บทที่ 3
วิธีดำเนินการวิจัย

3.1. สารเคมีและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

3.1.1. สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. แคลเซียมไฮดรอกไซด์ ($Ca(OH)_2$) ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ของบริษัท Ajax Finechem Analytical Univar ความบริสุทธิ์ 96.0%
2. แคลเซียมคลอไรด์ ($CaCl_2$) ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ของบริษัท Ajax Finechem Laboratory Unilab ความบริสุทธิ์ 94%
3. น้ำกลั่น
4. แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ความบริสุทธิ์ 99.9%
5. แก๊สไนโตรเจน ความบริสุทธิ์ 99.99%

3.1.2. อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

1. บีกเกอร์
2. ขวดแก้วรูปชมพู่
3. ขวดแก้วความจุ 100 ml
4. หลอดแก้วนำแก๊ส เส้นผ่านศูนย์กลาง 4 มิลลิเมตร
5. Porous glass membrane ที่มีความพรุน 40-60 ไมครอน
6. ปั๊มอากาศขนาดเล็ก
7. กระดาษกรองเบอร์ 2 ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 11 เซนติเมตร (Advantec)
8. กระดาษวัด pH (pH paper - Merck)
9. เครื่องกวนด้วยสนามแม่เหล็ก (Magnetic stirrer)
10. เครื่องควบคุมปริมาณการไหลของแก๊ส (Mass flow controller)

3.1.3. เครื่องมือสำหรับวิเคราะห์ และศึกษาคุณลักษณะจำเพาะ

1. กล้องจุลทรรศน์อิเล็คตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope - SEM) บริษัท JEOL รุ่น JSM-6480LV
2. เครื่องเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน (X-Ray diffraction - XRD) บริษัท Bruker รุ่น D8 Advanced ใช้ Ni filter, Cu K_α radiation

3. เครื่องวัดการกระจายขนาดอนุภาค บริษัท Malvern Instuments รุ่น Mastersizer 2000

3.2. วิธีการทดลอง

3.2.1. ความสามารถในการละลายของสารประกอบแคลเซียม

1. เตรียมสารละลายแคลเซียมไฮดรอกไซด์ ($Ca(OH)_2$) ที่อุณหภูมิห้อง (30±2°C) โดยละลายแคลเซียมไฮดรอกไซด์ลงในน้ำกลั่นปริมาณ 0.0036, 0.01 และ 0.1 โมล/ลิตร เพื่อหาปริมาณของแคลเซียมไฮดรอกไซด์ที่สามารถละลายได้หมดในน้ำกลั่น

2. เตรียมสารละลายแคลเซียมคลอไรด์ ($CaCl_2$) ที่อุณหภูมิห้อง ด้วยการนำผงแคลเซียมคลอไรด์ละลายลงในน้ำกลั่นให้ได้ความเข้มข้น 0.005, 0.01, 0.05, 0.1 และ 0.2 โมล/ลิตร

3. สังเกตการละลายของสารละลายที่เตรียม เปรียบเทียบลักษณะการละลายขณะเตรียมทันที และหลังจากตั้งทิ้งไว้ 24 ชั่วโมง บันทึกผลการทดลอง

3.2.2. การเกิดคาร์บอเนชันกับคาร์บอนไดออกไซด์ในอากาศที่สภาวะนิ่ง

จากการทดสอบการละลายของสารประกอบแคลเซียมพบว่าแคลเซียมไฮดรอกไซด์ ($Ca(OH)_2$) มีความสามารถในการละลายที่ต่ำมาก ไม่สามารถเตรียมเป็นสารละลายใสได้ จึงเตรียมสารละลายโดยเติมผงแคลเซียมไฮดรอกไซด์ลงในน้ำกลั่นให้มีความเข้มข้น 0.01 โมล/ลิตร กวนให้กระจายตัวในน้ำเป็นเวลา 1 นาทีแล้วกรองด้วยกระดาษกรองให้ได้สารละลายใส เรียกสารละลายนี้ว่า S-0.01 และ เตรียมสารละลายแคลเซียมไฮดรอกไซด์อีกชนิดด้วยวิธีการเดียวกัน โดยเติมผงแคลเซียมไฮดรอกไซด์ลงในน้ำกลั่นให้มีความเข้มข้น 0.2 โมล/ลิตร เรียกสารละลายใสนี้ว่า S-0.2 จากการทดสอบค่า pH ของสารละลาย S-0.01 และ S-0.2 พบว่ามีค่า pH ต่างกัน และจากการทดสอบการละลายของแคลเซียมคลอไรด์ ($CaCl_2$) พบว่าแคลเซียมคลอไรด์ละลายน้ำได้ดี จึงทดสอบการเกิดคาร์บอเนชันของสารละลายแคลเซียมไฮดรอกไซด์เพียง 2 ชนิด การทดลองการเกิดคาร์บอเนชันกับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในสารละลายแคลเซียมไฮดรอกไซด์และสารละลายแคลเซียมคลอไรด์ที่สภาวะนิ่ง มีวิธีทดลองดังต่อไปนี้

1. เตรียมสารละลายแคลเซียมไฮดรอกไซด์ ($Ca(OH)_2$) S-0.01 และ S-0.2 และแคลเซียมคลอไรด์ ($CaCl_2$) ที่ความเข้มข้นต่างๆ ให้ได้ปริมาณ 40 ml ในบีกเกอร์ขนาดเล็ก ที่อุณหภูมิห้อง

2. วัด pH ของสารละลายทันทีหลังจากเตรียม

3. ครอบบีกเกอร์ด้วยภาชนะที่มีขนาดใหญ่กว่าโดยให้มีช่องถ่ายเทอากาศที่ด้านล่าง เพื่อป้องกันฝุ่นในห้องทดลองเกาะบนผิวหน้าของสารละลาย สังเกตและเปรียบเทียบสิ่งที่

เกิดขึ้นกับสารละลายที่เวลา 5 นาที, 30 นาทีและ1 ชั่วโมง และตรวจสอบการเปลี่ยนแปลงค่า pH ของสารละลายหลังการเกิดคาร์บอเนชัน

4. เก็บตัวอย่างผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นบนผิวหน้าของสารละลายด้วยกระจกปิดสไลด์ (cover glass) แล้วนำไปอบแห้งที่ 110 °C เพื่อตรวจสอบเฟสด้วยเครื่องเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน และ morphology ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

3.2.3. การเกิดคาร์บอเนชันกับคาร์บอนไดออกไซด์ในอากาศในสภาวะที่มีการพ่นฟองอากาศ

3.2.3.1. การทดสอบเบื้องต้น

พ่นฟองอากาศจากปั๊มอากาศด้วยอัตราพ่นแก๊ส 2 ลิตร/นาที ด้วย porous glass membrane ลงในสารละลายแคลเซียมไฮดรอกไซด์ ($Ca(OH)_2$) S-0.01 และ S-0.2 และสารละลายแคลเซียมคลอไรด์ ($CaCl_2$) ที่ความเข้มข้น 0.2 โมล/ลิตร โดยใช้สารละลาย 30 ml ใส่ในหลอดทดลองขนาดใหญ่ เพื่อทดสอบการเกิดปฏิกิริยาคาร์บอเนชันเบื้องต้น ซึ่งสังเกตได้จากความขุ่นของสารละลายที่เกิดขึ้น

3.2.3.2. การเกิดคาร์บอเนชันของสารละลายแคลเซียมคลอไรด์หลังจากปรับค่า pH ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์

พ่นฟองอากาศลงในสารละลายแคลเซียมคลอไรด์ความเข้มข้น 0.05 โมล/ลิตร ปริมาณ 80 ml ที่ปรับค่า pH ให้เท่ากับ 10 ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.1 โมล/ลิตร ด้วยอัตราพ่นแก๊ส 2 ลิตร/นาที เป็นเวลา 30 นาที

3.2.3.3. การเกิดคาร์บอเนชันระหว่างสารละลายแคลเซียมไฮดรอกไซด์กับคาร์บอนไดออกไซด์ในอากาศด้วยการพ่นฟอง

พ่นฟองอากาศลงในสารละลาย S-0.01 และ S-0.2 ปริมาณ 80 ml ในขวดแก้วที่ตั้งบนเครื่องกวนด้วยสนามแม่เหล็ก พ่นฟองอากาศด้วยอัตราพ่นแก๊ส 2 ลิตร/นาที ลงไปในสารละลายด้วยหัวพ่นฟอง (คือ หลอดแก้วนำแก๊ส หรือ porous glass membrane อย่างใดอย่างหนึ่ง แบบจำลองแสดงในรูปที่ 3.2) และวัด pH ของสารละลายก่อนและหลังการพ่นฟองอากาศที่เวลาการเก็บตัวอย่างต่างๆ เนื่องจากปากขวดที่ใช้ในการทดลองมีขนาดเล็กจึงใช้วัด pH ด้วยกระดาษวัด pH แผนภูมิการทดลองพ่นฟองอากาศลงในสารละลาย (แสดงในรูปที่ 3.1) มีขั้นตอนดังนี้

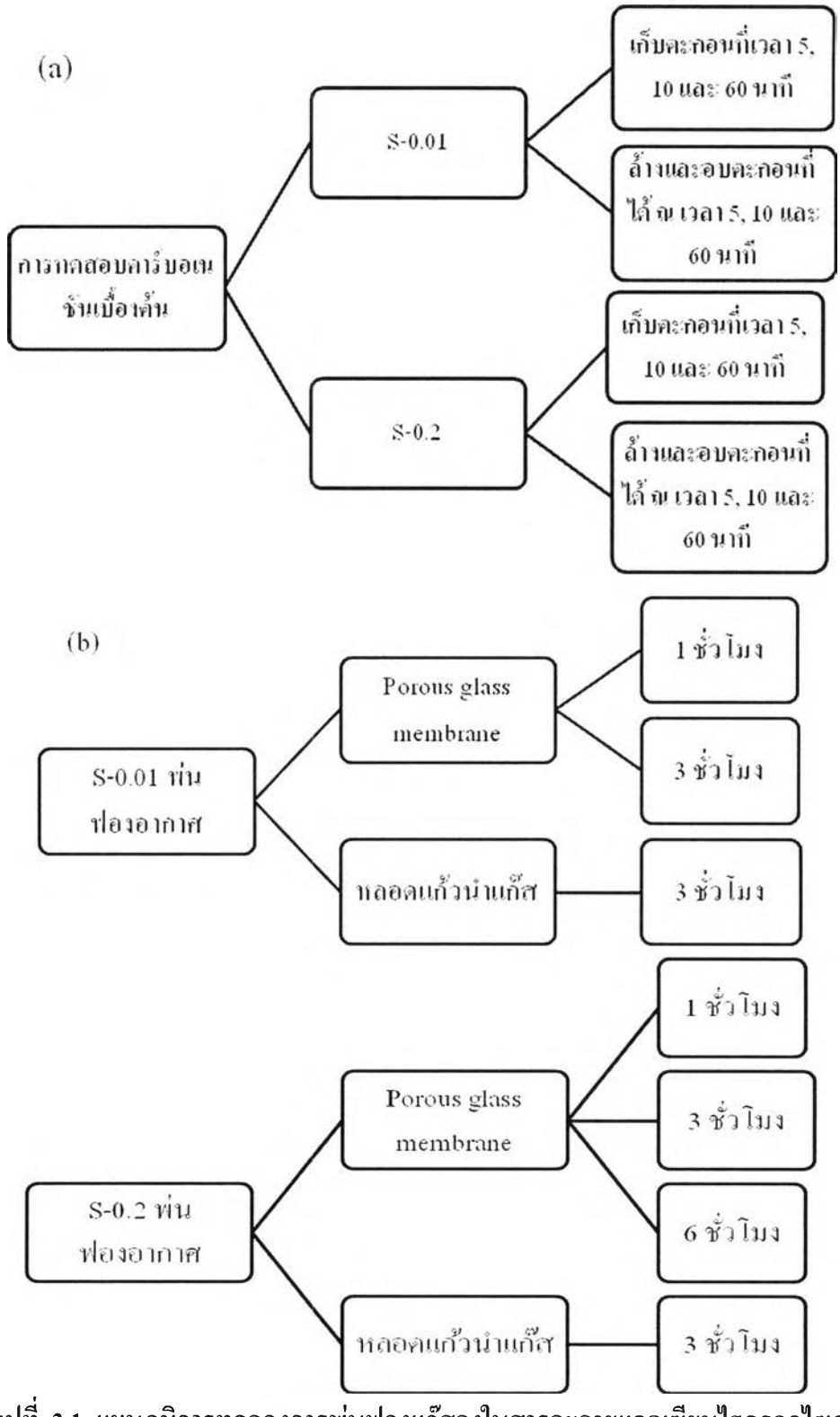
1. ใช้หัวพ่นฟอง พ่นฟองอากาศลงในสารละลาย S-0.01 ขณะพ่นฟอง ดูดสารละลายด้วยหลอดหยดจากขวดแก้วที่เวลา 5, 10 และ 60 นาที แล้วหยดลงบนกระจกปิดสไลด์ ซับส่วนที่เปียกบนกระจกด้วยกระดาษกรอง แล้วนำไปอบแห้งที่ 110 °C

2. ใช้หัวพ่นฟอง พ่นฟองอากาศลงในสารละลาย S-0.2 ขณะพ่นฟองดูดสารละลายออกจากภาชนะที่เวลา 5, 10 และ 60 นาที หยดลงบนกระจกปิดสไลด์แล้วซับส่วนที่เปียกบนกระจกด้วยกระดาษกรอง แล้วนำไปอบแห้งที่ 110 °C

3. ใช้หัวพ่นฟอง พ่นฟองอากาศลงในสารละลาย S-0.01 เป็นเวลา 5, 10, 60 และ 180 นาที ล้างตะกอนที่เกิดขึ้น แล้วนำไปอบแห้งที่ 110 °C

4. ใช้หัวพ่นฟอง แก๊สพ่นฟองอากาศลงในสารละลาย S-0.2 เป็นเวลา 5, 10, 60, 180 และ 360 นาที ล้างตะกอนที่เกิดขึ้น แล้วนำไปอบแห้งที่ 110 °C

วิธีการล้างอนุภาคที่เกิดขึ้นด้วยวิธีการตกตะกอนเพื่อกำจัดสารตั้งต้นที่หลงเหลือ ทำได้โดยเทสารละลายจากภาชนะทดลองลงในขวดแก้วขนาดใหญ่และชะขวดที่ใช้ทำปฏิกิริยาคาร์บอเนชันด้วยน้ำกลั่นเพื่อเก็บอนุภาคที่ตกค้างในขวด แล้วเทรวมลงในขวดแก้วรูปชมพู่เติมน้ำกลั่นจนเต็ม ปิดขวดแก้วรูปชมพู่ด้วยฟิลม์พลาสติกบางให้สนิท เพื่อป้องกันการเกิดปฏิกิริยาคาร์บอเนชันกับคาร์บอนไดออกไซด์ในอากาศ ทิ้งไว้ให้ตกตะกอน จากนั้นสูบน้ำออกจากภาชนะวัด pH ของน้ำในขวดแก้วล้างตะกอนจนกว่า pH ของน้ำในขวดแก้วมีค่าเท่ากับ pH ของน้ำกลั่น ล้างซ้ำด้วยน้ำกลั่นอีก 2 ครั้ง แล้วอบตะกอนให้แห้งที่อุณหภูมิ 110°C เพื่อตรวจสอบเฟสด้วยเครื่องเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน และ morphology ด้วยกล้องจุลทรรศน์ อิเล็กตรอนแบบส่องกราด



รูปที่ 3.1 แผนภูมิการทดลองการพ่นฟองแก๊สลงในสารละลายแคลเซียมไฮดรอกไซด์

(a) การทดสอบเบื้องต้นในหลอดทดลอง

(b) การทดสอบโดยมีการกวนด้วยเครื่องกวนสนามแม่เหล็ก

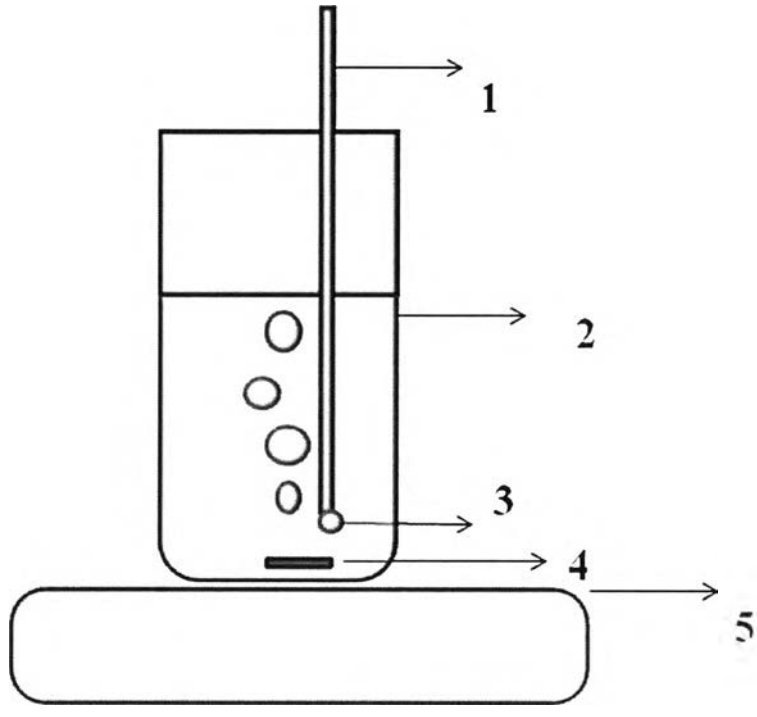
3.2.4. การเกิดคาร์บอเนชันของสารละลายแคลเซียมไฮดรอกไซด์กับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และแก๊สผสมของคาร์บอนไดออกไซด์และไนโตรเจน ในสภาวะที่มีการพ่นฟองแก๊ส

เตรียมสารละลายใสของแคลเซียมไฮดรอกไซด์ ($Ca(OH)_2$) S-0.01 และ S-0.2 ปริมาตร 80 mlในขวดแก้วที่ตั้งบนเครื่องคนด้วยสนามแม่เหล็ก ควบคุมอัตราการไหลของแก๊สด้วย mass flow controller พ่นฟองแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยอัตราพ่นแก๊ส 1 ลิตร/นาที และแก๊สผสมของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และไนโตรเจนด้วยอัตราพ่นแก๊ส 2 ลิตร/นาที ลงไปในสารละลายด้วย porous glass membrane วัด pH ของสารละลายก่อนและหลังพ่นฟองแก๊ส ล้างตะกอนที่เกิดขึ้นและอบแห้งที่ 110°C เพื่อตรวจสอบเฟสด้วยเครื่องเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน และ morphology ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

3.2.5. การเปรียบเทียบแคลเซียมคาร์บอเนต ที่ได้จากงานวิจัยและผลิตภัณฑ์ทางการค้า

การเปรียบเทียบแคลเซียมคาร์บอเนตที่ได้จากงานวิจัยนี้กับผลิตภัณฑ์ทางการค้า โดยเปรียบเทียบผลิตภัณฑ์ที่เป็นผงแคลเซียมคาร์บอเนตและแคลเซียมคาร์บอเนตที่อยู่ในผลิตภัณฑ์สำเร็จ สำหรับผงแคลเซียมคาร์บอเนตที่เป็นผลิตภัณฑ์ทางการค้าที่นำมาเปรียบเทียบ เป็นผลิตภัณฑ์ของ Connell Brother เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอน (precipitated calcium carbonate) ชนิดของผลิตภัณฑ์ที่นำมาเปรียบเทียบคือ Calopake® Extralight เป็นผลิตภัณฑ์สำหรับใช้ในอาหาร มีขนาดอนุภาคเฉลี่ย (Median particle size) 2.0 ไมครอน และมีพื้นที่ผิวจำเพาะ 8 ตารางเมตร/กรัม เพื่อเปรียบเทียบรูปร่างลักษณะและการกระจายขนาดอนุภาคของอนุภาคแคลเซียมคาร์บอเนต และผลิตภัณฑ์สำเร็จที่มีแคลเซียมคาร์บอเนตเป็นส่วนประกอบ ได้เลือกกระดาษดับเบิ้ลเอซึ่งใช้ผงแคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนเช่นกัน โดยศึกษารูปร่าง ขนาดและลักษณะของผงแคลเซียมคาร์บอเนตที่ใช้เป็นตัวเติมในกระดาษ

การเตรียมตัวอย่างผง Calopake® Extralight เพื่อตรวจคุณลักษณะใช้วิธีเดียวกับการเตรียมตัวอย่างที่ได้จากงานวิจัย แต่สำหรับแคลเซียมคาร์บอเนตในกระดาษดับเบิ้ลเอไม่สามารถตรวจการกระจายขนาดอนุภาคได้ จึงตรวจเฉพาะรูปร่างลักษณะของอนุภาคบนผิวกระดาษและในเนื้อกระดาษ (รอยฉีกในเนื้อกระดาษ) ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด



รูปที่ 3.2 แบบจำลองการทดลองการพ่นฟองแก๊ส (1 – หลอดแก้วนำอากาศหรือแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์, 2 – ขวดแก้วทดลองที่มีสารละลายแคลเซียมไอออน, 3 – ฟองแก๊ส, 4 – แท่งแม่เหล็ก และ 5 - เครื่องกวนด้วยสนามแม่เหล็ก)

3.3. การศึกษาลักษณะจำเพาะ

3.3.1. การหาความเข้มข้นของแคลเซียมไฮดรอกไซด์ในสารละลาย

จากการทดลองนี้พบว่า สารละลายใสของแคลเซียมไฮดรอกไซด์สามารถทำปฏิกิริยาได้ทันทีกับคาร์บอนไดออกไซด์ในอากาศ การหาความเข้มข้นจึงต้องกระทำในทันทีหลังจากเตรียมสารละลายเสร็จด้วยการไทเทรต

การหาความเข้มข้นของแคลเซียมไฮดรอกไซด์ที่ละลายในน้ำกลั่นหาด้วยเทคนิคไทเทรต (Titration) โดยใช้สารละลายกรดไฮโดรคลอริก (HCl) ความเข้มข้น 0.1 โมล/ ซึ่งเป็นรีเอเจนต์มาตรฐานที่ใช้ในการไทเทรตแบบสะเทิน [19] หยดลงไปในสารละลายแคลเซียมไฮดรอกไซด์ S-0.01 และ S-0.2 ปริมาตร 25 มิลลิลิตร และใช้ Bromthymol blue เป็นอินดิเคเตอร์ เนื่องจากสีของ Bromthymol blue เปลี่ยนจากสีน้ำเงิน (เบส) เป็นสีเขียว (pH ~ 7) และเป็นสีเหลือง (กรด) ทำให้ง่ายแก่การสังเกตช่วงที่แคลเซียมไฮดรอกไซด์และกรดไฮโดรคลอริกทำปฏิกิริยากันพอดีได้เป็น $CaCl_2$ (จุดสมมูล) จากนั้นนำปริมาตรของสารละลายกรดที่ใช้มาคำนวณหาความเข้มข้นของสารละลายใสแคลเซียมไฮดรอกไซด์ ดังสมการ 3.1

$$Ca(OH)_2 + 2\,HCl \rightarrow CaCl_2 + 2\,H_2O \qquad (3.1)$$

3.3.2. การตรวจเฟส

การเตรียมตัวอย่าง สำหรับตัวอย่างที่อยู่บนกระจก ที่ได้จากการทดลองคาร์บอเนชันสภาวะนิ่ง นำกระจกไปวางที่ใส่ตัวอย่าง สำหรับตัวอย่างที่เป็นผงเตรียมด้วยการเทผงตัวอย่างลงบนกระจกจากนั้นปาดให้กระจายบนกระจกอย่างสม่ำเสมอและมีผิวเรียบ เมื่อเตรียมตัวอย่างเรียบร้อยแล้ว นำตัวอย่างไปวิเคราะห์ด้วย XRD โดยวัดช่วงมุม 2θ ตั้งแต่ 10 ถึง 70 องศา นำกราฟ XRD ที่บันทึกได้เปรียบเทียบกับมาตรฐาน JCPDS

3.3.3. การศึกษาลักษณะจุลภาค

เตรียมตัวอย่างเพื่อศึกษาโครงสร้างจุลภาคโดยใช้เทปกาวสองหน้าที่ทำจากคาร์บอน (carbon stick tape) เก็บผงตัวอย่าง แล้วนำไปติดบนแท่นวางตัวอย่าง หลังจากนั้นนำไปฉาบผิวตัวอย่างด้วยทอง (Au) เพื่อเพิ่มสมบัติในการนำไฟฟ้าให้กับตัวอย่าง ใช้ความต่างศักย์ (voltage) ของลำอิเล็กตรอนขณะตรวจสอบ 15 kV

3.3.4. การวิเคราะห์การกระจายขนาดอนุภาค

นำผงแคลเซียมคาร์บอเนตที่ได้จากการอบแห้งใส่ในขวดแก้วขนาดเล็ก เติมน้ำกลั่น แล้วใส่ในเครื่องอัลตร้าโซนิกเป็นเวลา 3 นาทีเพื่อให้เกิดการกระจายตัว จากนั้นนำไปทดสอบการกระจายขนาดอนุภาคโดยเครื่อง Particle Size Analyzer