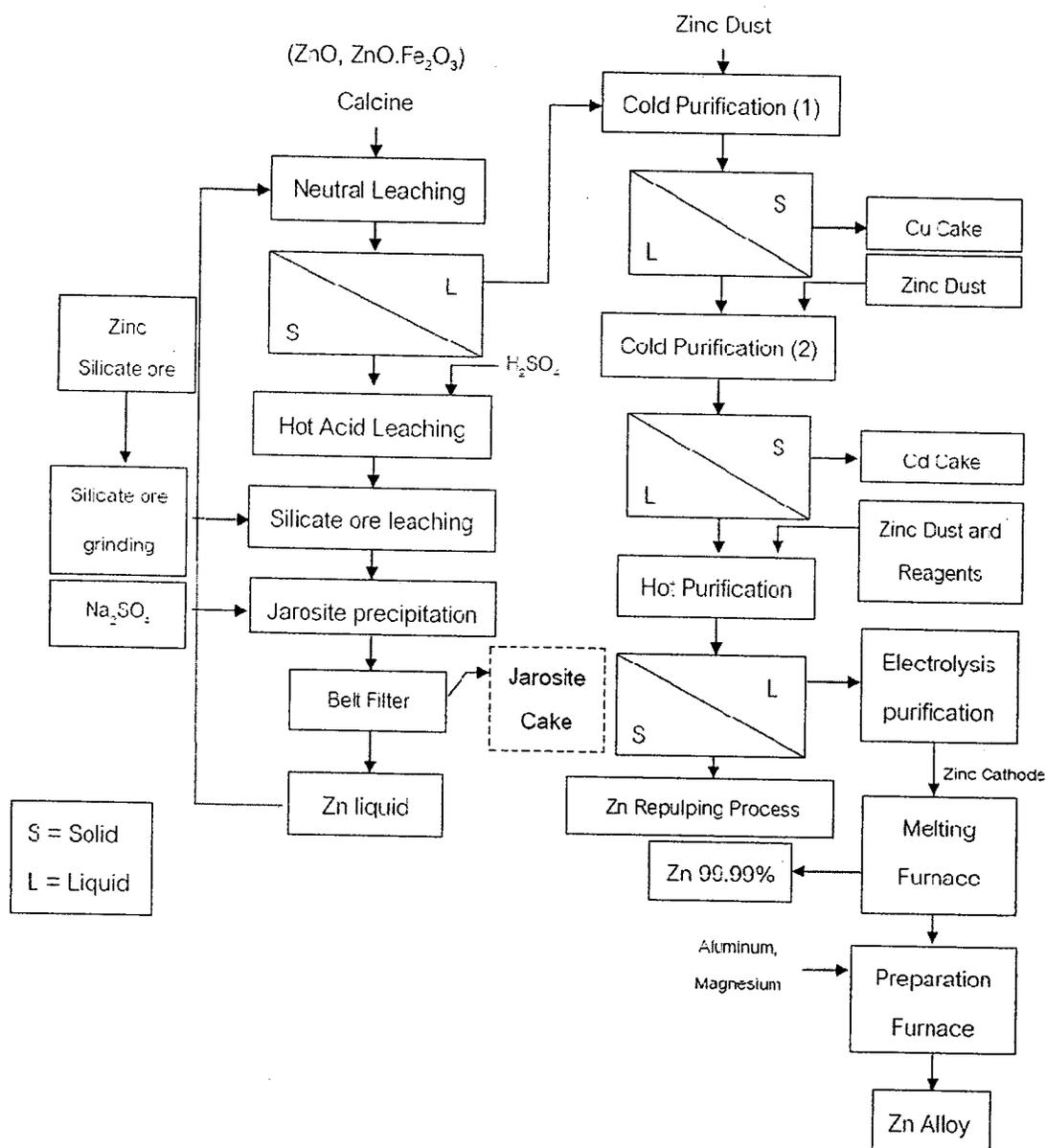


บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

การเกิดแค้จาร์ไรต์ในกระบวนการผลิตโลหะสังกะสี

ในกระบวนการผลิตโลหะสังกะสีจะมีภาคตะกอนซึ่งจัดเป็นของเสียเกิดขึ้นในกระบวนการผลิตโลหะสังกะสีหลายขั้นตอน ภาคตะกอนของเสียชนิดหนึ่งที่เรียกว่า แค้จาร์ไรต์ สามารถแสดงดังแผนภาพ 1



ภาพ 1 การเกิดแค้จาร์ไรต์ในกระบวนการผลิตโลหะสังกะสี [9]

การผลิตโลหะสังกะสี มีกระบวนการ คือ นำหัวแร่สังกะสีซัลไฟด์ไปเผาที่อุณหภูมิสูงเพื่อเปลี่ยนเป็นแคลไซต์ และก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ซึ่งจะถูกเปลี่ยนเป็นกรดกำมะถัน จากนั้นแร่สังกะสีที่แคลไซต์แล้วจะผ่านกระบวนการ Neutral leaching ซึ่งจะละลายแคลไซต์ด้วยกรดกำมะถัน เป็นสารละลายสังกะสี สารละลายที่ได้จะผ่านขั้นตอน Cold purification ซึ่งเป็นการทำสารละลายให้บริสุทธิ์ที่อุณหภูมิต่ำ และเมื่อกรองโดยใช้แรงดัน (Press filter) สารมลทิน เช่น ทองแดง แคดเมียม จะถูกกำจัดออกจากสารละลาย สารละลายที่เหลือจากกระบวนการนี้จะถูกนำเข้าสู่กระบวนการ Hot purification เป็นการทำสารละลายให้บริสุทธิ์ที่อุณหภูมิสูง เมื่อผ่าน Press filter สารมลทิน เช่น โคบอลต์ นิกเกิล จะถูกกำจัดออกจากสารละลาย จากนั้นจะแยกสังกะสีออกจากสารละลายโดยกระบวนการอิเล็กโทรลิซิส (Electrolysis)

อย่างไรก็ตามในกระบวนการ Neutral leaching จะมีตะกอนด้านล่าง ซึ่งจะนำเข้าสู่กระบวนการ Hot acid leaching เพื่อละลายสังกะสีที่เหลือจากตะกอนด้วยกรดกำมะถันเข้มข้นและอุณหภูมิสูง แล้วเข้าสู่ขั้นตอน Silicate ore leaching โดยจะมีการเติมแร่สังกะสีซัลไฟด์ที่ถูกบดละเอียดด้วยหม้อบดแบบเปียกมาจากกระบวนการ Silicate ore grinding ในกระบวนการ Silicate ore leaching นี้ สังกะสีในแร่ซัลไฟด์จะถูกละลายด้วยกรดกำมะถันและผ่านไปยังกระบวนการกำจัดเหล็กด้วยกระบวนการตกตะกอนจาโรไซด์ ตะกอนจาโรไซด์จะถูกกรองออกจากสารละลายสังกะสี กากตะกอนจาโรไซด์นั้นจะบำบัดด้วยปูนขาว สารละลายที่ผ่านการกรองในขั้นตอนนี้จะวนกลับไปยังกระบวนการ Neutral leaching เพื่อผลิตโลหะสังกะสีต่อไป

โลหะหนักอินเดียม (Indium) [10]

อินเดียม เป็นธาตุที่มีสัญลักษณ์ คือ In มีลักษณะอ่อนนุ่ม เป็นธาตุหมู่ 3 ที่มีสมบัติคล้ายอะลูมิเนียมและแกลเลียม และมีสมบัติเหมือนกับสังกะสีมาก โดยเลขอะตอมเท่ากับ 49 มีน้ำหนักโมเลกุล เท่ากับ 114.818 กรัมต่อโมล มีการจัดเรียงอิเล็กตรอน $[Kr]4d^{10}5s^25p^1$ มีสถานะเป็นของแข็งและมีความหนาแน่นเท่ากับ 7.31 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร จุดหลอมเหลวเท่ากับ 156.59 องศาเซลเซียส จุดเดือดเท่ากับ 2072 องศาเซลเซียส และมีค่าความจุความร้อนจำเพาะ 26.74 จูลต่อโมลเคลวิน อินเดียมพบไม่มากในสิ่งแวดล้อม ในอุตสาหกรรมได้จากการถลุงโลหะสังกะสีและแร่ตะกั่ว อินเดียมบริสุทธิ์จะไม่มีความเป็นพิษและไม่เป็นผลต่อระบบนิเวศ การได้รับอินเดียมปริมาณน้อยจะกระตุ้นเมตาบอลิซึม อย่างไรก็ตามสารประกอบอินเดียมบางชนิดจะมีความเป็นพิษสูงซึ่งจะทำลายหัวใจ ไต และตับ

การประยุกต์ใช้อินเดียม

อินเดียมและสารประกอบอินเดียมสามารถนำมาประยุกต์ใช้ในด้านต่าง ๆ ดังนี้

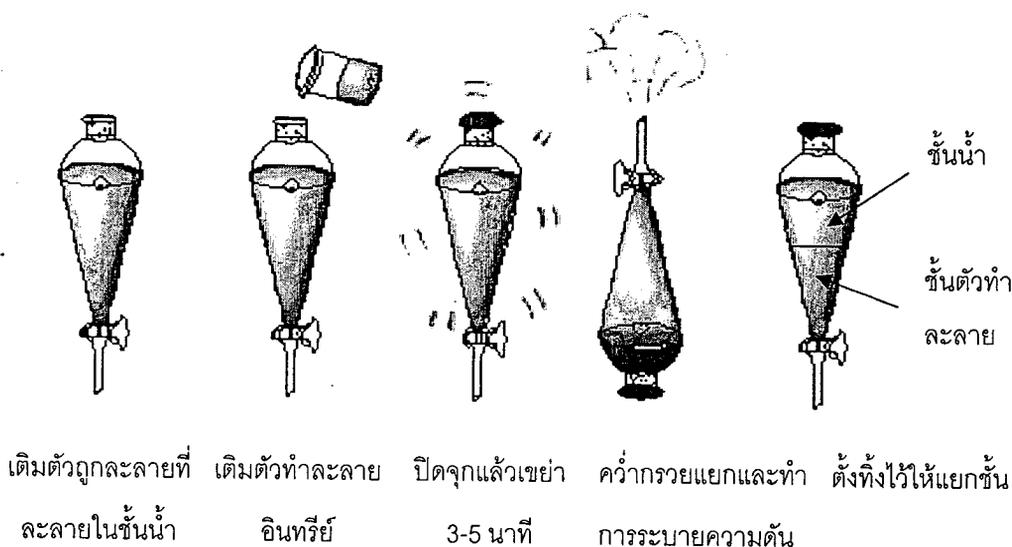
1. Indium oxide (In_2O_3) และ Indium tin oxide (ITO) ใช้ในการทำจอภาพผลึกเหลว (liquid crystal display หรือ LCD)
 2. สารประกอบอินเดียมบางตัว เช่น Indium antimonide, Indium phosphine และ Indium nitrate ใช้เป็นสารกึ่งตัวนำ (Semiconductors) และสามารถสังเคราะห์เป็นสารกึ่งตัวนำ เช่น Copper indium gallium selenide (CIGS) ซึ่งใช้ในกระบวนการทำโซลาร์เซลล์ชนิดฟิล์มบาง
 3. ใช้ทำเป็น Light-emitting diodes (LED) และ Laser diodes เช่น InGaP ซึ่งเตรียมขึ้นได้โดยใช้ Metal organic vapor phase epitaxy (MOVPE) technology
 4. ใช้เป็นสารมาตรฐานสำหรับการเทียบมาตรฐาน ในเทคนิค Differential scanning calorimetry
 5. Indium tin oxide (ITO) ใช้เป็นตัวกรองแสงใน sodium vapor lamps ความดันต่ำ
- จากการศึกษางานวิจัยต่าง ๆ หลายงานวิจัย พบว่า กระบวนการแยกและกระบวนการเพิ่มความเข้มข้น มีความจำเป็นและมีความสำคัญมากในการหาปริมาณอินเดียมไอออนที่มีอยู่ในธรรมชาติซึ่งมีปริมาณน้อย ทั้งนี้เทคนิคและวิธีการแยกได้มีการรายงานไว้หลายวิธี อาทิ เช่น Liquid-phase extraction [11, 12], Solid-phase extraction [13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24], Co-precipitation [25], Ion exchange [26], Electrochemical deposition [27] และ Solvent extraction [28] เป็นต้น

การสกัดด้วยตัวทำละลาย (Solvent extraction) [28]

การสกัดด้วยตัวทำละลายสามารถทำได้โดยใช้ตัวทำละลายของเหลวชนิดหนึ่งสกัดตัวถูกละลายออกจากของเหลวอีกชนิดหนึ่ง ซึ่งมีวิธีการสกัดอยู่ 2 วิธี คือ วิธีการสกัดแบบกะ (Batch extraction) และวิธีการสกัดแบบต่อเนื่อง (Continuous extraction) การสกัดจะเกิดขึ้นดีหรือไม่ขึ้นอยู่กับ การละลายของตัวถูกละลายในตัวทำละลาย ถ้าตัวถูกละลายสามารถละลายได้น้อย จำเป็นต้องใช้เทคนิคของการสกัดที่ทำได้อย่างต่อเนื่อง และใช้ตัวทำละลายเพียงเล็กน้อย การสกัดจะเลือกใช้เทคนิคและวิธีการใดนั้นขึ้นอยู่กับประสิทธิภาพของการสกัด หรือชนิดของตัวถูกละลาย และตัวทำละลาย

การสกัดแบบกะ (Batch extraction)

เป็นเทคนิคที่ง่ายที่สุดของวิธีการสกัดด้วยตัวทำละลาย ซึ่งมีหลักการ คือ ทำให้ตัวถูกละลายที่ละลายในตัวทำละลายที่ 1 (ปกติคือตัวทำละลายของน้ำ) กระจายไปสู่ตัวทำละลายที่ 2 (ปกติคือตัวทำละลายอินทรีย์) โดยที่ตัวทำละลายทั้งสองชนิดนี้สัมผัสกันอย่างใกล้ชิด แต่ไม่ละลายเป็นเนื้อเดียวกัน วิธีการสกัดสามารถทำได้ง่าย ๆ คือ นำสารละลายของน้ำที่มีตัวถูกละลายที่ต้องการแยกใส่ในกรวยแยก (Separatory funnel) แล้วเติมตัวทำละลายอินทรีย์ตามลงไปในกรวยแยก จากนั้นเขย่ากรวยแยก 3-5 นาที คว่ำกรวยแยกแล้วเปิดจุกเพื่อระบายความดัน แล้วหงายกรวยเพื่อทำการเขย่าต่อ ทำซ้ำ 2-3 ครั้ง จนกระทั่งการกระจายของตัวถูกละลายระหว่างตัวทำละลายทั้งสองถึงสมดุล ตั้งกรวยแยกทิ้งไว้จนกระทั่งตัวทำละลายทั้งสองแยกชั้น ดังภาพ 2



ภาพ 2 วิธีการสกัดด้วยตัวทำละลายโดยใช้กรวยแยก [28]

ถ้าตัวถูกละลาย A ถูกนำมาสกัดด้วยวิธีดังกล่าวนี้ เมื่อการสกัดถึงสมดุลอัตราส่วนของการกระจายของ A ระหว่างตัวทำละลายที่ 1 และที่ 2 จะมีค่าคงที่ เรียกว่า สัมประสิทธิ์ของการกระจาย (Distribution coefficient, K_D) หรือสัมประสิทธิ์ของการแบ่งส่วน (Partition coefficient)

$$K_d = \frac{[A]_2}{[A]_1} \quad (2.1)$$

K_d คือ ค่าสัมประสิทธิ์ของการกระจาย

$[A]_1$ คือ ความเข้มข้นของตัวถูกละลายในตัวทำละลายที่ 1

$[A]_2$ คือ ความเข้มข้นของตัวถูกละลายในตัวทำละลายที่ 2

ทั้งนี้ หน่วยของความเข้มข้นที่แทนในสมการของค่า K_d สามารถใช้ได้ทุกหน่วย เช่น โมลาร์ นอร์มอล เปอร์เซ็นต์ หรือ จำนวนกรัมต่อปริมาตร เป็นต้น แต่มีข้อแม้ว่าต้องให้หน่วยของเศษและส่วนเป็นหน่วยเดียวกัน

ค่าสัมประสิทธิ์ของการกระจาย หมายถึง อัตราส่วนของตัวถูกละลาย A ที่อยู่ในตัวทำละลายทั้งสองเท่านั้น ไม่รวมถึงสปีชีส์อื่น ๆ ที่จะเกิดจากปฏิกิริยาข้างเคียง ถ้าตัวถูกละลาย A สามารถเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงในชั้นของตัวทำละลายให้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นสปีชีส์อื่น ๆ ได้อีก ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจะไม่ถูกนำมาคิดในค่าสัมประสิทธิ์ของการกระจาย จะคิดเฉพาะสปีชีส์ A เพียงอย่างเดียว แต่ถ้านำผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นมาคิดเป็นความเข้มข้นรวมของตัวถูกละลายทั้งหมดที่อยู่ในตัวทำละลายด้วยจะได้ อัตราส่วนของความเข้มข้นรวมของตัวถูกละลายทุกสปีชีส์ ซึ่งหมายถึงอัตราส่วนของการกระจาย (Distribution ratio, D) ดังสมการ 2.2

$$D = \frac{[C_A]_2}{[C_A]_1} \quad (2.2)$$

เมื่อ $[C_A]_1$ คือ ความเข้มข้นรวมของ A ทุกสปีชีส์ในตัวทำละลายที่ 1

$[C_A]_2$ คือ ความเข้มข้นรวมของ A ทุกสปีชีส์ในตัวทำละลายที่ 2

D และ K_d จะมีค่าเท่ากันเมื่อการสกัดไม่มีปฏิกิริยาข้างเคียงเกิดขึ้น นั่นคือ มีตัวถูกละลายอยู่ในรูปของสปีชีส์เดียวกันเท่านั้น เมื่อสกัดสารละลายน้ำด้วยตัวทำละลายอินทรีย์ปริมาตรเดิมหลาย ๆ ครั้ง สามารถคำนวณหาปริมาณสารที่เหลือในสารละลายหลังจากการสกัดดังสมการ 2.3

$$[A]_i = \left(\frac{V_{aq}}{V_{org}K + V_{aq}} \right)^i [A]_0 \quad (2.3)$$

$[A]_i$ = ความเข้มข้นของสาร A ที่เหลืออยู่ในสารละลายน้ำ (Aqueous phase) หลังการสกัดจำนวน i ครั้ง

i = จำนวนครั้งของการสกัด

V_{aq} = ปริมาตรของสารละลายน้ำที่นำมาสกัด (Aqueous phase)

V_{org} = ปริมาตรของตัวทำละลายอินทรีย์ที่ใช้ในการสกัดแต่ละครั้ง

$[A]_0$ = ความเข้มข้นของสาร A ในสารละลายน้ำเริ่มต้น

ประสิทธิภาพของการสกัด (Efficiency of extraction, E)

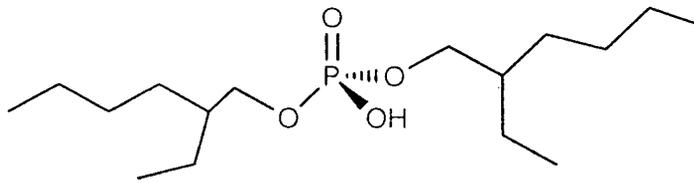
การสกัดสามารถทำเพียงครั้งเดียวถ้าค่า K_D หรือ D ของตัวถูกละลายมีค่ามากถ้าการสกัดยังไม่สมบูรณ์สามารถสกัดซ้ำได้อีก ประสิทธิภาพของการสกัดขึ้นกับค่า D และจำนวนครั้งของการสกัด และสามารถคำนวณได้จากสมการ 2.4

$$E = \frac{C_{org} V_{org}}{C_{org} V_{org} + C_{aq} V_{aq}} \quad (2.4)$$

ในการสกัดด้วยตัวทำละลายเป็นเทคนิคที่ใช้กันทั่วไป มักจะนิยมใช้สกัดสารที่ระเหยได้ยาก (Non semi volatile organic compounds) ซึ่งการเลือกตัวทำละลายที่จะมาสกัดจะอาศัยหลักการของตัวถูกละลายที่มีขั้วจะละลายในตัวทำละลายที่มีขั้ว (like dissolves like) และปริมาณสารที่ถูกสกัดจะขึ้นกับค่าคงที่ K_D และสัดส่วนของตัวทำละลายที่ใช้ในการสกัดโดยการแบ่งปริมาณตัวทำละลายที่ใช้สกัดหลาย ๆ ครั้ง จะสามารถสกัดสารได้มากกว่าการสกัดเพียงครั้งเดียวด้วยตัวทำละลายที่มีปริมาตรรวมเท่ากัน โดยค่าร้อยละการคืนกลับ (Recovery) จะไม่ขึ้นกับความเข้มข้นตั้งต้นของสารในสารละลายตัวอย่าง

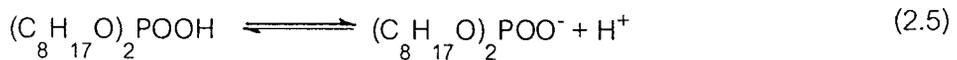
สารที่ใช้เป็นตัวสกัดแยกอินทรีย์โมเอออน

D2EHPA หรือ Di-(2-ethylhexyl) phosphate [29] เป็นของเหลวใส มีมวลโมเลกุล 322.48 กรัมต่อโมล มีความหนาแน่นที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส เท่ากับ 0.97 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร จุดวาบไฟ 196 องศาเซลเซียส (469 เคลวิน) มีสูตรโครงสร้างดังภาพ 3

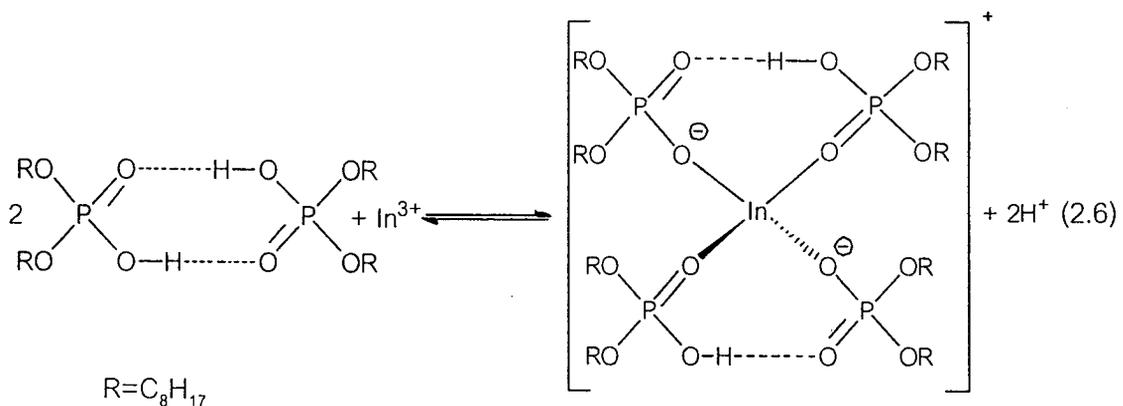


ภาพ 3 โครงสร้างของ D2EHPA

D2EHPA เป็นสารสกัดที่มีประสิทธิภาพสูงใช้ในการสกัด ยูเรเนียม สังกะสี เหล็กเบริลเลียม โคบอลต์ ธาตุหายากและโลหะมีค่าอื่น ๆ เป็นตัวสกัดที่เป็นกรด ซึ่งสามารถ de-protonated ให้อยู่ในรูปของไอออนลบ (anion) ได้ดังสมการ 2.5



ในขั้นตอนการสกัดไอออนลบเหล่านี้จะอยู่ในชั้นอินทรีย์และสามารถเกิดคีเลต(chelate) กับไอออนบวกของโลหะจากสารละลายชั้นน้ำมาอยู่ในชั้นอินทรีย์ [30] ดังสมการที่ 2.6



ปัจจัยที่มีผลต่อการสกัดแยกโลหะหนัก [31]

ในการสกัดแยกโลหะหนักที่มีมูลค่าในแค็กจาโรไซต์ จะต้องคำนึงถึงปัจจัยต่าง ๆ ในการสกัด เนื่องจากปัจจัยเหล่านี้มีผลต่อการแยกโลหะดังนี้

pH

เนื่องจากธาตุส่วนใหญ่ละลายได้ดีในสารละลายกรดเข้มข้นและมักจะละลายได้น้อยในสารละลายที่มี pH ปานกลาง มีเพียงไม่กี่ธาตุเท่านั้นที่ละลายได้ในสารละลายที่เป็นด่าง ดังนั้นวิธีที่นิยมกันมากที่สุดสำหรับการชะย่อยสารละลายตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์ที่เป็นของแข็ง คือ การชะย่อยด้วยสารละลายของกรดในเคมีวิเคราะห์ กรดที่นิยมใช้ คือ กรดไนตริกและกรดอะซิติก เนื่องจากธาตุที่ต้องการวิเคราะห์จะอยู่ในรูปของเกลือในเตรตและเกลืออะซิเตต อย่างไรก็ตามในเชิงอุตสาหกรรม การชะไม่จำเป็นต้องย่อยเค็ททั้งหมดและกรดที่นิยมใช้คือ กรดซัลฟิวริกเพราะมีราคาถูกและเกลือซัลเฟตของโลหะส่วนใหญ่ละลายในน้ำได้ดี

ชนิดของกรด

กรด เป็นสารบริสุทธิ์ประเภทสารประกอบที่มีไฮโดรเจนเป็นองค์ประกอบ เมื่อละลายน้ำแล้วแตกตัวให้ไฮโดรเจนไอออน (H^+) ออกมา มีฤทธิ์กัดกร่อนโลหะ พลาสติก และเนื้อเยื่อ ละลายน้ำได้ดี ทำปฏิกิริยากับโลหะได้ก๊าซไฮโดรเจน ยกเว้น ทองแดง ทองคำ แพลตินัม เงิน และปรอท กรดสามารถแบ่งได้ 3 ชนิด คือ

1. กรดโมโนโปรติก (Monoprotic) คือ กรดที่แตกตัวได้ 1 ครั้ง เช่น HNO_3 , $HClO_3$, $HClO_4$,

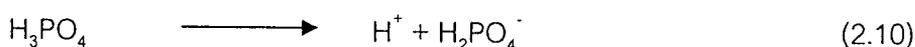
HCN



2. กรดไดโปรติก (Diprotic) คือ กรดที่แตกตัวได้ 2 ครั้ง ได้แก่ H_2SO_4 , H_2CO_3



3. กรดพอลิโปรติก (Polyprotic) คือ กรดที่แตกตัวได้ 3 ครั้ง ได้แก่ H_3PO_4



ชนิดของตัวทำละลาย

ตัวทำละลาย (Solvent) เป็นของเหลวที่สามารถละลายตัวถูกละลายที่เป็นของแข็งของเหลว หรือก๊าซ ได้เป็นสารละลาย ตัวทำละลายที่คุ้นเคยมากที่สุด คือ น้ำ

ตัวทำละลายอินทรีย์ (Organic solvent) หมายถึง ตัวทำละลายที่เป็นสารประกอบอินทรีย์ (Organic compound) และมีคาร์บอนอะตอมอยู่ด้วย โดยปกติตัวทำละลายจะมีจุดเดือดต่ำและระเหยง่าย หรือสามารถกำจัดโดยการกลั่นได้ โดยทั่วไปแล้วตัวทำละลายไม่ควรทำปฏิกิริยากับตัวถูกละลาย คือ จะต้องมีความสมบัติเฉื่อยทางเคมี ตัวทำละลายสามารถใช้สกัดสารประกอบที่ละลายได้จากของผสม ปกติตัวทำละลายจะเป็นของเหลวใสไม่มีสี ส่วนใหญ่จะมีกลิ่นเฉพาะตัว ทั้งนี้ความเข้มข้นของสารละลายหมายถึงปริมาณสารประกอบที่ละลายในตัวทำละลายในปริมาตรกำหนด ค่าการละลาย (Solubility) จะเป็นปริมาณสูงสุดของสารประกอบที่ละลายได้ในตัวทำละลายโดยมีปริมาตรที่กำหนด และที่อุณหภูมิเฉพาะ

การสกัดด้วยตัวทำละลายเป็นวิธีที่เลือกใช้เมื่อ

1. สารตัวอย่างมีธาตุที่ต้องการวิเคราะห์หรืออยู่ปริมาณน้อยมาก ไม่สามารถวิเคราะห์ได้โดยตรง
2. สารตัวอย่างมีสีที่อื่น ๆ ที่รบกวนการวิเคราะห์ปนอยู่ ส่วนใหญ่ธาตุที่ต้องการวิเคราะห์

จะอยู่ในสารละลายของสารตัวอย่างที่มีน้ำเป็นตัวทำละลาย ดังนั้น ตัวทำละลายที่จะใช้เพื่อสกัดธาตุที่ต้องการวิเคราะห์ออกจากสารละลายของสารตัวอย่างได้นั้น จำเป็นต้องมีตัวทำละลายที่แยกชั้นกับน้ำ

โดยทั่วไปจะไม่สามารถแยกธาตุที่ต้องการวิเคราะห์ออกจากสารละลายตัวอย่างได้ทั้งหมด โดยการสกัดเพียงครั้งเดียว หรือกล่าวอีกนัยหนึ่งได้ว่าประสิทธิภาพของการสกัดโดยทั่วไปไม่ถึง 100% ดังนั้น จึงควรสกัดมากกว่า 1 ครั้ง แล้วนำสารละลายที่ได้จากการสกัดมารวมกันก่อนจึงจะนำไปวิเคราะห์ในขั้นตอนต่อไป

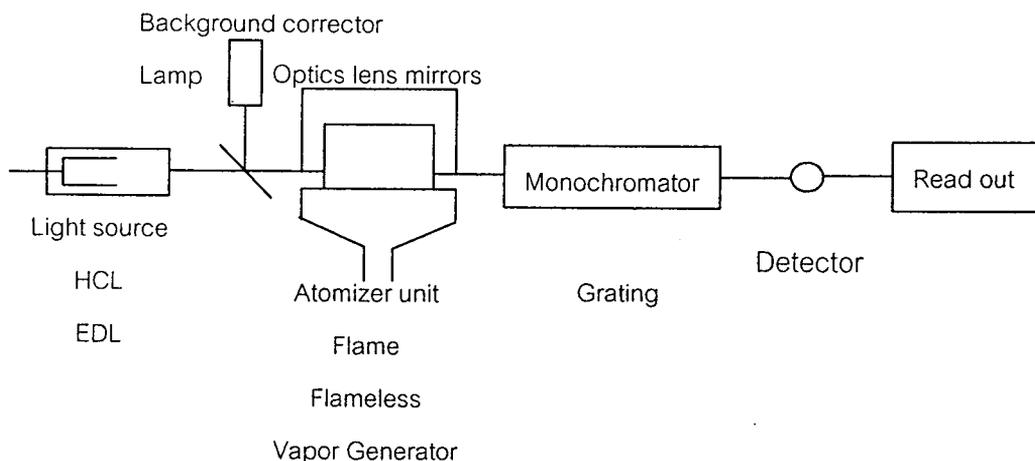
หลักการของเทคนิคอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรสโกปี (AAS) [32]

หลักการของอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรสโกปี เป็นกระบวนการที่เกิดจากอะตอมอิสระของธาตุดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นเฉพาะ ซึ่งขึ้นอยู่กับชนิดของธาตุ ธาตุแต่ละชนิดจะมีระดับพลังงานที่แตกต่างกัน จึงมีการดูดกลืนพลังงานที่แตกต่างกันด้วย เช่น อะตอมของอินเดียมดูดกลืนแสงได้ดีที่ความยาวคลื่น 303.9 นาโนเมตร แสงที่ความยาวคลื่นดังกล่าวจะมีพลังงานพอดี ทำให้อะตอมอิสระที่อยู่ในสถานะพื้นขึ้นไปอยู่ในสถานะเร้า ซึ่งปริมาณแสงที่ดูดกลืนเข้าไปจะแปรตามความเข้มข้นของสาร ในการทำให้อะตอมของธาตุในสารประกอบเกิดเป็นอะตอมอิสระนั้นต้องใช้พลังงานในรูปแบบต่าง ๆ เช่น พลังงานความร้อนจากเปลวไฟ หรือไฟฟ้า เป็นต้น

องค์ประกอบที่สำคัญต่าง ๆ ของเครื่องอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์

ส่วนประกอบที่สำคัญของเครื่องอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ จะมี 5 ส่วน ดังภาพ 4

1. แหล่งกำเนิดแสง (Light source) ส่วนใหญ่เป็น Hallow cathode lamp (HCL) และ Eletrodeless discharge lamp (EDL) ซึ่งมีใช้เฉพาะบางธาตุเท่านั้น
2. ส่วนที่ทำให้เกิดอะตอมอิสระ (Atomizer unit) เป็นส่วนที่ทำให้ธาตุแตกตัวเป็นอะตอมอิสระด้วยเปลวไฟหรือไฟฟ้า เป็นต้น
3. ส่วนแยกแสง (Monochromator) เป็นส่วนที่ใช้แยกแสงให้ได้ความยาวคลื่นที่ต้องการ อาจเป็นแผ่นกรองแสง (Filter) เกรตติง (Grating) หรือปริซึม (Prism)
4. ส่วนวัดสัญญาณ (Detector) ส่วนใหญ่เป็นหลอดโฟโตมัลติพลีเออร์ (Photomultiplier tube) ทำหน้าที่เปลี่ยนสัญญาณที่ได้จากการวิเคราะห์ในรูปแบบของพลังงานแสงไปเป็นพลังงานไฟฟ้า
5. ส่วนประมวลผลและอ่านผล (Data system and readout unit) ทำหน้าที่แปลสัญญาณที่ได้รับจากส่วนวัดสัญญาณให้เป็นข้อมูลสื่อให้ผู้เข้าใจ



ภาพ 4 องค์ประกอบของเครื่องอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ [32]

เทคนิคต่างๆที่ใช้ในการวิเคราะห์วิธีอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรสโกปี สามารถทำได้หลายวิธี คือ

1. Flame atomization technique ทำให้ธาตุแตกตัวเป็นอะตอมอิสระด้วยเปลวไฟ (Flame) ซึ่งกระบวนการเกิดแบ่งเป็น 5 ขั้นตอน ดังภาพ 5

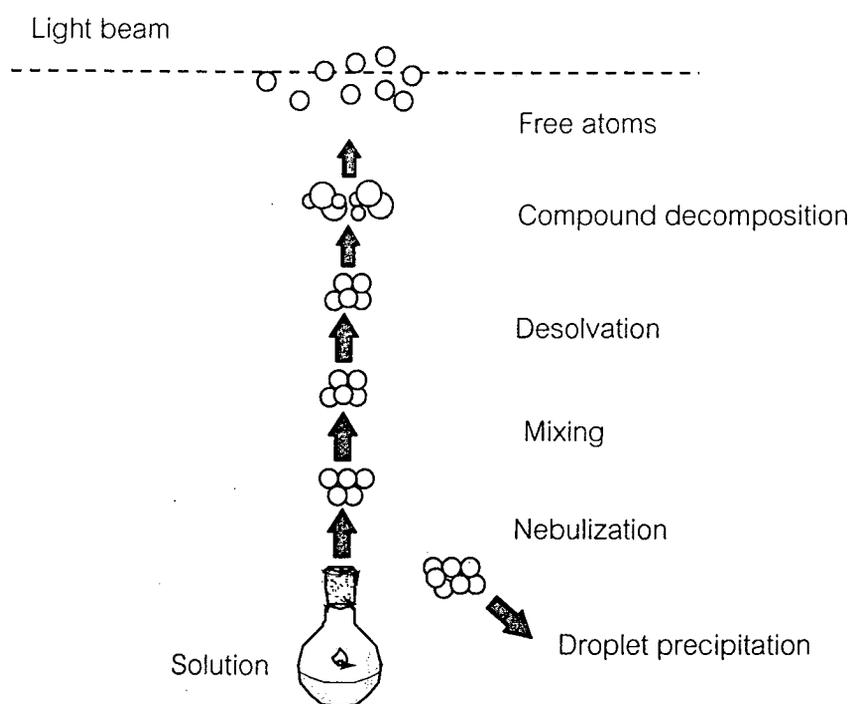
1.1 Nebulization การเปลี่ยนของเหลวให้เป็นละอองเล็ก ๆ ด้วย Nebulizer

1.2 Droplet precipitation ละอองเล็ก ๆ รวมตัวกันแล้วไหลออกจากท่อน้ำทิ้ง

1.3 Mixing ละอองเล็ก ๆ ของสารละลายผสมกับก๊าซเชื้อเพลิง (Fuel) และออกซิแดนท์ (Oxidant) ใน Spray chamber ของ Nebulizer

1.4 Desolvation ตัวทำละลายถูกกำจัดออกไป เกิดเป็นสารประกอบเล็ก ๆ ของสารประกอบ

1.5 Compound decomposition เป็นกระบวนการที่เกิดขึ้นในเปลวไฟ จะทำให้สารประกอบเกิดการแตกตัวเป็นออกไซด์ เป็นโมเลกุลและเป็นอะตอมอิสระ

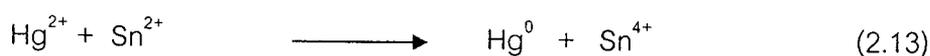


ภาพ 5 กระบวนการเกิดอะตอมอิสระในเปลวไฟ [32]

2. Flameless technique หรือ Non-flame atomization technique ทำให้ธาตุแตกตัวเป็นอะตอมอิสระด้วยความร้อนจากกระแสไฟฟ้า (Electrothermal atomizer หรือ Graphite furnace) โดยจะตั้งโปรแกรมอุณหภูมิและเวลาของการเผาให้เหมาะสมสำหรับธาตุแต่ละชนิด

3. Hydride generation technique การวิเคราะห์ธาตุบางชนิด เช่น As และ Se โดยวิธีดูดกลืนคลื่นแสงแบบเปลวไฟจะมีขีดต่ำสุดที่สามารถตรวจวัดได้ (Detection limit) อยู่ในระดับ 1 ppm ซึ่งยังไม่ต่ำเพียงพอสำหรับการวิเคราะห์ธาตุเหล่านี้ในตัวอย่างสิ่งแวดล้อม เพราะธาตุเหล่านี้เป็นพิษในระดับต่ำ จึงมีการพัฒนาวิธีการตรวจวัดให้มีสภาพไวสูงขึ้นโดยการทำให้สารที่สนใจกลายเป็นโลหะไฮไดรด์ที่สามารถระเหยได้ ณ อุณหภูมิห้อง แล้วไล่ออกของโลหะไฮไดรด์ที่เกิดขึ้นเข้าไปในหลอดที่วางอยู่บนเปลวไฟ เมื่อให้ความร้อนไอของไฮไดรด์จะสลายตัวเป็นอะตอมของโลหะ

4. Cold vapor technique เหมาะกับธาตุที่สามารถเปลี่ยนให้เป็นไอได้ง่าย ๆ เช่น Hg หลักการของวิธีนี้ คือ ไอออนของปรอทจะถูกรีดิวซ์ด้วยสารละลายสแตนนัสคลอไรด์ (Stannous chloride; SnCl_2) ซึ่ง Hg^{2+} จะถูกรีดิวซ์ให้เป็น Hg^0 ดังสมการ 2.13



ไอปรอทที่เกิดขึ้นจะถูกก๊าซเฉื่อย เช่น ไนโตรเจน ไล่ออกไปในเซลล์ (Adsorption cell) แล้วเกิดการดูดกลืนคลื่นแสง การมีไอน้ำในเซลล์จะทำให้เกิดการกระเจิงแสง ทำให้ค่าการดูดกลืนแสงที่ได้ไม่ถูกต้อง ซึ่งแก้ไขได้โดยให้ไอปรอทผ่านสารดูดความชื้น ในปัจจุบันมีระบบ Circular mode ทำให้ไอปรอทหมุนเวียนอยู่ในระบบที่ทำการวัด หลังจากวัดเสร็จแล้วจึงไล่อไอปรอทลงไปในขวดดักจับปรอท

การทำปริมาณวิเคราะห์ (Quantitative analysis) [32]

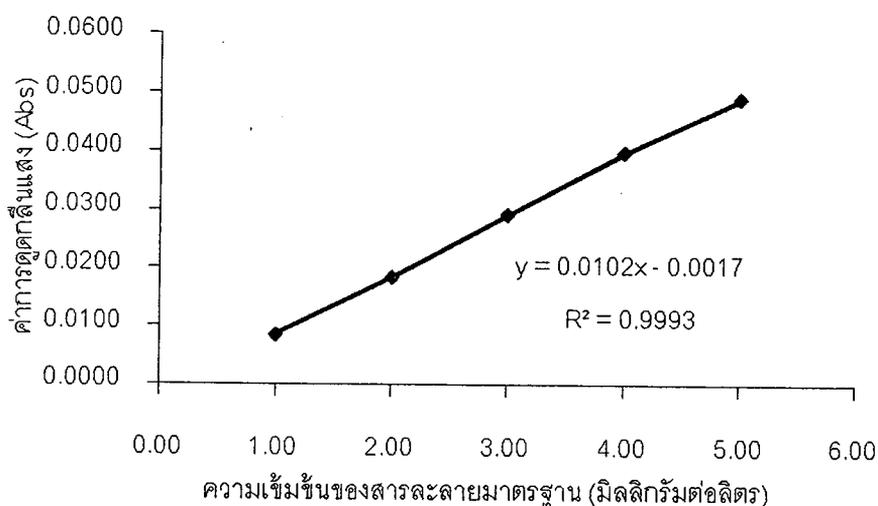
การทำปริมาณวิเคราะห์ สามารถทำได้หลายวิธีดังนี้

วิธีการทำกราฟมาตรฐาน

การวิเคราะห์ทำได้โดยเปรียบเทียบกับสารมาตรฐานที่ทราบความเข้มข้นแน่นอน วิธีนี้นิยมใช้กันทั่วไป โดยปรับสัญญาณที่ได้จากสารละลายแบ่งคี่ให้เป็นศูนย์ จากนั้นนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายมาตรฐานที่มีความเข้มข้นต่าง ๆ กัน แล้วนำผลมาเขียนกราฟ ดังภาพ 6 เพื่อหาความสัมพันธ์กับความเข้มข้นของสารละลาย จะได้กราฟมาตรฐาน (Calibration curve) ซึ่งอาจเป็นเส้นตรงหรือโค้งก็ได้ กราฟมาตรฐานเป็นการแสดงผลการทำงานของเครื่องมือตรวจวิเคราะห์ที่ตอบสนองต่อระดับต่าง ๆ ของสารที่วัดในหน่วยความเข้มข้น หรือความต่างศักย์ หรือหน่วยวัด

เชิงปริมาณอื่น ๆ ในบางกรณีระดับสารที่ตรวจวัดนั้นอาจมีปริมาณน้อยเกินกว่าเครื่องมือจะตรวจวัดได้ หรืออาจจะมีปริมาณมากเกินกว่าตัวสัญญาณจะรับได้ โดยทั่วไปช่วงค่าที่เหมาะสมต่อการวัดจะเป็นเส้นตรงอยู่ในช่วงแคบ ๆ กล่าวคือ ค่าการตรวจวัดจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับปริมาณสารที่มีอยู่ หากสารมีปริมาณน้อยจะแสดงผลเป็นค่าการตรวจวัดในปริมาณที่ต่ำ หากสารมีปริมาณที่มากขึ้นจะแสดงผลเป็นค่าที่มากขึ้นด้วย

การทำกราฟมาตรฐาน ควรเลือกตรวจวัดสารให้ครอบคลุมค่าต่ำ กลาง สูง เป็นชุด (Series) ประมาณ 3-5 จุด การหาค่าตัวอย่าง Unknown ทำได้โดยการเปรียบเทียบค่าจากกราฟมาตรฐานนั่นเอง

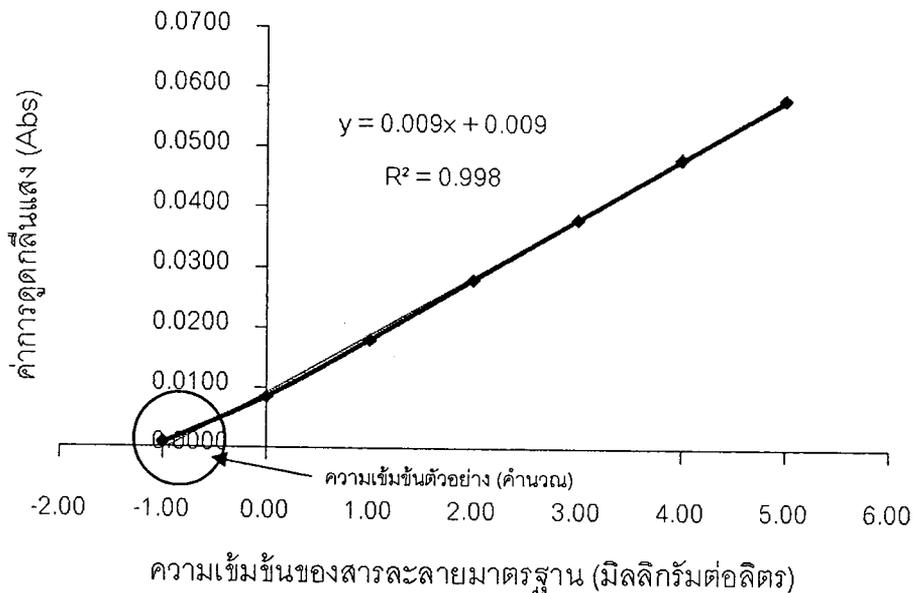


ภาพ 6 กราฟมาตรฐาน (Calibration curve) ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นกับค่าการดูดกลืนแสง

วิธีเติมสารละลายมาตรฐาน (Standard addition method)

การใช้วิธีเติมสารมาตรฐาน จะใช้ในการแก้ปัญหาสิ่งรบกวนที่อยู่ในสารตัวอย่างที่ทำให้เกิดการรบกวนขณะอ่านสัญญาณได้ วิธีการเติมสารมาตรฐานทำได้โดยแบ่งสารละลายตัวอย่างออกเป็น 4-5 ส่วน นำแต่ละส่วนมาเติมสารมาตรฐานที่มีความเข้มข้นต่าง ๆ กันลงไป จำนวนปริมาตรเท่ากัน ส่วนสารละลายชุดสุดท้ายนำมาเติมเฉพาะตัวทำละลายให้มีปริมาตรเท่ากัน นำสารละลายทั้งหมดไปวัดค่าการดูดกลืนแสงแล้วนำมาเขียนกราฟระหว่างค่าการดูดกลืนแสงกับความเข้มข้นของสารมาตรฐานที่เติมลงไปดังภาพ 7 และสามารถหาความเข้มข้นของสารตัวอย่างได้โดยการลากเส้นไปตัดที่แกนความเข้มข้น

ดังนั้นหากการวิเคราะห์ที่มีตัวรบกวน จะส่งผลกระทบต่อเหมือนกันหมดด้วย จึงหักล้างกันไป และการวิเคราะห์ด้วยวิธีนี้สามารถหาได้ว่าสารตัวอย่างมีตัวรบกวนมากน้อยเพียงใดได้ด้วยโดยเปรียบเทียบค่าความชันของเส้นกราฟทั้งสอง



ภาพ 7 การหาความเข้มข้นของสารตัวอย่างด้วยวิธีการเติมสารละลายมาตรฐาน

Internal Standard Method

วิธีวิเคราะห์นี้อาศัยหลักการเติมสารมาตรฐาน ซึ่งเป็นธาตุที่แตกต่างกับสารที่จะวิเคราะห์ลงไป ในสารละลายตัวอย่างและสารละลายเบงค์ หลังจากวัดค่าการดูดกลืนแสง ทำการหาอัตราส่วนของค่าการดูดกลืนแสงระหว่างสารตัวอย่างและสารมาตรฐาน จากนั้นเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของธาตุที่จะทำการวิเคราะห์กับค่าการดูดกลืนแสงจะได้กราฟมาตรฐานเพื่อใช้หาความเข้มข้นของสารละลายตัวอย่างต่อไป

การสกัดแยกโลหะโดยใช้ตัวสกัดด้วยเทคนิคการสกัดด้วยตัวทำละลาย

ได้มีผลงานวิจัยที่มีการใช้ตัวสกัดชนิดต่าง ๆ มาทำการแยกโลหะหลายชนิด โดยศึกษาถึงปัจจัยที่มีผลต่อการแยกโลหะ ตัวอย่างผลงานวิจัยจะกล่าวดังหัวข้อต่อไปนี้

ปี ค.ศ. 2002 Lee M.S., et al. [4] ศึกษาการสกัดด้วยตัวทำละลายและการสกัดกลับคืนที่มีผลต่อการแยกอินเดียมออกจากแคลเซียมในสารละลายซัลเฟต ในขั้นตอนการสกัดด้วยตัวทำละลายพบว่าประสิทธิภาพในการสกัดอินเดียมและแคลเซียมลดลงเมื่อค่า pH สูงขึ้น โดยใช้ Di(2-ethylhexyl) phosphoric acid (D2EHPA) เป็นตัวสกัด ซึ่งตัวทำละลายอินทรีย์ที่ใช้มีสองชนิด คือ เบนซีน (Benzene) และเคโรซีน (Kerosene) พบว่า ตัวทำละลายเคโรซีน ที่ความเข้มข้น 0.05 โมลต่อลิตร เป็นตัวทำละลายที่เหมาะสมในการสกัดแยกอินเดียมไอออน ในขั้นตอนการสกัดกลับคืนพบว่า ร้อยละการสกัดกลับคืนอินเดียมไอออนมีค่าลดลง เมื่อใช้สารละลายกรดซัลฟิวริกและไฮโดรคลอริกและอยู่ในช่วง pH ระหว่าง 0.2-1.4 จากการศึกษาสามารถสรุปได้ว่าค่า pH มีผลต่อการสกัดแยกอินเดียมไอออนออกจากสารละลายซัลเฟต

ปี ค.ศ. 2004 Travkin V. F., et al. [33] ได้ศึกษาการสกัดแยก In(III) ออกจากสารละลายซัลเฟต ได้ทำการหาสภาวะที่เหมาะสมในการสกัดแยก In(III) ได้แก่ การใช้ตัวสกัดชนิดต่าง ๆ เช่น di-2-ethylhexyl hydrogen phosphate (HDEHP) isododecylphosphethanic (HIDDP) และ diisooctylphosphinic acids (HDiOP) ความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกและความเข้มข้นของ In(III) ในขั้นของสารละลาย ชนิดและความเข้มข้นของสารที่ใช้เป็นตัวสกัดในขั้นของตัวทำละลายอินทรีย์ เวลาที่ใช้ในการแยกเฟสระหว่าง In(III) และไอออนของโลหะ จากการศึกษาสภาวะต่าง ๆ ที่มีผลต่อการสกัดพบว่า HIDDP หรือ HDiOP สามารถนำมาใช้แทน HDEHP ได้และความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก ที่เหมาะสมมีค่าระหว่าง 2.50-3.50 โมลต่อลิตร

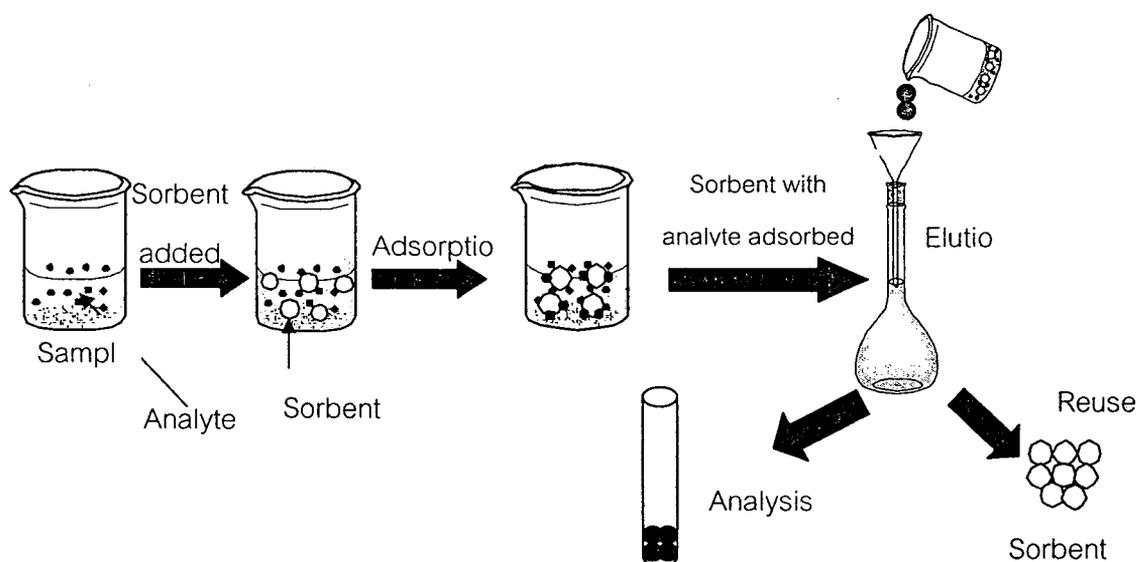
ปี ค.ศ. 2007 Gupta B., et al. [34] ได้ศึกษาการสกัด In(III) และ Ga(III) ร่วมกับโลหะไอออนต่าง ๆ จากกรดไฮโดรคลอริก โดยใช้ Bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid (cyanex 272) เป็นตัวสกัด โดยมีการศึกษาถึงชนิดและความเข้มข้นของกรด ชนิดตัวทำละลายอินทรีย์ ความเข้มข้นของโลหะไอออนและตัวสกัด Bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid (cyanex 272) ความเข้มข้นของกรดไฮโดรคลอริกในขั้นตอนการสกัดกลับคืน (Stripping) ของ In(III) และ Ga(III) ออกจากชั้นตัวทำละลายอินทรีย์ (Organic phase) ซึ่งการพัฒนาสภาวะที่เหมาะสมต่าง ๆ สามารถสกัด In(III) บริสุทธิ์ออกจากแร่ Sphalerite และ Galena ส่วน Ga(III) สามารถสกัดออกจากขยะอิเล็กทรอนิกส์ ซึ่งความสามารถในการยึดจับของตัวสกัด พบว่าความเข้มข้นของ In(III) เมื่อเปรียบเทียบกับความเข้มข้นของตัวสกัดที่สามารถวัดได้ พบว่ามีค่าสูงถึง 1:15 โมลต่อลิตร ส่วนความเข้มข้นของ Ga(III) เทียบกับความเข้มข้นตัวสกัดที่สามารถสกัด Ga(III) ได้ดีมีค่า 1:20 โมลต่อลิตร จากผลของการเพิ่มความเข้มข้น

ของ Bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid (Cyanex 272) ทำให้ประสิทธิภาพในการสกัด In(III) และ Ga(III) มีค่าเพิ่มขึ้นและจากผลการศึกษานิตของกรดพบว่ากรด HCl มีประสิทธิภาพในการสกัดกลับคืน In(III) และ Ga(III) ออกจากชั้นตัวทำละลายอินทรีย์ได้ดีที่สุด

ปี ค.ศ. 2011 Kang H.N., et al. [35] ได้นำขยะอิเล็กทรอนิกส์ที่เกิดจากโรงงานผลิตจอภาพผลึกเหลว (Liquid crystal display หรือ LCD) มาทำการแยกอินเดียมโดยใช้ตัวสกัดชนิด 2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ether (PC88A) และนำไปผ่านกระบวนการทำให้บริสุทธิ์ด้วยกระบวนการทางไฟฟ้า ในการศึกษาข้างต้นได้ มีการกำจัดตัวรบกวนออกจากตัวอย่าง เช่น การกำจัด อะลูมิเนียมและโมลิบดีนัม โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 12.00 โมลต่อลิตร พบว่า สามารถกำจัด อะลูมิเนียมและโมลิบดีนัมได้มากที่สุด และทำการศึกษาความเข้มข้นของกรดที่เหมาะสมที่ใช้ในการแยกอินเดียมออกจาก Etching cake สามารถแยกออกได้ดีในช่วงกรดที่มีความเข้มข้น 0.10-0.50 โมลต่อลิตร สารละลายอินเดียมที่ได้จากขั้นตอนการสกัดด้วยตัวทำละลาย ผ่านกระบวนการทำให้บริสุทธิ์ด้วยกระบวนการทางไฟฟ้า พบว่า โลหะอินเดียมมีความบริสุทธิ์ 99.997 %

การสกัดด้วยตัวดูดซับของแข็ง (Solid-phase extraction) [28]

เป็นเทคนิคที่อาศัยการแยกสารที่ต้องการจากสารละลายบนเฟสของแข็ง ทำให้สารเกิดอันตรกิริยา (Interaction) จับอยู่บนวัฏภาคของแข็ง โดยอาศัยแรงดึงดูดระหว่างประจุของสารกับประจุบนพื้นผิวของตัวดูดซับ (Sorbent) ซึ่งประสิทธิภาพของการสกัดจะขึ้นกับขนาดอนุภาคเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุน (Pore diameter) ปริมาตรของรูพรุน (Pore volume) พื้นที่ผิว (Surface area) ความสม่ำเสมอของขนาดอนุภาค (Particle-size distribution) ขั้นตอนการสกัดของเทคนิคการสกัดด้วยตัวดูดซับของแข็ง ดังภาพ 8



ภาพ 8 ขั้นตอนการสกัดด้วยตัวดูดซับของแข็ง (Solid-phase extraction) [28]

ซึ่งวิธีการสกัดด้วยตัวดูดซับของแข็ง ประกอบด้วย 4 ขั้นตอนดังนี้

1. การเตรียมตัวดูดซับของแข็งก่อนการผ่านสารตัวอย่าง (Conditioning) เพื่อให้ตัวดูดซับ (Sorbent) มีความเหมาะสมกับสารละลายที่จะนำมาสกัด และทำให้สารที่ต้องการในสารละลายมีโอกาสสัมผัสหรือเข้าไปใกล้ตัวดูดซับของแข็งมากที่สุด
2. การผ่านสารที่ต้องการสกัดสู่ตัวดูดซับ (Loading/Adsorption) เนื่องจากตัวดูดซับของแข็งที่ใช้ในการสกัดด้วยตัวดูดซับของแข็งมีขนาดเล็ก ทำให้บางครั้งต้องใช้แรงดันช่วยให้สารละลายไหลผ่าน สามารถทำได้โดยใช้แรงดันผลึกสารละลายให้ผ่านตัวดูดซับ ซึ่งประสิทธิภาพของการสกัดจะขึ้นกับอัตราเร็วของการผ่านสารละลายและขนาดของตัวดูดซับ ซึ่งตัวดูดซับที่มีขนาดเล็กจะมีประสิทธิภาพการสกัดสูงกว่าตัวดูดซับที่มีขนาดใหญ่ ระหว่างการผ่านสารละลายไม่ควรปล่อยให้แห้ง เพราะจะส่งผลให้ลดโอกาสของการสัมผัสกันระหว่างสารละลายกับตัวดูดซับของแข็ง ทำให้ประสิทธิภาพการสกัดลดลง
3. การล้างตัวดูดของแข็ง (Washing) เพื่อกำจัดสิ่งรบกวน (Interference) ต่าง ๆ ที่อาจติดค้างหรือเกิดการดูดซับร่วมอยู่ในคอลัมน์ โดยสารละลายที่ใช้ในการล้างต้องมีความแรงไม่มากจนเกินไป เพราะจะทำให้สารที่สนใจเกิดการชะออกมาจากตัวดูดซับด้วย
4. การชะสารที่สกัดออกจากตัวดูดซับ (Elution) โดยตัวทำละลายที่ใช้ในการชะ จะต้องมีความแรงมากพอที่จะดึงเอาสารที่จับอยู่กับตัวดูดซับให้หลุดออกมาได้

ทฤษฎีการดูดซับ (Adsorption) [36]

การดูดซับ (Adsorption) เป็นความสามารถของสารดูดซับ (Adsorbent) ในการดึงโมเลกุลหรือคอลลอยด์ (Adsorbate) ที่อยู่ในสถานะแก๊สและของเหลวให้มาเกาะติดบนพื้นผิวของสารดูดซับ ซึ่งกระบวนการดูดซับนั้นสามารถเกิดระหว่างพื้นผิว 2 ภูมิภาค เช่น แก๊สกับของเหลว แก๊สกับของแข็ง ของเหลวกับของเหลว หรือ ของเหลวกับของแข็ง โดยกระบวนการดูดซับแบ่งออกได้ 2 ประเภท คือ

1. การดูดซับทางกายภาพ (Physical adsorption) จะเกิดขึ้นอย่างไม่เจาะจง (Nonspecific) ที่ใดก็ได้โดยการดูดซับทางกายภาพจะขึ้นอยู่กับปัจจัยที่สำคัญได้แก่ การจัดเรียงตัว (Orientation) การกระจายตัว (Dispersion) และการเหนี่ยวนำ (Induction) ของโมเลกุลสารดูดซับ โมเลกุลของสารที่ต้องการดูดซับบนตัวดูดซับเกิดขึ้นจากแรงแวนเดอร์วาลส์ (Van der waals) ดังนั้นแรงยึดเกาะระหว่างโมเลกุลของสารที่ต้องการดูดซับกับตัวดูดซับจะมีไม่มาก โมเลกุลของสารที่ต้องการดูดซับจะเข้าไปอยู่ภายในรูพรุนของตัวดูดซับ ความร้อนเนื่องจากการดูดซับ (Heat of adsorption) อยู่ในช่วงต่ำประมาณ 4-40 กิโลจูลต่อโมล การดูดซับเข้าสู่สมดุลได้เร็วและเกิดการผันกลับได้ (Reversible)

2. การดูดซับทางเคมี (Chemical adsorption) เป็นกระบวนการดูดซับที่เกิดจากแรงทางเคมี นั่นคือสารดูดซับจะถูกดูดซับไว้ที่ผิวของตัวดูดซับด้วยพันธะทางเคมี ซึ่งเป็นพันธะที่แข็งแรงการดูดซับทางเคมีเกิดขึ้นเจาะจงบนบริเวณพื้นที่ผิวของตัวดูดซับจับกับโมเลกุลของสารดูดซับโดยความร้อนเนื่องจากการดูดซับ (Heat of adsorption) อยู่ในช่วง 40-200 กิโลจูลต่อโมล ซึ่งมากกว่าการดูดซับทางกายภาพตัวอย่างการดูดซับทางเคมี เช่น การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุลของสารที่ต้องการดูดซับกับไอออนของโลหะทรานซิชันบนตัวดูดซับ ซึ่งสมบัติของการดูดซับทางเคมีและทางกายภาพสามารถเปรียบเทียบได้ดังแสดงในตาราง 1

ตาราง 1 สมบัติของการดูดซับทางเคมีและทางกายภาพ

การดูดซับทางเคมี	การดูดซับทางกายภาพ
คายความร้อนสูงถึง 10,000 แคลอรีต่อโมล	คายพลังงานความร้อนต่ำเพียง 100 แคลอรีต่อโมล
เกิดสารประกอบเคมี	เกิดแรงกระทำระหว่างขั้วของโมเลกุล
การคายการดูดซับเกิดขึ้นได้ยาก	การคายการดูดซับเกิดขึ้นได้ง่าย
ไม่เกิดการผันกลับ	เกิดการผันกลับได้เป็นส่วนใหญ่
แรงดึงดูดของสารดูดซับกับสารถูกดูดซับเป็นแรงดึงดูดอย่างแข็งแรง	แรงดึงดูดของสารดูดซับกับสารถูกดูดซับเป็นแรงดึงดูดอย่างอ่อน ๆ
เกิดสารประกอบเคมี	เกิดแรงกระทำระหว่างขั้วของโมเลกุล

กลไกการดูดซับ

การดูดซับ เกิดขึ้นเป็น 3 ระยะติดต่อกัน

ระยะที่ 1 โมเลกุลของสิ่งสกปรกในสารละลายจะเคลื่อนที่ไปเกาะอยู่ผิวรอบนอกของสารดูดซับ

ระยะที่ 2 โมเลกุลของสิ่งสกปรกจะแพร่กระจาย (Diffusion) เข้าไปในรูพรุนของสารดูดซับ

ระยะที่ 3 เกิดการดูดติดผิวในรูพรุน ระหว่างสิ่งสกปรกและพื้นผิวของสารดูดซับซึ่งอาจจะดูดติดผิวด้วยแรงทางกายภาพหรือทางเคมี หรือทั้ง 2 แรงพร้อมกัน

ปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อการดูดซับ [36]

1. ขนาดและพื้นที่ผิวของสารดูดซับ เนื่องจากปฏิกิริยาที่พื้นที่ผิวเปลี่ยนไปตามขนาดของพื้นที่ผิว ความสามารถในการดูดติดผิวในสารดูดซับจึงมีความสัมพันธ์โดยตรงกับพื้นที่ผิวจำเพาะ และอัตราส่วนการดูดติดผิวเป็นอัตราส่วนผกผันกับขนาดของสารดูดติดผิว เมื่อสารดูดซับนั้นไม่มีรูพรุน อัตราการดูดติดผิวจะเป็นอัตราส่วนผกผันกับเส้นผ่านศูนย์กลางของสารดูดซับ แต่สำหรับสารดูดซับที่มีรูพรุนอัตราการเคลื่อนที่เข้าสู่พื้นที่ผิวภายในรูพรุนถูกควบคุมโดยขั้นตอนการขนส่งผ่านชั้นฟิล์ม (Film transport) ดังนั้นอัตราการดูดติดผิวจึงเป็นอัตราส่วนกับเส้นผ่านศูนย์กลางของสารดูดซับ และในทางตรงข้ามถ้าการเคลื่อนที่ภายในอนุภาคเป็นตัวควบคุมอัตราการดูดติดผิว การดูดติดผิวเป็นอัตราส่วนผกผันกับเส้นผ่านศูนย์กลางของสารดูดซับ

2. ลักษณะของสารถูกดูดซับ การดูดติดผิวจะเพิ่มมากขึ้นเมื่อความสามารถในการละลายน้ำของตัวถูกละลายมีค่าลดลง เนื่องจากในกระบวนการดูดซับตัวถูกดูดซับหรือตัวถูกละลายจะถูกดึงออกจากตัวทำละลาย

3. ค่า pH มีอิทธิพลต่อการแตกตัวของไอออนและการละลายน้ำของสารต่างๆ โดยทั่วไปแล้วการดูดซับของสารอินทรีย์เพิ่มขึ้นเมื่อ pH มีค่าลดลง

4. อุณหภูมิ มีอิทธิพลต่ออัตราเร็วและขีดความสามารถในการดูดติดผิว กล่าวคืออัตราเร็วเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มของอุณหภูมิ และลดลงตามการลดของอุณหภูมิ แต่ความสามารถในการดูดติดผิวจะมีค่าลดลงที่อุณหภูมิสูง และจะมีค่าเพิ่มขึ้นที่อุณหภูมิต่ำเพราะการดูดติดผิวเป็นปฏิกิริยาแบบคายความร้อน (Exothermic)

5. ความเร็วของการคนสาร อัตราการดูดติดผิวอาจขึ้นอยู่กับขั้นตอนการขนส่งผ่านชั้นฟิล์ม (Film transport) และการแพร่เข้าสู่โพรง (Pore diffusion) ซึ่งในระบบที่มีความเร็วของการคนสารต่ำ ฟิล์มของของเหลวที่อยู่รอบสารดูดซับจะมีความหนามากและก่อให้เกิดอุปสรรคต่อการเคลื่อนที่ของโมเลกุลเข้าไปหาสารดูดซับทำให้ Film transport เป็นตัวควบคุมการดูดติดผิว ในทางตรงกันข้ามถ้ามีความเร็วของการคนสารสูง ความหนาของชั้นฟิล์มจะลดลงทำให้โมเลกุลเคลื่อนที่เข้าสู่สารดูดซับได้เร็วขึ้น ดังนั้นการแพร่เข้าสู่โพรงจะเป็นตัวกำหนดอัตราเร็วในการดูดติดผิว

ตัวดูดซับ (Sorbent)

คือสารที่มีความสามารถในการดูดซับ ซึ่งมีหลายชนิดอาจยกตัวอย่าง เช่น

1. สารอนินทรีย์ เช่น ดินเหนียวชนิดต่าง ๆ แมกนีเซียมออกไซด์ ซิลิกาแกมมันต์ อะลูมิเนียมแกมมันต์ ถ่านกระดูก สินแร่จำพวกอะลูมิเนียมซิลิเกต ตัวดูดซับสารอนินทรีย์จะมีพื้นที่ผิวจำเพาะประมาณ 50-200 ตารางเมตรต่อกรัม และดูดซับโมเลกุลสารเพียงไม่กี่ชนิด ทำให้การใช้ประโยชน์จากสารดูดซับสารอนินทรีย์มีขีดจำกัด
2. ถ่านกัมมันต์ มีพื้นที่ผิวจำเพาะประมาณ 500 – 1,400 ตารางเมตรต่อกรัม เป็นตัวดูดซับที่มีประสิทธิภาพและเป็นชนิดไม่มีขั้ว จึงไม่ดูดน้ำที่ปะปนอยู่ในกระแสอากาศ และมีการนำไปใช้งานอย่างกว้างขวางในด้านต่าง ๆ เช่น ฟอกสี ใช้ในการกำจัดกลิ่นและรส ใช้ในการกำจัดตะกอนในโรงงานเบียร์ เป็นต้น
3. สารอนินทรีย์สังเคราะห์ ได้แก่ สารแลกเปลี่ยนไอออน (เรซิน) ชนิดพิเศษที่สังเคราะห์ขึ้นเพื่อกำจัดสารอินทรีย์ต่าง ๆ สารเรซินเหล่านี้มีพื้นที่ผิวจำเพาะประมาณ 300 - 500 ตารางเมตรต่อกรัม
4. วัสดุชีวภาพ (Biomaterial) ส่วนใหญ่เป็นวัสดุเหลือใช้ทางด้านการเกษตร เช่น ชี้อัลเลอไคโตซาน กากกาแฟ กากชา กากถั่วเหลือง ฟางข้าวเปลือกไม้ แถ่กลบดำ เป็นต้น
5. สารดูดซับชีวภาพ (Biosorbent) ได้แก่ เซลล์จุลินทรีย์ เช่น เซลล์แบคทีเรีย

ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO₂) [37]

ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นสารประกอบออกไซด์ของโลหะไทเทเนียมซึ่งอยู่ในกลุ่มของโลหะทรานซิชัน ซึ่งได้รับความสนใจเป็นอย่างมากในการนำมาประยุกต์สำหรับการใช้งานด้านต่าง ๆ เนื่องจากมีความเสถียรต่อสารเคมี ราคาไม่แพงมาก ไทเทเนียมไดออกไซด์มีโครงสร้างผลึกอยู่ด้วยกัน 3 แบบดังนี้

1. อะนาแทส (Anatase) เป็นโครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์มีระบบผลึกแบบทรงสี่หน้า (Tetragonal) มีมวลโมเลกุลเท่ากับ 79.88 กรัมต่อโมล ความหนาแน่นเท่ากับ 3.84 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร เป็นโครงร่างผลึกที่ไม่ละลายน้ำและกรดไขมัน ผลึกมีสีขาว
2. รูไทล์ (Rutile) เป็นโครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ ซึ่งมีระบบผลึกแบบทรงสี่หน้า (Tetragonal) มีมวลโมเลกุลเท่ากับ 79.90 กรัมต่อโมล ความหนาแน่นเท่ากับ 4.26 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร มีจุดเดือดที่อุณหภูมิ 2500 - 3000 องศาเซลเซียส และมีจุดหลอมเหลวที่อุณหภูมิ 1830 - 1850 องศาเซลเซียส เป็นโครงร่างผลึกที่สามารถละลายน้ำได้ ผลึกมีสีขาว

3. บรูไคต์ (Brookite) เป็นโครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ ซึ่งมีระบบผลึกแบบทรงมุมฉาก (Orthorhombic) มีมวลโมเลกุลเท่ากับ 79.88 กรัมต่อโมล ความหนาแน่นเท่ากับ 3.92 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ผลึกมีสีน้ำตาลอ่อนถึงสีขาว

จากงานวิจัยของผู้วิจัยบางกลุ่ม พบว่า ขนาดอนุภาคของไทเทเนียมไดออกไซด์ แต่ละชนิด มีผลต่อการดูดซับอินทรีย์ไอออนและได้ทำการเปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวดูดซับทั้งสามชนิด พบว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ ชนิดอะนาแทส มีประสิทธิภาพในการดูดซับได้ดีที่สุด [38] ดังแสดงตาราง 2

ตาราง 2 ผลของขนาดอนุภาคที่มีต่อพฤติกรรมดูดซับอินทรีย์ไอออน [38]

ชนิดของตัวดูดซับ	ประสิทธิภาพในการดูดซับ (%)
อะนาแทส ขนาด 20–50 นาโนเมตร	96.30
รูไทล์ ขนาด 20–50 นาโนเมตร	77.20

ในปี ค.ศ. 2009 Zhang Lei, et al. [38] ได้ศึกษาการนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์มาใช้เป็นตัวดูดซับสำหรับการแยกและเพิ่มความเข้มข้น In(III) ที่มีอยู่ในธรรมชาติ ซึ่งมีการศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสม เช่น ศึกษาพฤติกรรมนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ ที่นำมาใช้เป็นตัวดูดซับ In(III) จากงานวิจัยพบว่า เปอร์เซ็นต์ในการดูดซับ In(III) มีค่า 96% ในช่วง pH 3.5-4.0 และเปอร์เซ็นต์ในการกลับคืนของ In(III) มากกว่า 99% ซึ่งมีค่า pH ≤ 1.5 มีค่า %RSD เท่ากับ 1.5% และมีค่า detection limit 0.45 ไมโครกรัมต่อมิลลิลิตร และได้อธิบายลักษณะของการดูดซับสอดคล้องกับ Langmuir isotherm มีค่าการดูดซับแบบชั้นเดียวเท่ากับ 4566 ไมโครกรัมต่อกรัม ที่ 25 องศาเซลเซียส

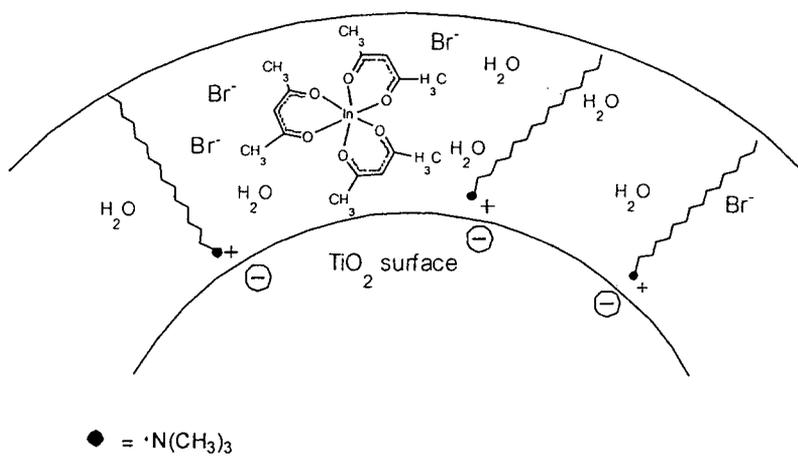
ในปี ค.ศ. 2003 Qing Yongchao, et al. [39] ได้มีการศึกษาพฤติกรรมดูดซับไอออนของโลหะชนิดต่าง ๆ ที่ความเข้มข้นต่ำ ๆ เช่น Au, Ag และ Pd ลงบนนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ และนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ICP-AES จากการศึกษาพบว่าค่าความสามารถในการดูดซับของ Au, Ag และ Pd บนนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ มีค่าเท่ากับ 22.63, 14.06 และ 11.82 มิลลิกรัมต่อกรัม ตามลำดับ สำหรับสารละลายที่นำมาเป็นตัวชะ Au, Ag และ Pd ออกจากนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ คือ 5% Thiourea ในสารละลายกรดไนตริกเข้มข้น 3.00 โมลต่อลิตร และได้ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมต่าง ๆ เช่น ค่า pH เวลา อัตราการไหล ความสามารถในการดูดซับ และกลไกในการดูดซับ จากผลงานวิจัยของผู้วิจัยกลุ่มนี้ พบว่า ค่า Detection limit ของการวิเคราะห์หาปริมาณ Au, Ag และ

Pd มีค่าเท่ากับ 0.002, 0.006 และ 0.012 ไมโครกรัมต่อมิลลิลิตร ตามลำดับ และมีค่า % RSD เท่ากับ 8.7%, 4.7% และ 8.5% ตามลำดับ

นอกจากนี้ ยังมีผลงานวิจัยที่มีการประยุกต์ใช้อะเซทิลอะซิโตนร่วมกับตัวดูดซับอื่น ๆ เช่น ปี ค.ศ. 1994 Wei Jinshan, et al. [40] ได้นำ Activated carbon ใช้เป็นตัวดูดซับและใช้อะเซทิลอะซิโตนเติมลงไปในการละลายเพื่อทำให้เกิดสารประกอบกับ In(III) เทคนิคนี้มีความรวดเร็วและสามารถเพิ่มความเข้มข้นของธาตุที่มีปริมาณน้อย ๆ ในธรรมชาติได้ง่าย จากนั้นนำตัวอย่างที่ได้ไปหาปริมาณ In(III) ด้วยเทคนิค GFAAS ซึ่ง Activated carbon สามารถดูดซับสารประกอบ Indium-acetylacetonato ได้ดีในช่วง pH 6.0-8.0 หลังจากนั้นจะแยก Activated carbon ที่ดูดซับสารประกอบ Indium-acetylacetonato ออกมาและนำไปกระจายตัว (Dispersed) ในสารละลาย ของ Glycerine เข้มข้น 2.00 % โดยปริมาตร ที่มีปริมาณแพลเลียม 700 ไมโครกรัม และนำไปหาปริมาณ In(III) ด้วยเทคนิค GFAAS พบว่า ค่า Detection limit เท่ากับ 0.025 ไมโครกรัมต่อลิตร และ %RSD มีค่าเท่ากับ 4.0 - 5.0% ที่ 1.0 ไมโครกรัมของอินเดียมต่อ 100 มิลลิลิตร นอกจากนี้ ยังได้นำไปประยุกต์ใช้ในการหาปริมาณอินเดียมในน้ำดื่มได้อย่างมีประสิทธิภาพ

จากงานวิจัยของ Wei Jinshan, et al. [40] ได้นำ อะเซทิลอะซิโตน เติมลงไปในการละลายเพื่อทำให้เกิดสารประกอบ Indium-acetylacetonato ซึ่งอะเซทิลอะซิโตนสามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับโลหะได้หลายชนิดและนิยมนำมาใช้เป็นรีเอเจนต์ในการสกัดแยกโลหะบางชนิดออกจากสารละลาย

ในงานวิจัยนี้ ยังเลือกใช้ CTAB เติมลงไปในการละลาย เพื่อทำให้เกิดการยึดเกาะบนพื้นที่ผิวของตัวดูดซับได้ง่ายขึ้น เนื่องจากผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นประจุลบกลไกที่คาดว่า จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ระหว่าง Indium-acetylacetonato complex กับ CTAB ในสารละลาย [41] แสดงดังภาพ 9



ภาพ 9 ความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง Indium-acetylacetonato complex กับ CTAB ในสารละลาย [41]