

บทที่ 1

บทนำ

ถ่านกัมมันต์¹ (activated carbon) เป็นคาร์บอนรูปหนึ่งมีคุณสมบัติในการดูดซับได้ทั้งสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ เนื่องจากผิวของถ่านกัมมันต์มีรูพรุนที่มีพื้นที่ผิวมากถึง 300 – 500 ตารางเมตรต่อกรัม ทำให้สามารถดูดซับ ดูดกลืน ดูดแก๊ส และดูดตัวถูกละลายออกจากของเหลวได้ดี การเตรียมถ่านกัมมันต์สามารถทำได้จากวัตถุดิบหลายประเภทที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบ ซึ่งถ่านกัมมันต์ที่เตรียมได้จะถูกนำมาปรับปรุงพื้นผิวและรูพรุนเพื่อให้ได้ถ่านกัมมันต์ที่มีประสิทธิภาพในการดูดซับได้ดียิ่งขึ้น

จากการศึกษาการดูดซับในสารละลายบนถ่านกัมมันต์² ได้แก่กรดอะซิติก กรดไขมัน สารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ โดยการวัดปริมาณการดูดซับด้วยเทคนิคต่าง ๆ ได้แก่ radiochemical analysis, colorimetry, refractive index measurement และ uv - visible spectrophotometry พบว่า ไอโซเทอร์มของการดูดซับในสารละลายส่วนใหญ่ มักเป็นไปตามสมการของฟรอนด์ลิค (Freundlich equation) และสมการของแลงเมียร์ (Langmuir equation) นอกจากนี้การนำถ่านกัมมันต์ไปศึกษาการดูดซับแก๊สบางชนิด ได้แก่ N_2 , H_2 , Ar, SO_2 , C_2H_2 และ NH_3 โดยการวัดปริมาณการดูดซับด้วยเทคนิค volumetric vacuum analysis³ โดยการวัดความดันและปริมาตรของแก๊สก่อนและหลังการดูดซับ แล้วคำนวณออกมาในรูปของจำนวนโมลที่ถูกดูดซับต่อกรัมของถ่านกัมมันต์ พบว่าไอโซเทอร์มของการดูดซับแก๊สมักเป็นไปตามสมการของแลงเมียร์ (Langmuir equation) หรือสมการของบรูนาเออร์-เอมเมตต์-เทลเลอร์ (Brunauer - Emmett-Teller equation)⁴ Rodriguez – Reinoso, et al.⁵ ได้รายงานการนำถ่านกัมมันต์ที่เคลือบผิวด้วยออกซิเจน ไปศึกษาการดูดซับโมเลกุลที่มีสภาพขั้วต่างชนิดกัน ได้แก่ N_2 , SO_2 , CH_3OH และ H_2O พบว่าถ่านกัมมันต์ที่ยังไม่ถูกเคลือบผิวด้วยออกซิเจนจะดูดซับโมเลกุลที่ไม่มีขั้วได้ดี แต่เมื่อเคลือบผิวด้วยออกซิเจนแล้วจะดูดซับโมเลกุลที่มีขั้วได้ดีกว่า ดังนั้นอาจกล่าวได้ว่าการเคลือบผิวถ่านกัมมันต์ด้วยสารใด ๆ ก็ตามเพื่อปรับปรุงผิวและรูพรุนของถ่าน⁶ จะทำให้เกิดการเพิ่มประสิทธิภาพการดูดซับได้ดียิ่งขึ้น และจะเป็นประโยชน์ในทางอุตสาหกรรมที่ใช้ถ่านกัมมันต์อีกด้วย

1.1 ทฤษฎีการดูดซับ^{7,8}

การดูดซับ (adsorption) หมายถึง การเพิ่มความเข้มข้นของสารที่พื้นผิวของสารดูดซับ (adsorbent) หรือเป็นการลดลงของความเข้มข้นของสารที่ถูกดูดซับ (adsorbate) สารซึ่งมีพลังงานอิสระที่ผิวต่ำ (lower surface free energy) จะถูกดูดซับได้ ในขณะที่สารซึ่งมีพลังงานอิสระที่ผิวสูงกว่าจะไม่ถูกดูดซับ โดยที่พลังงานอิสระที่ผิวของสารที่ถูกดูดซับจะมีความสัมพันธ์กับแรงตึงผิว (surface tension) และพื้นที่ผิว (surface area) ดังนี้

$$G_{\text{surface}} = \gamma A$$

$$\text{เมื่อ } G_{\text{surface}} = \text{พลังงานอิสระที่ผิว}$$

$$\gamma = \text{แรงตึงผิว}$$

$$A = \text{พื้นที่ผิว}$$

เมื่อแรงตึงผิวและพื้นที่ผิวเปลี่ยนแปลงไป จะเป็นผลทำให้เกิดการเพิ่มขึ้นหรือการลดลงของพลังงาน $\Delta G_{\text{surface}}$ บริเวณพื้นผิว

การดูดซับจะเกิดขึ้นได้ก็ต่อเมื่อมีการสัมผัสกันโดยตรงระหว่างสารดูดซับกับสารที่จะถูกดูดซับ เช่น ถ่านที่มีปฏิกิริยาหรือถ่านกัมมันต์ที่มีผิวสะอาดกับไอหรือสารละลายที่ต้องการดูดซับ โดยที่ทั้งไอหรือสารละลายนั้นจะต้องมีอุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิวิกฤต (critical temperature) และไอนั้นสามารถควบแน่นได้ ปริมาณสารที่จะถูกดูดซับขึ้นขึ้นอยู่กับอุณหภูมิสัมบูรณ์ (absolute temperature), ความดัน และยังขึ้นอยู่กับพลังงานศักย์ของอันตรกิริยา (interaction potential energy) ระหว่างสารที่ถูกดูดซับ ซึ่งอาจจะเป็น ของแข็ง ของเหลว หรือแก๊สกับสารดูดซับซึ่งอาจเป็นของแข็งหรือของเหลว จะพบว่าในการดูดซับของแก๊สบนของแข็งจะเพิ่มขึ้นเมื่อมีการเพิ่มความดัน แต่กลับลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ

1.1.1 การดูดซับบนพื้นผิวของแข็ง (adsorption on solid surface)

แบ่งออกเป็น 2 ชนิด คือ การดูดซับทางเคมี (chemical adsorption) และการดูดซับทางกายภาพ (physical adsorption)

1.1.1.1 การดูดซับทางเคมี (chemical adsorption หรือ chemisorption)

การดูดซับทางเคมี ส่วนมากจะเป็นปฏิกิริยาที่ไม่สามารถย้อนกลับได้และเป็นการดูดซับที่มีค่าพลังงานศักย์ของอันตรกิริยามาก ทำให้มีค่าความร้อนของการดูดซับ (heat of adsorption) สูงประมาณ 50 kJ/mol หรือมากกว่า ซึ่งอยู่ในช่วงค่าพลังงานศักย์ของพันธะเคมี จากการศึกษาทางเทคนิคสเปกโทรสโกปีอิเล็กตรอนสปินเรโซแนนซ์ (spectroscopic electron spin resonance) และการวัดค่าความซึมซาบแม่เหล็ก (magnetic susceptibility) สามารถที่จะ

ยืนยันได้ว่า การดูดซับทางเคมีเป็นการดูดซับอย่างแท้จริง และมักเกิดขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิวิกฤตของสารที่ถูกดูดซับ โดยมีค่าพลังงานสูงมากในการเกิดพันธะ

1.1.1.2 การดูดซับทางกายภาพ (physical adsorption หรือ physisorption)

เป็นการดูดซับที่มีค่าความร้อนของการดูดซับต่ำประมาณ 20 kJ/mol หรือน้อยกว่าและไม่ทำให้โครงสร้างของผิวของ adsorbent เปลี่ยนแปลงไปในระหว่างการดูดซับ เมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิการดูดซับทางกายภาพจะไม่เกิดขึ้นหรือเกิดขึ้นน้อยมาก⁹ จึงสามารถทำให้ผิวของตัวดูดซับสะอาดได้และสามารถหาพื้นที่ผิวได้อย่างถูกต้อง การดูดซับทางกายภาพสามารถที่จะทำให้เกิดการผันกลับได้อย่างสมบูรณ์ซึ่งสามารถศึกษาได้ทั้งกระบวนการดูดซับและคายออก (desorption) นอกจากนี้สารที่ถูกดูดซับสามารถที่จะเกาะอยู่รอบ ๆ ผิวของสารดูดซับได้หลาย ๆ ชั้น (multilayer) สามารถเปรียบเทียบการดูดซับทางเคมีและกายภาพได้ดังตาราง 1.1¹⁰

ตาราง 1.1 การเปรียบเทียบการดูดซับทางเคมีและทางกายภาพ

การดูดซับทางเคมี	การดูดซับทางกายภาพ
ค่าความร้อนการดูดซับประมาณ 50 kJ/mol หรือน้อยกว่า	ค่าความร้อนการดูดซับประมาณ 20 kJ/mol หรือน้อยกว่า
เกิดได้ที่อุณหภูมิสูง	เกิดได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่า
ส่วนมากไม่ผันกลับ	เกิดการผันกลับได้เป็นส่วนใหญ่
เกิดการดูดซับเพียงชั้นเดียว	เกิดการดูดซับหลายชั้น
มีพลังงานก่อกัมมันต์เกี่ยวข้อง	ไม่มีพลังงานก่อกัมมันต์ในกระบวนการ
แรงดึงดูดของสารดูดซับกับสารที่ถูกดูดซับเป็นแรงดึงดูดอย่างแข็งแรง	แรงดึงดูดของสารดูดซับกับสารที่ถูกดูดซับเป็นแรงดึงดูดอ่อน ๆ

1.1.2 ไอโซเทอर्मการดูดซับ (adsorption isotherm)

เป็นความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณที่ดูดซับกับความดันของแก๊สที่ภาวะสมดุลที่อุณหภูมิคงที่ใด ๆ สำหรับการดูดซับบนผิวของแข็ง ส่วนกรณีการดูดซับตัวถูกละลายบนผิวของแข็งจะเป็นความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณที่ดูดซับกับความเข้มข้นของสารละลายที่ภาวะสมดุลที่อุณหภูมิคงที่ใด ๆ ไอโซเทอर्मการดูดซับแบ่งออกได้ดังนี้

1.1.2.1 ไอโซเทอรัมแบบแลงเมียร์ (Langmuir isotherm)^{11, 12}

เป็นไอโซเทอรัมที่ง่ายที่สุดสำหรับการดูดซับแบบชั้นเดียว(monolayer adsorption) ซึ่งเสนอขึ้นโดย เออร์วิง แลงเมียร์ (Irving Langmuir) ในปี ค.ศ. 1916 มีสมมติฐานดังนี้ โมเลกุลที่ถูกดูดซับมีจำนวนที่แน่นอน และมีตำแหน่งของการดูดซับ (adsorption sites) ที่แน่นอน โดยในแต่ละโมเลกุลของสารดูดซับ จะบรรจุโมเลกุลของสารที่ถูกดูดซับได้เพียง 1 โมเลกุลเท่านั้นและในแต่ละตำแหน่งมีความร้อนของการดูดซับเท่ากันและคงที่และไม่มีแรงกระทำระหว่างโมเลกุลที่อยู่ในตำแหน่งใกล้เคียงกัน จากการศึกษาไอโซเทอรัมแบบแลงเมียร์ สามารถแสดงความสัมพันธ์ของการดูดซับแก๊สกับสารดูดซับได้ดังสมการ

$$P/Y = 1/k_1k_2 + P/k_2$$

เมื่อ P = ความดันย่อยของแก๊ส

Y = ปริมาณของแก๊สที่ถูกดูดซับบนสารดูดซับหนัก 1 กรัม

k_1, k_2 = ค่าคงที่

เมื่อพล็อตกราฟระหว่าง P/Y กับ P จะได้กราฟเส้นตรง จุดตัดแกน Y (Y-intercept) เป็น $1/k_1k_2$ และมีความชัน (slope) เท่ากับ $1/k_2$

สำหรับการดูดซับตัวถูกละลายบนผิวของแข็ง แสดงความสัมพันธ์ได้ดังนี้

$$C/Y = 1/kW_m + C/W_m$$

เมื่อ Y = จำนวนโมลของตัวถูกละลายหรือตัวถูกดูดซับบนสารดูดซับหนัก 1 กรัม

C = ความเข้มข้นของสารละลายที่เหลือหลังการดูดซับสมดุล

W_m = จำนวนโมลของตัวถูกละลายหรือตัวถูกดูดซับที่คลุมผิวแบบชั้นเดียวอิ่มตัว

k = ค่าคงที่

เมื่อพล็อตกราฟระหว่าง C/Y กับ C จะได้กราฟเส้นตรง มีจุดตัดแกน Y เป็น $1/kW_m$ และมีความชันเท่ากับ $1/W_m$ ตัวอย่างไอโซเทอรัมแบบแลงเมียร์ในการดูดซับแก๊ส CO_2 บนซิลิกาเจล ที่อุณหภูมิ $75^\circ C$ แสดงไว้ในรูป 1.1

1.1.2.2 ไอโซเทอร์มแบบฟรอยด์ลิค (Freundlich isotherm) ^{13, 14}

ฟรอยด์ลิคได้ศึกษาปรากฏการณ์การดูดซับตัวถูกละลาย ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ดังสมการ

$$X/m = kC^{1/n}$$

เมื่อ C = ความเข้มข้นของสารละลายที่เหลือหลังการดูดซับสมบูรณ์แล้ว

X/m = ปริมาณของตัวถูกละลายที่ถูกดูดซับต่อน้ำหนักของสารดูดซับ

k, n = ค่าคงที่ที่อุณหภูมิหนึ่ง ๆ เท่านั้น

จากสมการฟรอยด์ลิค เมื่อใส่ลอการิทึมจะได้สมการ

$$\log X/m = \log k + (1/n) \log C$$

เมื่อพล็อตกราฟระหว่าง $\log X/m$ กับ $\log C$ ที่อุณหภูมิคงที่ จะได้กราฟเส้นตรง จุดตัดแกน y สามารถนำมาหาค่า k ได้ และความชันของกราฟเป็น $1/n$ ก็สามารถหา n ได้

ในกรณีที่พล็อตกราฟระหว่าง $\log X/m$ กับ $\log C$ แล้วไม่ได้เส้นตรง แสดงว่าเกิดการเบี่ยงเบนไปจากสมการฟรอยด์ลิค เช่น การดูดซับในสารละลายที่ไม่ได้วัดจากน้ำหนักจริงของตัวดูดซับ แต่คำนวณจากตัวถูกดูดซับในตัวทำละลายที่ปริมาณมาก ดังนั้นตัวถูกดูดซับที่เหลือที่ความเข้มข้นสูงจึงมีปริมาณลดลง ตัวอย่างไอโซเทอร์มแบบฟรอยด์ลิคในการดูดซับกรดอะซีติกบนถ่านกัมมันต์แสดงไว้ในรูป 1.2

1.1.2.3 สมการบรูเนาเออร์-เอมเมทท์-เทลเลอร์ (Brunauer-Emmett-Teller Equation) ¹⁵

หรือเรียกว่า B.E.T. equation เป็นการศึกษาการดูดซับหลายชั้น ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ดังสมการ

$$P/(P_0 - P) = 1/V_m C + (C - 1)P / V_m C P_0$$

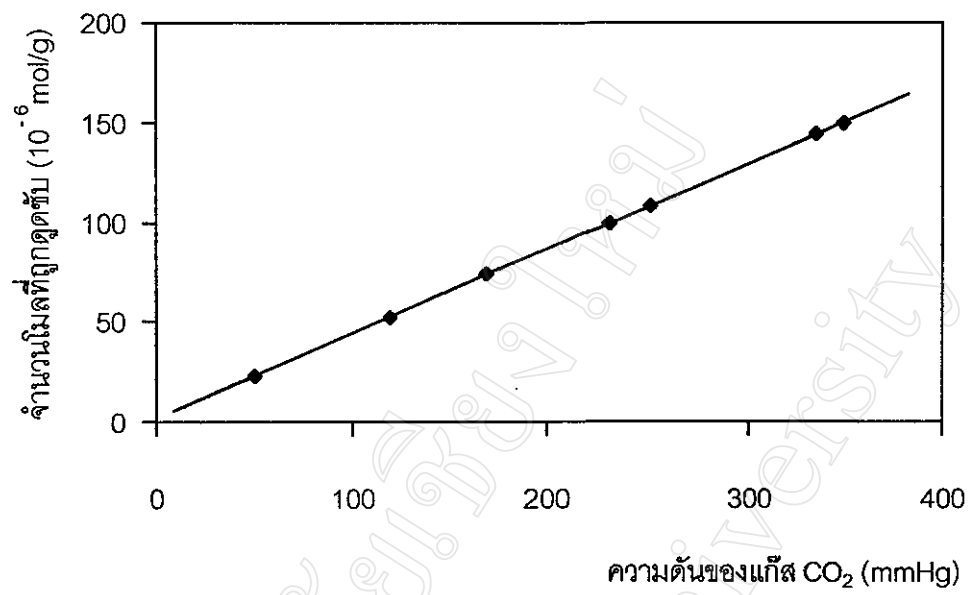
เมื่อ V = ปริมาตรที่ดูดซับที่ความดัน P ที่อุณหภูมิสัมบูรณ์

V_m = ปริมาตรที่ดูดซับเพื่อให้เกิดเป็นชั้นเดียวที่อิ่มตัว

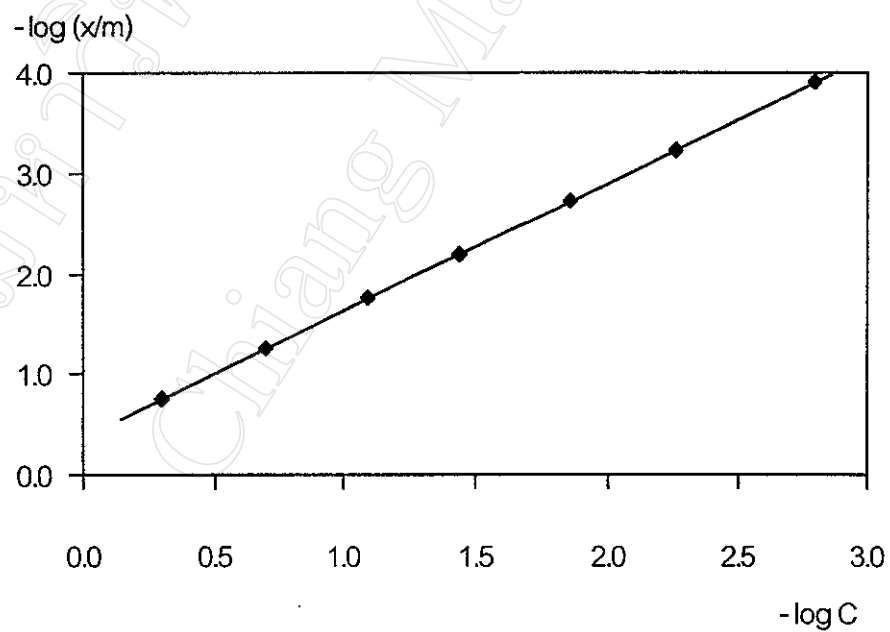
P = ความดันสมดุลของตัวถูกดูดซับ

P_0 = ความดันไออิ่มตัวของโมเลกุลที่ถูกดูดซับ

C = ค่าคงที่



รูป 1.1 ไอโซเทอร์มแบบแลงเมียร์ ในการดูดซับแก๊ส CO_2 บนซิลิกาเจล ที่อุณหภูมิ 75°C ³



รูป 1.2 ไอโซเทอร์มแบบฟรอยด์ลิค ในการดูดซับกรดอะซีติกบนถ่านกัมมันต์¹³

1.1.3 ความร้อนของการดูดซับ (heat of adsorption)^{16, 17}

เนื่องจากอุณหภูมิเป็นปัจจัยสำคัญในการดูดซับ จะพบว่าเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนแปลง ปริมาณการดูดซับก็จะเปลี่ยนแปลงไป เช่น การดูดซับแก๊ส N_2 บนผงถ่านกัมมันต์ พบว่าเมื่อลดอุณหภูมิ จะทำให้แก๊ส N_2 ถูกดูดซับได้ดีขึ้น แสดงว่าการดูดซับดังกล่าวเป็นแบบคายความร้อน (exothermic) ความร้อนที่คายออกมาเรียกว่าความร้อนของการดูดซับ (heat of adsorption, ΔH_{ads})

ค่าความร้อนของการดูดซับจะแสดงถึงความแข็งแรงของพันธะที่เกิดการดูดซับ ในกรณี ที่ความร้อนของการดูดซับมีค่าสูง แสดงว่าเกิดพันธะที่แข็งแรง ในทางปฏิบัติ ความร้อนของการดูดซับที่มีปริมาณดูดซับค่าหนึ่ง อาจหาได้จากการวัดโดยตรงโดยใช้แคลอริมิเตอร์ (calorimeter) หรือ โดยทางอ้อมโดยใช้สมการของเคลาเซียส – แคลเปียง (Clausius – Clapeyron equation) จาก ไอโซเทอรัมการดูดซับที่อุณหภูมิต่าง ๆ¹⁸

$$(\partial \ln P / \partial T)_V = - \Delta H_{ads} / RT^2$$

เมื่อทำการอินทิเกรต จะได้

$$\ln P = \Delta H_{ads} / RT + k$$

เมื่อพล็อตกราฟระหว่าง $\ln P$ กับ $1/T$ จะได้ความชันมีค่าเท่ากับ $\Delta H_{ads} / R$ สมการของ เคลาเซียส – แคลเปียง สามารถนำไปประยุกต์ใช้กับการดูดซับในสารละลายได้ โดยการพล็อต $\ln C$ กับ $1/T$ ก็จะได้ความชันซึ่งนำไปหาค่า ΔH_{ads} ได้เช่นกัน¹⁹

1.2 โลหะทรานสิชันบางตัว^{20, 21} และไตรเอธิลีนไดอะมีน^{22, 23}

1.2.1 ทองแดง

ทองแดงเกิดตามธรรมชาติในรูปของซัลไฟด์และออกไซด์ โลหะทองแดงส่วนใหญ่ได้จากการถลุงแร่ copper pyrite หรือ chalcopyrite ($CuFeS_2$) ที่ทำเป็นผงแล้วทำให้ได้เนื้อแร่จำนวนมาก ทองแดงที่บริสุทธิ์ถึง 99.95% ทำได้จากวิธีอิเล็กโทรไลซิส คือใช้ทองแดงที่ไม่บริสุทธิ์ เป็นขั้วบวกและทองแดงที่บริสุทธิ์เป็นขั้วลบของ electrolytic cell และใช้สารละลาย copper (II) sulphate เป็นอิเล็กโทรไลต์ โดยที่ทองแดงบริสุทธิ์จะเคลื่อนย้ายจากขั้วบวกไปยังขั้วลบ

สมบัติของทองแดง

ทองแดงเป็นโลหะ มีจุดหลอมเหลว $1083^\circ C$ มีความหนาแน่น 8.92 g/cm^3 สามารถเกิดปฏิกิริยากับอากาศหรือออกซิเจนที่ $300^\circ C$ เกิดเป็น copper (II) oxide ได้ เมื่อทำปฏิกิริยากับ ไฮโดรเจนซัลไฟด์ จะได้ copper (II) sulphide ทำปฏิกิริยากับธาตุฮาโลเจนเกิดเป็น copper (II) halide

ยกเว้น copper (I) iodide และเมื่อทำปฏิกิริยากับกรดเกลือเข้มข้นที่เดือดจะให้แก๊สไฮโดรเจน แต่ทองแดงจะไม่ทำปฏิกิริยากับน้ำหรือไฮดรอกไซด์และ non-oxidizing acids ที่เจือจาง

สารประกอบของทองแดง

เลขออกซิเดชันของทองแดงคือ +2 และ +1 แต่ +2 จะเสถียรที่สุดและพบในสารประกอบส่วนใหญ่ของทองแดง สารประกอบของทองแดงที่ใช้ในการทดลอง คือ copper(II) nitrate, $(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$ เป็นของแข็งสีน้ำเงินดูดความชื้นในอากาศได้ เตรียมได้จากปฏิกิริยาของ CuO หรือ CuCO_3 กับกรดไนตริกเจือจาง แล้วนำสารละลายที่ได้ไปทำให้ตกผลึก จะได้ผลึกของ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ และเมื่อนำ copper (II) nitrate ไปเผา จะสลายตัวให้ CuO และ O_2

1.2.2. โครเมียม

โลหะโครเมียมเกิดตามธรรมชาติในแร่ที่สำคัญคือ chromite (FeCr_2O_4 หรือ $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$) โครเมียมเตรียมได้ในรูปที่เป็นโลหะผสมของเหล็ก โดยการเผาแร่ chromite โดยตรงกับคาร์บอนในเตาไฟฟ้า จะเกิดโลหะโครเมียมและเหล็กอยู่ในรูปโลหะผสมที่เรียกว่า ferrochrome ซึ่งใช้ประโยชน์ในการผลิตเหล็กกล้าที่ไม่เป็นสนิม นอกจากนี้ยังเตรียมโครเมียมโดยวิธีการเทอร์ไมต์ (thermite process) โดยการนำ Cr_2O_3 มารีดิวซ์ด้วยอะลูมิเนียมจะได้โครเมียมที่หลอมติดกันแน่น เพราะปฏิกิริยานี้ให้ความร้อนสูง ในปัจจุบันสามารถเตรียมโครเมียมโดยการรีดิวซ์ Cr_2O_3 ด้วยคาร์บอนในเตาไฟฟ้า

สมบัติของโครเมียม

โครเมียมเป็นโลหะที่มีสีขาวคล้ายเงิน มีความเงางาม มีความแข็งแรง จุดหลอมเหลว 1890°C ความหนาแน่น 7.19 g/cm^3 และทนต่อสารเคมีที่อุณหภูมิปกติ โครเมียมสามารถทำปฏิกิริยากับกรดเกลือและกรดกำมะถันได้อย่างช้า ๆ ให้แก๊สไฮโดรเจนและ Cr^{2+} ไอออนซึ่งจะถูกออกซิไดส์ในอากาศกลายเป็น Cr^{3+} ไอออน เมื่อเผาโครเมียมที่อุณหภูมิสูง โครเมียมจะทำปฏิกิริยากับโลหะ เช่น O_2 , Cl_2 ได้สารประกอบที่มีเลขออกซิเดชันเป็น +3 และโลหะโครเมียมสามารถใช้ชุบเหล็กเพื่อป้องกันสนิมได้

สารประกอบของโครเมียม

โครเมียมเกิดสารประกอบที่มีเลขออกซิเดชัน เป็น +6, +3 และ +2 สารประกอบของโครเมียมทุกตัวจะมีสี และโครเมียมที่มีเลขออกซิเดชันเป็น +3 จะเสถียรที่สุด ส่วนสารประกอบของโครเมียมที่มีเลขออกซิเดชันเป็น +2 จะไม่ค่อยอยู่ตัว จะเป็น reducing agent ส่วนโครเมียมที่มีเลขออกซิเดชันเป็น +6 จะอยู่ตัวปานกลาง และเป็น oxidizing agent สารประกอบของโครเมียมที่มีเลขออกซิเดชันต่าง ๆ เมื่ออยู่ในสารละลายที่มีน้ำเป็นตัวทำละลาย จะมีสีแตกต่างกันออกไป ได้แก่ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, Cr^{3+} และ Cr^{2+} จะมีสีส้ม, สีเขียว และสีน้ำเงิน ตามลำดับ

1.2.3 เงิน

โลหะเงินเกิดตามธรรมชาติในรูปของซัลไฟด์ (sulphide) และคลอไรด์ (chloride) ในแร่ silver sulphide (Ag_2S) และ silver chloride (AgCl) และยังเกิดในรูปที่เป็นโลหะอิสระ นอกจากนี้ยังเป็นผลพลอยได้จากการถลุงตะกั่วและการเตรียมซิลิเกตเพื่อเตรียมทองแดงบริสุทธิ์ วิธีการเตรียมเงินโดยการนำแร่เงินที่บดแล้วมาทำปฏิกิริยากับสารละลาย sodium cyanide ที่พ่นอากาศลงไป เงินที่อยู่ในสารละลายจะเป็นไอออนเชิงซ้อนของ $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ เมื่อเติมโลหะสังกะสีลงไป จะเกิดสารเชิงซ้อนไซยาไนด์ของสังกะสีที่เสถียร จากนั้นโลหะเงินจะตกตะกอนแยกออกมาได้ สำหรับโลหะเงินที่บริสุทธิ์เตรียมได้จากปฏิกิริยาซิลิเกตโพแทสเซียม สารละลายที่มีทั้ง AgNO_3 และกรดไนตริก โดยใช้เงินไม่บริสุทธิ์เป็นขั้วบวก (anode) และใช้แท่งเงินที่บริสุทธิ์เป็นขั้วลบ (cathode) ของเซลล์อิเล็กโทรไลต์

สมบัติของเงิน

เงินเป็นโลหะสีขาว มีความวาว ดีแม่และดึงเป็นเส้นลวดได้ มีจุดหลอมเหลว 960°C มีความหนาแน่น 10.5 g/cm^3 เป็นตัวนำความร้อนและนำไฟฟ้าได้ดีที่สุด และทนต่อการกัดกร่อนในอากาศและความชื้น แต่เมื่อรวมกับ H_2S ในอากาศจะทำให้เกิดสีดำของ Ag_2S เคลือบที่ผิวของโลหะเงิน

สารประกอบของโลหะเงิน

เงินมีเลขออกซิเดชันคือ +1 และ +2 แต่ +1 จะพบเป็นส่วนใหญ่ และมีความเสถียรที่สุด สารประกอบของเงินที่ใช้ในการทดลองได้แก่ AgNO_3 เป็นของแข็งสีขาว จัดเป็นสารประกอบของเงินที่สำคัญที่สุด เตรียมได้จากปฏิกิริยาของโลหะเงินกับกรดไนตริกเจือจาง AgNO_3 ละลายได้ดีในน้ำ สารละลายที่ได้ไม่มีสี ซึ่งประกอบด้วย hydrated Ag^+ ไอออน

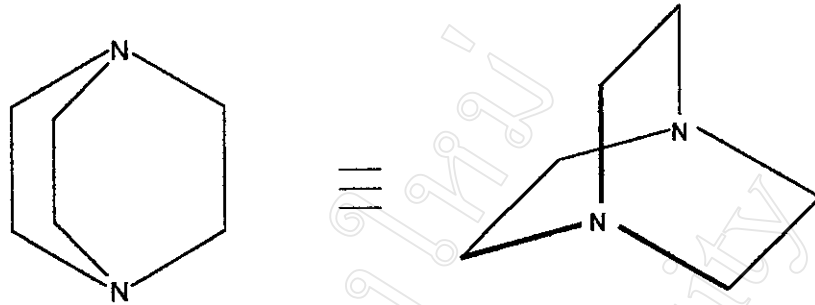
เมื่อเผา AgNO_3 จะให้โลหะเงิน แก๊ส O_2 และแก๊ส NO_2 ดังสมการ



AgNO_3 จะสลายตัวง่ายเมื่อมีสารอินทรีย์ปนอยู่ด้วย เช่น กระดาษ คอร์ก ผิวน้ำ เมื่อสลายตัวจะให้โลหะสีดำ ดังนั้นถ้าถูกผิวน้ำจะเกิดรอยเปื้อนสีดำของเงินที่ได้จากการสลายตัว จะต้องใช้สารละลายเจือจางของ KCN เช็ดออก

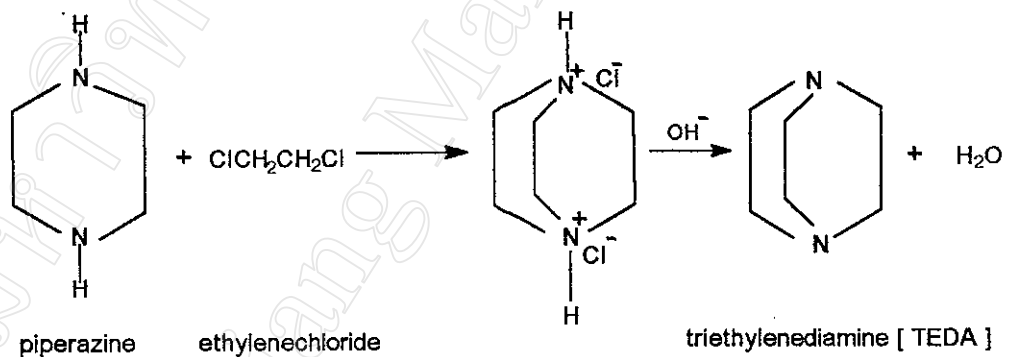
1.2.4 ไตรเอธิลีนไดอะมีน (triethylenediamine, TEDA)

ไตรเอธิลีนไดอะมีนหรือ ทีอีดีเอ มีชื่ออีกอย่างหนึ่งคือ 1,4-ไดอะซาไบไซโคล[2.2.2] ออกเทน (1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane) หรือแดบโค (Dabco) มีสูตรโมเลกุล $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2$ และมวลโมเลกุลเท่ากับ 112.18



รูป 1.3 สูตรโครงสร้างของไตรเอทิลีนไดอะมีน (ทีอีดีเอ)

ไตรเอทิลีนไดอะมีนมีลักษณะเป็นผลึกสีขาว จุดความชื้นสูง จุดหลอมเหลวเท่ากับ 158°C จุดเดือดเท่ากับ 174°C ละลายได้ดีในน้ำ, อะซีโตน, เบนซีน, เฮกซานอล และไดเมทิลซัลโฟน การเตรียมไตรเอทิลีนไดอะมีนจาก piperazine กับ ethylenechloride แสดงไว้ในรูป 1.4



รูป 1.4 ปฏิกิริยาการเตรียมไตรเอทิลีนไดอะมีน²³

ไตรเอทิลีนไดอะมีนสามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับไฮดรอกไซด์ได้ โดยทำหน้าที่เป็นลิแกนด์ (ligand) ซึ่งเป็นตัวให้อิเล็กตรอนแก่โลหะ (electron donor) จากโครงสร้างของไตรเอทิลีนไดอะมีน จะเห็นว่าเป็นการรวมเอทิลีน 3 โมเลกุลเข้าด้วยกัน ที่ปลายทั้งสองด้านเชื่อมด้วยอะตอมของไนโตรเจนนั่นเองจากโครงสร้างดังกล่าวทำให้โมเลกุลของไตรเอทิลีนไดอะมีนจะค่อนข้างใหญ่และกะทัดรัดและมีความเฉพาะเจาะจงมากกว่าเอทิลีนไดอะมีน ประโยชน์อีกอย่างหนึ่งของทีอีดีเอ คือ ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการเตรียมโฟม (foam) จาก urethane

1.3 สารประกอบเชิงซ้อน (complex compound)^{20, 24}

สารประกอบเชิงซ้อน หรือสารประกอบโคออร์ดิเนชัน (coordination compound) เป็นสารประกอบที่เกิดจากอะตอมหรือไอออนของโลหะ ที่ถูกล้อมรอบด้วยโมเลกุล หรือไอออนที่เรียกว่าลิแกนด์ ตั้งแต่สองหน่วยขึ้นไป

1.3.1 ความหมายของเทอมต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องกับสารประกอบเชิงซ้อน

1) ไอออนเชิงซ้อน (complex ion) ประกอบด้วยอะตอมหรือไอออนที่อยู่ตรงกลาง (central atom or ion) ที่เกิดพันธะแบบโคออร์ดิเนตโคเวเลนต์กับลิแกนด์ ซึ่งอาจเป็นไอออนลบหรือโมเลกุล เช่น $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ที่มี Co^{3+} ทำหน้าที่เป็นไอออนที่อยู่ตรงกลาง แล้วเกิดพันธะโคออร์ดิเนตโคเวเลนต์กับโมเลกุลแอมโมเนีย โดยมีอะตอมไนโตรเจนเป็นอะตอมที่ให้อิเล็กตรอนคู่แก่ Cr^{3+} ไอออน ซึ่งเป็นตัวรับอิเล็กตรอนคู่

2) อะตอมหรือไอออนที่อยู่ตรงกลาง (central atom or ion) ส่วนใหญ่เป็นโลหะทรานสิชัน ซึ่งบางตัวเกิดสารประกอบเชิงซ้อนได้หลายตัวและมีเลขออกซิเดชันได้หลายค่า เช่น โครเมียมมีเลขออกซิเดชันเป็น +2, +3 และ +6 เป็นต้น

3) ลิแกนด์ หรือ coordinating group ได้แก่ กลุ่มที่ยึดเหนี่ยวกับอะตอมหรือไอออนที่อยู่ตรงกลางของสารเชิงซ้อน จะมีอะตอมในลิแกนด์ที่ทำหน้าที่ให้อิเล็กตรอนคู่

4) เลขโคออร์ดิเนชัน (coordination number) หมายถึงจำนวนอะตอมทั้งหมดที่ทำให้เกิดพันธะโคออร์ดิเนตโคเวเลนต์กับอะตอมหรือไอออนที่อยู่ตรงกลาง

1.3.2 สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะทรานสิชันบางตัวกับไตรเอทิลีนไดอะมีน

ฉัตรภรณ์ สุวรรณโชติ²⁵ ได้ศึกษาสารประกอบเชิงซ้อนที่เตรียมจากไอออนของโลหะทรานสิชันบางตัว ได้แก่ Cu^{2+} , Cr^{3+} และ Ag^+ ซึ่งทำหน้าที่เป็นอะตอมกลางหรือไอออนที่อยู่ตรงกลางกับลิแกนด์คือไตรเอทิลีนไดอะมีน พบว่าสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมสารประกอบเชิงซ้อนดังกล่าวคือจะต้องอยู่ในช่วง พีเอชที่เป็นกรดช่วง 3.0 - 6.0 เพราะถ้าพีเอชสูงกว่านี้ ไอออนของโลหะจะเกิดเป็นสารประกอบไฮดรอกไซด์ได้ อัตราส่วนโมลของไอออนโลหะ Cu^{2+} , Cr^{3+} และ Ag^+ กับ TEDA เป็น 1:2 โดยโมล ดังนั้นสูตรอย่างง่ายของสารประกอบเชิงซ้อนคือ $[\text{Ag}(\text{TEDA})_2]^+$, $[\text{Cr}(\text{TEDA})_2]^{3+}$ และ $[\text{Cu}(\text{TEDA})_2]^{2+}$ ซึ่งจะเป็นสารละลายไม่มีสี, น้ำเงินม่วง และ ฟ้า ตามลำดับ

1.4 ถ่านกัมมันต์^{1, 26}

ถ่านกัมมันต์มีชื่ออื่น ๆ อีกว่าคาร์บอนกัมมันต์ ถ่านดูดซับ ถ่านที่มีปฏิกิริยา โครงสร้างของถ่านกัมมันต์จะเป็นอีกรูปหนึ่งของคาร์บอน จากการศึกษาทางเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน (X-ray

diffraction) แสดงให้เห็นถึงลักษณะความเป็นผลึก โดยคาร์บอนจะจัดเรียงตัวเป็นแผ่นซึ่งอะตอมของคาร์บอนจะยึดเกาะกันในลักษณะเฮกซะโกนอล (hexagonal) และแต่ละอะตอมจะยึดเกาะกับอะตอมข้างเคียงอีก 3 อะตอมด้วยพันธะโควาเลนต์ ผลึกจะเกิดการซ้อนทับของแผ่นบางเหล่านี้ ซึ่งขนาดของผลึกขึ้นกับอุณหภูมิของการอบให้เป็นถ่าน ส่วนประกอบและโครงสร้างของวัตถุดิบที่นำมาผลิตผลึกจะเกิดขึ้นโดยกระบวนการหลายแบบในระหว่างที่มีการให้ความร้อน สารเริ่มต้นพวกอินทรีย์สารจะรวมตัวก่อให้เกิดโครงสร้างเป็นวงอะโรมาติกแบบเฮกซะโกนอล การเปลี่ยนแปลงรูปที่สมบูรณ์จะเกิดขึ้นนาน ๆ ครั้ง แต่ก็ยังมีส่วนของไฮโดรคาร์บอนและส่วนวงแหวนเหลืออยู่และมันสามารถที่จะสร้างพันธะกับสารอื่นที่จะเข้าไปจับกับไฮโดรเจนและคาร์บอน เช่น ออกซิเจนทำให้มีผลต่อการดูดซับซึ่งสารไฮโดรคาร์บอนเหล่านี้จะเกิดพันธะกับผลึกและเกิดโครงสร้างใหม่ที่เรียกว่าโครงสร้างทุติยภูมิ (secondary structure) ซึ่งความแตกต่างของขนาดรูปร่างและการเรียงตัวของผลึกในโครงสร้างทุติยภูมิก็มีผลต่อการดูดซับและสมบัติอื่น ๆ

1.4.1 วัตถุดิบที่ใช้ในการเตรียมถ่านกัมมันต์

วัตถุดิบที่นำมาใช้ในการเตรียมจะเป็นสารที่มีคาร์บอนสูง มีถ่านน้อยและราคาไม่แพง ซึ่งสามารถนำมาผลิตถ่านกัมมันต์ได้ดังนี้

วัตถุดิบจากสัตว์ เช่น กระดูกสัตว์ต่าง ๆ หรือเนื้อสัตว์บางชนิด เป็นต้น

วัตถุดิบจากพืช เช่น ไม้เนื้อแข็งและไม้เนื้ออ่อน เมล็ดกาแฟ เมล็ดผลไม้ กะลามะพร้าว ชานอ้อย กากน้ำตาล เปลือกไม้ชนิดต่าง ๆ เป็นต้น

จากแร่ธาตุ เช่น ถ่านหิน ถ่านพีท น้ำมันดิน เป็นต้น

1.4.2 การเตรียมถ่านกัมมันต์

มีกระบวนการที่สำคัญอยู่ 3 ขั้นตอนได้แก่

1.4.2.1 การกำจัดน้ำออก (dehydration)

โดยการนำวัตถุดิบที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบมาอบที่อุณหภูมิประมาณ 105°C เป็นเวลา 1 - 3 ชั่วโมง ซึ่งวัตถุดิบชนิดอาจใช้สารเคมีช่วยในการกำจัดน้ำออกได้แก่ ซิงค์คลอไรด์ (ZnCl_2)

1.4.2.2 การเผาให้เป็นถ่าน (carbonization)

เมื่อนำวัตถุดิบมาอบต่อที่อุณหภูมิ 170°C ทำให้น้ำในโมเลกุลถูกไล่ออกจนหมด เมื่ออุณหภูมิสูงถึง $270 - 280^{\circ}\text{C}$ จะเกิดการสลายบางส่วนพร้อมกับมีแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์ กรดอะซิติก และเมธิลแอลกอฮอล์ อะตอมของถ่านจะเปลี่ยนเป็นรูปผลึก (crystall formation) และจะมีน้ำมันดิน (tar) เกิดขึ้น และเมื่อร้อนถึงอุณหภูมิ $400 - 600^{\circ}\text{C}$ จะเป็นการสิ้นสุดการทำให้เป็นถ่าน จะมีปริมาณคาร์บอนอยู่ประมาณ 80% ในการเผาควรจะทำให้

เสร็จสิ้นโดยเร็วเพื่อลดเวลาการสัมผัสของสารที่แตกสลายออกมาจากวัตถุติดกับถ่าน จะทำให้ปริมาณคาร์บอนสูงขึ้น อัตราการเผาให้เกิดปฏิกิริยานั้นขึ้นอยู่กับความชื้นของวัตถุดิบและความสม่ำเสมอของความร้อนรวมทั้งอุณหภูมิรอบ ๆ เตาเผา

1.4.2.3 การกระตุ้นเพื่อทำถ่านกัมมันต์ (activation)

มีอยู่ 2 กระบวนการคือ กระบวนการทางกายภาพ (physical activation) และ กระบวนการทางเคมี (chemical activation) หรือบางครั้งอาจใช้ทั้งสองวิธีร่วมกัน โดยกระทำกระบวนการทางเคมีก่อนแล้วจึงทำกระบวนการทางกายภาพทำให้ได้ถ่านกัมมันต์ที่มีความสามารถในการดูดซับได้ดียิ่งขึ้น ทั้งสองกระบวนการต้องใช้อุณหภูมิสูงเพื่อให้พลังงานความร้อนนี้ไปทำให้สารประกอบและคาร์บอนที่ผิวของแท่งหลุดออกไป จะทำให้เกิดรูพรุนขึ้นอย่างมากภายในผิวของแท่งถ่านและมีอิเล็กตรอนอิสระอยู่บนผิวและตามรูพรุนเต็มไปหมด

1.4.3 การนำถ่านกัมมันต์ไปใช้ประโยชน์

โดยทั่วไปสามารถแบ่งชนิดของถ่านกัมมันต์ตามลักษณะการใช้งานได้ 2 ประเภท²⁷

1.4.3.1 ชนิดผงถ่านละเอียด (powder activated carbon) ส่วนใหญ่จะนำไปใช้ในอุตสาหกรรมที่เกี่ยวข้องกับของเหลวและสารละลายได้แก่ ใช้ฟอกสีในอุตสาหกรรมน้ำตาล ใช้ในการกำจัดสิ่งเจือปนในอาหาร ใช้ในการดูดกลิ่น ดูดสีที่ไม่ต้องการในอุตสาหกรรมเครื่องดื่ม ใช้กำจัดสิ่งเจือปนในยาและผลิตภัณฑ์ทางเคมีอื่น ๆ

1.4.3.2 ชนิดเป็นเม็ดหรือเป็นเกล็ด (granular activated carbon) ใช้ในการดูดแก๊สและไอ ใช้ในการดูดคลอรีนออกจากน้ำ และในอุตสาหกรรมต่าง ๆ ได้แก่ อุตสาหกรรมเครื่องปรับอากาศ เครื่องกรองอากาศ การทำน้ำกากป้องกันแก๊สพิษทั้งที่ใช้ในกิจการด้านทหารและใช้ทั่ว ๆ ไป ทั้งนี้เพราะถ่านกัมมันต์ชนิดนี้มีความจุในการดูดซับสูง มีกำลังการดูดซับไว้สูง รวมทั้งมีความคงทน สามารถคายแก๊สหรือไอที่ดูดซับไว้ได้หมดเมื่อเพิ่มอุณหภูมิและลดความดัน⁵

1.4.4 การเคลือบผิวถ่านกัมมันต์²⁸

ถ่านกัมมันต์ที่นำมาใช้ในอุตสาหกรรมต่าง ๆ สามารถเคลือบผิวถ่านด้วยสารประกอบไฮดรอกซิลหรือโมเลกุลได้เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการใช้งานของถ่านกัมมันต์และเพื่อเตรียมถ่านกัมมันต์เคลือบผิวที่จะนำไปใช้ให้เหมาะสมกับงานหรืออุตสาหกรรมต่าง ๆ ได้ ตัวอย่างเช่นในหน้ากากป้องกันแก๊สพิษของทหาร²⁹ จะมีไส้กรองอากาศซึ่งบรรจุถ่านกัมมันต์ไว้ โดยที่ถ่านกัมมันต์ถูกเคลือบด้วยไฮดรอกซิลของโลหะปริมาณน้อยบางตัว ได้แก่ ทองแดง โครเมียม เหล็ก และเงิน โดยที่โลหะเหล่านี้จะสามารถดูดแก๊สพิษหรือเปลี่ยนสภาพแก๊สพิษให้อยู่ในสภาพที่ไม่มีพิษได้ ซึ่งกลไกการเคลือบผิวนั้นยังไม่มีการศึกษาที่แน่นอนแต่อย่างใด

วิลาสินี ศรีสุวรรณ³⁰ ได้วิเคราะห์ปริมาณโครเมียมและเงิน และ ปฏิมา เมษประสาธ³¹ ได้วิเคราะห์ปริมาณทองแดงและเหล็ก ที่เคลือบอยู่บนผิวของถ่านกัมมันต์ในหน้ากากป้องกันแก๊สพิษของทหาร ทำโดยการสกัดโลหะดังกล่าวออกจากถ่านกัมมันต์เคลือบผิวมี 2 วิธี คือ การสกัดโดยใช้สภาวะที่เหมาะสมของการใช้กรดชนิดต่าง ๆ และการสกัดโดยวิธีรีฟลักซ์ แล้ววิเคราะห์หาปริมาณโลหะโดยเทคนิคอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตเมตรี พบว่าการสกัดโดยใช้สภาวะที่เหมาะสมให้ปริมาณโครเมียม เงิน ทองแดง และเหล็กเท่ากับ 0.11%, 0.02%, 6.55% และ 0.28% โดยมวลตามลำดับ ในขณะที่วิธีการรีฟลักซ์พบปริมาณโครเมียม เงิน ทองแดง และเหล็กเท่ากับ 0.14%, 0.03%, 6.64% และ 0.076% โดยมวลตามลำดับ ซึ่งทั้งสองวิธีให้ผลที่สอดคล้องกันพอสมควร

ศิริวรรณ จ้อยม่วง³² ได้ศึกษาพฤติกรรมการดูดซับไอออนของโลหะเงิน (I) บนถ่านกัมมันต์ที่เคลือบผิวด้วยไตรเอทิลีนไดอะมีน โดยการวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเทคนิค UV – VIS spectrophotometry โดยเริ่มจากการศึกษาการดูดซับไตรเอทิลีนไดอะมีนหรือทีอีดีเอบนถ่านกัมมันต์ พบว่าการดูดซับมีแนวโน้มเป็นสองชั้น โดยมีจำนวนโมลเฉลี่ยที่ให้ปริมาณการดูดซับสูงสุดในชั้นแรกเป็น 1.6×10^{-2} $\mu\text{mol/g}$ จากนั้นศึกษาการดูดซับไอออนของโลหะเงิน (I) บนถ่านกัมมันต์เคลือบผิวและจะแสดงให้เห็นถึงพฤติกรรมการดูดซับที่ความเข้มข้นเดียวกัน ปริมาณการดูดซับไอออนของโลหะเงิน (I) บนถ่านกัมมันต์ที่เคลือบผิว 100 % ทีอีดีเอจะน้อยกว่าปริมาณการดูดซับไอออนโลหะเงิน (I) บนถ่านกัมมันต์ที่เคลือบผิวด้วย 3 % ทีอีดีเอ แสดงให้เห็นว่าการดูดซับของไอออนโลหะเงิน (I) บนถ่านกัมมันต์เคลือบผิวด้วยทีอีดีเอไม่ได้ขึ้นอยู่กับปริมาณทีอีดีเอเพียงอย่างเดียว แต่การดูดซับนั้นจะเกิดทั้งในลักษณะที่เกิดสารเชิงซ้อนกับทีอีดีเอและการดูดซับบนพื้นผิวที่ว่างของถ่านกัมมันต์อีกด้วย

ต่อมาชนลดา จาบุญมา³³ ได้ทำการศึกษาการดูดซับของไอออนทองแดง (II) ในรูปสารประกอบเชิงซ้อนกับไตรเอทิลีนไดอะมีนบนถ่านกัมมันต์ โดยการเตรียมสารประกอบเชิงซ้อนในสารละลายบัฟเฟอร์อะซีติก - อะซีเตท พีเอช 4 ที่มีค่าความแรงไอออนต่างกันคือ 0.010 M , 0.050 M และ 0.100 M ตามลำดับ พบว่าปริมาณสารประกอบเชิงซ้อนที่ถูกดูดซับต่อกรัมของถ่านกัมมันต์มีค่าเฉลี่ยเป็น 0.900 , 0.938 และ 0.850 มิลลิโมลตามลำดับ ซึ่งเป็นค่าที่ใกล้เคียงกัน ดังนั้นความแรงของไอออนของบัฟเฟอร์ไม่มีผลต่อปริมาณการดูดซับสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างไอออนของทองแดง (II) กับไตรเอทิลีนไดอะมีนบนถ่านกัมมันต์ แต่จะมีผลต่อการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างทองแดง (II) กับไตรเอทิลีนไดอะมีนเท่านั้น

จากการรายงานปริมาณโลหะโครเมียม (III) เงิน (I) ทองแดง (II) และลิแกนด์ทีอีดีเอ ที่มีอยู่ในถ่านกัมมันต์เคลือบผิวในหน้ากากป้องกันแก๊สพิษทางทหาร³⁴ แบ่งตามร้อยละต่ำสุดและสูงสุด ได้ดังตาราง 1.2

ตาราง 1.2 ปริมาณไอออนโลหะและ TEDA ที่มีอยู่ในถ่านกัมมันต์เคลือบผิวในหน้ากากป้องกันแก๊สพิษทางทหาร แบ่งตามร้อยละต่ำสุดและสูงสุด

	ร้อยละต่ำสุด	ร้อยละสูงสุด
Ag^+	0.030	-
Cu^{2+}	6.00	9.00
Cr^{3+}	1.50	3.50
TEDA	1.50	2.50

จะเห็นได้ว่าการเพิ่มประสิทธิภาพการดูดซับบนถ่านกัมมันต์ โดยการเคลือบผิวถ่านกัมมันต์ด้วยไอออนของโลหะทรานซิชันบางตัว ได้แก่ Ag^+ , Cu^{2+} และ Cr^{3+} ในรูปสารประกอบเชิงซ้อนกับ TEDA โดยขั้นตอนการเคลือบเป็นขั้นตอนที่สำคัญมาก การศึกษาการดูดซับสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นในกระบวนการเคลือบผิว จะเป็นประโยชน์อย่างยิ่งในการศึกษาถึงการดูดซับที่เกิดขึ้นบนผิวถ่านกัมมันต์ เพื่อให้เกิดประสิทธิภาพในการดูดซับสารอื่นได้ดีขึ้น

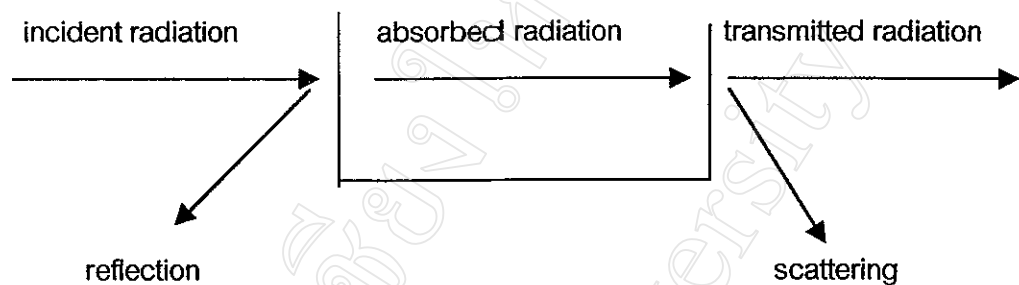
1.5 อัลตราไวโอเลตและวิสิเบิลสเปกโทรสโกปี (ultraviolet and visible spectroscopy)^{35, 36}

1.5.1 หลักการและเทคนิค

การดูดกลืนแสงของอัลตราไวโอเลตและวิสิเบิลสเปกโทรสโกปี หรือเรียกย่อ ๆ ว่า ยูวี - วิสิเบิล (UV - VIS) นั้นจะอยู่ที่ช่วงความยาวคลื่น 190 - 800 nm เป็นส่วนใหญ่ โดยที่สารอินทรีย์หรือสารอนินทรีย์ที่มีสีและไม่มีสีสามารถวิเคราะห์ได้ทั้งเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณเพราะจะให้ความถูกต้องแม่นยำดี มีความไวสูง วิเคราะห์ได้ทั้งในลักษณะไอออนหรือโมเลกุลก็ได้

หลักการของเทคนิคยูวี - วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตเมตรี คือการให้ลำแสงเคลื่อนที่อย่างต่อเนื่องกัน (continuous beam of radiation) ผ่านเข้าไปในวัตถุโปร่งใสที่บรรจุสารที่จะวิเคราะห์ทั้งที่มีสีและไม่มีสี จะพบว่าแสงบางส่วนถูกดูดกลืน บางส่วนเกิดการสะท้อน บางส่วนเกิดการกระเจิงแสง และบางส่วนทะลุออกไปดังรูป 1.3 แสงที่ทะลุผ่านออกไปเข้าเครื่องกระจายแสงแล้ว

จะเห็นสเปกตรัมหายไปส่วนหนึ่ง ส่วนที่หายไปเรียกว่าสเปกตรัมการดูดกลืนแสง พลังงานที่ถูกดูดกลืนไปแล้ว จะทำให้โมเลกุลหรือไอออนหรืออะตอมเปลี่ยนระดับพลังงานจากระดับพลังงานสถานะพื้น (ground state) ไปยังสถานะกระตุ้น (excited state)



รูป 1.5 การเกิดอันตรกิริยาของแสงกับสารเคมี ในเทคนิค ยูวี – วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตเมตรี

1.5.2 องค์ประกอบของเครื่องมือ

1.5.2.1 แหล่งกำเนิดแสง ควรจะต้องมีลำแสงที่มีความเข้มเพียงพอที่จะวัดได้ด้วยเครื่องวัดแสงและมีความเข้มแสงคงที่ จะต้องให้การแผ่รังสีออกมาตลอดเวลา ในช่วงความยาวคลื่นที่ต้องการ สำหรับเครื่องยูวี - วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์นั้น ต้นกำเนิดแสงยูวีเป็นหลอดไฮโดรเจน (hydrogen) หรือ หลอดดิวเทอเรียม (deuterium) ที่ให้แสงอยู่ในช่วงความยาวคลื่น 185 - 375 nm สำหรับต้นกำเนิดแสงในช่วงวิสิเบิลนั้น จะใช้หลอดทั้งสแตนเป็นแหล่งกำเนิดแสง (tungsten filament lamp)

1.5.2.2 โมโนโครมาเตอร์ (monochromator) เป็นหัวใจของเครื่องยูวี - วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์เพราะเป็นส่วนที่ควบคุมแสงโดยจะให้ลำแสงออกมาจากต้นกำเนิดแสงให้เป็นโมโนโครมาติกคือเป็นแสงแถบแคบ ๆ

1.5.2.3 ส่วนที่วางสารตัวอย่างเพื่อวัด (cell compartment) เซลล์ที่ใส่สารตัวอย่าง (sample cell) มีหลายแบบ บางครั้งเรียกว่าคิวเวตต์ (cuvettes) ในการศึกษาช่วงวิสิเบิลจะใช้เซลล์ที่ทำด้วยแก้วธรรมดา (silica) ส่วนในช่วงยูวีรวมทั้งวิสิเบิล จะใช้เซลล์ที่ทำด้วยซิลิกาหรือควอตซ์ (quartz)

1.5.2.4 เครื่องตรวจวัด (detector) เป็นการเปลี่ยนพลังงานแสงให้เป็นสัญญาณไฟฟ้า (electrical signal) โดยที่เครื่องวัดแสงจะมีความไวสูง ตอบสนองต่อแสงในแบบเชิงเส้น คือ วัดค่าได้มากเมื่อแสงตกกระทบมากขึ้น

1.5.3 ขั้นตอนการวิเคราะห์โดยเทคนิคยูวี - วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตเมตรี

การวิเคราะห์สารตัวอย่างใด ๆ ด้วยเทคนิคยูวี - วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตเมตรีทั้งด้านคุณภาพและด้านปริมาณจะต้องรู้สภาวะที่เหมาะสมดังนี้

1.5.3.1 ตัวทำละลายจะต้องไม่ดูดกลืนแสงในช่วงเดียวกันกับสารตัวอย่าง เนื่องจากจะทำให้เกิดการรบกวนในช่วงความยาวคลื่นเดียวกัน ทำให้ไม่ทราบค่าการดูดกลืนแสงที่แท้จริง

1.5.3.2 หาค่าความยาวคลื่นที่มีค่าการดูดกลืนแสงสูงสุด (λ_{max}) เพื่อใช้ความยาวคลื่นนั้น ไปวิเคราะห์สารตัวอย่างต่อไป โดยการสแกน (scan) หาสเปกตรัมที่มีการดูดกลืนแสงตลอดช่วงความยาวคลื่น พบว่าในบางครั้งความยาวคลื่นที่ดูดกลืนแสงสูงสุดอาจมีหลายค่าและอาจมีการรบกวนจากตัวทำละลายหรือจากสิ่งเจือปนอื่น ๆ ได้

1.5.3.3 ศึกษาตัวแปรต่าง ๆ ที่ทำให้ค่าการดูดกลืนแสงเปลี่ยนแปลงไป ได้แก่ ตัวทำละลาย ค่าพีเอชของสารละลาย ตลอดจนระยะเวลาในการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน เป็นต้น

1.6 อะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตเมตรี

(atomic absorption spectrophotometry, AAS)^{35,37}

1.6.1 หลักการและเทคนิค

อะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตเมตรี หรือ AAS เป็นเทคนิคที่ใช้กันอย่างแพร่หลายในทางเคมีวิเคราะห์ เพราะเป็นวิธีที่สะดวกและรวดเร็วกว่าวิธีอื่น โดยให้ความถูกต้อง ความแม่นยำ มีความไวสูง และมีความจำเพาะเจาะจงต่อการวิเคราะห์ธาตุนั้น ๆ ใช้ได้ทั้งการวิเคราะห์เชิงปริมาณและเชิงคุณภาพ เทคนิคต่าง ๆ ที่ใช้ในการวิเคราะห์มีหลายวิธี คือ

1.6.1.1 กระบวนการทำให้สารตัวอย่างแตกตัวเป็นอะตอมด้วยเปลวไฟที่เหมาะสม (flame atomization technique)

1.6.1.2 กระบวนการทำให้สารตัวอย่างสลายตัวกลายเป็นอะตอมด้วยความร้อนจากกระแสไฟฟ้า (electrothermal atomizer หรือ graphite furnace) โดยสามารถโปรแกรมให้อุณหภูมิของการเผามีค่าต่าง ๆ กันได้

1.6.1.3 กระบวนการทำให้สารตัวอย่าง เกิดเป็นสารประกอบไฮไดรด์ที่อุณหภูมิห้อง ซึ่งอยู่ในสภาวะที่เป็นแก๊ส แล้วผ่านสารประกอบไฮไดรด์นั้นเข้าไปในเปลวไฟ ความร้อนจากเปลวไฟไฮไดรเจนจะทำให้ธาตุดังกล่าวเป็นอะตอมอิสระได้ (hydride generation technique) เทคนิคนี้ใช้วิเคราะห์ธาตุ As, Se, Te, Ge, Bi, และ Sb

1.6.1.4 กระบวนการวิเคราะห์ธาตุนานชนิดที่สามารถเปลี่ยนให้เป็นไอได้ง่าย ๆ ได้แก่ การวิเคราะห์ปรอทที่มีปริมาณน้อย จะต้องวิเคราะห์โดยใช้เทคนิค cold vapour generation

1.6.2 องค์ประกอบของเครื่องมือ

เครื่อง AAS ประกอบด้วยส่วนสำคัญ 5 ส่วน ดังนี้

1.6.2.1 แหล่งกำเนิดแสง (light source) ใช้เป็น hollow cathode lamps (HCLs) และ electrodeless discharge lamps (EDLs) ซึ่งมีใช้เฉพาะบางธาตุเท่านั้น

1.6.2.2 ส่วนที่ทำให้ธาตุกลายเป็นอะตอมอิสระ (atomizer) มีองค์ประกอบ 2 ส่วน คือ เนบิวไลเซอร์ (nebulizer) ซึ่งเป็นอุปกรณ์ที่ทำให้สารละลายเปลี่ยนสภาพเป็นละอองเล็ก ๆ พวกที่มีขนาดเล็กพอที่จะผสมกับตัวเชื้อเพลิง และตัวออกซิไดส์เคลื่อนที่เข้าสู่ส่วนที่สองเรียกว่า หัวเตา (burner) ซึ่งจะเกิดการเผาไหม้ทำให้เกิดอะตอมขึ้นในเปลวไฟ ระบบเชื้อเพลิงและตัวออกซิไดส์ที่นิยมใช้กันในงานอะตอมมิกแอบซอร์พชันแบบเปลวไฟมี 3 ชนิดคือ

- air/acetylene จะให้อุณหภูมิประมาณ 2300 °C เหมาะสำหรับใช้วิเคราะห์หาปริมาณของโลหะ เช่น Cu, Mg, Fe

- air/propane ให้อุณหภูมิประมาณ 1900 °C เหมาะสำหรับใช้วิเคราะห์หาปริมาณโลหะอัลคาไลน์

- N₂O/acetylene ให้อุณหภูมิประมาณ 2955 °C เหมาะสำหรับใช้วิเคราะห์หาปริมาณโลหะที่อาจเกิดสารประกอบที่สลายตัวด้วยความร้อนต่ำได้ยาก เช่น Al, Si, Ca

1.6.2.3 โมโนโครมาเตอร์ (monochromator) ประกอบด้วย 2 ส่วนคือ

- เครื่องตัดลำแสง (chopper) มีลักษณะคล้ายใบพัดหมุน ซึ่งจะทำให้ลำแสงที่ผ่านเดินทางเป็นช่วง ๆ

- ซิงโครไนเซอร์ (synchronizer) คือตัวที่ทำให้แอมพลิฟายเออร์ปรับตัวให้พอสอดคล้องกับอัตราการหมุนของชอปเปอร์ เพื่อจะทำการขยายสัญญาณที่มาเป็นช่วง ๆ นั้น

1.6.2.3 เครื่องตรวจวัด (detector) เป็นเครื่องวัดความเข้มของแสงโดยทำหน้าที่วัดผลที่ได้ ที่นิยมใช้ได้แก่ photomultiplier tube

1.6.2.5 อุปกรณ์อ่านสัญญาณ (readout) เป็นเครื่องอ่านค่าการดูดกลืนแสงโดยตรง ประกอบด้วยเครื่องขยายสัญญาณ (amplifier) และเครื่องบันทึกสัญญาณ (recorder) หรืออาจจะเป็นระบบอ่านสัญญาณ (readout system) อื่น ๆ เช่น computer หรือ microprocessor

1.6.3 กระบวนการทำให้ธาตุแตกตัวเป็นอะตอมอิสระในเปลวไฟ (flame atomization)

สารตัวอย่างที่ใช้ในกระบวนการนี้จะต้องเป็นสารละลายเนื้อเดียว ไม่มีสารแขวนลอย อยู่ ส่วนตัวทำละลายจะเป็นน้ำหรือสารอินทรีย์ก็ได้ กระบวนการนี้แบ่งเป็น 5 ขั้นตอนคือ

1.6.3.1 nebulization เป็นกระบวนการที่ทำให้สารแตกตัวเป็นละอองเล็ก ๆ ด้วยอุปกรณ์ที่เรียกว่า nebulizer

1.6.3.2 droplet precipitation เป็นกระบวนการที่ละอองเล็ก ๆ ของสารละลายรวมกันเป็นหยดสารละลายขนาดใหญ่ที่ไม่สามารถแขวนลอยอยู่ในอากาศได้จึงตกลงมาแล้วออกไปทางท่อน้ำทิ้ง (drain)

1.6.3.3 mixing เป็นกระบวนการที่ละอองเล็ก ๆ ของสารละลายผสมกับแก๊สเชื้อเพลิง (fuel) และออกซิแดนท์ (oxidant) ใน spray chamber ของ nebulizer

1.6.3.4 desolvation เป็นกระบวนการที่ตัวทำละลายที่อยู่ในละอองเล็ก ๆ นั้นถูกกำจัดออกไป ทำให้เกิดเป็นอนุภาคเล็ก ๆ ของสารประกอบ กระบวนการนี้เกิดขึ้นที่ตอนล่างของเปลวไฟ

1.6.3.5 compound decomposition เป็นกระบวนการที่เกิดขึ้นที่เปลวไฟ โดยที่พลังงานความร้อนจากเปลวไฟจะทำให้สารประกอบกลายเป็นออกไซด์ซึ่งเป็นโมเลกุลและเป็นอะตอมอิสระ บางครั้งอาจเกิดการกระตุ้นหรืออาจเกิดออกซิเดชันต่อไปได้

1.7 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1.7.1 เพื่อศึกษาปริมาณและไอโซเทอร์มการดูดซับของสารประกอบเชิงซ้อนของไอออนโลหะบางตัว ได้แก่ Cu^{2+} , Cr^{3+} และ Ag^+ กับ TEDA บนถ่านกัมมันต์ ในกระบวนการเคลือบผิวถ่านกัมมันต์

1.7.2 เพื่อศึกษาวิธีการเคลือบผิวบนถ่านกัมมันต์ด้วยไอออนโลหะ Cu^{2+} , Cr^{3+} และ Ag^+ กับ TEDA ผสมกัน ที่ทำให้ได้ประสิทธิภาพการเคลือบผิวสูงสุด และวิเคราะห์ปริมาณโลหะที่เคลือบผิวถ่านกัมมันต์อยู่จริง