บทที่ 4
ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

งานวิจัยนี้มุ่งผลการทดลองโดยคำนึงถึงความบริสุทธิ์ของผงแคลเซียมออกไซด์ที่เตรียมได้จากเปลือกหอยแครง เพื่อนำไปใช้สังเคราะห์ผงไฮดรอกซีอะพาไทต์ซึ่งเป็นส่วนประกอบสำคัญที่ใช้ในการผลิตชีววัสดุทางการแพทย์ต่อไป แบ่งการศึกษาออกเป็น 3 ประการหลัก คือ

4.1 ลักษณะของเปลือกหอยแครง

4.2 ผงแคลเซียมออกไซด์บริสุทธิ์สูงจากเปลือกหอยแครง

4.3 ผงไฮดรอกซีอะพาไทต์จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมทางเคมี

4.1 ลักษณะของเปลือกหอยแครง

เรื่องสำคัญที่เกี่ยวข้อง ประกอบด้วย

4.1.1 ปริมาณโลหะหนักที่พบในเปลือกหอยแครง

4.1.2 องค์ประกอบทางเคมีของเปลือกหอยแครง

4.1.3 องค์ประกอบทางแร่ของเปลือกหอยแครง

4.1.4 โครงสร้างทางจุลภาคของเปลือกหอยแครง

4.1.5 การวิเคราะห์เชิงความร้อนของเปลือกหอยแครง

4.1.1 ปริมาณโลหะหนักที่พบในเปลือกหอยแครง

โลหะหนักสามารถก่อเกิดอันตรายต่อสิ่งมีชีวิตทั้งแบบเฉียบพลัน และเรื้อรังได้ เช่น การทำลายเซลล์เนื้อเยื่อ การทำลายระบบทางเดินหายใจ การทำลายระบบสืบพันธุ์ การสะสมสารพิษในร่างกายจนเกิดโรคร้าย เป็นต้น โดยระดับความรุนแรงของอาการต่างๆ ขึ้นอยู่กับชนิดและปริมาณของโลหะหนัก ดังนั้นเพื่อเป็นการป้องกันผลกระทบที่อาจเกิดขึ้น จึงต้องทำการตรวจสอบชนิด และปริมาณโลหะหนักในเปลือกหอยแครงก่อนเป็นอันดับแรก ในงานวิจัยนี้ได้ทำการตรวจสอบโลหะหนักด้วยเทคนิคอะตอมมิกแอบซอร์พชันซึ่งสามารถวิเคราะห์ธาตุได้ถึง 67 ธาตุ ทั้งในเชิงคุณภาพ และปริมาณ โดยอาศัยการทำให้อะตอมของธาตุ หรือสารประกอบเกิดอะตอมอิสระ ซึ่งอะตอมอิสระของธาตุหรือสารประกอบแต่ละชนิดจะมีระดับพลังงานต่างกันทำให้ดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นหนึ่งๆ โดยเฉพาะ พลังงานที่ใช้ในการดูดกลืนแสงของอะตอมเสรีนี้อยู่ในรูป

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

ต่างๆ เช่น พลังงานความร้อนจากเปลวไฟ พลังงานความร้อนจากไฟฟ้า เป็นต้น [75] โดยเปลือกหอยแครงที่นำมาใช้ในการตรวจสอบถูกรวบรวมในเขตพื้นที่ จ.เชียงใหม่ แต่แหล่งเพาะพันธุ์ หรือแหล่งกำเนิดอยู่ในเขตพื้นที่ชายฝั่งทะเลของประเทศ เช่น จังหวัดชลบุรี จังหวัดเพชรบุรี จังหวัดสุราษฎร์ธานี เป็นต้น โดยมีเขตน่านน้ำเชื่อมกับเขตพื้นที่นิคมอุตสาหกรรมที่มีปัญหาเกี่ยวกับการปนเปื้อนของโลหะหนักอย่างรุนแรง เช่น นิคมอุตสาหกรรมมาบตาพุด นิคมอุตสาหกรรมแหลมฉบัง เป็นต้น ซึ่งมีสาเหตุมาจากการปล่อยน้ำทิ้งของโรงงานอุตสาหกรรม และการรั่วไหลของสารเคมีไหลลงสู่ทะเล

ตาราง 4.1 ปริมาณโลหะหนักที่พบในเปลือกหอยแครง

โลหะหนัก	เปลือกหอยแครง (ppm)	ASTM Standard (ppm)
Hg	<0.25	5
As	0.75	3
Pb	0.31	30
Cd	0.14	5

เมื่อเปรียบเทียบผลการตรวจสอบปริมาณโลหะหนักชนิดต่างๆ ในเปลือกหอยแครงก่อนเผาดังตาราง 4.1 กับข้อกำหนดตามมาตรฐานชีววัสดุที่ใช้ในร่างกายสิ่งมีชีวิตดังที่ได้ระบุไว้ในหัวข้อ 2.2.4 พบว่า ปริมาณโลหะหนักชนิดต่างๆ ที่พบในเปลือกหอยแครงมีค่าต่ำกว่ามาตรฐานที่ได้กำหนดไว้ จึงสามารถบ่งบอกได้ว่า ชนิด และปริมาณของโลหะหนักที่พบในเปลือกหอยแครงจะไม่สร้างความเสียหาย หรือก่อเกิดอันตรายใดๆ ต่อสิ่งมีชีวิต เมื่อนำไปใช้ประโยชน์ทางด้านชีววัสดุทางการแพทย์ที่ใช้ในร่างกายสิ่งมีชีวิต

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

4.1.2 องค์ประกอบทางเคมีของเปลือกหอยแครง

การวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีได้ส่งตัวอย่างผงเปลือกหอยแครงที่ยังไม่ผ่านกระบวนการทำความสะอาดด้วยสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ทำการวิเคราะห์ที่ภาควิชาธรณีวิทยา คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ เพื่อหาปริมาณออกไซด์ของธาตุต่างๆ และสารระเหยได้ โดยอาศัยหลักการที่ว่า เมื่อรังสีเอกซ์พุ่งเข้าทำอันตรกิริยากับธาตุ จะเกิดการดูดกลืนรังสี ทำให้อะตอมได้รับการกระตุ้น จึงเปลี่ยนระดับพลังงานอิเล็กตรอนจากสภาวะปกติสู่สภาวะถูกกระตุ้นที่ไม่มีความสเถียร เมื่ออะตอมนี้เปลี่ยนระดับพลังงานอิเล็กตรอนกลับสู่สภาวะปกติจะเกิดการคายแสงออกมาในรูปฟลูออเรสเซนต์ จึงเรียกเทคนิคนี้ว่า เอกซ์เรย์ฟลูออเรสเซนต์ ซึ่งสามารถวิเคราะห์ทั้งเชิงคุณภาพ และปริมาณได้โดยไม่ทำลายตัวอย่าง อีกทั้งยังมีความแม่นยำ และวิเคราะห์ทีละธาตุหรือหลายธาตุพร้อมกันได้ [76]

ตาราง 4.2 องค์ประกอบทางเคมีของเปลือกหอยแครง

องค์ประกอบเคมี	**ปริมาณที่พบ (%wt)**
Al_2O_3	0.331
Fe_2O_3	0.049
K_2O	0.064
MgO	0.001
MnO	0.021
Na_2O	0.810
P_2O_5	0.084
SiO_2	0.117
TiO_2	0.004
CaO	56.806
SrO	0.066
Loss on Ignition (L.O.I.)	41.68
รวม	100.03

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

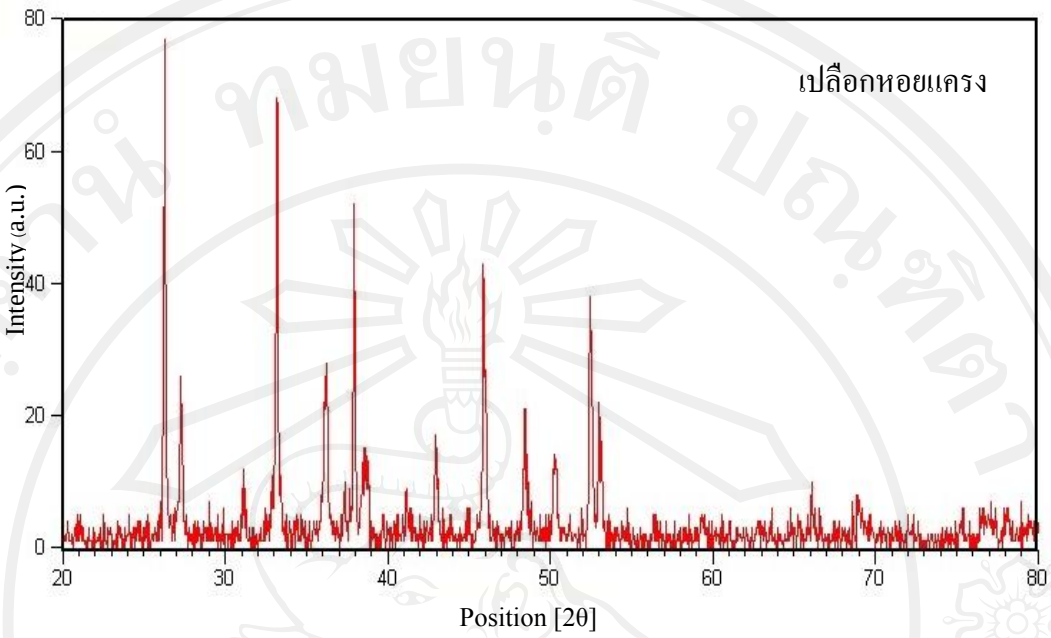
ผลวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของเปลือกหอยแครงก่อนเผาดังตาราง 4.2 พบปริมาณ CaO มากที่สุด คือ 56.806 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก สารอินทรีย์ที่ระเหยได้ (L.O.I.) ถึง 41.68 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และออกไซด์ของธาตุต่างๆ ดังนี้ Na_2O , Al_2O_3 , SiO_2 , P_2O_5 , SrO , K_2O , Fe_2O_3 , MnO , TiO_2 และ MgO ในปริมาณ 0.810 0.331 0.117 0.084 0.066 0.064 0.049 0.021 0.004 และ 0.001 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ตามลำดับ แต่เนื่องจากข้อกำหนดตามมาตรฐาน ASTM ของชีววัสดุที่ใช้ในร่างกายสิ่งมีชีวิต ได้กล่าวว่า ชีววัสดุที่จะนำมาใช้ในร่างกายของสิ่งมีชีวิตได้ต้องไม่มีสารอินทรีย์ปนเปื้อน ดังนั้นในงานวิจัยนี้เมื่ออินทรียสารถูกกำจัดออกจากเปลือกหอยแครงจนหมดด้วยสารเคมี และความร้อน จะพบเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของแคลเซียมออกไซด์มีค่ามากว่า 95% และถือเป็นเปอร์เซ็นต์แสดงความบริสุทธิ์ของแคลเซียมออกไซด์ด้วย

4.1.3 องค์ประกอบทางแร่ของเปลือกหอยแครง

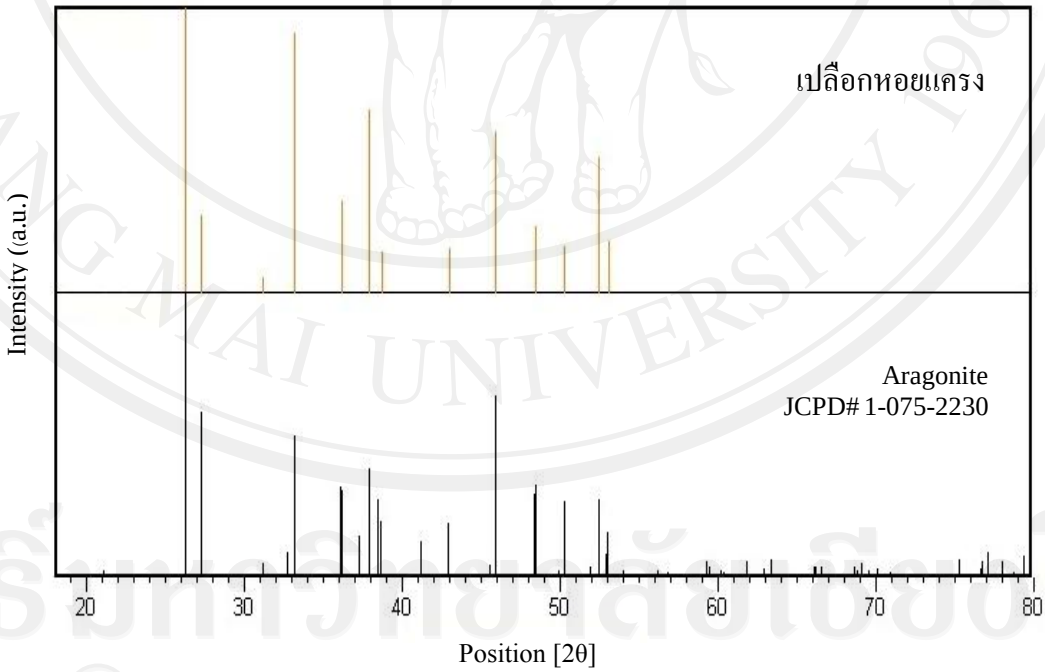
การศึกษาโครงสร้างผลึก และองค์ประกอบของธาตุต่างๆ ในเปลือกหอยแครงด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ได้อาศัยอิเล็กตรอนปฐมภูมิความเร็วสูงพุ่งชนอะตอมของวัสดุเป้าหมาย พลังงานที่พุ่งชนจะถูกถ่ายออกมาจนหมดทำให้อิเล็กตรอนของอะตอมในวงโคจรชั้นในหลุดออกไป อะตอมที่สูญเสียอิเล็กตรอนเกิดความไม่สเถียรจึงพยายามลดระดับพลังงานลงสู่สภาวะปกติ ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโดยอะตอมในชั้นถัดไปเข้าแทนที่อิเล็กตรอนที่หลุดออกไปและปลดปล่อยพลังงานส่วนเกินออกมา ซึ่งพลังงานดังกล่าวมีค่าเท่ากับผลต่างระดับพลังงานยึดเหนี่ยวเฉพาะชั้นวงโคจรของอิเล็กตรอน พลังงานนี้อยู่ในรูปรังสีเอ็กซ์ที่มีพลังงานเฉพาะค่า เรียกว่ารังสีเอ็กซ์แบบเฉพาะตัว (characteristic X-ray) โดยรังสีเอ็กซ์แบบเฉพาะตัวที่เกิดจากอิเล็กตรอนวงโคจรในชั้น L เข้าแทนที่ว่างในชั้น K เรียกว่า รังสีเอ็กซ์ เค-แคแรคเทอริสติก (K-characteristic X-ray) แต่หากเป็นการแทนที่ว่างของอิเล็กตรอนในชั้น L และ M จะเรียกว่า รังสีเอ็กซ์ แอล-แคแรคเทอริสติก (L-characteristic X-ray) และรังสีเอ็กซ์ เอ็ม-แคแรคเทอริสติก (M-characteristic X-ray) [76]

เมื่อทำการเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางแร่ของเปลือกหอยแครงก่อนเผาดังรูป 4.1 กับฐานข้อมูล JCDP หมายเลข 1-075-2230 ที่ตำแหน่งการเลี้ยวเบนต่างๆ ซึ่งมุมการเลี้ยวเบน หรือมุม 2θ ที่ใช้ในการพิจารณา คือ 26.36 27.37 33.28 26.25 38.00 38.75 43.03 45.76 48.56 50.34 และ 52.58 ตามลำดับ แสดงดังรูป 4.2 บ่งบอกได้ว่า เปลือกหอยแครงที่นำมาใช้เป็นวัตถุดิบในงานวิจัยที่สภาวะปกติ จะอยู่ในรูปแคลเซียมคาร์บอเนต โครงสร้างผลึกแบบอราโกไนท์

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved



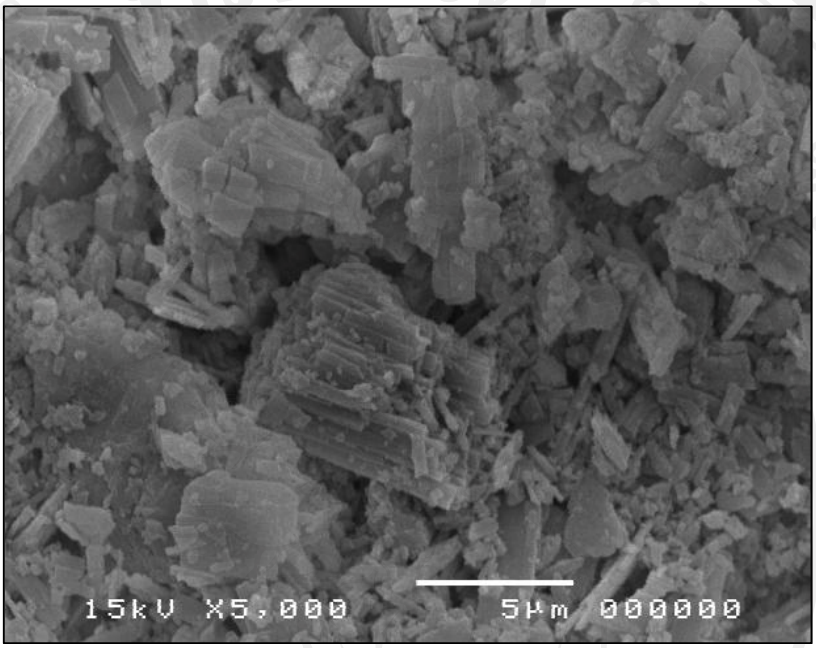
รูป 4.1 องค์ประกอบทางแร่ของเปลือกหอยแครงก่อนเผา



รูป 4.2 องค์ประกอบทางแร่ของเปลือกหอยแครงก่อนเผาโดยเปรียบเทียบกับ JCPD# 1-075-2230

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

4.1.4 โครงสร้างทางจุลภาคของเปลือกหอยแครง

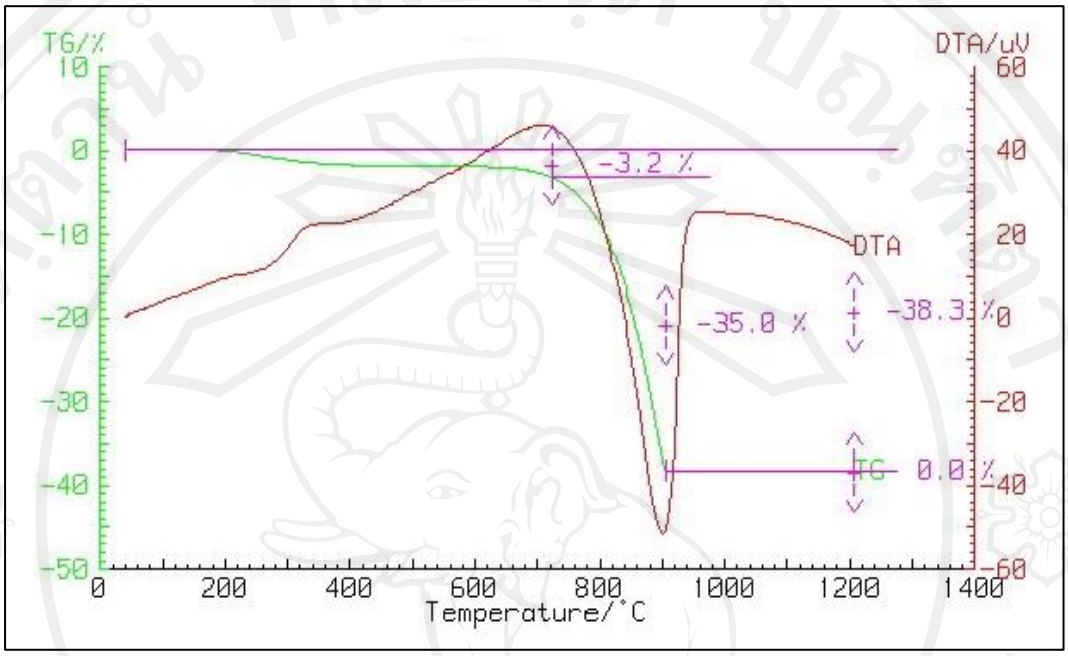


รูป 4.3 ลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของเปลือกหอยแครงก่อนเผา

การศึกษาโครงสร้างทางจุลภาค หรือสัณฐานวิทยาของเปลือกหอยแครง อาศัยหลักการโฟกัสอิเล็กตรอนให้กราดลงบนชิ้นงาน โดยจะมีสัญญาณเกิดขึ้นจากอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนที่ตกกระทบกับเปลือกหอยแครงที่ใช้ทดสอบ ซึ่งจะถูกถ่ายผ่านระบบตรวจวัด และระบบอิเล็กทรอนิกส์ แล้วปรากฏบนจอภาพคล้ายกับภาพที่เห็นทางจอโทรทัศน์ [76] ผลจากการศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคของเปลือกหอยแครงดังรูป 4.3 พบว่า ผลึกในเปลือกหอยแครงมีลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคเป็นแผ่นซ้อนทับกันหลายชั้น และเกาะกลุ่มกัน ซึ่งสามารถทำนายได้ว่า เปลือกหอยแครงก่อนเผาจะมีความแข็ง จากข้อมูลดังกล่าวได้ทำการทดสอบบดเปลือกหอยแครงก่อนเผาด้วยหม้อบดความเร็วสูง ผลการทดสอบพบว่า ไม่สามารถบดให้เป็นผงละเอียดได้ ดังนั้นในขั้นตอนการวิจัยจึงนำเปลือกหอยแครงผ่านกระบวนการทำให้สะอาดด้วยสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และความร้อนก่อนนำไปบด

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

4.1.5 การวิเคราะห์เชิงความร้อนของเปลือกหอยแครง



รูป 4.4 การเปลี่ยนแปลงทางความร้อนของเปลือกหอยแครงที่อุณหภูมิ 0<T<1,200°C 10°C/min

ในงานวิจัยได้ทำการวิเคราะห์เชิงความร้อน เพื่อศึกษาพฤติกรรมของเปลือกหอยแครงเมื่อได้รับความร้อนที่อุณหภูมิ 0°C<T<1,200°C โดยกำหนดอัตราการขึ้นของอุณหภูมิเท่ากับ 10°C/min ซึ่งผลจากการวิเคราะห์แสดงดังรูป 4.4

เมื่อพิจารณาเส้นกราฟ DTA และ TGA พบการเปลี่ยนแปลงเกิดขึ้น ดังนี้

1) เส้นกราฟ DTA พบตำแหน่งพีคที่สำคัญเกิดขึ้น 1 ตำแหน่ง คือ ที่อุณหภูมิ 900°C มีการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนเกิดขึ้น เรียกว่า การดูดความร้อน ซึ่งบ่งบอกถึงการสลายพันธะของเปลือกหอยแครงที่อุณหภูมิดังกล่าว

2) เส้นกราฟ TGA พบการเปลี่ยนแปลงเกิดขึ้น 2 ช่วงอุณหภูมิ คือ ช่วงอุณหภูมิ 41.0°C<T<722.8°C น้ำหนักเปลือกหอยแครงมีค่าลดลงเท่ากับ 3.2% และช่วงอุณหภูมิ 722.8°C<T<904.9°C น้ำหนักเปลือกหอยแครงมีค่าลดลงเท่ากับ 35.0%

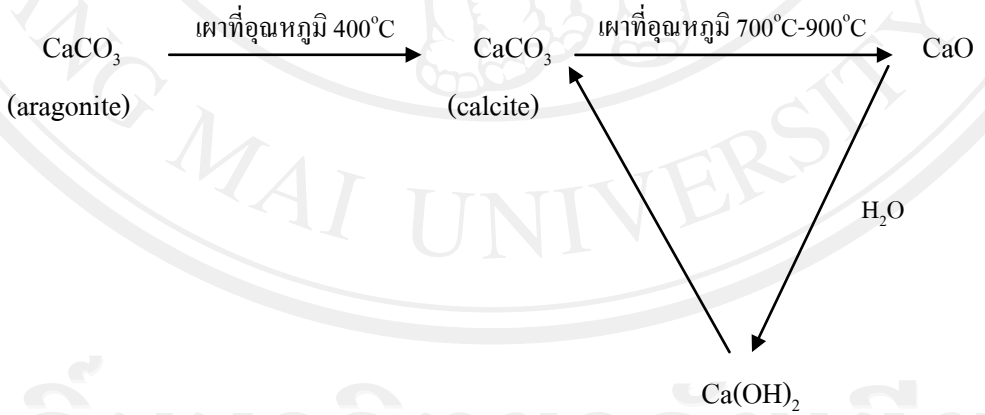
ผลจากการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนดังกล่าวเมื่อพิจาณาร่วมกับเทคนิคอื่นๆ สามารถอธิบายกลไก หรือพฤติกรรมการเปลี่ยนแปลงของเปลือกหอยแครงที่ช่วงอุณหภูมิต่างๆ ดังต่อไปนี้

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

ช่วงที่ 1 ที่อุณหภูมิ 0°C-300°C อัตราการขึ้นของอุณหภูมิ 3°C/min ช่วงอุณหภูมินี้จะเกิดการระเหยน้ำ และไอน้ำ เป็นช่วงอุณหภูมิที่มีความสำคัญมากที่สุด เนื่องจากน้ำที่อยู่ในเปลือกหอยแครงหากไม่สามารถระเหยออกได้หมดในช่วงอุณหภูมินี้ จะกีดขวางไม่ให้อินทรียสารที่อยู่ในเปลือกหอยแครงหลุดออกได้หมดในช่วงอุณหภูมิต่อไป ซึ่งส่งผลต่อความบริสุทธิ์ของแคลเซียมออกไซด์ที่ผลิตได้ และจากข้อมูลการวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคของเปลือกหอยแครงเป็นที่ทราบแล้วว่า เปลือกหอยแครงมีลักษณะเป็นแผ่นซ้อนทับกันอย่างหนาแน่น และเกาะกลุ่มกัน ดังนั้นจำเป็นต้องทำการขึ้นไฟอย่างช้าๆ เพื่อให้การนำความร้อนจากผิวด้านนอกสู่ผิวด้านในของเปลือกหอยแครงเป็นไปอย่างสม่ำเสมอ

ช่วงที่ 2 ที่อุณหภูมิ 300°C-700°C อัตราการขึ้นของอุณหภูมิ 5°C/min เป็นช่วงอุณหภูมิที่ให้ความร้อนเพื่อที่อินทรียสารในเปลือกหอยแครงจะเปลี่ยนเป็นคาร์บอน แล้วกลายเป็นเถ้าที่อุณหภูมิสูงขึ้น เมื่อได้รับปริมาณออกซิเจนอย่างเพียงพอ (ภายใต้การสันดาปอย่างสมบูรณ์) จากนั้นจะหลุดออกจากโครงสร้างของเปลือกหอยแครง และออกสู่ปล่องเตา ตามลำดับ

ช่วงที่ 3 ที่อุณหภูมิ 700°C-900°C อัตราการขึ้นของอุณหภูมิ 10°C/min เป็นช่วงอุณหภูมิที่เปลือกหอยแครงอยู่ในรูปแคลเซียมคาร์บอเนต โครงสร้างผลึกแบบแคลไซท์ เกิดการสลายตัวเพื่อเปลี่ยนโครงสร้างผลึกเป็นแคลเซียมออกไซด์ ซึ่งกลไกการเปลี่ยนแปลงของแคลเซียมคาร์บอเนตแสดงดังรูป 4.5



รูป 4.5 วงจรการเกิดแคลเซียมออกไซด์ [4, 77]

ช่วงที่ 4 ที่อุณหภูมิ 900°C ทำการยืนไฟ หรือคงอุณหภูมิไว้ที่ 900±3°C การยืนไฟที่อุณหภูมิดังกล่าวจะช่วยให้แคลเซียมออกไซด์สามารถเก็บกักความร้อนเพื่อใช้สลายพันธะเป็นโครงสร้างผลึกของแคลเซียมออกไซด์อย่างสมบูรณ์

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

ช่วงอุณหภูมิดังที่ได้กล่าวนี้ถูกออกแบบเพื่อใช้แคลไซน์เปลือกหอยแครงปริมาณ 8.0 kg/kiln ให้เกิดการเปลี่ยนแปลงรูปจากแคลเซียมคาร์บอเนตเป็นรูปแคลเซียมออกไซด์อย่างสมบูรณ์ตามวัตถุประสงค์ของงานวิจัย โดยชนิดของเชื้อเพลิงที่ใช้ คือ แก๊ส นอกจากนี้ในการทดลองอาจมีผลจากปัจจัยอื่นๆ เข้ามาเกี่ยวข้อง เช่น ความชื้นสัมพัทธ์ของอากาศ การจัดวางภาชนะที่บรรจุเปลือกหอยแครงในเตาเผา เป็นต้น ซึ่งอาจทำให้ผลผลิตที่ได้จากอุณหภูมิสุดท้ายในการแคลไซน์ไม่เป็นไปตามวัตถุประสงค์ ดังนั้นในงานวิจัยจึงทำการเลือกอุณหภูมิแคลไซน์เปลือกหอยแครงที่อุณหภูมิ 850°C 900°C และ 950°C เพื่อป้องกันผลกระทบ และความคลาดเคลื่อนอันเกิดจากปัจจัยดังกล่าว

4.2 ผงแคลเซียมออกไซด์บริสุทธิ์สูงจากเปลือกหอยแครง

เรื่องสำคัญที่เกี่ยวข้อง ประกอบด้วย

4.2.1 องค์ประกอบทางแร่ของเปลือกหอยแครงที่อุณหภูมิต่างๆ

4.2.2 ปริมาณโลหะหนักที่พบในผงแคลเซียมออกไซด์บริสุทธิ์สูง

4.2.3 ขนาดอนุภาคของผงแคลเซียมออกไซด์บริสุทธิ์สูง

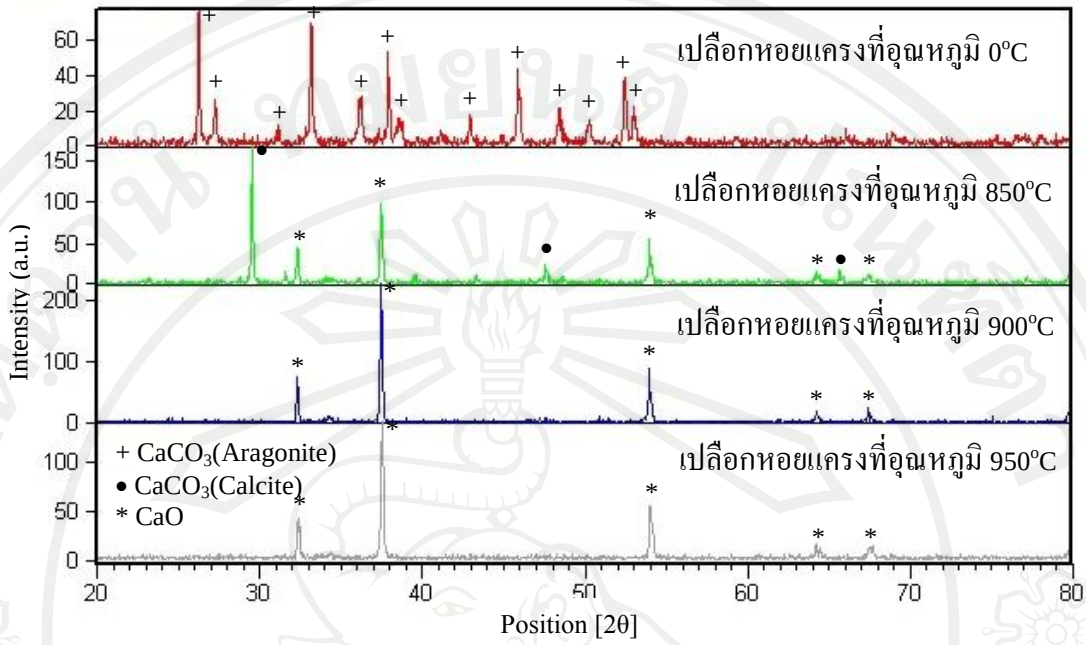
4.2.4 โครงสร้างทางจุลภาคของผงแคลเซียมออกไซด์บริสุทธิ์สูง

4.2.5 สมบัติรูพรุนของผงแคลเซียมออกไซด์บริสุทธิ์สูง

4.2.1 องค์ประกอบทางแร่ของเปลือกหอยแครงที่อุณหภูมิต่างๆ

ทำการวิเคราะห์องค์ประกอบทางแร่ของเปลือกหอยแครงเพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมต่อการพบผลึกแคลเซียมออกไซด์ที่มีความบริสุทธิ์สูง โดยส่งตัวอย่างเปลือกหอยแครงหลังการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 850°C 900°C และ 950°C ซึ่งแต่ละอุณหภูมิได้ทดลองแคลไซน์เปลือกหอยแครงในปริมาณ 8 kg ในเตาเผาขนาด 4 แผ่น และควบคุมการขึ้นของอุณหภูมิให้เป็นไปตามที่ได้ออกแบบไว้ โดยผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางแร่ของเปลือกหอยแครงหลังการแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ แสดงดังรูป 4.6

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved



รูป 4.6 องค์ประกอบทางแร่ของเปลือกหอยแครงหลังการแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ

เปลือกหอยแครงหลังการแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ พบลักษณะโครงสร้างผลึกที่เกิดขึ้นแตกต่างกัน ดังนี้

ที่อุณหภูมิ 0°C พบแคลเซียมคาร์บอเนต โครงสร้างแบบผลึกอราโกไนท์

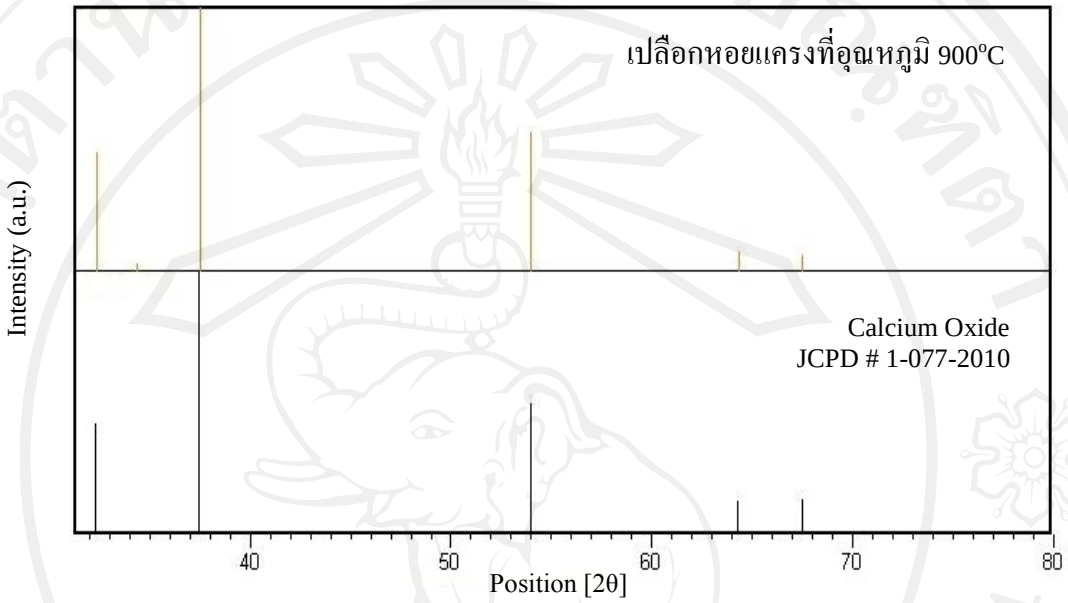
ที่อุณหภูมิ 850°C พบโครงสร้างผลึกของแคลเซียมออกไซด์ แต่ยังพบแคลเซียมคาร์บอเนต โครงสร้างผลึกแคลไซท์ด้วย

ที่อุณหภูมิ 900°C และ 950°C พบโครงสร้างผลึกแคลเซียมออกไซด์อย่างสมบูรณ์ โดยใช้ฐานข้อมูล JCDP หมายเลข 01-077-2010 ที่ตำแหน่งการเลี้ยวเบนต่างๆ ซึ่งมุมการเลี้ยวเบนหรือมุม 2θ ที่ใช้ในการพิจารณา คือ 32.10 37.25 54.00 64.10 และ 67.50 ตามลำดับ ในการระบุโครงสร้างผลึกที่พบแสดงผลการเปรียบเทียบดังรูป 4.7 จากนั้นพิจารณาค่าความเข้มของพีคซึ่งปรากฏตามแกน y แสดงดังรูป 4.6 พบว่า ที่อุณหภูมิ 950°C ความเข้มของพีคมีค่าน้อยกว่าที่อุณหภูมิ 900°C ค่าดังกล่าวบ่งบอกว่า เมื่ออุณหภูมิการแคลไซน์สูงขึ้น ปริมาณของแคลเซียมออกไซด์ที่พบจะมีค่าลดลง และไม่ปรากฏโครงสร้างของผลึกอื่นเพิ่มขึ้น แสดงว่าอาจเกิดการหลอมตัวเกิดขึ้นโดยจะส่งผลต่อความไวในการเข้าทำปฏิกิริยาจะมีค่าลดลงตามไปด้วย

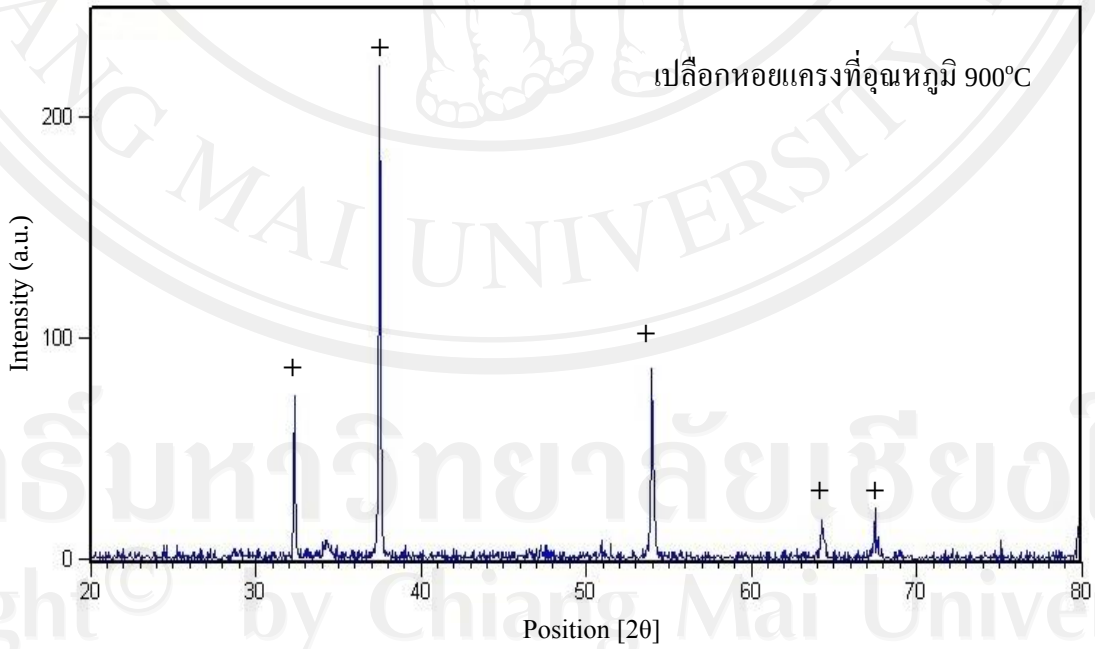
จากการพิจาณาผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางแร่ของเปลือกหอยแครงหลังการแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ ระบุได้ว่า สภาวะที่เหมาะสมต่อการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกจาก

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

แคลเซียมคาร์บอเนตเป็นแคลเซียมออกไซด์อย่างสมบูรณ์ คือ ที่อุณหภูมิ 900°C ภายใต้การสันดาปอย่างสมบูรณ์



รูป 4.7 องค์ประกอบทางแร่ของเปลือกหอยแครงหลังเผาโดยเปรียบเทียบกับ JCPD#1-077-2010



รูป 4.8 องค์ประกอบทางแร่ของเปลือกหอยแครงหลังการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900°C

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

จากนั้นทำการคำนวณหาค่าขนาดผลึกเฉลี่ยของเปลือกหอยแครงที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900°C ดังรูป 4.8 ด้วยสมการของเชอร์เรอร์ (Scherrer equation) แสดงดังนี้

$$L = \frac{0.9\lambda}{B\cos\theta}$$

L = average crystallite size

λ = X-ray wavelength

B = average full-width at half maximum of X-ray diffraction

θ = Bragg's aggle

เมื่อแทนค่าตัวแปรต่างๆ ลงในสมการข้างต้น จะพบว่า ขนาดผลึกเฉลี่ยของแคลเซียมออกไซด์บริสุทธิ์สูงที่คำนวณได้มีค่าเท่ากับ 32.64 nm ซึ่งค่าดังกล่าวจะใช้พิจารณาถึงความสามารถในการทำปฏิกิริยาร่วมกับกลุ่มฟอสเฟต เพื่อใช้ในการผลิตผงไฮดรอกซีอะพาไทต์

4.2.2 ปริมาณโลหะหนักที่พบในผงแคลเซียมออกไซด์บริสุทธิ์สูง

ตาราง 4.3 ปริมาณโลหะหนักที่พบในผงแคลเซียมออกไซด์บริสุทธิ์สูง

โลหะหนัก	เปลือกหอยแครง (ppm)
Hg	Not detected
As	Not detected
Pb	Not detected
Cd	Not detected

ผลจากการศึกษาแสดงดังตาราง 4.3 บ่งบอกว่า ไม่พบปริมาณโลหะหนักในผงแคลเซียมออกไซด์บริสุทธิ์สูงที่ผลิตได้ โดยในขั้นตอนการเตรียมเปลือกหอยแครงมีการใช้สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เพื่อเข้าทำปฏิกิริยากับโลหะทรานสิชัน เช่น เหล็ก (Fe^{2+}) เป็นต้น ซึ่งเหล็กจะเข้าไปทำลายพันธะที่ยึดเหนี่ยวระหว่างออกซิเจนกับสารเปอร์ออกไซด์ได้เป็นอนุมูลไฮดรอกซิล ($OH^{\bullet}$) และไฮดรอกไซด์ไอออน (OH^{-}) เรียกปฏิกิริยานี้ว่า Fenton reaction [78] ดังสมการ

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \longrightarrow Fe^{3+} + OH^- + OH^{\bullet}$$

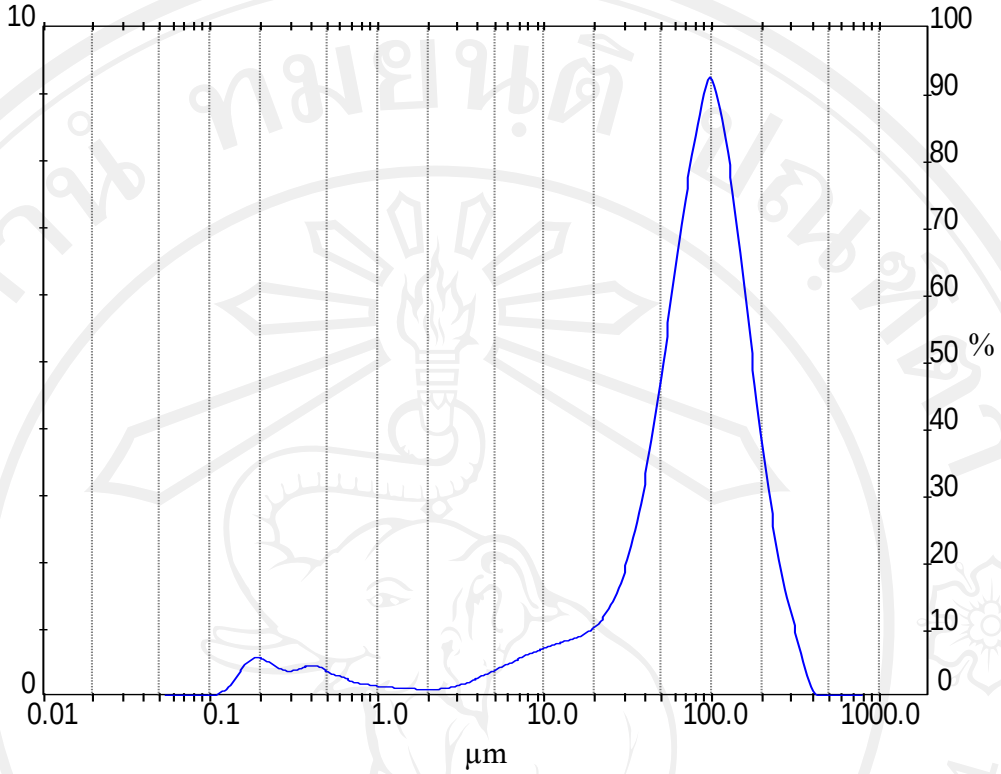
อนุมูลไฮดรอกซิลซึ่งจัดเป็นสารออกซิไดส์ที่มีความว่องไวสูงสุด จะทำให้โลหะหนักซึ่งเป็นประจุบวกหลุดออก จากนั้นไฮดรอกไซด์ไอออน (OH^-) จะเข้าทำปฏิกิริยากับไอออนของโลหะหนักดังกล่าว เช่น เข้าทำปฏิกิริยากับตะกั่วเกิดเป็นเลด (II) ไฮดรอกไซด์ ($Pb(OH)_2$) แขวนลอยในสารละลาย เป็นต้น เมื่อล้างเปลือกหอยแครงด้วยน้ำสะอาดก่อนนำไปแคลไซน์ จะทำให้โลหะหนักที่ตกตะกอนเป็นของแข็ง หรือสารแขวนลอยในน้ำ ถูกชะล้างออกมาด้วย

นอกจากนี้โลหะหนักที่อยู่ในรูปสารประกอบอินทรีย์ เมื่อทำการเผาเปลือกหอยแครงจนเข้าสู่ช่วงอุณหภูมิที่สารอินทรีย์สามารถระเหยออกได้ (ช่วงอุณหภูมิ 300°C-700°C) สารประกอบอินทรีย์ที่มีโลหะหนักร่วมอยู่ด้วยจะแตกตัวเป็นไอออนหลุดออกสู่บรรยากาศในเตาเผา และออกจากปล่องเตาเผา

4.2.3 ขนาดอนุภาคของผงแคลเซียมออกไซด์บริสุทธิ์สูง

การวิเคราะห์ขนาดอนุภาคด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของแสงเลเซอร์ (Laser diffraction) ได้อาศัยลำแสงเลเซอร์กระจายตามกลุ่มของอนุภาค โดยมุมของการเลี้ยวเบนจะเป็นสัดส่วนผกผันกับขนาดอนุภาค เช่น อนุภาคที่มีขนาดเล็ก แสงจะมีการเลี้ยวเบนเป็นมุมกว้างกว่าอนุภาคที่มีขนาดใหญ่ เป็นต้น ซึ่งผลจากการวิเคราะห์ขนาดอนุภาคของผงแคลเซียมออกไซด์บริสุทธิ์สูงแสดงดังรูป 4.9 พบว่า ขนาดอนุภาคส่วนใหญ่ร้อยละ 90 มีขนาดเท่ากับ 99.0 μm ขนาดอนุภาคอีกร้อยละ 10 มีขนาดน้อยกว่า 10.0 μm และขนาดอนุภาคเฉลี่ยจากการคำนวณด้วยเครื่องมีค่าเท่ากับ 77 μm

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

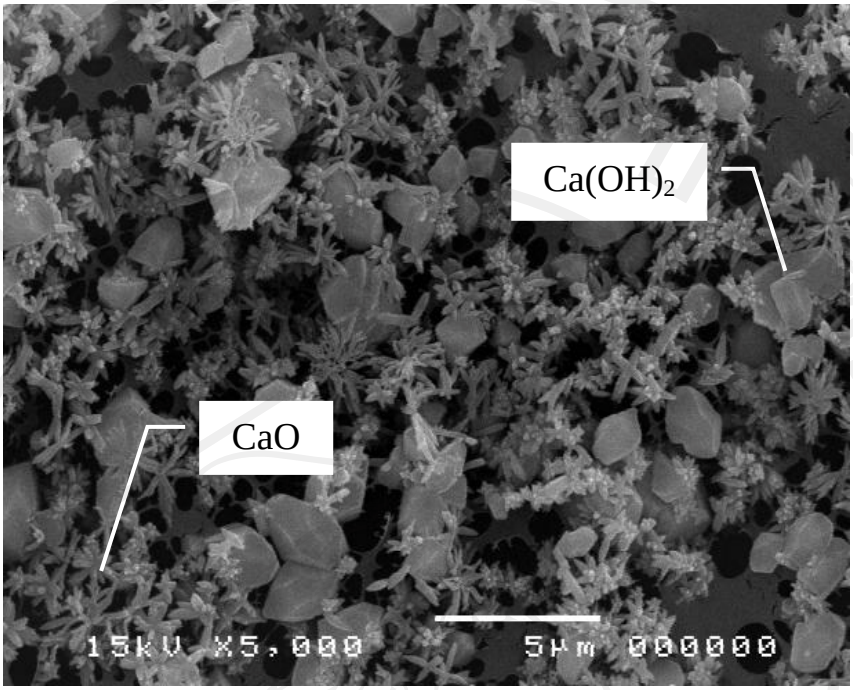


รูป 4.9 การกระจายขนาดอนุภาคของผงแคลเซียมออกไซด์บริสุทธิ์สูง

4.2.4 โครงสร้างทางจุลภาคของผงแคลเซียมออกไซด์บริสุทธิ์สูง

จากการศึกษาลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของผงแคลเซียมออกไซด์บริสุทธิ์สูงด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) พบว่า รูปร่างของผลึกที่พบมี 2 ลักษณะด้วยกัน คือ ผลึกรูปแท่ง และผลึกรูปรอมโบฮีดรอล จากนั้นนำผลการวิเคราะห์ที่ได้พิจารณาร่วมกันกับขนาดอนุภาคทั้งจากเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ และเทคนิคการเลี้ยวเบนของแสงเลเซอร์ บ่งบอกได้ว่า ผลึกรูปรอมโบฮีดรอลซึ่งมีขนาดในระดับไมโครเมตรเป็นผลึกของแคลเซียมไฮดรอกไซด์ โดยเกิดจากการรวมตัวกันระหว่างผลึกรูปแท่ง กับความชื้น สังเกตได้จากพื้นผิวของผลึกรูปรอมโบฮีดรอลมักจะพบผลึกรูปแท่ง จึงระบุได้ว่าผลึกรูปแท่งเป็นผลึกของแคลเซียมออกไซด์บริสุทธิ์สูงที่มีความว่องไวในการเข้าทำปฏิกิริยา ผลการศึกษาลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของผงแคลเซียมออกไซด์บริสุทธิ์สูง แสดงดังรูป 4.10 ซึ่งมีความสอดคล้องกับผลการทดลองที่ได้จากเทคนิค TEM [79]

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved



รูป 4.10 ลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของผงแคลเซียมออกไซด์บริสุทธิ์สูงที่ได้จากการแคลไซน์เปลือกหอยแครงที่อุณหภูมิ 900°C

4.2.5 สมบัติรูพรุนของผงแคลเซียมออกไซด์บริสุทธิ์สูง

ทำการวิเคราะห์สมบัติรูพรุนโดยใช้การดูดซับของแก๊สไนโตรเจน สมบัติที่ใช้ในการวิเคราะห์มีดังนี้ พื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดรูพรุน และปริมาตรรูพรุน ซึ่งผลการวิเคราะห์สมบัติรูพรุนของแคลเซียมออกไซด์บริสุทธิ์สูง แสดงดังตาราง 4.4

ตาราง 4.4 สมบัติรูพรุนของผงแคลเซียมออกไซด์บริสุทธิ์สูง

สมบัติต่างๆ	แคลเซียมออกไซด์บริสุทธิ์สูง
1. พื้นที่ผิวจำเพาะ (m^2/g)	140
2. ขนาดรูพรุน (nm)	65
3. ปริมาตรรูพรุน (cm^3)	0.23

ผลจากการวิเคราะห์สมบัติรูพรุน พบว่า พื้นที่ผิวจำเพาะมีค่าเท่ากับ 140 m^2/g ซึ่งเป็นค่าที่บ่งบอกถึงโอกาสในการทำปฏิกิริยาร่วมกันระหว่างแคลเซียมออกไซด์บริสุทธิ์สูงกับสารอื่นๆ โดยแคลเซียมออกไซด์บริสุทธิ์สูงปริมาณ 1 g จะมีพื้นที่เข้าร่วมปฏิกิริยา 140 m^2 นอกจากนี้

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

เมื่อพิจารณาขนาดรูพรุนซึ่งอยู่ในระดับนาโนเมตร กับปริมาตรรูพรุนซึ่งมีค่าน้อยมาก บอกได้ว่าลักษณะการทำปฏิกิริยาจะเกิดที่พื้นผิวส่วนใหญ่

4.3 ผงไฮดรอกซีอะพาไทต์จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมทางเคมี

เรื่องสำคัญที่เกี่ยวข้อง ประกอบด้วย

4.3.1 องค์ประกอบทางแร่ของผลิตภัณฑ์ที่ได้

4.3.2 คำนวณเปอร์เซ็นต์ของผลิตภัณฑ์ที่ได้

4.3.3 ลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของผลิตภัณฑ์ที่ได้

4.3.4 สมบัติรูพรุน และขนาดอนุภาคของผลิตภัณฑ์ที่ได้

4.3.1 องค์ประกอบทางแร่ของผลิตภัณฑ์ที่ได้

การสังเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่สภาวะการทดลองต่างๆ ได้กำหนดตัวแปรที่ใช้ในการศึกษาแตกต่างกัน 2 ตัวแปร ดังนี้

1) ปริมาณแอมโมเนียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟตที่ใช้ทำปฏิกิริยาร่วมกับแคลเซียมออกไซด์บริสุทธิ์สูง ซึ่งตัวแปรดังกล่าวจะทำหน้าที่ควบคุมความเข้มข้นของฟอสเฟตที่ใช้ทำปฏิกิริยากับกลุ่มแคลเซียม เพื่อให้เกิดเป็นไฮดรอกซีอะพาไทต์ และเป็นการป้องกันการแทนที่ของคาร์บอเนตไอออน

2) อุณหภูมิที่ใช้ในการแคลไซน์ผลผลิตที่ได้หลังจากตกตะกอนร่วมทางเคมีกำหนดไว้ที่อุณหภูมิ 700°C 800°C และ 900°C

ในการศึกษามีปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น ดังนี้

(1) เมื่อแคลเซียมคาร์บอเนต ($CaCO_3$) เป็นสารตั้งต้น

$$3CaCO_3 + 4NH_4H_2PO_4 + H_2O \longrightarrow Ca_3(PO_4)_2 + 4NH_4OH + 3CO_2 + 2H_3PO_4$$

$$4CaCO_3 + 4NH_4H_2PO_4 + H_2O \longrightarrow Ca_4(PO_4)_2O + 4NH_4OH + 4CO_2 + 2H_3PO_4$$

$$10CaCO_3 + 6NH_4H_2PO_4 + 2H_2O \longrightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 3(NH_4)_2CO_3 + 7H_2CO_3$$

$$3Ca_3(PO_4)_2 + Ca(OH)_2 \longrightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$$

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

(2) เมื่อแคลเซียมออกไซด์ (CaO) เป็นสารตั้งต้น

$$3CaO + 4NH_4H_2PO_4 + H_2O \longrightarrow Ca_3(PO_4)_2 + 4NH_4OH + 2H_3PO_4$$

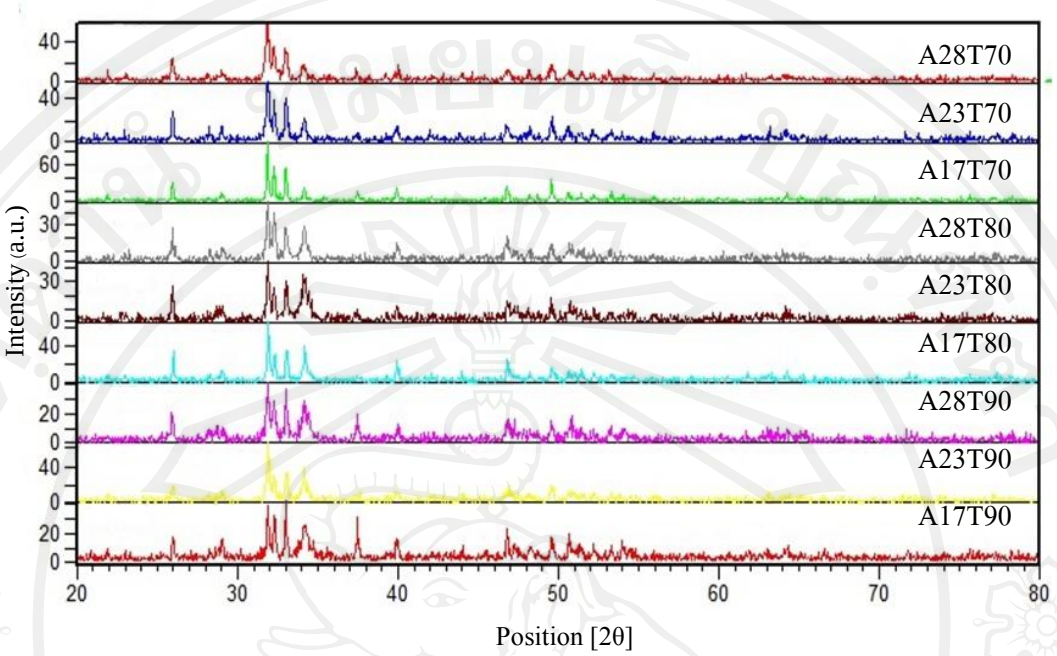
$$4CaO + 4NH_4H_2PO_4 + H_2O \longrightarrow Ca_4(PO_4)_2O + 4NH_4OH + 2H_3PO_4$$

$$10CaO + 9NH_4H_2PO_4 + H_2O \longrightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 9NH_4OH + 3H_3PO_4$$

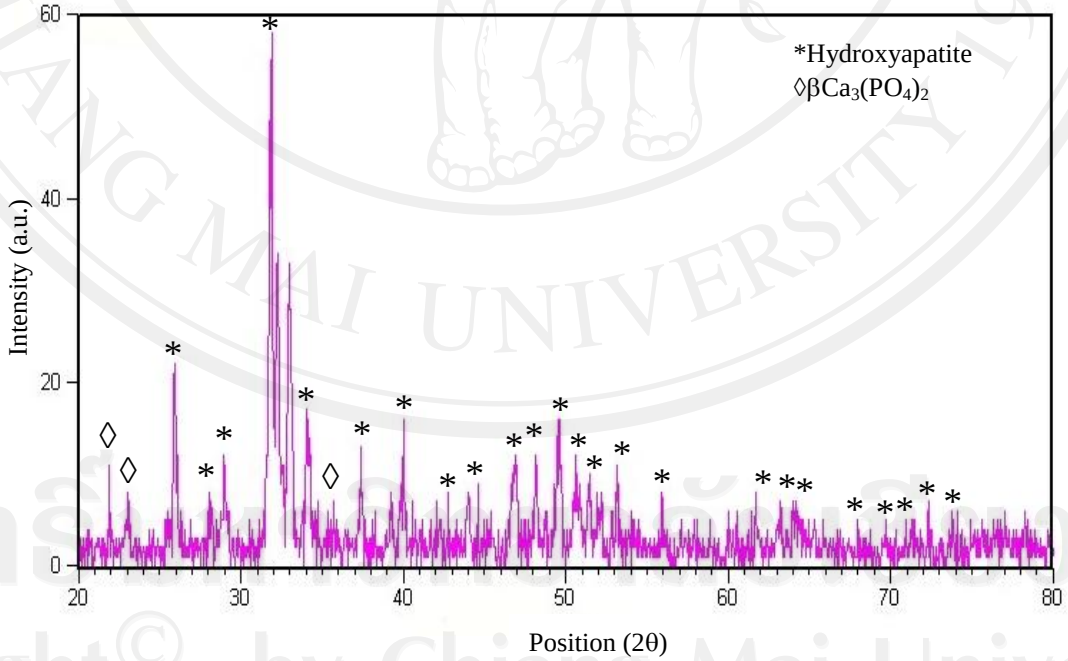
$$3Ca_3(PO_4)_2 + Ca(OH)_2 \longrightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$$

ผลจากการเปรียบเทียบองค์ประกอบทางแร่ของผลิตภัณฑ์ที่สภาวะการทดลองต่างๆ ดังรูป 4.11 พบว่า รหัสตัวอย่างหมายเลข A23T70 A28T80 A23T80 A17T80 A28T90 A23T90 และ A17T90 พบพีคเกิดขึ้นที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 30 ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับฐานข้อมูล JCDP ตำแหน่งดังกล่าวจะเกิดผลึกเตตระแคลเซียมฟอสเฟต แสดงว่าการเกิดผลึกไฮดรอกซีอะพาไทต์จะมีค่าน้อยกว่าที่รหัสตัวอย่างหมายเลข A28T70 และ A17T70 จากนั้นพิจารณาสภาวะการทดลองทั้งสองรหัสตัวอย่างนี้ พบว่า รหัสตัวอย่างหมายเลข A28T70 มีตำแหน่งพีคที่สอดคล้องกับฐานข้อมูล JCDP หมายเลข 074-0561 มากที่สุด ซึ่งฐานข้อมูลดังกล่าวใช้ระบุรูปแบบของผลึกไฮดรอกซีอะพาไทต์ ดังนั้นจึงระบุได้ว่า สภาวะการทดลองที่ใช้ผงแคลเซียมออกไซด์บริสุทธิ์สูงปริมาณ 30 g ทำปฏิกิริยาร่วมกับแอมโมเนียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟตปริมาณ 28.76 g. เป็นเวลา 8 ชั่วโมง ทิ้งไว้ 10 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง และแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700°C พบโครงสร้างผลึกไฮดรอกซีอะพาไทต์ นอกจากนี้ยังพบโครงสร้างในกลุ่มของอะพาไทต์อีกชนิดด้วย นั่นคือโครงสร้างผลึกของเบตาไตรแคลเซียมฟอสเฟต โดยเทียบกับฐานข้อมูล JCDP หมายเลข 70-2065 ซึ่งผลจากการเปรียบเทียบกับฐานข้อมูล JCDP แสดงดังรูป 4.12

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved



รูป 4.11 องค์ประกอบทางแร่ของผลิตภัณฑ์ที่สภาวะการทดลองต่างๆ



รูป 4.12 องค์ประกอบทางแร่ของผลผลิตที่ได้จากรหัสตัวอย่างหมายเลข A28T70

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

4.3.2 คำนวณเปอร์เซ็นต์ของผลิตภัณฑ์ที่ได้

เมื่อคำนวณเปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากสมการต่อไปนี้

$$10CaO + 9NH_4H_2PO_4 + H_2O \longrightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 9NH_4OH + 3H_3PO_4$$

กำหนดให้ เปลือกหอยแครงมีปริมาณ CaO 95 % โดยน้ำหนัก

มวลโมเลกุลของ CaO 56.08

มวลโมเลกุลของ $NH_4H_2PO_4$ 115.0

มวลโมเลกุลของ $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ 1004.6

1) จำนวนโมลของ CaO ที่ใช้ทำปฏิกิริยา

เปลือกหอยแครง 30 กรัม พบ CaO $\frac{30 \times 95}{100} = 28.5$ g

จำนวนโมลของ CaO ที่ใช้ทำปฏิกิริยา $\frac{28.5}{56.08} = 0.5082$ mol

2) ปริมาณของ $NH_4H_2PO_4$ ที่ใช้ทำปฏิกิริยา

CaO 10 mol ทำปฏิกิริยากับ $NH_4H_2PO_4$ 9 mol

CaO 0.5082 mol ทำปฏิกิริยากับ $NH_4H_2PO_4$ $\frac{9 \times 0.5082}{10} = 0.4574$ mol

ตามทฤษฎีใช้ $NH_4H_2PO_4 = 115.0 \times 0.4574 = 52.60$ g

การทดลองใช้ $NH_4H_2PO_4 = 28.76$ g

ดังนั้น การทดลองใช้ CaO ปริมาณที่มากเกินพอ ส่วน $NH_4H_2PO_4$ ถูกใช้หมด

3) เปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์ที่ได้

จำนวนโมลของ $NH_4H_2PO_4$ ที่ใช้จริง $\frac{28.76}{115.0} = 0.2501$ mol

$NH_4H_2PO_4$ 9 mol จะเกิด $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ 1 mol

$NH_4H_2PO_4$ 0.2501 mol จะเกิด $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ $\frac{1 \times 0.2501}{9}$

$= 0.02779$ mol

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

ตามทฤษฎีผลผลิตที่ได้ = 1004.6 × 0.02779 = 27.91 g

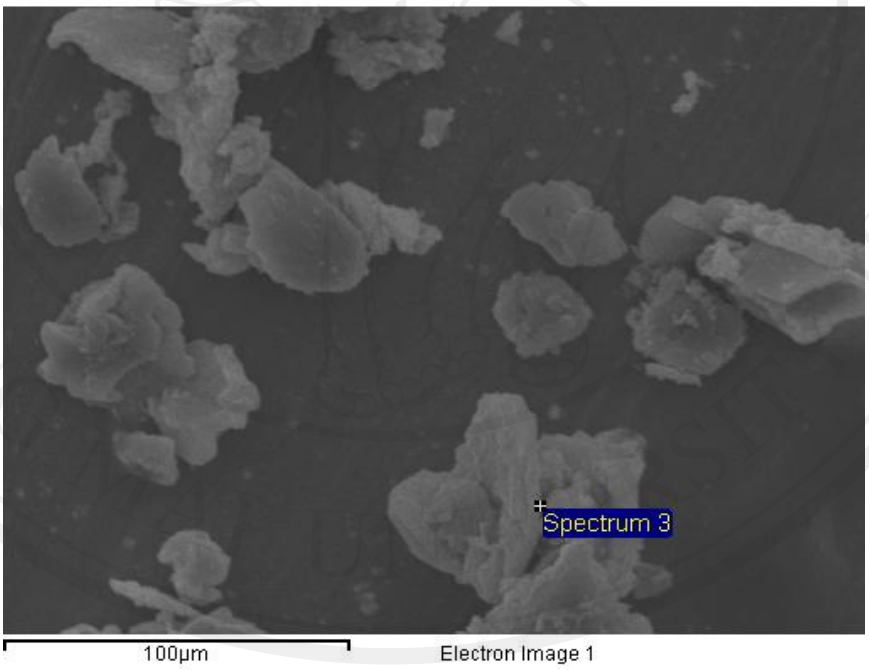
การทดลองจริงสังเคราะห์ได้ = 25.60 g

$$\%\text{ผลิตภัณฑ์ที่ได้} = \frac{\text{น้ำหนักจริง}}{\text{น้ำหนักทางทฤษฎี}} \times 100$$

$$= \frac{25.60}{27.91} \times 100$$

ดังนั้น เปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีค่าเท่ากับ 91.76%

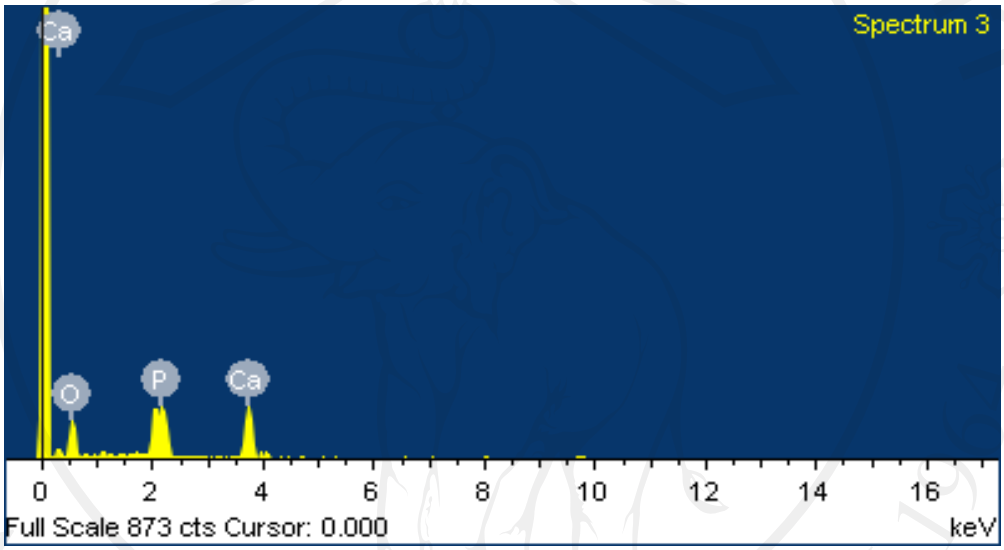
4.3.3 ลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของผลิตภัณฑ์ที่ได้



รูป 4.13 ลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของผลิตภัณฑ์ที่ได้

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

จากการศึกษาลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากสภาวะการทดลองที่เหมาะสมดังรูป 4.13 พบขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 3-5 μm รูปร่างที่พบส่วนใหญ่จะมีลักษณะเป็นแผ่น และเกาะรวมตัวกันอย่างหนาแน่น มีขนาดอยู่ที่ 5-10 μm ซึ่งลักษณะการเกาะรวมตัวกันดังกล่าว ทำให้แนวโน้มการเกิดรูพรุนมีโอกาสน้อยตามไปด้วย อย่างไรก็ตามเมื่อวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS ดังรูป 4.14 พบว่า ค่าอัตราส่วนต่อโมลของ Ca:P เท่ากับ 1.63 ซึ่งเป็นผลมาจากผลิตภัณฑ์ที่ได้ คือ ผลึกไฮดรอกซีอะพาไทต์ และผลึกเบต้าไตรแคลเซียมฟอสเฟต



Element	Weight%	Atomic%
O K	72.00	84.38
P K	9.80	7.30
Ca K	18.19	8.31
Totals	100.00	

รูป 4.14 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบเคมีของผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วยเทคนิค EDS

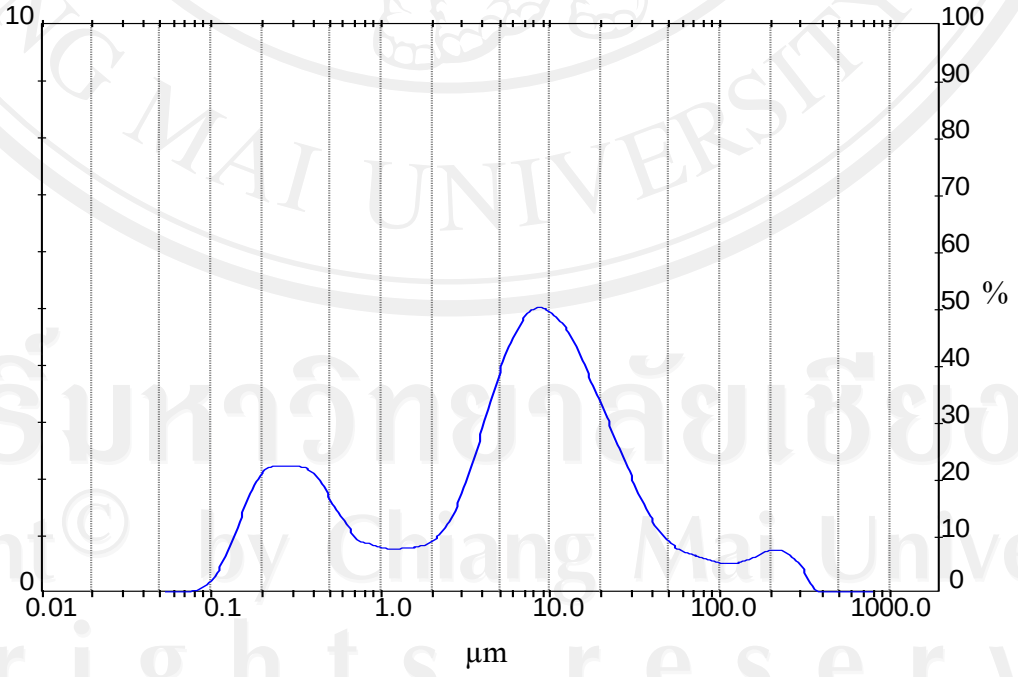
ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

4.3.4 สมบัติรูพรุน และขนาดอนุภาคของผลิตภัณฑ์ที่ได้

ตาราง 4.5 สมบัติรูพรุนของผลิตภัณฑ์ที่ได้

ลักษณะ และสมบัติต่างๆ	ผลิตภัณฑ์ที่ได้
1. พื้นที่ผิวจำเพาะ (m^2/g)	18
2. ขนาดรูพรุน (nm)	259
3. ปริมาตรรูพรุน (cm^3)	0.12

ผลจากการวิเคราะห์สมบัติรูพรุนแสดงดังตาราง 4.5 พบว่า พื้นที่ผิว ขนาดรูพรุน และปริมาตรรูพรุนมีค่าน้อยมาก ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคซึ่งเกิดจากการซ้อนทับกันของผลึกในผลิตภัณฑ์ทำให้พื้นที่ผิวมีค่าน้อย อีกทั้งโอกาสในการซ้อนทับของผลึกจะแนบสนิทเนื่องจากผลึกมีลักษณะเป็นแผ่นจึงส่งผลให้รูพรุนที่พบมีค่าน้อยตามไปด้วย จากนั้นทำการพิจารณาผลการกระจายขนาดอนุภาคของผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของแสงเลเซอร์ แสดงดังรูป 4.15 พบว่า อนุภาคมีการกระจายตัวแบ่งออกเป็น 3 ช่วงขนาด คือ 10.0 μm 0.30 μm และ 200.0 μm โดยเรียงลำดับปริมาณที่พบมากไปน้อย ตามลำดับ และมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ 20.18 μm



รูป 4.15 การกระจายขนาดอนุภาคของผลผลิตที่ได้

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved