



การสังเคราะห์ผงนาโนซีเรียมวานาเดตโดยวิธีทางเคมีสำหรับสลายสารกำจัดแมลง
ไดอะซินอนด้วยปฏิกิริยาโฟโตแคทาไลติกส์
Chemical Synthesis of Cerium Vanadate Nanopowder for Photocatalytic
Degradation of the Insecticide Diazinon

พงศ์เทพ จันทร์สันเทียะ
วีรศักดิ์ จอมกิติชัย
จิราพร เกตุวราภรณ์

งานวิจัยนี้ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากงบประมาณแผ่นดิน
มหาวิทยาลัยราชภัฏอุดรดิตถ์
ประจำปีงบประมาณ 2561
พ.ศ. 2561

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบพระคุณ ทุนอุดหนุนการวิจัยจากสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ (วช.) ปีงบประมาณ 2561 มหาวิทยาลัยราชภัฏอุตรดิตถ์ ที่ให้การสนับสนุนทางด้านทุนการทำวิจัย ทำให้รายงานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วง

ขอขอบพระคุณ หลักสูตรเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏอุตรดิตถ์ และให้ความอนุเคราะห์ในด้านต่าง ๆ ตลอดระยะเวลาการทำงานวิจัยนี้

ขอขอบพระคุณ บุคลากร หลักสูตรเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏอุตรดิตถ์ ที่อำนวยความสะดวกทางด้านสถานที่และอุปกรณ์ รวมทั้งช่วยประสานงานในด้านเอกสารงานราชการในการติดต่อหน่วยงานที่เกี่ยวข้องกับการทำงานวิจัยนี้

ขอขอบพระคุณ น.ส.สุชญญา โกจินอก ฝ่ายห้องปฏิบัติการ สถาบันบริการตรวจสอบคุณภาพและมาตรฐานผลิตภัณฑ์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้ กรูณาในการให้คำปรึกษา และความรู้เกี่ยวกับเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และเทคนิคการกระจายพลังงานทางสเปกโทรสโคปี

คณะผู้วิจัย
สิงหาคม 2561



ชื่อโครงการวิจัย

การสังเคราะห์ผงนาโนซีเรียมวานาเตตโดยวิธีทางเคมีสำหรับ
สลายสารกำจัดแมลงไดอะซินอนด้วยปฏิกิริยาโฟโตแคทาไล
ติกส์
(Chemical Synthesis of Cerium Vanadate Nanopowder
for Photocatalytic Degradation of the Insecticide
Diazinon)

ชื่อผู้วิจัย

พงศ์เทพ จันทร์สันเทียะ
วีรศักดิ์ จอมกิตติชัย
จิราพร เกตุวราภรณ์

หัวหน้าโครงการ
ผู้ร่วมวิจัย
ผู้ร่วมวิจัย

บทคัดย่อ

นาโนซีเรียมวานาเตตรูปร่างคล้ายถั่วสามารถสังเคราะห์ได้โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอลโดยไม่ต้องใช้เทมเพลต สารเคมีที่เป็นตัวช่วย หรือการเผาแคลไซน์ ผลของระยะเวลาในการสังเคราะห์ต่อประสิทธิภาพของปฏิกิริยาโฟโตแคทาไลติกส์ถูกนำมาเปรียบเทียบกัน ผลลัพธ์ที่สังเคราะห์ขึ้นถูกนำมาทำการศึกษาลักษณะเฉพาะโดยเทคนิคเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน (XRD) เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) เทคนิคการวัดการกระจายพลังงานสเปกโทรสโคปี (EDS) และเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรด สเปกโทรสโคปี (FTIR) สำหรับการประเมินประสิทธิภาพของปฏิกิริยาโฟโตแคทาไลติกส์ภายใต้การฉายรังสียูวี (UV) ยาฆ่าแมลงไดอะซินอน (Diazinon) ถูกใช้เป็นสารมลพิษที่เป็นตัวแทน ซีเรียมวานาเตตผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ขึ้นมีโครงสร้างเป็นแบบเตตระโกนอลขนาดนาโน โดยนาโนซีเรียมวานาเตตที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 8 ชั่วโมง มีประสิทธิภาพของปฏิกิริยาโฟโตแคทาไลติกส์ในการสลายไดอะซินอนสูงสุดที่ 78.38 เปอร์เซ็นต์ และค่าคงที่อัตราสูงสุดที่ 0.0191 ต่อนาที ภายในเวลา 90 นาที

Abstracts

The nut-like CeVO_4 nanostructure was successfully synthesized by the template free hydrothermal process without chemicals assistance or calcination step. The effect of synthesis reaction time for photocatalytic activity was compared. The products were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS) and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). For evaluating photocatalytic activity under UV light irradiation, insecticide diazinon was used as a representative pollutant. The synthesized products were according to tetragonal CeVO_4 nanostructure. CeVO_4 nanostructure synthesized at $180\text{ }^\circ\text{C}$ for 8 h and showed the highest photodegradation of 78.38% and the highest apparent rate constant of 0.0191 min^{-1} within 90 min.



สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	-1-
บทคัดย่อ	-2-
สารบัญ	-4-
สารบัญรูป	-6-
สารบัญตาราง	-8-
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของการวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย	1
1.3 ขอบเขตของการวิจัย	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากการวิจัย	2
บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	3
2.1 ไดอะไซนอน	3
2.2 ซีเรียมวานาเดต	3
2.3 การสังเคราะห์ซีเรียมวานาเดต	4
2.4 การสลายสารกำจัดแมลง (ไดอะไซนอน) ด้วยปฏิกิริยาโฟโตแคทาไลติกส์	4
2.5 เครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกโตมิเตอร์	8
2.6 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด	14
2.7 เครื่องวัดการกระจายพลังงาน สเปกโทรมิเตอร์	17
2.8 เครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์	18
2.9 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	21
บทที่ 3 การทดลอง	28
3.1 สถานที่ทำการทดลอง เครื่องมือ อุปกรณ์และสารเคมี	23
3.2 การเตรียมสารเคมี	24
3.3 การเตรียมผงซีเรียมวานาเดต โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล	25
3.4 การศึกษาสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของซีเรียมวานาเดต	26
3.5 ศึกษาประสิทธิภาพการปฏิกิริยาโฟโตแคทาไลติกส์ การสลายตัวของสารละลาย มาตรฐานไดอะไซนอน	27

สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
บทที่ 4 ผลการวิจัยและอภิปรายผล	29
4.1 การตรวจสอบลักษณะทางโครงสร้างของซีเรียมวานาเดตโดยเทคนิคเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกโตเมทรี (XRD)	29
4.2 การตรวจสอบลักษณะสัณฐานวิทยาของซีเรียมวานาเดตโดยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)	30
4.3 การวิเคราะห์หาธาตุที่เป็นองค์ประกอบของเหล็กออกไซด์โดยเทคนิควัดการกระจายพลังงาน ทางสเปกโทรสโคปี (EDS)	33
4.4 การวิเคราะห์สเปกตรัม เพื่อตรวจสอบหมู่ฟังก์ชัน โดยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรด สเปกโทรเมทรี (FTIR)	34
4.5 ประสิทธิภาพการท าปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลติกส์ของซีเรียมวานาเดตต่อการสลายตัวของสารละลายมาตรฐานไดอะโซเนียม	35
บทที่ 5 สรุปผล และข้อเสนอแนะ	39
5.1 สรุปผลการวิจัย	39
5.2 ข้อเสนอแนะ	40
บรรณานุกรม	41
ภาคผนวก	43
ภาคผนวก ก เอกสารอ้างอิงข้อมูล XRD ของซีเรียมวานาเดต	44
ภาคผนวก ข ประวัติผู้วิจัย	53
ภาคผนวก ค ผลงานเผยแพร่เนื่องจกงานวิจัย	60

สารบัญรูป

รูปที่		หน้า
2.1	โครงสร้างทางเคมีของไดอะไซนอน	3
2.2	ปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลติกส์ (ชาย) และโฟโตเคมี (ขวา)	5
2.3	กลไกปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลติกส์	6
2.4	กลไกการเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลติกส์	6
2.5	ผังกลไกการสลายตัวของสารกำจัดแมลงไดอะไซนอนด้วยปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลติกส์	8
2.6	หลักการการทำงานของเครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟร็กโตมิเตอร์	9
2.7	สเปกตรัมคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า	10
2.8	สเปกตรัมต่อเนื่องและสเปกตรัมเฉพาะตัวของรังสีเอ็กซ์	12
2.9	การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์จากผลึก	12
2.10	ส่วนประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด	16
2.11	หลักการการทำงานของเครื่องวัดการกระจายพลังงาน สเปกโตรมิเตอร์	18
2.12	หลักการการทำงานของเครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์	20
2.13	ระบบการทำปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลติกส์	22
3.1	รูปแบบการจัดอุปกรณ์ทำปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลติกส์	28
4.1	รูปแบบ XRD ของซีเรียมวานาเดตที่ได้จากการสังเคราะห์โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4-8 ชั่วโมง	29
4.2	SEM ไมโครกราฟของซีเรียมวานาเดตที่ได้จากการสังเคราะห์โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง	31
4.3	SEM ไมโครกราฟของซีเรียมวานาเดตที่ได้จากการสังเคราะห์โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง	31
4.4	SEM ไมโครกราฟของซีเรียมวานาเดตที่ได้จากการสังเคราะห์โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 8 ชั่วโมง	32
4.5	EDS สเปกตรัมของซีเรียมวานาเดตที่ได้จากการสังเคราะห์โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง	33
4.6	EDS สเปกตรัมของซีเรียมวานาเดตที่ได้จากการสังเคราะห์โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง	33
4.7	EDS สเปกตรัมของซีเรียมวานาเดตที่ได้จากการสังเคราะห์โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 8 ชั่วโมง	34
4.8	FTIR สเปกตรัมของซีเรียมวานาเดตที่ได้จากการสังเคราะห์โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4-8 ชั่วโมง	35
4.9	ประสิทธิภาพการทำปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลติกส์ของซีเรียมวานาเดตที่ได้จากการสังเคราะห์ โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4-8 ชั่วโมง ต่อการสลายตัวของไดอะไซนอน	36

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่		หน้า
4.10	อัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลติกส์ของซีเรียมวานาเดตที่ได้จากการสังเคราะห์โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4-8 ชั่วโมง ต่อการสลายตัวของไดอะโซน	37



สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
2.1	ระดับพลังงานของรังสีเอ็กซ์	10
3.1	เครื่องมือและอุปกรณ์	23
3.2	สารเคมี	24
3.3	สภาวะที่ใช้ในการเตรียมซีเรียมวานาเดต โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล	26
4.1	ขนาดผลึกในการเตรียมซีเรียมวานาเดต โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล	30



บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของการวิจัย

ในบรรดาสารพิษต่างๆ ในสิ่งแวดล้อม สารตกค้างทางการเกษตรถือว่าเป็นสารพิษประเภทที่มีความเป็นพิษสูงต่อสิ่งมีชีวิต จังหวัดอุดรธานีถือว่าเป็นจังหวัดที่มีการทำอาชีพเกษตรกรรมเป็นหลัก ในปัจจุบันนี้ไม่ว่าจะทำอะไรย่อมมีการใช้ปุ๋ยเคมีหรือสารปราบศัตรูพืช ซึ่งสารเคมีเหล่านั้นย่อมส่งผลให้มีความเสียหายต่อชีวิตและสิ่งแวดล้อม ไดอะซีนอน (Diazinon) เป็นสารกำจัดแมลงกลุ่มออร์แกโนฟอสเฟตที่นิยมใช้แพร่หลายเนื่องจากประสิทธิภาพในการกำจัดแมลง เพลี้ย ดั๋ง หนอนต่างๆ แต่สามารถตกค้างอยู่ได้นานทั้งในธรรมชาติ และผลผลิตเกษตร การหาวิธีกำจัดสารตกค้างเหล่านี้ที่เป็นที่น่าสนใจในปัจจุบัน

ปฏิกิริยาโฟโตแคทาไลติกส์ได้ดึงดูดความสนใจทั่วโลกเนื่องจากการที่มีศักยภาพในการแปลงพลังงานแสงอาทิตย์มาใช้ให้เกิดประโยชน์และยังเป็นเทคโนโลยีสีเขียว “Green Technology” ที่ถูกนำมาใช้อย่างกว้างขวางสำหรับการฆ่าเชื้อในน้ำ การย่อยสลายสารมลพิษอินทรีย์และบำบัดน้ำเสีย ในปฏิกิริยาโฟโตแคทาไลติกส์ สารกึ่งตัวนำจะทำหน้าที่เป็นสารตัวเร่งด้วยแสง สารกึ่งตัวนำนี้จะดูดซับแสงภายใต้สภาวะที่มีน้ำและออกซิเจนช่วยในการผลิตไฮดรอกซิลอนุมูลอิสระที่มีความสามารถในการยับยั้งจุลินทรีย์ เช่น ยาฆ่าแมลง สารกำจัดศัตรูพืช เป็นต้น (Mir, et al., 2013)

แรเอิร์ธออโรวานาเตต (Rare earth orthovanadates; RVO_4) ตัวอย่างเช่น ซีเรียมวานาเตต ($CeVO_4$) เป็นสารกึ่งตัวนำที่เป็นอนุพันธ์ของสารวานาเดียมออกไซด์ มีประโยชน์อย่างสูงเนื่องจากสมบัติทางไฟฟ้าและคุณสมบัติการเป็นสารตัวเร่ง สามารถนำไปใช้เป็นวัสดุขั้วไฟฟ้าในอุปกรณ์ที่มีความสามารถในการควบคุมแสงเช่น การส่องผ่าน การดูดกลืน การเปียงเบน (Electrochromic materials) และใช้เป็นสารตัวเร่งในปฏิกิริยาโฟโตแคทาไลติกส์ ซีเรียมวานาเตตเป็นการรวมสมบัติที่ดีของสาร 2 ตัวเข้าด้วยกันคือ สมบัติการจัดเก็บโอโซนความจุสูงของวานาเดียมออกไซด์ (V_2O_5) และสมบัติที่ดีทางแสงของซีเรียมออกไซด์ (CeO_2) (Sheng, et al., 2009; Shah, et al., 2015)

สำหรับงานวิจัยนี้ จะได้ทำการสังเคราะห์ผงนาโนซีเรียมวานาเตตประสิทธิภาพสูงสำหรับปฏิกิริยาโฟโตแคทาไลติกส์เพื่อสลายสารกำจัดแมลงไดอะซีนอน นอกจากนี้ยังจะได้ศึกษาสมบัติทางกายภาพ และทางเคมีของผงนาโนซีเรียมวานาเตต

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1.2.1 เพื่อศึกษาการสังเคราะห์ผงนาโนซีเรียมวานาเตตโดยวิธีทางเคมี

1.2.2 เพื่อศึกษาสมบัติทางกายภาพ และสมบัติทางเคมี ของผงนาโนซีเรียมวานาเตต

1.2.3 เพื่อศึกษาประสิทธิภาพในการสลายสารกำจัดแมลงไดอะซีนอนของผงนาโนซีเรียมวานาเตต

เดต

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

1.3.1 ขอบเขตด้านประชากร/กลุ่มเป้าหมาย/ผู้ให้ข้อมูลหลัก

ผงนาโนซีเรียมวานาเดตสังเคราะห์โดยวิธีทางเคมี

1.3.2 ขอบด้านตัวแปร/ขอบเขตด้านเนื้อหา

(1) ทำการสังเคราะห์ผงนาโนซีเรียมวานาเดตโดยวิธีทางเคมี

(2) ทำการหาลักษณะเฉพาะทางกายภาพ และทางเคมี ของผงนาโนซีเรียมวานาเดต

- เทคนิคเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชัน สเปกโทรสโคปี

- เทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

- เทคนิคการวัดการกระจายพลังงานของธาตุ

- เทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรด สเปกโทรสโคปี

(3) ทำการศึกษาปฏิกิริยาโฟโตแคทาไลติกส์ในการสลายสารกำจัดแมลงไดอะไซโนนด้วยผงนาโนซีเรียมวานาเดต

1.3.3 ขอบเขตด้านพื้นที่และระยะเวลาที่ทำการวิจัย

ขอบเขตด้านพื้นที่ : - ห้องปฏิบัติการ

ระยะเวลาที่ทำการวิจัย : 1 ตุลาคม 2560 – 30 กันยายน 2561

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากการวิจัย

1.4.1 สามารถสังเคราะห์และพัฒนาผงนาโนซีเรียมวานาเดตที่มีประสิทธิภาพสูง โดยวิธีทางเคมี

1.4.2 สามารถสลายสารกำจัดแมลงไดอะไซโนนด้วยปฏิกิริยาโฟโตแคทาไลติกส์ ได้อย่างมีประสิทธิภาพ

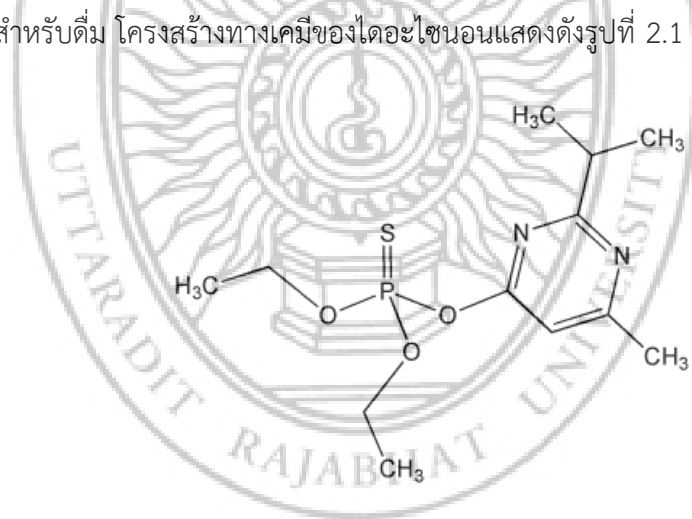
1.4.3 นำความรู้ที่ได้ไปประยุกต์และพัฒนาผลิตภัณฑ์สลายสารกำจัดแมลงไดอะไซโนนประสิทธิภาพสูง เพื่อใช้ในพื้นที่เกษตรจังหวัดอุดรดิตถ์ โดยมีภาครัฐและภาคเอกชนร่วมมือกัน ให้องค์ความรู้แก่ประชาชน

1.4.4 สามารถเผยแพร่ผลงานทางวิชาการระดับชาติ และ/หรือ ระดับนานาชาติ

บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ไดอะไซนอน

ไดอะไซนอน (Daneshvar, et al., 2007) (Diazinon; O,O-diethyl O-[2-isopropyl-6-methylpyrimidin-4-yl] thiophosphate) เป็นสารกำจัดแมลงที่ถูกนำมาใช้แพร่หลายตั้งแต่ปี ค.ศ. 1952 ด้วยเพราะมันสามารถยับยั้งการทำงานของเอนไซม์อะซิติลโคลีนเอสเทอเรส (Acetylcholinesterase) ที่มีในแมลงส่วนใหญ่ได้ดี ไดอะไซนอนเป็นสารเคมีที่ได้จากการสังเคราะห์เป็นของเหลวไม่มีสีถึงสีน้ำตาลเข้ม ไม่มีกลิ่น ไม่ว่องไวต่อประจุไฟฟ้าสถิตย์ และมีค่าครึ่งชีวิตที่ 2-4 สัปดาห์ ถูกจัดประเภทโดยองค์การอนามัยโลกให้อยู่ใน “Moderately hazardous” class II หน่วยงานที่รับผิดชอบด้านความเป็นพิษในไทย คือ สำนักงานคณะกรรมการอาหารและยา ไดอะไซนอนถูกจัดให้อยู่ในกลุ่มสารเคมีอันตรายตาม พรบ. คุ้มครองแรงงาน พ.ศ. 2541 และเป็นวัตถุอันตรายชนิดที่ 3 ตาม พรบ. วัตถุอันตราย พ.ศ. 2535 ความเข้มข้นที่เป็นพิษต่อสิ่งมีชีวิตในน้ำเท่ากับ 350 นาโนกรัมต่อลิตร ความเข้มข้นที่เป็นพิษต่อมนุษย์อยู่ในช่วง 90 ถึง 444 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม ไดอะไซนอนค่อนข้างที่ละลายน้ำได้ดี และตรึงถาวรในดินจึงน่าเป็นห่วงในการปนเปื้อนในน้ำใต้ดิน และน้ำผิวดินสำหรับดื่ม โครงสร้างทางเคมีของไดอะไซนอนแสดงดังรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 โครงสร้างทางเคมีของไดอะไซนอน (Daneshvar, et al., 2007)

2.2 ซีเรียมวานาเดต

ซีเรียมวานาเดต (CeVO_4) ซีเรียมมีไอโซโทปที่เสถียร คือ ^{136}Ce (0.19%), ^{138}Ce (0.25%), ^{140}Ce (88.45%) และ ^{142}Ce (11.11%) ซึ่งวานาเดียมในรูปออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้รับความสนใจมากเนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาได้ดีในหลายปฏิกิริยาเช่นในการเกิดออกซิเดชันของโพรพิลีน ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีวานาเดียมออกไซด์ร่วมกับซีเรียมมีหลายชนิด จากการเปรียบเทียบในรูปของ V_2O_5 , CeO_2 และ VO_x/CeO_2 แสดงให้เห็นว่าโมเลกุลหลังมีการเกิดปฏิกิริยาที่ดีกว่าถึง 2 เท่า ซีเรียมวานาเดตถูกสร้างขึ้นในกระบวนการผสมผสานระหว่างระบบ VO_x/CeO_2 ที่มีคุณสมบัติที่น่าสนใจที่มีต่อ

การเกิดปฏิกิริยา โดยโครงสร้างและการเกิดปฏิกิริยาของระบบที่มีปริมาณสารสัมพันธ์ที่เหมาะสมจะได้เฟสใหม่ที่มีความสามารถเช่นเดียวกับที่พบในตัวเร่งปฏิกิริยา (Ma, et al., 2016)

ซีเรียมวานาเดต (CeVO_4) คือสารกึ่งตัวนำที่มีแบนด์แก๊ปเท่ากับ 3.1–4.2 อิเล็กตรอนโวลต์สามารถใช้ประโยชน์ได้หลากหลายเช่นใช้เป็นวัสดุทางไฟฟ้าและตัวเร่งเนื่องด้วยสมบัติที่ดีทางด้านไฟฟ้าการเป็นตัวเร่ง (Fan, et al., 2016) ซีเรียมวานาเดตมีการใช้งานที่แตกต่างกันที่อาจเกิดขึ้นเนื่องจากคุณสมบัติทางตัวเร่งปฏิกิริยา แสง แม่เหล็ก และไฟฟ้าที่เป็นเอกลักษณ์ นอกจากนี้ซีเรียมวานาเดต ยังสามารถสลายประจุบวกและประจุลบของสีย้อมรวมถึงสารประกอบอินทรีย์ เช่น ฟีนอล (Phenol) เมทิลีนบลู (Methyleneblue), อะลิซาลินเรด (Alizarinred) ออเรนจ์จี (Orange G) เป็นต้น (Phuruangrat, et al., 2016)

2.3 การสังเคราะห์ซีเรียมวานาเดต

การสังเคราะห์ซีเรียมวานาเดต สามารถสังเคราะห์ได้โดยวิธีทางเคมีดังต่อไปนี้

1. วิธีสถานะของแข็ง (Solid state method) (Garg, et al., 2013) วิธีนี้ใช้วิธีการบดสารตั้งต้นที่มีสถานะเป็นของแข็งรวมกันและใช้การเผาที่อุณหภูมิสูงเพื่อทำให้เกิดการเปลี่ยนเฟส

2. วิธีตกตะกอนร่วม (Co-precipitation method) (Banerjee, et al., 2014) วิธีนี้ใช้การตกตะกอนสารตั้งต้นในรูปสารละลายและใช้การเผาที่อุณหภูมิสูงเพื่อทำให้เกิดการเปลี่ยนเฟสเช่นเดียวกับวิธีสถานะของแข็ง

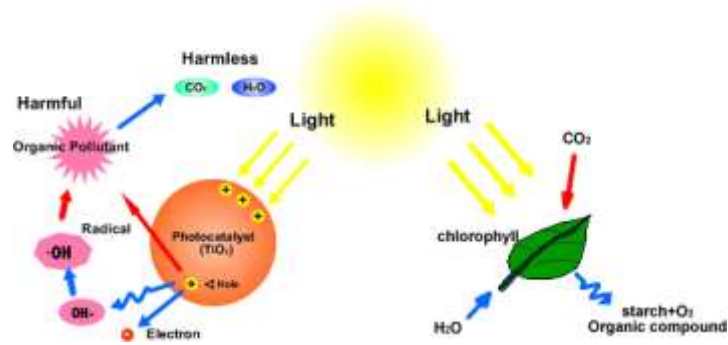
3. วิธีไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal method) (Fengzhen, et al., 2011) วิธีนี้ใช้ความร้อนและความดันช่วยให้เกิดการสังเคราะห์ในระบบที่มีน้ำเป็นตัวทำละลาย สามารถควบคุมเฟส รูปร่าง และขนาดอนุภาคได้ดี

นอกจากนี้ยังมีการเจือสารต่างๆ เข้าไปในโมเลกุลของซีเรียมวานาเดตเพื่อการปรับปรุงคุณสมบัติบางอย่างด้วย

2.4 การสลายสารกำจัดแมลง (ไดอะซินอน) ด้วยปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลติกส์

2.4.1 ปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลติกส์ (Photocatalytic)

ปฏิกิริยาโฟโตเคมี (Photochemistry) เป็นปฏิกิริยาที่ใช้แสงเป็นตัวกระตุ้นโมเลกุลของสารและถ้ามีการกระตุ้นร่วมกับตัวแคตตาลิสต์แล้ว เราจะเรียกปฏิกิริยาดังกล่าวว่า ปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลติกส์ (Photocatalytic) ซึ่งโดยปกติแล้วปฏิกิริยาดังกล่าวจะต้องประกอบด้วยตัวแคตตาลิสต์ พลังงานแสง น้ำ และแก๊สออกซิเจน แสดงดังรูปที่ 2.2



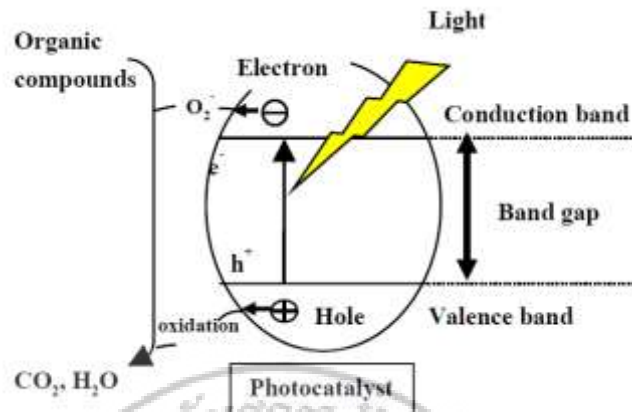
รูปที่ 2.2 ปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลติกส์ (ซ้าย) และโฟโตเคมี (ขวา)
(<http://www.tipe.com.cn/library/kb2501.htm>)

2.4.2 กลไกของปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลติกส์

ปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลติกส์ ในการบำบัดสารอินทรีย์โดยทั่วไปนั้น จะเกิดจากการที่บริเวณผิวของสารประเภทโฟโตแคตาไลสต์ ที่มีช่องว่าง (Hole) จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับไฮดรอกไซด์ไอออน (OH^-) และน้ำ (H_2O) เกิดเป็นไฮดรอกซิลเรดิคัล (OH^\bullet) และเรดิคัลตัวอื่น ส่วนที่บริเวณผิวของสารประเภท โฟโตแคตาไลสต์ ที่มีอิเล็กตรอนจะเกิดปฏิกิริยารีดักชันกับออกซิเจน (O_2) เกิดเป็นซูเปอร์ออกไซด์ ไอออนเรดิคัล ($\text{O}_2^{\bullet -}$) เพอร์ไฮดรอกซิลเรดิคัล (HO_2^\bullet) และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) จะเกิดจากปฏิกิริยาระหว่างน้ำ (H_2O) กับซูเปอร์ออกไซด์ไอออนเรดิคัล ($\text{O}_2^{\bullet -}$) โดยสามารถเกิดไฮดรอกซิลเรดิคัล (OH^\bullet) ได้อีก

ในขณะที่สภาวะที่มีแก๊สออกซิเจนไม่เพียงพอ จะทำให้โปรตอน (H^+) ซึ่งเกิดจากการแตกตัวของน้ำ เข้ามารับอิเล็กตรอน แทนเกิดเป็นไฮโดรเจนเรดิคัล (H^\bullet) โดยจากการศึกษา พบว่าไฮโดรเจนเรดิคัล จะทำหน้าที่เป็นตัวออกซิเดนต์หลักในปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลติกส์ เนื่องจากไฮโดรเจนเรดิคัล เป็นสารที่ไวต่อการเกิดปฏิกิริยา

เนื่องจากไฮดรอกซิลเรดิคัล (OH^\bullet) และช่องว่างที่ผิวของตัวแคตาไลสต์ มีสมบัติเป็นประจุบวก การออกซิไดซ์ของช่องว่างกับไฮดรอกไซด์ไอออน จะเกิดไฮดรอกซิลเรดิคัล และขณะเดียวกันช่องว่างเกิดการออกซิไดซ์กับสารอินทรีย์ด้วย แสดงดังรูปที่ 2.3

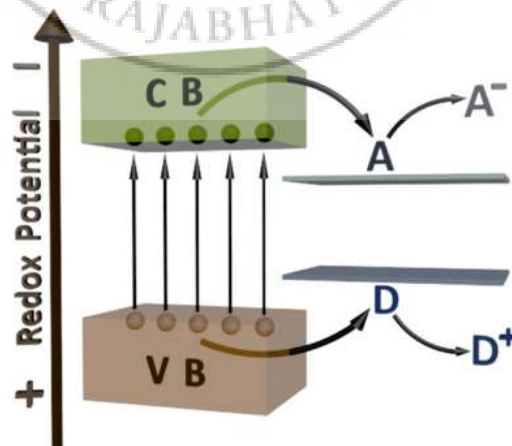


รูปที่ 2.3 กลไกปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลติกส์
(<http://www.tipe.com.cn/library/kb2502.htm>)

2.4.3 การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลติกส์

เกิดได้ 2 กระบวนการ คือ

1. การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของช่องว่างกับไฮดรอกไซด์ไอออน (OH^-) และน้ำ (H_2O) เกิดเป็นไฮดรอกซิลเรดิคัล (OH^\bullet) และปฏิกิริยารีดักชันของอิเล็กตรอนกับออกซิเจน (O_2) หรือไฮโดรเจน ไอออน (H^+) เกิดเป็นซูเปอร์ออกไซด์ไอออนเรดิคัล (O_2^\bullet) เปอร์ไฮดรอกซิลเรดิคัล (HO_2^\bullet) หรือ ไฮโดรเจนเรดิคัล (H^\bullet)
2. การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารอินทรีย์ที่ดูดติดบนช่องว่าง (hole) ของตัวแคตาไลสต์ ดังนั้น การเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลติกส์ พบว่า ตัวปฏิกิริยาหลักที่เกิด คือไฮดรอกซิลเรดิคัล (OH^\bullet) กับสารอินทรีย์ ส่วนการเกิดปฏิกิริยาระหว่างช่องว่างกับสารอินทรีย์นั้น เป็นปฏิกิริยารอง ซึ่งเกิดขึ้นได้น้อยกว่า



รูปที่ 2.4 กลไกการเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลติกส์ (Ren, et al., 20017)

2.4.5. ปฏิกิริยาการสลายสารกำจัดแมลง (ไดอะไซนอน)

ตัวอย่างปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลติกส์ที่ใช้ซิงค์ออกไซด์ (ZnO) เป็นตัวเร่งด้วยแสง แสดงดังสมการต่อไปนี้ (Daneshvar, et al., 2007)

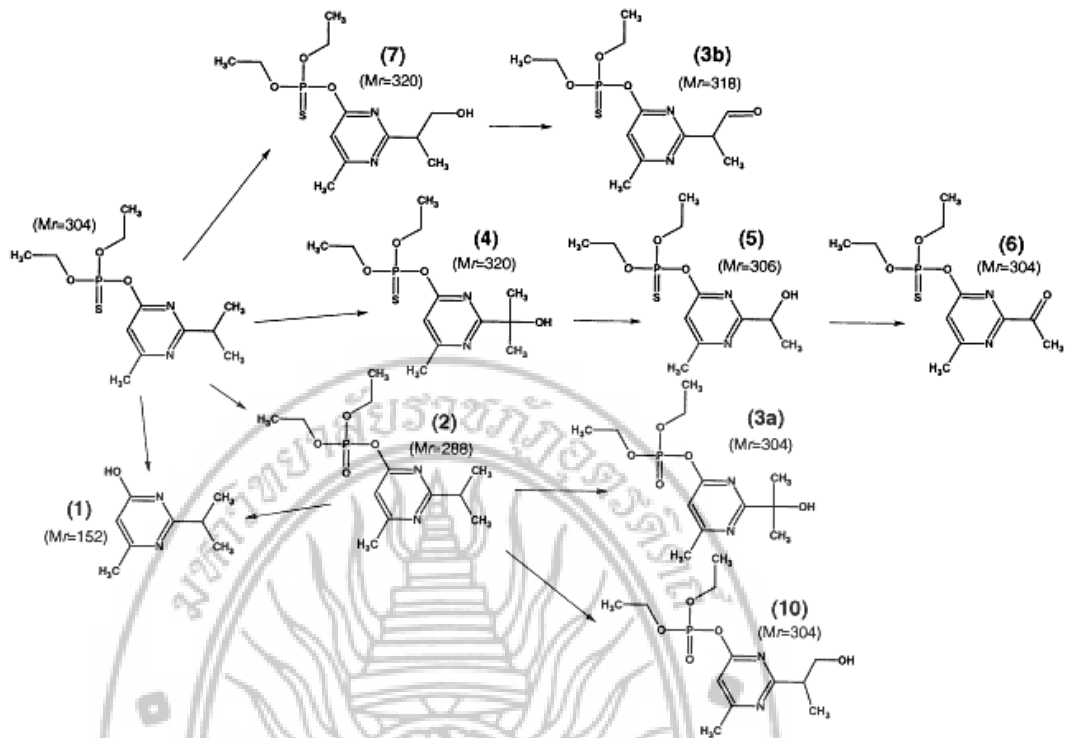


เมื่อตัวเร่งได้รับแสงอิเล็กตรอนจะกระโดดจวาลเลนซ์แบนด์ (VB) ไปสู่คอนดักชันแบนด์ (CB) สร้างโฮลที่วาลเลนซ์แบนด์ (h_{VB}^+) โฮลนี้สามารถทำปฏิกิริยากับน้ำได้ไฮดรอกซิลเรดิคัล ($\bullet\text{OH}$) ซึ่ง $\bullet\text{OH}$ สามารถสลายสารกำจัดแมลงได้ ส่วนอิเล็กตรอนที่คอนดักชันแบนด์ (e_{CB}^-) สามารถทำปฏิกิริยากับออกซิเจนได้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายเป็น $\bullet\text{OH}$ เช่นกัน



2.4.6. กลไกการสลายตัวของสารกำจัดแมลงไดอะไซนอน

กลไกการสลายตัวของสารกำจัดแมลงไดอะไซนอน แสดงดังรูปที่ 2.5



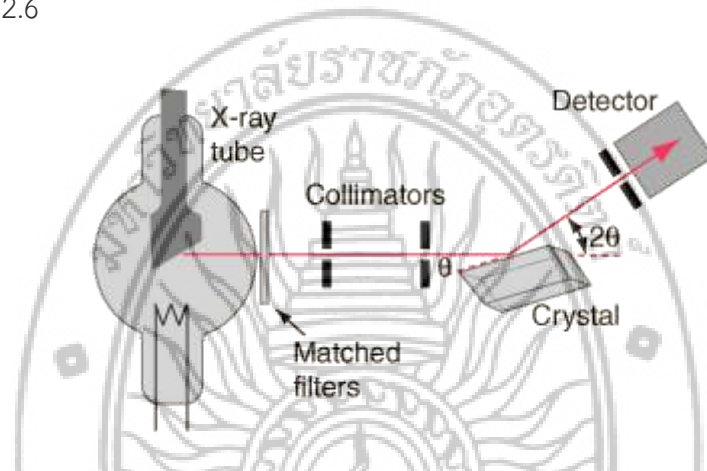
รูปที่ 2.5 ผังกลไกการสลายตัวของสารกำจัดแมลงไดอะไซโนนด้วยปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลติกส์ (Daneshvar, et al., 2007)

2.5 เครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ (X-ray diffractometer, XRD)

เครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ (X-ray Diffractometer, XRD) เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ทางเคมีแบบไม่ทำลายตัวอย่าง (Non-Destructive Analysis) สามารถทำได้ทั้งวิเคราะห์ธาตุเดี่ยวทีละธาตุ (Sequential) หรือวิเคราะห์หลายธาตุพร้อมกัน (Simultaneous) โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ เพื่อศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างผลึก (Crystal Structure) การวิเคราะห์หาองค์ประกอบของธาตุต่างๆ ในสารทั้งในเชิงคุณภาพวิเคราะห์ (Qualitative Analysis) และเชิงปริมาณวิเคราะห์ (Quantitative Analysis) เครื่องมือนี้มีความสำคัญมากในกระบวนการควบคุมคุณภาพการผลิต สำหรับตรวจคุณสมบัติของวัตถุดิบและผลิตภัณฑ์ ในกระบวนการสังเคราะห์ในขั้นตอนต่างๆ (สัมพันธ์ วงศ์นาวา, 2547; แม้น อมรสิทธิ์, 2533; วีรศักดิ์ อุดมกิจ, 2543)

2.5.1 หลักการทำงานของเครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ โดยเริ่มจากหม้อแปลงรังสีกระแสไฟฟ้าแรงดันสูง (High-Tension Transformer) ทำหน้าที่ปล่อยกระแสไฟฟ้าเข้าไปยังขั้วแคโทดให้ไส้ร้อนขึ้น อิเล็กตรอนไปจับกันหนาแน่นบริเวณไส้ ดังนั้นค่าความต่างศักย์ระหว่างขั้วแคโทดและแอโนดสูงขึ้น ทำให้อิเล็กตรอนวิ่งเข้าไปชนเป้า (Target) มีการปลดปล่อยรังสีเอ็กซ์ออกมาผ่านทางหน้าต่างที่ทำด้วยเบอริลเลียม หลอดรังสีเอ็กซ์มีหลายชนิดเรียกชื่อตามชนิดของโลหะที่ใช้ทำแอโนด เช่น โมลิบดีนัม (Mo), ทังสแตน (W), โครเมียม (Cr), โคบอล (Co), เงิน (Ag) และเหล็ก (Fe) ซึ่งจะทำให้รังสีเอ็กซ์มีความยาวคลื่นต่างๆ กัน ดังนั้นจึงควรเลือกใช้ให้เหมาะสมกับสารที่ต้องการวิเคราะห์โดยทั่วไปนิยมใช้ทองแดง (Cu) ซึ่งให้ความยาวคลื่นเท่ากับ 1.542 อังสตรอม จะมีทั้ง K_{α} และ

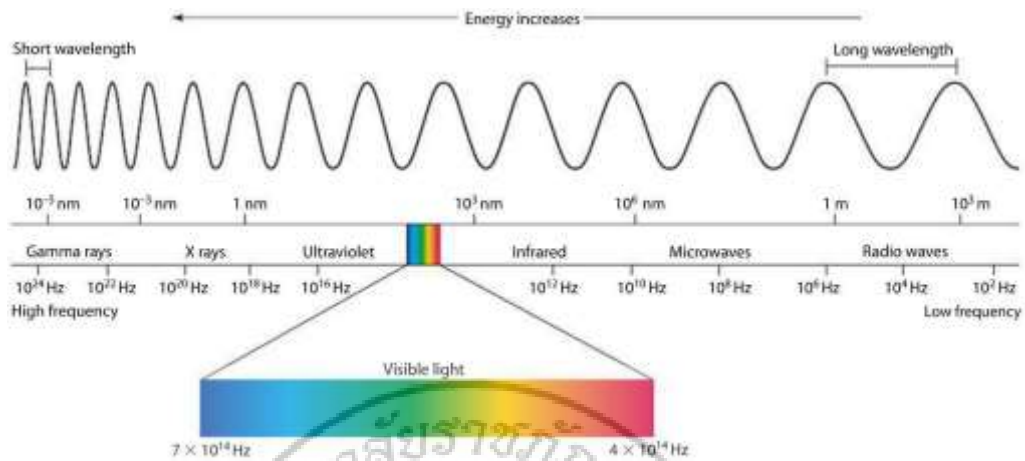
$K\beta$ สำหรับการวิเคราะห์ที่ความจำเป็นต้องใช้รังสีเอกซ์ความยาวคลื่นเดียว (Monochromstic X-ray) ดังนั้นจึงต้องใช้แผ่นกรองเบต้าเพื่อกำจัด $K\beta$ เพื่อให้เหลือเพียง $K\alpha$ อย่างเดียว การเลือกแผ่นกรองเบต้าควรเลือกให้เหมาะสม กับชนิดหลอดรังสีเอกซ์โดยดูจากค่าสัมประสิทธิ์การดูดซับมวล (Mass Absorption Coefficient) จากนั้นรังสีเอกซ์ $K\alpha$ จะถูกบีบให้เป็นลำของรังสีเอกซ์ที่แคบลงโดยไดเวอร์เจนสลิต ลำรังสีเอกซ์ที่ผ่านไดเวอร์เจนสลิตจะตกกระทบลงบนตัวอย่าง ซึ่งติดไว้กับแกนของโกนิโอมิเตอร์ (Goniometer) รังสีที่สะท้อนกลับผ่านตัวอย่างจะผ่านไปยังรีซิฟิงสลิต และเข้าไปในหน่วยรับสัญญาณออกมาในรูปแบบของดิฟแฟรกชันแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง 2θ และค่าความเข้มของรังสี แสดงดังรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 หลักการทำงานของเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกโตมิเตอร์

(<http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/quantum/bragg.html>)

2.5.2 สมบัติของรังสีเอกซ์ รังสีเอกซ์ถูกค้นพบโดยเรินเกน เมื่อ พ.ศ. 2438 จึงเรียกรังสีนี้ว่า รังสีเรินเกน (Röntgen Ray) รังสีเอกซ์เป็นรังสีที่มีคุณสมบัติเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า (Electromagnetic Radiation) เกิดขึ้นจากการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกิน ภายหลังจากเกิดอันตรกิริยาทางนิวเคลียร์ของอะตอมของธาตุที่บริเวณชั้นโคจรของอิเล็กตรอน (Electron Shell) มักจะมีความยาวคลื่นในช่วง 0.001 อังสตรอม ถึง 100 อังสตรอม ในแถบสเปกตรัมคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า แสดงดังรูปที่ 2.7 สำหรับงานถ่ายภาพไมโครด้วยรังสีเอกซ์นั้น นักวิทยาศาสตร์ได้จัดแบ่งย่านของรังสีเอกซ์จากลักษณะการใช้งานไว้ ตามความสามารถในการทะลุทะลวงหรือระดับพลังงานที่ใช้ถ่ายภาพไมโคร ดังตาราง 2.1



รูปที่ 2.7 สเปกตรัมคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า

(https://www.miniphysics.com/electromagnetic-spectrum_25.html)

ตารางที่ 2.1 ระดับพลังงานของรังสีเอ็กซ์

พลังงานของรังสีเอ็กซ์	ช่วงความยาวคลื่น
1. รังสีเอ็กซ์พลังงานสูงมาก (UltraHard X-ray) ระดับพลังงาน 124 keV	ตั้งแต่ 0.01 อังสตรอม ขึ้นไป
2. รังสีเอ็กซ์พลังงานสูง (Hard X-ray) ระดับพลังงาน 12.4 keV – 124 keV	ระหว่าง 1.0 อังสตรอม ถึง 0.1 อังสตรอม
3. รังสีเอ็กซ์พลังงานต่ำ (Soft X-ray) ระดับพลังงาน 1.24 keV – 12.4 keV	ระหว่าง 10 อังสตรอม ถึง 1.0 อังสตรอม
4. รังสีเอ็กซ์พลังงานต่ำมาก (UltraSoft X-ray) ระดับพลังงาน 1.24 keV	ตั้งแต่ 10 อังสตรอม ขึ้นไป

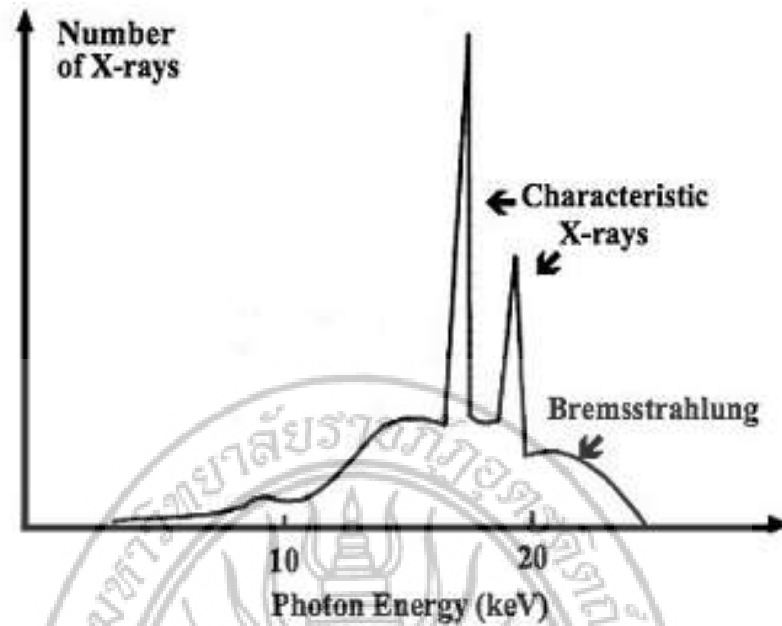
2.5.3 กระบวนการเกิดรังสีเอ็กซ์ รังสีเอ็กซ์ สามารถเกิดได้จากสภาวะการเปลี่ยนแปลง ระดับพลังงานของอะตอมได้หลายวิธี ทั้งที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติจากการสลายตัวของสารกัมมันตรังสี และมนุษย์ผลิตขึ้นมาจากกลไกทางอิเล็กทรอนิกส์ กล่าวคือ เมื่ออะตอมได้รับการกระตุ้น (Excite) ให้เปลี่ยนระดับพลังงานที่มีผลกระทบโดยตรงกับบริเวณชั้นโคจรรีเลกตรอนของอะตอม ซึ่งเป็นบริเวณนอกนิวเคลียสออกมารลดระดับพลังงานสภาวะปกติโดยมวลของอะตอม ไม่มีการเปลี่ยนแปลงนั้น เป็นกระบวนการปลด-ปล่อยพลังงานส่วนเกิน พลังงานที่ปลดปล่อยออกมาเรียกว่า รังสีเอ็กซ์ แต่ถ้าสภาวะรับการกระตุ้นให้อะตอมเปลี่ยนระดับพลังงานเกิดในนิวเคลียส การลดระดับพลังงานสู่สภาวะปกติบริเวณนิวเคลียส แล้วปลดปล่อยคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าออกมาจะเรียกว่า รังสีแกมมา รังสีทั้งสองชนิดจึงมีคุณสมบัติเหมือนกัน ต่างกันที่แหล่งกำเนิด สำหรับรังสีเอ็กซ์ ยังสามารถแบ่งออกเป็น 2 ชนิดตามกระบวนการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกินจากอะตอมบริเวณชั้นโคจรรีเลกตรอน คือ

รังสีเอ็กซ์เฉพาะตัว (Characteristic X-ray) มีลักษณะเป็นรังสีเอ็กซ์ที่มีพลังงานเดียว (Monochromic) เพราะเกิดจากการลดระดับพลังงานที่แน่นอน

รังสีเอ็กซ์ต่อเนื่อง (Continuous X-ray) มีลักษณะเป็นรังสีเอ็กซ์ที่มีพลังงานต่อเนื่อง กระจายจากค่าต่ำสุดถึงค่าสูงสุด บางครั้งเรียกว่า โพลีโครมาตริก กระบวนการของการปลดปล่อยรังสีเอ็กซ์ทั้งสองชนิดมีกลไกดังนี้

- รังสีเอ็กซ์เฉพาะตัว (Characteristic X-ray) ปรากฏการณ์ของการเกิดรังสีเอ็กซ์ชนิดนี้ เกิดขึ้นเมื่ออิเล็กตรอนหรืออนุภาคที่มีประจุอื่นๆ หรือโฟตอนพลังงานสูงเคลื่อนที่เข้ามาชนกับอิเล็กตรอน ในวงโคจรชั้นในของอิเล็กตรอน เช่น ชั้น K ชั้น L แล้วถ่ายโอนพลังงานให้อิเล็กตรอนอิเล็กตรอนในชั้นโคจรที่ได้รับพลังงานเพิ่มขึ้นเกินพลังงานยึดเหนี่ยวของชั้นโคจรจะหลุดออกจากวงโคจรเกิดที่ว่างของอิเล็กตรอนในวงโคจรนั้น ทำให้อะตอมอยู่ในสภาวะที่กระตุ้นและจะลดระดับพลังงานลงสู่สภาวะปกติในช่วงเวลาอันสั้น โดยอิเล็กตรอนของวงโคจรชั้นถัดออกไปจะลดระดับพลังงานลงมาให้เท่ากับพลังงานยึดเหนี่ยวของวงโคจรชั้นใน ด้วยการปลดปล่อยพลังงานในรูปรังสีเอ็กซ์ออกไปแล้วเข้ามาแทนที่วงโคจรชั้นใน พลังงานส่วนเกินนี้จะขึ้นอยู่กับความแตกต่างของระดับพลังงานยึดเหนี่ยวเฉพาะธาตุชนิดนั้นๆ จึงมีพลังงานเฉพาะค่า ดังนั้น รังสีเอ็กซ์ชนิดนี้จึงมีชื่อเรียกว่า รังสีเอ็กซ์เฉพาะตัว (Characteristic X-ray)

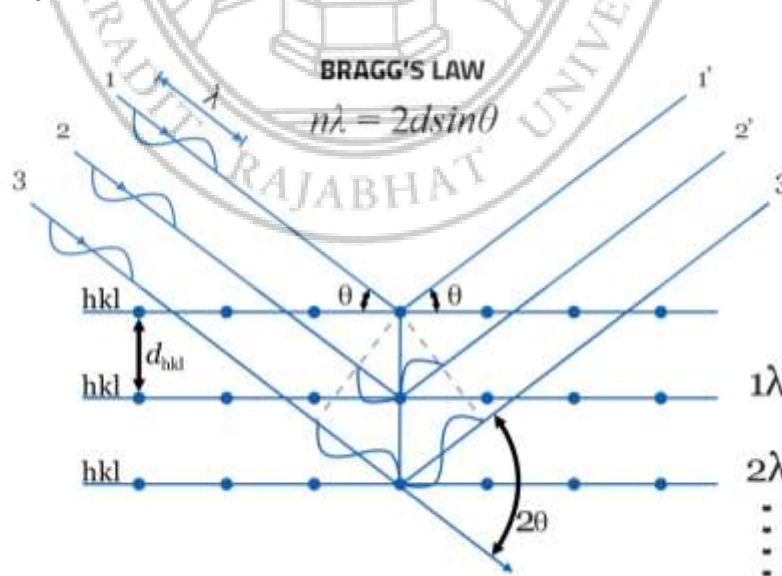
- รังสีเอ็กซ์ต่อเนื่อง (Continuous X-ray) ปรากฏการณ์ของการเกิดรังสีเอ็กซ์ต่อเนื่อง (Continuous X-ray) เกิดจากอิเล็กตรอนพลังงานสูงเคลื่อนเข้าสู่สนามคูลอมบ์ (Coulomb Field) บริเวณใกล้นิวเคลียสความหนาแน่นของสนามไฟฟ้าสถิตทำให้อิเล็กตรอนสูญเสียพลังงานอย่างรวดเร็วและปลดปล่อยรังสีเอ็กซ์ออกมา เรียกว่า Bremsstrahlung หรือ Breaking Radiation ก่อนที่อิเล็กตรอนปฐมภูมิ จะทำอันตรกิริยากับสนามไฟฟ้าบริเวณใกล้นิวเคลียสที่เกิดจากประจุของอะตอม อิเล็กตรอนจะสูญเสียพลังงานบางส่วนให้กับพื้นผิวของวัตถุในชั้นความลึกต่างๆ อันเนื่องมาจากการกระเจิงของอิเล็กตรอน ดังนั้นพลังงานของรังสีเอ็กซ์ที่เกิดขึ้นจึงมีค่าการกระจายต่อเนื่อง จากพลังงานต่ำสุดถึงสูงสุดของอิเล็กตรอนปฐมภูมิ ถ้าอิเล็กตรอนปฐมภูมิมีพลังงานสูงพอที่จะกระตุ้นให้อิเล็กตรอนในวงโคจรชั้นในของอะตอมหลุดออกได้ ก็จะเกิดรังสีเอ็กซ์เฉพาะค่าปะปนซ้อนอยู่กับสเปกตรัมของรังสีเอ็กซ์ต่อเนื่องเสมอ แสดงดังรูปที่ 2.8



รูปที่ 2.8 สเปกตรัมต่อเนื่องและสเปกตรัมเฉพาะตัวของรังสีเอ็กซ์

(<https://study.com/academy/lesson/characteristic-vs-continuous-x-rays-properties-comparison.html>)

2.5.4 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ เมื่อลำรังสีเอ็กซ์ตกกระทบผิวหน้าของผลึกโดยทำมุม θ บางส่วนของรังสีเอ็กซ์จะเกิดการกระเจิงด้วยชั้นของอะตอมที่ผิวหน้าอีกส่วนของลำรังสีเอ็กซ์จะผ่านไปยังชั้นที่ 2 ของอะตอม ซึ่งบางส่วนก็จะเกิดการกระเจิง และส่วนที่เหลือก็จะผ่านไปยังชั้น 3 ของอะตอม แสดงดังรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.9 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์จากผลึก

(<http://www.veqter.co.uk/residual-stress-measurement/x-ray-diffraction>)

รังสีที่กระเจิงออกจากอะตอมทุกทิศทาง ส่วนใหญ่ถูกหักล้างด้วยรังสีที่กระเจิงจากอะตอมอื่นๆ อย่างไรก็ตาม เมื่อรังสีเอ็กซ์ที่มีความยาวคลื่นเดี่ยวตกลงมาบนระนาบของผลึกด้วยมุมซึ่งทำให้รังสีที่กระเจิงออกมาเกิดการเสริมกันมากกว่าหักล้างกัน จะเรียกปรากฏการณ์นี้ว่า การเลี้ยวเบน (Diffraction) และรังสีเอ็กซ์จะเกิดการเลี้ยวเบน (หรือเสริมกัน) ก็ต่อเมื่อสถานะของรังสีนั้นเป็นไปตามกฎของแบรกก์ แสดงดังสมการ 2.9

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2.9)$$

เมื่อ	θ	คือ	$\frac{1}{2}$ ของมุมระหว่างทิศทางของรังสีเอ็กซ์
	λ	คือ	ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์
	d	คือ	ระยะห่างระหว่างระนาบที่ทำให้เกิดการเสริมลำรังสีกัน

ถ้าอะตอมในผลึกมีการจัดเรียงตัวเป็นระเบียบ และมีระยะห่างระหว่างอะตอมเท่า ๆ กัน ลำรังสีเอ็กซ์ที่ผ่านเข้าไปในแต่ละชั้นของอะตอมจะเกิดการเลี้ยวเบนเป็นลำขนานกัน การเลี้ยวเบนนี้มีลักษณะคล้ายกับการเลี้ยวเบนด้วยเกรตติงแบบสะท้อน (Reflection Grating) สิ่งสำคัญในการเกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ขึ้นอยู่กับสถานะ 2 ประการ คือ

1. รังสีตกกระทบ รังสีเลี้ยวเบน และเส้นตั้งฉากกับระนาบเดียวกัน
2. ระยะห่างระหว่างชั้นของอะตอม ควรมีค่าใกล้เคียงกับความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์

โดยทั่วไปผลึกของวัสดุต่างๆ ในธรรมชาติมีโครงสร้างที่แน่นอน ถ้ามองไปถึงระดับอะตอม ผลึกประกอบด้วยอะตอมและกลุ่มอะตอม ที่จัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบ มีมุมและระยะห่างระหว่างอะตอมที่แน่นอน และซ้ำกันในทุกทิศทาง ในการศึกษาโครงสร้างผลึกจะศึกษารูปแบบของโครงตาข่าย (Lattice) ที่มีรูปร่างทางเรขาคณิตแน่นอน ซึ่งอาศัยหลักความสัมพันธ์กัน ในการศึกษาผลึกจากแนวคิดของแบรกก์ได้อธิบายว่า ผลึกประกอบด้วยโครงตาข่ายที่มีการจัดเรียงตัวของอะตอมในลักษณะที่เป็นกลุ่มของระนาบที่ขนานกัน เมื่อรังสีของคลื่นตกกระทบผลึกที่กลุ่มของระนาบที่ขนานกัน แต่ละระนาบสะท้อนรังสีตกกระทบบางส่วนออกมาในลักษณะคล้ายกระจกเงา แนวรังสีสะท้อนจะพบได้เมื่อรังสีสะท้อนจากกลุ่มระนาบที่ขนานกัน แทรกสอดกันแบบเสริมดังกล่าวมาข้างต้น พลังงานรังสีเอ็กซ์ที่สะท้อนออกมาจะมีค่าเท่ากับพลังงานรังสีเอ็กซ์ที่ตกกระทบ จากแนวคิดดังกล่าวข้างต้น จึงได้การคิดค้นพัฒนาเครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ขึ้นครั้งแรกในแรกปี ค.ศ. 1984 จนกระทั่งถึงปัจจุบันมีการนำเอาคอมพิวเตอร์มาประยุกต์ใช้ในการควบคุมและประมวลผลเพื่อให้มีความรวดเร็วและถูกต้องแม่นยำมากขึ้น

ปัจจุบันมีข้อมูลมาตรฐาน คือ Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) เป็นข้อมูลที่ใช้เปรียบเทียบข้อมูลของสารตัวอย่างที่ทำการสังเคราะห์โดยนำมาเป็นข้อมูลที่ใช้ในการสรุปผลในการทดลอง และได้มีการจัดเก็บข้อมูลมาตรฐานของสารประกอบต่างๆ มากกว่า 66,000 ชนิด ทั้งในรูปแบบการ์ด (Card) และคอมแพคดิส (Compact Disk หรือ CD) ซึ่งง่ายและสะดวกในการวิเคราะห์เฟสของสารตัวอย่าง

2.5.5 ส่วนประกอบของเครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกโตมิเตอร์

1. เครื่องกำเนิดรังสีเอ็กซ์ (X-ray Generator) และหลอดรังสีเอ็กซ์ (X-ray Tube) มีหน้าที่ผลิตรังสีเอ็กซ์
2. แผ่นกรองเบต้า (β -Filter) หน้าที่กรองรังสี $K\beta$ ออกจากรังสีเอ็กซ์
3. ไทเวอร์เจนสลิต (Divergence Slit) มีหน้าที่ในการควบคุมพื้นที่ที่แสงตกกระทบตัวอย่าง และปรับความสามารถการแยกและความเข้มข้นของรังสีให้เหมาะสม
4. โซลเลอร์สลิต (Soller Slit) มีหน้าที่ควบคุมความสามารถในการแยกที่มุมต่ำ
5. รีซีฟิงสลิต (Receiving Slit) มีหน้าที่ปรับความสามารถในการแยกและความเข้มข้นของรังสีให้เหมาะสม
6. สแคตเตอร์สลิต (Scatter Slit) มีหน้าที่ลดพื้นหลัง
7. โมโนโครมิเตอร์ (Monochromator) มีหน้าที่ลดพื้นที่และกรองรังสี
8. หน่วยรับสัญญาณ มีหน้าที่รับรังสีเอ็กซ์ที่หักเหและแปลงให้เป็นสัญญาณไฟฟ้า

2.5.6 การเตรียมสารตัวอย่างสำหรับการวิเคราะห์ด้วยเครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกโตมิเตอร์

สารตัวอย่างสำหรับวิเคราะห์ด้วยเครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกโตมิเตอร์ โดยทั่วไปจะอยู่ในรูปของแข็ง สามารถบดเป็นผงละเอียดที่มีขนาดเล็กกว่า 45 ไมครอน และอัดด้วยแรงกระทำสม่ำเสมอ เท่ากันทุกทิศทาง บริเวณผิวหน้าของสารตัวอย่างจะต้องเรียบสม่ำเสมอ ตัวอย่างที่ดีจะต้องมีการเรียงตัวของผลึกอย่างอิสระ (Random Orientation)

ขั้นตอนการเตรียมสารตัวอย่าง

1. นำชิ้นตัวอย่างบดเป็นผงละเอียดด้วยครกบดอะลูมินา
2. ร่อนผงละเอียดด้วยตะแกรงขนาด 325 เมช
3. นำผงที่ได้มาอัดลงในช่องใส่สารตัวอย่าง แล้วนำไปวิเคราะห์

2.6 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) (สัมพันธ์ วงศ์นาวา, 2547; รุจีพร ประทีปเสน, 2538)

เป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนสำหรับวัตถุที่มีขนาดเล็ก เพื่อขยายให้เห็นลักษณะโครงสร้างของพื้นผิวของตัวอย่าง ให้ภาพลักษณะสามมิติ (Stereographic Image) โดยทั่วไปกล้องจุลทรรศน์ธรรมดา (Optical Microscope) มีความสามารถในการแจกแจงรายละเอียด (Resolution) 0.2 ไมโครเมตร และมีกำลังขยายสูงสุดไม่เกิน 2000 เท่า ด้วยขีดจำกัดของการมองเห็นในด้านความสามารถ ในการแจกแจงและกำลังขยายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (Electron Microscope) จึงมีเข้ามามีบทบาทสำคัญ ซึ่งมีอยู่ 2 ชนิด คือ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) มีกำลังขยายไม่สูงเท่ากับกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) (มีกำลังขยายสูงสุดประมาณ 10 นาโนเมตร) การเตรียมตัวอย่างเพื่อที่จะดูด้วยกล้อง SEM จำไม่จำเป็นที่จะต้องเตรียมตัวอย่างให้มีขนาดบางเท่ากับการดูด้วยกล้อง TEM ก็ได้ (เพราะไม่ได้ตรวจวัดจากการที่อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ทะลุผ่านตัวอย่าง) การสร้างภาพทำได้โดยการตรวจวัดอิเล็กตรอนที่สะท้อนจากพื้นผิวหน้าของตัวอย่างที่ทำการสำรวจ ดังนั้นกล้อง SEM จึงถูกนำมาใช้ในการศึกษาชั้นฐานวิทยาและ

รายละเอียดของลักษณะพื้นผิวของตัวอย่าง เช่น ลักษณะพื้นผิวด้านนอกของเนื้อเยื่อและเซลล์หน้าตัดของโลหะและวัสดุ เป็นต้น

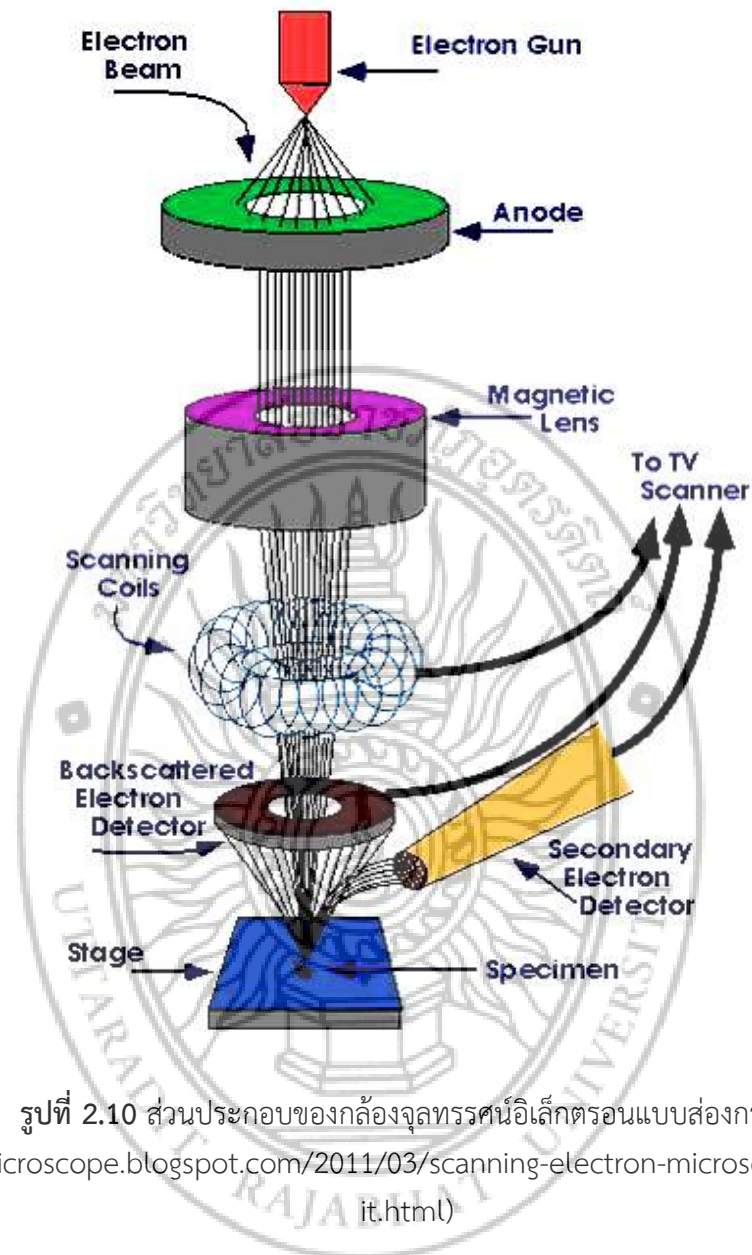
ข้อดีของกล้อง SEM เมื่อเปรียบเทียบกับกล้อง TEM คือ ภาพโครงสร้างที่เห็นจากกล้อง SEM จะเป็นภาพลักษณะสามมิติ ในขณะที่ภาพจากกล้อง TEM จะให้ภาพลักษณะสองมิติ อีกทั้งวิธีการใช้งานกล้อง SEM จะมีความรวดเร็วและใช้งานง่ายกว่ากล้อง TEM มาก

2.6.1 หลักการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด โครงสร้างพื้นฐานและองค์ประกอบ ที่ทำให้เกิดการมองเห็นของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด จะคล้ายกับกล้องจุลทรรศน์ธรรมดาแบบสเตอริโอ (Stereo Microscope) แต่กลไกการทำงานจะแตกต่างกัน กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ประกอบด้วย แหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนซึ่งทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอนเพื่อป้อนให้กับระบบ โดยกลุ่มอิเล็กตรอนที่ได้จากแหล่งกำเนิดจะถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้า จากนั้นกลุ่มอิเล็กตรอนจะผ่านเลนส์รวบรวมรังสี (Condenser Lens) เพื่อทำให้กลุ่มอิเล็กตรอนกลายเป็นลำอิเล็กตรอน ซึ่งสามารถปรับให้ขนาดของลำอิเล็กตรอนใหญ่หรือเล็กได้ตามต้องการ หากต้องการรูปที่มีความคมชัดจะปรับให้ลำอิเล็กตรอนมีขนาดเล็ก หลังจากนั้นลำอิเล็กตรอนจะถูกปรับระยะโฟกัสโดยเลนส์ใกล้วัตถุ (Objective Lens) ลงไปบนผิวชิ้นงานที่ต้องการศึกษา หลังจากลำอิเล็กตรอนถูกกราดลงบนชิ้นงานจะทำให้เกิดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary Electron) ขึ้น ซึ่งสัญญาณอิเล็กตรอนทุติยภูมินี้จะถูกบันทึกและแปลงเป็นสัญญาณอิเล็กตรอนิกส์ และถูกนำไปสร้างเป็นภาพบนจอโทรทัศน์ต่อไป และสามารถบันทึกภาพจากหน้าจอตีพิมพ์ได้เลย

2.6.2 ส่วนประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

1. แหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน
2. อิเล็กโตรแมกเนติกเลนส์ หรือขดลวดที่ทำหน้าที่ควบคุมการส่องกราด
3. ปุ่มสัญญาณ และระบบควบคุมความดัน
4. ช่องใส่สารตัวอย่าง
5. ตัวตรวจวัดสัญญาณอิเล็กตรอน
6. อุปกรณ์สร้างภาพ

ส่วนประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด แสดงดังรูปที่ 2.10



รูปที่ 2.10 ส่วนประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

(<http://emicroscope.blogspot.com/2011/03/scanning-electron-microscope-sem-how-it.html>)

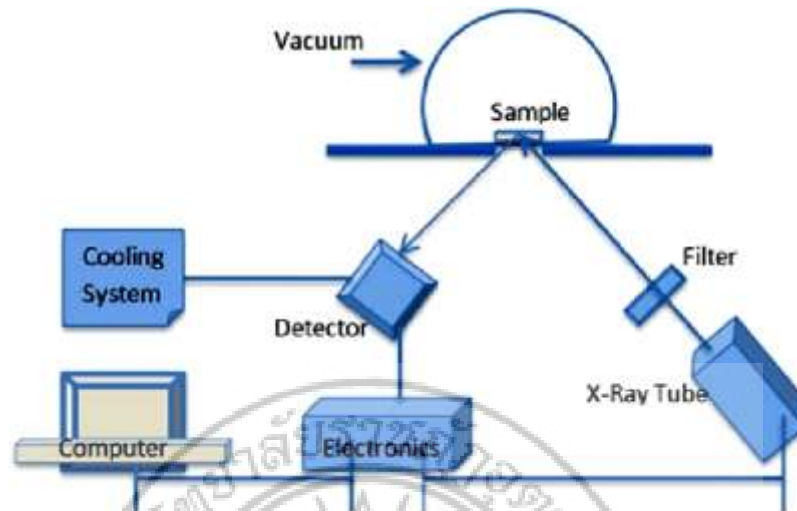
2.6.3 การเตรียมสารตัวอย่างสำหรับการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ตัวอย่างที่จะนำมาศึกษาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด จะต้องอยู่ในรูปที่ปราศจากน้ำหรือความชื้นใด ๆ และมีสภาพผิวที่นำไฟฟ้า ยกเว้นกรณีใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิดความดันสุญญากาศต่ำ ในการเตรียมสารตัวอย่างขึ้นอยู่กับวัตถุประสงค์ของการศึกษาตัวอย่างแต่ละชนิด ทางด้านวัสดุไม่ยุ่งยากเหมือนทางชีววิทยา โดยการนำตัวอย่างติดบนสตั๊ปโดยใช้เทปกาวสองหน้าหรือกาวตามความเหมาะสม แล้วนำไปฉายผิวด้วยทองเพื่อให้เกิดการนำไฟฟ้า ถ้าตัวอย่างมีขนาดใหญ่ ต้องตัดให้มีขนาดเล็กและต้องคำนึงถึงความสูงของตัวอย่างด้วย เพื่อป้องกันตัวอย่างไปชนกับอุปกรณ์วัดสัญญาณอิเล็กตรอน ตัวอย่างที่มีสมบัตินำไฟฟ้าอยู่แล้วให้ติดตัวอย่างด้วยกาวโลหะ (Conductive Paint) เช่น เทปกาวเงิน หรือ เทปกาวคาร์บอน สามารถนำไปส่อง

ดูได้เลยโดยไม่ต้องฉาบด้วยผิวคาร์บอนแทนการฉาบด้วยทอง เพราะคาร์บอน (C) เป็นธาตุเบา ซึ่งการวัดการกระจายพลังงานทางสเปกโทรสโกปี ไม่สามารถวิเคราะห์ได้

2.7 เครื่องวัดการกระจายพลังงาน สเปกโทรมิเตอร์ (Energy dispersive X-ray Spectrometer, EDS) (สัมพันธ วงศ์นาวา, 2547; รุจิพร ประทีปเสน, 2538)

เครื่องวัดการกระจายพลังงาน สเปกโทรมิเตอร์ (Energy Dispersive X-ray Spectrometer, EDS) เป็นเครื่องมือที่ใช้วัดในการศึกษาปริมาณของธาตุที่มีอยู่ในสารตัวอย่างที่ต้องการศึกษาโดยได้ยั้งรังสีเอ็กซ์ที่เรียกว่า ลำรังสีเอ็กซ์ปฐมภูมิ (Primary X-ray) ที่ได้จากหลอดรังสีเอ็กซ์ (X-ray Tube) แล้วยิงตรงไปที่สารตัวอย่างรังสีเอ็กซ์ปฐมภูมินี้จะทะลุผ่านเข้าไปในอะตอมจึงเป็นสาเหตุให้อิเล็กตรอนวงในของอะตอมนั้นหลุดออกจากอะตอม ดังนั้นจึงทำให้อิเล็กตรอนวงนอกที่มีระดับพลังงานที่สูงกว่าเข้าไปแทนที่ในระดับพลังงานที่ต่ำกว่า พร้อมทั้งปล่อยพลังงานส่วนเกินมาในรูปรังสีเอ็กซ์ทุติยภูมิ (Secondary X-ray) ธาตุแต่ละธาตุจะปล่อยรังสีเอ็กซ์ทุติยภูมิออกมา มีระดับพลังงานที่มีลักษณะเฉพาะตัวที่มาจากธาตุอื่น จึงอาศัยหลักการนี้ในการวิเคราะห์เชิงปริมาณและเชิงคุณภาพของธาตุแต่ละชนิดในตัวอย่างได้ และการจับสัญญาณรังสีเอ็กซ์เฉพาะธาตุ จะใช้การวัดการกระจายพลังงาน สเปกโทรมิเตอร์ เป็นตัวจับสัญญาณในการใช้งานของเครื่องวัดการกระจายพลังงาน สเปกโทรมิเตอร์ เป็นเครื่องมือที่ใช้หลังการถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ซึ่งมีหลักการทำงานของเครื่องวัดการกระจายพลังงาน สเปกโทรมิเตอร์

2.7.1 หลักการทำงานของเครื่องวัดการกระจายพลังงาน สเปกโทรมิเตอร์ ในระบบการวิเคราะห์ธาตุด้วยรังสีเอ็กซ์ โดยการวัดการกระจายพลังงาน ทางสเปกโทรเมทรี (Energy Dispersive X-ray Spectrometry, EDS) หัววัดรังสีที่นิยมใช้ในปัจจุบันคือ หัววัดรังสีแบบ Si(Li) ซึ่งเหมาะสำหรับการวัดรังสีเอ็กซ์เฉพาะตัวที่มีพลังงานในช่วง 1 ถึง 30 กิโลอิเล็กตรอนโวลต์ หรือหัววัดชนิดเจอร์มาเนียมความบริสุทธิ์สูง (High Purity Germanium, HPGe) ซึ่งสามารถวัดรังสีเอ็กซ์เฉพาะตัวได้ช่วงกว้าง คือ 3 ถึง 200 กิโลอิเล็กตรอนโวลต์ อย่างไรก็ตาม แม้ว่าหัววัดชนิดเจอร์มาเนียมความบริสุทธิ์สูง จะสามารถวัดรังสีเอ็กซ์เฉพาะตัวได้ช่วงกว้างกว่า แต่ในการวิเคราะห์ธาตุเบาหัววัดชนิด Si(Li) ซึ่งสามารถวัดได้ในย่านพลังงานต่ำ 1 กิโลอิเล็กตรอนโวลต์ ก็ยังมีความจำเป็นอยู่มาก ทั้งนี้หัววัดรังสีเอ็กซ์ทั้ง 2 แบบ จะเปลี่ยนพลังงานของรังสีให้เป็นสัญญาณไฟฟ้าในรูปของศักย์ไฟฟ้า โดยขนาดของสัญญาณไฟฟ้าที่ทางออกของหัววัด จะเป็นปริมาณโดยตรงกับพลังงานของรังสีเอ็กซ์ที่ตกกระทบหัววัด จากนั้นวงจรขยายแบบช่องเดียวหรือหลายช่องจะเก็บสัญญาณไฟฟ้าจากหัวในหน่วยความจำที่อยู่ภายในเครื่อง และแสดงผลวิเคราะห์บนจอภาพ ในรูปของสเปกตรัม พร้อมทั้งผลการวิเคราะห์เชิงปริมาณและคุณภาพ โดยโปรแกรมสำเร็จรูปที่มีอยู่ซึ่งมีความซับซ้อนแตกต่างกันไปในแต่ละกลุ่มผู้ผลิต แสดงดังรูปที่ 2.11



รูปที่ 2.11 หลักการทำงานของเครื่องวัดการกระจายพลังงาน สเปกโทรมิเตอร์
(https://www.researchgate.net/figure/Schematic-of-a-typical-energy-dispersive-X-ray-fluorescence-EDXRF-Spectrometer_fig1_317042379)

การวิเคราะห์ธาตุโดยวิธีการกระจายพลังงาน สเปกโทรมิเตอร์ มี 2 วิธี คือ

- การวิเคราะห์แบบเฉพาะจุด (Point Analysis) เป็นการวิเคราะห์ที่จุดเดียวตลอดเวลา การวิเคราะห์ มีรังสีในการวิเคราะห์ประมาณ 1 ไมโครเมตร และลึกประมาณ 1 ไมโครเมตร จากผิวตัวอย่าง ใช้เวลาจุดละ 120 วินาที
- การวิเคราะห์แบบบริเวณ (Region Analysis) เป็นการกราดลำอเล็กตรอนลงบนผิวตัวอย่างในพื้นที่ที่ได้กำหนดไว้มีความลึกประมาณ 1 ไมโครเมตร จากผิวตัวอย่าง ใช้เวลาพื้นที่ละ 120 วินาที

2.7.2 การเตรียมตัวอย่างสำหรับการวิเคราะห์ โดยเครื่องการกระจายพลังงาน สเปกโทรมิเตอร์

การเตรียมตัวอย่างทำเช่นเดียวกับการวิเคราะห์โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด เมื่อทำการวิเคราะห์ตามหลักการในข้อ 2.6.3 แล้ว จึงทำการเลือกตำแหน่งที่ต้องการวิเคราะห์ว่าตำแหน่งนั้นประกอบไปด้วยธาตุชนิดบ้าง

2.8 เครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (Fourier Transform Infrared Spectrometer, FTIR) (สเปกตรัมของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า, ออนไลน์; FTIR, Online)

เครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์เป็นเทคนิคทางสเปกโทรสโคปีชนิดหนึ่ง โดยทั่วไปเครื่องมือทางสเปกโทรสโคปีนั้นมักจะใช้หลักการกระจายแสง (Dispersion) ของสเปกตรัมการแผ่รังสีแม่เหล็กไฟฟ้าในช่วงที่สนใจเป็นตัวกำหนด เช่น ในช่วงของอินฟราเรดที่มีประสิทธิภาพในการจำแนกประเภทของสารอินทรีย์ สารอนินทรีย์ และพันธะเคมีในโมเลกุล รวมถึงสามารถบอกถึงปริมาณองค์ประกอบที่มีอยู่ในโมเลกุลของสารผสมตัวอย่างที่ไม่ทราบชนิด

2.8.1 หลักการทำงานของเครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ เทคนิค FTIR นี้มีความไว ใช้ระยะเวลาในการตรวจสอบน้อยกว่าเทคนิคอื่น ๆ รังสีอินฟราเรดเป็นช่วงหนึ่งของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความยาวคลื่นในช่วง 0.783–1000 ไมโครเมตร หรือเลขคลื่น (Wavenumber) ในช่วง $12800\text{--}10\text{ cm}^{-1}$ โดยเลขคลื่น (cm^{-1}) = $1/\text{wavelength (cm)}$ โดยในช่วงของรังสีอินฟราเรดจะแบ่งเป็น 3 ช่วง ได้แก่

- อินฟราเรดใกล้ (Near Infrared) ช่วงเลขคลื่น $12800\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$
- อินฟราเรดกลาง (Middle Infrared) ช่วงเลขคลื่น $4000\text{--}200\text{ cm}^{-1}$
- อินฟราเรดไกล (Far Infrared) ช่วงเลขคลื่น $200\text{--}10\text{ cm}^{-1}$

ช่วงของอินฟราเรดที่มีประโยชน์ในการวิเคราะห์ทางเคมี ได้แก่ ช่วงของอินฟราเรดกลาง (Middle Infrared) ซึ่งมีประโยชน์ในการให้ข้อมูลด้านโครงสร้างโมเลกุล โดยรังสีอินฟราเรดจะมีพลังงานต่ำกว่ารังสียูวี เมื่อโมเลกุลของสารดูดกลืนรังสีอินฟราเรดจะทำให้โมเลกุลเกิดการสั่นและการหมุนของพันธะ โมเลกุลจะดูดกลืนรังสีอินฟราเรดที่มีความยาวคลื่นเดียวกันกับความถี่ในการสั่นของโมเลกุลของสารนั้น ดังนั้นสารอินทรีย์แต่ละชนิดจะมีความถี่ในการสั่นจำเพาะที่แตกต่างกันไปทำให้สามารถนำเทคนิคนี้มาใช้ในการวิเคราะห์โครงสร้าง และชนิดของสารอินทรีย์แต่ละชนิดได้คุณสมบัตินี้เรียกว่า ฟิงเกอร์ปรี้นท์ (Fingerprint) นำมาใช้ประโยชน์ในการวิเคราะห์ด้านคุณภาพ เช่น การวิเคราะห์ชนิดของหมู่ฟังก์ชัน (Functional Group) ของสารอินทรีย์แล้วก็ยังสามารถนำมาใช้ในการวิเคราะห์เชิงปริมาณได้อีกด้วย โดยอาศัยหลักการวิเคราะห์ตามกฎของเบียร์และแลมเบิร์ต (Beer-Lambert's Law) ซึ่งปริมาณความเข้มข้นของสารตัวอย่างในสารละลายจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับค่าการดูดกลืน (Absorbance) แสงของสารละลายนั้น โดยเทคนิคนี้สามารถวิเคราะห์ได้ทั้งตัวอย่างที่เป็นของแข็ง ของเหลวและก๊าซ อีกทั้งเป็นเทคนิคที่สามารถวิเคราะห์ได้อย่างรวดเร็ว มีความแม่นยำสูง เทคนิคนี้จึงเป็นที่นิยมใช้ในการวิเคราะห์อย่างแพร่หลายในปัจจุบัน เช่น การวิเคราะห์ด้านพอลิเมอร์ และปิโตรเคมี

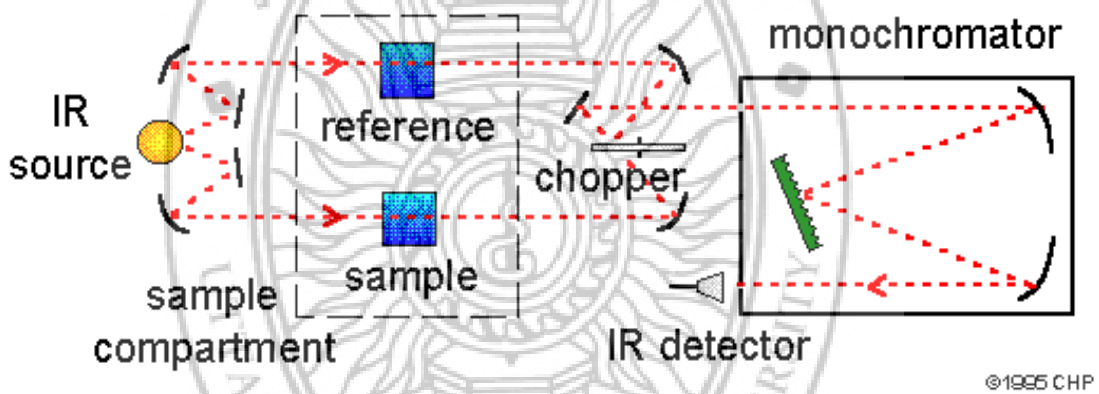
2.8.2 ส่วนประกอบของเครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์

1. แหล่งกำเนิดแสง (Source) จะถูกให้ความร้อนจนมีอุณหภูมิสูงประมาณ $1500\text{--}2000$ เคลวิน และจะปลดปล่อยแสงที่มีความถี่ในช่วงอินฟราเรดออกมา

2. อินเตอร์เฟอโรมิเตอร์ สัญญาณแสงที่ผ่านออกมาในรูปสัญญาณที่เรียกว่า อินเตอร์เฟอโรแกรม (Interferogram) ซึ่งต้องแปลงสัญญาณนี้เป็นให้เป็นสเปกตรัมอีกครั้ง โดยใช้การคำนวณด้วยฟูเรียร์ทรานสฟอร์มที่ใช้คอมพิวเตอร์ช่วยในการคำนวณซึ่งจะดีกว่าการใช้ไมโครเมตรที่จะแยกลำแสง เป็นลำแสงความยาวคลื่นเดียว ทำให้แสงแต่ละความยาวคลื่นถูกตรวจวัดในเวลาที่แตกต่างกัน แต่อินเตอร์เฟอโรมิเตอร์สามารถวิเคราะห์ได้อย่างรวดเร็วเนื่องจากสามารถตรวจวัดพลังงานของทุกความยาวคลื่นแสงได้ในเวลาเดียวกัน

3. ตัวอย่าง (Sample) ที่จะนำมาวิเคราะห์ได้ทั้งที่เป็นของแข็ง ของเหลวและก๊าซ โดยมีวิธีการเตรียมตัวอย่างในการวัดตัวอย่างแบบต่างๆ เช่น การใช้โพแทสเซียมโบรไมด์ (KBr Pellet) สำหรับตัวอย่างของแข็ง หรือการใช้ลิควิดเซลล์ (Liquid Cell) สำหรับตัวอย่างของเหลว หรือก๊าซ เซลล์ (Gas Cell) สำหรับตัวอย่างที่เป็นก๊าซ เป็นต้น

4. เครื่องตรวจจับ (Detector) ทำหน้าที่ตรวจวัดพลังงานแสงที่ผ่านออกมาจากตัวอย่าง โดยที่เครื่องตรวจจับไพโรอิเล็กทริก (Pyroelectric Detectors) จะแปลงสัญญาณแสงอินฟราเรดเป็นค่าทางไฟฟ้าให้ค่าความไว (Sensitivity) สูง คือ ดิวเทอร์เรทเตด (Deuterated) ไตรไกลซีน (Triglycine) และซัลเฟต (Sulfate) สามารถตรวจวัดได้ช่วง $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ และสามารถใช้กับการตรวจวัดแสงที่มีความเข้มสูงได้ดี และสามารถวัดได้ที่อุณหภูมิห้องปกติ จึงเป็นที่นิยมใช้กันทั่วไป สำหรับ FTIR ส่วนเครื่องตรวจจับเซมิคอนดักเตอร์ (Semiconductor Detector) ได้แก่ เมอร์คิวรี (Mercury) แคดเมียม (Cadmium) เทลลูเรียม (Tellurium) เครื่องตรวจจับสามารถตรวจวัดได้ในช่วง $650\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ มีข้อดีคือให้ความไวสูงกว่าแบบดิวเทอร์เรทเตด (Deuterated) ไตรไกลซีน (Triglycine) และซัลเฟต (Sulfate) แต่มีข้อจำกัดคือจะใช้ได้ที่อุณหภูมิต่ำๆ ดังนั้น ก่อนการใช้งานต้องหล่อเย็นด้วยไนโตรเจนเหลวทำให้สิ้นเปลือง โดยมากจะนิยมใช้เป็นเครื่องตรวจจับของ FT-IR Microscope ส่วนประกอบของเครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ แสดงดังรูปที่ 2.12



รูปที่ 2.12 หลักการทำงานของเครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์

(https://www.chemicool.com/definition/fourier_transform_infrared_spectrometer_ftir.html)

ข้อดีของเครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์คือ ช่วยในการวิเคราะห์หรือการวัดสเปกตรัมของสารตัวอย่างทำได้เร็วกว่าเครื่องอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ธรรมดาหลายเท่า เพราะสามารถวัดที่ความถี่ต่าง ๆ ได้อย่างต่อเนื่อง (Sequentially) เรียกว่า Fellgetts Advantage แต่เครื่องธรรมดาจะเป็นการวัดทีละความถี่สามารถใช้ Circular Entrance Aperture แทน Entrance Slit ทำให้ได้กำลังแสงสูงขึ้นเรียกว่า Jacquinot's Advantage ช่วยให้การแยกและความถูกต้องดีขึ้นเรียกว่า Conne's Advantage ประการสุดท้ายช่วยทำให้การวิเคราะห์ง่าย และสะดวกขึ้นด้วยการใช้คอมพิวเตอร์ควบคุมการทำงาน ข้อเสียของเครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ คือเป็นเครื่องที่มีราคาแพง ต้องเสียค่าบำรุงรักษาสูงและต้องอยู่ในห้องที่ควบคุมความชื้นตลอดเวลา

2.9 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

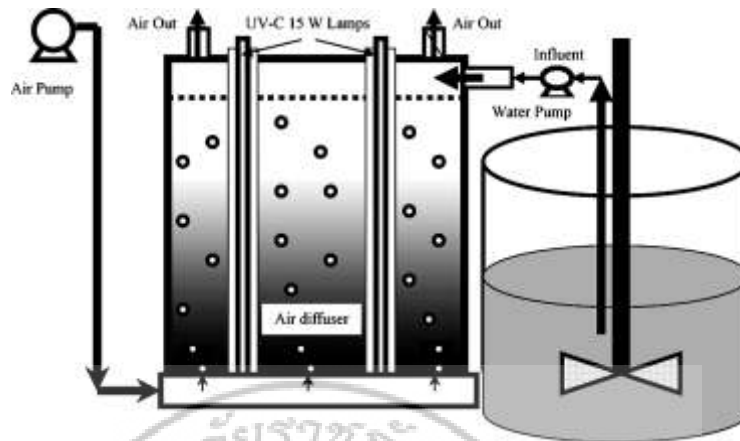
A. Phuruangrat และคณะ (Phuruangrat, et al., 2016) ทำการสังเคราะห์ซีเรียมวานาเดตโดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ใช้แอมโมเนียวานาเดต (NH_4VO_3) และซีเรียมไนเตรท ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$) เป็นสารตั้งต้น และศึกษาผลของการเติมโพลีเอทิลีนไกลคอล (PEG) เป็นตัวช่วยในการสังเคราะห์ พบว่าสามารถสังเคราะห์เตตระโกบอลซีเรียมวานาเดตรูปร่างแบบแท่งขนาดนาโนที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ในเวลา 24 ชั่วโมง ผลของโพลีเอทิลีนไกลคอลที่เติมลงไปจะช่วยให้ความเป็นผลึกของซีเรียมวานาเดตเพิ่มมากขึ้น

L. Chen (Chen, et al., 2006) ทำการสังเคราะห์ซีเรียมวานาเดตโดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล และตรวจลักษณะโดยใช้เทคนิคเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชัน (XRD) เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องผ่าน (TEM) ทั้งนี้ได้ศึกษาช่วง pH ที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ปรากฏว่า pH ที่เหมาะสมได้แก่ช่วง $\text{pH} \leq 12.0$ โดย pH ของการสังเคราะห์มีผลต่อรูปร่างและขนาดอนุภาค กล่าวคือ pH 9 – 10 จะได้อนุภาคนาโนแบบไม่เป็นรูปร่างและแบบแท่งตามลำดับ ส่วน pH มากกว่า 12 จะได้สาร $\text{CeVO}_4\text{-CeO}_2$ แทน

L. Fengzhen และคณะ (Fengzhen, et al., 2011) ทำการสังเคราะห์ซีเรียมวานาเดตโดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล และตรวจลักษณะโดยใช้เทคนิคเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชัน (XRD) เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด (SEM) และเทคนิคการกระจายพลังงานของธาตุ (EDS) ทั้งนี้ได้ศึกษาผลอุณหภูมิ ความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ ปรากฏว่าที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส จะสังเคราะห์ได้ซีเรียมวานาเดตที่มีความเป็นผลึกสูง ไม่มีสารปนเปื้อนอื่นๆ ขนาดอนุภาคเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิที่ใช้ ส่วนผลของความเข้มข้นสารตั้งต้นปรากฏว่าที่ 0.6 โมลต่อลิตร จะได้ซีเรียมวานาเดตที่มีความเป็นผลึกสูงสุดโดยความเป็นผลึกจะเพิ่มตามความเข้มข้น

N. Daneshvar และคณะ (Daneshvar, et al., 2007) ทำการศึกษาปฏิกิริยาโฟโตแคทาไลติกส์ในการสลายสารกำจัดแมลงไดอะไซโนนภายใต้การฉายแสงยูวีซี (UV-C light) โดยใช้ซิงค์ออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ในการศึกษาได้ทำการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งซิงค์ออกไซด์ (ZnO) ผลของจำนวนตัวเร่ง ผลของความเข้มข้นเริ่มต้นของไดอะไซโนน ผลของความเป็นกรด-ด่าง และทำการทดสอบกับแหล่งน้ำธรรมชาติที่มีการปนเปื้อนของไดอะไซโนนจริงๆ นอกจากนี้ยังได้ศึกษาอัตราการเกิดปฏิกิริยาพบว่า การสลายสารกำจัดแมลงไดอะไซโนนด้วยปฏิกิริยาโฟโตแคทาไลติกส์โดยใช้ซิงค์ออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้การฉายแสงยูวีซี มีการสลายตัวด้วยปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง (First-order kinetics) ประสิทธิภาพสูงสุดในการสลายไดอะไซโนนอยู่ที่ ความเข้มข้นเริ่มต้นของไดอะไซโนนเท่ากับ 16 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาณตัวเร่ง 150 มิลลิกรัมต่อลิตร ด้วยอัตรา 0.027 ต่อ นาที

N. M. Mahmoodi และคณะ (Mahmoodi, et al., 2007) ทำการศึกษาปฏิกิริยาโฟโตแคทาไลติกส์ ในการสลายสารปนเปื้อนทางการเกษตรคือสารไดอะไซโนนและอิมิดาโคลพริด (Diazinon and Imidacloprid) โดยใช้ไททาเนียมไดออกไซด์เป็นตัวเร่ง ภายใต้การฉายแสงยูวีซี (UV-C light) โดยระบบการทำปฏิกิริยาแสดงดังรูปที่ 2.13



รูปที่ 2.13 ระบบการทำปฏิกิริยาโฟโตแคทาไลติกส์ (Mahmoodi, et al., 2007)



บทที่ 3 การทดลอง

3.1 สถานที่ทำการทดลอง เครื่องมือ อุปกรณ์และสารเคมี

3.1.1 สถานที่ทำการทดลอง คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏอุตรดิตถ์

3.1.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ เครื่องมือและอุปกรณ์ แสดงดังตารางที่ 3.1

3.1.3 สารเคมี สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง แสดงดังตารางที่ 3.2 ตามลำดับ

ตารางที่ 3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์

	เครื่องมือและอุปกรณ์	บริษัทผู้ผลิต/รุ่น	ประเทศ
1.	เครื่องยูวีวิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (UV-Vis)	PGInstrument/T90+	England
2.	เครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกโตมิเตอร์ (XRD)	JEOL/JDX-3530	Japan
3.	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)	JEOL/JSM-5410LV	Japan
4.	เครื่องวัดการกระจายพลังงาน สเปกโตรมิเตอร์ (EDS)	Oxford/ IncaPentaFETx3	England
5.	เครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (FTIR)	PerkinElmer/ SpectrumRX I	England
8.	เครื่องเคลือบทองด้วยสุญญากาศ (Fine Coater)	JEOL/ JFC 1200	Japan
9.	เครื่องชั่งชนิด 4 ตำแหน่ง (Analytical Balance)	Mettler Toledo AB304-5I	Switzerland
10.	ตู้อบ (Hotair oven)	Thai Polymedic/ Gallenkamp	Thailand
11.	เครื่องอัลตราโซนิค (Ultrasonic)	Labquid/ 136H	England
12.	โกร่งบด (Agate Motar)	-	-

ตารางที่ 3.2 สารเคมี

ชื่อสารเคมี	เกรด/ความบริสุทธิ์	บริษัทผู้ผลิต	ประเทศ
1. Acetic acid (CH ₃ COOH)	99.7 % v/v	Merck	Germany
2. Acetonitrile (CH ₃ CN)	99.9 % v/v	Merck	Germany
3. Ammonium vanadate (NH ₄ VO ₃)	99.5 % w/v	Ajax	Australia
4. Ammonium hydroxide (NH ₄ OH)	99.0 % w/v	Ajax	Australia
5. Cerium nitrate (Bi(NO ₃) ₃ .5H ₂ O)	98.0% v/v	Fluka	England
10. Diazinon (C ₆ H ₁₂ N ₂ O ₃ S)	99.8 % v/v	Merck	Germany
6. Dichloromethane (CH ₂ Cl ₂)	99.5 % w/v	Ajax	Australia
7. Ethanol (C ₂ H ₅ OH)	99.8 % v/v	Merck	Germany
8. Hydrochloric acid (HCl)	98.0% v/v	Fluka	England
9. Methanol (CH ₃ OH)	99.9 % v/v	Merck	Thailand
11. Nitric acid (HNO ₃)	65.0% v/v	Merck	Germany
12. O-Phthalaldehyde (C ₆ H ₄ (CHO) ₂)	99.0 % w/v	Ajax	Australia
13. Sodium hydroxide (NaOH)	99.0 % w/v	Ajax	Australia
14. Sodium sulfate (Na ₂ SO ₄)	98.0% v/v	Fluka	England
15. Sodium tetraborate (Na ₂ B ₄ O ₇)	99.8 % v/v	Merck	Germany

3.2 การเตรียมสารเคมี

3.2.1 สารละลายมาตรฐานกรดซัลฟิวริก (Sulfuric standard solution)

1) คำนวณความเข้มข้นสารละลายมาตรฐานกรดซัลฟิวริก

1.1) คำนวณความเข้มข้นเป็นโมลาร์ของกรดซัลฟิวริกจากข้างขวดโดยใช้สมการ

$$M = 10\%D/M_w \quad (3.1)$$

กำหนดให้

M = ความเข้มข้นเป็นโมลาร์ของกรดซัลฟิวริก

% = ความเข้มข้นเป็นเปอร์เซ็นต์ของกรดซัลฟิวริก

D = ความหนาแน่นของกรดซัลฟิวริก (กรัมต่อมิลลิลิตร)

M_w = น้ำหนักโมเลกุลของกรดซัลฟิวริก (กรัมต่อโมล)

1.2) คำนวนปริมาตรของกรดที่จะใช้โดยใช้สมการ

$$C_1V_1 = C_2V_2 \quad (3.2)$$

กำหนดให้ C_1 = ความเข้มข้นเริ่มต้น (โมลต่อลิตร)
 C_2 = ความเข้มข้นสุดท้าย (โมลต่อลิตร)
 V_1 = ปริมาตรเริ่มต้น (มิลลิลิตร)
 V_2 = ปริมาตรสุดท้าย (มิลลิลิตร)

3.2.2 การเตรียมสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (NH_4OH) 0.25 โมลาร์

1) ปิเปต แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ ปริมาตร 13.28 มิลลิลิตร ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 100 มิลลิลิตร

2) ปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่น จนถึงขีดวัดปริมาตรซัลฟิวริก

3.2.3 การเตรียมสารละลายกรดไนตริก (HNO_3) ความเข้มข้น 3.0 โมลาร์

1) ปิเปตกรดไนตริกปริมาตร 20.78 มิลลิลิตร ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 100 มิลลิลิตร

2) ปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่น จนถึงขีดวัดปริมาตร

3.2.4 การเตรียมสารละลายมาตรฐานไดอะโซไนออน ความเข้มข้น 100 พีพีเอ็ม

1) ชั่งไดอะโซไนออน 0.1 กรัม ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 1000 มิลลิลิตร

2) ปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่น จนถึงขีดวัดปริมาตร

3.3 การเตรียมผงซีเรียมวานาเดต โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล

1. เตรียมสารละลายซีเรียมไนเตรท ความเข้มข้น 0.05 โมลาร์ ที่ละลายในกรดไนตริก เข้มข้น 4.0 โมลาร์ ปริมาตร 80 มิลลิลิตร แล้วปรับปริมาตรเป็น 100 มิลลิลิตร ด้วยกรดอะซิติกเข้มข้น 0.1 โมลาร์ และสารละลายแอมโมเนียมวานาเดต ความเข้มข้น 0.05 โมลาร์ที่ละลายด้วยแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 4.0 โมลาร์ ปริมาตร 80 มิลลิลิตร แล้วปรับปริมาตรเป็น 100 มิลลิลิตร ด้วยกรดอะซิติกเข้มข้น 0.1 โมลาร์

2. ค่อยๆ หยดสารละลายแอมโมเนียมวานาเดต ลงในสารละลายซีเรียมไนเตรท พร้อมทั้งคนตลอดเวลา เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

3. นำสารละลายผสมที่ได้ใส่ในชุดอุปกรณ์ไฮโดรเทอร์มอล แล้วนำไปให้ความร้อนและอุณหภูมิต่างตาราง 7

4. อบตะกอนที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

ตารางที่ 3.3 สภาวะที่ใช้ในการเตรียมซีเรียมวานาเดต โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล

ตัวอย่างที่	ความร้อน (°C)	เวลา (ชม.)
1	180	4
2	180	6
3	180	8

3.4 การศึกษาสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของซีเรียมวานาเดต

3.4.1 การตรวจสอบลักษณะโครงสร้างโดยเครื่องเอ็กซ์เรย์ ดิฟแฟรกโตมิเตอร์ (XRD)

- 1) นำตัวอย่างมาบดให้ละเอียด
- 2) อัดในช่องกลางของแผ่นยัดสารตัวอย่าง เคลือบผิวหน้าด้านบนของสารให้เรียบ
- 3) นำเข้าเครื่อง XRD เพื่อนำไปวิเคราะห์หาโครงสร้างของสาร
- 4) นำข้อมูลที่ได้ไปเปรียบเทียบกับข้อมูลในแฟ้ม JCPDS

3.4.2 การตรวจสอบลักษณะสัณฐานวิทยาโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

- 1) นำตัวอย่างไปทำให้เป็นสารแขวนลอย โดยนำไปกระจายตัวในตัวทำละลายเอทานอลบริสุทธิ์
- 2) นำไปเขย่าในเครื่องอัลตราโซนิค ประมาณ 5-30 นาที
- 3) นำตะกอนที่แขวนลอยในสารละลายดังกล่าว หยดใส่สตั๊ปที่ติดด้วยเทปทองแดงแล้วปล่อยให้แห้งและนำสตั๊ปไปเคลือบด้วยทอง โดยเครื่องเคลือบทอง (Fine Coater) ด้วยกระแสไฟฟ้า 15 มิลลิแอมแปร์ นาน 150 วินาที
- 4) นำไปวิเคราะห์หาลักษณะทางสัณฐานวิทยา โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

3.4.3 การวิเคราะห์ธาตุที่เป็นองค์ประกอบโดยเครื่องวัดการกระจายพลังงานทางสเปกโตรมิเตอร์ (EDS)

- 1) นำตัวอย่างไปทำให้เป็นสารแขวนลอย โดยนำไปกระจายตัวในตัวทำละลายเอทานอลบริสุทธิ์
- 2) นำไปเขย่าในเครื่องอัลตราโซนิค ประมาณ 5-30 นาที
- 3) นำตะกอนที่แขวนลอยในสารละลายดังกล่าว หยดใส่สตั๊ปที่ติดด้วยเทปทองแดงแล้วปล่อยให้แห้งและนำสตั๊ปไปเคลือบด้วยทอง โดยเครื่องเคลือบทอง (Fine Coater) ด้วยกระแสไฟฟ้า 15 มิลลิแอมแปร์ นาน 150 วินาที
- 4) นำไปวิเคราะห์หาธาตุที่เป็นองค์ประกอบ ด้วยเครื่องวัดการกระจายพลังงานทางสเปกโตรมิเตอร์

3.4.4 เทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรด สเปกโทรสโคปี

- 1) นำผงตัวอย่างมาทำการบดให้ละเอียด

2) ชั่งตัวอย่างที่เตรียมได้หนัก 0.001 กรัม และโพแทสเซียมโบรไมด์หนัก 0.01 กรัม ลงไปในโถรงบด ทำการบดสารให้เข้ากัน

3) นำไปอัดด้วยความดัน 1500–2000 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว ให้กลายเป็นแผ่นบาง (KBr Pellet) นำแผ่นบางวางลงบนแผ่น (Pellet) เอาสก๊อตเทปปิดเพื่อยึดสารตัวอย่างไว้กับช่องใส่ตัวอย่าง (Sample Holder)

4) นำไปวิเคราะห์ตรวจสอบหมู่ฟังก์ชัน โดยฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรด สเปกโทรมิเตอร์

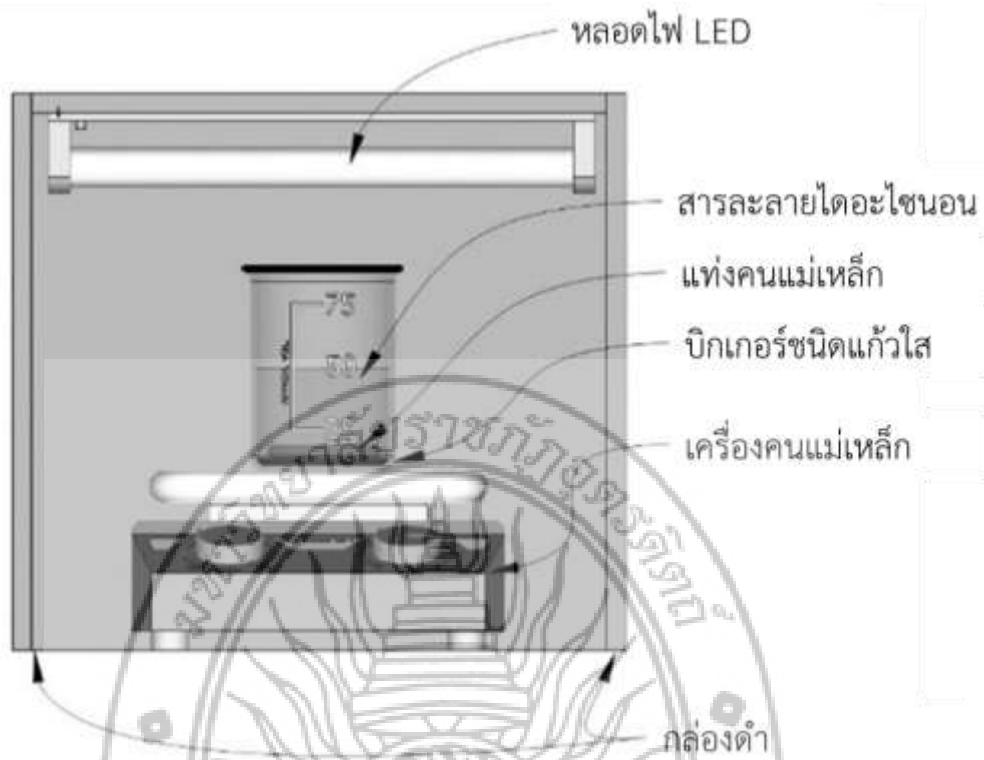
3.5 ศึกษาประสิทธิภาพการปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลติกส์ การสลายตัวของสารละลายมาตรฐานไดอะโซไนออน

การสลายตัวของสารละลายมาตรฐานไดอะโซไนออนโดยผงซีเรียมวานาเดต ร่วมกับแสงวิสิเบิลภายใต้สภาวะ คือ

1. ความเข้มข้นของสารละลายไดอะโซไนออน เท่ากับ 20 พีพีเอ็ม
2. ปริมาณของผงบิสมัทวานาเดต เท่ากับ 0.5 กรัมต่อลิตร
3. ระยะเวลาของปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลติกส์ เท่ากับ 0-90 นาที

แล้วทำการหาความเข้มข้นของไดอะโซไนออน ก่อนและหลังปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลติกส์ ภายใต้สภาวะเงื่อนไข จากข้อ 1-4 โดยเทคนิคยูวีวิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์

แผนผังการทำปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลติกส์ของการสลายตัวของสารละลายมาตรฐานไดอะโซไนออน แสดงดังรูปที่ 3.1



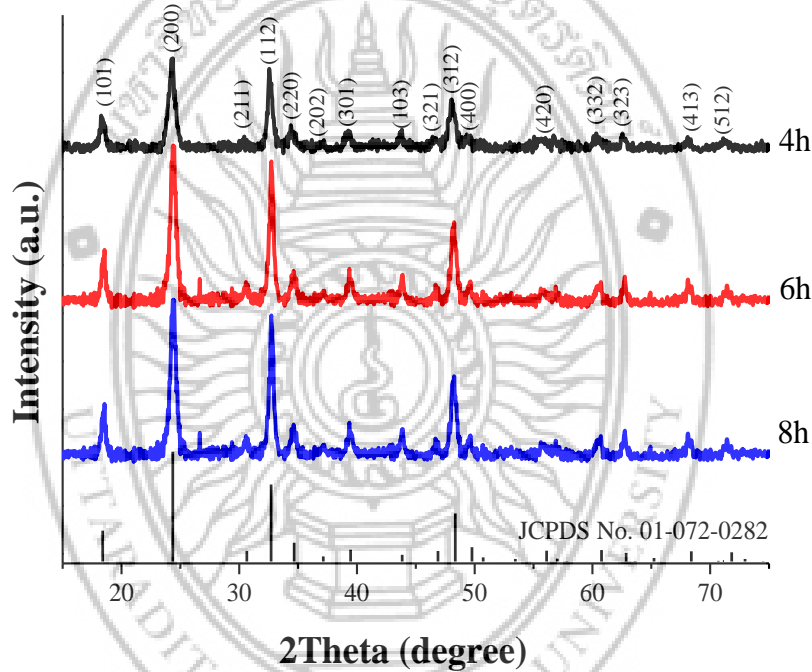
รูปที่ 3.1 รูปแบบการจัดอุปกรณ์ทำปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลติกส์



บทที่ 4 ผลการวิจัยและอภิปรายผล

4.1 การตรวจสอบลักษณะทางโครงสร้างของซีเรียมมานาเดตโดยเทคนิคเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟร็กโตเมทรี (XRD)

การตรวจสอบลักษณะทางโครงสร้างของซีเรียมมานาเดตที่ได้จากการสังเคราะห์โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4, 6 และ 8 ชั่วโมง จากเครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟร็กโตมิเตอร์ ผลแสดงดังรูปที่ 4.1



รูปที่ 4.1 รูปแบบ XRD ของซีเรียมมานาเดตที่ได้จากการสังเคราะห์โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4-8 ชั่วโมง

โครงสร้างของเฟสและความบริสุทธิ์ของเฟสของผลิตภัณฑ์ที่ทำการสังเคราะห์ได้ถูกตรวจสอบโดยใช้เทคนิค XRD จากรูปที่ 4.1 แสดงรูปแบบ XRD ของผลิตภัณฑ์ซีเรียมมานาเดตที่สังเคราะห์ที่ 180 องศาเซลเซียสภายใต้ช่วงเวลาปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอลที่ต่างกัน สำหรับการสังเคราะห์ที่ 4 ชั่วโมง มี 3 ยอดฟีกที่โดดเด่นคือ $2\theta = 24.1^\circ$, 32.5° และ 48.2° แสดงระนาบการสะท้อนของซีเรียมมานาเดตที่ (200), (112) และ (312) ส่วนยอดอื่น ๆ ไม่ชัดเจน ยอดการเลี้ยวเบนทั้งหมดแสดงถึงเฟสเตตระโกนอล (Tetragonal) บริสุทธิ์ ตามฐานข้อมูลของ JCPDS No. 01-072-0282 ไม่พบการปนเปื้อนอื่น ๆ (Fengzhen, et al., 2011) ยกเว้นการสังเคราะห์ที่ 6-8 ชั่วโมง จำนวนเล็กน้อย มีฟีกของซีเรียมไฮดรอกไซด์ ($\text{Ce}(\text{OH})_3$) ถูกตรวจพบ โดยเป็นยอดแม่สูงสุดที่ $2\theta = 26.6^\circ$ และ 29.4°

(Chen, et al., 2006) ขนาดของผลึกเฉลี่ยวัดจากความกว้างเต็มพิกัดที่ยอดสูงสุด (FWHM) สูงสุด (200) ตามความสัมพันธ์ของ Scherrer สามารถวัดได้ดังสมการ (Banerjee, et al., 2014) :

$$t = 0.9\lambda/\beta\cos\theta \quad (4.1)$$

โดยที่ t = ขนาดผลึก,
 λ = ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์,
 β = FWHM ของความเข้มสูงสุด
 θ = มุม Bragg ของจุดสูงสุดของรังสีเอกซ์

ขนาดผลึกของอนุภาคที่ได้รับในช่วงเวลาปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอลที่ต่างกัน แสดงดังตาราง

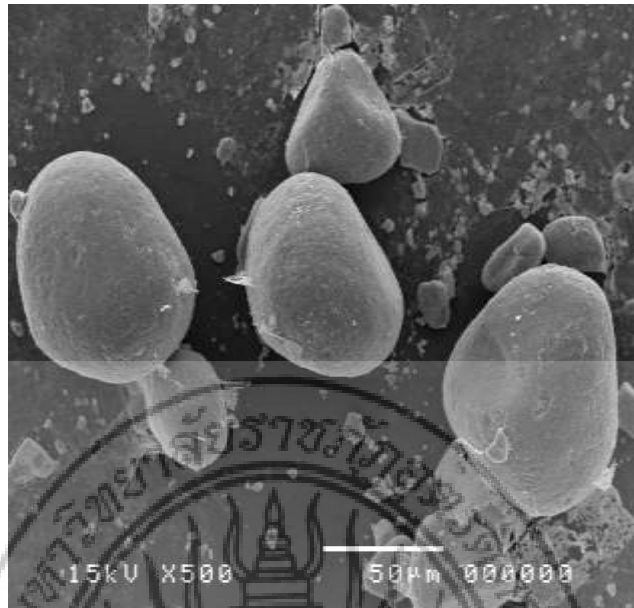
4.1

ตารางที่ 4.1 ขนาดผลึกในการเตรียมซีเรียมวานาเดต โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล

ตัวอย่างที่	ความร้อน (°C)	เวลา (ชม.)	ขนาดผลึก (นาโนเมตร)
1	180	4	1,020
2	180	6	970
3	180	8	930

4.2 การตรวจสอบลักษณะสัณฐานวิทยาของซีเรียมวานาเดตโดยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

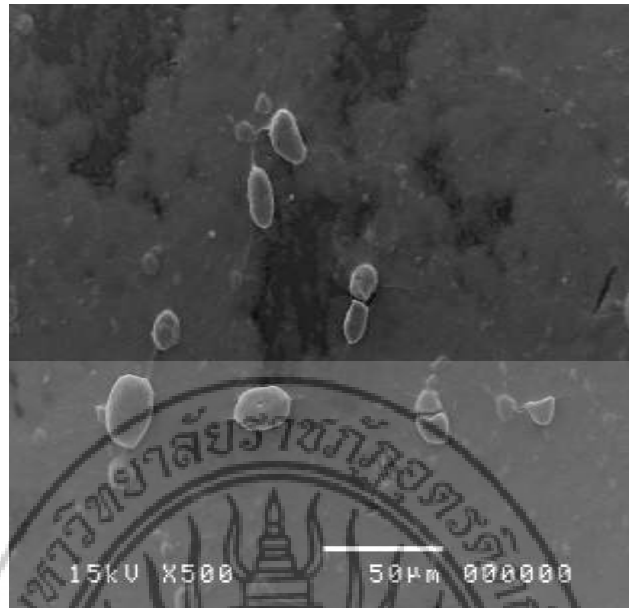
การตรวจสอบลักษณะสัณฐานวิทยาของซีเรียมวานาเดตที่ได้จากการสังเคราะห์โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4, 6 และ 8 ชั่วโมง จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ผลแสดงดังรูปที่ 4.2-4.4



รูปที่ 4.2 SEM ไมโครกราฟของซีเรียมวานาเดตที่ได้จากการสังเคราะห์โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ที่ อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง



รูปที่ 4.3 SEM ไมโครกราฟของซีเรียมวานาเดตที่ได้จากการสังเคราะห์โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ที่ อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง



รูปที่ 4.4 SEM ไมโครกราฟของซีเรียมวานาเดตที่ได้จากการสังเคราะห์โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 8 ชั่วโมง

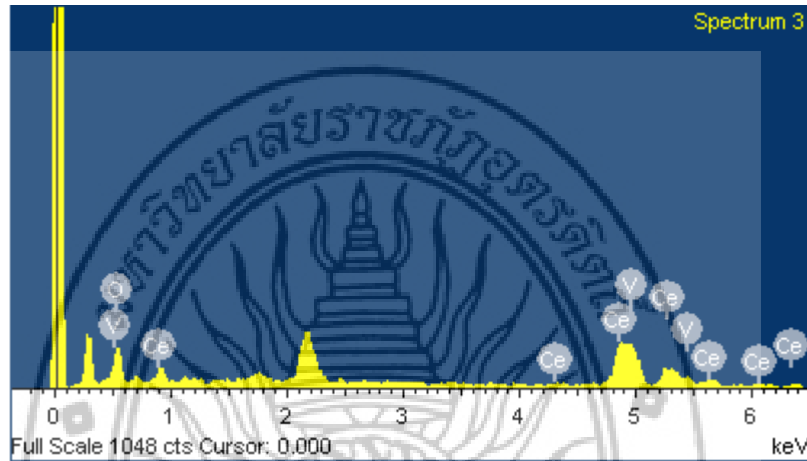
จากรูปที่ 4.2-4.4 แสดงไมโครกราฟของซีเรียมวานาเดตที่ได้จากการสังเคราะห์โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส โดยมีเวลาในปฏิกิริยาแตกต่างกัน ซึ่งผลิตภัณฑ์มีอนุภาคขนาดเล็กคล้ายเม็ดธัญพืช ที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางจากแถบขยายในรูปประมาณ 70, 30 และ 10 ไมโครเมตร สำหรับที่เวลา 4, 6 และ 8 ชั่วโมงตามลำดับ เห็นได้ชัดว่าขนาดของอนุภาคลดลงเมื่ออุณหภูมิของปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอลเพิ่มขึ้น

จากผลการศึกษข้างต้นเราจะเห็นได้ว่าขนาดของอนุภาคของผลิตภัณฑ์ของซีเรียมที่สังเคราะห์ขึ้นนั้นตอบสนองต่อเวลาปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอลได้ ขนาดของตัวอย่างที่สังเคราะห์ขึ้นกับเวลาที่เกิดปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอล ปฏิกิริยาโดยทั่วไปอาจเกิดขึ้นได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลซึ่งจะเกิดขึ้นได้ตามสมการ 4.2 (Fengzhen, et al., 2011) (pH = 9-12) ซีเรียมจะตกตะกอนเป็นอนุภาคของซีเรียมไฮดรอกไซด์ $Ce(OH)_3$ ในขณะที่วาเนเดียมจาก NH_4VO_3 มีอยู่ในรูปของไอออนลบ (Anion Vanadate) (สมการ 4.3-4.4) ทำให้เกิดนิวเคลียสและการเจริญเติบโตของ $CeVO_4$ (สมการที่ 4.5) (Chen, et al., 2006; Banerjee, et al., 2014)

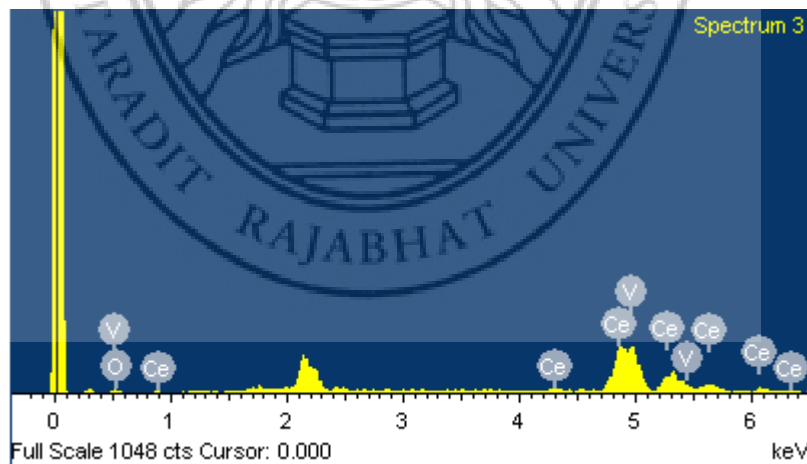


4.3 การวิเคราะห์หาธาตุที่เป็นองค์ประกอบของเหล็กออกไซด์โดยเทคนิควัดการกระจายพลังงาน ทางสเปกโทรสโคปี (EDS)

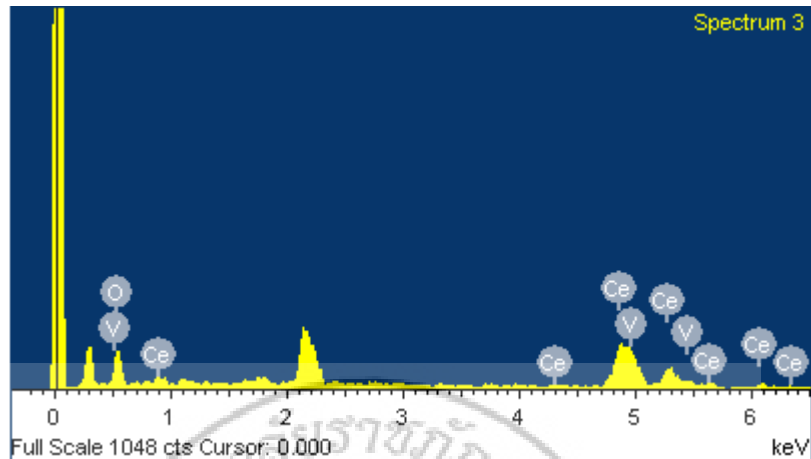
การวิเคราะห์หาธาตุที่เป็นองค์ประกอบของซีเรียมวานาเดตที่ได้จากการสังเคราะห์โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4, 6 และ 8 ชั่วโมง จากเครื่องการกระจายพลังงานของธาตุ ทางสเปกโทรสโคปี ผลแสดงดังรูปที่ 4.5-4.7



รูปที่ 4.5 EDS สเปกตราของซีเรียมวานาเดตที่ได้จากการสังเคราะห์โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง



รูปที่ 4.6 EDS สเปกตราของซีเรียมวานาเดตที่ได้จากการสังเคราะห์โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง

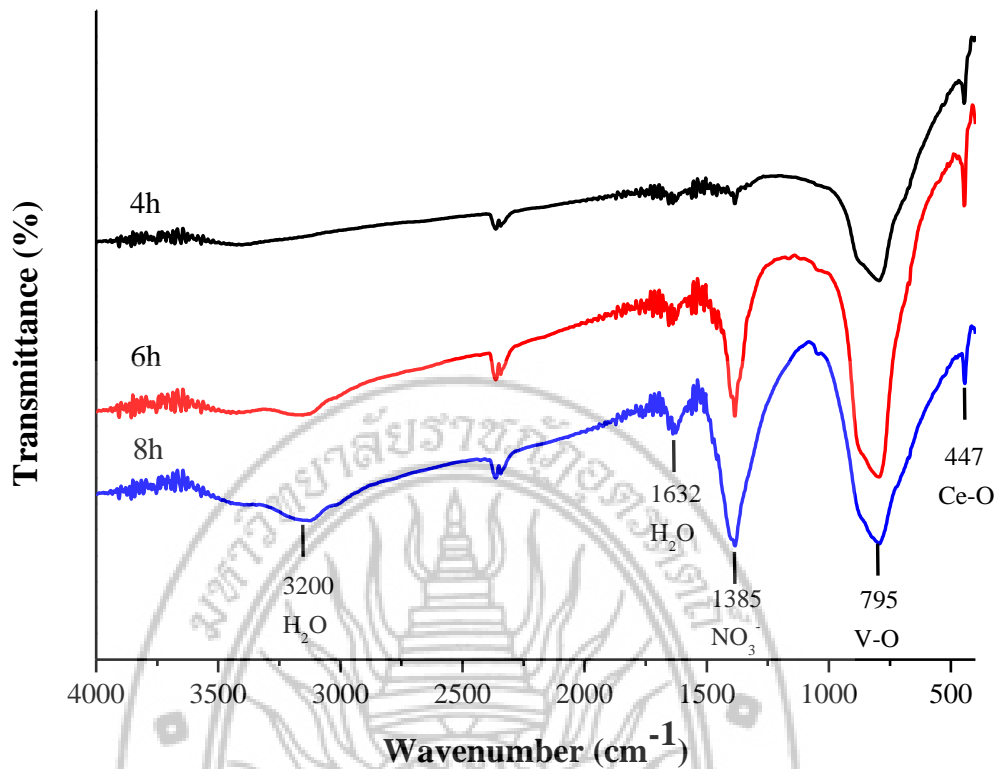


รูปที่ 4.7 EDS สเปกตรัมของซีเรียมวานาเดตที่ได้จากการสังเคราะห์โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 8 ชั่วโมง

องค์ประกอบพื้นฐานของโครงสร้างจุลภาคของซีเรียมวานาเดต ที่มีลักษณะคล้ายเมล็ดถั่วได้รับการระบุโดยใช้การศึกษาแบบ EDS และแสดงในรูปที่ 4.5-4.7 แผนที่ธาตุของพื้นที่ที่เลือกบนผิวของซีเรียมวานาเดตแสดงการกระจายตัวของ Ce, V และ O ที่เป็นเนื้อเดียวกันในตัวอย่าง

4.4 การวิเคราะห์สเปกตรัม เพื่อตรวจสอบหมู่ฟังก์ชัน โดยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรด สเปกโทรเมทรี (FTIR)

การวิเคราะห์สเปกตรัม เพื่อตรวจสอบหมู่ฟังก์ชัน ของซีเรียมวานาเดตที่ได้จากการสังเคราะห์โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล จากเครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรด สเปกโทรมิเตอร์ในช่วงแถบการสั่นที่ 400-4000 ต่อเซนติเมตร (cm^{-1}) ผลแสดงดังรูปที่ 4.8

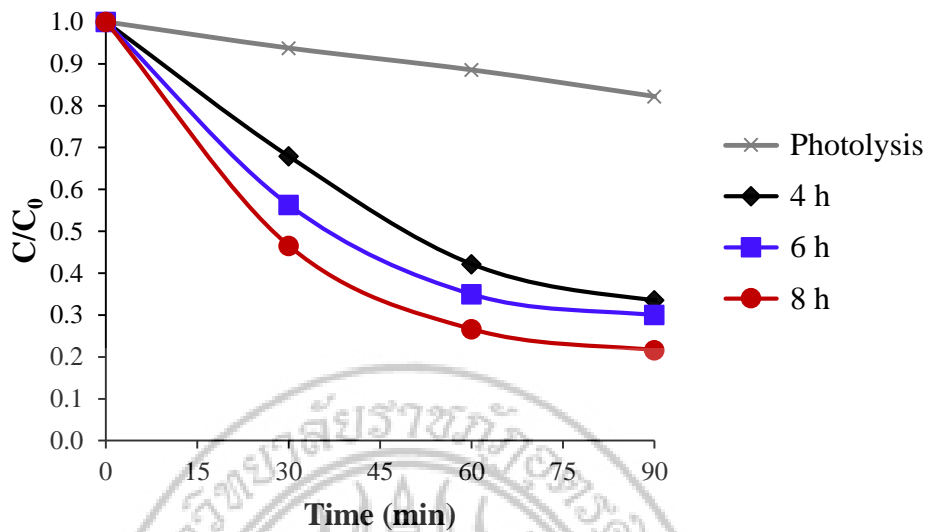


รูปที่ 4.8 FTIR สเปกตรัมของซีเรียมออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4-8 ชั่วโมง

การวิเคราะห์สเปกตรัมเพื่อตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันของซีเรียมออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4-8 ชั่วโมง สเปกตรัมของ FT-IR ของซีเรียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้แสดงแถบการดูดกลืนที่ชัดเจนที่ 795 ต่อเซ็นติเมตร และแถบจาง ๆ ที่ 447 ต่อเซ็นติเมตร ซึ่งระบุเป็นพันธะ V-O ของ VO_4^{3-} และพันธะ Ce-O ตามลำดับ การดูดซับที่ชัดเจนที่ 1623 ต่อเซ็นติเมตร และ ~ 3200 ต่อเซ็นติเมตร สามารถกำหนดได้เป็นลักษณะแถบการยืดและหดตัวของของโมเลกุลที่ดูดซับน้ำตามลำดับ (Phuruangrat, et al., 2016; Ke, et al., 2009) แถบสเปกตรัมที่ 1385 ต่อเซ็นติเมตร อาจถูกกำหนดให้เป็นการสั่นสะเทือนของ NO_3 (Phuruangrat, et al., 2016; Ke, et al., 2009)

4.5 ประสิทธิภาพการทำปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลติกส์ของซีเรียมออกไซด์ต่อการสลายตัวของสารละลายมาตรฐานไดอะโซไนออน

การสลายตัวของสารละลายมาตรฐานไดอะโซไนออนโดยผงซีเรียมออกไซด์ ร่วมกับแสงวิสิเบิล โดยความเข้มข้นของสารละลายไดอะโซไนออน 20 พีพีเอ็ม ปริมาณของผงซีเรียมออกไซด์ เท่ากับ 0.5 กรัมต่อลิตร และระยะเวลาของปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลติกส์ เท่ากับ 0-90 นาที



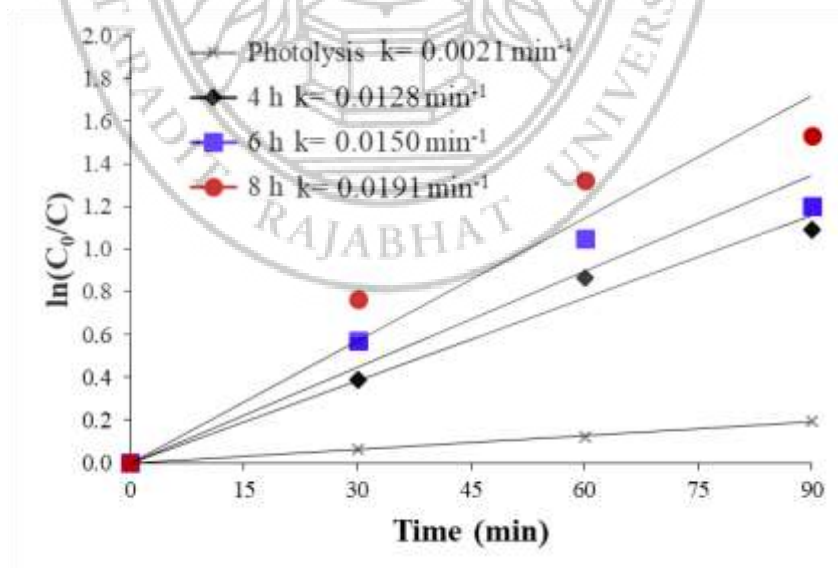
รูปที่ 4.9 ประสิทธิภาพการทำปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลติกส์ของซีเรียมวานาเดตที่ได้จากการสังเคราะห์โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4-8 ชั่วโมง ต่อการสลายตัวของไดอะไซนอน

ในงานวิจัยนี้พบว่าประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาของโครงสร้างซีเรียมวานาเดต ที่ทำให้เกิดการสลายตัวของสารฆ่าแมลงไดอะไซนอน ภายใต้การฉายรังสียูวี ดังได้แสดงไว้ในรูปที่ 4.9 ประสิทธิภาพการย่อยสลายของไดอะไซนอน โดยการเรียงลำดับการสลายตัวของซีเรียมวานาเดตที่สังเคราะห์ที่เวลา 4, 6 และ 8 ชั่วโมง เท่ากับ 17.79เปอร์เซ็นต์, 66.48เปอร์เซ็นต์, 69.98เปอร์เซ็นต์ และ 78.38เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ โดยซีเรียมวานาเดตที่สังเคราะห์ที่เวลา 8 ชั่วโมง มีประสิทธิภาพสูงสุด โดยทั่วไปประสิทธิภาพการย่อยสลายจะได้รับผลกระทบจากผลึก ระดับความบริสุทธิ์ รูปร่าง ขนาด พื้นที่ผิว และส่วนอื่น ๆ ของตัวเร่งปฏิกิริยา โชคดีที่สารสังเคราะห์ในปัจจุบันเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมมากกว่าก่อนหน้านี้

กลไกของการสลายตัวของไดอะไซนอน ในขณะที่มีซีเรียมวานาเดต ถูกอธิบายในสมการ 4.6-4.13 ขั้นตอนแรกในการสลายตัวของแสงคือการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงจากซีเรียมวานาเดต ตามด้วยการเกิดคู่อิเล็กตรอนกับโฮลบนพื้นผิวของซีเรียมวานาเดต (สมการที่ 4.6) ศักยภาพในการเกิดออกซิเดชันสูงของโฮล (h^+) ในซีเรียมวานาเดตช่วยให้การออกซิเดชันโดยตรงของไดอะไซนอน กลายเป็นตัวกลางปฏิกิริยา (สมการที่ 4.7) นอกจากนี้ยังสามารถเกิดอนุมูลไฮดรอกซิลในสถานะที่มีการใช้งานได้ดีทั้งโดยการสลายโมเลกุลของน้ำ (สมการที่ 4.8) หรือโดยปฏิกิริยาระหว่างไฮดรอกซิลไอออน (OH^-) กับโฮล (สมการที่ 4.9) อนุมูลอิสระไฮดรอกซีแอคทีฟที่สร้างขึ้นเป็นสารออกซิแดนท์ที่มีฤทธิ์ในการย่อยสลายไดอะไซนอนอย่างมากและไม่ได้รับการเลือกสรร (Hassan, et al., 2017) อิเล็กตรอนบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถลดอนุภาคของออกซิเจนที่เป็นกลางให้เป็นอนุมูลอิสระ superoxide (สมการที่ 4.10) ซึ่งสามารถสร้างเปอร์ออกไซด์อินทรีย์ร่วมกับ ไดอะไซนอน (สมการ 4.11) หรือ H_2O_2 (สมการที่ 4.12) การสังเคราะห์แร่ ไดอะไซนอน สามารถพบได้โดยการปฏิสัมพันธ์กับอนุมูลไฮดรอกซิล (สมการที่ 4.13)



อัตราการสลายตัวถูกคำนวณโดยการพล็อตกราฟ pseudo-firstorder ค่าสัมประสิทธิ์อัตราคงที่ (k) สามารถหาได้จากเส้นการถดถอยของค่าสัมประสิทธิ์การถดถอย (C_0/C) กับเวลาฉายรังสี (รูปที่ 4.10) ในงานวิจัยนี้พบว่าอัตราการคงที่ของโครงสร้างจุลภาค ซีเรียมวานาเดตที่มีลักษณะคล้ายเมล็ดถั่วเป็นเวลา 8 ชั่วโมง (0.0191 ต่อนาที) เป็นค่าที่สูงที่สุด ดังนั้นโครงสร้างจุลภาค ซีเรียมวานาเดต แบบนี้อาจได้รับการพิสูจน์แล้วว่าเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีในการบำบัดน้ำเสีย (Li, et al., 2015) ค่าที่คำนวณได้คือ 0.0021, 0.0128, 0.0150 และ 0.0191 ต่อนาที ในกรณีของการสลายแสงของซีเรียมวานาเดตสังเคราะห์ที่ 4, 6 และ 8 ชั่วโมง ตามลำดับ ผลการทดลองนี้แสดงให้เห็นว่าตัวอย่างที่ทดสอบสามารถระบุประสิทธิภาพได้ดังนี้ ซีเรียมวานาเดตสังเคราะห์ที่ 8 ชั่วโมง > 6 ชั่วโมง > 4 ชั่วโมง > photolysis และการค้นพบนี้ยืนยันว่าประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาได้รับผลกระทบโดยตรงจากเวลาของปฏิกิริยาไฮโดเทอร์มอลที่ใช้ในการสังเคราะห์



รูปที่ 4.10 อัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลติกส์ของซีเรียมวานาเดตที่ได้จากการสังเคราะห์โดยวิธีไฮโดเทอร์มอล ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4-8 ชั่วโมง ต่อการสลายตัวของไดอะซีนอน

ความเป็นผลึก ความบริสุทธิ์ของเฟส และความสม่ำเสมอของรูปทรงทางสัณฐานวิทยาของผลิตภัณฑ์มีความสัมพันธ์กับเวลาปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอลที่ใช้ในการสังเคราะห์ซีเรียม ทดลองทั้งหมด เวลาในปฏิกิริยาจำเป็นสำหรับการสังเคราะห์ ซีเรียมวานาเดต ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ต่อประสิทธิภาพในการประยุกต์ใช้ จากที่รายงานไว้ก่อนหน้านี้เวลาปฏิกิริยาที่แตกต่างกันสำหรับการสังเคราะห์ซีเรียมวานาเดตโดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ที่มีหรือไม่มีแม่แบบจะให้ผลลัพท์ที่แตกต่างกัน ตัวอย่างเช่น Phuruangrat และคณะ (Phuruangrat, et al., 2016) กล่าวว่าโครงสร้างนาโนของซีเรียมวานาเดต สามารถสังเคราะห์ได้ใน 24 ชั่วโมงและ Shah และคณะ (Shah, et al., 2015) รายงานว่ารูปร่างแบบแท่งนาโน สามารถสังเคราะห์ได้ภายใน 48 ชั่วโมง หรือในช่วงเวลาสั้น ๆ ไมโครสเฟียร์ (Guang, et al., 2017) หรือโครงสร้างจุลภาค (Kumar, et al., 2017) สามารถสังเคราะห์ได้ภายใน 8-12 ชั่วโมง อย่างไรก็ตามคุณสมบัติการสังเคราะห์แสงของ ซีเรียมวานาเดต สังเคราะห์สามารถเพิ่มได้ด้วยการเผา (Guang, et al., 2017) นอกจากนี้การเพิ่มความสามารถในการสลายตัวของไดอะไซนอน ด้วยสารสังเคราะห์ ซีเรียมวานาเดต ภายใต้การฉายรังสี UV สามารถเพิ่มได้โดยการเพิ่มตัวรับอิเล็กตรอน เช่น ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) (Shemer, et al., 2006)



บทที่ 5

สรุปผล และข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

5.1.1 การตรวจสอบลักษณะทางโครงสร้างของซีเรียมวานาเดตโดยเทคนิคเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟร็กโทเมทรี (XRD)

โครงสร้างของเฟสและความบริสุทธิ์ของเฟสของผลิตภัณฑ์ซีเรียมวานาเดตที่สังเคราะห์ที่ 180 องศาเซลเซียสภายใต้ช่วงเวลาปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอลที่ต่างกัน สำหรับการสังเคราะห์ที่ 4 ชั่วโมง แสดงถึงเฟสเตตระโกนอลบริสุทธิ์ไม่พบการปนเปื้อนอื่น ๆ ยกเว้นการสังเคราะห์ที่ 6-8 ชั่วโมง มีฟีกของซีเรียมไฮดรอกไซด์ ($\text{Ce}(\text{OH})_3$) ขนาดของผลึกเฉลี่ยวัดจากความกว้างเต็มพีกัดที่ยอดสูงสุด (FWHM) สูงสุด (200) ตามความสัมพันธ์ของ Scherrer ขนาดผลึกในการเตรียมซีเรียมวานาเดต โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่เวลา 4, 6 และ 8 ชั่วโมง มีค่าเท่ากับ 1,020, 970 และ 930 นาโนเมตร ตามลำดับ

5.1.2 การตรวจสอบลักษณะสัณฐานวิทยาของซีเรียมวานาเดตโดยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

ลักษณะสัณฐานวิทยาของซีเรียมวานาเดตที่ได้จากการสังเคราะห์โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4, 6 และ 8 ชั่วโมง จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้มีอนุภาคขนาดเล็กคล้ายเม็ดธัญพืช ที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางจากแถบขยายในรูปประมาณ 70, 30 และ 10 ไมโครเมตร สำหรับที่เวลา 4, 6 และ 8 ชั่วโมงตามลำดับ เห็นได้ชัดว่าขนาดของอนุภาคลดลงเมื่ออุณหภูมิของปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอลเพิ่มขึ้น

5.1.3 การวิเคราะห์ธาตุที่เป็นองค์ประกอบของเหล็กออกไซด์โดยเทคนิควัดการกระจายพลังงาน ทางสเปกโทรสโคปี (EDS)

การวิเคราะห์ธาตุที่เป็นองค์ประกอบของซีเรียมวานาเดตที่ได้จากการสังเคราะห์โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4, 6 และ 8 ชั่วโมง จากเครื่องการกระจายพลังงานของธาตุ ทางสเปกโทรสโคปี องค์ประกอบพื้นฐานของโครงสร้างจุลภาคของซีเรียมวานาเดตที่มีลักษณะคล้ายเม็ดธัญพืช แผ่นที่ธาตุของพื้นที่ที่เลือกบนผิวของซีเรียมวานาเดตแสดงการกระจายตัวของ Ce, V และ O ที่เป็นเนื้อเดียวกันในตัวอย่าง

5.1.4 การวิเคราะห์สเปกตรัม เพื่อตรวจสอบหมู่ฟังก์ชัน โดยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรด สเปกโทรเมทรี (FTIR)

การวิเคราะห์สเปกตรัม เพื่อตรวจสอบหมู่ฟังก์ชัน ของซีเรียมวานาเดตที่ได้จากการสังเคราะห์โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล จากเครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรด สเปกโทรมิเตอร์ในช่วงแถบการสั่นที่

400–4000 ต่อเซนติเมตร (cm^{-1}) สเปกตรัมของ FT-IR ของ ซีเรียมวานาเดตที่สังเคราะห์ได้แสดงแถบการดูดกลืนที่ชัดเจนที่ 795 ต่อเซนติเมตร และแถบจาง ๆ ที่ 447 ต่อเซนติเมตร ซึ่งระบุเป็นพันธะ V-O ของ VO_4^{3-} และพันธะ Ce-O ตามลำดับ การดูดซับที่ชัดเจนที่ 1623 ต่อเซนติเมตร และ ~ 3200 ต่อเซนติเมตร สามารถกำหนดได้เป็นลักษณะแถบการยึดและหดตัวของของโมเลกุลที่ดูดซับน้ำตามลำดับ แถบสเปกตรัมที่ 1385 ต่อเซนติเมตร อาจถูกกำหนดให้เป็นการสั่นสะเทือนของ NO_3

5.1.5 ประสิทธิภาพการทำปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลติกส์ของซีเรียมวานาเดตต่อการสลายตัวของสารละลายมาตรฐานไดอะโซไนออน

การสลายตัวของสารละลายมาตรฐานไดอะโซไนออนโดยผงซีเรียมวานาเดต ร่วมกับแสงวิสิเบิล โดยความเข้มข้นของสารละลายไดอะโซไนออน 20 พีพีเอ็ม ปริมาณของผงซีเรียมวานาเดต เท่ากับ 0.5 กรัมต่อลิตร และระยะเวลาของปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลติกส์ เท่ากับ 0-90 นาที ในงานวิจัยนี้พบว่า ประสิทธิภาพการย่อยสลายของไดอะโซไนออน โดยการเรียงลำดับการสลายตัวของซีเรียมวานาเดตที่สังเคราะห์ที่เวลา 4, 6 และ 8 ชั่วโมง เท่ากับ 17.79, 66.48, 69.98 และ 78.38 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ โดยซีเรียมวานาเดตที่สังเคราะห์ที่เวลา 8 ชั่วโมง มีประสิทธิภาพสูงสุด อัตราการสลายตัว ถูกคำนวณโดยการพล็อตกราฟ pseudo-firstorder ค่าสัมประสิทธิ์อัตราคงที่ (k) สามารถหาได้จากเส้นการถดถอยของค่าสัมประสิทธิ์การถดถอย (C_0/C) กับเวลาฉายรังสี ค่าที่คำนวณได้คือ 0.0021, 0.0128, 0.0150 และ 0.0191 ต่อนาที ในกรณีของการสลายแสงของซีเรียมวานาเดตสังเคราะห์ที่ 4, 6 และ 8 ชั่วโมง ตามลำดับ

5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 การทดสอบในห้องปฏิบัติการ

ตรวจสอบลักษณะของซีเรียมวานาเดตด้วยเทคนิคอื่นๆ

- BET
- ทาขนาดอนุภาค
- การกระจายอนุภาค
- ฯลฯ

ศึกษาสมบัติหรือตัวแปรอื่น ๆ ในปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลติกส์

- ผลของปริมาณตัวเร่ง
- ผลของความเข้มข้นเริ่มต้น
- ผลของความเข้มแสง
- ฯลฯ

5.2.2 การประยุกต์ใช้

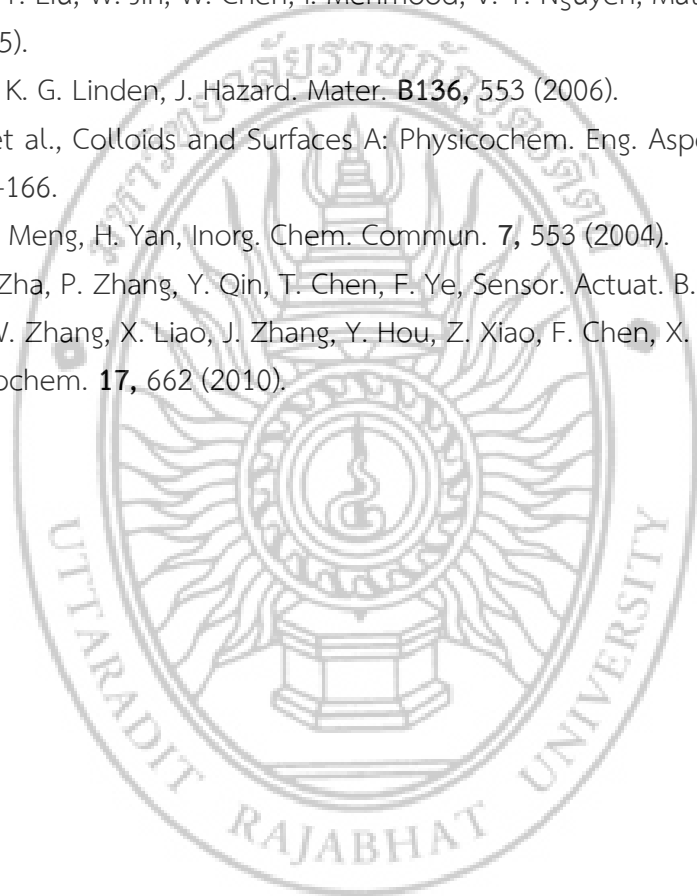
ทำการกำจัดในตัวอย่างจริงเพื่อนำไปสู่การประยุกต์ใช้

ศึกษาแนวทางในการประยุกต์ในระดับอุตสาหกรรม

บรรณานุกรม

- สัมพันธ์ วงศ์นาวา, เอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ สเปกโทรเมตรีแบบกระจายพลังงาน, สำนักพิมพ์แห่ง
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, กรุงเทพฯ, 2547.
- แมน อมรสิทธิ์ และคณะ, หลักการและเทคนิคการวิเคราะห์เชิงเครื่องมือ, บริษัทชวนพิมพ์ 50 จำกัด,
กรุงเทพฯ, 2553.
- รุจิพร ประทีปเสน, กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด, วารสารศูนย์เครื่องมือวิจัย
วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี, 2538, 1(5), 49–55.
- สเปกตรัมของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า. แหล่งที่มา
<http://www.atom.rmutphysics.com/charud/oldnew /0/285/17/2/EMW.html>. (3
เมษายน 2555).
- วีรศักดิ์ อุดมกิจ และคณะ, เครื่องมือวิจัยทางวัสดุศาสตร์: ทฤษฎีและหลักการการทำงานเบื้องต้น,
สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, กรุงเทพฯ, 2543.
- Basfar, A. A., K. A. Mohamed, A. J. Al-Abduly, T. S. Al-Kurajji, A. A. Al-Shahrani, Radiat.
Phys. Chem. **76**, 1474 (2007).
- Chen, L. Mater. Lett. **60**, 1859 (2006).
- Banerjee, C., N. Dudwadkar, S. C. Tripathi, P. M. Gandhi, V. Grover, C. P. Kaushik, A. K.
Tyagi, J. Hazard. Mater. **280**, 63 (2014).
- Čolović, M., D. Krstić, S. Petrović, A. Leskovic, G. Joksić, J. Savić, M. Franko, P. Trebše,
V. Vasić, Toxicol. Lett. **193**, 9 (2010).
- Daneshvar, N., et al., Separation and Purification Technology, 2007. 58: p. 91–98.
- Fan, C., Q. Liu, T. Ma, J. Shen, Y. Yang, H. Tang, Y. Wang, J. Yang, Ceram. Int. **42**, 10487
(2016).
- Fengzhen, L., S. Xin, Y. Yibin, Z. Limin, S. Zhuwei, L. Xuehua, M. Xianhua, J. Rare Earth.
29(7), 688 (2011).
- Garg, B. A., et al., Journal of Solid State Chemistry, 2013. 203: p. 273–280.
- Guang, L., Z. Xuejun, W. Fei, W. Hui, L. Wei, Mater. Lett. **195**, 168 (2017).
- Hassan, A. F., H. Elhadidy, A. M. Abdel-Mohsen, J. Taiwan Inst. Chem. E. **75**, 299
(2017).
- Ke, D., T. Peng, L. Ma, P. Cai, K. Dai, Inorg. Chem. **48**, 4685 (2009).
- Kumar, J. V., R. Karthik, S. – M. Chen, S. Marikkani, A. Elangovan, V. Muthuraj, J. Colloid
Interf. Sci. **496**, 78 (2017).
- Li, W., Y. Liu, J. Duan, J. V. Leeuwen, C. P. Saint, Chem. Eng. J. **274**, 39 (2015).
- Ma, J.-B., et al., International Journal of Mass Spectrometry, 2016. 401: p. 39–45.
- Mahmoodi, N.M., et al., Journal of Hazardous Materials, 2007. 145: p. 65–71.
- Niyaz A. Mir, et al., Science of the Total Environment, 2013. 458–460: p. 388–398.

- Pérez, U. M. G., S. Sepúlveda–Guzmán, A. Martínez–de la Cruz, U. O. Méndez, J. Mol. Catal A–Chem. **335**, 169 (2011).
- Phuruangrat, A., B. Kuntalue, S. Thongtem, T. Thongtem, Mater. Lett. **174**, 138 (2016).
- Pi, Y., X. Li, Q. Xia, J. Wu, Y. Li, J. Xiao, Z. Li, Chem. Eng. J. **337**, 351 (2018).
- Rasoulifard, M. H., M. Akrami, M. R. Eskandarian, J. Taiwan Inst. Chem. E. **57**, 77 (2015).
- Ren, H., P. Koshy, W.-F. Chen, S. Qi, C. C. Sorrell, J. Hazard. Mater. **325**, 340 (2017).
- Shabtai, I. A., Y. G. Mishael, J. Hazard. Mater. **335**, 135 (2017).
- Shah, A. H., Y. Liu, W. Jin, W. Chen, I. Mehmood, V. T. Nguyen, Mater. Lett. **154**, 144 (2015).
- Shemer, H., K. G. Linden, J. Hazard. Mater. **B136**, 553 (2006).
- Sheng, G., et al., Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 2009. 339: p. 159–166.
- Wang, H., Y. Meng, H. Yan, Inorg. Chem. Commun. **7**, 553 (2004).
- Yang, H., J. Zha, P. Zhang, Y. Qin, T. Chen, F. Ye, Sensor. Actuat. B. **247**, 469 (2017).
- Zhang, Y., W. Zhang, X. Liao, J. Zhang, Y. Hou, Z. Xiao, F. Chen, X. Hu, Ultrason. Sonochem. **17**, 662 (2010).





ภาคผนวก



ภาคผนวก ก
เอกสารอ้างอิงข้อมูล XRD ของซีเรียมวานาเดต

Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) Card
No. 01-072-0282

Name and formula

Reference code: 01-072-0282
ICSD name: Cerium Vanadium Oxide
Empirical formula: CeO_4V
Chemical formula: CeVO_4

Crystallographic parameters

Crystal system: Tetragonal
Space group: $I4_1/amd$
Space group number: 141
a (?): 7.3400
b (?): 7.3400
c (?): 6.4700
Alpha (?): 90.0000
Beta (?): 90.0000
Gamma (?): 90.0000

Calculated density (g/cm^3): 4.86
Volume of cell (10^6 pm^3): 348.58
Z: 4.00
RIR: 7.31

Subfiles and Quality

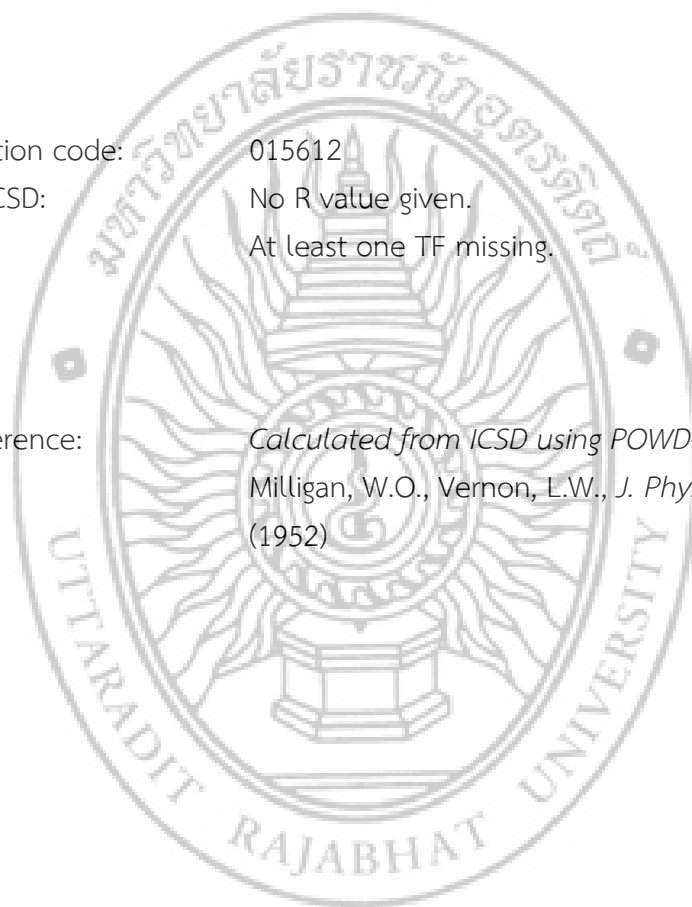
Subfiles: Inorganic
Corrosion
Modelled additional pattern
Quality: Calculated (C)

Comments

ICSD collection code: 015612
Test from ICSD: No R value given.
At least one TF missing.

References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)*
Structure: Milligan, W.O., Vernon, L.W., *J. Phys. Chem.*, **56**, 145,
(1952)

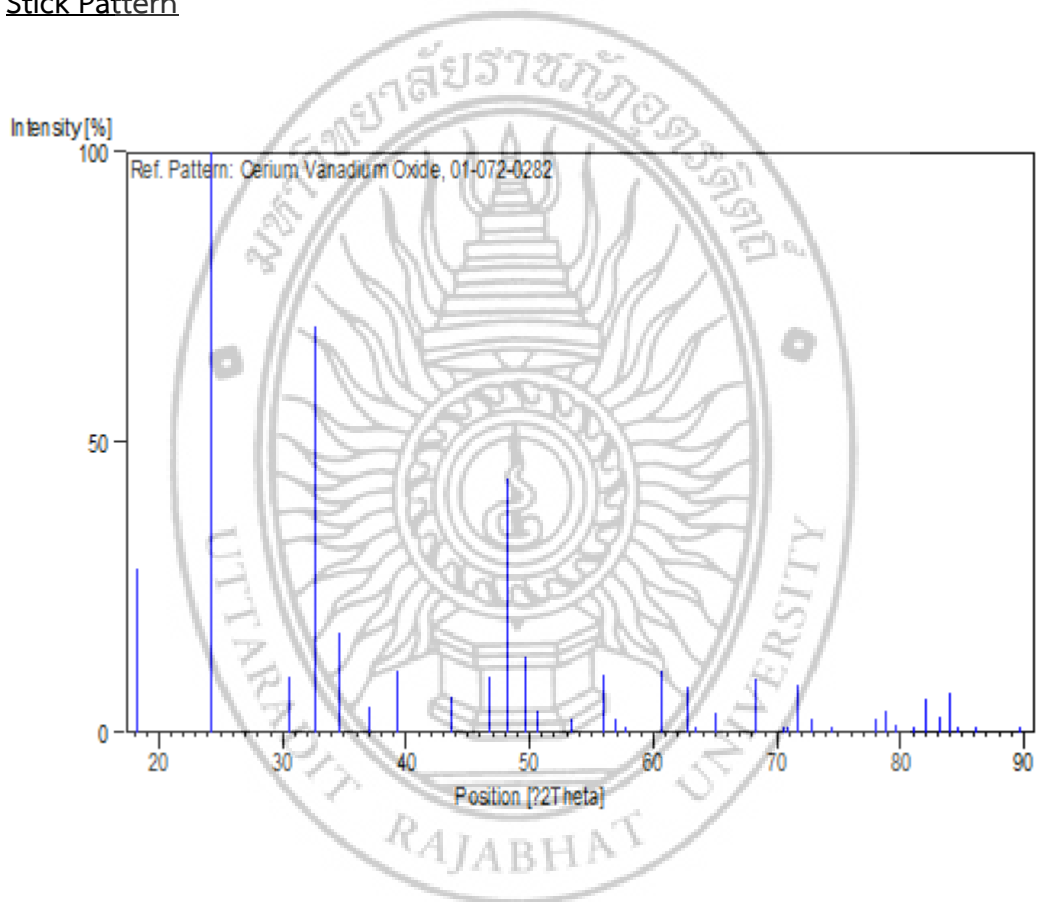


Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	1	4.85357	18.264	28.2
2	2	0	0	3.67000	24.232	100.0
3	2	1	1	2.92734	30.513	9.6
4	1	1	2	2.74538	32.590	70.1
5	2	2	0	2.59508	34.535	17.2
6	2	0	2	2.42679	37.013	4.5
7	3	0	1	2.28850	39.339	10.7
8	1	0	3	2.06920	43.711	6.1
9	3	2	1	1.94189	46.741	9.6
10	3	1	2	1.88590	48.215	43.9
11	4	0	0	1.83500	49.642	13.0
12	2	1	3	1.80245	50.601	3.8
13	4	1	1	1.71642	53.331	2.2
14	4	2	0	1.64127	55.982	9.8
15	3	0	3	1.61750	56.879	2.5
16	4	0	2	1.59610	57.713	0.2
17	3	3	2	1.52559	60.652	10.5
18	3	2	3	1.48012	62.722	7.9
19	4	2	2	1.46367	63.509	0.2
20	4	3	1	1.43161	65.104	3.3
21	4	1	3	1.37269	68.272	9.3
22	5	2	1	1.33373	70.557	0.5
23	3	1	4	1.32706	70.965	0.1
24	5	1	2	1.31517	71.705	8.3
25	4	4	0	1.29754	72.835	2.3
26	1	0	5	1.27435	74.381	0.3
27	6	0	0	1.22333	78.052	2.5
28	4	3	3	1.21339	78.815	3.9
29	2	1	5	1.20384	79.564	1.3
30	6	1	1	1.18623	80.988	0.6
31	5	3	2	1.17312	82.086	5.7
32	6	2	0	1.16056	83.170	2.7

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
33	5	2	3	1.15206	83.923	6.9
34	6	0	2	1.14387	84.662	0.2
35	5	4	1	1.12874	86.070	0.3
36	3	2	5	1.09206	89.718	0.6

Stick Pattern



Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) Card
No. 00-012-0757

Name and formula

Reference code: 00-012-0757

Mineral name: Wakefieldite-(Ce), syn
PDF index name: Cerium Vanadium Oxide

Empirical formula: CeO_4V
Chemical formula: CeVO_4

Crystallographic parameters

Crystal system: Tetragonal
Space group: $I4_1/amd$
Space group number: 141

a (?): 7.3990
b (?): 7.3990
c (?): 6.4960
Alpha (?): 90.0000
Beta (?): 90.0000
Gamma (?): 90.0000

Calculated density (g/cm^3): 4.76
Volume of cell (10^6 pm^3): 355.62
Z: 4.00

RIR: -

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
Mineral
Corrosion
NBS pattern

Quality: Indexed (I)

Comments

Color: Yellow-brown

General comments: The cerium chloride heptahydrate was obtained from Lindsay Chemical Company, West Chicago, Illinois, USA.

Sample preparation: Sample was prepared at NBS, Gaithersburg, Maryland, USA, by reaching stoichiometric solutions of cerium (III) chloride heptahydrate and ammonium metavanadate and heating at 750 C for 15 minutes to improve crystallinity.

Analysis: Their analysis showed a total maximum impurity of rareearth oxides of 0.1%, largely La, Pr and Nd. Spectroscopic analysis at NBS showed following additional impurities (wt.%): $CeVO_4$:Si 0.01-0.1, and Al, Ca, Fe, Mg and Ni 0.001-0.01.

Temperature: Pattern taken at 25 C.

References

Primary reference: *Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 1, 9, (1962)*

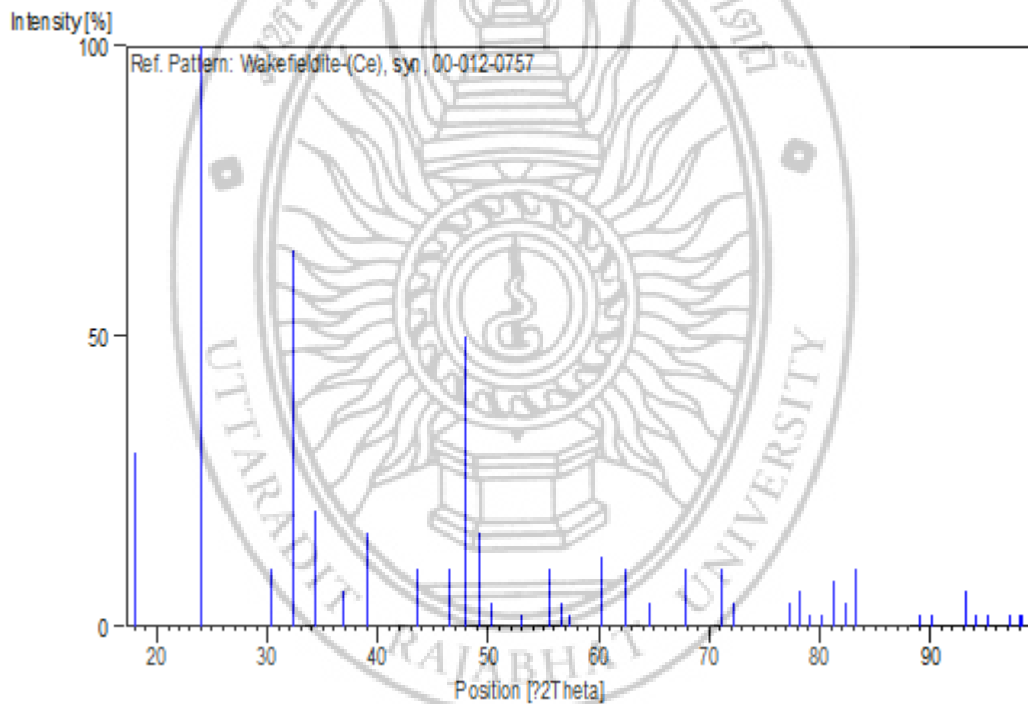
Structure: Bandracco-Gritti, C., Quartieri, S., Vezzalini, G., Permingeat, F., Pillard, F., Ronaldi, R., *Bull. Mineral.*, **110**, 657, (1987)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	1	4.89000	18.127	30.0
2	2	0	0	3.70000	24.033	100.0
3	2	1	1	2.94800	30.294	10.0
4	1	1	2	2.76100	32.400	65.0
5	2	2	0	2.61500	34.263	20.0
6	2	0	2	2.44100	36.790	6.0
7	3	0	1	2.30600	39.029	16.0
8	1	0	3	2.07800	43.517	10.0
9	3	2	1	1.95500	46.409	10.0
10	3	1	2	1.89900	47.862	50.0
11	4	0	0	1.84900	49.241	16.0
12	2	1	3	1.81100	50.345	4.0
13	4	1	1	1.72900	52.913	2.0
14	4	2	0	1.65300	55.550	10.0
15	3	0	3	1.62700	56.517	4.0
16	0	0	4	1.62400	56.631	4.0
17	4	0	2	1.60600	57.324	2.0
18	3	3	2	1.53610	60.194	12.0
19	2	0	4	1.48750	62.376	10.0
20	4	3	1	1.44290	64.533	4.0
21	2	2	4	1.37990	67.867	10.0
22	5	1	2	1.32480	71.105	10.0
23	4	4	0	1.30790	72.166	4.0
24	6	0	0	1.23320	77.311	4.0
25	4	0	4	1.22080	78.245	6.0
26	2	1	5	1.20960	79.111	2.0
27	6	1	1	1.19550	80.231	2.0
28	5	3	2	1.18190	81.347	8.0
29	6	2	0	1.16970	82.378	4.0
30	4	2	4	1.15950	83.263	10.0
31	3	2	5	1.09790	89.113	2.0
32	6	3	1	1.08750	90.197	2.0

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
33	1	1	6	1.06030	93.186	6.0
34	4	1	5	1.05240	94.100	2.0
35	7	0	1	1.04320	95.191	2.0
36	6	4	0	1.02620	97.291	2.0
37	5	4	3	1.01920	98.189	2.0
38	4	4	4	1.01840	98.293	2.0

Stick Pattern





ภาคผนวก ข
ประวัติผู้วิจัย

หัวหน้าโครงการวิจัย

1. ชื่อ - นามสกุล (ภาษาไทย) นายพงศ์เทพ จันทรสันเทียะ
ชื่อ - นามสกุล (ภาษาอังกฤษ) Mr. Pongthep Jansanthea
 2. เลขหมายบัตรประจำตัวประชาชน 3310400046450
 3. ตำแหน่งปัจจุบัน อาจารย์
 4. หน่วยงานและสถานที่อยู่ที่ติดต่อได้สะดวก พร้อมหมายเลขโทรศัพท์ โทรศัพท์มือถือ โทรสาร และ e-mail
สาขาวิชาเคมี ภาควิชาวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏอุดรดิตถ์
อ.เมือง จ.อุดรดิตถ์ 53000
หมายเลขโทรศัพท์ 055-411096 ต่อ 1308
หมายเลขโทรสาร 055-411096 ต่อ 1312
ไปรษณีย์อิเล็กทรอนิกส์ (E-mail) pongthepuru@gmail.com
 5. ประวัติการศึกษาต้องระบุสถาบันการศึกษา สาขาวิชาและปีที่จบการศึกษา
วท.บ. เคมี มหาวิทยาลัยแม่โจ้ ปีพ.ศ. ที่จบ 2545
วท.ม. เคมีประยุกต์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้ ปีพ.ศ. ที่จบ 2551
ปร.ด. เคมีประยุกต์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้ ปีพ.ศ. ที่จบ 2559
 6. สาขาวิชาการที่มีความชำนาญพิเศษ (แตกต่างจากวุฒิการศึกษา) ระบุสาขาวิชาการ
เคมีเชิงฟิสิกส์
เคมีวิเคราะห์
วัสดุศาสตร์
นาโนเทคโนโลยี
 7. ประสบการณ์ที่เกี่ยวข้องกับการบริหารงานวิจัยทั้งภายในและภายนอกประเทศ (โดยระบุสถานภาพในการทำการวิจัยว่าเป็นผู้อำนวยการแผนงานวิจัย หัวหน้าโครงการวิจัย หรือ ผู้ร่วมวิจัยในแต่ละข้อเสนอการวิจัย)
- 7.1 หัวหน้าโครงการวิจัย : ชื่อโครงการวิจัย
- การปรับปรุงคุณภาพของไดอะทอมไมต์โดยวิธีทางเคมีสำหรับบำบัดน้ำเสียในห้องปฏิบัติการเคมี**
(ทุนวิจัยคณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้ สำหรับวิทยานิพนธ์ปริญญาโท เป็นหัวหน้าโครงการ)
- การวิเคราะห์ปริมาณสารพิษตกค้างทางการเกษตรและโลหะหนักในสัตว์น้ำทุ่งกะโล่ บริเวณพื้นที่ของมหาวิทยาลัยราชภัฏอุดรดิตถ์**
(ทุนวิจัยภายในมหาวิทยาลัยราชภัฏอุดรดิตถ์ เป็นหัวหน้าโครงการ)

การสังเคราะห์นาโนไททาเนียมไดออกไซด์โดยวิธีโซลโวเทอร์มอลสำหรับบำบัดน้ำเสียที่มีการปนเปื้อนของสารฟีนอล

(ทุนวิจัยภายในมหาวิทยาลัยราชภัฏอุตรดิตถ์ เป็นหัวหน้าโครงการ)

การสังเคราะห์บิสมัทวานาเดตโดยวิธีโซลโวเทอร์มอลสำหรับสลายสารฆ่าแมลงบางชนิด

(ทุนวิจัยคณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้ สำหรับดุษฎีนิพนธ์ปริญญาเอก เป็นหัวหน้าโครงการ)

7.2งานวิจัยที่ทำเสร็จแล้ว : (ชื่อผลงานวิจัย ปีที่พิมพ์ การเผยแพร่ และแหล่งทุนย้อนหลังไม่เกิน 5 ปี)

ผลงานตีพิมพ์

- 1 . Pookmanee, P., Thippraphan, P., Jansanthea, P. and Phanichphant, S., Characterization and adsorption efficiency of the natural and the modified diatomite via the low temperature hydrothermal route. (2012). Advanced Materials Research, 506, 425-428.
2. P. Pookmanee, P. Jansanthea, S. Phaisansuthichol, S.Satienperakul, S. Sangsrichan, R. Puntharod, S. Phanichphant. (2013). Investigation of BiVO₄ Powder Synthesized by the Solvothermal Method. Journal of Microscopy Society of Thailand, 27 (1), 14-18
3. P. Jansanthea, P. Pookmanee, S. Phaisansuthichol, S. Satienperakul, S. Sangsrichan, R. Puntharod, and S. Phanichphant. (2014). BiVO₄ Powder Synthesized via the Solvothermal Method. Advanced Materials Research, Vols. 931-932 pp 157-161
4. P. Jansanthea, N. Boonprakob, J. Treenattip, P. Pookmanee and S. Phanichphant. (2015). Photocatalytic Degradation of Methylene Blue and Methyl Orange over TiO₂ Powder Synthesized via the Solvothermal Method. Applied Mechanics and Materials, Vol. 749 pp 51-55
5. P. Jansanthea, J. Treenattip, P. Pookmanee and S. Phanichphant (2016). Photocatalytic The photocatalytic degradation of phenol over titanium dioxide powder prepared by the solvothermal method. International Journal of Environmental Engineering. Vol. 8(1) pp 44-53
6. P. Jansanthea, W. Chomkitichai, J. Ketwaraporn, P. Pookmanee and S. Phanichphant (2016). Photocatalytic TiO₂ powder synthesized via the solvothermal method and enhanced photocatalytic degradation of methomyl Materials Science Forum. Vol. 872 pp 191-195

ผลงานที่นำเสนอ

1. The Preparation of Bismuth Vanadate Powder by the Solvothermal Method for Photocatalytic Degradation of Methomyl. International Conference on Safe and Sustainable Nanotechnology (in conjunction with 4th German-Thai Symposium on

- Nanoscience and Nanotechnology), 14 - 17 October 2014, Naresuan University, Phitsanulok, Thailand
2. Investigation of Natural and Modified Sediment from Groundwater by Calcination, Microwave and Hydrothermal Method. URU International Conference on Science and Technology 2016, August 1-2, 2016, Faculty of Science & Technology, Uttaradit Rajabhat University, Uttaradit, Thailand.

7.3 งานวิจัยที่กำลังทำ : ชื่อข้อเสนอการวิจัย แหล่งทุน และสถานภาพในการทำวิจัยว่า ได้ทำการวิจัยลุล่วงแล้วประมาณร้อยละเท่าใด

การสังเคราะห์นาโนไททาเนียมไดออกไซด์โดยวิธีโซลโวลเทอรัมอลสำหรับบำบัดน้ำเสียที่มีการปนเปื้อนของสารฟีนอล

(ทุนวิจัยภายในมหาวิทยาลัยราชภัฏอุตรดิตถ์ เป็นหัวหน้าโครงการ วิจัยลุล่วงแล้วประมาณร้อยละ 80)

การปรับปรุงคุณภาพของเหล็กออกไซด์ด้วยวิธีการทางเคมีเพื่อใช้ในการกำจัดไฮโดรเจนซัลไฟด์ในก๊าซชีวภาพ

(ทุนวิจัย วช.59 เป็นหัวหน้าโครงการ วิจัยลุล่วงแล้วประมาณร้อยละ 50)

7.4งานวิจัยที่กำลังทำ : ชื่อโครงการวิจัย แหล่งทุน และสถานภาพในการทำวิจัย (ผู้บริหารโครงการ หัวหน้าโครงการ และ/หรือผู้ร่วมวิจัย) ระบุเดือน และปีที่เริ่มต้นและสิ้นสุด

การพัฒนาผลิตภัณฑ์กำจัดกลิ่นด้วยวัสดุท้องถิ่นเพื่อบริหารจัดการขยะเชิงวิกฤต

(ทุนวิจัย สสส. เป็นหัวหน้าโครงการ วิจัยลุล่วงแล้วประมาณร้อยละ 50)

ผู้ร่วมวิจัย

1. ชื่อ - นามสกุล (ภาษาไทย) นายวีรศักดิ์ จอมกิตติชัย
ชื่อ - นามสกุล (ภาษาอังกฤษ) Mr.Weerasak Chomkitichai
2. เลขหมายบัตรประจำตัวประชาชน 3640600018848
3. ตำแหน่งปัจจุบัน อาจารย์
4. หน่วยงานและสถานที่อยู่ติดต่อได้สะดวก
สาขาวิชาเคมี ภาควิชาวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏ
อุดรดิตถ์ อ.เมือง จ.อุดรดิตถ์ 53000
หมายเลขโทรศัพท์ 055-411096 ต่อ 1308
หมายเลขโทรสาร 055-411096 ต่อ 1312
ไปรษณีย์อิเล็กทรอนิกส์ (E-mail) chomkitichai@yahoo.com
5. ประวัติการศึกษาต้องระบุสถาบันการศึกษา สาขาวิชาและปีที่จบการศึกษา

ระดับการศึกษา	มหาวิทยาลัยและประเทศ	ปีที่สำเร็จ	สาขา
ปริญญาตรี	มหาวิทยาลัยนเรศวร ประเทศไทย	2544	เคมี
ปริญญาโท	มหาวิทยาลัยนเรศวร ประเทศไทย	2548	เคมี
ปริญญาเอก	มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ประเทศไทย	2557	เคมี
ปริญญาเอก	มหาวิทยาลัยนิงาตะ ประเทศญี่ปุ่น	2557	วิศวกรรมสารสนเทศ และไฟฟ้า

6. สาขาวิชาการที่มีความชำนาญพิเศษ (แตกต่างจากวุฒิการศึกษา) ระบุสาขาวิชาการ
วิทยาศาสตร์นาโน
วัสดุศาสตร์
นาโนเทคโนโลยี
7. ประสบการณ์ที่เกี่ยวข้องกับการบริหารงานวิจัยทั้งภายในและภายนอกประเทศ
 - 7.1 หัวหน้าโครงการวิจัย : ชื่อโครงการวิจัย
การศึกษารูปแบบการหมักขยะโดยใช้กล่องคอนกรีตในการหมักขยะผลไม้ เขตเทศบาลตำบลหัว
ดง อำเภอลับแล จังหวัดอุดรดิตถ์

(ทุนวิจัยแหล่งทุน มูลนิธิชัยพัฒนา เป็นหัวหน้าโครงการ)

การสังเคราะห์นาโนไททาเนียมไดออกไซด์โพลิตด้วยทองด้วยวิธีเฟรมสเปรย์ไพโรไลซิสเพื่อใช้เป็นตัวจับก๊าซ

(ทุนวิจัยคณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ สำหรับคุณภิญโญปรีญาเอก)

7.2 งานวิจัยที่ทำเสร็จแล้ว :

ผลงานตีพิมพ์

1. **Chomkitichai W.**, Tamaekong N., Liewhiran C., Wisitsoraat A., Sriwichai S., Phanichphant S., H₂ Sensor based on Au/TiO₂ nanoparticles synthesized by flame spray pyrolysis, Eng. J., 2012, 16, 135–142.
2. **Chomkitichai W.**, Ninsonti H., Liewhiran C., Wisitsoraat A., Sriwichai S., Phanichphant S., Flame-made Pt-loaded TiO₂ thin films and their application as H₂ gas sensors, J. Nanomater., 2013, 2013, 1–8., doi.org/10.1155/2013/497318.
3. Ninsonti H., **Chomkitichai W.**, Baba A., Kangwansupamonkon W., Phanichphant S., Shinbo K., Kato K., Kaneko F., Enhanced photocurrent properties of dye/Au-loaded TiO₂ films by grating-coupled surface plasmon excitation, IEE T. Electron., 2013, E69-C, 258-388.
4. Ninsonti H., **Chomkitichai W.**, Baba A., Wetchakun N., Kangwansupamonkon W., Phanichphant S., Shinbo K., Kato K., Kaneko F., Au-Loaded Titanium Dioxide Nanoparticles Synthesized by Modified Sol-Gel/Impregnation Methods and Their Application to Dye-Sensitized Solar Cells, Inter. J. Photoenergy, 2014, 2014, 1-8., doi.org/10.1155/2014/865423
5. **Chomkitichai W.**, Ninsonti H., Baba A., Phanichphant S., Shinbo K., Kato K., Kaneko F., Multiple plasmonic effect on photocurrent generation of metal-loaded titanium dioxide composite/dye films on gold grating surface, Surf. Interface Anal. 2014, 46, 607–612.

ผู้ร่วมวิจัย

ชื่อ-นามสกุล	จिरापพร เกตุวราภรณ์ Jiraporn Ketwaraporn	
ตำแหน่งปัจจุบัน	อาจารย์	
หน่วยงาน	สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏอุตรดิตถ์ 0-5541-1096 ต่อ 1300 j.ketwarapon@hotmail.com	
ประวัติการศึกษา	พ.ศ. 2543-2547	วท.บ.(เคมี) มหาวิทยาลัยนเรศวร
	พ.ศ. 2550-2553	วท.ม.(เทคโนโลยีชีวภาพ)
มหาวิทยาลัยเชียงใหม่	พ.ศ. 2555-2558	ปร.ด.(เคมีประยุกต์) มหาวิทยาลัยแม่โจ้
สาขาวิชาที่ชำนาญ	เทคโนโลยีเอนไซม์ เทคโนโลยีเอนแคปซูเลชัน และเคมีสิ่งทอ	
ประสบการณ์วิจัย	<p>Ketvaraporn, J. and Kongdee, A. 2013. Microencapsulation of <i>Psidium Guajava</i> Linn. leaf extract. In 2013 International Textiles and Costume Congress. Kasetsart University. Thailand. pp. 138-143.</p> <p>Ketvaraporn, J. and Kongdee, A. 2014. Preparation of microcapsules containing <i>Sapindus rarak</i> DC. extract. In MACRO 2014. Chiang Mai: IUPAC. pp. 76-78.</p> <p>Katewaraphorn, J. and Aldred, K. A. 2016. A study of Microcapsules containing <i>Psidium Guajava</i> leaf extract for antibacterial agent on cotton fabric. International Journal of Chemistry Engineering and Applications 7(1):27-31.</p> <p>Ketwaraporn, J. and Aldred, K. A. 2016. Preparation of <i>Acorus calamus</i> L. Microcapsules. Applied Mechanics and Materials 855: 82-88.</p>	
งานวิจัยที่กำลังทำ		

ชื่อโครงการ การศึกษาปัจจัยในการเตรียมจากวัสดุเหลือใช้ของข้าวโพดโดยใช้
กระบวนการทาง
แหล่งทุน อุทยานวิทยาศาสตร์ภาคเหนือ มหาวิทยาลัยราชภัฏอุตรดิตถ์



TEMPLATE-FREE HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF CeVO₄ FOR PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF INSECTICIDE DIAZINON

P. JANSANTHEA^{a*}, W. CHOMKITICHAI^a, J. KETWARAPORN^a, P. POOKMANEE^{b,c}, S. PHANICHPHANT^d

^a*Program in Chemistry, Faculty of Science and Technology, Uttaradit Rajabhat University, Uttaradit, Thailand*

^b*Department of Chemistry, Faculty of Science, Maejo University, Chiang Mai, Thailand*

^c*Nanoscience and Nanotechnology Research Laboratory (NNRL), Faculty of Science, Maejo University, Chiang Mai, Thailand*

^d*Materials Science Research Center, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai, Thailand*

The nut-like CeVO₄ microstructure was successfully synthesized by the template free hydrothermal process without chemicals assistance or calcination step. The effect of synthesis reaction time for photocatalytic activity was compared. The products were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS) and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). For evaluating photocatalytic activity under UV light irradiation, insecticide diazinon was used as a representative pollutant. The synthesized products were according to tetragonal CeVO₄ microstructure. CeVO₄ microstructure synthesized at 180 °C for 8 h and showed the highest photodegradation of 78.38% and the highest apparent rate constant of 0.0191 min⁻¹ within 90 min.

(Received xxxxxx x, xxxx; Accepted xxxxxxxx x, xxxx)

Keywords: Hydrothermal, CeVO₄, Photocatalytic degradation, Insecticide diazinon

1. Introduction

Agricultural residues are being considered to be highly toxic to the environment. Thailand is one of many major agricultural countries and it is a country with extensive use of pesticides. Organophosphorus is one of the most frequently used pesticides and is commonly detected in water sources. Diazinon (O,O-diethyl O-(2-isopropyl-4-methyl-6-pyrimidinyl) phosphorothioate) is a commonly used thionophosphorous organophosphate pesticide to control a variety of pests on different types of cultivation such as fruit trees, rice, sugarcane, corn, tobacco, horticultural plants and for other general purposes [1–3]. Once it goes into the water, the fate of diazinon depends on its volatilization, hydrolysis, and sorption to sediments and photolysis [4]. Many methods have been used to get rid of insecticide diazinon, such as ultrasonic treatment [5], ionizing radiation [6], adsorption and photocatalysis [7]. Advanced treatment technologies have been taken into account to eliminate pesticide residues because general treatment processes do not work under certain conditions. Photocatalysis has been considered an effective way to eliminate different pollutants in the environmental. Cerium vanadate (CeVO₄) is an important semiconductor with a wide band gap of 3.1–4.2 eV that has attracted a wide interest because of the suitability of its useful electronic and catalytic

properties [8–9]. CeVO_4 exists as an interesting phase of the CeV-O ternary system, it has a tetragonal zircon-type structure and can stabilize Ce^{3+} ion even under oxidizing conditions. Thus, it has a wide potentiality of applications in different fields such as in laser host materials, luminescent materials, electrodes catalysts, oxidation catalysts and so on [10–11].

In this research, nut-like CeVO_4 microstructure was synthesized using a single step hydrothermal method without template. The hydrothermal reaction time impacts crystalline size, morphology and photocatalytic activities. The photocatalysis of nut-like CeVO_4 microstructure was analyzed using the photodegradation of insecticide diazinon under the UV light irradiation.

2. Experimental

All chemicals in this experiment were used as analytical-grade reagents including: cerium nitrate hexahydrate ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99%, Sigma Aldrich, USA), ammonium metavanadate (NH_4VO_3 , 99.5%, Ajax, Australia), sodium hydroxide (NaOH , 99%, Loba Chemie, India), ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 99.9%, Liqueur Distillery Organization, Thailand) and diazinon (98.9%, Dr. Ehrenstorfer GmbH, Germany). For the hydrothermal synthesis process, appropriate 6.940 g of $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and 1.872 g of NH_4VO_3 were respectively dissolved with 25 mL deionized water. Then, the Ce^{3+} solution was added to the NH_4VO_3 solution and stirred, then the precipitate appeared. After substantial stirring, the slurry was adjusted to pH 10 by NaOH . After that, the suspensions were transferred into a sealed Teflon autoclave and kept at 180 °C for the different reaction time of 4, 6 and 8 h, then cooled down to room temperature. They then were separated from the reaction medium by filtration and subsequently washed with deionized water and ethanol. Finally, the powders were dried at 80 °C for 12 h for further use. The products have been denoted by the time of hydrothermal reaction as CeVO_4 -4h, CeVO_4 -6h and CeVO_4 -8h. The final products were characterized by XRD (Bruker, Advance D-8, USA), SEM (JEOL/JSM-5410LV, Japan), EDS (Oxford/IncaPentaFETx3, UK) and FT-IR (PerkinElmer/Spectrum RX I, UK). The setup for photocatalytic degradation of diazinon was examined via a test tube reactor with 30 cm length and 2.5 cm width containing 50 mL of 10 ppm diazinon solution and 0.025 g of CeVO_4 photocatalyst. The reactor was kept by the black wall box to protect it from external radiation. Two tubes of 6 Watts short wave UV-C germicidal lamps (Kingrate, G6T5, China) were used as sources of 254 nm UV radiation. The light sources are placed vertically on both sides of the reactor. In each test, the reactor was allowed to equilibrium by ultrasonic for 30 min and then left for 30 min in the darkness. The solution in the reactor was constantly stirred by a magnetic stirrer. The degradation was determined by removing 3 mL of solution at different time intervals and filtered through the 0.22 μm syringe filter (MS® MCE Syringe filter, Membrane Solution, USA) to take the suspension out. A diazinon concentration was assessed at a wavelength of 247 nm using a UV-VIS spectrophotometer (PG Instruments/T90+, UK).

3. Results and discussion

The phase structure and phase purity of the as-synthesized products were examined using XRD technique. Fig. 1 shows the XRD patterns of as-synthesized CeVO_4 products at 180 °C under different hydrothermal reaction times. For the CeVO_4 -4h, there were three predominant peaks at $2\theta=24.1^\circ$, 32.5° and 48.2° due to the (200), (112) and (312) reflections of CeVO_4 present, other peaks are not apparent. All diffraction peaks can be readily indexed to that of the pure tetragonal CeVO_4 , in good accordance with the database of JCPDS No. 01-072-0282. No other impurity phases were detected. This demonstrated that tetragonal structure of CeVO_4 was obtained [11]. Except for the CeVO_4 -6h and CeVO_4 -8h, a small

amount of $\text{Ce}(\text{OH})_3$ was detected as parent peaks at $2\theta=26.6^\circ$ and 29.4° [12]. The average crystallite size was measured from full width at half maximum (FWHM) of (200) peaks based on Scherrer's relation [13]:

$$t = 0.9\lambda/\beta\cos\theta \quad (1)$$

where t = crystallite size, λ = wavelength of X-ray employed, β = FWHM of the highest intensity peak and θ = Bragg angle of the X-ray peak chosen. Crystallite size of the particles obtained at different hydrothermal reaction times (4, 6, and 8) is 1.020, 0.97 and 0.93 μm , respectively.

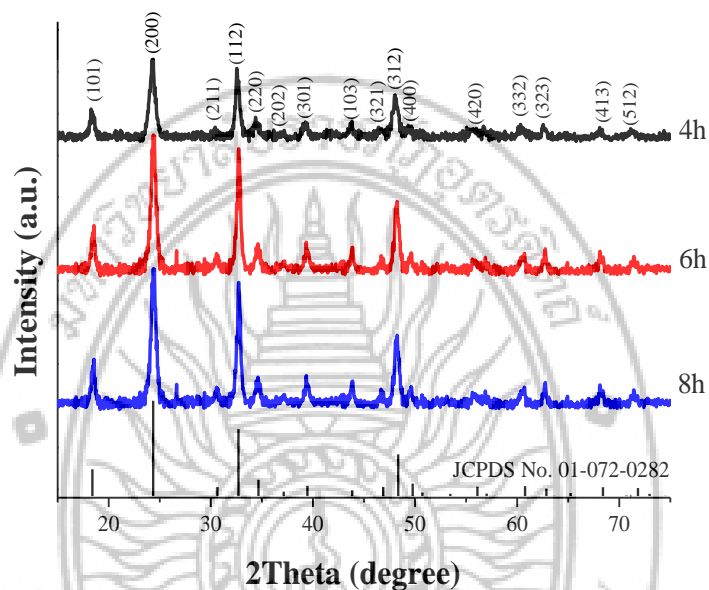


Fig. 1. XRD patterns of CeVO_4 synthesized via hydrothermal method at 180°C for 4–8 h.

Fig. 2 shows the SEM micrographs of the products synthesized via hydrothermal method with different reaction times of which the products exhibited nut-like microparticles with diameter from magnification bar of about 70, 30 and 10 μm for CeVO_4 -4h, CeVO_4 -6h and CeVO_4 -8h, respectively. Obviously, the size of the particle decreases as the hydrothermal reaction time increases.

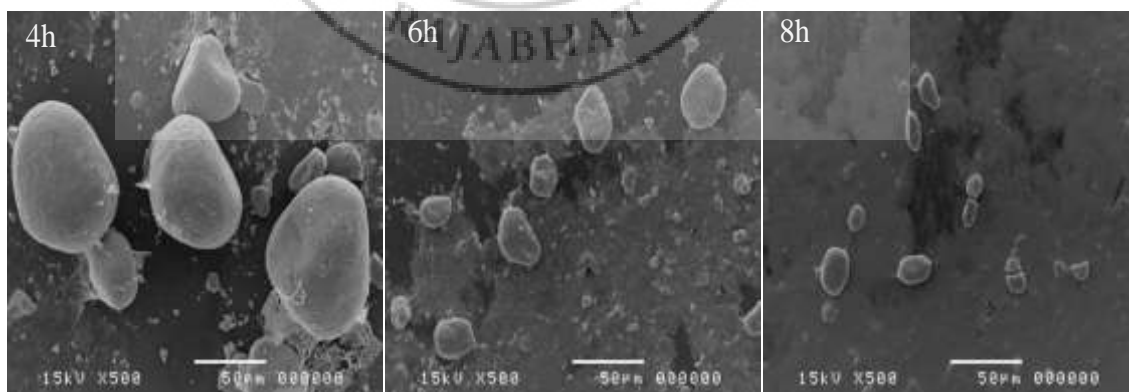


Fig. 2. SEM images of CeVO_4 synthesized via hydrothermal method at 180°C for 4–8 h.

From the above results we can see that the particle size of as-synthesized CeVO_4 products is responsive to the hydrothermal reaction time. The size of the sample synthesized

at long hydrothermal reaction time is much smaller than those at short reaction time. The general reaction might occur through the hydrothermal process which would occur by Eq. 2 [11]. For the long hydrothermal reaction time in the basic media (pH=9~12), cerium species firstly precipitates as $\text{Ce}(\text{OH})_3$ particles while vanadium from NH_4VO_3 exists as the vanadate anion (Eq. 3–4). On the microscopic level, VO_4^{3-} was mobile species which incorporated into $\text{Ce}(\text{OH})_3$ grains, resulted in the nucleation and growth of CeVO_4 (Eq. 5) [12,14].



The elemental compositions of nut-like CeVO_4 microstructure were identified using EDS studies and depicted in Fig. 3. The elemental maps of the selected area on CeVO_4 demonstrated homogeneous distribution of Ce, V and O constituting elements in the sample.

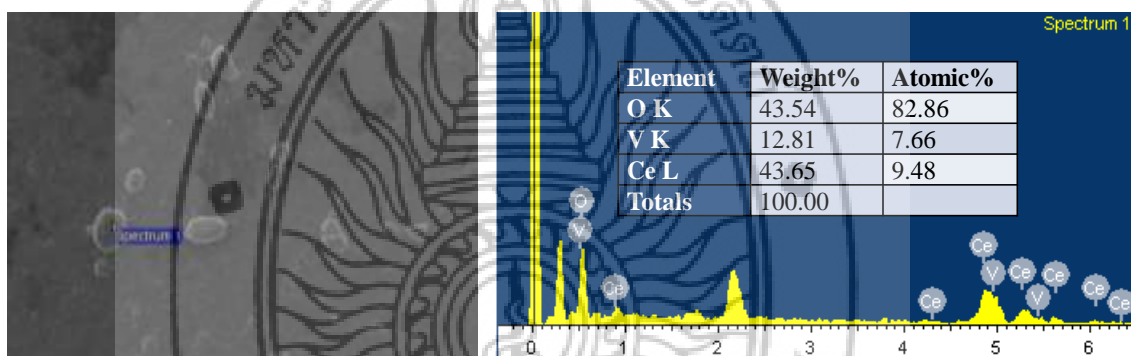


Fig. 3. EDS spectra of CeVO_4 synthesized via hydrothermal method.

The functional groups are identified using FT-IR spectroscopy as shown in Fig. 4. FT-IR spectrum of the as-synthesized CeVO_4 shows a strong absorption band at 795 cm^{-1} and a weak band at 447 cm^{-1} which are specified as the V-O bonding of VO_4^{3-} and Ce-O bonding, respectively. The obvious absorptions at 1623 cm^{-1} and $\sim 3200 \text{ cm}^{-1}$ can be ascribed to bending and stretching vibrations of the adsorbed H_2O molecules, respectively [15–16]. The band at 1385 cm^{-1} may be assigned to NO_3^- vibrations which were also observed. This suggests that NO_3^- anions [17] remain on CeVO_4 surface as excess reaction precursor.

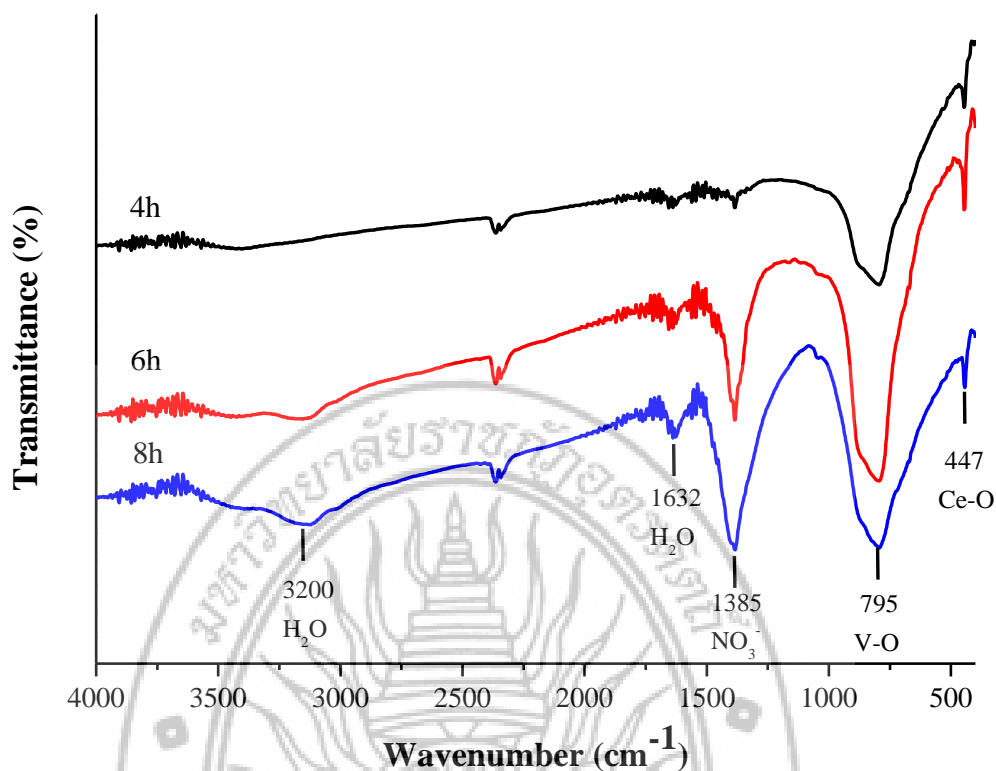


Fig. 4. FT-IR spectra of CeVO_4 synthesized via hydrothermal method at $180\text{ }^\circ\text{C}$ for 4–8 h.

In this research, photocatalytic performance of nut-like CeVO_4 microstructure for degradation of insecticide diazinon under UV light irradiation are presented in Fig. 5. Degradation efficiency of diazinon by photolysis, CeVO_4 -4h, CeVO_4 -6h and CeVO_4 -8h were 17.79%, 66.48%, 69.98%, and 78.38%, respectively. Among them, the CeVO_4 -8h showed the highest efficiency. Generally, degradation efficiency is impacted by crystalline degree, purity, shape, size, surface area, defects and others of the photocatalysts. Fortunately, the current synthetic medium is friendlier to the environment than the previous one.

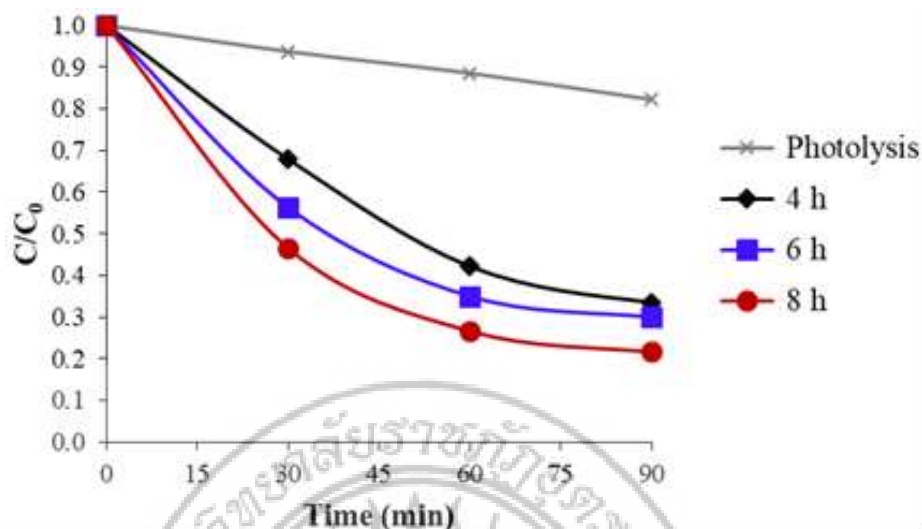


Fig. 5. Photocatalytic efficiency for the degradation of diazinon by CeVO_4 synthesized via hydrothermal method at 180°C for 4–8 h under UV light irradiation.

The mechanism of photocatalytic degradation of diazinon in the presence of CeVO_4 is described in equations 6–13. The first step in photocatalytic degradation is the photoexcitation of CeVO_4 , followed by the formation of an electron–hole pair (e^-h^+) on the CeVO_4 surface (Eq. 6). The high oxidative potential of positive holes (h^+) in the CeVO_4 allows the direct oxidation of diazinon to get into reactive intermediates (Eq. 7). Hydroxyl radicals in a very active state can also be formed either by the decomposition of water molecules (Eq. 8) or by the interaction between OH^- and holes (Eq. 9). The generated active hydroxyl radical is a greatly strong and non-selective oxidant that leads to degradation of diazinon [18]. Conduction–band electrons on the catalyst surface can minimize neutral oxygen to superoxide anion radicals (Eq. 10), which can form organic peroxides with diazinon (Eq. 11) or H_2O_2 (Eq. 12). Diazinon mineralization can be found by interaction with hydroxyl radicals (Eq. 13).



The degradation rate was calculated by pseudo–firstorder plotting. The apparent rate constant (k) can be determined from the regression line of $\ln(C_0/C)$ versus irradiation time (Fig. 6). In this research, the rate constant of nut–like CeVO_4 microstructure for 8 h (0.0191 min^{-1}) was the highest. Thus, the nut–like CeVO_4 microstructure have been proven to be a good photocatalyst for wastewater treatment [2]. The calculated k values are 0.0021, 0.0128, 0.0150 and 0.0191 min^{-1} in the case of photolysis, CeVO_4 –4h, CeVO_4 –6h and CeVO_4 –8h, respectively. These results indicate that the samples tested can be listed in descending order of efficiency as follows: CeVO_4 –8h > CeVO_4 –6h > CeVO_4 –4h > photolysis and this finding confirms that the efficiency of the catalyst is directly affected by the hydrothermal reaction time.

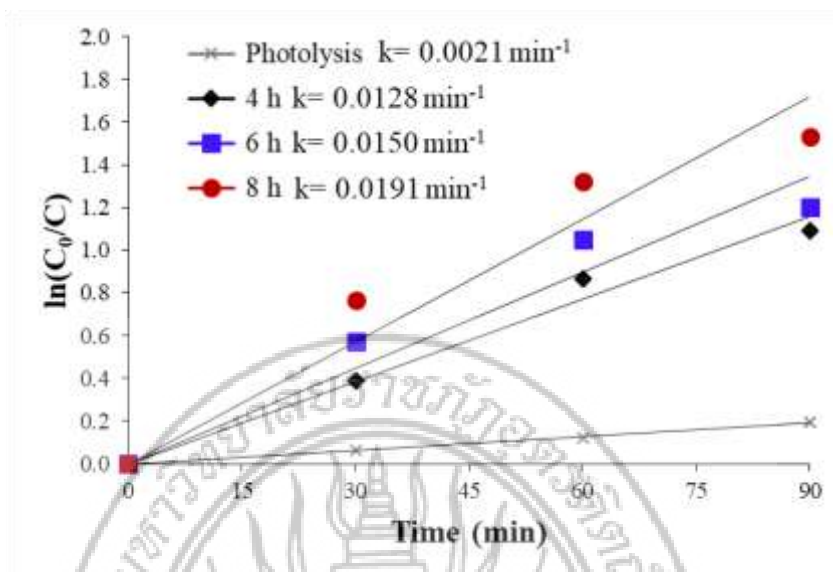


Fig. 6. First-order plot for the degradation of diazinon by CeVO_4 synthesized via hydrothermal method at 180°C for 4–8 h under UV light irradiation.

The crystallinity, phase purity and morphological uniformity of products were highly correlative with the hydrothermal reaction time. Based on the results of all these experiments, the reaction time required for synthesis of CeVO_4 by hydrothermal method affects the efficiency of the application. From what previously reported, the different reaction time for synthesis of CeVO_4 by hydrothermal with or without template method gives different results. For example, Phuruangrat et al. (2016) [15] said that the CeVO_4 nanostructures can be synthesized in 24 h and Shah et al. (2015) [19] reported that nanorods can be synthesized in 48 h. For the short reaction time, the microspheres [10] or microstructure [20] can be synthesized in 8–12 hours. However, the photocatalytic properties of synthesized CeVO_4 can be enhanced by calcination [10]. In addition, the photocatalytic degradation of diazinon in the presence of synthesized CeVO_4 under UV light irradiation can be enhanced by adding electron acceptors such as H_2O_2 [21].

4. Conclusions

In this study, simple hydrothermal method was used in the synthesis of nut-like CeVO_4 microstructure. The influence of hydrothermal reaction time on the structure, morphology and particle size of products was studied. On the basis of the results presented, the hydrothermal reaction time had potential effects on the formation of nut-like CeVO_4 microstructure. The reaction time of simple hydrothermal synthesis method has a significant effect on the particle size and the crystalline size of nut-like CeVO_4 microstructure. For the environmental application, effective degradation of insecticide diazinon is possible via photocatalysis in the presence of synthesized CeVO_4 microstructure under UV light irradiation. The results indicated that the photocatalysis process in the presence of CeVO_4 synthesized at 180°C for 8 h offered the highest rate constant.

Acknowledgements

Authors acknowledged the National Research Council of Thailand (NRCT) for their financial supports. The authors also acknowledge the Program in Chemistry, Faculty of Science and Technology, Uttaradit Rajabhat University, Uttaradit, Thailand for their research equipments.

References

- [1] M. H. Rasoulifard, M. Akrami, M. R. Eskandarian, J. Taiwan Inst. Chem. E. **57**, 77 (2015).
- [2] W. Li, Y. Liu, J. Duan, J. V. Leeuwen, C. P. Saint, Chem. Eng. J. **274**, 39 (2015).
- [3] M. Čolović, D. Krstić, S. Petrović, A. Leskovic, G. Joksić, J. Savić, M. Franko, P. Trebše, V. Vasić, Toxicol. Lett. **193**, 9 (2010).
- [4] I. A. Shabtai, Y. G. Mishael, J. Hazard. Mater. **335**, 135 (2017).
- [5] Y. Zhang, W. Zhang, X. Liao, J. Zhang, Y. Hou, Z. Xiao, F. Chen, X. Hu, Ultrason. Sonochem. **17**, 662 (2010).
- [6] A. A. Basfar, K. A. Mohamed, A. J. Al-Abduly, T. S. Al-Kurajji, A. A. Al-Shahrani, Radiat. Phys. Chem. **76**, 1474 (2007).
- [7] Y. Pi, X. Li, Q. Xia, J. Wu, Y. Li, J. Xiao, Z. Li, Chem. Eng. J. **337**, 351 (2018).
- [8] H. Yang, J. Zha, P. Zhang, Y. Qin, T. Chen, F. Ye, Sensor. Actuat. B. **247**, 469 (2017).
- [9] C. Fan, Q. Liu, T. Ma, J. Shen, Y. Yang, H. Tang, Y. Wang, J. Yang, Ceram. Int. **42**, 10487 (2016).
- [10] L. Guang, Z. Xuejun, W. Fei, W. Hui, L. Wei, Mater. Lett. **195**, 168 (2017).
- [11] L. Fengzhen, S. Xin, Y. Yibin, Z. Limin, S. Zhuwei, L. Xuehua, M. Xianhua, J. Rare Earth. **29**(7), 688 (2011).
- [12] L. Chen, Mater. Lett. **60**, 1859 (2006).
- [13] C. Banerjee, N. Dudwadkar, S. C. Tripathi, P. M. Gandhi, V. Grover, C. P. Kaushik, A. K. Tyagi, J. Hazard. Mater. **280**, 63 (2014).
- [14] H. Wang, Y. Meng, H. Yan, Inorg. Chem. Commun. **7**, 553 (2004).
- [15] A. Phuruangrat, B. Kuntalue, S. Thongtem, T. Thongtem, Mater. Lett. **174**, 138 (2016).
- [16] D. Ke, T. Peng, L. Ma, P. Cai, K. Dai, Inorg. Chem. **48**, 4685 (2009).
- [17] U. M. G. Pérez, S. Sepúlveda-Guzmán, A. Martínez-de la Cruz, U. O. Méndez, J. Mol. Catal A-Chem. **335**, 169 (2011).
- [18] A. F. Hassan, H. Elhadidy, A. M. Abdel-Mohsen, J. Taiwan Inst. Chem. E. **75**, 299 (2017).
- [19] A. H. Shah, Y. Liu, W. Jin, W. Chen, I. Mehmood, V. T. Nguyen, Mater. Lett. **154**, 144 (2015).
- [20] J. V. Kumar, R. Karthik, S. – M. Chen, S. Marikkani, A. Elangovan, V. Muthuraj, J. Colloid Interf. Sci. **496**, 78 (2017).
- [21] H. Shemer, K. G. Linden, J. Hazard. Mater. **B136**, 553 (2006).