสร้างจุลภาคที่มีลักษณะเป็นรูพรุนและมีการเชื่อมต่อกันระหว่างรูพรุน อันได้แก่ หินปะการัง (Coral) โครงกระดูกสัตว์ไม่มีกระดูกสันหลัง (Invertebrate Skeleton) ซากสัตว์จำพวกปลาตา (Echinoderm) มาผ่านการแปลงวัสดุคาร์บอเนตให้อยู่ในรูปฟอสเฟตด้วยกระบวนการแลกเปลี่ยนปฏิกิริยาเคมีทางความร้อนแบบไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal Exchange) ภายใต้สภาวะอุณหภูมิและความดันที่สูง (100-600 °C และ 1500-75000 psi) เป็นระยะเวลาประมาณ 1 ชั่วโมงถึง 2 สัปดาห์ โดยการเปลี่ยนแปลงทางเคมีที่เกิดขึ้นจะเป็นไปตามสมการเคมี ที่ (2.1) คือ



ผู้ที่ริเริ่มแนวคิดในการสังเคราะห์ด้วยวิธีการนี้ได้แก่ Roy [10] ซึ่งได้จดสิทธิบัตรการประดิษฐ์ที่นำเสนอผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการสังเคราะห์วัสดุทางการแพทย์ชนิดมีรูพรุน ด้วยการสังเคราะห์จากโครงสร้างของวัสดุคาร์บอเนตที่มีรูพรุนจากสิ่งมีชีวิตในทะเล จำพวกสัตว์ไม่มีกระดูกสันหลัง ได้แก่ ซากกระดูกของปลาตา หรือ หินปะการัง ในการสังเคราะห์วัสดุที่มีรูพรุนจากวัสดุคาร์บอเนตให้กลายเป็นวัสดุฟอสเฟต จะต้องผ่านกระบวนการแลกเปลี่ยนทางเคมีด้วยปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal Exchange) ที่อุณหภูมิประมาณ 275 °C ที่ความดันประมาณ 1 กิโลบาร์ (ประมาณ 15,000 psi) และเผาเป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยกำหนดสัดส่วนของน้ำหนักของหินปะการัง, สารที่ทำหน้าที่เป็นตัวให้ฟอสเฟต และน้ำ ในอัตราส่วน 1:1:4 ซึ่งผลที่ได้จะทำให้สามารถสังเคราะห์สารไฮดรอกซีอะพาไทต์ (Hydroxyapatite, HAp) จากคาร์บอเนตที่มีลักษณะเป็นผลึก Aragonite และจะได้สาร Whitlockite จากผลึก Calcite วัสดุสังเคราะห์ที่ได้จากกระบวนการนี้ จะมีโครงสร้างของรูพรุนที่สม่ำเสมอ และรูพรุนแต่ละรูสามารถเชื่อมโยงถึงกันตลอดได้ ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของโครงสร้างเดิมของซากสิ่งมีชีวิตทางทะเลที่นำมาผ่านกระบวนการสังเคราะห์ โดยจะพิจารณาโครงสร้างดังกล่าวได้จากการตรวจสอบด้วยการฉายรังสี X-ray และส่องผ่านกล้องจุลทรรศน์

สาร cHAp ที่สังเคราะห์ได้จากกระบวนการดังกล่าวนี้พบว่ามีสมบัติที่เหมาะสมกับการนำไปใช้ผลิตลูกตาเทียมเป็นอย่างมาก กล่าวคือ วัสดุมีองค์ประกอบที่คล้ายกระดูกมาก มีสารเจือปนอยู่น้อย และมีโครงสร้างที่เป็นรูพรุนอย่างสม่ำเสมอ อีกทั้งรูพรุนนั้นยังสามารถเชื่อมโยงถึงกันได้ตลอด แต่เมื่อลองใช้วิธีการนี้เพื่อผลิตในประเทศไทย ศุภชัย วงศ์พิเชษฐชัย [4] ได้ล้มเลิก

โครงการสังเคราะห์สาร cHAp เนื่องจากพบอุปสรรคหลายอย่าง กล่าวคือ การสังเคราะห์สาร cHAp นั้นจะต้องมีกระบวนการเปลี่ยนรูปวัสดุปะการังโดยเครื่องอัดความดันและอุณหภูมิสูง ซึ่งเครื่องอัดความดัน (Reactor) ดังกล่าวหากสั่งซื้อจากต่างประเทศจะมีราคาแพงมาก จำต้องออกแบบและสร้างขึ้นเองแต่ยังไม่สามารถทำงานได้ในขณะนี้ นอกจากนี้แล้ววัตถุดิบที่ใช้ก็จะยิ่งหายากขึ้นทุกวัน หากต้องนำไปผลิตสาร cHAp เป็นจำนวนมากแล้วอาจจะทำให้เกิดการขาดแคลนวัตถุดิบและเป็นการทำลายระบบนิเวศอีกด้วย

### 2.3.3 การสังเคราะห์จากปฏิกิริยาเคมี (Chemical Process)

ปฏิกิริยาเคมีที่สามารถใช้ในการสังเคราะห์สารไฮดรอกซีอะพาไทต์ (Synthetic Hydroxyapatite, sHAp) แบ่งออกเป็นเป็น 2 ประเภท [3] ได้แก่

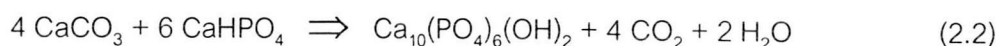
- 1) ปฏิกิริยาเคมีแบบแห้ง (Dry Chemical Process)
- 2) ปฏิกิริยาเคมีแบบเปียก (Wet Chemical Process)

#### 2.3.3.1 ปฏิกิริยาเคมีแบบแห้ง (Dry Chemical Process)

ในการสังเคราะห์สาร sHAp จากปฏิกิริยาเคมีแบบแห้ง สามารถแบ่งออกได้เป็น 2 วิธี ได้แก่

- ปฏิกิริยาในสถานะของแข็ง (Solid-Solid State Reaction)

การสังเคราะห์สาร sHAp ในปฏิกิริยานี้ จะเกิดจากปฏิกิริยาเคมีของสารเคมี 2 ชนิดในสถานะที่เป็นของแข็ง และให้ผลิตภัณฑ์ออกมาเป็นของแข็งที่เป็น sHAp และก๊าซ โดยมีน้ำเป็นตัวช่วยในการทำให้เกิดปฏิกิริยา [3] ดังแสดงในสมการเคมีที่ (2.2)



จากสมการที่ (2.2) และการคำนวณอัตราส่วนโดยโมล พบว่าจะต้องใช้ปริมาณผงแคลเซียมคาร์บอเนต ต่อ ปริมาณผงแคลเซียมไฮโดรเจนฟอสเฟต ด้วยอัตราส่วน 1 : 2.039 และเนื่องจากสารตั้งต้นในสมการไม่มีน้ำผสมอยู่ จึงจำเป็นจะต้องกำจัดน้ำส่วนเกินออกจากผงเริ่มต้น



เสียก่อน โดยการนำผงดังกล่าวแยกใส่บีกเกอร์ไปวางบนแผ่นให้ความร้อน (Hot Plate) เพื่อกำจัดโมเลกุลของน้ำ โดยทิ้งไว้ประมาณ 24 ชั่วโมง [11]

อนึ่ง  $\text{CaCO}_3$  ซึ่งเป็นสารตั้งต้นชนิดหนึ่งของปฏิกิริยานั้นสามารถเปลี่ยนไปใช้  $\text{Ca(OH)}_2$  หรือ  $\text{CaO}$  แทนได้ ดังที่ Kim และ Saito [12] ได้ทำการวิจัยเพื่อศึกษาการเกิดปฏิกิริยาการสังเคราะห์สารไฮดรอกซีอะพาไทต์ในสภาวะของแข็ง จากส่วนผสมของสารตั้งต้นในแต่ละแบบ โดยใช้วิธีการบดด้วยเครื่อง Planetary Ball Mill ที่อุณหภูมิห้อง สารตั้งต้นที่ใช้เป็นผงที่ผสมกัน มีอยู่ 3 รูปแบบที่ต้องการทดลองกล่าวคือ  $\text{Ca(H}_2\text{PO}_4)_2\text{H}_2\text{O}-\text{CaO}$   $\text{Ca(H}_2\text{PO}_4)_2\text{H}_2\text{O}-\text{Ca(OH)}_2$  และ  $\text{Ca(H}_2\text{PO}_4)_2\text{H}_2\text{O}-\text{CaCO}_3$  กำหนดค่าอัตราส่วนอะตอม Ca/P ที่ 1.67 วิเคราะห์ด้วย X-Ray Diffraction เพื่อศึกษาเกี่ยวกับเฟสและระดับความเป็นรูปผลึกของส่วนผสมที่ผ่านการบด วิเคราะห์ด้วยวิธี TG-DTA เพื่อประเมินพฤติกรรมด้านอุณหภูมิจากส่วนผสม และวัดค่า pH เพื่อตรวจสอบสมดุลของค่า pH ซึ่งหากไม่มีการเปลี่ยนแปลงของค่า pH แสดงว่าปฏิกิริยาเกิดอย่างสมบูรณ์แล้ว จากผลการทดลองสามารถสรุปได้ว่าสารตั้งต้นที่มีความเหมาะสมมากที่สุดที่ได้ทดลองคือส่วนผสมของ  $\text{Ca(H}_2\text{PO}_4)_2\text{H}_2\text{O}-\text{Ca(OH)}_2$  นอกจากนี้การเกิดสารไฮดรอกซีอะพาไทต์นั้นขึ้นอยู่กับเวลาที่ใช้ในการบดและจำนวนโมเลกุลของน้ำที่ถูกคายออกจากสารตั้งต้นในระหว่างการเกิดปฏิกิริยา สารตั้งต้นทุกรูปแบบนี้จะทำปฏิกิริยากลายเป็นสารไฮดรอกซีอะพาไทต์จนหมดใช้เวลาไม่เกิน 60 นาทีของการบด และจะเกิดสมดุลของค่า pH ของผงที่วัดจากการนำไปกระจายตัวในน้ำกลั่น ซึ่งจะได้ค่า pH มีผลเป็นกลางหลังจากการเกิดปฏิกิริยาขึ้นอย่างสมบูรณ์

- ปฏิกิริยาการสลายตัวของของแข็ง (Solid-Decomposition Reaction)

เป็นปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นจากการนำสารตั้งต้นในสภาวะของแข็งมาผ่านกระบวนการสลายตัว ซึ่งทำให้สารตั้งต้นเกิดการแยกตัว เพื่อที่จะนำสารดังกล่าวไปใช้ในกระบวนการทางปฏิกิริยาเคมีแบบไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal Reaction) ต่อไป [3] ดังสมการเคมีที่ (2.3) และ (2.4)



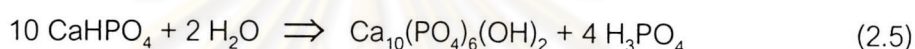


### 2.3.3.2 ปฏิริยาเคมีแบบเปียก (Wet Chemical Process)

ในการสังเคราะห์สาร sHAp ด้วยปฏิริยาเคมีแบบเปียก จะสามารถแบ่งตามวิธีการสังเคราะห์ ได้ 3 วิธีดังต่อไปนี้

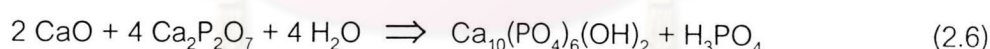
- วิธีไฮโดรไลซิส (Hydrolysis Method)

เป็นการนำน้ำมาผสมลงในสารละลายที่มีส่วนผสมของโลหะ (Metallic Compound) และทำให้เกิดปฏิริยาการสลายตัว ซึ่งทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ออกมาในรูปเกลือของสารอนินทรีย์ (Inorganic Salt) [3] ดังสมการเคมีที่ (2.5)



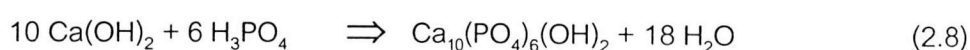
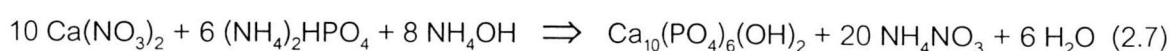
- วิธีไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal Method)

การสังเคราะห์สาร sHAp ด้วยวิธีการนี้จะเกี่ยวข้องกับปฏิริยาทางความร้อน และสารละลายแขวนลอยที่มีเกลือโลหะเป็นส่วนผสม ภายใต้สภาวะอุณหภูมิและความดันสูง (ประมาณ 300 °C และ 100 MPa ขึ้นไป) [3] ดังสมการเคมีที่ (2.6)



- วิธีตกตะกอน (Precipitation Method)

การสังเคราะห์ sHAp ด้วยวิธีการตกตะกอน เริ่มต้นจากการนำสารละลายที่มีองค์ประกอบของหมู่แคลเซียม หมู่ฟอสเฟต และหมู่ไฮดรอกซิล มาทำปฏิริยากันเพื่อให้เกิดการตกตะกอน โดยปฏิริยาเคมีที่มักจะนิยมใช้กันมีอยู่ 2 วิธี [3] ดังสมการเคมีที่ (2.7) และ (2.8)



## 2.4 การสังเคราะห์สารไฮดรอกซีอะพาไทต์ด้วยวิธีตกตะกอน

### 2.4.1 วิสตุทางการแพทย์ที่นิยมสังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอน

ในปัจจุบัน งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับสารไฮดรอกซีอะพาไทต์นั้น มีอยู่เป็นจำนวนมากที่ได้ค้นพบและพยายามศึกษาสมบัติของสารไฮดรอกซีอะพาไทต์ในรูปแบบของเฟสอื่นๆ สารไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่สังเคราะห์ได้นั้นจะมีองค์ประกอบของเฟสต่างๆ ขึ้นอยู่กับอัตราส่วนอะตอมของ Ca / P ในตะกอนที่สังเคราะห์ได้ อัตราส่วนอะตอมของ Ca / P ของสารไฮดรอกซีอะพาไทต์นั้นถือว่าเป็นปัจจัยที่สำคัญมากในการกำหนดลักษณะทางโครงสร้างและองค์ประกอบของสารไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่สังเคราะห์ได้ ยกตัวอย่างเฟสของไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่มักเกิดขึ้นในโครงสร้างเช่น HAp  $\alpha$ -Tricalcium Phosphate ( $\alpha$ -TCP)  $\beta$ -Tricalcium Phosphate ( $\beta$ -TCP) Calcium Oxide (CaO) เป็นต้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งเฟสที่เป็นส่วนผสมระหว่าง HAp และ  $\beta$ -TCP นั้นถือเป็นพัฒนาการของวัสดุทางการแพทย์อีกอย่างหนึ่ง กล่าวคือ HAp นั้นมีจุดเด่นในด้านปฏิสัมพันธ์ทางชีวภาพกับเนื้อเยื่อข้างเคียง ในขณะที่  $\beta$ -TCP นั้นมีจุดเด่นในด้านความสามารถในการดูดซึมเข้ากับเนื้อเยื่อ [13]

มีงานวิจัยบางงานได้ศึกษาถึงลักษณะสมบัติของวัสดุมีส่วนผสมระหว่างเฟส 2 เฟส ดังกล่าวโดยตรง โดยเรียกวัดชนิดนี้ว่า Biphasic Calcium Phosphate (BCP) ทั้งนี้ Victoria และ Gnanam [14] ได้ทำการวิจัยเพื่อศึกษาลักษณะสมบัติของสาร Biphasic Calcium Phosphate (BCP) ซึ่งเป็นสารแคลเซียมฟอสเฟตชนิดหนึ่งที่มี 2 เฟสประกอบกัน กล่าวคือสารไฮดรอกซีอะพาไทต์ (HAp) และไตรแคลเซียมฟอสเฟต (TCP) สาร BCP นั้นมีข้อดีคือช่วยเพิ่มความแข็งแรงของพันธะที่ยึดเกาะกับกระดูกให้ดียิ่งขึ้น โดยเลือกวิธีการผลิตโดยการสังเคราะห์จากปฏิกิริยาเคมีด้วยวิธีตกตะกอน สารตั้งต้นที่ใช้คือ สารละลายแคลเซียมไฮดรอกไซด์ และสารละลายกรดฟอสฟอริก ผงที่ได้จากการสังเคราะห์จะนำไปเผาที่อุณหภูมิ 800 °C ในงานวิจัยได้มีการวิเคราะห์ลักษณะสมบัติในด้านต่างๆ กล่าวคือ วิเคราะห์ด้วย X-Ray Diffraction (XRD) เพื่อพิจารณาองค์ประกอบของอนุภาค และระดับความเป็นรูปผลึก วิเคราะห์ด้วย TG/DTG เพื่อศึกษาการเปลี่ยนแปลงเฟสในแต่ละช่วงของอุณหภูมิ วิเคราะห์ด้วย FTIR Spectra เพื่อแสดงถึงแถบสเปกตรัมของไอออนต่างๆ ในแต่ละขั้นตอนของกระบวนการแคลไซน์ และวิเคราะห์ด้วย Laser Diffraction Particle Size Analyzer เพื่อหาขนาดของอนุภาค ผลจากวิเคราะห์พบว่า ผงที่นำไปเผาจะมีระดับความเป็นรูปผลึกสูงกว่าผงที่ไม่ได้เผา โดยผงที่เผาที่อุณหภูมิ 800 °C จะมีอัตราส่วนระหว่าง HAp : TCP เป็น 70 : 30 มีขนาดอนุภาคประมาณ 2-3  $\mu$ m และมีการกระจาย



อยู่ในช่วงแคบ ผงที่แคลไซน์จะเกิดการเปลี่ยนแปลงเฟสเป็น BCP อย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิ 800 °C

นอกเหนือจากการศึกษาเกี่ยวกับองค์ประกอบของเฟสของสารไฮดรอกซีอะพาไทต์แล้วยังได้มีงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการเพิ่มเติมองค์ประกอบบางอย่างเข้าไปด้วยเพื่อที่จะนำไปประยุกต์ใช้เป็นวัสดุทางการแพทย์ในลักษณะต่างๆกัน ยกตัวอย่างได้ดังต่อไปนี้

ในตัวอย่างด้านการประยุกต์ใช้วัสดุทางการแพทย์วงการทันตกรรม Jha และคณะ [1] ได้ทำการวิจัยเพื่อศึกษาถึงผลที่เกิดขึ้นจากปัจจัยด้านความเข้มข้นของฟลูออไรด์ไอออน 3 ระดับ กล่าวคือ ที่ความเข้มข้น 0.0 mM (ไฮดรอกซีอะพาไทต์บริสุทธิ์) 2.5 mM และ 5 mM และผลที่เกิดขึ้นจากปัจจัยด้านอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา 4 ระดับ กล่าวคือ 3, 25, 60 และ 90 °C โดยมีการศึกษาผลด้านโครงสร้างผลึก ความบริสุทธิ์ของเฟส และระดับความเป็นรูปผลึก (Crystallinity) ที่เกิดจากแต่ละปัจจัยในแต่ละระดับ จากการศึกษาพบว่า สำหรับปัจจัยด้านอุณหภูมิ ผลึกจะมีขนาดเล็กและกลมเมื่อตกผลึกที่อุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาต่ำ และจะใหญ่และเรียวยาวคล้ายเข็มมากขึ้นเมื่ออุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาสูงขึ้น ทางด้านระดับความเป็นรูปผลึกพบว่าผลึกที่มีอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาสูงจะมีระดับความเป็นรูปผลึกสูงกว่าผลึกที่มีอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาต่ำ นอกจากนี้จากการตรวจสอบความบริสุทธิ์ของเฟสพบว่าวัสดุที่สังเคราะห์ได้จากทุกๆปัจจัย และทุกๆระดับ มีลักษณะเฟสที่บริสุทธิ์เพียงเฟสเดียว สำหรับปัจจัยด้านความเข้มข้นของฟลูออไรด์ไอออน จากการศึกษาพบว่าความยาวพันธะของ Ca(2) – OH ของผลึกที่มีส่วนประกอบของฟลูออไรด์ไอออน จะมีความยาวมากกว่าผลึกของไฮดรอกซีอะพาไทต์บริสุทธิ์ ซึ่งเกิดขึ้นเนื่องจากการเข้าแทนที่หมู่ OH ของฟลูออไรด์ไอออนในโครงผลึก อีกทั้งยังปริมาณความเข้มข้นของฟลูออไรด์ไอออนที่เข้าแทนที่ยิ่งมาก จะยิ่งทำให้ขนาดของแกน a axis ในโครงผลึกมีค่าลดลง ดังนั้น งานวิจัยนี้จึงได้วิเคราะห์ถึงสภาวะในการตกตะกอนทั้งในด้านอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาและความเข้มข้นของฟลูออไรด์ไอออน ซึ่งสามารถควบคุมลักษณะทางโครงสร้างของสารอะพาไทต์ให้เป็นไปตามที่ต้องการซึ่งจะเป็นประโยชน์ในการพัฒนาวัสดุทางการแพทย์ต่อไป

ในตัวอย่างด้านการพัฒนาวัสดุทางการแพทย์เพื่อใช้เป็นวัสดุทดแทนกระดูก Tadic, Peters และ Epple [6] ได้ทำการวิจัยเพื่อพัฒนากระบวนการสังเคราะห์สารไฮดรอกซีอะพาไทต์ชนิดผสมคาร์บอนตไอออนที่มีระดับความเป็นรูปผลึกต่ำ (Amorphous Carbonated Apatites) โดยได้นำเสนอวิธีการสังเคราะห์สารแบบต่อเนื่องของแคลเซียมฟอสเฟต ควบคุมโดยเครื่องคอมพิวเตอร์ ตัวแปรต่างๆที่ได้มีการควบคุมและตรวจติดตามมีดังนี้คือ อุณหภูมิ pH อัตราเร็วรอบในการกวน องค์ประกอบของสารละลาย และลักษณะการอิมิตัวของตะกอน แต่สำหรับปริมาณของคาร์บอนตไอออนในวัสดุจะปรับเปลี่ยนได้จากอัตราส่วนของฟอสเฟตต่อคาร์บอนตไอออนที่เป็นสารละลายตั้งต้นอยู่ จากการควบคุมตัวแปรดังกล่าวทำให้สามารถสังเคราะห์สาร



ไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่มีระดับความเป็นรูปผลึก โครงร่างผลึก รวมทั้งปริมาณคาร์บอนไฮดรอกไซด์ได้ตามที่ต้องการ จากการวิเคราะห์ผลของปัจจัยบางอย่างพบว่า การเพิ่มอุณหภูมิและการลดอัตราการใช้ของสารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยาจะทำให้ยังมีระดับความเป็นรูปผลึกสูงขึ้น งานวิจัยนี้แสดงให้เห็นว่าผงที่สังเคราะห์ได้นั้นสามารถนำมาขึ้นรูปโดยวิธีอัดร้อนเป็นรูปร่างต่างๆ ตามต้องการ จึงเป็นหนทางหนึ่งที่จะผลิตวัสดุทดแทนกระดูกที่มีสมบัติที่เหมาะสมได้ หลังจากการออกแบบระบบสังเคราะห์แล้ว ทางผู้วิจัยได้ทดลองสังเคราะห์สารแคลเซียมฟอสเฟตในลักษณะต่างๆกัน โดยมีการแปรเปลี่ยนปริมาณของคาร์บอนไฮดรอกไซด์ นำผงมาอัดขึ้นรูปเป็นชิ้นงานตัวอย่างแล้วนำมาทดสอบความสามารถในการดูดซึมในสภาวะการเจริญเติบโตของกระดูกในระดับ Vitro ที่ค่า pH = 4.4 คงที่ ซึ่งทำให้พบสารที่มีความเหมาะสมหรือเป็นสารอะพาไทต์ที่คล้ายกระดูกนั้นคือ Nanocrystalline Apatite โดยมีส่วนประกอบของคาร์บอนไฮดรอกไซด์อยู่ 3-5% นอกจากนี้แล้วการเปลี่ยนแปลงส่วนประกอบและความเป็นเชิงผลึกจะมีผลโดยตรงต่ออัตราการละลายแตกตัวอีกด้วย

ยิ่งไปกว่านั้น ในวงการเกษตรกรรมสามารถนำสารไฮดรอกซีอะพาไทต์ไปใช้ในการผลิตปุ๋ยได้ด้วย ดังที่ได้ระบุไว้ในตัวอย่างงานวิจัยของ Golden และ Ming [15] ซึ่งได้ทำการวิจัยเพื่อศึกษาถึงการผสมแร่ธาตุต่างๆที่มีความสำคัญต่อการเจริญเติบโตของพืชลงไปแทรกอยู่ในโครงสร้างของไฮดรอกซีอะพาไทต์เพื่อนำไปใช้ผลิตเป็นปุ๋ยชนิดละลายช้า (Slow-release Fertilizer) โดยทำการทดสอบกับวัสดุสังเคราะห์ 4 ชนิด คือ สารไฮดรอกซีอะพาไทต์สังเคราะห์ คาร์บอนไฮดรอกไซด์ของไฮดรอกซีอะพาไทต์ ไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่มีแร่ธาตุผสมอยู่ คาร์บอนไฮดรอกไซด์ของไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่มีแร่ธาตุผสมอยู่ และวัสดุจากธรรมชาติอีกหนึ่งชนิด คือ หินฟอสเฟตที่เก็บได้จาก North Carolina จากการตรวจสอบพบว่า แร่ธาตุที่สามารถแทรกตัวได้ดี คือ Fe Zn Cu Mg และ Mn ซึ่งมีขนาดอะตอมเล็กกว่าอะตอมของแคลเซียม จึงสามารถแทรกตัวเข้าแทนที่อะตอมของแคลเซียมได้ ดังนั้นวัสดุไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่มีธาตุดังกล่าวแทรกตัวอยู่ในสัดส่วนที่เหมาะสมและมีความสามารถในการละลายที่ดี จะสามารถนำมาผลิตเป็นปุ๋ยได้ และสามารถที่จะควบคุมปริมาณแร่ธาตุที่ปล่อยให้กับพืชได้ด้วยการปรับอัตราส่วนของส่วนผสมทางเคมีที่ผสมลงไป

#### 2.4.2 ข้อได้เปรียบของวิธีตกตะกอน

การสังเคราะห์ BCP โดยวิธีการตกตะกอนนั้นพบว่าเป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพมากที่สุด เนื่องจากช่วยในการควบคุมสมบัติด้านปฏิสัมพันธ์ทางชีวภาพและความสามารถในการซึมซับ อีกทั้งยังสังเคราะห์วัสดุออกมาได้บริสุทธิ์และมีสมบัติเชิงกลเป็นที่น่าพอใจ [14] นอกจากนี้แล้ว จะเห็นได้ว่าจากงานวิจัยใหม่ๆ ที่เกี่ยวข้องกับการสังเคราะห์สารไฮดรอกซีอะพาไทต์นั้นได้มีการ

ค้นพบลักษณะสมบัติของสารไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่เหมาะสมกับการนำไปประยุกต์ใช้ในกรณีต่างๆ รวมไปถึงการปรับเปลี่ยนเพิ่มเติมองค์ประกอบอื่นๆ ภายในสารไฮดรอกซีอะพาไทต์ จากความก้าวหน้าที่เกิดขึ้นนี้ วิธีการตกตะกอนถือได้ว่าเป็นวิธีการสังเคราะห์สารไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่เหมาะสมที่สุดวิธีการหนึ่ง เนื่องจากสามารถสังเคราะห์วัสดุให้มีลักษณะสมบัติและองค์ประกอบตามต้องการได้โดยการควบคุมปัจจัยต่างๆ ที่มีผลในระหว่างการสังเคราะห์ ซึ่งหากควบคุมปัจจัยดังกล่าวได้อย่างเที่ยงตรงและแม่นยำก็จะทำให้สังเคราะห์วัสดุได้อย่างมีประสิทธิภาพ

### 2.4.3 ปัจจัยที่จำเป็นต้องควบคุมในกระบวนการสังเคราะห์

ในการสังเคราะห์สารไฮดรอกซีอะพาไทต์ ปัจจัยที่มีผลต่อลักษณะสมบัติโดยรวมนั้น ประกอบด้วยอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา ค่า pH ในการเกิดปฏิกิริยา อัตราส่วนโมล Ca/P ของสารตั้งต้นปฏิกิริยา ความเข้มข้นของสารตั้งต้นปฏิกิริยา อัตราการผสมสารตั้งต้นในปฏิกิริยา สภาวะเชิงกลในการสนับสนุนปฏิกิริยา และเวลาในการเกิดปฏิกิริยา

#### 2.4.3.1 อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา

เป็นปัจจัยพื้นฐานที่มีผลอย่างมากต่อลักษณะโครงสร้างของวัสดุสังเคราะห์ Jha และคณะ [1] ได้ค้นพบว่าผลึกของสารไฮดรอกซีอะพาไทต์นั้นมีขนาดเล็กและกลมเมื่อตกตะกอนในอุณหภูมิต่ำและจะใหญ่และเรียวยาวขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการตกตะกอนสูงขึ้น นอกจากนี้ตะกอนที่ได้จากการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิสูงจะมีระดับความเป็นรูปผลึก (Crystallinity) สูงกว่าตะกอนที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่า [1,6] งานวิจัยต่างๆ ที่เกี่ยวข้องกับการสังเคราะห์สารไฮดรอกซีอะพาไทต์นั้นล้วนแล้วแต่มีการควบคุมอุณหภูมิของการเกิดปฏิกิริยาเกือบทั้งสิ้น อุณหภูมิที่ควบคุมโดยประมาณแล้วจะอยู่ในช่วงระหว่าง 0 – 100 °C เทคนิคอย่างหนึ่งที่ทำให้การควบคุมอุณหภูมิเป็นไปอย่างมีประสิทธิภาพได้แก่ การปรับอุณหภูมิของสารละลายตั้งต้นทุกอย่างให้มีอุณหภูมิเท่ากับอุณหภูมิที่กำหนด ก่อนที่จะนำสารตั้งต้นทั้งหมดมาผสมเพื่อทำปฏิกิริยากัน [6] ซึ่งจะช่วยขจัดปัญหาด้านความล่าช้าของระบบอัตโนมัติในการปรับอุณหภูมิในระหว่างเกิดปฏิกิริยาให้ได้ตามต้องการ



### 2.4.3.2 ค่า pH ในการเกิดปฏิกิริยา

เป็นปัจจัยพื้นฐานที่สำคัญมากอีกอย่างหนึ่งที่กำหนดลักษณะโครงสร้างของวัสดุสังเคราะห์ ในงานวิจัยที่ผ่านมามีการกำหนดค่า pH ที่ควบคุมอยู่ในช่วง 7 – 11 และพบว่าที่ค่า pH = 9 นั้นเป็นค่าที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการก่อตัวของสารไฮดรอกซีอะพาไทต์บริสุทธิ์ ที่มีองค์ประกอบตามสมการเคมีปกติ (Stoichiometric pure HAp powder) [16] ซึ่งอาจจะสังเกตได้จากผลจากงานวิจัยหลายๆ ชิ้นที่หาอัตราส่วนโมลของ Ca/P ของวัสดุ HAp ได้ 1.667 ซึ่งแสดงว่าเป็นวัสดุ HAp บริสุทธิ์ เมื่อกำหนดค่า pH = 9 และอุณหภูมิ = 95°C นอกจากนี้แล้ว เช่นเดียวกับการควบคุมอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา การปรับค่า pH ของสารละลายตั้งต้นทุกๆ อย่างให้มีค่า pH เท่ากับที่กำหนด ก่อนที่จะนำสารตั้งต้นทั้งหมดมาผสมเพื่อทำปฏิกิริยากัน จะทำให้สามารถควบคุมค่า pH ได้แม่นยำยิ่งขึ้น [6]

### 2.4.3.3 อัตราส่วนโมล Ca/P ของสารตั้งต้นปฏิกิริยา

ปัจจัยนี้ Reynaud [13] ได้ศึกษาและพบว่าเมื่อผลกระทบต่อ อัตราส่วนโมล Ca/P ของสารไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่สังเคราะห์ได้ โดยเฉพาะอย่างยิ่งหากต้องการเฉพาะเฟสของไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่บริสุทธิ์เพียงอย่างเดียวแล้ว จะต้องปรับอัตราส่วน Ca/P ของสารตั้งต้นให้อยู่ที่ 1.667 เท่านั้น

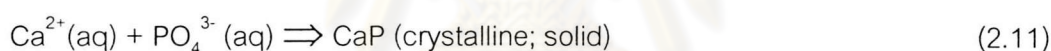
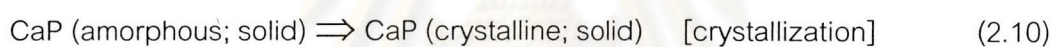
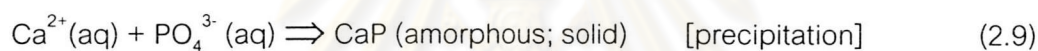
### 2.4.3.4 ความเข้มข้นของสารตั้งต้นปฏิกิริยา

Victoria และ Gnanam [14] กล่าวไว้ว่าความเข้มข้นของสารตั้งต้นปฏิกิริยานั้นเป็นอีกหนึ่งปัจจัยที่มีผลต่อลักษณะสมบัติของสารไฮดรอกซีอะพาไทต์ อย่างไรก็ตามยังไม่มียานวิจัยใดที่ศึกษาเกี่ยวกับปัจจัยความเข้มข้นอย่างแน่ชัด โดยทั่วไปแล้วจากงานวิจัยที่ผ่านมา มักจะกำหนดให้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่มีจำนวนโมลมากที่สุดในปฏิกิริยา (ซึ่งก็คือสารละลายแคลเซียมไนเตรดหรือแคลเซียมไฮดรอกไซด์) มีค่าเป็น 1 M ในขณะที่สารตั้งต้นที่เหลือก็จะกำหนดให้มีความเข้มข้นลดหลั่นกันลงไปโดยอ้างอิงจากสมการของปฏิกิริยาเคมี



### 2.4.3.5 อัตราการเติมผสมสารตั้งต้นในปฏิกิริยา

ปัจจัยนี้สามารถปรับเปลี่ยนได้โดยใช้ปั๊มควบคุมอัตราการไหล (Peristaltic Pump) เป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่มีผลต่อลักษณะสมบัติของสารไฮดรอกซีอะพาไทต์ [14] Tadic และคณะ [6] ได้ศึกษาเกี่ยวกับผลกระทบจากปัจจัยนี้และได้ระบุว่า กระบวนการเปลี่ยนรูปเป็นของแข็งนั้นประกอบไปด้วย 2 กระบวนการย่อย กล่าวคือกระบวนการตกตะกอนจากสารละลาย (เริ่มก่อตัวเป็นสถานะของแข็ง) ดังสมการที่ (2.9) และกระบวนการสร้างผลึก ดังสมการที่ (2.10) ซึ่งกระบวนการทั้งสองนั้นสามารถเกิดขึ้นต่อเนื่องกันและรวมกันเป็นสมการที่ (2.11) โดยทั่วไปสัดส่วนของอัตราการเกิดปฏิกิริยาของทั้งสองกระบวนการจะบ่งบอกถึงลักษณะสมบัติของสารที่สังเคราะห์ได้ อาทิ ระดับความเป็นรูปผลึก (crystallinity) อัตราส่วนดังกล่าวสามารถปรับเปลี่ยนได้โดยการปรับเปลี่ยนอัตราการผสมสารตั้งต้นในปฏิกิริยา ซึ่งผลที่ได้คือ อัตราการผสมที่สูงจะทำให้เกิดตะกอนขึ้นอย่างรวดเร็ว แต่จะป้องกันไม่ให้เกิดกระบวนการสร้างผลึก ในขณะที่อัตราการผสมที่ต่ำจะทำให้มีเวลามากพอในการปรับโครงสร้างผลึก จึงทำให้มีระดับความเป็นรูปผลึกสูง



### 2.4.3.6 สภาวะเชิงกลในการสนับสนุนปฏิกิริยา

ปัจจัยนี้ได้แก่การกวนสารละลายด้วยเครื่องกวนที่ปรับความเร็วรอบได้ หากใช้ความเร็วรอบที่เหมาะสมก็จะทำให้เกิดปฏิกิริยาได้อย่างรวดเร็วและทั่วถึง และทำให้สารไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่สังเคราะห์ได้มีขนาดอนุภาคที่กระจายอย่างสม่ำเสมอ นอกจากนี้แล้วการประยุกต์ใช้การสั่นสะเทือนเชิงกลในปฏิกิริยา ก็เป็นอีกเทคนิคหนึ่งที่ Vargas และคณะ [17] ได้ทำการวิจัยเพื่อศึกษาผลกระทบของการสั่นสะเทือนจากอัลตราโซนิก (Ultrasonic Vibration, UV) ที่มีต่อการกระจายของขนาดอนุภาคของสารไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่สังเคราะห์จากปฏิกิริยาเคมีด้วยวิธีการตกตะกอนระหว่าง สารละลายแคลเซียมไฮดรอกไซด์ กับสารละลายกรดฟอสฟอริก โดยนำ UV เข้ามาใช้ในระหว่างกระบวนการสังเคราะห์สารไฮดรอกซีอะพาไทต์ โดยการกำหนดระยะเวลาการใช้ให้อยู่ในช่วง 10 ชั่วโมง มีการกำหนดจำนวนการทดลองออกเป็น 3 รอบ โดยเปลี่ยนตัวแปรคือการสั่นสะเทือนด้วย UV เพื่อเปรียบเทียบผลจากการใช้ UV กล่าวคือแบ่งได้เป็นการทดลองโดยไม่ใช้ UV การทดลองที่ใช้ UV หลังจากผสมกรดหมดแล้วเท่านั้น และการทดลองที่ใช้ UV ตลอด 10 ชั่วโมง จากการตรวจสอบพบว่า UV มีผลทำให้การกระจายของขนาดอนุภาคของ

ไฮดรอกซีอะพาไทต์มีแถบแคบลง และยังทำให้ขนาดเฉลี่ยของอนุภาคเล็กลงด้วย โดยอนุภาคที่ผ่านการใช้ UV ในช่วงการตกตะกอนน้อยกว่าและเท่ากับ 10 ชั่วโมง จะมีขนาดเฉลี่ย 7.45 และ 5.07 ไมครอน ตามลำดับ ส่วนอนุภาคที่สังเคราะห์ตามปกติจะมีขนาดเฉลี่ย 22.8 ไมครอน

#### 2.4.3.7 เวลาในการเกิดปฏิกิริยา

เป็นปัจจัยอีกอย่างหนึ่งที่ต้องกำหนด ซึ่งในงานวิจัยที่ผ่านมา มีการกำหนดปัจจัยด้านเวลาโดยมีรูปแบบที่แตกต่างกันไปบ้าง แต่พอที่จะสามารถแบ่งออกได้เป็น 3 ช่วง ได้แก่ เวลาในระหว่างปฏิกิริยา เวลาที่ตั้งทิ้งสารผลิตภัณฑ์ที่อุณหภูมิกำหนด และเวลาที่ตั้งทิ้งสารผลิตภัณฑ์ที่อุณหภูมิห้อง อย่างไรก็ตาม ยังไม่มีงานวิจัยที่ศึกษาเกี่ยวกับการกำหนดเวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่เหมาะสมอย่างละเอียด

#### 2.4.4 ปฏิกิริยาในการสังเคราะห์สารไฮดรอกซีอะพาไทต์

ปฏิกิริยาสำหรับวิธีการตกตะกอนเพื่อสังเคราะห์สารไฮดรอกซีอะพาไทต์ปกตินั้นมีด้วยกันอยู่สองรูปแบบดังสมการที่ (2.7) และ (2.8) ซึ่งเป็นรูปแบบที่ใช้กันอย่างกว้างขวางในงานวิจัยด้านนี้ ปฏิกิริยาทั้งสองรูปแบบมีข้อดีและข้อด้อยแตกต่างกันไป Kweh, Khor และ Cheang [16] ได้เลือกใช้ปฏิกิริยาในสมการที่ (2.8) ในงานวิจัย โดยให้เหตุผลว่าปฏิกิริยาในสมการที่ (2.7) นั้นความบริสุทธิ์ของสารไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่สังเคราะห์ได้นั้นขึ้นอยู่กับความบริสุทธิ์ของสารแคลเซียมไนเตรด นอกจากนั้นยังต้องกำจัดแอมโมเนียส่วนเกินออกไปโดยการล้างน้ำเพิ่มเติม ในขณะที่ปฏิกิริยาในสมการที่ (2.8) นั้นมีความสะดวกมากกว่าและเหมาะสมกับการผลิตในระดับอุตสาหกรรมของสารไฮดรอกซีอะพาไทต์มากกว่าเนื่องจากผลพลอยได้ที่เกิดขึ้นเป็นน้ำบริสุทธิ์ อย่างไรก็ตาม หากใช้วิธีการดังสมการที่ (2.8) จะทำให้ยากแก่การควบคุมค่า pH ของสารละลายในระหว่างปฏิกิริยาให้คงที่ได้เนื่องจากสารตั้งต้นอย่างหนึ่งมีฤทธิ์เป็นกรด ส่วนอีกอย่างหนึ่งมีฤทธิ์เป็นเบส เมื่อนำมาผสมกันย่อมเกิดการสะเทินและทำให้ค่า pH เปลี่ยนแปลงไป งานวิจัยของ Slosarczyk และ Piekarczyk [18] มีส่วนสนับสนุนได้เป็นอย่างดีเมื่อระบุว่าได้ใช้ปฏิกิริยาดังสมการที่ (2.8) ในการสังเคราะห์สารไฮดรอกซีอะพาไทต์ และควบคุมค่า pH ของสารละลายในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาโดยใช้สารละลายแอมโมเนีย ดังนั้นปฏิกิริยาในสมการที่ (2.7) จึงมีความเหมาะสมในด้านการควบคุมปัจจัยด้าน pH ระหว่างการเกิดปฏิกิริยาได้ดีกว่า ดังที่ทราบดีว่า pH นั้นเป็นปัจจัยที่สำคัญที่มีผลต่ออัตราส่วน Ca/P ของสารไฮดรอกซีอะพาไทต์ ซึ่งจะมีผลต่อลักษณะสมบัติและองค์ประกอบของสารไฮดรอกซีอะพาไทต์



#### 2.4.5 กระบวนการและเทคนิคที่ใช้ในการสังเคราะห์

การสังเคราะห์สารไฮดรอกซีอะพาไทต์โดยปกตินั้นเริ่มต้นจากการนำสารตั้งต้นของปฏิกิริยาบรรจุลงในภาชนะปฏิกรณ์ โดยอาจจะมีการควบคุมปัจจัยต่างๆ ดังที่ได้กล่าวไปแล้วข้างต้น Reynaud และคณะ [13] ได้ใช้เทคนิคพิเศษในการป้องกันมิให้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เข้ามาทำปฏิกิริยากับสารตั้งต้นซึ่งจะกลายเป็นคาร์บอนเตอะพาไทต์ โดยจัดวางภาชนะปฏิกรณ์อยู่ในสภาวะแวดล้อมที่มีก๊าซอาร์กอนไหลผ่าน อย่างไรก็ตาม จากผลการวิจัยพบว่าไม่มีความจำเป็นต้องใช้วิธีการนี้เนื่องจากยังพบหมู่ของคาร์บอนเตเกิดขึ้นในสารที่สังเคราะห์ได้และสามารถกำจัดในภายหลังได้โดยการปรับสภาพด้วยความร้อนจากการตรวจสอบด้วยวิธี FT-IR Spectroscopy สารละลายตั้งต้นจะมีการควบคุมอุณหภูมิและควบคุม pH โดยการเติมสารละลายแอมโมเนียพร้อมกับการกวนสารละลายเพื่อให้กระจายตัวอย่างทั่วถึง หลังจากอุณหภูมิและค่า pH ของสารละลายตั้งต้นในภาชนะปฏิกรณ์ทั้งสองมีค่าเท่ากับค่าที่กำหนดไว้แล้วจึงนำสารละลายอย่างหนึ่งเข้าผสมกับอีกอย่างหนึ่ง ควบคุมอัตราการผสมสารตั้งต้นโดยใช้ปั๊มควบคุมอัตราการไหล (Peristaltic Pump) ในขณะที่ผสมกันนั้นจะมีการกวนอย่างต่อเนื่องโดยอาจจะต้องปรับความเร็วรอบในการกวนเพิ่มขึ้นเนื่องจากของเหลวที่อยู่ระหว่างปฏิกริยานั้นมีความหนืดเพิ่มขึ้น หลังจากผสมสารตั้งต้นเรียบร้อยแล้ว ยังคงกวนต่อไปที่อุณหภูมิเดิมอยู่ช่วงเวลาหนึ่ง แล้วจึงปิดการกวนเพื่อตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้อง งานวิจัยบางงานยังได้เพิ่มขึ้นตอนการตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิกำหนดในช่วงเวลาหนึ่งอีกด้วย ก่อนที่จะลดอุณหภูมิลงสู่อุณหภูมิห้อง หลังจากนั้นจึงนำตะกอนที่เกิดขึ้นไปกรอง ล้างน้ำกลั่น แล้วนำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิประมาณ 90 – 100 °C เป็นเวลา 2 – 3 ชั่วโมง นำไปบดให้เป็นผงละเอียดโดยใช้เครื่องบด ผงที่ได้อาจจะนำไปปรับสภาพด้วยความร้อนซึ่งเป็นขั้นตอนที่จะช่วยให้ระดับความเป็นรูปผลึกสูงขึ้น [16] โดยปกติแล้วในการสังเคราะห์เพื่อให้ได้วัสดุ Biphasic Calcium Phosphate (BCP) จะต้องปรับเปลี่ยนปัจจัยในการสังเคราะห์ให้ได้อัตราส่วน Ca / P อยู่ในช่วง  $1.50 < Ca / P < 1.667$  [13] และปรับสภาพด้วยความร้อนที่อุณหภูมิประมาณ 800 °C ซึ่งจะทำให้เกิดเป็นวัสดุ BCP ขึ้นอย่างสมบูรณ์ [14, 19] โดยประกอบด้วยองค์ประกอบ HAp ผสมกับ  $\beta$  - TCP [13] อย่างไรก็ตาม จากการศึกษาที่ผ่านมาพบว่าอุณหภูมิที่ใช้ในการปรับสภาพด้วยความร้อนนั้นไม่ควรเกิน 1,000 °C เนื่องจากที่อุณหภูมิสูงกว่านั้น  $\beta$  - TCP จะเริ่มมีการเปลี่ยนแปลงบางส่วนกลายเป็น  $\alpha$  - TCP [13, 16, 19] ซึ่งเป็นเฟสที่ถือว่าเป็นสิ่งเจือปนซึ่งทำให้คุณภาพและความน่าเชื่อถือของวัสดุลดลง [16]

ยิ่งไปกว่านั้น Georgiou และ Knowles [20] ซึ่งศึกษาเกี่ยวกับสมบัติเชิงกลของสารไฮดรอกซีอะพาไทต์โดยผสมสารใยแก้วเข้าไปเพื่อนำไปใช้ในด้านศัลยกรรมการปลูกถ่ายเนื้อเยื่อกระดูกได้ระบุว่า การเสริมใยแก้ว  $CaO-P_2O_5$  เข้าไปจะช่วยสนับสนุนให้เกิดการแยกตัวของสาร



ไฮดรอกซีอะพาไทต์ไปเป็นเฟสของ  $\beta$  - TCP มากยิ่งขึ้น ซึ่ง  $\beta$  - TCP นี้จะยอมให้เกิดการทดแทนของไอออนได้ง่ายขึ้น ไอออนบางอย่างถือว่ามีส่วนสำคัญต่อวัสดุปลูกถ่ายเนื้อเยื่อกระดูกเช่น สารไฮดรอกซีอะพาไทต์เนื่องจากจะช่วยให้เข้ากับเนื้อเยื่อโดยรอบได้ง่ายขึ้น นอกจากนี้แล้วในด้านสมบัติเชิงกล จากการศึกษาที่ผ่านมาพบว่าสารไฮดรอกซีอะพาไทต์นั้นรับภาระได้น้อยกว่ากระดูกจริงซึ่งเปรียบเทียบได้จากสมบัติเชิงกลที่ต่ำกว่า ผลที่ได้จากงานวิจัยยืนยันว่าการเพิ่มสารใยแก้วลงไปในสารไฮดรอกซีอะพาไทต์จะช่วยปรับปรุงความแข็งแรงดัด (Flexural bending strength) เนื่องจากทำให้เกิดการเปลี่ยนเฟสจาก HAp ไปเป็น  $\beta$  - TCP รวมทั้งการเปลี่ยนแปลงเชิงปริมาตรซึ่งจะช่วยปรับปรุงสมบัติเชิงกลให้ดียิ่งขึ้น เมื่ออุณหภูมิในการเผาขึ้นงานสูงขึ้นจะทำให้เฟสของ  $\beta$  - TCP บางส่วนเปลี่ยนรูปเป็น  $\alpha$  - TCP มากขึ้น และพบว่าถ้าเฟสของ  $\alpha$  - TCP มีอยู่ในปริมาณน้อยจะเป็นผลดีต่อสมบัติของวัสดุมากขึ้น อย่างไรก็ตาม หากว่าปริมาณของวัสดุใยแก้วที่ผสมมากขึ้นหรือเผาวัสดุที่อุณหภูมิสูงขึ้นซึ่งจะทำให้เกิด  $\alpha$  - TCP ในปริมาณที่มีนัยสำคัญระดับหนึ่ง จะทำให้ความแข็งแรงดัดของวัสดุลดลง งานวิจัยนี้จึงเป็นอีกงานหนึ่งที่ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับผลดีและผลเสียที่เกิดจากการเปลี่ยนเฟสของสารไฮดรอกซีอะพาไทต์

นอกจากเฟสของ  $\alpha$  - TCP แล้ว สิ่งเจือปนอื่นซึ่งไม่เป็นที่พึงปรารถนาที่อาจเกิดขึ้นได้คือเฟสของ CaO Kweh และคณะ [16] ได้พบว่าวัสดุอะพาไทต์ที่สังเคราะห์ที่สภาวะ pH สูงกว่า 9 จะพบเฟสของ CaO เข้ามาเจือปน ในกรณีนี้ค่า pH เกี่ยวเนื่องโดยตรงกับอัตราการเติมผสมสารตั้งต้นเนื่องจาก Kweh และคณะ [16] ได้เลือกใช้ปฏิกิริยาดังสมการที่ (2.8) ซึ่งสามารถควบคุมค่า pH จากการเติมกรดฟอสฟอริกด้วยอัตราที่เหมาะสม ในขณะที่ Slosarczyk และ Piekarczyk [18] ได้เสนอว่าเฟสของ CaO จะเกิดขึ้นเมื่ออัตราส่วนโมล Ca / P ของตะกอนมีค่ามากกว่า 1.667 CaO อิสระที่เกิดขึ้นนั้นถือเป็นสิ่งเจือปนอันไม่พึงปรารถนาในการผลิตเซรามิกส์ทางการแพทย์ CaO ที่เกิดขึ้นที่พื้นผิวในบริเวณรอยแยกนั้นจะเปลี่ยนรูปในอากาศกลายเป็น  $\text{Ca(OH)}_2$  จากนั้นยังมีการเปลี่ยนรูปต่อไปอีกเป็น  $\text{CaCO}_3$  ด้วย โดยสามารถยืนยันได้จากผลการวิเคราะห์ด้วย SEM และ EDS

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

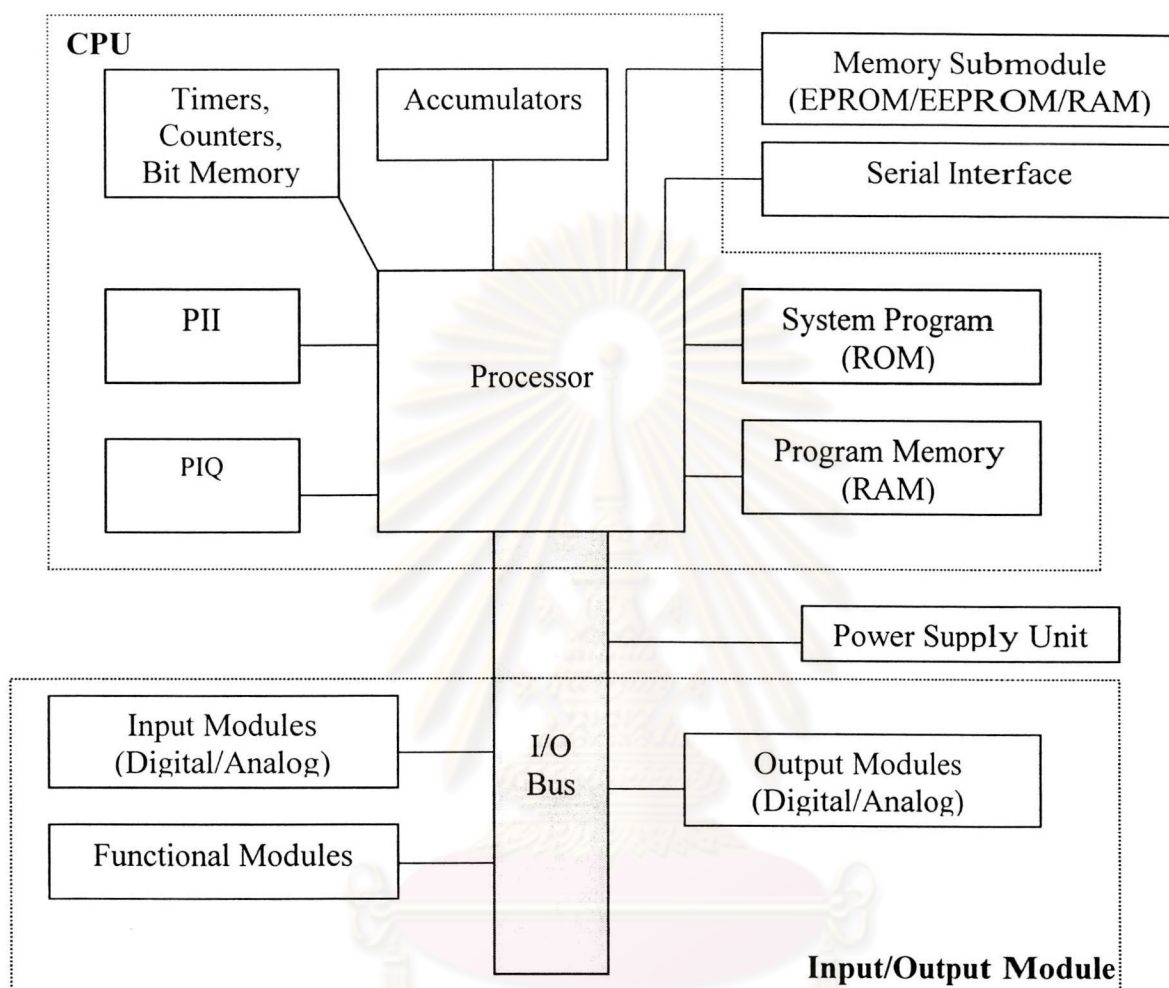
## 2.5 อุปกรณ์ควบคุมลำดับการทำงาน (PLC)

### 2.5.1 พื้นฐานเกี่ยวกับ PLC

PLC ย่อมาจากคำว่า Programmable Logic Controller เป็นระบบปฏิบัติการทางด้านดิจิทัล ออกแบบมาให้ใช้งานในอุตสาหกรรม ซึ่งใช้หน่วยความจำที่สามารถโปรแกรมได้ในการเก็บคำสั่งที่ผู้ใช้กำหนดขึ้น เพื่อเป็นเครื่องมือในการกำหนดฟังก์ชันหรือเงื่อนไขในการทำงาน เช่น การควบคุมแบบตรรกะ (Logic Control System) การควบคุมแบบลำดับ (Sequence Control System) การตั้งเวลา (Timer) ตัวนับ (Counter) และฟังก์ชันทางคณิตศาสตร์ เพื่อควบคุมสัญญาณขาเข้า และขาออกแบบดิจิทัล (Digital Input and Digital Output) หรือแบบอนาล็อก (Analog Input and Analog Output) ของเครื่องจักรหรือกระบวนการผลิตต่างๆ นอกจากนั้น ทั้งระบบ PLC และอุปกรณ์ภายนอกที่ใช้งาน จะต้องสามารถเชื่อมต่อหรือสื่อสารกับระบบควบคุมทางอุตสาหกรรม เครื่องมือ หรืออุปกรณ์ต่างๆ และใช้งานร่วมกันได้

ในอดีต PLC จะเป็นอุปกรณ์ควบคุมการทำงานของเครื่องจักร หรือกระบวนการผลิตต่างๆ ที่มีลักษณะการทำงานเป็นตรรกะ (Logic Control System) หรือแบบลำดับ (Sequence Control System) ซึ่งบรรดาอุปกรณ์ทำงาน (Actuator) ตัวตรวจรู้ (Sensor) และอุปกรณ์ต่างๆ มีลักษณะของสัญญาณขาเข้า และขาออก (Input and Output Signal) เป็นแบบไบนารี (Binary Signal) เท่านั้น แต่ในปัจจุบันได้มีการพัฒนา PLC ให้สามารถทำการควบคุมแบบอนาล็อก (Analog Signal) ควบคุมตำแหน่ง (Positioning Control) ควบคุม PID (Proportional Integral Derivative Control) และรวมถึงการติดต่อสื่อสารข้อมูลกับอุปกรณ์ภายนอก ชื่อเดิมที่เรียกว่า PLC จึงไม่ครอบคลุมความสามารถในการทำงานที่มากขึ้น จึงได้มีการกำหนดชื่อของอุปกรณ์ควบคุมนี้ว่า PC (Programmable Controller) เพื่อให้ความหมายกว้างขึ้น [21]

## 2.5.2 โครงสร้างและส่วนประกอบของ PLC



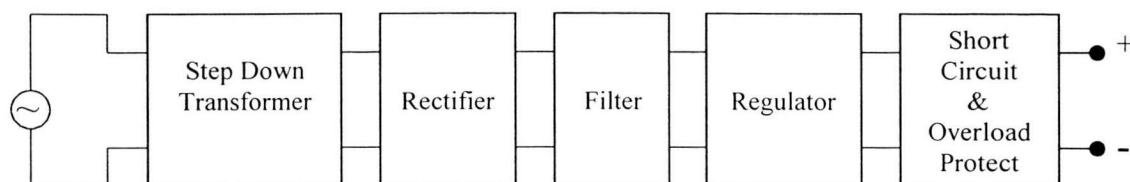
รูปที่ 2.4 โครงสร้างและส่วนประกอบพื้นฐานของ PLC

ระบบอุปกรณ์ควบคุม PLC นั้นจะประกอบไปด้วยส่วนหลักๆ ดังต่อไปนี้ [21]

### 2.5.2.1 หน่วยจ่ายกำลังไฟฟ้า (Power supply unit)

ทำหน้าที่ปรับแรงดันไฟฟ้าให้มีระดับที่เหมาะสมที่จะจ่ายให้กับส่วนประกอบต่างๆ เช่น หน่วยประมวลผลกลาง หน่วยรับสัญญาณ หน่วยจ่ายสัญญาณ เป็นต้น โดยส่วนมากแล้ว หน่วยจ่ายกำลังไฟฟ้าของ PLC สามารถเลือกได้ว่าจะใช้กับแรงดัน AC (120-220 VAC) หรือ DC (24-125 VDC) ขึ้นอยู่กับความต้องการของผู้ใช้งาน





รูปที่ 2.5 ส่วนประกอบของหน่วยจ่ายกำลังไฟฟ้าชนิดแรงดันเข้าแบบ AC

จากรูป เป็นส่วนประกอบของหน่วยจ่ายพลังงานไฟฟ้าชนิดแรงดันเข้าแบบ AC (AC Input) แรงดันไฟฟ้าที่รับเข้ามาจะถูกลดขนาดให้มีขนาดที่เหมาะสมโดยหม้อแปลงลดแรงดัน แรงดันที่ลดขนาดแล้วจะถูกเปลี่ยนให้เป็นแรงดันไฟฟ้ากระแสตรงด้วยวงจรเรียงกระแส และลดการกระเพื่อมของแรงดันด้วยวงจรกรองสัญญาณ จากนั้น แรงดันจะผ่านวงจรรักษาระดับแรงดันให้คงที่ เพื่อมิให้เปลี่ยนแปลงตามการเปลี่ยนแปลงของแรงดันขาเข้า หรือกระแสทางด้านขาออก นอกจากนี้ยังมีหน้าที่ทำหน้าที่ป้องกันการลัดวงจร และป้องกันการจ่ายกระแสเกิน ในที่สุดจะได้แรงดันขาออกที่มีขนาดเหมาะสมเพื่อจ่ายให้กับหน่วยต่างๆของ PLC ต่อไป

### 2.5.2.2 หน่วยประมวลผลกลาง (Central processing unit)

ประกอบด้วยส่วนประกอบที่สำคัญ 2 ส่วน คือ

#### 1) ไมโครโพรเซสเซอร์ (Microprocessor)

เป็นหัวใจหลักในการทำงานภายใน PLC ซึ่งจะมีลักษณะคล้ายกับที่ใช้ในไมโครคอมพิวเตอร์ทั่วไป การทำงานของไมโครโพรเซสเซอร์จะทำหน้าที่ในการประมวลผลทางตรรกะ ประมวลผลทางคณิตศาสตร์ การจัดการข้อมูล และประมวลผลโปรแกรมตามที่ใช้กำหนด

ไมโครโพรเซสเซอร์จะถูกควบคุมการทำงานโดยโปรแกรมจัดการระบบ (System Program) ซึ่งโปรแกรมส่วนนี้จะเก็บอยู่ในหน่วยความจำแบบถาวร (Non-Volatile Memory) ภายใน PLC

โปรแกรมจัดการระบบจะจัดการหรือควบคุมการปฏิบัติการของระบบ PLC การประมวลผลข้อมูล และการควบคุมการสื่อสารข้อมูลระหว่างอุปกรณ์ที่ต่อร่วมกับหน่วยประมวลผลกลาง เป็นต้น

นอกจากไมโครโพรเซสเซอร์จะประมวลผลโปรแกรมจัดการระบบแล้ว ยังต้องทำการประมวลผลโปรแกรมที่ผู้ใช้ป้อนให้กับหน่วยประมวลผลกลางด้วย ซึ่งโปรแกรมนี้อาจเป็นคำสั่งที่ใช้ในการควบคุมการทำงานของกระบวนการผลิต หรือเครื่องจักร และโปรแกรมที่ผู้ใช้กำหนดจะถูกเก็บอยู่ภายในหน่วยความจำแบบถาวร หรือหน่วยความจำแบบชั่วคราวก็ได้ ขึ้นอยู่กับความต้องการของผู้ใช้

หน่วยประมวลผลกลางในระบบ PLC จะทำหน้าที่ในการอ่านค่าสถานะและปริมาณต่างๆ จากหน่วยรับสัญญาณ (Input Unit) เพื่อใช้เป็นข้อมูลในการประมวลผล หลังจากนั้นจะทำการประมวลผลตามโปรแกรมที่ผู้ใช้กำหนด และทำการส่งผลลัพธ์ที่ได้จากการประมวลผลไปยังหน่วยจ่ายสัญญาณ (Output Unit) เพื่อใช้ในการควบคุมการทำงานของอุปกรณ์ภายนอก ลักษณะการทำงานของหน่วยประมวลผลกลางจะทำงานเป็นวงรอบ เรียกว่าการสแกน (Scanning) ระยะเวลาที่ใช้ในการทำงาน 1 รอบการสแกน เรียกว่า Scan Time

ค่า Scan Time ถือเป็นสมบัติที่สำคัญของระบบ PLC เนื่องจากถ้าสัญญาณเข้า (Input) มีการเปลี่ยนแปลงเร็วกว่าเวลาของ Scan Time จะทำให้ PLC ไม่สามารถรับรู้และตอบสนองต่อการเปลี่ยนแปลงของสัญญาณนั้นได้ ดังนั้น จะต้องเลือกระบบ PLC ที่มีค่า Scan Time เร็วกว่าการเปลี่ยนแปลงของสัญญาณเข้า

การสแกนของโปรแกรมจะเริ่มเมื่อมีการเริ่มต้นการทำงานของระบบ PLC โดยจะเริ่มสแกนเข้าสู่ส่วนของ Monitoring Time ที่ทำหน้าที่ตรวจวัดคาบเวลาที่ใช้ในการสแกน 1 รอบคำสั่งสแกน หลังจากนั้นก็สแกนสถานะของสัญญาณเข้าจาก Input Module และสัญญาณเข้าอื่นๆ ของ PLC ที่ต่อรวมกันภายในระบบ IPC (Interprocessor Communication Flags) ไปเก็บไว้ที่หน่วยความจำ PII (Process Image Input) หลังจากนั้นทำหน้าที่สแกนโปรแกรมควบคุมที่ผู้ใช้สร้างขึ้น แล้วจึงส่งถ่ายสัญญาณออก (Output) จากหน่วยความจำ PIQ (Process Image Output) ไปยัง Output Module และสัญญาณออกอื่นๆ ของ PLC ที่ต่อรวมกันภายในระบบ แล้วจึงกลับไปเริ่มทำงานซ้ำใหม่

คาบเวลาที่ตอบสนองต่อการเปลี่ยนแปลงสถานะของสัญญาณเข้าแล้วส่งผลให้สถานะของสัญญาณออกเกิดการเปลี่ยนแปลง จะมีค่าเท่ากับผลรวมของค่าหน่วงเวลา (Delay Time) ที่ Input Module และค่าเวลาที่ใช้ในการสแกนโปรแกรมควบคุม จะสังเกตเห็นว่า หากมีการเปลี่ยนแปลงสถานะของสัญญาณเข้าในระหว่างช่วงกลางรอบของการสแกน จะทำให้สถานะของสัญญาณเข้าไม่มีผลต่อสถานะของสัญญาณออก โดยโปรแกรมจะเริ่มพิจารณาสถานะของสัญญาณเข้าในรอบการสแกนถัดไป เพื่อส่งผลไปควบคุมสถานะของสัญญาณออก

## 2) หน่วยความจำ (Memory)

หน่วยความจำภายใน PLC แบ่งออกเป็น 2 ประเภท คือ

- Volatile Memory เป็นหน่วยความจำชนิดที่ข้อมูลจะสูญหายเมื่อไม่มีการจ่ายกำลังงานไฟฟ้าให้กับหน่วยความจำ หน่วยความจำนี้จะง่ายในการเปลี่ยนแปลงหรือลบข้อมูล ซึ่งได้แก่ RAM เป็นต้น
- Non-Volatile Memory เป็นหน่วยความจำที่สามารถเก็บข้อมูลไว้ได้ขณะที่ไม่มีการจ่ายกำลังงานไฟฟ้าให้กับหน่วยความจำ แต่หน่วยความจำนี้จะยากต่อการเปลี่ยนแปลง หรือแก้ไขข้อมูลภายในหน่วยความจำ หน่วยความจำประเภทนี้ได้แก่ ROM, EPROM และ EEPROM เป็นต้น

การจัดการหน่วยความจำใน PLC แบ่งออกเป็น 3 ส่วน คือ

- System Memory หน่วยความจำส่วนนี้จะจะเป็นหน่วยความจำที่ทำหน้าที่ในการควบคุมการทำงานของระบบ PLC แบ่งออกเป็น 2 ส่วน คือ
  - Executive Memory เป็นหน่วยความจำประเภท ROM, EPROM ซึ่งจะเก็บโปรแกรมที่ทำหน้าที่ในการจัดการระบบของ PLC แปลภาษาของโปรแกรมที่ผู้ใช้กำหนดให้เป็นภาษาที่ไม่โครโพรเซสเซอร์สามารถที่จะทำการประมวลผลได้ รวมไปถึงการควบคุมการสแกน เป็นต้น
  - Scratch Pad Memory คือหน่วยความจำชั่วคราวเพื่อเก็บข้อมูลในขณะที่ทำการประมวลผลโปรแกรมในส่วนของ Executive Memory ซึ่งหน่วยความจำประเภทนี้จะจะเป็น RAM แต่ผู้ใช้ไม่สามารถเข้าถึงหน่วยความจำส่วนนี้ได้
- I/O Status Memory เป็นหน่วยความจำที่ทำหน้าที่ในการเก็บสถานะของสัญญาณเข้า และออก เพื่อให้สถานะของสัญญาณเข้าและออกในการประมวลผล 1 รอบการสแกนมีสถานะต่างๆ คงที่ตลอดการประมวลผลทั้งโปรแกรม ซึ่งหน่วยความจำส่วนนี้จะจะเป็น RAM ซึ่งแบ่งออกเป็น
  - PII (Process Image Input) ทำหน้าที่ในการเก็บสถานะของสัญญาณเข้า
  - PIQ (Process Image Output) ทำหน้าที่ในการเก็บสถานะของสัญญาณออก
- Application Program หน่วยความจำส่วนนี้จะจัดไว้ให้กับผู้ใช้ในการเก็บข้อมูลต่างๆ ที่ใช้ในการประมวลผล (Data Memory) และหน่วยความจำที่ให้ผู้เก็บโปรแกรมที่ใช้ในการควบคุมเพื่อให้หน่วยประมวลผลกลางใช้ในการประมวลผล



### 2.5.2.3 หน่วยรับสัญญาณ (Input Unit)

ทำหน้าที่เชื่อมต่อระหว่างหน่วยประมวลผลกลางกับอุปกรณ์ Input ภายนอก โดยจะรับสัญญาณที่มีสถานะ หรือปริมาณทางกายภาพต่างๆ แล้วส่งสัญญาณเหล่านั้นให้กับหน่วยประมวลผลกลางเพื่อทำการประมวลผลตามโปรแกรมคำสั่งของผู้ใช้ ซึ่งลักษณะหน่วยรับสัญญาณจะแบ่งออกเป็น 2 ลักษณะขึ้นอยู่กับชนิดของสัญญาณ คือ Logic Input Unit และ Analog Input Unit

### 2.5.2.4 หน่วยจ่ายสัญญาณ (Output Unit)

ทำหน้าที่เชื่อมต่อระหว่างหน่วยประมวลผลกลางกับอุปกรณ์ Output ภายนอก โดยหน่วยประมวลผลกลางจะส่งค่าสถานะ หรือปริมาณการควบคุมต่างๆ ซึ่งเป็นผลลัพธ์ที่ได้จากการประมวลผลออกไปควบคุมอุปกรณ์ทำงาน ลักษณะของหน่วยจ่ายสัญญาณจะแบ่งออกเป็น 2 แบบเช่นเดียวกัน คือ Logic Input Unit และ Analog Input Unit

### 2.5.2.5 หน่วยที่มีหน้าที่ทำงานพิเศษ (Functional/Intelligent Module)

โดยทั่วไป PLC จะใช้หน่วยรับและจ่ายสัญญาณแบบไบนารีเป็นหลักในการวัด และควบคุมอุปกรณ์ภายนอกทั้งเครื่องจักร และกระบวนการผลิตในอุตสาหกรรม แต่สำหรับการควบคุมบางอย่างอาจจำเป็นต้องใช้หน่วยที่ทำหน้าที่พิเศษ เช่น หน่วย Input ที่มีความเร็วสูง สำหรับจัดการสัญญาณจาก Sensor ที่มีการเปลี่ยนแปลงสถานะอย่างรวดเร็ว เช่น High Speed Counter หรือหน่วย Input/Output ที่มีความสามารถในการควบคุมแบบ PID เป็นต้น

### 2.5.2.6 โปรแกรมที่ทำหน้าที่ในการควบคุมการทำงาน (PLC Program)

โปรแกรมควบคุมนั้นสามารถสร้างขึ้นจาก ภาษาในระดับต่างๆ ดังนี้

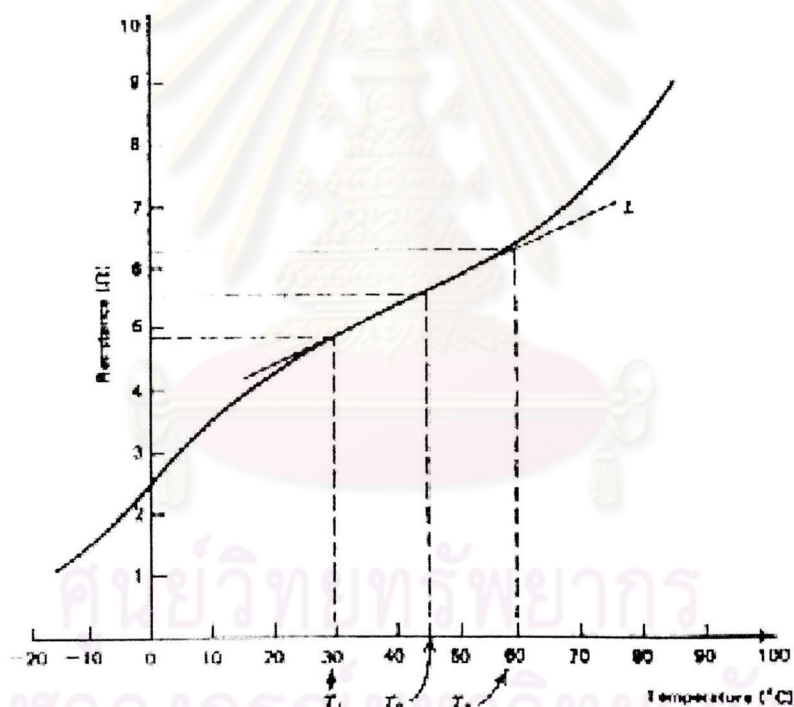
- ภาษาระดับต่ำ (Low Level Language)
  - Ladder Diagram
  - Boolean Language
- ภาษาระดับสูง (High Level Language)
  - Basic
  - C
  - Pascal
  - Function Block Diagram (FBD)

## 2.6 การวัดและควบคุมอุณหภูมิ

### 2.6.1 การวัดอุณหภูมิด้วย RTD

#### 2.6.1.1 หลักการทำงานของ RTD

RTD นั้นย่อมาจาก Resistance Temperature Detector มีความหมายคือ อุปกรณ์ที่ใช้ในการตรวจจับอุณหภูมิโดยอาศัยการเปลี่ยนแปลงค่าความต้านทานทางไฟฟ้า โดยอาศัยหลักการที่ว่าค่าความต้านทานจะเพิ่มสูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิมีค่าสูงขึ้น หรืออาจจะกล่าวได้ว่าค่าความต้านทานเป็นสัดส่วนโดยตรงกับอุณหภูมิ [22] ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความต้านทานและอุณหภูมิสามารถแสดงได้ดังตัวอย่างในรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 ตัวอย่างกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความต้านทานและอุณหภูมิ [22]

จากรูปที่ 2.6 จะเห็นได้ว่าหากต้องการหาค่าความต้านทานที่อุณหภูมิใดๆ ก็สามารถทำได้โดยกำหนดจุดลงบนกราฟแล้วลากเส้นก็จะได้ค่าความต้านทาน ณ จุดที่อุณหภูมินั้นๆ แต่โดยทั่วไปแล้วนิยมใช้วิธีการคำนวณเนื่องจากถ้าอ่านในการวัดอุณหภูมิมีช่วงกว้างมาก จะไม่มีกราฟที่ใช้หาความสัมพันธ์ดังกล่าว หรือถ้ามีก็จะขาดความละเอียด สมการที่ใช้ในการหาค่าความต้านทานสามารถแสดงได้ดังนี้

$$R(T) = R(T_0)(1 + \alpha_0 \Delta T) \quad (2.12)$$

โดยที่

$$\begin{aligned} R(T) &= \text{ความต้านทานที่อุณหภูมิ } T \text{ ใดๆ} \\ R(T_0) &= \text{ความต้านทานที่อุณหภูมิ } T_0 \text{ หรืออุณหภูมิอ้างอิง} \\ \Delta T &= T - T_0 \\ \alpha_0 &= \text{สัมประสิทธิ์ของการเปลี่ยนแปลงค่าความต้านทานต่ออุณหภูมิ} \end{aligned}$$

ที่  $T_0$

ค่าของ  $\alpha_0$  นั้นสามารถหาได้จากค่าของความต้านทานและอุณหภูมิ (พิจารณารูปที่

2.6 ประกอบ)

$$\begin{aligned} \alpha_0 &= 1/R(T_0) \times (\text{ความชันที่ } T_0) \\ &= 1/R(T_0) \times [(R_2 - R_1)/(T_2 - T_1)] \\ \text{เมื่อ } R_1 &= \text{ค่าความต้านทานที่ } T_1 \\ R_2 &= \text{ค่าความต้านทานที่ } T_2 \end{aligned}$$

ค่าสัมประสิทธิ์ของความต้านทาน ( $\alpha$ ) จะเปลี่ยนแปลงไปตามชนิดของโลหะที่ใช้ทำ RTD เช่นแพลตินัม (Pt)  $0.0039 / ^\circ\text{C}$  จากย่านอุณหภูมิ  $0 ^\circ\text{C}$  หรือ  $100 ^\circ\text{C}$  นิกเกิล  $0.0067 / ^\circ\text{C}$  ทองแดง  $0.0038 / ^\circ\text{C}$  และในทางปฏิบัติค่าของ  $\alpha$  ของการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในแต่ละช่วงจะแปรผันไม่เป็นเส้นตรง ในห้องปฏิบัติการมาตรฐานที่ต้องการค่าที่แม่นยำสามารถทำได้โดยใช้สมการดังต่อไปนี้

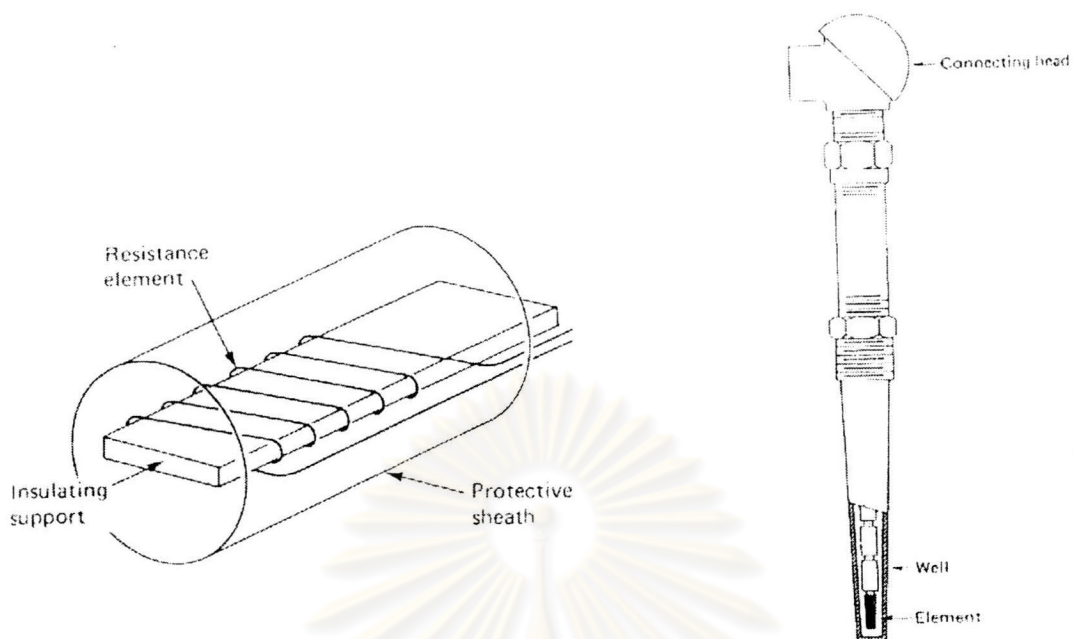
$$R(T) = R(T_0) [1 + \alpha_1 \Delta T + \alpha_2 (\Delta T)^2 + \alpha_3 (\Delta T)^3 + \dots] \quad (2.13)$$

ค่า  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \dots$  เป็นค่าที่ได้จากการทดลองซึ่งในทางปฏิบัติในการนำไปใช้งานค่านี้ทางบริษัทผู้ผลิต RTD เป็นผู้กำหนดมาให้

### 2.6.1.2 โครงสร้างของ RTD

RTD ทำจากลวดโลหะที่มีความยาวค่าหนึ่ง ซึ่งทำให้เกิดค่าความต้านทานที่ต้องการ ณ อุณหภูมิ  $0 ^\circ\text{C}$  ลวดโลหะนั้นจะพันอยู่บนแกนที่เป็นฉนวนไฟฟ้าและมีคุณสมบัติทนต่อความร้อน แกนที่ใช้ส่วนมากจะสร้างจากสารประเภทเซรามิกหรือแก้ว RTD โดยทั่วไปจะถูกบรรจุอยู่ในฝักโลหะ (Sheath) ฉนวนที่ใช้มักจะเป็นจำพวกแมกนีเซียมออกไซด์หรืออลูมิเนียมออกไซด์ ช่วงที่มีผลต่อการวัดโดยตรงจะอยู่ที่บริเวณส่วนปลาย ซึ่งอาจมีความยาว 0.5 ถึง 2.5 นิ้ว [22]





รูปที่ 2.7 โครงสร้างและการติดตั้งใช้งาน RTD [22]

ตารางที่ 2.2 สมบัติของ RTD ที่ทำจากโลหะประเภทต่างๆ [22]

ชนิดของโลหะ	กระเปาะที่บรรจุ (case)	ย่านอุณหภูมิ (°C)	ความต้านทาน ( $\Omega$ )	สัมประสิทธิ์ $\alpha_0$ โดยประมาณ ( $1/^\circ\text{C}$ )
แพลทินัม (ห้องทดลอง)	แก้ว	-190 ถึง 540	25 @ 0°C	0.0039
แพลทินัม (อุตสาหกรรม)	สแตนเลส	-200 ถึง 125	25 @ 0°C	0.0039
แพลทินัม (อุตสาหกรรม)	สแตนเลส	-200 ถึง 125	100 @ 0°C	0.0039
แพลทินัม (อุตสาหกรรม)	เหล็ก	-18 ถึง 540	25 @ 0°C	0.0039
แพลทินัม (แบบแผ่นฟิล์ม)	เซรามิกส์	-50 ถึง 600	1,000 @ 0°C	0.0039
โรเดียม-เหล็ก	อลูมินาและแก้ว	-272 ถึง 200	27 @ 0°C	0.0037
ทองแดง	ทองเหลือง	-75 ถึง 120	10 @ 25°C	0.0038
นิกเกิล	ทองเหลือง	0 ถึง 120	100 @ 20°C	0.0067

โดยทั่วไปแล้ว RTD มักจะทำจากโลหะที่มีความต้านทานสูง ยกตัวอย่างเช่น แพลตินัม ทองแดง นิเกิล สำหรับทั้งสแตนเลสใช้เป็นอุปกรณ์ตรวจจับอุณหภูมิที่ต้องการย่านวัดสูงๆ แต่เนื่องจากมีความเปราะและแตกง่ายจึงไม่เป็นที่นิยมในการนำไปใช้งาน โลหะที่นิยมนำมาใช้ทำ RTD และให้ผลในการตอบสนองค่อนข้างเป็นเส้นตรงคือ แพลตินัม (Pt)

### 2.6.1.3 การใช้งาน RTD

การนำ RTD ไปใช้งานนั้น จำเป็นต้องต่อร่วมกับแหล่งจ่ายไฟ จึงเป็นเหตุให้กระแสส่วนหนึ่งสร้างความร้อนขึ้นในตัว RTD ซึ่งมีค่าเท่ากับ  $I^2R$  จึงมีความจำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องจำกัดค่ากระแสจำนวนนี้ให้มีค่าสูงเกินไป [22] โดยปกติแล้ว RTD แบบแพลตินัมจะเกิดค่าผิดพลาดขึ้น  $\frac{1}{2}^{\circ}\text{C}$  ต่อค่ากระแสเลี้ยง 1 mA ในบรรยากาศปกติที่ไม่มีการถ่ายเท แต่ในสภาวะการใช้งานที่ต้องจุ่มลงไปของเหลว ค่าความร้อนที่เกิดขึ้นจะกระจายออกสู่ของเหลวทำให้ค่าผิดพลาดนี้ต่ำลง ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับความเร็วในการไหล ความหนาแน่นของตัวกลาง อย่างไรก็ตามการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิอันเนื่องมาจากความร้อนดังกล่าวนี้สามารถคำนวณได้จากสมการต่อไปนี้

$$\Delta T = P / P_0 \quad (2.14)$$

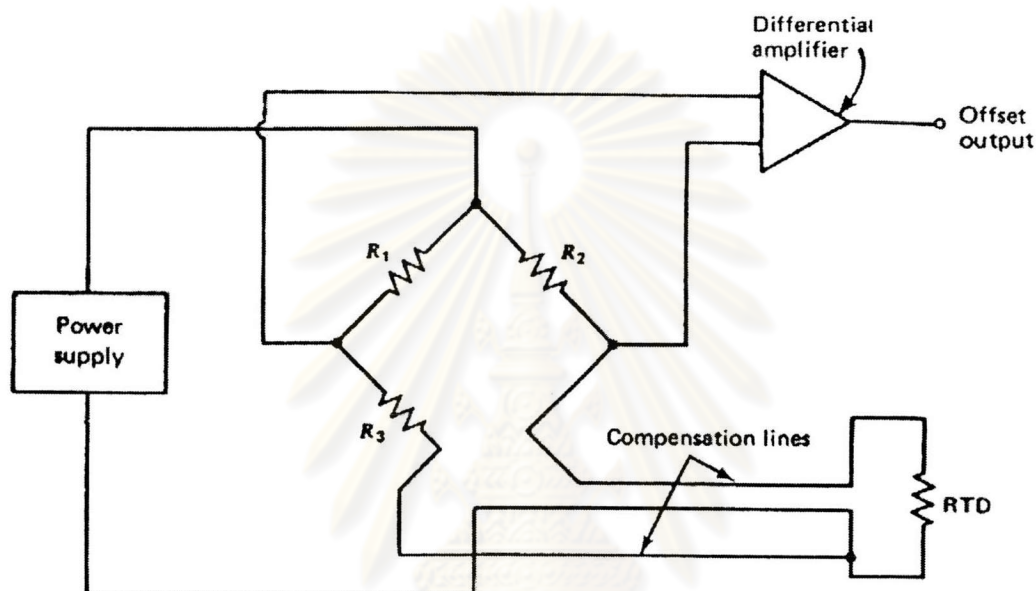
โดยที่

$\Delta T$	=	อุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นเนื่องจากความร้อนในตัว RTD ( $^{\circ}\text{C}$ )
$P$	=	กำลังความร้อนใน RTD จากวงจร (W)
$P_0$	=	กำลังความร้อนสูญเสียคงที่ของ RTD (W)

ค่ากำลังความร้อนสูญเสียคงที่ (Dissipation constant) เป็นข้อมูลเฉพาะของ RTD แต่ละชนิด ซึ่งตัวเลขนี้จะสัมพันธ์กับกำลังที่ทำให้อุณหภูมิของ RTD เพิ่มขึ้น 1 องศา ตัวอย่างเช่น 25 mW /  $^{\circ}\text{C}$  หมายถึง กำลังของความร้อนที่เกิดเนื่องมาจาก  $I^2R$  เป็นกำลังสูญเสียที่เกิดขึ้นใน RTD เท่ากับ 25 mW โดยทำให้อุณหภูมิเพิ่มขึ้น  $1^{\circ}\text{C}$  ค่ากำลังความร้อนคงที่นี้ได้มาจากการกำหนดให้ RTD อยู่ภายใต้เงื่อนไขสองประการกล่าวคือ อยู่ในที่อากาศถ่ายเทได้สะดวกและอ่างน้ำมันที่มีการไหลเวียนอยู่ตลอดเวลา ทั้งนี้เพื่อรักษาระดับอุณหภูมิให้คงที่อยู่ตลอดเวลา

วงจรต่อใช้งานพื้นฐานของ RTD คือวงจรบริดจ์ RTD จะติดตั้งอยู่ในจุดที่ต้องการตรวจจับอุณหภูมิ ตัวต้านทานที่เหลืออีก 3 ตัวที่ใช้จะต้องเป็นแบบที่มีความถูกต้องเที่ยงตรงสูง การเปลี่ยนแปลงค่าความต้านทานเมื่ออุณหภูมิบรรยากาศเปลี่ยนแปลงต้องต่ำมากๆ และในการใช้งาน RTD ร่วมกับวงจรบริดจ์นี้จำเป็นต้องพิจารณาสายที่ต่อระหว่าง RTD กับวงจรบริดจ์มากเป็นพิเศษ กล่าวคือ หากสายที่ใช้ต่อก่อนข้างยาวจะทำให้มีผลต่ออุณหภูมิ และค่าความ

ด้านทานที่จะเกิดขึ้นกับวงจรทำให้ผลของการวัดผิดพลาดไป จึงจำเป็นที่จะต้องมีการแก้ปัญหาที่เกิดขึ้นเพื่อชดเชยค่าความผิดพลาดซึ่งสามารถกระทำได้หลายวิธีเช่นกัน การต่อวงจร RTD แบบ 3 สายถือเป็นแบบมาตรฐานที่มีผู้นิยมใช้กันมากที่สุด ทั้งนี้สายตัวนำทั้งสามจะต้องมีขนาดและความยาวเท่ากัน รวมทั้งอยู่ในสภาพแวดล้อมที่มีอุณหภูมิเดียวกันตลอด [22] ซึ่งการต่อวงจร RTD แบบ 3 สายร่วมกับวงจรบริดจ์นี้สามารถแสดงได้ด้วยรูปที่ 2.8



รูปที่ 2.8 การต่อวงจร RTD แบบ 3 สายร่วมกับวงจรบริดจ์ [22]

## 2.6.2 การควบคุมอุณหภูมิ

### 2.6.2.1 การควบคุมอุณหภูมิแบบวงรอบปิด (Closed loop)

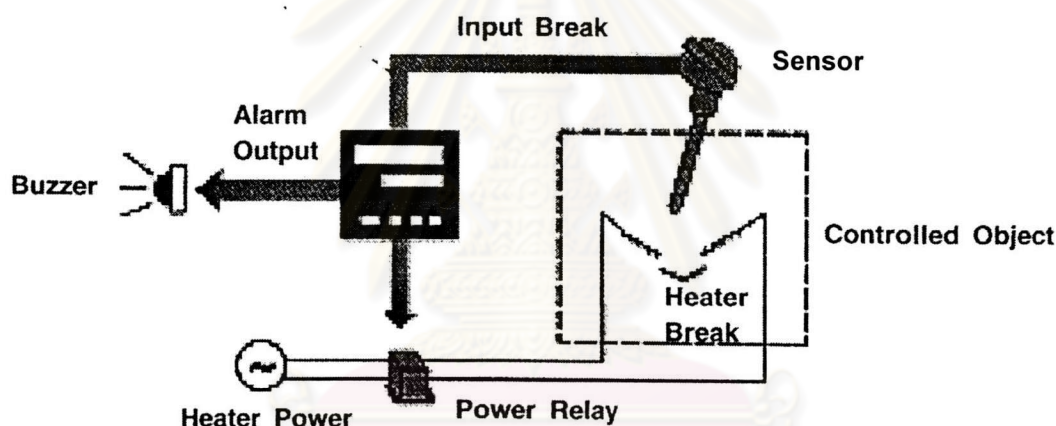
การควบคุมอุณหภูมิถูกนำไปใช้ในอุตสาหกรรมทั่วไป เช่นการควบคุมอุณหภูมิใน Boiler ซึ่งมีจุดมุ่งหมายให้ระบบเพิ่มอุณหภูมิขึ้นจนถึงระดับหนึ่งและคงอุณหภูมิไว้ เพื่อให้กระบวนการผลิตได้อุณหภูมิตามที่ต้องการ วิธีการควบคุมอุณหภูมิที่ใช้กันส่วนมากในอุตสาหกรรมคือ การควบคุมอุณหภูมิแบบวงรอบปิด (Closed loop) [23] ซึ่งมีการนำสัญญาณขาออกที่วัดได้มาเปรียบเทียบกับค่ากำหนดหรือค่าที่ต้องการ แล้วทำให้ค่าที่ได้เกิดความคลาดเคลื่อนน้อยที่สุด ระบบแบบวงรอบปิด (Closed loop) จะสั่งให้ตัวควบคุมอุณหภูมิ (Temperature controller) ไปควบคุมการเปิด-ปิดไหลลที่ให้พลังงานความร้อน เช่น ฮีตเตอร์



จนกว่าระบบการผลิตจะได้อุณหภูมิตามที่ต้องการ ดังนั้น จึงสามารถพบเห็นระบบควบคุมแบบวงรอบปิด (Closed loop) ได้ทั่วไปในงานอุตสาหกรรม หรือแม้กระทั่งระบบควบคุมอุณหภูมิที่อยู่ใกล้ตัวเรา ไม่ว่าจะเป็นระบบควบคุมอุณหภูมิของเครื่องปรับอากาศหรือตู้เย็น ที่อยู่ในบ้านหรือในสำนักงานอีกด้วย

ระบบควบคุมอุณหภูมิแบบวงรอบปิด (Closed loop) มีอุปกรณ์พื้นฐาน 4 ส่วนหลักดังต่อไปนี้

- ตัวตรวจวัดอุณหภูมิ เช่น เทอร์โมคัปเปิล RTD เทอร์มิสเตอร์ เป็นต้น
- ตัวควบคุมอุณหภูมิ (Temperature Controller)
- สวิตช์ตัด-ต่อกำลังไฟฟ้าให้กับโหลด เช่น รีเลย์ คอนแทกเตอร์
- โหลดที่ต้องการควบคุม เช่น ฮีตเตอร์



รูปที่ 2.9 แผนภาพการควบคุมอุณหภูมิแบบวงรอบปิด (Closed loop) [23]

ระบบควบคุมอุณหภูมิเมื่อนำไปใช้กับงานวิจัยนี้จะเป็นการควบคุมอุณหภูมิของสารละลายให้คงที่โดยใช้ฮีตเตอร์เป็นแหล่งให้พลังงานความร้อน โดยใช้อุปกรณ์พื้นฐาน 4 ส่วนหลักในการควบคุมแบบวงรอบปิด (Closed loop) [23] ดังรูปที่ 2.9 กล่าวคือ ตัวตรวจวัดอุณหภูมิ RTD จะส่งสัญญาณที่วัดได้ไปยังตัวควบคุมอุณหภูมิ (Temperature controller) แล้วเปรียบเทียบกับค่ากำหนดที่ต้องการ หากค่าอุณหภูมิสูงหรือต่ำเกินไป ตัวควบคุมอุณหภูมิก็จะสั่งให้รีเลย์ตัดต่อกระแสไฟฟ้าที่ไหลเข้าสู่ฮีตเตอร์ เพื่อให้สารละลายมีอุณหภูมิตรงกับค่าที่กำหนดไว้ ซึ่งระบบจะมีลักษณะการทำงานเป็นวงรอบเช่นนี้เรื่อยไป นอกจากนี้หากอุณหภูมิต่ำเป็นเวลานานเนื่องจากฮีตเตอร์ขาด อาจใส่ฟังก์ชันเพิ่มเติมให้ตัวควบคุมอุณหภูมิส่งสัญญาณไปยังกริ่งไฟฟ้าเพื่อเตือนบอกว่าระบบมีปัญหาได้อีกด้วย

### 2.6.2.2 ฟังก์ชันในการควบคุมอุณหภูมิ

จากโครงสร้างหลัก 4 ส่วนของการควบคุมอุณหภูมิแบบวงรอบปิด (Closed loop) ดังกล่าว จะเห็นได้ว่า ตัวควบคุมอุณหภูมิ (Temperature controller) คือส่วนสำคัญในการควบคุมอุณหภูมิ ดังนั้นในการเลือกใช้ตัวควบคุมอุณหภูมิ (Temperature controller) ควรพิจารณาว่ามีฟังก์ชันต่างๆ ที่ช่วยอำนวยความสะดวกในการควบคุมอุณหภูมิให้ถูกต้องยิ่งขึ้น [23]

#### 1) การกำหนดช่วงการทำงาน

การกำหนดช่วงการทำงานคือการออกแบบให้ระบบมีช่วงการทำงานที่เหมาะสมซึ่งจะเป็นการลดการปรับค่าเกินขอบเขตควบคุม (Overshoot) ในขณะที่เริ่มต้นทำงาน โดยจะปรับอัตราส่วนการทำงานเป็นเปอร์เซ็นต์ที่สามารถปรับตั้งค่าได้จาก 0 ถึง 100% เช่นต้องการควบคุมอุณหภูมิในช่วง 25-30 °C หากระบบมีอุณหภูมิอยู่ในช่วงนี้ ก็ไม่ต้องให้รีเลย์ตัด-ต่อกระแสไฟฟ้าเข้าฮีตเตอร์บ่อยๆ

#### 2) รูปแบบการทำงาน

รูปแบบการทำงานในระบบควบคุมสามารถแบ่งออกได้เป็น 3 รูปแบบ คือรูปแบบอัตโนมัติ รูปแบบการควบคุมจากระยะไกล และรูปแบบการควบคุมด้วยผู้ปฏิบัติการ กล่าวคือรูปแบบอัตโนมัติจะเป็นการทำงานแบบอัตโนมัติ ค่าผลลัพธ์ที่วัดได้จะถูกส่งไปเปรียบเทียบกับค่ากำหนดในระบบวงรอบปิด (Closed loop) โดยตรง ในขณะที่รูปแบบการควบคุมจากระยะไกล ค่าผลลัพธ์ที่วัดได้จะถูกส่งไปเปรียบเทียบกับค่ากำหนดจากสัญญาณควบคุมภายนอกก่อน และรูปแบบการควบคุมด้วยผู้ปฏิบัติการซึ่งเป็นรูปแบบสุดท้ายนั้นจะมีการปรับให้ผลลัพธ์สามารถเลือกค่าอย่างอิสระจากตัวตรวจจับที่เข้ามาซึ่งเป็นลักษณะวงรอบเปิด (Open loop) การเลือกรูปแบบการทำงานจะขึ้นอยู่กับลักษณะงานที่ใช้

#### 3) การรับส่งข้อมูล

เป็นการพิจารณาการส่งข้อมูลที่ได้จากการวัดไปทำงานร่วมกับคอมพิวเตอร์ จอแสดงผล หรือ PLC ซึ่งสามารถส่งข้อมูลได้แบบพอร์ตนานและแบบพอร์ตอนุกรม พอร์ตนานจะมีลักษณะการส่งข้อมูลไปที่ละหลายๆ บิต จึงรวดเร็วแต่มีค่าใช้จ่ายสูง เหมาะสำหรับการส่งข้อมูลในระยะสั้น ส่วนพอร์ตอนุกรมจะส่งข้อมูลไปที่ละบิตตามสายสัญญาณ 1 เส้น เหมาะกับการส่งข้อมูลในระยะทางยาวเนื่องจากประหยัด แต่ข้อมูลที่ได้อาจจะช้าเนื่องจากต้องคอยข้อมูลทีละบิต

#### 4) การปรับค่าผลลัพธ์อัตโนมัติ

เป็นการปรับค่าผลลัพธ์ให้ตรงกับค่ากำหนดของระบบโดยอัตโนมัติ ซึ่งอาจจะใช้วิธีการปรับค่าแบบ PID ซึ่งจะช่วยให้กระบวนการผลิตมีค่าความถูกต้องและเสถียรภาพในการควบคุม การควบคุมแบบ PID จะมีฟังก์ชันการคำนวณและปรับค่าอัตโนมัติ โดยตัวแปรต่างๆ ของ PID จะถูกควบคุมโดยตรงจากไมโครโปรเซสเซอร์ที่ถูกโปรแกรมไว้ แล้วจะคำนวณแอมพลิจูดของค่าสโคปที่ได้ขึ้นและตกลงของกระบวนการผลิตให้ใกล้กับค่ากำหนด

#### 5) การส่งสัญญาณเตือนเมื่อฮีตเตอร์ขาด

ฟังก์ชันนี้จะทำให้เราทราบและรีบเปลี่ยนฮีตเตอร์ทันที ซึ่งจะช่วยลดความเสียหายต่อวัตถุดิบของกระบวนการผลิตได้อย่างมาก พิจารณาจากรูปที่ 2.9 ถ้าฮีตเตอร์ขาดเป็นเวลานาน ตัวควบคุมอุณหภูมิจะไม่สามารถควบคุมอุณหภูมิได้ถึงค่าที่กำหนดไว้ ทำให้ส่งสัญญาณไปยังกริ่งไฟฟ้า และตัดระบบไฟฟ้าออกจากรีเลย์ เพื่อป้องกันอันตรายจากกระแสไฟฟ้าไหลเข้าสู่ฮีตเตอร์ที่ขาด ซึ่งอาจทำให้เกิดอันตรายต่อมนุษย์ได้ นอกจากนี้ยังต้องมีระบบสัญญาณเตือนเมื่อมีความร้อนสูงอีกด้วย

#### 6) การควบคุมด้วยตรรกะคลุมเครือ (Fuzzy logic)

การควบคุมในลักษณะนี้เป็นการควบคุมแบบมีความคิดคล้ายมนุษย์ ที่มีการตัดสินใจ ผลตอบสนอง 2 ค่า ซึ่งเป็นเทคโนโลยีระดับสูงที่มีประสิทธิภาพในการป้องกันการปรับค่าเกินขอบเขตควบคุม (Overshoot) และช่วยจัดการตอบสนองต่อสิ่งรบกวนให้อยู่ในพารามิเตอร์ควบคุมแบบฟัซซีที่เหมาะสมด้วย

## 2.7 การวัดและควบคุมค่า pH

### 2.7.1 การวัดค่า pH ของสารละลายโดยใช้เครื่องวัดค่า pH (pH meter)

#### 2.7.1.1 ขั้วไฟฟ้าวัดค่า pH (pH electrode)

การวัดค่า pH ด้วยเครื่องมือวัดค่า pH นั้นทำได้โดยการวัดความต่างศักย์ของขั้วไฟฟ้าเมื่อค่า pH และอุณหภูมิในสารละลายเปลี่ยนแปลงไปจะทำให้ศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้เปลี่ยนแปลงตามไปด้วย เมื่อนำศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้ไปเปรียบเทียบกับศักย์ไฟฟ้าของสารละลายมาตรฐานที่ทราบ pH ก็จะสามารถบอกได้ว่าสารละลายนั้นมีค่า pH เท่าใด เครื่องวัดค่า pH ที่นิยมใช้กันมาก ขั้วหนึ่งเป็น



ขั้วไฟฟ้าแก้ว (Glass electrode) และอีกขั้วหนึ่งเป็นขั้วไฟฟ้ามาตรฐาน (Standard electrode) ขั้วไฟฟ้าในรุ่นใหม่ ๆ จะออกแบบให้ผลลัพธ์ของศักย์ไฟฟ้าเป็นศูนย์ที่  $\text{pH} = 7$  อย่างไรก็ตาม ในทางปฏิบัติแล้วที่  $\text{pH} = 7$  ขั้วไฟฟ้าโดยส่วนใหญ่จะยังคงมีศักย์ไฟฟ้าจำนวนเล็กน้อยเพียงไม่กี่ มิลลิโวลต์หลงเหลืออยู่

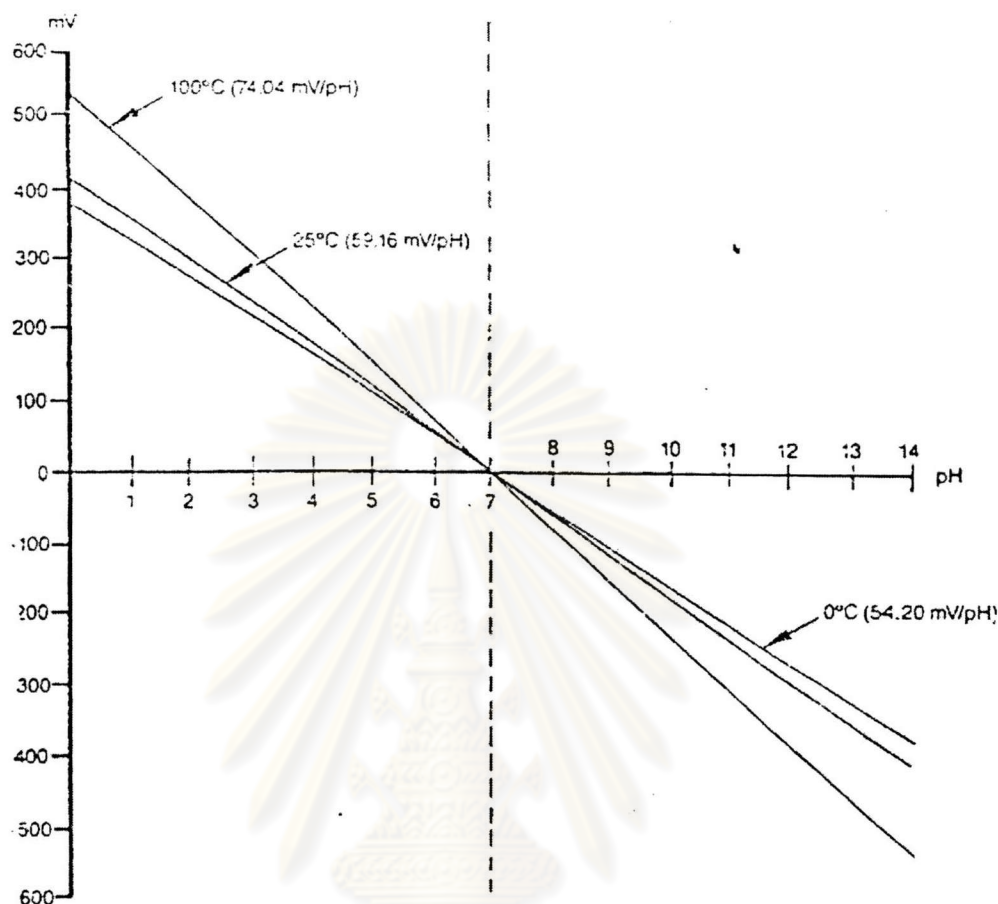
### 2.7.1.2 การสอบเทียบเพื่อปรับแก้ศักย์ไฟฟ้าที่ไม่ได้สมมาตร

ความคลาดเคลื่อนต่างๆ ซึ่งอาจจะเรียกได้ว่าการเกิดศักย์ไฟฟ้าที่ไม่ได้สมมาตร สามารถปรับแก้ได้โดยการสอบเทียบกับสารละลายบัฟเฟอร์ที่ทราบค่า  $\text{pH}$  และมีความสามารถในการต้านทานการเปลี่ยนแปลงค่า  $\text{pH}$

เมื่อค่า  $\text{pH}$  เพิ่มขึ้นจาก 7 จนถึง 14 กล่าวคือมีความเป็นเบสมากขึ้น ศักย์ไฟฟ้าจะติดลบเพิ่มขึ้นด้วยอัตราประมาณ  $60 \text{ mV/pH}$  ที่อุณหภูมิ  $25^\circ\text{C}$  ในขณะที่สารละลายตัวอย่างลดค่า  $\text{pH}$  ลงจาก 7 จนกระทั่ง 0 กล่าวคือ มีความเป็นกรดมากขึ้น ศักย์ไฟฟ้าก็จะมีค่าบวกเพิ่มขึ้นในระดับที่สมมาตรกัน หากว่าเครื่องวัด  $\text{pH}$  มีศักย์ไฟฟ้าที่สมมาตรก็จะส่งผลให้ศักย์ไฟฟ้ามีค่าเป็นศูนย์ที่  $\text{pH} = 7$  พอดี

### 2.7.1.3 การชดเชยผลกระทบจากอุณหภูมิ

อุณหภูมิเป็นปัจจัยที่สำคัญอย่างหนึ่งที่มีผลกระทบต่ออัตราการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าต่อการเปลี่ยนแปลงค่า  $\text{pH}$  หนึ่งหน่วย ดังนั้นจึงมีความจำเป็นที่ต้องชดเชยผลกระทบที่เกิดจากการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิที่ใช้ในการวัดค่า  $\text{pH}$  ในทางทฤษฎีพบว่าการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของสารละลายจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าแก้วตามสมการของเนิร์นสต์ (Nernst Equation) จากการพล็อตกราฟระหว่างศักย์ไฟฟ้ากับค่า  $\text{pH}$  ในรูปที่ 2.10 จะได้ค่าความชันตามทฤษฎีเป็น  $59.16 \text{ mV/pH}$  ที่อุณหภูมิ  $25^\circ\text{C}$  อย่างไรก็ตาม แม้แต่ขั้วไฟฟ้าที่มีสภาพดีอยู่ก็อาจจะทำให้เกิดความคลาดเคลื่อนจากค่ามาตรฐานนี้ได้ ในกรณีนี้สามารถปรับแก้ได้โดยการสอบเทียบกับสารละลายบัฟเฟอร์ไม่ต่ำกว่า 2 จุด ซึ่งสามารถปรับแก้ได้ทั้งค่าออฟเซตจากความไม่สมมาตรของศักย์ไฟฟ้าและค่าความชัน



รูปที่ 2.10 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้าและค่า pH ที่อุณหภูมิต่างๆ

การชดเชยผลกระทบที่เกิดจากอุณหภูมิมีความจำเป็นในการปรับแก้ค่า pH ที่ได้จากการวัดให้ถูกต้องหากว่าไม่ได้ทำการวัดค่าที่อุณหภูมิ 25 °C การชดเชยอุณหภูมินั้นสามารถกระทำได้ 2 วิธีคือการชดเชยอุณหภูมิแบบปรับค่าด้วยมือ (Manual temperature compensation) และการชดเชยอุณหภูมิแบบอัตโนมัติ (Automatic temperature compensation) การชดเชยอุณหภูมิแบบปรับค่าด้วยมือทำได้โดยการกำหนดค่าอุณหภูมิของสารละลายไว้ก่อนที่จะทำการวัด ในขณะที่การชดเชยอุณหภูมิแบบอัตโนมัตินั้น ตัวตรวจวัดอุณหภูมิจะส่งสัญญาณจากอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงไปยังเครื่องวัดค่า pH ซึ่งจะทำให้ค่า pH ที่วัดได้นั้นมีความถูกต้องแม่นยำยิ่งขึ้น

## 2.7.2 ทฤษฎีการคำนวณ [OH] และ pH ของสารละลายแอมโมเนียเพื่อนำไปใช้ในการควบคุม

### 2.7.2.1 อุณหพลศาสตร์ทางเคมี

#### 2.7.2.1.1 สภาวะมาตรฐาน (Standard state)

สภาวะมาตรฐาน (Standard state) ได้มีการกำหนดขึ้นเพื่อใช้เป็นสภาวะอ้างอิงโดยมีข้อกำหนดดังต่อไปนี้ [24]

- 1) ความดันเท่ากับ 1 บรรยากาศ
- 2) สารที่เป็นของแข็ง สภาวะมาตรฐานได้แก่รูปที่เสถียร (Stable) ที่สุดที่ความดัน 1 บรรยากาศ
- 3) สภาวะมาตรฐานของอุณหภูมินั้นแล้วแต่จะตกลงกำหนดให้อุณหภูมิใดเป็นอุณหภูมิมาตรฐาน เช่นที่  $15^{\circ}\text{C}$  ก็ใช้  $\Delta H_{288}$  ที่  $25^{\circ}\text{C}$  ก็ใช้  $\Delta H_{298}$  เท่าที่นิยมใช้กันโดยทั่วไปคือ อุณหภูมิ  $25^{\circ}\text{C}$  หรือ 298 K

#### 2.7.2.1.2 เอนทัลปี (Enthalpy)

เอนทัลปี (Enthalpy, H) เป็นฟังก์ชันที่นักวิทยาศาสตร์ได้นิยามขึ้นเพื่อความสะดวกในการคำนวณ [24] โดยจำกัดความได้ดังสมการต่อไปนี้

$$H = E + PV \quad (2.15)$$

เมื่อ

H = เอนทัลปี (Enthalpy)

E = พลังงานภายในระบบ

P = ความดันของระบบ

V = ปริมาตรของระบบ

กำหนดให้

q = ปริมาณความร้อนที่ถ่ายเทเข้าสู่ระบบ

q<sub>p</sub> = ปริมาณความร้อนที่ถ่ายเทเข้าสู่ระบบซึ่งทดลองที่ความดันคงที่

w = งานที่ระบบทำได้

จากกฎข้อที่หนึ่งของอุณหพลศาสตร์



$$q - w = \Delta E \quad (2.16)$$

จะสามารถคำนวณการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีของปฏิกิริยาได้จากสมการที่ (2.15) และ (2.16) ดังต่อไปนี้

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta E + \Delta(PV) \\ &= \Delta E + P \Delta V + V \Delta P \\ &= q - w + P \Delta V + V \Delta P \\ &= q_p - 0 \quad (\text{เมื่อความดันคงที่ } \Delta P = 0) \\ \Delta H &= q_p \end{aligned}$$

ดังนั้น สามารถสรุปได้ว่า การเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีของปฏิกิริยาใดๆ มีค่าเท่ากับ ปริมาณความร้อนของการเปลี่ยนแปลงเมื่อทำการทดลองที่ความดันคงที่ เช่น ทำการทดลองใน บรรยากาศ มีความดันคงที่เท่ากับ 1 บรรยากาศ

ในการเปลี่ยนแปลงทางเคมีนั้น สภาวะเริ่มแรก ได้แก่สภาวะเมื่อระบบเป็นตัวทำ ปฏิกิริยา สภาวะหลังได้แก่สภาวะที่ระบบเปลี่ยนเป็นสารที่ได้หรือผลิตภัณฑ์

$$\Delta H = \sum H \text{ สารผลิตภัณฑ์} - \sum H \text{ สารตั้งต้น}$$

ถ้าการเปลี่ยนแปลงทางเคมีนั้นเกิดขึ้นเมื่อความดันคงที่ เช่น ทำการทดลองใน บรรยากาศ  $\Delta H = q_p$  และ  $q_p$  ก็หาได้จากการทดลองโดยทำการทดลองในแคลอรีมิเตอร์ แล้ว วัดปริมาณความร้อนที่เกิดขึ้นหรือเกี่ยวข้อง ( $\Delta H$  หรือการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีของปฏิกิริยาเคมี) ใน บางครั้งจึงนิยมเรียกกันว่า ความร้อนของปฏิกิริยา (Heat of reaction)

$\Delta H$  เป็นสมบัติที่ขึ้นอยู่กับปริมาณ หากใช้สารในปฏิกิริยามากน้อยต่างกัน  $\Delta H = q_p$  ก็จะมีค่ามากน้อยต่างกันไปด้วย ฉะนั้น ในการบอกค่า  $\Delta H$  ของปฏิกิริยาจึงควรบ่งชี้ปริมาณของ สารในปฏิกิริยาเพื่อความชัดเจน แต่โดยทั่วไปนิยมบอกเป็น J / mol, kJ / mol ของสารที่สำคัญใน ปฏิกิริยา ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่อุณหภูมิหนึ่งๆ ถ้า  $\Delta H$  มีค่ามากกว่าศูนย์หรือมีเครื่องหมายเป็น + จะเรียกว่าเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน (Endothermic reaction) ส่วนปฏิกิริยาที่มี  $\Delta H$  น้อยกว่า ศูนย์หรือมีเครื่องหมาย - จะเรียกว่าเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน (Exothermic reaction)

การเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีที่สภาวะมาตรฐาน (Standard enthalpy change,  $\Delta H^\circ$ ) นิยามได้ว่าเป็น  $\Delta H$  ของปฏิกิริยา ซึ่งทั้งตัวทำปฏิกิริยาและผลิตภัณฑ์ทุกตัวอยู่ที่สภาวะ มาตรฐาน

เอนทัลปีมาตรฐานของการก่อเกิด (Standard enthalpy of formation,  $\Delta H_f^\circ$ ) นิยามได้ ว่าเป็น  $\Delta H^\circ$  ของปฏิกิริยาที่ธาตุต่างๆ ที่สภาวะมาตรฐานรวมตัวกันเกิดเป็นสารประกอบนั้นๆ หนึ่งโมล ที่สภาวะมาตรฐาน

ค่า  $\Delta H_f^\circ$  ของสารต่างๆ ที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัยนี้ได้แสดงไว้อยู่ในตารางที่ 2.4 ซึ่งจะมีประโยชน์ในการคำนวณหา  $\Delta H^\circ$  ของปฏิกิริยาได้จากสมการดังนี้

$$\Delta H^\circ = \sum H_f^\circ \text{ สารผลิตภัณฑ์} - \sum H_f^\circ \text{ สารตั้งต้น}$$

อย่างไรก็ตาม เมื่ออุณหภูมิเกิดการเปลี่ยนแปลง ค่า  $\Delta H$  ย่อมจะเปลี่ยนแปลงตาม โดยสามารถคำนวณเพื่อพิสูจน์ได้ดังนี้

กำหนดให้  $C_p =$  ค่าความจุความร้อนที่ความดันคงที่ของสาร 1 โมล

สำหรับแต่ละสาร  $\Delta H = q_p$

สารจำนวน 1 โมล  $q_p = \int_{T_1}^{T_2} C_p dt$

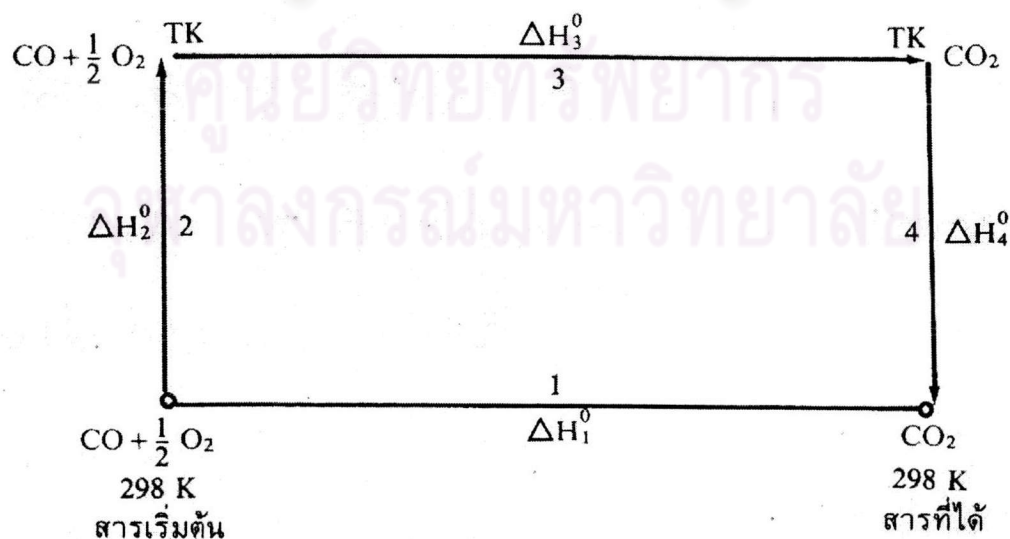
ถ้าอุณหภูมิ  $T$  ไม่แตกต่างกันมากนัก ดังเช่นในงานวิจัยนี้ที่ระบบมีอุณหภูมิอยู่ในช่วง 298 – 373 K (25 – 100 °C) ให้ถือว่า  $C_p$  มีค่าคงที่

$$q_p = C_p \Delta T$$

มีสารจำนวน  $n$  โมล  $q_p = n C_p \Delta T$

$\therefore \Delta H$  ย่อมเปลี่ยนแปลงเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนแปลงไป

จากกฎของเฮสส์ (Hess' law of constant heat summation) ได้กล่าวไว้ว่า ในการเปลี่ยนแปลงทางเคมีใดๆ ความร้อนที่ระบบดูดหรือคายออกที่ความดันคงที่ ( $q_p$ ) ย่อมมีค่าคงที่เสมอ ไม่ว่าการเปลี่ยนแปลงนั้นจะดำเนินโดยให้เส้นทางใด จะสามารถนำไปใช้ในการคำนวณค่า  $\Delta H^\circ$  ที่อุณหภูมิต่างๆ โดยพิจารณารูปที่ 2.11 ประกอบดังนี้



รูปที่ 2.11 แผนภาพแสดง  $\Delta H^\circ$  ที่อุณหภูมิต่างกัน

$$\begin{aligned} \text{จากกฎของเฮสส์} \quad \Delta H_1^0 &= \Delta H_2^0 + \Delta H_3^0 + \Delta H_4^0 \\ \Delta H_3^0 &= \Delta H_1^0 - \Delta H_2^0 + \Delta H_4^0 \end{aligned}$$

$\Delta H_2$  เท่ากับปริมาณความร้อนที่ทำให้  $\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2$  มีอุณหภูมิสูงขึ้นจาก 298 K เป็น

TK

$$\Delta H_2^0 = \int_{298}^T \sum C_p \text{ สารตั้งต้น} dt$$

$\sum C_p$  ของสารเริ่มต้น หรือตัวทำปฏิกิริยาในที่นี้เท่ากับ  $C_p$  ของ  $\text{CO} + \frac{1}{2} C_p$  ของ  $\text{O}_2$   
การคิด  $\sum C_p$  ต้องคิดตามจำนวนโมลของสารที่เกี่ยวข้องด้วย

$\Delta H_4$  เท่ากับปริมาณความร้อนที่ทำให้  $\text{CO}_2$  มีอุณหภูมิลดลงจาก T ถึง 298

$$\begin{aligned} \Delta H_4 &= \int_T^{298} \sum C_p \text{ สารผลิตภัณฑ์} dt \\ &= - \int_{298}^T \sum C_p \text{ สารผลิตภัณฑ์} dt \end{aligned}$$

$$\Delta H_3^0 = \Delta H_1^0 - \Delta H_4^0 - \Delta H_2^0$$

$$\begin{aligned} \Delta H_3^0 &= \Delta H_1^0 + \int_{298}^T \sum C_p \text{ สารผลิตภัณฑ์} dt \\ &\quad - \int_{298}^T \sum C_p \text{ สารตั้งต้น} dt \end{aligned}$$

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \sum C_p dt$$

$$\Delta C_p = \sum C_p \text{ สารผลิตภัณฑ์} - \sum C_p \text{ สารตั้งต้น}$$

ถ้า T ไม่ต่างกันมากนัก สามารถถือได้ว่า  $C_p$  สารแต่ละอย่างก็มีค่าเกือบคงที่

$$\therefore \Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta C_p (T - 298)$$

สรุปได้ว่า  $\Delta H^0$  ของปฏิกิริยาจะเปลี่ยนไปเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนแปลง แต่ถ้าช่วงอุณหภูมิที่เปลี่ยนไป  $\Delta T$  มีค่าน้อย และ  $\Delta C_p$  มีค่าน้อย  $\Delta H^0$  ก็จะเปลี่ยนแปลงไปจากเดิมเพียงเล็กน้อยเท่านั้น

### 2.7.2.1.3 เอนโทรปี (Entropy)

เอนโทรปีคือค่าที่บอกถึงความไม่เป็นระเบียบของสาร ซึ่งอาจกล่าวได้ว่า เมื่อใดที่สารมีความเป็นระเบียบน้อยที่สุด หรือมีความเป็นระเบียบมากที่สุด เมื่อนั้นก็ควรมีเอนโทรปีต่ำสุดคือ



เท่ากับศูนย์ ซึ่งอ้างอิงได้จากกฎข้อที่สามของอุณหพลศาสตร์ที่มีใจความว่า “ที่อุณหภูมิศูนย์สัมบูรณ์ สารที่เป็นผลึกสมบูรณ์แบบจะมีเอนโทรปีเท่ากับศูนย์ หรือ  $S_0$  เท่ากับศูนย์” [24]

เอนโทรปี หรือปริมาณความไม่เป็นระเบียบของโมเลกุลนี้มีความสัมพันธ์กับความร้อน เพราะเมื่อโมเลกุลได้รับความร้อนเพิ่มขึ้น ก็จะมีพลังงานในการเคลื่อนที่มากขึ้น ทำให้เกิดความไม่เป็นระเบียบสูงขึ้นด้วย ในทางปฏิบัติจึงคำนวณหา  $\Delta S$  โดยอาศัยปริมาณความร้อน ดังนี้

$$ds = \frac{dq_{rev}}{T}$$

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T} \quad \text{เมื่อ } T \text{ คงที่}$$

$q_{rev}$  คือความร้อนที่ให้แก่ระบบในกระบวนการที่ผันกลับได้ (Reversible process)

$\Delta S$  มีหน่วยเป็น J / K

เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นจาก 0 K เป็น T K เอนโทรปีก็จะสูงขึ้น  $\Delta S = S_T - S_0$

$$\Delta S = \int_0^T \frac{dq_{rev}}{T}$$

$$S_T - 0 = \int_0^T \frac{dq_{rev}}{T} \quad (\text{เนื่องจาก } S_0 = 0)$$

$$\therefore S_T = \int_0^T \frac{C_p dt}{T} \quad \text{สำหรับสาร 1 โมล}$$

เอนโทรปีสัมบูรณ์ (Absolute entropy,  $S^0$ ) ได้แก่เอนโทรปีของสารที่สภาวะมาตรฐานที่อุณหภูมิที่กำหนดให้ เช่น  $S^0_{298}$  หมายถึงที่อุณหภูมิ 298 K หรือ 25 °C โดยทั่วไปเอนโทรปีสัมบูรณ์จะหมายถึง  $S^0_{298}$  และมักจะเขียน  $S^0$  เท่านั้น ถ้าต้องการ  $S^0$  ที่อุณหภูมิต่างๆ จะต้องเขียนอุณหภูมิกำกับไว้ด้วยเสมอ ค่า  $S^0$  ของสารต่างๆ ที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัยนี้ได้แสดงไว้ในตารางที่ 2.4

ในกรณีที่ทราบค่า  $S^0$  ของสารต่างๆ ในสมการทั้งของสารตั้งต้นและของสารผลิตภัณฑ์ ในปฏิกิริยา ก็จะสามารถหาค่า  $\Delta S^0$  ของปฏิกิริยาได้ดังนี้

$$\Delta S^0 = \sum S^0 \text{ ของสารผลิตภัณฑ์} - \sum S^0 \text{ ของสารตั้งต้น}$$

#### 2.7.2.1.4 พลังงานเสรีของกิบส์ (Gibbs free energy)

J Willard Gibbs ได้ตั้งฟังก์ชันใหม่ โดยให้ชื่อว่าพลังงานเสรีของกิบส์ G โดยกำหนดให้ G มีความสัมพันธ์กับ H และ S ดังต่อไปนี้ [24]

$$G = H - TS$$

$$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS)$$

$$\begin{aligned} \text{เมื่อ } T \text{ คงที่} \quad \Delta G &= \Delta H - T \Delta S \\ \Delta G &= q_p - T \Delta S \quad \text{เมื่อ } T \text{ และ } P \text{ คงที่} \end{aligned}$$

ค่า  $\Delta G$  ของปฏิกิริยาจะแสดงให้เห็นถึงทิศทางและชนิดของการเปลี่ยนแปลงดังต่อไปนี้

ถ้า  $\Delta G < 0$  หรือเป็นลบ การเปลี่ยนแปลงจะเกิดขึ้นได้เอง (Spontaneous) ตามทิศทางที่คิดไว้หรือเขียนสมการไว้ และเป็นการเปลี่ยนแปลงโดยกระบวนการที่ผันกลับไม่ได้

ถ้า  $\Delta G = 0$  จะเกิดการเปลี่ยนแปลงโดยกระบวนการที่ผันกลับได้และเกิดภาวะสมดุล (Equilibrium)

ถ้า  $\Delta G > 0$  หรือเป็นบวก ปฏิกิริยาจะไม่เกิดเองหรือดำเนินไปตามทิศทางที่คิดหรือเขียนสมการไว้ แต่ปฏิกิริยาจะเกิดกลับทิศทางที่เขียนสมการไว้ เช่น  $A + B \rightarrow C$  ถ้า  $\Delta G = +84 \text{ kJ}$  ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจริงๆ นั้นได้แก่  $C \rightarrow A + B$

เนื่องจาก  $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$  เครื่องหมายของ  $\Delta H$  และ  $\Delta S$  จะมีผลต่อเครื่องหมายของ  $\Delta G$  ด้วย ดังแสดงในตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 ความสัมพันธ์ระหว่าง  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  และ  $\Delta S$  และทิศทางของการเปลี่ยนแปลง [24]

$\Delta H$	$T \Delta S$	$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$	ความหมาย
-	+	-	การเปลี่ยนแปลงเกิดขึ้นได้เองเสมอ
-	-	-	ที่ $T$ ต่ำ เมื่อขนาดของ $\Delta H$ มากกว่า $T \Delta S$ การเปลี่ยนแปลงจะเกิดขึ้นได้เอง
-	-	+	ที่ $T$ สูง เมื่อขนาด $\Delta H$ น้อยกว่า $T \Delta S$ การเปลี่ยนแปลงจะไม่เกิดขึ้นในทิศทางที่คิดไว้
+	+	+	ที่ $T$ ต่ำ เมื่อขนาด $\Delta H$ มากกว่า $T \Delta S$ การเปลี่ยนแปลงจะไม่เกิดขึ้นในทิศทางที่คิดไว้
+	+	-	ที่ $T$ สูง เมื่อขนาดของ $\Delta H$ น้อยกว่า $T \Delta S$ การเปลี่ยนแปลงจะเกิดขึ้นได้เอง
+	-	+	การเปลี่ยนแปลงจะไม่มีวันเกิดขึ้นเองในทิศทางที่คิดไว้

ปฏิกิริยาที่มี  $\Delta G$  เป็นลบ สามารถทำนายได้ว่าปฏิกิริยานั้นจะเกิดขึ้นได้เอง และเกิดในทิศทางที่คิดไว้หรือเขียนสมการไว้ แต่ในขอบเขตของอุณหพลศาสตร์ มิได้กล่าวถึงระยะเวลาการเปลี่ยนแปลงดังกล่าวอาจเกิดขึ้นในทันที หรือใช้เวลานานนับปีก็ได้

การเปลี่ยนแปลงพลังงานเสรีมาตรฐาน (Standard free energy change,  $\Delta G^\circ$ ) คือ  $\Delta G$  ที่สภาวะมาตรฐาน หมายถึง  $\Delta G$  เมื่อสารตั้งต้นที่สภาวะมาตรฐานเปลี่ยนแปลงไปเป็นสารผลิตภัณฑ์ที่สภาวะมาตรฐาน

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

พลังงานเสรีมาตรฐานของการก่อเกิด (Standard free energy of formation,  $\Delta G_f^\circ$ ) คือ  $\Delta G^\circ$  ของปฏิกิริยาที่ธาตุต่างๆ ที่สภาวะมาตรฐาน รวมตัวกันเกิดเป็นสารประกอบหนึ่งโมล ที่สภาวะมาตรฐาน ซึ่งจากนิยามของ  $\Delta G_f^\circ$  จะเห็นได้ว่า  $\Delta G_f^\circ$  ของธาตุที่สภาวะมาตรฐานจะเท่ากับศูนย์ (เช่นเดียวกับ  $\Delta H_f^\circ$  ของธาตุที่สภาวะมาตรฐานเท่ากับศูนย์  $\Delta G_f^\circ$  มีค่าต่างๆกัน ดังแสดงไว้ในตารางที่ 2.4 สารประกอบที่มี  $\Delta G_f^\circ$  เป็นลบมากแสดงว่าสารประกอบนั้นจะเสถียรมากกว่าเมื่ออยู่เป็นธาตุมาก เมื่อทราบค่า  $\Delta G_f^\circ$  ของสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ ค่า  $\Delta G^\circ$  ของปฏิกิริยาสามารถคำนวณดังสมการต่อไปนี้

$$\Delta G^\circ = \sum \Delta G_f^\circ \text{ สารผลิตภัณฑ์} - \sum \Delta G_f^\circ \text{ สารตั้งต้น}$$

$\Delta G^\circ$  ของปฏิกิริยานอกจากจะคำนวณได้โดยอาศัยตารางของ  $\Delta G_f^\circ$  ของสารต่างๆ แล้ว ยังคำนวณได้จากความสัมพันธ์กับค่าอื่นๆ อีกด้วยดังสมการต่อไปนี้

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

ตารางที่ 2.4 ค่าปัจจัยทางด้านอุณหพลศาสตร์ของสารเคมีที่จำเป็นต้องใช้ในงานวิจัยนี้ [25]

ค่าปัจจัย	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	OH <sup>-</sup>
$\Delta H_f^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	-80.29	-285.830	-133.26	-230.015
$\Delta G_f^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	-26.57	-237.14	-79.37	-157.28
$S^\circ$ (JK <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )	111.3	69.95	111.17	-10.90



### 2.7.2.2 ความสัมพันธ์ระหว่างปัจจัยทางด้านอุณหพลศาสตร์ อุณหภูมิ และค่าคงตัวสมดุล

G ของสาร A จำนวน 1 โมล ที่อุณหภูมิ T จะมีความสัมพันธ์กับ  $G^0$  ดังนี้

$$G = G^0 + RT \ln a_A$$

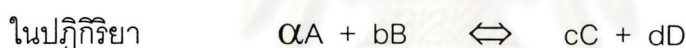
เมื่อ  $a_A =$  กัมมันตภาพ (Activity) ของสาร A

กัมมันตภาพของสารใด ได้แก่ความเข้มข้นของสารส่วนที่มีผลต่อปฏิกิริยาเคมี (Effective concentration) [24] ค่ากัมมันตภาพของสารต่างๆ มีวิธีการทดลองหาค่าและคำนวณได้ต่างๆกัน โดยการประมาณแล้วนั้นค่ากัมมันตภาพของตัวทำละลายในสารละลายเจือจาง เกือบจะนับได้ว่าเป็นตัวทำละลายที่เกิดอบริสุทธิ จึงได้  $a = 1$  ในขณะที่ตัวถูกละลายนั้น  $a = C / C_0$  เมื่อ C เป็นความเข้มข้นของสารละลาย (mol / l) และ  $C_0$  เป็นความเข้มข้นของสารละลายที่สภาวะมาตรฐาน ซึ่งถ้าเป็นสารละลายเจือจาง  $C_0$  ก็จะมีค่าใกล้เคียงกับ 1

สำหรับสาร 1 โมล  $G = G^0 + RT \ln a$

ถ้ามีสาร n โมล  $nG = nG^0 + nRT \ln a$

$$nG = nG^0 + RT \ln a^n$$



$$\Delta G = \sum G_{\text{สารผลิตภัณฑ์}} - \sum G_{\text{สารตั้งต้น}}$$

$$\Delta G = cG_C + dG_D - (\alpha G_A + bG_B)$$

$$= cG_C^0 + RT \ln a_C^c + dG_D^0 + RT \ln a_D^d - (\alpha G_A^0 + RT \ln a_A^\alpha + bG_B^0 + RT \ln a_B^b)$$

$$= \Delta G^0 + RT (\ln a_C^c + RT \ln a_D^d - \ln a_A^\alpha - \ln a_B^b)$$

$$= \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^\alpha a_B^b}$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln (Q) \quad \text{เมื่อ} \quad (Q) = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^\alpha a_B^b}$$

เมื่อถึงสภาวะสมดุล (Equilibrium state)  $\Delta G = 0$

$$Q = K = \text{ค่าคงตัวสมดุล (Equilibrium constant)}$$

$$0 = \Delta G^0 + RT \ln K$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad \text{เมื่อ} \quad K = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^\alpha a_B^b} \text{ ที่สภาวะสมดุล}$$

$$\ln K = \frac{\Delta G^0}{RT}$$

เมื่อค่า  $T$  เปลี่ยนแปลงไป ค่าของ  $K$  ก็ย่อมเปลี่ยนแปลงตามไปด้วย

$$\begin{aligned} \text{จาก } \Delta G^0 &= \Delta H^0 - T \Delta S^0 \\ \ln K &= -\frac{\Delta H^0 - T \Delta S^0}{RT} \\ \ln K &= -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \end{aligned} \quad (2.17)$$

ค่า  $\Delta H^0$  เป็นค่าที่ขึ้นกับอุณหภูมิ โดยทั่วไปหมายถึง  $\Delta H^0_{298}$  แต่ถ้า  $T$  เปลี่ยนแปลงไปไม่มากนักดังเช่นในงานวิจัยซึ่งเปลี่ยนแปลงไปไม่เกิน 100 K จาก  $T_1$  ไปเป็น  $T_2$  จะได้ว่า  $\Delta C_p$  มีค่าเกือบคงที่  $\Delta H^0_{T_1}$  จึงมีค่าใกล้เคียงกับ  $\Delta H^0_{T_2}$  และในทำนองเดียวกัน  $\Delta S^0_{T_1}$  ก็มีค่าใกล้เคียงกับ  $\Delta S^0_{T_2}$  ด้วย [24]

### 2.7.2.3 ความแรงของเบส (Strength of bases)

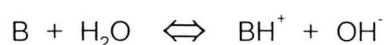
จากทฤษฎีกรดเบสของเบรินสเตด-เลารี ซึ่งเป็นทฤษฎีที่ได้รับการยอมรับและนิยมใช้อ้างอิงมากนั้นสรุปได้ว่า ความแรงของกรดและเบส ขึ้นอยู่กับความสามารถในการให้และรับโปรตอน น้ำที่เป็นตัวทำละลายนั้นอาจมีสถานะภาพเป็นกรดหรือเป็นเบสก็ได้ ขึ้นอยู่กับว่าเป็นฝ่ายให้โปรตอนหรือเป็นฝ่ายรับโปรตอนตามลำดับ สารที่เป็นได้ทั้งฝ่ายให้และรับโปรตอนนี้เรียกว่า แอมฟิโปรติก (Amphiprotic) [24]

เบสแก่ได้แก่เบสที่สามารถรับโปรตอนได้มาก ในขณะที่เบสอ่อนได้แก่เบสที่สามารถรับโปรตอนได้น้อย

การเปรียบเทียบเบสต่างๆ ว่าเบสใดแก่กว่ากันมาน้อยเพียงใด จำเป็นจะต้องกำหนดกรดขึ้นว่าจะใช้กรดใดให้โปรตอน และเปรียบเทียบความสามารถของเบสต่างๆ ที่จะรับโปรตอนจากกรดเดียวกันนั้น กรดที่ใช้โดยทั่วๆ ไปก็คือน้ำ

เบสที่จัดได้ว่าเป็นเบสแก่นั้นได้แก่สารประกอบไฮดรอกไซด์ของโลหะแอลคาไล และแอลคาไลน์เอิร์ทบางชนิด เมื่อละลายในน้ำจะแตกตัวให้  $\text{OH}^-$  โดยเราจะถือว่าสารละลายเจือจางแตกตัวได้ 100% และเบสแก่เหล่านี้จะมีความแรงเท่ากัน แต่เป็นไปได้ว่าเบสเหล่านี้ อาจมีความแรงต่างกันเมื่อใช้ตัวทำละลายอื่นๆที่ไม่ใช่น้ำ

เมื่อเบสอ่อน  $B$  ละลายในน้ำ จะรับโปรตอนจากน้ำดังสมการ



เมื่อเข้าสู่สมดุล

$$K = \frac{a_{\text{BH}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_B \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

โดยที่  $a$  เป็นกัมมันตภาพของสารต่างๆ ณ สภาวะสมดุล

ในสารละลายเจือจาง กัมมันตภาพของตัวละลายมีค่าใกล้เคียงกับความเข้มข้นในหน่วยโมลาร์ และกัมมันตภาพของตัวทำละลาย เท่ากับ 1 โดยประมาณ

$$\therefore K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$$

$K_b$  เป็นค่าคงตัวการแตกตัวเป็นไอออนของเบส (Dissociation constant หรือ Ionization constant) เบสอ่อนจะมีค่า  $K_b$  น้อย เบสจะอ่อนมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับค่า  $K_b$  ในกรณีของเบสแก่ เช่น NaOH KOH นั้น เมื่อละลายในน้ำถือว่าแตกตัวให้  $\text{OH}^-$  ได้ทั้งหมด จึงไม่ต้องใช้ค่า  $K_b$  ในการคำนวณ

ในงานวิจัยนี้กำหนดให้มีการควบคุมค่า pH ด้วยสารละลายแอมโมเนียซึ่งจัดได้ว่าเป็นเบสอ่อน สามารถเขียนสมการสมดุลกรดเบสได้ดังนี้



$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

อนึ่ง ค่า  $K_b$  ของแอมโมเนียมีค่าเท่ากับ  $1.76 \times 10^{-5}$  ที่อุณหภูมิ  $25^\circ\text{C}$  หรือ  $298\text{ K}$

#### 2.7.2.4 การแตกตัวเป็นไอออนของน้ำ (Self ionization หรือ Autoprotolysis)

น้ำมีลักษณะเป็น แอมฟิโปรติก [24] กล่าวคือ เป็นได้ทั้งฝ่ายให้และรับโปรตอน ดังนั้น น้ำบริสุทธิ์จึงเกิดปฏิกิริยาดังสมการ



เมื่อเข้าสู่สมดุล

$$K_w = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (a_{\text{H}_2\text{O}} = 1)$$

$$= \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{1 \times 1}$$

$$= [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

$K_w$  เรียกว่า ค่าคงตัวผลคูณไอออนของน้ำ (Ion product constant)

$K_w$  มีค่าเท่ากับ  $1 \times 10^{-14}$  ที่  $25^\circ\text{C}$

จากสมการที่ (2.17) จะเห็นได้ว่าน้ำบริสุทธิ์มีปริมาณ  $\text{H}_3\text{O}^+$  เท่ากับ  $\text{OH}^-$

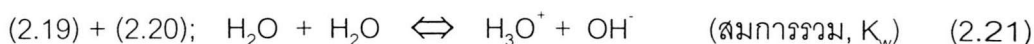
$\therefore$

$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}\text{ M หรือ } 10^{-7}\text{ mol / liter}$$



ค่า  $K_w$  กล่าวได้ว่ามีความสัมพันธ์กับค่า  $K_a$  และ  $K_b$  ของคู่กรดเบสคู่หนึ่งเมื่อ  $K_a$  และ  $K_b$  เป็นค่าคงตัวการแตกตัวเป็นไอออนของคู่กรดและคู่เบสตามลำดับ ซึ่งในกรณีของงานวิจัยนี้คือ  $NH_4^+$  และ  $NH_3$  ตามลำดับ โดยพิจารณาจากสมการเคมีต่อไปนี้



$$\begin{aligned} \text{เมื่อ} \quad K_w &= [H_3O^+][OH^-] \\ &= \left( \frac{[H_3O^+][NH_3]}{[NH_4^+]} \right) \cdot \left( \frac{[OH^-][NH_4^+]}{[NH_3]} \right) \\ &= K_a \cdot K_b \end{aligned}$$

จึงสามารถสรุปได้ว่า ค่า  $K_w$  มีค่าเท่ากับผลคูณของค่าคงตัวการแตกตัวของคู่กรดเบสคู่หนึ่ง

ในการพิจารณาค่า  $K$  ซึ่งมีค่าน้อยและมีเลขกำลังติดลบ จึงได้มีการกำหนดทอมขึ้นมาใหม่ให้อยู่ในรูปของ  $pK$  โดยที่  $pK$  นิยามไว้ดังสมการต่อไปนี้

$$\begin{aligned} pK &= -\log K \\ \therefore pK_w &= -\log K_w \\ pK_a &= -\log K_a \\ pK_b &= -\log K_b \\ \text{ดังนั้น จาก } K_w &= K_a \cdot K_b \\ -\log K_w &= -\log K_a \cdot K_b \\ -\log K_w &= -\log K_a - \log K_b \\ pK_w &= pK_a + pK_b \end{aligned} \quad (2.22)$$

ค่า  $K_w$  และ  $pK_w$  ของน้ำเปลี่ยนแปลงไปตามอุณหภูมิ เนื่องจากปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน ค่า  $K$  จะมากขึ้นหรือค่า  $pK$  จะน้อยลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ดังแสดงไว้ในตารางที่ 2.5

ตารางที่ 2.5 ค่า  $pK_w$  ของน้ำที่อุณหภูมิต่างๆ ตั้งแต่ 0 – 100 °C [25]

อุณหภูมิ (°C)	$pK_w$
0.0	14.938
5.0	14.727
10.0	14.528
15.0	14.340
18.0	14.233
20.0	14.163
25.0	13.995
30.0	13.836
35.0	13.685
40.0	13.542
45.0	13.405
50.0	13.275
55.0	13.152
60.0	13.034
65.0	12.921
70.0	12.814
75.0	12.711
80.0	12.613
85.0	12.520
90.0	12.431
95.0	12.345
100.0	12.264

เช่นเดียวกับค่า  $K_w$  หรือ  $pK_w$  ของน้ำ ค่า  $K_a$  หรือ  $pK_a$  และ  $K_b$  หรือ  $pK_b$  ของคู่กรดเบสก็แปรผันตามอุณหภูมิด้วย จากข้อมูลของค่า  $pK_a$  ที่แปรผันตามอุณหภูมิของแอมโมเนียมไอออน ( $NH_4^+$ ) ซึ่งเป็นคู่กรดของแอมโมเนีย ( $NH_3$ ) ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ได้แสดงไว้แล้วในตารางที่ 2.6

ตารางที่ 2.6 ค่า  $pK_a$  ของแอมโมเนียมไอออน ( $NH_4^+$ ) ตั้งแต่ 0 - 50 °C [25]

อุณหภูมิ (°C)	$pK_a$
0.0	10.081
5.0	9.904
10.0	9.731
15.0	9.564
20.0	9.400
25.0	9.245
30.0	9.093
35.0	8.947
40.0	8.805
50.0	8.539

### 2.7.2.5 การคำนวณ $[H_3O^+]$ , $[OH^-]$ , pH และ pOH ของสารละลาย

ปริมาณ  $[H^+]$  หรือ  $[H_3O^+]$  ในสารละลายมักจะมีค่าน้อย การบอกปริมาณประกอบด้วยเลขกำลังที่ติดลบทำให้ไม่สะดวกในการพิมพ์การเขียน จึงมีการนิยามค่า pH แทนเช่นเดียวกับ pK [24] โดยกำหนดให้

$$pH = -\log [H^+] \text{ หรือ } pH = -\log [H_3O^+]$$

ในการทำงานเดียวกัน ค่า pOH สามารถกำหนดได้จากสมการดังนี้คือ

$$pOH = -\log [OH^-] \quad (2.23)$$

ในสารละลายที่มีน้ำเป็นตัวทำละลาย ที่อุณหภูมิ 25 °

$$[H_3O^+] [OH^-] = 10^{-14}$$

ดังนั้น  $-\log [H_3O^+] - \log [OH^-] = -\log 10^{-14}$

$$pH + pOH = 14$$

ในน้ำบริสุทธิ์

$$pH = pOH = 7$$



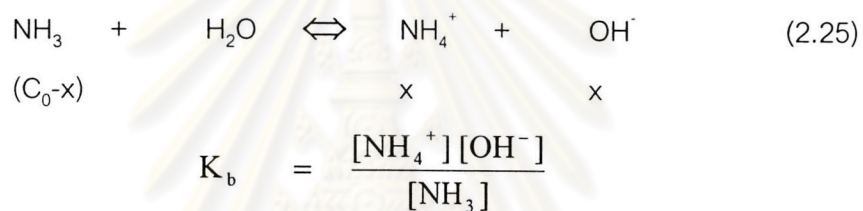
ในสารละลายที่มีน้ำเป็นตัวทำละลายหรือสารละลายของน้ำ (Aqueous solution) ไม่ว่าจะ  
จะมีสารใดละลายอยู่ เป็นกรดหรือเป็นเบสก็ตาม ผลคูณของ  $[H_3O^+]$  และ  $[OH^-]$  จะเท่ากับ  $K_w$  คือ  
เท่ากับ  $10^{-14}$  เสมอ ที่  $25^\circ C$  หรือ  $298 K$

อย่างไรก็ตาม ดังที่ได้กล่าวมาแล้วว่า ค่า  $K_w$  และ  $pK_w$  จะแปรเปลี่ยนไปตามอุณหภูมิ  
ดังนั้นที่อุณหภูมิใดๆ

$$\begin{aligned} [H_3O^+] [OH^-] &= K_w \\ \text{ดังนั้น} \quad -\log [H_3O^+] - \log [OH^-] &= -\log K_w \\ pH + pOH &= pK_w \end{aligned} \quad (2.24)$$

จากความสัมพันธ์ดังกล่าว ถ้าทราบค่าใดค่าหนึ่งของ  $[H_3O^+]$   $[OH^-]$   $pH$  และ  $pOH$  ก็  
จะสามารถคำนวณค่าที่เหลือออกมาได้

สารละลายแอมโมเนียเมื่อละลายน้ำ จะมีสภาพเป็นเบสอ่อน



เบสอ่อน เป็นเบสที่แตกตัวได้น้อย  $K_b$  มีค่าน้อย

ถ้ากำหนดให้ความเข้มข้นของกรดเท่ากับ  $C_0$

ให้ส่วนที่แตกตัวเป็นไอออนเท่ากับ  $x$

$$\text{จากสมการที่ (2.18)} \quad [OH^-] = [NH_4^+] = x$$

$$[NH_3] \text{ ที่ไม่เป็นไอออน} = C_0 - x$$

$$\begin{aligned} \therefore K_b &= \frac{x \cdot x}{C_0 - x} \\ x^2 &= K_b (C_0 - x) \end{aligned}$$

$$[OH^-] = x = \frac{-K_b \pm \sqrt{K_b^2 + 4K_b \cdot C_0}}{2}$$

ในกรณีที่เบสอ่อนมาก  $C_0$  มีค่ามากกว่า  $K_b$  มาก ถ้า  $C_0 / K_b$  มีค่ามากกว่า 1,000 เบส  
จะแตกตัวได้น้อยมาก  $x$  มีค่าน้อยมาก และปริมาณเบสที่ไม่แตกตัว ( $C_0 - x$ ) จะเกือบเท่ากับปริมาณ  
ของเบสเดิม

จึงกล่าวได้ว่า เมื่อ  $C_0 \gg K_b$ ,  $x$  มีค่าน้อยมาก ให้  $C_0 - x$  ประมาณเท่ากับ  $C_0$

$$\begin{aligned} K_b &= \frac{x^2}{C_0 - x} = \frac{x^2}{C_0} \\ [OH^-] &= x = \sqrt{K_b \cdot C_0} \end{aligned} \quad (2.26)$$