



รายงานการวิจัย

ผลของสัณฐานวิทยาต่อความสามารถในการดูดซับของไฮดรอกซีอะพาไทต์
Effect of Morphology on Adsorption Activity of Hydroxyapatite

ณิรนุช ควรเชิดชู

คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยรามคำแหง
ปีงบประมาณ 2558



Research Report

Effect of Morphology on Adsorption Activity of
Hydroxyapatite

Neeranut Kuanchertchoo

Faculty of Science, Ramkhamhaeng University
Fiscal year 2015

บทคัดย่อ

หัวข้อวิจัย ผลของสัณฐานวิทยาต่อความสามารถในการดูดซับของไฮดรอกซีอะพาไทต์

ชื่อผู้วิจัย ธีรนุช ควรเชิดชู

ปีงบประมาณ 2558

งานวิจัยนี้มุ่งศึกษาผลของสัณฐานวิทยาต่อความสามารถในการดูดซับของผงไฮดรอกซีอะพาไทต์โดยสังเคราะห์ผงไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่มีสัณฐานแบบกลมด้วยวิธีการตกตะกอนและไฮดรอกซีอะพาไทต์แบบแท่งด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล ผงไฮดรอกซีอะพาไทต์แบบแท่งที่สังเคราะห์มาจากวิธีไฮโดรเทอร์มัล มีการโตของผลึกในแนวแกนซีและมีระดับความเป็นผลึกสูงกว่าผงไฮดรอกซีอะพาไทต์แบบกลมที่สังเคราะห์ จากการตกตะกอนอย่างมากเนื่องจากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลเกิดในระบบปิดที่มีการควบคุมอุณหภูมิและความดัน จึงส่งผลให้พื้นที่ผิวของอนุภาคแบบแท่งเข้มน้อยกว่าแบบกลม ผล การดูดซับก๊าซแอมโมเนียและคาร์บอนไดออกไซด์แสดงให้เห็นว่า ผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สัณฐานกลมสามารถดูดซับก๊าซแอมโมเนียและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ได้ดีกว่าผงไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่มีสัณฐานแบบแท่งเข็ม โดยเป็นการดูดซับทางกายภาพ และเมื่อนำผงไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่มีสัณฐานต่างกันทั้ง 2 แบบมาดูดซับสารละลายคอปเปอร์ไอออนพบว่าเวลาอิ่มตัวของการดูดซับเท่ากับ 4 ชั่วโมง โดยการดูดซับคอปเปอร์ไอออนเข้าไปนั้นไม่ส่งผลทำให้โครงสร้างผลึกและหมู่ฟังก์ชันของผงไฮดรอกซีอะพาไทต์ทั้งสองสัณฐานเปลี่ยนแปลง

คำสำคัญ: ไฮดรอกซีอะพาไทต์, สัณฐานวิทยา, การดูดซับ

Abstracts

Topic Effect of Morphology on Adsorption Activity of Hydroxyapatite
Researcher Neeranut Kuanchertchoo
Fiscal year 2015

This research focused on the effect of morphology on the absorption activity of hydroxyapatite. Hydroxyapatite (HA) powder with 2 different morphologies was synthesized; round shape HA was synthesized by precipitation and needle shape HA was synthesized by hydrothermal treatment with the growth of crystal along c axis. The needle shape HA showed higher crystallinity than round shape HA due to the hydrothermal synthesis that taken place in the close system under controlling of temperature and pressure. Moreover, the surface area of needle shape HA was also lower than the round shape. The round shape HA displayed better adsorption activity of NH_3 and CO_2 gas over than the needle shape HA via physisorption. The equilibrium time for copper ion adsorption on both round and needle shape HA was 4 hours. Interestingly, copper ion was not accordingly diffused into the crystal structure of HA.

Keywords: Hydroxyapatite, Morphology, Adsorption

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยครั้งนี้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดีเนื่องจากได้รับความสนับสนุนทุนวิจัยจากสถาบันวิจัยและพัฒนา มหาวิทยาลัยรามคำแหง ผู้วิจัยขอขอบคุณผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ดุจฤทัย พงษ์เก่า คະชีมา สำหรับคำแนะนำที่เป็นประโยชน์ต่องานวิจัย ภาควิชาเทคโนโลยีวัสดุและภาควิชาวัสดุศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยสนับสนุนสถานที่ และอุปกรณ์ทำงานวิจัย และนายธรรณิคร ชูชัยแสงรัตน์ นิสิตปริญญาโท ภาควิชาวัสดุศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ช่วยวิเคราะห์และแปลผลการทดลองบางส่วน

ผู้วิจัย

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ข
กิตติกรรมประกาศ	ค
สารบัญ	ง
สารบัญตาราง	ช
สารบัญภาพ	ซ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา	1
1.2 วัตถุประสงค์	2
1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	2
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	3
2.1 ไฮดรอกซีอะพาไทต์ (Hydroxyapatite, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$)	3
2.2 สัณฐานวิทยา (morphology)	4
2.3 การดูดซับ (adsorption)	5
2.3.1 การดูดซับทางเคมี (chemical adsorption หรือ chemisorption)	6
2.3.2 การดูดซับทางกายภาพ (physical adsorption หรือ physisorption)	7
2.4 การสังเคราะห์ไฮดรอกซีอะพาไทต์	8
2.4.1 การสังเคราะห์ไฮดรอกซีอะพาไทต์ด้วยวิธีการตกตะกอน	9
2.4.2 การสังเคราะห์ไฮดรอกซีอะพาไทต์ด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มัล	10
2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง (Literature Reviews)	13
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย	16
3.1 การสังเคราะห์ผงไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่มีสัณฐานวิทยาแบบกลมและแบบเข็มและการวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะต่าง ๆ	16
3.1.1 การเตรียมวัตถุดิบแก่กระดูกวัวควาย	16
3.1.2 การสังเคราะห์ผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สัณฐานวิทยาแบบกลมที่มีความบริสุทธิ์สูง	16
3.1.3 การสังเคราะห์ผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สัณฐานวิทยาแบบเข็มที่มีความบริสุทธิ์สูง	18
3.1.4 การวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะต่าง ๆ ของผงไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่มีสัณฐานวิทยาแบบกลมและแบบเข็ม	19
- การวิเคราะห์เฟสองค์ประกอบด้วยเทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน (X-ray diffraction, XRD)	19
- การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคฟูริเยร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรด (Fourier Transform Infrared, FTIR)	19

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
- การวิเคราะห์การกระจายของขนาดอนุภาคด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของแสง (particle size distribution analysis by laser diffraction technique, PSD)	19
- การวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะด้วยเทคนิคบีอีที (Brunauer Emmett Teller, BET)	20
- การวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาและโครงสร้างจุลภาคด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope, SEM)	20
- การวิเคราะห์การดูดซับก๊าซแอมโมเนียและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยเทคนิคเทมเพอเรเจอร์โปรแกรมดีซอร์ปชัน รีดักชัน และออกซิเดชัน (temperature programmed desorption/reduction/oxidation analyzer, TPDRO)	20
3.2 การทดสอบการนำผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สัณฐานวิทยาแบบกลมและแบบเข็มมาใช้ทดสอบแยกโลหะหนัก และการวิเคราะห์ผล	21
3.2.1 การหาเวลาอิมเมอร์ในการดูดซับคอปเปอร์ไอออนบนผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สัณฐานวิทยาแบบกลมและแบบเข็ม	21
3.2.2 การวิเคราะห์หาปริมาณธาตุคอปเปอร์ในสารละลายคอปเปอร์ที่ผ่านการดูดซับด้วยผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สัณฐานวิทยาแบบกลมและแบบเข็ม	22
บทที่ 4 ผลการดำเนินงานวิจัย และการอภิปรายผล	24
4.1 ผลของการวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะต่าง ๆ ของผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สัณฐานวิทยาแบบกลม (Hydroxyapatite, HA) และแบบเข็ม (Whisker WK)	24
4.1.1 เฟสองค์ประกอบของผงไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่สัณฐานวิทยาต่างกันเทียบกับสารตั้งต้นผงเอ็กกระดูกวัว	24
4.1.2 หมู่ฟังก์ชันต่าง ๆ ของผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สัณฐานวิทยาแบบกลมและแบบเข็ม	25
4.1.3 ค่าการกระจายของขนาดอนุภาคของผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สัณฐานวิทยาแบบกลมและแบบเข็ม	27
4.1.4 พื้นที่ผิวจำเพาะของผงไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการต่าง ๆ	28
4.1.5 ลักษณะทางสัณฐานวิทยาและโครงสร้างจุลภาคของผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สัณฐานวิทยาแบบกลมและแบบเข็ม	29
4.1.6 ผลการดูดซับก๊าซแอมโมเนียและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สัณฐานวิทยาแบบกลมและแบบเข็ม	30
ผลการศึกษาเวลาอิมเมอร์ในการดูดซับคอปเปอร์ไอออนของผงไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่สัณฐานวิทยาต่างกัน	34

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.2. ผลการศึกษาเวลาอิมพัลส์ของการดูดซับคอปเปอร์ไอออนของผงไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่ สัณฐานวิทยาต่างกัน	34
4.3. ผลการวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะต่าง ๆ ของผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สัณฐานวิทยาแบบกลม ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนและสัณฐานวิทยาแบบเข็มที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการ ไฮโดรเทอร์มัลที่ผ่านกระบวนการดูดซับคอปเปอร์ไอออนในสารละลาย	35
4.3.1 เฟสองค์ประกอบของผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สัณฐานวิทยาแบบกลมและเข็มเมื่อ ผ่านกระบวนการดูดซับคอปเปอร์ไอออน	35
4.3.2 หมู่ฟังก์ชันต่าง ๆ ของผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สัณฐานวิทยาแบบกลมและเข็มที่ สังเคราะห์ด้วยวิธีการต่าง ๆ ที่ผ่านกระบวนการดูดซับคอปเปอร์ไอออน	37
4.3.3 หมู่ฟังก์ชันต่าง ๆ ของผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สัณฐานวิทยาแบบกลมและเข็มที่ สังเคราะห์ด้วยวิธีการต่าง ๆ ที่ผ่านกระบวนการดูดซับคอปเปอร์ไอออน	40
บทที่ 5 สรุปผลการดำเนินงานวิจัยและข้อเสนอแนะ	42
5.1 สรุปผลการดำเนินงานวิจัย	42
5.2 ข้อเสนอแนะและงานวิจัยในอนาคต	43
เอกสารอ้างอิง	44

สารบัญตาราง		
ตารางที่		หน้า
2.1	เปรียบเทียบคุณสมบัติที่ได้ของไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีการต่าง ๆ (Sadat-Shojai และคณะ, 2013)	10
4.1	สรุปพื้นที่ผิวจำเพาะต่าง ๆ ของผงไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนและไฮโดรเทอร์มัล	30
4.2	ค่าการดูดซับก๊าซแอมโมเนียด้วยผงไฮดรอกซีอะพาไทต์ฐานวิทยาศาสตร์แบบกลและแบบเคมีที่อุณหภูมิต่าง ๆ	34
4.3	ค่าการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยผงไฮดรอกซีอะพาไทต์ฐานวิทยาศาสตร์แบบกลและแบบเคมีที่อุณหภูมิต่าง ๆ	34

สารบัญภาพ

รูปที่		หน้า
2.1	โครงสร้างผลึกของไฮดรอกซีอะพาไทต์แบบหกเหลี่ยม (hexagonal) (Mohammad, 2010)	3
2.2	ลักษณะของกระบวนการดูดซับของตัวถูกดูด (adsorbate) บนตัวดูดซับ (adsorbent)	6
2.3	การดูดซับที่ผิวหน้าเพียงชั้นเดียว (monolayer adsorption)	7
2.4	กราฟระหว่างอุณหภูมิ (T) และปริมาณการดูดซับ (x/m) ของการดูดซับทางเคมี โดย x แทนจำนวนตัวถูกดูด และ m แทนจำนวนตัวดูด [http://www.chemistrylearning.com/adsorption/] [2015,December 8]	7
2.5	การดูดซับแบบหลายชั้น (multilayer adsorption)	8
2.6	กราฟระหว่างอุณหภูมิ (T) และปริมาณการดูดซับ (x/m) ของการดูดซับทางกายภาพ โดย x แทนจำนวนตัวถูกดูด และ m แทนจำนวนตัวดูด [http://www.chemistrylearning.com/adsorption/] [2015, December 8]	8
2.7	ระดับความเป็นผลึกของไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอน [Mobasherpour และคณะ, 2011]	11
2.8	สัณฐานวิทยาลักษณะกลมของไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอน [Chandrasekar และคณะ, 2013]	11
2.9	กระบวนการเปลี่ยนรูปร่างของไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มัล (Sadat-Shojai และคณะ, 2013)	13
2.10	ผลของ pH ต่อสัณฐานวิทยาของไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่สังเคราะห์ด้วยไฮโดรเทอร์มัล [Sadat-Shojai, และคณะ, 2012]	13
2.11	สัณฐานวิทยาลักษณะแท่งของไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่สังเคราะห์ด้วยไฮโดรเทอร์มัล [Sadat-Shojai และคณะ, 2011]	14
3.1	ขั้นตอนการเตรียมวัตถุดิบผงเถ้ากระดูกวัวควายเพื่อนำมาใช้ในการสังเคราะห์ผงไฮดรอกซีอะพาไทต์ และขั้นตอนการสังเคราะห์ผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สัณฐานวิทยาแบบกลม [Lorprayoon, 1989]	18
3.2	ขั้นตอนการสังเคราะห์ผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สัณฐานวิทยาแบบเข็ม [Kuanchertchoo และคณะ, 2013]	20
3.3	ขั้นตอนการหาเวลาอิ่มตัวของสารดูดซับคอปเปอร์ไอออนบนผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สัณฐานวิทยาต่างกัน	24
4.1	เฟสองค์ประกอบของผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สัณฐานวิทยาแบบกลมและแบบเข็มเทียบกับสารตั้งต้นผงเถ้ากระดูกวัว	26
4.2	หมู่ฟังก์ชันต่าง ๆ ของผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สัณฐานวิทยาแบบกลมและแบบเข็ม	28

สารบัญภาพ (ต่อ)

รูปที่		หน้า
4.3	กราฟการกระจายตัวเชิงลอการิทึมของขนาดอนุภาคของของผงไฮดรอกซีอะพาไทด์ สัณฐานวิทยาแบบกลมและแบบเข็ม	29
4.4	สัณฐานวิทยาของผงไฮดรอกซีอะพาไทด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอน ที่กำลังขยาย (ก) 10,000 เท่า (ข) 20,000 เท่า	30
4.5	สัณฐานวิทยาของผงไฮดรอกซีอะพาไทด์สัณฐานวิทยาแบบเข็มที่กำลังขยาย (ก) 3,500 เท่า (ข) 20,000 เท่า	31
4.6	ผลการดูดซับก๊าซแอมโมเนียด้วยผงไฮดรอกซีอะพาไทด์สัณฐานวิทยาแบบกลมและ แบบเข็ม	32
4.7	ผลการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยผงไฮดรอกซีอะพาไทด์สัณฐานวิทยาแบบ กลมและแบบเข็ม	33
4.8	เปอร์เซ็นต์การดูดซับคอปเปอร์ไอออนในสารละลายความเข้มข้น 1.0 มิลลิโมลต่อลิตร บนผงไฮดรอกซีอะพาไทด์สัณฐานวิทยาแบบกลมและแบบเข็ม 0.5 กรัมเทียบกับเวลา	35
4.9	เฟสองค์ประกอบของผงไฮดรอกซีอะพาไทด์สัณฐานวิทยาแบบกลมที่สังเคราะห์ด้วย วิธีการตกตะกอนที่ผ่านและไม่ผ่านกระบวนการดูดซับคอปเปอร์ไอออน	37
4.10	เฟสองค์ประกอบของผงไฮดรอกซีอะพาไทด์สัณฐานวิทยาแบบเข็มที่สังเคราะห์ด้วย วิธีการไฮโดรเทอร์มัลที่ผ่านและไม่ผ่านกระบวนการดูดซับคอปเปอร์ไอออน	38
4.11	หมู่ฟังก์ชันต่าง ๆ ของผงไฮดรอกซีอะพาไทด์สัณฐานวิทยาแบบกลมที่สังเคราะห์ ด้วยวิธีการตกตะกอนที่ผ่านและไม่ผ่านกระบวนการดูดซับคอปเปอร์ไอออน	39
4.12	หมู่ฟังก์ชันต่าง ๆ ของผงไฮดรอกซีอะพาไทด์สัณฐานวิทยาแบบเข็มที่สังเคราะห์ ด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มัลที่ผ่านและไม่ผ่านกระบวนการดูดซับคอปเปอร์ไอออน	40
4.13	แผนภาพการปนเปื้อนของคอปเปอร์ไอออนบนพื้นผิวของผงไฮดรอกซีอะพาไทด์ สัณฐานวิทยาแบบกลมที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอน (ก) 1.0 มิลลิโมลต่อลิตร (ข) 2.0 มิลลิโมลต่อลิตร	41
4.14	แผนภาพการปนเปื้อนของคอปเปอร์ไอออนบนพื้นผิวของผงไฮดรอกซีอะพาไทด์ สัณฐานวิทยา แบบเข็มที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล (ก) 1.0 มิลลิโมลต่อลิตร (ข) 2.0 มิลลิโมลต่อลิตร	42

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของการดำเนินงานวิจัย

ไฮดรอกซีอะพาไทต์ (Hydroxyapatite, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) เป็นสารประกอบในกลุ่มแคลเซียมฟอสเฟตชนิดหนึ่งซึ่งพบได้ในกระดูกและฟันของมนุษย์ และสัตว์เลี้ยงลูกด้วยนม เช่น วัว ควาย ฯลฯ ในปัจจุบันมีการใช้ประโยชน์สารชนิดนี้ในทางการแพทย์เพื่อทำเป็นกระดูกเทียม และยังใช้เดิมในการผลิตเซรามิกไบโอเซรามิกอีกด้วย (Khalid และคณะ, 2004) นอกจากนี้ยังพบว่า ไฮดรอกซีอะพาไทต์มีความสามารถในการเป็นตัวดูดซับที่ดีและถูกนำไปใช้ในกระบวนการโครมาโตกราฟีอย่างกว้างขวาง การลดระดับความเป็นผลึกของไฮดรอกซีอะพาไทต์ลงด้วยวิธีการตกตะกอน (precipitation) จะทำให้ช่องว่างของอะตอมในโครงสร้างของไฮดรอกซีอะพาไทต์เพิ่มมากขึ้นเนื่องจากมีการหายไปของแคลเซียมไอออนในโครงสร้าง เรียกโครงสร้างลักษณะนี้ว่า Nonstoichiometric ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่อะตอมของแคลเซียมง่ายต่อการหลุดออกจากโครงสร้างเกิดเป็น Ca-deficient โดยคาดว่าไฮดรอกซีอะพาไทต์ในรูปแบบดังกล่าวนี้จะมีประสิทธิภาพในการเป็นตัวดูดซับที่ดีขึ้น ปัจจุบันสำคัญอีกอย่างหนึ่งของการเป็นตัวดูดซับที่ดีคือ การมีพื้นที่ผิวจำเพาะที่สูง จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่มีอนุภาคเป็นรูปเข็มนั้นมีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะมากกว่าอนุภาคเป็นทรงกลมถึง 3 เท่า (Bailliez และคณะ, 2013)

ในปัจจุบันมีหลายงานวิจัยได้ค้นพบว่า ทองแดง (copper, Cu) เป็นธาตุโลหะหนักชนิดหนึ่งที่มีการปนเปื้อนในแหล่งน้ำสาธารณะต่างๆ เช่น น้ำเสียที่ปล่อยจากโรงงานอุตสาหกรรม จากการทำเหมืองแร่ การเกษตร เป็นต้น ส่งผลให้เกิดมลภาวะต่อสิ่งแวดล้อมและทำให้สัตว์น้ำได้รับธาตุโลหะหนักเข้าไปสะสมในร่างกาย เมื่อมนุษย์นำสัตว์น้ำดังกล่าวมาบริโภคก็จะได้รับธาตุโลหะหนักนั้นสะสมอยู่ในร่างกายเช่นกัน นอกจากนี้ทองแดงยังสามารถตรวจพบได้ในท่อน้ำประปาที่ทำมาจากทองแดงหรือทองเหลือง โดยการหลุดร่อนของทองแดงของท่อน้ำประปาที่ผ่านการใช้งานมาเป็นเวลานาน อาจเป็นสาเหตุทำให้มนุษย์ได้รับธาตุโลหะหนักจากการอุปโภคบริโภคโดยตรงและส่งผลให้เกิดโรคภัยไข้เจ็บต่าง ๆ ตามมาได้ (Bazargan-Lari และคณะ, 2011, Jamjang 2006, Wongsorntam และคณะ, 2010)

งานวิจัยนี้มีจุดมุ่งหมายในการศึกษาสมบัติการเป็นตัวดูดซับโลหะทองแดงของไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่มีสัณฐานวิทยาแบบกลมและแบบเข็มที่เตรียมขึ้นจากกระดูกวัวควายโดยวิธีการตกตะกอนและปรับโครงสร้างให้ได้สัณฐานวิทยาตามที่ต้องการ นอกจากนี้จะทำให้ทราบพฤติกรรมการดูดซับของไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่มีสัณฐานวิทยาที่ต่างกันแล้ว งานวิจัยนี้ยังช่วยเพิ่มมูลค่าให้กับกระดูกวัวควายซึ่งเป็นวัสดุเหลือทิ้งในธรรมชาติได้อีกด้วย

1.2 วัตถุประสงค์ของการดำเนินงานวิจัย

1.2.1 เพื่อศึกษาการเตรียมไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่มีสัณฐานวิทยาแบบกลมและแบบเข็มโดยวิธีการตกตะกอนและวิธีการไฮโดรเทอร์มัลจากสารตั้งต้นถ้ากระดูกวัวควาย

1.2.2 เพื่อศึกษาสมบัติทางกายภาพของไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่มีสัณฐานวิทยาแบบกลมและแบบเข็มที่เตรียมจากถ้ากระดูกวัวควาย

1.2.3 เพื่อศึกษาผลของสัณฐานวิทยาที่ส่งผลต่อความสามารถในการดูดซับของของไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่มีสัณฐานวิทยาแบบกลมและแบบเข็ม

1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากการดำเนินงานวิจัย

1.3.1 สามารถเตรียมไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่มีสัณฐานวิทยาแบบกลมและแบบเข็มโดยวิธีการตกตะกอนและวิธีการไฮโดรเทอร์มัลจากสารตั้งต้นผงถ้ากระดูกวัวควาย

1.3.2 สามารถทราบสมบัติทางกายภาพของไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่มีสัณฐานวิทยาแบบกลมและแบบเข็มที่เตรียมจากสารตั้งต้นผงถ้ากระดูกวัวควาย

1.3.3 ทราบผลของสัณฐานวิทยา ขนาดอนุภาค และความเป็นผลึกที่ส่งผลต่อความสามารถในการดูดซับของไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่มีสัณฐานวิทยาแบบกลมและแบบเข็ม

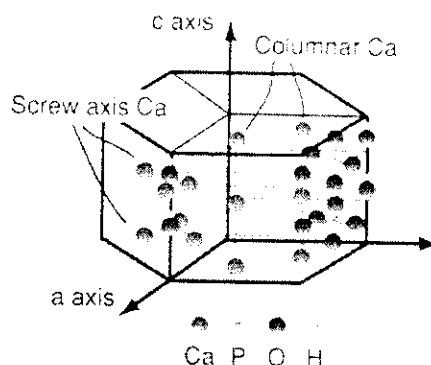
1.3.1 นำไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่มีสัณฐานวิทยาแบบกลมและแบบเข็มไปทำการทดสอบการแยกโลหะหนักในของเหลว

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ไฮดรอกซีอะพาไทต์ (Hydroxyapatite, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$)

ลักษณะโครงสร้างพื้นฐานของอะพาไทต์ (apatite) มีสูตรทางเคมีพื้นฐานคือ $\text{X}_{10}(\text{Y})_6\text{Z}_2$ ซึ่งสัญลักษณ์ X แทนธาตุหมู่โลหะที่มีประจุ +2 (divalent cations) เช่น แคลเซียมไอออน (calcium ion, Ca^{2+}) หรือแมกนีเซียมไอออน (magnesium ion, Mg^{2+}) เป็นต้น สัญลักษณ์ Y แทนสารประกอบออกไซด์ที่มีประจุ -2 (divalent anions) หรือ -3 (trivalent anions) เช่น คาร์บอเนตไอออน (carbonate ion, CO_3^{2-}) หรือฟอสเฟตไอออน (phosphate ion, PO_4^{3-}) เป็นต้น และสัญลักษณ์ Z แทนธาตุหรือสารประกอบที่มีประจุ -1 (monovalent anion) เช่น ไฮดรอกซิลไอออน (hydroxyl ion, OH^-), ฟลูออไรด์ไอออน (fluoride ion, F^-) หรือคลอไรด์ไอออน (chloride ion, Cl^-) เป็นต้น สำหรับไฮดรอกซีอะพาไทต์ (hydroxyapatite, HA) เป็นสารประกอบอะพาไทต์ที่มีแคลเซียมไอออนแทนตำแหน่ง X, ฟอสเฟตไอออนแทนตำแหน่ง Y และไฮดรอกซิลไอออนแทนตำแหน่ง Z จึงทำให้ไฮดรอกซีอะพาไทต์มีสูตรทางเคมีคือ $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ และมีอัตราส่วนแคลเซียมต่อฟอสฟอรัส (calcium/phosphorus ratio, Ca/P ratio) เท่ากับ 1.67 ซึ่งมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบหกเหลี่ยม (hexagonal) ดังรูปที่ 2.1 (Mohammad และคณะ, 2010, Rivera-Muñoz และคณะ, 2011 และ Stötzel และคณะ, 2009) ซึ่งไฮดรอกซีอะพาไทต์เป็นสารประกอบทางอนินทรีย์ของ hard tissue ในกลุ่มสัตว์ที่มีกระดูกสันหลัง เช่น ปลา และกระดูก เป็นต้น จึงสามารถนำกระดูกของสัตว์เลี้ยงลูกด้วยนมมาสังเคราะห์ไฮดรอกซีอะพาไทต์ขึ้นได้ซึ่งเป็นวิธีที่ง่าย และมีราคาถูก (Bazargan-Lari, 2011)



รูปที่ 2.1 โครงสร้างผลึกของไฮดรอกซีอะพาไทต์แบบหกเหลี่ยม (hexagonal) (Mohammad, 2010)

จากรูปที่ 2.1 พบว่าโดยปกติใน 1 ยูนิตเซลล์ของโครงสร้างผลึกของไฮดรอกซีอะพาไทต์แบบหกเหลี่ยม กลุ่มฟอสเฟตไอออนในโครงสร้างจะถูกแบ่งเป็น 2 ส่วน ทำให้การจัดเรียงตัวของแคลเซียมไอออนถูกแบ่งเป็น 2 แบบด้วยกันบนแกนซี (c axis) ได้แก่ แบบตรง (columnar calcium) และแบบเกลียว (screw axis calcium) โดยแบบตรงจะประกอบด้วยแคลเซียมไอออนเกิดการสร้างพันธะกับแคลเซียมไอออนด้วยกันเอง แต่แบบเกลียวจะประกอบด้วยแคลเซียมไอออนสร้างพันธะกับไอออนอื่นๆ โดยไฮดรอกซิลไอออนจะมาแทรกอยู่ตรงกลางระหว่างแคลเซียมไอออนแบบเกลียว จากการจัดเรียงตัวของแคลเซียมไอออน 2 แบบดังกล่าว ถ้ามีการลดระดับความเป็นผลึกของไฮดรอกซีอะพาไทต์ จะทำให้แคลเซียมไอออนที่มีการจัดเรียงแบบแนวตรงเกิดการหลุดจากโครงสร้าง ส่งผลให้ช่องว่างของอะตอมในโครงสร้างของไฮดรอกซีอะพาไทต์เพิ่มขึ้น และจะเปลี่ยนค่าอัตราส่วนของแคลเซียมต่อฟอสฟอรัส (Ca/P ratio) ที่ปกติมีค่าเท่ากับ 1.67 ให้ลดลง จึงทำให้เกิดภาวะขาดแคลเซียม (Ca-deficient) มีผลกระทบทำให้ไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่มีระดับความเป็นผลึกที่ลดลงมีความสามารถในการทำปฏิกิริยาเคมีที่สูงขึ้น (high activity) หรือเรียกไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่มีระดับความเป็นผลึกที่ต่ำลงและมีค่าอัตราส่วนของแคลเซียมต่อฟอสฟอรัสที่ต่ำกว่า 1.67 ว่า Nonstoichiometric Hydroxyapatite (Rivera-Muñoz, 2011)

ปัจจุบันมีงานวิจัยจำนวนมากได้ศึกษาการนำไฮดรอกซีอะพาไทต์ไปใช้เป็นคอลัมน์โครมาโตกราฟี (column chromatography) ที่สามารถแยกโปรตีนและกรดนิวคลีอิกได้อย่างง่ายและรวดเร็ว รวมทั้งนำไปใช้ในกระบวนการบำบัดน้ำเสีย และการนำไปใช้พื้นพูนดินที่ปนเปื้อนของโลหะหนัก (Sadat-Shojai และคณะ, 2013) ซึ่งการนำไฮดรอกซีอะพาไทต์ไปศึกษาด้านการบำบัดน้ำเสียโดยใช้เป็นตัวดูดซับโลหะหนักในน้ำถือเป็นหัวข้อหนึ่งที่มีผู้ให้ความสนใจเป็นจำนวนมาก (Wang และคณะ, 2009, Zhao และคณะ, 2014, Kongsri และคณะ, 2013 และ Mobasherpour, 2014) เพราะไฮดรอกซีอะพาไทต์มีคุณสมบัติที่โดดเด่นหลายประการ ได้แก่ ความสามารถในการดูดซับที่สูง ละลายน้ำยาก มีความเสถียรสูงภายใต้สภาวะออกซิเดชัน (oxidation) และรีดักชัน (reduction) (Sadat-Shojai และคณะ, 2013 และ Bharath และคณะ, 2012)

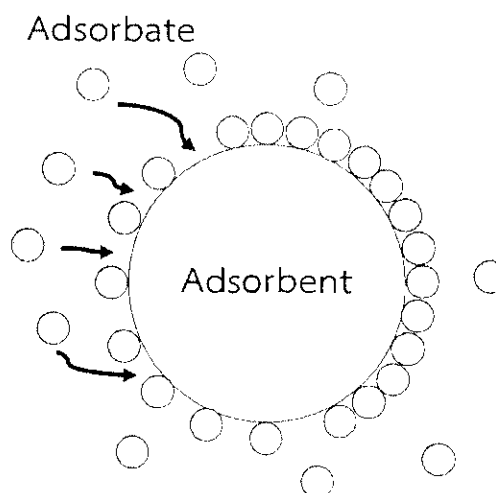
2.2 สัณฐานวิทยา (morphology)

สัณฐานวิทยา (morphology) ของวัสดุหมายถึงรูปร่างและลักษณะภายนอกที่ปรากฏให้เห็น โดยอาจจะต้องใช้กล้องขยายช่วยเพื่อให้เห็นชัดเจนขึ้น วัสดุชนิดเดียวกันอาจจะมีสัณฐานวิทยาได้

หลายแบบ ซึ่งปัจจัยที่มีผลได้แก่ อุณหภูมิ กระบวนการเตรียมที่แตกต่างกันและอัตราการเติบโตของผลึก เป็นต้น โดยจากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่า การสังเคราะห์อนุภาคของวัสดุให้มีค่า aspect ratio ที่สูงขึ้นจะช่วยให้ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะของอนุภาคมีค่าสูงขึ้น เช่น อนุภาคของไฮดรอกไซด์พาไทต์ที่ถูกสังเคราะห์ขึ้นด้วยวิธีการตกตะกอนแบบปกติจะมีสัณฐานวิทยาแบบทรงกลมมีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะเท่ากับ $33 \text{ m}^2/\text{g}$ แต่ถ้ามีการเติมสารลดแรงตึงผิวลงไปในช่วงกระบวนการตกตะกอนจะทำให้ได้ไฮดรอกไซด์พาไทต์ที่มีสัณฐานวิทยาแบบรูปเข็มซึ่งให้ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะสูงขึ้นถึง $96 \text{ m}^2/\text{g}$ แสดงให้เห็นว่าอนุภาครูปเข็มมีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะมากกว่าอนุภาครูปทรงกลมถึงสามเท่า นอกจากนี้ยังมีการนำอนุภาคไฮดรอกไซด์พาไทต์ไปใช้เป็นตัวดูดซับอย่างกว้างขวาง โดยใช้เป็นตัวดูดซับไอออนของโลหะหนัก เช่น Pb^{2+} , Cu^{2+} , และ Cd^{2+} เป็นต้น ซึ่งเมื่ออนุภาคมีสัณฐานวิทยาที่แตกต่างกัน ก็จะแสดงประสิทธิภาพในการดูดซับไอออนของโลหะหนักที่แตกต่างกันด้วยเช่นกัน (Khalid และคณะ, 2013)

2.3 การดูดซับ (adsorption)

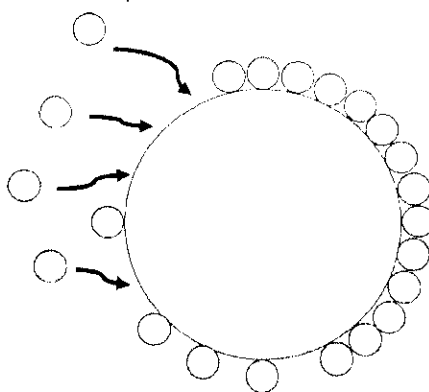
การดูดซับคือปฏิกิริยาการสะสมกันของอะตอมหรือโมเลกุลของสารต่าง ๆ หรือเรียกว่า ตัวถูกดูด (adsorbate) บนพื้นผิวของตัวดูดซับ (adsorbent) ที่เป็นของเหลวหรือของแข็ง ดังรูปที่ 2.2 ซึ่งกระบวนการดูดซับจะเกิดขึ้นในขณะที่ตัวถูกดูดมาติดกับผิวของตัวดูดซับ ทำให้เกิดแรงดึงดูดและพันธะขึ้นระหว่างตัวดูดซับและตัวถูกดูด ความแตกต่างของการดูดซับและการดูดซึม (absorption) คือการดูดซึมจะเกิดการแพร่ของตัวถูกดูดเข้าไปภายในเนื้อของตัวดูดแต่การดูดซับจะเกิดขึ้นที่ผิวเท่านั้น และถ้ากระบวนการทั้งสองเกิดขึ้นพร้อมกันสามารถเรียกได้ว่าการซึม (sorption) สำหรับกระบวนการดูดซับเป็นได้ทั้งกระบวนการทางกายภาพ ชีวภาพ และเคมีอันเนื่องมาจากการสะสมกันของอะตอมหรือโมเลกุลบนพื้นผิวของตัวดูด ซึ่งกระบวนการจะเกิดระหว่างพื้นผิว 2 ส่วน เช่น ของเหลวกับของเหลว ของเหลวกับของแข็ง และก๊าซกับของแข็ง เป็นต้น ซึ่งการดูดซับระหว่างตัวดูดซับและตัวถูกดูดทำให้เกิดแรงดึงดูดระหว่างสององค์ประกอบ โดยแรงดึงดูดสามารถเกิดได้ทั้งแรงวันเดอร์วาลส์ (van der Waals forces) แรงทางเคมี หรือพันธะเคมี (chemical bond) เป็นต้น จากลักษณะแรงดึงดูดต่าง ๆ ของการดูดซับระหว่างตัวดูดซับและตัวถูกดูด จึงสามารถแบ่งกระบวนการดูดซับได้เป็น 2 ประเภทได้แก่ การดูดซับทางเคมี (chemical adsorption หรือ chemisorption) และการดูดซับทางกายภาพ (physical adsorption หรือ physisorption) (<http://www.chemistrylearning.com/adsorption/2015>)



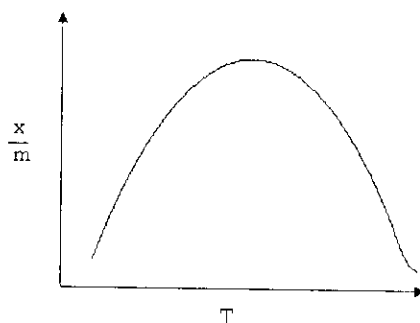
รูปที่ 2.2 ลักษณะของกระบวนการดูดซับของตัวถูกดูด (adsorbate) บนตัวดูดซับ (adsorbent)

2.3.1 การดูดซับทางเคมี (chemical adsorption หรือ chemisorption)

การดูดซับทางเคมี คือการดูดซับที่อาศัยแรงทางเคมีหรือพันธะเคมีเป็นแรงยึดเหนี่ยว ซึ่งทำให้เกิดการยึดที่แข็งแรง ช่วยดึงดูดตัวดูดซับกับตัวถูกดูดได้ดี เนื่องจากพันธะไอออนิก (Ionic bond) หรือโควาเลนต์ (Covalent bond) ที่ถูกสร้างขึ้นที่ผิวของตัวดูดซับและตัวถูกดูด โดยจะเกิดขึ้นเฉพาะที่ผิวชั้นแรกเท่านั้น (monolayer adsorption) ดังรูปที่ 2.3 ซึ่งปฏิกิริยาของการดูดซับทางเคมี (ดังรูปที่ 2.4) จะทำให้เกิดความร้อนขึ้นอยู่ระหว่าง -40 ถึง -1000 กิโลจูลต่อโมล และการดูดซับจะมีประสิทธิภาพสูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นถึงช่วงหนึ่ง ความสามารถในการดูดซับจึงเริ่มลดลง (<http://www.chemistrylearning.com/adsorption/2015>)



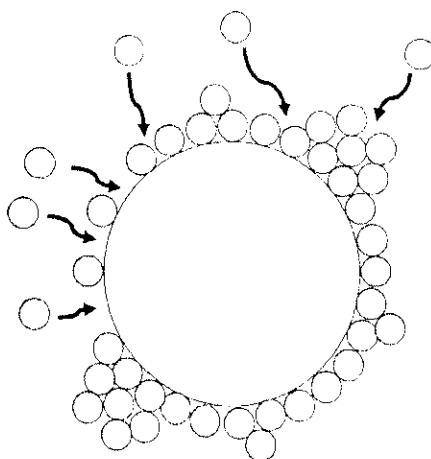
รูปที่ 2.3 การดูดซับที่ผิวหน้าเพียงชั้นเดียว (monolayer adsorption)



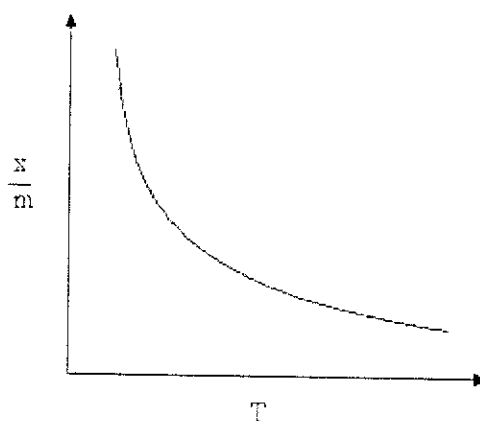
รูปที่ 2.4 กราฟระหว่างอุณหภูมิ (T) และปริมาณการดูดซับ ($\frac{x}{m}$) ของการดูดซับทางเคมี โดย x แทนจำนวนตัวถูกดูด และ m แทนจำนวนตัวดูด [http://www.chemistrylearning.com/adsorption/ [2015, December 8]

2.3.2 การดูดซับทางกายภาพ (physical adsorption หรือ physisorption)

การดูดซับทางกายภาพ คือการดูดซับเนื่องจากแรงแวนเดอร์วาลส์ซึ่งเป็นแรงยึดเหนี่ยวแบบอ่อน และไม่มีการสร้างพันธะทางเคมีขึ้น จึงทำให้การดูดซับทางกายภาพเกิดจากการดูดซับในรูพรุน หรือ บริเวณผิวหน้าของตัวดูดซับ และ/หรือ ระหว่างตัวถูกดูดซับกับตัวถูกดูดซับ ซึ่งการดูดซับทางกายภาพ จะเกิดการดูดซับระหว่างตัวถูกดูดซับกันเองเป็นส่วนมาก จึงทำให้การดูดซับเกิดขึ้นได้หลายชั้นไม่รู้จัก (multilayer adsorption) ดังรูปที่ 2.5 การดูดซับทางกายภาพเป็นปฏิกิริยาที่เกิดความร้อนน้อยกว่า การดูดซับทางเคมีโดยเกิดในช่วงระหว่าง -10 ถึง -40 กิโลจูลต่อโมล และการดูดซับทางกายภาพจะมี ประสิทธิภาพสูงที่อุณหภูมิที่ต่ำกว่าจุดเดือดของตัวถูกดูดซับ เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจะทำได้ความสามารถ ในการดูดซับลดลง ดังรูปที่ 2.6 [http://www.chemistrylearning.com/adsorption/ [2015, December 8]



รูปที่ 2.5 การดูดซับแบบหลายชั้น (multilayer adsorption)



รูปที่ 2.6 กราฟระหว่างอุณหภูมิ (T) และปริมาณการดูดซับ ($\frac{x}{m}$) ของการดูดซับทางกายภาพ โดย x แทนจำนวนตัวถูกดูด และ m แทนจำนวนตัวดูด [http://www.chemistrylearning.com/adsorption/[2015, December 8]

2.4 การสังเคราะห์ไฮดรอกซีอะพาไทต์

การพัฒนาไฮดรอกซีอะพาไทต์ให้มีความสามารถในการเป็นตัวดูดซับที่สูง ขึ้นอยู่กับวิธีการในการสังเคราะห์ไฮดรอกซีอะพาไทต์ ซึ่งวิธีการสังเคราะห์แต่ละวิธีก็จะส่งผลต่อคุณสมบัติต่าง ๆ ในการเป็นตัวดูดซับของไฮดรอกซีอะพาไทต์ ได้แก่ ระดับความเป็นผลึกของไฮดรอกซีอะพาไทต์ พื้นที่ผิวจำเพาะต่าง ๆ องค์ประกอบทางเคมี สัณฐานวิทยา และค่าอัตราส่วนแคลเซียมต่อฟอสฟอรัส (Sadat-Shojai และคณะ, 2013 และ Kongsri และคณะ, 2013) ซึ่งหลายงานวิจัยได้ทำการศึกษาคุณสมบัติของไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีการต่าง ๆ และสรุปเป็นตารางดังตารางที่ 2.1

วิธีการสังเคราะห์ที่แตกต่างกันก็ส่งผลต่อคุณสมบัติและความสามารถในการเป็นตัวดูดซับของไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่แตกต่างกันเช่นกัน โดยในงานวิจัยฉบับนี้ได้ศึกษาผลของการดูดซับโลหะหนักคอปเปอร์ไอออนบนผงไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่ใช้วิธีในการสังเคราะห์ 2 วิธีด้วยกันได้แก่ วิธีการตกตะกอน และวิธีการไฮโดรเทอร์มัลเป็นหลัก ซึ่งการสังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนจะทำให้สัณฐานวิทยาเป็นแบบกลมและไฮดรอกซีอะพาไทต์มีความบริสุทธิ์สูงขึ้น และการสังเคราะห์ด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มัลจะทำให้สัณฐานวิทยาเป็นแบบเข็ม ช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวจำเพาะให้ไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่ได้

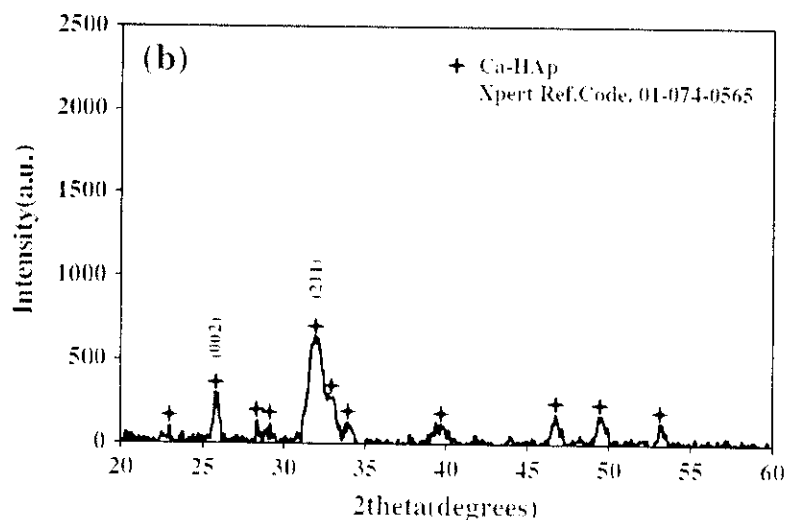
ตารางที่ 2.1 เปรียบเทียบคุณสมบัติที่ได้ของไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีการต่าง ๆ

วิธีการ สังเคราะห์	จำนวน สารเคมีที่ใช้	ต้นทุน	สัณฐาน วิทยา	ระดับ ความเป็น ผลึก	อัตราส่วน แคลเซียมต่อ ฟอสฟอรัส	ขนาด อนุภาค
ตกตะกอน ทางเคมี	ค่อนข้างน้อย	ต่ำ	หลากหลาย	ค่อนข้าง ต่ำ	พอดี	นาโน
ไฮโดร เทอร์มัล	หลากหลาย	ค่อนข้าง สูง	คล้าย แท่งเข็ม	สูงมาก	พอดี	นาโนหรือ ไมครอน

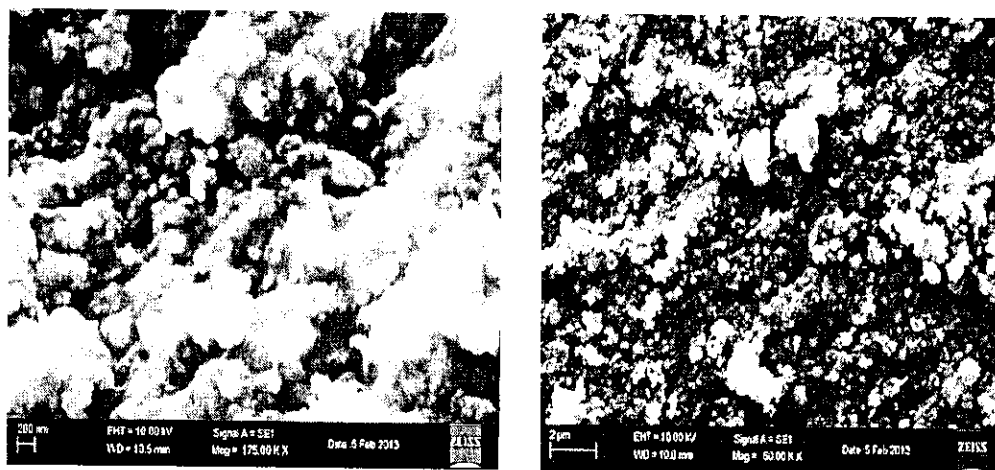
ที่มา: Sadat-Shojai และคณะ, 2013

2.4.1 การสังเคราะห์ไฮดรอกซีอะพาไทต์ด้วยวิธีการตกตะกอน (precipitation method)

การสังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนจะใช้สารตั้งต้นเป็นกระดูกวัวควายแทนการใช้สารเคมี เนื่องจากกระดูกวัวควายประกอบไปด้วยผลึกแคลเซียมฟอสเฟต (calcium phosphate, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) จำนวนหนึ่ง จึงสามารถใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ไฮดรอกซีอะพาไทต์แทนสารเคมีได้ ซึ่งข้อดีคือ ช่วยลดราคาต้นทุนในการสังเคราะห์ และสามารถนำของเสียคือกระดูกวัวควายกลับมาใช้ให้เกิดประโยชน์ใหม่ได้ [17-19] โดยทั่วไปการสังเคราะห์ไฮดรอกซีอะพาไทต์ด้วยวิธีการตกตะกอนจะนำสารตั้งต้นมาผสมอย่างช้า ๆ และกวนผสมกับสารละลายกรดที่อุณหภูมิห้องจนได้สารละลายที่มีค่า pH ต่ำ จากนั้นจึงปรับ pH ให้สูงขึ้นด้วยสารละลายด่างอย่างรวดเร็วเพื่อให้ได้สารแขวนลอย รอให้ตกตะกอนระยะหนึ่งแล้วค่อยล้างตะกอน กรอง อบแห้ง และบดละเอียดจึงได้ไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอน [Sadat-Shojai และคณะ, 2013, Lorprayoon, 1989, Chandrasekar และคณะ, 2013, Ramli และคณะ, 2011, Lee และคณะ, 2012, Abidi และคณะ, 2014] ซึ่งเฟสองค์ประกอบของไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่ได้จะมีค่าระดับความเป็นผลึกที่ต่ำดังรูปที่ 2.7 [Abidi และคณะ, 2014] และมีสัณฐานวิทยาแบบกลม ดังรูปที่ 2.8 [Chandrasekar และคณะ, 2013] ไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่ได้จะมีความบริสุทธิ์สูงและมีค่าอัตราส่วนแคลเซียมต่อฟอสฟอรัสน้อยกว่า 1.67



รูปที่ 2.7 ระดับความเป็นผลึกของไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอน
[Mobasherpour และคณะ, 2011]

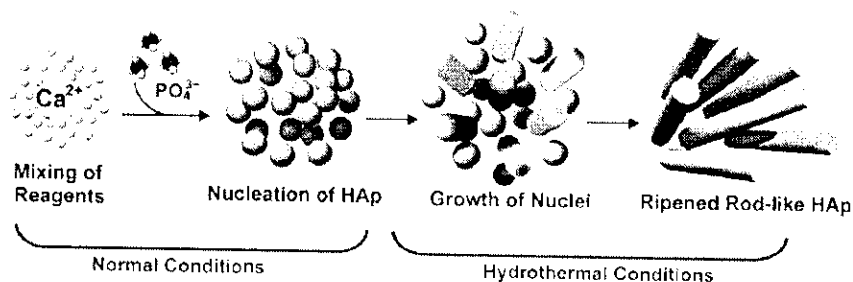


รูปที่ 2.8 สัณฐานวิทยาคล้ายลักษณะกลมของไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่สังเคราะห์
ด้วยวิธีการตกตะกอน [Chandrasekar และคณะ, 2013]

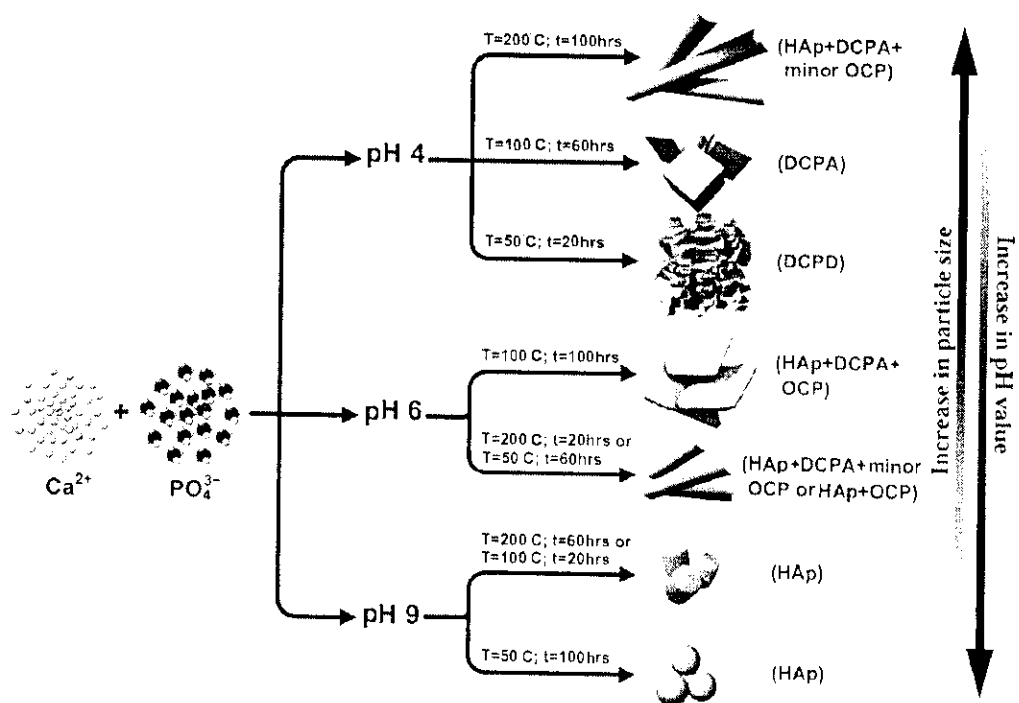
2.4.2 การสังเคราะห์ไฮดรอกซีอะพาไทต์ด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มัล (hydrothermal method)

การสังเคราะห์ไฮดรอกซีอะพาไทต์ด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มัลจะทำการบ่ม (aging) สารตั้งต้นที่อุณหภูมิและความดันสูงภายในอโตเคลฟ (autoclave) หรือหม้อความดัน (pressure vessel) โดยปกติจะใช้อุณหภูมิที่สูงกว่าจุดเดือดของน้ำทำให้ได้ไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่มีการโตขึ้น 1 มิติ [Sadat-Shojai และคณะ, 2013] ซึ่งขั้นตอนของการเปลี่ยนรูปร่างของไฮดรอกซี-

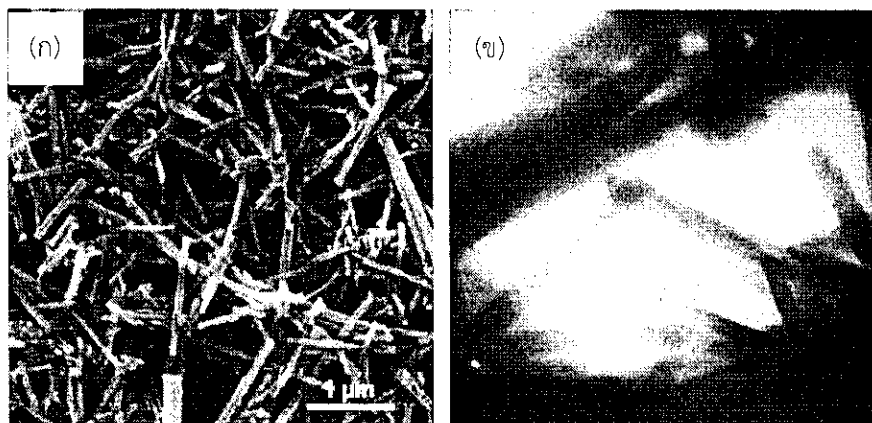
อะพาไทต์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มัลจะประกอบไปด้วย 2 ขั้นตอนได้แก่ ขั้นตอนการเกิดนิวเคลียส (nucleation step) จะเกิดในระหว่างการทำปฏิกิริยาของประจุต่าง ๆ ของสารตั้งต้นและสารเคมีที่ใช้ซึ่งทำให้เกิดผลึกขนาดเล็กขึ้นจำนวนมาก และขั้นตอนต่อไปคือขั้นตอนการโตของผลึก (growth step) ซึ่งเกิดในระหว่างการทำไฮโดรเทอร์มัลทำให้ผลึกขนาดเล็กจำนวนมากเกิดการโตขึ้นทั้งรูปร่างและขนาดโดยด้านที่มีการโตมากที่สุด คือ ด้านแกนซีทำให้ไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มัลมีสัณฐานวิทยาแบบแท่ง (needle) หรือเข็ม (whisker) ดังรูปที่ 2.9 (Sadat-Shojai และคณะ, 2013 และ Kuanchertchoo และคณะ, 2013) โดยสรุปปัจจัยที่ส่งผลต่อลักษณะโครงสร้างและสัณฐานวิทยาของไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มัลมากที่สุดคืออุณหภูมิระหว่างการทำไฮโดรเทอร์มัล เมื่อใช้อุณหภูมิสูง (มากกว่า 150 องศาเซลเซียส) จะทำให้ ไฮดรอกซีอะพาไทต์มีระดับความเป็นผลึกที่สูงขึ้นและเป็น Stoichiometric และอีกปัจจัย คือ ค่า pH ของสารเคมีที่ใช้สังเคราะห์ ซึ่งเมื่อค่า pH มีค่าสูงขึ้นจะทำให้เกิดการโตของผลึกแบบไอโซโทรปิก (isotropic growth) หรือแอนไอโซโทรปิกอ่อน ๆ (weak-anisotropic growth) ทำให้ผลึกที่ได้มีสัณฐานวิทยาลักษณะค่อนข้างกลม แต่เมื่อลด pH ลงจะทำให้ผลึกเกิดการโตแบบแอนไอโซโทรปิก (anisotropic growth) ทำให้เกิดการโต 2 ลักษณะ คือ โตเพียง 1 มิติ ไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่ได้จะมีสัณฐานวิทยาลักษณะแท่ง แต่ถ้าโต 2 มิติจะทำให้ได้ไฮดรอกซีอะพาไทต์สัณฐานวิทยาแบบแผ่น [Sadat-Shojai และคณะ, 2013] ดังรูปที่ 2.10 โดยมีงานวิจัยจำนวนมากได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์ไฮดรอกซีอะพาไทต์ด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มัลและพบว่าโครงสร้างของไฮดรอกซีอะพาไทต์สามารถยืดยาวขึ้นภายใต้สภาวะที่เป็นกรดหรือเป็นกลางทำให้ไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่ได้มีลักษณะแบบแท่ง [Kuanchertchoo และคณะ, 2013, Ioku และคณะ, 2002, Zhang, และคณะ, 2011] และในปัจจุบันได้มีการศึกษาการสังเคราะห์ไฮดรอกซีอะพาไทต์ด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มัลโดยการใช้สารตั้งต้นจากไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการตกตะกอนแล้วจึงนำมาผ่านวิธีการไฮโดรเทอร์มัลต่อไป ซึ่งทำให้ได้ไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่มีค่า aspect ratio สูงและเป็นวิธีที่สังเคราะห์ง่าย ลดต้นทุน นอกจากนั้นยังทำให้ไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่ได้มีการกระจายตัวสูงเช่นกัน ดังรูปที่ 2.11 [Sadat-Shojai และคณะ, 2013]



รูปที่ 2.9 กระบวนการเปลี่ยนรูปร่างของไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มัล (Sadat-Shojai และคณะ, 2013)



รูปที่ 2.10 ผลของ pH ต่อสัณฐานวิทยาของไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่สังเคราะห์ด้วยไฮโดรเทอร์มัล [Sadat-Shojai, และคณะ, 2012]



รูปที่ 2.11 สัณฐานวิทยาคล้ายลักษณะแท่งของไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่สังเคราะห์ด้วยไฮโดรเทอร์มัล [Sadat-Shojai และคณะ, 2011]

(ก) รูปจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope)

(ข) รูปจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (transmission electron microscope)

2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง (Literature Reviews)

Zhao และคณะ, 2014 ได้เตรียมอนุภาคไฮดรอกซีอะพาไทต์ให้มีรูปร่างเป็นแผ่นและแท่งระดับนาโน จากนั้นทำให้เกิดการประกอบกลุ่มกันเป็นรูปทรงกลมเรียกว่า nanosheet-assembled microsphere พบว่าอนุภาคทรงกลมที่เกิดมาจากอนุภาคย่อย ๆ ระดับนาโนรูปแบบแผ่นและแท่งของไฮดรอกซีอะพาไทต์นี้แสดงสมบัติการดูดซับไอออนของโลหะหนักข้างต้นได้อย่างมีประสิทธิภาพมาก เนื่องจาก อนุภาคย่อยระดับนาโนของไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่มีรูปร่างเป็นแผ่นและแท่งที่ประกอบกลุ่มกันเป็น microsphere นี้ แต่ละอนุภาคย่อยที่มีขนาดระดับนาโนมีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะที่สูงมาก [Zhao และคณะ, 2014]

Grimshaw ที่ได้สรุปความสัมพันธ์ของรูปร่างของอนุภาคกับค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ พบว่าเป็นไปตามความสัมพันธ์ต่อไปนี้ [Grimshaw, 1971]

$$\text{Sphere} : \text{Cubic} : \text{Plate} : \text{Fiber} = 3 : 3 : 22 : 41$$

อนุภาคที่มีพื้นฐานเป็นทรงกลมและคิวบิกจะมีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะน้อยที่สุดและน้อยกว่าอนุภาคที่มีพื้นฐานแบบแผ่น โดยอนุภาคที่มีพื้นฐานแบบไฟเบอร์จะแสดงค่าพื้นที่ผิวจำเพาะสูงที่สุด

Vasiliev และคณะ พบว่าอนุภาคของไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่มีสัณฐานแบบแท่งแสดงสมบัติเป็นตัวดูดซับสารประกอบ silane ได้ไม่ดีเท่ากับอนุภาค [Vasiliev และคณะ, 2008] ไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่มีสัณฐานแบบกลม แม้ว่าพื้นที่ผิวจำเพาะของอนุภาคสัณฐานแบบกลมจะมีค่าน้อยกว่าแบบแท่งก็ตาม แสดงให้เห็นว่าปัจจัยที่ส่งผลต่อความสามารถ ในการดูดซับของอนุภาคไฮดรอกซีอะพาไทต์นั้นมีผลมาจากตัวถูกดูดซับด้วย หากชนิดตัวถูกดูดซับเปลี่ยนไปก็จะมีผลทำให้อนุภาคตัวดูดซับไฮดรอกซีอะพาไทต์แสดงผลการดูดซับที่เปลี่ยนไปเช่นกัน

Stötzel และคณะ, 2009 ได้ทำการสังเคราะห์ไฮดรอกซีอะพาไทต์ด้วยวิธีการตกตะกอนและนำไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่ได้ไปเผาเพื่อนำมาเปรียบเทียบความสามารถในการดูดซับโลหะหนักต่าง ๆ ซึ่งอยู่ในรูปไอออนเช่น ตะกั่ว สังกะสี ยูเรเนียม อะลูมิเนียม และทองแดง เป็นต้น และพบว่าไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่ไม่ผ่านการเผามีระดับความเป็นผลึกที่น้อยกว่าไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่ผ่านการเผา นอกจากนั้นยังมีพื้นที่ผิวจำเพาะที่มากกว่า และเมื่อเทียบความสามารถในการดูดซับโลหะหนักต่าง ๆ ไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่ไม่ผ่านการเผามีความสามารถในการดูดซับโลหะหนักได้เป็นจำนวนมากกว่าไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่ผ่านการเผา

Bazargan-Lari และคณะ, 2011 ได้ทำการสังเคราะห์ไฮดรอกซีอะพาไทต์จากกระดูกวัวด้วยวิธีการเผาและนำมาใช้ในการดูดซับโลหะหนักทองแดงที่อยู่ในรูปคอปเปอร์ไอออนซึ่งพบว่าไฮดรอกซีอะพาไทต์สามารถดูดซับคอปเปอร์ไอออนได้มากที่สุดที่ pH เป็นกลาง และไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่มีขนาดอนุภาคเล็กสามารถดูดซับคอปเปอร์ไอออนได้มากกว่าขนาดอนุภาคใหญ่แต่สามารถดูดซับคอปเปอร์ไอออนได้มากที่สุดเพียง 1.631 มิลลิโมลต่อกรัม

S. Kongsri และคณะ, 2013 ได้ทำการสังเคราะห์ไฮดรอกซีอะพาไทต์จากกระดูกปลาด้วยวิธีการตกตะกอนและนำมาใช้ในการเปรียบเทียบการดูดซับโลหะหนักเซลีนียมในรูปเซลีนไดไออนระหว่างไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่ผ่านการสังเคราะห์, ไฮดรอกซีอะพาไทต์ทางการค้า, ไคโตซาน และกระดูกปลา ซึ่งพบว่าไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่ผ่านการสังเคราะห์มีความสามารถในการดูดซับเซลีนไดไออน (selenide ion, Se^{2-}) ดีที่สุด

Bharath และคณะ, 2014 ได้ทำการสังเคราะห์สังเคราะห์ไฮดรอกซีอะพาไทต์จากสารเคมีด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลโดยใช้สารซิติลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (Cetyltrimethylammonium bromide, CTAB) เป็นสารลดแรงตึงผิว (surfactant) เพื่อทำให้เกิดนิวเคลียส และมีการโตของผลึกที่

แกนซีใน 1 มิติด้วยอุณหภูมิระหว่างการไฮโดรเทอร์มัลจึงได้ไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่มีลักษณะเป็นแท่ง แล้วนำไปทำการดูดซับโลหะหนักตะกั่วในรูปของเหลวไอออน และพบว่า การดูดซับตะกั่วไอออนบนไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่สังเคราะห์จากสารเคมีด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มัลมีพฤติกรรมเหมาะสมกับการดูดซับทางกายภาพมากกว่าทางเคมี

Mobasherpour และคณะ, 2011 ได้สังเคราะห์ไฮดรอกซีอะพาไทต์จากสารเคมีด้วยวิธีการตกตะกอนและนำไปใช้ดูดซับโลหะหนักแคดเมียมไอออนในสารละลาย พบว่าประสิทธิภาพในการดูดซับสามารถเพิ่มขึ้นได้เมื่อเพิ่มปริมาณตัวดูดซับ และพบว่า การดูดซับแคดเมียมไอออนบนไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่สังเคราะห์จากสารเคมีด้วยวิธีการตกตะกอนมีพฤติกรรมการดูดซับที่เหมาะสมการดูดซับทางเคมี และจากผลวิเคราะห์เฟสองค์ประกอบของไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่ผ่านการดูดซับโลหะหนักแคดเมียมไอออนพบว่าการฟอร์มตัวของผลึกไพโรมอร์ไฟต์ (Pyromorphite) ที่มีองค์ประกอบทางเคมีเป็น $\text{Ca}_{10-x}\text{Cd}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ และเป็นการดูดซับที่มีความแข็งแรงทางพันธะมากกว่าการดูดซับแบบแลกเปลี่ยนไอออนทั่วไป

จากข้อมูลของงานวิจัยที่เกี่ยวข้องทั้งหมดที่กล่าวมาข้างต้น เป็นมูลเหตุจูงใจเพิ่มเติมให้ผู้วิจัยศึกษาผลของสัณฐานวิทยาต่อความสามารถในการดูดซับของอนุภาคไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่เตรียมขึ้นจากกระดูกวัวควาย โดยมุ่งเน้นศึกษาความแตกต่างของอนุภาคไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่มีสัณฐานวิทยาแบบกลมและแบบเข็มที่ใช้เพื่อดูดซับก๊าซ NH_3 และ CO_2 โดยก๊าซทั้งสองนี้เป็นตัวแทนของก๊าซที่มีค่า pH ต่างกัน กล่าวคือ NH_3 เป็นตัวแทนของก๊าซที่เป็นด่างและ CO_2 เป็นตัวแทนของก๊าซที่เป็นกรด และผลจากงานวิจัยในครั้งนี้จะเป็นข้อมูลพื้นฐานที่สำคัญที่ทำให้ทราบพฤติกรรมการดูดซับของอนุภาคไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่มีรูปร่างต่างกันซึ่งเตรียมได้จากกระดูกวัวควาย ทำให้สามารถประยุกต์ใช้อนุภาคไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่เตรียมได้นี้เป็นตัวดูดซับในงานที่เหมาะสมต่อไปในอนาคต และยังเป็นการสร้างมูลค่าเพิ่มให้กับกระดูกวัวควาย ซึ่งเป็นของเหลือทิ้งในธรรมชาติให้เกิดเป็นวัสดุที่มีประสิทธิภาพและสมรรถนะในการใช้งานสูงขึ้นได้อีกด้วย

บทที่ 3

วิธีการดำเนินงานวิจัย

3.1 การสังเคราะห์ผงไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่มีฐานวิทยาศาสตร์แบบกลมและแบบเข็ม และการวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะต่าง ๆ

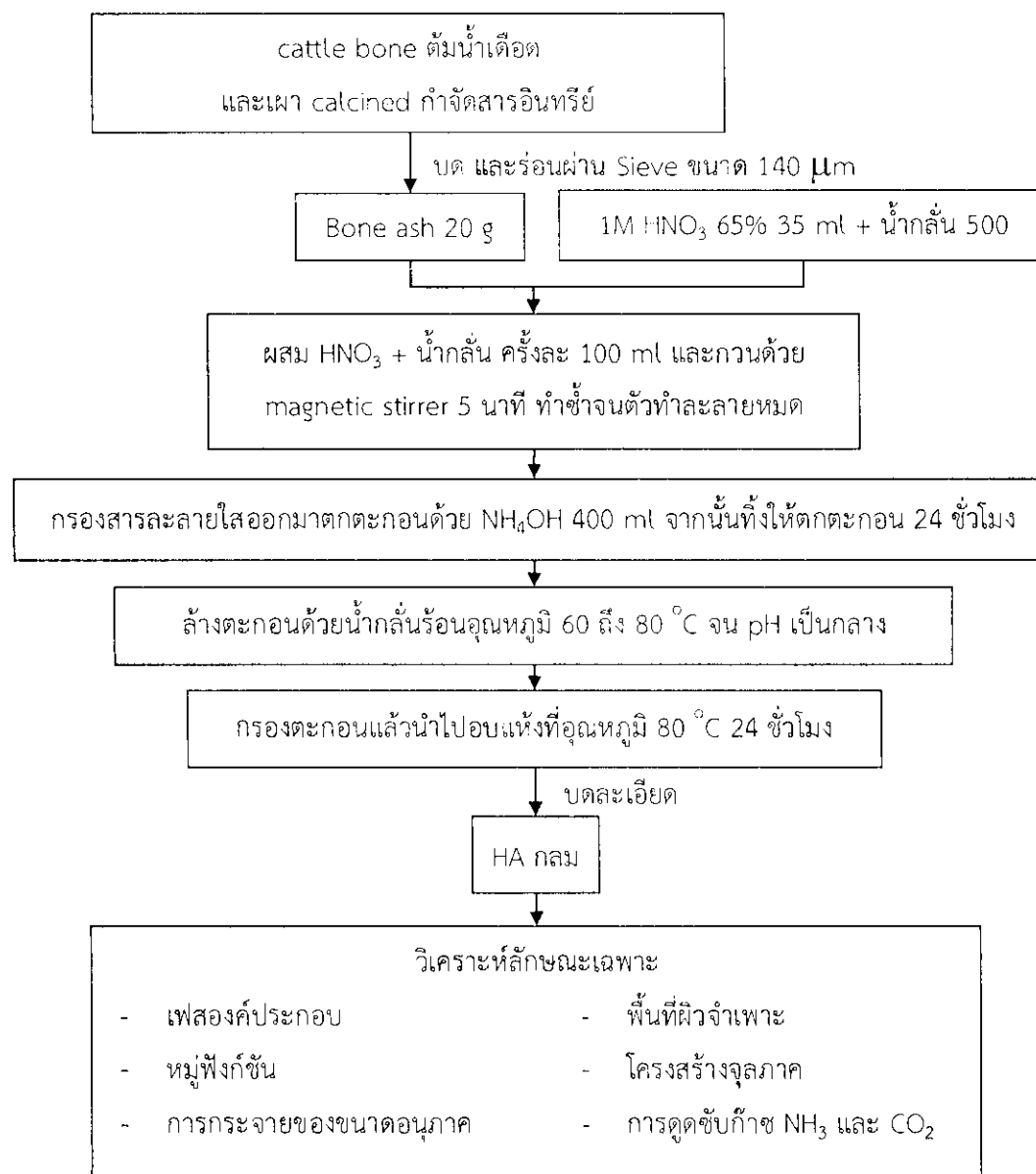
3.1.1 การเตรียมวัตถุดิบแก่กระดูกวัวควาย

นำกระดูกวัวควาย (cattle bone) ไปต้มในน้ำเดือดเพื่อกำจัดเนื้อที่ยังติดกระดูกออกจนหมด และนำไปตากให้แห้ง จากนั้นจึงนำกระดูกวัวควายที่แห้งไปเผาแคลไซน์ (calcination) กำจัดสารอินทรีย์อื่น ๆ ที่อุณหภูมิ 1,000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ต่อบนนำกระดูกวัวควายที่ผ่านการเผาแล้วไปบดละเอียดและร่อนผ่านตะแกรงร่อน (sieve) ขนาด 140 ไมครอน จึงได้ผงกระดูกวัวควาย (bone ash, BA) ที่สามารถนำไปใช้ในการสังเคราะห์ในขั้นตอนต่อไป โดยสรุปขั้นตอนการเตรียมวัตถุดิบแก่กระดูกวัวควาย ดังรูปที่ 3.1

3.1.2 การสังเคราะห์ผงไฮดรอกซีอะพาไทต์ฐานวิทยาศาสตร์แบบกลมที่มีความบริสุทธิ์สูง

ซึ่งผงกระดูกวัวควาย 20 กรัม ผสมกับน้ำกลั่น 100 มิลลิลิตร จากนั้นนำไปกวนด้วยเครื่อง magnetic stirrer เป็นเวลา 5 นาทีเพื่อช่วยให้ผงกระดูกวัวควายกระจายตัวจนได้สารแขวนลอยขึ้น จากนั้นเตรียมสารละลายกรดไนตริก 1 โมลาร์ (nitric acid, 1M HNO₃, 65%, QreC AR grade) ปริมาณ 35 มิลลิลิตรผสมกับน้ำกลั่น 500 มิลลิลิตรกวนให้เข้ากัน และเติมในสารแขวนลอยชั้นสีขาวครึ่งละ 100 มิลลิลิตร กวนเป็นเวลา 5 นาที จากนั้นเติมและจับเวลา 5 นาที ทำซ้ำจนกรดไนตริกที่ผสมน้ำกลั่นหมด เพื่อเป็นการละลายผงกระดูกวัวควายจนหมด นำสารที่ได้ไปผ่านเครื่องกรอง suction pump เพื่อแยกสารละลายใสออกจากผงกระดูกวัวควายที่ยังละลายไม่หมด ต่อบนมาเตรียมสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (ammonium hydroxide, NH₄OH, 30%, Panreac) ปริมาณ 400 มิลลิลิตรและกวนแรง ๆ ก่อนนำสารละลายใสที่กรองได้มาเทใส่อย่างรวดเร็วเพื่อให้เกิดตะกอนขาวขุ่นขึ้นมาและทิ้งไว้เพื่อให้ตกตะกอนเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จึงกรองตะกอนขาวขุ่นออกมาล้างด้วยน้ำกลั่นที่ต้มจนเดือดโดยควบคุมอุณหภูมิ น้ำกลั่นอยู่ที่ 60 ถึง 80 องศาเซลเซียส ร่อนตะกอนขาวขุ่นตกลงมาจึงเทสารละลายใสส่วนบนทิ้ง และล้างตะกอน ทำซ้ำจน pH เป็นกลาง จึงกรองตะกอนขาวขุ่นออกมาเพื่อนำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส นำมาบดละเอียดจะได้

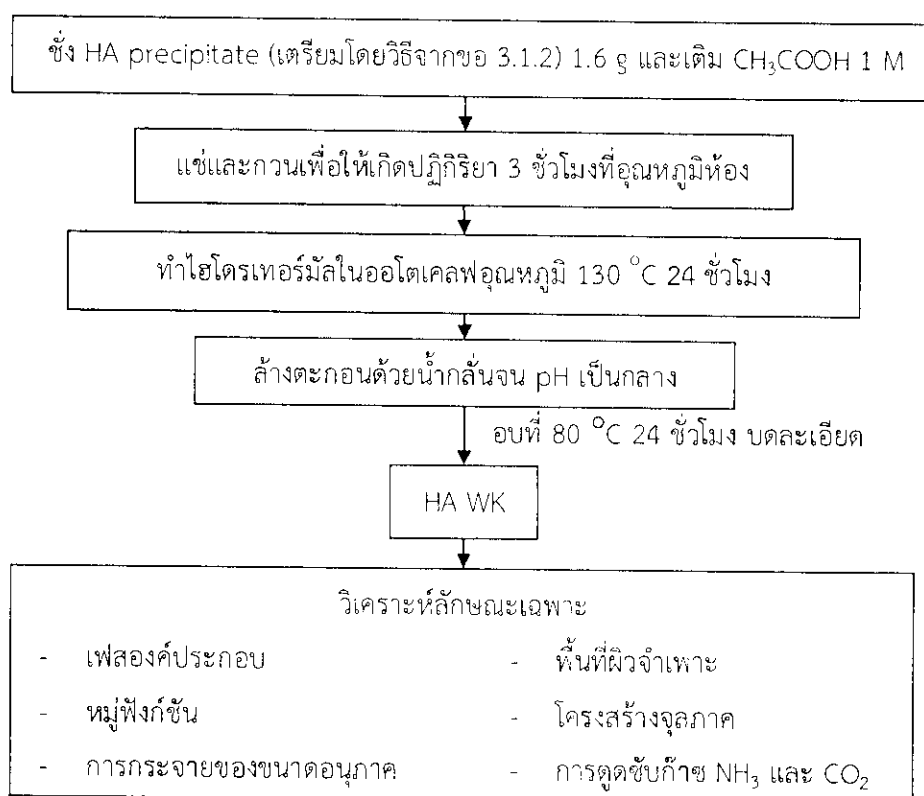
ผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สัณฐานวิทยาแบบกลมที่มีความบริสุทธิ์สูง (hydroxyapatite, HA) และนำไปวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะต่าง ๆ โดยสรุปขั้นตอนการสังเคราะห์ผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สัณฐานวิทยาแบบกลมที่มีความบริสุทธิ์สูง ดังรูปที่ 3.1 [Lorprayoon, 1989]



รูปที่ 3.1 ขั้นตอนการเตรียมวัตถุดิบผงเอ็กกระดูกวัวควายเพื่อนำมาใช้ในการสังเคราะห์ผงไฮดรอกซีอะพาไทต์ และขั้นตอนการสังเคราะห์ผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สัณฐานวิทยาแบบกลม [Lorprayoon, 1989]

3.1.3 การสังเคราะห์ผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สัณฐานวิทยาแบบเข็มที่มีความบริสุทธิ์สูง

เตรียมสารละลายกรดอะซิติก 1 โมลาร์ จากกรดอะซิติกเข้มข้น (acetic acid glacial, CH_3COOH , RCI Labscan AR grade) ปริมาตร 54 มิลลิลิตรผสมน้ำกลั่น 1000 มิลลิลิตร และวางสารละลาย 48 มิลลิลิตรผสมกับผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สัณฐานวิทยาแบบกลม 1.6 กรัม แช่และกวนด้วยเครื่องกวน magnetic stirrer เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิห้อง 3 ชั่วโมง จากนั้นจึงนำไปทำไฮโดรเทอร์มัลในออตoclave ปริมาตร 80 มิลลิลิตรที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส 24 ชั่วโมง แล้วนำตะกอนออกมากรอง ล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่นที่อุณหภูมิห้อง ทิ้งให้ตกตะกอน จึงเทสารละลายใสส่วนบนทิ้ง ล้างตะกอนซ้ำจน pH เป็นกลาง จึงนำตะกอนไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง บดละเอียด จะได้ผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สัณฐานวิทยาแบบเข็มที่มีความบริสุทธิ์สูง (whisker, WK) และนำไปวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะต่าง ๆ โดยสรุปขั้นตอนการสังเคราะห์ผงไฮดรอกซีอะพาไทต์ด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มัล ดังรูปที่ 3.2 [Kuanchertchoo และคณะ, 2013]



รูปที่ 3.2 ขั้นตอนการสังเคราะห์ผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สัณฐานวิทยาแบบเข็ม [Kuanchertchoo และคณะ, 2013]

3.1.4 การวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะต่าง ๆ ของผงไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่มีฐานวิทยาศาสตร์แบบกลมและแบบเข็ม

1) การวิเคราะห์เฟสองค์ประกอบด้วยเทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน (X-ray diffraction, XRD)

นำตัวอย่างผงไฮดรอกซีอะพาไทต์ฐานวิทยาศาสตร์แบบกลมและแบบเข็มที่สังเคราะห์ได้ไปวิเคราะห์หาเฟสองค์ประกอบด้วยเทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน (Bruker model D8) ซึ่งมี $\text{Cu K}\alpha$ เป็นแหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์ที่มีความยาวคลื่น 1.5406 อังสตรอม กำลังไฟ 40 มิลลิแอมแปร์ ความต่างศักย์ 40 กิโลโวลต์ รูปแบบดิฟแฟรกชันมีค่า 2θ ระหว่าง 5 ถึง 80 องศา และความเร็วในการวิเคราะห์เท่ากับ 0.02 องศาต่อวินาที

2) การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคฟูเรียทรานส์ฟอร์มอินฟราเรด (Fourier Transform Infrared, FTIR)

การเตรียมตัวอย่างโดยการนำผงไฮดรอกซีอะพาไทต์ฐานวิทยาศาสตร์แบบกลมและแบบเข็มที่สังเคราะห์ได้บดผสมกับผงโพแทสเซียมโบรไมด์ (potassium bromide, KBr, ใช้ผงไฮดรอกซีอะพาไทต์ปริมาณ 1 ถึง 5% ของปริมาณผงโพแทสเซียมโบรไมด์) และนำไปอัดขึ้นรูปให้เป็นแผ่นในแม่แบบ จากนั้นจึงนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคฟูเรียทรานส์ฟอร์มอินฟราเรด (Thermo Scientific Nicolet 6700) เพื่อวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันต่าง ๆ ที่อยู่ภายในโครงสร้างของผงไฮดรอกซีอะพาไทต์ฐานวิทยาศาสตร์ต่าง ๆ ซึ่งวิเคราะห์ที่ย่านความถี่ 4000-400 cm^{-1} (cm^{-1} เป็นหน่วยของเลขคลื่นหรือจำนวนลูกคลื่นต่อวินาที)

3) การวิเคราะห์การกระจายของขนาดอนุภาคด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของแสง (particle size distribution analysis by laser diffraction technique, PSD)

ใช้ตัวอย่างผงไฮดรอกซีอะพาไทต์ฐานวิทยาศาสตร์แบบกลมและแบบเข็มที่สังเคราะห์ได้ปริมาณ 1.0 มิลลิกรัม ผสมกับเอทานอล 90% (commercial grade) ปริมาณ 10 มิลลิลิตร และนำไปเขย่าสารให้เข้ากันด้วยเครื่องสั่นอัลตราโซนิค (ultrasonic bath) เป็นเวลา 1-2 นาที จากนั้นดูดสารใส่คิวเวตต์ (cuvettes) จนถึงขีดที่กำหนด และนำไปวิเคราะห์การกระจายของขนาดอนุภาคด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของแสง (Brookhaven) โดยใช้ค่าอุณหภูมิของเหลวที่วิเคราะห์ 25 องศาเซลเซียส ค่า

ดัชนีหักเหจริงของแสง 1.648 ค่าดัชนีหักเหเสมือนของแสง 0.010 มุมที่วัด 90 องศา และความยาวคลื่น 657 นาโนเมตร

4) การวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะด้วยเทคนิคบีอีที (Brunauer Emmett Teller, BET)

นำตัวอย่างของผงไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่สังเคราะห์จากแบบกลมและแบบเติมไปวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ ได้แก่ พื้นที่ผิวของอนุภาค ขนาดรูพรุนเฉลี่ย และปริมาตรของรูพรุน ด้วยเทคนิคบีอีที (Micrometrics ASAP2020) โดยศึกษาการดูดซับของแก๊สไนโตรเจน (nitrogen gas, N_2) บนผิวและรูพรุนของผงไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการต่างกัน

5) การวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาและโครงสร้างจุลภาคด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope, SEM)

การเตรียมตัวอย่างโดยนำผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สังเคราะห์จากต่างกันทำให้กระจายตัวโดยใส่ลงในเอทานอล (ethanol absolute, C_2H_5OH , 99.9%, Merck AR Grade) และนำไปเขย่าในเครื่องอัลตราโซนิกเพื่อให้อนุภาคกระจายตัวจึงนำมาหยดลงบนกระจกสไลด์ นำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส จากนั้นจึงนำไปแปะบนแท่นวางตัวอย่าง (stub) และฉาบด้วยทองคำก่อนนำไปวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาและโครงสร้างจุลภาคด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (JEOL JSM 6480 LV) ใช้ศักย์ไฟฟ้า 15 กิโลโวลต์ และนำภาพโครงสร้างจุลภาคของผงไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มัลมาคำนวณอัตราส่วนลักษณะ (aspect ratio) ของความยาวต่อความกว้างด้วยโปรแกรมเซมิอะฟอว์ ซอฟแวร์รุ่น 5.21 (SemAfore 5.21)

6) การวิเคราะห์การดูดซับก๊าซแอมโมเนียและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยเทคนิคเทมเพอร์เรเจอร์โปรแกรมดีซอร์ปชัน รีดักชัน และออกซิเดชัน (temperature programmed desorption/reduction/oxidation analyzer, TPDRO)

นำตัวอย่างของผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สังเคราะห์จากแบบกลมและแบบเติมปริมาณ 0.1 กรัมไปวิเคราะห์หาความสามารถในการดูดซับก๊าซแอมโมเนียและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยเทคนิคเทมเพอร์เรเจอร์โปรแกรมดีซอร์ปชัน รีดักชัน และออกซิเดชัน (ThermoFinnigan, TPDRO 1100) โดยขั้นตอนการวิเคราะห์การดูดซับก๊าซแอมโมเนีย (TPD- NH_3) จะใช้ก๊าซแอมโมเนีย 10.03 โมลเปอร์เซ็นต์ ผสมในก๊าซฮีเลียมใช้อัตราการไหล 20 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาทีภายใต้บรรยากาศ

ไนโตรเจน เช่นเดียวกับขั้นตอนการวิเคราะห์การดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (TPD-CO₂) จะใช้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ 10.03 โมลเปอร์เซ็นต์ ผสมในก๊าซฮีเลียมใช้อัตราการไหล 20 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาทีภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน อุณหภูมิเตาเริ่มต้น 40 องศาเซลเซียส และเพิ่มอุณหภูมิจนถึง 800 องศาเซลเซียสด้วยอัตรา 10 องศาเซลเซียสต่อนาที และคงที่อุณหภูมิสูงสุดไว้ 240 นาที จากนั้นจึงปล่อยให้อุณหภูมิลดลงมาเหลือ 40 องศาเซลเซียสตามเดิม

3.2 การทดสอบการนำผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สัณฐานวิทยาแบบกลมและแบบเข็มมาใช้ทดสอบแยกโลหะหนัก และการวิเคราะห์ผล

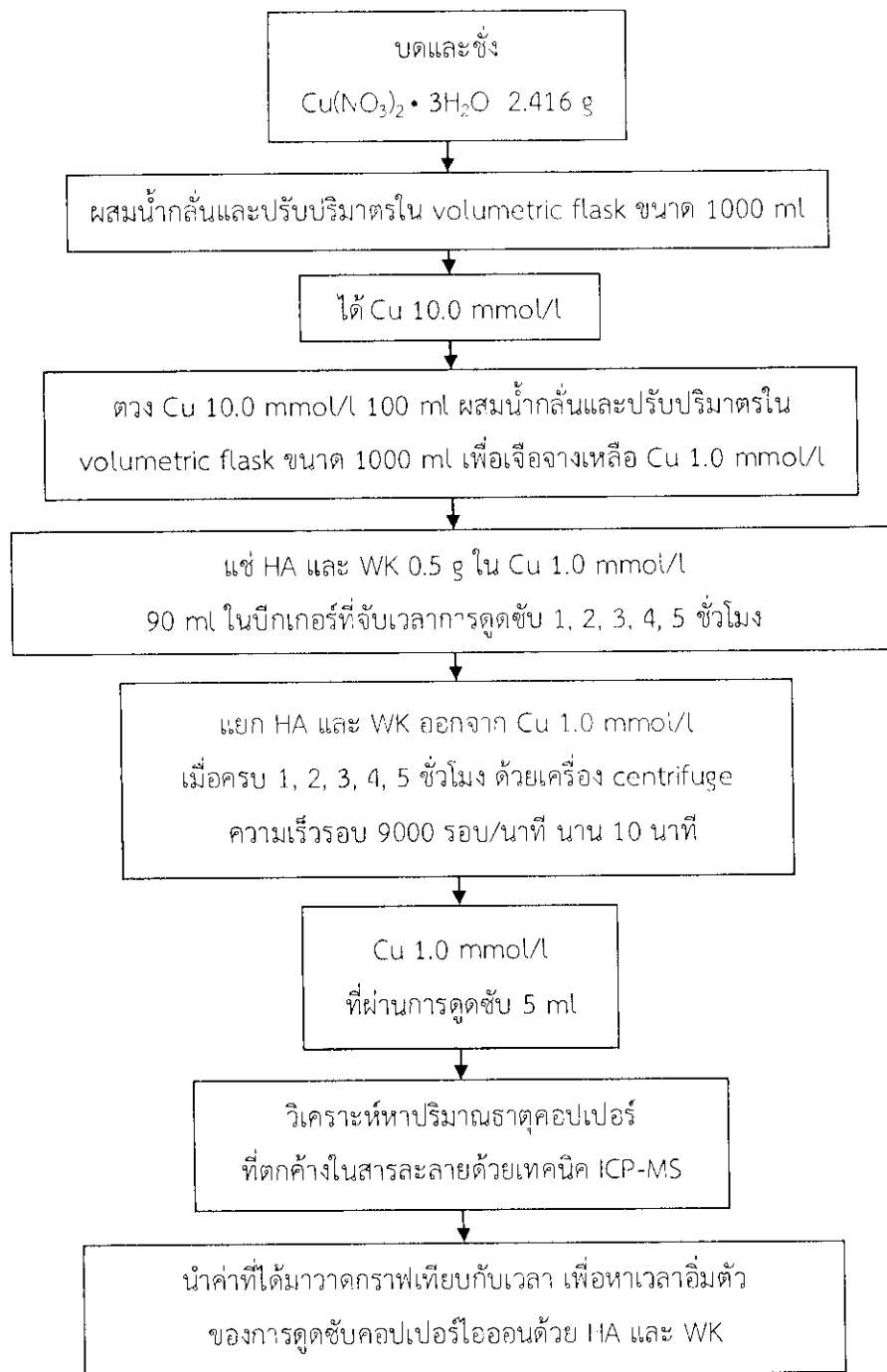
3.2.1 การหาเวลาอิมมัวในการดูดซับคอปเปอร์ไอออนบนผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สัณฐานวิทยาแบบกลมและแบบเข็ม

สารละลายคอปเปอร์ 1.0 มิลลิโมลต่อลิตร (Cu 1.0 mmol/L) เตรียมจากสารละลายคอปเปอร์ 10.0 มิลลิโมลต่อลิตรและเจือจางลงมาเหลือ 1.0 มิลลิโมลต่อลิตร ตามลำดับ โดยบดสารคอปเปอร์ไนเตรตไตรไฮเดรต (copper nitrate tri-hydrate, Cu(NO₃)₂ • 3H₂O, AJAX AR Grade) ชั่งน้ำหนัก 2.416 มิลลิกรัม แล้วนำมาผสมกับน้ำกลั่นในขวดเชิงปริมาตร (volumetric flask) ขนาด 1000 มิลลิลิตร จะได้สารละลายคอปเปอร์ 10.0 มิลลิโมลต่อลิตรและตวงสารมา 100 มิลลิลิตรผสมกับน้ำกลั่นในขวดเชิงปริมาตรอีกครั้งเพื่อเจือจางความเข้มข้นให้เหลือ 1.0 มิลลิโมลต่อลิตร จากนั้นชั่งน้ำหนักผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สัณฐานวิทยาแบบกลมและแบบเข็ม 0.5 กรัมใส่ในบีกเกอร์ขนาด 250 มิลลิลิตร ชนิดละ 5 ใบ เทสารละลายคอปเปอร์ปริมาณ 90 มิลลิลิตรลงไปและจับเวลา ต่อมาทำการแยกผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สัณฐานวิทยาแบบกลมและแบบเข็มออกจากสารละลายคอปเปอร์ เมื่อถึงเวลาที่ 1, 2, 3, 4 และ 5 ชั่วโมง ด้วยเครื่องปั่นเหวี่ยงแยกตะกอน (centrifuge) โดยใส่สารละลายคอปเปอร์ในหลอดทดลอง 25 มิลลิลิตร จำนวน 3 หลอด ความเร็วรอบในการปั่น 9000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 10 นาที จากนั้นจึงดูดสารละลายคอปเปอร์ที่ผ่านกระบวนการดูดซับด้วยผงไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่สัณฐานวิทยาต่างกัน 5 มิลลิลิตรในแต่ละหลอดทดลอง และสารละลายคอปเปอร์ที่ยังไม่ผ่านกระบวนการดูดซับ 5 มิลลิลิตร เพื่อวิเคราะห์หาปริมาณธาตุคอปเปอร์ที่ตกค้างในสารละลาย จากนั้นจึงนำผลการดูดซับที่ได้ไปวาดกราฟปริมาณคอปเปอร์ที่ตกค้างในสารละลาย โดยเทียบกับที่เวลา 1, 2, 3, 4 และ 5 ชั่วโมง เพื่อหาเวลาอิมมัวของการดูดซับคอปเปอร์ไอออนบนผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สัณฐานวิทยาแบบกลม

และแบบเข็ม โดยสรุปขั้นตอนการหาเวลาที่ใช้ในการดูดซับคอปเปอร์ไอออนบนผงไฮดรอกซีอะพาไทด์สัณฐานวิทยาแบบกลมและแบบเข็ม ดังรูปที่ 3.3

3.2.2 การวิเคราะห์หาปริมาณธาตุคอปเปอร์ในสารละลายคอปเปอร์ที่ผ่านการดูดซับด้วยผงไฮดรอกซีอะพาไทด์สัณฐานวิทยาแบบกลมและแบบเข็ม

การวิเคราะห์หาปริมาณธาตุคอปเปอร์ในสารละลายที่ผ่านการดูดซับด้วยผงไฮดรอกซีอะพาไทด์สัณฐานวิทยาต่างกันด้วยเทคนิคอินดักทีฟคัปเปิลพลาสมาแมสสเปคโตรเมตรี (inductively coupled plasma – mass spectrometry, ICP-MS) นำสารละลายคอปเปอร์ที่ผ่านกระบวนการดูดซับด้วยผงไฮดรอกซีอะพาไทด์สัณฐานวิทยา ต่างกันที่เวลา 1-5 ชั่วโมงปริมาณ 5 มิลลิลิตรที่แยกออกมาไปวิเคราะห์หาปริมาณธาตุคอปเปอร์ที่ตกค้างในสารละลาย ด้วยเทคนิคอินดักทีฟคัปเปิลพลาสมาแมสสเปคโตรเมตรี (PerkinElmer NexION®300Q) และเปรียบเทียบกับปริมาณธาตุคอปเปอร์เริ่มต้น



รูปที่ 3.3 ขั้นตอนการหาเวลาอิ่มตัวของการดูดซับคอปเปอร์ไอออนบนผงไฮดรอกซีอะพาไทต์
 สันฐานวิทยาต่างกัน

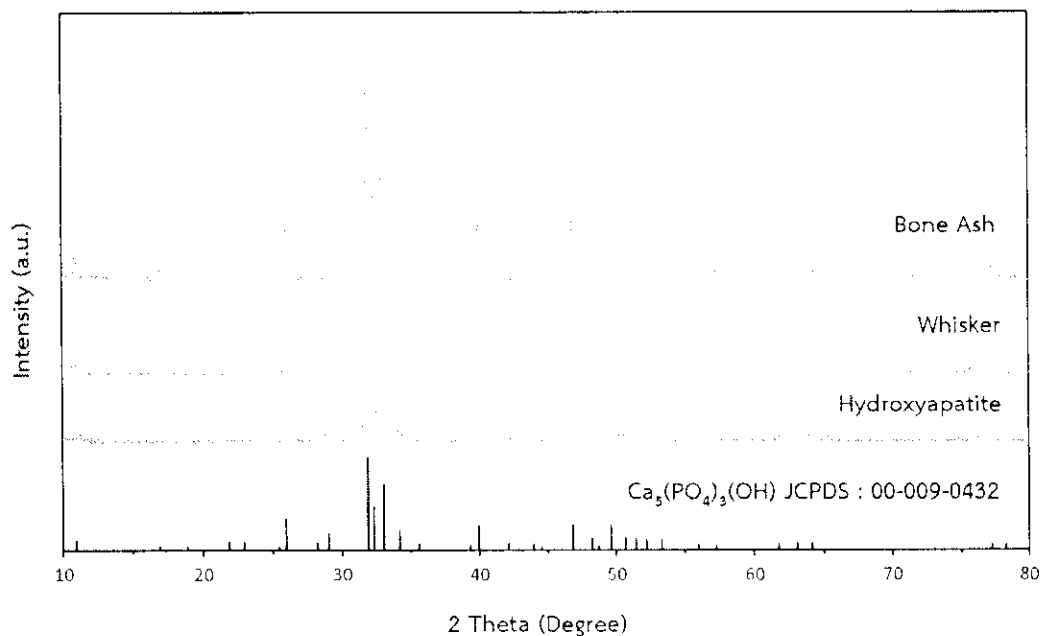
บทที่ 4

ผลการดำเนินงานวิจัย และการอภิปรายผล

4.1 ผลของการวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะต่าง ๆ ของผงไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่สังเคราะห์จากแบบกลม (Hydroxyapatite, HA) และแบบเข็ม (Whisker WK)

4.1.1 เฟสองค์ประกอบของผงไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่สังเคราะห์จากแบบกลมและแบบเข็มเปรียบเทียบกับสารตั้งต้นผงกระดูกวัว

กราฟรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่สังเคราะห์จากแบบกลมและแบบเข็มต่างก็มีดังรูปที่ 4.1 แสดงให้เห็นว่าทั้งผงไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่สังเคราะห์จากแบบกลมและแบบเข็มต่างก็มีเฟสองค์ประกอบของไฮดรอกซีอะพาไทต์ (hydroxyapatite, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$, JCPDS No.00-009-0432) ซึ่งพบว่ากราฟของผงไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่สังเคราะห์จากแบบกลมและแบบเข็ม มีความเข้ม (intensity) ของพีคที่น้อยกว่ากราฟของสารตั้งต้นผงกระดูกวัว (bone ash, BA) อย่างเห็นได้ชัดเจนนั่นคือการสังเคราะห์ผงไฮดรอกซีอะพาไทต์ด้วยวิธีการตกตะกอนและไฮโดรเทอร์มัลจึงทำให้ระดับความเป็นผลึกของไฮดรอกซีอะพาไทต์ลดลง แต่เมื่อเทียบระหว่างความเข้มของพีคของกราฟระหว่างผงไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่สังเคราะห์จากแบบกลมและแบบเข็มพบว่าผงไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่สังเคราะห์จากแบบเข็มจะมีความเข้มของพีคที่มากกว่าความเข้มของพีคของผงไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่สังเคราะห์จากแบบกลม ดังนั้นผงไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่สังเคราะห์จากแบบเข็มจึงมีระดับความเป็นผลึกที่สูงกว่าผงไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่สังเคราะห์จากแบบกลม เนื่องมาจากการสังเคราะห์ด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มัลใช้อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียสในการทำไฮโดรเทอร์มัลสารตั้งต้นเป็นเวลา 24 ชั่วโมงเพื่อให้เกิดการโตของผลึก 1 มิติในทิศทางซี แต่การสังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอน มีการควบคุมอุณหภูมิในระหว่างการสังเคราะห์ให้ไม่เกิน 80 องศาเซลเซียส เพราะฉะนั้นการใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ที่สูงขึ้นจะทำให้ระดับความเป็นผลึกของผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สูงขึ้นเช่นกัน [Lee และคณะ, 2012, Kuanchertchoo และคณะ, 2013]

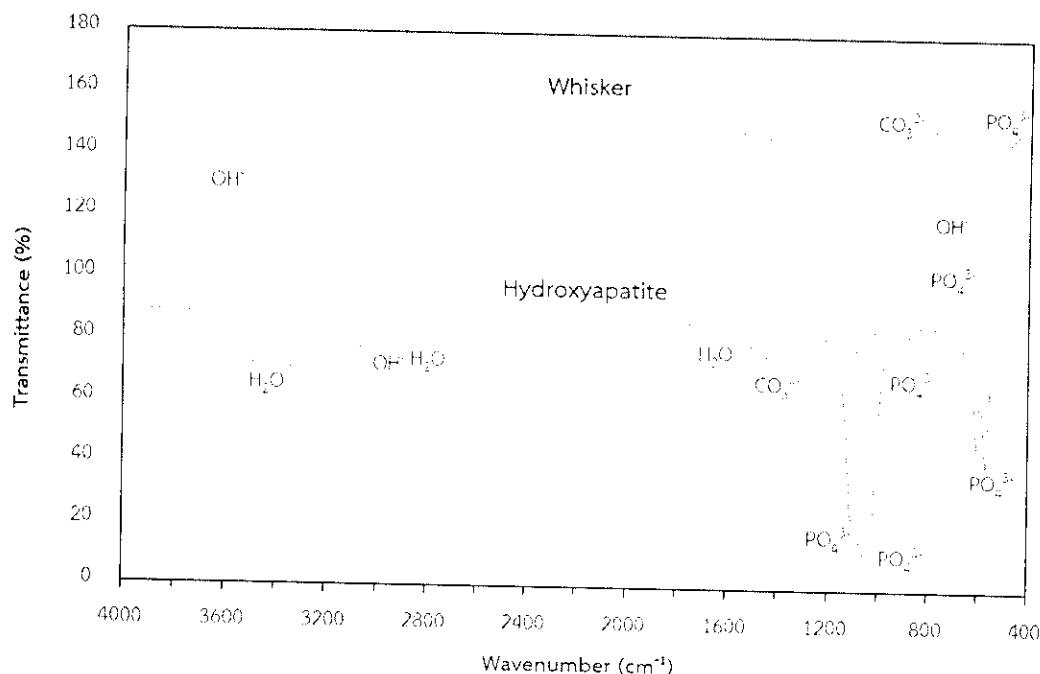


รูปที่ 4.1 เฟสองค์ประกอบของผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สัณฐานวิทยาแบบกลมและแบบเข็ม
เทียบกับสารตั้งต้นผงเอ็กกระดูกวัว

4.1.2 หมู่ฟังก์ชันต่าง ๆ ของผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สัณฐานวิทยาแบบกลมและแบบเข็ม

ผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันต่าง ๆ ของผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สัณฐานวิทยาแบบกลมและแบบเข้มดังรูปที่ 4.2 พบว่าผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สัณฐานวิทยาต่าง ๆ มีหมู่ฟังก์ชันพื้นฐานของไฮดรอกซีอะพาไทต์ซึ่งประกอบไปด้วยพีคที่มีการยืดของไอออน (ion stretching) บริเวณช่วงเลขคลื่น 3,563 ต่อเซนติเมตรและพีคที่มีการสั่น (vibration) บริเวณช่วงเลขคลื่น 632 ต่อเซนติเมตร บริเวณพีคจุดเล็ก ๆ ช่วงเลขคลื่น 3,563 ต่อเซนติเมตรแสดงถึงการยืดและการสั่นของไฮดรอกซิลไอออน (vibration hydroxyl ion, OH^-) บริเวณช่วงเลขคลื่น 3,432 และ 1,623 ต่อเซนติเมตรที่มีพีคที่เป็นช่วงกว้างแสดงถึงการสั่นของโมเลกุลน้ำ (water, H_2O) ในโครงสร้างของผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สัณฐานวิทยาต่าง ๆ รวมทั้งพีคบริเวณช่วงเลขคลื่น 2,919 ต่อเซนติเมตรที่แสดงถึงการยืดของไฮดรอกซิลไอออนที่มีการดูดซับน้ำและพีคบริเวณช่วงเลขคลื่น 2,850 ต่อเซนติเมตรก็เป็นการสั่นของโมเลกุลของน้ำเช่นเดียวกัน เนื่องจากการสังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนและไฮโดรเทอร์มัลไม่มีการนำผงไฮดรอกซีอะพาไทต์ไปผ่านกระบวนการเผาทำให้มีน้ำเหลือในโครงสร้าง สำหรับพีคบริเวณช่วง

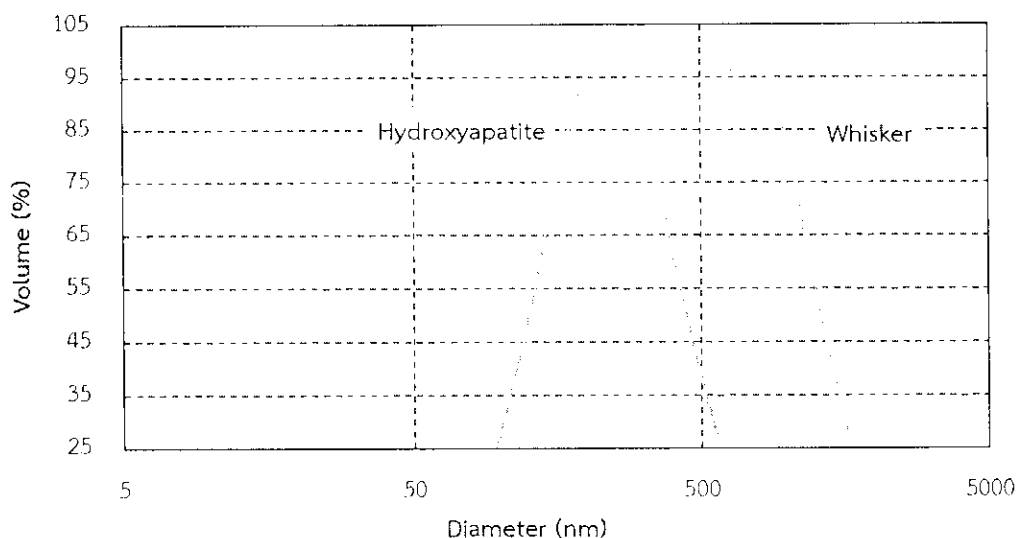
เลขคลื่น 1,450 ถึง 1,407 ต่อเซนติเมตรจะแสดงถึงการยืดอย่างไม่สมมาตรของคาร์บอเนตไอออน (asymmetric stretching carbonate bands, CO_3^{2-}) และพีคบริเวณช่วงเลขคลื่น 871 ต่อเซนติเมตรแสดงถึงการสั่นของคาร์บอเนตไอออน แต่กราฟแสดงหมู่ฟังก์ชันของผงไฮดรอกซีอะพาไทต์พื้นฐานวิทยาแบบเข็มจะพบพีคของไอออนคาร์บอเนตน้อยลง เนื่องจากการสังเคราะห์ภายใต้สภาวะที่เป็นกรดจะทำให้ไอออนคาร์บอเนตที่เป็นประจุลบจะไปรวมตัวกับไอออนประจุบวกในสารละลายกรดเป็นกรดคาร์บอนิก (carbonic acid, H_2CO_3) สำหรับพีคของหมู่ฟังก์ชันฟอสเฟตไอออนที่มีการยืดอย่างไม่สมมาตร (asymmetric stretching phosphate bands, PO_4^{3-}) จะพบได้บริเวณช่วงเลขคลื่น 1091 และ 1033 ต่อเซนติเมตร และพีคของหมู่ฟังก์ชันฟอสเฟตไอออนที่มีการสั่นอย่างไม่สมมาตร (asymmetric bending vibration phosphate bands, PO_4^{3-}) จะพบบริเวณช่วงเลขคลื่น 960, 601, 566 และ 470 ต่อเซนติเมตร จากพีคบริเวณช่วงเลขคลื่น 632 ต่อเซนติเมตรแสดงถึงการสั่นของไฮดรอกซิลไอออน ซึ่งพีคที่มีความแหลมชัดเจนบริเวณช่วงเลขคลื่น 632, 601 และ 563 ต่อเซนติเมตรเนื่องมาจากการสั่นของไอออนจะแสดงให้เห็นว่าสารตัวอย่างนั้นมีระดับความเป็นผลึกที่สูง ดังกราฟของผงไฮดรอกซีอะพาไทต์พื้นฐานวิทยาแบบเข็มที่มีระดับความเป็นผลึกที่สูงกว่าผงไฮดรอกซีอะพาไทต์พื้นฐานวิทยาแบบกลมเนื่องจากอุณหภูมิในการทำไฮโดรเทอร์มัลที่สูงถึง 130 องศาเซลเซียส ดังรูปที่ 4.2 [Kongsri และคณะ, 2013, Bharath และคณะ, 2014, Chandrasekar และคณะ, 2013, Ramli และคณะ, 2011, Abidi และคณะ, 2014, Rajiv Gandhi, 2011]



รูปที่ 4.2 หมู่ฟังก์ชันต่าง ๆ ของผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สัณฐานวิทยาแบบกลมและแบบเข็ม

4.1.3 ค่าการกระจายของขนาดอนุภาคของผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สัณฐานวิทยาแบบกลมและแบบเข็ม

ผลการหาค่าการกระจายตัวของผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สัณฐานวิทยาแบบกลมและแบบเข็มดังรูปที่ 4.3 พบว่าผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สัณฐานวิทยาแบบกลมมีขนาดอนุภาคเฉลี่ย (ทางคณิตศาสตร์โดยการวัดขนาดจำนวน 10 รอบ) ประมาณ 489.8 นาโนเมตร และเมื่อเทียบกับผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สัณฐานวิทยาแบบเข็มมีขนาดอนุภาคเฉลี่ย (ทางคณิตศาสตร์โดยการวัดขนาดจำนวน 10 รอบ) ประมาณ 1266.1 นาโนเมตร หรือประมาณ 1.2661 ไมโครเมตร ซึ่งสังเกตได้ว่าค่าการกระจายตัวของผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สัณฐานวิทยาแบบกลมมีค่ามากกว่าผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สัณฐานวิทยาแบบเข็มประมาณ 2.58 เท่า เนื่องมาจากการโตของผลึก 1 มิติในแนวแกนซี (c-axis) ในสภาวะความเป็นกรดขณะสังเคราะห์ของผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สัณฐานวิทยาแบบเข็มจากสารตั้งต้นผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สัณฐานวิทยาแบบกลมจึงทำให้อนุภาคของผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สัณฐานวิทยาแบบเข็มมีขนาดใหญ่กว่าผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สัณฐานวิทยาแบบกลม [Kuanchertchoo และคณะ, 2013]



รูปที่ 4.3 กราฟการกระจายตัวเชิงลอการิทึมของขนาดอนุภาคของของผงไฮดรอกซีอะพาไทต์
 สันฐานวิทยาแบบกลมและแบบเข็ม

4.1.4 พื้นที่ผิวจำเพาะของผงไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการต่าง ๆ

การหาพื้นที่ผิวจำเพาะของผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สันฐานวิทยาแบบกลมและแบบเข็มจะประกอบไปด้วยผล 3 ค่า ดังตารางที่ 4.1 คือ พื้นที่ผิว (BET surface area, m^2/g), ปริมาตรของรูพรุนทั้งหมด (total pore volume, cm^3/g) และ ขนาดรูพรุนโดยเฉลี่ย (average pore size, $\text{\AA}$) ซึ่งผลที่ได้คือผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สันฐานวิทยาแบบกลมจะมีพื้นที่ผิวมากกว่าผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สันฐานวิทยาแบบเข็มเนื่องจากการสังเคราะห์ให้ได้ผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สันฐานวิทยาแบบเข็มด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลจะทำให้เกิดการโตของผลึกในทิศทางหนึ่งซึ่งผลให้ขนาดอนุภาคใหญ่และยาวขึ้นจึงทำให้พื้นที่ผิวมีขนาดลดลง และมีปริมาตรรูพรุนโดยรวมทั้งหมดลดลงเพราะ การสังเคราะห์ด้วยไฮโดรเทอร์มัลมีการใช้อุณหภูมิสูงในระหว่างทำการไฮโดรเทอร์มัล แต่รูพรุนที่ยังเหลือของผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สันฐานวิทยาแบบเข็มจะมีขนาดโดยเฉลี่ยมากกว่าขนาดรูพรุนของผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สันฐานวิทยาแบบกลม (Sadat-Shojai และคณะ, 2013 และ Kuanchertchoo และคณะ, 2013)

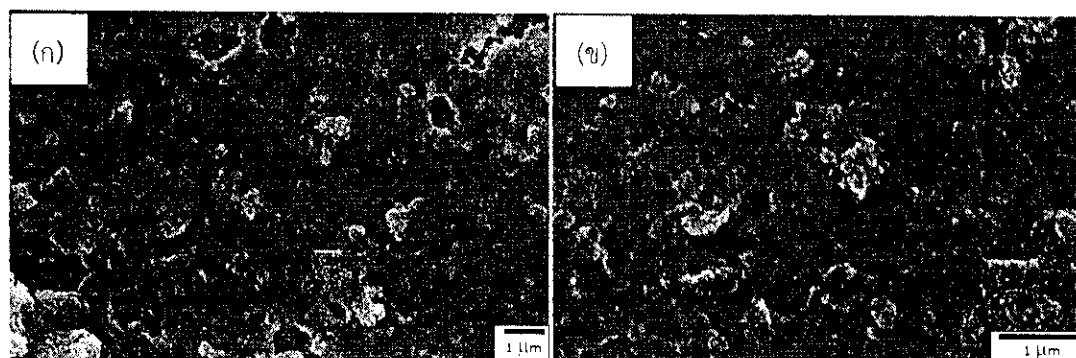
ตารางที่ 4.1 สรุปพื้นที่ผิวจำเพาะต่าง ๆ ของผงไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนและไฮโดรเทอร์มัล

Sample	BET surface area (m^2/g)	total pore volume (cm^3/g)	average pore size ($\text{\AA}$)
Hydroxyapatite	168.11	0.6354	151.20
Whisker	67.71	0.3451	203.85

4.1.5 ลักษณะทางสัณฐานวิทยาและโครงสร้างจุลภาคของผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สัณฐานวิทยาแบบกลมและแบบเข็ม

1) ผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สัณฐานวิทยาแบบกลม

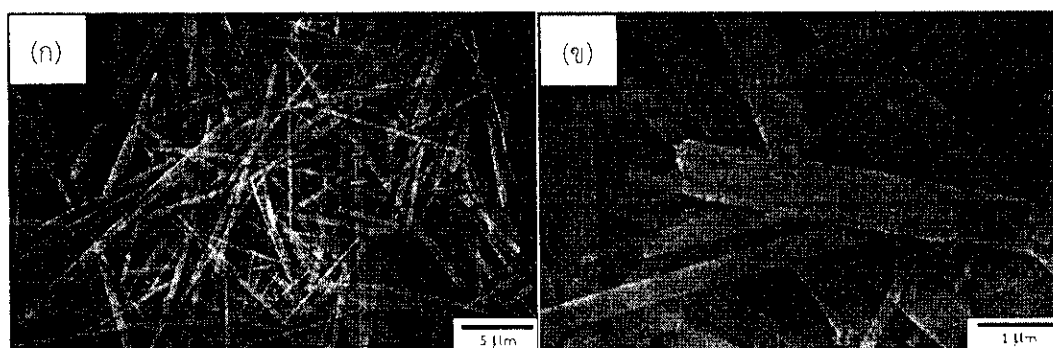
ลักษณะสัณฐานวิทยาของผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สัณฐานวิทยาแบบกลม ดังรูปที่ 4.4 แสดงให้เห็นว่าอนุภาคหลักของผงไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนคล้ายลักษณะกลมและมีขนาดอนุภาคที่เล็กกว่า 1 ไมโครเมตร ไม่มีโครงสร้างผลึกที่ชัดเจน มีการเกาะกลุ่มรวมกันของอนุภาคหลักที่มีขนาดเล็กระดับนาโนเมตรและด้วยขนาดอนุภาคระดับนาโนเมตรจึงทำให้ผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สัณฐานวิทยาแบบกลมมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูง



รูปที่ 4.4 สัณฐานวิทยาของผงไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอน
ที่กำลังขยาย (ก) 10,000 เท่า (ข) 20,000 เท่า

2) ผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สัณฐานวิทยาแบบเข็ม

ผลการวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สัณฐานวิทยาแบบเข็มพบว่าผงไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มัลที่ได้มีอนุภาคเป็นลักษณะเข็มที่มีการโตของผลึก 1 มิติในแนวแกนซี (c-axis) เนื่องจากภาวะความเป็นกรดในขณะสังเคราะห์ [Kuanchertchoo และคณะ, 2013] และในขณะเดียวกันผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สัณฐานวิทยาแบบเข็มยังสามารถตรวจพบอนุภาคลักษณะกลมของผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สัณฐานวิทยาแบบกลมที่ยังไม่มีการโตของผลึกดังรูปที่ 4.5



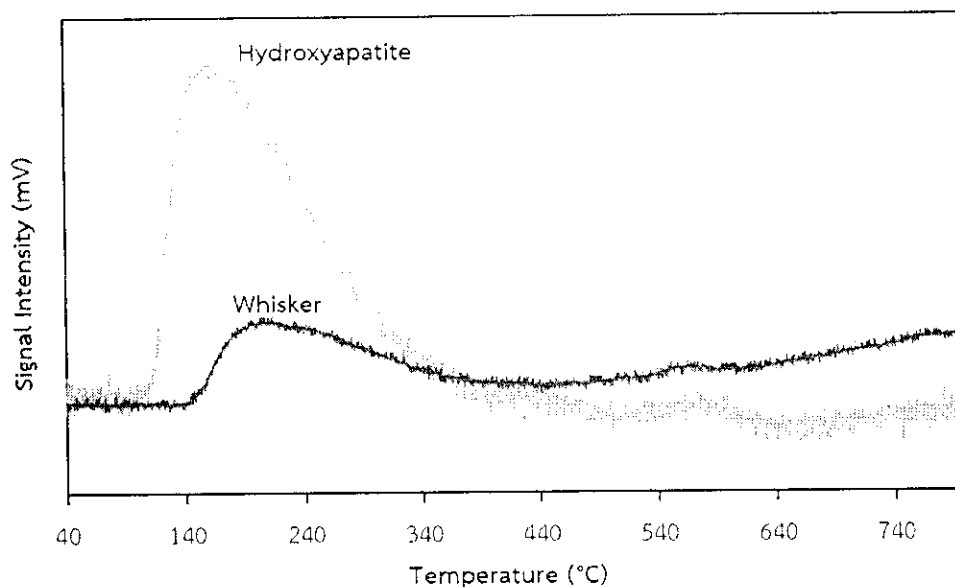
รูปที่ 4.5 สัณฐานวิทยาของผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สัณฐานวิทยาแบบเข็มที่กำลังขยาย

(ก) 3,500 เท่า (ข) 20,000 เท่า

4.1.6 ผลการดูดซับก๊าซแอมโมเนียและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สัณฐานวิทยาแบบกลมและแบบเข็ม

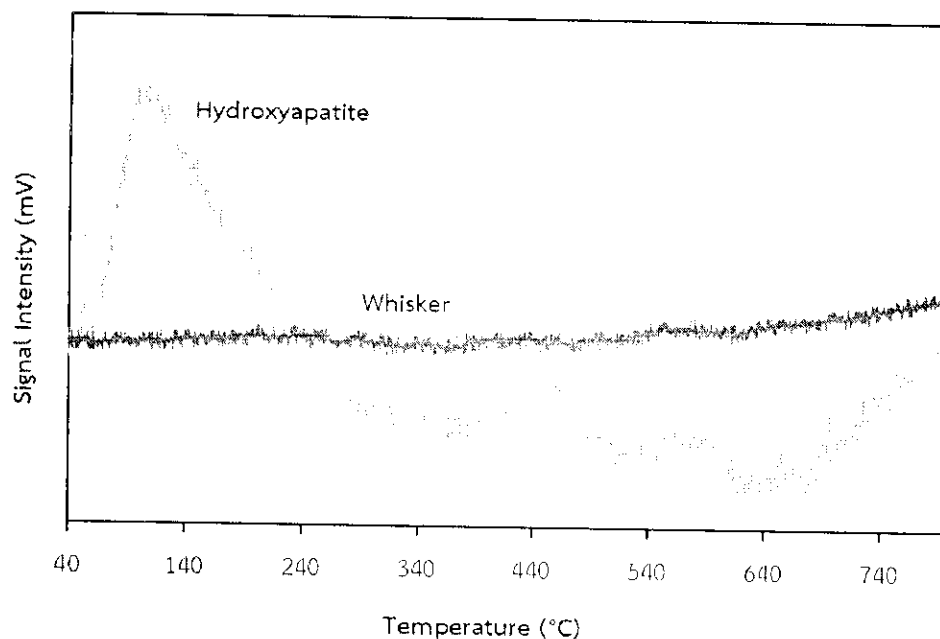
ผลของการดูดซับก๊าซแอมโมเนียและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สัณฐานวิทยาแบบกลมและแบบเข็มสามารถนำมาวิเคราะห์ความเป็นกรด (acidity) และความเป็นเบส (basicity) ของผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สัณฐานวิทยาต่าง ๆ ได้ ตามลำดับ โดยใช้พื้นที่ได้กราฟที่ได้เปรียบเทียบกับสัดส่วนของปริมาณก๊าซแอมโมเนียและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่ถูกคายออกมาจากพื้นผิวของผงไฮดรอกซีอะพาไทต์ (อัตราส่วนสัญญาณที่ปล่อยออกมา 10^{-6} มิลลิโวลต์เท่ากับปริมาณก๊าซที่ถูกคายออกมาจากพื้นผิวของผงไฮดรอกซีอะพาไทต์ 1 ไมโครโมลต่อน้ำหนัก 1 กรัมของ

ผงไฮดรอกซีอะพาไทต์, $\mu\text{mol/g}$) ซึ่งสามารถเปรียบเทียบได้กับปริมาณก๊าซแอมโมเนียและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่ถูกดูดซับ



รูปที่ 4.6 ผลการดูดซับก๊าซแอมโมเนียด้วยผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สัณฐานวิทยาแบบกลมและแบบเข็ม

จากรูปที่ 4.6 พบว่าในช่วงอุณหภูมิ 100-200 องศาเซลเซียส พื้นที่ใต้กราฟของผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สัณฐานวิทยาแบบกลมมีค่ามากกว่าพื้นที่ใต้กราฟของผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สัณฐานวิทยาแบบเข็ม ดังนั้นผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สัณฐานวิทยาแบบกลมจึงดูดก๊าซแอมโมเนียได้มากกว่าผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สัณฐานวิทยาแบบเข็มในช่วงอุณหภูมิดังกล่าว และเมื่อวัดปริมาณก๊าซแอมโมเนียที่คายออกมาจากผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สัณฐานวิทยาต่าง ๆ ตลอดทั้งปฏิกิริยา สามารถคิดค่าความเป็นกรดทั้งหมดได้จากปริมาณจำนวนโมลรวมของก๊าซแอมโมเนียที่ถูกคายออกมาทั้งปฏิกิริยาต่อน้ำหนักผงไฮดรอกซีอะพาไทต์ (total acidity, A_t) ซึ่งผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สัณฐานวิทยาแบบกลมมีค่าความเป็นกรดสูงกว่าผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สัณฐานวิทยาแบบเข็ม โดยผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สัณฐานวิทยาแบบกลมมีตำแหน่งกรดอ่อนในโครงสร้าง ดังแสดงได้จากสัญญาณของพีคการคายก๊าซแอมโมเนียจำนวนมาก ณ อุณหภูมิช่วง 140-340 องศาเซลเซียส สืบให้เห็นการดูดซับก๊าซแอมโมเนียที่ตำแหน่งกรดอ่อนในผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สัณฐานวิทยาแบบกลมเป็นการดูดซับทางกายภาพหรือ physisorption



รูปที่ 4.7 ผลการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยผงไฮดรอกซีอะพาไทด์สัณฐานวิทยาแบบกลมและแบบเข็ม

สำหรับปริมาณก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่ถูกดูดซับสามารถพิจารณาได้จากปริมาณก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่คายออกมาจากผงไฮดรอกซีอะพาไทด์สัณฐานวิทยาต่าง ๆ ดังรูปที่ 4.7 พบว่าที่อุณหภูมิช่วงเริ่มต้น 40-250 องศาเซลเซียส ผงไฮดรอกซีอะพาไทด์สัณฐานวิทยาแบบกลมสามารถดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ได้มากกว่าผงไฮดรอกซีอะพาไทด์สัณฐานวิทยาแบบเข็มดังแสดงจากพื้นที่ใต้กราฟที่มากกว่า โดยจะสังเกตเห็นได้ถึงตำแหน่งเบส 3 ตำแหน่งที่ต่างกันในผงไฮดรอกซีอะพาไทด์สัณฐานวิทยาแบบกลม ณ อุณหภูมิ 140, 440 และ 600 องศาเซลเซียส ซึ่งแสดงให้เห็นว่าสัญญาณการคายก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส หมายถึงมีตำแหน่งเบสอ่อน สัญญาณการคายก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 440 องศาเซลเซียส หมายถึงมีตำแหน่งเบสแรงระดับกลาง สัญญาณการคายก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส หมายถึงมีตำแหน่งเบสแก่ และแสดงถึงการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์บนโครงสร้างไฮดรอกซีอะพาไทด์สัณฐานวิทยาแบบกลมด้วยการดูดซับทางเคมีแบบ chemisorption แต่โดยรวมสรุปได้ว่าไฮดรอกซีอะพาไทด์สัณฐานวิทยาแบบกลมมีตำแหน่งเบสอ่อนที่มากกว่าเบสแก่ เพราะสัญญาณการคายก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เกิดเป็นจำนวนมากที่อุณหภูมิต่ำ ประมาณ 140 องศาเซลเซียส

ตารางที่ 4.2 ค่าการดูดซับก๊าซแอมโมเนียด้วยผงไฮดรอกซีอะพาไทด์สัณฐานวิทยาแบบกลมและแบบเข็มที่อุณหภูมิต่าง ๆ

Sample	temperature (°C)	signal (mV)	%desorption	gas desorption ($\mu\text{mol/g}$)	total acidity (A_s)
Hydroxyapatite แบบกลม	156	125,847.68	100	0.126	0.126
Hydroxyapatite แบบเข็ม	212	37,828.28	22.28	0.0378	0.51
	805	131,987.75	77.72	0.132	

ตารางที่ 4.3 ค่าการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยผงไฮดรอกซีอะพาไทด์สัณฐานวิทยาแบบกลมและแบบเข็มที่อุณหภูมิต่าง ๆ

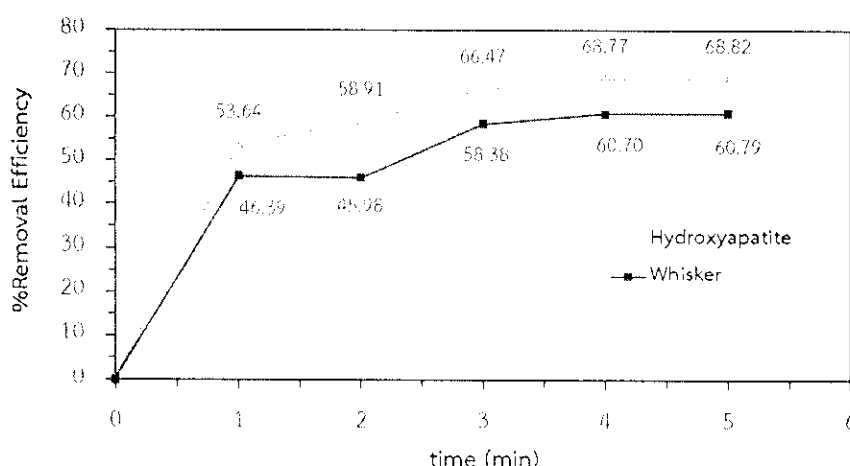
Sample	temperature (°C)	signal (mV)	%desorption	gas desorption ($\mu\text{mol/g}$)	total basicity (B_s)
Hydroxyapatite แบบกลม	98	31,735.36	57.48	0.0317	0.05521
	450	2,741.18	4.97	0.00274	
	584	4,070.5	7.37	0.00407	
	806	16,661.09	30.18	0.0167	
Hydroxyapatite แบบเข็ม	805	24,354.69	100	0.0244	0.0244

จากตารางที่ 4.2 และ 4.3 เมื่อนำค่าความเป็นเบสทั้งหมดมาเทียบอัตราส่วนกับค่าความเป็นกรดทั้งหมด (B_s/A_s) พบว่าผงไฮดรอกซีอะพาไทด์สัณฐานวิทยาแบบกลมมีค่าเท่ากับ 0.438 และผงไฮดรอกซีอะพาไทด์สัณฐานวิทยาแบบเข็มมีค่าเท่ากับ 0.048 จึงสรุปได้ว่าผงไฮดรอกซีอะพาไทด์สัณฐานวิทยาต่าง ๆ มีลักษณะความเป็นกรด และผงไฮดรอกซีอะพาไทด์สัณฐานวิทยาแบบกลมมีค่า

ความเป็นกรดสูงกว่าผงไฮดรอกซีอะพาไทด์สัณฐานวิทยาแบบเข็ม [Zăvoianu และคณะ, 2003, Popova และคณะ, 1998]

4.2 ผลการศึกษาเวลาอิมมersionของการดูดซับคอปเปอร์ไอออนของผงไฮดรอกซีอะพาไทด์ที่สัณฐานวิทยาต่างกัน

เมื่อนำผงไฮดรอกซีอะพาไทด์สัณฐานวิทยาแบบกลมและแบบเข็มปริมาณ 0.5 กรัม ทำการดูดซับคอปเปอร์ไอออนในสารละลายคอปเปอร์ระดับความเข้มข้น 1.0 มิลลิโมลต่อลิตร ปริมาตร 90 มิลลิลิตรเป็นเวลา 5 ชั่วโมงพบว่าเมื่อเวลาผ่านไป 1 ชั่วโมง ผงไฮดรอกซีอะพาไทด์สัณฐานวิทยาแบบกลมและแบบเข็มมีเปอร์เซ็นต์การดูดซับเป็นจำนวน 53.64 และ 46.39 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ ดังรูปที่ 4.7 และเมื่อเวลาผ่านไป 2 ชั่วโมง เปอร์เซ็นต์การดูดซับของผงไฮดรอกซีอะพาไทด์สัณฐานวิทยาแบบกลมมีค่าเพิ่มขึ้นเป็น 58.91 เปอร์เซ็นต์ แต่เปอร์เซ็นต์การดูดซับของผงไฮดรอกซีอะพาไทด์สัณฐานวิทยาแบบเข็มที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มัลกลับมีค่าเปอร์เซ็นต์การดูดซับที่คงที่ถึงลดลง และกลับมาดูดได้มากขึ้นเมื่อเวลาผ่านไป 3 ชั่วโมงด้วยค่าการดูดซับ 58.38 เปอร์เซ็นต์ เมื่อเวลาผ่านไป 4 ชั่วโมงผงไฮดรอกซีอะพาไทด์สัณฐานวิทยาแบบกลมมีเปอร์เซ็นต์การดูดซับที่เพิ่มขึ้นและคงที่ที่เวลา 5 ชั่วโมง เช่นเดียวกับเปอร์เซ็นต์การดูดซับของผงไฮดรอกซีอะพาไทด์สัณฐานวิทยาแบบเข็มที่มีเปอร์เซ็นต์การดูดซับที่เพิ่มขึ้นเมื่อเวลาผ่านไป 4 ชั่วโมงและคงที่ที่เวลา 5 ชั่วโมง



รูปที่ 4.8 เปอร์เซ็นต์การดูดซับคอปเปอร์ไอออนในสารละลายความเข้มข้น 1.0 มิลลิโมลต่อลิตรบนผงไฮดรอกซีอะพาไทด์สัณฐานวิทยาแบบกลมและแบบเข็ม 0.5 กรัมเทียบกับเวลา

ดังนั้นจึงสามารถสรุปเวลาที่ผงไฮดรอกซีอะพาไทด์สัณฐานวิทยาแบบกลมและแบบเข็มใช้ในการดูดซับคอปเปอร์ไอออนในสารละลายได้ 2 ช่วง คือ ช่วงที่ 1 คอปเปอร์ไอออนจะถูกดูดซับอย่างรวดเร็วด้วยผงไฮดรอกซีอะพาไทด์สัณฐานวิทยาต่างกันภายในเวลา 1 ชั่วโมงแรก และช่วงที่ 2 การดูดซับคอปเปอร์ไอออนด้วยผงไฮดรอกซีอะพาไทด์สัณฐานวิทยาต่างกันจะเพิ่มขึ้นอย่างช้า ๆ และเมื่อถึงเวลา 4 ชั่วโมง ผงไฮดรอกซีอะพาไทด์สัณฐานวิทยาต่าง ๆ จะดูดซับคอปเปอร์ไอออนได้ถึงจุดอิ่มตัว เพราะฉะนั้นเวลา 4 ชั่วโมงจึงเป็นเวลาอิ่มตัวในการดูดซับคอปเปอร์ไอออนด้วยผงไฮดรอกซีอะพาไทด์สัณฐานวิทยาแบบกลมและแบบเข็ม

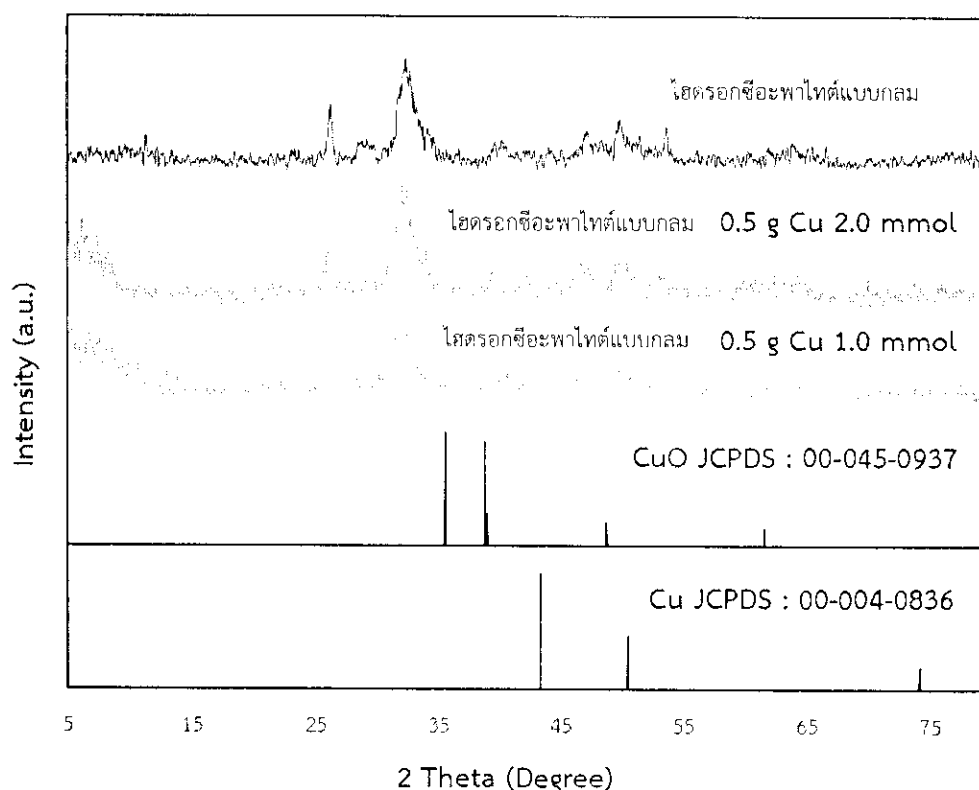
4.3 ผลการวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะต่าง ๆ ของผงไฮดรอกซีอะพาไทด์สัณฐานวิทยาแบบกลมที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนและสัณฐานวิทยาแบบเข็มหลังจากผ่านกระบวนการดูดซับคอปเปอร์ไอออนในสารละลาย

การศึกษาลักษณะเฉพาะต่าง ๆ ของผงไฮดรอกซีอะพาไทด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนและไฮโดรเทอร์มัลที่ผ่านกระบวนการดูดซับคอปเปอร์ไอออนในสารละลายจะเลือกใช้เงื่อนไขคือ ผงไฮดรอกซีอะพาไทด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการต่าง ๆ ปริมาณ 0.5 กรัมดูดซับคอปเปอร์ไอออนในสารละลายที่ระดับความเข้มข้น 1.0 และ 2.0 มิลลิโมลต่อลิตร

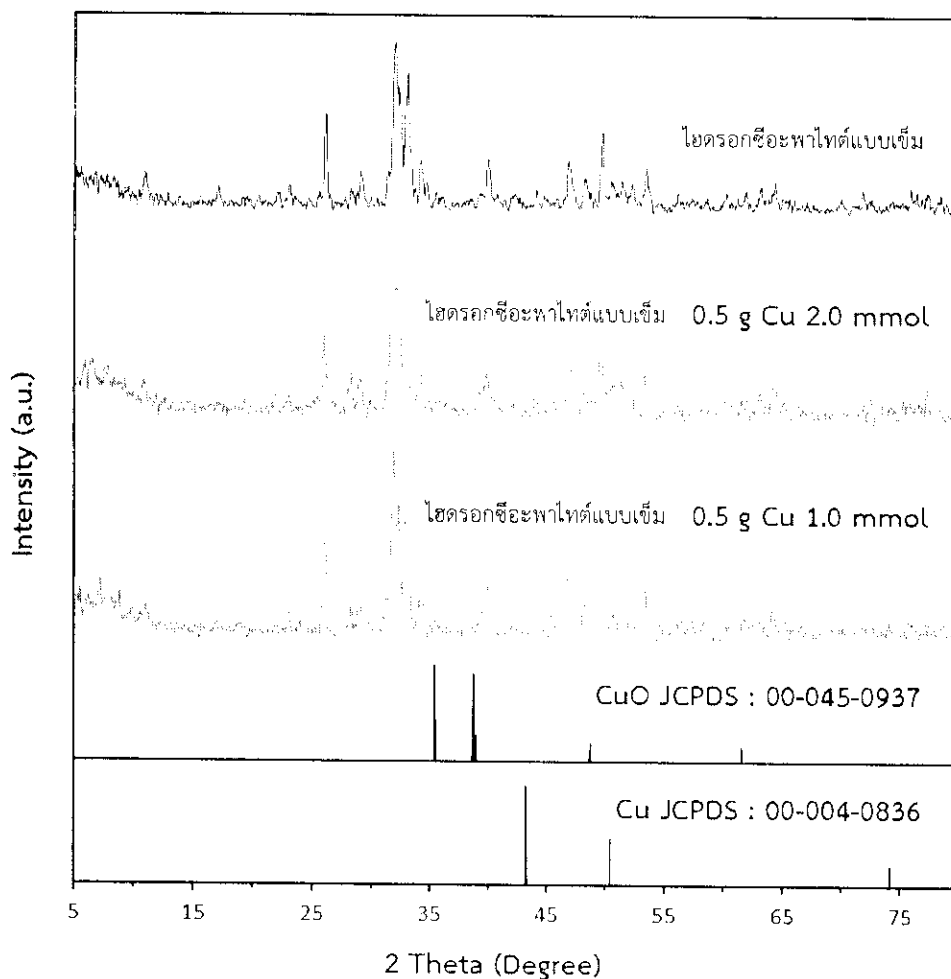
4.3.1 เฟสองค์ประกอบของผงไฮดรอกซีอะพาไทด์สัณฐานวิทยาแบบกลมและเข็มเมื่อผ่านกระบวนการดูดซับคอปเปอร์ไอออน

จากผลการวิเคราะห์เฟสองค์ประกอบของผงไฮดรอกซีอะพาไทด์สัณฐานวิทยาแบบกลมที่ผ่านกระบวนการดูดซับคอปเปอร์ไอออน พบว่าผงไฮดรอกซีอะพาไทด์สัณฐานวิทยาแบบกลมที่ผ่านการดูดซับคอปเปอร์ไอออนแล้วมีเฟสองค์ประกอบไม่แตกต่างกับผงไฮดรอกซีอะพาไทด์สัณฐานวิทยาแบบกลมที่ยังไม่ผ่านการดูดซับคอปเปอร์ไอออน ซึ่งการวิเคราะห์เฟสองค์ประกอบของผงไฮดรอกซีอะพาไทด์สัณฐานวิทยาแบบกลมที่ผ่านกระบวนการดูดซับคอปเปอร์ไอออนในสารละลายที่ระดับความเข้มข้น 1.0 และ 2.0 มิลลิโมลต่อลิตร รูปที่ 4.9 ดังก็ไม่พบความเข้มของพีคของคอปเปอร์ออกไซด์ (copper oxide, CuO, JCPDS No.00-045-0937) และคอปเปอร์ (copper, Cu, JCPDS No.00-004-0836) เกิดในระบบผลึกของผงไฮดรอกซีอะพาไทด์ ดังนั้นการดูดซับคอปเปอร์ไอออนในกระบวนการนี้จึงไม่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงระดับความเป็นผลึกของผงไฮดรอกซีอะพาไทด์สัณฐานวิทยาแบบกลมและเช่นเดียวกันกับผลการวิเคราะห์เฟสองค์ประกอบของผงไฮดรอกซีอะพาไทด์

สัณฐานวิทยาแบบเข็มที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มัลที่ผ่านกระบวนการดูดซับคอปเปอร์ไอออนดังรูปที่ 4.9 พบว่าการดูดซับคอปเปอร์ไอออนระดับความเข้มข้นต่าง ๆ ไม่ทำให้เกิดผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์และคอปเปอร์ ดังนั้นการดูดซับคอปเปอร์ไอออนจึงไม่ทำให้ระดับความเป็นผลึกของผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สัณฐานวิทยาแบบเข็มที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มัลเปลี่ยนแปลงเช่นกัน



รูปที่ 4.9 เฟสองค์ประกอบของผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สัณฐานวิทยาแบบกลมที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนที่ผ่านและไม่ผ่านกระบวนการดูดซับคอปเปอร์ไอออน

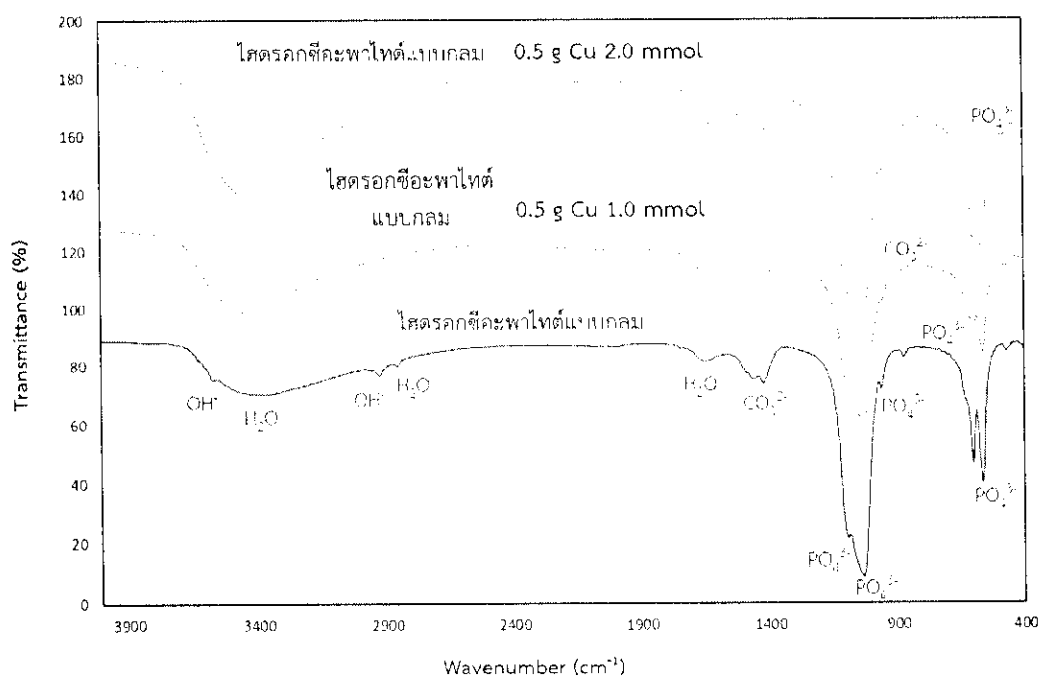


รูปที่ 4.10 เฟสองค์ประกอบของผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สังเคราะห์ด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มัลที่ผ่านและไม่ผ่านกระบวนการดูดซับคอปเปอร์ไอออน

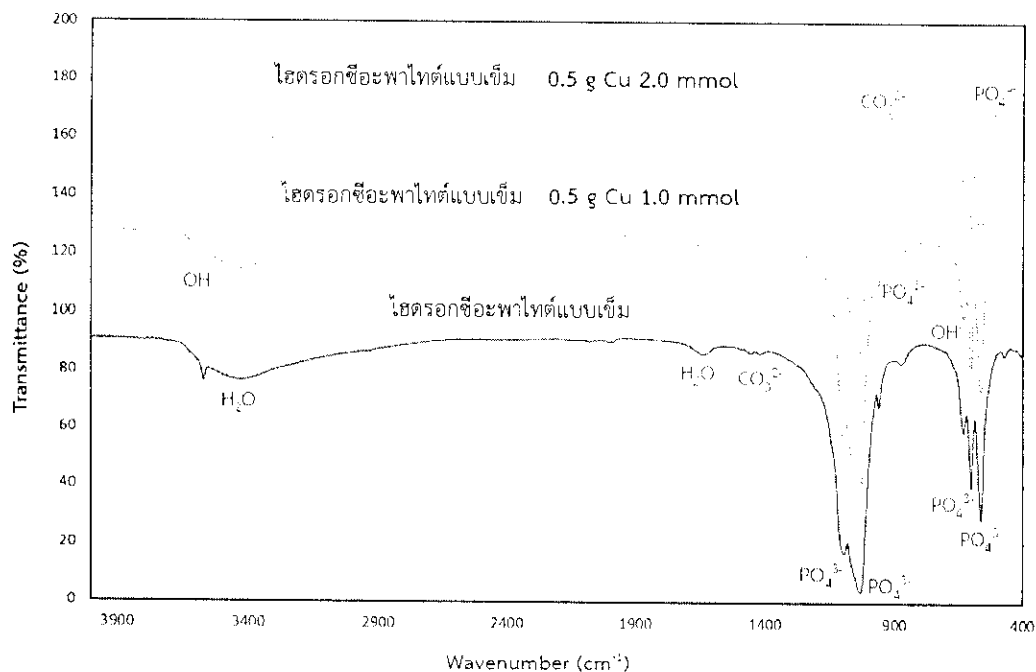
4.3.2 หมู่ฟังก์ชันต่าง ๆ ของผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สังเคราะห์ด้วยวิธีการต่าง ๆ ที่ผ่านกระบวนการดูดซับคอปเปอร์ไอออน

ผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สังเคราะห์ด้วยวิธีการดูดซับคอปเปอร์ไอออนในสารละลายที่ระดับความเข้มข้น 1.0 และ 2.0 มิลลิโมลต่อลิตร ดังรูปที่ 4.11 แสดงให้เห็นว่าผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนที่ผ่านการดูดซับคอปเปอร์ไอออนในสารละลายที่ระดับความเข้มข้น 1.0 และ 2.0 มิลลิโมลต่อลิตร มีการเปลี่ยนแปลงหมู่ฟังก์ชันภายในโครงสร้างของไฮดรอกซีอะพาไทต์เพียงแค่วิธีการสังเคราะห์

และ 1,627 ต่อเซนติเมตรที่แสดงถึงการสั่นของโมเลกุลของน้ำที่เพิ่มขึ้นเท่านั้น เมื่อเทียบกับผงไฮดรอกซีอะพาไทต์มาตรฐานวิทยาแบบกลมที่ไม่ผ่านกระบวนการดูดซับ แต่ไม่มีหมู่ฟังก์ชันของคอปเปอร์ออกไซด์หรือการสร้างพันธะของคอปเปอร์ไอออนกับไอออนอื่น ๆ ในโครงสร้างของไฮดรอกซีอะพาไทต์เพิ่มขึ้นมาเลย ดังนั้นการดูดซับคอปเปอร์ไอออนระดับความเข้มข้นต่าง ๆ ด้วยผงไฮดรอกซีอะพาไทต์มาตรฐานวิทยาแบบกลมที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนจึงเกิดขึ้นเฉพาะที่ผิวของตัวดูดซับเท่านั้น



รูปที่ 4.11 หมู่ฟังก์ชันต่าง ๆ ของผงไฮดรอกซีอะพาไทต์มาตรฐานวิทยาแบบกลมที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนที่ผ่านและไม่ผ่านกระบวนการดูดซับคอปเปอร์ไอออน

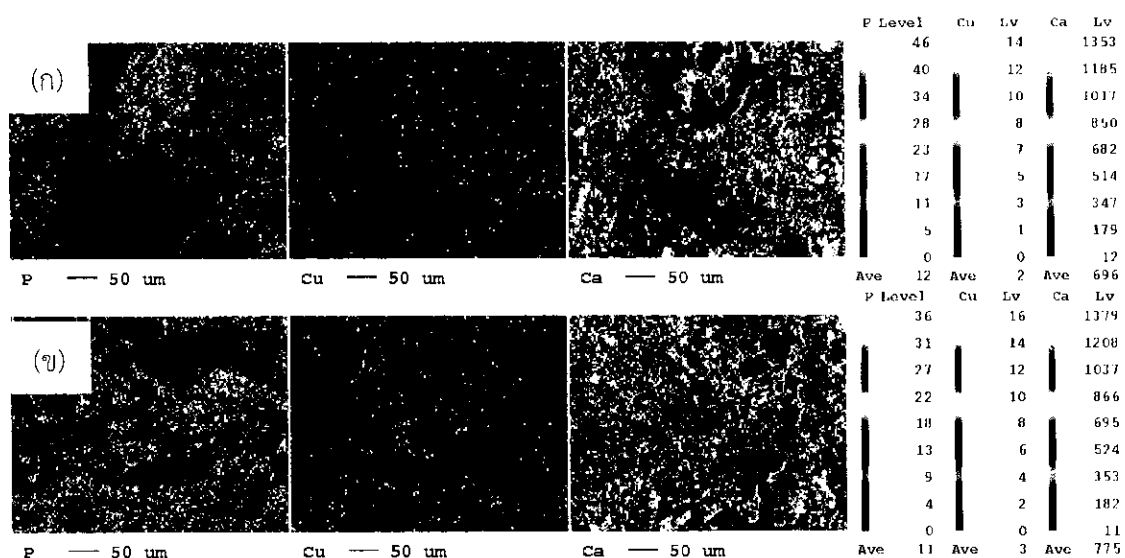


รูปที่ 4.12 หมู่ฟังก์ชันต่าง ๆ ของผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สัณฐานวิทยาแบบเข็มที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มัลที่ผ่านและไม่ผ่านกระบวนการดูดซับคอปเปอร์ไอออน

เช่นเดียวกันกับผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สัณฐานวิทยาแบบเข็มที่ผ่านการดูดซับคอปเปอร์ไอออนในสารละลายที่ระดับความเข้มข้น 1.0 และ 2.0 มิลลิโมลต่อลิตร ดังรูปที่ 4.12 ซึ่งไม่มีการเปลี่ยนแปลงหมู่ฟังก์ชันใด ๆ ภายในโครงสร้างของไฮดรอกซีอะพาไทต์รวมทั้งไม่มีการเปลี่ยนแปลงหมู่ฟังก์ชันบริเวณช่วงเลขคลื่น 3,424 และ 1,627 ต่อเซนติเมตรที่แสดงถึงการสั่นของโมเลกุลของน้ำ เพราะการสังเคราะห์ผงไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่มีสัณฐานวิทยาแบบเข็มใช้อุณหภูมิสูงในการสังเคราะห์จึงทำให้ปริมาณรูพรุนส่วนใหญ่ของผงไฮดรอกซีอะพาไทต์แบบเข็มเป็นรูพรุนปิด จึงทำให้ไม่มีการแพร่ของโมเลกุลของน้ำเข้าไปในโครงสร้างได้เหมือนกับผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สัณฐานวิทยาแบบกลมที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอน ดังนั้นการดูดซับคอปเปอร์ไอออนระดับความเข้มข้นต่าง ๆ ด้วยผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สัณฐานวิทยาแบบเข็มจึงเกิดขึ้นที่ผิวของตัวดูดซับเท่านั้น

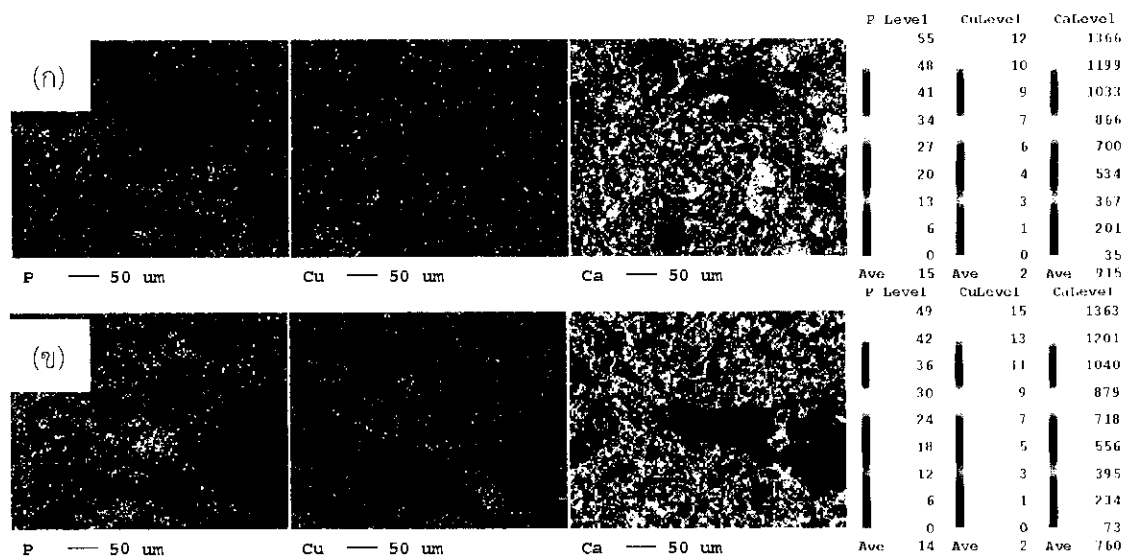
4.3.3 การปนเปื้อนของคอปเปอร์ไอออนบนพื้นผิวของผงไฮดรอกซีอะพาไทด์สังเคราะห์แบบกลมและเข็มที่สังเคราะห์ด้วยวิธีต่างกัน

ผลการวิเคราะห์การปนเปื้อนของคอปเปอร์ไอออนบนพื้นผิวของผงไฮดรอกซีอะพาไทด์สังเคราะห์แบบกลมที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนที่ผ่านการดูดซับคอปเปอร์ไอออนในสารละลายที่ระดับความเข้มข้น 1.0 และ 2.0 มิลลิโมลต่อลิตร ดังรูปที่ 4.13 พบว่ามีการตรวจพบธาตุคอปเปอร์บนพื้นผิวของผงไฮดรอกซีอะพาไทด์ปริมาณหนึ่ง จึงสามารถยืนยันได้ว่าการดูดซับคอปเปอร์ไอออนบนผงไฮดรอกซีอะพาไทด์ที่แบบกลมเกิดขึ้นที่บริเวณผิวเท่านั้น ไม่มีการดูดซึมเข้าไปในโครงสร้างไม่ว่าความเข้มข้นของสารละลายคอปเปอร์จะสูงขึ้น



รูปที่ 4.13 แผนภาพการปนเปื้อนของคอปเปอร์ไอออนบนพื้นผิวของผงไฮดรอกซีอะพาไทด์สังเคราะห์แบบกลมที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอน (ก) 1.0 มิลลิโมลต่อลิตร (ข) 2.0 มิลลิโมลต่อลิตร

ผลการวิเคราะห์การปนเปื้อนของคอปเปอร์ไอออนบนพื้นผิวของผงไฮดรอกซีอะพาไทด์สังเคราะห์แบบเข็มที่ผ่านการดูดซับคอปเปอร์ไอออนในสารละลายที่ระดับความเข้มข้น 1.0 และ 2.0 มิลลิโมลต่อลิตร ดังรูปที่ 4.14 ก็พบเช่นเดียวกันว่ามีการตรวจพบธาตุคอปเปอร์บนพื้นผิวของผงไฮดรอกซีอะพาไทด์ปริมาณหนึ่ง จึงสามารถยืนยันได้เช่นกันว่าการดูดซับคอปเปอร์ไอออนบนผงไฮดรอกซีอะพาไทด์สังเคราะห์แบบเข็มเกิดขึ้นที่บริเวณผิวเท่านั้น ไม่มีการดูดซึมเข้าไปในโครงสร้างไม่ว่าความเข้มข้นของสารละลายคอปเปอร์จะสูงขึ้น



รูปที่ 4.14 แผนภาพการปนเปื้อนของคอปเปอร์ไอออนบนพื้นผิวของผงไฮดรอกซีอะพาไทด์ สันฐานวิทยาแบบเข้มที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล (ก) 1.0 มิลลิโมลต่อลิตร (ข) 2.0 มิลลิโมลต่อลิตร

บทที่ 5

สรุปผลการดำเนินงานวิจัย และข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการดำเนินงานวิจัย

จากผลของการสังเคราะห์ผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สัณฐานวิทยาแบบกลมและแบบเข็มและวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะต่าง ๆ จากนั้นนำไปใช้ในการศึกษาการดูดซับคออปเปอร์ไอออน ได้ข้อสรุปดังต่อไปนี้

5.1.1 ผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สัณฐานวิทยาแบบกลมมีสัณฐานวิทยาลักษณะกลมที่มีขนาดอนุภาคเล็กกว่า 1 ไมโครเมตร และผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สัณฐานวิทยาแบบเข็มมีสัณฐานวิทยาลักษณะแท่งเนื่องจากการใช้ผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สัณฐานวิทยาแบบกลม 1.6 กรัมเป็นสารตั้งต้นและกวนในกรดอะซิติก 48 มิลลิลิตรจึงทำให้เกิดกระบวนการสร้างผลึกเป็นจำนวนมาก และการทำไฮโดรเทอร์มัลจึงช่วยให้ผลึกดังกล่าวเกิดการโต 1 มิติในทิศแกนซี

5.1.2 ทั้งผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สัณฐานวิทยาแบบกลมและแบบเข็มมีเฟสองค์ประกอบของไฮดรอกซีอะพาไทต์ และเมื่อเทียบกับสารตั้งต้นผงเอ็กกระดูกวัวแล้วผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สัณฐานวิทยาแบบกลมและแบบเข็มมีระดับความเป็นผลึกที่ต่ำกว่าผงเอ็กกระดูกวัวมาก แต่เมื่อเทียบกันระหว่างผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สัณฐานวิทยาแบบกลมและแบบเข็มพบว่าผงไฮดรอกซีอะพาไทต์ สัณฐานวิทยาแบบกลมมีระดับความเป็นผลึกต่ำกว่า ผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สัณฐานวิทยาแบบเข็มเนื่องจากอุณหภูมิในการทำไฮโดรเทอร์มัลสูงถึง 130 องศาเซลเซียสจึงทำให้ระดับความเป็นผลึกของผงไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่ได้สูงขึ้น

5.1.3 ทั้งผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สัณฐานวิทยาแบบกลมและแบบเข็มมีหมู่ฟังก์ชันพื้นฐานของไฮดรอกซีอะพาไทต์เหมือนกันแต่ผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สัณฐานวิทยาแบบเข็มจะมีพีคของหมู่ฟังก์ชันคาร์บอเนตไอออนน้อยกว่าผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สัณฐานวิทยาแบบกลมเนื่องจากการสังเคราะห์ผงไฮดรอกซีอะพาไทต์ด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มัลต้องทำภายใต้สภาวะที่เป็นกรดจึงทำให้คาร์บอเนตไอออนรวมกับไฮดรอกซิลไอออนในกรดเป็นกรดคาร์บอนิก ดังนั้นพีคของหมู่ฟังก์ชันคาร์บอเนตไอออนในผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สัณฐานวิทยาแบบเข็มจึงน้อยลง

- 5.1.4 จากลักษณะทางสัณฐานวิทยาของผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สัณฐานวิทยาแบบกลมมีพื้นที่ผิวที่มากกว่าผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สัณฐานวิทยาแบบเข็ม รวมทั้งมีขนาดอนุภาคที่เล็กกว่า ปริมาตรของรูพรุนทั้งหมดของผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สัณฐานวิทยาแบบกลมมีมากกว่าผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สัณฐานวิทยาแบบเข็ม เนื่องจากในระหว่างการสังเคราะห์ผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สัณฐานวิทยาแบบกลมมีการควบคุมอุณหภูมิไม่ให้สูงกว่า 80 องศาเซลเซียส ดังนั้นจึงมีรูพรุนที่เปิดเหลืออยู่ในโครงสร้างของผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สัณฐานวิทยาแบบกลม
- 5.1.5 จากผลการศึกษาการดูดซับก๊าซแอมโมเนียและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สัณฐานวิทยาแบบกลมและแบบเข็มพบว่าผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สัณฐานวิทยาแบบกลมสามารถดูดซับก๊าซแอมโมเนียและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ได้ดีที่อุณหภูมิต่ำ และแสดงผลการดูดซับก๊าซทั้งสองชนิดดีกว่าไฮดรอกซีอะพาไทต์สัณฐานวิทยาแบบเข็ม
- 5.1.6 จากการศึกษาการดูดซับคอปเปอร์ไอออนบนผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สัณฐานวิทยาต่าง ๆ พบว่าเวลาอิ่มตัวของผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สัณฐานวิทยาแบบกลมและแบบเข็มน้ำหนัก 0.5 กรัมที่ใช้ในการดูดซับคอปเปอร์ไอออน 1 มิลลิโมลต่อลิตร คือ 4 ชั่วโมงเท่ากัน
- 5.2 ข้อเสนอแนะและงานวิจัยในอนาคต**
- 5.2.1 ศึกษาการดูดซับธาตุโลหะหนักอื่น ๆ เช่น ปรอท, ตะกั่ว, แคดเมียม เป็นต้น บนผงไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนและไฮโดรเทอร์มัลเพื่อทดสอบหาความสามารถในการเป็นตัวดูดซับของผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สัณฐานวิทยาแบบกลมและแบบเข็ม
- 5.2.2 ศึกษาการนำผงไฮดรอกซีอะพาไทต์สัณฐานวิทยาแบบกลมและแบบเข็มไปเคลือบบนตัวรองรับและนำไปทดสอบหาความสามารถในการเป็นตัวดูดซับคอปเปอร์ไอออนที่สามารถนำกลับมาใช้ซ้ำได้

เอกสารอ้างอิง

- Abidi, S. S. A., & Murtaza, Q. (2014) Synthesis and Characterization of Nano-hydroxyapatite Powder Using Wet Chemical Precipitation Reaction. *J. MATER. SCI. TECHNOL.* 30(4): 307-310.
- Bailliez, S., & Nzihou, A. (2004) The kinetics of surface area reduction during isothermal sintering of hydroxyapatite adsorbent. *CHEM. ENG. J.* 98(1-2): 141-152.
- Barakat, N. A. M., Khil, M. S., Omran, A. M., Sheikh, F. A., & Kim, H. Y. (2009) Extraction of pure natural hydroxyapatite from the bovine bones bio waste by three different methods. *J. MATER. PROCESS. TECH.* 209(7): 3408-3415.
- Bazargan-Lari, R., Bahrololoom, M. E., Nemati, A., & Salehi, Z. (2011) Adsorption of Cu (II) ions from industrial wastewater on natural hydroxyapatite extracted from bone ash. *J. FOOD AGRIC. ENVIRON.* 9(2): 652-657.
- Bharath, G., Jagadeesh Kumar, A., Karthick, K., Mangalaraj, D., Viswanathan, C., & Ponpandian, N. (2014) Shape evolution and size controlled synthesis of mesoporous hydroxyapatite nanostructures and their morphology dependent Pb(II) removal from waste water. *RSC. ADV.* 4(70): 37446-37457.
- Chandrasekar, A., Sagadevan S., & Dakshnamoorthy A. (2013) Synthesis and Characterisation of Nano-Hydroxyapatite (n-HAP) using the wet chemical technique. *INT. J. PHYS. SCI.* 8(32): 1639-1645.
- Grimshaw, R. W. (1971) The chemistry and physics of clays and allied ceramic materials. London: Ernest Benn Limited.
- Ioku, K., Yamauchi, S., Fujimori, H., Goto, S., & Yoshimura M. (2002) Hydrothermal preparation of fibrous apatite and apatite sheet. *Solid State Ionics.* 151(1-4): 147-150.
- Lorprayoon, C. (1989) Synthesis of Calcium Hydroxyapatite and Tricalcium Phosphate from Bone Ash. *Ionic Polymers, Ordered Polymers for High Performance Materials, Biomaterials.* 1: 329-336.
- Lee, W.-H., Zavgorodniy, A. V., Loo, C.-Y., & Rohanizadeh, R. (2012) Synthesis and characterization of hydroxyapatite with different crystallinity: Effects on protein adsorption and release. *J. BIOMED. MATER. RES. A.* 100A(6): 1539-1549.
- Kuanchertchoo, N., Chuthong, P., Wejprasit, N., & Supaphol, P. (2013). Synthesis of Hydroxyapatite Whiskers from Cattle Bone Ash. The 4th Research Symposium on Petrochemical and Materials Technology and The 19th PPC Symposium on Petroleum, Petrochemicals, and Polymers. Ballroom and Meeting Room 1-4, Queen Sirikit National Convention Center Bangkok, Thailand.

- Jamjang, K. Quality Analysis of Piped Water in Kamphanphet Rajabhat University. *The Golden Teak : Humanity and Social Science Journal*. 12(1) (2006): 85-92.
- Khalid, M., Mujahid, M., Amin, S., Rawat, R. S., Nusair, A., & Deen, G. R. (2013) Effect of surfactant and heat treatment on morphology, surface area and crystallinity in hydroxyapatite nanocrystals. *CERAM. INT.* 39(1): 39-50.
- Kongsri, S., Janpradit, K., Buapa, K., Techawongstien, S., & Chanthai S. (2013) Nanocrystalline hydroxyapatite from fish scale waste: Preparation, characterization and application for selenium adsorption in aqueous solution. *CHEM. ENG. J.* 215–216: 522-532.
- Mobasherpour, I., Salahi, E., & Pazouki, M. (2011) Removal of divalent cadmium cations by means of synthetic nano crystallite hydroxyapatite. *Desalination*. 266(1–3): 142-148.
- Mobasherpour I., Salahi E., & Pazouki M. (2012) Comparative of the removal of Pb^{2+} , Cd^{2+} and Ni^{2+} by nano crystallite hydroxyapatite from aqueous solutions: Adsorption isotherm study. *ARAB. J. CHEM.* 5(4): 439-446.
- Mohammad, H. U., Matsumoto, T., Okazaki, M., Nakahira, A., & Sohmura, T. (2010) Biomimetic Fabrication of Apatite Related Biomaterials. InTech: <http://www.intechopen.com/books/biomimetics-learning-from-nature/biomimetic-fabrication-of-apatite-related-biomaterials> [2015, February 8]
- Popova, N. M., Sokolova, L. A., Marchenko, E. A., & Bobrova, L. N. (1998) TPD study of NH_3 adsorption/desorption on the surface of V/Ti, V/Al based catalysts for selective catalytic reduction of NO_x by ammonia 2. TPD test of commercial V/W/Ti, V/Al, Pd/V/Al catalysts. *REACT. KINET. CATAL. L.* 65(2): 371-379.
- Rajiv Gandhi, M., Kousalya, G. N., & Meenakshi, S. (2011) Removal of copper(II) using chitin/chitosan nano-hydroxyapatite composite. *INT. J. BIOL. MACROMOL.* 48(1): 119-124.
- Ramli, R. A., Adnan, R., Baker, M. A., & Masudji, S. A. M. (2011) Synthesis and Characterisation of Pure Nanoporous Hydroxyapatite *J. PHYS. SCI.* 22(1): 25-37.
- Rivera-Muñoz, E. M. (2011) Hydroxyapatite-Based Materials: Synthesis and Characterization. InTech: <http://www.intechopen.com/books/biomedical-engineering-frontiers-and-challenges/hydroxyapatite-based-materials-synthesis-and-characterization> [2015, February 8]
- Ruksudjarit, A., Pengpat, K., Rujijanagul, G., & Tunkasiri, T. (2008) Synthesis and characterization of nanocrystalline hydroxyapatite from natural bovine bone. *CURR. APPL. PHYS.* 8(3–4): 270-272.
- Sadat-Shojai, M., Atai, M., Nodehi, A., & Khanlar, L. N. (2010) Hydroxyapatite nanorods

- as novel fillers for improving the properties of dental adhesives: Synthesis and application. *DENT. MATER.* 26(5): 471-482.
- Sadat-Shojai, M., Atai, M., & Nodehi, A. (2011) Design of experiments (DOE) for the optimization of hydrothermal synthesis of hydroxyapatite nanoparticles. *J. BRAZIL. CHEM. SOC.* 22(3): 571-582.
- Sadat-Shojai, M., Khorasani, M.-T., & Jamshidi, A. (2012) Hydrothermal processing of hydroxyapatite nanoparticles—A Taguchi experimental design approach. *J. CRYST. GROWTH.* 361: 73-84.
- Sadat-Shojai, M., Khorasani, M.-T., Dinpanah-Khoshdargi, E., & Jamshidi, A. (2013) Synthesis methods for nanosized hydroxyapatite with diverse structures. *ACTA BIOMATER.* 9(8): 7591-7621
- Stötzl, C., Müller, F. A., Reinert, F., Niederdraenk, F., Barralet, J. E., & Gbureck, U. (2009) Ion adsorption behaviour of hydroxyapatite with different crystallinities. *COLLOID SURFACE B: Biointerfaces.* 74(1): 91-95.
- Vasiliev, A. N., Zlotnikov, E., Khinast, J. G., & Riman R. E. (2008) Chemisorption of silane compounds on hydroxyapatites of various morphologies. *SCRIPTA MATER.* 58(12): 1039-1042.
- Wang, Y.-J., Chen, J.-H., Cui, Y.-X., Wang, S.-Q., & Zhou, D.-M. (2009) Effects of low-molecular-weight organic acids on Cu(II) adsorption onto hydroxyapatite nanoparticles. *J. HAZARD MATER.* 162(2-3): 1135-1140.
- Wongsorntam, K., Sirilak, S., & Khuntong, S. (2010) Analysis of Chemical and Biological Contaminations of Tap Water in Mahidol Adulayadej Building, Queen Sawang Vadhana Hospital at Si Racha. Proceedings of the 48th Kasetsart University, Annual Conference.
- XAmplified. (2010) Adsorption. XAmplified Free Online Education Resource: <http://www.chemistrylearning.com/adsorption/> [2015,December 8].
- Zăvoianu, R., Pavel, O. D., Cruceanu, A., Preda, C., Nițu, C. Ș., & Angelescu, E. (2003) Characterization of silica supported NiMoO₄ doped with Ce, Cr and Zr using thermodesorption techniques. *STUD. SURF. SCI. CATAL.* 12(2): 83-92.
- Zhang, H., & Darvell, B. W. (2011) Morphology and structural characteristics of hydroxyapatite whiskers: Effect of the initial Ca concentration, Ca/P ratio and pH. *ACTA BIOMATER.* 7(7): 2960-2968.
- Zhao, X.-Y., Zhu, Y.-J., Zhao, J., Lu, B.-Q., Chen, F., Qi, C., et al. (2014) Hydroxyapatite nanosheet-assembled microspheres: Hemoglobin-templated synthesis and adsorption for heavy metal ions. *J. COLLOID. INTERF. SCI.* 416: 11-18.