บทที่ 3

อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

3.1 สารเคมีที่ใช้

3.1.1 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมเมมเบรน

1. ไคโตซาน (Chitosan) (commercial grade): Eland Corporation LTD
2. ซีโอไลต์ เอ (Linde type A) (commercial grade): Thai Silicate LTD
3. พอลิซัลโฟน ($C_{27}H_{22}O_4S$) น้ำหนักโมเลกุลเชิงจำนวน (M_n) เท่ากับ 16,000 (AR grade): ALDRICH
4. ไทรเมทิล-ไซริล-คลอโรซัลฟอเนต ($(CH_3)_3SiSO_3Cl$) (AR grade): ALDRICH
5. นอร์มัล-เมทิล-2-ไพโรลิโดน (C_5H_9NO) (AR grade): LAB-SCAN
6. 1, 2 ไดคลอโรอีเทน ($C_2H_4Cl_2$) (AR grade): LAB-SCAN
7. โซเดียมเมทอกไซด์ (CH_3NaO) (AR grade): FLUKA
8. เมทานอล (CH_3OH) (commercial grade)
9. กรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) ความเข้มข้นร้อยละ 98 โดยน้ำหนัก (commercial grade)
10. กรดแอซีติก (CH_3COOH) ความเข้มข้นร้อยละ 100 โดยน้ำหนัก (AR grade): BDH
11. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ความเข้มข้นร้อยละ 50 โดยน้ำหนัก (commercial grade)

3.1.2 สารเคมีที่ใช้ในการวัดค่าการซึมผ่านแก๊ส

แก๊สไฮโดรเจน (H_2) ความเข้มข้นร้อยละ 99.99: PRAXAIR

แก๊สออกซิเจน (O_2): PRAXAIR

อากาศ (Air zero): PRAXAIR

3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์

3.2.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมเมมเบรน

1. อ่างน้ำอัลทราโซนิก (ultrasonic water bath): GFL รุ่น 1083
2. ชุดเครื่องกวนชนิดปรับความเร็วรอบ และใบกวนเทฟลอน: IKLABOR TECHNIK รุ่น RW 20n
3. เครื่องชั่ง (analytical balance): METTLER TOLEDO รุ่น PB 3002-S
4. เตาอบ (hot air oven): BINDER รุ่น ED 115
5. แผ่นกระจก

3.2.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดสอบสมบัติของเมมเบรน

1. ไมโครมิเตอร์
2. เครื่องชั่ง (analytical balance): METTLER TOLEDO รุ่น PB 3002-S
3. โถดูดความชื้น (desiccators): SANPLATEC รุ่น C-3W No. 0031
4. ชุดทดสอบค่าการซึมผ่านของแก๊ส
6. ชุดทดสอบค่าการนำโปรตอน

3.3 เครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์

3.3.1 เครื่องวิเคราะห์ที่มีในภาควิชาเคมีเทคนิค จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

1. เครื่อง Universal testing: LLOYD Instruments LR 5K
2. เครื่อง Potentiostat Galvanostat: AUTOLAB PGSTATO
3. เครื่อง Thermogravimetric Analyzer: METTLER รุ่น 851e
4. เครื่อง Fourier Transform Infrared Spectroscopy: Thermo รุ่น DF3C206A

3.3.2 เครื่องวิเคราะห์นอกภาควิชาเคมีเทคนิค

1. เครื่อง Surface Area Analyzer: จากวิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2. เครื่อง X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF): จาก คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

3.4 วิธีดำเนินการวิจัย

3.4.1 วิเคราะห์สมบัติของไคโตซาน

ตรวจสอบสมบัติของไคโตซานที่ได้รับความอนุเคราะห์ [Eland Corporation LTD] เพิ่มเติมตามตารางที่ 3.1

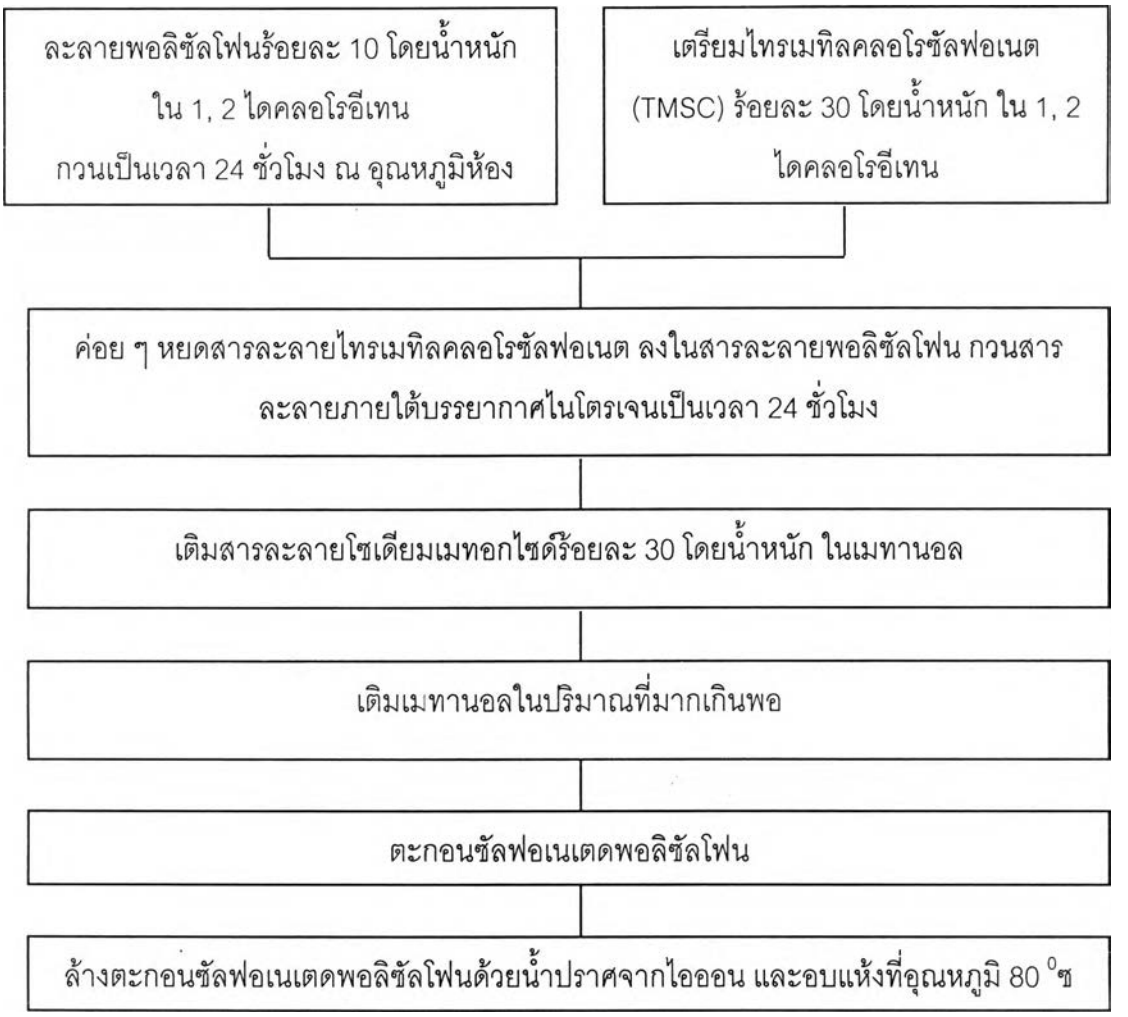
ตารางที่ 3.1 วิธีวิเคราะห์สมบัติของเกล็ดไคโตซาน

พารามิเตอร์	การวิเคราะห์
ร้อยละการกำจัดหมู่แอซีทิล	ไทเทรตทางเคมีตามขั้นตอนในภาคผนวก ข.1
ความหนืด	Brookfield Viscometer

3.4.2 การเตรียมอนุภาคซัลฟอเนเตดพอลิซัลโฟน [3]

- ละลายเม็ดพอลิซัลโฟนชนิดน้ำหนักโมเลกุลเชิงจำนวน (M_n) เท่ากับ 16,000 ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก ใน 1, 2 ไดคลอโรอีเทน กวนเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ณ อุณหภูมิห้อง 25-30 ^{0}ซ ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน
- เตรียมสารละลายผสมของไทรเมทิลคลอโรซัลฟอเนต (TMSCS) กับ 1, 2 ไดคลอโรอีเทน ในอัตราส่วนเท่ากับร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก บรรจุลงในกรวยหยด (dropping funnel) ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน
- ประกอบเข้ากับขวด 3 คอ ค่อย ๆ หยดสารละลายผสมไทรเมทิลคลอโรซัลฟอเนตลงในสารละลายพอลิซัลโฟน กวนสารละลายภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนเป็นเวลา 24 ชั่วโมง
- เติมสารละลายโซเดียมเมทอกไซด์ร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก ในเมทานอล
- เติมสารละลายเมทานอลในปริมาณที่มากเกินพอ ตะกอนที่ได้คือซัลฟอเนเตดพอลิซัลโฟน ล้างตะกอนด้วยน้ำปราศจากไอออน (deionize water)

และอบแห้งที่อุณหภูมิ 80 ^{0}ซ ตามรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 แผนภาพการเตรียมอนุภาคซัลฟอเนเตดพอลิซัลโฟน

3.4.3 ชนิดของเมมเบรนที่เตรียมในงานวิจัย

เมมเบรนที่เตรียมขึ้นในงานวิจัยนี้ ประกอบด้วย 7 ชนิดดังนี้

1. เมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวางด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริกร้อยละ 4 โดยน้ำหนัก ซึ่งเป็นภาวะที่ดีที่สุดจากงานวิจัยก่อนนี้ [2]
2. เมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวาง-ซีโอไลต์เอ 8 สูตร ด้วยการแปรเปลี่ยนอัตราส่วนโดยน้ำหนักของปริมาณไคโตซานต่อซีโอไลต์เอ ในสารละลายกรดแอซีติกเป็นเท่ากับ 10:1, 10:2, 10:3, 10:4, 10:5, 10:6, 10:7 และ 10:8

หอสมุดกลาง สำนักงานวิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

3. เมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวาง-ซีโอไลต์เอ และโดปด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริกร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก
4. เมมเบรนพอลิซัลโฟน
5. เมมเบรนซัลฟอเนเตดพอลิซัลโฟน
6. เมมเบรนพอลิซัลโฟน–ซีโอไลต์เอ
7. เมมเบรนซัลฟอเนเตดพอลิซัลโฟน–ซีโอไลต์เอ

3.4.4 วิธีเตรียมเมมเบรน

1. เมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวาง มีขั้นตอนดังแสดงในรูปที่ 3.2 ดังนี้
   - เตรียมสารละลายไคโตซานร้อยละ 1.5 โดยน้ำหนัก ในสารละลายกรดแอซีติกเข้มข้นร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก
   - กวนสารละลายด้วยความเร็ว 300 รอบต่อนาที เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
   - กรองส่วนที่ไม่ละลายออกด้วยผ้าพอลิเอสเทอร์ตั้งทิ้งไว้ 24 ชั่วโมง เพื่อไล่ฟองอากาศ
   - นำสารละลายพอลิเมอร์มาขึ้นรูปเป็นแผ่นฟิล์มบนแผ่นกระจก แล้วอบในตู้อบที่อุณหภูมิ 40 ^{0}ซ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
   - แช่เมมเบรนในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้นร้อยละ 4 โดยน้ำหนัก เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ล้างด้วยน้ำกลั่นจนเป็นกลาง แล้วอบในตู้อบที่อุณหภูมิ 40 ^{0}ซ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
   - แช่เมมเบรนในสารละลายกรดซัลฟิวริกเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ล้างด้วยน้ำกลั่นจนเป็นกลาง อบในตู้อบที่อุณหภูมิ 40 ^{0}ซ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จะได้เมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวาง
2. เมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวาง- ซีโอไลต์

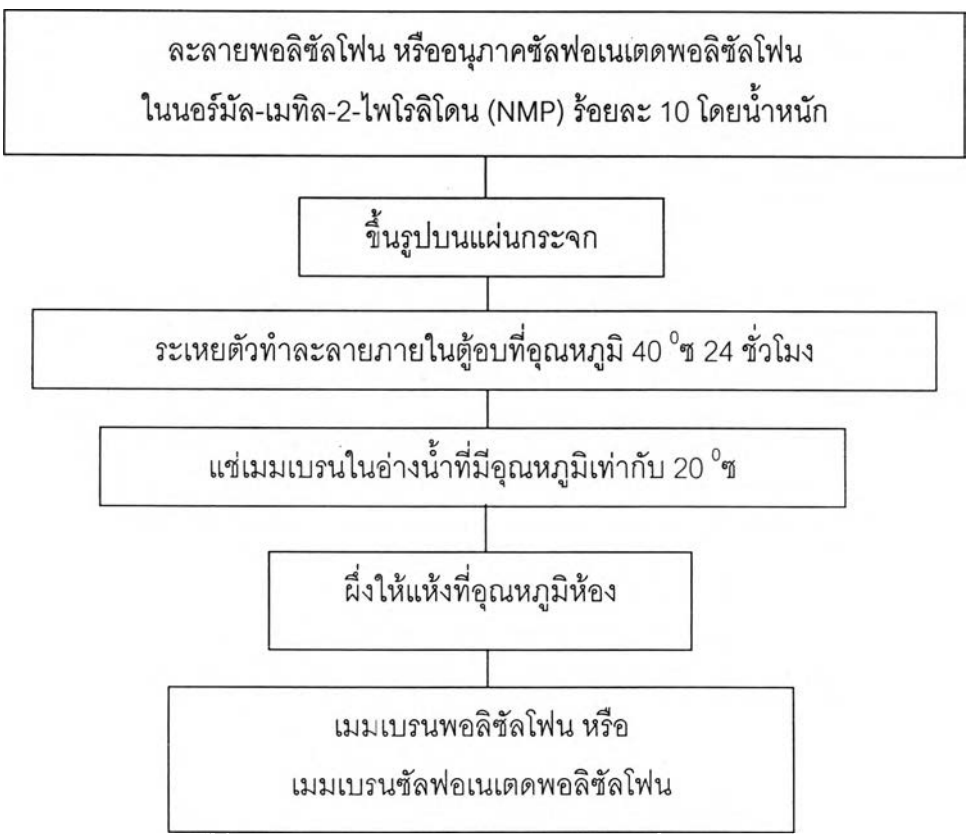
   มีวิธีการเช่นเดียวกับการเตรียมเมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวางในข้อ 1 แต่เพิ่มขั้นตอนการผสมผงซีโอไลต์ในสารละลายกรดแอซีติกเข้มข้นร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก ด้วยอ่างน้ำอัลทราโซนิก (ultrasonic water bath) เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ก่อนขั้นตอนการละลายไคโตซานร้อยละ 1.5 โดยน้ำหนัก
3. เมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวาง-ซีโอไลต์ และโดปด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริก
   - แช่เมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวาง-ซีโอไลต์ ที่เตรียมได้ ในสารละลายกรดซัลฟิวริกร้อยละ 2 โดยน้ำหนักเป็นเวลา 24 ชั่วโมง

- ซับสารละลายที่ผิวเมมเบรนให้แห้ง ก่อนนำไปทดสอบสมบัติต่าง ๆ

รูปที่ 3.2 แผนภาพการเตรียมเมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวาง

4. เมมเบรนพอลิซัลโฟน และซัลฟอเนเตดพอลิซัลโฟน มีขั้นตอนดังแสดงในรูปที่ 3.3 ดังนี้
   - ละลายเม็ดพอลิซัลโฟนหรืออนุภาคซัลฟอเนเตดพอลิซัลโฟนร้อยละ 10 โดยน้ำหนักในนอร์มัล-เมทิล-2-ไพโรลิโดน (NMP) กวนเป็นเวลา 24 ชั่วโมง
   - นำสารละลายพอลิเมอร์มาขึ้นรูปเป็นแผ่นฟิล์มบนแผ่นกระจก แล้วอบในตู้อบที่อุณหภูมิ 40 ^{0}ซ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
   - แช่เมมเบรนในอ่างน้ำที่ควบคุมอุณหภูมิเท่ากับ 20 ^{0}ซ
   - ผึ่งให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง
5. เมมเบรนพอลิซัลโฟน-ซีโอไลต์ และซัลฟอเนเตดพอลิซัลโฟน-ซีโอไลต์

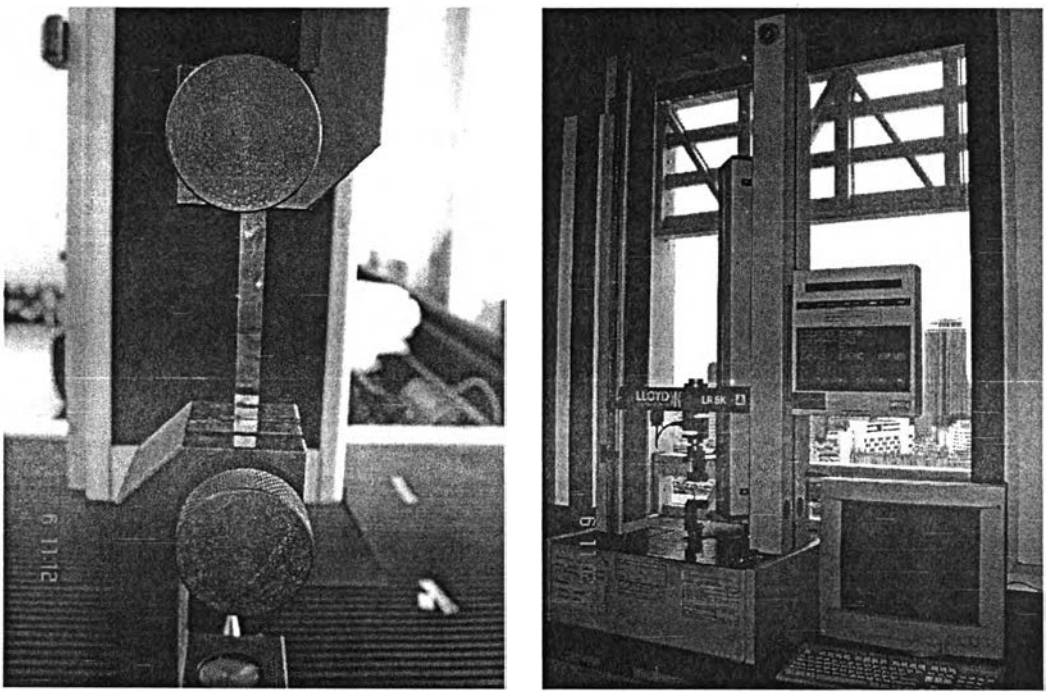
   มีวิธีการเช่นเดียวกับการเตรียมเมมเบรนพอลิซัลโฟน และซัลฟอเนเตดพอลิซัลโฟน ในข้อ 4 แต่ให้เติมผสมผงซีโอไลต์ตามสัดส่วนที่ต้องการในสารละลายพอลิเมอร์ของพอลิซัลโฟน หรือซัลฟอเนเตดพอลิซัลโฟน ก่อนขึ้นรูปบนแผ่นกระจก



รูปที่ 3.3 แผนภาพการเตรียมเมมเบรนพอลิซัลโฟน และ
เมมเบรนซัลฟอเนเตดพอลิซัลโฟน

3.4.5 **ความสามารถทนต่อแรงดึง** (tensile strength)

1. ตัดเมมเบรนให้มีลักษณะตามรูปที่ 3.4 a)
2. วัดความหนาของเมมเบรนด้วยไมโครมิเตอร์
3. ทดสอบตาม ASTM D882 ด้วยเครื่อง Universal testing machine ตามรูปที่ 3.4 b)



a) b)

รูปที่ 3.4 เครื่อง Universal testing LLOYD Instruments LR 5K

3.4.6 **ร้อยละการดูดซับน้ำ** (water uptake)

1. ชั่งน้ำหนักของเมมเบรนแห้ง
2. แช่ในน้ำกลั่นที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
3. นำเมมเบรนมาซับน้ำที่ผิวหน้าเมมเบรนออกให้แห้งด้วยกระดาษซับแล้วชั่งน้ำหนักอย่างรวดเร็ว เพื่อป้องกันการระเหยของน้ำในเมมเบรน
4. นำค่าน้ำหนักของเมมเบรนแห้งและหลังการดูดซับน้ำมาคำนวณค่าร้อยละการดูดซับน้ำ ตามสมการที่ (3.1)

$$\%\text{Water uptake} = \frac{(\text{Weight}_{wet} - \text{Weight}_{dry}) \times 100}{\text{Weight}_{dry}} \quad (3.1)$$

3.4.7 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงความหนา (thickness change)

1. วัดความหนาของเมมเบรนแห้งด้วยไมโครมิเตอร์
2. แช่ในน้ำกลั่นที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
3. นำเมมเบรนมาซับน้ำที่ผิวหน้าเมมเบรนออกให้แห้งด้วยกระดาษซับแล้ววัดความหนาอย่างรวดเร็ว เพื่อป้องกันการระเหยของน้ำในเมมเบรน
4. นำค่าความหนาที่ได้มาคำนวณค่าร้อยละของการเปลี่ยนแปลงความหนา ตามสมการที่ (3.2)

$$\%\text{Thickness change} = \frac{(\text{Thickness}_{wet} - \text{Thickness}_{dry}) \times 100}{\text{Thickness}_{dry}} \quad (3.2)$$

3.4.8 ความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออน (ion exchange capacity)

1. ชั่งเมมเบรนแห้งให้มีน้ำหนักประมาณ 20 มิลลิกรัม
2. แช่ในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มีความเข้มข้น 0.005 นอร์แมล (N_1) ปริมาตร 25 มิลลิลิตร (V_1) เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
3. ดูดสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ในข้อ 2 (V_3) มาไทเทรตกับสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 0.005 นอร์แมล (N_2) โดยจุดยุติ จะมีความเป็นกรด–ด่าง เท่ากับ 7
4. คำนวณค่าความสามารถในแลกเปลี่ยนไอออน ตามสมการที่ (3.3)

$$\text{Ion exchange capacity} = \frac{\left(N_1V_1 - \left(\frac{V_1}{V_3}\right)N_2V_2\right)}{m} \quad (3.3)$$

N_1 = ความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ (นอร์แมล)

N_2 = ความเข้มข้นของกรดไฮโดรคลอริก (นอร์แมล)

V_1 = ปริมาตรของโซเดียมไฮดรอกไซด์ (มิลลิลิตร)

V_2 = ปริมาตรของกรดไฮโดรคลอริก (มิลลิลิตร)

V_3 = ปริมาตรของโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ไทเทรต (มิลลิลิตร)

m = น้ำหนักของเมมเบรน (กรัม)

3.4.9 วิเคราะห์หาปริมาณธาตุองค์ประกอบในซีโอไลต์

ปริมาณธาตุองค์ประกอบในซีโอไลต์ด้วยเครื่อง X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF) ณ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

3.4.10 วิเคราะห์หาพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนของซีโอไลต์

วิเคราะห์พื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนของซีโอไลต์ด้วยเครื่อง Surface Area Analyzer ณ วิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

3.4.11 การทดสอบเสถียรภาพทางความร้อน (Thermal stability)

หาอุณหภูมิการสลายตัวของเมมเบรนด้วยเครื่อง Thermogravimetric Analyzer (TGA) ณ ภาควิชาเคมีเทคนิค จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

3.4.12 การศึกษาโครงสร้างทางเคมี

การศึกษาโครงสร้างทางเคมีของเมมเบรนสามารถหาได้ โดยใช้เครื่อง Fourier Transform Infrared Spectroscopy ณ ภาควิชาเคมีเทคนิค จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

3.4.13 การทดสอบค่าการซึมผ่านของแก๊ส

เครื่องมือที่ใช้ในการทดสอบค่าการซึมผ่านแก๊สของเมมเบรน โดยทั่วไปสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ระบบ คือ การวัดโดยใช้ความดันคงที่ และการวัดโดยปริมาตรคงที่ สำหรับงานวิจัยนี้จะ

ใช้เครื่องมือในการวัดเป็นแบบความดันคงที่ ตามรูปที่ 3.5 วัดอัตราการไหล ของแก๊สขาออก และคำนวณค่าการซึมผ่านของแก๊สตามสมการที่ (3.4)

ในงานวิจัยนี้ทำการทดสอบค่าการซึมผ่านของแก๊ส 3 ชนิด ที่ความดันขาเข้าเท่ากับ 20 psi ดังนี้

- ค่าการซึมผ่านของแก๊สออกซิเจน ที่อุณหภูมิห้อง
- ค่าการซึมผ่านของอากาศ ที่อุณหภูมิห้อง
- ค่าการซึมผ่านของแก๊สไฮโดรเจน ที่อุณหภูมิห้อง, 50, 60, 70 และ 80 ^{0}ซ

$$P = \frac{QL}{\Delta PA} \tag{3.4}$$

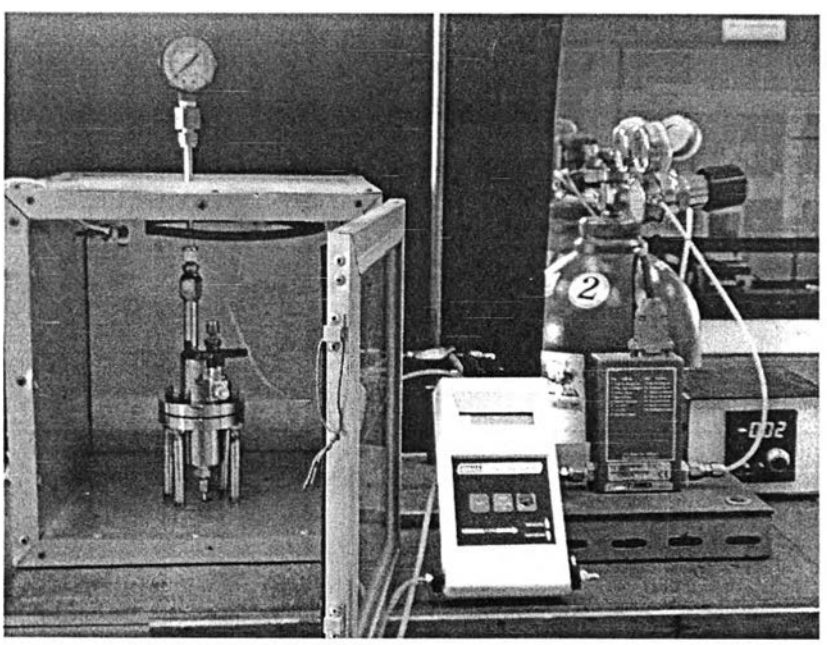
P = สภาพให้แก๊สซึมผ่าน (cm^3 (STP)*cm)/(s*cm^2*cmHg)

Q = อัตราการไหลผ่านเมมเบรน (Sccs)

L = ความหนาของเมมเบรน (cm)

ΔP = ความดันต่าง (cmHg)

A = พื้นที่ของเมมเบรน (cm^2)



รูปที่ 3.5 ชุดทดสอบค่าการซึมผ่านของแก๊ส

3.4.14 การวัดค่าการนำโปรตอน

ใช้วิธี Four probe มีขั้นตอนดังนี้

1. ตัดเมมเบรนให้มีขนาด 1x4 เซนติเมตร
2. วางเมมเบรนตามขวางให้อยู่บนลวดแพลทินัมสองขั้วที่ใช้สำหรับวัดค่าความต่างศักย์ ตามรูปที่ 3.6
3. วางแผ่นแพลทินัมขนาด 1x2.5 เซนติเมตร บนปลายทั้งสองข้างของเมมเบรน เพื่อเป็นขั้วจ่ายกระแสตรง
4. ป้อนแก๊สไฮโดรเจนที่ผ่านระบบควบคุมความชื้นแล้วเข้าสู่ชุดวัดค่าการนำโปรตอน
5. บันทึกค่าความต้านทานของเมมเบรน เพื่อนำมาหาค่าการนำโปรตอน ตามสมการ (3.5) ต่อไป

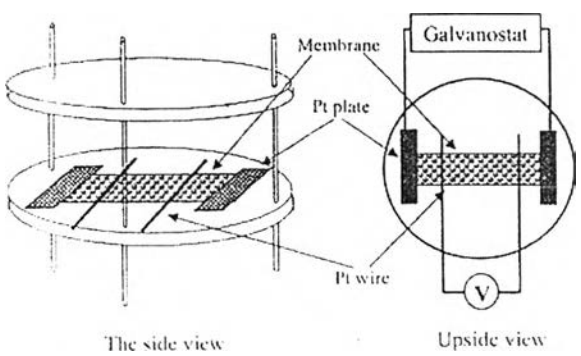
$$\sigma = \frac{1}{R}\left(\frac{l}{A}\right) \qquad (3.5)$$

σ = ค่าการนำโปรตอน (ซีเมนส์/เซนติเมตร)

R = ความต้านทาน (โอห์ม)

L = ระยะห่างระหว่างลวดแพลทินัม (เซนติเมตร)

A = พื้นที่หน้าตัดของเมมเบรน (ตารางเซนติเมตร)



รูปที่ 3.6 การวัดค่าการนำโปรตอนด้วยวิธี four probe