

กรมการศาสนา

สัญญาเลขที่ R2561B101



สำนักหอสมุด

## รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การดูตစ်บแคดเมียมและโครเมียมในสารละลายด้วยลีโอนาดิต์ที่  
ปรับปรุงด้วยไอออนของเหล็ก

คณะผู้วิจัย

1. ผศ.ดร. สายรุ้ง อวยพรกขกร

คณะวิทยาศาสตร์

2. ผศ.ดร. จินตนา กล้าเทศ

คณะวิทยาศาสตร์



สำนักหอสมุด มหาวิทยาลัยนครสวรรค์

วันที่รับ: 30 ก.ย. 2564

เลขทะเบียน 1041065

เลขเรียกหนังสือ อ ๑๗

181

.F4

๙๖๖๙

๒๕๖๑

สนับสนุนโดย

งบประมาณแผ่นดิน มหาวิทยาลัยนครสวรรค์

ปีงบประมาณ 2561

## กิตติกรรมประกาศ

รายงานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยการสนับสนุนเงินวิจัยจากมหาวิทยาลัยนเรศวร รวมทั้งขอขอบคุณภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร ที่เอื้ออำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือและอุปกรณ์ต่างๆ ที่ใช้ในงานวิจัย

ขอขอบพระคุณมหาวิทยาลัยนเรศวรที่สนับสนุนทุนอุดหนุนในการทำวิจัยนี้ รวมไปถึงโรงไฟฟ้าแม่เมาะ จังหวัดลำปาง สำหรับลิโอนาร์โคต์ที่ใช้ในการทดลอง รวมทั้งขอขอบพระคุณ คุณพ่อคุณแม่ และพี่น้องที่คอยให้การสนับสนุนการทำวิจัยในด้านต่างๆและกำลังใจที่มีต่อผู้วิจัย ทำให้สามารถฟันฝ่าอุปสรรคที่เกิดในระหว่างงานวิจัยได้

ผศ.ดร. สายรุ้ง อวยพรกชกรและคณะ



## Executive summary

ลีโอนาร์โด้ที่ของเหลือทิ้งที่ได้จากการขุดเหมืองแร่ลิกไนต์ มืองค์ประกอบของกรดฮิวมิก ฮิวมิน และกรดฟลูวิก มักใช้เป็นปุ๋ยในทางการเกษตรกรรม ในงานวิจัยนี้จึงต้องการเพิ่มมูลค่าของลีโอนาร์โด้โดยการปรับปรุงด้วยเหล็ก โดยการนำลีโอนาร์โด้มาทำการปรับปรุงด้วยเหล็ก(III) แล้วนำมาศึกษาตัวแปรที่มีผลต่อการดูดซับแคดเมียมและโครเมียม ได้แก่ ขนาดลีโอนาร์โด้ ความเข้มข้นเหล็กที่ใช้ในการปรับปรุงลีโอนาร์โด้ พีเอช เวลาสัมผัส และไอโซเทอมการดูดซับแล้วตรวจวัดด้วยเครื่องเฟลลอะตอมมิคแอสซอร์พชันสเปคโตรมิเตอร์ จากผลการศึกษาพบว่าลีโอนาร์โด้ที่ปรับปรุงด้วยเหล็ก(III) มีประสิทธิภาพในการดูดแคดเมียมและโครเมียมดีมาก และสามารถใช้ในการกำจัดโครเมียมในน้ำเสียได้



## บทคัดย่อ

ลีโอนาร์ไดต์เป็นของเหลือทิ้งที่ได้จากเหมืองแร่ลิกไนต์ โดยทั่วไปใช้ในเป็นปุ๋ยในทางการเกษตรกรรม งานวิจัยนี้จึงต้องการเพิ่มมูลค่าของลีโอนาร์ไดต์โดยการปรับปรุงด้วยเหล็ก โดยศึกษาตัวแปรที่มีผลต่อการดูดซับแคดเมียมและโครเมียมด้วยลีโอนาร์ไดต์ที่ปรับปรุงด้วยเหล็ก ได้แก่ ขนาดลีโอนาร์ไดต์ ความเข้มข้นเหล็กที่ใช้ในการปรับปรุงลีโอนาร์ไดต์ พีเอช เวลาสัมผัส และไอโซเทอมการดูดซับแล้วตรวจวัดด้วยเครื่องเฟลมอะตอมมิคแอสซอร์พชันสเปคโตรมิเตอร์ จากผลการศึกษาพบว่าการดูดซับด้วยลีโอนาร์ไดต์ที่ปรับปรุงด้วยเหล็ก เข้มข้น 300 มิลลิกรัมต่อลิตรเหมาะสมสำหรับการดูดซับแคดเมียมและโครเมียม โดยแคดเมียมถูกดูดซับในสารละลายพีเอช 4.0 เป็นเวลา 40 นาที ในขณะที่โครเมียมถูกดูดซับในสารละลายพีเอช 4.0 เป็นเวลา 180 นาที การดูดซับของโลหะทั้งสองมีความสอดคล้องกับไอโซเทอมแบบแลงเมียร์ โดยมีค่าความจุการดูดซับแคดเมียมโครเมียมสูงสุดเท่ากับ 10000 และ 3521 มิลลิกรัมต่อกรัมตามลำดับ ลีโอนาร์ไดต์ที่ผ่านการปรับปรุงด้วยเหล็กสามารถใช้ในการกำจัดโครเมียมในน้ำเสียได้สูงสุด 60%

## Abstract

Leonardite is waste from lignite mine. It is normally used as as fertilizer in agriculture. This research would like to increase its value by the impregnation with Fe(III). The removal of cadmium and chromium by Fe(III)-impregnated leonardite have been investigated by FAAS. The influence of particle size, the concentration of impregnated-Fe(III), pH, contact time and adsorption isotherm were evaluated. In this study, 300 mg/L Fe(III)-impregnated leonardite were suitable for cadmium and chromate absorption. The optimized condition for cadmium adsorption was pH 4.0 for 40 minutes while the suitable condition for chromate was pH 4.0 for 180 minutes. The sorption data of both metal were fitted to Langmuir model. The maximum adsorption capacity of cadmium and chromium were 10000 and 3521 mg/g, respectively. The Fe(III)-impregnated leonardite can be used for chromium removal from waste water upto 60%.

## สารบัญ

บทที่	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	ก
Executive summary	ข
บทคัดย่อ	ข
สารบัญ	ง
สารบัญตาราง	ช
สารบัญภาพ	ณ
<b>1 บทนำ</b>	
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย	3
1.3 ขอบเขตการวิจัย	3
1.4 สมมติฐานงานวิจัย	3
1.5 คำสำคัญของการวิจัย	4
1.6 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	4
<b>2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง</b>	
2.1 ลีโอนาร์โด	5
2.2 แคดเมียม	6
2.3 โครเมียม	8
2.3.1 การปนเปื้อนในสิ่งแวดล้อม	8
2.3.2 ความเป็นพิษของโครเมียม	9
2.4 เทคนิคอะตอมมิคแอบซอร์พชันสเปกโตรเมตรี	9
2.5 ไอโซเทอมการดูดซับ	11
2.6 เทคนิค Scanning electron microscopy (SEM) และเทคนิค Energy dispersive X-ray spectrometer (EDS)	13
2.7 เทคนิค Surface Area and Porosity Analyzer (BET)	14
2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	14

บทที่	หน้า
3 การทดลอง	
3.1 เครื่องมือ	16
3.2 สารเคมี	16
3.3 การเตรียมสารละลาย สำหรับการศึกษาดูดซับแคดเมียมและโครเมียม ด้วยลิโอนาร์ไดต์ที่ปรับปรุงด้วย Fe(III)	17
3.3.1 สารละลายกรดไนตริกเข้มข้น 1% (65% w/w)	17
3.3.2 สารละลายแอมโมเนียเข้มข้น 1% (25% w/w)	17
3.3.3 สารละลาย Fe(III) เข้มข้น 300 มิลลิกรัมต่อลิตร	17
3.3.4 สารละลาย $\text{CrO}_4^{2-}$ เข้มข้น 10 มิลลิกรัมโครเมียมต่อลิตร	17
3.3.5 สารละลาย Cd เข้มข้น 10 มิลลิกรัมโครเมียมต่อลิตร	17
3.4 การเตรียมสารละลายมาตรฐานสำหรับการวิเคราะห์ด้วยเฟลมอะตอมมิก แอบซอร์พชันสเปกโตรมิเตอร์	17
3.4.1 การเตรียมสารละลายมาตรฐานเหล็กสำหรับสร้างกราฟ มาตรฐาน	17
3.4.2 การเตรียมสารละลายมาตรฐานโครเมียมสำหรับสร้างกราฟ มาตรฐาน	18
3.4.3 การเตรียมสารละลายมาตรฐานแคดเมียมสำหรับสร้างกราฟ มาตรฐาน	19
3.5 สภาวะของเฟลมอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโตรมิเตอร์สำหรับการ วิเคราะห์หาปริมาณแคดเมียม โครเมียมและเหล็ก	19
3.6 การเตรียมลิโอนาร์ไดต์	20
3.7 การศึกษาขนาดของลิโอนาร์ไดต์ที่มีผลต่อการดูดซับ Fe(III)	20
3.8 การศึกษาดูดซับแคดเมียม ด้วยลิโอนาร์ไดต์ที่ปรับปรุงด้วย Fe(III)	20
3.8.1 การศึกษาช่วง pH ที่มีผลต่อการดูดซับแคดเมียมด้วยลิโอนาร์ ไดต์ที่ปรับปรุงด้วย Fe(III)	20
3.8.2 การศึกษาระยะเวลาที่มีผลต่อการดูดซับแคดเมียมโดยลิโอนาร์ ไดต์ที่ปรับปรุงด้วย Fe(III)	21
3.8.3 การศึกษาผลของขนาดอนุภาคที่มีผลต่อการดูดซับแคดเมียม โดยลิโอนาร์ไดต์ที่ปรับปรุงด้วย Fe(III)	21
3.8.4 การศึกษาปริมาณของลิโอนาร์ไดต์ที่มีผลต่อการดูดซับ แคดเมียมโดยลิโอนาร์ไดต์ที่ปรับปรุงด้วย Fe(III)	22

บทที่	หน้า
3.8.5 การศึกษาไอโซเทอมการดูดซับแคดเมียมโดยลิโอนาร์ไต์ที่ปรับปรุงด้วย Fe(III)	22
3.9 การศึกษาการดูดซับ $\text{CrO}_4^{2-}$ ด้วยลิโอนาร์ไต์ที่ปรับปรุงด้วย Fe(III)	22
3.9.1 การศึกษาความเข้มข้นของสารละลาย Fe(III) ที่ใช้ในการปรับปรุงลิโอนาร์ไต์ต่อการดูดซับ $\text{CrO}_4^{2-}$	22
3.9.2 การศึกษาช่วง pH ที่มีผลต่อการดูดซับ $\text{CrO}_4^{2-}$ ด้วยลิโอนาร์ไต์ที่ปรับปรุงด้วย Fe(III)	23
3.9.3 การศึกษาระยะเวลาที่มีผลต่อการดูดซับ $\text{CrO}_4^{2-}$ โดยลิโอนาร์ไต์ที่ปรับปรุงด้วย Fe(III)	23
3.9.4 การศึกษาไอโซเทอมการดูดซับ $\text{CrO}_4^{2-}$ โดยลิโอนาร์ไต์ที่ปรับปรุงด้วย Fe(III)	23
3.10 การดูดซับ $\text{CrO}_4^{2-}$ ในน้ำตัวอย่างด้วยลิโอนาร์ไต์ที่ปรับปรุงด้วย Fe(III)	24
<b>4 ผลการวิจัยและการอภิปรายผล</b>	
4.1 กราฟมาตรฐานและขีดจำกัดการตรวจวัดของแคดเมียม โครเมียมและเหล็ก	25
4.2 สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของ ลิโอนาร์ไต์ ลิโอนาร์ไต์ที่ถูกปรับปรุงด้วย Fe(III)	25
4.2.1 การวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและองค์ประกอบทางเคมีของลิโอนาร์ไต์ ลิโอนาร์ไต์ที่ถูกปรับปรุงด้วย Fe(III)	25
4.2.2 การวิเคราะห์ขนาดพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรของรูพรุน	27
4.3 ผลของการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการดูดซับแคดเมียมด้วยลิโอนาร์ไต์ที่ถูกปรับปรุงด้วย Fe(III)	29
4.3.1 ขนาดของลิโอนาร์ไต์ที่มีผลต่อการดูดซับ Fe(III)	29
4.3.2 การศึกษาช่วง pH ที่มีผลต่อการดูดซับแคดเมียมด้วยลิโอนาร์ไต์ที่ปรับปรุงด้วย Fe(III)	30
4.3.3 การศึกษาระยะเวลาที่มีผลต่อการดูดซับแคดเมียมโดยลิโอนาร์ไต์ที่ปรับปรุงด้วย Fe(III)	31
4.3.4 การศึกษาปริมาณของลิโอนาร์ไต์ที่มีผลต่อการดูดซับแคดเมียมโดยลิโอนาร์ไต์ที่ปรับปรุงด้วย Fe(III)	31
4.3.5 การศึกษาไอโซเทอมการดูดซับแคดเมียมโดยลิโอนาร์ไต์ที่ปรับปรุงด้วย Fe(III)	32

บทที่	ช	หน้า
4.4 ผลของการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการดูดซับ $\text{CrO}_4^{2-}$ ด้วยลิโอนาร์ไดต์ที่ ถูกปรับปรุงด้วย Fe(III)		34
4.4.1 ขนาดของลิโอนาร์ไดต์ที่มีผลต่อการดูดซับ Fe(III)		34
4.4.2 การศึกษาความเข้มข้นของสารละลาย Fe(III) ที่ใช้ในการปรับปรุงลิ โอนาร์ไดต์ต่อการดูดซับ $\text{CrO}_4^{2-}$		35
4.4.3 การศึกษาช่วง pH ที่มีผลต่อการดูดซับ $\text{CrO}_4^{2-}$ ด้วยลิโอนาร์ไดต์ที่ ปรับปรุงด้วย Fe(III)		36
4.4.4 การศึกษาระยะเวลาที่มีผลต่อการดูดซับ $\text{CrO}_4^{2-}$ โดยลิโอนาร์ไดต์ที่ ปรับปรุงด้วย Fe(III)		37
4.4.5 การศึกษาไอโซเทอมการดูดซับ $\text{CrO}_4^{2-}$ โดยลิโอนาร์ไดต์ที่ปรับปรุง ด้วย Fe(III)		39
4.5 การดูดซับ $\text{CrO}_4^{2-}$ ในน้ำตัวอย่างด้วยลิโอนาร์ไดต์ที่ปรับปรุงด้วย Fe(III)		41
5 สรุปผลการวิจัย		42
บรรณานุกรม		44
ภาคผนวก		47





## สารบัญตาราง

ตาราง		หน้า
3.1	การเตรียมสารละลายมาตรฐานเหล็กสำหรับการวิเคราะห์ด้วยเฟลมอะตอมมิก แอปซอร์พชันสเปกโตรมิเตอร์	18
3.2	การเตรียมสารละลายมาตรฐานโครเมียมสำหรับการวิเคราะห์ด้วยเฟลมอะตอมมิก แอปซอร์พชันสเปกโตรมิเตอร์	18
3.3	การเตรียมสารละลายมาตรฐานแคดเมียมสำหรับการวิเคราะห์ด้วยเฟลมอะตอมมิก แอปซอร์พชันสเปกโตรมิเตอร์	19
3.4	สภาวะของเครื่องเฟลมอะตอมมิก แอปซอร์พชันสเปกโตรมิเตอร์สำหรับการวิเคราะห์โครเมียมและเหล็ก	20
3.5	ขนาดต่าง ๆ ของลิโอนาร์ไดต์ที่ผ่านการร่อน	20
4.1	สมการเส้นตรง ชี้ดจำกัดการตรวจวัดของแคดเมียม โครเมียมและเหล็ก	25
4.2	ปริมาณของธาตุต่างๆ ในลิโอนาร์ไดต์ และลิโอนาร์ไดต์ที่ถูกปรับปรุง Fe(III) ด้วยเทคนิค EDS	27
4.3	ขนาดพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนของลิโอนาร์ไดต์และลิโอนาร์ไดต์ที่ถูกปรับปรุงด้วย Fe(III) ด้วยเทคนิค BET	28
4.4	สภาวะที่เหมาะสมในการดูดซับสารละลายแคดเมียมด้วยผงลิโอนาร์ไดต์ที่ปรับปรุงคุณภาพด้วยเหล็ก (III)	32
4.5	ค่าคงที่การดูดซับของไอโซเทอมการดูดซับแคดเมียมแบบ Langmuir และแบบ Freundlich	34
4.6	ค่าคงที่การดูดซับของไอโซเทอมแบบ Langmuir และแบบ Freundlich	41
4.7	การดูดซับ $\text{CrO}_4^{2-}$ ในน้ำตัวอย่างด้วยลิโอนาร์ไดต์ที่ปรับปรุงด้วย Fe(III)	41
5.1	สภาวะที่เหมาะสมในการดูดซับสารละลายแคดเมียมและโครเมียมด้วยลิโอนาร์ไดต์ที่ผ่านการปรับปรุงด้วย Fe(III)	42

## สารบัญภาพ

ภาพ	หน้า	
2.1	ลีโอเนาร์โดได้ขึ้นผิวดิน	5
2.2	โครงสร้างของลีโอเนาร์โด	6
2.3	ผู้ป่วยโรค อีไต อีไต	7
2.4	ส่วนประกอบที่สำคัญต่างๆ ของเครื่องอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโตรมิเตอร์	10
2.5	ส่วนประกอบของเครื่อง SEM	14
4.1	(ก) โครงสร้างพื้นผิวของลีโอเนาร์โด วิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM และ (ข) องค์ประกอบทางเคมีของลีโอเนาร์โด วิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS	26
4.2	(ก) โครงสร้างพื้นผิวของลีโอเนาร์โดที่ผ่านการปรับปรุงด้วย Fe(III) เข้มข้น 300 มิลลิกรัมต่อลิตร วิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM และ (ข) องค์ประกอบทางเคมีของลีโอเนาร์โดที่ผ่านการปรับปรุงด้วย Fe(III) เข้มข้น 300 มิลลิกรัมต่อลิตร วิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS	26
4.3	พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตร และขนาดรูพรุน ของลีโอเนาร์โด	28
4.4	พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตร และขนาดรูพรุน ของลีโอเนาร์โดที่ปรับปรุงด้วย Fe(III)	29
4.5	เปอร์เซ็นต์การดูดซับ Fe(III) ของลีโอเนาร์โดขนาดต่างๆ	29
4.6	การศึกษาผลของพีเอชต่อการดูดซับสารละลายแคดเมียมเข้มข้น 10.00 mg/L ด้วยลีโอเนาร์โดที่ปรับปรุงคุณภาพด้วยเหล็ก (III)	30
4.7	การศึกษาเวลาในการดูดซับสารละลายแคดเมียมเข้มข้น 10.00 mg/L ด้วยลีโอเนาร์โดที่ปรับปรุงคุณภาพด้วยเหล็ก (III)	31
4.8	การศึกษาผลของปริมาณลีโอเนาร์โดที่ปรับปรุงคุณภาพด้วยเหล็ก (III) ที่มีผลต่อการดูดซับสารละลายแคดเมียมเข้มข้น 10.00 mg L-1	32
4.9	ไอโซเทอมการดูดซับของ(ก) แลงเมียร์ และ (ข) ฟรูดิชในการดูดซับแคดเมียมด้วยลีโอเนาร์โดที่ปรับปรุงด้วย Fe(III)	33
4.10	เปอร์เซ็นต์การดูดซับ Fe(III) ของลีโอเนาร์โดขนาดต่างๆ	34
4.11	อิทธิพลของความเข้มข้นสารละลาย Fe(III) ที่มีผลต่อการดูดซับ $CrO_4^{2-}$	35
4.12	อิทธิพลของพีเอชที่มีผลต่อการดูดซับ $CrO_4^{2-}$ ด้วยลีโอเนาร์โดที่ปรับปรุงด้วย Fe(III)	37
4.13	อิทธิพลของระยะเวลาที่มีผลต่อการดูดซับ $CrO_4^{2-}$ ด้วยลีโอเนาร์โดที่ปรับปรุงด้วย Fe(III)	38
4.14	การดูดซับ $CrO_4^{2-}$ ด้วยลีโอเนาร์โดที่ปรับปรุงด้วย Fe(III)	39

ภาพ		หน้า
4.15	ไอโซเทอมการดูดซับ $\text{CrO}_4^{2-}$ แบบ (ก) Langmuir และ (ข) Freundlich ด้วย ลีโอนาร์โดต์ที่ปรับปรุงด้วย Fe(III)	39



## บทที่ 1

### บทนำ

#### 1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย

น้ำเป็นหนึ่งในปัจจัยที่สำคัญยิ่งต่อการดำรงชีวิตของสิ่งมีชีวิต หากมีสารพิษละลายปนอยู่ในน้ำก็จะก่อให้เกิดมลพิษทางน้ำ และจะทำให้มีคุณภาพไม่เหมาะต่อการนำไปใช้ประโยชน์ ทั้งในด้านการอุปโภคและบริโภค [1] นอกจากนี้ความก้าวหน้าทางเศรษฐกิจและการพัฒนาประเทศไปสู่ระบบอุตสาหกรรมทำให้มีการใช้น้ำในระบบอุตสาหกรรมมากขึ้น และในกระบวนการอุตสาหกรรมดังกล่าวก็อาจก่อให้เกิดน้ำเสียที่มีโลหะเจือปนในปริมาณสูง หากไม่มีการกำจัดโลหะต่าง ๆ เหล่านี้ก่อนจะปล่อยออกสู่ธรรมชาติก็จะก่อให้เกิดผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมที่รุนแรงตามมา [2] จากการติดตามตรวจสอบคุณภาพสิ่งแวดล้อมของประเทศ พบว่ามีการปนเปื้อนของโลหะหนักในแหล่งน้ำผิวดิน น้ำใต้ดิน และตะกอนดิน ในแม่น้ำสายต่างๆของประเทศ พบว่ามีการปนเปื้อนของโลหะหนักในแหล่งน้ำผิวดิน น้ำใต้ดิน และตะกอนดิน ในแม่น้ำสายต่างๆของประเทศ [3-5] โลหะที่ปนเปื้อนในแหล่งต่างๆ เช่น ตะกั่ว แมงกานีส แคดเมียม โครเมียม พรอท สารหนู เป็นต้น การกำจัดโลหะหนักออกจากแหล่งน้ำหรือน้ำเสียจากอุตสาหกรรมจะช่วยลดการสะสมของโลหะหนักในสิ่งแวดล้อมและมนุษย์ซึ่งถือว่าเป็นสิ่งที่สำคัญเป็นอย่างยิ่ง วิธีการบำบัดโลหะในน้ำเสียมีอยู่มากมาย เช่น การใช้สารสังเคราะห์ประเภทเรซิน (Synthetic Resin) ซึ่งมีความสามารถในการแลกเปลี่ยนประจุได้ดี การบำบัดน้ำเสียด้วยวิธีแลกเปลี่ยนประจุได้ผลรวดเร็ว ใช้พื้นที่น้อย ประสิทธิภาพสูง และการดูดซับด้วยผงสารตัวกลาง (Activated Carbon) เป็นกระบวนการที่ใช้สารตัวกลาง ดูดซับเอาสารอินทรีย์และสารอินทรีย์ที่ละลายอยู่ในน้ำเสียไว้ กระบวนการนี้มักทำในขั้นตอนสุดท้ายของการบำบัดน้ำทิ้งก่อนระบายสู่แหล่งน้ำชุมชน แต่มีค่าใช้จ่ายสูง โดยการใช้วิธีการดูดซับด้วยตัวดูดซับ เป็นวิธีที่หนึ่งที่ได้รับความนิยมอย่างกว้างขวาง ซึ่งเป็นเหตุให้นักวิชาการจำนวนมากหันมาสนใจ และพยายามพัฒนาตัวดูดซับต้นทุนต่ำ ได้แก่ ไคติน [6] เปลือกถั่ว [7] และแกลบ [8] เป็นต้น เพิ่มประสิทธิภาพด้วยวิธีการต่าง ๆ มาใช้ทดแทนตัวดูดซับราคาแพง ดังนั้นน้ำวัสดุเหลือใช้มาเป็นตัวดูดซับโลหะในน้ำจึงเป็นทางเลือกในการแก้ปัญหาด้านค่าใช้จ่ายที่มาจากการใช้ตัวดูดซับสังเคราะห์และเป็นการเพิ่มมูลค่าให้วัสดุดังกล่าวด้วย

ประเทศไทยมีการขุดเหมืองเอาถ่านหินลิกไนต์มาใช้ประโยชน์โดยเฉพาะในแหล่งถ่านลิกไนต์ที่อำเภอแม่เมาะ จังหวัดลำปาง ซึ่งในกระบวนการทำเหมืองแร่ดังกล่าวจะมีผลผลิตที่เป็นของเสียเกิดขึ้น โดยเฉพาะชั้นดินที่ถูกจำแนกเป็นมูลแร่ มูลดินทราย ซึ่งส่วนนี้จะมีการนำไปฝังกลบในพื้นที่ที่กำหนดไว้เพื่อรอการฟื้นฟูพื้นที่ต่อไป ในส่วนทั้งนี้มีดินปนถ่านหินแทรกอยู่ด้วย โดยเรียกส่วนนี้ว่า ลีโอนาร์ไดต์ (Leonardite) และส่วนเหลือทิ้งจากการทำเหมืองแร่มีแต่จะเพิ่มปริมาณมากขึ้นทุกวัน [8,10] ดังนั้นจึงได้มีความสนใจที่จะเพิ่มมูลค่าของของเหลือทิ้งดังกล่าว ตัวอย่างเช่นมีการ ค้นพบว่าลีโอนาร์ไดต์มีองค์ประกอบที่เป็นประโยชน์ทางการเกษตร [9, 10] ได้แก่ กรดฮิวมิก (Humic acid) กรดฟุลวิก (Fulvic acid) ฮิวมิน (Humic) สารประกอบทั้ง 3 ชนิดนี้ มีสมบัติคล้ายคลึงกันในการควบคุมคุณสมบัติของดิน เช่น สามารถดูดซับ และแลกเปลี่ยนแคตไอออนได้ดี จึงมีการศึกษาการสกัดสารเหล่านี้เพื่อนำมาใช้ประโยชน์ทางการเกษตร [9] นอกจากนี้ยังมีการศึกษาการนำลีโอนาร์ไดต์ไปใช้เป็นตัวดูดซับ (Adsorbent) โลหะหนักด้วย [11,12] เนื่องจากลีโอนาร์ไดต์ประกอบด้วย คาร์บอนถึง

55% โดยน้ำหนักซึ่งเป็นส่วนไม่มีชีวิต ซึ่งสามารถใช้แยกสารประเภทไฮโดรฟอบิกจากน้ำได้ [13] จากสมบัติในการแลกเปลี่ยนไอออนได้ดีของหมู่ฟังก์ชัน ได้มีการศึกษาการนำลิโอนาไดต์จากแหล่งแร่มาเตรียมเป็นวัสดุดูดซับโลหะหนักจากลิโอนาร์ไดต์ และถ่านลิโอนาร์ไดต์ (Leonardite char) และพบว่าลิโอนาร์ไดต์มีประสิทธิภาพในการดูดซับโลหะหนักได้ดี [14] งานวิจัยนี้จึงสนใจที่จะนำลิโอนาร์ไดต์ซึ่งเป็นวัสดุเหลือทิ้งจากการทำเหมืองแร่มาประยุกต์ใช้เป็นวัสดุดูดซับโลหะหนัก โดยทำการปรับปรุงคุณสมบัติที่ผิวของลิโอนาร์ไดต์เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการดูดซับ ซึ่งจะช่วยลดปัญหาการกำจัดและเพิ่มมูลค่าให้กับลิโอนาร์ไดต์ และยังสามารถใช้เป็นข้อมูลพื้นฐานในการนำไปประยุกต์ใช้ดูดซับโลหะหนักในน้ำเพื่อการอุปโภคและบริโภค แหล่งน้ำเสียในสิ่งแวดล้อมและภาคอุตสาหกรรมอีกด้วย

ในปัจจุบันพบปัญหาจากการปนเปื้อนแคดเมียมในธรรมชาติอย่างมากในอุตสาหกรรมเหมืองแร่ อุตสาหกรรมภาพถ่าย และการเคลือบมัน นอกจากนี้แคดเมียมยังเป็นตัวปนเปื้อนในปุ๋ยชนิดซูเปอร์ฟอสเฟตด้วย และสารประกอบแคดเมียมยังใช้ทำสารกำจัดเชื้อรา สารกำจัดแมลง สารกำจัดหนอน ใช้ทำเป็นตัวกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยาทางเคมีเมดสี สี และแก้ว แคดเมียมถือเป็นโลหะหนักชนิดหนึ่งที่เป็นพิษต่อร่างกายและสิ่งแวดล้อม โดยสามารถเข้าสู่ร่างกายได้ 2 ทางคือการหายใจเอาไอของสารแคดเมียมที่ปนเปื้อนมากับฝุ่นละอองหรือแม้แต่การสูบบุหรี่ และอีกทางหนึ่งที่แคดเมียมเข้าสู่ร่างกายคือทางอาหารที่เรากินเข้าไป อาหารที่มีกัมมีการปนเปื้อนสารแคดเมียมได้แก่ ข้าว ผัก ผลไม้ อาหารทะเลต่างๆ ซึ่งระดับความเข้มข้นของสารแคดเมียมที่เข้าสู่ร่างกายขึ้นอยู่กับระดับปริมาณสารแคดเมียมที่สะสมในอากาศ แหล่งน้ำ และแหล่งดินที่ปลูกพืชผลทางเกษตร เมื่อแคดเมียมเข้าสู่ร่างกายจะถูกดูดซึมในระบบทางเดินอาหารแล้วลำเลียงไปตามกระแสเลือดพร้อมกับเม็ดเลือดแดงและจะจับกับโปรตีนที่ชื่อว่า Metallothionein สร้างเป็นสารประกอบเชิงซ้อนส่งไปที่ไต ทำให้เกิดโรคพิษเรื้อรังที่ไต พบว่าประมาณครึ่งหนึ่งของแคดเมียมที่ได้รับจะถูกสะสมที่ตับและไต ซึ่งแคดเมียมมีค่าครึ่งชีวิต 10-30 ปี แสดงว่าต้องใช้เวลายาวนานถึง 10-30 ปี ถึงจะขับสารแคดเมียมครึ่งหนึ่งที่ได้รับออกจากร่างกายได้ แคดเมียมถูกจัดเป็นสารก่อมะเร็งโดยเฉพาะมะเร็งปอด และการสัมผัสกับแคดเมียมยังมีส่วนเกี่ยวข้องกับมะเร็งต่อมลูกหมากและไต

โครเมียม (Chromium) [15] จัดเป็นธาตุโลหะหนักที่มีความหนาแน่นมากกว่า 5 กิโลกรัม/ลิตร น้ำหนักอะตอมเฉลี่ยเท่ากับ 51.9961 amu จุดหลอมเหลวประมาณ 1890 องศาเซลเซียส จุดเดือดประมาณ 2480 องศาเซลเซียส เป็นธาตุที่พบมากเป็นอันดับ 21 ของธาตุที่พบบนโลก มีลักษณะเป็นโลหะเงินสีขาว มีสีขาว มีความแข็งแรงทนต่อสภาพการกัดกร่อนได้ดี สามารถดัดและขึ้นรูปได้ หากมีความบริสุทธิ์สูงจะมีสีขาวออกฟ้าอ่อน เนื่องจากโครเมียมเป็นโลหะหนักที่พบได้ทั่วไปในน้ำ ดินหรือหิน และมักอยู่ในรูปกลุ่มประจุ 3 ( $Cr^{3+}$ ) และกลุ่มประจุ 6 ( $Cr^{6+}$ ) เมื่อมีความคงตัวภายใต้สภาวะที่มีออกซิเจน สำหรับโครเมียม ( $Cr^{6+}$ ) มักพบในรูปสารประกอบเชิงซ้อนที่มีประจุลบของ  $CrO_4^{2-}$  หรือ  $HCrO_4^-$  แต่เมื่ออยู่ในสภาวะที่ไม่มีออกซิเจนจะเปลี่ยนรูปเป็นโครเมียมบวก 3 ( $Cr^{3+}$ ) ซึ่งมีคุณสมบัติไม่ละลายน้ำ และตกตะกอนในท้องน้ำ โครเมียมถูกนำมาใช้ประโยชน์อย่างมากในทางอุตสาหกรรมต่างๆ เช่น การชุบโลหะ การผลิตสี ย้อม และสีอุตสาหกรรมอื่น ๆ แต่ทั้งนี้โครเมียมถือเป็นโลหะอันตรายชนิดหนึ่งที่มีความเป็นพิษต่อมนุษย์ สัตว์ และสิ่งแวดล้อม องค์การอนามัยโลกจึงได้กำหนดปริมาณโครเมียมที่ปนเปื้อนในน้ำดื่มจะต้องไม่เกิน 0.05 มิลลิกรัมต่อลิตร

เมื่อโครเมียมถูกนำมาใช้ประโยชน์มากขึ้น มนุษย์จึงมีโอกาสเสี่ยงสูงที่จะได้รับพิษของโครเมียม ดังนั้นจึงได้มีการนำเอาลีโอนาร์ไดต์ (Leonardite) มาทดลองใช้ในการดูดซับโลหะหนัก ลักษณะทั่วไปของลีโอนาร์ไดต์คือ [16] เป็นชั้นดินที่ปนอยู่กับถ่านหินมีลักษณะนุ่มไม่แข็งตัว มีสีน้ำตาลอ่อนไปจนถึงดำ องค์ประกอบโดยส่วนใหญ่ของลีโอนาร์ไดต์จะเป็นสารประกอบของฮิวมัส (Humus) กรดฟุลวิก (Fulvic acid) กรดฮิวมิก (Humic acid) และฮิวมิน (Humine) หรือเรียกรวมกันว่า สารฮิวมิก (Humic Substances) ลีโอนาร์ไดต์จะพบได้ตามแหล่งถ่านหินที่มีความลึกไม่มาก ความแตกต่างกันของลีโอนาร์ไดต์จะขึ้นอยู่กับแหล่งต้นกำเนิด โดยลีโอนาร์ไดต์ที่เกิดจากการผุพังตามธรรมชาติของถ่านหินชนิดลิกไนต์ (Lignite) จะมีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบประมาณ 25-30 เปอร์เซ็นต์ แต่ลีโอนาร์ไดต์ที่เกิดจากการผุพังสลายตัวของซากพืชซากสัตว์ด้วยกระบวนการทางเคมีและชีวภาพ จะมีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ 30-35 เปอร์เซ็นต์ ส่วนลีโอนาร์ไดต์ที่เกิดจากการผุพังตามธรรมชาติของถ่านหินที่ยกตัวขึ้นมาอยู่เหนือผิวดินและถูกออกซิไดซ์โดยอากาศตามธรรมชาติ จะมีองค์ประกอบของฮิปซัม แคลไซต์ โคลิไนต์ มัสโคไวต์ ซิลิกา และเหล็ก

วิธีการตรวจวัดหาปริมาณโครเมียมที่ปนเปื้อนในน้ำจะใช้เทคนิคอะตอมมิกแอบซอร์ปชันสเปกโตรเมตรี (Atomic absorption spectrometry) [17] เป็นเทคนิคที่เกี่ยวข้องกับการดูดกลืนแสง การคายแสง ของอะตอมอิสระในช่วง อัลตราไวโอเลต (Ultraviolet radiation) และวิสิเบิล (visible) โดยการดูดกลืนแสงและการคายแสงของอะตอมอิสระแต่ละธาตุจะมีความยาวคลื่นเฉพาะตัว ดังนั้นจึงสามารถนำความแตกต่างที่กล่าวมานี้มาประยุกต์ใช้ในการหาปริมาณโลหะหนักได้ โดยระดับความเข้มข้นของโลหะหนักที่วิเคราะห์ได้อยู่ในระดับ ppm (part per million)

## 1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. ศึกษาการเตรียมลีโอนาร์ไดต์ที่ปรับปรุงคุณสมบัติที่ผิวด้วยไฮดรอกซิล
2. ศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมในการดูดซับโลหะหนักด้วยลีโอนาร์ไดต์ที่ปรับปรุงแล้ว
3. ศึกษาชนิดของไอโซเทอมการดูดซับ

## 1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1. ศึกษาสมบัติทางกายภาพของลีโอนาร์ไดต์และลีโอนาร์ไดต์ที่ผ่านการปรับปรุงด้วยเหล็ก
2. ศึกษาขนาดของอนุภาคของลีโอนาร์ไดต์ที่เหมาะสมสำหรับเป็นวัสดุดูดซับ
3. ศึกษาความเข้มข้นของเหล็กที่มีผลต่อการดูดซับโลหะแคดเมียมและโครเมียม
4. ศึกษาของ pH และเวลาที่มีผลต่อการดูดซับโลหะทั้งสองชนิด
5. ศึกษาไอโซเทอมของการดูดซับโลหะแคดเมียมและนิกเกิลด้วยลีโอนาร์ไดต์ที่ผ่านการปรับปรุงด้วยเหล็ก
6. การดูดซับโลหะทั้งสองชนิดจากน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรม

## 1.4 สมมติฐานงานวิจัย

ลีโอนาร์ไดต์ที่พัฒนาขึ้นสามารถดูดซับแคดเมียมและโครเมียมที่ปนเปื้อนในน้ำได้ดีกว่าลีโอนาร์ไดต์ที่ไม่ได้ปรับปรุง

### 1.5 คำสำคัญของการวิจัย

ลีโอนาร์โดต์ โครเมียม แคดเมียม การดูดซับ อะตอมมิกแอฟซอร์พชันสเปกโทรสโคปี

### 1.6 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

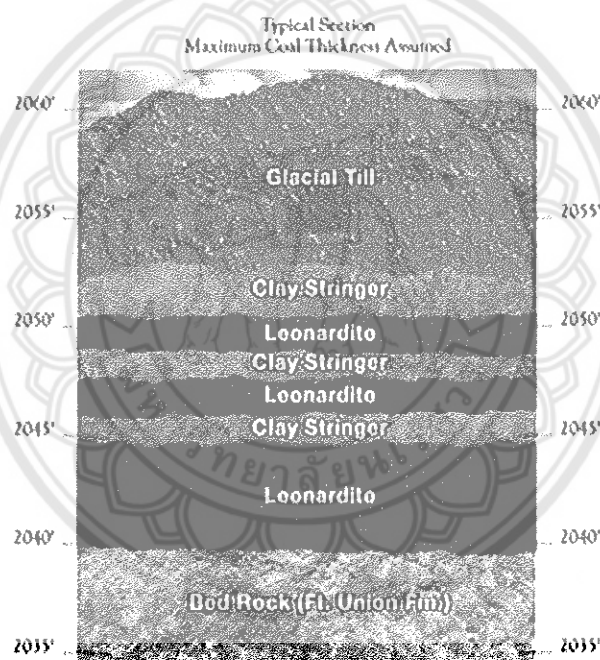
โครงการนี้สามารถนำลีโอนาร์โดต์ซึ่งเป็นเหลือทิ้ง มาทำให้มีมูลค่ามากขึ้นและสามารถก่อให้เกิดประโยชน์มากขึ้นด้วยการบำบัดน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรมที่มีโลหะหนักปนเปื้อน



## บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

### 2.1 ลีโอนาร์ไดต์

ลีโอนาร์ไดต์ (Leonardite) [18] เป็นชั้นดินที่ปนอยู่กับถ่านหิน มีลักษณะนุ่มไม่แข็งตัว มีสีน้ำตาลอ่อนไปจนถึงดำ จะพบได้ตามแหล่งถ่านหินที่มีความลึกไม่มาก ลีโอนาร์ไดต์เกิดขึ้นจากการสลายตัวของซากพืชและซากสัตว์โดยกระบวนการทางเคมี และทางชีวภาพ ความแตกต่างกันของลีโอนาร์ไดต์จะขึ้นอยู่กับแหล่งต้นกำเนิด ลีโอนาร์ไดต์จะมีลักษณะที่คล้ายกับถ่านหินลิกไนต์จะพบที่บริเวณต่อเนื่องกับชั้นถ่านหินลิกไนต์ ดังแสดงในภาพ 2.1 และโครงสร้างของลีโอนาร์ไดต์ แสดงดังภาพ 2.2

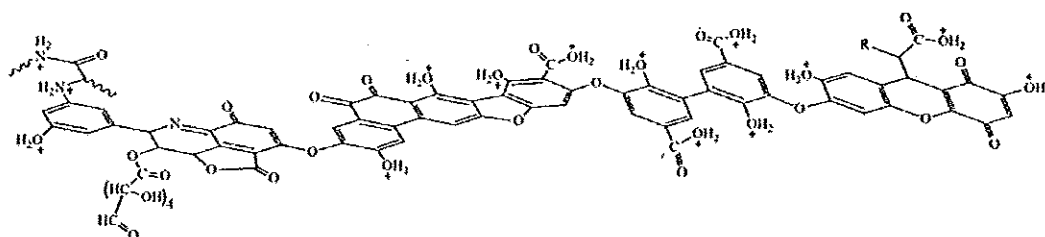


ภาพ 2.1 ลีโอนาร์ไดต์ใต้ชั้นผิวดิน

การเกิดลีโอนาร์ไดต์แบ่งเป็น 2 ทฤษฎี [19] คือ

1. ลีโอนาร์ไดต์ที่เกิดจากการผุพังตามธรรมชาติของถ่านหินที่ถูกยกตัวขึ้นมาในระดับต้นหรืออยู่เหนือผิวดิน และถูกออกซิไดซ์โดยอากาศตามธรรมชาติ องค์ประกอบของแร่ที่พบในลีโอนาร์ไดต์ชนิดนี้คือ ยิปซัม แคลไซต์ โคลิไนต์ มัสโคไวต์ ซิลิกา และเหล็ก





ภาพ 2.2 โครงสร้างของลิโอนาร์ไคต์ [20]

2. ลิโอนาร์ไคต์ที่เกิดขึ้นระหว่างกระบวนการเกิดถ่านหินลิกไนต์ (Lignite) ความแตกต่างกันของถ่านหินลิกไนต์กับลิโอนาร์ไคต์คือ ถ่านหินลิกไนต์จะมีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบประมาณ 25-30 เปอร์เซ็นต์ แต่ลิโอนาร์ไคต์จะมีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบมากกว่าคือ 30-35 เปอร์เซ็นต์ โดยลิโอนาร์ไคต์ที่เกิดจากการผุพังตามธรรมชาติของถ่านหินชนิดลิกไนต์จะมีองค์ประกอบของฮิวมัส (Humus) กรดฟุลวิก (Fulvic acid) กรดฮิวมิก (Humic acid) และฮิวมิน (Humine) หรือเรียกรวมกันว่า สารฮิวมิก (Humic Substances) ซึ่งกรดฮิวมิกในปัจจุบันได้มีการนำไปใช้ในการปรับปรุงดินเพื่อการเกษตร และการฟื้นฟูพื้นที่ เนื่องจากสมบัติทางกายภาพของกรดฮิวมิก จะช่วยรักษาโครงสร้างของดินให้อุ้มน้ำและระบายอากาศได้ดี และยังช่วยในการดูดซับธาตุอาหารเพื่อปลดปล่อยธาตุอาหารเหล่านั้นให้แก่พืชได้นำมาใช้ประโยชน์ในด้านการเจริญเติบโต การออกดอกออกผล

## 2.2 แคลเซียม [21]

เป็นโลหะหนักที่ปนเปื้อนในน้ำโดยมาจากโรงงานอุตสาหกรรมขนาดใหญ่ เช่น โรงงานแบตเตอรี่ โรงงานทำสี และ โรงงานทำพลาสติก พิษของสารแคลเซียม คือ ถ้าได้รับปริมาณมากในทันที อาจทำให้เกิดโรค อีไต อีไต ("Itai-Itai" disease) มีผลให้กระดูกเปราะ และปวดอย่างรุนแรง ถ้าได้รับสารในปริมาณน้อยแต่เป็นเวลานาน จะก่อให้เกิดโรคความดันโลหิตสูง ไตทำงานผิดปกติ กระวนกระวาย ขาดสมาธิ ความจำเสื่อม บางครั้งซึมเศร้า บางครั้งร่าเริง (Manic Depressive Behaviour) ถ้ามีอาการอ่อนเพลียอาจหมดสติและตายได้

การกำจัดโลหะหนักออกจากน้ำเสียมีหลายวิธีและขั้นตอน ขึ้นอยู่กับสภาพของน้ำเสียและวัตถุประสงค์ในการบำบัด เช่น การบำบัดน้ำเสียที่มีความเข้มข้นของโลหะหนักสูงให้อยู่ในระดับที่สามารถนำกลับมาดื่มได้ ต้องอาศัยขั้นตอนการบำบัดหลายขั้นตอน ตัวอย่างวิธีการบำบัดที่ใช้โดยทั่วไปมีดังนี้

- 1) การตกตะกอนโดยใช้สารเคมี (Precipitation)
- 2) การแยกโดยใช้กระแสไฟฟ้า (Electrolytic Process)
- 3) การแยกด้วยแผ่น membrane (Membrane separation)
- 4) การบำบัดทางชีวภาพ (Biological Process)
- 5) การใช้สารดูดซับ (Adsorption)
- 6) การแลกเปลี่ยนไอออน (Ion-Exchange)

แม้ว่าจะมีเทคโนโลยีการบำบัดมากมายมารองรับน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรม แต่การป้องกันการรั่วไหลของโลหะหนักจากโรงงานนั้นเป็นสิ่งที่ทำได้ยาก เพราะการกำจัดของเสียของโรงงานอุตสาหกรรมไม่สามารถควบคุมได้ แม้แต่ประเทศที่พัฒนาแล้วยังไม่สามารถป้องกันการรั่วไหลออกมาปนเปื้อนในสิ่งแวดล้อมได้อย่างสมบูรณ์ ทางออกของประเทศเหล่านี้ คือการมาสร้างโรงงานในประเทศด้อยพัฒนาซึ่งไม่ค่อยให้ความสำคัญกับกฎหมายด้านสิ่งแวดล้อม นอกจากค่าแรงและค่าวัตถุดิบที่ถูกกว่าแล้ว ยังสามารถปล่อย กากของเสีย สารเคมี รวมถึงเศษโลหะหนัก สู่อุณหภูมิสิ่งแวดล้อมโดยไม่ผ่านการบำบัดที่เหมาะสม ปัญหาสารโลหะหนักปนเปื้อนจึงเป็นปัญหาสำคัญที่ประเทศด้อยพัฒนา ยังต้องเผชิญต่อไปจนกว่าทางภาครัฐจะหันมาให้ความสนใจอย่างจริงจังกับการปรับปรุงกฎหมายสิ่งแวดล้อมให้เข้มงวดมากขึ้น

พิษจากสารแคดเมียม เรียกว่า โรคอิต อิต ซึ่งเป็นภาษาญี่ปุ่นแปลว่า โอ้ย โอ้ย เหตุการณ์นี้เกิดขึ้นที่ แม่น้ำจินสุ เขตโตยามา ประเทศญี่ปุ่น ทำให้ชาวบ้านที่อาศัยบริเวณแม่น้ำมีอาการป่วยเป็นโรคไต กระดูกผุ ปวดบริเวณเอวและหลังเป็นจำนวนมาก ดังภาพ 2.3



ภาพ 2.3 ผู้ป่วยโรค อิต อิต [22]

อันตรายของแคดเมียมต่อร่างกาย [23] มีผลดังนี้

1) ผลเฉียบพลัน ระบายเคืองต่อทางเดินหายใจถ้าสัมผัสกับสารนี้นานๆ อาจทำให้ความรู้สึกในการรับกลิ่นเสียไป และเกิดคราบหรือวงสีเหลืองที่คอพื่นที่ละน้อยสารประกอบแคดเมียมดูดซึมได้ไม่ดีทางลำไส้ แต่ดูดซึมได้ดีโดยทางหายใจหลังจากที่แคดเมียมถูกดูดซึมเข้าสู่ร่างกายจะมีครึ่งชีวิตที่ยาวนานและคงอยู่ในตับและไต

2) ผลต่อร่างกาย พิษเฉียบพลันส่วนใหญ่เกิดจากการหายใจเอาฝุ่นหรือฟุ้งแคดเมียมซึ่งเกิดขึ้นเมื่อแคดเมียมถูกทำให้ร้อน โดยทั่วไประยะเวลาหลังจากสัมผัสสารจะยาวนาน 2-3 ชั่วโมงก่อนแสดงอาการโดยอาการเริ่มแรกจะมีการ ระบายเคืองเล็กน้อยของทางเดินหายใจส่วนต้นอีก 2-3 ชั่วโมงต่อมาจะมีอาการไอ เจ็บปวดในทรวงอก เหนื่อยออกและหนาวสั่น ซึ่งเป็นอาการที่คล้ายกับการติดเชื้อทั่วปของทางเดินหายใจส่วนต้น ต่อมา 8-24 ชั่วโมง หลังจากสัมผัสสารอย่างฉับพลัน อาจเห็นอาการระคายเคืองอย่างแรงที่ปอด เจ็บปวดในทรวงอก หายใจลำบาก ไอ และอ่อนเพลีย อาการหายใจลำบากจะรุนแรงขึ้น เมื่อเกิดน้ำท่วมปอดตามมา อันตรายจากกรณีเช่นนี้ มีถึง 15% ผู้ป่วยที่รอดชีวิตอาจมีฟองอากาศในเนื้อเยื่อ และเนื้อปอดปูดพองออกมา ซึ่งต้องใช้เวลานานในการรักษาให้หาย มีรายงานว่า พบพิษเรื้อรังเกิดขึ้น หลังจากสัมผัสฟุ้งแคดเมียมออกไซด์เป็นเวลานาน

### 2.3 โครเมียม

โครเมียม (Chromium) [24] สัญลักษณ์ทางเคมีคือ Cr เลขอะตอมเท่ากับ 24 เป็นธาตุโลหะทรานซิชัน น้ำหนักอะตอมเฉลี่ยเท่ากับ 51.9961 amu จุดหลอมเหลวประมาณ 1907 องศาเซลเซียส จุดเดือดประมาณ 2671 องศาเซลเซียส เป็นธาตุโลหะหนักที่พบได้ทั่วไปในน้ำ ดินหรือหิน ถูกนำมาใช้ประโยชน์มากในทางอุตสาหกรรม อาทิ การชุบโลหะ การผลิตสี ย้อม และสีอุตสาหกรรมอื่นๆ ถือเป็นโลหะอันตรายชนิดหนึ่งที่มีความเป็นพิษต่อมนุษย์ สัตว์ และสิ่งแวดล้อม

โครเมียมจัดเป็นธาตุโลหะหนัก (Heavy Metal) [25] ที่มีความหนาแน่นมากกว่า 5 กิโลกรัม/ลิตร เป็นธาตุที่พบมากเป็นอันดับ 21 ของธาตุที่พบบนโลก มีลักษณะเป็นโลหะเงินสีขาวมันวาว มีความแข็งแรงทนต่อสภาพการกัดกร่อนได้ดี สามารถดัด และขึ้นรูปได้ หากมีความบริสุทธิ์สูงจะมีสีขาวออกฟ้าอ่อน ถูกค้นพบครั้งแรกโดยบังเอิญ เมื่อ ค.ศ. 1797 โดยนักเคมีชาวฝรั่งเศสจากการทดลองสกัดแร่ Siberian red lead ( $PbCrO_4$ ) และตั้งชื่อให้ว่า โครเมียม (Chromium) ซึ่งมาจากภาษากรีกคำว่า Chroma ซึ่งแปลว่า สี (Color) เนื่องจากสารประกอบของโครเมียมสามารถให้สีได้หลากหลาย โครเมียมที่พบในธรรมชาติมักอยู่ในรูปกลุ่มประจุ +3 และกลุ่มประจุ +6 เนื่องจากมีความคงตัวภายใต้สภาวะที่มีออกซิเจน สำหรับโครเมียม(VI) มักพบในรูปสารประกอบเชิงซ้อนประจุลบของ  $CrO_4^{2-}$  หรือ  $HCrO_4^-$  แต่เมื่ออยู่ในสภาวะที่ไม่มีออกซิเจนจะเปลี่ยนรูปเป็นโครเมียม(III) ที่มีคุณสมบัติไม่ละลายน้ำ และตกตะกอนในท้องถิ่น

#### 2.3.1 การปนเปื้อนในสิ่งแวดล้อม

การปนเปื้อนทางน้ำของโครเมียมที่พบในน้ำเสีย และถูกปล่อยลงสู่แม่น้ำลำคลองส่วนมากจะอยู่ในรูปโครเมียม(VI) ทั้งในรูปของโครเมียมอิสระ และเกลือของโครเมียม สำหรับเกลือของโครเมียม(VI) เช่น โครเมียมไตรออกไซด์ (Chromium trioxide) หรือ  $CrO_3$  และโพแทสเซียมไดโครเมต (Potassium dichromate) หรือ  $K_2Cr_2O_7$  จะไม่ตกตะกอนหรือรวมตัวกับดิน จึงสามารถเคลื่อนย้ายไปตามแหล่งน้ำไหลและน้ำใต้ดินได้อย่างรวดเร็ว ทำให้เกิดการปนเปื้อนไปกับแหล่งน้ำดิบสำหรับนำมาใช้อุปโภค และบริโภคของมนุษย์ได้ง่าย ในส่วนของโครเมียม(III) ในธรรมชาติ โอกาสที่มนุษย์จะสัมผัสหรือรับเข้าสู่ร่างกายจะพบน้อยกว่าโครเมียม(VI) โดยจะพบโครเมียม(III) ได้ที่พีเอชต่ำกว่า 3.6 เท่านั้น และจะไม่ก่อความเป็นพิษ หรือเป็นอันตรายต่อมนุษย์ แต่ถ้าหากได้รับในปริมาณมากเกินไปเกินความต้องการของร่างกายจะส่งผลให้เกิดความผิดปกติต่อระบบการทำงานที่เกี่ยวข้องกับการนำน้ำตาลมาใช้ในร่างกายได้ การตกตะกอนของโครเมียม(III) และโครเมียม(VI) นิยมใช้สารเคมีในการปรับพีเอชให้มีการเปลี่ยนรูปหรือตกตะกอน ได้แก่ ปูนขาว ( $Ca(OH)_2$ ) และโซดาไฟ (NaOH)

มลพิษทางอากาศ โครเมียมจะแพร่กระจายเข้าสู่สิ่งแวดล้อมทางอากาศ โดยส่วนมากมาจากแหล่งอุตสาหกรรมต่างๆ เช่น อุตสาหกรรมการทำเหมืองแร่ อุตสาหกรรมพ่นสี เป็นต้น ซึ่งมักจะแพร่กระจายในรูปของฝุ่นหรือละอองสารที่มีการปนเปื้อนของโครเมียมผสมอยู่ การแพร่กระจายของโครเมียมในลักษณะนี้ มีผลทำให้คนงานหรือคนในชุมชนใกล้เคียงมีโอกาสได้รับสารโครเมียมเข้าสู่ร่างกายมากที่สุด หลังจากนั้นฝุ่นหรือละอองสารจะเกิดการตกตะกอน และแพร่กระจายเข้าสู่แม่น้ำลำคลองโดยการชะของฝนต่อไป

ในประเทศไทยได้มีการตรวจพบปริมาณการปนเปื้อนของโครเมียมในแหล่งน้ำ บริเวณอุตสาหกรรมของกรุงเทพฯ และปริมณฑล ซึ่งมีระดับการปนเปื้อนอยู่ระหว่าง 0.0007-0.12 ไมโครกรัม/ลิตร และพบการปนเปื้อนของโครเมียมในแม่น้ำเจ้าพระยาบริเวณโซนอุตสาหกรรม ประมาณ 0.15-0.26 ไมโครกรัม/ลิตร ทั้งนี้ในปัจจุบันอาจมีปริมาณการปนเปื้อนที่เพิ่มมากขึ้น เนื่องจากการขยายตัวของภาคอุตสาหกรรมที่มีมากขึ้น โดยเกณฑ์มาตรฐานคุณภาพน้ำทิ้งจากโรงงาน อุตสาหกรรมและนิคมอุตสาหกรรม [26] กำหนดให้ปริมาณโครเมียมสามต้องไม่เกิน 0.75 มิลลิกรัม ต่อลิตร และโครเมียมหกต้องไม่เกิน 0.25 มิลลิกรัมต่อลิตร

### 2.3.2 ความเป็นพิษของโครเมียม

ภาวะความเป็นพิษของโครเมียมที่มีต่อร่างกายมนุษย์ ส่วนใหญ่มักเกิดจากการได้รับ พิษของโครเมียม(VI) เนื่องจากในปัจจุบันโครเมียม(VI) ถูกนำมาใช้งานมากในทันอุตสาหกรรม ทำให้ เกิดการปนเปื้อนสู่สิ่งแวดล้อม และมีโอกาสเข้าสู่ร่างกายมนุษย์มากที่สุด อาการเป็นพิษแบ่งเป็น 2 ชนิด คือ ความเป็นพิษเฉียบพลัน มักพบในผู้ป่วยที่ได้รับโครเมียม(VI) เช่น กรดโครมิก และ โพลแทสเซียมไดโครเมท โดยพบอาการเฉียบพลันหลังได้รับสารโครเมียมเข้าสู่ร่างกายคือ มีอาการ อาเจียน ปวดท้องรุนแรง อาการท้องเสีย มีเลือดออกในกระเพาะอาหาร หากได้รับในปริมาณมากจะ ทำให้เกิดการช็อค และเสียชีวิตได้ และความเป็นพิษเรื้อรัง ลักษณะของพิษโครเมียมที่เกิดจากการที่ ร่างกายได้รับในปริมาณน้อยถึงปานกลาง และมีการสะสมเป็นเวลานาน อาการของพิษจะค่อยๆ เริ่ม ปรากฏกับอวัยวะต่างๆ ของร่างกาย เช่น การระคายเคืองบริเวณผิวหนัง การเกิดแผลเรื้อรัง แผลหาย ช้ำ กระจกพรุน และผนังกันจมูกทะลุ รวมถึงการเกิดมะเร็งในอวัยวะต่างๆ โครเมียม(VI) ถูกจัดให้เป็น สารที่มีอันตรายมาก มีความเป็นพิษรุนแรงกว่าโครเมียม(III) หากได้รับเข้าสู่ร่างกายเพียงเล็กน้อยจะ เกิดการสะสมทำให้เกิดพิษเรื้อรัง และเกิดมะเร็งในอวัยวะต่างๆ ตามมา หากได้รับสารโครเมียม(VI) ในปริมาณความเข้มข้นมากจะเกิดการกัดกร่อนผิวหนัง อวัยวะระบบทางเดินหายใจเสียหายอย่าง ับพลัน ส่งผลให้เกิดอันตรายถึงชีวิตได้

### 2.4 เทคนิคอะตอมมิคแอบซอร์พชันสเปกโตรเมตรี [27]

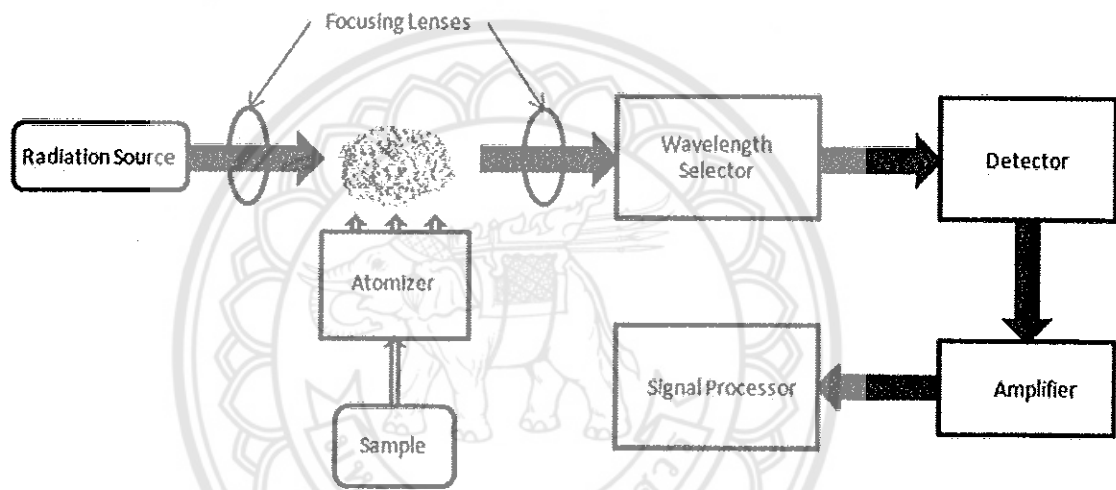
Atomic Absorption Spectrophotometer (AAS) เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ธาตุที่ อยู่ในตัวอย่างทดสอบ ด้วยเทคนิค Atomic Absorption Spectroscopy ซึ่งเป็นกระบวนการที่ อะตอมอิสระของธาตุดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นระดับหนึ่งโดยเฉพาะ เนื่องจากธาตุแต่ละชนิดมี ระดับของพลังงานที่แตกต่างกัน จึงทำให้ดูดกลืนพลังงานได้แตกต่างกัน พลังงานที่พอดีกับ คุณสมบัติเฉพาะของธาตุจะทำให้อิเล็กตรอนของธาตุนั้น ๆ เปลี่ยนสถานะจากสถานะพื้น (ground state) ไปเป็นสถานะกระตุ้น (excited state)

ส่วนประกอบที่สำคัญของเครื่องอะตอมมิคแอบซอร์พชันสเปกโตรมิเตอร์ มี 5 ส่วน ดังนี้ (แสดงในภาพ 2.4)

#### (1) แหล่งกำเนิดแสง (Light source)

แหล่งกำเนิดแสงที่ใช้ทั่วไปคือ hollow cathode lamp (HCL) ซึ่งในหลอด (lamp) จะบรรจุ buffer ของแก๊สเฉื่อยหรือ inert gas เช่น แก๊สอาร์กอน (Ar) หรือ นีออน (Ne) เป็นต้น และ

มีการเคลือบเกลือของธาตุโลหะที่ใช้ในการวิเคราะห์ไว้ที่ขั้ว cathode ของ lamp โดยให้ศักย์ไฟฟ้า (apply voltage) แก่ขั้ว cathode ทำให้เกิดการ ionization ของ inert gas ชนกับเกลือของธาตุโลหะที่เคลือบไว้ ทำให้ธาตุโลหะหลุดออกจากขั้ว cathode เข้าชนกับ inert gas ส่งผลให้ธาตุโลหะเปลี่ยนสถานะจากสถานะพื้น (ground state) ไปเป็นสถานะกระตุ้น (excited state) แต่เนื่องจากเกิดความไม่เสถียร จึงปล่อยพลังงานออกมาในรูปของพลังงานแสงที่มีความยาวคลื่นจำเพาะกับธาตุแต่ละธาตุเท่านั้น ชนิดของ hollow cathode lamp มีทั้งแบบ single lamp คือ ปล่อยพลังงานในช่วงความยาวคลื่นสำหรับวิเคราะห์ธาตุใดธาตุหนึ่ง และแบบ multiple lamp ที่สามารถปล่อยพลังงานได้หลายช่วงความยาวคลื่นตามระดับพลังงานของธาตุที่เคลือบไว้ที่ขั้ว cathode โดยอาศัย monochromator ในการเลือกแสงในระดับความยาวคลื่นที่ต้องการใช้



ภาพ 2.4 ส่วนประกอบที่สำคัญต่างๆ ของเครื่องอะตอมมิคแอบซอร์พชันสเปกโตรมิเตอร์

## (2) ส่วนที่ทำให้สารตัวอย่างแตกตัวเป็นอะตอม (Atomizer)

การทำให้อะตอมของธาตุในสารประกอบเกิดเป็นอะตอมอิสระ ต้องทำให้อะตอมของธาตุเกิดการดูดกลืนพลังงานความร้อน ซึ่งพลังงานดังกล่าวอาจอยู่ในรูปพลังงานต่างๆ เช่น พลังงานความร้อนจากเปลวไฟ พลังงานความร้อนจากกระแสไฟฟ้า เป็นต้น ซึ่งส่วนประกอบของเครื่องที่ให้พลังงานความร้อนเพื่อทำให้เกิดอะตอมอิสระนั้นเรียกว่า atomizer และกระบวนการที่ทำให้เกิดอะตอมอิสระคือ Atomization process ซึ่ง Atomization process ที่นิยมใช้ในปัจจุบัน ได้แก่ Flame atomization, Electrothermal atomization (Graphite furnace หรือ Flameless atomization), Hydride generation technique และ Cold vapor technique โดยในการทดลองนี้เลือกใช้ Flame atomization คือการใช้พลังงานความร้อนจากเปลวไฟทำให้เกิด Atomization process แบ่งเป็น 5 ขั้นตอน ได้แก่

(2.1) Nebulization เป็นกระบวนการเปลี่ยนของเหลวให้เป็นละอองฝอยเล็กๆ (mist หรือ aerosol) ด้วยส่วนของเครื่องที่เรียกว่า nebulizer โดยเครื่องจะดูดสารละลายเข้าไป จากนั้นพ่นสารละลายให้ชนกับ glass bead เพื่อทำให้เกิดเป็นละอองฝอย

(2.2) Droplet precipitation เป็นกระบวนการที่ละอองเล็กบางส่วน รวมกันเป็นหยดสารละลาย ไม่สามารถลอยอยู่ในอากาศได้จึงตกลงมาแล้วออกไปทางท่อน้ำทิ้ง

(2.3) Mixing เป็นกระบวนการที่ mist หรือ aerosol ผสมกับแก๊สเชื้อเพลิง (fuel) และออกซิเจนแก๊ส (oxidant gas) จะเกิดใน spray chamber ของ nebulizer

(2.4) Desolvation เป็นกระบวนการที่ตัวทำละลายที่อยู่ใน mist หรือ aerosol ถูกกำจัดออกไป ทำให้เกิดเป็นอนุภาคเล็กๆ ของสารประกอบ

(2.5) Compound decomposition เป็นกระบวนการที่เกิดขึ้นในเปลวไฟ โดยพลังงานความร้อนจากเปลวไฟทำให้สารประกอบเกิดการแตกตัวเป็นเป็นไอออน เป็นโมเลกุล และเป็นอะตอมอิสระ

(3) โมโนโครมาเตอร์ (Monochromator)

เป็นส่วนที่ใช้กระจายแสงออกไปในความยาวคลื่นต่าง ๆ กัน โดยทั่วไปใช้ grating ธรรมดา หรืออาจใช้ echelle grating ซึ่งเป็น polychromator สามารถแยกแสงดีกว่าหรือมี spectrum resolution สูงกว่า

(4) เครื่องตรวจจับหรือดีเทคเตอร์ (Detector)

เครื่อง AAS โดยทั่วไปยังคงใช้ Photomultiplier tube เป็น detectors อยู่ เพราะราคาถูกและทำงานได้ดีแต่อาจมีบางครั้งที่ใช้ CCD detectors ซึ่งให้ sensitivity reproducibility และ linear working range ที่ดีกว่าแต่มีราคาค่อนข้างสูง

(5) เครื่องประมวลผลและผลการวิเคราะห์ (Read out)

ปัจจุบันเครื่องมือต่าง ๆ ได้นำคอมพิวเตอร์มาใช้ออกแบบ software ให้ควบคุมการทำงาน of เครื่องมือ และประมวลผลได้อย่างมีประสิทธิภาพมาก ๆ

## 2.5 ไอโซเทอมการดูดซับ [28]

ไอโซเทอมของการดูดซับ (adsorption isotherm) คือความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของสารที่ถูกดูดซับ (adsorbate) บนพื้นผิวของสารดูดซับ (adsorbent) ที่ความดันและอุณหภูมิคงที่ โดยที่ไอโซเทอมการดูดซับของแลงเมียร์ (Langmuir isotherm) ถูกนำเสนอโดย Irving Langmuir ในปีค.ศ. 1916 ซึ่งเป็นแบบจำลองที่ง่าย และเป็นแบบจำลองแบบแรกที่ได้รับการเสนอขึ้นมาโดยอาศัยพื้นฐานทางทฤษฎี เนื่องจากเป็นแบบจำลองที่มีความเรียบง่ายจึงมักถูกใช้เป็นสมการเริ่มต้นในการสร้างแบบจำลองการเกิดปฏิกิริยาต่าง ๆ โดยอาศัยสมมติฐานดังต่อไปนี้

1) โมเลกุลที่ถูกดูดซับมีจำนวนและมีตำแหน่งของการดูดซับ (Adsorption site) ที่แน่นอน

2) ในแต่ละตำแหน่งของโมเลกุลของสารดูดซับจะบรรจุโมเลกุลของสารที่ถูกดูดซับได้เพียงหนึ่งโมเลกุลเท่านั้น โมเลกุลของสารที่ตกกระทบลงบนตำแหน่งของการดูดซับที่เต็มจะกระดอนกลับ

การตกรชนนั้นเป็นการตกรชนแบบยืดหยุ่น (Elastic collision) โดยมตกรชนเท่ากับมตกรชนสะท้อน และพลังงานจลน์มีค่าคงที่

3) แต่ละตำแหน่งมีค่าความร้อนของการดูดซับ (Heat of adsorption) เท่ากัน และคงที่

4) ไม่มีแรงกระทำระหว่างโมเลกุลที่ถูกดูดซับที่อยู่ในตำแหน่งใกล้เคียงกัน

จากการศึกษาของ Langmuir สามารถแสดงความสัมพันธ์ของการดูดซับได้ดังสมการ (1)

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

เมื่อ  $q_{\max}$  คือ ความสามารถในการดูดซับสูงสุดที่เกิดขึ้นแบบชั้นเดียว

$K_L$  คือ ค่าคงที่ของแลงเมียร์

$C_e$  คือ ความเข้มข้นของสารละลาย

$q_e$  คือ ความสามารถในการดูดซับ

เนื่องจากไอโซเทอมแบบแลงเมียร์มีข้อจำกัดหลายประการ ทั้งนี้เนื่องจากข้อเท็จจริงที่ได้ขัดแย้งกับข้อสมมติที่กำหนด ดังนี้

1) มีแรงกระทำระหว่างกัน ระหว่างโมเลกุลที่เข้ามาเกาะบนพื้นผิว และโมเลกุลที่อยู่ด้านข้างหรือระหว่างโมเลกุลที่ถูกดูดซับก่อนหน้านี้กับโมเลกุลที่กำลังจะถูกดูดซับ

2) พื้นผิวของวัสดุที่ใช้ดูดซับมีความไม่สม่ำเสมอ จึงทำให้การดูดซับในตำแหน่งต่าง ๆ เกิดการดูดซับไม่เท่ากัน

3) รูปแบบการดูดซับของโมเลกุลที่เข้ามาเกาะกับพื้นผิวของของแข็ง อาจมีได้หลายรูปแบบ เช่น เกิดการดูดซับในรูปแบบ 1 โมเลกุลต่อ 1 ตำแหน่ง หรือ 1 โมเลกุลต่อหลายตำแหน่ง

ดังนั้น จึงทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงพลังงานของการดูดซับ โดยโมเลกุลที่ถูกดูดซับก่อนจะเกิดการเปลี่ยนแปลงพลังงานมากที่สุด และการเปลี่ยนแปลงของพลังงานจะลดลงเมื่อจำนวนโมเลกุลถูกดูดซับบนพื้นผิวมากขึ้น

ไอโซเทอมการดูดซับแบบฟรอยด์ดิกซ์ ในการดูดซับสารละลาย โดยฟรอยด์ลิตได้ทำการศึกษาปรากฏการณ์ของการดูดซับ ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ดังสมการ (2)

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2)$$

เมื่อ  $n$  คือ ค่าคงที่ของฟรอยด์ดิกซ์ที่อธิบายถึงความเข้มข้นของการดูดซับ

$K_F$  คือ ค่าคงที่ของฟรอยด์ดิกซ์ที่อธิบายถึงความสามารถในการดูดซับ

$C_e$  คือ ความเข้มข้นของสารละลาย

โดยไอโซเทอมการดูดซับแบบฟรอยด์ดิกซ์ สามารถใช้อธิบายการดูดซับได้ทั้งทางกายภาพและทางเคมี โดยมีข้อกำหนดคือ การดูดซับนั้นต้องเข้าสู่สมดุล และกระบวนการในการดูดซับต้องสามารถผันกลับได้ ตามหลักของ Le-Chatelier สมดุลของระบบจะเปลี่ยนแปลงไปในทิศทางที่ต้องการลดการรบกวนของระบบ ดังนั้นในกรณีของการดูดซับนั้น เมื่อความเข้มข้นของสารที่ถูกดูดซับ

ในระบบเพิ่มสูงขึ้น ปริมาณสารที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวจะเพิ่มขึ้นตามไปด้วย และในทางกลับกันเมื่อความเข้มข้นของสารที่ถูกดูดซับในระบบลดลง ปริมาณสารที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวจะลดลงเช่นกัน

ดังนั้นตามจากหลักการข้างต้นสามารถสรุปได้ว่า ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณสารที่ถูกดูดซับและความเข้มข้นของสารที่ถูกดูดซับจะเปลี่ยนแปลงไปในทิศทางเดียวกัน กล่าวคือเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารที่ถูกดูดซับ ปริมาณสารที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวของสารดูดซับจะเพิ่มขึ้นตามไปด้วย เมื่อทำการใส่ลอการิทึมในสมการ (2) จะได้สมการเส้นตรงของการดูดซับแบบฟรอยด์ดีซังสมการ (3)

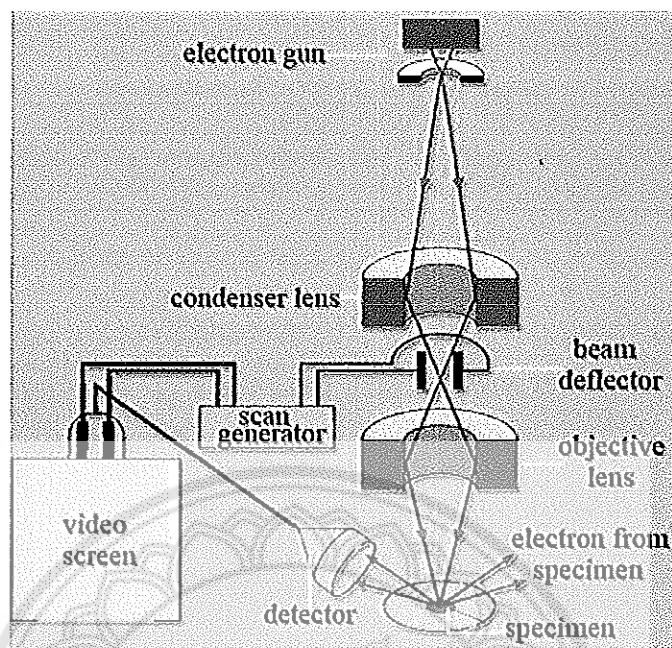
$$\log q_e = \frac{1}{n} \log C_e + \log K_f \quad (3)$$

## 2.6 เทคนิค Scanning electron microscopy (SEM) และเทคนิค Energy dispersive X-ray spectrometer (EDS) [29]

scanning electron microscope (SEM) เป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่มีกำลังขยายสูงสุดประมาณ 10 นาโนเมตร โดยภาพที่ได้จะสร้างจากการตรวจวัดอิเล็กตรอนที่สะท้อนจากพื้นผิวหน้าของตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์ ซึ่งภาพที่ได้จากเครื่อง SEM จะมีภาพลักษณะเป็นภาพ 3 มิติ ดังนั้นเครื่อง SEM จึงถูกนำมาใช้ในการศึกษาสัณฐานและรายละเอียดของลักษณะพื้นผิวของตัวอย่าง เช่น ลักษณะพื้นผิวด้านนอกของเนื้อเยื่อและเซลล์ หน้าตัดของโลหะและวัสดุ เป็นต้น โดยเครื่อง SEM จะประกอบด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนซึ่งทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอนให้กับระบบ ซึ่งกลุ่มอิเล็กตรอนที่ได้จากแหล่งกำเนิดจะถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้า จากนั้นกลุ่มอิเล็กตรอนเหล่านี้จะผ่านไปยังเลนส์รวบรวมรังสี (condenser lens) ส่งผลให้อิเล็กตรอนเปลี่ยนจากกลุ่มอิเล็กตรอนเป็น ลำอิเล็กตรอน โดยสามารถปรับให้ขนาดของลำอิเล็กตรอนใหญ่หรือเล็กได้ตามความต้องการ หากปรับให้ลำอิเล็กตรอนมีขนาดเล็กภาพที่ได้จะมีความคมชัดมากขึ้น จากนั้นลำอิเล็กตรอนจะถูกปรับระยะโฟกัสโดยเลนส์ใกล้วัตถุ (objective lens) ลงบนพื้นผิวของตัวอย่างที่ต้องการศึกษา เมื่อลำอิเล็กตรอนกราดลงบนตัวอย่างจะทำให้เกิดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (secondary electron) ซึ่งสัญญาณจากอิเล็กตรอนทุติยภูมิที่เกิดขึ้นจะถูกบันทึก และแปลงเป็นสัญญาณทางอิเล็กทรอนิกส์ ซึ่งใช้ในการสร้างภาพ 3 มิติ โดยส่วนประกอบของเครื่อง SEM แสดงดังภาพ 2.5

Energy dispersive Spectrometry (EDS) [30] เป็นดีเทคเตอร์ที่อยู่ในระบบของ SEM ซึ่งใช้สำหรับวิเคราะห์ธาตุต่าง ๆ ที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง โดยส่วนใหญ่ EDS จะติดตั้งบนเครื่องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนไมโครสโคป แบบส่องกราด SEM มากที่สุด เป็นเครื่องมือประเภท Micro Analysis สามารถกำหนดจุดในการวิเคราะห์ได้ 2 แบบคือ แบบ Area Analysis ซึ่งวิเคราะห์เป็นพื้นที่ ตารางไมครอน และแบบ Point Analysis วิเคราะห์เป็นจุดระดับ ไมครอนจนถึงระดับนาโน ซึ่ง EDS จะทำหน้าที่รับสัญญาณ X-Ray จากสารตัวอย่าง โดยวัดปริมาณรังสีเอ็กซ์ที่เกิดขึ้นจากธาตุที่ต้องการวิเคราะห์ในสารมาตรฐาน โดยอาจเป็นธาตุบริสุทธิ์ หรือของผสมที่ทราบส่วนประกอบที่แน่นอน เปรียบเทียบกับปริมาณที่เกิดขึ้นจากธาตุที่ต้องการวิเคราะห์ในสารตัวอย่าง





ภาพ 2.5 ส่วนประกอบของเครื่อง SEM

## 2.7 เทคนิค Surface Area and Porosity Analyzer (BET) [31]

Surface area and porosity analyzer เป็นเทคนิคการวิเคราะห์หาค่าพื้นที่ผิวของสารที่ต้องการวิเคราะห์ โดยอาศัยการวัดปริมาณแก๊สที่ถูกดูดซับบนพื้นผิว หรือรูพรุน ของตัวอย่าง ซึ่งแก๊สที่นิยมใช้ในเทคนิคนี้คือแก๊สไนโตรเจนจะมีจุดเดือดประมาณ  $-196$  องศาเซลเซียส โดยก่อนวิเคราะห์สารตัวอย่างต้องทำการไล่แก๊สอื่น ๆ ที่มีจุดเดือดสูงกว่าแก๊สไนโตรเจนออกจากพื้นผิวของตัวอย่าง จากนั้นจึงทำการวิเคราะห์ โดยวิเคราะห์จากปริมาณแก๊สไนโตรเจนที่หายไปเทียบกับปริมาณแก๊สที่หลุดออกมาขณะไล่แก๊สด้วยความร้อน

## 2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในการวิเคราะห์หาปริมาณของธาตุโลหะต่าง ๆ นิยมใช้เทคนิคอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโตรเมตรี เนื่องจากเป็นเทคนิคที่มีประสิทธิภาพ มีความแม่นยำในการวิเคราะห์สูง สามารถวิเคราะห์ธาตุได้หลายธาตุ ในการศึกษาประสิทธิภาพของลิโอนาร์ไคต์ในการดูดซับโลหะ มักใช้เทคนิคอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโตรเมตรี เช่น ในปี 2005 Lao C. และคณะ [32] ได้ศึกษาการดูดซับแคดเมียมและตะกั่วด้วยลิโอนาร์ไคต์ โดยศึกษาอิทธิพลของ pH เวลาสัมผัส และความเข้มข้นเริ่มต้นของโลหะ พบว่าลิโอนาร์ไคต์สามารถดูดซับโลหะทั้งสองชนิดได้ดีที่ pH 5-6 และการดูดซับจะเริ่มเข้าสู่สมดุลหลังจากเวลาผ่านไป 2 ชั่วโมง โดยที่การดูดซับของโลหะทั้งสองสอดคล้องกับการดูดซับทั้งแบบแลงเมียร์และฟรอยด์ดิส โดยมีค่าความจุของการดูดซับสูงสุดสำหรับแคดเมียมเท่ากับ 30.6 มิลลิกรัมต่อกรัม และค่าความจุการดูดซับสูงสุดสำหรับตะกั่วเท่ากับ 0.57 มิลลิกรัมต่อกรัม ซึ่งคำนวณได้จากการดูดซับแบบแลงเมียร์ นอกจากนี้ในปี 2013 คณะผู้วิจัยนี้ [33] ยังได้ทำการศึกษการดูดซับ

โครเมียมด้วยลิโอนาร์ไดต์และลิโอนาร์ไดต์ที่ถูกเคลือบด้วยแอลจิเนต ซึ่งพบว่า โครเมียมถูกดูดซับได้ดีในช่วง pH 4-5 ซึ่งในระหว่างการดูดซับจะเกิดการถ่ายเทมวลสาร โดยสอดคล้องกับไอโซเทอมทั้งแบบแลงเมียร์ และฟรอยด์ดิซ โดยมีค่าความจุของการดูดซับโครเมียม(III) สูงสุดเท่ากับ 75.2 มิลลิกรัมต่อกรัม ซึ่งค่าความจุของการดูดซับโครเมียม(III) ของลิโอนาร์ไดต์ที่ถูกเคลือบด้วยแอลจิเนต จะมีค่าน้อยกว่าค่าความจุของการดูดซับโครเมียม(III) ของลิโอนาร์ไดต์เล็กน้อย นอกจากนี้ยังมีงานวิจัยที่นำลิโอนาร์ไดต์มาผ่านกระบวนการคาร์บอนเซชันก่อนนำมาใช้ดูดซับสารหนู [34] โดยศึกษาขนาดของลิโอนาร์ไดต์ที่ผ่านการคาร์บอนเซชันที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส เวลาสัมผัส และพีเอชของสารละลาย พบว่าลิโอนาร์ไดต์ขนาด 75 ไมโครเมตร ดูดซับสารหนู(III) ได้มากที่สุด ในขณะที่ดูดซับสารหนู(V) ได้เกือบ 100% ภายในเวลา 3 ชั่วโมง ที่พีเอช 7 โดยการดูดซับสารหนูทั้งสองชนิดสอดคล้องกับไอโซเทอมทั้งแบบแลงเมียร์ และ ฟรอยด์ดิซ โดยมีค่าความจุในการดูดซับสูงสุดเท่ากับ 8.46 มิลลิกรัมต่อกรัม และ 0.40 มิลลิกรัมต่อลิโอนาร์ไดต์ 1 กรัม สำหรับสารหนู(III) และสารหนู(V) ตามลำดับ นอกจากนี้ยังมีผู้วิจัยพยายามปรับปรุงวัสดุที่ใช้ในการดูดซับโลหะ เช่น ในปี 2014 Nguyen และคณะ [35] ได้เปรียบเทียบการดูดซับของ แคลเดียม โครเมียม คอปเปอร์ ตะกั่ว และสังกะสีด้วยซีโอไลต์ และซีโอไลต์ที่ปรับปรุงด้วยเหล็ก พบว่าทั้งซีโอไลต์ และซีโอไลต์ที่ปรับปรุงด้วยเหล็ก(III) สามารถดูดซับโลหะชนิดเดียว ในช่วงความเข้มข้น 5-11.2 มิลลิกรัมต่อกรัม โดยเรียงตามลำดับดังนี้  $Pb > Cu > Cd > Cr, Zn$  และในช่วงความเข้มข้น 3.7-7.6 มิลลิกรัมต่อกรัม ในสารละลายโลหะผสม และยังพบว่าซีโอไลต์ที่ผ่านการปรับปรุงมีค่าความจุของการดูดซับมากกว่าซีโอไลต์ โดยซีโอไลต์ที่ผ่านการปรับปรุงสามารถชะโลหะออกมาได้ด้วย 0.1 M HCl ทำให้โลหะที่ถูกดูดซับ 64-93% ถูกชะออกมา ในขณะที่เหล็กที่ใช้ในการปรับปรุงซีโอไลต์ละลายออกมา 10% ดังนั้นในปี 2016 Solé-Sardans M. และคณะ [36] จึงปรับปรุงลิโอนาร์ไดต์ด้วยเหล็กแล้วนำมาดูดซับสารหนูเข้มข้นต่ำในเวลา 24 ชั่วโมง พบว่าค่าความจุการดูดซับสารหนู(V) สูงสุดโดยใช้ลิโอนาร์ไดต์ที่ถูกปรับปรุงด้วยเหล็ก มีค่าการดูดซับสูงสุดเท่ากับ 322 ไมโครกรัมต่อกรัมในระบบ Batch และเท่ากับ 905 ไมโครกรัมต่อกรัมในระบบต่อเนื่อง ซึ่งแสดงให้เห็นว่าลิโอนาร์ไดต์ที่ผ่านการปรับปรุงด้วยเหล็กเป็นวัสดุดูดซับที่มีประสิทธิภาพดีในการดูดซับสารหนู(V)

### บทที่ 3 วิธีดำเนินงานวิจัย

การศึกษากการดูดซับแคดเมียมและโครเมียมโดยใช้ลิโอนาร์ไดต์ที่ผ่านการปรับปรุง ผู้วิจัยได้ทำการปรับปรุงลิโอนาร์ไดต์ด้วยเหล็ก จากนั้นนำมาศึกษากการดูดซับแคดเมียมและโครเมียม โดยศึกษาอิทธิพลของขนาดลิโอนาร์ไดต์ ความเข้มข้นของเหล็กที่ใช้ในการปรับปรุง พีเอช ระยะเวลาในการดูดซับ และไอโซเทอมการดูดซับ จากนั้นทำการวิเคราะห์หาปริมาณของแคดเมียมและโครเมียมโดยใช้เครื่องเฟลมอะตอมมิคแอบซอร์พชันสเปกโตรมิเตอร์

#### 3.1 เครื่องมือ

1. เครื่องเฟลมอะตอมมิคแอบซอร์พชันสเปกโตรมิเตอร์: รุ่น Spectra AA 220, Varian, Australia
2. เครื่องชั่งแบบทศนิยม 4 ตำแหน่ง: รุ่น BSA2245 – CW
3. เครื่องร่อน: ยี่ห้อ Retch พร้อมตะแกรงร่อนขนาด 50, 100, 200, 325 และ 400 mesh
4. ตู้อบร้อน: ยี่ห้อ Memmert D-91126 ประเทศเยอรมนี
5. เครื่อง pH มิเตอร์: ยี่ห้อ Clean รุ่น pH500
6. Vacuum pump: ยี่ห้อ ABM ประเทศเยอรมนี
7. เครื่องชั่ง 2 ตำแหน่ง, รุ่น 3100C, Precisa, United Kingdom
8. Magnetic stirrer, รุ่น MR Hei-Standard, Heidolph, Germany
9. เครื่องวัดอัตราเร่งในการหมุนแบบใช้แสง, รุ่น DT-245P, Digicon, Thailand
10. เครื่องทำน้ำปราศจากไอออน (Deionized water, DI), Elgastat option 3B, Elga, England

#### 3.2 สารเคมี

สารเคมีที่ใช้ทุกชนิดเป็นเกรดเคมีวิเคราะห์ (AR)

1. กรดไนตริกเข้มข้น (65% w/w): บริษัท Carlo Erba ประเทศอิตาลี
2. แอมโมเนียเข้มข้น (25% w/w): บริษัท Merck ประเทศเยอรมนี
3. Sodium hydroxide AR grade (NaOH), Labscan, Thailand
4. FeCl<sub>3</sub>: บริษัท Carlo erba ประเทศอิตาลี
5. CrCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O: บริษัท Ajax finechem ประเทศออสเตรเลีย
6. K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>: บริษัท Carlo Erba ประเทศอิตาลี
7. สารละลายมาตรฐานแคดเมียม 1000 mg/L AAS grade, Loba chemie, India
8. สารละลายมาตรฐานโครเมียมเข้มข้น 1000 mg/L: บริษัท Merck ประเทศเยอรมนี
9. สารละลายมาตรฐานเหล็กเข้มข้น 1000 mg/L: บริษัท Carlo Erba ประเทศอิตาลี
8. ลิโอนาร์ไดต์: เหมือนแม่เกาะ จังหวัดลำปาง ประเทศไทย

### 3.3 การเตรียมสารละลาย สำหรับการศึกษาคูควบแคดเมียมและโครเมียมด้วยลิโอนารีโดซ์ที่ปรับปรุงด้วย Fe(III)

#### 3.3.1 สารละลายกรดไนตริกเข้มข้น 1% (65% w/w)

ปิเปตสารละลายกรดไนตริกเข้มข้น (65% w/w) ปริมาตร 3 มิลลิลิตร ใส่ลงในขวดพลาสติกขนาด 500 มิลลิลิตรที่มีน้ำปราศจากไอออนปริมาณ 200 มิลลิลิตร ปรับปริมาตรให้เป็น 300 มิลลิลิตรด้วยน้ำปราศจากไอออน

#### 3.3.2 สารละลายแอมโมเนียเข้มข้น 1% (25% w/w)

ปิเปตสารละลายแอมโมเนียเข้มข้น (25% w/w) ปริมาตร 1 มิลลิลิตร ใส่ลงในขวดพลาสติกขนาด 200 มิลลิลิตรที่มีน้ำปราศจากไอออนปริมาณ 50 มิลลิลิตร จากนั้นปรับปริมาตรให้เป็น 100 มิลลิลิตรด้วยน้ำปราศจากไอออน

#### 3.3.3 สารละลาย Fe(III) เข้มข้น 300 มิลลิกรัมต่อลิตร

ชั่ง  $\text{FeCl}_3$  หนัก 0.8892 กรัม ด้วยเครื่องชั่ง 4 ตำแหน่ง ละลายด้วยน้ำปราศจากไอออน จากนั้นปรับปริมาตรเป็น 1000 มิลลิลิตรด้วยน้ำปราศจากไอออน เก็บในขวดพลาสติกขนาด 1000 มิลลิลิตร

#### 3.3.4 สารละลาย $\text{CrO}_4^{2-}$ เข้มข้น 10 มิลลิกรัมโครเมียมต่อลิตร

ชั่ง  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  หนัก 0.0377 กรัม ด้วยเครื่องชั่ง 4 ตำแหน่ง ละลายด้วยน้ำปราศจากไอออน จากนั้นปรับปริมาตรเป็น 1000 มิลลิลิตรด้วยน้ำปราศจากไอออน เก็บในขวดพลาสติกขนาด 1000 มิลลิลิตร

#### 3.3.5 สารละลาย Cd เข้มข้น 10 มิลลิกรัมโครเมียมต่อลิตร

ปิเปต Standard Cadmium 1000 mg/L มา 10.00 mL ลงใน Volumetric flask ขนาด 100 mL และปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากไอออน ได้สารละลายมาตรฐานแคดเมียม 100 mg/L จากนั้นปิเปตสารละลายมาตรฐานแคดเมียม 100 mg/L มา 5.00 mL ลงใน Volumetric flask ขนาด 50 mL และปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากไอออน

### 3.4 การเตรียมสารละลายมาตรฐานสำหรับการวิเคราะห์ด้วยเฟลมอะตอมมิคแอบซอร์พชันสเปกโตรมิเตอร์

#### 3.4.1 การเตรียมสารละลายมาตรฐานหลักสำหรับสร้างกราฟมาตรฐาน

เตรียมสารละลายมาตรฐานหลัก สำหรับสร้างกราฟมาตรฐานเข้มข้น 0.1, 1.0, 2.0, 4.0, 8.0 และ 10.0 ไมโครกรัมต่อมิลลิลิตร ดังแสดงในตาราง 3.1 จากนั้นนำสารละลายทั้งหมดไปวัดค่าการดูดกลืนแสงโดย Flame Atomic Absorption Spectrophotometer และสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสงกับความเข้มข้นหลัก

ตาราง 3.1 การเตรียมสารละลายมาตรฐานเหล็กสำหรับการวิเคราะห์ด้วยเฟลมอะตอมมิคแอบซอร์พชันสเปกโตรมิเตอร์

ความเข้มข้นสารละลายมาตรฐานเหล็ก (mg/mL)	ปริมาตรสารละลายมาตรฐานเหล็ก ( $\mu$ L)		ปริมาตรสุดท้าย (ปรับปริมาตรด้วยกรดไนตริกเข้มข้น 1% v/v) (mL)
	ความเข้มข้น 10 (mg/mL)	ความเข้มข้น 1000 (mg/mL)	
0.1	100.0	-	10.0
1.0	-	10.0	10.0
2.0	-	20.0	10.0
4.0	-	40.0	10.0
8.0	-	80.0	10.0
10.0	-	100.0	10.0

#### 3.4.2 การเตรียมสารละลายมาตรฐานโครเมียมสำหรับสร้างกราฟมาตรฐาน

เตรียมสารละลายมาตรฐานโครเมียมสำหรับสร้างกราฟมาตรฐานเข้มข้น 0.1, 1.0, 2.0, 4.0, 8.0 และ 10.0 ไมโครกรัมต่อมิลลิลิตร ดังแสดงในตาราง 3.2 จากนั้นนำสารละลายทั้งหมดไปวัดค่าการดูดกลืนแสงโดย Flame Atomic Absorption Spectrophotometer แล้วสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสงกับความเข้มข้นโครเมียม

ตาราง 3.2 การเตรียมสารละลายมาตรฐานโครเมียมสำหรับการวิเคราะห์ด้วยเฟลมอะตอมมิคแอบซอร์พชันสเปกโตรมิเตอร์

ความเข้มข้นสารละลายมาตรฐานโครเมียม (mg/mL)	ปริมาตรสารละลายมาตรฐานโครเมียม ( $\mu$ L)		ปริมาตรสุดท้าย (ปรับปริมาตรด้วยกรดไนตริกเข้มข้น 1% v/v) (mL)
	ความเข้มข้น 10 (mg/mL)	ความเข้มข้น 1000 (mg/mL)	
0.1	100.0	-	10.0
1.0	-	10.0	10.0
2.0	-	20.0	10.0
4.0	-	40.0	10.0
8.0	-	80.0	10.0
10.0	-	100.0	10.0

### 3.4.3 การเตรียมสารละลายมาตรฐานแคดเมียมสำหรับสร้างกราฟมาตรฐาน

โดยเจือจางสารละลายมาตรฐานแคดเมียม 10 mg/L ให้ความเข้มข้น 0.05, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80 และ 1.00 mg/L ดังแสดงในตาราง 3.3 จากนั้นนำสารละลายทั้งหมดไปวัดค่าการดูดกลืนแสงโดย Flame Atomic Absorption Spectrophotometer แล้วสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสงกับความเข้มข้นแคดเมียม

ตาราง 3.3 การเตรียมสารละลายมาตรฐานแคดเมียมสำหรับการวิเคราะห์ด้วยเฟลมอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโตรมิเตอร์

ความเข้มข้นสารละลายมาตรฐานหลัก (mg/mL)	ปริมาตรสารละลายมาตรฐานความเข้มข้น 10 (mg/mL) ( $\mu$ L)	ปริมาตรสุดท้าย (ปรับปริมาตรด้วยกรดไนตริกเข้มข้น 1% v/v) (mL)
0.05	50.0	10.0
0.2	200	10.0
0.4	400	10.0
0.6	600	10.0
0.8	800	10.0
1.0	1,000	10.0

### 3.5 สภาวะของเฟลมอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโตรมิเตอร์สำหรับการวิเคราะห์หาปริมาณแคดเมียม โครเมียมและเหล็ก

สภาวะของเฟลมอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโตรมิเตอร์สำหรับการวิเคราะห์โครเมียมและเหล็ก แสดงในตาราง 3.4

ตาราง 3.4 สภาวะของเครื่องเฟลมอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโตรมิเตอร์สำหรับการวิเคราะห์โครเมียมและเหล็ก

การตั้งค่า	โลหะที่วิเคราะห์		
	แคดเมียม	โครเมียม	เหล็ก
Wavelength (nm)		357.9	248.3
Slit width (nm)		0.2	0.2
Lamp current (mA)		7.0	5.0
Background correction		On	On
Fuel type		Air/Acetylene	Air/Acetylene
Flame type		Oxidizing flame	Reducing flame
Flow-rate (mL/min)		2-3	2-3

### 3.6 การเตรียมลิโอนาร์ไดต์

นำลิโอนาร์ไดต์มาแช่ในน้ำปราศจากไอออนในอัตราส่วน 1:20 เป็นเวลา 4 วัน จากนั้นกรองผ่านกระดาษกรองเบอร์ 5 ล้างตะกอนที่ได้ด้วยน้ำปราศจากไอออน จนกระทั่งมีพีเอชคงที่ (ประมาณ 4) นำลิโอนาร์ไดต์ที่ได้ไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นร่อนผ่านตะแกรงให้มีขนาดต่าง ๆ ดังตาราง 3.5 เก็บลิโอนาร์ไดต์ที่ผ่านการร่อนให้มีขนาดต่าง ๆ ลงในขวดพลาสติกใส และเขียนขนาดกำกับไว้ข้างขวด

ตาราง 3.5 ขนาดต่าง ๆ ของลิโอนาร์ไดต์ที่ผ่านการร่อน

ขนาดตะแกรง (mesh)	ขนาดอนุภาค (ไมโครเมตร)
50	151-300
100	76-150
200	46-75
325	38-45
400	< 38

### 3.7 การศึกษาขนาดของลิโอนาร์ไดต์ที่มีผลต่อการดูดซับ Fe(III)

โดยชั่งลิโอนาร์ไดต์ทั้ง 5 ขนาดอย่างละ 5 กรัม ใส่ลงในขวดพลาสติกขนาด 1500 มิลลิลิตร ที่บรรจุสารละลาย Fe(III) เข้มข้น 200 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 1000 มิลลิลิตร กวนสารละลายเป็นเวลา 24 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำมากรองผ่านกระดาษกรองเบอร์ 5 นำสารละลายที่ได้ไปทำการวิเคราะห์หาปริมาณ Fe(III) ที่เหลือด้วย FAAS แล้วคำนวณหาปริมาณ Fe(III) ที่ถูกดูดซับด้วยลิโอนาร์ไดต์ ส่วนตะกอนที่ได้นำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง โดยคำนวณหาปริมาณ Fe(III) ที่ถูกดูดซับจากความเข้มข้น Fe(III) เริ่มต้นลบกับความเข้มข้น Fe(III) ที่เหลืออยู่ในสารละลาย ทำการทดลองซ้ำ 3 ครั้ง

นำตะกอนที่ได้ไปศึกษาสมบัติทางกายภาพและทางเคมี ด้วยเทคนิค SEM และ EDS และศึกษาขนาดพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุน ด้วยเทคนิค BET โดยสร้างกราฟจากความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณแก๊สที่ถูกดูดซับกับความดันที่เกิดขึ้น

### 3.8 การศึกษาการดูดซับแคดเมียม ด้วยลิโอนาร์ไดต์ที่ปรับปรุงด้วย Fe(III)

#### 3.8.1 การศึกษาช่วง pH ที่มีผลต่อการดูดซับแคดเมียมด้วยลิโอนาร์ไดต์ที่ปรับปรุงด้วย Fe(III)

นำสารละลายแคดเมียมเข้มข้น 1.00 mg/L ในบีกเกอร์ขนาด 50 mL แล้วนำลิโอนาร์ไดต์ที่ผ่านการปรับปรุงด้วย Fe(III) ปริมาณ 0.50 g ใส่ลงในบีกเกอร์ คนด้วย Magnetic bar ทำการปรับ pH ของสารละลายโดยใช้ HNO<sub>3</sub> เข้มข้น 2 M และ NaOH เข้มข้น 2 M ให้มี pH เป็น 2, 3, 4, 5 และ 6 ตามลำดับ คนเป็นเวลา 30 นาที โดยใช้อัตราการคนคงที่ 625 rpm จากนั้นนำสารละลายที่ได้ไปกรองผ่านกระดาษกรองเบอร์ 5 จำนวน 2 ครั้ง นำสารละลายที่ได้ไปตรวจวัดด้วย

Flame Atomic Absorption Spectrophotometer เตรียมสารละลาย Blank โดยทำการทดลองเช่นเดียวกับข้างต้น แต่เปลี่ยนจากสารละลายแคดเมียมเป็นน้ำปราศจากไอออน

### 3.8.2 การศึกษาระยะเวลาที่มีผลต่อการดูดซับแคดเมียมโดยลิโอนาร์ไคต์ที่ปรับปรุงด้วย Fe(III)

เตรียมสารละลายแคดเมียมความเข้มข้น 1.00 mg/L ในบีกเกอร์ขนาด 50 mL แล้วนำลิโอนาร์ไคต์ที่ผ่านการปรับปรุงด้วย Fe(III) ในปริมาณ 0.50 g ลงในบีกเกอร์ คนด้วย Magnetic bar ปรับ pH ของสารละลายโดยใช้ NaOH เข้มข้น 2 M ให้มี pH เป็น 6 โดยใช้อัตราเร็วในการคนคงที่ 625 rpm โดยทำการปรับเปลี่ยนระยะเวลา คือ 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 90, 120, 180, 240, 300 และ 360 นาที ตามลำดับ จากนั้นนำสารละลายที่ผ่านการดูดซับข้างต้นไปกรองด้วยกระดาษกรองเบอร์ 5 จำนวน 2 ครั้ง นำสารละลายที่ได้ตรวจวัดด้วย Flame Atomic Absorption Spectrophotometer เตรียมสารละลาย Blank โดยทำการทดลองเช่นเดียวกับข้างต้น แต่เปลี่ยนจากสารละลายแคดเมียมเป็นน้ำปราศจากไอออน

เตรียมสารละลายแคดเมียมความเข้มข้น 20.00 mg/L ในบีกเกอร์ขนาด 50 mL แล้วนำลิโอนาร์ไคต์ที่ผ่านการปรับปรุงด้วย Fe(III) ในปริมาณ 0.50 g ลงในบีกเกอร์คนด้วย Magnetic bar ปรับ pH ของสารละลายโดยใช้ NaOH เข้มข้น 2 M ให้มี pH เป็น 6 โดยใช้อัตราเร็วในการกวนคงที่ 625 rpm โดยทำการปรับเปลี่ยนระยะเวลา คือ 5, 10, 20, 30 และ 60 นาที ตามลำดับ จากนั้นนำสารละลายที่ผ่านการดูดซับข้างต้นไปกรองด้วยกระดาษกรองเบอร์ 5 จำนวน 2 ครั้ง นำสารละลายที่ได้ตรวจวัดด้วย Flame Atomic Absorption Spectrophotometer เตรียมสารละลาย Blank โดยทำการทดลองเช่นเดียวกับข้างต้น แต่เปลี่ยนจากสารละลายแคดเมียมเป็นน้ำปราศจากไอออน

### 3.8.3 การศึกษาผลของขนาดอนุภาคที่มีผลต่อการดูดซับแคดเมียมโดยลิโอนาร์ไคต์ที่ปรับปรุงด้วย Fe(III)

เตรียมสารละลายแคดเมียมความเข้มข้น 1.00 mg/L ในบีกเกอร์ขนาด 50 mL แล้วนำลิโอนาร์ไคต์ที่ผ่านการปรับปรุงด้วย Fe(III) ปริมาณ 0.50 g ลงในบีกเกอร์ โดยปรับเปลี่ยนขนาดอนุภาคของถ่านหินลิโอนาร์ไคต์ที่ใช้ในการทดสอบ คือ น้อยกว่า 38, 38-45, 45-75, 75-150 และ 150-300 ไมโครเมตร ตามลำดับ คนด้วย Magnetic bar ปรับ pH ของสารละลายโดยใช้ NaOH เข้มข้น 2 M ให้มี pH เป็น 6 โดยใช้อัตราการคนคงที่ 625 rpm เป็นเวลา 10 นาที จากนั้นนำสารละลายที่ได้ไปกรองผ่านกระดาษกรองเบอร์ 5 จำนวน 2 ครั้ง นำสารละลายที่ได้ตรวจวัดด้วย Flame Atomic Absorption Spectrophotometer เตรียมสารละลาย Blank โดยทำการทดลองเช่นเดียวกับข้างต้น แต่เปลี่ยนจากสารละลายแคดเมียมเป็นน้ำปราศจากไอออน



### 3.8.4 การศึกษาปริมาณของลิโอนาร์ไคต์ที่มีผลต่อการดูดซับแคดเมียมโดยลิโอนาร์ไคต์ที่ปรับปรุงด้วย Fe(III)

เตรียมสารละลายแคดเมียมความเข้มข้น 1.00 mg/L ในบีกเกอร์ขนาด 50 mL แล้วนำลิโอนาร์ไคต์ที่ผ่านการปรับปรุงด้วย Fe(III) ลงในบีกเกอร์ โดยปรับเปลี่ยนปริมาณของถ่านหินลิโอนาร์ไคต์ที่ใช้ในการทดสอบ คือ 0.10, 0.20, และ 0.30 g คนด้วย Magnetic bar ปรับ pH ของสารละลายโดยใช้ NaOH เข้มข้น 2 M ให้มี pH เป็น 6 โดยใช้อัตราการคนคงที่ 625 rpm เป็นเวลา 10 นาที จากนั้นนำสารละลายที่ได้ไปกรองผ่านกระดาษกรองเบอร์ 5 จำนวน 2 ครั้ง นำสารละลายที่ได้ตรวจวัดด้วย Flame Atomic Absorption Spectrophotometer เตรียมสารละลาย Blank โดยทำการทดลองเช่นเดียวกับข้างต้น แต่เปลี่ยนจากสารละลายแคดเมียมเป็นน้ำปราศจากไอออน

### 3.8.5 การศึกษาไอโซเทอมการดูดซับแคดเมียมโดยลิโอนาร์ไคต์ที่ปรับปรุงด้วย Fe(III)

เตรียมสารละลายแคดเมียมความเข้มข้น 0.05, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, 1.00, 2.00, 3.00, 4.00, 5.00\*, 7.00\*, 10.00\*, 15.00\* และ 20.00\* mg/L ตามลำดับ เทลงในบีกเกอร์ขนาด 50 mL แล้วนำลิโอนาร์ไคต์ที่ผ่านการปรับปรุงด้วย Fe(III) ปริมาณ 0.50 g ลงในบีกเกอร์ คนด้วย Magnetic bar ปรับ pH ของสารละลายโดยใช้ NaOH เข้มข้น 2 M ให้มี pH เป็น 6 โดยใช้อัตราการคนคงที่ 625 rpm เป็นเวลา 10 นาที จากนั้นนำสารละลายที่ได้ไปกรองผ่านกระดาษกรองเบอร์ 5 จำนวน 2 ครั้ง นำสารละลายที่ได้ตรวจวัดด้วย Flame Atomic Absorption Spectrophotometer เตรียมสารละลาย Blank โดยทำการทดลองเช่นเดียวกับข้างต้น แต่เปลี่ยนจากสารละลายแคดเมียม เป็น น้ำปราศจากไอออน

\*แคดเมียมความเข้มข้น 5.00, 7.00, 10.00, 15.00 และ 20.00 mg/L ใช้เวลาคน 30 นาที

## 3.9 การศึกษาการดูดซับ $\text{CrO}_4^{2-}$ ด้วยลิโอนาร์ไคต์ที่ปรับปรุงด้วย Fe(III)

### 3.9.1 การศึกษาความเข้มข้นของสารละลาย Fe(III) ที่ใช้ในการปรับปรุงลิโอนาร์ไคต์ต่อการดูดซับ $\text{CrO}_4^{2-}$

ชั่งลิโอนาร์ไคต์ที่ผ่านการล้างและบดขนาด 46-75 ไมโครเมตร จำนวน 5 กรัม ใส่ลงในขวดพลาสติกขนาด 1500 มิลลิลิตร ที่บรรจุสารละลาย Fe(III) เข้มข้น 50, 100, 150, 200, 300 และ 500 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 1000 มิลลิลิตร ตามลำดับ กวนสารละลายเป็นเวลา 24 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำมากรองผ่านกระดาษกรองเบอร์ 5 ตะกอนที่ได้นำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

ในการศึกษาประสิทธิภาพของลิโอนาร์ไคต์ที่ผ่านการปรับปรุงด้วย Fe(III) ต่อการดูดซับ  $\text{CrO}_4^{2-}$  ทดลองโดยชั่งลิโอนาร์ไคต์ที่ผ่านการปรับปรุง Fe(III) ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ มา 0.08 กรัม ใส่ในสารละลาย  $\text{CrO}_4^{2-}$  พีเอช 6 ความเข้มข้น 10 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 40 มิลลิลิตร ที่บรรจุอยู่ในหลอดเซนตริฟิวจ์พลาสติก กวนสารละลายเป็นเวลา 30 นาที หลังจากนั้นนำมากรองผ่านกระดาษกรองเบอร์ 5 นำสารละลายที่ได้ไปทำการวิเคราะห์หาปริมาณ  $\text{CrO}_4^{2-}$  ที่เหลือและ Fe(III) ที่ถูกชะออกมาด้วย FAAS และคำนวณหาปริมาณ  $\text{CrO}_4^{2-}$  ที่ถูกดูดซับด้วยลิโอนาร์ไคต์ที่ผ่านการปรับปรุงด้วย Fe(III) ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ โดยคำนวณหาปริมาณ  $\text{CrO}_4^{2-}$  ที่ถูกดูดซับจากความเข้มข้น  $\text{CrO}_4^{2-}$  เริ่มต้นลบกับความเข้มข้น  $\text{CrO}_4^{2-}$  ที่เหลืออยู่ในสารละลาย ทำการทดลองซ้ำ 3 ครั้ง

นำตะกอนที่ได้ไปศึกษาสมบัติทางกายภาพ และทางเคมี ด้วยเทคนิค SEM และ EDS และศึกษาขนาดพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุน ด้วยเทคนิค Surface Area and Porosity Analyzer หรือ BET โดยสร้างกราฟจากความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณแก๊สที่ถูกดูดซับกับความดันที่เกิดขึ้น ดังภาพ 4.1-4.3

### 3.9.2 การศึกษาช่วง pH ที่มีผลต่อการดูดซับ $\text{CrO}_4^{2-}$ ด้วยลิโอนาร์ไดต์ที่ปรับปรุงด้วย Fe(III)

ศึกษาค่าพีเอชที่มีผลต่อการดูดซับ  $\text{CrO}_4^{2-}$  ด้วยลิโอนาร์ไดต์ที่ผ่านการปรับปรุงด้วย Fe(III) ในช่วงพีเอช 2-7 โดยชั่งลิโอนาร์ไดต์ที่ผ่านการปรับปรุงด้วย Fe(III) จำนวน 0.08 กรัม ใส่ในสารละลาย  $\text{CrO}_4^{2-}$  ความเข้มข้น 10 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 40 มิลลิลิตร ที่บรรจุอยู่ในหลอดเซนตริฟิวจ์พลาสติก ปรับพีเอชด้วยกรดไนตริกเข้มข้น 1% หรือแอมโมเนียเข้มข้น 1% หลังจากนั้นกวนสารละลายเป็นเวลา 30 นาที กรองด้วยกระดาษกรองเบอร์ 5 นำสารละลายที่ได้ไปทำการวิเคราะห์หาปริมาณ  $\text{CrO}_4^{2-}$  ที่เหลือและ Fe(III) ที่ถูกชะออกมาด้วยเครื่อง FAAS และคำนวณหาปริมาณ  $\text{CrO}_4^{2-}$  ที่ถูกดูดซับด้วยลิโอนาร์ไดต์ที่ผ่านการปรับปรุงด้วย Fe(III) ในสารละลายที่มีพีเอชต่างกัน โดยคำนวณหาปริมาณ  $\text{CrO}_4^{2-}$  ที่ถูกดูดซับจากความเข้มข้น  $\text{CrO}_4^{2-}$  เริ่มต้นลบกับความเข้มข้น  $\text{CrO}_4^{2-}$  ที่เหลืออยู่ในสารละลาย ทำการทดลองซ้ำ 3 ครั้ง

### 3.9.3 การศึกษาระยะเวลาที่มีผลต่อการดูดซับ $\text{CrO}_4^{2-}$ โดยลิโอนาร์ไดต์ที่ปรับปรุงด้วย Fe(III)

ศึกษาระยะเวลาที่มีผลต่อการดูดซับ  $\text{CrO}_4^{2-}$  ด้วยลิโอนาร์ไดต์ที่ผ่านการปรับปรุงด้วย Fe(III) โดยชั่งลิโอนาร์ไดต์ที่ผ่านการปรับปรุงด้วยเหล็กจำนวน 0.08 กรัม ใส่ลงในสารละลาย  $\text{CrO}_4^{2-}$  พีเอช 4 ความเข้มข้น 10 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 40 มิลลิลิตร ที่บรรจุอยู่ในหลอดเซนตริฟิวจ์พลาสติก กวนสารละลายเป็นเวลา 0-360 นาที จากนั้นกรองด้วยกระดาษกรองเบอร์ 5 นำสารละลายที่ได้ไปวิเคราะห์หาปริมาณ  $\text{CrO}_4^{2-}$  ที่เหลือและ Fe(III) ที่ถูกชะออกมาด้วยเครื่อง FAAS และคำนวณหาปริมาณ  $\text{CrO}_4^{2-}$  ที่ถูกดูดซับด้วยลิโอนาร์ไดต์ที่ผ่านการปรับปรุงด้วย Fe(III) ในเวลาที่ต่างกัน โดยคำนวณหาปริมาณ  $\text{CrO}_4^{2-}$  ที่ถูกดูดซับจากความเข้มข้น  $\text{CrO}_4^{2-}$  เริ่มต้นลบกับความเข้มข้น  $\text{CrO}_4^{2-}$  ที่เหลืออยู่ในสารละลาย ทำการทดลองซ้ำ 3 ครั้ง

### 3.9.4 การศึกษาไอโซเทอมการดูดซับ $\text{CrO}_4^{2-}$ โดยลิโอนาร์ไดต์ที่ปรับปรุงด้วย Fe(III)

การศึกษาไอโซเทอมในการดูดซับ  $\text{CrO}_4^{2-}$  ด้วยลิโอนาร์ไดต์ที่ผ่านการปรับปรุงด้วย Fe(III) ชั่งลิโอนาร์ไดต์ที่ผ่านการปรับปรุงด้วย Fe(III) จำนวน 0.08 กรัม ใส่ลงในสารละลาย  $\text{CrO}_4^{2-}$  พีเอช 4 ในช่วงความเข้มข้น 0.1-2000 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 40 มิลลิลิตร ที่บรรจุอยู่ในหลอดเซนตริฟิวจ์พลาสติก จากนั้นกวนสารละลายเป็นเวลา 3 ชั่วโมง กรองสารละลายด้วยกระดาษกรองเบอร์ 5 นำสารละลายที่ได้ไปทำการวิเคราะห์หาปริมาณ  $\text{CrO}_4^{2-}$  ที่เหลือและ Fe(III) ที่ถูกชะออกมาด้วยเครื่อง FAAS แล้วคำนวณหาปริมาณ  $\text{CrO}_4^{2-}$  ที่เหลือในสารละลาย ณ จุดสมดุล และปริมาณ  $\text{CrO}_4^{2-}$  ที่ถูกดูดซับด้วยลิโอนาร์ไดต์ที่ผ่านการปรับปรุงด้วย Fe(III) โดยคำนวณหาปริมาณ  $\text{CrO}_4^{2-}$  ที่ถูกดูดซับ

จากความเข้มข้น  $\text{CrO}_4^{2-}$  เริ่มต้นลบกับความเข้มข้น  $\text{CrO}_4^{2-}$  ที่เหลืออยู่ในสารละลาย ทำการทดลองซ้ำ 3 ครั้ง โดยสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของ  $\text{CrO}_4^{2-}$  กับเปอร์เซ็นต์การดูดซับ  $\text{CrO}_4^{2-}$  และสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความ  $C_e/q_e$  กับ  $C_e$  ดังสมการ (1) และสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $\log q_e$  กับ  $\log C_e$  ดังสมการ (2)

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{\max}} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (1)$$

$$\log q_e = \frac{1}{n} \log C_e + \log K_F \quad (2)$$

### 3.10 การดูดซับ $\text{CrO}_4^{2-}$ ในน้ำตัวอย่างด้วยลิโอนาร์ไคต์ที่ปรับปรุงด้วย Fe(III)

น้ำลิโอนาร์ไคต์ที่ปรับปรุงด้วย Fe(III) จึงนำมาประยุกต์ใช้ในการดูดซับ  $\text{CrO}_4^{2-}$  ในน้ำตัวอย่าง โดยใช้ลิโอนาร์ไคต์ขนาด 46-75 ไมโครเมตร ปรับปรุงด้วย Fe(III) เข้มข้น 300 มิลลิกรัมต่อลิตร ที่หนัก 0.08 กรัม ใส่ในน้ำเสียที่มีการเติม  $\text{CrO}_4^{2-}$  เข้มข้น 5 และ 10 mg/L ปริมาตร 40 มิลลิลิตร แล้วปรับพีเอชสารละลายเท่ากับ 4 บรรจุอยู่ในหลอดเซนตริฟิวจ์พลาสติก จากนั้นกวนสารละลายเป็นเวลา 180 นาที กรองสารละลายด้วยกระดาษกรองเบอร์ 5 นำสารละลายที่ได้ไปทำการวิเคราะห์ปริมาณ  $\text{CrO}_4^{2-}$  ที่เหลือและ Fe(III) ที่ถูกชะออกมาด้วยเครื่อง FAAS แล้วคำนวณหาปริมาณ  $\text{CrO}_4^{2-}$  ที่เหลือในสารละลาย ณ จุดสมดุล และปริมาณ  $\text{CrO}_4^{2-}$  ที่ถูกดูดซับด้วยลิโอนาร์ไคต์ที่ผ่านการปรับปรุงด้วย Fe(III) โดยคำนวณหาปริมาณ  $\text{CrO}_4^{2-}$  ที่ถูกดูดซับจากความเข้มข้น  $\text{CrO}_4^{2-}$  เริ่มต้นลบกับความเข้มข้น  $\text{CrO}_4^{2-}$  ที่เหลืออยู่ในสารละลาย ทำการทดลองซ้ำ 3 ครั้ง



## บทที่ 4 ผลการวิจัยและการอภิปรายผล

### 4.1 กราฟมาตรฐานและขีดจำกัดการตรวจวัดของแคดเมียม โครเมียมและเหล็ก

จากกราฟมาตรฐานของโครเมียมและเหล็กมีความเป็นเส้นตรงในช่วงความเข้มข้น 0.1 – 10 มิลลิกรัมต่อลิตร เมื่อนำมาสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสงและความเข้มข้น แสดงผลได้ดังตาราง 4.1

ตาราง 4.1 สมการเส้นตรง ขีดจำกัดการตรวจวัดของแคดเมียม โครเมียมและเหล็ก

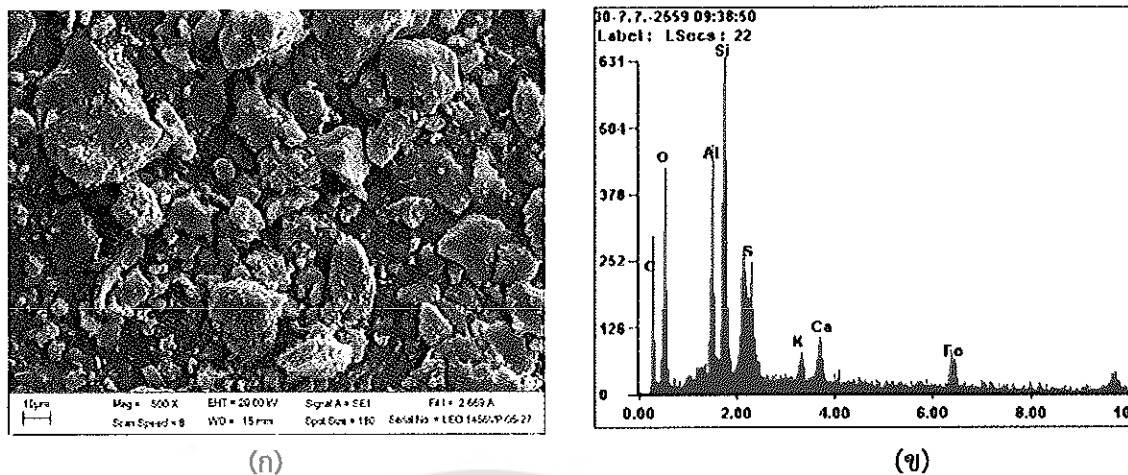
สารละลายมาตรฐาน	หน่วย	ช่วงความเข้มข้น	สมการเส้นตรง	R <sup>2</sup>	LOD
Cd	mg/L	0.0-1.0	$y = 0.2414x + 0.0043$	0.9993	0.0024
Cr	µg/mL	0.1-10	$y = 0.0615x$	0.9984	0.0537
Fe	µg/mL	0.1-10	$y = 0.0396x$	0.9991	0.0530

จากตารางพบว่ากราฟมาตรฐานของแคดเมียมมีความเป็นเส้นตรงในช่วงความเข้มข้น 0.0 – 1.0 มิลลิกรัมต่อลิตร และนำมาคำนวณหาค่าขีดจำกัดของการตรวจวัดของแคดเมียมได้เท่ากับ 0.0024 มิลลิกรัมต่อลิตร กราฟมาตรฐานของโครเมียมและเหล็กมีความเป็นเส้นตรงในช่วงความเข้มข้น 0.1 – 10 มิลลิกรัมต่อลิตร และนำมาคำนวณหาค่าขีดจำกัดของการตรวจวัดโครเมียมและเหล็กได้เท่ากับ 0.0537 และ 0.0530 ไมโครกรัมต่อมิลลิลิตร ตามลำดับ

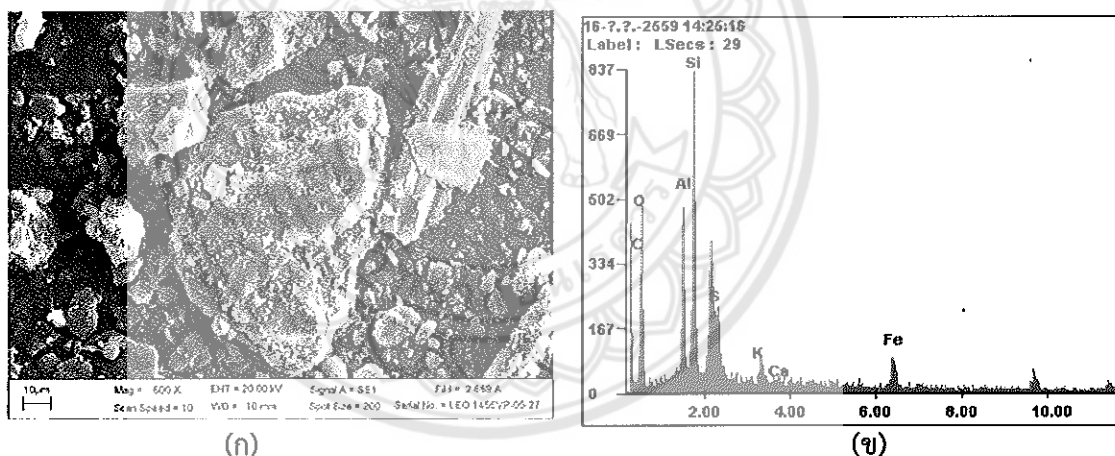
### 4.2 สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของ ลีโอนาร์ไดต์ ลีโอนาร์ไดต์ที่ถูกปรับปรุงด้วย Fe(III)

#### 4.2.1 การวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและองค์ประกอบทางเคมีของลีโอนาร์ไดต์ ลีโอนาร์ไดต์ที่ถูกปรับปรุงด้วย Fe(III)

จากการวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของลีโอนาร์ไดต์ และลีโอนาร์ไดต์ที่ผ่านการปรับปรุงด้วย Fe(III) โดยใช้ลีโอนาร์ไดต์ขนาด 46 – 75 ไมโครเมตร นำมาปรับปรุงด้วยเหล็กความเข้มข้น 300 มิลลิกรัมต่อลิตร เวลาในการสัมผัสคือ 24 ชั่วโมง วิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM และ EDS แสดงดังภาพ 4.1- 4.3 และตาราง 4.2



ภาพ 4.1 (ก) โครงสร้างพื้นผิวของลิโอนาร์ไต์ วิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM และ (ข) องค์ประกอบทางเคมีของลิโอนาร์ไต์ วิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS



ภาพ 4.2 (ก) โครงสร้างพื้นผิวของลิโอนาร์ไต์ที่ผ่านการปรับปรุงด้วย Fe(III) เข้มข้น 300 มิลลิกรัมต่อลิตร วิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM และ (ข) องค์ประกอบทางเคมีของลิโอนาร์ไต์ที่ผ่านการปรับปรุงด้วย Fe(III) เข้มข้น 300 มิลลิกรัมต่อลิตร วิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS

ตาราง 4.2 ปริมาณของธาตุต่างๆ ในลีโอনারโดต์ และลีโอনারโดต์ที่ถูกปรับปรุงด้วย Fe(III) ด้วยเทคนิค EDS โดยใช้ลีโอনারโดต์ขนาด 46-75 ไมโครเมตร ปรับปรุงด้วย Fe(III) เข้มข้น 300 มิลลิกรัมต่อลิตร เวลาในการสัมผัส 24 ชั่วโมง

ธาตุ	ลีโอনারโดต์		ลีโอনারโดต์ที่ผ่านการปรับปรุงด้วย Fe(III)	
	Wt%	At%	Wt%	At%
C	39.76	54.36	45.54	59.54
O	28.37	29.12	27.60	27.09
Al	7.30	4.44	6.54	03.80
Si	11.72	6.85	10.76	06.02
S	4.58	2.34	3.27	01.60
K	1.48	0.62	1.23	00.49
Ca	2.23	0.92	0.21	00.08
Fe	4.56	1.34	4.86	01.37

จากภาพ 4.1- 4.2 พบว่าลักษณะทางกายภาพของลีโอনারโดต์และลีโอনারโดต์ที่ผ่านการปรับปรุงด้วย Fe(III) ไม่มีความแตกต่างกัน โดยขนาดของลีโอনারโดต์ทั้งสองชนิดมีหลายขนาดตั้งแต่มากกว่า 10 ไมโครเมตรจนถึงขนาดเล็กกว่า 10 ไมโครเมตร และจากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS ดังตาราง 4.2 พบว่าองค์ประกอบส่วนใหญ่ของลีโอনারโดต์ และลีโอনারโดต์ที่ผ่านการปรับปรุงด้วย Fe(III) คือ คาร์บอน แต่เมื่อเปรียบเทียบธาตุอื่นๆของลีโอনারโดต์ และลีโอনারโดต์ที่ผ่านการปรับปรุงด้วย Fe(III) พบว่า ปริมาณของโพแทสเซียม และแคลเซียมลดลง 0.25% และ 2.02% ตามลำดับ

#### 4.2.2 การวิเคราะห์ขนาดพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรของรูพรุน

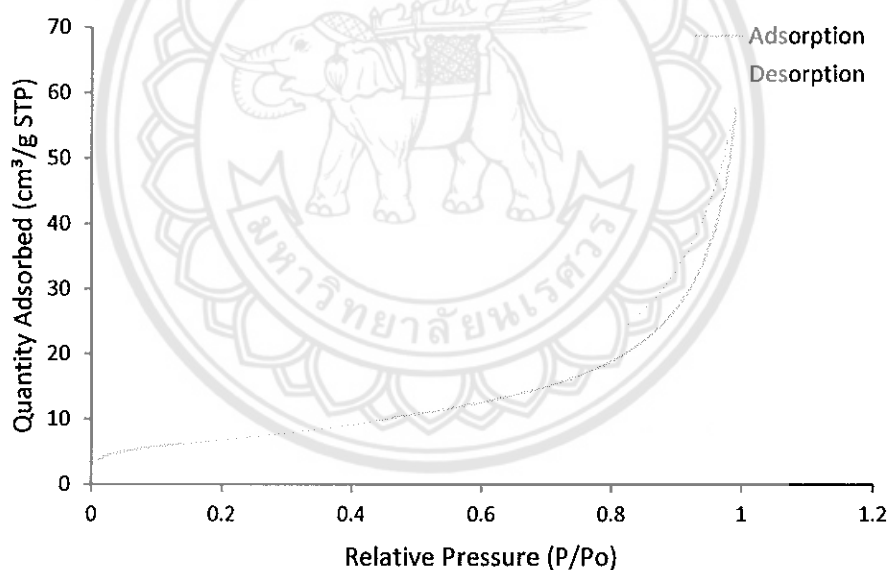
ผลจากการวิเคราะห์ขนาดพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุน ด้วยเทคนิค Surface Area and Porosity Analyzer (BET) แสดงดังตาราง 4.3 และภาพ 4.4-4.5

ตาราง 4.3 ขนาดพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนของลิโอนาร์โดต์และลิโอนาร์โดต์ที่ถูกปรับปรุงด้วย Fe(III) ด้วยเทคนิค BET

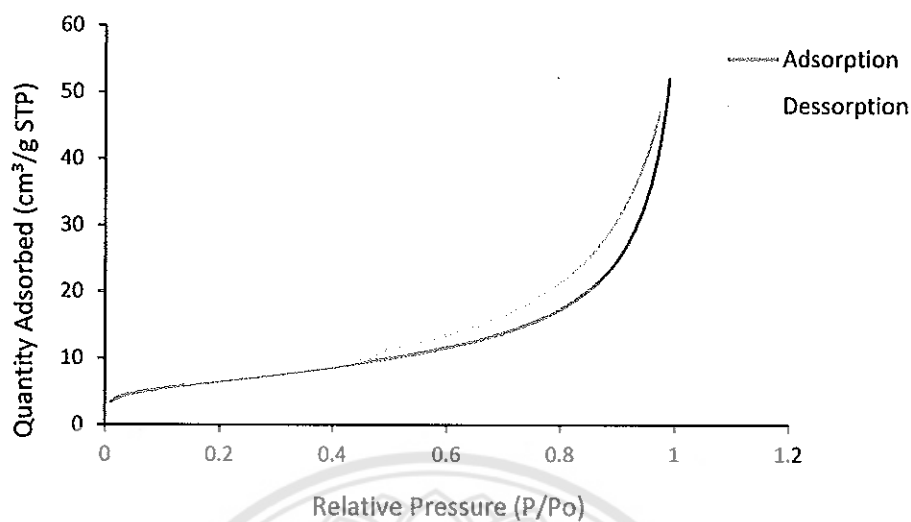
โดยใช้ลิโอนาร์โดต์ขนาด 46-75 ไมโครเมตร มาปรับปรุงด้วย Fe(III) เข้มข้น 300 มิลลิกรัม ต่อลิตร เวลาในการสัมผัส 24 ชั่วโมง

ชนิด	BET Surface Area (m <sup>2</sup> /g)	Pore Volume (cm <sup>3</sup> /g)	Pore Size (nm)
ลิโอนาร์โดต์	24.90	8.01×10 <sup>-2</sup>	12.9
ลิโอนาร์โดต์ที่ปรับปรุงด้วย Fe(III)	23.47	7.32 ×10 <sup>-2</sup>	12.5

จากตาราง 4.3 และภาพ 4.3-4.4 พบว่าพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตร และขนาดรูพรุนของลิโอนาร์โดต์ และลิโอนาร์โดต์ที่ผ่านการปรับปรุงด้วย Fe(III) ไม่มีความแตกต่างกัน



ภาพ 4.3 พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตร และขนาดรูพรุน ของลิโอนาร์โดต์

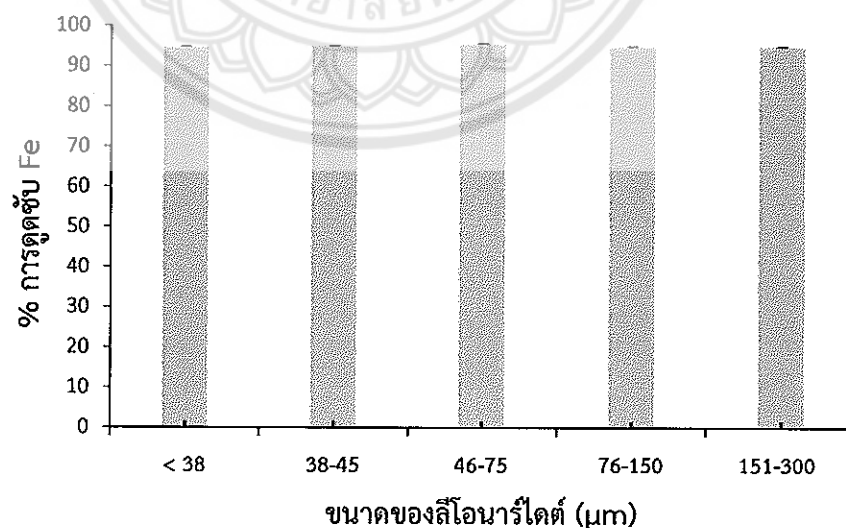


ภาพ 4.4 พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตร และขนาดรูพรุน ของลีโอเนรีไคต์ที่ปรับปรุงด้วย Fe(III)

#### 4.3 ผลของการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการดูดซับแคดเมียมด้วยลีโอเนรีไคต์ที่ถูกปรับปรุงด้วย Fe(III)

##### 4.3.1 ขนาดของลีโอเนรีไคต์ที่มีผลต่อการดูดซับ Fe(III)

อิทธิพลของขนาดลีโอเนรีไคต์ที่มีผลต่อการดูดซับ Fe(III) โดยใช้ลีโอเนรีไคต์ขนาดมากกว่า 38 – 300 ไมโครเมตร นำมาปรับปรุงด้วย Fe(III) เข้มข้น 200 มิลลิกรัมต่อลิตร พีเอชของสารละลายเท่ากับ 6 เวลาในการสัมผัส 30 นาที แสดงผลดังภาพ 4.5



ภาพ 4.5 เปอร์เซนต์การดูดซับ Fe(III) ของลีโอเนรีไคต์ขนาดต่างๆ

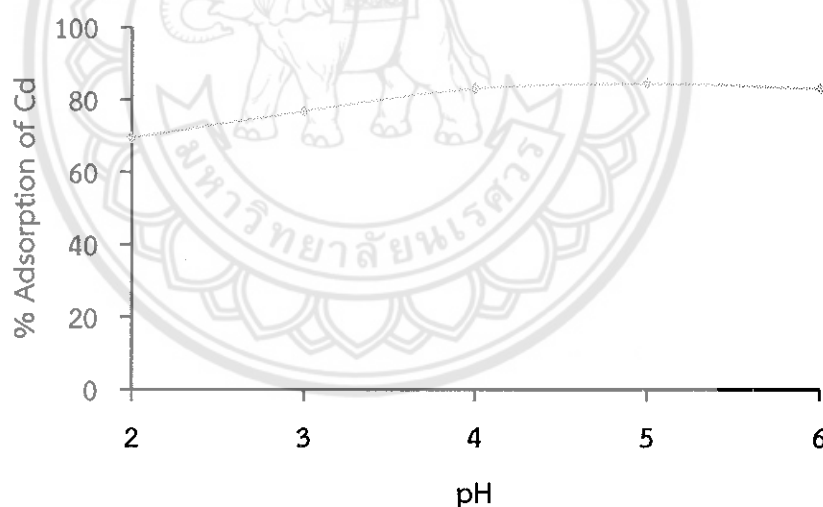


โดยใช้ลิโอนาร์ไดต์ขนาดมากกว่า 38 – 300 ไมโครเมตร 0.08 กรัม นำมาปรับปรุงด้วย Fe(III) เข้มข้น 200 มิลลิกรัมต่อลิตร พีเอชของสารละลายเท่ากับ 6 เวลาในการสัมผัส 30 นาที

จากภาพ 4.5 พบว่าขนาดของลิโอนาร์ไดต์ในช่วงที่ศึกษามีการดูดซับ Fe(III) มากกว่า 90% แสดงให้เห็นว่าการดูดซับ Fe(III) ในแต่ละขนาดไม่มีความแตกต่างกัน ดังนั้นผู้ทำการวิจัยจึงเลือกลิโอนาร์ไดต์ที่มีขนาด 46-75 ไมโครเมตร มาศึกษาในขั้นตอนต่อไป เนื่องจากในขั้นตอนการร่อนลิโอนาร์ไดต์ให้มีขนาดต่าง ๆ ลิโอนาร์ไดต์ที่มีขนาด 46-75 ไมโครเมตร มีปริมาณของลิโอนาร์ไดต์มากที่สุด และเพื่อความสะดวกในการนำมาขึ้นรูปเป็นเซรามิก โดยการคำนวณหาปริมาณ Fe(III) ที่ถูกดูดซับแสดงในภาคผนวก (ข.1) และ ภาคผนวก (ข.2)

#### 4.3.2 การศึกษาช่วง pH ที่มีผลต่อการดูดซับแคดเมียมด้วยลิโอนาร์ไดต์ที่ปรับปรุงด้วย Fe(III)

การศึกษามลของพีเอชต่อการดูดซับสารละลายแคดเมียม โดยทำการควบคุมค่า pH ของสารละลายแคดเมียมตั้งแต่ pH 2 – 4 ผลการทดลองแสดงดังภาพ 4.6

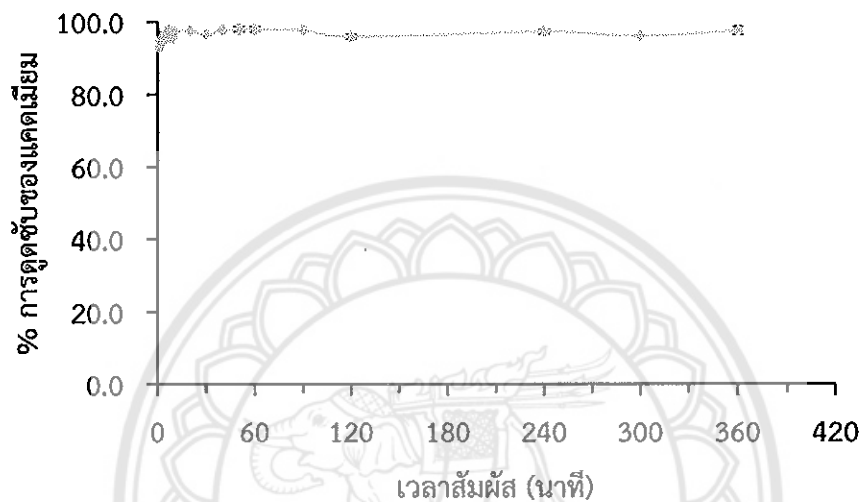


ภาพ 4.6 การศึกษาผลของพีเอชต่อการดูดซับสารละลายแคดเมียมเข้มข้น 10.00 mg/L ด้วยลิโอนาร์ไดต์ที่ปรับปรุงคุณภาพด้วยเหล็ก (III)

จากการศึกษาพบว่าเมื่อค่าพีเอชของสารละลายเพิ่มขึ้นการดูดซับแคดเมียมจะเพิ่มขึ้นจนถึงพีเอช 4.0 และเมื่อค่า pH ของสารละลายมากกว่า 4 การดูดซับจะเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย ดังนั้นในการศึกษานี้จึงเลือกใช้ค่าพีเอชของสารละลายแคดเมียมเท่ากับ 4 เนื่องจากง่ายต่อการทำการปรับค่าพีเอช ในการศึกษาสภาวะอื่นที่มีผลต่อการดูดซับต่อไป

#### 4.3.3 การศึกษาระยะเวลาที่มีผลต่อการดูดซับแคดเมียมโดยลิโอนาร์โดต์ที่ปรับปรุงด้วย Fe(III)

การศึกษาเวลาในการดูดซับสารละลายแคดเมียมด้วยด้วยถ่านหินลิโอนาร์โดต์ที่ปรับปรุงคุณภาพด้วยเหล็ก (III) โดยใช้สภาวะเริ่มต้นดังตาราง 4.2 และควบคุมค่า pH ของสารละลายแคดเมียมเท่ากับ 4.0 ผลการทดลองแสดงดังภาพ 4.7

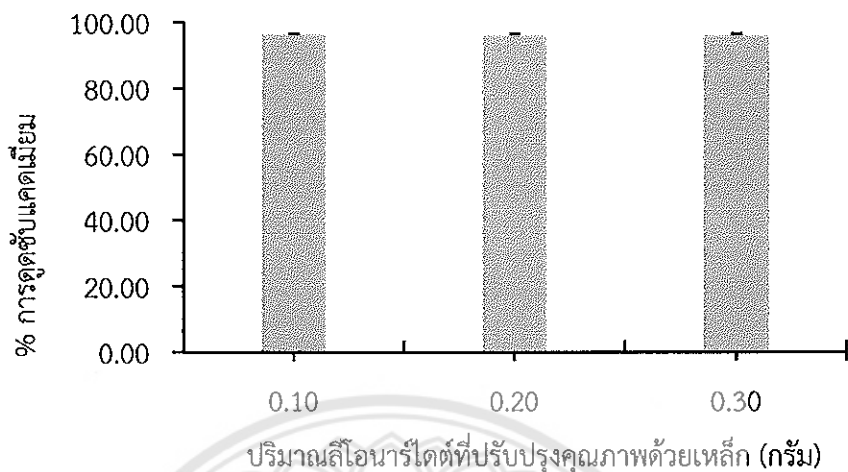


ภาพ 4.7 การศึกษาเวลาในการดูดซับสารละลายแคดเมียมเข้มข้น 10.00 mg/L ด้วยลิโอนาร์โดต์ที่ปรับปรุงคุณภาพด้วยเหล็ก (III)

จากการศึกษาดังภาพ 4.7 พบว่าเมื่อเพิ่มเวลาในการดูดซับ เปอร์เซ็นต์การดูดซับจะมีการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อยและมีเปอร์เซ็นต์การดูดซับมากกว่า 93% ดังนั้นในการศึกษาจึงเลือกใช้เวลาในการดูดซับเท่ากับ 40 นาทีเพื่อให้ระยะเวลาในการดูดซับมากพอสำหรับการนำไปใช้ในการดูดซับสารละลายแคดเมียมในความเข้มข้นอื่น ๆ ได้ต่อไป

#### 4.3.4 การศึกษาปริมาณของลิโอนาร์โดต์ที่มีผลต่อการดูดซับแคดเมียมโดยลิโอนาร์โดต์ที่ปรับปรุงด้วย Fe(III)

ทำการศึกษาผลของปริมาณลิโอนาร์โดต์ที่ปรับปรุงคุณภาพด้วยเหล็ก (III) ที่น้ำหนัก 0.10 – 0.30 กรัมที่มีผลต่อการดูดซับสารละลาย และควบคุมค่า pH ของสารละลายแคดเมียมเท่ากับ 4.0 ระยะเวลาในการคน 40 นาที ผลการศึกษาแสดงผลดังภาพ 4.8



ภาพ 4.8 การศึกษาผลของปริมาณลิโอนาร์ไดต์ที่ปรับปรุงคุณภาพด้วยเหล็ก (III) ที่มีผลต่อการดูดซับสารละลายแคดเมียมเข้มข้น  $10.00 \text{ mg L}^{-1}$

จากภาพ 4.8 พบว่าเมื่อปริมาณลิโอนาร์ไดต์ที่ปรับปรุงคุณภาพด้วยเหล็ก (III) เพิ่มขึ้นค่าของประสิทธิภาพในการดูดซับไม่แตกต่างกันมากนัก โดยเปอร์เซ็นต์การดูดซับจะอยู่ประมาณ 96% ดังนั้นจึงเลือกปริมาณผงลิโอนาร์ไดต์ที่ 0.10 g เพื่อจะได้ไม่สิ้นเปลืองลิโอนาร์ไดต์และให้เปอร์เซ็นต์การดูดซับที่ดี

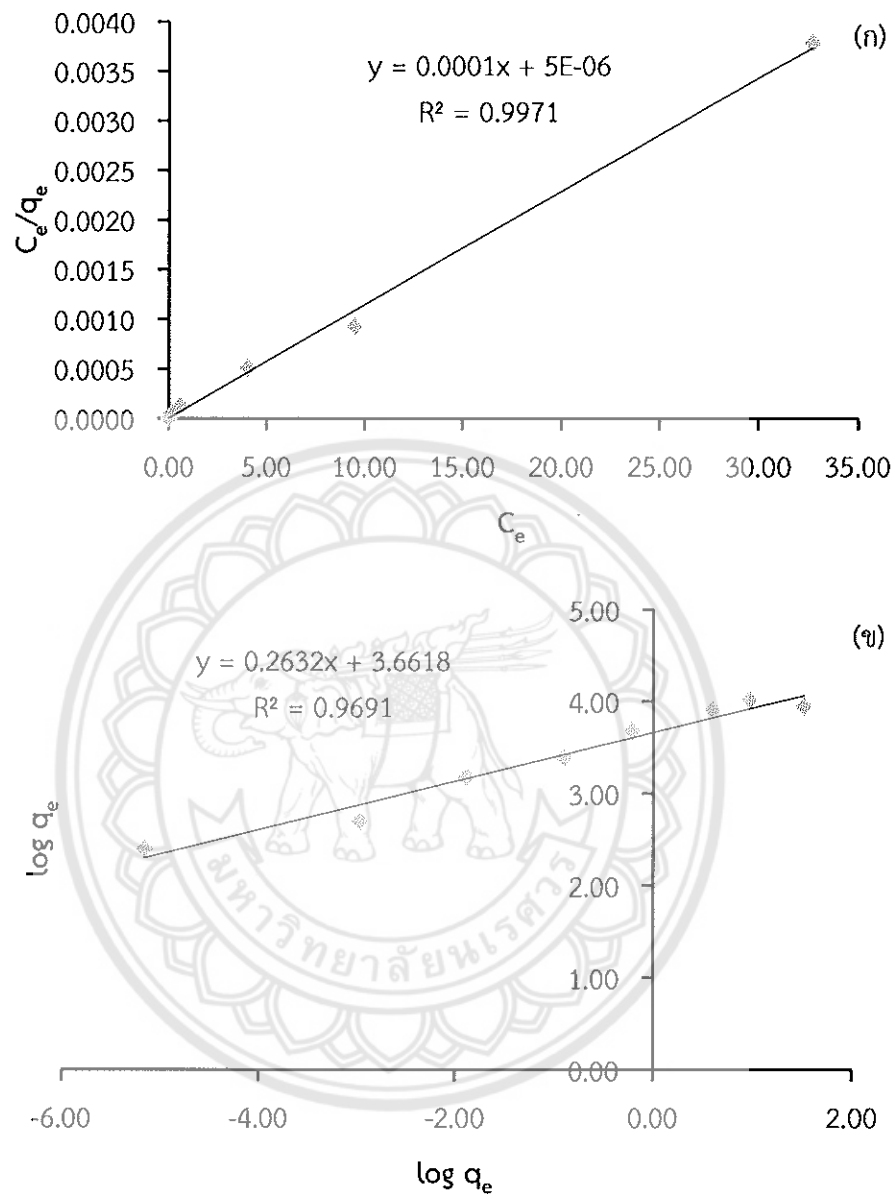
จากการศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมในการดูดซับสารละลายแคดเมียมด้วยผงลิโอนาร์ไดต์ที่ปรับปรุงคุณภาพด้วยเหล็ก (III) สามารถสรุปสภาวะที่เหมาะสมได้ดังตาราง 4.4

ตาราง 4.4 สภาวะที่เหมาะสมในการดูดซับสารละลายแคดเมียมด้วยผงลิโอนาร์ไดต์ที่ปรับปรุงคุณภาพด้วยเหล็ก (III)

สภาวะที่ศึกษา	ช่วงสภาวะที่ศึกษา	สภาวะที่เหมาะสม
พีเอช	2.0 - 6.0	4.0
ระยะเวลาการดูดซับ (นาที)	1 - 360	40
ปริมาณของลิโอนาร์ไดต์ (g)	0.10 - 0.30	0.1

#### 4.3.5 การศึกษาไอโซเทอมการดูดซับแคดเมียมโดยลิโอนาร์ไดต์ที่ปรับปรุงด้วย Fe(III)

การศึกษาความเข้มข้นของสารละลายแคดเมียม ตั้งแต่  $0.50 - 50.00 \text{ mg L}^{-1}$  เพื่อหาไอโซเทอมการดูดซับโดยใช้สภาวะที่เหมาะสมดังภาพ 4.9



ภาพ 4.9 ไอโซเทอมการดูดซับของ(ก) แลงเมียร์ และ (ข) ฟรอนด์ชในการดูดซับแคดเมียมด้วยลีโอนาร์โดต์ที่ปรับปรุงด้วย Fe(III)

จากการศึกษาไอโซเทอมการดูดซับ พบว่าไอโซเทอมการดูดซับของแลงเมียร์ (ภาพ 4.9 ก) มีความเป็นเส้นตรงมากกว่าไอโซเทอมการดูดซับของฟรอนด์ช (ภาพ 4.9 ข) จากไอโซเทอมการดูดซับแคดเมียมด้วยลีโอนาร์โดต์ที่ผ่านการปรับปรุงด้วย Fe(III) ตามสมการของแลงเมียร์และฟรอนด์ชในภาพ 4.9 สามารถสรุปได้ดังตาราง 4.5

ตาราง 4.5 ค่าคงที่การดูดซับของไอโซเทอมการดูดซับแคดเมียมแบบ Langmuir และแบบ Freundlich

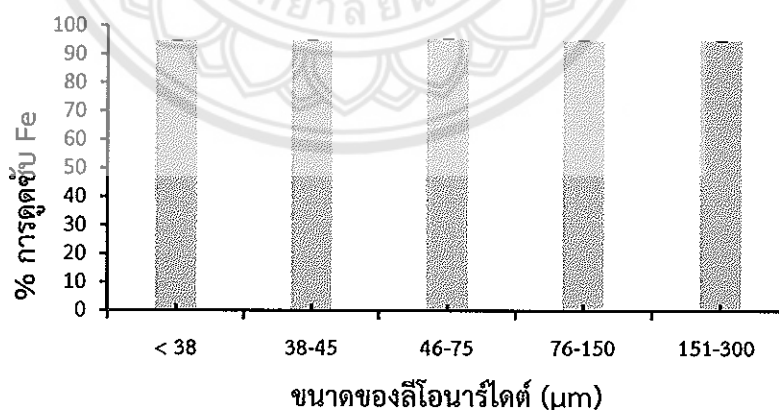
Langmuir isotherm			Freundlich isotherm		
$q_{max}$ (mg/g)	$K_L$ (mg/g)	$R^2$	$K_F$ (mg/g)	$n$	$R^2$
10000	20	0.9971	4590	3.80	0.9691

จาก ค่า  $R^2$  ของไอโซเทอมแบบแลงเมียร์มีค่า  $R^2$  มากกว่าไอโซเทอมแบบฟรอนด์ลิช ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการดูดซับแคดเมียมด้วยลิโอนาร์โดต์ที่ปรับปรุงด้วย Fe(III) มีความสัมพันธ์กับการดูดซับแบบแลงเมียร์มากกว่าแบบฟรอนด์ลิช นั่นคือการดูดซับแคดเมียมด้วยลิโอนาร์โดต์ที่ผ่านการปรับปรุงด้วย Fe(III) จะมีการดูดซับแคดเมียมแบบชั้นเดียวก่อน และจึงมีการดูดซับแบบหลายชั้นในสารละลายที่มีความเข้มข้นมากจนถึงจุดอิ่มตัว เมื่อคำนวณตามสมการของแลงเมียร์พบว่าความจุสูงสุดของการดูดซับแคดเมียมมีค่าเท่ากับ 10000 (mg/g)

#### 4.4 ผลของการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการดูดซับ $CrO_4^{2-}$ ด้วยลิโอนาร์โดต์ที่ถูกปรับปรุงด้วย Fe(III)

##### 4.4.1 ขนาดของลิโอนาร์โดต์ที่มีผลต่อการดูดซับ Fe(III)

โดยใช้ลิโอนาร์โดต์ขนาดมากกว่า 38 – 300 ไมโครเมตร นำมาปรับปรุงด้วย Fe(III) เข้มข้น 200 มิลลิกรัมต่อลิตร เพื่อชของสารละลายเท่ากับ 6 เวลาในการสัมผัส 30 นาที แสดงผลดังภาพ 4.10



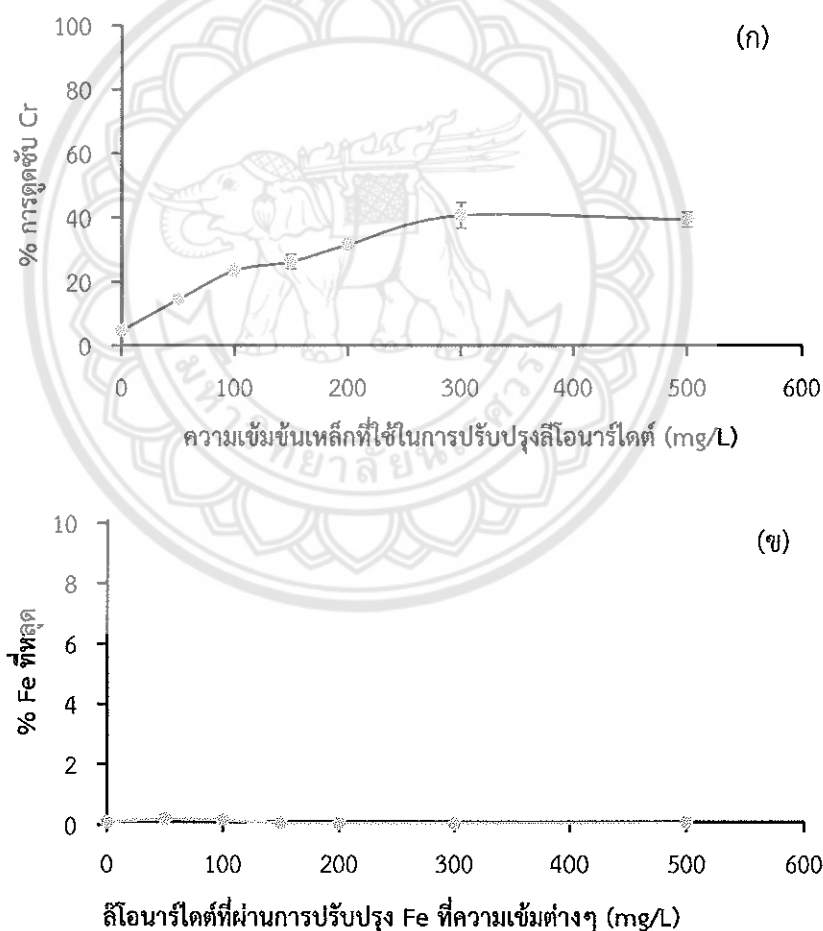
ภาพ 4.10 เปรียบเทียบการดูดซับ Fe(III) ของลิโอนาร์โดต์ขนาดต่างๆ

โดยใช้ลิโอนาร์โดต์ขนาดมากกว่า 38 – 300 ไมโครเมตร 0.08 กรัม นำมาปรับปรุงด้วย Fe(III) เข้มข้น 200 มิลลิกรัมต่อลิตร เพื่อชของสารละลายเท่ากับ 6 เวลาในการสัมผัส 30 นาที

จากภาพ 4.10 พบว่าขนาดของลิโอนาร์ไต์ในช่วงที่ศึกษามีการดูดซับ Fe(III) มากกว่า 90% แสดงให้เห็นว่าการดูดซับ Fe(III) ในแต่ละขนาดไม่มีความแตกต่างกัน ดังนั้นผู้ทำการวิจัยจึงเลือกลิโอนาร์ไต์ที่มีขนาด 46-75 ไมโครเมตร มาศึกษาในขั้นตอนต่อไป เนื่องจากในขั้นตอนการร่อนลิโอนาร์ไต์ให้มีขนาดต่าง ๆ ลิโอนาร์ไต์ที่มีขนาด 46-75 ไมโครเมตร มีปริมาณของลิโอนาร์ไต์มากที่สุด

#### 4.4.2 การศึกษาความเข้มข้นของสารละลาย Fe(III) ที่ใช้ในการปรับปรุงลิโอนาร์ไต์ต่อการดูดซับ $\text{CrO}_4^{2-}$

โดยใช้ ลิโอนาร์ไต์ขนาด 46 – 75 ไมโครเมตร นำมาปรับปรุงด้วย Fe(III) ในช่วงความเข้มข้น 0 - 500 มิลลิกรัมต่อลิตร พีเอชของสารละลายเท่ากับ 6 เวลาในการสัมผัส 30 นาที แสดงผลดังภาพ 4.11



ภาพ 4.11 อิทธิพลของความเข้มข้นสารละลาย Fe(III) ที่มีผลต่อการดูดซับ  $\text{CrO}_4^{2-}$  โดยความเข้มข้นสารละลาย Fe(III) ที่มีผลต่อการดูดซับ (ก)  $\text{CrO}_4^{2-}$  และ (ข) ปริมาณ Fe(III) ที่หลุดออกหลังจากการดูดซับ  $\text{CrO}_4^{2-}$

จากภาพ 4.11 (ก) พบว่าเมื่อความเข้มข้น Fe(III) ที่ใช้ในการปรับปรุงลิโอนาร์โดต์สูงขึ้น ปริมาณการดูดซับของ  $\text{CrO}_4^{2-}$  มีค่าเพิ่มมากขึ้นด้วย และเริ่มคงที่เมื่อความเข้มข้น Fe(III) มีค่าเท่ากับ 300 มิลลิกรัมต่อลิตร ซึ่งมีค่าการดูดซับ  $\text{CrO}_4^{2-}$  มากที่สุดคือ 41% ดังนั้นผู้วิจัยจึงเลือกลิโอนาร์โดต์ที่ถูกปรับปรุงด้วย Fe(III) เข้มข้น 300 มิลลิกรัมต่อลิตร มาศึกษาในขั้นตอนต่อไป เนื่องจากการเตรียมสารละลาย Fe(III) เข้มข้น 300 มิลลิกรัมต่อลิตร ใช้ปริมาณของ  $\text{FeCl}_3$  ในการเตรียมสารละลายน้อยกว่าสารละลาย Fe(III) ความเข้มข้น 500 มิลลิกรัมต่อลิตร

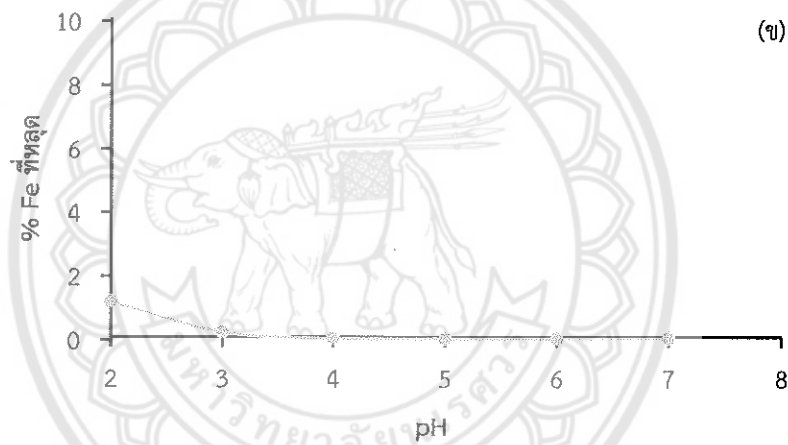
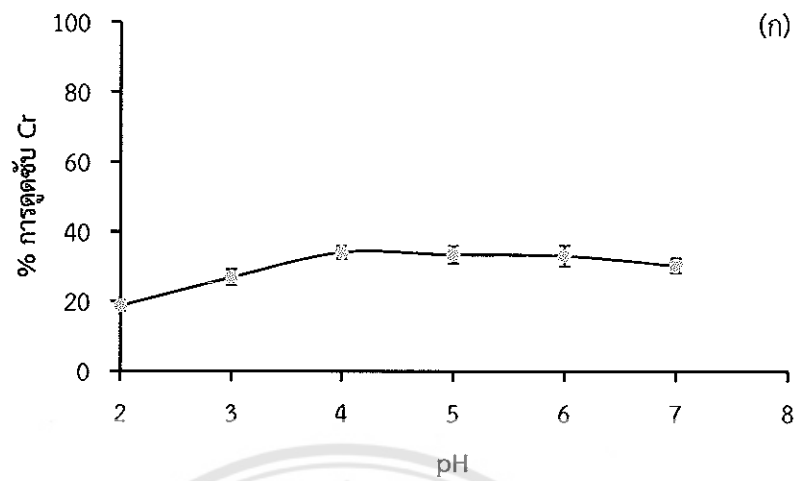
หลังจากการดูดซับ  $\text{CrO}_4^{2-}$  เมื่อนำสารละลายมาวิเคราะห์หาปริมาณ Fe(III) ที่ถูกชะออกมาขณะทำการดูดซับ  $\text{CrO}_4^{2-}$  ดังภาพ 4.11(ข) พบว่าหลังจากการดูดซับ  $\text{CrO}_4^{2-}$  ไม่มี Fe(III) ที่ใช้ในการปรับปรุงลิโอนาร์โดต์หลุดออกมา แสดงให้เห็นว่า Fe(III) ที่เข้าจับกับลิโอนาร์โดต์มีความเสถียร ซึ่งตรงกับผลการวิเคราะห์ในงานวิจัย Solé-Sardans M. และคณะ [36]

#### 4.4.3 การศึกษาช่วง pH ที่มีผลต่อการดูดซับ $\text{CrO}_4^{2-}$ ด้วยลิโอนาร์โดต์ที่ปรับปรุงด้วย Fe(III)

โดยใช้ลิโอนาร์โดต์ขนาด 46 – 75 ไมโครเมตร นำมาปรับปรุงด้วย Fe(III) เข้มข้น 300 มิลลิกรัมต่อลิตร ปรับพีเอชของสารละลายให้อยู่ในช่วง 2-7 เวลาในการสัมผัส 30 นาที แสดงผลดังภาพ 4.12

จากภาพ 4.12 (ก) พบว่าสารละลายที่มีพีเอชเท่ากับ 4 มีการดูดซับ  $\text{CrO}_4^{2-}$  สูงที่สุดคือ 34% และค่าการดูดซับ  $\text{CrO}_4^{2-}$  เริ่มคงที่ในช่วงพีเอช 4 จนถึงพีเอช 7 ดังนั้นผู้วิจัยจึงเลือกสารละลายที่มีค่าพีเอชเท่ากับ 4 มาทำการศึกษาในขั้นตอนต่อไป เนื่องจากค่าการดูดซับ  $\text{CrO}_4^{2-}$  ในช่วงพีเอช 4 -7 มีความแตกต่างกันน้อยมาก และการปรับพีเอชของสารละลายให้เป็นพีเอช 4 สามารถปรับได้ง่ายกว่าพีเอช 5, 6 และ 7 อีกทั้งยังใช้ปริมาณของสารละลายที่ใช้ในการปรับพีเอชในปริมาณที่น้อยกว่า

จากภาพ 4.12 (ข) หลังจากการดูดซับ  $\text{CrO}_4^{2-}$  ในช่วงพีเอชที่แตกต่างกัน พบว่าการดูดซับ  $\text{CrO}_4^{2-}$  ในสารละลายที่มีความเป็นกรด ปริมาณของ Fe(III) ที่หลุดออกมามีปริมาณมากกว่าการดูดซับ  $\text{CrO}_4^{2-}$  ในสารละลายที่มีความเป็นเบสเล็กน้อย

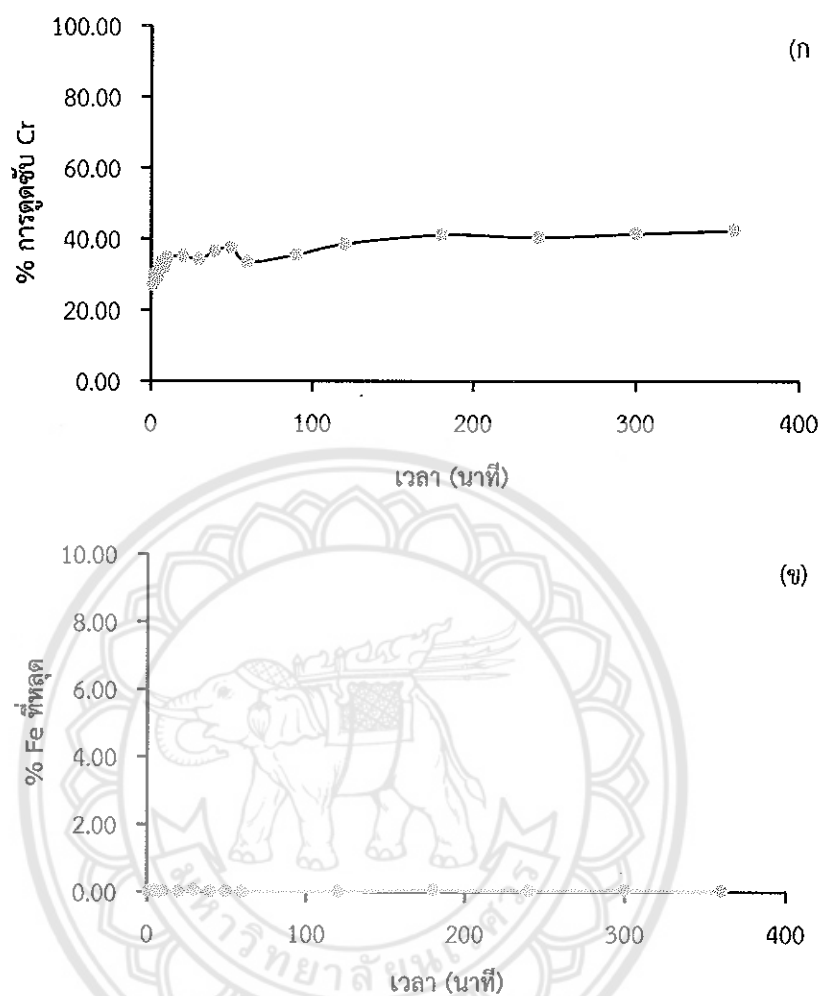


ภาพ 4.12 อิทธิพลของพีเอชที่มีผลต่อการการดูดซับ  $\text{CrO}_4^{2-}$  ด้วยลีโอนาร์ไดต์ที่ปรับปรุงด้วย  $\text{Fe(III)}$  โดย (ก) การดูดซับ  $\text{CrO}_4^{2-}$  และ (ข) ปริมาณ  $\text{Fe(III)}$  ที่หลุดออกหลังจากการดูดซับ  $\text{CrO}_4^{2-}$

#### 4.4.4 การศึกษาระยะเวลาที่มีผลต่อการดูดซับ $\text{CrO}_4^{2-}$ โดยลีโอนาร์ไดต์ที่ปรับปรุงด้วย $\text{Fe(III)}$

โดยใช้ลีโอนาร์ไดต์ขนาด 46 – 75 ไมโครเมตร นำมาปรับปรุงด้วย  $\text{Fe(III)}$  เข้มข้น 300 มิลลิกรัมต่อลิตร พีเอชของสารละลายเท่ากับ 4 เวลาในการสัมผัสอยู่ในช่วง 0-360 นาที แสดงผลดังภาพ 4.13





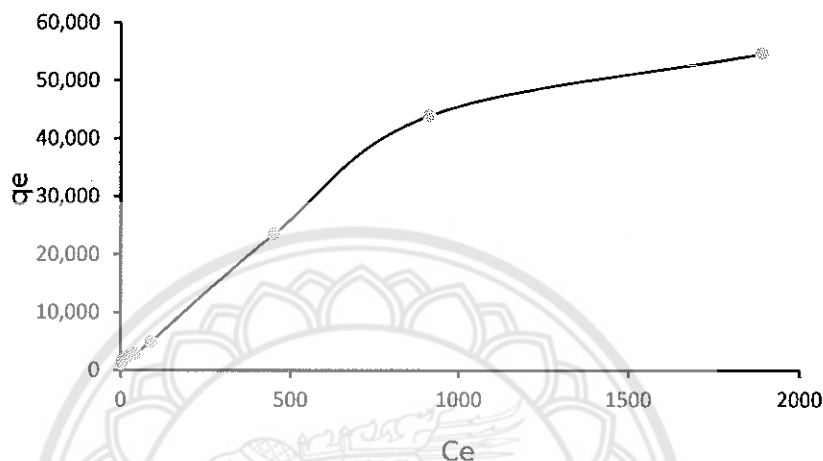
ภาพ 4.13 อิทธิพลของระยะเวลาที่มีผลต่อการดูดซับ  $\text{CrO}_4^{2-}$  ด้วยลีโอนาร์ไต์ที่ปรับปรุงด้วย  $\text{Fe(III)}$  โดย (ก) อิทธิพลของระยะเวลาในการดูดซับต่อการดูดซับ  $\text{CrO}_4^{2-}$  (ข) ปริมาณ  $\text{Fe(III)}$  ที่หลุดออกหลังจากการดูดซับ  $\text{CrO}_4^{2-}$  โดยใช้ลีโอนาร์ไต์ขนาด 46-75 ไมโครเมตร 0.08 กรัม ปรับปรุงด้วย  $\text{Fe(III)}$  เข้มข้น 300 มิลลิกรัมต่อลิตร พีเอชของสารละลายเท่ากับ 4 เวลาในการสัมผัสอยู่ในช่วง 0-360 นาที

จากภาพ 4.13 (ก) พบว่าลีโอนาร์ไต์ที่ผ่านการปรับปรุงด้วย  $\text{Fe(III)}$  สามารถดูดซับ  $\text{CrO}_4^{2-}$  ได้ดีตั้งแต่เริ่มต้น แต่ในช่วงแรกการดูดซับยังไม่คงที่โดยจะเริ่มคงที่เมื่อเวลา 120 นาทีเป็นต้น เนื่องจากค่าการดูดซับ  $\text{CrO}_4^{2-}$  ในช่วงระยะเวลา 120 - 360 นาที มีค่าการดูดซับแตกต่างกันน้อยมาก ดังนั้นผู้ทำการวิจัยจึงเลือกระยะเวลา 180 นาทีมาใช้ในการดูดซับ  $\text{CrO}_4^{2-}$  ในขั้นต่อไป

และจากภาพ 4.13 (ข) พบว่าปริมาณของ  $\text{Fe(III)}$  ที่หลุดออกมาหลังจากการดูดซับ  $\text{CrO}_4^{2-}$  มีปริมาณน้อยกว่า 0.06 มิลลิกรัมต่อลิตร ซึ่งถือว่าปริมาณน้อยมากเมื่อเทียบกับความเข้มข้นเริ่มต้น

#### 4.4.5 การศึกษาไอโซเทอมการดูดซับ $\text{CrO}_4^{2-}$ โดยลิโอนาร์ไดต์ที่ปรับปรุงด้วย Fe(III)

จากความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของ  $\text{CrO}_4^{2-}$  ที่เหลืออยู่ที่สภาวะสมดุลกับความสามารถในการดูดซับ  $\text{CrO}_4^{2-}$  แสดงผลดังภาพ 4.14



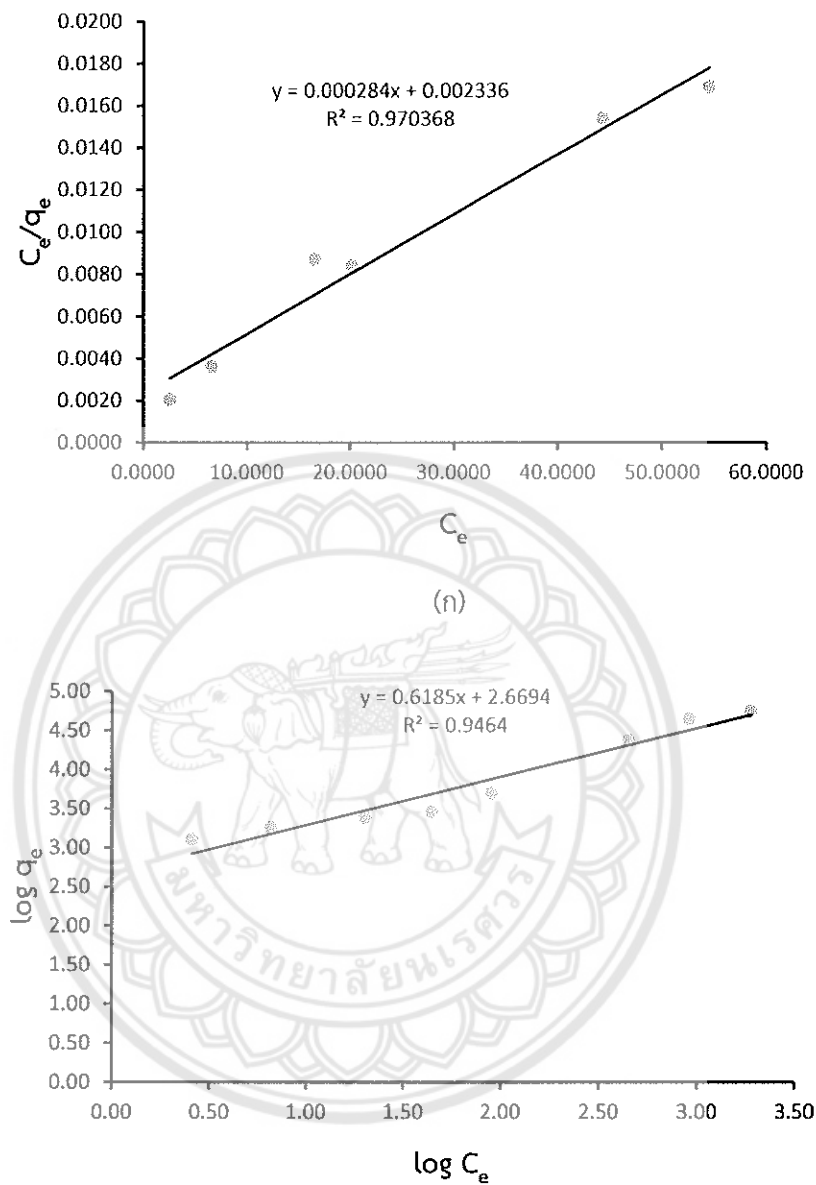
ภาพ 4.14 การดูดซับ  $\text{CrO}_4^{2-}$  ด้วยลิโอนาร์ไดต์ที่ปรับปรุงด้วย Fe(III)

จากภาพ 4.14 สามารถนำมาสร้างกราฟความสัมพันธ์ตามสมการของการดูดซับแบบ Langmuir โดยสร้างความสัมพันธ์ระหว่าง  $C_e/q_e$  กับ  $C_e$  และแบบ Freundlich โดยสร้างความสัมพันธ์ระหว่าง  $\log q_e$  และ  $\log C_e$  ดังสมการ (1) และ (2) และดังภาพ 4.15 (ก) และ 4.15 (ข)

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{\max}} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (1)$$

$$\log q_e = \frac{1}{n} \log C_e + \log K_F \quad (2)$$

จาก ค่า  $R^2$  ของไอโซเทอมแบบแลงเมียร์มีค่า  $R^2$  มากกว่าไอโซเทอมแบบฟรอยด์ ดิช ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการดูดซับ  $\text{Cr(III)}$  ด้วยลิโอนาร์ไดต์ที่ปรับปรุงด้วย Fe(III) มีความสัมพันธ์กับการดูดซับแบบแลงเมียร์มากกว่าแบบฟรอยด์ ดิช นั่นคือการดูดซับ  $\text{CrO}_4^{2-}$  ด้วยลิโอนาร์ไดต์ที่ผ่านการปรับปรุงด้วย Fe(III) จะมีการดูดซับ  $\text{CrO}_4^{2-}$  แบบชั้นเดียวก่อน และจึงมีการดูดซับแบบหลายชั้นในสารละลายที่มีความเข้มข้นมากจนถึงจุดอิ่มตัว เมื่อคำนวณตามสมการของแลงเมียร์พบว่าความจุสูงสุดของการดูดซับ  $\text{CrO}_4^{2-}$  มีค่าเท่ากับ 3521 (mg/g) โดยการคำนวณหาปริมาณ  $\text{CrO}_4^{2-}$  และ Fe(III) ที่ถูกดูดซับ และค่าความจุการดูดซับ  $\text{CrO}_4^{2-}$  สูงสุด



(ข)

ภาพ 4.15 ไอโซเทอมการดูดซับ  $\text{CrO}_4^{2-}$  แบบ (ก) Langmuir และ (ข) Freundlich ด้วยลีโอ นาร์โดต์ที่ปรับปรุงด้วย Fe(III)

โดยใช้ลีโอ นาร์โดต์ขนาด 46-75 ไมโครเมตร 0.08 กรัม ปรับปรุงด้วย Fe(III) เข้มข้น 300 มิลลิกรัมต่อลิตร พีเอชของสารละลายเท่ากับ 4 เวลาในการสัมผัส 3 ชั่วโมง

จากไอโซเทอมการดูดซับ  $\text{CrO}_4^{2-}$  ด้วยลีโอ นาร์โดต์ที่ผ่านการปรับปรุงด้วย Fe(III) ตามสมการของแลงเมียร์และฟรอนด์ลิชในภาพ 4.15 (ก) และ 4.15 (ข) สามารถสรุปได้ดังตาราง 4.6

ตาราง 4.6 ค่าคงที่การดูดซับของไอโซเทอมแบบ Langmuir และแบบ Freundlich

Langmuir isotherm			Freundlich isotherm		
$q_{max}$ (mg/g)	$K_L$ (mg/g)	$R^2$	$K_F$ (mg/g)	$n$	$R^2$
3521	0.1216	0.9704	467.1	1.617	0.9464

#### 4.5 การดูดซับ $CrO_4^{2-}$ ในน้ำตัวอย่างด้วยลีโอนาร์โดต์ที่ปรับปรุงด้วย Fe(III)

เมื่อได้สภาวะที่ดีที่สุดในการดูดซับ  $CrO_4^{2-}$  ด้วยลีโอนาร์โดต์ที่ปรับปรุงด้วย Fe(III) จึงนำมาประยุกต์ใช้ในการดูดซับ  $CrO_4^{2-}$  ในน้ำตัวอย่าง โดยใช้ลีโอนาร์โดต์ขนาด 46-75 ไมโครเมตร ปรับปรุงด้วย Fe(III) เข้มข้น 300 มิลลิกรัมต่อลิตร พิเศษสารละลายเท่ากับ 4 เวลาในการสัมผัส 180 นาที แสดงผลดังตาราง 4.7

ตาราง 4.7 การดูดซับ  $CrO_4^{2-}$  ในน้ำตัวอย่างด้วยลีโอนาร์โดต์ที่ปรับปรุงด้วย Fe(III)

ความเข้มข้น $CrO_4^{2-}$ ในน้ำเสีย (mg/L)	ความเข้มข้น $CrO_4^{2-}$ เริ่มต้น (mg/L)	ความเข้มข้น $CrO_4^{2-}$ ที่เหลือในสารละลาย (mg/L)	% การดูดซับ $CrO_4^{2-}$
5	5.9211	2.3887	59.66
10	10.000	4.4709	55.29

จากการวิเคราะห์หาปริมาณ  $CrO_4^{2-}$  ในแหล่งน้ำธรรมชาติด้วยเฟลมอะตอมมิคแอฟซอพซันสเปคโตรมิเตอร์ พบว่าค่าการดูดกลืนแสงที่วัดได้ต่ำกว่าค่ามาตรฐาน ดังนั้นผู้วิจัยจึงทำการเติม  $CrO_4^{2-}$  เข้มข้น 5 และ 10 มิลลิกรัมต่อลิตร ในน้ำตัวอย่าง จากนั้นนำมาศึกษาการดูดซับด้วยลีโอนาร์โดต์ที่ปรับปรุงด้วย Fe(III) พบว่าลีโอนาร์โดต์ที่ปรับปรุงด้วย Fe(III) สามารถดูดซับ  $CrO_4^{2-}$  ในน้ำตัวอย่างที่มี  $CrO_4^{2-}$  เข้มข้น 5 และ 10 มิลลิกรัมต่อลิตร ได้ 59.66% และ 55.29% ตามลำดับ ที่เป็นเช่นนี้เนื่องมาจากในน้ำตัวอย่างอาจมีไอออนลบชนิดอื่นเข้ามาแย่งจับ ทำให้ลีโอนาร์โดต์ที่ปรับปรุงด้วย Fe(III) สามารถดูดซับ  $CrO_4^{2-}$  ได้น้อยลง แสดงผลการดูดซับ  $CrO_4^{2-}$

## บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย

จากการศึกษาชี้แจงจำกัดการตรวจวัดของแคดเมียม โครเมียม และเหล็ก พบว่าค่าชี้แจงจำกัดการตรวจวัดของโครเมียมและเหล็กมีค่าเท่ากับ 0.0024, 0.0537 และ 0.0530 ไมโครกรัมต่อมิลลิลิตร ตามลำดับ จากการศึกษาสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของลิโอนาร์ไดต์ทั้งสามชนิด ด้วยเทคนิค SEM และ EDS พบว่าโครงสร้างพื้นผิวของลิโอนาร์ไดต์ และลิโอนาร์ไดต์ที่ผ่านการปรับปรุงด้วย Fe(III) ไม่มีความแตกต่างกัน โดยขนาดของลิโอนาร์ไดต์ทั้งสองชนิดมีหลายขนาดตั้งแต่ มากกว่า 10 ไมโครเมตรจนถึงขนาดเล็กกว่า 10 ไมโครเมตร เมื่อนำมาวิเคราะห์หองค์ประกอบของธาตุต่าง ๆ พบว่าองค์ประกอบส่วนใหญ่ของลิโอนาร์ไดต์ และลิโอนาร์ไดต์ที่ผ่านการปรับปรุงด้วย Fe(III) คือ คาร์บอน เมื่อเปรียบเทียบกับธาตุอื่นๆของ ลิโอนาร์ไดต์ และลิโอนาร์ไดต์ที่ผ่านการปรับปรุงด้วย Fe(III) พบว่าปริมาณของโพแทสเซียม และแคลเซียมลดลง จากการวิเคราะห์ขนาดพื้นที่ผิวและปริมาตรของรูพรุน ด้วยเทคนิค Area and Porosity Analyzer หรือ BET พบว่าพบว่าพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตร และขนาดรูพรุนของลิโอนาร์ไดต์ และลิโอนาร์ไดต์ที่ผ่านการปรับปรุงด้วย Fe(III) ไม่มีความแตกต่างกัน และปริมาตรของลิโอนาร์ไดต์ และลิโอนาร์ไดต์ที่ผ่านการปรับปรุงด้วย Fe(III)

จากผลการทดลองหาสภาวะที่เหมาะสมในการดูดซับสารละลายแคดเมียมและโครเมียมเข้มข้น 10.00 mg/L<sup>-1</sup> พบว่าการทดลองสรุปได้ดังตาราง 5.1

ตาราง 5.1 สภาวะที่เหมาะสมในการดูดซับสารละลายแคดเมียมและโครเมียมด้วยลิโอนาร์ไดต์ที่ผ่านการปรับปรุงด้วย Fe(III)

สภาวะที่ศึกษา	สภาวะที่เหมาะสมในการดูดซับ	
	สารละลายแคดเมียม	สารละลายโครเมียม
ขนาดของลิโอนาร์ไดต์ (ไมโครเมตร)	75 -149	46-75
Fe(III) (มิลลิกรัมต่อลิตร)	300	300
พีเอช	4.0	4.0
ระยะเวลาการดูดซับ (นาที)	40	180
ปริมาณของลิโอนาร์ไดต์ (g)	0.10	0.08
ปริมาณสารละลาย (mL)	50	40
q <sub>max</sub> (mg/g)	10000	3521

และจากการวิเคราะห์หาปริมาณ CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ในแหล่งน้ำธรรมชาติด้วยเฟลมอะตอมมิคแอฟซอพชั่นสเปคโตรมิเตอร์ พบว่าลิโอนาร์ไดต์ที่ปรับปรุงด้วย Fe(III) สามารถดูดซับ CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ในน้ำตัวอย่างที่มี CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> เข้มข้น 5 และ 10 มิลลิกรัมต่อลิตร ได้ 59.66% และ 55.29% ตามลำดับ ที่เป็นเช่นนี้

เนื่องจากในน้ำตัวอย่างอาจมีไอออนลบชนิดอื่นเข้ามาแย่งจับ ส่งผลทำให้ลิโอนาร์โคด์ที่ปรับปรุงด้วย Fe(III) สามารถดูดซับ  $\text{CrO}_4^{2-}$  ได้น้อยลง



## บรรณานุกรม

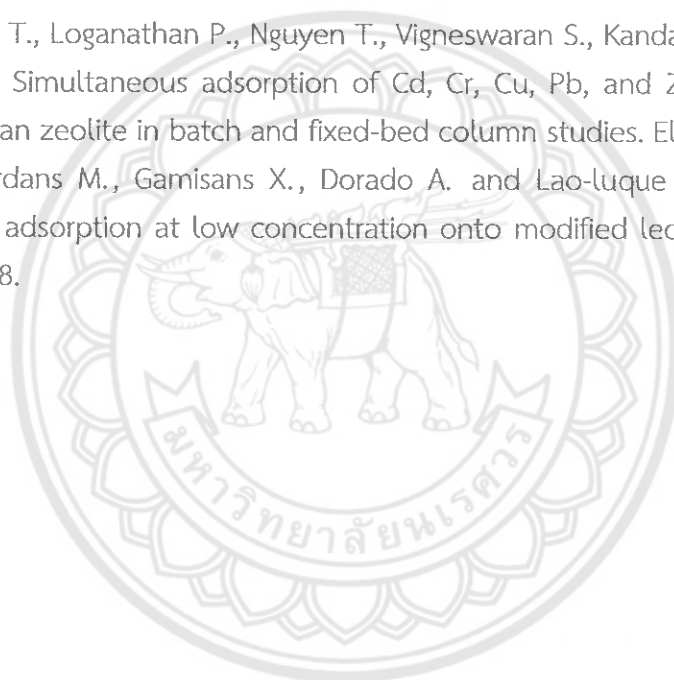
1. ยุพดี เส้นขาว การกำจัดไอออนแคดเมียมและตะกั่วจากน้ำเสีย ด้วยมะขามและเปลือกทับทิม, วารสารวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ปีที่ 22 ฉบับที่ 2 เมษายน - มิถุนายน 2557, 184-201.
2. ประจวบ ฉายบุ, บัญชา ชวาลไชย, การใช้เปลือกกล้วยเป็นสารดูดซับไอออนของโลหะแคดเมียมและตะกั่วในสารละลาย, เรื่องเต็มการประชุมทางวิชาการของมหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ ครั้งที่ 45: สาขาสถาปัตยกรรมศาสตร์และวิศวกรรมศาสตร์ สาขาทรัพยากรธรรมชาติและสิ่งแวดล้อม, มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์, 2550, หน้า 858-866.
3. สำนักจัดการคุณภาพน้ำ “รายงานประจำปี 2551” กรมควบคุมมลพิษ. กระทรวงทรัพยากรธรรมชาติและสิ่งแวดล้อม (2551).
4. กรมควบคุมมลพิษ “รายงานสถานการณ์มลพิษของประเทศไทยปี 2553” กระทรวงทรัพยากรธรรมชาติและสิ่งแวดล้อม (2553).
5. กรมควบคุมมลพิษ “สถานการณ์คุณภาพน้ำและการดำเนินการแก้ไขปัญหามลพิษทางน้ำในเขตควบคุมมลพิษจังหวัดระยองประจำปี พ.ศ.2555” กระทรวงทรัพยากรธรรมชาติและสิ่งแวดล้อม (2555).
6. Benguella, B. and Benaissa, H., 2002, Cadmium removal from aqueous solutions by chitin: Kinetic and equilibrium studies, *J. Hazard Mater.* 36: 2463-2474
7. Brown, P., Jefcoat, A.I., Parrish, D., Gill, S. and Graham, E., 2002, Evaluation of the adsorptive capacity of peanut hull pellets for heavy metals in solution, *Adv. Environ. Res.* 4: 19-29.
8. Puntharod, R., 2001, Removal of metal ions in aqueous solution using agricultural byproducts, M.S. thesis, Chiangmai University, Chiangmai.
9. วิวัฒน์ ไตรธิกุล, “ดินปนถ่านหินเพื่อการเกษตรกรรม”, กลุ่มส่งเสริมและพัฒนาเทคโนโลยี สำนักงานอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่เขต 3 กรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่ กระทรวงอุตสาหกรรม, 2550, หน้า 1-5.
10. วิวัฒน์ ไตรธิกุล พลยุทธ สุขสมิติ และจินดารัตน์ โตกมลธรรม “การเตรียมสารประกอบเกลืออิวเมตจากดินปนถ่านหินจากเหมืองลิกไนต์แม่เมาะ จังหวัดลำปาง” สำนักงานอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่เขต 3 กรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่ กระทรวงอุตสาหกรรม (2552).
11. Lao, C., Zeledón, Gamisans, Solé, M., (2005) Sorption of Cd(II) and Pb(II) from aqueous solution by a low-rank coal (Leonadrite), *Sep. Purif. Technol.*, 45, 79-85.
12. Kalaitzidis, S., Papazisimou, S., Giannouli, A., Bouzinos, A., Christanis, K., (2003) Preliminary comparative analyses of two Greek leonadrites, *Fuel*, 82, 859-861.
13. Schwarzenbach, R.P., Gschwend, P.M. and Imboden, D.M. (1993) *Environmental Organic Chemistry*. John Wiley & Sons Inc., ISBN 0-471-83941-8.

14. Zeledón-Toruño, Z., Lao-Laqué, C. and Solé-Sardans, K. (2005) "Nickel and copper removal aqueous solution by an immature coal (leonardite): effect of pH, contact time and water hardness", J. Chem. Technol. Biotechnol., 80, 649-656.
15. โครเมียม. สืบค้นเมื่อ 25 พฤศจิกายน 2559, จาก <http://www.siamchemi.com>.
16. ลีโอนาร์โดต์. สืบค้นเมื่อ 25 พฤศจิกายน 2559, จาก <http://www.ดินไทย.com>.
17. เทคนิคอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโตรเมตรี. สืบค้นเมื่อ 25 พฤศจิกายน 2559, จาก <http://glasswarechemical.com/scientific-instrument/>.
18. ลีโอนาร์โดต์. สืบค้นเมื่อ 25 พฤศจิกายน 2559, จาก <http://www.mumus-leonardite001.blogspot.com/>
19. ลีโอนาร์โดต์. สืบค้นเมื่อ 25 พฤศจิกายน 2559, จาก <http://www.humus-leonardite.blogspot.com/>
20. Ausavasukhi A., Kampoosaen C. and Kengnok O. (2015). Adsorption characteristics of congo red on carbonized leonardite. Elsevier, 1-9.
21. แคดเมียม สืบค้นเมื่อ 15 สิงหาคม 2559, จาก <http://kanchanapisek.or.th/kp6/sub/book/book.php?book=22&chap=6&page=t22-6-infodetail05.html>
22. ผู้ป่วยโรค อีไต อีไต สืบค้นเมื่อ 15 สิงหาคม 2559, จาก <http://www.suriyothai.ac.th/node/662>
23. อันตรายของแคดเมียมต่อร่างกาย สืบค้นเมื่อ 15 สิงหาคม 2559, จาก <http://kanchanapisek.or.th/kp6/sub/book/book.php?book=22&chap=6&page=t22-6-infodetail05.html>
24. โครเมียม. สืบค้นเมื่อ 25 พฤศจิกายน 2559, จาก [http://med.mahidol.ac.th/poisoncenter/th/bulletin/bul\\_01/v9n4/Chromium](http://med.mahidol.ac.th/poisoncenter/th/bulletin/bul_01/v9n4/Chromium)
25. โครเมียม. สืบค้นเมื่อ 25 พฤศจิกายน 2559, จาก <http://www.thaieditorial.com/>
26. มาตรฐานคุณภาพน้ำ. สืบค้นเมื่อ 25 พฤศจิกายน 2559, จาก <http://www.pcd.go.th/>
27. อะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโตรเมตรี. สืบค้นเมื่อ 25 พฤศจิกายน 2559, จาก <http://www.doi.nrct.go.th>
28. ไอโซเทอมการดูดซับ. สืบค้นเมื่อ 27 พฤศจิกายน 2559, จาก <http://tamagozilla.blogspot.com/2012/04/langmuir-mo-memoir-thursday-19-april.html>
29. Scanning electron microscope (SEM). สืบค้นเมื่อ 14 ธันวาคม 2559, จาก <http://www.il.mahidol.ac.th/>
30. Energy dispersive Spectrometry (EDS). สืบค้นเมื่อ 14 ธันวาคม 2559, จาก <http://www.chemtech.sc.chula.ac.th/>
31. เทคนิค Surface Area and Porosity Analyzer (BET). สืบค้นเมื่อ 14 ธันวาคม 2559, จาก



<http://tamagozilla.blogspot.com/>

32. Lao C., Zeledón Z., Gamisans X. and Solé M. (2005). Sorption of Cd(II) and Pb(II) From aqueous solution by a low-rank coal (leonardite). Elsevier, 45, 79-85.
33. Lao-Luque C., Solé M., Gamisans X., Valderrama C. and D. Dorado A. (2014). Characterization of chromium(III) removal from aqueous solutions by an immature coal (leonardite). Toward a better understanding of the phenomena involved. Cross Mark, 16, 127-136
34. Chammui Y., Sooksamiti P., Nakata W., Thiansem S. and Arqueropanyo O. (2014). Removal of arsenic from aqueous solution by adsorption on leonardite, Elsevier, 240, 202-210.
35. Nguyen T., Loganathan P., Nguyen T., Vigneswaran S., Kandasamy J. and Naidu R. (2015), Simultaneous adsorption of Cd, Cr, Cu, Pb, and Zn by an iron-coated Australian zeolite in batch and fixed-bed column studies. Elsevier, 270, 393-404.
36. Solé-Sardans M., Gamisans X., Dorado A. and Lao-luque C. (2016), Exploring arsenic adsorption at low concentration onto modified leonardite. Cross Mark , 227, 128.



## ภาคผนวก

1. Thongkam, T., Hemavibool, K., Klamtet, J., Ouypornkochagorn, S. Potential Adsorption of Leonardite for Heavy Metal Ions Removal from Aqueous Solution. Srinakharinwirot Science Journal, มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ. (In press)





# วารสารวิทยาศาสตร์ มศว SRINAKHARINWIROT SCIENCE JOURNAL

โทร. 02 649 5000 ต่อ 18427 โทรสาร. 02 660 0128 E-mail : scjournal@gs.swu.ac.th

30 กรกฎาคม 2562

เรื่อง ตอบรับการตีพิมพ์บทความ

เรียน ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สายรุ้ง อวยพรกชกร

กองบรรณาธิการวารสารวิทยาศาสตร์ มศว ขอตอบรับการตีพิมพ์บทความ ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้

เรื่อง : Potential Adsorption of Leonardite for Heavy Metal Ions Removal from Aqueous Solution

ชื่อผู้พิมพ์ : นางสาวธนิษกานต์ ทองคำ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ขวัญจิตต์ เหมะวิบูลย์

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.จินตนา กล้าเทศ และ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สายรุ้ง อวยพรกชกร

โดยบทความของท่าน จะได้รับการตีพิมพ์ในวารสารวิทยาศาสตร์ มศว ปีที่ 36 ฉบับที่ 1

(มิถุนายน พ.ศ. 2563)

ในการนี้กองบรรณาธิการวารสารวิทยาศาสตร์ มศว ขอขอบพระคุณเป็นอย่างยิ่ง ที่ท่านให้ความสนใจและสนับสนุนวารสารฯ และหวังว่าคงได้รับการสนับสนุนจากท่านอีกในโอกาสต่อไป

จึงเรียนมาเพื่อโปรดทราบ

ขอแสดงความนับถือ

(รองศาสตราจารย์ ดร.อภิญา ชัยวิสุทธิางกูร)

บรรณาธิการวารสารวิทยาศาสตร์ มศว

บทความวิจัย

## Potential Adsorption of Leonardite for Heavy Metal Ions Removal from Aqueous Solution

Thinikan Thongkam<sup>1</sup>, Khuanjit Hemavibool<sup>1</sup>, Jintana Klamtet<sup>1</sup>  
and Sairoong Ouypornkochagorn<sup>1\*</sup>

*Received: 7 July 2019*

*Revised: 18 July 2019*

*Accepted: 24 July 2019*



### ABSTRACT

The potential of leonardite as an adsorbent for the removal of heavy metal ions, Cu(II) and Mn(II), from aqueous solutions was investigated. The adsorption parameters included pH and contact time were optimized in the batch treatment process. The adsorption kinetics of leonardite for heavy metal ions were followed the pseudo-second-order model. Adsorption process for removal of Cu(II) has fitted to the pseudo-second-order kinetic model, while that of Mn(II) has followed the pseudo-first-order. The adsorption of leonardite for both metals were fitted well with Langmuir and Freundlich isotherms. The maximum adsorption capacity was 41.67 and 11.57 mg g<sup>-1</sup> for Cu(II) and Mn(II), respectively. The results indicated that leonardite waste materials could be employed as a promising adsorbent for removal of Cu(II) and Mn(II) ions from the industrial wastewater treatment process.

**Keywords:** Leonardite, Copper, Manganese, Heavy metals, Adsorption

<sup>1</sup>Department of Chemistry, Faculty of Science, Naresuan University, Phitsanulok, Thailand

\*Corresponding Author: e-mail: sairoongo@nu.ac.th

## Introduction

Leonardite is a low rank coal that cannot be used as fuel due to its low heating content. It is an oxidized form of lignite obtained from coal mines. Leonardite is medium brown, coal-like substance and often found at shallow depths [1-2]. However, its high content of humic acid is attributed to a general improvement of soil fertility [3-4]. Since humic acid contains several functional groups such as carboxyl, hydroxyl and carbonyl, it can act as carriers of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) compounds [5-6]. These functional groups enable leonardite to have high cation exchange capacity for the removal of heavy metals [7-8]. Since the compositions of leonardite from various places were different. For leonardite from Mae Moh lignite mine, most works studied the application of leonardite as fertilizer or studied the adsorption of cationic or anion dyes. There are only few works studied on the adsorption of heavy metals e.g. arsenic, lead and zinc from this coal-mine [8-10].

In recent years, heavy metals such as arsenic, cadmium, lead, copper, manganese and chromium have become one of the most serious environmental problems. Heavy metals are found in the wastewaters from various industries such as battery manufacturing, metal plating facilities, pesticides and mining. Because of their high solubility in the aquatic environments, heavy metals tend to accumulate in living organisms. If the metals are ingested beyond the permitted concentration, they can cause various diseases and serious health disorders [11]. The excessive accumulation of copper in human body can cause vomiting, cramps, convulsions or even death [12]. Exposure to high levels of manganese has been associated with neuronal disorders, including Alzheimer's disease, Parkinson's disease, and amyotrophic lateral sclerosis [13]. Therefore, the removal of heavy metals like copper and manganese from contaminated wastewater before its discharge to the environment is necessary.

In this study, the removal of heavy metal ions from aqueous solution onto leonardite waste materials was investigated. The physical properties of leonardite were characterized by X-ray Diffractometer (XRD), X-ray Fluorescence spectrometer (XRF) and Scanning Electron Microscope (SEM). The adsorption parameters, such as pH, contact time and adsorption isotherms were investigated. Moreover, the adsorption kinetics were also studied.

## Materials and Methods

The adsorption solutions of copper and manganese were prepared from copper(II)nitrate trihydrate ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) (Carlo Erba) and manganese(II)nitrate tetrahydrate ( $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) (AppliChem Co.). Nitric acid ( $\text{HNO}_3$ ) was purchased from Merck and sodium hydroxide ( $\text{NaOH}$ ) was obtained from RCI Labscan. 1000  $\text{mg L}^{-1}$  Copper and manganese standard solutions obtained from Loba chemie. All solutions were prepared with deionized water.

Leonardite (obtained from Mae Moh lignite mine, Lampang province, Thailand) was washed with deionized water, then dried at  $110^\circ\text{C}$  for 12 h, and then grounded and selected the particles passed through sieved between 200 and 325 mesh (45-75  $\mu\text{m}$ ). All cleaned leonardite were stored in desiccator for characterization and adsorption studies.

### Leonardite characterization

The physical and chemical properties of leonardite was characterized by a powder XRD (PW 3040/60, X'Pert Pro MPD, PANalytical, The Netherlands) coupled with CuK $\alpha$  radiation, dispersive X-ray fluorescence (WDXRF, Bruker S8 Tiger, Rigaku, Germany), Brunauer–Emmett–Teller (BET, Micromeritics TriStar II 3020 surface area analyzer, Germany), Fourier transform infrared spectrophotometer (FTIR, Spectrum GX, Perkin Elmer, United States) in the range of 400-4000 cm $^{-1}$  and a scanning electron microscope equipped with energy dispersive spectrometer (SEM-EDS, LEO 1455 VP, United Kingdom)

### Batch adsorption experiments

The leaching of Cu and Mn and batch adsorption from leonardite were investigated. A 0.50 g of adsorbent was suspended into 50 mL of 15 mg L $^{-1}$  Cu(II) and Mn(II) solutions and deionized water in 100 mL beaker. Then, pH of the solution was adjusted by 0.5 M HNO $_3$  or NaOH and stirred at 450 rpm for 30 minutes. Then the supernatants were filtered to remove the solid adsorbent and then analyzed the remaining metal ions by flame atomic absorption spectrometer (FAAS, Varian SpectrAA-220, United State).

The effect of pH was studied in a range of 2 to 6 while the effects of contact time and adsorption kinetics were studied in a range of 5 to 240 minutes. The adsorption isotherms of Cu(II) and Mn(II) were monitored the range from 5 to 100 mg L $^{-1}$  and calculated by the following equations [14-16]:

$$q = \frac{(C_0 - C_t)V}{m}$$

where  $q$  (mg g $^{-1}$ ) is the amount of metal ion adsorbed on the surface of the adsorbent at time  $t$ .  $C_0$  and  $C_t$  (mg L $^{-1}$ ) are the initial and the final concentration of the metal ion at time  $t$  (min), respectively,  $V$  (mL) is the volume of solution and  $m$  (g) is the mass of the dry sorbent.

The Langmuir isotherm was calculated by the following equation:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m}$$

where  $C_e$  and  $q_e$  are the concentration (mg L $^{-1}$ ) of the metal and the amount of adsorbed metal on the surface of the adsorbent at equilibrium, respectively.  $q_m$  is the maximum adsorption capacity (mg g $^{-1}$ ) and  $K_L$  represents the Langmuir constant (L mg $^{-1}$ ).

The Freundlich isotherm was calculated by the following equation:

$$\log q_e = \frac{1}{n} \log C_e + \log K_F$$

where  $K_F$  represents Freundlich isotherm constant (mg g $^{-1}$ ), respectively.

Two types of absorption kinetics are generally used and compared, namely the pseudo-first order and pseudo-second order rate laws. The pseudo-first-order kinetic model was given by equations:

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2.303}$$

The pseudo-second order kinetic model was expressed by equations:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

Where:  $q_t$  and  $q_e$  are the amount of solute adsorbed per mass of sorbent ( $\text{mg g}^{-1}$ ) at any time and equilibrium, respectively, and  $k_1$  and  $k_2$  are the rate constant of first-order sorption ( $\text{min}^{-1}$ ) and second-order sorption, respectively.

## Results and discussions

### Physicochemical Characterization of adsorbent

The chemical composition, loss on ignition, surface area, pore volume and average pore size of leonardite were analyzed by XRF and BET. Leonardite from Mae Moh lignite mine consisted of  $\text{SiO}_2$  (22.60%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (12.90%),  $\text{SO}_3$  (8.72%),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (5.21%),  $\text{CaO}$  (2.02%),  $\text{K}_2\text{O}$  (1.36%),  $\text{MgO}$  (0.50%),  $\text{Na}_2\text{O}$  (0.34%) and  $\text{TiO}_2$  (0.31%). The aluminosilicate ( $\text{SiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) is the major of composition of leonardite, along with traces of Fe, Ca, K, Mg, Na, Ti and S in the form of impurities. The results from BET showed surface area of  $19.31 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , pore volume of  $6.50 \times 10^{-2} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  and the average pore size 13.47 nm. The XRD patterns (Figure 1) confirmed that leonardite mainly consisted of quartz, gypsum, montmorillonite, kaolinite and pyrite.

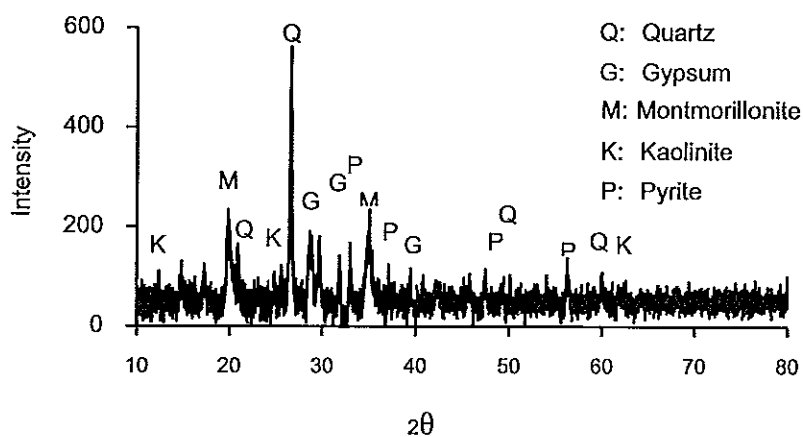


Figure 1 X-ray diffraction patterns of leonardite.

The FTIR spectra of leonardite (Figure 2) showed the signal of hydroxyl group (Si–OH, Al–OH) around 3697 and 3621  $\text{cm}^{-1}$  and the appearance of O–H stretching and water deformation of –COOH at 3402 and 1680  $\text{cm}^{-1}$ . The absorption bands at 2923 and 2852  $\text{cm}^{-1}$  were ascribed to asymmetric and symmetric C–H bonding. The bands at 1619 and 1428  $\text{cm}^{-1}$  were assigned to C=C aromatic ring from polyaromatics. The band at 1100–900  $\text{cm}^{-1}$  of the Si–OH stretching vibration hints to the presence of inorganic silicate minerals. While the surface of leonardite from SEM micrographs in Figure 3 is a sheet-like morphology with multilayers coarse particle. It aggregates to form different size of particles in irregular shape.

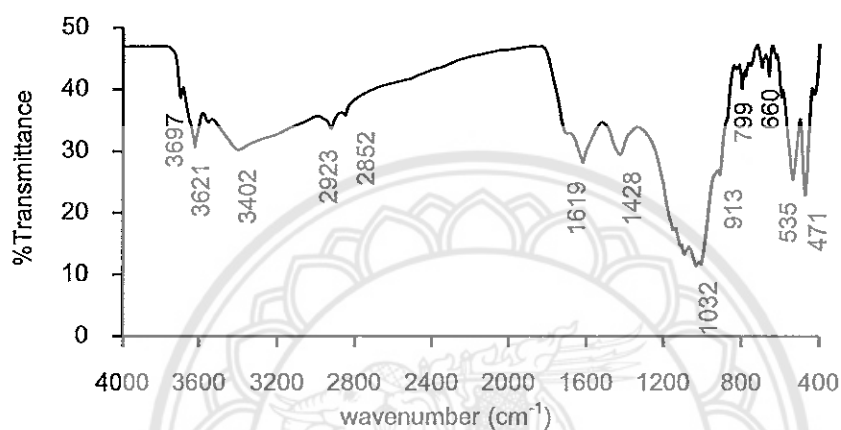


Figure 2 FTIR spectra of leonardite.

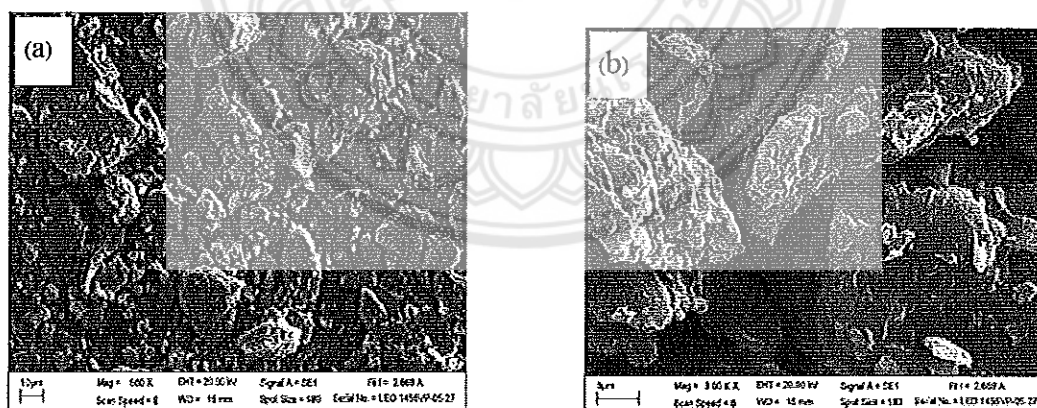


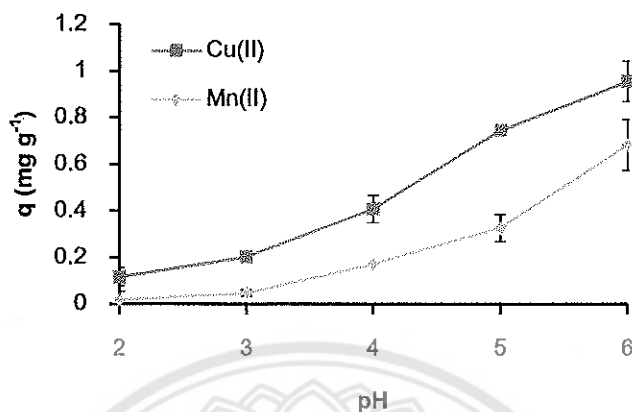
Figure 3 SEM morphology of leonardite (a) 500x and (b) 3000x magnifications.

### The effect of pH and contact time to the metal adsorptions

The pH of the aqueous solution and contact time were important factors on heavy metal ions removal [17-18]. The effect of pH on the adsorption of Cu(II) and Mn(II) was shown in Figure 4. Both metals were the same adsorption efficiencies. They were increased and reached maximum removal at pH 6 as same as other adsorbents [19-20]. It is due to the high  $\text{H}^+$  concentration present at lower pH and hydronium ions have



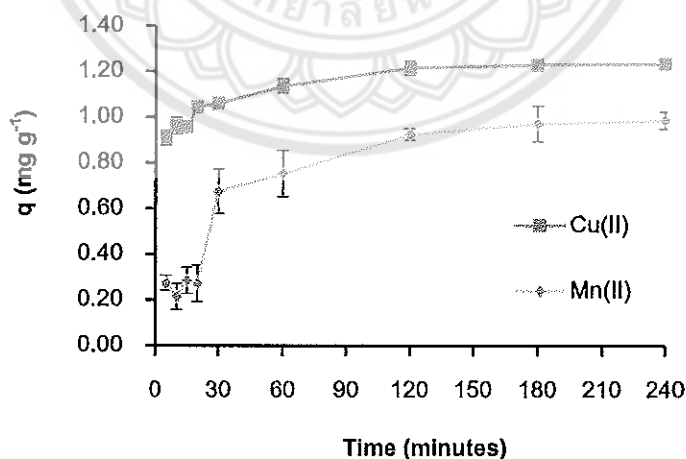
competed with metal ions during removal process while the precipitation of Cu(II) and Mn(II) were precipitated at  $\text{pH} > 6$ . The leaching of Cu(II) and Mn(II) were not found from leonardite from any condition.



**Figure 4** Effect of pH on  $15 \text{ mg L}^{-1}$  of Cu(II) and Mn(II) adsorption for 30 minutes.

#### The effect of contact time and kinetics

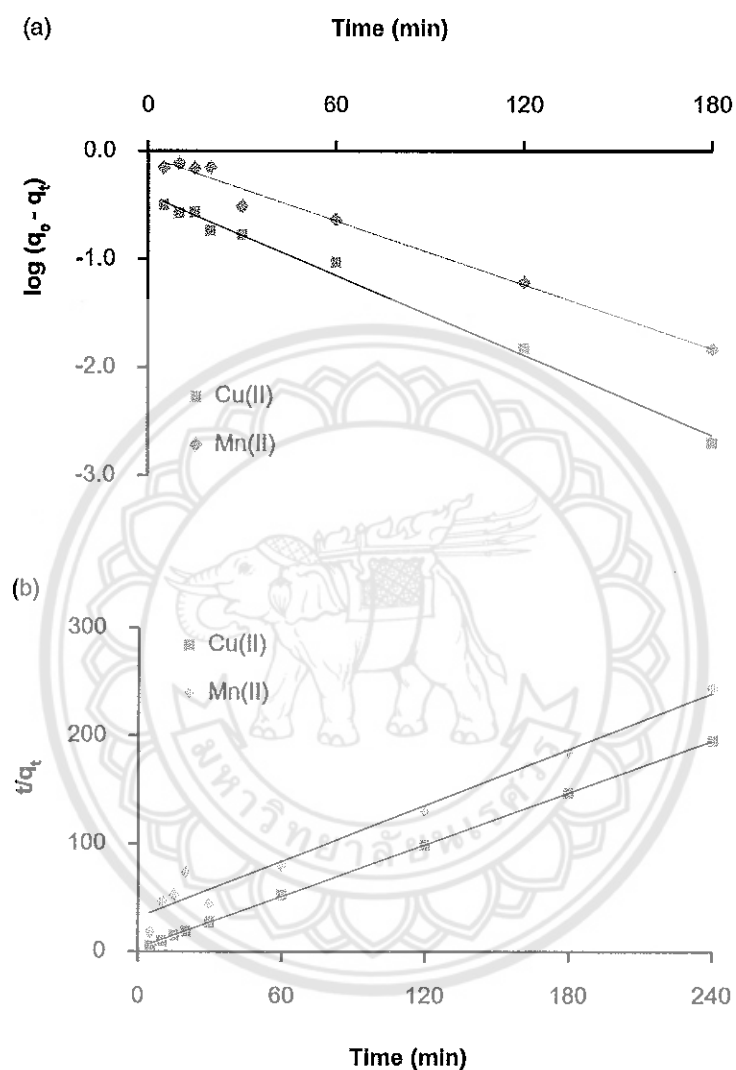
The effect of contact time was indicated in Figure 5. The results showed that during 30 minutes, percentage removal of Cu(II) and Mn(II) was increased significantly with increasing time due to the large available surface area of adsorbent and rapid surface adsorption. After this period, the adsorption rates were slightly increased until an equilibrium point after 120 minutes. Therefore the optimized conditions of Cu(II) and Mn(II) adsorption by  $0.5 \text{ g}$  of leonardite were operated under pH 6 for 30 minutes.



**Figure 5** Effect of contact time on  $15 \text{ mg L}^{-1}$  of Cu(II) and Mn(II) adsorption under pH 6.

In addition, the pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic models of both metals onto leonardite were described in Figure 6 and Table 1. Cu(II) and Mn(II) were fitted to both pseudo-first-order and pseudo-second-order model. However, the correlation coefficient ( $R^2$ ) and  $q_{e,exp}$  showed that the adsorption of

Cu(II) by leonardite was more followed the pseudo-second-order model than pseudo-first-order model. Thus, the pseudo-second-order model was more appropriate to describe the adsorption kinetic behaviors for Cu(II) and Mn(II) onto the amount of leonardite and the chemisorption was the rate controlling step [21].



**Figure 6** The (a) pseudo-first order and (b) pseudo-second order models for adsorption of 15 mg L<sup>-1</sup> of Cu(II) and Mn(II) under pH 6.

**Table 1** Kinetic parameters of pseudo-first order and pseudo-second order models for adsorption of Cu(II) and Mn(II).

Kinetic models	Parameter	Heavy metal ions	
		Cu(II)	Mn(II)
Pseudo-first-order	$q_{0,exp}$ (mg g <sup>-1</sup> )	1.23	0.98
	$q_{0,cal}$ (mg g <sup>-1</sup> )	0.33	0.02

	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$2.28 \times 10^{-2}$	$2.28 \times 10^{-3}$
	$R^2$	0.9923	0.9846
Pseudo-second-order	$q_{e,cal}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	1.25	1.16
	$k_2$ ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ )	0.99	$2.48 \times 10^{-2}$
	$R^2$	0.9998	0.9717

### The adsorption isotherm of heavy metals

The adsorption isotherms were obtained using 5–100  $\text{mg L}^{-1}$  Cu(II) and Mn(II) solutions at pH 6 with stirring rate of 450 rpm for 120 minutes. The Langmuir and Freundlich parameters were presented in Table 2. Comparing the correlation coefficient ( $R^2$ ) for the Langmuir and Freundlich models, it is verified that the adsorption data of Cu(II) on the leonardite was fitted well to Freundlich models while Mn(II) was more fit to Langmuir model. According to Langmuir equation, the maximum adsorption capacity for the metals were found to be 41.67 and 11.57  $\text{mg g}^{-1}$  of Cu(II) and Mn(II), respectively. However, the correlation coefficient of Cu(II) was more fitted to Freundlich than Langmuir model while the correlation coefficient of Mn(II) was not significantly different. The sum of square error (SSE) of Langmuir isotherm and Freundlich isotherm of Cu(II) by ANOVA ( $p=0.05$ ), which were 0.65 and 0.34, respectively and the SSE of the Langmuir and Freundlich models of Mn(II) were 1.84 and 0.20, respectively. It confirmed that the adsorption of Cu(II) and Mn(II) were fitted to Freundlich model. These results confirmed the adsorption of both metals on heterogeneous surfaces. Compared to the adsorption of Cu(II) by leonardite from Spain, The maximum adsorption capacity of Cu(II) by leonardite from Thailand was higher than that from Spain (20.97  $\text{mg g}^{-1}$ ) [22]. It showed that leonardite from Thailand was more effective absorbent than leonardite from Spain.

Table 2 Parameters of Langmuir and Freundlich models for the Cu(II) and Mn(II).

Heavy metal ions	Langmuir Isotherm			Freundlich Isotherm		
	$q_m$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$K_L$ ( $\text{L mg}^{-1}$ )	$R^2$	$K_F$ ( $\text{L mg}^{-1}$ )	$n$	$R^2$
Cu(II)	41.67	0.02	0.96	1.03	1.31	1.00
Mn(II)	11.57	0.05	0.97	0.08	1.45	0.96

### Conclusions

Leonardite can be used for adsorption of Cu(II) and Mn(II) ions from aqueous solutions. The adsorption of heavy metal ions was pH dependent and contact time. Adsorption of Cu(II) onto leonardite according to pseudo-second-order kinetic model, while pseudo-first-order fits better for Mn(II) adsorption. In addition, adsorption isotherm of leonardite can be modeled by both Langmuir and Freundlich isotherms. The capacity of leonardite for adsorption of heavy metal ions can be calculated by using these models. The order of the removal of heavy metal ions was Cu(II) > Mn(II).

### Acknowledgements

This work was financial supported by the National Research Council of Thailand. The author would like to thanks Department of Chemistry and Science Laboratory Center, Faculty of Science, Naresuan University for instrument support along this study.

## References

1. Qian, S., Ding, W., Li, Y., Liu, G., Sun, J., & Ding, Q. (2015). Characterization of humic acids derived from Leonardite using a solid-state NMR spectroscopy and effects of humic acids on growth and nutrient uptake of snap bean. *Chemical Speciation & Bioavailability*. 27, 156-161.
2. Fernández-Escobar, R., Benloch, M., Barranco, D., Dueñas, A., & Gañán, J.A.G. (1996). Response of olive trees to foliar application of humic substances extracted from leonardite. *Scientia Horticulturae*. 66, 191-200.
3. Lao-Luque, C., Solé, M., Gamisans, X., Valderrama, C., & Dorado, A. D. (2014). Characterization of chromium (III) removal from aqueous solutions by an immature coal (leonardite). Toward a better understanding of the phenomena involved. *Clean Technologies and Environmental Policy*. 16, 127-136.
4. Kotodziej, B., Sugier, D., & Bielińska, E. (2013). The effect of leonardite application and various plantation modalities on yielding and quality of roseroot (*Rhodiola rosea* L.) and soil enzymatic activity, *Journal of Geochemical Exploration*. 129, 64-69.
5. Peña-Méndez, E. M., Havel, J., & Patočka, J. (2005). Humic substances—compounds of still unknown structure: applications in agriculture, industry, environment, and biomedicine. *Journal of Applied Biomedicine*. 3, 13-24.
6. Smith, K. E. C., Thullner, M., Wick, L. Y., & Harms, H. (2009). Sorption to humic acids enhances polycyclic aromatic hydrocarbon biodegradation. *Environmental Science & Technology*. 43, 7205-7211.
7. Lao, C., Zeledón, Z., Gamisans, X., & Solé, M. (2005). Sorption of Cd(II) and Pb(II) from aqueous solutions by a low-rank coal (leonardite). *Separation and Purification Technology*. 45, 79-85.
8. Katanyoo, S., Naksata, W., Sooksamiti, P., Thiansem, S., & Arquero, O.A. (2012). Adsorption of zinc ion on leonardite prepared from coal waste. *Oriental Journal of Chemistry*. 28, 373-378.
9. Wannawek, A., Pookmanee, P., Satienerakul, S., Pulharod, R., Laorodphan, N., & Phanichphant, S. (2016). Removable Pb (II) from aqueous solutions by adsorption onto natural and modified leonardite. *KKU Engineering Journal*. 43(S3), 477-479.
10. Chammui, Y., Sooksamiti, P., Naksata, W., & Arqueropanyo, O. (2014). Kinetic and mechanism of arsenic ions removal by adsorption on leonardite char as low cost adsorbent material. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 59, 2378-2381.
11. Barakat, M. A. (2011). New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*. 4, 361-377.

12. Ihsanullah, Abbas, A., Al-Amer, A. M., Laoui, T., Al-Marri, M. J., Nasser, M. S., Khraisheh, M., & Atieh, M. A. (2016). Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes: *Critical review of adsorption applications*. 157, 141-161.
13. Ikeda, K., Tachibana, T., & Manome, Y. (2017). Chapter 9 - The applications, neurotoxicity, and related mechanisms of manganese-containing nanoparticles A2 - Jiang, Xinguo, in: H. Gao (Ed.), *Neurotoxicity of Nanomaterials and Nanomedicine*, Academic Press, 205-225.
14. De Martinom A., Ioriom M., & Capasso, R. (2013). Sustainable sorption strategies for removing Cr<sup>3+</sup> from tannery process wastewater. *Chemosphere*. 92, 1436-1441.
15. Kampalanonwat, P., & Supaphol, P. (2014). The study of competitive adsorption of heavy metal ions from aqueous solution by aminated polyacrylonitrile nanofiber mats. *Energy Procedia*. 56, 142-151.
16. Dada, A. O., Olalekan, A. P., Olatunya, A. M., DADA, O. (2012). Langmuir, freundlich, temkin and dubinin-radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn<sup>2+</sup> unto phosphoric acid modified rice husk. *IOSR Journal of Applied Chemistry*. 3(1), 38-45.
17. Jiang, M., Jin, X., Lu, X., & Chen, Z. (2010). Adsorption of Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Cu(II) onto natural kaolinite clay. *Desalination*. 252, 33-39.
18. Jabłońska, B., & Siedlecka, E. (2015). Removing heavy metals from wastewaters with use of shales accompanying the coal beds. *Journal of Environmental Management*. 155, 58-66.
19. Kandah, M. I., & Meunier, J.-L. (2007). Removal of nickel ions from water by multi-walled carbon nanotubes. *Journal of Hazardous Materials*. 146, 283-288.
20. Yari, S., Abbasizadeh, S., Mousavi, S. E., Moghaddam, M. S., & Moghaddam, A. Z. (2015). Adsorption of Pb(II) and Cu(II) ions from aqueous solution by an electrospun CeO<sub>2</sub> nanofiber adsorbent functionalized with mercapto groups. *Process Safety and Environmental Protection*. 94, 159-171.
21. Zhang, L., Zeng, Y., & Cheng, Z. (2016). Removal of heavy metal ions using chitosan and modified chitosan: A review. *Journal of Molecular Liquids*. 214, 175-191.
22. Zeledón-Toruño Z., Lao-Luque, C., & Solé-Sardans, M. (2005). Nickel and copper removal from aqueous solution by an immature coal (leonardite): effect of pH, contact time and water hardness. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 80, 649-656.

จากภาพ 4.13 (ก) พบว่าสัณฐานรูปร่างที่ผ่านการปรับปรุงด้วย Fe(III) สามารถดูดซับ  $CrO_4^{2-}$  ได้ตั้งแต่เริ่มต้น แต่ในช่วงแรกการดูดซับยังไม่คงที่โดยจะเริ่มคงที่เมื่อเวลา 120 นาทีเป็นต้น เนื่องจากค่าการดูดซับ  $CrO_4^{2-}$  ในช่วงระยะเวลา 120 - 360 นาที มีค่าการดูดซับแตกต่างกันน้อยมาก ดังนั้นผู้ทำการวิจัยจึงเลือกระยะเวลา 180 นาทีมาใช้ในการดูดซับ  $CrO_4^{2-}$  ในขั้นทดลองต่อไป

และจากภาพ 4.13 (ข) พบว่าปริมาณของ Fe(III) ที่หลุดออกมาหลังจากการดูดซับ  $CrO_4^{2-}$  มีปริมาณน้อยกว่า 0.06 มิลลิกรัมต่อลิตร ซึ่งถือว่ามีความปลอดภัยกับสิ่งแวดล้อม

ภาพ 4.13 อิทธิพลของระยะเวลาที่สัมผัสต่อการดูดซับ  $CrO_4^{2-}$  ด้วยสัณฐานรูปร่างที่ปรับปรุงด้วย Fe(III) โดย (ก) อิทธิพลของระยะเวลาในการดูดซับต่อการดูดซับ  $CrO_4^{2-}$  ปริมาณ 0.08 กรัม ปรับปรุงด้วย Fe(III) เข้มข้น 300 มิลลิกรัมต่อลิตร พืชของสารละลายเท่ากับ 4 เวลาในการสัมผัสในช่วง 0-360 นาที

