

การเตรียมและดัดแปลงดินสังเคราะห์เพื่อประยุกต์ใช้ในการกำจัดไอออนของสารหนู

Preparation and modification of synthetic clays for removing arsenate ion

โดย

นาย กฤษฎา ร่วมรุ่งโรจน์ เลขประจำตัว 5333054023

รายงานนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร

ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2556

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

เรื่อง การเตรียมและตัดแปลงดินสั้งเคราะห์เพื่อประยุกต์ใช้ในการกำจัดไอออนของสารหนู

โดย นาย กฤษฎา ร่วมรุ่งโรจน์

เลขประจำตัว 5333054023

ได้รับอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา

ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาเคมี

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

คณะกรรมการสอบโครงการ

..... ประธานกรรมการ

(อาจารย์ ดร.พุทธรักษา วรานุศุภากุล)

..... อาจารย์ที่ปรึกษา

(อาจารย์ ดร.นิปกา สุขภิรมย์)

..... กรรมการ

(อาจารย์ ดร.นำพล อินสิน)

รายงานฉบับนี้ได้รับความเห็นชอบและอนุมัติโดย หัวหน้าภาควิชาเคมี

ภาควิชาเคมี

.....  
คณะวิทยาศาสตร์  
(รองศาสตราจารย์ ดร.วุฒิชัย พาราสุข)

หัวหน้าภาควิชาเคมี

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
วัน ..... เดือน ..... พ.ศ. ....

**ชื่อโครงการ** : การเตรียมและดัดแปลงดินสังเคราะห์เพื่อประยุกต์ใช้ในการกำจัดไอออนของสารหนู

**ชื่อนิสิตในโครงการ** : นาย กฤษฎา ร่วมรุ่งโรจน์ เลขประจำตัว 5333054023

**อาจารย์ที่ปรึกษา** : อาจารย์ ดร. นิปกา สุขภิรมย์

**ภาควิชา เคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2556**

### บทคัดย่อ

ในโครงการนี้ได้สังเคราะห์ Layer Double Hydroxide (LDH) ทั้งหมด 3 ชนิดที่มีการแทนที่โลหะประจุ 4+ คือ เซอร์โคเนียม ซิลิกอน และไททาเนียม ในอัตราส่วนจำนวนโมล 0, 3, 6, 9, 12, และ 15 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ ด้วยเทคนิค Co-precipitation เพื่อนำมาใช้ในการดูดซับไอออนของสารหนูและตรวจสอบเอกลักษณ์โครงสร้างของ LDH ที่ได้ด้วยเทคนิค XRD และศึกษาความสามารถในการดูดซับไอออนของสารหนูด้วยเทคนิค ICP-OES โดยกำหนดสภาวะในการทดลองดังนี้ pH = 4, อุณหภูมิ Calcinations = 450 องศาเซลเซียส, เวลาในการดูดซับ = 48 ชั่วโมง และน้ำหนักของ LDH ต่อปริมาตรของสารละลายสารหนู = 0.01 g/10 mL ผลการทดลองพบว่าความเป็นผลึกของ LDH มีแนวโน้มลดลงเมื่อเปอร์เซ็นต์ของโลหะ 4+ เพิ่มมากขึ้นและความสามารถในการดูดซับไอออนของสารหนูมีแนวโน้มดังนี้ Mg/Fe/Zr-LDH > Mg/Fe/Ti-LDH > Mg/Fe/Si-LDH ซึ่ง Mg/Fe/Zr-LDH มีความสามารถในการดูดซับมากที่สุดเนื่องจากขนาดไอออนของ Zirconium (4+) มีขนาดใหญ่กว่าขนาดไอออนของ Iron (3+) ดังนั้นเมื่อไอออน Iron (3+) ถูกแทนที่ด้วยไอออน Zirconium (4+) ทำให้ความกว้างของชั้นภายในโครงสร้างของ LDH เพิ่มขึ้นทำให้ความสามารถในการดูดซับเพิ่มมากขึ้น นอกจากนี้กระบวนการดูดซับไอออนของสารหนูด้วยตัวดูดซับ LDH มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาแบบ Pseudo-second-order และแบบจำลองสมดุลในการดูดซับสอดคล้องกับแบบจำลองของ Freundlich

**คำสำคัญ:** Layer Double Hydroxide, Pseudo-second-order, Freundlich Model, Co-precipitation

**Title** : Preparation and modification of synthetic clays for removing arsenate ion

**Student names** : Mr.Kritsada Ruamrungrod ID 5333054023

**Advisor** : Dr. Nipaka Sukpirom

Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Academic year 2013

### Abstract

In this study, a new series of Layer Double Hydroxide (LDH) containing  $Zr^{4+}$ ,  $Si^{4+}$  and  $Ti^{4+}$  (0%, 3%, 6%, 9%, 12% and 15% by mole) in the layer has been synthesized by a Co-precipitation method for removal of arsenate ions. The structural characteristics of LDH were examined by XRD method. The ability for arsenic removal of prepared LDHs by ICP method. The XRD patterns of LDH showed that the crystallinity of the material decreased with increasing metal 4+ content. The adsorption capacity of arsenate ion on Mg/Fe/Zr-LDH with contact time = 48 hour, dosage = 0.01g/10 mL, calcination temperature = 450 °C and pH = 4, had the highest adsorption capacity because ion radii of zirconium (4+) is larger than that of iron ions (3+); therefore, the width of interlayer in LDH structure were expanded. Furthermore the adsorption of arsenate by LDH fit well with Freundlich Model and Pseudo second order kinetic model.

**Keyword:** Layer Double Hydroxide, Pseudo-second-order, Freundlich Model, Co-precipitation



## กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยและรายงานฉบับนี้สำเร็จด้วยดีเนื่องจากได้รับความอนุเคราะห์อย่างสูงจากท่านอาจารย์ที่ปรึกษาโครงการ อาจารย์ ดร. นิปกา สุขภิรมย์ ที่กรุณาให้การสนับสนุนสารเคมี ค่าวิเคราะห์ ความรู้ ข้อคิดเห็น และข้อเสนอแนะในด้านต่าง ๆ เกี่ยวกับงานวิจัย ทุกคำตักเตือนและคำชี้แนะเป็นประโยชน์อย่างยิ่งต่อนิสิตในโครงการ รวมทั้งยังได้ดูแลการทำงานวิจัยอย่างใกล้ชิดเป็นอย่างดีเสมอมา และขอขอบพระคุณ อาจารย์ ดร. พุทธิรักษา วรานุกุล และอาจารย์ ดร. นำพล อินสิน ที่ได้กรุณาสละเวลาเพื่อเป็นคณะกรรมการสอบในโครงการวิจัยนี้ และกรุณาตรวจสอบ แนะนำการแก้ไขโครงการวิจัยฉบับนี้จนสำเร็จเรียบร้อย ขอขอบคุณที่ ๆ และเพื่อน ๆ ในหน่วยปฏิบัติการวิจัยเคมีวัสดุ และการเร่งปฏิบัติการที่ให้ความช่วยเหลือ และกำลังใจเสมอมา

สุดท้ายนี้ผู้จัดทำขอขอบพระคุณภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ได้กรุณาเอื้อเฟื้อสถานที่ เครื่องมือ อุปกรณ์ และสารเคมีต่าง ๆ รวมทั้งได้มอบโอกาส และพิจารณาให้สนับสนุนในโครงการการเรียนการสอนเสริมประสบการณ์ปีงบประมาณ 2556 ซึ่งเป็นทุนส่วนหนึ่งที่ทำให้โครงการนี้สำเร็จได้ด้วยดี

ภาควิชาเคมี  
คณะวิทยาศาสตร์  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## สารบัญ

	หน้า
หัวข้อ	
บทคัดย่อ(ภาษาไทย)	ค
บทคัดย่อ(ภาษาอังกฤษ)	ง
กิตติกรรมประกาศ	จ
สารบัญตาราง	ฉ
สารบัญรูป	ญ
คำย่อ	ฎ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 สารหนู	
1.1.1 กลไกความเป็นพิษ	2
1.1.2 พิษเฉียบพลัน	2
1.1.3 พิษเรื้อรัง	3
1.1.4 ออกซีแอนไอออน	3
1.2 ที่มาและมูลเหตุจูงใจในการเสนอโครงการ	3
1.3 งานวิจัยเกี่ยวข้อง	4
1.4 วัตถุประสงค์ของโครงการ	6
1.5 ขอบเขตการวิจัย	6
1.6 ประโยชน์คาดว่าจะได้รับ	6
บทที่ 2 ทฤษฎี	7
2.1 ข้อมูลทั่วไปของ LDH	7
2.1.1 สูตรทั่วไปของหน่วยเซลล์ LDH	8

หัวข้อ	หน้า
2.1.2 โครงสร้าง LDH	8
2.2 เทคนิคการสังเคราะห์ LDH	9
2.3 การเผาสารแบบแคลไซน์	10
2.4 ปฏิกิริยาการ Reconstruction	10
2.5 การดูดซับ	11
2.5.1 ประเภทของการดูดซับ	11
2.6 แบบจำลองสมดุลการดูดซับ	12
2.6.1 แบบจำลองของ Langmuir	12
2.6.2 แบบจำลองของ Freundlich	13
2.7 แบบจำลองจลนพลศาสตร์	14
2.7.1 แบบจำลอง Pseudo-First Order	14
2.7.2 แบบจำลอง Pseudo-Second Order	15
2.8 การตรวจสอบลักษณะเฉพาะของตัวดูดซับ	16
2.8.1 เทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน	16
2.8.2 เทคนิค ICP-OES	18
บทที่ 3 วิธีการทดลอง	20
3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์	20
3.2 สารเคมี	21
3.3 การสังเคราะห์ตัวดูดซับ LDH	22
3.4 การวิเคราะห์ด้วยหลักการการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์	23
3.5 การศึกษาสมบัติการดูดซับไอออนของสารหนูแบบแบทช์	24
3.5.1 การเตรียมสารละลายมาตรฐาน	24
3.5.2 การศึกษาผลของการดูดซับด้วย LDH ชนิดต่าง ๆ	24
3.5.3 สูตรการคำนวณเปอร์เซ็นต์ในการดูดซับและความจุในการดูดซับ	25

หัวข้อ	หน้า
3.6 การศึกษาผลของเวลาในการดูดซับไอออนของสารหนู	25
3.7 การศึกษาผลความเข้มข้นต่าง ๆ ของสารละลายเริ่มต้น (Arsenic)	25
บทที่ 4 ผลการทดลองและการวิจารณ์ผล	26
4.1 การสังเคราะห์ LDH	26
4.2 การตรวจสอบลักษณะเฉพาะของ LDH	26
4.3 สมบัติในการดูดซับไอออนของสารหนูแบบแบทช์ (Batch)	31
4.4 ผลของเวลาในการดูดซับไอออนของสารหนู	33
4.5 ผลของความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายของสารหนู (Arsenic)	36
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ	39
5.1 สรุปผลการทดลอง	39
5.2 ข้อเสนอแนะ	40
เอกสารอ้างอิง	41
ประวัติผู้วิจัย	43
ภาคผนวก	44

ภาควิชาเคมี  
คณะวิทยาศาสตร์  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



## สารบัญตาราง

ตาราง	หน้า
ตารางที่ 4.1 Atomic ratio และ d-spacing ระนาบ (003) ของ LDH แต่ละชนิด	30
ตารางที่ 4.2 Atomic ratio และ d-spacing ระนาบ (110) ของ LDH แต่ละชนิด	30
ตารางที่ 4.3 ความจุในการดูดซับไอออนสารหนูของ Calcined-Mg/Fe/Ti-LDH	31
ตารางที่ 4.4 ความจุในการดูดซับไอออนสารหนูของ Calcined-Mg/Fe/Si-LDH	31
ตารางที่ 4.5 ความจุในการดูดซับไอออนสารหนูของ Calcined-Mg/Fe/Zr-LDH	32
ตารางที่ 4.6 Kinetic Parameter ของ Pseudo-first-order Model ของ Zr-15-LDH	35
ตารางที่ 4.7 Kinetic Parameter ของ Pseudo-second-order Model ของ Zr-15-LDH	35
ตารางที่ 4.8 Isotherm Parameter ของ Langmuir Model	38
ตารางที่ 4.9 Isotherm Parameter ของ Freundlich Model	38

ภาควิชาเคมี  
คณะวิทยาศาสตร์  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## สารบัญรูปและภาพประกอบ

รูป	หน้า
รูปที่ 2.1 โครงสร้างของ LDH และ หน่วยย่อยของ LDH (Octahedral Unit)	9
รูปที่ 2.2 แผนผังแสดงการเกิด Reconstruction	11
รูปที่ 2.3 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์	17
รูปที่ 2.4 เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์	17
รูปที่ 2.5 การเกิดสนามแม่เหล็กภายในท่อควอดตซ์	19
รูปที่ 2.6 ภาพรวม ของ ICP	19
รูปที่ 3.1 สารละลายต่างๆ ในการสังเคราะห์ LDH	22
รูปที่ 3.2 แผนผังการสังเคราะห์ LDH	23
รูปที่ 4.1 XRD Pattern ของ Ti-M-LDH	27
รูปที่ 4.2 XRD Pattern ของ Zr-M-LDH	27
รูปที่ 4.3 XRD Pattern ของ Si-M-LDH	28
รูปที่ 4.4 ความจุในการดูดซับไอออนของสารหนูของ LDH ทั้ง 3 ชนิด	32

ภาควิชาเคมี  
คณะวิทยาศาสตร์  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## สัญลักษณ์และคำย่อ

LDH	Layer Double Hydroxide
BET	Brinier-Emmett-Teller
XRD	X-ray diffraction
SEM	Scanning electron microscopy
ICP-OES	Inductive coupled plasma optical emission spectroscopy
TGA	Thermal gravimetric analysis
$q_{e, \text{Exp}}$	Adsorption capacity at equilibrium (experiment)
$q_{e, \text{Cal}}$	Adsorption capacity at equilibrium (calculated)

ภาควิชาเคมี  
คณะวิทยาศาสตร์  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## บทที่ 1

### บทนำ

#### 1.1 สารหนู (Arsenic, As)<sup>[1]</sup>

สารหนูที่พบในธรรมชาตินั้นมีหลากหลายรูปแบบ อาจจะมีอยู่ในรูปของธาตุบริสุทธิ์ สารประกอบเกลืออนินทรีย์ของสารหนูและสารประกอบอินทรีย์ของสารหนู นอกจากนี้ความเป็นพิษของสารหนูขึ้นอยู่กับเลขออกซิเดชันของสารหนู ส่วนใหญ่เลขออกซิเดชันของสารหนูที่พบในธรรมชาติมี 2 แบบคือ เลขออกซิเดชัน +3 และเลขออกซิเดชัน +5 โดยสารหนูที่มีเลขออกซิเดชัน +3 จะมีความเป็นพิษที่สูงกว่าสารหนูที่มีเลขออกซิเดชัน +5 ซึ่งสารหนูที่มีเลขออกซิเดชัน +3 จะสามารถละลายได้ดีในไขมันและดูดซึมผ่านผิวหนังได้ส่วนสารหนูที่มีเลขออกซิเดชัน +5 จะมีความเป็นพิษน้อยกว่าเนื่องจากความสามารถในการละลายต่ำและเมื่อเข้าสู่ร่างกายจะถูกเปลี่ยนเป็นสารหนูเลขออกซิเดชัน +3

ในสิ่งแวดล้อมการปนเปื้อนของสารหนูอยู่ในรูปของเกลืออนินทรีย์ที่ได้จากอุตสาหกรรมเหมืองแร่ทำให้เกิดการปนเปื้อนของสารหนูสู่สิ่งแวดล้อมต่าง ๆ เช่น แหล่งน้ำที่เป็นแหล่งอุปโภคบริโภคของสิ่งมีชีวิต สะสมอยู่ในดิน ตะกอน ตลอดจนตกค้างไปตามห่วงโซ่อาหารของมนุษย์ส่งผลให้มนุษย์รับประทานพืชผักและผลไม้ที่มีการปนเปื้อนสารกำจัดศัตรูพืชที่มีส่วนผสมของสารหนูหรืออาจปนเปื้อนในอาหารสัตว์ประเภทหมูและไก่ แต่สำหรับสารหนูที่พบในอาหารทะเลจะไม่เป็นพิษต่อร่างกายมนุษย์

ในทางอุตสาหกรรมการปนเปื้อนของสารหนูจะพบในอุตสาหกรรมเหมืองแร่ อุตสาหกรรมถลุงแร่และงานหลอมโลหะ อุตสาหกรรมการผลิตสารเคมีกำจัดศัตรูพืช นอกจากนี้ยังมีการใช้สารหนูในอุตสาหกรรมแก้ว การผลิตอัลลอยด์และแบตเตอรี่ ใช้ในการฟอกหนัง สารถนอมไม้และรักษาเนื้อไม้ ส่วนสารหนูในรูปของก๊าซเรียกว่า ก๊าซอาร์ซีน (Arsine) จะนิยมนำไปใช้ในอุตสาหกรรมประเภทชิ้นส่วนอิเล็กทรอนิกส์ต่าง ๆ เช่น แผงวงจรไฟฟ้า ไดโอดทรานซิสเตอร์ และมอดูเลเตอร์ เป็นต้น



### 1.1.1 กลไกความเป็นพิษ<sup>[1]</sup>

สารประกอบของสารหนูที่มีเลขออกซิเดชัน +3 เมื่อเกิดการรวมตัวทางเคมีกันระหว่างหมู่ซัลไฮดริล (Sulfhydryl Group) ของโปรตีนกับกลูตาไธโอน (Glutathione) และซิสเทอีน (Cysteine) ในเซลล์ ส่งผลทำให้ระบบออกซิเดชัน-รีดักชันและกระบวนการเมแทบอลิซึมของเซลล์เปลี่ยนแปลงไปจนทำให้เซลล์ไม่สามารถทำหน้าที่ได้ตามปกติจึงทำให้เกิดการเจ็บป่วยขึ้น สำหรับสารหนูที่อยู่ในรูปของก๊าซที่เรียกว่า ก๊าซอาร์ซีน พบว่ามีการเกิดไกลโคไลซิส (Glycolysis) ในกระบวนการเมแทบอลิซึมของคาร์โบไฮเดรต (Carbohydrate Metabolism) โดยไอออนของสารหนูจะไปขัดขวางการทำงานของเอนไซม์ไพรูเวตดีไฮโดรจีเนส (Pyruvate Dehydrogenase) ซักซิเนตไฮโดรจีเนส (Succinate Hydrogenase) และเฮกโซไคเนส (Hexokinase) เป็นต้น นอกจากนี้ความเป็นพิษอีกอย่างหนึ่งคือ ก๊าซอาร์ซีนสามารถรวมตัวกับฮีโมโกลบิน (Hemoglobin) แล้วเกิดการออกซิเดชันส่งผลทำให้เม็ดเลือดแดงแตก (Hemolysis) และยังมีผลตามมาคือทำลายเซลล์ต่าง ๆ ในร่างกายกลไกความเป็นพิษของสารหนูต่อร่างกายที่เกิดขึ้นจะมีลักษณะเช่นเดียวกับโลหะมีพิษอื่นชนิดอื่น ๆ เช่น ตะกั่ว ปรอท และแคดเมียม เป็นต้น โดยจะรวมกับสารหมู่ซัลไฮดริล (Sulfhydryl Group) ในของโมเลกุลพอลิเพปไทด์ (Polypeptides), เอนไซม์ (Enzymes), กรดไลโปอิก (Lipoic Acid), โคเอนไซม์ เอ (Coenzyme A), ซิสเทอีน (Cysteine), และกลูตาไธโอน (Gultathione) ได้อย่างดี

### 1.1.2 พิษเฉียบพลัน<sup>[1]</sup>

เมื่อได้รับสารหนูที่มีเลขออกซิเดชัน +3 และ +5 ผ่านทางผิวหนัง หายใจ ตา และการกินเข้าไปจะปรากฏอาการระคายเคืองในบริเวณต่าง ๆ ที่สัมผัสในเบื้องต้นหรืออาจมีอาการไอ เจ็บคอ คลื่นไส้ อาเจียน การกัดกร่อน นอกจากนี้ยังเกิดพิษแบบ Systemic ได้ด้วย

ความเป็นพิษแบบ Systemic คือ อาการกล้ามเนื้อเป็นตะคริวผิวหนังเย็นขึ้นมีอาการสูญเสียน้ำและเกลือแร่หรืออาจถึงขั้นช็อกได้ เมื่อตรวจคลื่นไฟฟ้าหัวใจจะพบลักษณะหัวใจเต้นเร็ว (Ventricular Fibrillation) ในผู้ป่วยที่เป็นอย่างรุนแรงอาจเสียชีวิตได้ภายใน 24 ชั่วโมง แต่สำหรับผู้ป่วยที่สามารถรอดมาได้อาจมีความผิดปกติของเส้นประสาทส่วนปลาย (Delayed Peripheral Neuropathy) โดยมีลักษณะชาส่วนปลายตามแขนและขา (Symmetric Distal Sensory loss) มักเกิดกับส่วนขามากกว่าแขน

เมื่อสัมผัสก๊าซอาร์ซีน (Arsine) จะมีอาการปวดศีรษะ คลื่นไส้ แน่นหน้าอกหรืออาจทำให้เลือดแดงแตก (Intravascular Hemolysis) อาจมีปัสสาวะเป็นเลือด (Hematuria) และพบภาวะไตวายอย่างเฉียบพลันหากมีลักษณะครบ 3 อาการ ได้แก่ ปวดท้อง ดีซ่าน และปัสสาวะออกน้อยจะเป็นตัวบ่งชี้ถึงการสัมผัสก๊าซอาร์ซีนมากขึ้น โดยก๊าซอาร์ซีนในระดับความเข้มข้นเพียง 10 ppm สามารถทำให้เกิดอาการโคม่าและเสียชีวิตได้

### 1.1.3 พิษเรื้อรัง<sup>[1]</sup>

เมื่อได้รับสารหนูเป็นเวลานานจะเกิดพิษเรื้อรังซึ่งจะมีอาการที่พบบ่อย คือ ผลต่อระบบผิวหนังจะทำให้ผิวหนังมีลักษณะหนาแข็งในบริเวณฝ่ามือและฝ่าเท้า สำหรับผลต่อระบบประสาทจะทำให้เกิดอาการชาจากความผิดปกติของเส้นประสาทและอาจมีอาการกล้ามเนื้ออ่อนแรงร่วมด้วยและผลต่อระบบอื่น ๆ ได้แก่ ตับโต ดีซ่าน ไตวายและอาจทำให้กล้ามเนื้อหัวใจอักเสบ (Myocarditis) มีผลต่อระบบโลหิต นอกจากนี้ยังทำให้หลอดเลือดส่วนปลายหดตัว (Vasospasm) และเนื้อตาย (Gangrene) นอกจากนี้สารหนูยังมีคุณสมบัติเป็นสารก่อกลายพันธุ์ และก่อมะเร็งผิวหนัง มะเร็งปอด มะเร็งเม็ดเลือดขาว (Leukemia) มะเร็งต่อมน้ำเหลือง (Lymphoma) และคุณสมบัติสามารถผ่านรกได้ทำให้เกิดผลต่อทารกในครรภ์ เช่น ทารกมีภาวะน้ำหนักแรกคลอดน้อยหรือเกิดความผิดปกติในครรภ์ได้ (Congenital Abnormalities)

### 1.1.4 ออกซิแอนไอออน<sup>[2]</sup>

ในธรรมชาติสารหนูจะอยู่ในรูปของแอนไอออนที่มีโมเลกุลของออกซิเจนเป็นองค์ประกอบบางครั้งเรียกว่า ออกซิแอนไอออน (Oxyanions) โดยในช่วง pH ที่แตกต่างกันยังส่งผลให้รูปแบบของออกซิแอนไอออนมีความแตกต่างกันด้วย คือ ในช่วง pH 3-6 จะอยู่ในรูป  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  ในช่วง pH 8-10 จะอยู่ในรูป  $\text{HASO}_4^{2-}$  และถ้าอยู่ในช่วง pH มากกว่า 12 จะอยู่ในรูปของ  $\text{AsO}_4^{3-}$

## 1.2 ที่มาและมูลเหตุจูงใจในการเสนอโครงการ

จากวิถีการใช้ชีวิตของคนส่วนใหญ่ในปัจจุบันต้องทำงานแข่งขันกับเวลาเผชิญกับความเครียดในชีวิตประจำวันในหลากหลายรูปแบบทั้งการทำงาน สภาพครอบครัว เศรษฐกิจ สังคม และการเมืองรวมถึงยังต้องประสบกับมลภาวะที่เป็นพิษส่งผลเสียต่อสุขภาพและจิตใจ ทั้งสภาพอากาศ อาหารการกินล้วนแล้วจะส่งผลร้ายต่อสุขภาพของมนุษย์โดยสารจำพวกโลหะหนักเช่น ปรอท ตะกั่ว สารหนู และแคดเมียม เป็นต้น มนุษย์เราอาจมองว่าเป็นเรื่องที่ไกลตัวจึงมองข้ามถึงพิษภัยและผลกระทบที่อาจจะเกิดขึ้นได้ในบรรดาสารจำพวกโลหะหนักเหล่านี้สามารถเข้าสู่ร่างกายโดยไม่รู้ตัวจากสิ่งแวดล้อม เช่น ดิน น้ำ อากาศอาหาร เครื่องสำอาง หรือจากข้าวของเครื่องใช้ภายในครัวเรือน การปนเปื้อนจากธรรมชาติ กระบวนการผลิต วัตถุพิษ และสารเคมีถูกปล่อยออกมาจากโรงงานอุตสาหกรรมประเภทต่าง ๆ และในการศึกษาครั้งนี้สนใจศึกษาการกำจัดสารหนู (Arsenic)

เทคนิคที่ใช้ในการกำจัดโลหะหนักมีด้วยกัน 4 เทคนิคหลัก ๆ คือ เทคนิคการตกตะกอน เทคนิคการดูดซับ เทคนิคการสกัด และเทคนิคการแลกเปลี่ยนไอออนบนของแข็งซึ่งเทคนิคการดูดซับและเทคนิคการแลกเปลี่ยนไอออนบนของแข็งเป็นเทคนิคที่ได้รับความนิยมในปัจจุบัน ข้อดีของเทคนิคการแลกเปลี่ยนไอออนบนของแข็งคือเป็นเทคนิคที่ไม่ทำให้โครงสร้างของตัวดูดซับเกิดการเปลี่ยนแปลง ดังนั้นในการศึกษาวิจัยครั้งนี้จึงได้นำเอาเทคนิคการแลกเปลี่ยนไอออนบนของแข็งมาใช้ในกำจัดไอออนของสารหนูโดยตัวดูดซับ (Adsorbent) ที่ใช้ในการดูดซับไอออนสารหนูสำหรับในงานวิจัยครั้งนี้ คือ LDH (Layer Double Hydroxide)

LDH เป็นตัวดูดซับที่หาได้ง่ายราคาถูก เป็นวัสดุสังเคราะห์ และยังมีพื้นที่ผิวและความจุในการดูดซับที่สูงโดยที่ LDH ที่ได้สังเคราะห์ประกอบด้วยโลหะ 2+, 3+ และ 4+ ตามลำดับ ซึ่งความแตกต่างในการวิจัยครั้งนี้ นอกเหนือจากงานวิจัยอื่น ๆ คือ การแทนที่โลหะ 4+ (Zirconium, Silicon, Titanium) เข้าไปในโครงสร้าง LDH เพื่อเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพในการดูดซับไอออนของสารหนูโดยปัจจัยที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพ เช่น อัตราส่วนโมลของโลหะการแข่งขันกันระหว่างชนิดของแอนไอออนสภาวะในกรดหรือเบส และอุณหภูมิ เป็นต้น เทคนิคที่ใช้ในการสังเคราะห์ LDH มีหลากหลายเทคนิค เช่น Co-precipitation, Urea Method และ Hydrothermal เป็นต้น สำหรับการสังเคราะห์ LDH ในการวิจัยครั้งนี้เทคนิค Co-precipitation เป็นเทคนิคที่ถูกเลือกมาใช้ในการสังเคราะห์ LDH เนื่องจากเป็นเทคนิคที่ง่ายในการทำการสังเคราะห์อีกทั้งยังเป็นเทคนิคที่นิยมใช้กันอย่างแพร่หลาย

ดังนั้นในการงานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นศึกษาการสังเคราะห์ LDH และศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการดูดซับไอออนของสารหนูโดยการแทนที่โลหะ 4+ (Zirconium, Silicon และ Titanium) เข้าไปในโครงสร้างของ LDH

### 1.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในงานวิจัยครั้งนี้ศึกษาเกี่ยวกับการสังเคราะห์ LDH และศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการดูดซับไอออนพิษ (สารหนู)

ในปี ค.ศ 1998 Velu และคณะ<sup>[3]</sup> ได้ศึกษาถึงการสังเคราะห์ LDH โดยมีการแทนที่ Zirconium ลงไปโดยใช้เทคนิค Co-Precipitation และมีการควบคุม pH ให้คงที่และอาศัยเทคนิคต่าง ๆ เช่น Powder X-ray Diffraction (PXRD), Chemical Analysis, FT-IR, UV-Visible Diffuse Reflectance (UV-Vis DR) และ Thermal gravimetric analysis (TGA) ในการยืนยันเอกลักษณ์โครงสร้างของ LDH ที่มีการเพิ่ม Zirconium ลงไป จากเทคนิค PXRD พบว่าความเป็นผลึกของ LDH จะลดลงเมื่อมีเปอร์เซ็นต์ของ Zirconium มากขึ้นและผลจาก



UV-Vis DR พบว่าการกระจายตัวของ Zirconium จะมีการกระจายใน Uncalcined-LDH ได้ดีกว่าใน Calcined-LDH และเมื่อ Calcination ที่อุณหภูมิสูงกว่า 1000 เคลวินจะได้เป็นสารผสมของ MgO, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> และ ZrO<sub>2</sub>

ในปี ค.ศ. 2009 Turk และคณะ<sup>[4]</sup> ในงานศึกษาถึงประสิทธิภาพในการดูดซับอาร์เซนเนตจากสารละลาย โดยในงานศึกษานี้ได้ทำการสังเคราะห์ Hydrotalcite (FeHT) ซึ่งเป็น LDH ชนิดหนึ่งมีสูตรทางเคมีดังนี้  $[Mg(II)_6Fe(III)_2(OH)_{16}]^{2+}[(CO_3)_yH_2O]^{2-}$  สังเคราะห์โดยเทคนิค Co-precipitation นอกจากนี้ยังพิสูจน์และวิเคราะห์เอกลักษณ์โครงสร้างของผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิค XRD อิทธิพลของ pH ของสารละลาย, ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายอาร์เซนเนต, และความเข้มข้นของตัวดูดซับนำไปสู่ผลทางด้านจลนพลศาสตร์ ซึ่งแบบจำลอง pseudo-first-order และ pseudo-second-order นำมาใช้ในการอธิบายผลทางด้านจลนพลศาสตร์ โดยในงานวิจัยนี้สอดคล้องกับ pseudo-second-order มากกว่า pseudo-first-order และแบบจำลองของ Langmuir และ Freundlich นำมาใช้อธิบายเกี่ยวกับสมดุลในการดูดซับ ผลการทดลองจากงานวิจัยนี้พบว่า FeHT (Hydrotalcite) มีประสิทธิภาพในการกำจัดไอออนอาร์เซนเนต กล่าวคือ ทำให้ความเข้มข้นของสารละลายอาร์เซนเนตลดลงจาก 330 ไมโครกรัม/ลิตร เหลือเพียง 10 ไมโครกรัม/ลิตร

ในปี ค.ศ. 2010 Grover และคณะ<sup>[5]</sup> ได้ศึกษาถึงประสิทธิภาพในการสังเคราะห์ LDH เพื่อจับไอออนของสารหนูและสังเคราะห์ LDH 2 ชนิด คือ Hydrotalcite และ Hydrocalumite โดยเทคนิค Co-precipitation ที่อุณหภูมิห้องและที่อุณหภูมิสูงขึ้น อีกทั้งยังศึกษาถึงการแข่งขันของไอออนภายในชั้นของ LDH จากการทดลองพบว่า จุดอิ่มตัวของ การแลกเปลี่ยนแอนไอออนอยู่ในช่วง 8-16 ชั่วโมง เมื่อมีหมู่ฟังก์ชันในเตรตอยู่ใน Hydrotalcite และ Hydrocalumite จะส่งผลทำให้มีประสิทธิภาพสูงถึง 100 เปอร์เซ็นต์ และถ้ามีหมู่ฟังก์ชันคาร์บอเนตและคลอไรด์จะทำให้ประสิทธิภาพจะลดลงอยู่ในช่วง 50-80 เปอร์เซ็นต์และจากข้อสรุปพบว่า Hydrotalcite มีกลไกแบบ Topotatic สำหรับ Hydrocalumite มีกลไกแบบ Recrystallization และปัจจัยที่ส่งผลให้ประสิทธิภาพในการจับไอออนสารหนูลดลง คือ อุณหภูมิสูงและการแข่งขันกันของแอนไอออนบางชนิด เช่น ซัลเฟตและคาร์บอเนต เป็นต้น

ในปี ค.ศ. 2013 Kang และคณะ<sup>[6]</sup> ได้รายงานการศึกษาถึงความสามารถและกลไกของ MgFe-LDH ในการดูดซับฟลูออไรด์และอาร์เซนเนตในน้ำตัวอย่างพบว่า จากการสังเคราะห์ MgFe-LDH โดยเทคนิค Co-precipitation และทำการทดลองแบบแบตช์ มีการควบคุมสภาวะในการทดลองดังนี้ อัตราส่วนจำนวนโมลของ  $M^{2+}/M^{3+}$ , อุณหภูมิในการ Calcinations, ความเข้มข้นเริ่มต้นของแอนไอออน, pH และเวลาในการเขย่าสำหรับสภาวะที่ส่งผลให้ประสิทธิภาพในการดูดซับฟลูออไรด์และอาร์เซนเนตสูงที่สุดถึง 50.91 และ 50.24 mg/g ตามลำดับ



คือ อัตราส่วนของ  $M^{2+}/M^{3+}$  เท่ากับ 5, pH = 7 และอุณหภูมิ Calcinations 400 องศาเซลเซียส ต่อมา นำผลที่ได้มาทำ Langmuir Isotherm และ Pseudo-Second-Order Kinetic อีกทั้งยังพิสูจน์เอกลักษณ์โครงสร้างของ LDH ด้วยหลายเทคนิค เช่น BET, SEM, XRD, FT-IR และ XPS เป็นต้น สุดท้ายถึงกลไกในการดูดซับที่พื้นผิวและการแลกเปลี่ยนไอออน

#### 1.4 วัตถุประสงค์ของโครงการ

1. เพื่อสังเคราะห์ LDH ชนิดใหม่โดยแทนที่โลหะที่มีประจุ 4+ ลงไปในโครงสร้างคือ Zirconium, Silicon และ Titanium ตามลำดับ
2. ศึกษาความสามารถในการดูดซับไอออนของสารหนูโดยเปรียบเทียบระหว่าง LDH ที่มีการแทนที่ของโลหะ Zirconium, Silicon และ Titanium ตามลำดับ

#### 1.5 ขอบเขตของการวิจัย

ในการสังเคราะห์ LDH สำหรับงานวิจัยครั้งนี้ใช้เทคนิค Co-Precipitation โดยกำหนดสภาวะในการทดลองดังนี้ อุณหภูมิในการเผา LDH (Calcinations) คือ 500 องศาเซลเซียส, เวลาในการเผา LDH คือ 4 ชั่วโมง และเวลาในการตกตะกอนของ LDH คือ 24 ชั่วโมง

สำหรับการศึกษาผลในเชิงความสามารถในการดูดซับไอออนของสารหนูได้ศึกษาสมบัติการดูดซับไอออนของสารหนูแบบแบทช์ ศึกษาผลของเวลาในการดูดซับไอออนของสารหนู (Kinetic Adsorption) ศึกษาผลของความเข้มข้นของสารละลายสารหนู (Adsorption Isotherm) โดยกำหนดสภาวะในการทดลองดังนี้ pH ของสารละลายสารหนูคือ 4 และน้ำหนักของ LDH ต่อสารละลายของสารหนูคือ 0.01 กรัม/มิลลิลิตร

#### 1.6 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

จากการทำวิจัยในครั้งนี้ได้สังเคราะห์ตัวดูดซับไอออนของสารหนูชนิดใหม่ขึ้นมาและได้ศึกษาผลของสภาวะต่าง ๆ ที่ส่งผลให้ตัวดูดซับที่สังเคราะห์ขึ้นมีความสามารถในการดูดซับไอออนของสารหนูมากที่สุด

## บทที่ 2

### ทฤษฎี

#### 2.1 ข้อมูลทั่วไปของ LDH<sup>[7]</sup>

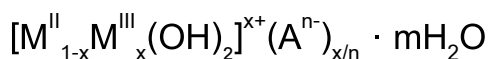
LDH นั้นในหนังสือบางตำราอาจจะเรียกว่า “Anionic Clays” หรือ “Hydrotalcite-Like Compound” เป็นวัสดุสังเคราะห์ที่สามารถพบได้ในหลายรูปแบบขึ้นกับชนิดของโลหะและจะมีชื่อเรียกที่แตกต่างกันออกไป เช่น Hydrotalcite (Mg-Al LDH), Pyroaurite (Mg-Fe LDH), Takovite (Ni-Al LDH) เป็นต้น ลักษณะโครงสร้างพื้นฐานของ LDH จะประกอบด้วยชั้นของประจุบวก (ชั้นของโลหะ) และถูกแทรกด้วยชั้นของประจุลบ (โมเลกุลของแอนไอออนหรือโมเลกุลของน้ำ) เรียงต่อสลับกันเป็นชั้น ๆ ระหว่างชั้นของประจุบวกกับชั้นของประจุลบและด้วยแรงพันธะในบริเวณระหว่างชั้นของประจุบวกกับชั้นของประจุลบ (Interlayer) สร้างพันธะด้วยแรงอ่อน ๆ ส่งผลให้พฤติกรรมของแอนไอออนที่ส่วนใหญ่จะเป็นสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ถูกยึดอยู่ในบริเวณ Interlayer ได้ดี นอกจากนี้ด้วยคุณสมบัติที่ดีของ LDH กล่าวคือ เป็นตัวดูดซับที่มีพื้นที่ผิวมาก มีความสามารถในการแลกเปลี่ยนแอนไอออนได้ดีกว่าตัวดูดซับชนิดอื่น ๆ และมีเสถียรภาพที่ดี ณ อุณหภูมิสูง ๆ ด้วยคุณสมบัติดังกล่าวจึงทำให้ LDH ถูกนำไปใช้ประโยชน์ในหลากหลายสาขา เช่น นำไปประยุกต์ใช้ในการสังเคราะห์คะตะลิสต์, ปฏิกิริยาเคมีแสง (Photochemistry), เคมีไฟฟ้า (Electrochemistry) และปฏิกิริยาการเตรียมพอลิเมอร์ (Polymerization) เป็นต้น

ภาควิชาเคมี

คณะวิทยาศาสตร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

### 2.1.1 สูตรทั่วไปของหน่วยเซลล์ LDH คือ<sup>[8]</sup>



เมื่อ	M(II)	คือ โลหะ (เลขออกซิเดชัน +2)
	M(III)	คือ โลหะ (เลขออกซิเดชัน +3)
	A	คือ ชนิดของแอนไอออน
	x	คือ ประจุสุทธิใน Interlayer
	n	คือ ประจุลบบนแอนไอออน
	m	คือ จำนวนโมเลกุลของน้ำ

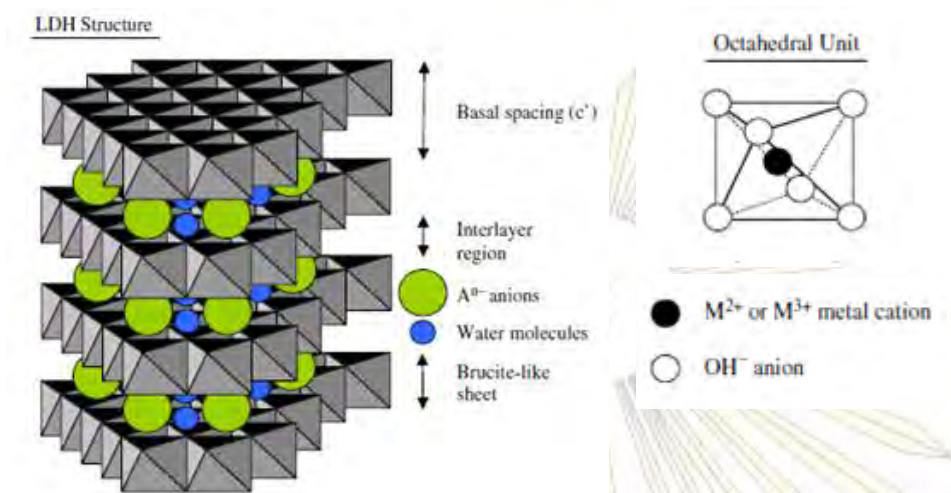
### 2.1.2 โครงสร้างของ LDH<sup>[7]</sup>

โครงสร้างของ LDH ถือว่าเป็นโครงสร้างในระดับอนุภาคนาโนมีลักษณะโครงสร้างของชั้นประจุบวก จะมี  $Mg(OH)_2$  ซึ่งในบางตำราจะเรียกว่า Brucite โดยหน่วยย่อย (Unit Cell) ของ LDH ประกอบด้วยฟังก์ชันไฮดรอกซิล ( $OH^-$ ) และอะตอมของโลหะประจุ 2+ (Divalent) หรืออะตอมของโลหะ 3+ (Trivalent) สร้างพันธะกันเป็นรูปทรงแปดหน้า (Octahedral) โดยอะตอมของโลหะประจุ 2+ และโลหะของประจุ 3+ อยู่ในตำแหน่งตรงกลางล้อมรอบด้วยหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลที่มุมทั้งหกของรูปทรงแปดหน้า โดยโครงสร้างทรงแปดหน้า (Octahedral) นี้เชื่อมต่อกันที่มุมทำให้เกิดเป็นรูปร่างลักษณะเป็นแผ่น (Sheet) ซึ่งเป็นลักษณะแผ่นของประจุบวกโดยบนแผ่นจะเกิดเป็นประจุบวกสุทธิและจะถูกแทรกด้วยชั้นของประจุลบ ซึ่งชั้นของประจุลบจะประกอบด้วยโมเลกุลของแอนไอออนและโมเลกุลของน้ำในบริเวณชั้นของประจุลบจะเรียกว่า Interlayer Region และเรียกชั้นของประจุบวกว่า Brucite-Like Sheet โดยชั้นของประจุบวกและชั้นของประจุลบจะเรียงตัวสลับกันเกิดเป็นโครงสร้างที่เป็นชั้น ๆ ขนาดใหญ่

โครงสร้างของ LDH ประกอบด้วยอะตอมของโลหะ 2+ ( $Mg^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  และ  $Co^{2+}$  และอะตอมของโลหะ 3+ ( $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ti^{3+}$ ) ทำให้สามารถพบ LDH มากมายหลายชนิดในบางงานวิจัยพบว่ามีกรณีการแทนที่อะตอมของโลหะ 4+ ( $Zr^{4+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Si^{4+}$ ) อีกด้วย

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย





รูปที่ 2.1 ลักษณะโครงสร้างของ LDH (ซ้าย) และ หน่วยย่อยของ LDH (Octahedral Unit) (ขวา)[7]

## 2.2 เทคนิคสังเคราะห์ LDH<sup>[7]</sup>

ด้วยคุณสมบัติที่ดีของ LDH จึงถูกนำไปประยุกต์ใช้ในการศึกษาในหลายสาขาวิชาแต่สำหรับในงานวิจัยครั้งนี้ได้นำ LDH มาประยุกต์ใช้เป็นตัวดูดซับไอออนของสารหนูสำหรับเทคนิคหลัก ๆ ในการสังเคราะห์ตัวดูดซับ LDH มี 3 เทคนิคดังต่อไปนี้

1. การตกตะกอนร่วม (Co-precipitation Method) เป็นเทคนิคที่ใช้ในการสังเคราะห์ LDH สำหรับงานวิจัยนี้
2. Hydrothermal Method
3. Urea Method

### เทคนิคการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation)

เทคนิคการตกตะกอนร่วมเป็นเทคนิคที่ง่ายและสะดวกในการสังเคราะห์เนื่องจากไม่ต้องควบคุมสภาวะต่างๆ ขณะทำการทดลองมากนัก จึงทำให้เป็นเทคนิคที่นิยมใช้กันอย่างแพร่หลาย การตกตะกอนทางเคมี คือ การทำให้ไอออนของสารที่ละลายอยู่ในตัวทำละลายแยกออกจากสารละลายโดยการเติมสารเคมีอย่างช้า ๆ ในปริมาณที่เหมาะสมเรียกว่า Precipitant ส่งผลให้ความสามารถในการละลายของระบบลดลงทำให้เกิดตกตะกอน โดยกลไกการตกตะกอนประกอบด้วย 2 กลไกหลัก คือ การเกิดนิวเคลียสและการเติบโต

กลไกการเกิดนิวเคลียสเป็นขั้นที่นิวเคลียสของอนุภาคที่เล็กที่สุดของตะกอนซึ่งจะเกิดขึ้นเองตามในสารละลายที่อยู่ในสภาวะอิ่มตัวด้วยโดยเกิดจากจำนวนไอออนที่น้อยที่สุดรวมกันเกิดเป็นอนุภาคที่เล็กและมี



ลักษณะเป็นของแข็ง ส่วนในชั้นการเติบโตจะเกี่ยวข้องกับการเติบโตของผลึกหลังจากที่เกิดอนุภาคที่เล็กที่สุดแล้ว และอนุภาคเล็กจะเกิดการกลุ่มกลุ่มเกิดเป็นอนุภาคที่มีขนาดใหญ่ขึ้นจากนิวเคลียสมาเป็นอนุภาคคอลลอยด์ ซึ่งจะเกิดการรวมตัวกันเป็นอนุภาคที่ใหญ่และเกิดการแยกตัวออกจากสารละลายในที่สุด

เทคนิคตกตะกอนร่วมนั้นเริ่มจากการผสมสารละลายของพวกโลหะที่เป็นเกลือกับสารช่วยให้ตกตะกอน (Precipitation) ในระหว่างการตกตะกอนร่วมนั้นลักษณะของการตกตะกอนมีด้วยกัน 2 รูปแบบคือ การตกตะกอนร่วมแท้ เป็นการตกตะกอนของสารผสมระหว่างโลหะของสารตั้งต้นที่เป็นไปตามหลักของปริมาณสัมพันธ์เคมีและการตกตะกอนร่วมที่มีการจับก้อนในเวลาเดียวกันเป็นการตกตะกอนที่เกิดจากการจับก้อนกันของตะกอนต่างชนิดกัน การตกตะกอนนั้นจะเกิดในรูปแบบใดนั้นขึ้นอยู่กับคุณสมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์ของสารละลายที่ใช้

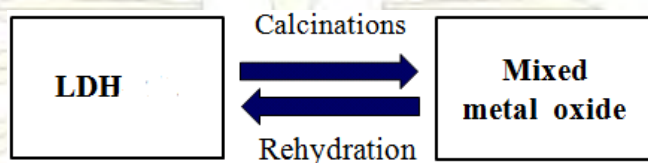
### 2.3 การเผาสารแบบแคลไซน์ (Calcination)<sup>[9]</sup>

การเผาสารแบบแคลไซน์หรืออาจจะเรียกว่า Calcinations คือ กระบวนการที่ให้ความร้อนแก่สารในปริมาณสูงโดยอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาจะอยู่ในช่วง 500 – 1000 องศาเซลเซียส ส่งผลให้เกิดการระเหยและการหลุดออกของโมเลกุลน้ำและโมเลกุลของแอนไอออนในบริเวณ Interlayer ภายในโครงสร้างของ LDH ทำให้โครงสร้างของ LDH เกิดการเปลี่ยนแปลงในที่สุด นอกจากนี้การเผาสารแบบแคลไซน์ยังส่งผลต่อประสิทธิภาพในการดูดซับไอออนของสารหนูอีกด้วย

### 2.4 ปฏิกิริยาการ Reconstruction<sup>[10]</sup>

ปฏิกิริยาการ Reconstruction เป็นปฏิกิริยาการหนึ่งหนึ่งของ LDH คือ กระบวนการที่มีความเกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของ LDH กล่าวคือ โดยเมื่อนำ Uncalcined-LDH ไปผ่านกระบวนการเผาแบบแคลไซน์ (Calcinations) ผลที่ได้คือ สารผสมของออกไซด์ของโลหะ เช่น แมกนีเซียมออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ หรือออกไซด์ของโลหะชนิดอื่น ๆ เป็นต้น และเรียกสารที่ผ่านการ Calcinations ว่า Calcined-LDH ภายในโครงสร้างของ Calcined-LDH จะไม่ปรากฏโมเลกุลของน้ำและคาร์บอนेटอยู่ในโครงสร้าง ทำให้โครงสร้างของ Calcined-LDH จะเกิดการจัดเรียงตัวกันอย่างไม่เป็นระเบียบ ซึ่งจะแตกต่างจากการจัดเรียงตัวของ Uncalcined-LDH ที่จะมีความเป็นระเบียบต่อมาเมื่อนำสารผสมของออกไซด์ของโลหะ (Calcined-LDH) มาละลายในน้ำ (Rehydration) โมเลกุลของน้ำจะแทรกเข้าไปในโครงสร้างของ LDH ทำให้เกิดการฟอร์มโครงสร้างกลับมาเป็น LDH อีกครั้งหนึ่ง และมีความเป็นระเบียบมากขึ้น นอกจากนี้ Calcined-LDH จะให้ค่าความจุในการดูดซับสารที่มากกว่า Uncalcined-LDH เนื่องจากหลังจากที่สารผ่านกระบวนการ Calcination จะไม่ปรากฏคาร์บอนेट ซึ่งคาร์บอนेट

จะมีความสามารถในการยึดติดภายในโครงสร้างของ LDH ได้อย่างดี<sup>[15]</sup> ทำให้เมื่อมีคาร์บอนอยู่ภายในโครงสร้างของ LDH จะส่งผลให้เกิดการแลกเปลี่ยนระหว่างแอนไอออนกับไอออนของสารหนูได้ไม่ดีทำให้ความสามารถในการดูดซับไอออนของสารหนูลดลง



รูปที่ 2.2 แผนผังแสดงการเกิด Reconstruction

## 2.5 การดูดซับ (Adsorption)<sup>[11]</sup>

การดูดซับ (Adsorption) หมายถึง โมเลกุลของสารถูกดึงเข้ามาติดผิวของตัวดูดซับหรือการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารที่พื้นผิวของสารดูดซับที่สัมผัสโดยตรงกับตัวดูดซับ (Adsorbent) โดยสารที่มีพลังงานอิสระที่ผิวต่ำจะถูกดูดซับได้ในขณะที่สารที่มีพลังงานอิสระที่ผิวสูงจะไม่ถูกดูดซับ พลังงานอิสระที่ผิวของตัวดูดซับจะมีความสัมพันธ์กับแรงดึงดูดและพื้นที่ผิวปริมาณของสารดูดซับขึ้นอยู่กับอุณหภูมิสัมบูรณ์ความดันและพลังงานศักย์ของอันตรกิริยา (Interaction Potential Energy) ระหว่างสารดูดซับซึ่งอาจเป็นของแข็ง ของเหลว หรือก๊าซ กับสารดูดซับซึ่งอาจเป็นของเหลวหรือของแข็งดังนั้นเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงความดันหรือความเข้มข้นและการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิจะทำให้ปริมาณของการดูดซับเปลี่ยนแปลงไป

### 2.5.1 ประเภทของการดูดซับ

การดูดซับบนผิวของแข็งแบ่งออกได้ตามแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลที่ถูกดูดซับกับผิวของสารดูดซับแบ่งออกเป็น 2 ชนิด คือ การดูดซับทางกายภาพ (Physical Adsorption) แรงที่ใช้ดูดซับเป็นแรงแวนเดอร์วาลส์ (Van Der Waals) เนื่องจากแรงดึงดูดระหว่างสารที่อยู่ในของเหลวกับสารดูดซับมีมากกว่าแรงดึงดูดระหว่างสารในของเหลวกับของเหลวทำให้สารที่อยู่ในของเหลวเข้าติดอยู่ที่สารดูดซับแทน ตัวอย่างเช่น การดูดซับของถ่านกัมมันต์ซึ่งภายในโครงสร้างของพื้นผิวมีรูพรุนมากทำให้มีการดูดซับบนพื้นที่ผิวของสารดูดซับสูงขึ้น ดังนั้นรูพรุนของสารดูดซับจึงมีความสำคัญต่อการดูดซับสำหรับการดูดซับทางเคมี (Chemical Adsorption) เป็นการดูดซับที่เกิดแรงยึด

เหนียวทำให้เกิดพันธะเคมีระหว่างโมเลกุลที่ถูกดูดซับกับผิวของสารดูดซับ ในการเกิดพันธะและการดูดซับทางเคมีเป็นการดูดซับอย่างแท้จริง

### 1. การดูดซับทางกายภาพ



การดูดซับทางกายภาพเป็นการดูดซับที่เกิดจากแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลอย่างอ่อน คือ แรงแวนเดอร์วาลส์ (Vander Waals Forces) โดยเกิดจากการรวมกันระหว่างแรง 2 ชนิด คือ แรงกระจาย (London Dispersion Force) และแรงไฟฟ้าสถิต (Electrostatic Force) โดยลักษณะการดึงดูดด้วยแรงที่อ่อนนี้จะใช้พลังงานการคายความร้อนค่อนข้างน้อยและสามารถเกิดการผันกลับของกระบวนการได้ง่ายซึ่งถือเป็นข้อดีเนื่องจากง่ายต่อการนำกลับมาใช้ใหม่ (Desorption) สารที่ถูกดูดซับสามารถเกาะอยู่รอบ ๆ ผิวของตัวดูดซับได้หลายชั้น (Multilayer)

### 2. การดูดซับทางเคมี

การดูดซับทางเคมีเกิดขึ้นเมื่อเกิดการทำปฏิกิริยากันระหว่างสารที่ถูกดูดซับกับตัวดูดซับ ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมีของสารที่ถูกดูดซับเดิม คือ มีการทำลายแรงยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอมหรือกลุ่มอะตอมเดิมแล้วมีการจัดเรียงอะตอมไปเป็นสารประกอบใหม่ขึ้น โดยมีพันธะเคมีซึ่งเป็นพันธะที่มีความแข็งแรง และมีพลังงานกระตุ้นเข้ามาเกี่ยวข้องทำให้เกิดความร้อนในการดูดซับสารกล่าวคือ การที่กำจัดตัวดูดซับออกจากผิวตัวดูดซับจะทำได้ยากและไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาผันกลับได้ (Irreversible) และการดูดซับประเภทนี้จะเป็นการดูดซับแบบชั้นเดียว (Monolayer) เท่านั้น

## 2.6 แบบจำลองสมดุลการดูดซับ (Equilibrium modeling)<sup>[12]</sup>

### 2.6.1 แบบจำลองของ Langmuir

แบบจำลองสมดุลการดูดซับหรืออาจจะเรียกว่า ไอโซเทอมของการดูดซับ เป็นข้อมูลในเชิงเคมีฟิสิกส์ในการประเมินความสามารถในกระบวนการดูดซับของสารต่าง ๆ เนื่องจากแบบจำลองสมดุลการดูดซับสามารถอธิบายถึงพฤติกรรมในการดูดซับไอออนสารหนูอีกทั้งยังให้ข้อมูลเกี่ยวกับประสิทธิภาพในการดูดซับไอออนของสารหนูอีกด้วย โดยแบบจำลองของ Langmuir ตั้งอยู่บนสมมุติฐานที่ว่า กลไกการดูดซับเกิดขึ้นบนพื้นผิวชั้นเดียว (Monolayer) ที่มีความสม่ำเสมอ มีจำนวนของตำแหน่งที่เกิดการดูดซับของวัสดุดูดซับที่แน่นอนการสร้างพันธะของทุกโมเลกุลของสารถูกดูดซับต่อบริเวณเกิดพันธะ (Binding sites) ของวัสดุดูดซับใช้พลังงานเท่ากันและเมื่อการดูดซับเกิดขึ้นระหว่างโมเลกุลของสารถูกดูดซับไม่เกิดปฏิกิริยาต่อกันดังแสดงในสมการที่ 1

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{bQC_e} + \frac{1}{Q} \quad (1)$$

เมื่อ	$Q_e$	คือ ความจุในการดูดซับ (mg/g)
	$C_e$	คือ ความเข้มข้นของสารละลายสารหนู ที่อิ่มตัว (ppm)
	$Q$	คือ ความจุในการดูดซับของ Monolayer ที่อิ่มตัว (ppm)
	$b$	คือ ค่าคงที่ของแลงเมียร์

แบบจำลองของ Langmuir สามารถอธิบายลักษณะของการดูดซับได้ จากการพิจารณาค่าคงที่ของ Langmuir ที่เรียกว่า ค่าคงที่การแยกตัว ( $R_L$ ) โดยสามารถคำนวณได้จากสมการที่ 2 และสามารถแปลความได้ดังนี้ ถ้าค่า

- $R_L > 1$  แสดงว่า การดูดซับไม่ดี
- $R_L = 1$  แสดงว่า การดูดซับคงที่
- $R_L < 1$  แสดงว่า การดูดซับดี
- $R_L = 0$  แสดงว่า ปฏิกริยาย้อนกลับได้

$$R_L = \frac{1}{1+bC_0} \quad (2)$$

เมื่อ  $C_0$  คือ ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารหนู (ppm)

## 2.6.2 แบบจำลองของ Freundlich

แบบจำลองของ Freundlich ได้เสนอว่ากลไกการดูดซับเกิดขึ้นบนพื้นผิวแบบที่ไม่สม่ำเสมอไม่เรียงเป็นชั้นเดียวแบบ Monolayer พลังงานในการสร้างพันธะของแต่ละบริเวณเกิดพันธะ (Binding Site) ของวัสดุดูดซับต่อสารถูกดูดซับไม่เท่ากันและเป็นไปอย่างกระจายตัวเมื่อการดูดซับเกิดขึ้นระหว่างโมเลกุลของสารถูกดูดซับเกิดปฏิกริยาต่อกันและระดับของการดูดซับเป็นไปอย่างไม่จำกัดโดยสมการของ Freundlich ดังแสดงในสมการที่ 3

คณะวิทยาศาสตร์  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



$$\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (3)$$

เมื่อ	$Q_e$	คือ ความจุในการดูดซับ (mg/g)
	$C_e$	คือ ความเข้มข้นของสารละลายสารหนูที่อิ่มตัว (ppm)
	$K_f$	คือ ค่าคงที่ของ Freundlich
	$n$	คือ Adsorption intensity

## 2.7 แบบจำลองจลนพลศาสตร์ (Kinetic Modeling)<sup>[13]</sup>

เพื่อทราบถึงกลไกการดูดซับซึ่งเป็นการถ่ายโอนมวลสารระหว่างสารถูกดูดซับและวัสดุดูดซับแบบจำลองที่นิยมใช้ในการอธิบายกระบวนการในการดูดซับที่เกิดขึ้นมี 2 แบบคือ First order และ Second order โดยแบบจำลองทั้ง 2 แบบตั้งบนสมมติฐานว่ากระบวนการดูดซับและการคายเป็นปฏิกิริยาเคมีเทียม (Pseudo-Chemical Reaction)

### 2.7.1 แบบจำลอง Pseudo-First Order

กลไกทางจลนพลศาสตร์แบบ Pseudo-First Order สามารถอธิบายได้ว่า อัตราการเกิดปฏิกิริยาในการดูดซับไอออนของสารหนูกับเวลาจะแปรผันตรงกับความเข้มข้นของสารละลายสารหนู ดังสมการที่ 4

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (4)$$

เมื่ออินทิเกรตสมการที่ 4 ที่สภาวะ  $t = 0$  ถึง  $t > 0$  ( $q_t = 0$  ถึง  $t > 0$ ) จะได้สมการเส้นตรงของ Pseudo-first Order แสดงดังสมการที่ 5

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (5)$$

เมื่อ  $q_e$  คือ ความจุในการดูดซับไอออนสารหนูที่สภาวะสมดุล (ppm)

$q_t$  คือ ความจุในการดูดซับไอออนสารหนูที่เวลาใด ๆ (ppm)

$k_1$  คือ ค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยอันดับหนึ่ง (ต่อชั่วโมง)

$t$  คือ เวลาในการดูดซับ(ชั่วโมง)

นำข้อมูลที่ได้มาเขียนความสัมพันธ์ระหว่างแกน y คือ  $\ln(q_e - q_t)$  กับแกน x คือ t จะได้กราฟลักษณะเป็นเส้นตรงค่าคงที่อัตราเร็วของ Pseudo-first Order ( $k_1$ ) หาได้จากความชันของสมการ และ  $q_{e,Cal}$  หาได้จากจุดตัดแกนของสมการเส้นตรงตามลำดับ

## 2.7.2 แบบจำลอง Pseudo-Second Order

กลไกทางจลนพลศาสตร์แบบ Pseudo-Second Order สามารถอธิบายได้ว่า อัตราการเกิดปฏิกิริยาในการดูดซับไอออนของสารหนูเทียบกับเวลาแปรผันตรงกับกำลังสองของความแตกต่างระหว่างความจุในการดูดซับไอออนของสารหนูที่จุดสมดุลกับความจุในการดูดซับไอออนสารหนูที่เวลาใด ๆ ดังสมการที่ 6

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q_t) \quad (6)$$

เมื่อทำการอินทิเกรตสมการที่ 6 ที่เวลา  $t = 0$  ถึง  $t = t$  และ  $q_t = 0$  ถึง  $q_t = q_t$  จะได้รูปแบบของสมการเส้นตรงของแบบจำลอง Pseudo-second Order แสดงดังสมการที่ 7

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{h} + \frac{1}{q_e} t \quad (7)$$

โดย  $h = k_2 q_e^2$

เมื่อ  $q_e$  คือ ความจุในการดูดซับไอออนสารหนูที่สภาวะสมดุล (ppm)

$q_t$  คือ ความจุในการดูดซับไอออนสารหนูที่เวลาใด ๆ (ppm)

$k_2$  คือ ค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาอันดับสอง (ต่อชั่วโมง)

t คือ เวลาในการดูดซับ(ชั่วโมง)

นำข้อมูลที่ได้มาเขียนความสัมพันธ์ระหว่างแกน y คือ  $\frac{t}{q_t}$  กับแกน x คือ t จะได้กราฟลักษณะเป็นเส้นตรงค่าคงที่อัตราเร็วของ Pseudo-Second Order ( $k_2$ ) หาได้จากจุดตัดแกนของสมการเส้นตรงและอาศัยความสัมพันธ์ตามสมการ  $h = k_2 q_e^2$  และคำนวณค่า  $q_e$  จากความชันของสมการเส้นตรง

คณะวิทยาศาสตร์  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## 2.8 การตรวจสอบลักษณะเฉพาะของตัวดูดซับ

### 2.8.1 เทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน (X-ray Diffraction)<sup>[14],[15]</sup>

#### หลักการทํางาน

เทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรกชันเป็นเครื่องมือที่สารตัวอย่างที่ใช้ทดสอบไม่ถูกทำลาย (Non-Destructive Method) กล่าวคือใช้ตรวจสอบหาโครงสร้างผลึกของสาร รูปแบบการจัดเรียงของอะตอมภายในโมเลกุลของสารประกอบต่าง ๆ ทั้งในเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณ โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์และการกระเจิงของรังสีเอกซ์ ถ้าต้องการเห็นโครงสร้างของโมเลกุลมีขนาดเล็กมากในระดับ  $10^{-8}$  ถึง  $10^{-10}$  เมตร จำเป็นต้องใช้แสงที่มีความยาวคลื่นใกล้เคียงหรือน้อยกว่าขนาดของอะตอมจึงจะสามารถเห็นโครงสร้างของโมเลกุลที่มีขนาดเล็กมาก ๆ ได้ซึ่งแสงที่มีความยาวคลื่นดังกล่าว ได้แก่ รังสีเอกซ์ เมื่อลำรังสีเอกซ์ตกกระทบผิวหน้าของสารและบางส่วนของรังสีเอกซ์จะเกิดการกระเจิงด้วยชั้นของอะตอมที่ผิวหน้า อีกส่วนหนึ่งลำรังสีเอกซ์จะผ่านไปยังชั้นที่สองของอะตอม ซึ่งบางส่วนของรังสีเอกซ์จะเกิดการกระเจิงและส่วนที่เหลือจะผ่านเข้าไปยังชั้นที่สามของอะตอม ลำแสงรังสีเอกซ์ที่ผ่านเข้าไปในแต่ละชั้นของอะตอมจะเกิดเลี้ยวเบนเป็นแบบเดียวกัน ถ้าอะตอมในผลึกอยู่อย่างเป็นระเบียบและอยู่ห่างกัน การเลี้ยวเบนจะมีลักษณะคล้ายกับการเลี้ยวเบนในเกรตติง ข้อมูลที่ได้จากเอกซเรย์ดิฟแฟรกโตแกรมจะแสดงความสัมพันธ์ระหว่างมุมของ Bragg ( $2\theta$ ) กับ ความเข้ม (Intensity) ของรังสีที่เลี้ยวเบน ซึ่งอยู่ในรูปของค่า  $I/I_0$  ก็ได้ โดยที่  $I_0$  เป็นความเข้มของรังสีเอกซ์ของฟิสิกส์ที่มีความเข้มสูงที่สุด

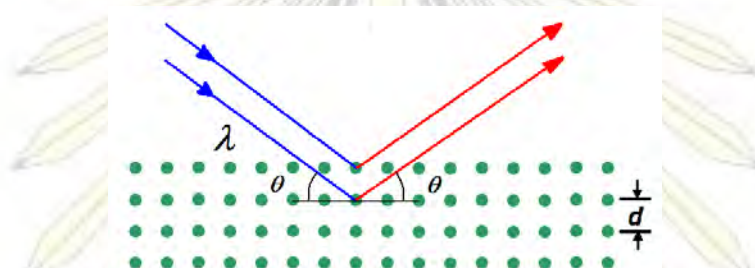
การนำเทคนิคนี้ XRD มาใช้ในการตรวจสอบลักษณะเฉพาะของ LDH เพื่อพิสูจน์ทราบโครงสร้างของแข็งที่เป็นผลึกหรือวัสดุอสัณฐานโดยทั่วไปถ้าเป็นวัสดุอสัณฐานจะไม่ปรากฏฟิสิกใด ๆ ในเอกซเรย์ดิฟแฟรกโตแกรมถ้าสารมีโครงสร้างเป็นผลึกจะพบฟิสิกปรากฏ ในเอกซเรย์ดิฟแฟรกโตแกรมที่มีลักษณะต่างกันเป็นลักษณะเฉพาะของโครงสร้างในสารแต่ละชนิดและสามารถนำไปพิสูจน์ทราบโครงสร้างของผลึกนั้น ๆ ได้

ข้อจำกัดของการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD คือ ไม่สามารถทำการวิเคราะห์ตัวอย่างเพื่อหาปริมาณหรือหาองค์ประกอบตัวอย่างที่เป็นอสัณฐานได้เนื่องจากสารตัวอย่างกลุ่มนี้จะไม่เกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

## Bragg's Law

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

เมื่อ  $\lambda$  คือ ค่าความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์  $d$  คือ ระยะห่างระหว่างระนาบผลึก  
 $\theta$  คือ มุมตกกระทบของรังสีเอกซ์กับระนาบผลึก  $n$  คือ เลขจำนวนเต็ม (1,2,3,..)



รูปที่ 2.3 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์<sup>[16]</sup>



รูปที่ 2.4 เครื่องเอกซเรย์พาวเดอร์ดิฟแฟรกโตมิเตอร์<sup>[17]</sup>

คณะวิทยาศาสตร์  
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



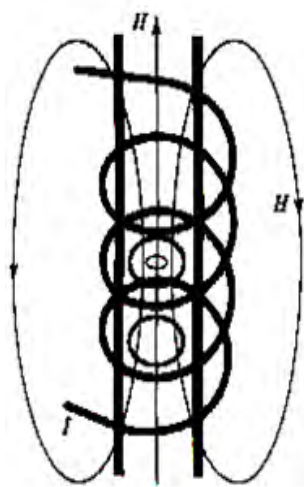
## 2.4.2 เทคนิค ICP-OES (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometer)<sup>[18]</sup>

Inductively Coupled Plasma เป็นเทคนิคอย่างหนึ่งจะมีส่วนประกอบที่สำคัญที่เรียกว่า คบพลาสมา (Plasma Torch) ที่มีความร้อนสูงมากกว่าอุณหภูมิของเปลวไฟปกติทั่วไปโดยจะอยู่ในช่วงประมาณ 7,000 – 10,000 เคลวิน จึงสามารถทำให้ธาตุต่าง ๆ ได้รับความร้อนจะแตกตัวเป็นอะตอมเกิด Excitation คือ การเปลี่ยนจากระดับพลังงานต่ำเป็นระดับพลังงานสูงและเกิด Ionization คือ การแตกตัวของอะตอมโลหะเป็นไอออนซึ่งคำว่าพลาสมา (Plasma) มีความหมายว่า อะตอมหรือโมเลกุลของก๊าซที่เกิดการแตกตัวเป็นไอออนบวกและอิเล็กตรอนซึ่งการแตกตัวนี้อาจแตกตัวหมดหรือแตกตัวเพียงบางส่วนก็ได้ ฉะนั้นโดยทั่วไปแล้วพลาสมาก๊าซจึงประกอบด้วยโมเลกุลและอะตอม Excited Atom ที่เป็นไอออนบวกและอิเล็กตรอน

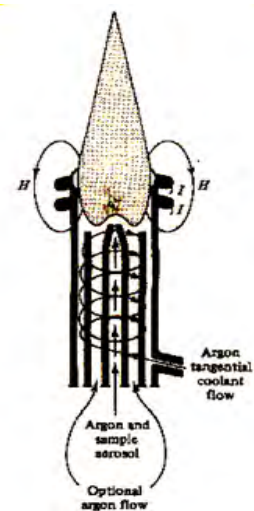
### หลักการทำงาน<sup>[18]</sup>

ICP ประกอบด้วยท่อควอตซ์ซึ่งเป็นท่อทองแดงที่มีลักษณะกลวงและมีตัวนำไฟฟ้าขดอยู่โดยรอบ ภายในท่อควอตซ์จะประกอบไปด้วยก๊าซเฉื่อย ซึ่งก็คือ ก๊าซอาร์กอน จะไหลผ่านท่อทองแดงที่ต่อเข้าเครื่องกำเนิดความถี่วิทยุ (RF Generator) โดยใช้ความถี่อยู่ในช่วง 4-50 MHz โดยส่วนใหญ่ใช้ 27 MHz เมื่อมีการให้ประจําไฟฟ้าทำให้ก๊าซอาร์กอนแตกตัวให้อิเล็กตรอนและอิเล็กตรอนของก๊าซอาร์กอนจะถูกเหนี่ยวนำและเกิดเป็น Plasma ในที่สุด

การที่ท่อทองแดงต่อกับ RF generator จะก่อให้เกิดสนามแม่เหล็ก (H) ภายในท่อควอตซ์ (รูปภาพที่ 2.5) โดยลักษณะของเส้นแรงแม่เหล็กจะขนานไปตามความยาวของท่อควอตซ์และในขณะเดียวกันก็เกิดสนามไฟฟ้า (I) ในลักษณะที่เส้นแรงแม่เหล็กเป็นวงกลมรอบท่อควอตซ์ซึ่งในตอนแรกการแตกตัวของก๊าซอาร์กอนจะมีปริมาณเล็กน้อยแต่เมื่อจะถูกเร่งให้มีพลังงานสูงและเคลื่อนที่เร็วขึ้นด้วยสนามแม่เหล็กและสนามไฟฟ้าที่เกิดขึ้นภายในท่อควอตซ์ทำให้อิเล็กตรอนมีพลังงานสูงนี้ชนกับอะตอมอื่นของก๊าซอาร์กอนแล้วมีการถ่ายเทพลังงานจึง ทำให้เกิดการไอออนไนซ์เพิ่มในขณะเดียวกันการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนที่มีประจุเป็นวงกลมสูงขึ้นตามท่อควอตซ์จะถูกต้านทานจากสนามแม่เหล็กลักษณะเช่นนี้จะทำให้เกิด Ohmic Heat ที่ให้ความร้อนสูงมากวงกลมสูงขึ้นตาม ท่อควอตซ์จะถูกต้านทานจากสนามแม่เหล็ก (รูปภาพที่ 2.6) แสดงให้เห็นภาพรวมทั้งหมดของ ICP torch สารละลายตัวอย่างจะถูกนำเข้ามาด้วยแรงผลักดันของก๊าซอาร์กอนทางท่อตรงกลาง (อัตราของก๊าซอาร์กอนประมาณ 1 L/min) เข้าสู่ตรงกลางของ Plasma ในขณะเดียวกันจะมีก๊าซอาร์กอนที่มีอัตราการไหลสูงประมาณ 10 L/min เข้ามาหล่อทางท่อรอบนอกเพื่อทำให้ Plasma มีรูปร่างคงที่



รูปที่ 2.5 แสดงการเกิดสนามแม่เหล็กภายในทอควอर्ट [18]



รูปที่ 2.6 แสดงภาพรวม ของ ICP Torch [18]

ภาควิชาเคมี  
 คณะวิทยาศาสตร์  
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



## บทที่ 3

### วิธีการทดลอง

#### 3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ในการทดลอง

1. เครื่อง เอกซ์เรย์ดิฟแฟรกโตมิเตอร์ ยี่ห้อ Rugaku
2. เครื่อง Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometer รุ่น iCAP 600 Series
3. เครื่องกวนชนิดแม่เหล็ก รุ่น JENWAY 1000
4. เครื่อง Overhead mixer รุ่น Rotax 6.8
5. pH meter รุ่น Metrohm 700
6. pH meter รุ่น Ultrabasic
7. ตู้อบ
8. เต้าเผา
9. เครื่องชั่ง 4 ตำแหน่ง
10. Magnetic bar
11. กรวยแก้ว
12. Spatula
13. Graduate pipette ขนาด 1.00 และ 5.00 mL
14. บิวเรต ขนาด 50 mL

15. ปีกเกอร์ 20, 50, 100 และ 500 mL
16. กระบอกตวง 10, 25, และ 100 mL
17. ขวดพลาสติกพร้อมฝาปิด 50 mL
18. หลอดหยด
19. หลอดขีดยา
20. Syringe filter 0.45 ไมโครเมตร
21. กระจกนาฬิกา
22. ถ้วยครุฑเข็มนาฬิกา

### 3.2 สารเคมี

1. แมกนีเซียมไนเตรต ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) ยี่ห้อ Lobacheme เกรด AR
2. ไอร์รอนไนเตรต ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) ยี่ห้อ Ajax เกรด Univer Analyzed
3. อะลูมิเนียมไนเตรต ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) ยี่ห้อ Ajax เกรด Unilab Analyzed
4. เซอร์โคเนียมคลอไรด์ (Zirconyl chloride) ยี่ห้อ CARIO ERBA
5. เตตระเอทิลออร์โทซิลิเกต (Tetraethyl orthosilicate) ยี่ห้อ Fluka 98.0%
6. ไทเทเนียมไอโซโพรพอกไซด์ (Titanium - Isopropoxide) ยี่ห้อ ALDRICH 97 %
7. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ยี่ห้อ CARLO ERBA 97.0%
8. โซเดียมคาร์บอเนต ( $\text{NaCO}_3$ ) ยี่ห้อ BAKER REAGENT I
9. น้ำ DI
10. น้ำ Milli Q
11. กรดไนตริก ( $\text{HNO}_3$ ) 65 % ยี่ห้อ Merck
12. โซเดียมอาร์เซเนตดิเบสิกเฮปตาไฮเดรต (Sodium arsenate dibasic heptahydrate) ยี่ห้อ Sigma 98%



### 3.3 การสังเคราะห์ตัวดูดซับ LDH

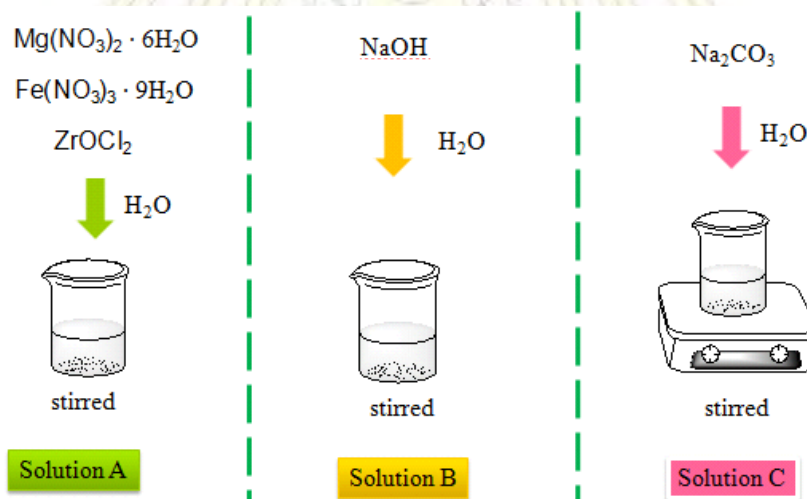
#### 3.3.1 วิธีการสังเคราะห์ LDH โดยเทคนิค Co-precipitation

สังเคราะห์ Mg/Fe/Zr-LDH โดยแทนที่โลหะ Zr 3% (การคำนวณอย่างละเอียดแสดงในภาคผนวก)

1. แบ่งสารละลายออกเป็น 3 ชนิด คือ สารละลาย A, B และ C

- สารละลาย A (สารละลายของโลหะ) ผสมสารละลายของ  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (0.1174 โมล),  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (0.002 โมล) และ  $ZrOCl_2$  (0.0004 โมล) แล้วนำมาใส่รวมในบีกเกอร์เดียวกันละลายด้วยน้ำ DI 30 mL แล้วนำไปกวนสารละลายด้วยเครื่องกวนชนิดแม่เหล็กเพื่อให้สารละลายผสมเป็นเนื้อเดียวกันแล้วเทใส่ลงในบิวเรตต์

- สารละลาย B (สารละลาย โซเดียมไฮดรอกไซด์) 0.028 โมล และ สารละลาย C (สารละลายโซเดียมคาร์บอเนต) 0.0014 โมล และนำ สารละลาย B และ สารละลาย C มาใส่รวมกันในบีกเกอร์เดียวกัน และละลายด้วยน้ำ DI 30 mL แล้วนำไปกวนเพื่อให้สารละลายผสมเป็นเนื้อเดียวกันแล้วเทใส่ลงในบิวเรตต์



รูปที่ 3.1 สารละลายต่าง ๆ ในการสังเคราะห์ LDH

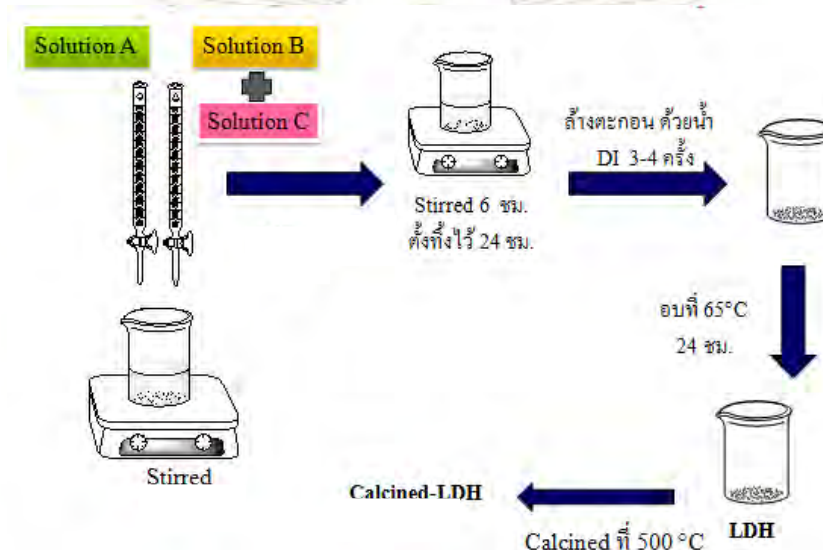
2. ปล่อยสารละลาย A, B และ C อย่างช้า ๆ จากบิวเรตต์ลงในบีกเกอร์พร้อมทั้งกวนสารไปด้วยตลอดเวลา (ควรควบคุมให้อัตราเร็วในแต่ละหยดให้คงที่) ตั้งทิ้งไว้พร้อมกับกวนสารไปด้วยเป็นเวลา 6 ชั่วโมง

3. หลังจากผ่านไป 6 ชั่วโมงให้หยุดกวนสารแล้วตั้งทิ้งไว้เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

4. ล้างตะกอนด้วยน้ำ DI ประมาณ 3-4 ครั้ง หรือจนกว่าสารละลายจะเป็นกลาง

5. นำตะกอนที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 65-70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จะได้ตะกอนมีลักษณะเป็นของแข็ง โดยตะกอนที่ได้ เรียกว่า Uncalcined LDH

6. นำตะกอนที่ได้ไปอบให้ละเอียดแล้วนำตะกอนไปเผาที่อุณหภูมิ 400-500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จะเรียกตะกอนที่ได้ว่า Calcined-LDH ขั้นตอนที่กำลังกล่าวมาดังแสดงในรูป 3.2



รูปที่ 3.2 แผนผังการสังเคราะห์ LDH

สำหรับการสังเคราะห์ Mg/Fe/Ti-LDH และ Mg/Fe/Si-LDH มีขั้นตอนในการสังเคราะห์เช่นเดียวกัน Mg/Fe/Zr-LDH (ข้อ 1-7)

### 3.4 การวิเคราะห์ด้วยหลักการการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffraction)

ในการยืนยันเอกลักษณ์โครงสร้างของ LDH ที่ได้สังเคราะห์ขึ้นด้วยเทคนิค XRD มีสภาวะในการทดลอง ดังนี้แหล่งกำเนิด คือ CuK- $\alpha$  (40 kV, 30 mA), Scan rate = 5°/min และ  $2\theta = 5 - 70^\circ$

### 3.5 ศึกษาสมบัติการดูดซับไอออนของสารหนูแบบแบทช์ (Batch Experiment)

#### 3.5.1 การเตรียมสารละลายมาตรฐานของสารหนู

เตรียมสารละลายมาตรฐานของสารหนูความเข้มข้น 150 ppm ปริมาตร 100 mL

ชั่งน้ำหนักของโซเดียมอาร์เซเนตใส่ลงในบีกเกอร์หลังจากนั้นละลายด้วยน้ำ Milli Q แล้วปรับ pH ของสารละลายสารหนูเป็น 4 ด้วย 0.01 NaOH/Milli Q และ 0.01 HNO<sub>3</sub>/Milli Q แล้วเก็บใส่ขวดพลาสติกที่มีฝาปิด

#### 3.5.2 การศึกษาผลของการดูดซับด้วย LDH ชนิดต่าง ๆ

1. นำตัวดูดซับ Calcined-LDH ที่สังเคราะห์ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 60 – 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
2. ชั่งน้ำหนักที่แน่นอน (4 ตำแหน่ง) ของตัวดูดซับ Calcined-LDH 0.0100 กรัม ใส่ในขวดพลาสติกที่มีฝาปิด จำนวน 3 ขวด
3. เปิดสารละลายมาตรฐานสารหนู 150 ppm ปริมาตร 10.00 มิลลิลิตร ลงในขวดพลาสติกปิดฝาแล้วนำไปเขย่าด้วยเครื่องเขย่าเป็นเวลา 48 ชั่วโมง
4. นำสารละลายมากรองสิ่งปนเปื้อนที่มองไม่เห็นด้วยตาเปล่า โดยใช้ตัวกรองขนาดรูพรุน 0.45 ไมโครเมตร โดยใช้หลอดฉีดยาแล้วหยดด้วยกรดไนตริกเข้มข้น 1 - 2 หยด
5. นำสารละลายที่ได้จากการกรองไปวัดปริมาณของสารหนูที่เหลืออยู่ในสารละลายด้วยเครื่อง Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometer (ICP-OES)
6. ทำการทดลองซ้ำในข้อ 1- 6 สำหรับ Calcined-LDH ชนิดอื่น ๆ

ภาควิชาเคมี  
คณะวิทยาศาสตร์  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

### 3.5.3 สูตรการคำนวณเปอร์เซ็นต์ในการกำจัดและความจุของการดูดซับ

1. ปริมาณของสารหนูที่ถูกดูดซับต่อปริมาณสารหนูเริ่มต้น (%removal) สามารถคำนวณได้จากสมการ ดังนี้

$$\% \text{removal} = \left( \frac{\text{ปริมาณสารหนูที่ถูกดูดซับ}}{\text{ปริมาณสารหนูก่อนการดูดซับ}} \right) \times 100 \% = \left( \frac{A - B}{A} \right) \times 100 \%$$

เมื่อ A คือ ความเข้มข้นของสารหนูในสารละลายก่อนการดูดซับ (ppm)

B คือ ความเข้มข้นของสารหนูในสารละลายหลังการดูดซับ (ppm)

2. ความจุของการดูดซับ (Adsorption Capacity) ปริมาณสารหนูที่ถูกดูดซับเทียบต่อน้ำหนักของ LDH ที่ใช้ดูดซับ สามารถคำนวณได้จากสมการดังนี้

$$\% \text{ Capacity} = \left( \frac{\text{ปริมาณสารหนูที่ถูกดูดซับ}}{\text{น้ำหนักของ LDH}} \right) \times 100 \% = \left( \frac{(C - D) \times V}{1000 \times E} \right) \times 100 \%$$

มีหน่วย  $\text{mg As}^{5+} / \text{g LDH}$

เมื่อ C คือ ความเข้มข้นของสารหนูในสารละลายก่อนการดูดซับ (ppm)

D คือ ความเข้มข้นของสารหนูในสารละลายหลังการดูดซับ (ppm)

V คือ ปริมาตรของสารละลาย (mL)

E คือ น้ำหนักของ LDH (g)

### 3.6 การศึกษาผลของเวลาในการดูดซับไอออนของสารหนู

วิธีในการทำการทดลองจะเหมือนกันในหัวข้อที่ 3.5.2 แต่เวลาที่ใช้ในการดูดซับจะแบ่งออกเป็น 0.5, 1, 2, 4, 6, 12, 18, 24, และ 48 ชั่วโมง ตามลำดับ

### 3.7 การศึกษาผลของความเข้มข้นต่างๆ ของสารละลายเริ่มต้น (Arsenic)

วิธีในการทำการทดลองจะเหมือนกันในหัวข้อที่ 3.5.2 แต่ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายสารหนูจะแบ่งออกเป็น 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, และ 160 ppm ตามลำดับ



## บทที่ 4

### ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

#### 4.1 การสังเคราะห์ LDH

ในการทดลองสามารถสังเคราะห์ LDH ด้วยเทคนิค Co-precipitation ได้ทั้งหมด 3 ชนิด คือ Calcined-Mg/Fe/Ti(OH)<sub>2</sub>, Calcined-Mg/Fe/Zr(OH)<sub>2</sub> และ Calcined-Mg/Fe/Si(OH)<sub>2</sub> โดยแต่ละชนิดมีการเพิ่มโลหะ 4+ (Ti, Zr และ Si) กำหนดให้

ก.  $Mg_{0.83}Fe_{0.14}X_{0.03}(OH)_2$  แทนด้วย X-3-LDH

ข.  $Mg_{0.83}Fe_{0.11}X_{0.06}(OH)_2$  แทนด้วย X-6-LDH

ค.  $Mg_{0.83}Fe_{0.08}X_{0.09}(OH)_2$  แทนด้วย X-9-LDH

ง.  $Mg_{0.83}Fe_{0.05}X_{0.12}(OH)_2$  แทนด้วย X-12-LDH

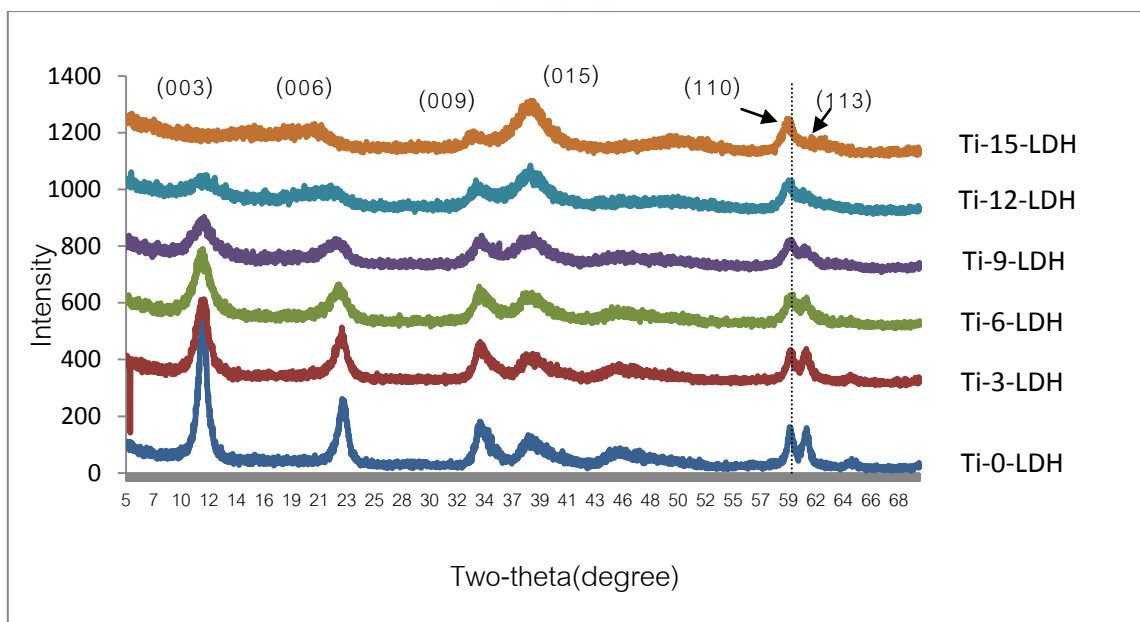
จ.  $Mg_{0.83}Fe_{0.02}X_{0.15}(OH)_2$  แทนด้วย X-15-LDH

ช.  $Mg_{0.83}Fe_{0.17}(OH)_2$  แทนด้วย X-0-LDH

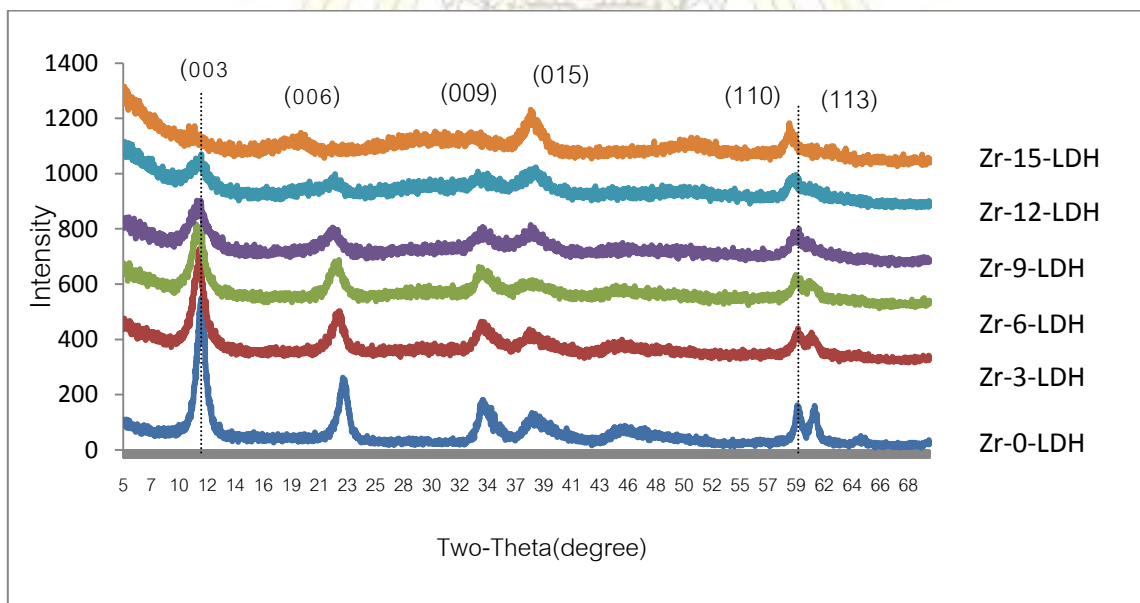
เมื่อ X คือ ชนิดของประจุ 4+ (Ti, Zr และ Si) และ M คือ จำนวนโมลของโลหะ 4+ ยกตัวอย่างเช่น  $Mg_{0.83}Fe_{0.14}Ti_{0.03}(OH)_2$  แทนด้วยสัญลักษณ์ Ti-3-LDH

#### 4.2 การตรวจสอบลักษณะเฉพาะของ LDH

LDH แต่ละชนิดที่สังเคราะห์ได้นำไปตรวจสอบเอกลักษณ์และสมบัติต่าง ๆ ดังนี้การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ของ LDH ทั้ง 3 ชนิดที่มีการเพิ่มโลหะ 4+ ในอัตราส่วน 3%, 6%, 9%, 12% และ 15% ตามลำดับ ซึ่งผล XRD Pattern ของ LDH แต่ละชนิดแสดงในรูปที่ 4.1, 4.2 และ 4.3 ตามลำดับ

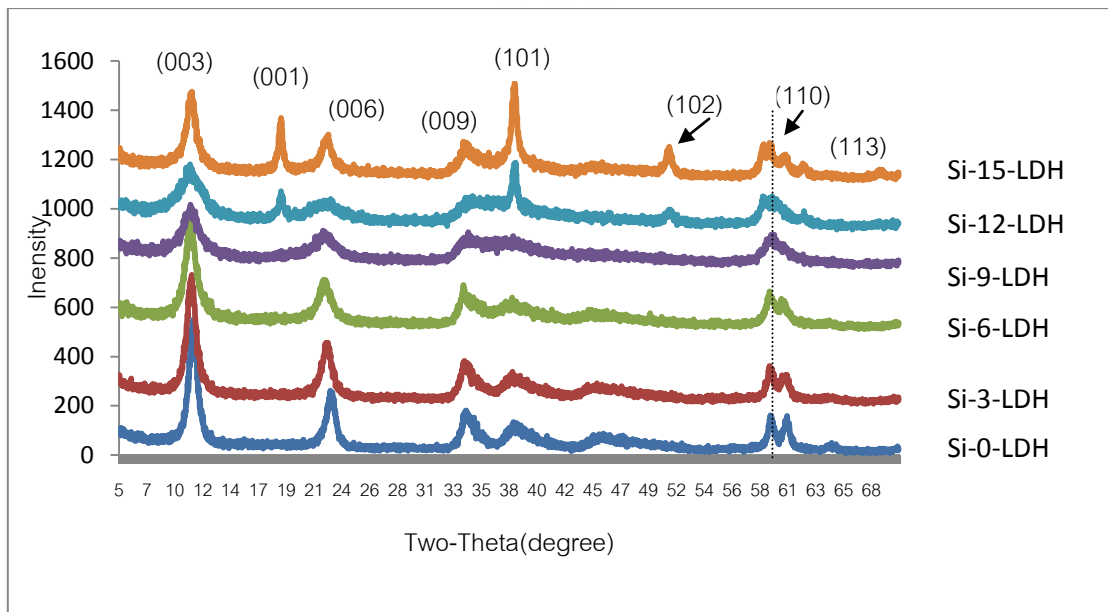


รูปที่ 4.1 XRD Pattern ของ Ti-M-LDH



รูปที่ 4.2 XRD Pattern ของ Zr-M-LDH

คณะวิทยาศาสตร์  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 4.3 XRD Pattern ของ Si-M-LDH

XRD Pattern ที่แสดงเอกลักษณ์โครงสร้างของ LDH จะประกอบด้วยของหักของระนาบ (003) ที่ให้ พีค มีความเข้มมากที่สุด (006), (009) สำหรับระนาบ (015) ให้พีคที่ค่อนข้างกว้าง (110) และ (113) ในตำแหน่ง  $2\theta$  ที่ 11, 22, 33, 38, 59 และ 60 องศา ตามลำดับ<sup>[7]</sup> ซึ่งจากรูปที่ 4.1, 4.2 และ 4.3 พบว่าเส้นกราฟล่างสุดจะปรากฏ ระนาบเช่นเดียวกับที่ได้กล่าวข้างต้นแสดงว่าผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้เป็น LDH

ความเข้มของพีคจะแสดงความเป็นผลึกของสาร จากรูปที่ 4.1, 4.2 และ 4.3 พบว่าทั้ง 3 รูป ลักษณะของ กราฟมีแนวโน้มในทิศทางเดียวกันคือ ความสูงของพีคจะลดลงเมื่อเปอร์เซ็นต์ของโลหะ 4+ (Ti, Zr และ Si) เพิ่มมากขึ้น<sup>[3]</sup> สังเกตว่า XRD Pattern ของ Mg/Fe/Ti-LDH และ Mg/Fe/Zr-LDH ผลิตภัณฑ์ยังคงเป็น LDH เมื่อเปอร์เซ็นต์ ของโลหะ 4+ เป็น 3%, 6%, 9%, 12% แต่ความเป็นผลึกจะลดลงตามจำนวนเปอร์เซ็นต์โลหะ 4+ ที่เพิ่มมากขึ้นและ เมื่อเปอร์เซ็นต์ของโลหะ 4+ เป็น 15% ผลิตภัณฑ์ไม่เป็น LDH แล้ว เนื่องจากไม่ปรากฏการหักของระนาบ (003), (009) และ (113) ใน XRD Pattern เนื่องจากด้วยขนาดของไอออนของโลหะ 4+ ที่มีขนาดใหญ่กว่าขนาด ของ Iron ( $Fe^{3+}$ ) เมื่อโลหะประจุ 4+ แทนที่เข้าไปในโครงสร้างมากขึ้นส่งผลให้โครงสร้างเปลี่ยนแปลงไปโดย โลหะ 4+ ที่แทรกเข้าไปในโครงสร้างจะไปรบกวนการจัดเรียงอะตอมเดิมที่มีอยู่

นอกจากนี้ยังปรากฏลักษณะการเลื่อนของพีคของระนาบ (003) ใน Mg/Fe/Zr-LDH โดยมีแนวโน้มเลื่อน ไปยังค่า  $2\theta$  ต่ำ ๆ แสดงว่าเมื่อมีการแทนที่ด้วยโลหะ 4+ เป็นผลทำให้ความกว้างในยูนิตเซลล์ของLDH ในแนวแกน c เกิดการเปลี่ยนแปลงเพราะ ไอออนของ Zirconium ( $Zr^{4+}$ ) มีขนาดใหญ่กว่า Iron ( $Fe^{3+}$ ) ดังนั้นเมื่อ Iron( $Fe^{3+}$ ) ซึ่ง เดิมเป็นไอออนขนาดเล็กและถูกแทนที่ด้วย Zirconium ( $Zr^{4+}$ ) ด้วยขนาดไอออนที่ใหญ่กว่าทำให้ชั้นของ LDH มีความกว้างมากขึ้นสังเกตได้จากค่า d-spacing ของระนาบ (003) ที่เพิ่มขึ้นตามเปอร์เซ็นต์ของโลหะ 4+ ดังแสดง ในตารางที่ 4.1 จาก XRD Pattern ของ Mg/Fe/Ti-LDH พบว่าไม่ปรากฏลักษณะการเลื่อนของพีคของระนาบ (003)

เพราะว่าขนาดไอออนของ Iron ( $\text{Fe}^{3+}$ ) และขนาดไอออนของ Titanium ( $\text{Ti}^{4+}$ ) มีขนาดใกล้เคียงกันเมื่อมีการแทนที่กันแล้วทำให้ความกว้างในยูนิตเซลล์ของ LDH ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง เช่นเดียวกับ XRD Pattern ของ Mg/Fe/Si-LDH พบว่าไม่ปรากฏลักษณะการเลี้ยวของพีคของระนาบ (003) และความเป็นผลึกของตัวผลิตภัณฑ์จะลดลงเมื่อเปอร์เซ็นต์ของโลหะ 4+ เพิ่มมากขึ้นโดย Mg/Fe/Si-LDH ที่มีอัตราส่วนของ Silicon ( $\text{Si}^{4+}$ ) เป็น 3%, 6% และ 9% ตามลำดับยังคงเป็น LDH แต่ความเป็นผลึกจะลดลงส่วนที่มี Silicon ( $\text{Si}^{4+}$ ) ในอัตราส่วน 12% และ 15% ลักษณะของ XRD Pattern มีความแตกต่างจากอัตราส่วนอื่น ๆ (3%, 6% และ 9%) คือ ปรากฏพีคที่มีความเข้มสูงโดยเป็นการหักเหของระนาบ (001), (101), (102) และ (110) ในตำแหน่ง  $2\theta$  ที่ 18, 38, 51 และ 59 องศา ตามลำดับ ดังแสดงในรูป 4.3 ซึ่งเป็นเฟสของ Brucite หรือ  $[\text{Mg}(\text{OH})_2]^{[3]}$  แสดงว่าผลิตภัณฑ์ในอัตราส่วน 12% และ 15% มีการหลุดของ  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  ออกมาจากโครงสร้างของ LDH เกิดเป็นตะกอนของ Brucite

จากตารางที่ 4.2 พบว่า d-spacing ของระนาบ (110) ของ Mg/Fe/Zr-LDH มีค่าเพิ่มขึ้นตามเปอร์เซ็นต์ของโลหะ 4+ แสดงว่ามีการเปลี่ยนแปลงของยูนิตเซลล์ภายในโครงสร้าง LDH ในแนวแกน a และ b ดังนั้นจึงสรุปได้ว่า Zirconium (4+) ได้เข้าไปในโครงสร้าง สำหรับ Mg/Fe/Si-LDH และ Mg/Fe/Ti-LDH พบว่า d-spacing มีแนวโน้มคงที่เพราะว่าขนาดไอออนของ Iron ( $\text{Fe}^{3+}$ ) กับขนาดไอออนของ Titanium ( $\text{Ti}^{4+}$ ) มีค่า 68 พิโคเมตร ซึ่งมีขนาดใกล้เคียงกันและขนาดไอออนของ Silicon มีค่า 41 พิโคเมตร ซึ่งมีขนาดเล็กกว่าทำให้เมื่อมีการแทนที่กันแล้วทำให้ความกว้างในยูนิตเซลล์ของ LDH ของระนาบ (110) ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง



ตารางที่ 4.1 Atomic ratio และ d-spacing ที่ระนาบ (003) ของ LDH แต่ละชนิด

% Metal(IV)	d-spacing 003 ( $\text{\AA}$ )		
	Titanium	Silicon	Zirconium
0	7.84	7.84	7.84
3	7.87	7.94	7.95
6	7.89	8.01	8.05
9	7.89	8.00	8.10
12	7.70	8.04	8.25
15	-	7.92	-

ตารางที่ 4.2 Atomic ratio และ d-spacing ที่ระนาบ (110) ของ LDH แต่ละชนิด

% Metal(IV)	d-spacing 110 ( $\text{\AA}$ )		
	Titanium	Silicon	Zirconium
0	1.556	1.556	1.556
3	1.554	1.556	1.555
6	1.554	1.558	1.557
9	1.554	1.557	1.559
12	1.557	1.555	1.565
15	1.555	1.558	1.571

ภาควิชาเคมี  
 คณะวิทยาศาสตร์  
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

### 4.3 สมบัติการดูดซับไอออนของสารหนูแบบแบทช์

#### 4.3.1 ปริมาณของสารหนูที่ถูกดูดซับต่อปริมาณสารหนูเริ่มต้นและความจุในการดูดซับไอออนสารหนูของ Calcined- LDH ชนิดต่างๆ

ในการศึกษาปริมาณความจุในการดูดซับไอออนสารหนูของ Calcined- LDH ชนิดต่าง ๆ สามารถหาความเข้มข้นของสารละลายสารหนูด้วยเทคนิค ICP-OES (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometer) โดยผลที่ได้ดังแสดงในตารางที่ 4.3, 4.4 และ 4.5

**ตารางที่ 4.3** ความจุในการดูดซับไอออนสารหนูของ Calcined-Mg/Fe/Ti-LDH

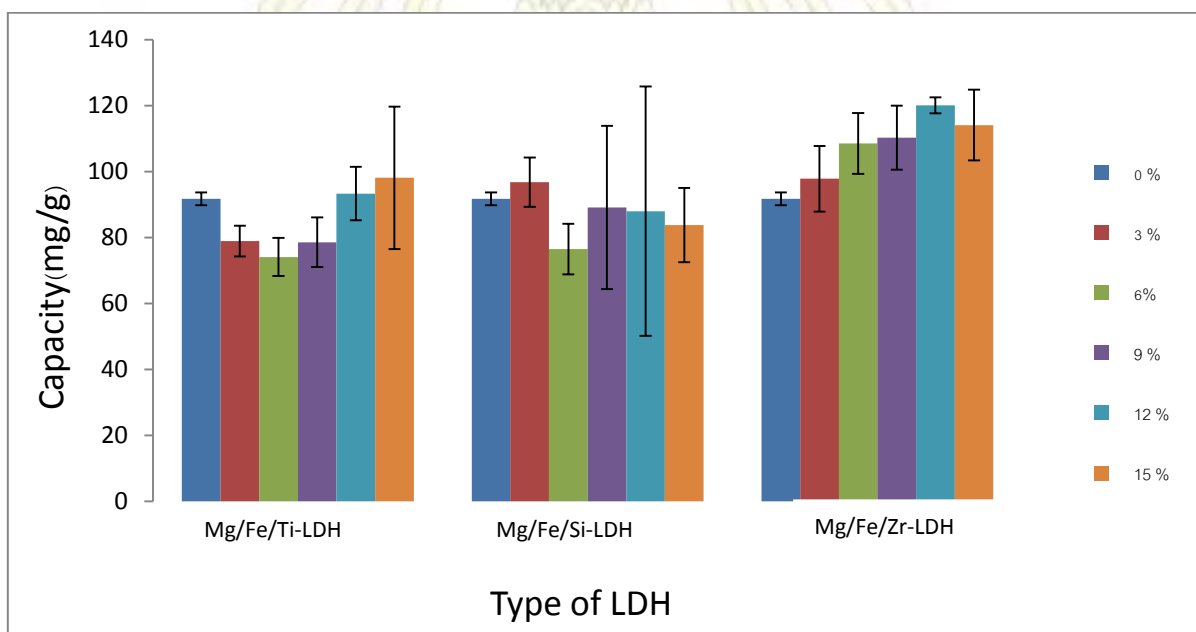
Sample	Atomic ratio [Mg:Fe:M(IV)]	Capacity (mg/g)	S.D.
Ti-0-LDH	0.83 : 0.14 : 0.00	91.71	1.92
Ti-3-LDH	0.83 : 0.14 : 0.03	78.92	4.64
Ti-6-LDH	0.83 : 0.11 : 0.06	74.10	5.78
Ti-9-LDH	0.83 : 0.08 : 0.09	78.57	7.54
Ti-12-LDH	0.83 : 0.05 : 0.12	93.29	8.11
Ti-15-LDH	0.83 : 0.02 : 0.15	98.09	21.57

**ตารางที่ 4.4** ความจุในการดูดซับไอออนของสารหนูของ Calcined- Mg/Fe/Si-LDH

Sample	Atomic ratio [Mg:Fe:M(IV)]	Capacity (mg/g)	S.D.
Si-0-LDH	0.83 : 0.14 : 0.00	91.71	1.92
Si-3-LDH	0.83 : 0.14 : 0.03	96.79	7.49
Si-6-LDH	0.83 : 0.11 : 0.06	76.48	7.68
Si-9-LDH	0.83 : 0.08 : 0.09	89.11	24.74
Si-12-LDH	0.83 : 0.05 : 0.12	88.00	37.87
Si-15-LDH	0.83 : 0.02 : 0.15	83.80	11.25

ตารางที่ 4.5 ความจุในการดูดซับไอออนของสารหนูของ Calcined- Mg/Fe/Zr-LDH

Sample	Atomic ratio [Mg:Fe:M(IV)]	Capacity (mg/g)	S.D.
Zr-0-LDH	0.83 : 0.14 : 0.00	91.71	1.92
Zr-3-LDH	0.83 : 0.14 : 0.03	93.94	10.00
Zr-6-LDH	0.83 : 0.11 : 0.06	93.47	9.22
Zr-9-LDH	0.83 : 0.08 : 0.09	87.03	9.70
Zr-12-LDH	0.83 : 0.05 : 0.12	106.95	2.43
Zr-15-LDH	0.83 : 0.02 : 0.15	119.89	10.71

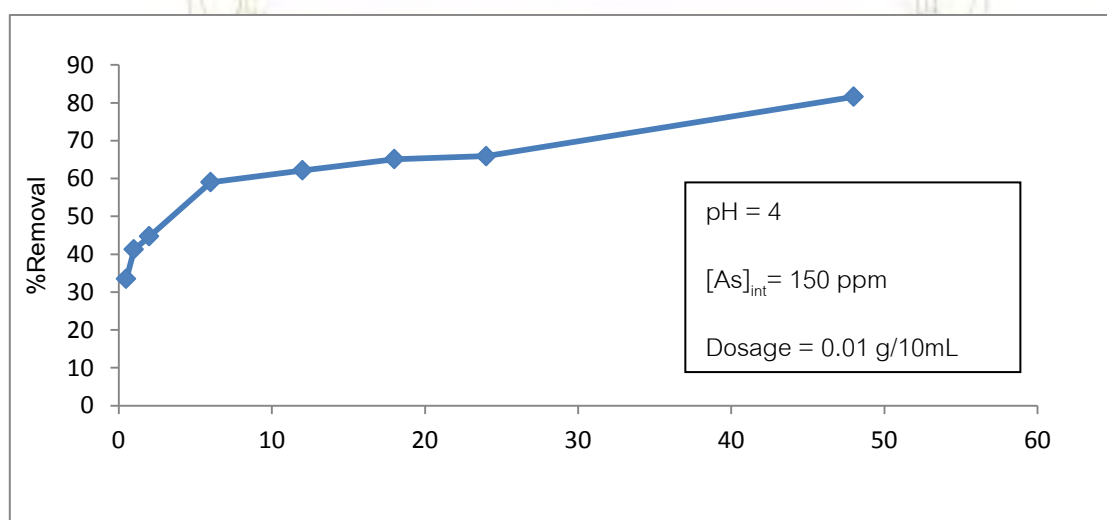


รูปที่ 4.4 ความจุในการดูดซับไอออนของสารหนูของ Calcined-LDH ทั้ง 3 ชนิด (pH = 4, adsorption time = 48 ชั่วโมง, ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายของสารหนู คือ 150 ppm)

จากรูปที่ 4.4 แสดงผลของค่าความจุในการดูดซับไอออนของสารหนูของตัวดูดซับ Calcined-LDH ทั้ง 3 ชนิด คือ Calcined-Mg/Fe/Ti-LDH, Calcined-Mg/Fe/Si-LDH และ Calcined-Mg/Fe/Zr-LDH พบว่าเมื่อเปรียบเทียบค่าความจุในการดูดซับไอออนของสารหนู Calcined-LDH ทั้ง 3 ชนิด (เปรียบเทียบโดยภาพรวมของทุก ๆ เปอร์เซ็นต์) มีแนวโน้มดังนี้ Calcined-Mg/Fe/Zr-LDH > Calcined-Mg/Fe/Ti-LDH และ Calcined-Mg/Fe/Si-LDH กล่าวคือ Calcined-Mg/Fe/Zr-LDH มีความสามารถในการดูดซับไอออนของสารหนูมากที่สุด ในขณะที่ Calcined-Mg/Fe/Ti-LDH และ Calcined-Mg/Fe/Si-LDH มีความสามารถในการดูดซับไอออนสารหนูเท่า ๆ กัน สาเหตุที่ Calcined-Mg/Fe/Zr-LDH มีความสามารถในการดูดซับไอออนของสารหนูมากที่สุดเนื่องมาจากผลของขนาดของไอออนของ Zirconium (4+) ซึ่งขนาดไอออนของ Zirconium (4+) มีขนาดใหญ่กว่าขนาดไอออนของ Iron (3+) ดังนั้นเมื่อไอออน Iron (3+) ถูกแทนที่ด้วยไอออน Zirconium (4+) ส่งผลให้ความกว้างของชั้นภายในโครงสร้างของ LDH เพิ่มมากขึ้นทำให้ไอออนของสารหนูเข้ามาดูดซับได้มากยิ่งขึ้น

ความจุในการดูดซับไอออนของสารหนูจะแปรผันตามอัตราส่วนเปอร์เซ็นต์ของโลหะ 4+ ที่เพิ่มขึ้นดังแสดงในรูปที่ 4.4 (ในกรณีของ Mg/Fe/Ti-LDH และ Mg/Fe/Zr-LDH) สำหรับ Mg/Fe/Si-LDH พบว่าการเพิ่มอัตราส่วนของโลหะ 4+ ไม่มีผลต่อค่าความจุในการดูดซับไอออนของสารหนูเพราะว่าขนาดไอออนของ Silicon (4+) มีขนาดเล็กกว่าไอออนของ Iron (3+) ทำให้เมื่อเกิดการแทนที่ของ Iron (3+) ด้วย Silicon (4+) จึงส่งผลให้ความกว้างของชั้นภายในโครงสร้างของ LDH ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง

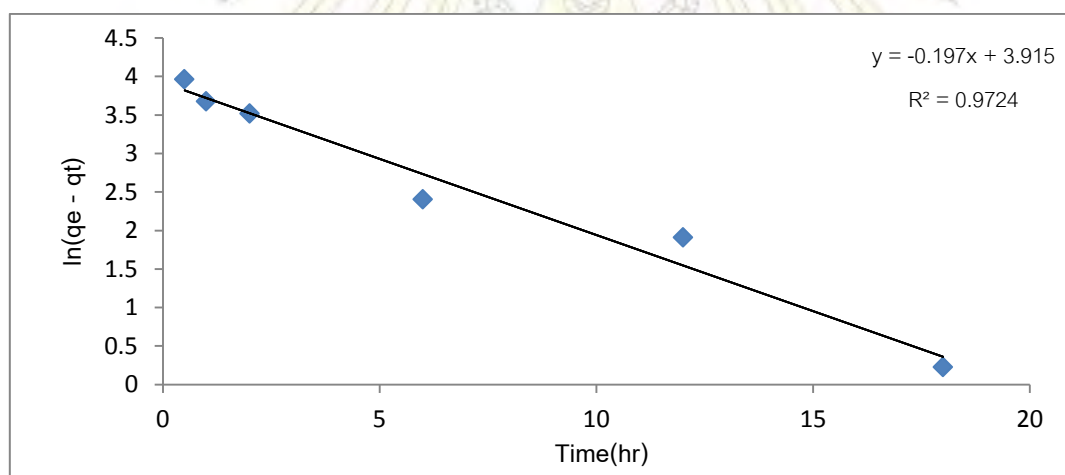
#### 4.4 ผลของเวลาในการดูดซับไอออนของสารหนูด้วยตัวดูดซับ Calcined-Layer Double Hydroxide (Kinetic of Adsorption)



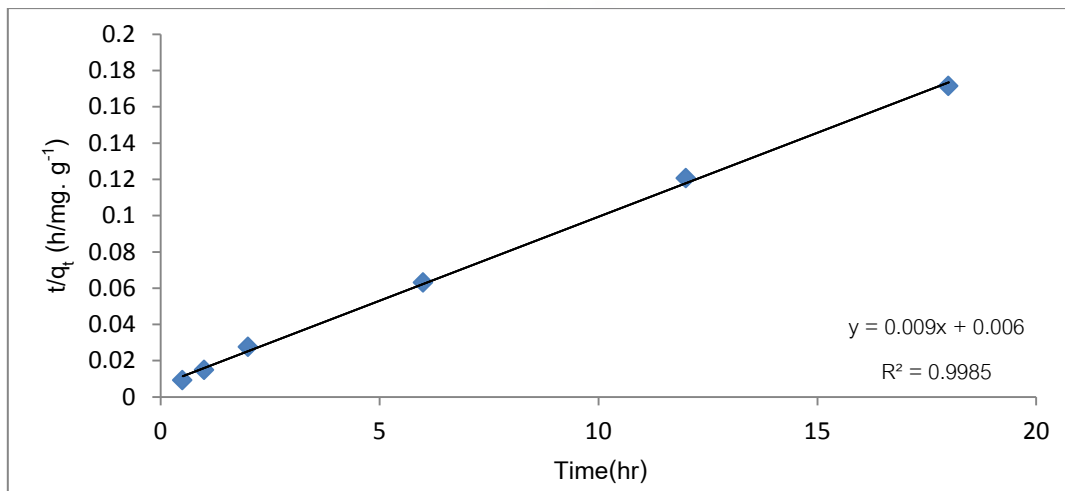
กราฟ 4.1 เปอร์เซ็นต์ในการกำจัดสารหนูที่เวลาต่างๆ ของตัวดูดซับ Zr-15-LDH



จากกราฟที่ 4.1 เป็นการศึกษาผลของเวลาในการดูดซับไอออนของสารหนู โดยกำหนดสภาวะในการทดลองดังนี้ pH ของสารละลายสารหนู คือ 4<sup>[2],[6]</sup>, น้ำหนักของ LDH ต่อปริมาตรของสารละลายสารหนูคือ 0.01 g/10 mL และความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายสารหนู คือ 150 ppm ซึ่งกราฟ kinetic adsorption จะเป็นกราฟที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์ในการกำจัดสารหนู (แกน y) กับเวลาที่ใช้ในการกำจัด (แกน x) โดยลักษณะของเส้นกราฟจะเป็นเส้นโค้งในช่วงแรกและเป็นเส้นตรงเมื่อเวลาผ่านไปนาน ๆ แต่จากผลการทดลองพบว่า ในช่วงเวลา 0-8 ชั่วโมง เส้นกราฟจะมีลักษณะเป็นเส้นโค้งและเป็นเส้นตรงในช่วงเวลา 12-24 ชั่วโมง แต่เส้นกราฟไม่เป็นเส้นตรงเมื่อเวลาผ่านไปนาน ๆ เนื่องจากที่ 48 ชั่วโมง เปอร์เซ็นต์ในการกำจัดสารหนูมีค่าสูงกว่าในช่วง 0-24 ชั่วโมง ดังนั้นจึงสามารถอธิบายได้ว่าในช่วงเวลา 0 - 24 ชั่วโมง นั้นเป็นการดูดซับที่เกิดขึ้นบริเวณผิวด้านนอกของตัวดูดซับ LDH (External Surface) แต่อย่างไรก็ตามที่เวลา 48 ชั่วโมง อาจเป็นการดูดซับที่เกิดขึ้นบริเวณผิวด้านในของตัวดูดซับ LDH (Internal Surface) ส่งผลทำให้เปอร์เซ็นต์ในการกำจัดสารหนูมีค่าสูง



กราฟที่ 4.2 กราฟเส้นตรงของ Pseudo-First-order Model ของ ตัวดูดซับ Zr-15-LDH



กราฟที่ 4.3 กราฟเส้นตรงของ Pseudo-Second-order Model ของ ตัวดูดซับ Zr-15-LDH

ตารางที่ 4.6 Kinetic Parameter ของ Pseudo-first-order Model ของ Zr-15-LDH

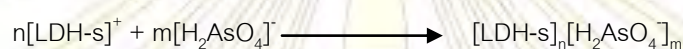
ตัวดูดซับ	$q_{e, \text{Exp}} (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	Pseudo-first-order Model		
		$k_1 (\text{h}^{-1})$	$q_{e, \text{Cal}} (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$R^2$
Zr-15-LDH	106.259	0.197	50.149	0.9724

ตารางที่ 4.7 Kinetic Parameter ของ Pseudo-second-order Model ของ Zr-15-LDH

ตัวดูดซับ	$q_{e, \text{Exp}} (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	Pseudo-second-order Model			
		$k_2 (\text{h}^{-1} (\text{mg}/\text{g})^{-1})$	$q_{e, \text{Cal}} (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$h (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} / \text{h})$	$R^2$
Zr-15-LDH	106.259	0.0135	111.111	166.67	0.9985

จากตารางที่ 4.6 และ 4.7 แสดงถึง Kinetic Parameter ของ Pseudo-first-order Model และ Pseudo-second-order Model ตามลำดับ พบว่ากระบวนการการดูดซับไอออนของสารหนูด้วย Zr-15-LDH ไม่สอดคล้องกับ Pseudo-first-order Model เพราะว่า ค่า R-square มีค่า 0.9724 และค่าความจุในการดูดซับไอออนสารหนู (Adsorption Capacity) ระหว่างค่าที่คำนวณได้จากสมการ ( $q_{e, \text{Cal}}$ ) กับค่าจากการทดลอง ( $q_{e, \text{Exp}}$ ) มีความแตกต่างกันมากแต่กระบวนการการดูดซับไอออนของสารหนูสอดคล้องกับ Pseudo-Second-order Model เพราะว่า

ค่า R-square มีค่าสูงเท่ากับ 0.9985 และค่าความจุในการดูดซับไอออนสารหนูระหว่างค่าที่คำนวณได้จากสมการ ( $q_{e, Cal}$ ) กับค่าที่ได้จากการทดลอง ( $q_{e, Exp}$ ) มีค่าใกล้เคียงกันโดยความแตกต่างไม่เกิน 1% ซึ่งสามารถอธิบายได้ว่า อัตราการเกิดปฏิกิริยาการดูดซับไอออนของสารหนูด้วย Zr-15-LDH เป็น Pseudo-Second-order Model ซึ่งอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะแปรผันตรงกับกำลังสองของความแตกต่างระหว่างความจุในการดูดซับไอออนสารหนูที่จุดสมดุลกับความจุในการดูดซับไอออนสารหนูที่เวลาใด ๆ ค่าคงที่ในการเกิดปฏิกิริยา ( $k_2$ ) เท่ากับ 0.0135 มิลลิกรัมต่อกรัมของตัวดูดซับต่อชั่วโมง และสามารถเขียนสมการการเกิดปฏิกิริยาสำหรับกระบวนการในการกำจัดสารหนูด้วยตัวดูดซับ Zr-15-LDH และกฎอัตราได้ดังนี้

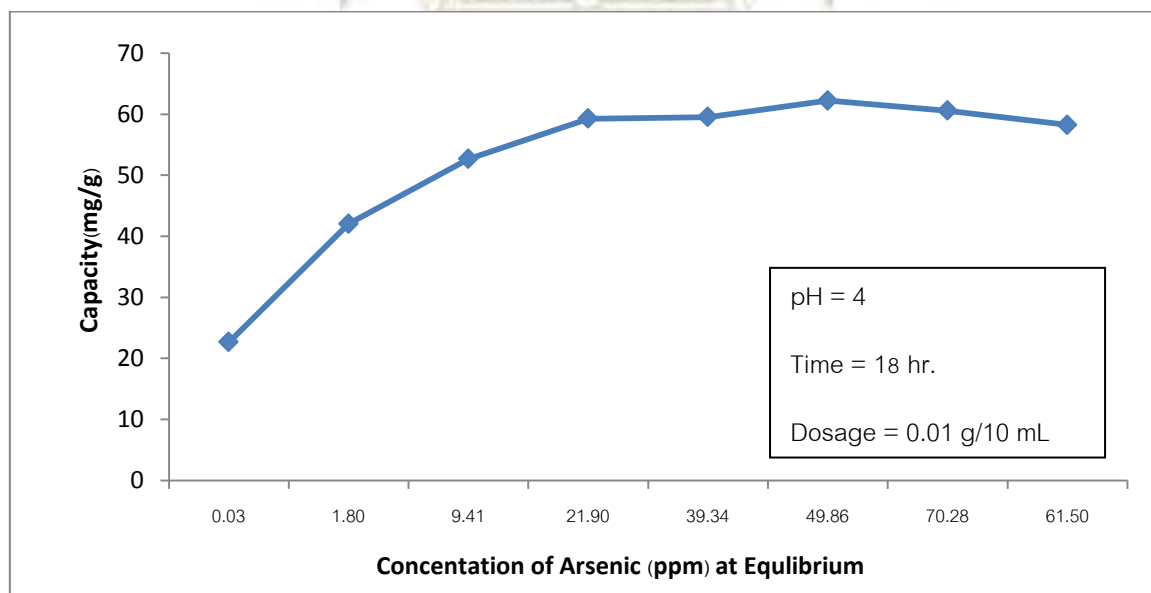


$$R = k_2[\text{LDH-s}^+][\text{H}_2\text{AsO}_4^-]$$

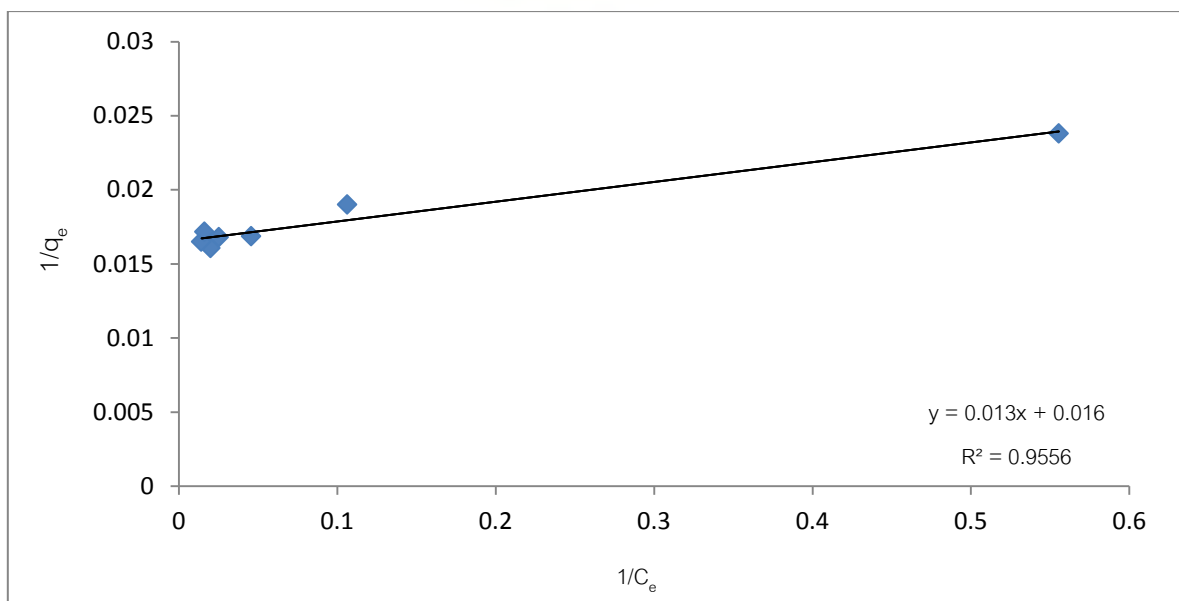
เมื่อ  $[\text{LDH-s}^+]$  คือ ความเข้มข้นของตำแหน่ง binding site ของ LDH

$[\text{H}_2\text{AsO}_4^-]$  คือ ความเข้มข้นของสารละลายของสารหนู

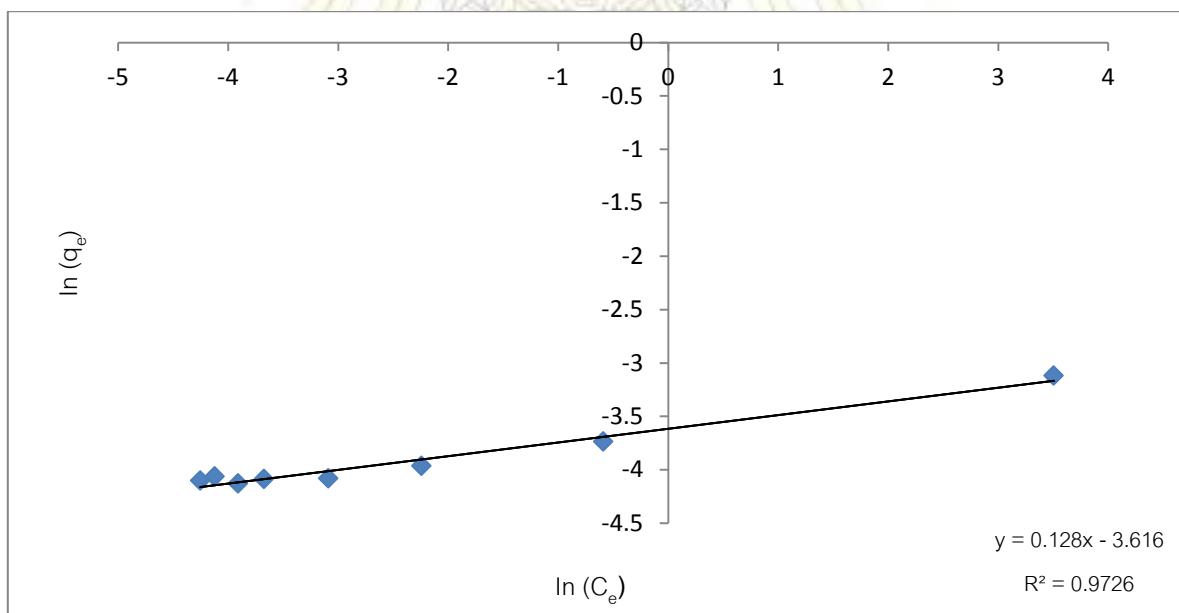
#### 4.5 ผลของความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายของสารหนู (Arsenic)



กราฟที่ 4.4 กราฟไอโซเทอมการดูดซับของไอออนสารหนูด้วย Zr-12-LDH



กราฟที่ 4.5 กราฟเส้นตรงของไอโซเทอมแบบ Langmuir การดูดซับไอออนสารหนูด้วย Zr-12-LDH



กราฟที่ 4.6 กราฟเส้นตรงของไอโซเทอมแบบ Freundlich การดูดซับไอออนสารหนูด้วย Zr-12-LDH



ตารางที่ 4.8 Isotherm Parameter ของ Langmuir Model

ตัวดูดซับ	Langmuir Model		
	B	$Q_{max}$ (mg/g)	$R^2$
Zr-12-LDH	1.23	62.5	0.9556

ตารางที่ 4.9 Isotherm Parameter ของ Freundlich Model

ตัวดูดซับ	Freundlich Model		
	$K_f$	n	$R^2$
Zr-12-LDH	0.027	7.812	0.9726

จากข้อมูลจากตารางที่ 4.8 แสดงข้อมูลของพารามิเตอร์ของ Langmuir Model ซึ่งสามารถอธิบายค่าพารามิเตอร์ต่าง ๆ ได้ดังนี้คือ ค่าคงที่การแยกตัว ( $R_L$ ) ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 22.62, 43.51, 60.20, 81.00, 96.91, 111.97, 130.21 และ 150.73 มิลลิกรัม/ลิตร มีค่าเท่ากับ 0.035, 0.018, 0.013, 0.009, 0.008, 0.008, 0.006 และ 0.005 ตามลำดับ ซึ่งแนวโน้มมีค่าลดลงตามความเข้มข้นของสารละลายที่เพิ่มขึ้นและมีค่าอยู่ระหว่าง 0 ถึง 1 แสดงถึงสถานภาพของการดูดซับที่ดีสำหรับค่า b เท่ากับ 1.23 ซึ่งถือว่าเป็นค่าที่ได้ค่อนข้างสูง แสดงว่าสัมพรรคภาพในการดูดซับสำหรับตัวดูดซับค่อนข้างไม่ดีและมีค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (R-square) เท่ากับ 0.9556 ส่วนแบบจำลองของ Freundlich ค่า  $K_f$  เท่ากับ 0.027 ค่า n เท่ากับ 7.81 ซึ่งเป็นค่าที่แสดงถึง ค่าคงที่ของ Freundlich และ Adsorption intensity ตามลำดับและมีค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (R-square) เท่ากับ 0.9726

ซึ่งจากข้อมูลดังกล่าวสามารถสรุปได้ว่า กลไกการดูดซับไอออนของสารหนูไม่สอดคล้องตามแบบจำลองของ Langmuir แต่สอดคล้องตามแบบจำลองของ Freundlich มากกว่าเนื่องจากเมื่อพิจารณาค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (R-square) ของแบบจำลอง Freundlich ซึ่งมีค่าใกล้เคียง 1 มากกว่าแบบจำลองของ Langmuir ซึ่งสามารถอธิบายได้ว่ากลไกในการดูดซับไอออนของสารหนูบนตัวดูดซับ Zr-12-LDH เป็นแบบ multilayer กล่าวคือ ไอออนของสารหนูที่เข้ามาดูดซับอยู่ในบริเวณ interlayer ของ LDH มีมากกว่าหนึ่งชั้น

## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลอง

จากการวิจัยในครั้งนี้ได้สังเคราะห์ LDH ชนิดใหม่โดยการแทนที่ด้วยโลหะ 4+ ขึ้นมาทั้งหมด 3 ชนิด คือ Calcined-Mg/Fe/Ti-LDH, Calcined-Mg/Fe/Zr-LDH และ Calcined-Mg/Fe/Si-LDH ด้วยเทคนิค Co-precipitation นอกจากนี้ LDH แต่ละชนิดยังมีการแทนที่โลหะ 4+ ในอัตราส่วน 0, 3, 6, 9, 12 และ 15 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับโดยกำหนดสภาวะในการทดลองให้คงที่ดังนี้ อุณหภูมิในการเผา LDH (Calcinations) คือ 500 องศาเซลเซียส, เวลาในการเผา LDH คือ 4 ชั่วโมง และเวลาในการตกตะกอนของ LDH คือ 24 ชั่วโมง

จากผลการตรวจสอบเอกลักษณ์เฉพาะของ LDH ด้วยเทคนิค X-ray Diffraction พบว่าความเป็นผลึกของสารมีแนวโน้มลดลงเมื่อเปอร์เซ็นต์ของโลหะ 4+ เพิ่มขึ้นเนื่องจากขนาดของไอออนของโลหะ 4+ ที่มีขนาดใหญ่กว่าขนาดของ Iron ( $Fe^{3+}$ ) เมื่อโลหะประจุ 4+ แทนที่เข้าไปในโครงสร้างมากขึ้นทำให้เกิดการรบกวนการจัดเรียงของอะตอมเดิมที่มีอยู่ส่งผลให้โครงสร้างเปลี่ยนแปลงไป แต่สำหรับในกรณีของ Mg/Fe/Si-LDH พบว่าเมื่อมีเปอร์เซ็นต์ของซิลิกอนสูง ๆ ใน LDH จะปรากฏเฟสของ  $Mg(OH)_2$  เกิดขึ้นด้วย

จากผลการศึกษาในเชิงความสามารถในการดูดซับไอออนของสารหนูโดยการทดลองแบบแบทช์ (Batch) และตรวจวัดปริมาณของโลหะด้วยเทคนิค Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometer พบว่า Calcined-Mg/Fe/Zr-LDH มีความสามารถในการดูดซับไอออนของสารหนูมากกว่า Calcined-Mg/Fe/Si-LDH และ Calcined-Mg/Fe/Ti-LDH เนื่องจากขนาดไอออนของ Zirconium (4+) มีขนาดใหญ่กว่าขนาดไอออนของ Iron (3+) ดังนั้น เมื่อไอออน Iron (3+) ถูกแทนที่ด้วยไอออน Zirconium (4+) ทำให้ความกว้างของชั้นภายในโครงสร้างของ LDH เพิ่มมากขึ้นทำให้ความสามารถในการดูดซับเพิ่มมากขึ้น

จากผลการศึกษาในเชิงแบบจำลองทางจลนพลศาสตร์และแบบจำลองสมดุลในการดูดซับ พบว่าเปอร์เซ็นต์ในการดูดซับไอออนของสารหนู (%Removal) คงที่ในช่วงเวลา 12- 18 ชั่วโมง ซึ่งเป็นการดูดซับที่ผิวด้านนอกของ LDH และในช่วงเวลา 48 ชั่วโมง ขึ้นไปเป็นการดูดซับที่ผิวด้านในของตัวดูดซับนอกจากนี้กระบวนการดูด

ชั้นดังกล่าวมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาแบบ Pseudo-second-order และ แบบจำลองในการดูดซับสอดคล้องกับแบบจำลองของ Freundlich

### ข้อเสนอแนะจากการทดลอง

1. ในการศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการดูดซับไอออนของโลหะควรที่จะมีการวิเคราะห์ในปัจจัยอื่น ๆ อีก เช่น อุณหภูมิในการ Calcination อัตราส่วนจำนวนโมลของโลหะ การแข่งขันของแอนไอออนชนิดต่าง ๆ และเทคนิคที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวดูดซับ LDH เป็นต้น
2. ควรมีการเพิ่มเทคนิค UV-Visible DR เพื่อใช้ยืนยันว่าโลหะ 4+ (Zirconium, Silicon, Titanium) ที่เพิ่มในอัตราส่วนต่าง ๆ นั้นอยู่ในโครงสร้างของ LDH ที่สังเคราะห์จริง



ภาควิชาเคมี  
คณะวิทยาศาสตร์  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## เอกสารอ้างอิง

1. พญ. เกศ สัตย์พงษ์ "Arsenic" [http://www.summacheeva.org/index\\_thaitox\\_arsenic.htm](http://www.summacheeva.org/index_thaitox_arsenic.htm)  
(accessed on February 2, 2014)
2. Zhang, F.; Hideaki, L., Iron Oxide-Loaded Slag For Arsenic Removal From Aqueous System, *Chemosphere*. 2005, 60, 319–325.
3. Velu, S.; Sabde, D.; Shah, N.; Sivasanker, S., New Hydrotalcite-Like Anionic Clays Containing  $Zr^{4+}$  In The Layers: Synthesis And Physicochemical Properties, *Chemistry of Materials*. 1998, 10, 3451-3458.
4. Turk, T.; Alp, I.; Deveci, D., Adsorption Of As(V) From Water Using Mg-Fe-Based Hydrotalcite(FeHT), *Journal Of Hazardous Materials*. 2009, 171, 665-670.
5. Grover, K.; Komarneni, S.; Katsuki, K., Synthetic Hydrotalcite-Type And Hydrocalumite-Type Layered Double Hydroxides For Arsenate Uptake, *Applied Clay Science*. 2010, 48, 631-637.
6. Kang, D.; Yu, X.; Tong, S.; Ge, M.; Zuo, J.; Cao, C.; Song, W., Performance And Mechanism Of Mg/Fe Layered Double Hydroxides For Fluoride And Arsenate Removal From Aqueous Solution, *Chemical Engineering Journal*. 2013, 228, 731-740.
7. Hui, K.; Teik-Thye, L.; Dong, Z., Application Of Layered Double Hydroxides For Removal Of Oxyanions: A Review, *Water Research*. 2008, 42, 1343-1368.
8. Wang, S.; Liu, C.; Wang, M.; Chuang, Y.; Chiang, P., Arsenate Adsorption By Mg/Al- $NO_3$  Layered Double Hydroxides With Varying The Mg/Al Ratio, *Applied Clay Science*. 2009, 43, 79-85.
9. Lenntech "Calcination" <http://www.lenntech.com/index.htm>  
(accessed on February 9, 2014)
10. Guo, Y.; Zhu, Z.; Qiu, Y.; Zhao J., Enhanced Adsorption Of Acid Brown 14 Dye On Calcined Mg/Fe Layered Double Hydroxide With Memory Effect, *Chemical Engineering Journal*. 2013, 219, 69–77.
11. Pradthana "กระบวนการดูดซับ" <http://pradthana.wordpress.com/2008/04/13/adsorption-process/>  
(accessed on February 10, 2014)
12. มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ [http://archive.lib.cmu.ac.th/full/T/2551/chem0451sk\\_ch1.pdf](http://archive.lib.cmu.ac.th/full/T/2551/chem0451sk_ch1.pdf)  
(accessed on February 10, 2014)



13. Benselka-Hadj, N.; Bentouami, A.; Derrichea, D.; Bettahar, N.; Demenorval, L., Synthesis And Characterization Of Mg-Fe Layer Double Hydroxides And Its Application On Adsorption Of Orange-G From Aqueous Solution, Chemical Engineering Journal. 2011, 169, 231-238.
14. ศูนย์เทคโนโลยีและวัสดุแห่งชาติ “ห้องปฏิบัติการเอกซเรย์ดิฟแฟรคชันและเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์”  
<http://www.mtec.or.th/laboratory/xrdxrf/>  
(accessed on February 10, 2014)
15. เกียรติพงษ์ ได้การ “X-ray Diffractometer XRD” <http://www.mfu.ac.th/center/stic/index.php/x-ray-analysis-instrument-menu/item/87-เครื่องมือวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์-xrd.html>  
(accessed on February 7, 2014)
16. <http://scienceanddomesticity.wordpress.com/2013/02/06/happy-families-and-nobel-prizes/>  
(accessed on February 22, 2014)
17. Nagoya institute of technology “Physical and Surface Measurement Branch”  
<http://irc.web.nitech.ac.jp/en/kiki/psb.html>  
(accessed on February 22, 2014)
18. พรพรรณ อุดมกาญจนนันท์ “Atomic Emission Spectroscopy(AE, AES)”  
[www.mis.sc.chula.ac.th/ChemII6.ppt](http://www.mis.sc.chula.ac.th/ChemII6.ppt)  
(accessed on February 7, 2014)

ภาควิชาเคมี  
คณะวิทยาศาสตร์  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## ประวัติผู้วิจัย

นาย กฤษฎา ร่วมรุ่งโรจน์ เกิดเมื่อวันที่ 20 กันยายน พ.ศ. 2534 ที่จังหวัดกรุงเทพมหานคร สำเร็จการศึกษา  
 ชั้นมัธยมศึกษาตอนปลาย สายสามัญ แผนกวิทยาศาสตร์-คณิตศาสตร์ จากโรงเรียนธรรมศาสตร์คลองหลวง  
 วิทยาคม จังหวัดปทุมธานี เข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์  
 มหาวิทยาลัย เมื่อปีการศึกษา 2552 ที่อยู่ที่สามารถติดต่อได้หลังจบการศึกษาปริญญาตรี บ้านเลขที่ 11/2 หมู่ 13  
 ถนนเลียบบคลองสี่ ตำบลคลองสี่ อำเภอกองหลวง จังหวัดปทุมธานี

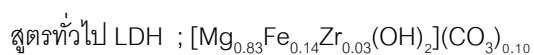


ภาควิชาเคมี  
 คณะวิทยาศาสตร์  
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## ภาคผนวก

วิธีการคำนวณสารตั้งต้นในการสังเคราะห์LDH

วิธีคำนวณ ; ในกรณี เพิ่มโลหะ Zr ในอัตราส่วน 3 เปอร์เซ็นต์



กำหนดสังเคราะห์ LDH 1 กรัม ดังนั้น จำนวนโมลรวม =  $\frac{1 \text{ mol}}{70.73 \text{ g LDH}} \times 1 \text{ g LDH} = 0.01414 \text{ mol}$

1. จากอัตราส่วนจำนวนโมลของ แมกนีเซียม (Mg) จะต้องซั่ง  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

$$= 0.01414 \text{ mol} \times 0.83 \times 206.41 \text{ g/mol} = 2.4225 \text{ g}$$

2. อัตราส่วนจำนวนโมลของ เหล็ก (Fe) จะต้องซั่ง  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

$$= 0.01414 \text{ mol} \times 0.14 \times 404.00 \text{ g/mol} = 0.7998 \text{ g}$$

3. อัตราส่วนจำนวนโมลของ เซอร์โคเนียม (Zr) จะต้องซั่ง  $\text{ZrOCl}_2$

$$= 0.01414 \text{ mol} \times 0.03 \times 322.25 \text{ g/mol} = 0.1367 \text{ g}$$

4. อัตราส่วนจำนวนโมลของ โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) จะต้องซั่ง โซเดียมไฮดรอกไซด์

$$= 0.01414 \text{ mol} \times 2 \times 39.997 \text{ g/mol} = 1.1311 \text{ g}$$

5. อัตราส่วนจำนวนโมลของ โซเดียมคาร์บอเนต ( $\text{NaCO}_3$ ) จะต้องซั่ง โซเดียมคาร์บอเนต

$$= 0.01414 \text{ mol} \times 0.1 \times 105.9885 \text{ g/mol} = 0.1499 \text{ g}$$

ภาควิชาเคมี  
คณะวิทยาศาสตร์  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตาราง ; ปริมาณสารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์ LDH

สารเคมี	น้ำหนักที่คำนวณได้(กรัม)	น้ำหนักที่ชั่งได้(กรัม)
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2.4225	2.4226
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	0.7998	0.8004
$\text{ZrOCl}_2$	0.1367	0.1377
$\text{NaOH}$	1.1311	1.1349
$\text{NaCO}_3$	0.1499	0.1506

ทำการวัดค่า pH ของสารละลาย ได้  $\text{pH} = 11.80$

ภาควิชาเคมี  
คณะวิทยาศาสตร์  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



## วิธีการคำนวณ Adsorption isotherm

สำหรับ Langmuir Model

จากสูตร 
$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{bQC_e} + \frac{1}{Q}$$

เมื่อ $Q_e$	คือ ความจุในการดูดซับ (mg/g)
$C_e$	คือ ความเข้มข้นของสารละลายสารหนู ที่อิ่มตัว (ppm)
$Q$	คือ ความจุในการดูดซับของ Monolayer ที่อิ่มตัว (ppm)
$b$	คือ ค่าคงที่ของแลงเมียร์

นำข้อมูลที่ได้อีกมาเขียนความสัมพันธ์ระหว่างแกน  $y$  คือ  $1/Q_e$  กับแกน  $x$  คือ  $1/C_e$  จะได้กราฟลักษณะเป็นเส้นตรงและค่า  $b$  หาได้จากความชันของสมการ และ  $Q$  หาได้จากจุดตัดแกนของสมการเส้นตรง ตาราง แสดงค่าความจุในการดูดซับและความเข้มข้นของสารละลายที่จุดอิ่มตัว

$C_e$ (ppm)	$Q_e$ (mg/g)	$1/C_e$	$1/Q_e$
0.03	22.65	33.333	0.0442
1.80	42.02	0.5556	0.0238
9.41	52.64	0.1063	0.0190
21.90	59.26	0.0457	0.0169
39.34	59.51	0.0254	0.0168
49.86	62.23	0.0201	0.0161
70.28	60.58	0.0142	0.0165
61.50	58.23	0.0163	0.0172

เมื่อพลอตกราฟระหว่างแกน  $y$  คือ  $1/Q_e$  กับแกน  $x$  คือ  $1/C_e$  จะได้กราฟลักษณะเป็นเส้นตรงที่มีสมการคือ  $y = 0.013x + 0.016$  ดังนั้นค่าพารามิเตอร์ต่างๆ สำหรับ Langmuir Modelหาได้จาก

ค่า  $Q$  เท่ากับ  $1/0.016 = 62.5$  ppm

ค่า  $b$  เท่ากับ  $1/Q \times 0.013 = 1.23$

### สำหรับ Freundlich Model

จากสูตร

$$\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e$$

เมื่อ	$Q_e$	คือ ความจุในการดูดซับ (mg/g)
	$C_e$	คือ ความเข้มข้นของสารละลายสารหนูที่อิ่มตัว (ppm)
	$K_f$	คือ ค่าคงที่ของ Freundlich
	$n$	คือ Adsorption intensity

นำข้อมูลที่ได้อามาเขียนความสัมพันธ์ระหว่างแกน y คือ  $\ln(Q_e)$  กับแกน x คือ  $\ln(C_e)$  จะได้กราฟลักษณะเป็นเส้นตรงและค่า  $K_f$  หาได้จากความชันของสมการ และ  $n$  หาได้จากจุดตัดแกนของสมการเส้นตรง ตาราง แสดงค่าความจุในการดูดซับและความเข้มข้นของสารละลายที่จุดอิ่มตัว

$C_e$ (ppm)	$Q_e$ (mg/g)	$\ln(C_e)$	$\ln(Q_e)$
0.03	22.65	3.5066	-3.1202
1.80	42.02	-0.5878	-3.7382
9.41	52.64	-2.2418	-3.9635
21.90	59.26	-3.0865	-4.0819
39.34	59.51	-3.6722	-4.0861
49.86	62.23	-3.9092	-0.4131
70.28	60.58	-4.2525	-0.4040
61.50	58.23	-4.1190	-4.0644

เมื่อพลอตกราฟระหว่างแกน y คือ  $\ln(Q_e)$  กับแกน x คือ  $\ln(C_e)$  จะได้กราฟลักษณะเป็นเส้นตรงที่มีสมการคือ  $y = 0.128x - 3.616$  ดังนั้นค่าพารามิเตอร์ต่าง ๆ สำหรับ Freundlich Model หาได้จาก

$$\text{ค่า } K_f \text{ เท่ากับ } e^{-3.616} = 0.027$$

$$\text{ค่า } n \text{ เท่ากับ } 1/0.128 = 7.812$$

ภาควิชาเคมี  
คณะวิทยาศาสตร์  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## วิธีการคำนวณ Kinetic Adsorption

### แบบจำลอง Pseudo-First Order

จากสูตร

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t$$

เมื่อ  $q_e$  คือ ความจุในการดูดซับไอออนสารหนูที่สภาวะสมดุล (ppm)

$q_t$  คือ ความจุในการดูดซับไอออนสารหนูที่เวลาใดๆ (ppm)

$k_1$  คือ ค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยอันดับหนึ่ง (ต่อชั่วโมง)

$t$  คือ เวลาในการดูดซับ (ชั่วโมง)

นำข้อมูลที่ได้มาเขียนความสัมพันธ์ระหว่างแกน y คือ  $\ln(q_e - q_t)$  กับแกน x คือ  $t$  จะได้กราฟลักษณะเป็นเส้นตรงค่าคงที่อัตราเร็วของ Pseudo-first Order ( $k_1$ ) หาได้จากความชันของสมการ และ  $q_e$  (cal) หาได้จากจุดตัดแกนของสมการเส้นตรงตามลำดับ

ตาราง แสดง  $\ln(q_e - q_t)$  และเวลาที่ใช้ในการดูดซับ (ชั่วโมง)

Time(hr)	$q_t$ (ppm)	$q_e - q_t$ (ppm)	$\ln(q_e - q_t)$
0.5	53.775	52.484	3.960
1	66.854	39.405	3.674
2	72.496	33.763	3.519
6	95.209	11.050	2.402
12	100.021	6.238	1.831
18	105.008	1.251	0.224
24	106.259	0.001	-7.850
48	130.253	-	-

เมื่อ  $q_e$  จากการทดลองเท่ากับ 106.259 ppm

เมื่อพลอตกราฟระหว่างแกน y คือ  $\ln(q_e - q_t)$  กับแกน x คือ  $t$  จะได้กราฟลักษณะเป็นเส้นตรงที่มีสมการคือ  $y = -0.197x + 3.915$  ดังนั้นค่าพารามิเตอร์ต่างๆ สำหรับ Pseudo-First Order Model หาได้จาก

ค่า  $k_1$  ( $h^{-1}$ ) เท่ากับ 0.197

ค่า  $q_e$  (ppm) จากการคำนวณ เท่ากับ  $e^{3.915} = 50.149$

### แบบจำลอง Pseudo-Second Order

จากสูตร

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{h} + \frac{1}{q_e} t$$

โดย  $h = k_2 q_e^2$

เมื่อ $q_e$	คือ	ความจุในการดูดซับไอออนสารหนูที่สภาวะสมดุล (ppm)
$q_t$	คือ	ความจุในการดูดซับไอออนสารหนูที่เวลาใด ๆ (ppm)
$k_2$	คือ	ค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาอันดับสอง (ต่อชั่วโมง)
$t$	คือ	เวลาในการดูดซับ(ชั่วโมง)

นำข้อมูลที่ได้มาเขียนความสัมพันธ์ระหว่างแกน  $y$  คือ  $\frac{t}{q_t}$  กับแกน  $x$  คือ  $t$  จะได้กราฟลักษณะเป็นเส้นตรง ค่าคงที่อัตราเร็วของ Pseudo-Second Order ( $k_2$ ) หาได้จากจุดตัดแกนของสมการเส้นตรงและอาศัยความสัมพันธ์ตามสมการ  $h = k_2 q_e^2$  และคำนวณค่า  $q_e$  จากความชันของสมการเส้นตรง

ตาราง แสดง  $t/q_t$  และเวลาที่ใช้ในการดูดซับ(ชั่วโมง)

Time(hr)	$q_t$ (ppm)	$t/q_t$
0.5	53.775	0.009298
1	66.854	0.014958
2	72.496	0.027588
6	95.209	0.063019
12	100.021	0.119975
18	105.008	0.171416
24	106.259	0.225863
48	130.253	0.368514

เมื่อ  $q_e$  จากการทดลองเท่ากับ 106.259 ppm

เมื่อพลอตกราฟระหว่างแกน  $y$  คือ  $\frac{t}{q_t}$  กับแกน  $x$  คือ  $t$  จะได้กราฟลักษณะเป็นเส้นตรงที่มีสมการ คือ

$y = 0.009x + 0.006$  ดังนั้นค่าพารามิเตอร์ต่าง ๆ สำหรับ Pseudo-Second Order Model หาได้จาก

ค่า  $h(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}/\text{h}) = 1/0.006 = 166.667$

ค่า  $k_2(\text{h}^{-1}(\text{mg}/\text{g})^{-1}) = 0.0135$

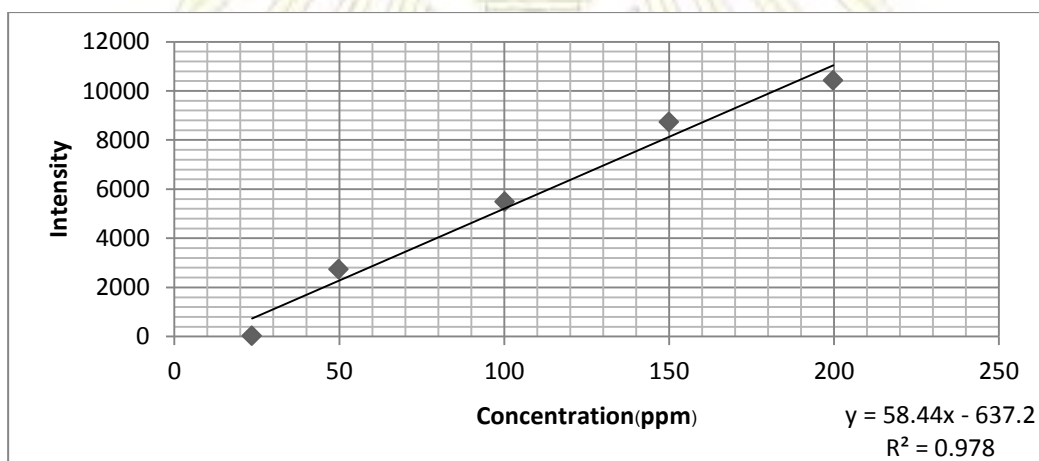
ค่า  $q_e(\text{ppm})$  จากการคำนวณ = 111.111



ตัวอย่างการคำนวณค่า Capacity(mg/g) ใน Batch Experiment

การสร้างกราฟ Calibration Curve

concentration(ppm)	intensity
23.50	23.6549
49.80	2738.89
100.24	5479.18
150.02	8728.24
199.82	10427.10



กราฟ Calibration Curve ที่มีสมการเป็น  $y = 58.44x - 637.2$

ภาควิชาเคมี  
คณะวิทยาศาสตร์  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตาราง Capacity (mg/g) ของ LDH แต่ละชนิด

Type	[V] <sub>tot</sub> (mL)	weight LDH(g)	[As] (ppm)	[As] <sub>int</sub> (ppm)	As absorbed(ppm)	capacity(mg/gLDH)
Ref	10		150.0000	150	0	0
1.1	10	0.0100	40.1241	150	109.8759	109.8759
1.2	10	0.0101	40.9458	150	109.0542	107.9744
1.3	10	0.0100	39.2071	150	110.7929	110.7929
2.1	10	0.0100	70.7043	150	79.2957	79.2957
2.2	10	0.0102	73.4872	150	76.5128	75.0125
2.3	10	0.0100	71.1584	150	78.8416	78.8416
3.1	10	0.0101	37.9876	150	112.0124	110.9033
3.2	10	0.0101	34.5203	150	115.4797	114.3363
3.3	10	0.0101	36.2689	150	113.7311	112.6050
4.1	10	0.0101	79.8890	150	70.1110	69.4168
4.2	10	0.0101	78.1257	150	71.8743	71.1626
4.3	10	0.0101	74.8052	150	75.1948	74.4502
5.1	10	0.0101	75.7370	150	74.2630	73.5277
5.2	10	0.0101	80.9414	150	69.0586	68.3748
5.3	10	0.0100	80.0810	150	69.9190	69.9190

จากตาราง

Type	คือ ชนิดของ LDH โดยจะทำการวัดทั้งหมด 3 ครั้งต่อ LDH หนึ่งชนิด
[V] <sub>tot</sub>	คือ ปริมาตรของสารละลายArsenate(mL)
Weight LDH	คือ น้ำหนักของ LDH (g)
[As]	คือ ความเข้มข้นของสารละลาย Arsenate(ppm)
[As] <sub>int</sub>	คือ ความเข้มข้นของ Stock Solution (ppm)
As absorbed	คือ ปริมาณของ Arsenate ที่ดูดซับ (ppm) คำนวณจาก $=[As]_{int} - [As]$
Capacity	คือ ค่าความจุในการดูดซับ(mg/gLDH)

ตัวอย่างการคำนวณ Capacity ของ LDH Type 1.1

$$\text{Capacity} = \left( \frac{\text{ปริมาณสารหนูที่ถูกดูดซับ}}{\text{น้ำหนักของ LDH}} \right) = \left( \frac{(C - D) \times V}{1000 \times E} \right)$$

เมื่อ C คือ ความเข้มข้นของสารหนูในสารละลายก่อนการดูดซับ (ppm)

D คือ ความเข้มข้นของสารหนูในสารละลายหลังการดูดซับ (ppm)

V คือ ปริมาตรของสารละลาย (mL)

E คือ น้ำหนักของ LDH (g)

$$\begin{aligned} \text{แทนค่า จะได้} &= \left( \frac{(150 - 40.1241) \text{ ppm} \times 10 \text{ mL}}{1000 \times 0.010 \text{ g}} \right) \\ &= 109.8759 \text{ (mg/gLDH)} \end{aligned}$$

ภาควิชาเคมี  
คณะวิทยาศาสตร์  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย