

บทที่ 3

วัสดุอุปกรณ์ และวิธีการทดลอง

ในการศึกษาและวิจัยการสังเคราะห์ซีเรียม โมลิบเดต (Cerium molybdate : $Ce_2(MoO_4)_3$) โดยเตรียมจากเทคนิคไมโครเวฟไฮโดรเทอร์มอล ที่อาศัยคลื่นไมโครเวฟเป็นแหล่งให้พลังงานความร้อนและควบคุมความดันภายใต้แบบกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล เพื่อให้สารทำปฏิกิริยา ทั้งนี้ในการทดลองผู้ทำการวิจัยจะแบ่งวิธีการทดลองแบ่งออกเป็น 3 ส่วน คือ

3.1 สารเคมี อุปกรณ์และวิธีการสังเคราะห์ซีเรียมโมลิบเดตโดยวิธีไมโครเวฟไฮโดรเทอร์มอล

3.1.1 สารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์ซีเรียมโมลิบเดต

- 1) ซีเรียมไนเตรท เฮกซะไฮเดรต ($Ce(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) ความบริสุทธิ์ 99.50 % ผลิตโดยบริษัท ACROS Organics ประเทศสหรัฐอเมริกา
- 2) แอมโมเนียมโมลิบเดต เฮกซะไฮเดรต ($(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$) ความบริสุทธิ์ 99% ผลิตโดยบริษัท Fisher Chemicals ประเทศอังกฤษ
- 3) โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ความบริสุทธิ์ 97% ผลิตโดยบริษัท RCI Labscan Limited ประเทศไทย
- 4) น้ำปราศจากไอออน
- 5) พอลิเอทิลีน ไกลคอล น้ำหนักโมเลกุล 4,000 กรัมต่อโมล ผลิตโดยบริษัท Fluka ประเทศสหรัฐอเมริกา
- 6) เอทิลีน ไกลคอล ($C_2H_6O_2$) ผลิตโดยบริษัท QRĈC ประเทศนิวซีแลนด์
- 7) เอทานอล (C_2H_5OH) ความบริสุทธิ์ 95% ผลิตโดยบริษัท ITALMAR Co., LTD ประเทศฝรั่งเศส

3.1.2 วัสดุอุปกรณ์ที่ใช้ในการสังเคราะห์ซีเรียมโมลิบเดต

- 1) เครื่องไมโครเวฟไฮโดรเทอร์มอล โดยไมโครเวฟยี่ห้อ Electrolux รุ่น EMS3027X ประเทศจีน
- 2) หลอดใส่สารทดลองที่มีขนาด เส้นผ่านศูนย์กลาง 2.5 เซนติเมตร ยาว 20 เซนติเมตร
- 3) เกจวัดความดัน

- 4) เครื่องวัดค่าพีเอช ยี่ห้อ Methrom รุ่น 691
- 5) เครื่องชั่งละเอียด 4 ตำแหน่ง ผลิตโดยบริษัท DENVER Instrument รุ่น SI-234
- 6) เครื่องกวนสาร รุ่น 502P-2 ผลิตโดยบริษัท PMC Industries, Inc. ประเทศสหรัฐอเมริกา
- 7) ตู้อบสาร รุ่น UE-400 ผลิตโดยบริษัท Memmert ประเทศเยอรมนี
- 8) ครกบดสาร
- 9) กระดาษกรองเบอร์ 6 ผลิตโดยบริษัท Whatman International Ltd. ประเทศอังกฤษ

3.1.3 วิธีการสังเคราะห์สารซีเรียมโมลิบเดต

- 1) ชั่งสารตามสัดส่วนที่กำหนด โดยใช้ซีเรียมไนเตรต เฮกซะไฮเดรตต่อแอมโมเนียมโมลิบเดต เฮกซะไฮเดรตในอัตราส่วนโดยโมล 2:3 ละลายในตัวทำละลายดังตารางที่ 1
- 2) ทำการละลายสารตั้งต้นโดยใช้เครื่องกวนสาร เป็นเวลา 30 นาที
- 3) วัดค่า pH ของสารที่ละลายแล้ว
- 4) การทดลองต่อไปโดยจะแบ่งการทดลองออกเป็นสามส่วนคือ ไม่ปรับค่า pH ปรับค่า pH ให้มีค่า pH เท่ากับ 7.0 และ 10.0 ด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้น 1 โมลาร์
- 5) นำสารสังเคราะห์ โดยวิธีไมโครเวฟไฮโดรเทอร์มอล ที่กำลัง 270 วัตต์ เป็นระยะเวลา 30 นาที
- 6) รอให้ความดันลดลงถึงศูนย์ และอุณหภูมิลดลงถึงอุณหภูมิห้อง นำสารละลายกรองด้วยกระดาษกรอง พร้อมล้างด้วยน้ำปราศจากไอออน และเอทานอลจำนวน 5 ครั้ง
- 7) นำสารไปอบที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง
- 8) บดสารให้เป็นผงละเอียด เก็บสารไว้วิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของสารในลำดับต่อไป



รูปที่ 3.1 เครื่องไมโครเวฟไฮโดรเทอร์มอล



รูปที่ 3.2 แผนภาพวิธีการสังเคราะห์ซีเรียม โมลิบเดต

ตารางที่ 2 แสดงตัวทำละลาย ค่าพีเอช และรหัสตัวอย่างสารในการทดลอง

| ตัวทำละลาย | pH | รหัสตัวอย่าง |
|------------|-------------------|--------------|
| DI water | 3.5 (pH เริ่มต้น) | Ce-DI 3.5 |
| | 7.0 | Ce-DI 7.0 |
| | 10.0 | Ce-DI 10.0 |
| PEG | 3.6 (pH เริ่มต้น) | Ce-PEG 3.6 |
| | 7.0 | Ce-PEG 7.0 |
| | 10.0 | Ce-PEG 10.0 |
| EG | 4.2 (pH เริ่มต้น) | Ce-EG 4.2 |
| | 7.0 | Ce-EG 7.0 |
| | 10.0 | Ce-EG 10.0 |

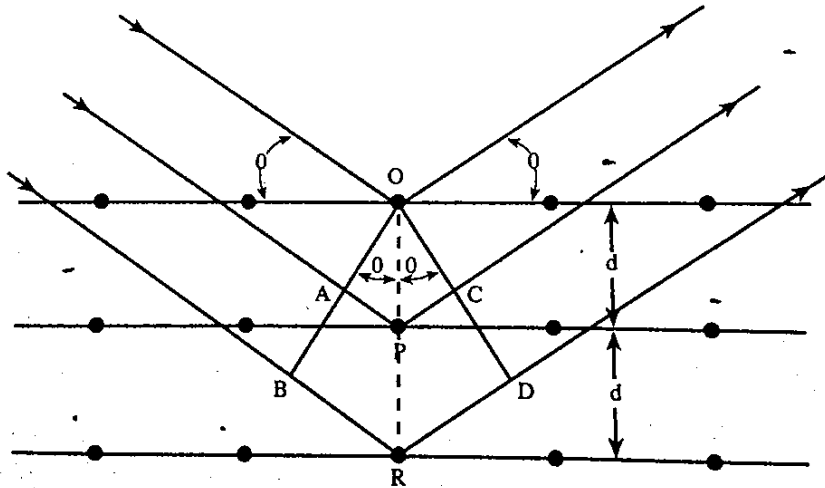
3.2 การวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของซีเรียมโมลิบเดตที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคต่างๆ ดังนี้

เมื่อได้สารซีเรียม โมลิบเดตที่ทำการสังเคราะห์เรียบร้อยแล้วจะนำไปวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะต่างๆ ดังนี้

3.2.1 การวิเคราะห์หาลักษณะประกอบทางเคมีด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction)

เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ หรือ X-ray Diffractometer (XRD) เป็นเครื่องมือวิเคราะห์วัสดุพื้นฐานชนิดการทดสอบแบบไม่ทำลายเพื่อศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างผลึก การจัดเรียงตัวของอะตอมในโมเลกุลของสารประกอบต่างๆ ทั้งในเชิงคุณภาพและปริมาณ โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ในผลึกของตัวอย่างใช้หลักการของ Bragg's law หรือ $2d \sin\theta = n\lambda$ ในการคำนวณค่าการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ที่ยิงผ่านชั้นผลึก ที่อยู่ในตัวอย่าง โดยจะใช้หัววัด (detector) รับความเข้มของรังสีเอกซ์ ที่เกิดการเลี้ยวเบนในมุมต่างๆ ของการทดสอบ [39]

เมื่อลำรังสีเอกซ์ตกกระทบผิวหน้าของผลึก โดยทำมุม θ บางส่วนของรังสีเอกซ์จะเกิดการกระเจิงด้วยชั้นอะตอมที่ผิวหน้า อีกส่วนหนึ่งของลำรังสีเอกซ์จะผ่านไปยังชั้นที่ 2 ของอะตอม ซึ่งบางส่วนก็จะเกิดการกระเจิง และส่วนที่เหลือก็จะผ่านเข้าไปยังชั้นที่ 3 ของอะตอมดังแสดงในรูปที่ 3.3



รูปที่ 3.3 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ด้วยผลึก

ลำแสงรังสีเอกซ์ที่ผ่านเข้าไปในแต่ละชั้นของอะตอมจะเกิดการเลี้ยวเบนเป็นแบบเดียวกัน ถ้าอะตอมในผลึกอยู่กันอย่างเป็นระเบียบและห่างเท่าๆกัน การเลี้ยวเบนนี้ก็มีลักษณะคล้ายกับการเลี้ยวเบนด้วยเกรตติงแบบสะท้อน (reflection) สิ่งสำคัญในการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ขึ้นอยู่กับสภาวะ 2 ประการ คือ

- 1) รังสีที่ตกกระทบ รังสีที่เลี้ยวเบนและเส้นตั้งฉากกับผิวหน้าจะต้องอยู่ในระนาบเดียวกัน
- 2) ระยะห่างระหว่างชั้นของอะตอมควรมีค่าใกล้เคียงกับความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ เมื่อปี ค.ศ. 1912 W.L. Bragg ได้ใช้ลำรังสีเอกซ์แคบๆ ให้กระทบผิวหน้าผลึกเป็นมุม θ เพื่อให้เกิดการเลี้ยวเบน และการกระเจิง เมื่อเกิดอันตรกิริยากับอะตอมที่ O, P และ R ถ้า

$$AP + PC = n\lambda$$

เมื่อ $n =$ ตัวเลขจำนวนเต็ม รังสีที่กระเจิงจะอยู่ในเฟส (phase) ที่ OCD ผลึกก็จะทำหน้าที่สะท้อนรังสีเอกซ์ จะเห็นว่า เมื่อ $d =$ ระยะระหว่างชั้นของผลึก

ดังนั้น อาจจะเขียนใหม่ได้ว่า เมื่อคลื่นแสงที่เกิดอินเทอร์เฟอเรนซ์แบบเสริม (constructive interference) ที่มุม θ ได้เป็น

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

สมการนี้เรียกว่า Bragg equation รังสีเอกซ์จะเกิดการสะท้อนจากผลึกได้ ถ้ามุมตกเป็นแบบเสริม

$$\sin \theta = \frac{n\lambda}{2 d}$$

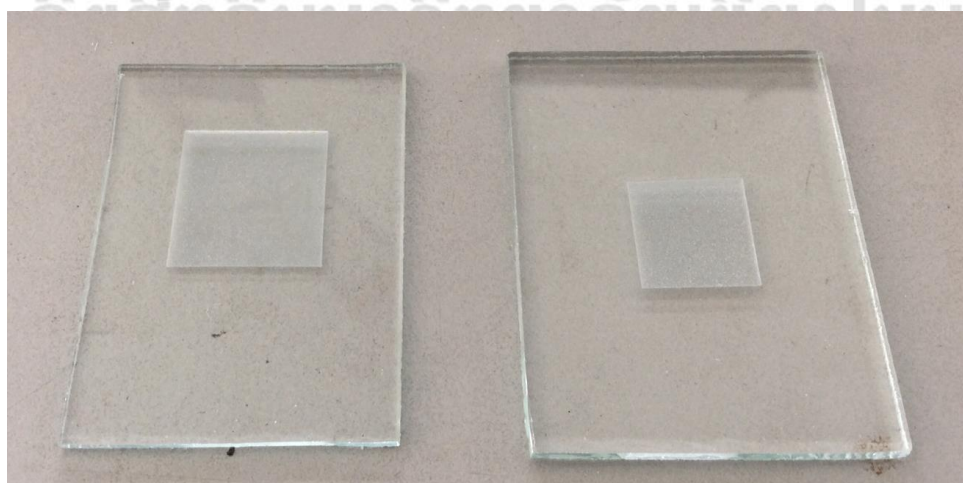
ส่วนมุมอื่นๆจะเกิดการหักล้างกัน (destructive interference) [40]



รูปที่ 3.4 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

วิธีการเตรียมเพื่อวิเคราะห์หาลูกประกอบทางเคมีด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

นำผงสารซีเรียม โมลิบเดต ที่สังเคราะห์ได้ใส่ในอุปกรณ์ใส่สารวิเคราะห์ให้เต็มช่องใส่สาร แล้วนำแผ่นสไลด์มากดอัดเพื่อให้สารมีความแน่นตัว ไม่หลุดออกจากอุปกรณ์ใส่สารวิเคราะห์ ในขณะที่ทำการวิเคราะห์และปาดผิวหน้าของสารให้เรียบ ทำการวิเคราะห์โดยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ โดยวิเคราะห์ในช่วงมุม 2θ ตั้งแต่ 20-70 องศา นำผลการวิเคราะห์ที่ได้มาเปรียบเทียบกับฐานข้อมูล Joint Committee on Power Diffraction Standard (JCPDS) ต่อไป



รูปที่ 3.5 อุปกรณ์ใส่สารตัวอย่างเพื่อไปทดสอบด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

3.2.2 การวิเคราะห์ลักษณะพื้นฐานวิทยาของสารซีเรียมโมลิบเดตด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron microscope) [39]

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (electron microscope) เกิดจากการคิดค้นเพื่อพัฒนาประสิทธิภาพในการมองเห็นวัตถุของกล้องจุลทรรศน์ให้สามารถแจจแรงรายละเอียดของภาพได้มากขึ้นกว่าเดิม โดยการประยุกต์นำเอาอิเล็กตรอนที่มีช่วงคลื่นสั้นกว่าคลื่นแสงมาใช้แทนคลื่นแสงและใช้เลนส์สนามแม่เหล็กไฟฟ้ามาแทนเลนส์กระจก และมีตัวตรวจวัดที่จะมาจับสัญญาณอิเล็กตรอนที่เกิดจากการที่ลำอิเล็กตรอนไปกระทบผิวตัวอย่าง จากนั้นก็จะมีอุปกรณ์ในการแปลงสัญญาณที่ได้ให้เป็นสัญญาณภาพปรากฏบนจอรับภาพต่อไป ผลที่ได้คือ ภาพของวัตถุหรือตัวอย่างที่กำลังขยายมากกว่า 3,000 เท่า ถึงระดับมากกว่า 100,000 เท่า (กล้องจุลทรรศน์แบบธรรมดาสามารถทำกำลังขยายได้เต็มที่ไม่เกิน 3,000 เท่า) และสามารถแจจแรงรายละเอียดของภาพ ซึ่งขึ้นกับลักษณะตัวอย่างได้ตั้งแต่ 3 ถึง 100 นาโนเมตร ในขณะที่กล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงส่องสว่างธรรมดามีกำลังแยกแยะใช้ดูวัตถุเล็กสุดเพียง 0.2 ไมครอนเท่านั้น

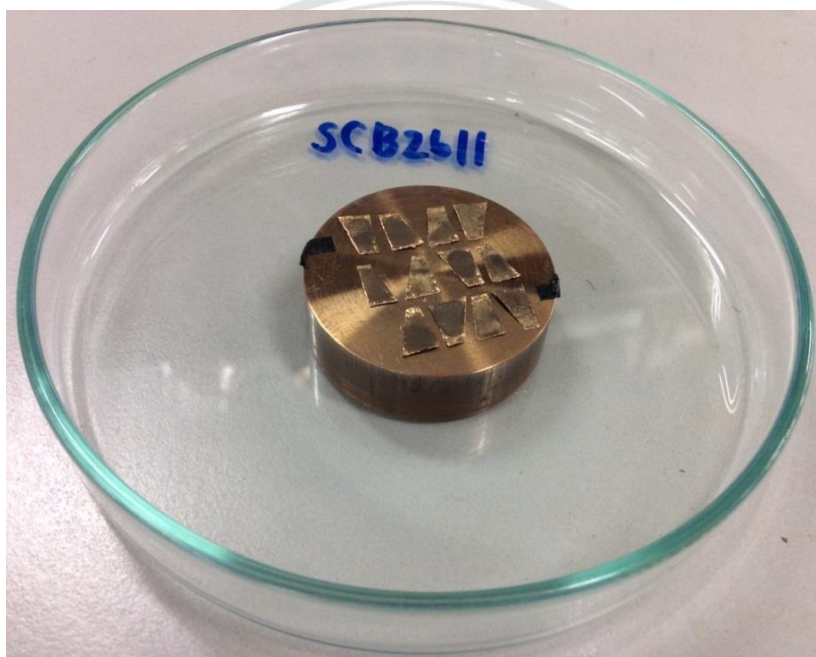
ในกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด สัญญาณภาพที่ได้เกิดจากใช้ตัวตรวจวัดอิเล็กทิตูติยภูมิ มาสัญญาณอิเล็กตรอนทุติยภูมิที่เกิดขึ้น หรือใช้ตัวตรวจวัดอิเล็กตรอนกระเจิงกลับ (Backscatter Electron detector, BSE detector) มาจับสัญญาณอิเล็กตรอนกระเจิงกลับที่เกิดขึ้น



รูปที่ 3.6 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด รุ่น JEOL JSM- 6335F

วิธีการเตรียมสารเพื่อวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานวิทยาด้วยกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องกราด

นำผงซีเรียมโมลิบเดตที่สังเคราะห์ได้ละลายกับเอทานอลในหลอดทดลองโดยให้ความเข้มข้น 0.001 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร จากนั้นทำให้สารเกิดการกระจายตัว โดยใช้เครื่องอัลตราโซนิก ประมาณ 15 นาทีแล้วหยดสารละลายใส่คอปเปอร์เทปที่ตัดพอเหมาะกับสตั๊ป รอสักครู่เพื่อให้สารที่หยดใส่คอปเปอร์เทปแห้ง และหยดสารละลายซ้ำ 3 รอบ เมื่อคอปเปอร์เทปที่หยดสารแห้งสนิทแล้ว นำคอปเปอร์เทปมาติดลงบนสตั๊ป จากนั้นนำไปเคลือบด้วยทอง เพื่อให้สารมีสภาพการนำไฟฟ้าและวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานวิทยาด้วยกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องกราดต่อไป



รูปที่ 3.7 คอปเปอร์เทปที่มีการหยดสารบนผิวหน้าและติดบนลงสตั๊ปชิ้นงานเรียบร้อยแล้ว

3.2.3 การวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานวิทยาของสารซีเรียมโมลิบเดตด้วยกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron microscope)

เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron microscopy หรือ TEM) เป็นเทคนิคที่ใช้ในการศึกษาโครงสร้างจุลภาคและโครงสร้างผลึกของวัสดุ อาศัยการโฟกัสลำอิเล็กตรอนลงบนชิ้นงานที่หนามากกว่า 2000 อังสตรอม ซึ่งอิเล็กตรอนสามารถทะลุผ่านชิ้นงานได้ ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่ทะลุผ่านบริเวณต่าง ๆ ของชิ้นงานจะแตกต่างกัน เมื่ออิเล็กตรอนตกกระทบบนจอเรืองแสงจึงทำให้เกิดภาพฉายที่สามารถใช้ศึกษา สัณฐานวิทยาหรือความบกพร่องของโครงสร้างอะตอมของชิ้นงานได้ และสามารถวิเคราะห์โครงสร้างผลึกจากรูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอน

กล้อง TEM ประกอบด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน หรือ ปืนอิเล็กตรอน ซึ่งทำมาจากทั้งสแตนแลนธานัมเฮกซะโบไรด์ หรือ ทั้งสแตนเคลือบเซอร์โคเนียม (ZrO_2) ในลักษณะเดียวกับกล้อง SEM แต่ความต่างศักย์ที่ใช้เร่งอิเล็กตรอนในกล้อง TEM สูงถึง 100-400 กิโลโวลต์ กล้อง TEM ทำงานโดยการใช้เลนส์

คอนเดนเซอร์ (condenser lens) 2 อัน โฟกัสลำอิเล็กตรอนให้ขนานกับคอลัมน์ในกล้อง จากนั้นลำอิเล็กตรอนจะผ่านชิ้นงานที่เตรียมให้บาง และเกิดการเลี้ยวเบนลำอิเล็กตรอนที่เลี้ยวเบนจะถูกโฟกัสมารวมกันเป็นจุดเลี้ยวเบน (diffraction spots) ที่ระนาบโฟกัสด้านหลัง โดยเลนส์วัตถุ (back focal plane) โดยเลนส์วัตถุ (objective lens) จากนั้นจะผ่านไปยังเลนส์แม่เหล็กอีก 3 ตัว เพื่อขยายภาพและแสดงภาพบนจอของกล้อง TEM

ข้อมูลที่ได้จากเทคนิค TEM โดย เทคนิค TEM จะให้ข้อมูลภาพใน 2 ลักษณะ ได้แก่

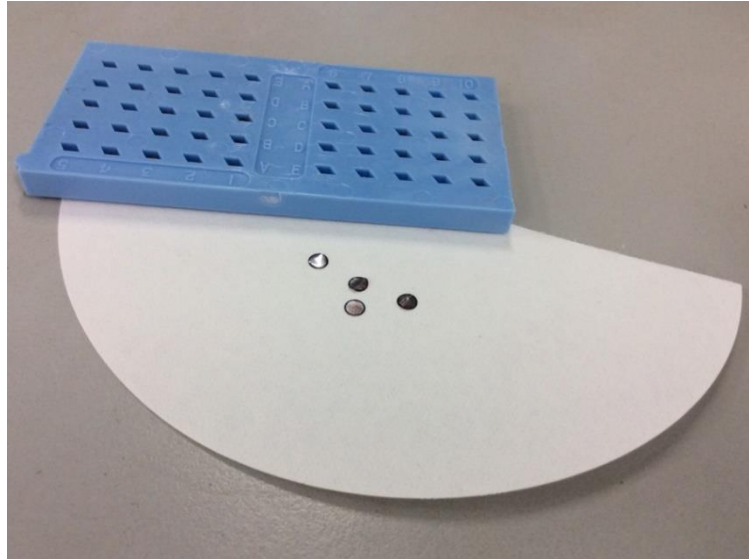
- 1) ภาพขยาย (image): ซึ่งให้รายละเอียดของโครงสร้างจุลภาคในช่วงกำลังขยายตั้งแต่ 10,000 ถึง 1,000,000 เท่า
- 2) รูปแบบการเลี้ยวเบน (diffraction pattern): ซึ่งให้รายละเอียดโครงสร้างการจัดเรียงตัวของอะตอมในวัสดุ [41]



รูปที่ 3.8 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน

วิธีการเตรียมสารเพื่อวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานวิทยาด้วยกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน

วิธีการเตรียมทำเช่นเดียวกับการเตรียมเพื่อวิเคราะห์ด้วยกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องกราด แต่เปลี่ยนจากหยดสารลงคอปเปอร์เทป เป็นหยดสารลงคอปเปอร์กริด เมื่อสารละลายที่หยดใส่คอปเปอร์กริดแห้ง หยดสารละลายซ้ำ 3 รอบ ใส่กล่องเก็บบรรจุเพื่อนำไปวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานวิทยาด้วยกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องผ่านต่อไป



รูปที่ 3.9 คอปเปอร์กริดกับตลับใส่

3.2.4 การวิเคราะห์ลักษณะทางแสงด้วยอัลตราไวโอเลตวิสิเบิลสเปกโทรสโกปี (UV-visible spectroscopy)

ยูวีวิสิเบิล สเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (UV-VIS spectrophotometer) เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์สารโดยอาศัยหลักการดูดกลืนรังสีของสารที่อยู่ในช่วงอัลตราไวโอเลต (UV) และวิสิเบิล (VIS) ความยาวคลื่นประมาณ 190-1000 นาโนเมตร ส่วนใหญ่เป็นสารอินทรีย์ สารประกอบเชิงซ้อน หรือสาร อนินทรีย์ สารแต่ละชนิดจะดูดกลืนรังสีในช่วงความยาวคลื่นที่แตกต่างกันและปริมาณการดูดกลืนรังสีก็ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารนั้น การดูดกลืนแสงของสารต่างๆเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นของสาร จึงสามารถวิเคราะห์ได้ในเชิงคุณภาพและปริมาณ เป็นเทคนิคที่ให้สภาพไวที่ดี และใช้กันอย่างแพร่หลาย ผลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้จะแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสง (absorbance) และความยาวคลื่น (wavelength) [42]



รูปที่ 3.10 เครื่องวิเคราะห์ลักษณะทางแสงอัลตราไวโอเลตวิสิเบิลสเปกโทรสโกปี ยี่ห้อ Perkin Elmer

วิธีการเตรียมสารเพื่อวิเคราะห์ลักษณะทางแสงด้วยอัลตราไวโอเลตวิสิเบิลสเปกโทรสโกปี

นำสารซีเรียมโมลิบเดตที่สังเคราะห์ได้ ละลายกับเอทานอลในหลอดทดลองโดยใช้เครื่องอัลตราโซนิกทำให้เกิดการกระจายตัว โดยมีความเข้มข้นประมาณ 0.001 g/cm^3 นำไปวิเคราะห์โดยใช้เครื่องอัลตราไวโอเลตวิสิเบิลสเปกโทรสโกปี โดยนำคิวเวทบรรจุเอทานอลหรือน้ำ ปราศจากไอออน 1 อัน เพื่อเป็นตัวอ้างอิง และ บรรจุสารละลายที่เตรียมไว้ 1 อัน วิเคราะห์โดยใช้โปรแกรม Lampda 25 Scanning mode of Perkin's software



รูปที่ 3.11 คิวเวท

3.2.5 การวิเคราะห์การดูดกลืนรังสีที่อยู่ในช่วงอินฟราเรด (Fourier transform infrared) [40]

อินฟราเรด เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์เพื่อตรวจสอบและศึกษาโครงสร้างของโมเลกุลของสารได้ทั้งในสถานะของแข็ง ของเหลว หรือ แก๊ส โดยใช้ศึกษาแตรนซิชันของการสั่นหรือหมุนของหมู่ฟังก์ชันของโมเลกุลของสารนั้นๆ เทคนิคอินฟราเรดมีลักษณะเทคนิคใกล้เคียงกับรามานสเปกโทรสโกปี แต่เทคนิคทั้งสองนี้มีข้อแตกต่างกันที่กระบวนการที่เกิดขึ้นระหว่างรังสีแม่เหล็กไฟฟ้ากับโมเลกุลของสาร โดยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปีเกิดจากกระบวนการดูดกลืนช่วงคลื่นอินฟราเรดของโมเลกุล จึงเป็นการวัดการดูดกลืนคลื่นอินฟราเรดที่ทำให้เกิดการแตรนซิชันของการสั่นของโมเลกุลและมีผลต่อการสั่นของพันธะโมเลกุล ในขณะที่เทคนิครามานสเปกโทรสโกปีเป็นการวัดการกระเจิงของคลื่นแสง โดยที่เมื่อคลื่นแสงที่มีความถี่เดียวกับโมเลกุลที่เป็นการชนแบบไม่ยืดหยุ่น เกิดการเปลี่ยนแปลงของพลังงานที่ทำให้โมเลกุลรับพลังงานเพิ่มขึ้นหรือลดลงเท่ากับพลังงานของการสั่นหรือการหมุนเกิดการกระเจิงแสงโดยคายพลังงานที่มีความถี่ต่างๆ กันเรียกว่า การกระเจิงแสงแบบรามาน (raman scattering)

อินฟราเรดสเปกตรัมเป็นสเปกตรัมที่พล็อตระหว่างเลขคลื่น (wavenumber) มีหน่วยเป็นต่อเซนติเมตร (cm^{-1}) หรือความถี่ของเลขคลื่น (Hz) กับค่าดูดกลืนคลื่นอินฟราเรด หรือ %T โดยรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าช่วงอินฟราเรดเป็นคลื่นที่มีความยาวคลื่นตั้งแต่ 0.78-1000 มิลลิเมตร อยู่ระหว่างช่วงคลื่นวิสิเบิลและช่วงคลื่นไมโครเวฟ



รูปที่ 3.12 เครื่องวิเคราะห์การดูดกลืนรังสีที่อยู่ในช่วงอินฟราเรด ยี่ห้อ BRUKER รุ่น TENSOR 27

วิธีการเตรียมสารเพื่อวิเคราะห์การดูดกลืนรังสีที่อยู่ในช่วงอินฟราเรด

นำสารซีเรียม โมลิบเดตที่สังเคราะห์ได้บดรวมกับโพแทสเซียมโบรไมด์ในอัตราส่วน 1:40 จากนั้นนำไปอัดขึ้นรูปให้มีลักษณะเป็นแผ่นกลมบาง ที่แรงอัด 10 ตัน ประมาณ 10 วินาที จากนั้นนำเข้าเครื่องวิเคราะห์การดูดกลืนรังสีที่อยู่ในช่วงอินฟราเรด (FTIR, FT-IR 510 Nicolet) เมื่อได้ผลก็นำผลที่ได้มาวิเคราะห์โดยใช้โปรแกรม OPUS ต่อไป



รูปที่ 3.13 อุปกรณ์การอัดขึ้นรูป

3.2.6 การวิเคราะห์การสั่นของโมเลกุลด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปี (Raman spectroscopy)

[40]

รามานสเปกโทรสโกปีเป็นการวัดการกระเจิงของคลื่นแสงช่วงเลขคลื่นระหว่าง $3600 - 50 \text{ cm}^{-1}$ เกิดจากคลื่นแสงเลเซอร์ที่มีความถี่เดียว และมีความเข้มสูง อาจเป็นคลื่นแสงในช่วง ยูวี-วิสิเบิล หรือ

อินฟราเรดย่านใกล้ก็ได้ เกิดการชนกับโมเลกุล ทำให้โมเลกุลรับพลังงานสูงขึ้น ไปอยู่ที่ระดับพลังงานกึ่งสถานะเร้า (excited virtual state) ซึ่งเป็นระดับพลังงานที่อยู่ระหว่างสถานะพื้นของระดับพลังงานอิเล็กตรอนิกส์และสถานะเร้าของระดับพลังงานอิเล็กตรอนิกส์ ระดับของพลังงานกึ่งสถานะเร้าจะขึ้นกับพลังงานของแสงเลเซอร์และพลังงานของโมเลกุล พบว่าพลังงานคลื่นแสงเลเซอร์ประมาณ 10^{-4} ส่วน ทำให้เกิดการชนแบบไม่สูญเสียพลังงานที่เรียกว่าการชนแบบยืดหยุ่น (elastic collision) และทำให้เกิดการกระเจิงแสงที่มีพลังงานเท่ากับพลังงานของคลื่นแสงเลเซอร์ เรียกว่า การกระเจิงแบบเรย์ลี (Rayleigh scattering) ในขณะที่พลังงานแสงเลเซอร์ประมาณ 10^{-9} ส่วน ทำให้เกิดการชนแบบยืดหยุ่น (inelastic collision) เกิดการเปลี่ยนแปลงของพลังงานที่ทำให้โมเลกุลรับพลังงานเพิ่มขึ้นหรือลดลงเท่ากับระดับพลังงานของการสั่นหรือการหมุน และการเกิดการกระเจิงแสงโดยคายพลังงานแสงที่มีความถี่ต่างๆ กันเรียกว่า การกระเจิงแสงแบบรามาน (Raman scattering)



รูปที่ 3.14 เครื่องวิเคราะห์เทคนิครามานสเปกโทรสโกปี

ยี่ห้อ JOBIN YVON HORIBA : FRANCE , MODEL: T64000 triple monochromatic

วิธีการเตรียมสารเพื่อวิเคราะห์การสั่นของโมเลกุลด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปี

นำสารซีเรียม โมลิบเดตที่สังเคราะห์ได้ อัดใส่เซลล์บรรจุตัวอย่างให้แน่นจากนั้นนำใส่เข้าเครื่องเพื่อทำการวิเคราะห์

3.2.7 การวิเคราะห์พฤติกรรมการเปล่งแสงโฟโตลูมิเนสเซนซ์ (Photoluminescence)

การเปล่งแสง (luminescence) ของสารบางชนิดจัดว่าเป็นปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นก่อนข้างพิเศษสามารถนำไปใช้ในการตรวจสอบหรือตรวจพิสูจน์ชนิดของสารนั้นๆได้ โดยเฉพาะในปัจจุบันนี้ได้

กลายเป็นเทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์ทางเคมีได้อย่างดี ผู้ที่พบปรากฏการณ์เปล่งแสงนี้คนแรก คือนักวิทยาศาสตร์ชาวสเปนชื่อ Nicholas Monardes ตั้งแต่ปี 1565 โดยเขาสังเกตเห็นว่าสิ่งทีสกัดได้จากไม้ชื่อ “lignum nephriticum” สามารถเปล่งแสงสีน้ำเงินได้ และเมื่อปี 1833 Sir David Brewster ได้เคยบันทึกไว้ว่า คลอโรฟิลล์เปล่งแสงสีแดงได้เช่นเดียวกัน ในปี 1852 Sir G. G. Stokes นักฟิสิกส์ชาวอังกฤษ เป็นผู้อธิบายถึงกระบวนการดูดกลืนแสงและการเปล่งแสงที่จะนำไปใช้ในเคมีวิเคราะห์ อันถือได้ว่าเป็นการวางรากฐานทางความคิดที่สืบทอดมาจนถึงปัจจุบันนี้ นอกจากนี้ Stokes ยังเป็นผู้บัญญัติคำว่า ฟลูออเรสเซนซ์ (fluorescence) ขึ้นมาใช้ เมื่อเขาพบว่าแร่ฟลูออรัสปาร์ (fluorspar) เปล่งแสงสีน้ำเงินขาวได้ คุณสมบัติเกี่ยวกับการเปล่งแสงของสารนี้ได้นำมาใช้เป็นวิธีการวิเคราะห์ทางเคมีเป็นครั้งแรก เมื่อปี 1864 รายละเอียดต่างๆ เกี่ยวกับประวัติของการเปล่งแสง T.C.O Haver ได้เขียนไว้ใน J.Chem.Ed. 55, 423, 1987 สำหรับฟอสฟอเรสเซนซ์ (phosphorescence) เป็นคำที่ได้ตั้งแต่เริ่มมาใช้ตั้งแต่ต้นๆปี 1500 หลังจากงานของชาวกรีกที่ได้นำเอาแสงมาใช้บอกทิศทาง (light bearing) ความจริงชื่อธาตุฟอสฟอรัสก็ตั้งขึ้นจากงานของชาวกรีกในปี 1669 เช่นเดียวกัน เพราะฟอสฟอรัสสามารถทำให้เกิดแสงสว่างจ้าในห้องมืดได้ ลูมินิสเซนซ์สเปกโทรสโกปี ได้กลายเป็นเทคนิคที่สำคัญและใช้กันอย่างกว้างขวางในการวิเคราะห์ทางเคมี เนื่องจากเป็นวิธีการวิเคราะห์ที่มีสภาพไวสูง มีลักษณะเฉพาะ แต่ก่อนข้างจะจำกัดกว่าเทคนิคทางยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี ซึ่งใช้งานได้กว้างขวางและนิยมใช้กว่ามาก

โฟโตลูมินิสเซนซ์เป็นกระบวนการไปสู่สถานะกระตุ้นและการกลับสู่สถานะพื้น (Excitation deexcitation process) โดยโฟตอนเข้าไปเกี่ยวข้อง คือ มีการดูดกลืนโฟตอนและให้โฟตอนออกมา เนื่องจากกระบวนการที่เกิดขึ้นจะต้องแข่งกัน ดังนั้นอัตราการเกิดของกระบวนการเหล่านี้มีความสำคัญ [40]

การเปล่งแสงนำมาใช้งานได้หลายประการ เช่น หลอดไฟฟลูออเรสเซนต์ที่ใช้ในครัวเรือนเป็นหลอดแก้วเคลือบผิวภายในด้วยสารประกอบทั้งสเตตหรือซีเล็คเต ภายในหลอดจะมีแสงเหนือม่วงเกิดจากการปล่อยประจุแบบมีแสง (glow discharge) ของก๊าซปรอทภายในหลอดและจะตกกระทบต่อสารเคลือบ ทำให้เกิดการเปล่งแสงของสารเคลือบเป็นแสงขาว ภาพที่จอโทรทัศน์ก็อาศัยปรากฏการณ์เปล่งแสงเช่นเดียวกันโดยที่ผิวภายในของจอถูกเคลือบด้วยสารที่เกิดการเปล่งแสงเมื่อถูกลำอิเล็กตรอนตกกระทบ การตรวจหารังสีเอ็กซ์และรังสีแกมมาซึ่งมองไม่เห็นด้วยตาเปล่า ก็อาศัยวัสดุเปล่งแสงเมื่อมีรังสีเหล่านี้ตกกระทบ [21]



รูปที่ 3.15 เครื่องมือโฟโตลูมินเนสเซนซ์

วิธีการเตรียมสารเพื่อวิเคราะห์การเปล่งแสงโฟโตลูมินเนสเซนซ์

นำสารซีเรียมโมลิบเดตที่สังเคราะห์ได้ นำไปการวิเคราะห์การเปล่งแสง โดยเลือกความยาวคลื่น 345 นาโนเมตรและนำผลที่ได้มาวิเคราะห์ต่อไป

3.3 การนำซีเรียมโมลิบเดตไปประยุกต์ใช้งานทางด้านตัวเร่งปฏิกิริยาดำรงแสง

ซีเรียมโมลิบเดตที่สังเคราะห์ได้ในงานวิจัยนี้สามารถนำไปประยุกต์ใช้งานในด้านตัวเร่งปฏิกิริยาดำรงแสง หรือ โฟโตคะตะไลซิส โดยใช้แสงวิสิเบิล (visible light) ทดสอบโดยย่อยสลายสารอินทรีย์เมทิลีนบลู (Methylene Blue) ที่มีความเข้มข้น 10^{-5} โมลาร์ ระยะเวลา 5 ชั่วโมง วิเคราะห์ค่าเปอร์เซ็นต์ประสิทธิภาพการย่อยสลายสี (decolorization efficiency (%)) จากสูตรสมการ [3.1]

$$\text{Decolorization efficiency (\%)} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (3.1) [43]$$

โดยที่ : C_0 คือ ค่า การดูดกลืนแสงเริ่มต้น
 C_t คือ ค่าการดูดกลืนแสงที่เปลี่ยนแปลงไปตามเวลาต่างๆ

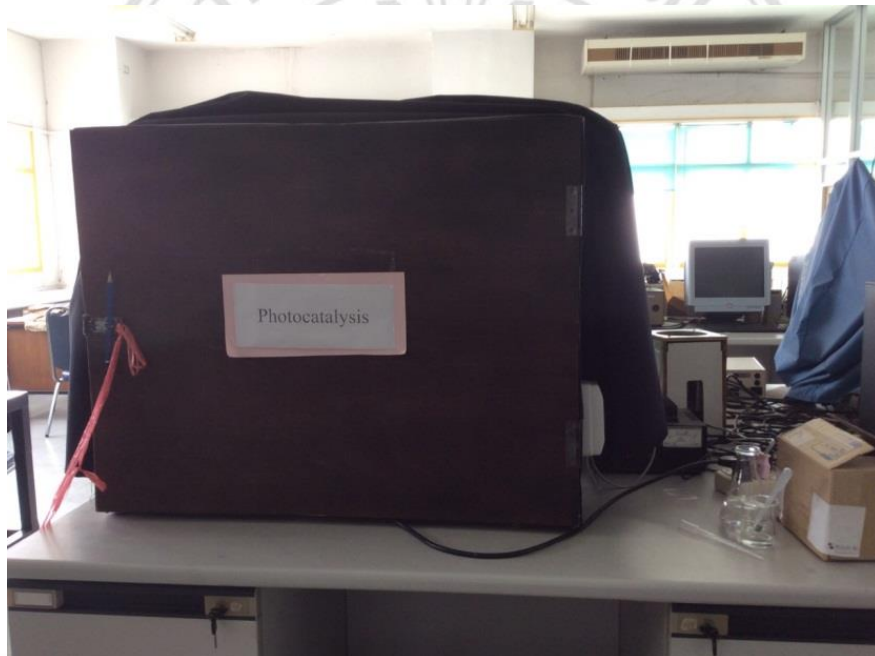
3.3.1 สารเคมีที่ใช้ในการนำซีเรียมโมลิบเดตไปการประยุกต์ใช้งานในด้านตัวเร่งปฏิกิริยาดำรงแสง

- 1) สารซีเรียม โมลิบเดตที่สังเคราะห์ได้
- 2) สารละลายเมทิลีนบลูที่มีความเข้มข้น 10^{-5} โมลาร์

3.3.2 วัสดุอุปกรณ์ที่ใช้ในการนำซีเรียมโมลิบเดตไปการประยุกต์ใช้งานในด้านตัวเร่งปฏิกิริยาดำรงแสง

- 1) ตู้ที่บแสงสำหรับการวิเคราะห์โฟโตคะตะไลซิสโดยมีการฉายแสงวิสิเบิล

- 2) เครื่องวิเคราะห์ลักษณะทางแสงด้วยอัลตราไวโอเลตวิสิเบิลสเปกโทรสโกปี ยี่ห้อ Perkin Elmer
- 3) เครื่องกวนสาร รุ่น 502P-2 ผลิตโดยบริษัท PMC Industries, Inc. รัฐซานดิเอโก ประเทศสหรัฐอเมริกา
- 4) เครื่องเหวี่ยงตะกอนสาร รุ่น PLC-03 ผลิตโดยบริษัท Gemmy Industrial Corp. ประเทศไต้หวัน
- 5) เครื่องชั่งสาร ผลิตโดยบริษัท DENVER Instrument
- 6) คิวเวท
- 7) หลอดดูดสาร
- 8) หลอดเก็บสารทดลองขนาด 10 มิลลิลิตร



รูปที่ 3.16 ตู้ทึบแสงสำหรับการวิเคราะห์โฟโตคะตะลิส

3.3.3 วิธีการนำซีเรียมโมลิบเดตไปประยุกต์ใช้งานประยุกต์ใช้งานในด้านตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง

นำซีเรียมโมลิบเดตที่สังเคราะห์ได้จำนวน 0.1 กรัม ละลายปั่นกวนด้วยเครื่องกวนสารกับสารละลายเมทิลีนบลูที่มีความเข้มข้น 10^{-5} โมลาร์ ภายในตู้ทึบแสงสำหรับการวิเคราะห์โฟโตคะตะลิสโดยมีการฉายแสงวิสิเบิลที่มีความเข้มแสงอยู่ที่ 50.7 วัตต์ต่อตารางเมตร จับเวลาเพื่อเก็บสารละลายใส่หลอดเก็บสารละลายทุกๆ 30 นาที จนครบ 5 ชั่วโมงจากนั้นนำไปปั่นเหวี่ยงเพื่อแยกตะกอนออก เก็บเฉพาะสารละลายนำวิเคราะห์หาค่าการดูดกลืนแสง เมื่อได้ค่ามาแล้ว คิคำนวณประสิทธิภาพตามสูตรสมการที่ 3.1 ข้างต้น