



การเตรียมตะกอนน้ำบาดาลคอมโพสิตกับไททาเนียมไดออกไซด์
สำหรับสลายสารตกค้างทางการเกษตร
Preparation of Groundwater Sediment/Titanium Dioxide Composite for
Decomposition of Agricultural Residues

ฉลวย เสาวคนธ์
พงศ์เทพ จันทร์สันเทียะ
จิราพร เกตุวราภรณ์

งานวิจัยนี้ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากงบประมาณแผ่นดิน
มหาวิทยาลัยราชภัฏอุตรดิตถ์
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



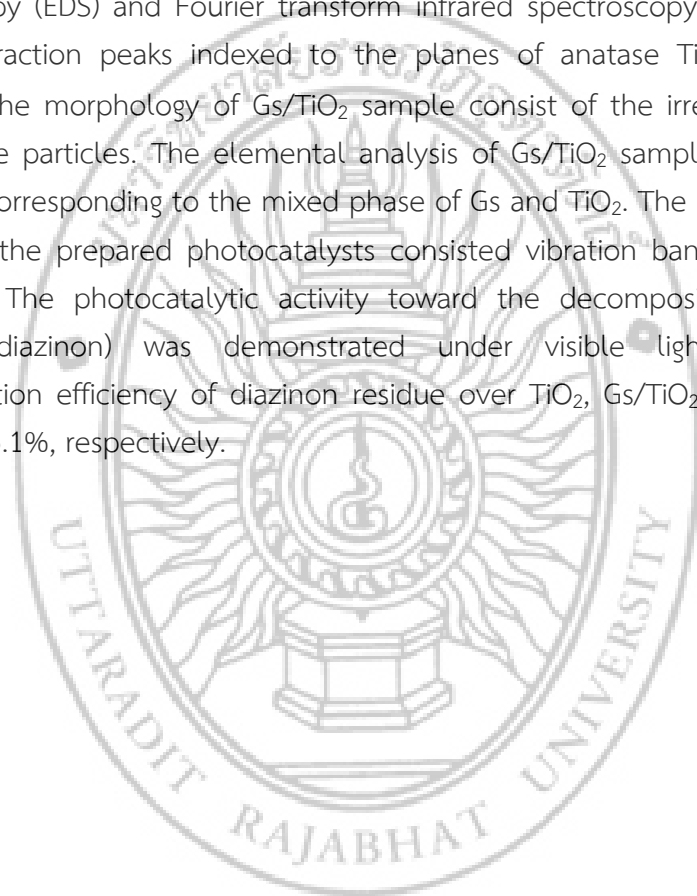
ชื่อโครงการวิจัย	การเตรียมตะกอนน้ำบาดาลคอมโพสิตกับไททานเนียมไดออกไซด์ สำหรับสลายสารตกค้างทางการเกษตร (Preparation of Groundwater Sediment/Titanium Dioxide Composite for Decomposition of Agricultural Residues)	
ชื่อผู้วิจัย	ฉลวย เสาวคนธ์ พงศ์เทพ จันทร์สันเทียะ จิราพร เกตุวราภรณ์	หัวหน้าโครงการ ผู้ร่วมวิจัย ผู้ร่วมวิจัย

บทคัดย่อ

ในการศึกษาครั้งนี้ได้ทำการเตรียมตะกอนน้ำบาดาลคอมโพสิตกับไททานเนียมไดออกไซด์ (Gs/TiO₂) โดยกระบวนการเผาแบบตั้งเดิม โดยใช้ตะกอนน้ำบาดาล (Gs) จากแหล่งทรัพยากรธรรมชาติจาก ต.ป่าเช่า อ.เมือง จ.อุดรดิตถ์ และไททานเนียมทางการค้า (TiO₂) เป็นวัสดุเริ่มต้น แล้วทำการศึกษาลักษณะเฉพาะของสารที่เตรียมได้โดยเทคนิคเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน (XRD) เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) เทคนิคการวัดการกระจายพลังงานสเปกโทรสโคปี (EDS) และเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรด สเปกโทรสโคปี (FTIR) โครงสร้างโมเลกุลของ Gs/TiO₂ ที่เตรียมได้ประกอบด้วยเฟสของอะนาเทสและรูไทล์ไททานเนียมไดออกไซด์ และไอรอนออกไซด์ชนิดฮีมาไทต์ (α -Fe₂O₃) รูปร่างของอนุภาคเป็นแบบไม่มีรูปร่างและเกาะกันเป็นก้อน องค์ประกอบทางเคมีประกอบด้วยธาตุ ไททานเนียม (Ti), ออกซิเจน (O) และ เหล็ก (Fe) ส่วนหมู่ฟังก์ชันประกอบด้วยพันธะของ Fe-O และ Ti-O กิจกรรมการศึกษาปฏิกิริยาโฟโตแคทาไลติกส์ต่อการสลายตัวของสารตกค้างทางการเกษตร (ไดอะไซนอน) แสดงให้เห็นภายใต้การฉายรังสีที่มองเห็นได้ (Visible Light) ประสิทธิภาพการสลายตัวของสารตกค้างไดอะไซนอนของ TiO₂, Gs/TiO₂ และ GS มีค่าเท่ากับ 12.0, 73.6 และ 35.1 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ

Abstracts

In this research, the groundwater sediment/titanium dioxide (Gs/TiO₂) was prepared via a conventional calcination process using groundwater sediment (Gs) from natural resource at Pasao, Uttaradit province, Thailand and commercial titanium dioxide (TiO₂) as starting materials. The as-prepared composite were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The Gs/TiO₂ exhibit diffraction peaks indexed to the planes of anatase TiO₂, rutile TiO₂ and α -Fe₂O₃. The morphology of Gs/TiO₂ sample consist of the irregular in shape and agglomerate particles. The elemental analysis of Gs/TiO₂ sample was Ti, O and Fe elements corresponding to the mixed phase of Gs and TiO₂. The representative FT-IR spectra of the prepared photocatalysts consisted vibration bands spectra of Fe-O and Ti-O. The photocatalytic activity toward the decomposition of agricultural residues (diazinon) was demonstrated under visible light irradiation. The decomposition efficiency of diazinon residue over TiO₂, Gs/TiO₂ and GS were 12.0, 73.6 and 35.1%, respectively.



สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	ก
บทคัดย่อ	ข
สารบัญ	ง
สารบัญรูป	ฉ
สารบัญตาราง	ช
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของการวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย	2
1.3 ขอบเขตของการวิจัย	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากการวิจัย	2
1.5 กรอบแนวคิดการวิจัย	3
บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	4
2.1 สารตกค้างทางการเกษตร	4
2.2 ตะกอนน้ำบาดาลคอมโพสิตกับไททาเนียมไดออกไซด์	5
2.3 เครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกโตมิเตอร์	8
2.4 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด	14
2.5 เครื่องวัดการกระจายพลังงาน สเปกโทรมิเตอร์	17
2.6 เครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์	18
2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	21
บทที่ 3 การทดลอง	23
3.1 สถานที่ทำการทดลอง เครื่องมือ อุปกรณ์และสารเคมี	23
3.2 การเตรียมสารเคมี	24
3.3 การเตรียมตะกอนน้ำบาดาลคอมโพสิตกับไททาเนียมไดออกไซด์โดยวิธีการเผาแคลไซน์	25
3.4 การศึกษาสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของตะกอนน้ำบาดาลคอมโพสิตกับไททาเนียมไดออกไซด์	25
3.5 ศึกษาประสิทธิภาพการปฏิกริยาโฟโตแคตาไลติกส์ของตะกอนน้ำบาดาลคอมโพสิตกับไททาเนียมไดออกไซด์ต่อการสลายตัวของสารละลายมาตรฐานไดอะไซนอน	26

สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
บทที่ 4 ผลการวิจัยและอภิปรายผล	28
4.1 การตรวจสอบลักษณะทางโครงสร้างของตะกอนน้ำบาดาลคอมโพสิตกับไททาเนียมไดออกไซด์โดยเทคนิคเอ็กซเรย์ดิฟแฟรกโตเมทรี (XRD)	28
4.2 การตรวจสอบลักษณะสัณฐานวิทยาของตะกอนน้ำบาดาลคอมโพสิตกับไททาเนียมไดออกไซด์โดยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)	29
4.3 การวิเคราะห์ธาตุที่เป็นองค์ประกอบของตะกอนน้ำบาดาลคอมโพสิตกับไททาเนียมไดออกไซด์โดยเทคนิควัดการกระจายพลังงาน ทางสเปกโทรสโคปี (EDS)	31
4.4 การวิเคราะห์สเปกตรัมเพื่อตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันของตะกอนน้ำบาดาลคอมโพสิตกับไททาเนียมไดออกไซด์ โดยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรด สเปกโทรเมทรี (FTIR)	32
4.5 ประสิทธิภาพการทำปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลติกส์ของตะกอนน้ำบาดาลคอมโพสิตกับไททาเนียมไดออกไซด์ต่อการสลายตัวของสารละลายมาตรฐานไดอะซีนอน	33
บทที่ 5 สรุปผล และข้อเสนอแนะ	38
5.1 สรุปผลการวิจัย	38
5.2 ข้อเสนอแนะ	39
บรรณานุกรม	40
ภาคผนวก	41
ภาคผนวก ก เอกสารอ้างอิงข้อมูล XRD ของซีเรียมวานาเดต	42
ภาคผนวก ข ประวัติผู้วิจัย	50
ภาคผนวก ค ผลงานเผยแพร่เนื่องจากงานวิจัย	60

สารบัญรูป

รูปที่		หน้า
1.1	อัตราผู้ป่วยเนื่องจากสารเคมีกำจัดศัตรูพืช	1
2.1	โครงสร้างทางเคมีของไดอะไซนอน	4
2.2	ปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลติกส์ (ซ้าย) และโฟโตเคมี (ขวา)	6
2.3	กลไกของปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลติกส์	7
2.4	กลไกของปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลติกส์ของ Fe_2O_3/TiO_2	8
2.6	หลักการการทำงานของเครื่องเอ็กซ์เรย์ดีฟแฟร็กโตมิเตอร์	9
2.7	สเปกตรัมคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า	10
2.8	สเปกตรัมต่อเนื่องและสเปกตรัมเฉพาะตัวของรังสีเอ็กซ์	12
2.9	การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์จากผลึก	12
2.10	ส่วนประกอบของกล่องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด	16
2.11	หลักการการทำงานของเครื่องวัดการกระจายพลังงาน สเปกโตรมิเตอร์	18
2.12	หลักการการทำงานของเครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์	20
2.13	ระบบการทำปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลติกส์	22
3.1	รูปแบบการจัดอุปกรณ์ทำปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลติกส์	27
4.1	รูปแบบ XRD ของ (ก) TiO_2 , (ข) Gs/TiO_2 และ (ค) Gs	28
4.2	SEM ไมโครกราฟของ TiO_2	29
4.3	SEM ไมโครกราฟของ Gs/TiO_2	30
4.4	SEM ไมโครกราฟของ Gs	30
4.5	EDS สเปกตรัมของ TiO_2	31
4.6	EDS สเปกตรัมของ Gs/TiO_2	31
4.7	EDS สเปกตรัมของ Gs	32
4.8	FTIR สเปกตรัมของ (ก) TiO_2 , (ข) Gs/TiO_2 และ (ค) Gs	33
4.9	การเปลี่ยนแปลงของสารตกค้างไดอะไซนอนใน UV-Vis หลังจากการฉายรังสี 0-120 นาทีด้วยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Gs/TiO_2	34
4.10	ประสิทธิภาพการทำปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลติกส์ของ TiO_2 , Gs/TiO_2 และ Gs	34
4.11	อัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลติกส์ของ TiO_2 , Gs/TiO_2 และ Gs ต่อการสลายตัวของไดอะไซนอน	35
4.12	กลไกการเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลติกส์ของ Gs/TiO_2 ต่อการสลายตัวของไดอะไซนอน	37

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
2.1	ระดับพลังงานของรังสีเอ็กซ์	10
3.1	เครื่องมือและอุปกรณ์	23
3.2	สารเคมี	24



บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของการวิจัย

ปัจจุบันสารกำจัดศัตรูพืชและสัตว์ (Pesticides) ได้ถูกนำมาใช้ในด้านเกษตรกรรมและอุตสาหกรรม เป็นจำนวนมาก โดยเฉพาะอย่างยิ่งทางด้านเกษตรกรรม โดยนำมาใช้ป้องกันแมลงและศัตรูพืชต่างๆ เพื่อมิให้ศัตรูพืชได้ทำลายผลผลิตทางการเกษตร ดังนั้นสารดังกล่าว จึงมีผลกระทบต่อเกษตรกรและระบบสิ่งแวดล้อม โดยอาจจะมีการตกค้าง การสะสมและการปนเปื้อน สารดังกล่าว ทั้งในแหล่งน้ำธรรมชาติ บริเวณพื้นดินและในบรรยากาศ ซึ่งส่งผลกระทบต่อสุขภาพของพืช สัตว์และมนุษย์ โดยกลุ่มที่มีความเสี่ยงมากที่สุด คือ กลุ่มเกษตรกรผู้ใช้สารกำจัดศัตรูพืชและสัตว์ โดยข้อมูลอัตราผู้ป่วยเนื่องจากสารเคมีกำจัดศัตรูพืชเพิ่มขึ้นจาก 1,821 ถึง 7,806 ในเวลา 3 ปี (สำนักนโยบายและยุทธศาสตร์, ออนไลน์) ไดอะซีนอน (Diazinon) เป็นสารกำจัดแมลงกลุ่มออร์แกโนฟอสเฟตที่นิยมใช้แพร่หลายเนื่องจากประสิทธิภาพในการกำจัดแมลง เพลี้ย ดัวง หนอนต่างๆ แต่สามารถตกค้างอยู่นานทั้งในธรรมชาติ และผลผลิตเกษตร การหาวิธีกำจัดสารตกค้างเหล่านี้ที่เป็นที่น่าสนใจในปัจจุบัน

การกำจัดสารกำจัดแมลง ได้มีการใช้เทคโนโลยีการกำจัดแบบทั่วไป (Conventional Treatment) แต่ไม่สามารถที่จะกำจัดสารตกค้างนี้ได้มีประสิทธิภาพ ดังนั้น จึงได้มีการนำเอาเทคโนโลยีการกำจัดขั้นสูง มาใช้ เช่น กระบวนการดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์ (Activated Carbon Adsorption) แต่พบว่า มีประสิทธิภาพในการกำจัดได้ดีกว่าวิธีดั้งเดิม แต่ยังมีขีดจำกัด คือ ถ่านกัมมันต์จะมีความสามารถในการดูดซับถึงจุดสูงสุดและไม่สามารถดูดซับได้อีกต่อไป เนื่องจากพื้นที่ผิวของการดูดซับถูกใช้ไปหมดแล้ว ถ้าต้องการนำกลับมาใช้ใหม่จะมีค่าใช้จ่ายในการปรับสภาพถ่านกัมมันต์ให้มีประสิทธิภาพในการดูดซับอีกครั้งหนึ่งที่สูงมาก (Regenerate)

ในปัจจุบันนี้ได้มีการพัฒนาและใช้กันแพร่หลาย สำหรับการกำจัดสารตกค้างทางการเกษตร คือ ปฏิกิริยา โฟโตแคตตาไลติกส์ (Photocatalytic) ซึ่งเป็นการฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต (Ultraviolet) หรือแสงวิสิเบิล (Visible) ใช้ในการกระตุ้นให้อิออนบวกของสารกึ่งตัวนำ (Semiconductor) ให้ปลดปล่อยอนุภาคเรดิคัล (Radical) สามารถทำลายพันธะของสารตกค้างทางการเกษตร โดยพบว่าการใช้แสงอัลตราไวโอเล็ตหรือแสงวิสิเบิล ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาหรือแคตตาลิสต์ (Catalyst) สามารถเพิ่มอัตราการเกิดสลายได้มากกว่าการใช้แสงอัลตราไวโอเล็ตหรือแสงวิสิเบิลเพียงอย่างเดียว

ดังนั้นการกำจัดสารตกค้างโดยปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลติกส์ อาศัยการใช้แสงอัลตราไวโอเล็ตหรือแสงวิสิเบิล ร่วมกับสารกึ่งตัวนำ จึงเป็นวิธีที่น่าสนใจในปัจจุบัน เนื่องจากเป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพสูง อีกทั้งยังสามารถนำมาใช้กำจัดสารพิษต่างๆ ที่ปนเปื้อนในธรรมชาติ รวมทั้งยังสามารถย่อยสลายสารประกอบอินทรีย์ต่างๆ ที่ได้จากกิจกรรมทางการเกษตรที่เป็นอันตรายได้อีกด้วย

สำหรับงานวิจัยนี้ จะได้ทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลติกส์ได้แก่ตะกอนน้ำบาดาลคอมโพสิตกับไททาเนียมไดออกไซด์ เพื่อใช้ในการสลายสารตกค้างทางการเกษตร ซึ่งตัวแทนของสารตกค้างทางการเกษตร สำหรับตะกอนน้ำบาดาลนี้เป็นวัสดุที่มีในท้องถิ่น สามารถถูกกระตุ้นด้วยแสงในการเกิดอนุภาคเรดิคัลได้ และเมื่อนำมาคอมโพสิตกับไททาเนียมไดออกไซด์ ก็จะช่วยทำให้กระยะ

ห่าง (Energy Gap) ของระดับพลังงานของอิเล็กตรอน (Valance Band) กับระดับการนำไฟฟ้า (Conduction Band) มีค่าต่ำ จึงสามารถผลิตอนุภาคเรดิคอลได้ดีขึ้น จึงเป็นข้อได้เปรียบสำหรับการประยุกต์ใช้ในการสลายตัวของสารตกค้างทางการเกษตร

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

- 1.2.1 เพื่อศึกษาการเตรียมตะกอนน้ำบาดาลคอมโพสิตกับไททาเนียมไดออกไซด์โดยวิธีทางเคมี
- 1.2.2 เพื่อศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพ และคุณสมบัติทางเคมี ของตะกอนน้ำบาดาลคอมโพสิตกับไททาเนียมไดออกไซด์
- 1.2.3 เพื่อศึกษาประสิทธิภาพในการสลายสารตกค้างทางการเกษตรของตะกอนน้ำบาดาลคอมโพสิตกับไททาเนียมไดออกไซด์

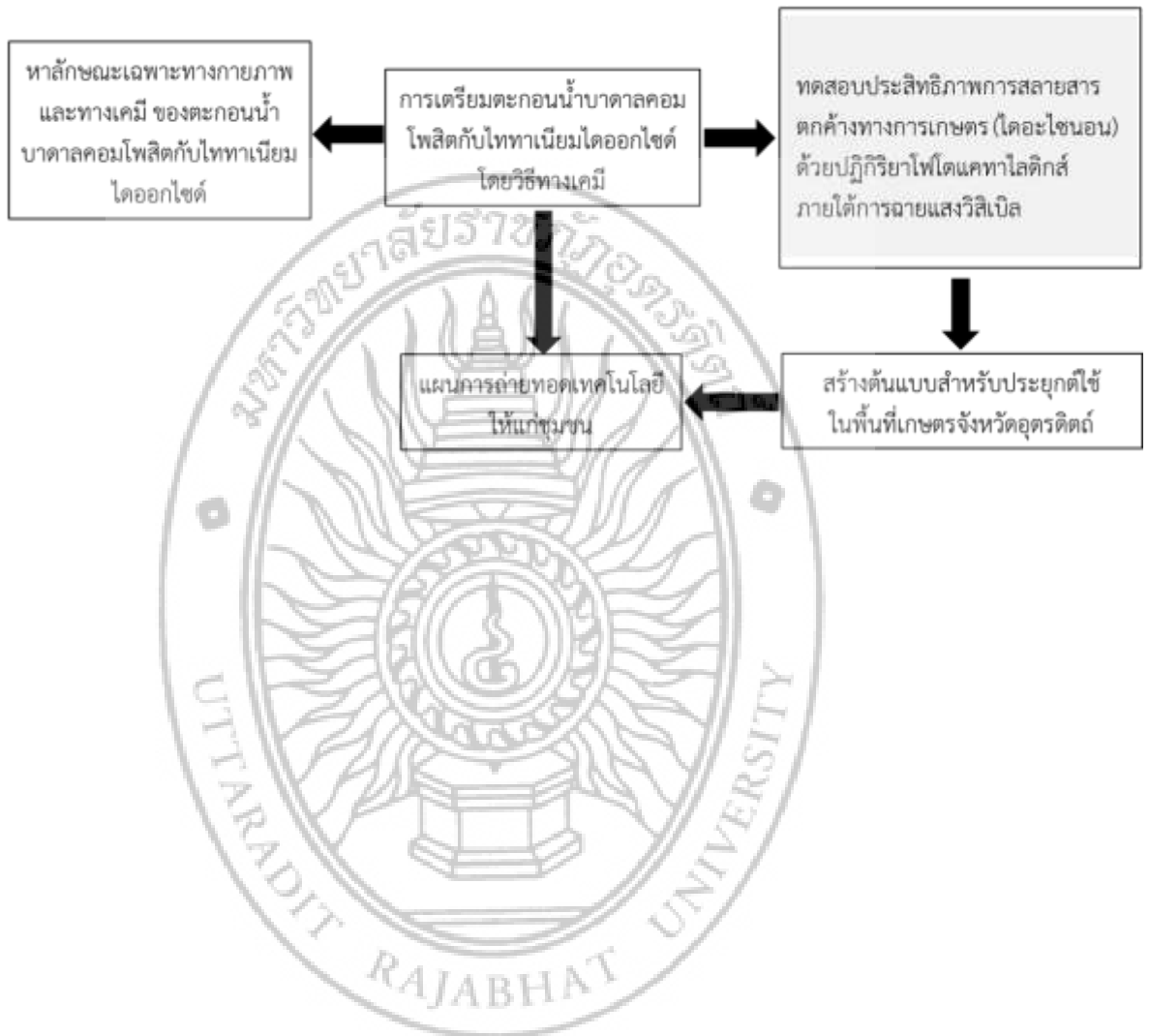
1.3 ขอบเขตของการวิจัย

- 1.3.1 ขอบเขตด้านประชากร/กลุ่มเป้าหมาย/ผู้ให้ข้อมูลหลัก
ตะกอนน้ำบาดาลคอมโพสิตกับไททาเนียมไดออกไซด์เตรียมโดยวิธีทางเคมี
- 1.3.2 ขอบด้านตัวแปร/ขอบเขตด้านเนื้อหา
 - (1) ทำการเตรียมตะกอนน้ำบาดาลคอมโพสิตกับไททาเนียมไดออกไซด์โดยวิธีทางเคมี
 - (2) ทำการหาลักษณะเฉพาะทางกายภาพ และทางเคมี ของตะกอนน้ำบาดาลคอมโพสิตกับไททาเนียมไดออกไซด์
 - เทคนิคเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชัน สเปกโทรสโคปี
 - เทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด
 - เทคนิคการวัดการกระจายพลังงานของธาตุ
 - เทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรด สเปกโทรสโคปี
 - (3) ทำการศึกษาประสิทธิภาพในการสลายสารตกค้างทางการเกษตรของตะกอนน้ำบาดาลคอมโพสิตกับไททาเนียมไดออกไซด์
- 1.3.3 ขอบเขตด้านพื้นที่และระยะเวลาที่ทำการวิจัย
ขอบเขตด้านพื้นที่ : - ห้องปฏิบัติการ
ระยะเวลาที่ทำการวิจัย : 1 ตุลาคม 2560 – 30 กันยายน 2561

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับการวิจัย

- 1.4.1 สามารถเตรียมตะกอนน้ำบาดาลคอมโพสิตกับไททาเนียมไดออกไซด์ที่มีประสิทธิภาพสูงโดยวิธีทางเคมี
- 1.4.2 สามารถสลายสารตกค้างทางการเกษตรได้อย่างมีประสิทธิภาพ
- 1.4.3 นำความรู้ที่ได้ไปประยุกต์และพัฒนามลิตภัณฑ์สลายสารตกค้างทางการเกษตรประสิทธิภาพสูง เพื่อใช้ในพื้นที่เกษตรจังหวัดอุดรดิตถ์ โดยมีภาครัฐและภาคเอกชนร่วมมือกัน ให้องค์ความรู้แก่ประชาชน
- 1.4.4 สามารถเผยแพร่ผลงานทางวิชาการระดับชาติ และ/หรือ ระดับนานาชาติ

1.5 กรอบแนวคิดการวิจัย

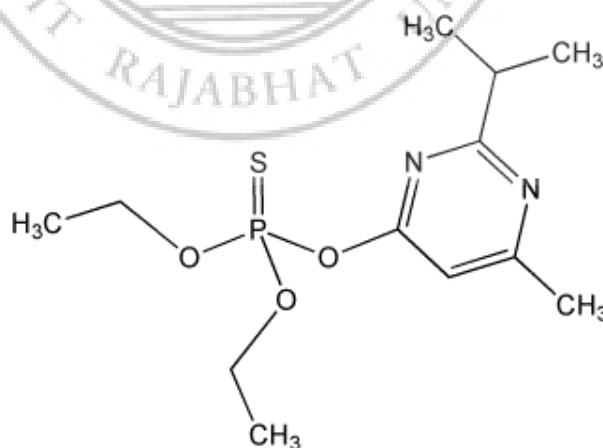


บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 สารตกค้างทางการเกษตร

สารตกค้างทางการเกษตร (Agricultural residues) เป็นสารที่ถูกใช้ในกิจกรรมทางการเกษตร เพื่อกำจัดศัตรูพืช ดังนั้นจึงเป็นอันตรายกับคนด้วย ปัจจุบันการใช้สารเคมีป้องกันกำจัดศัตรูพืชมีการใช้กันอย่างแพร่หลาย ทั้งนี้เนื่องมาจากการแพร่ระบาดของศัตรูพืชทั้งชนิดและจำนวนที่มากขึ้น อันเนื่องมาจากปัจจัยต่างๆมากมาย ทั้งระบบการผลิตและสภาพแวดล้อมที่เปลี่ยนแปลงไป เมื่อมีการใช้สารเคมีกันอย่างแพร่หลายจึงจำเป็นต้องกำจัดสารพิษตกค้างในผลผลิต ทั้งนี้เพื่อเป็นหลักประกันว่าสินค้าเหล่านั้นมีความปลอดภัยต่อผู้บริโภค

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



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

2.2 ตะกอนน้ำบาดาลคอมโพสิตกับไททาเนียมไดออกไซด์

ตะกอนน้ำบาดาลคอมโพสิตกับไททาเนียมไดออกไซด์ ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$) ตะกอนที่ได้จากน้ำบาดาลส่วนใหญ่จะมีองค์ประกอบหลักเป็นเหล็กออกไซด์ (Fe_2O_3) มีแบนด์แก๊ปต่ำ ($E_g = 2.2 \text{ eV}$) แต่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโฟโตแคทาไลติกส์ได้ไม่ดี สามารถนำมาผสมกับไททาเนียมไดออกไซด์ที่มีแบนด์แก๊ปกว้าง ($E_g = 3.2 \text{ eV}$) แต่เป็นตัวเร่งที่ดี ให้ได้วัสดุที่มีประสิทธิภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโฟโตแคทาไลติกส์ที่ดีขึ้นได้ เพราะการคอมโพสิตระหว่างโลหะออกไซด์กับไททาเนียมไดออกไซด์สามารถช่วยลดแบนด์แก๊ป และลดการกลับมารวมกันระหว่างอิเล็กตรอนกับโฮล (Electron-Hole Recombination) ของไททาเนียมไดออกไซด์ลงได้ (Zhao, et al., 2011)

2.2.1 การเตรียมตะกอนน้ำบาดาลคอมโพสิตกับไททาเนียมไดออกไซด์

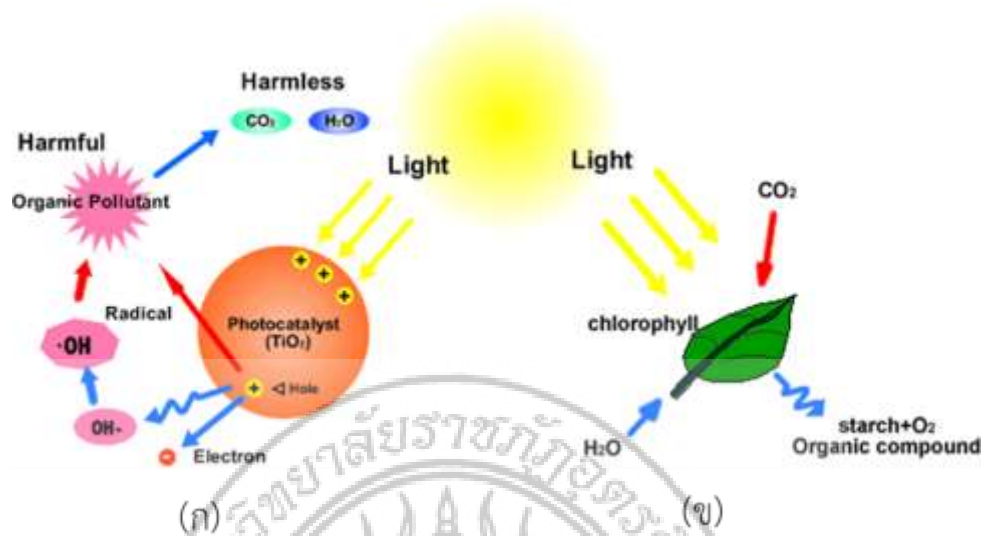
การเตรียมตะกอนน้ำบาดาลคอมโพสิตกับไททาเนียมไดออกไซด์ ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$) สามารถเตรียมได้โดยวิธีทางเคมีดังต่อไปนี้

1. วิธีเมคคาโนเคมีคัล (Mechanochemical method) (Ghorai, et al., 2011) วิธีนี้ใช้วิธีการบดสารตั้งต้นคือ เหล็กออกไซด์และไททาเนียมไดออกไซด์ที่มีสถานะเป็นของแข็งรวมกันและใช้การให้ความร้อนอุณหภูมิต่ำเพื่อทำให้เกิดการเปลี่ยนเฟส
2. วิธีโซล-เจล (Sol-gel) (Mohammadi, et al., 2012; Mora, et al., 2007) วิธีนี้ใช้วิธีสารละลายเป็นสารตั้งต้นทำให้สารเป็นโซล (Sol) และเจล (Gel) จากนั้นใช้การเผาที่อุณหภูมิสูงเพื่อทำให้เกิดการเปลี่ยนเฟส
3. วิธีโซลโวเทอร์มอล (Solvothermal method) (Wang, et al., 2014) วิธีนี้ใช้ความร้อนและความดันช่วยให้เกิดการสังเคราะห์ในระบบที่มีสารอินทรีย์เป็นตัวทำละลาย เช่น เอทานอล เมทานอล เป็นต้น วิธีนี้สามารถควบคุมเฟส รูปร่างและขนาดอนุภาคได้ดี
4. วิธีไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal method) (Tang, et al., 2013) วิธีนี้ใช้ความร้อนและความดันช่วยให้เกิดการสังเคราะห์ในระบบที่มีน้ำเป็นตัวทำละลาย สามารถควบคุมเฟส รูปร่างและขนาดอนุภาคได้ดี

2.2.2 ปฏิกิริยาโฟโตแคทาไลติกส์ของเหล็กออกไซด์คอมโพสิตกับไททาเนียมไดออกไซด์

1. ปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลติกส์ (Photocatalytic)

ปฏิกิริยาโฟโตเคมี (Photochemistry) เป็นปฏิกิริยาที่ใช้แสงเป็นตัวกระตุ้นโมเลกุลของสารและถ้ามีการกระตุ้นร่วมกับตัวแคตาไลสต์แล้ว เราจะเรียกปฏิกิริยาดังกล่าวว่า ปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลติกส์ (Photocatalytic) ซึ่งโดยปกติแล้วปฏิกิริยาดังกล่าวจะต้องประกอบด้วยตัวแคตาไลสต์ พลังงานแสง น้ำ และแก๊สออกซิเจน แสดงดังรูปที่ 2.1



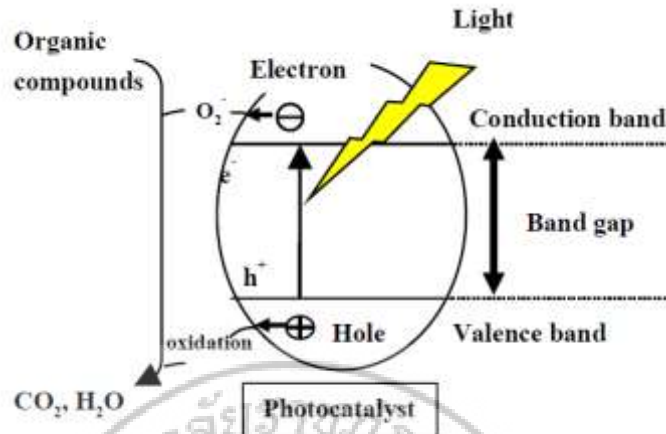
รูปที่ 2.1 ปฏิกริยาโฟโตแคตาไลติกส์ (ก) และโฟโตเคมี (ข)
(Photocatalyst & Chlorophyll, Online)

2. กลไกของปฏิกริยาโฟโตแคตาไลติกส์

ปฏิกริยาโฟโตแคตาไลติกส์ ในการบำบัดสารอินทรีย์โดยทั่วไปนั้น จะเกิดจากการที่บริเวณผิวของสารประเภทโฟโตแคตาไลสต์ ที่มีช่องว่าง (Hole) จะเกิดปฏิกริยาออกซิเดชันกับไฮดรอกไซด์ไอออน (OH⁻) และน้ำ (H₂O) เกิดเป็นไฮดรอกซิลเรดิคัล (OH·) และเรดิคัลตัวอื่น ส่วนที่บริเวณผิวของสารประเภทโฟโตแคตาไลสต์ ที่มีอิเล็กตรอนจะเกิดปฏิกริยารีดักชันกับออกซิเจน (O₂) เกิดเป็นซูเปอร์ออกไซด์ ไอออนเรดิคัล (O₂^{·-}) เปอร์ไฮดรอกซิลเรดิคัล (HO₂[·]) และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H₂O₂) จะเกิดจากปฏิกริยาระหว่างน้ำ (H₂O) กับซูเปอร์ออกไซด์ไอออนเรดิคัล (O₂^{·-}) โดยสามารถเกิดไฮดรอกซิลเรดิคัล (OH·) ได้อีก

ในขณะที่สภาวะที่มีแก๊สออกซิเจนไม่เพียงพอ จะทำให้โปรตอน (H⁺) ซึ่งเกิดจากการแตกตัวของน้ำ เข้ามาจับอิเล็กตรอน แทนเกิดเป็นไฮโดรเจนเรดิคัล (H·) โดยจากการศึกษา พบว่าไฮโดรเจนเรดิคัล จะทำหน้าที่เป็นตัวออกซิแดนท์หลักในปฏิกริยาโฟโตแคตาไลติกส์ เนื่องจากไฮโดรเจนเรดิคัล เป็นสารที่ไวต่อการเกิดปฏิกริยา

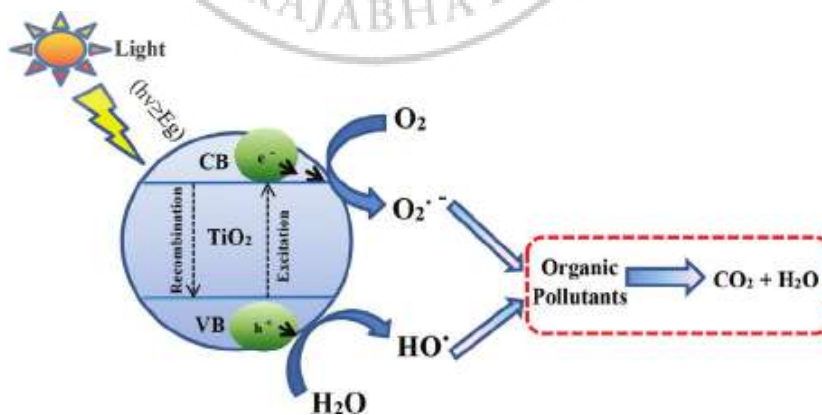
เนื่องจากไฮดรอกซิลเรดิคัล (OH·) และช่องว่างที่ผิวของตัวแคตาไลสต์ มีคุณสมบัติเป็นประจุบวก การออกซิไดซ์ของช่องว่างกับไฮดรอกไซด์ไอออน จะเกิดไฮดรอกซิลเรดิคัล และขณะเดียวกันช่องว่างเกิดการออกซิไดซ์กับสารอินทรีย์ด้วย แสดงดังรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 กลไกปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลติกส์
(What is photocatalyst, Online)

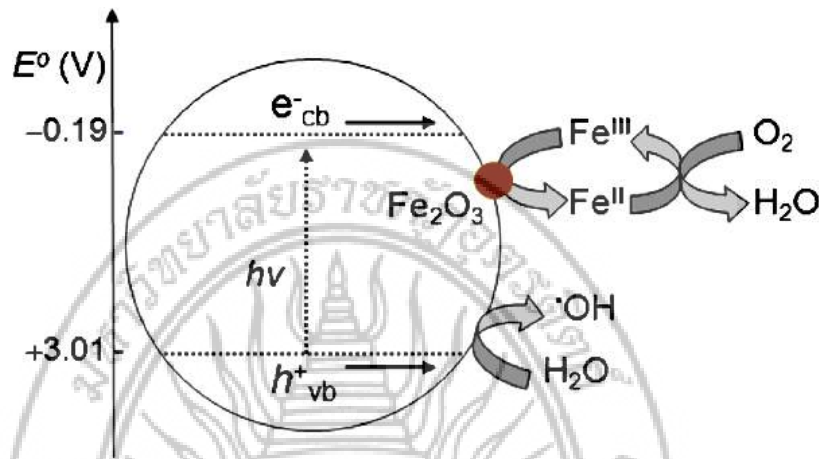
3. การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลติกส์
เกิดได้ 2 กระบวนการ คือ

1. การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของช่องว่างกับไฮดรอกไซด์ไอออน (OH^-) และน้ำ (H_2O) เกิดเป็นไฮดรอกซิลเรดิคัล (OH^\bullet) และปฏิกิริยารีดักชันของอิเล็กตรอนกับออกซิเจน (O_2) หรือไฮโดรเจน ไอออน (H^+) เกิดเป็นซูเปอร์ออกไซด์ไอออนเรดิคัล ($\text{O}_2^{\bullet-}$) เพอร์ไฮดรอกซิลเรดิคัล (HO_2^\bullet) หรือ ไฮโดรเจนเรดิคัล (H^\bullet)
2. การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารอินทรีย์ที่ดูดติดบนช่องว่าง (hole) ของตัวแคตตาไลสต์ ดังนั้น การเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลติกส์ พบว่า ตัวปฏิกิริยาหลักที่เกิด คือไฮดรอกซิลเรดิคัล (OH^\bullet) กับสารอินทรีย์ ส่วนการเกิดปฏิกิริยาระหว่างช่องว่างกับสารอินทรีย์นั้น เป็นปฏิกิริยารองซึ่งเกิดขึ้นได้น้อยกว่า



รูปที่ 2.3 ปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลติกส์ของไททาเนียมไดออกไซด์
(Mechanism of photocatalysis, Online)

ปฏิกิริยาโฟโตแคทาไลติกส์ของเหล็กออกไซด์คอมโพสิตกับไททาเนียมไดออกไซด์ ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$) เหล็กออกไซด์ช่วยลดแบนด์แก๊ปของไททาเนียมไดออกไซด์ และทำหน้าที่รับอิเล็กตรอนจากคอนดักชันแบนด์ช่วยลดการกลับมารวมตัวของอิเล็กตรอนและโฮล กลไกการเกิดปฏิกิริยาแสดงดังรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 กลไกของปฏิกิริยาโฟโตแคทาไลติกส์ของ $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$
(Sun, et al., 2012)

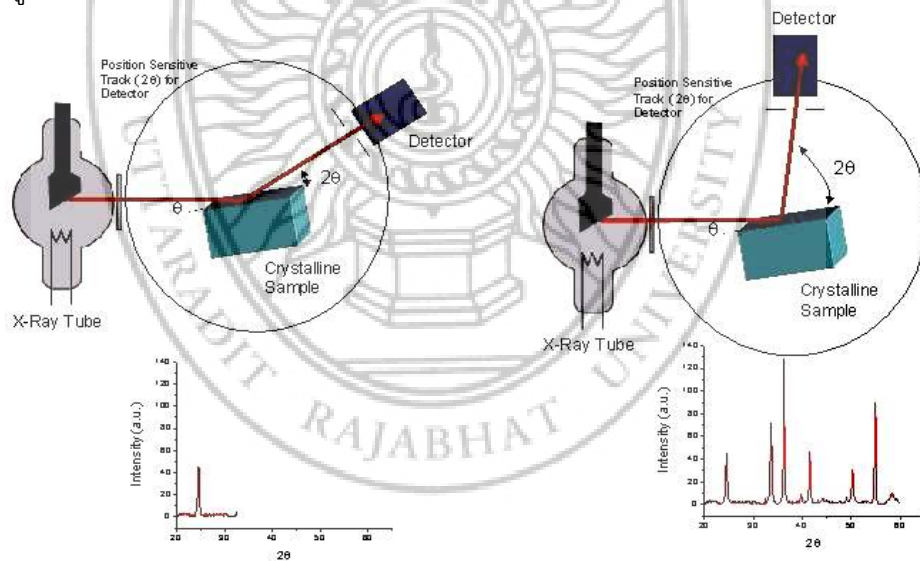
ตัวอย่างกลไกการสลายสารอินทรีย์ทั่วไป แสดงดังสมการต่อไปนี้ (Liu, et al., 2015)



2.3 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 สำหรับตรวจคุณสมบัติของวัสดุดิบและผลิตภัณฑ์ ในกระบวนการสังเคราะห์ในขั้นตอนต่างๆ (สัมพันธ์ วงศ์นาวา, 2547; แม้น อมรสิทธิ์, 2533; วีรศักดิ์ อุดมกิจ, 2543)

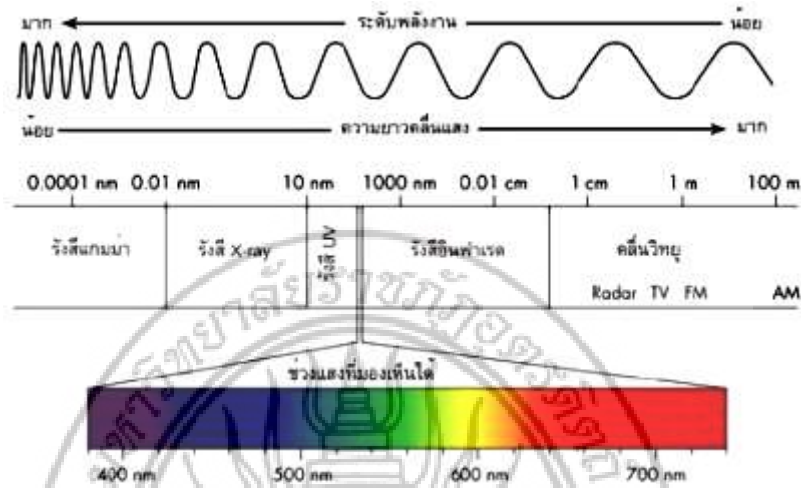
2.3.1 หลักการทำงานของเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ โดยเริ่มจากหม้อแปลงรังสีกระแสไฟฟ้าแรงดันสูง (High-Tension Transformer) ทำหน้าที่ปล่อยกระแสไฟฟ้าเข้าไปยังขั้วแคโทดให้ไส้ร้อนขึ้น อิเล็กตรอนไปจับกันหนาแน่นบริเวณไส้ ดังนั้นค่าความต่างศักย์ระหว่างขั้วแคโทดและแอโนดสูงขึ้นไป ทำให้อิเล็กตรอนวิ่งเข้าไปชนเป้า (Target) มีการปลดปล่อยรังสีเอกซ์ออกมาผ่านทางหน้าต่างที่ทำด้วยเบอริลเลียม หลอดรังสีเอกซ์มีหลายชนิดเรียกชื่อตามชนิดของโลหะที่ใช้ทำแอโนด เช่น โมลิบดีนัม (Mo), ทังสเตน (W), โครเมียม (Cr), โคบอล (Co), เงิน (Ag) และเหล็ก (Fe) ซึ่งจะทำให้รังสีเอกซ์มีความยาวคลื่นต่างๆ กัน ดังนั้นจึงควรเลือกใช้ให้เหมาะสมกับสารที่ต้องการวิเคราะห์โดยทั่วไปนิยมใช้ทองแดง (Cu) ซึ่งให้ความยาวคลื่นเท่ากับ 1.542 อังสตรอม จะมีทั้ง $K\alpha$ และ $K\beta$ สำหรับการวิเคราะห์นี้ความจำเป็นต้องใช้รังสีเอกซ์ความยาวคลื่นเดียว (Monochromstic X-ray) ดังนั้นจึงต้องใช้แผ่นกรองเบต้าเพื่อกำจัด $K\beta$ เพื่อให้เหลือเพียง $K\alpha$ อย่างเดียว การเลือกแผ่นกรองเบต้าควรเลือกให้เหมาะสม กับชนิดหลอดรังสีเอกซ์โดยดูจากค่าสัมประสิทธิ์การดูดซับมวล (Mass Absorption Coefficient) จากนั้นรังสีเอกซ์ $K\alpha$ จะถูกบีบให้เป็นลำของรังสีเอกซ์ที่แคบลงโดยไดเวอร์เจนสลิต ลำรังสีเอกซ์ที่ผ่านไดเวอร์เจนสลิตจะตกกระทบลงบนตัวอย่าง ซึ่งติดไว้กับแกนของโกนิโอมิเตอร์ (Goniometer) รังสีที่สะท้อนกลับผ่านตัวอย่างจะผ่านไปยังรีซิฟิงสลิต และเข้าไปในหน่วยรับสัญญาณออกมาในรูปแบบของดิฟแฟรคชันแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง 2θ และค่าความเข้มของรังสีแสดงดังรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 หลักการทำงานของเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์
(X-ray powder diffraction analysis, Online)

2.3.2 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 สำหรับงาน

ถ่ายภาพไมโครด้วยรังสีเอ็กซ์นั้น นักวิทยาศาสตร์ได้จัดแบ่งย่านของรังสีเอ็กซ์จากลักษณะการใช้งานไว้ตามความสามารถในการทะลุทะลวงหรือระดับพลังงานที่ใช้ถ่ายภาพไมโคร ดังตาราง 2.1



รูปที่ 2.7 สเปกตรัมคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า
(สเปกตรัมคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า, ออนไลน์)

ตารางที่ 2.1 ระดับพลังงานของรังสีเอ็กซ์

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

2.3.3 กระบวนการเกิดรังสีเอ็กซ์ รังสีเอ็กซ์ สามารถเกิดได้จากสภาวะการเปลี่ยนแปลง ระดับพลังงานของอะตอมได้หลายวิธี ทั้งที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติจากการสลายตัวของสารกัมมันตรังสี และมนุษย์ผลิตขึ้นมาจากกลไกทางอิเล็กทรอนิกส์ กล่าวคือ เมื่ออะตอมได้รับการกระตุ้น (Excite) ให้เปลี่ยนระดับพลังงานที่มีผลกระทบโดยตรงกับบริเวณชั้นโคจรอิเล็กตรอนของอะตอม ซึ่งเป็นบริเวณนอกนิวเคลียสออกมารลดระดับพลังงานสภาวะปกติโดยมวลของอะตอม ไม่มีการเปลี่ยนแปลงนั้น เป็นกระบวนการปลด-ปล่อยพลังงานส่วนเกิน พลังงานที่ปลดปล่อยออกมาเรียกว่า รังสีเอ็กซ์ แต่ถ้าสภาวะรับการกระตุ้นให้อะตอมเปลี่ยนระดับพลังงานเกิดในนิวเคลียส การลดระดับพลังงานสู่สภาวะ

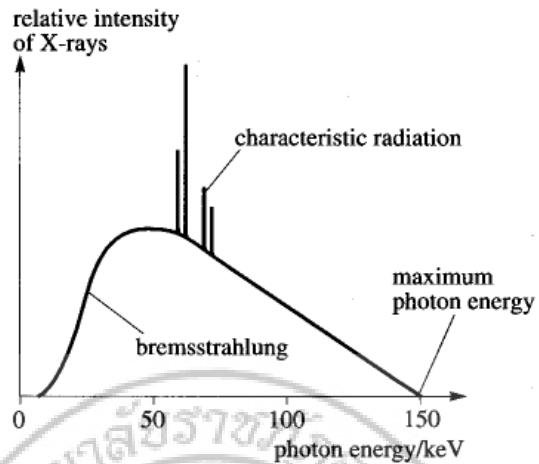
ปกติบริเวณนิวเคลียส แล้วปลดปล่อยคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าออกมาจะเรียกว่า รังสีแกมมา รังสีทั้งสองชนิดจึงมีคุณสมบัติเหมือนกัน ต่างกันที่แหล่งกำเนิด สำหรับรังสีเอ็กซ์ ยังสามารถแบ่งออกเป็น 2 ชนิดตามกระบวนการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกินจากอะตอมบริเวณชั้นโคจรอิเล็กตรอน คือ

รังสีเอ็กซ์เฉพาะตัว (Characteristic X-ray) มีลักษณะเป็นรังสีเอ็กซ์ที่มีพลังงานเดี่ยว (Monochromatic) เพราะเกิดจากการลดระดับพลังงานที่แน่นอน

รังสีเอ็กซ์ต่อเนื่อง (Continuous X-ray) มีลักษณะเป็นรังสีเอ็กซ์ที่มีพลังงานต่อเนื่องกระจายจากค่าต่ำสุดถึงค่าสูงสุด บางครั้งเรียกว่า โพลีโครมาตริก กระบวนการของการปลดปล่อยรังสีเอ็กซ์ทั้งสองชนิดมีกลไกดังนี้

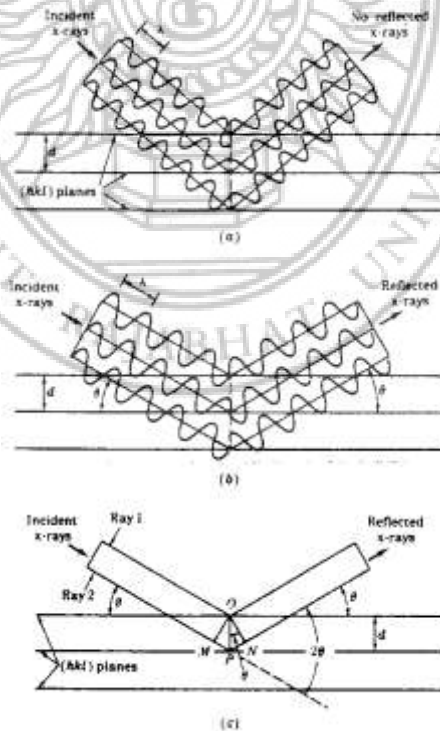
- รังสีเอ็กซ์เฉพาะตัว (Characteristic X-ray) ปรากฏการณ์ของการเกิดรังสีเอ็กซ์ชนิดนี้ เกิดขึ้นเมื่ออิเล็กตรอนหรืออนุภาคที่มีประจุอื่นๆ หรือโฟตอนพลังงานสูงเคลื่อนที่เข้ามาชนกับอิเล็กตรอน ในวงโคจรชั้นในของอิเล็กตรอน เช่น ชั้น K ชั้น L แล้วถ่ายโอนพลังงานให้อิเล็กตรอนอิเล็กตรอนในชั้นโคจรที่ได้รับพลังงานเพิ่มขึ้นเกินพลังงานยึดเหนี่ยวของชั้นโคจรจะหลุดออกจากวงโคจรเกิดที่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

- รังสีเอ็กซ์ต่อเนื่อง (Continuous X-ray) ปรากฏการณ์ของการเกิดรังสีเอ็กซ์ต่อเนื่อง (Continuous X-ray) เกิดจากอิเล็กตรอนพลังงานสูงเคลื่อนเข้าสู่สนามคูลอมบ์ (Coulomb Field) บริเวณใกล้นิวเคลียสความหนาแน่นของสนามไฟฟ้าสถิตทำให้อิเล็กตรอนสูญเสียพลังงานอย่างรวดเร็วและปล่อยรังสีเอ็กซ์ออกมา เรียกว่า Bremsstrahlung หรือ Breaking Radiation ก่อนที่อิเล็กตรอนปฐมภูมิ จะทำอันตรกิริยากับสนามไฟฟ้าบริเวณใกล้นิวเคลียสที่เกิดจากประจุของอะตอมอิเล็กตรอนจะสูญเสียพลังงานบางส่วนให้กับพื้นผิวของวัตถุในชั้นความลึกต่างๆ อันเนื่องมาจากการกระเจิงของอิเล็กตรอน ดังนั้นพลังงานของรังสีเอ็กซ์ที่เกิดขึ้นจึงมีค่าการกระจายต่อเนื่อง จากพลังงานต่ำสุดถึงสูงสุดของอิเล็กตรอนปฐมภูมิ ถ้าอิเล็กตรอนปฐมภูมิมิพลังงานสูงพอที่จะกระตุ้นให้อิเล็กตรอนในวงโคจรชั้นในของอะตอมหลุดออกได้ ก็จะเกิดรังสีเอ็กซ์เฉพาะค่าปะปนซ้อนอยู่กับสเปกตรัมของรังสีเอ็กซ์ต่อเนื่องเสมอ แสดงดังรูปที่ 2.8



รูปที่ 2.8 สเปกตรัมต่อเนื่องและสเปกตรัมเฉพาะตัวของรังสีเอ็กซ์
(Continuous and characteristic X-ray, Online)

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



รูปที่ 2.9 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์จากผลึก
(X-Ray Diffraction, Online)

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

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

เมื่อ	θ	คือ	มุมระหว่างทิศทางของรังสีเอ็กซ์
	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) ที่มีรูปร่างเรขาคณิตแน่นอน ซึ่งอาศัยหลักความสมมาตรกัน 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

2.3.5 ส่วนประกอบของเครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกโตมิเตอร์

1. เครื่องกำเนิดรังสีเอ็กซ์ (X-ray Generator) และหลอดรังสีเอ็กซ์ (X-ray Tube) มีหน้าที่ผลิตรังสีเอ็กซ์
2. แผ่นกรองเบต้า (β -Filter) หน้าที่กรองรังสี $K\beta$ ออกจากรังสีเอ็กซ์
3. ไตเวอร์เจนสลิต (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

2.3.6 การเตรียมสารตัวอย่างสำหรับการวิเคราะห์ด้วยเครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกโตมิเตอร์

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

ขั้นตอนการเตรียมสารตัวอย่าง

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

2.4 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

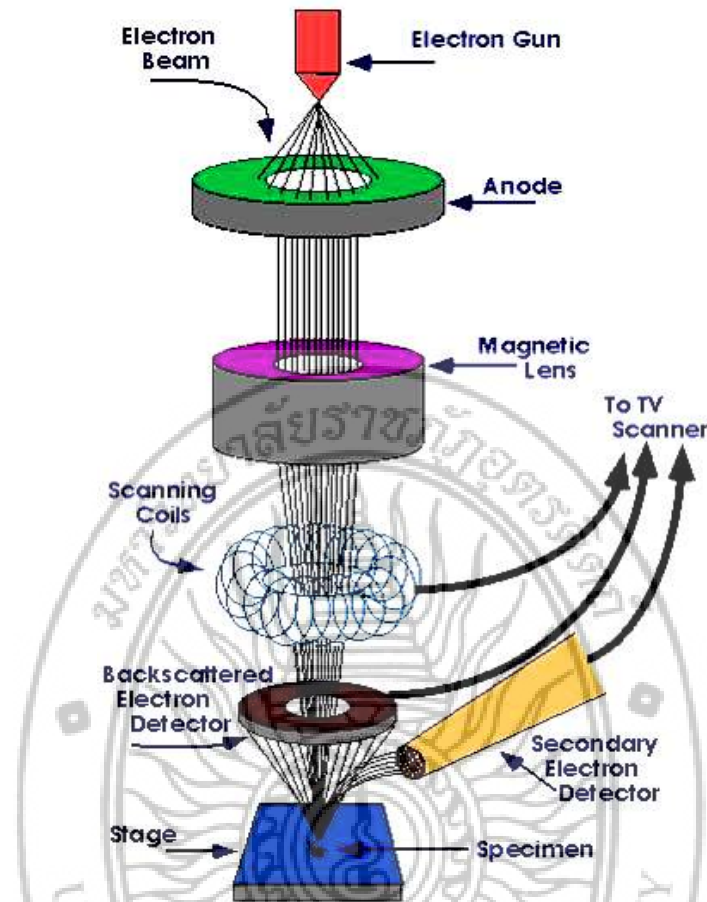
ข้อดีของกล้อง SEM เมื่อเปรียบเทียบกับกล้อง TEM คือ ภาพโครงสร้างที่เห็นจากกล้อง SEM จะเป็นภาพลักษณะสามมิติ ในขณะที่ภาพจากกล้อง TEM จะให้ภาพลักษณะสองมิติ อีกทั้งวิธีการใช้งานกล้อง SEM จะมีความรวดเร็วและใช้งานง่ายกว่ากล้อง TEM มาก

2.4.1 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 และสามารถบันทึกภาพจากหน้าจอตริทัศน์ได้เลย

2.4.2 ส่วนประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

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

ส่วนประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด แสดงดังรูปที่ 2.10



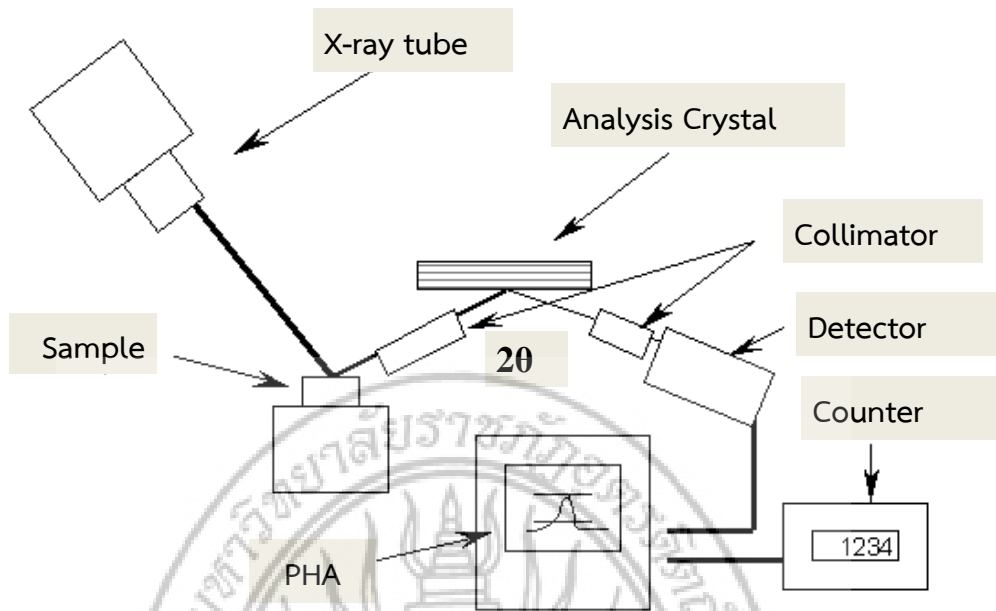
รูปที่ 2.10 ส่วนประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด
(Scanning electron microscope, Online)

2.4.3 การเตรียมสารตัวอย่างสำหรับการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ตัวอย่างที่จะนำมาศึกษาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด จะต้องอยู่ในรูปที่ปราศจากน้ำหรือความชื้นใด ๆ และมีสภาพผิวที่นำไฟฟ้า ยกเว้นกรณีใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิดความดันสุญญากาศต่ำ ในการเตรียมสารตัวอย่างขึ้นอยู่กับวัตถุประสงค์ของการศึกษาตัวอย่างแต่ละชนิด ทางด้านวัสดุไม่ยุ่งยากเหมือนทางชีววิทยา โดยการนำตัวอย่างติดบนสตั๊ป โดยใช้เทปกาวสองหน้าหรือกาวตามความเหมาะสม แล้วนำไปฉาบผิวด้วยทองเพื่อให้เกิดการนำไฟฟ้า ถ้าตัวอย่างมีขนาดใหญ่ ต้องตัดให้มีขนาดเล็กและต้องคำนึงถึงความสูงของตัวอย่างด้วย เพื่อป้องกันตัวอย่างไปชนกับอุปกรณ์วัดสัญญาณอิเล็กตรอน ตัวอย่างที่มีสมบัตินำไฟฟ้าอยู่แล้วให้ติดตัวอย่างด้วยกาวโลหะ (Conductive Paint) เช่น เทปกาวเงิน หรือ เทปกาวคาร์บอน สามารถนำไปส่องดูได้เลยโดยไม่ต้องฉาบด้วยผิวคาร์บอนแทนการฉาบด้วยทอง เพราะคาร์บอน (C) เป็นธาตุเบา ซึ่งการวัดการกระจายพลังงานทางสเปกโทรสโกปี ไม่สามารถวิเคราะห์ได้

2.5 เครื่องวัดการกระจายพลังงาน สเปกโทรมิเตอร์ (Energy dispersive X-ray Spectrometer, EDS) (สัมพันธ์ 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 มีระดับพลังงานที่มีลักษณะเฉพาะตัวที่มาซ้ำกับธาตุอื่น จึงอาศัยหลักการนี้ในการวิเคราะห์เชิงปริมาณและเชิงคุณภาพของธาตุแต่ละชนิดในตัวอย่างได้ และการจับสัญญาณรังสีเอ็กซ์เฉพาะธาตุ จะใช้การวัดการกระจายพลังงาน สเปกโทรมิเตอร์ เป็นตัวจับสัญญาณในการใช้งานของเครื่องวัดการกระจายพลังงาน สเปกโทรมิเตอร์ เป็นเครื่องมือที่ใช้หลังการถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ซึ่งมีหลักการทำงานของเครื่องวัดการกระจายพลังงาน สเปกโทรมิเตอร์

2.5.1 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 จะเป็นปฏิกิริยาโดยตรงกับพลังงานของรังสีเอ็กซ์ที่ตกกระทบหัววัด จากนั้นวงจรขยายแบบช่องเดี่ยวหรือหลายช่องจะเก็บสัญญาณไฟฟ้าจากหัววัดในหน่วยความจำที่อยู่ภายในเครื่อง และแสดงผลวิเคราะห์บนจอภาพ ในรูปของสเปกตรัม พร้อมทั้งผลการวิเคราะห์เชิงปริมาณและคุณภาพ โดยโปรแกรมสำเร็จรูปที่มีอยู่ซึ่งมีความซับซ้อนแตกต่างกันไปในแต่ละกลุ่มผู้ผลิต แสดงดังรูปที่ 2.11



รูปที่ 2.11 หลักการทำงานของเครื่องวัดการกระจายพลังงาน สเปกโทรมิเตอร์

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

2.5.2 การเตรียมตัวอย่างสำหรับการวิเคราะห์ โดยเครื่องการกระจายพลังงาน สเปกโทรมิเตอร์

การเตรียมตัวอย่างทำเช่นเดียวกับการวิเคราะห์โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน เมื่อทำการวิเคราะห์ตามหลักการในข้อ 2.6.3 แล้ว จึงทำการเลือกตำแหน่งที่ต้องการวิเคราะห์ว่าตำแหน่งนั้นประกอบไปด้วยธาตุชนิดบ้าง

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

เครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์เป็นเทคนิคทางสเปกโทรสโคปีชนิดหนึ่ง โดยทั่วไปเครื่องมือทางสเปกโทรสโคปีนั้นมักจะใช้หลักการกระจายแสง (Dispersion) ของสเปกตรัมการแผ่รังสีแม่เหล็กไฟฟ้าในช่วงที่สนใจเป็นตัวกำหนด เช่น ในช่วงของอินฟราเรดที่มีประสิทธิภาพในการจำแนกประเภทของสารอินทรีย์ สารอนินทรีย์ และพันธะเคมีในโมเลกุล รวมถึงสามารถบอกถึงปริมาณองค์ประกอบที่มีอยู่ในโมเลกุลของสารผสมตัวอย่างที่ไม่ทราบชนิด

2.6.1 หลักการทำงานของเครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ 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

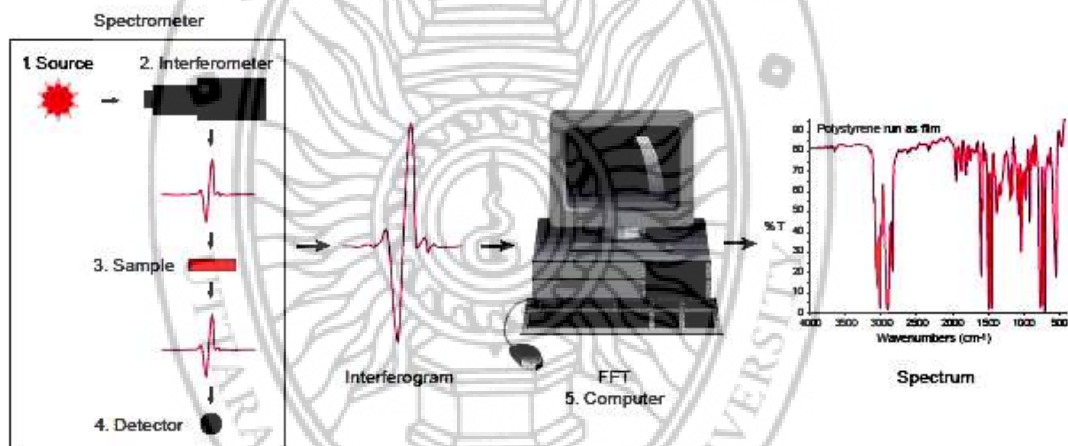
- อินฟราเรดใกล้ (Near Infrared) ช่วงเลขคลื่น $12800\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$
- อินฟราเรดกลาง (Middle Infrared) ช่วงเลขคลื่น $4000\text{--}200\text{ cm}^{-1}$
- อินฟราเรดไกล (Far Infrared) ช่วงเลขคลื่น $200\text{--}10\text{ cm}^{-1}$

ช่วงของอินฟราเรดที่มีประโยชน์ในการวิเคราะห์ทางเคมี ได้แก่ ช่วงของอินฟราเรดกลาง (Middle Infrared) ซึ่งมีประโยชน์ในการให้ข้อมูลด้านโครงสร้างโมเลกุล โดยรังสีอินฟราเรดจะมีพลังงานต่ำกว่ารังสียูวี เมื่อโมเลกุลของสารดูดกลืนรังสีอินฟราเรดจะทำให้โมเลกุลเกิดการสั่นและการหมุนของพันธะ โมเลกุลจะดูดกลืนรังสีอินฟราเรดที่ความยาวคลื่นเดียวกันกับความถี่ในการสั่นของโมเลกุลของสารนั้น 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

2.6.2 ส่วนประกอบของเครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์

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 $400-4000\text{ cm}^{-1}$ และสามารถใช้ในการตรวจวัดแสงที่มีความเข้มสูงได้ดี และสามารถวัดได้ที่อุณหภูมิห้องปกติ จึงเป็นที่นิยมใช้กันทั่วไป สำหรับ FTIR ส่วนเครื่องตรวจจับเซมิคอนดักเตอร์ (Semiconductor Detector) ได้แก่ เมอร์คิวรี (Mercury) แคดเมียม (Cadmium) เทลลูเรียม (Tellurium) เครื่องตรวจจับสามารถตรวจวัดได้ในช่วง $650-4000\text{ cm}^{-1}$ มีข้อดีคือให้ความไวสูงกว่าแบบดิวเทอร์เรทเตด (Deuterated) ไตรไกลซีน (Triglycine) และซัลเฟต (Sulfate) แต่มีข้อจำกัดคือจะใช้ได้ที่อุณหภูมิต่ำๆ ดังนั้น ก่อนการใช้งานต้องหล่อเย็นด้วยไนโตรเจนเหลวทำให้สิ้นเปลือง โดยมากจะนิยมใช้เป็นเครื่องตรวจจับของ FT-IR Microscope ส่วนประกอบของเครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ แสดงดังรูปที่ 2.12



รูปที่ 2.12 หลักการทำงานของเครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์

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

2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

T. K. Ghorai และคณะ (Ghorai, et al., 2011) ทำการสังเคราะห์เหล็กออกไซด์คอมโพสิตกับไททาเนียมไดออกไซด์ ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ composite) โดยใช้วิธีเมคคาโนเคมีคัล (Mechanochemical method) วิธีการก็นำเหล็กออกไซด์และไททาเนียมไดออกไซด์มาบดรวมกันในเครื่องบด (Ball mill) ใช้เวลา 4 ชั่วโมงโดยใช้น้ำเป็นตัวประสานแต่ใช้ในปริมาณน้อยมาก แล้วไปอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ในงานวิจัยนี้ทดลองใช้ความเข้มข้นของเหล็กออกไซด์และไททาเนียมไดออกไซด์ในอัตราส่วน 5, 7, และ 10 เปอร์เซ็นต์โดยโมล (mol%) แล้วนำไปทดสอบการสลายสารอินทรีย์ 4 ชนิดคือ โรดามีน บี (Rhodamine B) เมทิลออเรนจ์ (Methyl orange) ไทมอล บลู (Thymol blue) โบโรโครีซอล กรีน (Bromocresol green) ปรากฏว่าการเตรียมที่ความเข้มข้น 5 เปอร์เซ็นต์โดยโมล มีประสิทธิภาพในการสลายสารอินทรีย์ทั้ง 4 ชนิด ได้ดีที่สุด

H. Zhao และคณะ (Zhao, et al., 2011) ทำการสังเคราะห์และตรวจลักษณะเฉพาะของเหล็กออกไซด์คอมโพสิตกับไททาเนียมไดออกไซด์ การสังเคราะห์ทำได้โดยการเติมสารละลายเหล็กในเตาหลอมไททาเนียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ไว้ก่อนด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นทำการตรวจลักษณะโดยใช้เทคนิคเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชัน (XRD) เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด (FESEM) และเทคนิคอัลตราไวโอเล็ต-วิสิเบิล (UV-VIS)

E. S. Mora และคณะ (Mora, et al., 2007) ทำการสังเคราะห์และตรวจลักษณะเฉพาะของเหล็กออกไซด์คอมโพสิตกับไททาเนียมไดออกไซด์ การสังเคราะห์ทำได้โดยการเคลือบชั้นของสารละลายเหล็กออกไซด์และไททาเนียมไดออกไซด์ที่ผิวของกระจกแล้วเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นทำการตรวจลักษณะ เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด (SEM) และเทคนิคอัลตราไวโอเล็ต-วิสิเบิลสเปกโทรเมทรี (UV-VIS) และเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์ม สเปกโทรสโคปี (FT-IR)

A. Sarkar (Sarkar, et al., 2016) ทำการศึกษาปฏิกิริยาโฟโตแคทาไลติกส์ ในการสลายสารกำจัดแมลงดีดีที (DDT) และสีย้อมเมทิลีนบลู ภายใต้การฉายแสงวิสิเบิล โดยใช้บิสมัทซัลไฟด์ (Bi_2S_3) อนุภาคนาโนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา แล้วทำการเปรียบเทียบประสิทธิภาพการสลายกับทั้งสแตนออกไซด์เกรดการค้า พบว่าบิสมัทซัลไฟด์มีประสิทธิภาพในการสลายสารทั้ง 2 ชนิดได้ดีกว่า โดยสามารถสลายสารกำจัดแมลงดีดีทีที่ความเข้มข้น 2×10^{-5} M ได้ถึง 60% และสลายสีย้อมเมทิลีนบลูความเข้มข้น 2×10^{-5} M ได้มากกว่า 90%

A. Topalov และคณะ (Topalov, et al., 2003) ทำการศึกษาปฏิกิริยาโฟโตแคทาไลติกส์ ในการสลายสารกำจัดแมลง เฟนิโตรธอน (Fenitrothion) ในน้ำ ภายใต้การฉายแสงยูวีซี (UV-C light) โดยใช้ไททาเนียมไดออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่ามีการสลายตัวด้วยปฏิกิริยาอันดับศูนย์ (zero-order kinetics) ประสิทธิภาพสูงที่สุดในการสลายอยู่ที่ 9.2×10^{-7} โมลต่อลิตรต่ออนาที หลังการสลายผ่านไป 15 ชั่วโมง และประสิทธิภาพสูงขึ้นเป็น 3.1×10^{-6} โมลต่อลิตรต่ออนาที หลังการสลายผ่านไป 66 ชั่วโมง

M. Qamar และคณะ (Qamar, et al., 2005) ทำการศึกษาปฏิกิริยาโฟโตแคทาไลติกส์ ในการสลายสารกำจัดศัตรูพืช กรดอินโดล-3-แอซีติก (Indole-3-acetic acid; IAA) และกรดอินโดล-3-

บิวทีริก (Indole-3-butyrac acid; IBA) ในน้ำ ภายใต้การฉายแสงยูวีซี (UV-C light) โดยใช้ไททานเนียมไดออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ในการศึกษาปฏิกิริยาได้ทดสอบผลของค่าความเป็นกรด-ด่าง ชนิดของไททานเนียมไดออกไซด์ ความเข้มข้นของตัวเร่ง และการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์พบว่าสามารถสลายกรดอินโดล-3-แอซิดิก ได้รวดเร็วกว่ากรดอินโดล-3-บิวทีริก

N. A. Mir และคณะ (Mir, et al., 2013) ทำการศึกษาปฏิกิริยาโฟโตแคทาไลติกส์ ในการสลายสารกำจัดแมลงศัตรูพืช ไธอะมีโทแซม (Thiamethoxam) ในน้ำ ภายใต้การฉายแสงยูวี (UV light) โดยใช้ไททานเนียมไดออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ในการศึกษาปฏิกิริยาได้ทดสอบผลของค่าความเป็นกรด-ด่าง ชนิดของไททานเนียมไดออกไซด์ ความเข้มข้นเริ่มต้น ปริมาณตัวเร่ง ผลของการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ โฟแทสเซียมโบรเมต และแอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต พบว่ามีการสลายตัวด้วยปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง (First-order kinetics)

เหล็กออกไซด์คอมโพสิตกับไททานเนียมไดออกไซด์เป็นสารตัวเร่งด้วยแสงที่มีประสิทธิภาพในการสลายสารอินทรีย์ด้วยปฏิกิริยาโฟโตแคทาไลติกส์ งานวิจัยส่วนใหญ่จะเน้นการใช้การสังเคราะห์ในห้องปฏิบัติการ แต่มีความเป็นไปได้ในการใช้วัสดุธรรมชาติ เช่น ตะกอนน้ำบาดาลจากแหล่งธรรมชาติ ซึ่งมีองค์ประกอบเป็นเหล็กออกไซด์มาผ่านกระบวนการทางเคมีเพื่อกำจัดสิ่งปนเปื้อนอื่น ๆ แล้วใช้การเผาแคลไซน์เพื่อเปลี่ยนเฟสของเหล็กออกไซด์ และการคอมโพสิตกับไททานเนียมไดออกไซด์ แล้วนำมาทำการสลายสารตกค้างทางการเกษตรด้วยปฏิกิริยาโฟโตแคทาไลติกส์

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.	เตาเผา (Furnace)	SCI FINETECH/ FTMF-705	Korea
9.	เครื่องชั่งชนิด 4 ตำแหน่ง (Analytical Balance)	Mettler Toledo AB304-5I	Switzerland
10.	ตู้อบ (Hotair oven)	Thai Polymedic/ Gallenkamp	Thailand
11.	เครื่องอัลตราโซนิก (Ultrasonicator)	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 จนถึงขีดวัดปริมาตร

3.2.3 การเตรียมสารละลายกรดไนตริก (HNO_3) ความเข้มข้น 3.0 โมลาร์

- 1) ปิเปตกรดไนตริกปริมาตร 20.78 มิลลิลิตร ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 100 มิลลิลิตร
- 2) ปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่น จนถึงขีดวัดปริมาตร

3.2.4 การเตรียมสารละลายมาตรฐานไดอะซีนอน ความเข้มข้น 100 พีพีเอ็ม

- 1) ชั่งไดอะซีนอน 0.1 กรัม ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 1000 มิลลิลิตร
- 2) ปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่น จนถึงขีดวัดปริมาตร

3.3 การเตรียมตะกอนน้ำบาดาลคอมโพสิตกับไททาเนียมไดออกไซด์โดยวิธีการเผาแคลไซน์

1. นำตะกอนน้ำบาดาลมาล้างด้วยน้ำหลาย ๆ รอบ แล้วอบให้แห้ง
2. ร่อนตะกอนน้ำบาดาลที่ได้ผ่านตะแกรงเบอร์ 200 แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จะได้ตะกอนน้ำบาดาลที่เฟสเปลี่ยนเป็นเหล็กออกไซด์ ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) เรียกโดยย่อว่า Gs (Groundwater Sediment)
3. นำ Gs และไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) มาบดรวมกันในเครื่องบด (Ball mill) ในอัตราส่วน 1:1 โดยมวล (wt%) ใช้เวลา 4 ชั่วโมงโดยใช้น้ำเป็นตัวประสานแต่ใช้ในปริมาณน้อยมาก
4. เผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เรียกโดยย่อว่า (Gs/ TiO_2)

3.4 การศึกษาสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของตะกอนน้ำบาดาลคอมโพสิตกับไททาเนียมไดออกไซด์

3.4.1 การตรวจสอบลักษณะโครงสร้างโดยเครื่องเอ็กซ์เรย์ ดิฟแฟรกโตมิเตอร์ (XRD)

- 1) นำตัวอย่างมาบดให้ละเอียด
- 2) อัดในช่องกลางของแผ่นยึดสารตัวอย่าง เกลี่ยผิวหน้าด้านบนของสารให้เรียบ

3) นำเข้าเครื่อง XRD เพื่อนำไปวิเคราะห์หาโครงสร้างของสาร

4) นำข้อมูลที่ได้ไปเปรียบเทียบกับข้อมูลในแฟ้ม JCPDS

3.4.2 การตรวจสอบลักษณะพื้นฐานวิทยาโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (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 การวิเคราะห์ธาตุที่เป็นองค์ประกอบโดยเครื่องวัดการกระจายพลังงานทางสเปกโทรมิเตอร์ (EDS)

1) นำตัวอย่างไปทำให้เป็นสารแขวนลอย โดยนำไปกระจายตัวในตัวทำละลายเอทานอลบริสุทธิ์

2) นำไปเขย่าในเครื่องอัลตราโซนิค ประมาณ 5-30 นาที

3) นำตะกอนที่แขวนลอยในสารละลายดังกล่าว หยดใส่สตั๊ปที่ติดด้วยเทปทองแดงแล้วปล่อยให้แห้งและนำสตั๊ปไปเคลือบด้วยทอง โดยเครื่องเคลือบทอง (Fine Coater) ด้วยกระแสไฟฟ้า 15 มิลลิแอมแปร์ นาน 150 วินาที

4) นำไปวิเคราะห์หาธาตุที่เป็นองค์ประกอบ ด้วยเครื่องวัดการกระจายพลังงานทางสเปกโทรมิเตอร์

3.4.4 เทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรด สเปกโทรสโคปี

1) นำผงตัวอย่างมาทำการบดให้ละเอียด

2) ชั่งตัวอย่างที่เตรียมได้หนัก 0.001 กรัม และโพแทสเซียมโบรไมด์หนัก 0.01 กรัม ลงไปในโถงบด ทำการบดสารให้เข้ากัน

3) นำไปอัดด้วยความดัน 1500-2000 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว ให้กลายเป็นแผ่นบาง (KBr Pellet) นำแผ่นบางวางลงบนแผ่น (Pellet) เอาสก็อตเทปปิดเพื่อยึดสารตัวอย่างไว้กับช่องใส่ตัวอย่าง (Sample Holder)

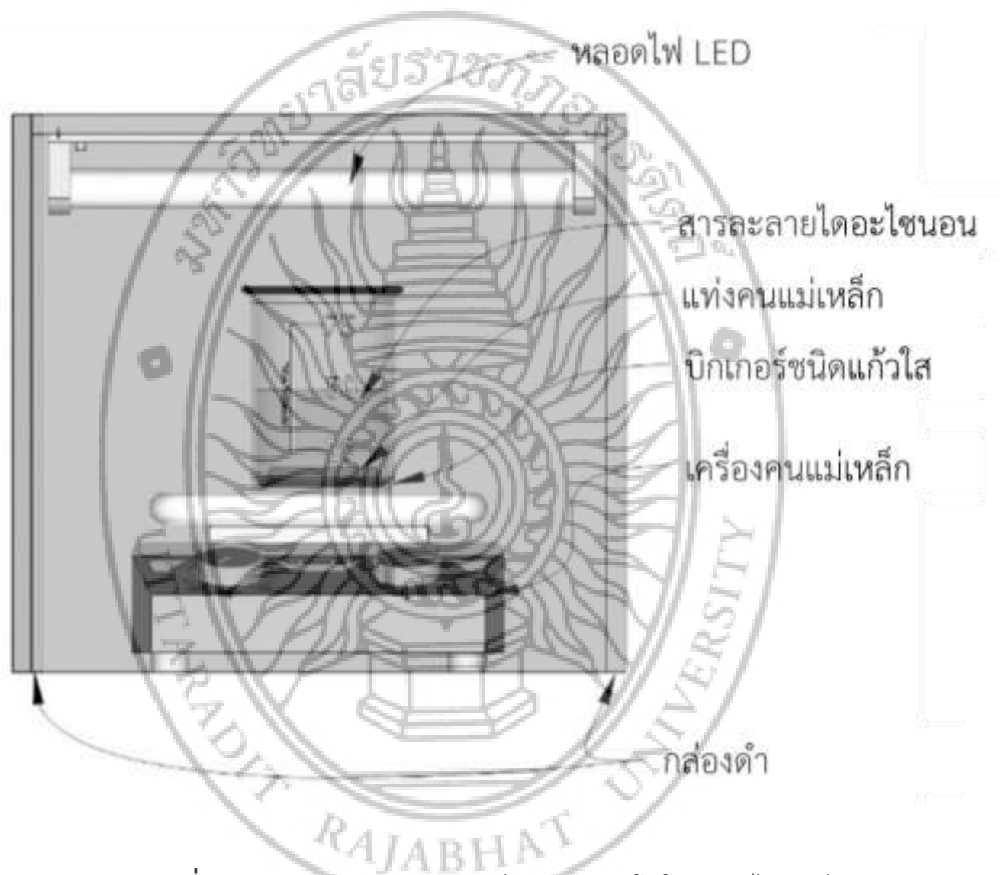
4) นำไปวิเคราะห์ตรวจสอบหมู่ฟังก์ชัน โดยฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรด สเปกโทรมิเตอร์

3.5 ศึกษาประสิทธิภาพการปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลติกส์ของตะกอนน้ำบาดาลคอมโพสิตกับไททานเนียมไดออกไซด์ต่อการสลายตัวของสารละลายมาตรฐานไดอะโซไนออน

การสลายตัวของสารละลายมาตรฐานไดอะโซไนออนโดยผงซีเรียมวานาเดต ร่วมกับแสงวิสิเบิลภายใต้สภาวะ คือ

1. ความเข้มข้นของสารละลายไดอะโซเนียม เท่ากับ 10 พีพีเอ็ม
2. ปริมาณของผงบิสมัทวานาเดต เท่ากับ 0.5 กรัมต่อลิตร
3. ระยะเวลาของปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลติกส์ เท่ากับ 0-120 นาที

แล้วทำการหาความเข้มข้นของไดอะโซเนียม ก่อนและหลังปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลติกส์ ภายใต้สภาวะเงื่อนไข จากข้อ 1-4 โดยเทคนิคยูวีวิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ แผนผังการทำปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลติกส์ของการสลายตัวของสารละลายมาตรฐานไดอะโซเนียม แสดงดังรูปที่ 3.1



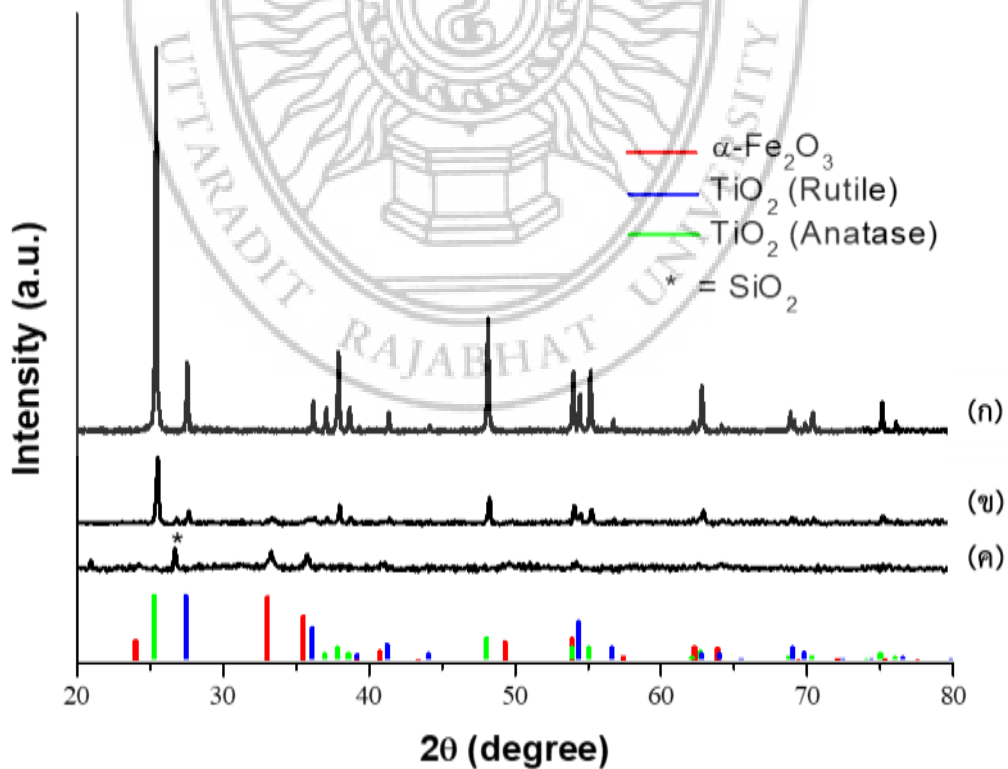
รูปที่ 3.1 รูปแบบการจัดอุปกรณ์ทำปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลติกส์

บทที่ 4 ผลการวิจัยและอภิปรายผล

การเตรียมตะกอนน้ำบาดาลคอมโพสิตกับไททาเนียมไดออกไซด์ โดยใช้วัสดุที่มีในท้องถิ่นจากแหล่งทรัพยากรธรรมชาติ ต.ป่าเช่า อ.เมือง จ.อุตรดิตถ์ และไททาเนียมทางการค้า ในการเตรียมตะกอนน้ำบาดาลคอมโพสิตกับไททาเนียมไดออกไซด์โดยกระบวนการเผาแบบดั้งเดิม แล้วทำการศึกษาลักษณะเฉพาะของสารที่เตรียมได้โดยเทคนิคเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน (XRD) เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) เทคนิคการวัดการกระจายพลังงานสเปกโทรสโคปี (EDS) และเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรด สเปกโทรสโคปี (FTIR) ส่วนการศึกษาปฏิกิริยาโฟโตแคทาไลติกส์ต่อการสลายตัวของสารตกค้างทางการเกษตร (ไดอะไซนอน) แสดงให้เห็นภายใต้การฉายรังสีที่มองเห็นได้ (Visible light)

4.1 การตรวจสอบลักษณะทางโครงสร้างของตะกอนน้ำบาดาลคอมโพสิตกับไททาเนียมไดออกไซด์โดยเทคนิคเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน (XRD)

การตรวจสอบลักษณะทางโครงสร้างของ TiO_2 , Gs/TiO_2 และ Gs จากเครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกโทมิเตอร์ ผลแสดงดังรูปที่ 4.1

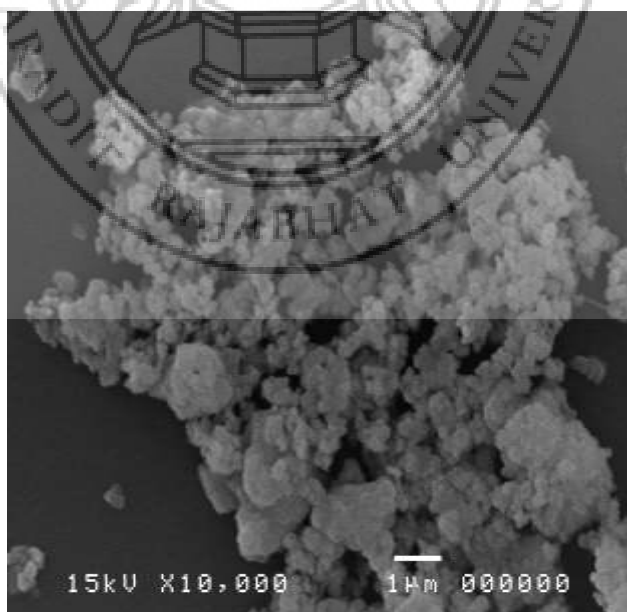


รูปที่ 4.1 รูปแบบ XRD ของ (ก) TiO_2 , (ข) Gs/TiO_2 และ (ค) Gs

โครงสร้างผลึกของ TiO_2 , Gs/TiO_2 และ Gs ได้รับการประเมินโดย XRD จากรูปที่ 4.1 (ก), รูปแบบฟีกแสดงถึงไททาเนียมไดออกไซด์เฟสอะนาเทส (anatase) อ้างอิงโดย JCPDS no. 21-1272 และเฟสรูไทล์ (rutile) อ้างอิงโดย JCPDS no. 21-1276 ดังนั้นพบว่าไททาเนียมเชิงพาณิชย์มีส่วนประกอบของเฟสอะนาเทสและรูไทล์ ส่วนฟีกของ GS (รูปที่ 4.1 (ค)) สามารถจัดทำดัชนีไปยังเฟสผสมของ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ และ SiO_2 โดยการปรากฏตัวของยอดการเลี้ยวเบนที่ $2\theta = 24.1, 33.4, 36.0, 40.8, 49.4, 54.0, 57.5, 62.4$ และ 63.9 องศา สอดคล้องกับระนาบ (012), (104), (110), (113), (024), (116), (122), (214) และ (300) ของ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ตามลำดับ (JCPDS no. 00-024-0072) ที่น่าสนใจเฟส $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ จะเพิ่มขึ้นภายหลังการให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูงเหมาะสม (เผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส) ซึ่งจะนำไปสู่การเพิ่มประสิทธิภาพของการประยุกต์ใช้งาน (Sun, et al., 2014) Gs/TiO_2 (รูป. 4.1 (ข)) ฟีกแสดงการเลี้ยวเบนที่ 2θ ค่า 25.3, 27.4 และ 33.4 องศา สอดคล้องกับระนาบ (101), (110) และ (104) ของ TiO_2 อะนาเทส, TiO_2 รูไทล์ และ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ตามลำดับ บางจุดมีขนาดเล็กอยู่ที่ประมาณ 2θ เท่ากับ 26.6 องศา ซึ่งประกอบด้วยมุมการเลี้ยวเบนของ SiO_2 (JCPDS no. 01-085-0795) SiO_2 โดยทั่วไปถือว่าเป็นชนิดของวัสดุเนื้อเยื่อ (Huang, et al., 2013)

4.2 การตรวจสอบลักษณะสัณฐานวิทยาของตะกอนน้ำบาดาลคอมโพสิตกับไททาเนียมไดออกไซด์โดยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

การตรวจสอบลักษณะสัณฐานวิทยาของ TiO_2 , Gs/TiO_2 และ Gs จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ผลแสดงดังรูปที่ 4.2-4.4



รูปที่ 4.2 SEM ไมโครกราฟของ TiO_2



รูปที่ 4.3 SEM ไมโครกราฟของ Gs/TiO₂



รูปที่ 4.4 SEM ไมโครกราฟของ Gs

ภาพ SEM ของตัวอย่าง TiO₂, Gs/TiO₂ และ Gs ถูกนำเสนอในรูปที่ 4.2-4.4 ตัวอย่าง TiO₂ ประกอบด้วยอนุภาคที่ไม่สม่ำเสมอและอนุภาคเกาะกันเป็นก้อน (รูปที่ 4.2) อนุภาค TiO₂ มีความยาวไม่กี่ร้อยนาโนเมตรและมีการจัดเรียงไว้ในทิศทางต่าง ๆ ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของ GS (รูปที่ 4.4) มีรูปขนาดไมโครเมตรและไม่สม่ำเสมอมีขนาดและความยาวโดยเฉลี่ยประมาณ ~ 0.3 ไมโครเมตร

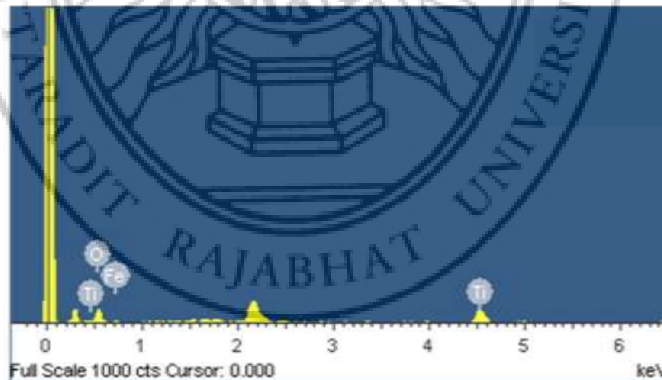
โดยใช้กระบวนกรที่มีอุณหภูมิสูง (รูปที่ 4.3) อนุภาคของ Gs/TiO₂ ถูกผสมและรวมกันระหว่าง TiO₂ และ Gs

4.3 การวิเคราะห์หาธาตุที่เป็นองค์ประกอบของตะกอนน้ำบาดาลคอมโพสิตกับไททานเนียมไดออกไซด์โดยเทคนิควัดการกระจายพลังงาน ทางสเปกโทรสโคปี (EDS)

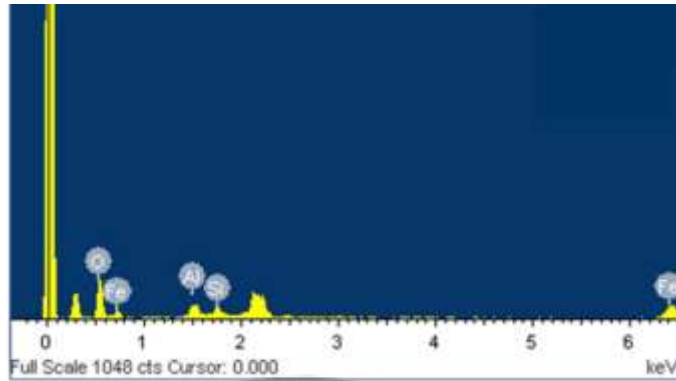
การวิเคราะห์หาธาตุที่เป็นองค์ประกอบของ TiO₂, Gs/TiO₂ และ Gs จากเครื่องวัดการกระจายพลังงานทางสเปกโทรสโคปี ผลแสดงดังรูปที่ 4.5-4.7



รูปที่ 4.5 EDS สเปกตราของของ TiO₂



รูปที่ 4.6 EDS สเปกตราของ Gs/TiO₂

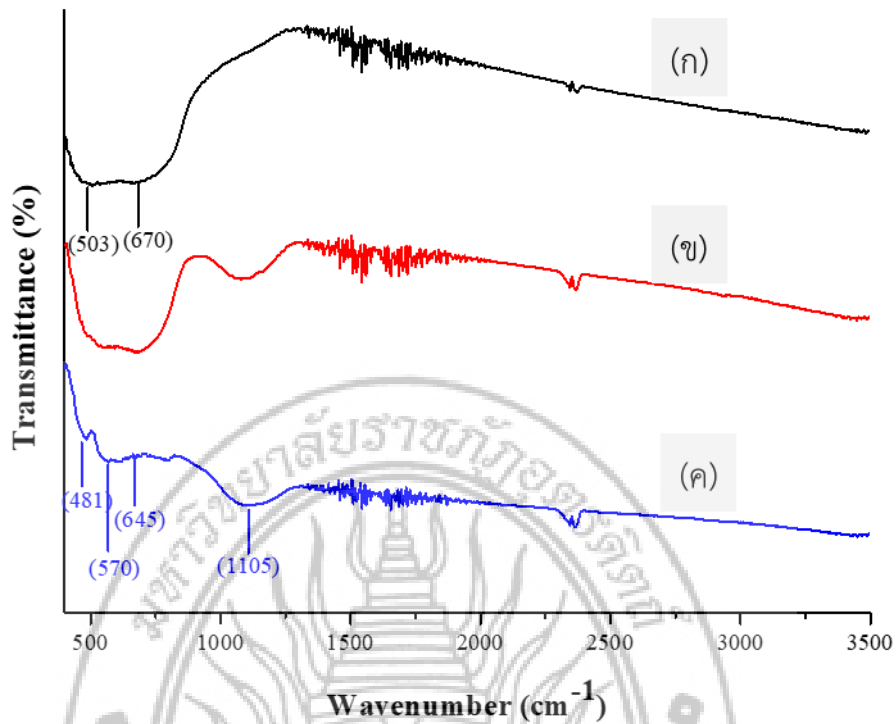


รูปที่ 4.7 EDS สเปกตรัมของ Gs

ผลการวิเคราะห์ธาตุตัวอย่างของ EDS แสดงในรูปที่ 4.5-4.7 EDS ได้แสดงให้เห็นว่าองค์ประกอบหลักของตัวอย่าง TiO_2 คือ Ti และ O (รูปที่ 4.5) และปริมาณ Fe, Al และ Si ตามที่แสดงในตัวอย่าง GS สำหรับตัวอย่าง Gs/ TiO_2 ผลยืนยันว่ามีธาตุ Fe, Ti และ O สอดคล้องกับเฟสผสมของ Gs และ TiO_2 ควรสังเกตว่าปริมาณที่ได้จากการวิเคราะห์ EDS มีความลึกไม่กี่ไมครอนจากผิว (Tadic, et al., 2014)

4.4 การวิเคราะห์สเปกตรัมเพื่อตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันของตะกอนน้ำบาดาลคอมโพสิตกับไททานเนียมไดออกไซด์ โดยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรด สเปกโทรเมทรี (FTIR)

การวิเคราะห์สเปกตรัม เพื่อตรวจสอบหมู่ฟังก์ชัน ของ TiO_2 Gs/ TiO_2 และ Gs จากเครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรด สเปกโทรมิเตอร์ในช่วงแถบการสั่นที่ 400–3500 ต่อเซนติเมตร (cm^{-1}) ผลแสดงดังรูปที่ 4.8

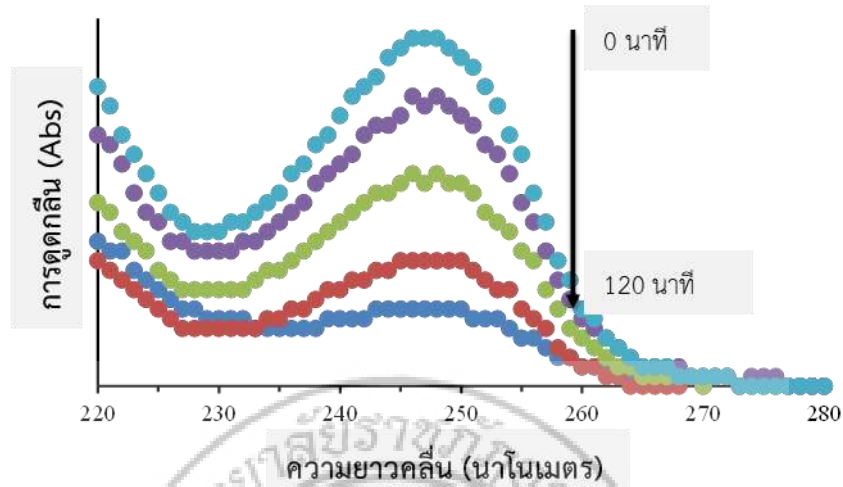


รูปที่ 4.8 FTIR สเปกตรัมของ (ก) TiO_2 (ข) Gs/TiO_2 และ (ค) Gs

รูปที่ 4 แสดงสเปกตรัม FT-IR ที่เป็นตัวแทนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมไว้ในช่วง 400-3500 ต่อเซนติเมตร จุดสูงสุดของ TiO_2 ในรูปที่ 4.8 (ก) พีคที่มีความเข้มสูงที่ 500-800 ต่อเซนติเมตร แสดงให้เห็นถึงการสั่นสะเทือน Ti-O (Abdel-Wahab, et al., 2017) สเปกตรัมลักษณะของ GS (รูปที่ 4.8 (ค)) แสดงแถบเหล็กออกไซด์ซีลีกาและเหล็กออกไซด์/ซีลีกา วงใกล้ 481 และ 570 ต่อเซนติเมตร ซึ่งเป็นลักษณะพันธะ Fe-O ของ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ที่ 1105 ต่อเซนติเมตร ซึ่งเป็นส่วนหนึ่งของการยึด Si-O-Si กลุ่ม การปรากฏตัวของโหนดที่อยู่ใกล้ 645 ต่อเซนติเมตร สำหรับตัวอย่างที่ดัดแปลงมาจากพันธะ Si-O-Fe (Kishore, et al., 2012; Chitra, et al., 2014; Lien, et al., 2008; Abbasi, et al., 2016) สำหรับจุดสูงสุดของตัวอย่าง Gs/TiO_2 ประกอบด้วยสเปกตรัมของแถบสั่นสะเทือนของ Fe-O และ Ti-O ดังแสดงในรูปที่ 4.8 (ข)

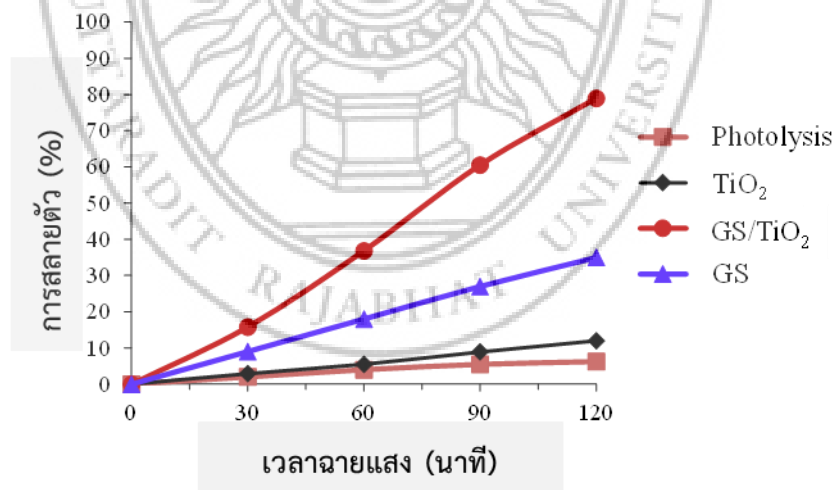
4.5 ประสิทธิภาพการทำปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลติกส์ของตะกอนน้ำบาดาลคอมโพสิตกับไททานเนียมไดออกไซด์ต่อการสลายตัวของสารละลายมาตรฐานไดอะโซนอน

เนื่องจากการดูดซับและการสลายแสงโดยตรงอาจทำให้เกิดการกำจัดสารตกค้างของไดอะโซนอนได้จึงจำเป็นต้องประเมินอิทธิพลของสารเหล่านี้ต่อการสลายตัวของไดอะโซนอนด้วยโฟโตเซลล์ไดโอด สเปกตรัมการดูดกลืนรังสี UV-Vis ของปฏิกิริยาที่เวลาปฏิกิริยาต่างกั้กันดังแสดงในรูปที่ 4.9 รูปที่แสดงให้เห็นว่าการดูดกลืนสารละลายไดอะโซนอนลดลงเมื่อเวลาในการฉายรังสีเพิ่มขึ้น แสดงให้เห็นว่ามีการสลายตัวของไดอะโซนอนที่ตกค้างบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 4.9 การเปลี่ยนแปลงของสารตกค้างไดอะไซนอนใน UV-Vis หลังจากการฉายรังสี 0-120 นาที ด้วยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Gs/TiO₂

การสลายตัวของสารละลายมาตรฐานไดอะไซนอนโดยตะกอนน้ำบาดาลคอมโพสิตกับไททานเนียมไดออกไซด์ ร่วมกับแสงวิสิเบิล โดยความเข้มข้นของสารละลายไดอะไซนอน 10 พีพีเอ็ม ปริมาณของผงตะกอนน้ำบาดาลคอมโพสิตกับไททานเนียมไดออกไซด์เท่ากับ 0.5 กรัมต่อลิตร และระยะเวลาของปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลติกส์ เท่ากับ 0-120 นาที ผลแสดงดังรูปที่ 4.10

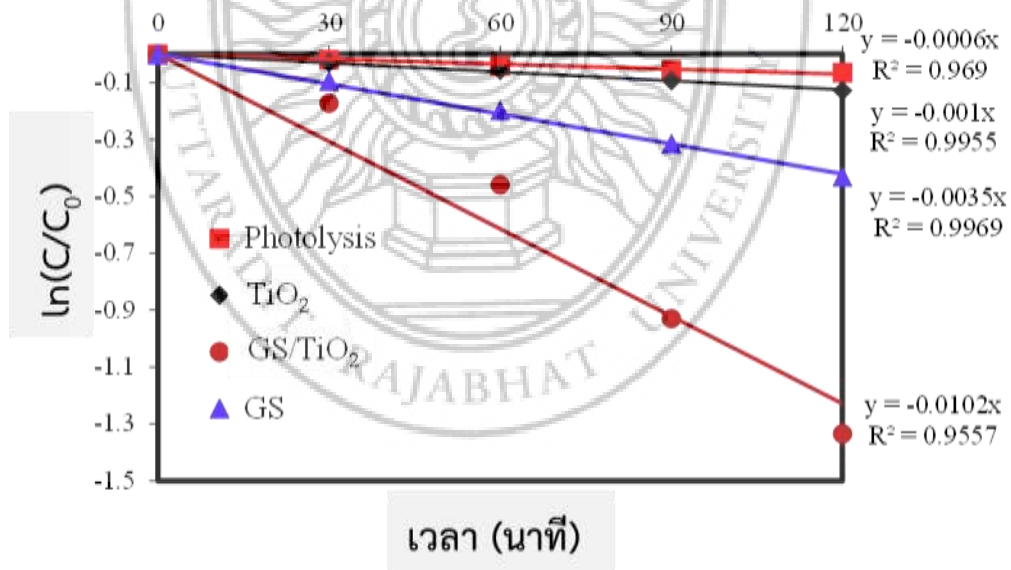


รูปที่ 4.10 ประสิทธิภาพการทำปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลติกส์ของ TiO₂, Gs/TiO₂ และ Gs

การสลายตัวของสารตกค้างไดอะไซนอนเหนือตัวเร่งปฏิกิริยา TiO₂, Gs/TiO₂ และ Gs แสดงในรูปที่ 4.10 การวัดค่าการดูดกลืนแสงของไดอะไซนอน ที่ความยาวคลื่นสูงสุดในการดูดกลืนแสง (247 นาโนเมตร) เพื่อวัดความเข้มข้นของสารไดอะไซนอนต่อเวลา ในขณะที่แสงภายใต้การฉายรังสีที่มองเห็นได้เป็นเวลา 120 นาที เมื่อไม่มีตัวเร่งใด ๆ (Photolysis) พบว่าไดอะไซนอนถูกย่อยสลาย

6.25 เปอร์เซ็นต์ เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 การสลายตัวมีเพียง 12.0 เปอร์เซ็นต์ หลังจากเวลาปฏิกิริยา 120 นาทีเท่านั้น กิจกรรมที่ตัวเร่ง TiO_2 เกิดปฏิกิริยาต่ำเนื่องจาก TiO_2 ทำงานได้ดีในช่วง UV เนื่องจากช่องว่างแถบใหญ่ (3.2 eV) (Silvestri, et al., 2017) ยิ่งไปกว่านั้น Gs/TiO_2 ยังมีกิจกรรมการถ่ายภาพที่ดีที่สุดในบรรดาตัวอย่างทั้งหมด ประสิทธิภาพการสลายตัวของไดอะไซนอน residue มากกว่า Gs/TiO_2 และ GS มีค่า 73.6 เปอร์เซ็นต์ และ 35.1 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ ผลของการวัดการส่องสว่างด้วยแสงทำให้เห็นได้ว่าสามารถเร่งปฏิกิริยาโฟโตแคตอลิติกได้โดยการเตรียมตัวอย่างผสมผสานของ Gs/TiO_2

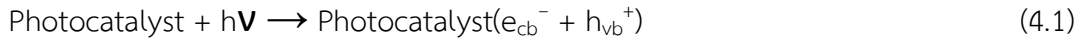
จลนพลศาสตร์ Langmuir-Hinshelwood เป็นแบบจำลองทางจลนพลศาสตร์ที่ใช้โดยทั่วไปเพื่ออธิบายจลนพลศาสตร์ของกระบวนการเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน การศึกษาทดลองหลายชิ้นบ่งชี้ว่าอัตราการสลายของการเกิดออกซิเดชันโฟโตแคตอลิติกของสารอินทรีย์ที่ปนเปื้อนจากสาร TiO_2 ที่ได้รับการฉายรังสีจะเป็นแบบจำลองทางจลนพลศาสตร์แบบ Langmuir-Hinshelwood (Szczepanik, et al., 2018) กราฟจากการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.11 ค่าอัตราการสลายตัวของแสงเท่ากับ 0.0006 (โฟโตไลซิส), 0.001 (TiO_2), 0.0102 (Gs/TiO_2) และ 0.0035 (Gs) ต่อเวลาที่สมการสหสัมพันธ์ (R^2) แสดงให้เห็นว่าการสลายตัวของสารไดอะไซนอนในกระบวนการโฟโตแคตอลิซิสจะเกิดขึ้นจากปฏิกิริยาลำดับที่หนึ่ง ความลาดชันของการถดถอยเชิงเส้นเท่ากับค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง (Sun, et al., 2014)



รูปที่ 4.11 อัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตอลิติกของ TiO_2 , Gs/TiO_2 และ Gs ต่อการสลายตัวของไดอะไซนอน

ในขั้นตอนการเร่งปฏิกิริยานี้สารปนเปื้อนจะถูกสัมผัสกับอนุภาคตัวเร่งร่วมกับการฉายรังสีด้วยกลไกของ photocatalysis ดังนี้ (Davari, et al., 2017):

อิเล็กตรอนถูกกระตุ้นจากแถบวาเลนซ์ไปยังแถบคอนดักชันของตัวเร่ง (Gs/TiO₂) ทำให้เกิดคู่อิเล็กตรอนกับแสงที่มองเห็นได้ ดังสมการ:



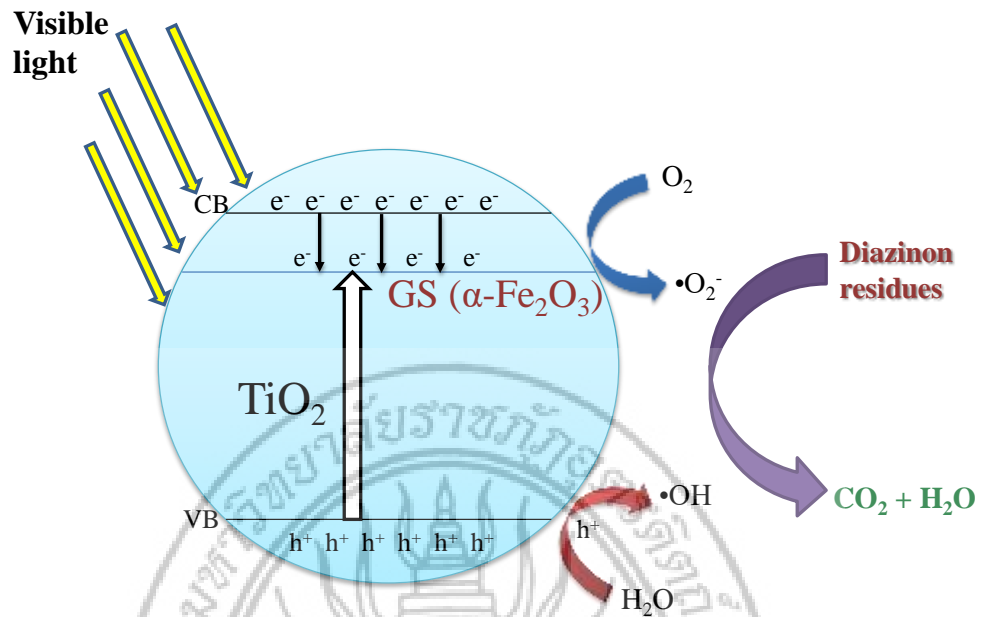
e_{cb}^- และ h_{vb}^+ สามารถเกิดปฏิกิริยากับ O₂ และ H₂O เพื่อสร้างอนุมูลอิสระที่เกิดปฏิกิริยาเช่น $\bullet\text{O}_2^-$ และในที่สุดเกิดเป็น $\bullet\text{OH}$:



$\bullet\text{OH}$ ที่ผลิตจากกระบวนการโฟโตแคทาไลติกส์สำหรับการสลายตัวของสารไดอะซีนอน CO₂, H₂O ดังนี้ (Hassan, et al., 2017):



เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการสลายตัวของไดอะซีนอนด้วยพลังงานแสงอาทิตย์ GS ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) สามารถใช้ร่วมกับสารกึ่งตัวนำ photoactive ชนิดอื่นที่ใช้กันอย่างแพร่หลาย เช่น TiO₂ ข้อเสียเปรียบหลักของ TiO₂ คือความจริงที่ว่า TiO₂ เป็นสารที่รับรังสีเฉพาะสำหรับความยาวคลื่นที่ต่ำกว่า 400 นาโนเมตร (เช่น = 3-3.2 eV) อย่างไรก็ตาม TiO₂ สามารถทำหน้าที่เป็นตัวคั่นอิเล็กตรอนและทำให้ลดการรวมตัวกันใหม่ (Olejniczek, et al., 2018) ความน่าสนใจในช่วงการดูดกลืนแสงของ TiO₂ สามารถขยายไปยังพื้นที่แสงที่มองเห็นได้โดยการปรับเปลี่ยน TiO₂ กับ GS การปรับปรุงการตอบสนองทางแสงมีสาเหตุมาจากช่องว่างแถบพลังงานที่แคบของ GS นอกจากนี้สมบัติออปติคอลเชิงแสงของ GS ยังดีกว่า TiO₂ เนื่องจาก GS สามารถดูดซับแสงที่มองเห็นได้ด้วยตัวเอง (Cao, et al., 2017) กลไกการทำปฏิกิริยาเชิงกลของ GS/TiO₂ ที่อยู่ภายใต้การฉายรังสีที่มองเห็นได้สามารถแสดงได้ในรูปที่ 4.12



รูปที่ 4.12 กลไกการเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลติกส์ของ Gs/TiO₂ ต่อการสลายตัวของไดอะซีนอน

บทที่ 5

สรุปผล และข้อเสนอแนะ

การเตรียมตะกอนน้ำบาดาลคอมโพสิตกับไททาเนียมไดออกไซด์ โดยใช้วัสดุที่มีในท้องถิ่นจากแหล่งทรัพยากรธรรมชาติ ต.ป่าเช่า อ.เมือง จ.อุตรดิตถ์ และไททาเนียมทางการค้า ในการเตรียมตะกอนน้ำบาดาลคอมโพสิตกับไททาเนียมไดออกไซด์โดยกระบวนการเผาแบบดั้งเดิม แล้วทำการศึกษาลักษณะเฉพาะของสารที่เตรียมได้โดยเทคนิคเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน (XRD) เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) เทคนิคการวัดการกระจายพลังงานสเปกโทรสโคปี (EDS) และเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรด สเปกโทรสโคปี (FTIR) ส่วนการศึกษาปฏิกิริยาโฟโตแคทาไลติกส์ต่อการสลายตัวของสารตกค้างทางการเกษตร (ไดอะไซนอน) แสดงให้เห็นภายใต้การฉายรังสีที่มองเห็นได้ (Visible light)

5.1 สรุปผลการทดลอง

5.1.1 การตรวจสอบลักษณะทางโครงสร้างของตะกอนน้ำบาดาลคอมโพสิตกับไททาเนียมไดออกไซด์โดยเทคนิคเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน (XRD)

การตรวจสอบลักษณะทางโครงสร้างของ TiO_2 , Gs/TiO_2 และ Gs จากเครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกโทมิเตอร์ พบว่าไททาเนียมเชิงพาณิชย์มีส่วนประกอบของเฟสอะนาเทสและรูไทล์ ส่วนพิกของ GS มีเฟสผสมของ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ และ SiO_2 และ Gs/TiO_2 ประกอบด้วยเฟสผสมของ TiO_2 อะนาเทส, TiO_2 รูไทล์ และ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ตามลำดับ

5.1.2 การตรวจสอบลักษณะสัณฐานวิทยาของตะกอนน้ำบาดาลคอมโพสิตกับไททาเนียมไดออกไซด์โดยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

การตรวจสอบลักษณะสัณฐานวิทยาของ TiO_2 , Gs/TiO_2 และ Gs จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่า TiO_2 ประกอบด้วยอนุภาคที่ไม่สม่ำเสมอและอนุภาคเกาะกันเป็นก้อน ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของ GS มีรูปร่างไมโครมิเตอร์และไม่สม่ำเสมอมีขนาดและความยาวโดยเฉลี่ยประมาณ ~ 0.3 ไมโครเมตร อนุภาคของ Gs/TiO_2 ถูกผสมและรวมกันระหว่าง TiO_2 และ Gs

5.1.3 การวิเคราะห์ธาตุที่เป็นองค์ประกอบของตะกอนน้ำบาดาลคอมโพสิตกับไททาเนียมไดออกไซด์โดยเทคนิควัดการกระจายพลังงาน ทางสเปกโทรสโคปี (EDS)

การวิเคราะห์ธาตุที่เป็นองค์ประกอบของ TiO_2 , Gs/TiO_2 และ Gs จากเครื่องวัดการกระจายพลังงานทางสเปกโทรสโคปี ผลแสดงให้เห็นว่าองค์ประกอบหลักของตัวอย่าง TiO_2 คือ Ti และ O และปริมาณ Fe , Al และ Si แสดงในตัวอย่าง GS สำหรับตัวอย่าง Gs/TiO_2 ผลยืนยันว่ามีธาตุ Fe , Ti และ O สอดคล้องกับเฟสผสมของ Gs และ TiO_2

5.1.4 การวิเคราะห์สเปกตรัมเพื่อตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันของตะกอนน้ำบาดาลคอมโพสิตกับไททานเนียมไดออกไซด์ โดยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรด สเปกโทรเมทรี (FTIR)

การวิเคราะห์สเปกตรัม เพื่อตรวจสอบหมู่ฟังก์ชัน ของ TiO_2 , Gs/TiO_2 และ Gs จากเครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรด พบว่า TiO_2 แสดงให้เห็นถึงการสั่นสะเทือน Ti-O สเปกตรัมลักษณะของ GS แสดงแถบเหล็กออกไซด์ซิลิกาและเหล็กออกไซด์/ซิลิกา ใกล้ 481 และ 570 ต่อเซ็นติเมตร ซึ่งเป็นลักษณะ Fe-O ของ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ สำหรับตัวอย่าง Gs/TiO_2 ประกอบด้วยสเปกตรัมของแถบสั่นสะเทือนของ Fe-O และ Ti-O

5.1.5 ประสิทธิภาพการทำปฏิกิริยาโฟโตแคทาไลติกส์ของตะกอนน้ำบาดาลคอมโพสิตกับไททานเนียมไดออกไซด์ต่อการสลายตัวของสารละลายมาตรฐานไดอะโซเนน

การสลายตัวของสารละลายมาตรฐานไดอะโซเนนโดยตะกอนน้ำบาดาลคอมโพสิตกับไททานเนียมไดออกไซด์ ร่วมกับแสงวิสิเบิล โดยความเข้มข้นของสารละลายไดอะโซเนน 10 พีพีเอ็ม ปริมาณของผงตะกอนน้ำบาดาลคอมโพสิตกับไททานเนียมไดออกไซด์เท่ากับ 0.5 กรัมต่อลิตร และระยะเวลาของปฏิกิริยาโฟโตแคทาไลติกส์ เท่ากับ 0-120 นาที เมื่อไม่มีตัวเร่งใดๆ (photolysis) พบว่าไดอะโซเนนถูกย่อยสลาย 6.25 เปอร์เซ็นต์ เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 การสลายตัวมีเพียง 12.0 เปอร์เซ็นต์ หลังจากเวลาปฏิกิริยา 120 นาทีเท่านั้น ยิ่งไปกว่านั้น Gs/TiO_2 ยังมีกิจกรรมการถ่ายภาพที่ดีที่สุดในการบรรเทาตัวอย่างทั้งหมด ประสิทธิภาพการสลายตัวของไดอะโซเนน residue มากกว่า Gs/TiO_2 และ GS มีค่า 73.6 เปอร์เซ็นต์ และ 35.1 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ

5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 การทดสอบในห้องปฏิบัติการ

ตรวจลักษณะของขี้นวมานาแดดด้วยเทคนิคอื่นๆ

- BET
- หาขนาดอนุภาค
- การกระจายอนุภาค
- ฯลฯ

ศึกษาสมบัติหรือตัวแปรอื่น ๆ ในปฏิกิริยาโฟโตแคทาไลติกส์

- ผลของปริมาณตัวเร่ง
- ผลของความเข้มข้นเริ่มต้น
- ผลของความเข้มแสง
- ฯลฯ

5.2.2 การประยุกต์ใช้

ทำการกำจัดในตัวอย่างจริงเพื่อนำไปสู่การประยุกต์ใช้

ศึกษาแนวทางในการประยุกต์ในระดับอุตสาหกรรม

บรรณานุกรม

- วีรศักดิ์ อุดมกิจ และคณะ, เครื่องมือวิจัยทางวัสดุศาสตร์: ทฤษฎีและหลักการการทำงานเบื้องต้น, สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, กรุงเทพฯ, 2543.
- รุจิพร ประทีปเสน, กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด, วารสารศูนย์เครื่องมือวิจัย วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี, 2538, 1(5), 49–55.
- แมน อมรสิทธิ์ และคณะ, หลักการและเทคนิคการวิเคราะห์เชิงเครื่องมือ, บริษัทชวนพิมพ์ 50 จำกัด, กรุงเทพฯ, 2553.
- สเปกตรัมของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า. [ออนไลน์]. แหล่งที่มา <http://www.atom.rmutphysics.com/charud/oldnew /0/285/17/2/EMW.html>. (3 เมษายน 2555).
- สำนักนโยบายและยุทธศาสตร์. [ออนไลน์]. แหล่งที่มา <http://thaipublica.org/2015/04/toxic-food-crisis-15/>
- สัมพันธ์ วงศ์นาวา, เอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ สเปกโทรเมตรีแบบกระจายพลังงาน, สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, กรุงเทพฯ, 2547.
- Abbasi, M., R. Amiri, A.-K. Bordbar, E. Ranjbakhsh, A.-R. Khosropour, Improvement of the stability and activity of immobilized glucoseoxidase on modified iron oxide magnetic nanoparticles, Applied Surface Science, 2016. 364 p. 752–757.
- Abdel-Wahab, A.-M., A.-S. Al-Shirbini, O. Mohamed, O. Nasra, Photocatalytic degradation of paracetamol over magnetic flower-like TiO₂/Fe₂O₃ core-shell nanostructures, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2017. 347 p. 186–198.
- Cao, X., S. Luo, C. Liu, J. Chen, Synthesis of Bentonite-Supported Fe₂O₃-Doped TiO₂ superstructures for highly promoted photocatalytic activity and recyclability, Advanced Powder Technology, 2017, 28 p. 993–999.
- Chitra, K., G. Annadurai, Rapid capture and exemplary detection of clinical pathogen using surface modified fluorescent silica coated iron oxide nanoparticles, Biocybernetics and Biomedical Engineering, 2014. 34 p. 230–237.
- Continuous and characteristic X-ray. [Online]. Available <https://www.tes.com/lessons/y6rEY-61fq34pg/continuous-and-characteristic-x-ray>
- Daneshvar, N., S. Aber, M.S. Seyed Dorraji, A.R. Khataee, M.H. Rasoulifard, Photocatalytic degradation of the insecticide diazinon in the presence of prepared nanocrystalline ZnO powders under irradiation of UV-C light. Separation and Purification Technology, 2007. 58 p. 91–98.

บรรณานุกรม (ต่อ)

- Davari, N., M. Farhadian, A.R.S. Nazar, M. Homayoonfal, Degradation of diphenhydramine by the photocatalysts of ZnO/Fe₂O₃ and TiO₂/Fe₂O₃ based on clinoptilolite: Structural and operational comparison, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2017. 5 p. 5707–5720.
- Ghorai, T.K., M. Chakraborty, P. Pramanik, Photocatalytic performance of nano-photocatalyst from TiO₂ and Fe₂O₃ by mechanochemical synthesis. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011. 509 p. 8158–8164.
- Hassan, A.F., H. Elhadidy, A.M. Abdel-Mohsen, Adsorption and photocatalytic detoxification of diazinon using iron and nanotitania modified activated carbons, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2017. 75 p. 299–306.
- Huang, Z., F. He, Y. Feng, K. Zhao, A. Zheng, S. Chang, H. Li, Synthesis gas production through biomass direct chemical looping conversion with natural hematite as an oxygen carrier, *Bioresource Technology*, 2013. 140 p. 138–145.
- Kishore, P.N.R., P. Jeevanandam, A novel thermal decomposition approach for the synthesis of silica-iron oxide core-shell nanoparticles, *Journal of Alloys and Compounds*, 2012. 522 p. 51–62.
- Lien, Y.-H., T.-M. Wu, Preparation and characterization of thermosensitive polymers grafted onto silica-coated iron oxide nanoparticles, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008. 326 p. 517–521.
- Liu, S., J. Zhu, X. Guo, J. Ge, H. Wu, Preparation of α -Fe₂O₃-TiO₂/fly ash cenospheres photocatalyst and its mechanism of photocatalytic degradation, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2015. 484 p. 434–440.
- Mechanism of photocatalysis. [Online]. Available https://www.researchgate.net/figure/Mechanism-of-photocatalysis_fig1_282948982
- Mir, N.A., A. Khan, M. Muneer, S. Vijayalakhsmi, Photocatalytic degradation of a widely used insecticide Thiamethoxam in aqueous suspension of TiO₂: Adsorption, kinetics, product analysis and toxicity assessment, *Science of the Total Environment*, 2013. 458–460 p. 388–398.

บรรณานุกรม (ต่อ)

- Mora, E.S., E.G. Barojas, E.R. Rojas, R.S. González, Morphological, optical and photocatalytic properties of $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ multilayers, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2007. 91 p. 1412–1415.
- Mohammadi, M.R. D.J. Fray, Low temperature nanocrystalline $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ mixed oxide by a particulate sol–gel route: Physical and sensing characteristics. *Physica E*, 2012. 46 p. 43–51.
- Olejníček, J., M. Zlámal, Z. Hubička, R. Perekrestov, P. Kšírová, M. Čada, Š. Kment, J. Krýs, Fe–Ti alloy layer plasma deposition – Monitoring of plasma parameters and properties of deposited alloys, anodization and photoelectrochemical characterization, *Catalysis Today*, 2018. 313 p. 239–244.
- Photocatalyst & Chlorophyll. [Online]. Available <http://www.nano-zone.net/faq.php>
- Qamar, M. M. Muneer, Comparative photocatalytic study of two selected pesticide derivatives, indole–3–acetic acid and indole–3–butyric acid in aqueous suspensions of titanium dioxide. *Journal of Hazardous Materials*, 2005. B120 p. 219–227.
- Sarkar, A., A. B. Ghosh, N. Saha, D. N. Srivastava, P. Paul, B. Adhikary, Enhanced photocatalytic performance of morphologically tuned Bi_2S_3 NPs in the degradation of organic pollutants under visible light irradiation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2016. 483 p. 49–59.
- Scanning electron microscope. [Online]. Available <http://enfo.agt.bme.hu/drupal/node/8881>
- Silvestri, S., E.L. Foletto, Preparation and characterization of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{clay}$ plates and their use as photocatalysts, *Ceramics International*, 2017. 43 p. 14057–14062.
- Szczepanik, B., B. Szczepanik, P. Rogala, P. M. Słomkiewicz, D. Banaś, A. K. Kukuś, I. Stabrawa, Synthesis, characterization and photocatalytic activity of $\text{TiO}_2\text{-halloysite}$ and $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-halloysite}$ nanocomposites for photodegradation of chloroanilines in water, *Catalysis Today*, 2018. 313 p. 239–244.
- Sun, Q., W. Leng, Z. Li, Y. Xu, Effect of surface Fe_2O_3 clusters on the photocatalytic activity of TiO_2 for phenol degradation in water. *Journal of Hazardous Materials*, 2012. 229–230 p. 224–232.

บรรณานุกรม (ต่อ)

- Sun, W., Q. Meng, L. Jing, L. He, X. Fu, Synthesis of long-lived photogenerated charge carriers of Si-modified α -Fe₂O₃ and its enhanced visible photocatalytic activity, *Materials Research Bulletin*, 2014. 49 p. 331–337.
- Tadic, M., M. Panjan, V. Damjanovic, I. Milosevic, Magnetic properties of hematite (α -Fe₂O₃) nanoparticles prepared by hydrothermal synthesis method, *Applied Surface Science*, 2014. 320 p. 183–187.
- Tang, H., D. Zhang, G. Tang, X. Ji, W. Li, C. Li, X. Yang, Hydrothermal synthesis and visible-light photocatalytic activity of α -Fe₂O₃/TiO₂ composite hollow microspheres. *Ceramics International*, 2013. 39 p. 8633–8640.
- Topalov, A., D. Molnár-Gábor, B. Abramović, S. Korom, D. Peričin, Photocatalytic removal of the insecticide fenitrothion from water sensitized with TiO₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2003. 160 p. 195–201.
- Wang, T., G. Yang, J. Liu, B. Yang, S. Ding, Z. Yan, T. Xiao, Orthogonal synthesis, structural characteristics, and enhanced visible-light photocatalysis of mesoporous Fe₂O₃/TiO₂ heterostructured microspheres. *Applied Surface Science*, 2014. 311 p. 314–323.
- What is photocatalyst. [Online]. Available <http://www.dlconcept.com/technology.htm>
- X-Ray Diffraction. [Online]. Available <http://elec.chandra.ac.th/courses/ELEC2101/termwork/xrd/index.html>
- Zhao, H., W. Fu, H. Yang, Y. Xu, W. Zhao, Y. Zhang, H. Chen, Q. Jing, X. Q. Cao, X. Zhou, Y. Li, Synthesis and characterization of TiO₂/Fe₂O₃ core-shell nanocomposition film and their photoelectrochemical property. *Applied Surface Science*, 2011. 257 p. 8778–8783.



ภาคผนวก



ภาคผนวก ก

เอกสารอ้างอิงข้อมูล XRD ของตะกอนน้ำบาดาลคอมโพสิตกับไททาเนียมไดออกไซด์

Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) Card
No. 21-1272

JCPDS 21-1272 (anatase)

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	1	3.52000	25.281	100.0
2	1	0	3	2.43100	36.947	10.0
3	0	0	4	2.37800	37.801	20.0
4	1	1	2	2.33200	38.576	10.0
5	2	0	0	1.89200	48.050	35.0
6	1	0	5	1.69990	53.891	20.0
7	2	1	1	1.66650	55.062	20.0
8	2	1	3	1.49300	62.121	4.0
9	2	0	4	1.48080	62.690	14.0
10	1	1	6	1.36410	68.762	6.0
11	2	2	0	1.33780	70.311	6.0
12	1	0	7	1.27950	74.031	2.0
13	2	1	5	1.26490	75.032	10.0
14	3	0	1	1.25090	76.020	4.0
15	0	0	8	1.18940	80.727	2.0
16	3	0	3	1.17250	82.139	2.0
17	2	2	4	1.16640	82.662	6.0
18	3	1	2	1.16080	83.149	4.0
19	2	1	7	1.06000	93.221	2.0
20	3	0	5	1.05170	94.182	4.0
21	3	2	1	1.04360	95.143	4.0
22	1	0	9	1.01820	98.319	2.0
23	2	0	8	1.00700	99.804	2.0
24	3	2	3	0.99670	101.221	2.0
25	3	1	6	0.95550	107.448	4.0
26	4	0	0	0.94640	108.963	4.0
27	3	0	7	0.92460	112.841	2.0
28	3	2	5	0.91920	113.861	2.0
29	4	1	1	0.91380	114.909	2.0

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
30	2	1	9	0.89660	118.439	4.0
31	2	2	8	0.88900	120.104	2.0
32	4	1	3	0.88190	121.725	2.0
33	4	0	4	0.87930	122.336	2.0
34	4	2	0	0.84640	131.036	2.0
35	3	2	7	0.83080	135.998	2.0
36	4	1	5	0.82680	137.391	4.0
37	3	0	9	0.81020	143.888	2.0
38	4	2	4	0.79740	150.039	4.0
39	0	0	12	0.79280	152.634	2.0



Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) Card
No. 21-1276

JCPDS 21-1276 (rutile)

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	0	3.24700	27.447	100.0
2	1	0	1	2.48700	36.086	50.0
3	2	0	0	2.29700	39.188	8.0
4	1	1	1	2.18800	41.226	25.0
5	2	1	0	2.05400	44.052	10.0
6	2	1	1	1.68740	54.323	60.0
7	2	2	0	1.62370	56.642	20.0
8	0	0	2	1.47970	62.742	10.0
9	3	1	0	1.45280	64.040	10.0
10	2	2	1	1.42430	65.480	2.0
11	3	0	1	1.35980	69.010	20.0
12	1	1	2	1.34650	69.790	12.0
13	3	1	1	1.30410	72.410	2.0
14	3	2	0	1.27390	74.411	1.0
15	2	0	2	1.24410	76.510	4.0
16	2	1	2	1.20060	79.822	2.0
17	3	2	1	1.17020	82.335	6.0
18	4	0	0	1.14830	84.260	4.0
19	4	1	0	1.11430	87.464	2.0
20	2	2	2	1.09360	89.557	8.0
21	3	3	0	1.08270	90.708	4.0
22	4	1	1	1.04250	95.275	6.0
23	3	1	2	1.03640	96.017	6.0
24	4	2	0	1.02710	97.177	4.0
25	3	3	1	1.01670	98.514	1.0
26	4	2	1	0.97030	105.099	2.0
27	1	0	3	0.96440	106.019	2.0
28	1	1	3	0.94380	109.406	2.0
29	4	0	2	0.90720	116.227	4.0

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
30	5	1	0	0.90090	117.527	4.0
31	2	1	3	0.88920	120.059	8.0
32	4	3	1	0.87740	122.788	8.0
33	3	3	2	0.87380	123.660	8.0
34	4	2	2	0.84370	131.847	6.0
35	3	0	3	0.82920	136.549	8.0
36	5	2	1	0.81960	140.052	12.0
37	4	4	0	0.81200	143.116	2.0
38	5	3	0	0.78770	155.870	2.0



Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) Card
No. 00-024-0072

Name and formula

Reference code: 00-024-0072

Mineral name: Hematite

PDF index name: Iron Oxide

Empirical formula: Fe_2O_3

Chemical formula: Fe_2O_3

Crystallographic parameters

Crystal system: Rhombohedral

Space group: R-3

Space group number: 148

a (?): 5.0380

b (?): 5.0380

c (?): 13.7720

Alpha (?): 90.0000

Beta (?): 90.0000

Gamma (?): 120.0000

Calculated density (g/cm^3): 5.26

Volume of cell (10^6 pm^3): 302.72

Z: 6.00

RIR: -

Status, subfiles and quality

Status: Marked as deleted by ICDD
 Subfiles: Inorganic
 Mineral
 Quality: Calculated (C)

Comments

Deleted by: Deleted by 33-664.

References

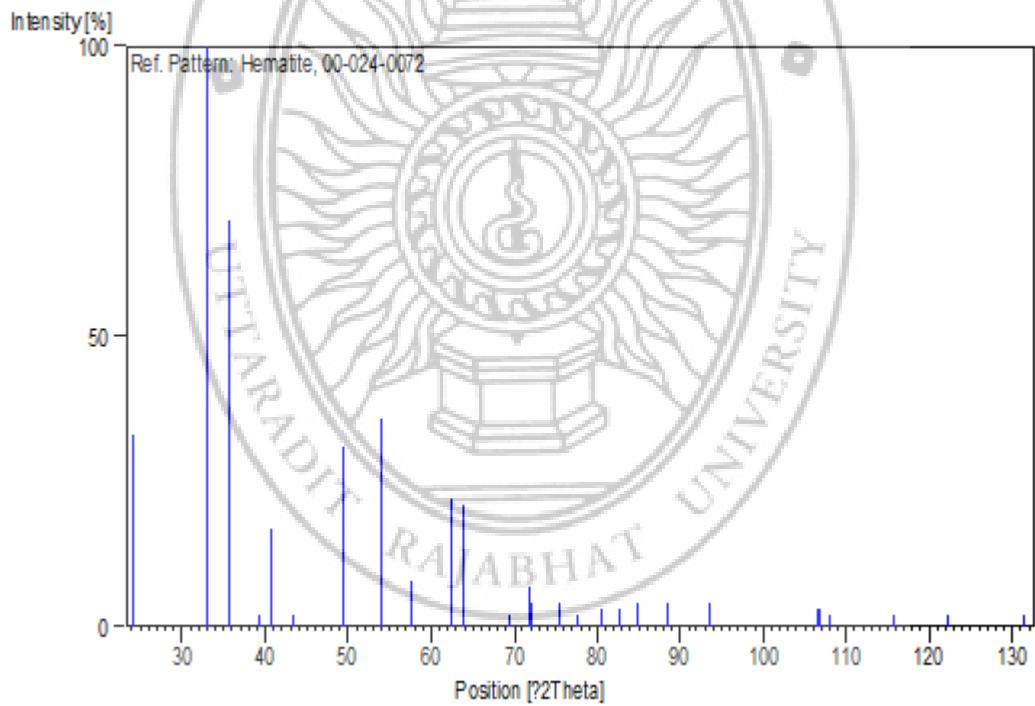
Primary reference: Smith et al., *ICDD Grant-in-Aid*, (1973)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	1	2	3.68600	24.125	33.0
2	1	0	4	2.70300	33.115	100.0
3	1	1	0	2.51900	35.612	70.0
4	0	0	6	2.29500	39.223	2.0
5	1	1	3	2.20800	40.836	17.0
6	2	0	2	2.08000	43.473	2.0
7	0	2	4	1.84280	49.417	31.0
8	1	1	6	1.69660	54.005	36.0
9	1	2	2	1.60130	57.508	8.0
10	2	1	4	1.48730	62.385	22.0
11	3	0	0	1.45430	63.966	21.0
12	2	0	8	1.35140	69.501	2.0
13	1	0	10	1.31330	71.823	7.0
14	1	1	9	1.30780	72.173	4.0
15	2	2	0	1.25950	75.409	4.0
16	3	0	6	1.22850	77.662	2.0
17	3	1	2	1.19080	80.613	3.0
18	0	2	10	1.16450	82.827	3.0

19	1	3	4	1.14160	84.870	4.0
20	2	2	6	1.10420	88.471	4.0
21	2	1	10	1.05710	93.554	4.0
22	3	2	4	0.96110	106.543	3.0
23	0	1	14	0.95960	106.783	3.0
24	4	1	0	0.95210	108.007	2.0
25	1	3	10	0.90900	115.863	2.0
26	4	1	6	0.87940	122.312	2.0
27	1	2	14	0.84480	131.514	2.0

Stick Pattern





ภาคผนวก ข
ประวัติผู้วิจัย

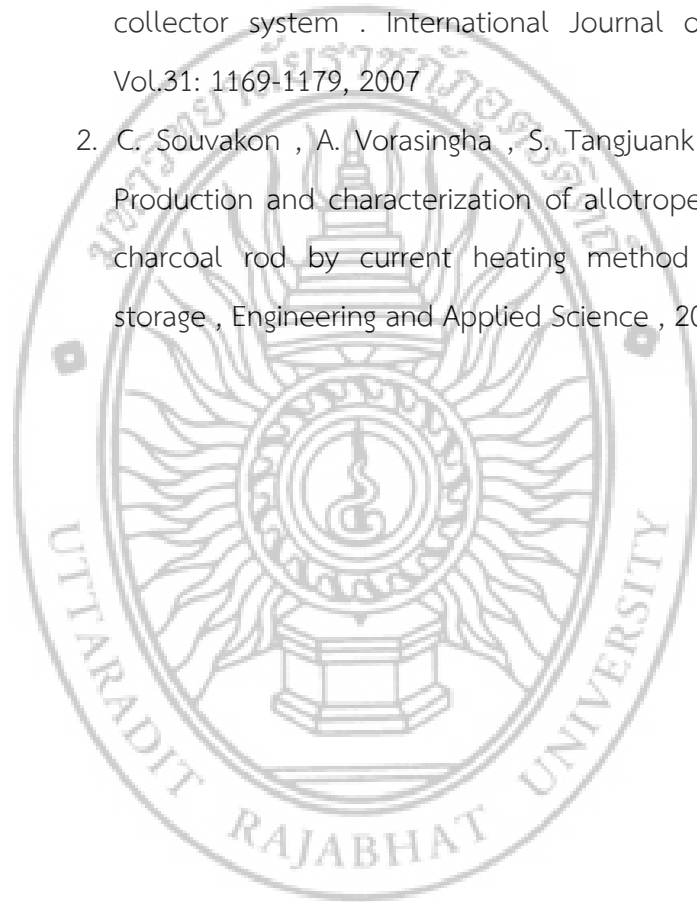
หัวหน้าโครงการวิจัย

1. ชื่อ – นามสกุล (ภาษาไทย) นายฉลุย เสาวคนธ์
ชื่อ – นามสกุล (ภาษาอังกฤษ) Mr.Chaluay Soavakon
2. เลขหมายบัตรประจำตัวประชาชน 3100500225277
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) mr.chaluay_soakon@yahoo.com
5. ประวัติการศึกษาต้องระบุสถาบันการศึกษา สาขาวิชาและปีที่จบการศึกษา
กศ.บ. เคมี มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ พิษณุโลก ปี พ.ศ. ที่จบ 2526
วท.ม. การสอนเคมี มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ปี พ.ศ. ที่จบ 2532
ปร.ด. เคมี มหาวิทยาลัยนเรศวร ปี พ.ศ. ที่จบ 2554
6. สาขาวิชาการที่มีความชำนาญพิเศษ (แตกต่างจากวุฒิการศึกษา) ระบุสาขาวิชาการ
พลังงานทดแทน
พลังงานชีวมวล
เคมีสิ่งแวดล้อม
7. ประสบการณ์ที่เกี่ยวข้องกับการบริหารงานวิจัยทั้งภายในและภายนอกประเทศ (โดย
ระบุสถานภาพในการทำการวิจัยว่าเป็นผู้อำนวยการแผนงานวิจัย หัวหน้า
โครงการวิจัย หรือ ผู้ร่วมวิจัยในแต่ละข้อเสนอการวิจัย)
7.1 หัวหน้าโครงการวิจัย : ชื่อโครงการวิจัย
การเตรียมถ่านกัมมันต์จากเปลือกเมล็ดมะม่วงหิมพานต์
(ทุนวิจัย สกอ เป็นหัวหน้าโครงการ)
Synthesis and characterization of dehydroannulene carbon
allotrope apply for hydrogen fuel storage
(ทุนวิจัย สนพ กระทรวงพลังงาน เป็นหัวหน้าโครงการ)

7.2 งานวิจัยที่ทำเสร็จแล้ว : (ชื่อผลงานวิจัย ปีที่พิมพ์ การเผยแพร่ และแหล่งทุน
ย้อนหลังไม่เกิน 5 ปี)

ผลงานตีพิมพ์

- 1 . Boonchom. K. , Vorasingha. A. , Ketjoy, N. ,Souvakon, C. , and Bongkarn, T. , Performance evaluation of a helix tube solar collector system . International Journal of Energy Research. Vol.31: 1169-1179, 2007
2. C. Souvakon , A. Vorasingha , S. Tangjuank and K. Boonchom, Production and characterization of allotrope nano carbon from charcoal rod by current heating method for hydrogen fuel storage , Engineering and Applied Science , 2012



ผู้ร่วมวิจัย

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 มหาวิทยาลัยราชภัฏอุตรดิตถ์
อ.เมือง จ.อุตรดิตถ์ 53000

หมายเลขโทรศัพท์ 055-411096 ต่อ 1308

หมายเลขโทรสาร 055-411096 ต่อ 1312

ไปรษณีย์อิเล็กทรอนิกส์ (E-mail) pongthepuru@gmail.com

5. ประวัติการศึกษาต่อระดับสถาบันการศึกษา 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 (แตกต่างจากวุฒิมหาบัณฑิต) ระดับสาขาวิชาการ

เคมีเชิงฟิสิกส์

เคมีวิเคราะห์

วัสดุศาสตร์

นาโนเทคโนโลยี

7. ประสบการณ์ที่เกี่ยวข้องกับการบริหารงานวิจัยทั้งภายในและภายนอกประเทศ (โดยระบุสถานภาพในการทำการวิจัยว่าเป็นผู้อำนวยการแผนงานวิจัย หัวหน้าโครงการวิจัย หรือ ผู้ร่วมวิจัยในแต่ละข้อเสนอการวิจัย)

7.1 หัวหน้าโครงการวิจัย : ชื่อโครงการวิจัย

การปรับปรุงคุณภาพของไดอะทอมไมต์โดยวิธีทางเคมีสำหรับบำบัดน้ำเสียในท้องปฏิบัติการเคมี

(ทุนวิจัยคณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้ สำหรับวิทยานิพนธ์ปริญญาโท เป็นหัวหน้าโครงการ)

การวิเคราะห์ปริมาณสารพิษตกค้างทางการเกษตรและโลหะหนักในสัตว์น้ำทุ่งกะโล่ บริเวณพื้นที่ของมหาวิทยาลัยราชภัฏอุตรดิตถ์

(ทุนวิจัยภายในมหาวิทยาลัยราชภัฏอุตรดิตถ์ เป็นหัวหน้าโครงการ)

การสังเคราะห์นาโนไททาเนียมไดออกไซด์โดยวิธีโซลโวลเทอรัมอลสำหรับบำบัดน้ำเสียที่มีการปนเปื้อนของสารฟีนอล

(ทุนวิจัยภายในมหาวิทยาลัยราชภัฏอุตรดิตถ์ เป็นหัวหน้าโครงการ)

การสังเคราะห์บิสมัทวานาเดตโดยวิธีโซลโวเทอร์มอลสำหรับสลายสารฆ่าแมลงบางชนิด

(ทุนวิจัยคณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้ สำหรับดุษฎีนิพนธ์ปริญญาเอก เป็นหัวหน้าโครงการ)

7.งานวิจัยที่ทำเสร็จแล้ว : (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

การสังเคราะห์นาโนไททาเนียมไดออกไซด์โดยวิธีโซลโวลเทอร์มอลสำหรับบำบัดน้ำเสียที่มีคาร์บอนเขื่อนของสารฟีนอล

(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

ชื่อ-นามสกุล	จिरापพร เกตุวรารภรณ์ 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	การศึกษาปัจจัยในการเตรียมมอลโตเด็กซ์ทรินจากวัสดุเหลือใช้ของข้าวโพดโดยใช้กระบวนการทางเอนไซม์	
แหล่งทุน	อุทยานวิทยาศาสตร์ภาคเหนือ มหาวิทยาลัยราชภัฏอุตรดิตถ์	



ภาคผนวก ค
ร่างผลงานเผยแพร่เนื่องจากงานวิจัย
(กำลังเสนอตีพิมพ์)

Preparation of Groundwater Sediment/Titanium Dioxide for Decomposition of Agricultural Residues

Chaluay Soavakon^{1,a*}, Plaifon Muangphan^{2,b}, Sunisa Sakprasertsiri^{2,c}, Weerasak Chomkitichai^{1,d}, Jiraporn Ketwaraporn^{1,e}, Opat sangswang^{1,f} and Pongthep Jansanthea^{1,g}

¹Program in Chemistry, Faculty of Science and Technology, Uttaradit Rajabhat University, Uttaradit, Thailand

²Program in Chemistry, Faculty of Education, Uttaradit Rajabhat University, Uttaradit, Thailand

^amr.chaluay_soakon@yahoo.com, ^bplaifon.chem01@gmail.com,

^csunisa.chem.01@gmail.com, ^dchomkitichai@yahoo.com,

^ej.ketwaraporn@hotmail.com, ^fosangswang@gmail.com, ^gpongthep.jan@uru.ac.th

Keywords: Groundwater Sediment, Titanium Dioxide, Decomposition, Agricultural Residues

Abstract. In this paper, the groundwater sediment/titanium dioxide were prepared via a conventional calcination process using groundwater sediment from natural resource at Pasao, Uttaradit province, Thailand and commercial TiO₂ as starting materials. The as-prepared were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The photocatalytic activity toward the decomposition of agricultural residues (diazinon) was demonstrated under visible light irradiation.

Introduction

Deterioration of water quality has become one of the major problems worldwide, especially in developing countries. Compared to conventional techniques applied in wastewater treatment such as reverse osmosis and distillation, photocatalysis utilizes light as an energy source to produce oxidative species such as •OH and •O₂⁻. These species with strong oxidizability are capable of degrading recalcitrant organic pollutants such as textile dyes [1]. Particularly, TiO₂ photocatalysts have been investigated extensively for solar water splitting, CO₂ conversion, environmental decontamination, among others. Its non-toxicity, low cost, and high stability make TiO₂ suitable for those applications. However, the large energy band gap (E_g) value of TiO₂ (E_g = 3.2 eV) inhibits the absorption of the visible light, the largest part of the solar spectrum, which significantly limits the solar conversion efficiency [2]. Iron oxide (α-Fe₂O₃, hematite) is a promising material for photocatalytic applications owing to its narrow band gap of approximately 2.2 eV, chemical stability and nontoxicity, which absorbs light up to 600 nm, collects up to 40% of the solar spectrum energy, and might be one of the cheapest semiconductor materials [3]. As reported, band gap of α-Fe₂O₃ is indirect transition with energy (E_g) of 1.9–2.2 eV. This band gap value indicates that α-Fe₂O₃ could be visible-light responsive and able to be activated under irradiation with wavelength shorter than 650 nm. However, α-

Fe_2O_3 has a rather low quantum efficiency at room temperature, resulting from a poor conductivity of majority carriers, a short diffusion length ($\text{LD} = 2\text{--}4$ nm) of minority carriers, and a small absorption coefficient. Enhanced catalytic activity under visible light by deposition of noble metals, doping, and formation of heterojunction. It is noteworthy to mention, that the role of the dopant ion (i.e., Fe^{3+}) on TiO_2 is primarily to improve the charge separation of electron–hole pairs *via* a permanent electric field. The photocatalytic activity of the Fe^{3+} doped anatase TiO_2 catalysts has been explained in terms of the hetero–junction formed between the Fe/TiO_2 and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ phases. Such catalyst become very popular in photocatalysis due to its solar energy utilization efficiency [4–5].

In this present work, to prepare the mixed phase photocatalyst between modified natural groundwater sediment and commercial TiO_2 by treating at high temperature. The prepared groundwater sediment/titanium dioxide were characterized by XRD, SEM, EDS, and FT–IR. The applications of prepared photocatalyst for photodecomposition of agricultural residues have well been documented.

Experimental Procedure

The natural groundwater sediment was used in this experiment obtained from Pasao, Uttaradit province, Thailand, mainly exists in the mineral form of iron oxide (Fe_2O_3). The elemental composition analysis of the natural groundwater sediment was 60%, 18% and 15.5% for Fe_2O_3 , SiO_2 and Al_2O_3 , respectively. It can be seen that the natural groundwater sediment mainly consisted of around 60% Fe_2O_3 as reactivity component. The sampled powder was milled and sieved through a 200 mesh screen and then used in the experiments. The modification process to change natural groundwater sediment to $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ was provided by calcined at 600 °C for 1 h (denoted as GS). The mixed phase Gs/TiO_2 photocatalyst was obtained by mix GS and commercial TiO_2 (98%, Loba Chemie, India) with the mol ratio of 1:1 and grind to homogeneity. The mixed powder was calcined at 800 °C for 1 h under air atmosphere condition. The phase transition, morphology, element consistent and functional group of prepared photocatalysts were investigated by X–ray diffractometer (XRD, JDX–3530, JEOL, Japan), scanning electron microscope (SEM, JSM 5410LV, JEOL, Japan), energy–dispersive X–ray spectrometer (EDS, Inca 6647, Oxford, England) and fourier transform infrared spectroscopy (FT–IR, PerkinElmer/Spectrum RX I, UK), respectively. The photocatalytic activities of the Gs/TiO_2 were evaluated according to the removal of the model agricultural residues diazinon solution. The photocatalytic experiments were carried out by adding 0.05 g of the Gs/TiO_2 powder into 50 mL of the 20 ppm diazinon aqueous solution with 1.2 %w/v of H_2O_2 . Before the irradiation, the solution was stirred in dark for 30 min and stand for 30 min to ensure adsorption–desorption equilibrium. The suspension was then irradiated with a 72 Watt LED strip in a black wall box. After the determined time intervals, 3 mL of the irradiated solution was sampled and centrifuged for 10 min to remove catalyst particles. Next, the supernatant was filtered through a 0.22 μm filter, the remaining concentrations of diazinon residues were measured with the spectrophotometric method using the PG Instruments–T90+ UV–Vis spectrophotometer (UK).

Results and discussion

The crystalline structures of TiO_2 , Gs/TiO_2 and Gs were evaluated by XRD. As shown in Fig. 1(a), diffraction peaks were attributed to the anatase (JCPDS no. 21–1272) and rutile TiO_2 (JCPDS no. 21–1276). The results indicated the commercial TiO_2 was mainly composed of anatase and rutile phase. XRD peaks of GS (Fig. 1(c)), can be indexed to the mixed phase of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and SiO_2 . Presence of diffraction peaks at $2\theta = 24.1^\circ, 33.4^\circ, 36.0^\circ, 40.8^\circ, 49.4^\circ, 54.0^\circ, 57.5^\circ, 62.4^\circ,$ and 63.9° were in good agreement with the corresponding (012), (104), (110), (113), (024), (116), (122), (214) and (300) diffraction planes of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, respectively (JCPDS no. 00–024–0072). Interestingly, a phase of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ are further increased after thermal treatment at a proper high temperature (calcined at 600°C), leading to the further enhancement of its applications activity [6]. The Gs/TiO_2 (Fig. 1(b)) exhibit diffraction peaks at 2θ values of $25.3^\circ, 27.4^\circ,$ and 33.4° , indexed to the (101), (110) and (104) planes of anatase TiO_2 , rutile TiO_2 and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, respectively. Some small peaks were observed at around 2θ of 26.6° , which consists with the diffraction angles of SiO_2 (JCPDS no. 01–085–0795). To the best of our knowledge, SiO_2 is generally regarded as a kind of inert material [7].

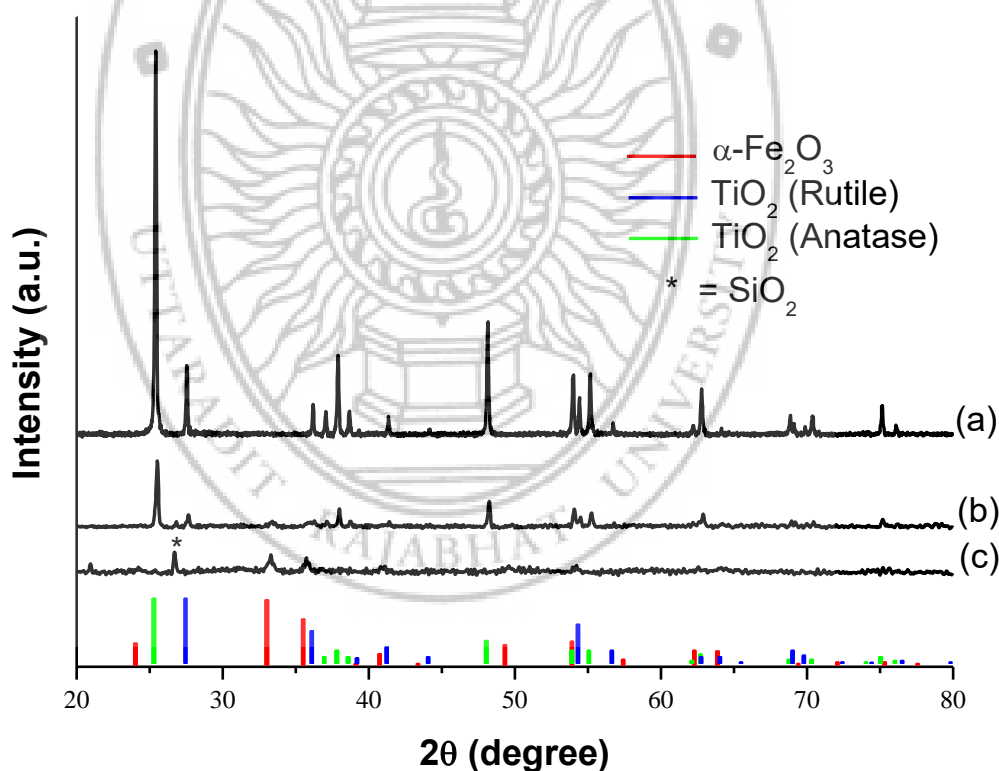


Figure 1 XRD pattern of (a) TiO_2 , (b) Gs/TiO_2 and (c) Gs .

SEM images of TiO_2 , Gs/TiO_2 and Gs samples are presented in Fig. 2. TiO_2 samples consist of the irregular in shape and agglomerate particles (Fig. 1(a)). TiO_2 particles have a length up to a few hundred nanometers and are arranged in various directions. The GS morphology (Fig. 2(c)) is in the form of micrometer-scale and irregular in shape with the average size of the about $\sim 0.3\ \mu\text{m}$ in width and length. By

treatment with the high-temperature process (Fig. 2(b)), the Gs/TiO₂ particles were mixed and agglomerated between TiO₂ and Gs.

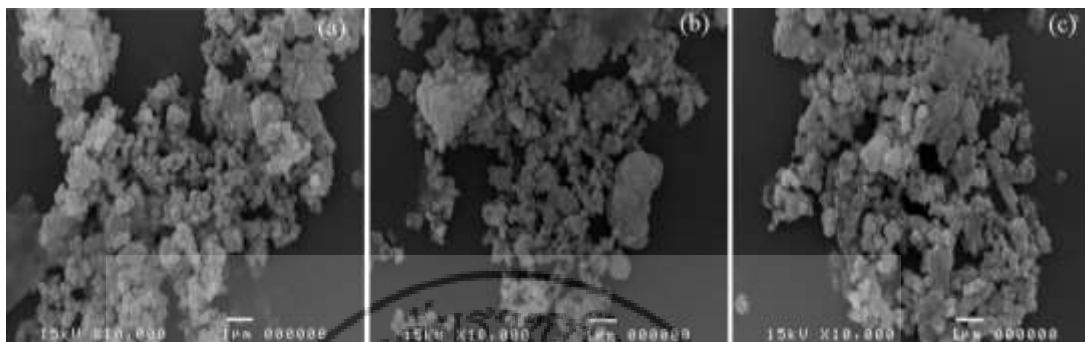


Figure 2 SEM images of (a) TiO₂, (b) Gs/TiO₂ and (c) Gs.

EDS results of elemental analysis of samples were shown in Fig. 3. EDS illustrated that the major constituents for the TiO₂ sample were Ti and O (Fig. 3(a)) and the content of Fe, Al and Si as shown in GS sample. For Gs/TiO₂ sample, the results confirmed the presence of Fe, Ti and O elements corresponding to the mixed phase of Gs and TiO₂. It should be noted that the interaction volume of EDS analysis is a few microns in depth from the surface over many particles [8].

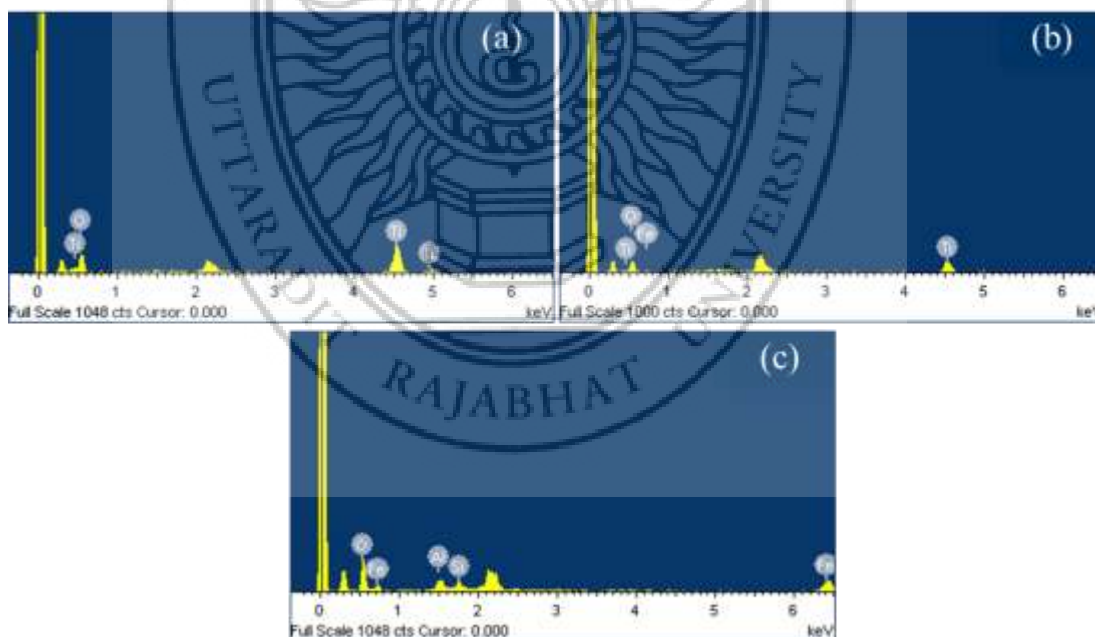


Figure 3 EDS spectra of (a) TiO₂, (b) Gs/TiO₂ and (c) Gs.

Fig. 4 shows representative FT-IR spectra of the prepared photocatalysts in the range of 400–3500 cm⁻¹. The peak of TiO₂ in Fig. 4(a), broad peak with high intensity observed at 500–800 cm⁻¹ is attributed to Ti–O vibrations [9]. The characteristic spectra of GS (Fig. 4(c)) show the band of iron oxide, silica and iron oxide/silica. The bands near 481 and 570 cm⁻¹ which are attributed to the characteristic Fe–O of α–

Fe_2O_3 . The band at about 1105 cm^{-1} which are attributed to stretching of Si–O–Si group. The presence of a shoulder observed near 645 cm^{-1} for the modified samples is attributed to Si–O–Fe bond [10–13]. For the peak of Gs/ TiO_2 sample consisted vibration bands spectra of Fe–O and Ti–O as shown in Fig. 4(b).

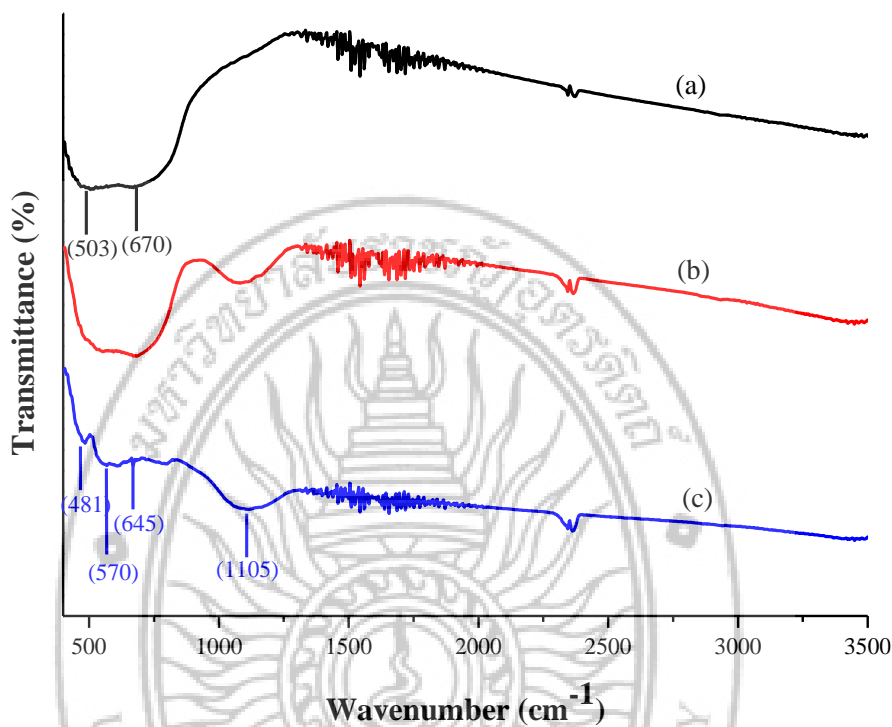


Figure 4 FT–IR spectra of (a) TiO_2 , (b) Gs/ TiO_2 and (c) Gs.

Since adsorption and direct photolysis may contribute to the removal of diazinon residues, it is necessary to evaluate their influence on the photocatalytic decomposition of diazinon residues. The UV–Vis absorption spectra of the reaction at different reaction times as shown in Fig. 5. The figure shows that the absorbance of diazinon residues solution was reduced by the irradiation time increased. This indicates that there is a decomposition of the diazinon residue on the surface of the catalyst.

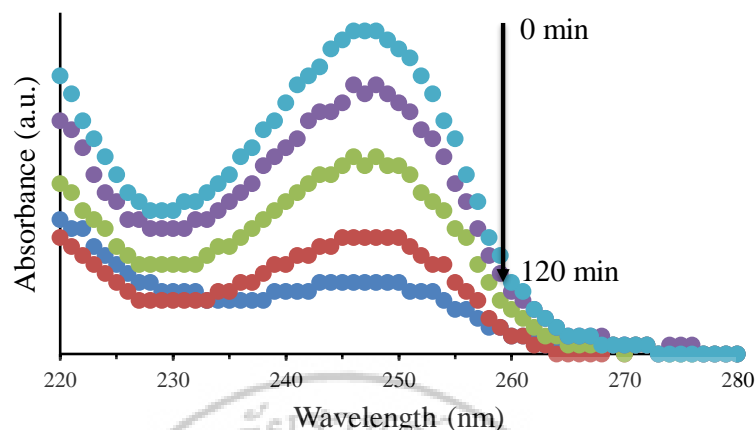


Figure 5 UV-Vis spectra changes of diazinon residues solution after 0–120 min irradiation with the presence of Gs/TiO₂ photocatalyst.

Photodecomposition of the diazinon residue over the TiO₂, Gs/TiO₂ and Gs catalysts are shown in Fig. 6. The absorbance of diazinon residues at its maximum absorption wavelength (247 nm) was measured to monitor the concentration of diazinon residues as a function of time. Whereas under visible light irradiation for 120 min in the absence of the photocatalyst (photolysis), 6.25% of diazinon residue were decomposed. The TiO₂ catalysts presented only 12.0% of solution decomposition after 120 min of reaction time. This low catalytic activity by TiO₂ because of TiO₂ only works well in the UV range due to its large band gap (3.2 eV) [14]. What's more, the Gs/TiO₂ exhibited the best photocatalytic activity among all samples. The decomposition efficiency of diazinon residue over Gs/TiO₂ and GS were 73.6 % and 35.1%, respectively. The results of photodecomposition measurements indicated that the photocatalytic activity could be enhanced effectively by the mixed phase preparation of Gs/TiO₂.

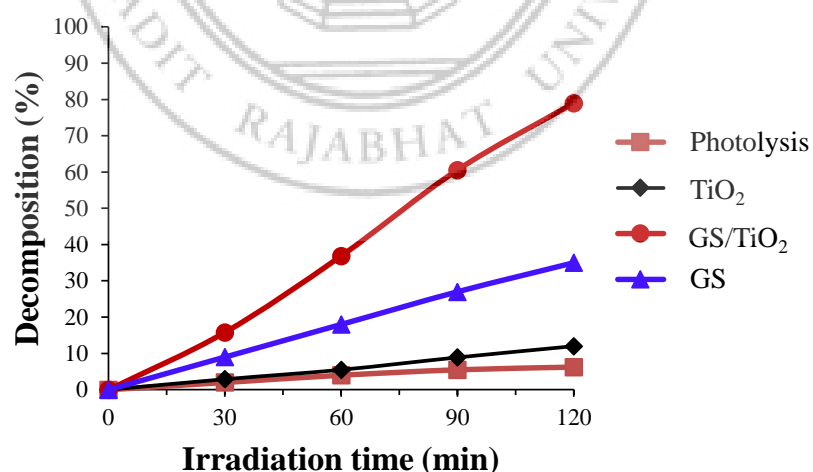


Figure 6 Photodecomposition percentage of diazinon residues solution in the presence of TiO₂, Gs/TiO₂ and Gs catalysts under the visible light irradiation.

Langmuir–Hinshelwood kinetics is the most commonly used kinetic model to explain the kinetics of heterogenous catalytic processes. Several experimental studies indicated that the destruction rates concerning photocatalytic oxidation of various organic contaminants over irradiated TiO₂ fitted the Langmuir–Hinshelwood kinetic model [15]. The values of rate photodegradation constant are equal: 0.0006 (photolysis), 0.001 (TiO₂), 0.0102 (Gs/TiO₂), and 0.0035 (Gs) min⁻¹. The plot ln(C/C₀) versus t describes a linear behavior as described in Fig. 7. The correlation coefficients (R²) indicate that the photocatalytic decomposition of diazinon residues follows the first order reaction. The slope of the linear regression equals the apparent first-order rate constant k [16].

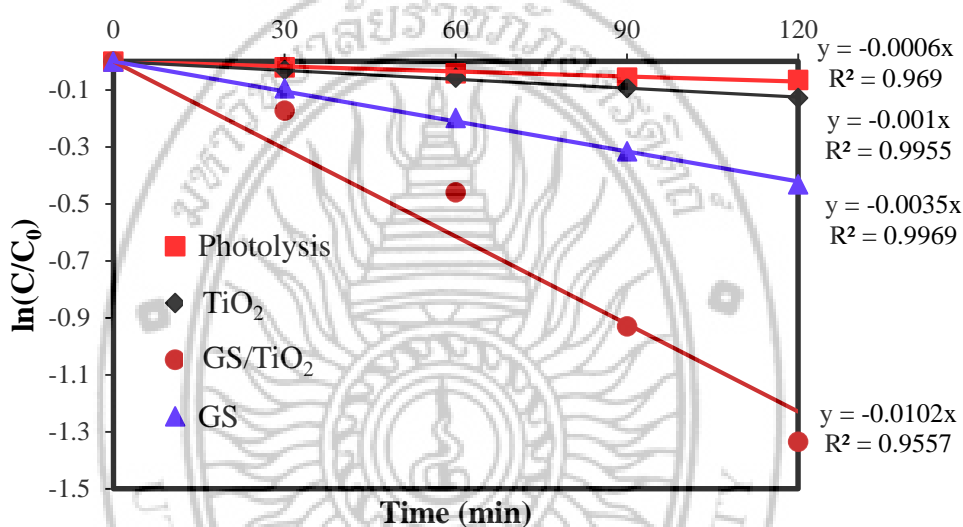
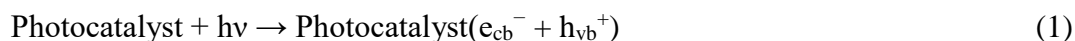


Figure 7 The kinetics curve of photocatalytic decomposition of diazinon residues under the visible light irradiation.

In this photocatalytic process, the contaminant is exposed to UV irradiation in presence of photocatalytic particles, with the mechanism of the photocatalysis as follows [17]:

An electron excites from the valence band to the conduction band of photocatalyst (Gs/TiO₂), generating an electron–hole pair with visible light:



The generated photocarriers of valence band hole (h_{vb}^+) and conduction band electron (e_{cb}^-) can participate in the reactions with O₂ and H₂O to generate reactive radical species such as $\bullet\text{O}_2^-$ and eventually $\bullet\text{OH}$:



The $\bullet\text{OH}$ produced from the photocatalytic process for decomposition of diazinon residues to CO_2 , H_2O as follows [18]:



To increase the efficiency of solar decomposition of diazinon, GS ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) can be combined with another widely used photoactive semiconductor -TiO_2 . The main disadvantage of TiO_2 is the fact that TiO_2 is photoactive only for wavelengths below 400 nm ($E_g = 3\text{--}3.2$ eV). However, TiO_2 can act as an electron-hole separator and thus reduce recombination [19]. Interestingly, the light absorption edge of TiO_2 could be extended to visible light region by modified TiO_2 with GS. The improvement of optical response was attributed to the small band gap of GS. Furthermore, the photocatalytic performance optical of GS was better than TiO_2 which because the GS might absorb some visible light by itself [20]. The schematic mechanism for enhanced photocatalytic activity of the GS/ TiO_2 under visible light irradiation can be illustrated in Fig. 8.

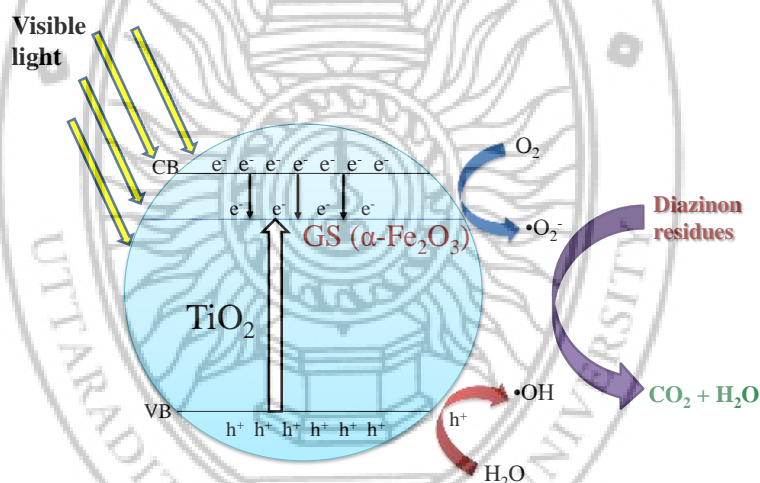


Figure 8 Schematic mechanism for enhanced photocatalytic activity of the GS/ TiO_2 under visible light irradiation.

Conclusions

In summary, we have developed a low-cost natural groundwater sediment from Pasao, Uttaradit province, Thailand to prepare a GS/ TiO_2 photocatalyst of advance oxidation technology. The GS/ TiO_2 photocatalyst was achieved by a simple calcination method. The obtained GS/ TiO_2 photocatalyst exhibits photocatalytic properties enabling visible light-driven for decomposition of agricultural residues with the apparent first-order rate constant $k = 0.0102 \text{ min}^{-1}$

Acknowledgements

This research was financially supported by the National Research Council of Thailand (NRCT) and the Program in Chemistry, Faculty of Science and Technology, Uttaradit Rajabhat University, Uttaradit, Thailand.

References

- [1] Y. Zheng, C. Li, X. Meng, Z. Zhang, A conjugated composite of α -Fe₂O₃ and BiOBr with enhanced visible-light-induced photocatalytic activity, *J. Mol. Catal. A-Chem.* 421 (2016) 16–28.
- [2] K. Yao, P. Basnet, H. Sessions, G.K. Larsen, S.E.H. Murph, Y. Zhao, Fe₂O₃-TiO₂ core-shell nanorod arrays for visible light photocatalytic applications, *Catal. Today.* 270 (2016) 51–58.
- [3] X. Liu, K. Chen, J.-J. Shim, J. Huang, Facile synthesis of porous Fe₂O₃ nanorods and their photocatalytic properties, *J. Saudi Chem. Soc.* 19 (2015) 479–484.
- [4] J. Fang, J. Xu, J. Chen, X. Huang, X. Wang, Enhanced photocatalytic activity of molecular imprinted nano α -Fe₂O₃ by hydrothermal synthesis using methylene blue as structure-directing agent, *Colloid. Surface. A.* 508 (2016) 124–134.
- [5] F.A. Sheikh, R. Appiah-Ntiamoah, M.A. Zargar, J. Chandradass, W.-J. Chung, H. Kim, Photocatalytic properties of Fe₂O₃-modified rutile TiO₂ nanofibers formed by electrospinning technique, *Mater. Chem. Phys.* 172 (2016) 62–68.
- [6] W. Sun, Q. Meng, L. Jing, L. He, X. Fu, Synthesis of long-lived photogenerated charge carriers of Si-modified α -Fe₂O₃ and its enhanced visible photocatalytic activity, *Mater. Res. Bull.* 49 (2014) 331–337.
- [7] Z. Huang, F. He, Y. Feng, K. Zhao, A. Zheng, S. Chang, H. Li, Synthesis gas production through biomass direct chemical looping conversion with natural hematite as an oxygen carrier, *Bioresource Technol.* 140 (2013) 138–145.
- [8] M. Tadic, M. Panjan, V. Damjanovic, I. Milosevic, Magnetic properties of hematite (α -Fe₂O₃) nanoparticles prepared by hydrothermal synthesis method, *Appl. Surf. Sci.* 320 (2014) 183–187.
- [9] A.-M. Abdel-Wahab, A.-S. Al-Shirbini, O. Mohamed, O. Nasr, Photocatalytic degradation of paracetamol over magnetic flower-like TiO₂/Fe₂O₃ core-shell nanostructures, *J. Photoch. Photobio. A.* 347 (2017) 186–198.
- [10] P.N.R. Kishore, P. Jeevanandam, A novel thermal decomposition approach for the synthesis of silica-iron oxide core-shell nanoparticles, *J. Alloy. Compd.* 522 (2012) 51–62.
- [11] K. Chitra, G. Annadurai, Rapid capture and exemplary detection of clinical pathogen using surface modified fluorescent silica coated iron oxide nanoparticles, *biocybern. Biomed. Eng.* 34 (2014) 230–237.
- [12] Y.-H. Lien, T.-M. Wu, Preparation and characterization of thermosensitive polymers grafted onto silica-coated iron oxide nanoparticles, *J. Colloid Interf. Sci.* 326 (2008) 517–521.
- [13] M. Abbasi, R. Amiri, A.-K. Bordbar, E. Ranjbakhsh, A.-R. Khosropour, Improvement of the stability and activity of immobilized glucose oxidase on modified iron oxide magnetic nanoparticles, *Appl. Surf. Sci.* 364 (2016) 752–757.

- [14] S. Silvestri, E.L. Foletto, Preparation and characterization of Fe₂O₃/TiO₂/clay plates and their use as photocatalysts, *Ceram. Int.* 43 (2017) 14057–14062.
- [15] B. Szczepanik, P. Rogala, P.M. Słomkiewicz, D. Banaś, A. Kubala–Kukuś, I. Stabrawa, Synthesis, characterization and photocatalytic activity of TiO₂–halloysite and Fe₂O₃–halloysite nanocomposites for photodegradation of chloroanilines in water, *Catal. Today.* 313 (2018) 239–244.
- [16] Q. Sun, H. Li, S. Zheng, Z. Sun, Characterizations of nano–TiO₂/diatomite composites and their photocatalytic reduction of aqueous Cr (VI), *Appl. Surf. Sci.* 311 (2014) 369–376.
- [17] N. Davari, M. Farhadian, A.R.S. Nazar, M. Homayoonfal, Degradation of diphenhydramine by the photocatalysts of ZnO/Fe₂O₃ and TiO₂/Fe₂O₃ based on clinoptilolite: Structural and operational comparison, *J. Environ. Chem. Eng.* 5 (2017) 5707–5720.
- [18] A.F. Hassan, H. Elhadidy, A.M. Abdel–Mohsen, Adsorption and photocatalytic detoxification of diazinon using iron and nanotitania modified activated carbons, *J. Taiwan Inst. Chem. E.* 75 (2017) 299–306.
- [19] J. Olejníček, M. Zlámal, Z. Hubička, R. Perekrestov, P. Kšírová, M. Čada, Š. Kment, J. Krýs, Fe–Ti alloy layer plasma deposition – Monitoring of plasma parameters and properties of deposited alloys, anodization and photoelectrochemical characterization, *Catal. Today.* 313 (2018) 239–244.
- [20] X. Cao, S. Luo, C. Liu, J. Chen, Synthesis of Bentonite–Supported Fe₂O₃–Doped TiO₂ superstructures for highly promoted photocatalytic activity and recyclability, *Adv. Powder Technol.* 28 (2017) 993–999.